

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА Ti_nO_{2n-1} , ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ В ВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ

А. Н. ХРУСТАЛЕВ, Л. А. АРБАНАС

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», 119454, Москва,
пр. Вернадского, 78, стр. 4. E-mail: rector@mirea.ru

Поступила в редакцию 18.03.2024

После доработки 18.06.2024

Принята к публикации 1.07.2024

Исследован один из малоизученных методов синтеза соединений гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} , полученных восстановлением в водородной среде. Серия образцов ($n = 2-8$) была получена из исходных порошков TiO_2 различной химической чистоты (99,0–99,99 %) с модификацией рутилом в широком диапазоне температур и при разном времени восстановления в среде водорода. Установлено влияние чистоты исходных образцов, температуры и времени восстановления на структуру полученных соединений. Показаны различия в кристаллической структуре соединений гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} , а также β - и λ -полиморфных модификаций Ti_3O_5 . Обоснован подход к подбору температуры и времени восстановления порошков TiO_2 для получения конкретной фазы в соединениях гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} .

Ключевые слова: гомологический ряд Ti_nO_{2n-1} , восстановление в среде водорода, метод Ритвельда, метод Ле Бейля, полиморфные модификации, фазы Магнели

DOI: 10.22349/1994-6716-2024-119-3-57-71

Введение

Огромный практический интерес представляют оксиды переходных d-элементов из-за возможности образования переменного состава в пределах одной системы Me–O. Одним из таких представителей являются материалы системы Ti–O, свойства которых варьируются в широких пределах [1], они могут проявлять фотокаталитические [2, 3], каталитические [4], антимикробные [5, 6, 7] и оптические [8] свойства. Возможность образования системой TiO_2 нескольких полиморфных модификаций рутила, анатаза, брукита и η -фазы также расширяет предел эксплуатационных свойств таких материалов [9].

Применение нестехиометрических модификаций TiO_2 , содержащих собственные дефекты структуры в виде ионов Ti^{3+} , позволяет перейти от системы $TiO_{2-\delta}$ к системе гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} рутильной модификации TiO_2 . Такое изменение структуры можно рассматривать как пример самодопирования структуры TiO_2 ионами Ti^{3+} в структуре, содержащей атомы Ti^{4+} , что позволяет изменять структуру с получением новых свойств [10, 11].

Образование частично восстановленного иона Ti^{3+} оказывает влияние на проводящие свойства (уровень запрещенной зоны этого иона расположен на 0,6 эВ ниже зоны проводимости исходного TiO_2), он выступает в качестве донора. Удельное сопротивление несамодопированного TiO_2 рутильной модификации находится в диапазоне 10^6-10^7 Ом·см, при формировании Ti^{3+} показатель снижается до 10^{-1} Ом·см [12, 13]. Таким образом, TiO_2 является типичным диэлектриком, а оксиды с нарушенной стехиометрией рядов $TiO_{2-\delta}$ и Ti_nO_{2n-1} обладают полупроводниковыми свойствами.

Тип связи в полученной структуре определяет фотокаталитические и каталитические свойства. В ряду Ti_nO_{2n-1} от низших оксидов к высшим и TiO_2 связь трансформируется из металлической в практически ковалентную. Другими словами, количество ионов Ti^{3+} также влияет на фотокаталитические свойства получаемого материала.

В работе [14] фазы Магнели (Ti_nO_{2n-1} , где $n = 4-6$) были получены в аналогичных условиях синтеза с температурой восстановления 1050°C и временем выдержки 3 ч. В работе [15] восстановление в атмосфере водорода до 1050°C с выдержкой 4 ч привело к образованию фазы Ti_4O_7 . В работе [16] фазы Ti_nO_{2n-1} , где $n = 3-5$, были получены при температуре 1180°C с выдержкой 8 ч. Однако, исходя из фазовой диаграммы $Ti-O$ [17], целесообразно использовать более высокие температуры – в диапазоне $1230-1660^\circ\text{C}$. Таким образом, при температурах до 1780°C с концентрацией кислорода $1,85-2,0$ ат. % образуются высшие фазы Магнели (Ti_nO_{2n-1} , где $n = 7-9$). Фазы Магнели (Ti_nO_{2n-1} , где $n = 4-6$) образуются при тех же температурах, но с концентрацией кислорода $1,75-1,85$ ат. %. Фазы Ti_nO_{2n-1} , где $n = 2-4$, образуются в диапазоне температур от 1230 до 1660°C с концентрацией кислорода $1,59-1,75$ ат. %. Фазы Ti_2O_3 и Ti_3O_5 образуются при $1,59-1,65$ ат. % кислорода, фаза Ti_3O_5 – при $1,65-1,71$ ат. % кислорода, фазы Ti_3O_5 и Ti_4O_7 – при $1,71-1,75$ ат. % кислорода [17]. Изменение временных и температурных параметров синтеза позволяет получать восстановленные порошки с различным фазовым составом даже при небольших температурах и времени восстановления в водородной среде.

Цель настоящей работы – изучение структуры основных представителей соединений гомологического ряда, образующихся при восстановлении различных марок TiO_2 в среде водорода для исследования процесса образования фаз одним из малоизученных методов синтеза фаз Магнели в широком температурно-временном интервале.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлся ряд оксидов титана с общей формулой Ti_nO_{2n-1} , полученных методом восстановления в водородных печах. Исходными компонентами синтеза являлись порошки TiO_2 производственных марок: РК (ТУ 301-10-020-90), РК-1 (ТУ 1715-006-50267553-2005), ОСЧ 7-3 (ТУ 6-09-3811-79). Синтез проводили в атмосфере сухого водорода с расходом газа 500 л/ч. Для рассмотрения температурно-временной эволюции материала на основе TiO_2 использовали температурные режимы: $1250, 1350, 1400, 1500, 1600^\circ\text{C}$ с временем восстановления $1, 2$ и 3 ч. Скорость нагрева составляла $300^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 500°C и $400^\circ\text{C}/\text{ч}$ от 500°C до конечной температуры. Скорость охлаждения составляла $300^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Количественный и качественный состав определяли методом рентгенофазового анализа. Для этого использовали рентгеновский дифрактометр PowDIX600 (LINEV ADANI, Республика Беларусь, 2022 год). Съемку образцов проводили в геометрии Брэгга – Брентано (геометрия $\theta-\theta$) с вертикальной плоскостью гониометра. В качестве материала анода использовали Cu с Ni -фильтром толщиной $0,2$ мм. Анодное напряжение и ток составляли 30 кВ и 10 мА соответственно. Шаг съемки – $0,01^\circ$, скорость съемки – $3,5^\circ/\text{мин}$. Высота коллимирующего ножа – 1 мм.

Для определения фазового состава (который определяли с помощью ПО Search Match 3.0 с расчетом массовых соотношений [18]), рентгенограммы были идентифицированы путем сравнения характерных дифрактограмм с Crystallography Open Database (COD) и базой данных неорганических кристаллических структур (PDF-2).

Структурный анализ рентгенограмм проводили методом уточнения Ле Бейля с использованием программы FullProf и ее графического интерфейса WinPLOTR. Параметры исходных образцов были уточнены и представлены в табл. 1. Для получения количественной информации о порошкообразных образцах применялось уточнение Ритвельда с учетом структуры исходных данных относительно существующих фаз каждого образца. Такой подход позволил определить параметры решетки.

На основе структурных данных, полученных в [19–24], были построены трехмерные модели оксидов титана из ряда Ti_nO_{2n-1} при помощи программы VESTA.

Для исследования микроструктуры поверхности как исходных порошков TiO_2 , так и синтезированных порошков гомологического ряда $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM-6380, работающий при ускоряющем напряжении 20 кВ. Анализ изображения СЭМ проводили для определения размера частиц. Распределение кристаллов по размерам внутри порошка и зерен определяли путем анализа сканированных изображений под электронным микроскопом. Измерения проводили с использованием программного обеспечения Image Pro Plus (версия 4.5, Media Cybernetics, Inc., США). Образцы измеряли с использованием стандарта измерения объектов ISO 13322-1 [25]. Подбор деталей основывался на объекте целиком в одном кадре. Объект, исключенный из кадра, может быть распознан полностью, кроме его основного тела. Измеряемый объект выделяется в рамке, все его части четко показаны, а все объекты, подлежащие измерению, находятся внутри рамки.

