

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 541.18:546.82:532.13

**АЛИСИЁНОК**  
**Ольга Александровна**

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
ДИСПЕРСИЙ ОКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

по специальности 02.00.11 – коллоидная химия

Минск 2014

Работа выполнена на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

**Научный руководитель**

**Мурашкевич Анна Николаевна**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

**Официальные оппоненты:**

**Воробьева Татьяна Николаевна**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии, Белорусский государственный университет;  
**Кузнецова Татьяна Федоровна**, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов, государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

**Оппонирующая организация**

государственное научное учреждение «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Защита диссертации состоится «18» сентября 2014 г. в 14 00 на заседании совета по защите диссертаций Д 01.20.01 при государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Адрес: 220072, г. Минск, ул. Сурганова 9/1, тел/факс (+375 17) 332-16-40 ; 284-27-03, e-mail: [secretar@igic.bas-net.by](mailto:secretar@igic.bas-net.by).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Автореферат разослан « » июня 2014 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
кандидат химических наук

Бондарева Г.В.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует необходимость изучения условий и способов получения композиционных материалов, которые сочетают в себе свойства индивидуальных оксидов и имеют дополнительные особенности за счет эффектов взаимодействия компонентов композита. Исследования нанокompозитов на основе оксидов титана и кремния направлены на обоснование возможности их применения в таких областях как катализ, фотокатализ, получение материалов для нанопотонных приборов, получение высокодисперсных наполнителей для сорбционных материалов и «умных» жидкостей, в частности электрореологических суспензий. Определенный опыт применения композитных порошков в этих областях позволяет сформулировать ряд требований к данным материалам:

- высокая дисперсность;
- определенная структура и морфология;
- заданный химический и фазовый состав;
- наличие широкого спектра активных центров, определенные особенности гидратного и гидроксильного покрова.

Несмотря на то, что процессы получения и исследования свойств композитов на основе оксидов титана и кремния изучаются уже давно и достаточно широко освещены в специальной литературе, пока что недостаточно изучены вопросы взаимодействия компонентов, характер и особенности процессов, протекающих при их термообработке, электроповерхностные свойства. В связи с этим актуальным представляется получение композитов, обладающих заданными структурными и морфологическими свойствами, их исследование и испытание возможности применения в ряде областей науки и технологии.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами. Диссертационная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Тематика соответствует приоритетному направлению фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг. «Направленный синтез новых функциональных химических соединений и исследование зависимостей «структура–свойства»» (п. 2.1 Постановления Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 г. № 585).

Работа выполнена в рамках следующих программ и тем:

2029 ар

**БІБЛІЯТЭКА**  
Беларускага дзяржаўнага  
тэхналагічнага ўніверсітэту

– «Разработка ресурсосберегающей технологии получения оксидных нанопорошков и нанокомпозитов на их основе» (БРФФИ № X08 – 063 от 01.04.2008), № гос. регистрации 20081238;

– «Физико-химические основы создания гетерогенных катализаторов на базе двойных кремнийсодержащих нанооксидов для синтеза аналогов нифедипина» (БРФФИ № X10 – 027 от 01.05.10), № гос. регистрации 20101691;

– «Физико-химические основы создания двойных кремнийсодержащих нанооксидных наполнителей и исследование кинетики их поведения в жидкотекучих дисперсиях при формировании объемных и пленочных материалов с электроориентированной структурой» (ГБ 11-145 от 1.01.2011) ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии», № гос. регистрации 20111576.

**Цель и задачи исследования.** Цель работы – установить закономерности формирования и изменения свойств композитов, имеющих морфологию «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », разработать составы композитов для получения гетерогенных катализаторов, обладающих высокой активностью, наполнителей электроореологических суспензий.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

– синтезировать образцы диоксида кремния с использованием прекурсоров различной природы, определить диапазоны варьирования концентраций основных компонентов, обеспечивающих получение сферических частиц осажденного диоксида кремния, пригодного для использования в качестве компонента гетерогенного катализатора;

– изучить влияние условий синтеза гидратированного диоксида титана (рН осаждения) и его пептизации на состав, дисперсность и агрегативную устойчивость гидрозолей  $\text{TiO}_2$ ;

– установить основные коллоидно-химические закономерности ориентированной сборки композита с морфологией «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ »;

– изучить характер термических превращений композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ »;

– установить корреляцию физико-химических и функциональных свойств композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » для использования их в качестве наполнителей электроореологических дисперсий, фотокатализаторов деструкции органических красителей, катализаторов синтеза рацемических кардиотропных препаратов нифедипинового ряда.

Объектами исследования являлись дисперсии оксидов кремния и титана, и композиционный материал «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ ». Предметом

исследования являлись закономерности формирования композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », взаимосвязь его физико-химических и эксплуатационных свойств.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Зависимости электрокинетических характеристик композита «ядро  $\text{SiO}_2$ – оболочка  $\text{TiO}_2$ » от свойств исходных компонентов (размера частиц золя диоксида титана, структурно-адсорбционных характеристик диоксида кремния), их соотношения, pH дисперсионной среды, позволившие определить условия формирования оболочки диоксида титана на поверхности частиц диоксида кремния.

2. Обоснование выбора основных действующих факторов получения диоксида кремния в виде малоагрегированных сферических частиц (природа осадителя, концентрация его компонентов и твердой фазы после смешения), позволившее определить оптимальные условия получения  $\text{SiO}_2$  с удельной поверхностью 250 – 350  $\text{m}^2/\text{г}$ , насыпной плотностью 140 – 180  $\text{г}/\text{л}$  и размером вторичных агрегатов 200 – 500 нм.

3. Закономерности изменения свойств дисперсной системы в процессе получения зольей  $\text{TiO}_2$ , показавшие наличие узкого интервала pH (5-6) дисперсионной среды, при котором наблюдаются максимальные скорости фильтрации и промывки осажденного диоксида титана, и при этом сохраняются высокие скорости его последующей пептизации, что обусловлено формированием предельно гидратированной коагуляционной структуры.

4. Установление особенностей концентрационного распределения кислотно-основных центров поверхности композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », показавших наличие большего количества активных центров с  $\text{pK} = 5$  по сравнению с индивидуальными оксидами титана и кремния, обусловленных эффектами взаимодействия компонентов.

**Личный вклад соискателя.** Соискатель провел анализ патентной и научной литературы по теме диссертации, принимал непосредственное участие в формулировании цели и задач исследований. Лично осуществлял химический синтез на всех стадиях исследования. Планирование экспериментов и обсуждение полученных результатов, подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем доктором технических наук, доцентом А.Н. Мурашкевич.

