

УДК 539.1+539.2

В.О. Коцюбинський¹, І.Ф. Миронюк¹, В.Л. Челядин¹, В.В. Мокляк²,
В.М. Гунько³, К.Б. Остафійчук¹, П.І. Колковський¹

НАНОДИСПЕРСНИЙ ДІОКСИД ТИТАНУ, ДОПОВАНИЙ ІОНАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, v_kotsyubynsky@mail.ru

²Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, ndl@prp.if.ua

³Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Ген. Наумова, 17, Київ, vlad_gunko@ukr.net

Метою роботи є розробка методу отримання нанодисперсного діоксиду титану та комбінованих систем діоксид титану / оксиди перехідних металів. Досліджено вплив розчину сульфату натрію Na_2SO_4 на фазовий склад нанодисперсного діоксиду титану (чистого та допованого V_2O_5 , Cr_2O_3 чи MnO_2 (1–3 мас. %)), при синтезі матеріалу методом рідкофазного гідролізу TiCl_4/HCl . Визначено інгібуючий вплив сульфогруп SO_4^{2-} на фазовий перехід нанокристалічного анатазу в рутил. Здійснено комплексні дослідження фізичних властивостей отриманих матеріалів.

Ключові слова: TiO_2 , комбіновані наноматеріали, фазовий перехід анатаз-рутил.

Вступ

Перспективним напрямком створення нових оксидних наноматеріалів є синтез нанокompatитних (нанокластери однієї фази в матриці іншої) та комбінованих (допованих) сполук (ізоморфне заміщення (вкорінення) іонів легуючої домішки в кристалічній матриці основного матеріалу). Розробка нових та вдосконалення існуючих методик синтезу таких систем відкриває шляхи до модифікації кристалічної структури та електронної будови функціонального матеріалу, його морфології та фазового складу для досягнення наперед заданих, оптимізованих під конкретну область застосування, властивостей.

Нанокompatити та комбіновані сполуки на основі діоксиду титану застосовуються як фотокатализатори, електродні матеріали для літій-іонних та фотоелектрохімічних джерел струму, активні речовини газових сенсорів, протонні мембрани паливних елементів. Зокрема, застосування таких систем під час конструювання фотоелектрохімічних джерел струму, завдяки модифікації оптичних та електричних характеристик діоксиду титану під час катіонного доповання, дозволяє збільшити ефективність поглинання випромінювання у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах та водночас підвищити електронну провідність мезопористої плівки електродного матеріалу. Таким чином, відкриваються нові шляхи підвищення коефіцієнта корисної дії фотовольтаїчного перетворювача сонячної енергії на основі нанодисперсних оксидів металів. Для більшості практичних застосувань TiO_2 (особливо це стосується фотокатализаторів та фотоелектрохімічних пристроїв) необхідною умовою є контроль фазового складу та морфології матеріалу. Оптимальним у даному випадку завдяки особливостям електронної структури є застосування саме анатазу.

Таким чином, розробка методів активного впливу на фазовий склад нанодисперсного TiO_2 та комбінованих наноматеріалів на його основі є актуальною практичною задачею, одним зі шляхів розв'язку якої є підбір додаткових прекурсорів-інгібіторів фазових переходів TiO_2 . Метою роботи є розробка методики синтезу діоксиду титану, допованого перехідними металами, з контролем фазового складу й структури отриманих матеріалів.

Синтез і методи дослідження

Як вихідні речовини для синтезу комбінованих наноматеріалів використовували TiCl_4 (Merck 99,9 мас. %). Гідролізуючим агентом був 36 % водний розчин HCl . TiCl_4 охолоджували до 273 К у льодяній бані, потім у реакційне середовище вводили краплями соляну кислоту. Об'ємне співвідношення TiCl_4 : HCl становило 2,4 : 1. У результаті гідролізу TiCl_4 одержували розчин $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{Cl}$ у соляній кислоті (pH \approx 3,5), який розбавляли дистильованою водою до густини 1,67 г/см³. Досліджували вплив 5 % розчину сульфату натрію на перебіг процесу гідро-

лізу гомогенної суміші компонентів у концентрованій соляній кислоті. Отриманий золь був прозорий і мав жовтуватий відтінок.

Для отримання систем $\text{TiO}_2/x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0,5; 1; 2; 3$ мас. %); $\text{TiO}_2/x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($x = 1; 2; 3$ мас. %) та $\text{TiO}_2/x\text{MnO}_2$ ($x = 3$ мас. %) як додаткові прекурсори застосовували відповідно $\text{V}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Конденсаційний процес утворення складного оксиду із суміші оксихлоридів титану та ванадію (хрому, мангану) електролітично стимулювався введенням 30 % водного розчину NaOH до досягнення значень $\text{pH} = 7$, після чого золь витримували за кімнатної температури впродовж 8 годин. Будова, морфологія та дисперсність частинок визначалася швидкістю перебігу конденсаційних процесів, pH та температурою реакційного середовища. Після осадження твердої фази суспензію наночастинок кількаразово промивали дистильованою водою до відсутності в ній іонів Na^+ та Cl^- . Отримані матеріали досліджувалися безпосередньо після висушування отриманого гелю за 320 К.

