

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»

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук

Авдин В.В.

Челябинск

2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Фотокаталитическое применение наноструктурированного TiO_2	13
1.1.1 Механизм фотокаталитического действия.....	14
1.1.2 Примеры применения TiO_2 в качестве фотокатализатора.....	15
1.1.3 Получение водорода методом «искусственного фотосинтеза»	18
1.1.4 Фотовольтаические системы	19
1.1.5 Целевые свойства TiO_2 для фотокаталитического применения	20
1.2 Нефотокаталитическое применение наноструктурированного TiO_2	24
1.2.1 Применение сферических частиц в хроматографии	24
1.2.2 Адресная доставка лекарств	25
1.2.3 Электроды топливных элементов	26
1.2.4 Электроды литий ионных батарей	27
1.2.5 Применение в катализе.....	27
1.2.6 Применение в качестве сенсоров	29
1.2.7 Другие сферы применения.....	30
1.3 Применение наноструктурированного смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$..	32
1.3.1 В качестве фотокатализатора	33
1.3.2 В качестве кислотных катализаторов	37
1.3.3 В качестве мембран для разделения газов	38
1.3.4 В качестве адсорбентов.....	39
1.3.5 В качестве носителя для катализаторов	40
1.3.6 Целевые характеристики материалов на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	41
1.4 Физико-химические основы получения материалов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	43
1.4.1 Золь-гель процесс.....	43
1.4.2 Сольвотермальный процесс	46
1.4.3 Газофазные методы.....	48
1.4.4 Прочие методы получения материалов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	50

1.4.5 Недостатки существующих методов синтеза	51
1.4.6 Физико-химические основы пероксидного метода синтеза.....	51
1.4.7 Механизм формирования микросферических частиц в растворе при применении пероксидного метода	54
1.5 Актуальность исследования процессов адсорбции катионов металлов	57
1.6 Применение TiO_2 и SiO_2-TiO_2 в качестве носителей катализаторов	58
1.7 Постановка целей и задач исследования	59
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	60
2.1 Использованные реактивы	60
2.2 Получение микросфер SiO_2-TiO_2 и TiO_2 пероксидным методом.....	61
2.3 Изменение удельной поверхности полученных материалов при кипячении с обратным холодильником.....	62
2.4 Изучение адсорбционного равновесия на границе раздела «адсорбент – водный раствор ацетата свинца(II)».....	64
2.5 Модификация поверхности оксидных материалов аминогруппами	67
2.6 Методы исследования физико-химических свойств.....	68
2.6.1 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия.....	68
2.6.2 Низкотемпературная адсорбция азота.....	69
2.6.3 Порошковый рентгенофазовый анализ	71
2.6.4 Термоаналитические исследования	71
2.6.5 ИК-спектроскопия	72
2.6.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	72
2.6.7 Спектроскопия УФ-видимого диапазона	73
2.6.8 Измерение точки нулевого заряда	73
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	74
3.1 Изучение влияния растворителя на размер микросфер SiO_2-TiO_2 , и высокотемпературной обработки на фазовые переходы в их структуре.	74
3.1.1 Морфология и удельная поверхность. Изучение зависимости размеров сфер от применяемого растворителя.....	74
3.1.2 Исследование термостабильности фазового состава методами ИК- и РФЭ-спектроскопии.....	78
3.1.3 Изучение фазовых переходов методом рентгенофазового анализа .	82

3.1.4 Установление температуры фазового перехода методом термического анализа (ТГ-ДТА)	85
3.1.5 Исследование процесса кристаллизации методом ПЭМ-ВР	88
3.1.6 Выводы по влиянию растворителя и температуры прокаливания на физико-химические свойства микросфер $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	91
3.2 Исследования пористых материалов TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	92
3.2.1 Зависимость морфологии и удельной поверхности от температуры прокаливания	92
3.2.2 Изучение термостабильности фазового состава методами ИК- и РФЭ- спектроскопии	99
3.2.3 Изучение фазовых переходов в структуре микросфер $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и TiO_2 при прокаливании методом рентгенофазового анализа	103
3.2.4 Термоаналитические исследования (ТГ-ДСК)	105
3.2.5 Исследование структурных превращений методом ПЭМ ВР	106
3.2.6 Выводы по исследованию пористых оксидов TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	108
3.3 Исследование закономерностей адсорбции свинца(II) на поверхности образцов пористых TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	109
3.3.1 Определение точки нулевого заряда	109
3.3.2 Изучение кинетики адсорбции ионов Pb^{2+}	110
3.3.3 Построение изотерм адсорбции ионов Pb^{2+}	111
3.3.4 Изучение процесса адсорбции ионов Pb^{2+} при различных рН	115
3.3.5 Изучение регенерации адсорбентов	116
3.4 Исследование процесса модификации поверхности микросфер TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ аминок группами	118
3.4.1 ИК-спектроскопия	118
3.4.2 Термоаналитическое исследование (ТГ-ДСК)	120
3.4.3 Термическая стабильность аминок групп	124
3.4.4 Удельная поверхность модифицированных материалов	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	130

ВВЕДЕНИЕ

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 объёме 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 наноуровне.

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 объёме 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 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 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 TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ с развитой поверхностью и возможностью контроля размера, пористых характеристик, фазового состава, размера кристаллов TiO_2 без использования алкоксидов титана и структуронаправляющих агентов, определение адсорбционных свойств полученных материалов и возможности модификации их поверхности.

Задачи исследования

1. Изучить формирование микросферических частиц TiO_2 и смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ при использовании пероксидного метода. Изучить влияние растворителей, температуры пост-синтетической обработки на удельную

поверхность, размер пор, фазовый состав и размер кристаллов TiO_2 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 TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученных пероксидным методом.

3. Изучить закономерности адсорбции ионов Pb^{2+} на границе раздела поверхности пористых микросфер TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 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 TiO_2 и смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 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 TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и процессы модификации их поверхности аминогруппами.

Практическая значимость работы.

1. Разработан метод синтеза микросферических частиц TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 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 $300 \text{ мгPb}^{2+}/\text{г}$). 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 термолиза (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 $500 \text{ м}^2/\text{г}$

пероксидным методом без использования алкоксидов титана и структуронаправляющих веществ.

2. Изучение процессов изменения размеров, пористости, фазового состава сферических частиц TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ при варьировании растворителя и температуры прокаливания.

3. Исследование закономерностей адсорбции ионов Pb^{2+} на границе раздела т/ж для микросферических частиц TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в водных растворах свинца(II).

4. Изучение процессов модификации поверхности микросфер TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 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.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящее время материалы на основе диоксида титана широко изучаются и используются по причине своих уникальных свойств. TiO_2 является недорогим, экологичным материалом, широко распространенным в природе, устойчивым к действию УФ-излучения. Он обладает полупроводниковыми свойствами и при поглощении кванта электромагнитного излучения способен генерировать пару зарядов «электрон-дырка» [1–4]. Это делает возможным его применение в качестве фотокатализатора в различных реакциях: разложения воды для получения водорода [5–11], разложения органических загрязнителей [12–21], окисления неорганических загрязняющих веществ до менее токсичных интермедиатов [22], фотокаталитического восстановления CO_2 до ценных органических соединений [23, 24] материала для фотовольтаики [25–27], TiO_2 входит в состав самоочищающихся материалов в строительстве [28] и обладает бактерицидной активностью [29–32]. Кроме применений, основанных на фотокаталитической активности TiO_2 имеет массу прочих. Наряду с другими составными элементами он используется в литий-ионных аккумуляторах [33–35], топливных элементах [36], биосенсорах [37, 38], в качестве подложки для катализаторов [39, 40], электрохимических сенсорах [41–44], адресной доставке лекарств [45], входит в состав нанофлюидов [46], элементов электроники – суперконденсаторов [47], мемристоров [48], является кислотным катализатором [49–52], адсорбентом [53–55].

SiO_2 является самым распространенным соединением в земной коре – он дешев, экологичен, химически стоек, применяется в качестве адсорбента [56], мембраны для разделения газов и жидкостей [57], подложки для катализаторов [58]. Широко изучаются материалы, представляющие собой композиты двух оксидных фаз: TiO_2 и SiO_2 . Диоксид кремния очень хорошо подходит в качестве подложки для фотокатализатора на основе TiO_2 , так как не поглощает электромагнитное излучение, активирующее фотокатализатор и не вызывает потерь энергии, в то же время SiO_2 приводит к повышению

адсорбируемости многих фотокаталитически разлагаемых веществ на поверхности фотокатализатора [59–62].

Композитный материал $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ обладает большей стабильностью структуры при высоких температурах, чем индивидуальные оксидные фазы так как предохраняет наиболее фотокаталитически активную фазу анатаза от перехода в менее активную фазу рутила [61, 63], подавляет процесс агломерации частиц TiO_2 , поддерживая высокую удельную поверхность [64], увеличивает время жизни свободных зарядов в фотокатализаторе [65], создает кислородные вакансии в структуре TiO_2 , уменьшая ширину запрещенной зоны фотокатализатора [61]. Это позволяет применять смешанный оксид для окисления загрязняющих веществ [66]–[69], мембран для очистки сточных вод [70, 71], он обладает противовирусной активностью [72], применяется в качестве химического сенсора [73]. Структура смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ более стабильна в условиях высоких температур и в присутствии паров воды, чем у индивидуальных оксидов кремния и титана [74–76]. В этих условиях смешанный оксид не претерпевает фазовых переходов, в результате чего сохраняет структуру пор, высокую удельную поверхность и по этой причине является более многообещающим для применения в качестве мембран для разделения газов [75, 77], в качестве адсорбентов [78–81], подложки для катализаторов [82–84]. Смешанный оксид также находит применение в качестве материала с низким температурным коэффициентом расширения [85], износостойчивого покрытия для оптоволокна [86], мембраны для топливных ячеек [87]. Кроме того он обладает дополнительным свойством – кислотными центрами Льюиса [88], которые позволяют использовать композитный оксид в качестве кислотного катализатора в различных реакциях органической химии [89–97].

1.1 Фотокаталитическое применение наноструктурированного TiO_2

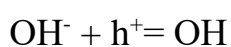
Борьба с загрязнением окружающей среды является актуальной проблемой 21го века. Растущее население создает все большее количество промышленных отходов, которые попадают в воздух и в воду. Ионы тяжелых металлов: Pb, Hg, Cd, Zn, Cu; As, Ni, Co, Se, V, Cr, хроматы, источниками которых являются: добывающая промышленность, металлургия, металлообработка, машиностроение, производство электроники и т.д. вызывают острые (усталость, галлюцинации, головные боли, тошнота, боли в животе) и хронические отравления (тревожность, потеря концентрации, дислексия, мигрени). Фосфаты и нитраты, являются следствием применения фосфорных и азотных удобрений в сельском хозяйстве. Нитраты приводят к образованию метгемоглобина и нарушению транспортной функции крови, угнетают нервную систему и процессы тканевого дыхания. Фосфаты хотя и не так ядовиты, но приводят к зарастанию водоемов (процесс эвтрофикации). Цианиды, источником которых являются процессы газификации угля, процессы гальванического осаждения, неполное сгорание топлива, являются очень токсичными для человеческого организма. Оксиды углерода CO и CO_2 являются продуктами сгорания топлива, CO обладает сильным отравляющим действием на человека, CO_2 приводит к парниковому эффекту. Органические загрязнители представляют собой обширный класс химических соединений - полимеры, ПАВы, углеводороды, фенолы, хлорсодержащая органика, красители, пестициды, фармацевтические средства, средства личной гигиены, разрушающие эндокринную систему соединения, полициклическая ароматика (продукт неполного сгорания топлива) [63], ароматические углеводороды, фосфорорганические соединения. Их источниками являются как промышленная так и бытовая деятельность. Хлорфенолы плохо подвергаются метаболизму в организме, зачастую вызывая образование еще более токсичных веществ [15]. Кроме этого существует группа органических и неорганических соединений, содержащихся в сточных водах в

концентрациях от 1 нг/л до 1 мкг/л – они являются плохо или неразлагаемыми биологически и присутствуют в водных экосистемах практически повсеместно, при этом данные соединения могут принести человеку значительный вред, даже в низких концентрациях – они носят название микрополлютантов. К органическим микрополлютантам относятся: фармацевтические препараты (антибиотики, обезболивающие, антидепрессанты, гормоны, стероиды, регуляторы липидного обмена, противозлептические препараты), пестициды, компоненты гигиенических и косметических средств, ароматизаторы, консерванты, антисептики. Среди них эстрогенные, андрогенные и тиреоидные соединения оказывают разрушающий эффект на эндокринную систему человека [12].

1.1.1 Механизм фотокаталитического действия

Процесс очистки воды и воздуха от перечисленных загрязнителей включает несколько стадий. Для очистки от твердых загрязнителей применяется фильтрация. Ионы и молекулы, подвергают осаждению из раствора при добавлении реагентов-коагулянтов или сорбции из растворов с последующим разделением, дальнейшим использованием или хранением. Далее органические загрязнители подвергают биоразложению. Недостатками данного метода является то, что в процессе коагуляции или сорбции образуется большое количество осадка или шлама, которые вызывают вторичное загрязнение окружающей среды, и то, что биоразложению подвержен только ограниченный круг органических соединений и многие вещества устойчивы к нему. Для разложения таких соединений были разработаны так называемые Усовершенствованные Процессы Окисления (Advanced Oxidation processes, AOPs), в которых окисление производится гидроксил – радикалами, вырабатываемыми различными способами. Одним из наиболее удобных и доступных Усовершенствованных Процессов Окисления является фотокаталитический, в котором образование гидроксил

радикала инициируется светом. Процесс фотокаталитического разложения загрязнителей не требует высоких температур, дополнительных реагентов, использует нетоксичные и недорогие фотокатализаторы и активируется бесплатным солнечным излучением. Одним из наиболее распространенных фотокатализаторов является TiO_2 . Принцип фотокаталитического действия оксида титана заключается в преодолении «запрещенной зоны» полупроводника и переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости при поглощении кванта УФ-излучения, при этом образуется пара «электрон-дырка» и электрон получает возможность свободно перемещаться в объеме полупроводника. Далее, в водном растворе и атмосфере, содержащей кислород, свободный электрон реагирует с молекулой кислорода, что приводит к образованию супероксид радикала, а «дырка», взаимодействуя с гидроксид-ионом, что приводит к образованию гидроксил-радикала по реакциям (1):



Гидроксил и супероксид радикалы являются сильными окислителями, по этой причине фотокатализ чаще всего используется для неселективного окисления органических и неорганических соединений. Использование диоксида титана для восстановления соединений применяется реже по причине низкого восстановительного потенциала электрона, для восстановления обычно используется сокатализатор (Pt, Pd, ZnS) [98], примеры приведены ниже.

1.1.2 Примеры применения TiO_2 в качестве фотокатализатора

В бытовых сточных водах TiO_2 успешно применен для фотокаталитического разложения опасных микрополлютантов: 17- β -эстрадиола [13], клофибровой кислоты (гиполипидемический препарат), карбамазепина (противоэпилептический препарат) [14], линкомицина [16],

диклофенака [17], триклозана [18], тетрациклина [19], бисфенола-А, гепатотоксина микроцистина [99], формальдегида, буспирона(транквилизатор), иомепрола (рентеноконтрастное средство), сульфаметзина (антибиотик), сульфаметоксазола (антибиотик), сальбутамола (бронхорасштряющий препарат), имипрамина(антидепрессант), хлорамфеникола (антибиотик), ибупрофена (противовоспалительный препарат), парацетамола (обезболивающее), оксолиновой кислоты (антибактериальное), индометацина (противовоспалительный препарат), кофеина (психостимулятор), ламивудина (противовирусное), амоксициллина (антибиотик), норфлоксацина (бактерицидный препарат) [20].

В сельском хозяйстве TiO_2 используют для разложения пестицидов (фосфамидон, хлортолурун, ципроконазол, карбофос). Также TiO_2 имеет высокую аффинность к фосфорорганическим пестицидам и используется для их сорбции и детектирования. Он способен оказывать благотворное влияние на процессы роста растений. Активные радикалы, генерируемые фотокаталитически оказывают плодотворное влияние на рост растений и ускоряют его. Применение наноструктурированного TiO_2 для предотвращения заболевания растений является хорошей альтернативой обработке пестицидами [100].

В атмосфере токсичные летучие соединения представляют серьезную озабоченность, они являются отходами промышленного производства и через атмосферу попадают в легкие человека. Наноструктурированный TiO_2 успешно применен для разложения бензола, этилбензола, циклогексана, ацетона [101], толуола [102] до воды и углекислого газа под действием видимого света. Положительный эффект TiO_2 достигается без использования агрессивных окислителей, таких как хлор, не требует затрат электроэнергии и повышенных температур, использует бесплатную солнечную радиацию. При фотокаталитическом разложении не происходит образования токсичных побочных продуктов окисления (хлорорганика), конечными продуктами являются CO_2 и H_2O .

В строительстве существуют технологии получения самоочищающихся, обеззараживающихся фотокаталитическим путем, строительные материалы (плитки, стекла, краски, покрытия, дорожные покрытия, пластиковые конструкции) при добавлении в их состав TiO_2 , что позволяет поддерживать внешний вид и прочность поверхностей зданий. Фасады уже существующих зданий возможно обрабатывать защитным покрытием, содержащим TiO_2 так как во многих случаях оно не меняет их внешний вид. Кроме защиты зданий данные поверхности служат фотокатализаторами разложения летучих органических загрязняющих соединений, содержащихся в окружающей их атмосфере. Наноконпозиты $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ успешно использованы для увеличения механической прочности камня и его стойкости против выветривания [28].

Фотокаталитические свойства TiO_2 используются для уничтожения патогенных бактерий (кишечная палочка (*E. Coli*) *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Listeria monocytogenes*), вирусов, грибов (*Fusarium solani*, *Candida parapsilosis*), водорослей (*Chlorella*, *Scenedesmus*, *Tetraselmis suecica*, *Amphidium carterae*) в водной и воздушной средах. Фотокаталитический способ обеззараживания имеет преимущество перед процессом хлорирования поскольку не приводит к образованию токсичных хлорсодержащих продуктов реакции. Бактерицидная активность TiO_2 связана с его способностью адсорбироваться на клеточных стенках микроорганизмов и разрушать их. Далее происходит утечка ионов из бактериальной клетки, окисление липидов и нуклеиновых кислот [29–32, 103] В ряде работ описана противовирусная активность TiO_2 , в качестве механизма противовирусного действия предложено разложение капсидного белка [104].

Кроме окисления органических загрязнителей фотокатализаторы на основе TiO_2 применяются для восстановления токсичного Cr(VI) до менее токсичного Cr(III) , для окисления CO до CO_2 , окисления NO [22]. Ежегодная эмиссия углекислого газа составляет 20 гигатонн. TiO_2 позволяет фотокаталитически восстанавливать его до формальдегида, метанола, муравьиной кислоты, метана [23][24].

1.1.3 Получение водорода методом «искусственного фотосинтеза»

В свете борьбы с загрязнением окружающей среды парниковыми газами, возникающими при сжигании ископаемого топлива одним из перспективных направлений научных исследований является экологичная энергетика, основанная на сжигании водорода. В настоящее время в год получают порядка 50 миллионов тонн водорода, главным образом реакцией парового реформинга природного газа, угля, сырой нефти. Недостатками этого способа является использование невозобновляемых ресурсов. Перспективным способом получения водорода является разложение воды. Водородная энергетика фактически является возобновляемой, поскольку сжигаемое топливо включается в цикл круговорота воды в природе. Водород может служить топливом для автомобилей, но условия хранения водорода нуждаются в дальнейшем исследовании, чтобы достичь необходимой степени безопасности и емкости топливных баков. Важными исследовательскими задачами являются – оптимизация условий получения водорода в процессе разложения воды и хранения водорода. Водород может быть использован в том числе для производства синтез-газа H_2/CO , из которого экзотермической реакцией Фишера-Тропша получают углеводороды с максимальным КПД достигающим 70% [105]. TiO_2 является наиболее широко исследуемым фотокатализатором для разложения воды [6–9, 11] с начала 1970х годов, когда японскими исследователями Фудзисимой и Хондой была впервые проведена реакция разложения воды на кислород и водород с использованием фотокаталитического анода из TiO_2 [5, 10]. Подобная схема разложения воды на водород и кислород получила название фотоэлектрохимической (или «Искусственный фотосинтез»). В качестве возобновляемого ресурса для получения водорода может быть использованы углеводы, в значительных концентрациях содержащиеся в сточных водах [106–108]. Фотокаталитическая активность напрямую связана с удельной

поверхностью материалов. Для увеличения удельной поверхности нанотрубок TiO_2 применяется как поверхностное модифицирование игольчатыми структурами допирующих элементов, так и получение разветвленных (дендритных) структур TiO_2 .

1.1.4 Фотовольтаические системы

Другим важнейшим примером экологически чистой энергетики являются солнечные батареи, сенсibilизированные органическими красителями (ячейки Гретцеля) [27], в которых в качестве полупроводника n-типа применяется почти исключительно TiO_2 [109–111]. Они имеют КПД более 20%, который продолжает повышаться. Ячейка Гретцеля имеет слоистое строение и состоит из следующих слоев (по порядку сверху вниз):

- Прозрачный слой проводящего оксида. Обычно оксид индия, допированный оловом.
- Слой оксида непроницаемый для «дырок»
- Слой материала, проводящего электроны. Почти исключительно TiO_2
- Слой красителя, нанесенного на TiO_2 , поглощающего видимый свет.
- Жидкий или твердый электролит, переносящий «дырки». Перенос обычно реализуется через окислительно-восстановительную полуреакцию:



- Обратный электрод [26].

Получение TiO_2 в виде мембран для использования в фотокатализе позволяет одновременно решить 2 задачи – осуществить физическое разделение на мембране и фотокаталитическое разложение. Получение мембран TiO_2 имеет и те преимущества, что облегчает регенерацию мембраны по сравнению с порошком, при этом сама мембрана менее склонна к засорению по сравнению с нефотокаталитической. Подложкой для TiO_2 служит пористый полимерный или керамический материал, также получают мембраны без подложки, состоящие из волокон TiO_2 [112].

1.1.5 Целевые свойства TiO_2 для фотокаталитического применения

Структура, строение, морфология фотокатализаторов на основе TiO_2 , оказывают решающее влияние на их активность. Важнейшими свойствами являются размер кристаллов фотокатализатора, ширина запрещенной зоны, удельная поверхность, размер пор, точка нулевого заряда, форма частиц фотокатализатора, фазовый состав, термическая стабильность структуры фотокатализатора, наличие в нем примесных ионов.

Увеличение размера кристаллов фотокатализатора приводит к уменьшению рекомбинации пары «электрон-дырка» на дефектах кристаллической решетки и повышению фотокаталитической активности с одной стороны. С другой ширина запрещенной зоны прямо пропорциональна размеру кристаллов фотокатализатора. Именно поэтому необходимо найти компромиссный размер кристаллов и иметь возможность четко его контролировать в процессе получения материала [23].

Важнейшей характеристикой фотокатализатора является ширина «запрещенной зоны» между валентной зоной и зоной проводимости, она измеряется в электронвольтах (эВ) и демонстрирует минимальную энергию фотона, необходимую для активации фотокатализатора. Ее уменьшение является желательным, поскольку позволяет увеличить долю солнечного спектра, активирующую фотокатализатор. Ширина «запрещенной зоны» для наиболее активной фотокаталитической фазы TiO_2 – анатаза составляет 3.2 эВ, что соответствует излучению с длиной волны 387 нм. Так как доля излучения с длиной волны менее 387 нм в солнечном спектре, способная активировать процесс разделения зарядов составляет около 5% принимаются меры для того чтобы задействовать более широкий спектр солнечного излучения. Допирование представляет собой процесс включения небольшого количества (не более нескольких %) гетероатомов в структуру TiO_2 , что приводит к созданию дополнительных электронных уровней и уменьшению

«запрещенной зоны». Для этого применяют атомы (N, F, Fe, V, Cr, Ni) [113]. Допирование анатаза атомами Fe^{3+} позволило уменьшить ширину запрещенной зоны до 2,3 эВ [33], атомами V^{5+} до 2,48 эВ [114]. Кроме атомов металлов также исследуется допирование атомами неметаллов. Допирование атомами С позволяет снижать «запрещенную зону» до 2,39 эВ и успешно использован для окисления NO под действие видимого света [22]. TiO_2 , допированный атомами N был использован для восстановления Cr(VI) до менее токсичного Cr(III) [115]. Допирование атомами N и F уменьшает ширину «запрещенной зоны» до 2,81 эВ [116], тремя элементами – C, N, S до 2,2 эВ [117], Fe, N, S [118]. Кроме этого применяется совместное допирование атомами Se и N ; Pt и N; Cu, Co, B; Pd, Cu; Nb; W [103]. Допирование различными полупроводниками: CdS, CuInS₂ [119] MnTe, Ag₂S, Bi₂S₃, In₂S₃, SnS, CdO, Cu₃BiS₃, Co₃O₄, Cu₂O⁻ все это приводит к увеличению фотокаталитической активности [120], препятствуя рекомбинации зарядов. Используются также благородные металлы (Au, Ag, Pt, Pd) [8]. В качестве допирования оксида титана применяется восстановление его поверхности с образованием атомов Ti^{3+} [121]. Таким путем получают черный TiO_2 с шириной запрещенной зоны около 1.2 эВ, поглощающий излучение короче 1000нм [35]. Нанесение TiO_2 на подложку диоксида кремния также уменьшает ширину запрещенной зоны полупроводника, таким образом этот метод можно рассматривать в качестве дешевого и эффективного допирования.

Высокая удельная поверхность фотокатализатора позволяет повысить его активность за счет увеличения количества адсорбированного разлагаемого вещества и поглощаемого электромагнитного излучения. Среди промышленно доступных образцов фотокатализаторов наиболее распространенным является Evonik P25. Этот материал имеет значение удельной поверхности 50 м²/г, увеличение ее до сотен м²/г приводит к ускорению фотокаталитического процесса [122].

Получение же катализатора с заданным размером пор позволяет проводить реакции более селективно, в этом случае в реакцию будут вступать молекула заднего размера, лимитированного размером пор. Мономодальное распределение пор по размерам значительно увеличивает селективность процесса [123].

Процессу фотокаталиического разложения прешествует адсорбция разлагаемого соединения на поверхности фотокатализатора вблизи фотокаталитически активных центров. Регулируя такое свойство фотокатализатора как точка нулевого заряда (ТНЗ) можно контролировать заряд поверхности катализатора при различных значениях рН, увеличивая адсорбируемость разлагаемых соединений на поверхности фотокатализатора в зависимости от их заряда. Если для чистого TiO_2 эта точка имеет значение 4 – 6 рН, то получение композитных материалов позволяет сдвинуть ее в кислую область ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$), это увеличивает адсорбируемость разлагаемых веществ в катионной форме при низких значениях рН [35].

Форма частиц фотокатализатора оказывает важное влияние на активность. Следует отметить, что фотокатализаторы на основе оксида титана, получаемые в настоящее время в промышленных масштабах, главным образом представляют собой порошки. Наиболее распространенной маркой фотокатализатора на основе TiO_2 является P-25 Degussa/Evonik, существуют и другие марки: TiO_2 Hombikat UV-100, TiO_2 Millennium PC-500, Sigma Aldrich TiO_2 , TiO_2 PK-10, PK-180, P90 Aeroxide and TiO_2 нановолокна от Kertak. Нанесение фотокатализатора в виде тонкослойных покрытий обеспечивает более удобную работу с ним, позволяет регенерировать его без потерь. Удобной подложкой для TiO_2 является диоксид кремния так как он не поглощает УФ-излучение, активирующее TiO_2 и по причине своей дешевизны, нетоксичности. TiO_2 , используемый в качестве фотокатализатора получен в виде нанотрубок, что имеет дополнительные преимущества в виде упорядоченного потока электронов в определенном направлении [120]. В потоковых процессах, где жидкость или газ непрерывно проходит через слой

частиц фотокатализатора желательной является сферическая морфология частиц с мономодальным распределением частиц по размерам – она позволяет уменьшить сопротивление потоку и проводить процесс в ламинарном режиме.

TiO₂ может существовать в виде 3 кристаллических фаз: анатаз, рутил, брукит, из которых анатаз обладает самой высокой фотокаталитической активностью так как имеет наибольшее время жизни разделенных зарядов [124]. Но, вместе с этим анатаз является метастабильной фазой и при нагревании осуществляется его фазовый переход в фотокаталитически менее активную фазу рутила. При термической обработке TiO₂ происходит рост кристаллов анатаза, сопровождающийся падением удельной поверхности и фотокаталитической активности. Переход наиболее фотокаталитически активной фазы анатаза в менее активную фазу рутила происходит при температуре выше 400°C. Несмотря на то, что большинство фотокаталитических реакций проводится при низких температурах, некоторые из них демонстрируют значительное ускорение при повышении температуры – это делает актуальной разработку фотокатализаторов с термостабильной фазой анатаза [98]. Ряд работ посвящен получению анатаза, термостабильного до температур вплоть до 1000°C. Это достигается расположением наночастиц фотокатализатора на носителе или же включением их в объем оксидной матрицы носителя. Одним из наиболее действенных способов получения термостабильного анатаза является включение TiO₂ в фазу смешанного оксида SiO₂-TiO₂, затрудняющего фазовый переход «анатаз-рутил».

Содержание примесных ионов в фотокатализаторе должно четко контролироваться – желаемыми являются способы получения, позволяющие исключить нежелательные примесные ионы из структуры готового фотокатализатора [125].

1.2 Нефотокаталитическое применение наноструктурированного TiO_2

1.2.1 Применение сферических частиц в хроматографии

Условиями, ограничивающими применение SiO_2 в хроматографии являются сильнокислые и сильнощелочные среды. Замена SiO_2 ведется среди оксидных материалов (TiO_2 , ZrO_2). Применение TiO_2 в качестве заполнителя колонок для ВЭЖХ (высокоэффективной жидкостной хроматографии) в настоящий момент широко изучается. Преимуществами TiO_2 перед SiO_2 является более высокая химическая стойкость. В качестве материалов для хроматографии могут применяться как непористые микросферы, так и микро/мезопористые материалы с мономодальным распределением пор по размерам. Одинаковый размер микросфер очень важен и позволяет частицам долго работать под высоким давлением [126]. TiO_2 как материал, обладающий полярными группами, применяется в качестве прямой фазы для хроматографии, в то же время модификация его поверхности позволяет получить обращенную фазу [127]. Микросферы и TiO_2 с узким распределением по размерам были успешно использованы для разделения изомеров ксилола, TiO_2 с привитой фазой C18 демонстрирует устойчивость при pH до 11 и использован для разделения полициклической ароматики [128].

В качестве материала для хроматографии применяют микросферы SiO_2 - TiO_2 структуры «Ядро-оболочка» имеющие удельную поверхность равную $202 \text{ м}^2/\text{г}$, значительный объем пор $0,36 \text{ см}^3/\text{г}$ и мезопоры размером 7 нм. микросферы SiO_2 - TiO_2 успешно использованы как в качестве нормальной фазы для разделения неполярных ароматических соединений, модифицированные алкильными цепочками C18 успешно применены для обращенной фазы для разделения смеси пиридина и анилина [129].

1.2.2 Адресная доставка лекарств

TiO_2 находит применение не только в качестве фотокатализатора. Нанотрубки из TiO_2 , по причине своей высокой биосовместимости, химической стойкости применяются для адресной доставки лекарственных средств. В настоящее время нанотрубки TiO_2 , полученные путем электрохимического анодного окисления Ti в присутствии ионов F^- , имеют длину до 1 мм. Процесс высвобождения лекарственных препаратов из нанотрубок TiO_2 можно контролировать различными способами: подбором длины и внутреннего диаметра трубок; химическими свойствами внутренней поверхности нанотрубок (гидрофильные, гидрофобные, заряженные, наличие функциональных групп); нанесение биоразлагаемого защитного покрытия (сополимер молочной и гликолевой кислот, хитозан) на выходы трубок; контролируемая задержка в доставке лекарств может быть достигнута помещением в трубки лекарственных средств, уже заключенных в мицеллярную оболочку. Из внешних условий, влияющих на процесс высвобождения можно привести: температуру, ультразвуковое воздействие, освещение, магнитное поле. Имея в распоряжении такое большое количество способов контроля можно добиться высвобождения лекарственного средства в нужное время, с заданной скоростью (до нескольких месяцев) и определенной задержкой во времени, расположение лекарственного средства в мицеллярной оболочке позволяет осуществлять адресную доставку как гидрофильных так и гидрофобных молекул лекарств. Четкий контроль морфологических параметров материала, размера пор необходим для достижения стабильных воспроизводимых результатов в работе материалов [45].

