

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА СОЛИ ТИТАНА(III, IV) ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЗООБРАЗНОГО АММИАКА

© 2023 г. Л. Б. Гулина^{1,*}, И. Скворцова¹, Л. И. Кукло¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: l.gulina@spbu.ru

Поступило в редакцию 21 октября 2022 г.
После доработки 1 декабря 2022 г.
Принято к печати 6 декабря 2022 г.

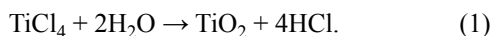
При взаимодействии на границе раздела фаз водный раствор соли титана–воздух (NH_3) образуются пленки $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, состоящие из наночастиц размером около 20 нм. Методами оптической и электронной микроскопии выполнено исследование морфологии продуктов, синтезированных на поверхности растворов TiOSO_4 , TiCl_3 , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$. С помощью рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа установлены состав и кристаллическое строение синтезированных соединений. Обнаружены условия получения тубулярных структур $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с морфологией микросвитков диаметром около 10 мкм и длиной от 200 до 600 мкм. Предложены возможные реакции образования градиентных пленок гидратированного диоксида титана и гипотеза для объяснения причин их трансформации в микросвитки.

Ключевые слова: диоксид титана, граница раздела жидкость–газ, гидролиз, окисление, пленка, градиент

DOI: 10.31857/S0044460X2302018X, **EDN:** QCYZCN

Диоксид титана в наноразмерном состоянии обладает рядом практически важных свойств, что обуславливает широкие перспективы для его использования при создании светочувствительных материалов, фотокатализаторов, сорбентов, электродов, люминофоров и др. [1–4].

Многие способы получения диоксида титана основаны на проведении реакций гидролиза его соединений. Преимуществом парофазного гидролиза, который протекает при температуре 550–1400°C по реакции (1), является взаимосвязь между температурой процесса и фазовым составом продукта [5].



При использовании прекурсоров в газообразном состоянии в условиях высокотемпературных

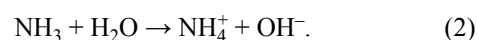
обработок зачастую вместе с гидролизом протекают реакции пиролиза. Проведение гидролиза на границе раздела фаз позволяет не только снизить температуру синтеза, но и управлять морфологией продуктов реакции. Так, в результате гетерогенного гидролиза паров TiCl_4 при температуре 600–1000°C на поверхности каплей аэрозоля образуются микросферы диоксида титана [6]. При осуществлении реакций молекулярного наслаивания на границе раздела твердое тело–газ в температурном диапазоне 200–500°C удается не только значительно понизить температуру проведения синтеза, но и получить наноструктурированный диоксид титана на поверхности твердых подложек [7, 8]. Гидролиз неорганических или органических прекурсоров может быть осуществлен в растворе, например, в гидротермальных условиях при температурах около 200–250°C [9]. Однако наибольший

экономический интерес на данном этапе представляет развитие подходов «мягкой» химии, таких как гидролиз в водном растворе при комнатной температуре [10]. В этом случае решающее влияние на морфологию и свойства продуктов реакции оказывают состав, концентрации и pH растворов реагентов. Частицы золя, полученного в растворе с помощью контролируемого гидролиза металлорганического прекурсора, могут быть перенесены на твердую подложку, например, по технологии послойной обработки [11]. Однако, как отмечается, в частности, в работе [12], при гидролизе металлорганических прекурсоров в состав синтезированного оксида титана(IV) могут входить адсорбированные на его поверхности молекулы лиганда либо продукты его разложения. Этого можно избежать, если проводить гидролиз неорганических солей в растворе без участия органических компонентов. Одним из примеров подобного подхода может быть сочетание реакций гидролиза и окисления соединений титана(III). Так, в результате окисления раствора TiCl_3 атмосферным O_2 в течение 60 ч при комнатной температуре был получен порошок диоксида титана с кристаллической структурой рутила [13].

