

А. В. Дуров*

КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ДИОКСИДОМ ТИТАНА. ОБЗОР

Хотя поверхностные свойства различных материалов на основе диоксида титана, в частности взаимодействие TiO_2 с металлами, изучены меньше, чем для других оксидов, накоплен достаточно обширный фактический и теоретический материал относительно процессов, происходящих в системах металл— TiO_2 . Представлен обзор данных исследований.

Ключевые слова: диоксид титана, поверхностное взаимодействие с металлом.

Введение

Для эффективного управления свойствами материала необходимо детальное понимание процессов, происходящих как при изготовлении материала, так и в период его эксплуатации. Материалы на основе диоксида титана привлекают пристальное внимание ученых во всем мире благодаря сочетанию уникальных физико-химических характеристик, включая близкие термодинамические параметры полиморфных модификаций TiO_2 , высокую прочность связи Ti—O , невысокие окислительно-восстановительные потенциалы переходов между состояниями с различными степенями окисления. Все это определяет широкие перспективы и существующие технологические применения материалов на основе диоксида титана в различных процессах. В частности, диоксид титана используется в газовых сенсорах [1—8], варисторах и других электротехнических приборах [9—11], в качестве носителя для металлических катализаторов [12], потому системам металл— TiO_2 в последние десятилетия посвящено множество работ. Таким образом, уместно рассмотреть накопленный материал с точки зрения общих тенденций и перспектив, определить дальнейшие направления исследований.

Структура диоксида титана

Диоксид титана существует в нескольких модификациях, в природе встречаются анатаз и рутил (тетрагональной сингонии), а также брукит (ромбической сингонии) [13]. Кроме того, получены искусственные модификации TiO_2 высокого давления — ромбическая IV и гексагональная V [14]. И анатаз и брукит при нагревании необратимо превращаются в рутил, для анатаза фазовое превращение происходит в интервале температур приблизительно 600—900 °С в случае чистого TiO_2 , для брукита — при 750 °С. Брукит в любых условиях является метастабильной фазой.

* А. В. Дуров — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев.

Структура TiO_2 состоит из октаэдров TiO_6 , в которых ион титана расположен в центре, а ионы кислорода — по каждой из шести осей. При этом в рутиле октаэдры соединяются с соседними по двум ребрам, образуя цепочки, в анатазе — по четырем ребрам, чем обуславливается возникновение оси четвертого порядка, в бруките октаэдры соединены с соседними тремя ребрами и, таким образом, формируют орторомбическую структуру.

Из-за особенностей электронной структуры материалы на основе соединений переходных металлов, в том числе TiO_2 , имеют широкую область гомогенности, то есть могут образовывать фазы, состав которых отличается от стехиометрического. Нестехиометрический диоксид титана содержит разные типы дефектов: кислородные вакансии, как нейтральные, так и содержащие электроны (так называемые фарбен-центры), межузельные катионы Ti^{4+} и Ti^{3+} , двумерные дефекты смещения кристаллографических плоскостей. Тип дефектов зависит от дефицита кислорода, в частности при низких концентрациях дефектов ($x < 10^{-4}$) вакансии по кислороду представляют собой точечные дефекты, в то время как при более высоких степенях нестехиометрии формируются плоскости кристаллографического смещения, а точечные дефекты исчезают. То есть при восстановлении TiO_2 сначала образуются точечные дефекты (кислородные вакансии), которые затем приводят к формированию плоскостей кристаллографического сдвига [15].

Наиболее устойчивой для рутила является поверхность (110), она содержит чередующиеся ряды катионов титана в пятерной и в шестерной координациях, над последними расположены ряды “мостиковых” кислородных анионов. Поверхность рутила (100) менее устойчива, она подвергается реконструкции $(1 \times 1) - (1 \times 3)$ с образованием микрофасок, соответствующих поверхности (110), и существенной релаксации. Поверхность (001) еще менее устойчива и подвержена различным реконструкциям. Стабильная, самоскомпенсированная поверхность анатаза (001) содержит титан в пятерной и кислород в двойной координации и так или иначе подвержена реконструкции, поверхность анатаза (101) содержит ступенчатые края. Возможны и другие структуры поверхности TiO_2 [16].

Отличительной особенностью поверхности диоксида титана является способность к относительно легкой реконструкции в условиях, например, окислительно-восстановительного отжига. Реконструкция сопровождается формированием микрограней, террас, ступеней и других структурных изменений, вызванных координационной ненасыщенностью поверхностных атомов.

Обзор работ по взаимодействию TiO_2 с металлами

В работах [17—22] исследовался контакт TiO_2 с чистым алюминием, поскольку практический интерес представляют композиты из алюмотитановых интерметаллидов, упрочненных оксидом алюминия [17, 18]. Данные композиты могут быть получены пропиткой порошка TiO_2 алюминием (хотя существуют и другие способы, например пропитка алюминием волокон титаната калия [23]). В работе [17] этот процесс был

рассмотрен с точки зрения состава исходных фаз после измельчения, а также теоретических расчетов возможного протекания реакций в зависимости от условий, высказано предположение, что TiO_2 восстанавливается до чистого титана при взаимодействии с алюминием. В работе [18] получен композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Al}_3\text{Ti}$ пропиткой алюминием предварительно синтезированного материала, содержащего 30% (мас.) TiO_2 и 70% (мас.) Al_2O_3 . Композит обладает достаточно высокой прочностью, вязкостью разрушения, твердостью. В работе исследовалось влияние исходного размера зерен и пористости синтезированного материала-прекурсора на свойства композита. В работе [19] пропитывали алюминием волокна TiO_2 , также был получен композит, состоящий из Al_2O_3 и алюминидов титана. Отмечено, что процесс при температурах выше 800 °С трудно поддается контролю, а при более низких температурах волокна TiO_2 не растворяются в алюминии, на их поверхности образуется слой TiO . Предложено после пропитки волокон при температурах ниже 800 °С проводить отжиг спеченного материала для получения композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Al}_3\text{Ti}$. В работе [20] также пропитывался материал из пористой $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ -керамики расплавами алюминия и Al—Si . При быстрой пропитке получены материалы, содержащие TiO_2 и алюминий или сплав алюминий—кремний, для формирования искомого композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Al}_3\text{Ti}$ или $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—AlTi}$ требовалась дальнейшая термообработка при 800 °С. Также исследовалась пропитка TiO_2 -керамики пористостью 25% алюминием. Утверждается, что процесс взаимодействия происходит в три стадии: сначала TiO_2 восстанавливается алюминием до Ti_2O_3 , затем Ti_2O_3 — до титана, который далее реагирует с алюминием, образуя Al_3Ti [21]. В работе [22] образование композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—алюминид}$ (в том числе с алюминидами титана) обеспечивается экзотермической реакцией алюминия и оксида.

Интересны работы [23—26], где исследовалось смачивание TiO_2 алюминием. Изучалось смачивание чистым алюминием TiO_2 -керамики [24]. Несмотря на высокую чистоту экспериментов, смачивание ($\theta < 90^\circ$) было достигнуто только при температурах около 1300 °С. Отмечено влияние атмосферы и метода, которым капля помещалась на подложку (с отрывом от капилляра до и после контакта с подложкой). Присутствие в экспериментальной атмосфере водорода приводит к существенному восстановлению TiO_2 до нестехиометрических фаз, хотя влияния на смачивание не отмечено. Алюминий впитывается в подложку с формированием в объеме TiO_2 двух зон: непосредственно под каплей обнаружены фазы $(\text{TiAl})_x\text{O}_y$ и $(\text{TiAl}_2)_x\text{O}_y$, далее в глубь керамики — фаза, богатая Al_2O_3 , также содержащая $(\text{Ti}_{27}\text{Al}_{73})_x\text{O}_y$, то есть имеет место восстановление титана из TiO_2 алюминием и диффузия алюминия в глубь TiO_2 . Кроме того, обнаружено повышение концентрации титана вблизи тройной точки, которое, по мнению автора, улучшает смачивание. Высокие краевые углы, по-видимому, являются следствием того, что TiO_2 интенсивно теряет кислород при нагревании в атмосферах эксперимента и на капле алюминия образовывалась оксидная пленка.

Исследовалось смачивание TiO_2 -керамики расплавом алюминия и Al—11Si , отмечена зависимость краевого угла смачивания от температуры [25]. Переход от несмачивания к смачиванию зафиксирован при

температурах около 940 °С, а в случае капиллярной очистки алюминиевого расплава — около 900 °С. Для алюминия при 1000 °С $\theta = 80^\circ$, а при 1100 °С $\theta = 64^\circ$. Расплав алюминий—кремний смачивает TiO_2 несколько лучше, чем чистый алюминий — при 1000 °С $\theta = 70^\circ$. Микроструктурные исследования показали, что алюминий реагирует с TiO_2 , продуктами реакции являются Al_2O_3 и фаза состава $\text{Al}(\text{Ti}, \text{O})$. Также отмечено проникновение алюминия в глубь керамики, образование частиц Al_2O_3 на межфазной поверхности. В случае расплава алюминий—кремний в расплаве образовывалась фаза TiSi_2 .

В работе [26] изучалось смачивание алюминием нановолокон TiO_2 , сформированных окислением покрытого золотом титана на воздухе. Нановолокна не смачиваются алюминием, признаков химического взаимодействия не обнаружено. Данный эффект объясняется тем, что существенную роль во взаимодействии алюминия с TiO_2 играют дефекты кристаллической структуры диоксида титана, а структура нановолокон гораздо более совершенна, чем объемного материала или порошка, поэтому никакого взаимодействия не наблюдается.

В работе [27] исследовалось взаимодействие тонких пленок алюминия с TiO_2 (стехиометрическим и дефектным) методами рентгеновской спектроскопии и низкоэнергетической электронной дифракции. Алюминий интенсивно взаимодействует и со стехиометрической и с нестехиометрической подложками при комнатной температуре. Количество алюминия, соответствующее монослою, окисляется полностью, ионы титана в подложке восстанавливаются, а дальний порядок TiO_2 теряется. При дальнейшем осаждении алюминия растет слой Al_2O_3 на поверхности TiO_2 , окисляется извлекаемым из подложки кислородом до тех пор, пока процесс не начинает лимитироваться скоростью диффузии анионов O^{2-} , тогда на поверхности нестехиометрической подложки (TiO_{2-x}) образуется смесь металлического алюминия и Al_2O_3 . Этот гетерогенный слой нестабилен и окисляется до оксида алюминия при отжиге, что также приводит к реоксидации восстановленной подложки. Присутствия интерметаллидов системы Al—Ti на межфазной поверхности не наблюдалось. В работе [28], а также в [29] исследовались кластеры алюминия на поверхности TiO_2 методами сканирующей тоннельной микроскопии, тоже было установлено, что алюминий интенсивно окисляется кислородом из TiO_2 -подложки при комнатной температуре. В работе [28] отмечено изменение поверхности TiO_2 из-за взаимодействия с алюминием: ”строчная“ структура превращается в ”сетевую“, утверждается, что алюминиевые кластеры ”смачивают“ поверхность TiO_2 при взаимодействии и дробятся. Обнаружено [29], что ширина запрещенной зоны зависит от размера кластера, при переходе от двумерных кластеров к трехмерным проявляются металлические свойства. В работе [30] TiO_2 был предварительно отожжен при 1000 °С, благодаря чему его поверхность (100) приобрела стабильную микрофасочную морфологию. Осажденный при комнатной температуре алюминий образует островки, тоннельная спектроскопия указывает на его металлические свойства. После отжига субмонослойная пленка алюминия реагирует с подложкой, что сопровождается реконструкцией поверхности TiO_2 . Сделан вывод, что существует

некий термодинамический барьер начала реакции алюминия и TiO_2 (100). В работе [31] исследовалось взаимодействие алюминия с очищенной и химически модифицированной обработкой калием и углеродом поверхностью TiO_2 (110). Чистую поверхность алюминий "смачивает" и окисляется, восстанавливая титан. Субмонослойные количества калия реагируют с TiO_2 аналогично и образуют прослойку оксида калия. Осажденный впоследствии алюминий конкурирует с калием "за кислород" с возможным формированием комплексов Al—O—K—Ti , восстанавливается больше титана на межфазной поверхности. Обработка углеродом замедляет последующее окисление осажденного алюминия и стабильность слоя Al_2O_3 .

Поскольку диоксид титана применяется в качестве основы для катализаторов, очень существенное внимание уделяется взаимодействию TiO_2 -материалов с соответствующими металлами. В частности, в работах [32—66] исследовалась каталитическая активность наноразмерных частиц золота на поверхности диоксида титана для низкотемпературного окисления CO [32, 33, 35—53, 55], частичного окисления углеводородов [33—35, 42, 52, 54, 55], деградации азокрасителей [54]. Отмечено, что эффективность данных катализаторов существенно зависит от дисперсности золота, оптимальный размер его частиц, согласно [33, 52], составляет около 3 нм. Наноразмерные частицы металла обладают шириной запрещенной зоны, присущей, скорее, полупроводникам, чем металлам, также уменьшение размера ведет к уменьшению координационного числа атомов золота на поверхности частиц, что напрямую связано с химической активностью — благодаря низкому координационному числу d -орбитали приближаются к уровню Ферми, чем обеспечивается взаимодействие с подложкой. В работе [46] исследовалась взаимосвязь каталитической активности и метода осаждения золота и платины на TiO_2 -подложку. В случае золота каталитическая активность была высокой при формировании полусферических частиц и низкой для сферических частиц, то есть существенным является образование прочной связи, взаимодействие золота и TiO_2 . Данную особенность можно объяснить следующим образом: каталитический эффект обеспечивается адсорбцией реагентов на катализаторе, а кислород в реакциях окисления CO и углеводородов адсорбируется в местах соединения частиц золота и подложки, в "тройной точке" [44]. Таким образом, прочный контакт металлических частиц с TiO_2 очень важен в производстве катализаторов. Отмечается [39, 47], что при высокотемпературной выдержке в атмосфере, содержащей кислород, каталитические свойства дисперсного золота на поверхности TiO_2 ухудшаются из-за укрупнения золотых частиц по механизму, аналогичному созреванию Оствальда [58], то есть имеет место миграция и слияние островков золота на поверхности TiO_2 . Согласно работе [39], где исследовалась каталитическая активность наноразмерных частиц золота на поверхности тонкой пленки TiO_2 , покрывающей молибденовую основу, существенную роль в образовании прочной связи Au—TiO_2 играет дефектность структуры диоксида титана, деградация катализатора объясняется не только сегрегацией наноразмерных "капель", но и восстановлением нестехиометрического диоксида титана подложки, благодаря чему разрушаются прямые связи золото—титан. Важным

