

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

## Одержання ортотитанової кислоти та дослідження її каталітичних властивостей

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

У даній роботі з'ясовані технологічні аспекти рідкофазного синтезу ортотитанової кислоти  $H_4TiO_4$ . При використанні в якості вихідної сировини  $TiCl_4$  гідроліз прекурсора здійснювали соляною кислотою, а розкислення загідролізованих продуктів реакції проводили кристалічним  $NaHCO_3$ . Показано, що в такий спосіб формування структури ортотитанової кислоти проходить у результаті зрощення мономерних молекул  $Ti(OH)_4$  за рахунок утворення між атомами кисня та атомами водню сусідніх  $OH$  груп водневого зв'язку.

Ксерогелевидні частинки кислоти є рентгеноаморфними, а їх питома поверхня становить  $\sim 320 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Виявлено, що в процесі солянокислотного гідролізу  $TiCl_4$  відбуваються побічні реакції за участю супероксидного іона  $O_2^-$ , які приводять до утворення в реакційному середовищі  $H_2O_2$ .

Відзначено, що гідроліз  $TiCl_4$  здійснюється  $OH^\bullet$  групами, що утворюються в результаті гомолітичного розриву зв'язку у молекулах  $H_2O$ .

З'ясовано, що  $H_4TiO_4$  є ефективним каталізатором окислення органічних речовин.

Залучення для дослідження методу ЕПР та ІЧ спектроскопії дозволило виявити, що знебарвлення розчину метиленового блакитного в присутності  $H_2O_2$  здійснюється молекулами озону, які утворюються за участю реакційним центрів  $>Ti^{3+}OH$  поверхні наночастинок  $H_4TiO_4$ .

Дисперсії ортотитанової кислоти у водному розчині  $H_2O_2$  можуть знайти використання в медицині для знезараження гнійних ран, хірургічного інструменту, в технологічних процесах очищення питної води.

**Ключові слова:** ортотитанова кислота, протонізований титанат, діоксид титану, тетрахлорид титану, пероксид титану, супероксидний іон, озон, реакція окислення.

*Стаття поступила до редакції 17.01.2009; прийнята до друку 15.03.2009.*

## Вступ

Гідратовані форми діоксиду титану, у порівнянні з безводними кристалічними поліморфними модифікаціями анатазом, рутилом та брукітом, є менш дослідженими щодо їх фізико-хімічних властивостей та функціональних можливостей.

За хімічним складом гідратовані форми діоксиду титану є протонованими політитанатними кислотами (скорочена назва Н-титанати). У науковій літературі їх ще називають гідроксидами, оксидгідроксидами титану.

Згідно даних авторів [1-6] у залежності від хімічної природи вихідного прекурсора, умов синтезу, можна одержати рентгеноаморфний або кристалічний Н-титанати.

Рентгеноаморфну форму Н-титанату одержують методом осадження із водних розчинів солей титану  $Ti(SO_4)_2$ ;  $TiOSO_4$ ;  $TiCl_4$ , змішуючи їх із лугом, та гідролізом органічних сполук титану  $Ti(OR)_4$ , де R –  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$  [1,2].

Інший метод, що базується на лужній гідротермальній конверсії анатазного або рутильного  $TiO_2$  дозволяє отримувати кристалічні модифікації Н-титанату у вигляді нанотрубок із бездоганною геометричною формою або пластинок [5].

Для заміщення іонів лужного металу в матеріалі на іони водню його витримують у розчині  $HNO_3$  (рН=4) або  $HCl$ .

У зазначений спосіб отримують кристалічні протоновані політитанатні кислоти із загальною формулою  $H_2Ti_nO_{2n+1}$ , де n = 5; 6; 8.

Нанотрубочасті Н-титанати мають шарувату будову. У стінці нанотрубки може міститися від 2 до 10 атомних шарів.

Кристалічні форми Н-титанату є менш енергетично спроможними у порівнянні з рентгеноаморфними різновидами при їх використанні в якості електродного матеріалу літєвих джерел електричної енергії [2,7].

Нанотрубочасті Н-титанати володіють невеликою питомою поверхнею, а тому поступаються

рентгеноаморфним матеріалам щодо сорбції неорганічних речовин із водних розчинів [5,8].

У зв'язку з вищим ступенем гідроксильованості, більшою дисперсністю, рентгеноаморфні Н-титанати мають кращу перспективу щодо їх використання в якості селективного каталізатора окислення органічних речовин, сорбента для вилучення корисних або шкідливих мікрокомпонентів із великого об'єму розчину, наприклад, концентрування важких металів при очищенні питної води тощо.

Однак, відомі способи рідкофазного синтезу рентгеноаморфного Н-титанату забезпечують одержання переважно метатитанової кислоти  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  [1,2].

Зазначена речовина є оксигідроксидом  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ , у якому сусідні атоми титану з'єднані між собою містком  $>\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}<$ .

Технологічні умови одержання ортотитанової кислоти на даний час є нез'ясованими.

З метою одержання максимально гідроксильованого матеріалу, а саме  $\text{H}_4\text{TiO}_4$  в якості гідролізуючого реагента для  $\text{TiCl}_4$ , ми вибрали концентровану соляну кислоту.

Раніше при дослідженні солянокислотного гідролізу тетрахлориду кремнію  $\text{SiCl}_4$  ми виявили цікавий ефект, який полягав у тому, що десольватація молекул води і її участь в реакції гідролізу тетрахлориду кремнію супроводжується ендотермічним ефектом. Швидке заохолодження реакційного середовища уповільнює поліконденсаційні процеси і сприяє утворенню  $\text{Si}(\text{OH})_4$  [9,10].

Вибір соляної кислоти для гідролізу  $\text{TiCl}_4$  пов'язаний з намаганням уповільнити швидкість конденсаційних процесів щодо швидкості реакції гідролізу  $\text{TiCl}_4$ .

Серед каталітичних систем при окисленні органічних речовин визначну роль відіграють пероксокомплекси на поверхні каталізатора.

