

М.Г. Мізілевська¹, В.О. Коцюбинський², О.Х. Тадеуш¹,
В.М. Сачко², О.Ю. Оренчук²

Гідротермальний синтез нанодисперсного діоксиду титану (огляд)

¹ДЗ "Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К.Д. Ушинського",
вул. Старопортофранківська, 26, м. Одеса, 65020, Україна, selti2109@gmail.com
²ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, kotsyubynsky@gmail.com

Здійснено огляд літературних даних в рамках проблематики гідротермального методу синтезу нанодисперсного діоксиду титану. Систематизація даних дозволила зафіксувати загальні тенденції розвитку взаємозв'язків між умовами синтезу та структурно-морфологічними характеристиками нанодисперсного діоксиду титану. Отримані результати повинні лягти в основу науково-обґрунтованих способів отримання функціональних матеріалів на основі ультрадисперсного діоксиду титану з набором наперед заданих, оптимізованих для застосування в певній галузі властивостями.

Ключові слова: діоксид титану, гідротермальний метод, морфологія, анатаз, брукіт, рутил.

Стаття поступила до редакції 12.10.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Функціональні властивості нанодисперсного TiO_2 визначаються його структурою, морфологією та станом поверхні, які в свою чергу, залежать від технологічних умов синтезу та пост обробки [1-2].

Нанокристалічний TiO_2 сьогодні знаходить нові застосування як функціональний матеріал для електродів сенсibilізованих барвниками сонячних елементів [3-5], фотонних кристалів [6-8], плівкових електродних покриттів [9-11], газових сенсорів [12-14], абсорбентів водню [15-17]. Передбачається застосування оксидів титану в якості електродних матеріалів літєвих та літій-іонних електрохімічних джерел струму [18]. Їх перевагою повинні стати структурна стабільність при циклічних процесах заряду-розряду та відносно велика енергоємність [19-20].

На сьогодні розроблено широкий спектр методів, отримання нанодисперсного діоксиду титану як в лабораторних, так і в промислових масштабах. Серед них можна виділити: золь-гель метод [21-23], метод осадження з безводного рідинного середовища [24-26], гідротермальний [27-29], темплатний [30-32], сольвотермальний [33-35] методи, метод анодного окиснення [36], міцелярний метод [37-38], хімічне осадження з парової фази [39], сонохімічний [40-42], та мікрохвильовий [43-45] методи. Проте, саме гідротермальна обробка відкриває широкі можливості для керування морфологією TiO_2 та розміром і ступенем кристалічності його частинок [46].

Метою роботи стало узагальнення можливостей

гідротермального синтезу діоксиду титану зі встановленням основних закономірностей структуроутворення та виявленням факторів впливу на фазовий склад та морфологічні характеристики наночастинок TiO_2 .

І. Гідротермальний метод синтезу

Гідротермальний синтез являє собою окремий випадок сольвотермального синтезу, базований на отриманні сполук і матеріалів з використанням фізико-хімічних процесів в закритих системах, які протікають у водних розчинах при температурах вищих 100°C і тисках більших $0,1$ МПа. Метод базується на здатності води розчиняти при високих температурах (100 - 500°C) і тисках ($0,1$ - 100 МПа) речовини, слабо розчинні або нерозчинні при нормальних умовах – оксиди, силікати, сульфіді. Основними параметрами гідротермального синтезу, що визначатимуть як кінетику процесу, так і властивості утворених продуктів, можна вважати значення рН середовища, тривалість і температуру синтезу та величину тиску в системі [47].

Синтез типово проводиться в автоклавах при контролі температури і тиску насичених парів [34, 48-52]. Використовуючи гідротермальний метод синтезу можна отримати різні модифікації TiO_2 в залежності від природи використаних прекурсорів та рН розчину.

Традиційна схема процесу гідротермального синтезу полягає в нагріванні суміші вихідних компонентів (наприклад, співосадження суміші гідроксидів

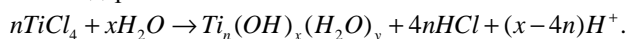
металів) при заданих температурі і тиску. Компоненти, які перейшли в розчинений стан, реагують між собою з утворенням нової сполуки, як правило, термодинамічно більш стабільної порівняно з вихідними прекурсорами: $A + B \rightarrow C$. Водночас, в гідротермальних умовах можуть формуватися метастабільні продукти (М), стійкість яких в даних умовах менша у порівнянні зі стійкістю стабільної фази С. Взаємодія вихідних компонентів в цьому випадку протікає за схемою: $M \leftarrow A + B \rightarrow C$. Зміна температури, тиску та рН середовища або варіювання розчинника дозволяє в ряді випадків ефективно управляти параметрами взаємодії та одержувати в якості кінцевих продуктів або стабільні, або метастабільні фази, що є ключовою перевагою гідротермального методу.

II. Отримання діоксиду титану з аморфного $TiO_2 \cdot nH_2O$

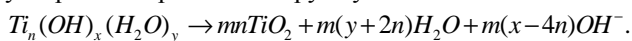
Зазвичай, низькотемпературні методи синтезу призводять до отримання аморфного TiO_2 або кристалізації фази анатазу. Зокрема, гідроліз тетрабутоксиду титану в суміші $H_2O - EtOH - HCl$ при високому вмісті прекурсору призводить до формування аморфного гелю, а при високих – до утворення гелю з переважаючим вмістом анатазу [53]. Термообробка аморфних гідрогелів в температурному діапазоні $350-500^\circ C$ призводить до кристалізації анатазу [54-56]. Прожарювання при температурах $500-1100^\circ C$ веде до отримання суміші анатазу і рутилу або монофазного рутилу [54-55, 57-58].