аспектом каталитической активности названо “смачивание” TiO_2 наночастицами золота, то есть образование полусферических частиц, что указывает на взаимодействие осажденного золота с подложкой. Таким образом, существенную роль для эффективности катализаторов золото— TiO_2 играет взаимодействие металла с диоксидом титана, в частности его дефектность (нестехиометрия). Очень подробно система Au—TiO_2 изучена в работе [59], где рассматривались рост и фрагментация тонких пленок золота на TiO_2 , взаимодействие в системе, а также каталитические свойства Au—TiO_2 . На начальных стадиях осаждения золота на поверхность TiO_2 оно образует двумерные островки, хотя их толщина может быть больше одного монослоя, то есть их можно считать квазидвумерными. Потом происходит переход к трехмерному росту, причем, чем выше температура, тем раньше (при меньшем количестве осажденного золота) начинается переход. Начало перехода, размер и плотность трехмерных кластеров также зависят от дефектности поверхности: на предварительно отожженном TiO_2 переход начинается раньше, кластеры уменьшаются, их плотность возрастает. Отмечен эпитаксиальный рост двумерных кластеров, структура трехмерных не соотносится со структурой подложки. При отжиге двумерные кластеры трансформируются в трехмерные, равновесная форма которых зависит от межфазной энергии Au—TiO_2 . В данном исследовании [59] золото “не смачивало” подложку. При дальнейшем осаждении (до средней толщины слоя золота 2,5 нм) кластеры коалесцируют, слипаясь в образования неправильной формы, при толщине 5 нм формируются “червеобразные” структуры. Радиус кластера, при котором происходит переход от равноосного роста к слипанию, зависит от температуры и коэффициентов поверхностной диффузии, при этом мало зависит от скорости осаждения. Измерен равновесный краевой угол “смачивания”, для частиц золота, осажденных на TiO_2 , он составил $122 \pm 5^\circ$. На начальной стадии осаждения (двумерный рост) наблюдается смещение электронной плотности от золота к TiO_2 и расширение запрещенной зоны, при переходе к трехмерным кластерам данные эффекты нивелируются. Также исследованы адсорбция кислорода и каталитическое окисление CO , другие каталитические реакции, отмечена важная роль межфазной поверхности золото— TiO_2 в процессах катализа. В работе [60] также исследовалась роль межфазной поверхности Au—TiO_2 в окислении CO , для чего образцы готовились разными способами: химическим и газофазным осаждением TiO_2 на пленку золото/слюда, иммобилизацией коллоидов золота на пленку TiO_2 /золото/слюда и порошковый TiO_2 . Существенной разницы в адсорбции CO не отмечалось, тем не менее предполагается активность периферии между кластером золота и подложкой-носителем, на которых адсорбируется кислород, хотя допускается возможность, что кислород активируется на TiO_2 и только потом мигрирует на межфазную поверхность. В работе [61] изучали эпитаксиальный рост золотого покрытия на TiO_2 и влияние температуры, обнаружены различия в эпитаксиальных ориентациях осажденного золота. При исследовании роста ультратонких слоев золота на TiO_2 также наблюдали стадии двумерного и трехмерного роста золотых частиц [62]. Кроме того, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

исследовалась возможность взаимодействия между золотом и TiO_2 . Признаков межфазных реакций, в частности образования Ti^{3+} или Ti^{2+} , не обнаружено, что, по мнению авторов, соответствует теоретическим предпосылкам — золото не восстанавливает титан, поскольку обладает очень низким сродством к кислороду. Исследовались начальные стадии осаждения золота на TiO_2 , утверждается, что рост частиц золота сразу происходит по трехмерной модели — с образованием объемных кластеров [63]. Сначала формируются отдельные полусферические кластеры, далее они растут, коалесцируют и образуют “червеобразную” структуру, при дальнейшем осаждении наступает стадия “просачивания” — островки золота образуют непрерывную сеть на поверхности. Далее образуется сплошной шероховатый слой золота. Исследовалось влияние отжига, отмечен рост островков. Повышение температуры подложки при осаждении золота также приводило к росту островков, даже в случае большой средней толщины слоя золота, формировалось не сплошное покрытие, а отдельные частицы очень крупного и очень малого размеров и с гексагональной морфологией; наблюдалось двойникование. Также сравнивалось осаждение золота на стехиометрические и нестехиометрические подложки, на TiO_{2-x} образуются островки меньшего размера. В работах [64, 65] изучали влияние температуры и давления кислорода и CO в широком интервале (от 10^8 Па до атмосферного) на размеры кластеров золота, осажденного на поверхности TiO_2 . Наблюдается укрупнение кластеров, что объясняется ослаблением межфазной связи золота с подложкой, хотя природа данной связи не обсуждается. В работе [29] также отмечались двумерная и трехмерная стадии роста золотых кластеров на TiO_2 , кроме того, обнаружены признаки того, что кластеры зарождаются на дефектах поверхности TiO_2 , это может способствовать закреплению частиц золота на подложке. В работе [66], где исследовалась адсорбция SO_2 на катализаторе Au-TiO_2 , утверждается, что частицы золота, адсорбированные на TiO_2 , способствуют миграции анионных вакансий из глубины оксида на поверхность.

В работах [67—73] изучалась система серебро— TiO_2 . При воздействии кислорода под высоким давлением происходит трехмерный рост кластеров серебра на TiO_2 по механизму созревания Оствальда, транспортировка серебра между кластерами объяснялась участием Ag_2O , признаков взаимодействия металла с подложкой не обнаружено [67, 68]. В работе [69] исследовали влияние стехиометрии поверхности на морфологию частиц серебра, осажденного на TiO_2 , эффект проявляется при комнатной температуре, когда важную роль играет кинетика осаждения. Осаждение серебра на TiO_2 изучали оптическими методами, однозначно определено, что серебряные кластеры растут по трехмерной модели [70]. При исследовании методами сканирующей тоннельной микроскопии также наблюдался объемный рост частиц серебра на TiO_2 при осаждении [71]. Кроме того, отмечена их термическая стабильность — увеличение размеров частиц при отжиге сравнительно невелико; в то же время размер серебряных частиц больше, чем у полученных аналогичным способом медных покрытий на TiO_2 , что объясняется меньшим сродством серебра к кислороду. Исследовалось осаждение серебра на TiO_2 при низких температурах подложки — 125 К, наблюдался двумерный рост

серебряной пленки, отжиг приводил к формированию метастабильного покрытия с иглообразными частицами серебра [72]. В работе [73] показано, что при осаждении серебра на TiO_2 форма и размеры кластеров существенно зависят от скорости осаждения, температур подложки и отжига: при более высоких скоростях осаждения и температурах формируются более крупные кластеры, отжиг способствует переходу двумерных структур серебра на TiO_2 в трехмерные.

В работе [74] утверждается, что медь осаждается на поверхность TiO_2 по комбинированному механизму: рост начинается как двумерный, затем изменяется на островковый. При паровом осаждении меди на рутил образовывались исключительно трехмерные кристаллиты даже при температурах около 160 К [75]. Дефектность подложки не влияет на структуру осажденной меди, отжиг приводит к укрупнению кристаллитов. Наблюдаемые режимы роста объяснены слабым взаимодействием меди и TiO_2 . В работе [76] также отмечается трехмерный рост островков меди на TiO_2 , причем на начальных стадиях он самоограничивался — увеличивалось количество островков, а их размеры оставались почти постоянными. При отжиге возможно укрупнение островков, однако их средний размер мало изменяется. Предложены два объяснения: росту островков препятствуют поля деформаций, обусловленные несоответствием кристаллических структур меди и TiO_2 ; скорость, с которой дополнительные атомы меди достигают зародившихся островков, снижается с увеличением покрытия подложки медью, это может быть вызвано зарождением новых островков на дефектах структуры TiO_2 . Оба объяснения предполагают слабое сродство меди к TiO_2 . Согласно работе [77], морфология медного покрытия на TiO_2 сильно зависит от температуры как при осаждении, так и при последующей обработке: покрытия, осажденные при температурах от 300 до 400 °С, образуют кластеры, распределенные в близко упакованных доменах, и изолированные кластеры по всей поверхности. Повышение температуры приводит к изменениям, указывающим на массопередачу меди между кластерами и спекание. При температурах выше 500 °С образование кластеров подавляется, формируются пленки сложной морфологии; отжиг при 700 °С приводит систему в состояние равновесия, появляются агрегаты меди с выраженными гранями и большие открытые участки подложки. Результаты объясняются с помощью термодинамических расчетов и с учетом поверхностных натяжений в системе. В работе [78] обнаружены эпитаксиальный рост островков меди при ее осаждении на TiO_2 , две эквивалентные доменные ориентации, повернутые друг относительно друга на 180°, имели место дефекты упаковки и микроскопические двойники, вероятно, возникшие при слиянии островков; изучена атомная структура межфазной поверхности, преобладает стехиометрическая поверхность с мостиковыми рядами атомов кислорода, локально наблюдается структура восстановленного TiO_2 , ограниченная атомами как кислорода, так и титана. Эпитаксиальный рост и две доменные ориентации при осаждении меди на TiO_2 обнаружены также в работе [79]. Изучено влияние осажденного слоя меди на объемные структурные релаксации $\text{TiO}_2(110)$ [80]. Катионы титана на межфазной поверхности медь—оксид занимают положения, близкие к их позициям в объемной

структуре, а кислородные анионы, напротив, значительно смещены вертикально и горизонтально, что предполагает существенную связь медь—кислород. Контакт TiO_2 и осажденной на его поверхности меди (а также железа) изучали с использованием *in situ* ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии и обратной фотоэмиссионной спектроскопии. Не наблюдалось ни окисления меди, ни восстановления TiO_2 , ни переноса заряда [81].

В работах [82—177] изучалась возможность использования в качестве катализаторов микрочастиц металлов VIII группы на носителе из диоксида титана. В частности, в работе [82] исследовались системы с рутением, родием, палладием, осмием, иридием и платиной в контексте сорбционных способностей. Обнаружено, что в случае восстановления благородных металлов на поверхности дисперсного TiO_2 при 200 °С полученный материал проявляет высокую способность к адсорбции водорода и CO. В то же время восстановление этих металлов при 500 °С весьма снижает адсорбцию водорода и CO (практически до нуля). Этот эффект указывает на наличие химического взаимодействия благородного металла и TiO_2 (употреблен термин SMSI — ”strong metal-support interaction“, ”сильное взаимодействие металл—носитель“). Данное явление объясняли локальным дефицитом анионов на поверхности носителя (подложки) и, как следствие, взаимодействием атомов металла с восстановленными катионами подложки. Для TiO_2 эффект SMSI напрямую коррелирует с наличием на поверхности ионов Ti^{3+} . Природа взаимодействия рассмотрена с точки зрения образования связей металл—металл между атомами благородных металлов и катионами титана или, как альтернативы, формирования интерметаллических соединений. Эффект SMSI проявляется как миграция восстановленного диоксида титана (TiO_{2-x}) [83] на поверхность металлических частиц, распространение TiO_x по поверхности металла и металла по поверхности TiO_x , взаимодействие металла и титана из TiO_2 (в первую очередь, образование связей Me—Ti^{3+}).

Микрокластеры платины на поверхности TiO_2 исследовались с помощью СЭМ. Установлено, что часть титана восстанавливается и мигрирует в платиновые кластеры, а это является одним из аспектов взаимодействия [84]. В работах [85—89] также изучалось сильное взаимодействие платины с TiO_2 -подложкой и обнаружена инкапсуляция, то есть микрочастицы платины покрываются слоем частично восстановленного TiO_2 при вакуумном отжиге. Микрочастицы платины на подложке из TiO_2 исследовались методами фотоэмиссии, полученные данные для образцов Pt— TiO_2 после отжига в высоком вакууме при 500 °С интерпретируются как доказательство обмена электронами между платиной и диоксидом титана, что также означает интенсивное взаимодействие [90]. При исследованиях каталитического окисления альдегидов [91, 92], метанола [93] с участием системы Pt— TiO_2 отмечена благоприятная для катализа сверхвысокая дисперсность платины на поверхности TiO_2 , что также объясняется сильным взаимодействием платины и диоксида титана. В работе [93] с помощью СЭМ наблюдали единичные атомы платины, адсорбированные на поверхности TiO_2 , высказано и подтверждено расчетами предположение, что наиболее прочно атомы платины

адсорбируются на поверхностных анионных вакансиях TiO_2 . В работе [94] показано, что образование субоксидов титана способствует термодинамической стабильности платинового покрытия на TiO_2 ; атомы платины адсорбируются преимущественно на катионах титана в пятерной координации, которые выступают как центры зарождения платиновых кластеров. Химические связи между стехиометрическим TiO_2 и платиной не обнаружены, однако для предварительно восстановленного TiO_2 имеет место локализованный перенос электронов между Ti^{3+} и поверхностными атомами платины. Аналогичные результаты — адсорбция атомов платины на титановых катионах в пятерной координации, отсутствие взаимодействия платины с “идеальной” поверхностью TiO_2 и перенос заряда от Ti^{3+} к платине — приведены в работе [95]. При исследовании адсорбции CO [96] обнаружено, что кластеры платины на поверхности TiO_2 размером менее 20 нм обладают неметаллическими свойствами, в то время как кластеры более 40 нм полностью металлические, что существенно влияет на температуру десорбции CO — с увеличением размера кластера она повышается. На поверхности (1×1) кластеры распределены случайным образом, однако на поверхности (1×2) они зарождаются преимущественно на верхних участках “ярких” рядов (согласно изображениям, полученным с помощью сканирующего туннельного микроскопа). В работе [97] исследовалась электронная структура поверхности TiO_2 — как чистой, так и покрытой платиной. Для покрытия, соответствующего 0,2 монослоя, не прослеживается уровень Ферми, он становится заметным при 0,5 монослоя. Отсутствие поверхности Ферми указывает, что для платины на TiO_2 не существует дальнего упорядочения. В работе [98] наблюдалось спекание осажденной на TiO_2 платины при отжиге в водороде, однако оно значительно меньше, чем на других подложках. Частицы платины были преимущественно гексагональными, одинаковой толщины и очень тонкие. Подложка восстанавливалась до Ti_4O_7 , сделан вывод, что платина катализирует восстановление TiO_2 . Авторы полагают, что особенности платины для случаев осаждения на TiO_2 объясняются эффектом SMSI. Атомная модель зигзагообразной структуры для случая осаждения TiO_2 на платину, предложенная в работе [85], уточнена расчетами в [99]. Предполагается двуслойная пленка TiO_x на платине, межфазная поверхность содержит преимущественно платину и титан с кислородом в качестве перекрытия, остающихся под значительным напряжением. Поверхностный слой состоит из серии линейных дислокаций несоответствия на относительно слабой межфазной поверхности платина—титан, зигзагообразный рисунок возникает из-за сильных напряжений на границе слоев титана и кислорода. Изучали рост тонких пленок платины на TiO_2 , в интервале температур 160—420 К платина осаждается в виде трехмерных островков, размер которых увеличивается с повышением температуры [100]. Признаков взаимодействия платины с TiO_2 не наблюдалось. Если платина осаждается в присутствии CO , существенно улучшается смачивание. По мнению авторов, это объясняется высоким сродством платины к углероду, то есть CO играет роль поверхностно-активного вещества, адсорбируясь на поверхности: большая поверхность платины по сравнению с покрытой ею поверхностью TiO_2 в данной системе оказывается энергетически

выгодной. В большинстве исследований рассматривается поверхность (110) TiO_2 , поскольку она наиболее стабильна [101]. В работе [102] изучали поверхность (100) TiO_2 , фотоэмиссионная спектроскопия испаряющейся пленки показала наличие небольших кластеров платины. Положение Ti^{3+} на поверхности (1×3) существенно не изменялось и электронный перенос заряда практически отсутствовал. Для платиновых кластеров характерна ориентация (111). Для (001)-ориентированных подложек изменения в рентгеновских спектрах были слишком слабыми для надежного структурного анализа. В работе [103] исследовали поверхность (001) анатаза, Pt образует трехмерные нанокластеры с узким распределением по размеру. При отжиге в вакууме кластеры, которые первоначально располагались на террасах, мигрировали без коалесценции к ступенчатым краям по механизму диффузии кластеров. Автокорреляционный анализ показал, что диффузия происходила преимущественно вдоль атомных рядов.