1.2.3 Электроды топливных элементов

В качестве анодов и катодов топливных элементов применяются TiO_2 , выполненный в виде волокон. Процесс выработки электроэнергии путем сжигания различных видов топлива имеет много промежуточных стадий, на которых происходят значительные потери энергии. Это не позволяет добиться КПД близкого к 100%. Для повышения КПД логично преобразовывать химическую энергию топлива сразу в электрическую. Разработанные для этой цели устройства носят название топливных элементов – они позволяют осуществлять низкотемпературную окислительно-восстановительную реакцию. Схема работы топливного элемента может быть представлена на примере водородно-кислородного элемента. Он имеет анод и катод, изготовленные из проводящего материала (преимущественно углерод), покрытые слоем катализатора (Pt). Электроды разделены мембраной, проницаемой для протонов, но не проводящей электроны. На анод подается газообразный водород, на катод – кислород. Водород окисляется на аноде и движется через мембрану к катоду, его электрон с анода уходит во внешнюю цепь. На катоде кислород получает из внешней цепи электрон, протон из раствора и восстанавливается до воды, которая является единственным продуктом реакции. Восстановленный водородом TiO_2 , выполненный в виде ориентированных волокон применен в качестве анода и катода для электродов топливной ячейки с значениями удельной мощности равными соответственно 500 и 88 мВт/см². Удельная мощность полученной ячейки в пересчете на платину была равна 2.68 кВт/г(Pt). Используемый для электродов TiO_2 обладает высокой удельной поверхностью, заданным размером кристаллов и уменьшенной шириной запрещенной зоны [36].

1.2.4 Электроды литий ионных батарей

Литий-ионные батареи широко используются для хранения энергии по причине своей низкой цены, безопасности, отсутствия эффекта памяти, высоких плотностей хранения энергии. Но коммерчески используемые для анодов углеродные материалы обладают низкими потенциалами внедрения лития (около 0.1В), что ведет к образованию литиевых дендритов. Материалы на основе TiO_2 обладают большими потенциалами внедрения Li (более 1.5В), высокую обратную удельную емкость, чем делает их интересными материалами для анодов. Существующие недостатки TiO_2 , такие как низкая электропроводность и низкая проницаемость ионов лития могут быть устранены получением мезопористых полых сфер TiO_2 , допированных F и C. Высокая обратная удельная емкость (252mA*час/г), стабильность (более 210mA*час/г после 100 циклов при 0.5°C (1C=168mA/г)), хороший уровень производительности (около 123mA*час/г при 5 C) полученного материала делает его перспективным материалом для Li – ионных батарей [130]. Для изготовления анодов для литий ионных батарей применяется восстановленный водородом «черный» TiO_2 , выполненный в виде массива волокон – он демонстрирует высокие показатели емкости (173 mA*час/г) [34]. Причинами хороших характеристик восстановленного водородом TiO_2 являются: наличие кислородных вакансий, присутствие ионов Ti^{3+} , хорошо сбалансированная диффузия Li^+/e^- в гидрированных нанокристаллах TiO_2 , увеличенная электропроводность, короткий диффузионный путь иона лития, уменьшенное сопротивление диффузии зарядов [35].

1.2.5 Применение в катализе

Являясь химически стойким веществом TiO_2 активно используется в качестве носителя для катализаторов. Правильно подобранный носитель для

катализатора позволяет решать ряд проблем: фиксировать гомогенный катализатор или очень мелкие частицы гетерогенного катализатора на крупных частицах и пленках носителя, что является предпочтительным с точки зрения регенерации катализатора и чистоты полученных продуктов реакции. Расположение платиновых металлов на подложке из TiO_2 приводит к лучшей адсорбции реагентов в реакции гидрирования CO . Фактором, определяющим активность подложки, является сильное взаимодействие между частицами Pt и подложкой из TiO_2 [40].

В качестве кислотного катализатора используется наноструктурированный TiO_2 , он позволяет проводить реакции селективно, с высоким выходом, сохраняет каталитическую активность в течение нескольких циклов регенерации. Активность проявляют все 3 кристаллические модификации TiO_2 . Существуют работы, в которых TiO_2 используется в качестве катализатора в реакции получения бис(индолил)метанов, соединений обладающих противораковой активностью, в мягких условиях из индола и терефталевого альдегида. TiO_2 использован в качестве катализатора в реакции синтеза аминофосфонатов из альдегидов, аминов, диэтилфосфата. Недавно показано применение оксида титана в катализе сложных трехмолекулярных реакций. Производные диспироиндено хиноксалин пирролидина были получены в ходе трехмолекулярной реакции 2-арилидена-1,3-индандиона с азометин илидом, 1,2-фенилендиамином и саркозином в процесс кипячения в этаноле за короткое время и с хорошим выходом [50]. Дигидропиримидоны – соединения обладающие противовирусной и антибактериальной активностью, были синтезированы реакцией Биджинелли трехмолекулярной реакцией между альдегидами, мочевиной и этил ацетоацетатом [49]. Катализируемая TiO_2 реакция синтеза нитрилов и оксимов из гидроксиламина и ароматических альдегидов проводилась под действием микроволновой радиации, реакция проводилась в течение 5 минут с хорошим выходом [51]. Для получения 2,4,5 – триарилимидазолов из альдегидов,

ацетата аммония и 1,2-дикетона, селективного окисления сульфидов до сульфонов пероксидом водорода. присоединение триметилсиланов к спиртам или фенолам, окисления аминов до соответствующих оксимов пероксидом водорода и реакцию окисления вторичных спиртов до соответствующих кетонов также с использованием H_2O_2 , получение производных 3-алкилиндола из индола и эпоксидов катализируется наноструктурированным TiO_2 [51], кроме того он активен в реакциях Биджинелли, Манниха, Ганча [50] и многих других реакциях органической химии.

1.2.6 Применение в качестве сенсоров

TiO_2 используется в создании электрохимических биосенсоров, которые применяются в широком спектре задач в фармацевтике, здравоохранении, пищевой промышленности, защите окружающей среды и т.д. Процесс получения биосенсоров осуществляется при низких температурах, чтобы избежать разрушения молекул белков. В качестве носителей применяются нанокристаллические пористые материалы с высокой удельной поверхностью, обладающие прозрачностью в оптическом диапазоне. Биосенсоры представляют собой комбинацию биологического соединения (энзимы, ткани, антитела, микроорганизмы), реагирующего с анализируемым соединением и физико-химической части, преобразующей биологический сигнал в электрический различными способами: оптическим, пьезоэлектрическим, температурным, электрохимическим. Перспективным способом фиксации биомолекул является их инкапсулирование в пористой неорганической матрице. В качестве способа инкапсуляции наиболее часто используется золь-гель процесс, поскольку он может проводиться при комнатной температуре и не приводит к разрушению сложных молекул биосенсоров и при этом позволяет получать мезопористую структуру с высокой удельной поверхностью. Биосенсоры отличаются высокой точностью, быстротой отклика и безопасностью использования, они

способны определять вещества в низких концентрациях. В экологии биосенсоры используются для определения потребности кислорода и фосфат-ионов. В клиническом применении биосенсоры используются для определения глюкозы, белков, нуклеиновых кислот. Кроме того биосенсоры применяются для определения углеводов, спиртов, фенолов, карбоновых кислот, аминокислот [37, 38].

Полупроводниковые характеристики TiO_2 применяется для изготовления сенсоров на различные газы, в основу способа измерения положено изменение электрического сопротивления нанотрубок при адсорбции газов. Обнаруживаются такие газы как SO_2 , SOF_2 , SO_2F_2 [41], O_2 [42], H_2 [43], SO_2 [44]. При использовании нанотрубок с развитой поверхностью и крупными порами предел обнаружения достигает единиц PPM.

1.2.7 Другие сферы применения

Высокая химическая стойкость, дешевизна, нетоксичность TiO_2 позволяют использовать его в качестве сорбента для удаления из сточных вод различных загрязнителей. Извлечение мышьяка из растворов включает или прямую сорбцию As (III) [44] или фотокаталитическое окисление более токсичной и трудноизвлекаемой формы As (III) до As (V) и ее последующую адсорбцию [54, 55].

Оксид титана в виде наночастиц входит в состав нанофлюидов – жидкостей с высоким коэффициентом теплопередачи, использующихся в теплопередаче методом принудительной или самопроизвольной конвекции. Нанофлюиды представляют собой жидкую фазу (вода, минеральное масло, пропиленгликоль), в которые для лучшей теплопередачи добавляются наночастицы углеродных материалов, металлов, оксидов металлов. Таким образом, в зависимости от геометрии канала, по которому идет теплопередача, можно достичь увеличения теплопроводности на 80% при

добавлении наночастиц в пределах 1 – 2%. Преимущество TiO_2 перед другими наночастицами, используемыми в нанофлюидах не только в нетоксичности, дешевизне и химической стойкости, но и в том, что он образует стабильную суспензию, не склонную к расслаиванию [46].

Устройства, называемые суперконденсаторами обладают высокими значениями электрической емкости и плотностями энергии, приближающимися к аккумуляторам. Высокая емкость обусловлена с одной стороны высокой удельной поверхностью двойного электрического слоя, а с другой стороны протеканием окислительно-восстановительных реакций (так называемые псевдоконденсаторы), что делает их похожими на аккумуляторы. Установлено что массивы нанотрубок TiO_2 , восстановленного водородом обладают свойствами суперконденсаторов. В работе [46] достигнута емкость 3.24 мФ/см^2 , на которую мало влияет даже значительное увеличение скорости приложения напряжения. Уменьшение емкости на 3 % происходит только после 10000 циклов заряда-разряда. В этой же работе получен композитный материал $\text{MnO}_2\text{-H-TiO}_2$, имеющий удельную емкость 912 Ф/г. Причина хороших характеристик заключается в том, что допирование увеличивает плотности носителей зарядов и поверхностных гидроксильных групп, участвующий в окислительно-восстановительной реакции.

TiO_2 применяется для изготовления мемристоров – элементов в электронике, способных изменять свое сопротивление в зависимости от прошедшего через них заряда (интеграла тока по времени). Изменение свойств этого прибора происходит за счет химических превращений в тонкой пленке TiO_2 . Один из слоев TiO_2 обеднен атомами кислорода, кислородные вакансии несут функцию мобильных допантов с зарядом +2, которые передвигаются под действием приложенного электрического поля. Мемристор имеет эффект гистерезиса и протекание тока вызывает значительное изменение сопротивления устройства [48]. Эффект гистерезиса позволяет использовать мемристоры в качестве элементов памяти.

Эффективность применения TiO_2 в качестве материала для адресной доставки лекарств, электродов топливных элементов, катализатора, носителя катализаторов, адсорбента, электрохимических сенсоров, нанофлюидов, зависит от тонкого контроля параметров получаемых материалов, таких как: морфология частиц материалов, размер кристаллов TiO_2 , фазовый состав материала, высокая удельная поверхность, заданный размер пор.

1.3 Применение наноструктурированного смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Композиционные материалы на основе диоксида титана также привлекают к себе пристальное внимание исследователей [131] они применяются в качестве фотокатализаторов, кислотных катализаторов [89–97], сорбентов, мембранных материалов [74][75], для топливных ячеек [113], в качестве материалов для фотовольтаики [132]. В ряде случаев их эксплуатационные характеристики превосходят характеристики чистого оксида титана.

Титанаты с перовскитной структурой – кристаллические соединения с формулой ATiO_3 , где А – Sr, Ba, Ca или Pb обладают выраженными фотокаталитическими свойствами и применяются для разложения воды под действием электромагнитного излучения. SrTiO_3 обладает способностью к восстановлению свободного водорода из водных растворов с высокой концентрацией щелочей, являющихся акцепторами «дырок» (более 5М) под действием УФ-излучения. Перовскиты получают гидротермальным методом и применяют их допирование гетероатомами (Cr, Fe, Mn, Ir, Ru, Rh, Er, Zn, Ti(III), N, F) для повышения активности под действием видимого света. Rh является одним из наиболее удачных допирующих элементов, допированный им перовскит SrTiO_3 показал эффективность конверсии энергии солнца в водородную энергию более 1%. Допированный кислородными вакансиями титанат стронция используется в реакции получения метана из CO_2 и воды

[133]. BaTiO_3 , допированный Rh активен в получении водорода из воды под действием видимого света [134].

1.3.1 В качестве фотокатализатора

Среди смешанных оксидов формулы $\text{TiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ пристальное внимание заслуживает оксид титана-кремния $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [63, 64, 125, 135–137]. Оксид $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ находит применение в качестве фотокатализаторов, кислотных катализаторов, подложек для катализаторов, сорбентов, мембран для разделения газов, материалов с низким коэффициентом температурного расширения. Смешанный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ помимо высокой химической стойкости, нетоксичности для окружающей среды, низкой цены обладает также некоторыми особенностями, которых нет у индивидуального TiO_2 . Образование фазы смешанного оксида с равномерным распределением атомов титана и кремния в объеме приводит к появлению поверхностных Льюисовских кислотных центров. Это позволяют использовать смешанный оксид в качестве кислотного катализатора. Фаза смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ обладает более высокой стабильностью структуры при высоких температурах чем отдельные оксидные фазы.

SiO_2 является удобной подложкой для фотокатализаторов на основе TiO_2 поскольку не поглощает УФ излучение в том диапазоне, которое активирует TiO_2 и потому не вызывает потерь энергии. В композитном материале SiO_2 выполняет функцию подложки с высокой удельной поверхностью, с заданным размером пор, позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны фотокатализатора, стабилизирует наиболее фотокаталитически активную фазу анатаза при высоких температурах. Нанесение слоя TiO_2 на носитель из SiO_2 позволяет увеличить фотокаталитическую активность TiO_2 из за подавления рекомбинации пары «электрон-дырка», улучшения адсорбируемости разлагаемых соединений на фотокатализаторе [61, 63]. Для достижения фотокаталитической активности, сравнимой с активностью

фотокатализатора состоящего на 100% из анатаза достаточно покрытия толщиной в один атомный слой TiO_2 на подложке из пористого SiO_2 [64]. Тонкий слой SiO_2 , нанесенный на фотокатализатор TiO_2 увеличивает время жизни свободных зарядов и тем самым фотокаталитическую активность материала [65]. Расположение TiO_2 на подложке помогает избежать агломерации частиц TiO_2 [138]. Покрытие ядра TiO_2 слоем пористого SiO_2 позволяет осуществить контролируемый доступ молекул заданного размера к фотокатализатору. Допирование оксидом кремния приводит к образованию в структуре оксида титана кислородных вакансий, что показано методом ЭПР [61]. Кислородные вакансии приводят к увеличению фотокаталитической активности в разложении метилового оранжевого по сравнению с Degussa P25. Возможность четко контролировать свойства получаемого смешанного оксида позволяет получать функциональные материалы с широким спектром свойств. Размеры пор могут регулироваться в широких пределах от 0,5 нм (микропоры) до 10 – 20 нм (мезопоры) с равномерным распределением их по размерам, удельная поверхность может составлять более 1000 м²/г.

Известно, что первым этапом фотокаталитического разложения органических веществ является адсорбция разлагаемых веществ на фотокатализаторе. Мезопористая подложка из SiO_2 обладает полезным свойством сорбировать различные реагенты вблизи реакционных центров и тем самым повышать фотокаталитическую активность образца [59]. В качестве мезопористой подложки из оксида кремния применяются мезопористые материалы с упорядоченным расположением пор такие как SBA-15, MCM-41, MCM-48. Эффект повышения фотокаталитической активности при адсорбции разлагаемого соединения на подложке из SiO_2 продемонстрирован в работе [60] на примере разложения красителя родамина 6G. Данный краситель не адсорбируется на TiO_2 , но хорошо сорбируется на SiO_2 и композитный материал, имеющий состав Si/Ti 30/70 демонстрирует активность фотокаталитического разложения родамина 6G в 3 раза более высокую, чем индивидуальное TiO_2 . Противовирусная активность

TiO_2 , покрытого тонким слоем SiO_2 значительно повышается за счет лучшей адсорбции частиц на поверхности вируса [62]. Композитные оксиды $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, выполненные в виде волокон SiO_2 с нанесенным TiO_2 , примененные для разложения Родаминового Синего показывают высокую активность благодаря высокой адсорбционной емкости по отношению к красителю. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ применяется в качестве фотокатализатора в разложении различных органических веществ, содержащихся в сточных водах, атмосфере. Материал $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ демонстрирует 90% разложения фенола в течение 6 часов под действием солнечного света, активность во многом достигается хорошей адсорбируемостью фенола на фотокатализаторе [139]. Смешанный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ способен более хорошо адсорбировать из раствора соединения в катионной форме, чем чистый TiO_2 по той причине того, что точка нулевого заряда для смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ смещается в кислую область, и его поверхность приобретает отрицательный заряд при более низких значениях pH [140].

Термическая стабильность фазы анатаза TiO_2 увеличивается при включении его в смешанный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. TiO_2 в фазе анатаза, нанесенный на поверхность SiO_2 менее подвержен агломерации и переходу в фазу рутила, до 1000°C . Материал использован в фотокаталитическом окислении NO и метиленового синего [69]. Получение мезопористого композитного материала $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ позволяет стабилизировать фазу анатаза при высоких температурах и добиться хорошей адсорбируемости As(III) для фотокаталитического окисления его до менее токсичной формы As(V) [66].

В качестве примеров можно привести применение TiO_2 на подложке из мезопористого SiO_2 марки SBA-15 для окисления такого токсичного иона как цианид до цианата. Он показал активность, сравнимую с фотокатализатором Evonik P25 [67]. Гидроксид тетраметиламмония является трудноизвлекаемым из сточных вод загрязнителем. TiO_2 на подложке из SiO_2 показывает активность в фоторазложении тетраметиламмония значительно более высокую, чем коммерческий фотокатализатор Evonik P25 [68].

Микропористые композитные фотокатализаторы демонстрируют скорость разложения изопропанола в его водных растворах при действии УФ-излучения достигающую 1,5 ммоль/(час*гTiO₂). Аэрогель SiO₂, имеющий поверхностные включения кристаллов анатаза размером 10 нм применен для фотокаталитического разложения таких летучих органических соединений как изопропанол и трихлорэтилен, проявляя активность более высокую, чем коммерческий фотокатализатор Degussa P25 [141]. Благодаря свойствам подложки композитного материала SiO₂-TiO₂ демонстрирует более высокую фотокаталитическую активность в разложении метиленового синего, родаминовых красителей, индиго кармина [63]. Как уже было отмечено TiO₂ на подложке из MCM-41 частично встроен в структуру подложки. Исследования показали, что TiO₂, не встроенный в структуру подложки, проявляет активность в разложении ацетофенона только под УФ-излучением, встроенный же в структуру MCM-41 активируется видимым светом. Наиболее активными в реакции разложения нитрофенола являются образцы с содержанием TiO₂ = 5% (более высокие содержания приводят к уменьшению активности по причине агломерации TiO₂ [142]). Композитный оксид SiO₂-TiO₂, полученный гидротермальным методом, демонстрирует фотокаталитическую активность в разложении 1,4-дихлорбензола в 1,2 более высокую, чем фотокатализатор Degussa P25 [143]. В определенных условиях композитный оксид SiO₂-TiO₂ показывает противовирусную активность на 270% большую, чем чистый TiO₂ [72].

Фотокатализаторы на основе смешанного оксида SiO₂-TiO₂ структуры «ядро-оболочка», нанесенные на полимерную подложку представляют собой мембрану, демонстрирующую повышенную фотокаталитическую активность в разложении загрязнителей сточных вод благодаря повышенному массопереносу. Кроме этого мембраны обладают лучшей регенерируемостью [70]. Подложка предотвращает потерю активности фотокатализатора при агломерации частиц TiO₂. При получении мембран, состоящих из фотокатализатора на полимерной подложке, встает проблема защиты самой

полимерной подложки от разложения. С этой целью разработан метод покрытия фотокаталитических частиц TiO_2 тонким слоем SiO_2 для защиты мембранной подложки из поликарбоната от разложения под действием фотокатализатора [71]. Фотокатализаторы, полученные в форме нановолокон склонны к образованию трещин и поломке, покрытые из полианилина делает их более прочными, сам полианилин выполняет функцию сенсбилизатора, поглощая свет видимого диапазона. Полученный катализатор обладает шириной запрещенной зоны равной 2.81 эВ и активно разлагает метиловый оранжевый под действием видимого света [144]. Композитный $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ использован в создании химического сенсора на летучие органические хлорсодержащие соединения (перхорэтилен). TiO_2 разлагает попадающий на его поверхности перхорэтилен, далее продукты разложения попадают на флуоресцентный детектор [73].

1.3.2 В качестве кислотных катализаторов

Начиная с 1970 х годов активность аморфного смешанного оксида $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в качестве кислотного катализатора была установлена для реакции аминирования фенола [89]. Аморфный композитный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ также показывает каталитическую активность в реакциях гидрирования этана, изомеризации бутана [89], дегидрировании изопропанола, деалкилировании кумола [90], окислении органических соединений пероксидом водорода [91], который как известно является «зеленым» реагентом, интересным в качестве окислителя. Кристаллические композиционные материалы также являются активными в реакциях окисления органических соединений пероксидом водорода [92–96] и органическими пероксидами в мягких условиях, трансформации циклогексанон-оксима в капролактам [97]. Каталитическая активность как кристаллических так и аморфных образцов имеется благодаря 4х координированным атомам титана, распределенным в аморфной матрице оксида кремния [88]. Высокая активность смешанного оксида $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в

реакциях кислотного катализа объясняется распределением атомов титана в силикатной матрице приводит к их 4 координированному состоянию, в котором у атома титана свободными остаются 2 орбитали. Этот композитный материал имеет кислотные центры Льюиса и Бренстеда, сила которых максимальна среди других композитных оксидов [145]. Силикатная матрица стабилизирует 4 координированное состояние атомов титана и тем самым кислотные центры. Кислотные центры Льюиса являются поверхностным явлением, при увеличении удельной поверхности большее количество атомов титана оказывается на поверхности и тем самым значительно увеличивается количество кислотных центров [125]. Количество кислотных центров Льюиса резко возрастает вплоть до повышения содержания титана до 50 % мольных относительно кремния [146]. В смешанном оксиде $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 4х координированное состояние атомов титана стабилизируется при высоких температурах, установлено, что 4х координированный титан преобладает при термообработке при 750°C вплоть до 18% мольных [147].

1.3.3 В качестве мембран для разделения газов

Мембранные процессы широко применяются в промышленности для разделения смесей газов. Этот процесс основан на различной проницаемости мембраны различными газами. Микро/мезопористые мембраны на основе оксида кремния применяются в промышленности и они являются более термически стабильными чем полимерные мембраны [56]. Но, несмотря на все преимущества мембраны на основе оксида кремния показывают низкую стойкость в гидротермальных условиях по причине гидролиза связей Si-O-Si и переконденсации образующихся гидроксильных групп [76]. Это ведет к разрушению тонкой структуры мембраны и приводит к уменьшению производительности и проницаемости мембраны. Мембраны из TiO_2 также применяются в процессах нанофильтрации, перфузии по причине их высокой химической стойкости [148, 149], которая более высока, чем химическая

стойкость мембран из чистого SiO_2 в широких пределах pH от 1 до 13 [150]. Несмотря на эти преимущества мембраны из оксида титана также подвержены деградации структуры по причине протекания процессов перехода из одной кристаллической модификации в другую (анатаз – рутил). Распределение оксида титана в матрице аморфного оксида кремния ведет к значительному затруднению и замедлению процесса кристаллизации оксида титана, что и стабилизирует структуру мембраны. Это делает мембраны из смешанного оксида более многообещающими [74]. Меняя условия получения мембран такие параметры как проницаемости и граница отсечки по молекулярному весу могут быть точно настроены в широком диапазоне величин [123]. Композитные мембраны показывают улучшенные характеристики в разделении газовых смесей водород – метан и водород – углекислый газ по сравнению с мембранами из чистого оксида кремния [75]. Такие мембраны показывают высокую активность к обессоливанию растворов и удалению из раствора микрополлютантов [151]. Трехслойные мембраны, состоящие из микропористого верхнего слоя $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, промежуточного мезопористого TiO_2 на подложке из макропористого Al_2O_3 применяются для разделения смесей N_2/CH_4 для очистки от азота природного газа. При давлении 2 атм коэффициент разделения смеси N_2/CH_4 равен 1,75 [77]. Применяется нанесение материалов на подложку, которой может служить поливиниденфторид [70]. Золь-гель метод позволяет получить 3 слойные микро(TiO_2)/мезо($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)/макропористые(Al_2O_3) мембраны, с нерегулярной формой частиц [77].

1.3.4 В качестве адсорбентов

Высокопористые материалы широко применяются в качестве сорбентов. Для очистки газовых смесей таких как CO_2/N_2 , CO_2/H_2 , CO_2/CH_4 от углекислого газа в промышленности используется процесс который включает сорбцию углекислого газа на сорбенте и последующую его десорбцию при

повышении температуры или при понижении давления [152]. Десорбированный углекислый газ отправляется на хранение. Требуется очистка природного газа в том числе и от паров воды, адсорбенты на основе SiO_2 обладают низкой гидротермальной стойкостью. Как известно, структура композитного оксида более стабильна при высоких температурах чем структура индивидуальных оксидов. Чистый оксид титана и оксид титана на подложке из оксида кремния обладает высокой емкостью по отношению к сорбции фосфолипидов до 90% [78]. Титаносиликаты, обмениваемые с ионами Na^+ , показывают высокую аффинность к сорбции различных газов CO_2 , N_2 , O_2 [79]. Титаносиликат, обмениваемый с атомами меди, показывает высокую активность к сорбции сероводорода [80]. Частично кристаллический смешанный оксид проявляет активность в сорбции ионов цезия [81]. Поскольку адсорбционные процессы протекают в потоковом режиме. для адсорбентов является предпочтительной сферическая форма частиц с мономодальным распределением по размерам. Это уменьшает сопротивление адсорбента потоку, увеличивает адсорбционную емкость адсорбента. Важным параметром, влияющим на селективность адсорбционного процесса, является размер пор адсорбента. При наличии пор одинакового размера достигается максимальная селективность процесса. Адсорбентами для газов зачастую служат микропористые материалы – цеолиты и, металлоорганическими каркасными структурами, углеродными нанотрубками, материалами на основе SiO_2 и прочим. В ряде случаев разделяемые газы обладают очень близкими размерами молекул – в этих случаях кислотные центры смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ служат дополнительным фактором разделения газов [56].

1.3.5 В качестве носителя для катализаторов

Композитный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ применяемый в качестве носителя для катализаторов выполняет не только функцию инертного материала, но и

зачастую участвует в каталитическом процессе, повышая его эффективность. Палладиевые комплексы с органическими лигандами применяются для каталирования реакций кросс-сочетания, но не подвержены регенерации и наносят вред окружающей среде. Получение безлигандного палладиевого катализатора на пористой подложке из смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, предназначенного для катализа реакций кросс-сочетания Сузуки позволяет проводить регенерацию катализатора с сохранением высокой каталитической активности. В работе проведено 5 циклов регенерации с сохранением 80% активности к последнему циклу [83]. Применяемые для катализа реакции газового реформинга Ni катализаторы располагают на подложке из $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, которая после прокаливания до 700°C сохраняет достаточно высокую удельную поверхность ($143,8 \text{ м}^2/\text{г}$). Полученный катализатор применен в реакции реформинга CO_2 и CH_4 в CO и H_2O [82]. Никелевый катализатор на подложке $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ обладает активностью в гидрировании ацетофенона, CO более высокой чем никелевый катализатор на одном из индивидуальных оксидов. Активность повышается за счет того, что титан, равномерно распределенный по поверхности SiO_2 , образует большое число центров (ионы Ti^{3+} или кислородные вакансии), которые активируют карбонильные группы [84]. Расположение наночастиц Au, катализирующих реакцию полного окисления CO , на подложке из смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, обладающей кислотными свойствами позволяет избежать отравления катализатора карбонатами. Мезопористый $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, используемый для подложки, имел фазу анатаза и высокую удельную поверхность ($106 \text{ м}^2/\text{г}$) и демонстрировал значительно большую активность, чем непористый Evonik P25 [39].

1.3.6 Целевые характеристики материалов на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Таким образом, можно сделать вывод о том, что важнейшими свойствами катализаторов, адсорбентов, мембран, носителей катализаторов на

основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ являются: высокая удельная поверхность, наличие пор заданного размера, сферическая морфология с одинаковым размером частиц, наличие фазы смешанного оксида. Важнейшим требованием к катализаторам, адсорбентам, мембранам является наличие высокой удельной поверхности материала, большого объема пор. Так как вышеописанные процессы являются гетерогенными и протекают на поверхности частиц, их скорость прямо зависит от удельной поверхности материалов. Преимуществом является возможность получения материалов со строго заданными размерами пор. Для ряда процессов лучше всего подходит комбинация мезопор, выполняющих функцию транспорта реагентов к каталитическому центру и более мелких микропор, в которых протекает каталитическая реакция [153].

Применение материалов в качестве фотокатализаторов, адсорбентов, мембран в промышленности предполагает протекание больших объемов жидкостей или газов через объем активного вещества. Сферическая форма частиц является предпочтительной так как на ее поверхности отсутствуют особые гидродинамические точки или линии торможения потока. Также, течение потока через объем сферических частиц легче поддается математическому моделированию, чем в случае частиц неправильной формы.

1.4 Физико-химические основы получения материалов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

1.4.1 Золь-гель процесс

Под этим названием скрывается широкий спектр методов синтеза, проводимых в растворах, в ходе которых происходит гидролиз прекурсоров и конденсация получающихся олигомерных продуктов гидролиза с образованием коллоидных частиц или 3-мерно сшитого геля. Полученный в ходе золь-гель процесса смешанный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ имеет аморфную структуру [154], TiO_2 же может сразу претерпевать процесс кристаллизации в процессе получения. В качестве прекурсоров для получения смешанного $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и TiO_2 методом золь-геля наиболее часто используются органические соединения – алкоксиды [141] – они позволяют контролировать процесс гидролиза, получать материал сферической морфологии, позволяют получать материалы высокой чистоты, без примесных ионов, но имеют существенные недостатки: они токсичны, нестабильны и дороги. Алкоксиды растворимы в спиртах, ацетоне и гидролизуются при добавлении к раствору воды. Значение pH реакционной среды сильно влияет на гидролиз алкоксидов – кислая реакционная среда приводит к образованию трехмерной сшивки и гелированию материала, основная среда приводит к получению золя сферических частиц с низкой удельной поверхностью [155]. Оксидные материалы могут быть получены и из неорганических прекурсоров, представляющих собой растворимые в воде соли, выпадающие в осадок при изменении pH раствора с образованием золя или геля частиц неправильной формы. Неорганические прекурсоры являются более дешевыми, чем алкоксиды, но их гидролиз приводит к получению частиц нерегулярной формы со случайной формой и размерами пор [88, 156]. Получаемые из неорганических солей материалы содержат значительное количество примесных ионов, ухудшающих качество полученного материала. Следующим фактором, влияющим на свойства получаемого материала,

являются условия его сушки. Сушка на воздухе, вакууме или инертной атмосфере при комнатной или повышенной температуре приводит к плотному гелю с низкой удельной поверхностью – получается так называемый ксерогель, в то время как сушка в сверхкритических условиях приводит к получению аэрогеля – материала с низкой плотностью и очень высокой удельной поверхностью [63]. Это происходит по той причине, что сверхкритическая сушка является щадящим режимом, при котором не происходит разрушения тонкой структуры полученных материалов. В качестве флюида для сверхкритической сушки чаще всего используется CO_2 . Могут быть получены аэрогели как смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, так и индивидуально TiO_2 . Аэрогели имеют удельную поверхность более $500 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор превышающий $1 \text{ см}^3/\text{г}$. Методом золь-геля может быть получен как композит двух отдельных оксидных фаз [84, 157], с ядром как из TiO_2 так и из SiO_2 . В качестве ядра могут быть использованы готовые продукты, такие как коллоидный SiO_2 «Ludox», Aerosol, Degussa P25 [158]. «Оболочка» может быть как пористой так и непористой. Кроме этих двух оксидов структуры «ядро-оболочка» могут содержать дополнительные составляющие – атомы металлов (Ag, Fe, Au) или оксидные фазы. Подобные композиционные материалы интегрируют в себе полезные свойства индивидуальных материалов, гомогенного распределения атомов титана и кремния в объеме материала не происходит. В противоположность структуре из двух отдельных оксидных фаз может быть получена смешанная фаза с гомогенным распределением атомов кремния и титана в объеме. Получение гомогенного материала гидролизом двух алкоксидов связано с трудностями, поскольку скорость гидролиза алкоксидов титана более высокая, чем у алкоксидов кремния. Для выравнивания скоростей гидролиза применяют различные техники – прегидролиз алкоксида кремния [159], координирование алкоксида титана ацетилацетоном [160], уксусной кислотой [162] и прочими комплексообразующими агентами [141, 162] для замедления его гидролиза, и даже использование прекурсора, который уже

содержит в своей структуре и атомы кремния и титана (двойной прекурсор) [163]. Веществом, регулирующим скорость гидролиза алкоксида титана является гидроксид аммония – он используется для получения тонкослойного покрытия TiO_2 на SiO_2 [157]. Такие качества материалов как высокая удельная поверхность и заданный размер пор контролируются темплатами – структуронаправляющими веществами, которые добавляются в процессе синтеза. Распространенными темплатами являются: ЦТАБ (цетилтриметиаммоний бромид), блок-сополимер полиэтиленоксида и полипропиленоксида Pluronic P123 [70]. Применение темплатов требуют обязательного их удаления после получения материалов, это делается методами прокаливания или экстракции, что требует дополнительного расхода энергии и реактивов. Получение золь-гель методом сферических частиц смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ с высокой удельной поверхностью из дешевых, нетоксичных и удобных в работе неорганических прекурсоров, без применения темплатов не была ранее описана в литературе.

