

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$

А. Н. Мурашкевич*, А. С. Лавицкая,
Т. И. Баранникова, И. М. Жарский

УДК 535.343;544.012

Белорусский государственный технологический университет,
220006, Минск, ул. Свердлова, 13а; e-mail: man@bstu.unibel.by

(Поступила 7 мая 2008)

Композиты $x\text{TiO}_2\text{—}(1-x)\text{SiO}_2$ ($x = 0.1, 0.5, 0.9$) получены методом соосаждения из растворов алкоксидов — тетраэтоксисилана и тетраизопророксида титана. Межмолекулярное взаимодействие компонентов композита в ИК спектрах поглощения проявляется в области $928\text{—}952\text{ см}^{-1}$ и связано с деформационными колебаниями связи Si—O—Ti .

Ключевые слова: композит, диоксид титана, диоксид кремния, инфракрасный спектр.

$x\text{TiO}_2\text{—}(1-x)\text{SiO}_2$ composites ($x = 0.1, 0.5, 0.9$) have been prepared by the coprecipitation method from solutions of alkoxydes — tetraethylorthosilicate (teos) and titanium tetraisopropoxide (TIPT). Intermolecular interaction of composite components in infrared absorption spectra manifests itself in the region of $928\text{—}952\text{ см}^{-1}$ and is associated with deformation vibrations of Si—O—Ti bond.

Keywords: composite, titania, silica, infrared spectrum.

Введение. Композиты на основе диоксидов титана и кремния относительно недавно стали использоваться в качестве катализаторов и фотокатализаторов различных процессов, защитных покрытий, компонентов стекол с низким коэффициентом линейного термического расширения, материалов волноводов [1—7]. Способ получения композита определяет характер и глубину взаимодействия компонентов. При механическом смешении индивидуальных фаз имеет место слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие. Гомогенизация компонентов на молекулярном уровне при получении композита методами золь-гель или соосаждения приводит к существенному изменению свойств конечного продукта — появлению новых каталитически активных центров, сдвигу начала кристаллизации титансодержащего компонента в область более высоких температур и увеличению в связи с этим термической стабильности структурно-адсорбционных характеристик композита [7]. Образование связей Si—O—Ti на границе раздела фаз $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ приводит к заметному изменению электронной структуры атомов титана в композите [8, 9]. Один из возможных методов оценки взаимодействия компонентов — метод ИК спектроскопии. Полоса поглощения, наблюдаемая в области $910\text{—}960\text{ см}^{-1}$, обусловлена характеристическими колебаниями связей Si—OH и Si—O—Ti . Ее положение зависит от химического состава образца и разрешения прибора [10, 11]. Известно, что при глубокой дегидратации SiO_2 в спектрах поглощения исчезает полоса в области $940\text{—}950\text{ см}^{-1}$, обусловленная деформационными колебаниями связи Si—OH . После соответствующей термической обработки композита поглощение в этой области будет обусловлено только деформационными колебаниями связи Si—O—Ti , и, таким образом, становится возможным исследование характера, глубины межмолекулярного взаимодействия оксидов титана и кремния методом ИК спектроскопии, что и явилось предметом настоящей работы.

INFRARED ABSORPTION SPECTRA AND STRUCTURE OF $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ COMPOSITES

A. N. Murashkevich*, A. S. Lavickaya, T. I. Barannikova, and I. M. Zharsky (Belarusian State University of Technology, 13a Sverdlov Str., Minsk, 220006, Belarus; e-mail: man@bstu.unibel.by)

Эксперимент. Композит получали методом соосаждения. Для этого заданные количества тетраэтоксисилана (ТЭОС) и тетраизопропоксида титана (ТИПТ) смешивали с изопропиловым спиртом, затем при интенсивном перемешивании по каплям прибавляли раствор воды (или аммиачной воды) в этиловом спирте. Суспензию перемешивали в течение 1 ч, осадок отделяли фильтрацией и промывали водой до полного отсутствия органических компонентов. Образцы сушили при 120 °С в течение 5 ч и обжигали при 350 и 650 °С в течение 3 ч. Индивидуальные оксиды титана и кремния получены в подобных условиях. В табл. 1 приведены условия получения порошков индивидуальных оксидов титана, кремния и композита.