Дослідження структури отриманих матеріалів здійснювали методом РФА на дифрактометрі ДРОН-4-07 із фокусуванням рентгенівських променів за Бреггом-Брентано у випромінюванні мідного анода ($\lambda = 0,15418$ нм) та Ni-фільтром у геометрії відбивання. Як еталон було використано анатаз (Aldrich), отриманий золь-гель методом, із середнім розміром кристалітів 9 мкм.

Спектри поглинання в інфрачервоному діапазоні $500\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$ отримували на фур'є-спектрометрі Thermo Nicolet.

Питому поверхню за методом BET і розподіл пор за розмірами (РПП у моделі циліндричних пор, оскільки ізотерми типу IV) визначали за даними низькотемпературної адсорбції азоту на приладі ASAP 2405N, Micromeritics Instrument Corporation.

Експериментальні результати та їх обговорення

На першому етапі роботи тестували вплив Na_2SO_4 на фазовий склад діоксиду титану. За даними РФА (рис. 1), наявність сульфату натрію критично впливає на фазовий склад та мікроструктурні характеристики матеріалу. Без Na_2SO_4 було отримано суміш алотропних модифікацій TiO_2 (рис. 1, а) анатазу (65 ± 3 мас. %) та рутилу (35 ± 3 мас. %). За наявності в реакційній суміші під час гідролізу розчину Na_2SO_4 отримано матеріал, єдиною рентгенокристалічною фазою якого є анатаз із певним внеском аморфної фази. Додаткове гало, обумовлене останньою, зміщується в область $2\theta \approx 20\text{--}35^\circ$ (рис. 1, б). Значення сталих ґраток та середнього розміру області когерентного розсіювання (ОКР) $\langle D \rangle$ для зразка, отриманого без застосування Na_2SO_4 , наведено в табл. 1. Наявність аморфної фази зумовлює ряд проблем під час аналізу спектра зразка, отриманого із застосуванням Na_2SO_4 , тому в цьому випадку було зроблено тільки якісний фазовий аналіз.

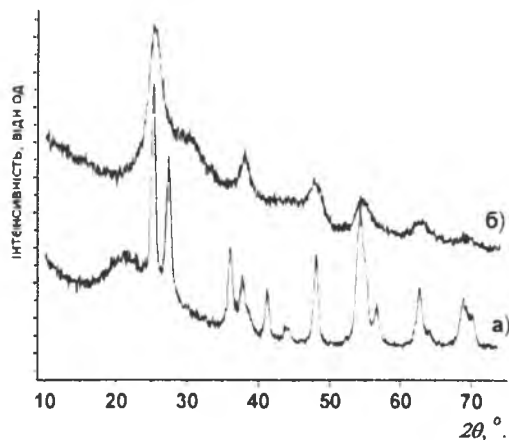


Рис. 1. Рентгенограми недопованих зразків TiO_2 , отриманих без (а) та із (б) застосуванням розчину Na_2SO_4 як додаткового прекурсора

Дослідження методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії виявили додаткові смуги поглинання в області $1\,000\text{--}1\,400\text{ см}^{-1}$ для зразка, отриманого із застосуванням розчину Na_2SO_4 , (рис. 2), які обумовлені сульфогрупами на поверхні наночастинок діоксиду титану. Додаткові смуги при $940, 980, 1\,060\text{ см}^{-1}$ є наслідком формування хелатних чи місткових бідентатних комплексів на поверхні TiO_2 і відповідають коливним модам зв'язків між сульфатними групами та

іонами Ti^{4+} через їх кисневе оточення. Згідно з даними роботи [1], чітку смугу з максимумом на $1\ 139\ cm^{-1}$ також можна поставити у відповідність із бідентатно прищепленими сульфатними іонами, координованими до Ti^{4+} .

