

УДК 544.77.051.5;
PACS 81.07.Wx; 81.16.Be

ISSN 1729-4428

І.Ф. Миرونюк, В.Л. Челядин

Методи одержання діоксиду титану (огляд)

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, e-mail: myrif@rambler.ru

Здійснений літературний огляд рідкофазних та газофазних методів одержання порошкового діоксиду титану з частинками нанометричного масштабу. Показано, що золь-гель технології в поєднанні з методами гідро- або розчинотермального впливу на процеси формування частинок та їх кристалізацію дозволяють одержувати TiO_2 у вигляді сфер, стержнів, волокна, трубок із структурою анатазу, рутилу або брукіту. Темплатний метод застосовується при синтезі монолітних матеріалів – ксерогелю, аерогелю з упорядкованою будовою пор або частинок діоксиду титану.

Інші методи, які передбачають хімічне або електрохімічне окиснення металічного титану, дію ультразвукового поля на реакційне середовище, забезпечують формування масиву впорядкованих, добре закристалізованих частинок у формі віскерів або трубок малого діаметру.

Передбачається, що для залучення у фотохімічних процесах за участю TiO_2 більшої частини видимого спектру випромінювання зросте кількість досліджень, спрямованих на пошук нових способів добування діоксиду титану іонами металів, сполуками на основі галогенів, рідкоземельних елементів.

Ключові слова: наночастинки діоксиду титану, рідкофазні методи одержання; золь-гель технологія.

Стаття постуила до редакції 07.06.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Зміст

Вступ

I. Золь-гель метод

II. Гідротермальний та розчинотермальний методи

III. Темплатний метод

IV. Метод газофазної конденсації

V. Інші методи

Висновки

Вступ

Відкриття Фуджішімом та Хондою [1] в 1972 році явища фотокаталітичного розкладу води на TiO_2 -електроді, опроміненого ультрафіолетом, дало поштовх щодо поглибленого дослідження фізико-хімічних властивостей діоксиду титану, розробки способів одержання порошкових матеріалів з частинками нанометричного масштабу, пошуку нових областей його використання. До зазначеного часу комерційний діоксид титану застосовувався переважно в якості пігмента у лакофарбних та полімерних матеріалах [2], стоматологічних пастах [3] і як компонент сонцезахисної косметики [4].

Утворення в матеріалі електрон-діркових пар (екситонів) при дії світлового випромінювання та стимульований перебіг на поверхні TiO_2 окисно-відновних реакцій за участю адсорбованих гідроксильних груп, молекул води, кисню, приводить

до утворення суперіонів O_2^- , радикалів HO^\bullet , HO_2^\bullet , які здатні активно деструкувати органічні речовини [5-9]. Дане унікальне явище набуває широкого використання для ліквідації забруднення навколишнього середовища, особливо при очистці води від токсичних речовин. Діоксид титану за таких умов є ефективним антибактерицидним засобом [10-12]. Активна окиснююча дія опроміненого TiO_2 може бути використана в медицині для знешкодження ракових клітин [13-16].

Нанокристалічний TiO_2 застосовується як електродний матеріал у сенсibilізованих сонячних комірках [17-19], призначених для перетворення енергії сонячного випромінювання в електричну. Оптимізація електронних властивостей діоксиду титану та органічних сенсibilізованих пігментів дозволила в останній час збільшити конверсійну ефективність комірок від 2-3 % до 10 % [20-25].

Діоксид титану використовується для

виготовлення на його основі фотонних функціональних матеріалів для сучасних оптичних приладів [26-28], плівкового електрохромного покриття [29-32], газових сенсорів [33-35], абсорбентів для накопичення та зберігання водню [36-38].

Передбачається широке застосування титанооксидних матеріалів у якості електродів літійових та літійонних електрохімічних джерел електричної енергії [39]. Їх перевага проявляється у винятковій структурній стабільності при циклічних процесах зарядження-розрядження джерела та великій енергетичній спроможності [40-41].

Фізико-хімічні властивості TiO_2 в значній мірі залежать від ступеня дисперсності матеріалу, морфології та кристалічної будови його частинок.

У даній роботі ставилась мета з'ясувати можливості сучасних методів синтезу діоксиду титану, особливо щодо одержання пористого ксерогелю, аерогелю або наночастинок у вигляді сфер, стержнів, волокна, трубок із структурою анатазу, рутилу або брукіту.

I. Золь-гель метод

Золь-гель метод одержання діоксиду титану поєднує процеси хімічного перетворення розчинів солей титану або титаноорганічних речовин в мономерний гідроксид титану $\text{Ti}(\text{OH})_4$ і його подальшу поліконденсацію з утворенням колоїдних частинок [42-47]. У порівнянні з іншими методами золь-гель технології дають можливість впливати на структуру та морфологію частинок TiO_2 , оптимізувати енергетичні затрати, а також використовувати просте і доступне технологічне обладнання.

На етапі структурного впорядкування та зростання розмірів первинних частинок відбуваються коагуляційні процеси, які приводять до їх агломерування та агрегування. Швидкість перебігу зазначених процесів впливає на дисперсність частинок, їх морфологію та текстуру матеріалу в цілому. Наприклад, в умовах перенасичення реакційного середовища, коли швидкість нуклеації і утворення зародків перевищує швидкість росту частинок, формується метастабільний, недостатньо структурований матеріал з великою кількістю дрібних частинок.

Дуже важливою стадією золь-гель технології є заміна водного дисперсійного середовища на повітряне оточення частинок.

При висушуванні гелю шляхом випаровування його об'єм зменшується на величину, що відповідає об'єму видаленої води. Стиснення гелю супроводжується його перебудовою в основному за рахунок зменшення об'єму великих пор. Це спричинює значні напруження в об'ємі гелю і його розтріскування.

Для запобігання розтріскуванню вилучення води з об'єму гелю здійснюють, наприклад, шляхом її виморожування (сублімації) або в умовах, що

відповідають її надкритичному стану, оскільки за таких умов зникає поверхневий натяг води [48-50].

Висушування так суттєво впливає на будову пор і властивості матеріалів, що їх називають за способом реалізації даного процесу – кріогелі, аерогелі, ксерогелі.

Надкритичний стан, наприклад, води, метанолу, вуглекислоти досягається відповідно при температурі 344; 240 і 31 °C та тиску 22.1; 8.1 і 7.4 МПа.

Для зменшення температури і тиску в автоклаві при надкритичному висушуванні водне середовище синтезованого діоксиду титану переважно заміщують на CO_2 середовище.

Унікальні фізико-хімічні властивості аерогелевидного діоксиду титану обумовлені його високою пористістю, яка може становити ~90% і великою питомою поверхнею – 200-600 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Розміри пор матеріалу можуть бути рівні 2-10 нм.

Згідно способу [51] вихідним прекурсором для одержання анатазного діоксиду титану служив титанілхлорид титану TiOCl_2 . Його отримували покрупинним уведенням дистильованої води в охолоджений до 0 ÷ -5 °C тетрахлорид титану. Концентрований водний розчин TiOCl_2 розбавляли до концентрації 0,5 М і розкисляли NH_4OH до $\text{pH} = 3.5 \div 4.0$. Утворену дисперсію $\text{TiO}(\text{OH})_2$ нагрівали і витримували при температурі 80-100 °C впродовж 3 годин. Очищений від іонів хлору продукт диспергували у водному розчині пероксиду водню із розрахунку 18 масових частин H_2O_2 на 1 масову долю $\text{TiO}(\text{OH})_2$ і термально обробляли при температурі 100 °C у масляній бані протягом 1-7 діб. Дана технологія дозволяє одержувати наночастинки анатазу у вигляді еліпсоїдів. Діаметр частинок може становити 30÷50 нм, а їх довжина – 100÷300 нм (рис. 1).

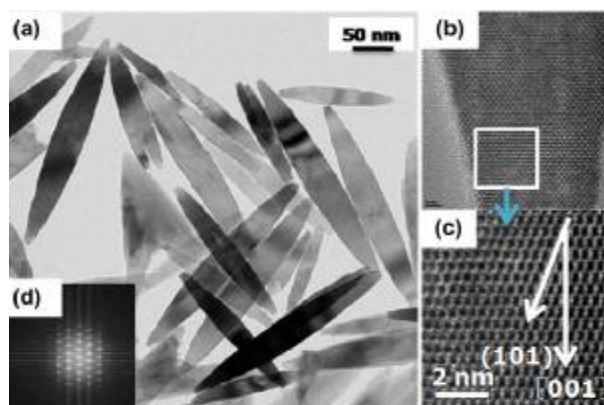


Рис. 1. Наночастинки анатазу еліпсоїдної морфології (а); виділена ділянка поверхні окремої наночастинки (b-c); електронограма матеріалу [51].

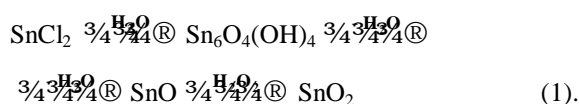
Автори [52] з метою одержання анатазного TiO_2 з великою питомою поверхнею у вихідний розчин $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ добавляли етанол, покрупинно вводили NH_4OH і доводили pH реакційного середовища до 7. Осаджений $\text{TiO}(\text{OH})_2$ відділяли від дисперсійного середовища з допомогою центрифуги і відмивали від іонів $[\text{NH}_4]^+$ і $[\text{SO}_4]^{2-}$ дистильованою водою. Продукт

висушували у вакуумі при температурі 80 °С впродовж 24 годин і витримували 1 годину при температурі 200 °С. Питома поверхня ксерогелевидного TiO₂ становила 760 м² · г⁻¹, а після прожарювання при температурі вище 500 °С утворювався анатазний продукт з питомою поверхнею ~ 200 м² · г⁻¹.

Інший спосіб одержання анатазу [53] передбачає розчинення тетраізопропоксиду титану Ti(OC₃H₇)₄ в ізопропанолі і змішування з водою. Приготовлений розчин підкисляли 65% водним розчином азотної кислоти до рН = 2.5÷3.4 і витримували при температурі 25 °С до утворення гелевидної дисперсії. Гель висушували при температурі 80 °С до повного вилучення ізопропанолу і прожарювали на повітрі 40 годин при температурі 480 °С. Питома поверхня TiO₂ становила 80 м² · г⁻¹.

Згідно зазначеного вище способу для впровадження іонів літію, ніобію або вольфраму у ґратку анатазу легуючі компоненти LiNO₃, K₂NbF₇ чи (NH)₁₀W₁₂O₄₁ добавляли у розчин вихідного прекурсора.

З метою одержання рутильного TiO₂ у вигляді наностержнів довжиною 15-30 нм і діаметром < 10 нм автори [54] TiCl₄ змішували з SnCl₂ · 2H₂O у молярному співвідношенні [Sn]/[Ti] = 0.01 ÷ 0.1. У приготовлену суміш добавляли водний розчин NH₃. Осаджений продукт відмивали від іонів хлору і сумішали з пероксидом водню у співвідношенні [H₂O₂]/[Ti] = 10. Одержану дисперсію розбавляли водою до концентрації Ti⁴⁺ 0,18М і витримували при температурі 100 °С впродовж 4-12 годин. Інкорпорація іонів Sn⁴⁺ у ґратку діоксиду титану ініціювала утворення рутильної фази TiO₂. Даний процес забезпечувався перебігом наступних реакцій:



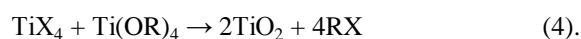
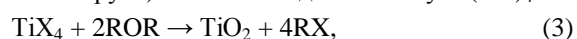
При відсутності структуроформуючої добавки SnO₂ термічний розклад пероксотитанового комплексу приводить до утворення анатазного TiO₂.