Результаты и их обсуждения

Изучение начальных образцов

Как известно, кристаллическая структура керамических материалов на основе системы Ti–O характеризуется октаэдрами TiO_6 (рис. 1), которые могут иметь общие вершины, ребра или грани. Для описания структур, состоящих из октаэдров, пользуются системой полиэдров. Анатаз и рутил принадлежат к одной сингонии – тетрагональной, но имеют разные пространственные группы $I4_1/amd$ [26] и $P4_2/mnm$ [19], однако в структуре анатаза на один октаэдр TiO_6 приходится четыре общих ребра (рис. 1, а), а в структуре рутила всего два (рис. 1, б). Структура брукита принадлежит к ромбической сингонии $Pbca$ [27], где каждый октаэдр имеет два общих ребра, но при этом имеет меньшую длину ребер по сравнению с остальными (рис. 1, в) и больший объем элементарной ячейки (табл. 1), вследствие чего является наименее плотным из рассматриваемых модификаций.

Таблица 1

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ, УТОЧНЕННЫЕ МЕТОДОМ РИТВЕЛЬДА, TiO_2 ИССЛЕДУЕМЫХ МАРОК И ПРИВЕДЕННЫХ В ЛИТЕРАТУРЕ [26]

Образец	Пространственная группа	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>R</i> _p	<i>R</i> _{wp}	χ^2
TiO ₂ РК	<i>P4₂/mnm</i>	4,59026	2,95572	5,2467	7,04106	8,99235
TiO ₂ РК-1		4,59192	2,95707	4,85018	6,05192	6,48736
TiO ₂ ОСЧ 7-3		4,59278	2,95749	4,56342	590004	5,76784
TiO ₂		4,593	2,959	–	–	–

В свою очередь, η-фаза TiO_2 является не полиморфной модификацией TiO_2 , а псевдополиморфом гидрата TiO_2 и характеризуется малыми размерами области когерентного рассеяния ($D = 30\text{--}50 \text{ Å}$), вследствие чего авторы [28] не смогли установить кристаллическую структуру последнего.

Для синтеза гомологичной серии использовали образцы TiO_2 с различными концентрациями модификаций рутила и уточненными структурными параметрами, представленными в табл. 1. Увеличение содержания модификации рутила незначительно увеличивает параметры элементарной ячейки исходных порошков TiO_2 .

Несмотря на отсутствие существенных различий в кристаллической решетке исходных порошков TiO_2 , такие различия проявляются на СЭМ-изображениях. Например, на изображениях образцов РК и РК-1 размеры частиц практически идентичны и следуют нормальному распределению с максимумом около 3 мкм. В образце РК-1 границы фаз кристаллов слабо выражены по сравнению с образцом РК. В образце ОСЧ размеры частиц также следуют нормальному распределению с мак-

симумом около 28 мкм. Частицы в образце ОСЧ 7-3 имеют сферическую форму с трещинами вдоль нормали к полусферам. Этот размер частиц и форма не соответствуют СЭМ-изображениям, полученным другими авторами [29, 30], несмотря на схожую чистоту порошка.

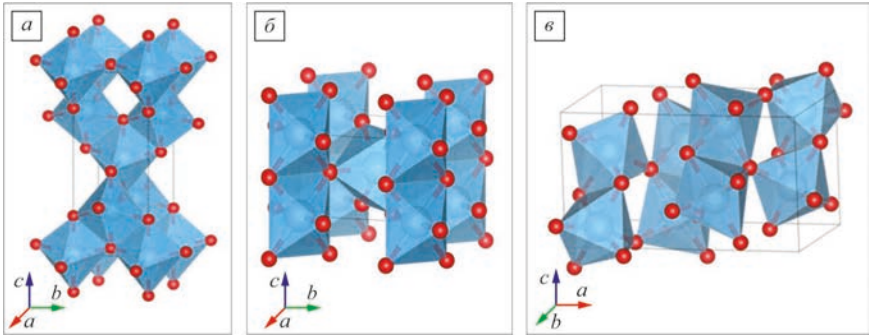


Рис. 1. Элементарные ячейки TiO_2 : анатаз (а), рутил (б), брукит (в)

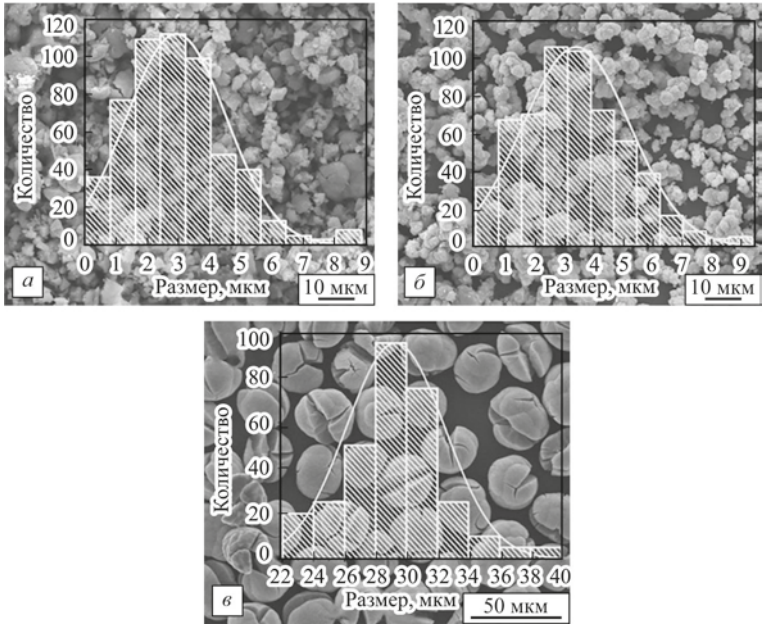


Рис. 2. СЭМ-изображение исходных порошков TiO_2 (а) и синтезированных РК-1(б), ОСЧ 7-3(в) с гистограммой распределения количества частиц по размерам

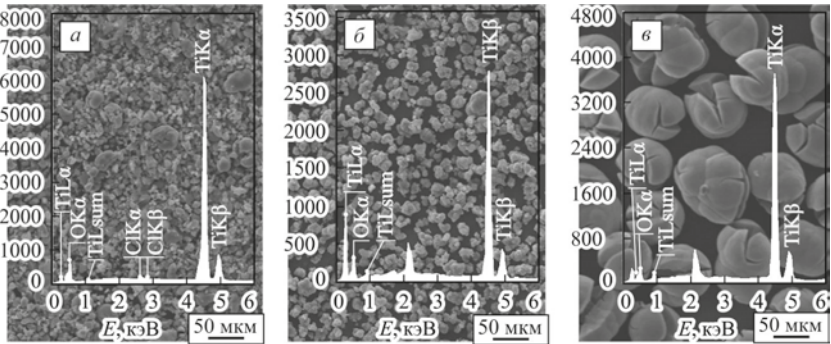


Рис. 3. Анализ порошков TiO_2 методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским дисперсионным анализом (СЭМ–ЭДС) марок РК (а), РК-1 (б), ОСЧ 7-3 (в)

Для изучения влияния химического состава на дальнейшую эволюцию материалов на основе исходных порошков использовали метод СЭМ–ЭДС (рис. 3). Согласно данным энергодисперсионных спектров, в порошке TiO_2 марки РК присутствует спектр хлора (рис. 3, а), вероятно, в форме TiCl_2 . Однако методом рентгеноструктурного анализа (XRD) структура TiCl_2 не может быть обнаружена. В образцах РК-1 и ОСЧ 7-3 данным методом никаких примесей обнаружено не было.

