

УДК 544.774.2.05:546.824–31:546.28–31

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ TiO_2 И SiO_2

© 2009 г. А. Н. Мурашкевич, А. С. Лавицкая, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский

Белорусский государственный технологический университет, Минск

e-mail: man@bstu.unibel.by

Поступила в редакцию 20.01.2009 г.

Совместным гидролизом ингредиентов (алкоксидов и неорганических производных титана и кремния) получен композит в виде осажденного порошка, гибридного ксерогеля, имеющий морфологию ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 . Композиты различного состава исследованы методами ДТА, РФА, адсорбционной гравиметрии, макроэлектрофореза. Показано, что термическая обработка композита сопровождается кристаллизацией титансодержащего компонента и соответственно уменьшением удельной поверхности. Гидротермальная обработка позволяет получить материал, в котором нанокристаллиты TiO_2 равномерно распределены в аморфной матрице SiO_2 .

ВВЕДЕНИЕ

Смешанные оксиды системы TiO_2 – SiO_2 являются объектом активных исследований в качестве исходных соединений при изготовлении стекол с низким коэффициентом линейного термического расширения и фотонных кристаллов [1], дисперсной фазы электрореологических жидкостей [2], катализаторов в процессах очистки топливных фракций нефти с целью уменьшения остаточного содержания серы, а также при поликонденсации этилентерефталата (производство лавсана), гидрировании угарного газа [3–5], селективном жидкофазном окислении органических субстратов пероксидами [6]. Известно использование их и в качестве фотокатализаторов для утилизации:

– стоков текстильных производств, в частности для фотодеградации азокрасителей, способных при анаэробных условиях хранения перейти в канцерогенные ароматические амины [7];

– растворов цианидов (производства нитрила, нейлона, пластмасс на основе акрилатов, синтетического каучука, золота), бензола и нитробензола, гербицидов [8–11].

При использовании композитов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в качестве катализаторов или фотокатализаторов активным компонентом является преимущественно диоксид титана. Однако индивидуальный диоксид титана имеет неудовлетворительные механические свойства и более низкие удельную поверхность, термическую стабильность структурно-сорбционных характеристик и дисперсионную стабильность суспензий. Установлено, что в некоторых реакциях композит $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ проявляет большую каталитическую активность, чем TiO_2 [12–14]. Это связано с формированием в композите новых каталитически активных центров вследствие взаимодействия или взаимовлияния компонентов.

Так как гетерогенные каталитические реакции протекают в основном с участием поверхности катализатора, целесообразно использование композитов со структурой ядро/оболочка, где ядром являются частицы SiO_2 , а TiO_2 в виде наноразмерных частиц выполняет функцию оболочки [15]. Такие композиты имеют ряд особенностей по сравнению с равномерно соосажденными оксидами:

– более широкие возможности регулирования дисперсности материала за счет автономного формирования “ядра” и “оболочки”;

– снижение стоимости за счет уменьшения количества диоксида титана;

– возможность получения монодисперсных образцов заданного размера, что особенно важно при использовании их в качестве прекурсоров фотонных кристаллов, а в случае гетерогенного катализа облегчает проблему разделения субстрата и катализатора с целью его повторного применения.

В то же время такая структура композита характеризуется меньшей степенью взаимодействия компонентов.

Цель данной работы – получение композита, обладающего разнообразной морфологией, с использованием исходных соединений различного происхождения и исследование их физико-химических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиты на основе смешанных оксидов получали методами гомогенного соосаждения, золь–гель и ориентированного наращивания в виде порошков, гибридных ксерогелей, материалов, имеющих морфологию ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 . В качестве исходных компонентов использовали алкоксиды, а также неорганические производные

титана и кремния – жидкое стекло, имеющее модуль 2.4, растворы три- и тетрахлорида титана в HCl и TiCl₄.

