

УДК 678.82:678.046:661.882:66-96

В.Ф.Матюшов, А.Л.Толстов, Е.В.Лебедев**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ТИТАНОКРЕМНЕЗЕМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА И ПОЛИАЛКОКСИСИЛОКСАНА**

Мезопористые фотохимически активные титанокремнеземы получены гидролизом тетрахлорида титана в присутствии полиэтоксисилоксана. Использование полимерной кремнийорганической составляющей улучшает взаимодействие между компонентами композиционных систем. Введение структурирующего агента (полиэтиленгликоля) увеличивает удельную поверхность и пористость композитов. Данный метод позволяет синтезировать фотокатализаторы с преимущественным содержанием кристаллической модификации анатаза и высокой фотохимической активностью.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время внимание исследователей привлекает направление по созданию фотоактивных систем на основе диоксида титана [1, 2]. Модифицирование TiO_2 является известным способом повышения его фотохимической активности. Среди методов модифицирования кристаллической решетки TiO_2 путем допирования или ионной имплантации различными элементами достаточно распространенным способом является получение смешанных систем на основе TiO_2 и оксидов других элементов. В частности, наиболее часто используемыми оксидами являются SiO_2 [3–5], а также Al_2O_3 [6], ZrO_2 , CeO_2 [7, 8] и некоторые другие [7].

В большинстве предложенных методов синтеза подобных систем в качестве исходных компонентов используются элементарорганические соединения — тетраалкоксиды титана, тетраалкоксисиланы и другие производные [3–5, 9]. Например, в работе [3] мезопористый фотокатализатор $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ (соотношение $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 50:50$ % мас.) получен золь–гель методом путем гидролиза смеси $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в среде HCl в присутствии $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{Br}^-$, играющего роль темплата. Титанокремнеземы, полученные гидролизом смеси $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в присутствии темплата триблоксополимера поли(оксиэтилен)-*бл*-поли(оксипропилен)-*бл*-поли(оксиэтилена) (Pluronic P123), характеризуются удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$) 600–700 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и высокой фотокаталитической активностью при деструкции красителя метиленового голубого (МГ) [4]. Гид-

ролизом смеси $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ под действием ультразвука был получен фотокатализатор $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ с содержанием SiO_2 в пределах 5–20 % мас., удельной поверхностью — до 360 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, а также высокими пористостью ($V_{\text{общ}}$ составляет 0.228–0.325 $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) и фотохимической активностью [5].

Использование низкомолекулярных элементарорганических соединений (эфиров ортокислот титана и кремния), обладающих высокой реакционной способностью и низкой гидролитической стабильностью, ограничивает возможность широкого применения данного метода синтеза композитных фотокатализаторов. Их замена на менее активные олиго- и полимерные элементарорганические соединения и неорганические соли позволяет усилить контроль над процессом формирования катализаторов и, соответственно, улучшить свойства конечных систем.

Цель данной работы — разработка метода синтеза мезопористых фотокатализаторов на основе титанокремнеземов, полученных гидролизом тетрахлорида титана в присутствии полиэтоксисилоксана, а также влияние способа синтеза на особенности межкомпонентных взаимодействий, структурно-сорбционные характеристики и фотоактивность полученных композитных фотохимически активных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения композитов $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ использовали 10 %-й (по TiO_2) водный раствор TiCl_4 и полиэтоксисилоксан (ПЭС) марки ЭС-40 (40 % по

SiO₂). В качестве структурирующего компонента применяли полиэтиленгликоль (ПЭГ) с $M_v = 1450$. Синтез композитов проводили по следующей методике: рассчитанное количество ПЭС растворяли в 100 мл дистиллированной воды, смесь нагревали до 90 °С и в течение 1 ч добавляли 20 г раствора TiCl₄, перемешивание продолжали 1 ч и смесь охлаждали до комнатной температуры. Выделенный осадок промывали дистиллированной водой, сушили при 100 °С до постоянной массы и кальцинировали 1 ч при 400 °С. Выход из расчета на TiO₂ и SiO₂ практически количественный. По аналогичной методике был получен композит TiO₂—SiO₂ гидролизом смеси TiCl₄ и (C₂H₅O)₄Si. Выход продукта в данном случае составил 86 %. Состав образцов композитов TiO₂—SiO₂ представлен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Состав и параметры фазовой структуры образцов композитов

