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

На правах рукописи



Ханов Михаил Евгеньевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИРОВАННЫХ ДВОЙНЫХ ТИТАН-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Большаков Олег Игоревич

Челябинск – 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4
Глава 1. Литературный обзор 13
1.1 Двойные оксидные системы: общая характеристика и методы синтеза 13
1.1.1 Золь-гель метод 15
1.1.2 Метод совместного осаждения 17
1.1.3 Метод пропитки 18
1.2 Ti-содержащие двойные оксиды 20
1.2.1 Ti-Si системы 20
1.2.2 Ti-P системы 26
1.2.3 Иные Ti-содержащие оксиды 29
1.3 Кислотные центры Льюиса и Бренстеда 33
1.3.1 Сравнительная характеристика центров Бренстеда и Льюиса в катализе 35
1.3.2 Методы создания кислотных центров на поверхности оксидных материалов 39
1.3.3 Роль центров Бренстеда и Льюиса в гетерогенном катализе этерификации 44
1.4 Дефектная структура оксида титана(IV): типы, методы создания, влияние на свойства 47
1.4.1 Типы дефектов: кислородные вакансии и центры Ti^{3+} 48
1.4.2 Традиционные методы создания дефектов и их ограничения 50
1.4.3 Влияние дефектов на оптические и фотоэлектрохимические свойства 52
Выводы по главе 1 55
Глава 2. Экспериментальная часть 56
2.1 Используемые в работе реактивы 56
2.2 Методики синтеза 57
2.2.1 Синтез двойного оксида титана-кремния 57
2.2.2 Синтез водорастворимого комплекса титана (ВКТ) с миндальной кислотой 57
2.2.3 Гидротермальный синтез фосфатов титана из водорастворимого комплекса титана с миндальной кислотой 58
2.2.4 Методика хлорирования двойных оксидов 58
2.2.5 Общая процедура этерификации адипиновой кислоты 58
2.3 Методы исследования образцов 59
2.3.1 Исследование катализа реакции этерификации 59
2.3.2 Определение содержания хлоридов 60
2.3.3 Определение числа кислотных центров 60
2.3.4 Потенциометрическое определение конверсии адипиновой кислоты 60

2.3.5 Исследование морфологии образцов методом электронной микроскопии 61
2.3.6 Порошковый рентгеновский фазовый анализ (РФА) 61
2.3.7 Термоаналитические исследования образцов 61
2.3.8 Изучение структурных характеристик образцов методом ИК спектроскопии 62
2.3.9 Исследование удельной поверхности и пористости фосфатов титана методом низкотемпературной адсорбции азота 62
2.3.10 Исследование оптических свойств методом УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения 63
2.3.11 Исследование фотолюминесцентных свойств 63
2.3.12 Исследование валентных состояний поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) 63
2.3.13 Исследование парамагнитных центров методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) 64
2.3.14 Исследование фотоэлектрохимических свойств 64
Выводы по главе 2 65
Глава 3. Результаты и их обсуждения 65
3.1 Создание кислотных центров Льюиса на основе смешанного оксида титана и кремния 65
3.2 Адаптация метода создания кислотных центров Льюиса к фосфату титана 86
3.3 Исследование термического поведения и формирование дефектов Ti^{3+} в хлорированном Ti-Si 90
3.4 Разработка минифотореакторной карусели для скрининга и оптимизации 99
Выводы по главе 3 103
ВЫВОДЫ 104
Список литературы 105

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Двойные оксиды – это класс материалов, сочетающих свойства двух оксидных компонентов, что приводит к появлению новых функциональных характеристик, недостижимых для индивидуальных оксидов. Благодаря синергетическому эффекту в двойных системах, данные материалы находят широкое применение в фотокатализе, кислотном и окислительном катализе, сенсорике, а также в качестве сорбентов [1]. Среди всего многообразия двойных оксидов особое место занимают титан-содержащие оксиды. Так, Ti-Si оксиды показали перспективные результаты в фотокатализе и кислотном катализе, Ti-P системы эффективны в качестве электрохимических сенсоров и фотокатализаторов, Ti-Zr нашел применение в гетерогенном кислотном катализе, Ti-Ce используется как гетерогенный катализатор, а Ti-Al – для создания износостойких покрытий [2]. Учитывая разнообразие свойств и высокий потенциал титан-содержащих двойных оксидов, именно они были выбраны в качестве объектов настоящего исследования.

Одним из наиболее востребованных направлений применения двойных оксидов является гетерогенный катализ, в частности, реакция этерификации дикарбоновых кислот для получения экологически безопасных пластификаторов. Понимание токсичности фталатных пластификаторов все чаще заставляет искать более экологически безопасные альтернативы. Алкиловые эфиры адипиновой и себациновой кислот проявляют меньшую токсичность, низкую миграционную способность, а также являются биоразлагемыми, что делает их отличной альтернативой [3]. Однако, их синтез традиционно катализируется минеральными кислотами, что сопряжено с коррозией оборудования, образованием больших объемов кислотных отходов и сложностью выделения продукта [4]. Решением служат гетерогенные катализаторы с поверхностными кислотными центрами, обеспечивающие возможность регенерации и непрерывности процесса.

В различных исследованиях прослеживается, что оксидные материалы, в том числе двойные оксиды, обладая развитой поверхностью и термической стабильностью, сами по себе не проявляют достаточной кислотности для эффективного катализа. Выходы целевых продуктов материалах, как правило, не превышают нескольких процентов [5]. Это позволяет сформулировать общее ограничение кислотного катализа на оксидных материалах – количество и сила собственных кислотных центров недостаточны для кинетически затрудненных реакций. Решением данной проблемы часто становится модификация поверхности какими-либо активным группами. Существующие методы модификации оксидных поверхностей (сульфирование, фосфатирование, прививка алкилсульфонатов и алкилфосфонатов) позволяют создавать на поверхности кислотные центры Бренстеда (доноры протонов). Однако, в сравнении с центрами Льюиса, такие центры менее эффективны, так как инициируют побочные процессы и, соответственно, показывают более низкую селективность реакции. Классические кислоты Льюиса ($AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$) проявляют более высокую каталитическую активность и селективность в сравнении с кислотами Бренстеда, однако, они являются гомогенными катализаторами, что создает множество технологических проблем связанных со сложностью отделения от реакционной смеси, загрязнением целевого продукта, невозможностью регенерации и повторного использования.

Полупроводниковые свойства оксида титана, вводимого в двойные оксиды, открывают простор для применения таких титан-содержащих материалов в области фотокатализа. Такие материалы показали высокую эффективность в реакциях фоторазложения органических загрязнителей, фотокаталитического выделения водорода и фотопреобразования CO_2 [6]. Однако, большая ширина чистого оксида титана (3,2-3.4 эВ) делает его активным только в ультрафиолетовой области спектра, что создает необходимость преодоления данного ограничения для расширения областей применения. Одним из популярных подходов к решению данной проблемы

является введение дефектных участков в структуру материала. Создание дефектных участков путем введения кислородных вакансий и создания центров Ti^{3+} приводит к формированию дополнительных энергетических подуровней внутри запрещенной зоны материала, что в свою очередь приводит к сужению ширины запрещенной зоны и сдвигу области поглощения в видимую область спектра. Исследования показывают, что основными активными центрами в фотокаталитических процессах выступают центры Ti^{3+}, однако, традиционные методы формирования дефектов (восстановительный отжиг в водороде, плазменная обработка) приводят к совместному формированию обоих типов дефектов, а также связаны с рядом проблем, такими как высокая стоимость и неконтролируемое изменение стехиометрии в объеме материала [7]. Исходя из вышесказанного, основной задачей исследователей является разработка методов контролируемого введения дефектов, что позволит управлять их количеством, типом и распределением в материале.

Таким образом, актуальной научной задачей является разработка метода направленного создания гетерогенных кислотных центров Льюиса на поверхности титан-содержащих двойных оксидов, обеспечивающего высокую каталитическую активность и селективность в реакции этерификации, а также исследование возможности управления дефектной структурой материала через термолиз хлорированной поверхности.

Цель диссертационного исследования – установить взаимосвязь между составом, структурными характеристиками и функциональными свойствами титансодержащих двойных оксидных систем (Ti-Si и Ti-P), обладающих поверхностью, модифицированной тионилхлоридом и термической обработкой.

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

1) определить влияние мольного соотношения Ti/Si на текстурные и структурные характеристики двойных оксидов;

2) разработать методику хлорирования поверхности двойных оксидов Ti-Si и определить влияние их элементного состава на остаточное содержание поверхностного хлора, силу формируемых кислотных центров и каталитическую активность в реакции этерификации;

3) адаптировать метод хлорирования для активации фосфата титана и оценить его каталитическую активность;

4) изучить термическое поведение хлорированных и нехлорированных Ti-Si оксидов, определить типы дефектов и их влияние на оптические и фотоэлектрохимические свойства;

Научная новизна

1) впервые установлена и численно описана корреляция между удельной поверхностью и полушириной аморфного гало для двойных оксидов Ti-Si, показано, что увеличение разупорядоченности при смешении двух оксидов напрямую связано с уменьшением доли регулярных структурных фрагментов и приводит к кратному росту удельной поверхности с чётко фиксируемым максимумом;

2) установлено, что метод хлорирования тионилхлоридом ($SOCl_2$) приводит к направленному замещению поверхностных гидроксильных групп на Ti-Cl фрагменты, являющиеся гетерогенными кислотными центрами Льюиса на поверхности двойного оксида Ti-Si;

3) продемонстрирована универсальность метода низкотемпературного хлорирования для активации титан-содержащих оксидов, метод адаптирован к системе фосфата титана (Ti-P);

4) установлено, что предварительное хлорирование поверхности Ti-Si оксидов является необходимым условием для селективного формирования дефектов Ti^{3+} при вакуумном термолизе, показано, что в нехлорированных образцах дефектообразование не происходит, методами ЭПР и РФЭС подтверждено, что термолиз хлорированной поверхности приводит к

образованию центров Ti^{3+} без сопутствующего образования кислородных вакансий.

Практическая значимость работы

Разработан метод направленного создания гетерогенных кислотных центров Льюиса на поверхности титан-содержащих двойных оксидов (Ti-Si и Ti-P) путем низкотемпературного хлорирования тионилхлоридом. Метод позволяет трансформировать инертные поверхностные гидроксильные группы в высокоактивные Ti-Cl центры. Разработанный подход является универсальным для титан-содержащих оксидных систем, что подтверждено на двух различных матрицах – силикатной и фосфатной.

Разработан высокоэффективный гетерогенный катализатор этерификации адипиновой кислоты для получения экологически безопасных пластификаторов ПВХ. Катализатор Ti-60-T обеспечивает количественный выход диоктиладипината (100%) в мягких условиях (110 °C, 3 ч) и не уступает литературным аналогам, превосходя их по термостабильности и стоимости. Катализатор легко отделяется от реакционной смеси, может быть регенерирован и использован многократно, что решает ключевую проблему гомогенного кислотного катализа. Метод адаптирован для широкого круга спиртов (C_4-C_8, включая изомеры и этоксилированные спирты), что демонстрирует его масштабируемость для синтеза различных диэфиров.

Разработан метод селективного формирования дефектов Ti^{3+} на поверхности Ti-Si оксидов для создания фотоактивных материалов. Показано, что предварительное хлорирование поверхности с последующим вакуумным термолизом при 300 °C позволяет целенаправленно создавать центры Ti^{3+} без сопутствующего образования кислородных вакансий. Полученные материалы характеризуются минимальной шириной запрещённой зоны (2,64 эВ против 3,3-3,4 эВ у нехлорированных), максимальным фотоэлектрохимическим откликом и пониженной фотолюминесценцией, что открывает перспективы их

использования в качестве фотокатализаторов, работающих в видимой области спектра, и материалов для фотоэлектрохимических устройств.

Методология и методы диссертационного исследования

Закономерности формирования активных центров на поверхности титан-содержащих двойных оксидов (Ti-Si и Ti-P) были исследованы путём варьирования состава исходных прекурсоров, условий хлорирования тионилхлоридом ($SOCl_2$) и температуры термической обработки. Синтез двойного оксида Ti-Si осуществляли смешением водных растворов пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты с последующей сушкой при 80 °C и прокаливанием при 300 °C. Хлорирование проводили обработкой прокалённого оксида раствором $SOCl_2$ в хлороформе при комнатной температуре и при нагреве под обратным холодильником с варьированием концентрации реагента, времени и температуры обработки. Синтез фосфата титана (Ti-P) осуществляли гидротермальным методом из водорастворимого комплекса титана в присутствии фосфорной кислоты.

Полученные образцы изучали методами сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ ВР с ЭДС), рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА), оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС), низкотемпературной адсорбции азота (по БЭТ), ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Потерю массы и тепловые эффекты материала оценивали на синхронном термическом анализаторе, позволяющем проводить одновременную дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГ) с масс-спектрометрической фиксацией выделяющихся газов (ТГА-МС).

Кислотные свойства поверхности оценивали методом потенциометрического титрования в неводной среде (ацетонитрил) раствором

н-бутиламина с определением общего количества кислотных центров и их максимальной силы (MAS) по начальному потенциалу электрода (E_i). Содержание поверхностных хлоридов определяли потенциометрическим титрованием раствором $AgNO_3$ с хлорид-селективным электродом.

Функциональные характеристики материалов определяли рядом специфических физико-химических методов. Количественный и качественный анализ продуктов реакции этерификации адипиновой кислоты спиртами проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором (ГХМС). Степень конверсии адипиновой кислоты оценивали методом потенциометрического титрования реакционной смеси раствором KOH. Оптические свойства (спектры диффузного отражения, ширина запрещённой зоны) исследовали методом УФ-видимой спектроскопии с использованием функции Кубелки-Мунка. Фотолюминесцентные спектры регистрировали на спектрофлуориметре. Фотоэлектрохимические характеристики (фототоки) измеряли потенциометрически в трехэлектродной ячейке с использованием FTO-стекла в качестве рабочего электрода, Ag/AgCl – электрода сравнения и вспомогательного – платинового электрода.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. удельная площадь поверхности двойных оксидов Ti-Si коррелирует с полушириной аморфного гало на рентгенограммах;

2. хлорирование поверхности двойного оксида Ti-Si тионилхлоридом приводит к формированию сильных кислотных центров Льюиса (Ti-Cl);

3. метод низкотемпературного хлорирования тионилхлоридом является универсальным для активации титан-содержащих оксидов;

4. предварительное хлорирование поверхности Ti-Si оксидов является необходимым условием для селективного формирования центров Ti^{3+} при вакуумном термолизе.

Достоверность результатов исследования

Достоверность полученных результатов обеспечена комплексом физико-химических исследований с учётом специфичности объектов, связанных с их аморфной природой и поверхностной модификацией, 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 Всероссийской молодежной научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» (Санкт-Петербург, Россия) и на Международной научной конференции «Динамические процессы в каталитических структурах» (Тюмень, Россия).

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и формулировке задач исследования, разработке экспериментальных методик получения смешанных оксидов и их тестирования. Соискатель лично выполнял синтез образцов, исследования методами РФА, СЭМ ВР с ЭДС, ИК, ТГАМС, низкотемпературной адсорбции азота (по БЭТ), ГХМС, УФ- и люминесцентной спектроскопии. Все представленные в работе результаты исследования получены лично автором или при его непосредственном участии. Подготовка публикаций и обсуждение результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, библиографического списка. Общий объем работы составляет 138 страниц, 3 схемы, 25 рисунков, 7 таблиц. Список литературы содержит 305 наименований.

Основные публикации по теме диссертационной работы

По результатам диссертационного исследования опубликовано 3 печатных работ, из них 2 – публикации в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК России, 1 – публикация в изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (распоряжение Правительства Российской Федерации FENU-2024-0005).

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 Двойные оксидные системы: общая характеристика и методы синтеза

Двойные оксидные системы представляют собой класс неорганических материалов, в которых два или более компонентов объединены в единую структурную матрицу на наноразмерном или молекулярном уровне. В отличии от механических смесей индивидуальных оксидов, в двойных системах происходит образование новых связей (например M-O-M’), сопровождающееся изменением координационного числа катионов и смещением электронной плотности. Эти процессы приводят к появлению, ранее недостижимых для индивидуальных оксидов, функциональных характеристик [8].

Интерес к двойным оксидам связан с их обширным применением в гетерогенном катализе, где они применяются как самостоятельно, так и в качестве подложек для нанесения активных материалов. Главное преимущество двойных оксидных систем связано с возможностью тонкой настройки функциональных свойств путем изменения состава и соотношения компонентов. Данный подход позволяет тонко варьировать как текстурные (удельная площадь поверхности, пористость), так и химические свойства (кислотно-основные характеристики) [1].

Следует подчеркнуть, что двойные оксидные системы не ограничиваются узким кругом соединений – это обширный и непрерывно расширяющийся класс материалов, охватывающий комбинации переходных, щелочноземельных и редкоземельных элементов. Смешение катионов различной природы, различными методами и с различным соотношением позволяет получать материалы различной структуры, от аморфных нанокомпозитов, до высококристалличных каркасов. Такое структурное и химическое разнообразие делает двойные оксиды перспективной платформой для дизайна функциональных материалов [9].

Возможность перебора различных комбинаций атомов и методов синтеза дает возможность целенаправленной настройки свойств получаемых материалов, что сильно расширяет перспективы применения двойных оксидов, в качестве класса материалов. Открывающиеся возможности тонкой настройки свойств позволяют создавать материалы под конкретные задачи. Управление кислотно-основными свойствами позволяет создавать катализаторы с заданной селективностью для конкретных реакций, управление окислительно-восстановительным потенциалом делает возможным использование этих материалов в электрохимических устройствах и сенсорах, а возможность контролировать текстурные свойства позволяет обеспечить оптимальные условия массопереноса в каталитических и сорбционных процессах. Кроме того, сочетание и комбинирование компонентов с разными функциональными свойствами позволяет получать материалы с синергией этих свойств, недостигаемой для индивидуальных материалов. Из вышесказанного следует, что двойные оксидные системы представляют собой не просто класс неорганических соединений, а, своего рода, инструмент для целенаправленного создания материалов с заранее заданными характеристиками, необходимыми для конкретного применения, что определяет их важную роль в современном материаловедении и гетерогенном катализе.

Существует несколько подходов к классификации двойных оксидов, что позволяет разделить их на несколько групп по типу элементов в матрице:

- системы с одним элементом в разных степенях окисления (например Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$)), такие соединения часто рассматривают в качестве солей гипотетических кислот (например, ортосвинцовой или ортоманганита) [10];
- системы с разными элементами, в состав которых входят оксиды разных металлов и неметаллов (например, $Li_2O \cdot Co_2O_3$ (оксид лития-кобальта (III)) [11].

Также двойные оксиды можно разделить по структурным особенностям:

- шпинельные и родственные структуры представляют собой наиболее изученный тип двойных оксидных систем, часто применяемый в катализе и электронике за счет способности катионов к смене степени окисления и высокой стабильности в восстановительной атмосфере (общая формула MM'_2O_4, где M и M' – катионы металлов) [12];
- перовскиты и их производные находят применение в окислительном катализе (общая формула $MM'O_3$) [13];
- аморфные оксиды – один из самых распространенных типов, находящих применение в различных областях гетерогенного катализа [14].

1.1.1 Золь-гель метод

Одним из ключевых факторов определяющих разнообразие свойств двойных оксидов является методы получения. В научной литературе для получения каких-либо смешанных на молекулярном уровне соединений крайне часто используется золь-гель метод. В результате реакции гидролиза и поликонденсации прекурсора в жидкой фазе постепенно образуется неорганическая сетка металлокси-гидроксидных частиц, и, наконец, после сушки и термообработки получают целевой оксидный материал. По сравнению с методом совместного осаждения, гидротермальным методом и другими технологиями золь-гель метод обладает рядом преимуществ в плане однородности смешивания на молекулярном уровне и структурной управляемости, но также существует ряд технических трудностей, которые необходимо преодолеть [15].

В основе золь-гель процесса лежит гидролиз и поликонденсация алкоксидов металлов. При получении двойных оксидных систем в качестве прекурсоров обычно используют алкоксиды различных металлов – например, этилортосиликат (TEOS), тетраметоксисилан (TMOS), изопропоксид титана $Ti(OiPr)_4$, бутоксид титана $Ti(OBu)_4$ и другие. Прекурсор гидролизуется в водном растворителе с образованием промежуточного соединения, а затем

образует кислородную связь типа M-O-M′ в результате реакции поликонденсации, постепенно формируя трёхмерную гелевую сетку. Основной проблемой данного метода является то, что зачастую скорости гидролиза разных прекурсоров значительно отличаются. Когда один из прекурсоров гидролизуется существенно быстрее другого, то при простом смешении более быстрый компонент предпочтительно гидролизуется и конденсируется сам по себе, что приводит к разделению фаз оксидов вместо образования химически однородной смешанной системы [16].

Однако, получение двойных оксидов золь-гель методом имеет ряд преимуществ. Отличительным преимуществом данного метода синтеза является однородность на уровне молекул. В связи с тем, что реакция протекает в растворе и компоненты смешиваются на молекулярном уровне, то, при условии создания одинаковой скорости гидролиза прекурсоров обоих компонентов, однородность распределения элементов в конечном материале будет намного выше, чем при использовании метода совместного осаждения. Исследования показали, что распределение активного компонента в катализаторе, полученного золь-гель методом, значительно выше, чем при использовании метода осаждения, который в свою очередь приводит к образованию индивидуальной фазы одного из компонентов, представляющей собой кристаллические частицы оксида на внешней поверхности носителя [17, 18].

Ещё одним важным преимуществом золь-гель метода получения двойных оксидов является возможность синтеза при сравнительно низких температурах. Данный процесс обычно проводится при комнатной температуре или при небольшом нагревании, а после образования геля целевой продукт может быть получен путём сушки и относительно низкотемпературной термообработки (прокаливания), что позволяет избежать проблем, связанных с избыточным ростом зёрен, что приводит к потери удельной поверхности, вызванных высокотемпературной твердофазной реакцией [15].

Возможность управления структурой и пористостью за счет смешивания компонентов двойного оксида в жидкой фазе и низкотемпературной обработки делает этот метод широко применимым для большого количества веществ. Регулируя различные параметры синтеза, такие как соотношение прекурсоров, условия гидролиза, pH, способ сушки и температуру термообработки, можно добиться тонкого регулирования структуры пор, удельной поверхности и кристаллической фазы конечного двойного оксида. Также, золь-гель метод позволяет получать материалы различных морфологических типов, таких как плёнки и порошки, которые находят применение в различных областях [16].

1.1.2 Метод совместного осаждения

Данный метод является одним из наиболее прямых методов для получения двойных оксидов различных металлов. Основная идея метода заключается в смешивании в растворе солей двух или более металлов, и, регулируя pH или добавляя осадитель, приведении компонентов раствора к выпадению в осадок в виде гидроксидов или оксигидроксидов одновременно, а затем промывке, сушке и прокаливанию материала для получения композита. Данный метод часто используется в промышленности, так как основное преимущество заключается в том, что операция относительно проста, а стоимость невелика, но для достижения высокой степени однородности компонентов необходимо преодолеть ряд проблем [19].

Выбор прекурсора металла оказывает значительное влияние на процесс совместного осаждения. Как и в случае золь-гель метода, выбор прекурсора существенно влияет на процесс синтеза и, следовательно, свойства получаемых материалов. Важно соблюдать скорости взаимодействия компонентов, реакции с осадителем, для достижения наибольшей степени однородности распределения компонентов в двойном оксиде. Тетрахлорид титана ($TiCl_4$) является наиболее часто используемым неорганическим источником титана для получения титан-содержащих двойных оксидов, но его

гидролиз является чрезвычайно интенсивным, так как при непосредственном добавлении $TiCl_4$ в воду, гидролиз произойдёт мгновенно и произойдёт осаждение, в результате чего конечный гель будет иметь крайне низкую однородность. В качестве источников кремния классически используются силикат натрия (жидкое стекло) и этилортосиликат (TEOS).

Простота в эксплуатации и низкая стоимость являются наиболее существенными преимуществами метода совместного осаждения. Этот метод не требует высоких требований к оборудованию и дорогостоящего металлоорганического прекурсора или безводной рабочей среды. Для применений с высоким содержанием одного из оксидов или менее строгими требованиями к однородности метод совместного осаждения имеет очевидные преимущества с точки зрения экономичности. Однако, степень однородности распределения элементов и воспроизводимости материалов являются узким местом данного метода, так как требуется высокая точность соблюдения условий синтеза [20].

1.1.3 Метод пропитки

Один из наиболее распространённых и простых способов получения двойных оксидов – это метод пропитки. Суть метода заключается в том, что предварительно синтезированная подложка на основе оксида одного металла погружают в раствор, содержащий прекурсор второго металла. В результате синтеза компоненты второго металла под действием капиллярного эффекта или химических реакций на поверхности материала адсорбируются на поверхности и в порах носителя, после чего проводится сушку и обжиг для получения композитного соединения, в котором один оксид диспергирован в матрице другого. Ключевое преимущество метода заключается в простоте и возможности точного контроля количества осаждаемого компонента. Однако, степень диспергирования нанесённого компонента на поверхности носителя существенно зависит от свойств прекурсора и химической активности поверхности носителя [21].

Аналогично другим методам получения двойных оксидов, в методе пропитки выбор прекурсора оказывает решающее влияние на структуру конечного продукта. В ряде исследований $TiCl_4$ был использован в качестве прекурсора для нанесения методом осаждения TiO_2 методом на поверхность SiO_2. В результате были получены как изолированные частицы, так и смеси фракций рутила и шпинельных соединений [22, 23]. В данных исследованиях описано, что $TiCl_4$ вступает в реакцию с гидроксильными группами на поверхности, образуя поверхностное соединение $TiCl_x$, которое затем было подвергнуто гидролизу для восстановления гидроксильных групп. Такой метод позволил исследователям провести равномерное послойное осаждение. Опираясь на вышеописанные результаты можно заключить, что особенностью метода пропитки является возможность точной регулировки содержания наносимого компонента, что позволяет контролировать количество оксида в конечном продукте.

В качестве преимуществ метода пропитки стоит отметить простоту реализации и контролируемость затрат. Данный метод не требует точного контроля условий реакции, безводной или бескислородной среды, особого оборудования, в сравнении с золь-гель методом, необходимо лишь обеспечить контакт подложки с перкурсором или его раствором, что делает его пригодным для реализации как в лабораторных, так и в промышленных условиях [21].

При сравнении метода пропитки с золь-гель методом или методом совместного осаждения становится очевидным основной его недостаток, связанный с ограниченной однородностью распределения поверхностной фазы [21]. Данное ограничение связано со склонностью фракций наносимого материала концентрироваться на внешней поверхности подложки или агрегировать в порах, что затрудняет их равномерное распределение по всей площади поверхности. Однако, когда количество нанесённого оксида превышает определённый порог (обычно около 5-10 масс.%), соединения на поверхности постепенно начинают агрегировать и кристаллизоваться,

утрачивая химическое взаимодействие с подложкой, что создает ограничения в случаях, когда требуется повышенное содержание активной поверхностной фазы [24].

Таким образом, выбор метода синтеза является одним из ключевых факторов, которые влияют на однородность распределения компонентов на атомарном уровне. Именно степень смешения компонентов двух оксидных фаз определяет, образуются ли новые активные центры или формируются лишь отдельные фрагменты индивидуальных оксидов. В этом контексте, рассмотрение методов синтеза, которые могут обеспечить максимальную гомогенность (например, золь-гель с предварительным гидролизом одного из компонентов), является более предпочтительными для получения каталитически активных двойных оксидных материалов [25].

1.2 Ti-содержащие двойные оксиды

1.2.1 Ti-Si системы

Титан-кремниевые системы представляют собой класс материалов, которые привлекли большое внимание в последние годы. Данный тип материалов широко используется в качестве катализаторов и подложек для катализа самых разнообразных реакций. Большое количество исследований посвящены использованию двойного оксида титана-кремния в качестве защитного покрытия нержавеющей стали [26, 27], просветляющих покрытий для оптических стекол [28], а также в качестве стеклоподобных материалов со сверхнизкими коэффициентами термического расширения [29–33] и высокими показателями преломления [34]. Такие материалы на основе оксида титана-кремния не только используют преимущества TiO_2 (полупроводник n-типа и активная каталитическая подложка) и SiO_2 (высокая термическая стабильность и механическая прочность), но также расширяет область их применения за счет образования новых каталитических активных центров, происходящего за счет взаимодействия TiO_2 с SiO_2. Области применения

диоксида титана и кремнезема в качестве катализаторов и подложек делятся на три категории в зависимости от их уникальных физико-химических свойств:

- фотокатализ, который связан с эффектом носителя и квантово-размерным эффектом [31, 35];
- кислотный катализ, который связан с образованием новых кислотных центров [36];
- каталитические материалы-носители, обладающие повышенной термической и механической стабильностью благодаря SiO_2, сохраняя при этом каталитические свойства TiO_2 [37].

Существует большое количество способов получения двойного оксида титана кремния, но наиболее распространенным являются золь-гель метод [37].

Двойные оксиды Ti-Si занимают значимое место в области фотокатализа по причине того, что введение SiO_2 существенно изменяет электронную структуру и поверхностные свойства TiO_2. Сам TiO_2, как полупроводник n-типа, имеет ширину запрещённой зоны около 3,0-3,2 эВ и взаимодействует только с ультрафиолетовой частью спектра (около 4% солнечного спектра). Когда происходит смешение TiO_2 и SiO_2, образующиеся мостиковые связи Ti-O-Si изменяют координационное окружение титана. При низком содержании титана, Ti существует преимущественно в частично искажённой тетраэдрической координации, а по мере увеличения содержания TiO_2 до примерно 15 мольн.% постепенно нарастает доля октаэдрически координированных ионов, а выше этого порога возможна выделение индивидуальной фазы TiO_2 [38]. Такая регулируемость координационной структуры напрямую влияет на эффективность разделения фотогенерированных электрон-дырочных пар и на адсорбционную способность поверхности.

В области разложения органических загрязнителей мезопористые материалы на основе двойных оксидов титана-кремния демонстрируют

эффективное разложение широкого спектра загрязнителей. Различные обзорные работы показывают, что такие материалы хорошо зарекомендовали себя в фотокаталитическом разложении родамина B (RhB), метиленового синего (MB), метилового оранжевого, 4-хлорфенола и фенола. В частности, материалы TiO_2-SiO_2, полученные золь-гель методом, при облучении 350 нм показывают степень разложения родамина 6G, материалы, полученные методом гидротермального синтеза, проявляют активность в области видимого света ($\lambda > 420$ нм) по отношению к родамину B. Роль подложки SiO_2 в данных материалах заключается не только в диспергировании активной фазы оксида титана, но и в том, что поверхностные гидроксильные группы на границе раздела с TiO_2 создают новые активные центры. В обзорной литературе часто указывается, что повышение характеристик катализаторов TiO_2, нанесённых на SiO_2, по сравнению с чистым TiO_2 происходит благодаря тем основным аспектам, а именно текстурные и морфологические характеристики носителя, формирование новых активных центров на границе раздела, а также усиление окислительно-восстановительных и зарядоразделительных способностей.

Также мезопористые двойные оксиды TiO_2-SiO_2 демонстрирую высокую эффективность в разложении воды для получения водорода. В обзорных работах отмечается, что эти материалы показывают превосходные характеристики в фотокаталитическом разложении воды и выделении H_2. Основной принцип заключается в том, что введение SiO_2 увеличивает удельную поверхность, что обеспечивает больше реакционных активных центров, а характеристики переноса заряда на границе Ti-O-Si способствуют подавлению рекомбинации фотогенерированных носителей [37]. Кроме того, мезопористые материалы TiO_2-SiO_2 находят применение для фоторазложения загрязнителей воздуха, CO_2, NO и NO_2.

Ключевой особенностью двойных оксидов Ti-Si от индивидуальных TiO_2 и SiO_2, является образование новых кислотных центров. Поверхностные гидроксильные группы чистого оксида кремния обладают слабой

кислотностью, чистый TiO_2 хотя и обладает льюисовской кислотностью, но лишён сильных бренстедовских кислотных центров [39]. Когда атомы Ti^{4+} встраиваются в матрицу SiO_2, происходит формирование связи Ti-O-Si, приводящее к смещению электронной плотности от кремния к титану, в результате чего соседние гидроксильные группы приобретают усиленную бренстедовскую кислотность [37]. Такая кислотная характеристика делает двойные оксиды титана-кремния востребованными в кислотно-катализируемых реакциях [37].

Благодаря возможности регулирования кислотно-основных свойств, удельной поверхности и термической стабильности двойные титан-кремниевые оксиды нашли широко используются в качестве носителей активных металлических катализаторов [36]. Система Pt/TiO_2-SiO_2 показывает высокую активность в окислении дизельных выхлопных газов, сильно превосходя эффективность систем Pt/TiO_2 и Pt/SiO_2 [40]. Кроме того, каталитические характеристики Pd, Ni, Rh и других металлов, нанесённых на двойные оксиды титана-кремния, тесно связаны с кислотно-основными свойствами носителя, которые могут быть изменены путем варьирования содержания SiO_2 [36, 41].

Одним из выдающихся преимуществ мезопористых двойных оксидов Ti-Si, как каталитических носителей является их высокая удельная поверхность. В обзоре Davis и Liu сообщается, что образцы TiO_2, разбавленного в мезопористом диоксиде кремния типа MCM-41 (meso-TiSi-40), имеют удельную поверхность до 1052 м²/г, тогда как для чистого TiO_2 она составляет всего 100 $м^2$/г [36]. Такая огромная разница в удельной поверхности означает, что дисперсность активных компонентов может быть повышена более чем на порядок [36].

Еще одной областью применения двойных оксидов Ti-Si, основанной на их фотокатилитической способности является создание самоочищающихся покрытий [42]. Покрытия TiO_2-SiO_2-In_2O_2, полученные золь-гель методом, обеспечивают фотокаталитическую самоочищающую функцию при

сохранении частичной прозрачности и способны разлагать водорастворимые загрязнители [43]. В то же время, катализатор TiO_2-SiO_2-PAA обеспечивает отличную прозрачность и гидрофильность, что позволяет ему одновременно эффективно разлагать метиленовый синий и удалять пыль [44]. Предполагается, что механизм таких самоочищающихся поверхностей основан на двух синергетических эффектах, а именно, фотокаталитическом разложении органических загрязняющих веществ и гидрофильных свойствах поверхности, благодаря которым вода, содержащая загрязнители, растекается плёнкой, а не образует капли [42, 45]. В таких системах TiO_2 под действием света генерирует электрон-дырочные пары, дырки окисляют поверхностные органические загрязняющие вещества, электроны восстанавливают кислород с образованием супероксидных радикалов, и в конечном итоге органические загрязнители оксиляются до CO_2 и H_2O [42]. Одновременно активируемая светом гидрофильная поверхность приводит к тому, что краевой угол капли воды стремится к нулю, и водяная плёнка может проникать между пылью и стеклом и смывать её [45]. В литературных обзорах указывается, что сочетание фотокатализа на основе гидрофильного TiO_2 позволяет эффективно разлагать и удалять органические загрязнители, обеспечивая самоочистку поверхности [45].