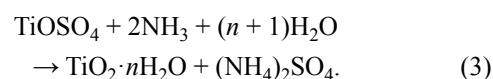
Среди всего многообразия способов синтеза особенности планарной границы раздела раствор-газ используются только в ограниченном количестве методов. Так, синтез пленки диоксида титана по технологии Ленгмюра–Блоджетт может быть осуществлен в результате самосборки амфифильных молекул титан-полимерного комплекса на границе раздела раствор–газ [14]. Однако очевидно, что в таких условиях продукт будет содержать примеси органических соединений. В противоположность данной технологии, способ синтеза, основанный на взаимодействии между компонентами водного раствора и молекулами реагента в газообразном агрегатном состоянии без использования ПАВ на планарной границе раздела [15–18] позволяет избежать наличия нежелательных примесей в составе продукта реакции.

Целью настоящей работы стало исследование реакций гидролиза, которые происходят на поверхности водного раствора соли титана(III, IV) под действием газообразного аммиака в атмосфере воздуха.

При выборе реагентов были апробированы различные прекурсоры диоксида титана: растворы солей TiOSO_4 , TiCl_3 , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$. На первом этапе синтеза при обработке водного раствора соли титана парами аммиака происходит изменение pH в тонкой приповерхностной зоне раствора вследствие гидролиза (2).

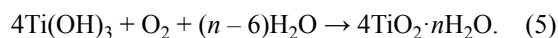
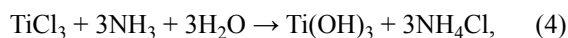


При использовании водного раствора соли титана(IV) на поверхности жидкости под действием паров аммиака медленно формируется рыхлая белая пленка аморфного диоксида титана(IV) (3).



После отмывки и трансфера на поверхность твердой подложки при высушивании такая пленка растрескивается на отдельные фрагменты, что свидетельствует о значительном содержании воды в ее составе и механической непрочности.

При использовании водных растворов солей Ti(III) в начальный момент времени на поверхности жидкости образовывалась тонкая прозрачная синеватая пленка, которая постепенно изменяла цвет на белый. Такие изменения в цвете могут быть обусловлены окислением Ti^{3+} в пленке до Ti^{4+} под действием кислорода воздуха.



Результаты исследования морфологии пленки, образовавшейся в течение 6 мин обработки аммиаком на поверхности 0.05 М. раствора TiCl_3 с равновесным pH, равным 1.1, представлены на рис. 1. Можно отметить, что пленка, перенесенная для высушивания на поверхность монокристаллического кремния после стадии отмывки, формировала планарное покрытие, не имеющее визуальных дефектов при исследовании методом оптической микроскопии. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), толщина пленки на различных участках составляла от 3 до 5 мкм (рис. 1а). Хорошо видны существенные различия в морфологии двух сторон пленки, контактировавших с газообразным реагентом и с раство-

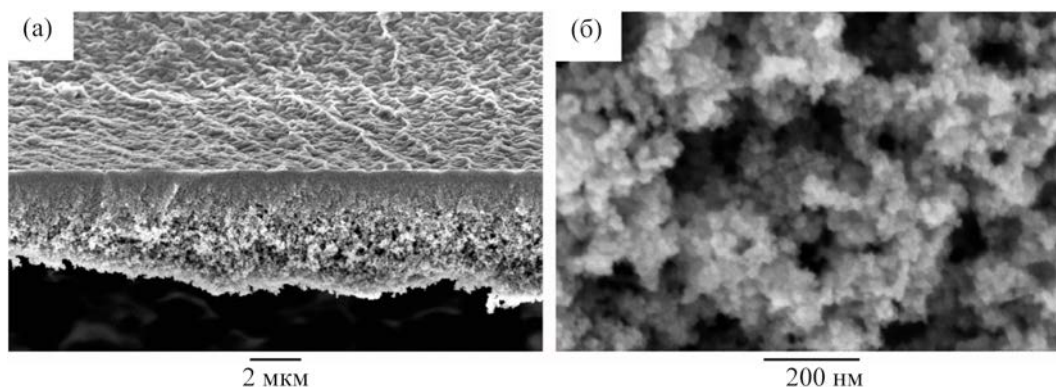


Рис. 1. СЭМ-Изображения пленки, синтезированной на поверхности раствора TiCl_3 при взаимодействии с газообразным NH_3 : вид сбоку (а); поверхность, находившаяся в контакте с раствором в процессе синтеза (б).