Определение каталитической активности полученных композитов в синтезе кардиотропных препаратов нифедипинового ряда при участии соискателя проводили в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург) в лаборатории макроциклических соединений (к.х.н. О.В. Федорова, к.х.н. Ю.А. Титова). Электроореологическую активность композитов изучали в Институте тепло и массообмена им. А.В.

Лыкова НАНБ в лаборатории реофизики и макрокинетики (к. ф.-м. н. Н.А. Журавский, З.А. Новикова).

**Апробация результатов диссертации.** Основные положения работы были представлены на международных научно-технических конференциях и семинарах: «Свиридовские чтения» 2008, 2010 гг (Минск), VI Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Новосибирск), 3-я всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2009» (Екатеринбург), Всероссийские конференции «Золь-гель» 2010 (Санкт-Петербург) и 2012 (Севастополь), Всеукраинская конференция с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности» (Киев), 19 Менделеевский съезда по общей и прикладной химии 2011 (Волгоград), III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь» (Санкт-Петербург), V Всероссийской конференции по наноматериалам «Нано – 2013» (Звенигород), а также ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ в 2008–2014 гг.

**Опубликованность результатов диссертации.** В соответствии с п.50 Инструкции по оформлению диссертации, автореферата и публикаций по теме диссертации опубликовано 26 печатных работ (5,1 авт. лист.), в том числе 6 в рецензируемых научных журналах (3,1 авт. лист.), 3 в сборниках статей (0,8 авт. лист.), 17 материалах конференций и тезисов докладов (1,2 авт. лист.), 2 патента Республики Беларусь.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 5 глав, заключения, библиографического списка и приложения. Содержание работы изложено 145 страницами, включая 53 рисунка (на 26 страницах), 21 таблицу (на 11 страницах), 1 приложение (на 3 страницах), 229 использованных источников (на 18 страницах), из них – 28 публикаций соискателя.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** приведен анализ научной литературы, который показал, что в данное время разработка новых оксидных высокодисперсных материалов является перспективной областью материаловедения. Это связано в первую очередь с широкими возможностями их применения. В то время как получение и свойства индивидуальных оксидов исследованы достаточно детально, композиты на основе оксидов титана и кремния, вследствие разнообразия морфологий, способов получения и возможности варьирования состава,

изучены недостаточно хорошо. Исследование таких композитов является сложной комплексной задачей, решением которой занимаются ведущие научно-исследовательские центры многих стран (Россия, Германия, США, Китай).

В работах исследователей отмечено, что одной из наиболее интересных и перспективных морфологий в ряду различных наноструктур на основе оксидов титана и кремния, являются композиты «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ ». Разработка материалов с такой структурой открывает широкие возможности в изменении свойств композитов, в частности за счет индивидуального формирования «ядра», варьирования состава композита, получения наноразмерных элементов на поверхности микроразмерных частиц, что упрощает процессы отделения такого материала от субстрата в ряде процессов.

Существует ряд методов получения композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ ». При использовании методов совместного гидролиза титан- и кремнийсодержащих компонентов и метода молекулярного наслаивания ограничен круг возможных для применения исходных веществ, сложно целенаправленно управлять процессом формирования оболочки. Гидролиз титансодержащего компонента в водном адсорбционном слое должен протекать медленно и точно на поверхности частиц диоксида кремния, потому в данном методе предъявляются высокие требования к подготовке исходных веществ и к условиям самого процесса осаждения. Метод электростатического взаимодействия частиц оксидов титана и кремния прост технологически и позволяет широко варьировать структуру и свойства частиц, использовать в качестве исходных веществ наиболее широкий спектр химических соединений кремния и титана.

Работы по модификации композитов направлены на изменение их свойств для эффективного использования в качестве фотокатализаторов, катализаторов. Модификация направлена на изменение структуры диоксида титана с целью увеличения его удельной поверхности, а также на формирование примесных уровней в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$  для увеличения полноты поглощения излучения и снижения энергии образования электронно-дырочных пар.

Основными направлениями модификации диоксида титана и композитов на его основе являются легирование (введение катионов хрома, натрия, редкоземельных элементов и других металлов), модификация структуры (получение мезоструктурированного продукта в присутствии темплатов и структурообразователей) и поверхности наполнителя (придание гидрофобности).

**Вторая глава** содержит описание применяемых в работе методик получения индивидуальных оксидов титана и кремния из органических и неорганических прекурсоров, методов и основных технологических параметров получения композитов с морфологией «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ ». Описаны методики исследования основных морфологических и физико-химических свойств индивидуальных оксидов, золь-диоксида титана, а также композитов в системе  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ .

**В третьей главе** представлены результаты исследования процессов получения индивидуальных оксидов титана и кремния, являющихся прекурсорами для синтеза композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », и изучения их свойств.

Методом гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-спиртовой среде при использовании гидроксида аммония в качестве катализатора получены мало агрегированные частицы диоксида кремния, представляющие собой плотные непористые сферы с удельной поверхностью  $10 - 100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Показано, что введение темплатов позволяет увеличить удельную поверхность ядра в несколько раз, в частности, в присутствии додециламина получен диоксид кремния с удельной поверхностью порядка  $600 - 800 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Установлено, что применение в качестве исходного кремнийсодержащего компонента натриевого жидкого стекла ( $M = n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O}) = 2,2$ , содержание диоксида кремния  $\omega(\text{SiO}_2) = 26 \text{ мас.}\%$ ), получаемого разваркой силикат-глыбы в автоклаве в условиях промышленного производства, и аммонизированных растворов карбоната или ацетата аммония в качестве осадителя, также позволяет получить диоксид кремния в виде малоагрегированных сферических частиц размером  $200 - 500 \text{ нм}$  и удельной поверхностью до  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ . Однако такой продукт характеризуется большей степенью полидисперсности по сравнению с  $\text{SiO}_2$ , синтезированным методом Штобера из ТЭОСа.

С целью оптимизации условий синтеза диоксида кремния проведено планирование эксперимента с использованием трехфакторного четырехуровневого симплекс-решетчатого плана Шеффе, который обеспечивает равномерный разброс экспериментальных точек по выбранному диапазону значений. На основании предварительных исследований в качестве факторов варьирования были выбраны: концентрации гидроксида и карбоната аммония, жидкого стекла в реакционной среде после смешения. Установлено, что в исследованном диапазоне значений все факторы являются значимыми, удельная поверхность полученных образцов диоксида кремния находится в интервале  $130 - 370 \text{ м}^2/\text{г}$ , а насыпная плотность продукта  $140 - 180 \text{ г/л}$ .

