

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С ВОДНЫМИ АЭРОЗОЛЯМИ МЕТОДОМ IN-SITU МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЙЯНИЯ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ

А. Б. Тарасов^{1,3}, Г. В. Трусков², А. Ю. Грузинов⁴, Е. А. Гудилин^{1,2}, А. В. Забелин⁴

¹Факультет наук о материалах, ²Химический факультет,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³Лаборатория ионики твердого тела, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

⁴Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

alexey.bor.tarasov@gmail.com

PACS 77.84.Cg, 81.07.Bc

С использованием комплекса методов, включая малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, исследован процесс гетерогенного гидролиза паров тетрахлорида титана на поверхности капель водного аэрозоля. Установлено, что процесс сопровождается образованием наночастиц гидратированного диоксида титана в газовой фазе с их последующим осаждением на поверхность капель. Полученные данные позволяют уточнить механизм процесса в целом и расширяют возможности его модификации для получения функциональных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: диоксид титана, гетерогенный гидролиз, тетрахлорид титана, малоугловое рассеяние.

1. Введение

Диоксид титана последние десятилетия привлекает все большее внимание в связи с его уникальными физико-химическими свойствами. Так, была продемонстрирована возможность использования диоксида титана при создании сенсорных элементов [1], электродных материалов [2], элементов солнечных батарей [3], мембран [4], инертных матриц носителей катализаторов [5], материалов неподвижной фазы в ВЭЖХ [6] и т.д. Работа Fujishima А и Honda К инициировала значительный научный интерес к изучению и использованию фотокаталитических свойств диоксида титана и его применению для решения задач экологии и альтернативной энергетики [7].

Наиболее распространенным методом синтеза наноматериалов на основе TiO_2 является гидролиз различных производных Ti(IV) . В промышленности используются два основных технологических процесса — сульфатный и хлоридный, названных по источнику титана и основанных на гидролизе сульфата или тетрахлорида титана, полученных из ильменитной руды. Для применения в различных технологических приложениях к кристалличности, пористости и значениям удельной площади поверхности, фазовому составу и оптическим свойствам диоксида титана предъявляются специфические требования, отвечающие потребностям конкретной задачи. Интенсивное расширение областей применения диоксида титана приводит к увеличению количества различных модификаций материалов на его основе и остро ставит задачу поиска новых синтетических подходов для их получения.

Известно большое количество лабораторных методов синтеза диоксида титана, позволяющих получать материалы с различными физико-химическими свойствами. К таким методам относятся метод пиролиза аэрозолей, гидротермальный и золь-гель методы, электрохимические методы синтеза и др. Условия проведения синтеза наноматериалов оказывают решающее влияние на их функциональные свойства. В основе понимания связи между условиями синтеза и свойствами конечного продукта лежит знание механизмов формирования наночастиц в ходе процесса и возможностей влияния на результат посредством контроля реакционных условий. Поэтому их изучению исследователи уделяют все большее внимание.

К сожалению, лишь ограниченное число методов подходит для *in-situ* исследования процессов формирования наноматериалов в жидкой и газовой фазах. Основными методами исследования таких процессов в газовой и жидкой фазе являются малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, динамическое светорассеяние и спектроскопия рентгеновского поглощения. Процесс формирования мезопористых микросфер на основе диоксида кремния и диоксида титана в газовой фазе методом пиролиза аэрозолей был исследован методом SAXS посредством *in-situ* анализа продуктов пиролиза водно-спиртовых растворов алкоголятов титана и кремния на выходе из кварцевого трубчатого реактора [8]. В работе установлена критическая температура пиролиза при которой происходит формирования мезопористой фазы и оптимизирован состав прекурсора. Гидролиз водных растворов алкоголятов титана с образованием гелей или выпадением твердой фазы при различной величине pH был систематически исследован в работе [9]. Процесс медленного старения коллоидов диоксида титана был описан в терминах формирования различных фрактальных структур в работе [10]. Кинетика формирования наночастиц диоксида титана в процессе термогидролиза тетрахлорида титана в водных растворах при различной величине pH исследовалась в работе [11] с использованием метода динамического светорассеяния. Процесс гидролиза алкоголятов титана был исследован методами QEXAFS и УФ-вид спектроскопии группой ученых из Университета Вупперталь на синхротронном источнике SOLEIL [12].

