

ВПЛИВ МЕХАНО-АКТИВАЦІЙНОГО МЕТОДУ НА РОЗПОДІЛ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ СУМІШЕЙ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

**Ю. В. Яворський¹, Я. В. Зауличний¹, В. Я. Ільків¹, О. І. Дудка¹, А. П. Чмерук¹,
В. І. Зарко², М. В. Карпець³**

¹*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
Київ, Україна,*

²*Національна Академія Наук України. Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка,
Київ, Україна,*

³*Національна Академія Наук України.
Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича,
Київ, Україна*

Надійшла до редакції 16.09.2015

Методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії досліджено вплив механо-активаційного методу на енергетичний перерозподіл *Sisd-*, *Tisd-* та *Op*-валентних електронів у чистих SiO_2 , TiO_2 та у сумішах з співвідношенням компонент оксиду титану та діоксиду кремнію 90/10, 60/40, 40/60, 80/20 відповідно. За допомогою рентгеноструктурного аналізу досліджено фазовий склад та особливості кристалічної структури зразків, а саме області когерентного розсіювання та параметри ґраток. Розглянуто та проаналізовано зміну морфології при механоактивації нанокompatитів з різним масовим співвідношенням вхідних прекурсорів. При аналізі результатів було зроблено висновок, що високі локальні тиски та температури, які супроводжують процес механо-активаційного синтезу, сприяють утворенню міжатомних зв'язків між наночастинками SiO_2 та TiO_2 , результатом чого є збільшення заселеності *Op*-гібридних станів.

Ключові слова: ультрам'яка рентгенівська спектроскопія, розподіл валентних електронів, область когерентного розсіювання, фазовий склад, скануюча електронна мікроскопія, *Sisd-*, *Tisd-*, *Op*-стани, *SiLa-*, *TiLa-*, *OKa*-спектри.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНО-АКТИВАЦИОННОГО МЕТОДА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ СМЕСЕЙ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

**Ю. В. Яворский, Я. В. Зауличный, В. Я. Ильков, А. И. Дудка, А. П. Чмерук,
В. И. Зарко, М. В. Карпец**

Методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии исследовано влияние механо-активационного метода на энергетическое перераспределение *Sisd-*, *Tisd-* и *Op*-валентных электронов в чистых SiO_2 , TiO_2 и в смесях с соотношением компонент оксида титана и диоксида кремния 90/10, 60/40, 40/60, 80/20 соответственно. С помощью рентгеноструктурного анализа исследовано фазовый состав и особенности кристаллической структуры образцов, а именно области когерентного рассеивания и параметры решетки. Рассмотрены и проанализированы изменения морфологии при механоактивации нанокompatитов с различным массовым соотношением входящих прекурсоров. При анализе результатов был сделан вывод, что высокие локальные давления и температуры, которые сопровождают процесс механо-активационного синтеза, способствуют образованию межатомных связей между наночастицами SiO_2 и TiO_2 , результатом чего является увеличение заселенности *Op*-гибридных состояний.

Ключевые слова: ультрамягкая рентгеновская спектроскопия, распределение валентных электронов, область когерентного рассеивания, фазовый состав, сканирующая электронная микроскопия, *Sisd-*, *Tisd-*, *Op*-состояния, *SiLa-*, *TiLa-*, *OKa*-спектры.

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION OF HIGHLY DISPERSE $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ MIXTURES ON DISTRIBUTION OF VALENCE ELECTRONS

**Y. V. Yavorskyi, Ya. V. Zaulychnyy, V. Ya. Ilkiv, A. I. Dudka, A. P. Chmeruk,
V. I. Zarko, M. V. Karpetz**

By the method ultra-soft X-ray spectroscopy investigated the influence of mechanical activation method on energy redistribution of *Sisd-*, *Tisd-* and *Op*-valence electrons in pure SiO_2 , TiO_2 and

mixtures with a ratio of titanium oxide and silicon dioxide 90/10, 60/40, 40/60 80/20, respectively. The phase composition and characteristics of the crystal structure of samples, namely the region of coherent scattering and lattice parameters was investigated by *X*-ray diffraction analysis. Considered and analyzed changes in the morphology of nanocomposites with different weight ratio of incoming precursors and after mechanical activation. In analyzing the results, it was concluded that the high local pressure and temperature, which accompany the process of mechanical activation synthesis, facilitate the formation of atomic bonds between SiO_2 and TiO_2 nanoparticles. At the same time an increase in the population of *Op*-hybrid states.

Keywords: ultra-soft *X*-ray spectroscopy, the distribution of valence electrons, coherent scattering region, phase composition, scanning electron microscopy, *Sisd*-, *Tisd*-, *Op*-states, *SiLa*-, *TiLa*-, *OKa*-spectra.

ВСТУП

Інтенсивне вивчення властивостей діоксидів титану спричинене широким застосуванням його в якості каталізатора [1], в сенсорах газових датчиків [2], оболонки біоматеріалів [3], катодного матеріалу літій-іонних джерел струму [4].

Традиційно, TiO_2 є компонентом у змішаних каталізаторах ванадію/титану, що використовується для селективних окислювальних реакцій [5]. Так, наприклад, суміш оксиду кремнію та оксиду титану використовується у якості носіїв каталізаторів для *W*[6], *Pt* [7], *Au* [8], *Ni* [9], *Fe-Pt* [10], у якості фотокаталізаторів [11] та кислотних каталізаторів [12]. Велика поверхнева енергія наночастинок TiO_2 та вуглецю широко використовується для розробки катодів літійових джерел струму (ЛДС) на основі термічно і лазерно модифікованих нанокompatитів TiO_2/C [13]–[21].

Крім того, автори роботи [22] отриманий композит, що складається з суміші анатаз/рутил та аморфного оксиду кремнію, в якій було показано, що ці зразки мають властивості такі, як індивідуальні оксиди. Хоча рентгенівські дифрактограми $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ демонструють наявність лише піків анатазу, а оксид кремнію також знаходиться в аморфній формі [23].

В той же час в роботах [24], [25] за даними фотоелектронних та Оже досліджень показано, що в сумішах після обробки ультразвуком, а особливо в композитах отриманих золь-гель методом в супроводі ультразвукової обробки виявлено перенос електронів від SiO_2 до TiO_2 , як за даними *O1s* ліній SiO_2 і TiO_2 так і за даними *Si2p* та *Ti2p*-рівнів. Згідно висновків авторів роботи [24] між наночастинами SiO_2 і TiO_2 спостерігається виникнення *Ti-O-Si* зв'язків.