Дослідники [55] отримували рутильний продукт у вигляді масиву зорієнтованих наностержнів без використання гідротермальної технології. Для цього метатитанову кислоту змішували з пероксидом водню і соляною кислотою. Приготовлену дисперсію наносили на скляну пластинку покриту струмопровідною плівкою на основі оксиду олова,

допованого іонами хлору, і витримували при температурі 90 °С впродовж 30 годин. Автори вважають, що наявність іонів хлору у реакційному середовищі сприяє росту наностержнів в напрямку [001], оскільки вони селективно адсорбуються на поверхні граней (110). Формування наностержнів здійснювали при концентрації іонів Ti⁴⁺ в реакційному середовищі < 100мМ і рН < 1.

Вирощені на струмопровідній підкладці наностержні рутилу довжиною 400 нм і діаметром 90 нм використані в якості аноду фотосенсибілізованих сонячних комірок DSSCs (Dye-Sensitized Solar Cells).

У ряді способів одержання TiO₂ [56-61] з метою зменшення розміру наночастинок використовують неводні реагенти. Зазначені способи базуються на взаємодії галогенідів титану TiX₄ (X – атоми фтору, хлору, броду або йоду) із кисеньвмісними органічними речовинами, наприклад, ефірами ROR (R – органічна група) або алкоксидами титану Ti(OR)₄:



У роботі [60] автори до бензилового спирту при перемішуванні покрупинно додавали TiCl₄. Об'ємне співвідношення між бензиловим спиртом і тетрахлоридом титану в дослідах змінювали від 20 : 2 до 80 : 1. Після завершення реакційної взаємодії одержану дисперсію, перемішуючи, перетворювали у суспензію діоксиду титану і витримували при температурі 40 °С від 7 до 21 доби. Для вилучення наночастинок із колоїдного розчину їх центрифугували. Осаджений продукт відмивали від домішок етанолом у суміші з тетрагідрофураном. Даний спосіб дозволяє одержувати монодисперсні неагреговані наночастинок TiO₂ анатазної модифікації. Із зростанням температури старіння розміри наночастинок збільшуються від 5.0 нм до 8.3 нм. Прожарювання продукту при температурі 450 °С сприяє утворенню наночастинок розміром ~ 14 нм (рис. 2).

Згідно способу, запропонованого авторами [62], алкоксид титану вводили у нагрітий до температури 300 °С розчин галогеніду титану в гептадекані. Суміщення реагентів здійснювали в захисній інертній атмосфері. Тривалість реакційного процесу не перевищувала 5 хвилин. Для зменшення швидкості росту частинок до розчину галогеніду титану добавляли триоктилфосфіноксид. Характерно,

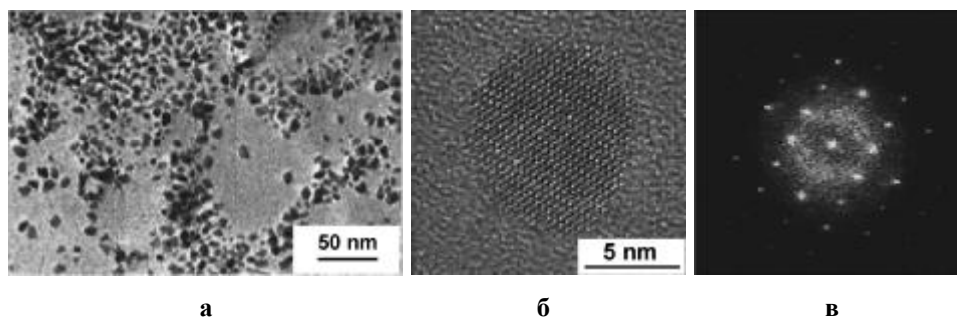


Рис. 2. Зображення наночастинок TiO₂ анатазної модифікації (а,б) та їх електроннограма (в) [61].

що із зростанням нуклеофільності TiX_4 розмір наночастинок анатазу зменшується. Так при використанні у якості прекурсора TiF_4 їх середній розмір становив 9.2 нм, а при застосуванні $TiCl_4$ – 3.8 нм.

У більшості способів золь-гель методу, насамперед для підвищення ступеня кристалічності діоксиду титану, синтезовані наночастинок прожарюють при температурі $> 500\text{ }^\circ\text{C}$ [63-65]. Це приводить до спікання наночастинок і обумовлює зменшення їх питомої поверхні. Очевидно, що в перспективі будуть знайдені інші більш ефективні способи реалізації золь-гель технології для одержання досконало закристалізованих наночастинок TiO_2 .

II. Гідротермальний та розчинотермальний методи

Гідротермальний метод застосовують для одержання однорідних та добре закристалізованих наночастинок TiO_2 [66-68]. Синтез здійснюють у реакторі високого тиску.

Для одержання монокристалічних наностержнів рутилу автори [67] прекурсор $TiCl_3$ змішували з водним розчином етанолу. В окремих дослідах $TiCl_3$ розбавляли водним розчином соляної кислоти, що містила > 15 мас. % HCl . Одержаний розчин у тefлоновому стакані завантажували в автоклав і витримували 18 годин при температурі $180\text{ }^\circ\text{C}$. Осаджений продукт відділяли від дисперсійного середовища та відмивали водою. Відмитий продукт диспергували в етанолі та висушували 5 годин при температурі $80\text{ }^\circ\text{C}$. Даний спосіб дозволяє отримувати наностержні, які у площині січення, перпендикулярній їх довжині, мають квадратну форму з розміром сторони квадрата ~ 40 нм. Довжина наностержнів становить ~ 300 нм (рис. 3, а). Автори виявили, що при підвищеній концентрації HCl в реакційному середовищі формуються складні 3D мікроструктури у вигляді наноквіток рутильного діоксиду титану (рис. 3, б,с).

При гідротермальній синтезі TiO_2 у якості прекурсора використовують оксидгідроксид титану $TiO(OH)_2$, сульфат або нітрат титанілу – $TiOSO_4$, $TiO(NO_3)_2$, титанілшавелеву кислоту $H_2[TiO(C_2O_4)_2]$, хлориди титану $TiCl_3$ або $TiCl_4$ [69-75].

За даними, одержаними в роботі [76], гідротермальна обробка $TiO(OH)_2$ при температурі

$250\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 10 хвилин, 6 та 24 годин приводить до утворення анатазної фази. Розмір кристалітів матеріалу становив 27-47 нм.

Гідротермальна обробка розчину $TiO(NO_3)_2$ з концентрацією $0.25\div 0.5M$ упродовж 6 годин при температурі $250\text{ }^\circ\text{C}$ забезпечує утворення наночастинок рутилу розміром 50-65 нм [77]. За аналогічних умов при використанні $TiOSO_4$ одержується анатазний продукт із розмірами наночастинок 14-20 нм.

Високу стійкість наночастинок анатазу, одержаного із водного розчину $TiOSO_4$, щодо перетворення в рутил з умов тривалої гідротермальної дії пов'язують із структуро-стабілізуючою дією іонів SO_4^{2-} [78].

Кристалічні частинки рутилу розміром 5.4 нм і 26.4 нм були отримані гідротермальним методом із $0.62M$ розчину $TiCl_4$ у воді відповідно при температурі $140\text{ }^\circ\text{C}$ та $200\text{ }^\circ\text{C}$ [79]. Одержання монокристалітів рутилу з розміром 5.4 нм є несподіваним результатом, оскільки вважається, що при розмірах кристалітів менше 14 нм рутил стає метастабільною модифікацією по відношенню до анатазу [80-83]. У іншій роботі [66] із $0.02 M$ розчину $TiCl_4$ у воді при $120\text{ }^\circ\text{C}$ автори отримували частинки анатазу розміром 5-15 нм, а при температурі $250\text{ }^\circ\text{C}$ – частинки рутилу розміром 15-25 нм.

Відкриття вуглецевих нанотрубок і їх унікальних фізико-хімічних властивостей стимулювало дослідників щодо одержання можливих аналогів на основі інших неорганічних сполук.

Уперше нанотрубки TiO_2 отримали автори [84] в гідротермальних умовах при взаємодії порошкового анатазу або рутилу із водним розчином $NaOH$.

Більш детальне вивчення процесів конверсії анатазу та рутилу виявило, що в умовах лужного гідротермального синтезу йде утворення Na -титанатів у вигляді нанотрубок із бездоганною геометричною формою. Їх зовнішній і внутрішній діаметри відповідно становлять 10 нм та 6 нм, а довжина – 60-200 нм. При контактуванні Na -титанатів з розчином HNO_3 або HCl шляхом іонного обміну Na^+ на H^+ утворюється кристалічна політитанатна кислота (H -титанат) з хімічною формулою $H_2Ti_nO_{2n-1}$, де $n = 5, 6, 8$. Одержані нанотрубки H -титанату мають шарувату будову. Відстань між прошарками в матеріалі становить 0.72 нм. Причому у стінці нанотрубки може

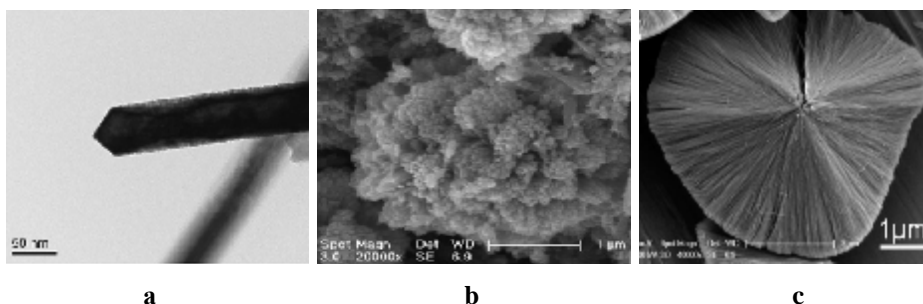


Рис. 3. Зображення наночастинок рутильного TiO_2 в форматі 3D: наностержні (а) та наноквітки (б) [67]; сферична частинка сформована з наностержнів рутилу зорієнтованих радіально від центру до поверхні (с) [68].

міститься від 2 до 10 атомних листів Н-титанату [85]. Дегідратація нанотрубок Н-титанату в результаті прожарювання при температурі < 450 °С трансформує їх у нанотрубки діоксиду титану (рис. 4), які мають метастабільну моноклінну структуру – фаза $\text{TiO}_2(\text{B})$. Характерною особливістю цієї фази є те, що її густина рівна $3.64\text{--}3.76 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ і є меншою за питому густина анатазу.

За даними [86] гідротермальна дія на рентгеноаморфний $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в 10М розчині NaOH приводить до формування 1D структури у вигляді наностержнів $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ тільки при температурі > 200 °С і тривалій 20 годинній експозиції. Розміри наностержнів у діаметрі становлять 60-1300 нм, а в довжину – 0,8-12 мкм. Характерно, що їх прожарювання при температурі 500 °С впродовж 10 годин теж приводить до утворення фази $\text{TiO}_2(\text{B})$.

Нановолокнистий TiO_2 одержують гідротермальним методом, використовуючи в якості прекурсора $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [87]. У даному дослідженні Na -титанат диспергували в 0.05-0.1М розчині HCl і витримували в автоклаві 3-7 дні при температурі 140-170 °С. Синтезований матеріал відмивали від домішок водою і висушували. При формуванні нановолокнистого діоксиду титану дослідники виділяють три етапи. На першому етапі відбувається поступове злущування шаруватого $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Другий етап – формування пластинчастого продукту $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ шляхом заміщення іонів Na^+ на іони H^+ . На третьому етапі із малих пластинок формується нановолокнистий матеріал. При цьому знижується загальна енергія дисперсного матеріалу і зникають внутрішні напруження.