В даний час практичне застосування знайшла система на основі титановмісних цеолітів і пероксиду водню у воднево-спиртовому середовищі, яка дозволяє ефективно гідроксильовати фенол і перетворювати його у гідрохінон і катехол, а також епоксидувати пропілен [11].

У редокс реакціях широко використовують фотокаталітичну активність  $\text{TiO}_2$ . Практичне застосування знайшли плівкові каталізатори на основі  $\text{TiO}_2$ , що працюють під дією ультрафіолетового (УФ) випромінювання [12-15]. При поглинанні каталізатором кванта електромагнітного випромінювання генерується пара – збуджений електрон  $\bar{e}$  у зоні провідності і дірка  $h^+$  у валентній зоні  $\text{TiO}_2$  [16].

Абсорбовані реакційним середовищем молекули кисню при зближенні із поверхнею каталізатора приєднують  $\bar{e}$  і перетворюються в супероксидний аніон – радикал  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , а взаємодія дірки з молекулою води на поверхні  $\text{TiO}_2$  приводить до утворення  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^{\cdot}$ . Під дією  $\text{OH}^{\cdot}$  та  $\text{O}_2^{\cdot-}$  здійснюється окислення і деструкція органічних речовин.

Фотокаталітична активність характерна також для окремих Н-титанатів. За даними [17], отримані гідротермальним методом нанолістові частинки  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  доповані  $\text{Zn}^{2+}$ , під дією м'якого ультрафіолетового випромінювання ефективно знебарвлюють метиленовий оранжевий, який обраний у якості органічного субстрату при моделюванні окислювальних реакцій.

Високу каталітичну активність щодо знебарвлення метиленового блакитного (МБ –  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{NSC}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ ) у присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$  автори [18] виявили в гідратованому рентгеноаморфному  $\text{TiO}_2$  (h- $\text{TiO}_2$ ). Його отримували суміщенням концентрованого водного розчину  $\text{NH}_3$  і  $\text{TiCl}_4$ . Осаджений продукт відмивали дистильованою водою, сушили при температурі  $105^\circ\text{C}$  протягом 2 годин. Висушений продукт містив  $\sim 5$  мас.% кристалічного анатазу, а його питома поверхня, виміряна методом BET, становила  $237 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . При нагріванні до температури  $400^\circ\text{C}$  матеріал втрачав 14,2 мас.% води. Гідратованому продукту відповідала формула  $\text{TiO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ .

Характерно, що без УФ опромінення, при наявності  $\text{H}_2\text{O}_2$ , h- $\text{TiO}_2$  знебарвлював МБ набагато ефективніше у порівнянні з пірогенним  $\text{TiO}_2$  марки P25 фірми Degussa ( $S_n = 51 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ). За фазовим складом P25 містить  $\sim 80\%$  анатазу та  $20\%$  рутилу.

Дана інформація дозволяє передбачити, що рентгеноаморфні різновиди Н-титанату можуть володіти високою каталітичною активністю щодо окислення органічних речовин  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Отже, в даній роботі ставилась мета одержати ортотитанову кислоту  $\text{H}_4\text{TiO}_4$  і дослідити її каталітичну активність щодо знебарвлення водного розчину МБ пероксидом водню.

## І. Одержання дослідних зразків та методи їх дослідження

Вихідним прекурсором для одержання дослідних зразків Н-титанатів служив тетрахлорид титану  $\text{TiCl}_4$  із вмістом 99,9 мас. % основної речовини (придбаний у фірми Merck). Гідролізуючим реагентом і одночасно реакційним середовищем була вода або концентрована соляна кислота із вмістом 36 %  $\text{HCl}$ .

Дослідні зразки Н-титанатів одержували рідкофазним методом шляхом по-краплинного введення  $\text{TiCl}_4$  у соляну кислоту або дистильовану воду. 100 мл  $\text{TiCl}_4$  суміщали з 50 мл гідролізуючого реагента.

Охолодження реакційного середовища під час гідролізу  $\text{TiCl}_4$  і розкислення продуктів реакції здійснювали з допомогою водяної бані. Температуру води  $\sim -10 \div 0^\circ\text{C}$  у бані підтримували за допомогою льоду та за рахунок ендотермічного ефекту при розчиненні у ній  $\text{NaCl}$ .

Загідролізований продукт розбавляли дистильованою водою до густини  $167 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ .

Розкислення загідролізованого продукту здійснювали кристалічним  $\text{NaHCO}_3$  та водним

розчином NaOH.

Замішування порошкового  $\text{NaHCO}_3$  у реакційне середовище при одержанні зразка 1 дозволяє підняти рН середовища із -3,5 до  $5 \div 6$  без різкого зростання температури.

Осаджений гелевидний продукт відмивали дистильованою водою до відсутності у промивних водах NaCl.

Відмитий і відділений від води продукт висушували при температурі  $18-24^\circ\text{C}$  у ексікаторі, в якому частина об'єму була заповнена попередньо дегідратованим силікагелем.

Технологічні умови одержання дослідних зразків показані в таблиці 1.

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) Н-титанатів записували 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 ксерогелевидних наночастинок Н-титанату вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ), прилад JEM-100 CX II та растрового електронного мікроскопа (SEM), прилади JSM 6700F, і JSM 6490LV/HV фірми JEOL. Прискорююча напруга при роботі ТЕМ складала 100 кВ, а SEM –  $10-30 \text{ кВ}$  відповідно.

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 (ОКР) дослідних зразків у напрямку, перпендикулярному до групи площин із індексами (hkl), визначали за рівнянням Шеррера [19]:

$$\langle d \rangle = \frac{0,9\lambda}{\beta_s \cos \theta}, \quad \text{де } \beta_s - \text{інтегральна ширина}$$

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

Термічну дегідратацію дослідних зразків вивчали методом дериватографії (дериватограф Q-1500D, фірма «МОМ», Угорщина) при швидкості нагріву  $10 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$ .