Также стоит отметить, что двойные оксиды титана-кремния нашли применение в качестве стекол со сверхнизким коэффициентом термического расширения. Это свойство обусловлено особым координационным поведением ионов титана в сетке диоксида кремния [46]. Когда атомы Ti^{4+} в тетраэдрической координации замещает Si^{4+} в кремний-кислородной сетке, особенности длины и углов связей Ti-O приводят к тому, что при нагреве сетка испытывает эффект сжатия, компенсирующий нормальное тепловое расширение. Исследования показывают, что в диапазоне содержания TiO_2 0-8 мол.% коэффициент термического расширения стекла на основе двойного оксида титана кремния линейно снижается с $5 \cdot 10^{-7}$/°C до около $-5 \cdot 10^{-7}$/°C [31]. Такое поведение с отрицательным тепловым расширением означает, что путём

точного контроля содержания TiO_2 можно регулировать коэффициент термического расширения до значений, близких к нулю [31].

Двойные оксиды Ti-Si также имеют важное применение в области защиты металлов. Покрытия основанные на двойном оксидном материале TiO_2-SiO_2, которые были получены золь-гель методом и нанесённые на эмалированную нержавеющую сталь, могут значительно повысить коррозионную стойкость [35]. В щелочной среде коррозионная стойкость таких материалов повышается до 80%, в кислой – до 28%, при этом твёрдость покрытия достигает 10,4 Гпа. При этом, введение оксида кремния улучшает адгезию покрытия к стальной подложке, а оксид Ti обеспечивает фотокаталитические самоочищающие свойства.

Помимо всего, двойные оксиды Ti-Si часто исследуются в области биомедицинских покрытий, потому что их хорошая биосовместимость, вызванная присутствием титаноксидной фракции, и регулируемые поверхностные свойства, которые обеспечивает добавление оксида кремния, делают их пригодными для модификации поверхности имплантатов [47]. Также области использования в качестве активных материалов сенсоров плёнки TiO_2-SiO_2 используются в газочувствительных приборах благодаря своим свойствам адсорбции и электрохимическим характеристикам [48].

Таким образом, применение двойных титан-кремниевых оксидов охватывает различные области, такие как фотокаталитическая очистка окружающей среды, кислотный катализ и каталитические носители, оптические самоочищающиеся покрытия, стекла со сверхнизким термическим расширением и защита металлов. Образующиеся связи Ti-O-Si дают разнообразные функциональные свойства, а также возможность регулировать координационную структуру титана в зависимости от состава. Основными направлениями для дальнейших исследований включают дальнейшее повышение квантовой эффективности фотокатализа, разработку самоочищающихся покрытий с долговременной долговечностью, а также оптимизацию однородности материалов.

1.2.2 Ti-P системы

Фосфаты титана рассматриваются в качестве двойных оксидных систем на основе титана и фосфора, то есть как материалы, в которых части индивидуальных оксидов TiO_2 и P_2O_5 связаны в одну структурную матрицу, а не существуют в виде механической смеси. Именно такое молекулярное объединение, формированию смешанных связей Ti-O-P, перестройка координационного окружения титана и перераспределение электронной плотности приводит к появлению новых свойств. Для таких материалов характерен выраженный структурный полиморфизм, а основой для изучения такого явления [49–51] послужили работы по фосфатам циркония имеющие фундаментальный характер [52]. В последнее время интерес к фосфатам титана заметно вырос, из-за чего они стали рассматриваться в качестве многофункциональных материалов.

Если смотреть с точки зрения функциональных свойств, то ключевую роль играют два типа характеристик – кислотные и полупроводниковые. Кислотные свойства фосфатов титана напрямую связаны с наличием в их составе гидрофосфатных (HPO_4^{2-}) и дигидрофосфатных ($H_2PO_4^-$) групп. Такие группы выступают в роли носителей кислотных протонов и обеспечивают протонную проводимость, множество исследований [53–57] показали прямую зависимость концентрации кислотных протонов в фосфатных группах и величиной протонной проводимости. Именно из-за этого материалы с высоким содержанием таких групп перспективны для низкотемпературных топливных элементов, электрохимических сенсоров и мембран для разделения газов. Кроме того, кислотные центры на поверхности фосфатов титана обеспечивают каталитическую активность в кислотно-катализируемых реакциях кислотного типа, а также способность к ионному обмену.

С другой стороны, полупроводниковые свойства фосфатов титана определяются электронной структурой титан-кислородного каркаса. Титан в тетраэдрическом или октаэдрическом окружении, который связан через фосфатные мостики, формирует зону проводимости и валентную зону с

шириной запрещённой зоны, характерной для широкозонных полупроводников. Это делает фосфаты титана пригодными в качестве электродных материалов для фотоанодов в сенсибилизированных красителем солнечных элементах [58], а также катализаторов окислительно-восстановительных реакций [59, 60]. Термическая обработка таких материалов при 200-300 ℃ приводит к дегидратации различным морфологическим превращениям титана и заметному росту адсорбционной ёмкости по азоту [61], что дополнительно влияет на электронные и каталитические характеристики.

На сегодняшний день изучены два основных морфологических типа фосфатов титана, а именно нанослоистые и нановолокнистые. Синтез слоистых форм во многом аналогичен синтезу фосфатов циркония, однако в последнее время появились новые методы синтеза, преимущественно гидротермальные [62]. В отличие от фосфатов циркония, фосфаты титана демонстрируют полиморфизм и могут быть получены в различных формах, а также форме гибких наностержней.

Среди нанослоистых фосфатов титана описаны три основных типа. Кристаллический моногидрат бис(моногидрофосфата) титана с брутто-формулой α $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α-TiP) изоструктурен циркониевому аналогу α-ZrP. γ-Фосфат титана (γ-TiP) представляет собой дигидратную слоистую структуру с увеличенным межслоевым расстоянием по сравнению с α-TiP из-за двух молекул воды в межслоевом пространстве [63, 64]. Обезвоженная форма β-TiP [β-$Ti(PO_4)(H_2PO_4)$] также изоструктурна цикониевому аналогу β-ZrP.

α-TiP и γ-TiP находят разнообразное применение, ионный обмен [65], катализ [66], ионная проводимость [67], электродные материалы для Li- и Na-ионных аккумуляторов [68–70]. Дополнительное преимущество фосфатов титана – это способность к взаимодействию с различными органическими соединениями и разделению на отдельные нанослои [71–73]. Биологические аспекты применения этих соединений все еще практически не изученны, что

делает интересным и открывает значительный потенциал для будущих исследований. Благодаря изоструктурности с α-ZrP и сходству физико-химических свойств, такой материал перспективен для биомедицинских применений [74], он способен к контролируемому высвобождению лекарственных веществ и заряженных наночастиц, а его пластинчатая морфология улучшает адгезию к биологическим тканям [75, 76]. Особый интерес представляет использование α-TiP в области таких применений, как системы доставки лекарственных средств и применением в костных цементах, особенно при модификации какими-либо наночастицами с антимикробными свойствами [77, 78].

Помимо слоистых фосфатов титана, выделяют такой морфотип, как волокнистые фосфаты титана с составом $Ti_2O(PO_4)2{\cdot}2H_2O$ – π-TiP и ρ-TiP [79]. Несмотря на то, что кристаллическая решетка таких материалов в целом электронейтральна, они проявляют выраженную способность к внутрикристаллическому ионному обмену [80, 81]. Кристаллическая структура ρ-TiP (триклинная сингония) расшифрована методами рентгеновской и нейтронной дифракции, тогда как структура π-TiP (моноклинная сингония) пока малоизучена [57]. Оба типа полиморфа обладают сравнительно низкой удельной площадью поверхности (11-16 м2/г) в гидратированном состоянии [82], однако при термической обработке при 200-300 ℃ происходит дегидратация с образованием тетраэдрических центров титана и значительном увеличением адсорбционной ёмкости, а следовательно удельной поверхности [61].

Наиболее распространённый метод синтеза нановолокнистых фосфатов титана – гидротермальный синтез при 160-250 ℃ с использованием тетрахлорида титана ($TiCl_4$), который проводится растворах фосфорной кислоты [79]. Отдельный интерес представляет выращивание нановолокнистых тонких плёнок фосфата титана на титановых подложках гидротермальной обработкой в растворах фосфорной кислоты при 180 ℃ или 250 ℃, а также при пониженной температуре (120 ℃) в присутствии перекиси

водорода как катализатора [83–85]. Волокнистые полиморфы π-TiP и ρ-TiP также перспективны для биосовместимых материалов, в качестве костных имплантов и покрытий этих имплантатов [86, 87], так как формирование таких покрытий на титановых сплавах улучшает гидрофильность и шероховатость поверхности [88, 89].

Таким образом, уникальность фосфатов титана в качестве двойных оксидных систем Ti-P заключается в сочетании структурной гибкости, кислотных центров сильных фосфатных и слабых титановых групп и полупроводниковых свойств титан-кислородного каркаса. Кислотная составляющая обеспечивает ионообменную ёмкость, протонную проводимость и каталитическую активность, а полупроводниковая составляющая обеспечивает возможность использования в электродных материалах, фотоанодах и редокс-катализе. Современные исследования в основном сфокусированы на контроле размера и формы частиц через параметры синтеза, а также на функционализации поверхности для специализированных применений. Особое внимание привлекает возможность создания гибридных материалов на основе фосфатов титана с органическими и неорганическими компонентами для многокомпонентных каталитических систем и продвинутых функциональных материалов.

1.2.3 Иные Ti-содержащие оксиды

На подобии двойных оксидов Ti-Si и Ti-P, титан может образовывать целый ряд двойных оксидных систем с самыми различными элементами. Эти материалы нельзя рассматривать в качестве простых механических смесей двух оксидов, так как в них на молекулярном уровне формируются твёрдые растворы, новые кристаллические фазы, что приводит к появлению новых каталитических, оптических, электрофизических и механических свойств, которых нет у индивидуальных оксидов [90, 91]. Более того, согласно литературе, семейство титансодержащих двойных оксидов далеко не исчерпывается рассмотренными выше системами Ti-Si и Ti-P. Благодаря

гибкому координационному окружению Ti^{4+}, а также способности титана менять валентное состояние и образовывать твёрдые растворы с другими металлами, титан может формировать двойные и сложные оксиды с самыми разными элементами (Zr, Al, Ce, Sn, V, Nb, W и др.). Каждый атом привносит свои особенности кислотно-основных свойств, окислительно-восстановительной способности, зонной структуры и текстуры, что делает титансодержащие двойные оксиды чрезвычайно богатым и постоянно расширяющимся классом материалов [90, 91].

Двойные оксиды Ti-Zr – одна из наиболее изученных титансодержащих двойных оксидных систем. Ионные радиусы Zr^{4+} и Ti^{4+} близки, поэтому они могут образовывать твёрдые растворы замещения $Zr_xTi_{1-x}O_2$ в широком диапазоне составов, а при определённых соотношениях – упорядоченное соединение $ZrTiO_4$ [92, 93]. Наиболее часто используется золь-гель метод с прекурсорами на основе алкоголятов циркония и титана, уксусной кислотой, как комплексообразователем и азотной кислотой как кислотным катализатором; структуру продукта регулируют, варьируя соотношение гидролиза, комплексообразователя и кислоты. Метод электроформования позволяет получать нановолокна ZrO_2-TiO_2, сохраняющие термическую стабильность вплоть до 1200 °C [94].

Двойные оксиды Ti-Zr нашли применение в нескольких областях. В процессах фотокаталитической глубокой десульфуризации $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ под действием УФ-облучения обеспечивает удаление органической серы из модельного топлива до 99,6% (за 2 часа реакции); даже при добавлении 25 масс.% толуола в качестве конкурентного адсорбата степень удаления серы через 7 часов остаётся на уровне 97,2%, а материал может быть регенерирован промывкой ацетонитрилом и термообработкой [95]. В солнечных элементах фотоанод на основе TiO_2, который был допирован ZrO_2, позволяет повысить плотность тока до 16,5 мА/см^2 и достичь КПД преобразования света 8,10% [96]. Кроме того, оксиды Ti-Zr проявляют двойную функциональность в улавливании CO_2 и процессе синтеза этиленмочевины, так как адсорбционная

емкость $Ti_{0,3}Zr_{0,7}O_2$ по CO_2 достигает 0,85 ммоль/г (30 °C, 100 кПа), что почти в два раза выше, чем у чистого TiO_2 (0,42 ммоль/г), а выход этиленмочевины составляет $12{,}2 \cdot 10^{-4}$ ммоль/м^2, что превосходит двойной оксид Ti-Ce, активность которого была также исследована в этой реакции [97]. Мезопористые тройные композиты ZrO_2-CeO_2-TiO_2 также показывают активность в фотодеградации родамина B, превышающую коммерческий оксид титана P25 [98].

Ключевое соединение *системы Ti-Al* – титанат алюминия (Al_2TiO_5, тиалит), в котором Al^{3+} и Ti^{4+} совместно занимают октаэдрические позиции в структуре псевдобрукита [99]. Классический метод получения такого материала – это смешение Al_2O_3 и TiO_2 в мольном соотношении 1:1 с последующим спеканием выше 1350 °C или же метод совместного осаждения из водных растворов, содержащих Ti и Al, с прокаливанием при 350-900 °C даёт каталитически активные смеси оксидов [100].

Основным функциональное свойство Al_2TiO_5, благодаря которому данный материал получил распространение – крайне низкий коэффициент термического расширения (около $5\text{-}10^{-6}$ K^{-1}) и превосходная термостойкость, что делает его востребованным материалом для использования в качестве подложки в сажевых фильтрах, а также в качестве литейных тиглей и форм для стекольной промышленности [101]. В катализе композитные оксиды TiO_2-Al_2O_3 систематически изучались в реакциях этерификации, селективного гидрирования, селективного каталитического восстановления NO, окислительного дегидрирования, синтеза метанола, фотокаталитических реакций и гидродесульфуризации. Кроме того, нанокомпозиты на основе TiO_2-Al_2O_3 при фотодеградации салициловой кислоты проявляют активность выше коммерческого P25, что было объяснено более эффективным разделением электрон-дырочных пар в таком материале [102]. Однако Al_2TiO_5 при 750-1280 °C подвергается эвтектоидному распаду с образованием индивидуальных оксидов Al_2O_3 и TiO_2, поэтому для стабилизации такой системы иногда добавляют MgO, SiO_2 или ZrO_2 [101].

Двойные оксиды CeO_2-TiO_2 в последние годы все чаще привлекают внимание для использования в качестве катализаторв. Обратимое превращение redox-пары Ce^{4+}/Ce^{3+}, а также способность к образованию кислородных вакансий и перенос электронов между CeO_2 и TiO_2 придают этой системе уникальные преимущества в окислительном катализе, также фотокатализе и фотокаталитической очистке окружающей среды [91]. Мезопористые TiO_2-CeO_2 обычно синтезируют с помощью темплатного гидротермального метода или методом испарение-индуцированной самоорганизации [103, 104].

Композиты TiO_2-CeO_2 обладают лучшим поглощением в видимой области и более высокой фотокаталитической активностью если сравнивать их с чистым оксидом TiO_2 [104]. Такая система использовалась для фоторазложения метиленового синего и 4-хлорфенола, родамина B, фотокаталитического восстановления CO_2 до этанола, а также для парового риформинга метанола [104, 105]. В области термического катализа двойные оксиды TiO_2-CeO_2 хорошо зарекомендовали себя в катализе реакции полного окисления этилацетата [103], а композиты, которые были модифицированы CuO, применяются в реакциях NH_3-SCR и CO-SCR [106, 107]. В процессах улавливания и превращении CO_2 титиан-цериевые оксиды хотя и уступают оксиду титана-циркония по выходу этиленмочевины ($6{,}99 \cdot 10^{-4}$ ммоль/м^2), но благодаря компоненту CeO_2 повышается селективность синтеза этиленмочевины [97]. Кроме того, TiO_2-CeO_2 используется в электрохимических сенсорах, солнечных элементах и оптических плёнках с высоким показателем преломления [108], а также титан-цериевые металлооксокластеры (например, $Ti_6Ce_2(BA)_{16}$) проявляют высокую селективность и активность в фотокаталитическом окислении спиртов, так конверсия 4-метоксибензилового спирта достигает 91,3% при селективности >99% [109].

Системы двойных оксидов Ti-Si, Ti-P, Ti-Zr, Ti-Al и Ti-Ce имеют одну ключевую особенность, основанную на том, что молекулярный контакт двух

компонентов порождает новые свойства, которых нет у индивидуальных оксидов. Эти материалы открывают различные прикладные направления, от фотокаталитического глубокого удаления серы до краситель-сенсибилизированных солнечных элементов, от улавливания и превращения CO_2 до разложения летучих органических соединений. Но ценность титансодержащих двойных оксидов заключается в многообразии комбинаций титана с различными элементами, каждая из которых может привести к новому и уникальному типу структуры и функциональных характеристик.

1.3 Кислотные центры Льюиса и Бренстеда

Наличие на поверхности оксидных материалов кислотных центров определяет их активность в качестве кислотных катализаторов. Согласно общеизвестной электронной теории кислот и оснований, кислотные центры на поверхности твёрдых тел обычно подразделяют на кислотные центры Бренстеда и кислотные центры Льюиса. Кислотные центры Бренстеда являются донорами протона (H^+) и способны отдавать его, протонируя молекулы какого-либо основания [110]. Часто в оксидных материалах в качестве таких центров могут выступать поверхностные гидроксильные группы (например, Si-OH на SiO_2 или Al-OH на Al_2O_3), которые могут быть образованы при частичной дегидратации поверхности, а также в роли таких центров могут выступать молекулы воды, которые могут быть координационно связанны с поверхностью [111]. Ещё одним примером кислотных центров Бренстеда являются протоны, которые могут быть связаны с атомами кислорода в структуре оксидного катализатора (например, в алюмосиликатах, где атомы алюминия замещают атомы кремния [112], трёхзарядный ион алюминия в таком соединении становится электрофильным центром). Кислотные центры Льюиса же являются акцепторами электронной пары и способны принимать неподелённую электронную пару от молекулы основания с образованием координационной связи [110]. Часто ими являются

атомы с высокой поляризующей способностью, например, атомы алюминия в алюмосиликатах или ионы металлов в определённой степени окисления, окружённые лигандами, что создаёт на таких атомах дефицит электронной плотности [113]. Также к Льюисовским кислотным центрам можно отнести некоторые галогениды (например, $AlCl_3$) или оксиды, модифицированные определённым образом [114].

Оба типа кислотных центров часто сосуществуют на поверхности оксидных материалов. Многие двойные оксидные системы в которых один оксид ненесен на оксидную матрицу другого оксида (такие как WO_x/ZrO_2, Al_2O_3/SiO_2 и другие) одновременно проявляют, свойства обоих типов кислотных центров [115, 116]. Более того, они могут взаимно превращаться, так в цеолитах термообработка приводит к дегидратации бренстедовских центров с образованием льюисовских центров на трёхкоординированном алюминии, а гидратация возвращает данное превращение обратно [117, 118]. Такое динамическое взаимопревращение свидетельствует о том, что бренстедовские кислотные центры часто являются предшественниками льюисовских [118].

Сила кислотных центров является ключевым параметром, определяющим каталитическую активность. Микрокалориметрия адсорбции пиридина – классический метод оценки силы кислотных центров, так теплоты адсорбции пиридина на различных кислотных центрах существенно различаются [116].

Также существует линейная зависимость между электроотрицательностью оксидной системы и силой льюисовских кислотных центров. Чем выше электроотрицательность оксида, тем больше теплота адсорбции пиридина и тем сильнее льюисовская кислотность [119]. Эта закономерность применима не только к индивидуальным оксидам, но и объясняет, почему при нанесении MgO на SiO_2 возникает кислотность – высокая электроотрицательность SiO_2 повышает кислотность ионов Mg^{2+} с низкой электроотрицательностью [119]. Бренстедовские и льюисовские

кислотные центры играют принципиально разные роли в каталитических реакциях. Бренстедовские кислотные центры типично функционируют путём протонирования молекул реагентов, превращая их в более реакционноспособные карбкатионы или активированные комплексы [114]. Льюисовские кислотные центры же, напротив, действуют через механизм координационной активации. Льюисовский центр принимает от обогащенной электроном группы субстрата неподелённую электронную пару (например, карбонильного или гидроксильного кислорода), что приводит к усилению электрофильности находящегося рядом реакционного центра [120]. Стоит отметить, что бренстедовские кислотные центры являются основными активными центрами в реакциях дегидратации спиртов, однако в это же время, слабые льюисовские центры могут также вносить до 30% от общей активности. Данный пример является свидетельством того, что оба типа кислотных центров могут работать в синергии в одной и той же каталитической реакции, однако, каждый участвует по своему реакционному пути [121, 122].

1.3.1 Сравнительная характеристика центров Бренстеда и Льюиса в катализе

При сравнении кислотных центров Льюиса и Бренстеда становится очевидно их принципиальное различие в функциональной роли в каталитических реакциях. Кислотные центры Льюиса играют важную роль в реакциях альдольной конденсации, реакции Дильса-Альдера или электрофильного присоединения к карбонильным соединениям и восстановления по MPV [120, 123–125] благодаря тому, что данные центры активируют субстрат координируя электронную пару. Кислотные центры Бренстеда напротив, активируют субстрат путём переноса протона, что типично для реакций включающих дегидратацию спиртов, гидратацию олефинов, кислотно-катализируемые стадии этерификации, а также дегидратацию различных сахаров при переработке биомассы [126–129].

Такое различие функций обусловлено разницей механизмов активации субстратов кислотными центрами. Кислоты Льюиса принимают неподеленную электронную субстрата, что усиливает электрофильность реакционного центра находящегося по соседству, тогда как кислоты Бренстеда протонируют субстрат с образованием карбкатиона или активированного комплекса [120, 126]. Так, например, в реакции перегруппировки Бекмана традиционно используются бренстедовские кислоты, однако, $AlCl_3$, как кислота Льюиса обеспечивает перегруппировку с выходом 96% при более низкой температуре, в сравнении с полифосфорной кислотой или серной, дающимив районе 20% выхода. Это сравнение демонстрирует, что механизм катализа льюисовских кислот в некоторых реакциях позволяет существенно превосходить по эффективности бренстедовские.

В реакции дегидратации спиртов различия в активности двух типов кислотных центров были системно измерены [130]. Сравнительные испытания показали, что бренстедовские кислотные центры обеспечивают более высокую частоту оборотов (TOF) в дегидратации этанола, чем льюисовские. Этот вывод согласуется с механизмом, в котором бренстедовская кислота протонирует гидроксильную группу спирта с образованием хорошей уходящей группы (H_2O), что облегчает разрыв связи C-O.

Однако вывод о «превосходстве бренстедовской кислоты» не является универсальным. В реакции NH_3-SCR исследования методом in situ с временным разрешением на катализаторе V_2O_5/TiO_2 показали, что поверхностные аммиачные частицы, предварительно адсорбированные, как на льюисовских, так и на бренстедовских кислотных центрах, могут равным образом участвовать в реакции; их вклад в каталитическую активность эквивалентен [131]. Это открытие ставит под сомнение длительный спор о том, какой из двух типов кислотных центров играет доминирующую роль в реакции SCR.

В реакциях крекинга углеводородов бренстедовские кислоты являются основными активными центрами разрыва связи C-C [132]. Однако в цеолитах,

В которых часть атомов заменена щёлочноземельными металлами, льюисовская кислотность может специфически обусловливать высокую активность в крекинге алканов. В некоторых работах исследователи предполагают, что алканы адсорбируются на льюисовских кислотных центрах вблизи бренстедовских, а затем реагируют на соседних бренстедовских центрах. Это свидетельствует о том, что оба типа кислотных центров могут усиливать каталитические свойства через синергетическое взаимодействие [133].

Рассмотрение кислот и кислотных центров Льюиса и Бренстеда с позиции принципа жесткости-мягкости показывает, что данный критерий является одним из ключевых факторов, которые определяющим селективность катализируемой реакции. При рассмотрении реакции перегруппировки циклического ацеталя α-бромацетофенона обнаруживается, что жёсткие кислоты Льюиса (например, NaY, модифицированный цинком) преимущественно способствуют миграции 1,2-фенильной группы, тогда как мягкие кислоты Льюиса (например, цеолит, модифицированный серебром) предпочтительно способствуют миграции алкоксильной группы. То есть, в данной реакции жёсткая кислота координируется одновременно с атомом брома и атомом кислорода ацеталя, а мягкая кислота взаимодействует только с атомом брома и π-системой ароматического углеводородного кольца, в связи с чем можно сделать вывод, что такое различие в селективности обусловлено различными типами взаимодействия льюисовской кислоты с субстратом [134]. Рассмотрение твердых катализаторов, имеющих на поверхности какие-либо кислотные центры и использующие кислотности Бренстеда или Льюиса, также возможно с позиции принципа жесткости-мягкости. Исследователи расположили ряд твердых катализаторов по жесткости-мягкости, определив ее при помощи тестовой реакции (Zn^{2+}-NaY < Zn^{2+}-HY < Ag^{+}-NaY). Такой порядок расположения материалов связан с электронной плотностью атомов кислорода в оксидном каркасе, которая, в свою очередь, связана с основностью цеолитной основы [135].

Растущий интерес к кислотно-катализируемым реакциям порождает все больше исследований, в которых прослеживается тот факт, что кислоты Льюиса и Бренстеда не являются конкурентами в каталитических процессах, а, скорее, могут работать в синергии. Так было обнаружено, что в процессе превращения моносахаридов, полученных из биомассы, в фурфурол, частицы, обладающие кислотностью Льюиса, в водном растворе $FeCl_3$ ($[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$) и бренстедовская кислота (H_3O^+) синергетически катализируют данную многостадийную реакцию [136]. В разрез с этим фактом, при рассмотрении деполимеризации и дегидратации полисахаридов основные каталитические функции выполняют, преимущественно, кислоты Бренстеда, тогда как изомеризация альдоз в кетозы зависит от кислотных центров Льюиса [137, 138]. Таким образом, уникальность одновременного сочетания кислотных центров Льюиса и ОН-групп, выступающих в роли основания Бренстеда в гидратированных ионах металлов, позволяет одному катализатору осуществлять превращения, требующие многостадийного кислотного катализа [137]. В подтверждение этому можно рассмотреть реакцию этерификации гидроксиметилфурфураля (HMF) с изопропанолом, где бренстедовская, 5-сульфосалициловая, кислота способствует этерификации гидроксильной группы с изопропанолом, тогда как льюисовская кислота (Zr/CF_x) оказывает влияние на распределение продуктов и маршрут реакции [139]. Этот пример доказывает, что через относительное соотношение двух типов кислотных центров, можно осуществлять тонкую настройку селективности по продуктам.

Таким образом, вышеописанные факты позволяют сделать вывод о том, что льюисовские и бренстедовские кислотные центры имеют свои незаменимые функциональные области в катализе, как в отдельности друг от друга, так и синергируя в ряде процессов. Кислоты Бренстеда обычно проявляют более высокую активность в реакциях, требующих переноса протона (дегидратация спиртов, крекинг, деполимеризация полисахаридов), в тоже время кислоты Льюиса более эффективны в реакциях, где требуется

активация субстрата через электронную пару (альдольная конденсация, реакция Дильса-Альдера, изомеризация). Однако, оба типа кислотных центров не являются противоборствующими типами кислотности, а часто работают синергетически, то есть кислота Льюиса может активировать субстрат, что может оказывать эффект усиления на каталитическую эффективность кислоты Бренстеда, или же оказывать влияние на селективность реакции через «жёсткие–мягкие» характеристики [138, 140].

1.3.2 Методы создания кислотных центров на поверхности оксидных материалов

Индивидуальные оксиды металлов, используемые в качестве самостоятельных катализаторов или подложек для активного материала, редко обладают достаточной кислотной силой для катализа многих типов реакций, в связи с чем, для усиления кислотных свойств применяются различные методы модификации поверхности [5]. Свойства модифицируемых твёрдых кислотных катализаторов в значительной степени определяются типом, плотностью распределения и силой кислотных центров на их поверхности [141]. Так, наиболее распространёнными стратегиями модификации поверхности оксидных катализаторов для придания более выраженных кислотных свойств являются сульфирование, фосфатирование, галогенирование (хлорирование/фторирование) и прививка органических кислотных групп. Выбор метода модификации поверхности диктуется требованиями конкретной решаемой задачи, типом необходимых кислотных центров для применения в конкретной реакции, а также требованиями к структурной стабильности материала.

Сульфатирование – это классический и один из широко применяемых методов модификации гетерогенных оксидных катализаторов [142]. Принцип данного метода заключается в обработке оксида какого-либо металла серосодержащими соединениями (такими как серная кислота, сульфат аммония или гидросульфат аммония) с последующей высокотемпературным

прокаливанием для разложения сульфатного прекурсора, в результате чего сульфатные группы закрепляются на поверхности оксида в ковалентной или ионной форме [143]. Типичными подложками для сульфирования являются диоксид циркония (ZrO_2), диоксид титана (TiO_2), диоксид олова (SnO_2) или их смешанные оксиды. Наиболее изученным и описанным сульфатированным оксидным материалом является оксид циркония [142], получение которого обычно включает пропитку гидроксида циркония раствором сульфата аммония с последующим прокаливанием при 550-800 °C, в результате которого происходит кристаллизация гидроксида циркония в диоксид циркония, а сульфатные группы прочно фиксируются на поверхности [143, 144].

К недостаткам метода сульфатирования можно отнести то, что данный метод приводит к формированию на поверхности кислотных центров Бренстеда, источником которых являются протонированные формы поверхностных сульфатных частиц ($-SO_3H$) [145]. Как было сказано ранее, сила образующихся центров очень высока, а кислотность некоторых сульфатированных оксидов превышает кислотность 100%-ной серной кислоты [146], однако сульфатирование имеет ряд свойственных ограничений. Получаемые методом сульфатирования частицы зачастую имеют свойство вымываться с поверхности оксида или разлагаться при высоких температурах, что приводит к дезактивации катализатора [144, 145], но главной проблемой данного метода является то, что, зачастую в процессе обработки образуются серосодержащие стоки, что существенно увеличивает экологическую нагрузку.

С точки зрения практического применения сульфатированные оксиды широко применяются в реакциях этерификации, алкилирования, изомеризации [142]. Например, сульфатированный оксид циркония проявляет высокую низкотемпературную активность в изомеризации н-бутана [145], а сульфатированный диоксид олова демонстрирует хорошую стабильность в реакциях переэтерификации [147, 148].

Фосфатирование – это метод модификации, при котором фосфорная кислота или органические фосфоновые кислоты реагируют с поверхностью оксидной подложки, замещая поверхностные гидроксильные группы оксида с образованием ковалентных связей P-O-M [149]. Как и в случае с сульфатированием, в процессе фосфатирования происходит генерация преимущественно кислотных центров Бренстеда, источником которых являются протоны, которые вносятся поверхностными фосфатными группами [150]. Однако, кислотная сила бренстедовских центров, формируемых при фосфатировании, соответственно ниже, чем центров формируемых при сульфировании, но гидротермальная стабильность выше, поскольку связи фосфор–кислород–металл менее подвержены гидролизу в присутствии воды [149, 150].

Фосфатирование может проводиться различными методами пропитки, золь-гель синтеза или постсинтетической прививки [150]. Содержание фосфатных групп на поверхность оксидного материала может регулироваться концентрацией фосфорной кислоты и температурой прокаливания. Исследования показывают, что диоксид циркония модифицированный фосфорной кислотой (PO_4^{3-}/ZrO_2) проявляет высокую активность в реакциях дегидратации спиртов, а его кислотность может регулироваться соотношением Zr/P [150].

В случае модификации органическими фосфоновыми кислотами молекулы фосфоновой кислоты ($R\text{-}PO(OH)_2$) могут быть привиты на поверхности оксидных материалов через реакцию конденсации с поверхностными гидроксильными группами, образуя при этом самоорганизующиеся монослои [151]. Этот метод не только не только позволяет вводить на поверхность кислотные центры, но и дает возможность регулировать гидрофобность поверхности путём выбора R-группы (например, алкильной цепи), что особенно важно для реакций, сопровождающихся образованием или присутствием воды (таких как этерификация) [151, 152]. Плотность прививки и прочность адсорбции фосфоновых кислот на

поверхности TiO_2 были исследованы и количественно определены методом термогравиметрического анализа [153]. Результаты показали, что прочность связывания фосфоновых кислот значительно выше, чем в случае карбоновых кислот и катехинов [153].

Галогенирование усиливает кислотные свойства поверхности оксида путём введения электроотрицательных галогенид-ионов (F-, Cl-). В отличие от сульфирования и фосфатирования, галогенирование генерирует преимущественно льюисовские кислотные центры, поскольку галогенид-ионы, как слабые основания-лиганды оставляют металлический центр в электронно-ненасыщенном состоянии [154]. Фторирование является наиболее распространённым методом галогенирования. Обычно используются фторирующие агенты, такие как NH_4F, HF или фреоны, с последующим прокаливанием [155, 156]. Типичными твердыми кислотными катализаторами, модифицируемыми галогенами являются фторированные оксид алюминия и фторированный оксид алюминия-кремния, кислотные свойства которых обусловлены увеличением координационной ненасыщенности алюминиевых центров [154].

Метод модификации кислотных свойств поверхности путем хлорирования является малоизученным, а исследования в этой области немногочисленны, однако, в последние годы привлекают все большее внимание. Обычно хлорирование осуществляется с использованием тионилхлорида ($SOCl_2$) в качестве мощного хлорирующего агента, который реагирует с поверхностными гидроксильными группами с образованием связей M-Cl и выделением SO_2 и HCl [5, 157].

Преимущество галогенирования заключается в том, что генерируемые льюисовские кислотные центры в некоторых реакциях (таких как этерификация, реакция Дильса-Альдера) более эффективны, чем бренстедовские [5]. Однако галогенидные частицы могут вымываться при высоких температурах или в присутствии воды, что приводит к дезактивации катализатора.

Прививка органических сульфокислотных групп (-SO_3H) заключается в ковалентном закреплении сульфокислотных функциональных групп на поверхности оксида или углеродного материала. Типичными прививочными реагентами являются 3-меркаптопропилтриметоксисилан (MPTMS) и хлорсульфоновая кислота. Первый закрепляется на кремнийсодержащей поверхности через силанольную реакцию сочетания с последующим окислением меркаптогруппы до сульфокислотной [158]; вторая реагирует непосредственно с поверхностными гидроксильными группами [159].

Привитые сульфокислотные группы являются сильными бренстедовскими кислотными центрами. Сила таких центров сопоставима с сульфатированными оксидами, но в отличии от них более контролируема плотность центров, а пространственную доступность кислотных центров можно регулировать выбирая прекурсоры с разной длинной цепи и степени покрытия поверхности [160]. Кроме того, прививка органических сульфокислот дает возможность для введения на поверхность гидрофобных алкильных цепей, создавая гидрофобное микроокружение, благоприятствующее удалению воды в реакциях где она образуется [161, 162].