У роботі [88] при одержанні стержневидних наночастинок TiO_2 вихідною сировиною служив рентгеноаморфний діоксид титану. Для його одержання розчин TiOSO_4 розкисляли Na_2CO_3 до $\text{pH} = 9$. Одержаний продукт диспергували в етанолі та добавляли одну із органічних кислот (бензойна, тартатна або лимонна), які мають різний вміст карбоксильних груп. Перед автоклавуванням у дисперсію TiO_2 вводили соляну кислоту і доводили pH до 0.4.

Ріст рутильних наностержнів здійснювався протягом 18 годин при температурі 220 °С. Дослідники виявили, що координаційна взаємодія OH груп TiO_2 та карбоксильних груп органічних кислот обмежує ріст наностержнів у довжину. Даний спосіб дозволяє отримувати наностержні рутилу довжиною 40-80 нм і діаметром 16-30 нм.

Таким чином, в гідротермальних умовах можна отримувати наночастинки TiO_2 у формі пластинок, стержнів, волокна або трубок зі структурою анатазу, рутилу, фази $\text{TiO}_2(\text{B})$ або Н-титанату.

Відмінність розчинотермального методу в порівнянні з гідротермальним полягає в тому, що при його реалізації використовується неводне середовище. При застосуванні в якості розчинника, наприклад, рідких органічних речовин можна значно підвищити температуру реакційного середовища. Розчинотермальний метод забезпечує більш високу ступінь кристалічності синтезованому TiO_2 , а також розмірну однорідність наночастинок [89-95].

Автори [89] використали даний метод для одержання високоактивного анатазного фотокаталізатора. Його отримували шляхом кристалізації рентгеноаморфного TiO_2 в 2-бутанолі при температурі 300 °С. Характерно, що заміна 2-бутанолу на етилегліколь приводить до утворення при зазначеній температурі брукіту. Брукітний діоксид титану набуває досконалої кристалічності тільки після прожарювання при температурі 700 °С.

Використання розчинотермального методу дало можливість авторам [91,96] одержати стержневидні наночастинки TiO_2 із вузьким розподілом за розміром. В одному із способів тетраізопропоксид титану (ТТІР) розчиняли в безводному толуолі. У приготовлений розчин вводили олеїнову кислоту, яка виконувала роль поверхнево-активної речовини (ПАР). Формування наностержнів TiO_2 здійснювалось впродовж 20 годин при температурі 250 °С без перемішування реакційного середовища. Автори з'ясували, що при масовому співвідношенні ТТІР / ПАР / розчинник рівному 1 : 5 : 3 забезпечується формування гантелевидних наностержнів анатазу (рис. 5) [96]. Діаметр наностержнів становив 3-5 нм, а їх довжина – 18-25 нм.

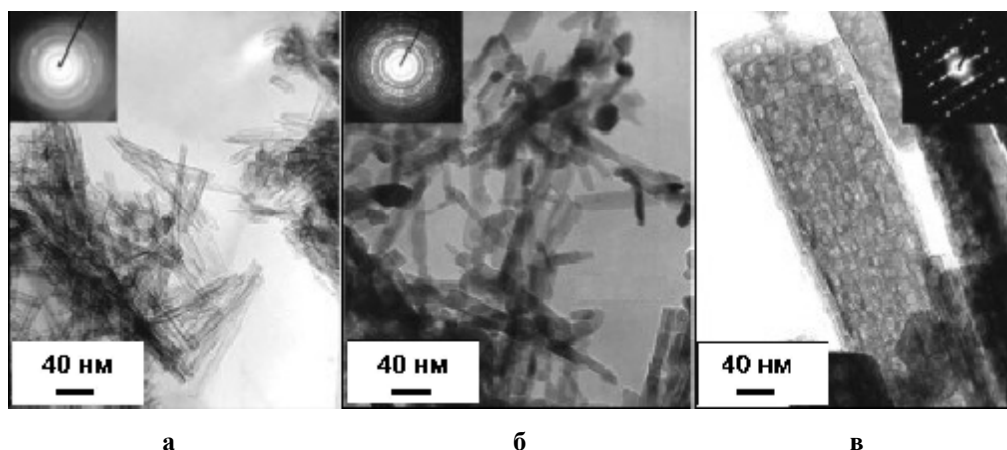


Рис. 4. Зображення нанотрубок (а) та наностержнів моноклінної фази TiO_2 (б, в) [71].

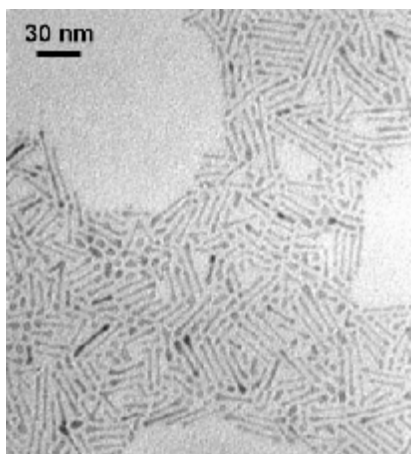


Рис. 5. Зображення гантелевидних наностержнів анатазу отриманого з розчинів при масовому співвідношенні прекурсор / сольвент / ПАР 1:5:3 [96].

У роботі [97] запронований спосіб одержання досконало закристалізованих наночастинок анатазу розміром 5-20 нм шляхом взаємодії ТТІР із кетоном, а саме ацетоном, 2-бутаноном, 3-пентаноном, циклогексаноном, бензофеноном або альдегідом – бутилальдегідом, бензальдегідом в автоклаві, наповненому аргоном упродовж 1-3 днів при температурі 130-200 °С. Молярне співвідношення розчинник / Ti^{4+} становило 10.

Одержаний продукт відокремлювали від реакційного середовища з допомогою центрифуги, відмивали від домішок у хлороформі та дихлорметані та висушували у вакуумі.

Автори [60] вважають, що негідролітичні способи одержання TiO_2 є більш елегантними у порівнянні із способами, в яких передбачається гідроліз титановмісного прекурсора.

Ш. Темплатний метод

Темплатний метод знайшов застосування при одержанні діоксиду титану у вигляді наностержнів, нанотрубок або пористих матеріалів із однорозмірними і зорієнтованими в одному напрямку порами.

Синтез таких матеріалів здійснюється в об'ємі пор іншого матеріалу – темплата (анг. template – шаблон, лекало), що має відповідну пористу структуру, використовуючи для осадження TiO_2 рідкофазні золь-гель технології.

Автори [98] в якості темплата при одержанні наностержнів анатазу або рутилу використовували пористу мембрану на основі оксиду алюмінію (Al_2O_3 мембрана). Тетраізопропоксид титану, як прекурсор для утворення TiO_2 , розчиняли в суміші етанолу, ацетилацетону і води. Al_2O_3 мембрану занурювали у розчин ТТІР, розігрітий до температури кипіння етанолу, і витримували 10 хвилин. Після цього її сушили і прожарювали при температурі вище 400 °С протягом 10 годин. Для видалення темплата мембрану розчиняли в 10 % водному розчині H_3PO_4 . Діаметр отриманих

наностержнів становив від 100 до 300 нм, а їх довжина – декілька мікрометрів.

Для одержання нанотрубок TiO_2 простим золь-гель методом в якості темплата теж застосовували Al_2O_3 мембрану [99-104].

У роботі [102] ТТІР змішували з 2-пропанолом і 2,4-пентандіоном. Мембрану просочували приготовленим розчином і зразу його вилучали із пор з допомогою вакууму. Прекурсор, залишки якого утримувалися поверхнею пор, гідролізували парою води або соляної кислоти протягом 24 годин. Темплату із осадженою на поверхні пор плівкою TiO_2 висушували при кімнатній температурі. Після цього її прожарювали 2 години при температурі 400 °С і охолоджували до кімнатної температури з швидкістю 2 °С · год⁻¹. Мембрану темплата розчиняли у водному розчині 6М NaOH впродовж декількох хвилин.

В іншому способі [104] для одержання нанотрубок діоксиду титану на поверхні пор Al_2O_3 мембрани формували плівку TiO_2 шляхом тривалого її контактування (12-48 годин) із розбавленим розчином TiF_4 (рН = 2.1). Отримані після вилучення темплата нанотрубки діоксиду титану зображені на рис. 6.

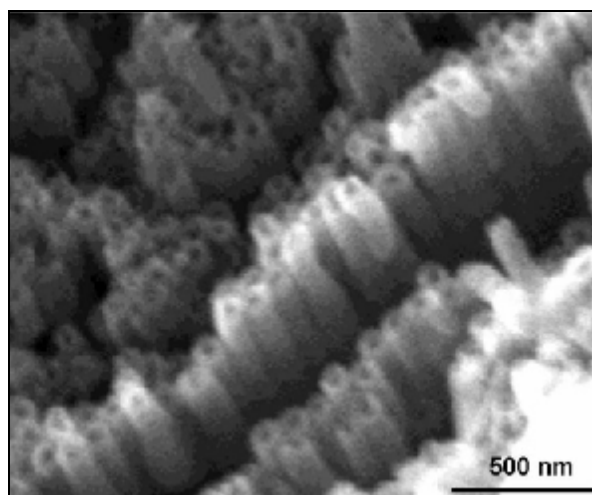


Рис. 6. Нанотрубки TiO_2 , які одержані при використанні в якості темплата Al_2O_3 мембрани [96].

Значним досягненням у синтезі пористих неорганічних матеріалів на основі оксидів металів стали результати дослідників корпорації Mobil Oil, які розробили загальний принцип і методику синтезу упорядкованих мезопористих матеріалів (УММ). Публікації про ці дослідження з'явилися на початку 90-х років минулого століття [105].

Уперше синтезованими УММ були кремнеземні матеріали та кремнеземи в суміші з Al_2O_3 . Ці матеріали характеризуються вузьким розподілом пор за розміром, орієнтацією пор в одному напрямку і їх певним взаємним розташуванням.

Принцип одержання УММ із гексагональною, кубічною або ламелярною формою пор базується на здатності ПАР утворювати в залежності від їх концентрації у водному дисперсійному середовищі, гексагональну, кубічну або ламелярну форми

міцелярних фаз. Після детемплатування мезопористий матеріал має дві унікальні характеристики – однаковий розмір пор та їх упорядковану орієнтацію. Це забезпечує йому, наприклад, селективну каталітичну активність, сенсорну чутливість.

Темплатний синтез дає можливість отримувати мезопористі матеріали з розміром пор 1.5-20 нм. Питома поверхня їх може становити $300-1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а об'єм $> 0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Мезопористі матеріали на основі TiO_2 отримують у вигляді монолітного гелю або порошку з частинками у формі сфер, пустотілих сфер, пластинок, паличок, пустотілого волокна. Необхідна форма частинок мезопористого матеріалу досягається умовами їх синтезу та вибору прекурсора.

Перші спроби синтезу мезопористих матеріалів на основі TiO_2 зробили автори [105]. Гідроліз ТГПР вони здійснювали у присутності алкілтриметиламоній броміду при $\text{pH} = 8-10$. Для уповільнення кристалізації матеріалу в реакційне середовище добавляли ацетилацетон.