Малоугловое рассеяние используется для исследования объектов в жидком или твердом агрегатном состоянии, таких как растворы монодисперсных белков, дисперсии из наночастиц, гели, золи, ультрадисперсные порошки, полимерные матрицы с наполнителем, сплавы металлов и т.д. Одним из главных преимуществ данного метода является широта применения. Так, он позволяет исследовать как ориентированные, так и разупорядоченные материалы и является для последних зачастую единственным источником структурной информации. Информация, полученная данным методом, отображает свойства исследованного материала в пробе объемом до 1 мм³, что, по понятным причинам, невозможно в случае электронной микроскопии или рентгеноспектральных методов анализа. Информация, полученная от образца с помощью метода малоуглового рассеяния, является усредненной по всему объему пробы и, при правильной постановки эксперимента, максимально репрезентативно отражает свойства материала в целом. К важным достоинствам данного метода относится также его «недеструктивность», т.е. возможность исследовать материал, не оказывая существенного влияния на его физические и химические свойства. Это свойство особенно важно для технологического контроля качества материалов, а так же исследования различных физико-химических превращения в системах, таких как процессы кристаллизации полимеров, порообразования и коалесценции в твердых телах, процессы зародышеобразования и кристаллизации в растворах, и т.д.

Газовые системы, например, аэрозоли наночастиц или капель жидкости, являются достаточно редким объектом исследования для малоуглового рассеяния. Причиной этого является низкая стабильность аэрозолей и невозможность их иммобилизации в измерительной ячейке. Низкое содержание дисперсной фазы в аэрозоле приводит к слабому рассеивающему контрасту образца и требует большего времени экспозиции и высокой интенсивности рентгеновского излучения. Данные ограничения делают возможным исследование таких процессов, как образование наночастиц в результате газозависимых реакций (например, горение в кислороде газозависимых TiCl_4 и SiCl_4 — процессы получения аэросилов), агрегация синтезированных наночастиц, старение и коагуляции аэрозолей, процессы высыхания капель (технология распылительной сушки) и т.д. [13, 14] фактически только на синхротронных источниках. В то же время, методом малоуглового рассеяния могут быть исследованы проточные системы, которые, при условии достаточной устойчивости и равномерности исследуемого потока во времени, могут давать квазистатическую картину рассеяния.

В рамках данной работы на Курчатовском синхротроне методом малоуглового рассеяния было изучено строение продуктов гетерогенного гидролиза газообразного TiCl_4 на каплях водного аэрозоля. На основании полученных данных, в комбинации с данными РЭМ и РФА, были сделаны выводы о возможном механизме процесса гетерогенного гидролиза TiCl_4 .

2. Экспериментальная часть

В экспериментах использовали тетрахлорид титана TiCl_4 (Fluka, >99,0%, (AT)) без дополнительной очистки.

Исследование методом растровой электронной микроскопии проводили на электронном сканирующем микроскопе Leo Supra 50VP (Германия) (диапазон увеличений $\times 5000$ – $\times 350000$), с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford) при ускоряющем напряжении 3–5 кВ.

Исследования рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с вращающимся медным анодом на излучении $\text{CuK}\alpha$, в интервале углов 2θ 10–120 ° с шагом 0,02 °.

Эксперименты по малоугловому рассеянию проводились в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт». Для этой цели на станции ДИКСИ была спроектирована и собрана специализированная проточная газовая ячейка.

Малоугловая станция ДИКСИ, созданная на канале 1.3а накопителя «Сибирь-2» в Курчатовском Центре Синхротронного Излучения, была спроектирована для исследования структурной динамики биологических объектов с высоким временным разрешением, используя рентгеновскую дифракцию в области малых углов, а также малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (SAXS).