З огляду на вказані вище результати та той факт, що поєднання властивостей композицій оксидів перехідних металів істотно залежить від співвідношення хімічних потенціалів компонент, а отже і від взаємного розміщення їх стель валентних зон та рівнів Фермі необхідно вивчити енергетичний розподіл валентних *Op-Sisd*-електронів в нанокompatитах SiO_2 та TiO_2 отриманих методом механоактивації. Тому в задачу роботи входить дослідження *OKa*- та *SiLa*- ультра м'яких емісійних спектрів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Одним із компонентів для отримання сумішної використали високодисперсний чистий, аморфний кремнезем (ВДК) з питомою поверхнею 300 м²/г (ПК300) та середнім розміром частинок 9 нм. Досліджуваний зразок пірогенного діоксиду кремнію синтезовано на дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Сировиною для його одержання був SiCl_4 , який подавали у O_2/H_2 полум'я для гідролізу/окислення і утворення наночастинок індивідуальних оксидів SiO_2 .

Другим компонентом служив чистий діоксид титану (анатаз + рутил) з питомою поверхнею 45 м²/г, який отримали методом золь-гель синтезу у водному середовищі з тетрахлориду титану з подальшою очисткою продукту від залишків адсорбованого хлористого водню прожарюванням в термічній печі при 400 °С протягом 3 годин.

Синтез механоактивованих змішаних систем $x\text{-SiO}_2 + y\text{-TiO}_2$ виконували у механічному вібраторі Ardenne (Німеччина) з частотою 50 Гц в металевому реакторі діаметром 25 мм з використанням однієї металевої кулі діаметром 10 мм. Час синтезу всіх механоактивованих зразків 5 хвилин.

Синтез звичайних сумішей системи $x\text{-SiO}_2 + y\text{-TiO}_2$ проводили шляхом звичайного перемішування протягом 5 хвилин з наступним перемішуванням у механічному вібраторі Ardenne (Німеччина) з частотою 50 Гц в металевому реакторі діаметром 25 мм з використанням однієї металевої кулі діаметром 10 мм протягом 3 секунд.

Оскільки структура та морфологія нанокompatитів залежать від рівномірності розподілу одного компонента в іншому та збереження розмірів їх наночастинок, то для синтезу нанокompatитів нами було вибрано механо-активаційний метод, який супроводжується високими локальними тисками і температурами, що може сприяти з'єднання наночастинок між собою. Тому, щоб з'ясувати чи об'єднуються між собою частинки компонентів, проводилося дослідження поверхні та морфології, а також визначення хімічного складу агломератів при використанні скануючого електронного мікроскопа РЕМ-106И. Зображення поверхні об'єктів дослідження отримували з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих (BSE) та вторинних (SE) електронах. Роздільна здатність в режимі високого вакууму становить 4 нм. Границі допустимої відносної похибки вимірювання масової частки елемента в діапазоні від ^{12}Mg до ^{92}U у складі масивних зразків, становить не більше:

- $\pm 4\%$ для елементів з діапазоном масової частки більше 10 %;
- $\pm 20\%$ для елементів с діапазоном масової частки більше 1 % до 10 %;
- $\pm 50\%$ для елементів с діапазоном масової частки від 0,1 % до 1 %.

Для детального вивчення морфології і мікроструктури було зроблено фотографії при збільшеннях $\times 100$, $\times 250$, $\times 500$, $\times 1000$ та $\times 2500$.

Враховуючи те, що в [24] було виявлено утворення Si-O-Ti зв'язків при використанні ультразвукової обробки під час золь-гель синтезу фізичної суміші $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ та виявлені зміни електронної структури внаслідок механоактивації сумішей $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ [26], необхідно провести дослідження впливу механоактивації на енергетичний розподіл валентних електронів у сумішах $x\text{-SiO}_2 +$

$y\text{-TiO}_2$ методом ультра м'якої рентгенівської спектроскопії [27], яка дозволяє вивчати при поверхневі шари наночастинок та дає інформацію про енергетичний розподіл Op -, $Sisd$ - та $Tisd$ -електронів.

Рентгенівські емісійні спектри атомів зразків $x\text{-SiO}_2 + y\text{-TiO}_2$ одержували за допомогою рентгенівського спектрометра-монохроматора РСМ-500 при первинному збудженні спектрів променем електронів з енергією 5 кеВ та інтенсивністю 5×10^{17} електронів $\cdot \text{см}^{-2}$ (ел $\cdot \text{см}^{-2}$) для $OK\alpha$ - та $TiL\alpha$ -смуги, а $SiL\alpha$ -смуга отримана при 4 кеВ та інтенсивністю $2,0 \times 10^{17}$ електронів $\cdot \text{см}^{-2}$. Вибрані режими збудження не приводять до утворення для смуги в досліджуваному матеріалі радіаційних дефектів.

Залишковий тиск в рентгенівській трубі та об'ємі спектрометра складав $2,67 \times 10^{-4}$ Н $\cdot \text{м}^{-2}$. Для запобігання термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок SiO_2 та TiO_2 під час проведення вимірювань, дослідні зразки суміші оксиду титану та діоксиду кремнію втирали у витравлену і промиту етиловим спиртом грань мідного аноду, який охолоджувався проточною водою.

Для того, щоб переконатись у відсутності накладання на $OK\alpha$ смуги зразка $OK\alpha$ -спектру від CuO , таким же способом очищали сусідню із зразком грань і на ній вимірювали інтенсивність рентгенівських квантів в області енергії $h\nu = 510\text{--}535$ еВ, яка відповідає $OK\alpha$ смузі сумішей. Ці вимірювання до і після дослідження зразків показали, що інтенсивність квантів генерованих мідним анодом в зазначеному інтервалі енергії не перевищувала рівень інтенсивності фону. Для уникнення впливу сорбованих O_2 та CO_2 та інших кисневмісних хемосорбентів брали стабілізовані $OK\alpha$ -смуги емісії 4–8-го записів.

Рентгенівське випромінювання розкладалося в спектри покритими золотом дифракційними ґратками з періодом 600 мн^{-1} і радіусом кривизни 6 метрів при вимірюванні $OK\alpha$ - та $TiL\alpha$ -смуг і з фільтруючим дзеркалом радіусом кривизни якого 4 м, а $SiL\alpha$ -смуга отримана при використанні ґратки та дзеркала з радіусами кривизни 2 метри. Останнє фільтруюче дзеркало покрите полістиролом для відсікання довжин хвиль менших ніж 4,4 нм. При ширинах щілин 10 мкм апаратурні спотворення,

виміряні по зіставленню теоретичної і вимірної ширин TiLl -лінії при $\frac{1}{2} I_{\text{макс}}$ в області дожин хвиль $\lambda = 31 \text{ \AA}$ не перевищували 0,2 еВ, що в перерахунку на довжину хвилі $\lambda = 23,6 \text{ \AA}$, де знаходиться $\text{OK}\alpha$ смуга, становить 0,3 еВ. Рентгенівські кванти реєструвались за допомогою вторинного електронного помножувача з первинним фотокатодом із напиленого CsJ.

Для аналізу зміни енергетичного розподілу валентних електронів в сумішах різного складу було перераховано масові співвідношення компонент в атомні (табл. 1).