В работе [104] исследовали катализаторы Pd— TiO_2 и Pt— TiO_2 . С помощью фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии обнаружен переход электронов из диоксида титана в металл, что характерно для сильного взаимодействия в системе, причем, чем интенсивнее взаимодействие, тем лучше каталитические свойства. Для дисперсного палладия, восстановленного на поверхности подложки TiO_2 — SiO_2 , методами рентгеновской адсорбционной спектроскопии обнаружены признаки взаимодействия палладия с диоксидом титана, в частности образование прямых связей палладий—титан и палладий—кислород [105]. В работе [106] смоделирована система Pd— TiO_2 для оценки корреляции между инкапсуляцией металлов и электронной структурой кристаллов TiO_2 . Происходит инкапсуляция кластеров Pd, нанесенных на кристаллы TiO_2 после облучения Ag^+ , которые легированы Nb или восстановлены отжигом в вакууме. Инкапсуляция не наблюдалась на обычных (невосстановленных, нелегированных или слабооблученных) кристаллах. Результаты указывают на сильную зависимость процесса инкапсуляции от плотности электронов в зоне проводимости TiO_2 и от пространственного заряда, образованного на границах Pd— TiO_2 . Это поведение контролируется начальным положением энергетического уровня Ферми (EF) металла и оксида до установления контакта. Утверждается, что инкапсуляции благоприятствует легирование оксидом. Сделан вывод о сильном взаимодействии металла с носителем (SMSI). При исследовании нанесенного на TiO_2 палладия для демонстрации эффекта SMSI применялась поляризация, индуцированная парагидрогеном, — после отжига системы в водороде при 500 °C наблюдаемые уровни поляризации были существенно ниже [107]. Кроме того, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что Pd частично присутствует в виде $\text{Pd}^{\delta+}$ после восстановления в атмосфере водорода при 500 °C. Эти результаты подтверждены просвечивающей электронной микроскопией, которая выявила образование $\text{Pd}^{\delta+}$ и растворение Pd в решетке диоксида титана. Изучались модельные образцы: наночастицы и пленки палладия на TiO_2 [108]. Исследования, проведенные с помощью туннельного микроскопа, показали, что на поверхности наночастиц Pd и пленок после отжига выше

800 К сформировались новые структуры двух типов: зигзагообразная с элементарной ячейкой, содержащей семь атомов, и более сложная структура “колеса со спицами”, содержащая 25 атомов в элементарной ячейке. Структуры возникают благодаря миграции TiO_2 на поверхность палладия, высказано предположение, что поверхностный слой, сформировавшийся благодаря эффекту SMSI, представляет собой смешанный сплав Pd и Ti с двумя дискретными соотношениями атомов: $\text{Pd} : \text{Ti} = 1 : 1$ (“колесо со спицами”) и $1 : 2$ (“зигзаг”). Чтобы понять процесс и эволюцию взаимодействия металл—носитель системы Pd— TiO_2 , изучили катализаторы Pd— TiO_2 , восстановленные при разных температурах [109]. Обнаружено присутствие фаз, содержащих титан, на поверхности наночастиц Pd. Показано, что взаимодействие существенно зависит от температуры восстановления и газовой среды, но также влияют обработка носителя и природа материалов-прекурсоров. Влияние температуры наиболее значительно, например при 800 °С взаимодействие настолько сильно, что образуются наночастицы сплава PdTi. С помощью сканирующей туннельной спектроскопии исследовалась поверхность TiO_2 при обжиге непосредственно, в том числе зарождение и рост частиц палладия [110]. Наблюдалась димеры и тетрамеры кластеров палладия, одиночных атомов не обнаружено. Это соответствует “классической” модели, согласно которой только мономеры палладия подвижны. Изучали рост микрочастиц палладия на дефектной поверхности TiO_2 . При комнатной температуре на слабовосстановленной подложке кластеры больше размером и покрывают преимущественно края ступеней, на сильновосстановленной — террасы [111]. При повышенных температурах кластеры покрывают края и террасы примерно одинаково, однако на слабовосстановленной подложке скорость их роста выше и расположены они плотнее. Данные, полученные для палладия на TiO_2 , аналогичны данным для золота: кластеры растут по трехмерному механизму, однако для малых покрытий наблюдались квазидвумерные кластеры, отжиг приводит к образованию гексагональных микрокристаллов палладия [29]. В работе [112] установлено изменение структуры покрытия палладия на TiO_2 в зависимости от количества осажденного металла: четко очерчены трехмерные островки при малых покрытиях, губчатая пленка — при больших. Отжиг при 473 и 773 К образцов с малым покрытием вызывает незначительное увеличение размера островков, у образцов с большим покрытием эффект заметнее. Отжиг при 973 К приводит к спеканию островков палладия у всех образцов. Наблюдается снижение соотношения палладий/титан и восстановление подложки при отжиге. Согласно результатам теоретических расчетов [113], для малых покрытий атомы палладия с большей вероятностью адсорбируются на мостиковых атомах кислорода, а при дальнейшем осаждении — на рядах катионов титана. Палладий образует ковалентную связь, слегка поляризованную к поверхности, но без значительного переноса заряда. Расчеты показали нестабильность палладиевых димеров из-за прочной связи с подложкой, что противоречит экспериментальным данным [110]. Установлено, что островки палладия растут эпитаксиально к поверхности TiO_2 : Pd (111) на TiO_2 (110) и Pd [121] на TiO_2 [001] в интервале температур от комнатной до 1170 К и для всех относительных толщин покрытия от 0,5 до 4 нм [114]. После

1170 К происходит инкапсуляция островков палладия, при этом структура палладия не изменяется, то есть инкапсулирующий материал транспортируется на палладий с подложки. При исследовании адсорбции муравьиной кислоты на поверхности TiO_2 , покрытой микрочастицами палладия, обнаружены доказательства инкапсуляции палладиевых частиц при более низкой температуре — 800 К [115]. Отжиг в кислороде существенно влияет на материалы, содержащие осажденный на TiO_2 палладий [116]: наночастицы палладия на субстехиометрическом TiO_2 диссоциативно адсорбируют кислород при 673 К, который "перетекает" на носитель, где происходит дальнейшая реакция. Перетекший кислород повторно окисляет поверхность, удаляя внедренные ионы Ti^{n+} , захваченные кристаллической решеткой, как правило, повторно выращивает TiO_2 вокруг частиц и над ними. Данная схема смоделирована в работе [117] с применением модели Монте-Карло, результаты подтверждены исследованиями с помощью сканирующей туннельной микроскопии. Изучалась адсорбция CO для системы палладий— TiO_2 , представлены доказательства, что кластеры палладия преимущественно относятся к (100) и (110) типам [118]. Отжиг при 500 К приводит к слиянию кластеров. В работе [119] исследовалось покрытие палладием поверхности TiO_2 (100), кластеры образуются только при очень малых покрытиях, эквивалентных 0,01 монослоя, при больших покрытиях они сливаются.

В работах [120—128] исследовались системы родий— TiO_2 . С помощью туннельной сканирующей микроскопии изучено влияние среды на структуру наночастиц родия. Воздействие различных газовых сред (CO , NO , H_2 , CO_2) при низких (300—400 К) температурах приводит к дроблению наночастиц до одиночных атомов, а при нагреве до более высоких температур происходит агломерация родия в крупные кристаллиты [120, 121]. Более мелкие частицы дробятся интенсивнее. Инкапсуляция наночастиц Rh, нанесенных на поверхность TiO_2 , исследована с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии [122]. В случае стехиометрической и хорошо упорядоченной поверхности TiO_2 инкапсуляции при вакуумном отжиге не наблюдалось, однако ее удавалось вызвать отжигом в водороде. Островки фазы TiO_x на верхней части родиевых частиц были четко определены с помощью сканирующей туннельной микроскопии. В случае специально выращенных крупных кристаллитов родия диаметром 10—15 нм отжигом в водороде при 750 К инкапсуляция сопровождается существенными морфологическими изменениями (коррозией или разрушением) наночастиц. Бомбардировка стехиометрической поверхности TiO_2 аргоном для создания поверхностных и подповерхностных катионов Ti^{3+} перед осаждением родия приводит к инкапсуляции частиц Rh при вакуумном отжиге. Наночастицы родия на поверхности TiO_2 исследовались методом EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [123]. После отжига и восстановления обнаружены признаки структурной перестройки TiO_2 вблизи границы с родием, что объясняют образованием связей родий—титан, хотя доказательств миграции субоксидов титана на поверхность родиевых частиц не выявлено. Изучалась модель катализатора Rh— TiO_2 ,

кластеры $\text{TiO}_2\text{—Rh}^0$ были сформированы термическим разложением предварительно полученного композита $\text{TiO}_2\text{—Rh(CO)}$ при разных температурах [124]. Исследовалось воздействие газовых сред CO и NO , наблюдалось разрушение кластеров, причем продукты реакции стабилизируются образовавшимися при взаимодействии с чистым родием поверхностными дефектами TiO_2 . После отжига при 800 К происходит инкапсуляция родия, что снижает адсорбцию NO , хотя разрушение кластеров все же имеет место. В работе [125] также рассматривалось воздействие газовой среды ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$, HCO_x) на структуру катализаторов Rh—TiO_2 и $\text{Rh—Nb}_2\text{O}_5$. Утверждается, что в результате взаимодействия катализатора с $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ происходит дезинтеграция наночастиц родия до отдельных атомов на поверхности TiO_2 . Это нежелательно для синтеза метана, поскольку отдельные атомы родия селективны к формированию CO . Также установлено, что предварительная обработка TiO_2 HCO_x , в частности муравьиной кислотой, способствует эффекту благодаря возникновению кислородных вакансий в TiO_2 . Для системы родий— TiO_2 исследовалось влияние эффекта SMSI на каталитические свойства материала (гидрогенолиз метилциклопентана) [126]. Выявлено, что “загрязнение” родия TiO_x , препятствующее адсорбции водорода, не влияет на активность катализатора. В работе [127] утверждается, что окислительная или восстановительная обработки могут изменять свойства катализатора Rh—TiO_2 из-за упрочнения или ослабления связи металлических частиц с подложкой. Нужно отметить исследование [128], где сравнивалось SMSI для систем платина— TiO_2 и родий— TiO_2 . Установлено, что платина взаимодействует с диоксидом титана интенсивнее. В работе [129] полная инкапсуляция микрочастиц родия на поверхности TiO_2 после 773 К обнаружена методом спектроскопии рассеяния ионов и подтверждена исследованиями адсорбции CO . На поверхность TiO_2 методом диссоциативной адсорбции $\{\text{Rh(CO)}_2\text{Cl}\}_2$ было осаждено соединение Rh(CO)_2 [130]. Десорбция CO при нагревании до 300 К или взаимодействие с водородом приводили к образованию высокодисперсного Rh_x^0 , Rh(CO)_2 может быть частично регенерирован воздействием CO . При нагревании выше 300 К зарождаются более крупные частицы родия и регенерация Rh(CO)_2 становится невозможной. Исследовался рост микрочастиц родия на поверхности TiO_2 при комнатной температуре [131]. Частицы растут по трехмерной модели, демонстрируют узкое распределение по размерам, при отжиге коалесцируют.

Изучались наночастицы иридия на поверхности TiO_2 [132]. Отмечается сегрегация иридия (увеличение размера частиц) при отжиге, а также их разрушение под воздействием CO . Признаков SMSI не наблюдалось. Катализаторы из платины и иридия, нанесенных на носитель из смеси TiO_2 и Al_2O_3 , показали средние значения адсорбции между аналогичными значениями катализаторов с носителями из чистого TiO_2 или Al_2O_3 , что подтверждает SMSI между TiO_2 и благородными металлами, в частности иридием [133]. Обратимый эффект SMSI для системы иридий— TiO_2 также обнаружен при исследовании парной селективности катализаторов гидрирования пропена [134]. При

восстановительной обработке катализатора Ir / TiO₂ наблюдалось значительное обратимое увеличение парной селективности. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия обнаружила частичное восстановление TiO₂, электронная микроскопия подтвердила "разглаживание" частиц иридия после высокотемпературного восстановления. Признаки SMSI (появление восстановленного TiO₂ на поверхности микрочастиц иридия) выявлены также при гидрогенизации фурфурола [135]. Исследовался комплексный катализатор: микрочастицы иридия и золота на рутиловой основе [136]. Установлено формирование монометаллических частиц золота и биметаллических иридий—золото, наличие золота способствует устойчивости иридия к окислению на воздухе. Сравнивались катализаторы, содержащие микрочастицы иридия, золота и иридий—золота на рутиловом носителе [137]. Отмечено образование двух типов кристаллитов: крупных золотых и малых кубоктаэдрических, содержащих иридий или иридий и золото. Малые кристаллиты более устойчивы, что объяснено сходством структур TiO₂ и IrO₂, в то время как кристаллические решетки золота и рутила несовместимы. Каталитическая активность биметаллических катализаторов улучшается благодаря синергетическому эффекту золота и рутила.

Исследовалось взаимодействие микрочастиц никеля и TiO₂ [138—144]. Как правило, катализаторы Ni—TiO₂ готовят пропиткой пористого TiO₂ раствором, содержащим Ni³⁺, с последующим восстановлением (кальцинацией). Наблюдалось формирование связи никель—TiO₂ непосредственно методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показана роль Ti³⁺ в образовании прочной связи никеля с подложкой [138]. При исследованиях формирования композита никель—TiO₂ отмечена взаимная диффузия NiO и TiO₂ до восстановления, что приводило к образованию NiTiO₃ [139]. После восстановления обнаружено присутствие восстановленного TiO₂ на поверхности частиц никеля, сделан вывод, что ионы титана транспортируются на поверхность никеля через промежуточное формирование титаната с последующей сегрегацией TiO_x при восстановлении. Аналогичные результаты: формирование NiTiO₃ и осаждение TiO₂ на поверхности частиц никеля после восстановления в водороде, получены в работах [140, 141]. Исследовали взаимодействие атомарного никеля и TiO₂ методом рентгеновской фотоэмиссии [142], установлено, что энергия связи никеля с подложкой меньше, чем между атомами никеля в газовой фазе. Также изучалась электронная структура никеля, осажденного на поверхность стехиометрического и восстановленного TiO₂, в случае нестехиометрической подложки диффузия электронов из никеля в оксид подавляется слоем "накопления электронов", что благоприятно для применения данных композиций в качестве катализаторов. Интересна работа [143], где при изготовлении анодов топливных ячеек, представляющих собой дисперсный никель в пористой матрице из стабилизированного ZrO₂, использован эффект SMSI: суспензия TiO₂ в спирте инфильтруется в матрицу, состоящую из ZrO₂ и NiO совместно с никельсодержащим раствором. После восстановления никеля его взаимодействие с TiO₂ препятствует глобуляции никелевых частиц, поэтому повышается стабильность анода. В работе [144] исследовались

системы никель— TiO_2 и палладий— TiO_2 методом инфракрасной Фурье-спектроскопии при контакте с CO. Для палладия обнаружено повышение электронной плотности, что является признаком сильного взаимодействия, для никеля свидетельств SMSI не обнаружено. Эти данные объясняются более высоким уровнем Ферми у палладия. В работе [145] выявлено, что осаждение никеля на поверхность TiO_2 происходит в две стадии: сначала никель адсорбируется в виде атомного слоя, а при количестве никеля выше одного монослоя — по трехмерному механизму (рост Странского—Крыстанова [146]). Расчеты из первых принципов [147] показали, что первоначально никель адсорбируется на “мостиковых” анионах кислорода и атомах вторичного поверхностного кислорода. Связь никеля с подложкой намного прочнее, чем между атомами никеля, связь никель— TiO_2 имеет ионно-ковалентный характер. В работе [148] наблюдали исключительно двумерный рост никеля при осаждении на TiO_2 до 1,6 эквивалентного монослоя. Для более тонкого слоя предложена и экспериментально подтверждена модель, согласно которой атомы никеля образуются в каналах, созданных атомами кислорода на поверхности TiO_2 . В то же время в работе [149] наблюдали рост островков никеля на TiO_2 по трехмерному механизму, что согласуется с термодинамическими расчетами авторов. На начальной стадии островки не имели преимущественной ориентации, однако потом росли эпитаксиально. Отжиг приводит к укрупнению островков. После обработки никеля кислородом образуются частицы NiO, также эпитаксиально сориентированные к TiO_2 , восстановление NiO не возвращает ориентацию никеля до окисления, она сохраняется как у NiO. Представлена модель, согласно которой изменение эпитаксиального соотношения объясняется наличием межфазного слоя оксида никеля между частицами восстановленного никеля и TiO_2 . Исследовалось осаждение никеля на поверхность (100) TiO_2 с разной степенью стехиометрии [150]. На квазистехиометрической подложке сначала никель осаждался сплошным слоем до толщины 2—3 атома, потом образовывались зародыши. На нестехиометрических подложках никель диффундирует в глубь TiO_2 даже при комнатной температуре.