Таблиця 1

Структурні параметри рентгенокристалічних фаз отриманих наноматеріалів

Зразок	Фазовий склад									
	рутил					анатаз				
	параметри комірки		вміст, %	$\langle D \rangle$, нм	TiO_x , x	параметри комірки		вміст, %	$\langle D \rangle$, нм	TiO_x , x
	a, Å	c, Å				a, Å	c, Å			
TiO_2 (без Na_2SO_4)	$4,6007 \pm 0,0009$	$2,9628 \pm 0,0007$	$35,0 \pm 3,0$	8,5	*	$3,7891 \pm 0,0004$	$9,5323 \pm 0,0024$	$65,0 \pm 3,0$	14,5	*
$TiO_2 / 3\ мас.\ \% V_2O_5$	$4,6129 \pm 0,0020$	$2,9559 \pm 0,0027$	$84,0 \pm 2,3$	3,4	2,11	$3,7818 \pm 0,0032$	$9,4695 \pm 0,01081$	$16,0 \pm 1,8$	3,5	2,18
$TiO_2 / 3\ мас.\ \% Cr_2O_3$	$4,6102 \pm 0,0015$	$2,9522 \pm 0,0009$	100	5,1	2,12	—	—	—	—	—
$TiO_2 / 3\ мас.\ \% MnO_2$	$4,6116 \pm 0,0013$	$2,9545 \pm 0,0010$	100	5,0	2,09	—	—	—	—	—
TiO_2	4,5951 [5]	2,9596 [5]	—	—	—	3,771 [6]	9,430 [6]	—	—	—

* – не розраховувалося.

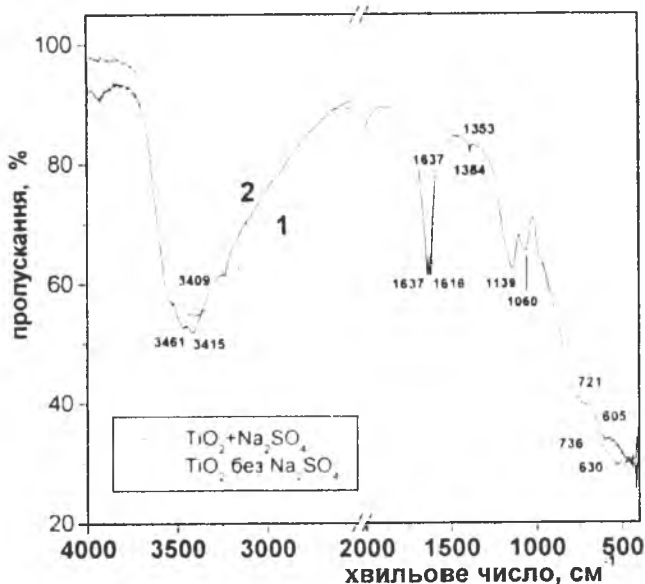


Рис. 2. ІЧ-спектри пропускання зразків TiO_2 , отриманих без (1) та із (2) застосуванням розчину Na_2SO_4 як додаткового прекурсора

Вузкий адсорбційний пік при $1\ 384\ cm^{-1}$ відповідає коливанням зв'язків S=O, причому координація S=O–H малоімовірна, оскільки за цієї умови максимум смуги поглинання зміщується в довгохвильову область до $1\ 325\ cm^{-1}$. У нашому випадку можливим є формування зв'язків типу $(TiO)_3-S=O$ та $(TiO)_2-SO_2$.

Характерними особливостями отриманих спектрів можна вважати широкі смуги поглинання в околі $3\ 200$ та $1\ 620\ cm^{-1}$, які відповідають коливним модам O–H гідроксильних груп та сорбованої води. Дані смуги характерні для ІЧ-спектрів оксидів з розвиненою поверхнею і є свідченням наявності зв'язаної на поверхні матеріалу води [2].

Відповідно до даних [3], характеристичні смуги спектра поглинання для анатазу з'являються при 467, 522, 595 та 646 см^{-1} , однак низька роздільна здатність приладу в ділянці 400–700 см^{-1} , не дозволила їх виявити.

На другому етапі роботи синтезували наноматеріали $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ з умістом домішки 3 мас. % без наявності в реакційній суміші Na_2SO_4 . Результати РФА досліджень для отриманих систем представлено на рис. 3 і табл. 1.

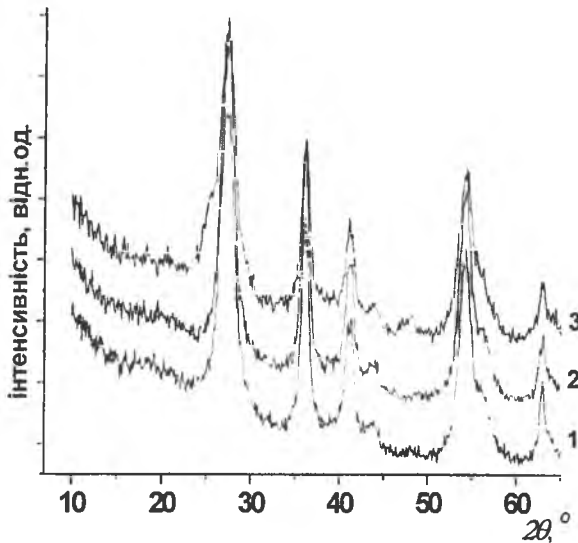


Рис. 3. Рентгенограми $\text{TiO}_2/3$ мас. % V_2O_5 (1), $\text{TiO}_2/3$ мас. % MnO_2 (2), $\text{TiO}_2/3$ мас. % Cr_2O_3 (3)