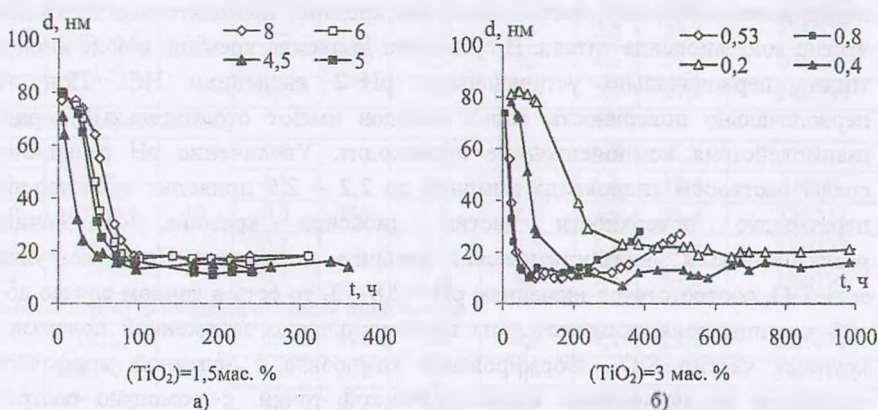
Стадия получения гидрозоля диоксида титана является одной из ключевых стадий синтеза композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ ».



Устойчивость золей, высокая дисперсность и высокая активность диоксида титана определяют функциональные свойства получаемых золь-гель материалов.

Метод пептизации предварительно осажденного диоксида титана позволяет получать чистые гидрозоли  $TiO_2$  при использовании не дорогих и доступных неорганических производных диоксида титана. В качестве стабилизатора использовали азотную кислоту. При ее выборе принималось во внимание (учитывая высокую комплексообразующую способность титана), что кислота, используемая в качестве стабилизатора частиц золя, должна быть сильной, чтобы обеспечить необходимый заряд частиц золя, однако анион кислоты не должен образовывать прочных комплексов с титаном.

Показано, что при снижении pH осаждения диоксида титана из  $TiCl_4$  в ряду 8 – 6 – 5 – 4,5 скорость пептизации увеличивается не зависимо от концентрации твердой фазы в золе, что связано с уменьшением размера частиц осадков, полученных при низких значениях pH дисперсионной среды (рисунок



**Рисунок 1 – Влияние pH осаждения гидратированного диоксида титана (а) и отношения N/Ti (б) на характер пептизации и устойчивость золей различной концентрации**

1 а). При этом независимо от pH осаждения средний эффективный диаметр частиц золя составляет 10 – 20 нм. Установлено, что увеличение отношения N/Ti (молярное отношение ионов водорода в кислоте и  $TiO_2$ , варьировали в интервале значений 0,2 – 0,8) приводит к снижению продолжительности пептизации, однако продолжительность периода устойчивости золей при этом значительно уменьшается (рисунок 1 б).

Продолжительность хранения предварительно полученных осадков является важным фактором, влияющим на процессы пептизации

гидратированного оксида титана. Показано, что скорость пептизации осадка после его хранения в закрытой емкости в течение длительного времени (109 суток) практически не изменяется, то есть за этот период не происходит образования прочной каркасной сетки связей между вторичными частицами. Однако минимально достижимый размер частиц золя при длительном хранении увеличивается до 20 – 30 нм, что может быть следствием формирования во времени небольших прочных агрегатов первичных частиц.

**Четвертая глава** посвящена изучению условий получения композитов с морфологией «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ ». По результатам предварительных исследований среди немногочисленных возможных методов получения композита был выбран метод формирования оболочки диоксида титана на поверхности «ядра» диоксида кремния с использованием золя  $\text{TiO}_2$  как наиболее простой и технологичный. В этом случае осаждение золя диоксида титана на поверхность частиц диоксида кремния реализуется преимущественно по механизму гетероадагуляции за счет притяжения отрицательно заряженной поверхностью больших частиц диоксида кремния положительно заряженных частиц золя диоксида титана. В суспензии диоксида кремния и золе диоксида титана первоначально устанавливали  $\text{pH} < 2$  введением  $\text{HCl}$ . При этом первоначально поверхности обоих оксидов имеют отрицательный заряд, и взаимодействия компонентов не происходит. Увеличение  $\text{pH}$  реакционной среды раствором гидроксида аммония до 2,2 – 2,5 приводит к постепенной перезарядке поверхности частиц диоксида кремния, и начинает реализовываться электростатический механизм осаждения. Порог коагуляции золя  $\text{TiO}_2$  соответствует значениям  $\text{pH} = 2,8 - 3$ , то есть в данном случае до  $\text{pH} = 3$  частицы золя осаждаются на противоположно заряженной поверхности крупных частиц  $\text{SiO}_2$ . Формирование композита с заданной морфологией оценивали по положению изоэлектрической точки, с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что формирование «оболочки» приводит к увеличению размеров частиц композита по сравнению с «ядром», при этом частицы сохраняют форму, близкую к сферической.

Как показано в таблице 1, размер, заряд поверхности, степень агрегации частиц оксида кремния, выполняющих роль ядра, оказывают существенное влияние на условия формирования оболочки  $\text{TiO}_2$ , также как и аналогичные свойства золя  $\text{TiO}_2$ . Использование золя  $\text{TiO}_2$  с минимальным размером частиц способствует более равномерному их распределению на поверхности частиц  $\text{SiO}_2$ , о чем свидетельствует сдвиг положения изоэлектрической точки (ИЭТ) композита в область более высоких значений  $\text{pH}$  (обр. 1 таблица 1). При использовании золя  $\text{TiO}_2$  с большим размером частиц происходит увеличение

их взаимного отталкивания, что в свою очередь приводит к снижению степени покрытия частиц  $\text{SiO}_2$  оболочкой (об этом свидетельствует уменьшение значения рН ИЭТ композита) и, за счет разрыхления структуры увеличивает проницаемость оболочки.

Таблица 1 – Условия получения и основные свойства композитов «ядро  $\text{SiO}_2$ -оболочка  $\text{TiO}_2$ »