Осажденные порошки. Заданные количества тетраэтоксисилана (ТЭОС), тетраизопропилата титана (ТИПТ) смешивали с изопропиловым спиртом, затем при интенсивном перемешивании по каплям прибавляли раствор воды (или аммиачной воды) в этиловом спирте. При использовании неорганических производных титана и кремния последовательность смешения реагентов преимущественно была следующей: в раствор жидкого стекла в воде добавляли раствор карбонатов натрия или аммония, а затем при перемешивании раствор TiCl₄ в HCl или TiCl₄. Раствор TiCl₄ получали растворением порошка титана в HCl с последующим окислением Ti³⁺ до Ti⁴⁺ азотной кислотой. Суспензию перемешивали в течение 1 ч, осадок отделяли фильтрацией и промывали водой до полного отсутствия органических компонентов, Cl⁻ и Na⁺. Далее их сушили в печи СВЧ или в неподвижном слое при 120°C до постоянной массы.

Гибридные ксерогели. Необходимые количества ТЭОС прибавляли к смеси этилового спирта и этилацетата, затем по каплям вводили воду и раствор TiCl₃ в HCl. Полученные смеси оставляли в герметичных емкостях для протекания золь-гель-превращений. Продолжительность синтеза оценивали с момента смешения компонентов до начала отмытки гидрогелей от Cl⁻ и органических компонентов. Сушку вели аналогично осажденным порошкам.

Композит со структурой ядро SiO₂/оболочка TiO₂. В качестве исходных компонентов использовали сферический диоксид кремния и гидрозоль диоксида титана, предварительно полученные из различных соединений: ТЭОС, жидкого стекла, тетрабутоксид титана (ТБТ) и хлоридов титана согласно [16–18]. Синтез композита проводили путем смешения золя диоксида титана и водной суспензии диоксида кремния при определенных значениях pH золя TiO₂, суспензии SiO₂ и конечной системы. Осадок отделяли фильтрацией и промывали до нейтрального водородного показателя. Проверка других описанных в [7, 17, 18] методов синтеза композита, имеющего морфологию ядро/оболочка, не привела к желаемому результату.

В образцах фотоколориметрическим методом определяли содержание TiO₂ [19]. Структурно-сорбционные характеристики – удельную поверхность ($S_{уд}$), сорбционный объем ($V_{ад}$) – измеряли адсорбционным методом, используя в качестве адсорбатов азот и фенол (в виде раствора в гептане). Условия температурной тренировки образцов были следующими: 120°C (фенол), 350°C (азот) до постоянной массы. Размер пор (d) оценивали, используя известное соотношение $d = 4V_{ад}/S_{уд}$.

Термоаналитические исследования выполняли на дериватографе системы PAULIK–PAULIK–ERDEY

на воздухе в интервале температур 20–980°C при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 5–10°C/мин, РФА – на дифрактометре ДРОН-3 (Cu-K_α-излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 11^{\circ}$ – 70° со скоростью 2°/мин. Размер кристаллитов TiO₂ определяли по уравнению Шеррера [20]. Морфологию частиц композитов изучали на растровом электронном микроскопе марки JEOL JSM-5610 LV. Электрокинетический потенциал измеряли методом макроэлектродфореза при различных значениях pH суспензии образцов для определения изоэлектрической точки [21]. Размер агрегатов первичных частиц композита измеряли с помощью ANALYSETTE-22, Fritsch.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, осуществление гидролиза кремний- и титансодержащих компонентов в контролируемых условиях (порядок смешения и концентрация реагентов, температура, введение модификаторов) позволяет не только в широких пределах варьировать структурно-сорбционные свойства, но и морфологию получаемых продуктов. Сложности с гомогенным распределением компонентов композита преодолемы путем проведения предварительного стадийного гидролиза компонентов или введения хелатных добавок, позволяющих контролировать скорость гидролиза титансодержащего компонента. Методы получения композита при использовании в качестве исходных компонентов алкоксидов титана и кремния просты, технологичны и реализуются с использованием типового технологического оборудования. В то же время, поскольку алкоксиды не растворимы в воде, возникает потребность использования органических растворителей, а высокая стоимость алкоксидов соответственно определяет экономические показатели композитных материалов, заметно сужая сферу их применения.

