

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький,  
В.О. Коцюбинський, У.Я. Джура

## Синтез, будова та електрохімічні властивості рентгеноаморфного $H_2TiO_3$

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, e-mail: [myrif@rambler.ru](mailto:myrif@rambler.ru), тел: +(0342) 59-60-29

Із залученням сучасних методів діагностики, а саме інфрачервоної спектроскопії, спектроскопії комбінаційного розсіювання світла, рентгеноелектронної спектроскопії, дериватографічного аналізу, рентгенодифрактометрії, електронної мікроскопії, досліджена будова та морфологія нанорозмірних частинок рентгеноаморфного  $H_2TiO_3$  синтезованого в результаті розділених процесів - солянокислотного гідролізу  $TiCl_4$  і поліконденсації утвореного гідроксидхлориду титану  $Ti(OH)_3Cl$  ініційованої  $NaOH$ .

З'ясовано, що в основі атомної будови дослідних зразків  $H$ -титанату, одержаних за різних технологічних умов, містяться координаційні октаедри  $[TiO_6]$  та тетраедри  $[TiO_4]$ .

Найбільшу абсорбційну ємність при електрохімічній інтеркаляції атомів літію у матеріал-«господар» демонструє  $H$ -титанат, що має шарувату будову.

**Ключові слова:** рентгеноаморфний  $H$ -титанат, діоксид титану, анатаз, рутил, інфрачервона спектроскопія, координаційне кисневе оточення титану, електровалентність титану, рентгеноелектронна спектроскопія, електрохімічна інтеркаляція.

Стаття постуила до редакції 19.07.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

### Вступ

Поліморфні модифікації діоксиду титану, завдяки специфічним фізико-хімічним властивостям, стали широко використовуватися в якості ефективного пігменту для фарб і полімерних матеріалів, функціональних матеріалів при виготовленні фотохімічних перетворювачів світлового випромінювання в електричну енергію, газових сенсорів, електрохромних дисплеїв, фотокаталізаторів для деструкції органічних речовин, електродів електрохімічних джерел енергії [1-10].

В останні роки активно ведуться дослідження щодо синтезу та з'ясування кристалічної будови гідратованих форм  $TiO_2$ , які за хімічним складом є протонованими політитанатними кислотами із ряду  $H_2Ti_nO_{2n+1}$ , де  $n = 5; 6; 8$ . Протоновані політитанатні кислоти (скорочено  $H$ -титанати) отримують в умовах лужного гідротермального синтезу, використовуючи в якості прекурсору анатазний або рутильний діоксид титану [11-19].

Гідротермальна конверсія  $TiO_2$  приводить до утворення  $Na$ -титанатів у вигляді нанотрубок із бездоганною геометричною формою [20]. Для заміщення іонів натрію в нанотрубчатому матеріалі на іони водню його витримують  $\sim 8$  годин у розчині  $HNO_3$  ( $pH = 4$ ) або  $HCl$ .

У таблиці 1 наведені структурні характеристики відомих  $H$ -титанатів у вигляді частинок нанотрубчатої форми.

Вказані в таблиці 1  $H$ -титанати мають шарувату будову. Відстань між прошарками у кристалічному матеріалі становить 0,72 нм. Причому у стінці нанотрубки може міститися від 2 до 10 листів матеріалу.

Дегідратація нанотрубок  $H$ -титанатів у результаті прожарювання при температурі  $< 450$  °С приводить до їх трансформації в нанотрубки  $TiO_2$ .

Одержані в такий спосіб нанотрубки  $TiO_2$  мають метастабільну моноклінну структуру (фаза  $TiO_2 - B$ ). Характерною особливістю цієї фази є те, що її питома густина рівна 3,64 - 3,76 г/см<sup>3</sup> і є меншою за питому густину анатазу.

До недавнього часу при гідротермальному синтезі  $H$ -титанатних або нанотрубок  $TiO_2$  використовували темплатні структуроформуючі реагенти – поверхнево активні речовини (ПАР). Однак в останніх публікаціях при одержанні вказаних матеріалів ПАР не використовуються.

Зміна умов гідротермального синтезу впливає на кристалічну будову та морфологію частинок. Автори [20] вказують на можливість одержання  $H$ -титанатів у вигляді нанострічок, наностержнів або пелюсткового матеріалу.

Структурні характеристики Н-титанатів [20]

Кристалічна фаза	Симетрія	Параметри комірки, нм			
		a	b	c	$\beta$
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	моноклінна	1,602	0,375	0,919	101,5°
$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$	орторомбічна	1,926	0,378	0,300	90°
$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	моноклінна	1,825	0,379	1,201	106,4°
$\text{H}_2\text{Ti}_{2x} \square_{4x/4} \text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	орторомбічна	0,378	1,834	0,298	90°
$\text{TiO}_2 - \text{B}$	моноклінна	1,218	0,374	0,652	107,1°
$\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	моноклінна	2,001	0,376	1,499	124,0°

\*  $\square$  – вакансія.

Гідроксильні групи, які містяться між прошарками сформованих із октаєдрів  $[\text{TiO}_6]$ , є доступними для заміщення протонів на іони лужних металів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  [21], а також іони двовалентних металів  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  [22], причому іонний обмін не приводить до об'ємних змін кристалічного матеріалу.

Іонообмінна ємність нанотрубок щодо натрієвих іонів, яка визначається як співвідношення між грам-молекулярною масою заміщеного металу до грам-молекулярної маси атомів титану в нанотрубках (співвідношення  $\frac{Na}{Ti}$ ), може складати від 0,67 до 1,1.

У випадку  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  значення 0,67 відповідає повному іонному обміну протонів ОН груп титанату на натрієві іони за реакцією:



Доступність протонів структурних гідроксильних груп Н-титанатів щодо їх обміну на іони лужних металів дозволяє розглядати нанотрубчасті матеріали в якості перспективних електродних матеріалів, що можуть замінити вугільні катоди сучасних літій-іонних акумуляторів у зв'язку з їх недостатньо високою енергетичною спроможністю, схильністю до металізації, «набуханням» при інтеркаляції атомів літію і пов'язаним з цим можливим між електродним замиканням в процесі експлуатації джерела струму [23].

Експериментальна перевірка літійового джерела струму з катодом, виготовленим на основі нанотрубчатого  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , проводилась авторами [16]. Катод формували пресуванням гомогенної суміші, що містила 80 мас. % нанотрубок діаметром 9 нм і довжиною в декілька сотень нанометрів, 10 мас. % ацетиленової сажі і 10 мас. % полівініліденового зв'язуючого (PVDF). Анодом гальванічного джерела служив металічний літій, а в якості електроліту використовували розчин 1M  $\text{LiPF}_6$  у суміші етилен карбонату та диметилкарбонату, взятих в об'ємному співвідношенні 1 : 1.

При розряді джерела від його номінальної напруги 2,5 В до напруги 1,0 В питома енергетична ємність катодного матеріалу становила 282  $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

За енергетичною спроможністю електроди на основі нанотрубчатого Н-титанату поступаються електродам, виготовленим із нанодисперсного  $\text{TiO}_2$ .

Для порівняння, питома енергетична ємність анатазного  $\text{TiO}_2$  при інтеркаляції іонів літію та утворенні стехіометричної фази  $\text{LiTiO}_2$  складає 335  $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  [6].

Низьку енергетичну здатність кристалічних Н-титанатів ми пов'язуємо з їх морфологічними та структурними особливостями.

Продовгувата форма наночастинок Н-титанату є причиною їх просторової переорієнтації при виготовленні електроду шляхом пресування дисперсної композиції. Наночастинки в електродному матеріалі розміщуються переважно в площині перпендикулярній осі стискування матеріалу. Через це нанотрубки своїми торцями в електроді зорієнтовані не в напрямку аноду гальванічного елемента. Така просторова дезорієнтація нанотрубок погіршує кінетику інтеркаляції іонів літію і, ймовірно, є причиною низької енергетичної спроможності нанотрубчатого Н-титанату.

Ми вважаємо, що ефективними щодо струмогенеруючої спроможності можуть бути сферичні або близькі до вказаної форми наночастинки рентгеноаморфних модифікацій гідратованого  $\text{TiO}_2$ . У морфологічному аспекті рентгеноаморфні Н-титанати є більш відкритими для іонного обміну та інтеркаляційних процесів у порівнянні з нанотрубчастими кристалітами. До цього ж аморфні різновиди Н-титанатів є значно дешевшими.

Однак, технологічні аспекти одержання рентгеноаморфних Н-титанатів та їх будова на даний час достатньо не вивчені.

За даними авторів [24] у залежності від хімічної природи вихідних прекурсорів, умов синтезу, рентгеноаморфний Н-титанат може являти собою  $\text{H}_4\text{TiO}_4$  (ортотитанова кислота) або  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  (метатитанова кислота).

Рентгеноаморфні Н-титанати одержують методом осадження із водних розчинів солей титану  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  змішуючи їх із лугом, розкладом титанатів лужних металів  $\text{K}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ , розбавленими

кислотами та гідролізом органічних сполук титану  $Ti(OR)_4$ , де R –  $C_2H_5$ ;  $C_3H_7$ ;  $C_4H_9$  [24].

При виборі вихідної сировини для синтезу рентгеноаморфного Н-титанату доцільно надавати перевагу доступному та дешевому  $TiCl_4$ . Однак, відомі способи одержання гідратованих форм діоксиду титану, що базується на рідкофазній технології, не дозволяють відтворювати хімічний склад матеріалу та його властивості навіть за одних і тих же умов синтезу. Це пов'язано насамперед із великою швидкістю перебігу одночасно двох процесів - гідролізу прекурсору і поліконденсації гідроксильованих атомів титану.

Автори даної статті запропонували розділити в часі основні процеси при синтезі рентгеноаморфного Н-титанату, а саме здійснити спочатку гідроліз  $TiCl_4$ , використавши у якості реакційного середовища і гідролізуючого реагента концентровану соляну кислоту, а далі провести поліконденсацію гідроксидхлориду титану ( $Ti(OH)_3Cl$ ) ініційованим введенням у розчин даної солі  $NaOH$  [25].

Отже, у даній роботі ставилась мета дослідити вплив умов синтезу рентгеноаморфного Н-титанату на морфологію частинок, їхню будову та з'ясувати можливість його використання в якості електродного матеріалу літєвих джерел струму.