Образец Ц	Состав, % мас.			РФА			
	TiO ₂	SiO ₂	ПЭГ*	2θ, град	d, нм	D, нм	X _{кр} TiO ₂ , %
1	50	50	—	25.3	0.35	6.7	58
				27.3	0.33	6.9	
2	30	70	—	25.3	0.35	6.8	40
3	50	50	—	25.3	0.35	7.3	58
3а	50	50	12.5	25.3	0.35	6.2	57
3б	50	50	50	25.3	0.35	6.6	51
4	70	30	—	—	—	—	—
				25.3	0.35	6.9	94
				27.3	0.33	7.2	
5	90	10	—	25.3	0.35	6.9	94
				27.3	0.33	7.2	
				30.7	0.29	9.3	
6**	100	0	—	—	—	—	—

* Состав образца до кальцинирования; ** Degussa P25.

ИК-спектральный анализ проводили на приборе Bruker Tensor 37TM в диапазоне волновых чисел 4000—400 см⁻¹. Фазовый состав композитов определяли с использованием дифрактометра ДРОН-4-07 (CuK_α, Ni-фильтр, λ = 0.15406 нм). Параметры пористой структуры образцов рассчитывали по изотермам адсорбции N₂ на анализаторе пористой структуры Sorptomatic-1990

при 77 К и давлении до 760 Торр. Из данных по адсорбции были получены следующие характеристики образцов композитов: общий объем пор (V_{общ}), объем микро- и мезопор (V_{микро} и V_{мезо} соответственно), средний размер мезопор (D_{мезо}), удельная поверхность мезопор (S_{мезо}) и удельная поверхность композита (S_{уд}).

Фотоактивность образцов фотокатализаторов определяли колориметрическим методом по изменению концентрации красителя МГ (ΔC_{МГ}, %). Навеску композита 0.05 г диспергировали в 40 мл водного раствора МГ (C_{МГ} = 5.0 · 10⁻⁵ моль · л⁻¹), после чего дисперсию подвергали УФ-облучению (источник — комплекс ламп Philips TLK 40W105; мощность 300 Вт, интенсивность излучения 12.57 Вт · м⁻²; λ_{макс} = 365 нм). Степень фотохимической деструкции МГ, рассчитанную по его поглощению до и после проведения эксперимента при λ = 670 нм, использовали для количественной оценки фотохимической активности катализаторов (в отсутствие фотокатализатора деструкция МГ в водном растворе под действием УФ-излучения не происходит). При анализе фотохимической активности как образец сравнения применяли TiO₂ марки Degussa P25.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Согласно известным данным, конечным продуктом при гидролизе TiCl₄ является ортотитановая кислота в гидратированной форме (Ti(OH)₄ · xH₂O) [10]. Гидролиз полиэтоксисилоксана в присутствии катализаторов (H⁺/OH⁻), как типичный процесс поликонденсации, является ступенчатым и приводит к образованию золя ортокремниевой кислоты в гидратированной форме [11]. При гидролизе смеси TiCl₄ и полиэтоксисилоксана (или низкомолекулярного тетраэтоксисилана) происходит образование и конденсация образующихся ортокислот, в результате чего формируются смешанные системы TiO₂—SiO₂, связанные между собой =Si—O—Ti≡-связями [12, 13].

Для подтверждения химической структуры полученных композитов и оценки степени взаимодействия между компонентами систем проведены ИК-спектральные исследования образцов композитов. На ИК-спектрах полученных образцов (рис. 1) идентифицированы полосы поглощения, характерные для обеих составляющих композитных систем. В частности, отмечено наличие полосы поглощения валентных колебаний

