

УДК 539.22; 539.24

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ПЕРХЛОРВИНИЛОВОЙ ЭМАЛИ

В. Ц. Лыгденов, В. В. Сызранцев\*, С. П. Бардаханов\*\*, Л. Энхтор\*\*\*, Н. Тувжаргал\*\*\*, Е. А. Паукштис\*\*\*\*, Т. В. Ларина\*\*\*\*

Бурятский государственный университет, 670000 Улан-Удэ, Россия

\* Институт физического материаловедения СО РАН, 670031 Улан-Удэ, Россия

\*\* Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

\*\*\* Монгольский государственный университет, 14201 Улан-Батор, Монголия

\*\*\*\* Институт катализа СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

E-mails: Lygdenov65@mail.ru, vvveliga@mail.ru, bardnsk@gmail.com,

enkhtor@num.edu.mn, tuvjargal@num.edu.mn, pau@catalysis.ru, larina@catalysis.ru

Исследовано влияние наноразмерного диоксида кремния на механические свойства, текстуру и структуру полимерного лакокрасочного покрытия из эмали ХВ-16 серого цвета на основе перхлорвинилового и глифталевого смол. Обнаружено увеличение прочности на истирание, твердости, модуля упругости по сравнению с исходным покрытием. С использованием различных методов проведен анализ структуры полученных образцов лакокрасочных покрытий. Установлено, что изменение структуры и улучшение механических свойств покрытий обусловлены появлением в композиционном покрытии новых структурообразующих центров вследствие добавления наноразмерного диоксида кремния.

Ключевые слова: лакокрасочное покрытие, наноразмерный диоксид кремния, прочность на истирание, модуль упругости, твердость.

DOI: 10.15372/PMTF20200525

**Введение.** Для улучшения механических, термических, электрических и вязкоупругих свойств композитов существуют различные способы, одним из которых является применение армирующих наполнителей, таких как углеродные, стеклянные волокна, нанотрубки, различные нано- и микрочастицы и т. п.

Использование в полимере в качестве дисперсного наполнителя наночастиц диоксида кремния в силу их малых размеров можно рассматривать как процесс создания материала

Исследования методами ИК- и ФЛ-спектроскопии выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (код проекта АААА-А17-117041110045-9). Исследования твердости проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Научные приборы” Бурятского государственного университета в рамках Программы фундаментальных исследований РАН (код проекта 0336-2019-0008).

© Лыгденов В. Ц., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П., Энхтор Л., Тувжаргал Н., Паукштис Е. А., Ларина Т. В., 2020

с новыми свойствами. Поэтому необходимо выяснить, какое влияние оказывают свойства наноразмерного наполнителя на механические характеристики композита на основе полимерной матрицы.

Несмотря на то что свойства материалов матрицы и наполнителя, как правило, хорошо известны, точно оценить свойства композита достаточно сложно вследствие влияния на них большого количества параметров. Поэтому для расчета характеристик композитов были разработаны эмпирические и полуэмпирические модели. В частности, была предпринята попытка определить жесткость композитных материалов. Например, в работе [1] представлена модель для оценки жесткости и коэффициента теплового расширения, учитывающая соотношение длины и диаметра коротких волокон наполнителя при ориентированном армировании композита. В [2] использована микромеханическая модель континуума для частиц кремнезема и композиционных материалов на основе полиимида и исследовано влияние межфазных областей на свойства композита. С помощью теории модуля упругости композиционных материалов выполнен расчет транспортных характеристик композитов, таких как электрическая проводимость и теплопроводность [3].

В многочисленных экспериментах получены значительно различающиеся механические характеристики композитов с различными наполнителями. Большое значение имеет поверхность полимера, ее энергия и количество простейших структурных единиц и функциональных групп, находящихся на ней. В свою очередь, свойства поверхности частиц порошка могут существенно различаться в зависимости от способа его производства [4–6] и распределения частиц по размерам.

В опубликованных ранее работах показано, что рентгеноаморфные наночастицы диоксида кремния представляют собой очень мелкие кристаллы или кристаллиты. В этом случае наиболее полную информацию позволяет получить метод инфракрасной (ИК) спектроскопии, регистрирующий колебания атомов микрочастицы при ближнем порядке их расположения в решетке. В то же время результаты анализа ИК-спектров наночастиц диоксида кремния, полученных различными способами, показывают, что для всех образцов, как правило, наблюдаются три полосы поглощения ОН-групп при значениях волнового числа  $k \approx 3750, 3650, 3520 \text{ см}^{-1}$ .