## I. Синтез матеріалу та методи його дослідження

У якості вихідної речовини для одержання Н-титанату використовували тетрахлорид титану  $TiCl_4$  (фірма Merck), що містив 99,9 мас. % основної речовини. Питома густина  $TiCl_4$  при температурі  $20\text{ }^\circ\text{C}$  становила  $1,73\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

Синтез рентгеноаморфного порошкового матеріалу здійснювали в декілька етапів.

На першому етапі проводили гідроліз  $TiCl_4$ . Гідролізуючим агентом служила концентрована соляна кислота (36 % водний розчин  $HCl$ ).

Тетрахлорид титану охолоджували до  $0\text{ }^\circ\text{C}$  з допомогою льодяної бані та по-краплино вводили соляну кислоту до припинення виділення  $HCl$ . Об'ємне співвідношення  $TiCl_4$  : соляна кислота становило 2 : 1.

У результаті реакції гідролізу тетрахлориду титану одержували розчин гідроксидхлориду титану  $Ti(OH)_3Cl$  у соляній кислоті ( $pH \approx -3,5$ ). Його

розбавляли водою до густини  $1,67\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . За зовнішнім видом розчин був прозорий і мав жовтуватий відтінок.

Будова, морфологія та дисперсність частинок Н-титанату суттєво залежить від швидкості перебігу конденсаційних процесів,  $pH$  та температури реакційного середовища.

Конденсаційний процес утворення частинок Н-титанату забезпечували введенням у розчин  $Ti(OH)_3Cl$  водного розчину  $NaOH$ .

Для з'ясування впливу технологічних умов одержання матеріалу на його фізико-хімічні властивості синтез рентгеноаморфного Н-титанату здійснювали при різних значеннях  $pH$  реакційного середовища.

У таблиці 2 наведені технологічні режими синтезу порошкового матеріалу.

Відмивку синтезованого продукту від адсорбованих речовин здійснювали з використанням дистильованої води. Процес відмивки припиняли при відсутності у промивній воді іонів хлору та натрію.

Для заміщення іонів натрію на іони водню суспензію синтезованого матеріалу підкисляли  $HCl$  ( $pH = 4$ ) і витримували при кімнатній температурі впродовж 8 годин.

Після цього частинки із суспензії осаджували з допомогою центрифуги і повторно відмивали дистильованою водою від іонів хлору.

Для одержання сухого порошкового матеріалу суспензію концентрували з допомогою вакуум-фільтру і висушували при температурі  $105\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 1 години.

Насипна маса порошкового продукту становила  $640-760\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ .

Прожарювання  $H_2TiO_3$  здійснювали в електричній муфельній печі SNOL 7,2/1100. Жаростійкими контейнерами при відпалі дослідних зразків служили пробірки, виготовлені з кварцового скла. Тривалість відпалу порошкового матеріалу становила 1 годину.

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) Н-титанатів реєстрували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. 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 пластинку розміром  $20 \times 5\text{ мм}^2$ .

Морфологію частинок  $H_2TiO_3$  вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа

Таблиця 2

Умови синтезу та аналітичні характеристики рентгеноаморфного Н-титанату.

Найменування зразка	Вихідна речовина	Умови синтезу		Розмір частинок, нм		$S_n, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Фазовий склад
		$pH$	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	РФА	ТЕМ		
Зразок 1	$Ti(OH)_3Cl$	4,5	30	-	14	160	аморфн. 100 %
Зразок 2	$Ti(OH)_3Cl$	5,5	30	-	6-10	184	аморфн. 100 %
Зразок 3	$Ti(OH)_3Cl$	7,0	60	-	9	240	аморфн. 100 %
Зразок 4	$Ti(OH)_3Cl$	8,5	60	5	6	370	анатаз – 8 %, аморфн. – 92 %

(ТЕМ) - прилад JEM-100 CX II. Прискорююча напруга при його роботі складала 100 кВ.

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

Усереднений за об'ємом розмір областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання дослідних зразків у напрямку, перпендикулярному до групи площин із індексами (hkl), визначали за рівнянням Шеррера:

$$\langle d \rangle = \frac{0.9\lambda}{\beta_s \cos \theta}, \text{ де } \beta_s - \text{інтегральна ширина}$$

дифракційного рефлексу, уширення якого зумовлене впливом дисперсності зразка;  $\lambda$  - довжина хвилі рентгенівського випромінювання;  $\theta$  - кут між дифрагованим і падаючим променями.

Спектри комбінаційного розсіювання світла (спектри КР) Н-титанату записували, використовуючи спектрометр ДСФ-24. Для збудження спектрів застосовували аргоновий лазер ЛГН-503 з  $\lambda_0 = 514,5$  нм.

Термічну дегідратацію порошкового  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  та теплові ефекти, пов'язані з поліморфними перетвореннями, вивчали методом дериватографії (дериватограф Q - 1500Д, Угорщина) при швидкості нагріву  $10 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$ .

Рентгеноелектронні спектри (РЕ спектри) дослідних матеріалів одержували з допомогою спектрометра SERIES 800 XPS (фірма Kratos Analytical), використовуючи немонохроматичне рентгенівське  $\text{MgK}\alpha$  - випромінювання (1253,6 еВ). Вакуум у аналітичній камері складав  $5 \cdot 10^{-9}$  Торр. Енергія зв'язку електронів  $E_{\text{зв}}$  досліджуваних атомів калібрувалась за стандартною енергією електронів атомів вуглецю С 1s рівня ( $E_{\text{зв}} = 285,0$  еВ), що належать вуглеводням адсорбованих на поверхні дослідних зразків Н-титанату. Точність визначення енергії зв'язку основних електронів  $\leq 0,1$  еВ.

Питому поверхню ( $S_{\text{п}}$ ) синтезованих порошків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі 77,2 К, Використовуючи для обліку об'єму адсорбованого газу хроматограф. Похибка вимірів не перевищувала 6 %.

Дослідні макети електрохімічних джерел на основі гальванічної пари  $\text{Li} | \text{H}_2\text{TiO}_3$  виготовлялися за трьохелектродною схемою.

Поляризаційний і порівняльний електроди розміром  $10 \times 5 \times 0,5$  мм виготовляли із металевого літію, а активний електрод формували шляхом намазування робочої суміші на нікелеву сітку з подальшим ущільненням суміші з допомогою пресу. Робоча суміш містила 88 %  $\text{TiO}_2$ , 10 % ацетиленової сажі та 2 % зв'язуючої речовини.

В якості електроліту використовували 1М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$  - бутиролактоні.

Розрядження дослідних джерел струму здійснювали у гальваностатичному режимі при густині струму  $20 \text{ мкА} \cdot \text{г}^{-1}$ .

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Високодисперсні гідроксиди металів є нежаростійкими матеріалами, тому при нагріванні їх частинки спікаються, втрачають воду і трансформуються у відповідний оксид металу [26].

Термічна дегідратація Н-титанату здійснюється за хімічний рівнянням:



У результаті термогравіметричного аналізу (крива 1 на рис. 1) нагрівання рентгеноаморфного  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  до температури  $1000^\circ\text{C}$  приводить до загальної втрати води 21,6 мас. %.

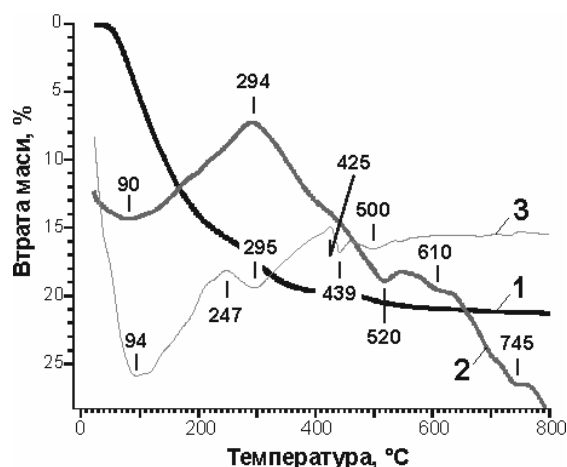


Рис. 1. Термогравіметричні (1), диференціально-термічні (2) та диференціально-термогравіметричні залежності одержані, в результаті дериватографічного аналізу рентгеноаморфного  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  (зразок 3).

Основна кількість води (18 мас. %) вилучається вже при нагріванні порошкового матеріалу до температури  $520^\circ\text{C}$ .

Аналіз диференціально-термічної залежності (крива 2 на рис. 1) дозволяє виявити, що найбільша швидкість дегідратації порошкового матеріалу реєструється у температурному інтервалі  $30 - 90^\circ\text{C}$ .

На кривій диференціально-термогравіметричного аналізу, при нагріванні  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  до температури  $520^\circ\text{C}$ , спостерігається почергове зростання та зменшення швидкості дегідратації матеріалу в околі температур 94; 247; 425 та  $439^\circ\text{C}$ .

«Пульсуючий» характер процесу дегідратації рентгеноаморфного  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , ймовірно, обумовлений безперервним каскадом явищ коагуляції та коалесценції нанодисперсних частинок.

Здатність речовини поглинати ІЧ випромінювання залежить від сумарної зміни дипольного моменту молекули при обертальному або коливальному русі.

Методи теорії груп дозволяють аналітично розраховувати число та активність нормальних коливань молекул для кожного типу симетрії. Симетричні коливання окремої молекули або атомів примітивної комірки речовини по відношенню до осі

симетрії відносять до типу А (нижчий індекс або штрих вверху вказує на підтип даного типу). Асиметричні коливання відносять до типу В, два рази вироджені – до типу Е, а тричі вироджені – до типу F.

Розрахунок коливальних мод октаедричного іона  $TiO_6^{8-}$  (молекулярна симетрія  $O_h$ ), що є основою структури  $TiO_2$ , здійснюється на основі незвідного представлення [27]:

$$\Gamma = A_{1g}(KP; v_1) + E_g(KP; v_2) + 2F_{1u}(IЧ; v_3 \text{ та } v_4) + F_{2g}(KP; v_5) + F_{2u}(\text{неакт}(ia) v_6), \quad (3)$$

де  $v_1; v_2; v_3$  – моди розсіювання оптичних коливань зв'язку  $Ti-O$ ;  $v_4; v_5$  і  $v_6$  – моди деформаційних коливань.

Колівні моди у структурі анатазу та рутилу досліджувались в багатьох роботах [28-31]. У кристалічних структурах цих матеріалів іони кисню оточені трьома іонами титану, що розміщені у вузлі з симетрією  $C_2$ .

