

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

Атомна будова та морфологія частинок політитанатних кислот, одержаних за різних умов рідкофазного синтезу

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: myrif@rambler.ru

Розчин титановмісного гідрокомплексу $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$, отриманий у результаті взаємодії TiCl_4 із хлоридною кислотою, є зручним прекурсором для синтезу аморфних політитанатних кислот із заданою хімічною будовою та пористістю. У кислому реакційному середовищі ($\text{pH} \sim 1,5 \div 2,5$) утворюється макропористий матеріал $\text{TiO}(\text{OH})_2$ із порами розміром 15–30 нм і питомою поверхнею $110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а в слабкокислому середовищі ($\text{pH} \sim 5,0 \div 6,0$) – мікропористий продукт $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ із порами $\sim 1,2$ нм та питомою поверхнею $453 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Проточастинками у мікропористому продукті є нанострічки, які містять два ряди октаедрів TiO_6 . Половина із шести аніонів O^{2-} в октаедрах задіяні на утворення містків $>\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}<$, а решта аніонів входять у склад OH груп та молекул H_2O . Для збереження валентного балансу в октаедрах TiO_6 групи OH при сусідніх атомах титану вимушені утворювати між собою парні водневі зв'язки.

Розклад адсорбованої води внаслідок каталітичної дії поверхні політитанатної кислоти приводить до утворення іонів H_3O^+ та молекул H_2O_2 .

Ключові слова: політитанатна кислота, титановмісний прекурсор, іони оксонію, пероксид гідрогену, розклад води, модель атомної будови ортотитанової кислоти.

Стаття постуила до редакції 09.11.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Політитанатними кислотами (ПТК) або гідроксидами титану називають рентгеноаморфні осадки, що утворюються на холоді при дії лугу на розчини солей титану [1–8]. Структурна неупорядкованість осадженого матеріалу формується внаслідок швидкого перебігу реакції конденсації гідроксильованих атомів титану, що утворюються внаслідок оляції та оксоляції титановмісного прекурсора.

Одержані рідкофазним методом продукти, що містять більше двох молей H_2O в розрахунку на один моль TiO_2 , Фіке [1] запропонував називати ортотитановою або α -титановою кислотою і позначив їх формулою H_4TiO_4 . Політитанатну кислоту, що містить у своєму складі один моль H_2O , йменують метатитановою або β -титановою кислотою і приписують їй формулу H_2TiO_3 .

Реакційна взаємодія анатазного або рутильного TiO_2 із гідроксидами лужних металів в умовах гідротермального синтезу забезпечує формування частинок титанатів лужних металів у вигляді нанотрубок із бездоганною геометричною формою [9–11].

Інші способи одержання політитанатних кислот передбачають розклад титанатів розбавленими неорганічними кислотами або їх гідроліз гарячою

водою [1, 9, 14].

При обміні катіонів лужного металу в титанатах на протони у розчинах неорганічних кислот утворюються кристалічні політитанатні кислоти $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, де $n = 5, 6, 8$. Кристалічні ПТК мають шарувату будову і відстань між прошарками у матеріалі становить 0,72 нм.

На даний час з'ясовано, що матеріали, яким приписують формулу $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ володіють моноклінною, а $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ – орторомбічною симетрією кристалічних комірок [9–20].

Термогравіметричні дослідження кристалічного $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ показали, що втрата маси матеріалу здійснюється тільки за рахунок його дегідроксилювання в температурному інтервалі 250–300°C [21–22]. В ІЧ спектрах даного матеріалу валентні коливання зв'язків $\text{O}-\text{H}$ реєструються в околі 3200 см^{-1} , а смуга деформаційних коливань молекул H_2O при 1600 см^{-1} не виявлена.

Автори [23–24] стверджують, що їм вдалося отримати кристалічну фазу H_2TiO_3 шляхом іонного обміну Li_2TiO_3 на протони H^+ у розчині оцтової кислоти при температурі 60°C. Кристалічна ґратка H_2TiO_3 має моноклінну сингонію з просторовою групою $\text{C}2/c$.

Із відомих титановмісних прекурсорів для одержання рентгеноаморфних політитанатних кислот, а також кристалічних модифікацій TiO_2 переважно використовують тетрахлорид титану $TiCl_4$, сульфат, нітрат або хлорид титанілу $TiOSO_4$, $TiONO_3$, $TiOCl_2$; титанілшавелеву кислоту $H_2[TiO(C_2O_4)_2]$; титанат натрію Na_2TiO_3 ; алкоксиди титану – $Ti(OCH_2CH_3)_4$, $Ti[CH(CH_3)_2]_4$ або $Ti[(OCH_2)_3CH_3]_4$ [1, 2, 25–28].

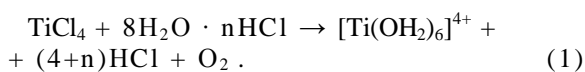
У попередніх дослідженнях ми виявили, що рентгеноаморфна політитанатна кислота із брутто формулою H_2TiO_3 є ефективним катодним матеріалом для літєвих джерел електричної енергії [29]. Інша, більш гідратована політитанатна кислота, яка відповідає формулі H_4TiO_4 , демонструє високу каталітичну активність у процесах деструкції органічних барвників за участю H_2O_2 [30].

Зрозуміти природу каталітичної дії політитанатних кислот або спрогнозувати функціональні можливості в інших процесах можна тільки при з'ясуванні їх хімічної природи та атомної будови.

У даному дослідженні ставилась мета дослідити атомну будову та морфологію рентгеноаморфних політитанатних кислот, одержаних за різних умов рідкофазного синтезу, використовуючи як прекурсор розчин титановмісного гідрокомплексу $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$.

I. Одержання дослідних зразків та методи їх дослідження

Розчин титановмісного гідрокомплексу $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$, що використовувався при одержанні аморфних політитанатних кислот, отримували шляхом покраплинного введення хлоридної кислоти (34% HCl) у $TiCl_4$ (99,9 мас. % основної речовини). Масове співвідношення між $TiCl_4$ та хлоридною кислотою становило 1,4 : 1,0. Процес взаємодії між реагентами супроводжувався вилученням із реакційного середовища молекул HCl та кисню.



Одержаний продукт є прозорою світло-зеленою рідиною з $pH \sim -3,5$ і густиною $1,52 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Тривале його зберігання впродовж 2–3 років не приводить до утворення в ньому осаду.

Конденсаційні процеси за участю титановмісних гідрокомплексів відбуваються при $pH > 0,5$. Розкислення прекурсора приводить до гідроксилювання атомів титану, що в свою чергу обумовлює зміну зарядового стану титановмісних гідрокомплексів (див. табл. 1).

