

На правах рукописи



Илькаева Марина Викторовна

**ПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
НАНОЧАСТИЦ SiO₂/TiO₂**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Челябинск

2015

Работа выполнена на кафедре экологии и природопользования Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)

Научный руководитель: доктор химических наук
Авдин Вячеслав Викторович

Официальные оппоненты: Толчев Александр Васильевич
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии и вычислительной химии.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Челябинский государственный университет»

Кривошапкин Павел Васильевич
кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией ультрадисперсных систем.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра УрО РАН

Ведущее предприятие: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии Наук»

Защита состоится «23» декабря 2015 г. в 16:00 часов в ауд. 1001 на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет) по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте:
<http://susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229804/ilkaeva-marina-viktorovna>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ. Учёный совет университета. Тел. (351) 2679523. Факс (351) 2679517, e-mail: morozov72@gmail.com

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета, к.ф.-м.н., доц.



С.И. Морозов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Традиционные способы реализации золь-гель синтеза материалов на основе диоксида кремния и оксидов переходных металлов основаны на использовании соответствующих алкоксидов или неорганических солей. Применение алкоксидов позволяет успешно контролировать формирование полиядерных комплексов металлов и впоследствии получать материалы высокой чистоты, обладающие развитой удельной поверхностью, упорядоченной пористой структурой, заданным фазовым составом и морфологией. Однако алкоксиды являются токсичными, нестабильными и дорогими прекурсорами, а данная технология требует использования большого количества органических растворителей и специальных условий хранения, исключающих контакт алкоксида с парами воды. Использование неорганических солей переходных металлов, в свою очередь, затрудняет контроль гидролиза, полимеризации и конденсации аква-комплексов металла, что приводит к формированию слабоактивных каталитических материалов, с низкой степенью чистоты, неразвитой поверхностью и непредсказуемым фазовым составом.

Среди наиболее перспективных методов получения оксидных материалов из неорганических прекурсоров можно выделить: золь-гель и гидротермальный синтез, с использованием неорганических солей без модифицирующих добавок, метод Печини, заключающийся в термическом разложении водорастворимого комплекса металла. Пероксидные комплексы переходных металлов водорастворимы, следовательно, в случае их синтеза и использования образуется меньшее количество отходов, наносящих вред окружающей среде, в отличие от комплексов, где необходимо применение дорогих, токсичных растворителей. Также пероксидные комплексы металлов возможно стабилизировать нетоксичными и биodeградируемыми органическими лигандами, такими как карбоновые кислоты. В данной работе предлагается использование оригинальной методики, основанной на применении в качестве прекурсоров водорастворимых пероксокомплексов титана (IV) для синтеза активных фотокаталитических материалов на основе TiO_2 .

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения новых недорогих фотокатализаторов для очистки водных сред, не уступающих по эффективности существующим коммерческим аналогам.

Целью диссертационной работы является разработка нового прекурсора для получения фотокатализаторов на основе наночастиц $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, исследование процессов формирования оксидных фаз, структурных, физико-химических и фотокаталитических свойств полученных материалов.

Основные задачи исследования

1. Получение прекурсора на основе пероксотартрата титана и кремниевой кислоты для формирования наноразмерного диоксида титана в фазе анатаза.
2. Проведение сравнительного анализа формирования смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученных путём соосаждения неорганических солей и пероксо-методом.

3. Изучение физико-химических и структурных свойств смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученных гидротермальной обработкой пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты.

4. Исследование фотокаталитических свойств смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в реакции разложения метиленового синего под ультрафиолетовым излучением и сравнение с существующими коммерческими аналогами.

5. Сопоставление результатов фотокаталитических тестов и совокупности физико-химических, структурных свойств данных материалов.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые:

1. Предложен новый единый прекурсор для получения наночастиц $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ на основе пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты, который может быть стабилизирован в водной среде гидроксикарбонатыми кислотами.

2. Установлено, что предложенный прекурсор образуется при растворении соосажденного гидрогеля $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в перекиси водорода и состоит из пероксокомплекса титана и олигомерных фрагментов кремнезема. Пероксо-метод, в отличие от метода соосаждения, способствует образованию смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, находящихся в сегрегированном состоянии (в контексте наличия связей Si-O-Ti).

3. Обнаружено, что диоксид кремния способствует росту кристаллов анатаза TiO_2 в процессе гидротермальной обработки предложенного прекурсора, что является следствием сегрегированного состояния $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ и процессов зародышеобразования и роста кристаллов.

4. Выявлено, что наночастицы смешанного оксида $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, содержащие кристаллический диоксид титана в фазе анатаза, обладают большей фотокаталитической активностью в реакции разложения метиленового синего по сравнению с коммерческим фотокатализатором Evonik P25.

5. Установлено, что высокая фотокаталитическая активность смешанного оксида является следствием низкой степени внедрения атомов титана в матрицу диоксида кремния, значительным размером кристаллов анатаза и наличием слабоконденсированных фрагментов кремнезёма на его поверхности, которые позволяют удерживать органический субстрат вблизи фотокаталитически активных частиц TiO_2 .

Практическая значимость работы

Разработана методика получения наночастиц смешанного оксида на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, которые обладают фотокаталитической активностью в 5 раз превосходящей активность фотокатализатора Evonik P25 в реакции разложения метиленового синего.

Методология и методы диссертационного исследования

Исходя из поставленных цели и задач, были выбраны следующие методы исследования: термический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), энергодисперсионный элементный анализ, УФ спектроскопия, твёрдотельная ^{29}Si MAS ЯМР спектроскопия, ИК спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, элементный CHNS-анализ.

Положения выносимые на защиту

1. Получение и исследование свойств нового прекурсора на основе пероксотитановой и кремниевой кислот для синтеза смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

2. Гидротермальный метод получения смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ из единого прекурсора на основе пероксотитановой и кремниевых кислот, обеспечивающий формирование фазы анатаза диоксида титана в присутствии SiO_2 .

3. Исследование фотокаталитической активности, структурных и других физико-химических свойств смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученных по разработанной методике, в реакции разложения органического красителя под действием УФ-излучения.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, научного оборудования высокого разрешения, согласованием ряда экспериментальных данных с литературными, воспроизводимостью экспериментально полученных результатов.

Финансовая поддержка

Исследования выполнены в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации вузам (проект № 16.2674.2014/К), а также при поддержке гранта для молодых ученых «УМНИК» (проект № 0000842).

Апробация работы

Материалы доложены и обсуждены на XVII Международной конференции "Sol-Gel" – Мадрид, Испания 2013; 10-ой Международном Симпозиуме по Характеризации пористых твердых тел "CopsX" – Гранада, Испания; Четвертой Международной Конференции "Colloids" – Мадрид, Испания, 2014; Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014» – Суздаль, 2014.

