

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Л.І. Миронюк

Будова та морфологія частинок TiO_2 , одержаних рідкофазним гідролізом TiCl_4

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: chvl@email.ua, тел: +38 0342 59-60-29

З'ясовано, що реакційна взаємодія TiCl_4 з концентрованою хлористоводневою кислотою приводить до утворення титановмісних гідрокомплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$. Збільшення рН середовища від -3,3 до 14,3 обумовлює зростання ступеня гідроксильованості атомів титану і відповідно зміну хімічного складу комплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{(4-n)}$, де $n = 0 \div 6$.

Нагрівання та витримка розчину титановмісного прекурсора для синтезу діоксиду титану, що містить гідроксильовані атоми титану, при температурі $40 \div 60^\circ\text{C}$ сприяє зародженню та зростанню кристалічних частинок TiO_2 . Формування власне анатазу, брукіту або рутилу залежить від структурних характеристик молекул прекурсора. Кристалізація необхідної фази діоксиду титану забезпечується тільки у випадку рівності середніх значень відстаней $\text{Ti}-\text{O}$ для молекул титановмісного гідрокомплексу та в октадрах TiO_6 кристалічної модифікації TiO_2 .

Показано, що змінюючи ступінь гідроксильованості атомів титану прекурсора, який перебуває у вигляді розчину гідрокомплексів, можна корегувати його структурні характеристики і у такий спосіб забезпечувати одержання оксидного матеріалу з наперед заданою будовою.

Ключові слова: діоксид титану, тетрахлорид титану, хлористоводнева кислота, гідроліз, анатаз, брукіт, рутил, титановмісні гідрокомплекси.

Стаття постуила до редакції 14.12.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Функціональні можливості діоксиду титану в значній мірі залежать від ступеня дисперсності матеріалу, морфології та кристалічної будови його частинок. Сучасні хімічні технології дозволяють отримувати даний матеріал у вигляді пористого ксерогелю, аерогелю, сферичних частинок, стержнів, волокна або трубок із структурою анатазу, брукіту та рутилу [1–5].

Діоксид титану використовується в якості електродного матеріалу фотогальванічних пристроїв, що здійснюють розклад води на водень та кисень [6–8], сенсibilізованих електрохімічних комірок, призначених для перетворення енергії сонячного випромінювання в електричну [9–11], фотокаталізатора для деструкції токсичних органічних речовин [12–14].

На його основі виготовляють фотонні матеріали для сучасних оптичних приладів [15–17], плівкові електрохромні покриття [18–20], газові сенсори [21–23]. Активна окиснююча дія опроміненого TiO_2 може бути використана для знешкодження ракових клітин [24–26].

Значна кількість публікацій та патентів, що стосується розробки нових способів синтезу

ультрадисперсного діоксиду титану, базується на золь-гель технології [27–29]. Цей метод передбачає хімічну конверсію розчинів титановмісних неорганічних солей або титаноорганічних речовин у колоїдний продукт безпосередньо в рідкофазному реакційному середовищі [30].

В якості титановмісного прекурсора при одержанні діоксиду титану використовуються хлориди титану TiCl_3 або TiCl_4 ; сульфат, нітрат або хлорид титанілу TiOSO_4 , $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, TiOCl_2 ; титанілшавелева кислота $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; титанат натрію $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; алкоксиди титану – $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{TiO}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$ або $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ [31–36].

Із наведеного переліку прекурсорів для новітніх технологій, що зорієнтовані на одержання TiO_2 в промислових масштабах, найбільшу перспективу має тетрахлорид титану TiCl_4 . Це зумовлено, в першу чергу, його доступністю і відповідно економічною доцільністю.

При рідкофазному синтезі діоксиду титану з використанням в якості прекурсора TiCl_4 переважно отримують високогідратований продукт $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [37–39]. З метою зменшення вмісту води і прискорення кристалізації матеріалу його прожарюють при температурі $> 500^\circ\text{C}$ [40]. Однак при зазначеній температурі наночастинки TiO_2

активно спікаються і суттєво зменшують свою питому поверхню.

Інтенсифікацію кристалізаційного процесу забезпечують шляхом об'єднання золь-гель технології з гідро- або розчинотермальними методами одержання діоксиду титану [41–44]. Таке поєднання ускладнює технологічний процес і змушує дослідників вишукувати більш ефективні технології отримання кристалічних модифікацій діоксиду титану.

Для забезпечення стабільного рН реакційного середовища і належних умов для кристалізаційного процесу доцільним є використання так званого титаніл-хлоридного прекурсора. Його отримують змішуючи TiCl_4 з дистильованою водою при температурі близькій до 0°C [35].

Прекурсор, одержаний у такий спосіб, умовно позначають формулою TiOCl_2 . Вона не відповідає реальному хімічному складу молекул, оскільки не вказує на ступінь гідроксильованості атомів титану та утворення комплексних групувань із іонами реакційного середовища.

Нез'ясованість хімічної природи титановмісного прекурсора, його поведінки при різних рН реакційного середовища, впливу температури, інших хімічних чинників на перебіг конденсаційних процесів гальмує розробку нових технологій щодо одержання діоксиду титану з передбачуваними фізико-хімічними властивостями.

У даній роботі ставилась мета дослідити хімічний склад молекул, що утворюються в результаті солянокислотного гідролізу тетраклориду титану, з'ясувати вплив чинників, а саме: рН реакційного середовища, його температури, добавок органічних речовин на поліконденсаційний процес, морфологію та структуру наночастинок TiO_2 .

I. Методи дослідження синтезованих зразків TiO_2

Рентгенографування дослідних зразків діоксиду титану проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

У якості базового зразка використали діоксид титану з розмірами кристалітів $3\div 10$ мкм (фірма SIGMA-ALDRICH, США). Повна ширина на половині висоти його дифракційного рефлексу для кута $2\theta = 26,634^\circ$ становила 0,367.

Повнопрофільний рїтвелдівський аналіз отриманих дифрактограм TiO_2 виконувався з використанням програмного забезпечення FULLPROF, в якому симуляційне відтворення форми ОКР здійснювали за методикою Рїтвелда [45]. Оскільки рефлекси на дифрактограмах досліджуваних матеріалів та базового зразка є згортокою компонентів у формі аналітичних функцій Гауса та Лоренца, тому уширення дифракційних рефлексів, зумовлене впливом дисперсності зразка, є лінійною

комбінацією сферичних гармонік.

Вклад розміру та форми областей когерентного розсіювання матеріалу $\beta_{\hat{H}}$ в інтегральну ширину рефлексу з дифракційним вектором \hat{H}

розраховували за формулою

$$\beta_{\hat{H}} = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{hkl} a_{hkl} Y_{hkl}(\Theta_{\hat{H}}, \Phi_{\hat{H}}), \quad (1)$$

де $Y_{hkl}(\Theta_{\hat{H}}, \Phi_{\hat{H}})$ – дійсні частини сферичних гармонік, розрахованих за методикою [46];

$\Theta_{\hat{H}}, \Phi_{\hat{H}}$ – сферичні координати вузла оберненої ґратки на поверхні сфери Евальда з радіусом $|\hat{H}| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Числові коефіцієнти a_{hkl} визначалися за Лауе-класом симетрії кристалічної ґратки досліджуваного матеріалу.

Апроксимацію дифракційного профілю рефлексів здійснювали суперпозицією псевдо-Войтівських функцій за методикою Томсона-Кокса-Хастінга [47].

Основні параметри групування TiO_6 , а саме: відстань Ti–O в екваторіальній і аксіальній площині та відповідна середня відстань між атомами кисню й титану, розраховані прямим методом і уточнені методом найменших квадратів у повноматричному анізотропному наближенні з допомогою комплексу програм SHELXL-97 [48].

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) вихідних реагентів для синтезу діоксиду титану записані на приладі SPECORD M80 у діапазоні $300\text{--}4000$ cm^{-1} . Зразки для запису на ІЧ-спектрометрі готувалися так: маленька крапелька гідролізату (5 мг) змішувалась із сухим KBr у співвідношенні 1:100 і перетиралась у вібраційному млині 5 хвилин; суміш пресувалась у стандартні прозорі пластинки.

ІЧ спектри зразків TiO_2 записували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрїбновали у вібраційному млині 10 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром 20×5 mm^2 .