Однак, внаслідок різних кутів зв'язку  $Ti-O-Ti$  ( $1 \times 99^\circ + 2 \times 130,5^\circ$  для рутилу;  $1 \times 155^\circ + 2 \times 102^\circ$  для анатазу) кожна кристалічна модифікація  $TiO_2$  характеризується певним набором оптичних мод різного типу.

У таблиці 3 наведені структурні характеристики основних поліморфних модифікацій діоксиду титану.

Незвідні представлення для оптичних модифікацій анатазу, рутилу та брукіту наступні [27]:

$$\Gamma_{an} = A_g(KP) + 2B_{1g}(KP) + 3E_g(KP) + B_{2u}(ia) +$$

$$+ A_{2u}(IЧ) + 2E_u(IЧ) \quad (4)$$

$$\Gamma_{rut} = A_{1g}(KP) + A_{2g}(ia) + B_{1g}(KP) + B_{2g}(KP) + E_g(KP) + A_{2u}(IЧ) + 2B_{1u}(ia) + 3E_u(IЧ) \quad (5)$$

$$\Gamma_{brook} = 9A_g(KP) + 9B_{1g}(KP) + 9B_{2g}(KP) + 9A_u(ia) + 8B_{1u}(IЧ) + 8B_{2u}(IЧ) + 8B_{3u}(IЧ) \quad (6)$$

Структурна недосконалість кристалітів, нестехіометричність матеріалу впливають на динаміку ґратки і можуть змінювати правила відбору для гармонійних осциляторів. Це проявляється у зміні частоти поперечних (ТО) і повздовжніх (ЛО) оптичних мод або появи обертонів і резонансних збуджень [27, 34, 35].

У таблиці 4 показані експериментально виявлені авторами [27] частоти оптичних мод анатазного та рутильного  $TiO_2$ .

Автори у роботі [35] уточнили частоти оптичних мод анатазу і рутилу в ІЧ спектрах та спектрах комбінаційного розсіювання світла (табл. 5).

У ІЧ спектрі рентгеноаморфного зразка 3 (рис. 2, спектр 2) реєструється широка смуга поглинання  $1200 - 400 \text{ см}^{-1}$  та окремі слабкі за інтенсивністю смуги з максимумами при  $1647; 1624; 1539; 1404 \text{ см}^{-1}$ .

Зразок 4 за фазовим складом відрізняється від зразка 3 тим, що він містить, крім рентгеноаморфного Н-титанату, нанокристаліти анатазу. У ІЧ спектрі даного зразка також реєструється широка смуга  $1200 - 400 \text{ см}^{-1}$  та слабкі за інтенсивністю окремі смуги при  $1643; 1626; 1549$  та  $1404 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, спектр 3). Контури широкої смуги в зазначених спектрах дозволяють виділити

**Таблиця 3**

Структурні характеристики основних поліморфних модифікацій  $TiO_2^*$

Найменування матеріалу	Кількість атомів у елементарній комірці	Кристалічна структура (сингонія)	Просторова група	Параметри комірки, Å [32]			Питома густина, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ [33]
				a	b	c	
Анатаз	4	тетрагон.	$I4_1/amd$	3.785	-	9.514	3.895
Рутил	2	тетрагон.	$P4_2/mnm$	4.593	-	2.959	4.2743
Брукіт	8	орторомб.	$Pbca$	9.184	5.447	5.145	4.123

\* - у таблиці наведені структурні параметри порошкового діоксиду титану із частинками мікрометричного масштабу.

**Таблиця 4**

Частоти оптичних мод в ІЧ спектрах анатазу та рутилу.

Оптична мода		Анатаз		Рутил	
		Частота, $\text{см}^{-1}$	Затухання, $\text{см}^{-1}$	Частота, $\text{см}^{-1}$	Затухання, $\text{см}^{-1}$
$A_{2u}$	ТО	367	68	172	76
	ЛО	755	79	796	38
$E_u$	ТО	262	36	189	27
	ЛО	366	4.1	367	10
	ТО	435	32	381.5	16.5
	ЛО	876	33	443.5	21.5
	ТО			508	24
	ЛО			831	50

Таблиця 5

Частоти оптичних мод анатазу і рутилу в ІЧ спектрах та спектрах комбінаційного розсіювання світла.

Анаказ		Рутил	
ІЧ ( $cm^{-1}$ )	КР ( $cm^{-1}$ )	ІЧ ( $cm^{-1}$ )	КР ( $cm^{-1}$ )
800			827
	749		
650		620	610
	638	520	
480		420	448
	396		
330		325	
265			235
180	196	190	
	143		143

максимуми поглинання при 893; 875; 727; 730  $cm^{-1}$ .

Дослідні зразки 1, 2 як і зразок 3, є рентгеноаморфними. Однак умови їх синтезу відрізняються від умов синтезу зразка 3 (див. табл. 2). Контур широкої смуги 1200 - 400  $cm^{-1}$  у спектрі зразка 2 дає можливість виявити максимуми 893; 738; 617 та 511  $cm^{-1}$ .

Окремо від широкої смуги реєструється лише одна середня за інтенсивністю смуга при 1632  $cm^{-1}$ .

Широка смуга з максимумом при 3390  $cm^{-1}$  характерна для всіх чотирьох дослідних зразків і зумовлена валентними коливаннями зв'язків О-Н гідроксильних груп та сорбованих форм води.

Смуги з максимумами при 1630 - 1620  $cm^{-1}$  у спектрах  $TiO_2$  автори [36,37] пов'язують з деформаційними коливаннями зв'язку О-Н адсорбованих молекул води.

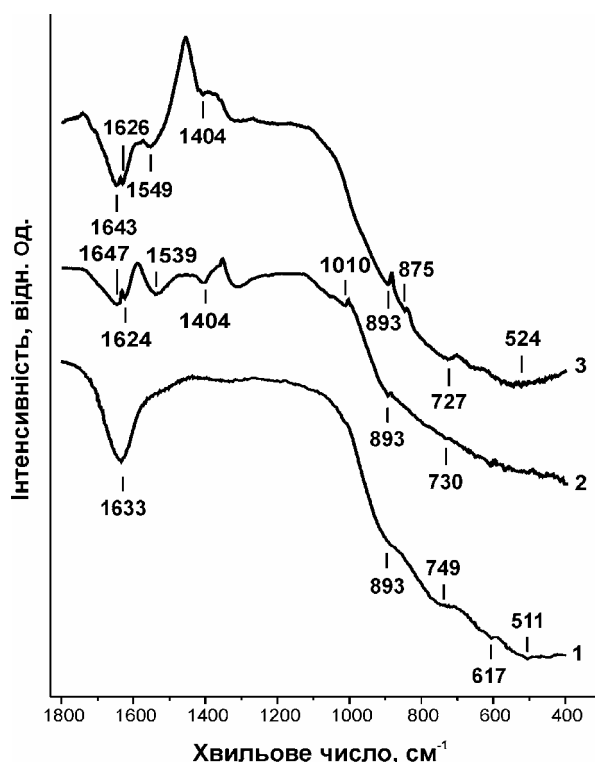


Рис. 2. ІЧ спектри Н-титанату: зразок 2 (1), 3 (2) та 4 (3).

У ІЧ спектрах зразків 3, 4 коливанням молекул адсорбованої води належать смуги відповідно при 1624  $cm^{-1}$  та 1626  $cm^{-1}$ . Поглинання при 1633  $cm^{-1}$  у спектрі зразка 2 пов'язане з коливаннями зв'язку О-Н гідроксильних груп та сорбованої води.

Смуги у спектрах дослідних зразків в інтервалі частот 1647 - 1635  $cm^{-1}$  ми пов'язуємо з коливаннями зв'язку О-Н гідроксильних груп атомами основної рентгеноаморфної фази Н-титанату.

Поглинання при 1010  $cm^{-1}$  у спектрах зразків 2 - 4 обумовлені коливаннями зв'язку Ті-О рентгеноаморфної фази, структурними елементами якої є координаційний тетраедр  $[TiO_4]$ . Низька інтенсивність смуги вказує на незначний вміст зазначеної фази у порошковому матеріалі.

Згідно правила Магнуса для будь-якої хімічної речовини структура, а потім і вид координаційних поліедрів залежать від співвідношення радіусу катіона ( $r_k$ ) до радіусу аніона ( $r_a$ ).

Аналіз співвідношення  $r_k Ti^{4+}, Ti^{3+}, Ti^{2+}$  до  $r_a O^{2-}$  дозволяє виявити, що зазначені катіони з іоном кисню можуть утворювати тільки координаційні октаедри [38].

Але, постільки у вихідному прекурсорі  $TiCl_4$  координаційне число катіону рівне 4, ймовірно, на етапі гідролізу цієї речовини формуються мономери  $Ti(OH)_xCl_{4-x}$  із тетраедричною координацією атомів титану щодо атомів кисню.

Формування щільної упаковки атомів у ході поліконденсаційних процесів приводить до зміни координаційного числа атомів титану щодо атомів кисню з 4 до 6. За низькотемпературних умов синтезу продукту вказана конверсія уповільнюється, тому ми допускаємо присутність у рентгеноаморфному матеріалі фази, структурні мотиви якої сформовані на основі координаційного тетраедра  $[TiO_4]$ . Відстань від центрального атому титану до атомів кисню в екваторіальній площині і до атомів кисню на вершинах структурного октаедру  $[TiO_6]$  анатазної модифікації  $TiO_2$  відповідно рівні  $4 \times 1,893 \text{ \AA}$  та  $2 \times 1,966 \text{ \AA}$ , а для рутильної модифікації  $TiO_2$  зазначені відстані складають  $4 \times 1,9485 \text{ \AA}$  та  $2 \times 1,9800 \text{ \AA}$  [20,39].

Середнє значення довжини зв'язку Ті-О для анатазу та рутилу відповідно рівне 1,917  $\text{ \AA}$  та 1,959  $\text{ \AA}$ . При тетраедричному кисневому оточенні атомів титану довжина зв'язку Ті-О складає 1,80 - 1,81  $\text{ \AA}$  [40].

Це значення є меншим за довжину зв'язку при октаедричному кисневому оточенні атомів титану в анатазі та рутилі. Через це смуга, що пов'язана з коливаннями зв'язку Ті-О у координаційному групуванні  $[TiO_4]$  конфігурації атомів, зміщена в сторону більш високих частот у порівнянні зі смугою, спричиненою коливаннями вказаного зв'язку в  $[TiO_6]$  конфігурації. Відповідно коливання О-Н зв'язку гідроксильних груп, що утримуються атомами титану в тетраедричному кисневому оточенні, повинні мати меншу частоту ніж коливання даного зв'язку в  $[TiO_6]$  конфігурації. У зв'язку з цим смуги з максимумами при 1539 та 1549  $cm^{-1}$  у спектрі зразків 3, 4 ми приписуємо коливанням О-Н зв'язку

гідроксильних груп, що зв'язані з атомами титану в  $[TiO_4]$  конфігурації. Смуга при  $1404\text{ см}^{-1}$  пов'язана з присутністю в Н-титанаті домішки атомів Na. Вона відповідає коливанням зв'язку Na – O [41].

