

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД**  
**«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**  
**НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ХІМІЇ ТА ЕКОЛОГІЇ**

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Дипломна робота магістра

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ АНАТАЗНОЇ,  
БРУКІТНОЇ Й РУТИЛЬНОЇ МОДИФІКАЦІЙ  
ТИТАН ДІОКСИДНОГО ФОТОКАТАЛІЗАТОРА**

Виконала:  
студентка II курсу  
спеціальності 102 Хімія  
Магада Олександра Вікторівна

Керівник:  
к.х.н., доцент Козьма А.А.

Рецензент:  
д.х.н., професор Сухарев С.М.

	2
<b>ЗМІСТ</b>	
<b>ВСТУП</b>	3
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b>	8
1.1. Фотокаталізатори на основі $\text{TiO}_2$ для деградації різних забруднювачів води	8
1.2. Фотокаталізатори на основі $\text{TiO}_2$ для генерації зеленого водню	17
1.3. Висновки з огляду літератури	19
<b>РОЗДІЛ 2. РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА</b>	22
Методи розрахункових досліджень та використаних інструментів	22
<b>РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ</b>	24
3.1. Кристалоструктурні, термодинамічні та пружні властивості анатазної модифікації $\text{TiO}_2$	24
3.2. Кристалоструктурні, термодинамічні та пружні властивості брукітної модифікації $\text{TiO}_2$	30
3.3. Кристалоструктурні, термодинамічні та пружні властивості рутильної модифікації $\text{TiO}_2$	38
<b>ВИСНОВКИ</b>	42
<b>РЕЗЮМЕ</b>	43
<b>SUMMARY</b>	44
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	45

## ВСТУП

### Актуальність роботи.

Титан діоксид  $\text{TiO}_2$  належить до комерційних фотокаталізаторів, які під дією сонячного випромінювання дезактивують більшість органічних забруднювачів води та повітря [1, 2]. Фотокаталіз – це перспективний напрям сучасних наукових досліджень, який базується на зміні швидкості хімічних реакцій під дією світла у присутності фотоактивних речовин (фотокаталізаторів). Такі каталізатори, внаслідок поглинання квантів світла, вступають у проміжні хімічні взаємодії з реагентами, але відновлюють свій хімічний склад після кожного циклу взаємодії. Внаслідок опромінення світлом поверхні фотокаталізатора його електрони мігрують з валентної зони у зону провідності, утворюючи електрон-діркові пари. Ці пари призводять до утворення різних активних форм кисню, зокрема гідроксильних радикалів  $\bullet\text{OH}$ , які ефективно окиснюють цільові забруднювачі. Наприклад, спонтанне розкладання більшості органічних речовин відбувається тільки під дією жорсткого ультрафіолету з довжинами хвиль до 200 нм, який завдяки озоновому екрану не доходить до поверхні Землі. У присутності фотокаталізаторів такі реакції відбуваються навіть при довжинах хвиль до 400 нм, які входять у видимий діапазон денного світла. Тобто фотокаталізатор сприяє проходженню хімічних реакцій окиснювальної деструкції в більш м'яких умовах [2].

У наш час поверхневі, підземні, комунальні води і, що особливо небезпечно, питна вода інтенсивно забруднюються фармацевтичними препаратами [3] та різними барвниками [4]. Титан діоксид дозволяє ефективно розкладами більшість таких забруднювачів. Так, найвищу фотокаталітичну ефективність  $\text{TiO}_2$  проявляє при деструкції антибіотиків ципрофлоксацину й амоксициліну, низки нестероїдних протизапальних препаратів (ібупрофену, диклофенаку, напроксену, кетопрофену) та ряду інших лікарських препаратів (ацетамінофену, карбамазепіну, пропранололу) [3].

Також варто відзначити, що наразі принцип фотокаталітичного розщеплення води за допомогою  $\text{TiO}_2$  інтенсивно використовується в технологіях виробництва зеленого водню, який при згоранні не утворює шкідливих речовин, але дає майже втричі більше енергії, ніж традиційні викопні енергоносії [5].

Титан діоксид існує у вигляді низки твердих фаз, серед яких фотокаталітичну активність демонструють тільки рутил [2, 6], брукіт і анатаз [6].

Перспективні оксидні каталізатори, різноманітні каталітичні системи та композиційні зразки на їх основі традиційно досліджуються на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [7-9].

Для ефективного використання перспективних каталізаторів необхідно мати дані про їх термодинамічні властивості. З позиції сучасних досліджень нанорозмірних систем, зокрема каталізаторів та функціональних матеріалів, також цінними є відомості про їх пружні параметри [10]. Знання таких властивостей для різних кристалічних модифікацій  $\text{TiO}_2$ , як ефективних фотокаталізаторів та пігментних покриттів, є особливо важливим.

З огляду на сказане, дослідження термодинамічних та пружних властивостей титан діоксидних фотокаталізаторів є актуальним.

#### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дипломну роботу магістра виконано на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» у відповідності з науково-тематичною програмою Міністерства освіти і науки України по науковій проблемі «Розвиток теорії і наукових основ приготування каталізаторів. Розробка каталізаторів для одержання функціональних похідних на основі природного газу», згідно наукової тематики кафедри фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» у відповідності з науковою комплексною темою «Дослідження процесів окиснення n-алканів на складних оксидних каталізаторах» (номер державної

реєстрації 0121U109778, шифр теми 8А 2021-2025 рр.; категорія: ініціативна кафедральна тема, керівник комплексної теми Голуб Н.П. – к.х.н., доц., завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Навчально-наукового інституту хімії та екології).

**Мета та задачі дослідження.**

Мета даної роботи полягала у визначенні розрахунковими методами термодинамічних та пружних властивостей для різних кристалічних модифікацій титан діоксиду  $TiO_2$ , які мають перспективні фотокаталітичні властивості.

Досягнення поставленої мети вимагало вирішення таких задач:

- 1) здійснення пошуку та аналізу сучасних напрямків практичного використання титан діоксиду;
- 2) виявлення взаємозалежностей між кристалоструктурними, термодинамічними та пружними властивостями анатазу, брукіту і рутилу;
- 3) визначення основних термодинамічних та пружних властивостей для трьох кристалічних модифікацій титан діоксиду, що дозволить окреслити нові напрямки їх потенційного використання.

**Об'єкт дослідження:** явища структурних трансформацій і пов'язані з ними термодинамічні та пружні процеси, що відбуваються при твердофазних взаємоперетвореннях поліморфних модифікацій анатазу, брукіту та рутилу.

**Предмет дослідження:** термодинамічні та пружні властивості анатазної, брукітної та рутильної кристалічної модифікації титан діоксиду.

**Методи дослідження:**

- аналіз та тривимірна візуалізація даних рентгенівської дифрактометрії;
- напівемпіричний метод розрахунку ізобарної теплоємності та пов'язаних з нею функцій, який базується на аналізі відомих кристалічних і термодинамічних властивостей споріднених структур;
- аналіз та тривимірна візуалізація пружних модулів.

### Наукова новизна одержаних результатів.

Уперше для брукіту, на основі аналізу взаємозв'язку між кристалічними та термодинамічними властивостями різних поліморфних модифікацій титан діоксиду, було розраховано низку термодинамічних параметрів у температурному інтервалі 298-2000 К, а саме ізобарну теплоємність, стандартні ентальпію, ентропію, енергію Гіббса, функцію енергії Гіббса та деякі інші. Порівняння з відомими експериментами для анатазу та рутилу дозволяє прогнозувати, що похибки проведених розрахунків не повинні виходити за межі 1%.

### Практичне значення одержаних результатів.

Аналіз сучасних напрямків практичного використання титан діоксиду показав, що фотокаталізатори на його основі здатні спричиняти фотодеструкцію багатьох органічних і неорганічних забруднювачів навколишнього середовища, а саме антибіотиків, барвників, селенвмісних неорганічних сполук та інших. Виявлено взаємозалежності між кристалоструктурними, термодинамічними та пружними властивостями для трьох базових кристалічних модифікацій анатазу, брукіту та рутилу. Для них наведено величини основних пружних параметрів, а саме модуля Юнга, модуля стисливості, модуля зсуву, коефіцієнта Пуассона. Представлено об'ємні зображення для зазначених пружних характеристик трьох основних модифікацій  $\text{TiO}_2$ . Наведені дані важливі для розробки оптимальних умов практичного використання анатазу, брукіту та рутилу.

### Особистий внесок здобувача.

Робота виконана авторкою.

Постановка задачі та обговорення результатів роботи проводились разом із науковим керівником к.х.н., доц. Козьмою А.А.

### Апробація результатів відбувалась на:

1) 77-ій підсумковій науковій конференції професорсько-викладацького складу Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (9 лютого 2023 р., Ужгород,

Україна);

2) Підсумковій науковій студентській конференції ДВНЗ «Ужгородський національний університет», в секції «Хімічних наук та екології» (25 травня 2023 р., Ужгород, Україна);

3) Підсумковій науковій студентській конференції ДВНЗ «Ужгородський національний університет», в секції «Хімічних наук та екології» (22 травня 2025 р., Ужгород, Україна).

Публікації. За результатами роботи опубліковано:

1. Магада О.В., Козьма А.А., Голуб Н.П. Оцінка термодинамічних властивостей для брукітної модифікації комерційного фотокаталізатора  $\text{TiO}_2$ . *Підсумкова наукова студентська конференція ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології» (22 травня 2025 р.): Програма і тези доповідей.* – Ужгород: вид. «Говерла», 2025. С. 50 [1].

Структура та обсяг роботи. Дипломна робота магістра складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел (56 найменувань). Загальний обсяг роботи складає 52 сторінки, містить 12 рисунків та 3 таблиці.

## РОЗДІЛ 1.

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1. Фотокаталізатори на основі $\text{TiO}_2$ для деградації різних забруднювачів води

Титан діоксид (титан (IV) оксид, оксид титану (IV), діоксид титану, двоокис титану, титанове білило, харчовий барвник E171)  $\text{TiO}_2$  – амфотерний оксид чотиривалентного титану, який знайшов широке застосування як білий пігмент у різних галузях промисловості. Білила на основі  $\text{TiO}_2$  є високостійкими, мають добру покривну здатність [11].

Титан діоксид може існувати у вигляді п'яти модифікацій: анатазу, брукіту, рутилу та двох фаз високого тиску. Найбільшу стабільність має рутильна модифікація  $\text{TiO}_2$  [12]. На практиці знайшли застосування анатаз, брукіт і рутил [1, 2, 6]. Термодинамічні властивості відомі тільки для анатазної та рутильної поліморфних форм титан діоксиду [13].

Донедавна титан діоксид користувався значною популярністю як білий харчовий барвник. Однак у 2018 році з'явилися повідомлення, що нанодисперсний  $\text{TiO}_2$  може проявляти генотоксичність (здатність провокувати мутагенні або канцерогенні перетворення в живих клітинах). Саме тому з 2022 року Євросоюз заборонив використовувати титан діоксид в харчовій промисловості [11]. Тим не менше, фотокаталізатори на основі  $\text{TiO}_2$  викликають значний науковий інтерес, що видно з низки новітніх публікацій [3, 4, 9, 14, 15].

Слід відзначити, що фотокаталіз – це зміна швидкості хімічних реакцій під дією світла у присутності фотоактивних речовин (фотокаталізаторів), які внаслідок поглинання квантів світла вступають у проміжну хімічну взаємодію з реагентами, але відновлюють свій хімічний склад після кожного циклу такої взаємодії [2, 16].

Фотохімічні реакції за участю фотокаталізаторів можуть відбуватися тільки під дією світла певної довжини. Такі перетворення не відбуваються в

темряві. Наприклад, спонтанне дегідрування етилового спирту з утворенням етанолу відбувається під дією жорсткого ультрафіолету ( $\lambda < 205$  нм), який завдяки озоновому екрану не доходить до поверхні Землі. У присутності певних фотокаталізаторів, зокрема дрібнодисперсного  $\text{TiO}_2$ , зазначена реакція відбуватиметься навіть при  $\lambda < 400$  нм (спектр поглинання титан діоксиду, який входить у видимий діапазон денного світла). Тобто фотокаталізатор сприяє проходженню хімічної реакції в більш м'яких умовах [2, 16].

До фотокаталітичних перетворень відносять процес фотосинтезу, який забезпечує життя на Землі. Деякі синтетичні фотокаталізатори відіграють вагомую роль у процесах очистки води та повітря від органічних забруднювачів [2, 16].

Вода є запорукою та основою життя на Землі. Вона широко використовується в сільському господарстві, промисловому виробництві, лікарнях, побуті тощо. Майже 71 % поверхні Землі вкрито водою. Понад 96 % земної води присутня в морях та океанах і через високу солоність є непридатною для споживання людиною. Всього 2,5 % води на Землі є прісною, яка безпосередньо використовується рослинами, тваринами та людьми. При цьому тільки 0,65 % земної води є доступною для використання живими організмами, тому що її решта знаходиться в снігових полях та льодовиках [17].

Наразі багато техногенних сполук, які без сумніву важливі для існування та розвитку цивілізації, на жаль викидаються в навколишнє середовище і забруднюють його. Сюди відносять косметику, пестициди, засоби особистої й побутової гігієни, лікарські препарати. Фармацевтичні засоби, які є надзвичайно небезпечними для водних організмів та здоров'я людини, сильно забруднюють природні водойми. Залишки фармацевтичних препаратів присутні в поверхневих, підземних, комунальних водах і, що особливо небезпечно, в питній воді. До таких речовин відносять антибіотики (ципрофлоксацин і амоксицилін), нестероїдні протизапальні препарати

(ібупрофен, диклофенак, напроксен, кетопрофен) та інші лікарські препарати (ацетамінофен, карбамазепін, пропранолол), які у значних кількостях зустрічаються в різній воді [3].

На сьогоднішній день проблема вибору методів дезактивації або вилучення забруднюючих речовин із навколишнього середовища залишається актуальною. Наприклад, мікробіологічні підходи, які спираються на культивування мікроорганізмів, не можуть використовуватись для видалення антибіотиків, тому що мікроби гинуть при контакті з такими речовинами. Інші методи потребують значних енергетичних та експлуатаційних ресурсів. Передові процеси окиснення, включаючи окиснення на основі сульфатних або гідроксильних радикалів, озонування, іонізуючого випромінювання і особливо фотокаталізу вважаються найефективнішими технологіями очищення води. Так, гетерогенний фотокаталіз може ефективно застосовуватися для повного розкладання або мінералізації різних органічних забруднювачів, у тому числі й лікарських засобів і предметів особистої гігієни [3].

