

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



Морозов Роман Сергеевич

**СВОЙСТВА И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ
МИКРОПОРИСТЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ TiO_2 И $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$,
ПОЛУЧЕННЫХ ПЕРОКСИДНЫМ МЕТОДОМ**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск
2019

Работа выполнена на кафедре «Экологии и химической технологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: Авдин Вячеслав Викторович, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой «Экологии и химической технологии», декан Химического факультета Института естественных и точных наук Южно-Уральского государственного университета

Официальные оппоненты: Виктор Валерий Викторович, доктор химических наук, профессор кафедры физики и методики преподавания физики, Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета.

Кривошапкин Павел Васильевич, кандидат химических наук, доцент, директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики

Ведущее предприятие: Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится «15» мая 2019 г. в 16:00 часов в ауд. 1001 на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 на базе Южно-Уральского государственного университета по адресу: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229804/morozov-roman-sergeevich>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ. Учёный совет университета. Тел. (351) 2679123. e-mail: morozovsi@susu.ru

Автореферат разослан « » _____ 2019 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
к.ф.-м.н., доц.



С.И. Морозов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Материалы на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ находят широкое применение в промышленности в качестве фотокатализаторов, адсорбентов, кислотных катализаторов, мембран для разделения газов по причине нетоксичности, низкой стоимости, высокой химической устойчивости. Важнейшими для применения свойствами являются высокая удельная поверхность материалов, заданный размер пор – эти параметры позволяют увеличить скорости проводимых процессов и осуществлять их более селективно. Сферическая морфология частиц важна в потоковых процессах, она обеспечивает ламинарное течение потока и позволяет более четко контролировать режимы процесса. Заданный размер кристаллов TiO_2 важен в случае фотокаталитического применения. Уникальными свойствами обладает смешанный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, отличительной чертой которого является равномерное распределение атомов титана и кремния в объеме материала – в его структуре присутствуют кислотные центры Льюиса, активные в кислотном катализе, пористая структура и фазовый состав такого материала более стабильны при высоких температурах, чем структура индивидуальных оксидов SiO_2 и TiO_2 . Эффективность применения материалов зависит от контроля их свойств на наноровне.

Существует большое число различных методов синтеза материалов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, однако они обладают рядом недостатков в плане экологичности и энергоэффективности. Для получения материалов с высокой удельной поверхностью и заданным размером пор используются структуронаправляющие агенты – темплаты. Недостаток их применения в том, что они требуют обязательную процедуру удаления после получения материала, которая осуществляется выжиганием или экстракцией, что требует дополнительных реактивов и энергозатрат. Получение сферических частиц осуществляется почти исключительно с использованием алкоксидов титана. Они являются дорогостоящими, токсичными для человека и требуют особых условий хранения. Кроме того, при использовании алкоксидов титана и кремния сложно получить обладающую уникальными свойствами фазу смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ из-за большой разницы в скоростях гидролиза этих прекурсоров; в процессе получения происходит сегрегация на 2 отдельные оксидные фазы. Для получения смешанных оксидов с высокой гомогенностью распределения элементов в объеме часто применяется метод Печини, который, также требует применения темплатов и высокотемпературной пост-синтетической обработки.

Актуальность работы связана с изучением формирования при помощи пероксидного метода сферических частиц TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, с развитой поверхностью, заданным размером пор, определенным фазовым составом, контролируемым размером кристаллов TiO_2 и равномерным

распределением атомов Ti и Si в объёме SiO₂-TiO₂ без использования алкоксидов титана и структуронаправляющих агентов-темплатов, исследованием их физико-химических свойств и модификации поверхности. Определение условий формирования таких материалов даёт возможность получать набор высокоэффективных гетерогенных фотокатализаторов, адсорбентов и мембран для разделения газов.

Целью диссертационной работы является изучение формирования микросферических частиц TiO₂ и SiO₂-TiO₂ с развитой поверхностью и возможностью контроля размера, пористых характеристик, фазового состава, размера кристаллов TiO₂ без использования алкоксидов титана и структуронаправляющих агентов, определение адсорбционных свойств полученных материалов и возможности модификации их поверхности.

Задачи исследования

1. Изучить формирование микросферических частиц TiO₂ и смешанного оксида SiO₂-TiO₂ при использовании пероксидного метода. Изучить влияние растворителей, температуры пост-синтетической обработки на удельную поверхность, размер пор, фазовый состав и размер кристаллов TiO₂ полученных оксидных материалов.

2. Исследовать процессы, протекающие при температурной обработке в растворе (кипячение в слабокислом водно-этанольном растворе с обратным холодильником) и на воздухе (прокаливание) микросферических частиц TiO₂ и SiO₂-TiO₂, полученных пероксидным методом.

3. Изучить закономерности адсорбции ионов Pb²⁺ на границе раздела поверхности пористых микросфер TiO₂ и SiO₂-TiO₂ и водных растворов свинца(II).

4. Определить возможность модификации поверхности полученных материалов аминогруппами для применения в качестве основных катализаторов.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

1. Осуществлен синтез и изучены физико-химические свойства микросферических частиц TiO₂ и смешанного оксида SiO₂-TiO₂ в зависимости от условий получения с использованием водного раствора пероксокомплекса титана в качестве прекурсора.

2. Исследованы процессы бестемплатного увеличения удельной поверхности оксидных материалов методом кипячения с обратным холодильником и изучено влияние температуры прокаливания на морфологию, пористую структуру и фазовый состав материалов.

3. Установлены закономерности адсорбции ионов свинца(II) из водных растворов на поверхности микросферических частиц TiO₂ и SiO₂-TiO₂ и процессы модификации их поверхности аминогруппами.

Практическая значимость работы.

1. Разработан метод синтеза микросферических частиц TiO₂ и SiO₂-TiO₂ с развитой поверхностью, позволяющий контролировать размер частиц, удельную поверхность, размер пор и фазовый состав.

2. Показано, что пероксидный метод является наиболее экологичной и энергоэффективной альтернативой методам, используемым в настоящее время, так как не требует применения алкоксидов титана и структуронаправляющих агентов. В то же время пероксидный метод позволяет осуществлять тонкий контроль свойств металлоксидных материалов.

3. Получены металлоксидные материалы, являющиеся перспективными адсорбентами ионов Pb^{2+} (адсорбционная ёмкость до 300 мг Pb^{2+} /г). После 5 циклов адсорбции-регенерации адсорбенты сохраняют более 60% первоначальной адсорбционной ёмкости.

4. Разработан метод модификации поверхности микросферических частиц TiO_2 и SiO_2-TiO_2 с развитой поверхностью каталитически активными функциональными группами.

Методы диссертационного исследования

Тема и направление исследования основано на анализе литературных источников, представленных в отечественных и зарубежных научных журналах. Работа выполнена в рамках исследований процессов получения и применения металлоксидных (фото)катализаторов, проводимых в Южно-Уральском государственном университете. Для выполнения работы использованы исследовательские возможности университета (НОЦ «Нанотехнологии»), в частности, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), низкотемпературная адсорбция азота, ИК-спектроскопия, порошковый рентгенофазовый анализ (РФА), термический анализ, совмещённый с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитиза (ТГ-ДТА-МС), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), спектроскопия УФ-видимого света. Некоторые исследования (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)) выполнены совместно с Университетом Овьедо (Испания) в рамках международной коллаборации.

Положения выносимые на защиту

1. Исследование процессов формирования микросферических частиц TiO_2 и SiO_2-TiO_2 с развитой поверхностью, достигающей 500 м²/г пероксидным методом без использования алкоксидов титана и структуронаправляющих веществ.

2. Изучение процессов изменения размеров, пористости, фазового состава сферических частиц TiO_2 и SiO_2-TiO_2 при варьировании растворителя и температуры прокаливания.