Оскільки будова та дисперсність гідроксидів металів залежить від умов рідкофазного синтезу, а саме від pH реакційного середовища та його температури, в наших дослідах для уповільнення конденсаційного процесу і запобігання кристалізації продукту синтезу політитанатних кислот здійснювали при температурі $-10 \div +5^\circ\text{C}$. У першому досліді (зразок 1) pH реакційного середовища становив $1,5 \div 2,5$, а в другому (зразок 2) – $pH \sim 5,0 \div 6,0$.

На початковому етапі до 100 мл розчину базового прекурсора $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$ добавляли 400 мл дистильованої води і заливали у скляний реактор, оснащений мішалкою. Ззовні реактор охолоджувався з допомогою водяної бані. Температурний режим бані підтримували за допомогою льоду, а також завдяки ендотермічному ефекту при розчиненні $NaCl$.

Розкислення розчину $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$ здійснювали кристалічним $NaHCO_3$ та водним розчином $NaOH$. Частинки синтезованого продукту відділяли від реакційного середовища з допомогою вакуумфільтра, промивали дистильованою водою до відсутності у промивних водах $NaCl$. Відмитий і відділений від води продукт висушували при температурі $18-24^\circ\text{C}$ у ексикаторі, в якому третина його об'єму була заповнена дегідратованим силікагелем.

Умови одержання дослідних зразків політитанатних кислот приведені в таблиці 1.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованих матеріалів проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) дослідних зразків ПТК записували з допомогою спектрофотометра SPECORD M80 у діапазоні $300-4000 \text{ см}^{-1}$. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1 : 100, подрібнювали у вібраційному млині 10 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластину розміром $20 \times 5 \text{ мм}^2$.

Морфологію частинок політитанатних кислот досліджували за їх зображеннями, отриманими з використанням трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ), прилад JEM-100 CX II. Прис-

Таблиця 1

Умови одержання політитанатних кислот

№ дослідного зразка	Базовий прекурсор	Розкислювач розчину прекурсора	pH реакційного середовища	Хімічний стан прекурсора при синтезі	Температура, °C	
					синтезу	висушування продукту
1	$[Ti(OH_2)_6]^{4+}$	$NaHCO_3$	$1,5 \div 2,5$	$[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$	$-10 \div +5$	$18-24$
2	$[Ti(OH_2)_6]^{4+}$	$NaOH$	$5,0 \div 6,0$	$[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$	$-10 \div +5$	$18-24$

корююча напруга при роботі ТЕМ становила 100 кВ.

Питому поверхню ксерогелевидних матеріалів, їх пористість та розподіл об'єму пор за розмірами розраховували за ізотермами адсорбції (десорбції) молекул азоту на поверхні матеріалу при температурі 77 К. Адсорбційні залежності записували на приладі Quantachrome NOVA 2200e.

Термічну дегідратацію дослідних зразків вивчали методом термодериватографії (дериватограф Q-1500D, Угорщина) при швидкості їх нагрівання 10 град · хв⁻¹.

Спектри ЯМР ¹H дослідних зразків реєстрували на спектрометрі Bruker Avance 400 (T = 293 K, f = 100,61 МГц). Резонансні сигнали, що відповідають протонвмісним групуванням ОН, Н₂O, Н₂O₂ та Н₃O⁺ виділяли із суцільного спектру розкладом його на окремі смуги у вигляді гаусіан. При ідентифікації резонансних ліній використовували літературні джерела, які містять спектри від одно-, дво- і трьохспінових систем [31–34].

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Перебіг конденсаційних процесів за участю титановмісного прекурсора [Ti(OH)₄(OH₂)₂]⁰ у реакційному середовищі з рН ~ 5,0 ÷ 6,0 забезпечує миттєве утворення великої кількості дуже малих частинок. Цей процес супроводжується формуванням коагуляційної структури у вигляді просторової сітки і проявляється швидким загущенням реакційного середовища.

Згідно теорії стійкості коагуляційних структур (теорія ДЛФО) стан системи визначається балансом сил притягування і відштовхування частинок.

Тиксотропний характер структурованої дисперсії засвідчує, що частинки віддалені одна від другої на відстань, яка відповідає далекому потенційному мінімуму і між частинками міститься прошарок дисперсійного середовища [35].

Швидка коагуляція частинок в даних умовах рідкофазного синтезу обумовлена тим, що ізоелектричний стан поверхні політитанатної кислоти, як і кристалічних модифікацій TiO₂, досягається при рН ~ 5,0 ÷ 6,5 [36].

За даними [37] у свіжоосажденному титаногелі істинна точка нульового заряду настає при рН = 4,82 ± 0,05.

Частинки політитанатної кислоти сформовані в кислому реакційному середовищі за умов досліду 2 (рН ~ 1,0 ÷ 2,0) є стійкими щодо утворення коагуляційних структур і в процесі їх одержання загущення реакційного середовища не спостерігається.

На рентгенограмах аморфних частинок ПТК (рис. 1, дифрактограми 1, 3) реєструється фонове дифузійне розсіювання, яке зменшує свою інтенсивність із збільшенням кута 2θ. При співставленні рентгенограм можна виявити, що дифузійний фон дослідного зразка 1 має розмитий максимум при 2θ = 20°, а дифузійний фон зразка 2 – при 2θ = 30°.

Двохрічне зберігання суспензій політитанатних кислот за нормальних умов (температура 20°C)

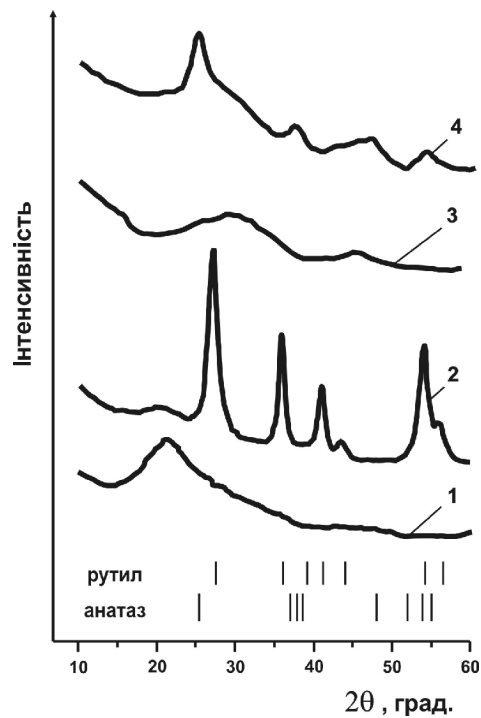


Рис. 1. Дифрактограми політитанатних кислот, синтезованих у дослідних зразках 1(1) і 2(3), а також гідроксидних матеріалів, одержаних в результаті старіння політитанатних зразків 1(2) та 2(4).

приводить до кристалізації матеріалу. Старіння частинок у дослідному зразку 1 забезпечує утворення рутильних кристалітів (рис. 1, дифрактограма 2), а в дослідному зразку 2 сприяє формуванню структурних мотивів анатазу (рис. 1, дифрактограма 4).

