ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 321-326

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 321-326

УДК 547.791.8

ISSN 1729-4428

В.М. Гунько[1], І.Ф. Миронюк[2], В.Л. Челядин[2], Р.В. Ільницький[2], В.О. Коцюбинський[2], Т.В. Гергель[2], Р. Лебода[3], Я. Скубішевська-Земба[3]

Структурні і адсорбційні властивості пірогенних оксидів TiO_2, TiO_2/SiO_2 та TiO_2/Al_2O_3

[1]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова, 17, Київ, gun@voliacable.com
[2]Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, e-mail: myrif@rambler.ru
[3]Університет ім. М. Кюрі-Склодовської, Люблін, Польща, e-mail: leboda@hermes.umcs.lublin.pl

Синтезовані пірогенні оксиди металів на основі TiO_2: TiO_2/SiO_2, TiO_2/Al_2O_3 і $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$ з малим вмістом SiO_2 та Al_2O_3. Досліджена морфологія і будова частинок цих матеріалів за допомогою методів рентгенофазового аналізу, інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням та низькотемпературної адсорбції азоту та аргону. Показано, що у складних оксидних матеріалах присутні фази анатазу та рутилу, але їх відносний вміст змінюється в залежності від співвідношення вихідних прекурсорів. Нанодисперсні матеріали характеризуються незначним ступенем агрегації первинних частинок.

Ключові слова: пірогенний діоксид титану, пірогенний TiO_2/SiO_2, пірогенний TiO_2/Al_2O_3, пірогенний $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$, анатаз, рутил, РФА, ІЧФП, адсорбція, морфологія частинок.

Стаття поступила до редакції 11.01.2007; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Індивідуальні та складні пірогенні оксиди металів широко використовуються у промисловості, медицині, косметології, сільському господарстві тощо [1-4]. Пірогенний діоксид кремнію і титану мають найбільш широке застосування. Їх виробництво налагоджене в багатьох передових країнах. Властивості цих матеріалів суттєво залежать від умов синтезу, вмісту різних функціональних добавок, методів структурного модифікування, питомої поверхні, розподілу частинок за розмірами, ступеня їх агрегації [1-13]. Є кілька підходів для зміни властивостей пірогенних оксидів: модифікування поверхні органічними, кремнійорганічними або іншими сполуками, використання домішок чи допантів (наприклад, інших оксидів металів) у процесі синтезу чи створення складних, двох- та трьохкомпонетних оксидних систем з регульованою морфологією і будовою поверхні [10-12]. З'ясовано, що майже усі фізико-хімічні властивості складних пірогенних оксидів корелюють з поверхневим вмістом активних фаз TiO_2 або Al_2O_3 у SiO_2/TiO_2, SiO_2/Al_2O_3, $Al_2O_3/SiO_2/TiO_2$ [13]. Тому при створенні складних оксидних матеріалів треба досліджувати їх властивості з урахуванням цих обставин, тобто визначати залежність фізико-хімічних характеристик від будови поверхні, морфології первинних та вторинних частинок. Складні пірогенні оксиди металів досліджені значно менше, ніж індивідуальні SiO_2 та TiO_2. Окрім того, властивості складних оксидів є дуже чутливими щодо технології їх одержання, оскільки незначні зміни умов синтезу можуть суттєво впливати на характеристики складних систем за рахунок зміни поверхневого вмісту різних оксидів. Тому у даній роботі досліджено кілька складних оксидних систем на основі TiO_2.

I. Одержання оксидних матеріалів та методи їх дослідження

Дослідні зразки пірогенних оксидів металів синтезовано на Дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Сировиною для їх одержання були $TiCl_4$, $SiCl_4$ і $AlCl_3$, які подавали у O_2/H_2 полум'я для гідролізу/окиснення і утворення наночастинок оксидів з різними вмістом TiO_2 як головного складника у TiO_2/SiO_2, TiO_2/Al_2O_3 та $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$ (табл. 1).