3. Исследование закономерностей адсорбции ионов Pb^{2+} на границе раздела т/ж для микросферических частиц TiO_2 и SiO_2-TiO_2 и водных растворах свинца(II).

4. Изучение процессов модификации поверхности микросфер TiO_2 и SiO_2-TiO_2 каталитически активными аминогруппами.

Достоверность полученных результатов и выводов

Достоверность обеспечена применением методов исследования с использованием современной приборной базы. Получаемые результаты

имеют высокую степень воспроизводимости и хорошо согласуются с литературными данными.

Финансовая поддержка

Исследования выполнены в рамках грантов государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации вузам (проекты №№ 16.2674.2014/К, 4.9722.2017/БЧ и 4.1157.2017/ПЧ «Наука будущего»).

Апробация работы

Материалы доложены и обсуждены на IX Международной конференции молодых ученых по химии "Менделеев 2015", Санкт-Петербург, 2015 г.; 5-ой международной конференции по коллоидной химии, Амстердам, 2015 г.; 18й международной золь-гель конференции, Киото, Япония, 2015; X Всероссийской школе-конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем", Иваново, 2015 г.; IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2016 г.; 6-ой Международной конференции по коллоидной химии, Берлин, 3й Всероссийской Молодежной Конференции «Достижения молодых ученых – химические науки» Уфа, 2017 г.; 7-ой международной конференции по коллоидной химии, Барселона, 2017 г.; XI Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» г. Иваново 2017 г.

Личный вклад автора

Обзор литературных источников, получение материалов и подбор условий синтеза, проведение основной части экспериментальных исследований (кроме РФЭС) и обработка полученных результатов, обсуждение результатов и участие в написании научных статей, выполнение докладов на конференциях, в том числе на английском языке.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 3 из Перечня журналов и изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации из них 2 статьи в зарубежных журналах, рецензируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трёх глав, общих выводов, списка использованных источников из 214 наименований, содержит 154 страницы общего текста, включая 43 рисунка и 17 таблиц.

Благодарности

За поддержку, сотрудничество и помощь в работе над диссертацией, проведении экспериментов и анализе их результатов автор выражает благодарность к.х.н. И.В. Кривцову, к.х.н. О.И. Большакову, зав. лаб. А.В. Булановой, С.В. Мерзлову, д.х.н., доц. Е.В. Барташевич, к.х.н. Д.А. Жеребцову, к.х.н., доц. Е.И. Данилиной, доц. И.В. Иняеву, д.х.н., доц. А.Г. Тюрину, А.В. Мякишеву, Д.М. Галимову, родителям, родственникам, друзьям.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены актуальность работы, цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость работы, методология и методы диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов, сведения о финансовой поддержке, апробация работы, личный вклад автора, публикации по теме диссертации, благодарности.

В первой главе рассмотрен спектр применений материалов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Диоксид титана обладает полупроводниковыми свойствами, он дешёв, широко распространён в природе и нетоксичен. При поглощении кванта света в структуре TiO_2 происходит образование пары зарядов «электрон-дырка», которые реагируют с молекулами воды и кислорода с образованием свободных радикалов, активно разрушающих органические соединения. Это свойство используется в бактерицидных целях и для разложения органических загрязнений: фармацевтических средств, пестицидов, красителей, фенола и их производных. Фотосенситивные свойства диоксида титана позволяют использовать его для конверсии солнечной энергии в электрическую. SiO_2 в структуре композитного материала $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ способен улучшить работу фотокатализаторов на основе TiO_2 за счёт подавления процесса рекомбинации зарядов, улучшения адсорбции субстрата, стабилизации TiO_2 в каталитически активной фазе анатаза.

Материалы на основе TiO_2 и смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ широко исследуют и применяют в качестве адсорбентов, кислотных катализаторов и мембран для разделения газов в хроматографии, в качестве электродов топливных элементов и литий-ионных батарей, сенсоров на различные газы и органические соединения. Смешанный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ отличается более высокой устойчивостью пористой структуры и фазового состава при высоких температурах и при наличии паров воды, чем у отдельных оксидных фаз. Он обладает кислотными центрами Льюиса, что делает его активным кислотным катализатором в органическом синтезе.

На эффективность работы данных материалов влияет широкий спектр их свойств, путём точной регулировки которых можно добиться превосходных эксплуатационных характеристик. Высокая удельная поверхность и заданный размер пор позволяют проводить процессы с увеличенной скоростью и селективностью, сферическая форма частиц является важным преимуществом в потоковых процессах – она позволяет добиться ламинарного движения жидкости. Для фотокатализаторов важен фазовый состав, размер кристаллов TiO_2 , точка нулевого заряда. Большое количество различных методов синтеза позволяют контролировать широкий спектр перечисленных свойств. Наиболее широко применяемыми методами являются: золь-гель технология, которая позволяет контролировать свойства материалов в широком диапазоне, гидротермальный метод, применяющийся для синтеза хорошо

кристаллизованных материалов, метод газофазного окисления, использующийся для получения коммерческих продуктов. Однако эти методы имеют существенные недостатки. В частности, это применение дорогостоящих, токсичных и сложных в хранении алкоксидов титана. Для формирования материалов с развитой поверхностью используются структуронаправляющие агенты – темплаты, которые необходимо удалять из структуры материала после получения методами выжигания или экстракции, затратными с точки зрения реактивов и электроэнергии.

Во второй главе дано описание применённых методов синтеза, использованных реактивов, методов исследования свойств материалов, описано исследование увеличения удельной поверхности, проведения эксперимента по адсорбции ионов свинца, модификации поверхности функциональными группами.

В п. 2.1 указаны реактивы, применявшиеся в данной работе.

В п. 2.2 описана методика синтеза сферических частиц TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ пероксидным методом. Прекурсором TiO_2 являлся водный раствор пероксокомплекса титана, полученный из TiOSO_4 . Прекурсором SiO_2 являлся тетраэтилортосиликат (ТЭОС). Для синтеза микросфер смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 10 ммоль TiOSO_4 растворяли в воде, добавляли 10 мл 25%-ного водного раствора аммиака и осаждали TiO_2 . Осадок отмывали от противоионов дистиллированной водой и растворяли в 10 мл 30%-ного водного раствора H_2O_2 на водяной бане. Происходило образование прозрачного оранжевого раствора пероксокомплекса титана. pH раствора доводили до 9,5 разбавленным водным аммиаком (5% об.), объём доводили до 100 мл дистиллированной водой. Отдельно готовили спиртовой раствор 10 ммоль (2,2 мл) тетраэтилортосиликата общим объёмом 100 мл. Получили серию образцов с использованием 3 спиртов – водные азеотропы метанола, этанола, и пропанола-1 – для изучения влияния растворителя на свойства полученных материалов. Смешивали водную и спиртовую фазы (по 100 мл), наблюдали немедленное помутнение раствора с образованием осадка $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Для синтеза индивидуального TiO_2 использовался аналогичный метод, но вместо спиртового раствора тетраэтилортосиликата использовали чистый n-пропанол.

В п. 2.3 описана методика увеличения удельной поверхности микросфер $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и TiO_2 методом кипячения с обратным холодильником. Возможность осуществления данной процедуры основана на строении микросферических частиц $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и TiO_2 . Предполагаемая схема строения приведена на рис. 1. Микросферы внутри состоят из более мелких первичных частиц размером 2 – 4 нм. (рис.1), снаружи покрытых плотной оболочкой. В процессе получения микросфер пероксметодом внешний их слой получается непористым, так как он образуется на стадии израсходования прекурсоров при минимальных концентрациях гидролизованного ТЭОСа и пероксокомплекса титана в растворе. При этом к поверхности микросфер присоединяются не первичные частицы

размером 2 – 4 нм, а более мелкие моно – или олигомерных фрагменты реагентов (рис.1). При кипячении в слабокислом (рН 5) водно-этанольном растворе происходит растворение и переконденсация олигомерных фрагментов плотной оболочки с образованием более крупных частиц, которые, присоединяясь к поверхности микросфер, открывают доступ к внутренней пористости. Аналогичное строение установлено другими исследователями для микросфер SiO_2 , полученных методом гидролиза тетраэтилортосиликата в основной среде.