У порівнянні з рутилом і анатазом, які є основними поліморфними модифікаціями TiO_2 , проблематиці синтезу брукіту в гідротермальних умовах присвячено обмежене число робіт [59-61]. Водночас, домішка фази брукіту часто спостерігається при гідротермальній отриманні анатазу [62]. В роботі [60] брукіт було синтезовано в гідротермальних умовах двома методами. У першому випадку в якості прекурсору використовувався розчин сульфату титанілу, в другому - хлориду титанілу. До водних розчинів $TiOSO_4$ і $TiOCl_2$ по краплях додавали розчин $NaOH$ у співвідношенні 1 : 5 до встановлення $pH = 8$. У першому випадку утворювався осад $TiO_2 \cdot nH_2O$, який потім промивався і піддавався гідротермальній обробці. У другому випадку проводили гідротермальну обробку отриманого колоїдного розчину при температурах $200, 250$ і $300^\circ C$ впродовж 24 годин. Рентгенофазовий аналіз продуктів синтезу виявив, що у випадку застосування $TiOSO_4$ при температурі $200^\circ C$ не відбувається формування кристалічної фази, проте збільшення температури гідротермальній обробки до $250^\circ C$ веде до кристалізації брукіту з розміром кристалітів >150 нм та >350 нм для температур синтезу 200 і $300^\circ C$, відповідно. При гідротермальній обробці гелю, отриманого осадженням з розчинів $TiOCl_2$, закристалізований брукіт утворювався вже при $200^\circ C$. При збільшенні температури і часу синтезу спостерігається ріст розмірів кристалітів брукіту. Ймовірно, на першому етапі структуроутворення відбувається гідроліз

титанілу з утворенням гідратованого $TiO_2 \cdot nH_2O$ з багатоядерними включеннями:



Наступник кроком стає дегідратація $TiO_2 \cdot nH_2O$ з утворенням кристалітів брукіту:



Складнішими є процеси кристалізації діоксиду титану з аморфного $TiO_2 \cdot nH_2O$, отриманого гідролізом алкоксидів або осадженням з розчинів солей титану. Незважаючи на значну кількість робіт з цієї тематики, на сьогодні немає загальноприйнятої точки зору стосовно механізмів зародкоутворення TiO_2 за таких умов з поясненням формування різних кристалічних модифікацій (анатаз, рутил, брукіт) та кардинально відмінних морфологічних варіацій частинок. Домінуючими в даному випадку можна вважати дві моделі – топотактичної кристалізації аморфного гелю зі структурою близькою до анатазу і брукіту [60, 62-63] та формування кристалічного TiO_2 в рамках механізму «розчинення-кристалізація» з перенесенням речовини через рідку фазу [64]. Основними параметрами, що визначають перебіг кристалізації аморфного $TiO_2 \cdot nH_2O$ і властивості кінцевого продукту, виступають характеристики реакційного середовища (величина pH , наявність домішок), температура і тривалість обробки [65].

Спостерігається залежність параметрів фази анатазу, кристалізованої з аморфного $TiO_2 \cdot nH_2O$, від умов гідролізу та поліконденсації у водних розчинах. Зокрема, авторами [62] для випадку синтезу ультрадисперсного анатазу з аморфного діоксиду титану на основі даних раман-спектроскопії зроблено висновок про формування фази анатазу як результат структурної реорганізації октаєдрів $[TiO_6]$ аморфної фази при гідротермальних умовах, причому, висувається припущення про каталітичний вплив H_2O .

Перебіг кристалізації і фазових переходів аморфного $TiO_2 \cdot nH_2O$ в гідротермальних умовах, отриманого гідролізом $TiCl_4$ при $pH = 0,5-3,0$ розглядався в роботі [66]. В усіх випадках в результаті синтезу утворювався анатаз. Водночас, було відзначено, що важливим фактором впливу на перехід анатаз \rightarrow рутил є присутність брукіту, яка прискорює утворення фазового переходу. Іншим важливим фактором можна вважати розмір частинок анатазу – з його зменшенням дефектність кристалічної структури, тобто потенційне число центрів кристалізації рутилу, зростає. Таким чином, анатаз, отриманий в гідротермальних умовах при значній тривалості процесу, менш схильний до перетворення в рутил.

Ріст частинок анатазу в гідротермальних умовах можна розділити на дві стадії: 1) швидке збільшення розмірів за твердофазно-епітаксійном механізмом; 2) повільний ріст, обумовлений рекристалізацією [67]. Подібний результат отримано авторами [68] при гідротермальній синтезі гелів $TiO_2 \cdot nH_2O$ з структурою анатазу за умови застосування гідролізу тетраізопропілату титану.

III. Значення рН реакційного середовища

У більшості випадків, як початковий етап гідротермального синтезу TiO_2 , застосовується золь-гель підхід [66,69]. Зокрема, автори [69] золь-гель методом отримували аморфний $TiO_2 \cdot nH_2O$, з наступною кристалізацією в гідротермальних умовах. Варіюючи умови обробки, було отримано різні поліморфні модифікації TiO_2 чи їх суміші. Так, при проведенні обробки в нейтральному, слабкокислому та слабколужному середовищах утворювався анатаз, тоді як у кислому середовищі утворювався рутил. Формування рутилу в кислому середовищі також спостерігалось в роботі [66]. В кислому і нейтральному середовищах типово утворюються продукти, що містять в якості вторинної фази брукіт, який легко переходить в рутил при відпалі. При високому рН утворюється анатаз з високою стабільністю під час відпалу [70].

Висновки щодо впливу величини рН середовища на фазовий склад матеріалу знайшли підтвердження в роботі [71]. Автори здійснювали синтез діоксиду титану методом гідротермальної обробки розчину пероксокомплексу титанової кислоти з щавелевою кислотою, варіюючи значення рН в межах від 2 до 10 (табл. 1).

Вплив температури та рН реакційного середовища на фазовий склад і розмір кристалітів розглядався і в роботі [72], для випадку синтезу TiO_2 з золю, отриманого гідролізом $TiOCl_2$. Повільна зміна рН досягалась збільшенням концентрації NH_4OH в розчині. Отримані результати, загалом, узгоджуються з даними роботи [71]. Цікаво, що фазовий склад та розмір кристалітів різних фаз критично залежать від температури реакційного середовища (рис. 1).

Схема впливу рН середовища на перебіг фазового переходу наноструктур діоксид титану / титанат

натрію побудована в роботі [73] Загалом можна виділити загальну тенденцію кристалізації рутилу в кислому середовищі, а анатазу – слабколужному, нейтральному та слабкокислому середовищах (рис. 2).