ком- по- зит	Условия синтеза*						Свойства композита			
	золь $\text{TiO}_2$	$d_{\text{TiO}_2}$ , нм	рН золя $\text{TiO}_2$	$S_{\text{уд}}$ $\text{SiO}_2$ , м <sup>2</sup> /г	рН сус- пензии $\text{SiO}_2$	рН осажде- ния	рН иЭТ	$\omega\text{TiO}_2$ , %	** $S_{\text{уд}}$ (композит/ оболочка), м <sup>2</sup> /г	
Влияние дисперсности золя										
1	$\text{TiCl}_4$ , Н/Тi=0,8, $\omega=3\%$	10	0,8	197	1,5	4,0	4,8	26,5	266(377***) /457	
2		24	0,7		1,8	3,5	3,8	29,6	262/364	
3		42	0,8		1,5	4,0	3,5	29,9	275/458	
Влияние рН осаждения										
4	$\text{TiCl}_4$ , Н/Тi=0,8, $\omega=1,5\%$	13	1,2	182	1,5	3,0	5,2	26,2	191/216	
5			1,2		1,5	3,7	3,8	28,3	223/327	
6			1,2		1,5	4,2	4,6	27,4	204/262	
7			1,2		1,5	5,6	5,9	27,8	242/398	
Влияние содержания $\text{TiO}_2$										
8	$\text{TiCl}_4$ , Н/Тi=0,8, $\omega=3\%$	12	0,9	189	1,5	4,5	4,3	8,2	119/-	
9			0,8		1,5	4,4	5,4	18,4	165/59	
10			0,9		1,5	4,8	4,8	25,4	220/311	
11			0,8		1,5	4,5	5,3	32,8	185/177	
12			0,7		1,5	4,8	3,7	44,6	192/196	
Влияние структурно-адсорбционных свойств ядра										
13	$\text{TiCl}_4$ ,	12	0,9	182	1,5	4,7	4,8	25,4	220/311	
14	Н/Тi=0,8,		1,0	268	0,7	4,8	4,8	29,6	366/711	
15	$\omega=1,5\%$		0,8	677	1,5	4,7	4,8	22,1	445/-	
Примечания										
1 – * – «ядро» $\text{SiO}_2$ получено из жидкого стекла при использовании смеси растворов гидроксида аммония и уксусной кислоты в качестве осадителя;										
2 – ** – удельная поверхность, определенная адсорбцией из раствора фенола в н-гептане;										
3 – *** – удельная поверхность, определенная адсорбцией азота										

Увеличение рН дисперсионной среды от 3,7 до 5,6 позволяет не только повысить дисперсность оболочки, что согласуется с уже известной тенденцией увеличения  $S_{\text{уд}}$  индивидуального  $\text{TiO}_2$ , но и способствует формированию, по видимому, менее пористой оболочки, что приводит к росту значения рН ИЭТ поверхности композита. Относительно оптимального содержания  $\text{TiO}_2$  можно отметить следующее: с точки зрения полноты покрытия оболочкой ядра эта величина колеблется в интервале 20 – 40 мас. %, а более точное значение будет

определяться областью использования композита, имеющего такую морфологию. Как видно из табл.1 значения ИЭТ полученных композитов не достигают значений, характерных для индивидуального диоксида титана, что является, вероятнее всего, следствием пористости оболочки и хорошо согласуется с известными в литературе данными для подобных композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », синтезированных другими методами. Таким образом, можно отметить, что определенный вклад в электроповерхностные свойства композита вносит ядро  $\text{SiO}_2$  за счет пористости оболочки. По данным РФЭС поверхность композита (1-10 нм) покрыта диоксидом титана.

Исследование композитов с морфологией «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » методом ИК- спектроскопии показывает, что для образцов, подвергнутых термообработке при температуре 350 °С, не характерно наличие полосы поглощения  $940 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на отсутствие связей Si–O–Ti в количестве, достаточном для идентификации.

В тоже время наличие у образцов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » полосы поглощения  $345 \text{ см}^{-1}$  является свидетельством присутствия в «оболочке» индивидуального диоксида титана, не взаимодействующего с диоксидом кремния. Таким образом, низкая степень межмолекулярного взаимодействия между компонентами также является дополнительным подтверждением образования композита желаемой морфологии «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ ».

При использовании материала в гетерогенном катализе одной из наиболее важных характеристик материала являются его структурно-адсорбционные свойства. Существенное увеличение дисперсности ядра ( $S_{\text{уд}}$  от 182 до  $677 \text{ м}^2/\text{г}$  таблица 1 обр. 13 – 15) позволяет получить оболочку  $\text{TiO}_2$  с очень высокой удельной поверхностью, которую трудно получить при осаждении из растворов индивидуального диоксида титана, при этом значения рН ИЭТ композита близки, что может быть обусловлено одинаковым содержанием  $\text{TiO}_2$  в композите и аналогичными условиями его формирования.

Поскольку многие гетерогенные процессы происходят при повышенной температуре, а в ряде таких процессов титансодержащий компонент должен находиться в заданной кристаллической форме, проведены исследования структурно-фазовых превращениях композита при термообработке. Результаты исследования композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » методом дифференциально-термического анализа показывают, что кристаллизация титансодержащего компонента происходит при температуре 350 – 400 °С. Выраженного пика перекристаллизации диоксида титана из анатаза в рутил на дифференциально-термической кривой нет, что может быть следствием медленной скорости данного процесса.

Удельная поверхность диоксида титана уменьшается при термообработке. Как показано на рисунке 2, формирование оболочки  $TiO_2$  на поверхности ядра  $SiO_2$  позволяет замедлить этот процесс вследствие изменения скорости и характера кристаллизации титансодержащего компонента. Как видно из таблицы 2, размер кристаллитов  $TiO_2$ , оцененный методом Шеррера, при термообработке значительно выше в индивидуальном диоксиде титана по сравнению с композитом «ядро  $SiO_2$  – оболочка  $TiO_2$ ». Следует отметить, что для композита даже при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  не наблюдается полного перехода анатаз – рутил, что объясняет отсутствия ярко выраженного пика на кривых ДТА, хотя по данным рентгенофазового анализа видно, что количество рутильной фазы заметно увеличивается с ростом температуры выше  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и происходит рост кристаллитов диоксида титана обеих кристаллических фаз.

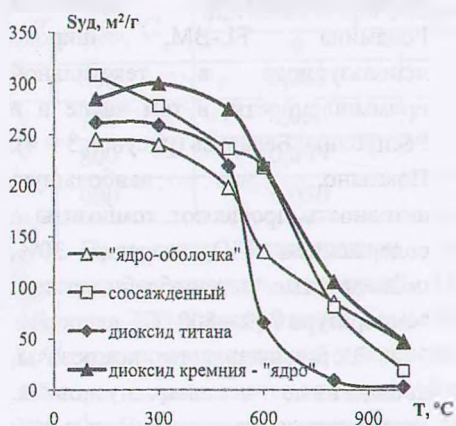


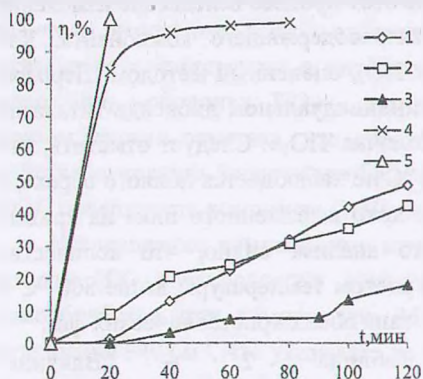
Рисунок 2 – Влияние температуры на удельную поверхность индивидуальных оксидов и композитов  $SiO_2 - TiO_2$  с различной морфологией

Таблица 2 – Влияние термообработки на средний размер кристаллитов и кристаллическую модификацию диоксида титана