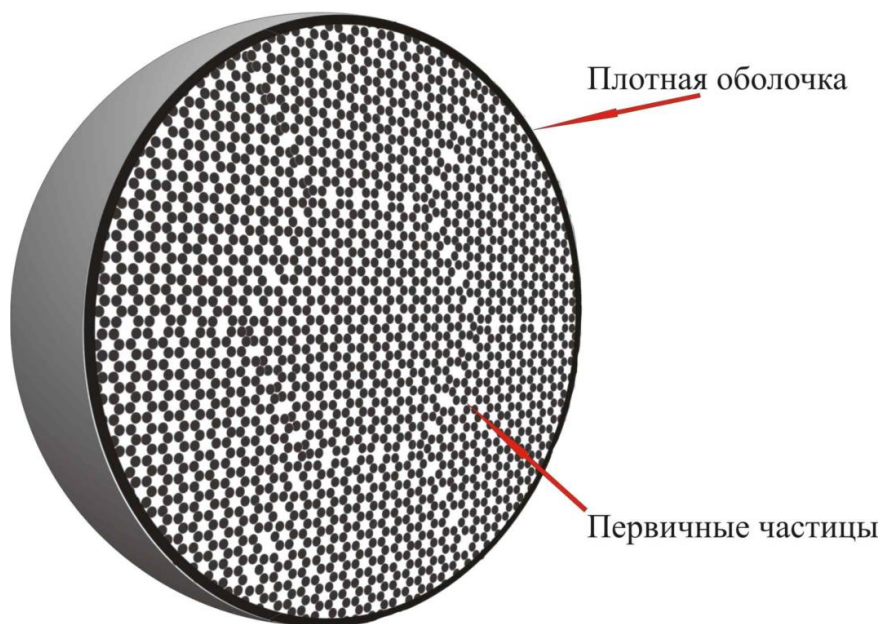


Рисунок 1. – Строение микросфер $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и TiO_2 , полученных пероксо-методом

Промытые и высушенные порошки в количестве 1 г помещали в смесь вода-этанол в соотношении 1:1, значение рН реакционной смеси довели до 5 соляной кислотой (1М). Объём раствора составил 60 мл. Далее, к колбе с реакционной смесью присоединяли обратный холодильник и раствор нагревали до 80°C в течение 24 ч. После этого осадок отмывали, высушивали при 50°C в течение 6 ч. Для изучения влияния температурной обработки на пористые характеристики и фазовый состав материалов каждый образец поделили на 3 части, одну из которых не прокаливали, другую прокалили при 400°C в течение 1 ч, третью – при 700°C в течение 1 ч.

В п. 2.4 описан эксперимент по изучению адсорбции ионов Pb^{2+} на поверхности микрочастиц TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Концентрацию ионов свинца в растворах определяли спектрофотометрически по поглощению на длине волны 655 нм комплексом ионов Pb^{2+} с индикатором Арсенazo 3 в среде ацетатного буферного раствора, имеющего рН 4,8.

В эксперименте изучали кинетику адсорбции ионов свинца, в ходе которой в течение 1 ч каждые 15 мин. отбирали пробу раствора и в ней определяли концентрация ионов свинца. Обнаружено, что адсорбционное

равновесие устанавливается в течение первых 15 мин. Для обеспечения установления равновесия в последующих экспериментах адсорбцию проводили в течение часа. Изотермы адсорбции ионов свинца построены для 6 пористых образцов: TiO_2 непрокаленных, прокаленных при 400°C и 700°C , и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ непрокаленных, прокаленных при 400°C и 700°C . Изотермы адсорбции были аппроксимированы при помощи модели однослойной адсорбции Ленгмюра и эмпирической модели Фрейндлиха.

В п. 2.5 описано исследование модификации поверхности полученных материалов путём присоединения к поверхности аминогрупп. Модификации подвергли 8 образцов: непористые TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, прокаленные при 400°C , а также пористые TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, непрокаленные и прокалённые при 400°C и 700°C .

В качестве модифицирующего агента использовали аминопропилтриметоксисилан (АПТМС). Перед проведением реакции оксидные материалы дегазировали в глубоком вакууме (10^{-6} атм), при температуре 100°C в течение 2 ч для удаления воды и мешающих проведению реакции веществ, расположенных на поверхности. Модификацию проводили в среде толуола при температуре 110°C в течение 24 ч в избытке АПТМС: 200 мг TiO_2 или $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ помещали в 30 мл толуола, добавляли 100 мкл АПТМС и нагревали с обратным холодильником при перемешивании. Затем отмывали на аппарате Сокслета хлороформом в течение 6 ч и высушивали при температуре 50°C в течение 24 ч. Качественно и количественно присоединение аминогрупп определяли методами ИК-спектроскопии и ТГ-ДСК-анализа.

В п. 2.6 перечислены методы исследования, использованные в настоящей работе: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), низкотемпературная адсорбция азота, порошковый рентгенофазовый анализ (РФА), совмещённый термический анализ (ТГ-ДСК), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия инфракрасного (ИК) и ультрафиолетового-видимого (УФ-вид.) диапазона. Указаны модели использованных аналитических приборов. Удельная поверхность материалов определена по методу многослойной адсорбции БЭТ, объём микропор – по методу Дубинина-Астахова, объём мезопор – по методу БДХ.

В третьей главе представлено обсуждение результатов исследования физико-химических свойств микросферических частиц TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученных пероксидным методом, экспериментов по адсорбции ионов Pb^{2+} и по модификации металлоксидных материалов аминогруппами.

В п. 3.1 изучено исследование влияния длины углеродной цепи спирта, применявшегося для растворения ТЭОСа, и температуры прокаливания на морфологию и фазовый состав микросфер смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Методом СЭМ установили, что все образцы микросфер смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученные пероксидным методом,

обладают сферической морфологией. С увеличением длины цепи спирта, использованного в качестве растворителя для ТЭОСа, средний диаметр сфер увеличивается от 175 нм при использовании метанола до 650 нм при использовании пропанола-1 (рис. 2). Эти результаты коррелируют с данными других исследователей.

Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что микросферы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученные пероксидным методом, обладают низкой удельной поверхностью. Она близка к удельной поверхности гладких шаров, вычисленной, исходя из их диаметра.