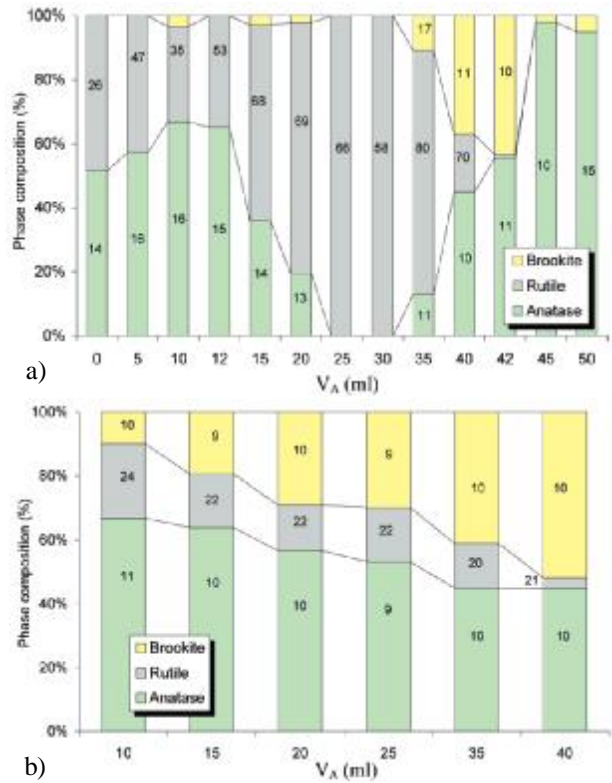


Fig. 1. Phase composition (columns) and XRD crystallite size (numbers inside the columns, (nm)) of TiO_2 samples prepared at 161(a) and 220°C (b) with an aging time of 2 h. Numbers at the bottom of columns represent the volume of ammonia solution.

Table 1

Chemical and physical properties of synthesized samples TiO_2 [71].

рН	Фазовий вміст			Розмір кристалітів			Ширина забороненої зони	$S_{\text{птг}}$
	анатаз	брукіт	рутил	анатаз	брукіт	рутил		
2	97	0	3	12	-	-	3,10	62,3
4	100	0	0	11	-	-	-	-
6	6	0	94	-	-	20	3,00	35,8
8	69	31	0	9	25	-	-	-
10	73	27	0	9	25	-	2,85	50,3
1	0	0	100	-	-	33	3,00	30,7

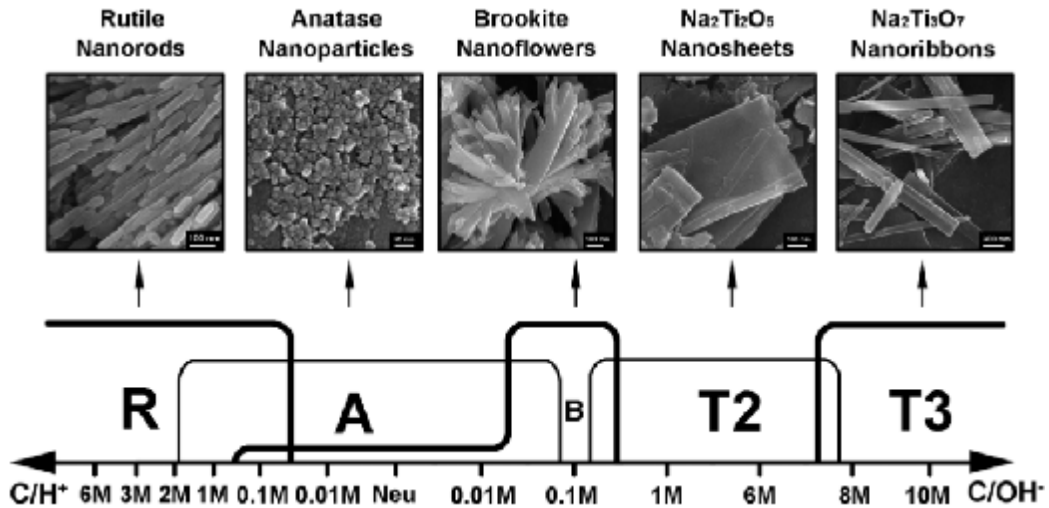


Fig. 2. Phase and morphological transition diagram of titania/titanate nanostructures influenced by acid/alkali concentration under hydrothermal treatment. “R, A, B, T2 and T3” in the diagram represent the products of rutile TiO_2 , anatase TiO_2 , brookite TiO_2 , dititanate $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ and trititanate $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, respectively.

IV. Вплив поверхнево активних речовин

Добавки ПАР суттєво впливають на агрегативну стійкість суспензій оксидів металів. Молекули ПАР, адсорбуючись на поверхні зародків, визначатимуть перебіг росту частинок. При адсорбції ПАР зв'язуються з негативно зарядженими поверхневими групами $-\text{Me}-\text{O}^-$. Гідрофобізація поверхні сприяє коагуляції частинок і формуванню агрегатів. Зміни електроповерхневих властивостей різко впливають на агрегативну стійкість золів. Зі зменшенням радіусу частинок росте вплив ПАР на властивості їхніх суспензій. Загалом поверхнєве агрегування ПАР подібне до міцелоутворення в об'ємі розчину, проте воно починається при відносно нижчих концентраціях. Водночас, якщо формування моношарів ПАР на первинних частинках золю зменшує поверхневий заряд і знижує агрегативну стійкість суспензій, то формування бішарів, навпаки, зумовлює ріст величини поверхневих зарядів. Зокрема, авторами [74] досліджувався вплив добавок ПАР на агрегативну стабільність суспензій оксидів металів, в тому числі TiO_2 . Встановлено, що для водних суспензій наночастинок діоксиду титану, їх розмір зменшується майже у чотири рази за умови наявності домішки бромиду цетилтриметиламонію (СТАВ). Вплив СТАВ як поверхнево активної речовин вивчався в [75], причому ПАР вводився безпосередньо в процесі гідролізу TiCl_4 . Встановлено, що як в присутності, так і при відсутності СТАВ, при $\text{pH} = 10$ і температурі реакційного середовища 200°C після 12 год реакції було отримано нанодисперсний брукіт. Проте, відмічається вплив ПАР на морфологію матеріалів – в присутності СТАВ формувалися частинки хризантемоподібної

морфології (рис. 3, а), тоді як в прилежному випадку частинки мали циліндричну морфологію (рис. 3, б).

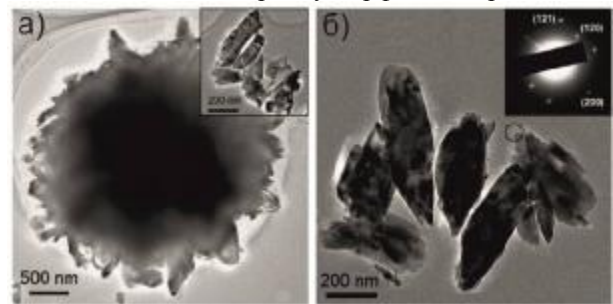


Fig. 3. TEM images of brookite TiO_2 synthesized by hydrothermal method in the present of impurities ammonium bromide tsetyltrimetyl (a) and without the addition of impurities ammonium bromide tsetyltrimetyl (b).