допомогою монохроматичного випромінювання $\text{CuK}\alpha$ — на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Як монохроматор використовували монокристал графіту встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми отримали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2Θ 10–90° з кроком сканування 0,05° та часом експозиції 3–7 с. Обробка експериментальних даних проводилася у програмі Powder Cell 2.4.

Рентгенофазовий аналіз простих та механоактивованих сумішей з різним масовим співвідношенням компонент показав, що фазовий склад сумішей, в результаті ме-

Таблиця 1

Масовий та атомний склад сумішей $x\text{-SiO}_2 + y\text{-TiO}_2$

Масові співвідношення	Атомний склад сумішей				
	Si	O(Si)	Ti	O(Ti)	O(сумарне)
SiO_2	0,333333	0,666666	–	–	0,666666
TiO_2	–	–	0,333333	0,666666	0,666666
$0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{TiO}_2$	0,280583	0,561166	0,052750	0,105500	0,666666
$0,6\text{SiO}_2 + 0,4\text{TiO}_2$	0,222023	0,444047	0,111309	0,22261	0,666666
$0,4\text{SiO}_2 + 0,6\text{TiO}_2$	0,156640	0,313281	0,176692	0,353385	0,666666
$0,1\text{SiO}_2 + 0,9\text{TiO}_2$	0,042910	0,085851	0,290422	0,580845	0,666666

Для визначення впливу механоактивації на фазовий склад та величину області когерентного розсіювання (ОКР) були проведені рентгено-дифракційні дослідження за

механоактивації та зміни масового співвідношення, не міняється і знаходиться в межах похибки експерименту (табл. 2). Тобто усі суміші мають приблизний вміст TiO_2

Таблиця 2

Фазовий склад, розміри ОКР (D) в зразках $x\text{-SiO}_2 + y\text{-TiO}_2$ в залежності від масового співвідношення вхідних прекурсорів

Зразок	Фазовий склад, %		D , нм	ΔD , нм	
	Rutile	Anatase		Rutile	Anatase
$0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{TiO}_2$	Rutile	27,1	62		
	Anatase	72,9	42	Rutile	–5
$0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{TiO}_2\text{MXA}$	Rutile	27,8	57	Anatase	+6
	Anatase	72,2	48		
$0,6\text{SiO}_2 + 0,4\text{TiO}_2$	Rutile	26,5	65		
	Anatase	73,5	43	Rutile	+7
$0,6\text{SiO}_2 + 0,4\text{TiO}_2\text{MXA}$	Rutile	29,0	72	Anatase	+8
	Anatase	71,0	55		
$0,4\text{SiO}_2 + 0,6\text{TiO}_2$	Rutile	28,6	63		
	Anatase	71,4	42	Rutile	+2
$0,4\text{SiO}_2 + 0,6\text{TiO}_2\text{MXA}$	Rutile	30,9	65	Anatase	+17
	Anatase	69,1	61		
$0,1\text{SiO}_2 + 0,9\text{TiO}_2$	Rutile	30,0	65		
	Anatase	70,0	44	Rutile	+5
$0,1\text{SiO}_2/0,9\text{TiO}_2\text{MXA}$	Rutile	32,0	70	Anatase	+23
	Anatase	68,0	65		
Відносна похибка	$\pm 5 \%$		± 2		± 2

у фазі рутил $\sim 30\%$, а у фазі анатаз $\sim 70\%$. При аналізі результатів рентгеноструктурного аналізу по визначенні ОКР видно, що розміри кристалітів у всіх простих сумішах є приблизно однаковими. Розглядаючи дані ОКР простої та механоактивованої суміші $0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{TiO}_2$ видно, що в результаті механоактивації розміри кристалітів зростають. При цьому ОКР збільшується із збільшенням вмісту титану в суміші (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Загально відомо, що морфологія та структура, а отже і властивості нанокompatитів істотно залежить від умов синтезу, тому розглянемо електронно-мікроскопічні зображення, з однаковим збільшенням сумішей $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ до і після механоактивації (рис. 1). За результатами дослідження точкового хімічного складу на рисунку напівпрозорим сірим кольором зображено SiO_2 , а білішим TiO_2 . Як видно з рисунка звичайної суміші $0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{TiO}_2$ наночастинки оксидів розподіляються по всьому об'єму без утворення якоїсь певної структури. В той же час, в механоактивованій суміші спостерігається утворення агломератів SiO_2 з явно вираженою структурою, які в об'ємі та на поверхні, яких знаходяться частинки оксиду титану. Така зміна морфології та структури нанокompatиту, в результаті механоактивації суміші, може бути наслідком виникнення міжатомної взаємодії між наночастинками оксиду кремнію та оксиду титану. Порівнюючи електронно-мікроскопічні зображення суміші з вмістом TiO_2 40 %, 60 % та 90 % до

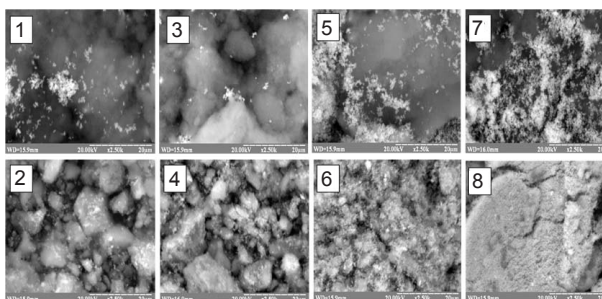


Рис. 1. СЕМ зображення нанокompatитів, з різним масовим співвідношенням компонент до (1, 3, 5, 7) та після (2, 4, 6, 8) механоактивації, при збільшенні в $\times 2500$ раз. (1, 2) — $0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{TiO}_2$; (3, 4) — $0,6\text{SiO}_2 + 0,4\text{TiO}_2$; (5, 6) — $0,4\text{SiO}_2 + 0,6\text{TiO}_2$; (7, 8) — $0,1\text{SiO}_2 + 0,9\text{TiO}_2$

та після механоактивації (рис. 1) видно, що тенденція утворення агломератів зберігається але з більшим вмістом частинок оксиду титану в цих агломератах. Проте при порівнянні зображень сумішей до та після механоактиваційного синтезу при збільшенні в $\times 500$ раз (рис. 2) видно, що морфологія та структура в механоактивованих сумішах з вмістом оксиду титану 60 та 90 % дещо відрізняється від морфології і структури механоактивованих сумішей з вмістом оксиду титану 40 та 20 %. Це може свідчити про зміну характеру об'єднання між частинками агломерату і взаємодії між ними.