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

Прожарювання дослідних зразків ортотитанової кислоти здійснювали в електричній муфельній печі SNOL 7,2 / 1100. Жаростійкими контейнерами при відпалі порошкоподібного  $\text{H}_4\text{TiO}_4$  служили пробірки, виготовлені з кварцового скла. Тривалість відпалу порошкового матеріалу становила 1 годину.

Спектри електронного парамагнітного резонансу (спектри ЕПР) в матеріалах реєстрували з допомогою приладу ELEXSYS 15/22.5 (Bruker). Частота джерела надвисокої частоти (НВЧ) у спектрометрі становила  $9,857 \text{ ГГц}$ . Модуляція магнітного поля здійснювалася з частотою  $100 \text{ кГц}$ .

Для графічного представлення експериментальних результатів використовували програму «Pest WinSim» на основі алгоритму оптимізації LMB1 [20]. При розрахунках використовували лоренцівську форму резонансних ліній.

Знебарвлення водного розчину МБ визначали з допомогою спектрофотометра SPECOL 211 (довжина хвилі  $656 \text{ нм}$ ).

$20 \text{ мл } 10^{-4} \text{ М}$  розчину МБ містив  $10 \text{ мг}$  Н-титанату та  $0,4 \text{ мл}$  одномолярного розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Знебарвлення дисперсій здійснювали при їх перемішуванні з допомогою шейкера. Перед вимірюванням оптичної густини частинки Н-титанату в дисперсії осаджували шляхом центрифугування.

## II. Результати та їх обговорення

Під час солянокислотного гідролізу  $\text{TiCl}_4$  не спостерігається зменшення швидкості реакції в порівнянні з водним гідролізом тетрахлориду титану.

Гідроліз  $\text{TiCl}_4$  і газовиділення  $\text{HCl}$  здійснюється зразу ж після суміщення тетрахлориду титану із солянокислотним середовищем. При цьому не реєструється зменшення температури реакційного середовища.

Оскільки утворення ОН груп та атомарного водню здійснюється без десольватизації молекул води в солянокислотному реакційному середовищі, можна дійти висновку, що зазначені компоненти утворюються у результаті гомолітичного розриву

Таблиця 1

Умови синтезу дослідних зразків.

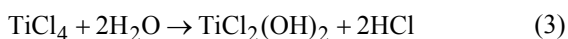
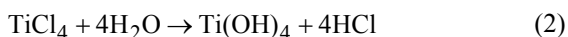
№ зразка	Титановмісний прекурсор	Реакційне середовище	Температура середовища при гідролізі, $^\circ\text{C}$	рН середовища	Розкислювач	Температура середовища при розкисненні, $^\circ\text{C}$
1	$\text{TiCl}_4$	Соляна кислота	$-7 \div 15$	-3,5	$\text{NaHCO}_3$	$20 \div 30$
2	$\text{TiCl}_4$	Соляна кислота	$-7 \div 15$	-3,5	NaOH	$30 \div 50$
3	$\text{TiCl}_4$	Вода	$20 \div 50$	-0,9	NaOH	$40 \div 60$

зв'язку в молекулі води:



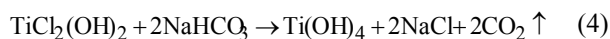
Роль каталізатора у даному процесі виконує тетрахлорид титану.

Характерно, що в результаті солянокислотного гідролізу тільки 70 % молекул  $\text{TiCl}_4$  перетворюється в  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  (реакція 2), а решта 30% молекул утворюють гідроксидхлорид  $\text{TiCl}_2(\text{OH})_2$  (реакція 3):

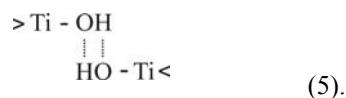


Молекули ортотитанової кислоти  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  або  $\text{H}_4\text{TiO}_4$  у солянокислотному середовищі не взаємодіють між собою і не утворюють  $\text{Ti-O-Ti}$  зв'язків.

При розкисленні продуктів реакції содою завершується гідроліз гідроксидхлориду титану



і відбувається конденсація  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . Причому міжмолекулярне зрощення при формуванні рентгеноаморфних твердих наночастинок відбувається за рахунок водневих зв'язків між атомами кисню та атомами водню сусідніх гідроксильних груп



На рисунку 1 показаний ІЧ спектр продуктів реакції 2, 3 у реакційному середовищі.

ІЧ спектральні дослідження титановмісних продуктів реакцій 2, 3 вказують, що крім гідролізу  $\text{TiCl}_4$  у реакційному середовищі здійснюється перебіг побічних реакцій, пов'язаних із утворенням супероксидного аніон-радикала  $\text{O}_2^-$ .

Співставлення наявних у спектрі частот смуг поглинання із частотами коливних мод кисеньвмісних молекул вказує на те, що інтенсивна смуга з максимумом при  $882 \text{ cm}^{-1}$  належить коливанням подвійного зв'язку між атомами кисню у молекулі  $\text{H}_2\text{O}_2$  [21].

Смугу при  $1629 \text{ cm}^{-1}$  ми приписуємо деформаційним коливанням  $\text{O-H}$  зв'язку у молекулах  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , а смугу при  $1609 \text{ cm}^{-1}$  відповідно коливан

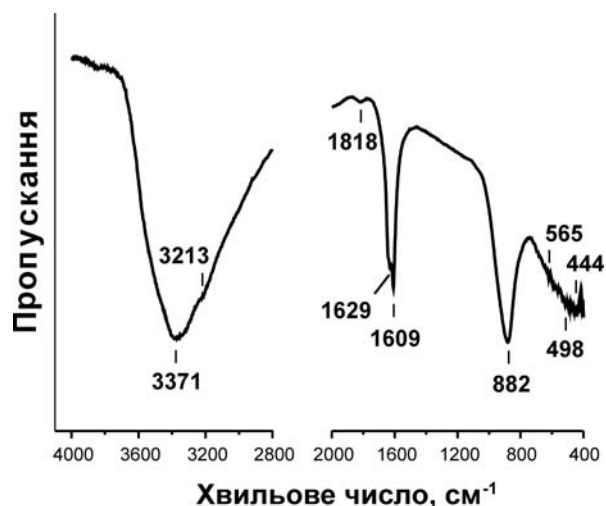


Рис. 1. ІЧ спектр продуктів реакцій 2,3 у реакційному середовищі.