Существует ряд теорий, описывающих изменение механических свойств полимеров при добавлении в них дисперсной фазы. В случае эпоксидных смол механические свойства композита могут зависеть от механических свойств наночастиц, представляющих собой сеть распределенных твердых частиц, а также от свойств полимера вблизи поверхности раздела сред полимер — наночастица. Для описания такого взаимодействия предложена модель межфазного слоя [7], позволяющая учесть характер взаимодействия, размеры наночастиц и т. д. В этом слое может проявляться влияние наличия на поверхности наночастиц активных центров, в частности может изменяться стехиометрия реакции вследствие изменения плотностей реагентов. В процессе полимеризации могут быть созданы дополнительные связи полимера с наночастицами либо изменена структура формирующихся при полимеризации жестких связей, что может оказать влияние на степень затвердевания и механические свойства полимера.

В настоящей работе исследуется лакокрасочное покрытие (ЛКП) на основе эмали ХВ-16, широко используемой для покраски поверхностей, подвергаемых интенсивному абразивному износу.

**Эксперименты.** В экспериментах использовалось ЛКП из эмали ХВ-16 на основе перхлорвиниловой и глифталевой смол, модифицированной наночастицами диоксида кремния, синтезированного методом испарения электронным пучком [8] (образцы серии Т) и жидкофазным методом (образцы серии L). Массовая доля наночастиц не превышала 0,1 %,

средний начальный размер частиц составлял 25 нм. Согласно данным рентгенофазового анализа наночастицы являются рентгеноаморфными, без примеси кристаллической фазы.

Для исследования и определения физико-механических характеристик ЛКП было изготовлено по две партии образцов с покрытием, полученным на металлической подложке, и с покрытием, отвержденным на воздухе. Образцы ЛКП на металлической подложке изготавливались путем нанесения краски краскораспылителем SATA 2000 (Китай). Толщина полимеризованных образцов ЛКП составляла  $20 \div 30$  мкм и определялась ультразвуковым толщиномером ET-110 (Etari, Тайвань). Из тех же образцов ЛКП были получены покрытия в форме круглого диска толщиной  $1,0 \div 1,5$  мм и диаметром 40 мм, отвержденные на воздухе при комнатной температуре в течение 2 мес. Модификация проводилась путем добавления наночастиц в эмаль ХВ-16 с последующим ультразвуковым диспергированием в течение 60 с при мощности излучения 50 Вт.

Прочность к истиранию определялась с использованием стандартной методики по времени схода единицы толщины ЛКП под действием дозированной струи из кварцевого песка на пескоструйной установке. Измерения твердости ЛКП проводились методом Виккерса на микротвердомере марки HVS-1000 при нагрузке 0,098 Н. Модуль Юнга и шероховатость поверхности ЛКП определялись полуконтактным методом на атомно-силовом микроскопе Solver Next (НТ-МДТ, Россия).

Морфологические исследования и элементный анализ исходных и модифицированных ЛКП проводились методом растровой электронной микроскопии на микроскопе JSM-6510 LV (JEOL, Япония) с энергией ускоряющих электронов 10 кэВ. Анализ элементного состава образцов выполнялся с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания) с кремниевым дрейфовым детектором с разрешением по энергии 127 эВ на линии Mn Ka. Во избежание накопления заряда на непроводящих исходных и композиционных образцах ЛКП проводилось осаждение слоя платины толщиной несколько нанометров на поверхность образцов с помощью напылительной установки JEC-3000FC (JEOL, Япония).

ИК-спектры образцов регистрировались на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел  $k = 400 \div 4000$  см<sup>-1</sup> методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) образцов получены на спектрофотометре UV 2501 PC (Shimadzu, Япония) с приставкой диффузного отражения ISR-240A относительно BaSO<sub>4</sub> в диапазоне значений волнового числа  $k = 11\,000 \div 53\,000$  см<sup>-1</sup>. Образцы ЛКП в виде пластины помещались в кюветное отделение спектрофотометра. Конечные ЭСДО представлены в координатах функция Кубелки — Мунка  $F(R)$  — волновое число.