При темплатному синтезі мезопористого діоксиду титану в якості прекурсора може бути використаний тетрахлорид титану TiCl_4 [106-110], тетраетоксид титану $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ [111-113], тетраізопропоксид титану $\text{TiO}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$ [114-116], тетрабутоксид титану $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ [117-121], атреновий комплекс $\text{TiN}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$ [122]. Функцію темплата можуть виконувати катіонні ПАР – алкілтриметиламонійбромід [105,123], цетилтриметиламоній бромід [124-126], бензилтриметиламоній хлорид [127-129], аніонні ПАР – тетрадецилфосфат [130], додецилфосфат [131-133], гексадецилфосфат, октадецилфосфат [134-136], первинні аміни ряду $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ [75,137-139], полі(алкіленоксид) блоксополімер, наприклад, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ (його позначають $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) – торгова марка Pluronic P-123 [105,109,140-142] або $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{106}\text{H}$ ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$) – торгова марка Pluronic F-127 [143-145], диблокполімери $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{OH}$ – торгова марка Brij 56 (B56, $n/y = 16/10$) або Brij 58 (B58, $n/y = 16/20$) [143,146-149], сечовина [150-152].

Для вилучення темплата із синтезованого мезопористого TiO_2 його переважно прожарюють на повітрі при температурі $> 350^\circ\text{C}$. Однак, спроби термічного детемплатування матеріалу з ламелярною мезоструктурою навіть при температурі 250°C приводить до колапсу пористої структури [85,147]. Для запобігання зазначеного явища структурують добавки із матеріалу вимивають розчинником. Вимивання амінного темплата здійснюють підкисленим соляною кислотою етанолом [145-147] або розчином параполісульфонової кислоти в етанолі [149].

Широке використання знайшли титано-кремнеземні мезопористі молекулярні сита (Ті-ММС). Інтерес до Ті-ММС був обумовлений у першу чергу можливістю їх використання в якості селективних каталізаторів окислення і епоксидування

[153-156]. Властивості поверхні пор Ті-ММС пов'язані з наявністю Ті-О-Si зв'язків, впровадженням атомів титану в аморфну кремнеземну матрицю, можливістю нашарування TiO_2 на поверхню кремнезему та іншим.

При одержанні Ті-ММС використовують суміш тетраізопропоксиду титану і тетраетоксисилану. Синтез матеріалу ведуть у водному розчині додециламіну [156-161].

Способи одержання так званих фотонних матеріалів на основі діоксиду титану, які за будовою є аналогами природнього кремнеземного опалу, теж базуються на темплатній технології.

Матеріали, сформовані із однорозмірних сферичних частинок (прямі опали) або містять впорядковані однорідні сферичні пори (інвертовані опали), які є співрозмірними з довжиною хвиль ультрафіолетового або видимого електромагнітного випромінювання, ведуть себе як фотонні кристали і проявляють унікальні оптичні властивості щодо заломлення променів безпорогового випромінювання. Вони знаходять застосування в оптичних приладах у якості хвилеводів, суперпризм, функціональних елементів генераторів когерентного випромінювання.

Одержанню матеріалів на основі TiO_2 , за будовою подібних опалу, присвячені публікації [162-168].

Автори [166] для одержання інвертованого TiO_2 -опалу в якості темплата використовували сферичні частинки полімерного латексу. Із латексу формували міліметрової товщини плівку, вакуумуванням вилучали дисперсійне середовище. Проміжки між сферичними частинками заповнювали алкоксидом титану в співвідношенні прекурсор/латекс, рівному від 1.4 до 3, та ініціювали осадження TiO_2 . Висушений у вакуумній сушильній камері матеріал прожарювали впродовж 7-12 годин при температурі 575°C . Одержаний інвертований TiO_2 опал містив пори розміром 320-360 нм. У роботі [167] для одержання пластинчастих частинок TiO_2 з впорядкованими наносферичними порами були використані моношари полістиренових сфер, на які нашаровували діоксид титану. Пластинчастий матеріал промивали у толуоловому розчиннику для вилучення полімеру і прожарювали. Пориста структура такого матеріалу показана на рис. 7.

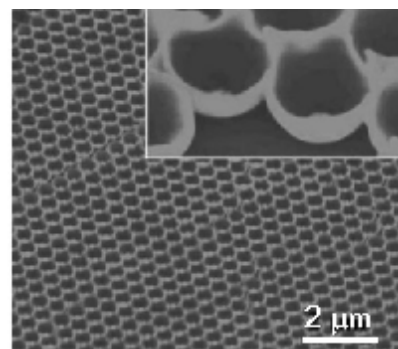


Рис. 7. Зображення поверхні інвертованого TiO_2 опалу [167].

Про одержання TiO_2 опалу з масивом впорядкованих сферичних частинок заявили автори [168]. Спочатку полістиролові моношари сферичних частинок застосували для одержання інвертованого кремнеземного опалу, який у подальшому використали як темплату для одержання TiO_2 опалу (рис. 8). Кремнеземний скелет матеріалу вилучали травленням у 40% водному розчині фтористо-водневої кислоти.

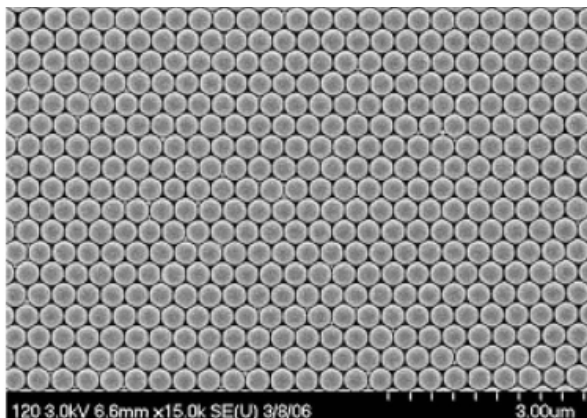
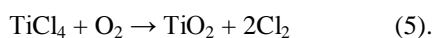


Рис. 8. Зображення поверхні TiO_2 опалу [168].

IV. Метод газофазної конденсації

Газофазна конверсія титановмісного прекурсора і утворення частинок TiO_2 теж базується на золь-гель процесах [169]. Перебіг хімічних і конденсаційних процесів при газофазному синтезі залежить від багатьох технологічних факторів. Такими чинниками є співвідношення реагентів та їх концентрація в газовому потоці, температура реакційного середовища, швидкість і турбулентність потоку.

Один із способів газофазного синтезу TiO_2 , що використовується у промисловості, базується на спалюванні TiCl_4 в атмосфері кисню (технологія CVD – Chemical Vapor Deposition) відповідно рівняння [170-172]:



Оригінальним є плазмохімічний спосіб одержання TiO_2 [173]. У реакційну суміш, що містить пари TiCl_4 , водень та кисень інжектували електрони з енергією 450-500 кеВ з частотою подачі імпульсів 0.5 Гц. Взаємодія TiCl_4 з воднем та киснем при інжекції електронного променя носить вибуховий характер.

Зазначений спосіб виявився енергоощадним. На утворення 1 моля TiO_2 витривається тільки 2.2 кДж енергії. При молярному співвідношенні компонентів $\text{H}_2 / \text{O}_2 / \text{TiCl}_4$, рівному 50 / 25 / 5 ÷ 15, утворюється порошковий продукт, що містить кристали рутилу (93 ÷ 33 %) та анатазу (7 ÷ 67 %). Розміри частинок TiO_2 залежать від умов синтезу і становлять 30-200 нм.

В іншому способі [174] розчин 0.1 мас. % тетраізопропоксиду титану в пропанолі спалювали в

атмосфері повітря при температурі 20-1200 °С. Наночастинки TiO_2 , що утворювалися при температурі вище 600 °С, були анатазної модифікації і їх розмір складав 21 ÷ 23 нм. Незначна доля рутилу містилася у порошковому продукті, одержаному при температурі 1200 °С.

Одержання наночастинок TiO_2 може здійснюватися в результаті піролізу титановмісних прекурсорів у дифузійному полум'ї [175-177], плазми [178-180], лазеростимульованому середовищі [181-183], потоці ультразвучних хвиль [184].

CVD технології можуть бути використані для нанесення TiO_2 плівок на поверхню інших матеріалів з метою надання їм нових фізико-хімічних властивостей [185-187].

У роботі [186] наностержні діоксиду титану діаметром 50-100 нм і довжиною 0.5-2 мкм були вирощені на поверхні композитного матеріалу WC-Co при застосуванні тетраізопропоксиду титану в якості прекурсора.

При вирощуванні масиву наноструктур TiO_2 ацетилацетонат титану випарюють при температурі 200-230 °С і потоком суміші азоту та кисню транспортують у вискотемпературну зону до нагрітої поверхні субстрату. При температурі субстрату 630 та 560 °С і тиску реакційної суміші 5 тор формуються відповідно стержневидні монокристали рутилу і анатазу. Однак тільки при температурі 533 °С і тиску газів 3.6 тор на поверхні субстрату виростає масив об'ємноорієнтованих голковидних монокристалів анатазу [187].

V. Інші методи

Наноматеріали TiO_2 можуть бути отримані електрохімічним окисненням титанового аноду [188-190] або шляхом взаємодії металічного титану з окислюючим середовищем [191-193].

Стержневидні наночастинки діоксиду титану утворюються на поверхні титанової пластинки, зануреної у 30% водний розчин H_2O_2 при температурі 80 °С протягом 72 годин (рис. 9). Додаток в розчин

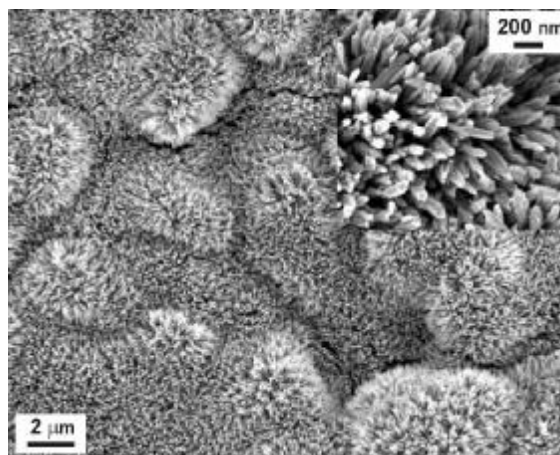


Рис. 9. Зображення наностержнів TiO_2 , отриманих окисненням титанової пластинки розчином H_2O_2 [195].

неорганічних солей NaX , де X – F, Cl або SO_4 , дозволяє цілеспрямовано кристалізувати анатазний або рутильний TiO_2 . Наявність у розчині іонів F або SO_4^{2-} забезпечує утворення анатазу, а присутність Cl – рутилу [194-196].

Масив впорядкованих наностержнів формується при використанні ацетону як джерела кисню в процесі окиснення пластинок металічного титану при температурі 850°C [193].

Анодне окиснення титанової стрічки в фосфатному електроліті з добавкою 0.5% HF забезпечує утворення масиву впорядкованих нанотрубок TiO_2 (рис. 10) діаметром 15-120 нм і довжиною від 20 нм до 10 мкм [197].

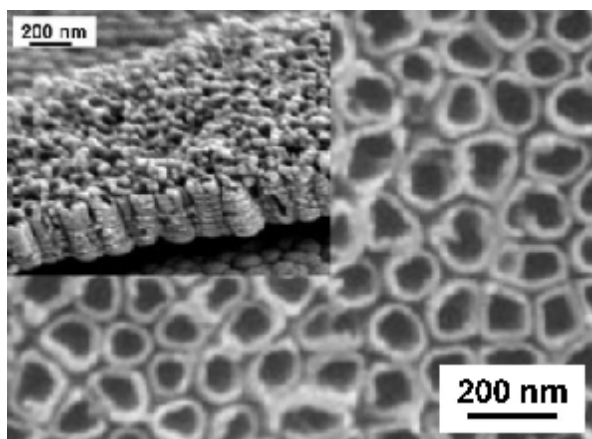


Рис. 10. Зображення нанотрубок TiO_2 , одержаних методом анодного окиснення металічного титану [197].