– Покрытие при вращении (Spin coating) является разновидностью золь-гель метода. В этом методе небольшое количество раствора золя или геля наносимого вещества (SiO_2 и/или TiO_2) помещается в центр вращающегося субстрата, распространяется по всей его поверхности и далее сушится и прокаливается. Таким способом получают тонкослойные покрытия. Покрытие при погружении (Dip coating) также является разновидностью золь-гель процесса – раствор золя или геля наносится на субстрат. Такими способами осуществляется нанесение пленочных покрытий на подложку из нержавеющей стали [164], Al_2O_3 , SiO_2 и т.д.

– Метод мицеллообразования представляет собой метод, в котором рост частиц золя осуществляется на границе раздела двух не смешивающихся фаз. Несмешивающиеся фазы должны находиться в состоянии эмульсии, размер капель распределенного вещества позволяет контролировать размер получаемых частиц. Процесс мицеллообразования называют прямым если неполярный растворитель распределен в воде и обратным если вода

распределена в неполярном растворителе. Для стабилизации эмульсии применяются ПАВы. Этим методом могут быть получены как материалы, имеющие одну фазу – SiO_2 или TiO_2 , так и системы «ядро-оболочка». Метод мицеллообразования позволяет получать частицы сферической, цилиндрической, пластинчатой формы [8]. Если получение проводится при комнатной температуре, то получаются аморфные материалы, при комбинировании метода с сольвотермальным методом есть возможность получать кристаллические материалы [165]. По своей природе метод можно отнести к темплатным – так как он использует структурообразующие вещества, удаляемые после проведения процесса синтеза.

– Негидролитический золь-гель синтез. Наряду с реакциями, проводимыми при наличии в реакционной смеси воды существуют негидролитические реакции, проводимые в безводных растворителях. В ходе этой реакции галогенид металла реагирует с донором электрона, которым является алкоксид или спирт. Таким образом, стадия конденсации происходит минуя стадию гидролиза. Данный способ позволяет нивелировать различия в скоростях гидролиза различных прекурсоров и добиться получения более гомогенного материала, чем в случае гидролитического золь-гель метода [166].

– Микроволновый синтез позволяет ускорить процесс синтеза материалов. В процессе микроволнового синтеза осуществляется более равномерный нагрев реакционной смеси по сравнению с гидротермальным методом. Что позволяет получать материалы более высокой степени однородности [167]. Микроволновый синтез скорее является дополнительным способом инициирования уже описанных методов синтеза.

1.4.2 Сольвотермальное явление

Позволяет ускорить протекание золь-гель процесса [60], и получать более упорядоченные структуры материалов, обладающие кристаллическостью

или упорядоченной структурой пор. Сольвотермальный процесс, проходит при температурах выше температуры кипения растворителя в автоклавах, вследствие чего создается повышенное давление порядка нескольких атмосфер. При температуре выше кипения растворителя и давлении в несколько атмосфер интенсивно происходит процесс образования материала с упорядоченной структурой. Образование смешанной фазы в объеме материала добиться сложно, так как разделение фаз происходит в процессе получения материала. Гидротермальным синтезом без применения темплатов возможно получить материал, обладающий высокой удельной поверхностью – до $150 \text{ м}^2/\text{г}$ и кристаллической структурой при температурах более низких, чем требуется для кристаллизации материалов, полученных золь-гель методом. Но бестемплатный синтез приводит к образованию частиц с нерегулярной формой и случайным распределением пор [168]. Для придания материалам более высокой удельной поверхности ($\text{более } 1000 \text{ м}^2/\text{г}$), заданного размера пор, сферической морфологии частиц в гидротермальном процессе также используются темплаты: гидроксид триметиламмония [170] и проч. Добавление TiO_2 в структуру пористой подложки может осуществляться как в процессе синтеза материала (соосаждение), так и модифицированием, осуществляемым после синтеза (пропитывание). В качестве прекурсоров в гидротермальном синтезе используются уже знакомые алкоксиды и неорганические соединения TiOSO_4 и TEOS [69]. Применение различных темплатов (триэтанолламин, диэтанолтриамин, этилендиамин, триметилендиамин, триметилентетрамин) позволяет менять форму получаемых частиц оксида титана от кубической до эллипсоидальной [170]. Поскольку сольвотермальный синтез проводится при температурах выше температуры кипения растворителя они являются достаточно энергозатратными. Получаемые материалы представляют собой микропористый кристаллический SiO_2 с включениями атомов Ti (Ti-силикалиты, Ti-цеолиты, титаносиликаты); и имеют структуру близкую структуре цеолита. Они имеют размер пор более 2 нм (обычно 0.5 – 0.7 нм) и

высокую кажущуюся удельную поверхность, которая может превышать 1000 м²/г. TiO₂ может быть введен в структуру такого искусственного цеолита как в процессе получения, так и после синтеза. Таким образом SiO₂ представляет отдельную фазу, а TiO₂ внедряется в его структуру в небольшом количестве (не более 3 атомных %), образуя кислотные центры Льюиса. Также сольвотермальным способом получают мезопористые аморфные материалы с упорядоченным расположением пор и поверхностными включениями Ti (Ti-MST, Ti-MCM-41, Ti-SBA, Ti-MMM) [93]. Структура данного типа является рентгеноаморфной, но имеет пик на графике рентгеновской дифракции на малых углах (1 – 2 град), который указывает на упорядоченное расположение мезопор, ориентированных вдоль одной оси. Мезопоры имеют круглое сечение и мономодальное распределение по размерам, которые составляют от 2 нм до 10 нм. TiO₂ частично включается в структуру SiO₂, на что указывает образование связи Si–O–Ti, подтвержденное методами XPS, FTIR. Частично TiO₂ образует отдельную фазу анатаза, расположенную на поверхности материала, что подтверждено данными XRD.

1.4.3 Газофазные методы

Метод газофазного окисления. Впервые получение SiO₂ газофазным окислением SiCl₄ было коммерциализировано в Германии в 1940 г, завод по получению TiO₂ из TiCl₄ был построен в 1951 г. [171]. Таким методом можно получать как отдельные оксиды SiO₂ и TiO₂, так и смешанный оксид. Прекурсоры SiO₂ и TiO₂, представляющие собой жидкости в процессе синтеза испаряются и вместе с газом – носителем поступают в реактор и окисляются в пламени горелки с образованием частиц оксидов размерами порядка нескольких нанометров, которые агломерируются в более крупные частицы размерами до нескольких микрометров. Жидкие прекурсоры обладают разной летучестью и для контроля подачи контролируют поток газа – носителя. Кроме смеси прекурсоров в реактор подается смесь газов –

окислителя (кислород) и восстановителя (метан), и происходит ее сгорание. Окислитель подается в избытке для полного окисления прекурсоров. Поскольку реакция проходит при высоких температурах (температура пламени достигает 2000°C) кристаллизация оксида титана происходит уже в процессе получения материала, происходит разделение фаз, гомогенность полученного материала оказывается низкой [172]. Причиной низкой гомогенности является также и то, что скорости окисления различных прекурсоров сильно отличаются между собой. Получаемые частицы могут иметь размеры до 1 мкм, частицы большего размера получаются если смешение прекурсора с окислителем происходит при комнатной температуре и меньшего если смешение проводится в реакторе. По причине короткого времени протекания реакции кристаллизация TiO_2 происходит в фазу анатаза, так как переход в фазу рутила требует большего времени [173]. В качестве прекурсоров TiO_2 используются жидкий легколетучий TiCl_4 , в качестве прекурсоров SiO_2 используются SiCl_4 , SiBr_4 . Гексаметилдисилоксан [172, 173]. Прекурсором могут также служить алкоксиды титана и кремния, в этом случае процесс получения оксидов заключается в пиролизе алкоксидов при высоких температурах [171]. Преимуществом данного метода можно назвать короткое время реакции, недостатками – высокие температуры процесса и неомогенность получаемых материалов.

– Химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapour Deposition, CVD) – осаждение тонких пленок соединений, образующихся в процессе реакции в газовой фазе на подложку и похожий на него метод Нанесения атомных слоев (Atomic Layer Deposition, ALD), в котором реагенты поочередно заполняют реакционную камеру и вступают в реакцию с подложкой – таким путем получают многослойные покрытия. Метод нанесения атомных слоев широко распространен для получения тонкослойных покрытий бинарных соединений (оксидов, нитридов, сульфидов, фосфидов) [174] на подложке. Получение пленочных покрытий из $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ осуществляется следующим способом: подложка находится в

реакционной камере инертной атмосфере, в камеру подается газообразный перкурсор SiO_2 (SiCl_4) и/или TiO_2 (TiCl_4), который реагирует с поверхностными гидроксильными группами подложки, присоединяясь к ней, далее следует продувка реакционного объема азотом для удаления избытка прекурсора и в реакционный объем подаются водяные пары, которые гидролизуют присоединенный к поверхности SiCl_4 и/или TiCl_4 , формируя на поверхности подложки гидроксильные группы, далее вода удаляется из реакционного объема и операции повторяются необходимое количество раз для получения покрытия заданной толщины [174]. Метод позволяет получать кристаллические покрытия и дает возможность получать покрытия высокой толщины (до 150мкм) [175].

– Импульсное лазерное напыление (Pulse laser deposition) применяется для получения тонких оксидных пленок на субстрате. В этом способе получения лазер, короткими импульсами нагревает и ионизирует мишень из наносимого материала, который переходит в газовую фазу и оседает на покрываемой подложке. Нанесение может осуществляться как в вакууме, так и в низком давлении кислорода [176].

– Метод магнетронного напыления. В процессе этого метода мишень из TiO_2 подвергается бомбардировке ионами, и испускаемые мишенью атомы оседают на подложке [177].

1.4.4 Прочие методы получения материалов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

– Метод прямого окисления. Оксид титана может быть получен прямым окислением порошка металлического оксида титана. Кристаллический TiO_2 игольчатой формы может быть получен прямым окислением пластинки из металлического титана пероксидом водорода. Добавление к реакционной смеси позволяет направленно получать ту или иную кристаллическую фазу TiO_2 [155].

– Метод электропрядения (Electrospinning) заключается в подаче раствора прекурсора из тонкого сопла в электрическом поле. Этим методом формируются нитевидные структуры, которые при дальнейшей обработке сохраняют свою форму [178].

– Метод электрохимического анодирования. Используется для получения нанотрубок TiO_2 прямым окислением пластины Ti в водном или неводном растворе под действием электрического тока. В растворе присутствуют F^- ионы, противоположным электродом служит платиновый, токи порядка 10 – 50 В, время порядка нескольких часов. Длина трубок может достигать сотен микрометров, диаметр трубок зависит от напряжения, длина трубок зависит от времени получения [45].

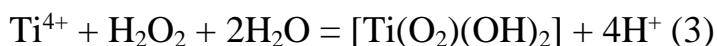
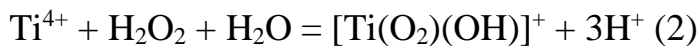
1.4.5 Недостатки существующих методов синтеза

Несмотря на большое количество методов в литературе не описано способов синтеза материалов со сферической морфологией частиц, высокой удельной поверхностью, заданным размером пор, равномерным распределением атомов титана и кремния в объеме материала без использования дорогостоящих, токсичных и неудобных в работе алкоксидов титана, структурообразующих агентов – темплатов, требующих обязательной стадии по их удалению и энергозатратной гидротермальной обработки.

1.4.6 Физико-химические основы пероксидного метода синтеза

Пероксидный метод получил свое название потому, что осаждение TiO_2 производится из водного раствора пероксокомплекса титана. Водные растворы пероксокомплекса титана известны по литературным данным. Их получение осуществляется взаимодействием пероксида водорода с неорганическими солями титана, с металлическим титаном или с золей свежесозданного гидрата оксида титана. Использование последнего

позволяет с одной стороны исключить из раствора примесные ионы, а с другой делает растворение достаточно быстрым, что делает его предпочтительным. Образование перексокомплекса происходит согласно уравнениям 2 – 4:



В ходе взаимодействия происходит образование прозрачного раствора перексокомплекса титана, имеющего цвет от оранжевого (в кислой среде) до зеленого (в основной среде). В зависимости от pH среды перексокомплекс может существовать в мономерной форме (pH<1), имеющей пероксидные группы структуры (рис. 1а) [179]. при повышении pH он переходит в димерную форму, содержащую пероксидные фрагменты следующей структуры (рис 1б) [180]

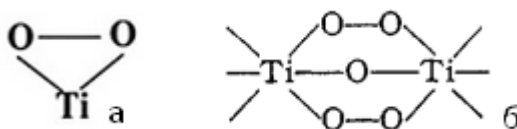


Рисунок 1 – Строение пероксидных групп в структуре перексокомплекса титана при различных pH: а) pH<1 ,б) pH 1 – 3

Избыток пероксида водорода стабилизирует мономерные пероксидные комплексы и препятствует процессу их конденсации [181]. Стабилизирующее воздействие на перексокомплекс титана оказывает также ряд гидроксикарбоновых кислот. Известно, что перексокомплекс, не стабилизированный гидроксикарбоновыми кислотами наиболее устойчив в растворе с pH равном 9,5. В таких условиях перексокомплекс достаточно устойчив к процессу полимеризации, чтобы быть использованным для получения материалов на основе TiO₂ с заданными свойствами.

Разрушение пероксокомплекса титана происходит при нагревании выше температуры 70°C – при этом в осадок выпадает гидратированный золь TiO_2 [182]. Другим способом разрушить комплекс является замена растворителя – при добавлении к водному раствору пероксокомплекса спиртов или ацетона также осаждаются гидратированный золь TiO_2 .

Применение пероксокомплекса титана в качестве прекурсора для TiO_2 известно по ряду статей. Методом погружения были получены тонкослойные покрытия [183]. Пероксидный прекурсор был использован для получения волокон TiO_2 , имеющих структуру анатаза или рутила обладающих фотокаталитической активностью, которая превышает активность коммерчески доступного фотокатализатора Evonik P25 [184]. Получение фотокаталитически активного композитного материала $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ было осуществлено из пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты гидротермальным методом [181]. Пероксидный метод был использован ранее для получения пленок TiO_2 с использованием TiCl_4 [185] и других неорганических прекурсоров. Образование пероксокомплекса титана было подтверждено методом ИК-спектрии по наличию полос поглощения при 904 см^{-1} , 686 см^{-1} и 530 см^{-1} , относящихся к поглощению связей O-O , Ti-O-O and Ti-O-Ti соответственно [186]. Диоксид титана, полученный пероксидным методом проявляет повышенную термостабильность и остается в метастабильной фазе анатаза вплоть до 900°C . Это происходит по причине избытка кислорода и как следствие отсутствия кислородных вакансий, что делает связь Ti-O более прочной. Кроме того, образцы обладают повышенной активностью при облучении видимым светом и проявляют в несколько раз более высокую фотокаталитическую активность в разложении метиленового синего, чем коммерческий фотокатализатор Degussa (Evonik) P25 [186].

1.4.7 Механизм формирования микросферических частиц в растворе при применении пероксидного метода

Для применения в качестве катализаторов, сорбентов, мембран материалы должны обладать высокой удельной поверхностью, также желательной является возможность контролировать размеры пор в процессе получения материала. Чаще всего для получения пористых материалов используют темплатный синтез – добавление в реакционную смесь структурообразующих веществ – темплатов. Процедура рефракса (кипячения с обратным холодильником), примененная к материалам, полученным пероксидным методом позволяет получить материалы с высокой удельной поверхностью без применения темплатов. Для понимания принципа работы этой процедуры необходимо представить процесс образования и роста коллоидных частиц в растворах.

Прекурсором TiO_2 в пероксидном методе является его пероксокомплекс – он нестабилен в спиртах – выпадает осадок коллоидных частиц диоксида титана. Прекурсором SiO_2 является тетраэтилортосиликат (ТЭОС), гидролизующийся при наличии воды. На первой стадии роста происходит образование мономеров – молекул гидроксида титана и/или гидроксида кремния. Рост микросферических частиц осуществляется по модели Ла Мера – происходит конденсация мономерных фрагментов друг с другом и с образованием центров роста («зародышей»), имеющих сферическую морфологию и размеры порядка 5 – 10 нм. На следующей стадии роста «зародыши» образуют агрегаты, рост которых продолжается до достижения ими размеров порядка нескольких сотен нанометров. Максимальные размеры агрегатов лимитируются силами электростатического отталкивания между ионной оболочкой агрегатов и центров роста. При достижении агрегатами некоторого максимального размера центры роста уже не могут преодолеть сил отталкивания от ионной оболочки крупных агрегатов и начинают формировать новые агрегаты. Плотность формируемой оксидной структуры

зависит от концентрации гидролизующегося тетраэтилортосиликата в растворе. При высоких концентрациях ТЭОСа формируются пористые агломераты из «зародышей», при исчерпании прекурсора ниже концентрации пересыщения образование центров роста останавливается и процесс осуществляется по механизму Ла Мера – мономеры кремниевой кислоты присоединяются к поверхности сформированных частиц и формируется более плотная, непористая оболочка, непроницаемая для молекул азота (рис. 2). Пористая внутренняя структура материалов была также подтверждена при удалении внешней непористой поверхности методом ультразвуковой обработки с алмазной пылью. Внешняя непористая оболочка является проницаемой для мелких молекул воды (кинетический диаметр = 0,264 нм), но не проницаемой для более крупных молекул азота (кинетический диаметр = 0,34 нм), что позволяет характеризовать их как непористые методом низкотемпературной адсорбции азота (рис. 3).

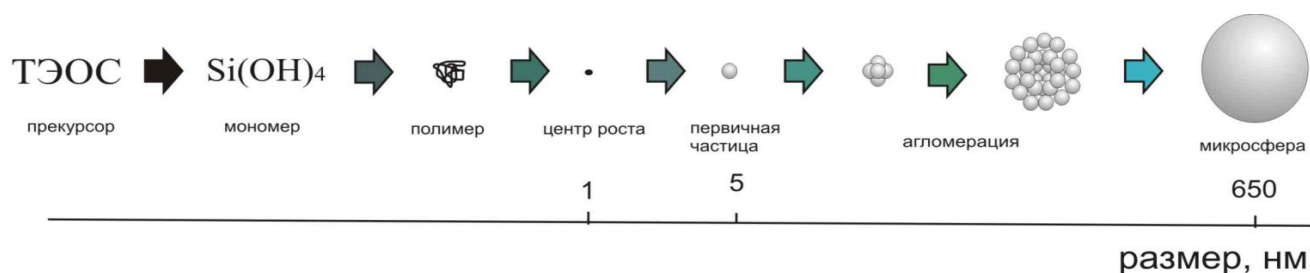


Рисунок 2 – Схема роста коллоидных частиц в растворе

Таким образом материалы с высокой удельной поверхностью могут быть получены путем удаления внешней непористой оболочки с частиц, полученных пероксидным методом. Успешные попытки достижения проницаемости оболочки материалов, полученных методом Штобера были предприняты ранее [187]. В данной работе SiO₂, подвергался промывке и попеременному выдерживанию в воде и этаноле при температуре 25°C в течение нескольких суток. Было установлено, что выдерживание в этаноле с последующей промывкой и выдерживанием в воде приводит к увеличению удельной поверхности Штобер силики в более чем в 40 раз с 9 м²/г до 385 м²/г. Сущность такого рода обработки материала заключается в том, что

свежеполученный (непрокаленный) SiO_2 , полученный методом Штобера, содержит на поверхности большое число силанольных групп. Определенное количество алкоксидных групп тетраэтилортосиликата остается непрореагировавшими, они блокируют микропоры материала. В процессе выдерживания Штобер силики в этаноле происходит этерификация силанольных групп с образованием этокси-групп. Последующее выдерживание в воде приводит к гидролизу этокси-групп и их конденсации. Параллельно проходит процесс растворения и переcondенсация фрагментов непористой оболочки с образованием более крупных частиц, которые, присоединяясь к поверхности микросфер не закрывают доступ к внутренней пористой структуре материалов. В ходе данного процесса структура материала уплотняется, доля слабоконденсированной силики уменьшается и образуются поры во внешней плотной оболочке сферических частиц. Увеличение удельной поверхности в вышеприведенном исследовании занимало 5 суток.

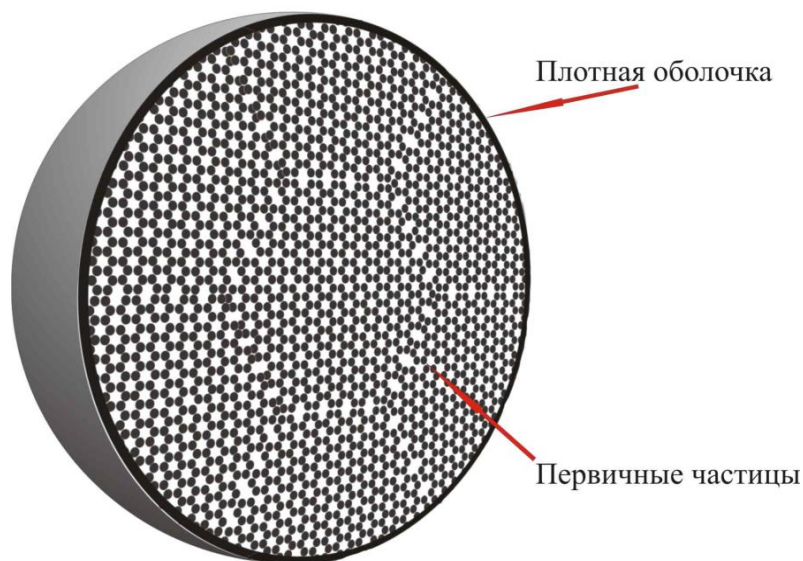


Рисунок 3 – Структура микросферических частиц $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и TiO_2 , полученных пероксидным методом

С целью сокращения сроков протекания реакции в данной работе было предложено проводить кипячение материалов в растворе вода – этанол. В этих условиях реакции этерификации – гидролиза протекают параллельно,

время проведения реакции сокращается до 1 суток. Такой способ увеличения удельной поверхности был ранее успешно применен для частиц TiO_2 [193]. В данной работе активированию поверхности были подвергнуты и сферы TiO_2 и сферы смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученные пероксидным методом.

1.5 Актуальность исследования процессов адсорбции катионов металлов

Свинец является широко распространенным токсичным тяжелым металлом. В водорастворимой (ацетат) или летучей форме свинец наиболее токсичен для человека. Источником его являются металлургические производства, машиностроение, гальванические производства. Отравление свинцом отмечено такими симптомами как: боли в животе, обмороки, судороги, длительное воздействие может приводить к заболеваниям мозга. Свинец накапливается в костях, печени, почках. Особой чувствительностью к свинцу отличаются дети, воздействие зачастую приводит к умственному отставанию.

Для очистки сточных вод от соединений свинца применяют механические методы, химические методы (окисление, нейтрализация), физические (электрофлотация), биологические (осаждение сульфида свинца при реакции ионов Pb^{2+} с сероводородом, вырабатываемым бактериями). В настоящее время широко используется также адсорбционный метод очистки, который не требует сложного аппаратного оформления. В качестве адсорбентов применяют в том числе и отходы полимерных, сельскохозяйственных производств, металлургические шлаки [189].

Важной проблемой является поиск адсорбентов для извлечения ионов свинца из раствора, обладающих высокой адсорбционной емкостью, регенерируемостью и возможностью контроля размеров и морфологии частиц.

1.6 Применение TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в качестве носителей катализаторов

Как уже было отмечено ранее смешанный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ обладает кислотными центрами Льюиса, активными в реакциях гидрирования этана, изомеризации бутана, дегидрировании изопропанола, деалкилировании кумола, окислении органических соединений пероксидом водорода. В качестве расширения спектра применения полученных оксидных материалов важным является метод присоединения к их поверхности различных функциональных групп, обладающих заданными свойствами. Получаемые неорганические материалы, модифицированные функциональными группами, сочетают в себе преимущества химически стойкой, нетоксичной неорганической подложки со специфическими свойствами функциональных групп (кислотность, основность, способность к комплексообразованию и т.д.). Правильно подобранный носитель способен увеличить активность катализатора за счет точного контроля таких параметров как удельная поверхность, размер пор, сила и количество кислотных центров Льюиса, точка нулевого заряда. Сферическая форма частиц носителя с мономодальным распределением по размерам является преимуществом при проведении реакции в потоковом режиме.

Существует ряд реакций органической химии, катализируемых такимим основаниями как амины, пиридин (реакции Невенагея, Михаэля, альдольная конденсация и прочие) [190–192]. Каталитический механизм заключается во взаимодействии между основанием и электрофильным реагентом, активирование происходит при переносе электронной плотности к молекуле реагента-электрофила. Интермедиат представляет собой гипервалентный комплекс [193]. Так как амины и пиридин являются жидкостями каталитический процесс протекает гомогенно – это ухудшает чистоту продуктов реакции и не позволяет регенерировать катализатор. Расположение аминогрупп на твердофазном носителе позволит получить гетерогенный катализатор, не загрязняющий продукты реакции и способный

к регенерации. Возможность присоединения органических функциональных групп обусловлена тем, что на поверхности оксидных материалов находится большое количество гидроксильных групп даже после прокаливания при температуре 700°C.

1.7 Постановка целей и задач исследования

Целью диссертационной работы является изучение формирования микросферических частиц TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ с развитой поверхностью и возможностью контроля размера, пористых характеристик, фазового состава, размера кристаллов TiO_2 без использования алкоксидов титана и структуронаправляющих агентов, определение адсорбционных свойств полученных материалов и возможности модификации их поверхности.

Задачи исследования

1. Изучить формирование микросферических частиц TiO_2 и смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ при использовании пероксидного метода. Изучить влияние растворителей, температуры пост-синтетической обработки на удельную поверхность, размер пор, фазовый состав и размер кристаллов TiO_2 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 TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученных пероксидным методом.

3. Изучить закономерности адсорбции ионов Pb^{2+} на границе раздела поверхности пористых микросфер TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и водных растворов свинца(II).

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

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Используемые реактивы

Все реактивы имели степень чистоты не ниже ХЧ («химически чистый»). Для исследования применяли следующие реактивы:

- Тетраэтилортосиликат (ТЭОС) (РЕАХИМ, Россия);
- Аммиак водный (25 % масс.) (РЕАХИМ, Россия);
- Пероксид водорода (28% масс.) (РЕАХИМ, Россия);
- Метанол (РЕАХИМ, Россия);
- Этанол (РЕАХИМ, Россия);
- Пропанол-1 (РЕАХИМ, Россия);
- Ацетат свинца трехводный (РЕАХИМ, Россия);
- Уксусная кислота (РЕАХИМ, Россия);
- Ацетат натрия (РЕАХИМ, Россия);
- Индикатор Арсеназо 3 (РЕАХИМ, Россия);
- HCl (РЕАХИМ, Россия);
- HNO₃ (РЕАХИМ, Россия);
- Толуол (РЕАХИМ, Россия);
- Хлороформ (РЕАХИМ, Россия);
- Гидрат оксисульфата титана (TiOSO₄·nH₂O), содержащий не более 17 % масс. серной кислоты (Alfa Aesar);
- Аминопропилтриметоксисилан (АПТМС) (Sigma Aldrich).

Метанол, этанол, пропанол-1 обладали очень низким содержанием воды, гидролиз растворенного в них ТЭОСа не происходит в течение 24 часов, поэтому спирты не подвергались процедуре осушения. Точное содержание TiOSO₄ в гидрате оксисульфата титана установлено гравиметрически. АПТМС использовался без предварительной перегонки.

2.2 Получение микросфер SiO₂-TiO₂ и TiO₂ пероксидным методом

Метод получил название пероксидного так как осаждение TiO₂ производилось из водного раствора его пероксокомплекса. Водный раствор пероксокомплекса титана был получен из нетоксичной, недорогой, не требующей специальных условий хранения неорганической соли – оксисульфата титана, содержащей 33,3 % масс. TiO₂. Прекурсором SiO₂ являлся тетраэтилортосиликат, гидролизующийся в водной фазе. С целью исследования условий получения на свойства материалов пероксидным методом было получено 3 образца SiO₂-TiO₂, отличающихся растворителями, использованными для тетраэтилортосиликата (Таблица 1).

Использовалась следующая методика синтеза:

Навеска 2,4 грамма (10 ммоль) оксисульфата титана была растворена в воде. После растворения к раствору было добавлено 10 мл водного раствора аммиака водного 25%, в результате чего выпадал осадок коллоидных частиц TiO₂. Осадок отмывался на центрифуге дистиллированной водой 6 раз от противоионов SO₄²⁻, NH₄⁺. К отмытому TiO₂ при охлаждении льдом по каплям был добавлен пероксид водорода 28% в количестве 10 мл. Осадок растворился с образованием оранжевого раствора пероксокомплекса титана. После этого рН раствора также при охлаждении доводился до 9,5 разбавленным аммиаком водным (концентрация 5%), а объем раствора до 100 мл дистиллированной водой. При данном значении рН раствор пероксокомплекса наиболее стабилен.

Спиртовой раствор тетраэтилортосиликата получен отдельно от водного раствора пероксокомплекса титана. Спиртовой раствор содержал 10 ммоль тетраэтилортосиликата (2,2 мл) и имел объем 100 мл. Было использовано 3 различных спирта (метанол, этанол, пропанол-1). Спирты имели очень низкое содержание воды, при помещении ТЭОСа в любой из спиртов гидролиз его визуально не наблюдался в течение 24 часов. По этой причине осушение спиртов не проводилось. Мольное соотношение Ti/Si в

реакционной смеси было равно 1 во всех случаях. Спиртовой раствор приливался при перемешивании к раствору пероксокомплекса титана. Немедленно происходило образование осадка, реакционная смесь была оставлена перемешиваться в течение 24 часов. После окончания реакции полученный материал был отмыт дистиллированной водой 6 раз и высушен под вакуумом в течение 6 часов при 50°C.

Таблица 1 – Список образцов SiO₂-TiO₂, полученных пероксидным методом

Название образца
SiO ₂ -TiO ₂ _Метанол
SiO ₂ -TiO ₂ _Этанол
SiO ₂ -TiO ₂ _Пропанол

Для получения пероксидным методом индивидуального TiO₂ к водному раствору пероксокомплекса добавлялся пропанол в количестве 100 мл, не содержащий тетраэтилортосиликата.

2.3 Изменение удельной поверхности полученных материалов при кипячении с обратным холодильником

Процедуре увеличения поверхности были подвергнуты образцы: TiO₂ и смешанного оксида SiO₂-TiO₂, полученные с использованием пропанола в качестве растворителя для ТЭОСа. Для увеличения удельной поверхности применялась процедура кипячения с обратным холодильником (рис. 4).

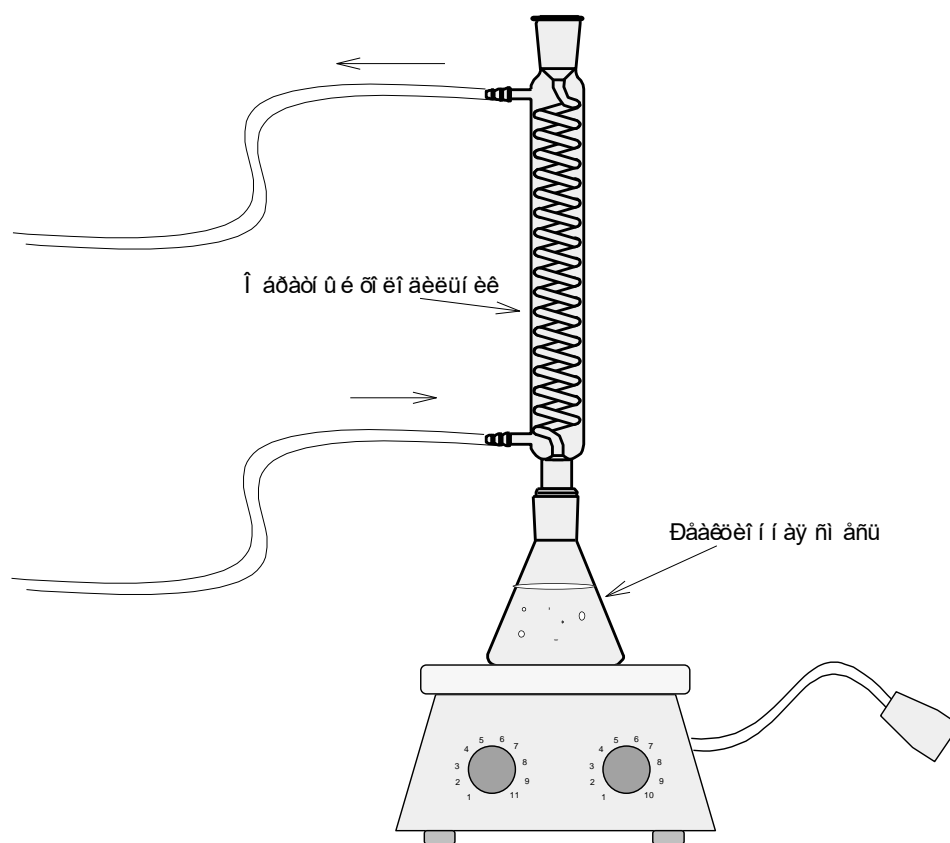


Рисунок 4 – Схема установки по увеличению удельной площади поверхности

Материал помещался в раствор вода – этанол в соотношении 1к1, объемом 60 мл, рН раствора доводится до 5 разбавленным раствором соляной кислоты (1М). Реакционная смесь была помещена в колбу, к которой был присоединен обратный холодильник, и при перемешивании кипятилась в течение 24 часов. Полученный материал отделен от раствора, промыт 6 раз дистиллированной водой, высушен. Далее, полученный материал подвергался 3 различным типам обработки: высушивался при температуре 50°C без прокаливания, прокаливался при температурах: 400°C и 700°C в течение 1 часа, скорость нагрева составляла 6,25°C/мин. Для сравнения также исследовались 2 непористых образца TiO_2 и смешанного оксида SiO_2-TiO_2 , прокаленных при 400°C (Таблица 2).

