

В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>, І.Ф. Миронюк<sup>1</sup>, В.В. Мокляк<sup>2</sup>, В.Л. Челядин<sup>1</sup>,  
В.М. Гунько<sup>3</sup>, П.І. Колковський<sup>1</sup>

## Нанодисперсний діоксид титану допований іонами перехідних металів: синтез та властивості

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, [y\\_kotsyubynsky@mail.ru](mailto:y_kotsyubynsky@mail.ru)

<sup>2</sup>Спільна 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, [mvmcv@mail.ru](mailto:mvmcv@mail.ru)

<sup>3</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

вул. Ген. Наумова, 17, Київ, [vlad\\_gunko@ukr.net](mailto: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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на фазовий склад нанодисперсного діоксиду титану (чистого та допованого  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  чи  $\text{MnO}_2$  (1-3 мас. %) при синтезі матеріалу методом рідкофазного гідролізу  $\text{TiCl}_4/\text{HCl}$ . Визначено інгібуючий вплив сульфогруп  $\text{SO}_4^{2-}$  на фазовий перехід нанокристалічного анатазу в рутил. Здійснено комплексні дослідження фізичних властивостей отриманих матеріалів.

**Ключові слова:**  $\text{TiO}_2$ , комбіновані наноматеріали, фазовий перехід анатаз-рутил.

Стаття поступила до редакції 12.08.2012; прийнята до друку 25.11.2012.

### 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 в якості фотокаталізаторів, електродних матеріалів для літій-іонних та фотоелектрохімічних джерел струму, активних речовин газових сенсорів, протонних мембран паливних елементів. Зокрема, застосування таких систем при конструюванні фотоелектрохімічних джерел струму, завдяки модифікації оптичних та електричних характеристик діоксиду титану при катіонному допуванні, 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 коефіцієнту корисної дії фотovoltaїчного перетворювача сонячної енергії на основі нанодисперсних оксидів металів. Для більшості практичних застосувань  $\text{TiO}_2$  (особливо це стосується фотокаталізаторів та фотоелектрохімічних пристроїв) необхідною умовою є контроль фазового складу та морфології матеріалу. Оптимальним в даному випадку, завдяки особливостям електронної структури, є застосування саме анатазу.

Таким чином, розробка методів активного впливу на фазовий склад нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  та комбінованих наноматеріалів на його основі є актуальною практичною задачею, одним з шляхів розв'язку якої є підбір додаткових прекурсорів - інгібіторів фазових переходів  $\text{TiO}_2$ . Метою роботи є розробка методики синтезу діоксиду титану, допованого перехідними металами, з контролем фазового складу і структури отриманих матеріалів.

### I. Синтез і методи дослідження

В якості вихідної речовини для синтезу комбінованих наноматеріалів використовували  $\text{TiCl}_4$  (Merck

99,9 мас. %). Гідролізуючим агентом був 36 % водний розчин  $\text{HCl}$ .  $\text{TiCl}_4$  охолоджували до 273 К в льодяній бані, потім в реакційне середовище вводили краплями соляну кислоту. Об'ємне співвідношення  $\text{TiCl}_4:\text{HCl}$  становило 2,4:1. В результаті гідролізу  $\text{TiCl}_4$  одержували розчин  $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{Cl}$  у соляній кислоті ( $\text{pH} \approx 3,5$ ), який розбавляли дистильованою водою до густини  $1,67 \text{ г/см}^3$ . Досліджували вплив 5% розчину сульфату натрію на перебіг процесу гідролізу гомогенної суміші компонентів в 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. %) в якості додаткових прекурсорів 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) електrolітично стимулювався введенням 30 % водного розчину  $\text{NaOH}$  до досягнення значень  $\text{pH} = 7$ , після чого золь витримували при кімнатній температурі впродовж 8 годин. Будова, морфологія та дисперсність частинок визначалася швидкістю перебігу конденсаційних процесів,  $\text{pH}$  та температурою реакційного середовища. Після осадження твердої фази суспензію наночастинок кількаразово промивали дистильованою водою до відсутності у ній іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$ . Отримані матеріали досліджувалися безпосередньо після висушування отриманого гелю при 320 К.