Исследование соединений гомологической серии $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ методами рентгеноструктурного анализа

При переходе к системе $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ первым представителем гомологического ряда является фаза Ti_2O_3 , кристаллизующаяся в гексагональной сингонии (табл. 2). В данной структуре образовавшийся ион Ti^{3+} связан с шестью одинаковыми атомами O^{2-} и образует смесь октаэдров, соединенных как вершинами, так и гранями. Особенностью Ti_2O_3 является наличие жестких структур – 10 октаэдров, соединенных их гранями (рис. 2, а).

Таблица 2

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ СОЕДИНЕНИЙ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$

Фаза	Пространственная группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>α</i> , °	<i>β</i> , °	<i>γ</i> , °
Ti_2O_3	R-3c	5,1480	5,1480	13,6360	90,000	90,000	90,000
$\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$	C2/m	9,7568	3,8007	9,4389	90,000	91,547	90,000
$\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$		9,8261	3,7893	9,9694	90,000	91,258	90,000
Ti_4O_7	P-1	5,5965	7,1259	12,4647	95,050	95,180	108,770
Ti_5O_9		5,6000	7,1200	8,8700	97,600	112,300	108,500
Ti_6O_{11}		5,5600	7,1400	24,0400	98,500	120,800	108,500
Ti_7O_{13}		5,5400	7,1300	15,3600	98,900	125,500	108,500
Ti_8O_{17}		5,526	7,1330	44,0590	66,540	57,180	108,510

При $n = 3$ структура Ti_3O_5 проявляет разнообразие полиморфных модификаций: α -, β -, γ -, λ - и δ -типы [30]. Две из этих модификаций (λ - и β -) кристаллизуются в пространственной группе C2/m.

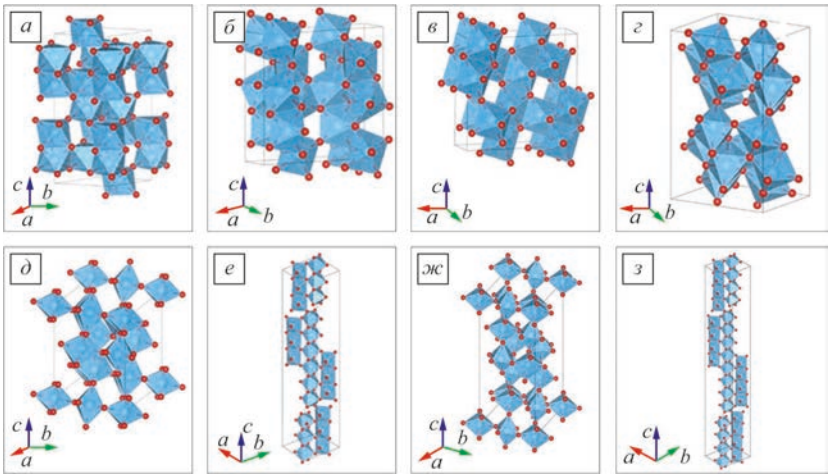


Рис. 4. Элементарные ячейки Ti_2O_3 (а) [20], $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (б) [21], $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (в) [21], Ti_4O_7 (г) [22], Ti_5O_9 (д) [23], Ti_6O_{11} (е) [24], Ti_7O_{13} (ж) [24], Ti_8O_{15} (з) [24]

Для $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (рис. 4, б) искаженные октаэдры TiO_6 имеют общую вершину с одним октаэдром TiO_6 , углы с двумя эквивалентными октаэдрами TiO_6 и ребра с тремя эквивалентными октаэдрами TiO_6 . Углы наклона октаэдров, делящих ребра, варьируются от 31 до 55°. Кроме того, присутствуют два атома Ti^{3+} . Один из этих атомов координирован шестью атомами O^{2-} , образуя искаженную треугольную некомпланарную геометрию с одним атомом Ti^{3+} и двумя эквивалентными атомами Ti^{4+} .

При переходе к структуре $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (рис. 4, в) атомы Ti^{4+} образуют октаэдры TiO_6 , которые имеют общие вершины с двумя октаэдрами TiO_6 , углы с двумя эквивалентными октаэдрами TiO_6 и ребра с шестью октаэдрами TiO_6 . Эта структура характеризуется большими жесткостью и плотностью. Углы наклона октаэдров, делящих вершины, варьируются от 0 до 24°. Присутствуют два неэквивалентных атома Ti^{3+} . Углы наклона октаэдров, делящих вершины, варьируются от 0 до 25°.

Наиболее существенные искажения октаэдров наблюдаются в структуре $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ по сравнению со структурой $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$, что объясняет несколько свойств $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$, таких как его потенциальное использование в качестве поглотителя микроволновой энергии [31]. Присутствие более регулярной структуры в $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ обусловлено большим количеством эквивалентных атомов Ti^{3+} . Присутствие этих атомов ответственно за его фотокаталитические [32–35] и каталитические свойства [4]. Кроме того, $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ служит материалом для накопления энергии через обратимый фазовый переход λ - и β -фаз под воздействием лазерного излучения [31].

Представители гомологической серии с $n = 4\text{--}8$ кристаллизуются в триклинной симметрии, конкретно в пространственной группе $P-1$. Базовые параметры (a и b , Å) для $n = 4\text{--}8$, а также угол γ практически неразличимы и колеблются в пределах сотых долей ангстрема. Похожие октаэдрические структуры присутствуют в двух парах: Ti_5O_9 и Ti_7O_{13} , Ti_6O_{11} и Ti_8O_{15} . Однако у Ti_4O_7 принципиально отличное распределение октаэдров.

В структуре Ti_4O_7 (рис. 4, з) присутствуют два неэквивалентных атома Ti^{3+} . Первый из них формирует октаэдр, который разделяет две группы октаэдров у их вершин: три эквивалентных октаэдра и четыре других взаимно эквивалентных октаэдра. Тот же октаэдр соединен двумя ребрами с двумя другими октаэдрами и одной гранью, чтобы образовать жесткую конструкцию октаэдров в нижней и верхней частях структуры. Углы наклона октаэдров, делящих ребра, варьируются в пределах 44–61°. Та же структура зеркально отражена в верхнем положении элементарной ячейки и соединена четырьмя связями у вершин октаэдров.

Структуры Ti_5O_9 и Ti_7O_{13} (рис. 4, д, ж) имеют шесть искаженных октаэдров, образованных атомами Ti^{4+} у основания элементарной ячейки. На вершинах каждой ячейки находится атом Ti^{4+} , который формирует октаэдр с углом наклона 91° относительно основания элементарной ячейки. Вдоль оси b в центрах граней расположены два эквивалентных октаэдра с углом наклона 53° относительно основания элементарной ячейки. Структура Ti_5O_9 (рис. 4, д) характеризуется восемью октаэдрами, образующими четыре пары эквивалентных октаэдров. Два неэквивалентных октаэдра, образованные атомами Ti^{3+} , соединены своими ребрами, как и октаэдры, образованные атомами Ti^{4+} . Последние соединены своими вершинами с общим ребром первых. Октаэдры Ti^{3+} связаны ребрами с октаэдрами Ti^{4+} , расположенными в центре грани основания элементарной ячейки, так же, как и октаэдры Ti^{4+} . Единственное отличие заключается в том, что последние связаны угловым атомом основания элементарной ячейки. Следовательно, структура Ti_5O_9 имеет четыре полужестких структуры, образованные ребрами октаэдров.

В отличие от структуры Ti_5O_9 , структура Ti_7O_{13} (рис. 4, ж) более вытянута, с параметром решетки c , отличие которого на 6,5 Å объясняется наличием четырех дополнительных парных эквивалентных октаэдров между основанием элементарной ячейки и центральной структурой восьми октаэдров. Эти четыре октаэдра фор-

мируются атомами Ti^{4+} и имеют переменные углы наклона. Два из них лежат в плоскости угловых октаэдров в основании элементарной ячейки и соединены гранью с одним из них, общая вершина с октаэдрами – в центре грани основания элементарной ячейки. Другие два лежат в плоскости октаэдров на грани основания элементарной ячейки.