Если рассматривать углеродные материалы (такие как g-C_3N_4) сульфирование является распространённым методом введения кислотных центров Бренстеда [163]. Каталитический синтез производных ксантена в условиях без растворителя осуществляется с использованием композита g-C_3N_4/Fe_3O_4, модифицированного сульфокислотными производными, проявляя высокую активность и хорошую способность к магнитному удалению из реакционной смеси и повторному использованию [164]. Сульфированные углеродные материалы, кислотность которых может регулироваться степенью сульфирования, также показывают превосходные результаты в преобразовании биомассы (гидролиз целлюлозы, дегидратация глюкозы в 5-ГМФ) [165–167].

1.3.3 Роль центров Бренстеда и Льюиса в гетерогенном катализе этерификации

Пластификаторы, ароматизаторы и биодизельное топливо, являющиеся продуктами реакции эерификацияикарбоновых кислот спиртами, делают ее одной из важнейших реакций промышленного органического синтеза [168]. Традиционно катализ этой реакции осуществляется гомогенными минеральными кислотами, такими как серная и фосфорная, однако их применение связано с серьёзными экологическими и технологическими рисками, а именно коррозией оборудования, образованием больших объёмов кислотсодержащих сточных вод и сложностью отделения катализатора от реакционной смеси [169]. В связи с этим гетерогенные катализаторы рассматриваются как перспективная альтернатива [170]. В этом контексте понимание роли каждого типа кислотных центров в механизме катализа реакции этерификации имеет огромное значение для их целенаправленного получения и дизайна [171].

В основе катализа реакции этерификации лежит активация карбонильной группы карбоновой кислоты. Этот процесс может протекать двумя путями, протонированием карбонильного кислорода с помощью бренстедовского кислотного центра или координацией карбонильного кислорода при помощи льюисовского кислотного центра. В обоих случаях преследуется одна цель – повысить электрофильность карбонильного углерода, чтобы сделать его более восприимчивым к нуклеофильной атаке молекулы спирта [171, 172].

В случае катализа реакции бренстедовскими кислотными центрами образуется резонансно-стабилизированный протонированный карбонильный интермедиат. Спирт атакует активированный карбонильный углерод своей неподелённой электронной парой, формируя тетраэдрический интермедиат. Внутримолекулярный перенос протона способствует отщеплению молекулы воды как уходящей группы, после чего при депротонировании образуется целевой сложный эфир и регенерируется кислотный центр [171, 172].

При катализе льюисовскими кислотными центрами карбонильный кислород координируется с координационно-ненасыщенным металлическим центром, что также усиливает электрофильность углерода [172]. В литературе показано, что льюисовские центры могут дополнительно адсорбировать гидроксильную группу спирта с образованием этокси-группы, что снижает энергетический барьер реакции этерификации [173].

Сравнительные исследования бифункциональных каталитических систем дают важную информацию о вкладе обоих типов кислотных центров катализ реакции этерификации. В работе Chávez-León и соавторов, в которой рассматривается катализ реакции этерификации левулиновой кислоты этанолом с помощью Ti-Al-SBA-15, показано, что оба типа кислотных центров могут работать совместно, снижая энергию активации реакции [174]. В данном материале бренстедовские центры протонируют карбонильный кислород, тогда как льюисовские центры взаимодействуют, как с карбонильным кислородом кислоты, так и с гидроксильной группой спирта, образуя этокси-интермедиат. Однако, бренстедовские центры часто являются необходимыми для катализа этерификации [175]. В исследованиях использующих сульфатированный диоксид циркония было показано, что при повышении температуры прокаливания материала образуются льюисовские центры, тогда как бренстедовские центры удаляются, что приводит к снижению активности в этерификации [170]. Это объясняет наличие оптимальной температуры прокаливания для катализаторов [176, 177].

Важным фактором, ограничивающим применение бренстедовских центров в этерификации, является их дезактивация водой. Поскольку вода образуется, как побочный продукт реакции этерификации, а бренстедовские центры легко гидратируются, это приводит к снижению каталитической активности материала, выхода целевого продукта реакции и ухудшению возможности повторного использования катализатора [178, 179]. Более того, накопление воды смещает равновесие обратимой реакции в сторону гидролиза сложного эфира, что дополнительно снижает выход целевого продукта [180].

В связи с этим эффективное удаление воды из реакционной системы и/или использование гидрофобных катализаторов является важным условием достижения высокого выхода [179, 181].

Льюисовские центры, в этом отношении, проявляют себя как более устойчивые центры, поскольку они не гидратируются также легко, как бренстедовские [182]. Однако, их активность зависит от силы кислотности, так как слишком сильные льюисовские центры могут затруднять десорбцию продукта, тогда как слишком слабые не обеспечивают эффективной активации субстрата [183].

Современные исследования показывают, что оптимальные катализаторы этерификации часто обладают бифункциональной кислотностью, сочетающей бренстедовские и льюисовские центры [173, 184]. В работе Da Silva et al. [172] показано, что нитраты металлов, обладающие обоими типами кислотности, работают синергетически, то есть бренстедовские кислотные центры протонируют кислород карбоновой кислоты, а льюисовские кислотные центры взаимодействуют с карбонильным кислородом, создавая более электрофильный карбокатион, который более восприимчив к нуклеофильной атаке. Аналогичный синергетический эффект описан Wang et al. [173], которые экспериментально и с помощью DFT-расчётов показали, что льюисовские центры адсорбируют, как кислород карбоновой кислоты, так и гидроксильную группу спирта, что снижает энергию активации реакции.

Таким образом, можно заключить, что бренстедовские и льюисовские кислотные центры играют взаимодополняющие роли в гетерогенном катализе этерификации. Бренстедовские центры обеспечивают более классический путь активации через протонирование карбонильной группы, в то время как льюисовские центры могут, как непосредственно активировать субстрат через координацию, так и усиливать действие бренстедовских центров, работая синергетически [173, 184].

1.4 Дефектная структура оксида титана(IV): типы, методы создания, влияние на свойства

Диоксид титана (TiO_2) является одним из наиболее широко используемых полупроводниковых материалов благодаря своей химической стабильности, нетоксичности, низкой стоимости и уникальным фотофизическим свойствам [185]. Данный материал находит применение в самых разнообразных областях, например, в фотокатализе, фотоэлектрохимических устройствах, сенсорике, а также в качестве носителя для гетерогенных катализаторов [186–188]. Однако, использование TiO_2 на практике существенно ограничено его широкой запрещённой зоной (3,2-3,4 эВ), что делает этот материал фотовосприимчивым только в ультрафиолетовой области спектра, которая составляет лишь около 4-5% солнечного света [189, 190].

Необходимость преодоления данного фундаментального ограничения стимулирует разработку новых методов, которые могли бы позволить влиять на ширину запрещенной зоны полупроводниковых материалов, одним из которых является целенаправленное формирование дефектной структуры материала [191, 192]. Сущность данного метода заключается во введении кислородных вакансий, межфазных состояний или допировании ионами переходных металлов, что позволяет формировать дополнительные энергетические уровни внутри запрещённой зоны полупроводникового материала, что, в свою очередь, приводит к сужению ширины запрещённой зоны и сдвигу области поглощения в видимую область спектра [185, 193]. Во многих фотокаталитических процессах именно центры Ti^{3+}, содержащиеся в TiO_2 преимущественно в восстановленных его формах (TiO_{2-x}), выступают в роли активных центров, что делает их наиболее интересным для исследователей типом дефектов [194–196]. Исходя из вышесказанного следует, что разработка методов контролируемого введения дефектов, которые могли бы позволить управлять их количеством, типом и пространственным распределением является одной из ключевых задач в

области внедрения дефектной структуры в фотокаталитически активных материалах [192, 193, 197].

1.4.1 Типы дефектов: кислородные вакансии и центры Ti^{3+}

Понимание взаимосвязи между природой дефектов и их влиянием на свойства материала является основой для целенаправленного создания высокоэффективных функциональных материалов. Двумя наиболее важными типами дефектов, определяющими фотокаталитические и фотофизические свойства полупроводниковых материалов на основе TiO_2, являются кислородные вакансии (O_v) и центры трёхвалентного титана (Ti^{3+}) [193, 194].

Кислородная вакансия представляет собой вакантное место в кристаллической решетке, остающееся после удаления атома кислорода [193]. С энергетической точки зрения кислородная вакансия представляет собой электрон-донорный дефект [198] с наименьшей энергией образования в TiO_2. При термической обработке в восстановительных условиях, когда создается низкое парциальное давление кислорода, концентрация кислородных вакансий значительно возрастает [199, 200]. В исследовании Крёгера-Винка этот процесс описывается, как удаление атома кислорода из узла кристаллической решётки TiO_2, которое сопровождается образованием кислородной вакансии, при этом в решётку высвобождаются два электрона, которые могут быть захвачены соседними ионами Ti^{4+}, что приводит к восстановлению этих атомов до Ti^{3+} [201, 202]. Обработка на воздухе или в атмосфере кислорода наоборот приводит к постепенному устранению кислородных вакансий [203]. Эта чувствительность к парциальному давлению кислорода определяет необходимость получения и хранения восстановленных форм TiO_{2-X} в инертной или восстановительной атмосфере [204].

Центр Ti^{3+} – это ион титана в кристаллической решётке, находящийся в трёхвалентном состоянии. Он обладает одним неспаренным электроном и, следовательно, парамагнитен, что делает возможным его обнаружение методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [205, 206]. Поскольку

кислородные вакансии и Ti^{3+} химически довольно сильно взаимосвязаны, их экспериментальная идентификация представляет непростую задачу. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из наиболее мощных инструментов, так как кислородные вакансии (в качестве F-центров) обычно дают характеристический сигнал с g-фактором ≈ 2,003-2,004, тогда как сигнал Ti^{3+} (особенно в неупорядоченных или гидрированных образцах) обычно появляется как сигнал с g-фактором в диапазоне 1.996-1.999 [207, 208]. Кроме того, сигнал ЭПР Ti^{3+} часто проявляет анизотропию [206].

Характерной особенностью спектров ЭПР Ti^{3+} в отличие от спектров кислородных вакансий при малых скоростях магнитного поля, видны слабые линии, обусловленные сверхтонким взаимодействием с ядерными спинами двух изотопов титана: ^{47}Ti и ^{49}Ti, содержание которых в природе составляет 7,4% и 5,4% соответственно. Изотоп ^{47}Ti имеет ядерный спин I = 5/2, и в спектре должны наблюдаться шесть линий, а изотоп ^{49}Ti имеет I = 7/2, и в этом случае в спектре восемь линий. При естественном соотношении изотопов наблюдается сумма двух спектров с разной сверхтонкой структурой и низкой интенсивностью, при этом интенсивность крайних линий сверхтонкой структуры меньше [209].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) часто позволяет идентифицировать дефектные области, содержащие атомы Ti^{3+} по сдвигу энергии связи Ti2p [210]. Относительно пика Ti^{4+} $2p_{3/2}$ (~458,5 эВ) сигнал Ti^{3+} появляется при ~457,4 эВ [210, 211]. Однако следует учитывать, что РФЭС сканирует несколько поверхностных слоёв, тогда как поверхностный Ti^{3+} легко окисляется на воздухе, поэтому концентрация Ti^{3+}, измеренная методом РФЭС, может показывать несколько меньшее значение, нежели фактическое содержание [204, 212].

Пространственное положение дефектов может оказывать существенное влияние на их функциональное проявление [213]. Так кислородные вакансии и Ti^{3+} могут находиться в трёх позициях: на поверхности (первый атомный слой), в приповерхностной области (несколько атомных слоев вблизи

поверхности) и в объеме материала [202, 214]. Теоретические расчёты показывают, что для поверхности анатаза энергия образования поверхностных кислородных вакансий ниже, чем образования объёмных, поэтому поверхностные дефекты более выгодны с точки зрения термодинамики [215]. Этот эффект также объясняет, почему концентрация дефектов в наноразмерном TiO_2 значительно выше, чем в объёмном материале, так как большая удельная поверхность обеспечивает больше поверхностных позиций с низкой энергией образования [216]. В восстановленном TiO_2 избыточные электроны стремятся мигрировать из объёма к поверхности; эта сила приводит к обогащению поверхностных и приповерхностных областей материала центрами Ti^{3+} [202, 213]. Эти поверхностные частицы можно рассматривать в качестве основных кандидатов на роль фотокаталитически активных центров, так как они способны участвовать в межфазном переносе заряда и активации адсорбированных частиц [195, 217, 218].

1.4.2 Традиционные методы создания дефектов и их ограничения

Гидрирование – это классический метод получения дефектного TiO_2 (называемого «чёрным TiO_2» из-за его потемнения в процессе формирования дефектов) [219]. Его принцип заключается в обработке TiO_2 в восстановительной водородсодержащей атмосфере (H_2 или H_2/Ar) при высокой температуре, так как водород восстанавливает кислород кристаллической решётки, что сопровождается генерацией кислородных вакансий и центров Ti^{3+} с выделением воды [220, 221]. В 2011 году Chen и соавторы впервые получили чёрные наночастицы TiO_2 методом высокобарного гидрирования (20 бар H_2, 200 °C, 5 суток), при этом край оптического поглощения у полученного материала расширился до ~1150 нм, а ширина запрещённой зоны уменьшилась с 3,2 эВ до 1,54 эВ [222].

Преимущество гидрирования заключается в относительной простоте метода, а также, в некоторой степени, возможностью регулирования концентрации дефектов с помощью варьирования температуры и

парциального давления водорода [220, 223]. Однако, этот метод имеет существенные ограничения, так как обработка в высокотемпературных условиях при высоком давлении требует повышенного контроля оборудования и высоких энергозатрат [201]. К проблемам гидрирования также можно отнести тот факт, что в этом процессе часто происходит изменение свойств материала, как на поверхности, так и в объёме, что затрудняет пространственно-селективное введение дефектов [219, 224]. Немаловажно учитывать, что сам по себе водород пожаро- и взрывоопасен, что создаёт риски при крупномасштабном производстве.

Химическое восстановление, применяемое для создания дефектного TiO_2 в относительно мягких условиях, использует восстановители, такие как $NaBH_4$, металлический Mg, Al [201, 225]. Xing и соавторами были получены наночастицы TiO_2, фотокаталитическая активность которых напрямую коррелирует с концентрацией Ti^{3+} и кислородных вакансий. Данный материал был получен методом одностадийного сольвотермального синтеза с $NaBH_4$ в качестве восстановителя [226, 227]. Магнийтермическое восстановление также применялось для получения чёрного TiO_2; Yu и соавторы сообщили о скорости выделения водорода до 43 ммоль/(ч·г) (система метанол–вода, Pt-сокатализатор) [228]. Преимущество химического восстановления – мягкие условия и низкая стоимость [201]. Однако остатки восстановителя представляют серьёзную проблему. Борсодержащие частицы, вводимые $NaBH_4$, остатки MgO при восстановлении Mg и т.д. могут влиять на чистоту и каталитические свойства материала [227, 229]. Кроме того, степень восстановления трудно контролировать точно, что приводит к перевосстановлению или неравномерному восстановлению [225].

Плазменная обработка создаёт дефекты в TiO_2 путём бомбардировки высокоэнергетическими частицами или в процессе плазмы в растворе [230, 231]. Метод плазмы в растворе использует высокотемпературную (до 5000 K) и высокобарную (до 500 бар) среду, создаваемую электрическим разрядом, а также сверхбыстрые скорости нагрева/охлаждения ($>10^9$ °C/c) для

индуцирования дефектов в решётке TiO_2 [232]. Магнетронное распыление позволяет осаждать плёнки TiO_2 с кислородными вакансиями в контролируемых плазменных условиях, повышая фотокаталитическую активность [233, 234].

Преимущество методов плазменной обработки заключаются в быстроте и регулируемости, однако, ограничения метода также очевидны, так как для реализации требуется высокотехнологичное и дорогостоящее оборудование, а также влияние параметров плазмы (мощность, частота, состав газа) на тип и концентрацию образующихся дефектов мало изучено и плохо воспроизводимо [235]. Для обработки плазмой в растворе проблема воспроизводимости еще более существенна, так как выходная мощность ультразвукового зонда не отражает фактическую акустическую энергию, которую зонд передает в среду, что затрудняет воспроизведение результатов [232].

Таким образом, исходя из вышеописанных ограничений методов введения дефектных структур формируется потребность разработки метода, который мог бы позволить вводить стабильные дефектные структуры на поверхности оксидных материалов в мягких условиях и с высокой селективностью к определенному типу дефектов. В этом контексте предварительная химическая модификация поверхности, применяемая, в частности, для создания дефектов через превращение поверхностных функциональных групп, открывает новые возможности для решения этой задачи.

1.4.3 Влияние дефектов на оптические и фотоэлектрохимические свойства

Введение дефектной структуры, сопровождающееся изменением локальных состояний в запрещённой зоне и изменением поведения носителей заряда, оказывает не однонаправленное влияние на оптические и фотофизические свойства, приводя к улучшению или ухудшению какого-либо параметра, а имеет куда более сложную взаимосвязь между такими

параметрами как оптическое поглощение, разделение и рекомбинация зарядов [197, 236]. Наиболее прямо введение дефектов оказывает влияние на оптические свойства, проявляясь в смещении диапазона спектра поглощения [237]. Если рассматривать чистый TiO_2 (анатаз), данный материал имеет ширину запрещённой зоны около 3,2 эВ и реагирует только на ультрафиолетовую область спектра [223], однако, введение кислородных вакансий и Ti^{3+}, приводит к формированию ниже зоны проводимости донорных локальных состояний, что смещает область поглощения в видимую область и позволяет материалу поглощать видимый свет [198, 237, 238]. Степень роста интенсивности поглощения напрямую связана с концентрацией дефектов, а также прослеживается градация, так как по мере увеличения содержания Ti^{3+} и кислородных вакансий цвет материала постепенно меняется от белого к жёлтому, серому и вплоть до чёрного [223, 239]. Однако, такое поведение является нестабильным, так как отжиг материала на воздухе при высокой температуре приводит к окислению Ti^{3+} и заполнению кислородных вакансий, видимое поглощение исчезает, цвет материала возвращается к белому, а фотокаталитическая активность значительно снижается. В литературе прямо указано, что кислородные вакансии являются истинным источником видимого поглощения, а окисление поверхностных Ti^{3+} расходует эти вакансии [240].

Влияние дефектов на фотоэлектрохимические характеристики крайне сложным и затрагивает такие аспекты, как эффективность разделения зарядов и межфазный перенос заряда [236]. Умеренная концентрация дефектов способна значительно улучшить фотоэлектрохимические характеристики [241]. Кислородные вакансии, в роли доноров электронов повышают концентрацию носителей заряда и электропроводность материала, усиливая движущую силу переноса заряда на границе полупроводник–электролит [241, 242]. В исследовании, посвященном фотоэлектрохимическому разложению воды на массивах нанотрубок TiO_2, в которые электрохимическим восстановлением были введены кислородные вакансии, плотность фототока

достигла 1,6 мА/см², что почти в 4 раза превышает значение для необработанного образца [243]. Аналогично, совместная обработка пламенным восстановлением и восстановлением в растворе $TiCl_3$ позволила достичь плотности фототока 2,0 мА/см² и значительно снизить потенциал начала реакции [244]. Однако роль дефектов сильно зависит от их типа и пространственного распределения. В одном систематическом исследовании, где сравнивались типы дефектов, создаваемых отжигом в различных атмосферах, был сделан вывод о том, что одновременное присутствие поверхностных центров Ti^{3+} и внедренных в кристаллическую решетку ионов Ti^{3+} в низких концентрациях является решающим фактором для достижения оптимальной скорости фотокаталитического выделения водорода (до 338 мкмоль·ч$^{-1}$·г$^{-1}$) [245]. Данный вывод позволяет заключить, что сочетание типов дефектов важнее, чем общее количество какого-либо одного типа.

В то же время, распределение дефектов в материале играет немаловажную роль, так как избыточные или неправильно расположенные дефекты становятся центрами рекомбинации зарядов [197, 246], более того, влияние кислородных вакансий неоднозначно, так как они могут, как выступать в роли электронных ловушек, способствуя разделению зарядов, так и служить центрами рекомбинации, ускоряя аннигиляцию электрон-дырочных пар [238, 247]. Исследования показывают, что даже при плотности поверхностных Ti^{3+} около 3,2 шт./нм^2 (сопоставимой с плотностью поверхностных атомов Ti) в пересчёте на объёмную концентрацию лишь около 1% атомов Ti оказываются восстановленными, что свидетельствует о том, что эффективное регулирование дефектов требует точного контроля в чрезвычайно узком диапазоне концентраций [248, 249].

Исследования дефектных структур методом ЭПР позволило осуществить функциональное разделение различных типов дефектов. Таким образом было определено, что поверхностно-распределенные Ti^{3+} и решеточно-внедрённые Ti^{3+} различаются по поведению заряда [245]. В чистом анатазе восстановление преимущественно создаёт

поверхностные/приповерхностные центры Ti^{3+} [249], эти неглубокие локальные состояния в фотоэлектрохимии склонны становиться центрами рекомбинации [197, 246]. В то же время в TiO_2 с n-типом допирования избыточные электроны способны равномерно распределяться на решёточных позициях Ti, формируя более мелкие донорные состояния, что способствует повышению проводимости без внесения поверхностных потерь на рекомбинацию [250, 251].

Выводы по главе 1

Несмотря на ряд уникальных свойств двойных оксидов Ti-Si и Ti-P, их практическое применение в качестве катализаторов значительно ограничено из-за недостаточной силы собственных кислотных центров. Существующие методы модификации создают преимущественно кислотные центры Бренстеда, которые уступают центрам Льюиса по селективности; однако, классические кислоты Льюиса гомогенны. Хлорирование тионилхлоридом является перспективным методом формирования гетерогенных центров Льюиса, так как ранее применялся для получения гомогенных льюисовских кислот. Кроме того, традиционные методы создания дефектов Ti^{3+} обладают рядом ограничений, а возможность их селективного формирования с использованием предварительного хлорирования с последующим термолизом не исследована. Это определяет актуальную научную задачу – разработку метода направленного создания гетерогенных кислотных центров Льюиса на поверхности двойных оксидов Ti-Si и Ti-P и исследование управления дефектной структурой через термолиз хлорированной поверхности.

1.4.3 Влияние дефектов на оптические и фотоэлектрохимические свойства

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»);

– фосфорная кислота (H_3PO_4, 85%) (НеваРеактив);

– порошок титана ПТМ-1 (Ti);

– катионит КУ-2-8 (Н-форма);

– DL-миндальная кислота, метилстеарат/ метиловый эфир стеариновой кислоты ($C_{19}H_{38}O_2$) и диоктиладипинат/ 2-этилгексиловый эфира адипиновой кислоты ($(CH_2)_4(COOC_8H_{17})_2$), силикат натрия (Na_2SiO_3) (Sigma-Aldrich, Merck KGaA);

– адипиновая кислота ($HO_2C(CH_2)_4CO_2H$) (Radici Group);

– бутанол ($CH_3(CH_2)_3OH$), хлороформ ($CHCl_3$), изо-бутанол ($(CH_3)_2CHCH_2OH$), октанол ($CH_3(CH_2)_6CH_2OH$), 1-гексанол ($C_6H_{13}(OH)$), изо-октанол ($CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH$), 2-бутоксиэтанол ($BuOC_2H_4OH$), феноксиэтанол (2-феноксиэтанол) (ООО «Реарус»);

– п-толуолсульфокислота ($CH_3C_6H_4SO_3H$) («Компонент-Реагент»);

– ацетонитрил (CH_3CN, 99,9%) (ООО «КРИОХРОМ»);

– изопропанол (абсолютный) ($(CH_3)_2CHOH$) (Sigma Aldrich);

– FTO-стекла (fluorine-doped tin oxide – стекло, покрытое тонким слоем оксида олова, легированного фтором) (толщина 3 мм, поверхностное сопротивление 8 Ом, Solaronix).

2.2 Методики синтеза

2.2.1 Синтез двойного оксида титана-кремния

Для приготовления смешанного двойного оксида Ti-Si в реактор с охлаждаемой рубашкой помещается 0,01 часть титановой пудры, а также 1 часть раствора аммиака (32 %), смесь оставляется при перемешивании и охлаждении. После охлаждения реакционной смеси до 5 °С в реактор быстро прикапывается 5 частей перекиси водорода (60 %), после чего реакционная смесь оставляется на 3-4 часа до полного растворения титановой пудры при перемешивании и температуре 5 °С. О завершении реакции свидетельствует образование абсолютно прозрачного ярко-желтого раствора.

Для получения раствора кремниевой кислоты в бюретку помещается 30 $см^3$ катионита КУ-2-8 в Н-форме и заполняется водой. Силикат натрия растворяется в воде (соотношение 1:1), после чего раствор пропускается через колонку, собирая образовавшийся раствор кремниевой кислоты.

После получения раствора кремниевой кислоты, он смешивается с раствором пероксокомплекса титана до достижения мольного соотношения (Ti/Si) 60/40. После смешивания растворы оставляются при перемешивании на 10-15 минут.

2.2.2 Синтез водорастворимого комплекса титана (ВКТ) с миндальной кислотой

0,41 г (8,5 ммоль) порошка титана, 40 мл раствора H_2O_2 (60 мас.%) и 5 мл раствора NH_3 (водн. 32 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 ℃. 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 ℃ еще 2-3 часа. Комплекс титана выделяли выпариванием воды при пониженном давлении при 30-40 ℃.

2.2.3 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 объёмом 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 ℃. Начальное молярное соотношение титанового комплекса и фосфорной кислоты в реакторе обозначали как начальное соотношение Ti: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).

2.2.4 Методика хлорирования двойных оксидов

100 мг сухого материала помещается в емкость с магнитным якорем, после чего добавляется 2,7 мл хлороформа, а также 20 мкл тионилхлорида. После добавления реагентов емкость герметично закрывается и оставляется при перемешивании на 1 час. По завершении реакции смесь количественно переносится в центрифужные пробирки и центрифугируется (6000 об./мин.), после чего промывается хлороформом и снова центрифугируется. После завершения обработки образцы отправляются на сушку при 60 °C в течение 18 часов под вакуумом.

2.2.5 Общая процедура этерификации адипиновой кислоты

Для проверки каталитических свойств получаемых материалов в стеклянный флакон объемом 4 мл помещали 0,146 г (1 ммоль) адипиновой кислоты, навеску катализатора (10 масс. % от массы кислоты), а также

двукратный избыток спирта – 0,635 мл (4 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение необходимого времени. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и переносили количественно (с промыванием тремя порциями MeOH по 0.5-1 мл) в мерную пробирку на 5 мл с 0,6 ммоль внутреннего стандарта (хлорбензол), доводили до метки MeOH и центрифугировали (8,5 тыс. об./мин.) в течение 7 мин. Надосадочную жидкость декантировали и анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Каждый эксперимент проводили в двух параллелях, результаты усредняли.

2.3 Методы исследования образцов

2.3.1 Исследование катализа реакции этерификации

Количественный анализ осуществляли методом ГХ-МС на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Калибровочная зависимость строилась с использованием программного обеспечения прибора на основании анализа 6 растворов диоктиладипината с заданным содержанием определяемого компонента (0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 и 1 ммоль/5мл), с использованием внутреннего стандарта – хлорбензола в фиксированной концентрации 0,6 ммоль/5мл. Измерения проводились в трех параллелях.

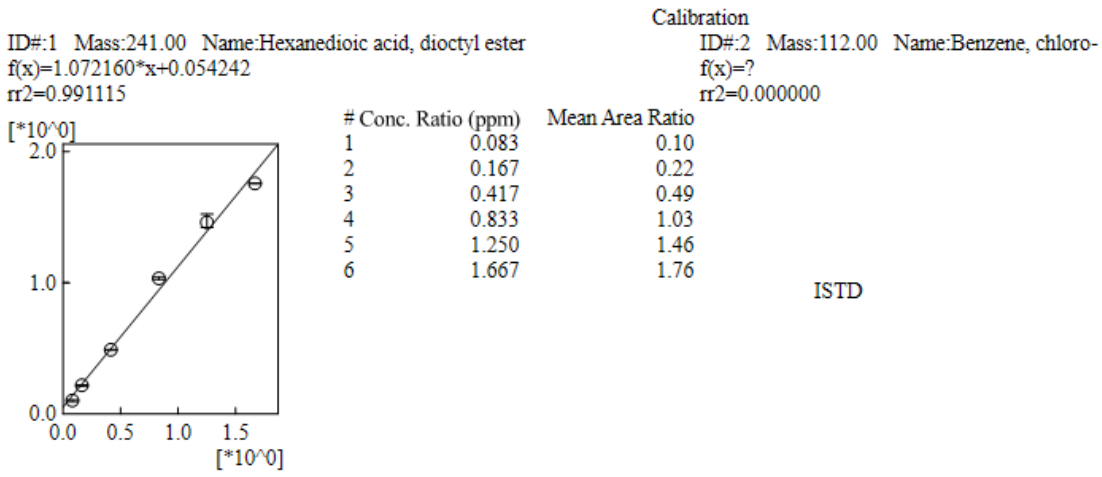


Рисунок 1 – Калибровочный график ГХ-МС.

2.3.2 Определение содержания хлоридов

20 мг образца обрабатывали ультразвуком (200 Вт, 40 кГц) в течение 5 мин в 1 мл де-ионизированной воды, разбавляли деионизированной водой до объема 30 мл и титровали потенциометрически раствором $AgNO_3$ (0,01 моль/л) с использованием хлоридсеребряного электрода.

2.3.3 Определение числа кислотных центров

20 мг катализатора диспергировали 3 мин. в УЗ-ванне в 1 мл ацетонитрила. Доводили аликвоту до 30 мл ацетонитрилом и титровали раствором бутиламина в ацетонитриле используя pH-электрод для неводных сред.

2.3.4 Потенциометрическое определение конверсии адипиновой кислоты

Для определения конверсии адипиновой кислоты реакционная смесь количественно переносилась в мерную пробирку и доведилась 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 pH-электрода для неводных сред. Степень конверсии адипиновой кислоты рассчитывали по формуле (1):

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

где 2 – исходное количество карбоксильных групп (ммоль),

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

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

2.3.5 Исследование морфологии образцов 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.

2.3.6 Порошковый рентгеновский фазовый анализ (РФА)

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°/мин. В исследовании использовали излучение медной трубки CuKα (λ = 1,541 Å) при ускоряющем напряжении 40 кВ.

2.3.7 Термоаналитические исследования образцов

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 ℃ 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).

2.3.8 Изучение структурных характеристик образцов методом ИК спектроскопии

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

2.3.9 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 K по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) (3):

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

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) (4):

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

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 °C в течение 2 ч.

2.3.10 Исследование оптических свойств методом УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2700 (Shimadzu Corporation, Япония) в диапазоне длин волн от 250 до 600 нм при комнатной температуре. В качестве стандарта сравнения (100% отражения) использовали спектрально-чистый порошок сульфата бария ($BaSO_4$). Скорость сканирования составляла 200 нм/мин. Полученные спектры отражения преобразовывали в спектры поглощения с помощью функции Кубелки–Мунка.

Ширину запрещённой зоны (Eg) определяли методом Таука путём экстраполяции линейного участка зависимости $(F(R)\cdot h\nu)^2$ от энергии фотона ($h\nu$) до пересечения с осью абсцисс.

2.3.11 Исследование фотолюминесцентных свойств

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 (Shimadzu Corporation, Япония) при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу мощностью 150 Вт. Длина волны возбуждения составляла 270 нм. Спектры эмиссии записывали в диапазоне длин волн от 400 до 600 нм. Для устранения влияния рассеянного света применяли отсекающий фильтр.

2.3.12 Исследование валентных состояний поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на спектрометре SPECS, оснащённом рентгеновским источником с магниевым анодом ($h\nu$ = 1256,3 эВ). Во время измерений РФЭС вакуум в камере анализатора поддерживался на уровне $5 \cdot 10^{-9}$ мбар. Обзорные спектры записывали с шагом 0,2 эВ при энергии пропускания 50 эВ. Спектры высокого разрешения отдельных пиков получали с шагом 0,1 эВ при энергии пропускания 20 эВ. Перед измерениями спектрометр калибровали по линиям

$Au4f^{7/2}$ (84,0 эВ), $Ag3d^{5/2}$ (368.3 эВ) и $Cu2p^{3/2}$ (932,7 эВ). Заряд образца корректировали по линии углерода C1s (284,7 эВ).

В ходе эксперимента регистрировали фотоэлектронные линии Ti2p, O1s, C1s, Si2s. Разложение сложных спектров на компоненты проводили в программном обеспечении CasaXPS с использованием гауссово-лоренцевой функции после вычитания фона Ширли.

2.3.13 Исследование парамагнитных центров методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

ЭПР-спектр регистрировали на спектрометре Bruker EMXplus (Bruker, Германия) в X-диапазоне (9,4 ГГц) при комнатной температуре. Мощность микроволнового излучения составляла 2 мВт, амплитуда модуляции – 5 Гс, частота модуляции – 100 кГц. Образцы помещали в кварцевые ампулы диаметром 3 мм. Концентрацию парамагнитных центров определяли путём двойного интегрирования спектров с использованием эталона сравнения ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с известной концентрацией парамагнитных центров). Моделирование спектров ЭПР проводили в программном обеспечении EasySpin (MATLAB) с учётом изотропных и анизотропных вкладов, а также сверхтонкой структуры (СТС) от ядер магнитных изотопов титана (^{47}Ti, ^{49}Ti).

2.3.14 Исследование фотоэлектрохимических свойств

Электрохимическую фотоактивность образцов исследовали потенциостатическим методом на потенциостате/гальваностате Corrtest FRA CS350M (Wuhan, China) в трёхэлектродной вольтамперометрической кварцевой ячейке, где рабочим электродом была модифицированная и немодифицированная поверхность FTO-стекла (Sigma-Aldrich), электродом сравнения – Ag/AgCl (3 моль/л KCl), противоэлектродом — платиновый электрод (1·1 $см^2$). Фототоки измеряли в 0,1 М растворе Na_2SO_4 (pH раствора ≈ 7). Для облучения использовали ксеноновую лампу с интенсивностью света 100 $мВт/см^2$ в режиме фронтального освещения. Все

потенциостатические измерения проводили при наложенном напряжении 1,1 В в течение 600 сек.

Рабочий электрод готовили нанесением материала на проводящую сторону FTO-стекла с последующим разравниванием. Для фиксации слоя применяли связующее на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), изопропилового спирта (ИПС) и H_2O (1:9:1 моль), гомогенизированное ультразвуком в течение 30 мин. Процедуру нанесения связующего и сушки при 70 °C повторяли трижды, финальную термообработку проводили при 150 °C.

Выводы по главе 2

В главе 2 представлены основные реактивы, методики синтеза двойных оксидов Ti-Si и Ti-P, их хлорирования тионилхлоридом и этерификации адипиновой кислоты, а также описан комплекс физико-химических методов исследования, который позволил обеспечить всестороннее описание и характеризацию состава, структуры, текстурных, кислотных, оптических и фотоэлектрохимических свойств материалов для установления взаимосвязей.