Під час фотокаталізу поверхня каталізатора піддається впливу світла, електрони мігрують з валентної зони у зону провідності, утворюючи електрон-діркові пари. Такі пари призводять до утворення різних активних форм кисню, зокрема  $\bullet\text{OH}$  та супероксидні радикальні аніони, які можуть ефективно окиснювати цільові забруднювачі [18].

До перспективних фотокаталізаторів відносять [2]:  $\text{TiO}_2$  [14, 15],  $\text{Ag}_2\text{O}$  [19],  $\text{ZnO}$  [20],  $\text{ZrO}_2$  [21], змішані оксиди або титанати відповідних металів  $\text{SrTiO}_3$  ( $\text{SrO}\cdot\text{TiO}_2$ ) [22],  $\text{BaTiO}_3$  ( $\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$ ) [22],  $\text{FeTiO}_3$  ( $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ ) [23], ферит кобальту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [24], складні оксиди за участю гадолінію  $\text{GdFeO}_3$  [25], халькогенідні моношари  $\text{CoSeS}$  і  $\text{CoTeS}$  [26]. Інколи також використовують одно- (1D) та дво- (2D) вимірні гетероструктури за участю манган (IV) оксиду  $\text{MnO}_2$ , нітриду карбону  $\text{C}_3\text{N}_4$  та карбіду титану  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  [27] або потрійні композити, утворені на основі кобальт (II) фериту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , оксиду цинку  $\text{ZnO}$  та карбонових нанотрубок (CNTs) [24]. Однак серед

наведених прикладів найбільше практичне застосування має титан діоксид  $\text{TiO}_2$ , що пояснюється його доступністю, дешевизною, нетоксичністю, винятковою хімічною стійкістю до фото корозії [3]. Конкурентом  $\text{TiO}_2$  може виступати  $\text{ZnO}$ , який має свої переваги: високу біосумісність, мінімальну клітинну токсичність та економічну ефективність. Це робить цинк оксид придатним для застосування в електричних системах, оптиці, фармацевтичній продукції, упаковках харчових продуктів [3]. При фотодеградації органічних забруднювачів  $\text{ZnO}$  поглинає більшу частину УФ-спектра та діє краще, як фотокаталізатор, порівняно з  $\text{TiO}_2$ . Це відбувається навіть незважаючи на високу енергію зв'язку його збудження (60 меВ) і широку заборонену зону (3,37 еВ). Така особливість  $\text{ZnO}$  пояснюється тим, що рухливість електронів у цинк оксиді значно вища, ніж у  $\text{TiO}_2$  й прискорює перенесення електронів і сприяє високій квантовій ефективності [28]. Тим не менше, обидва матеріали не досконалі, що обмежує їх потенціал для фотокаталітичної деградації. Так,  $\text{ZnO}$  має велику заборонену зону  $\sim 3,2$  еВ, що не сприяє його активації та фотокаталізації у видимому світлі. Крім того, він піддається фотокорозії в кислому середовищі. У свою чергу,  $\text{TiO}_2$  має високу швидкість електронно-діркової рекомбінації, що пригнічує його фотокаталітичну активність. Також титан діоксид не має достатньої спорідненості до органічних забруднювачів, він схильний до агрегації через нестабільність своїх наночастинок, що перешкоджає досягненню світлом активних центрів і тим самим перешкоджає його фотоактивації.  $\text{TiO}_2$ , подібно до  $\text{ZnO}$ , має велику ширину забороненої зони, яка не сприяє підвищенню його фотоактивності. Подолати такі труднощі дозволяє легування металами та неметалами, а також одержання різноманітних композитів на основі  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZnO}$  [3].

За допомогою фотокаталізу можна легко розкласти більшість органічних речовин та розвивати новітню зелену енергетику. Фотокаталіз характеризується високою окиснювальною активністю, м'якими умовами реакції та практично повною деградацією органічних забруднювачів.

Анастазний титан діоксид  $\text{TiO}_2$  демонструє високу площу поверхні та окисно-відновну здатність. Носії заряду швидко потрапляють на поверхню фотокаталізатора, що сприяє розділенню фотогенерованих електронів/дірок та проходженню окисно-відновної реакції. Тим не менше, складне відновлення та низька ефективність використання суспендованих порошків титан діоксиду обмежують їх промислове застосування. Через це перевагу отримали фіксовані на певних підкладках наночастинки  $\text{TiO}_2$ . Також великі переваги мають нанотрубки  $\text{TiO}_2$  з однорідною трубчастою структурою, міцно зв'язані з підкладкою та з впорядкованим шляхом переносу фотоелектронів вздовж наноструктури (нанотрубки), що може значно підвищити його фотоелектричну й фотокаталітичну активність. При цьому треба подолати два притаманні їм недоліки, а саме низьку чутливість до видимого світла, а також високу рекомбінацію фотоелектронів [29].

Китайські дослідники [29] використали термічний розклад для отримання фотокаталізаторів  $\text{TiO}_2$  з високою кристалічністю та фотоактивністю. Вони застосували метод термічного розкладу для осадження наночастинок  $\text{CuO}$  на масиви нанотрубок  $\text{TiO}_2(\text{NTs})$  і  $\text{TiO}_2(\text{NTs})/\text{CuO}$ , які продемонстрували надзвичайно високі показники поглинання видимого світла та фотоелектрокаталітичні властивості для деградації родаміну Б. Також було досягнуто високої фотоелектричної конверсії з фотострумом видимого світла та індукване видимим світлом фотоелектрокаталітичне розщеплення води.

У наш час антибіотики у високих дозах використовуються як фармацевтичні засоби для лікування великої кількості інфекційних захворювань. Таке застосування дуже поширене в галузях тваринництва, птахівництва та переробки харчових продуктів. Потрапляючи в живі організми (тварин або людей) антибіотики виводяться у межах 5-90 % разом із продуктами життєдіяльності. Це призводить до підвищеного рівня залишкових антибіотиків у стічних водах. У авторитетних дослідницьких роботах постійно звертається увага на наявність небезпечних антибіотиків у

природному водному середовищі – ґрунтових водах, озерах, річках, морях і океанах. Враховуючи екологічні та медичні проблеми, спровоковані стічними водами, забрудненими антибіотиками, дуже важливо розробляти ефективні та екологічно чисті методи очищення. До таких належать «зелені технології», які спрямовані на мінімізацію споживання енергії, контроль рівнів скидів небезпечних речовин і сприяння раціональному управлінню стічними водами [30]. У зв'язку з цим, китайські науковці [30] розробили новий композитний фотокаталізатор на основі  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZnO}$ . Ефективний каталізатор був одержаний шляхом модифікації поверхні порожнистих сфер титан діоксиду квантовими точками цинк оксиду. Підготовлений фотокаталізатор систематично досліджувався та аналізувався на предмет його кристалічної структури, морфологічних особливостей, оптичних та фотоелектрохімічних властивостей. Під час моделювання впливу опромінення видимим світлом було проведено оцінку фотокаталітичної активності, стабільності й механізму каталітичної реакції синтезованого композитного каталізатора. Було встановлено, що композитний матеріал демонстрував високу фотокаталітичну продуктивність навіть після п'яти циклів використання, що підтвердило можливість повторного використання та стабільність його роботи. Фотокаталітична активність такого композиту пояснюється підвищенням ефективності розділення електронів і дірок завдяки легуванню квантовими точками  $\text{ZnO}$ . Це дозволяє пригнічувати рекомбінацію (негативний ефект) фотогенерованих електронів і дірок. Адсорбційна здатність матеріалу ( $\text{TiO}_2$ /квантові точки  $\text{ZnO}$ ) є високою, що додатково збільшує концентрацію забруднюючих речовин навколо активних центрів такого каталізатора. Завдяки цьому зростає його фотокаталітична продуктивність [30].

Антибіотики часто використовуються з лікувальною метою, проте вони рідко повністю поглинаються живими організмами (людьми і тваринами). Понад 80 % антибіотиків потрапляє в навколишнє середовище. Нещодавно в поверхневих водах, у тому числі й у питній воді, було зафіксовано понад

п'ятдесят різних видів антибіотиків. Залишки антибіотиків у навколишньому середовищі впливають на людей через біологічний ланцюг. Видалення антибіотиків зі стічних вод вважається перспективним використанням фотокаталітичної технології, яка є ефективним способом очищення забруднювачів навколишнього середовища. Однак більшість фотокаталізаторів мають недоліки, включаючи високі показники ширини забороненої зони, погане поглинання сонячної енергії та швидку рекомбінацію фотоіндукованих носіїв. Водночас, їх активність у видимому світлі може покращуватись за допомогою різноманітних методів модифікації, наприклад легування іншими атомами металевих або неметалевих елементів [31].

Авторський колектив, який складався із представників Індії, Південної Кореї та Саудівської Аравії [31], одержав покращений фотокаталізатор складу  $\text{Pd-TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  шляхом прямого гідротермального синтезу з подальшим термічним розкладанням. Цей наноккомпозит продемонстрував покращене поглинання світла як в УФ-області, так і у видимому діапазоні світла порівняно з чистим  $\text{TiO}_2$ . Його фотокаталітичну ефективність була високою в процесах деградації ципрофлоксацину (одного з забруднюючих навколишнє середовище антибіотиків) під впливом світлового опромінення. Композит продемонстрував кращу деградаційну здатність порівняно з індивідуальним  $\text{TiO}_2$  та простішим за складом композитом  $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Найкращі результати досягались при нейтральній величині  $\text{pH}=7$ . Одержаний каталізатор зберігав стабільність і активність навіть протягом п'яти послідовних циклів повторного використання.

Польськими дослідниками [32] запропоновано новий підхід до селективної фотодеграції фармацевтичних препаратів у стічних водах із використанням молекулярно імпринтованого фотокаталізатора  $\text{TiO}_2$  на основі переробленого графіту. Матеріал був синтезований швидким методом за допомогою мікрохвильового випромінювання. При цьому використовувався перероблений графіт з відпрацьованих літій-іонних

аккумуляторів. Іншим компонентом був імпринтуючий метронідазол, який виконував роль молекули-матриці. Завдяки додаванню графіту було досягнуто розділення зарядів, що розширило робочий діапазон збудження фотокаталізатора. Це ефективно використовувалося за допомогою спеціально розробленого світлодіодного джерела світла. Для оцінки ефективності та селективності одержаної системи її тестували в різних середовищах стічних вод, зокрема в первинних стічних водах та стічних водах лікарень. Тести показали, що молекулярно імпринтований фотокаталізатор досяг понад 60 % деградації антибіотика метронідазолу в первинних стічних водах протягом 60 хвилин. Це значно знижує ризик переходу забруднюючих фармацевтичних препаратів на біологічну стадію очищення стічних вод. Одержаний фотокаталізатор продемонстрував високу стабільність протягом кількох каталітичних циклів, зберігаючи при цьому високу продуктивність лише з незначним зниженням ефективності. Випробування, проведені на лікарняних стічних водах, також підтвердили високу селективність цього фотокаталізатора, досягнувши понад 75 % деградації антибіотика, що демонструє їхню стійкість у реальних складних матрицях стічних вод. Отже, графіт-титан діоксидний фотокаталізатор показав високу селективність та чудову продуктивність у процесах видалення фармацевтичних препаратів із систем очищення стічних вод [32].

Алжирські науковці [33] розробили метод синтезу наночастинок  $\text{TiO}_2$  з підходами зеленого синтезу, який реалізовували з використанням водного екстракту рослини *Inula Viscosa*. При синтезі використовувалися різні температури кальцинації (400, 500 та 600°C). Виявлені за допомогою фітохімічного аналізу фенольні сполуки в досліджуваній рослині діяли як агент, що регулює утворення нанорозмірного оксиду  $\text{TiO}_2$ . Отримані наночастинки мали рівномірний розподіл по поверхні зразка з розмірами приблизно 9–18 нм. Аналізи також показали наявність чистих наночастинок  $\text{TiO}_2$  анатазної фази при всіх температурах кальцинації. Фотоактивність досліджували на прикладі розкладу органічних барвників метиленового

синього та тартразину. Наночастинки  $\text{TiO}_2$ , прожарені при  $500^\circ\text{C}$ , показали найкращі фотокаталітичні характеристики, де повне видалення (100 %) обох забруднювачів досягалась лише за 60 хвилин УФ-опромінення. За фотокаталітичними властивостями, синтезовані наночастинки  $\text{TiO}_2$  перевершили багато описаних у літературі екологічно чистих наноматеріалів [33].

Одним із новітніх забруднювачів навколишнього середовища вважається Селен, який природним чином зустрічається в земній корі в рудах поліметалевих сульфідів. У незначних концентраціях Se є необхідним мікроелементом для різних форм життя. Водночас, Селен має дуже вузьке терапевтичне вікно та швидко стає токсичним у кількостях, вищих за необхідні. Його потенціал токсичності та схильність до біоаккумуляції викликають значну екологічну проблему, особливо у водному середовищі. Вивільнення Se також відбувається внаслідок антропогенної діяльності завдяки сільськогосподарському зрошенню, видобутку корисних копалин та виробництва електроенергії з викопного палива, переробки нафти. Це призводить до появи досить високих концентрацій Селену, які потенційно загрожують навколишньому середовищу [34].

Канадські дослідники [34] показали, що фотокаталіз за участю  $\text{TiO}_2$  є цілком перспективним методом видалення Se з промислових стічних вод та є недорогим, надійним і нетоксичним. Так, комерційний анатаз  $\text{TiO}_2$  піддавався стрес-тестуванню протягом п'ятнадцяти циклів повторного використання з метою фотокаталітичного відновлення та видалення селенвмісних сполук із синтетичному розсолу, причому без використання промивання або регенерації. Примітно, що протягом усіх циклів видалення селенату перевищувало 99,3 % [34].