Станция обеспечивает регистрацию спектров малоуглового рассеяния от твердых, жидких или газообразных образцов в диапазоне векторов $0,07 \leq q \leq 2 \text{ nm}^{-1}$, при длине волны излучения 0,16 нм при спектральной ширине $\Delta\lambda/\lambda=10^{-3}-10^{-4}$. Рентгенооптическая схема станции состоит из следующих элементов: система первичных коллиматоров с фокусирующим монохроматором и полисекционной системой фокусирующих зеркал полного внешнего отражения, формирующие и фоновые щели, ослабитель пучка, ловушки первичного пучка и вакуумируемые трубы для пропускания пучка. Рентгеновский пучок фокусируется в двух взаимно перпендикулярных направлениях: в плоскости орбиты накопителя кристаллом-монохроматором, а в меридиональной плоскости зеркалами полного внешнего отражения. Кроме того, зеркала обеспечивают подавление высших гармоник основной

длины волны. Для уменьшения уровня фона от фокусирующих элементов используются четырехстворчатые щели с независимым управлением каждой вертикальной и горизонтальной створкой.

На канале 1.3а Курчатовского Центра Синхротронного Излучения используются изгибаемые кристаллы Ge(111), Si(111) или SiO₂(1011) (80×20×1 мм³) со срезами под углами 4 ° и 8,5 ° к отражающим плоскостям. Давление прикладывается к концам кристалла и этим достигается его контролируемый и плавно изменяемый изгиб, что обеспечивает фокусировку пучка в любой точке оптической скамьи.

Полисекционное зеркало из плавленного кварца на канале 1.3а состоит из четырех независимо фокусирующих зеркал (200×20×6 мм³). Зеркала смонтированы так, что пучок отражается вниз. Для достижения фокусировки рентгеновского пучка в вертикальном направлении в нужном месте пятиметровой оптической скамьи, величина радиуса изгиба зеркал заключена между 250 и 1200 м.

Вакуумируемые телескопические трубы диаметром 90 мм устанавливаются между образцом и детектором для исключения ослабления воздухом дифрагированного образцом излучения, и между блоком зеркал и образцом для уменьшения ослабления и рассеяния первичного пучка воздухом. Свинцовая ловушка размещена перед детектором и предотвращает попадание в него первичного пучка. Все рентгенооптические элементы станции имеют дистанционное управление.

Типичными параметрами пучка синхротронного излучения (СИ) и малоуглового эксперимента были:

Энергия электронов в ускорительном кольце	2,5 ГэВ
Ток в ускорительном кольце	150 мА
Время жизни электронов в кольце	15 часов
Энергия пучка после монохроматора	8 кэВ
Коллимация точечная	
Толщина исследуемого газового потока	20 мм
Расстояние образец-детектор	2500 мм
Угловой диапазон	0,06–1 нм ⁻¹
Время экспозиции газового потока	20 мин

Запись спектра рассеяния производится с помощью двухкоординатного детектора на основе флуоресцирующих экранов и ССД-матриц MAR SX-165 X-ray Detector System.

Экспериментальная установка состоит из реакционной части, проточной газовой ячейки и системы нейтрализации продуктов гидролиза. Реакционная часть состоит из контроллеров газовых потоков, колбы-испарителя TiCl₄, ультразвукового генератора аэрозолей и смесительного узла в виде Y-образной трубки. Фотография проточной газовой ячейки и общая схема установки представлены на рис. 1.