Шарувата будова кристалічних гідроксидів металів переважно обумовлює пластинчасту або пелюсткову форму їх частинок [28].

Синтезовані у слабокислому реакційному середовищі з рН ~ 5,0 ÷ 6,0 частинки дослідного зразка 2 мають стержневидну форму. Їх діаметр становить 25–50 нм, а довжина – 400–1000 нм. Розглядаючи їх зображення, вдається виявити, що стержневидні частинки сформовані із дуже малих нитковидних ворсинок діаметром ~ 1 нм (рис. 2, б).

Іншу морфологію мають частинки дослідного зразка 1, що сформовані у кислому середовищі (рН ~ 1,5 ÷ 2,5). Первинні частинки даного матеріалу розміром 5–10 нм об'єднуються у сферичні асоціати діаметром 60–100 нм, які у свою чергу утворюють гранули величиною 600–1500 нм (рис. 2, а).

Графічний вигляд ізотерм адсорбції (десорбції) азоту на поверхні частинок зразка 1 (рис. 3, крива 1) дозволяє їх віднести до IV типу за класифікацією Браунауера [35]. Характерне для даного зразка явище сорбційного гістерезису, в якому десорбція відбувається при менших тисках порівняно з

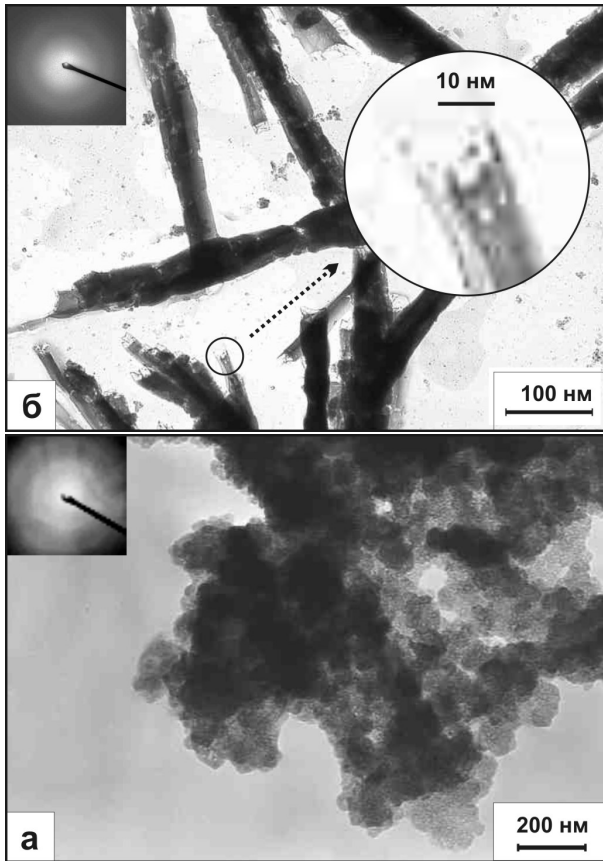


Рис. 2. Зображення частинок політитанатних кислот, синтезованих у досліді 1(а) та 2(б). У верхньому лівому куті фотографій показані електроннограмми матеріалу.

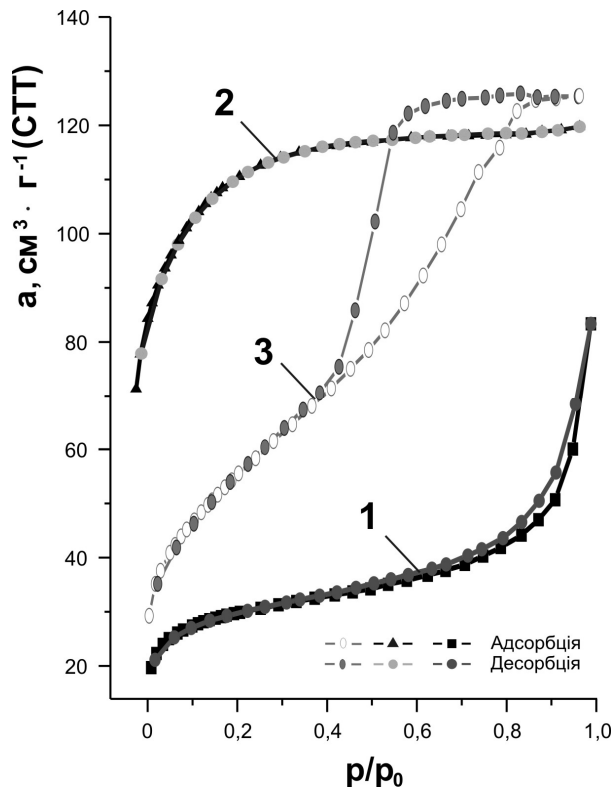


Рис. 3. Ізотерми адсорбції (десорбції) азоту на поверхні політитанатних зразків 1(1), 2(2) та гідроксидоксидного матеріалу 4 (3).

адсорбцією, пов'язано з тим, що адсорбція в даному матеріалі ускладнена каплярною конденсацією. Визначені за ізотермами адсорбції (десорбції) азоту морфологічні характеристики матеріалу показують, що сформовані в кислих умовах рідкофазного синтезу частинки політитанатної кислоти є пористими. Питома поверхня ксерогелевидного матеріалу становить $110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а його поруватість переважно утворена порами розміром $\sim 15 \div 30 \text{ нм}$ (табл. 2).

Зовсім інший характер адсорбції (десорбції) азоту спостерігається при дослідженні зразка 2 (рис. 3, крива 2). Уповільнений темп зростання адсорбції при збільшенні рівноважного тиску p/p_0 від 0 до 0,4 і подальший вихід ізотерми $a = f(p/p_0)$ на плато вказує на її мономолекулярний Ленгмюрівський характер.

За класифікацією Брунауера такі ізотерми адсорбції (десорбції) відносяться до I типу. Частинки політитанатної кислоти, одержані у слабкокислих умовах рідкофазного синтезу, виявилися більш поруватими ніж частинки, синтезовані в кислому реакційному середовищі. Об'єм пор частинок у зразку 2 становить $0,17 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а їх питома поверхня рівна $453 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 2). Особливістю даного матеріалу є те, що фактично всі пори в ксерогелевидних частинках мають розмір $\sim 1,2 \text{ нм}$ (рис. 4, крива 2).