Личный вклад автора заключается в изучении литературных источников, проведении основных экспериментальных исследований и обработке полученных результатов. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых зарубежных журналах, из них 3 из Перечня журналов и изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации, а также 1 патент и тезисы 6 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, трёх глав, общих выводов, списка использованных источников из 239 наименований, содержит 144 страницы общего текста, включая 44 рисунка и 8 таблиц.

Благодарности

За сотрудничество и помощь в работе над диссертацией, проведении экспериментов и анализе их результатов автор выражает благодарность к.х.н.

И.В. Кривцову, проф. Х.Р. Гарсия, к.х.н. С.А. Хайнакову, к.х.н. Е.В. Барташевич, к.х.н. Д.А. Жеребцову и к.х.н. Е.И. Данилиной.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполненной работы, представляется научная новизна и практическая значимость, информация о структуре работы.

В первой главе проанализированы литературные данные о физико-химических свойствах смешанных $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ оксидных систем. Обозначен интерес в необходимости получения данных материалов. Сделан обзор основных методов получения смешанных оксидов, включающих гидролитические, негидролитические и сольвотермальные методы, их преимущества и недостатки. Проведено сравнение механизмов образования оксидных фаз из водорастворимых и других прекурсоров. Проанализированы имеющиеся в научной литературе методы исследования оксидных материалов. Рассмотрены теоретические аспекты процесса фотокатализа и прикладное применение фотокатализаторов для очистки водных сред. На основании литературного обзора сформулирована цель и задачи работы.

Во второй главе представлены методики проведения эксперимента и обработки результатов.

2.1.1 Синтез индивидуальных TiO_2 и смешанных $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ оксидов из пероксотартрата титана и кремниевой кислоты

Гидрогель на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ получали путём осаждения эквимольных количеств SiO_2 и TiO_2 из водных растворов силиката натрия и оксисульфата титана с последующим его растворением в H_2O_2 в присутствии винной кислоты [1]. Оранжевая окраска раствора указывала на образование пероксокомплекса титана [1]. Далее прекурсор на основе пероксокомплекса титана и олигомерного диоксида кремния медленно упаривали на водяной бане до образования полимерного геля, который сушили под вакуумом и прокаливали на воздухе при 470°C .

Чистый диоксид титана TiO_2 синтезировали с использованием той же методики, но в отсутствие диоксида кремния [2].

2.1.2 Синтез индивидуальных и смешанных ксерогелей и оксидов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ из пероксотитановой и кремниевой кислот

Индивидуальные TiO_2 и смешанные $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ксерогели с различным мольным соотношением Si/Ti синтезировали аналогично описанной выше методике, однако в синтезе не использовали органические лиганды и варировали мольное соотношение Si/Ti . Было установлено, что соотношение $\text{Si}/\text{Ti}=1,8$ является максимальным, при котором гидрогель полностью растворяется в перекиси водорода. Для сравнения синтезировали ксерогели на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ методом соосаждения при аналогичных мольных соотношениях матрицеобразующих элементов Si/Ti . Образцы обозначили, как PT, 0,4PTS, 0,6PTS, T, и 0,6TS (где число означает мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в синтезированных образцах, определенное элементным анализом, P – пероксо-метод, T – TiO_2 , TS – $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$).

После растворения гидрогеля на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в H_2O_2 формировался прозрачный, неопалесцирующий, ярко-оранжевый раствор. Последующее разложение перекиси водорода сопровождалось экзотермическим эффектом, приблизительно через 30 минут растворимость пероксотитановой кислоты существенно снижалась и образовывался осадок. Полученные оксо-пероксогидроксиды титана с олигомерной кремниевой кислотой выдерживали 24 часа в реакционной смеси, затем центрифугировали, отмывали дистиллированной водой и сушили при 50°C под вакуумом в течение 72 часов. Индивидуальные пероксотитановые ксерогели получали с использованием аналогичной методики, но в отсутствии силиката натрия [3].

2.1.3 Гидротермальный синтез индивидуальных и смешанных оксидов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

На первой стадии синтеза к водному раствору оксисульфата титана TiOSO_4 приливали водный раствор силиката натрия с различной концентрацией. Затем pH раствора устанавливали равным 3,2 путем введения водного NaOH (3M). Образцы обозначили, как 0TS, 0,1TS, 0,4TS, 0,9TS, 1,3TS и 1,6TS (где число означает мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в синтезированных образцах, определенное элементным анализом). Полученные в результате гидрогели центрифугировали и отмывали дистиллированной водой. Далее к гидрогелю приливали H_2O_2 , с помощью водного аммиака pH доводили до значения 7,0. Образовывался прозрачный оранжевый раствор, содержащий пероксокомплекс титана и кремниевую кислоту. После установления pH 7,0 в реакционную смесь вводили раствор азотной кислоты HNO_3 до достижения pH 2. Раствор переносили в автоклав для гидротермальной обработки. Гидротермальная обработка проводилась при саморегулирующемся давлении при 180°C в течение 48 ч. По завершении синтеза, осадок отмывали дистиллированной водой и сушили при 60°C . Часть образцов прокаливали при 400°C , другую часть тех же образцов оставляли непрокалённой [4].

2.2 Исследование физико-химических свойств и фотокаталитической активности

Синтезированные образцы были исследованы методами синхронного термического анализа (Netzsch STA Jupiter 449 F1); порошкового рентгеновского анализа (Pan Analytical X'Pert Philips и Rigaku Ultima IV с источниками излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15418$ нм)); твердотельной ^{29}Si MAS ЯМР и ^1H - ^{29}Si кросс-поляризационной MAS ЯМР спектроскопии (Bruker Avance III 400WB при 79,49 МГц по ^{29}Si); рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), используя систему SPECS, оснащенную детектором Hemispherical Phoibos; CHNS-анализа (Elementar vario MACRO); ИК спектроскопии (Bruker Tensor 27); спектрофотометрии УФ-видимого диапазона (Shimadzu UV-2700 с использованием «интегрирующей сферы»); сканирующей электронной микроскопии (Jeol JSM-7001F), просвечивающей электронной микроскопии (Jeol 200 EX-II и Jeol JEM 2100F); низкотемпературной адсорбции азота (ASAP-2020).