Кобальт и железо применяются в качестве катализаторов для получения углеводородов из синтез-газа по методу Фишера—Тропша [151]. Катализаторы получают введением соединений кобальта в пористый либо дисперсный TiO_2 с последующим восстановлением. Установлено [152, 153], что каталитическая активность системы кобальт— TiO_2 повышается с ростом дисперсности кобальта, которая может быть обеспечена интенсивным взаимодействием кобальта с подложкой, хотя слишком сильное взаимодействие вызывает формирование субоксидов TiO_x , они препятствуют восстановлению кобальта из CoO [154, 155]. На характер взаимодействия в системе влияет соотношение количества узлов Ti^{3+} и Ti^{4+} [156—158], преобладание Ti^{4+} на поверхности TiO_2 способствует образованию промежуточных (“удерживающих кобальт”) соединений, таких как CoTiO_3 [156, 159] или $\text{Co}^0(\text{H}_x\text{TiO}_y)$ [157]. Также существенно влияет дисперсность TiO_2 . Обнаружено [160], что с уменьшением размера частиц носителя увеличивается количество CoTiO_3 в системе, это изменяет каталитические свойства материала. Также

сравнивали восстановление чистого Co_3O_4 (без носителя) и нанесенного на поверхность TiO_2 , выявлены признаки взаимодействия. Установлено, что Co_3O_4 , нанесенный на TiO_2 , восстанавливается менее интенсивно, что объяснено образованием титаната, а также проникновением кобальта в глубь TiO_2 . Также отмечено [161] влияние размера частиц на взаимодействие кобальта с TiO_2 : с увеличением дисперсности частиц кобальт интенсивнее окисляется. В работе [162], где исследовали взаимодействие микрочастиц кобальта и его оксида с TiO_2 , утверждается, что свойства TiO_2 может изменять только металлический кобальт. Обнаружено, что металлический кобальт диффундирует в стехиометрический TiO_2 при 700 К, а в нестехиометрический — при 500 К, что сопровождается восстановлением подложки. Исследовалась [163] адсорбция Co (II) на поверхностях TiO_2 (110) и (001). Комплексы Co (II) на обеих поверхностях адсорбируются в местах, соответствующих положениям ионов титана для “продолжения” структуры, из чего делается вывод, что даже если при осаждении паров металлов в высоком вакууме адсорбционные свойства разных кристаллографических поверхностей TiO_2 сильно отличаются, в случае адсорбции из растворов проявляется схожесть. Не обнаружено доказательств существования связей кобальт—кобальт и кобальт—титан. В работе [164] изучали зарождение и рост кластеров Co на вакуумно-отожженном (восстановленном) и окисленном TiO_2 . На вакуумно-отожженном TiO_2 (110) кластеры Co растут как трехмерные островки при покрытиях толщиной от 0,02 до 0,25 монослоев, но высота кластеров колеблется от ~0,3 до 0,5 нм. Это указывает на то, что они содержат менее трех слоев. В дополнение к малым размерам кластера высокая плотность зарождения кластеров Co и отсутствие преимущественного зарождения на краях ступеней показывают, что диффузия для атомов Co на поверхности TiO_2 медленная. Напротив, осаждение других металлов, таких как Au , Ni и Pt , на TiO_2 , приводит к более крупным размерам кластеров с меньшим числом центров зародышеобразования и преимущественным зародышеобразованием на краях ступеней. Кобальт остается в металлическом состоянии и TiO_2 мало восстанавливается. Сравнение энергий связи металл—диоксид титана, рассчитанных для Co , Au , Ni и Pt , указывает на то, что более интенсивное взаимодействие соответствует более низким скоростям диффузии на поверхности. Кроме того, на поверхности стехиометрического TiO_2 скорость диффузии всех металлов уменьшается, что приводит к меньшим размерам кластеров и более высокой плотности кластеров по сравнению с ростом на восстановленном TiO_2 . Расчеты подтверждают, что энергии адсорбции металл—титан выше на окисленных поверхностях. Это согласуется с более низкими скоростями диффузии, наблюдаемыми экспериментально.

В работах [165—176] исследовалась система железо— TiO_2 . На основании данных по каталитической активности при окислении азота утверждается [165], что взаимодействие между металлическим железом и TiO_2 начинается при температурах восстановления около 773 К, при 713 К признаков взаимодействия не обнаружено. Наблюдались явления SMSI, отмечено влияние взаимодействия железа и TiO_2 на переход анатаз—рутил [166, 167], в работе [166] данный эффект объясняется влиянием

возникающих при восстановлении ионов Fe^{2+} , в [167] — появлением тройного соединения при относительно низких температурах. Фиксировали взаимосвязь фазового перехода анатаз—рутил и SMSI также для систем Th— TiO_2 и Cu— TiO_2 [166], установлено, что присутствие металла в системе снижает температуру перехода. Те же вопросы рассматриваются в работе [168], где утверждается, что процессы фазовой трансформации, SMSI и роста зерен TiO_2 взаимосвязаны. Предложен следующий механизм: образование Ti^{3+} при восстановлении способствует как ускорению фазовой трансформации и роста зерен, которые мигрируют на поверхность металлических частиц железа, так и образованию TiO_x . Частицы железа, формирующиеся на поверхности рутила, значительно меньше, чем на поверхности анатаза. Это объясняется тем, что неполностью восстановленные ионы железа Fe^{3+} и Fe^{2+} обеспечивают сцепление железа с поверхностью рутила и препятствуют агрегации металлических частиц, в то время как ионы железа диффундируют в глубь анатаза. Обработка водородом при 608—707 К слоя оксида железа толщиной 5 нм на TiO_2 приводит к образованию микрочастиц металлического железа, при 773 К эти кристаллиты железа “распространяются” (“смачивают” подложку), образуя частицы с “тонкокристаллической” морфологией [169—171]. При 875 К железо способствует восстановлению диоксида титана, при этом Fe^{2+} и Fe^{3+} диффундируют в глубь TiO_2 . Обработка восстановленных образцов кислородом при 950 К не делает обратным процесс — формируются крупные частицы FeTi_2O_5 . Отсутствие обратимости объясняется интенсивным взаимодействием между железом и титаном, что проявляется в образовании высокодисперсного и активно взаимодействующего железа (например, $\gamma\text{-Fe}$, Fe_xTi , где $1 \leq x \leq 2$) или FeTi_2O_5 . Исследовался рост пленок железа (а также платины) на поверхности (001) TiO_2 [172], наблюдались снижение рабочей функции, изменения вторичной электронной эмиссии и характеристик Оже, последнее указывает на необычные изменения валентной зоны для межфазной области. При осаждении железа на TiO_2 (110) обнаружено [173], что железо осаждается “слой за слоем”, происходит миграция кислорода с поверхности TiO_2 в железо, тип образовавшихся соединений железа зависит от стехиометрии поверхности TiO_2 (содержания кислорода) и количества железа. Измерения низкоэнергетического рассеяния [79] показали рост кластеров в случае осаждения железа на поверхность TiO_2 при комнатной температуре, хотя Fe имеет тенденцию смачивать поверхность TiO_2 лучше, чем более тяжелые переходные металлы. На межфазной поверхности наблюдались окислительно-восстановительные процессы низкой интенсивности. Полное покрытие подложки было достигнуто, когда монослой железа окислялся при дозировании кислорода. На морфологию пленки железа также влияет шероховатость поверхности. При изучении электронных свойств межфазной поверхности (110) Fe/ TiO_2 с использованием *in situ* ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии и обратной фотоэмиссионной спектроскопии обнаружено [81] сильное взаимодействие Fe и TiO_2 (110), особенно в случае тонких слоев. Перенос заряда между слоем Fe и подложкой происходит на самой начальной стадии

осаждения, что приводит к окислению адсорбированных атомов Fe и восстановлению ионов Ti на поверхности. Обнаружено присутствие Ti^{3+} , то есть дефектность поверхности TiO_2 . После обработки кислородом образуется слой, состоящий из фаз FeO и Fe_2O_3 . Проведены исследования ультратонких пленок железа, нанесенных на поверхность (110) TiO_2 с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и Оже-электронной спектроскопии (AES) [174]. Варьировались стехиометрия, шероховатость и кристалличность поверхности TiO_2 . При высокой начальной шероховатости подложки наблюдается режим двумерного роста вплоть до трех монослоев, после чего имела место фрагментация пленки, а если начальная шероховатость низка, кластеры железа растут непосредственно на поверхности TiO_2 . Независимо от начальной стехиометрии поверхности TiO_2 между титаном и железом происходит электронный обмен, что приводит к восстановлению титана и окислению железа. Это взаимодействие имеет место только на границе раздела металл—оксид: после осаждения первого монослоя — для нестехиометрической и шероховатой поверхности (двумерный рост), а также в основании и на периферии островка железа в случае плоской стехиометрической поверхности TiO_2 (трехмерный рост). Кроме того, количество электронов, обмениваемых между титаном и железом, меньше для предварительно восстановленной поверхности, то есть взаимодействие между железом и TiO_2 зависит от количества доступного кислорода. В работе [175] исследовали осаждение монослоя железа на TiO_2 методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии. Поначалу железо окисляется, а катионы титана на межфазной границе восстанавливаются, металлический характер железа проявляется при покрытии, соответствующем приблизительно 0,7 эквивалентных монослоев. В запрещенной зоне TiO_2 при частичном покрытии железом (значительно меньше одного монослоя) четко выделяются два подуровня, соответствующие дефектным состояниям титана и железа. В работе [176] изучалось явление SMSI для системы Fe— TiO_2 , отмечена инкапсуляция кластеров железа на носителе из монокристаллического TiO_2 : после отжига при 500—700 °C в вакууме микрочастицы железа почти полностью покрываются субоксидами TiO_x , в то время как железо сохраняет металлические свойства.

Осаждение тонких пленок хрома на TiO_2 подробно исследовалось в работах [80, 177—179]. Поведение хрома при осаждении на TiO_2 схоже с поведением переходных металлов: имеют место формирование переходного слоя, "смачивание" подложки окисленным хромом. Смачивание коррелирует с восстановлением TiO_2 . Окислительно-восстановительные реакции обусловлены переходом кислорода в хром из подложки. При отжиге происходит кластеризация слоя хрома и его диффузия в глубь подложки, при длительном отжиге хром растворяется полностью.

Исследовалось осаждение металлического молибдена на TiO_2 [180], проверялось влияние разных состояний подложки — влияние разных степеней стехиометрии, шероховатости. Во всех случаях наблюдался рост Странского—Крыстанова: после заполнения трех монослоев размеры островков увеличивались. Первые три монослоя состоят из оксидов

молибдена (III) и (IV), окисление молибдена приводит к восстановлению титана до Ti^{3+} и Ti^{2+} и реконструкции поверхности TiO_2 . При формировании слоев оксида молибдена шероховатость поверхности существенно снижается. Образуются островки металлического молибдена без преимущественной ориентации.

Металлический ванадий интенсивно реагирует с поверхностью TiO_2 [181—185]. В работе [181] исследовалась начальная стадия осаждения металлического ванадия на TiO_2 , атомы ванадия занимают позиции титана шестерной координации, расположенные под верхним кислородным слоем, при этом структура TiO_2 сохраняется. При осаждении ванадия на TiO_2 в присутствии кислорода образуются низкие оксиды ванадия, которые слабо взаимодействуют с подложкой, однако в вакууме взаимодействие гораздо интенсивнее [182]. При количестве ванадия, эквивалентном монослою, происходит перенос электронов и восстановление титана из-за сильного сродства ванадия и кислорода. При дальнейшем осаждении образуется слой металлического ванадия. Нестехиометрический TiO_2 взаимодействует с ванадием слабее. Также наблюдали перенос заряда, окисление ванадия и восстановление титана при осаждении ванадия на TiO_2 на первых этапах и последующее образование ванадиевого слоя [183]. Под воздействием кислорода ванадий окисляется до V_2O_3 , V_2O_5 не образуется. Перенос заряда из ванадиевого покрытия в TiO_2 приводит к образованию V^{3+} , V^{2+} и Ti^{3+} [184]. Обнаружено появление на поверхности подложки частиц с типичным диаметром 1,0—1,5 нм и толщиной, соответствующей как одному, так и двум монослоям ванадия. С дальнейшим осаждением ванадия плотность этих частиц растет, а размер почти не изменяется. При осаждении более одного монослоя образуется двумерная гранулированная пленка металлического ванадия без дальнего порядка. Отжиг выше 600 К приводит к окислению ранее восстановленного титана и диффузии ванадия в глубь TiO_2 . Исследовалось влияние температуры при осаждении ванадия на диоксид титана — как в процессе осаждения, так и при последующем отжиге [185]. Для более высоких ванадиевых покрытий и температур наблюдалось упорядочивание ванадиевого слоя благодаря активации миграции атомов ванадия по поверхности. Кроме того, в случаях осаждения ванадия при 573 К или отжига при 670 К на поверхности подложки образуется “заплаточная” структура, что объясняется частичным преобразованием фазы $TiO_2(110)$ — (1×2) в $TiO_2(110)$ — (1×1) из-за повторного окисления.

Исследовалось осаждение ниобия на TiO_2 [186, 187]. При комнатной температуре образуется переходной слой окисленного ниобия с множеством структурных дефектов, но не аморфного. Таким образом, первые два монослоя ниобия окисляются, TiO_2 под ними восстанавливается. Взаимодиффузия подложки и покрытия при комнатной температуре затруднены кинетически. При температуре подложки 950 °С [186] осажденный ниобий полностью окисляется, слой оксида ниобия растет эпитаксиально к TiO_2 . В работах [188, 189] выращивали эпитаксиальные пленки легированного ниобием TiO_2 на поверхности рутила. Ниобий замещает титан в кристаллической решетке с образованием твердых растворов $Nb_xTi_{1-x}O_2$. Однако качество кристалла и

шероховатость поверхности пленок сильно зависят от ориентации подложки. Поверхностная шероховатость и образование дефектов наблюдаются при меньших количествах внедренного ниобия на гранях (100), чем на (110). Этот результат обусловлен анизотропными изменениями длин связей металл—кислород в структуре рутила при переходе от TiO_2 к NbO_2 .

При осаждении гафния на TiO_2 на поверхности восстановленного диоксида титана образуется слой HfO_2 , который покрывает подложку полностью [190]. Для более толстого покрытия наблюдается образование металлического гафния, вероятно, в форме кластеров, который окисляется при отжиге.

Обогащенная титаном нестехиометрическая поверхность TiO_2 была приготовлена осаждением титана на стехиометрический диоксид титана [191]. Стехиометрия может быть достигнута отжигом при высоком парциальном давлении кислорода. Исследовалась адсорбция титана на TiO_2 [192], слой титана толщиной 0,4 нм, осажденный при 150 К, окисляется с образованием слоя оксида толщиной приблизительно 1,2 нм. Выше этого слоя происходит адсорбция металлического титана, однако, чтобы полностью покрыть поверхность, требуется осаждение титана толщиной 2,0 нм. Выявлена склонность титана к образованию кластеров. В этой связи можно отметить работу [193], где исследуется термическая стабильность TiO_x на TiO_2 и сделан вывод, что интенсивная диффузия на поверхности происходит между 400 и 700 К, а диффузия в глубь оксида начинается выше 700 К. По утверждению автора, преобладает диффузия титана, а не кислорода или кислородных вакансий.