## 1.2. Фотокаталізатори на основі $\text{TiO}_2$ для генерації зеленого водню

Окрім органічних сполук, сильно забруднює навколишнє середовище спалювання викопного палива. У світі таке паливо забезпечує майже 80 % необхідної енергії. Прогнозується, що до 2040 року використання викопного палива збільшиться на 56 % [35]. Використання викопного палива спричиняє низку катастрофічних екологічних проблем, включаючи зміну клімату, кислотні дощі та глобальне потепління. Агентство з охорони навколишнього середовища США (USEPA) попереджає, що вуглекислий газ ( $\text{CO}_2$ ) сприяє парниковому ефекту, складаючи 80 % від загального обсягу викидів і призводить до зміни клімату. Більшість викидів  $\text{CO}_2$  походять від спалювання викопного палива [3]. Індустріалізація та урбанізація можуть призвести до дефіциту енергії внаслідок збільшення потреб в енергії [35]. Через негативний вплив викопного палива на навколишнє середовище, науковці в усьому світі зосередилися на розробці відновлюваних, чистих та стійких джерел енергії. Альтернативою традиційному викопному паливу є виробництво водню, який, завдяки високій щільності енергії  $\sim 122$  кг/г, може вважатися привабливим джерелом вторинного палива. Така щільність енергії водню є у 2,75 рази більшою, ніж для традиційного викопного палива [36]. Водень одержують різними методами: некаталітичним частковим окисненням, темним бродінням, паровим риформінгом вуглеводнів, фотоферментацією, фотокаталітичним розщепленням води [37]. Серед цих методів саме фотокаталітичне розщеплення води є найбільш привабливим способом отримання водню внаслідок впливу сонячного світла з використанням напівпровідників, як фотокаталізаторів. Зокрема,  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZnO}$  є одними з найефективніших фотокаталізаторів для фотокаталітичного одержання водню.

У наш час водень розглядається як приклад відновлюваного палива, яке можна ефективно спалювати, не викидаючи у навколишнє середовище парникових газів чи забруднюючих речовин. Однак для впровадження

економіки на основі  $H_2$  існує кілька проблем: масштабне виробництво водню, його зберігання і транспортування. Наразі ще немає економічно ефективної технології його отримання. Найбільш перспективними методами генерації водню є фотоелектрохімічне розщеплення води та фотокаталітична технологія виробництва водню. Саме фотокаталітичне виробництво  $H_2$  вважається одним із найкращих підходів, а також основою для методів перетворення сонячної енергії на водневе паливо. Однак його використання все ще обмежене низькою ефективністю та недостатньою стабільністю відомих фотокаталізаторів. Для підвищення ефективності виробництва  $H_2$  з використанням сонячної енергії у першу чергу розглядаються напівпровідникові наноструктури, які можуть мати різні діапазони світлового поглинання, високу стабільність та низьку вартість. Серед усіх оксидів саме  $TiO_2$  вважається одним із найкращих представників для фотокаталітичного виробництва водню. Це пояснюється його дешевизною, доступною великою кількістю та високою хімічною стабільністю. Проте  $TiO_2$  має суттєві недоліки, а саме широку заборонену зону та високу рекомбінацію фотогенерованих електронно-діркових пар. Це обмежує його застосування для фотокаталітичного виробництва водню. Наведені недоліки можна подолати шляхом зменшення ширини забороненої зони для підвищення ефективності поглинання світла у видимому діапазоні, що досягається легуванням титан діоксиду деякими гетероатомами, зокрема Нітрогеном, Фосфором, Сульфуром. Інший підхід полягає в сполученні  $TiO_2$  із іншими напівпровідниками (гетероструктурами чи гетеропереходами) або в декоруванні квантовими точками [38].

Так, індійські автори [38] розробили ефективний фотокаталізатор на основі наночастинок  $TiO_2$ , колегованих квантовими вуглецевими точками, азотом і сіркою. Такий фотокомпозит дозволяє фотокаталітично виробляти  $H_2$  за допомогою видимого світла. Розроблений нанокompозит продемонстрував в одинадцять разів вищу генерацію  $H_2$  порівняно з індивідуальними наноструктурами  $TiO_2$ . Активність нанокompозиту

зумовлена його покращеною поглинальною здатністю у видимому діапазоні світла та пригніченням часу розпаду фотогенерованих електронів.

Фотоелектрохімічний метод розщеплення води за допомогою широко визнаного напівпровідникового фотокаталізатора  $\text{TiO}_2$  демонструє незначне поглинання видимого світла, що обумовлене широкою забороненою зоною й має високу швидкість рекомбінації пар електрон-дірка, що призводить до низької ефективності генерації водню. Пакистано-малайзійські автори [39] запропонували спосіб підвищення рівня виробництва водню шляхом синтезу гетероструктурних графенових квантових точок (ГКТ або GQD) та фотокаталізатора на основі  $\text{TiO}_2$ , модифікованого оксидом міді  $\text{CuO}$ . Це дозволило покращити властивості переносу заряду фотокаталізатора на основі  $\text{TiO}_2$ . Такі фотокаталізатори на основі модифікованого ГКТ та  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  були синтезовані гідротермальним методом. Розроблений фотокаталізатор на основі гетероструктури  $\text{CuO}/\text{GQD}@/\text{TiO}_2$  мав низьку ширину забороненої зони (2,16 eV) та покращене поглинання видимого світла (до  $\sim 745$  нм) разом зі зменшеною рекомбінацією носіїв заряду. Оптимізований тришаровий фотокаталізатор  $\text{CuO}/\text{GQD}@/\text{TiO}_2$  показав максимальне виробництво водню до 34466 мкмоль/ г·годин з ефективністю фотоперетворення близькою до 9 % [39].

### 1.3. Висновки з огляду літератури

З узагальнення проведеного в підрозділах 1.2 та 1.3 огляду літературних джерел слідує, що індивідуальний  $\text{TiO}_2$  та складні композиції за його участі проявляють високу фотокаталітичну активність і дозволяють ефективно розщеплювати велику кількість різноманітних забруднювачів води: антибіотики, барвники, формальдегід, неорганічні селенвмісні сполуки. Відповідні дані згруповано в табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Титан діоксид та композити на його основі як ефективні фотокаталітичні деструктори різних забруднювачів води

Фотокаталізатор	Забруднюючі речовини	Джерело
TiO <sub>2</sub>	Антибіотики (ципрофлоксацин, амоксицилін); нестероїдні протизапальні препарати (ібупрофен, диклофенак, напроксен, кетопрофен); інші лікарські препарати (ацетамінофен, карбамазепін, пропранолол)	[3]
TiO <sub>2</sub> /Ag	Антибіотик тетрациклін	[15]
TiO <sub>2</sub> /ZnO	Різні антибіотики	[30]
Pd-TiO <sub>2</sub> /ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Антибіотик ципрофлоксацин	[31]
TiO <sub>2</sub> -графіт	Антибіотик метронідазол	[32]
TiO <sub>2</sub>	Барвник метиленовий синій	[6]
TiO <sub>2</sub> /CuO	Барвник родамін Б	[29]
TiO <sub>2</sub>	Барвники метиленовий синій та тартразин	[33]
TiO <sub>2</sub>	Неорганічні селенвмісні сполуки	[34]
TiO <sub>2</sub>	Формальдегід	[6]

Іншим прикладом сучасного використання TiO<sub>2</sub> є виробництво зеленого водню [35-39]. У таких процесах реалізується принцип фотокаталітичного розщеплення води за допомогою титан діоксиду. Цей науковий напрямок вважається високоперспективним, адже при використанні водню, як енергоносія, не утворюються шкідливі для навколишнього середовища речовини, а натомість вивільняється майже втричі більше енергії, ніж при згоранні традиційних видів викопного палива [36].

Варто відмітити, що перспективність  $\text{TiO}_2$  підсилюється його економічною дешевизною та винятково високою хімічною стійкістю [3]. Серед низки кристалічних модифікацій титан діоксиду [12] перспективну фотокаталітичну активність демонструють тільки анатаз [6, 29, 34], брукіт [6] та рутил [14]. Визначенню термодинамічних та пружних властивостей зазначених поліморфів  $\text{TiO}_2$  присвячена дана робота.

## РОЗДІЛ 2. РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА

### Методи розрахункових досліджень та використаних інструментів

Рентгеноструктурні дані запозичували з відповідних літературних джерел, а саме для анатазу з [40, 41], для брукіту – з [42], для рутилу – з [43, 44]. Візуалізацію кристалічних структур [41-43] проводили за допомогою спеціалізованої програми VESTA 3 [45].

Розрахунки здійснювали з використанням власного підходу [1], який полягав у аналізі структурних [41-43] і термодинамічних [13] параметрів поліморфних різновидів титан діоксиду. Виявлені взаємозв'язки дозволили для найменш дослідженого брукіту спрогнозувати величини стандартної ізобарної теплоємності  $C_p$  (в температурному інтервалі  $T=298-2000$  К при атмосферному тиску  $p=1$  бар), стандартних ентальпії  $H$  та ентропії  $S$  (при  $T=298$  К й  $p=1$  бар). Інкременти ентальпії й ентропії, а також величини стандартних енергії Гіббса  $G$  та функції енергії Гіббса  $\Phi$  в діапазоні  $298-2000$  К розраховували за класичними формулами з [13]:

$$H(T) = H(298.15) + \int_{298.15}^{T_{\max}} C_p(T) dT, \quad (2.1)$$

де

$H(T)$  – температурна залежність стандартної ентальпії,

$T$  – абсолютна температура,

$H(298.15)$  – величина стандартної ентальпії при температурі 298.15 К,

$T_{\max}$  – максимальна абсолютна температура інтегрування (2000 К),

$$S(T) = S(298.15) + \int_{298.15}^{T_{\max}} \frac{C_p(T)}{T} dT, \quad (2.2)$$

де

$S(T)$  – температурна залежність стандартної ентропії,

$S(298.15)$  – величина стандартної ентальпії при температурі 298.15 К,

$$G(T) = H(T) - TS(T), \quad (2.3)$$

де

$G(T)$  – температурна залежність стандартної енергії Гіббса,

$$\Phi(T) = -[G(T) - H(298.15)]/T, \quad (2.4)$$

де

$\Phi(T)$  – температурна залежність стандартної функції енергії Гіббса.

Еластичні тензори з Material Project [46-50] візуалізувалися за допомогою інструменту ELATE [51-55]. Зображення та дані використовувались згідно умов ліцензії [56], яка передбачає незмінність скопійованих матеріалів.

## РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

### 3.1. Кристалоструктурні, термодинамічні та пружні властивості анатазної модифікації $\text{TiO}_2$

Анатазна модифікація  $\text{TiO}_2$  кристалізується в тетрагональній кристалічній системі, належить до просторової групи  $I4_1/amd$ . Має такі параметри елементарної кристалічної ґратки:  $a=b=3.7849 \text{ \AA}$ ,  $c=9.5022 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Об'єм елементарної комірки становить  $136.26 \text{ \AA}^3$ , а число формульних одиниць в ній рівне чотирьом. Рентгенівська густина анатазу становить  $3.89 \text{ г/см}^3$  [41].

Анатаз має структуру, подібну до  $\beta$ -нітриду ванадію. Атоми Титану зв'язані з шістьма еквівалентними атомами Оксигену, утворюючи суміш октаедрів  $\text{TiO}_6$  зі спільними кутами та ребрами. Кути нахилу октаедрів зі спільними кутами становлять  $25^\circ$ . Існують чотири коротші ( $1.94 \text{ \AA}$ ) та два довші ( $1.99 \text{ \AA}$ ) зв'язки Ti-O. Оксиген зв'язаний у спотвореній T-подібній геометрії з трьома еквівалентними атомами Титану [48].

Термодинамічні властивості анатазу добре висвітлені в джерелі [13]. Так, основні параметри мають такі величини:  $C_p(298.15)=55,271 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ,  $S(298.15)=49,907 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ,  $H(298.15)= -938,722 \text{ кДж/моль}$ ,  $G(298.15)= -953,602 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Phi(298.15)= -(G - H(298.15))/T=49,907 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$  [13].

Візуалізація елементарної кристалічної комірки анатазу представлена на рис. 3.1.

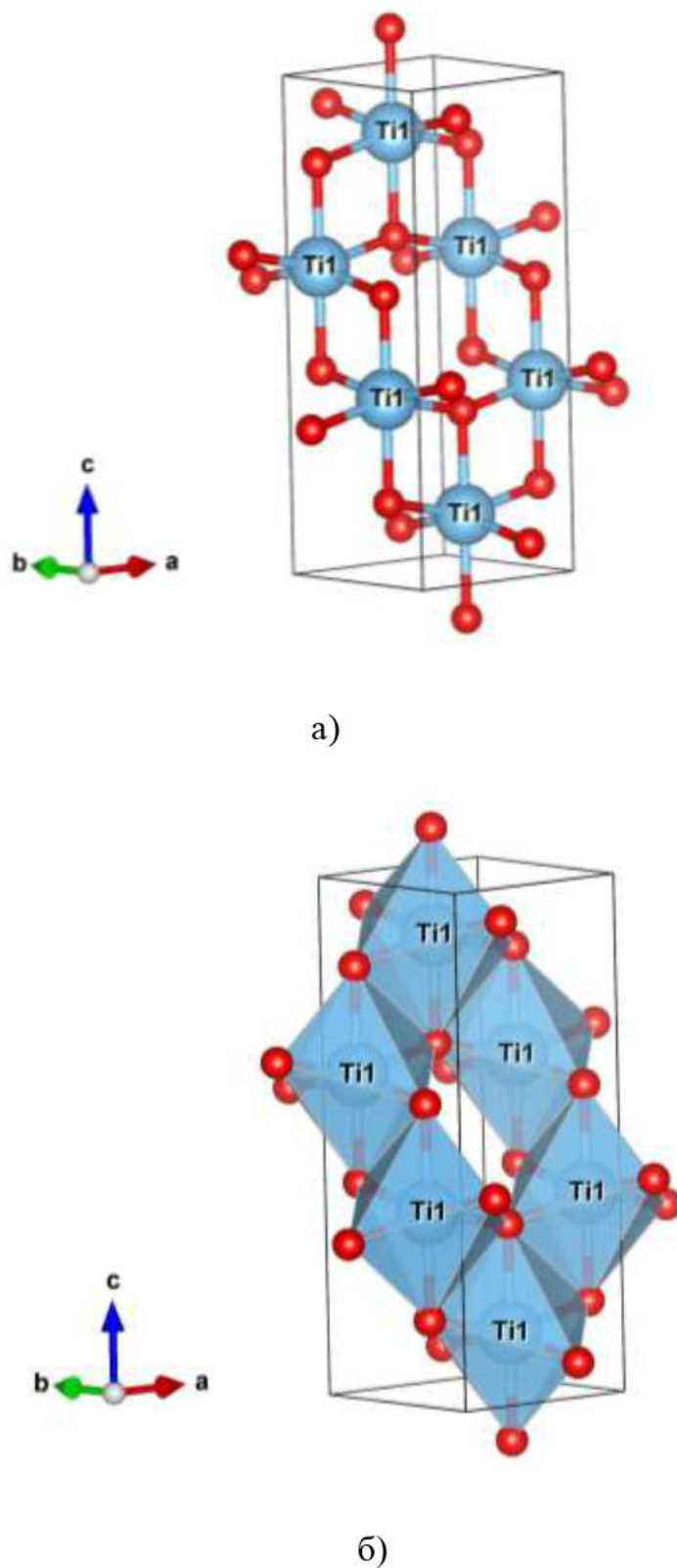


Рис. 3.1. Елементарна комірка анатазної модифікації  $\text{TiO}_2$ : атомний каркас (а) та поліедричне зображення (б) (візуалізація виконана за допомогою вихідних даних з [41] і програми VESTA 3 [45]).