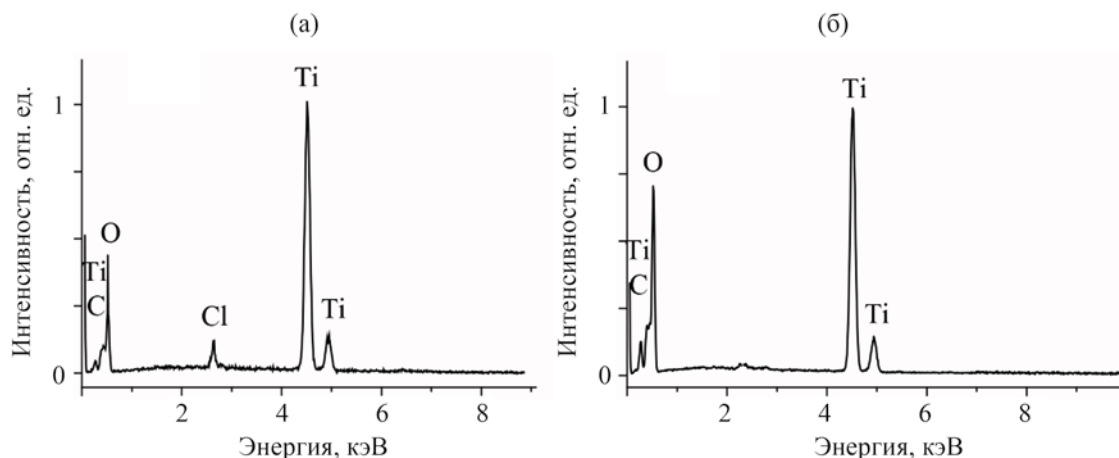


Рис. 2. Результаты микроанализа состава образцов, синтезированных на поверхности растворов TiCl_3 (а) и $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ (б) при взаимодействии с газообразным NH_3 .

ром. Поверхность, изображенная в верхней части рис. 1а, находилась в контакте с воздухом и газообразным реагентом; она представляется более ровной и плотной, чем рыхлая, «пушистая» сторона пленки, контактировавшая с раствором реагента. По изображению, представленному на рис. 1б, можно сделать вывод, что пленка сформирована наночастицами размером около 20 нм.

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, представленным на рис. 2а, в состав пленки, наряду с атомами Ti и O входят атомы Cl, но их содержание в пленке не превышает 10 ат%.

При осуществлении гидролиза на поверхности раствора соли $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ было отмечено образо-

вание пленки, обладающей интерференционной окраской. В процессе высушивания такой пленки на поверхности монокристаллического кремния при комнатной температуре она трансформировалась в микросвитки. Оптическое изображение таких микросвитков приведено на рис. 3а, а результаты исследования методом СЭМ – на рис. 3б–г. Средние параметры микросвитков составили: длина от 200 мкм до 600 мкм, диаметр около 10 мкм, а толщина стенок около 600 нм.

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа (рис. 2б), в состав микросвитков входят только атомы Ti и O, не обнаружено достаточного для определения содержания серы, которая могла бы включаться в составе сульфат-анионов в продукт синтеза.