Исследовалась миграция загрязнений кальция в TiO_2 из объема на поверхность с образованием упорядоченного слоя [194, 195]. Расчеты показали, что ионы кальция занимают позиции титана в пятерной координации.

В работе [196] изучали адсорбцию цезия на TiO_2 . Ниже комнатной температуры цезий демонстрирует осаждение по механизму Странского—Крыстанова — после заполнения одного монослоя образуются трехмерные кластеры цезия, покрывающие незначительную часть поверхности. Имеет место перенос электронов, в первом монослое цезий находится преимущественно в форме катионов, а поверхность TiO_2 частично восстановлена. Также отмечен перенос электронной плотности при осаждении цезия на TiO_2 с восстановлением титана и окислением цезия [197]. При увеличении количества осажденного цезия его ионизация уменьшается от практически полной до 12%. При насыщении поверхности цезием происходит перегруппировка анионов, цезий и титан конкурируют в соединениях с кислородом.

Адсорбция калия на TiO_2 приводит к восстановлению подложки, вплоть до металлического состояния, которое достигается отжигом до 1000 К [198]. Такое существенное восстановление поверхности снижается с десорбцией калия. В работах [199, 200] адсорбция калия на TiO_2 исследовалась теоретически, в [199] отмечается, что происходит окисление калия с переносом заряда к титану, в [200] оцениваются различные модели взаимодействия, модель с кластерами среднего размера дает описание процесса адсорбции. Экспериментально установлено [201,

202], что калий при взаимодействии с TiO_2 (100) — (2×2) адсорбируется на мостиковых атомах кислорода с переносом заряда через них к титану. Утверждается [203], что упорядоченный поверхностный слой TiO_2 (2×2) интенсивно взаимодействует с адсорбированным монослоем калия, десорбция которого возможна при температурах выше 750 К. Последующие адсорбированные слои связаны с TiO_2 слабее и десорбируются при 300—350 К.

Исследовалась адсорбция натрия на TiO_2 [204]. Установлено, что для восстановленной поверхности TiO_2 (110) — (1×1) натрий адсорбируется на рядах "мостиковых" атомов кислорода, образуя слой (4×2) . Адсорбция на чистых участках со сверхрешеткой (2×2) предполагает, что натрий локализуется в позициях с четверной координацией к кислороду, что сопровождается перестройкой поверхности. В работе [205] показано, что, адсорбируясь на TiO_2 , атомы натрия взаимодействуют с кислородом и образуют сплошной слой. Согласно предложенной модели, поверхность состоит из упорядоченных димеров Na_2O . Происходит перенос заряда и восстановление титана. В работе [206] утверждается, что натрий при осаждении на TiO_2 первоначально занимает позицию, "смежную" с одним из мостиковых атомов, а не в промежутке между двумя такими атомами. Атомы натрия, таким образом, высвобождают кислородные анионы. Согласно теоретическим расчетам [207—209], при адсорбции менее 0,5 эквивалентного монослоя натрия на TiO_2 атомы натрия занимают позицию, в которой квазисимметрично связывают три атома кислорода: два выступающих и один базальный. Происходит перенос заряда на катион титана в пятерной координации. Образования димеров Na_2O не наблюдалось. Схожие результаты получены в работе [210], однако отмечается возможность ковалентного взаимодействия между атомами натрия на поверхности TiO_2 , что противоречит предыдущим исследованиям.

В работе [211] изучена электронно-стимулированная десорбция ионов O^+ и Li^+ с двуоксида титана в зависимости от температуры предварительного прогрева и адсорбции лития при $T = 300$ К. При температуре выше 1500 К происходит необратимая перестройка поверхности TiO_2 . В области температур 300—900 К и при покрытии лития менее одного монослоя имеют место обратимые изменения сечений электронно-стимулированной десорбции ионов с изменением температуры, а при покрытии лития более одного монослоя изменения поперечных сечений ионов становятся необратимыми. Полуэмпирические расчеты по литию, адсорбированному на поверхность или включенному в структуру рутила и анатаза, представлены в работе [212]. Литий может занимать позицию в одной из структурных пустот анатаза без существенного искажения структуры, для рутила проблемы с самосогласованностью и большими искажениями вокруг иона лития указывают на неустойчивость конфигурации. Исследовалась интеркаляция (внедрение в структуру) лития в тонкие пленки пористого и плотного наноструктурного анатаза [213]. Наблюдается полное и обратимое превращение из тетрагональной фазы TiO_2 в орторомбическую $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$. Максимальное соотношение литий/титан, возможное без фазового превращения, составляет 0,05.

Также можно отметить работы, где рассматривалось осаждение биметаллических покрытий на TiO_2 . Так, в работе [214] успешно испытан палладиево-никелевый катализатор с TiO_2 -нанотрубками в качестве носителя. В работе [215] исследовали катализаторы AuCu, AuCo, AuRu на TiO_2 -носителе, были получены покрытия из биметаллических частиц со средним размером 3—5 нм. Активность катализаторов снижалась в ряду AuCu/ TiO_2 —AuCo/ TiO_2 —Cu/ TiO_2 —Au/ TiO_2 —AuRu/ TiO_2 . В работе [216] рассматривался катализатор CoMn/ TiO_2 , отмечено, что присутствие марганца препятствует восстановлению кобальта, при воздействии водорода окисленный марганец мигрирует в глубь TiO_2 . Изучались золотосеребряные катализаторы на носителях из диоксида титана, как чистого, так и модифицированного добавками лантана, магния, железа, церия. Утверждается, что золото было частично окислено, также обнаружены признаки восстановления TiO_2 . Каталитическая активность была достаточно низкой, но модификация носителя может значительно ее повысить. В работе [218] изучали катализатор на основе системы Ir—Au/ TiO_2 , который получили последовательным осаждением иридия и золота, в результате сформировались частицы диаметром 2—3 нм. Активация катализатора в среде водорода приводила к более высокой каталитической активности, чем активация на воздухе. Обнаружены взаимодействия IrAu, IrO₂—Au⁰ после прокаливании образца и Ir⁰—Au⁰ — после восстановления образца. Золото в некоторой степени препятствует реоксидации иридия в восстановленном катализаторе, его повышенную каталитическую активность объясняют формированием биметаллических частиц.

Выводы

Изучено очень значительное количество контактных пар металл—диоксид титана. Практически исследованы все щелочные металлы и алюминий, 3d-, 4d-металлы. Необходимо отметить, что, за некоторыми исключениями, для всех металлов проявляется явная тенденция: все металлы четко разделяются на неактивные, для которых не наблюдается выраженных окислительно-восстановительных реакций с подложкой, и активные, в случае которых кислород из подложки переходит в металлическое покрытие. Интенсивность этого взаимодействия, а также смачиваемость TiO_2 металлом заметно коррелирует со сродством металла к кислороду (щелочно-земельные металлы окисляются непосредственно во время осаждения даже при низких температурах, для меди требуется отжиг, золото не окисляется). Хорошо охарактеризована нуклеация тонких покрытий на TiO_2 . Заметны тенденции к эпитаксиальному росту твердых покрытий на TiO_2 .

Если металл окисляется при контакте с TiO_2 , так или иначе происходит также восстановление подложки до TiO_{2-x} . Иногда существенно влияние среды, особенно присутствие кислорода, которое может заметно изменять протекание реакции и свойства образовавшихся покрытий.

Однако подавляющее большинство исследований относятся к изучению взаимодействия на микро- и наноуровнях тонких пленок и

микрочастиц металлов на TiO_2 . Смачивание в макромасштабах исследовалось только для алюминия. Изучение взаимодействия на макроуровне может дать дополнительные сведения о свойствах контактных пар металл— TiO_2 .

РЕЗЮМЕ. Хоча поверхневі властивості різних матеріалів на основі діоксиду титану, зокрема взаємодія TiO_2 з металами, вивчені менше, ніж для інших оксидів, накопичений досить великий фактичний і теоретичний матеріал щодо процесів, що відбуваються в системах метал— TiO_2 . Представлений огляд даних досліджень.

Ключові слова: діоксид титану, поверхнева взаємодія з металом.

1. *Maoqing Li.* An investigation of response time of TiO_2 thin-film oxygen sensors / Li Maoqing, Chen Yufeng // *Sensors and Actuators B: Chemical.* — 1996. — **32**, No. 1. — P. 83—85.
2. *Zhang Ru-Bing.* RF reactive magnetron sputtering for Fe-doped titania films deposited from ceramic targets // *Mater. Res. Bullet.* — 2005. — **40**, No. 9. — P. 1584—1590.
3. *Sbeveglieri G. (Ed.).* Gas Sensors. — Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992. — 409 p.
4. *Dutta P. K.* Interaction of carbon monoxide with anatase surfaces at high temperatures: optimization of a carbon monoxide sensor / [P. K. Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 1999. — **103**. — P. 4412—4422.
5. *Xu Y.* Platinum-titania oxygen sensor and their sensing mechanism / Y. Xu, K. Yao, X. Zhou et al.] // *Sens. Actuators B.* — 1993. — **13—14**. — P. 492—494.
6. *Kirner U.* Low and high temperature TiO_2 oxygen sensor / [U. Kirner, K. D. Schierbaum, W. Gopel et al.] // *Ibid.* — 1990. — **1**. — P. 103—107.
7. *Nisar J.* TiO_2 -based gas sensor: a possible application to SO_2 / [J. Nisar, Z. Topalian, A. De Sarkar et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2013. — **5**, No. 17. — P. 8516—8522.
8. *Masaki Nakaoka.* Hydrogen sensing properties of an anodized TiO_2 film equipped with a Pd—Pt electrode / [Nakaoka Masaki, Hyodo Takeo, Shimizu Yasuhiro et al.] // *ECS Trans.* — 2008. — **16**, No. 11. — P. 317—323.
9. *Gaikwad A. B.* TiO_2 ceramic varistor modified with tantalum and barium / A. B. Gaikwad, S. C. Navale, V. Ravia // *Mater. Sci. Amer. Engineering, B.* — 2005. — **123**, No. 1. — P. 50—52.
10. *Yang Seng-Lu.* Niobium-doped titania varistor with added barium and bismuth / Seng-Lu Yang, Jenn-Ming Wu Novel // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2006. — **76**, No. 1. — P. 145—152.
11. *Hsiang Hsing-I.* Cooling rate effects on the electrical properties of TiO_2 -based varistor / Hsing-I Hsiang, Shi-Shu Wang // *Mater. Sci. Eng.* — 2004. — **128**, No. 1—3. — P. 25—29.
12. *Ceramics Science and Technology.* Vol. 2: Properties / Ed. by Ralf Riedel and I-Wei Chen. — Wiley, 2010. — 554 p.

13. *Хазин Л. Г.* Двуокись титана. — Л. : Химия, 1970. — 176 с.
14. *Simons P. Y.* The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂ / P. Y. Simons, F. Datchille // Acta Crystallographica. — 1967. — **23**, No. 2. — P. 334—336.
15. *Shunta Harada.* Thermoelectric properties and crystallographic shear structures in titanium oxides of the magnèli phases / Harada Shunta, Tanaka Katsushi, Inui Haruyuki // J. of Appl. Phys. — 2010. — **108**. — P. 083703—1—083703—6.
16. *Diebold U.* The surface science of titanium dioxide // Surface Sci. Reports. — 2003. — **48**. — P. 53—229.
17. *Gaus S. P.* Alumina—aluminide alloys (3A) tchnology: II, modeling of Ti_xAl_y—Al₂O₃ composites formation / [S. P. Gaus, M. P. Harmer, H. M. Chan et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — **83**, is. 7. — P. 1606—1612.
18. *Wagner F.* Interpenetrating Al₂O₃—TiAl₃ alloys produced by reactive infiltration / [F. Wagner, D. E. Garcia, A. Krupp et al.] // J. European Ceram. Soc. — 1999. — **19**, is. 13, 14. — P. 2449—2453.
19. *Ning X. G.* Microstructural study of the interface reaction between titania whiskers and aluminum / [X. G. Ning, J. H. Li, J. Pan et al.] // Mater. Lett. — 1995. — **24**, is. 1—3. — P. 113—119.
20. *Kumar P.* Reactive casting of ceramic composites (R—3C) / [P. Kumar, N. A. Travitzky, P. Beyer et al.] // Scripta Mater. — 2001. — **44**, No. 5. — P. 751—757.
21. *Gheorghie I.* Reactive infiltration of 25 vol pct TiO₂/Al composites / I. Gheorghie, H. J. Rack // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2002. — **33**, No. 7. — P. 2155—2162.
22. *Claussen N.* Reaction sintering of alumina-aluminide alloys (3A) / N. Claussen, D. E. Garcia, R. Janssen // J. of Mater. Rese. — 1996. — **11**, No. 11. — P. 2884—2888.
23. *Tsuchitori Isao.* Reactivity of potassium titanate whiskers with al alloys / Isao Tsuchitori, Hideharu Fukunaga // J. Japan Inst. Metals. — 1992. — **56**, No. 3. — P. 333—341.
24. *Shen Ping.* Wettability of polycrystalline rutile TiO₂ by molten Al in different atmospheres / Ping Shen, Hidetoshi Fujii, Kiyoshi Nogi // Acta Mater. — 2006. — **54**. — P. 1559—1569.
25. *Sobczak N.* Wettability and interfacial reactions in Al/TiO₂ / [N. Sobczak, L. Stobierski, W. Radziwill et al.] // Surface and Interface Analysis. — 2004. — **36**, No. 8. — P. 1067—1070.
26. *Bayat N.* On liquid metal wetting of casting rings for dc casting / N. Bayat, T. Carlberg // TMS Light Metals. — 2015. — No. 11. — P. 859—863.
27. *Dake L. S.* Electronic and chemical interactions at aluminum/TiO₂(110) interfaces / L. S. Dake, R. J. Lad // Surface Sci. — 1993. — **289**, No. 3. — P. 297—306.
28. *Lai X.* Synthesis and structure of Al clusters supported on TiO₂(110):TiO₂(110): A scanning tunneling microscopy study / X. Lai, C. Xu, D. W. Goodman // J. Vacuum Sci. & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. — 1998. — **16**. — P. 2562—2566.