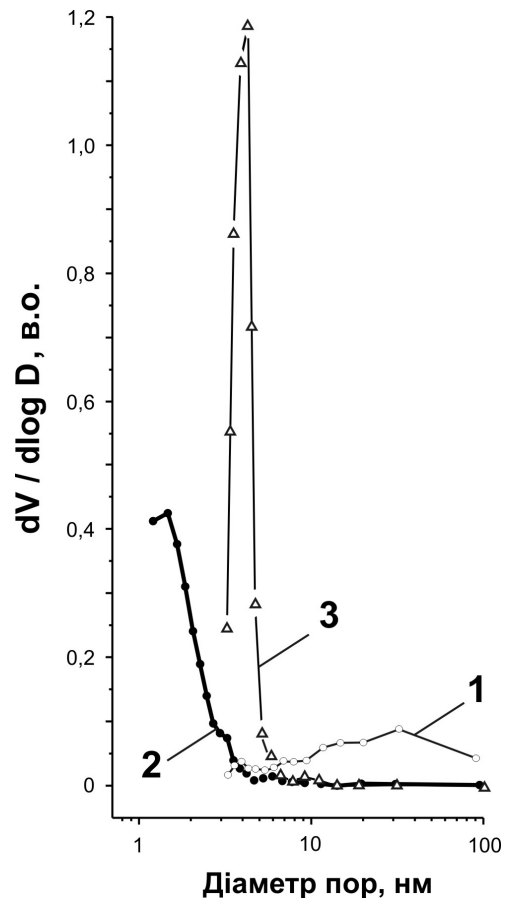


Рис. 4. Диференціальний розподіл пор за розмірами у політитанатних зразках 1(1), 2(2) та в гідроксидоксидному матеріалі 4 (3).

Таблиця 2

Фізико-хімічні параметри дослідних матеріалів

№ дослідного зразка	Хімічна формула матеріалу	Фазовий стан матеріалу	Питома поверхня, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Об'єм пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Розмір пор, нм	Вміст карбонатних групвань, мас. %	Втрата маси при нагріванні до температури 500°C , мас. %
1	$\text{TiO}(\text{OH})_2$	аморфний	110	0,13	15–30	0,8	19,2
2	$\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	аморфний	453	0,17	1,2	–	31,0
3*	$0,6\text{TiO}_2 \cdot 0,4\text{TiO}(\text{OH})_2$	рутил	82	0,09	20–40	0,8	9,2
4**	$0,3\text{TiO}_2 \cdot 0,7\text{TiO}(\text{OH})_2$	анатаз	194	0,19	4	–	14,6

* – матеріал, отриманий старінням суспензії дослідного зразка 1;

** – матеріал, отриманий старінням суспензії дослідного зразка 2.

Старіння частинок дослідного зразка 2 та утворення кристалітів анатазу супроводжується зменшенням питомої поверхні матеріалу до $194 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ і збільшенням діаметру пор до $\sim 4 \text{ нм}$ (рис. 4, крива 3).

Оскільки на даний час не з'ясована атомна будова аморфних політитанатних кислот, деякі дослідники вважають, що в основі їх будови лежать структурні мотиви кристалічних модифікацій діоксиду титану і приписують їм формулу $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [1]. Якщо б це відповідало дійсності, то в ІЧ-спектрах дослідних зразків повинні реєструватися смуги, пов'язані з коливними модами анатазу, рутилу або брукіту.

В ІЧ-спектрах кристалічних модифікацій TiO_2 , синтезованих з використанням титановмісного прекурсора $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$, коливній моді E_u рутилу належить смуга $426\text{--}428 \text{ см}^{-1}$, анатазу – 460 см^{-1} , а брукіту – 450 см^{-1} [38].

Аналізуючи спектри аморфних політитанатних кислот, можна виявити, що геометричні параметри октаедрів TiO_6 цих матеріалів не співпадають з параметрами октаедрів будь-якої кристалічної модифікації TiO_2 , оскільки коливній моді E_u в спектрах дослідних зразків 1 та 2 відповідає смуга при $437\text{--}434 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, спектри 1, 2).

Смуга при $885\text{--}882 \text{ см}^{-1}$ у спектрах політитанатних кислот належать коливній моді A_{2u} октаедрів TiO_6 .

Інші смуги $752\text{--}748 \text{ см}^{-1}$, $531\text{--}509 \text{ см}^{-1}$ ми пов'язуємо з виродженими модами, які обумовлені асиметрією TiO_6 групвань. Порушення симетрії октаедрів, очевидно, виникає в результаті хімічних і координаційних зв'язків катіонів Ti^{4+} відповідно з ОН групами та молекулами H_2O , в яких різна доля ковалентної складової.

Утворені внаслідок конденсаційних процесів за участю титановмісних гідрокомплексів стрічкові або трьохмірні каркасні структури можуть бути стійкими в часовому вимірі тільки тоді, коли сумарна доля валентних зв'язків в октаедрів TiO_6 становитиме 2 (відношення $\text{O}/\text{Ti} = 2/1$).

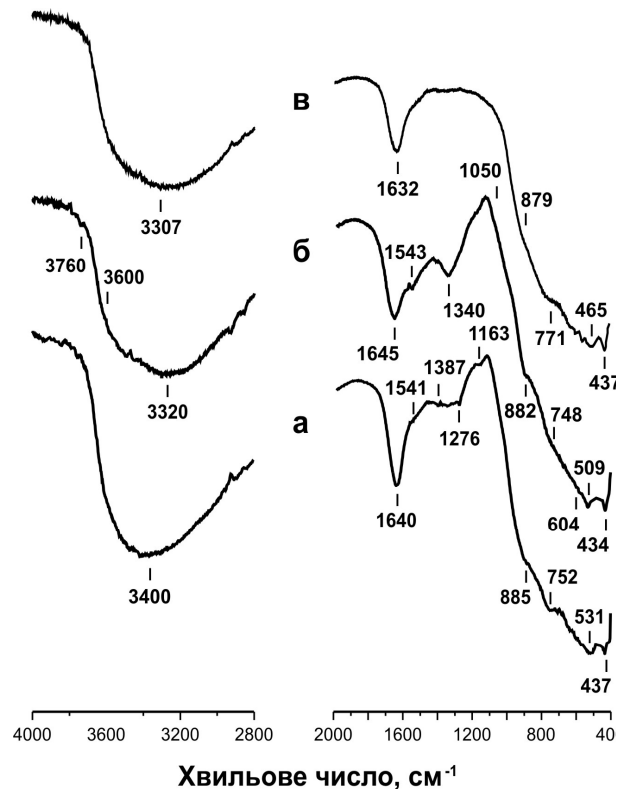


Рис. 5. ІЧ спектри політитанатних зразків 1(а), 2(б) та матеріалу $0,3\text{TiO}_2 \cdot 0,7\text{TiO}(\text{OH})_2$ (в).