Фотокаталитическую активность синтезированных оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ тестировали в реакции разложения органического красителя метиленового синего в водной среде. Для эксперимента брали навеску образца 25 мг и помещали её в кварцевый реактор с 50 мл водного раствора метиленово-

го синего с концентрацией 20 мг/л. Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в темноте до достижения адсорбционного равновесия. Адсорбцию определяли фотометрически по пику 664 нм с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2700. После измерения адсорбции, суспензию облучали ультрафиолетом, в качестве источника которого использовали ртутную лампу высокого давления Osram мощностью 125 Вт с удалённым люминофорным колпаком, оснащённую фильтром УФС6, отсекающим видимое излучение. В течение 330 мин, с интервалом 30 мин, отбирали аликвоту 5 мл, раствор отделяли от катализатора центрифугированием при 8000 об/мин и измеряли оптическую плотность на 664 нм. После измерения катализатор и раствор возвращали обратно в реактор и продолжали облучение. Фотолиз метиленового синего проводили в тех же экспериментальных условиях, но в отсутствие катализатора. Из параллельных измерений вычислено, что ошибка в определении концентрации метиленового синего не превышала 7 %. Общее содержание органического углерода определяли, используя Shimadzu TOC-V CSH Analyzer.

В третьей главе представлено исследование процесса образования оксидных фаз из прекурсора на основе пероксотитановой и кремниевой кислот и изучение их фотокаталитической активности в процессе разложения красителя метиленового синего.

Способы получения наночастиц кристаллического TiO_2 из пероксокомплекса титана с использованием золь-гель метода Печини [5] и в гидротермальных условиях [6] являются известными и широко используемыми. Однако данные подходы редко применялись для синтеза смешанных оксидных систем, в частности, для синтеза материалов на основе диоксидов титана и кремния. В основном, получение таких материалов сводилось к диспергированию моно- и олигомерных фрагментов пероксокомплекса титана на сформированные частицы диоксида кремния [7]. В настоящей работе впервые было обнаружено, что соосаждённые гидрогели на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ могут быть растворены в водном растворе перекиси водорода H_2O_2 (30%) [2].

В п. 3.1 показано, что полученный композитный материал $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ обладает рядом важных свойств, таких как наличие связей Si-O-Ti в своей структуре, высокой удельной поверхности, наличием чистой фазы анатаза TiO_2 без примесей фазы рутила. Фаза анатаза в композитном оксиде представлена кристаллами небольшого размера (5 нм), по причине подавления диоксидом кремния роста и агрегации TiO_2 в большие кристаллы. Таким образом, уменьшается размер частиц TiO_2 и повышается удельная поверхность материала. Данные свойства, по всей видимости, являются следствием использования прекурсора на основе пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты, обладающего высокой стабильностью по отношению к гидролизу в водной среде.

В п. 3.2 отсутствие стабилизирующих лигандов позволило изучить процесс образования аморфной и, затем, при термической обработке, кристаллической оксидных фаз.

Предложено возможное объяснение растворению композитного гидрогеля в перекиси водорода: ионы Ti^{4+} из гидрогеля формируют растворимые пероксокомплексы и переходят в раствор, содержащий H_2O_2 , разрывая связи

Si–O–Ti, что в свою очередь ведёт к образованию олигомерных фрагментов кремниевой кислоты без тенденции к полимеризации из-за невысоких концентраций и pH среды.

ИК спектроскопия успешно применяется для исследований смешанных оксидных систем [8]. Известно, что волновое число, соответствующее колебанию связи O–O (пероксо-группа) в H₂O₂ – 890 см⁻¹ [9], однако в комплексах это значение смещается в сторону больших или меньших значений волновых чисел [10]. Полоса поглощения в области 904–908 см⁻¹, которая относится к колебаниям пероксо-групп в оксидном материале, была детектирована для образца 0,6PTS, полученного пероксо-методом (рис. 1а).

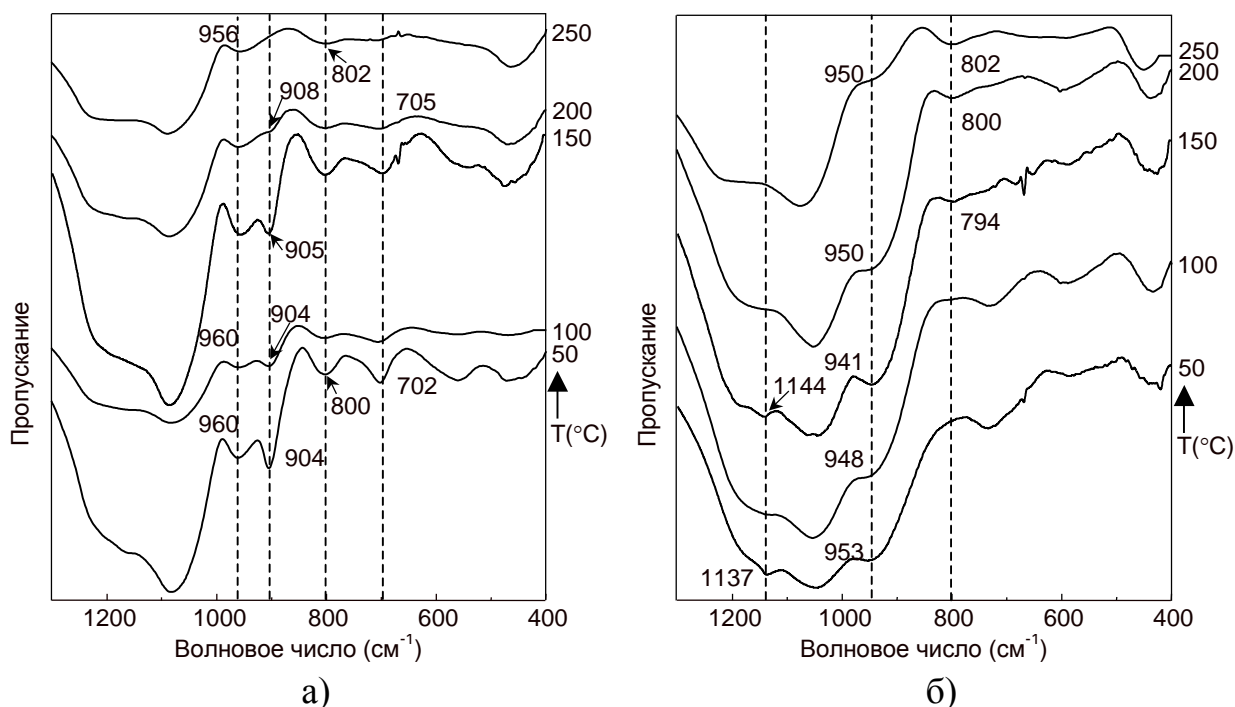


Рис.1. ИК спектры образцов 0,6PTS (а) и 0,6TS (б), термически обработанных при различных температурах (температура указана по ординате)