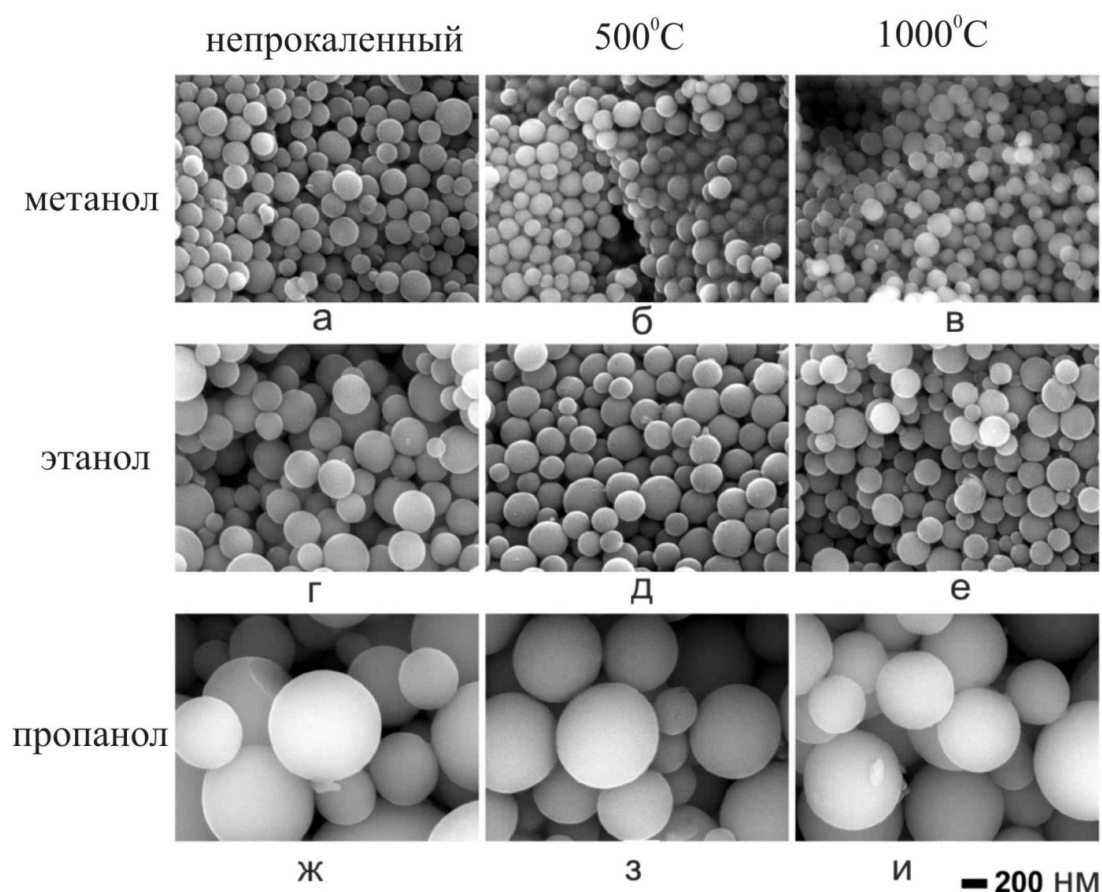


Рисунок 2. – СЭМ-изображения сфер $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

а), б), в) – полученные с использованием метанола, г), д), е) – этанола, ж), з), и) – н-пропанола; а), г), ж) – непрокаленные, б), д), з) прокалённые при 500°C , в), е), и) – при 1000°C

Методами РФЭС и ИК спектроскопии установлено преобладание в структуре $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ фазы смешанного оксида, характеризующегося наличием связей Si-O-Ti . На ИК-спектре данным связям соответствует поглощение при 946 см^{-1} (рис. 3). При прокаливании при температуре 500°C в течение 1 ч относительная интенсивность данной полосы поглощения падает, однако остается значительной. Это говорит о несущественном разделении оксидных фаз при высоких температурах и, как следствие, о стабильности структуры смешанного оксида.

Стабильность структуры смешанного оксида подтверждена РФЭС для кислорода 1S; здесь связям Si-O-Ti соответствует энергия электронов

равная 532,4–532,3 эВ. После термообработки при 500°C данный пик имеет наибольшую интенсивность (рис. 4). Вычисленная по площади пика доля фазы смешанного оксида составляет в этих условиях более 50% (Табл. 1).

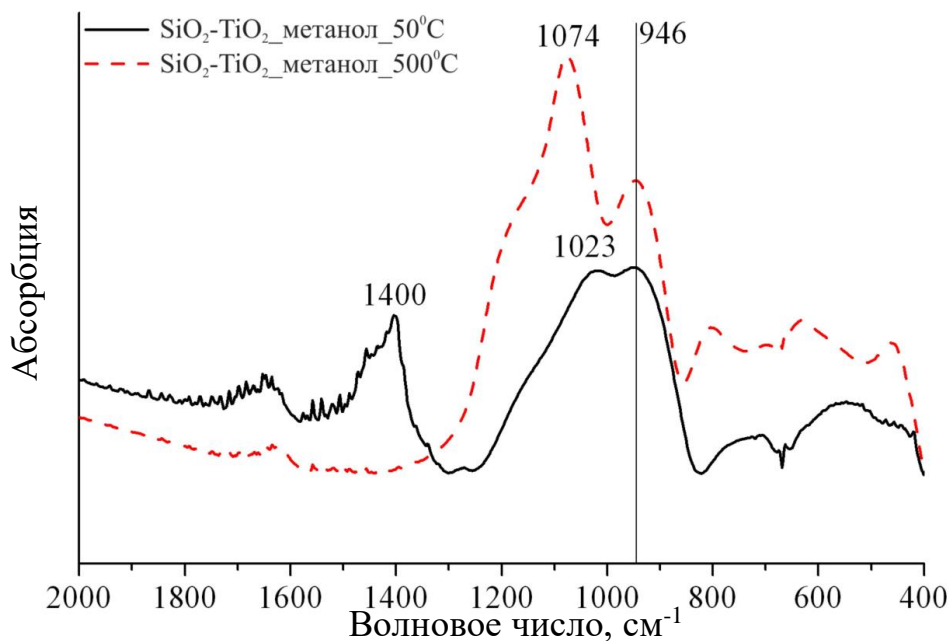


Рисунок 3. – ИК-спектры смешанного оксида SiO₂-TiO₂.

Таблица 1. – Соотношение оксидных фаз в поверхностном слое, определённое методом РФЭС

Образец	Ti–O–Ti, %	Si–O–Ti, %	Si–O–Si, %
SiO ₂ -TiO ₂ _метанол_500°C	23	61	16
SiO ₂ -TiO ₂ _пропанол_500°C	31	54	15

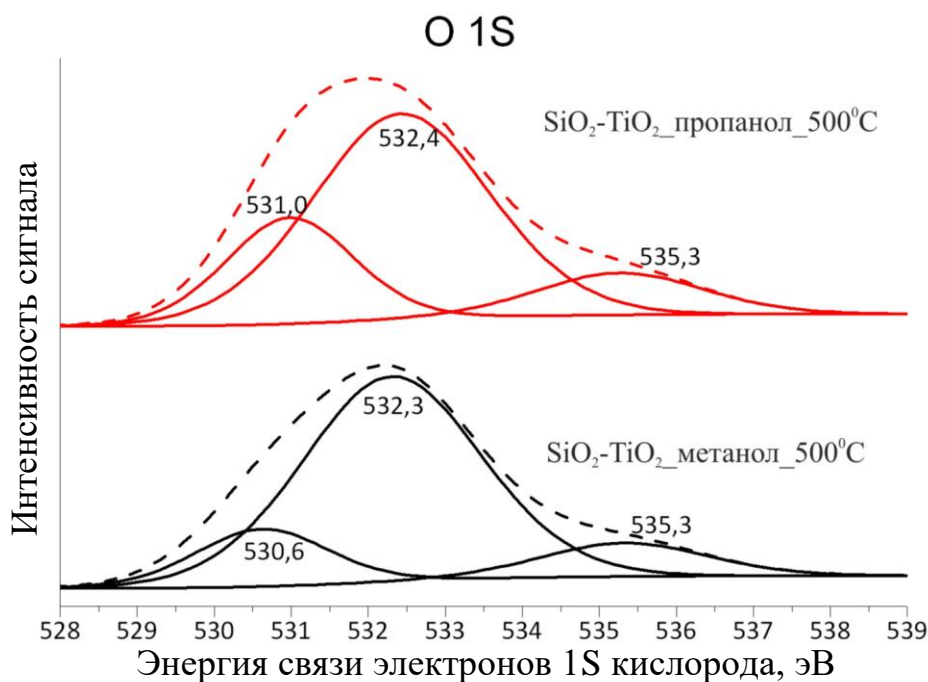


Рисунок 4. – РФЭ-спектры O1S для SiO₂-TiO₂

Изучено влияние температуры прокаливания (до 1000⁰C) на состав кристаллических фаз и размер кристаллических образований в структуре SiO₂-TiO₂. Установлено, что силикагель очень сильно затрудняет кристаллизацию диоксида титана – это происходит по той причине, что атомы титана распределены в матрице диоксида кремния и испытывают значительные пространственные затруднения для кристаллизации. Фаза анатаза в структуре смешанного оксида появляется только после прокаливания при 700⁰C, тогда как в чистом TiO₂, не имеющем стерических затруднений для кристаллизации, связанных с наличием силикатной матрицы, фаза анатаза появляется уже после кипячения в водном растворе при 100⁰C. Небольшое количество фазы рутила в смешанном оксиде обнаружено только при термообработке при 1000⁰C в течение 1 ч (рис. 5).