Важливі для перспективних каталізаторів та протекторних покриттів пружні властивості [10] одержували за допомогою інструментів Materials Project [46-50] та ELATE [51-55]. Необхідні тензори жорсткості та податливості [48] для анатазу наведені нижче:

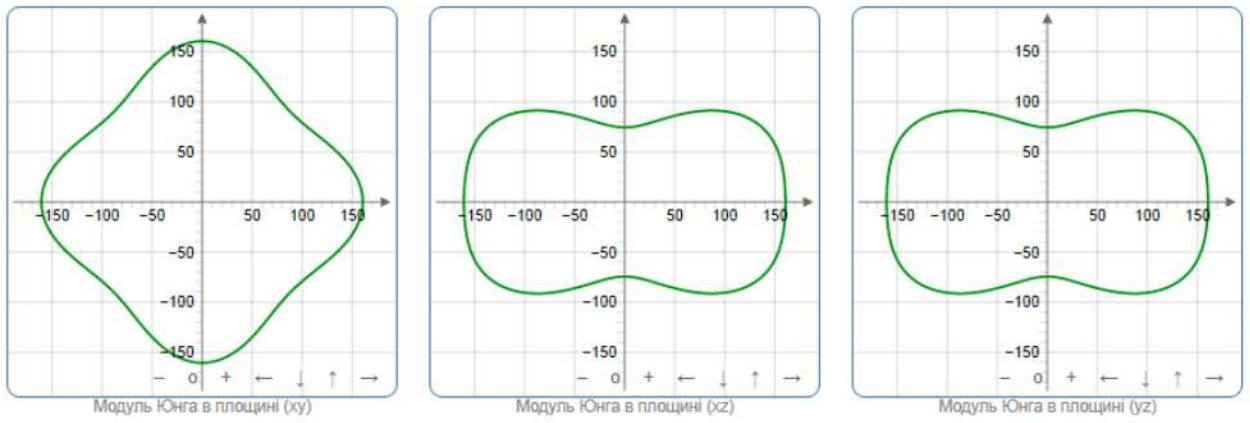
Тензор жорсткості (ГПа) для анатазної модифікації  $\text{TiO}_2$

321	149	141	0	0	0
149	321	141	0	0	0
141	141	185	0	0	0
0	0	0	47	0	0
0	0	0	0	47	0
0	0	0	0	0	58

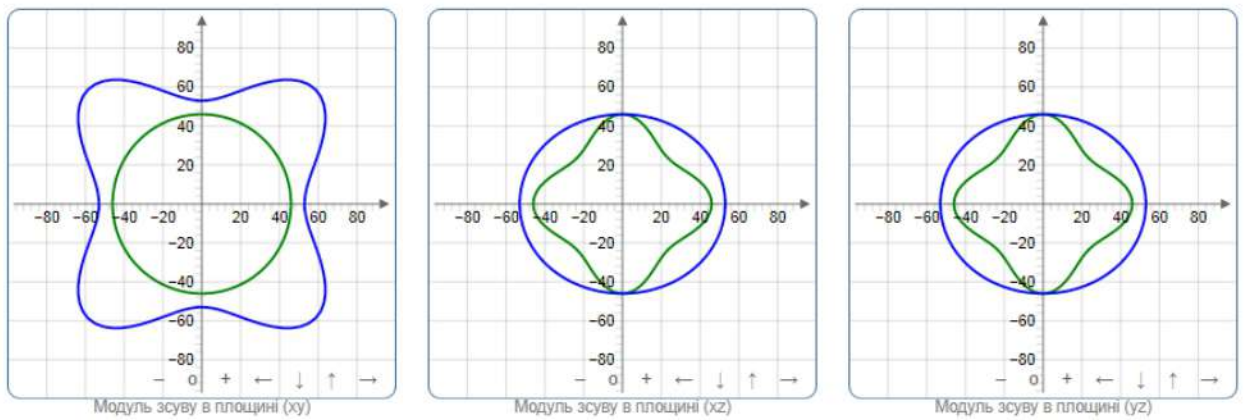
Тензор податливості ( $1/\text{ГПа}$ ) для анатазної модифікації  $\text{TiO}_2$

4.9	-0.9	-3	0	0	0
-0.9	4.9	-3	0	0	0
-3	-3	10	0	0	0
0	0	0	21.4	0	0
0	0	0	0	21.4	0
0	0	0	0	0	17.2

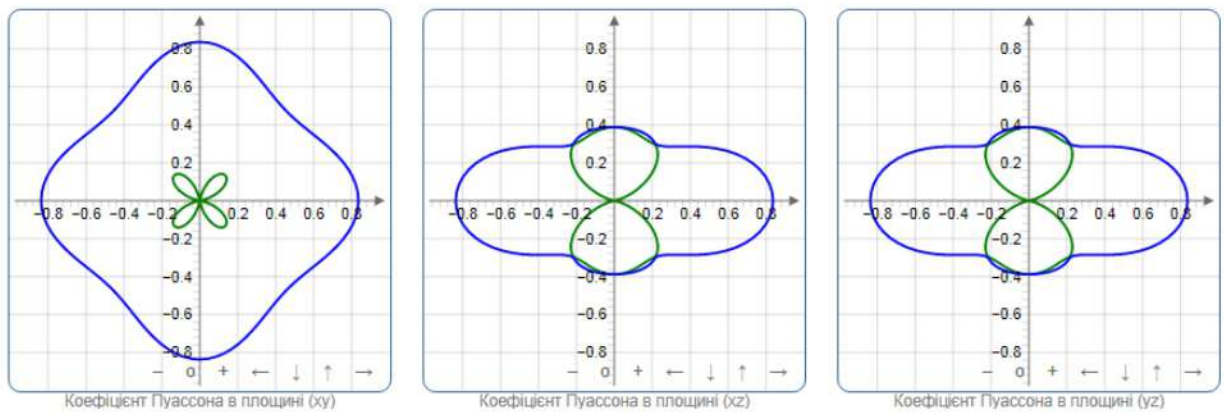
Середні величини пружних констант для анатазної модифікації  $\text{TiO}_2$  [48] є наступними: об'ємний модуль 179 ГПа, модуль зсуву 55 ГПа, відношення Пуассона 0,36. Двовимірна візуалізація пружних властивостей наведена на рис. 3.2, а тривимірна – на рис. 3.3-3.4.



а)



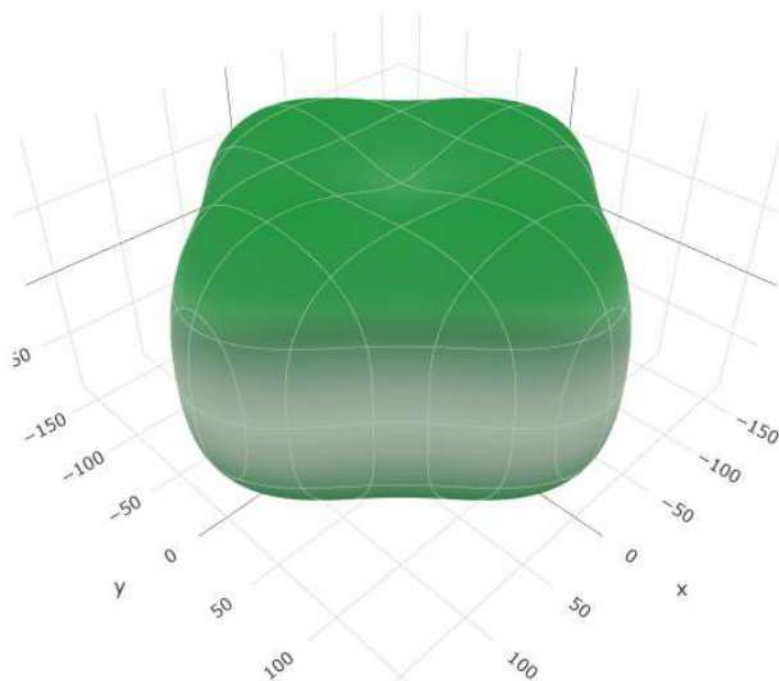
б)



в)

Рис. 3.2. Площинні залежності пружних модулів анатазу: модуля Юнга (а), модуля зсуву (б), коефіцієнта Пуассона (в) (використано ресурси з Materials Project [46-48] та інструмент ELATE [51, 55]).

а)



б)

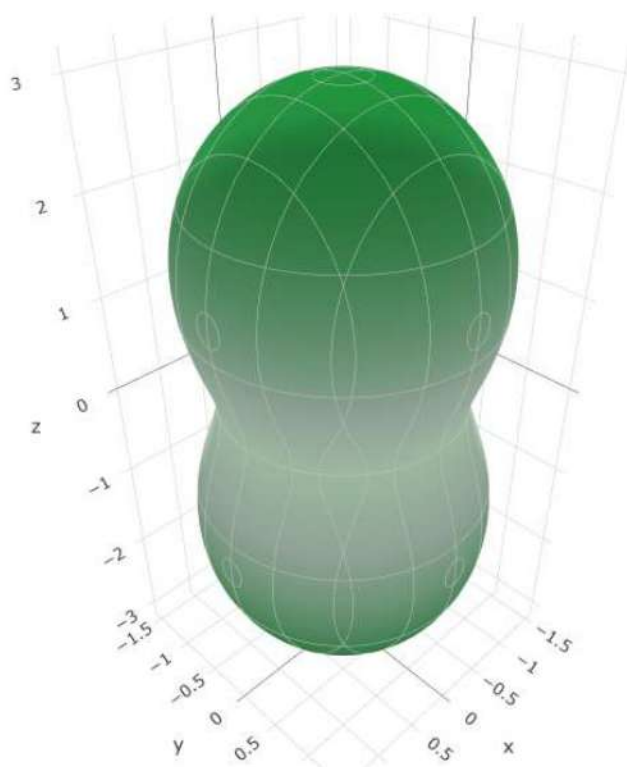
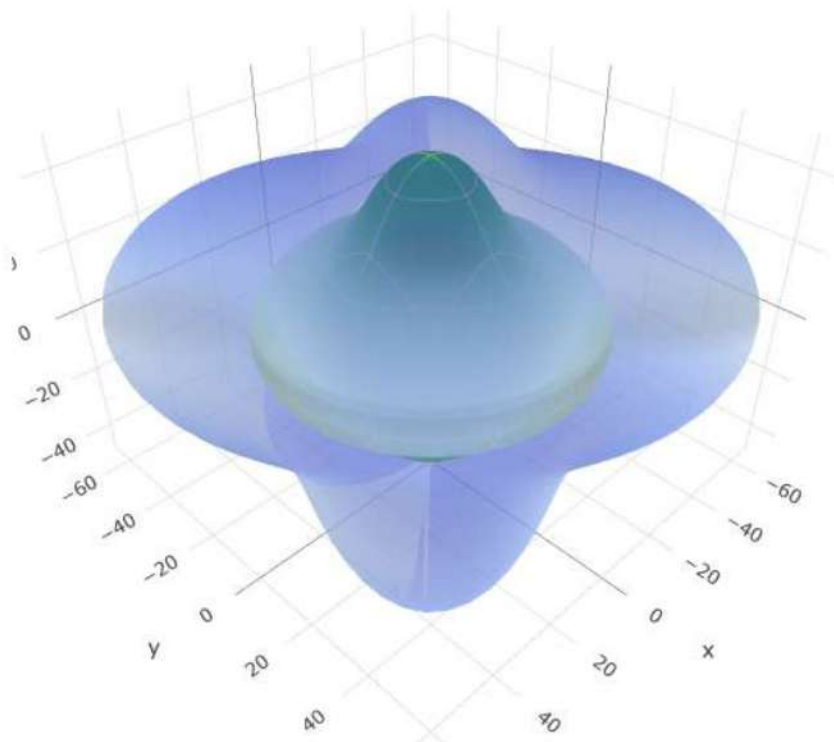


Рис. 3.3. Тривимірна візуалізація модуля Юнга (а) та лінійної стисливості (б) для анатазної модифікації  $\text{TiO}_2$  (використано ресурси з Materials Project [46-48] та інструмент ELATE [51, 54, 55]).