**Результаты исследования и их обсуждение.** На рис. 1 представлены зависимости отношения прочности к истиранию модифицированных образцов к прочности исходного образца от массовой доли наночастиц. Использовались покрытия на металлической подложке. Окрашенные металлические пластины располагались на расстоянии 50 мм от сопла пескоструйной установки с внутренним диаметром, равным 5 мм. Струя воздуха создавалась при избыточном давлении компрессора  $1,5 \cdot 10^5$  Па и за счет инжекции смешивалась с калиброванным кварцевым песком (размер частиц не более 500 мкм). Время схода ЛКП определялось в пяти контрольных точках и составляло от 2 до 10 мин в зависимости от толщины покрытия.

Из анализа результатов следует, что прочность к истиранию покрытия с нанопорошком диоксида кремния (оптимальная массовая доля порошка составляла  $\varphi = 0,05$  %) увеличивается более чем в 2,5 раза: с  $(1,0 \pm 0,1)$  мин/мкм до  $(2,70 \pm 0,15)$  мин/мкм. Существование максимума прочности к истиранию лакокрасочного покрытия (при  $\varphi = 0,05$  %) можно объяснить конкуренцией двух взаимоисключающих процессов: 1) уменьшения ко-

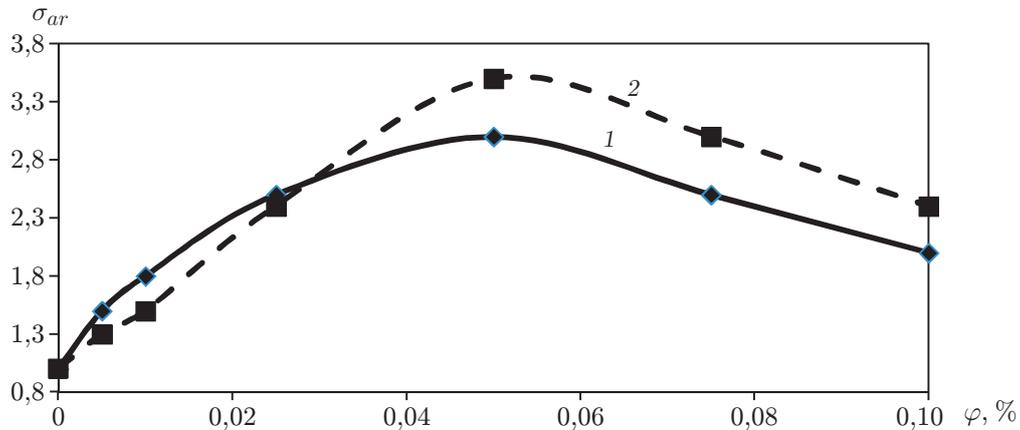


Рис. 1. Зависимость относительной прочности ЛКП к истиранию  $\sigma_{ar}$  от массовой доли наночастиц:  
1 — серия Т, 2 — серия Л

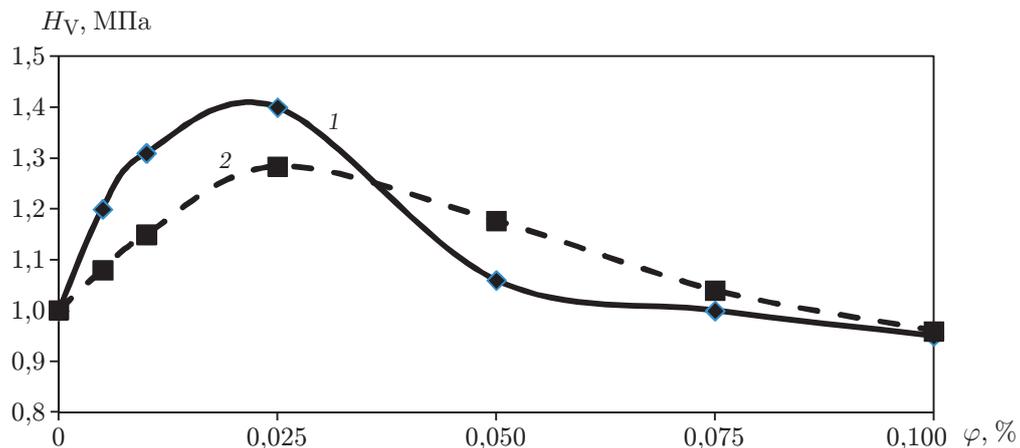


Рис. 2. Зависимость микротвердости ЛКП  $H_V$  от массовой доли наночастиц:  
1 — серия Т, 2 — серия Л

личества трещин по всей толщине покрытия при увеличении массовой доли нанопорошка в эмали в результате “залечивания” микротрещин, что вызывает увеличение твердости покрытия; 2) увеличения количества концентраторов микронапряжений на границе фаз наночастица — полимер, что приводит к ухудшению прочностных характеристик.