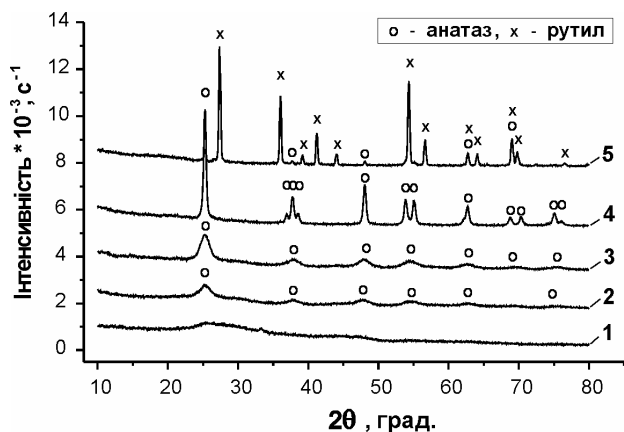
Наявність у дослідних зразках, одержаних при  $pH \geq 7.0$  домішок Na та частотне розділення смуг у їх ІЧ спектрі, що належать коливанням зв'язків O – H в гідроксильних групах та молекулах води, свідчить на користь шаруватої будови даних матеріалів.

Зовсім іншу, а саме каркасну будову мають наночастинки, синтезовані в кислому реакційному середовищі ( $pH = 4,5 \div 5,5$ ). За цих умов формується безпосередньо  $H_2TiO_3$ , який не містить у структурі атомів натрію.

Фазовий склад порошкових матеріалів після прожарювання Н-титанату (зразок 1) при різних температурах та структурні параметри окремих фаз приведені у таблиці 6.

Простежимо за зміною фазового складу порошкових матеріалів у залежності від температури відпалу.

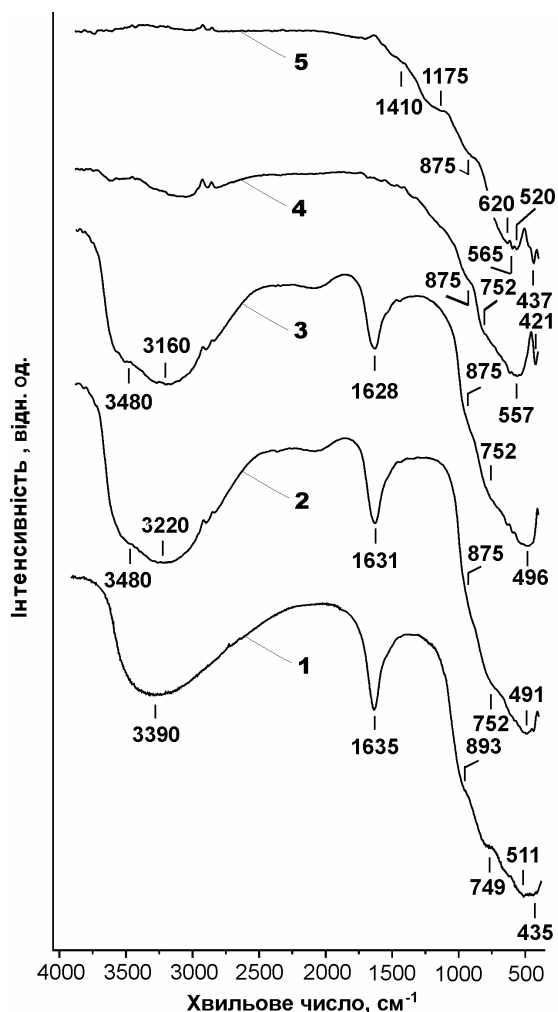
Після прожарювання Н-титанату при температурі 200 та 300 °С на рентгенограмах реєструється присутність у порошковому матеріалі нанокристалів анатазу (рис. 3) із розмірами частинок відповідно 8 - 12 та 10 - 20 нм, визначених з допомогою ТЕМ.



**Рис. 3.** Рентгенограми Н-титанату і  $TiO_2$ , одержаного його прожарюванням при температурі 200 (2); 400 (3); 600 (4) та 800 °С (5).

У ІЧ спектрі матеріалів (рис. 4) після відпалу зменшується інтенсивність широкої смуги  $3800\text{-}2650\text{ см}^{-1}$  і зміщується її максимум з 3390 до  $3220\text{ см}^{-1}$

(200 °С) та  $3160\text{ см}^{-1}$  (300 °С). Також знижує свою інтенсивність та зміщується в довгохвильову область спектру смуга при  $1635\text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 4.** ІЧ спектри зразка 1 рентгеноаморфного Н-титанату (1) і  $TiO_2$ , одержаного його прожарюванням при температурі 200 (2); 400 (3); 600 (4) та 800 °С (5).

Зазначені зміни у спектрах вказаних матеріалів обумовлені конденсацією гідроксильних груп в Н-титанаті, десорбцією утворених молекул води та коалесценцією частинок під час відпалу.

Відпал порошкового матеріалу при температурі 600 °С приводить до формування монокристалічних частинок анатазу 30-70 нм (табл. 6).

У спектрі даного матеріалу відсутні лінії, що

**Таблиця 6**

Умови синтезу та аналітичні характеристики рентгеноаморфного Н-титанату.

Температура відпалу, °С	Анатаз				Вміст анатазу, мас. %	Рутил		
	Параметри комірки		Розмір частинок, нм			Параметри комірки		Вміст рутилу, мас. %
	a, Å	c, Å	РФА	ТЕМ		a, Å	c, Å	
200	3,8073	9,4894	4,0±1	8-12	100	-	-	-
300	3,7924	9,4767	6,0±10	10-20	100	-	-	-
600	3,7828	9,5128	35±30	30-70	100	-	-	-
800	3,7808	9,5264	-	50-120	6,7±0,3	4,5912	2,9565	93,3±0,3

пов'язані з коливанням адсорбованих форм води та структурних гідроксильних груп.

Із зростанням температури прожарювання Н-титанату вище  $650^\circ\text{C}$  реалізується незворотне поліморфне перетворення анатазу в рутил. Після прожарювання при температурі  $800^\circ\text{C}$  вміст рутилу в порошковому матеріалі становить  $\sim 93\%$ . Розмір частинок рутилу  $50 - 120$  нм.

Характерно, що в міру зростання розміру кристалітів анатазної фази параметр комірки **a** зменшується з  $3.8073 \text{ \AA}$  у найдрібніших частинках  $\text{TiO}_2$  до  $3.7808 \text{ \AA}$  у грубодисперсних частинках двофазного порошкового матеріалу. Параметр комірки **c** анатазної фази змінюється несуттєво змінює параметру **a**. Спочатку при зростанні основної маси найдрібніших кристалітів із  $4$  нм до  $6$  нм (температура прожарювання  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  відповідно  $200$  та  $300^\circ\text{C}$ ) параметр комірки **c** зменшується з  $9.4894 \text{ \AA}$  до  $9.4767 \text{ \AA}$ . Однак у подальшому при збільшенні розміру частинок анатазу, після прожарювання матеріалу при  $600$  та  $800^\circ\text{C}$ , він зростає відповідно до  $9.5128 \text{ \AA}$  та  $9.5264 \text{ \AA}$ .

Зазначений характер зміни параметрів комірки анатазного  $\text{TiO}_2$ , сформованого в результаті термодеструкції  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , ймовірно, пов'язаний із структурною недосконалістю матеріалу, появою кисневих вакансій у матеріалі при відпалі.

Оскільки поглинання при  $749 - 731$ ;  $617$ ;  $511$  та  $435 \text{ cm}^{-1}$  присутні у спектрах зразків 1, 2 (рис. 2, 4) і спектрах анатазного  $\text{TiO}_2$  (табл. 4, 5), можна зробити припущення, що в основі рентгеноаморфної фази дослідних зразків 1 і 2 закладені структурні мотиви анатазу.

Наявність рутильної фази у порошковому  $\text{TiO}_2$  одержаному прожарюванням  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  при температурі  $800^\circ\text{C}$ , проявляється в ІЧ спектрі смугами при  $620$ ;  $520$  та  $437 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4 спектр 5).

Коливні моди, яким відповідає поглинання при  $1175 \text{ cm}^{-1}$  та  $1410 \text{ cm}^{-1}$  нехарактерні не тільки для рутилу, але й інших кристалічних модифікацій  $\text{TiO}_2$ . Вони не зв'язані з проявом валентних коливань зв'язку  $\text{C}-\text{O}$  адсорбованих органічних домішок та деформаційних коливань  $\text{O}-\text{H}$  груп, оскільки порошковий матеріал прожарювався при високій температурі. Широку смугу поглинання в інтервалі  $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$  у спектрі рутильної фази  $\text{TiO}_2$  автори [42] пов'язують із зменшенням окремими атомами титану координаційного числа щодо атомів кисню.

Смугу з максимумом при  $1175 \text{ cm}^{-1}$  у спектрі рутильної фази ми також відносимо до коливання зв'язку  $\text{Ti}-\text{O}$  у координаційних тетраедрах  $[\text{TiO}_4]$ , що локалізуються на поверхні монокристалітів.

Інша смуга з максимумом при  $1410 \text{ cm}^{-1}$  пов'язана з наявністю в  $\text{TiO}_2$  домішкових атомів  $\text{Na}$ . Вона належить коливанням зв'язку  $\text{Na}-\text{O}$  в  $\text{Na}_2\text{O}$ .

У ряді робіт [42,43], що стосуються синтезу  $\text{TiO}_2$  та  $\text{Na}$ -титанатів, автори методом ІЧ спектроскопії виявляють присутність у вказаних матеріалах пероксидних груп  $-\text{O}-\text{O}-$ . Валентні коливання пероксидної групи реєструються в області  $820 - 900 \text{ cm}^{-1}$  [44].

На всіх етапах синтезу дослідних зразків ми не вводили в реакційне середовище  $\text{H}_2\text{O}_2$ , однак у структурі Н-титанатів містяться пероксидні групи, що виявляють себе смугами при  $875 \text{ cm}^{-1}$  та  $893 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 2 і 4).