Т а б л и ц а 1. Условия получения индивидуальных оксидов и композита

Композит	Исходные компоненты	Молярное отношение H ₂ O : (TiO ₂ + SiO ₂)	Концентрация твердой фазы (в пересчете на оксиды), мас. %	Состав композита (TiO ₂ : SiO ₂), мас. %
1	ТЭОС, NH ₄ OH	168.8	0.4	0 : 100
2	ТИПТ, ТЭОС, NH ₄ OH	71.0	0.5	12 : 88
3	ТИПТ, ТЭОС	12.5	1.7	50 : 50
4	ТИПТ, ТЭОС	6.1	1.7	92 : 8
5	ТИПТ	14.4	1.7	100 : 0

ИК спектры записаны на ИК-фурье-спектрометре Nexus Nicolet. Масса навески исследуемого композита \cong 1 мг, что соответствует 0.1 % массы таблетки KBr. Термоаналитические исследования выполнены на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey в статической воздушной атмосфере в интервале температур 20—980 °С при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 10 °С/мин, рентгенофазовый анализ — на дифрактометре ДРОН-3 (излучение Cu-K α , Ni-фильтр) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 11$ —70° со скоростью 2 град/мин.

Результаты и их обсуждение. В ИК спектре диоксида кремния (рис. 1, спектр 1) присутствуют полосы, характерные для аморфного гидроксिलированного кремнезема: 1105, 940, 805, 568 и 472 см⁻¹. Полосы при 1105 и 805 см⁻¹ соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи Si—O—Si, 940 и 472 см⁻¹ — деформационным колебаниям связей Si—OH и Si—O—Si [12]. Особенность данного спектра — наличие полосы поглощения при 568 см⁻¹, отнесенной к симметричным Si—O—Si-колебаниям кремнекислородных тетраэдров силоксанов [13]. Полосы при 1640 и 3450 см⁻¹ принадлежат деформационным колебаниям молекул адсорбированной и координационно связанной воды [12].

ИК спектр аморфного диоксида титана (спектр 5) включает в себя полосы при 526, 342 и плечо 768 см⁻¹. Особенность спектра по сравнению со спектром кристаллического TiO₂ структуры анатаза или рутила — присутствие полосы 768 см⁻¹, обусловленной симметричными валентными колебаниями связей Ti—O тетраэдра TiO₄ [14, 15]. Полосы 1617 и 3225 см⁻¹, как и в случае диоксида кремния, соответствуют деформационным колебаниям молекул адсорбированной воды, однако по

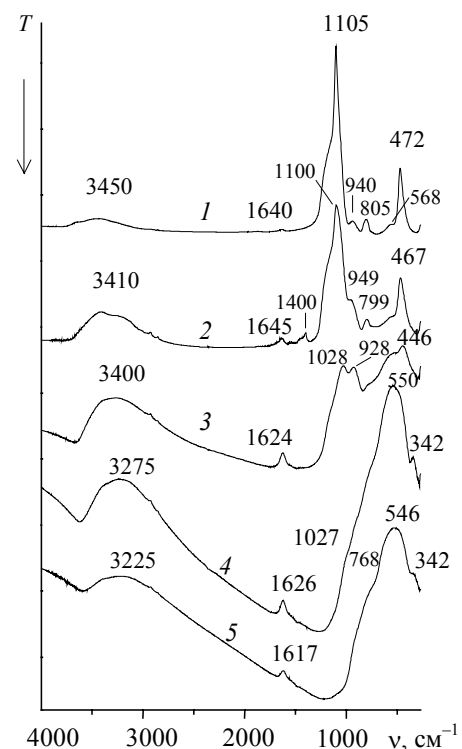


Рис. 1. ИК спектры композитов и индивидуальных оксидов титана и кремния (номера кривых соответствуют номерам в табл. 1)

сравнению с диоксидом кремния диоксид титана прочнее удерживает адсорбированную воду из-за сильной кислотности Льюиса, которая обусловлена наличием координационно ненасыщенных поверхностных атомов Ti^{+4} [11].

В спектре композита с преобладанием диоксида кремния (спектр 2) уменьшается интенсивность полос поглощения валентных колебаний связи Si–O–Si, а их максимумы смещаются в низкочастотную область по сравнению со спектром SiO_2 . С увеличением количества диоксида титана в композите (спектр 3) происходят дальнейшее уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний связи Si–O–Si и сдвиг их максимумов в низкочастотную область. Полоса 799 см^{-1} , соответствующая симметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si, исчезает, что свидетельствует об искажении тетраэдров SiO_4 , возможно, за счет частичной замены атомов кремния на атомы титана. В то же время полоса 546 см^{-1} , соответствующая колебаниям связи Ti–O октаэдра TiO_6 [15], исчезает при увеличении содержания диоксида кремния в композите (спектры 3 и 4). Это может быть связано с изменением координации атомов титана от окта- до тетраэдрической при замене ими кремния в тетраэдрах SiO_4^{4-} [10]. Поскольку максимумы полос поглощения связей Si–OH и Si–O–Ti близки, однозначная интерпретация поглощения в данной области за счет характеристических колебаний связей Si–O–Ti возможна только после соответствующей термической обработки образцов. Кроме того, при высокой температуре можно ожидать дальнейшего углубления взаимодействия компонентов с удалением воды и формированием связей Si–O–Ti [16].