Дослідження структури отриманих матеріалів здійснювали методом РФА на дифрактометрі ДРОН-4-07 з фокусуванням рентгенівських променів по Бреггу-Брентано у випромінюванні мідного аноду ( $\lambda = 0,15418 \text{ нм}$ ) та  $\text{Ni}$ -фільтром в геометрії відбивання. В якості еталону було використано анатаз (Aldrich), отриманий золь-гель методом, з середнім розміром кристалітів 9 нм.

Спектри поглинання в інфрачервоному діапазоні 500-4000  $\text{см}^{-1}$  отримували на фур'є-спектрометрі Thermo Nicolet.

Питому поверхню за методом BET і розподіл пор за розмірами визначали за даними низькотемпературної адсорбції азоту на приладі ASAP 2405N, Micromeritics Instrument Corporation.

## II. Експериментальні результати та їх обговорення

На першому етапі роботи тестували вплив  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на фазовий склад діоксиду титану. За даними РФА (рис. 1), наявність сульфату натрію критично впливає на фазовий склад та мікроструктурні характеристики матеріалу. Без  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  було отримано суміш алотропних модифікацій  $\text{TiO}_2$  (рис. 1, а): анатазу ( $65 \pm 3$  мас.%) та рутилу ( $35 \pm 3$  мас.%). За наявності в реакційній суміші під час гідролізу розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  отримано матеріал, єдиною рентгенокристалічною фазою якого є анатаз з певним внеском аморфної фази. Додаткове гало, обумовлене

останньою, зміщується в область  $2\theta \approx 20-35^\circ$  (рис. 1, б). Значення сталих ґраток та середнього розміру області когерентного розсіювання (ОКР)  $\langle D \rangle$  для зразка, отриманого без застосування  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , наведено в табл. 1. Наявність аморфної фази зумовлює ряд проблем при аналізі спектру зразка, отриманого із застосуванням  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , тому в цьому випадку було зроблено тільки якісний фазовий аналіз.

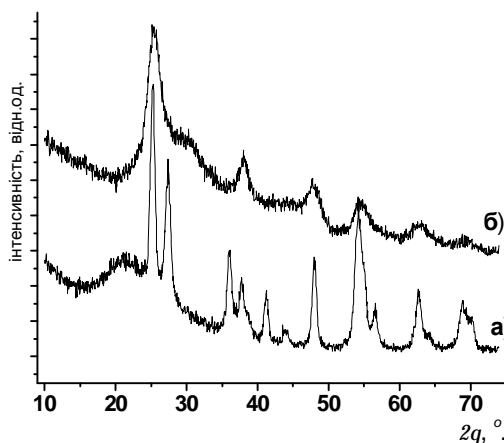


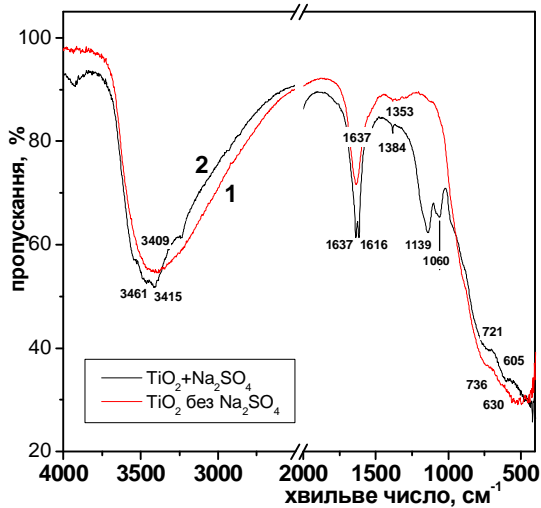
Рис. 1. Рентгенограми недопованих зразків  $\text{TiO}_2$ , отриманих без (а) та із (б) застосуванням розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в якості додаткового прекурсора.

Дослідження методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії виявили додаткові смуги поглинання в області 1000-1400  $\text{см}^{-1}$  для зразка, отриманого із застосуванням розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , (рис. 2), які обумовлені сульфогрупами на поверхні наночастинок діоксиду титану. Додаткові смуги при 940, 980, 1060  $\text{см}^{-1}$  є наслідком формування хелатних чи місткових бідентатних комплексів на поверхні  $\text{TiO}_2$  і відповідають коливним модам зв'язків між сульфатними групами та іонами  $\text{Ti}^{4+}$  через їх кисневе оточення. Згідно даних роботи [1], чітку смугу з максимумом на 1139  $\text{см}^{-1}$  також можна поставити у відповідність з бідентатно прищепленими сульфатними іонами, координованими до  $\text{Ti}^{4+}$ .