Плечо в области 690 см⁻¹ соответствует колебаниям связей Ti–O–O (рис. 1а). На ИК спектрах образцов 0,6PT и 0,6PTS, с термической обработкой и без, пик, расположенный в диапазоне 430 и 500 см⁻¹, относится к колебаниям связей Ti–O в матрице TiO₂ (рис. 1а, б). Поглощение в области 960 см⁻¹ обозначает колебания гетеросвязей Si–O–Ti и силанольных групп [11] (рис. 1а, б). Полоса поглощения на ИК спектре образца 0,6TS в области 800 см⁻¹, соответствующая симметричным валентным колебаниям связей Si–O–Si [12], появляется только при термической обработке при высоких температурах (рис. 1б), в случае же образца 0,6PTS, поглощение в данной области наблюдается даже в термически необработанных ксерогелях (рис. 1а). Данное наблюдение позволяет предположить, что часть диоксида кремния в смешанном пероксоксерогеле находится в конденсированном и сегрегированном состоянии. Пик, расположенный в области 904 см⁻¹ на спектрах пероксоксерогелей исчезает только после прокаливания при 250°C с выдержкой 7 часов (рис. 1а). Подобное наблюдение отмечено в работе других исследователей, изучавших пероксотитановые комплексы [13, 14, 15, 16, 17]. Пик в

области 1100 см^{-1} относится к ассиметричным валентным колебаниям связей Si–O–Si в матрице диоксида кремния, он может смещаться в область более низких волновых чисел, в случае, когда атомы кремния в матрице SiO_2 замещены атомами других металлов [11]. На спектре образца 0,6TS (рис. 1б) данная полоса поглощения сдвинута в область 1045 см^{-1} , в то время как на спектре ксерогеля 0,6PTS (рис. 1а) заметного смещения не наблюдается. Более того, симметричные валентные колебания связей Si–O–Si в области 800 см^{-1} указывают на то, что диоксид кремния в образце, полученном пероксо-методом, находится в сегрегированном состоянии. Таким образом, можно сделать вывод, что метод соосаждения способствует получению композитного оксидного материала с большей степенью гомогенности (наличие связей Si–O–Ti).

Схематичное представление формирования ксерогелей на основе диоксидов кремния и титана представлено на рис. 2.

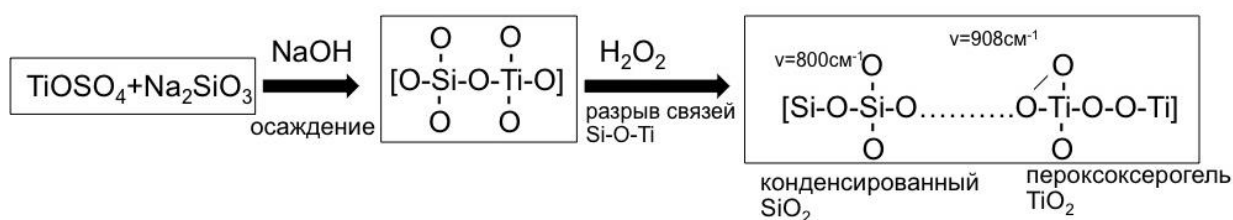


Рис.2. Схематичное представление формирования ксерогелей на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ пероксо-методом и методом соосаждения

Таким образом, взаимодействие гидрогеля $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с H_2O_2 ведёт к образованию раствора, содержащего пероксотитановую кислоту и олигомерные фрагменты кремниевой кислоты. Ксерогели на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученные предложенным методом, содержат пероксо-группы, которые согласно данным термического и ИК-спектроскопического анализов, полностью разрушаются только после нагревания при 250°C в течение 7 ч. Установлено, что метод соосаждения солей металлов способствует получению материалов с более высокой степенью гомогенности (формирование связей Si–O–Ti). Следовательно, разрыв связей Si–O–Ti и формирование пероксо-комплекса титана приводит к дальнейшему образованию аморфных частиц диоксида титана с адсорбированной на их поверхности кремниевой кислотой. Суммируя результаты ИК, ТГ/ДСК и рентгенофазового исследований, мы установили, что присутствие пероксо-групп сдерживает формирование кристаллической из аморфной фазы TiO_2 в матрице SiO_2 . Более того, разложение пероксо-групп происходит при более высоких температурах в смешанных оксидах. В ходе исследований не обнаружено никаких доказательств формирования пероксо-мостиковых связей Si–O–O–Ti в ксерогеле, полученном пероксо-методом.

Известно, что анатаз является самой фотокаталитически активной фазой диоксида титана. Увеличение относительной кристалличности и размера кристаллов TiO_2 позволяет уменьшить скорость рекомбинации пар электрон-дырка и, таким образом, увеличить фотокаталитическую активность. Поэтому определение кристаллической модификации TiO_2 и размера кристаллов очень важны при исследовании фотокатализаторов.

В п. 3.3 представлены данные рентгенофазового анализа (рис. 3), подтверждающие, что все образцы представлены одной кристаллической модификацией TiO_2 – анатаз (ICDD PDF2 99-101-0957), за исключением образца 0,9HTS, где содержится около 2% фазы рутила (ICDD PDF2 99-101-0954).

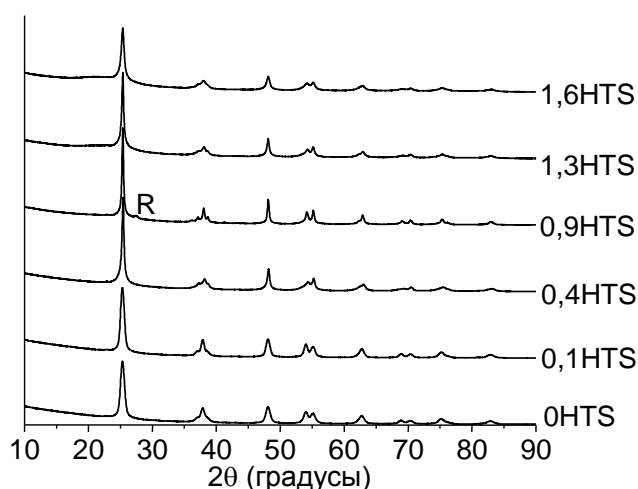


Рис.3. Дифрактограммы образцов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$
R – рефлекс фазы рутила (все остальные пики относятся к фазе анатаза)

Очевидно, что диоксид кремния оказывает влияние на структуру кристаллов анатаза TiO_2 и контролирует их размер (табл. 1). Однако роль фрагментов SiO_2 не до конца изучена, так как они присутствуют в материале в аморфном состоянии и не могут быть охарактеризованы рентгенофазовым анализом.

Метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии позволяет получить информацию о взаимодействии TiO_2 и SiO_2 в смешанном оксиде, а также определить элементный состав поверхности материала. По данным РФЭС в смешанных оксидах диоксид кремния в основном находится на поверхности (табл. 2).

Таблица 1. Данные РФА фазы анатаза образцов

Наименование образца	Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в реакционной смеси	Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в твердой фазе	Размер кристаллов TiO_2 , нм	Параметры элементарной ячейки, (Å)	
				a	c
0HTS	0	0	10	3,785(1)	9,502(1)
0,1HTS	0,2	0,1	13	3,784(4)	9,499(1)
0,4HTS	0,5	0,4	24	3,777(1)	9,428(2)
0,9HTS	1,0	0,9	33	3,782(4)	9,464(3)
1,3HTS	1,4	1,3	26	3,782(1)	9,450(1)
1,6HTS	1,8	1,6	16	3,781(5)	9,459(1)

Размер кристаллов вычислен по уравнению Шеррера, в скобках указан доверительный интервал параметров элементарной ячейки

Таблица 2. Данные РФЭС и твердотельного ^{29}Si MAS ЯМР

Образец	Si/Ti на поверхности, ат.%	Отношение $Q^1/Q^2/Q^3/Q^4$ из ^{29}Si MAS ЯМР
0TS	0	
0,4TS	1,5/1	1/1,2/7,2/7,3
0,9TS	3,4/1	-1/4,2/12,3
1,6TS	6,9/1	

Смещение пика Ti 2p на спектре РФЭС (рис. 4а) с увеличением содержания диоксида кремния в образце указывает на замещение атомов Si в силикатной матрице на атомы Ti. Смещение данного пика для образцов 0,4HTS и 0,9HTS в сравнении с образцом 0HTS незначительно по причине низкой степени внедрения Ti в матрицу диоксида кремния, что сказалось на увеличении размеров кристаллов анатаза в данных образцах (табл. 1).

В то же время очевидное уменьшение значения энергии связи Ti на спектре образца 1,6HTS указывает на внедрение атомов Ti в силикатную матрицу. Изменение энергии связи кислорода особенно информативно для оксидных систем. Максимумы, соответствующие энергии связи кислорода в фрагментах Ti–O–Ti и Si–O–Si, находятся в области 530,5 и 533,5 эВ, соответственно, в то время как, промежуточные значения часто относят к кислороду в фрагментах Si–O–Ti [18]. Считается, что возрастание содержания диоксида кремния в смешанных оксидах постепенно смещает пик кислорода к более высоким значениям энергии связи. Однако на спектрах образцов с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, равным 0,4 и 0,9, данный пик разделяется на два, указывая на сегрегацию оксидных фаз (рис. 4б). При возрастании мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ до значения 1,6 становится очевидным наличие связей Si–O–Ti, т.к. пик O 1s находится в области 532 эВ. По данным РФЭС-анализа можно заключить, что меньшее содержание связей Si–O–Ti обнаружено в образце 0,4HTS.

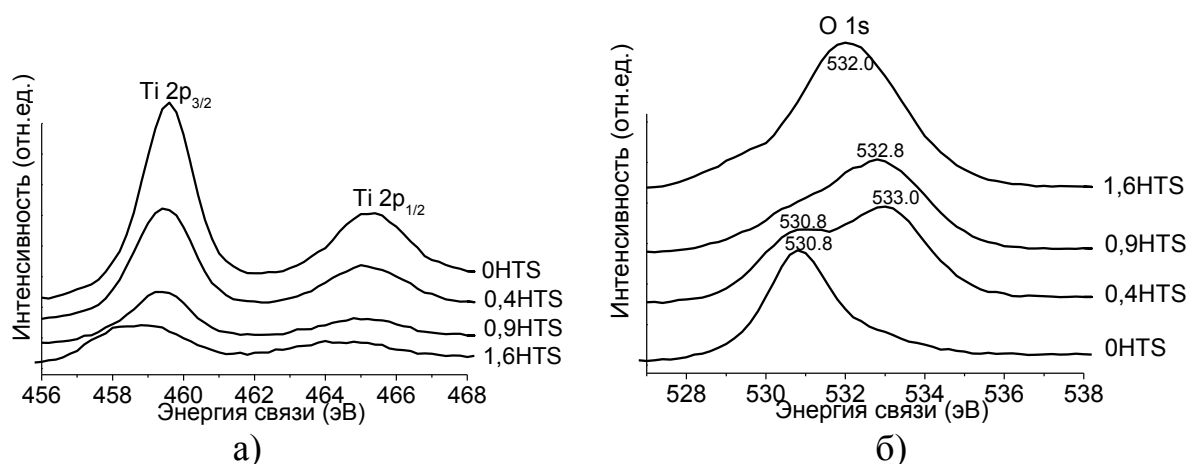


Рис.4. Спектры РФЭС в области Ti 2p (а) и O 1s (б)

Хотя данные РФЭС-исследований указывают на фазовую сегрегацию в двух смешанных оксидах, необходимо более детальное исследование состояния диоксида кремния в данной системе. Информация о состоянии частиц диоксида кремния и о локальной структуре Si может быть получена методом

твердотельной ^{29}Si ЯМР спектроскопии. Данным методом были изучены два образца, обладающие наибольшими размерами кристаллов и степенью разделения оксидных фаз, и таким образом, являющиеся наиболее перспективными для применения в фотокатализе. На рис. 5 представлены спектры ^{29}Si MAS ЯМР и ^{29}Si - ^1H MAS ЯМР образцов 0,4НТС и 0,9НТС, где пики, отвечающие за химический сдвиг, находятся в области 110, 101, 90 и 85 м.д. и соответствуют различным фрагментам диоксида кремния. Из рис. 5а и 5б очевидно, что образец 0,4НТС содержит меньшее число высококонденсированных фрагментов Q^4 по сравнению с образцом 0,9НТС (относительное содержание фрагментов Q^4 $[\text{Si}(\text{SiO})_4]$, Q^3 $[\text{Si}(\text{SiO})_3(\text{OH})]$, Q^2 $[\text{Si}(\text{SiO})_2(\text{OH})_2]$ и Q^1 $[\text{Si}(\text{SiO})(\text{OH})_3]$, вычислено из аппроксимированного спектра и представлено в табл. 2). Высокое содержание слабоконденсированных фрагментов диоксида кремния может быть вызвано как внедрением атомов Ti в матрицу SiO_2 с формированием связей вида $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ [11], так и распределением высокодисперсных частиц диоксида кремния на поверхности диоксида титана.