По данным ТГ-ДСК-анализа отмечен экзотермический тепловой эффект около 670⁰C, он не сопровождается какими-либо эффектами на кривой потери массы и может быть косвенно отнесен к фазовому переходу аморфного TiO₂ в кристаллический анатаз. Этот вывод напрямую подтверждается результатами РФА.

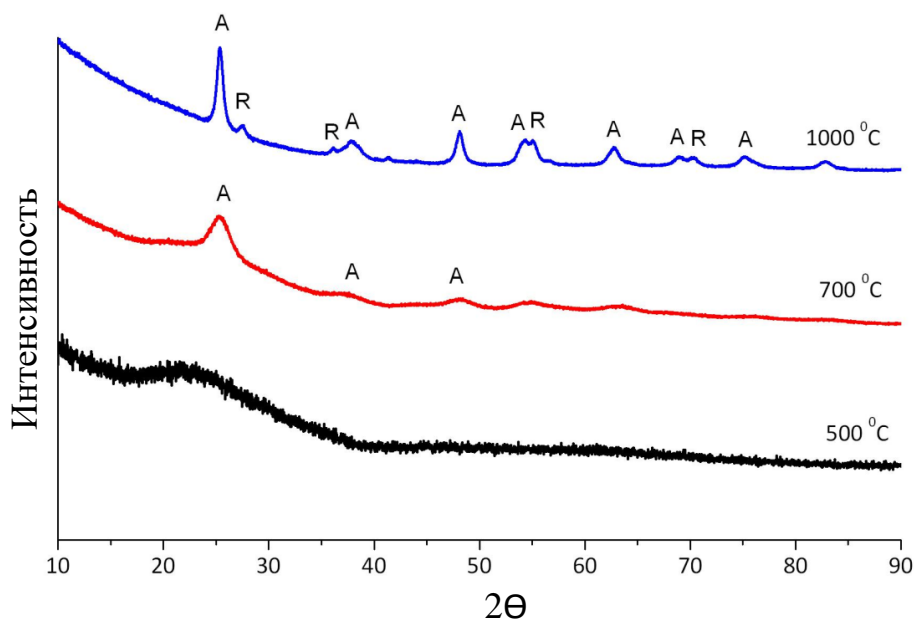


Рисунок 5. – Графики рентгеновской дифракции образцов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ метанол.

По данным электронной дифракции, проведённой при помощи ПЭМ ВР, смешанные оксиды $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, прокалённые при 500°C , остаются аморфными. При максимальном увеличении микроскопа можно различить отдельные участки упорядоченности, имеющие размеры порядка нескольких атомных слоев, расстояние между которыми составляет около 2 \AA , что соответствует параметру кристаллической решетки анатаза (рис. 6). Метод картирования, осуществленный на ПЭМ ВР позволяет утверждать, что распределение атомов Ti и Si в объёме материалов равномерное. Участков отдельных оксидных фаз не обнаружено даже после термообработки при 500°C (рис. 7).

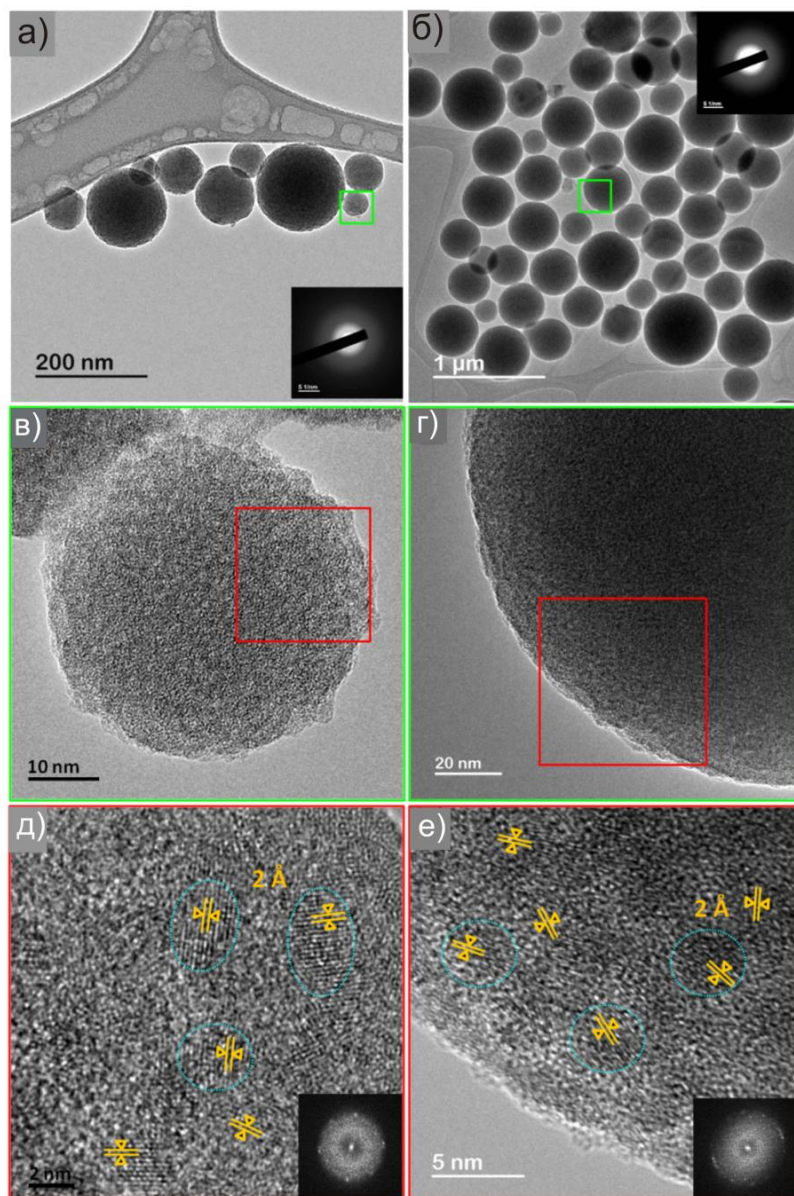


Рисунок 6. – Микрофотографии сфер $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$
 а), в), д) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _метанол_500°C, б), г), е) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пропанол_500°C