а)



б)

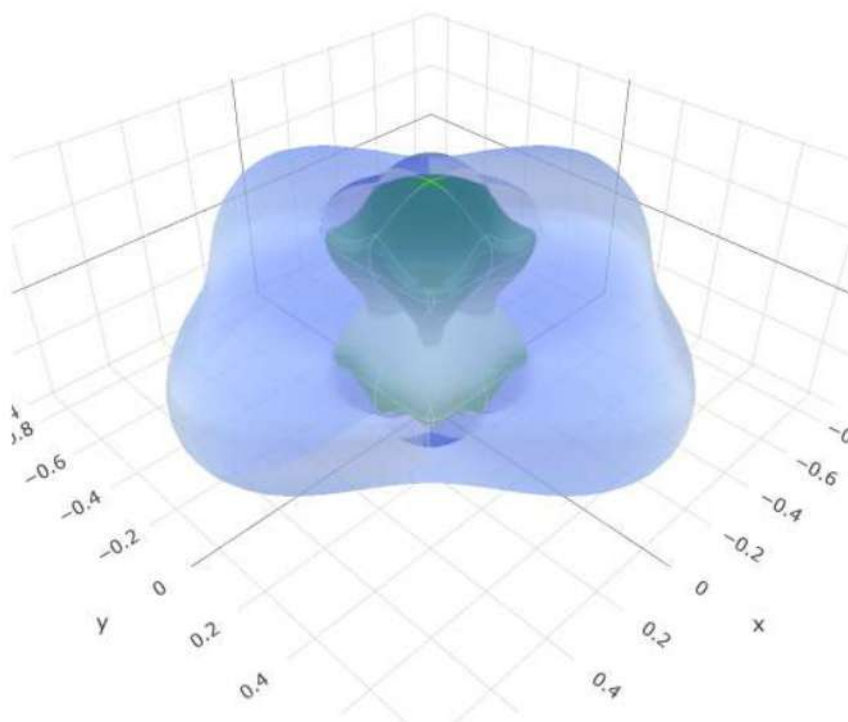


Рис. 3.4. Тривимірна візуалізація модуля зсуву (а) та коефіцієнта Пуассона (б) для анатазної модифікації  $\text{TiO}_2$  (використано ресурси з Materials Project [46-48] та інструмент ELATE [51, 54, 55]).

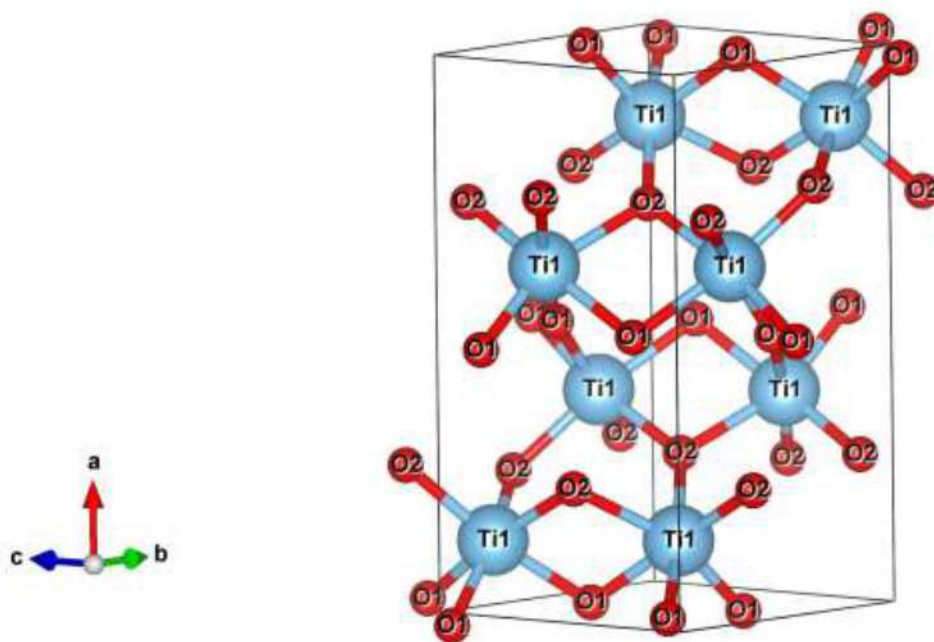
### 3.2. Кристалоструктурні, термодинамічні та пружні властивості брукітної модифікації $\text{TiO}_2$

Титан діоксид  $\text{TiO}_2$  брукітної модифікації має структуру подібну до  $\beta$ -нітриду ванадію та кристалізується в орторомбічній кристалічній системі, належачи до просторової групи  $Pbca$ . Кожен атом Титану зв'язаний з шістьма атомами Оксигену, утворюючи суміш октаедрів  $\text{TiO}_6$  зі спільними кутами та ребрами. Кути нахилу октаедричних елементів зі спільними кутами знаходяться в межах від  $21^\circ$  до  $56^\circ$ . Існує певний розкид відстаней зв'язків  $\text{Ti}-\text{O}$  від 1,87 до 2,05 Å. При цьому наявні дві нееквівалентні позиції  $\text{O}^{2-}$ . У першій позиції атом Оксигену зв'язаний у спотвореній тригональній площинній геометрії з трьома еквівалентними атомами Титану. Водночас, у другій позиції  $\text{O}^{2-}$  зв'язаний у спотвореній T-подібній геометрії з трьома еквівалентними атомами  $\text{Ti}^{4+}$  [49].

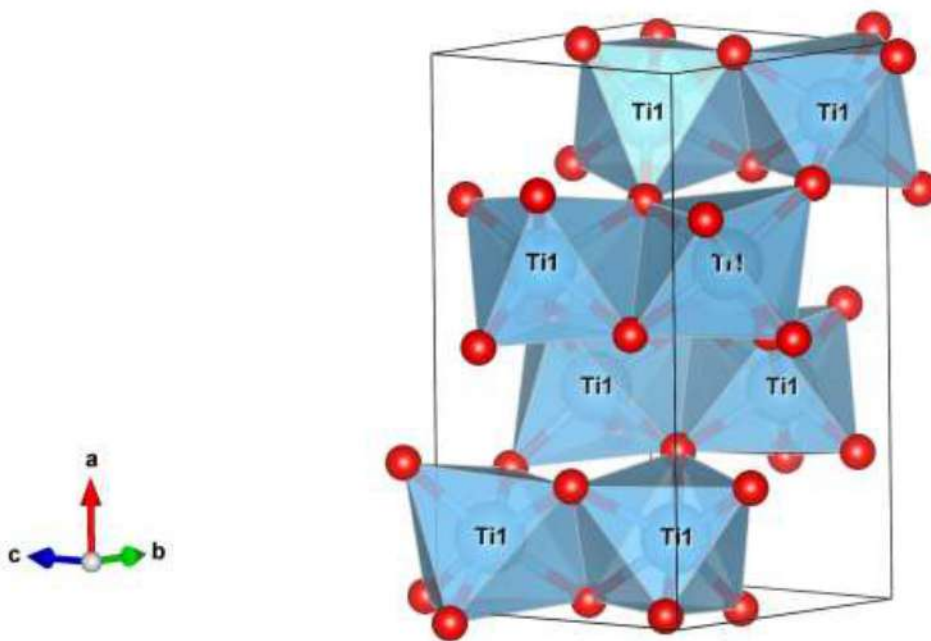
Брукітна модифікація титан діоксиду має такі параметри елементарної кристалічної ґратки:  $a=9.174$  Å,  $b=5.449$  Å,  $c=5.138$  Å,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Об'єм елементарної комірки становить  $256.84$  Å<sup>3</sup>, а число формульних одиниць в ній рівне восьми. Рентгенівська густина брукіту становить  $4.13$  г/см<sup>3</sup> [42].

Візуалізація елементарної кристалічної комірки анатазу представлена на рис. 3.5.

Термодинамічні властивості брукітної модифікації титан діоксиду відсутні в літературних джерелах [13]. У зв'язку з цим, базові параметри оцінювали в даній роботі (див. розділ 2). Результати згруповані в табл. 3.1 та 3.2 та опубліковані в [1]. Відмітимо, що спрогнозовані похибки розрахунків не виходять за межі 1 %. Температурні залежності для деяких із основних величин (стандартних ізобарної теплоємності та ентропії) у інтервалі 298–2000 К наведені на рис. 3.6, 3.7.



a)



б)

Рис. 3.5. Елементарна комірка брукітної модифікації TiO<sub>2</sub>:  
атомний каркас (а) та поліедричне зображення (б)  
(візуалізація виконана за допомогою  
вихідних даних з [42] і програми VESTA 3 [45])

Таблиця 3.1. Величини ізобарної теплоємності, інкремента ентальпії та стандартної ентальпії при різних температурах для брукіту

$T$ , К	$C_p$ , Дж/(моль×К)	$H(T) - H(298)$ , кДж/моль	$H$ , кДж/моль
298	55,149	0	-943,096
300	55,338	0,110	-942,986
400	63,043	6,030	-937,066
500	67,462	12,555	-930,541
600	70,193	19,438	-923,658
700	72,008	26,548	-916,548
800	73,290	33,812	-909,284
900	74,245	41,189	-901,907
1000	74,986	48,651	-894,445
1100	75,583	56,179	-886,917
1200	76,080	63,762	-879,334
1300	76,504	71,392	-871,704
1400	76,875	79,061	-864,035
1500	77,206	86,765	-856,331
1600	77,506	94,500	-848,596
1700	77,781	102,265	-840,831
1800	78,038	110,055	-833,041
1900	78,279	117,871	-825,225
2000	78,508	125,710	-817,386

З табл. 3.1 видно, що величини ізобарної теплоємності та інкрементів ентальпії зростають з підвищенням температури, а величини стандартної ентальпії набувають менш від'ємних значень. Подібна закономірність характерна для більшості оксидів, а також альтернативних кристалічних модифікацій (анатазної та рутильної) титан діоксиду  $TiO_2$  [13].

Таблиця 3.2. Величини енергії Гіббса, функції енергії Гіббса та зв'язаної енергії при різних температурах для брукіту

$T$ , К	$G$ , кДж/моль	$\Phi$ , Дж/(моль $\times$ К)	$ST$ , кДж/моль
298	-958,000	50,013	14,904
300	-958,101	50,383	15,115
400	-964,059	52,408	26,993
500	-971,607	57,022	41,066
600	-980,497	62,335	56,839
700	-990,560	67,806	74,012
800	-1001,670	73,218	92,386
900	-1013,671	78,417	111,764
1000	-1026,477	83,381	132,032
1100	-1040,072	88,160	153,155
1200	-1054,332	92,697	174,998
1300	-1069,216	97,015	197,512
1400	-1084,720	101,160	220,685
1500	-1100,729	105,089	244,398
1600	-1117,207	108,819	268,611
1700	-1134,220	112,426	293,389
1800	-1151,699	115,891	318,658
1900	-1169,566	119,195	344,341
2000	-1187,850	122,277	370,464

З табл. 3.2 слідує, що величини стандартної енергії Гіббса з підвищенням температури набувають більш від'ємних значень. При цьому величини функції енергії Гіббса та зв'язаної енергії зростають при цих же умовах. Подібна закономірність також характерна для інших поліморфних різновидів (анатазної та рутильної) титан діоксиду  $TiO_2$  [13].

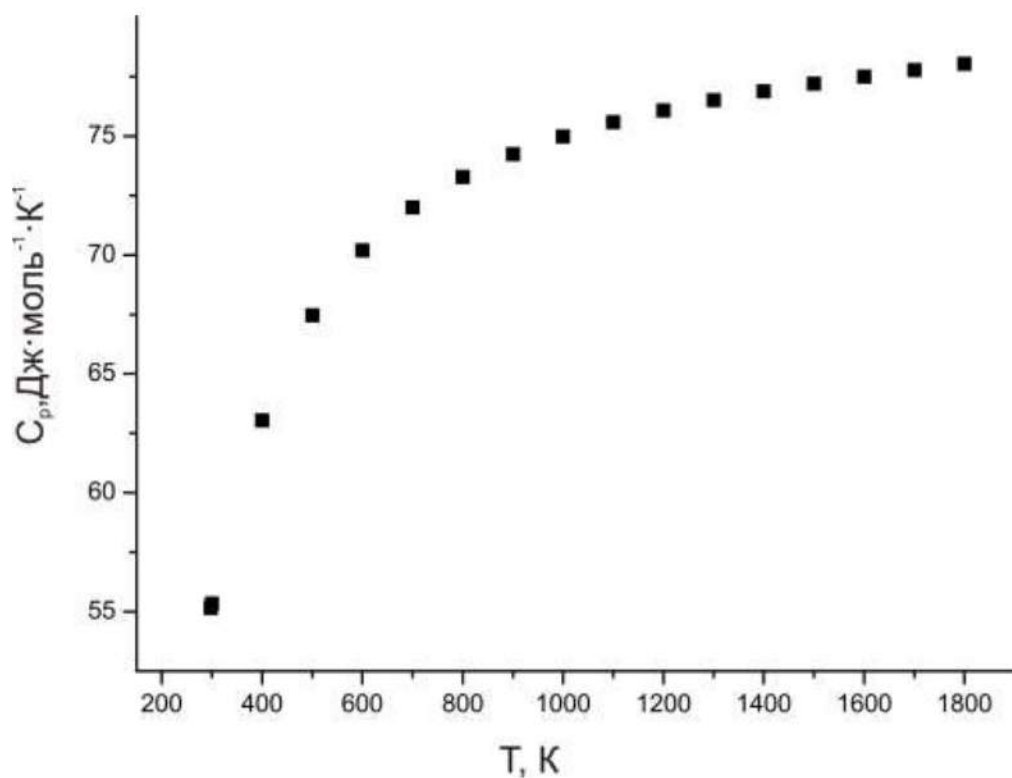


Рис. 3.6. Розрахована температурна залежність ізобарної теплоємності для брукіту.