Применение неорганических производных титана и кремния предопределяет необходимость введения реагентов, способных в нужном направлении регулировать водородный показатель дисперсионной среды. В то же время перед алкоксидами они имеют ряд преимуществ: отсутствие органических растворителей, меньшая на порядок стоимость продукта. Однако и в том и в другом случае необходима стадия удаления побочных продуктов синтеза. Изменение pH дисперсионной среды на заключительном этапе созревания осажденного продукта позволяет не только увеличить его дисперсность, но и интенсифицировать процесс фильтрации [22].

Как видно из табл. 2, потери массы образцов при прокаливании составляют 15.7–31.6% и обусловлены удалением физически сорбированной, координационно-связанной воды и частично поверхностных гидроксильных групп.

Таблица 1. Свойства композитов TiO₂/SiO₂ различной морфологии

Ti- и Si-содержащие компоненты	TiO ₂ : SiO ₂ , мас. %	S _{уд} , м ² /г	V _{ад} , см ³ /г	d = 4V _{ад} /S _{уд} , нм	Примечание
Осажденные порошки					
ТИПТ, ТЭОС, NH ₄ OH	10 : 90	146–323	0.54	17.0 (126*)	v(NH ₄ OH)/v(ТЭОС) = 11
ТИПТ, ТЭОС	50 : 50	170–378	0.08	2.0 (160*)	–
ТИПТ, ТЭОС	90 : 10	200–302	–	–	–
TiCl ₄ в HCl, жидкое стекло	10 : 90	250–450	0.18	1.5 (446*)	Промывка раствором CH ₃ COOH
TiCl ₄ в HCl, жидкое стекло, (NH ₄) ₂ CO ₃	90 : 10	176–200	–	–	Промывка раствором CH ₃ COOH
TiCl ₄ в HCl, жидкое стекло, (NH ₄) ₂ CO ₃	50 : 50	160–290	0.29	5.2 (227*)	Промывка раствором CH ₃ COOH
TiCl ₄ жидкое стекло, (NH ₄) ₂ CO ₃	50 : 50	250–270	–	–	–
Осажденные порошки после гидротермальной обработки					
TiCl ₄ в HCl (жидкое стекло), (NH ₄) ₂ CO ₃	57 : 43	178	–	15.1**	pH 7.64 (140°C, 10 ч)
TiCl ₄ в HCl (жидкое стекло), (NH ₄) ₂ CO ₃	92 : 8	110	–	13.4**	pH 8.38 (150°C, 12 ч)
Гибридные ксерогели					
TiCl ₃ в HCl, ТЭОС	10 : 90	720	0.34	1.9	τ = 19 суток
TiCl ₃ в HCl, ТЭОС	5 : 95	203	0.37	7.3	τ = 6 суток
Композиты ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂					
Моносферический SiO ₂ , золь TiO ₂	14–33 : 67–86	72–270 400–450***	0.32	3.2 (270*)	–

* Значение S_{уд} (м²/г), использованное при расчете диаметра пор.

** Диаметр кристаллитов диоксида титана, нм.

*** Значение S_{уд} оболочки диоксида титана, рассчитанное по методу аддитивности.

Согласно данным рис. 1, размеры агрегатов первичных частиц композита, высушенного в неподвижном слое при 120°C, находятся в интервале от 0.5–15.0 мкм с преимущественной фракцией 5–7 мкм.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции образцов гибридного ксерогеля и осажденного композита. Обе изотермы, по классификации ИЮПАК, являются изотермами 4-го типа [23], характерными для мезопористых образцов. Крутой подъем начальной части изотерм свидетельствует о наличии микропор в образцах, причем к гибриднему ксерогелю это относится в большей степени.