Морфологію частинок діоксиду титану досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) – прилади JEM-100 CX II та JSM 2100F. Прискорююча напруга при роботі TEM становила відповідно 100 кВ та 200 кВ.

Термічну дегідратацію дослідних зразків вивчали методом дериватографії (синхронний термоаналізатор NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, ФРН) при швидкості нагрівання 10 град \cdot хв^{-1} .

II. Експериментальні результати та їх обговорення

При змішуванні TiCl_4 з водою відбувається бурхлива екзотермічна реакція, яка супроводжується виділенням хлористого водню і приводить до утворення прозорої рідкої маси блідо-зеленого кольору. Для порівняння реакція SiCl_4 з водою

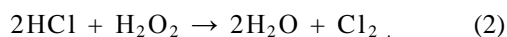
проходить з поглинанням теплової енергії [49]. Швидкий перебіг процесів гідролізу тетрахлориду кремнію, поліконденсації утворених молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$ забезпечує миттєве формування частинок SiO_2 [50]. З метою сповільнення швидкості гідролізу на початковому етапі реакційної взаємодії прекурсорів з водою здійснюється закислення водного середовища з утворенням концентрованої хлористоводневої кислоти. Враховуючи дану особливість, у наших дослідженнях гідролізуючим прекурсором служила концентрована хлористоводнева кислота.

Гідроліз TiCl_4 до утворення розчину титановмісного гідрокомплексу здійснювали з використанням льодяної бані. Охолоджену до температури $0 \div -5^\circ\text{C}$ хлористоводневу кислоту густиною $1,180 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ малими порціями при перемішуванні вводили у тетрахлорид титану. Температура реакційного середовища при цьому не перевищувала $15 \div 30^\circ\text{C}$.

Масове співвідношення між реагентами $[\text{TiCl}_4]/[\text{H}_2\text{O}]$ становило $1,4 : 1,0$. Після завершення процесу гідролізу TiCl_4 густина одержаного продукту при температурі 20°C складала $1,515 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Отриманий розчин титановмісних гідрокомплексів використовували як прекурсор для синтезу кристалічних модифікацій TiO_2 . У таблиці 1 наведені умови одержання дослідних зразків діоксиду титану.

Оскільки поліконденсаційні процеси можуть здійснюватися у середовищі з $\text{pH} > 0,5$, одержаний концентрований розчин розбавляли дистильованою водою, перексидом водню, додавали порошкоподібний NaHCO_3 або водний розчин NaOH . Ефективним щодо розкислення середовища виявився спосіб, який передбачає застосування розчину перексиду водню. Реакційна взаємодія H_2O_2 з хлористоводневою кислотою приводить до утворення молекул газоподібного хлору та забезпечує зменшення вмісту хлористого водню:



Для активації процесів зародження та зростання наночастинок TiO_2 розчин прекурсора витримували

при температурі $40\text{--}60^\circ\text{C}$ впродовж $3\text{--}6$ годин.

У умовах кислого дисперсійного середовища з $\text{pH} \sim 0,5 \div 2,0$ утворюються проточастинки стержнеподібного рутилу діаметром $3 \div 6 \text{ нм}$ і довжиною $8\text{--}13 \text{ нм}$ (таблиця 2, зразки 1–3). Із проточастинок формуються вторинні стержневидні частинки діаметром $15 \div 25 \text{ нм}$ та довжиною $50\text{--}80 \text{ нм}$ (рис. 1, а). У свою чергу вторинні стержневидні частинки можуть об'єднуватися в сноповидні (рис. 1, б) або квітковидні (рис. 1, в) асоціати розміром $150\text{--}250 \text{ нм}$.

У слабкислому та слаболужному середовищі з $\text{pH} \sim 3,0 \div 8,0$ утворюються еліпсоїдні наночастинки анатазу та брукіту (таблиця 2, зразки 4–5). Діаметр еліпсоїдних частинок становить $3\text{--}6 \text{ нм}$, а їх довжина рівна $4\text{--}10 \text{ нм}$ (рис. 2, а). Із наночастинок анатазу та брукіту при висушуванні сконцентрованої дисперсії формуються агрегати розміром $10 \div 30 \text{ нм}$ (рис. 2, б). На рисунках 3 і 4 приведені рентгенограми дослідних зразків діоксиду титану.

За даними електрофоретичних вимірювань [51] ізоелектрична точка (PZC) для кристалічних модифікацій TiO_2 знаходиться при $\text{pH} \sim 5,5 \div 6,5$. Інші дослідники [52–53] вважають, що значення PZC на шкалі pH для діоксиду титану може змінюватися в межах від $2,0$ до $8,9$ в залежності від способу одержання оксидного матеріалу, його структури та наявності домішок.

Значні зміни реологічного стану дисперсійного середовища нами спостерігаються при $\text{pH} \sim 4,4$. Ізоелектричний стан більшої частини молекул прекурсора обумовлював швидкий перебіг поліконденсаційного процесу. Це приводило до утворення великої кількості малих частинок, які структурували дисперсійне середовище і викликали його загущення. В одержаному за даних умов порошковому продукті (дослідний зразок 5) вміст брукіту перевищує вміст анатазу.

Результати досліджень засвідчують, що у слабкислому середовищі ($\text{pH} \sim 4,4 \div 6,0$) утворюються одночасно наночастинки анатазу та брукіту. Причина, що обумовлює одержання двофазного порошкового матеріалу, криється у будові титановмісного прекурсора, а саме в тому,

Таблиця 1

Параметри одержання дослідних зразків TiO_2

№ дослідного зразка	Умови синтезу				
	Розкислювач	Модифікатор форми частинок	pH середовища	Температура реакційного середовища, °C	Тривалість синтезу, год.
1	H_2O	-	0,5	40	6
2	H_2O_2	-	1,5	40	5
3	H_2O_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2,0	40	5
4	NaOH	-	3,7	60	4
5	NaHCO_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	4,4	60	3
6*	NaHCO_3	-	8,0	60	6

* – на початковому етапі синтезу малі частинки TiO_2 відділяли від реакційного середовища з $\text{pH} \sim 11,0 \div 11,5$ і подальшу їх кристалізацію вели у водному середовищі при $\text{pH} \sim 5,0$.

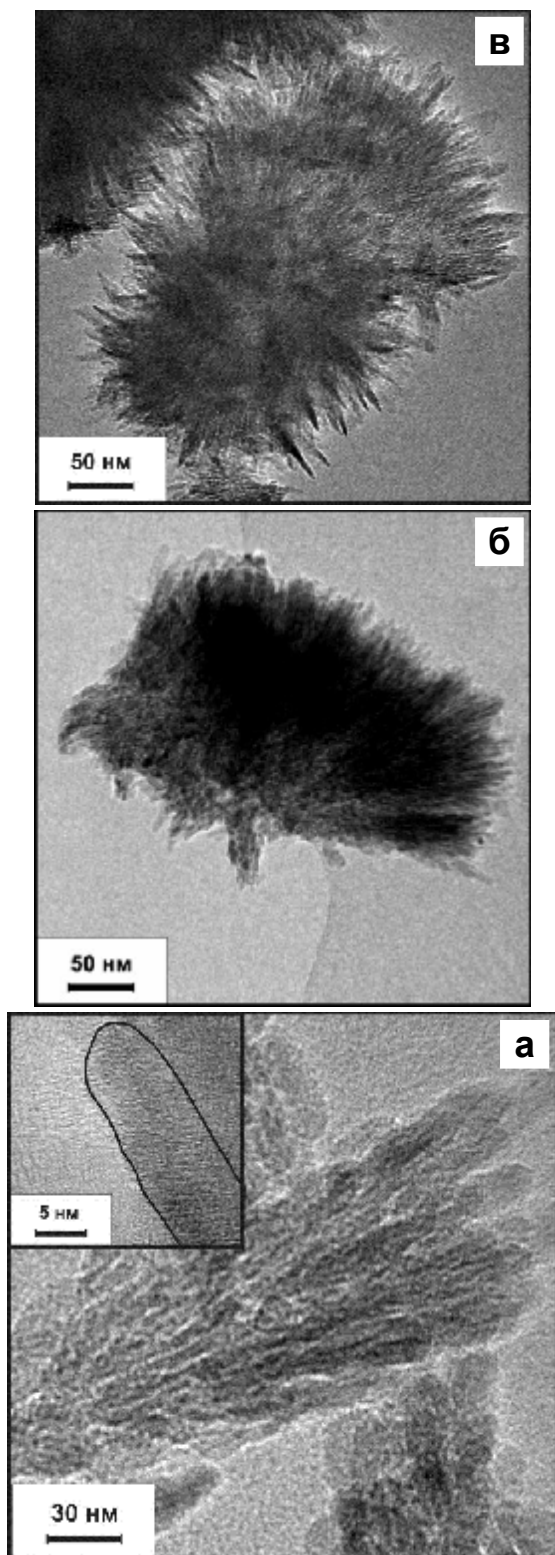


Рис. 1. Зображення стержневидних проточастинок рутилу (а) та сформованих з них снопоподібних (б) та квіткоподібних (в) асоціатів.