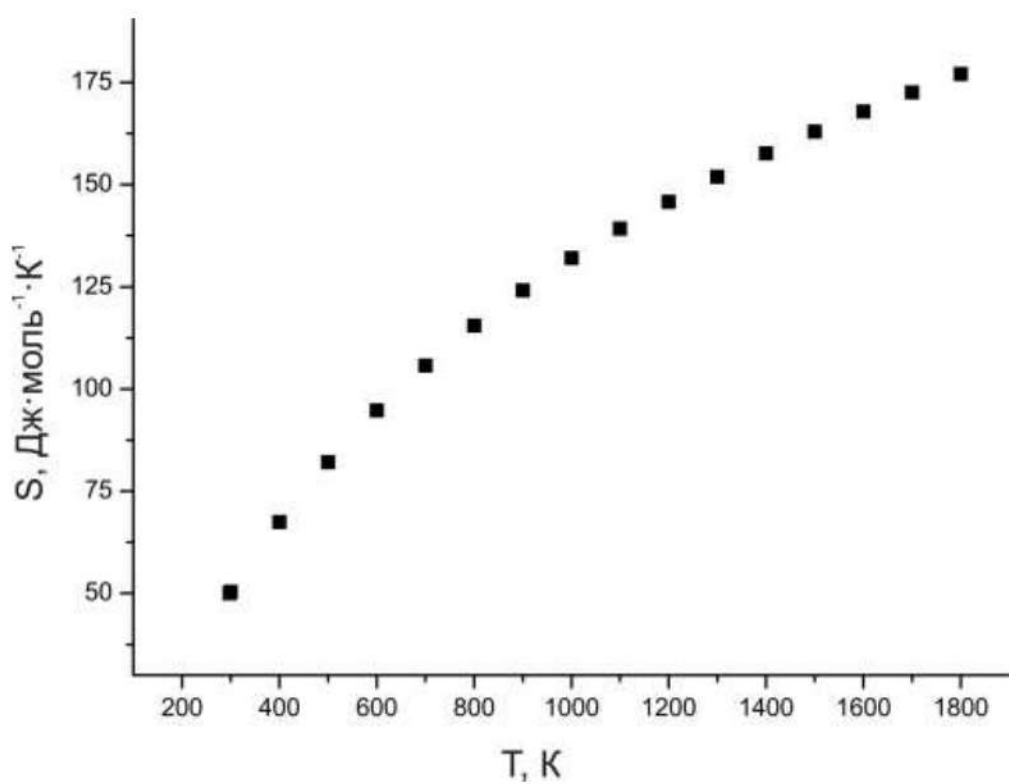


Рис. 3.7. Розрахована температурна залежність стандартної ентропії для брукіту.

Пружні властивості для брукіту одержували за допомогою інструментів Materials Project [46-50] та ELATE [51-55]. Необхідні тензори жорсткості та податливості [49] наведені нижче:

Тензор жорсткості (ГПа) для брукітної модифікації  $\text{TiO}_2$

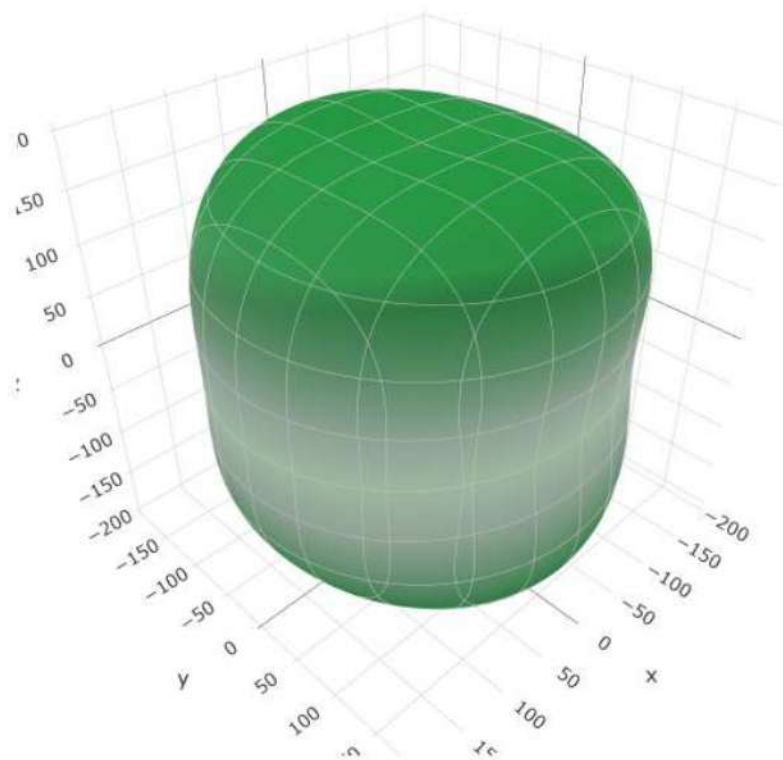
278	143	132	0	0	0
143	286	157	0	0	0
132	157	289	0	0	0
0	0	0	93	0	0
0	0	0	0	96	0
0	0	0	0	0	70

Тензор податливості (1/ГПа) для брукітної модифікації  $\text{TiO}_2$

5	-2	-1	0	0	0
-2	6	-2	0	0	0
-1	-2	5	0	0	0
0	0	0	12	0	0
0	0	0	0	12	0
0	0	0	0	0	16

Середні величини пружних констант для брукітної модифікації  $\text{TiO}_2$  [49] є наступними: об'ємний модуль 191 ГПа, модуль зсуву 79 ГПа, відношення Пуассона 0,32. Тривимірна візуалізація пружних властивостей наведена на рис. 3.8, 3.9.

а)



б)

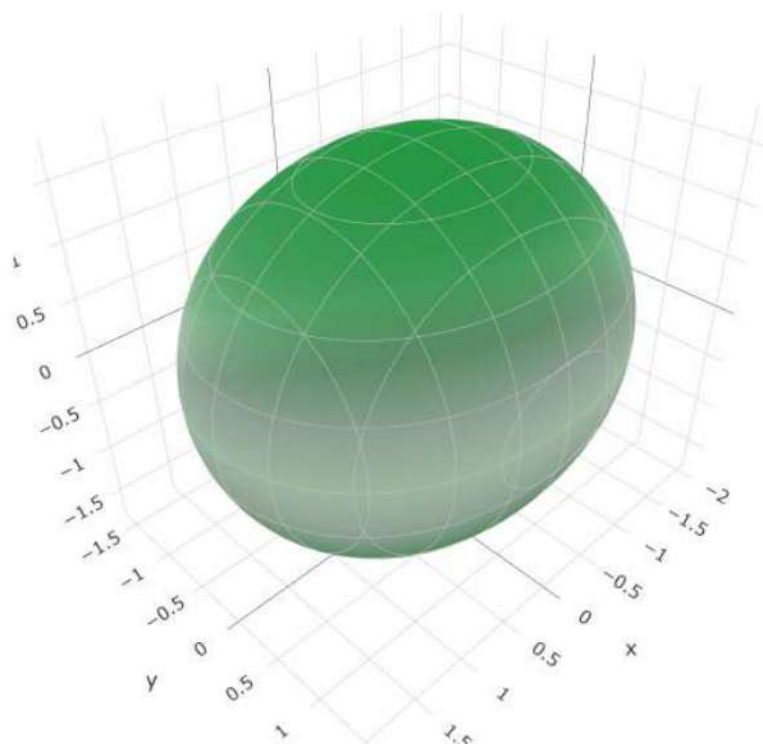
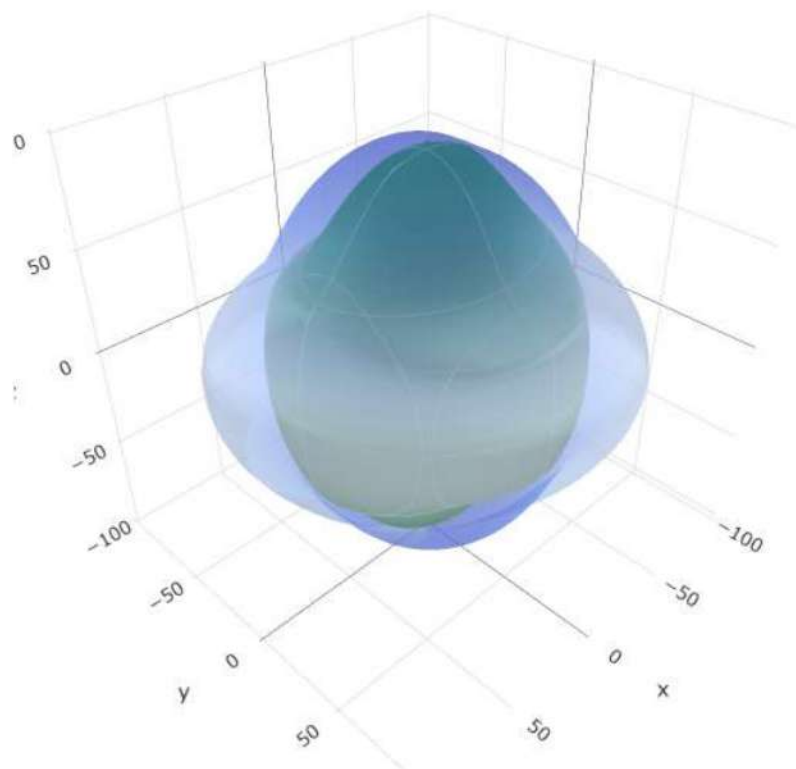


Рис. 3.8. Тривимірна візуалізація модуля Юнга (а) та лінійної стисливості (б) для брукітної модифікації  $\text{TiO}_2$  (використано ресурси з Materials Project [46, 47, 49] та інструмент ELATE [52, 54, 55]).

а)



б)

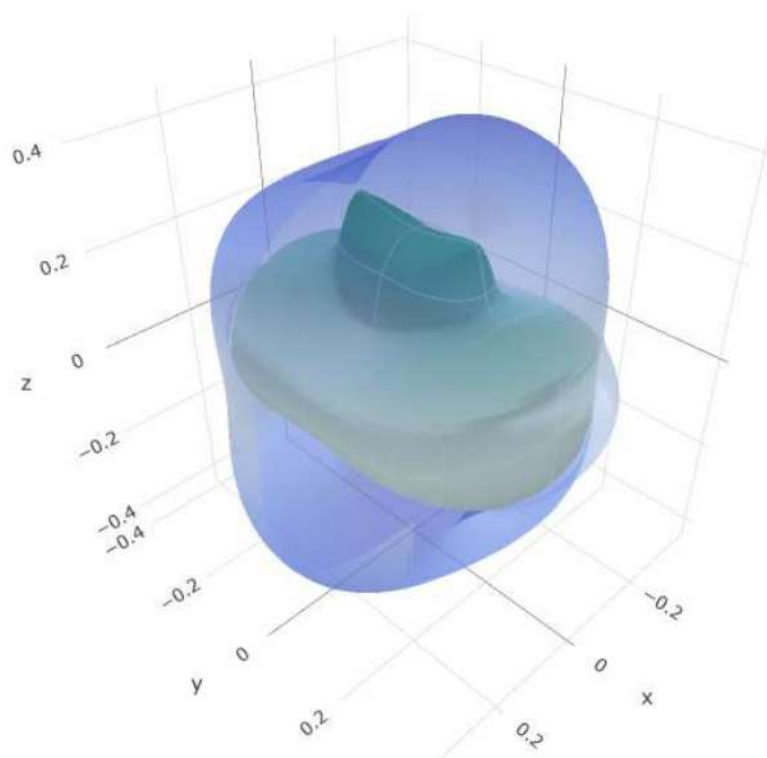


Рис. 3.9. Тривимірна візуалізація модуля зсуву (а) та коефіцієнта Пуассона (б) для брукітної модифікації  $\text{TiO}_2$  (використано ресурси з Materials Project [46, 47, 49] та інструмент ELATE [52, 54, 55]).

### 3.3. Кристалоструктурні, термодинамічні та пружні властивості рутильної модифікації $\text{TiO}_2$

Титан діоксид структурної модифікації рутилу кристалізується в тетрагональній кристалічній системі у просторовій групі  $P4_2/mnm$ . Іон  $\text{Ti}^{4+}$  зв'язаний з шістьма еквівалентними атомами  $\text{O}^{2-}$ , утворюючи суміш октаедрів  $\text{TiO}_2$  зі спільними кутами та ребрами. Кути нахилу октаедрів становлять  $49^\circ$ . Існують чотири коротші ( $1.95 \text{ \AA}$ ) та два довші ( $1.98 \text{ \AA}$ ) за довжинами зв'язки  $\text{Ti-O}$ .  $\text{O}^{2-}$  зв'язаний у спотвореній тригональній планарній геометрії з трьома еквівалентними атомами  $\text{Ti}^{4+}$  [50].

Рутильна модифікація титан діоксиду має такі параметри елементарної кристалічної ґратки:  $a=b=4.6009 \text{ \AA}$ ,  $c=2.9633 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Об'єм елементарної комірки становить  $62.73 \text{ \AA}^3$ , а число формульних одиниць в ній рівне двом. Рентгенівська густина рутилу становить  $4.23 \text{ г/см}^3$  [43].

Термодинамічні властивості рутилу добре висвітлені в джерелі [13].

Так, основні параметри мають такі величини:  $C_p(298.15)=55,103 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ,  $S(298.15)=50,292 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ,  $H(298.15)= -944,747 \text{ кДж/моль}$ ,  $G(298.15)= -959,741 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Phi(298.15)= -(G - H(298.15))/T=50,292 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$  [13].

Візуалізація елементарної кристалічної комірки рутилу представлена на рис. 3.10.

Пружні константи для рутильної модифікації  $\text{TiO}_2$  [50] є наступними: об'ємний модуль  $209 \text{ ГПа}$ , модуль зсуву  $107 \text{ ГПа}$ , відношення Пуассона  $0,28$ . Відповідна візуалізація представлена на рис. 3.11, 3.12.