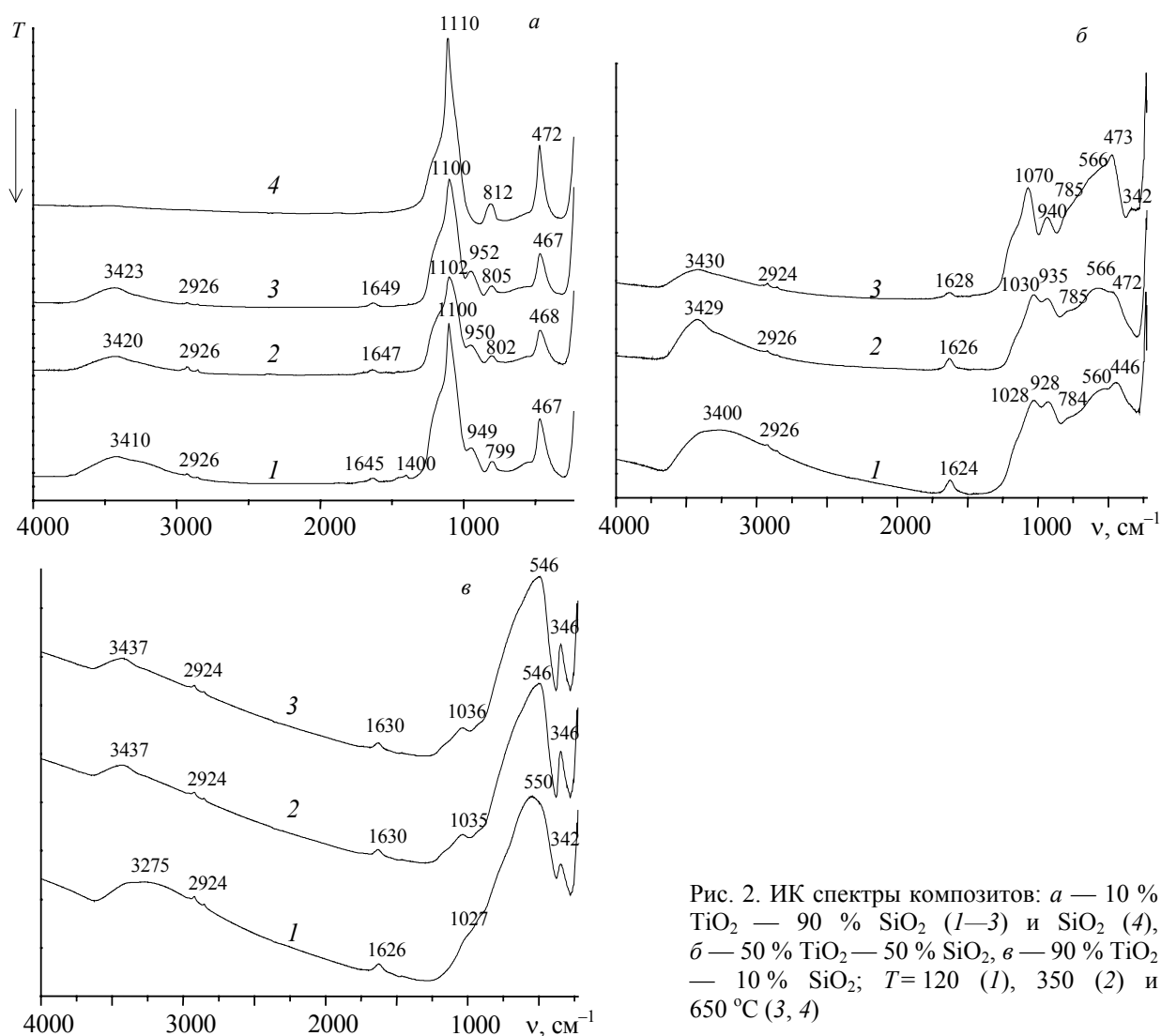


Рис. 2. ИК спектры композитов: а — 10 % TiO_2 — 90 % SiO_2 (1–3) и SiO_2 (4), б — 50 % TiO_2 — 50 % SiO_2 , в — 90 % TiO_2 — 10 % SiO_2 ; $T=120$ (1), 350 (2) и 650 °C (3, 4)