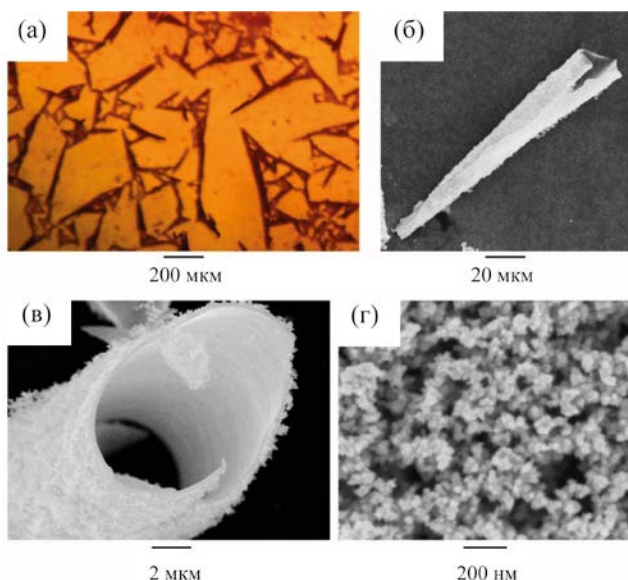


Рис. 3. Оптическое (а) и СЭМ (б)–(г) изображения микроволокон, синтезированных на поверхности раствора $Ti_2(SO_4)_3$ при взаимодействии с газообразным NH_3 : общий вид (а); вид на единичный микроволокон при различном увеличении (б), (в); внешняя поверхность микроволоконка (г).

По данным рентгенофазового анализа, приведенным на рис. 4, 1, порошок с морфологией микроволокон после синтеза оказался рентгеноаморфным. После термической обработки порошка на воздухе при $450^\circ C$ в течение 10 мин на рентгенограмме образца были обнаружены максимумы при 2θ 25.3, 37.9, 47.9, 53.8, 55.0, 62.6° и другие, характерные для кристаллической структуры *141/amd* анатаза [19].

Для объяснения наблюдаемых результатов можно воспользоваться программой Hydra-Medusa для расчета гидрохимических равновесий в растворе. На рис. 5а приведены зависимости логарифмов растворимости гидроксиформ титана(III, IV) от pH при $[TiO^{2+}] = [Ti^{3+}] = 0.025$ М. Можно отметить, что гидролиз гидроксикомплексов титана(IV) в растворе приводит к образованию осадка оксида титана(IV) даже при $pH < 1$. Поэтому на поверхности раствора $TiOSO_4$ быстро образуется относительно толстая пленка, состоящая из частиц аморфного гидратированного оксида титана. При высушивании такая пленка теряет влагу и растрескивается на отдельные фрагменты. При

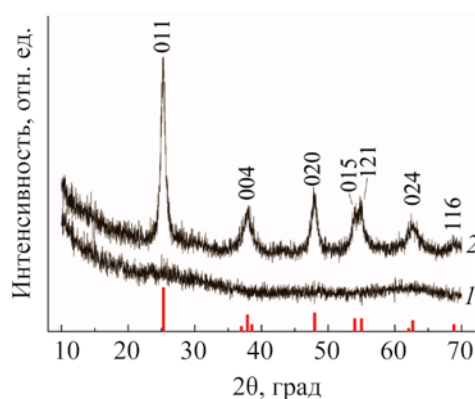


Рис. 4. Рентгенограммы порошков микроволокон диоксида титана, высушенных после синтеза на воздухе при комнатной температуре (1) и после термической обработки при $450^\circ C$ (2).