Причому смугу при  $893 \text{ cm}^{-1}$  у спектрі Н-титанатів ми пов'язуємо з коливаннями пероксидних груп, що утримуються одним атомом титану  $-\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-$ , а смугу при  $875 \text{ cm}^{-1}$  приписуємо пероксидним групам, що утворюють з атомами титану зв'язки  $\equiv \text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{Ti} \equiv$ .

Утворення атомів  $\text{O}_2^{2-}$  відбувається під час окислювально-відновних реакцій, що здійснюються при синтезі дослідних зразків.

Оскільки у  $\text{TiCl}_4$  міжатомні зв'язки мають іонний характер, кожний атом хлору віднімає від атому титану по одному електрону. При цьому атом титану набуває електровалентність  $+4$ , а атом хлору перетворюється в  $\text{Cl}^-$ .

Під час рідкофазного гідролізу  $\text{TiCl}_4$  із використанням у якості реакційного середовища концентрованої соляної кислоти заміщення іонів хлору на  $\text{OH}$  групи та утворення і вилучення із реакційного середовища  $\text{HCl}$  здійснюється через відновлення  $\text{Cl}^-$  до атомарного хлору та окислення  $\text{H}^+$  до атомарного водню. Оскільки іони  $\text{H}^+$  у соляній кислоті сольватовані молекулами води, передача електрону  $\bar{e}$  від іону хлору може здійснюватися не іоном водню, а безпосередньо  $\text{Ti}^{4+}$ .

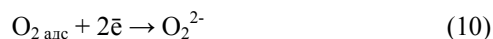
Якщо врахувати, що РЕ спектроскопія виявляє у зразках Н-титанату значний вміст  $\text{Ti}^{2+}$ , то можна записати наступну реакцію



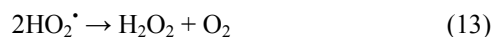
Зазначена реакція може здійснюватись і у зворотному напрямку



При цьому молекули кисню, адсорбовані на частково чи повністю гідролізованих молекулах  $\text{TiCl}_4$ , а також продуктах їх поліконденсації, можуть поглинати електрони, утворюючи пероксидні аніони  $\text{O}_2^-$  або  $\text{O}_2^{2-}$ .



У свою чергу наявність зазначених аніонів спричинює перебіг наступних хімічних реакцій:





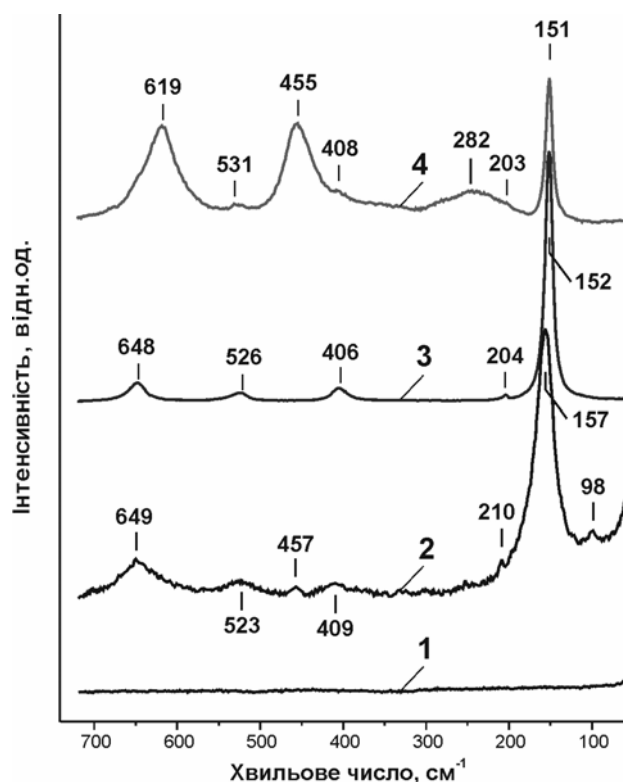


Таким чином, утворення під час рідкофазного синтезу Н-титанату пероксиду водню і його участь у реакції гідролізу  $\text{TiCl}_4$  приводить до вкорінення у структуру матеріалу пероксидних груп.

Характерно, що пероксидні групи місткового типу зберігаються у структурі матеріалу навіть після термічної трансформації Н-титанату в анатаз та рутил (рис. 4).

У спектрах комбінаційного розсіювання світла (КР) під впливом збуджуючого монохроматичного випромінювання реєструються оптичні моди - супутники, що пов'язані із зустрічним типом рухів нееквівалентних атомів у комірі досліджуваної речовини [45-48]. Збудження комбінаційного переходу пов'язане із поляризованістю міжатомних зв'язків матеріалу.

У дослідних рентгеноаморфних зразках 1-3, для яких характерний лише так званий «ближній порядок» у вигляді переважно неупорядкованих структурних мотивів анатазу, збудити комбінаційне розсіювання світла не вдається (рис. 5, спектр 1).



**Рис. 5.** Спектри комбінаційного розсіювання світла зразком 3 рентгеноаморфного Н-титанату (1); зразком 4 Н-титанату із вмістом 8 мас. % нанокристалітів анатазу (2), а також  $\text{TiO}_2$ , одержаного прожарюванням зразка 2 рентгеноаморфного Н-титанату при температурі 600 °С (3) та 800 °С (4).

Лінії КР реєструються у спектрі зразка 4 (рис. 5, спектр 2), в якому крім аморфної фази присутні нанокристаліти анатазу. У даному спектрі активними модами нанокристалічного анатазу є  $A_{1g}$ ;  $2B_{1g}$  та  $3E_g$ , які проявляються 6 смугами (супутниками) з максимумами при 523  $\text{cm}^{-1}$  (дублет  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ), 409  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) та 649; 210 і 157  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ).

У спектрі КР порошкового матеріалу, що містить монокристалічні частинки анатазу, одержаного прожарюванням Н-титанату (зразок 1) при температурі 600 °С, максимумами вказаних смуг реєструються відповідно при 526; 406; 648; 204 та 151  $\text{cm}^{-1}$ .

Слабку за інтенсивністю смугу при 98  $\text{cm}^{-1}$  у спектрі зразка 4 ми пов'язуємо з фонними ефектами, що мають місце в нанокристалітах  $\text{TiO}_2$ .

Порівнюючи частоти коливних мод у спектрах КР нанокристалітів анатазу (зразок 4) та монокристалічних частинок анатазу, одержаного прожарюванням Н-титанату (зразок 2) при температурі 600 °С, із частотами коливних мод анатазу, синтезованого іншими методами (див. табл. 4), можна зауважити, що максимумами смуг у спектрах КР досліджуваних зразків зміщені в короткохвильову область. При чому максимальне зміщення характерне для нанокристалітів анатазу, що містяться у  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  (зразок 4).

Зазначене зміщення максимумів смуг у короткохвильову область у спектрах КР досліджуваних матеріалів ми пов'язуємо в першу чергу із наявністю кисневих ваканцій у структурі  $\text{TiO}_2$ .

У роботі [48] автори використали спектроскопію КР для кількісного визначення атомного співвідношення О / Ті в  $\text{TiO}_2$ . Виявлено залежність частоти коливних мод анатазу та рутилу, що реєструються відповідно в інтервалі 140 - 155  $\text{cm}^{-1}$  та 420 - 450  $\text{cm}^{-1}$  від співвідношення О / Ті у межах 1,88 - 2,0.

Екстраполюючи вказану залежність до частоти відповідної смуги коливної моди  $E_g$  досліджуваних матеріалів ми вивчили, що співвідношення О / Ті для нанокристалітів анатазу в зразку 4 складає ~1,8, а для частинок монокристалічного анатазу одержаного прожарюванням зразка 3 при температурі 600 °С – 1,96.

Аналізуючи спектри КР рутильної фази, одержаної прожарюванням Н-титанату (зразок 2) при температурі 800 °С (рис. 4, спектр 5) бачимо, що для даного матеріалу максимумами смуг зміщені якраз у довгохвильову область спектру. Кількісне співвідношення О / Ті для рутильної фази рівне 2,01.

Таким чином, анатазна модифікація  $\text{TiO}_2$ , що одержується в результаті рідкофазного гідролізу  $\text{TiCl}_4$ , а також внаслідок термічної дегідратації рентгеноаморфного Н-титанату є нестехіометричною за вмістом кисню.

Рутильна модифікація  $\text{TiO}_2$ , що одержується прожарюванням Н-титанатів при температурі > 600 °С містить надлишок кисню за рахунок наявності у структурі матеріалу пероксидних груп.

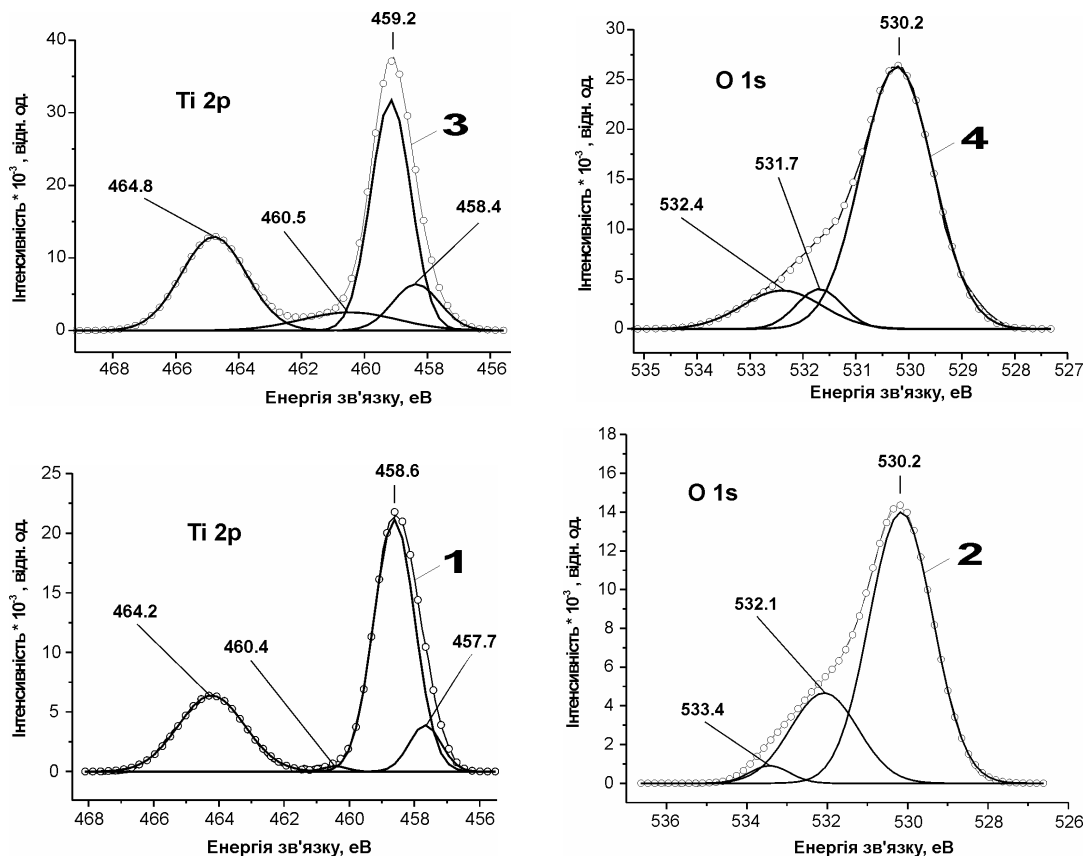


Рис. 6. Рентгеноелектронні спектри зразків 3 (1, 2) та 4 (3, 4) Н-титанату.