Вузкий адсорбційний пік при 1384  $\text{см}^{-1}$  відповідає коливанням зв'язків  $\text{S}=\text{O}$ , причому, координація  $\text{S}=\text{O}-\text{H}$  мало ймовірна, оскільки за цієї умови максимум смуги поглинання зміщується в довгохвильову область до 1325  $\text{см}^{-1}$ . В нашому випадку можливим є формування зв'язків типу  $(\text{TiO})_3-\text{S}=\text{O}$  та  $(\text{TiO})_2-\text{SO}_2$ .

Характерними особливостями отриманих спектрів можна вважати широкі смуги поглинання в околі 3200 та 1620  $\text{см}^{-1}$ , які відповідають коливним модам  $\text{O}-\text{H}$  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].

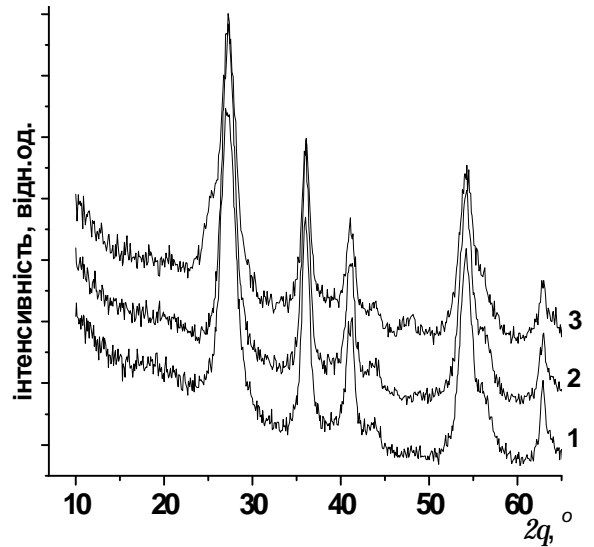
Відповідно до даних [3], характеристичні смуги спектру поглинання для анатазу з'являються при 467, 522, 595 та 646  $\text{см}^{-1}$ , однак низька роздільна здатність приладу в області 400-700  $\text{см}^{-1}$ , не дозволила їх виявити.



**Рис. 2.** ІЧ спектри пропускання зразків  $\text{TiO}_2$ , отриманих без (1) та із (2) застосуванням розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в якості додаткового прекурсора.

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 вмістом домішки 3 мас. % без наявності в реакційній суміші  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Результати РФА досліджень для отриманих систем представлено на рис. 3 і табл. 1.

За даних умов експерименту рентгенокристалічні хром-, ванадій- чи манган-вмісні оксидні фази не формуються. Присутність рентгенокристалічного анатазу в отриманих системах виявлено тільки для комбінованого наноматеріалу  $\text{TiO}_2/3\% \text{ мас. V}_2\text{O}_5$ , в той час, як матеріали  $\text{TiO}_2/3\% \text{ мас. Cr}_2\text{O}_3$  та  $\text{TiO}_2/3\% \text{ мас. MnO}_2$  представляють собою рутильну фазу діоксиду титану. В усіх зразках присутня рентгеноаморфна складова, гало на дифрактограмах лежить в кутовому діапазоні  $2\theta \approx 15-25^\circ$ .



**Рис. 3.** Рентгенограми  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас.} \% \text{ V}_2\text{O}_5$  (1),  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас.} \% \text{ MnO}_2$  (2),  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас.} \% \text{ Cr}_2\text{O}_3$  (3).

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

Експериментально виявлена наявність надстехіометричного кисню, що, ймовірно, зумовлено умовами синтезу та термообробки матеріалів. Середні розміри ОКР, значення яких визначалися за методикою Вільямсона-Хола [4], близькі для монофазних хром- та манган-вмісних зразків і становлять  $\approx 5 \text{ нм}$ ; для ванадій-вмісного матеріалу це значення є меншим на  $\approx 30\%$ .

Значення питомої поверхні зразків наноматеріалів  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас.} \% \text{ V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас.} \% \text{ MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас.} \% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ , розраховані за даними адсорбції азоту, становлять відповідно  $S = 236, 213$  та  $187 \text{ м}^2/\text{г}$ .