Проточная газовая ячейка состоит из пластиковых трубок, механически соединенных между собой и загерметизированных химически стойким силиконовым клеем и жестко установленных на держателе механизма позиционирования образца. Трубка большего диаметра, ориентированная вертикально, предназначена для пропускания газовых потоков на оптическом пути СИ. Боковые трубки меньшего размера, закрытые с торцов каптоновой пленкой служат каналами входа и выхода СИ и защищают каптоновую пленку от воздействия исследуемого потока, предотвращая появление артефактов. Экспериментально было показано, что при прохождении водных аэрозолей через приставку на каптоновых окнах для СИ образования конденсата не наблюдалось. Это свидетельствовало об отсутствии

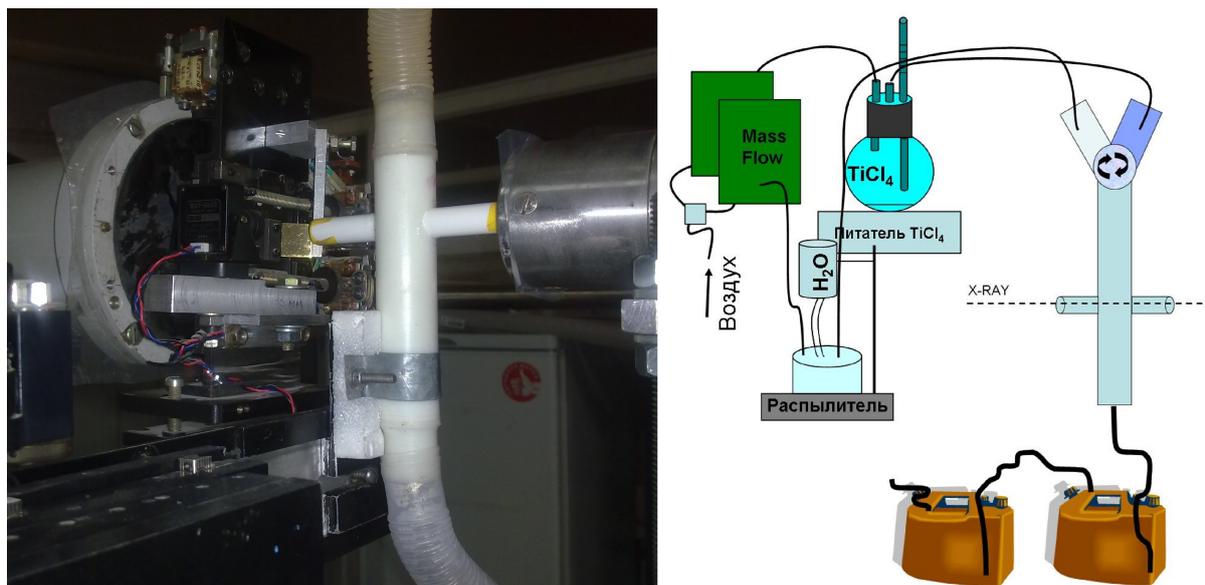


Рис. 1. Фотография и проточной газовой ячейки и схема установки

влияния исследуемых газовых потоков на систему ввода-вывода СИ и артефактов измерения.

Вся установка собрана герметично и связана с атмосферой только на входе через контроллеры газового потока и на выходе через фильтрующие растворы. В реакционной части происходит формирование газовых потоков паров $TiCl_4$ и водного аэрозоля и их смешение в Y-образной трубке. Параметры эксперимента приведены в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1. Параметры эксперимента на газовой проточной ячейке

Температура $TiCl_4$, °C	Скорость газовых потоков $TiCl_4$ /аэрозоль, л/мин	Состав гидролизующего раствора	Время экспозиции потока в рентгеновском пучке, сек
90–110	1,2/1,2	H_2O	1200

После смешивания потоков в Y-образной трубке, продукты гидролиза увлекаемые газовым потоком, попадают в проточную ячейку, где проходят через пучок синхротронного рентгеновского излучения. От момента смешения газовых потоков, до встречи продуктов гидролиза с рентгеновским пучком проходит приблизительно 10 секунд. После пребывания в проточной ячейке продукты гидролиза дважды пропускаются через водный раствор гидрокарбоната натрия для удаления из газового потока соляной кислоты и образовавшегося диоксида титана.