Структуры элементарных ячеек Ti_6O_{11} и Ti_8O_{15} (рис. 4, е, з) также различаются по параметру решетки c (на 24 Å), что более существенно, чем в случае пары Ti_5O_9 и Ti_7O_{13} (6,5 Å). Это различие обусловлено распределением октаэдров. Структура элементарных ячеек Ti_6O_{11} и Ti_8O_{15} состоит из 7 столбцов октаэдров, последовательно соединенных ребрами. Столбцы взаимосвязаны вершинами октаэдров. В центре ячейки находится столбец, состоящий из 3 и 4 пар эквивалентных октаэдров для Ti_6O_{11} и Ti_8O_{15} соответственно. Взаимосвязанные столбцы октаэдров на вершинах центрального столбца эквивалентны октаэдрам, соединенным с центральным столбцом вдоль ребер каждой вершины. Каждый из столбцов, расположенных у вершин центрального столбца, также соединен со столбцом атомов, эквивалентным центральному столбцу.

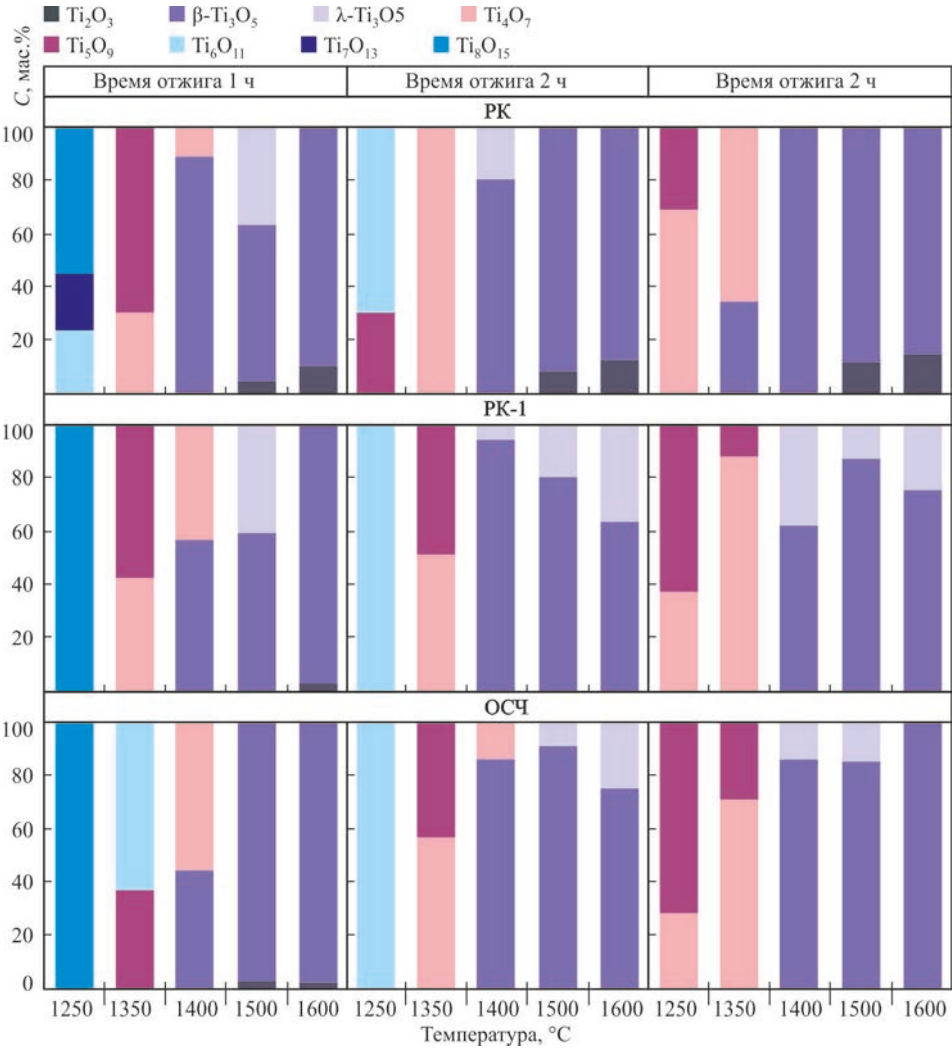


Рис. 5. Диаграммы фазового состава образцов при различных температурах и времени восстановления в водородной среде

При температуре 1250°C и выдержке 1 ч образуется фаза Ti_8O_{15} , за исключением образца, синтезированного из марки TiO_2 РК, где присутствуют две дополнительные фазы – Ti_6O_{11} (24%) и Ti_7O_{13} (21%) (рис. 5). Это расхождение объясняется чистотой исходного порошка, как упоминалось ранее. Увеличение времени выдержки до 2 ч для образцов марок РК-1 и ОСЧ приводит к превращению фазы Ti_8O_{15} в фазу Ti_6O_{11} . Это изменение можно объяснить структурным сходством между фазами Ti_6O_{11} и Ti_8O_{15} , что свидетельствует о более длительном времени отжига при 1250°C и, как следствие, о формировании меньшего параметра решетки c . В случае образца РК обе фазы – Ti_8O_{15} и Ti_7O_{13} – разлагаются на фазы Ti_6O_{11} и Ti_5O_9 . Это превращение подтверждает предположение о стехиометрическом разложении фаз, так как объединенная концентрация фаз Ti_6O_{11} (21%) и Ti_8O_{15} (55%) при выдержке 1 ч практически соответствует образованной фазе Ti_6O_{11} (70%) после отжига в течение 2 ч. Концентрации фаз Ti_7O_{13} (24%) и Ti_5O_9 (30%) также практически равны. Увеличение времени отжига до 3 ч приводит к образованию двух фаз – Ti_5O_9 и Ti_4O_7 , хотя с разными концентрационными соотношениями в зависимости от используемой марки TiO_2 . С увеличением содержания рутильной модификации TiO_2 исходного порошка в ряду ОСЧ 7-3, РК-1, РК растет концентрация фазы Ti_4O_7 (28, 38, 69%) и, как следствие, уменьшение фазы Ti_5O_9 .

При повышенной температуре 1400°C не формируются фазы гомологической серии Ti_nO_{2n-1} , где $n > 4$. При выдержке 1 ч формируются фазы Ti_4O_7 и $\beta-Ti_3O_5$. С увеличением содержания TiO_2 в исходных порошках в серии ОСЧ, РК-1 и РК уменьшается концентрация фазы $\beta-Ti_3O_5$ (90, 57, 45%). Увеличение времени отжига до 2 ч для образца, синтезированного из марки TiO_2 ОСЧ 7-3, снижает концентрацию фазы Ti_4O_7 до 14%. В случае образцов РК и РК-1 формируется фаза $\lambda-Ti_3O_5$ с массовым содержанием 20 и 6% соответственно. Увеличение времени отжига до 3 ч приводит к образованию фазы $\beta-Ti_3O_5$ на 100% только для образца, синтезированного из марки TiO_2 РК. Для образцов ОСЧ и РК-1 происходит полиморфный переход к фазе $\lambda-Ti_3O_5$ с массовым содержанием 14 и 38% соответственно. Уточнение параметров структуры $\beta-Ti_3O_5$ (табл. 3) показало, что аналогично исходным порошкам TiO_2 параметры элементарной ячейки $\beta-Ti_3O_5$ незначительно уменьшаются при повышении чистоты используемого порошка в условиях восстановления в водородной среде.