Т, °С	$TiO_2$		Ядро $SiO_2$ – оболочка $TiO_2$	
	фаза	d, нм	фаза	d, нм
300	анатаз	12	анатаз	–
400		13		7
500		23		8
600		45		9,5
700		40		14
800	рутил	40	анатаз	30
			рутил	следы
900		40	анатаз	32
			рутил	32
1000		40	анатаз	54
			рутил	35

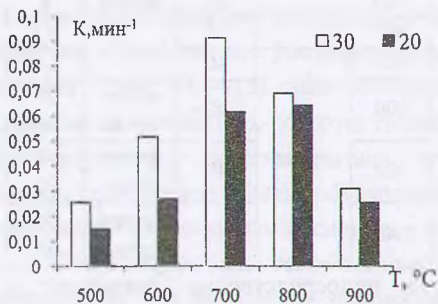
Активность твердых катализаторов непосредственно связывают с кислотно-основными свойствами их поверхности. Методом адсорбции индикаторов установлено, что для поверхности композита «ядро  $SiO_2$  – оболочка  $TiO_2$ », в котором компоненты находятся в эквимольном соотношении, характерна незначительная концентрация кислотных центров умеренной силы ( $pK=1 - 2$ ) и достаточно высокая концентрация слабоосновных центров с  $pK=9,6$ , что не характерно для индивидуальных оксидов титана и кремния. Несмотря на то, что количество связей между ядром  $SiO_2$  и оболочкой  $TiO_2$  в композите невелико, они оказывают существенное влияние на

формирование и распределение концентрации кислотно-основных центров на поверхности композита по сравнению с индивидуальными оксидами.



1 –  $\text{TiO}_2$  осажденный, 2 –  $\text{TiO}_2$  рутил, 3 – соосажденный композит, 4 – композит «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » (30 мас.%  $\text{TiO}_2$ ), 5 – золь  $\text{TiO}_2$ ; (температура обработки обр. 1-4 –  $700^\circ\text{C}$ )

**Рисунок 3 – Фотокаталитическая активность образцов различного состава и морфологии**



**Рисунок 4 – Влияние температуры обработки композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » (на диаграмме указано содержание диоксида титана в составе композита, мас.%) на их фотокаталитическую активность**

В пятой главе представлены результаты исследования взаимосвязи физико-химических и функциональных свойств композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » в ряде областей применения. Проведены исследования влияния химического и фазового состава композита на фотокаталитические свойства в реакции разложения аминоксантенового красителя Родамина FL-BM, широко используемого в текстильной промышленности, в том числе и в Республике Беларусь (рисунок 3 – 4). Показано, что наибольшую активность проявляют композиты с содержанием  $\text{TiO}_2$  порядка 30%, подвергнутые термообработке при температуре  $700 - 800^\circ\text{C}$ .

Установлено, что композиты, прокаленные в таких условиях, характеризуются максимальным содержанием анатаза, являющегося наиболее фотокаталитически активной формой диоксида титана.

Введение в композит модифицирующих соединений азота, фосфора, серы приводит к созданию в запрещенной зоне диоксида титана примесных уровней, которые позволяют использовать излучение с меньшей энергией для генерации электронно-дырочных пар, что

увеличивает скорость процессов фотокаталитической деструкции органических соединений в присутствии таких композитов.

Введение в композит тиомочевины, диэтиламина, фосфорной кислоты повышает фотокаталитическую активность, при этом в данных условиях наибольший эффект наблюдается для композитов, модифицированных  $H_3PO_4$ . Анализируя полученные данные можно отметить, что введение небольшого количества фосфорной кислоты приводит к увеличению фотокаталитической активности, однако дальнейшее увеличение количество допирующего компонента отрицательно сказывается на свойствах фотокатализатора (таблица 3), что связано, вероятно, с образованием на поверхности композита фотокаталитические неактивных фосфатов титана.

Таблица 3 – Константы скорости реакции ( $\text{мин}^{-1}$ ) разложения Родамина FL-ВМ в присутствии фотокатализатора «ядро  $SiO_2$  – оболочка  $TiO_2$ » (70/30), модифицированного фосфорной кислотой.

$T_{\text{прокалики}}, ^\circ C$	Значения К при содержании $P_2O_5$ в композите (мас.%), $\text{мин}^{-1}$			
	0	0,5	2	5
600	0,031	0,045	0,032	0,028
700	0,056	0,062	0,046	0,026
800	0,055	0,081	0,045	0,047
900	0,050	0,040	0,032	0,020

Проведены исследования композита в качестве наполнителя электрореологических дисперсий. Показано, что композит «ядро  $SiO_2$  – оболочка  $TiO_2$ », содержащий 30 мас.%  $TiO_2$ , высушенный при  $120^\circ C$  в составе 20% электрореологической дисперсии развивает напряжение сдвига около 0,5 кПа при напряженности электрического поля  $E = 2,5$  кВ/мм и скорости сдвига  $32 \text{ с}^{-1}$ . Повышение температуры термообработки приводит к снижению электрореологического отклика, что может быть следствием удаления физически адсорбированной и координационно связанной воды, которая является в данном случае активатором электрореологического эффекта. Показано, что получение мезоструктурированного диоксида титана в присутствии темплатов и мочевины, а также легирование  $TiO_2$  путем гетеровалентного замещения титана катионами некоторых переходных и редкоземельных элементов позволяет существенно улучшить электрореологический отклик дисперсий на его основе. Использование таких наполнителей (30 мас. %) в электрореологической дисперсии подзвляет достигнуть напряжения сдвига 2,6 кПа при напряженности электрического поля  $E = 3$  кВ/мм и скорости сдвига  $17,2 \text{ с}^{-1}$ .

Композиты «ядро  $SiO_2$  – оболочка  $TiO_2$ » были исследованы в качестве катализаторов синтеза соединений нифидипинового ряда. Показано, что процессы координации реагентов на поверхности оксидов  $SiO_2$ – $TiO_2$  зависят от

соотношения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , а также от морфологии композита. Установлено, что наибольшая степень активации ацетоуксусного эфира наблюдается для образцов с содержанием  $\text{TiO}_2$  64 мас.% и морфологией «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », а прочность связывания молекул бензальдегида обратно пропорциональна количеству  $\text{TiO}_2$  в оксиде.

Показано, что оксиды  $\text{SiO}_2$  –  $\text{TiO}_2$  повышают региоселективность реакции Ганча и могут быть использованы в синтезе нифедипина, а также нитрендипина рацемата. Синтезированы продукты реакции Биджинелли (азолодигидропиримидины), обогащенные S-энантиомером на 30 – 45%. Оптимизация условий синтеза 7-фенил-6-этоксикарбонил-5-метил-дигидротетразоло[1,5]пиримидина с использованием оксида  $\text{TiO}_2$  –  $\text{SiO}_2$  позволила снизить температуру с 80 °С до 20 °С, а также повысить содержание основного вещества в целевом продукте по данным ВЭЖХ с 60% до 90 – 92%.