**Таблиця 1**

Структурні параметри рентгенокристалічних фаз отриманих наноматеріалів

зразок	Фазовий склад									
	рутил					анатаз				
	параметри комірки		вміст, %	$\langle D \rangle$ , нм	$\text{TiO}_x$ , x	параметри комірки		вміст, %	$\langle D \rangle$ , нм	$\text{TiO}_x$ , x
a, Å	c, Å	a, Å				c, Å				
$\text{TiO}_2$ (без $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	$4,6007 \pm 0,0009$	$2,9628 \pm 0,0007$	$35,0 \pm 3,0$	8,5	*	$3,7891 \pm 0,0004$	$9,5323 \pm 0,0024$	$65,0 \pm 3,0$	14,5	*
$\text{TiO}_2 / 3 \text{ мас.} \% \text{ V}_2\text{O}_5$	$4,6129 \pm 0,0020$	$2,9559 \pm 0,0027$	$84,0 \pm 2,3$	3,4	2,11	$3,7818 \pm 0,0032$	$9,4695 \pm 0,01081$	$16,0 \pm 1,8$	3,5	2,18
$\text{TiO}_2 / 3 \text{ мас.} \% \text{ Cr}_2\text{O}_3$	$4,6102 \pm 0,0015$	$2,9522 \pm 0,0009$	100	5,1	2,12	—	—	—	—	—
$\text{TiO}_2 / 3 \text{ мас.} \% \text{ MnO}_2$	$4,6116 \pm 0,0013$	$2,9545 \pm 0,0010$	100	5,0	2,09	—	—	—	—	—
$\text{TiO}_2$	4,5951 [5]	2,9596 [5]	—	—	—	3,771 [6]	9,430 [6]	—	—	—

\* - не розраховувалося.

Цей результат узгоджується з даними РФА про середні розміри ОКР, оскільки  $S \sim D^{-1}$ . Тому між розмірами частинок в полікристалічних агломератах та середніми розмірами ОКР існує кореляція.

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

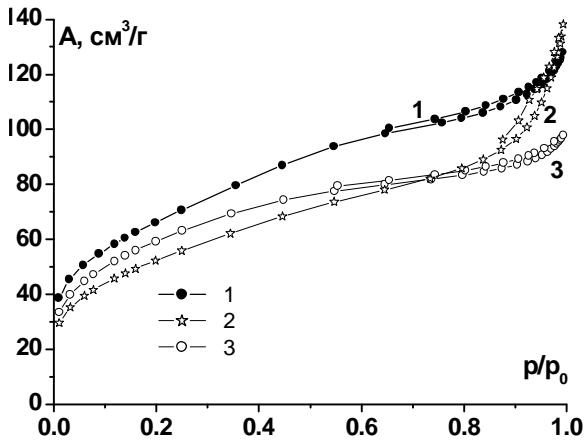


Рис. 4. Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту комбінованих наноматеріалів:  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас. \% V}_2\text{O}_5$  (1),  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас. \% MnO}_2$  (2),  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас. \% Cr}_2\text{O}_3$  (3).

Цікавим є факт, що при певній різниці в величинах питомої поверхні матеріалів з різним допантом ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ), РПП для всіх зразків характеризується максимумом при  $R \approx 2 \text{ нм}$  (рис. 5).

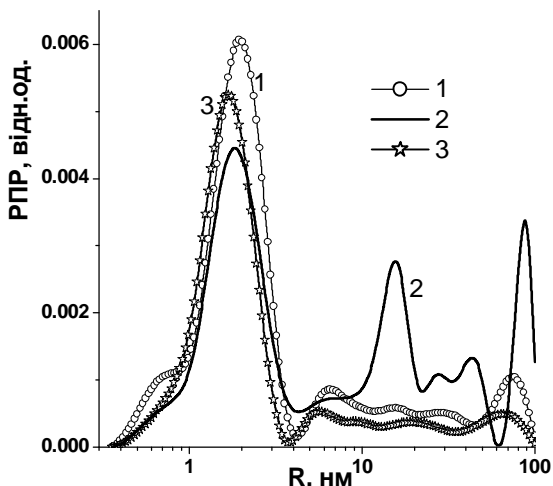


Рис. 5. Розподіл пор за розмірами, РПП, (модель циліндричних пор):  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас. \% V}_2\text{O}_5$  (1),  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас. \% MnO}_2$  (2),  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас. \% Cr}_2\text{O}_3$  (3).