що при вказаних значеннях рН тільки три валентні електрони атомів титану в молекулі прекурсора задіяні на утворення хімічного зв'язку з ОН групою.

Для запобігання кристалізації брукуту в дослідному зразку б формування зародків анатазу здійснювали у реакційному середовищі з

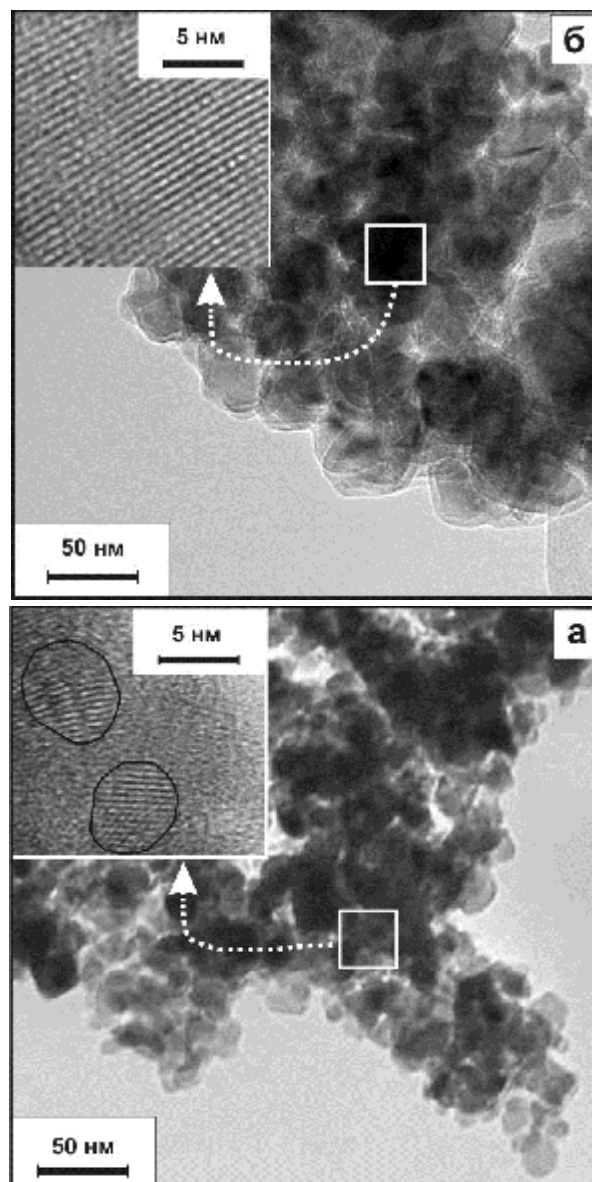


Рис. 2. Зображення асоціатів, сформованих із еліпсоїдних проточастинок анатазу перед прожарюванням (а) та після прожарювання TiO_2 при температурі $260\text{ }^\circ\text{C}$ (б).

рН $\sim 11,0\div 11,5$ впродовж 15 хвилин при температурі $60\text{ }^\circ\text{C}$. Одержаний рентгеноаморфний продукт TiO_2 відділяли від дисперсійного середовища з допомогою вакуум-фільтра та промивали його дистильованою водою для вилучення NaCl .

Подальшу кристалізацію частинки здійснювали у підкисленому до рН $\sim 5,0$ водному середовищі також при температурі $60\text{ }^\circ\text{C}$.

ІЧ спектри вихідних реагентів – TiCl_4 , хлористоводневої кислоти, а також продуктів їх реакційної взаємодії приведені на рисунку 5.

Смуги 1629 , 1609 cm^{-1} та 3371 cm^{-1} у спектрі хлористоводневої кислоти пов'язані відповідно з асиметричними та симетричними коливаннями зв'язків О–Н у групуванні H_5O_2^+ хлористоводневої кислоти [55–57]. В ІЧ спектрі дистильованої води реєструються смуги 3410 та 1640 cm^{-1} [58].

Таблиця 2

Фазовий склад та структурні характеристики дослідних зразків TiO₂

№ дослідного зразка	Фазовий склад, об'ємн. %	Форма та розміри ОКР, нм	Параметри комірки, Å	Похибка вимірювання параметрів	Параметри групування TiO ₆		
					Відстань Ti-O (екваторіальна), Å	Відстань Ti-O (аксіальна), Å	Середня відстань Ti-O, Å
1	Рутил – 100	Стержень 8×3	a=4,6266 c=2,9540	Δa=±0,0033 Δc=±0,0017	4 × 1,9517	2 × 1,9956	1,9663
2	Рутил – 100	Стержень 13×4	a=4,6069 c=2,9504	Δa=±0,0021 Δc=±0,0012	4 × 1,9469	2 × 1,9871	1,9670
3	Рутил – 100	Стержень 12×6	a=4,6143 c=2,9538	Δa=±0,0005 Δc=±0,0003	4 × 1,9495	2 × 1,9903	1,9631
4	Анараз – 97	Еліпсоїд 5×3	a=3,8142 c=9,5275	Δa=±0,0017 Δc=±0,0045	4 × 1,9508	2 × 1,9744	1,9586
	Брукіт – 3	Еліпсоїд 7×4	a=9,2730 b=5,4194 c=5,2645	Δa=±0,0100 Δb=±0,0026 Δc=±0,0129	2,0034 1,9754 2,0048 1,9547	2,0544 1,8968	1,9597* 1,9815
5	Анараз – 43	Еліпсоїд 4×3	a=3,8174 c=9,5104	Δa=±0,0002 Δc=±0,0045	4 × 1,9555	2 × 1,9667	1,9592
	Брукіт – 57	Еліпсоїд 4×3	a=9,5230 b=5,4431 c=5,1390	Δa=±0,0002 Δb=±0,0011 Δc=±0,0024	1,9965 1,9479 2,0020 1,9289	2,0210 1,8661	1,9580* 1,9604
6	Анараз – 100	Еліпсоїд 20×15	a=3,7840 c=9,5070	Δa=±0,0006 Δc=±0,0013	4 × 1,9344	2 × 1,9737	1,9475

* – відстань від атомів кисню до центру октаєдрів TiO₆.

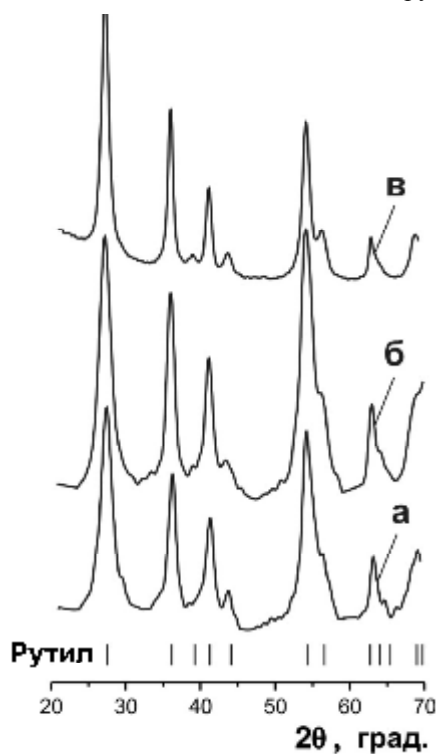


Рис. 3. Рентгенограми дослідних зразків TiO₂ одержаних за різних умов синтезу: 1 (а), 2 (б) та 3 (в).