Процес одержання TiO_2 включав підготовку сировини; випаровування $TiCl_4$ і його гідроліз у

полум'ї; відділення TiO_2 від газових продуктів реакції; очистку продукту від адсорбованого хлористого водню. Чотирьоххлористий титан, що використовувався при синтезі TiO_2 та складних оксидних матеріалів, відповідав вимогам ДОСТ 48-18-72. Його густина при 293 К складала 1730 кг · м$^{-3}$. Температура кипіння $TiCl_4$ при атмосферному тиску 0,101325 МПа становила 409 К. Для організації горіння воднево-повітряної суміші використовували трубчастий пальниковий пристрій діаметром 32 мм. Швидкість дозування $TiCl_4$ становила 26 л · год$^{-1}$. Процес синтезу TiO_2 здійснювали при температурі полум'я 973-1373 К. Для оптимізації температурного режиму полум'я кількість повітря в реакційному потоці перевищувала стехіометрично необхідне значення.

При синтезі оксидного матеріалу TiO_2/SiO_2 пари $TiCl_4$ та $SiCl_4$ із випарників транспортувались гарячим повітрям (363 К) у пальниковий пристрій, де змішувались із воднем. Приготовлена реакційна суміш подавалась на спалювання в реакційну камеру.

Складний оксидний матеріал TiO_2/Al_2O_3 одержували в інший спосіб. Пара $TiCl_4$ разом із H_2 і повітрям подавалась на спалювання через пальниковий пристрій, а пара $AlCl_3$ із субліматора транспортувалась у кільцевий дозатор, який огортав верхню частину полум'я. Через отвори в дозаторі пара $AlCl_3$ інжектувалась безпосередньо в полум'я.

Для визначення морфологічних, структурних і адсорбційних характеристик синтезованих матеріалів було використано кілька методів: рентгенофазовий аналіз (РФА), інфрачервону спектроскопію з Фур'є перетворенням (ІЧФП) і низькотемпературну адсорбцію азоту та аргону із суміші аргону з гелієм.

Рентгенограми дослідних зразків записували з допомогою дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду з Ni-фільтром у відбитому промені. 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:

$\langle d \rangle = \dfrac{0.9\lambda}{\beta_S \cos\theta}$, де β_S – інтегральна ширина дифракційного рефлексу, уширення якого зумовлене впливом дисперсності зразка; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; Θ – кут дифракції.

Інфрачервоні спектри дифузного відбиття (ІЧФП спектри) зразків реєстрували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млині 10 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром 20×5 мм^2.

Розподіл пор (пустот між первинними частинками у вторинних частинках) за розмірами (РПР) розраховували з використанням теорії функціоналу густини (ТФГ) на основі рівняння [15]:

$$A(p) = v_M \left[\int_{\sigma_{ss}/2}^{r_k(p)} \rho_f(R) f(R) dR \right] + v_M \left[\int_{r_k(p)}^{R_{max}} \frac{t}{R - \sigma_{ss}/2} \rho_M(R) f(R) dR \right], \quad (1)$$

де v_M – мольний об'єм рідкого адсорбату, ρ_f – густина флюїду в порах, ρ_M – густина адсорбату при багатошаровій адсорбції, r_k – радіус пор, заповнених при тиску p, σ_{ss} – діаметр зіткнення для поверхневих атомів. Розрахунок залежності густини від тиску можна зробити на основі узагальненого рівняння фон Бендера [16]:

$$p = \rho T \cdot \left[R_g + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4 \right] + \rho T \cdot \left[F\rho^5 + (G + H\rho^2)\rho^2 \, exp(-a_{20}\rho^2) \right], \quad (2)$$

де $B = a_1 - a_2/T - a_3/T^2 - a_4/T^3 - a_5/T^4$;

$C = a_6 + a_7/T + a_8/T^2; D = a_9 + a_{10}/T; E = a_{11} + a_{12}/T; F = a_{13}/T; G = a_{14}/T^3 + a_{15}/T^4 + a_{16}/T^5;$

$H = a_{17}/T^3 + a_{18}/T^4 + a_{19}/T^5;$

$a_{20} = \rho_c^{-2}$; a_i – константи, R_g – газова константа. Перехід з газової фази (індекс g) до рідини (l) чи флюїду у формі багатошарового адсорбату (m) можна зробити на основі рівняння для леткості f:

$$ln\frac{f(T,\rho)}{R_g T\rho} = \frac{p(T,\rho)}{R_g T\rho} - 1 + \frac{1}{R_g T}\int_0^{\rho} [p(T,\rho) - R_g T\rho] \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (3)$$

і

$f_{l,m} = f_g \exp(\frac{E_{i,m}}{RT})$, де E – енергія взаємодії молекули адсорбату зі стінкою пори і сусідніми молекулами, яку можна розрахувати з використанням потенціалу Ленарда-Джонса [14].