Ступінь окиснення атомів титану та хімічне оточення атомів кисню в досліджуваних зразках вивчали методом рентгеноелектронної спектроскопії.

На рис. 6 показані РЕ спектри електронних станів  $Ti2p$  і  $O1s$  у дослідних зразках 3 та 4. Загальні спектри зазначених електронних рівнів елементів графоаналітичним методом розділені на парціальні складові, що належать атомам із різною електровалентністю і мають різне хімічне оточення.

У спектрі атомів титану зразка 3, що проявляють електровалентність 4 лінії з максимумом при 458,6 eV та 464,2 eV (рис. 6, спектр 1) відповідають енергії зв'язку ( $E_{зв}$ ) електронів  $2p_{3/2}$  і  $2p_{1/2}$  рівнів.

Більш слабкіші за інтенсивністю лінії при 457,7 eV та 460,4 eV належать  $E_{зв}$  електронів  $2p_{3/2}$  та  $2p_{1/2}$  рівнів  $Ti^{2+}$ . Бачимо, що зменшення ступеня окиснення з  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{2+}$  обумовлює зменшення енергії зв'язку електронів.

Аналізуючи РЕ спектр атомів титану в зразку 4

(рис. 6, спектр 3), можна виявити позитивне зміщення  $E_{зв}$  електронів  $2p_{3/2}$  та  $2p_{1/2}$  рівнів для  $Ti^{4+}$  та  $Ti^{2+}$  у порівнянні з їх енергією зв'язку в зразку 3 (рис. 6, спектр 1).

Відомо, що при однаковому ступені окисненні елемента позитивне зміщення  $E_{зв}$  остовних електронів зростає із збільшенням електровід'ємності оточуючих атомів.

У даному випадку позитивне зміщення  $E_{зв}$  електронів  $2p_{3/2}$  та  $2p_{1/2}$  рівня пов'язане з тим, що в зразку 4 співвідношення кількості атомів титану у структурній конфігурації  $[TiO_4]$  до кількості атомів титану в конфігурації  $[TiO_6]$  є значно більшим ніж у зразку 3.

Кількість енергетичних станів  $Ti^{2+} 2p_{1/2}$  та  $Ti^{2+} 2p_{3/2}$  у спектрі зразка 4 перевищує кількість вказаних станів у спектрі зразка 3. Ця відмінність пов'язана із різними умовами синтезу зразків.

Для атомів кисню електровід'ємність рівна 3.5 і

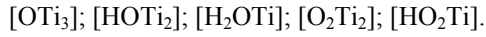
Таблиця 7

Енергетичні параметри електронних станів атомів титану та кисню в дослідних зразках рентгеноаморфного  $H_2TiO_3$ .

Найменування зразка	Характеристики спектру	Електронні рівні						
		$Ti^{4+} 2p_{3/2}$	$Ti^{4+} 2p_{1/2}$	$Ti^{2+} 2p_{3/2}$	$Ti^{2+} 2p_{1/2}$	O1s		
						[ $OTi_3$ ]	[ $HO Ti_2$ ]	[ $H_2OTi$ ]
3	$E_{зв}$ , eV	458,6	464,2	457,7	460,4	530,2	532,1	533,4
	I, відн.од.	33247	16277	4790	420	27850	9815	1131
4	$E_{зв}$ , eV	459,2	464,8	458,4	460,5	530,2	531,7	532,4
	I, відн.од.	50531	33384	11921	9468	44968	4348	7264

вона є найбільшою у порівнянні з електровід'ємністю атомів титану – 1.6 та водню – 2.1, які створюють йому оточення в  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  [38].

Якщо побудувати ряд із групувань атомів кисню, титану та водню за зростанням енергії зв'язку  $\text{O}1s$  електронів, враховуючи різницю електровід'ємності оточуючих атомів щодо центрального атома кисню, то він буде мати такий вигляд:



Таким чином лінія при 530,2 еВ у спектрі зразка 3 (рис. 6, спектр 2) відповідає  $E_{\text{зв}}$  електронів  $\text{O}1s$  у координаційному групуванні  $[\text{OTi}_3]$ .

Інша лінія при 532,1 еВ належить електронним станам  $\text{O}1s$  у координаційному групуванні  $[\text{HOTi}_2]$ , а наступна лінія при 533,4 еВ – енергетичним станам електронів кисню адсорбованої води  $\text{H}_2\text{O}$ .

Координаційні групування, що містять пероксидні аніони  $[\text{O}_2\text{Ti}_2]$  та  $[\text{HO}_2\text{Ti}]$  у спектрі зразка 3 проявляються зростанням інтенсивності широкої лінії при 533,4 еВ та зміщення її краю в область більшої енергії.

Енергетичні параметри електронних станів атомів титану та кисню у дослідних зразках  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  приведені в таблиці 7.

У спектрі зразка 4 інтенсивність лінії 530,2 еВ, що відповідає  $E_{\text{зв}}$  електронів  $\text{O}1s$  у координаційній конфігурації  $[\text{OTi}_3]$ , є значно більшою ніж інтенсивність зазначеної лінії у зразку 3.

Лінія при 531,7 еВ у спектрі зразка 4, що відповідає енергії електронів  $\text{O}1s$  рівня в координаційному групуванні  $[\text{HOTi}_2]$ , має значно меншу інтенсивність при порівнянні з лінією 532,1 еВ у спектрі зразка 3. Така відмінність пов'язана з тим, що у зразку 4 значна кількість групувань  $[\text{HOTi}_2]$  трансформована у групування  $[\text{OTi}_3]$ , що належить кристалітам анатазу. Співвідношення між інтегральною інтенсивністю

лінії 532,1 еВ та сумарною інтенсивністю всіх ліній у спектрі зразка 3 рівне 0,25. Таке ж співвідношення для вказаних ліній у спектрі зразка 4 складає 0,077. Це значить, що доля координаційних групувань  $[\text{HOTi}_2]$  у зразку 4 становить тільки 30 % від кількості таких групувань у зразку 3.

Таким чином, рентгеноелектронна спектроскопія синтезованих матеріалів дозволила з'ясувати, що в зразку 4 із найбільшою питомою поверхнею, одержаному при рН реакційного середовища 8,5, кількість атомів титану у структурній конфігурації  $[\text{TiO}_4]$  є більшою ніж у зразку синтезованого при рН середовища 7,0. У цьому ж зразку, міститься більша кількість електронних станів  $\text{Ti}^{2+} 2p_{1/2}$  та  $\text{Ti}^{2+} 2p_{3/2}$ , притому, що значна кількість групувань  $[\text{HOTi}_2]$  трансформована у координаційну конфігурацію  $[\text{OTi}_3]$ .

Для з'ясування основних закономірностей електрохімічної інтеркаляції літію в катодний матеріал на основі рентгеноаморфного  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  доцільно дослідити зміну електрорушійної сили (е.р.с.) гальванічного джерела при зростанні «гостьового» впровадження  $\text{Li}$ .

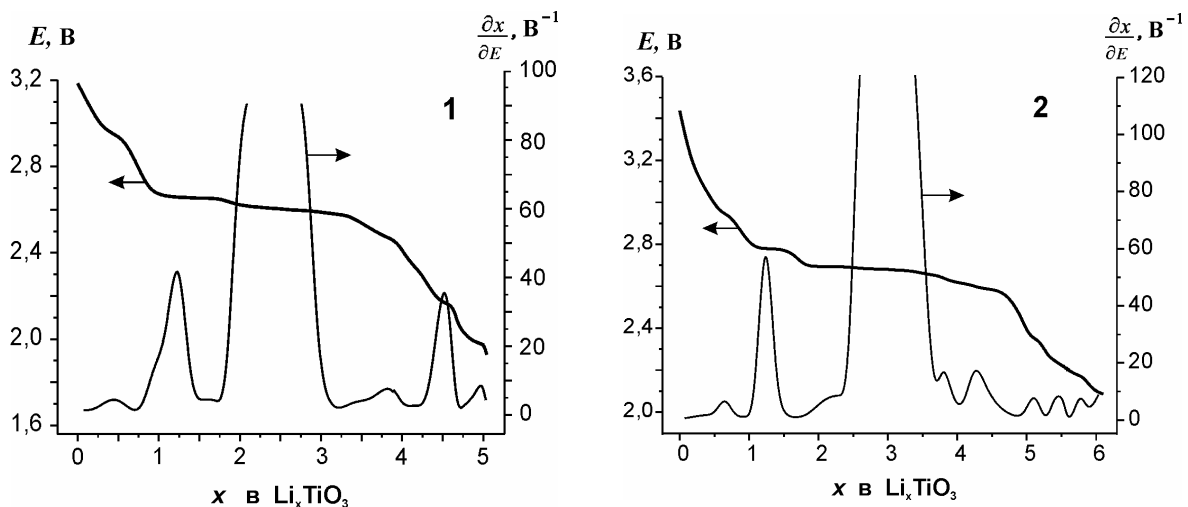
Графічні залежності зміни е.р.с. (E) від ступеня «гостьового» впровадження літію (x) у матеріал катоду, виготовленого на основі дослідного зразка 3 та 4 показані на рис. 7.

У випадку відсутності впровадженого  $\text{Li}$  (x = 0), стаціонарний потенціал гальванічної системи  $\text{Li} | \text{H}_2\text{TiO}_3$  з катодом на основі Н-титанату (зразок 3), рівний 3,20 В.