За даних умов експерименту рентгенокристалічні хром-, ванадій- чи манганвмісні оксидні фази не формуються. Присутність рентгенокристалічного анатазу в отриманих системах виявлено тільки для комбінованого наноматеріалу $\text{TiO}_2/3$ % мас. V_2O_5 , у той час, як матеріали $\text{TiO}_2/3$ % мас. Cr_2O_3 та $\text{TiO}_2/3$ % мас. MnO_2 являють собою рутильну фазу діоксиду титану. В усіх зразках присутня рентгеноаморфна складова, гало на дифрактограмах лежить у кутовому діапазоні $2\theta \approx 15\text{--}25^\circ$.

Параметри елементарних комірок рентгенокристалічних фаз є відносно більшими, порівняно з наведеними в літературі структурними характеристиками нанокристалічних зразків як рутильної, так й анатазної фаз (табл. 1).

Експериментально виявлена наявність надстехіометричного кисню, що, імовірно, зумовлено умовами синтезу та термообробки матеріалів. Середні розміри ОКР, значення яких визна-

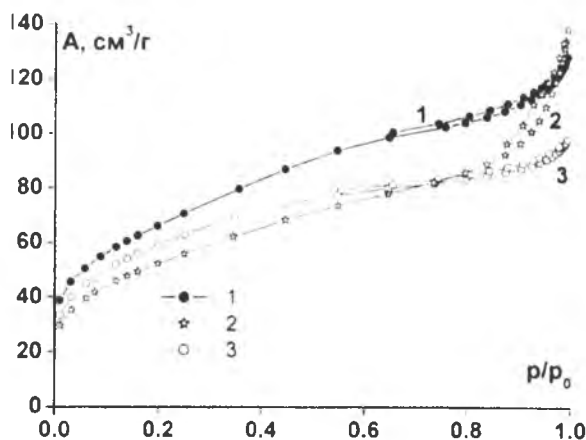


Рис. 4. Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту комбінованих наноматеріалів: $\text{TiO}_2/3$ мас. % V_2O_5 (1), $\text{TiO}_2/3$ мас. % MnO_2 (2), $\text{TiO}_2/3$ мас. % Cr_2O_3 (3)

чилися за методикою Вільямсона–Холла [4], близькі для монофазних хром- та манганвмісних зразків і становлять ≈ 5 нм; для ванадійвмісного матеріалу це значення є меншим на ≈ 30 %.

Значення питомої поверхні зразків наноматеріалів $\text{TiO}_2/3$ мас. % V_2O_5 , $\text{TiO}_2/3$ мас. % MnO_2 , $\text{TiO}_2/3$ мас. % Cr_2O_3 , розраховані за даними адсорбції азоту, становлять, відповідно, $S = 236, 213$ та 187 $\text{m}^2/\text{г}$. Цей результат узгоджується з даними РФА про середні розміри ОКР, оскільки $S \sim D^{-1}$. Тому між розмірами частинок у полікристалічних агломератах та середніми розмірами ОКР існує кореляція.

Ізотерми адсорбції азоту (рис. 4) відносяться до типу IV за класифікацією IUPAC [7], для якої характерна наявність петлі гістерезису внаслідок капілярної конденсації в мезопорах. Тип гістерезису на ізотермах відображає хід багатозарової адсорбції, а потім десорбції, яка належить від структурних особливостей матеріалу.

Цікавим є факт, що при певній різниці у величинах питомої поверхні матеріалів із різним допантом (V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2), РПР для всіх зразків характеризується максимумом при $R \approx 2$ нм (рис. 5).