Спектры малоуглового рассеяния регистрировали после выхода скорости реагирующих потоков на заданное значение и установления стационарного режима смешения. Для анализа сигнала фона использовалось рассеяние от пустой газовой ячейки (продуваемой чистым воздухом). До и после регистрации спектра малоуглового рассеяния, при выключенных газовых потоках, записывались два тестовых спектра рассеяния от пустой камеры. Сравнение тестовых спектров позволяло делать вывод об осаждении аэрозоля на каптоновые окна для рентгеновского пучка и необходимости производить их замену.

3. Обсуждение результатов

После смешения газовых потоков паров тетрахлорида титана и водного аэрозоля в смесительном узле, реакция гидролиза TiCl_4 начинает протекать как в газовой, так и в жидкой фазах. Авторами работы была предложена следующая модель, описывающая阶段性 данного процесса: газофазный гидролиз паров TiCl_4 с парами воды над аэрозолем с образованием наночастиц гидратированного диоксида титана; образование агрегатов наночастиц; осаждение агрегатов из газовой фазы на поверхности капель аэрозоля; диффузия газообразного TiCl_4 сквозь оболочку в глубь капли с последующим гидролизом и образованием ядра микросфер. Описанный механизм схематически представлен на рис. 2.

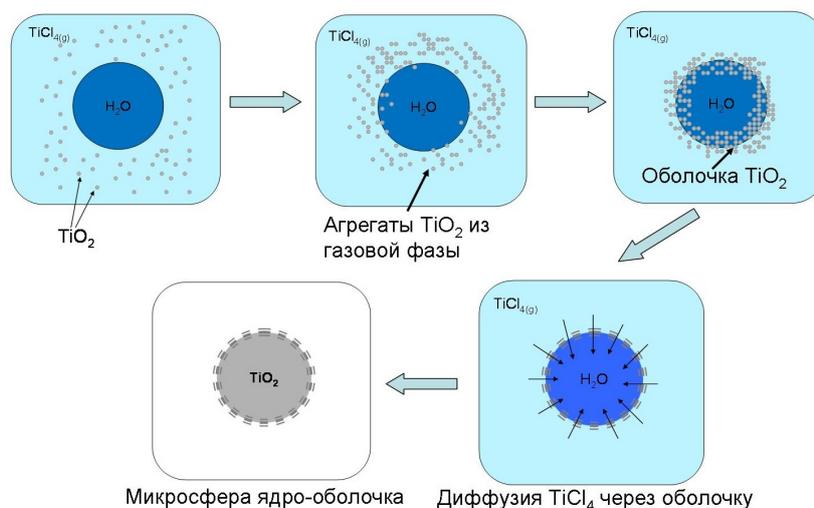


РИС. 2. Предполагаемая схема процесса взаимодействия газообразного тетрахлорида титана с водным аэрозолем

Для подтверждения сделанных предположений о характере исследуемого процесса, продукты гидролиза были исследованы методами растровой электронной микроскопии и рентгено-фазового анализа. На рис. 3 представлена микрофотография и рентгенограмма продуктов гидролиза, собранных на выходе из смесительного узла. Полученный образец представлял собой порошок неагрегированных сферических частиц субмикронного размера, состоящих из отдельных наночастиц размером 5–10 нм. На приведенной рентгенограмме продуктов гидролиза присутствует интенсивный фон, обусловленный наличием в образцах большего количества аморфной фазы. Наблюдаемые на рентгенограмме отдельные дифракционные пики, соответствующие рефлексам анатаза (карточка [21–1272] в базе PDF2) свидетельствуют о начале формирования зародышей кристаллической фазы в объеме гидратированного диоксида титана сразу после его образования.

Процессы, протекающие при смешении потоков в газовой фазе были исследованы in-situ, методом МУРР на синхротронном излучении. На рис. 4 представлены кривые фонового малоуглового рассеяния от пустой измерительной ячейки, и от продуктов реакции в результате смешивания потоков водного аэрозоля и паров TiCl_4 .