Проте є більш суттєва різниця в РПП в області широких пор при  $R > 10 \text{ нм}$  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  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  з затягнутим підйомом та більш широкою петлею гістерезису.

Системи  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас. \% V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас. \% Cr}_2\text{O}_3$

також вивчалися методами ІЧ-спектроскопії (рис. 6). Загалом, особливостями ІЧ-спектрів пропускання цих систем, як і для інших оксидів, є смуги поглинання в околі  $3200$  та  $1620 \text{ см}^{-1}$ , що вказує на присутність поверхневих ОН-груп та сорбованих молекул води.

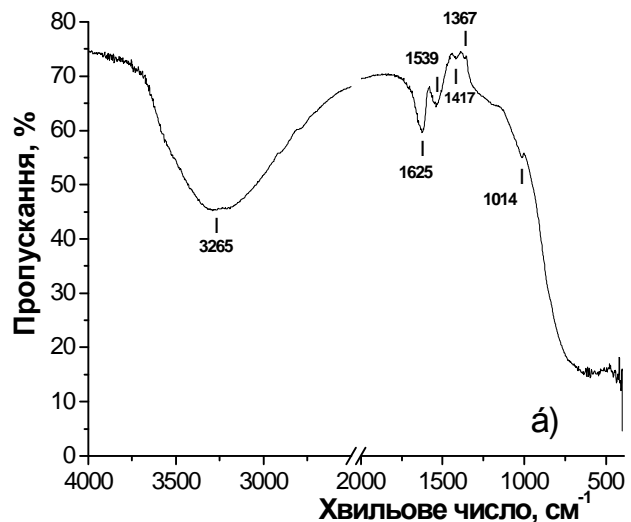
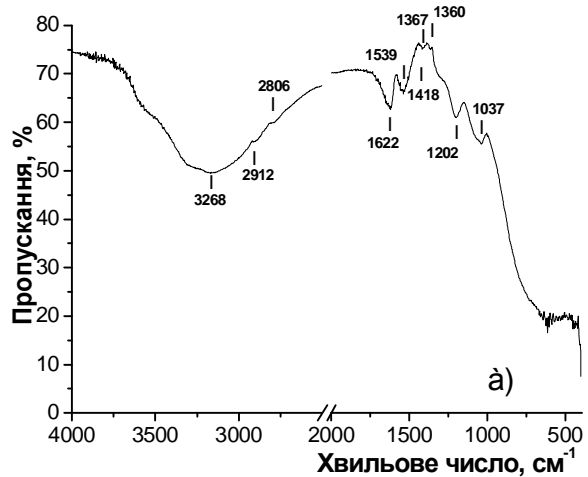


Рис. 6. Інфрачервоні спектри пропускання для  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас. \% V}_2\text{O}_5$  (а),  $\text{TiO}_2/3 \text{ мас. \% Cr}_2\text{O}_3$  (б).

Смугу з максимумом при  $1539 \text{ см}^{-1}$  можна співставити з резонансним поглинанням молекулами хемосорбованих монодентатних карбонатів [8]. Згідно з [9] слабкі максимуми поглинання при  $1417\text{--}1418 \text{ см}^{-1}$  відповідають коливним модам груп  $\text{COO}^-$ . 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  $2 \text{ мас. \%}$ ) та  $\text{TiO}_2/x \text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $x = 1$  та  $2 \text{ мас. \%}$ ) за аналогічною методикою, проте гідроліз компонентів відбувався при наявності розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Рентгенограми зразків наведено на рис. 7. Як і у попередньому випадку, ванадій- та хром-вмісних 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 в зразках аморфної складової, яка унеможливує рівельдівський аналіз

та розрахунок структурних характеристик. Можна зробити якісний висновок про зменшення середніх розмірів ОКР для даної системи порівняно з 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 2,9-3,0 нм з тенденцією до зростання функції  $\langle D \rangle(x)$ . Виявлено напружений стан частинок, причому домінуючими є деформації стиску, величина якого зменшується зі збільшенням ступеня легування.