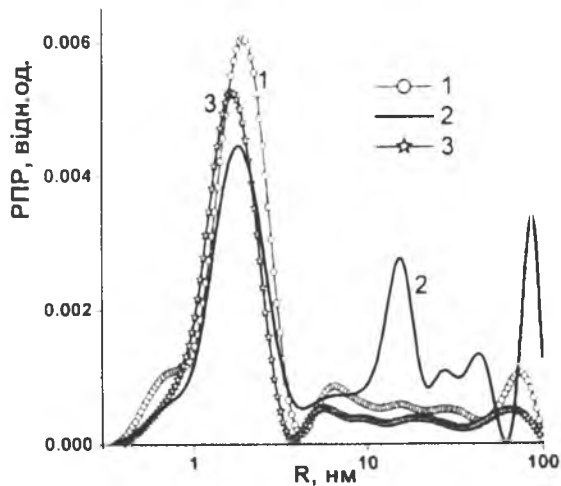
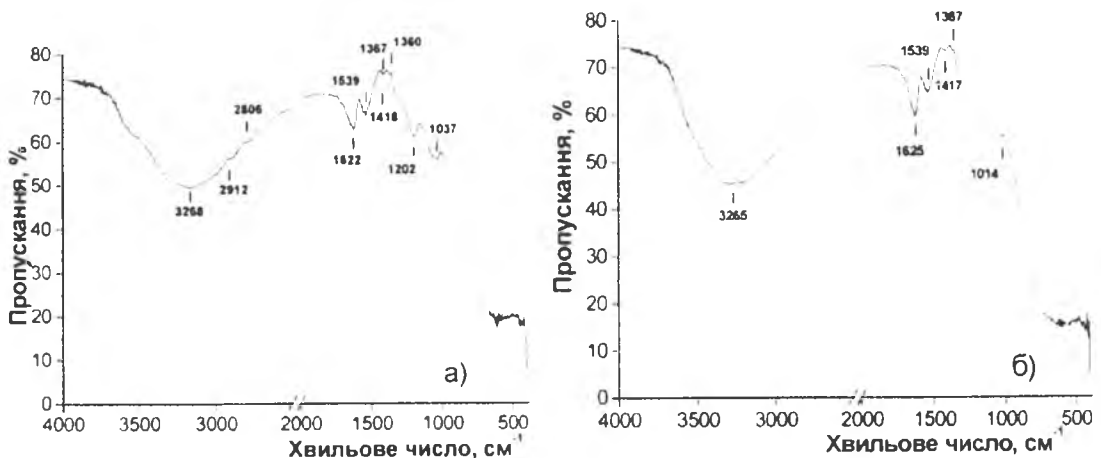


Рис. 5. Розподіл пор за розмірами, РПР, (модель циліндричних пор): $\text{TiO}_2/3$ мас. % V_2O_5 (1), $\text{TiO}_2/3$ мас. % MnO_2 (2), $\text{TiO}_2/3$ мас. % Cr_2O_3 (3)

Проте є більш суттєва різниця у РПР в області широких пор при $R > 10$ нм між $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ та $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, оскільки останній є більш мезопористим. Про це свідчить і форма ізотерми для $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ із затягнутим підйомом та більш широкою петлею гістерезису.

Системи $\text{TiO}_2/3$ мас. % V_2O_5 , $\text{TiO}_2/3$ мас. % Cr_2O_3 також вивчалися методами ІЧ-спектроскопії (рис. 6). Загалом особливостями ІЧ-спектрів пропускання цих систем, як і для інших оксидів, є смуги поглинання в околі $3\,200$ та $1\,620$ cm^{-1} , що вказує на присутність поверхневих ОН-груп та сорбованих молекул води.



Смугу з максимумом при $1\,539\text{ см}^{-1}$ можна зіставити з резонансним поглинанням молекулами хемосорбованих монодентатних карбонатів [8]. Згідно з [9] слабкі максимуми поглинання при $1\,417\text{--}1\,418\text{ см}^{-1}$ відповідають коливним модам груп COO . Характеристичні смуги поглинання для анатазу та рутилу в наведеній області не ідентифікуються.

На наступному етапі було синтезовано матеріали $\text{TiO}_2/x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0,5; 1$ та 2 мас. %) і $\text{TiO}_2/x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($x = 1$ та 2 мас. %) за аналогічною методикою, проте гідроліз компонентів відбувався за наявності розчину Na_2SO_4 . Рентгенограми зразків наведено на рис. 7. Як і в попередньому випадку, ванадій- та хромвмісних кристалічних оксидних фаз не виявлено і єдиною рентгенокристалічною фазою є анатаз. Характерною особливістю системи $\text{TiO}_2/x\text{Cr}_2\text{O}_3$ є присутність у зразках аморфної складової, яка унеможливує рітвельдівський аналіз та розрахунок структурних характеристик. Можна зробити якісний висновок про зменшення середніх розмірів ОКР для даної системи порівняно із системою $\text{TiO}_2/x\text{V}_2\text{O}_5$. Форма дифракційних рефлексів для системи $\text{TiO}_2/x\text{Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 7, б) свідчить про те, що частинки матеріалу характеризуються значним розкидом за розмірами. Для зразків $\text{TiO}_2/x\text{V}_2\text{O}_5$ зафіксовано ріст параметрів кристалічної ґратки зі збільшенням ступеня допування. Отримані значення середніх розмірів ОКР для даної системи однакові в межах похибки незалежно від величини x і становлять $2,9\text{--}3,0\text{ нм}$ із тенденцією до зростання функції $\langle D \rangle(x)$. Виявлено напружений стан частинок, причому домінуючими є деформації стиску, величина якого зменшується зі збільшенням ступеня легування.