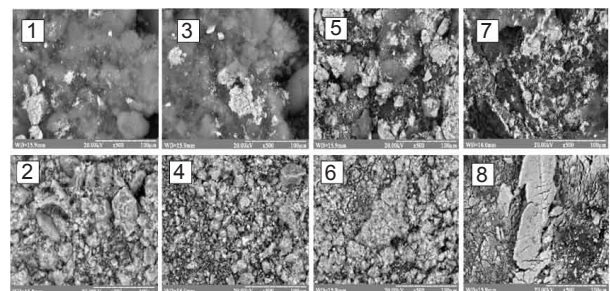


Рис. 2. СЕМ зображення нанокompatитів, з різним масовим співвідношенням компонент до (1, 3, 5, 7) та після (2, 4, 6, 8) механоактивації, при збільшенні в $\times 500$ раз. (1, 2) — $0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{TiO}_2$; (3, 4) — $0,6\text{SiO}_2 + 0,4\text{TiO}_2$; (5, 6) — $0,4\text{SiO}_2 + 0,6\text{TiO}_2$; (7, 8) — $0,1\text{SiO}_2 + 0,9\text{TiO}_2$

Оскільки об'єднання наночастинки SiO_2 та TiO_2 внаслідок механоактивації свідчить про виникнення між ними взаємодії, то слід з'ясувати її характер. При механоактивації може виникати звичайне механічне або адгезійне зчеплення. Однак при високих локальних тисках і температурах можливе дифузійне проникнення атомів чи молекулярних фрагментів SiO_2 і TiO_2 в контактуючі наночастинки, та безпосереднє перекриття орбіталей між поверхневими іонами наночастинки SiO_2 і TiO_2 , що повинно привести до енергетичного перерозподілу валентних Op -, $Tisd$ - та $Sisd$ -електронів, який найефективніше відображається, рентгеновськими Oka -, $TiLa$ - та $SiLa$ -емісійними спектрами.

Аналіз енергетичного розподілу валентних електронів TiO_2 проведений в роботах [28], [29] показав, що у високоенергетична підсмуга Oka відображає негібризовані, не зв'язуючі електронні Op -стани, які заселені електронами, перенесеними від

титану, а завдяки їх кулонівській взаємодії з катіонами, забезпечується іонна складова Ti-O -зв'язків. У низько енергетичній вітці зосереджені заселені $\text{Tisd} + \text{Op}$ -гібридні стани, які забезпечують ковалентну складову хімічного зв'язку. Порівнюючи отримані в роботі [29] повні щільності станів рутилу та анатазу видно, що ширина валентної зони у обох фазах є однаковою, проте, валентна зона анатазу знаходиться на 0,4 еВ вище по енергії ніж валентна зона рутилу. Аналіз енергетичного розподілу валентних електронів SiO_2 був проведений в роботах [30], [31] показав, що нижня підсмуга відповідає ковалентно зв'язуючим станам SiO_2 , а високоенергетична смуга $\text{OK}\alpha$ описує не зв'язуючі електронні стани заселені перенесеними від кремнію на кисень електронами.

Оскільки форма і ширина $\text{OK}\alpha$ -смуг емісії сумішей $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ є результатом суперпозиції таких смуг, отриманих від компонентів, то необхідно з'ясувати, як змінюється $\text{OK}\alpha$ -спектр в залежності від складу звичайних сумішей. Тому на (рис. 3) суміщено $\text{OK}\alpha$ -

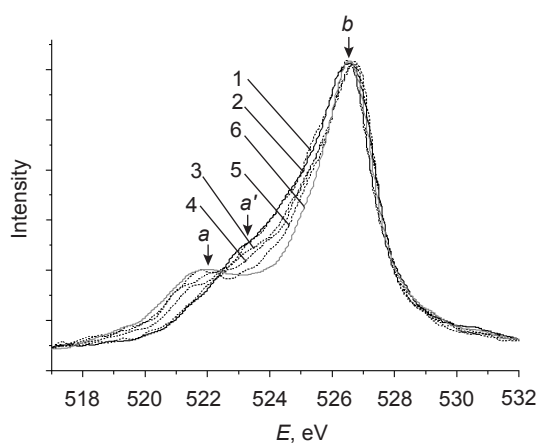


Рис. 3. Порівняння $\text{OK}\alpha$ -смуг сумішей в залежності від масового співвідношення прекурсорів: 1 — TiO_2 , 2 — $10\text{SiO}_2 + 90\text{TiO}_2$, 3 — $60\text{TiO}_2 + 40\text{SiO}_2$, 4 — $40\text{TiO}_2 + 60\text{SiO}_2$, 5 — $20\text{TiO}_2 + 80\text{SiO}_2$, 6 — SiO_2

спектрів усіх сумішей. При аналізі $\text{OK}\alpha$ -смуг сумішей $x\text{-SiO}_2 + y\text{-TiO}_2$ з різним масовим складом, спостерігалось поступове розширення $\text{OK}\alpha$ -смуги з слабо вираженим піком «а» характерної для TiO_2 за рахунок низько енергетичного зміщення довгохвильового контуру підсмуги «а», із зростаючим розділенням до добре вираженого максимуму в низько енергетичній області, який характерний для $\text{OK}\alpha$ -смуги SiO_2 (рис. 4). Ще при

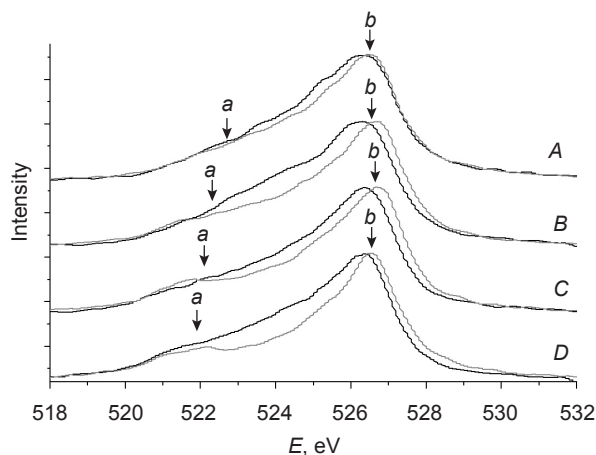


Рис. 4. Порівняння контурів $\text{OK}\alpha$ -смуг сумішей: A — $0,1\text{SiO}_2 + 0,9\text{TiO}_2$, B — $0,4\text{SiO}_2 + 0,6\text{TiO}_2$, C — $0,6\text{SiO}_2 + 0,4\text{TiO}_2$, D — $0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{TiO}_2$, сіра лінія $\text{OK}\alpha$ -смуга суміші, чорна $\text{OK}\alpha$ -смуга механоактивованої суміші

вмісті діоксиду кремнію в суміші 60 % $\text{OK}\alpha$ -смуга залишається досить близькою до $\text{OK}\alpha$ -смуги чистого TiO_2 . При цьому збільшення вмісту SiO_2 в суміші супроводжується звуженням піку «b» $\text{OK}\alpha$ -смуги, завдяки зміщенню низько енергетичного контуру в області енергій (522,4–526,6) еВ в короткохвильову сторону (табл. 3).