Таблица 2 – Характеристики образцов TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, прошедших процедуру увеличения поверхности и непористых образцов сравнения

Название	Растворитель ТЭОСа	Температура обработки
TiO_2 _непористый_400°C	пропанол-1	400°C
TiO_2 _пористый_50°C	пропанол-1	Не прокаленный
TiO_2 _пористый_400°C	пропанол-1	400°C
TiO_2 _пористый_700°C	пропанол-1	700°C
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _непористый_400°C	пропанол-1	400°C
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_50°C	пропанол-1	Не прокаленный
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_400°C	пропанол-1	400°C
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_700°C	пропанол-1	700°C

2.4 Изучение адсорбционного равновесия на границе раздела «адсорбент – водный раствор ацетата свинца(II)»

На основании значения рН точки нулевого заряда адсорбентов и диаграммы состояния системы $\text{Pb}^{2+}/\text{OH}^-$ [194] рН проведения адсорбции принято равным 5.

Эксперимент по адсорбции свинца проведен в изотермических условиях при температуре 298К. Кинетика адсорбции ионов Pb^{2+} изучена следующим образом: к 50 мл раствора ацетата свинца прибавлено 20 мг изучаемого материала, полученный золь был установлен на встряхиватель в течение 1 часа. Пробы отбирались через промежутки времени 15 минут и концентрация свинца в растворе измерялась фотометрически.

Для построения изотерм адсорбции серия растворов ацетата свинца с концентрациями Pb^{2+} равными 10, 25, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600 мг/л и объемом равным 25 мл были помещены в химические стаканы, в каждый стакан было помещено также 10 мг исследуемого материала, растворы были установлены на встряхиватель на 1 час. Буферные растворы не применялись, рН раствора во всех случаях имел значение 5.

Эксперимент по изучению зависимости адсорбционной емкости от значения pH проводился следующим образом: готовилась серия растворов Pb^{2+} концентрацией 500 мг/л, объемом 25 мл и значениями pH 1, 2, 3, 4, 5 к каждому раствору прибавлялось 10 мг образца сорбента, растворы устанавливались на встряхиватель на 1 час, после чего концентрация свинца измерялась фотометрически.

Концентрация ионов Pb^{2+} определялась фотометрически на спектрофотометре УФ-видимого света Shimadzu 2700 путем измерения оптической плотности окрещенного комплекса ионов Pb^{2+} с индикатором Арсеназо 3 в среде ацетатного буферного раствора, имеющего pH 4.8. Ацетатный буферный раствор был приготовлен путем растворения 3,7 г ацетата натрия и 1,31 мл ледяной уксусной кислоты в дистиллированной воде с доведением объема раствора до 250 мл. Раствор индикатора Арсеназо 3 с концентрацией 0,4 ммоль/л, был приготовлен путем растворения 31 мг индикатора в 100 мл дистиллированной воды. В качестве раствора сравнения использовался холостой опыт без ионов свинца. На основании измерений оптической плотности растворов свинца известных концентраций был построен калибровочный график в координатах «концентрация свинца – оптическая плотность» с коэффициентом корреляции 0,999. Измерение оптической плотности для каждой концентрации было проведено 3 параллелях.

Адсорбционная емкость материалов рассчитана по следующей формуле (5):

$$Q_{\text{рав}} = (C_0 - C_{\text{рав}}) * \frac{V}{m}, \quad (5)$$

где $Q_{\text{рав}}$ – это адсорбционная емкость образца при равновесной концентрации, мг/г⁻¹

C_0 – начальная концентрация ионов Pb^{2+} в растворе, мг/л

$C_{\text{рав}}$ – равновесная концентрация ионов Pb^{2+} , мг/л

V – объем раствора, л

m – масса адсорбента. г

Полученные данные были обработаны при помощи модель монослойной адсорбции Ленгмюра. Линейная форма уравнения Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{C_{\text{рав}}}{Q_{\text{рав}}} = \frac{C_{\text{рав}}}{Q_M} + \frac{1}{K \cdot Q_M}, \quad (6)$$

где Q_M адсорбционная емкость монослоя (максимальная адсорбционная емкость), мг/г

K – константа равновесия реакции адсорбции.

$$R_L = \frac{1}{1 + K \cdot C_{\text{рав}}}, \quad (7)$$

где R_L безразмерная величина фактора разделения.

Модель Фрейндлиха также была использована для аппроксимации полученных результатов. Линейная форма уравнения фрейндлиха имеет следующий вид:

$$\ln(Q_{\text{рав}}) = \ln(Kf) + \frac{1}{n} * \ln(C_{\text{рав}}), \quad (8)$$

Где:

Kf – адсорбционная емкость образца при концентрации адсорбата в растворе равной 1М, моль/г

n – константа, указывающая на возможность протекания процесса адсорбции, г/л

Эксперименты по регенерации сорбента проводились – в аналогичных условиях: к 25 мл раствора с концентрацией Pb^{2+} равной 500 мг/л прибавляли 10 мг сорбента, устанавливали на встряхиватель на 1 ч. После чего проводили измерение концентрации Pb^{2+} в растворе. Регенерация осуществлялась 0,1 М раствором ЭДТА в течение 30 мин. После регенерации сорбент отмывался дистиллированной водой 2 раза и подвергался следующему циклу адсорбции ионов свинца. Всего было изучено 5 циклов адсорбции.

2.5 Модификация поверхности оксидных материалов аминогруппами

В качестве модифицирующего агента, имеющего аминогруппы использовался аминопропилтриметоксисилан (АПТМС). Это вещество имеет алкоксидные группы $-O-CH_3$, которые вступают в реакцию с гидроксильными группами, находящимися на поверхности микросфер TiO_2 и SiO_2-TiO_2 с образованием связи $Si-O-Si$ и отщеплением метанола. Проведение модификации поверхности функциональными группами в среде, содержащей воду приводит к протеканию процессов гидролиза и конденсации молекул аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) между собой и как следствие образованию многослойного покрытия на поверхности неорганического субстрата. Проведение же процесса в безводной среде приводит к получению монослойного покрытия на поверхности неорганического субстрата. Во избежание побочных реакций процесс присоединения органических функциональных групп должен производиться в безводной среде. Схематично реакция может быть изображена следующим образом (рис. 5): АПТМС образует одну или две связи с поверхностными гидроксильными группами оксидного материала, образование 3 связей менее вероятно из-за стерических затруднений. Неприсоединившаяся к поверхности метокси группа подвергается гидролизу под действием влажности в воздухе.

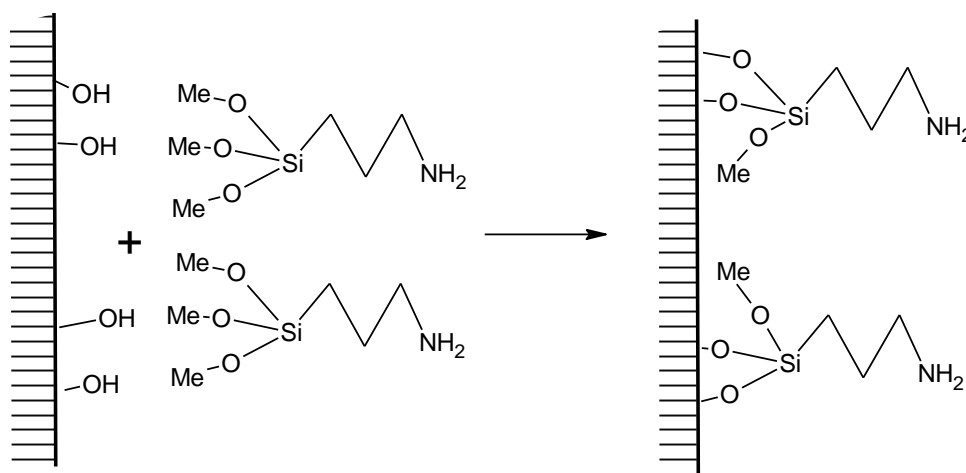


Рисунок 5 – Схема процесса присоединения аминопропилтриметоксисилана к поверхности частиц TiO_2 и SiO_2-TiO_2

В качестве субстратов для присоединения органических функциональных групп использовались 8 полученных неорганических материалов (6 из них были подвергнуты процедуре увеличения удельной поверхности, 2 других – непористые образцы, прокаленные при 400°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. Реакцию модификации аминогруппами 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. Полученные материалы отмыты от непрореагировавшего АПТМС на аппарате Сокслета хлороформом в течение 6 ч, высушены при температуре 50°C в течение 24 ч.

2.6 Методы исследования физико-химических свойств

2.6.1 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Применен сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 7001F с полевой эмиссией. Ускоряющее напряжение имеет величину 20 кВ. Для получения изображения использовались детекторы отраженных и вторичных электронов. Для предотвращения накопления заряда на образец напылен тонкий слой золота. Микроскоп оснащен элементным анализатором Oxford Instruments, основанным на принципе энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Данный метод анализа позволяет получить представление о морфологии, элементном составе исследуемого вещества. Увеличение сканирующего электронного микроскопа достигает 100000 раз. Пучок

электронов имеет диаметр порядка нескольких нанометров, такой же порядок имеет и разрешение сканирующего электронного микроскопа.

Просвечивающий электронный микроскоп Jeol JEM-2100F с термополевой пушкой на основе катода Шоттки и ускоряющим напряжением 200 кВ, имеет разрешение 0,19 нм. Пробоподготовка заключалась в распределении образца в этаноле при помощи ультразвука, нанесении на углеродную пленку, покрытую медной сеткой и последующем высушивании. Дифракция электронов была исследована на этом же приборе. Элементное картирование осуществлено при помощи приставки для энерго-дисперсионного анализа.

2.6.2 Низкотемпературная адсорбция азота

Проведена на приборе ASAP Micromeritics 2020. Газом адсорбатом является азот. Навеска образца для каждого измерения составляла 100 мг. Процессу измерения предшествовала стадия дегазация, предназначенная для удаления с поверхности образцов веществ, мешающих исследованию. Время дегазации составило 2 часа, температура дегазации составляла 100°C для непрокаленных образцов и образцов с присоединенными органическими фрагментами и 300°C для материалов, прокаленных при 400°C или 700°C. Низкотемпературная адсорбция азота проводилась при температуре – 196°C. В основу определения удельной поверхности положена модель многослойной адсорбции БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера). Определение объема микропор определено на основании модели Дубинина-Астахова, распределения мезопор по размерам производилось на основании модель БДХ, распределение микропор по размерам на основе модели Хорвата-Кавазое. Изотермы адсорбции азота были классифицированы согласно ИЮПАК [195] (рис. 6).

I тип имеет резкий подъем графика при низких относительных давлениях – он присущ микропористым материалам с небольшой внешней

поверхностью (поверхность вне микропор). Данные материалы могут иметь макропоры – на их наличие указывает подъем графика в области высоких давлений;

II тип не имеет резкого подъема при низких давлениях – он присущ материалам, не имеющим микропор и мезопор (т. н. непористые материалы). Эти материалы могут иметь макропоры;

III типом изотермы обладают непористые материалы, со слабым взаимодействием между газом – адсорбатом и адсорбентом;

IV – тип имеют материалы, не имеющие микропор, но обладающие мезопорами – на их наличие указывает петля гистерезиса при средних давлениях (примерно от 0,4 до 0,9 P/P_0);

V – тип имеют материалы со слабым взаимодействием между адсорбентом и адсорбатом, но имеющие мезопоры;

VI тип изотерм является весьма редким явлением и присущ материалам, на поверхности которых происходит послойная адсорбция азота – т. е. сначала заполняется 1 слой, после его полного заполнения – следующий.

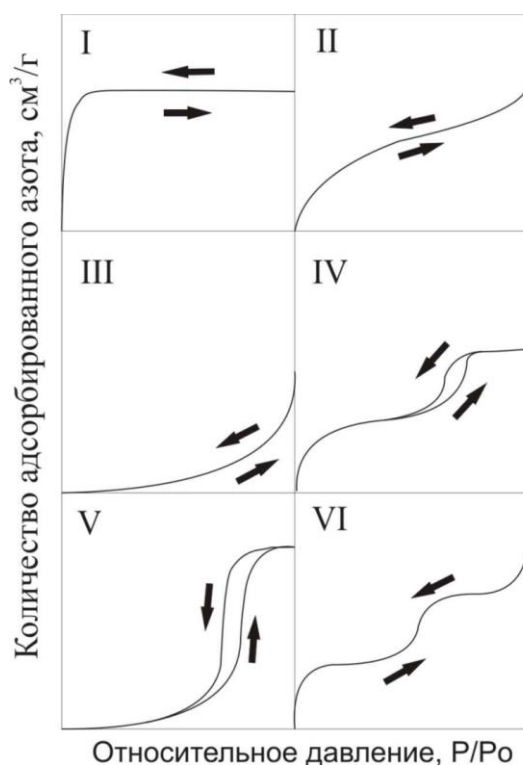


Рисунок 6 – Типы изотерм адсорбции газов на твердых телах

2.6.3 Порошковый рентгенофазовый анализ

Применена для определения фазового состава и размера кристаллов анатаза и рутила в структуре материалов. Осуществлена на приборе Rigaku Ultima IV. Источником излучения служил медный анод, использующий излучение электронного перехода меди $K\alpha$ (длина волны 0.154 нм), ускоряющим напряжением электронов равным 20 кВ, и минимальным шагом $2\theta = 0.0001$ градус. Размер кристаллов определен по уравнению Шеррера,

$$\text{где: } d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

где:

d – средний размер определенной грани кристалла;

K – постоянная Шеррера;

λ – длина волны рентгеновского излучения;

β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах);

θ – угол дифракции (брэгговский угол).

Значение ширины на полувысоте для определения размера кристалла анатаза взято для пика, соответствующего грани анатаза $\{101\}$, расположенного на угле 2θ , равном 25° . Для определения размера кристалла рутила взято соответствующее значение для пика соответствующего грани рутила $\{110\}$, расположенного на угле 2θ , равном 30° . Скорость регистрации графика порошковой рентгеновской дифракции составила $2^\circ/\text{мин}$.

2.6.4 Термоаналитические исследования

Осуществлено с целью установления фазовых переходов, процессов окисления на приборах Netzsch STA Jupiter 449C, оборудованным держателем TG/DTA и совмещенным с масс-спектрометром Aeolos QMS 403C (п.3.1.4) и Netzsch STA Jupiter 449F1, оборудованным держателем TG/DSC (прочие пункты). Образец помещался в платиновый тигель, нагрев

производился от 25°C до 1000°C со скоростью 10°/мин, поток продувочного газа составил 40 мл/мин. Навеска материала для исследования составила 5 – 7 мг. Базовая линия регистрировалась для тигля без образца и вычиталась из полученных кривых TG и DTA/DSC.

2.6.5 ИК-спектроскопия

Использована для установления наличия определенных химических связей в структуре материалов. Осуществлена на приборе Shimadzu IRAffinity, оборудованным интерферометром Майкельсона и использующим преобразование Фурье, с диапазоном измерения от 400 см⁻¹ до 4000см⁻¹. Разрешение прибора составило 4 см⁻¹, количество сканов – 40. Образец в виде порошка фиксировался на «таблетке» из сухого бромида калия – вещества, обладающего высоким коэффициентом пропускания в диапазоне измерения. Регистрации спектра предшествовала регистрация базовой линии, проводившаяся для чистого бромида калия без изучаемого материала. Навеска изучаемого материала имеет массу 2 мг.

2.6.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Применена для исследования поверхностного состава и химического окружения атомов. Использована система SPECS, оснащенная полусферическим анализатором энергии электронов Phoibos. Прибор использует радиацию перехода K α атома Mg (энергия электронов = 1253.6eV).

2.6.7 Спектроскопия УФ-видимого диапазона

Использовано для определения концентрации ионов свинца в растворах. Проводились на приборе Shimadzu UV-vis 2700, двухлучевом спектрометре, имеющем спектральный диапазон 185 – 850 нм. Прибор оснащен двумя различными приставками, предназначенными для изучения жидких и твердых (порошкообразных образцов). Источниками излучения служат две лампы – вольфрамовая галогенная лампа накаливания и дейтериевая лампа, переключение между ними осуществлялось при 320 нм. Оптический путь для кювет для исследования жидких образцов составляет 10 мм, материал кювет – кварцевое стекло Suprasil.

2.6.8 Измерение точки нулевого заряда

Осуществлено с помощью системы Zetasizer Nano ZS90 определения дзета-потенциала и электрофоретической подвижности методом Лазерного Доплеровского Микроэлектрофореза, и определения абсолютной молекулярной массы методом Статического Рассеяния Света.

Для определения pH раствора использовался pH – метр Sartorius с хлорсеребряным индикаторным электродом. Центрифугирование осуществлялось при помощи центрифуги лабораторной HERMLE Z383.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Изучение влияния растворителя на размер микросфер $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, и высокотемпературной обработки на фазовые переходы в их структуре.

3.1.1 Морфология и удельная поверхность. Изучение зависимости размеров сфер от применяемого растворителя

Оксидные материалы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, были получены пероксидным методом с использованием 3 различных растворителей для тетраэтилортосиликата (метанола, этанола, пропанола), каждый из этих образцов был подвергнут температурной обработке при различных температурах: 50°C (сушка без прокаливания), прокален при 500°C , 1000°C , в течение 1 часа. Микрофотографии полученных материалов приведены на рисунке 7.

При замене одного спирта, использованного в качестве растворителя для ТЭОСа на другой размер частиц смешанного оксида возрастает с возрастанием длины углеродной цепочки спирта. Аналогичные выводы были сделаны ранее другими исследовательскими группами [196, 197]. В основе этого явления лежит различная полярность растворителя. Если в случае использования метанола в качестве растворителя для ТЭОСа средний диаметр сферических частиц составляет 150 – 200 нм, в случае использования этанола средний диаметр возрастает до 250 – 300 нм, а в случае применения пропанола-1 он увеличивается уже до 600 – 700 нм. Прокаливание даже до температуры 1000°C незначительно влияет на размеры частиц. Метод синтеза позволяет получать сферы заданного размера.

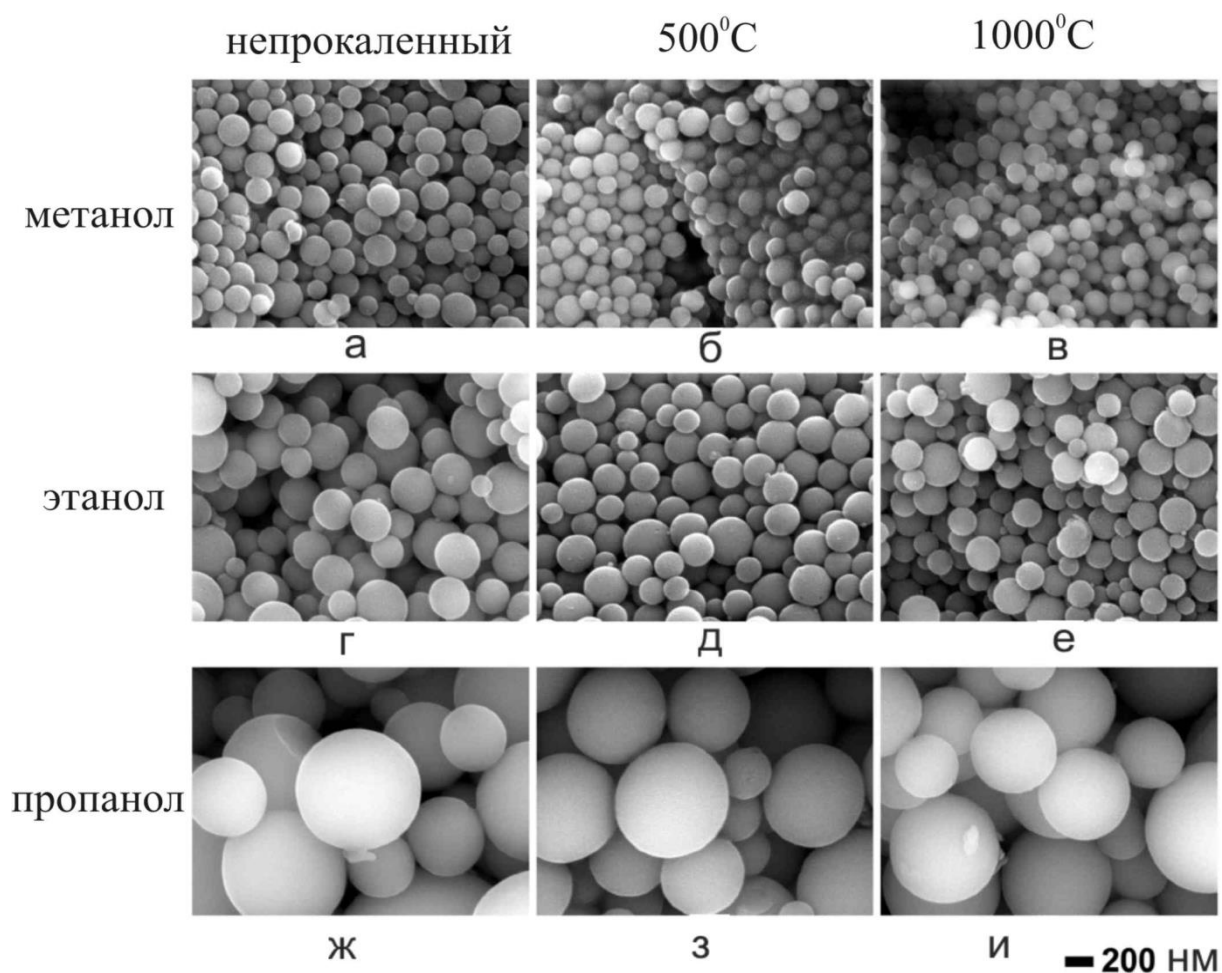


Рисунок 7 – Микрофотографии сфер SiO₂-TiO₂ а), б), в) – полученные с использованием метанола в качестве растворителя для ТЭОСа; г), д), е) – полученные с использованием этанола; ж), з), и) полученные с использованием пропанола. а), г), ж) – непрокаленные; б), д), з) – прокаленные при 500⁰С; в), е), и) – прокаленные при 1000⁰С

При помощи приставки Oxford instruments для элементного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был определен элементный состав полученных смешанных оксидов. Было установлено, что мольное соотношение элементов Si/Ti в частицах смешанных оксидов близко эквимолярному соотношению этих элементов в реакционной смеси (1 к 1). Это указывает на то, что скорости реакций образования TiO₂ и SiO₂ выравниваются в процессе пероксидного метода получения материалов и косвенно подтверждает равномерное распределение элементов Ti и Si в объеме полученных материалов. Контролируя соотношение Si/Ti в

реакционной смеси можно добиться желаемого состава получаемого материала.

Следующим шагом явилось определение удельной поверхности полученных материалов. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для полученных образцов приведены ниже (рис. 8). Были выбраны прокаленные при 500°C материалы так как они имеют меньше примесей и лучше представляют структуру материала по сравнению с непрокаленным материалом

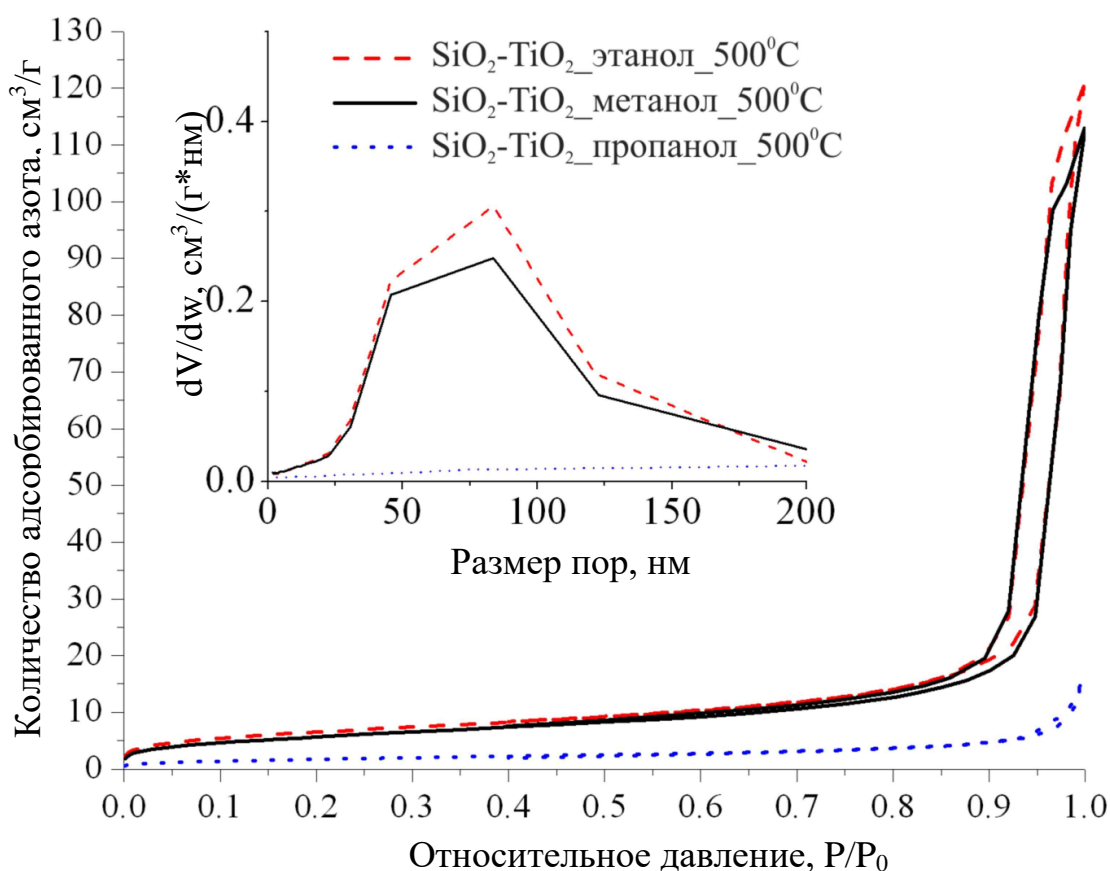


Рисунок 8 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах смешанных оксидов, прокаленных при 500 °С: включение) распределение мезо- и макропор по размерам

Форма изотерм для образцов, полученных с использованием метанола и этанола, по классификации IUPAC относится к типу IV, так как не имеет резкого подъема в области низких давлений и имеет петлю гистерезиса.

Данный тип изотерм свойственен для материалов, не имеющих микропор, но содержащих мезо – и/или макропоры. Форма петли гистерезиса указывает на наличие крупных мезопор и макропор. Изотерма для материала, полученного с использованием пропанола, не имеет петли гистерезиса и относится к типу II – этот тип изотерм присущ непористым материалам, не имеющим мезо и микропор. Резкий подъем изотермы при высоких давлениях указывает на наличие макропор. Поры, имеющиеся в данных материалах скорее всего представляют собой пространство между сферическими частицами смешанного оксида [195]

Полученные перосидным методом материалы обладают достаточно низкой удельной поверхностью ($V_{уд}$), с возрастанием диаметра сфер $V_{уд}$ уменьшается в несколько раз (Таблица 3). Принимаем допущение, что полученные сферические частицы являются непористыми и имеют ровную поверхность, которое можно подтвердить путем математических расчетов. Вычисляем теоретическую $V_{уд}$ для такого материала на основании математической формулы для площади сферы. Значения сравниваются в таблице. Можно отметить, что с повышением температуры термообработки $V_{уд}$ уменьшается для различных образцов в 1,5 – 3 раза.

Таблица 3 – Площадь удельной поверхности $V_{уд}$ микросфер SiO_2-TiO_2

Материал	Средний диаметр сфер, нм	$V_{уд}$ расчетное, m^2/g	$V_{уд}$ экспериментальное по БЭТ, m^2/g		
			Непрокаленный	Прокаленный при $500^{\circ}C$	Прокаленный при $1000^{\circ}C$
SiO_2-TiO_2 _метанол	175	10.2	28	19	18
SiO_2-TiO_2 _этанол	275	6.5	28	19	23
SiO_2-TiO_2 _пропанол	650	2.8	27	5	8

Теоретически рассчитанные значения удельной поверхности для непористых сферических частиц заданного диаметра меньше экспериментально измеренных значений в 2 – 3 раза. Это позволяет предположить наличие неровной поверхности у сферических частиц, полученных материалов и отсутствие у них внутренней пористости.

3.1.2 Исследование термостабильности фазового состава методами ИК- и РФЭ-спектроскопии.

Исследования на ИК-Фурье спектрометре и рентгеновском фотоэлектронном спектрометре позволили установить структуру распределения элементов в объеме образцов смешанных оксидов. Спектрометрические методы показали, что атомы титана и кремния в смешанных оксидах равномерно распределены в объеме частиц и происходит образование фазы смешанного оксида, который характеризуется наличием связей Si–O–Ti.

Ниже приведены ИК-спектры оксидов SiO₂-TiO₂, полученных пероксидным методом (рис. 9,10). На ИК-спектре образца, полученного с метанолом мы видим связь O–H, которая имеет полосу на 1650 см⁻¹. Связь N–H имеет полосу поглощения, находящуюся на волновых числах 1400 – 1430 см⁻¹. Все эти полосы после прокаливания при 500°C или исчезают полностью или значительно уменьшаются, что говорит о потере образцами воды, гидроксильных групп и связанного на поверхности аммиака. Полосы поглощения на волновых числах 1000 – 1100 см⁻¹, обладающие высокой интенсивностью на ИК-спектрах соответствуют вибрациям связей Si–O–Si силикатной матрицы. ИК-спектры материалов содержат характерную полосу поглощения на волновых числах 920 – 960 см⁻¹. Эта полоса относится к колебаниям связи Si–O–Ti. В случае непрокаленных смешанных оксидов полоса на 920 – 960 см⁻¹ имеет значительно большую интенсивность и по

отношению к полосам поглощения связи Si–O–Si, чем в случае прокаленных материалов.

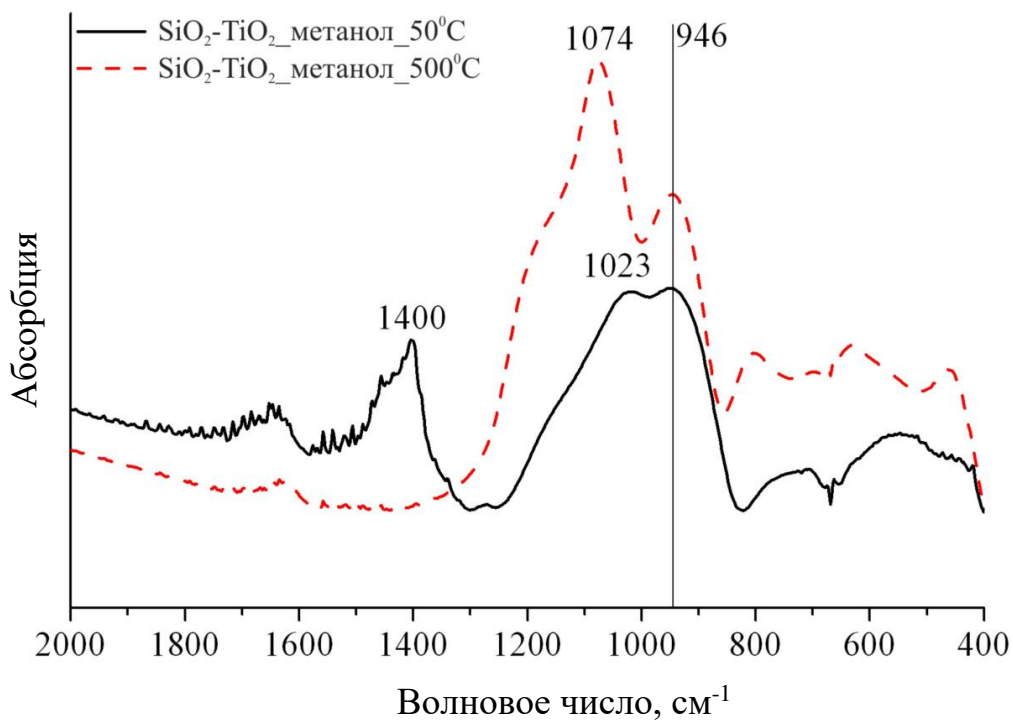


Рисунок 9 – ИК-спектры поглощения образца SiO₂-TiO₂_метанол

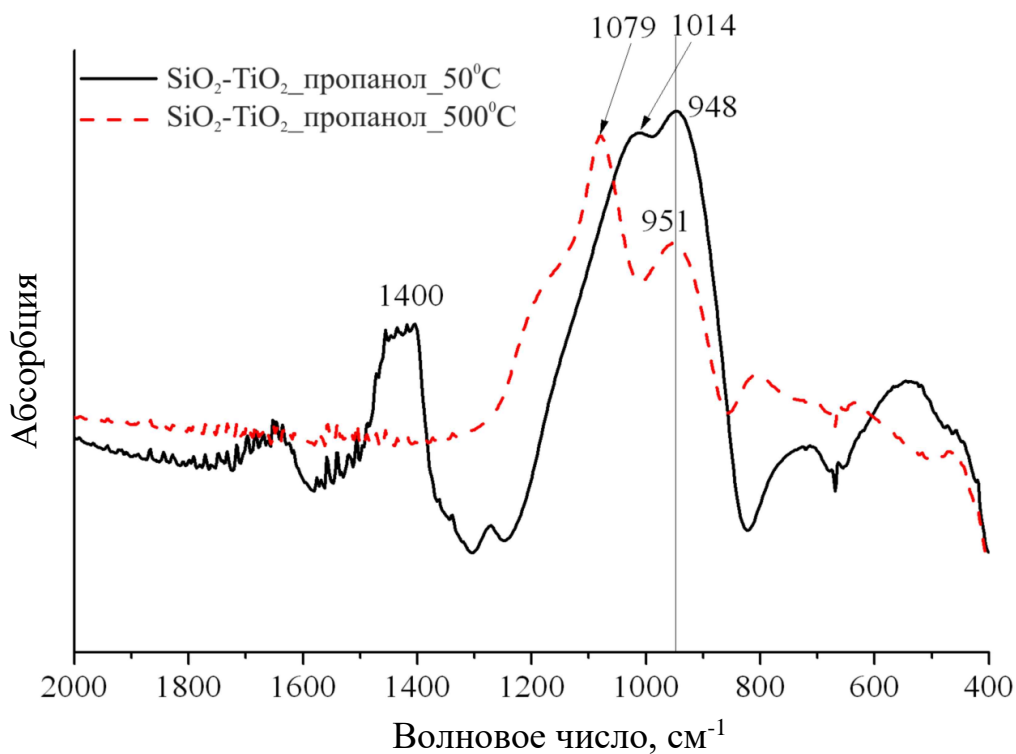


Рисунок 10 – ИК-спектры поглощения образца SiO₂-TiO₂_пропанол

При прокаливании материалов при температуре 500°C интенсивность полосы поглощения связи Si–O–Ti уменьшается, в то время как возрастают относительные интенсивности полос поглощения, соответствующие индивидуальным оксидам: SiO₂ (около 1050 см⁻¹ и ок. 800 см⁻¹) и TiO₂ (ок. 600 см⁻¹). Этот факт указывает на то, что высокотемпературная обработка вызывает разделение фазы смешанного оксида на две отдельные оксидные фазы.