Таблица 3

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ОБРАЗЦОВ $\beta-Ti_3O_5$, РАССЧИТАННЫЕ МЕТОДОМ ЛЕ БЕЙЛЯ И ПРИВЕДЕННЫЕ В ЛИТЕРАТУРЕ

Образцы	Пространственная группа	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	β , °
$\beta-Ti_3O_5$ [2]	C2/m	9,7568	3,8007	9,4389	349,89	91,547
$\beta-Ti_3O_5$ РК	C2/m	9,758(4)	3,807(1)	9,453(2)	351,07	91,58(1)
$\beta-Ti_3O_5$ РК-1	C2/m	9,757(1)	3,800(1)	9,439(1)	349,88	91,64(2)
$\beta-Ti_3O_5$ ОСЧ-3	C2/m	9,745(2)	3,798(1)	9,431(2)	349,06	91,54(2)

При температуре 1500°C и выдержке 1 ч образуются фазы Ti_2O_3 и Ti_3O_5 , за исключением образца, синтезированного из марки TiO_2 РК-1, где присутствует только фаза Ti_3O_5 , сопровождающаяся полиморфными переходами λ - и β -фаз ($\lambda/\beta = 0,66$). В образце, синтезированном из марки TiO_2 РК, присутствуют обе фазы Ti_3O_5 ($\lambda/\beta = 0,62$). При увеличении времени выдержки до 2 и 3 ч для образца, синтезированного из марки TiO_2 РК, увеличивается концентрация фазы Ti_2O_3 (8, 12%), и фаза $\lambda-Ti_3O_5$ полностью отсутствует. В случае образцов с более высокой концентрацией рутиловой фазы в исходных порошках (РК-1 и ОСЧ) формируются только λ - и β -фазы Ti_3O_5 при времени отжига 2 ч ($\lambda/\beta = 0,25, 0,09$) и 3 ч ($\lambda/\beta = 0,15, 0,17$).

При температуре 1600°C и времени отжига 1 ч образуются фазы Ti_3O_5 и Ti_2O_3 . При увеличении содержания TiO_2 в исходных порошках концентрация фазы Ti_2O_3 уменьшается (10, 3, 2%). Среди образцов с наивысшими концентрациями фазы Ti_2O_3 при увеличении времени отжига ее концентрация увеличивается (13, 15%), в то время как в других образцах формируется в основном фаза Ti_3O_5 . При температуре 1600°C и времени отжига 1 ч наблюдается образование фазы Ti_2O_3 . Только образец, синтезированный из марки TiO_2 РК, имеет значительную концентрацию этой фазы. При том же условии с увеличением концентрации TiO_2 в исходных порошках в серии РК, РК-1 и ОСЧ концентрация фазы Ti_2O_3 уменьшается (10, 3, 2%). Присутствие добавок может влиять на формирование фазы Ti_2O_3 . Увеличение времени отжига до 2 ч показывает присутствие фазы Ti_2O_3 только в образце, синтезированном из марки TiO_2 РК, что указывает на то, что температура и время отжига, вероятно, были недостаточными для образования этой фазы. Аналогичная ситуация возникает при увеличении времени отжига до 3 ч.

Исследование соединений гомологической серии Ti_nO_{2n-1} методом СЭМ

Для анализа изменений в структуре соединений гомологической серии Ti_nO_{2n-1} был выбран ряд образцов, содержащих 100% фазы или имеющих концентрацию фазы, зависящей от времени и температуры. Рассмотрим образцы, полученные из порошков TiO_2 марок ОСЧ и РК при температуре 1250°C в течение 1 и 2 ч (рис. 6). В результате этого процесса восстановления после 1 ч в обоих случаях формируется 100% фазы Ti_8O_{15} , а после 2 ч – 100% фазы Ti_6O_{11} . Например, в синтезе из образцов ОСЧ гладкие сферические частицы изменяются, образуя более мелкие зерна и неровности на поверхности каждой частицы. В случае образцов, полученных из порошка марки РК, границы зерен кристаллов становятся более гладкими по сравнению с исходным порошком аналогично образцам, полученным из порошка марки РК-1. Восстановление порошка TiO_2 марки РК при 1250°C в течение 1 и 2 ч смещает пик распределения размеров частиц до 2 и 4,5 мкм соответственно, в отличие от исходного порошка (3 мкм). Восстановление порошка TiO_2 марки ОСЧ при тех же условиях приводит к уменьшению размера частиц до 20 мкм по сравнению с исходным порошком TiO_2 (28 мкм).

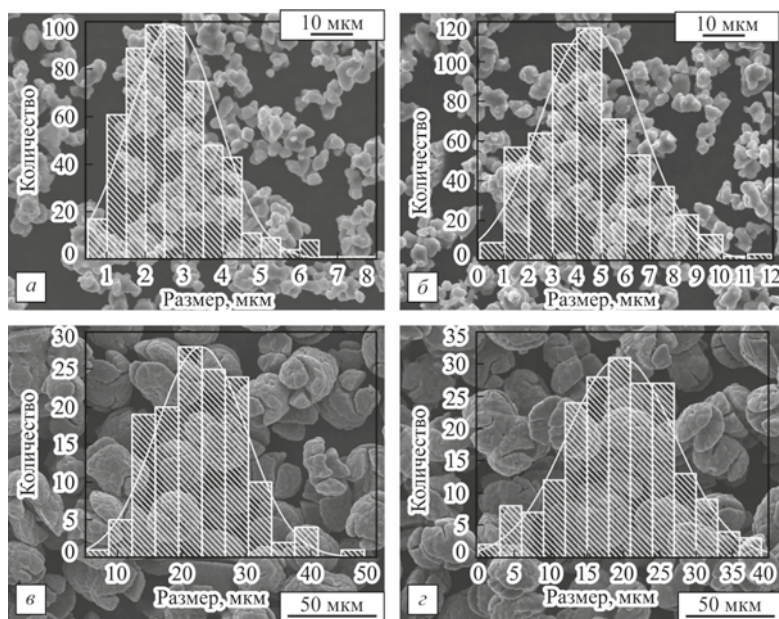


Рис. 6. СЭМ-изображение порошков марок РК (а, б) и ОСЧ (в, г), восстановленных в водородной среде при температуре 1250°C в течение 1 (а, в) и 2 ч (б, г) с гистограммой распределения частиц по размерам

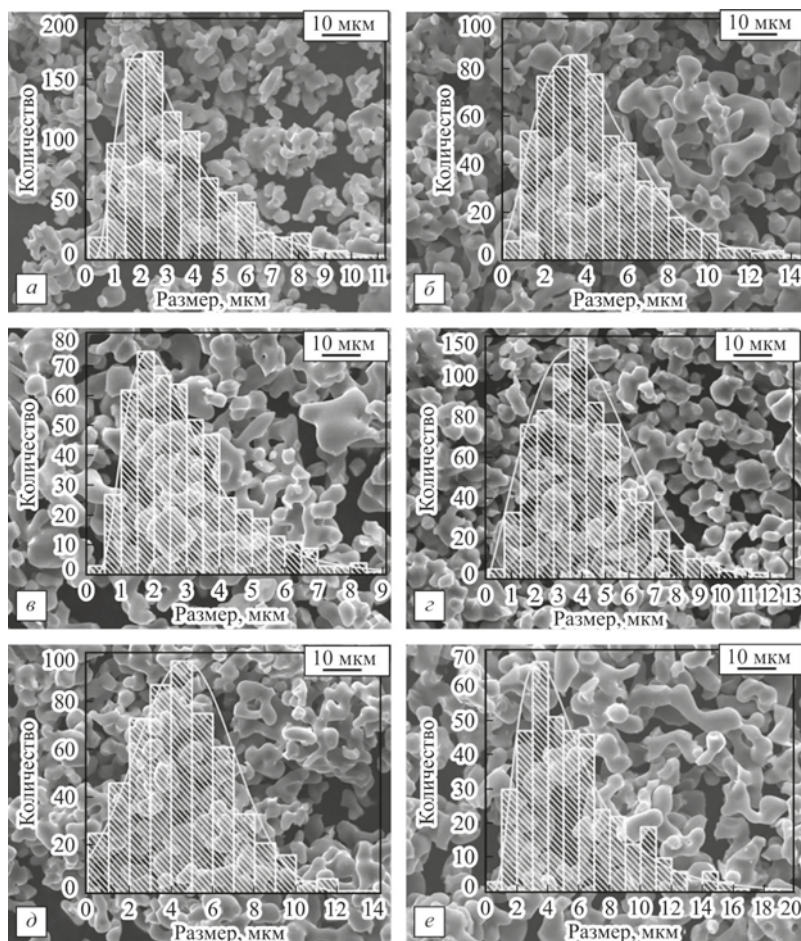


Рис. 7. СЭМ-изображение порошков марок РК (а–в) и РК-1 (г–е), восстановленных в водородной среде при температурах 1400 (а, г), 1500 (б, д), 1600°C (в, е) в течение 2 ч, с гистограммой распределения размеров частиц