В роботі [76] продемонстровано як регулюванням швидкості гідролізу прекурсору-попередника і впливом ПАР можна контролювати розмір дендритних агломератів та морфологію первинних частинок у вигляді стержнів, стрічок і дротин. Наноструктури TiO_2 синтезувалися методом одностадійного гідротермального синтезу: водний розчин ізопропоксиду титану (ТТІР) змішувався з соляною кислотою і СТАВ з наступною гідротермальною обробкою в присутності етиленгліколю і сечовини. Зміна об'ємного співвідношення ТТІР / EG застосовувалася для корекції швидкості гідролізу прекурсорів і контролю перебігу структуроутворення. Варіація pH реакційного розчину відбувалася введенням сечовини. Авторами показано, що швидкість гідролізу ТТІР змінюється в порядку $\text{ТТІР}_{\text{водн}} > \text{ТТІР}_{\text{водн}} + \text{EG} > \text{ТТІР}_{\text{водн}} + \text{EG} + \text{сечовина}$, що є визначальним чинником на морфологічні особливості кристалітів (рис. 4).

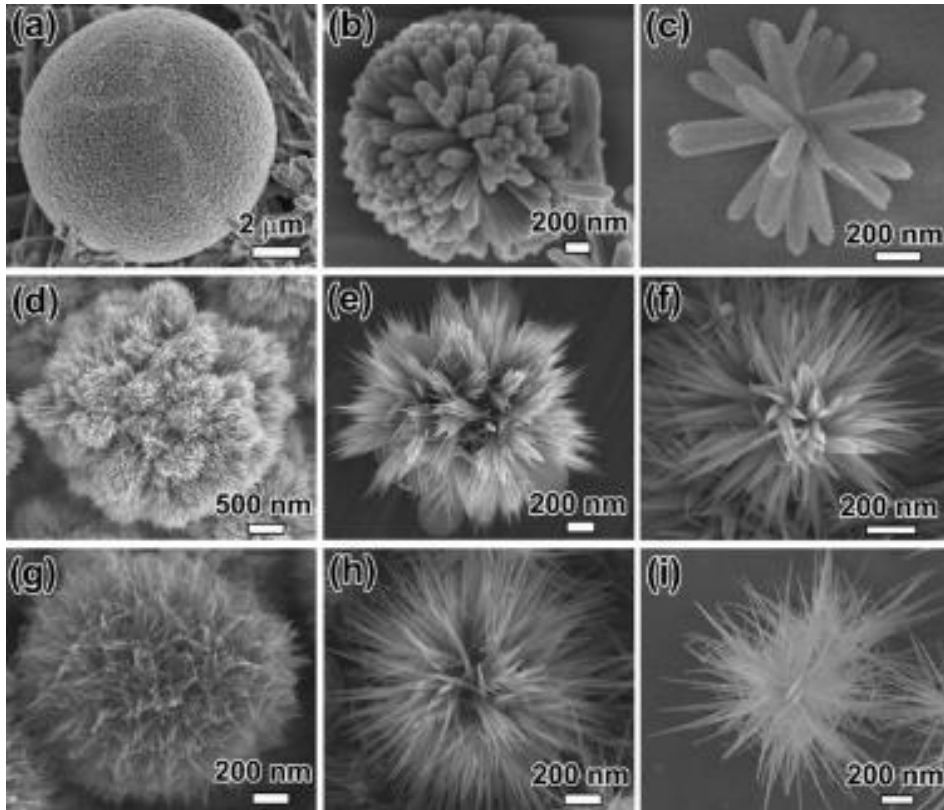


Fig. 4. SEM images of 3D dendritic TiO_2 nanostructures: microspheres with nanorod building units obtained from aqueous TTIP solutions (TTIP_{aq}) with next compositions: 0.05TTIP (a), 0.03TTIP (b) and 0.01TTIP (c). TiO_2 microspheres with nanoribbon building units obtained from mixed solutions of aqueous TTIP solution: $\text{TTIP}_{\text{aq}} : \text{EG} = 1 : 1$ (d), $\text{TTIP}_{\text{aq}} : \text{EG} = 1 : 2$ (e) і $\text{TTIP}_{\text{aq}} : \text{EG} = 1 : 3$ (f).

TiO_2 microspheres with nanowire building units obtained from mixed solutions consisting of aqueous TTIP solution as well as area: $\text{TTIP}_{\text{aq}} : \text{EG} = 1 : 1$ (g), $\text{TTIP}_{\text{aq}} : \text{EG} = 1 : 2$ (h) та $\text{TTIP}_{\text{aq}} : \text{EG} = 1 : 3$ (i).

Можливість отримання різних поліморфних фаз діоксиду титану, застосовуючи ПАР в процесі гідротермального синтезу, розглядалась в роботі [77]. Нанорозмірний діоксид титану синтезувався методом гідротермальної обробки мікроемulsій тетрабутоксиду титану в соляній та азотній кислотах / ПАР (TritonX-100, n-гексанол або циклогексан).

Суміші піддавали гідротермальній обробці при 120°C впродовж 13 год. В присутності соляної кислоти кристалізувався рутил, тоді як анатаз отримувався при використанні азотної кислоти. Різниця в питомих площах поверхні рутилу та анатазу (39 та $256 \text{ м}^2/\text{г}$, відповідно) говорить про значні відмінності в морфології. Електронно-мікроскопічні зображення показують (рис. 5), що фаза анатазу формується з агрегованих сферичних частинок з вузьким розподілом за розмірами, тоді як частинки рутилу володіють голко видною морфологією. Авторами висувається гіпотеза, згідно якої, максимальний вплив на фазовий склад та морфологію чинять домішкові йони Cl^- або NO_3^- .