На рис. 2, *a* приведены ИК спектры термообработанного при 120, 350 и 650 °С композита, основной компонент которого — SiO₂, и ИК спектр индивидуального диоксида кремния, прогретого при 650 °С. С повышением температуры полосы при 1100 и 467 см⁻¹, соответствующие асимметричным валентным и деформационным колебаниям связи Si—O—Si, практически не смещаются с сохранением интенсивности. Полоса валентных колебаний связи Si—O—Si при 799 см⁻¹ и полоса колебаний связей Si—O—Ti и Si—OH при 949 см⁻¹ с ростом температуры немного смещаются в высокочастотную область. Учитывая, что после термообработки при 650 °С удаление поверхностных гидроксильных групп практически завершается (спектр 3), поглощение композита в этой области можно с большой долей вероятности отнести к колебаниям связи Si—O—Ti. Полоса 1400 см⁻¹, характерная для колебаний ионов NH₄⁺, при термообработке композита исчезает.

В композите, содержащем равные количества диоксидов титана и кремния, с повышением температуры полосы при 1028, 928 и 446 см⁻¹ смещаются в высокочастотную сторону до 1070, 940 и 473 см⁻¹ соответственно (рис. 2, *б*). Интенсивность полос, характерных для колебаний связи Si—O—Si, увеличивается при повышении температуры, что связано с понижением дефектности тетраэдров SiO₄⁻⁴ [17]. Характер спектра изменяется за счет увеличения титансодержащего компонента — появляются полосы при 566 и 784 см⁻¹, обусловленные колебаниями связи Ti—O. При 650 °С появляется полоса при 342 см⁻¹, что может быть связано с кристаллизацией титансодержащего компонента и подтверждается результатами рентгенофазового и дериватографического анализов (рис. 3, кривые 1). Увеличение интенсивности полосы поглощения связи Si—O—Ti при термообработке может быть связано с углублением процесса дегидратации и усилением степени межмолекулярного взаимодействия оксидов, а смещение максимума полосы поглощения от 928 до 940 см⁻¹ — с различным числом связей Si—O—Ti, которые одновременно образует атом Ti [18].

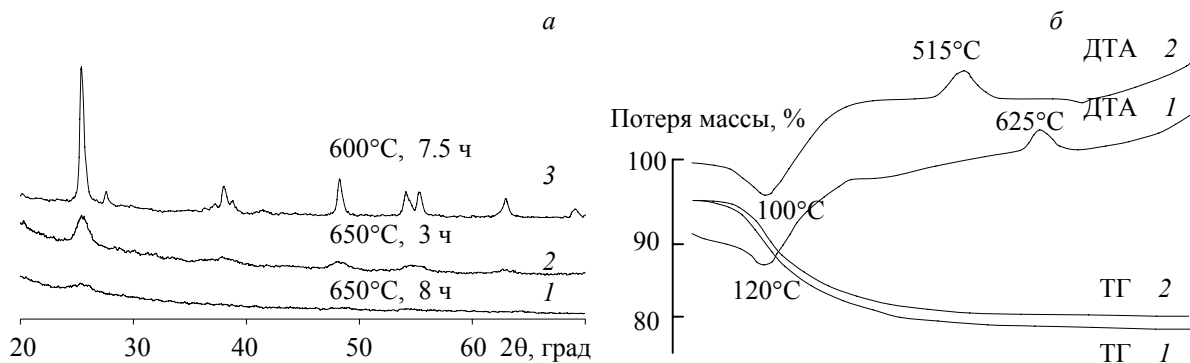


Рис. 3. Рентгенограммы (*a*) и дериватограммы (*б*) композитов 50 % TiO₂ — 50 % SiO₂ (1); 90 % TiO₂ — 10 % SiO₂ (2); TiO₂ (3)

ИК спектры композита, содержащего 90 мол. % диоксида титана, приведены на рис. 2, *в*. Наиболее интенсивны полосы, характерные для колебаний связи Ti—O—Ti (342 и 550 см⁻¹). Их интенсивность растет с увеличением температуры обработки образцов, что связано с процессом кристаллизации TiO₂. Согласно дериватографическим исследованиям (рис. 3, *б*, кривая 2), кристаллизация титансодержащего компонента в композите начинается при температуре 515 °С, а после отжига при 650 °С оксид титана имеет структуру анатаза (рис. 3, *a*, кривая 2). Для сравнения приведена дифрактограмма прогретого в аналогичных условиях индивидуального TiO₂ (рис. 3, *a*, кривая 3), где наблюдаются хорошо разрешенные пики фазы анатаза и небольшой пик фазы рутила. Следовательно, наличие SiO₂ в композите повышает температуру фазового перехода анатаз—рутил, возможно, из-за образования твердого раствора между анатазом и диоксидом кремния [19]. В области 950 см⁻¹ зарегистрировано только небольшое плечо, что, вероятно, связано с небольшим содержанием диоксида кремния в композите [3].