29. *Lai X.* Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO₂(110): Morphology and electronic structure / [X. Lai, T. P. St. Clair, M. Valden et al.] // Progress in Surface Sci. — 1998. — **59**, No. 1—4. — P. 25—52.
30. *Carroll D. L.* Investigation of the growth and structure of aluminum overlayers on TiO₂(100) by scanning tunneling microscopy / D. L. Carroll, Y. Liang, D. A. Bonnell // J. Vacuum Sci. & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. — 1998. — **12**, No. 4. — P. 2298—2302.
31. *Dake L. S.* Properties of aluminum overlayers on chemically modified TiO₂(110) surfaces / L. S. Dake, R. J. Lad // Ibid. — 1995. — **13**. — P. 122—126.
32. *Haruta M.* Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, and Co₃O₄ / [M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi et al.] // J. Catalysis. — 1993. — **144**, No. 1. — P. 175—192.
33. *Haruta M.* Size- and support-dependency in the catalysis of gold // Catalysis Today. — 1997. — **36**, No. 1. — P. 153—166.
34. *Hayashi T.* Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen / T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta // J. Catalysis. — 1998. — **178**, No. 2. — P. 566—575.
35. *Haruta M.* Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides // CATTECH. — 2002. — **6**, No. 3. — P. 102—115.
36. *Xi Liu.* Synthesis of Au nanoclusters supported upon a TiO₂ nanotube array / [Liu Xi, T. F. Jaramillo, A. Kolmakov et al.] // J. Mater. Res. — 2005. — **20**, No. 5. — P. 1093—1096.
37. *Valden M.* Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties / M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman // Science. — 1998. — **281**, No. 5383. — P. 1647—1650.
38. *Valden M.* Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/TiO₂ catalysts / [M. Valden, S. Pak, X. Lai et al.] // Catalysis Lett. — 1998. — **56**, No. 1. — P. 7—10.
39. *Goodman D. W.* Catalytically active Au on Titania: yet another example of a strong metal support interaction (SMSI)? // Ibid. — 2005. — **99**, No. 1. — P. 1—4.
40. *Lee Sungsik.* Agglomeration, support effects, and CO adsorption on Au/TiO₂(1 1 0) prepared by ion beam deposition / [Sungsik Lee, Chaoyang Fan, Tianpin Wu et al.] // Surface Sci. — 2005. — **578**, No. 1—3. — P. 5—19.
41. *Lee Sungsik.* CO Oxidation on Au_n/TiO₂ catalysts produced by size-selected cluster deposition / [Sungsik Lee, Chaoyang Fan, Tianpin Wu et al.] // J. Amer. Chem. Soc. — 2004. — **126**, No. 18. — P. 5682—5683.
42. *Haruta M.* Advances in the catalysis of Au nanoparticles / M. Haruta, M. Daté // Appl. Catalysis A: General. — 2001. — **222**, No. 1, 2. — P. 427—437.
43. *Dyker G.* An eldorado for homogeneous catalysis? // Angewandte Chemie Int. Edition. — 2000. — **39**, No. 23. — P. 4237—4239.
44. *Bond G. C.* Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide / G. C. Bond, D. T. Thompson // Gold Bull. — 2000. — **33**, No. 2. — P. 41—50.

45. *Lopez N.* On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation / N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen // *J. Catalysis*. — 2004. — **223**, No. 1. — P. 232—235.
46. *Bamwenda G. R.* The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation / [G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura et al.] // *Catalysis Lett.* — 1997. — **44**, No. 1. — P. 83—87.
47. *Lai X.* Structure–reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM / X. Lai, D. W. Goodman // *J. of Molecular Catalysis A: Chem.* — 2000. — **162**. — P. 33—50.
48. *Park E. D.* Effects of pretreatment conditions on CO oxidation over supported Au catalysts / E. D. Park, J. S. Lee // *J. Catalysis*. — 1999. — **186**, No. 1. — P. 1—11.
49. *Saavedra J.* CO oxidation over Au/TiO₂ catalyst: Pretreatment effects, catalyst deactivation, and carbonates production / J. Saavedra, C. Powell, B. Panthi et al.] // *Ibid.* — 2013. — **307**. — P. 37—47.
50. *Bocuzzi F.* FTIR study of carbon monoxide oxidation and scrambling at room temperature over gold supported on ZnO and TiO₂ / [F. Bocuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota et al.] // *The J. Phys. Chem.* — 1996. — **100**, No. 9. — P. 3625—3631.
51. *Dekkers M. A. P.* CO adsorption and oxidation on Au/TiO₂ / M. A. P. Dekkers, M. J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys // *Catalysis Lett.* — 1998. — **56**. — P. 195—197.
52. *Bocuzzi F.* Au/TiO₂ nanostructured catalyst: effects of gold particle sizes on CO oxidation at 90 K / F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli // *Mater. Sci. and Engineering C*. — 2001. — **15**. — P. 215—217.
53. *Berkó A.* Low temperature CO oxidation on differently prepared TiO₂ (110) supported Au catalysts / A. Berkó, Z. Majzik, A. M. Kiss // *J. Phys.: Conf. Series*. — 2007. — **61**. — P. 110—114.
54. *Arabatzi I. M.* Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation / [I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva et al.] // *J. Catalysis*. — 2003. — **220**, No. 1. — P. 127—135.
55. *Gasior M.* Oxidation of CO and C₃ hydrocarbons on gold dispersed on oxide supports / [M. Gasior, B. Grzybowska, K. Samson et al.] // *Catalysis Today*. — 2004. — **91, 92**. — P. 131—135.
56. *Csankó K.* Monometallic supported gold catalysts in organic transformations: ring making and ring breaking / K. Csankó, P. Sipos, I. Pálinkó // *Catalysts*. — 2012. — **2**. — P. 101—120.
57. *Chen M. S.* The structure of catalytically active gold on titania / M. S. Chen, D. W. Goodman // *Sci.* — 2004. — **306**, No. 5694. — P. 252—255.
58. *Блументаль Г.* Аноорганикум. Т. 2 / Под ред. И. И. Кольдеца. — М.: Мир, 1984. — 632 с.
59. *Cosandey F.* Growth, morphology, interfacial effects and catalytic properties of Au on TiO₂ / F. Cosandey, T. E. Madey // *Surface Rev. Lett.* — 2001. — **8**, No. 1 & 2. — P. 73—93.

60. *Grunwaldt J.-D.* Gold/titania interfaces and their role in carbon monoxide oxidation / J.-D. Grunwaldt, A. Baiker // *J. Phys. Chem. B.* — 1999. — **103**, No. 6. — P. 1002—1012.
61. *Cosandey F.* Effect of substrate temperature on the epitaxial growth of Au on TiO₂(110) / F. Cosandey, L. Zhang, T. E. Madey // *Surface Sci.* — 2001. — **474**, No. 1—3. — P. 1—13.
62. *Zhang Lei.* Ultrathin metal films on a metal oxide surface: Growth of Au on TiO₂ (110) / Lei Zhang, R. Persaud, T. E. Madey // *Phys. Rev. B.* — 1997. — **56**. — P. 10549—10557.
63. *Zhang L.* Initial growth and morphology of thin Au films on TiO₂ (110) / [L. Zhang, F. Cosandey, R. Persaud et al.] // *Surface Sci.* — 1999. — **439**, No. 1—3. — P. 73—85.
64. *Kolmakov A.* Imaging gold clusters on TiO₂(110) at elevated pressures and temperatures / A. Kolmakov, D. W. Goodman // *Catalysis Lett.* — 2000. — **70**, No. 3, 4. — P. 93—97.
65. *Kolmakov A.* Scanning tunneling microscopy of gold clusters on TiO₂(110): CO oxidation at elevated pressures / A. Kolmakov, D. W. Goodman // *Surface Sci.* — 2001. — **490**, No. 1, 2. — P. L597—L601.
66. *Rodriguez J. A.* Activation of gold on titania / Adsorption and reaction of SO₂ on Au/TiO₂ (110) / [J. A. Rodriguez, G. Liu, T. Jirsak et al.] // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2002. — **124**, No. 18. — P. 5242—5250.
67. *Lai X.* Oxygen-induced morphological changes of Ag nanoclusters supported on TiO₂ (110) / X. Lai, T. P. S. Clair, D. W. Goodman // *Faraday Discussions Chem. Soc.* — 1999. — **114**. — P. 279—284.
68. *Luo K.* Silver growth on TiO₂ (110) (1 × 1) and (1 × 2) / [K. Luo, T. P. St. Clair, X. Lai et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — **104**, No. 14. — P. 3050—3057.
69. *Martin D.* 2D and 3D silver adlayers on TiO₂(110) surfaces / [D. Martin, F. Creuzet, J. Jupille et al.] // *Surface Sci.* — 1997. — **377—379**. — P. 958—962.
70. *Martin D.* Silver particle sizes and shapes as determined during a deposit by in situ surface differential reflectance / D. Martin, J. Jupille, Y. Borensztein // *Ibid.* — 1998. — **402—404**. — P. 433—436.
71. *Chen D. A.* Small, uniform, and thermally stable silver particles on TiO₂ (110)-(1×1) / D. A. Chen, M. C. Bartelt, K. F. McCarty // *Ibid.* — 2000. — **464**, No. 1. — P. L708—L714.
72. *Su C.* The growth of Ag films on a TiO₂ (110)-(1×1) surface / [C. Su, J. C. Yeh, J. L. Lin et al.] // *Appl. Surface Sci.* — 2001. — **169, 170**. — P. 366—370.
73. *Marques H. P.* Shaping Ag clusters on titania / H. P. Marques, A. R. Canário, A. M. C. Moutinho // *J. Phys: Conf. Series.* — 2007. — **61**. — P. 775—779.
74. *Møller P. J.* Surface geometrical structure and incommensurate growth: Ultrathin Cu films on TiO₂ (110) / P. J. Møller, M. C. Wu // *Surface Sci.* — 1989. — **224**, No. 1—3. — P. 265—276.

75. *Diebold U.* Growth mode of ultrathin copper overlayers on TiO₂ (110) / U. Diebold, J.-M. Pan, T. E. Madey // *Phys. Rev. B.* — 1993. — **47**, No. 7. — P. 3868—3876.
76. *Chen D. A.* Self-limiting growth of copper islands on TiO₂(110)-(1×1) / [D. A. Chen, M. C. Bartelt, R. Q. Hwang et al.] // *Surface Sci.* — 2000. — **450**, No. 1, 2. — P. 78—97.
77. *Carroll D. L.* The thermal stability of thin copper films deposited on TiO₂ (110) studied by scanning tunneling microscopy / [D. L. Carroll, M. Wagner, M. Rühle et al.] // *J. of Mater. Rese.* — 1997. — **12**, No. 4. — P. 975—983.
78. *Lu P.* Epitaxial growth defects and interfacial structures of Cu deposited on TiO₂ / P. Lu, F. Cosandey // *Interface Sci.* — 1994. — **2**, No. 2. — P. 169—181.
79. *Pan J.-M.* Structural study of ultrathin metal films on TiO₂ using LEED, ARXPS and MEED / [J.-M. Pan, B. L. Maschhoff, U. Diebold et al.] // *Surface Sci.* — 1993. — **291**, No. 3. — P. 381—394.
80. *Charlton G.* Copper interface induced relaxation of TiO₂ (110)-1×1 / [G. Charlton, P. B. Howes, C. A. Muryn et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2000. — **61**, No. 23. — P. 16117—16120.
81. *See A. K.* Electronic properties of ultrathin Cu and Fe films on TiO₂ (110) studied by photoemission and inverse photoemission / A. K. See, R. A. Bartynski // *Ibid.* — 1994. — **50**. — P. 12064—12072.
82. *Tauster S. J.* Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂ / S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1978. — **100**, No. 1. — P. 171—175.
83. *Tauster S. J.* Strong metal-support interactions // *Accounts Chem. Res.* — 1987. — **20**, No 11. — P. 389—394.
84. *Datye A. K.* Comparison of metal-support interactions in Pt/TiO₂ and Pt/CeO₂ / [A. K. Datye, D. S. Kalakkad, M. H. Yao et al.] // *J. Catalysis.* — 1995. — **155**, No. 1 — P. 148—153.
85. *Dulub O.* Imaging cluster surfaces with atomic resolution: the strong metal-support interaction state of Pt supported on TiO₂ (110) / O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — **84**, No. 16. — P. 3646—3649.
86. *Haller G. L.* Metal-support interaction: group viii metals and reducible oxides / G. L. Haller, D. E. Resasco // *Advances in Catalysis.* — 1989. — **36**. — P. 173—235.
87. *Alexeev O. S.* Effects of reduction temperature and metal-support interactions on the catalytic activity of Pt/γ-Al₂O₃ and Pt/TiO₂ for the oxidation of CO in the presence and absence of H₂ / [O. S. Alexeev, Yin Chin Soo, M. H. Engelhard et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — **109**, No. 49. — P. 23430—23443.
88. *Huang Haibao.* Removal of formaldehyde using highly active Pt/TiO₂ catalysts without irradiation / [Haibao Huang, Huiling Huang, Peng Hu et al.] // *Int. J. Photoenergy.* — 2013. — Article ID 350570. — P. 1—6.
89. *Pesty F.* Thermal stability of Pt films on TiO₂(110): evidence for encapsulation / F. Pesty, H.-P. Steinrück, T. E. Madey // *Surface Sci.* — 1995. — **339**. — P. 83—95.

90. *Ocal C.* The strong metal—support interaction (SMSI) in Pt—TiO₂ model catalysts. A new CO adsorption state on Pt—Ti atoms / C. Ocal, S. Ferrer // *J. Chem. Phys.* — 1986. — **84**. — P. 6474—6478.
91. *Zhang Changbin.* Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO₂ catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature / Changbin Zhang, Hong He, Ken-ichi Tanaka // *Appl. Catalysis B: Environmental.* — 2006. — **65**. — P. 37—43.
92. *Rautio A.-R.* Chemoselective hydrogenation of citral by Pt and PtSn catalysts supported on TiO₂ nanoparticles and nanowires / [A.-R. Rautio, P. Mäki-Arvela, A. Ah et al.] // *Catalysis Today.* — 2014. — **241**. — P. 170—178.
93. *Chang T.-Y.* Direct imaging of Pt single atoms adsorbed on TiO₂ (110) surfaces / [T.-Y. Chang, Y. Tanaka, R. Ishikawa et al.] // *Nano Lett.* 2013. — **14**, No. 1. — P. 134—138.
94. *Schierbaum K. D.* The interaction of Pt with TiO₂ (110) surfaces: a comparative XPS, UPS, ISS, and ESD study / [K. D. Schierbaum, S. Fischer, M. C. Torquemada et al.] // *Surface Sci.* — 1996. — **345**, No. 3. — P. 261—273.
95. *Fischer S.* Surface defects and platinum overlayers on TiO₂ (110) surfaces: STM and photoemission studies / S. Fischer, K. D. Schierbaum, W. Göpel // *Vacuum.* — 1997. — **48**, No. 7—9. — P. 601—605.
96. *Gan S.* Effect of platinum nanocluster size and titania surface structure upon CO surface chemistry on platinum-supported TiO₂ (110) / [S. Gan, Y. Liang, D. R. Baer et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2001. — **105**, No. 12. — P. 2412—2416.
97. *Fischer S.* The valence-band electronic structure of clean and Pt-covered TiO₂ (110) surfaces studied with photoemission spectroscopy / [S. Fischer, J. A. Martin-Gago, E. Román et al.] // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* — 1997. — **83**, No. 2, 3. — P. 217—225.
98. *Baker R. T.* Electron microscopy of supported metal particles: I. Behavior of Pt on titanium oxide, aluminum oxide, silicon oxide, and carbon / R. T. Baker, E. B. Prestidge, R. L. Garten // *J. Catalysis.* — 1979. — **56**, No. 3. — P. 390—406.
99. *Jennison D. R.* Structure of an ultrathin TiO_x film, formed by the strong metal support interaction (SMSI), on Pt nanocrystals on TiO₂ (110) / [D. R. Jennison, O. Dulub, W. Hebenstreit et al.] // *Surface Sci.* — 2001. — **492**, No. 1, 2. — P. L677—L687.
100. *Steinrück H. P.* Ultrathin films of Pt on TiO₂ (110): Growth and chemisorption-induced surfactant effects / [H. P. Steinrück, F. Pesty, L. Zhang et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1995. — **51**. — P. 2427—2439.
101. *Tasker P. W.* The stability of ionic crystal surfaces // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1979. — **12**, No. 22. — P. 4977—4984.
102. *Schierbaum K. D.* Electronic structure of Pt overlayers on (1 × 3) reconstructed TiO₂ (100) surfaces / K. D. Schierbaum, S. Fischer, G. Thornton // *Surface Sci.* — 1997. — **391**, No. 1—3. — P. 196—203.
103. *Gan S.* Formation and diffusion of Pt nanoclusters on highly corrugated anatase TiO₂ (001)-(1×4) surface / S. Gan, A. El-azab, Y. Liang // *Surface Sci.* — 2001. — **479**, No. 1—3. — P. L369—L374.