Впервые показано, что высокодисперсные оксиды металлов не только позволяют повышать эффективность простых коммерчески-доступных хиральных индукторов, а также являются новым инструментом для увеличения стереоселективности мультикомпонентных реакций. В результате проведенного исследования удалось достичь энантиомерных избытков (ee) в реакции Биджинелли на 84,3%.

### Основные научные результаты диссертации

1. Установлены закономерности изменения удельной поверхности и насыпной плотности малоагрегированных сферических частиц диоксида кремния при синтезе из водных растворов жидкого стекла в зависимости от состава дисперсной системы после смешения, содержания твердой фазы в суспензии. Показано, что удельная поверхность возрастает от 160 до 360 м<sup>2</sup>/г при снижении концентрации  $\text{NH}_4\text{OH}$  от 23,7 до 2,1 мас.%, увеличении концентрации карбоната аммония от 6 до 12,7 мас.% и концентрации жидкого стекла от 15 до 31 мас.%, что обусловлено оптимизацией условий протекания процессов гидролиза и последующей коагуляции по составу дисперсионной среды и гидродинамики процесса. Определено, что оптимальными условиями образования диоксида кремния с удельной поверхностью 250-300 м<sup>2</sup>/г, насыпной плотностью 140–180 г/л являются: природа осадителя и состав дисперсной системы после смешения ( $\omega(\text{NH}_4\text{OH})=2,1-7,5$  мас.%,  $\omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)=6-7,5$  мас.%), содержание твердой фазы 4–5 мас.% [2, 3, 6, 10].

2. Определены основные действующие факторы процесса формирования гидрозоль диоксида титана с размером частиц 10–20 нм, периодом агрегативной устойчивости 200–300 ч методом лептизации предварительно осажденного гидратированного  $\text{TiO}_2$  из растворов три- и



предварительно осажденного гидратированного  $\text{TiO}_2$  из растворов три- и тетрагидридов титана: pH осаждения (pH=5–6), концентрации твердой фазы (1,5–6 мас. %) и кислоты-стабилизатора (0,02–0,6 моль/л), наличие посторонних ионов ( $\text{Cl}$ ,  $\text{ZrO}^{2-}$ ) в коллоидной системе, определяющие продолжительности процессов фильтрации, промывки, последующей пептизации [4].

3. Впервые установлена корреляция между условиями формирования композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » и электрокинетическими свойствами его поверхности. Показано, что уменьшение размера частиц золя диоксида титана, увеличение pH осаждения до 4,5–5,5 при соотношении компонентов  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=80-70:20-30$  приводит к смещению положения изозлектрической точки композита в область значений pH 5,0–5,9, что свидетельствует о близости электроповерхностных свойств композита и диоксида титана, подтверждая образование материала «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ ». Указанные зависимости позволили разработать метод синтеза композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » из неорганических прекурсоров, отличительной особенностью которого является формирование оболочки диоксида титана на поверхности частиц диоксида кремния преимущественно по механизму гетероадагуляции [1, 6].

4. Установлены особенности концентрационного распределения кислотно-основных центров поверхности композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » по сравнению с индивидуальными оксидами, обусловленные эффектами частичного взаимодействия компонентов композита в области контакта фаз. Показано, что увеличение общей концентрации активных центров в результате термообработки при 400–600°C связано с кристаллизацией диоксида титана [7, 20, 26].

5. Установлено, что температурные интервалы начала кристаллизации титансодержащего компонента и полиморфного переход анатаз-рутил в композите «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » составляют 400–500°C и 800–900 °C соответственно, что выше на 100–200°C по сравнению с индивидуальным  $\text{TiO}_2$ . Это обусловлено влиянием процессов химического взаимодействия кремний- и титансодержащих компонентов на границе раздела фаз на дисперсность оболочки  $\text{TiO}_2$ , и, соответственно, на процессы ее кристаллизации [5, 6, 8, 21, 23, 25].

6. Установлено, что необходимыми условиями получения композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » с высокой фотокаталитической активностью в реакции разложения Родамина FL–BM, являются: оптимальное соотношение  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2 = 80-70:20-30$ , введение фосфорной кислоты в количестве 1–1,3 мас.% (в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и термообработка при 700 – 800°C [4–6, 8–9, 12, 17, 21, 23, 25].

### Рекомендации к практическому использованию результатов

Использование полученного оксида  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  в качестве катализатора в синтезе 7-фенил-6-этоксикарбонил-5-метил-дигидро-тетразоло[1,5]пиримидина позволяет снизить температуру реакции с  $80^\circ\text{C}$  до комнатной температуры, повысить содержание основного вещества в целевом продукте по данным ВЭЖХ с 60 до 90–92%, достичь в реакции Биджинелли энантиомерных избытков (*ee*) на уровне 84,3%.

Композит «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » апробирован в качестве наполнителя электрореологических суспензий, катализатора синтеза кардиотропных препаратов. В составе 20% по наполнителю электрореологических суспензий обеспечивает увеличение предельного напряжения сдвига ( $\tau_{0E}/\tau_{0E=0}$ ) в 106 раз при  $E=2,5$  кВ/мм.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦЫЙ СОИСКАТЕЛЯ

### Статьи в научных журналах и сборниках статей

1. Мурашкевич, А.Н. Синтез и исследование фазовых превращений в композите  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  при термообработке / А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, О.А. Алисиенок, И. М. Жарский // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 4. – Минск. – 2008. – С. 86–91.
2. Мурашкевич, А.Н. Получение и исследование микросферического композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, А.С. Лавицкая, И.М. Жарский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2009. – № 2. – С. 15–18.
3. Мурашкевич, А.Н. Синтез и свойства мезопористого композита на основе оксидов титана и кремния / А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Неорганические материалы. – 2009. – № 10. – С. 1223-1229.
4. Мурашкевич, А.Н. Получение и исследование гидрозолей диоксида титана / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. – Минск. – 2009. – С. 161 – 166.
5. Мурашкевич, А.Н. Влияние термообработки на структурно-химические свойства композитов  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, А.С. Лавицкая, И.М. Жарский // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск. – 2010. – С. 48 – 55.
6. 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.
7. Korobko, E.V. Preparation, microstructure and electrorheological activity of nanosized modified titanium dioxide and titaniferous fillers / E.V. Korobko, Z.A. Novikova, M.A. Zhurauski, A.N. Murashkevich, O.A. Alisienok // J. of Phys.: Conf. Ser. – 2013. – Vol. 412. – P. 1 – 4.
8. Мурашкевич, А.Н. Использование модифицированного диоксида титана и титансодержащих композитов в качестве наполнителей, обладающих электрореологическим эффектом / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский, Е.В. Коробко // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 2. – С. 158 – 164.
9. Murashkevich, A. N. Nanoscale composite materials in the system  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  / 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.