Здійснюючи за даним принципом пошук структурної моделі ортотитанової кислоти H_4TiO_4 , ми дійшли висновку, що проточастинки матеріалу сформовані із олігомерних стрічок, що містять два ряди октаедрів TiO_6 (рис. 6). Половина із шести аніонів оксигену в оточенні катіонів титану задіяна на утворення містків $>\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}<$, а решта аніонів O^{2-} входять у склад ОН групвань та молекул води. Наведена модель політитанатної кислоти відповідає формулі $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для збереження валентного балансу аніонів O^{2-} в октаедрах TiO_6 гідроксильні групи сусідніх атомів титану вимушені утворювати між собою водневі зв'язки.

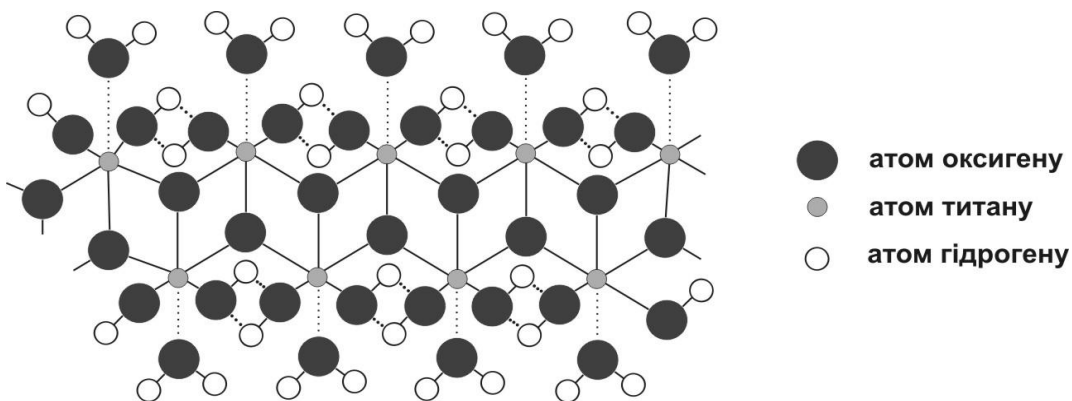


Рис. 6. Модель будови політитанатної кислоти $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Автори [39], створюючи модель атомної будови нитковидних частинок титанатного полімерного матеріалу $\text{TiO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$, де $x + y + z = 3$, не врахували вимогу щодо сумарної валентності катіонів O^{2-} в октаедрах TiO_6 , тому відповідність запропонованої моделі структури реального матеріалу є сумнівною.

Досліджуючи будову частинок аморфного пірогенного SiO_2 , ми виявили, що вони сформовані теж із олігомерних мотивів у вигляді ланцюжків, утворених об'єднанням 3–7 ланок тетраедрів SiO_4 . Зображення цих мотивів можна спостерігати з допомогою ТЕМ [40].

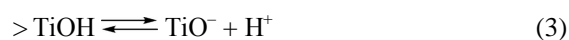
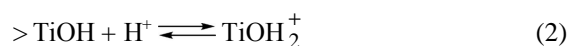
Виявити нитковидні олігомерні мотиви у структурі ПТК з допомогою електронної мікроскопії не вдається, оскільки матеріал є не жаростійким і швидко деградує під дією електронного променя.

Важливу інформацію щодо хімічного стану гідрогенвмісних групувань в титаногелях та кристалічних модифікаціях TiO_2 надають спектри ЯМР ^1H [31–34, 41].

На рис. 7 приведені спектри ЯМР ^1H дослідних зразків аморфних політитанатних кислот та кристалічного TiO_2 . Перекриття окремих резонансних сигналів від ^1H -вмісних групувань обумовлює розмитість спектральних ліній. Використання програмного пакету Origin дозволило виділити із суцільного спектру смуги, пов'язані з резонансом дво- та трьохспінових протонвмісних групувань. Контур вихідного спектру (штрихпунктирна лінія) повністю відтворюється при суперпозиції виділених смуг.

Метод ЯМР ^1H дозволяє кількісно визначити вміст гідрогенвмісних групувань, оскільки площа, обмежена спектральною лінією, пропорційна кількості резонуючих атомів.

За даними [42,43] гідроксильні групи на поверхні TiO_2 можуть проявляти як основні (2) так і кислотні властивості (3):



У структурі кристалічної метатитанової кислоти H_2TiO_3 нееквівалентність протонів у спектрі ЯМР ^1H проявляється інтенсивним сигналом із $\delta_1 = 5,8$ м.д. та сигналом малої інтенсивності $\delta_2 = 11,4$ м.д. [43]. Автори вважають, що більша частина OH -груп (до

75%) задіяна у створенні водневих зв'язків, а решта гідроксильних груп є ізольованими.

При розшифровці спектрів протонного ЯМР політитанатних кислот ми скористалися даними, отриманими при аналізі ІЧ-спектрів дослідних зразків.

Деформаційним коливанням молекул води, адсорбованих на поверхні TiO_2 , належить смуга з максимумом при $1620\text{--}1632 \text{ cm}^{-1}$ [38]. У спектрах політитанатних кислот у цій ділянці спектру реєструється смуга $1645\text{--}1640 \text{ cm}^{-1}$, яку неможливо приписати молекулам H_2O (рис. 4). Широка та інтенсивна смуга з максимумом 3320 cm^{-1} у спектрах цих матеріалів зі сторони коротких хвиль в інтервалі $3700\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$ має плече, яке відсутнє у спектрах гідратованих кристалічних модифікацій TiO_2 .

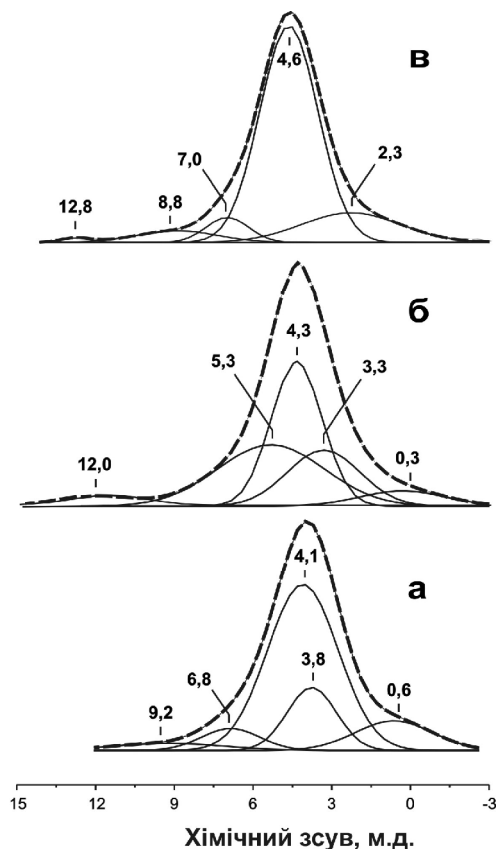


Рис. 7. Спектри ЯМР ^1H політитанатних зразків 1 (а), 2(б) та гідроксидоксидного матеріалу 4 (в).