Порівняння $\text{OK}\alpha$ -смуг (рис. 5) сумішей з різним масовим співвідношенням компонент до і після механоактивації бачимо, що низько енергетичні контури підсмуг «а» спектрів повністю співпадають, що свідчить про те, що на електрони в глибоких ковалентно зв'язуючих станах механоактивація не впливає. В результаті механоактивації суміші $0,9\text{TiO}_2 + 0,1\text{SiO}_2$ відбувається

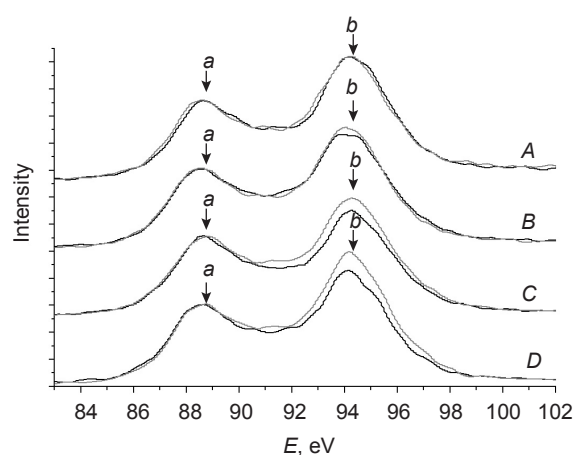


Рис. 5. Порівняння контурів SiLa -смуг сумішей: A — $0,1\text{SiO}_2 + 0,9\text{TiO}_2$, B — $0,4\text{SiO}_2 + 0,6\text{TiO}_2$, C — $0,6\text{SiO}_2 + 0,4\text{TiO}_2$, D — $0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{TiO}_2$, сіра лінія SiLa -смуга суміші, чорна SiLa -смуга механоактивованої суміші

Залежність відмінностей у зміщеннях контурів $OK\alpha$ -смуг сумішей $x\text{-SiO}_2 + y\text{-TiO}_2$ та смуги чистого SiO_2 відносно $OK\alpha$ -смуги чистого TiO_2 від складу

Склад сумішей	ΔE (діапазон енергій, еВ), еВ	
	ΔE (518,4–522,4), еВ	ΔE (522,4–526,6), еВ
TiO_2	0	0
$0,9\text{TiO}_2 + 0,1\text{SiO}_2$	0	0
$0,6\text{TiO}_2 + 0,4\text{SiO}_2$	0,2–0,6	0,2–0,5
$0,4\text{TiO}_2 + 0,6\text{SiO}_2$	0,2–0,9	0,2–0,6
$0,2\text{TiO}_2 + 0,8\text{SiO}_2$	0,2–1,0	0,2–1,1
SiO_2	0,2–1,1	0,2–1,6
Похибка	0,2	0,2

розширення піку «b» $OK\alpha$ -смуги в області енергій (522,4–526,4) еВ внаслідок зміщення низько енергетичного контуру і зростання тут нормованої на пік «b» інтенсивності 0,2–0,5 еВ. Збільшення вмісту оксиду кремнію в суміші до 40 % супроводжується значно більшим низько енергетичним розширенням 0,2–1,2 еВ $OK\alpha$ -смуги, в тому ж діапазоні енергій. Окрім того в результаті механоактивації в суміші з вмістом SiO_2 40 % спостерігається зміщення усього короткохвильового контуру в бік низьких енергій на 0,2–0,3 еВ. Це є наслідком перерозподілу електронів із областей енергій, що відповідають фотонам $h\nu = (526,6–529,0)$ еВ в інтервал енергій (522,4–526,4) еВ. При цьому зміщення, яке спостерігається в високоенергетичній вітці залишається не змінним при зростанні вмісту SiO_2 до 60 % та 80 % тоді, як в низько енергетичній вітці максимуму «b» суміші $0,4\text{TiO}_2 + 0,6\text{SiO}_2$ низько енергетичне зміщення довгохвильового контуру спадає до 0,2–0,8 еВ, а найбільшого значення досягає у $OK\alpha$ -смугі зразків з максимальним вмістом SiO_2 80 %, а саме на 1,5 еВ. Усі ці зміни $OK\alpha$ -смуги приводять до низько енергетичного зміщення цих спектрів, як цілого. Така зміна $OK\alpha$ -смуг може бути лише результатом перерозподілу валентних електронів між іонами внаслідок виникнення певної міжатомної взаємодії між поверхневими іонами наночастинок SiO_2 та TiO_2 .

Для того щоб з'ясувати природу розширення, енергетичного розподілу Op -станів

необхідно розглянути SiLa - та TiLa -смуги сумішей до та після механоактивації, які відповідно відображають розподіл Sisd - та Tisd -електронів (рис. 5, 6). З цього порівняння SiLa -смуг видно, що довгохвильова частина смуги, яка відображає гібридні $\text{Sisd} + Op$ -ковалентно зв'язуючим станам σ -типу в результаті механоактиваційного синтезу не міняється, тоді як інтенсивність високоенергетичного піку «b» цих спектрів в механоактивованих зразках нижча ніж у SiLa -смуг в простих сумішах, а різниця у інтенсивностях зростає із збільшенням вмісту оксиду кремнію. Окрім того у сумішах з вмістом SiO_2 60 % та 80 % спостерігається звуження усього піку «b» на 0,2–0,4 еВ внаслідок зниження його інтенсивності в усьому інтервалі

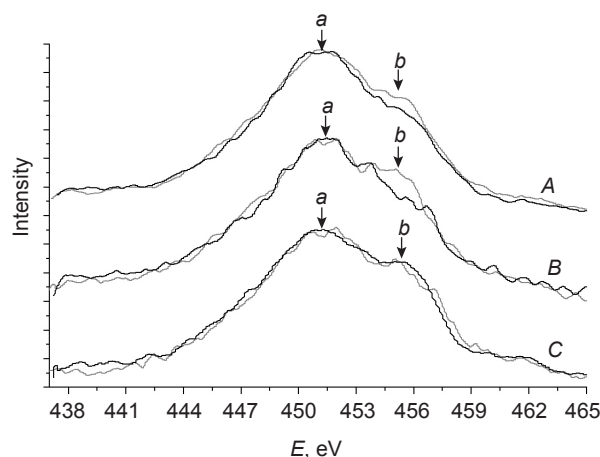


Рис. 6. Порівняння контурів TiLa -смуг сумішей: A — $0,1\text{SiO}_2 + 0,9\text{TiO}_2$, B — $0,4\text{SiO}_2 + 0,6\text{TiO}_2$, C — $0,6\text{SiO}_2 + 0,4\text{TiO}_2$, сіра лінія — TiL -смуга суміші, чорна — TiL -смуга механоактивованої суміші

(91–99) eV, в якому знаходиться уся підсмуга «b». Звуження підсмуги «b» і зниження інтенсивності при розширенні і зростанні інтенсивності в середині розподілу *Op*-станів, де зосереджені *Op*-рівні на перенос слабше високоенергетичних зв'язаних *Sisd*-електронів на *Op*-енергетичні рівні.