II. Результати і дискусія

Характеристики синтезованих пірогенних матеріалів, які представлені в табл. 1 та на рис. 1 і 2, вказують на те, що за морфологічними ознаками вони схожі незалежно від їх хімічного складу. Так, наприклад, питома поверхня наночастинок змінюється незначно в межах 40-50 м^2/г. Насипна густина (ρ) тільки для зразка TiO_2/SiO_2 дещо більша, ніж для інших оксидів металів.

Середній розмір кристалітів анатазу та рутилу ($\langle d \rangle$) для TiO_2 та складних оксидних систем на його основі співпадає із середнім розміром наночастинок (d). Це засвідчує, що окремі наночастинки порошкових матеріалів є монокристалічними. Параметри кристалічної комірки рутилу та анатазу практично не залежать від наявності порошковому матеріалі інших оксидів. Максимальне їх зменшення

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості та структурні параметри окремих фаз складних оксидів металів

№	Склад	ρ, г/дм^3	pH	S_{Ar}, м^2/г	Рутил				Анатаз			
					a, Å	*c*, Å	*d*, нм	вміст, %	*a*, Å	*c*, Å	*d*, нм	вміст, %
1	TiO_2	110	3,3	40	4,5934	2,9569	30,6	31,5±0,5	3,7833	9,5078	53,6	68,5±2,1
2	TiO_2 + 33,3 % SiO_2	166	3,1	48	4,5939	2,9582	42,5	28,3±0,7	3,7797	9,4924	38,3	71,7±2,2
3	TiO_2+18,3% Al_2O_3 + SiO_2	115	4,4	41	4,5923	2,9566	34,9	29,6±0,7	3,7839	9,5041	22,7	70,4±1,7
4	TiO_2 + 35,6% Al_2O_3	95	4,0	47	4,5928	2,9531	31,4	25,4±0,6	3,7835	9,5063	36,6	74,6±1,6

S_{Ar} – питома поверхня, ρ - насипна густина, *a* і *c* – постійні кристалічної комірки рутилу і анатазу, *d* - середній розмір кристалітів. Абсолютна номінально допустима похибка виміру параметрів комірки: ± 0,00018.

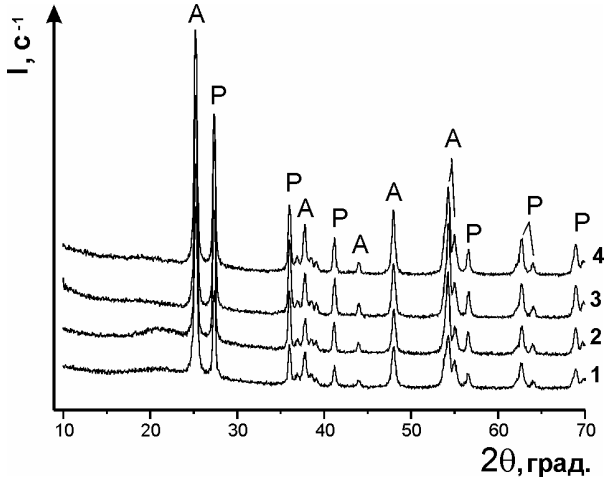

Рис. 1. Рентгенограми пірогенних оксидів TiO_2 (1), TiO_2/SiO_2 (2), $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$ (3) та TiO_2/Al_2O_3 (4) (літерами А і Р вказано рефлексні лінії анатазу і рутилу відповідно).

(< 0,2%) характерне для фази анатазу в TiO_2/SiO_2, що може бути наслідком ізоморфного заміщення певної кількості атомів Ti на атоми Si в структурі анатазу. У той же час, параметри комірки рутилу практично не змінюються, тобто такого ж заміщення у фазі рутилу не спостерігається. Треба зазначити, що кремнезем, як «гість», стабілізує тільки фазу анатазу, а не рутилу [16,17], на відміну від оксиду алюмінію [9]. Кремнезем в складі пірогенних TiO_2/SiO_2 навіть затримує фазовий перехід анатаз → рутил при прожарюванні на 200 К вище за температуру фазового переходу чистого TiO_2 [16,17]. Тому, при наявності Al_2O_3 в складних оксидах (табл. 1, зразки 3 і 4) постійні комірки фази анатазу зменшуються в меншій мірі, ніж для фази рутилу. Можна припустити, що незначна частина атомів Ti у фазі рутилу заміщена на атоми алюмінію. Це припущення підтверджується спектрами ЯМР на ядрах ^{29}Si та ^{27}Al для подібних складних оксидів [10,12,13], які свідчать про відповідні зміни в цих спектрах у залежності від складу оксидів.