Глава 3. Результаты и их обсуждения

3.1 Создание кислотных центров Льюиса на основе смешанного оксида титана и кремния

СЭМ-изображения образца смешанного оксида Ti-Si (рис. 2) показали, что материал представляет собой частицы неправильной формы размером от 5 до 100 мкм. Морфология образцов не обнаруживала каких-либо особенностей во всём диапазоне мольных долей TiO_2 в серии двойных оксидов. Элементное картирование (рис. 2) показало равномерное распределение как титана, так и кремния. Также не наблюдалось разделения фаз оксидов, что подтверждает предположение о том, что полученные твёрдые вещества представляют собой гомогенную систему. Элементный состав образцов по данным энергодисперсионной спектроскопии соответствует

расчётному элементному соотношению высушенных ксерогелей с небольшим отклонением.

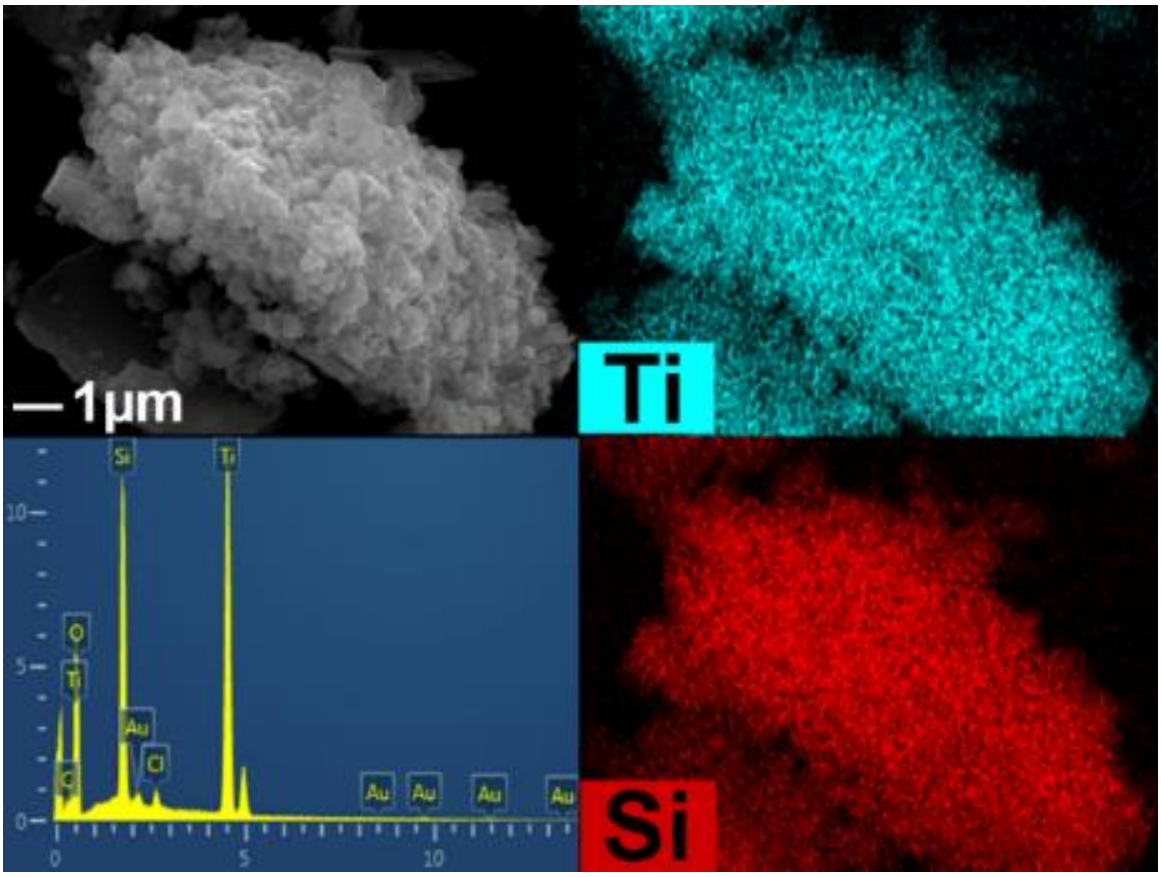


Рисунок 2 – Микрофотографии двойного оксида Ti-Si с элементным картированием

Образцы двойного оксида Ti-Si после сушки при 80 °C были подвергнуты термическому анализу. Большинство образцов содержат до 20% физически и химически адсорбированной воды, что отражается двумя чёткими пиками ДТГ при 120 и 300 °C соответственно[252–255] (рис. 3А).

ИК-спектр Ti-0 содержит симметричные валентные колебания Si-O-Si при 470 и 798 $см^{-1}$, а также полосу при 970 $см^{-1}$, отнесённую к колебаниям силоксановых и силанольных групп [256] (рис. 3Б). Интенсивная асимметричная валентная полоса Si-O-Si около 1113 $см^{-1}$ [257] присутствует как в спектре Ti-0, так и в спектре Ti-50. Между тем, полоса валентных колебаний Si-O-Ti при 947 $см^{-1}$ в спектре Ti-50 указывает на образование

устойчивых кислородных связей между Ti и Si. Широкий пик при 3400 см$^{-1}$ и полоса около 1633 см$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп воды и наблюдаются в спектрах индивидуальных оксидов Ti-0, Ti-100, а также смешанного оксида Ti-50 [258].

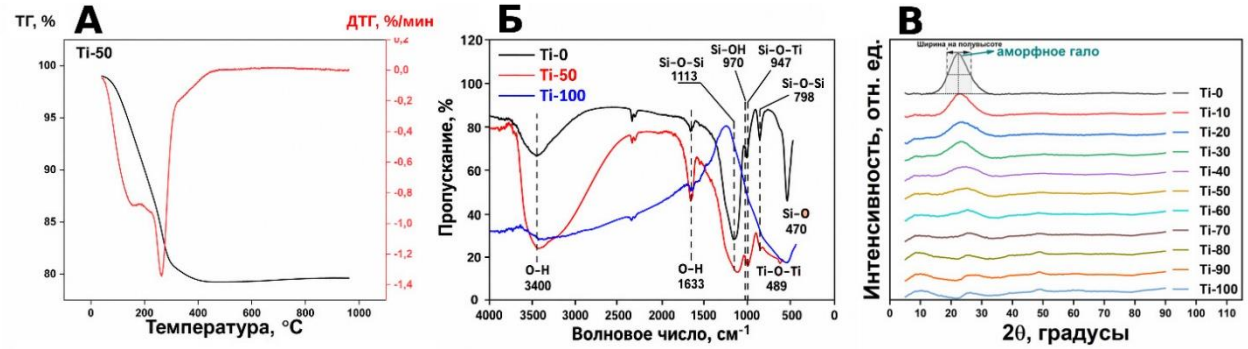


Рисунок 3 – Термограмма Ti-50 (А) и ИК-спектры пропускания исходного оксида кремния (Ti-0), оксида диоксида титана (Ti-100) и смешанного оксида (Ti-50) (Б), XRD-профили серии двойных оксидов Ti-Si (В)

Согласно данным порошковой рентгеновской дифрактометрии (рис. 2В), все синтезированные образцы демонстрировали сильное характерное аморфное гало в дифракционных профилях в виде широкого бесструктурного пика при углах *2θ* 20-30°. Интересно, что с ростом доли TiO_2 в образцах появлялся и усиливался ещё один менее интенсивный пик при 9-10° 2θ. В предыдущих работах этот сигнал относят к орторомбической структуре слоистых титанатов водорода $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ [259–261].

Измерение удельной площади поверхности показали наличие максимума в материале с удельной мольной долей TiO_2 20 %, что коррелирует с полушириной аморфного гало на рентгенограммах (табл. 1). Таким образом, можно говорить о корреляции удельной площади поверхности от полуширины аморфного гало на рентгенограммах. Иными словами, возрастание разупорядоченности при смешении двух оксидов напрямую связано с уменьшением регулярных структурных фрагментов. Мы впервые зафиксировали и численно описали кратное увеличение удельной поверхности

разупорядоченной двойной аморфной системы с четко фиксируемым оптимумом.

Таблица 1 – Сопоставление удельной площади поверхности с полушириной аморфного гало

№	Мольная доля TiO_2, %	Удельная поверхность, $м^2/г$	Полуширина гало, 2θº
1	Ti-0	228	7,1
2	Ti-20	491	9,5
3	Ti-40	308	10,0
4	Ti-60	232	7,1
5	Ti-80	92	4,8
6	Ti-100	103	4,9

Образцы смешанных оксидов, синтезированные нашим методом, представляют собой твёрдые вещества с высокой (491 $м^2 \cdot г^{-1}$) и умеренно высокой (94 $м^2 \cdot г^{-1}$) удельной поверхностью, что делает их отличными кандидатами в катализаторы. Мы протестировали их в этерификации адипиновой кислоты 1-октанолом в поиске нового простого и эффективного синтетического подхода к экологически безопасным пластификаторам. Условия реакции были выбраны из предыдущих литературных данных [3, 262, 263]. К сожалению, все они показали неудовлетворительные результаты. В ряду мольных долей TiO_2 от 0 до 100% выходы ДОА составили < 5% без значимых различий (рис. 4).

Хлориды металлов [264, 265] часто предлагались в качестве альтернатив кислотам Льюиса для реакций этерификации. Наилучшая активность в этерификации была обнаружена для комплекса $HfCl_2$-2THF, способного обеспечить 100% конверсию при эквимолярном соотношении кислота:спирт при концентрации всего 0,2 мол.% [265]. Однако цена и проблема извлечения металла ограничивают широкое применение их хлоридов. Интересное решение проблемы извлечения металла было ранее предложено группой Рана [266], которые закрепили хлориды металлов на полимерных гранулах.

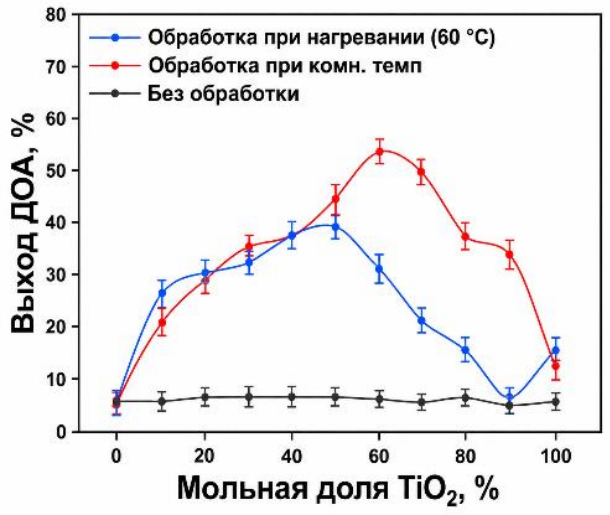


Рисунок 4 – Активность этерификации обработанных и необработанных образцов двойных оксидов титана и кремния

Здесь мы адаптировали ту же концепцию к неорганической подложке из смешанного оксида для улучшения каталитических характеристик Ti-Si оксидов. Мы предположили, что повышение их кислотности может быть достигнуто путём превращения поверхностных титан-гидрооксидных фрагментов в соответствующие хлоридные производные. $TiCl_4$ ранее использовался как кислота Льюиса в этерификации [265]. Мы выдвинули гипотезу, что формирование хлор-титановых фрагментов на поверхности оксида будет благоприятствовать гетерогенному катализу этерификации.

Проверенный подход к превращению оксида и оксогидроксидов в соответствующие хлориды – это обработка тионилхлоридом [267–269]. Для обеспечения эффективной модификации поверхности тионилхлоридом ($SOCl_2$) и минимизации расхода опасных химикатов все образцы были прокалены при 300 °C в течение 2 ч перед обработкой. Таким образом, только остаточные поверхностные гидроксильные группы должны были реагировать с $SOCl_2$, давая соответствующие хлориды.

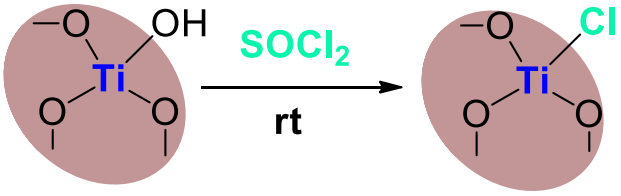


Схема 1 – Предполагаемая схема образования сильных кислотных центров Льюиса на поверхности двойного оксида Ti-Si при хлорировании.

Так, серия двойных оксидов Ti-Si была подвергнута реакции с тионилхлоридом. Необходимое количество реагента оценивалось на основе потери массы по данным ТГА при нагревании образцов в интервале 300-1000 °C. Каждый моль выделившейся воды соответствовал двум остаточным гидроксильным группам. Следуя ранее описанной методике, смешанные оксиды нагревали под обратным холодильником в хлороформе, содержащем 0,1 М тионилхлорида, в течение 3 ч. Согласно общим представлениям, тионилхлорид реагирует с любой поверхностно-экспонированной гидроксильной группой, превращая её в соответствующий хлорид. (схема 1). Для сравнения, отдельная серия образцов была синтезирована с использованием тионилхлорида в растворе хлороформа при комнатной температуре. Обе серии были рассмотрены для каталитической этерификации адипиновой кислоты с получением диоктиладипината (ДОА).

Для катализаторов с мольной долей TiO_2 < 50 % выход ДОА не зависит от температуры обработки тионилхлоридом (рис. 4). Однако когда мольная доля TiO_2 превышает 50 %, катализаторы, обработанные $SOCl_2$ при разных температурах, ведут себя по-разному. Обе серии демонстрируют разрыв в выходе не менее 25 % в пользу низкотемпературных образцов. Этот разрыв говорит о возможном вымывании титана в виде растворимого хлорида или оксихлорида [270]. В этом случае одновременная потеря титана и снижение каталитической активности доказывают ключевую роль металла в катализе. Оптимальное содержание TiO_2 для низкотемпературных образцов составляет 60% против 50% для высокотемпературных. Хотя титан играет главную роль

в катализе, его оптимальная концентрация в обеих сериях оксидов указывает на критическую роль силикатной матрицы, которая способствует проявлению титан-содержащих кислотных свойств и предотвращает вымывание титана при обработке тионилхлоридом.

Резкое различие в каталитическом поведении катализаторов до и после обработки стимулировало дальнейшее исследование влияния тионилхлорида. Мы рассмотрели время, температуру и концентрацию тионилхлорида для обработки поверхности с целью получения катализатора с наилучшей активностью. Количество тионилхлорида варьировалось в равном объёме раствора, содержащего $SOCl_2$. Примечательно, что лучшие выходы этерификации наблюдались в реакции с катализатором Ti-60, обработанным тионилхлоридом при комнатной температуре (рис. 5А). Наилучшие результаты были достигнуты при применении 0,1 моль/л раствора $SOCl_2$. Увеличение количества тионилхлорида приводило к снижению каталитической активности для катализатора, полученного при обеих температурах. Это может быть объяснено вымыванием титана из катализатора при повышенных температурах [270]. Активность катализатора незначительно менялась при изменении времени обработки $SOCl_2$, которое было оптимизировано на 60 мин (рис. 5Б).

Термический анализ выявил полное удаление поверхностных химически связанных гидроксильных групп. Небольшое увеличение удельной поверхности хлорированного образца показывает, что такой подход активации полезен для будущих каталитических применений, поскольку он сохраняет ключевую особенность гетерогенного катализатора. Таким образом, оптимизированный процесс хлорирования сохраняет поверхностный металл и развитую поверхность благодаря активации через гидроксил-хлоридный обмен.

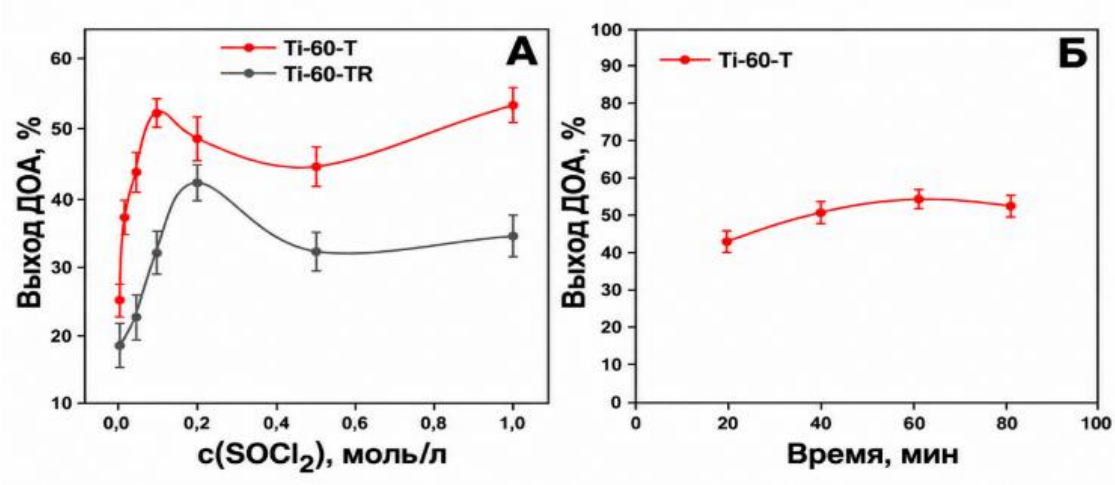


Рисунок 5 – Оптимизация условий хлорирования: концентрация тионилхлорида при комнатной температуре (красный) и при нагревании в дефлегматоре (черный) (А); время обработки Ti-60 раствором $SOCl_2$ (Б)

Каталитическое поведение активированной серии двойных оксидов Ti-Si требовало надлежащей оценки их кислотных свойств. Общее количество кислотных центров может быть оценено методом потенциометрического титрования *н*-бутиламином в ацетонитриле. Кривая титрования, достигающая плато, показывает заполнение всех кислотных центров основанием, независимо от типа и силы центра [271–273]. Интересно, что общее количество кислотных центров существенно не меняется между сериями вплоть до 50% мольной доли TiO_2 (рис. 6А). Только после того, как количество атомов кремния и титана выравнивается, можно дифференцировать хлорированную серию как проявляющую увеличенное количество кислотных центров. Стехиометрический избыток TiO_2 был предпосылкой для появления новых кислотных центров. Мы предполагаем, что такое различие является результатом хлорирования неактивных поверхностно-экспонированных атомов титана с образованием новых и сильных кислотных центров Льюиса (схема 1). При более низкой доле TiO_2 атомы титана координированы силоксидами, которые подавляют гидроксид-хлоридный обмен.

Потенциометрическое титрование амином также позволяет оценить силу кислотных центров. Согласно Pizzo и др. [274, 275], измерение

начального потенциала электрода (E_i) позволяет дифференцировать кислотные центры как очень сильные ($E_i > 100$ мВ), сильные ($0 < E_i < 100$ мВ), слабые ($-100 < E_i < 0$ мВ) и очень слабые ($E_i < -100$ мВ). Необработанные двойные оксиды Ti-O-Si показали кислотность от слабой до сильной. Ti-70 показал самую высокую кислотность с максимальным потенциалом 132 мВ. Эта зависимость кислотности совпадает с предыдущими наблюдениями для смешанных титан-кремниевых оксидов [276–279], хотя в нашей серии максимум кислотности был достигнут при более низкой доле TiO_2. Напротив, все хлорированные образцы показали очень высокую силу кислоты, за исключением чистого кремнезёма. MAS хлорированных композитов варьировался от 100 до 294,8 мВ. Наибольшая сила кислоты соответствовала образцу Ti-60-T (рис. 6Б). Потенциометрический анализ содержания хлоридов в серии образцов, обработанных тионилхлоридом при комнатной температуре, выявил, что максимальное содержание хлорида на грамм катализатора наблюдается для 50-90% TiO_2 без значительных различий между образцами (рис. 6В). Хотя чистый оксид титана реагирует с $SOCl_2$ с образованием наибольшей поверхностной концентрации хлорированных атомов титана, меньшее количество хлоридов на грамм катализатора Ti-100 объясняется низкой удельной поверхностью полученного TiO_2 (табл. 2).

Рост каталитической активности хорошо совпадает с ростом MAS и с ростом содержания хлоридов вплоть до 70 % мольной доли TiO_2. Это доказывает образование сильных центров Льюиса на поверхности катализаторов при хлорировании (рис. 7). При мольных долях TiO_2 выше 70 % каталитическая активность образца коррелирует с MAS, а не с удельным содержанием хлоридов. Одно из объяснений может состоять в том, что, хотя поверхностные хлоридные частицы титана необходимы для кислотно-катализируемой этерификации в качестве сильных центров Льюиса, множественное хлорирование затрудняет Ti как центр связывания. Эти низкокислотные центры обеспечивают относительно высокое хлорирование, но снижают MAS [276].

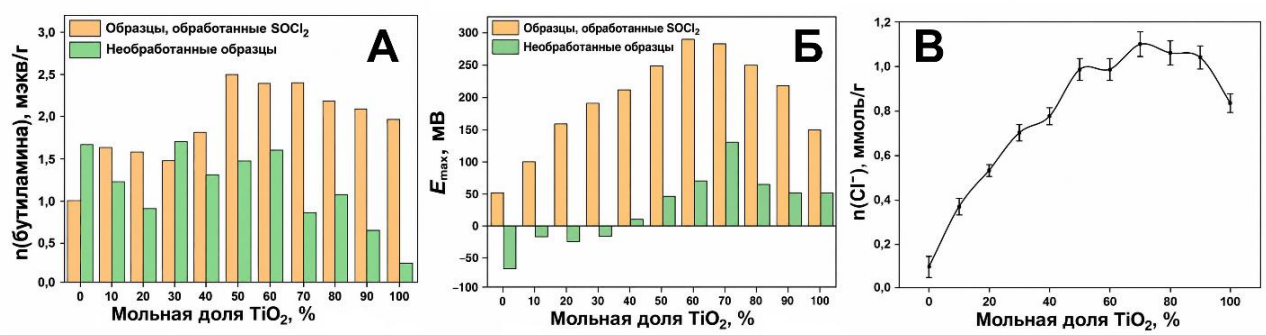


Рисунок 6 – Общее количество кислотных центров (А); максимальная сила кислоты (MAS) (Б); удельное содержание хлоридов в образцах, обработанных $SOCl_2$ при комнатной температуре (В) по данным потенциометрического титрования.

Таблица 2 – Параметры поверхности двойных оксидов Ti-Si с различной молярной долей диоксида титана до и после хлорирования при комнатной температуре

Мольная доля TiO_2	До хлорирования			После хлорирования	
	Удельная площадь поверхности ($м^2/г$)	Массовая доля гидроксильных групп (300-1000 °C) (%)	Расчетное количество остаточных гидроксилов ($OH \cdot нм^{-2}$)	Количество хлоридов ($ммоль \cdot г^{-1}$)	Расчетное количество хлоридов ($Cl \cdot нм^{-2}$)
0	228,3	29	8,49	0,10	0,26
20	491,2	37	4,97	0,53	0,66
40	308,0	37	7,99	0,78	1,52
60	232,9	37	10,51	0,99	2,56
80	94,1	28	19,72	1,06	6,80
100	103,2	46	29,98	0,83	4,87

Для выявления причин повышенной каталитической активности была проведена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) образцов Ti-60-T, Ti-60-TR и их необработанного прекурсора. Спектры электронов Si2p всех трёх образцов демонстрируют единственный пик при 102,8 эВ, который, согласно литературным данным, соответствует кремнию, включённому в связи Si-O-Ti [280]. Спектры Si2p хлорированных образцов показывают полное сходство по энергиям электронов, что свидетельствует об отсутствии

значительных химических изменений на поверхностных атомах кремния (рис. 8А). Спектры Ti2p демонстрируют классический дублет, соответствующий $Ti2p^{3/2}$ и $Ti2p^{1/2}$. Спектры образцов Ti-60-T и Ti-60-TR показывают сдвиг обоих пиков на 0,1 эВ в сторону больших энергий связи по сравнению с необработанным образцом, что может означать замещение связей -OH, -OSi или -OTi при Ti на хлориды (рис. 8Б). Оба спектра электронов Si и Ti согласуются с нашей гипотезой о том, что реакция с $SOCl_2$ происходит преимущественно с Ti-связанными гидроксильными группами. Более низкая энергия Гиббса связи может объяснить предпочтение образования связи Ti-Cl по сравнению с Si-Cl [281] (схема 1).

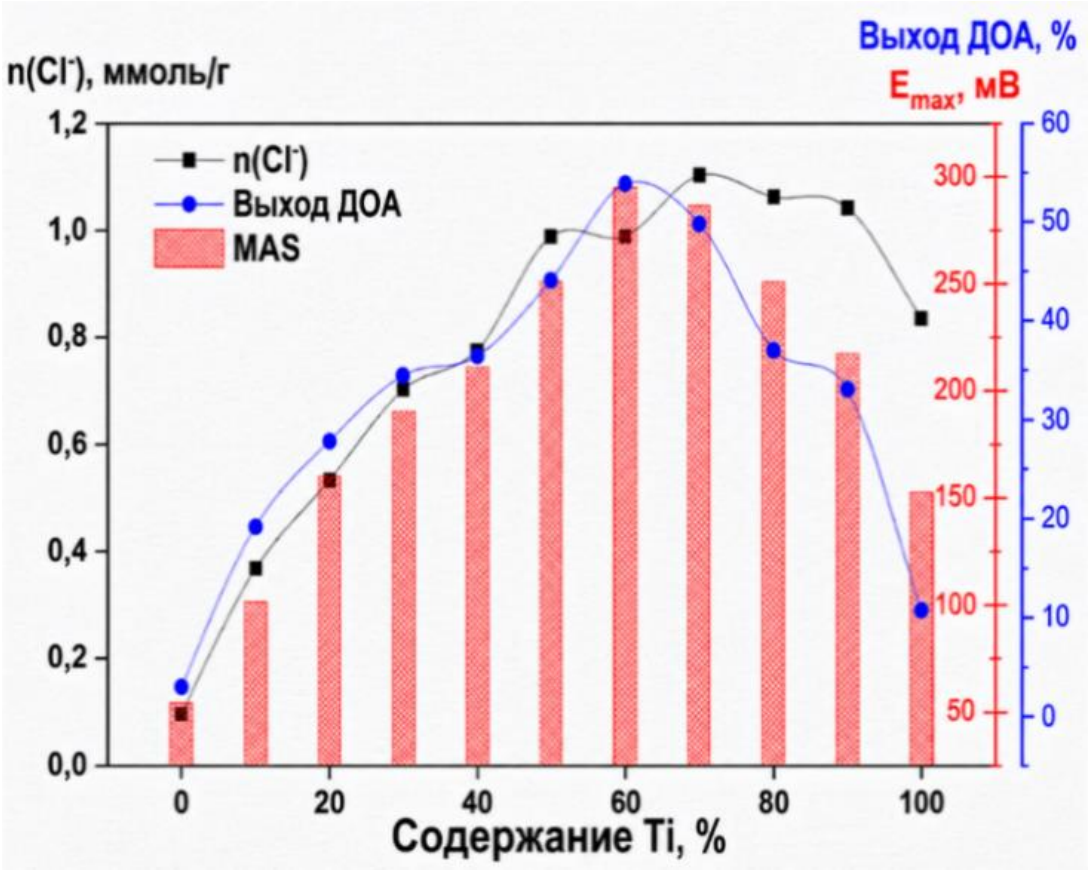


Рисунок 7 – Удельное содержание хлоридов, MAS и каталитическая активность двойных оксидов титана и кремния, хлорированных при комнатной температуре

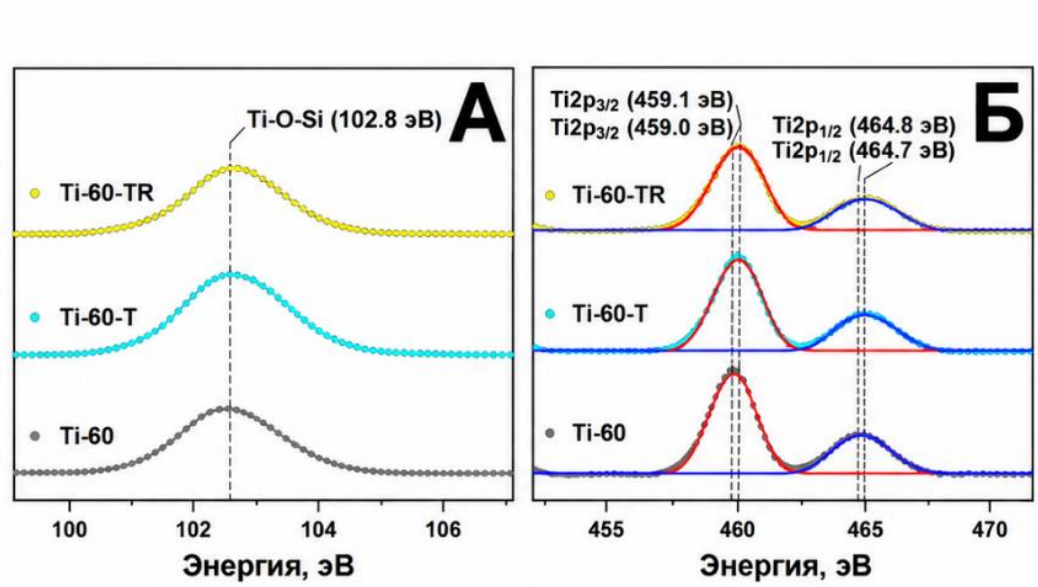


Рисунок 8 – РФЭС-спектры Si2p(А), Ti2p(Б) образца Ti-60-T

Подводя итог физико-химическим исследованиям, мы пришли к выводу, что диоксид кремния служит каркасом для диоксида титана. Будучи устойчивым к тионилхлориду, он остается немодифицированным, в то время как соединения оксида титана превращаются в каталитически активные. Кроме того, оксид кремния обеспечивает более высокую удельную поверхность и, следовательно, необходим для максимального высвобождения хлорированного титана. Баланс между стабильным диоксидом кремния, обеспечивающим высокую удельную поверхность, и химически активным диоксидом титана достигается при оптимальном соотношении диоксида кремния и диоксида титана 40:60.

Каталитические свойства смешанных оксидов и их производных были оценены путём моделирования их электронных и пространственных свойств. Моделирование частиц двойных оксидов проводилось в два этапа. Сначала мы смоделировали взаимное расположение молекул кремниевой кислоты и пероксокомплекса титана $(Ti_2O_5)(OH)_2$ в щелочной среде [282] относительно друг друга при смешивании и последующем нагревании.

Были построены агрегаты кремниевой кислоты и пероксокомплекса с общим количеством атомов титана и кремния 40, 50 и 160 в различных

соотношениях (0:100, 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, 100:0) с использованием метода декартовых координат (рис. 9А).

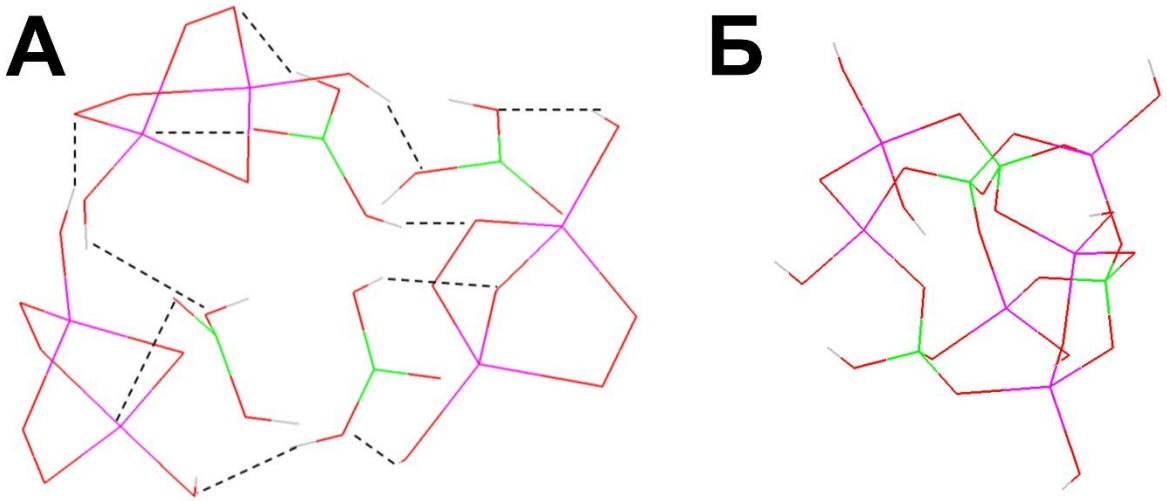


Рисунок 9 – Смесь, содержащая пероксокомплекс титана и кремниевую кислоту, полученная с использованием декартова поиска по координатам (короткие связи и водородные связи показаны пунктиром) (А), частица двойного оксида, полученная после расщепления молекул воды и кислорода и после оптимизации геометрии с использованием поиска по торсионным модам (Б). Здесь и далее зеленый – Si, фиолетовый – Ti, красный – O, серый – H, коричневый – Cl

На втором этапе на основе данных о коротких контактах и водородных связях в полученных агрегатах было смоделировано расщепление молекул воды и кислорода, сопровождающееся разрывом внутримолекулярных связей Ti-O, Si-O, O-H. Благодаря образованию новых ковалентных связей агрегаты превратились в частицы двойных оксидов. Количество оставшихся гидроксильных групп было определено исходя из массовой доли гидроксильных групп (табл. 2). Применение алгоритма оптимизации Infant с поиском наиболее стабильного конформера по торсионным модам позволило получить оптимальную атомную структуру двойной оксидной частицы. Пример простого агрегата с водородными связями и короткими контактами, а также полученный в результате дегидратированный кластер двойной

оксидной частицы показаны на рисунке 9Б. Хлорированные частицы двойной оксидной частицы были получены путём случайной замены гидроксильных групп на атомы хлора с учётом атомного состава, рассчитанного на основе потенциометрических данных.