ням воднево-кисневого зв'язку в молекулах води реакційного середовища.

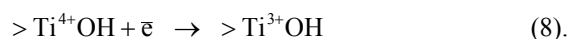
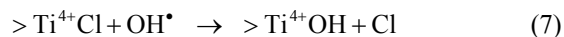
Валентні коливання  $\text{O-H}$  зв'язку молекул води реакційного середовища проявляються у спектрі широкою й інтенсивною смугою з максимумом при  $3371 \text{ cm}^{-1}$ . Максимум коливань вказаного зв'язку у молекулах чистої води реєструється при  $3755-3610 \text{ cm}^{-1}$  [22].

Деформаційним коливанням зв'язку  $\text{Ti-O}$  у мономерних молекулах  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  належать смуги при  $444 \text{ cm}^{-1}$  та  $565 \text{ cm}^{-1}$ .

Інша смуга із максимумом при  $498 \text{ cm}^{-1}$  пов'язана з коливаннями зв'язку  $\text{Ti-Cl}$  [21].

З'ясуємо причини утворення значної концентрації пероксиду водню у реакційному середовищі.

Наявність в солянокислотному середовищі радикалів  $\text{H}^\bullet$  та  $\text{OH}^\bullet$ , утворених в результаті гомолітичного розриву зв'язків у молекулах  $\text{H}_2\text{O}$ , приводить до перебігу наступних реакцій:



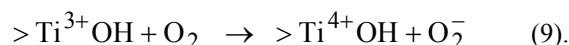
Залучення атомами титану молекул  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  на свою орбіту електронів із реакційного середовища зменшує їх електровалентність з 4 до 3.

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики дослідних зразків.

№ зразка	Питома поверхня, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Насипна густина, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	Втрата води при нагріванні до $600^\circ\text{C}$ , мас. %	Наявність кристалічної фази, мас. %	Узагальнена формула матеріалу
1	310	135	35,3	-	$\text{H}_4\text{TiO}_4$
2	260	167	19,1	-	$\text{H}_2\text{TiO}_3$
3	320	189	15,4	~ 2	$\text{TiO}_2 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$

Абсорбовані середовищем із атмосфери молекули кисню перетворюються у супероксид-іони:



Наявність супероксид-іонів  $O_2^-$  спричинює утворення пероксиду водню:



Фізико-хімічні характеристики дослідних зразків приведені у таблиці 2.

Хімічна природа гідролізуючого реагента, температура реакційного середовища, спосіб розкислення загідролізованого продукту впливають на ступінь гідроксильованості матеріалу, його питому поверхню та морфологію частинок.

Після висушування дослідні зразки мали різну насипну густину. Із зменшенням ступеня гідроксильованості рихлість матеріалу знижується.

Частинки ортотитанової кислоти та інші синтезовані матеріали є рентгеноаморфними (рис. 2).

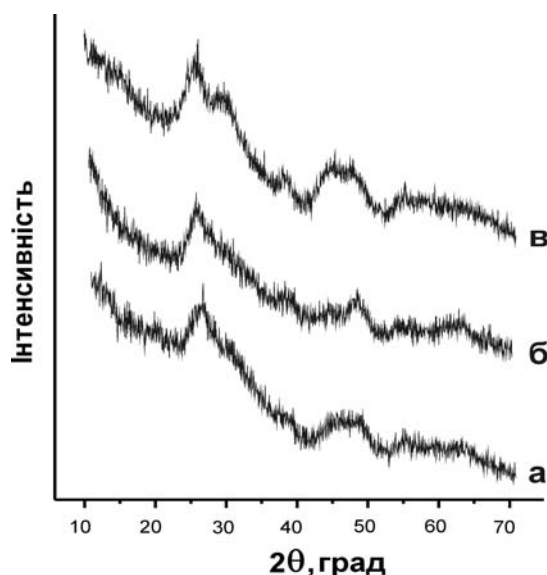


Рис. 2. Рентгенограми дослідних зразків 1(а), 2(б) та 3(в).

Фотографії частинок  $H_4TiO_4$  показані на рисунку 3. На фотографіях, одержаних з допомогою растрового та трансмісійного електронного мікроскопів, можна побачити зернисті частинки розміром 100-200 нм, які сформовані із первинних частинок 3-5 нм (рис. 3 (а,б)). У свою чергу скоагульовані зерна утворюють ксерогелевидні частинки 5÷250 мкм (рис. 3 (в,г)).

Нагрівання частинок ортотитанової кислоти супроводжується дегідратацією матеріалу. На гравіметричній залежності втрата маси (крива 1, рис. 4) в результаті вилучення води здійснюється в інтервалі температур 30-480 °С. Максимальна швидкість дегідратації реєструється при температурі 125 °С (крива 2, рис. 4).

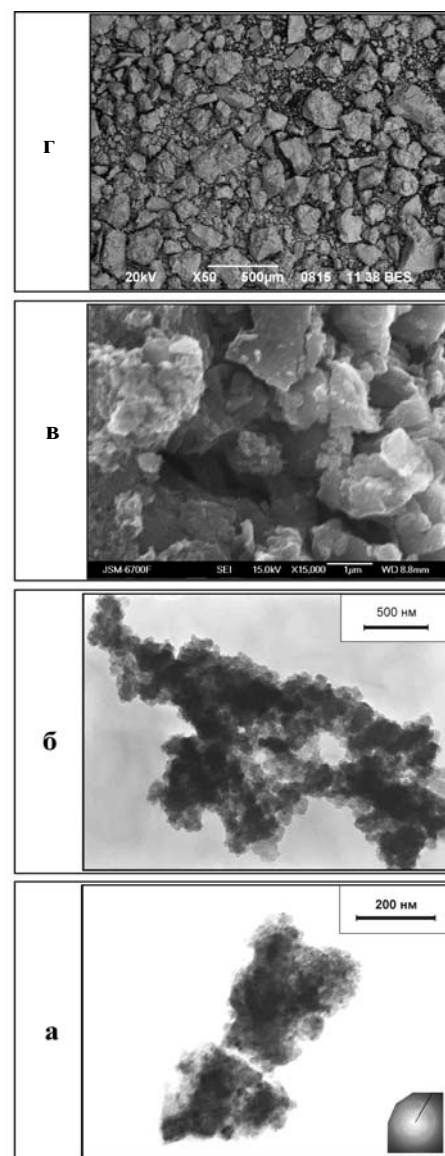


Рис. 3. Зображення частинок  $H_4TiO_4$ . У нижньому правому куті фотографії (а) показана електроннограма матеріалу.