Значення питомої поверхні зразків TiO_2/SiO_2 та TiO_2/Al_2O_3, які розраховано за даними адсорбції аргону (табл. 1, S_{Ar}) і азоту, практично однакові (S_{N2} = 48 і 49 м^2/г відповідно). Проте значення S_{N2} = 22 м^2/г для TiO_2, є меншим, ніж за даними одержаними при адсорбції аргону (табл. 1). Ізотерми адсорбції азоту (рис. 2а) відносяться до типу II за класифікацією IUPAC, який характерний для матеріалів з текстурною пористістю, тобто порожнинами між непористими первинними частинками. Такий тип пористості є характерним для усіх пірогенних оксидів [4,8-13]. Петля гістерезису для зразків TiO_2/SiO_2 і TiO_2/Al_2O_3 починається при меншому відносному тиску p/p_0 = 0,6, ніж для TiO_2 p/p_0 = 0,75. Це свідчить про більшу ступінь агрегатованості первинних частинок складних оксидів. Є декілька факторів, які сприяють цьому процесу: (1) складні оксиди мають більш широкий набір поверхневих центрів, які обумовлюють сильнішу взаємодію між частинками, а також частинок з водою; (2) густина поверхневого заряду на різних фазах є не однаковою; (3) різні умови синтезу складних оксидів. Про меншу схильність щодо агрегатованості первинних частинок чистого TiO_2 свідчать і відмінності у РПР при порівнянні з іншими оксидами (рис. 2). Так РПР для TiO_2 має меншу інтенсивність відносно інших оксидів при радіусі пор R < 10 нм незалежно від використаної моделі пор. Менша питома поверхня TiO_2 відповідає більшому розміру первинних частинок $S \sim d^{-1}$, як і дані РФА, які свідчать про максимальний розмір кристалітів (*d*) анатазу для чистого TiO_2 (табл. 1). Про незначну агрегацію первинних частинок свідчить і значна різниця між об'ємом, який заповнює азот при $p/p_0 \to 1$, $V_{пор}$ = 0,13 см^3/г (TiO_2) до 0,2 см^3/г (TiO_2/Al_2O_3), і загальним порожнім об'ємом в порошковому матеріалі ($V_н = 1/\rho_н - 1/\rho_0$), який дорівнює від 6 см^3/г (TiO_2) до 10 см^3/г (TiO_2/Al_2O_3). Тобто азот заповнює приблизно 2 % порожнього об'єму. У агрегатованих кремнеземах з питомою поверхнею 300 - 500 м^2/г ця величина зростає до 5 - 10 %. Чим більша питома поверхня, тим більшу частину порожнього об'єму у матеріалі заповнює азот, тобто тим більша ступінь агрегатованості первинних частинок пірогенного оксиду [4], що обумовлює більш значну капілярну конденсацію азоту між частинками. Треба зазначити, що похибка використаних моделей пор [18] більша (приблизно у 2 рази) для моделі циліндричних пор