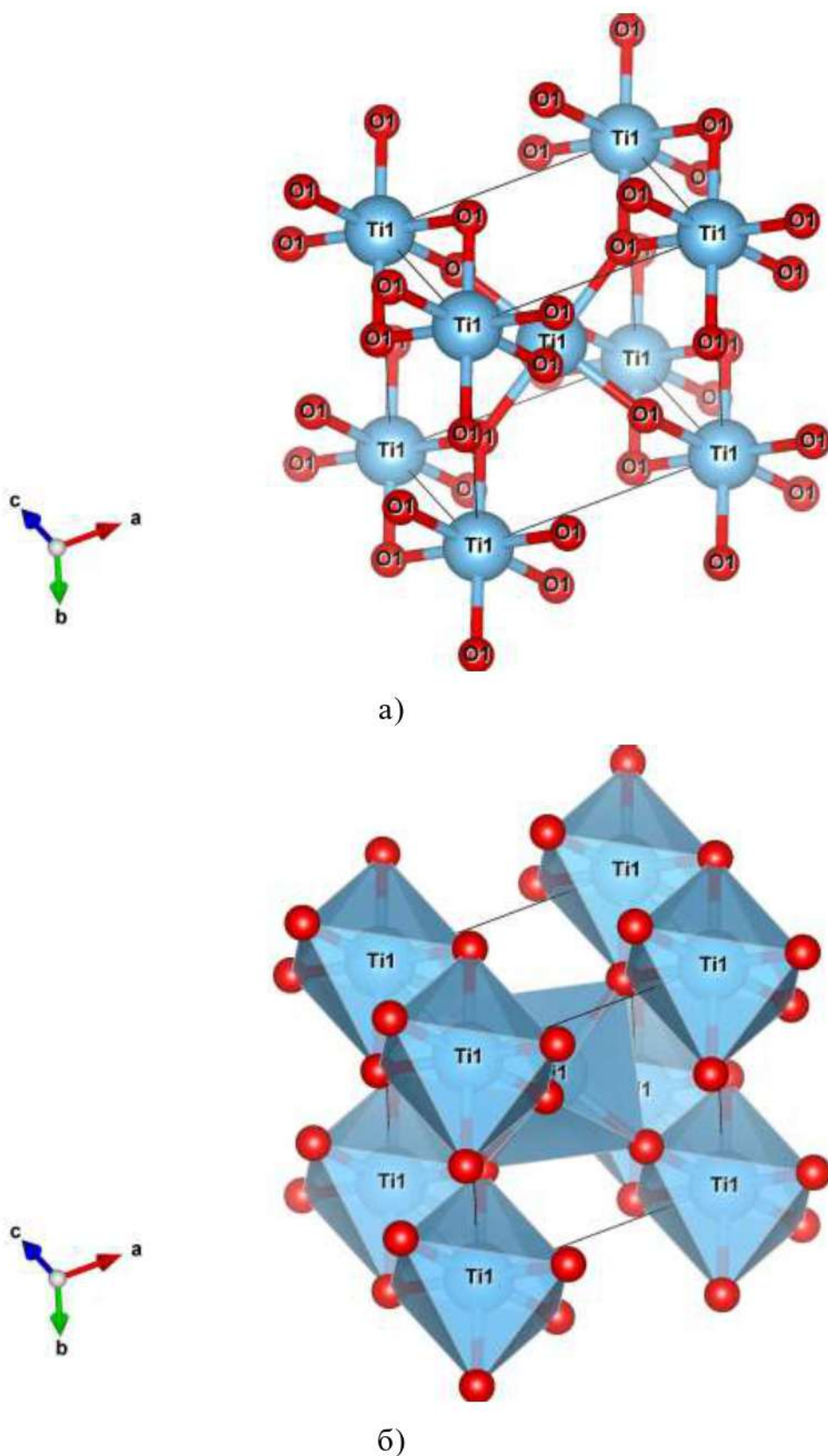
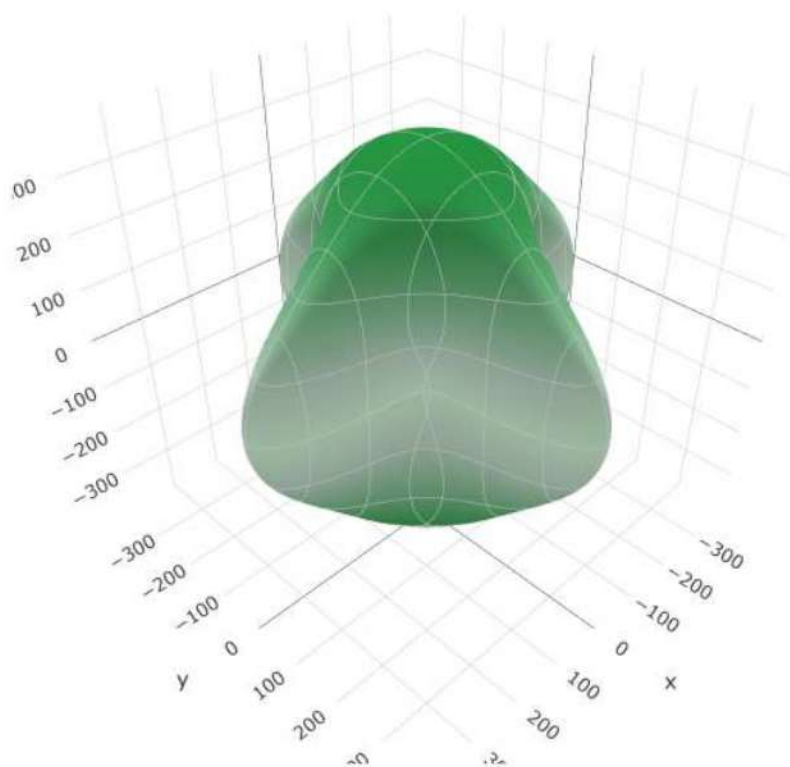


Рис. 3.10. Елементарна комірка рутильної модифікації TiO<sub>2</sub>: атомний каркас (а) та поліедричне зображення (б) (візуалізація виконана за допомогою вихідних даних з [43] і програми VESTA 3 [45]).

а)



б)

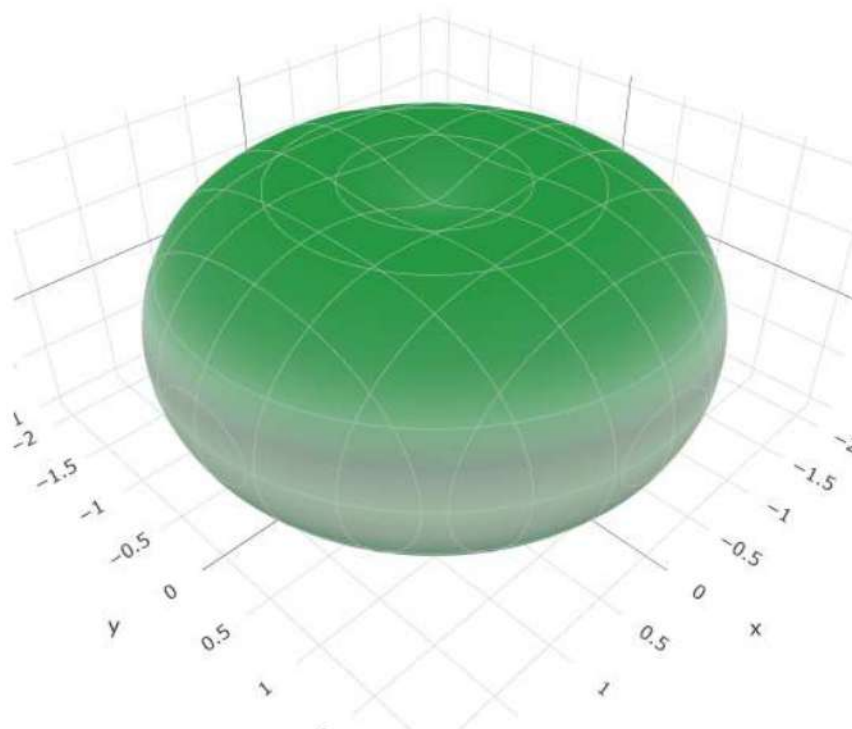
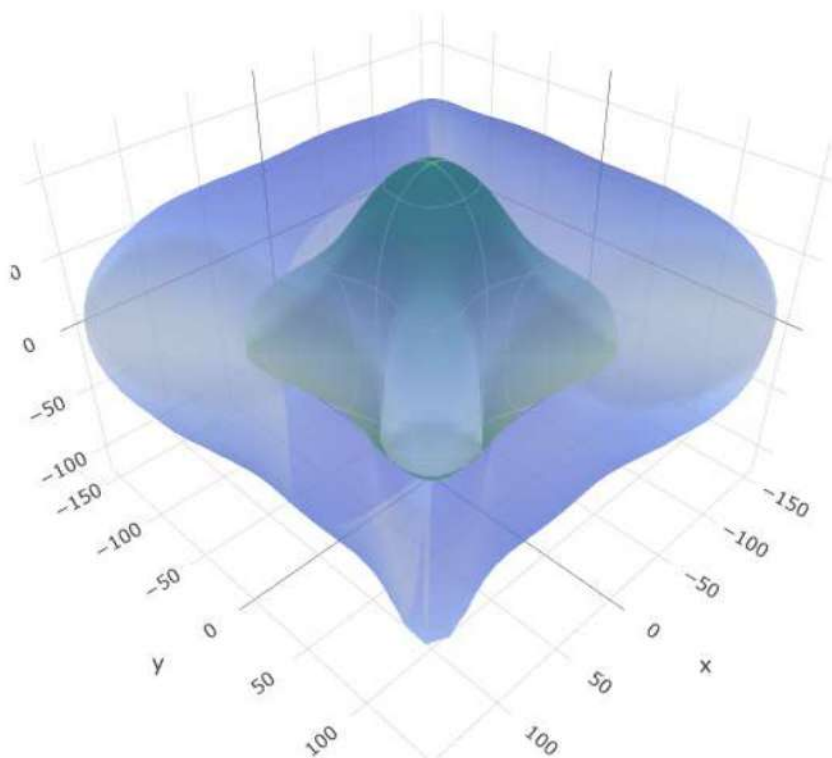


Рис. 3.11. Тривимірна візуалізація модуля Юнга (а) та лінійної стисливості (б) для рутильної модифікації  $\text{TiO}_2$  (використано ресурси з Materials Project [46, 47, 50] та інструмент ELATE [53-55]).

а)



б)

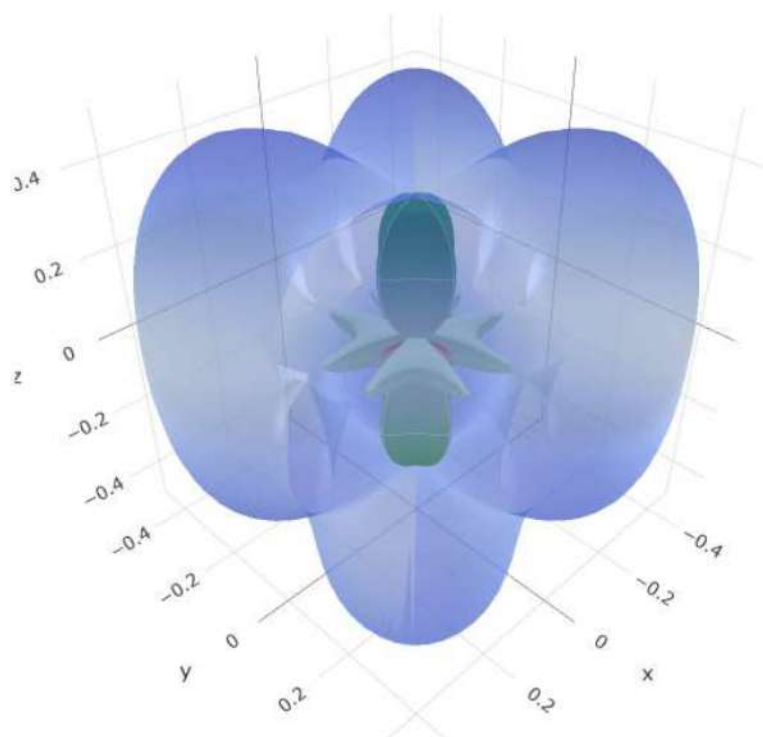


Рис. 3.12. Тривимірна візуалізація модуля зсуву (а) та коефіцієнта Пуассона (б) для рутильної модифікації  $\text{TiO}_2$  (використано ресурси з Materials Project [46, 47, 50] та інструмент ELATE [53-55]).

## ВИСНОВКИ

1. Здійснено пошук та аналіз сучасних напрямків практичного використання титан діоксиду. Встановлено, що фотокаталізатори на його основі здатні ефективно спричиняти фотодеструкцію багатьох забруднювачів навколишнього середовища, а саме антибіотиків, барвників, селенвмісних неорганічних сполук та інших.
2. Виявлено взаємозалежності між кристалоструктурними, термодинамічними та пружними властивостями для анатазу, брукіту та рутилу. Це дозволило вперше для брукітної модифікації  $TiO_2$  розрахувати низку термодинамічних властивостей: температурні залежності ізобарної теплоємності, стандартних ентальпії, ентропії, енергії Гіббса та інших.
3. Визначено основні термодинамічні та пружні властивості для трьох кристалічних модифікацій титан діоксиду, що дозволить окреслити нові напрямки їх потенційного використання.

## РЕЗЮМЕ

Аналіз сучасних напрямків практичного використання титан діоксиду показав, що фотокаталізатори на його основі здатні спричиняти фотодеструкцію багатьох органічних та неорганічних забруднювачів навколишнього середовища, а саме антибіотиків, барвників, селенвмісних сполук та інших. Виявлено взаємозалежності між кристалоструктурними, термодинамічними та пружними властивостями для трьох базових кристалічних модифікацій анатазу, брукіту та рутилу. Це дозволило вперше для брукітної модифікації  $\text{TiO}_2$  розрахувати низку термодинамічних властивостей у температурному інтервалі 298-2000 К: ізобарну теплоємність, стандартні ентальпію, ентропію, енергію Гіббса та інші. Для анатазу, брукіту та рутилу наведено величини основних пружних параметрів, а саме модуля Юнга, модуля стисливості, модуля зсуву, коефіцієнта Пуассона. Представлено об'ємні зображення для зазначених пружних характеристик трьох основних модифікацій  $\text{TiO}_2$ . Наведені дані важливі для розробки оптимальних умов практичного використання анатазу, брукіту та рутилу.

**Ключові слова:** титан діоксид, анатаз, брукіт, рутит, термодинамічні функції, пружні властивості.

## SUMMARY

The analysis of modern directions of practical use of titanium dioxide has shown that photocatalysts based on it are capable of causing photodestruction of many organic and inorganic environmental pollutants, namely antibiotics, dyes, selenium-containing compounds, and others. The interdependencies between crystalline, thermodynamic, and elastic properties for the three basic crystal modifications of anatase, brookite, and rutile were revealed. This made it possible to calculate a number of thermodynamic properties in the temperature range 298-2000 K for the first time for the brookite modification of  $\text{TiO}_2$ : isobaric heat capacity, standard enthalpy, entropy, Gibbs energy, and others. For anatase, brookite, and rutile, the values of the main elastic parameters, namely Young's modulus, compressibility modulus, shear modulus, and Poisson's ratio, are given. Three-dimensional images for these elastic characteristics of the three main modifications of  $\text{TiO}_2$  are presented. These data are important for the development of optimal conditions for the practical use of anatase, brookite, and rutile.