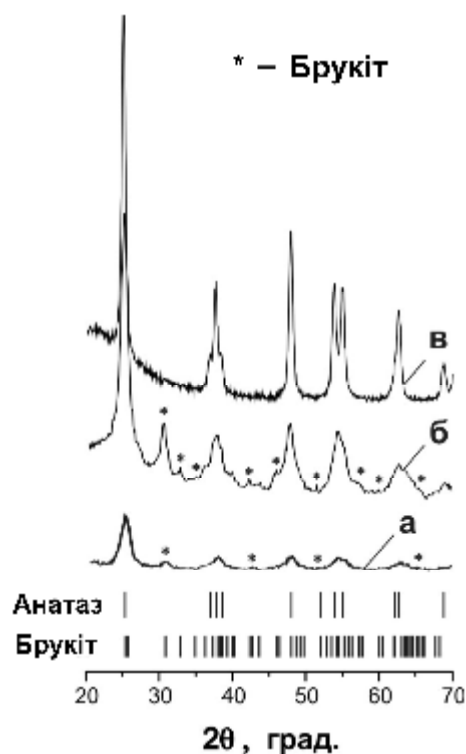


Рис. 4. Рентгенограми дослідних зразків TiO₂ одержаних за різних умов синтезу: 4 (а), 5 (б) та 6 (в).

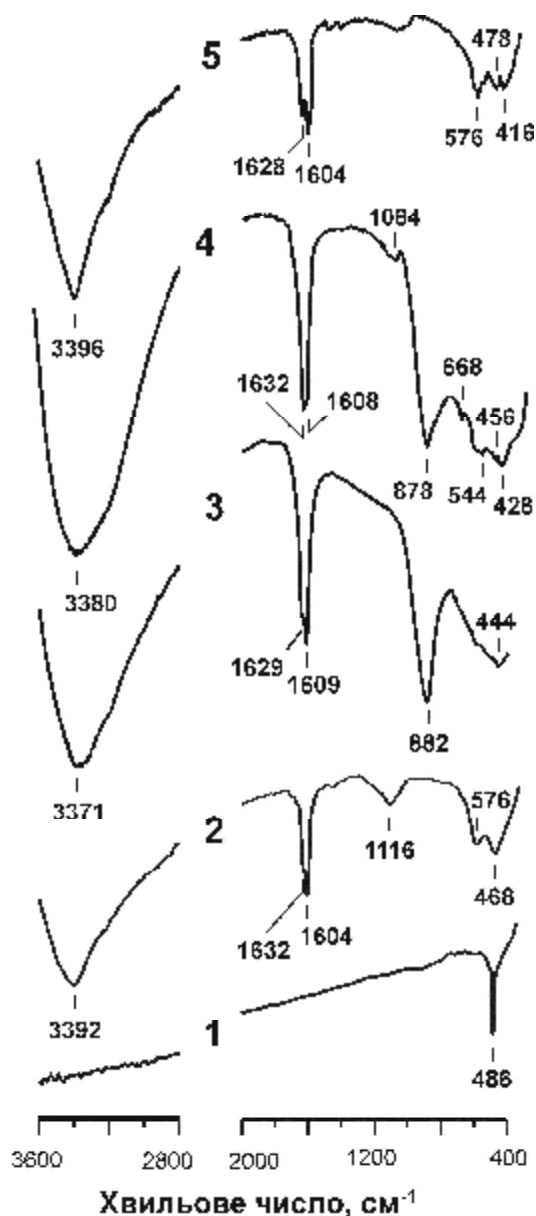


Рис. 5. ІЧ спектри TiCl₄ (1), хлористоводневої кислоти (2), розчинів титановмісних гідрокомплексів [Ti(OH)₆]⁴⁺ (3), [Ti(OH)₂(OH)₂]₄²⁺ (4) та [Ti(OH)₃(OH)₃]⁺ (5).

У спектрі розчину титановмісного прекурсора (рис. 5, спектр 3) реєструється інтенсивна смуга при 882 см⁻¹, що належить симетричним коливанням титанокисневих групувань (мода A_{2u}) та середня за інтенсивністю смуга при 444 см⁻¹, яка обумовлена їх виродженими коливаннями (мода E_u) [59–61].

Реакцію між тетрахлоридом титану та хлористоводневою кислотою можна записати у вигляді рівняння:



Автори [62] першими дійшли висновку, що при гідролізі TiCl₄ утворюються катіонні гідрокомплекси [Ti(OH)₆]⁴⁺.

Із збільшенням рН середовища зростає ступінь гідроксильованості атомів титану в титановмісних гідрокомплексах (таблиця 3).

Таблиця 3

Залежність хімічного складу титановмісних гідрокомплексів від рН середовища [63]

рН середовища	Хімічна формула іонного гідрокомплексу
-3,3	[Ti(OH) ₆] ⁴⁺
-1,3	[Ti(OH)(OH) ₅] ³⁺
1,0	[Ti(OH) ₂ (OH) ₄] ²⁺
3,7	[Ti(OH) ₃ (OH) ₃] ⁺
6,7	[Ti(OH) ₄ (OH) ₂] ⁰
10,2	[Ti(OH) ₅ (OH)] ⁻
14,3	[Ti(OH) ₆] ²⁻

Узагальнену формулу титановмісного гідрокомплексу, яка враховує наявність гідроксильних груп та молекул води, можна записати у вигляді [Ti(OH)_n(OH)_{6-n}]⁽⁴⁻ⁿ⁾, де n – ступінь гідроксильованості атомів титану (n = 0 ÷ 6).

Аналізуючи спектр 4 на рисунку 5 розчину титановмісного гідрокомплексу при рН ~ 1,0 можна зауважити, що смуга коливної моди A_{2u} титанокисневих групувань зменшує свою інтенсивність і її максимум зміщується до 878 см⁻¹, а смуга коливної моди E_u розщеплюється на дві смуги з максимумами при 428 см⁻¹ та 456 см⁻¹. Крім цього, реєструється нова смуга при 544 см⁻¹. Зазначені зміни для спектру молекул прекурсора пов'язані у першу чергу з утворенням нового катіонного комплексу [Ti(OH)₂(OH)₄]²⁺, в якому довжина титанокисневого зв'язку > TiOH групування є коротшою за довжину даного зв'язку в групуванні > TiOH₂.

У титановмісному гідрокомплексі [Ti(OH)₃(OH)₃]⁺, який утворюється при рН = 3,7, збільшення кількості OH груп до трьох приводить до порушення симетрії в TiO₆ групуваннях. Зміни у будові молекул титановмісного гідрокомплексу проявляються в ІЧ спектрі зникненням смуги коливної моди A_{2u} (рис. 5, спектр 5). Одночасно виразно проявляються смуги коливної моди E_u з максимумом при 416, 478 см⁻¹ та нової смуги при 576 см⁻¹.

Відновлення симетрії TiO₆ групувань у гідрокомплексах аніонного типу [Ti(OH)₅(OH)]⁻ та [Ti(OH)₆]²⁻, що утворюються в лужному середовищі, повинно б відтворювати в ІЧ спектрах смугу в околі 878 см⁻¹. Однак, швидкоплинність поліконденсаційних процесів за участю гідроксильованих прекурсорів обмежує можливість дослідження їх молекулярної будови.

У ряду поліморфних модифікацій TiO₂ рутил-брукіт-анатаз кількість спільних ребер між октаедрами TiO₆ збільшується. Це обумовлює зменшення питомої густини матеріалів – 4,274; 4,123 та 3,895 г · см⁻³ [64], об'єму октаедрів TiO₆ в матеріалах приведенного ряду, а також середньої

довжини зв'язку Ti–O. За даними [65] середня довжина зв'язку Ti–O при температурі 25 °C для рутилу становить 1,959 Å, брукіту – 1,951 Å, анатазу – 1,949 Å. Вказана величина для брукіту визначена за відстанями від аніонів кисню до центру октаедрів TiO₆.

Фізико-хімічні властивості брукіту в порівнянні з анатазом та рутилом є менш дослідженими, оскільки його у чистому вигляді неможливо отримувати при стандартних умовах. Наприклад, автори [66] монофазний брукіт одержують гідротермальним методом при температурі 110–200 °C.

Чинники, які впливають на формування кристалічних модифікацій TiO₂ при його рідкофазному синтезі на даний час є нез'ясовані. Найбільш ймовірно, що на структуроутворюючі процеси при одержанні діоксиду титану має вплив просторова будова титановмісного прекурсора.