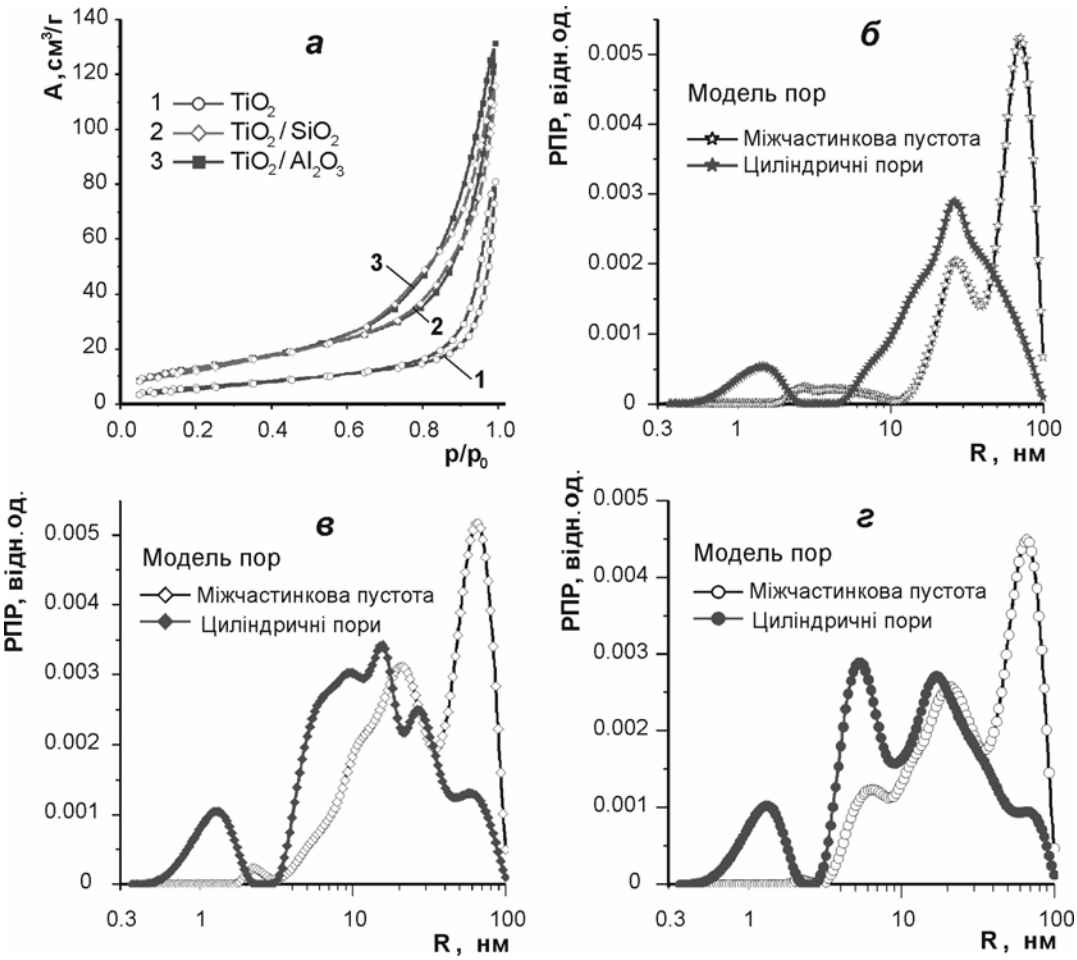

Рис. 2. Ізотерми адсорбції азоту (а) та РПР для діоксиду титану (б), TiO_2/Al_2O_3 (в) і TiO_2/SiO_2 (г), які були розраховані методом ТФГ з використанням двох моделей пор: пустот (порожнин) між сферичними частинками і циліндричних пор.

(до 20%), ніж для моделі порожнин між сферичними частинками (до 10%). Це також свідчить про слабке аґреґування первинних частинок, тому що із зростанням агрегатованості первинних частинок похибка моделі циліндричних пор зменшується, а похибка моделі порожнин між сферичними частинками зростає.

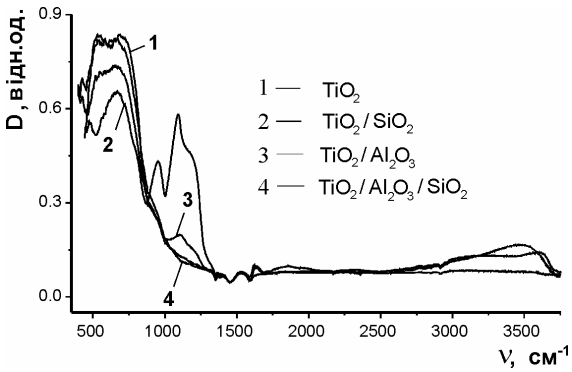

Рис. 3. ІЧФП спектри пірогенних оксидів TiO_2 (1), TiO_2/SiO_2 (2), $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$ (3) та TiO_2/Al_2O_3 (4).