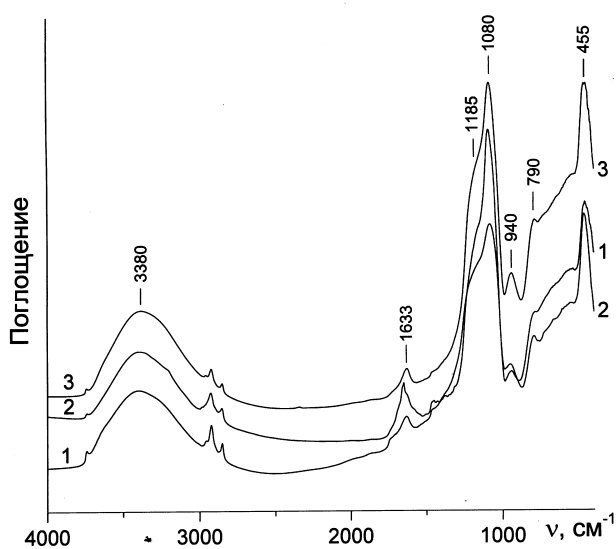


Рис. 1. ИК-спектры образцов композитов: 1 (1), 3 (2), 3а (3).

ОН-связей (ν_{OH}) с максимумом при $\sim 3380 \text{ см}^{-1}$, широкой полосы поглощения Si–O–Si-связей с бимодальным распределением интенсивности в спектральном диапазоне $1200\text{—}1050 \text{ см}^{-1}$, полосы поглощения $\nu_{\text{Ti–O–Si}}$ при $\sim 940 \text{ см}^{-1}$, а также полос поглощения валентных колебаний $\nu_{\text{Ti–O–Ti}}$ -связи при 790 и 455 см^{-1} . Кроме того, для всех образцов композитов установлено наличие в их составе адсорбированной влаги воздуха (полоса поглощения $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ с максимумом при 1633 см^{-1}), как результат адсорбции молекул H_2O в порах композитов.

При анализе ИК-спектров фотокатализаторов особое внимание уделено спектральной области $1000\text{—}850 \text{ см}^{-1}$, где находится полоса поглощения $\nu_{\text{Ti–O–Si}}$ ($\sim 940 \text{ см}^{-1}$). Сравнение интегральной интенсивности ($I_{\text{инт}}$) указанной полосы синтезированных образцов позволяет количественно оценить степень взаимодействия TiO_2 - и SiO_2 -компонентов (а именно, ортотитановой и ортокремниевой кислот) в процессе формирования фотокатализаторов $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$. Согласно полученным данным, относительные значения $I_{\text{инт}}$ полосы $\nu_{\text{Ti–O–Si}}$ для образцов 1, 3 и 3а равны 1, 1.58 и 1.76 соответственно. Данный факт может свидетельствовать о более медленном процессе гидролиза полиэтоксисилоксана, в сравнении с низкомолекулярным $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в процессе формирования композитов, что обеспе-

чивает образование большего числа $\equiv\text{Si–O–Ti}\equiv$ -связей и высокую степень взаимодействия между составляющими $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ систем.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученных композитов представлены в табл. 1. На дифрактограммах данных композитов характерно наличие высокоинтенсивного сигнала с максимумом при $2\Theta = 25.3^\circ$ (грань $\{101\}$ анатаза), что говорит о высоком содержании кристаллической модификации анатаза в композитах.

Для системы, полученной гидролизом смеси TiCl_4 и $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ (образец 1), также характерно наличие небольшого количества кристаллической модификации рутила, что видно по наличию слабоинтенсивного максимума при $2\Theta = 27.3^\circ$ (грань $\{110\}$ рутила). В составе кристаллической фазы композита с высоким (90 % мас.) содержанием TiO_2 (образец 5) по сигналу с угловой позицией $2\Theta = 30.7^\circ$ отмечено присутствие следов кристаллической модификации брукита. Аналогичный поликристаллический TiO_2 был получен гидролизом TiCl_4 в отсутствие SiO_2 и его прекурсоров [13]. Несмотря на различия в фазовом составе для всех композитов характерно высокое содержание кристаллической модификации анатаза. Размер нанокристаллов TiO_2 в полученных образцах составляет $6.2\text{—}7.3 \text{ нм}$ (анатаз), $6.9\text{—}7.2 \text{ нм}$ (рутил) и около 9 нм (брукит), причем состав реакционной смеси (в том числе наличие структурирующего агента ПЭГ) несущественно влияет на фазовый состав композитов и размер нанокристаллов. Рассчитанные из данных РФА значения степени кристаллическости фазы TiO_2 близки к концентрации TiO_2 в образцах, что свидетельствует о кристаллизации всего диоксида титана в процессе формирования композитов и отсутствии влияния на данный процесс прекурсора SiO_2 .