Наявність в Н-титанаті нанокристалітів анатазної фази (зразок 4) сприяє збільшенню стаціонарного потенціалу гальванічного джерела до 3,45 В (рис. 7).

Із зростанням концентрації інтеркальованого літію в активному матеріалі катоду E джерела струму зменшується.

Графічна залежність  $\frac{dx}{dE} = f(x)$  дозволяє виявити



**Рис. 7.** Залежність електрорушійної сили гальванічного джерела від відносної концентрації інтеркальованого літію в матеріал катоду, виготовленого на основі рентгеноаморфного Н-титанату (зразок 3), та Н-титанату з домішкою нанокристалітів анатазу (зразок 4). Інтеркаляція літію проводилась при температурі 27,5 °С.

концентраційні інтервали інтеркальованого літію у межах яких забезпечується мінімальна зміна електричного потенціалу катодного матеріалу.

Для катодного матеріалу на основі зразка 3 мінімальна зміна  $E$  реєструється в інтервалах  $0,75 \leq x \leq 1,5$ ;  $1,75 \leq x \leq 3,27$ ;  $4,25 \leq x \leq 5,0$ .

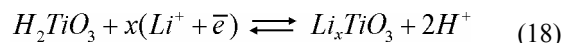
Відповідно для катодного матеріалу на основі зразка 4 мінімальне зменшення  $E$  спостерігається у концентраційному інтервалі  $1,0 \leq x \leq 1,5$  та  $2,4 \leq x \leq 3,7$ .

У таблиці 8 показана питома енергетична ємність ( $C$ ) та питома потужність ( $W$ ) електрохімічних джерел при їх розрядженні струмом 10 мкА до напруги ( $U$ ) 2,2 В та 1,5 В. Наведені енергетичні параметри джерел визначались не пізніше 1 місяця після синтезу досліджуваних Н-титанатів. Можна бачити, що найбільшу енергетичну спроможність виявляє катодний матеріал на основі рентгеноаморфного  $H_2TiO_3$  синтезованого при рН реакційного середовища рівному 7. Його питома енергетична ємність, при розрядженні гальванічного джерела до напруги 1,5 В становить  $2708 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Меншу питому енергетичну ємність –  $1937 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  має катодний матеріал сформований з використанням Н-титанату, що містить нанокристаліти анатазу. Зазначений матеріал синтезували при рН = 8,5.

Рентгеноаморфний Н-титанат одержаний за кислих умов реакційного середовища (рН = 5,5) характеризується низькою енергетичною спроможністю ( $C = 510 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ ).

Струмоутворення в електрохімічній комірці можна записати у вигляді загального хімічного рівняння:



Це рівняння передбачає не тільки заміщення протонів структурних гідроксильних груп Н-титанату на іони літію, але й зв'язування  $Li^+$  адсорбційними центрами матеріалу у вигляді вакансій у центрі кисневих октаедрів та тетраедрів.

Горизонтальні ділянки на графічних залежностях  $E = f(x)$  у концентраційних інтервалах  $0,75 \leq x \leq 1,5$  та  $1,0 \leq x \leq 1,5$  (рис. 7) ми пов'язуємо якраз із іонообмінним процесом. Однак можна бачити, що не всі ОН групи Н-титанату приймають участь в іонообмінному обміні.

Аналіз структурних особливостей досліджуваних матеріалів дозволяє зрозуміти, що кількість адсорбційних центрів та ОН груп є недостатньою для забезпечення у процесі струмоутворення їх реальної енергетичної спроможності.

Струмоутворюючі реакції, перебіг яких не приводять до зменшення електричного потенціалу гальванічного джерела при  $x > 1,5$ , наприклад, в концентраційних інтервалах  $1,75 \leq x \leq 3,2$ ,  $2,4 \leq x \leq 3,7$  (рис. 7) ми пов'язуємо не тільки з впровадженням атомів Li у кисневі октаедри (тетраедри) катодного матеріалу, але й з адсорбцією літію на поверхні тріщин, що утворюються в результаті дифузійно-деформаційних процесів та локальних фазових перетворень в об'ємі частинок наноматеріалу [49-50].

Генерування великої кількості адсорбційних центрів забезпечується у результаті крекінгу (розтріскування) частинок Н-титанату безпосередньо під час електрохімічної інтеркаляції літію.

Зв'язування літію здійснюється поверхневими атомами кисню, в яких порушені хімічні зв'язки з оточуючими атомами титану.

Використовуючи експериментальні дані, що стосуються поведінки функціональної залежності  $E = f(x)$  гальванічного джерела за різних температурних умов, а саме вимірюючи е.р.с. джерела при збільшенні його температури на  $5^\circ\text{C}$  від  $25^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$  для ряду значень  $x$ , ми розрахували зміну ентропії ( $\Delta S$ ) катодного матеріалу у результаті інтеркаляції в його структуру атомів літію (рис. 8). (розтріскування) частинок Н-титанату безпосередньо під час електрохімічної інтеркаляції літію.

Зв'язування літію здійснюється поверхневими атомами кисню, в яких порушені хімічні зв'язки з оточуючими атомами титану.

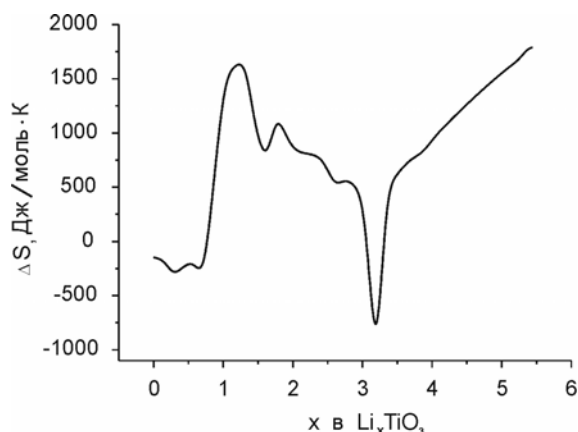
Використовуючи експериментальні дані, що стосуються поведінки функціональної залежності  $E = f(x)$  гальванічного джерела за різних температурних умов, а саме вимірюючи е.р.с. джерела при збільшенні його температури на  $5^\circ\text{C}$  від  $25^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$  для ряду значень  $x$ , ми розрахували зміну ентропії ( $\Delta S$ ) катодного матеріалу у результаті інтеркаляції в його структуру атомів літію (рис. 8).

Виявилося, що на початковому етапі інтеркаляції літію в Н-титанат, а саме при  $x \leq 0,6$ ,  $\Delta S$  має від'ємне

Таблиця 8

Питома ємність та питома потужність електрохімічних джерел струму

Найменування зразка в катодному матеріалі	Енергетичні параметри джерела при розрядженні до напруги					
	U = 2.2 В			U = 1.5 В		
	x	C, $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$	W, $\text{mBt} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$	x	C, $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$	W, $\text{mBt} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$
зразок 2	2,3	447,1	1053	2,55	510	1127
зразок 3	8,04	1198	5322	9,9	2708	6556
зразок 4	2,62	718	1611	7,08	1937	4350



**Рис. 8.** Зміна ентропії катодного матеріалу на основі рентгеноаморфного Н-титанату (зразок 3) в результаті інтеркаляції у його структуру атомів літію.

незмінне значення. При подальшому зростанні концентрації впровадженого літію у матеріалі катоду зміна ентропії зростає, набуваючи при цьому позитивного значення з максимумом при  $x \sim 1,2$ . В інтервалі  $1,2 \leq x \leq 3,2$  вона зменшується, а вище вказаного інтервалу знову зростає.

У необоротних самодовільних процесах ентропія зростає. При цьому самодовільний процес відбувається доти, поки система не перейде у рівноважний стан, в якому ентропія досягає максимуму.

Перемінний характер зміни  $\Delta S$  при зростанні  $x$  свідчить про відповідну зміну напрямку самодовільного процесу.

У концентраційних інтервалах, де спостерігається зменшення  $\Delta S$  відбувається структурна перебудова матеріалу-«господаря», у результаті якої в ньому створюються нові вакантні позиції для зв'язування атомів Li.

## Висновки

Запропонований спосіб синтезу рентгеноаморфного  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , який передбачає

розділення у часі перебігу солянокислотного гідролізу  $\text{TiCl}_4$  і поліконденсації утвореного гідроксидхлориду титану  $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{Cl}$ , ініційованої введенням у розчин даної солі  $\text{NaOH}$ , дозволяє за певних технологічних умов отримувати матеріали із специфічними структурними характеристиками.

Синтез матеріалу в кислому реакційному середовищі ( $\text{pH} = 4.5 \div 5.5$ ) забезпечує одержання переважно Н-титанату, який не містить значної кількості атомів натрію. Частинки Н-титанату мають каркасну будову.

Проведення поліконденсаційного процесу при  $\text{pH} \geq 7$  приводить до утворення  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , який має шарувату будову. За інших технологічних умов ( $\text{pH} \geq 8.5$ ) під час синтезу, крім  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , можуть формуватися нанокристали а anatazu.

В основі будови Н-титанатів, які синтезовані безпосередньо в кислому реакційному середовищі, а також одержані в результаті обміну іонів натрію в  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  на водень, містяться координаційні октаедри  $[\text{TiO}_6]$  і тетраедри  $[\text{TiO}_4]$ .

Найбільшу ємність під час електрохімічної інтеркаляції атомів літію в матеріал-«господар» демонструє рентгеноаморфний Н-титанат, що має шарувату будову. Зазначений Н-титанат є перспективним для використання в якості катодного матеріалу літєвих гальванічних джерел струму.

**Миرونюк І.Ф.** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, проректор з наукової роботи;  
**Челядин В.Л.** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Ільницький Р.В.** – кандидат фізико-математичних наук, зав. відділом аспірантури;  
**Коцюбинський В.О.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Джуря У.Я.** – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії.