В еліпсоїдних частинках анатазу розміром ~ 4 × 3 нм у поверхневому шарі товщиною, рівною довжині зв'язку Ti–O, міститься понад 15% атомів даного оксидного матеріалу. Ці дані дозволяють зрозуміти, що симетрія значної кількості TiO₆ октаедрів малих частинок TiO₂ є порушеною у зв'язку з утворенням на поверхні частинок груп >TiOH та >TiOH₂. За таких умов моди симетричних коливань титанокисневих груп стануть неактивними.

У спектрах малих частинок TiO₂ ми спостерігаємо утворення широкої смуги 1000–400 см⁻¹, в якій не вдається розрізнити смуги коливної моди A_{2u} анатазу 755 см⁻¹ [67–69] та рутилу 796 см⁻¹ [70–72].

Валентні коливання O–H зв'язку адсорбованих молекул води реєструються в спектрах діоксиду титану широкою смугою з максимумом при 3348–3375 см⁻¹ (рис. 6 і 7). Деформаційним коливанням даного зв'язку належить слабка за інтенсивністю смуга 1632–1620 см⁻¹.

У довгохвильовій області ІЧ спектру чітко виділяються смуги коливної моди E_u рутилу 428–426 см⁻¹ (дослідний зразок 1) та анатазу 460 см⁻¹ (дослідний зразок 6).

Чітка кореляція між середньою відстанню Ti–O в октаедрах TiO₆ поліморфних модифікацій діоксиду титану (таблиця 2) та частотою смуг поглинання коливної моди E_u для рутилу 426–428 см⁻¹ (рис. 6), анатазу 460 см⁻¹ (рис. 7) та брукіту 450 см⁻¹ [69] дала нам можливість визначити графоаналітичним способом середнє значення довжини зв'язків Ti–O в прекурсорах з різним ступенем гідроксильованості атомів титану. Похибка розрахунку не перевищувала ± 0,0005%.

У молекулах базового прекурсора [Ti(OH₂)₆]⁴⁺ коливна мода E_u проявляється в спектрі смугою 444 см⁻¹. Середнє значення довжини зв'язку Ti–O для даних молекул становить 1,9624 Å. Це значення є проміжним між середньою довжиною титанокисневого зв'язку в рутилі та анатазі. Нерівність значень даного показника в прекурсорі та у матеріалі TiO₂ є однією з причин, що обмежує можливість утворення із даного прекурсора оксидного матеріалу.

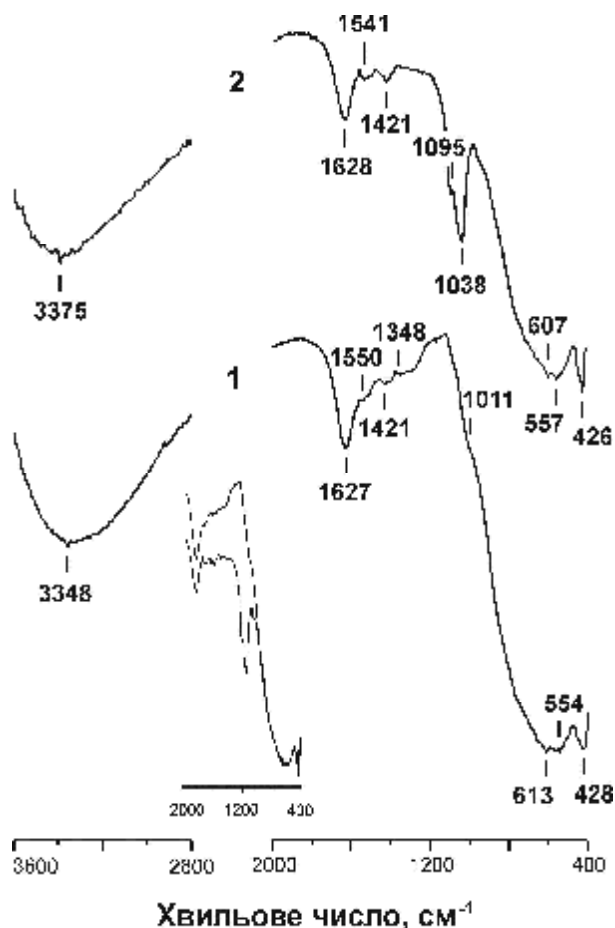


Рис. 6. ІЧ спектри рутильного діоксиду титану, одержаного за умов досліду 2 (1) та після його прожарювання при температурі 260°C (2).

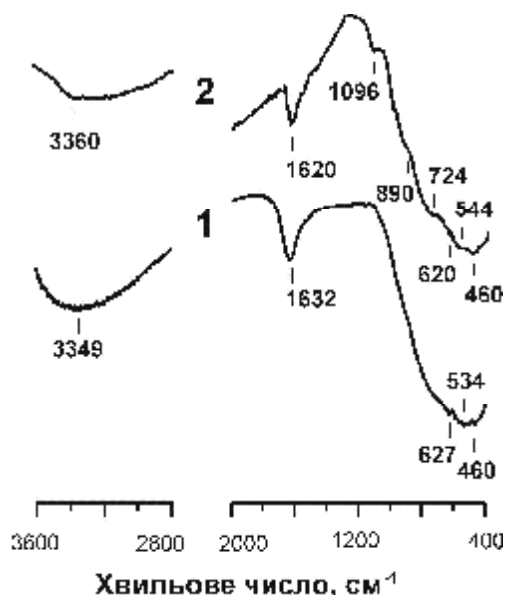


Рис. 7. ІЧ спектри анатазного діоксиду титану, одержаного за умов досліду 6 (1) та після його прожарювання при температурі 260 °C (2).

Приєднання OH груп до атомів титану в молекулах прекурсора та утворення ковалентних титанокисневих зв'язків приводить до ослаблення

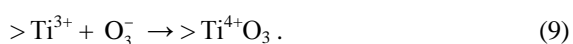
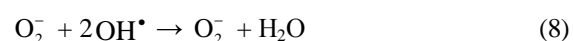
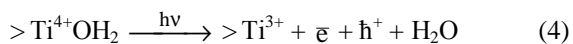
вказаних зв'язків у групуваннях >TiOH₂. Тому в прекурсорі [Ti(OH)₂(OH₂)₄]²⁺, що одержується у середовищі з рН ~ 1,0 в зазначеній ділянці його спектру (рис. 5, спектр 4), смуга коливної моди E_g розширюється, а її максимум зміщується до 428 см⁻¹. Середня довжина зв'язків Ti–O в молекулах цього прекурсора становить 1,96 Å. Дане значення є рівним середньому значенню відстані Ti–O у рутилі [65], тому очікуваною кристалічною фазою, що формується за участю такого прекурсора, є рутил.

В іншому прекурсорі [Ti(OH)₃(OH₂)₃]⁺, який є стійким у середовищі з рН ~ 3,7 ÷ 4,0, встановлюється баланс довгих та коротких зв'язків Ti–O в TiO₆ октаедрах діоксиду титану, який приводить до утворення брукітної фази.

Простежується відповідний зв'язок між структурними параметрами молекул прекурсора і одержаними кристалічними поліморфними модифікаціями діоксиду титану. В процесі синтезу кристалізація необхідної фази забезпечується тільки у випадку рівності або близькості середніх значень відстаней Ti–O для молекул прекурсора та в октаедрах TiO₆ поліморфної модифікації TiO₂.

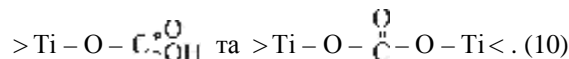
Оскільки ступінь гідроксильованості атомів титану комплексного прекурсора залежить від рН реакційного середовища і даний показник в основному й визначає довжину титанокисневих зв'язків, тому змінюючи рН середовища можна корегувати просторову будову молекул прекурсора і у такий спосіб забезпечувати одержання оксидного матеріалу із наперед заданою структурою.

Фотоактивність поверхні малих частинок рутилу обумовлює утворення на ній молекул озону. Смуга 1011 см⁻¹ у спектрі рутильного TiO₂ (рис. 6, спектр 1) належить коливанням зв'язку O–O в іонах O₃⁻ [54,73–76]. Після прожарювання рутильного матеріалу впродовж 1 години при 260°C у його спектрі виникають смуги при 1095 та 1038 см⁻¹. Ці смуги ми пов'язуємо з групуваннями >TiO₃, які утворюються на поверхні частинок у денний період без використання спеціальних освітлювальних пристроїв в результаті перебігу наступних реакцій:



Анастазний TiO₂ є менш активним щодо утворення >TiO₃ групувань на поверхні прожарених частинок [77], тому смуга 1096 см⁻¹ у спектрі матеріалу є слабкою за інтенсивністю (рис. 7, спектр 2).