Все образцы после сушки при 120°C оказались рентгеноаморфными. Применение их в гетерогенном катализе, протекающем при повышенных температурах, предполагает наличие термической стабильности структурно-адсорбционных характеристик. Независимо от природы исходных компонентов, удельная поверхность композита возрастает с увеличением доли кремнеземсодержащего компонента (рис. 3а), уменьшением концентрации твердой фазы в реакционной системе (рис. 3б) и падает с возрастанием температуры прокалики. Наиболее существенное снижение удельной поверхности,

обусловленное кристаллизацией титансодержащего компонента, характерно для образцов, содержащих ≥50% TiO₂. Установлено, что композиционный материал, содержащий ≤10% TiO₂, остается не упорядоченным при прогреве до 1000°C. Это связано с особенностями метода получения композита, обеспечивающего, вероятно, гомогенизацию компонен-

Таблица 2. Результаты исследования потерь массы при термообработке

Композит	Потери массы, %		
	20–300°C	20–600°C	20–1000°C
1	10.8	15.5	16.3
2	16.7	20.6	23.3
3 (90TiO ₂ /10SiO ₂)	11.4	14.3	15.7
4* (50TiO ₂ /50SiO ₂)	15.0	19.3	19.5
5 (10TiO ₂ /90SiO ₂)	28.5	30.5	31.6

Примечание. 1, 2 – гибридный ксерогель, 3–5 – осажденный порошок.

* Скорость подъема температуры – 10°C/мин, для остальных образцов – 5°C/мин.

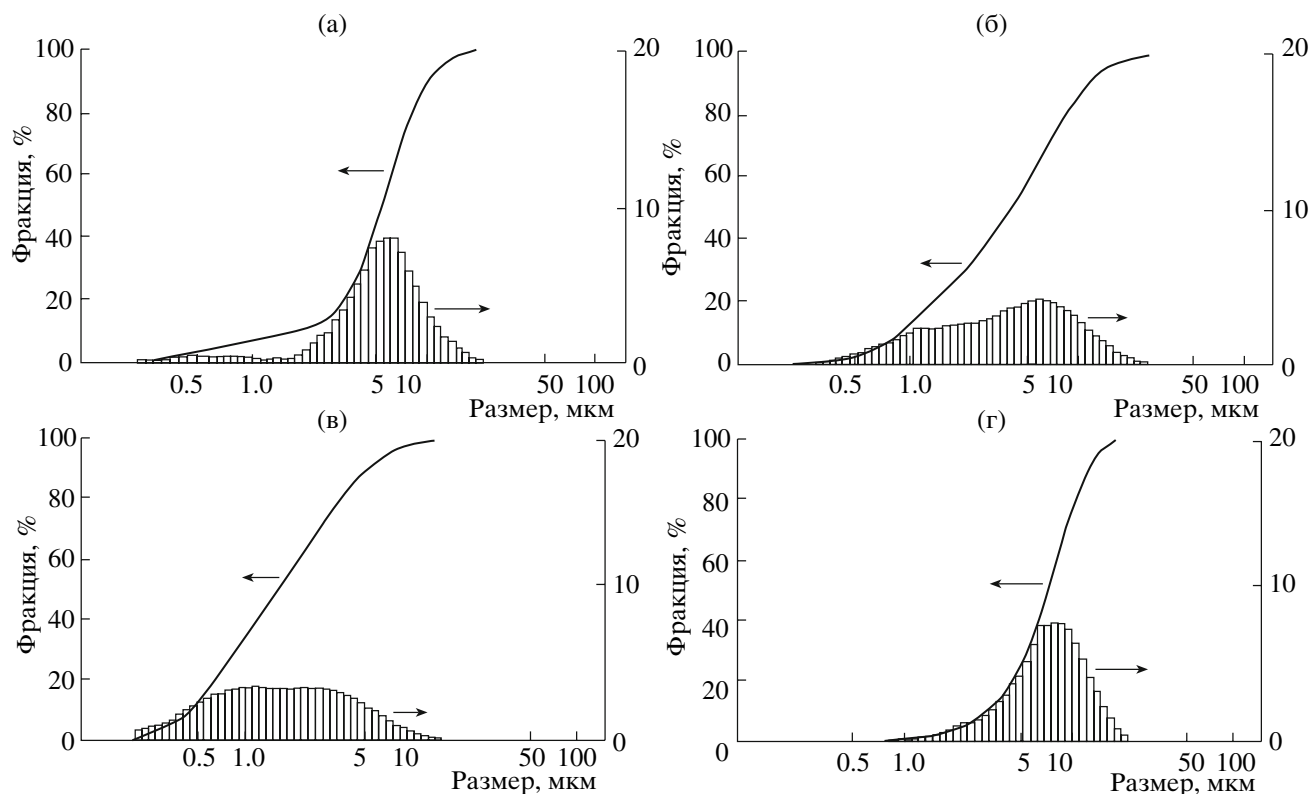


Рис. 1. Гранулометрический состав образцов композитов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ при различных соотношениях $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2$: образец 1 – 90 : 10 (а, в) (в – образец измельчен в планетарной мельнице); образец 2 – 50 : 50 (б); образец 3 – 10 : 90 (г).