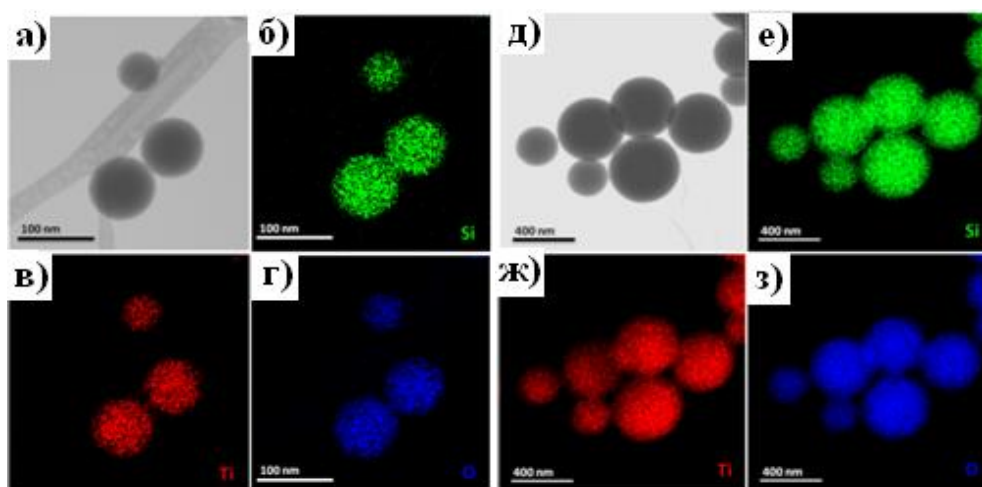


Рисунок 7. – Распределение элементов по методу картирования на ПЭМ
 а), б), в), г) – синтез с метанолом, д), е), ж), з) – синтез с пропанолом-1

В п. 3.2 представлено обсуждение результатов исследования образцов TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, подвергнутых процедуре увеличения удельной поверхности. Оба материала получены пероксидным методом с использованием н-пропанола в качестве растворителя для ТЭОСа. Сферы TiO_2 имеют меньший средний диаметр, чем сферы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (рис. 8) что можно объяснить более высокой скоростью образования центров роста TiO_2 , в сравнении со скоростью образования $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, что приводит, соответственно, к большему количеству более мелких частиц.

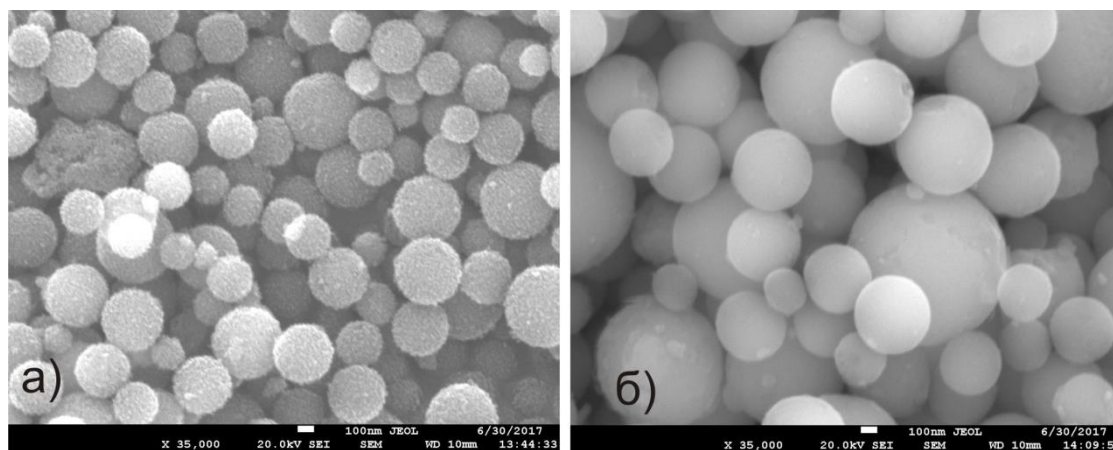


Рисунок 8. – Микрофотографии пористых микросферических частиц:
а) TiO_2 , б) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Установлено, что процедура кипячения с холодильником вызывает увеличение удельной поверхности материалов в 30 раз в обоих случаях. Сферическая морфология материалов сохраняется, разрушения частиц не происходит. В процессе кипячения оба материала становятся микропористыми. Сферы TiO_2 , кроме того, имеют еще и мезопоры.

Исследовано влияние температуры прокаливания (400 и 700°C) на пористость и удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$). Установлено, что образцы TiO_2 и образцы смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ведут себя по-разному при прокаливании. TiO_2 при 400°C теряет практически всю микропористость ($V_{\text{микро}}$), его $S_{\text{уд}}$ падает в 3 раза, однако объём мезопор ($V_{\text{мезо}}$) не меняется. После прокаливания при 700°C $S_{\text{уд}}$ уменьшается ещё в 3 раза, $V_{\text{мезо}}$ – в 2 раза (Табл. 2). В структуре TiO_2 при высокотемпературной обработке происходит увеличение размеров мезопор с 2 до 11 нм. Этот процесс можно объяснить тем, что кристаллы TiO_2 не образуют сплошной фазы, при росте кристаллов пустоты между кристаллами увеличиваются и это вызывает рост размеров пор.

Композитный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ отличается значительно большей стабильностью пористой структуры при высокотемпературной обработке. Его $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{микро}}$ при термообработке при 400°C уменьшается незначительно – всего на 20%. Термообработка его при 700°C вызывает уменьшение $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{микро}}$ в 5 раз – причиной является фазовый переход «аморфный TiO_2 – анатаз», что подтверждено методом РФА.

Метод РФА показал, что кристаллизация TiO_2 начинается уже в процессе получения частиц – образцы, прошедшие процедуру кипячения с обратным холодильником при 80°C имеют в составе фазу анатаза. Прокаливание при 400 и 700°C вызывает рост кристаллов, что сопровождается увеличением размеров пор.

Таблица 2. – Влияние термообработки на удельную поверхность и пористость

Тип материала	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
TiO_2 _непористый_400°C	14	–	–
TiO_2 _пористый_50°C (непрокаленный)	487	0,174	0,223
TiO_2 _пористый_400°C	163	0,044	0,261
TiO_2 _пористый_700°C	56	0,014	0,131
SiO_2 - TiO_2 _непористый_400°C	16	–	–
SiO_2 - TiO_2 _пористый_50°C (непрокаленный)	503	0,170	–
SiO_2 - TiO_2 _пористый_400°C	418	0,140	–
SiO_2 - TiO_2 _пористый,_700°C	81	0,020	–

Для пористого SiO_2 - TiO_2 картина иная, чем для TiO_2 и полностью аналогична непористому SiO_2 - TiO_2 – кристаллизация TiO_2 в структуре смешанного оксида начинается после прокаливания материала при 700°C , ниже этих температур кристаллических фаз не обнаружено. Такой результат коррелирует с резким уменьшением $S_{\text{уд}}$ материала при термообработке при 700°C . На кривой ДСК для пористого SiO_2 - TiO_2 экзотермический эффект кристаллизации TiO_2 отмечен при температуре 657°C . Причина этого заключается в том, что атомы титана распределены в силикатной матрице, образуют с кремнием связи Si-O-Ti и поэтому испытывают пространственные затруднения в фазовых переходах.

Наличие связей Si-O-Ti подтверждено методом ИК-спектроскопии, по наличию полос поглощения при 946см^{-1} и методом РФЭ-спектроскопии, где им соответствует энергия электронов кислорода орбитали $1s$, равная 532 эВ. Доля смешанного оксида, определённая по площади пика с энергией 532 эВ, составляет около 25% как в случае непрокалённого материала, так и в случае прокалённого при 400°C в течение 1 ч.

Процедура кипячения позволяет получить оксидные материалы с развитой поверхностью, достигающей 500 $\text{м}^2/\text{г}$ без применения темплатов, объём пор контролируется температурой прокаливания. Данная процедура не разрушает сферическую морфологию частиц и не вызывает сегрегации фазы смешанного оксида на 2 отдельные оксидные фазы. Образец пористого смешанного оксида SiO_2 - TiO_2 обладает высокой стабильностью пористой структуры и фазового состава при температурах до 400°C .

В п 3.3 описано исследование адсорбции ионов свинца(II) из водных растворов на поверхности пористых микросфер TiO_2 и SiO_2 - TiO_2 .