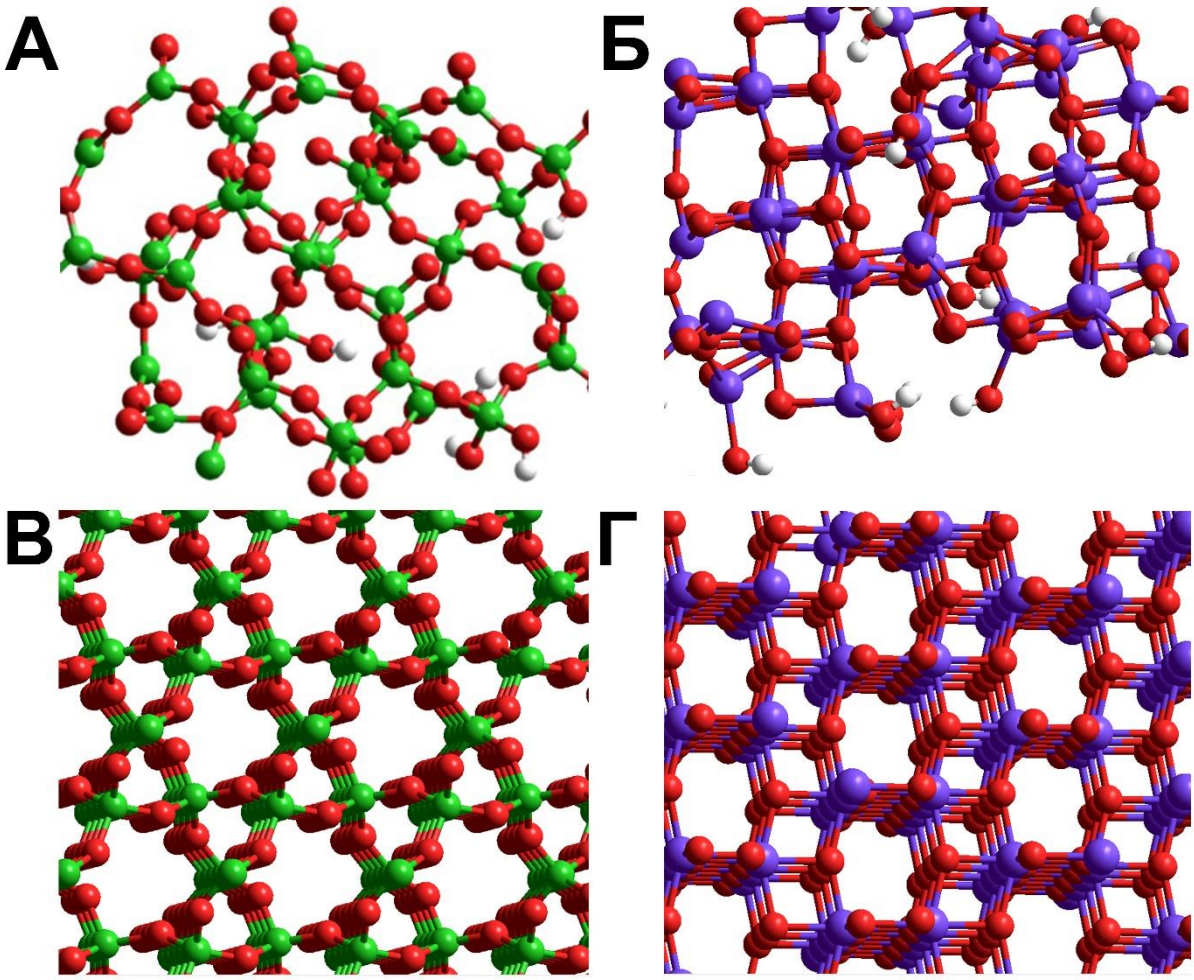


Рисунок 10 – Смоделированный гидратированный SiO_2 (Ti-0) (А) и TiO_2 (Ti-100) (Б), из негидратированного SiO_2 (кварц) (В) и TiO_2 (анатаз) (Г)

Анализ структур, оптимизированных с помощью алгоритма Infant, показал, что гидратированный оксид кремния Ti-0 имеет структуру, близкую к кварцу (рис. 10А,В), а гидратированный оксид титана Ti-100 – структуру, напоминающую анатаз (рис. 10Б,Г). Для более тщательной проверки результатов моделирования мы сравнили расчётную плотность смоделированных частиц Ti-60-T с плотностью, измеренной с помощью газового пикнометра. Расчётная плотность Ti-60-T составила 2,5953 г·см$^{-3}$, что

хорошо согласуется с экспериментально полученным значением $2,6311 \pm 0,0008$ г·см$^{-3}$.

Кислотные свойства соединений были оценены с использованием алгоритма ProK [283]. Этот алгоритм оценивает значение выравненной электроотрицательности η соединения согласно следующей системе уравнений с использованием силового поля MERA.

Электроотрицательность – это универсальный параметр, учитывающий множество свойств атомных кластеров, молекул и интермедиатов. Он часто используется для оценки pKa органических соединений в водных растворах при T= 298 K, p = 1 атм и ионной силе IS = 0. В частности, он отражает энергию взаимодействия внешних электронов с другими электронами и ядрами атомов. Он прекрасно коррелирует с кислотностью сотен соединений [284]. Обычно, чем ниже рассчитанная электроотрицательность, тем выше кислотность кластера. Рассматривая двойные оксиды Ti-Si и их хлорированные производные как кислотные катализаторы, мы рассчитали электроотрицательность смоделированных частиц двойного оксида Ti-Si с общим количеством атомов Ti и Si 160 и различными соотношениями Ti:Si.

Рассчитанные значения выравненных электроотрицательностей (η), характеризующие кислотные свойства смоделированных частиц, показывают, что индивидуальные оксиды являются более слабыми кислотами по сравнению со смешанными аналогами, что согласуется с нашими данными и данными, сообщёнными ранее [276]. Интересно, что рассчитанная электроотрицательность хлорированного двойного оксида Ti-60-T является наименьшей среди других рассчитанных, что выделяет этот катализатор среди всех других хлорированных производных (табл. 3) и объясняет его выраженные каталитические свойства в процессе этерификации (рис. 7).

Таблица 3 – Выравненная электроотрицательность η двойных оксидов Ti-Si, хлорированных при комнатной температуре

Образец	Ti-0-T	Ti-20-T	Ti-40-T	Ti-60-T	Ti-80-T	Ti-100-T
η (эВ)	-14,704	-14,562	-13,922	-14,891	-14,641	-14,122

Для моделирования взаимодействий реагентов с поверхностью катализатора хлорированный кластер смешанного оксида Ti-60-T, полученный на предыдущей стадии моделирования, вместе с молекулами адипиновой кислоты и октанола были случайным образом расположены относительно друг друга, образуя таким образом эталон для алгоритма Infant. Далее, запуск алгоритма Infant с использованием поиска в декартовом режиме (позволяющего рассмотреть весь спектр возможных структурных изменений, включая относительную ориентацию молекул друг относительно друга и их конформационную подстройку) позволил определить структуру комплекса с минимальной энергией. Многократное решение прямой спектральной задачи в алгоритме Infant в декартовом режиме, с поиском различных переходных состояний при структурной подстройке молекул относительно друг друга, позволяет определить структуру комплекса, которая мало зависит от начального расположения молекул относительно друг друга в эталоне. Однако, учитывая больший размер хлорированного кластера смешанного оксида по сравнению с молекулами адипиновой кислоты и спирта, для устранения влияния начальной геометрии на конечную геометрию комплекса алгоритм Infant запускался многократно, начиная с различных эталонов. После завершения расчётов энергии полученных комплексов сравнивались, и выбирался наиболее стабильный комплекс. Структура этого комплекса показана и расположение компонентов реакции на поверхности катализатора, оптимизированное алгоритмом Infant, изображено на рисунке 11. Молекулы адипиновой кислоты и октанола с катализатором Ti-60-T стабилизируются сетью взаимодействий: водородными связями и коротким контактом между атомами кислорода и титана (табл. 4). Спирт и кислота связаны через

водородную связь между карбонильным атомом O, гидроксильным протоном октанола (табл. 4). Также оба реагента эффективно фиксируются на поверхности катализатора. Так, спирт образует водородную связь между своей гидроксильной группой и поверхностным мостиковым атомом O, а также несколько ван-дер-ваальсовых контактов между алифатическими водородами и поверхностными кислородами катализатора (табл. 4). Адипиновая кислота образует водородную связь между карбоксильным протоном и атомом O, непосредственно связанным с фрагментом Ti-Cl, тогда как карбонильный кислород образует контакт с хлорированным атомом Ti (табл. 4). Кроме того, вторая карбоксильная группа, не участвующая в реакции этерификации, образует водородные связи с поверхностной гидроксильной группой, связанной с атомом кремния катализатора.

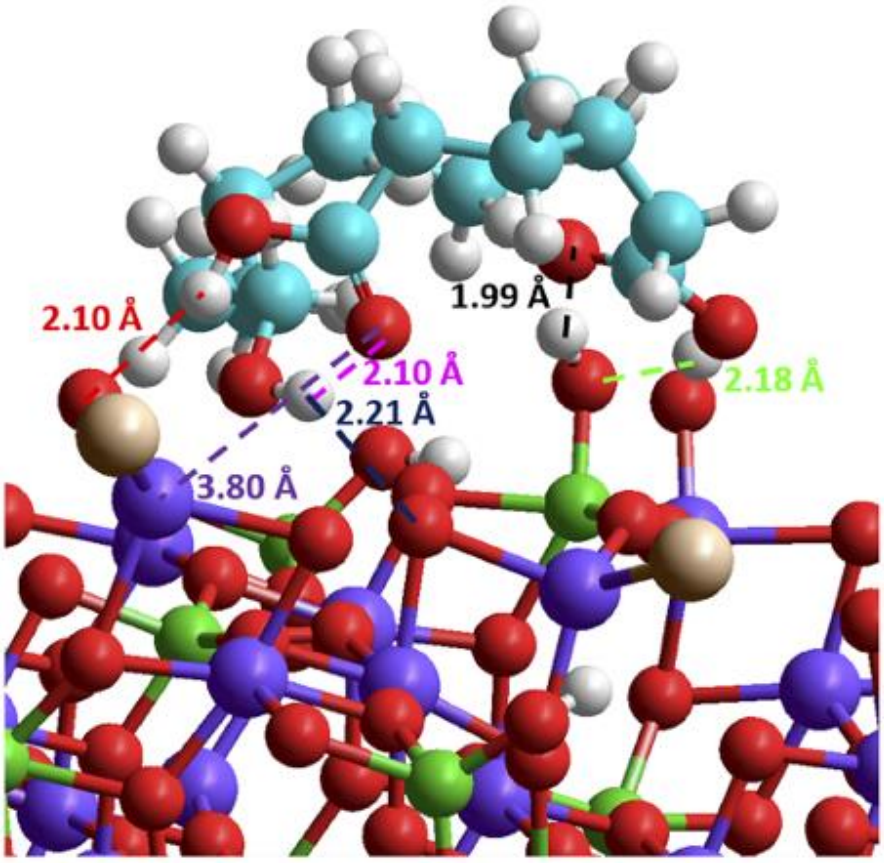


Рисунок 11 – Смоделированный кластер Ti-60-T с адипиновой кислотой и спиртом, оптимизированный с помощью алгоритма Infant. Пунктирными линиями показаны водородные связи и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Таблица 4 – Тип и длина межмолекулярных контактов в смоделированном кластере Ti-60-T с адипиновой кислотой и спиртом, оптимизированном с помощью алгоритма Infant

№	Тип контакта	Длина, Å
1	OH(спирт)…O-Ti(катализатор)	2,21
2	CH(спирт)…O(катализатор)	2,71-2,90
3	CO-OH(адипиновая кислота)…O-TiCl	2,10
4	CO(адипиновая кислота)…Ti	3,80
5	CO(адипиновая кислота)…HO-Si	1,99
6	CO-OH(адипиновая кислота)…O(H)-Si(катализатор)	2,18
7	CO(адипиновая кислота)…HO(спирт)	2,10

Хотя контакт между хлорированным Ti и карбонильным O длиннее суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (2,15 Å и 1,55 Å соответственно [285]), он не может быть укорочен, поскольку Ti жёстко закреплён на поверхности тремя решёточными кислородами. Мы можем предположить, почему более высокая удельная поверхностная концентрация хлорида в образцах с долей TiO_2 выше 50% (табл. 2) не увеличивает каталитическую активность: жёстко зафиксированные атомы Ti перегружены хлором и не могут координировать адипиновую кислоту. Чтобы минимизировать экранирование хлором, атом титана должен «свисать», чтобы получить больше пространственной свободы, однако это увеличило бы вероятность его вымывания.

Моделирование адипиновой кислоты и спирта на поверхности катализатора Ti-60-T хорошо согласуется с механизмом, показанным на схеме 2. Такое атомное расположение благоприятно для дальнейшей этерификации. Предпочтительная координация адипиновой кислоты на фрагменте O-Ti-Cl подтверждает гипотезу о том, что центры Льюиса развиваются при обработке тионилхлоридом. Это также хорошо согласуется с предположением, что только Ti несёт основную ответственность за кислотно-катализируемую этерификацию.

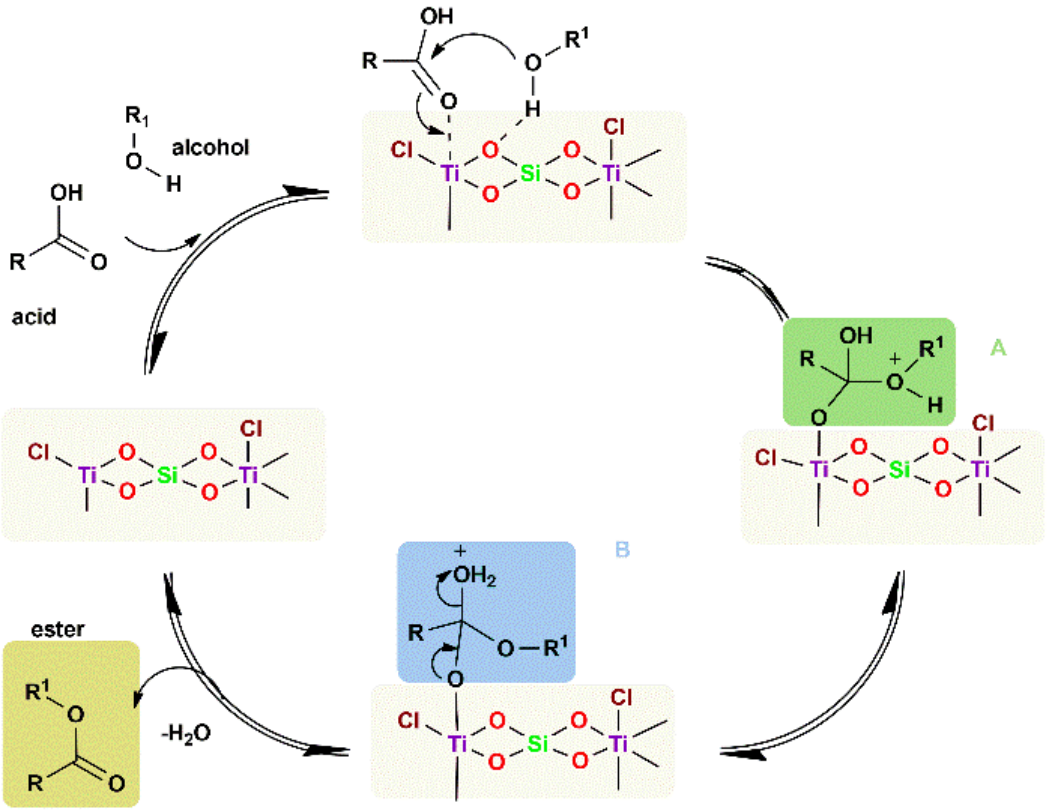


Схема 2 – Вероятный механизм реакции этерификации хлорированного двойного оксида Ti-Si

Наилучший по активности образец Ti-60-T был далее использован на стадиях оптимизации катализа с различными количествами катализатора, избытком 1-октанола, температурой и временем реакции. Оптимизированные условия обеспечили выход диэфира 100% (рис. 12А-Г). Оптимальные экспериментальные условия включали 15 мас.% катализатора от массы адипиновой кислоты, трёхкратный избыток октанола и нагревание реакционной смеси при 110 °C в течение 3 ч. Сравнение разработанного Ti-Si оксида и систем, ранее описанных в литературе [286–290] (рис. 13), демонстрирует, что только с катионообменной смолой Dowex удалось достичь результатов, сравнимых с нашими. Однако применение катионообменной смолы в синтезе пластификаторов представляется сомнительным из-за её более низкой термической стабильности по сравнению со смешанными Ti-Si оксидами и более высокой стоимости производства.

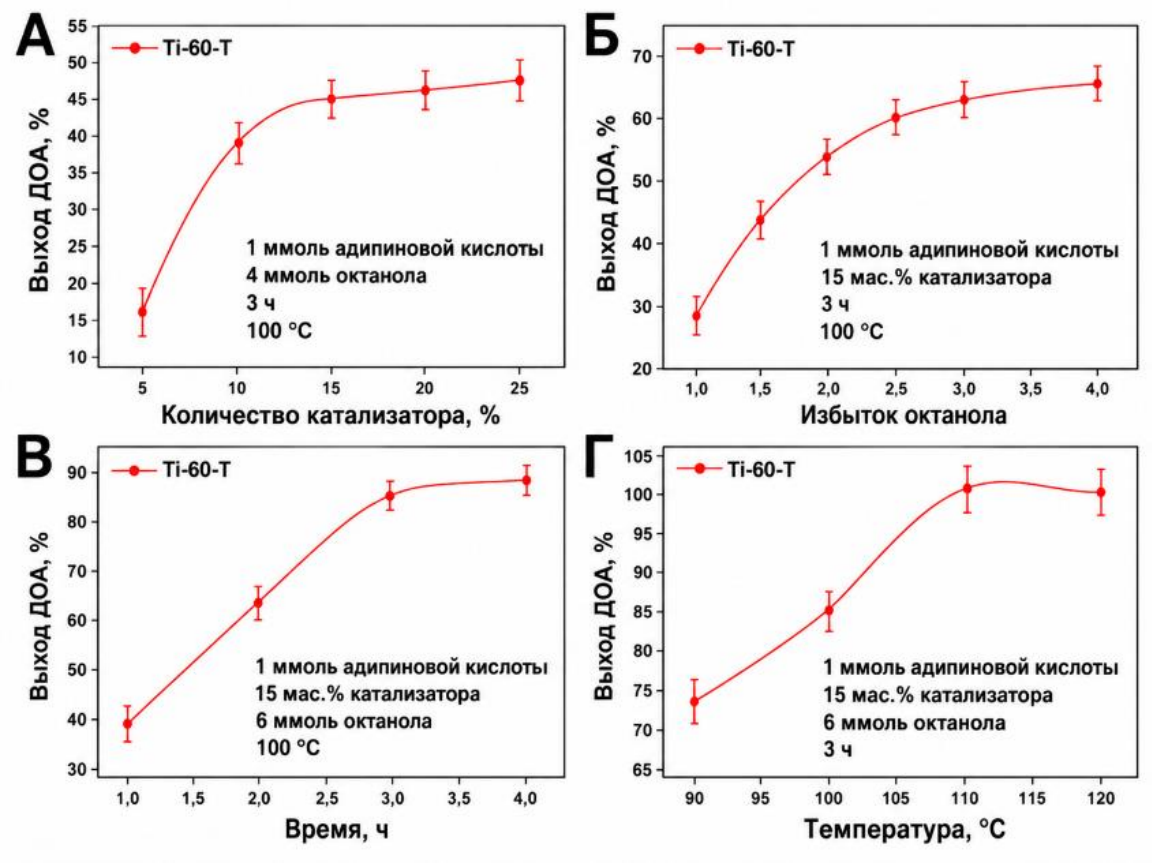


Рисунок 12 – Оптимизация условий этерификации с использованием катализатора Ti-60-T. Массовая доля катализатора в адипиновой кислоте (А); молярный избыток 1-октанола по отношению к COOH-группам (Б); время этерификации (В); температура реакции (Г)

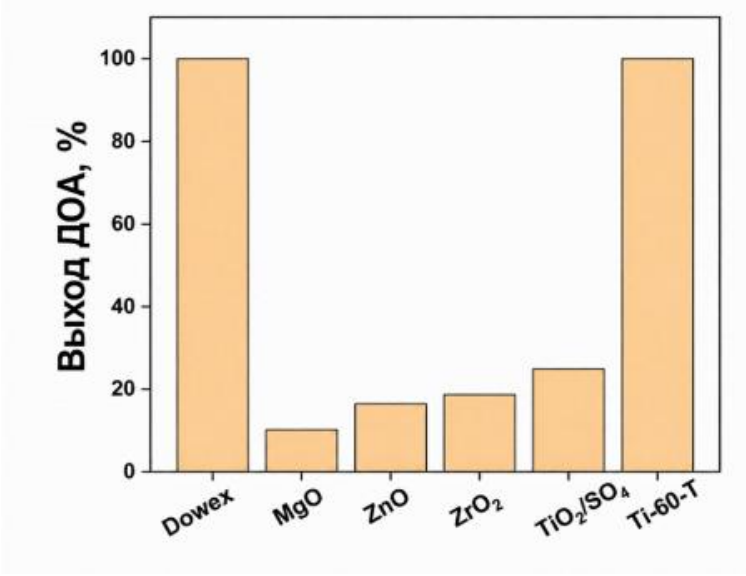


Рисунок 13 – Сравнение активности разработанного катализатора с общеупотребимыми аналогами

Для оценки влияния вымывания соляной кислоты с поверхности хлорированных образцов мы измерили содержание хлорида на поверхности. Для этого 100 мг катализатора Ti-60-T промывали 1 мл влажного MeOH при ультразвуковой обработке в течение 5 мин с последующим центрифугированием. Потенциометрическое титрование промывок MeOH раствором KOH (0.1 моль/л) показало около $1{,}8 \cdot 10^{-1}$ ммоль HCl на грамм катализатора Ti-60-T. Количество HCl, соответствующее 14,6 мг катализатора, было растворено в растворе 1-октанола, который затем использовался для процесса этерификации без твёрдого катализатора. Выход ДОА в оптимизированных условиях составил ниже 26%, тогда как условия без катализатора обеспечили выход 18%. Таким образом, выщелачивание HCl вносит лишь незначительный вклад в каталитическую активность.

Для дальнейшего подтверждения разработанного метода синтеза различных диэфиров адипиновой кислоты он был распространён на ряд спиртов C_4-C_8. Мы можем заключить, что с бутанолом и изобутанолом степень конверсии COOH-групп диэфира была достигнута с лучшим результатом 94%. Реакция с более длинноцепочечными спиртами (гексанол-1 и изооктанол) привела к более низким степеням конверсии (70 и 80% соответственно), что затруднено медленной кинетикой. Этерификация с участием бутоксиэтанола протекала с низкой степенью конверсии, немного превышающей 50%. С феноксиэтанолом диэфир не образовался в реакции согласно данным ГХМС. Адипиновая кислота превращалась только в моноэфир со степенью конверсии 63%.

Из табл. 5 видно, что нелинейные спирты дают лучшие выходы, чем линейные (изобутанол > бутанол-1), даже при сравнении с немного более лёгкими (изооктанол > гексанол-1). Причина здесь, вероятно, связана с более низкой вязкостью разветвлённых спиртов, делающей их более подвижными в реакционной смеси. Более высокая степень конверсии в случае феноксиэтанола по сравнению с реакцией с бутоксиэтанолом явно выпадает из этой тенденции, поскольку феноксипроизводное в шесть раз более вязкое

при комнатной температуре, чем бутоксианалог [291]. Мы можем предположить лучшую координацию ароматического кольца на богатой титаном поверхности через π-электроны [292], которая стабилизирует интермедиат для более быстрой этерификации.

Таблица 5 – Этерификация адипиновой кислоты спиртами C_4-C_8 в оптимизированных условиях

№	Спирт	n(COOH)*10^3, ммоль	Выход, мольн.%
1	Изо-октанол	0,40	79,9
2	Бутоксиэтанол	1,00	50,2
3	Феноксиэтанол	0,74	63,1
4	Бутанол-1	0,29	85,6
5	Изо-бутанол	0,12	94,1
6	Гексанол-1	0,60	69,8

3.2 Адаптация метода создания кислотных центров Льюиса к фосфату титана

Предпосылкой для использования фосфата титана (TiP) в качестве гетерогенного катализатора этерификации является высокая термическая и химическая стабильность. Кроме того, развитая пористость структуры гарантирует эффективный массоперенос реагентов и продуктов. Ранее в нашей лаборатории был отработан гидротермальный метод получения гидратированного аморфного фосфата титана состава (Ti:P = 0,87) [293]. Для активации каталитических свойств фосфата титана необходима дегидратация, которая по данным ТГ (рисунок 14) протекает в две стадии: удаление физисорбированной воды (30-200 °C, Δm≈6-10%) и конденсация структурных OH-групп с образованием P-O-P/Ti-O-P мостиков (200-525 °C).

Первичные эксперименты этерификации показали недостаточную кислотность поверхностных гидро-/дигидрофосфатных групп для полной конверсии адипиновой кислоты (табл. 6). Прокаливание при 500 °C незначительно увеличило выход, что указывает на преимущественно льюисовский тип кислотного катализа в реакции этерификации.

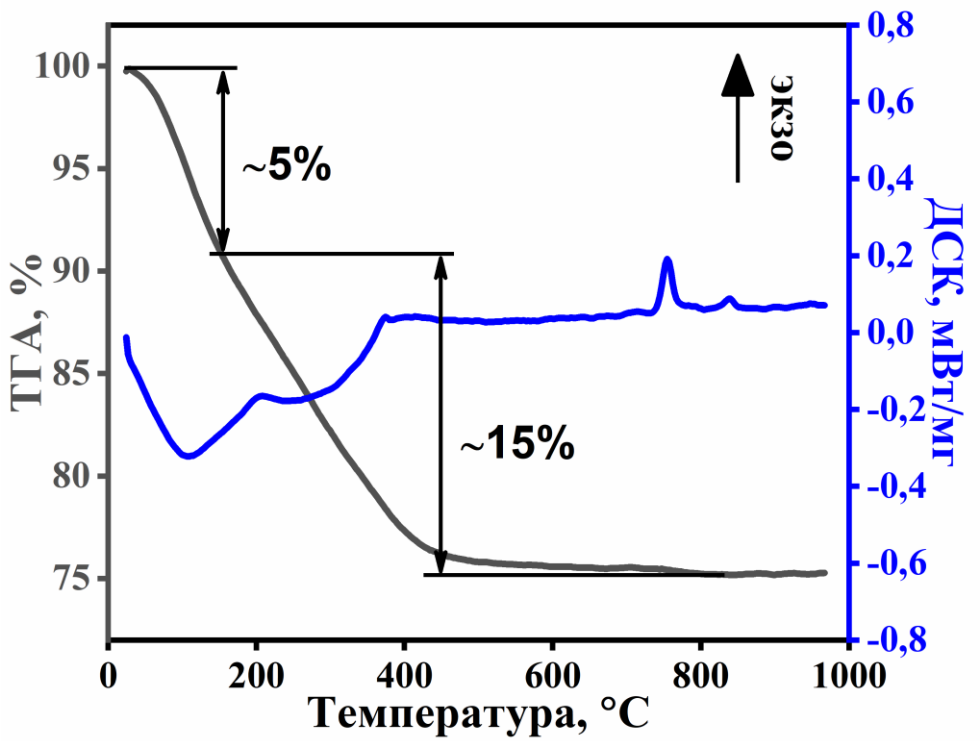


Рисунок 14 – Термоаналитические кривые ТГ-ДСК для TiP

Для усиления льюисовской кислотности дегидратированные (200/500 °C) образцы фосфата титана обрабатывали тионилхлоридом ($SOCl_2$) – активным дегидратирующим и хлорирующим агентом. Эта обработка замещает поверхностные гидроксильные группы на хлор [294], формируя хлорированные фрагменты (Ti-Cl), которые служат высокоактивными каталитическими центрами.

Согласно данным таблицы 6 выход продукта прокаленных образцов после хлорирования существенно вырос по сравнению с серией, не подвергшейся обработке $SOCl_2$. Более того, прокаленные при 200 °C образцы фосфата титана оказались более эффективны, чем образцы, прокаленные при 500 °C. Очевидно, прокаливание при более низкой температуре позволяет сохранить достаточное количество поверхностных гидроксилов, последующее замещение которых на хлор приводит к формированию льюисовских кислотных центров.

Наивысшую каталитическую способность проявил образец TiP, прокаленный при 200 °C и обработанный тионилхлоридом. Двукратный рост

каталитической активности обработанного материала по сравнению с необработанным стимулировал дальнейшее изучение влияния обработки тионилхлоридом для достижения максимальной активности материала.

Таблица 6 – Выход реакции этерификации адипиновой кислоты

Образец	До хлорирования		После хлорирования	
	Прокаливание при 200 °C	Прокаливание при 500 °C	Прокаливание при 200 °C	Прокаливание при 500 °C
TiP	31,5	29,5	80,3	58,0

Оптимизация условий обработки тионилхлоридом (концентрация, время, температура) выявила максимум каталитической активности при 0,1 M $SOCl_2$, 60 мин, комнатной температуре (TiP_200_T) (рисунок 15). Снижение выхода при повышении концентрации и температуры (TiP_200_TR) объясняется вымыванием Ti (как $TiCl_4$), подтверждая ключевую роль металла в катализе. Потенциометрическое титрование раствором азотнокислого серебра образца, хлорированного по оптимизированной методике, показало удельное содержание хлоридов в количестве 0,34 ммоль/г катализатора.

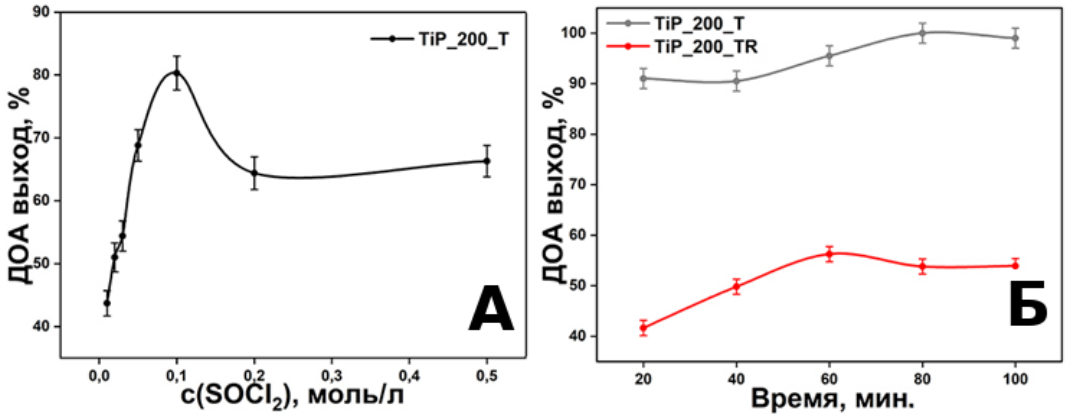


Рисунок 15 – Оптимизация условий обработки тионилхлоридом: концентрации тионилхлорида при комнатной температуре (а) и времени обработки при комнатной температуре TiP_200_T и нагревании при 60°C TiP_200_TR (б)

Исследование реакции этерификации с катализатором TiP_200_T выявило оптимальные условия: 15 масс.% катализатора к кислоте, трёхкратный избыток 1-октанола, 4 ч при 100 °C, обеспечивающие количественный выход диэфира.

Сравнение с иными гетерогенными кислотными катализаторами, описанными в литературе (рисунок 16), подтвердило превосходство TiP_200_T над большинством аналогов, уступая лишь катионообменной смоле Dowex, непригодной для широкого применения из-за низкой термостабильности и стоимости.

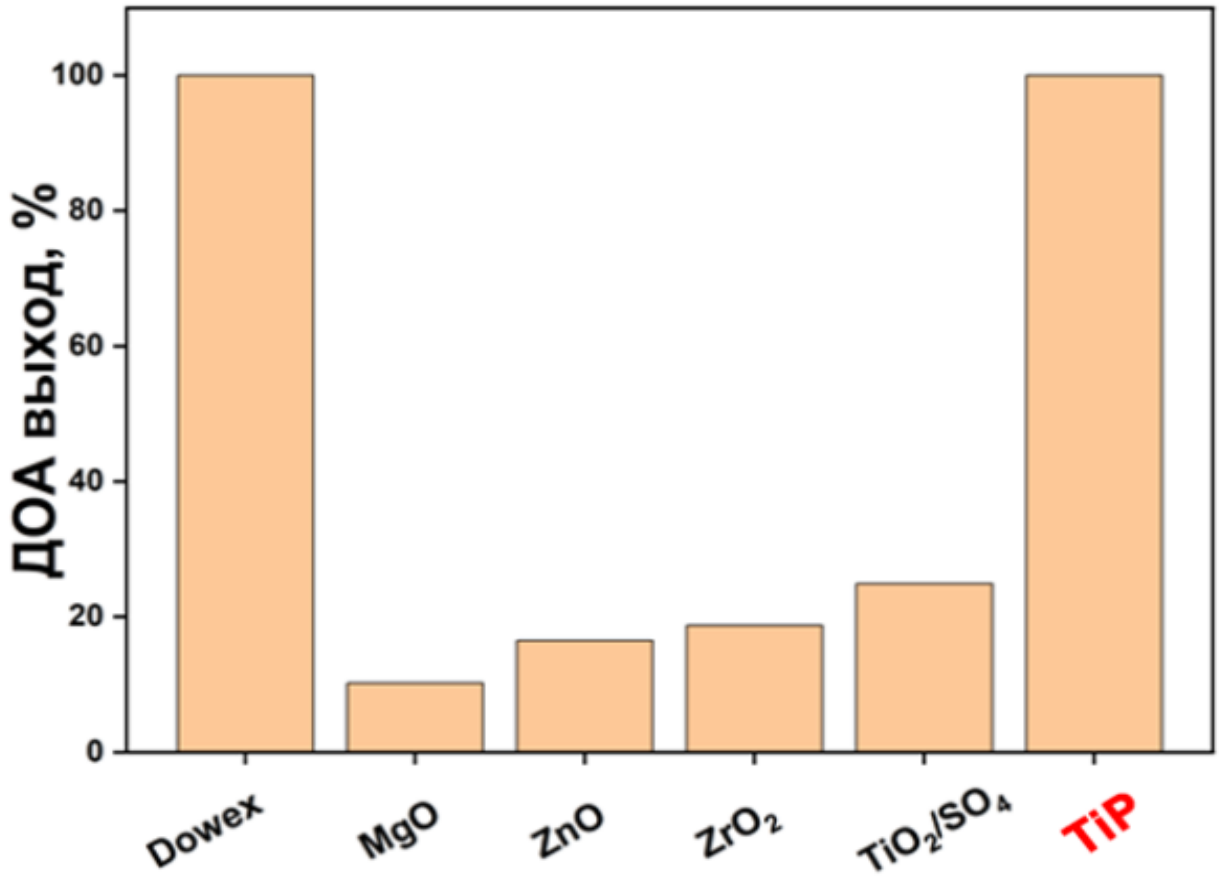


Рисунок 16 – Сравнение **каталитической активности** TiP после активацции тионилхлоридом с общеупотребимыми катализаторами оптимизированных условиях

Таблица 7 – Конверсия адипиновой кислоты в этерификации с различными спиртами в присутствии катализатора TiP_200_T в оптимизированных условиях

№	Спирты	конв. кислоты, %
1	Гексанол-1	58,0
2	Изооктанол	31,8
3	Бутоксиэтанол	53,8
4	Бутанол-1	75,4
5	Изо-бутанол	89,0

Для подтверждения эффективности разработанного материала для синтеза различных диэфиров адипиновой кислоты расширен ряд спиртов (табл. 7). 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 образовывался диэфир, согласно данным ГХМС. Адипиновая кислота превращалась в моноэфир с конверсией в 31,8%.