Про наявність кремнезему в зразку 3 (табл. 1) свідчить смуга при 1100 $см^{-1}$ в ІЧФП спектрі (рис. 3, крива 3), що відповідає коливанням зв'язків Si-O. Проте його вміст незначний, оскільки інтенсивність цієї смуги значно менша, ніж у зразку 2 (табл. 1, рис. 3, крива 2). Чистий TiO_2 та TiO_2/Al_2O_3 (рис. 3) не мають цієї смуги. Характерна інтенсивна смуга при 955 $см^{-1}$ для зразка TiO_2/SiO_2 (рис. 3, крива 2) свідчить про наявність у матеріалі зв'язків Si-O-Ti. Це підтверджує припущення про ізоморфне заміщення атомів Ti на атоми Si в комірці анатазу. Окрім того, ці зв'язки можуть утворюватися на межі контакту фаз TiO_2 та SiO_2. Наявність адсорбованої води в KBr, який використовували при створені відповідних таблеток для запису ІЧФП спектрів, не дає змоги проаналізувати структуру поверхневих ОН груп. Проте детальний аналіз особливостей ІЧФП спектрів багатьох складних пірогенних оксидів можна знайти в попередніх публікаціях [10,12,13].

Висновки

Синтезовані зразки пірогенних оксидів металів на основі TiO_2 з малим вмістом SiO_2 та Al_2O_3 містять

анатаз (70-75 %), та рутил (30-25%). Наявність в складному оксидному матеріалі Al_2O_3 приводить до незначного зростання вмісту рутилу. В отриманих зразках первинні частинки слабо агрегатовані, особливо у чистому TiO_2. При наявності SiO_2 та Al_2O_3 питома поверхня складних оксидів збільшується, що призводить до зростання ступеня їх агрегатованості. Таким чином, зміни в складі пірогенних оксидів і в умовах їх синтезу дозволяють отримувати матеріали з наперед заданими фізико-хімічними характеристиками, що важливо з практичної точки зору оскільки властивості пірогенних оксидів металів залежать від морфології первинних частинок і будови їх поверхні.

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

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, проректор з наукової роботи;

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

Ільницький Р.В. – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, завідувач аспірантурою університету;

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент

Гергель Т.В. – аспірант заочної форми навчання кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Лебода Р. – професор кафедри хроматографічних методів Університету ім. Марії Кюрі-Склодовської, Люблін, Польща;

Скубішевська-Земба Я. – доктор, викладач кафедри хроматографічних методів Університету ім. Марії Кюрі-Склодовської, Люблін, Польща.

[1] Technical Information, Degussa AG, Frankfurt, TI 1176 (1996).

[2] Basic Characteristics of Aerosil, Technical Bulletin Pigments, Degussa AG, Frankfurt, No 11 (1997).

[3] Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. Под ред. А.А. Чуйко, - Киев: Наукова думка, 416 с. (2003).

[4] J.P. Blitz, V.M. Gun'ko (Eds.). Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. V. 228, Springer, 444 p. (2006).

[5] S.H. Ehrman, S.K. Friedlander, M.R. Zachariah. Characteristics of SiO_2/TiO_2 nanocomposite particles formed in a premixed flat flame // J. Aerosol Sci., **29**(5/6), pp. 687-706 (1998).

[6] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, V.V. Turov, R. Leboda, E. Chibowski. The effect of second phase distribution in disperse X/silica (X= Al_2O_3, TiO_2, and GeO_2) on its surface properties // Langmuir, **15**(18), pp. 5694-5702 (1999).

[7] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Leboda, E. Chibowski. Aqueous suspensions of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // Adv. Colloid Interface Sci., **91**(1), pp. 1-112 (2001).

[8] V.M. Gun'ko, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, K.N. Khomenko, O.A. Kazakova, M.O. Povazhnyak, I.F. Mironyuk. Influence of morphology and composition of fumed oxides on changes in their structural and adsorptive characteristics on hydrothermal treatment at different temperatures // J. Colloid Interface Sci., **269**(2), pp. 403-424 (2004).

[9] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, I.F. Mironyuk, E.V. Goncharuk, N.V. Guzenko, M.V. Borysenko, P.P. Gorbik, O.A. Mishchuk, W. Janusz, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, W. Grzegorczyk, M. Matysek, S. Chibowski. Surface electric and titration behaviour of fumed oxides // Colloids Surf. A, **240**(1), pp. 9-25 (2004).

[10] V.M. Gun'ko, Y.M. Nychiporuk, V.I. Zarko, E.V. Goncharuk, O.A. Mishchuk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, E. Skwarek, W. Janusz, G.R. Yurchenko, V.D. Osovskii, Y.G. Ptushinskii, V.V. Turov, P.P. Gorbik, J.P. Blitz, K. Gude. Relationships between surface compositions and properties of surfaces of mixed fumed oxides // Appl. Surf. Sci., **253**, pp. 3215–3230 (2007).