Важнейшим параметром процесса адсорбции является значение pH. Оно влияет как на растворимость катионов тяжелых металлов, так и на заряд поверхности адсорбента. Измеренный pH точки нулевого заряда ($pH_{т.н.з.}$) составляет: для SiO_2-TiO_2 – 3,1, для TiO_2 – 4,1 ед. pH. При pH раствора выше этого значения поверхность материалов заряжается отрицательно и способна адсорбировать катионы Pb^{2+} . Максимальная концентрация ионов Pb^{2+} , использованная в экспериментах, равна 600 мг/л. При данной концентрации в системе системы Pb^{2+}/OH^- ион Pb^{2+} гарантированно не образует гидроксидов при pH ниже 5,5 [W. N. Perera et al // Inorganic chemistry, 2001. – V.40. – P. 3974–3978]. Поэтому адсорбционное равновесие изучали при pH 5. Время установления равновесия составило 1ч (см. п. 2.4).

Изотермы адсорбции ионов свинца построены для 3 образцов пористого TiO_2 и 3 образцов пористого SiO_2-TiO_2 , соответственно непрокаленных (высушенного при $50^\circ C$), и прокаленных при $400^\circ C$ и $700^\circ C$ в течение 1 ч. При достижении равновесной концентрации ионов свинца, равной 500 мг/л, изотермы для всех 6 образцов гарантированно выходят на плато насыщения. На рисунке приведена аппроксимация по модели однослойной адсорбции Ленгмюра (рис. 9).

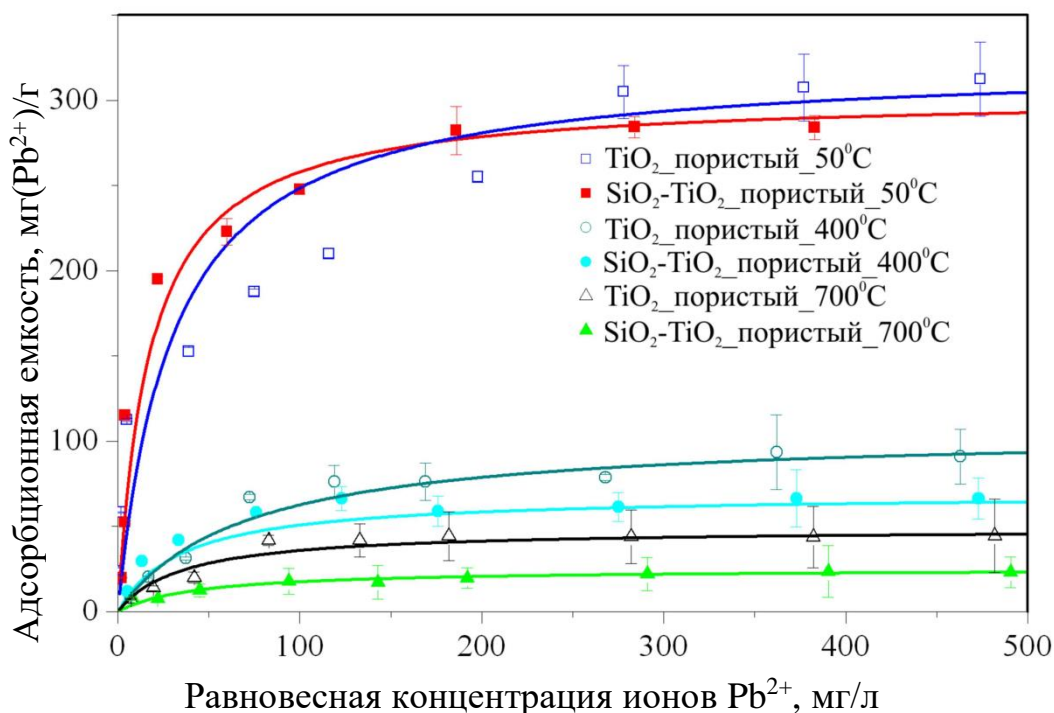


Рисунок 9. – Изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} на пористых материалах, аппроксимация уравнением Ленгмюра

В табл. 3 приведены значения удельной поверхности материалов ($S_{уд}$), значения максимальной адсорбционной ёмкости (a) и удельная ёмкость на единицу площади материалов ($a_{уд}$). Можно отметить, что TiO_2 способен адсорбировать большее количество свинца на единицу площади. Причина, по-видимому, заключается в том, что значительная часть пор в SiO_2-TiO_2

имеет слишком маленький размер (0,5 нм), и является недоступной для гидратированных ионов Pb^{2+} , в то время как TiO_2 имеет мезопоры размером 2...11 нм, доступные для проникновения ионов.

Так как смешанный оксид SiO_2-TiO_2 имеет более низкий $pH_{т.н.з.}$, сделано предположение, что в кислых средах SiO_2-TiO_2 имеют большую адсорбционную ёмкость, чем TiO_2 . Это подтверждено экспериментально для значений pH 1...3 для материалов, термически обработанных при 400°C.

Для успешного многократного применения сорбенты должны обладать регенерируемостью. Исследование регенерируемости проведено для 4 образцов: TiO_2 пористый непрокаленный, TiO_2 пористый, прокаленный при 400°C, SiO_2/TiO_2 пористый непрокаленный, SiO_2/TiO_2 пористый, прокаленный при 400°C. Образцы, прокаленные при 700 °C, не исследовали по причине их низкой адсорбционной ёмкости. Регенерацию производили при помощи ЭДТА. Получено, что все адсорбенты сохраняют более 60 % ёмкости в течение 5 циклов адсорбции свинца(II).

Таблица 3. – Сорбционные характеристики образцов

Материал	$S_{уд}, м^2/г$	$a, мг/г$	$a_{уд}, мг/м^2$
TiO_2 _пористый_50°C (непрокаленный)	487	323	0.66
TiO_2 _пористый_400°C	163	106	0.65
TiO_2 _пористый_700°C	56	49	0.88
SiO_2-TiO_2 _пористый_50°C (непрокаленный)	503	303	0.60
SiO_2-TiO_2 _пористый_400°C	418	69	0.17
SiO_2-TiO_2 _пористый,_700°C	81	25	0.31

Максимальная адсорбционная ёмкость материалов имеет значения, которые превышают ёмкости большинства адсорбентов на основе полимерных смол, модифицированных углеродных нанотрубок, минеральных сорбентов. Высокая адсорбционная ёмкость и возможность регенерации позволяет рассматривать использование пористых непрокалённых TiO_2 и SiO_2/TiO_2 в качестве перспективных адсорбентов.

В п 3.4 исследован процесс модификации TiO_2 и SiO_2-TiO_2 аминогруппами для использования в качестве основных катализаторов.

В процессе реакции осуществлялось присоединение пропиламиновых фрагментов, источником которых служил аминопропилтриметоксисилан (АПТМС). Модифицирование поверхности материалов проводили в толуоле при 110°C в течение 24 ч. Успешное протекание реакции с АПТМС подтверждено методом ИК-спектроскопии. На рисунке 10 приведён ИК-спектр TiO_2 до до и после модификации аминогруппами. После реакции появляются полосы поглощения связей Si–O на 1129 и 1032 $см^{-1}$, связей C–H на 2930 и 2864 $см^{-1}$, присутствующих в структуре АПТМС.