Детальний аналіз коливних мод оксиген- та оксигенгідрогенових групувань [44] дозволив нам дійти висновку, що смуга з максимумом при 3760, 1645–1640, 1543–1541, 1050 cm^{-1} належить іонам оксонію H_3O^+ , а смуги при 3600, 1387–1340, 1276 cm^{-1} – молекулам H_2O_2 .

У спектрі ЯМР ^1H зразка 2 інтенсивними є резонансні сигнали з хімічним зсувом 5,3; 4,3 та 3,3 м.д. (рис. 7, спектр б). Сигнал протонів молекул води з $\delta = 5,3$ м.д. за інтенсивністю у два рази менший за сумарний сигнал консолідованих (4,3 м.д.) та вільних (3,3; 0,3 м.д.) гідроксильних груп. У $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ резонансні сигнали від H_2O та OH -груп повинні мати однакову інтенсивність. Невідповідність інтенсивностей пов'язана з тим, що в місцях контакту проточастинок молекули H_2O при атомах титану заміщуються на OH -групи і забезпечують їх зрощення. Слід зазначити, що суттєвий вклад у сигнал з $\delta = 4,3$ м.д. вносять протони H_2O_2 .

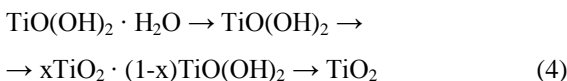
У спектрі ЯМР ^1H зразка 1 відсутній сигнал, пов'язаний з молекулярною водою ($\delta = 4,8 \div 5,3$ м.д.). Резонансний сигнал з $\delta_1 = 4,1$ м.д. належить гідроксильним групам, які об'єднані водневим зв'язком з OH -групою сусіднього атому титану. Незв'язаним кислим гідроксильним групам у спектрі відповідає смуга з $\delta_2 = 3,8$ м.д., а основним OH -групам – смуга з $\delta_3 = 0,6$ м.д. За інтегральною площею зазначені смуги є рівнозначними, а їх загальна площа у два рази менша за площу під спектральною смугою з $\delta = 4,1$ м.д.

За протонними спектрами хімічний стан частинок дослідного зразка 1 відповідає формулі $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

При нагріванні політитанатної кислоти або при її природньому старінні здійснюється конденсація гідроксильних груп та утворення $>\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}<$ містків.

Відхилення внаслідок зазначених процесів сумарної кількості валентних зв'язків аніонів O^{2-} в октаедрах TiO_6 від числа 2 спричиняє структурну релаксацію матеріалу, а саме: зародження кристалічних мотивів TiO_2 та утворення композиційного матеріалу $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{TiO}(\text{OH})_2$, в якому показник x відповідає ступені конверсії аморфного матеріалу в кристалічну фазу.

Перетворення політитанатної кислоти у TiO_2 здійснюється за схемою:



У спектрі ЯМР ^1H кристалічного TiO_2 , одержаного в результаті двохрічного старіння зразка 2, інтенсивний резонансний сигнал з $\delta_1 = 4,6$ м.д. належить молекулам води, що адсорбовані на поверхні кристалітів (рис. 7, спектр в).

Сигнал з $\delta_2 = 2,3$ м.д., який в 4 рази менший за сигнал з $\delta_1 = 4,6$ м.д., обумовлений гідроксильними групами поверхні кристалічного TiO_2 .

Малі за інтенсивністю смуги у всіх дослідних зразках із хімічним зсувом 6,8 \div 12,8 м.д. ми пов'язуємо з групуваннями H_5O_2^+ та H_3O^+ .

Хімічний стан дослідних зразків ПТК підтверджується термодериватографічними залежностями (рис. 8). ТГ крива політитанатного зразка 2 показує, що при температурі 360°C матеріал завершує втрату маси внаслідок повної дегідратації та глибокого дегідроксилювання. Загальна втрата маси становить 31% (рис. 8, б). За цим показником політитанатний зразок відповідає хімічній формулі $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, оскільки при його термічній конверсії в TiO_2 втрачається дві молекули води. Перші два максимуми на ДТГ залежності при температурі 125°C та 138°C обумовлені прискороною втратою структурної води із поверхні та об'єму політитанатних частинок, а максимум при 177°C пов'язаний з швидким дегідроксилюванням матеріалу.

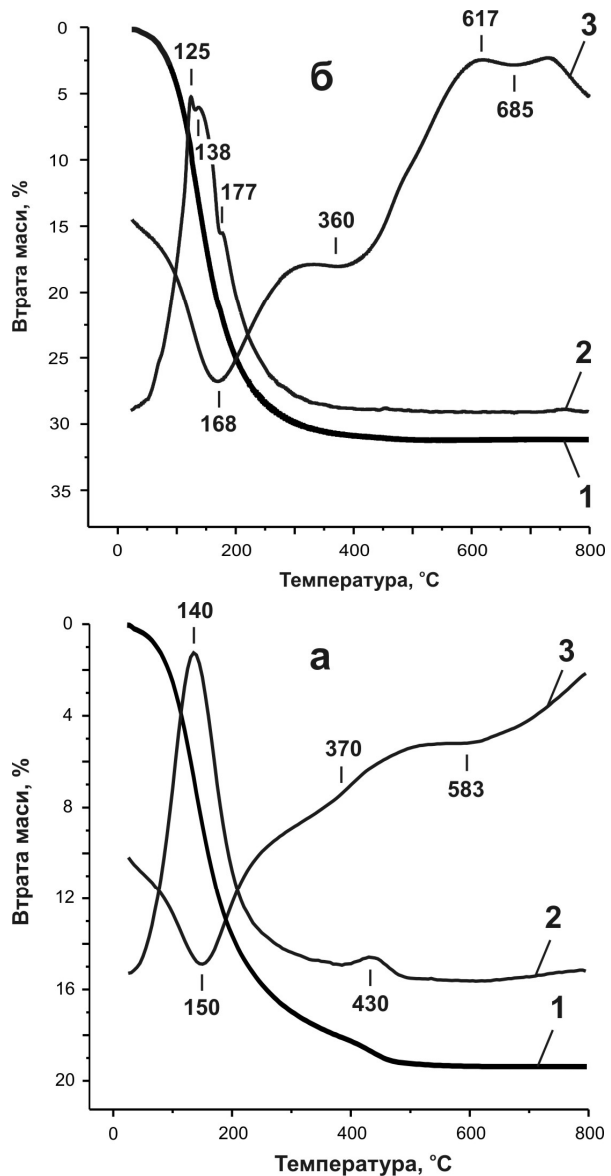


Рис. 8. Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціалотермічна (3) залежності політитанатних зразків 1(а) і 2(б).