Рутильний діоксид титану, одержаний в середовищі хлористоводневої кислоти, містить на поверхні нанокристалітів також групування



Характерно, що вказані групування присутні в зразках рутилу, при одержанні яких не використовувався розкислювач NaHCO₃. Ймовірно, титанокarbonатні групування (10) утворюються завдяки наявності у реакційному середовищі аніонів HCO₃⁻ та CO₃²⁻, внаслідок водної абсорбції із атмосфери молекул CO₂. Утворюючи хімічний зв'язок з атомами титану, зазначені аніони фактично започатковують формування поверхні частинок, оскільки вони мають плоску форму і несумісні з TiO₆ групуваннями в об'ємі матеріалу [78].

Слабкі за інтенсивністю смуги при 1550–1541 см⁻¹ та 1421; 1348 см⁻¹ у спектрах дослідних зразків рутилу належать відповідно асиметричним та симетричним коливанням карбонатного іона CO₃²⁻ [54,78–80].

Дериватографічні дослідження діоксиду титану також дозволяють виявити в матеріалі гідрокarbonатні та carbonатні групування. При нагріванні рутильного TiO₂ в температурному інтервалі 20–130 °C вилучається фізично адсорбована вода (рис. 8). На диференціально-термогравіметричній

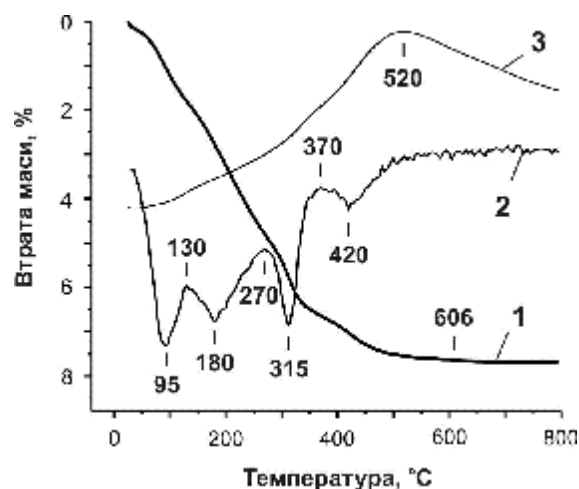


Рис. 8. Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціально-термічна (3) залежності дериватографічного аналізу рутильного TiO₂ (дослідний зразок 2).

залежності (крива 2) можна побачити, що максимальна швидкість втрати маси у зазначеному інтервалі реєструється при температурі 95 °C. У температурному інтервалі 130–270 °C вилучається вода, капсульована в структурі діоксиду титану. Подальше нагрівання матеріалу в температурному інтервалі 270–370 °C супроводжується рекристалізацією кристалів та конденсацією поверхневих OH груп. При цьому, крім води, десорбуються молекули CO₂, що виникають внаслідок деструкції гідрокarbonатних групувань. Макси-

мальна швидкість втрати маси на цьому етапі спостерігається при температурі 315 °С.

На завершальному етапі в інтервалі температур 370–520 °С сумісно з водою, утвореною при конденсації ОН груп, також втрачаються молекули CO₂, проте вони є продуктом деструкції хемосорбованих карбонатних групвань. Зменшення маси TiO₂ на перших трьох етапах становить 1,2; 3,5 та 2,0 %, а на четвертому – 1,0 %. Загальна втрата маси при нагріванні зразка рутилу рівна 7,6 %. На диференціально-термічній залежності (крива 3) при нагріванні матеріалу реєструється екзотермічний ефект з максимумом при температурі 520 °С. Він пов'язаний із зменшенням поверхневої енергії частинок у результаті їх спікання.

Дослідження анатазного TiO₂ (зразок 6) з допомогою дериватографії дають можливість з'ясувати, що втрата маси порошкового матеріалу при його нагріванні до 800 °С, пов'язана тільки з вилученням адсорбованої та структурної води (рис. 9, крива 1).

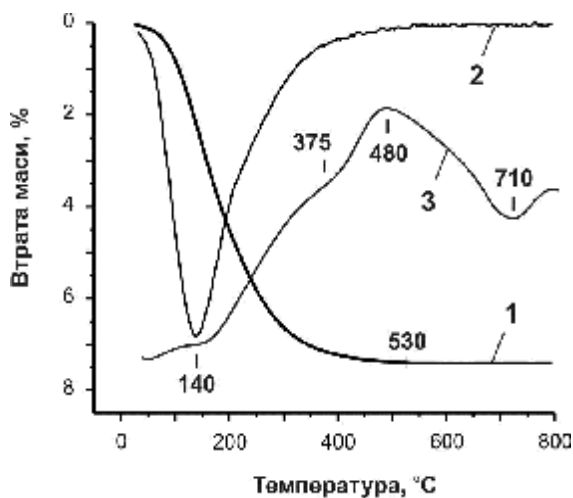


Рис. 9. Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціально-термічна (3) залежності дериватографічного аналізу анатазного TiO₂ (дослідний зразок 6).

Максимальна швидкість втрати маси реєструється при температурі 140 °С (крива 2). Прояв екзотермічного процесу в температурному інтервалі 180–710 °С, який спостерігається на диференціально-термічній залежності (крива 3), обумовлений спіканням та рекристалізацією нанокристалів (максимум при температурі 480 °С). Інший екзотермічний ефект вище температури 710 °С пов'язаний з фазовим переходом анатазу в рутил. Загальна втрата маси анатазного матеріалу, яка завершується вже при температурі 530 °С, складає 7,2 %.

Отже, титановмісні гідрокомплекси, що

утворюються в результаті гідролізу TiCl₄ хлористо-водневою кислотою, доцільно використовувати у якості прекурсора при одержанні діоксиду титану з наперед заданою кристалічною структурою та морфологією наночастинок.

Висновки

З'ясовано, що реакційна взаємодія TiCl₄ з концентрованою хлористоводневою кислотою приводить до утворення катіонних титановмісних гідрокомплексів [Ti(OH)₂]₆⁴⁺. Збільшення рН середовища від -3,3 до 14,3 обумовлює зростання ступеня гідроксильованості атомів титану і відповідно зміну хімічного складу комплексного прекурсора [Ti(OH)_n(OH₂)_{6-n}]⁽⁴⁻ⁿ⁾, де n = 0÷6.

Нагрівання розчину прекурсора для синтезу діоксиду титану, що містить гідроксильовані атоми титану, при температурі 40 ÷ 60 °С сприяє зародженню та зростанню кристалічних частинок TiO₂. Формування власне анатазу, брукіту або рутилу залежить від структурних характеристик молекул титановмісного прекурсора. В процесі синтезу кристалізація необхідної фази забезпечується тільки у випадку рівності середніх значень відстаней Ti–O в молекулах прекурсора та в октаедрах TiO₆ кристалічної модифікації TiO₂.

Із титановмісних гідрокомплексів у кислому реакційному середовищі (рН ~ -1,1 ÷ 2,0) формуються переважно стержнеподібні проточастинки рутилу, в слабкокислому (рН ~ 2,5 ÷ 6,0) – еліпсоїдні проточастинки анатазу та брукіту, а у лужному (рН > 8,0) – тільки еліпсоїдного анатазу.

Показано, що змінюючи ступінь гідроксильованості атомів титану прекурсора, який являє собою титановмісний гідрокомплекс, можна корегувати його структурні характеристики, і в такий спосіб під час синтезу забезпечувати одержання оксидного матеріалу з наперед заданою кристалічною будовою.

Робота виконана у рамках грантової підтримки НОЦ «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» (проект №UKXZ-9200-IF-08).

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Миронюк Л.І. – здобувач кафедри органічної та аналітичної хімії.

- [1] M.R. Ayers, A.J. Hunt. Titanium oxide aerogels prepared from titanium metal and hydrogen peroxide // *Mater. Lett.*, **34**, pp. 290–293 (1998).
- [2] José A. Rodríguez and Marcos Fernández-García. *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*. Wiley-Interscience a John Wiley & Sons, Inc., Publication, Hoboken, New Jersey, 717 p. (2007).