**Key words:** titanium dioxide, anatase, brookite, rutile, thermodynamic functions, elastic properties.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Магада О.В., Козьма А.А., Голуб Н.П. Оцінка термодинамічних властивостей для брукітної модифікації комерційного фотокаталізатора  $\text{TiO}_2$ . Підсумкова наукова студентська конференція ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології» (22 травня 2025 р.): Програма і тези доповідей. – Ужгород: вид. «Говерла», 2025. С. 50.
2. Козьма А.А. Деякі аспекти сучасного фотокаталізу. *Scientific Collection «InterConf+»*. 2024, 46(205). 407-414. DOI: <https://doi.org/10.51582/interconf.19-20.06.2024.038>
3. Shah, R.; Khan, D.; Al-Anazi, A.; Ahmad, W.; Ullah, I.; Shah, N.S.; Khan, J.A. Non-metal doped ZnO and  $\text{TiO}_2$  photocatalysts for visible light active degradation of pharmaceuticals and hydrogen production: A review. *Applied Catalysis O: Open*. 2025, 204. 207043. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcato.2025.207043>
4. Moghni, N.; Khalaf, H.; Menseri, O.; Boutoumi, H.; Boudali, R.; Dif, F.; Boucheffa, Y. One-pot green synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles using *Inula Viscosa* leaf extract as an efficient photocatalyst for organic dyes removal, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2025, 461. 116158, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.116158>
5. Wadjeam, P.; Reungsang, A.; Imai, Ts.; Plangklang, P. Co-digestion of cassava starch wastewater with buffalo dung for bio-hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019, 44(29). 14694-14706. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.138>
6. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Остафійчук Б.К., Годлевська М.А., Воробйов С.І., Мокляк В.В., Федорченко С.В. Фотокаталітичні властивості нанокмпозитів анатаз/брукіт. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології (Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii)*. 2017, 15(4). 663-674.
7. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Кіш Ю.Ю., Густа С.І., Кузнецова А.О. ІЧ-спектроскопічний аналіз складних оксидних каталізаторів

типу  $x\text{CrPO}_4\text{yNi}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. **2018**. 1(39). С. 77-82.

8. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гурч А.В., Козьма А.А., Соломон А.М., Кузнецова А.О., Рентгенівський фазовий аналіз складного оксидного каталізатора  $50\%\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 50\%\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. **2021**, 2(46). С. 92-97.

9. Козьма А.А. Оксидні фотокаталізатори для захисту та відновлення навколишнього середовища. *Грааль науки*. **2024**, (41). С. 232-234. DOI: <https://doi.org/10.36074/grail-of-science.05.07.2024.036>

10. Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. Київ: *Наукова думка*, **2008**. 424 с.

11.  $\text{TiO}_2$ . Режим доступу: [https://uk.m.wikipedia.org/wiki/Оксид\\_титану\(IV\)](https://uk.m.wikipedia.org/wiki/Оксид_титану(IV))

12. Murray, J.L.; Wriedt, H.A. The O–Ti (Oxygen–Titanium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. **1987**, 8. 148-165. <https://doi.org/10.1007/BF02873201>

13. Barin, Ihsan; Platzki, Gregor. Thermochemical data of pure substances, 3<sup>rd</sup> edn. Weinheim, Germany: *VCH Publishers*, **1995**. 1900 p.

14. Yamazaki, S.; Kutoh, M.; Yamazaki, Y.; Fujitsuka, M. Cocatalyst Modification of Rutile  $\text{TiO}_2$  Nanorods for Photocatalytic Water Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, **2024**, 128, 2426-2434. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c07413>

15. Zhu, Yu-ke; Wu, Li-guang; Chen, Huali; Guo, Hai-Chang; Zheng, Renhua; Wang, Ting. The Photocatalytic Degradation Mechanism for Organic Pollutants in Seawater and the Fabrication of Catalyst-Loaded Floating Spheres for Effectively Removing Tetracycline. *Journal of Physical Chemistry C*, **2024**, 128, 2493-2505. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c00121>

16. Лекція 9. Фотокаталізатори та фотокаталітичні методи очищення води та повітря / Автори лекції не вказані. Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника. Режим доступу: [https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2018/04/Лекц\\_я-9.-Фотокатал\\_затори.pdf](https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2018/04/Лекц_я-9.-Фотокатал_затори.pdf)

17. Kaminski, W.; Marszalek, J.; Tomczak E. Water desalination by pervaporation – Comparison of energy consumption. *Desalination*. **2018**, *433*, 89-93. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.014>
18. Majumder, A.; Gupta, A.K.; Sillanpää, M. Insights into kinetics of photocatalytic degradation of neurotoxic carbamazepine using magnetically separable mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified Al-doped ZnO: Delineating the degradation pathway, toxicity analysis and application in real hospital wastewater, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2022**, *648*. 129250. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129250>
19. Ovcharov, M.L., Mishura, A.M.; Granchak, V.M. Photocatalytic Activity of Electrochemically Formed Ag<sub>2</sub>O in the Process of CO<sub>2</sub> Reduction with Water Vapor Under the Effect of Visible Light. *Theoretical and Experimental Chemistry*. **2023**, *59*, 112-119. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11237-023-09770-9>
20. Zazhigalov, V.O.; Brazhnyk, D.V.; Sachuk, O.V. *et al.* Photocatalytic Properties of Zinc Oxide Prepared by Combustion of Jellied Precursor. *Theoretical and Experimental Chemistry*, **2023**, *59*, 25-31. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11237-023-09761-w>
21. Sethi, S.; Dhir, A.; Arora, V. Photocatalysis based hydrogen production and antibiotic degradation prediction using neural networks. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. **2023**, *136*, 3283-3297. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02510-z>
22. Ovcharov, M.L.; Glukhova, P.I.; Mishura, A.M. *et al.* Photocatalytic Activity of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Nanostructures, Formed by the Sol-Gel Method, in the Process of Nitrogen Dioxide Decomposition. *Theoretical and Experimental Chemistry*. **2023**, *59*, 276-284. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11237-024-09786-9>
23. Kramar, A.S.; Malysheva, M.L.; Anishchenko, V.M. *et al.* Photocatalytic Conversion of Lignin in the Presence of Titania and Iron Titanate Films. *Theoretical and Experimental Chemistry*. **2023**, *59*, 178-185. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11237-023-09776-3>

24. Parveen, S.; Alzahrani, F.M.A.; Al Huwayz, M.; Adan, W.; Alrowaili, Z.A.; Noor-ul-Ain; Chaudhary, Kh.; Al-Buriahi, M.S. Modulation of optical and structural properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}@\text{CNTs}$  for photocatalytic removal of crystal violet and phenol. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. **2023**, *237*(11), 1691-1711. DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-2023-0267>
25. Ali, F.; Ikram, M.; Feng, Zh.; Zahoor, M.; Khalil, M.N. Potential of Gd-based nanocomposites ( $\text{GdFeO}_3$ ) as photocatalysts for the degradation of organic pollutants: a review. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. **2024**, *238*(1), 1-34. DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-2023-0366>
26. Wang, S.Y., Lv, X.; Li, F. Ternary Penta-CoXS (X = Se and Te): 2D Monolayers with Coexistence of Antiferromagnetic, Auxetic, Photocatalytic, and Piezoelectric Features. *Journal of Physical Chemistry C*, **2024**, *128*, 3064-3073. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c08171>
27. Mishra, Bh.P.; Das, S.; Biswal, L.; Acharya, L.; Sahu, J.; Parida, K. MXene Schottky Functionalized Z-scheme Ternary Heterostructure for Enhanced Photocatalytic  $\text{H}_2\text{O}_2$  Production and  $\text{H}_2$  Evolution. *Journal of Physical Chemistry C*, **2024**, *128*(5), 1921-1935. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c06435>
28. Qi, K.; Cheng, B.; Yu, J.; Ho, W.. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, **2017**, *727*, 792-820. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>
29. Wang, Q.; Ren, S.; Hu, S.; Li, X.; Wang, K.; He, W. Thermal decomposition synthesis of CuO on  $\text{TiO}_2$  NTs as promising photocatalysts for effective photoelectrocatalytic hydrogen evolution and pollutant removal, *Environmental Research*. **2025**, *268*, 120780, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.120780>
30. Su Q.; Zhao, L.; Yu, Y.; Tuerhong, R.; Wang, Y.; Zhang, X.; Wang, Y.; Zhang, P. Zinc oxide quantum dots/ $\text{TiO}_2$  composite: Reusable photocatalyst for antibiotic management. *Inorganic Chemistry Communications*. **2025**, *178*(2), 114656. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114656>

31. Palusamy, S.; Inbasekaran, M.; Anbazhagan, S.; Balu, K.; Durai, M.; Ganesamoorthy, T.; Ravichandran, S.; Alam, P.; Durai, M.; Young-Ho Ahn. Pd-TiO<sub>2</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst for photocatalytic degradation of ciprofloxacin under solar light irradiation. *Journal of Molecular Structure*. **2025**, *1339*. 142352. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.142352>
32. Kubiak, A.; Jaruga, M.; Lusina, A.; Nazim, T.; Sobanska, K.; Pietrzyk, P.; Ceglowski, M. Real-world application of molecularly imprinted TiO<sub>2</sub>-graphite photocatalysts: Efficient pharmaceutical removal under energy-optimized LED system. *Journal of Water Process Engineering*. **2025**, *69*. 106894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106894>
33. Moghni, N.; Khalaf, H.; Menseri, O.; Boutoumi, H.; Boudali, R.; Dif, F.; Boucheffa, Y. One-pot green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using Inula Viscosa leaf extract as an efficient photocatalyst for organic dyes removal, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2025**, *461*. 116158, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.116158>
34. Ngan, A.; Milan, E.; Chen, Z.Q.; Chan, C.C.; Iman, A.; Gu, F. In situ formed Se-TiO<sub>2</sub> as a highly reusable photocatalyst for selenium reduction and removal from industrial wastewater. *Chemosphere*. **2025**, *370*. 143959. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143959>
35. Alkhatib, I.I.; Garlisi, C.; Pagliaro, M.; Al-Ali, K.; Palmisano, G. Metal-organic frameworks for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under visible radiation: A review of strategies and applications. *Catalysis Today*, **2020**, *340*. 209-224. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.032>
36. Wadjeam, P.; Reungsang, A.; Imai, T.; Plangklang, P. Co-digestion of cassava starch wastewater with buffalo dung for bio-hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2019**, *44*(29). 14694-14706. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.138>
37. Singla, S.; Sharma, S.; Basu, S.; Shetti, N.P.; Aminabhavi, T.M. Photocatalytic water splitting hydrogen production via environmental benign carbon based

- nanomaterials. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2021**, 46(68), 33696-33717. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.187>
38. Yashwanth, H.J. ; Madhukara Naik, M.; Udayabhanu; Dileep, M.S.; Muniyappa, M. Nitrogen, sulphur co-doped carbon quantum dots scaffolded on TiO<sub>2</sub> nanoparticles towards efficient photocatalysts for hydrogen evolution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2025**, In Press. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.04.042>
39. Ullah, F.; Guan, B.H.; Zafar, M.; Noor e Hira; Khan, H.; Mohamed Shuaib Mohamed Saheed. Synergistic enhancement in PEC hydrogen production using novel GQDs and CuO modified TiO<sub>2</sub> based heterostructure photocatalyst, *Materials Chemistry and Physics*. **2025**, 340. 130781. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130781>
40. Horn, M.; Schwerdtfeger, C.F.; Meagher, E.P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. *Zeitschrift für Kristallographie*. **1972**, 136. 273-281. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1972.136.3-4.273>
41. Burdett, J.K.; Hughbanks, T.; Miller, G.J.; Richardson, J.W.jr.; Smith J.V. Structural-electronic relationships in inorganic solids: Powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K. *Journal of the American Chemical Society*. **1987**, 109(12). 3639-3646. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00246a021>
42. Meagher, E.P.; Lager, G.A. Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs. Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *Canadian Mineralogist*. **1979**, 17(1). 77-85.
43. Rasmussen, S.E. Relative merits of reflection and transmission techniques in laboratory powder diffraction. *Powder Diffraction*. **2003**, 18. 281-284. DOI: <https://doi.org/10.1154/1.1633563>
44. Baur, W.H. Atomabstände und Bindungswinkel im Rutil. *Naturwissenschaften*. **1955**, 42. 295-296.

45. Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, **2011**, *44*, 1272-1276. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
46. Jain, A.; Ong, Sh.P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W.D.; Dacek, S.; Cholia, Sh.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K.A. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*. **2013**, *1*. 011002. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
47. De Jong, M.; Chen, W.; Angsten, Th.; Jain, A.; Notestine, R.; Gamst, A.; Sluiter, M.; Ande, Ch.K.A.; van der Zwaag, S.; Plata, J.J.; Toher, C.; Curtarolo, S.; Ceder, G.; Persson, K.A.; Asta M. Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds. *Scientific Data*. **2015**, *2*. 150009. DOI: <https://doi.org/10.1038/sdata.2015.9>
48. The Materials Project. Materials Data on TiO<sub>2</sub> by Materials Project. *United States*. DOI: <https://doi.org/10.17188/1207597>
49. The Materials Project. Materials Data on TiO<sub>2</sub> by Materials Project. *United States*. DOI: <https://doi.org/10.17188/1193092>
50. The Materials Project. Materials Data on TiO<sub>2</sub> by Materials Project. *United States*. DOI: <https://doi.org/10.17188/1184648>
51. ELATE: Elastic tensor analysis. Режим доступа: <https://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-390>
52. ELATE: Elastic tensor analysis. Режим доступа: <https://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-1840>
53. ELATE: Elastic tensor analysis. Режим доступа: <https://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-2657>
54. ELATE: Elastic tensor analysis. Режим доступа: <https://progs.coudert.name/plot3D>
55. Gaillac, R.; Pullumbi, P.; Coudert, F.-X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **2016**, *28*. 275201. Doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/27/275201>

56. Ліцензія Creative Commons Attribution 4.0 Режим доступу:

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>