тов на молекулярном уровне. Благодаря этому становится возможным замещение титаном кремния в тетраэдрах SiO_4 при сохранении тетраэдрической координации по кислороду [24], что препятствует

образованию локальных областей, обогащенных титаном, соответствующих размерам жизнеспособных зародышей кристаллического TiO_2 .

По данным ДТА, кристаллизация осажденного индивидуального TiO_2 начинается при 300–310°C, а при содержании его в композите $\geq 50\%$ – при 515–625°C [25]. Структура кристаллической фазы (анатаз или рутил, или их смесь) определяется количеством титаносодержащего компонента в композите и температурой обработки. Увеличить термическую стабильность структурно-адсорбционных характеристик можно путем предварительной гидротермальной обработки (ГТО) образцов перед прокалкой (рис. 3в). ГТО гидрогеля композита способствует разделению фаз и кристаллизации титаносодержащего компонента на 150–200°C ниже, по сравнению с прокалкой на воздухе с сохранением размеров кристаллитов TiO_2 на уровне единиц нанометров (табл. 1).

Основой механизма формирования структуры ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 является электростатическое взаимодействие частиц, имеющих противоположные заряды и отличающихся размерами. Частицы золя TiO_2 малого размера (10–15 нм), имеющие в области $\text{pH} < 6$ положительный заряд, притягиваются к большим противоположно заряженным частицам диоксида кремния (300–600 нм),

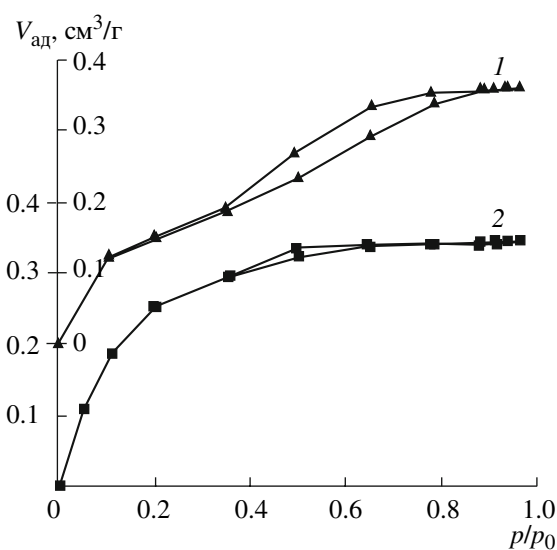


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции осажденного композита (1) и гибридного ксерогеля (2).