Для более детального изучения поверхностной структуры материалов был применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) – выбраны 2 образца, прокаленных при 500°C. Так как метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяет исследовать только поверхностные слои материалов, то данные полученные на его основе отличаются от данных, полученных другими методами. В данном случае данные РФЭС свидетельствует о том, что поверхностный состав материалов отличается от состава в объеме. И, если, по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) объемное атомное соотношение элементов Si/Ti близко к единице, то по данным XPS, поверхностный слой обогащен кремнием. Соотношение Si/Ti для поверхности материалов составляет 6,2 и 4,4 для материалов, полученных с использованием метанола и пропанола соответственно. Аналогичные результаты были получены ранее другими исследовательскими группами. Данные элементного анализа поверхности методом РФЭС приведены в Таблице 4.

Таблица 4 – Поверхностное содержание элементов по данным РФЭС

Образец	O, ат%	Ti, ат%	Si, ат%
SiO ₂ -TiO ₂ _метанол_500°C	57,0	6,0	37,0
SiO ₂ -TiO ₂ _пропанол_500°C	56,0	8,1	35,9

Спектры орбитали 1S кислорода для этих материалов приведены ниже. Разложение спектра в программе CASA XPS позволяет выявить 3 пика,

каждый из которых соответствует нахождению атома кислорода в определенном атомном окружении. Пик, обладающий наибольшей интенсивностью и энергиями электронов 532,3 – 532,4 эВ по литературным данным соответствует включению кислорода в связи Si–O–Ti [125]. Меньшие пики, имеющие энергии 530,0 – 530,6 и 535,0 – 535,3 соответствуют кислороду в связях Ti–O–Ti и Si–O–Si соответственно (рис.11).

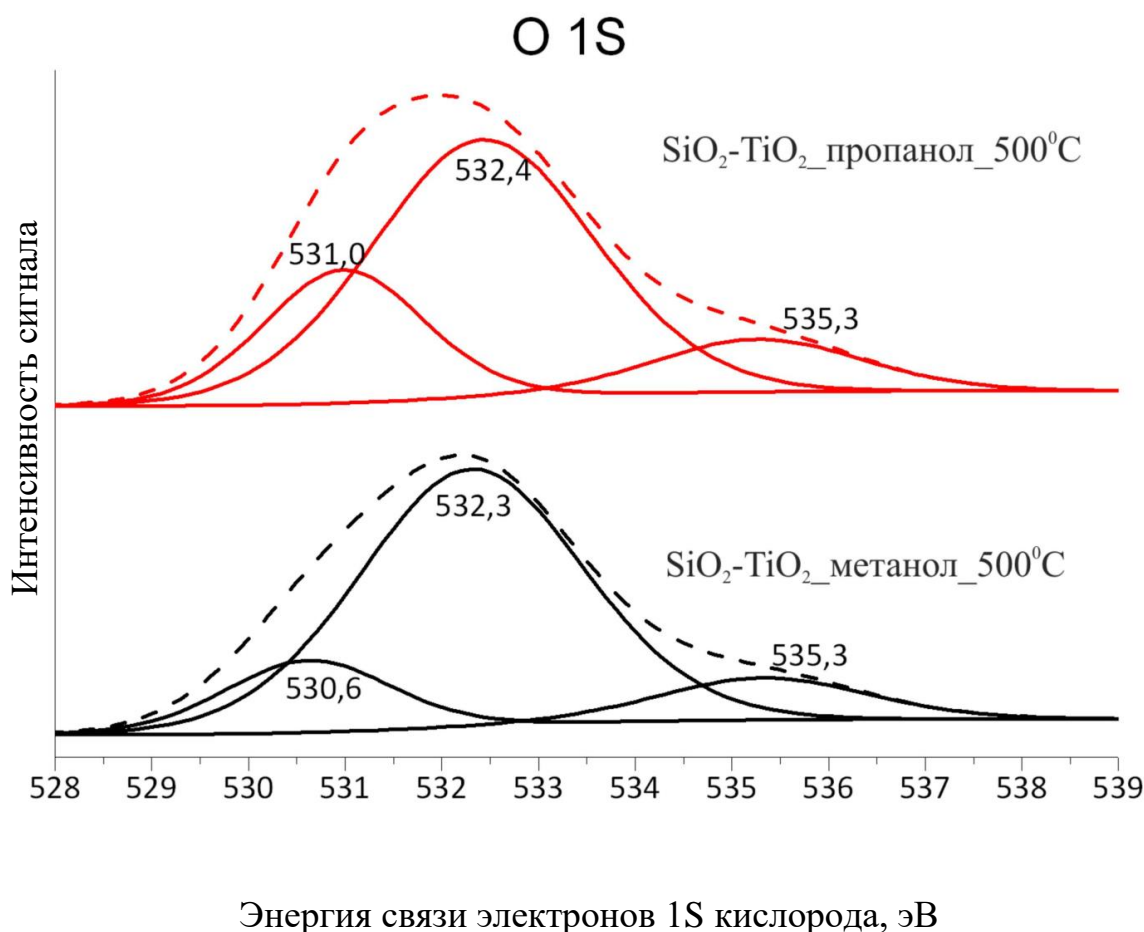


Рисунок 11 – РФЭ-спектры непористых образцов смешанного оксида, полученных с использованием метанола и пропанола в качестве растворителя

На основании этих данных можно сделать вывод, что и после прокаливания материалов при 500°С в нем преобладает фаза смешанного оксида с более низким количественным содержанием отдельных оксидных фаз – SiO₂ и TiO₂. По площадям пиков можно вычислить соотношение оксидных фаз в образцах (Таблица 5):

Таблица 5 – Содержание различных оксидных фаз в поверхностном слое $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ по данным РФЭС

Образец	Ti–O–Ti, %	Si–O–Ti, %	Si–O–Si, %
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _метанол_500°C	23	61	16
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пропанол_500°C	31	54	15

Спектрометрические данные свидетельствуют о преобладании фазы смешанного оксида в структуре материала $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Приблизительная полуколичественная оценка состава на основании метода РФЭС говорит о том, что более 50% атомов кислорода образуют связи Si–O–Ti. Метод ИК – спектроскопии отмечает процесс разделения оксидных фаз после термообработки при 500°C, однако доля смешанного оксида остается значительной. Все это говорит в пользу высокой термической стабильности структуры смешанного оксида.

3.1.3 Изучение фазовых переходов методом рентгенофазового анализа

Этим методом исследования были изучены непористые оксиды состава $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, прокаленные при 500°C, 700°C и 1000°C в течение 1 часа. После прокаливания при 500°C все материалы не проявляют признаков наличия кристаллических фаз. При увеличении температуры до 700°C на спектрах материалов появляются небольшие пики фазы анатаза, свидетельствующие о начале процесса кристаллизации диоксида титана (рис. 12).

Размер кристаллов, определенный методом Шеррера по ширине пика ($2\Theta=25^\circ$) на полувысоте имеет величину от 3 до 7 нм для разных образцов. Эта величина соответствует 10 – 20 атомным слоям кристаллической решетки анатаза. Заметим, что кристаллическая фаза анатаза является метастабильной для диоксида титана. При нагревании выше 450°C TiO_2 переходит в фазу рутила.

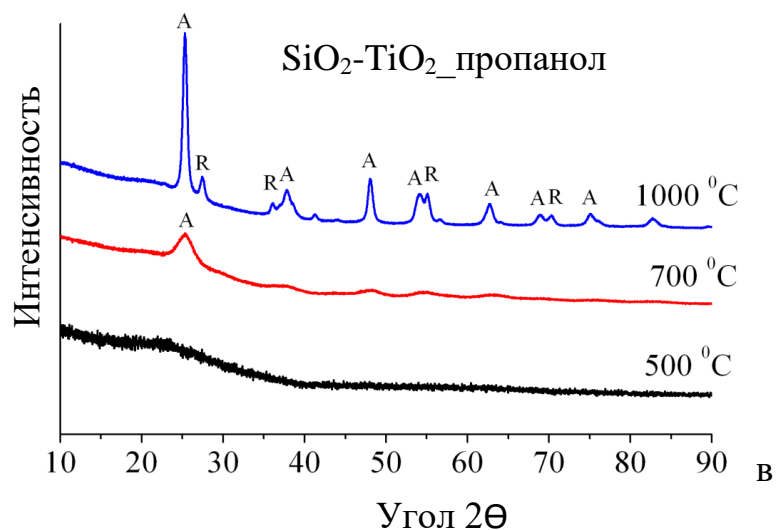
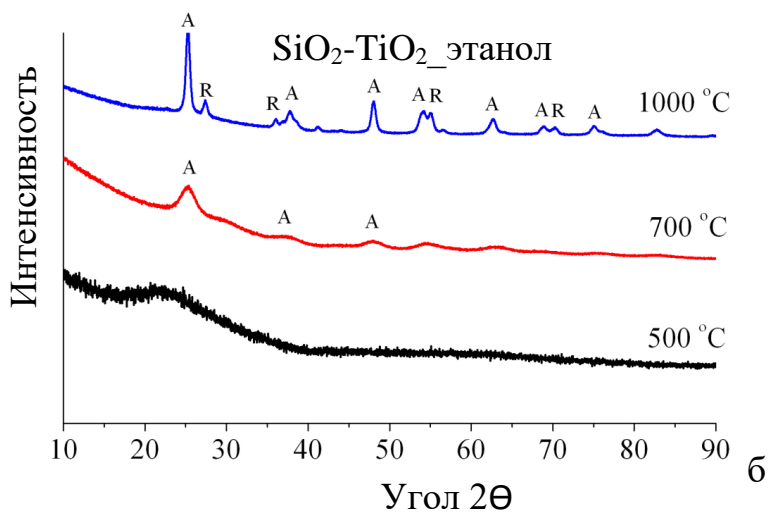
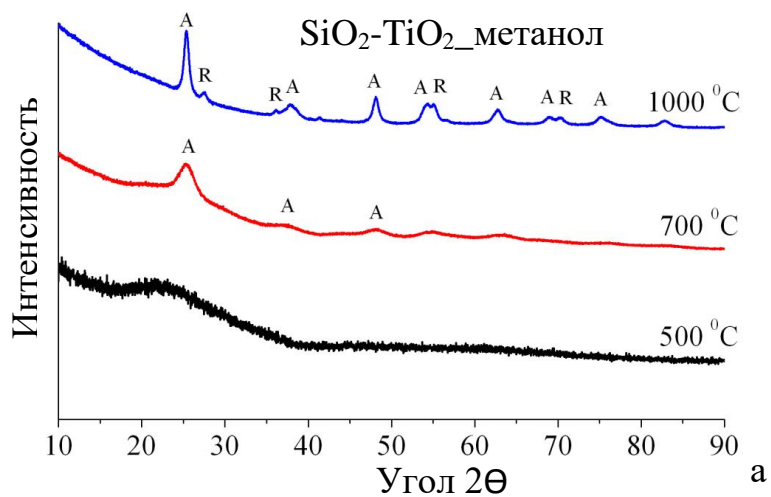


Рисунок 12 – Графики рентгеновской дифракции образцов SiO₂-TiO₂, прокаленных при температурах 500°C, 700°C, 1000°C. Растворитель: – а) метанол, б) этанол. в) пропанол-1

Материалы, прокаленные при 1000°C обладают большей кристаллическостью. Размер кристаллов анатаза возрастает до 12 – 15 нм. Также появляется фаза рутила, доля которой составляет от 4.7% для образца, полученного с метанолом до 19,1 % для образца, полученного с этанолом (Таблица 6). Фаз кристаллического диоксида кремния не обнаружено ни в одном из образцов.

Таблица 6 – Размеры кристаллов в непористых микросферах SiO₂-TiO₂, прокаленных при различных температурах

Образец	Размер кристаллов анатаза, нм	Размер кристаллов рутила, нм	Доля рутила, масс %
SiO ₂ -TiO ₂ _метанол_700°C	4	–	0
SiO ₂ -TiO ₂ _этанол_700°C	7	–	0
SiO ₂ -TiO ₂ _пропанол_700°C	3	–	0
SiO ₂ -TiO ₂ _метанол_1000°C	12	15	4.7
SiO ₂ -TiO ₂ _этанол_1000°C	15	15	19.1
SiO ₂ -TiO ₂ _пропанол_1000°C	14	14	16.8

Эти данные свидетельствуют о значительном замедлении процесса кристаллизации в смешанном оксиде в сравнении с индивидуальным диоксидом титана, который начинает кристаллизоваться при температуре 100°C при получении его золь – гель методом. Переход же индивидуального TiO₂ в фазу рутила осуществляется при температурах около 450°C, что значительно ниже, чем в случае исследуемых смешанных оксидов.

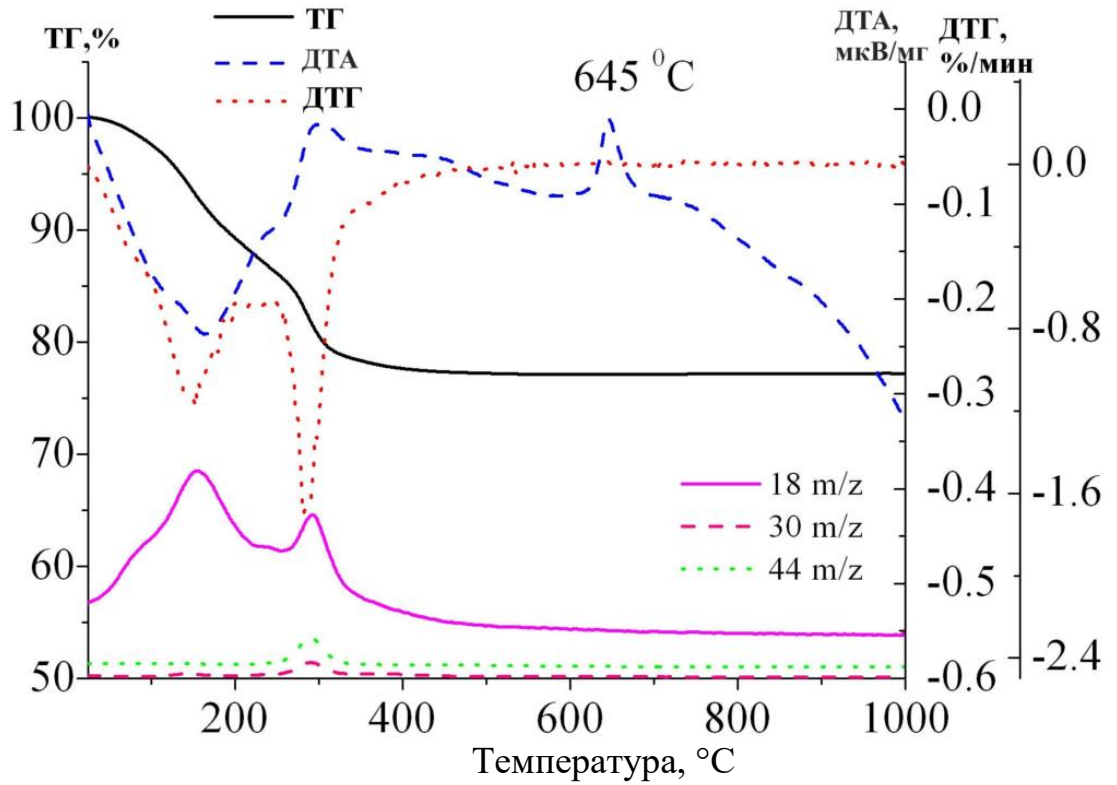
Затрудненная кристаллизации диоксида титана является следствием равномерного распределения его в аморфной матрице диоксида кремния. Это подтверждает данные спектроскопических исследований, установивших образование фазы смешанного оксида с присущими ей связями Si–O–Ti, и свидетельствует о термостабильности структуры смешанного оксида и, в

частности, фотокаталитически активной фазы анатаза в них. Подбор температуры прокаливания дает возможность получать материалы с заданным фазовым составом и контролируемым размером кристаллов, стабильными при высоких температурах.

3.1.4 Установление температуры фазового перехода методом термического анализа (ТГ-ДТА)

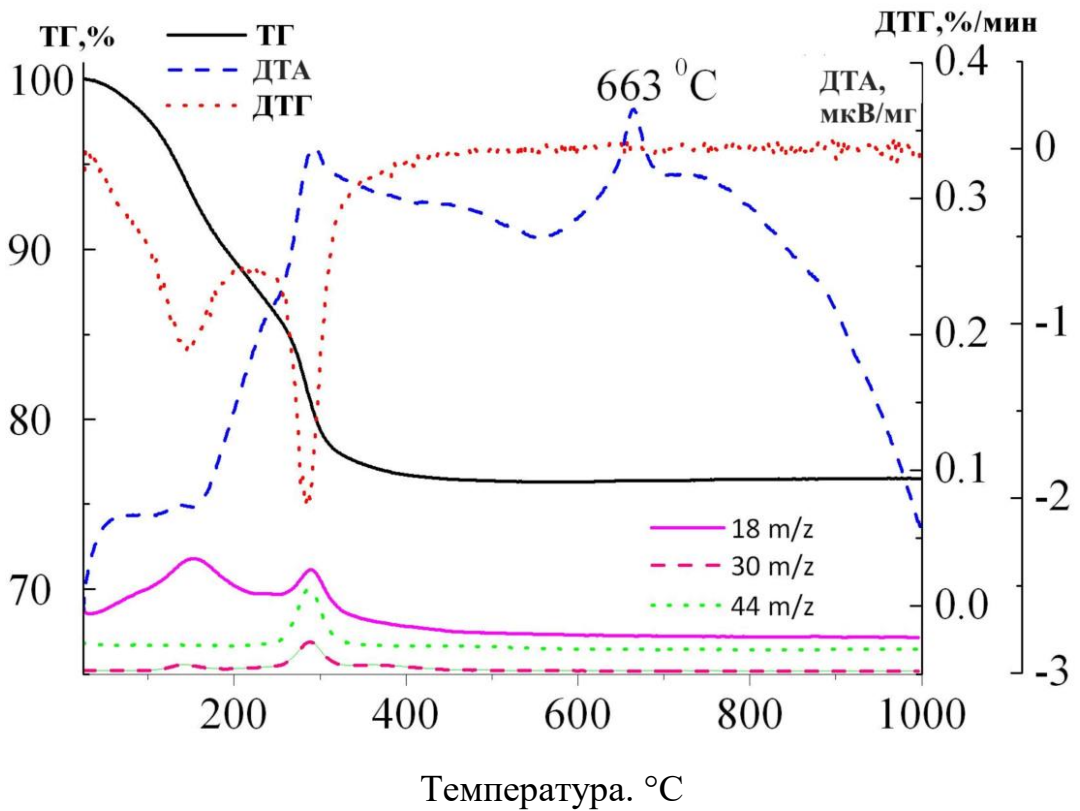
Начало процесса кристаллизации TiO_2 можно наблюдать на кривой теплового эффекта (ДТА) термоаналитического исследования. Для 3 различных образцов смешанного оксида, можно наблюдать положительный тепловой эффект при температурах 650 – 670°C, никакого изменения массы при этой температуре не происходит, это дает возможность сопоставить его с процессом кристаллизации TiO_2 . Кроме этого термоаналитическое исследование позволило отождествить фазы потери массы смешанного оксида с газообразными продуктами разложения. Материалы, полученные пероксидным методом, имеют большое количество связанной воды, также в их структуре присутствуют алкоксидные группы не полностью прореагировавшего ТЭОСа и связанный растворитель. Потеря массы образцами в процессе термоаналитического исследования образцов составляет 23 – 26% и протекает в 2 стадии. Это становится более очевидным при рассмотрении кривой ДТГ – производной потери массы по времени – она имеет 2 ярко выраженных пика. Для идентификации продуктов разложения материалов применено масс – спектрометрическое исследование газообразных продуктов. В качестве наиболее информативных газообразных продуктов разложения материалов выбраны H_2O , CO_2 и NO – этим соединениям соответствуют соотношения масса/заряд 18, 44 и 30 соответственно, которые приведены на графике термоаналитического исследования.

SiO₂-TiO₂_метанол



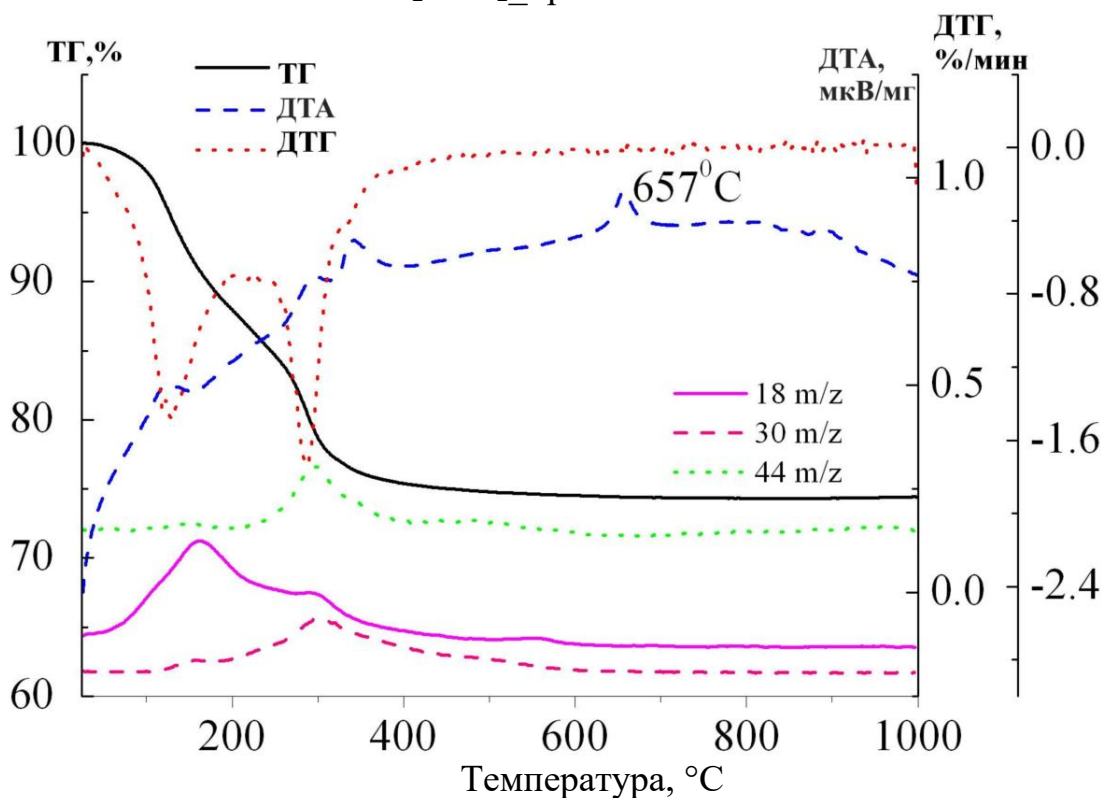
а

SiO₂-TiO₂_этанол



б

SiO₂-TiO₂_пропанол



в

Рисунок 13 – Кривые ТГ, ДТА, ДТГ и масс спектры для образцов SiO₂-TiO₂, Растворитель: – а) метанол б) этанол в) пропанол-1

Первая стадия потери массы начинается при температуре 25°C и заканчивается около 200°C. Соответствующий этой стадии разложения масс-спектр включает интенсивный пик с соотношением масса/заряд 18 (H₂O), соотношения 44 (CO₂) и 30 (NO) слабо выражены на масс-спектре, кривая теплового эффекта имеет глубокий минимум.

Вторая стадия потери массы образцами начинается при температуре 200°C и заканчивается около 400°C, кривая теплового эффекта имеет выраженный максимум. Соответствующий этой стадии масс-спектр включает помимо 18 массы (H₂O) также 44-ю (CO₂) и 30-ю (NO) массы, что указывает на окисление связанной органики и аммиака. Потеря массы после 400°C очень незначительна – около 1% (рис. 13).

Термоаналитические исследования образцов говорят о том, что процесс кристаллизации диоксида титана в фазу анатаза начинается при температуре

650 – 670°C. Для удаления органики достаточно провести термообработку при 400°C.

3.1.5 Исследование процесса кристаллизации методом ПЭМ-ВР

Метод просвечивающей электронной микроскопии был использован для изучения процесса кристаллизации и исследования: распределения элементов в структуре материалов. Для данного исследования были выбраны два образца, прокаленных при 500°C и полученных с использованием метанола и пропанола в качестве растворителей ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _метанол_500°C и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пропанол_500°C). В обоих случаях морфология материалов сферическая. Метод дифракции электронов (SAED) указывает на аморфный характер материалов, подтверждая данные порошковой рентгеновской дифракции. В то же время для этих образцов просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения позволяет различить в структуре материалов отдельные небольшие участки, на которых начинается процесс кристаллизации TiO_2 . Эти кристаллические «островки», включенные в аморфную матрицу, имеют размеры порядка нескольких нанометров и включают несколько атомных слоев кристаллической структуры с расстоянием между слоями около 3 ангстрем, что соответствует параметрам кристаллической структуры анатаза (рис. 14).

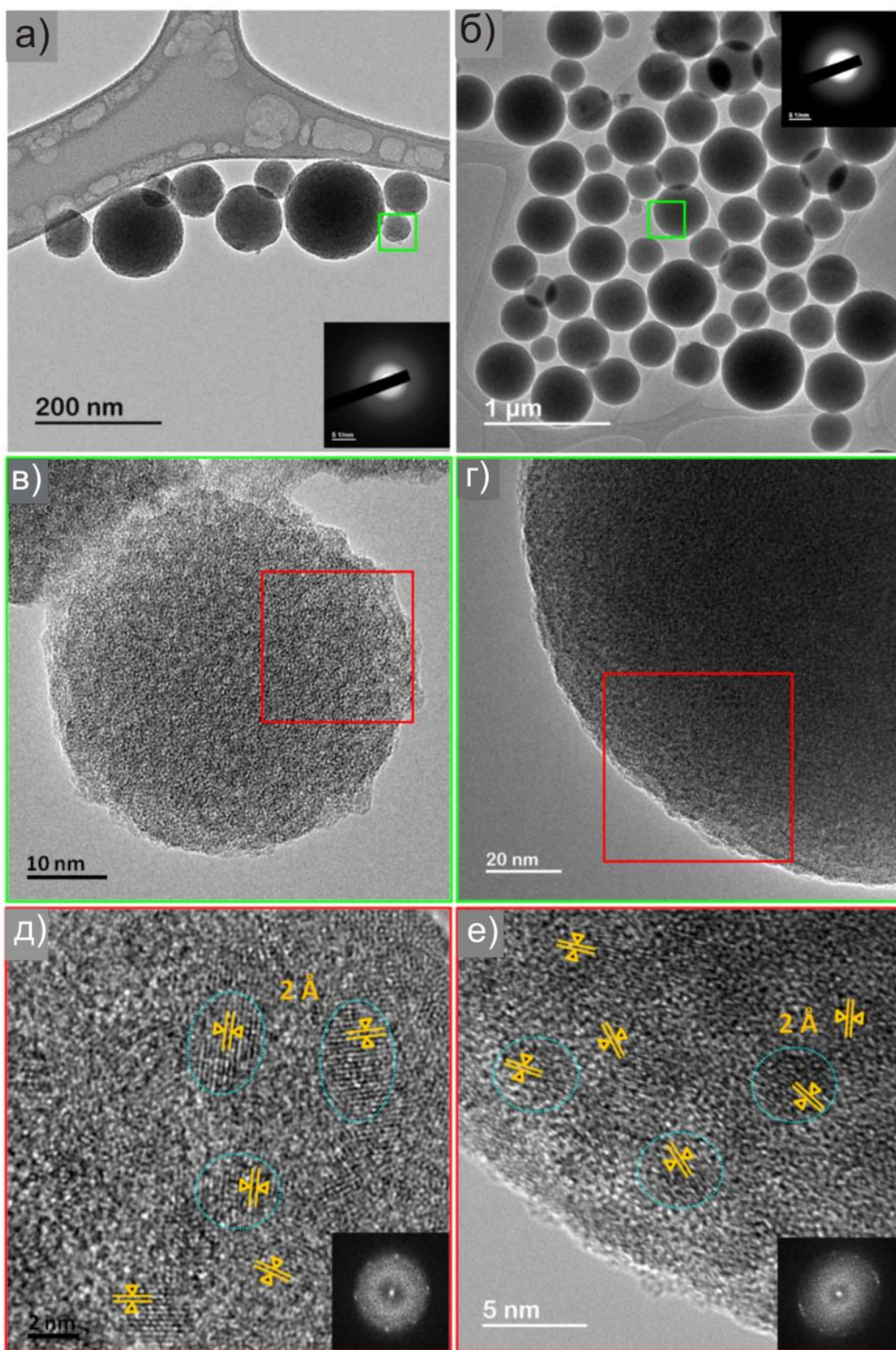


Рисунок 14 – Микрофотографии ПЭМ
 а), в), д) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _метанол_500°C, б), г), е) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пропанол_500°C

Распределение частиц по размерам определено с использованием просвечивающего электронного микроскопа. Очевидно, что образец, полученный с метанолом имеет значительно меньший размер сфер (рис. 15).

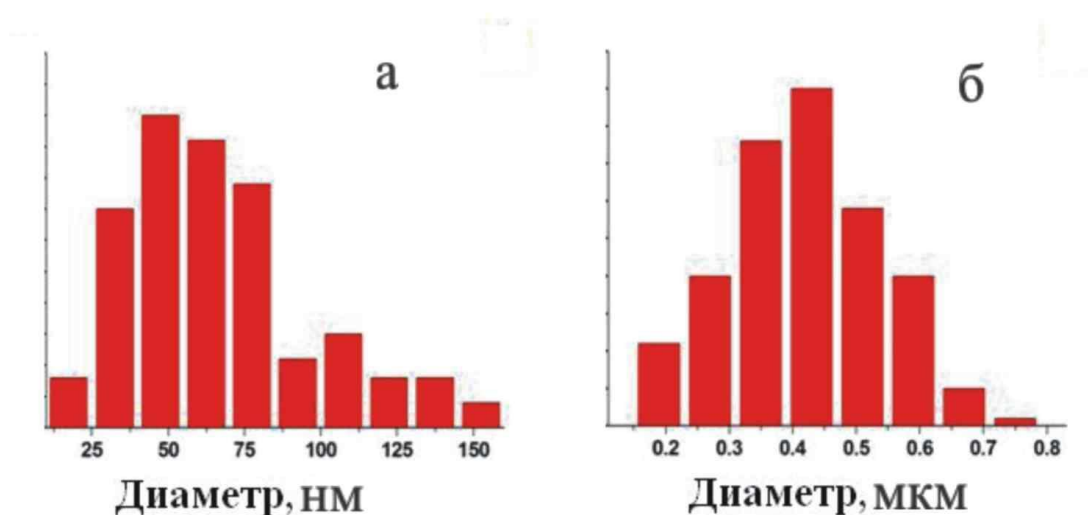


Рисунок 15 – Распределение по размерам частиц а) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _метанол_500°C, и б) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пропанол_500°C

Картирование, позволяет установить равномерное и гомогенное распределение элементов – кремния и титана в структуре материалов (рис. 16). Это находится в тесной связи с результатами, полученными другими методами исследований: со спектрометрическими методами, установившими наличие связей Si-O-Ti и, как следствие, фазы смешанного оксида, с методами порошковой рентгеновской дифракции и термоанализа, установившими затрудненную кристаллизацию диоксида титана, находящегося в аморфной матрице смешанного оксида.