В результате восстановления образцов из порошка марки TiO_2 РК при температурах 1400, 1500 и 1600°C в течение 2 ч происходит изменение фазового состава порошков, в основном содержащих фазу $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (80, 92, 87% соответственно) с вторичными примесями $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (20%) и Ti_2O_3 (8 и 13%). Во всех образцах наблюдается формирование более крупных частиц по сравнению с исходным порошком, а также расширение пика распределения размеров частиц (рис. 7). Такие изменения обусловлены спеканием частиц порошка с образованием «шеек» между частицами. Как показано ранее, повышение температуры и концентрации Ti приводит к увеличению размера частиц [36]. Для образца, восстановленного при 1400°C, пик распределения размеров частиц остается практически неизменным, в то время как для образцов, восстановленных при 1500 и 1600°C, пик смещается в сторону более крупных размеров – до 4 мкм – и имеет логнормальное распределение. Расширение пика наиболее выражено для образца с более высокой концентрацией фазы Ti_2O_3 .

При рассмотрении структуры образцов, восстановленных из порошка марки TiO_2 РК-1, основное различие заключается в изменении содержания фаз β - и $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ при температурах восстановления 1400, 1500 и 1600°C с концентрацией $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 94, 80 и 64% соответственно. Как и в случае образцов РК, пик распределения размеров частиц расширяется и смещается к 4 мкм по сравнению с исходным 3 мкм, и образуются более крупные частицы. Существенное различие между образцами, вос-

становленными из порошка марки РК и РК-1, заключается в изменении характера распределения размеров частиц. В случае образцов, восстановленных из порошка марки РК, распределение размеров частиц следует нормальному распределению, в отличие от образцов РК-1, для которых распределение следует логнормальному распределению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как было продемонстрировано ранее, структура гомологической серии Ti_nO_{2n-1} зависит от дефектов атомов титана и их окисленного состояния аналогично дефектам в рутиле, т. е. при наличии структур с дефицитом кислорода [37]. Постепенное уменьшение n в пределах гомологической серии Ti_nO_{2n-1} наблюдается с увеличением времени отжига и температуры. Следует отметить, что начало образования фазы с $n < n+1$ сопровождается формированием 100% фазы $n+1$. Это предположение подтверждается поведением образца РК, в котором наблюдается переход от смеси фаз Ti_5O_9 и Ti_4O_7 к смеси фаз $\beta-Ti_3O_5$ и Ti_4O_7 , а затем полным формированием фазы Ti_3O_5 .

Определены условия синтеза образца, содержащего 100% фаз $\beta-Ti_3O_5$, Ti_4O_7 и Ti_8O_{15} . Однако, согласно предположению о формировании 100% фазы $n+1$ перед формированием фазы n , можно настроить условия синтеза для получения желаемой фазы. Использование менее чистого порошка TiO_2 (марка РК) в качестве исходного материала для восстановления приводит к образованию фаз с более низкими значениями n по сравнению с использованием более чистых порошков TiO_2 (марка ОСЧ). Ожидается, что использование температур выше 1600°C или времени восстановления более 3 ч приведет к более высокой концентрации фазы Ti_2O_3 . Согласно литературным данным [12], дальнейшее повышение температуры приведет к формированию серии $TiO_{2-\delta}$, подтверждая теорию уменьшения n с увеличением температуры и времени восстановления.

Анализ СЭМ-EDX показывает, что изменения в фазовом составе связаны с наличием примесей, содержащих хлор, в образцах, полученных из порошков TiO_2 марок РК и РК-1, особенно приближенных по размеру частиц (3 мкм), согласно данным СЭМ. Для образцов, полученных из порошков TiO_2 марок РК-1 и ОСЧ, отличия в фазовом составе связаны с разной морфологией и размером частиц, но они менее выражены.

На примере образцов с концентрацией фазы $\beta-Ti_3O_5$ видно, что измерение параметров кристаллической решетки исходных порошков TiO_2 коррелирует с изменениями параметров полученных порошков $\beta-Ti_3O_5$ (табл. 3).

Работа была проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Совместный образовательный и научный центр коллективного пользования» МИРЭА Российского технологического университета (договор № 075-15-2021-689).

Авторы выражают благодарность научному сотруднику А. Д. Соколову (АО НПП «ИСТОК» им. А. И. Шокина) за синтез и предоставление образцов TiO_2 , Ti_nO_{2n-1} .

Авторы выражают благодарность лаборатории керамических материалов и технологий Российского технологического университета МИРЭА за предоставление возможности работать с их лабораторным оборудованием в рамках своих исследовательских интересов.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику лаборатории керамических материалов и технологий РТУ МИРЭА канд. хим. н. А. А. Ходковой за помощь в проведении эксперимента СЭМ-ЭДС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cancarevic M., Zinkevich M., Aldinger F. Thermodynamic description of the Ti–O system using the associate model for the liquid phase // *Calphad* – 2007. – N 31 (3). – P. 330–342. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.01.009>
2. Varghese O. K., Gong D. W., Paulose M., Ong K. G., Grimes C. Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15, Is. 7–8. – P. 624–627. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200304586>
3. Heinlaan M., Ivask A., Blinova I., Dubourguier H. C., Kahru A. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus* // *Chemosphere*. – 2008. – N 71. – P. 1308–1316. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.11.047>
4. Guezane Lakoud S., Merabet-Khelassi M., Aribi-Zouioueche L. NiSO₄·6H₂O as a new, efficient, and reusable catalyst for the α -aminophosphonates synthesis under mild and eco-friendly conditions // *Res Chem Intermed*. – 2016. – V. 42. – P. 4403–4415. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2283-z>
5. Chunxiang Cui, Hua Liu, Yanchun Li, Jinbin Sun, Ru Wang, Shuangjin Liu, Lindsay Greer A. Fabrication and biocompatibility of nano-TiO₂/titanium alloys biomaterials // *Materials Letters*. – 2005. – V. 59 (24–25). – P. 3144–3148. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.05.037>
6. Cao S., Wang Y., Cao L., Wang Y., Lin B., Lan W., Cao B. Preparation and antimicrobial assay of ceramic brackets coated with TiO₂ thin films // *The Korean Journal of Orthodontics*. – 2016. – V. 46 (3). – P. 146–154. <https://doi.org/10.4041/kjod.2016.46.3.146>
7. Solanki L., Dinesh S., Jain R. K., Balasubramaniam A. Effects of titanium oxide coating on the antimicrobial properties, surface characteristics, and cytotoxicity of orthodontic brackets-A systematic review and meta analysis of in-vitro studies // *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*. – 2023. – N 13. – V. 5. – P. 553–562. <https://doi.org/10.1016/j.jobcr.2023.05.014>
8. Papk H. J., Lee S. E., Papk J. Y. Optical property of atomically thin titanium-oxide nanosheet for ultraviolet filtration // *Thin Solid Films*. – 2017. – V. 636. – P. 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.04.039>
9. Лучинский Г. П. Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 471 с.
10. Chen X., Liu L., Huang F. Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V. 7, N 44. – P. 1861–1885. <https://doi.org/10.1039/C4CS00330F>
11. Liu Y., Tian L., Tan X., Li X., Chen X. Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials // *Science Bulletin*. – 2017. – V. 6, N 62. – P. 431–441. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.01.034>
12. Thompson T. L., Yates J. T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ – new photochemical processes // *Chemical reviews*. – 2006. – N 106, V. 10. – P. 4428–4453. <https://doi.org/10.1021/cr050172k>
13. Tang H. et al. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films // *Journal of applied physics*. – 1994. – V. 75, Is. 4. – P. 2042–2047. <https://doi.org/10.1063/1.356306>
14. Tang C., Zhou D., Zhang Q. Synthesis and characterization of Magnéli phases: Reduction of TiO₂ in a decomposed NH₃ atmosphere // *Materials Letters*. – 2012. – N 79. – P. 42–44. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.095>
15. Smith J. R., Walsh F. C., Clae R. L. Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex materials // *Journal of applied electrochemistry*. – 1998. – V. 28. – P. 1021–1033. <https://doi.org/10.1023/A:1003469427858>
16. WO2008037941 / Simpson, A., Carter, Ph. A Method and apparatus for the manufacture of substoichiometric oxides of titanium by reduction with hydrogen, Publ. 03.04.2008
17. Gasik M. I., Lyakishev N. P. Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys. – М.: SP Internet Engineering, 1999. – V. 3.
18. Crystal Impact – Software for Chemists and Material Scientists. URL: <https://crystalimpact.com/company.htm> (reference date 28.04.23).
19. Meagher E. P., Lager G. A. Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature // *The Canadian Mineralogist*. – 1979. – V. 1, N 17. – P. 77–85.
20. Newham R. E., Haan Y. M. Refinement of the Al₂O₃, Ti₂O₃, V₂O₃ and Cr₂O₃ structures // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 1962. – V. 1–6, N 117. – P. 235–237.
21. Grey I. E., Madsen I. C., Watts A., Bursill L. A., Kwiatkowska J. New cesium titanate layer structures // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1985. – V. 3, N 58. – P. 350–356.
22. Lakkis S., Schlenker C., Chakraverty B. K., Buder R., Marezio M. Metal-insulator transitions in Ti₄O₇ single crystals: Crystal characterization, specific heat, and electron paramagnetic resonance // *Physical Review B*. – 1976. – V. 4, N 14. – P. 1429.