использовании раствора $TiCl_3$ с равновесным pH, равным 1.1, на первом этапе происходит поглощение аммиака до достижения более высокого локального pH начала осаждения пленки $Ti(OH)_3$. Голубоватый оттенок пленки на первом этапе синтеза подтверждает присутствие Ti^{3+} в ее составе. На втором этапе происходит окисление Ti^{3+} до Ti^{4+} кислородом воздуха. Результатом синтеза является пленка, имеющая значительную разницу в морфологии поверхностей, что отчетливо видно по изображению на рис. 1а. Как можно видеть из диаграмм, приведенных на рис. 5б, при pH раствора, близком 1, около 20% титана находится в форме $TiCl_2^{2+}$, что, очевидно, объясняет присутствие Cl^- в составе синтезированной пленки. Что касается равновесия в растворе $Ti_2(SO_4)_3$, то согласно зависимостям, приведенным на рис. 5в, в растворе преимущественно присутствуют гидроксиформы Ti^{3+} , и это способствует чистоте продукта реакции. Поскольку равновесный сернокислый раствор имеет pH 1.5, что выше, чем в солянокислом растворе с той же концентрацией ионов титана (c 0.05 М.), поглощение аммиака до начала осаждения $Ti(OH)_3$ происходит в приповерхностной зоне меньшей толщины. В соответствии с данными СЭМ, толщина пленки, образующейся по реакции (6 на поверхности сернокислого раствора титана(III), по крайней мере в 5 раз меньше толщины пленки, формирующейся на поверхности раствора $TiCl_3$.

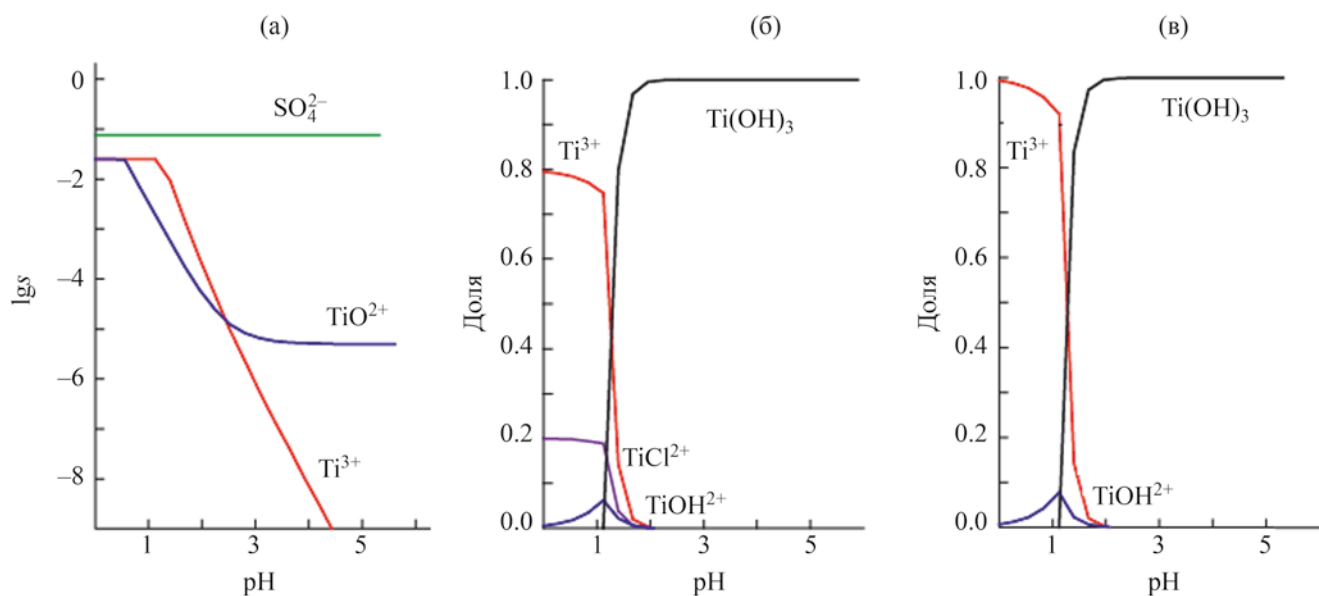
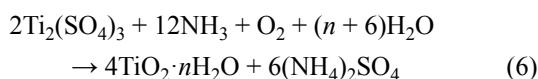


Рис. 5. Результаты расчета гидрохимических равновесий в кислых растворах солей титана(III, IV): зависимости логарифмов растворимости от pH растворов $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ и TiOSO_4 (а); распределение форм титана(III) в растворах TiCl_3 (б) и $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ (в).