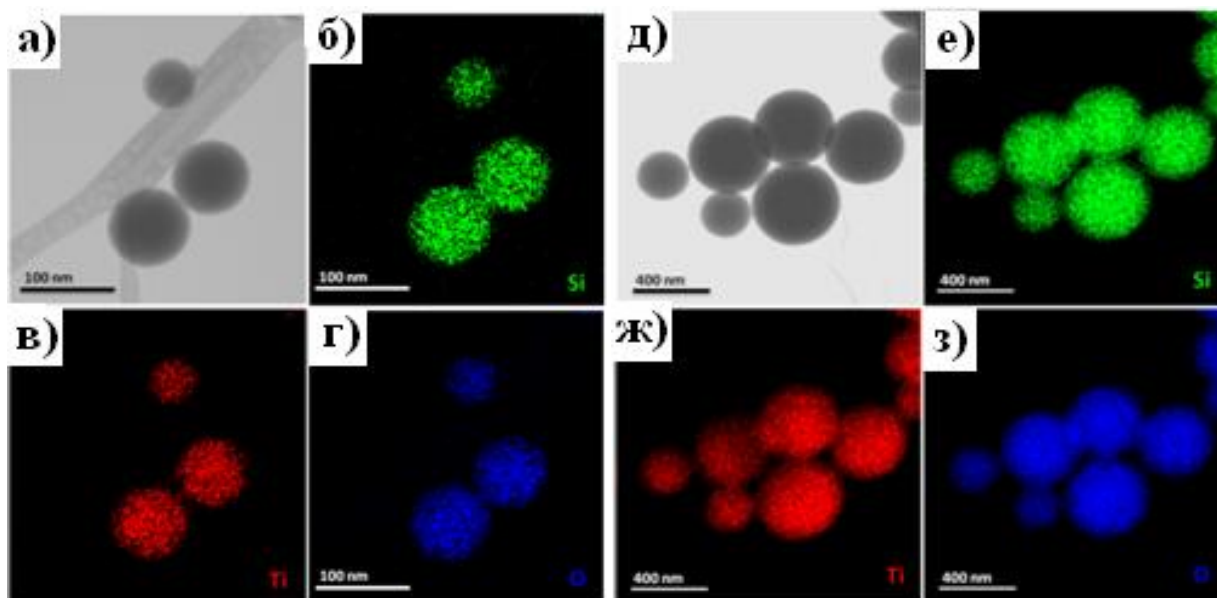


Рисунок 16 – Распределение элементов по методу картирования на ПЭМ. а), б), в), г) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _метанол_500°C, д), е), ж), з) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пропанол_500°C

3.1.6 Выводы по влиянию растворителя и температуры прокаливания на физико-химические свойства микросфер $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Вышеприведенные исследования показывают, что пероксидный метод позволяет получать оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в виде микросфер. Средний диаметр сферических частиц контролируется растворителем, используемым для ТЭОСа в пределах от 175 нм до 650 нм. Установлено, что в структуре материала $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ преобладает фаза смешанного оксида, включающая связи Si-O-Ti и обладающая высокой стабильностью фазового состава при высоких температурах. Образование фазы смешанного оксида подтверждено методами ИК – спектроскопии, РФЭС, просвечивающей электронной микроскопии и косвенно методами порошковой рентгеновской дифракции и термического анализа. Вместо алкоксидов – дорогих, токсичных и сложных в обращении химических соединений пероксидный метод позволяет использовать в качестве прекурсоров нетоксичные, недорогие и не требующие сложных условий хранения неорганические соли титана, синтез материалов протекает при температуре 298 К.

3.2 Исследования пористых материалов TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

3.2.1 Зависимость морфологии и удельной поверхности от температуры прокаливания

Процедуре увеличения поверхности были подвергнуты образцы: TiO_2 и смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученные с использованием пропанола в качестве растворителя для ТЭОСа. Полученные материалы были отмыты, высушены под вакуумом при 50°C . После сушки материал был поделен на 3 части: одна осталась непрокаленной, вторая была прокалена при 400°C в течение 1 ч, третья была прокалена при 700°C в течение 1 ч.

Микрофотографии непрокаленных образцов демонстрируют сферическую морфологию обоих материалов. В случае смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ размеры частиц больше, чем для индивидуального TiO_2 . Эту особенность можно объяснить тем, что скорость гидролиза тетраэтилортосиликата значительно ниже, чем скорость осаждения TiO_2 из пероксокомплекса. Более низкая скорость реакции приводит к росту более крупных частиц. Различия касаются и поверхности материалов: в случае смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ поверхность сфер выглядит ровной в пределах разрешения микроскопа, в случае же TiO_2 поверхностная структура сфер напоминает агломерат более мелких кристаллических образований, имеющих размеры порядка 10 нанометров. (рис. 17) После прокаливания при температурах 400°C и 700°C внешний вид материалов меняется незначительно – происходит уменьшение размеров сфер.

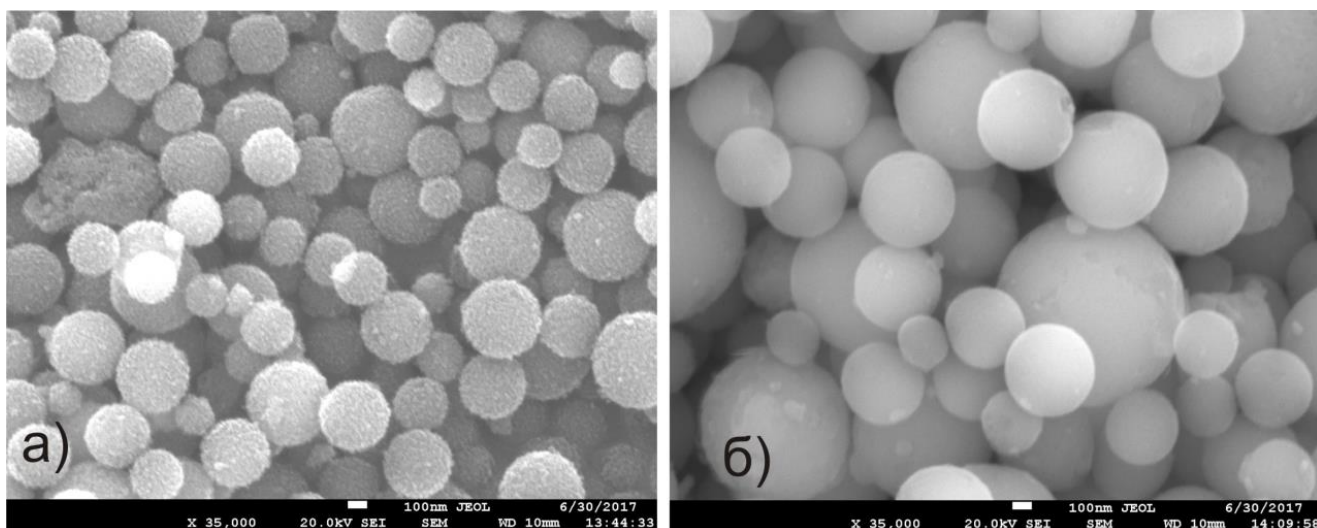


Рисунок 17– Микрофотографии пористых микросферических частиц: а) TiO_2 _пористый_50°C б) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_50°C

Низкотемпературная адсорбция азота наглядно демонстрирует значительное увеличение удельной поверхности в процессе кипячения с обратным холодильником (приблизительно в 30 раз) по сравнению с непористыми образцами (Таблица 7).

Таблица 7 – Удельная поверхность и пористость образцов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Тип материала	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_{\text{внешняя}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{Г}$
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _непористый	16	16	–
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_50°C (непрокаленный)	503	93	0.170
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_400°C	418	176	0.140
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_700°C	81	67	0.020

Изотермы адсорбции азота на пористых образцах смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ до и после термической обработки приведены на рисунке. Изотерма адсорбции N_2 на непрокаленных сферах имеет тип 1 согласно классификации ИЮПАК, свойственный для микропористых материалов, не имеющих мезопор. Подъем изотермы в областях высоких относительных давлений свидетельствует о наличии макропор (более 50 нм), которые

вероятнее всего являются пространствами между сферическими частицами. Удельная поверхность материала имеет значение 503 м²/г. После прокаливания материала при 400°С форма изотермы меняется незначительно, что указывает на сохранение материалом микропористой структуры. Удельная поверхность уменьшается до 418 м²/г. Термообработка при 700°С приводит к потере большей части микропор. Тип изотермы меняется на 2й, согласно классификации ИЮПАК он присущ материалам, не имеющим микропор и мезопор, происходит значительное уменьшение удельной поверхности до 81 м²/г. подъем изотермы на высоких давлениях сохраняется (рис. 18).

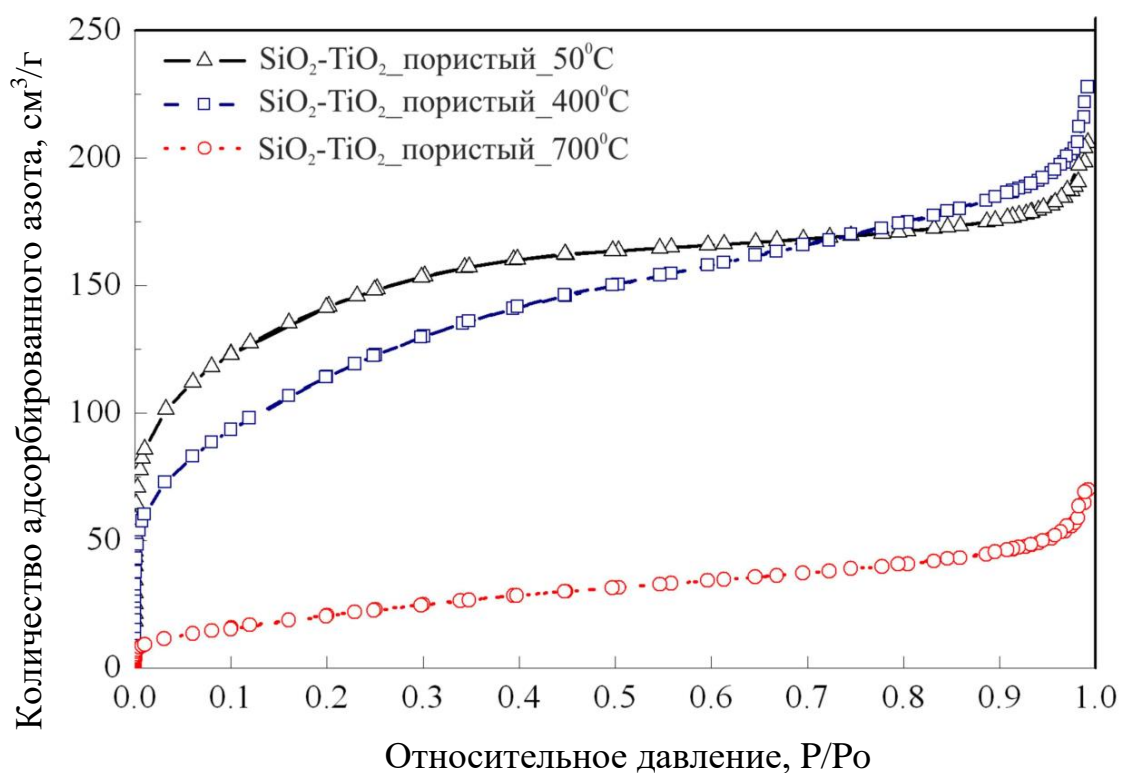


Рисунок 18 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на пористых образцах смешанного оксида SiO₂-TiO₂

Термостабильность смешанного оксида позволяет ему сохранять развитую поверхность и микропористость до температуры 400°С. Графики распределения микропор по размерам приведены на следующем рисунке. Наибольший объем микропор имеет непрокаленный образец. После

термообработки при 400°C объем микропор падает на 20%, но остается очень значительным, после прокаливания при 700°C объем микропор составляет около 10% от первоначального. В процессе термообработки меняется только общий объем пор, средний размер пор остается одинаковым. Распределение микропор по размерам во все случаях имеет мономодальное распределение с максимумом на 0,5 нм (рис. 19). Вероятнее всего, микропоры представляют собой пространства между первичными коллоидными частицами, имеющими размеры 2 – 4 нм, из которых состоят наблюдаемые на микроскопе сферы размерами 500 – 700 нм (см пункт 1.4.7 Механизм формирования микросферических частиц в растворе при их получении пероксидным методом).

Метод T-plot позволяет на основании изотермы низкотемпературной адсорбции азота вычислить внешнюю поверхность материала $S_{\text{внешняя}}$ (поверхность за пределами микропор). Ее доля резко увеличивается после термообработки при 700°C (Таблица 7).

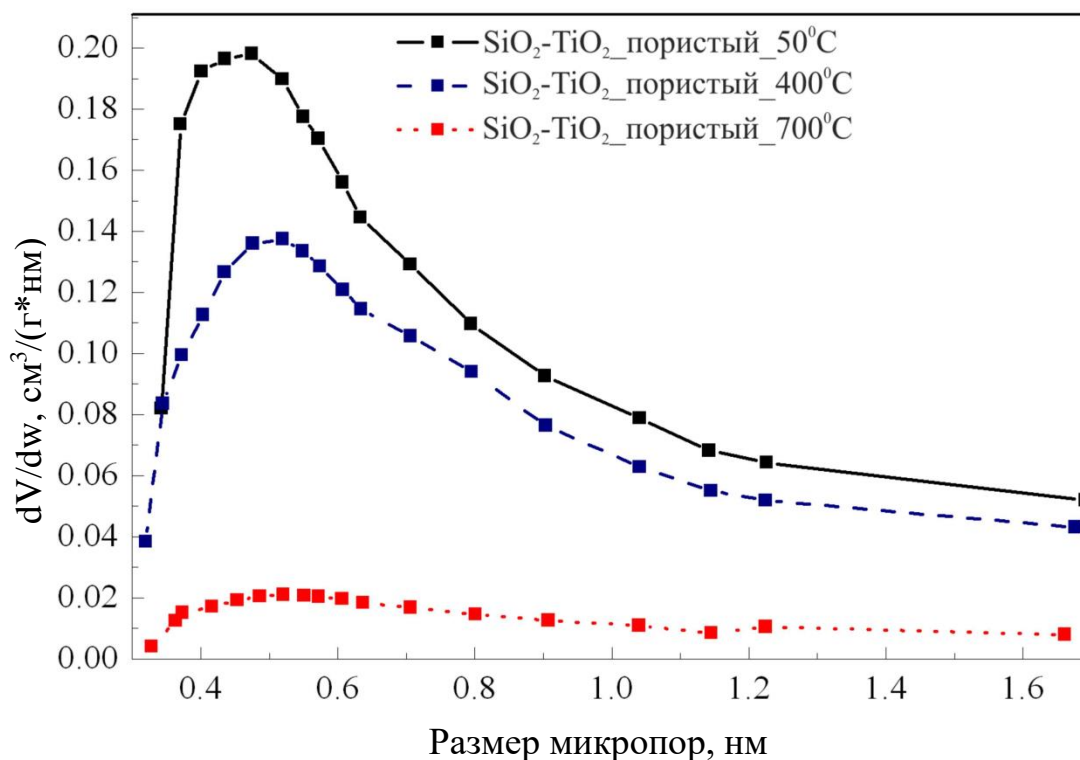


Рисунок 19 – Распределение микропор по размерам в пористых образцах оксида SiO₂-TiO₂

Для образца TiO_2 также происходит 30 кратное увеличение удельной поверхности после процедуры рефракса. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах пористого TiO_2 приведены ниже. Изотерма адсорбции азота на непрокаленном образце TiO_2 _пористый_50°C представляет собой по классификации ИЮПАК – комбинацию типа 1 – на это указывает резкий ее подъем при низких давлениях и типа 4 – наличие петли гистерезиса. Этот материал обладает и большим объемом микропор и имеет мезопоры, подъем изотермы при высоких давлениях указывает на наличие макропор. Удельная поверхность материала равна 487 м²/г (таблица) близкое к аналогичному значению для SiO_2 - TiO_2 . Для сравнения приведено аналогичное значение для непористого материала, равное 14 м²/г (Таблица 8).

Таблица 8 – Удельная поверхность и объем пор образцов TiO_2

Название материала	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г
TiO_2 _непористый	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

Характер изменения параметров TiO_2 при проведении температурной обработки значительно отличается от SiO_2 - TiO_2 . Можно отметить, что TiO_2 отличается меньшей термостабильностью структуры так как при прокаливании при 400°C изотерма преобразуется в тип 4 (рис. 20). Происходит уменьшение удельной поверхности в 3 раза до 163 м²/г, объем микропор падает в 4 раза, но объем мезопор даже слегка увеличивается. В свободном TiO_2 , не затрудненном силикатной матрицей активно протекают процессы упорядочения структуры, в результате чего количество аморфной фазы уменьшается – это приводит к потере микропористости.

Термообработка при 700°C приводит к дальнейшему уменьшению удельной поверхности, объема микро – и мезопор.

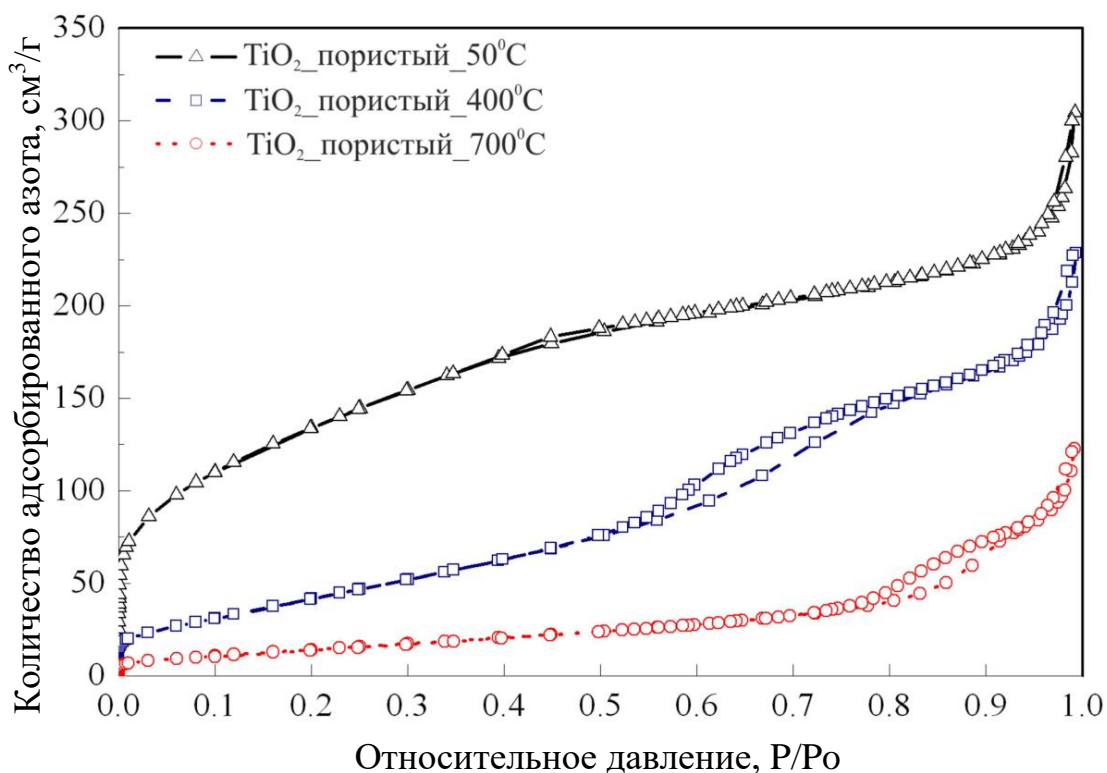


Рисунок 20 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на пористых образцах TiO₂

Распределение по размерам микропор образцов TiO₂ имеет мономодальный характер с максимумом, находящимся на 0,5 нм, образцы после прокаливания уже при 400°C имеют низкий объем микропор (рис. 21). Одинаковый со смешанным оксидом размер микропор указывает на схожий механизм формирования частиц TiO₂ в растворе, включающий нуклеацию и агрегацию первичных коллоидных частиц в наблюдаемые на микроскопе сферы.

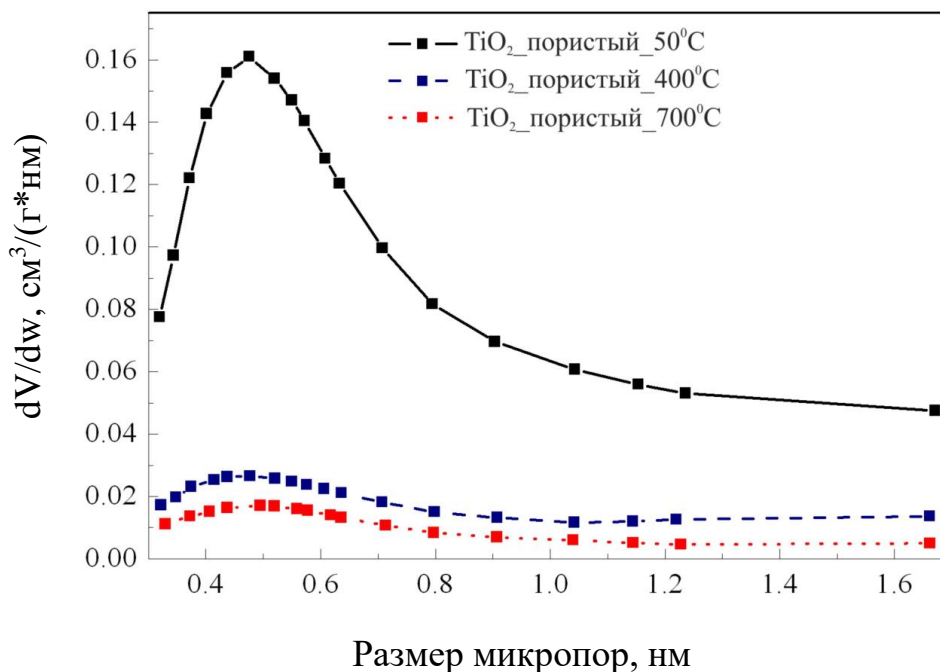


Рисунок 21 – Распределение микропор по размерам в пористых образцах TiO₂

Размер мезопор напротив, демонстрируют значительный рост при увеличении температуры термообработки. Их размер увеличивается с 2 нм для непрокаленных до 11 нм для прокаленных при 700°C (рис. 22). Мезопоры в данном случае представляют собой пространства между растущими кристаллическими образованиями. Общий объем мезопор значителен.

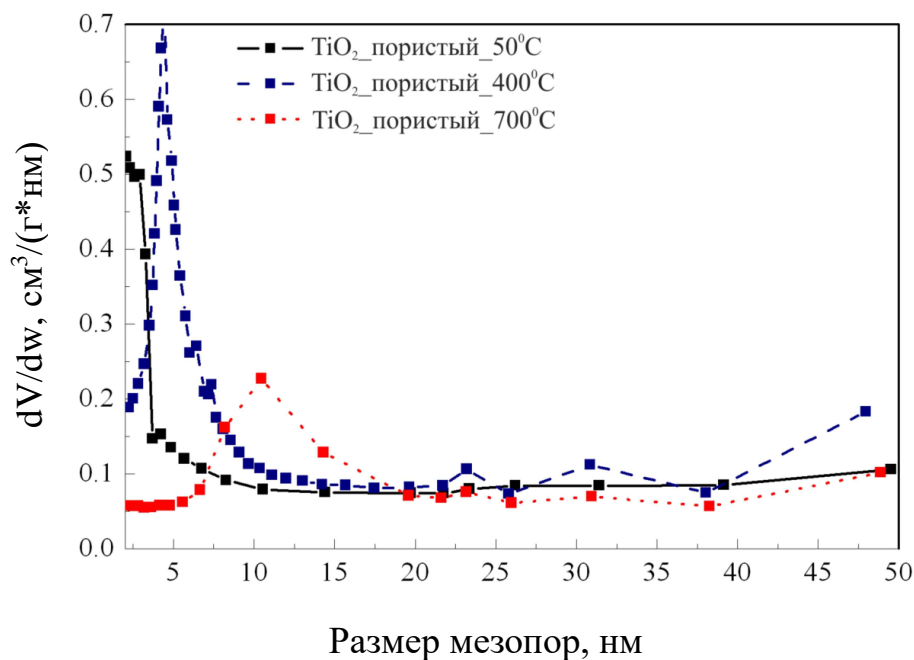


Рисунок 22 – Распределение мезопор по размерам в пористых образцах TiO₂

3.2.2 Изучение термостабильности фазового состава методами ИК- и РФЭ- спектроскопии

ИК-спектры образцов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ свидетельствуют о гомогенном распределении атомов Ti и Si в объеме образцов и образовании фазы смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. На рисунке приведены ИК-спектры двух образцов смешанного оксида и для сравнения на нем же приведен ИК-спектр SiO_2 , полученного методом Штобера. Широкая полоса поглощения на $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям связи O–H. Полоса поглощения на 3200 см^{-1} , наблюдаемая на спектре образца $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ пористый_50°C является суперпозицией колебаний связей O–H и N–H. Это говорит о том, что в непрокаленном образце помимо воды содержится также большое количество адсорбированного аммиака. После прокаливания эта полоса поглощения исчезает, так как аммиак удаляется из структуры материала. Деформационные колебания связи O–H проявляются на 1634 см^{-1} , связи N–H на 1402 см^{-1} , последняя полоса присутствует только на ИК-спектре непрокаленного материала. Асимметричные валентные колебания связи Si–O–Si в чистом SiO_2 имеют полосу поглощения 1108 см^{-1} с плечом в районе 1200 см^{-1} . Внедрение атомов титана в структуру диоксида кремния приводит к искажению его структуры, результатом чего является смещение полосы поглощения ассиметричных валентных колебаний связи Si–O–Si в сторону меньших волновых чисел. Полоса поглощения на волновых числах $940 - 960 \text{ см}^{-1}$ соответствует или вибрациям группы Si–OH или связей Si–O–Ti. В случае силанольных групп данная полоса имеет низкую интенсивность, что видно на графике SiO_2 . В случае же смешанного оксида основной вклад в интенсивность полосы делает связь Si–O–Ti, в результате чего интенсивность ее значительно повышается и становится сравнимой с содержанием фазы SiO_2 (рис. 23). Интересной особенностью является наличие полосы на 800 см^{-1} на ИК-спектре SiO_2 – полоса относится к симметричной валентной

вибрации циклической структуры Si–O–. Внедрение гетероатомов в структуру диоксида кремния приводит к исчезновению данной полосы, на спектре непрокаленного смешанного оксида она отсутствует [198]. Присутствие полосы поглощения на 800 см^{-1} на ИК-спектре прокаленного при 400°C смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ пористый 400°C указывает на частичное разделение фазы смешанного оксида на отдельные оксидные фазы при прокаливании. В целом можно сказать, что поведение пористого не отличается от непористого материала при прокаливании.

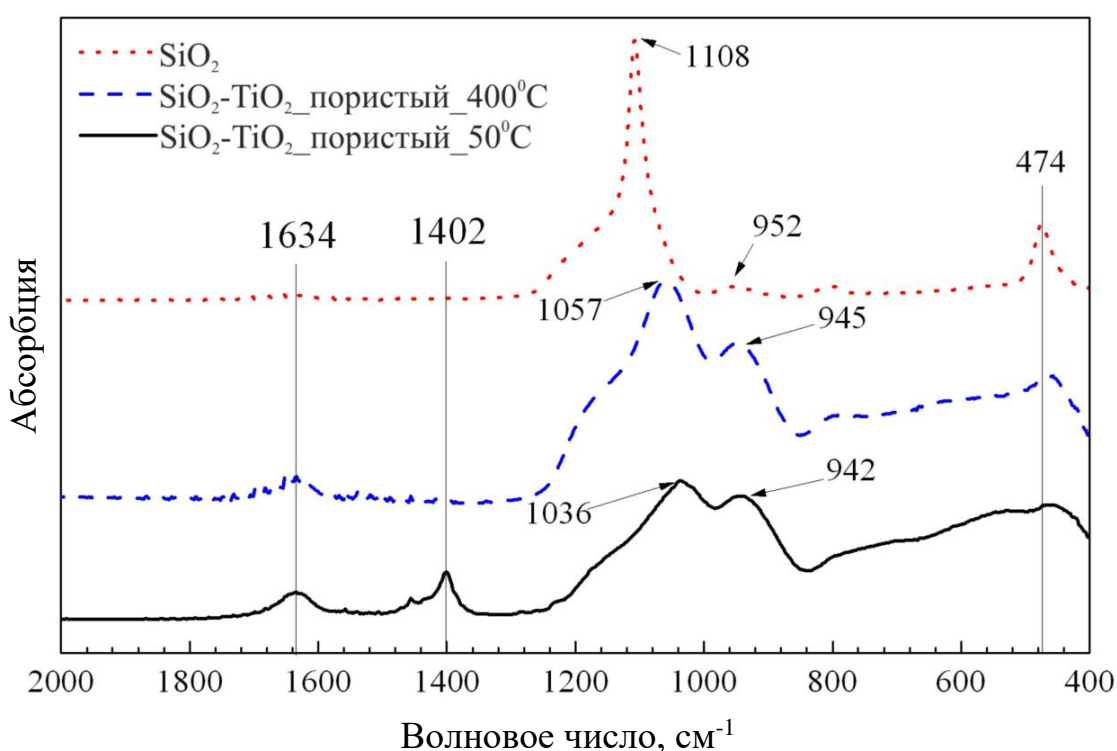


Рисунок 23 – ИК-спектры образцов пористого $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в сравнении с SiO_2

Для сравнения приведены ИК-спектры TiO_2 . Полосы на 1402 см^{-1} и 1642 см^{-1} соответствуют связям N–H и O–H соответственно. Широкая полоса высокой интенсивности на $400 - 1000\text{ см}^{-1}$ соответствует поглощению матрицы диоксида титана (рис. 24). Можно отметить, что термообработка приводит к исчезновению полосы поглощения связи N–H на 1402 см^{-1} . В структуре матрицы диоксида титана радикальных изменений и появления новых полос поглощения не происходит.

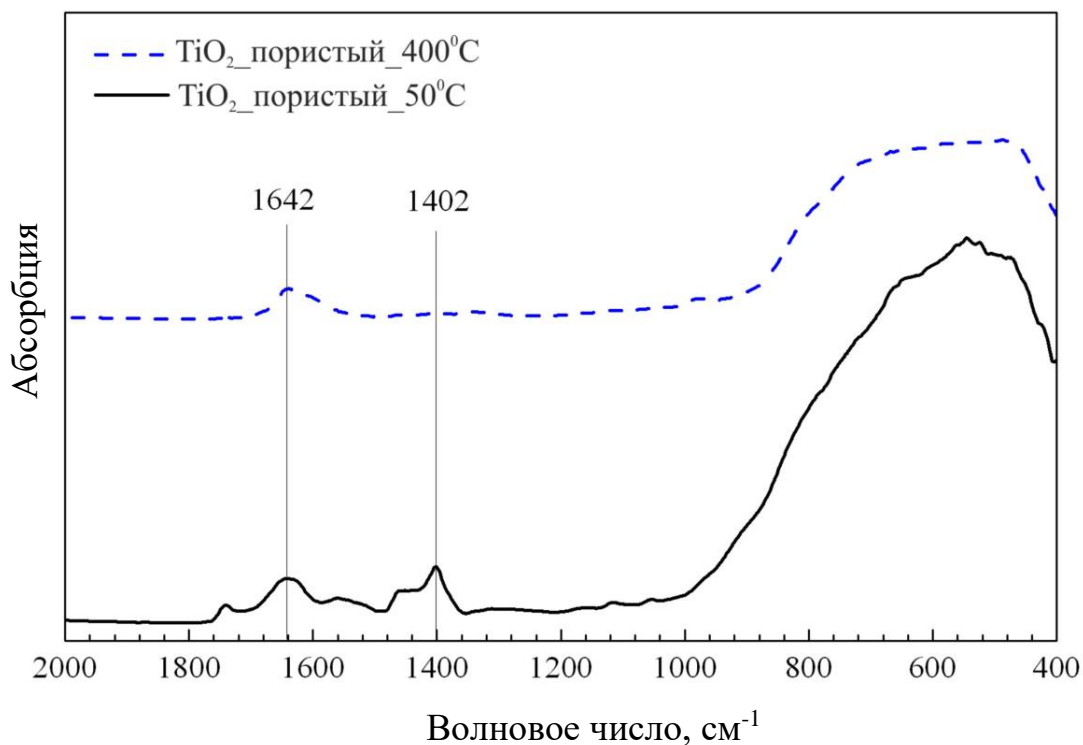


Рисунок 24 – ИК-спектры поглощения пористых образцов TiO_2

Исследование смешанного оксида методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии демонстрирует, что атомное соотношение элементов Si/Ti на поверхности материала значительно отличается от аналогичного показателя в объеме материалов (Таблица 9). Аналогичные результаты были получены и для непористых материалов.