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

відносна інтенсивність якої найбільша для зразка  $\text{TiO}_2/ 2$  мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ця смуга, згідно з даними [10], пов'язана з асиметричними коливними модами ковалентного зв'язку S=O в сульфогрупах сорбованих  $\text{SO}_4^{2-}$ . В роботі [11], де вивчали наноккомпозити  $\text{V}_2\text{O}_{5-x} \text{TiO}_2$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ ) показано, що характерні смуги поглинання для фази  $\text{V}_2\text{O}_5$  знаходяться в області  $985\text{-}1015 \text{ cm}^{-1}$  (коливні моди зв'язку V=O) та  $800 \text{ cm}^{-1}$  (коливання зв'язків O-V=O). Відсутність даних смуг у спектрах ванадій-вмісних зразків свідчить про те, що утворення оксидних ванадій-вмісних фаз, інкапсульованих в матрицю  $\text{TiO}_2$  при синтезі зразків, не відбувається.

Узагальнюючи результати досліджень, можна зробити висновок, що основний вплив на фазовий склад  $\text{TiO}_2$  чинить  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , присутність якого сприяє кристалізації анатазу і блокує фазовий перехід

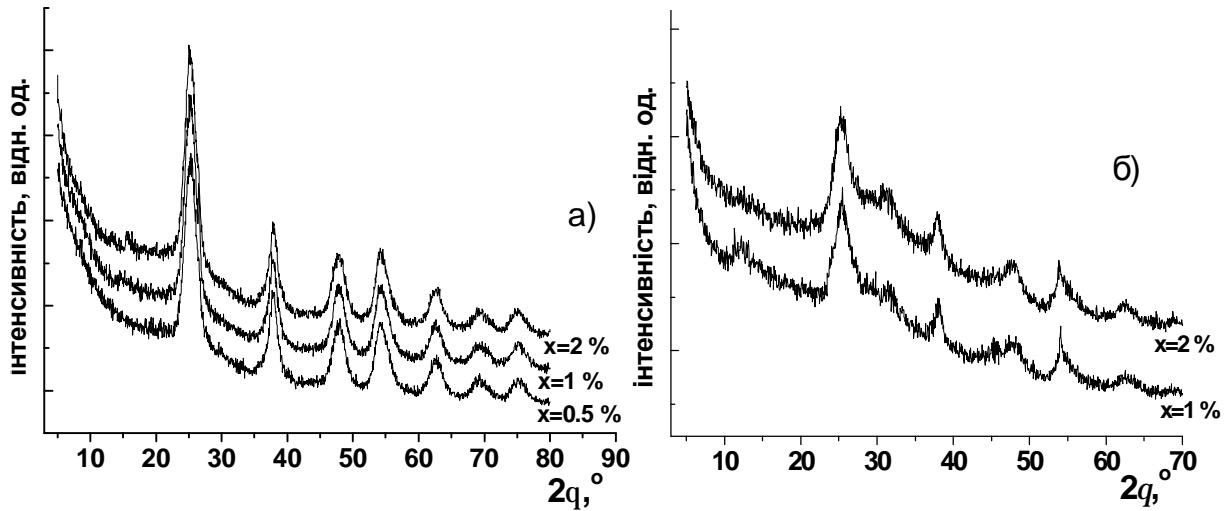


Рис. 7. Рентгенограми комбінованих наноматеріалів  $\text{TiO}_2/x \text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0,5; 1$  та  $2$  мас. %) (а),  $\text{TiO}_2/x \text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $x = 1$  та  $2$  мас. %) (б).