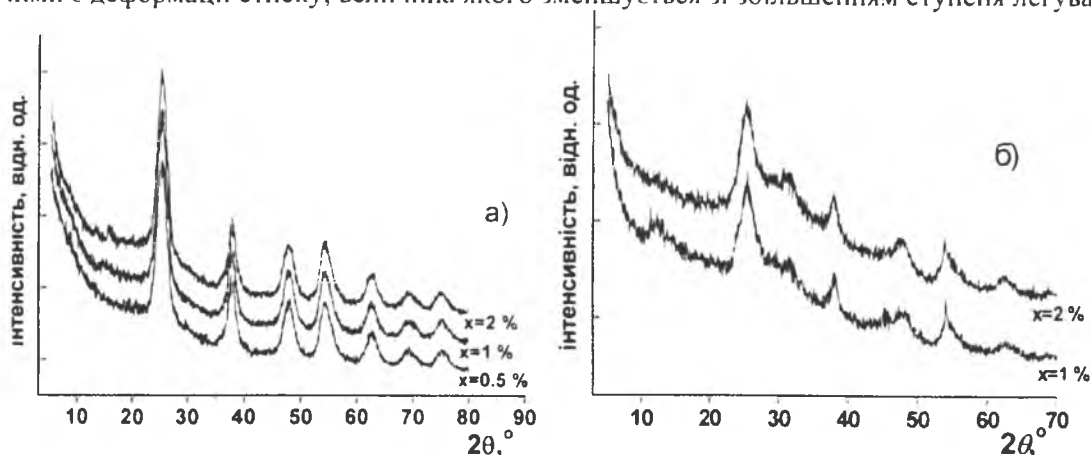


Рис. 7. Рентгенограми комбінованих наноматеріалів $\text{TiO}_2/x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0,5; 1$ та 2 мас. %) (а), $\text{TiO}_2/x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($x = 1$ та 2 мас. %) (б)

ІЧ-спектри зразків систем $\text{TiO}_2/x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 1$ та 2 мас. %) та $\text{TiO}_2/x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 2$ мас. %) (рис. 8) також характеризуються наявністю широких смуг поглинання в околі $3\,400$ та $1\,620\text{ см}^{-1}$. Іншою характерною особливістю є наявність смуги на $1\,384\text{ см}^{-1}$, відносна інтенсивність якої найбільша для зразка $\text{TiO}_2 2$ мас. % Cr_2O_3 . Ця смуга, згідно з даними [10], пов'язана з асиметричними коливними модами ковалентного зв'язку S=O в сульфогрупах сорбованих SO_4^{2-} .

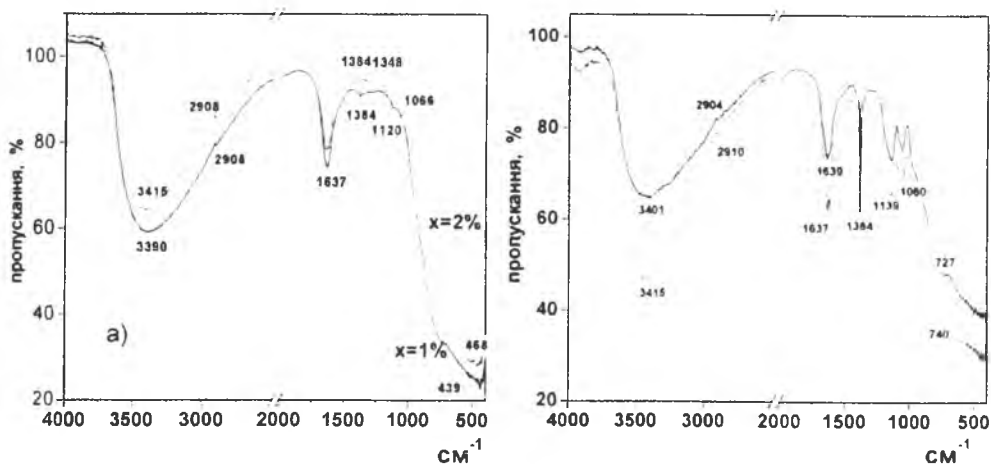


Рис. 8. ІЧ-спектри пропускання комбінованих наноматеріалів $\text{TiO}_2/x\text{V}_2\text{O}_5$ (а) та $\text{TiO}_2/x\text{Cr}_2\text{O}_3$ (б), $x = 1$ та 2 мас. %

У роботі [11], де вивчали наноккомпозити $V_2O_5-xTiO_2$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$), показано, що характерні смуги поглинання для фази V_2O_5 знаходяться в області $985-1015\text{ см}^{-1}$ (коливні моди зв'язку $V=O$) та 800 см^{-1} (коливання зв'язків $O-V=O$). Відсутність даних смуг у спектрах ванадійвмісних зразків свідчить про те, що утворення оксидних ванадійвмісних фаз, інкапсульованих у матрицю TiO_2 при синтезі зразків, не відбувається.