104. *Colmenares J. C.* Influence of the strong metal support interaction effect (SMSI) of Pt/TiO₂ and Pd/TiO₂ systems in the photocatalytic biohydrogen production from glucose solution / [J. C. Colmenares, A. Magdziarz, M. A. Aramendia et al.] // *Catalysis Comm.* — 2011. — **16**, No. 8. — P. 1—6.
105. *Chang J.-R.* The formation of Pd clusters anchored to grafted TiO₂ / J.-R. Chang, S.-G. Shyu, J.-F. Lee // *NSRRC Activity Report*. 2004/2005. — 2005. — P. 27—29.
106. *Fu Qiang.* Metal—oxide interfacial reactions encapsulation of Pd on TiO₂ (110) / [Qiang Fu, T. Wagner, S. Olliges et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — **109**, No. 2. — P. 944—951.
107. *Kovtunov K. V.* Strong metal—support interactions for palladium supported on TiO₂ catalysts in the heterogeneous hydrogenation with parahydrogen / [K. V. Kovtunov, D. A. Barskiy, O. G. Salnikov et al.] // *ChemCatChem.* — 2015. — **7**, No. 17. — P. 2581—2584.
108. *Bowker M.* Model catalyst studies of the strong metal—support interaction: surface structure identified by STM on Pd nanoparticles on TiO₂ (110) / [M. Bowker, P. Stone, P. Morrall et al.] // *J. Catalysis.* — 2005. — **234**. — P. 172—181.
109. *Jingyue Liu.* Atomic resolution electron spectroscopy investigation of supported catalysts: Pd/TiO₂ and Pd—Ni/TiO₂ / Liu Jingyue, Nag Nabin K. // 18th North American Catalysis Society Meeting Cancun, Mexico, June 1—6, 2003. Available from: <http://nacatsoc.org/18nam/Orals/225-Atomic%20Resolution%20Electron%20Spectroscopy%20Investigation.pdf>
110. *Xu C.* Scanning tunneling microscopy studies of the TiO₂ (110) surface: structure and the nucleation growth of Pd / [C. Xu, X. Lai, G. W. Zajac et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1997. — **56**. — P. 13464—13482.
111. *Jak M. J. J.* The influence of substrate defects on the growth rate of palladium nanoparticles on a TiO₂ (1 1 0) surface / [M. J. J. Jak, C. Konstapel, A. van Kreuningen et al.] // *Surface Sci.* — 2001. — **474**, No. 1—3. — P. 28—36.
112. *Stone P.* Scanning tunnelling microscopy and Auger electron spectroscopy study of Pd on TiO₂ (110) / [P. Stone, R. A. Bennett, S. Poulston et al.] // *Ibid.* — 1999. — **433—435**. — P. 501—505.
113. *Bredow T.* A quantum-chemical study of Pd atoms and dimers supported on TiO₂(110) and their interaction with CO / T. Bredow, G. Pacchioni // *Ibid.* — 1999. — **426**, No. 1. — P. 106—122.
114. *Suzuki T.* The encapsulation of Pd by the supporting TiO₂ (110) surface induced by strong metal—support interactions / T. Suzuki, R. Souda // *Ibid.* — 2000. — **448**, No. 1. — P. 33—39.
115. *Chang Z.* Effect of Pd on the interaction of formic acid with TiO₂ (110) / Z. Chang, G. Thornton // *Ibid.* — 2000. — **459**, No. 3. — P. 303—309.
116. *Bennett R. A.* Pd nanoparticle enhanced re-oxidation of non-stoichiometric TiO₂: STM imaging of spillover and a new form of SMSI / R. A. Bennett, P. Stone, M. Bowker // *Catalysis Lett.* — 1999. — **59**, No. 2—4. — P. 99—105.
117. *Ramirez-Cuesta A. J.* STM investigation and Monte-Carlo modelling of spillover in a supported metal catalyst / [A. J. Ramirez-Cuesta,

- R. A. Bennett, P. Stone et al.] // *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2001. — **167**, No. 1, 2. — P. 171—179.
118. *Evans J.* The adsorption of carbon monoxide on TiO₂ (110) supported palladium / J. Evans, B. E. Hayden, G. Lu // *Surface Sci.* — 1996. — **360**, No. 1—3. — P. 61—73.
119. *Murray P. W.* STM study of Pd growth on TiO₂(100)-(1 × 3) / P. W. Murray, J. Shen, G. Thornton // *Ibid.* — 1997. — **380**, No. 2. — P. L455—L458.
120. *Berkó A.* Scanning tunneling microscopy study of the co-induced structural changes of rh crystallites supported by TiO₂ (110) / A. Berkó, G. Ménesi, F. Solymosi // *J. Phys. Chem.* — 1996. — **100**, No. 45. — P. 17732—17734.
121. *Berkó A.* Adsorption-induced structural changes of Rh supported by TiO₂ (110)-(1 × 2): An STM study / A. Berkó, F. Solymosi // *J. Catalysis*. — 1999. — **183**. — P. 91—101.
122. *Berkó A.* Encapsulation of Rh nanoparticles supported on TiO₂ (110)-(1 × 1) surface: XPS and STM studies / A. Berkó, I. Ulrych, K. C. Prince // *J. Phys. Chem. B*. — 1998. — **102**. — P. 3379—3386.
123. *Koningsberger D. C.* The structure of a rhodium/titania catalyst in the strong metal-support interaction state as determined by EXAFS / [D. C. Koningsberger, J. H. A. Martens, R. Prins et al.] // *J. Phys. Chem.* — 1986. — **90**, No. 14. — P. 3047—3050.
124. *Hayden B. E.* Single crystal and high area titania supported rhodium: the interaction of supported Rh(CO)₂ with NO / [B. E. Hayden, A. King, M. A. Newton et al.] // *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2001. — **167**, No. 1, 2. — P. 33—46.
125. *Matsubu J. C.* Adsorbate-mediated strong metal-support interactions in oxide-supported Rh catalysts / [J. C. Matsubu, S. Zhang, L. DeRita et al.] // *Nature Chem.* / Advance online publ. — 2016. — Published online:
https://www.researchgate.net/profile/Shuyi_Zhang/publication/308316406_Adsorbate-mediated_strong_metal-support_interactions_in_oxide-supported_Rh_catalysts/links/57e07cde08ae3f2d793eb167.pdf
126. *Anderson J. B. F.* Influence of metal-support interactions on the hydrogenolysis of methylcyclopentane over supported Rh catalysts / J. B. F. Anderson, R. Burch, J. A. Cairns // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. — 1987. — **83**. — P. 913—923.
127. *Belzunegui J. P.* Influence of oxidation/reduction pretreatment on hydrogen adsorption on Rh/TiO₂ catalysts. An ¹H nuclear magnetic resonance study / J. P. Belzunegui., J. M. Rojo, J. Sanz // *Ibid.* — 1989. — **85**. — P. 4287—4293.
128. *Anderson J. B. F.* The reversibility of strong metal-support interactions. A comparison of Pt/TiO₂ and Rh/TiO₂ catalysts / J. B. F. Anderson, R. Burch // *Appl. Catalysis*. — 1986. — **25**, No. 1, 2. — P. 173—180.
129. *Linsmeier C.* Strong metal-support interactions on rhodium model catalysts / C. Linsmeier, E. Taglauer // *Appl. Catalysis A: General*. — 2011. — **391**, No. 1, 2. — P. 175—186.

130. *Hayden B. E.* The reaction of hydrogen with TiO₂ (110) supported rhodium gem-dicarbonyl / B. E. Hayden, A. King, M. A. Newton // *Surface Sci.* — 1998. — **397**, No. 1—3. — P. 306—313.
131. *Poirier G. E.* Scanning tunneling microscopic and Auger electron spectroscopic characterization of a model catalyst: rhodium on titania(001) / G. E. Poirier, B. K. Hance, J. M. White // *J. Phys. Chem.* — 1993. — **97**, No. 22. — P. 5965—5972.
132. *Berkó A.* CO-induced changes of Ir nanoparticles supported on TiO₂ (110)-(1×2) surface / A. Berkó, F. Solymosi // *Surface Sci.* — 1998. — **411**, No. 3. — P. L900—L903.
133. *McVicker G. B.* Chemisorption properties of platinum and iridium supported on TiO₂/Al₂O₃ mixed—oxide carriers: Evidence for strong metal—support interaction formation / G. B. McVicker, J. J. Ziemiak // *J. Catalysis.* — 1985. — **95**, No. 2. — P. 473—481.
134. *Zhao E. W.* Strong metal—support interactions enhance the pairwise selectivity of parahydrogen addition over Ir/TiO₂ / [E. W. Zhao, H. Zheng, K. Ludden et al.] // *Ibid.* — 2016. — **6**, No. 2. — P. 974—978.
135. *Reyes P.* Selective hydrogenation of furfural on Ir/TiO₂ catalysts / [P. Reyes, D. Salinas, C. Campos et al.] // *Quim. Nova.* — 2010. — **33**, No. 4. — P. 777—780.
136. *Zanella R.* Au—Ir/TiO₂ alloyed catalysts for the oxidation of CO and the total oxidation of propene / [R. Zanella, A. Aguilar-Tapia, C. Louis et al.] // MRS, Sociedad Mexicana de Materials XXVI Int. Res. congress, abstract / Online publication. — 2017. — Published online: https://mrs-mexico.org.mx/imrc2017/app_abstract-pdf.php?id_res=00592
137. *Bokhimi X.* Rutile—supported Ir, Au, and Ir—Au catalysts for CO oxidation / X. Bokhimi, R. Zanella, C. Angeles-Chavez // *J. Phys. Chem. C.* — 2010. — **114**, No. 33. — P. 14101—14109.
138. *Yip-Wah Chung.* Mechanism of strong metal-support interaction in NiTiO₂ / Chung Yip-Wah, Xiong Guoxing, Kao Chia-Chieh // *J. Catalysis.* — 1984. — **85**, No. 1. — P. 237—243.
139. *De Bokx P. K.* Strong metal-support interaction in Ni/TiO₂ catalysts: The origin of TiO_x moieties on the surface of nickel particles / P. K. De Bokx, R. L. C. Bonne, J. W. Geus // *Appl. Catalysis.* — 1987. — **30**, No. 1. — P. 33—46.
140. *Gopinathan Sankar.* Promotion of the metal—oxide support interaction in the Ni/TiO₂ catalyst. Crucial role of the method of preparation, the structure of TiO₂ and the NiTiO₃ intermediate / Sankar Gopinathan, C. N. Ramachandra Rao, T. Rayment // *J. Mater. Chem.* — 1991. — **2**. — P. 299—300.
141. *Arunarkavalli T.* Strong metal-support interaction in Ni/TiO₂ catalysts: in situ EXAFS and related studies / [T. Arunarkavalli, G. U. Kulkarni, G. Sankar et al.] // *Catalysis Lett.* — 1993. — **17**, No. 1, 2. — P. 29—37.
142. *Pan J. S.* Determination of atomic Ni interaction with TiO₂ by XPS / [J. S. Pan, J. G. Tao, C. H. A. Huan et al.] // *Surf. Interface Anal.* — 2010. — **42**. — P. 878—881.
143. *Anand Singh C.* Strong metal support interactions (SMSI) of infiltrated Ni with TiO₂ in a porous YSZ anode matrix — a possible method for Ni—

- stabilization / [Singh C. Anand, Loveleena Bansal, Pankaj Tiwari et al.] // ECS Trans. — 2009. — **25**, No. 2. — P. 1897—1904.
144. *Faccin F.* A FTIR study of the metal—support interactions and hydrogen spillover on Pd/TiO₂ and Ni/TiO₂ / [F. Faccin, F. F. Guedes, E. V. Benvenutti et al.] // *Eclét. Quím.* [online]. — 2002. — **27** [cited 2016-08-23], pp.00-00. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702002000100008&lng=en&nrm=iso
 145. *Onishi H.* Photoelectron spectroscopic study of clean and CO adsorbed Ni/TiO₂ (110) interfaces / [H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa et al.] // *Surface Sci.* — 1990. — **233**, No. 3. — P. 261—268.
 146. *Оура К.* Введение в физику поверхности / [К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин и др.] / Под ред. В. И. Сергиенко. — М. : Наука, 2006. — 490 с.
 147. *Cao P. L.* First-principles study of initial stage of Ni thin—film growth on a TiO₂ (110) surface / P. L. Cao, D. E. Ellis, V. P. Dravid // *J. Mater. Res.* — 1999. — **14**, No. 9. — P. 3684—3689.
 148. *Bourgeois S. A.* Surface EXAFS study of thin nickel deposits on (110) TiO₂ surfaces / [S. Bourgeois, P. Le Seigneur, M. Perdereau et al.] // *Thin Solid Films.* — 1997. — **304**, No. 1, 2. — P. 267—272.
 149. *Tanner R. E.* The evolution of Ni nanoislands on the rutile TiO₂ (110) surface with coverage, heating and oxygen treatment / [R. E. Tanner, I. Goldfarb, M. R. Castell et al.] // *Surface Sci.* — 2001. — **486**, No. 3. — P. 167—184.
 150. *Bourgeois S. A.* SIMS study of nickel deposition on TiO₂ (100): Influence of the stoichiometry of the support / S. Bourgeois, F. Jomard, M. Perderau // *Ibid.* — 1991. — **249**, No. 1—3. — P. 194—198.
 151. *Мановян А. К.* Технология переработки природных энергоносителей. — М. : Химия, Колос С, 2004. — 456 с.
 152. *Lu Y. C.* Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂ / Y. C. Lu, M. S. Chen, Y. W. Chen // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2012. — **37**, No 5. — P. 4254—4258.
 153. *Lakadamyali F.* Electron transfer in dye-sensitised semiconductors modified with molecular cobalt catalysts: photoreduction of aqueous protons / [F. Lakadamyali, A. Reynal, M. Kato et al.] // *Chemistry. A. European J.* — 2012. — **18**, No. 48. — P. 15464—15475.
 154. *Yu S.* Synthesis of cobalt-based catalyst supported on TiO₂ nanotubes and its Ischer-Tropsch reaction / [S. Yu, Y. Ma, Y. Zhi et al.] // *Integrated Ferroelectrics.* — 2013. — **147**, No. 1. — P. 59—66.
 155. *Petrik I. S.* XPS and TPR study of sol-gel derived M/TiO₂ powders (M = Co, Cu, Mn, Ni) / [I. S. Petrik, G. V. Krylova, O. O. Kelyp et al.] // *Chem., Phys. and Technology of Surface.* — 2015. — **6**, No. 2. — P. 179—189.
 156. *Takanabe K.* Titania—supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane / [K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariai et al.] // *J. Catalysis.* — 2005. — **232**, No. 2. — P. 268—275.