23. Andersson S. The crystal structure of Ti_5O_9 // *Acta chem. scand.* – 1960. – V. 5, N 14. – P. 1161–1172.
24. Le Page Y., Strobel P. Structural chemistry of Magnéli phases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 9$). I. Cell and structure comparisons // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1982. – V. 3, N 43. – P. 314–319.
25. Horn M., Schwebdtfeger C. F., Meagher E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials.* – 1972. – V. 1–6, N 136. – P. 273–281.
26. ISO 13322-1. Particle size analysis - image analysis methods. Part 1: static image analysis methods. International Organization for Standardization. – Geneva, 2004.
27. Akimoto J., Gotoh Y., Oosawa Y., Nonose N., Kumagai T., Aoki K., Takei H. Topotactic oxidation of ramsdellite-type $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$, a new polymorph of titanium dioxide: TiO_2 (R) // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1994. – V. 1, N 113. – P. 27–36.
28. Vasilyeva I., Kuz'micheva G., Pochtar A., Gainanova A., Timaev, O., Dorokhov A., Podbel'skiy V. On the nature of the phase “ $\eta\text{-TiO}_2$ ” // *New Journal of Chemistry.* – 2016. – V 1, N 40. – P. 151–161. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01870F>
29. Li M., Dai Y., Pei X., Chen W. Hierarchically porous $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ hollow nanospheres as an effective sulfur host for long-life lithium-sulfur batteries // *Applied Surface Science.* – 2022. – V. 579. – P. 152178. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152178>.
30. Li X., Liu Y., Ma S., Ye J., Zhang X., Wang G., Qiu Y. The synthesis and gas sensitivity of the $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ powder: experimental and DFT study // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2015. – V. 649. – P. 939–948.
31. Zhao P. F., Li G. S., Li W. L., Cheng P., Pang Z. Y., Xiong X. L., Lu X. G. Progress in Ti_3O_5 : Synthesis, properties and applications // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2021. – V. 11, N 31. – P. 3310–3327. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65731-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65731-X)
32. Fu X. et al. Preparing high purity $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ and $\text{Li}/\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ as high-performance electromagnetic wave absorbers // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2021. – V. 25, N 9. – P. 7976–7981. <https://doi.org/10.1039/D1TC01331A>
33. Cai R. X., Kubota Y., Shuin T., Sakai H., Hashimoto K., Fujishima A. Induction of cytotoxicity by photoexcited TiO_2 particles // *Cancer research.* – 1992. – V. 52. – P. 2346.
34. Song Y. Y., Schmidt-Stein F., Bauer S., Schmuki P. J. Amphiphilic TiO_2 nanotube arrays: an actively controllable drug delivery system // *Journal of the American Chemical Society.* – 2009. – V. 131. – P. 4230–4232. <https://doi.org/10.1021/ja810130h>
35. Shrestha N. K., Macak J. M., Schmidt-Stein F., Hahn R., Miepke C. T., Fabry B., Schmuki P. Magnetically guided titania nanotubes for site-selective photocatalysis and drug release // *Angewandte Chemie International Edition, Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 969–972. <https://doi.org/10.1002/anie.200804429>
36. Xinwei, G., Xia, Y., Liang, H., Yao, D., Zeng, Yu-P. Fabrication of high-performance Magnéli phase Ti_4O_7 ceramics by in-situ hot-pressed sintering in a single step // *Materials Today Communications.* – 2023. – V. 37. – P. 107058. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107058
37. Padilha A. C. M., Osorio-Guillén J. M., Rocha A. R., Dalpian G. M. $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ Magnéli phases studied using density functional theory // *Physical Review B.* – 2014. – V. 3, N 90. – P. 035213. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.035213>

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COMPOUNDS OF THE HOMOLOGICAL SERIES $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ OBTAINED BY REDUCTION IN A HYDROGEN ENVIRONMENT

A.N. KHRUSTALEV, L.A. ARBANAS

*“MIREA – Russian Technological University”, 78, bld 4, Vernadsky Ave, 119454 Moscow, Russian Federation.
E-mail: rector@mirea.ru*

Received March 18, 2024

Revised June 18, 2024

Accepted July 1, 2024

Abstract—The paper considers one of the insufficiently explored methods for the synthesis of compounds of the homologous series $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, in particular the method of hydrogen reduction. A series of samples ($n = 2\text{--}8$) were obtained from initial TiO_2 powders of various chemical purities (99.0–99.99%) with modification with rutile in a wide range of temperatures and reduction times in a hydrogen environment. The influence of the purity of the initial samples, temperature and recovery time on the structure of the resulting compounds was established. Dif-

ferences in the crystal structure of compounds of the homologous series $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, as well as β - and λ -polymorphic modifications of Ti_3O_5 , are shown. An approach to selecting the temperature and time of reduction of TiO_2 powders to obtain a specific phase in compounds of the homologous series $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ is substantiated.

Keywords: homologous series $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, reduction in hydrogen, Rietveld method, Le Bail method, polymorphs, Magneli phases

DOI: 10.22349/1994-6716-2024-119-3-57-71

ACKNOWLEDGMENTS

The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use "Joint Educational and Scientific Center for Collective Use" MIREA – Russian Technological University (contract No 075-15-2021-689).

The authors express their gratitude to Anton Dmitrievich Sokolov from JSC NPP "ISTOK" named after A. Shokin for the synthesis and provision of samples of TiO_2 , $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$.

The authors are grateful to the Laboratory of Ceramic Materials and Technologies of the Russian Technological University MIREA for providing the opportunity to work with their laboratory equipment as part of their research interests.

The authors thank Anastasia A. Kholodkova for her assistance in conducting the SEM-EDS experiment.