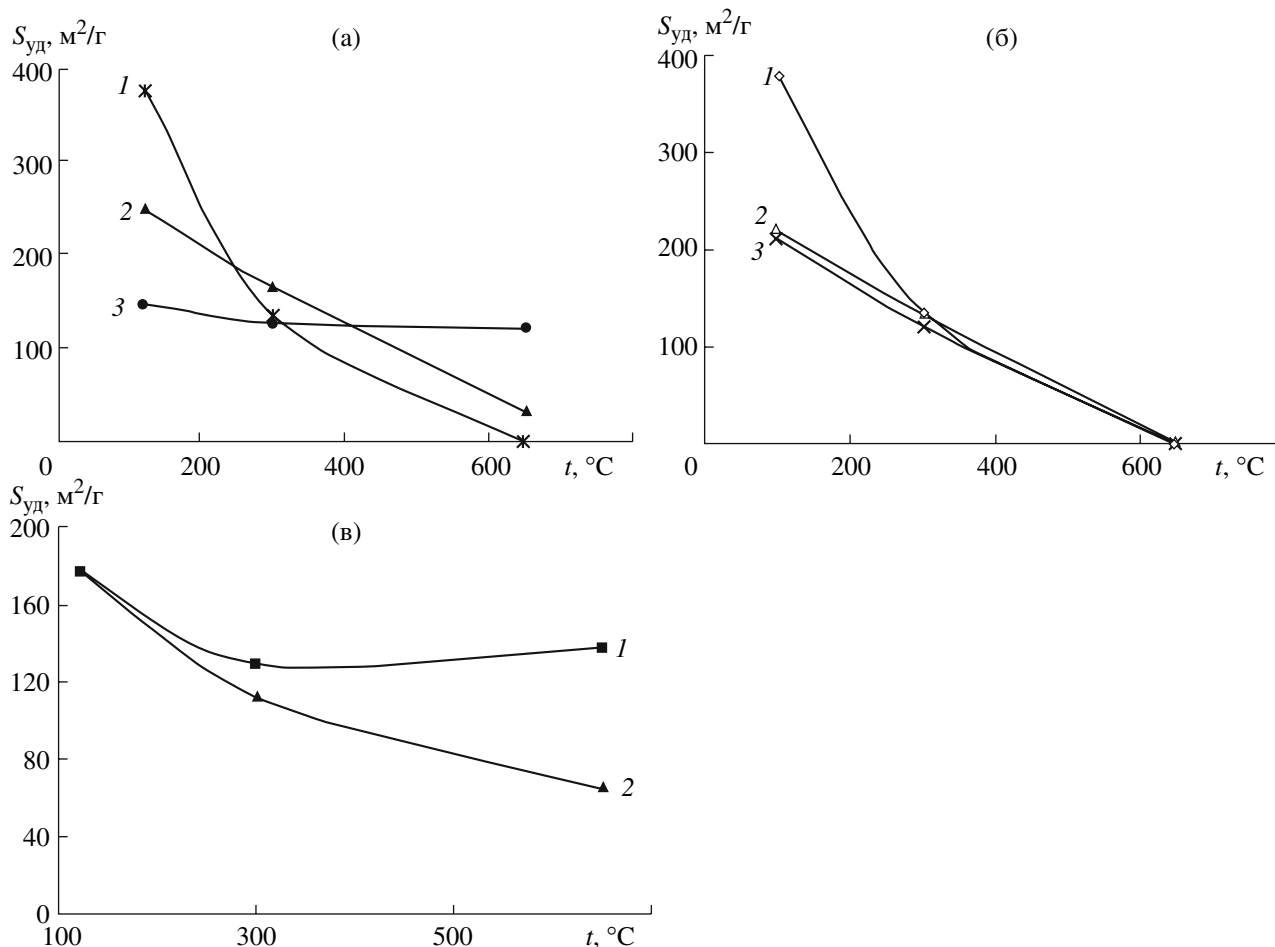


Рис. 3. Температурные зависимости удельной поверхности композитов TiO_2/SiO_2 : а – при различных соотношениях $TiO_2 : SiO_2$ (1 – 50 : 50, 2 – 90 : 10, 3 – 10 : 90); б – при различных концентрациях твердой фазы в реакционной системе (мас. %) (1 – 1.7, 2 – 3.1, 3 – 8.3); в – при различных условиях гидротермальной обработки (1 – после ГТО, 2 – до ГТО).