3.3 Исследование термического поведения и формирование дефектов Ti^{3+} в хлорированном Ti-Si

Поверхность двойного оксида титана (IV) в смеси с оксидом кремния может быть эффективно прохлорирована без растворения Ti и перехода его в соответствующий тетрахлорид при использовании тионилхлорида при комнатной температуре. Хлорирование идёт строго по поверхностным атомам титана с формированием сильных кислотных центров Льюиса. Оптимальным соотношением оксидов титана и кремния, позволяющим получить наиболее эффективный кислотный катализатор оказалось 60:40 (Ti-60-T).

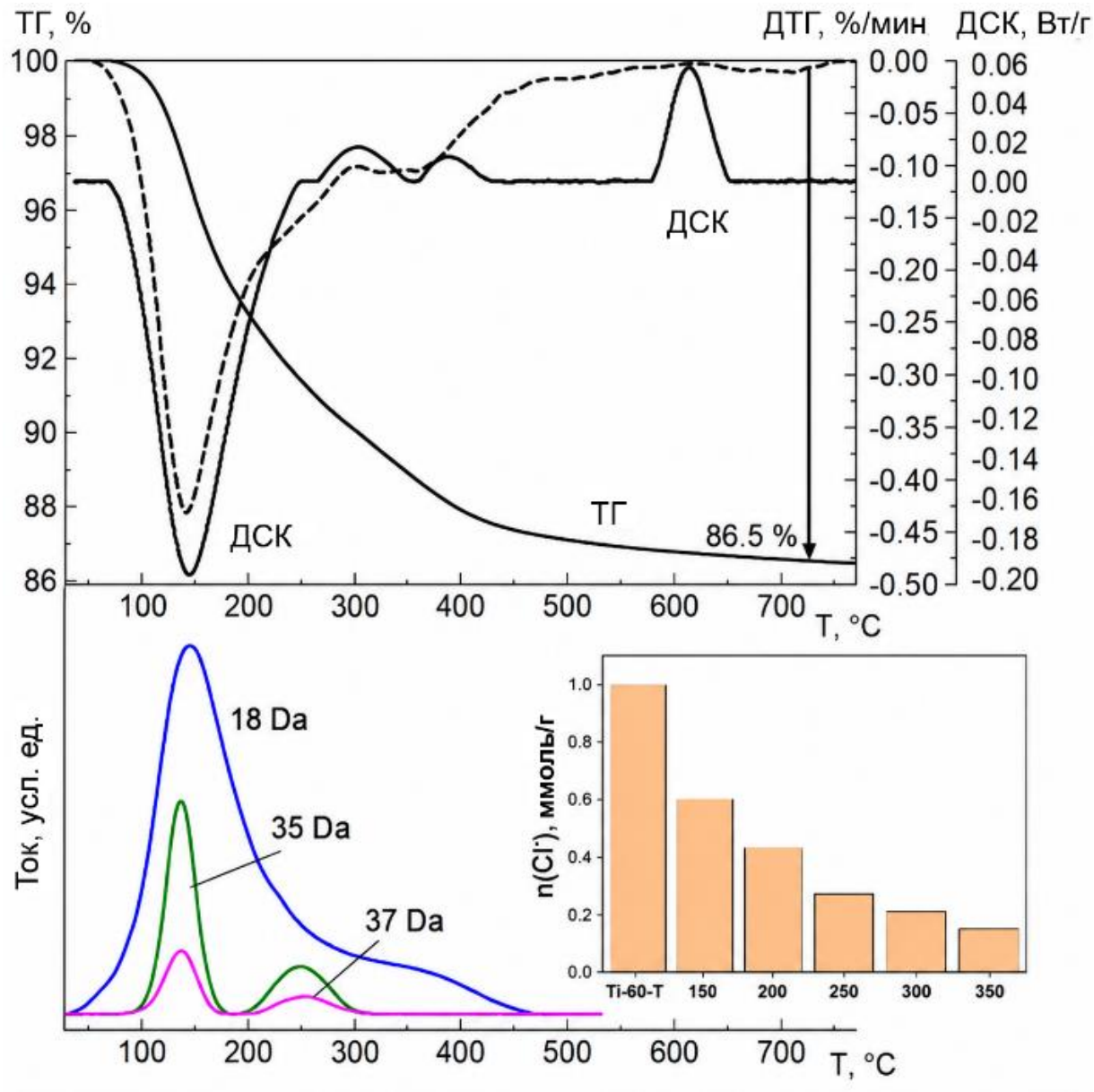


Рисунок 17 – Термограмма дифференциальной сканирующей калориметрии масс- спектрометрической фиксацией. Врезка: зависимость содержания остаточного хлора в Ti-60-T (ммоль/г) от температуры обработки

Однако, помимо каталитической активности, значительный интерес представляет изучение структурной эволюции данного материала в условиях термического воздействия, что может открыть новые перспективы для управления его фотофизическими и иными функциональными свойствами. В связи с этим в данной работе проведено комплексное исследование термических свойств двойного оксида титана-кремния после хлорирования.

Данные термогравиметрического анализа с масс-спектрометрией термолизных газов показали, что термическая обработка хлорированного двойного оксида титана-кремния сопровождается многостадийной потерей массы, связанной с удалением воды (рис. 17). Основная потеря массы, наблюдаемая в интервале до 170 °C, соответствует удалению физически связанной воды – поровой и адсорбированной. Однако удаление воды из материала продолжается до 700 °C. Термическое дехлорирование не связано непосредственно с дегидратацией, так как максимумы удаления атомарного хлора на масс-спектрах (m/z 35 и 37) не совпадают с максимумами на МС кривой удаления воды (m/z 18). Энергия дехлорирования невелика, вероятно, ввиду небольшого количества удаляемого хлора, поэтому данные процессы не находят отражения на кривой ДСК. Ионов соответствующих хлороводороду (m/z 36 и 38) зафиксировано не было.

Дехлорирование идет в две стадии с максимумами на 130 и 270 °C, что, по-видимому, связано с наличием двух типов ковалентного связывания хлора на поверхности. Динамика удаления хлора при термолизе подтверждается количественным анализом поверхностного хлора, определенного потенциометрическим титрованием для образцов, прокаленных при разных температурах (врезка на рис. 17).

Интересным оказалось изменение цвета материала по мере повышения температуры обработки. Заметное потемнение материала происходит в интервале 150-350 °C с максимумом потемнения при 300 °C (рис. 18). Отчетливо темный оттенок образцов характерен для высокодефектного TiO_2, получаемого при термолизе оксида в вакууме или в восстановительной атмосфере [295, 296]. Очевидно, что предварительное хлорирование обеспечивает существенно более интенсивное образование дефектов в образце при нагревании, чем если бы образы подверглись термолизу без предварительной обработки $SOCl_2$.

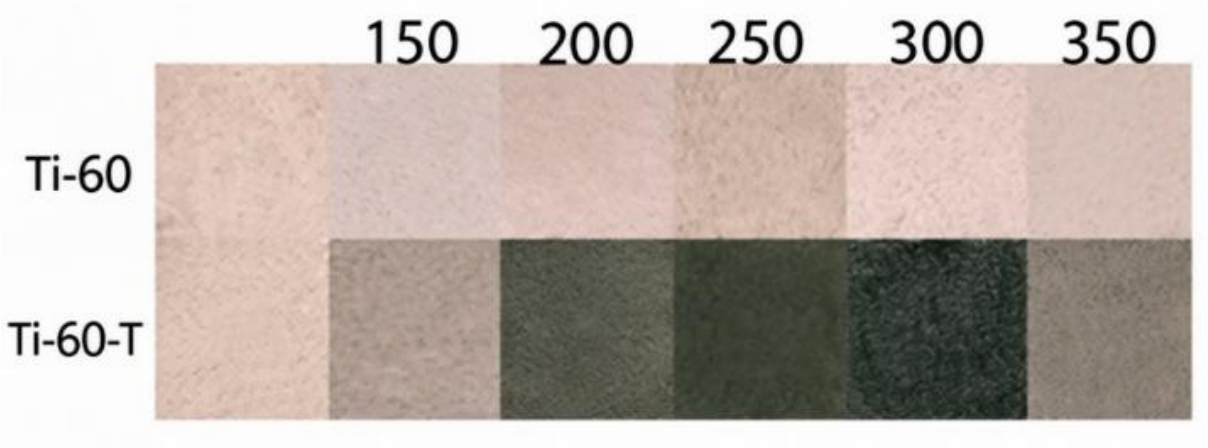


Рисунок 18 – Реальные фото образцов хлорированных и нехлорированных прокаленных в вакууме при разной температуре

На рисунке 19А,Б приведены спектры диффузного отражения и соответствующие им графики Таука. Анализ спектров показывает, что для нехлорированных образцов практически отсутствует зависимость отражения от температуры обработки. В то же время хлорированные образцы демонстрируют существенное снижение отражения во всем видимом спектре и, как следствие, уменьшение ширины запрещенной зоны. Наблюдаемые изменения спектров диффузного отражения и изменение цвета в сторону потемнения свидетельствует о насыщении образца дефектами, часто идентифицируемыми как Ti^{3+} и кислородные вакансии (O_V), характерные для фракции оксида титана в составе двойного оксида Ti-60-T. Спектры люминесценции прокаленных образцов до и после хлорирования косвенно подтверждают связанное с хлорированием увеличение дефектности структуры. Так, интенсивность люминесценции в Ti-60-T значительно снижается по мере увеличения температуры обработки, в отличие от Ti-60, у которого, наоборот, люминесценция после прокаливания, как правило, возрастает.

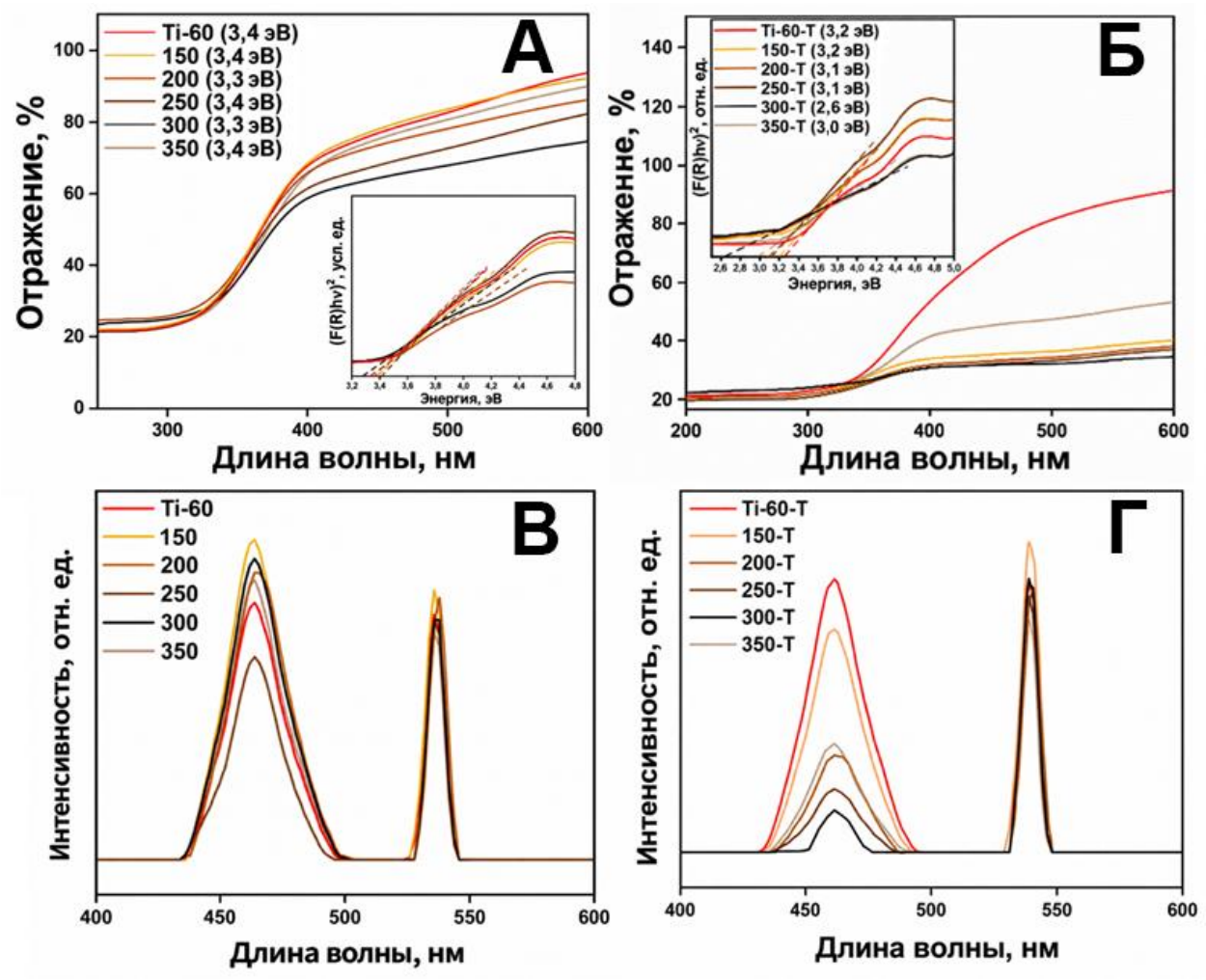


Рисунок 19 – УФ-спектры диффузного отражения и графики Таука для нехлорированных (А) и хлорированных (Б) образцов в зависимости от температуры обработки, спектр люминесценции (λ_{ex} 270 нм) образцов Ti-60 (В) и Ti-60-T (Г) прокаленных при 150-350 °С в вакууме

Увеличение дефектности позитивно отозвалось в фотоэлектрохимическом отклике прокалённых образцов Ti-60-T, которые продемонстрировали постепенный рост фототока при облучении видимым светом. Максимального значения фототок достиг в образце, прокалённым при 300 °С. Последующее нагревание до 350 °С снизило фототок до значений, характерных для 250_T (рис. 20).

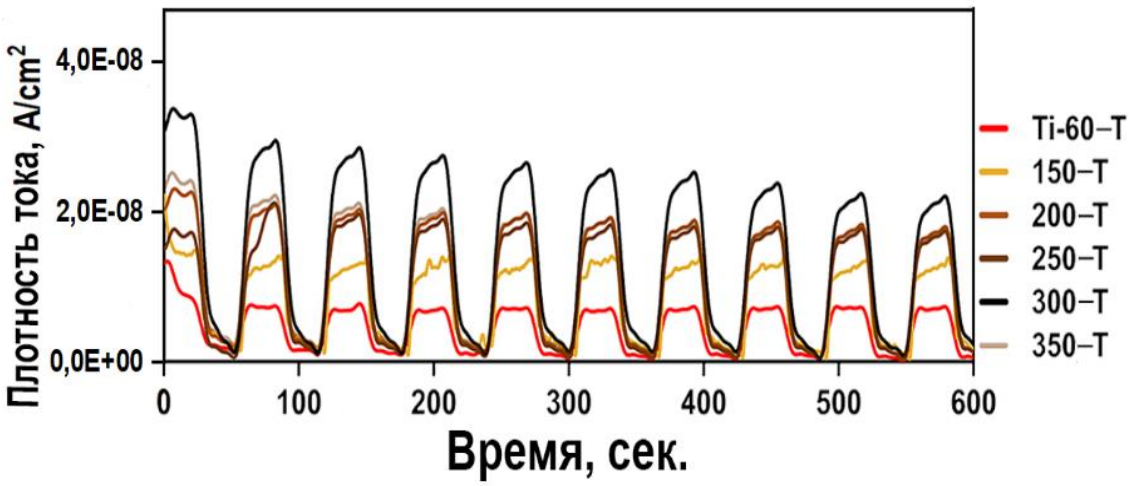


Рисунок 20 – Фототоки образцов хлорированного Ti-60, нагретых в вакууме

Учитывая, что при нагревании Ti-60-T хлор выделяется в нейтральной форме, а также одновременное увеличение количества дефектов, можно предположить, что происходит гомолитическое расщепление связи Ti-Cl с образованием остатка Ti^{3+}. Этот поверхностный дефект служит ловушкой для электронов, стабилизируя фоторазделенные заряды, что повышает проводимость образца Ti-60-T (схема 3).

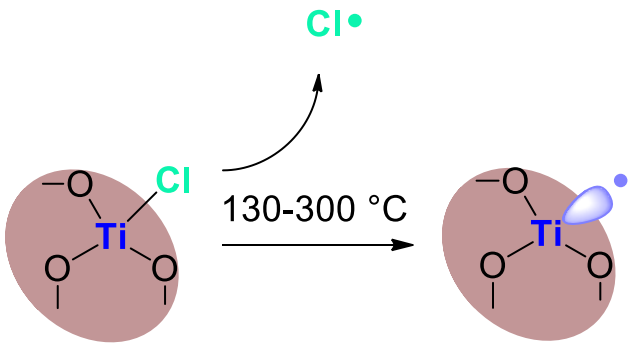


Схема 3 – Термолитическое восстановительное дехлорирование поверхности Ti-60-T

Наблюдаемый оптимум температуры, формирующий фотоактивный материал с максимальным значением фотоэлектрохимического отклика, наименьшей шириной запрещенной зоны и наименьшей люминесценцией, требует отдельного обсуждения. Как видно из приведенных рентгенограмм

(рис. 21), при температурной обработке материала аморфная структура сохраняется до 350 °C, а значит, наблюдаемый экзотермический эффект при 300 °C не приводит к кристаллизации фракции TiO_2 и, вероятно, обусловлен релаксацией высокодефектной структуры аморфного двойного оксида. (рис. 17).

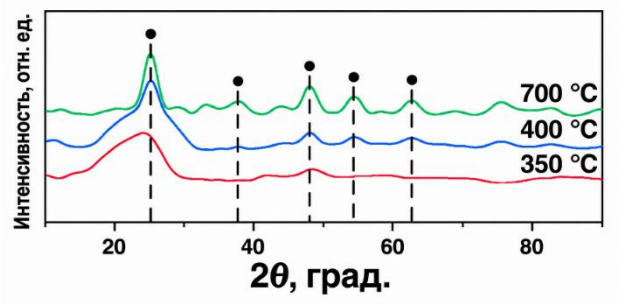


Рисунок 21 – Рентгенограммы образцов, прокаленных при разной температуре

По всей видимости, при температурной обработке при 300 °C имеет место конкуренция двух процессов: с одной стороны, дехлорирование генерирует кислородные вакансии и центры Ti^{3+}, вызывая потемнение образца, с другой – в аморфной матрице уже запускаются процессы структурной релаксации, которые могут быть связаны с приближением к температуре стеклования аморфного TiO_2 [297]. При этом дефектная структура практически полностью релаксирует в энергетически выгодное аморфное состояние, сопровождаемое «залечиванием» дефектов [297–299]. Данная релаксация приводит к осветлению образца, росту интенсивности фотолюминесценции и увеличению ширины запрещённой зоны.

Для подтверждения типа формируемых дефектов был проведен РФЭС-анализ образцов Ti-60-T и его производных, прокаленных при 150 и 300 °C. В исходном образце титан находится преимущественно в состоянии Ti^{4+} (пик при ~459 эВ), что характерно для стехиометрического TiO_2. (рис. 22А). По мере повышения температуры прокаливания в вакууме происходит его

частичное восстановление, о чем свидетельствует появление и значительный рост интенсивности пиков, соответствующих состояниям Ti^{3+} (~457 эВ) и Ti^{2+} (~455 эВ) [300, 301]. Данный процесс, как правило, неразрывно связан с образованием кислородных вакансий, так как восстановление ионов титана для сохранения электронейтральности сопровождается удалением атомов кислорода из кристаллической решётки

Однако, рассмотрение спектров РФЭС для электронов O 1s наглядно демонстрирует, что роста кислородных вакансий не наблюдается (рис. 22Б). Наблюдается плавное перераспределение поверхностных кислородов, связанных с кремнием (532,5 эВ), в сторону увлечения доли кислорода, связанного с титаном (530,9 эВ) [302, 303]. Данный эффект легко объясняется замещением унесенного хлора, ранее связанного с титаном, поверхностным кислородом.

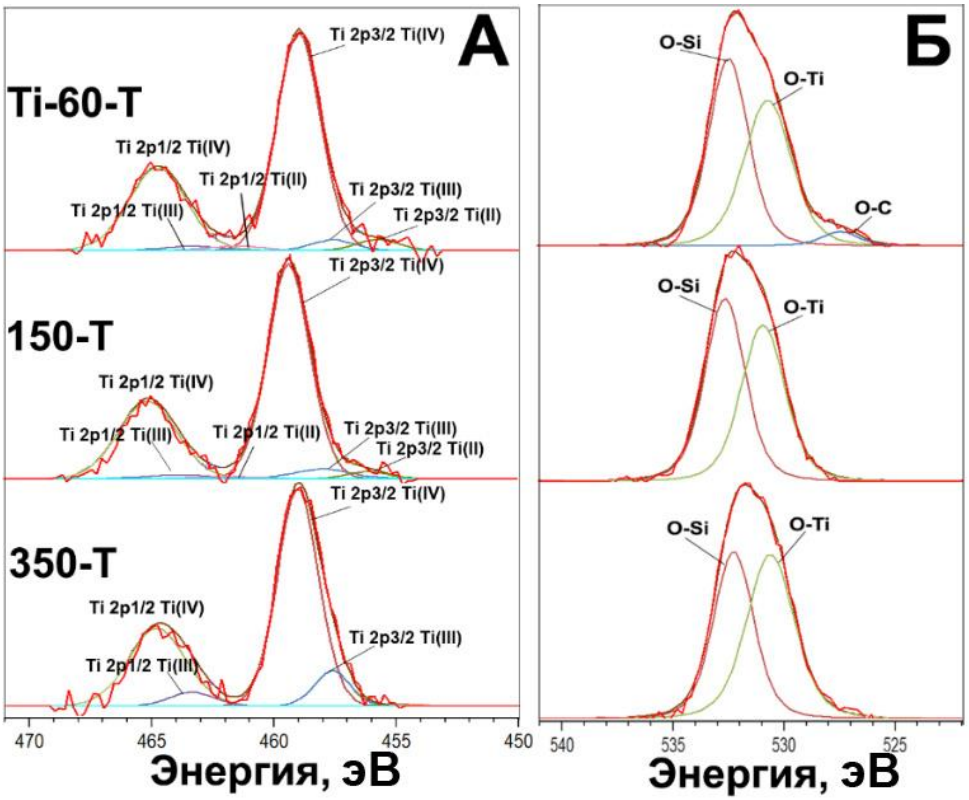


Рисунок 22 – РФЭС-спектры электронов Ti 2p (А) и O 1s (Б) Ti-60-T прокалённого в вакууме при разных температурах

С целью идентификации и структурной характеризации парамагнитных центров, формирующихся при термолизе хлорированного композита Ti-60-T, он был исследован методом ЭПР (рис. 23А). Анализ зарегистрированного спектра ЭПР позволил выделить два типа сигналов, соответствующих разупорядоченным состояниям восстановленного титана (рис. 23Б):

1. Изолированные ионы Ti^{3+} в матрице SiO_2. На спектре фиксируется узкий синглет шириной 4 Гс с изотропным g-фактором 2,002. Данный сигнал отнесен к изолированным ионам Ti^{3+}, внедренным в аморфную фазу SiO_2. Небольшая ширина линии свидетельствует об отсутствии сильного дипольного уширения от соседних ядер, а величина g-фактора, близкая к значению свободного электрона, указывает на локализацию неспаренного электрона преимущественно на металлическом центре в низкосимметричном, стеклообразном окружении.

2. Ионы Ti^{3+} в искаженном октаэдрическом окружении кислорода. Второй сигнал проявляется как интенсивный сигнал с g-фактором 2.02 и существенно большей шириной линии – около 30 Гс. В данном сигнале присутствует четко выраженная СТС, обусловленная взаимодействием спина электрона с ядрами магнитных изотопов титана $^{47,49}Ti$ (s=5/2, 7/2). a_{Ti} = 95 Гс и свидетельствующая о высокой степени локализации спиновой плотности непосредственно на катионе металла. Данный дефект интерпретируется как ион Ti^{3+}, локализованный в тетрагонально или тригонально искаженном кислородном октаэдре TiO_6, для приповерхностных слоев кристаллических фаз анатаза или рутила, а также для центров, образовавшихся после удаления поверхностно-связанных атомов кислорода в ходе процессов хлорирования-дехлорирования образца.

Количественный анализ спектров показал, что концентрация парамагнитных центров, ответственных за первый сигнал (g = 2,002), более чем на два порядка величины уступает концентрации центров второго типа (g = 2,02).

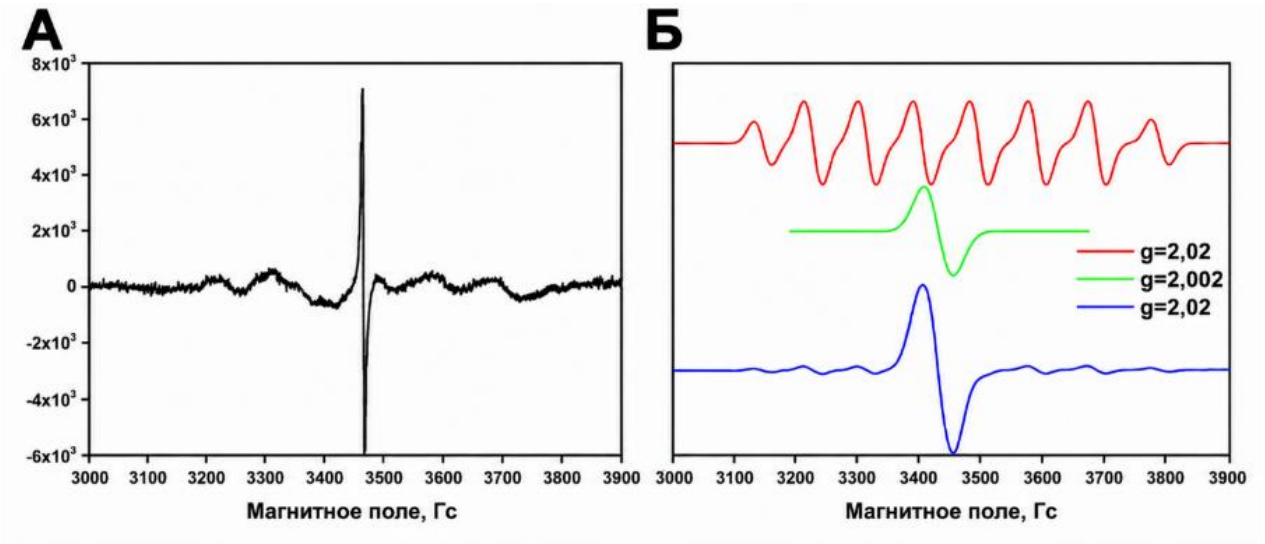


Рисунок 23 – ЭПР-спектр Ti-60-T, прокаленного при 300 °C в вакууме (А) Симуляция сигналов g = 2,002, LW=40 Гс; g = 2,02, a($^{47\ 49}$Ti) = 95 Гс, LW = 30 Гс и результата их сложения (Б)

Таким образом, было установлено, что описанная методика позволяет селективно генерировать новые типы стабильных электронных ловушек. Процесс приводит к формированию двух популяций дефектов: глубоко внедренных в силикатную сетку ионов Ti^{3+} и координационно-искаженных поверхностных состояний Ti^{3+}. Наличие сверхтонкой структуры с большой константой СТВ во втором сигнале подтверждает высокую степень локализации электронной плотности на атомах титана, что открывает перспективы использования данных материалов в качестве эффективных фотокатализаторов и сенсоров за счет контролируемого управления разделением зарядов.

3.4 Разработка минифотореакторной карусели для скрининга и оптимизации

Стремительное развитие гетерогенного фотокатализа в области органического синтеза обуславливает необходимость всестороннего изучения данного направления. Установление кинетических закономерностей и оптимизация фотокаталитических реакций требуют проведения большого

количества серийных экспериментов. Для решения задачи скрининга большого числа условий фотокатализа и для проверки серий образцов фотоактивных материалов была разработана минифотореакторная карусель, обеспечивающая возможность проводить до 12 экспериментов одновременно (рис. 24А,Б). Карусельный фотооблучатель представляет собой расположенные по окружности УФ-светодиоды мощностью 3 ВТ (λмакс= 360 нм), вмонтированные в крышки флаконов, которые в свою очередь закреплены на металлической пластине. Для охлаждения диодов с обратной стороны пластины закреплён вентилятор. Оценку эффективности работы фотореакторной карусели осуществляли актинометрически, исходя из степени фотоизомеризации 2-нитробензальдегида (НБ) [304, 305]. Методика основана на фотоактивируемой изомеризации НБ в 2-нитробензойную кислоту при облучении фотонами с длиной волны менее 410 нм, с квантовым выходом 0,41±0,02 [305].

С целью определения наиболее эффективного материала были исследованы однотипные фотореакторы одного форм-фактора (пенициллиновый флакон ГОСТ 10781-64) четырех различных типов: стекло, стекло с внешним серебряным покрытием, кварц, кварц с внешним серебряным покрытием. Эксперимент проводился при комнатной температуре, постоянном перемешивании и облучении в течение 30 минут с интервалом отбора проб в 5 минут в растворах НБ (100 ммоль/л) в ацетонитриле. В фотоячейку помещалось 3 мл раствора НБ, после чего она закреплялась на облучателе. Каждый эксперимент проводился не менее трех раз. Количественный анализ концентрации НБ проводился методом ВЭЖХ. Кинетические кривые нулевого порядка фотоизомеризации отчетливо демонстрируют преимущество кварцевых флаконов с внешним серебрением (рис. 24В).

Исследование активности диодов в зависимости от заполнения раствором НБ одинаковой концентрации выявило оптимальный объем

реакционной массы для данного форм-фактора флакона равный 5 мл (рис. 24Г).

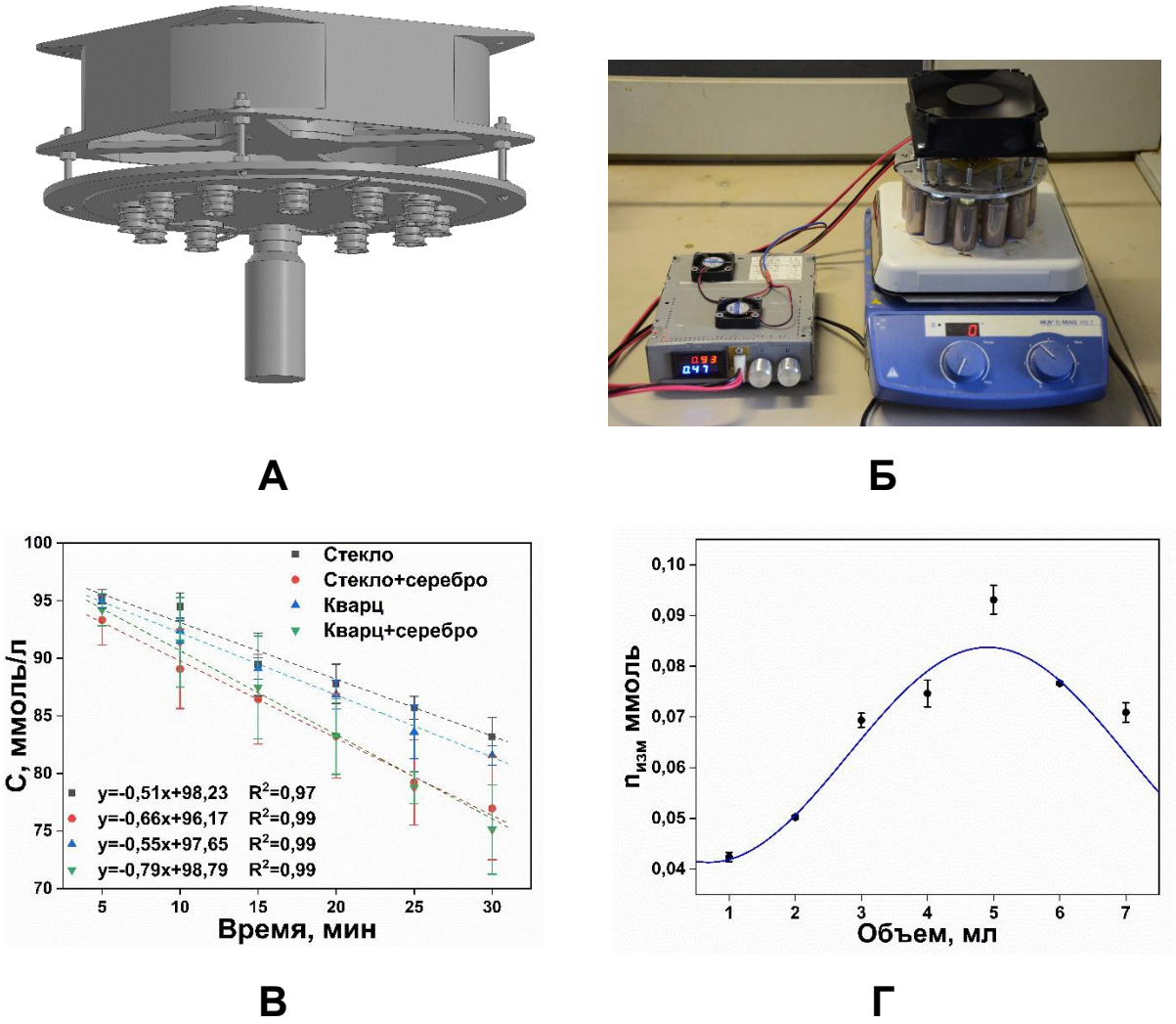


Рисунок 24 – Эскиз фотореакторной карусели (А), фото работающей минифотореакторной карусели (Б), кинетические кривые фотоизомеризации 2-нитробензальдегида (В), количества фотоизомеризованного НБ в зависимости от наполнения кварцевого флакона после 30 мин. облучения (Г)

Апробация разработанной установки проводилась на примере изучения фотокаталитической активности при разложении метилового оранжевого материалами на основе двойного оксида титана-кремния с дефектной структурой. Для этого в кварцевые фотореакторы помещали 5,0 мл водного раствора метилового оранжевого с начальной концентрацией 20 мкмоль/л и

вносили 20 мг исследуемого образца. Начальное значение pH доводили 0,1 М раствором NaOH до 5. Эксперимент проводили без дополнительного нагревания при непрерывном перемешивании реакционной смеси на магнитной мешалке. Перед началом УФ-облучения реакционную смесь перемешивали 30 минут в темноте для учёта адсорбции на поверхности материала. После выдержки определяли концентрацию метилового оранжевого в жидкой фазе; полученное значение (19,105 мкмоль/л) принимали за начальную концентрацию для стадии облучения.

После определения концентрации, реакционную смесь облучали УФ-лампой с длиной волны 365 нм. Отсчёт времени начинали с момента включения лампы. Для контроля изменения концентрации красителя пробы отбирали через 15, 30, 45, 60, 120, 240, 360, 720 и 1440 мин облучения (табл. 9). В указанные интервалы времени отбирали по 0,5 мл реакционной смеси. Для исключения влияния взвешенных частиц материала на спектральные измерения пробы центрифугировали. Надосадочную жидкость переносили в измерительную кювету и анализировали методом УФ–видимой спектрофотометрии. После регистрации спектров анализируемый раствор возвращали в реакционную ёмкость.