С целью анализа пористой структуры систем и влияния на нее активных добавок были получены образцы состава $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 50:50 \text{ \%}$ мас. без и в присутствии ПЭГ как структурирующего агента. Результаты анализа структурно-сорбционных свойств этих систем, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что исходный композит $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ (образец 3) характеризуется большой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}} = 275 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и высокой пористостью ($V_{\text{общ}} = 0.358 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), причем доля микро- и мезопор со-

Т а б л и ц а 2

Структурно-сорбционные характеристики композитов

Образец	$V_{\text{общ}}$	$V_{\text{микро}}$	$V_{\text{мезо}}$	$D_{\text{мезо}}$, нм	$S_{\text{мезо}}$	$S_{\text{уд}}$
	$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$					
3	0,358	0,024	0,334	6,2	231	275
3а	0,453	0,035	0,418	6,7	295	393

ставляет 6.7 и 93.3 % соответственно.

При проведении гидролиза TiCl_4 и полиэтоксисилоксана в присутствии ПЭГ (образец 3а) отмечаются рост $V_{\text{общ}}$ на 26 %, изменение соотношения микро- и мезопор (доля микро- и мезопор для 3а составляет 7.7 и 92.3 % соответственно) и увеличение $S_{\text{уд}}$ до $393 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. При этом средний размер мезопор при проведении модифицирования композита данным методом практически не изменяется.

Известно, что фотохимическая активность катализаторов на основе TiO_2 зависит как от их фазового состава (соотношение фотоактивных кристаллических модификаций анатаза, брукита и неактивного рутила [14]), так и от других структурных особенностей композитов ($S_{\text{уд}}$, $V_{\text{микро}}$ и $V_{\text{мезо}}$) [13]. С целью оценки влияния указанных характеристик полученных систем на их фотоактивность были проведены исследования фотохимической активности композитных катализаторов. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

В качестве образца сравнения использовали TiO_2 марки Degussa P25 (образец 6; $S_{\text{уд}} = 50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; соотношение анатаз : рутил = 75:25 % мас.). Как показали эксперименты по измерению фотоактивности, образец TiO_2 Degussa P25 характеризуется наличием индукционного периода (~40 мин), после которого отмечается заметный рост фотоактивности до 37 % за 4.5 ч измерений. В отличие от TiO_2 Degussa P25 полученные образцы фотокатализаторов не обладают индукционным периодом, деструкция МГ начинается непосредственно после начала УФ-облучения. Минимальный уровень фотоактивности ($\Delta C \approx 4\text{--}5.5$ % за 2.5 ч измерений) отмечен для поликристаллических образцов 1 и 5. Для других образцов композитов характерен более высокий уровень фотохимической активности, по-

казатель ΔC у них изменяется от 17 до 45—60 % (2—4 ч измерений). В частности, для композитов 3 и 3а величина ΔC достигает 51 (4 ч измерений) и 60 % (2.5 ч измерений). Наиболее высокая фотохимическая активность образца 3а связана как с высоким содержанием анатаза, так и с влиянием структурирующего агента, введенного на стадии синтеза, что способствует увеличению $S_{\text{уд}}$, $V_{\text{общ}}$ и $V_{\text{микро}}$ композитного фотокатализатора.