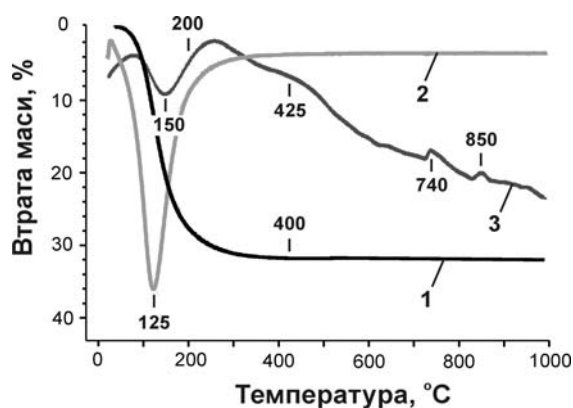
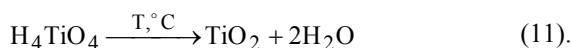


Рис. 4. Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціально-термічна залежності (3) одержані в результаті дериватографічного аналізу  $H_4TiO_4$ .

На кривій диференціально-термічного аналізу (крива 3, рис. 4) екзотермічний ефект у температурному інтервалі 200÷425 °С обумовлений структурною перебудовою матеріалу, а саме утворенням містків >Ti-O-Ti< між сусідніми атомами титану та зміною тетраедричного оточення атомів титану щодо атомів кисню на октаедричне оточення, яке характерне для всіх кристалічних модифікацій TiO<sub>2</sub>.

Дегідратація H<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> приводить до утворення діоксиду титану



Кристалізація TiO<sub>2</sub> на диференціально-термічній залежності проявляється двома незначними екзотермічними ефектами з максимумами при температурі 740 та 850 °С.

Ізотермічний нагрів H<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> при температурах 200, 400 та 600 °С протягом 1 години дозволяє більш детально з'ясувати особливості кристалізації TiO<sub>2</sub>.

На рентгенограмах зразка 1, прожареного при температурі 200 та 400 °С, реєструється кристалічна фаза анатазу.

Прожарювання матеріалу при 600 °С сприяє утворенню анатазу та брукіту.

Ми з'ясували, що розміри ОКР анатазної фази у зразках, прожарених при температурі 200, 400 та 600 °С, становлять відповідно 3÷5, 6÷10 та 5÷10 нм.

У таблиці 3 приведені структурні характеристики кристалічних фаз, що утворюються під час прожарювання H<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> при різних температурах.

На рисунку 5 представлені ІЧ-спектри дослідних зразків 1-3.

Смуги поглинання в спектрах зразків 1-3 у довгохвильовій області, а саме з максимумами при 500-531 см<sup>-1</sup> та 669-752 см<sup>-1</sup>, пов'язані з деформаційними коливаннями зв'язку Ti-O в Н-титанатах та гідратованому TiO<sub>2</sub> [22-24].

У спектрах дослідних зразків поглинання при 875-885 см<sup>-1</sup> та 1384-1397 см<sup>-1</sup> належить коливанням зв'язку O-O в адсорбованих молекулах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а смуги у інтервалі 1300-1000 см<sup>-1</sup> з максимумом при 1026 см<sup>-1</sup> спричинені коливаннями зазначеного зв'язку в адсорбованих молекулах озону [25].

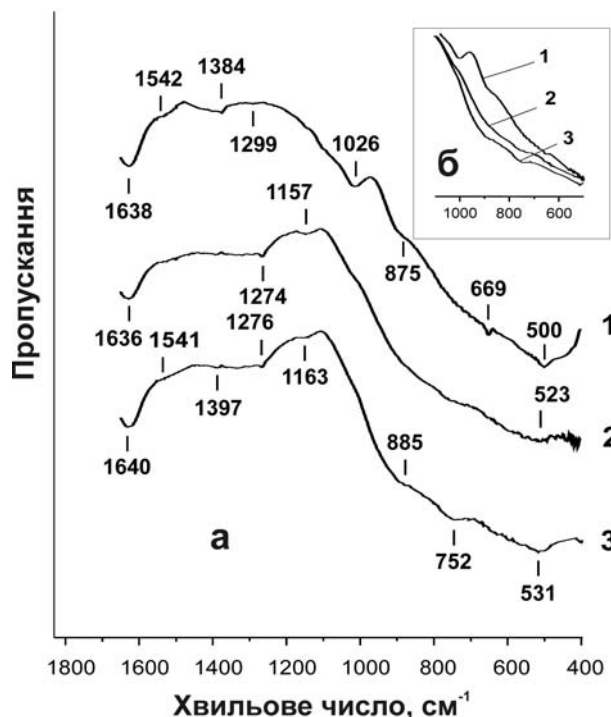


Рис. 5. ІЧ спектри дослідних зразків 1(1), 2(2) та 3(3): а – несуміщені; б – суміщені.

Смуги із максимумом при 1638-1640 см<sup>-1</sup> обумовлені деформаційними коливаннями ОН груп у досліджуваних матеріалах, а смугу при 1541-1542 см<sup>-1</sup> ми пов'язуємо з коливаннями ОН груп в молекулах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Суміщення ІЧ спектрів зразків 1-3 (рис. 5,б) ілюструє зсув спектру поглинання в діапазоні 400-1100 см<sup>-1</sup> у короткохвильову область. Цей зсув пов'язаний із структурними змінами в матеріалах, а саме зменшенням довжини зв'язку Ti-O в результаті їх дегідратації.