При синтезі наноструктурних титанооксидних матеріалів знайшов використання сонохімічний метод, пов'язаний з акустичною кавітацією повітряних бульбашок та їх вибуховим колапсом у рідкому середовищі [198-200]. Кавітаційний колапс бульбашок приводить до локального зростання температури ($\sim 5000\text{ K}$) і тиску ($\sim 1000\text{ атм}$). Швидкість локального нагріву і охолодження середовища може складати $> 10^9\text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$.

Накладання ультразвукового поля на процес рідкофазного синтезу TiO_2 сприяє формуванню анатазу, рутилу або брукіту, наприклад, у вигляді масиву нановіскерів діаметром 5 нм або нанотрубок з діаметром $\sim 5\text{ нм}$ і довжиною 200-300 нм [201].

Інший метод, що передбачає нагрів реакційного середовища електромагнітним випромінюванням із частотою 900-2450 МГц, також знайшов використання при одержанні діоксиду титану у вигляді наноматеріалів різної будови [202-205].

Висновки

При одержанні діоксиду титану широке застосування знайшли технології, що базуються на рідкофазних та газофазних методах його синтезу. В якості титановмісного прекурсору використовуються хлориди титану – TiCl_4 або TiCl_3 ; сульфат, нітрит або хлорид титанілу TiOSO_4 , $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, TiOCl_2 , титанілшавелева кислота $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; титанат натрію $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, алкоксиди титану – $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$, $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$.

Синтез порошкового TiO_2 із частинками нанометричного масштабу здійснюється в основному із застосуванням золь-гель методу або у поєднанні з методами гідро- або розчинотермального впливу на процеси формування частинок та їх кристалізацію.

Відомі технології дозволяють одержувати діоксид титану у вигляді сфер, стержнів, волокна, трубок з структурою анатазу, рутилу або брукіту.

Темплатний метод переважно використовується для одержання монолітних матеріалів – ксерогелю чи аерогелю з упорядкованою структурою пор або частинок TiO_2 .

Способи, що передбачають електрохімічне окиснення титанового аноду або взаємодію металічного титану з окислюючим середовищем, забезпечують формування масиву впорядкованих стержнів або трубок діоксиду титану.

Накладання ультразвукового поля на реакційне середовище при рідкофазному синтезі TiO_2 обумовлює кавітаційний колапс повітряних бульбашок, локальне зростання температури та тиску і сприяє формуванню добре закристалізованих наночастинок у вигляді віскерів або трубок малого діаметру.

Для залучення в фотохімічних процесах за участю TiO_2 більшої частини видимого спектру сонячного випромінювання в найближчий час передбачається зростання кількості досліджень, спрямованих на пошук нових способів добування діоксиду титану іонами металів, хімічними сполуками на основі галогенів, рідкоземельних елементів.

Слід очікувати, що скоро будуть винайдені нові способи одержання TiO_2 з використанням інших фізико-хімічних методів впливу на його морфологію та структуру.

Робота виконана у рамках грантової підтримки НОЦ «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» (проект №UKXZ-9200-IF-08).

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

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

- [1] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*, **238**(5358), pp. 37-38 (1972).
- [2] K. Akiyama, N. Toyama, K. Muraoka. Configurational observation of titanium oxide pigment particles // *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(4), pp. 1071-1144 (1998).

- [3] H.-J. Klüppel, W. Plöger, F. Förg et al. Parameters for assessing the cleaning power of toothpastes // *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **37**, pp. 211-223 (1986).
- [4] E. Gontier, M.-D. Ynsa, T. Bíró et al. Is there penetration of titania nanoparticles in sunscreens through skin? A comparative electron and ion microscopy study // *Nanotoxicology*, **2**(4), pp. 218-231 (2008).
- [5] P.D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza et al. Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals in homogeneous organic solutions // *Materials Science & Engineering C*, **23**(6-8), pp. 707-713 (2003).
- [6] J. Joo, S.G. Kwon, T. Yu et al. Large-scale synthesis of TiO₂ nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of E. coli // *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp. 15297-15302 (2005).
- [7] S.Y. Chae, M.K. Park, S.K. Lee et al. Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films // *Chem. Mater.*, **15**, pp. 3326-3331 (2003).
- [8] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber et al. Effect of alkaline-doped TiO₂ on photocatalytic efficiency // *J. Photochem. Photobiol. A*, **167**(1), pp. 49-57 (2004).
- [9] F. Akbal. Photocatalytic Degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: effect of operational parameters // *Environ. Prog.*, **24**(3), pp. 317-322 (2005).
- [10] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda et al. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **106**, pp. 51-56 (1997).
- [11] J.C. Yu, H.Y. Tang, J. Yu et al. Bactericidal and photocatalytic activities of TiO₂ thin films prepared by sol-gel and reverse micelle methods // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **153**, pp. 211-219 (2002).
- [12] C. Srinivasan and N. Somasundaram. Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst, TiO₂ // *Current Science*, **85**(10), pp. 1431-1438 (2003).
- [13] N.P. Huang, M.H. Xu, C.W. Yuan et al. The study of the photokilling effect and mechanism of ultrafine TiO₂ particles on U937 cells // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **108**, pp. 229-233 (1997).
- [14] J. Xu, Y. Sun, J. Huang et al. Photokilling cancer cells using highly cell-specific antibody-TiO₂ bioconjugates and electroporation // *Bioelectrochemistry*, **71**, pp. 217-222 (2007).
- [15] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto et al. Selective killing of a single cancerous cell T24 with TiO₂ semiconducting microelectrode under irradiation // *Chem. Lett.*, **3**, pp. 185-186 (1995).
- [16] A.P. Zhang and Y.P. Sun. Photocatalytic killing effect of TiO₂ nanoparticles on Ls-174-t human colon carcinoma cells // *World J. Gastroenterol.*, **10**, pp. 3191-3193 (2004).
- [17] B. O'Regan and M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films // *Nature*, **353**(6346), pp. 737-740 (1991).
- [18] R. Katoh, A. Furube, M. Kasuya et al. Photoinduced electron injection in black dye sensitized nanocrystalline TiO₂ films // *J. Mater. Chem.*, **17**, pp. 3190-3196 (2007).
- [19] U. Bach, D. Lupo, P. Comte et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies // *Nature*, **395**(6702), pp. 583-585 (1998).
- [20] M. Paulose, K. Shankar, O.K. Varghese et al. Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes // *Nanotechnology*, **17**(5), pp. 1446-1448 (2006).
- [21] S. Hwang, J.H. Lee, C. Park. A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells // *Chem. Commun.*, pp. 4887-4889 (2007).
- [22] K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga et al. A coumarinderivative dye sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6% // *Chem. Commun.*, pp. 569-570 (2001).
- [23] H.Z. Yu, J.C. Liu, J.B. Peng. Photovoltaic cells with TiO₂ nanocrystals and conjugated polymer composites // *Chin. Phys. Lett.*, **25**, pp. 3013-3016 (2008).
- [24] S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker et al. Design, synthesis, and application of amphiphilic ruthenium polypyridyl photosensitizers in solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films // *Langmuir*, **18**, pp. 952-954 (2002).
- [25] C.Y. Kwong, W.C.H. Choy, A.B. Djurisic et al. Poly(3-hexylthiophene):TiO₂ nanocomposites for solar cell applications // *Nanotechnology*, **15**, pp. 1156-1161 (2004).
- [26] L. Ji, J. Rong, Z. Yang. Opal gel templated synthesis of oblate titania opal materials // *Chem. Commun.*, pp. 1080 (2003).
- [27] W. Dong, H. Bongard, B. Tesche et al. Inverse opals with a skeleton structure: photonic crystals with two complete bandgaps // *Advanced Materials*, **14**(20), pp. 1457-1460 (2002).
- [28] L.I. Halaoui, N.M. Abrams, T.E. Mallouk. Increasing the conversion efficiency of dye sensitized TiO₂ photoelectrochemical cells by coupling to photonic crystals // *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp. 6334-6342 (2005).
- [29] P.V. Kamat. *Electrochromic and Photoelectrochromic Aspects of Semiconductor Nanostructure - Molecular Assembly* / G. Hodes, Editor. Wiley-VCH: New York. p. 229-246 (2001).
- [30] K.-S. Ahn, S.J. Yoo, M.-S. Kang et al. Tandem dye-sensitized solar cell-powered electrochromic devices for the photovoltaic-powered smart window // *Journal of Power Sources*, **168**, pp. 533-536 (2007).
- [31] M.J. Chen and H. Shen. Investigation of photoelectrochromic thin film and device // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, **18**(3), pp. 275-279 (2005).