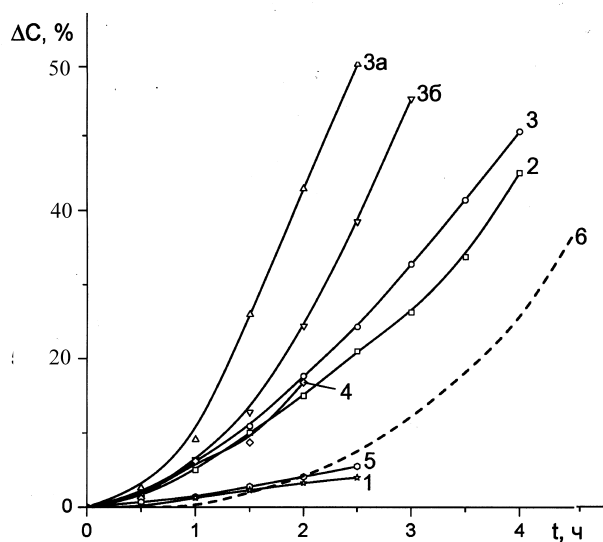


Рис. 2. Фотохимическая активность полученных катализаторов.

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований установлено, что гидролиз тетрахлорида титана в присутствии полиэтоксисилоксана способствует формированию фотоактивных мезопористых композитов TiO_2 — SiO_2 . Введение полиэтоксисилоксана в качестве прекурсора SiO_2 в реакционную среду позволяет улучшить контроль над процессом формирования композитов и обеспечить высокий уровень взаимодействия между компонентами (образование $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ -связей согласно данным ИК-спектрального анализа) в полученных смешанных системах. Добавка ПЭГ как структурирующего агента в процессе синтеза увеличивает долю микро- и мезопор на 25—45 %, удельную поверхность композитов — с 275 до $393 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (на 43 %) и позволяет существенно повысить фотохимическую активность композиционных систем.

РЕЗЮМЕ. Мезопористі фотохімічно активні титанокремнеземи одержано гідролізом тетрахлориду титану за наявності поліетоксисилоксану. Використання полімерної кремнійорганічної складової покращує взаємодію між компонентами композиційних систем. Введення структуруючого агента (поліетиленгликолю) збільшує питому поверхню та пористість композитів. Даний метод дозволяє синтезувати фотокаталізатори з переважним вмістом кристалічної модифікації анатазу та високою фотохімічною активністю.

SUMMARY. Mesoporous photochemically active titanosilicates were prepared via hydrolysis of titanium(IV) chloride in a presence of polyethoxysiloxane. Using organosilicon constituent enhances the intercomponent interaction of the composite systems. Addition of structurizing agent (polyethylene glycol) increases a surface area and porosity of the composites. This synthetic pathway is allowed to prepare the photocatalysts with mainly anatase crystal phase and high photochemical activity.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chen X., Mao S.S.* // Chem. Rev. -2007. -**107**, № 7. -P. 2891—2959.
2. *Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C. et al.* // Appl. Catal. B. -2012. -**125**, № 1. - P. 331—349.
3. *Katagiri K., Harada G., Matsuda A. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. -2006. -**6**, № 6. -P. 1802—1806.
4. *Суровцева В.И., Еременко А.М., Смирнова Н.П. и др.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2007. -**43**, № 4. -С. 220—225.
5. *Liu Z., Quan X., Fu H. et al.* // Appl. Catal. B. -2004. -**52**, № 1. -P. 33—40.
6. *Zhang W., Li R., He H.* // Int. J. Photoenergy. -2012. -Article ID 108175. -P. 1—7.
7. *Cai T., Liao Y., Peng Z. et al.* // J. Environ. Sci. -2009. -**21**, № 7. -P. 997—1004.
8. *Li M., Zhang S., Lv L. et al.* // Chem. Eng. J. -2013. -**229**, № 1. -P. 118—125.
9. *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science* / Ed. B.-L.Su, C.Sanchez, X.-Y.Yang. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
10. *Лучинский Г.П.* Химия титана. -М: Химия, 1971.
11. *Полифункциональные элементоорганические покрытия* / Под ред. А.А.Пашенко. -Киев: Виц. шк., 1987.
12. *Fang Q., Meier M., Yu J.J. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. -2003. -**105**, № 1—3. -P. 209—213.
13. *Матюшов В.Ф., Толстов А.Л., Яремов П.С., Ильин В.Г.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2013. -**49**, № 5. -С. 317—322.
14. *Kandiel T.A., Robben L., Alkaima A. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. -2013. -**12**, № 4. -P. 602—609.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 20.11.2013