Образующиеся на поверхности растворов титана(III) пленки обладают градиентами по толщине. Во-первых, это градиент состава, выражающийся в изменении средней степени окисления ионов титана по толщине пленки. При контакте с газообразным реагентом в атмосфере воздуха происходит окисление верхней части пленки, в то же время поверхность, контактирующая с раствором соли титана(III), содержит ионы титана с менее высокой средней степенью окисления. Во-вторых, наблюдающаяся разница в морфологии поверхностей приводит к градиенту плотности по толщине пленки, что можно отчетливо видеть на изображениях рис. 1а и 3в. Кроме этого, очевидно, что по толщине твердофазной пленки, занимающей положение в пространстве между реагентами в различных агрегатных состояниях, таких как газ и жидкость, наблюдается градиент степени гидратации. Эти обстоятельства вызывают механическую деформацию пленок при высушивании. Для более толстой пленки данный эффект проявляется в уменьшении объема аморфного гелеобразного

вещества поверхности пленки со стороны воздуха, аналогичного процессам при старении и переходе гель-ксерогель. Признаки такого уменьшения в объеме отчетливо различимы в верхней части пленки на рис. 1а. В противоположность данному эффекту при высушивании относительно тонкой градиентной пленки не наблюдается уменьшения объема, что может быть зафиксировано по гладкой внутренней поверхности микросвотки на изображении рис. 3в, а реализация внутренних напряжений приводит к деформации такой пленки с образованием тубулярных структур с морфологией микросвоток. При этом более плотная сторона пленки трансформируется во внутреннюю поверхность тубулярной структуры.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что в результате поглощения аммиака тонкой приповерхностной зоной раствора и локального смещения pH наблюдаются реакции гидролиза в растворах солей титана(III, IV). Под действием газообразного аммиака на поверхности жидкофазного прекурсора образуются пленки из наночастиц гидратированного диоксида титана в соответствии с реакциями 3-6. При использовании растворов солей титана(III) на первом этапе

образуется $\text{Ti}(\text{OH})_3$, который далее окисляется кислородом воздуха. Синтезированная на границе раздела фаз пленка может быть перенесена на поверхность плоской твердой подложки для формирования планарного покрытия $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Решающее значение на толщину образующейся пленки при прочих равных условиях имеет pH водного раствора реагента. При использовании солянокислых прекурсоров продукт реакции может содержать незначительное количество ионов Cl^- , в то время как на поверхности сернокислых растворов образуется пленка гидратированного диоксида титана, не содержащая примесей. Обнаружены условия, при которых синтезированная градиентная пленка при высушивании на воздухе при комнатной температуре трансформируется в микросвитки $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ диаметром около 10 мкм и длиной от 200 до 600 мкм. Планарные покрытия и микросвитки состоят из аморфных наночастиц размером около 20 нм. После температурной обработки микротубулярного порошка при 450°C в атмосфере воздуха образуются микросвитки с кристаллической структурой анатаза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагентами являлись водные растворы с концентрацией $[\text{Ti}^{n+}] = 0.05$ моль/л, приготовленные разбавлением 15 мас% водных растворов TiOSO_4 (ХЧ, Вектон), TiCl_3 (ХЧ, Ленреактив), $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ (Ч, Ленреактив) и 25%-ный раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, Ленреактив), разбавленный до концентрации 5 моль/л. Все растворы готовили с использованием деионизованной воды. Для формирования пленки в стеклянный реактор объемом 50 мл помещали плоские емкости с 2 мл раствора аммиака и 4 мл раствора соли титана. Высота столба жидкости составляла 1 см. В течение 6 мин на поверхности раствора соли титана формировалась белая или голубоватая пленка. Далее пленку площадью 4 см² переносили на поверхность чистой дистиллированной воды в стакане объемом 500 мл и выдерживали в течение 30 мин для удаления избытка раствора реагента и растворимых продуктов реакции. После стадии отмывки пленка переносилась на поверхность плоской твердой подложки и высушивалась на воздухе при комнатной температуре. Для температурной обработки микротубулярный порошок помещали в кварцевую ло-

дочку и нагревали до 450°C со скоростью нагрева 5 град/мин, затем изотермически выдерживали в течение 30 мин и медленно охлаждали в течение 3 ч до комнатной температуры.