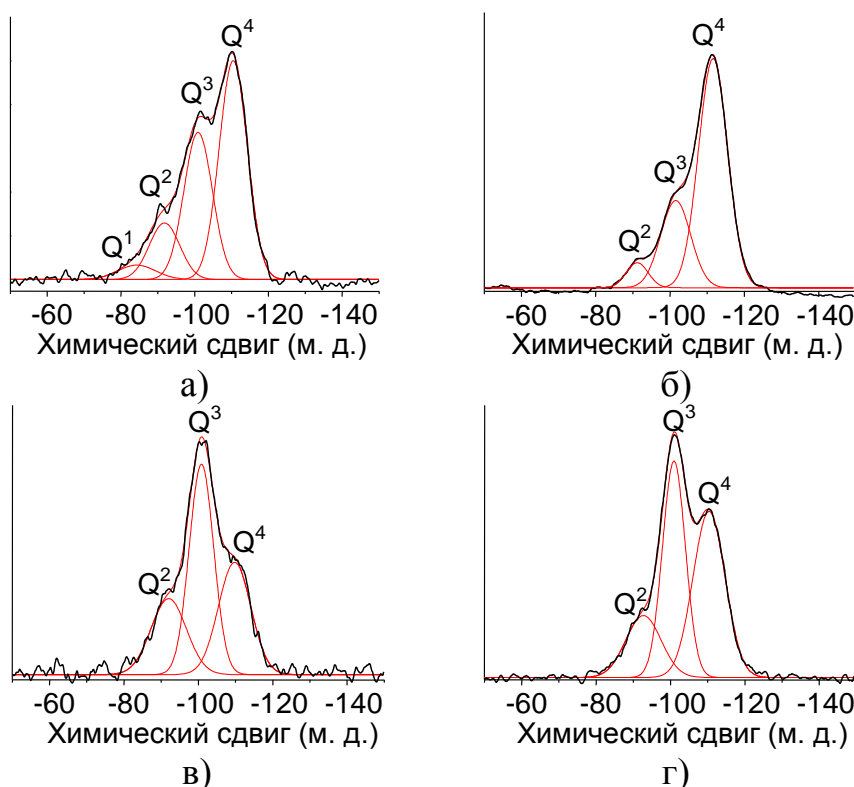


Рис.5. ^{29}Si MAS ЯМР спектры образцов (а) 0,4НТС, (б) 0,9НТС и кросс-поляризованные ^{29}Si - ^1H MAS ЯМР спектры образцов (в) 0,4НТС, (г) 0,9НТС

Влияние изоморфного замещения Ti на атомы Si и наличия гидроксогрупп на химический сдвиг может быть исследовано с использованием ^{29}Si - ^1H MAS ЯМР спектроскопии. В случае, если внедрение титана в силикатную матрицу имеет наибольший вклад в формирование рефлексов, отвечающих за фрагменты Q^2 и Q^3 , то возрастание интенсивности этих сигналов на кросс-поляризованных спектрах ^{29}Si - ^1H MAS ЯМР должно быть незначительно, однако в случае образцов 0,4НТС и 0,9НТС наблюдается иное (рис. 5в, г). На спектрах можно отметить значительное увеличение интенсивности пиков в области 101 и 90 м.д. для обоих образцов, в то время как интенсивность сиг-

нала Q^1 не увеличивается. Это означает, что большая часть диоксида кремния напрямую связана с гидроксильными группами, хотя мономерные фрагменты кремниевой кислоты, соответствующие пику Q^1 , возможно, являются следствием формирования гетеросвязей Si–O–Ti. Результаты твердотельной ЯМР спектроскопии хорошо согласуются с данными, полученными методом РФЭС, т.к. они подтверждают высокую степень разделения оксидов кремния и титана в данных образцах на молекулярном уровне. Более того, показано, что образец 0,4НТС содержит большее количество гидроксильных групп в фрагментах Q^3 и Q^2 SiO₂, по сравнению с образцом 0,9НТС. Однако не стоит полностью исключать наличие связей Si–O–Ti в образцах, т.к. они должны присутствовать для обеспечения связывания SiO₂ на поверхности TiO₂.

На ПЭМ-изображениях образца 0,4НТС можно отметить монодисперсные и однородные частицы (рис. 6а). Каждая частица состоит из кристалла анатаза TiO₂, покрытого аморфными частицами диоксида кремния (рис. 6б).

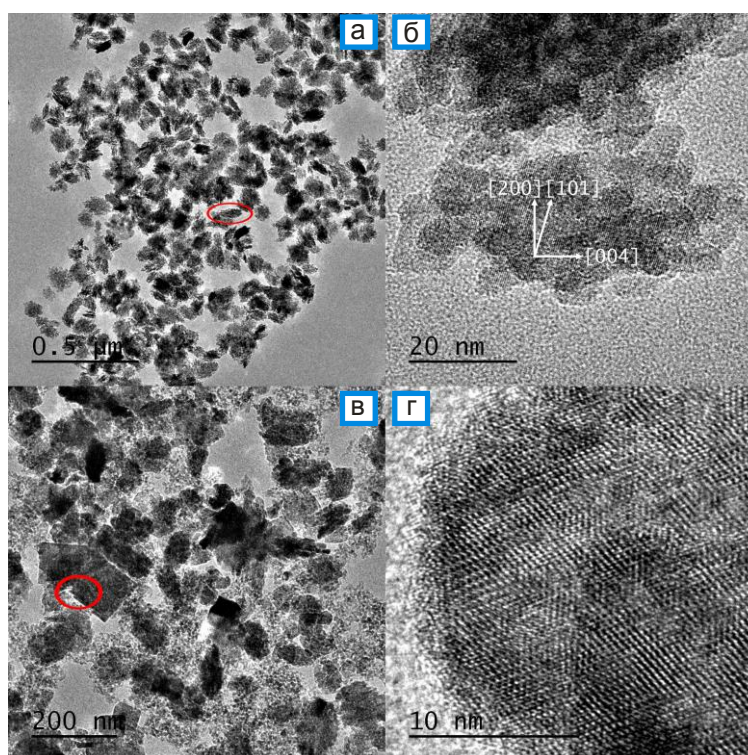


Рис.6. ПЭМ-изображения

Образец 0,4НТС: (а) общее изображение образца, (б) микрофотография высокого разрешения; образец 0,9НТС: (в) общее изображение образца, (г) микрофотография высокого разрешения

Кристаллы диоксида титана удлинены в направлении [004] (рис. 6б), и соотношение сторон кристалла вдоль направлений [004] и [101] равно 2,2. Именно эти изменения в морфологии образцов скорее всего влияют на изменение параметров элементарной ячейки (таблица 1), т.к. из данных РФЭС следует, что внедрение кристаллов в матрицу диоксида кремния менее вероятно. Увеличение содержания диоксида кремния в материале приводит к увеличению размера кристаллов TiO₂ и также вызывает отделение частиц чистого диоксида кремния. Диоксид титана в образце 0,9НТС представляет со-

бой кристаллы различной формы и размеров, каждый из которых покрыт слоем частиц адсорбированного диоксида кремния (рис. 6в).