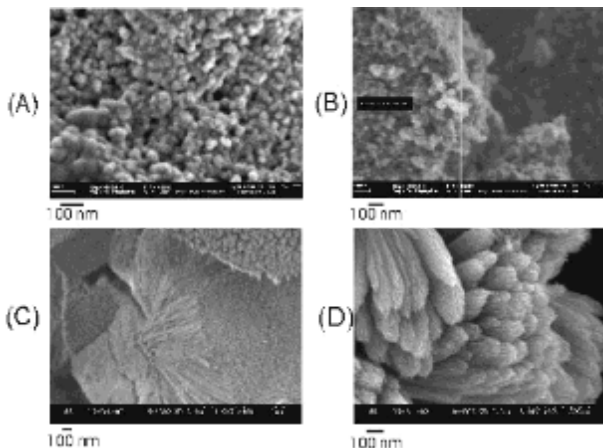


Fig. 5. SEM micrographs of titania particles. (A) and (B) show anatase prepared from a microemulsion containing HNO_3 ; (C) and (D) show rutile prepared from a microemulsion containing HCl .

V. Час та температура гідротермальної обробки

Як вже згадувалося, тривалість та температура гідротермальної обробки є основними параметрами синтезу, які визначатимуть кінетику процесу і властивості отриманих продуктів, зокрема чітко простежується їх кореляція з розміром частинок (рис. 6) [72, 78-79].

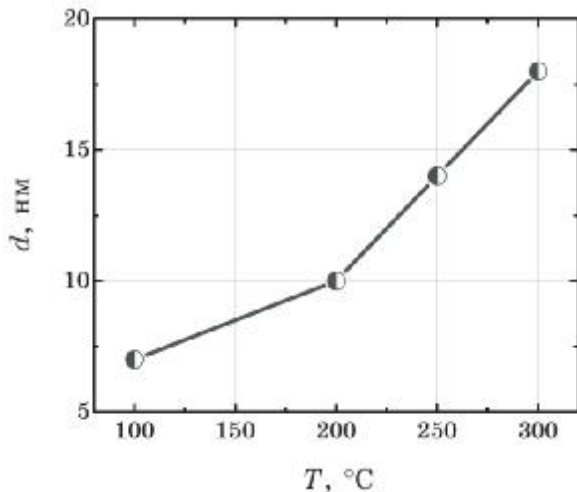


Fig. 6. Dependence of the TiO₂ nanoparticles size *d* on the hydrothermal treatment temperature *T*.

Водночас, авторами [62, 80] для випадку отримання нанодисперсного TiO₂ гідротермальною обробкою продуктів гідролізу ізопропоксиду титану (Ti(OC₃H₇)₄) у водному розчині етанолу при варіаціях температури та часу процесу, показано, що збільшення температури обробки не суттєво впливає на фазовий склад матеріалу (у всіх випадках отримано анатаз з домішками брукіту), проте підвищує термодинамічну стабільність матеріалу щодо фазової трансформації в рутил. Для матеріалів, отриманих при температурах 80 та 180°C розмір кристалітів анатазу росте з 6 до 11 нм, з одночасним зменшенням питомої площі поверхні з 253 до 150 м²/г. Зміна тривалості синтезу (з 12 до 96 год) мало впливає на його результати. Кореляції між структурно-морфологічними характеристиками та умовами синтезу розглядалися у роботах [81-84] для випадків гідротермальної обробки розчинів титанілсульфату (TiOSO₄), нітрату титану (TiO(NO₃)₂) і титанілу (H₂TiO(C₂O₄)₂) та H₂TiCl₆. Загалом, можна стверджувати, що, незалежно від типу прекурсору, навіть короточасна (десятки хвилин) гідротермальна обробка призводить до утворення нанокристалічного анатазу. Розмір кристалів анатазу росте зі збільшенням температури і тривалості процесу. При збільшенні часу гідротермальної обробки до 6 год, розглянуті системи проявляють різну поведінку – анатаз, отриманий гідролізом TiOSO₄, виявився максимально стійким при термообробці, тобто ймовірним є стабілізуючий вплив на сульфат-іони. Зафіксовані загальні тенденції збільшення розмірів первинних частинок при рості температури синтезу та його тривалості. В роботі [85] зазначено трансформацію призматичних частинок анатазу в сферичні при збільшенні часу гідротермальної обробки.

Рядом авторів розглядається можливість отримання діоксиду титану з титанатів різного типу [86], при цьому шляхом інгібування зародкоутворення анатазу можна отримати монофазний брукіт. Зокрема, в роботі [87] синтез передбачав зміни часу гідротермальної обробки при фіксованій концентрації домішки NaCl. Встановлено, що з ростом тривалості гідротермальної обробки від 0 до 72 год за інших рівних умов

відносний вміст брукіту в продукті синтезу зростає, причому при відсутності гідротермального впливу матеріал є рентгеноаморфним (рис. 7).

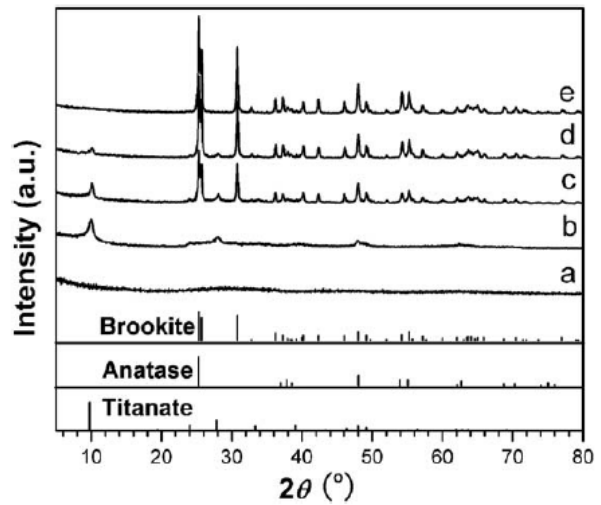


Fig. 7. XRD patterns of samples prepared at 180°C for (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 24 h, (d) 48 h and (e) 72 h at a NaCl concentration of 0.5 M.

Отриманий результат пояснюється стабілізаційним впливом NaCl на шарувату структуру титанату, який перешкоджатиме його фазовому переходу в анатаз.