Узагальнюючи результати досліджень, можна зробити висновок, що основний вплив на фазовий склад TiO_2 чинить Na_2SO_4 , присутність якого сприяє кристалізації анатазу й блокує фазовий перехід анатаз→рутил. Подібний результат було отримано авторами робіт [12; 13], у яких вивчали вплив складу реакційного розчину під час гідротермального синтезу нанодисперсного TiO_2 на фазовий склад та морфологію кінцевого матеріалу.

Можна запропонувати таку модель перебігу процесу формування допованих матеріалів на основі TiO_2 . Структури анатазу й рутилу відповідають тривимірним ланцюгам октаедрів $Ti^{4+}O_6$. Центральний іон Ti^{4+} оточений шістьма аніонами O^{2-} , чотири з яких знаходяться в екваторіальній площині, а два – в аксіальних вершинах. Поліморфні модифікації TiO_2 відрізняються між собою взаємним розміщенням та типом деформації кисневих октаедрів. У структурі рутилу кожен октаедр з'єднаний із 10 сусідніми – з двома ребрами та з іншими вісьмома – вершинами; октаедри зі спільними ребрами, вирівняні вздовж кристалографічного напрямку [001]. У випадку анатазу кожен октаедр має 4 спільних ребра з іншими; октаедри з спільними ребрами, вирівняні вздовж кристалографічних напрямків [100] і [010], утворюючи подвійний ламаний ланцюг, перпендикулярний до осі [001].

При гідролізі $TiCl_4$ відбувається формування мономерів $[Ti(OH)_6]^{(8-6x)-}$, у яких іон Ti^{4+} перебуває в октаедричній координації. У результаті спонтанної депротонізації (при $x = 2$) відбувається реакція типу



За кімнатних температур та низьких концентрацій $TiCl_4$ (наш випадок) стабільною формою стають мономери $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ з можливістю утворення димерів типу $[Ti_2O(OH)_{10-p}(OH_2)_p]^{1+}$ ($p = 6-10$). Початок реакції конденсації визначається значеннями рН реакційного середовища та концентрацією додаткових (домішкових) іонів. Значення рН, при якому розпочинається зародкоутворення в даному випадку, регулювали додаванням 30 % водного розчину $NaOH$. У процесі формування зародка мономери $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ можуть утворювати різні просторові структури шляхом об'єднання через екваторіальні чи вершинні іони кисню. Якщо спостерігається “вершинна” просторова локалізація OH -груп, то утворюються димери, у яких октаедри володіють спільним ребром, що не належать їх екваторіальним площинам. У результаті подальшої поліконденсації відбуватиметься утворення зигзагоподібних чи спіралевидних ланцюгів поліедрів, і, як результат, формується зародок анатазу. Проте при локалізації реакційних OH -груп в екваторіальній площині октаедрів TiO_6 термодинамічно вигідним є формування зародків рутилу.

Присутність у реакційному розчині кислот збільшує ймовірність протонізації поверхневих $TiOH$ груп та утворення $TiOH_2^+$. Протонована поверхня легко взаємодіє з OH -групами інших октаедрів TiO_6 з утворенням зв'язків $Ti-O-Ti$ та формуванням молекул води. Процес протонізації відбувається на площинах граней октаедрів і термодинамічно вигідним стає формування анатазу.

Наявні у реакційному середовищі сульфогрупи SO_4^{2-} з великою ймовірністю формуватимуть місткові бідентатні комплекси з іонами кисню саме екваторіальній площині октаедрів TiO_6 , зменшуючи ймовірність оляційного об'єднання координаційних октаедрів зі спільним екваторіальним ребром і збільшуючи ймовірність утворення зародків анатазної фази.

Висновки

Розроблено метод активного впливу на фазовий склад нанодисперсного діоксиду титану при його синтезі методом рідкофазного гідролізу. Застосування 5 мас. % розчину сульфату натрію як додаткового прекурсора в реакційній суміші дозволяє блокувати фазовий перехід нанокристалічного анатазу в рутил. Детально розглянуто механізм такої дії.