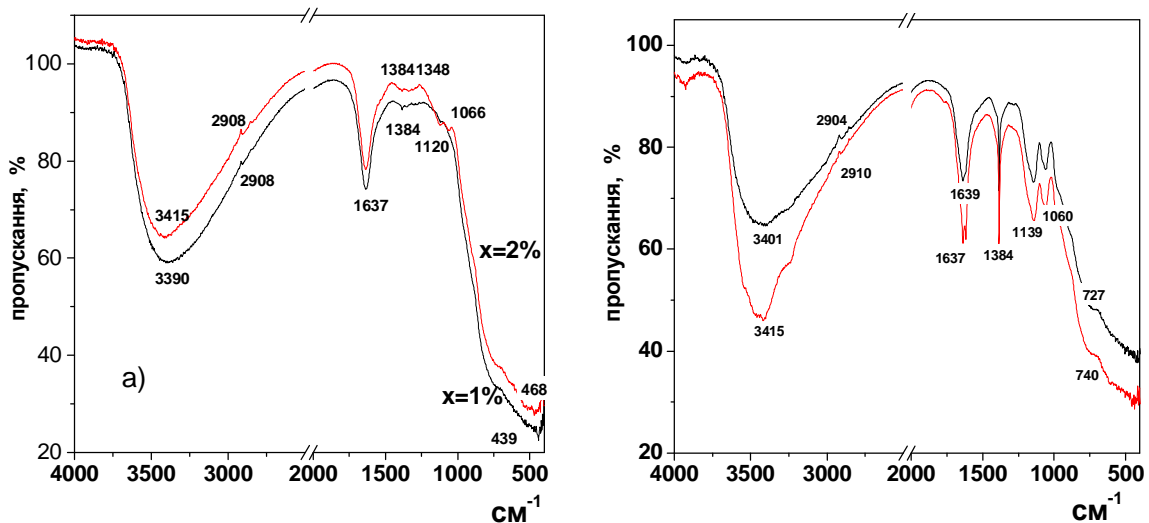


Рис.8. ІЧ спектри пропускання комбінованих наноматеріалів  $\text{TiO}_2/x \text{V}_2\text{O}_5$  (а) та  $\text{TiO}_2/x \text{Cr}_2\text{O}_3$  (б),  $x = 1$  та  $2$  мас. %.

характеризуються наявністю широких смуг поглинання в околі  $3400$  та  $1620 \text{ cm}^{-1}$ . Іншою характерною особливістю є наявність смуги на  $1384 \text{ cm}^{-1}$ ,

анатазу→рутил. Подібний результат було отримано авторами робіт [12, 13], в яких вивчали вплив складу реакційного розчину під час гідротермального

синтезу нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  на фазовий склад та морфологію кінцевого матеріалу.

Можна запропонувати наступну модель перебігу процесу формування допованих матеріалів на основі  $\text{TiO}_2$ . Структури анатазу і рутилу відповідають тривимірним ланцюгам октаедрів  $\text{Ti}^{4+}\text{O}_6$ . Центральний іон  $\text{Ti}^{4+}$  оточений шістьма аніонами  $\text{O}^{2-}$ , чотири з яких знаходяться в екваторіальній площині, а два в аксіальних вершинах. Поліморфні модифікації  $\text{TiO}_2$  відрізняються між собою взаємним розміщенням та типом деформації кисневих октаедрів. В структурі рутилу кожен октаедр з'єднаний з 10 сусідніми – з двома ребрами і з іншими вісьмома – вершинами; октаедри з 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  $\text{TiCl}_4$  відбувається формування мономерів  $[\text{Ti}(\text{OH})_x]^{(8-6x)-}$ , в яких іон  $\text{Ti}^{4+}$  перебуває в октаедричній координації. В результаті спонтанної депротонізації (при  $x=2$ ) відбувається реакція типу  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+} + y\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_y(\text{OH})_{6-y}]^{(4-y)+} + y\text{H}_3\text{O}^+$ .

При кімнатних температурах та низьких концентраціях  $\text{TiCl}_4$  (наш випадок) стабільною формою стають мономери  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^{2+}$  з можливістю утворення димерів типу  $[\text{Ti}_2\text{O}(\text{OH})_{10-p}(\text{OH})_p]^{2+}$  ( $p=6-10$ ). 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  $\text{NaOH}$ . В процесі формування зародка мономери  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^{2+}$  можуть утворювати різні просторові структури шляхом об'єднання через екваторіальні чи вершинні іони кисню. Якщо спостерігається «вершинна» просторова локалізація ОН-груп, то утворюються димери, в яких октаедри володіють спільним ребром, що не належать їх екваторіальним площинам. В результаті подальшої поліконденсації відбуватиметься утворення зигзагоподібних чи спіралевидних ланцюгів поліедрів, і, як результат, формується зародок анатазу. Проте при локалізації реакційних ОН-груп в екваторіальній площині октаедрів  $\text{TiO}_6$  термодинамічно вигідним є формування зародків рутилу.

Присутність в реакційному розчині кислот збільшує ймовірність протонізації поверхневих  $\text{TiOH}$  груп та утворення  $\text{TiOH}_2^+$ . Протонована поверхня легко взаємодіє з ОН групами інших октаедрів  $\text{TiO}_6$  з утворенням зв'язків  $\text{Ti-O-Ti}$  та формуванням молекул води. Процес протонізації відбувається на площинах граней октаедрів і термодинамічно вигідним стає формування анатазу.