Наявність у синтезованих матеріалах атомів та адсорбованих молекул, що містять неспарені електрони, повинна проявитися вибіркоким резонансним поглинанням електромагнітного випромінювання при їх дослідженні методом ЕПР.

Таблиця 3

Структурні характеристики кристалічних фаз TiO<sub>2</sub>

Структурні характеристики матеріалу	Температура прожарювання ортотитанової кислоти, °С		
	200	400	600
Фазовий склад матеріалу та їх об'ємний вміст, %	Анатаз - 100	Анатаз - 100	Анатаз - 96 Брукіт - 4
Параметри комірки фаз, Å			
Анатаз	a=3,7921 c=9,5311	a=3,78946 c=9,47858	a*=3,78926 c*=9,4737
Брукіт	-	-	a=5,500 b=9,305 c=5,042
Похибка вимірювання	Δa=±0,0075 Δc=±0,0075	Δa=±0,00068 Δc=±0,00179	Δa*=±0,00084 Δc*=±0,0021

Даний метод широко використовується для вивчення хімічного оточення неспарених електронів у парамагнітній речовині [12-14].

На рисунку 6 представлені спектри ЕПР дослідних зразків 1-3. Явище ЕПР в дослідних матеріалах вивчали при температурі 20 °С.

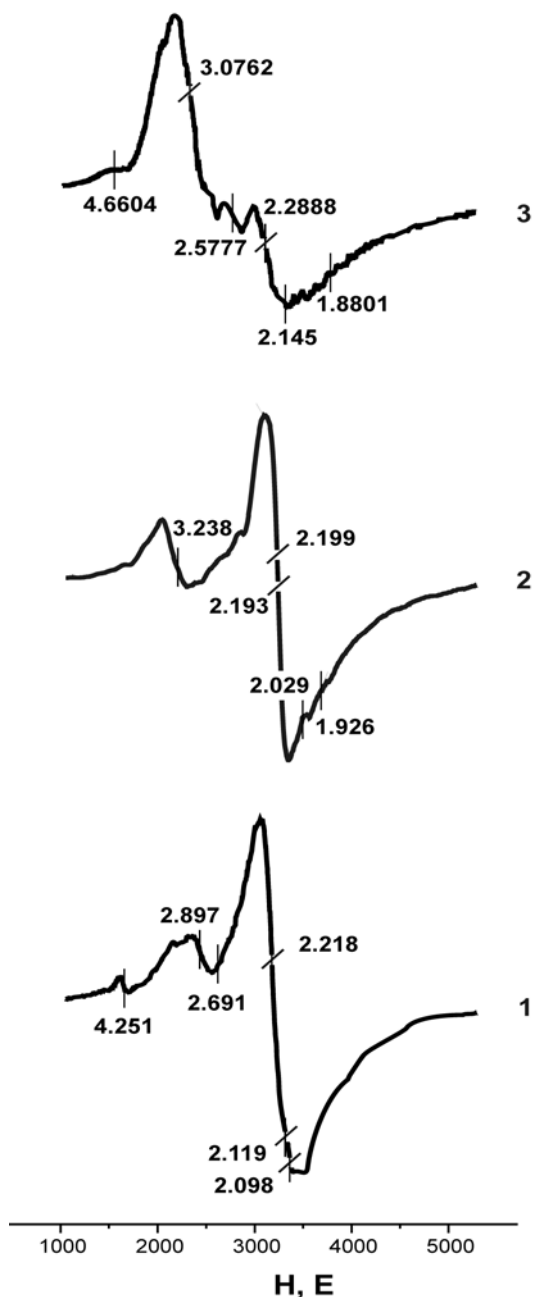


Рис. 6. Спектри ЕПР досліджуваних зразків 1(1), 2(2) та 3(3).

Значення g-фактора, напруженість магнітного поля (H), при якій зареєстроване резонансне поглинання та інтенсивність парціальної компоненти (I) в спектрах ЕПР досліджуваних матеріалів приведені в таблиці 4.

Аналіз приведених в таблиці параметрів дозволяє виявити, що найбільшу інтенсивність у спектрах ЕПР дослідних зразків 1-3 мають відповідно парціальні

компоненти з  $g=2,119$  ( $I=56,6\%$ );  $g=2,199$  ( $I=48,5\%$ ) та  $g=4,238$  ( $I=48,5\%$ ).

Поглинання із  $g=2,029\div 2,098$  ми приписуємо неспареному електрону хемосорбованого іона  $O_2^-$ , а з  $g=2,119\div 2,218$  –  $O_3^-$ . Сигналу з  $g=1,926$  у спектрі зразка 2 відповідає неспарений електрон у атомі  $Ti^{3+}$  [13].

Значна доля резонансного поглинання в спектрах зразків 1 та 3 відповідає  $g=2,406\div 2,691$ . Підвищену рухливість електронів із вказаним g-фактором, ймовірно, демонструють адсорбовані радикали  $O_2H^*$ .

Резонансні поглинання з  $g=3,238\div 4,238$  належать колективізованим електронам в рідкій фазі адсорбованого електроліту.

Вивчення процесу знебарвлення розчину МБ пероксидом водню показало, що деструкція барвника здійснюється тільки при наявності у розчині каталізатора (досліджуваного матеріалу).

Таблиця 4

Параметри спектрів ЕПР дослідних зразків

№ поглинання	Зразок 1		
	g	H, E	I, %
1	2,098	3361	0,9
2	2,119	3327	56,6
3	2,218	3179	13,7
4	2,691	2620	27,1
5	2,897	2434	1,6
6	4,251	1659	0,1
	Зразок 2		
1	1,926	3661	1,0
2	2,029	3474	1,1
3	2,193	3215	15,7
4	2,199	3207	48,5
5	3,238	2178	33,7
	Зразок 3		
1	2,126	3317	3,3
2	2,201	3204	3,5
3	2,295	3072	1,0
4	2,406	2931	33,5
5	2,684	2627	10,1
6	4,088	1725	0,1
7	4,238	1664	48,5

Дослідні зразки виявили різну каталітичну активність, що зумовлено у першу чергу хімічною природою активних центрів на поверхні наночастинок, а також морфологією матеріалу.

