

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА ЯДРО $\text{SiO}_2$ -ОБОЛОЧКА $\text{TiO}_2$

Несмотря на продолжительную историю исследования композитов  $\text{TiO}_2$ – $\text{SiO}_2$ , для данных материалов и сегодня находятся новые области применения, актуализируя продолжение изучения свойств системы. Различные виды модификации индивидуального оксида кремния и композитов на его основе направлены на изменение морфологии частиц, структуры и свойств поверхности, концентрации неравновесных носителей заряда. Особенности методов и направлений модификации напрямую связаны со способом их применения. Композиты «ядро  $\text{SiO}_2$ –оболочка  $\text{TiO}_2$ » используют в качестве катализатора в реакциях гидрирования бензола, нитробензола, изомеризации 1-бутена, окисления органических соединений (например, соединений с двойной связью), асимметричного мультикомпонентного синтеза кардиотропных препаратов нифедипинового ряда.

Композиты данной системы также обладают фотокаталитическими свойствами и используются соответственно как фотокатализаторы в следующих процессах: разложение аммиака, трихлорэтилена, водных растворов красителей, цианидов и дихлорбензола; окисление этанола и пропана.

Композиты можно получать в виде порошка, пленки, гибридного ксерогеля, керамического монолита, волокон, пористых мембран различными методами: золь-гель, соосаждение, молекулярное наслаивание («ядро-оболочка»). В качестве источника  $\text{TiO}_2$  чаще всего используются алкоксиды титана (тетраизопропоксид титана, тетрабутоксититан). Также иногда в качестве источника  $\text{TiO}_2$  используются трихлорид титана, тетрахлорид титана, сульфат титанила, сульфат титана. В качестве источника  $\text{SiO}_2$  в основном используется ТЭОС, но также возможно использование аэросила, силикатов натрия и калия.

Механизм образования композита носит электростатическую природу. Частицы диоксида кремния заряжены отрицательно, а диоксида титана – положительно. Схема данного процесса изображена на рисунке.

Использование в качестве ядра диоксида кремния, морфологические, структурно-сорбционные, поверхностные свойства которого можно легко варьировать в зависимости от условий синтеза и природы исходных компонентов, позволяет получать химически устойчивые, нетоксичные образцы фотокатализатора с заданными свойствами. В основе получения композита лежат следующие стадии:

- синтез диоксида кремния;
- получение осажденного диоксида титана;
- пептизация диоксида титана (получение золя  $\text{TiO}_2$ );
- получение композита путем смешивания суспензии диоксида кремния и золя диоксида титана при контролируемом рН дисперсионной среды.

В процессе получения композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » в качестве кремнийсодержащего компонента использовали суспензию  $\text{SiO}_2$ , а в качестве титансодержащего компонента – золь  $\text{TiO}_2$  (3 масс.%), полученный пептизацией аморфного диоксида титана азотной кислотой ( $\text{H}/\text{Ti}=0,8$ ). Синтез композита «ядро  $\text{SiO}_2$ – оболочка  $\text{TiO}_2$ » проводили следующим образом: измеряли рН суспензии  $\text{SiO}_2$  и золя  $\text{TiO}_2$ . Затем доводили рН суспензии  $\text{SiO}_2$  раствором  $\text{HCl}$ :  $\text{H}_2\text{O}=1:2$  до рН=1,6, золь  $\text{TiO}_2$  прибавляли к суспензии  $\text{SiO}_2$ , измеряли рН смеси. Далее суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут. Затем доводили рН композита 5%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  до заданного значения. Перемешивали систему еще 30 минут. Затем измеряли рН смеси, фильтровали и промывали до отрицательной реакции на ионы  $\text{Cl}^-$ . Отмытый продукт сушили при 60 °С до постоянной массы.

В литературе описана модификация оксидов металлов органическими молекулами путем физической сорбции – получение импрегнатов (сорбатов), либо путем химической прививки. Недостатком первого подхода является низкая прочность импрегнатов, второй подход требует дополнительной функционализации органической молекулы и (или) неорганической подложки. В данной работе представлены результаты синтеза композитов неорганическая подложка-органическая молекула, реализованного путем добавления органического полидентантного соединения на стадии золь-гель синтеза композита, при этом, прочность связывания компонентов значительно повышается. Удаление модификатора в процессе многократной промывки приводит к созданию так называемого «отпечатка» молекулы, то есть области, где активные центры поверхности ориентированы так, что сорбция компонентов проходит селективно.