Вычитанием сигнала, полученного от пустой ячейки, из сигнала от исследуемой проточной газовой системы может быть получен сигнал рассеяния от продуктов гидролиза без вклада рассеяния на воздухе, см. рис. 4. Кривая рассеяния от продуктов гидролиза TiCl_4 , образовавшихся после смешения газовых потоков и взвешенных в газовой фазе, представляет собой в билогарифмической шкале наклонную кривую, хорошо описываемую

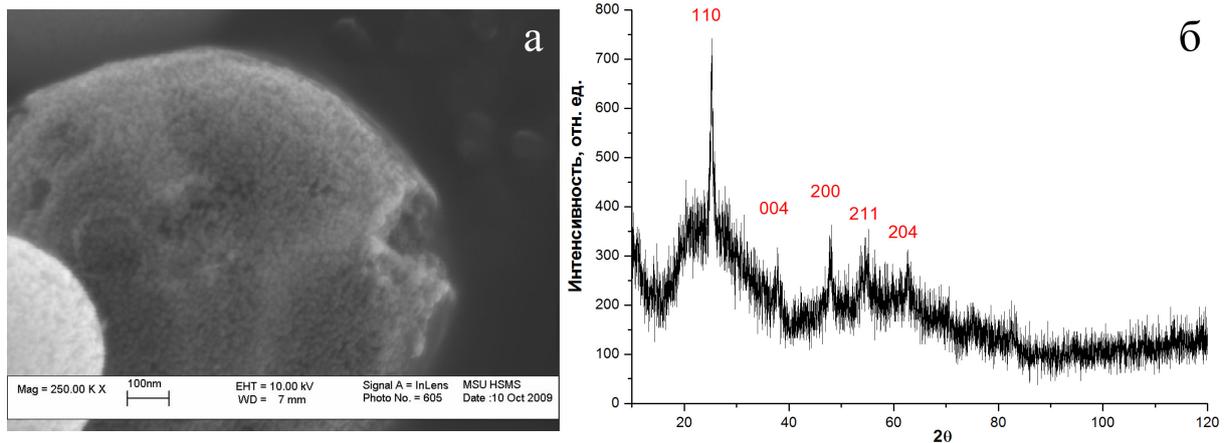


РИС. 3. а — сканирующая электронная микроскопия; б — рентенограмма твердых продуктов гидролиза, покидающих Y-образный смеситель

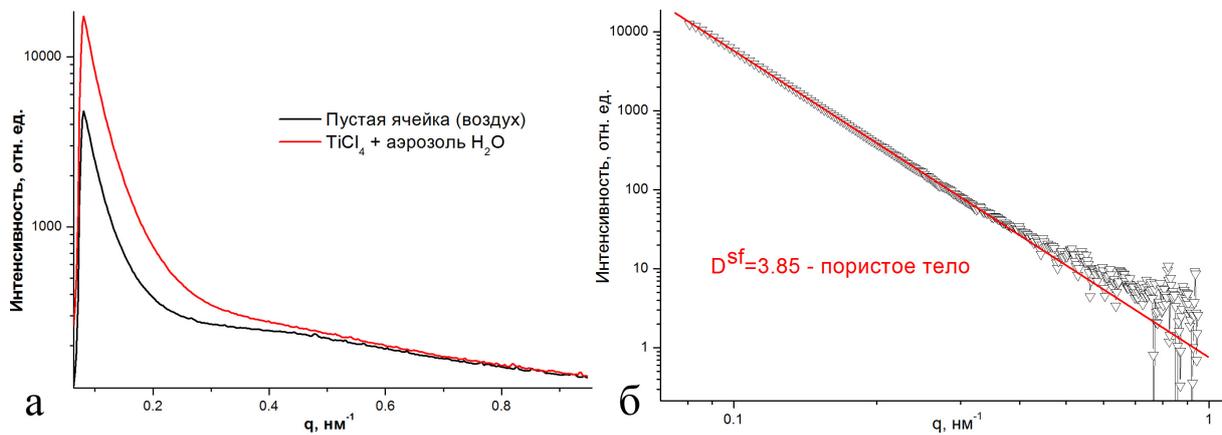


РИС. 4. Результаты исследования по малоугловому рассеянию: а — кривые малоуглового рассеяния от пустой проточной газовой ячейки и продуктов смешения потоков паров TiCl₄ и водного аэрозоля; б — вычтенная кривая рассеяния от исследуемой газовой системы после смешения потоков TiCl₄ и водного аэрозоля