На рис. 2 представлена зависимость микротвердости покрытия от массовой доли нанопорошка  $\varphi$ . Максимальное значение твердости достигается при  $\varphi = 0,025 \%$  и составляет 1,4 МПа, что на 40 % больше соответствующего значения для исходного образца.

Поскольку модуль упругости ЛКП сложно определить, используя стандартные методы, были проведены его измерения на микроуровне методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Значения модуля Юнга приведены на рис. 3. Видно, что модуль Юнга принимает максимальные значения в диапазоне значений массовой доли наночастиц  $\varphi = 0,025 \div 0,030 \%$ . Этот результат согласуется с данными о твердости и прочности на истирание ЛКП.

На механические свойства ЛКП, в частности на прочность к истиранию, влияют несколько факторов, наиболее важным из которых, по-видимому, является процесс “сши-

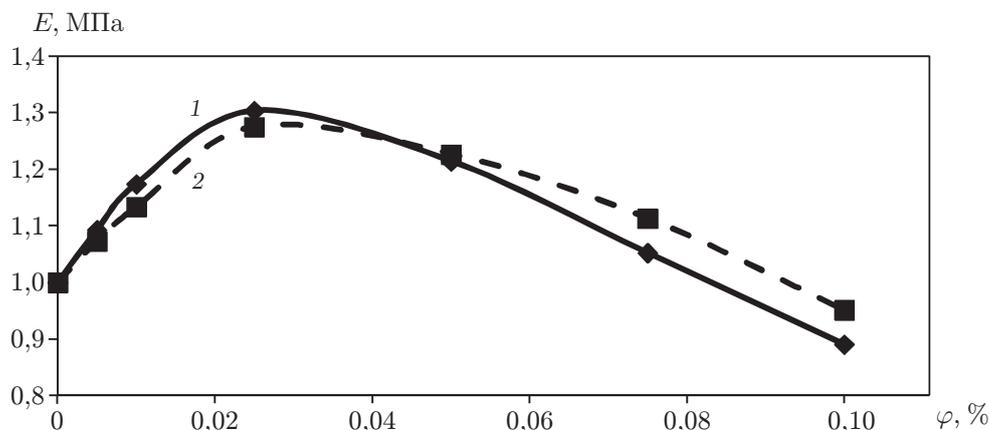


Рис. 3. Зависимость модуля Юнга ЛКП  $E$  от массовой доли наночастиц: 1 — серия Т, 2 — серия L

вания” макромолекул полимера путем встраивания наночастиц диоксида кремния между ними. Возникновение мостиков из частиц диоксида кремния между молекулярными цепями, возможно, обусловлено активностью свободных боковых радикалов макромолекул полимера. Вследствие этого за счет когезии молекул увеличивается твердость покрытия [9].

Для выявления изменений химических связей как между молекулами полимерной матрицы и наночастиц, так и между молекулами полимера в результате модифицирования проведено исследование свойств поверхности ЛКП методом ИК-спектроскопии (рис. 4). В ИК-спектрах всех образцов до и после их модифицирования наблюдаются одинаковые полосы поглощения в диапазонах волновых чисел  $k = 2700 \div 3700 \text{ см}^{-1}$  и  $k = 350 \div 1800 \text{ см}^{-1}$ . На ИК-спектрах не обнаружено новых пиков. Следовательно, при добавлении диоксида кремния новые функциональные группы и химические связи не появляются. При массовой доле нанопорошка диоксида кремния  $\varphi = 0,025 \%$  наблюдается увеличение интенсивности отражения покрытием ИК-излучения (см. рис. 4), что свидетельствует об увеличении количества функциональных групп в полимере за счет новых связей данной группы, формируемых наночастицами диоксида кремния и макромолекулами полимера.