Вилучення води та ОН-груп із матеріалу супроводжується поглинанням теплової енергії. Дане явище на ДТА кривій проявляється ендотермічним ефектом з максимумом при температурі 168°C. Процеси коалесценції частинок та утворення кристалічної фази анатазу проходять при температурі вище 360°C. Вони обумовлюють зменшення внутрішньої енергії порошкового матеріалу і на ДТА залежності реєструється екзотермічний ефект в температурному інтервалі 360–800°C (рис. 8, крива 3).

Деякі інші процеси реєструються на дериватограмах політитанатного зразка 1. Втрата маси даним зразком при нагріванні завершується при значно вищій температурі – 500°C (рис. 8 а, крива 1). Загальна втрата маси порошковим матеріалом становить 19,2%. На ДТГ залежності максимальна швидкість втрати маси, що обумовлена дегідратацією матеріалу, реєструється при температурі 140°C. Незначне збільшення швидкості втрати маси при температурі 430°C ми пов'язуємо з деструкцією в температурному інтервалі 380 ÷ 500°C титанокарбонатних $>Ti<O>C=O$ групувань і утворенням летких молекул CO_2 . Дані групування характерні для зразків ПТК, що синтезовані у кислому реакційному середовищі.

Оскільки зменшення маси політитанатного матеріалу в результаті його дегідратації становить 18,4% і ця величина стосовно молярної маси TiO_2 рівна втраті одного моля H_2O , тому даному матеріалу відповідає формула $TiO(OH)_2$. Незначний екзотермічний ефект, який фіксується на ДТА кривій політитанатного зразка вище температури 370°C, засвідчує, що частинки порошкового матеріалу менш активно спікаються і не схильні до кристалізації при нагріванні до температури 700°C. Кристалізація порошкового матеріалу починається при температурі 750°C і завершується утворенням рутильної фази близько температури 950°C.

Висновки

Отриманий у результаті реакційної взаємодії $TiCl_4$ та хлоридної кислоти розчин титановмісного гідрокомплексу $[Ti(OH)_6]^{4+}$ є зручним прекурсором для одержання в умовах рідкофазного синтезу частинок політитанатної кислоти із заданою хімічною будовою та пористістю.

У кислому реакційному середовищі (рН ~ 1,5 ÷ 2,5) формується макропористий матеріал $TiO(OH)_2$ із порами розміром 15–30 нм і питомою поверхнею $110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а в слабкокислому середовищі (рН ~ 5,0 ÷ 6,0) утворюється мікропористий продукт $TiO(OH)_2 \cdot H_2O$ із розміром пор ~ 1,2 нм та питомою поверхнею $453 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Об'єм пор матеріалів відповідно становить 0,13 та $0,17 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Проточастинками у мікропористому матеріалі є нанострічки шириною ~ 1 нм, які містять два ряди октаедрів TiO_6 . Половина із шести аніонів кисню в октаедрах задіяні на утворення містків $>Ti-O-Ti<$, а решта аніонів O^{2-} входять у склад ОН групувань та молекул H_2O . Для збереження валентного балансу аніонів в октаедрах TiO_6 гідроксильні групи при сусідніх атомах титану вимушені утворювати між собою парні водневі зв'язки.

Із олігомерних нанострічок формуються стержневидні частинки політитанатного матеріалу діаметром 20–50 нм і довжиною 400–1000 нм.

Спектри ЯМР 1H засвідчують, що більшість ОН-груп поверхні політитанатних кислот мають кислий характер ($\delta = 3,0 \div 3,8$ м.д.). Розклад адсорбованої води внаслідок каталітичної дії поверхні матеріалу приводить до утворення іонів H_3O^+ та молекул пероксиду гідрогену.

Миронюк Л.І. – аспірант кафедри фізичної та неорганічної хімії.

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

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

- [1] Я.Г. Горощенко. *Химия титана*. Наук. Думка, К. 416 с. (1970).
- [2] Л.Г. Хазин. *Двуокись титана*. Химия, Л. 176 с. (1970).
- [3] И.Н. Беляев, С.А. Артамонова. Исследование гидроокисей титана циркония и совместно совместно осажденных гидроокисей титана и свинца, циркония и свинца // *Журн. неорг. химии*, **3**(11), с. 464 (1966).
- [4] В.А. Дзисько, А.П. Карнаузов, Д.В. Тарасова. *Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов*. Наука, Новосибирск, 385 с. (1978).
- [5] Ю.Д. Долматов, А.И. Шейкман. Исследование структуры гидроокиси титана (IV) в зависимости от условий ее получения // *Журн. прикл. химии*, **43**(2), сс. 249-252 (1970).
- [6] Т.Ф. Лимарь, А.И. Савоськина, В.И. Андреева. О составе гидроокиси титана // *Журн. неорг. химии*, **14**(9), сс. 2307-2312 (1969).
- [7] А.Ф. Тищенко, И.Ф. Кокот. Получение и свойства гидроокиси титана (IV) // *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, **13**(4), сс. 461-464 (1970).
- [8] D.R. Glasson, J.S. Jonson, M.A. Sherard. Formation and reactivity of oxides and basix salts. 3. Titanium dioxides and basic titanic salts // *J. Appl. Chem.*, **19**(2), сс. 46-51 (1969).
- [9] Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes // *Chemical Physics Letters*, **365**, pp. 427-431 (2002).
- [10] X. Sun, Y. Li. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes // *Chem. Eur. J.*, **9**, pp. 2229-2238 (2003).