Реакція знебарвлення МБ виявилася першого порядку. Тому для розрахунку константи її швидкості (K) і концентрації реагуючої речовини у будь-який момент часу (t) використовували рівняння

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C}{C_0} \quad (12)$$

$$C = C_0 \exp(-Kt) \quad (13)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація МБ в розчині;  $C$  – концентрація у момент часу  $t$ .

Час напіврозпаду МБ ( $t_{1/2}$ ), при якому  $C = 0,5C_0$  визначали за формулою

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \ln \frac{C}{0,5C_0} = \frac{\ln 2}{2} = \frac{0,693}{K} \quad (14).$$

Графічні залежності  $\ln C/C_0$  від часу знебарвлення МБ у результаті каталітичної дії зразків 1-3 показані на рисунку 7, а кінетичні параметри перебігу реакцій представлені в таблиці 5.

Отже, серед досліджуваних матеріалів найбільшу каталітичну активність щодо знебарвлення МБ за участю  $H_2O_2$  проявляє ортотитанова кислота. Час напіврозкладу барвника метатитановою кислотою щодо часу напіврозкладу ортотитанової кислоти зростає у 2,3 рази, а час напіврозкладу за участю гідратованого  $TiO_2$  – у 5,4 рази.

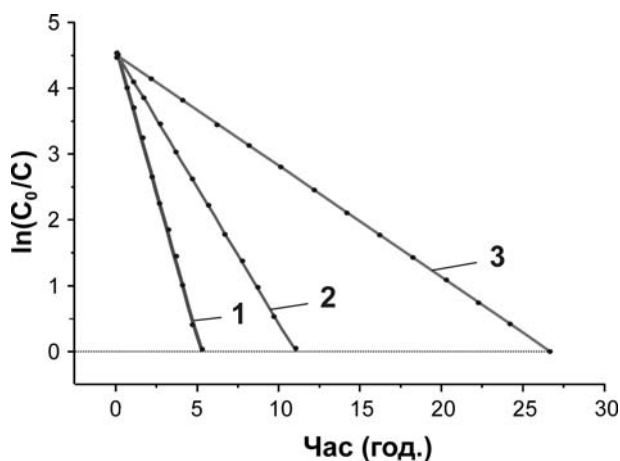


Рис. 7. Кінетика знебарвлення МБ перексидом водню за участю дослідних зразків 1(1), 2(2) та 3(3).

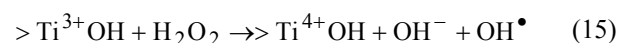
Таблиця 5

Кінетичні характеристики реакції знебарвлення

Найменування каталізатора	$K, \text{хв}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{хв}$	Похибка вимірювання, %
Зразок 1	0,016	43	16
Зразок 2	0,007	99	6
Зразок 3	0,003	231	5

Під час знебарвлення МБ дослідні зразки 1-3 активно сорбують  $H_2O_2$  і при цьому набувають яскраво-жовтого кольору.

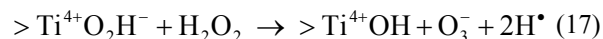
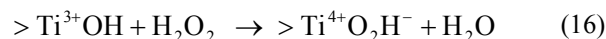
Автори [18] вважають, що знебарвлення МБ в присутності перексиду водню здійснюється  $OH^\bullet$  групами, які утворюються у результаті реакції



Однак, окислення МБ може відбуватися більш ефективно за участю молекул озону. У

адсорбованому вигляді вони ресструються в ІЧ спектрах досліджуваних матеріалів.

Утворення озону здійснюється внаслідок перебігу наступних реакцій



При цьому конверсія атомарного водню в катіон за рівнянням (6) сприяє утворенню вільного електрону для поновлення на поверхні титановмісного каталізатора реакційних центрів  $>Ti^{3+}OH$ .

## Висновки

Використання в якості гідролізуючого реагенту  $TiCl_4$  соляної кислоти та розкислення загідролізованого продукту кристалічним  $NaHCO_3$  дозволяє сформувати структуру ортотитанової кислоти без утворення  $>Ti-O-Ti<$  зв'язків.

Зрощення мономерних молекул  $Ti(OH)_4$  здійснюється за рахунок утворення між атомами кисню та атомами водню сусідніх  $OH$  груп водневого зв'язку.

У процесі солянокислотного гідролізу  $TiCl_4$  відбуваються побічні реакції за участю супероксидного іона  $O_2^-$ , які приводять до утворення в реакційному середовищі  $H_2O_2$ .

З'ясовано, що гідроліз  $TiCl_4$  здійснюється групами, які утворюються в результаті гомолітичного розриву зв'язку у молекулах  $H_2O$ .

Ортотитанова кислота є ефективним каталізатором окислення органічних речовин за участю  $H_2O_2$ .

Встановлено, що знебарвлення розчину метиленового блакитного в присутності  $H_2O_2$  здійснюється аніонами озону  $O_3^-$ . Їх утворення відбувається за участю реакційних центрів  $>Ti^{3+}OH$  поверхні наночастинок  $H_4TiO_4$ .

Дисперсії ортотитанової кислоти у водному розчині  $H_2O_2$  можуть знайти використання в медицині для знезараження гнійних ран, хірургічного інструменту, в технологічних процесах очищення питної води та, наприклад, при хіміко-механічному поліруванні поверхні напівпровідникових монокристалів.