VI. Інші фактори

Умови осадження під час рідкофазного гідролізу багато в чому визначатимуть розмір і форму частинок діоксиду титану. Авторами [56] виявлено, що при гідротермальном осадженні TiO₂ з розчину TiOSO₄ площа поверхні залежить від концентрації прекурсору і впливає на форму наночастинок, яка змінюється від голкоподібної до сферичної. Відмінності у формі частинок обумовлена різними механізмами їх росту при різних концентраціях продуктів гідролізу прекурсорів [85]. Додавання електролітів, як вже згадувалося, також істотно впливає на морфологію частинок TiO₂, зокрема, ріст концентрації сульфат-йонів викликає збільшення розмірів кристалітів. Гідроліз тетрабутоксиду титану у водному розчині аміаку з додаванням NaCl та подальшій гідротермальній обробці [88] призводить до формування композиту анатаз/брукіт, причому частинки володіють морфологією агрегованих наностержнів (рис. 8). Залежність фазового складу діоксиду титану від концентрації NaCl досліджувалась в роботі [89] за умови використання в якості прекурсору слаболужного TiCl₃. Показано, що при отриманні композиту анатаз/брукіт відсотковий вміст останнього росте зі збільшенням концентрації хлориду натрію. Питома площа поверхні набувала максимального значення (185 м²/г) для монофазного брукіту. В той же час для монофазного анатазу, отриманого за відсутності NaCl, питома площа поверхні мінімальна (42 м²/г).

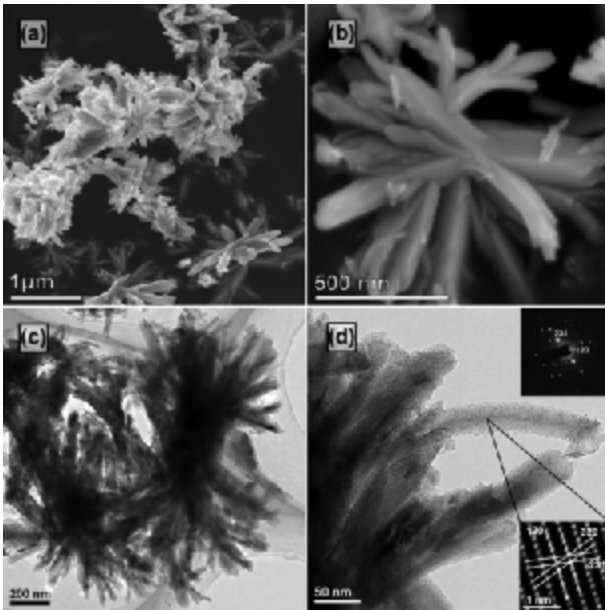


Fig. 8. FESEM (a) and (b), TEM (c) and HRTEM (d) images of composite of anatase / brookite.

Вплив електролітів (розчини KCl, NH₄Cl, LiCl, CH₃COONa, NaNO₃, Na₂B₄O₇) на процес еволюції кристалічної фази діоксид титану / титанат під час гідротермальної обробки розглянуто в роботі [87] (рис. 9). При температурі 180°C, не залежно від концентрацій іонів NH₄Cl, формується анатаз зі слідами брукіту. При використанні домішки LiCl утворювався анатаз, при збільшенні концентрації LiCl – титанат. Продукти, отримані в присутності KCl були аналогічні до отриманих в присутності LiCl: анатаз при низькій концентрації KCl і титанат при високій концентрації KCl, фаза брукіту не спостерігалась. Таким чином, катіони Li⁺ та K⁺, сприяють конденсації [TiO₆] і стабілізують титанат, що робить їх незастосовними при синтезі брукіту, тоді як Na⁺ сприяє формуванню брукіту [88]. Іони Li⁺, схильні до формування частково ковалентних зв'язків [90], тому їх інтеркаляція іонів в міжшарові проміжки структури титанату сприяє конденсації октаєдрів [TiO₆]. Чистий брукіт TiO₂ можна отримати шляхом зміни концентрації солей натрію і часу реакції. У присутності розчину CH₃COONa в продуктах реакції спостерігаються фази титанату, анатазу і брукіту.

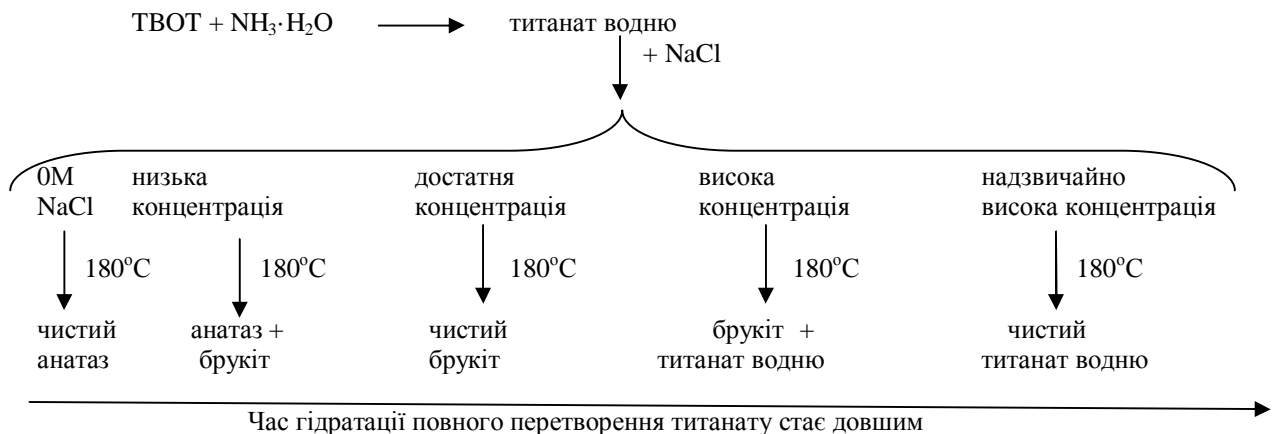


Fig. 9. Phase composition of products vs. concentration of NaCl.

Висновки

Проведено літературний огляд, який узагальнює результати експериментальних досліджень впливу умов гідротермального синтезу на структурно-морфологічні характеристики нанодисперсного діоксиду титану. Встановлено основні закономірності впливу параметрів синтезу (рН та температура реакційного середовища, наявність тривалість синтезу, домішкових іонів) фазовий склад діоксиду титану. Гідротермальний синтез є перспективним і зручним практичним методом отримання ультрадисперсного TiO₂, його перевагами є гнучкість та відтворюваність результатів з можливістю керувати складом, ступенем дисперсності і морфологією наночастинок.