Во всех ИК-спектрах модифицированных образцов интенсивность пиков С–Н увеличивается в окрестности значений волнового числа  $k = 2960 \text{ см}^{-1}$  и  $k = 2931 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на органическую модификацию поверхности наночастиц. Увеличение интенсивности поглощения в области асимметричных валентных колебаний молекул  $\text{SiO}_4$  в виде тетраэдров ( $k = 1095 \div 1089 \text{ см}^{-1}$ ) при наличии плеча в окрестности волнового числа  $k = 1200 \text{ см}^{-1}$  обусловлено влиянием частиц оксида кремния, находящихся в органическом слое на глубине порядка 10 мкм. Кроме того, наблюдается увеличение интенсивности полос в диапазоне волновых чисел  $k = 1653 \div 1634 \text{ см}^{-1}$ , что вызвано деформационными колебаниями молекул адсорбированной воды. Наличие указанного выше пика поглощения воды в ИК-спектре обусловлено адсорбцией молекул воды на поверхности диоксида кремния и наличием поверхностных силанольных групп. Узкие полосы поглощения, наблюдаемые при  $k = 2960, 2931 \text{ см}^{-1}$ , возникают вследствие валентных колебаний групп -СН<sub>2</sub> полимерных модификаторов поверхности. Таким образом, добавление нанопорошков диоксида кремния в ЛКП приводит к увеличению максимальных амплитуд колебаний молекул полимерной матрицы.

На рис. 5 представлены ЭСДО исходной пластины, нанесенной грунтовки и образцов эмали ХВ-16 с различной массовой долей кремния. В ЭСДО исходной алюминиевой пластины (кривая 1) имеется три полосы поглощения при  $k = 27\,100, 37\,100, 45\,400 \text{ см}^{-1}$ ,

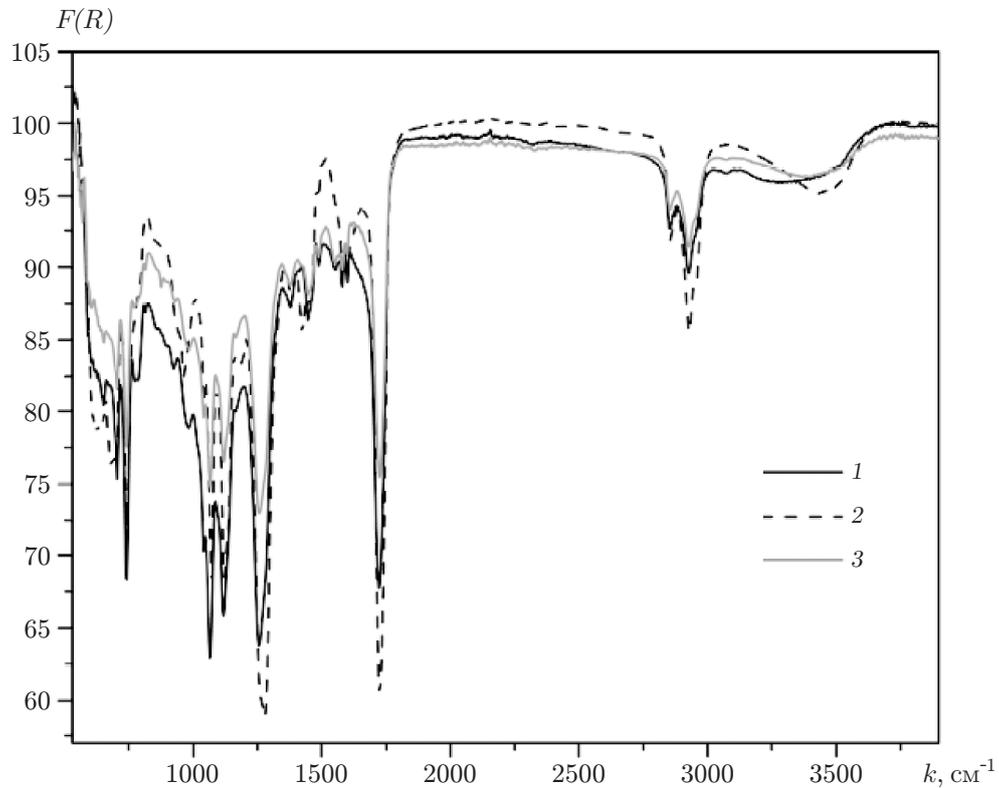


Рис. 4. Зависимость функции  $F(R)$  от волнового числа для ЛКП из эмали ХВ-16 при различной массовой доле нанопорошка ( $d_{\text{ср}} \approx 20$  нм):  
 1 —  $\varphi = 0$ , 2 —  $\varphi = 0,025\%$ , 3 —  $\varphi = 0,1\%$