В той же час, при виникненні міжатомної взаємодії, разом з розглянутим перерозподілом *Sisd*- та *Op*-електронів, повинен змінювати також розподіл *Tisd*-електронів, який відображається *TiLa*-смугами порівняння яких показано на (рис. 6). Видно, що інтенсивність короткохвильової підсмуги «b» нормована на пік «a» *TiLa*-спектру знижена найбільше в спектрі механоактивованого композиту $0,4\text{SiO}_2 + 0,6\text{TiO}_2$. При цьому низька інтенсивність *TiLa*-смуги при наших анодних струмах 2,5 мА, завадила отримати достовірну *TiLa*-смугу для 20 % вмісту TiO_2 , а при 40 % вмісті ця смуга отримана із значною похибкою, оскільки вміст іонів Ti^{4+} у сумішах становить відповідно 5 та 10 %. Тому вказані зміни інтенсивності підсмуги «b» *TiLa*-смуги, очевидно теж зумовлені перенесенням слабо зв'язаних *Tisd*-електронів на *Op*-енергетичні рівні в процесі виникнення міжатомної взаємодії в процесі механоактивації. Таким чином проведений аналіз порівняння досліджених спектрів до і після механоактивації, показав, що внаслідок виникнення високих локальних тисків і температур при контакті наночастинок з великою кривизною та гостротою елементів поверхні наночастинок, між поверхневими іонами виникають хімічні зв'язки. Розширення *OKa*-смуг та підвищення інтенсивності в області енергій, яка відображає *Op*-стани свідчить про розширення тут енергетичних рівнів кисню, які заповнюються перенесеними від кремнію і титану електронами. Дійсно при високих локальних тисках та температурах відбувається перекриття *Op*-орбіталей і *Op*-рівні додатково розщеплюються та заповнюються електронами з вищих енергетичних рівнів. Оскільки переходи між *p*-станами заборонені правилами відбору, то розщеплені рівні заповнюються електронами кремнію і титану. Крім того утворенню хімічних зв'язків між поверхневими іонами наночастинок

очевидно сприяє відмінність у хімічних потенціалах між оксидом титану і оксидом кремнію, так як механоактивація нанооксиду TiO_2 не спричинила змін *OKa*-спектру (рис. 7).

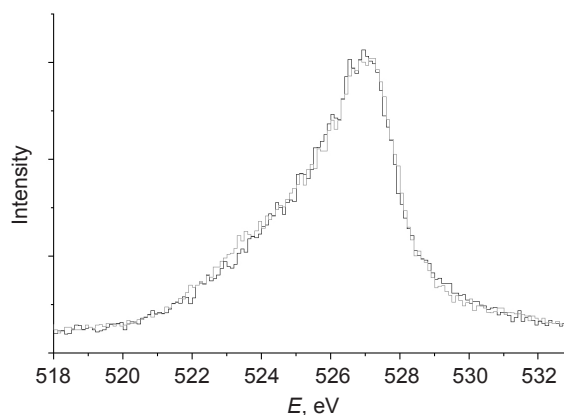


Рис. 7. Порівняння *OKa*-спектрів отриманих від чистого та механоактивованого TiO_2

ВИСНОВКИ

Розширення *OKa*-смуг та підвищення інтенсивності в області енергій, яка відображає *Op*-стани свідчить про розширення тут енергетичних рівнів кисню, які заповнюються перенесеними від кремнію і титану електронами. Дійсно при високих локальних тисках та температурах відбувається перекриття *Op*-орбіталей і *Op*-рівні додатково розщеплюються та заповнюються електронами з вищих енергетичних рівнів.

Високі локальні тиски та температури, які супроводжують процес механоактиваційного синтезу, сприяють утворенню міжатомних зв'язків між наночастинами SiO_2 та TiO_2 , результатом чого є зміна морфології та структури нанокompозитів, а саме утворення агломератів.

Сприятливою умовою до утворення хімічних зв'язків між поверхневими іонами наночастинок очевидно є відмінність у хімічних потенціалах між оксидом титану і оксидом кремнію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature (London). — 1972. — Vol. 238. — P. 37–38.
2. Comini E. Solid State Gas Sensing // Springer Science. — 2009. — 280 p.
3. Yones F. H. Teeth and bones: applications of

- surface science to dental materials and related biomaterials // *Sur. Sci. Rep.* — 2001. — Vol. 42. — P. 75–205.
4. Челябин В. Л., Коваленко О. С., Коцюбинський В. О., Миронюк І. Ф., Ільїн В. Г. Интеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид титану // *Фізика і хімія твердого тіла* — 2010. — Т. 11, № 4. — С. 868–875.
 5. Satterfield C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice* // 2-nd ed., McGraw-Hill. — New York, 1991.
 6. Chaemchuen S., Limsangkass W., Netiworakaksa B., Phatanasri S., Sae-Ma N., Suriye K. Novel catalyst of mixed SiO₂-TiO₂ supported tungsten for metathesis of ethene and 2-butene // *Bulgarian Chemical Communications.* — 2012. — Vol. 44, No. 1. — P. 87–91.
 7. Oi-Uchisawa J., Wang S., Nanba T., Ohi A., Obuchi A. Improvement of Pt catalyst for soot oxidation using mixed oxide as a support // *Appl. Catal. B: Environmental.* — 2003 — Vol. 44. — P. 207–215.
 8. Grzechowiak J. R., Szyszka I., Masalska A. Effect of TiO₂ content and method of titania-silica preparation on the nature of oxidic nickel phases and their activity in aromatic hydrogenation // *Catalysis Today.* — 2008. — Vol. 137, Issues 2–4. — P. 433–438.
 9. Huili Tang, Chih Hao Yu, William Oduoro, Heyong He, and Shik Chi Tsang Engineering of a Monodisperse Core-Shell Magnetic Ti-O-Si Oxidation Nanocatalyst // *Langmuir.* — 2008. — Vol. 24 (5). — P. 1587–1590.
 10. Kim S. K., Chang H., Cho K., Kil D. S., Cho S. W., Jang H. D., Choi J. W., Choi J. Enhanced photocatalytic property of nanoporous TiO₂/SiO₂ micro-particles prepared by aerosol assisted co-assembly of nanoparticles // *Materials Letters.* — 2011. — Vol. 65. — P. 3330–3332.
 11. Natee Rungjarontawon, Surakerk Onsuratoom, Sumaeth Chavadej Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled TiO₂-SiO₂ mixed oxide photocatalysts *International Journal of Hydrogen Energy.* — 2012. — Vol. 37, Issue 15. — P. 11061–11071.
 12. Xingtao Gao, Israel E Wachs Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties *Catalysis Today.* — 1999. — Vol. 51, Issue 2. — P. 233–254.
 13. Лазерна модифікація сполук інтеркалювання Li_xTiS₂F_y / Б. К. Остафійчук, І. І. Григорчак, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь, О. В. Морушко, А. М. Гамарник // *Металофізика і новітні технології.* — 2010. — Т. 32, № 6. — С. 749–756.
 14. Спектри катодолюмінесценції термічно модифікованого TiO₂ / О. В. Морушко, І. М. Будзуляк, М. Я. Сегін, Б. К. Остафійчук, Р. В. Ільницький, Л. С. Яблонь, О. Р. Кисляк // *Фізична інженерія поверхні.* — 2012. — Т. 10, № 2. — С. 207–210.
 15. Термодинаміка та кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення в термічно та лазерно модифікованому нанодисперсному TiO₂ / О. В. Морушко, М. Я. Сегін, Л. С. Яблонь, І. М. Будзуляк, О. Р. Кисляк // *Фізика і хімія твердого тіла.* — 2012. — Т. 13, № 2. — С. 521–527.
 16. Термогравіметричні дослідження композитів TiS₂<C> / О. В. Морушко, І. М. Будзуляк, Б. І. Рачій, Л. С. Яблонь, О. М. Хемій // *Фізика і хімія твердого тіла.* — 2012. — Т. 13, № 3. — С. 631–635.
 17. Интеркалатные наноструктуры конфигурации неорганический полупроводник/липофильный анионный рецептор / И. И. Григорчак, Б. К. Остафійчук, Ф. О. Иващишин, В. И. Кушнир, И. И. Будзуляк, О. В. Морушко, Л. С. Яблонь // *Металлофізика и новейшие технологи.* — 2012. — Т. 34, № 8. — С. 1067–1079.
 18. Термічна модифікація TiO₂: вплив на структуру та параметри інтеркаляційного струмоутворення / О. В. Морушко, М. Я. Сегін, І. М. Будзуляк, І. А. Климишин, Р. В. Ільницький, Л. С. Яблонь, Т. Л. Потапенко // *Вісник Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника. Серія: «Хімія».* — 2012. — Вип. XVI. — С. 102–106.
 19. Thermodynamic parameters of the intercalation reaction in thermal and laser modified nanodispersed anatase / M. Sehin, I. Budzulyak, O. Morushko, L. Yablon // *Journal of Materials Science and Engineering B.* — 2013. — Vol. 3, No. 4. — P. 244–246.
 20. Електрохімічні властивості композиту лазерно опромінений TiS₂ / нано-пористий вуглець / О. В. Морушко, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь, В. О. Коцюбинський, М. М. Кузишин, Б. К. Остафійчук, Б. І. Рачій,