- [3] A.Chemseddine, T. Moritz. Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape and organization // *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2**, pp. 235–245 (1999).
- [4] X. Chen and S.S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // *Chem. Rev.*, **107**, pp. 2891–2959 (2007).
- [5] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, et al. Formation of titanium oxide nanotube // *Langmuir*, **14**(12), pp. 3160–3163 (1998).
- [6] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*, **238**(5358), pp. 37–38 (1972).
- [7] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leunga and K. Sumathy. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**(3), pp. 401–425 (2007).
- [8] J. Jitputti, S. Pavasupree, Y. Suzuki and S. Yoshikawa. Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method // *J. Solid State Chem.*, **180**(5), pp. 1743–1749 (2007).
- [9] B. O'Regan and M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films // *Nature*, **353**(6346), pp. 737–740 (1991).
- [10] H.Z. Yu, J.C. Liu, J.B. Peng. Photovoltaic cells with TiO₂ nanocrystals and conjugated polymer composites // *Chin. Phys. Lett.*, **25**, pp. 3013–3016 (2008).
- [11] K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga et al. A coumarin derivative dye sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6% // *Chem. Commun.*, pp. 569–570 (2001).
- [12] P.D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza et al. Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals in homogeneous organic solutions // *Materials Science & Engineering C*, **23**(6–8), pp. 707–713 (2003).
- [13] J. Joo, S.G. Kwon, T. Yu et al. Large-scale synthesis of TiO₂ nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of E. coli // *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp. 15297–15302 (2005).
- [14] F. Akbal. Photocatalytic Degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: effect of operational parameters // *Environ. Prog.*, **24**(3), pp. 317–322 (2005).
- [15] A. Wanga, S.-L. Chen, P. Dong, Z. Zhou. Preparation of photonic crystal heterostructures composed of two TiO₂ inverse opal films with different filling factors // *Synthetic Metals*, **161**(5-6), pp. 504-507 (2011).
- [16] W. Dong, H. Bongard, B. Tesche et al. Inverse opals with a skeleton structure: photonic crystals with two complete bandgaps // *Advanced Materials*, **14**(20), pp. 1457–1460 (2002).
- [17] L.I. Halaoui, N.M. Abrams, T.E. Mallouk. Increasing the conversion efficiency of dye sensitized TiO₂ photoelectrochemical cells by coupling to photonic crystals // *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp. 6334–6342 (2005).
- [18] P.V. Kamat. *Electrochromic and Photoelectrochromic Aspects of Semiconductor Nanostructure - Molecular Assembly* / G. Hodes, Editor. Wiley-VCH: New York. p. 229–246 (2001).
- [19] K.-S. Ahn, S.J. Yoo, M.-S. Kang et al. Tandem dye-sensitized solar cell-powered electrochromic devices for the photovoltaic-powered smart window // *Journal of Power Sources*, **168**, pp. 533–536 (2007).
- [20] M.J. Chen and H. Shen. Investigation of photoelectrochromic thin film and device // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, **18**(3), pp. 275–279 (2005).
- [21] P.I. Gouma, M.J. Mills, K.H. Sandhage. Fabrication of free-standing titania-based gas sensors by the oxidation of metallic titanium foils // *Journal of the American Ceramic Society*, **83**(4), pp. 1007–1009 (2000).
- [22] E. Traversa, M.L. Di Vona, S. Licoccia. Sol-gel nanosized semiconducting titania-based powders for thick-film gas sensors // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **19**(1-3), pp. 193–196 (2000).
- [23] M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor et al. Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes // *Nanotechnology*, **17**(2), pp. 398–402 (2006).
- [24] N.P. Huang, M.H. Xu, C.W. Yuan et al. The study of the photokilling effect and mechanism of ultrafine TiO₂ particles on U937 cells // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **108**, pp. 229–233 (1997).
- [25] J. Xu, Y. Sun, J. Huang et al. Photokilling cancer cells using highly cell-specific antibody-TiO₂ bioconjugates and electroporation // *Bioelectrochemistry*, **71**, pp. 217–222 (2007).
- [26] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto et al. Selective killing of a single cancerous cell T24 with TiO₂ semiconducting microelectrode under irradiation // *Chem. Lett.*, **3**, pp. 185–186 (1995).
- [27] R.F. de Farias. A new experimental procedute to obtain titania powders as anatase phase by a sol-gel process // *Quim. Nova*, **25**(6), pp. 1027–1028 (2002).
- [28] P. Pookmanee and S. Phanichphant. Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method // *Journal of Ceramic Processing Research*, **10**(2), pp. 167–170 (2009).
- [29] A. Karam. Synthesis of TiO₂ nano powder by the sol-gel method and its use as a photocatalyst // *J. Iran. Chem. Soc.*, **7**, pp. S154–S160 (2010).
- [30] Y. Bessekhouad, D. Robert, and J. V. Weber. Preparation of TiO₂ nanoparticles by sol-gel route // *International Journal of Photoenergy*, **5**, pp. 153–158 (2003).
- [31] Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, L. Cao. The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor // *Journal of Materials Science*, **35**, pp. 4049–4054 (2000).

- [32] E. Baea, N. Murakamia, T. Ohno. Exposed crystal surface-controlled TiO₂ nanorods having rutile phase from TiCl₃ under hydrothermal conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **300**(1-2, 2 March), pp. 72–79 (2009).
- [33] V. Štengl, V. Houšková, N. Murafa, S. Bakardjieva. Synthesis of mesoporous titania by homogeneous hydrolysis of titania oxo-sulfate in the presence of cationic and anionic surfactants // *Ceramics-Silikáty*, **54**(4), pp. 368–378 (2010).
- [34] Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников. Фазовый состав нанокристаллического диоксида титана, синтезированного в гидротермальных условиях из различных соединений титанила // *Неорган. материалы*, **40**(8), сс. 942–949 (2004).
- [35] S.-J. Kim, S.-D. Park, Y.H. Jeong, S. Park. Homogeneous precipitation of TiO₂ ultrafine powders from aqueous TiOCl₂ solution // *Journal of the American Ceramic Society*, **82**(4), pp. 927–932 (1999).
- [36] Yu.V. Kolen'ko, V.D. Maximov, A.V. Garshev et al. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline and mesoporous titania from aqueous complex titanyl oxalate acid solutions. // *Chem. Phys. Lett.*, **388**, pp. 411–415 (2004).
- [37] Я.Г. Горощенко. *Химия титана*. Наук. Думка, К. 416 с. (1970).
- [38] C. Randorn, S. Wongnawa, P. Boonsin. Bleaching of methylene blue by hydrated titanium dioxide // *Science Asia*, **30**, pp. 149–156 (2004).
- [39] B.V. Eremenko, T.N. Bezuglaya, A.N. Savitskaya et al. Stability of aqueous dispersions of the hydrated titanium dioxide prepared by titanium tetrachloride hydrolysis // *Colloid Journal*, **63**(2), pp. 173–178 (2001).
- [40] H. Zhang, M. Finnegan, J.F. Banfield. Preparing single-phase nanocrystalline anatase from amorphous titania with particles sizes tailored by temperature // *Nano Letters*, **1**(2), pp. 81–85 (2001).
- [41] Z.-Y. Yan and W.-J. Zheng. Effect of synthesis conditions on crystallinity of nano titania in mixture solvent of ionic liquid and water // *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **22**(9), pp. 1679–1684 (2006).
- [42] K. Yanagisawa, Y. Yamamoto, Q. Feng, and N. Yamasaki. Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions // *J. Mater. Res.*, **13**(4), pp. 825–829 (1998).
- [43] C.-S. Kim, B.K. Moon, J.-H. Park, et al. Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene with surfactant // *J. Crystal Growth*, **257**(3–4), pp. 309–315 (2003).
- [44] B.-M. Wen and C.-Y. Liu. Solvothermal synthesis of ultralong single-crystalline TiO₂ nanowires // *New journal of chemistry*, **29**(7), pp. 969–971 (2005).
- [45] Rodriguez-Carvajal. *FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis* // Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, Toulouse, France. 127 p. (1990).
- [46] M. Järvinen. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect // *J. Appl. Cryst.*, **26**, pp. 525–531 (1993).
- [47] P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃ // *J. Appl. Cryst.*, **20**, p. 79–83 (1987).
- [48] G.M. Sheldrick. *SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures*. Göttingen: Univ. Göttingen, Germany (1997).
- [49] B. Hannebauer and F. Menzel. The Combustion of SiCl₄ in hot O₂/H₂ flames // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, pp. 1485–1490 (2003).
- [50] І.Ф. Миронюк. Особливості солянокислотного гідролізу тетрахлориду кремнію // *Український хімічний журнал*, **66**(3), сс. 19–22 (2000).
- [51] Еременко Б.В., Безуглая Т.Н., Савицкая А.Н. и др. Устойчивость водных дисперсий гидратированного диоксида титана, полученного гидролизом его тетрахлорида // *Коллоид. журн.*, **63**(2), сс. 194–199 (2001).
- [52] M. Kosmulski. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase // *Adv. Colloid. And Interface Sci.*, **99**, pp. 255–264 (2000).
- [53] G.D. Parfitt. Surface chemistry of oxides // *Pure & Appl. Chem.*, **48**, pp. 415–418 (1976).
- [54] А. Гордон, Р. Форд. *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография* / Пер. с англ. М.: Мир, 541с. (1976).
- [55] I. Xueref and F. Dominé. FTIR spectroscopic studies of the simultaneous condensation of HCl and H₂O at 190K – atmospheric applications // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **3**, pp. 4037–4067 (2003).
- [56] D.E. Bethell and N. Sheppard. The infrared spectrum of the H₃O⁺ ion in acid hydrates // *J. Chem. Phys.*, **21**, pp. 1421 (1953).
- [57] N. Agmon. Structure of concentrated HCl solutions // *J. Phys. Chem. A*, **102**, pp. 192–199 (1998).
- [58] Г.В. Юхневич. *Инфракрасная спектроскопия воды* / Наука, М., 208 с. (1973).
- [59] R.J. Gonzalez, R. Zallen and H. Berger. Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂ // *Phys. Rev. B*, **55**(11), pp. 7014–7017.
- [60] B. Montanari and N.M. Harrison. Lattice dynamics of TiO₂ rutile: influence of gradient corrections in density functional calculations // *Chem. Phys. Letters*, **364**, pp. 528–534 (2002).
- [61] R.Nakamura, A. Imanishi, K. Murakoshi and Y. Nakato In Situ FTIR Studies of Primary Intermediates of Photocatalytic Reactions on Nanocrystalline TiO₂ Films in Contact with Aqueous Solutions // *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(24), pp. 7443–7450 (2003).
- [62] M. Henry, J.P. Jolivet, J. Livage. *Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation, and complexation, in structure and Bonding*. Ed. R. Reisfeld, C.K. Jorgensen, Berlin: Springer-Verlag, pp. 180–181 (1992).