Отримано комбіновані наноматеріали на основі ультрадисперсного діоксиду титану та оксидів перехідних металів V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 з різним ступенем допування. Установлено, що присутність у реакційній суміші Na_2SO_4 критично впливає на фазовий склад наноматеріалів

TiO₂/V₂O₅, TiO₂/Cr₂O₃ і TiO₂/MnO₂. Зокрема, анатаз у синтезованому без Na₂SO₄ матеріалі виявлено тільки для TiO₂/3 мас. % V₂O₅, у той час як TiO₂/3 мас. % Cr₂O₃ та TiO₂/3 мас. % MnO₂ мали будову рутилу. За наявності в реакційній суміші розчину Na₂SO₄ для всіх отриманих наноматеріалів єдиною рентгенокристалічною фазою був анатаз.

1. Acidic Properties and Catalytic Activity of Titanium Sulfate Supported on TiO₂ / Jong Rack Sohn, Si Hoon Lee, Park Won Cheon, and Hea Won Kim // Bull. Korean Chem. Soc. – 2004. – Vol. 25. – № 5. – P. 657–664.
2. Farmer V. C. Infrared spectroscopy in mineral chemistry / V. C. Farmer // Physicochemical methods of mineral analysis. – New York : Plenum Press, 1975. – P. 357–388.
3. Djaoued Y. The effect of poly(ethylene glycol) on the crystallization and phase transitions of nanocrystalline TiO₂ thin films / Yahia Djaoued, Jacques Robichaud, Ralf Bruning // Materials Science-Poland. – 2005. – V. 23. – № 1. – P. 15–27.
4. Williamson G. K. X-ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram / G. K. Williamson, W. H. Hall // Acta Metall. – 1953. – V. 1. – P. 22–31.
5. Baudrin E. Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO₂ at room temperature / E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch [et al.] // Electrochemistry Communications. – 2007. – № 9. – P. 337–342.
6. Weirich. T. E. Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂ / T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried [et al.] // Ultramicroscopy. – 2000. – № 81. – P. 263–270.
7. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul (FRG) [et al.] // Pure & Appl. Chem. – 1985. – V. 57. – № 4. – P. 603–619.
8. Hoa K. Y. Properties of TiO₂ Support and the Performance of Au/TiO₂ Catalyst for CO Oxidation Reaction / K. Y. Hoa, K. L. Yeung // Gold Bulletin. – 2007. – № 40/1.
9. Lichtenberger J. Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V₂O₅/TiO₂ catalysts / J. Lichtenberger, M. D. Amiridis // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 223. – Issue 2. – 25 April. – P. 296–308.
10. Structural and Superacidity Study of Bifunctional Catalyst, Sulfated-Titanium/TS-1 / Didik Prasetyoko, Zainab Ramli, Salasiah Endud [et al.] // Malaysian Journal of Chemistry. – 2005. – V. 7. – № 1. – P. 11–18.
11. Qinyuan Zhang Electrochromic properties of sol-gel deposited V₂O₅ and TiO₂-V₂O₅ binary thin films / Qinyuan Zhang, Guangming Wu, Bin Zhou [et al.] // Journal of Materials Sciences & Technology. – 2001. – V. 17. – № 04. – P. 417–420.
12. Temperature effects on the size of anatase crystallites in TiO₂ and TiO₂ powders / L. Forro, O. Chauvet, D. Emin [et al.] // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 75. – 633 p.
13. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂ / Hengbo Yin, Yuji Wada, Takayuki Kitamura [et al.] // Journal Mater. Chem. – 2001. – № 11. – P. 1694–1703.

The aim of this work was development of methods of synthesis of nanodisperse titania and combined systems with titania / transitions metal oxides. The influence of sodium sulphate solution on the phase composition of nanodisperse titania and combined systems TiO₂/x V₂O₅ (x = 0,5; 1; 2; 3 wt %); TiO₂/x Cr₂O₃ (x = 1; 2; 3 wt %) and TiO₂/x MnO₂ (x = 3 wt %) was elucidated on the liquid-phase synthesis of the materials. An inhibition role of SO₄²⁻ related to blocking of nanocrystalline anatase-rutile phase transformation was determined. Complex studies of obtained materials physical properties were carried out.

Key words: titania, combined nanomaterials, anatase-rutile phase transformation.

Коцюбинський Володимир Олександрович – к.ф.-м.н., докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Миронюк Іван Федорович – д.х.н., проректор з наукової роботи Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Челядин Володимир Любомирович – м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Мокляк Володимир Володимирович – к.ф.-м.н., н.с. Інституту металофізики НАН України імені Г.В. Курдюмова;

Гулько Володимир Мусійович – д.х.н., проф., завідділу аморфних і структурно впорядкованих оксидів Інституту хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України;

Остафійчук Костянтин Богданович – м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Колковський Павло Іванович – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.