- О. М. Хемій, Б. І. Яворський // Фізика і хімія твердого тіла. — 2013. — Т. 14, № 3. — С. 630–636.
21. Процеси накопичення заряду в електрохімічних системах, сформованих на основі лазерно-опроміненого композиту TiO_2/C / І. М. Будзуляк, Р. В. Ільницький, О. В. Морущко, Б. І. Рачій, О. М. Хемій, Л. О. Шийко, Л. С. Яблонь // Журнал нано- та електронної фізики. — 2014. — Т. 6, № 4. — С. 04045-1–04045-4.
 22. Gun'ko V. M., Zarko V. I., Leboda R., Chibowski E. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2001. — Vol. 91. — P. 1–112.
 23. Yan Yu, Jian Wang, Parr J. F. Preparation and properties of TiO_2 / fumed silica composite photocatalytic materials // *Procedia Engineering*. — 2012. — Vol. 27. — P. 448–456.
 24. Pabon E., Retuert J., Quijada R., Zarate A. TiO_2 - SiO_2 mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2004. — Vol. 67. — P. 195–203.
 25. Garbassi F., Balducci L. Preparation and characterization of spherical TiO_2 - SiO_2 particles // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2001. — Vol. 47. — P. 51–59.
 26. Gun'ko V. M., Ilkiv V. Ya., Zaulychnyy Ya. V., Zarko V. I., Pakhlov E. M., Karpetz M. V. Structural features of fumed silica and alumina alone, blend powders and fumed binary systems // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2014. — Vol. 403. — P. 30–37.
 27. Зауличний Я. В., Фоя О. О., Гунько В. М., Зарко В. І., Миронюк І. Ф., Гергель Т. В., Челядин В. Л. Вплив розміру наночастинок пірогенного кремнезему на енергетичний стан валентних електронів // Фізика і хімія твердого тіла. — 2008. — Т. 9, № 4 — С. 767–773.
 28. Зауличний Я. В., Фоя О. О., Бекенев В. Л., Зарко В. І., Гунько В. М., Карпець М. В. Кристало-структурна залежність розмірного енергетичного перерозподілу валентних електронів у нанопорошках діоксидів титану // Фізика твердого тіла. — 2009. — Розділ І. — 18 с.
 29. David O. Scanlon, Charles W. Dunnill, John Buckeridge at all. Band alignment of rutile and anatase TiO_2 // *Nature Materials*. — 2013. — Vol. 12. — 125 p.
 30. Donatti D. A., Ibanez Ruiz A., Vollet D. R. Structural study of composites of aerosil fumed silica and tetraethoxysilane-derived sonogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2005. — Vol. 351. — P. 226–1231.
 31. Gilbert B., Frazer B. H., Naab F., Fournelle J., Valley J. W., and De Stasio G. X-ray absorption spectroscopy of silicates for in situ, sub-micrometer mineral identification // *American Mineralogist*. — 2003. — Vol. 88.— P. 763–769.

LITERATURA

1. Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature (London)*. — 1972. — Vol. 238. — P. 37–38.
2. Comini E. Solid State Gas Sensing // *Springer Science*. — 2009. — 280 p.
3. Yones F. H. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials // *Sur. Sci. Rep.* — 2001. — Vol. 42. — P. 75–205.
4. Chelyadin V. L., Kovalenko O. S., Kocyubins'kij V. O., Mironyuk I. F., Il'in V. G. Interkalyaciya ioniv litiyu v mezoporistij dioksid titanu // *Fizika i himiya tverdogo tila* — 2010. — Vol. 11, No. 4. — P. 868–875.
5. Satterfield C. N., Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice // 2-nd ed., McGraw-Hill. — New York, 1991.
6. Chaemchuen S., Limsangkass W., Netiworaksa B., Phatanasri S., Sae-Ma N., Suriye K. Novel catalyst of mixed SiO_2 - TiO_2 supported tungsten for metathesis of ethene and 2-butene // *Bulgarian Chemical Communications*. — 2012. — Vol. 44, No. 1. — P. 87–91.
7. Oi-Uchisawa J., Wang S., Nanba T., Ohi A., Obuchi A. Improvement of Pt catalyst for soot oxidation using mixed oxide as a support // *Appl. Catal. B: Environmental*. — 2003 — Vol. 44. — P. 207–215.
8. Grzechowiak J. R., Szyszka I., Masalska A. Effect of TiO_2 content and method of titaniasilica preparation on the nature of oxidic nickel phases and their activity in aromatic hydrogenation // *Catalysis Today*. — 2008. — Vol. 137, Issues 2–4. — P. 433–438.
9. Huili Tang, Chih Hao Yu, William Oduoro, Heyong He, and Shik Chi Tsang Engineering