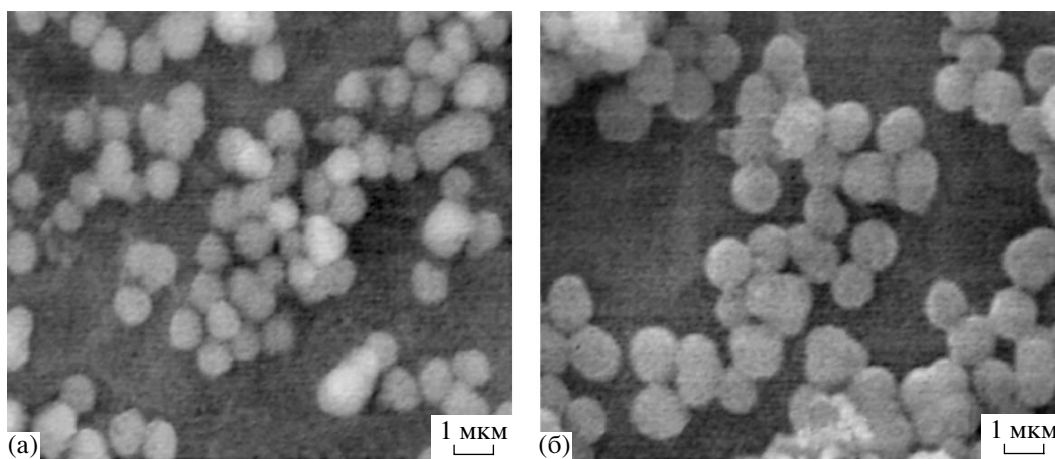


Рис. 4. Микрофотографии монодисперсного ядра SiO_2 (а) и композита ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 (б).

образуя на его поверхности оболочку. После того как вся поверхность SiO_2 покрывается диоксидом титана, он начинает формировать собственную фазу.

На рис. 4, где показаны изображения исходного моносферического диоксида кремния и полученного композита, видно, что размер отдельных частиц

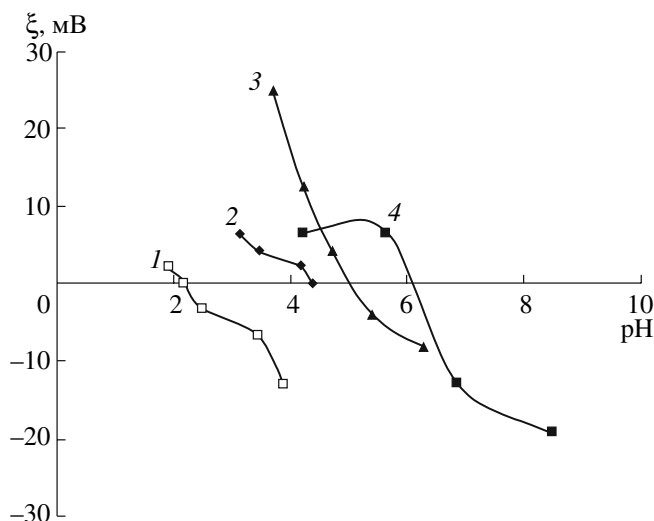


Рис. 5. Зависимости ξ -потенциала индивидуальных оксидов SiO_2 (1), TiO_2 (4) и композита ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 (2, 3) (2 – ТЭОС, ТБТ; 3 – жидкое стекло, TiCl_3) от pH дисперсионной среды.

увеличивается за счет покрытия диоксидом титана поверхности SiO_2 . Результаты измерения ξ -потенциала (рис. 5) свидетельствуют о том, что изоэлектрическая точка полученного композита близка к точке нулевого заряда диоксида титана, что подтверждает формирование покрытой структуры. Основными параметрами, ответственными за получение продукта желаемой морфологии, являются: размеры и электроповерхностный заряд частиц исходных компонентов, pH образующейся дисперсионной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект X-08-063).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что применение композита на основе оксидов титана и кремния в процессе поликонденсации эфиров терефталевой кислоты (этилен- и бутилентерефталатов) позволяет уменьшить в 15–20 раз количество вводимого катализатора по сравнению с оксидом сурьмы и тем самым изменить экологический статус процесса и повысить степень чистоты получаемого полимера.

Предварительная технико-экономическая оценка свидетельствует о том, что стоимость композита близка к стоимости используемых промышленных катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синицкий А.С., Кнотько А.В., Третьяков Ю.Д. Особенности синтеза фотонных кристаллов на основе SiO_2 методом самоорганизации коллоидных

микрочастиц // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 11. С. 1336–1342.