Таблица 9 – Поверхностное соотношение элементов в пористых образцах по данным РФЭС

Образец	Поверхностное соотношение элементов $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$	Si/Ti ratio
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_50°C	$\text{Si}_{20.5}\text{Ti}_{14.1}\text{O}_{65.4}$	1.45
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_400°C	$\text{Si}_{21.1}\text{Ti}_{14.2}\text{O}_{64.6}$	1.49

На представленных РФЭС спектрах подуровень O 1S представлен 3 группами электронов с различными энергиями. Эти энергии равны 530.4–

530.6, 532.0 и 532.9 эВ, соответствуют они атомам кислорода в связях Ti–O–Ti, Si–O–Ti, и Si–O–Si соответственно. Термообработка при 400°C не вызывает падения интенсивности сигнала связи Si–O–Ti (рис. 25).

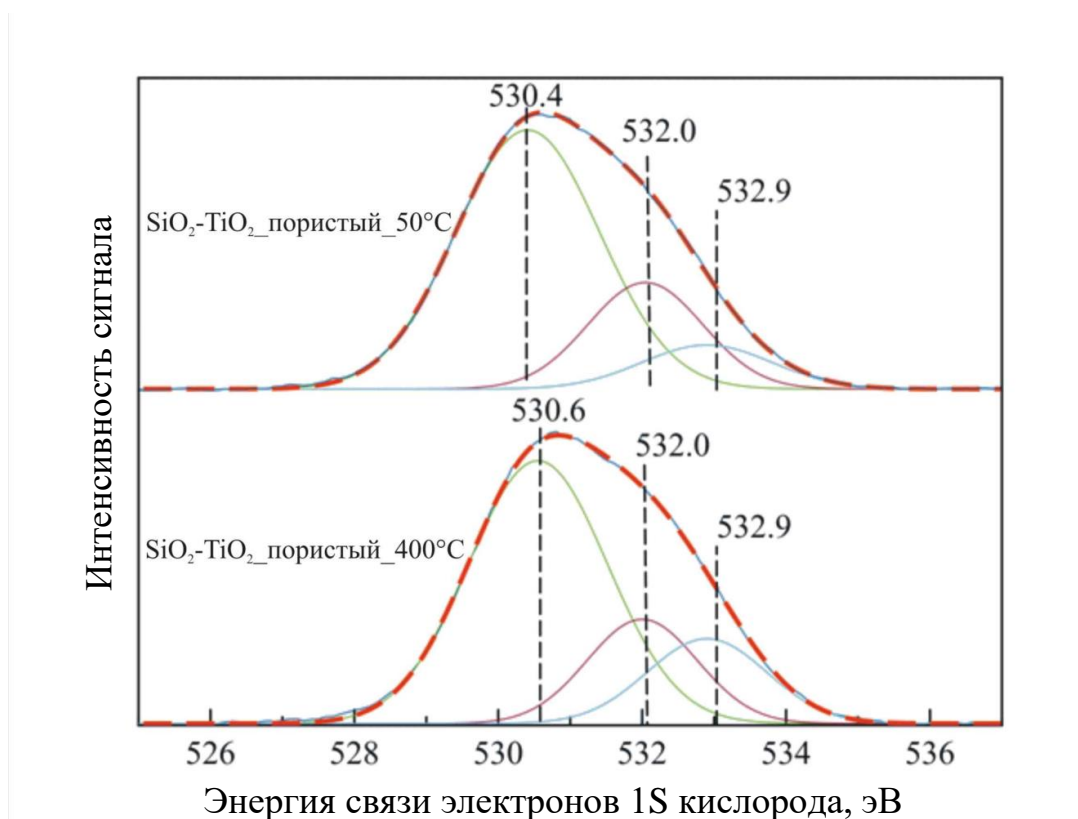


Рисунок 25 – РФЭ-спектры 1S кислорода для пористых SiO₂-TiO₂

Соотношение 3 различных оксидных фаз вычисленное по площадям соответствующих пиков на РФЭ-спектрах приведено в Таблице 10. Можно отметить, что по сравнению с непористым материалом у пористых сфер доля связей Ti–O–Ti, что связано с большей долей атомов титана в поверхностном слое.

Таблица 10 – Процентное содержание оксидных фаз в структуре SiO₂-TiO₂

Образец	Ti–O–Ti, %	Si–O–Ti, %	Si–O–Si, %
SiO ₂ -TiO ₂ _пористый_50°C	62	24	14
SiO ₂ -TiO ₂ _пористый_400°C	52	25	23

3.2.3 Изучение фазовых переходов в структуре микросфер $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и TiO_2 при прокаливании методом рентгенофазового анализа

Демонстрирует аморфную природу пористого смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ как свежеполученного, так и прокаленного при 400°C . Кристаллическая фаза анатаза начинает появляться только после прокаливании материала при 700°C (рис. 26). Из этого следует вывод о том, что процесс кристаллизации диоксида титана в матрице смешанного оксида значительно затруднен. Получение смешанного оксида с термостабильной структурой может найти применение для получения материалов, работающих при высоких температурах.

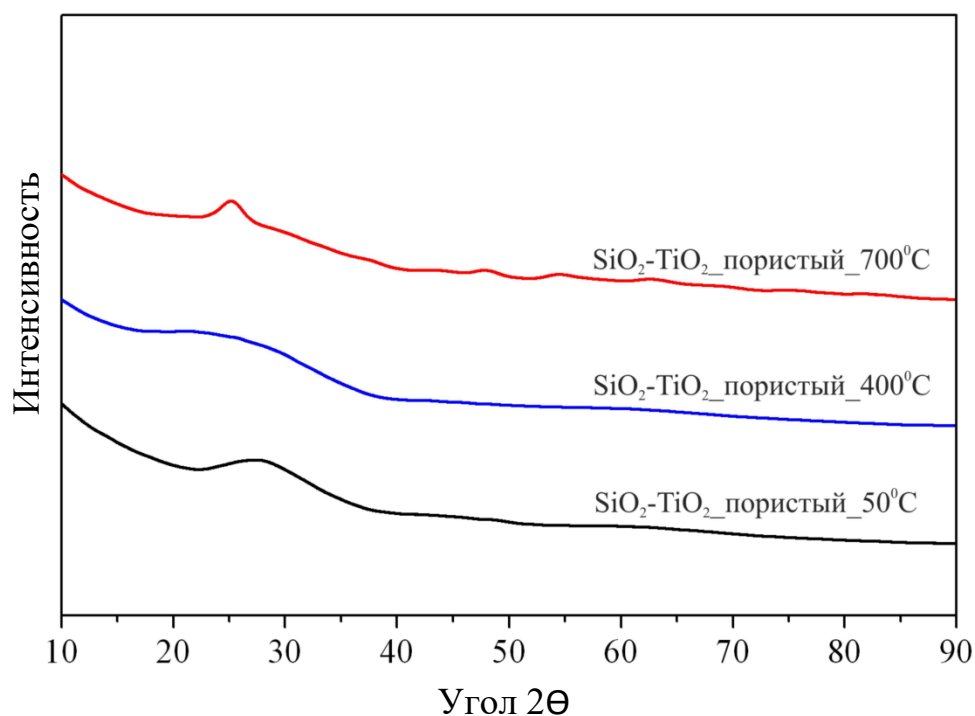


Рисунок 26 – Графики рентгеновской дифракции пористых образцов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

TiO_2 напротив имеет кристаллическую структуру уже после получения. На графике приведена для сравнения дифрактограмма непористых сфер TiO_2 , прокаленных при 400°C . На дифрактограммах можно наблюдать

дифракционные пики, соответствующий фазе анатаза, других кристаллических фаз не обнаружено (рис. 27).

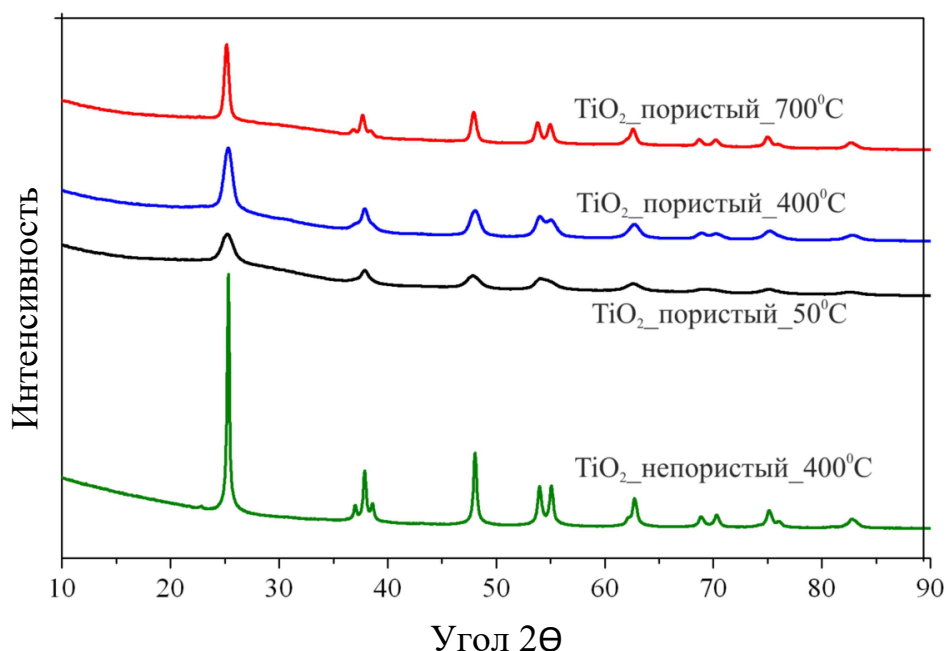


Рисунок 27 – Графики рентгеновской дифракции пористых образцов TiO_2

Сравнение с пористым TiO_2 , прокаленным также при температуре 400°C демонстрирует значительные различия в кристалличности материалов. В случае пористого материала размер кристаллов равен 93 \AA (Таблица 11), что значительно меньше, чем для непористых сфер (403 \AA). Отсюда можно сделать вывод, что процесс увеличения удельной поверхности сам по себе приводит к затруднению процесса кристаллизации TiO_2 в получаемом материале.

Таблица 11 – Размер кристаллов в пористых образцах TiO_2

Образец	Размер кристаллов анатаза, \AA
TiO_2 _непористый	403
TiO_2 _пористый_ 50°C (непрокаленный)	66
TiO_2 _пористый_ 400°C	93
TiO_2 _пористый_ 700°C	180

3.2.4 Термоаналитические исследования (ТГ-ДСК)

Полученные пероксидным методом пористые сферы смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и индивидуального TiO_2 были подвергнуты прокаливанию при 400°C в течение 1 часа для удаления адсорбированной воды, аммиака и непрореагировавших остатков прекурсоров после чего подвергнуты термоаналитическому исследованию. На кривых потери массы видим, что потеря массы смешанным оксидом значительно большая, чем в случае TiO_2 . Главным образом это связано с большим содержанием воды.

Потеря массы для TiO_2 происходит в 2 стадии, о чем свидетельствуют 2 эндотермических пика в районе 50°C и 200°C соответственно. В целом можно отметить, что смешанный оксид является более гидрофильным. Кривая теплового эффекта для смешанного оксида имеет ярко выраженный пик при температуре 670°C (рис. 28). Данный пик может быть отнесен к процессу кристаллизации аморфного TiO_2 с образованием фазы анатаза. Это подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии (рис. 26).

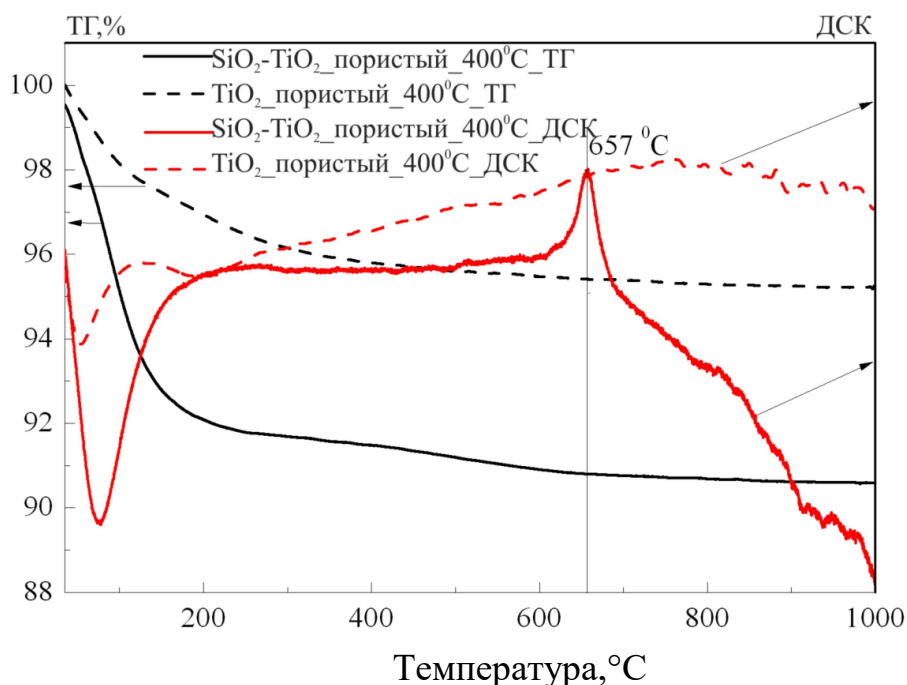


Рисунок 28 – Кривые ТГ и ДСК для пористых образцов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и TiO_2

3.2.5 Исследование структурных превращений методом ПЭМ ВР

Микрофотографии образцов пористого непрокаленного смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_50°C демонстрируют сферическую форму частиц. Более высокое увеличение демонстрирует наличие на поверхности сфер «шипообразных» структур размерами порядка 10 нм. Наличие кристаллической фазы не прослеживается даже при использовании просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 29). Это наблюдение находится в полном соответствии с данными электронной дифракции. Метод картирования демонстрирует, что атомы титана и кремния равномерно распределены в объеме материала.

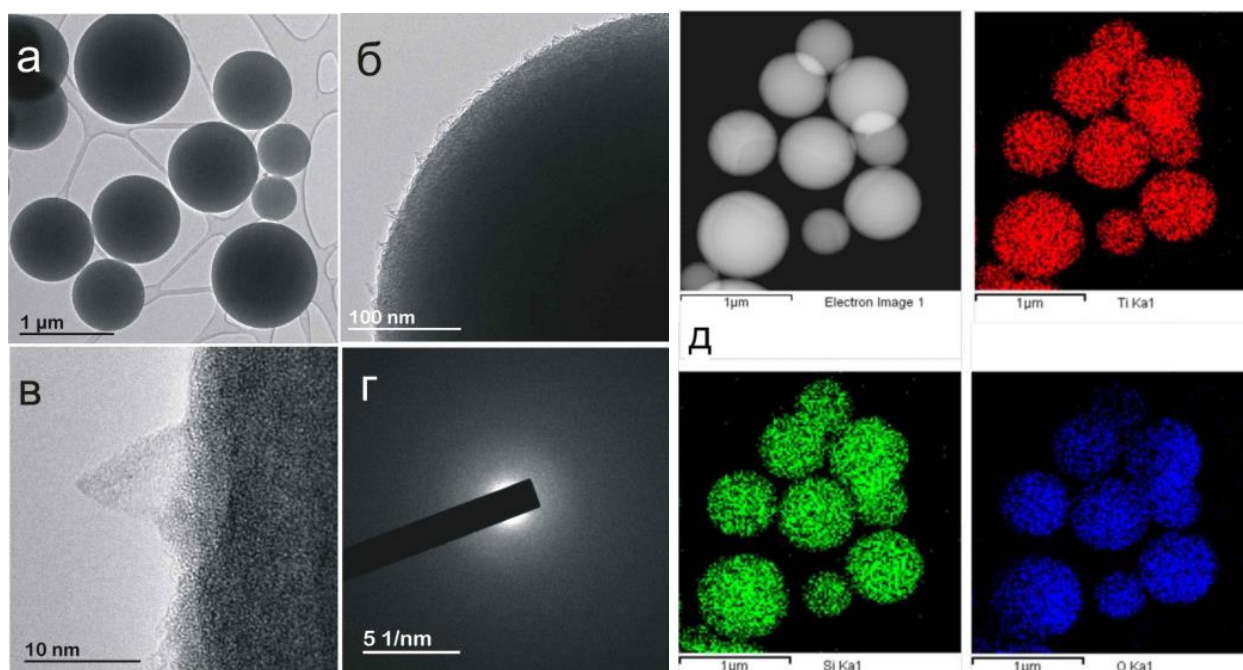


Рисунок 29 – Микрофотографии (а,б,в,г) и картирование (д) для пористых непрокаленных частиц $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_50°C

Атомное соотношение элементов Si/Ti вычисленное методом EDX близко к эквимольному и составляет 1,18. Размеры сфер варьируются от 300 до 1300 нм, средний размер сфер равен 750 нм, распределение приведено на гистограмме (рис. 30а).

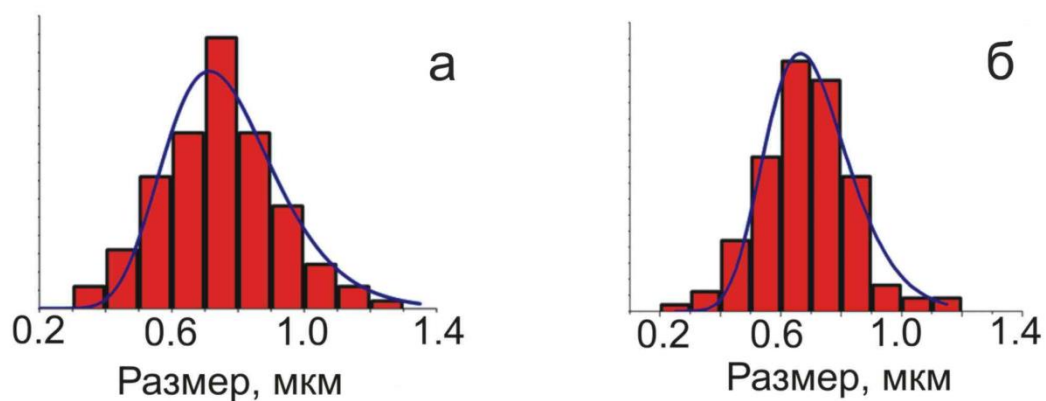


Рисунок 30 – Распределение по размерам пористых частиц смешанного оксида а) SiO₂-TiO₂_пористый_50°C; б) SiO₂-TiO₂_пористый_400°C

Прокаливание пористых частиц смешанного оксида при 400°C вызывает уменьшение среднего диаметра частиц до 690 нм. Сферы имеют размеры от 200 до 1200 нм, распределение приведено на гистограмме (рис. 30б).

Применение метода просвечивающей микроскопии высокого разрешения демонстрирует наличие зачатков кристаллической фазы, локализованных в поверхностных «шипообразных» структурах, в то время как остальной объем сфер остается аморфным (рис. 31). Материал остается рентгеноаморфным. Картирование демонстрирует равномерное распределение элементов в объеме, как и в случае непрокаленного материала, тем самым утверждая отсутствие заметного разделения на индивидуальные оксидные фазы после прокаливания при 400°C.

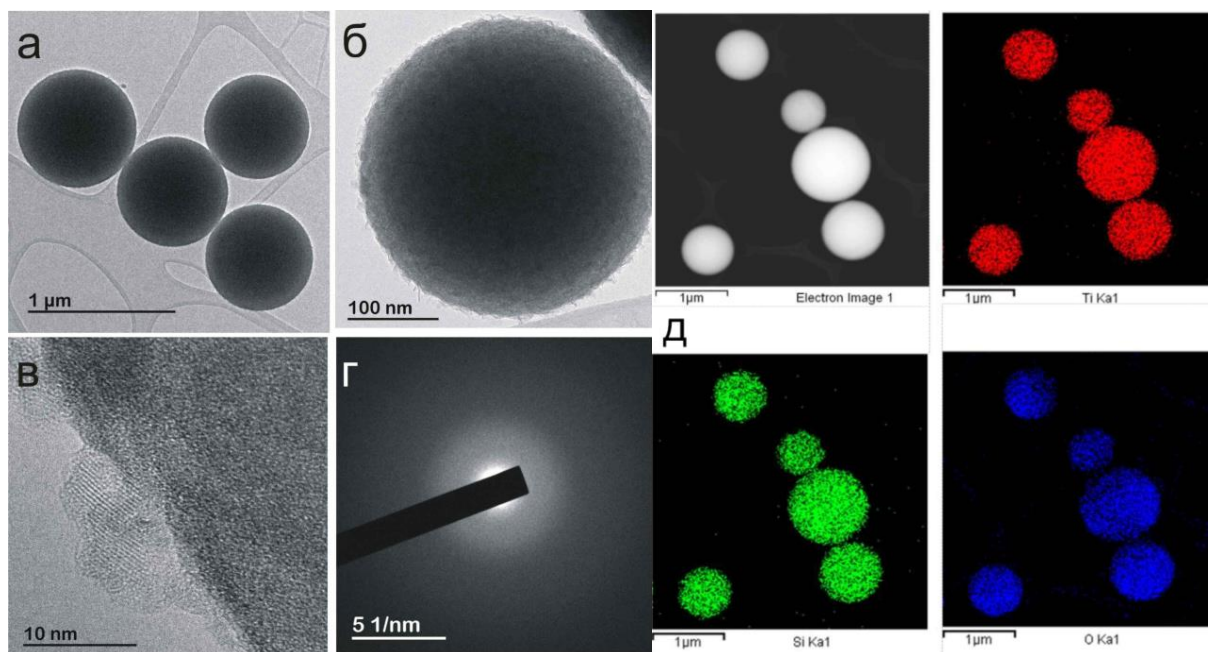


Рисунок 31 – Микрофотографии (а,б,в,г) и картирование (д) для пористых непрокаленных частиц $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_400°C

3.2.6 Выводы по исследованию пористых оксидов TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Процедура кипячения с обратным холодильником (рефлекс) приводит к 30 кратному увеличению поверхности материалов TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Данный метод позволяет получать материалы с развитой поверхностью и пора́ми заданного размера без применения темплатов и энергозатратного гидротермального метода. Процедура рефракса не разрушает сферической структуры оксидных материалов.

В то время как процедура кипячения с обратным холодильником приводит к формированию кристаллической структуры TiO_2 структура оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ аморфна после получения. Смешанный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ обладает высокой стабильностью микропористой структуры до температуры 400°C, он сохраняет высокую удельную поверхность. Кристаллизация TiO_2 в нем начинается при температуре 657°C. Сферические частицы TiO_2 , полученные пероксидным методом, напротив, изначально обладают кристаллическостью, термическая стабильность их менее выражена.

3.3 Исследование закономерностей адсорбции свинца(II) на поверхности образцов пористых TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

3.3.1 Определение точки нулевого заряда

Полученные оксидные образцы с развитой поверхностью удовлетворяют требованиям к адсорбентам. Было изучено их использование в этом качестве на примере адсорбции ионов свинца. Важнейшим параметром процесса адсорбции является значение pH , при котором он протекает. pH влияет как на растворимость катионов тяжелых металлов, так и на заряд поверхности адсорбента. При низких pH поверхность адсорбента заряжается положительным зарядом и не может адсорбировать катионы, при повышении pH существует такое значение, при котором поверхность адсорбента не имеет заряда, при дальнейшем повышении она заряжается отрицательно и сорбирует катионы. График точки нулевого заряда демонстрирует заряд поверхности материала в зависимости от значения pH раствора. Приведенный график показывает, что точка нулевого заряда для смешанного оксида равна, 3,1, что значительно меньше, чем аналогичное значение для индивидуального TiO_2 , для которого точка нулевого заряда равна 4,1 (рис. 32) – это находится в соответствии с литературными данными, согласно которым точка нулевого заряда в смешанном оксиде [199] смещается в сторону более низких значений по сравнению с чистым TiO_2 [125]. Внедрение атомов титана в матрицу диоксида кремния вызывает смещение точки нулевого заряда в сторону диоксида кремния, для которого она имеет значение от 1,5 до 2,5 согласно литературным данным [200].

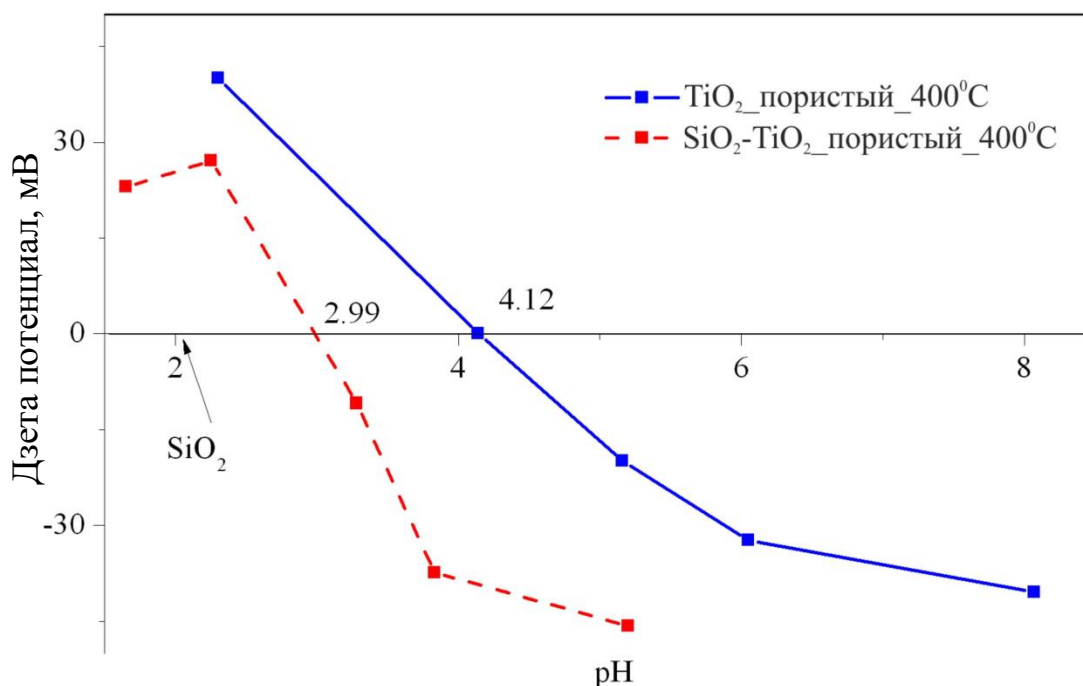


Рисунок 32 – График дзета потенциала пористых прокаленных материалов

3.3.2 Изучение кинетики адсорбции ионов Pb^{2+}

Значение pH адсорбционной смеси является важным параметром, оно влияет как на растворимость катионов тяжелых металлов, и на заряд поверхности адсорбента. Перед проведением адсорбционного эксперимента проведено измерение значения pH точки нулевого заряда ($pH_{т.н.з.}$): для SiO_2-TiO_2 оно составило – 3,1; для TiO_2 – 4,1. При pH раствора выше точки нулевого заряда поверхность адсорбентов заряжена отрицательно и способна адсорбировать катионы Pb^{2+} . Максимальная концентрация ионов Pb^{2+} , использованная в экспериментах, равна 600 мг/л. При данной концентрации ион Pb^{2+} гарантированно не образует гидроксидов при pH ниже 5,5 (литературные данные диаграмм системы Pb^{2+}/OH^-) [194]. Таким образом, в качестве pH проведения адсорбции принято значение pH 5.

Для определения времени наступления адсорбционного равновесия был проведен кинетический эксперимент, который показал, что процесс

адсорбции протекает достаточно быстро, чтобы достигнуть равновесия в течение 1 часа (рис. 33).

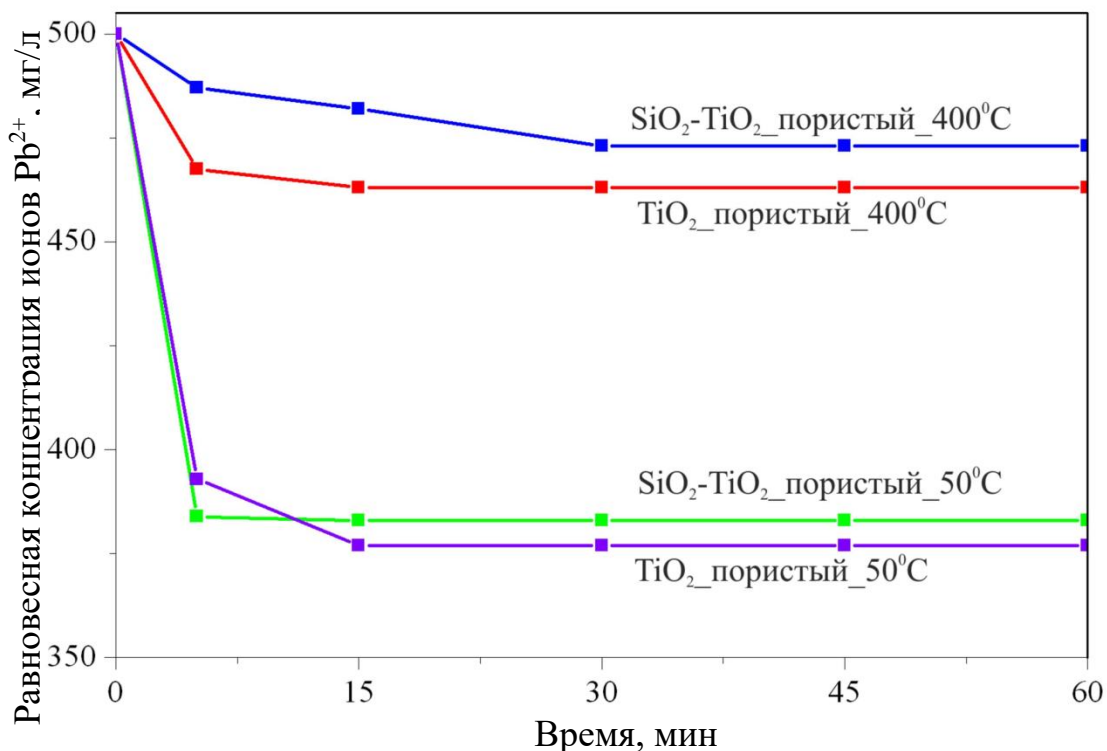


Рисунок 33 – Кинетика адсорбции свинца на образцах TiO₂ и SiO₂-TiO₂

3.3.3 Построение изотерм адсорбции ионов Pb²⁺

Время достижения адсорбционного равновесия было принято равным 1 часу и были построены изотеры адсорбции ионов свинца на 6 образцах пористых оксидных материалов. Установлено, что при концентрации ионов свинца 500 мг/л все изотермы выходят на плато насыщения (рис. 34).

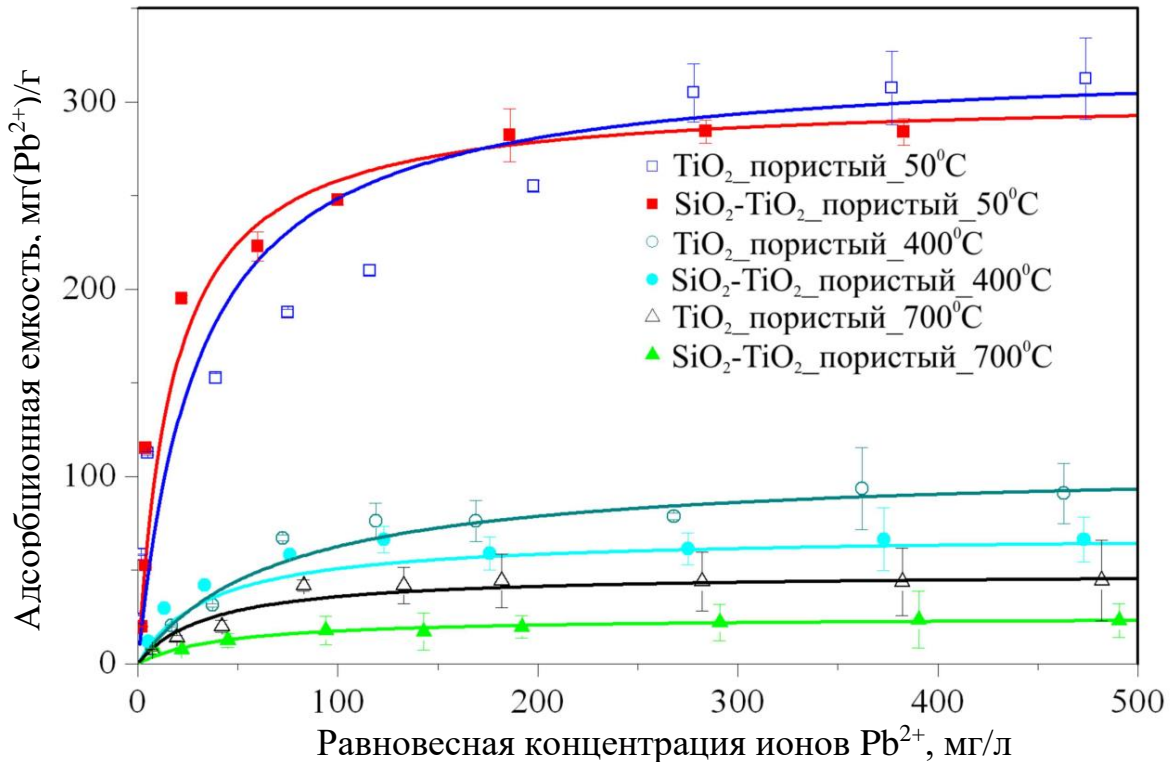
Образцы непрокаленных пористых материалов TiO₂_пористый_50°C и SiO₂-TiO₂_пористый_50°C демонстрируют максимальную адсорбционную емкость по причине высокой удельной поверхности и, возможно, процессу ионного обмена между поверхностными протонами гидроксильных групп и протонированных аминогрупп на ионы свинца из раствора. После прокаливании при 400°C адсорбционная емкость образцов значительно уменьшается, но при этом TiO₂_пористый_400°C имеет в 4 раза большую

емкость, отнесенную к единице поверхности, чем смешанный оксид SiO₂-TiO₂_пористый_400°C (Таблица 12).