в широком диапазоне интенсивностей (4 порядка) прямой с коэффициентом наклона 3,85. В силу того, что средний диаметр капель аэрозоля намного превышает максимальный доступный для данной установки детектируемый диапазон размеров (3 мкм и 100 нм, соответственно), такое поведение кривой малоуглового рассеяния было приписано рассеянию от поверхностного фрактала (область Порода) [15]. В таком случае, согласно теоретическим представлениям, коэффициент наклона кривой малоуглового рассеяния от пространственного фрактала в билогарифмической шкале соответствует поверхностной фрактальной размерности D^{sf} исследуемого объекта. Физический смысл $D^{sf} = 3,85$ — соответствует наличию сильно развитой, «шершавой» поверхности у каких-то крупных (больше 100 нм в диаметре) объектов.

Принимая во внимание результаты электронной микроскопии высушенных продуктов гидролиза, данные малоуглового рассеяния были интерпретированы как рассеяние от фрактальных образований на границе капель воды. Происхождению этих фрактальных

структур было дано следующее объяснение. Образовавшиеся в результате газофазной реакции гидролиза паров $TiCl_4$ наночастицы гидротированного диоксида титана агрегируют с образованием пространственных агрегатов в газовой фазе. Затем эти агрегаты, сталкиваясь между собой, образуют более крупные фрактальные агрегаты, которые затем захватываются поверхностью капель водного аэрозоля. Стягиваясь поверхностным натяжением воды, попавшие на поверхность капли фрактальные агрегаты из газовой фазы уплотняются, образуя у поверхности капли оболочку, через которую вглубь капли диффундируют затем непрореагировавшие в газовой фазе пары $TiCl_4$. В случае, если бы фрактальные агрегаты существовали в газовой фазе отдельно от капель воды, в соответствии с [15] малоугловым рассеянием наблюдались бы фракталы с значениями массовой фрактальной размерности $D^{mf}=1,7\div 2$, типичными для агрегатов образованных в газовой фазе по механизмам диффузионно- или реакционно- лимитированной кластерной агрегации.

4. Выводы

В данной работе исследовался процесс взаимодействия газообразного $TiCl_4$ с водным аэрозолем. На основании анализа продуктов синтеза методами РЭМ и РФА был предложен механизм исследуемого процесса. Сделанные предположения были экспериментально подтверждены в ходе *in-situ* малоуглового эксперимента с помощью специально сконструированной проточной газовой ячейки на станции ДИКСИ накопителя «Сибирь-2» в Курчатовском Центре Синхротронного Излучения. Было показано, что процессу гетерогенного гидролиза паров тетрахлорида титана на поверхности капель водного аэрозоля предшествует стадия образования наночастиц гидратированного диоксида титана в газовой фазе с их последующем осаждением из газовой фазы на поверхность капель. Образующиеся на поверхности капель пористые оболочки, состоящие из гидратированного диоксида титана, отчетливо видны на полученных микрофотографиях и формируют характерную картину малоуглового рассеяния. Полученные данные позволяют лучше понять механизм процесса в целом и расширяют возможности его модификации для получения функциональных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-03-00800, 10-03-00997, 11-03-12154-офи-м-2011), Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы», государственный контракт №16.552.11.7055, на оборудовании ЦКП «Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий».