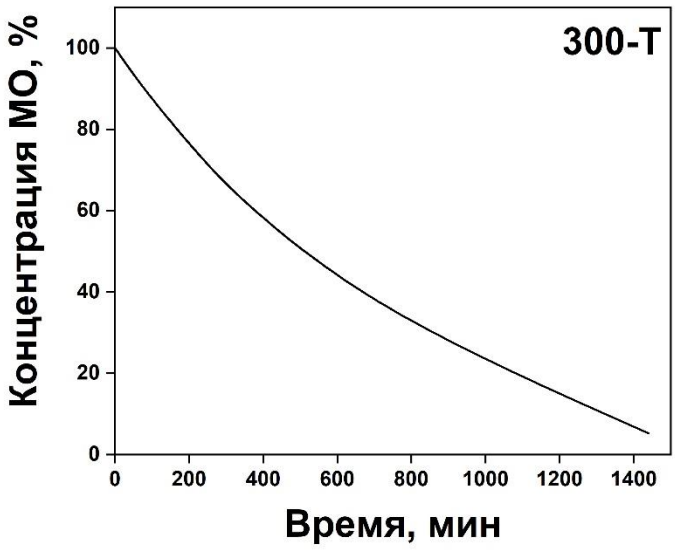


Рисунок 25 – Скорость разложения метилового оражевого МО

Выводы по главе 3

Таким образом, проведенное исследование показывает, что удельная поверхность двойных оксидов Ti-Si коррелирует с полушириной аморфного гало на рентгенограммах, что подтверждено методами рентгенофазового анализа в сочетании с порометрией методом низкотемпературной сорбции азота. Кроме того, было обнаружено, что хлорирование поверхности двойного оксида Ti-Si, а также Ti-P тионилхлоридом приводит к формированию сильных кислотных центров Льюиса (Ti-Cl), являющихся высокоактивными центрами, необходимыми для селективного катализа этерификации.

Также, было обнаружено, что предварительное хлорирование поверхности двойных Ti-Si оксидов является необходимым условием для селективного формирования центров Ti^{3+}, оказывающих существенное влияние на фотофизические свойства материала.

Была разработана минифотореакторная карусель для проведения оптимизационных экспериментов, где был проведен скрининг фотокаталитической активности полученных дефектных материалов на основе двойного оксида титана-кремния на примере фоторазложения метилового оранжевого.

ВЫВОДЫ

1. При формировании двойных оксидов Ti-Si и Ti-P наблюдается кратное увеличение с чётко фиксируемым максимумом удельной поверхности аморфной структуры. Возрастание разупорядоченности и удельной поверхности при смешении двух оксидов напрямую связано с уменьшением доли регулярных структурных фрагментов.

2. Установлено, что сила формируемых кислотных центров Льюиса в виде поверхностных хлорированных атомов титана двойного оксида Ti-Si напрямую зависит от доли SiO_2 в матрице, которая определяет оптимум льюисовской кислотности.

3. Подтверждена универсальность подхода хлорирования тионилхлоридом для активации титан-содержащих оксидов: продемонстрирована его эффективность на системе фосфата титана (Ti-P), приводящая к росту его каталитической активности в реакции этерификации.

4. Предварительное хлорирование является необходимым условием для селективного формирования Ti^{3+}–дефектов при термолизе двойного оксида Ti-Si. Найден температурный оптимум формирования дефектов, соответствующий минимальной ширине запрещённой зоны и максимальному фотоэлектрохимическому отклику, и ограниченный релаксацией аморфной структуры.

Список литературы

1. Gawande, M.B. Role of mixed metal oxides in catalysis science - Versatile applications in organic synthesis / M.B. Gawande, R.K. Pandey, R. V. Jayaram // Catalysis Science and Technology. – 2012. – Vol. 2. – № 6. – P. 1113-1125.

2. Gao, X. Titania-silica as catalysts: Molecular structural characteristics and physico-chemical properties / X. Gao, I.E. Wachs // Catalysis Today. – 1999. – Vol. 51. – № 2. – P. 233-254.

3. Vikhareva, I.N. Ecotoxicity of the Adipate Plasticizers: Influence of the Structure of the Alcohol Substituent. / I.N. Vikhareva, G.K. Aminova, A.K. Mazitova // Molecules (Basel, Switzerland). – 2021. – Vol. 26. – № 16. – P. 4833.

4. Su, F. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production / F. Su, Y. Guo // Green Chemistry. – 2014. – Vol. 16. – № 6. – P. 2934-2957.

5. Khanov, M. Developing Lewis acid centers on Ti-Si mixed oxide for esterification of adipic acid / M. Khanov, N. Tarasova, M. Grishina et al. // Molecular Catalysis. – 2026. – Vol. 590. – P. 115572.

6. Li, Z. Recent progress in defective TiO2 photocatalysts for energy and environmental applications / Z. Li, S. Wang, J. Wu, W. Zhou // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2022. – Vol. 156. – P. 111980.

7. Khorashadizade, E. Comparing plasma reduction and thermal hydrogenation in oxygen deficient TiO2-x nanotubes for photoelectrochemical H2 production / E. Khorashadizade, K. Rahimi, S. Mohajernia et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 74. – P. 434-446.

8. Rodriguez, J.A. Electronic and chemical properties of mixed-metal oxides: Basic principles for the design of DeNOx and DeSOx catalysts / J.A. Rodriguez // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 85. – № 2-4. – P. 177-192.

9. Carneiro, J.S.A. Embracing the complexity of catalytic structures: A viewpoint on the synthesis of nonstoichiometric mixed metal oxides for catalysis / J.S.A. Carneiro, J. Williams, A. Gryko et al. // ACS Catalysis. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 516-527.

10. Day, P. Mixed valence: origins and developments / P. Day, N.S. Hush, R.J.H.

Clark // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2008. – Vol. 366. – № 1862. – P. 5-14.

11. Antolini, E. LiCoO2: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties / E. Antolini // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 170. – № 3-4. – P. 159-171.

12. Zhao, Q. Spinels: ControlledPreparation, Oxygen Reduction/EvolutionReaction Application, and Beyond / Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117. – № 15. – P. 10121-10211.

13. Salehabadi, A. Mixed metal oxides in catalytic ammonia cracking process for green hydrogen production: A review / A. Salehabadi, J. Zanganeh, B. Moghtaderi // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 63. – P. 828-843.

14. Wachs, I.E. Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials / I.E. Wachs // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 100. – № 1-2. – P. 79-94.

15. Esposito, S. “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts / S. Esposito // Materials. – 2019. – Vol. 12. – № 4. – P. 668.

16. Styskalik, A. The Power of Non-Hydrolytic Sol-Gel Chemistry: A Review / A. Styskalik, D. Skoda, C. Barnes, J. Pinkas // Catalysts. – 2017. – Vol. 7. – № 6. – P. 168.

17. Mizukami, F. Design of solid catalysts by sol-gel method using organic polydentate ligands and their catalytic performance / F. Mizukami // Journal of the Japan Petroleum Institute. – 2008. – Vol. 51. – № 6. – P. 332-347.

18. Bolognini, M. Mg/Al mixed oxides prepared by coprecipitation and sol-gel routes: A comparison of their physico-chemical features and performances in m-cresol methylation / M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini et al. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003. – Vol. 66. – № 1. – P. 77-89.

19. Behrens, M. Coprecipitation: An excellent tool for the synthesis of supported metal catalysts - From the understanding of the well known recipes to new materials / M. Behrens // Catalysis Today. – 2015. – Vol. 246. – P. 46-54.

20. Cousin, P. Preparation of mixed oxides: a review / P. Cousin, R.A. Ross // Materials Science and Engineering A. – 1990. – Vol. 130. – № 1. – P. 119-125.

21. Munnik, P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts / P. Munnik, P.E. De Jongh, K.P. De Jong // Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 115. – № 14. – P. 6687-6718.

22. Reichmann, M.G. The influence of preparation chemistry on the phase distribution ofsilica-supported titania / M.G. Reichmann, A.T. Bell // Applied Catalysis. – 1987. – Vol. 32. – № C. – P. 315-326.

23. Malkov, A.A. Thermal transformations of titanium oxochloride nanostructures on silica surface / A.A. Malkov, E.A. Sosnov, A.A. Malygin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2005. – Vol. 78. – № 6. – P. 859-864.

24. Gilbert, T.I. Characterization of uniform, nanodispersed NOx storage catalyst materials synthesized by successive ionic layer deposition / T.I. Gilbert, J.W. Schwank // Catalysis Communications. – 2010. – Vol. 11. – № 10. – P. 896-900.

25. Frenzer, G. Amorphous porous mixed oxides: Sol-gel ways to a highly versatile class of materials and catalysts / G. Frenzer, W.F. Maier // Annual Review of Materials Research. – 2006. – Vol. 36. – P. 281-331.

26. Atik, M. Protective TiO2-SiO2 coatings on stainless steel sheets prepared by dip-coating / M. Atik, J. Zarzycki // Journal of Materials Science Letters. – 1994. – Vol. 13. – № 17. – P. 1301-1304.

27. Atik, M. Sol-gel TiO2-SiO2 films as protective coatings against corrosion of 316L stainless steel in H2SO4 solutions / M. Atik, P. De Lima Neto, M.A. Aegerter, L.A. Avaca // Journal of Applied Electrochemistry. – 1995. – Vol. 25. – № 2. – P. 142-148.

28. Yu-Zhang, K. Characterization of TiO2/SiO2 multilayers by high resolution transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy / K. Yu-Zhang, G. Boisjolly, J. Rivory et al. // Thin Solid Films. – 1994. – Vol. 253. – № 1-2. – P. 299-302.

29. Zhu, D.M. Thermal conductivity of GeO2-SiO2 and TiO2-SiO2 mixed glasses / D.M. Zhu, T. Kosugi // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1996. – Vol. 202. –

№ 1-2. – P. 88-92.

30. Brinker, C.J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer // Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – 2013. – P. 1-908.

31. Deng, Z. Colloidal sol/gel processing of ultra-low expansion TiO2/SiO2 glasses / Z. Deng, E. Breval, C.G. Pantano // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1988. – Vol. 100. – № 1-3. – P. 364-370.

32. Aizawa, M. Preparation of TiO2SiO2 glass via sol-gel process containing a large amount of chlorine / M. Aizawa, Y. Nosaka, N. Fujii // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – Vol. 168. – № 1-2. – P. 49-55.

33. Hayashi, T. Preparation of titania-silica glasses by the gel method / T. Hayashi, T. Yamada, H. Saito // Journal of Materials Science. – 1983. – Vol. 18. – № 10. – P. 3137-3142.

34. Satoh, S. Sol-gel-derived binary silica glasses with high refractive index / S. Satoh, K. Susa, I. Matsuyama // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1992. – Vol. 146. – № C. – P. 121-128.

35. Pavlovska, I. Hard TiO2-SiO2 sol-gel coatings for enamel against chemical corrosion / I. Pavlovska, K. Malnieks, G. Mezinskis et al. // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 258. – P. 206-210.

36. Davis, R.J. Titania-Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System / R.J. Davis, Z. Liu // Chemistry of Materials. – 1997. – Vol. 9. – № 11. – P. 2311-2324.

37. Kibombo, H.S. Versatility of heterogeneous photocatalysis: Synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO2 based mixed oxides / H.S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, R.T. Koodali // Catalysis Science and Technology. – 2012. – Vol. 2. – № 9. – P. 1737-1766.

38. Pickup, D.M. A structural study of (TiO2)(χ)(SiO2)(1-χ) (χ = 0.18, 0.30 and 0.41) xerogels prepared using acetylacetone / D.M. Pickup, G. Mountjoy, G.W. Wallidge et al. // Journal of Materials Chemistry. – 1999. – Vol. 9. – № 6. – P. 1299-1305.

39. ITOH, M. The acidic properties of TiO2-SiO2 and its catalytic activities for the

amination of phenol, the hydration of ethylene and the isomerization of butene / M. ITOH // Journal of Catalysis. – 1974. – Vol. 35. – № 2. – P. 225-231.

40. Oi-Uchisawa, J. Improvement of Pt catalyst for soot oxidation using mixed oxide as a support / J. Oi-Uchisawa, S. Wang, T. Nanba et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – Vol. 44. – № 3. – P. 207-215.

41. Ko, E.I. Evidence of metal-support interaction for an Ni/TiO2-SiO2 catalyst / E.I. Ko, N.J. Wagner // Journal of the Chemical Society - Series Chemical Communications. – 1984. – № 19. – P. 1274-1275.

42. Padmanabhan, N.T. Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review / N.T. Padmanabhan, H. John // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 8. – № 5. – P. 104211.

43. Eshaghi, A. Self-cleaning properties of TiO2-SiO2-In 2O3 nanocomposite thin film / A. Eshaghi, A. Eshaghi // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2011. – Vol. 32. – № 11. – P. 3991-3995.

44. Yang, L. A durable superhydrophilic self-cleaning coating based on TiO2–SiO2-PAA nanocomposite for photovoltaic applications: Long-term outdoor study / L. Yang, J. Yang, D.-Q. Yang // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2024. – Vol. 268. – P. 112731.

45. Li, Y. TiO2-Based Photocatalytic Self-Cleaning Coatings for Building Materials: Surface Mechanisms, Performance Metrics, and Outdoor Durability / Y. Li, S. Li, Z. Han, T. Ding // Coatings. – 2026. – Vol. 16. – № 9. – P. 1061.

46. Sandstrom, D.R. Coordination of Ti in TiO2□SiO2 glass by X-ray absorption spectroscopy / D.R. Sandstrom, F.W. Lytle, P.S.P. Wei et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – Vol. 41. – № 2. – P. 201-207.

47. Mumjitha, M. Fabrication of TiO2-SiO2 bioceramic coatings on Ti alloy and its synergetic effect on biocompatibility and corrosion resistance / M. Mumjitha, V. Raj // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2015. – Vol. 46. – P. 205-221.

48. Yang, F. Three-dimensional TiO2/SiO2 composite aerogel films via atomic layer deposition with enhanced H2S gas sensing performance / F. Yang, J. Zhu, X.

Zou et al. // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – № 1. – P. 1078-1085.

49. Suárez, M. Calorimetric determination of H+/Na+ ion exchange on α-titanium phosphate / M. Suárez, J.R. García, J. Rodriguez // Journal of Physical Chemistry. – 1984. – Vol. 88. – № 1. – P. 157-159.

50. 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.

51. 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.

52. 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.

53. 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.

54. 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. – № 1. – P. 39-47.

55. 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.

56. Nalini, V. Structure, Water Uptake, and Electrical Conductivity of TiP2O7 / V. Nalini, M.H. Sørby, K. Amezawa et al. // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94. – № 5. – P. 1514-1522.

57. Babaryk, A.A. Structural and proton conductivity studies of fibrous π-Ti2O(PO4)2·2H2O: application in chitosan-based composite membranes / A.A. Babaryk, A. Adawy, I. García et al. // Dalton Transactions. – 2021. – Vol. 50. – № 22. – P. 7667-7677.

58. 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.

59. 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.

60. 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. – P. 55-61.

61. 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.

62. Kumada, N. Hydrothermal synthesis of KTi2(PO4)3, α-Ti(HPO4)2·H2O and γ-Ti(PO4)(H2PO4)·2H2O 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.

63. Andersen, A.M.K. Determination of Formation Regions of Titanium Phosphates; Determination of the Crystal Structure ofβ-Titanium Phosphate, Ti(PO4)(H2PO4), from Neutron Powder Data / A.M.K. Andersen, P. Norby, T. Vogt // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – Vol. 140. – № 2. – P. 266-271.

64. Christensen, A.N. X-Ray Powder Diffraction Study of Layer Compounds. The Crystal Structure of alpha-Ti(HPO4)2.H2O and a Proposed Structure for gamma-Ti(H2PO4)(PO4)).2H2O . / A.N. Christensen, E.K. Andersen, I.G.K. Andersen et al. // Acta Chemica Scandinavica. – 1990. – Vol. 44. – P. 865-872.

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

66. Clearfield, A. Zirconium and titanium phosphates as catalysts: a review / A.

Clearfield, D.S. Thakur // Applied Catalysis. – 1986. – Vol. 26. – P. 1-26.

67. 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.

68. Kishore, M.S. Electrochemical intercalation of lithium in the titanium hydrogeno phosphate Ti(HPO4)2·H2O / M.S. Kishore, V. Pralong, V. Caignaert et al. // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 169. – № 2. – P. 355-360.

69. Lee, G. Effect of interlayer spacing on sodium ion insertion in nanostructured titanium hydrogeno phosphates/carbon nanotube composites / G. Lee, X. Zhang, H. Zhang et al. // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – № 65. – P. 60015-60021.

70. 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.

71. 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.

72. 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.

73. 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.

74. 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.

75. 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.

76. Decuzzi, P. The receptor-mediated endocytosis of nonspherical particles / P. Decuzzi, M. Ferrari // Biophysical Journal. – 2008. – Vol. 94. – № 10. – P. 3790-3797.

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

78. 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.

79. Bortun, A.I. Synthesis and Characterization of Two Novel Fibrous Titanium Phosphates Ti2O(PO4)2·2H2O / A.I. Bortun, S.A. Khainakov, L.N. Bortun et al. // Chemistry of Materials. – 1997. – Vol. 9. – № 8. – P. 1805-1811.

80. Espina, A. Reaction of π-Ti2O(PO4)2·2H2O with molten alkali nitrates: Synthesis of the fibrous materials π-M0.5H0.5TiOPO4 (M = Na, K) / A. Espina, C. Trobajo, S.A. Khainakov et al. // Materials Research Bulletin. – 2002. – Vol. 37. – № 8. – P. 1381-1392.

81. Espina, A. Synthesis of the fibrous materials ρ-Na0.50H0.50TiOPO4 and ρ-K0.67H0.33TiOPO4 by reaction of ρ-Ti2O(PO4)2(H2O)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.

82. 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.

83. 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.

84. 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.

85. 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. – P. 7695-7704.

86. 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.

87. 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.

88. 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.

89. 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.

90. Gionco, C. Structural and spectroscopic properties of high temperature prepared ZrO2-TiO2 mixed oxides / C. Gionco, A. Battiato, E. Vittone et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – Vol. 201. – P. 222-228.

91. Gionco, C. Structural and spectroscopic characterization of CeO2-TiO 2 mixed oxides / C. Gionco, M.C. Paganini, S. Agnoli et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1. – № 36. – P. 10918-10926.

92. Zou, H. Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO 2-ZrO2 oxides / H. Zou, Y.S. Lin // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol. 265. – № 1. – P. 35-42.

93. Naumenko, A. Characterization of sol-gel derived TiO2/ZrO2 films and powders by Raman spectroscopy / A. Naumenko, I. Gnatiuk, N. Smirnova, A. Eremenko // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – № 14. – P. 4541-4546.

94. Yager, R. Crystalline structure and phase development in ZrxTi1-xO2 (x=0.9–

0.2) ceramic nanofibers from electrospun precursors / R. Yager, S. Nealy, R. Day et al. // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49. – № 14. – P. 24187-24194.

95. Zhang, W. Deep desulfurization of model oil by photocatalytic air oxidation and adsorption using Ti(1−x)MxO2 (M=Zr, Ce) / W. Zhang, X. Li, H. Wang et al. // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2017. – Vol. 34. – № 12. – P. 3132-3141.

96. Kitiyanan, A. Structural and photovoltaic properties of binary TiO2-ZrO2 oxides system prepared by sol-gel method / A. Kitiyanan, S. Sakulkhaemaruethai, Y. Suzuki, S. Yoshikawa // Composites Science and Technology. – 2006. – Vol. 66. – № 10. – P. 1259-1265.

97. Rahman, F. Novel binary Ti-Zr, Ti-Ce, and Zr-Ce oxides as dual-function adsorbents and reaction accelerators for CO_2 capture and ethylene urea synthesis / F. Rahman, K. Sawaguchi, F. Motswaiso et al. // Scientific Reports. – 2025. – Vol. 15. – № 1. – P. 33567.

98. Li, M. A thermally stable mesoporous ZrO2-CeO2-TiO2 visible light photocatalyst / M. Li, S. Zhang, L. Lv et al. // Chemical Engineering Journal. – 2013. – Vol. 229. – P. 118-125.

99. Ilatovskaia, M. Liquid Immiscibility and Thermodynamic Assessment of the Al2O3–TiO2–SiO2 System / M. Ilatovskaia, O. Fabrichnaya // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2022. – Vol. 43. – № 1. – P. 15-31.

100. FREUDENBERG, B. Aluminum Titanate Formation by Solid-State Reaction of Fine Al2O3 and TiO2 Powders / B. FREUDENBERG, A. MOCELLIN // Journal of the American Ceramic Society. – 1987. – Vol. 70. – № 1. – P. 33-38.

101. Kim, I.J. Thermal shock resistance and thermal expansion behaviour with composition and microstructure of Al2TiO5 ceramics / I.J. Kim, H.S. Kwak // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2000. – Vol. 39. – № 4. – P. 387-396.

102. Yang, C.S. Photocatalytic performance of alumina-incorporated titania composite nanoparticles: Surface area and crystallinity / C.S. Yang, Y.J. Wang, M.S. Shih et al. // Applied Catalysis A: General. – 2009. – Vol. 364. – № 1-2. – P. 182-190.

103. Tsoncheva, T. Template-assisted hydrothermally obtained titania-ceria composites and their application as catalysts in ethyl acetate oxidation and methanol decomposition with a potential for sustainable environment protection / T. Tsoncheva, A. Mileva, G. Issa et al. // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 396. – P. 1289-1302.

104. Li, G. Thermally stable ordered mesoporous CeO2/TiO2 visible-light photocatalysts / G. Li, D. Zhang, J.C. Yu // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – Vol. 11. – № 19. – P. 3775-3782.

105. Zhao, J. Phase-dependent enhancement for CO2 photocatalytic reduction over CeO2/TiO2 catalysts / J. Zhao, Y. Wang, Y. Li et al. // Catalysis Science and Technology. – 2016. – Vol. 6. – № 22. – P. 7967-7975.

106. Chen, L. DRIFT study of CuO-CeO2-TiO2 mixed oxides for NO x reduction with NH3 at low temperatures / L. Chen, Z. Si, X. Wu, D. Weng // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2014. – Vol. 6. – № 11. – P. 8134-8145.

107. Deng, C. NO reduction by CO over CuO supported on CeO2-doped TiO2: The effect of the amount of a few CeO2 / C. Deng, B. Li, L. Dong et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17. – № 24. – P. 16092-16109.

108. Ghodsi, F.E. Study of time effect on the optical properties of spin-coated CeO2-TiO2 thin films / F.E. Ghodsi, F.Z. Tepehan, G.G. Tepehan // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2001. – Vol. 68. – № 3-4. – P. 355-364.

109. Wang, X. Unveiling Synergetic Photocatalytic Activity from Heterometallic Ti/Ce Clusters / X. Wang, F. Sha, H. Xie et al. // ACS Applied Materials and Interfaces . – 2024. – Vol. 16. – № 23. – P. 30020-30030.

110. CANT, N.W. Lewis and Bronsted Acid Sites on Silica-Alumina / N.W. CANT, L.H. LITTLE // Nature. – 1966. – Vol. 211. – № 5044. – P. 69-70.

111. Yun, T.Y. Surface Hydroxyl Chemistry of Titania- and Alumina-Based Supports: Quantitative Titration and Temperature Dependence of Surface Brønsted Acid-Base Parameters / T.Y. Yun, B.D. Chandler // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2023. – Vol. 15. – № 5. – P. 6868-6876.

112. Van Der Bij, H.E. Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based

materials: synthesis, characterisation and catalysis / H.E. Van Der Bij, B.M. Weckhuysen // Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44. – № 20. – P. 7406-7428.

113. Kökçam-Demir, Ü. Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal-organic frameworks: Design and applications / Ü. Kökçam-Demir, A. Goldman, L. Esrafili et al. // Chemical Society Reviews. – 2020. – Vol. 49. – № 9. – P. 2751-2798.

114. Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions / A. Corma // Chemical Reviews. – 1995. – Vol. 95. – № 3. – P. 559-614.

115. Galano, A. A combined theoretical-experimental study on the acidity of WO x-ZrO2 systems / A. Galano, G. Rodriguez-Gattorno, E. Torres-García // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – Vol. 10. – № 28. – P. 4181-4188.

116. Cardona-Martínez, N. Acid strength of silica-alumina and silica studied by microcalorimetric measurements of pyridine adsorption / N. Cardona-Martínez, J.A. Dumesic // Journal of Catalysis. – 1990. – Vol. 125. – № 2. – P. 427-444.

117. Ward, J.W. The nature of active sites on zeolites. IV. The influence of water on the acidity of X and Y type zeolites / J.W. Ward // Journal of Catalysis. – 1968. – Vol. 11. – № 3. – P. 238-250.

118. Ravi, M. On the location of Lewis acidic aluminum in zeolite mordenite and the role of framework-associated aluminum in mediating the switch between Brønsted and Lewis acidity / M. Ravi, V.L. Sushkevich, J.A. van Bokhoven // Chemical Science. – 2021. – Vol. 12. – № 11. – P. 4094-4103.

119. Cardona-Martínez, N. Acid strength of silica-supported oxide catalysts studied by microcalorimetric measurements of pyridine adsorption / N. Cardona-Martínez, J.A. Dumesic // Journal of Catalysis. – 1991. – Vol. 127. – № 2. – P. 706-718.

120. Román-Leshkov, Y. Activation of carbonyl-containing molecules with solid lewis acids in aqueous media / Y. Román-Leshkov, M.E. Davis // ACS Catalysis. – 2011. – Vol. 1. – № 11. – P. 1566-1580.

121. Larmier, K. Isopropanol Dehydration on Amorphous Silica–Alumina: Synergy

of Brønsted and Lewis Acidities at Pseudo-Bridging Silanols / K. Larmier, C. Chizallet, S. Maury et al. // Angewandte Chemie - International Edition. – 2017. – Vol. 56. – № 1. – P. 230-234.

122. Hu, M. Unveiling the thermodynamic-kinetic trade-off effect on acid sites in zeolite-catalyzed alcohol dehydration / M. Hu, Y. Chu, C. Wang et al. // Nature Communications. – 2026. – Vol. 17. – № 1. – P. 3675.

123. Palomo, C. Current progress in the asymmetric aldol addition reaction / C. Palomo, M. Oiarbide, J.M. García // Chemical Society Reviews. – 2004. – Vol. 33. – № 2. – P. 65-75.

124. Vermeeren, P. How Lewis Acids Catalyze Diels–Alder Reactions / P. Vermeeren, T.A. Hamlin, I. Fernández, F.M. Bickelhaupt // Angewandte Chemie - International Edition. – 2020. – Vol. 59. – № 15. – P. 6201-6206.

125. Miñambres, J.F. Meerwein-Ponndorf-Verley reduction in current heterogeneous catalysis research: a review / J.F. Miñambres, J. Čejka // Catalysis Reviews - Science and Engineering. – 2024. – Vol. 66. – № 5. – P. 2111-2152.

126. Estopiñá-Durán, S. Brønsted Acid-Catalysed Dehydrative Substitution Reactions of Alcohols / S. Estopiñá-Durán, J.E. Taylor // Chemistry - A European Journal. – 2021. – Vol. 27. – № 1. – P. 106-120.

127. Tian, H. HZSM-5 zeolite modification and catalytic reaction mechanism in the reaction of cyclohexene hydration / H. Tian, S. Liu, Q. Liu // RSC Advances. – 2022. – Vol. 12. – № 38. – P. 24654-24669.

128. 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.

129. Caratzoulas, S. Challenges of and Insights into Acid-Catalyzed Transformations of Sugars / S. Caratzoulas, M.E. Davis, R.J. Gorte et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – № 40. – P. 22815-22833.

130. Nash, C.P. Mixed alcohol dehydration over Brønsted and Lewis acidic catalysts / C.P. Nash, A. Ramanathan, D.A. Ruddy et al. // Applied Catalysis A: General. – 2016. – Vol. 510. – P. 110-124.

131. Song, I. Time-resolved observation of V2O5/TiO2in NH3-SCR reveals the equivalence of Brønsted and Lewis acid sites / I. Song, H. Lee, S.W. Jeon et al. // Chemical Communications. – 2020. – Vol. 56. – № 98. – P. 15450-15453.

132. Schallmoser, S. Impact of the local environment of Brønsted acid sites in ZSM-5 on the catalytic activity in n-pentane cracking / S. Schallmoser, T. Ikuno, M.F. Wagenhofer et al. // Journal of Catalysis. – 2014. – Vol. 316. – P. 93-102.

133. Niwa, M. Acidity and cracking activity on MgHY zeolite / M. Niwa, T. Noda, K. Suzuki et al. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2011. – Vol. 146. – № 1-3. – P. 208-215.

134. Corma, A. A test reaction to assess the presence of Brönsted and the softness/hardness of Lewis acid sites in palladium supported catalysts / A. Corma, H. Garcia, A. Primo, A. Domenech // New Journal of Chemistry. – 2004. – Vol. 28. – № 3. – P. 361-365.

135. Baldoví, M. V. Soft and hard acidity in ion-exchanged Y zeolites: Rearrangement of 2-bromopropiophenone ethylene acetal to 2-hydroxyethyl 2-phenylpropanoate / M. V. Baldoví, A. Corma, V. Fornés et al. // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1992. – № 13. – P. 949-951.

136. Xu, W. Investigation on cooperative catalytic performance of Lewis and Brønsted acids toward transformation of algal biomass-related monosaccharide components into furfurals / W. Xu, J. Huang, J. Ou et al. // Journal of Catalysis. – 2026. – Vol. 460. – P. 116909.

137. Choudhary, V. Insights into the interplay of lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl)furfural and levulinic acid in aqueous media / V. Choudhary, S.H. Mushrif, C. Ho et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – Vol. 135. – № 10. – P. 3997-4006.

138. Swift, T.D. Tandem Lewis acid/Brønsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using zeolite beta / T.D. Swift, H. Nguyen, Z. Erdman et al. // Journal of Catalysis. – 2016. – Vol. 333. – P. 149-161.

139. Wang, H. Insight into the reaction route and the effect of Brønsted and Lewis acid for alkylation of 5-Hydroxymethylfurfural / H. Wang, W. Wang, Y. Ma et al. //

Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 502. – P. 157812.

140. Yang, Z. Heteroatom Lewis acid zeolites: synthesis, characterization and application in the conversion of biomass-derived oxygenates / Z. Yang, Q. Ge, X. Zhu // Green Chemistry. – 2024. – Vol. 26. – № 14. – P. 8068-8099.

141. Gallego-Villada, L.A. Physicochemical Characterization of Solid Catalysts: Morphological, Structural, Textural, Reducibility, and Acid-Base Insights / L.A. Gallego-Villada, J.T. García-Sánchez, G. Lauer et al. // ChemCatChem. – 2025. – Vol. 17. – № 23. – P. e00974.

142. Yadav, G.D. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes / G.D. Yadav, J.J. Nair // Microporous and Mesoporous Materials. – 1999. – Vol. 33. – № 1-3. – P. 1-48.

143. Pârvulescu, V. Preparation and characterization of sulfated zirconia catalysts obtained via various procedures / V. Pârvulescu, S. Coman, P. Grange, V.I. Pârvulescu // Applied Catalysis A: General. – 1999. – Vol. 176. – № 1. – P. 27-43.

144. Sekewael, S.J. Recent Progress on Sulfated Nanozirconia as a Solid Acid Catalyst in the Hydrocracking Reaction / S.J. Sekewael, R.A. Pratika, L. Hauli et al. // Catalysts. – 2022. – Vol. 12. – № 2. – P. 191.

145. Li, X. Labile sulfates as key components in active sulfated zirconia for n-butane isomerization at low temperatures / X. Li, K. Nagaoka, J.A. Lercher // Journal of Catalysis. – 2004. – Vol. 227. – № 1. – P. 130-137.

146. Cleary, S.R. The Overlooked Potential of Sulfated Zirconia: Reexamining Solid Superacidity Toward the Controlled Depolymerization of Polyolefins / S.R. Cleary, A.K. Starace, C.C. Curran-Velasco et al. // Langmuir. – 2024. – Vol. 40. – № 13. – P. 6612-6653.

147. Lam, M.K. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study / M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Vol. 93. – № 1-2. – P. 134-139.

148. Moreno, J.I. Evaluation of sulfated tin oxides in the esterification reaction of free fatty acids / J.I. Moreno, R. Jaimes, R. Gómez, M.E. Niño-Gómez // Catalysis Today. – 2011. – Vol. 172. – № 1. – P. 34-40.

149. Spielbauer, D. Structure and acidic properties of phosphate-modified zirconia / D. Spielbauer, G.A.H. Mekhemer, T. Riemer et al. // Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – Vol. 101. – № 23. – P. 4681-4688.

150. Aboulayt, A. Relationship between phosphate structure and acid-base properties of phosphate-modified zirconia—Application to alcohol dehydration / A. Aboulayt, T. Onfroy, A. Travert et al. // Applied Catalysis A: General. – 2017. – Vol. 530. – P. 193-202.

151. Hailutaffa, D. Tuning the hydrophilic, hydrophobic, and ion exchange properties of mesoporous TiO2 / D. Hailutaffa, M. Kathiresan, L. Walder // Langmuir. – 2009. – Vol. 25. – № 9. – P. 5371-5379.

152. Marcinko, S. Hydrolytic Stability of Organic Monolayers Supported on TiO 2 and ZrO 2 / S. Marcinko, A.Y. Fadeev // Langmuir. – 2004. – Vol. 20. – № 6. – P. 2270-2273.

153. Zeininger, L. Quantitative Determination and Comparison of the Surface Binding of Phosphonic Acid, Carboxylic Acid, and Catechol Ligands on TiO2Nanoparticles / L. Zeininger, L. Portilla, M. Halik, A. Hirsch // Chemistry - A European Journal. – 2016. – Vol. 22. – № 38. – P. 13506-13512.

154. Ahrem, L. Direct Observation of Coordinatively Unsaturated Sites on the Surface of a Fluoride-Doped Alumina Catalyst / L. Ahrem, G. Scholz, T. Gutmann et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121. – № 22. – P. 12206-12213.

155. Hughes, T.R. Brönsted and Lewis acid site concentrations in fluorided alumina from the infrared spectra of adsorbed pyridine species / T.R. Hughes, H.M. White, R.J. White // Journal of Catalysis. – 1969. – Vol. 13. – № 1. – P. 58-64.

156. Xia, J. Catalytic properties of fluorinated alumina for the production of dimethyl ether / J. Xia, D. Mao, B. Zhang et al. // Catalysis Communications. – 2006. – Vol. 7. – № 6. – P. 362-366.