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

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

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

**Джура У.Я.** – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії.

**Миронюк Л.І.** – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії.



- [1] Я.Г. Горощенко. *Химия титана*. Наук. Думка, К. 416 с. (1970).
- [2] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, У.Я. Джура. Синтез, будова та електрохімічні властивості рентгеноаморфного  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  // *Фізика і хімія твердого тіла*, **9**(1). сс. 36-50 (2008).
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] 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).
- [6] R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando. Alkali metal cation intercalation properties of titanate nanotubes // *Chem. Commun.*, **5**, pp. 948 (2005).
- [7] 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).
- [8] С.И. Печенюк. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами // *Успехи химии*, **61**(4), сс.711-733 (1992).
- [9] І.Ф. Миронюк. Особливості солянокислотного гідролізу тетрахлориду кремнію // *Укр.хім.журн.*, **66**(3), сс. 19-22 (2000).
- [10] І.Ф. Миронюк. Хімічні перетворення в системі  $\text{SiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$  при стехіометричному співвідношенні компонентів // *Укр.хім.журн.*, **66**(7), сс. 17-20 (2000).
- [11] Е.П. Талзи. Ключевые интермедиаты селективного окисления // *Соросовский образовательный журнал*, **6**(7), сс. 35-41 (2000).
- [12] D. Srinivas, P. Manikandan, S.C. Laha, R. Kumar, P. Ratnasamy. Reactive oxo-titanium species in titanosilicate molecular sieves: EPR investigations and structure-activity correlations // *Journal of Catalysis*, **217**, pp. 160-171 (2003).
- [13] C. Canevali, F. Morazzoni, R. Scotti, I.R. Bellobono, M. Giusti, M. Sommariva, M. D'Arienzo, A. Testino, A. Musinu, C. Cannas. Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  with Enhanced Photoinduced Charge Separation as Catalyst for the Phenol Degradation // *International Journal of Photoenergy*, **2006**, p. 90809 (2006).
- [14] M.J. Coronado, J. Maira, J.C. Conesa, K.L. Yeung, V. Augugliaro, J. Soria. EPR Study of the Surface Characteristics of Nanostructured  $\text{TiO}_2$  under UV Irradiation // *Langmuir*, **17**, pp. 5368-5374 (2001).
- [15] V.M. Gun'ko, J.P. Blitz, V.I. Zarko, V.V. Turova, E.M. Pakhlov, O.I. Oranska, E.V. Goncharuk, Y.I. Gornikov, V.S. Sergeev, T.V. Kulik, B.B. Palyanytsya and R.K. Samala. Structural and adsorption characteristics and catalytic activity of titania and titania-containing nanomaterials // *Journal of Colloid and Interface Science*, **330**(1), pp. 125-137 (2009).
- [16] Е.В. Гончарук, В.Н. Мищенко, В.И. Зарко, В.М. Гунько. Влияние состава и строения титанокремнеземов на их фотокаталитическую активность в реакции деструкции метиленового голубого // *Теорет. и эксперим. химия*, **42**(1), сс. 23-28 (2006).
- [17] ZhiQiang Song, HaiYan Xu, KunWei Li, Hao Wang, and Hui Yan. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of titanium acid  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanosheets // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **239**(1-2), pp. 87-91 (2005).
- [18] C. Random, S. Wongnawa, P. Boonsin. Bleaching of Methylene Blue by Hydrated Titanium Dioxide // *ScienceAsia*, **30**, pp. 149-156 (2004).
- [19] D.R. Duling. Simulation of Multiple Isotropic Spin Trap EPR Spectra // *Journal of Magnetic Resonance, Series B*, **104**, pp. 105-110 (1994).
- [20] H. P. Klug and L. E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New York, 966p. (1954).
- [21] *Молекулярные постоянные неорганических соединений* // Под ред. докт.хим.наук Краснова К.С. – Л.Химия, 448с. (1979).
- [22] Г.В. Юхневич. *Инфракрасная спектроскопия воды*. Наука, М. 207с. (1973).
- [23] 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).
- [24] G. Busca, G. Ramis, J.M. Gallardo Amores, V.S. Escribano, P. Piagglo. FT Raman FTIR studies of titanias and metatitanate powders // *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **90**(20), pp. 3181-3190 (1994).
- [25] Weijun Zheng, David Jewitt, and Ralf I. Kaiser. Formation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide in Electron Irradiated Crystalline Water Ice // *The Astrophysical Journal*, **639**, pp. 534-548 (2006).

I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, U.Ya. Dzhura, L.I. Myronyuk

## Preparation of Orthotitanic Acid and Analysis of Its Catalytic Properties

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

This work determines the technological aspects of liquid-phase synthesis of orthotitanic acid ( $H_4TiO_4$ ). Using  $TiCl_4$  as feedstock, the hydrolysis of precursor was performed with muriatic acid, and the deoxidization of hydrolyzed reaction products was performed with crystalline  $NaHCO_3$ . It has been proved that in such a way, the structure of orthotitanic acid is formed as a result of accretion of monomeric  $Ti(OH)_4$  molecules due to formation of hydrogen connection between the oxygen atoms and hydrogen atoms of adjacent OH groups.

Xerogel-type particles of acid are X-ray-amorphous, and its specific surface makes  $\sim 320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

It is discovered that in the process of muriatic hydrolysis of  $TiCl_4$  there are side reactions with the participation of superoxide ion  $O_2^-$ , which result in the formation of  $H_2O$  in the reactionary environment.

It is shown that the hydrolysis of  $TiCl_4$  is performed with  $OH^\bullet$  groups, which are formed as a result of homolytic release in the molecules of  $H_2O$ .

It is found out that  $H_4TiO_4$  is the effective catalyst of organic matters oxidization.

The application of the EPR method and IR spectroscopy made it possible to discover that discolouring of blue methylene solution in the presence of  $H_2O_2$  is performed by ozone molecules, which are formed with the participation of reactionary centers  $>Ti^{3+}OH$  of  $H_4TiO_4$  nanoparticles surface.

Orthotitanic acid dispersions in water solution of  $H_2O_2$  can be used in medicine for disinfection of septic wounds, surgical armaments, in technological processes of drinking water treatment.

**Keywords:** orthotitanic acid, protonic titanate, titanium dioxide, titanium tetrachloride, titanium peroxide, superoxide ion, ozone, reaction of oxidization.