Наявні в реакційному середовищі сульфогрупи

$\text{SO}_4^{2-}$  з великою ймовірністю формуватимуть місткові бідентатні комплекси з іонами кисню саме екваторіальній площині октаедрів  $\text{TiO}_6$ , зменшуючи ймовірність олійного об'єднання координаційних октаедрів з 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 в якості 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  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  з різним ступенем допування. Встановлено, що присутність в реакційній суміші  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  критично впливає на фазовий склад наноматеріалів  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ . Зокрема, анатаз в синтезованому без  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  матеріалі виявлено тільки для  $\text{TiO}_2/3$  мас.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , в той час як  $\text{TiO}_2/3$  мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та  $\text{TiO}_2/3$  мас.%  $\text{MnO}_2$  мали будову рутилу. При наявності в реакційній розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для всіх отриманих наноматеріалів єдиною рентгенокристалічною фазою був анатаз.

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

**МIRONЮК І.Ф.** – доктор хімічних наук, завідувач кафедри органічної та аналітичної хімії;

**МОКЛЯК В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

**ЧЕЛЯДИН В.Л.** – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Гулько В.М.** – доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу аморфних і структурно впорядкованих оксидів Інституту хімії поверхні НАН України

**КОЛКОВСЬКИЙ П.І.** – інженер кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

**Робота виконана за підтримки CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/135-2009)**

- [2] V.C. Farmer. Infrared spectroscopy in mineral chemistry. Physicochemical methods of mineral analysis (Plenum Press, New York, 1975).
- [3] Yahia Djaoued, Jacques Robichaud, Ralf Bruning. Materials Science-Poland. 23(1), 15 (2005).
- [4] G.K. Williamson, W.H. Hall. Acta Metall (1), 22, (1953).
- [5] E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch at al. Electrochemistry Communications (9), 337 (2007).
- [6] T.E. Weirich. M. Winterer, S. Seifried at al. Ultramicroscopy (81), 263 (2000).
- [7] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul (FRG) at al. Pure & Appl. Chem. 57(4), 603 (1985).
- [8] K.Y. Hoa, K.L. Yeung. Gold Bulletin 40/1 (2007).
- [9] J. Lichtenberger, M.D. Amiridis. Journal of Catalysis 223(2), 296 (2004).
- [10] Didik Prasetyoko, Zainab Ramli, Salasiah Endud at al. Malaysian Journal of Chemistry 7(1), 011 (2005).
- [11] Qinyuan Zhang, Guangming Wu, Bin Zhou at al. Journal of Materials Sciences & Technology 17(4), 417 (2001).
- [12] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin at al. J. Appl. Phys. (75), 633 (1994).
- [13] Hengbo Yin, Yuji Wada, Takayuki Kitamura at al. Journal Mater. Chem. (11), 1694 (2001).

V.O. Kotsyubynsky<sup>1</sup>, I.F. Muronyuk<sup>1</sup>, V.V. Moklyak<sup>2</sup>, V.L. Chelyadyn<sup>1</sup>, V.M. Gun'ko<sup>3</sup>,  
P.I. Kolkovsky<sup>1</sup>

## Nanodispersed Titania Doped by Transitions Metals Oxides: Synthesis and Properties

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, [v\\_kotsyubynsky@mail.ru](mailto:v_kotsyubynsky@mail.ru)

<sup>2</sup>A general research laboratory of physics of magnetic tapes of G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. Ukraine and of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, [mvvmcv@mail.ru](mailto:mvvmcv@mail.ru)

<sup>3</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry NASU, [vlad\\_gunko@ukr.net](mailto:vlad_gunko@ukr.net)

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  $\text{TiO}_2/x \text{V}_2\text{O}_5$  ( $x=0,5; 1; 2; 3$  wt%);  $\text{TiO}_2/x \text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $x = 1; 2; 3$  wt%) and  $\text{TiO}_2/x \text{MnO}_2$  ( $x=3$  wt%) was elucidated on the liquid-phase synthesis of the materials. An inhibition role of  $\text{SO}_4^{2-}$  related to blocking of nanocrystalline anatase-rutile phase transformation was determined. Complex studies of obtained materials physical properties were carried out.

**Keywords:** titania, combined nanomaterials, anatase-rutile phase transformation.