2. Краев А.С., Агафонов А.В., Нефедова Т.А. и др. Физико-механические характеристики электро-реологической жидкости на основе наноразмерного диоксида титана // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 6. С. 35–38.
3. Martl M., Kuhn B., Oberlein G. et al. Process for the Preparation of Polyesters and Copolyesters: Pat. 5789528 USA, 1998.
4. Zhou Yasong, Jiang Guowei. Study on Properties of Composite Oxides $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ // Chin. J. Chem. Eng. 2002. V. 10. № 3. P. 349–353.
5. Rana M.S., Maity S.K., Ancheyta J. et al. TiO_2 - SiO_2 Supported Hydrotreating Catalysts: Physico-Chemical Characterization and Activities // Appl. Catal., A. 2003. V. 253. P. 165–176.
6. Холдеева О.А., Трухан Н.Н. Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 5. С. 460–483.
7. Vohra M.S., Tanaka K. Photocatalytic Degradation of Aqueous Pollutants Using Silica-Modified TiO_2 // Water Res. 2003. V. 37. P. 3992–3996.
8. Tsunehiro Tanaka, Kentaro Teramura, Takashi Yamamoto et al. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Photocatalysts at Low Levels of Loading: Preparation, Structure and Photocatalysis // J. Photochem. Photobiol., A. 2002. V. 148. P. 277–281.
9. Panayotov D., Yates Jr. J.T. Electron Exchange on TiO_2 - SiO_2 Photocatalysts during O_2 and Organic Molecule Adsorption – the Role of Adsorbate Electrophilicity // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 381. P. 154–162.
10. Chun Hu, Yuchao Tang, Zheng Jiang et al. Characterization and Photocatalytic Activity of Noble-Metal-Supported Surface $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ // Appl. Catal., A. 2003. V. 253. P. 389–396.
11. Kim Y.K., Kim E.Y., Whang C.M. et al. Microstructure and Photocatalytic Property of SiO_2 - TiO_2 under Various Process Condition // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2005. V. 33. P. 87–91.
12. Mrowiec-Bialon J., Jarzebski A.B., Kholdeeva O.A. et al. Properties of the Sol-Gel TiO_2 - SiO_2 Oxidation Catalysts Prepared Using Ethyl Silicate 40 as a Silica Precursor // Appl. Catal., A. 2004. V. 273. P. 47–53.
13. Wilhelm P., Zetzsch C., Stephan D. Titania Coated Silica Nano-spheres as Catalyst in the Photodegradation of Hydrocarbons // Prog. Colloid Polym. Sci. 2006. V. 133. P. 147–151.
14. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62–69.
15. Пат. США. МПК СО 1В 33/00. Acker Ellsworth George, Winyall Milton Edward. Method of Preparing Loosely Aggregated 200–500 Millimicron Silica: Pat. 4049781 USA, 1977.
16. Павлова-Веревкина О.Б., Рогинская Ю.Е., Лопухова Г.В., Перцов А.В. Изучение равновесных гидрозолей диоксида титана // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 6. С. 807–811.
17. Mohamed Mokhtar Mohamed, Salama T.M., Yamaguchi T. Synthesis, Characterization and Catalytic Proper-

- ties of Titania–Silica Catalysts // *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2002. V. 207. P. 25–32.
18. *Xin Jiang, Ting Wang, You-wen Wang*. Preparation of TiO₂ Nanoparticles on the Surface of SiO₂ in Binary Liquids // *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2004. V. 234. P. 9–15.
 19. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида титана (IV). ГОСТ 2642.6–97.
 20. *Ивашкевич Л.С., Каратаева Т.П., Ляхов А.С.* Рентгеновские методы в химических исследованиях. Минск: БГУ, 2001. 154 с.
 21. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.
 22. *Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С.* Способ получения композита на основе оксидов титана и кремния: Положительное решение по заявке РБ № 20071220 от 14.11.2008.
 23. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
 24. *Wallidge G.W., Anderson R., Mountjoy G. et al.* Advanced Physical Characterization of the Structural Evolution of Amorphous (TiO₂)_x(SiO₂)_{1-x} Sol-Gel Materials // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 6743–6755.
 25. *Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С.* Получение и свойства композита на основе оксидов титана и кремния // *Весці НАН Беларусі. Сер. Хім. навук*. 2007. № 2. С. 5–11.