157. *Jongsomjit B.* Co-support compound formation in titania—supported cobalt catalyst / [B. Jongsomjit, C. Sakdamnusun, J. G. Jr. Goodwin et al.] // *Catal. Lett.* — 2004. — **94**, No. 3, 4. — P. 209—215.
158. *Suriye K.* Effect of surface sites of TiO₂ support on the formation of cobalt—support compound in Co/TiO₂ catalysts / K. Suriye, P. Praserttham, B. Jongsomjit // *Catalysis Comm.* — 2007. — **8**. — P. 1772—1780.
159. *Sarkar B.* Formation of ilmenite—type CoTiO₃ on TiO₂ and its performance in oxidative dehydrogenation of cyclohexane with molecular oxygen / [B. Sarkar, C. Pendem, L. N. S. Konathala et al.] // *Ibid.* — 2014. — **56**. — P. 5—10.
160. *Riva R.* Metal—support interaction in Co/SiO₂ and Co/TiO₂ / [R. Riva, H. Miessner, R. Vitali et al.] // *Appl. Catalysis A: General.* — 2000. — **196**. — P. 111—123.
161. *Pinkaew K.* Effect of nanocrystallite size of TiO₂ n Co/TiO₂ and Co/TiO₂—Ru catalysts on methanation / K. Pinkaew, P. Praserttham, B. Jongsomjit // *Korean J. Chem. Engineering.* — 2013. — **30**, No. 1. — P. 50—54.
162. *Shao Y.* Dispersion and electronic structure of titania-supported cobalt and cobalt oxide / [Y. Shao, W. Chen, E. Wold et al.] // *Langmuir.* — 1994. — **10**, No. 1. — P. 178—187.
163. *Towle S. N.* Sorption of Co(II) on metal oxide surfaces: i. identification of specific binding sites of Co(II) on (110) and (001) surfaces of TiO₂ (Rutile) by grazing—incidence XAFS spectroscopy / S. N. Towle, G. E. Jr. Brown, G. A. Parks // *J. Colloid Interface Sci.* — 1999. — **217**, No. 2. — P. 299—311.
164. *Galhenage R. P.* Understanding the nucleation and growth of metals on TiO₂ : Co compared to Au, Ni, and Pt / [R. P. Galhenage, H. Yan, S. A. Tenney et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — **117**. — P. 7191—7201.
165. *Santos J.* Ammonia synthesis as acatalytic probe of Fe/TiO₂ catalysts prepared by decomposition of Fe(CO)₅ / J. Santos, J. A. Dumesic // *Metal—Support and Metal—Additive Effects in Catalysis.* — 1982. — **11**. — P. 43—51.
166. *Sankar G.* Anatase—rutile transformation in Fe/TiO₂, Th/TiO₂ and Cu/TiO₂ catalysts and its possible role in metal-support interaction / [G. Sankar, K. R. Kannan, C. N. R. Rao et al.] // *Catalysis Lett.* — 1991. — **8**, No. 1. — P. 27—36.
167. *Madhusudhan Rao P.* Strong metal support interaction state in the Fe/TiO₂ system — an XPS study / Rao P. Madhusudhan, B. Viswanathan, R. P. Viswanathan // *J. Mater. Sci.* — 1995. — **30**. — P. 4980—4985.
168. *Nobile A. Jr.* Importance of the anatase-rutile phase transition and titania grain enlargement in the strong metal—support interaction phenomenon in FeTiO₂ catalysts / A. Jr. Nobile, M. W. Jr. Davis // *J. Catalysis.* — 1989. — **116**, No. 2. — P. 383—398.
169. *Tatarchuk B. J.* Physical characterization of FeTiO₂ model supported catalysts: I. Electron microscopic studies of reduction behavior / B. J. Tatarchuk, J. A Dumesic // *Ibid.* — 1981. — **70**, No. 2. — P. 308—322.

170. *Tatarchuk B. J.* Physical characterization of FeTiO₂ model supported catalysts: II. Electron spectroscopic studies of reduction behavior / B. J. Tatarchuk, J. A. Dumesic // *J. Catalysis*. — 1981. — **70**, No. 2. — P. 323—334.
171. *Tatarchuk B. J.* Physical characterization of FeTiO₂ model supported catalysts: III. Combined electron microscopic and spectroscopic studies of reduction and oxidation behavior / J. Tatarchuk, J. A. Dumesic // *Ibid.* — 1981. — **70**, No. 2. — P. 335—346.
172. *Brugniau D.* Monolayers of platinum and iron on TiO₂ (001): Characterization by auger electron spectroscopy, secondary electron emission and work function changes / D. Brugniau, S. D. Parker, G. E. Rhead // *Thin Solid Films*. — 1984. — **121**, No. 3. — P. 247—257.
173. *Junzhuo Deng.* Interactions in the Fe/TiO₂ (110) system / [Deng Junzhuo, Wang Dezheng, Wei Xuming et al.] // *Surface Sci.* — 1991. — **249**, No. 1—3. — P. 213—222.
174. *Mostéfa-Sba H.* Iron deposition on TiO₂ (110): effect of the surface stoichiometry and roughness / H. Mostéfa-Sba, B. Domenichini, S. Bourgeois // *Ibid.* — 1999. — **437**, No. 1, 2. — P. 107—115.
175. *Diebold U.* Electronic structure of ultrathin Fe films on TiO₂ (110) studied with soft-x-ray photoelectron spectroscopy and resonant photoemission / [U. Diebold, H. S. Tao, N. D. Shinn et al.] // *Phys. Rev. B*. — 1994. — **50**, No. 19. — P. 14474—14481.
176. *Pan J. M.* The encapsulation of Fe on TiO₂ (110) / J. M. Pan, T. E. Madey // *Catal. Lett.* — 1993. — **20**, No. 3, 4. — P. 269—274.
177. *Diebold U.* Ultrathin metal films on TiO₂ (110): metal overlayer spreading and surface reactivity / U. Diebold, J. M. Pan, T. E. Madey // *Surface Sci.* — 1993. — **287, 288**, Part 2. — P. 896—900.
178. *Pan J. M.* Ultrathin reactive metal films on TiO₂ (110): growth, interfacial interaction and electronic structure of chromium films / [J. M. Pan, U. Diebold, L. Zhang et al.] // *Ibid.* — 1993. — **295**, No. 3. — P. 411—426.
179. *Krajnikov A. V.* Chromium interaction with TiO₂ dispersoids in oxide dispersion strengthened ferritic steel / [A. V. Krajnikov, H. M. Ortner, S. Weinbruch et al.] // *J. Mater. Sci. Technology*. — 1999. — **15**, is. 12. — P. 1425—1432.
180. *Petigny S.* Molybdenum deposition on TiO₂ (110) surfaces with different stoichiometries / [S. Petigny, B. Domenichini, H. Mostefa-Sba et al.] // *Appl. Surface Sci.* — 1999. — **142**, No. 1—4. — P. 114—119.
181. *Sambi M.* Early stages of epitaxial growth of vanadium oxide at the TiO₂ (110) surface studied by photoelectron diffraction / [M. Sambì, G. Sangiovanni, G. Granozzi et al.] // *Phys. Rev. B*. — 1996. — **54**. — P. 13464—13468.
182. *Zhang Z.* Electronic interactions in the vanadium/TiO₂ (110) and vanadia/TiO₂ (110) model catalyst systems / Z. Zhang, V. E. Henrich // *Surface Sci.* — 1992. — **277**, No. 3. — P. 263—272.
183. *Price N. J.* A synchrotron XPS study of the vanadia—titania system as a model for monolayer oxide catalysts / [N. J. Price, J. B. Reitz, R. J. Madix et al.] // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 1999. — **98, 99**. — P. 257—266.

184. *Biener J.* Electronic structure and growth of vanadium on TiO₂ (110) / J. Biener, M. Bäumer, R. Madix // *Surface Sci.* — 2000. — **450**, No. 1, 2. — P. 12—26.
185. *Wang J.* Temperature effects on vanadium overlayers on the TiO₂ (110)-(1 × 2) Surface / J. Wang, J. Biener, R. J. Madix // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — **104**, No. 14. — P. 3286—3290.
186. *Marien J.* Structural and chemical properties of MBE grown niobium overlayers on (110) rutile / J. Marien, T. Wagner, M. Rühle // *Mater. Res. Soc., proc., symp.* — 1997. — **441**. — P. 27—32.
187. *Marien J.* Nb on (110) TiO₂ (rutile): growth, structure, and chemical composition of the interface / [J. Marien, T. Wagner, C. Duscher et al.] // *Surface Sci.* — 2000. — **446**, No. 3. — P. 219—228.
188. *Gao Y.* Effect of substrate orientation on the crystal quality and surface roughness of Nb-doped TiO₂ epitaxial films on TiO₂ / Y. Gao, S. A. Chambers // *J. Mater. Res.* — 1996. — **11**. — P. 1025—1029.
189. *Gao Y.* MBE growth and characterization of epitaxial TiO₂ and Nb-doped TiO₂ films / Y. Gao, S. A. Chambers // *Mater Lett.* — 1996. — **26**, No. 4, 5. — P. 217—221.
190. *Diebold U.* Ultrathin metal film growth on TiO₂ (110): an overview / U. Diebold, J. M. Pan, T. E. Madey // *Surface Sci.* 1995. — **331—333**, part B. — P. 845—854.
191. *Rocker G.* Titanium overlayers on TiO₂ (110) / G. Rocker, W. Göpel // *Ibid.* — 1987. — **181**, No. 3. — P. 530—558.
192. *Mayer J. T.* Titanium and reduced titania overlayers on titanium dioxide (110) / [J. T. Mayer, U. Diebold, T. E. Madey et al.] // *J. Electron Spectroscopy Related Phenomena.* — 1995. — **73**, No. 1. — P. 1—11.
193. *Henderson M. A.* A surface perspective on self-diffusion in rutile TiO₂ // *Surface Sci.* — 1999. — **419**, No. 2, 3. — P. 174—187.
194. *Nörenberg H.* Formation of highly ordered Ca-overlayers on TiO₂ (110) surfaces studied by scanning tunneling microscopy and atomistic simulation / H. Nörenberg, J. H. Harding // *Appl. Surface Sci.* — 1999. — **142**, is. 1—4. — P. 174—176.
195. *Nörenberg H.* Ordered structures of calcium oxide on TiO₂ (110) studied by STM and atomistic simulation / H. Nörenberg, J. H. Harding // *Phys. Rev. B.* — 1999. — **59**, No. 15. — P. 9842—9845.
196. *Grant A. W.* Cesium adsorption on TiO₂ (110) / A. W. Grant, C. T. Campbell // *Ibid.* — 1997. — **55**, No. 3. — P. 1844—1851.
197. *Brause M.* Study of the electronic structure of TiO₂ (110) and Cs/TiO₂ (110) with metastable impact electron spectroscopy and ultraviolet photoemission spectroscopy (HeI) / M. Brause, S. Skordas, V. Kempter // *Surface Sci.* — 2000. — **445**, No. 2, 3. — P. 224—234.
198. *Heise R.* A photoemission study of the electronic structure induced by potassium adsorption on TiO₂ (110) / R. Heise, R. Courths // *Surface Rev. Lett.* — 1995. — **02**, No. 02. — P. 147—153.
199. *Muscat J.* First-principles study of potassium adsorption on TiO₂ surfaces / J. Muscat, N. M. Harrison, G. Thornton // *Phys. Rev. B.* — 1999. — **59**. — P. 15457—15463.

200. *Bredow T.* Effect of embedding and cluster size on the ab initio study of potassium adsorption at rutile(110) // *Int. J. Quantum Chem.* — 1999. — **75**. — P. 127—132.
201. *Thornton G.* Poisons and promoters on TiO₂ surfaces // *Vacuum.* — 1992. — **43**, No. 11. — P. 1133—1135.
202. *Prabhakaran K.* Alkali—metal—to—substrate charge transfer in TiO₂ (100) c (2×2)K / [K. Prabhakaran, D. Purdie, R. Casanova et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1992. — **45**, No. 12. — P. 6969—6972.
203. *Hayden B. E.* An ellipsometric study of potassium adsorption on TiO₂(110) / B. E. Hayden, G. P. Nicholson // *Surface Sci.* — 1992. — **274**, No. 2. — P. 277—286.
204. *Murray P. W.* Na adsorption sites on TiO₂ (110)—1 × 2 and its 2 × 2 superlattice / P. W. Murray, N. G. Condon, G. Thornton // *Ibid.* — 1995. — **323**, is. 1, 2. — P. L281—L286.
205. *Onishi H.* Modification of surface electronic structure on TiO₂ (110) and TiO₂ (441) by Na deposition / [H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa et al.] // *Ibid.* — 1988. — **199**, No. 1, 2. — P. 54—66.
206. *Hird B.* Determination of the site of Na on TiO₂ rutile (110)—(1×1) by ion shadowing/blocking measurements / B. Hird, R. A. Armstrong // *Ibid.* — 1999. — **431**, No. 1—3. — P. L570—L576.
207. *San Miguel M. A.* Molecular dynamics simulations of Na deposition on the TiO₂ (110) surface / M. A. San Miguel, C. J. Calzado, J. F. Sanz // *Ibid.* — 1998. — **409**, No. 1. — P. 92—100.
208. *San Miguel M. A.* First principles study of Na adsorption on TiO₂ (110) surface / M. A. San Miguel, C. J. Calzado, J. Fernández Sanz // *Int. J. Quantum Chem.* — 1998. — **70**. — P. 351—357.
209. *Sanz J. F.* A periodic hartree—fock study of Na adsorption on the TiO₂ (110) rutile surface / J. F. Sanz, C. M. Zicovich-Wilson // *Chem. Phys. Lett.* — 1999. — **303**, No. 1, 2. — P. 111—116.
210. *Albaret T.* First-principles study of the TiO₂ (110) surface reduction upon Na adsorption / [T. Albaret, F. Finocchi, C. Noguera et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2001. — **65**. — P. 350—402.
211. *Агеев В. Н.* Исследование адсорбции лития на поверхности двуокиси титана методом электронно-стимулированной десорбции / В. Н. Агеев, С. М. Соловьев // *Физика тв. тела.* — 2000. — **42**, № 11. — С. 2094—2098.
212. *Stashans A.* Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase / [A. Stashans, S. Lunell, R. Bergstroem et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1996. — **53**. — P. 159—170.
213. *Van de Krol R.* In situ X-ray diffraction of lithium intercalation in nanostructured and thin film anatase TiO₂ / R. Van de Krol, A. Goossens, E. A. Meulenkaamp // *J. Electrochem. Soc.* — 1999. — **146**. — P. 3150—3154.
214. *Ju J.* TiO₂ nanotube supported PdNi catalyst for methanol electro-oxidation / J. Ju, Y. Shi, D. Wu // *Powder Technology.* — 2012. — **230**. — P. 252—256.
215. *Ajaikumar S.* Oxidation of α-pinene over gold containing bimetallic nanoparticles supported on reducible TiO₂ by deposition-precipitation

- method / [S. Ajaikumar, J. Ahlqvist, W. Larsson et al.] // Appl. Catalysis A: General. — 2011. — **392**, No. 1, 2. — P. 11—18.
216. *Morales F.* Mn promotion effects in Co/TiO₂ Fischer-Tropsch catalysts as investigated by XPS and STEM-EELS / [F. Morales, F. M. F. De Groot, O. L. J. Gijzeman et al.] // J. Catalysis. — 2005. — **230**, No. 2. — P. 301—308.
217. *Пакриева Е. Г.* Au—Ag/TiO₂ катализаторы ”зеленого“ селективного окисления спиртов / [Е. Г. Пакриева, Е. Н. Колобова, Ю. С. Котолевич и др.] // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Междунар. науч.-практич. конф. студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л. П. Кулёва, Томск, 25—29 мая 2015 г.: в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2015. — **1**. — С. 156—158.
218. *Aguilar-Tapia A.* Synergistic effects of Ir—Au/TiO₂ catalysts in the total oxidation of propene: influence of the activation conditions / [A. Aguilar-Tapia, R. Zanella, S. Calers et al.] // Phys. Chem. Phys. — 2015. — **17**, No. 42. — P. 28022—28032.

Поступила 21.12.17

Durov O. V.

**Literary revivе of works on contact interaction of metals
and titanium dioxide**

Although the surface properties of various materials based on titanium dioxide, in particular, the interaction of TiO₂ with metals, have been studied less than for other oxides, a vast amount of factual and theoretical material concerning the processes occurring in metal-TiO₂ systems has been accumulated. An overview of the research data is presented.

Keywords: *titanium dioxide, surface interaction to metal.*