- [11] H. Zhu, X. Gao, Y. Lan, D. Song, Y. Xi, J. Zhao. Hydrogen titanite nanofibers covered with anatase nanocrystals: A delicate structure achieved by the wet chemistry reaction of the titanate nanofibers // *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, pp. 8380-8381 (2004).
- [12] W. Wang, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes. A study on the growth and structure of titania nanotubes // *Journal of materials research*, **19**, pp. 417-422 (2004).
- [13] A. Thorne, A. Kruth, D. Tunstall, J.T.S. Irvine, W. Zhou. Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity // *Journal of physical chemistry B*, **109**, pp. 5439-5444 (2005).
- [14] C.-C. Tsai, H. Teng. Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO₂ with different Post-treatments // *Chem. Mater.*, **18**, pp. 367-373 (2006).
- [15] R.C. Korošek, P. Umek, D. Arcon, P. Bukovec. Thermal analysis of sodium titanate 1D nanostructures // *SLONANO 2006 Symposium, Slovenia* 20-21 September, 2006, p. 11.
- [16] R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando. Alkali metal cation intercalation properties of titanate nanotubes // *Chem. Commun.*, **5**, pp. 948 (2005).
- [17] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, Properties, and Applications // *Adv. Mater.*, **18**, pp. 2807-2824 (2006).
- [18] Zhang L.-F., Chen B.-Z., Shi X.-C., et al. Synthesis and adsorption property of H₂TiO₃ type adsorbent // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **20**(9), pp. 1849-1854 (2010).
- [19] Ou H.-H., Lo S.-L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application // *Separ. Purific. Technol.*, **58**, pp. 179-191 (2007).
- [20] M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang et al. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄(OH)₂ // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **217**, pp. 203-210 (2004).
- [21] Т.А. Денисова. Состояние протонсодержащих групп в сорбентах на основе оксигидратных, гетерополиметалланных и цианоферратных фаз: Дис. докт. хим. наук. – Екатеринбург, 397 с. (2009).
- [22] H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi. Cation exchange selectivity of layered titanates, H₂Ti₃O₇ // *J. Solid State Chem.*, **60**, pp. 264-267 (1985).
- [23] Т.А. Денисова. Водородзамещенные фазы на основе металлатов лития Li₂MO₃ (M = Ti, Zr, Sn) // *ISJAE*, **3**(47), сс. 78-83 (2007).
- [24] Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Поляков Е.В. и др. Синтез и физико-химические свойства метатитановой кислоты // *Журн. неорган. химии*, **51**(5), сс. 757-766 (2006).
- [25] M.R. Harris, G. Whitaker. Surface properties of hydrous titania. 3. Titania prepared from titanium chloroalkoxides // *J. Appl. Chem.*, **13**(8), pp. 348-356 (1963).
- [26] M.R. Harris, G. Whitaker. Surface properties of hydrolised titania. 1. Titania prepared from titanium chloroalkoxides // *J. Appl. Chem.*, **12**(11), pp. 490-494 (1962).
- [27] Неймарк И.Е. *Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов*. Наук. Думка, К. 216 с. (1982).
- [28] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин. Методи одержання діоксиду титану (огляд) // *ФХТТ*, **11**(4), сс. 815-831 (2010).
- [29] І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, Б.К. Остафійчук. *Синтез, структура та електрохімічні властивості оксидних наноматеріалів: монографія*. Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 443 с. (2011).
- [30] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський та ін. Одержання ортотитанової кислоти та дослідження її каталітичних властивостей // *ФХТТ*, **10**(2), сс. 347-356 (2009).
- [31] Э.И. Юрьева, Н.А. Журавлев, Р.Н. Плетнев. X_α-ДВМ- и ¹H-ЯМР-изучение разложения молекул воды на поверхности оксидов TiO и TiO₂ // *Известия РАН. Серия физическая*, **71**(5), сс. 758-760 (2007).
- [32] Ю.В. Микушина, А.Б. Шишмакова, В.В. Мицкевич и др. Синтез и свойства бинарных ксерогелей TiO₂-SiO₂ // *Журнал неорганической химии*, **503**(10), сс. 1667-1671 (2008).
- [33] Р.Н. Плетнев, А.А. Ивакин, Д.Г. Клещев и др. *Гидратированные оксиды элементов IV и V групп*. Наука, М. 160 с. (1986).
- [34] В.К. Капусткин, Р.Н. Плетнев, В.П. Иванов. *Анализ спектров ядерного магнитного резонанса поликристаллических гидратов*. УНЦ АН СССР, Свердловск, 125 с. (1985).
- [35] В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грищан та ін. *Фізична і колоїдна хімія*. Прапор, Видавництво УкрФА, Х., 368 с. (1999).
- [36] Б.В. Еременко, Т.Н. Безуглая, А.Н. Савицкая и др. Устойчивость водных дисперсий гидратированного диоксида титана, полученного гидролизом его тетрахлорида // *Коллоид. журн.*, **63**(2), сс. 194-199 (2001).
- [37] В.В. Семушин, С.И. Печенюк. О свойствах поверхности титаногелей // *Сорбционные и хроматографические процессы*, **9**(3), сс. 448-456 (2009).
- [38] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський та ін. Будова та морфологія частинок TiO₂, одержаних рідкофазним гідролізом TiCl₄ // *ФХТТ*, **12**(2), сс. 416-427 (2011).
- [39] Патент 0161702A1 США, C01 G23/04. *Titanium oxides-based sol-gel polymer* / L. Brohan, H. Sutrisno, Y. Piffard et al. Заявл. 29.01.2002; Опубл. 28.07.2005.

- [40] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.Р. Якубовський, В.О. Коцюбинський. Атомна будова та морфологія наночастинок пірогенного кремнезему // *ФХТТ*, **11**(2), сс. 409-418 (2010).
- [41] R. Lebeda, V.V. Turov, M. Marciniak et al. Characteristics of the hydration layer structure in porous titania-silica obtained by chemical vapor deposition method // *Langmuir*, **15**(24), pp. 8441-8446 (1999).
- [42] H. Xu, Z. Zheng, L. Zhang et al. Hierarchical chlorine-doped rutile TiO₂ spherical clusters of nanorods: Large-scale synthesis and high photocatalytic activity // *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, pp. 2516-2522 (2008).
- [43] Я.В. Бакланова, Л.Г. Максимова, Н.А. Журавлев и др. Влияние дисперсности на физико-химические свойства метатитановой кислоты // *Известия РАН. Серия физическая*, **74**(8), сс. 1147-1149 (2010).
- [44] К.С. Краснов, Н.В. Филиппенко, В.А. Бобкова и др. *Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник*. Под. ред. д.х.н. Краснова К.С., Химия, Л., 448 с. (1979).

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

Atomic Structure and Morphology of Polytitanic Acids Particles Obtained Under Different Conditions of Liquid-Phase Synthesis

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57 Shevchenko Vul., Ivano-Frankivsk, 76025, e-mail: myrif@rambler.ru*

Titanium-containing hydrocomplex [Ti(OH)₆]⁴⁺ solution, obtained by interaction of TiCl₄ with hydrochloric acid, is a convenient precursor for synthesis of amorphous polytitanic acids with the specified chemical structure and porosity. In the acidic reaction medium (pH ~ 1.5 ÷ 2.5), macroporous material TiO(OH)₂ is formed. It has pores of size 15–30 nm and specific surface 110 m² · g⁻¹. In the weak-acid medium (pH ~ 5.0 ÷ 6.0), microporous product TiO(OH)₂ · H₂O is formed. It has pores of size ~ 1.2 nm and specific surface 453 m² · g⁻¹.

Nanoribbons containing two rows of octahedra TiO₆ are protoparticles in the microporous product. Half of the six anions O²⁻ in the octahedra are involved in the formation of bridges > Ti - O - Ti <, and the other anions compose OH groupings and molecules H₂O. To maintain the valence balance in octahedra TiO₆, OH-groups with neighboring titanium atoms have to make pair hydrogen bonds.

Decomposition of adsorbed water due to the catalytic action of polytitanic acid surface leads to formation of ions H₃O⁺ and molecules H₂O₂.

Key words: polytitanic acid, titanium-containing precursor, hydronium ion, hydrogen peroxide, water splitting, atomic structure model of orthotitanic acid.