- [32] L. Vayssieres, Y. Alfredsson, H. Siegbahn. Electrochromic properties of bis(phthalocyaninato)lutetium(III) sensitized nanostructured anatase TiO₂ thin film // *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**(12), pp. 648-650 (1999).
- [33] P.I. Gouma, M.J. Mills, K.H. Sandhage. Fabrication of free-standing titania-based gas sensors by the oxidation of metallic titanium foils // *Journal of the American Ceramic Society*, **83**(4), pp. 1007-1009 (2000).
- [34] E. Traversa, M.L. Di Vona, S. Licoccia. Sol-gel nanosized semiconducting titania-based powders for thick-film gas sensors // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **19**(1-3), pp. 193-196 (2000).
- [35] M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor et al. Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes // *Nanotechnology*, **17**(2), pp. 398-402 (2006).
- [36] S.H. Lim, J. Luo, Z. Zhong et al. Room-temperature hydrogen uptake by TiO(2) nanotubes // *J. Inorg. Chem.*, **44**, pp. 4124-4126 (2005).
- [37] D.V. Bavykin, A.A. Lapkin, P.K. Plucinski et al. Reversible storage of molecular hydrogen by sorption into multilayered TiO₂ nanotubes // *J. Phys. Chem. B*, **109**(41), pp. 19422-19427 (2005).
- [38] X. Hu, B.O. Skadtchenko, M. Trudeau et al. Hydrogen storage in chemically reducible mesoporous and microporous Ti oxides // *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(36), pp. 11740-11741 (2006).
- [39] R. Pitchai and M. Mack. Batteries 2010 // *The BIG batteries industry guide.*, pp. 4-10. (2010).
- [40] M. Hibino, K. Abe, M. Mochizuki et al. Amorphous titanium oxide electrode for high-rate discharge and charge // *J. Power Sources*, **126**, pp. 139-143 (2004).
- [41] Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, J. Maier. High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile TiO₂ // *Adv. Mater.*, **18**(11), pp. 421-426 (2006).
- [42] Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, L. Cao. The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor // *Journal of Materials Science*, **35**, pp. 4049-4054 (2000).
- [43] N. Hafizah and I. Sopyan. Nanosized TiO₂ photocatalyst powder via sol-gel method: effect of hydrolysis degree on powder properties // *International Journal of Photoenergy*, Article ID 962783, 8 pages (2009).
- [44] X.-Z. Ding, Z.-Z. Qi, and Y.-Z. He. Effect of hydrolysis water on the preparation on nano-crystalline titania powder via a sol-gel process // *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, pp. 21-22 (1995).
- [45] P. Pookmanee and S. Phanichphant. Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method // *Journal of Ceramic Processing Research*, **10**(2), pp. 167-170 (2009).
- [46] D. Robert and J.V. Weber. Titanium dioxide synthesis by sol gel methods and evaluation of their photocatalytic activity // *Journal of Materials Science Letters*, **18**(2), pp. 97-98 (1999).
- [47] R.F. de Farias. A new experimental procedute to obtain titania powders as anatase phase by a sol-gel process // *Quim. Nova*, **25**(6), pp. 1027-1028 (2002).
- [48] L.K. Campbell, B.K. Na, E.I. Ko. Synthesis and characterization of titania xerogels // *Chem. Mater.*, **4**, pp. 1329-1333 (1992).
- [49] M.R. Ayers and A.J. Hunt. Titanium oxide aerogels prepared from titanium metal and hydrogen peroxide // *Mater. Lett.*, **34**, pp. 290-293 (1998).
- [50] G. Dagan, M. Tomkiewicz. Preparation and characterization of TiO₂ aerogels for use as photocatalysts // *J. Non-Cryst. Solids*, **175**, pp. 294-302 (1994).
- [51] I.C. Baek, M. Vithal, J.A. Chang et al. Facile preparation of large aspect ratio ellipsoidal anatase TiO₂ nanoparticles and their application to dye-sensitized solar cell // *Electrochemistry Communications*, **11**, pp. 909-912 (2009).
- [52] J. Zhao, Z. Wang, L. Wang et al. The preparation and mechanism studies of porous titania // *Materials Chemistry and Physics*, **63**, pp. 9-12 (2000).
- [53] A. Tsevis, M. Sotiropoulou and P.G. Koutsoukos. Preparation of titania powders in a fluidized-bed reactor // *Progress in Colloid and Polymer Science*, **115**, pp. 151-155 (2000).
- [54] B. Qi, L. Wu, Y. Zhang et al. Low-temperature and one-step synthesis of rutile TiO₂ aqueous sol by heterogeneous nucleation method // *Journal of Colloid and Interface Science*, **345**, pp. 181-186 (2010).
- [55] Q. Zeng, L. Wu, Y. Zhang et al. Low-temperature and normal-pressure growth of oriented rutile TiO₂ nanorod arrays on F-doped tin oxide substrate // *Scripta Materialia*, **62**, pp. 810-813 (2010).
- [56] T.J. Trentler, T.E. Denler, J.F. Bertone et al. Synthesis of TiO₂ nanocrystals by nonhydrolytic solution-based reactions // *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(7), pp. 1613-1614 (1999).
- [57] M. Niederberger and G. Garnweitner. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles // *Chemistry - A European Journal*, **12**(28), pp. 7282-7302 (2006).
- [58] S.P. Webb and M.S. Gordon. Intermolecular self-interactions of the titanium tetrahalides TiX₄ (X = F, Cl, Br). // *Journal of the American Chemical Society*, **121**, pp. 2552-2560 (1999).
- [59] S.B. Deshpande, H.S. Potdar, Y.B. Kholam et al. Room temperature synthesis of mesoporous aggregates of anatase TiO₂ nanoparticles // *Materials Chemistry and Physics*, **97**, pp. 207-212 (2006).
- [60] M. Niederberger, M.H. Bartl, and G.D. Stucky. Benzyl alcohol and titanium tetrachlorides a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature preparation of crystalline and luminescent titania nanoparticles // *Chem. Mater.*, **14**(10), pp. 4364-4370 (2002).

- [61] H. Yang, K. Zhang, R. Shi et al. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions // *Journal of Alloys and Compounds*, **413**, pp. 302-306 (2006).
- [62] K.D. Kim, S.H. Kim, H.T. Kim. Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles // *Colloids Surf., A*, **254**(1-3), pp. 99-105 (2005).
- [63] Т.В. Молодечкина, В.П. Глыбин. Исследование процесса термолитиза пленкообразующих дихлорэтилата и дихлорбутилата Ti (IV) // *Доклады БГУИР*, **1**(2), сс. 81-88 (2003).
- [64] G.L. Li and G.H. Wang. Synthesis of nanometer-sized TiO₂ particles by a microemulsion method // *Nanostruct. Mater.*, **11**(5), pp. 663-668 (1999).
- [65] G.Q. Guo, J.K. Whitesell, M.A. Fox. Synthesis of TiO₂ photocatalysts in supercritical CO₂ via a non-hydrolytic route // *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp. 18781-18785 (2005).
- [66] K.M. Reddy, D. Guin, S.V. Manorama. Selective synthesis of nanosized TiO₂ by hydrothermal route: characterization, structure property relation, and photochemical application // *J. Mater. Res.*, **19**(9), pp. 2567-2575 (2004).
- [67] X. Huang and C. Pan. Large-scale synthesis of single-crystalline rutile TiO₂ nanorods via a one-step solution route // *Journal of Crystal Growth*, **306**(1), pp. 117-122 (2007).
- [68] S.-J. Liu, J.-Y. Gong, B. Hu, and S.-H. Yu. Mesocrystals of rutile TiO₂: mesoscale transformation, crystallization, and growth by a biologic molecules-assisted hydrothermal process // *Cryst Growth Des*, **9**(1), pp. 203-209 (2009).
- [69] K. Yanagisawa and J. Ovenstone. Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: effects of starting material and temperature // *J. Phys. Chem. B*, **103**, pp. 7781-7787 (1999).
- [70] Y.V. Kolen'ko, A.A. Burukhin, B.R. Churagulov and N.N. Oleynikov. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ powders from aqueous TiOSO₄ solutions under hydrothermal conditions // *Materials Letters*, **57**(5-6, January), pp. 1124-1129 (2003).
- [71] Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников. Фазовый состав нанокристаллического диоксида титана, синтезированного в гидротермальных условиях из различных соединений титанила // *Неорган. материалы*, **40**(8), сс. 942-949 (2004).
- [72] Yu.V. Kolen'ko, V.D. Maximov, A.V. Garshev et al. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline and mesoporous titania from aqueous complex titanyl oxalate acid solutions. // *Chem. Phys. Lett.*, **388**, pp. 411-415 (2004).
- [73] E. Baea, N. Murakamia, T. Ohno. Exposed crystal surface-controlled TiO₂ nanorods having rutile phase from TiCl₃ under hydrothermal conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **300**(1-2, 2 March), pp. 72-79 (2009).
- [74] Q.-H. Zhang, L. Gao, J.-K. Guo. Preparation and characterization of nanosized TiO₂ powders from aqueous TiCl₄ solution // *Nanostructured Materials*, **11**(8), pp. 1293-1300 (1999).
- [75] H.K. Shon, S. Vigneswaran, I.S. Kim et al. Preparation of titanium dioxide (TiO₂) from sludge produced by titanium tetrachloride (TiCl₄) flocculation of wastewater // *Environ. Sci. Technol.*, **41**(4), pp. 1372-1377 (2007).
- [76] K. Yanagisawa, Y. Yamamoto, Q. Feng, and N. Yamasaki. Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions // *J. Mater. Res.*, **13**(4), pp. 825-829 (1998).
- [77] D.S. Torkhov, P.E. Meskin, Yu.V. Kolen'ko et al. Reactivity of nanocrystalline TiO₂ (anatase and rutile) synthesized under hydrothermal conditions // *Doklady Chemistry*, **394**(4-6), 36-38 (2004).
- [78] Y. Zhang and L. Jiang. Easily preparation of high yield anatase TiO₂ crystals by adding a wonderful additive // *Journal of Physics: Conference Series*, **188**, Article ID012004 - 3p. (2009).
- [79] G. Li, L. Li, J.B. Goates, and B.F. Woodfield. Grain-Growth Kinetics of Rutile TiO₂ Nanocrystals Under Hydrothermal Conditions // *J. Mater. Res.*, **18**(11), pp. 2664-2669 (2003).
- [80] H. Zhang and J.F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂ // *Journal of Physical Chemistry B.*, **104**, pp. 3481-3487 (2000).
- [81] A.A. Gribb and J.F. Banfield. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂ // *American Mineralogist*, **82**, pp. 717-729 (1997).
- [82] H. Zhang and J.F. Banfield. New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles // *Am. Mineralogist*, **84**, pp. 528-535 (1999).
- [83] H. Zhang and J.F. Banfield. Stability of nanosized TiO₂ particles // *J. Mater. Chem.*, **8**, pp. 2073-2076 (1998).
- [84] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, et al. Formation of titanium oxide nanotube // *Langmuir*, **14**(12), pp 3160-3163 (1998).
- [85] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications // *Adv. Mater.*, **18**, pp. 2807-2824 (2006).
- [86] M. Safaei, M. Rashidzadeh, R. Sarraf-Mamoory, and M. Manteghian. Synthesis and characterization of one-dimensional titanate nanostructures via an alkaline hydrothermal method of a low surface area TiO₂-Anatase // *Journal of Ceramic Processing Research*, **11**(2), pp. 277-280 (2010).
- [87] M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou et al. A simple method to synthesize nanowires titanium dioxide from layered titanate particles // *Chemical Physics Letters*, **400**(1-3), pp. 231-234 (2004).