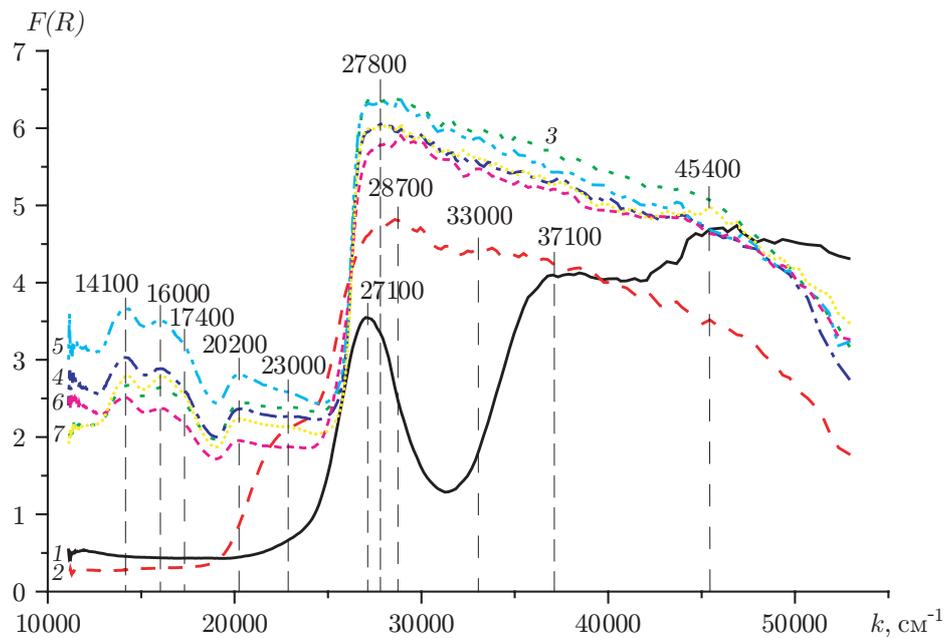


Рис. 5. Зависимость функции  $F(R)$  от волнового числа для исходной пластины (1), нанесенной грунтовки (2) и образцов эмали ХВ-16 с различной массовой долей нанопорошка "Таркосил" (3-7):  
 3 —  $\varphi = 0$ , 4 —  $\varphi = 0,025\%$ , 5 —  $\varphi = 0,05\%$ , 6 —  $\varphi = 0,075\%$ , 7 —  $\varphi = 0,1\%$

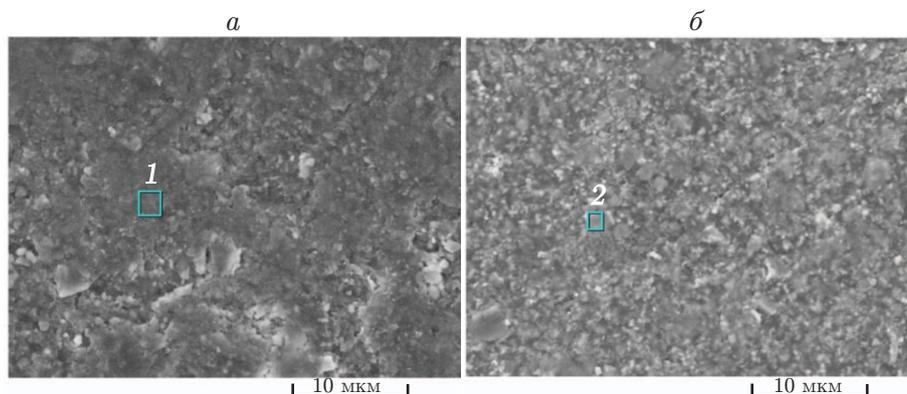


Рис. 6. Фотографии исходного образца (*a*) и образца с массовой долей наночастиц  $\varphi = 0,025\%$  (*б*), полученные с использованием метода РЭМ:

1, 2 — области, в которых концентрация химических элементов неоднородна

что обусловлено присутствием в объеме пластины небольшого количества примеси катионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрической ориентации [10]. В ЭСДО нанесенной грунтовки (кривая 2) наблюдаются полосы поглощения при  $k = 28\,700, 33\,000\text{ см}^{-1}$  вследствие наличия запрещенной зоны оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , содержащихся в грунтовке [11–13]. Наличие плеча в видимой области ЭСДО при  $k = 23\,000\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, обусловлено присутствием катионов  $\text{Cr}^{3+}$ , стабилизированных в объеме  $\text{TiO}_2$  в грунтовке.