Модифицирование органическими соединениями проводили на стадии доведения рН суспензии диоксида кремния примерно до рН=1,5. Проводили модифицирование композитов L-винной, малоновой, миндальной, нитробензойной кислотами, массовое соотношение кислота : композит = 1 : 4. Содержание  $\omega(\text{TiO}_2)=30$  масс.% в композите ядро  $\text{SiO}_2$ - оболочка  $\text{TiO}_2$ .  $S_{\text{уд}}(\text{ядра } \text{SiO}_2) = 152 \text{ м}^2/\text{г}$ .  $S_{\text{уд}}(\text{композита}) = 216 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Был синтезирован ряд образцов композита «ядро  $\text{SiO}_2$ – оболочка  $\text{TiO}_2$ », в том числе модифицированных органическими кислотами. В таблице 1 результаты исследования композитов.

Таблица 1. – Влияние модификации композитов «ядро SiO<sub>2</sub>– оболочка TiO<sub>2</sub>» на концентрацию активных центров поверхности, определенных по адсорбции индикаторов

Модификатор	Условия модификации и отмывки	Концентрация активных центров (мкмоль/г) при рК <sub>инд</sub>									
		1,3	2,1	3,46	4,1	5,0	6,4	7,3	8,0	9,6	Σ
1.Без модификатора	-	5,68	0,00	0,00	10,83	2,23	7,30	2,20	0,00	0,00	28,24
2. Без модификатора	-	4,18	0,00	0,00	14,61	0,56	7,16	2,59	0,00	0,00	29,1
3.L-винная кислота	В синтез, с отмывкой	11,15	0,00	0,00	5,54	5,48	0,00	0,00	0,00	0,00	22,17
4.L-винная кислота	В синтез, без отмывки	18,40	0,00	0,00	15,66	0,00	15,18	15,63	0,49	1,87	67,23
5.L-винная кислота	После синтеза, отмытый	19,00	4,16	0,00	0,00	19,43	0,00	0,00	0,00	0,00	42,59
6.Малоновая кислота	В синтез, отмытый	12,72	10,93	4,83	12,41	4,25	9,51	9,35	0,00	0,00	64,00
7.Малоновая кислота	После синтеза, отмытый	16,13	0,00	0,00	12,82	22,73	0,56	2,71	0,00	0,00	54,95
8.Миндальная кислота	После синтеза, отмытый	18,80	0,00	0,57	6,62	19,24	0,00	5,92	0,00	0,00	51,15
9.Нитробензойная кислота	После синтеза, отмытый	7,02	0,00	1,10	13,63	18,63	0,00	0,00	0,00	0,00	40,83
10.Салициловая кислота	После синтеза, отмытый	13,05	0,00	0,00	18,14	9,40	3,70	1,66	0,00	0,00	45,95

Были исследованы кислотно-основные свойства с помощью индикаторного метода по адсорбции красителей различного типа в основном это были растворы в воде, в случае фенолфталеина – 60% раствор этилового спирта в воде, в случае фуксина основного – в изопропиловом спирте. Количество адсорбированного индикатора находили с использованием калибровочных графиков

Исходя из результатов исследования видно, что при модифицировании органическими кислотами количество кислотных центров увеличилась в несколько раз. При этом многократная промывка полученных композитов в воде приводит к существенному снижению концентрации активных центров поверхности. Зависимость кислотно-основных свойств от порядка введения композита различается при модификации кислотами различной природы. По результатам рассмотрения ряда органических кислот наибольшую суммарную концентрацию показали образцы, модифицированные малоновой кислотой. При этом наибольший спектр активных центров, проявляемых образцами, показали композиты, модифицированные малоновой и нитробензойной кислотой. В целом можно отметить, что для образцов практически не характерны образцы с рК 8,0 и выше. Характерной особенностью композитов «ядро SiO<sub>2</sub>– оболочка TiO<sub>2</sub>» является наличие активных центров при рК 5,0, которые в индивидуальных оксидах не наблюдаются.

Таким образом следует отметить, что модификация композиционных материалов «ядро SiO<sub>2</sub>– оболочка TiO<sub>2</sub>» приводит к существенному изменению

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Wang, Z. Synthesis of Rare Earth Doped Nano-Titanium Dioxide Grafted with Vinyl Functioned Siloxane Oligomer and the Properties of Its Electrorheological Fluid / Z. Wang, C. Xiao, Y. Zhang, D. Wu, K. Yoshinaga, M. Zhang // Перспективные материалы. – 2010. – №2. – С. 19 – 26.
- 2 Мурашкевич, А.Н. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. № 6. – С. 830-837.
- 3 Murashkevich, A.N. Nanoscale composite materials in the system SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> / A.N. Murashkevich, O.A. Alisienok, I.M. Zharskiy, E.K. Yukhno // J. Sol-Gel Sci. Tech. – 2013. – V. 65, I. 3. – P. 367 – 373.