- [88] Y. Jiang, H. Yin, Y. Sun, et al. Effects of organic acids on the size-controlled synthesis of rutile TiO₂ nanorods // *Applied Surface Science*, **253**, pp. 9277-9282 (2007).
- [89] X. Wang and Y. Li. Monodisperse nanocrystals: general synthesis, assembly, and their applications // *Chem. Commun.*, pp. 2901-2910 (2007).
- [90] X.L. Li, Q. Peng, J.X. Yi, et al. Near monodisperse TiO₂ nanoparticles and nanorods // *Chem.-Eur. J.*, **12**(8), pp. 2383-2391 (2006).
- [91] Z.-Y. Yan and W.-J. Zheng. Effect of synthesis conditions on crystallinity of nano titania in mixture solvent of ionic liquid and water // *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **22**(9), pp. 1679-1684 (2006).
- [92] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li. A general strategy for nanocrystal synthesis // *Nature*, **437**(7055), pp. 121-124 (2005).
- [93] B.-M. Wen and C.-Y. Liu. Solvothermal synthesis of ultralong single-crystalline TiO₂ nanowires // *New journal of chemistry*, **29**(7), pp. 969-971 (2005).
- [94] S.W. Yang and L. Gao. Fabrication and shape-evolution of nanostructured TiO₂ via a sol-solvothermal process based on benzene-water interfaces // *Mater Chem Phys.*, **99**, pp. 437-440 (2006).
- [95] B. Wen, C. Liu, Y. Liu. Bamboo-shaped Ag-doped TiO₂ nanowires with heterojunctions // *Inorg. Chem.*, **44**(19), pp. 6503-6505 (2005).
- [96] C.-S. Kim, B.K. Moon, J.-H. Park, et al. Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene with surfactant // *J. Crystal Growth*, **257**(3-4), pp. 309-315 (2003).
- [97] G. Garnweitner, M. Antonietti, M. Niederberger. Nonaqueous of crystalline anatase nanoparticles in simple ketones and aldehydes as oxygen-supplying agents // *Chem Commun.*, pp. 397-399 (2005).
- [98] X. Xu, X. Fang, H. Zeng, et al. One-dimensional nanostructures in porous anodic alumina membranes // *Science of Advanced Materials*, **2**(3), pp. 273-294 (2010).
- [99] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh et al. Fabrication, characterization and Raman study of anatase-TiO₂ nanorods by a heating-sol-gel template process // *J. Crystal Growth*, **264**(1-3), pp. 246-252 (2004).
- [100] Y.S. Chen, J.C. Crittenden, S. Hackney, et al. Preparation of a novel TiO₂-based p-n junction nanotube photocatalyst // *Environ Sci Technol.*, **39**(5), pp. 1201-1208 (2005).
- [101] Q. Ji and T. Shimizu. Chemical synthesis of transition metal oxide nanotubes in water using an iced lipid nanotube as a template // *Chem. Commun.*, pp. 4411-4413 (2005).
- [102] J.H. Jung, T. Shimizu, S. Shinkai. Self-assembling structures of steroidal derivatives in organic solvents and their sol-gel transcription into double-walled transition-metal oxide nanotubes // *J. Mater. Chem.*, **15**, pp. 3979-3986 (2005).
- [103] S. Lee, C. Jeon, Y. Park. Fabrication of TiO₂ tubules by template synthesis and hydrolysis with water vapor // *Chem Mater.*, **16**(22), pp. 4292-4295 (2004).
- [104] S.M. Liu, L.M. Gan, L.H. Liu, et al. Synthesis of single-crystalline TiO₂ nanotubes // *Chem. Mater.*, **14**(3), pp. 1391-1397 (2002).
- [105] D.M. Antonelli and J.Y. Ying. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol gel method // *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **34**(18), pp. 2014-2017 (1995).
- [106] P.D. Yang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, et al. Generalized syntheses of large-pore mesoporous. Metal oxides with semicrystalline frameworks // *Nature*, **396**(6707), 152-155 (1998).
- [107] M.M. Mohamed, W.A. Bayoumy, M. Khairy, M.A. Mousa. Synthesis of micro-mesoporous TiO₂ materials assembled via cationic surfactants: Morphology, thermal stability and surface acidity characteristics // *Microporous and Mesoporous Materials*, **103**(1-3), pp. 174-183 (2007).
- [108] B. Tian, H. Yang, X. Liu et al. Fast preparation of highly ordered nonsiliceous mesoporous materials via mixed inorganic precursors // *Chem. Commun.*, pp. 1824-1825 (2002).
- [109] H. Luo, C. Wang, Y. Yan. Synthesis of mesostructured titania with controlled crystalline framework // *Chem. Mater.*, **15**, pp. 3841-3846 (2003).
- [110] L. Kavan, J. Rathousky, M. Gratzel. Mesoporous thin film TiO₂ electrodes // *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**(1), pp. 653-659 (2001).
- [111] B. Smarsly, D. Grosso, T. Brezesinski, et al. Highly crystalline cubic mesoporous TiO₂ with 10-nm pore diameter made with a new block copolymer template // *Chem. Mater.*, **16**(15), pp. 2948-2952 (2004).
- [112] H. Zhang, B. Chen, J.F. Banfield, et al. Atomic structure of nanometer-sized amorphous TiO₂ // *Phys. Rev. B*, **78**(21), 214106 (12p.) (2008).
- [113] Y.-Q. Wang, S.-G. Chen, X.-H. Tang, et al. Mesoporous titanium dioxide: sonochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells // *J. Mater. Chem.*, **11**, pp. 521-526 (2001).
- [114] Y. Yue and Z. Gao. Synthesis of mesoporous TiO₂ with a crystalline framework // *Chem. Commun.*, pp. 1755-1756 (2000).
- [115] A. Sun, Z. Li, M. Li, et al. Room temperature synthesis of spherical mesoporous titania // *Powder Technology*, **201**(2), pp. 130-137 (2010).

- [116] H. Yoshitake, T. Sugihara, T. Tatsumi. Preparation and XAFS spectroscopic characterization of mesoporous titania with surface area more than 1200 m²/g // *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **141**, pp. 251-256 (2002).
- [117] H.-S. Yun, K. Miyazawa, H. Zhou, et al. Synthesis of mesoporous thin TiO₂ films with hexagonal pore structures using triblock copolymer templates // *Adv. Mat.*, **13**, pp. 1377-1380 (2001).
- [118] Y. Zhang, G. Li, Y. Wu, et al. The formation of mesoporous TiO₂ spheres via a facile chemical process // *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp. 5478-5481 (2005).
- [119] M. Kallala, C. Sanchez, B. Cabane. Structures of inorganic polymers in sol-gel processes based on titanium oxide // *Phys. Rev. E*, **48**(5), pp. 3692-3704 (1993).
- [120] J.-Y. Zheng, J.-B. Pang, K.-Y. Qiu and Yen Wei. Synthesis of mesoporous titanium dioxide materials by using a mixture of organic compounds as a non-surfactant template // *J. Mater. Chem.*, **11**, pp. 3367-3372 (2001).
- [121] C. Liu, L. Fub, J. Economy. A simple, template-free route for the synthesis of mesoporous titanium dioxide materials // *J. Mater. Chem.*, **14**(7), pp. 1187-1189 (2004).
- [122] S. Cabrera, J. El Haskouri, C. Guillem, et al. Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route // *Solid State Sciences*, **2**(4), pp. 405-420 (2000).
- [123] L.G. Teoh. Effect of block copolymer additives on the structure and crystallinity of nanostructured mesoporous TiO₂ // *Current Nanoscience*, **5**, pp. 113-116 (2009).
- [124] D.T. On. A simple route for the synthesis of mesostructured lamellar and hexagonal phosphorus-free titania (TiO₂) // *Langmuir*, **15**(25), pp. 8561-8564 (1999).
- [125] W. Lin, W. Pang, J. Sun, et al. Lamellar TiO₂ mesophase with an unusual room temperature photoluminescence // *J. Mater. Chem.*, **9**, pp. 641-642 (1999).
- [126] N. Bai, H. Chen, J. Chen, et al. Preparation and characterization of semiconductor-organic films with a mesolamellar structure // *Materials Letters*, **52**(1-2), pp. 24-28 (2002).
- [127] M.M. Yusuf, H. Imai, H. Hirashima. Preparation of mesoporous TiO₂ thin films by surfactant templating // *J. Non-Cryst. Solids*, **285**(1-3), pp. 90-95 (2001).
- [128] H. Hirashima, H. Imai, V. Balek. Preparation of meso-porous TiO₂ gels and their characterization // *J. Non-Cryst. Solids*, **285**(1-3), pp. 96-100 (2001).
- [129] Q. Dai, L.Y. Shi, Y.G. Luo. Effects of templates on the structure, stability and photocatalytic activity of mesostructured TiO₂ // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **148**(1-3), pp. 295-301 (2002).
- [130] R.L. Putnam, N. Nakagawa, K.M. McGrath, et al. Titanium dioxide – surfactant mesophases and Ti-TMS1 // *Chem. Mater.*, **9**(12), pp. 2690-2693 (1997).
- [131] M. Fröba, O. Muth, A. Reller. Mesostructured TiO₂: ligand-stabilized synthesis and characterization // *Solid State Ionic*, **101-103**(1), pp. 249-253 (1997).
- [132] M.I. Arbatzis and P. Falaras. Synthesis of porous nanocrystalline TiO₂ foam // *Nano Letters*, **3**(2), pp. 249-251 (2003).
- [133] T. Alapia, P. Siposa, I. Ilisz. Synthesis and characterization of titania photocatalysts: The influence of pretreatment on the activity // *Applied Catalysis A: General*, **303**(1), pp. 1-8 (2006).
- [134] Q. Dai, N. He, Y. Guo, Ch. Yuan. High photocatalytic activity of pure TiO₂ mesoporous molecular sieves for the degradation of 2,4,6-trichlorophenol // *Chem. Lett.*, **11**, pp. 1113-1114 (1998).
- [135] V.F. Stone, R.J. Davis. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of titania and niobia mesoporous molecular sieves // *Chem. Mater.*, **10**(5), pp. 1468-1474 (1998).
- [136] Y. Zhang, A.H. Yuwono, J. Li, J. Wang. Highly dispersed gold nanoparticles assembled in mesoporous titania films of cubic configuration // *Microporous and Mesoporous Materials*, **110**, pp. 242-249 (2008).
- [137] H. Yoshitake, T. Sugihara, T. Tatsumi, et al. Preparation of wormhole-like mesoporous TiO₂ with extremely large surface area and stabilization of its surface by chemical vapor deposition // *Chem. Mater.*, **14**(3), pp. 1023-1029 (2002).
- [138] N. Ulagappan and C.N.R. Rao. Mesoporous phases based on SnO₂ and TiO₂ // *Chem. Commun.*, **7**, pp. 1685-1686 (1996).
- [139] Y.-D. Wang, C.-L. Ma, X.-D. Sun, et al. Neutral templating route to mesoporous structured TiO₂ // *Material Lett.*, **54**(5-6), pp. 359-363 (2002).
- [140] P.D. Yang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, et al. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks // *Nature*, **396**(6707), pp. 152-155 (1998).
- [141] P.D. Yang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, et al. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework // *Chem. Mater.*, **11**(10), pp. 2813-2826 (1999).
- [142] D.P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz, et al. Synthesis of micelle templated TiO₂ mesophases by a sol-gel approach: effect of the surfactant removal // *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, pp. 1210-1217 (2001).
- [143] D. Grosso, G.J. de A.A. Soler-Illia, F. Babonneau, et al. Highly organized mesoporous titania thin films showing mono-oriented 2D hexagonal channels // *Adv. Mater.*, **13**(14), pp. 1085-1090 (2001).