Для всех ИК спектров (рис. 2) характерно наличие полос поглощения в областях 1620—1650 и 3400—3440 см⁻¹, принадлежащих деформационным колебаниям молекул адсорбированной и,

возможно, координационно связанной воды. При повышении температуры они смещаются в высокочастотную область и становятся менее интенсивными, что свидетельствует об углублении процесса дегидратации композита. Слабое поглощение в области $2920\text{--}2930\text{ см}^{-1}$ обусловлено присутствием в композите продуктов деструкции органических компонентов, используемых при синтезе. Интенсивность полосы с повышением температуры уменьшается, что связано с расщеплением органических остатков.

Заключение. Межмолекулярное взаимодействие оксидов титана и кремния в композите с преимущественным содержанием SiO_2 происходит путем замены в тетраэдрах SiO_4^{-4} атомов кремния атомами титана с сохранением тетраэдрической координации титана по кислороду. В ИК спектрах поглощения это проявляется в области $928\text{--}950\text{ см}^{-1}$ и обусловлено деформационными колебаниями связи Si-O-Ti . Обратный порядок замещения в композите, обогащенном диоксидом титана, затруднен, вероятно, из-за ограниченных координационных возможностей кремния.

- [1] K.M.S.Khalil, A.A.Elsamahy, M.S.Elanany. *J. Colloid and Interface Sci.*, **359** (2002) 359—365
- [2] M.M.Mokhtar, T.M.Salama, T.Yamaguchi. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **207** (2002) 25—32
- [3] Z.Li, B.Hou, Y.Xu, D.Wu, Y.Sun. *J. Colloid and Interface Sci.*, **288** (2005) 149—154
- [4] Z.-L.Hua, J.-L.Shi, L.-X.Zhang, M.-L.Ruan, Ji-NaYan. *Adv. Mater.* **14**, N 11 (2002) 830—833
- [5] H.Yamashita, S.Nishio, I.Katayama, N.Nishiyama, H.Fujii. *Catalysis Today*, **111** (2006) 254—258
- [6] A.Matsuda, Y.Higashi, K.Tanada, M.Tatsumisago. *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 8101—8108
- [7] А.Н.Мурашкевич, А.С.Лавицкая. *Весті НАН Беларусі, сер. хім. навук*, № 2 (2007) 5—11
- [8] A.Ennaoui, B.R.Sankapal, V.Skryshevsky, M.Ch.Lux-Steiner. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **90** (2006) 1533—1541
- [9] D.Panayotov, J.T.Yates. *Chem. Phys. Lett.*, **381** (2003) 154—162
- [10] Z.Yasong, J.Guowei. *Chin. J. Chem. Eng.*, **10**, N 3 (2002) 349—353
- [11] Z.Li, B.Hou, Y.Xu, D.Wu, Y.Sun, W.Hu, F.Deng. *J. Solid State Chem.*, **178** (2005) 1395—1405
- [12] А.В.Киселев, В.И.Лыгин. *Инфракрасные спектры поверхностных соединений*, Москва, Наука (1972)
- [13] Н.А.Чумаевский. *Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IV–Б и V–Б групп*, Москва, Наука (1971) 59—61
- [14] F.S.R.Lenza, W.L.Vasconcelos. *Mater. Res.*, **5**, N 4 (2002) 125—131
- [15] Э.Н.Юрченко, Г.Н.Кустова, С.С.Бацанов. *Колебательные спектры неорганических соединений*, Новосибирск, Наука (1981) 111—112
- [16] C.Xie, Z.Xu, Q.Yang, B.Xue, Y.Du, J.Zhang. *Mater. Sci. & Eng. B*, **112** (2004) 34—41
- [17] C.F.Song, M.K.Lu, S.F.Wang, D.Xu, D.R.Yuan, G.J.Zhou. *Неорг. матер.*, **39**, № 12 (2003) 1529—1531
- [18] J.M.Fraile, J.I.García, J.A.Mayoral, E.Vispe. *J. Catal.*, **233** (2005) 90—99
- [19] P.Cheng, M.Zheng, Y.Jin, Q.Huang, M.Gu. *Mater. Lett.*, **57** (2003) 2989—2994