В качестве подложек выступали пластины монокристаллического кремния, обработанные предварительно в растворе «пиранья» и тщательно отмытые в дистиллированной воде, а также предметные стекла марки СП-7101, обработанные последовательно ацетоном и дистиллированной водой.

Оптические фотографии образцов на поверхности стекла или кремния получали с помощью оптического микроскопа Микромед, оснащенного цифровой видеокамерой Альтами. Электронные микрофотографии синтезированных образцов получали с помощью сканирующих электронных микроскопов Zeiss Supra-40VP или Zeiss EVO-40EP, оснащенного приставкой энергодисперсионного микроанализа INCAx-act (Oxford Instruments). Рентгеновские дифрактограммы получали с помощью дифрактометра Bruker D2 Phaser с CuK_α источником излучения.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гулина Лариса Борисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1622-4311>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование частично выполнено с использованием оборудования ресурсных центров «Нанотехнологии», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» и «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-00687, <https://rscf.ru/project/22-29-00687>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen X., Mao S.S.* // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. N 7. P. 2891. doi 10.1021/cr0500535
2. *Carp O., Huisman C. L., Reller A.* // *Prog. Solid State Chem.* 2004. Vol. 32. N 1–2. P. 33. doi 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001
3. *Mohammad N., Atassi Y.* // *J. Polym. Environ.* 2021. Vol. 29. N 2. P. 509. doi 10.1007/s10924-020-01895-5
4. *Сериков Т.М., Ибраев Н.Х., Иванова Т.М., Савилов С.В.* // *ЖПХ.* 2021. Т. 94. Вып. 4. С. 445; *Serikov T.M., Ibrayev N.K., Ivanova T.M., Savilov S.V.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. Vol. 94. N 4. P. 442. doi 10.1134/S1070427221040030
5. *Чечулин В.Л.* // *ЖПХ.* 2009. Т. 82. Вып. 8. С. 1401; *Chechulin V.L.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. Vol. 82. N 8. P. 1501. doi 10.1134/S1070427209080345
6. *Tarasov A., Trusov G., Minnekhanov A., Gil D., Konstantinova E., Goodilin E., Dobrovolsky Y.* // *J. Mater. Chem. (A).* 2014. Vol. 2. N 9. P. 3102. doi 10.1039/C3TA14298A
7. *Malkov A.A., Kukushkina Y.A., Sosnov E.A., Malygin A.A.* // *Inorg. Mater.* 2020. Vol. 56. N 12. P. 1234. doi 10.1134/S0020168520120122
8. *Захарова Н.В., Аккулева К.Т., Малыгин А.А.* // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. Вып. 9. С. 1414; *Zakharova N.V., Akkuleva K.T., Malygin A.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 9. P. 1670. doi 10.1134/S1070363220090133
9. *Иванов В.К., Максимов В.Д., Шапоров А.С., Баранчиков А.Е., Чурагулов Б.Р., Зверева И.А., Третьяков, Ю.Д.* // *ЖНХ.* 2010. Т. 55. Вып. 2. С. 184; *Ivanov V.K., Shaporev A.S., Baranchikov A.E., Maksimov V.D., Churagulov B.P., Tret'yakov Yu.D., Zvereva I.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55. N 2. P. 150. doi 10.1134/S0036023610020026