Мізілевська М.Г. – аспірант кафедри фізики ДЗ «Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К.Д. Ушинського»;
Коцюбинський В.О. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;
Тадеуш О.Х. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики ДЗ «Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К.Д. Ушинського».
Сачко В.М. – інженер кафедри органічної та аналітичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;
Оренчук О.Ю. – студентка фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

- [1] S.M. Lam, J.C. Sin, A.R. Mohamed, *Recent Pat. Chem. Eng.* 1(3), 209 (2008).
- [2] X. Chen, S. S. Ma., *Chem. Rev.* 107(7), 2891(2007).
- [3] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature.* 353(6346), 737 (1991).
- [4] R. Katoh, A. Furube, M. Kasuya, N. Fuke, N. Koide, L Han, *J. Mater. Chem.* 17(30), 3190 (2007).
- [5] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, F. Weissörtel, J. Salbeck, M. Grätzel, *Nature.* 395(6702), 583(1998).
- [6] L. Ji, J. Rong, Z. Yang, *Chem. Commun.* 9, 1080 (2003).
- [7] W. Dong, H. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, *Advanced Materials.* 14(20), 1457 (2002).
- [8] L.I. Halaoui, N.M. Abrams, T.E. Mallouk, *J. Phys. Chem. B.* 109(13), 6334 (2005).
- [9] G. Hodes, *Electrochemistry of Nanomaterials* (Wiley-VCH, New York, 2001).
- [10] K.-S. Ahn, S.J. Yoo, M.-S. Kang, J.W. Lee, Y.E. Sung, *J. Power Sources.* 168(2), 533 (2007).
- [11] M.J. Chen, H. Shen, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.).* 18(3), 275 (2005).
- [12] P.I. Gouma, M.J. Mills, K.H. Sandhage, *J. Am. Ceram. Soc.* 83(4), 1007 (2000).
- [13] E. Traversa, M.L. Di Vona, S. Licoccia, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19(1-3), 193 (2000).
- [14] M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, K.G. Ong, *Nanotechnology.* 17(2), 398 (2006).
- [15] S.H. Lim, J. Luo, Z. Zhong, W. Ji, J. Lin, *J. Inorg. Chem.* 44(12), 4124 (2005).
- [16] D.V. Bavykin, A.A. Lapkin, P.K. Plucinski, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, *J. Phys. Chem. B.* 109(41), 19422 (2005).
- [17] X. Hu, B.O. Skadtchenko, M. Trudeau, D. M. Antonelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 128(36), 11740 (2006).
- [18] R. Pitchai, M. Mack, *The BIG batteries industry guide.* 4 (2010).
- [19] M. Hibino, K. Abe, M. Mochizuki, M. Miyayama, *J. Power Sources.* 126(1), 139 (2004).
- [20] Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, J. Maier, *Adv. Mater.* 18(11), 421 (2006).
- [21] R.F. de Farias, *Quim. Nova.* 25(6), 1027 (2002).
- [22] P. Pookmanee, S. Phanichphant, *J. Ceram. Process. Res.* 10(2), 167(2009).
- [23] A. Karam, *J. Iran. Chem. Soc.* 7(2), S154 (2010).
- [24] M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 14(10), 4364 (2002).
- [25] H. Parala, A. Devi, R. Bhakta, R.A. Fischer, *J. Mater. Chem.* 12(6), 1625 (2002).
- [26] T.J. Trentler, T.E. Denler, J.F. Bertone, A. Agrawal, L.V. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* 121(7), 1613 (1999).
- [27] K.M. Reddy, D. Guin, S.V. Manorama, *J. Mater. Res.* 19(9), 2567 (2004).
- [28] X. Huang, C. Pan, *J. Cryst. Growth.* 306(1), 117 (2007).
- [29] S.-J. Liu, J.-Y. Gong, B. Hu, and S.-H. Yu, *Cryst. Growth Des.* 9(1), 203 (2009).
- [30] P.D. Yang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature.* 396(6707), 152 (1998).
- [31] Y. Yue, Z. Gao, *Chem. Commun.* 18, 1755 (2000).
- [32] H.-S. Yun, K. Miyazawa, H. Zhou, I. Honma, M. Kuwabara, *Adv. Mat.* 13(18), 1377 (2001).
- [33] Z.-Y. Yan, W.-J. Zheng, *Chin. J. Inorg. Chem.* 22(9), 1679 (2006).
- [34] B.-M. Wen, C.-Y. Liu, *New J. Chem.* 29(7), 969 (2005).
- [35] S.W. Yang, L. Gao, *Mater. Chem. Phys.*, 99(2), 437 (2006).
- [36] G. L. Li, G. H. Wang, *Nanostruct. Mater.* 11 (5), 663 (1999).
- [37] K. D. Kim, S. H. Kim, H. T. Kim, *Colloids Surf. A.* 254(1-3), 99 (2005).
- [38] K. T. Lim, H. S. Hwang, W. Ryoo, K. P. Johnston, *Langmuir.* 20(6), 2466 (2004).
- [39] S. Seifried, M. Winterer, H. Hahn, *Chem. Vap. Deposition.* 6(5), 239 (2000).
- [40] W. Huang, X. Tang, Y. Wang, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Chem. Commun.* 15, 1415 (2000).
- [41] Y. Zhu, H. Li, Y. Kolytyn, Y. R. Hacoheh, A. Gedanken, *Chem. Commun.* 14, 2616 (2001).
- [42] J. C. Yu, L. Zhang, J. Yu, *Chem. Mater.* 14(11), 4647 (2002).
- [43] A. B. Corradi, F. Bondioli, B. Focher, A. M. Ferrari, C. Grippio, E. Mariani, C. Villa, *J. Am. Ceram. Soc.* 88(9), 2639 (2005).
- [44] E. Gressel-Michel, D. Chaumont, D. Stuerger, *J. Colloid Interface Sci.* 285(2), 674 (2005).
- [45] Yamamoto, Y. Wada, H. Yin, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, *Chem. Lett.* 10, 964 (2002).
- [46] K.L. Yeung, S.T. Yau, A.J. Maira, J.M. Coronado, J. Soria, P.L. Yue, *J. Catal.* 219, 107 (2003).
- [47] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.* 7(4), 663 (1995).
- [48] S.Y. Chae, M.K. Park, S.K. Lee, T.Y. Kim, S.K. Kim, W.I. Lee, *Chem. Mater.* 15(17), 3326 (2003).
- [49] X.L. Li, Q. Peng, J.X. Yi, X. Wang, Y.D. Li, *Chem. sEur. J.* 12(8), 2383 (2006).
- [50] J. Xu, J.P. Ge, Y.D. Li, *J. Phys. Chem. B.* 110(6), 2497 (2006).
- [51] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y.D. Li, *Nature.* 437(7055), 121 (2005).
- [52] C. S. Kim, B.K. Moon, J. H. Park, S. T. Chung, S. M. Son, *J. Cryst. Growth.* 254(3-4), 405 (2003).
- [53] J.W. Gao, H. Yang, *Rare Metal Mat. Eng.* 36, 303 (2007).
- [54] K.Y. Jung, S.B. Park, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 127, 117 (1999).
- [55] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Appl. Catal. B: Environ.* 26, 207 (2000).