- [1] K. Akiyama, N. Toyama, K. Muraoka. Configurational Observation of Titanium Oxide Pigment Particles // *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(4), pp. 1071-1144 (1998).
- [2] A. Tsevis, N. Spanos, P. Koutsoukos, A. van der Linde and J. Lyklema. Preparation and Characterization of Anatase Powders // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**(2), pp. 295-300 (1998).
- [3] S. Yanagida, T. Kitamura, M. Kohmoto. Electron Transport in Nano-Structured  $\text{TiO}_2$  Electrodes for Improvement of Dye-sensitized Solar Cells // *Electrochemistry*, **70**(3), pp. 399-401 (2002).
- [4] Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.Г. Кашкаров, В.Г. Кытин, В.Я. Гайворонский, Н. Porteanu, Th. Dittrich, F. Koch. Микроволновая фотопроводимость в нанокристаллическом пористом оксиде титана при импульсном лазерном возбуждении // *ФТП*, **36**(3), сс. 338-343 (2002).
- [5] S. Nishimura, N. Abrams, A. Bradley et al. Standing Wave Enhancement of Red Absorbance and Photocurrent in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Photoelectrodes Coupled to Photonic Crystals // *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, pp. 6306-6310 (2003).
- [6] В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков. Интеркаляция лития в диоксид титана: Исследование электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами // *Электрохимическая Энергетика*, **4**(1), сс. 29-35 (2004).

- [7] С.И. Чернухин, С.А. Кириллов, Т.В. Лесничая, В.Д. Присяжный. Электрохимические свойства высокодисперсного диоксида титана в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах // Вісник Харківського національного університету. – № 648. Хімія. Вип., **12**(35), сс. 242-245 (2005).
- [8] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський. Інтеркаляція літію в  $\text{TiO}_2$ : енергетичний рельєф, вплив на електронну структуру та особливості термодинаміки процесу // Вісник Прикарпатського університету. Сер. Математика. Фізика, **1**, сс. 148-159 (2000).
- [9] Р.Д. Апостолова, Н.Н. Шапа, Е.М. Шембель, Б.И. Мельников. Исследование диоксида титана, синтезированного эмульсионным методом, в литиевых источниках тока // Журн. прикл. хим., **75**(3), сс. 428-432 (2002).
- [10] Б.И. Мельников, А.В. Солонуха, Н.Н. Шапа. Получение ультрамикродисперсных частиц диоксида титана эмульсионным способом // Вопр. химии и хим. технологии, **3**, сс. 19-21 (2000).
- [11] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. Formation of titanium oxide nanotube // Langmuir, **14**, pp. 3160-3163 (1998).
- [12] A.J. Maira, J.M. Coronado, V. Augugliaro, K.L. Yeung, J.C. Conesa, and J. Soria. Fourier transform infrared study of the performance of nanostructured  $\text{TiO}_2$  particles for the photocatalytic oxidation of gaseous toluene // Journal of Catalysis, **202**, pp. 413-420 (2001).
- [13] 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).
- [14] 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).
- [15] 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).
- [16] J. Li, Z. Tang, Z. Zhang. H-titanate nanotube: a novel lithium intercalation host with large capacity and high rate capability // Electrochemistry Communications, **7**, pp. 62-67 (2005).
- [17] 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).
- [18] C.-C. Tsai, H. Teng. Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on  $\text{TiO}_2$  with different Post-treatments // Chem. Mater., **18**, pp. 367-373 (2006).
- [19] R.C. Korošek, P. Umek, D. Arcon, P. Bukovec. Thermal analysis of sodium titanate 1D nanostructures // *SLOANO 2006 Symposium, Slovenia* 20-21 September, 2006, p. 11.
- [20] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh. Protonated titanates and  $\text{TiO}_2$  nanostructured materials: Synthesis, Properties, and Applications // Adv. Mater., **18**, pp. 2807-2824 (2006).
- [21] X. Sun, Y. Li. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes // Chem. Eur. J., **9**, pp. 2229-2238 (2003).
- [22] R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando. Alkali metal cation intercalation properties of titanate nanotubes // Chem. Commun., **5**, pp. 948 (2005).
- [23] И. Бухманн. Безопасны ли литий-ионные батареи? // Электрохимическая энергетика, **7**(1), с. 51-53 (2007).
- [24] Я.Г. Горощенко. *Химия титана*. Наук. Думка, К. 416 с. (1970).
- [25] Деклараційний патент на винахід № **20040604896**, C01G23/04. Спосіб одержання діоксиду титану анатазної модифікації з високою питомою поверхнею / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Б.М. Яремчук, Б.В. Середюк. – Оpubл. 16.05.2005, Бюл. № 5, 2005 р.
- [26] I.F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, M.O. Povazhnyak, V.I. Zarko, V.M. Chelyadyn, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba W. Janusz. Magnesia formed on calcination of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  prepared from natural bischofite // Applied Surface Science, **252**(12), pp. 4071-4082 (2006).
- [27] G. Busca, G. Ramis, J.M. Gallardo Amores, V.S. Escribano, P. Piaggio. FT Raman FTIR studies of titanias and metatitanate powders // J. Chem. Soc. Faraday Trans, **90**(20), pp. 3181-3190 (1994).
- [28] J. Leyrer, B. Vielhaber, M.I. Zaki, Zhuang Shuxian, J. Weitkamp, H. Knözinger. Structure and surface properties of supported oxides // Mater. Chem. Phys., **13**, pp. 301 (1985).
- [29] M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. Dohčević-Mitrović, Z.V. Popović. Infrared study of nonstoichiometric anatase  $\text{TiO}_2$  nanopowders // Science of Sintering, **30**, pp. 183-189 (2006).
- [30] J.M. Stencel. *Raman Spectroscopy for catalysis*. Van Nostrand Reinhold, New York, 240 p. (1989).
- [31] W.G. Fateley, F.R. Dollish, N.T. McDevitt, F.F. Bentley. *Infrared and Raman selection rules for Molecular and lattice vibrations. The Correlation Method*. Wiley-Interscience: New York, 26 p. (1972).
- [32] Л.В. Дмитриева, Л.С. Воротилова, И.С. Подкорытов, М.Е. Шеляпина. Сравнение параметров ЯМР ядер  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  в рутиле и анатазе // ФТТ, **41**(7). сс. 1204-1206 (1999).
- [33] *Физико-химические свойства окислов. Справочник*. Металлургия, 472 с. (1978).

- [34] В.И. Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник*. М. Химия, 256 с. (1984).
- [35] Reinaldo J. Gonzalez. *Raman, X-ray and EELS studies of nanophase titania*. Ph D. dissertation, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, 216 p. (1996).
- [36] J. Trimboli, M. Mottern, H. Verweij, P.K. Dutta. Interaction of Water with Titania: Implications for High-Temperature Gas Sensing // *J. Phys. Chem. B*, **110**, pp. 5647-5654 (2006).
- [37] Z. Ding, G.Q. Lu, P.F. Greenfield. Role of the Crystallite Phase of TiO<sub>2</sub> in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water // *J. Phys. Chem. B*, **104**, pp. 4815-4820 (2000).
- [38] *Очерки кристаллохимии*. Пер. с польск. Под ред. проф. Фринк-Каменецкого В.А. Л., Химия. 496 с. (1974).
- [39] E.P. Meagher, G.A. Lager. Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature // *Canadian Mineralogist*, **17**, pp. 77-85 (1979).
- [40] А.С. Коваленко, В.Г. Ильин, А.П. Филиппов. Титансодержащие кремнеземные мезопористые молекулярные сита // *ТЭХ*, **36(3)**, сс. 135-148 (2000).
- [41] G.-W. Peng, S.-K. Chen, H.-S. Liu. Infrared Absorption Spectra and Their Correlation with the Ti-O Bond Length Variations for TiO<sub>2</sub> (Rutile), Na-Titanates, and Na-Titanosilicate (Natisite, Na<sub>2</sub>TiOSiO<sub>4</sub>) // *Appl. Spectrosc.* **49**, pp. 1646-1651 (1995).
- [42] В.Я. Данюшевский, Л.И. Лафер, В.И. Якерсон, Д.П. Шашкин, А.М. Рубинштейн. Инфракрасные спектры катализаторов и адсорбированных молекул // *Изв. АН ССР, сер. химическая*, **9**, сс. 1927-1933 (1971).
- [43] Y. Gao, Y. Masuda, W.-S. Seo, H. Ohta, K. Koumoto. TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution // *Ceramics International*, **30**, pp. 1365-1368 (2004).
- [44] *Химия. Большой энциклопедический словарь* / Под ред. И.Л. Кнунянц. – 2-е изд. X 46. Большая Российская энциклопедия, 792 с. (1998).
- [45] В.С. Горелик. Комбинационное рассеяние света // *Соросовский образовательный журнал*, **6**, сс. 91-96 (1997).
- [46] W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen. Raman Scattering Study on Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, pp. 912-916 (2000).
- [47] C.A. Melendres, A. Narayanasamy, V.A. Maroni, R.W. Siegel. Raman Spectroscopy of Nanophase TiO<sub>2</sub> // *Journal of Materials Research*, **4(5)**, pp. 1246-1250 (1989).
- [48] J.C. Parker, R.W. Siegel. Optical determination of the oxygen stoichiometry of nanophase metal-oxide materials // *Nanostructured Materials*, **1**, pp. 53-57 (1992).
- [49] А.П. Шпак, Ю.А. Куницький, В.А. Прокопенко, С.Ю. Смик. *Процеси самоорганізації в матеріалах різної природи. Навч. посіб.* К. 113 с. (2004).
- [50] І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський. Структурні перетворення в пірогенному TiO<sub>2</sub> при електрохімічній інтеркаляції літію // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **5(2)**, сс. 1001-1019 (2007).

I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, R.V. Ilnytsky,  
V.O. Kotsyubynsky, U.Ya. Dgura

## The Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of X-ray-Amorphous H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>

*Prekarpathion National University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine  
e-mail: [myrif@rambler.ru](mailto:myrif@rambler.ru), phone: +(0342) 59-60-29*

The structure and morphology of nanosized particles of X-ray-amorphous H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> synthesized as a result of parted processes - hydrochloric-acid hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> and polycondensation of obtained hydroxide chloride titanium Ti(OH)<sub>3</sub>Cl initiated NaOH are investigated using modern methods of diagnostics, namely infrared spectroscopy, spectroscopy of light dispersion, X-ray photoelectron spectroscopy, TG-DTA analysis, X-ray diffraction and electronic microscopy.

We found out that in co-ordinating octahedrons [TiO<sub>6</sub>] and tetrahedrons [TiO<sub>4</sub>] form the basis of atomic structure of experimental samples H-titanate obtained under different technological terms conditions.

H-titanate that has the layer-like structure demonstrates the biggest absorption capacity at the electrochemical intercalation of Lithium atoms in material-«host».

**Keywords:** X-ray-amorphous H-titanate, titania, anatase, rutile, infrared spectroscopy, coordinated oxygen surroundings of titanium, electrovalence of titanium, X-ray electronic spectroscopy, electrochemical intercalation.