2029 ар

## Материалы конференций

10. Мурашкевич, А.Н. Особенности синтеза композита на основе оксидов титана и кремния / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, А.С. Лавицкая, И.М. Жарский // «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов»: материалы конференции. Минск, 2009. Ч.1. – С. 202 – 205.
11. Мурашкевич, А.Н. Электрокинетические характеристики кремний-титан-кислородных наноструктур / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Первая всероссийская конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем»: материалы. Санкт-Петербург, 22 – 24 ноября 2010. – С. 199.
12. Алисиенок, О.А. Влияние условий образования на свойства гидрозолей диоксида титана / О.А. Алисиенок // Первая всероссийская конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем»: материалы. Санкт-Петербург, 22 – 24 ноября 2010. – С. 147.
13. Титова, Ю.А. Разработка регио- и стереоселективных методов синтеза замещенных дигидроазолопиримидинов / Ю.А. Титова, С.С. Жидовинов, О.В. Федорова, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин, О.А. Алисиенок, А.С. Лавицкая, А.Н. Мурашкевич // Вторая международная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений»: материалы. – 2011. – Железноводск. – С. 235.
14. Korobko E.V. Preparation, Microstructure and Electrorheological Activity of Nanosized Modified Titanium Dioxide and Titaniferous Fillers / E.V. Korobko, Z.A. Novikova, M. A. Zhurauski, A. N. Murashkevich, O. A. Alisienok // 13<sup>th</sup> international conference on electrorheological fluids and magnetorheological suspensions: materials, Ankara, 2 – 6 July. – 2012. – P. 177.

## Тезисы докладов

15. Мурашкевич, А.Н. Композит на основе оксидов титана и кремния – катализатор поликонденсации эфиров терефталевой кислоты / А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский, Е.А. Рабушка // VI Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов»: сборник тезисов докладов. Новосибирск, 2008. Т.2 – С. 67.
16. Композиционный материал на основе оксидов титана и кремния / А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Третья всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2009: тезисы докладов. Екатеринбург, 2009. – С.861 – 863.

17. Алисиенок, О. А. Особенности получения и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния / О.А. Алисиенок, А.Н. Мурашкевич, И.М. Жарский // 5-я международная конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения 2010»: тезисы докладов. Минск, 2010. – С.12.
18. Коробко, Е.В. Электрореологические свойства жидкостей на основе нанокompозитов в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  / Е.В. Коробко, Н.А. Бедик, Н.А. Журавский, А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок // 25 Симпозиум по реологии: тезисы докладов. Осташков, 2010. – С.138–139.
19. Титова, Ю.А. Исследование влияния наноксидов  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  на региоселективность мультикомпонентных реакций / Ю.А. Титова, О.В. Федорова, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин, О.А. Алисиенок, А.С. Лавицкая, А.Н. Мурашкевич // Международная конференция (ASOC-2010): тезисы докладов. Крым, Мисхор, 2010. – С. 203.
20. Мурашкевич, А.Н. Исследование кислотно-основных свойств поверхности наноразмерных индивидуальных и смешанных оксидов кремния, титана, магния / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Всеукраинская конференция с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности»: тезисы докладов. Киев, 11 – 13 мая 2011. – С. 429 – 430.
21. Мурашкевич, А.Н. Наноразмерные функциональные материалы на основе  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  –содержащих силикатных систем / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский, О.В. Федорова // 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. Волгоград, 2011. – Т. 2. – С.456.
22. Titova, J. Effects of nanosized metal oxides on region- and stereo-features for the synthesis of dihydroazolopyrimidines / J. Titova, S. Zhidovinov, O. Fedorova, G. Rusinov, O. Alisiyonok, A. Murashkevich, I. Zharsky, V. Charushin // The 5<sup>th</sup> International Conference on Multi-Component Reactions and Related Chemistry, Hangzhou, 14 – 17 November. – 2011. – P. 36.
23. Мурашкевич, А. Н. Наноразмерные композиционные материалы в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012»: тезисы докладов. Севастополь, 18 – 20 сентября 2012. — С. 38.
24. Мурашкевич, А. Н. Синтез и исследование наноразмерных неорганических наполнителей электрореологических дисперсий / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных

функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012»: тезисы докладов. Севастополь, 18 – 20 сентября 2012. — С. 95.

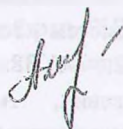
25. Мурашкевич, А. Н. Наноразмерные функциональные материалы в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский, Е.К. Юхно // III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь»: тезисы докладов. Санкт-Петербург, 19 – 22 ноября 2012. – С. 95.

26. Мурашкевич, А. Н. Особенности фазовых превращений при термообработке наноразмерного диоксида титана, легированного оксидами металлов / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь»: тезисы докладов. Санкт-Петербург, 19 – 22 ноября 2012. – С. 166.

### Патенты Республики Беларусь

27. Способ получения композита ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ ; пат. 13005 Респ. Беларусь, МПК7 B01J 21/08, C07C 67/08, C07C 69/54, B01J 37/03 / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. - № а 20081380; заявл. 31.10.08; опубл. 22.12.09.

28. Способ получения композита ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ , модифицированного соединениями фосфора: патент 16372 Респ. Беларусь, МПК7 В 01 J 37/02, В 01 J 21/06 / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский, Е.А. Макаревич, А.Н. Коховец; заявитель УО «Бел. гос. технолог. ун-т» – № а 20100865; заявл. 03.06.01 ; опубл. 12.06.12 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 5. – С. 59.



## РЭЗЮМЭ

Алісіёнак Вольга Аляксандраўна

### Атрыманне і ўласцівасці кампазітаў на аснове дысперсій аксідаў тытану і крэмнію

**Ключавыя словы:** дыяксід крэмнію, дыяксід тытану, кампазіт «ядро  $\text{SiO}_2$  – абалонка  $\text{TiO}_2$ », фізіка-хімічныя ўласцівасці, электрарэалагічныя дысперсіі, фотакаталіз, каталіз.

**Мэта працы:** распрацоўка метадаў структурна-накіраванага сінтэзу кампазіту «ядро  $\text{SiO}_2$  – абалонка  $\text{TiO}_2$ », комплекснае даследаванне яго фізіка-хімічных ўласцівасцяў для выкарыстання ў шэрагу працэсаў.

**Метады даследаванняў:** рэнтгенафазавы, дыферэнцыяльна-тэрмічны, хімічны аналіз, растравая электронная мікраскапія, ІК-спектраскапія турбідіметрыя, фотаметрыя, макраэлектрафарэз, адсарбцыённая гравіметрыя.