10. *Шилова О.А., Панова Г.Г., Мякин С.В., Коваленко А.С., Николаева А.М., Челибанов В.П., Челибанов И.В., Ясенко Е.А., Корнюхин Д.Л., Артемьева А.М., Журавлева А.С., Удалова О.Р., Баранчиков А.Е., Хамова Т.В.* // *ЖНХ.* 2021. Т. 66. Вып. 5. С. 669; *Shilova O.A., Kovalenko A.S., Nikolaev A.M., Khamova T.V., Mjakin S.V., Panova G.G., Zhuravleva A.S., Udalova O.R., Chelibanov V.P., Chelibanov I.V., Yassenko E.A., Korniyukhin D.L., Artem'eva A.M., Baranchikov A.E.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 66. N 5. P. 765. doi 10.1134/S0036023621050181
11. *Habibi M.H., Zendejdel M.* // *Curr. Nanosci.* 2010. Vol. 6. N 6. P. 642. doi 10.2174/157341310793348614
12. *Матолыгина Д.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д.* // *Докл. АН.* 2011. Т. 441. № 4. С. 485; *Matolygina D.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Tret'yakov Y.D.* // *Doklady Chem.* 2011. Vol. 441. N 2. P. 361. doi 10.1134/S0012500811120019
13. *Pedraza F., Vazquez A.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1999. Vol. 60. N 4. P. 445. doi 10.1016/S0022-3697(98)00315-1
14. *Yamamoto S., Ono A., Matsui J., Hoshino N., Akutagawa T., Miyashita T., Mitsuishi M.* // *Langmuir.* 2020. Vol. 36. N 35. P. 10371. doi 10.1021/acs.langmuir.0c01446
15. *Толстой В.П., Гулина Л.Б.* // *ЖОХ.* 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 1409; *Tolstoy V.P., Gulina L.B.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 9. P. 1635. doi 10.1134/S1070363213090016
16. *Гулина Л.Б., Толстой В.П.* // *ЖОХ.* 2014. Т. 84. Вып. 8. С. 1243; *Gulina L.B., Tolstoy V.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. N 8. P. 1472. doi 10.1134/S1070363214080039
17. *Gulina L.B., Gurenko V.E., Tolstoy V.P., Mikhailovskii V.Y., Koroleva A.V.* // *Langmuir.* 2019. Vol. 35. N 47. P. 14983. doi 10.1021/acs.langmuir.9b02338
18. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Solovev A.A., Gurenko V.E., Huang G. Mei Y.* // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2020. Vol. 30. N 3. P. 279. doi 10.1016/j.pnsc.2020.05.001
19. *Horn M., Schwerdtfeger C.F., Meagher E.P.* // *Zeit. Kristallogr.* 1972. Vol. 136. N 3–4. P. 273. doi 10.1524/zkri.1972.136.3-4.273

Formation of Hydrated Titanium Dioxide on the Surface of Aqueous Solution of Titanium(III, IV) Salt under the Action of Ammonia Gas

L. B. Gulina^{a,*}, I. Skvortsova^a, and L. I. Kuklo^a

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: l.gulina@spbu.ru

Received October 21, 2022; revised December 1, 2022; accepted December 6, 2022

During the interaction at the phase boundary, the aqueous interface between the titanium salt solution and air (NH₃) gives rise to TiO₂·*n*H₂O films consisting of nanoparticles about 20 nm in size. The morphology of products synthesized on the surface of TiOSO₄, TiCl₃, Ti₂(SO₄)₃ solutions was studied by optical and electron microscopy. Using X-ray spectral microanalysis and X-ray phase analysis, the composition and crystal structure of the synthesized compounds were established. The conditions for obtaining tubular TiO₂·*n*H₂O structures with the morphology of microscrolls about 10 μm in diameter and 200 to 600 μm in length were found. Possible reactions for the formation of gradient films of hydrated titanium dioxide and a hypothesis to explain the reasons for their transformation into microscrolls are proposed.

Keywords: titanium dioxide, liquid–gas interface, hydrolysis, oxidation, film, gradient