- [63] Y. Zheng, E. Shi, W. Li et al. The formation of titania polymorphs under hydrothermal condition // *Science in China (Series E)*, **45**(2), pp. 120–130 (2002).
- [64] *Фізико-хімічні властивості окислов*. Справочник под ред. Г.В. Самсонова. М.:Металлургия. 472с. (1978).
- [65] E.P. Meacher, G.A. Lager. Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature // *Canadian Mineralogist*, **77**, pp. 77–85 (1979).
- [66] T. Nagase, T. Ebina, T. Iwasaki et al. Hydrothermal synthesis of brookite // *Chem. Lett.*, **9**, 911–912 (1999).
- [67] C. Pecharrmán, F. Gracia, J.P. Holgado, et al. Determination of texture by infrared spectroscopy in titanium oxide-anatase thin films // *J. Appl. Phys.*, **93**(8), pp. 4634–4645 (2003).
- [68] M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. Dohčević-Mitrović, Z.V. Popović. Infrared study of nonstoichiometric anatase TiO₂ nanopowders // *Science of Sintering*, **30**, pp. 183–189 (2006).
- [69] T. Posch, F. Kerschbaum, D. Fabian, et al. Infrared properties of solid titanium oxides: exploring potential primary dust condensates // *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **149**, pp. 437–445, (2003).
- [70] G. Busca, G. Ramis, J.M. Gallardo Amores, V.S. Escribano, P. Piaggio. FT Raman FTIR studies of titanias and metatitanate powders // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**(20), pp. 3181–3190 (1994).
- [71] M. Ocaña, V. Fornés, J.V. García Ramos and C.J. Serna. Factors affecting the infrared and Raman spectra of rutile powders // *Journal of Solid State Chemistry*, **75**(2), pp. 364–372 (1988).
- [72] G.-W. Peng, S.-K. Chen, H.-S. Liu. Infrared Absorption Spectra and Their Correlation with the Ti-O Bond Length Variations for TiO₂ (Rutile), Na-Titanates, and Na-Titanosilicate (Natisite, Na₂TiOSiO₄) // *Appl. Spectrosc.*, **49**, pp. 1646–1651 (1995).
- [73] Weijun Zheng, David Jewitt, and Ralf I. Kaiser. Formation of hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide in electron irradiated crystalline water ice // *The Astrophysical Journal*, **639**, pp. 534–548 (2006).
- [74] K.M. Bulanin, J.C. Lavalley, A.A. Tsyganenko. IR spectra of adsorbed ozone // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **101**(2–3), pp. 153–158 (1995).
- [75] P.A. Giguère. The Infra-red spectrum of hydrogen peroxide // *J. Chem. Phys.*, **18**(1), pp. 88–92 (1950).
- [76] Y.-F. Li, Z.-P. Liu, L.L. Liu, and W. Gao. Mechanism and activity of photocatalytic oxygen evolution on titania anatase in aqueous surroundings // *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, pp. 13008–13015 (2010).
- [77] J.M. Kesselman-Truttman, S.J. Hug, F.P. Rotzinger, M. Gratzel. ATR-FTIR investigation of adsorption and photodegradation reactions on titanium dioxide and iron oxide surfaces // *Preprints of Extended Abstracts presented at the ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry*, **41**(1), pp. 1025–1026 (2001).
- [78] K.E. Lewis, G.D. Parfitt. Infra-red study of the surface of rutile // *Trans. Faraday Soc.*, **62**, pp. 204–214 (1966).
- [79] N.V. Zubkova, D.Yu. Pushcharovsky, G. Ivaldi et al. The crystal structure of γ -Na₂CO₃ // *N. Jb. Miner. Mh.*, **2**, pp. 85–96 (2002).
- [80] H.H. Adler and P.F. Kerr. Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals // *The American Mineralogist*, **48**, pp. 839–853 (1963).

I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, L.I. Myronyuk

Structure and Morphology of TiO₂ Obtaining by Liquid-Phase TiCl₄ Hydrolysis

*Preparathon National University named after Vasyl Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine,
e-mail: chvl@email.ua, phone: +(0342) 59-60-29*

It is found out that the reactionary co-operating of TiCl₄ with the concentrated hydrochloric acid results in formation of titanium-containing hydrocomplexes [Ti(OH₂)₆]⁴⁺. Increases of pH environment from -3,3 to 14,3 stipulates the increase of titan atoms hydroxylation degree and accordingly change of chemical composition of complex precursor [Ti(OH)_n(OH₂)_{6-n}]⁽⁴⁻ⁿ⁾, where n = 0÷6.

It is found out that the reaction of TiCl₄ with the concentrated hydrochloric acid results in formation of titanium-containing hydrocomplexes [Ti(OH₂)₆]⁴⁺. Growth of pH medium from -3,3 to 14,3 causes the increase of Ti atoms hydroxylation degree and accordingly change of chemical composition of complex precursor [Ti(OH)_n(OH₂)_{6-n}]⁽⁴⁻ⁿ⁾, where n = 0÷6.

Heating of precursor solution that contains hydroxylate Ti atoms at the temperature of 40÷60°C assists an origin and increase of TiO₂ crystalline particles. Forming of anatase, brookite or rutile depends on the structural characteristics of precursor molecules. Crystallization of necessary phase is provided only in the case of equality of average value of Ti–O distances in the precursor molecules and in the TiO₆ octahedrons of crystalline modification of titania.

It is shown that while changing the titanium atoms hydroxylation degree of complex precursor it is possible to modify their structural characteristics and by such method to provide the obtaining of material with the beforehand set structure.

Key words: titania, titanium tetrachloride, hydrochloric acid, hydrolysis, anatase, brookite, rutile, titanium-containing hydrocomplexes.