Результаты анализа ЭСДО показывают, что для всех образцов с различной массовой долей кремния наблюдаются сильное поглощение ИК-излучения в области  $k > 25\,000\text{ см}^{-1}$  и две серии полос поглощения в видимой области спектра. Первой серии полос поглощения соответствуют значения волнового числа  $k = 14\,100, 16\,000\text{ см}^{-1}$ , плечу — значение  $k = 17\,400\text{ см}^{-1}$ , вторая серия состоит из полос поглощения, которым соответствуют значения  $k = 20\,200, 23\,000\text{ см}^{-1}$ . По-видимому, наличие первой серии полос поглощения обусловлено присутствием низкоспиновых катионов  $\text{Fe}^{2+}$  с ориентацией меньше шести [14], стабилизированных в  $\text{TiO}_2$ , наличие второй серии — ( $d-d$ )-переходами стабилизированных в объеме матрицы  $\text{ZnO}$  катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , содержащихся в грунтовке [9]. Из результатов исследования модифицированных наночастицами слоев краски, проведенного методом АСМ, следует, что усиление фона поглощения, наблюдающееся в видимой области ЭСДО для всех образцов, можно объяснить различием количества слоев краски, нанесенной на грунтовку, и увеличением количества элементов структуры, имеющих размеры менее 1 мкм, сравнимые с регистрируемыми длинами волн в ЭСДО. Наличие этих факторов усиления фона поглощения в ЭСДО обусловлено тем, что степень рассеяния излучения мелкими частицами вещества, размеры которых сравнимы с длиной волны рассеиваемого света, больше степени рассеяния гладкой поверхностью.

В результате исследований исходного материала, выполненных с использованием метода растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского (EDX) анализа, выявлена надмолекулярная структура. На рис. 6 видно, что добавление наночастиц приводит к изменению структуры поверхности ЛКП, которая становится мелкозернистой (отсутствуют крупные зерна размером до 10 мкм). Результаты элементного EDX-анализа показывают, что в областях 1, 2 (см. рис. 6), площадь которых составляет приблизительно  $1\text{ мкм}^2$ , концентрация химических элементов неоднородна. Однако состав ЛКП сохраняется, а при размерах области сканирования  $30 \times 30\text{ мкм}$  становится одинаковым для обоих образцов.

Микрошероховатость  $S_q$  поверхности эмали ХВ-16 при различных значениях массовой доли наночастиц (серия Т) и размерах области сканирования АСМ

| Размеры области сканирования, мкм | $S_q$         |                      |                     |                    |
|-----------------------------------|---------------|----------------------|---------------------|--------------------|
|                                   | $\varphi = 0$ | $\varphi = 0,025 \%$ | $\varphi = 0,05 \%$ | $\varphi = 0,1 \%$ |
| $2,5 \times 2,5$                  | 50            | 20                   | 30                  | 60                 |
| $5,0 \times 5,0$                  | 80            | 60                   | 60                  | 80                 |
| $10,0 \times 10,0$                | 110           | 50                   | 70                  | 120                |

Многократные сканирования различных участков поверхности обоих образцов полуконтактным методом АСМ показали, что поверхность образцов серии Т ( $\varphi = 0,05 \%$ ) является более гладкой (высота элементов шероховатости менее  $0,7$  мкм), чем поверхность исходного образца (высота элементов шероховатости  $1,2$  мкм), и не содержит глубоких впадин.

Для количественного описания изменения микроструктуры использовался метод обработки изображений Image Analysis. В этом случае через все структурные элементы поверхности проводилась плоскость и вычислялись основные параметры зерен и их средние значения, а также шероховатость поверхности. Более точным и информативным показателем по сравнению с линейной шероховатостью  $R_q$  является шероховатость по всей площади поверхности  $S_q$ , значения которой представлены в таблице. Величина  $S_q$  имеет минимальные значения при массовой доле нанопорошка  $\varphi = 0,025 \div 0,050 \%$ . Известно, что шероховатость поверхности твердых веществ уменьшается с уменьшением размера зерна, поэтому можно сделать вывод, что средний размер зерна в модифицированной эмали ХВ-16 меньше, чем в исходном образце. В соответствии с законом Холла — Петча мелкозернистое состояние твердого вещества приводит к увеличению твердости и прочности, что подтверждают результаты исследований, проведенных в данной работе.