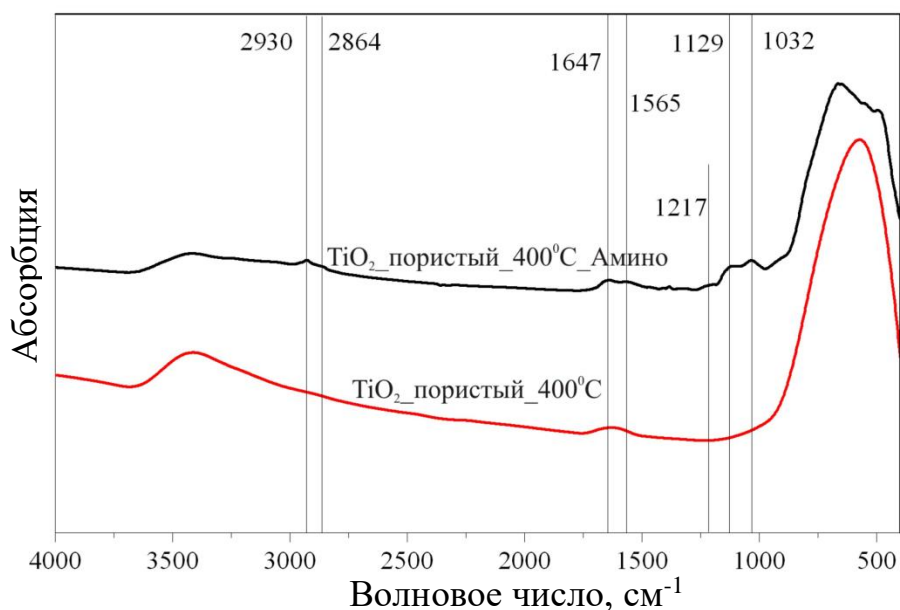


Рисунок 10. – ИК-спектры TiO_2 до и после реакции присоединения пропиламиновых фрагментов

Количество присоединённых пропиламиновых фрагментов (Таблица 4) определено методом ТГ-ДСК по потере массы образцом при температуре выше 250°C . Значения составляют около 1 ммоль/г.

Таблица 4. – Количество присоединённых аминогрупп

Материал	Содержание аминогрупп, ммоль/г
TiO_2 непористый 400°C Амино	0.81552
TiO_2 пористый 50°C Амино	1.312357
TiO_2 пористый 400°C Амино	1.260345
TiO_2 пористый 700°C Амино	0.99885
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ непористый 400°C Амино	0.28103
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ пористый 50°C Амино	1.187414
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ пористый 400°C Амино	1.045116
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ пористый 700°C Амино	1.116953

Исследование термической стабильности присоединённых органических фрагментов показало, что при нагревании до 250°C в течение 1 ч количество аминогрупп на поверхности остается неизменным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что при использовании пероксидного метода формируются непористые сферические частицы, размер которых можно регулировать, используя водорастворимые спирты с различной длиной углеводородного радикала, фазовыми превращениями в их структуре можно управлять, используя различную температуру прокаливания. Пероксидный метод позволяет не использовать темплаты и дорогие токсичные алкоксиды титана. Установлено преобладание в структуре $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ фазы смешанного оксида, характеризующегося наличием связей Si-O-Ti . Фаза анатаза в структуре смешанного оксида появляется только после прокаливания при 700°C , тогда как в фазе чистого TiO_2 – уже при 100°C .

2. Обнаружено, что при кипячении в водно-этанольном растворе происходит растворение и переконденсация олигомерных фрагментов плотной оболочки с образованием более крупных частиц, которые, присоединяясь к поверхности микросфер, открывают доступ к внутренней пористости. Процедура кипячения с холодильником вызывает увеличение удельной поверхности материалов в 30 раз. Композитный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ отличается значительно большей стабильностью фазового состава и пористой структуры при высокотемпературной обработке, чем чистый TiO_2 .

3. Адсорбционное равновесие в системе «микросферы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ или TiO_2 – водный раствор соли свинца(II) устанавливается в течение 15 мин. Изотермы адсорбции хорошо аппроксимируются моделью однослойной адсорбции Лэнгмюра. Для образца TiO_2 пористый 50°C , лучше подходит аппроксимация эмпирической моделью Фрейндлиха. При pH 1...3 образцы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ имеют большую адсорбционную ёмкость, чем TiO_2 . Все адсорбенты сохраняют более 60 % ёмкости в течение 5 циклов адсорбции свинца(II).

4. Пористые микросферы TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученные пероксидным методом, могут быть в одну стадию модифицированы аминогруппами, что делает их поверхность основной. При нагревании до 250°C в течение 1 ч количество аминогрупп на поверхности остается неизменным.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Morozov, R. Peroxo method for preparation of composite silica-titania spheres / R. Morozov, I. Krivtsov, V. Avdin, Z. Amghouz, S. A. Khainakov, J. R. García // J. Non. Cryst. Solids, 2016. – V. 435. – P. 8–16.
2. Morozov, R. Microporous composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ spheres prepared via the peroxy route: Lead(II) removal in aqueous media / R. Morozov, I. Krivtsov, V. Avdin, Z. Amghouz, A. Gorshkov, E. Pushkova, O. Bol'shakov, A. Bulanov., M. Ilkaevad // J. Non. Cryst. Solids, 2018. – V. 497. – P. 71–81.
3. Morozov, R. S. Modification with amino groups of composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ and pure TiO_2 spheres prepared via the peroxy route / R.S. Morozov, V.V. Avdin, I.V. Krivtsov, A.A. Gorshkov, A.V. Urzhumova, A.V. Osinskaya, D.S. Yuzhal-

kin // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия, 2018. – Т. 10. – №3. – С. 24–36.

4. Morozov R.S., Krivtsov I.V., Avdin V.V., Garcia J.R. Novel perocho method of preparation of composite silica-titania spheres // Тез. докл. IX Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев 2015». – С.-Петербург, 7–10 апреля 2015 г. – С. 95.

5. Morozov R.S., Krivtsov I.V., Avdin V.V., Garcia J.R. Formation of the composite silica-titania spheres by the means of perocho route // Book of Abstracts 5th International Colloids Conference. – Amsterdam, 2015, June 21–24. – Elsevier. – P. 14.

6. I. Krivtsov, M. Ilkaeva, V. Avdin, R. Morozov, S. Khainakov, J.R. García, E. Díaz, S. Ordóñez Perocho-mediated sol-gel procedures for preparation of high-performance metal oxide catalysts. – XVIII International Sol-Gel Conference. – 6-11 September 2015, Kyoto, Japan. – P-Th-11-12.

7. Морозов Р.С., Кривцов И.В., Авдин В.В., Garcia J.R. Новый пероксометод получения композитных сфер силика–титании // Тез. докл. X Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – 26–30 октября 2015 г. – Иваново. – Изд. Иваново. – С. 160.

8. Морозов Р.С., Кривцов И.В., Авдин В.В. Получение пероксометодом и модификация поверхности индивидуального TiO_2 и смешанного TiO_2/SiO_2 // Тез. докл. IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». – 23–26 мая 2016 г. – Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН. – С. 154–155.

9. Morozov R.S., Krivtsov I.V., Avdin V.V., Garcia J.R. Silica – titania and pure titania spheres pre-pared via the perocho route subjected for the surface activation and aminosilanes grafting // Book of Abstracts 6th International Colloids Conference. – Berlin, 2016, June 20–23: Elsevier – P. 93.

10. Морозов Р.С., Большаков О. И., Авдин В. В. Контролируемый синтез оксида титана при помощи пептидных темплатов // Тез. докл. III Всероссийской Молодежной Конференции «Достижения молодых ученых-химические науки». – 17 – 20 мая, 2017г. – Уфа: РИЦ БашГУ – С. 249.

11. Morozov R.S., Bol'shakov O., Avdin V. V. Photocatalysis of cross-coupling reactions with TiO_2 // Book of Abstracts 7th International Colloids Conference. – Barcelona, 2017, June 18 – 21: Elsevier P.172.

12. Морозов Р.С., Авдин В. В., Большаков О. И. Реакции кросс-сочетания, катализируемые оксидом титана // Тез. докл. XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – 30 октября – 4 ноября, 2017г. – Иваново: Изд. Иваново. С. 104.