- [56] V.A. Yasir, P.N. Mohandas, K.K.M. Yusuff, *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 593 (2001).
- [57] A. Sciafani, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* 94, 829 (1990).
- [58] N.R.C.F. Machado, V.S. Santana, *Catal. Today.* 107-108, 595 (2005).
- [59] Y.Q. Zheng, E.W. Shi, S.X. Cui, W.J. Li, X.F. Hu, *J. Am. Ceram. Soc.* 83(10), 2634 (2000).
- [60] Z. Yanqing, S. Erwei, C. Suxian, L. Wenjun, H. Xingfang, *J. Mater. Scien. Lett.* 19, 1445 (2000).
- [61] T. Nagase, T. Ebina, T. Iwasaki, K. Hayashi, Y. Onodera, M. Chattejee, *Chem. Lett.* 9, 911 (1999).
- [62] Ch. Wang, J.Y. Ying, *Chem. Mater.* 11, 3113 (1999).
- [63] K. Yanagisawa, Y. Yamamoto, Q. Feng, N. Yamasaki, *J. Mater. Res.* 13(4), 825 (1998).
- [64] V.A. Kuznecov, *Kristallizacija okislov metallov podgruppy titana (TO₂, ZrO₂, CrO₂). Issledovanie processov kristallizacii* (Nauka, Moskva, 1970).
- [65] J. Ovenstone, K. Yanagisawa, *J. Phys. Chem. B.* 103(37), 7781 (1999).
- [66] J. Ovenstone, K. Yanagisawa, *Chem. Mater.* 11, 2770 (1999).
- [67] S. Ito, S. Yoshida, T. Watanabe, *Chem. Lett.* 1, 70 (2000).
- [68] W.W. So, S.B. Park, K.J. Kim, S.J. Moon, *J. Coll. Interf. Sci.* 191, 398 (1997).
- [69] K. Byrappa, K.M. Lokanatha Rai, M. Yoshimura, *Environ. Technol.* 21(10), 1085 (2000).
- [70] Y. Li, N.H. Lee, D.S. Hwang, J.S. Song, E.G. Lee, S.J. Kim, *Langmuir.* 20(25), 10838 (2004).
- [71] Q.D. Truong, T.H. Le, J.-Y. Liu, C.-C. Chung, Y.-C. Ling, *Appl. Catal. A.* 437, 28 (2012).
- [72] A. Testino, I. R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti, F. Morazzoni, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 3564 (2007).
- [73] B. Zhao, L. Lin, D. He, *J. Mater. Chem. A.* 1(5), 1659 (2013).
- [74] R. Petryshyn, Z. Yaremko, M. Soltys, *Visnyk L'vivs'koho universytetu. Seriya khimichna* 52, 322 (2011).
- [75] Y. Zou, X. Tan, T. Yu, Y. Li, Q. Shang, W. Wang, *Mater. Lett.* 132, 182 (2014).
- [76] Z. Sun, J.H. Kim, Y. Zhao, F. Bijarbooneh, V. Malgras, Y. Lee, S.X. Dou, *J. Am. Chem. Soc.* 133(48), 19314 (2011).
- [77] M. Andersson, L. Österlund, S. Ljungstroem, A. Palmqvist, *J. Phys. Chem. B.* 106(41), 10674 (2002).
- [78] T.P. Chou, Q. Zhang, G. Cao, *J. Phys. Chem. C.* 111(50), 18804 (2007).
- [79] S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B.* 107(33), 8607 (2003).
- [80] Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, *J. Phys. Chem. B.* 102(52), 10871 (1998).
- [81] Y.V. Kolen'ko, A.A. Burukhin, B.R. Churagulov, N.N. Oleinikov, *Inorg. Mater.* 40(8), 822 (2004).
- [82] Y.V. Kolen'ko, A.A. Burukhin, B.R. Churagulov, N. N. Oleinikov, *Mater. Lett.* 57(5), 1124 (2003).
- [83] S. Karvinen, R.J. Lamminmäki, *Solid State Sci.* 5(8), 1159 (2003).
- [84] M. Inagaki, Y. Nakazawa, M. Hirano, Y. Kobayashi, M. Toyoda, *Int. J. Inorg. Mater.* 3(7), 809 (2001).
- [85] D.V. Bavykin, V.P. Dubovitskaya, A.V. Vorontsov, V.N. Parmon, *Res. Chem. Intermed.* 33, 449 (2007).
- [86] B. Zhao, F. Chen, Y. Jiao, J. Zhang, *J. Mater. Chem.* 20(37), 7990 (2010).
- [87] Y. Jiao, B. Zhao, F. Chen, J. Zhang, *CrystEngComm.* 13(12), 4167 (2011).
- [88] B. Zhao, F. Chen, Q. Huang, J. Zhang, *Chem. Commun.* 34, 5115 (2009).
- [89] X. Shen, B. Tian, J. Zhang, *Catal. Today.* 201, 151 (2013).
- [90] A.N. Kozyrev, T.J. Dougherty, R.K. Pandey, *Chem. Commun.* 4, 481 (1998).

M.G. Mizilevska¹, V.O. Kotsyubynsky², O.H. Tadeush¹, V.M. Sachko²,
O.Yu. Orenchyuk²

Hydrothermal Synthesis of Nanodispersed Titanium Dioxide

¹South Ukrainian National Pedagogical University named after K.D. Ushynsky, 26, Staroportofrankivs'ka Str., 65020 Odesa, Ukraine, selti2109@gmail.com

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, kotsyubynsky@gmail.com

The paper is an overview of published data within the perspective method of hydrothermal synthesis of nanodispersed titanium dioxide. Organizing data allowed to capture the general trends of the relationships between the conditions of synthesis and structural morphological characteristics Nanodispersed titanium dioxide. Literature data are systematized to select a universal method for revealing the relationship between the conditions of synthesis and structural, morphological properties of nanomaterials.

Keywords: titanium dioxide, hydrothermal method, morphology, anatase, brookite, rutile.