REFERENCES

1. Cancarevic, M., Zinkevich, M., Aldinger, F., Thermodynamic description of the Ti–O system using the associate model for the liquid phase, *Calphad*, 2007, V. 31, Is. 3, pp. 330–342. URL: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.01.009>
2. Varghese, O.K., Gong, D.W., Paulose, M., Ong, K.G., Grimes, C., Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure, *Advanced Materials*, 2003, V. 15, Is. 7–8, pp. 624–627. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200304586>
3. Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H.C., Kahru, A., Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO_2 to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*, *Chemosphere*, 2008, No 71, pp. 1308–1316. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.11.047>
4. Guezane Lakoud, S., Merabet-Khelassi, M., Aribi-Zouiouche, L., $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a new, efficient, and reusable catalyst for the α -aminophosphonates synthesis under mild and eco-friendly conditions, *Res. Chem. Intermed.*, 2016, V. 42, pp.4403–4415. URL: <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2283-z>
5. Chunxiang Cui, Hua Liu, Yanchun Li, Jinbin Sun, Ru Wang, Shuangjin Liu, Lindsay Greer, A., Fabrication and biocompatibility of nano- TiO_2 /titanium alloys biomaterials, *Materials Letters*, 2005, V. 59 (24–25), pp. 3144–3148. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.05.037>
6. Cao, S., Wang, Y., Cao, L., Wang, Y., Lin, B., Lan, W., Cao, B., Preparation and antimicrobial assay of ceramic brackets coated with TiO_2 thin films, *The Korean Journal of Orthodontics*, 2016, V. 46 (3), pp. 146–154. URL: <https://doi.org/10.4041/kjod.2016.46.3.146>
7. Solanki, L., Dinesh, S., Jain, R.K., Balasubramaniam, A., Effects of titanium oxide coating on the antimicrobial properties, surface characteristics, and cytotoxicity of orthodontic brackets: A systematic review and meta-analysis of in-vitro studies, *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, 2023, No 13, V. 5, pp. 553–562. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jobcr.2023.05.014>
8. Papk, H.J., Lee, S.E., Papk, J.Y., Optical property of atomically thin titanium-oxide nanosheet for ultraviolet filtration, *Thin Solid Films*, 2017, V. 636, pp. 99–106. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.04.039>
9. Luchinsky, G.P., *Khimiya titana* [Chemistry of titanium], Moscow: Khimiya, 1971.
10. Chen, X., Liu, L., Huang, F., Black titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials, *Chemical Society Reviews*, 2015, V. 7, N 44, pp. 1861–1885. URL: <https://doi.org/10.1039/C4CS00330F>
11. Liu, Y., Tian, L., Tan, X., Li, X., Chen, X., Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials, *Science Bulletin*, 2017, V. 6, No 62, pp. 431–441. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.01.034>
12. Thompson, T.L., Yates, J.T., Surface science studies of the photoactivation of TiO_2 — new photochemical processes, *Chemical reviews*, 2006, N 106, V. 10, pp. 4428–4453. URL: <https://doi.org/10.1021/cr050172k>
13. Tang, H., et al., Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films, *Journal of applied physics*, 1994, V. 75, Is. 4, pp. 2042–2047. URL: <https://doi.org/10.1063/1.356306>
14. Tang, C., Zhou, D., Zhang, Q., Synthesis and characterization of Magneli phases: Reduction of TiO_2 in a decomposed NH_3 atmosphere, *Materials Letters*, 2012, No 79, pp. 42–44. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.095>

15. Smith, J.R., Walsh, F.C., Clae, R.L., Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex materials, *Journal of applied electrochemistry*, 1998, V. 28, pp. 1021–1033. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1003469427858>
16. WO2008037941: Simpson, A., Carter, Ph., A Method and apparatus for the manufacture of substoichiometric oxides of titanium by reduction with hydrogen, Publ. 03.04.2008
17. Gasik, M.I., Lyakishev, N.P., *Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys*, Moscow: SP Internet Engineering, 1999, V. 3.
18. *Crystal Impact – Software for Chemists and Material Scientists*. URL: <https://crystalimpact.com/company.htm> (reference date: 28/04/23).
19. Meagher, E.P., Lager, G.A., Polyhedral thermal expansion in the TiO_2 polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature, *The Canadian Mineralogist*, 1979, V. 1, No 17, pp. 77–85.
20. Newham, R.E., Haan, Y.M., Refinement of the Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 structures, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1962, V. 1–6, No 117, pp. 235–237.
21. Grey, I.E., Madsen, I.C., Watts, A., Bursill, L.A., Kwiatkowska, J., New cesium titanate layer structures, *Journal of Solid State Chemistry*, 1985, V. 3, No 58, pp. 350–356.
22. Lakkis, S., Schlenker, C., Chakraverty, B.K., Buder, R., Marezio, M., Metal-insulator transitions in Ti_4O_7 single crystals: Crystal characterization, specific heat, and electron paramagnetic resonance, *Physical Review B*, 1976, V. 4, No 14, p.1429.
23. Andersson, S., The crystal structure of Ti_5O_9 , *Acta chem. scand.*, 1960, V. 5, No 14, pp. 1161–72.
24. Le Page, Y., Strobel, P., Structural chemistry of Magnéli phases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 9$). I. Cell and structure comparisons, *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, V. 3, No 43, pp. 314–319.
25. ISO 13322-1: *Particle size analysis – image analysis methods. Part 1: static image analysis methods*. International Organization for Standardization, Geneva, 2004.
26. Horn, M., Schwebdtfeger, C.F., Meagher, E.P., Refinement of the structure of anatase at several temperatures, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1972, V. 1–6, No 136, pp. 273–281.
27. Akimoto, J., Gotoh, Y., Oosawa, Y., Nonose, N., Kumagai, T., Aoki, K., Takei, H., Topotactic oxidation of ramsdellite-type $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$, a new polymorph of titanium dioxide: TiO_2 (R), *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, V. 1, No 113, pp. 27–36.
28. Vasilieva, I., Kuzmicheva, G., Pochtar, A., Gainanova, A., Timaev, O., Dorokhov, A., Podbelsky, V., On the nature of the phase “ $\eta\text{-TiO}_2$ ”, *New Journal of Chemistry*, 2016, V. 1, No 40, pp. 151–161. URL: <https://doi.org/10.1039/C5NJ01870F>
29. Li, M., Dai, Y., Pei, X., Chen, W., Hierarchically porous $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ hollow nanospheres as an effective sulfur host for long-life lithium-sulfur batteries, *Applied Surface Science*, 2022, V. 579, p. 152178. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152178>
30. Li, X., Liu, Y., Ma, S., Ye, J., Zhang, X., Wang, G., Qiu, Y., The synthesis and gas sensitivity of the $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ powder: experimental and DFT study, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, V. 649, p. 939–948.
31. Zhao, P.F., Li, G.S., Li, W.L., Cheng, P., Pang, Z.Y., Xiong, X.L., Lu, X.G., Progress in Ti_3O_5 : Synthesis, properties and applications, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, V. 11, No 31, pp. 3310–3327. URL: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65731-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65731-X)
32. Fu, X., et al., Preparing high purity $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ and $\text{Li}/\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ as high-performance electromagnetic wave absorbers, *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, V. 25, No 9, pp. 7976–7981. URL: <https://doi.org/10.1039/D1TC01331A>
33. Cai, R.X., Kubota, Y., Shuin, T., Sakai, H., Hashimoto, K., Fujishima, A., Induction of cytotoxicity by photoexcited TiO_2 particles, *Cancer research*, 1992, V. 52, p. 2346.
34. Song, Y.Y., Schmidt-Stein, F., Bauer, S., Schmuki, P.J., Amphiphilic TiO_2 nanotube arrays: an actively controllable drug delivery system, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, V. 131, pp. 4230–4232. URL: <https://doi.org/10.1021/ja810130h>
35. Shrestha, N.K., Macak, J.M., Schmidt-Stein, F., Hahn, R., Miepke, C.T., Fabry, B., Schmuki P., Magnetically guided titania nanotubes for site-selective photocatalysis and drug release, *Angewandte Chemie International Edition, Int. Ed.*, 2009, V. 48, pp. 969–972. URL: <https://doi.org/10.1002/anie.200804429>
36. Xinwei, G., Xia, Y., Liang, H., Yao, D., Zeng, Yu-P., Fabrication of high-performance Magnéli phase Ti_4O_7 ceramics by in-situ hot-pressed sintering in a single step, *Materials Today Communications*, 2023, V. 37, p. 107058. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107058
37. Padilha, A.C.M., Osorio-Guillén, J.M., Rocha, A.R., Dalpian, G.M., $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ Magnéli phases studied using density functional theory, *Physical Review B*, 2014, V. 3, No 90, p. 035213. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.035213>