Литература

- [1] Shimizu Y., Takao Y., Egashira M. Detection of freshness of fish by a semiconductive Ru/TiO₂ sensor // Journal of the electrochemical society. — 1988. — V. 135, No. 10. — P. 2539–2540.
- [2] Murakata T., Takekoshi K., Sato S. Electrochemical properties of TiO₂ coated ITO electrodes prepared by sol-gel method // Journal of chemical engineering of Japan. — 1999. — V. 32, No. 6. — P. 825–829.
- [3] O'Regan B., Graetzel M. low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // Nature. — 1991. — V. 353, No. 24. — P. 737–740.
- [4] Zaspalis V.T., Vanpraag W., et al. Reactor studies using vanadia modified titania and alumina catalytically active membranes for the reduction of nitrogen-oxide with ammonia // Applied catalysis. — 1991. — V. 74, No. 2. — P. 249–260.
- [5] Bamwenda G.R., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation // Catalysis Letters. — 1997. — V. 44, No. 1–2. — P. 83–87.

- [6] Randon J., Guerrin J.-F., Rocca J.-L. Synthesis of titania monoliths for chromatographic separations // *Journal of Chromatography A*. — 2008. — V. 1214. — P. 183–186.
- [7] Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. — 1972. — V. 238. — P. 37–38.
- [8] Boissiere C., Grosso D., et al. First in-situ SAXS studies of the mesostructuration of spherical silica and titania particles during spray-drying process // *Chem. Commun.* — 2003. — V. 9. — P. 2798–2799.
- [9] Kallala M., Sanchez C., Cabane B. Structures of inorganic polymers in sol-gel processes based on titanium oxide // *Physical Review E*. — 1993. — V. 48, No. 5. — P. 3692–3704.
- [10] Jalava J.-P., Hiltunen E., et al. Taavitsainen, Structural Investigation of Hydrous Titanium Dioxide Precipitates and Their Formation by Small-Angle X-ray Scattering // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2000. — V. 39. — P. 349–361.
- [11] Zhang G., Roy B.K., Allard L.F., Chow J. Titanium Oxide Nanoparticles Precipitated from Low-Temperature Aqueous Solutions: I. Nucleation, Growth, and Aggregation // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2008. — V. 91, No. 12. — P. 3875–3882.
- [12] Stotzel J., Lutzenkirchen-Hecht D., et al. QEXAFS and UV/Vis Simultaneous Monitoring of the TiO₂-Nanoparticles Formation by Hydrolytic Sol-Gel Route // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — V. 114, No. 14. — P. 6228–6236.
- [13] Sen D., Spalla O., et al. Slow Drying of a Spray of Nanoparticles Dispersion. In Situ SAXS Investigation // *Langmuir*. — 2007. — V. 23, No. 8. — P. 4297.
- [14] Shyjumon I., Rappolt M. et al. Novel in situ setup to study the formation of nanoparticles in the gas phase by small angle x-ray scattering // *Rev. Sci. Instrum.* — 2008. — V. 79. — P. 043905.
- [15] Sorensen C.M. Light Scattering by Fractal Aggregates // *A Review. Aerosol. Sci. Technol.* — 2001. — V. 35. — P. 648–687.

**INVESTIGATION OF INTERACTIONS OF GASEOUS TITANIUM
TETRACHLORIDE WITH WATER AEROSOL BY IN-SITU SMALL-ANGLE X-RAY
SCATTERING USING SINCROTRONE IRRADIATION**

A. B. Tarasov^{1,3}, G. B. Trusov², A. Yu. Gruzinov⁴, E. A. Goodilin^{1,2}, A. V. Zabelin⁴

¹ Department of Materials Science, ² Chemistry Department,
M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³ Laboratory of Solid State Ionics, Institute of Problems of Chemical Physics RAS,
Chernogolovka, Russia

⁴ National Research Center "Kurchatov Institute Moscow, Russia

The process of heterogeneous hydrolysis of titanium tetrachloride vapor onto aerosol water droplets is studied for the first time using in situ small-angle X-ray scattering technique allowed to suggest a new model of the process.

Keywords: gas-phase SAXS, TiO₂, titania, TiCl₄ hydrolysis.