157. Plumeré, N. High-temperature chlorination-reduction sequence for the preparation of silicon hydride modified silica surfaces / N. Plumeré, B. Speiser, H.A. Mayer et al. // Chemistry - A European Journal. – 2009. – Vol. 15. – № 4. – P. 936-

946.

158. Satoh, Y. Synthesis of sulfonic acid functionalized silica honeycombs / Y. Satoh, Y. Yokoyama, I. Ogino, S.R. Mukai // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52. – № 44. – P. 15293-15297.

159. Marczewski, M. Acid strength measurements of Amberlyst 15 resin, p-xylene-2-sulfonic acid and chlorosulfonic and sulfuric acid treated SiO 2 , Al 2 O 3 , TiO 2 and MgO / M. Marczewski, M. Aleksandrowicz, E. Brzezińska et al. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – Vol. 126. – № 2. – P. 1081-1096.

160. Wang, X. Propylsulfonic acid-functionalized mesoporous silica synthesized by in situ oxidation of thiol groups under template-free condition / X. Wang, S. Cheng, J.C.C. Chan // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – № 5. – P. 2156-2164.

161. Ristiana, D.D. Sulfonic acid-functionalized silica with controlled hydrophobicity as an effective catalyst for esterification of levulinic acid / D.D. Ristiana, S. Suyanta, N. Nuryono // Materials Today Communications. – 2022. – Vol. 32. – P. 103953.

162. Kamegawa, T. Hydrophobic modification of SO3H-functionalized mesoporous silica and investigations on the enhanced catalytic performance / T. Kamegawa, A. Mizuno, H. Yamashita // Catalysis Today. – 2015. – Vol. 243. – № C. – P. 153-157.

163. Dias, D.S. Synthesis of magnetic Fe3O4@g-C3N4–SO3H composite and its application for the synthesis of α-amido alkyl-β-naphthols / D.S. Dias, A.S. Tilve, R.N. Shirsat, S.G. Tilve // Journal of Molecular Structure. – 2025. – Vol. 1324. – P. 140888.

164. Qareaghaj, O.H. A rapid and quantitative synthesis of xanthene derivatives using sulfonated graphitic carbon nitride under ball-milling / O.H. Qareaghaj, M. Ghaffarzadeh, N. Azizi // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2021. – Vol. 58. – № 10. – P. 2009-2017.

165. Huang, Y.B. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts / Y.B. Huang, Y. Fu // Green Chemistry. – 2013. – Vol. 15. – № 5. – P. 1095-1111.

166. Nahavandi, M. Efficient Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural

Using a Sulfonated Carbon-Based Solid Acid Catalyst: An Experimental and Numerical Study / M. Nahavandi, T. Kasanneni, Z.S. Yuan et al. // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2019. – Vol. 7. – № 14. – P. 11970-11984.

167. Wang, C. Transesterification of Tributyrin and Dehydration of Fructose over a Carbon-Based Solid Acid Prepared by Carbonization and Sulfonation of Glucose / C. Wang, F. Yuan, L. Liu et al. // ChemPlusChem. – 2015. – Vol. 80. – № 11. – P. 1657-1665.

168. Khan, Z. Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters / Z. Khan, F. Javed, Z. Shamair et al. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2021. – Vol. 103. – P. 80-101.

169. Hossain, M.A. Development of catalyst complexes for upgrading biomass into ester-based biolubricants for automotive applications: A review / M.A. Hossain, M.A. Mohamed Iqbal, N.M. Julkapli et al. // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8. – № 10. – P. 5559-5577.

170. Peters, T.A. Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol / T.A. Peters, N.E. Benes, A. Holmen, J.T.F. Keurentjes // Applied Catalysis A: General. – 2006. – Vol. 297. – № 2. – P. 182-188.

171. Zhou, D. Characterization and theoretical calculations as powerful compensators for kinetics in the study of heterogeneous catalytic mechanisms on esterifying carboxylic acid / D. Zhou, C. Dang, X. Chen et al. // Journal of Catalysis. – 2025. – Vol. 443. – P. 115967.

172. Silva, M.J. da Metal-Nitrate-Catalyzed Levulinic Acid Esterification with Alkyl Alcohols: A Simple Route to Produce Bioadditives / M.J. da Silva, M.T. Cordeiro // Processes. – 2024. – Vol. 12. – № 9. – P. 1802.

173. Wang, F. Interplay of Lewis and Brønsted Acid Sites in Zr-Based Metal–Organic Frameworks for Efficient Esterification of Biomass-Derived Levulinic Acid / F. Wang, Z. Chen, H. Chen et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – Vol. 11. – № 35. – P. 32090-32096.

174. Chávez-León, J.P. Investigating the Role of Brönsted and Lewis Acid Sites on

the Esterification of Levulinic Acid over Ti–Al–SBA-15 Bifunctional Catalysts / J.P. Chávez-León, H. González, D.A. Solís-Casados et al. // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2026. – Vol. 65. – № 22. – P. 11362-11377.

175. Suwannakarn, K. Solid brønsted acid catalysis in the gas-phase esterification of acetic acid / K. Suwannakarn, E. Lotero, J.G. Goodwin // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol. 46. – № 22. – P. 7050-7056.

176. Morterra, C. Surface features and catalytic activity of sulfated zirconia catalysts from hydrothermal precursors / C. Morterra, G. Cerrato, S. Ardizzone et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – Vol. 4. – № 13. – P. 3136-3145.

177. Saravanan, K. Sulfated zirconia: An efficient solid acid catalyst for esterification of myristic acid with short chain alcohols / K. Saravanan, B. Tyagi, H.C. Bajaj // Catalysis Science and Technology. – 2012. – Vol. 2. – № 12. – P. 2512-2520.

178. Parekh, A. Investigation on site-specific tolerance to water for solid acid catalysts employed for a model reaction of solketal formation / A. Parekh, M.K. Mishra, A.D. Shukla // Applied Catalysis A: General. – 2023. – Vol. 663. – P. 119268.

179. Liu, F. Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry / F. Liu, K. Huang, A. Zheng et al. // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 372-391.

180. Nijhuis, T.A. Water removal by reactive stripping for a solid-acid catalyzed esterification in a monolithic reactor / T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, F. Kapteijn, J.A. Moulijn // Chemical Engineering Science. – 2002. – Vol. 57. – № 9. – P. 1627-1632.

181. Beers, A.E.W. Esterification in a structured catalytic reactor with counter-current water removal / A.E.W. Beers, R.A. Spruijt, T.A. Nijhuis et al. // Catalysis Today. – 2001. – Vol. 66. – № 2-4. – P. 175-181.

182. Santos, K.M.A. The Role of Brønsted and Water-Tolerant Lewis Acid Sites in the Cascade Aqueous-Phase Reaction of Triose to Lactic Acid / K.M.A. Santos, E.M. Albuquerque, G. Innocenti et al. // ChemCatChem. – 2019. – Vol. 11. – № 13. – P. 3054-3063.

183. Yang, B. Understanding the optimal adsorption energies for catalyst screening in heterogeneous catalysis / B. Yang, R. Burch, C. Hardacre et al. // ACS Catalysis. – 2014. – Vol. 4. – № 1. – P. 182-186.

184. Tao, M. Tailoring the Synergistic Bronsted-Lewis acidic effects in Heteropolyacid catalysts: Applied in Esterification and Transesterification Reactions / M. Tao, L. Xue, Z. Sun et al. // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – № 1. – P. 13764.

185. Rehman, S. Strategies of making TiO2 and ZnO visible light active / S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 170. – № 2-3. – P. 560-569.

186. Nakata, K. TiO 2 photocatalysis: Design and applications / K. Nakata, A. Fujishima // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2012. – Vol. 13. – № 3. – P. 169-189.

187. Qiu, J. Recent applications of TiO2 nanomaterials in chemical sensing in aqueous media / J. Qiu, S. Zhang, H. Zhao // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2011. – Vol. 160. – № 1. – P. 875-890.

188. Bagheri, S. Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis / S. Bagheri, N. Muhd Julkapli, S. Bee Abd Hamid // The Scientific World Journal. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1-21.

189. Khan, H. Modification strategies of TiO2 based photocatalysts for enhanced visible light activity and energy storage ability: A review / H. Khan, M.U.H. Shah // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11. – № 6. – P. 111532.

190. Serpone, N. Is the band gap of pristine TiO2 narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? / N. Serpone // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – № 48. – P. 24287-24293.

191. Nowotny, J. Defect chemistry and defect engineering of TiO2-based semiconductors for solar energy conversion / J. Nowotny, M.A. Alim, T. Bak et al. // Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44. – № 23. – P. 8424-8442.

192. Bai, S. Defect engineering in photocatalytic materials / S. Bai, N. Zhang, C.

Gao, Y. Xiong // Nano Energy. – 2018. – Vol. 53. – P. 296-336.

193. Sarkar, A. The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures / A. Sarkar, G.G. Khan // Nanoscale. – 2019. – Vol. 11. – № 8. – P. 3414-3444.

194. Su, J. Self-modification of titanium dioxide materials by Ti3+ and/or oxygen vacancies: New insights into defect chemistry of metal oxides / J. Su, X. Zou, J.S. Chen // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4. – № 27. – P. 13979-13988.

195. Li, J. Oxygen vacancy/Ti3+ engineered TiO2 nanotube arrays prepared by in-situ exfoliation with H2 bubbles: A visible-light-driven self-supporting photocatalyst for detoxfication of chloraphenicol / J. Li, D. Cheng, Z. Chen et al. // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 9. – № 6. – P. 106670.

196. Naldoni, A. Photocatalysis with reduced TiO 2 : From Black TiO 2 to cocatalyst-free hydrogen production / A. Naldoni, M. Altomare, G. Zoppellaro et al. // ACS Catalysis. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 345-364.

197. Dong, B. Species, engineering and characterizations of defects in TiO2-based photocatalyst / B. Dong, T. Liu, C. Li, F. Zhang // Chinese Chemical Letters. – 2018. – Vol. 29. – № 5. – P. 671-680.

198. Brant, A.T. Triplet ground state of the neutral oxygen-vacancy donor in rutile TiO2 / A.T. Brant, E.M. Golden, N.C. Giles et al. // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89. – № 11. – P. 115206.

199. Li, X. Energetics of charged point defects in rutile TiO2 by density functional theory / X. Li, M.W. Finnis, J. He et al. // Acta Materialia. – 2009. – Vol. 57. – № 19. – P. 5882-5891.

200. Wang, Z. Formation, Detection, and Function of Oxygen Vacancy in Metal Oxides for Solar Energy Conversion / Z. Wang, R. Lin, Y. Huo et al. // Advanced Functional Materials. – 2022. – Vol. 32. – № 7. – P. 2109503.

201. Janczarek, M. Defective Dopant-Free TiO2 as an Efficient Visible Light-Active Photocatalyst / M. Janczarek, E. Kowalska // Catalysts. – 2021. – Vol. 11. – № 8. – P. 978.

202. Deskins, N.A. Distribution of Ti3+ surface sites in reduced TiO2 / N.A. Deskins, R. Rousseau, M. Dupuis // Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115. – № 15. – P. 7562-7572.

203. Shultz, A.N. Comparative second harmonic generation and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the UV creation and O2 healing of Ti3+ defects on (110) rutile TiO2 surfaces / A.N. Shultz, W. Jang, W.M. Hetherington et al. // Surface Science. – 1995. – Vol. 339. – № 1-2. – P. 114-124.

204. Gong, B. XPS study of cobalt doped TiO 2 films prepared by pulsed laser deposition / B. Gong, X. Luo, N. Bao et al. // Surface and Interface Analysis. – 2014. – Vol. 46. – № 10-11. – P. 1043-1046.

205. Yang, S. Photoinduced electron paramagnetic resonance study of electron traps in TiO2 crystals: Oxygen vacancies and Ti3+ ions / S. Yang, L.E. Halliburton, A. Manivannan et al. // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 94. – № 16. – P. 162114.

206. Xiong, L.-B. Ti 3+ in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application / L.-B. Xiong, J.-L. Li, B. Yang, Y. Yu // Journal of Nanomaterials. – 2012. – Vol. 2012. – № 1. – P. 831524.

207. Qiu, J.Y. Selective introduction of surface defects in anatase TiO2 nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen generation / J.Y. Qiu, H.Z. Feng, Z.H. Chen et al. // Rare Metals. – 2022. – Vol. 41. – № 6. – P. 2074-2083.

208. Kang, X. In situ formation of defect-engineered N-doped TiO2 porous mesocrystals for enhanced photo-degradation and PEC performance / X. Kang, X.Z. Song, S. Liu et al. // Nanoscale Advances. – 2019. – Vol. 1. – № 4. – P. 1372-1379.

209. Sukhanov, A.A. Magnetic resonance studies of Ar-ion irradiated rutile / A.A. Sukhanov, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin, R.I. Khaibullin // Magnetic resonance in solids. – 2023. – Vol. 25. – № 1. – P. 23102.

210. Doyle, S. Combinatorial ALD for the growth of ZnO/TiO2 nanolaminates and mixed ZnO/TiO2 nanostructured films / S. Doyle, L. Ryan, M.M. McCarthy et al. // Materials Advances. – 2022. – Vol. 3. – № 6. – P. 2896-2907.

211. Bharti, B. Formation of oxygen vacancies and Ti3+ state in TiO2 thin film and

enhanced optical properties by air plasma treatment / B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, R. Kumar // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 32355.

212. Feng, N. Unravelling the Efficient Photocatalytic Activity of Boron-induced Ti3+ Species in the Surface Layer of TiO2 / N. Feng, F. Liu, M. Huang et al. // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 34765.

213. Yin, W.J. Excess electrons in reduced rutile and anatase TiO2 / W.J. Yin, B. Wen, C. Zhou et al. // Surface Science Reports. – 2018. – Vol. 73. – № 2. – P. 58-82.

214. Cheng, H. Energetics and diffusion of intrinsic surface and subsurface defects on anatase TiO2(101) / H. Cheng, A. Selloni // The Journal of Chemical Physics. – 2009. – Vol. 131. – № 5. – P. 054703.

215. Deák, P. Polarons and oxygen vacancies at the surface of anatase TiO2 / P. Deák, J. Kullgren, T. Frauenheim // Physica Status Solidi - Rapid Research Letters. – 2014. – Vol. 8. – № 6. – P. 583-586.

216. Kim, S. Single oxygen vacancies of (TiO2)35 as a prototype reduced nanoparticle: Implication for photocatalytic activity / S. Kim, K.C. Ko, J.Y. Lee, F. Illas // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18. – № 34. – P. 23755-23762.

217. Deskins, N.A. Defining the role of excess electrons in the surface chemistry of TiO 2 / N.A. Deskins, R. Rousseau, M. Dupuis // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – № 13. – P. 5891-5897.

218. Zhang, Y. Interfacial defective Ti3+ on Ti/TiO2 as visible-light responsive sites with promoted charge transfer and photocatalytic performance / Y. Zhang, Y. Li, H. Yu et al. // Journal of Materials Science and Technology. – 2022. – Vol. 106. – P. 139-146.

219. Rahimi, N. Review of functional titanium oxides. II: Hydrogen-modified TiO2 / N. Rahimi, R. Pax, E.M.A. Gray // Progress in Solid State Chemistry. – 2019. – Vol. 55. – P. 1-19.

220. Fujimoto, M. Blackening of titanium dioxide nanoparticles by atomic hydrogen and the effect of coexistence of water on the blackening / M. Fujimoto, M.

Matsumoto, N. Nagatsuka, K. Fukutani // RSC Advances. – 2021. – Vol. 11. – № 7. – P. 4270-4275.

221. Rahimi, N. Mechanism of hydrogen modification of titanium-dioxide / N. Rahimi, R.A. Pax, E. MacA. Gray // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 815. – P. 152249.

222. Chen, X. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals / X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao // Science. – 2011. – Vol. 331. – № 6018. – P. 746-750.

223. Tjardts, T. Self-Modification of Defective TiO2 under Controlled H2/Ar Gas Environment and Dynamics of Photoinduced Surface Oxygen Vacancies. / T. Tjardts, M. Elis, J. Shondo et al. // ChemSusChem. – 2024. – Vol. 17. – № 16. – P. e202400046.

224. Chen, X. Properties of Disorder-Engineered Black Titanium Dioxide Nanoparticles through Hydrogenation / X. Chen, L. Liu, Z. Liu et al. // Scientific Reports. – 2013. – Vol. 3. – № 1. – P. 1510.

225. Rajaraman, T.S. Black TiO2: A review of its properties and conflicting trends / T.S. Rajaraman, S.P. Parikh, V.G. Gandhi // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 389. – P. 123918.

226. He, L. Surface modification of Ni/Al2O3 with Pt: Highly efficient catalysts for H2 generation via selective decomposition of hydrous hydrazine / L. He, Y. Huang, A. Wang et al. // Journal of Catalysis. – 2013. – Vol. 298. – P. 1-9.

227. Xing, M. Self-doped Ti3+-enhanced TiO2 nanoparticles with a high-performance photocatalysis / M. Xing, W. Fang, M. Nasir et al. // Journal of Catalysis. – 2013. – Vol. 297. – P. 236-243.

228. Sinhamahapatra, A. A new approach to prepare highly active and stable black titania for visible light-assisted hydrogen production / A. Sinhamahapatra, J.P. Jeon, J.S. Yu // Energy and Environmental Science. – 2015. – Vol. 8. – № 12. – P. 3539-3544.

229. Gao, J. Magnesiothermal reduction and doping strategies in engineered TiO2 for pharmaceutical degradation and CO2 conversion / J. Gao, H.O. Alsaab, M.H.

Zare, S. Shirazian // npj Clean Water. – 2025. – Vol. 8. – № 1. – P. 76.

230. Pitchaimuthu, S. Solution Plasma Process-Derived Defect-Induced Heterophase Anatase/Brookite TiO2 Nanocrystals for Enhanced Gaseous Photocatalytic Performance / S. Pitchaimuthu, K. Honda, S. Suzuki et al. // ACS Omega. – 2017. – Vol. 3. – № 1. – P. 898-905.

231. Jedsukontorn, T. Facile preparation of defective black TiO2 through the solution plasma process: Effect of parametric changes for plasma discharge on its structural and optical properties / T. Jedsukontorn, T. Ueno, N. Saito, M. Hunsom // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 726. – P. 567-577.

232. Raes, A. Black titania by sonochemistry: A critical evaluation of existing methods / A. Raes, R. Ninakanti, L. Van den Bergh et al. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2023. – Vol. 100. – P. 106601.

233. Ogawa, T. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO2 Thin Film Deposited by Reactive RF Sputtering under Oxygen-Rich Conditions / T. Ogawa, Y. Zhao, H. Okumura, K.N. Ishihara // Photochem. – 2022. – Vol. 2. – № 1. – P. 138-149.

234. Huang, C.H. Study on the photocatalytic activities of TiO2 films prepared by reactive RF sputtering / C.H. Huang, C.C. Tsao, C.Y. Hsu // Ceramics International. – 2011. – Vol. 37. – № 7. – P. 2781-2788.

235. Banerjee, S. Atmospheric pressure plasma deposition of TiO2: A review / S. Banerjee, E. Adhikari, P. Sapkota et al. // Materials. – 2020. – Vol. 13. – № 13. – P. 1-36.

236. Qian, R. Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO2 photocatalysis: An overview / R. Qian, H. Zong, J. Schneider et al. // Catalysis Today. – 2019. – Vol. 335. – P. 78-90.

237. Pan, X. Defective TiO2 with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications / X. Pan, M.-Q. Yang, X. Fu et al. // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5. – № 9. – P. 3601.

238. Cui, H. Function of TiO2 Lattice Defects toward Photocatalytic Processes: View of Electronic Driven Force / H. Cui, H. Liu, J. Shi, C. Wang // International Journal of Photoenergy. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1-16.

239. Bi, X. Tuning oxygen vacancy content in TiO2 nanoparticles to enhance the photocatalytic performance / X. Bi, G. Du, A. Kalam et al. // Chemical Engineering Science. – 2021. – Vol. 234. – P. 116440.

240. Liu, S. Fabrication and characterization of black TiO2 with different Ti3+ concentrations under atmospheric conditions / S. Liu, S. Yuan, Q. Zhang et al. // Journal of Catalysis. – 2018. – Vol. 366. – P. 282-288.

241. Khorashadizade, E. Alkali Metal Cation Incorporation in Conductive TiO2 Nanoflakes with Improved Photoelectrochemical H2 Generation / E. Khorashadizade, S. Mohajernia, S. Hejazi et al. // ChemElectroChem. – 2020. – Vol. 7. – № 7. – P. 1699-1706.

242. Hao, L. Oxygen Vacant Semiconductor Photocatalysts / L. Hao, H. Huang, Y. Zhang, T. Ma // Advanced Functional Materials. – 2021. – Vol. 31. – № 25. – P. 2100919.

243. Dong, Z. Electrochemical reduction induced self-doping of oxygen vacancies into Ti–Si–O nanotubes as efficient photoanode for boosted photoelectrochemical water splitting / Z. Dong, Y. Cai, K. Zhang et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – № 5. – P. 3554-3564.

244. Kim, J.U. Facile and controllable surface-functionalization of TiO2 nanotubes array for highly-efficient photoelectrochemical water-oxidation / J.U. Kim, H.S. Han, J. Park et al. // Journal of Catalysis. – 2018. – Vol. 365. – P. 138-144.

245. Mohajernia, S. Influence of Ti3+ defect-type on heterogeneous photocatalytic H2 evolution activity of TiO2 / S. Mohajernia, P. Andryskova, G. Zoppellaro et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – Vol. 8. – № 3. – P. 1432-1442.

246. Yan, X. Black Titanium Dioxide Nanomaterials in Photocatalysis / X. Yan, Y. Li, T. Xia // International Journal of Photoenergy. – 2017. – Vol. 2017. – P. 1-16.

247. Zhang, W. Black single-crystal TiO2 nanosheet array films with oxygen vacancy on {001} facets for boosting photocatalytic CO2 reduction / W. Zhang, J. Xue, Q. Shen et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 870. – P. 159400.

248. Simanjuntak, M. Photoluminescence of oxygen vacancy-rich nano-TiO2

photocatalyst for methylene blue color degradation / M. Simanjuntak, I. Made Joni, F. Faizal et al. // Materials Science and Engineering: B. – 2025. – Vol. 320. – P. 118401.

249. Lau, K. Differentiating between Acidic and Basic Surface Hydroxyls on Metal Oxides by Fluoride Substitution: A Case Study on Blue TiO2 from Laser Defect Engineering. / K. Lau, F. Niemann, K. Abdiaziz et al. // Angewandte Chemie (International ed. in English). – 2023. – Vol. 62. – № 12. – P. e202213968.

250. Biedrzycki, J. Fluorine- and niobium-doped TiO2: Chemical and spectroscopic properties of polycrystalline n-type-doped anatase / J. Biedrzycki, S. Livraghi, E. Giamello et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – № 16. – P. 8462-8473.

251. Di Valentin, C. Reduced and n-type doped TiO2: Nature of Ti3+ species / C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – № 48. – P. 20543-20552.

252. Guo, N. Uniform TiO2–SiO2 hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption–photodegradation of azo dyes and phenol / N. Guo, Y. Liang, S. Lan et al. // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 305. – P. 562-574.

253. Dihingia, P.J. Synthesis of TiO2 nanoparticles and spectroscopic upconversion luminescence of Nd3+-doped TiO2–SiO2 composite glass / P.J. Dihingia, S. Rai // Journal of Luminescence. – 2012. – Vol. 132. – № 5. – P. 1243-1251.

254. Shao, G.N. Enhancement of porosity of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO2–SiO2 systems synthesized by sol–gel process and their photocatalytic activity / G.N. Shao, Y. Kim, S.M. Imran et al. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – Vol. 179. – P. 111-121.

255. Nilchi, A. Sol-Gel Preparation of Nanoscale TiO2/SiO2 Composite for Eliminating of Con Red Azo Dye / A. Nilchi, S. Janitabar-Darzi, S. Rasouli-Garmarodi et al. // Materials Sciences and Applications. – 2011. – Vol. 2. – № 5. – P. 476-480.

256. Elias, N. Structure and properties of lipase activated by cellulose-silica polyethersulfone membrane for production of pentyl valerate / N. Elias, R.A.

Wahab, S. Chandren et al. // Carbohydrate Polymers. – 2020. – Vol. 245. – P. 116549.

257. Li, W. Silica nanoparticles functionalized via click chemistry and ATRP for enrichment of Pb(II) ion / W. Li, Y. Xu, Y. Zhou et al. // Nanoscale Research Letters. – 2012. – Vol. 7. – № 1. – P. 485.

258. Li, W. Di Enhancement of durable photocatalytic properties of cotton/polyester fabrics using TiO2/SiO2 via one step sonosynthesis / W. Di Li, J. Gao, L. Wang // Journal of Industrial Textiles. – 2017. – Vol. 46. – № 8. – P. 1633-1655.

259. Rendón-Rivera, A. Generation of highly reactive OH groups at the surface of TiO2 nanotubes / A. Rendón-Rivera, J.A. Toledo-Antonio, M.A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chávez // Catalysis Today. – 2011. – Vol. 166. – № 1. – P. 18-24.

260. Zedek, R. Effects of slight Fe (III)-doping on structural and optical properties of TiO2 nanoparticles / R. Zedek, H. Djedjiga, M. Megherbi et al. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – Vol. 100. – № 1. – P. 44-54.

261. Francisco-Santiago, P. Photoconductivity studies on amorphous and crystalline TiO 2 and TiO 2 :Eu 3+ thin films synthesized by sol-gel / P. Francisco-Santiago, J.A. García-Macedo, G. Valverde-Aguilar // Nanophotonic Materials IX. – 2012. – Vol. 8456. – P. 84560N.

262. Kim, H. Synthesis of diethylhexyl adipate by Candida antarctica lipase-catalyzed esterification / H. Kim, T. Kim, N. Choi et al. // Process Biochemistry. – 2019. – Vol. 78. – P. 58-62.

263. Narayan, R.C. Kinetics of non-catalytic synthesis of bis(2-ethylhexyl)sebacate at high pressures / R.C. Narayan, G. Madras // Reaction Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 2. – № 1. – P. 27-35.

264. Ferreira, A.B. Tin-Catalyzed Esterification and Transesterification Reactions: A Review / A.B. Ferreira, A.L. Cardoso, M.J. da Silva // International Scholarly Research Notices. – 2012. – Vol. 2012. – № 1. – P. 142857.

265. Cavallaro, P.A. Titanium Tetrachloride-Assisted Direct Esterification of Carboxylic Acids / P.A. Cavallaro, M. De Santo, M. Greco et al. // Molecules. – 2024. – Vol. 29. – № 4. – P. 777.

266. Ran, R.C. Polymer-Supported Lewis Acid Catalysts. IV. Complexes of Stannic Chloride and a Functional Polymeric Carrier / R.C. Ran, G.P. Mao // Journal of Macromolecular Science—Chemistry. – 1990. – Vol. 27. – № 2. – P. 125-136.

267. Peyravi, M. Novel thin film nanocomposite membranes incorporated with functionalized TiO2 nanoparticles for organic solvent nanofiltration / M. Peyravi, M. Jahanshahi, A. Rahimpour et al. // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Vol. 241. – P. 155-166.

268. Ni, G. Preparation of polystyrene/SiO2 nanocomposites by surface-initiated nitroxide-mediated radical polymerization / G. Ni, W. Yang, L. Bo et al. // Chinese Science Bulletin 2006 51:13. – 2006. – Vol. 51. – № 13. – P. 1644-1647.

269. Gokhale, K.M. Silica chloride (SiO2-Cl) catalyzed one pot synthesis of 2,3-disubstituted-thiazolidin-4-one / K.M. Gokhale, V.N. Telvekar // Synthetic Communications. – 2020. – Vol. 50. – № 9. – P. 1396-1403.

270. 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.

271. Yan, J. Catalytic synthesis of chloroacetates with thermoregulated ionic liquids based on vanadium-substituted polyoxometalate / J. Yan, Z. Wang, E. Yongsheng et al. // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – № 15. – P. 8404-8410.

272. 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 Chemistry. – 2008. – Vol. 10. – № 9. – P. 982-989.

273. 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.

274. Esteban Benito, H. Porous Silicates Modified with Zirconium Oxide and Sulfate Ions for Alcohol Dehydration Reactions / H. Esteban Benito, R. García Alamilla, J.M. Hernández Enríquez et al. // Advances in Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 2015. – № 1. – P. 325463.

275. Pizzio, L.R. Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions / L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C. V. Cáceres, M.N. Blanco // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 256. – № 1-2. – P. 125-139.

276. Doolin, P.K. Acidity studies of titania-silica mixed oxides / P.K. Doolin, S. Alerasool, D.J. Zalewski, J.F. Hoffman // Catalysis Letters. – 1994. – Vol. 25. – № 3-4. – P. 209-223.

277. Millini, R. Framework composition of titanium silicalite-1 / R. Millini, E. Previde Massara, G. Perego, G. Bellussi // Journal of Catalysis. – 1992. – Vol. 137. – № 2. – P. 497-503.

278. Imamura, S. Titanium sites of titania-silica mixed oxides for epoxidation activity and Lewis acidity / S. Imamura, T. Nakai, H. Kanai, T. Ito // Catalysis Letters. – 1994. – Vol. 28. – № 2-4. – P. 277-282.

279. Liu, G. Preparation of Titania−Silica Mixed Oxides by a Sol−Gel Route in the Presence of Citric Acid / G. Liu, Y. Liu, G. Yang et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – № 21. – P. 9345-9351.

280. Ferreira-Neto, E.P. Thermally stable SiO2@TiO2 core@shell nanoparticles for application in photocatalytic self-cleaning ceramic tiles / E.P. Ferreira-Neto, S. Ullah, V.P. Martinez et al. // Materials Advances. – 2021. – Vol. 2. – № 6. – P. 2085-2096.

281. Malani, H. Ultra Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics Study on Ethylene Polymerization Reaction Using CpSiH2NHTiCl2—Constrained Geometry Catalyst / H. Malani, S. Hayashi, A. Suzuki et al. // Topics in Catalysis 2009 52:6. – 2009. – Vol. 52. – № 6. – P. 724-730.

282. Mühlebach, J. The Peroxo Complexes of Titanium / J. Mühlebach, K. Müller, G. Schwarzenbach // Inorganic Chemistry. – 1970. – Vol. 9. – № 11. – P. 2381-2390.

283. Potemkin, V.A. Technique for energy decomposition in the study of “receptor-ligand” complexes / V.A. Potemkin, A.A. Pogrebnoy, M.A. Grishina // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2009. – Vol. 49. – № 6. – P. 1389-1406.

284. Mortier, W.J. Electronegativity Equalization: Application and Parametrization / W.J. Mortier, K. Van Genechten, J. Gasteiger // Journal of the American Chemical

Society. – 1985. – Vol. 107. – № 4. – P. 829-835.

285. Batsanov, S.S. Van der Waals radii of elements / S.S. Batsanov // Inorganic Materials. – 2001. – Vol. 37. – № 9. – P. 871-885.

286. 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.

287. 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.

288. 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, · Edwin A Alarcón, Á.G. Sathicq et al. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 2024 137:4. – 2024. – Vol. 137. – № 4. – P. 2081-2103.

289. Ali, S.H. Kinetic Study of Dowex 50 Wx8-Catalyzed Esterification and Hydrolysis of Benzyl Acetate / S.H. Ali, S.Q. Merchant // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – Vol. 48. – № 5. – P. 2519-2532.

290. Chan, K.W. Esterification of adipic acid with methanol over Amberlyst 35 / K.W. Chan, Y.T. Tsai, H. mu Lin, M.J. Lee // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2010. – Vol. 41. – № 4. – P. 414-420.

291. Wang, Q. Development of a safety analysis method for volatile organic compounds using 2-phenoxyethanol as solvent / Q. Wang, K. Noro, S. Hoshino et al. // Chemosphere. – 2024. – Vol. 350. – P. 140980.

292. Malenov, D.P. Stacking interactions of aromatic ligands in transition metal complexes / D.P. Malenov, S.D. Zarić // Coordination Chemistry Reviews. – 2020. – Vol. 419. – P. 213338.

293. Khanov, M. Heterogeneous catalysis of adipic acid esterification by titanium phosphate activated with $SOCL_2$ / M. Khanov, A. Abramian, N. Tarasova et al. //

Bulletin of the South Ural State University series “Chemistry.” – 2025. – Vol. 17. – № 4. – P. 173-188.

294. Ouellette, R.J. Alcohols: Reactions and Synthesis / R.J. Ouellette, J.D. Rawn // Organic Chemistry. – 2018. – P. 463-505.

295. Chen, J. Enhanced photocatalytic performance of TiO2 with tunable oxygen vacancies induced by H2/N2 mixture treatment / J. Chen, B. Wang, J. Li, J. Zhong // Solid State Sciences. – 2024. – Vol. 157. – P. 107726.

296. Zhu, J. Graphite Carbon Nitride Accelerating Interfacial Electron Transfer of Defect-Rich TiO2 for N2 Photofixation / J. Zhu, K. Li, N. Liu et al. // Catalysts. – 2025. – Vol. 15. – № 1. – P. 19.

297. Liu, Y.S. Formation of carriers in Ti-oxide thin films by substitution reactions / Y.S. Liu, Y.H. Lin, Y.S. Wei, C.Y. Liu // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111. – № 4. – P. 043103.

298. Bickley, R.I. Mechanistic aspects of the reduction of rutile titanium dioxide and its Re-oxidation. Development and destruction of crystallographic shear structures / R.I. Bickley, G.R. Garside, T. González-Carreño et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 2023. – Vol. 326. – P. 124174.

299. BOWKER, M. The surface structure of titania and the effect of reduction / M. BOWKER // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2006. – Vol. 10. – № 3-4. – P. 153-162.

300. Liu, J. *In situ* green oxidation synthesis of Ti^{3+} and N self-doped $SrTiO_xN_y$ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light / J. Liu, X. Ma, L. Yang et al. // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8. – № 13. – P. 7142-7151.

301. Hierro-Oliva, M. XPS Analysis of Ti6Al4V Oxidation Under UHV Conditions / M. Hierro-Oliva, A.M. Gallardo-Moreno, M.L. González-Martín // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2014. – Vol. 45. – № 13. – P. 6285-6290.

302. Zhu, L. Ligand-free rutile and anatase TiO_2nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells / L. Zhu, Q. Lu, L. Lv et al. // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – № 33. – P. 20084-20092.

303. Rasalingam, S. Influence of Ti–O–Si hetero-linkages in the photocatalytic

degradation of Rhodamine B / S. Rasalingam, H.S. Kibombo, C.M. Wu et al. // Catalysis Communications. – 2013. – Vol. 31. – P. 66-70.

304. Ji, Y. Facile Quantum Yield Determination via NMR Actinometry / Y. Ji, D.A. DiRocco, C.M. Hong et al. // Organic Letters. – 2018. – Vol. 20. – № 8. – P. 2156-2159.

305. Galbavy, E.S. 2-Nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry / E.S. Galbavy, K. Ram, C. Anastasio // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2010. – Vol. 209. – № 2-3. – P. 186-192.