- of a Monodisperse Core-Shell Magnetic Ti-O-Si Oxidation Nanocatalyst // *Langmuir*. — 2008. — Vol. 24 (5). — P. 1587–1590.
10. Kim S. K., Chang H., Cho K., Kil D. S., Cho S. W., Jang H. D., Choi J. W., Choi J. Enhanced photocatalytic property of nanoporous TiO₂/SiO₂ micro-particles prepared by aerosol assisted co-assembly of nanoparticles // *Materials Letters*. — 2011. — Vol. 65. — P. 3330–3332.
 11. Natee Rungjarontawon, Surakerk Onsuratoom, Sumaeth Chavadej Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled TiO₂-SiO₂ mixed oxide photocatalysts *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2012. — Vol. 37, Issue 15. — P. 11061–11071.
 12. Xingtao Gao, Israel E Wachs Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties *Catalysis Today*. — 1999. — Vol. 51, Issue 2. — P. 233–254.
 13. Lazerna modifikaciya spoluk interkalyuvannya Li_xTiS₂F_y / B. K. Ostafijchuk, I. I. Grigor'chak, I. M. Budzulyak, L. S. Yablon', O. V. Morushko, A. M. Gamarnik // *Metalofizika i novitni tehnologii*. — 2010. — Vol. 32, No. 6. — P. 749–756.
 14. Spektri katodolyuminescencii termichno modifikovanogo TiO₂ / O. V. Morushko, I. M. Budzulyak, M. Ya. Segin, B. K. Osgafijchuk, R. V. Il'nic'kij, L. S. Yablon', O. R. Kislyak // *Fizichna inzheneriya poverhni*. — 2012. — Vol. 10, No. 2. — P. 207–210.
 15. Termodinamika ta kinetika procesiv interkalyacijnogo strumoutvorenniya v termichno ta lazerno modifikovanomu nanodispersnomu TiO₂ / O. V. Morushko, M. Ya. Segin, L. S. Yablon', I. M. Budzulyak, O. R. Kislyak // *Fizika i himiya tverdogo tila*. — 2012. — Vol. 13, No. 2. — P. 521–527.
 16. Termogravimetrichni doslidzhennya kompozitiv TiS₂<C> / O. V. Morushko, I. M. Budzulyak, B. I. Rachij, L. S. Yablon', O. M. Hemij // *Fizika i himiya tverdogo tila*. — 2012. — Vol. 13, No. 3. — P. 631–635.
 17. Interkalatnye nanostrukturny konfiguracii neorganicheskij poluprovodnik / lipofil'nyj anionnyj receptor / I. I. Grigor'chak, B. K. Ostafijchuk, F. O. Ivaschishin, V. I. Kushnir, I. I. Budzulyak, O. V. Morushko, L. S. Yablon' // *Metallofizika i novejschie tehnologi*. — 2012. — Vol. 34, No. 8. — P. 1067–1079.
 18. Termichna modifikaciya TiO₂: vpliv na strukturu ta parametri interkalyacijnogo strumoutvorenniya / O. V. Morushko, M. Ya. Segin, I. M. Budzulyak, I. A. Klimishin, R. V. Il'nic'kij, L. S. Yablon', T. L. Potapenko // *Visnik Prikarpat'skogo nacional'nogo universitetu im. V. Stefanika. Seriya: «Himiya»*. — 2012. — Vip. XVI. — P. 102–106.
 19. Thermodynamic parameters of the intercalation reaction in thermal and laser modified nanodispersed anatase / M. Sehin, I. Budzulyak, O. Morushko, L. Yablon' // *Journal of Materials Science and Engineering B*. — 2013. — Vol. 3, No. 4. — P. 244–246.
 20. Elektrohimični vlastivosti kompozitu lazerno oprominenij TiS₂ / nano-poristij vuglec' / O. V. Morushko, I. M. Budzulyak, L. S. Yablon', V. O. Kocyubins'kij, M. M. Kuzishin, B. K. Ostafijchuk, B. I. Rachij, O. M. Hemij, B. I. Yavors'kij // *Fizika i himiya tverdogo tila*. — 2013. — Vol. 14, No. 3. — P. 630–636.
 21. Procesi nakopichennya zaryadu v elektrohimičnih sistemah, sformovanih na osnovi lazerno-oprominenogo kompozitu TiO₂/S / I. M. Budzulyak, R. V. Il'nic'kij, O. V. Morushko, B. I. Rachij, O. M. Hemij, L. O. Shijko, L. S. Yablon' // *Zhurnal nano- ta elektronoi fiziki*. — 2014. — Vol. 6, No. 4. — P. 04045-1–04045-4.
 22. Gun'ko V. M., Zarko V. I., Leboda R., Chibowski E. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2001. — Vol. 91. — P. 1–112.
 23. Yan Yu, Jian Wang, Parr J. F. Preparation and properties of TiO₂ / fumed silica composite photocatalytic materials // *Procedia Engineering*. — 2012. — Vol. 27. — P. 448–456.
 24. Pabon E., Retuert J., Quijada R., Zarate A. TiO₂-SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2004. — Vol. 67. — P. 195–203.
 25. Garbassi F., Balducci L. Preparation and characterization of spherical TiO₂-SiO₂ particles // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2001. — Vol. 47. — P. 51–59.
 26. Gun'ko V. M., Ilkiv V. Ya., Zaulychnyy Ya. V., Zarko V. I., Pakhlov E. M., Karpetz M. V.

- Structural features of fumed silica and alumina alone, blend powders and fumed binary systems // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2014. — Vol. 403. — P. 30–37.
27. Zaulichnij Ya. V., Foya O. O., Gun'ko V. M., Zarko V. I., Mironyuk I. F., Gergel' T. V., Chelyadin V. L. Vpliv rozmiru nanochastinok pirogenogo kremnezemu na energetichnij stan valentnih elektroniv // *Fizka i himiya tverdogo tila*. — 2008. — Vol. 9, No. 4 — P. 767–773.
28. Zaulichnij Ya. V., Foya O. O., Bekenev V. L., Zarko V. I., Gun'ko V. M., Karpec' M. V. Kristalo-strukturna zalezhnist' rozmirnogo energetichnogo pererозpodilu valentnih elektroniv u nanoporoshkah dioksidiv titanu // *Fizika tverdogo tila*. — 2009. — Rozdil I. — 18 c.
29. David O. Scanlon, Charles W. Dunnill, John Buckeridge at all. Band alignment of rutile and anatase TiO_2 // *Nature Materials*. — 2013. — Vol. 12. — 125 p.
30. Donatti D. A., Ibanez Ruiz A., Vollet D. R. Structural study of composites of aerosil fumed silica and tetraethoxysilane-derived sonogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2005. — Vol. 351. — P. 226–231.
31. Gilbert B., Frazer B. H., Naab F., Fournelle J., Valley J. W., and De Stasio G. X-ray absorption spectroscopy of silicates for in situ, sub-micrometer mineral identification // *American Mineralogist*. — 2003. — Vol. 88.— P. 763–769.