Обнаружено, что фотокаталитическая активность синтезированных смешанных оксидов выше, чем у чистого диоксида титана (0НТС) и коммерческого катализатора Evonik P25. На рис. 7а представлены кривые фото-разложения метиленового синего фотокатализаторами на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

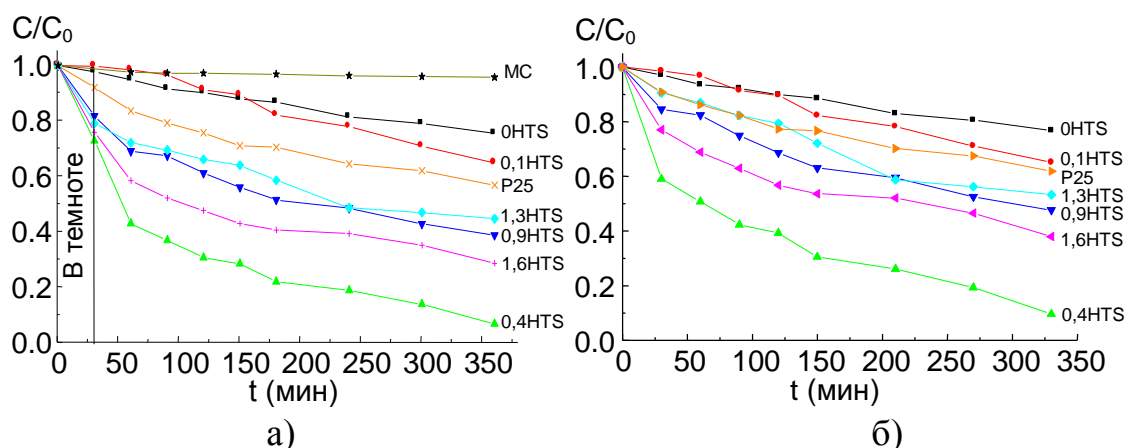


Рис.7. Фотокаталитический тест синтезированных образцов и катализатора Evonik P25: а) со стадией адсорбции метиленового синего на образцах; б) без стадии адсорбции; МС – фотолиз метиленового синего

Можно отметить, что образцы 0,4НТС и 1,6НТС обладают самой большой сорбционной ёмкостью по отношению к метиленовому синему благодаря поверхностному слою SiO_2 , насыщенному гидроксильными группами, в одном случае, и присутствию связей Ti-O-Si , способствующих более аморфному характеру оксида, в другом (табл. 3). Высокая степень сегрегированности и большое количество высококонденсированных фрагментов диоксида кремния (Q^4) снижают адсорбционную активность образца 0,9НТС.

Таблица 3. Константы разложения реакции первого порядка (мин^{-1}) и адсорбционная ёмкость образцов по отношению к метиленовому синему

Образец	0НТС	0,1НТС	0,4НТС	0,9НТС	1,3НТС	1,6НТС	Evonik P25
k_1 ($\text{кс}^{-1} \cdot \text{Л} \cdot \text{г TiO}_2^{-1}$)	0,031	0,043	0,288	0,130	0,104	0,200	0,053
Адсорбционная ёмкость, ммоль(МС) г^{-1}	1	1	18	11	15	17	5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Соосажденный гидрогель $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ может быть растворён в перекиси водорода при максимальном мольном соотношении Si/Ti равном 1,8. Растворение происходит с разрывом связей Si-O-Ti и образованием пероксо-комплекса титана и олигомерного кремнезёма. Получаемый таким образом прекурсор стабилен в водной среде в присутствии избытка H_2O_2 или гидроксикарбоновой кислоты.

2. Ксерогели, полученные растворением гидрогелей на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в H_2O_2 , согласно термическому, термодифракционному, ИК и УФ спектрометрическим исследованиям склонны к сегрегации оксидных фаз, в отличие от образцов смешанного оксида, полученных соосаждением солей металлов.

3. Пероксо-метод, включающий гидротермальную обработку прекурсора на основе пероксокомплекса титана и олигомерного диоксида кремния, позволяет получить смешанный оксид $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, где присутствие диоксида кремния не подавляет, а, наоборот, способствует росту кристаллов TiO_2 . Согласно данным полученным методами РФЭС, ^{29}Si MAS ЯМР и ^{29}Si - ^1H MAS ЯМР, степень внедрения атомов Ti в силикатную матрицу невелика. Таким образом, данные материалы представляют собой кристаллы анатаза, с закреплёнными на их поверхности слабоконденсированными фрагментами диоксида кремния.

4. Образцы на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с мольным соотношением $\text{Si}/\text{Ti} = 0,4$, полученные гидротермальным методом, проявили себя как наиболее активные фотокатализаторы разложения красителя метиленового синего под ультрафиолетовым излучением. Их активность превосходит активность как индивидуального диоксида титана, полученного при аналогичных условиях, так и коммерческого фотокатализатор Evonik P25.

5. Высокая фотокаталитическая активность смешанных оксидов, полученных гидротермальным методом, является следствием низкой степени внедрения атомов титана в силикатную матрицу, большого размера кристаллов анатаза и наличием на поверхности частиц диоксида титана слабоконденсированных фрагментов кремнезема богатых гидроксильными группами и способных к удерживанию органического субстрата в непосредственной близости от частиц TiO_2 .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kakihana, M. Application of water-soluble titanium complexes as precursors for synthesis of titanium-containing oxides via aqueous solution processes / M. Kakihana, M. Kobayashi, K. Tomita, V. Petrykin // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2010. – V. 83. – P. 1285–1308.
2. Krivtsov, I.V. Synthesis of silica–titania composite oxide via “green” aqueous peroxy-route / I.V. Krivtsov, M.V. Ilkaeva, V.D. Samokhina, V.V. Avdin, et al. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2013. – V. 67. – P. 665–669.
3. Ilkaeva, M. Comparative study of structural features and thermal behavior of mixed silica-titania xerogels prepared via the peroxy method and the conventional co-precipitation technique / M. Ilkaeva, I. Krivtsov, V. Avdin, S. Khainakov, et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – V. 456. – P. 120–128.
4. Krivtsov, I. A Hydrothermal Peroxy Method for Preparation of Highly Crystalline Silica-Titania Photocatalysts / I. Krivtsov, M. Ilkaeva, V. Avdin, S. Khainakov, et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – V. 444. – P. 87–96.
5. Truijen, I. Study of the decomposition of aqueous citratoperoxy-Ti(IV)-gel precursors for titania by means of TG-MS and FTIR / I. Truijen, A. Hardy, M.K. Van

Bael, H. Van den Rul, J. Mullens // *Thermochimica Acta.* – 2007. – V. 456. – P. 38–47.