Таким образом, результаты определения износостойкости, твердости и модуля Юнга хорошо согласуются между собой. Улучшение этих характеристик обусловлено уменьшением размера зерен и увеличением сил когезии. Образование структуры полимеров с улучшенными характеристиками можно объяснить тем, что высокодисперсные и не растворимые в полимере вещества являются искусственными структурообразующими центрами, большая концентрация которых приводит к уменьшению размеров зерен полимера. При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц вновь наблюдается укрупнение зерен полимера, вследствие того что при увеличении массы модификатора происходит сближение наноразмерных частиц и образование их агрегатов. В результате увеличиваются размеры структурообразующих центров и уменьшается их количество. Соответственно прочностные характеристики этих композиционных полимеров также уменьшаются.

**Заключение.** В работе показано, что диспергирование наночастиц диоксида кремния в эмаль ХВ-16 приводит к увеличению ее твердости, прочности на истирание и модуля Юнга. Максимальные значения механических характеристик модифицированных покрытий, достигаемые при  $\varphi \approx 0,025 \%$ , в  $1,3$ – $1,4$  раза больше, чем для исходного образца.

Поверхность полимерного ЛКП становится менее шероховатой при массовой доле диоксида кремния  $\varphi = 0,025 \div 0,050 \%$ , что, очевидно, вызвано уменьшением размера зерна надмолекулярной структуры. Такое изменение структуры обусловлено увеличением интенсивности взаимодействия молекул полимерной матрицы с молекулами наполнителей за счет образования дополнительных структурообразующих центров вследствие добавления наноразмерных частиц диоксида кремния.

Показано, что в результате диспергирования происходит усиление имеющихся связей без образования новых.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Halpin J. C.** Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites // *J. Composite Materials*. 1969. V. 3. P. 732–734.
2. **Odegard G. M., Clancy T. C., Gates T. S.** Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 553–562.
3. **Nielsen L. E.** The thermal and electrical conductivity of two-phase systems // *Industr. Engng Chem. Fundament.* 1974. V. 13. P. 17–20.
4. **Bardakhanov S. P., Vasiljeva I. V., Kuksanov N. K., Mjakin S. V.** Surface functionality features of nanosized silica obtained by electron beam evaporation at ambient pressure // *Adv. Materials Sci. Engng.* 2010. V. 2010. 241695.
5. **Сызранцев В. В., Зобов К. В., Завьялов А. П., Бардаханов С. П.** Присоединенный слой и вязкость наножидкостей // *Докл. АН.* 2015. Т. 460, № 3. С. 290–292.
6. **Syzrantsev V. V., Nomoev A. V., Bardakhanov S. P., et al.** Features of surface structures of alumina and titanium dioxide nanoparticles produced using different synthesis methods // *J. Nanomaterials*. 2018. V. 2018. P. 1–10.
7. **Брусенцева Т. А., Фомин В. М.** Моделирование свойств гетерогенного материала с учетом межфазного слоя // *Физ. мезомеханика.* 2017. Т. 20, № 4. С. 100–104.
8. **Бардаханов С. П., Корчагин А. И., Куksанов Н. К. и др.** Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // *Докл. АН.* 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.
9. **Karamat S., Rawat R. S., Lee P., et al.** Structural, elemental, optical and magnetic study of Fe doped ZnO and impurity phase formation // *Progr. Natur. Sci.: Materials Intern.* 2014. V. 24. P. 142–149.
10. **Snytnikov V. N., Stoyanovskii V. O., Larina T. V., et al.** Laser-induced luminescence of model Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Kinetics Catalysis.* 2008. V. 49. P. 291–298.
11. **Hirschwald W. H.** Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor // *Accounts Chem. Res.* 1985. V. 18. P. 228–234.
12. **Krasilnikov V. N., Zhukov V. P., Perelyaeva L. A., et al.** Accepted manuscript Fe and C doped TiO<sub>2</sub> with different aggregate architecture: Synthesis, optical, spectral and photocatalytic properties, first-principle calculation // *Phys. Solid State.* 2013. V. 55. P. 1903–1912.
13. **Amtout A., Leonelli R.** Optical properties of rutile near its fundamental band gap // *Phys. Rev.* 1995. V. 51. P. 6842–6851.
14. **Lever A. B. P.** *Inorganic electronic spectroscopy.* 2nd ed. Amsterdam; Oxford; N. Y.; Tokyo: Elsevier, 1984.

*Поступила в редакцию 20/V 2020 г.,  
после доработки — 20/V 2020 г.  
Принята к публикации 25/V 2020 г.*