Распрацаваны метады і аптымізаваны ўмовы атрымання нізкаагрэгананага монадысперснага сферычнага дыяксіду крэмнію з удзельнай паверхняй 250–350 м<sup>2</sup>/г, насыпной шчыльнасцю 140–180 г/л і памерам другасных аграгатаў 200–500 нм, золю  $\text{TiO}_2$  з сярэднім радыусам часціц 10–20 нм і стабільнасцю на працягу 200–300 гадзін.

Вывучаны фізіка-хімічныя асаблівасці фарміравання кампазіту, які мае марфалогію «ядро  $\text{SiO}_2$  – абалонка  $\text{TiO}_2$ », валодае ўдзельнай паверхняй 200–300 м<sup>2</sup> / г. Паказана, што яго электрапаверхневыя і структурна-адсарбцыйныя характарыстыкі вызначаюцца ўласцівасцямі зыходных кампанентаў: памерам часціц золю  $\text{TiO}_2$  і суспензій  $\text{SiO}_2$ , рН зыходных кампанентаў і канчатковай дысперснай сістэмы. Устаноўлены ўплыў уласцівасці «ядра» дыяксіду крэмнію і асаблівасцяў марфалогіі прадукту на кіслотна-асноўныя ўласцівасці паверхні, працэсы крышталізацыі і тэрмічныя ператварэнні «абалонкі» дыяксіду тытану.

Устаноўлена, што кампазіты «ядро  $\text{SiO}_2$  – абалонка  $\text{TiO}_2$ » па фотакаталітычнай актыўнасці ў рэакцыі раскладання Радаміна FL-ВМ блізкія да золю  $\text{TiO}_2$  ( $d_{\text{част}} = 15$  нм). Паказана перспектыўнасць практычнага выкарыстання кампазіту «ядро  $\text{SiO}_2$  – абалонка  $\text{TiO}_2$ »: у якасці гетэрагеннага каталізатара сінтэзу кардыятропных прэпаратаў ніфедзіпінавага шэрагу, напаяльніка электрарэалагічных дысперсій.

**Вобласці ужывання:** фотакаталіз, каталіз, электрарэалогія.

## РЕЗЮМЕ

Алисиёнок Ольга Александровна

### Получение и свойства композитов на основе дисперсий оксидов титана и кремния

**Ключевые слова:** диоксид кремния, диоксид титана, композит «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », физико-химические свойства, электрореологические дисперсии, фотокатализ, катализ.

**Цель работы:** разработка методов структурно-управляемого синтеза композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », комплексное исследование его физико-химических свойств для использования в ряде процессов.

**Методы исследования:** рентгенофазовый, дифференциально-термический, химический анализ, растровая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия поглощения, турбидиметрия, фотометрия, макроэлектрофорез, адсорбционная гравиметрия.

Разработаны методы и оптимизированы условия получения низкоагрегированного монодисперсного сферического диоксида кремния с удельной поверхностью 250–350  $\text{м}^2/\text{г}$ , насыпной плотностью 140–180 г/л и размером вторичных агрегатов 200 – 500 нм, золя  $\text{TiO}_2$  со средним радиусом частиц 10–20 нм и стабильностью в течение 200–300 ч.

Изучены физико-химические особенности формирования композита, имеющего морфологию «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », обладающего удельной поверхностью 200–300  $\text{м}^2/\text{г}$ . Показано, что его электроповерхностные и структурно-адсорбционные характеристики определяются свойствами исходных компонентов: размером частиц золя  $\text{TiO}_2$  и суспензии  $\text{SiO}_2$ , pH исходных компонентов и конечной дисперсной системы. Установлено влияние свойства «ядра» диоксида кремния и особенностей морфологии продукта на кислотно-основные свойства поверхности, процессы кристаллизации и термические превращения «оболочки» диоксида титана.

Установлено, что композиты «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » по фотокаталитической активности в реакции разложения Родамина FL – ВМ близки к золю  $\text{TiO}_2$  ( $d_{\text{част}} = 15$  нм). Показана перспективность практического использования композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ »: в качестве гетерогенного катализатора синтеза кардиотропных препаратов нифедилинового ряда, наполнителя электрореологических дисперсий.

**Области применения:** фотокатализ, катализ, электрореология.



## SUMMARY

Alisienok Olga Aleksandrovna

### Preparation and properties of composites based on titania and silica dispersion

**Keywords:** silica, titania, a composite «core SiO<sub>2</sub> – shell TiO<sub>2</sub>», physico-chemical properties, electrorheological dispersions, photocatalysis, catalysis.

**Purpose:** Development of structure-controlled synthesis methods of the «core SiO<sub>2</sub> – shell TiO<sub>2</sub>» composite, a comprehensive study of its physico-chemical properties for use in a number of processes.

**Methods:** X-ray diffraction, differential thermal, chemical analysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, turbidimetry, photometry, makroelektroforesis, adsorption gravimetry.

Methods have been developed and optimized the conditions for obtaining monodisperse spherical lowaggregated silica with specific surface area of 250 – 350 m<sup>2</sup>/g, a bulk density of 140 – 180 g/l and the size of the secondary aggregates of 200 – 500 nm, the TiO<sub>2</sub> sol with an average radius of particles 10 – 20 nm and stability within 200 – 300 hours.

Physico-chemical characteristics of the formation of the composite, which has the morphology of the «core SiO<sub>2</sub> – shell TiO<sub>2</sub>», having a specific surface area of 200 – 300 m<sup>2</sup>/g. It is shown that its electrosurface and structure-adsorption characteristics determined by the properties of initial components: a particle size of TiO<sub>2</sub> sol and suspension of SiO<sub>2</sub>, the pH of the initial components and final dispersed system. The influence of the properties of the «core» of silicon dioxide and the morphology of the product on the acid-base properties of surface crystallization and thermal transformation of the «shell» of titanium dioxide.

It is established that the composites «core SiO<sub>2</sub> – shell TiO<sub>2</sub>» on photocatalytic activity in decomposition Rhodamine FL - BM close to the sol TiO<sub>2</sub> (d = 15 nm). The prospects of practical use of composite «core SiO<sub>2</sub> - shell TiO<sub>2</sub>»: as a heterogeneous catalyst of synthesis cardiotropic drugs nifedipin series, electrorheological filler dispersion.

**Scope:** photocatalysis, catalysis, electrorheology.

Научное издание

Алисиёнок Ольга Александровна

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
ДИСПЕРСИЙ ОКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности  
02.00.11 – коллоидная химия

Ответственный за выпуск О.А. Алисиёнок

Подписано в печать 11.06.2014. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,4.  
Тираж 60 экз. Заказ 244.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.