6. Kobayashi, M. Hydrothermal synthesis of brookite-type titanium dioxide with snowflake-like nanostructures using water-soluble citratoperoxotitanate complex / M. Kobayashi, V. Petrykin, K. Tomita, M. Kakihana // *Journal of Crystal Growth.* – 2011. – V. 337. – P. 30–37.

7. Ennaoui, A. TiO₂ and TiO₂-SiO₂ thin films and powders by one-step soft-solution method: Synthesis and characterizations / A. Ennaoui, B.R. Sankapal, V. Skryshevsky, M.Ch. Lux-Steiner // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 2006. – V. 90, N. 10. – P. 1533–1541.

8. Krivtsov, I.V. Properties and segregation stability of the composite silica-zirconia xerogels prepared via “acidic” and “basic” precipitation routes / I.V. Krivtsov, M.V. Ilkaeva, V.V. Avdin, D.A. Zhrebtssov // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2013. – V. 362. – P. 95–100.

9. Mühlebach, J. The peroxo complexes of titanium / J. Mühlebach, K. Müller, G. Schwarzenbach // *Inorganic Chemistry.* – 1970. – V. 9. – P. 2381–2389.

10. Griffith, W. P. Studies on transition-metal peroxy-complexes. Part III. Peroxy-complexes of groups IVA, VA, and VIA / W. P. Griffith // *Journal of the Chemical Society.* – 1964. – V. 0. – P. 5248–5243.

11. Davis, R.J. Titania-silica: a model binary oxide catalyst system / R.J. Davis, Z. Liu // *Chemistry of Materials.* – 1997. – V. 9. – P. 2311–2324.

12. Innocenzi, P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview / P. Innocenzi // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2003. – V. 316. – P. 309–319.

13. Ichinose, H. Synthesis of peroxo-modified anatase sol from peroxo titanate acid solution / H. Ichinose, M. Terasaki, H. Katsuki // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* – 1996. – V. 104. – P. 715–718.

14. Ichinose, H. Properties of peroxotitanium acid solution and peroxo-modified anatase sol derived from peroxotitanium hydrate / H. Ichinose, M. Terasaki, H. Katsuki // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 2001. – V. 22. – P. 33–40.

15. Bao, X.-W. Preparation of TiO₂ photocatalyst by hydrothermal method from aqueous peroxotitanium acid gel / X.-W. Bao, S.-S. Yan, F. Chen, J.-l. Zhang // *Materials Letters.* – 2005. – V. 59. – P. 412–415.

16. Liu, Y.-J. Comparative examination of titania nanocrystals synthesized by peroxo titanate acid approach from different precursors / Y.-J. Liu, M. Aizawa, Z.-M. Wang, H. Hatori, et al. // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2008. – V. 322. – P. 497–504.

17. Gao, Y. TiO₂ nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution / Y. Gao, Y. Masuda, W.-S. Seo, H. Ohta, et al. // *Ceramics International.* – 2004. – V. 30. – P. 1365–1368.

18. Kibombo, H.S. Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO₂ based mixed oxides / H.S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, R.T. Koodali // *Catalysis Science & Technology.* – 2012. – V. 2. – P. 1737–1766.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Krivtsov, I. A Hydrothermal Peroxo Method for Preparation of Highly Crystalline Silica-Titania Photocatalysts / I. Krivtsov, M. Ilkaeva, V. Avdin, S. Khainakov, et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2015. – V. 444. – P. 87–96.
2. Ilkaeva, M. Comparative study of structural features and thermal behavior of mixed silica-titania xerogels prepared via the peroxo method and the conventional co-precipitation technique / M. Ilkaeva, I. Krivtsov, V. Avdin, S. Khainakov, et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – V. 456. – P. 120–128.
3. Krivtsov, I.V. Synthesis of silica–titania composite oxide via “green” aqueous peroxo-route / I.V. Krivtsov, M.V. Ilkaeva, V.D. Samokhina, V.V. Avdin, et al. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2013. – V. 67. – P. 665–669.
4. Патент № 2014137269/04, 15.09.2014. Кривцов И.В., Авдин В.В., Илькаева М.В. Способ получения термостабильного фотокатализатора на основе диоксида титана // Патент России № 2563239. 2014. Бюл. № 26.
5. M. Ilkaeva, I. Krivtsov, V. Avdin, S. Khainakov, J.R. Garcia. Silica-titania mixed oxides and xerogels prepared via aqueous peroxo-route / 4th International Colloids Conference. Madrid, Spain, 2014.
6. M. Ilkaeva, I. Krivtsov, V. Avdin, S. Khainakov, J.R. Garcia. Peroxo-route for nanoparticle $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ synthesis with a highly stable anatase / Third International conference on sol-gel synthesis and investigation of inorganic compounds, hybrid functional materials and disperse system “Sol-Gel-2014”. Suzdal, Russia, 2014, P. 140–141.
7. M. Ilkaeva, I. Krivtsov, V. Avdin, S. Khainakov, D. Uchaev, J.R. García. Silica-titania mixed oxides and xerogels prepared via aqueous peroxo route / 10th International Symposium on the Characterization of Porous Solids. Granada, Spain, 2014, P. 116.
8. I. Krivtsov, M. Ilkaeva, D. Kasatkina, V. Avdin, S. Khainakov, J.R. Garcia, L. Faba, E. Diaz, S. Ordonez. Peroxo-mediated sol-gel and hydrothermal procedures for metal oxide catalysts / 10th International Symposium on the Characterization of Porous Solids. Granada, Spain, 2014, P. 136.
9. M. Ilkaeva, I. Krivtsov, V. Avdin, D. Uchaev, S. Khainakov, J.R. García. Sol-gel processing of silica-zirconia composite materials / Sol-Gel 2013. Madrid, Spain, 2013, P. 161.
10. I. Krivtsov, M. Ilkaeva, V. Avdin, A. Ustimenko, V. Samokhina, O. Khainakova, J.R. García. Synthesis of zirconia and titania nanoparticles and their composites with silica via aqueous Sol-Gel route / Sol-Gel 2013. Madrid, Spain, 2013, P. 162.