[11] V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, E. V. Goncharuk, L. S. Andriyko, V.V. Turov, Y. M. Nychiporuk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, A. L. Gabchak, V. D. Osovskii, Y. G. Ptushinskii, G. R. Yurchenko, O. A. Mishchuk, P. P. Gorbik, P. Pissis, J. P. Blitz. TSDC spectroscopy of relaxational and interfacial phenomena, Adv. Colloid Interface Sci., **131**(1-2), pp. 1-89 (2007).

[12] В.М. Гунько, В.И. Зарко, В.В. Туров, Е.В. Гончарук, Ю.М. Ничипорук, Л.С. Андрийко, А.А. Турова, О.А. Мищук, Ю.Г. Птушинский, П.П. Горбик, Р. Лебода, Я. Скубишевска-Земба, П. Писис, Дж. П. Блиц. Закономерности поведения наноматериалов в разных средах, обусловленные строением поверхности и морфологией частиц // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур, том 1, под редакцией А.П. Шпака и П.П. Горбика, Наукова думка, Киев, 2007, с. 157-226.

[13] V.M. Gun'ko, J.P. Blitz, K. Gude, V.I. Zarko, E.V. Goncharuk, Y.M. Nychiporuk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, V.D. Osovskii, Y.G. Ptushinskii, O.A. Mishchuk, S.V. Pakhovchishin, P.P. Gorbik. Surface structure and properties of mixed fumed oxides // J. Colloid Interface Sci., in press.

[14] А. Адамсон. *Физическая химия поверхности.* Мир, М., 568 с. (1979).

[15] V. M. Gun'ko, V. V. Turov, R. Leboda, V. I. Zarko, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas. Adsorption, NMR and thermally stimulated depolarization current methods for comparative analysis of heterogeneous solid and soft materials // Langmuir, **23**(6), 3184-3192 (2007).
[16] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, E. Chibowski, V.V. Dudnik, R. Leboda, V.A. Zaets. Structure of Fumed titania and silica/titania and influence of the nature of surface sites on interaction with water // J. Colloid. Interface Sci., **188**, pp. 39-57 (1997).
[17] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, V.V. Turov, R. Leboda, E. Chibowski, L. Holysz, E.M. Pakhlov, E.F. Voronin, V.V. Dudnik, Yu.I. Gornikov. CVD-titania on fumed silica substrate // J. Colloid. Interface Sci., **198**, pp. 141-156 (1998).
[18] V.M. Gun'ko, S.V. Mikhalovsky. Evaluation of slit-like porosity of carbon adsorbents // Carbon, **42**, pp. 843-849 (2004).

V.M. Gun'ko[1], I.F. Myronyuk[2], V.L. Chelyadyn[2], R.V. Ilnytsky[2], V.O. Kotsyubynsky[2], T.V. Gergel[2], R. Leboda[3], J. Skubiszewska-Zięba[3]

Structural and Adsorption Properties of Fumed Oxides TiO_2, TiO_2/SiO_2 and TiO_2/Al_2O_3

[1] Chuiko Institute of Surface Chemistry NASU,
17 General Naumov vul., Kiev, e-mail: gun@voliacable.com
[2]Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
57 Shevchenko Vul., Ivano-Frankivsk, e-mail: myrif@rambler.ru
[3] Maria Curie-Sklodowska University, Lublin, e-mail: leboda@hermes.umcs.lublin.pl

There were synthesized the fumed oxides of metals on the basis of titania: TiO_2/SiO_2, TiO_2/Al_2O_3 and $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$ with little content of SiO_2 and Al_2O_3. There were studied the morphology and structure of particles of these materials by means of the methods of X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) and low temperature adsorption of nitrogen and argon. It is shown that titania includes phases of anatase and rutile are composite oxide materials, but their relative content changes depending on the ratio of the precursors and reaction conditions. Nanodispersed materials are characterized by the insignificant aggregation degree of primary particles.

Key words: fumed titania, fumed TiO_2/SiO_2, fumed TiO_2/Al_2O_3, fumed $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$, anatase, rutile, XRD, FTIR, adsorption, morphology of particles.