- [144] C.-W. Guo, Y. Cao, S.-H. Xie, et al. Fabrication of mesoporous core-shell structured titania microspheres with hollow interiors // *Chem. Commun.*, **6**, pp. 700-701 (2003).
- [145] L. Zhao, Y. Yu, L. Song. Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template // *Applied Catalysis A: General*, **263**(2), pp. 171-177 (2004).
- [146] F. Leroux, P.J. Dewar, M. Intissar. Study of the formation of mesoporous titania via a template approach and of subsequent Li insertion // *J. Mater. Chem.*, **12**, pp. 3245-3253 (2002).
- [147] G. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, E.L. Crepaldi. Controlled design of mesostructured titania based materials // *New J. Chem.*, **24**(7), pp. 493-499 (2000).
- [148] D.M. Antonelli. Synthesis of phosphorous-free mesoporous titania via templating with amine surfactants // *Microporous and Mesoporous Materials*, **30**(2-3), pp. 315-319 (1999).
- [149] G. Calleja, D.P. Serrano, R. Sanz. Study on the synthesis of high-surface-area mesoporous TiO₂ in the presence of nonionic surfactants // *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(10), pp. 2485-2492 (2004).
- [150] J.-Y. Zheng, J.-B. Pang, K.-Y. Qiu, et al. Synthesis and characterization of mesoporous titania and silica-titania materials by urea templated sol-gel reactions // *Microporous Mesoporous Mater.*, **49**(1-3), pp. 189-195 (2001).
- [151] R. Yang, H. Yu, M. Li. Mesoporous properties of nanosized anatase titania powders prepared by urea hydrolysis with PEG dispersant // *Journal of Materials Science Letters*, **22**(16), pp. 1131-1135 (2003).
- [152] M. Zhou, J. Yu, H. Yu. Effects of urea on the microstructure and photocatalytic activity of bimodal mesoporous titania microspheres // *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, **313**(1-2), pp. 107-113 (2009).
- [153] K.M. Khomenko, A.V. Rudneva, E.I. Oranskaya. Synthesis and kinetics of generation of MMS/MFI materials prepared on the basis of Ti-aerosil // *Adsorption Science & Technology*, **24**(10), pp. 863-871 (2006).
- [154] F. Brisseta, M. Shimojo, P. Bowen. Effects of control mode in a cross-ply Ti-MMC at ambient and high temperature in air and in vacuum // *International Journal of Fatigue*, **20**(5), pp. 339-349 (1998).
- [155] A.S. Kovalenko, A.S. Korchev, J.V. Chernenko, et al. Synthesis and characterization of Ti-MCM-41-type mesoporous molecular sieves with high titanium contents // *Adsorption Science and Technology*, **17**(4), pp. 245-253 (1999).
- [156] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds // *Nature*, **368**(6469), pp. 321-323 (1994).
- [157] А.Н. Павленко, В.В. Янишпольский, В.А. Тертых. Синтез нанопористых титанокремнеземов в кислых и щелочных средах // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**(3), сс. 901-910 (2005).
- [158] C. Testani and F. Ferraro. Development of a low cost process for manufacturing of Ti-MMC by roll-diffusion-bonding // *Materials Science Forum*, **638-642**, pp. 991-996 (2010).
- [159] А.С. Коваленко, В.Г. Ильин, А.П. Филиппов. Мезопористые молекулярные сита и нанопериодические материалы // *ТЭХ*, **33**(5), сс. 322-337 (1997).
- [160] R. Ballesteros, M. Fajardo, I. Sierra, et al. Solid-state 49/47Ti NMR of titanium-based MCM-41 hybrid materials // *Langmuir*, **25**(21), pp. 12706-12712 (2009).
- [161] А.С. Коваленко, В.Г. Ильин, А.П. Филиппов. Титансодержащие кремнеземные мезопористые молекулярные сита // *ТЭХ*, **36**(3), сс. 135-158 (2000).
- [162] B.J. Aronson, C.F. Blanford, A. Stein. Solution-phase grafting of titanium dioxide onto the pore surface of mesoporous silicates – synthesis and structural characterization // *Chem. Mater.*, **9**, pp. 2842-2851 (1997).
- [163] W. Dong and F. Marlow. Photonic crystals with skeleton structure // *Physica E*, **17**(1-4), pp. 431-432 (2003).
- [164] Q.B. Meng, C.H. Fu, Y. Einaga, et al. Assembly of highly ordered three-dimensional porous structure with nanocrystalline TiO₂ semiconductors // *Chem. Mater.*, **14**, pp. 83-88 (2002).
- [165] J.E.G.J. Wijnhoven and W.L. Vos. Preparation of photonic crystals made of aAir spheres in titania // *Science*, **281**, pp. 802-804 (1998).
- [166] B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids // *Science*, **281**, pp. 538-540 (1998).
- [167] X.D. Wang, E. Graugnard, J.S. King. Large-scale fabrication of ordered nanobowl arrays // *Nano Lett.*, **4**, pp. 2223-2226 (2004).
- [168] H.J. Jo, B.J. Ahn, M.S. Gang. Synthesis and photocatalytic reactions of highly ordered macroporous TiO₂ // *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**(5), pp. 689-693 (2006).
- [169] S. Sakka. *Handbook of sol-gel science and technology. Processing, characterization and applications. Volume III: Applications of sol-gel technology* / Edited Sumio Sakka. Kluwer Academic Publishers: Boston, Dordrecht, London, Moscow. 791 p. (2005).
- [170] П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. *Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы*. Л.: Химия. 200 с. (1987).
- [171] *Химия и технология редких и рассеянных элементов* / Под. ред. К.А. Большикова. М.: Высшая шк., т. 2. 360 с. (1976).
- [172] R.H. West, M.S. Celnik, O.R. Inderwildi. Toward a comprehensive model of the synthesis of TiO₂ particles from TiCl₄ // *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, pp. 6147-6156 (2007).

- [173] Д.В. Понамарев, И.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев. Исследование морфологии и фазового состава нанодисперсных оксидов TiO_2 и $xTiO_2+ySiO_2$, полученных методом неравновесного плазмохимического синтеза // *Известия Томского политехнического университета*, **308**(1), сс.103-106 (2005).
- [174] P.P. Ahonen, A. Moisala, U. Tapper, et al. Gas-phase crystallization of titanium dioxide nanoparticles // *J. Nanoparticle Research*, **4**, pp. 43-52 (2002).
- [175] A. Gurav, T. Kodas, T. Pluym. Aerosol processing of materials // *Aerosol Sci. Techn.*, **19**, pp. 411-452 (1993).
- [176] H.D. Jang and S.K. Kim. Controlled synthesis of titanium dioxide nanoparticles in a modified diffusion flame reactor // *Mater. Res. Bull.*, **36**, pp. 627-637 (2001).
- [177] A. Teleki and S.E. Pratsinis. Blue nano titania made in diffusion flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**(19), 3742-3747 (2009).
- [178] T. Ishigaki, S.M. Oh, D.W. Park. Titanium dioxide nano-particles through thermal plasma oxidation of titanium nitride powders // *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, pp. 3415-3418 (2004).
- [179] S.-M. Oh, J.-G. Li, T. Ishigaki. Nanocrystalline TiO_2 powders synthesized by in-flight oxidation of TiN in thermal plasma: Mechanisms of phase selection and particle morphology evolution // *J. Mater. Res.*, **20**(2), pp. 529-537 (2005).
- [180] S.M. Oh and T. Ishigaki. Preparation of pure rutile and anatase TiO_2 nanopowders using RF thermal plasma // *Thin Solid Films*, **457**, pp. 186-191 (2004).
- [181] M. Grujic-Brojcin, M.J. Scepanovic, Z.D. Dohcevic-Mitrovic, et al. Infrared study of laser synthesized anatase TiO_2 nanopowders // *J. Phys. D: Applied Physics*, **38**(9), pp. 1415-1420 (2005).
- [182] J. Li, L. Zheng, L. Li, et al. Fabrication of TiO_2/Ti electrode by laser-assisted anodic oxidation and its application on photoelectrocatalytic degradation of methylene blue // *Journal of Hazardous Materials*, **139**(1), pp. 72-78 (2007).
- [183] G. Michel, G. Staupendahl, G. Eberhardt, et al. Ultrafine ceramic powder by laser evaporation – Nanosized ceramic particles by laser evaporation and recondensation // *Fine Solid Particles, Shaker Verlag Aachen*, pp. 127-135 (1997).
- [184] J.M. Nedeljković, Z.V. Saponjić, Z. Rakocević, et al. Ultrasonic spray pyrolysis of TiO_2 nanoparticles // *Nanostructured Materials*, **9**(1-8), pp. 125-128 (1997).
- [185] S. Seifried, M. Winterer, H. Hahn. Nanocrystalline titania films and particles by chemical vapor synthesis // *Chem. Vap. Dep.*, **6**(5), pp. 239-244 (2000).
- [186] S.K. Pradhan, P.J. Reucroft, F.Q. Yang, et al. Growth of TiO_2 nanorods by metalorganic chemical vapor deposition // *J. Cryst. Growth*, **256**, pp. 83-88 (2003).
- [187] J.J. Wu and C.C. Yu. Aligned TiO_2 Nanorods and nanowalls // *J. Phys. Chem. B*, **108**(11), pp. 3377-3379 (2004).
- [188] L. Sun, S. Zhang, X.W. Sun, et al. Effect of electric field strength on the length of anodized titania nanotube arrays // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **637**, pp. 6-12 (2009).
- [189] A. Jaroenworarluck, D. Regonini, C.R. Bowen, et al. Nucleation and early growth of anodized TiO_2 film // *J. Mater. Res.*, **23**(8), pp. 2116-2124 (2008).
- [190] J. Zhao, X. Wang, R. Chen, et al. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation // *Solid State Commun.*, **134**, pp. 705-710 (2005).
- [191] M.P. Neupane, I.S. Park, S.J. Lee, et al. Study of anodic oxide films of titanium fabricated by voltammetric technique in phosphate buffer media // *Int. J. Electrochem. Sci.*, **4**, pp. 197-207 (2009).
- [192] S.K. Poznyak, D.V. Talapin, A.I. Kulak. Electrochemical oxidation of titanium by pulsed discharge in electrolyte // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **579**, pp. 299-310 (2005).
- [193] X. Peng and A. Chen. Aligned TiO_2 nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone // *J. Mater. Chem.*, **14**, pp. 2542-2548 (2004).
- [194] J.M. Wu, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka. Porous titania films prepared from interactions of titanium with hydrogen peroxide solution // *Scripta Mater.*, **46**, pp. 101-106 (2002).
- [195] J.M. Wu. Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide // *Journal of Crystal Growth*, **269**(2-4), pp. 347-355 (2004).
- [196] J.M. Wu, T.W. Zhang, Y.W. Zeng, et al. Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity // *Langmuir*, **21**(15), pp. 6995-7002 (2005).
- [197] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki. TiO_2 nanotubes: Tailoring the geometry in H_3PO_4/HF electrolytes // *Electrochemistry Communications*, **8**(8), pp. 1321-1325 (2006).
- [198] M.D. Blesic, Z.V. Saponjic, J.M. Nedeljkovic, D.P. Uskokovic. TiO_2 films prepared by ultrasonic spray pyrolysis of nanosize precursor // *Mater. Lett.*, **54**, pp. 298-302 (2002).
- [199] W. Guo, Z. Lin, X. Wang, G. Song. Sonochemical synthesis of nanocrystalline TiO_2 by hydrolysis of titanium alkoxides // *Microelectron. Eng.*, **66**, pp. 95-101 (2003).
- [200] W. Huang, X. Tang, Y. Wang, et al. Selective synthesis of anatase and rutile via ultrasound irradiation // *Chem. Commun.*, pp. 1415-1416 (2000).

- [201] Y. Zhu, H. Li, Y. Kolytyn, et al. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // *Chem. Commun.*, pp. 2616-2617 (2001).
- [202] A.B. Corradi, F. Bondioli, B. Focher, et al. Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowders // *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(9), pp. 2639-2641 (2005).
- [203] E. Gressel-Michel, D. Chaumont, D. Stuerger. From a microwave flash-synthesized TiO₂ colloidal suspension to TiO₂ thin films // *J. Colloid Interface Sci.*, **285**(2), pp. 674-679 (2005).
- [204] G. Ma, X. Zhao, J. Zhu. Microwave hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ nanorods // *Int. J. Mod. Phys. B*, **19**(15-17), pp. 2763-2768 (2005).
- [205] D.V. Szabo, D. Vollath, W. Arnold. Microwave plasma synthesis of nanoparticles: application of microwaves to produce new materials // *Ceram. Trans.*, **111**, pp. 217-224 (2001).

I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn

Obtaining Methods of Titanium Dioxide (Review)

¹*Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
Shevchenko Str.,57, Ivano-Frankivsk, e-mail: myrif@rambler.ru*

The literature review on liquid-phase and gas-phase obtaining methods of powder titanium dioxide with nanoparticles is reviewed. It is shown that sol-gel technologies in combination with methods of hydro- or solution-thermal influence on the process of particle formation and crystallization make it possible to obtain TiO₂ in the form of spheres, pins, fibers, tubes with the structure of anatase, rutile, or brookite. The template method is used when synthesizing monolithic materials – xerogel, aerogel with ordered structure of titanium dioxide pores or particles.

Other methods, which provide for chemical or electrochemical oxidation of metallic titanium, influence of ultrasonic field on the reaction medium, secure formation of ordered, well-crystallized particles in the form of whiskers or tubes with a small diameter.

It is foreseen that to involve a greater part of radiation visible-light spectrum in photochemical processes together with TiO₂, the number of researches will increase concerning new ways of doping titanium dioxide with metal ions, compounds based on halogens, liquid-land elements.

Key words: titanium dioxide nanoparticles, liquid-phase obtaining methods; sol-gel technology.