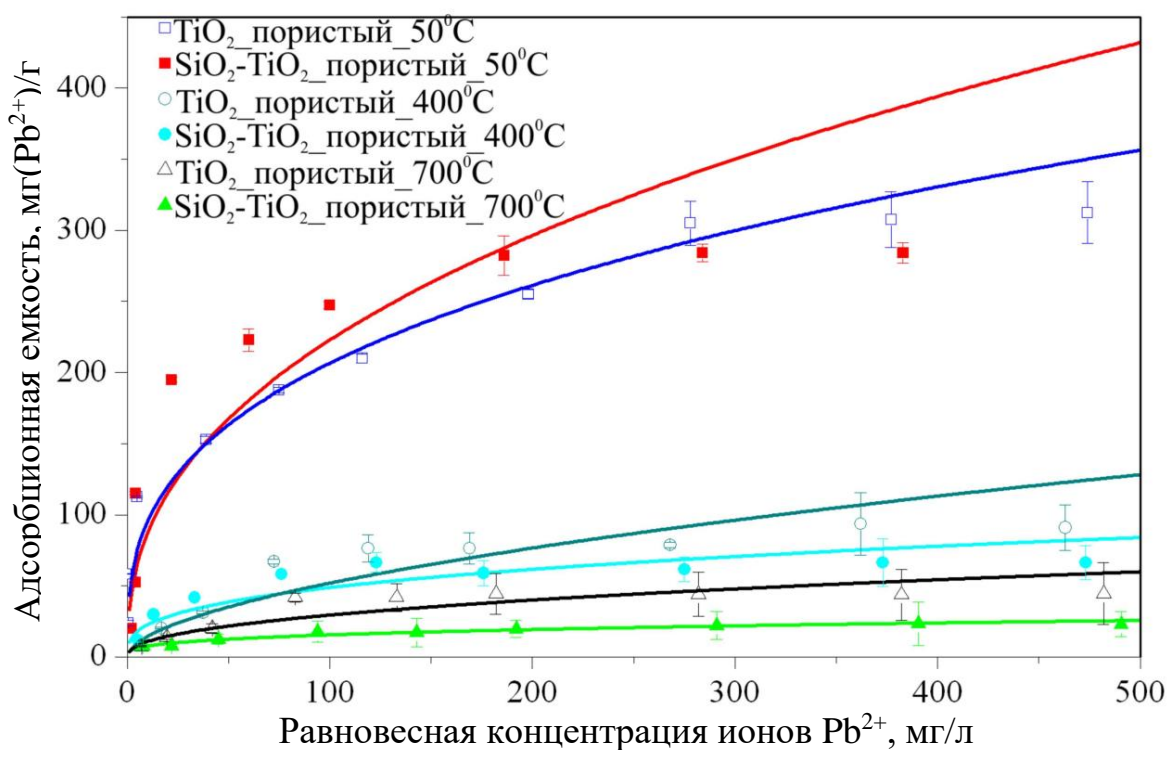
Таблица 12 – Адсорбционная емкость образцов

Материал	S _{уд} , м ² /г	Q _е , мг г ⁻¹	Q _е удельная, мг м ⁻²
TiO ₂ _пористый_50°C	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	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

Более высокая адсорбционная емкость индивидуального диоксида титана по сравнению со смешанным оксидом с трудом может быть отнесена к процессу обмена ионами между содержащимся на поверхности аммиаком и ионами свинца из раствора, так как по данным ИК – спектрометрии в прокаленных образцах аммиака не содержится. Более вероятной причиной является морфология TiO₂, а именно наличие мезопор. В то время как значительная часть микропор не доступна для проникновения ионы Pb²⁺, имеющих гидратированный диаметр 4.01 А, мезопоры доступны для этих ионов [201]. Более высокая адсорбционная емкость TiO₂ по сравнению с SiO₂ описана в литературе и является следствием более высокой энергии адсорбции двухвалентных катионов на диоксиде титана [202]. Повышение температуры прокаливания материалов приводит к росту кристаллов анатаза в структуре материалов, уменьшению удельной поверхности и адсорбционной емкости. Таким образом адсорбционная емкость прокаленных при 700°C материалов составляет незначительную величину.



а



б

Рисунок 34 – Изотермы адсорбции свинца на пористых TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$: а) аппроксимация Легмюра, б) аппроксимация Фрейндлиха

С целью более детального изучения механизма адсорбции были применены 2 модели аппроксимации экспериментальных данных: модель монослойной адсорбции Ленгмюра и эмпирическая модель Фрейндлиха (рис. 34б).

Модель Ленгмюра подразумевает монослойную адсорбцию, взаимодействием между молекулами адсорбированного вещества в монослое и мобильностью его вдоль поверхности адсорбента пренебрегается. На изотермах адсорбции видно, что аппроксимация Ленгмюра хорошо описывает адсорбцию свинца на всех образцах, кроме образца TiO_2 _пористый_50°C, безразмерная величина R_L , свидетельствующая о преимущественном процессе адсорбции находится в пределах от 0 до 1, что свидетельствует о преимущественном протекании процесса физической адсорбции (рис. 34а). Для образца TiO_2 _пористый_50°C точки равновесной концентрации ионов Pb^{2+} не укладываются в модель Ленгмюра.

Таблица 13 – Расчетные параметры модели Ленгмюра

Материал	Q_m , (мг г ⁻¹)	K , (л мг ⁻¹)	R_L	R^2
TiO_2 _пористый_50°C	303	0.057	0.044	0.9975
TiO_2 _пористый_400°C	69	0.051	0.040	0.9973
TiO_2 _пористый_700°C	25	0.023	0.082	0.9935
SiO_2 - TiO_2 _пористый_50°C	323	0.033	0.074	0.9834
SiO_2 - TiO_2 _пористый_400°C	106	0.014	0.131	0.9863
SiO_2 - TiO_2 _пористый_700°C	49	0.028	0.069	0.9914

Таким образом может быть сделан вывод о том, то адсорбция протекает по модели Ленгмюра во всех случаях кроме материала TiO_2 _пористый_50°C. Для него лучше подходит модель Фрейндлиха, – экспериментальные точки хорошо укладываются на кривую аппроксимации (рис. 34 б). Модель Фрейндлиха предполагает наличие нескольких групп адсорбционных центров различной природы, имеющих различную энергию адсорбции. Как

известно по данным низкотемпературной адсорбции азота TiO₂_пористый_50°C – это единственный из образцов, имеющий большие объемы как микропор, так и мезопор. Энергия адсорбции в порах различного размера отличается значительно – таким образом TiO₂_пористый_50°C имеет адсорбционные центры, обладающие различной энергией. Коэффициент корреляции по модели Фрейндлиха для образца TiO₂_пористый_50°C оказывается самым высоким среди всех. В модели Фрейндлиха на преимущественное протекание процесса адсорбции указывает значение параметра $1 < n < 10$, этому условию отвечают все исследованные материалы (Таблица 14).

Таблица 14 – Расчетные параметры модели Фрейндлиха

Образец	Kf, при C _(Pb²⁺) =1M, (мг г ⁻¹)(Л/мг) ^{1/n}	n	R ²
SiO ₂ -TiO ₂ _пористый_50°C	301	2.430	0.7739
SiO ₂ -TiO ₂ _пористый_400°C	62	2.963	0.8221
SiO ₂ -TiO ₂ _пористый_700°C	19	3.180	0.9351
TiO ₂ _пористый_50°C	264	2.948	0.9477
TiO ₂ _пористый_400°C	78	1.778	0.9060
TiO ₂ _пористый_700°C	41	2.267	0.8789

3.3.4 Изучение процесса адсорбции ионов Pb²⁺ при различных pH

Так как промышленные стоки могут иметь различную кислотность, был проведен эксперимент по изучению адсорбционной емкости материалов в зависимости от pH среды. В кислой среде поверхность адсорбентов заряжается положительно, что приводит к отталкиванию катионов и уменьшению емкости. Исследования проводились в диапазоне pH от 1 до 5: более кислые растворы являются редкими, а в более основных происходит

выпадение в осадок гидроксида свинца. pH раствора был доведен разбавленной азотной кислотой (1M). Адсорбционная емкость TiO_2 , термообработанного при 400°C , приближается к нулю, смешанный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ имеет более высокую емкость в кислых pH (рис. 35), что связано с более низкой точкой его нулевого заряда. Это позволяет использовать его в качестве адсорбента в кислых сточных водах.

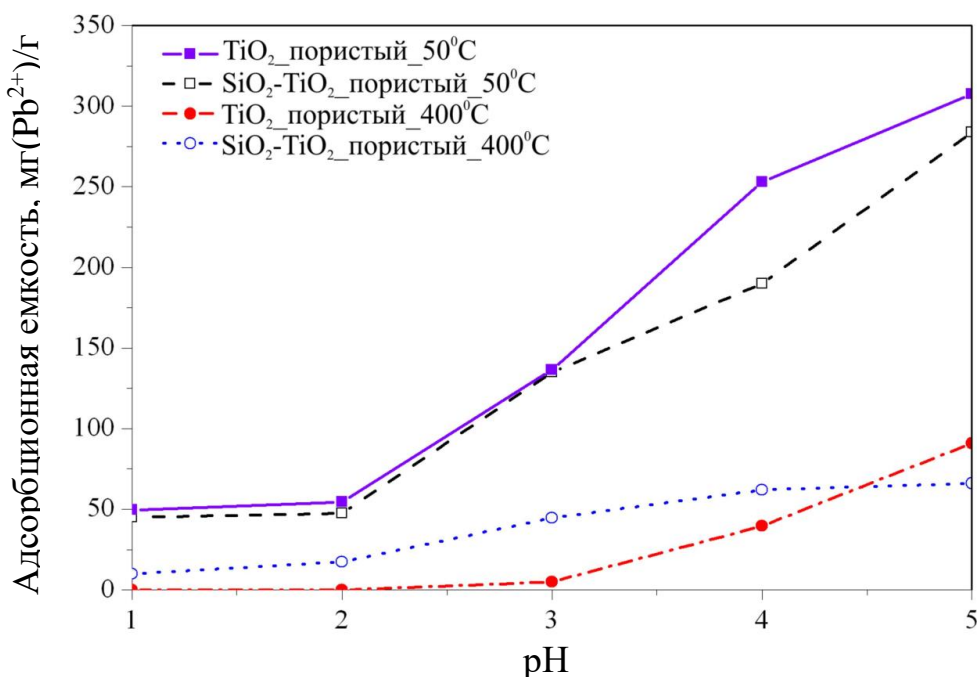


Рисунок 35 – Адсорбционная емкость образцов при различных pH

3.3.5 Изучение регенерации адсорбентов

Для успешного промышленного применения материалы должны обладать регенерируемостью. Было проведено исследование с участием 4 образцов: TiO_2 пористый 50°C , TiO_2 пористый 400°C , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ пористый 50°C , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ пористый 400°C , образцы, прокаленные при 700°C не исследовались по причине их низкой адсорбционной емкости. Все адсорбенты сохраняют более 60% емкости в течение 5 циклов адсорбции свинца (рис. 36). Максимальная адсорбционная емкость материалов имеет значения, несколько ниже, чем у полимерных сорбентов [203], но значительно более высокие чем у углеродных нанотрубок [204] и углеродных сорбентов

[201]. Высокая адсорбционная емкость и возможность регенерации позволяет рассматривать использование материалов TiO_2 _пористый_50°C и SiO_2 - TiO_2 _пористый_50°C в качестве перспективных адсорбентов в том числе при низких pH.

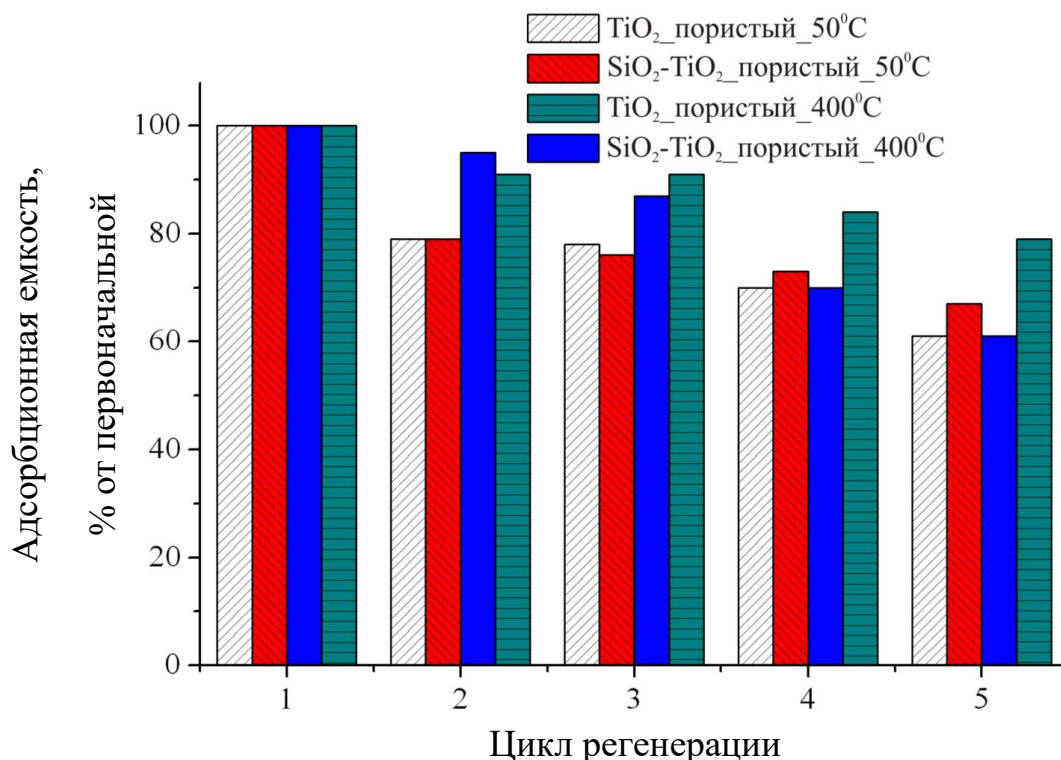


Рисунок 36 – Регенерация адсорбентов

3.3.6 Выводы по адсорбции свинца

Показано применение полученных материалов в качестве сорбентов ионов Pb^{2+} . Полученные микропористые материалы показывают высокую адсорбционную емкость ионов свинца из водных растворов. Наибольшей емкостью обладают непрокаленные образцы. Значения максимальной адсорбционной емкости монослоя, вычисленное на основе модели Ленгмюра для непрокаленного смешанного оксида SiO_2 - TiO_2 и для индивидуального оксида титана $300\text{мг}(\text{Pb}^{2+})/\text{г}(\text{сорбента})$. Данные значения являются более высокими по сравнению с применяемыми для сорбции полимерными материалами [203], углеродными нанотрубками [204], природными минералами [201].

3.4 Исследование процесса модификации поверхности микросфер TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ аминогруппами

Список материалов, полученных после модификации носителей аминогруппами приведен в табл. 15. В результате реакции к поверхности носителя катализатора оказывается присоединенным пропиламиновый фрагмент.

Таблица 15 – Список образцов, модифицированных АПТМС

Название образца после реакции с АПТМС
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _непористый_400°C_Амино
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_50°C_Амино
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_400°C_Амино
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ _пористый_700°C_Амино
TiO_2 _непористый_400°C_Амино
TiO_2 _пористый_50°C_Амино
TiO_2 _пористый_400°C_Амино
TiO_2 _пористый_700°C_Амино

3.4.1 ИК-спектроскопия

Данный метод позволяет быстро и просто установить наличие присоединенных органических фрагментов на поверхности материала. Изучаемый материал распределялся в «таблетке» KBr , не поглощающего в данной области спектра.

Свидетельством наличия органики является появление нескольких полос поглощения на волновых числах $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$, относящихся к симметричным и ассиметричным колебаниям связей C-H [205, 206]. Ниже приведены ИК-спектры TiO_2 и смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ до и после модификации их АПТМС. Так как матрица TiO_2 имеет низкое поглощение на

900 – 1200 cm^{-1} можно наблюдать полосы поглощения соответствующие связям Si–O при (1128 cm^{-1}) и (1031 cm^{-1}) [207] между органическим фрагментом и подложкой. Полоса, имеющая волновое число 1650 cm^{-1} относится к поглощению связи O–H, расположенной внутри оксидной матрицы и поэтому остающейся на спектре даже прокаленного материала [208]. Слабые полосы поглощения на 1560 cm^{-1} и 1450 cm^{-1} относятся к связям N–H [209] и C–H [210] соответственно (рис. 37).

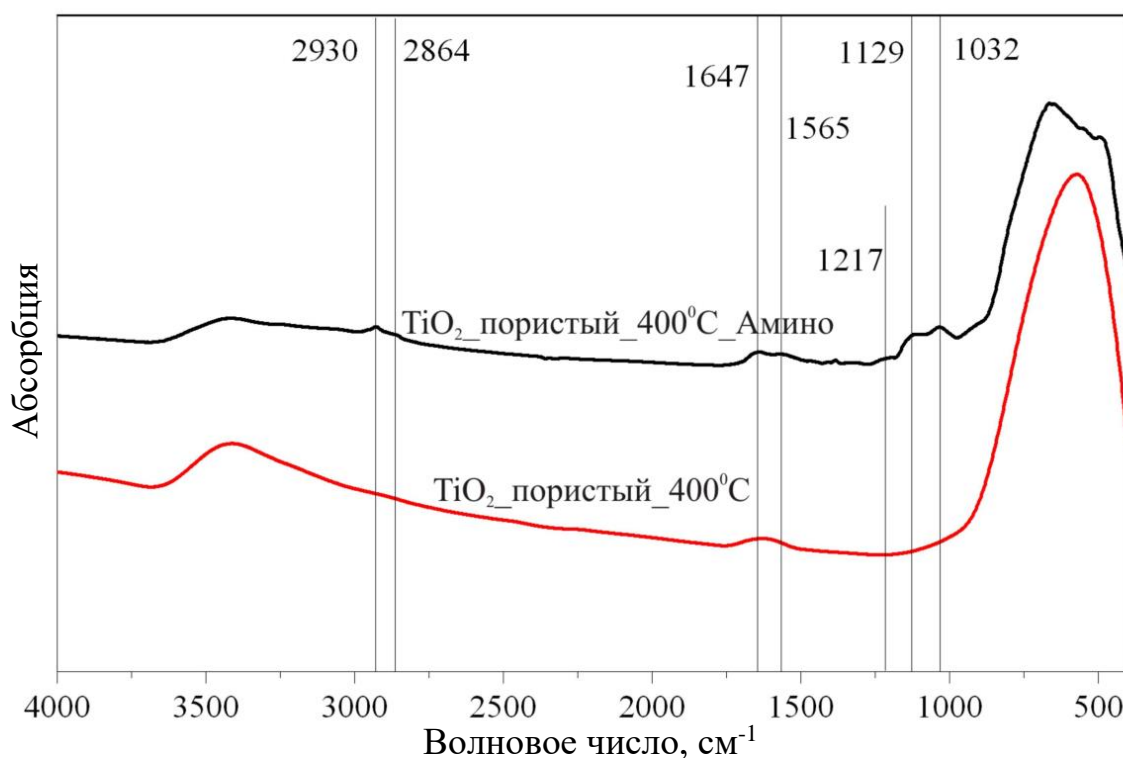


Рисунок 37 – ИК-спектры TiO₂ после присоединения АПТМС

Смешанный оксид имеет большую оптическую плотность в области 900 – 1200 cm^{-1} , обусловленные поглощением силикатной матрицы. В этом случае наличие органических фрагментов можно установить по появлению полос поглощения связей C–H на 2865 cm^{-1} и 2931 cm^{-1} (рис. 38). Таким образом, в обоих случаях присоединение органических фрагментов очевидно.

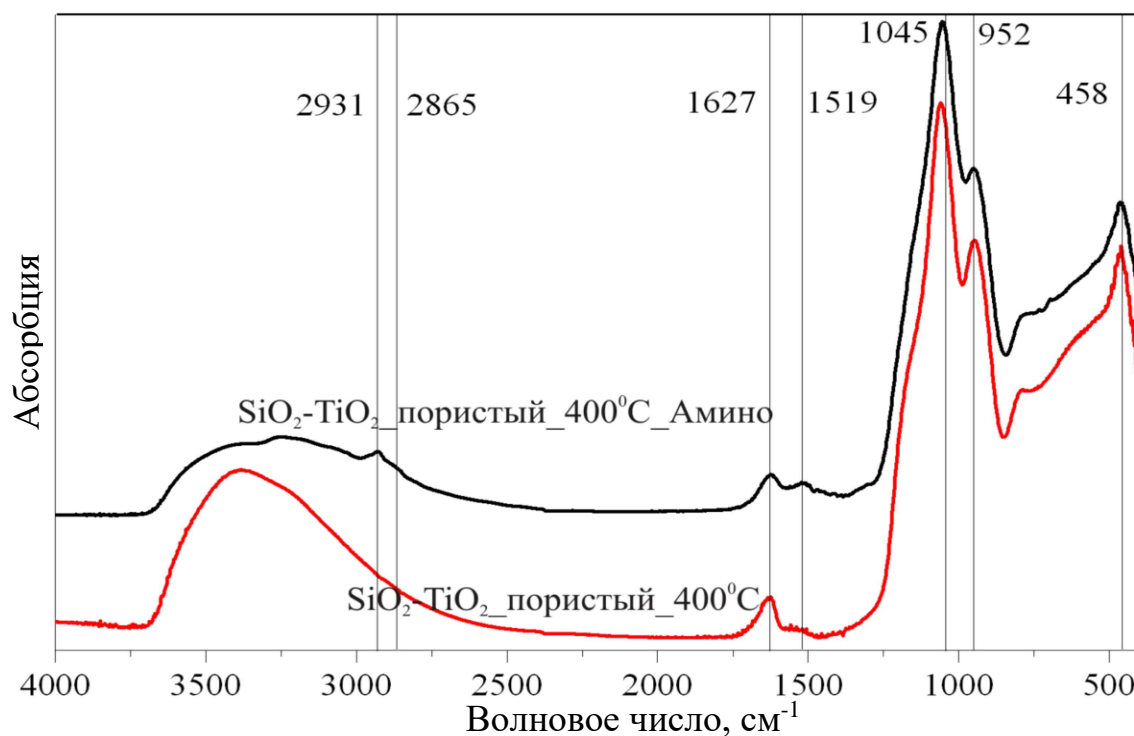


Рисунок 38 – ИК-спектры SiO₂-TiO₂ после присоединения АПТМС

3.4.2 Термоаналитическое исследование (ТГ-ДСК)

Термогравиметрия является наиболее распространенным способом определения количества присоединенных органических фрагментов, этот метод дает достаточно точные результаты [211–214]. Термоаналитическое исследование проводилось в инертной атмосфере аргона, так как в этих условиях лучше визуально различимы различные стадии потери массы образцом.

Графики потери массы и теплового эффекта приведены на рисунках. В процессе термоаналитического исследования материал, модифицированный АПТМС проходит 2 стадии потери массы. Первая стадия проходит при температурах 25-250°C и соответствует потере материалом физически сорбированной воды. Стадия потери массы от 250°C до 1000°C соответствует разрушению ковалентно присоединенных органических групп (рис. 39,40). Разрушение присоединенной органики происходит в 2 этапа: 1й от 250°C до

400°C соответствует разрушению органической цепи (см. п. 3.4.3 Термическая стабильность пропиламновых фрагментов), вторая стадия от 400°C до 1000°C соответствует потере углерода.

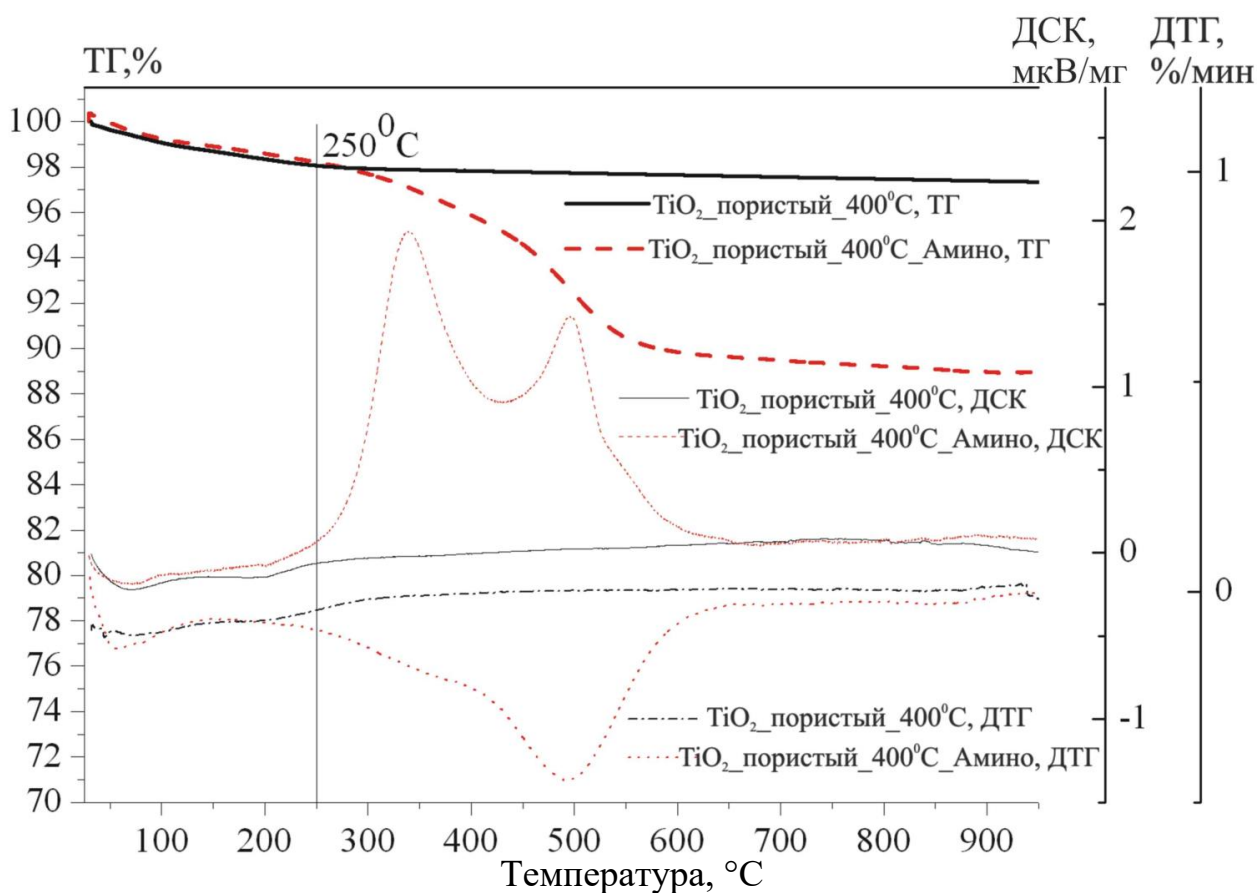


Рисунок 39 – Термоаналитические кривые до и после присоединения АПТМС к поверхности TiO₂

В случае смешанного оксида стадии потери массы смещены в сторону более высоких температур. Экзотермический пик на температуре 670°C относится к кристаллизации анатаза в структуре смешанного оксида (рис. 43).

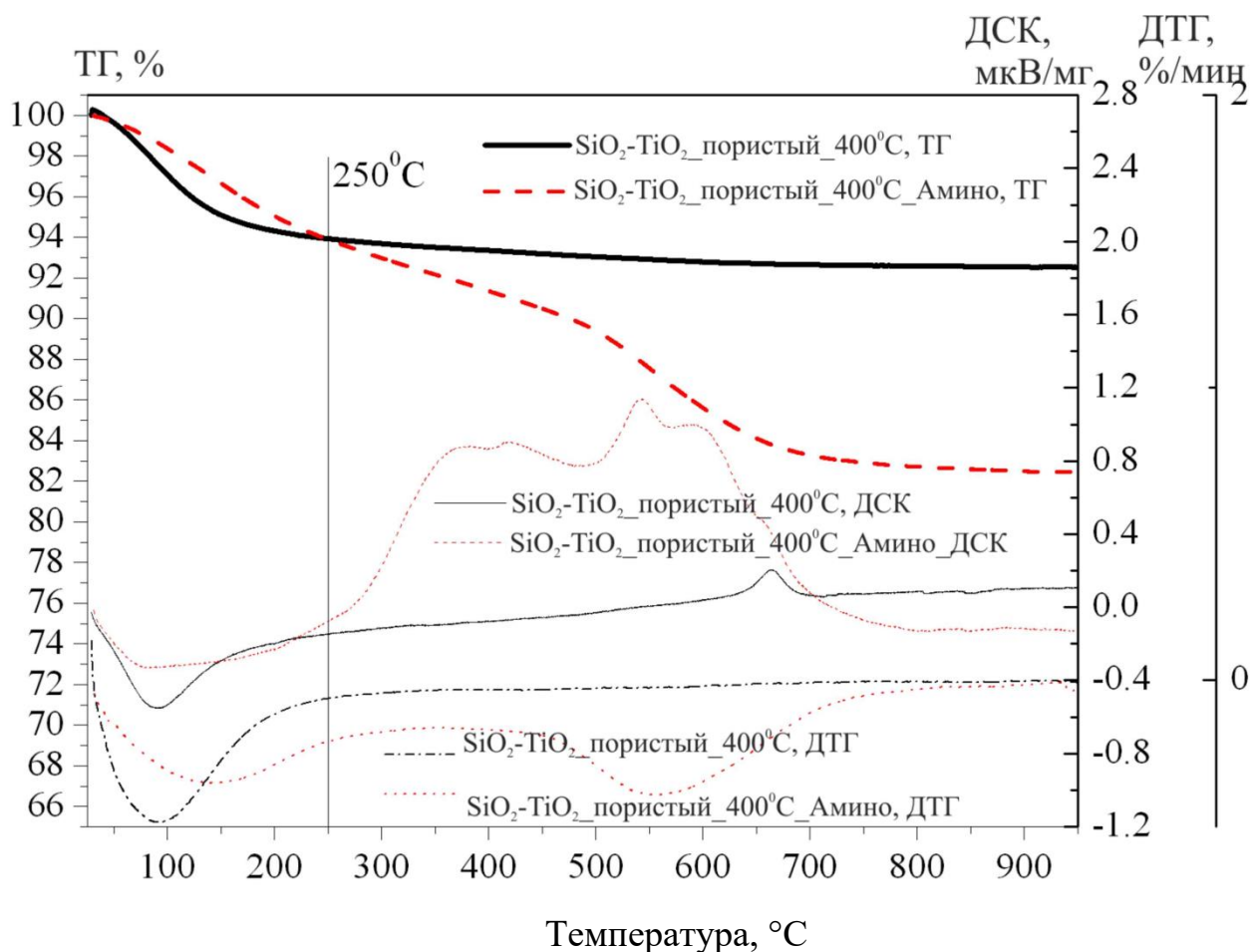


Рисунок 40 – Термоаналитические кривые до и после присоединения АПТМС к поверхности $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Содержание присоединенных к носителю пропиламиновых фрагментов было вычислено как разница в потере массы выше 250°C между аминомодифицированным материалом и материалом носителя. Полученная потеря массы была пересчитана на количество аминогрупп. Данные по количеству аминогрупп приведены в таблице 16 и схематически представлены на рис. 41. Как и ожидалось к пористым материалам присоединяется большее количество АПТМС чем к поверхности непористых материалов. К поверхности TiO_2 непористого, высушенного и термообработанного при 400°C , присоединяется большее количество АПТМС чем к поверхности смешанного оксида.

Таблица 16 – Содержание 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
SiO ₂ -TiO ₂ _непористый_400°C_Амино	0.28103
SiO ₂ -TiO ₂ _пористый_50°C_Амино	1.187414
SiO ₂ -TiO ₂ _пористый_400°C_Амино	1.045116
SiO ₂ -TiO ₂ _пористый_700°C_Амино	1.116953

Известно, что присоединение АПТМС происходит к изолированным силанольным группам, в то время как избыток геминальных и вицинальных силанольных групп является фактором, мешающим присоединению АПТМС. Поверхность TiO₂ содержит большее количество изолированных силанольных групп, чем смешанный оксид, что установлено термоаналитически путем по потере массы выше 400°C для материалов подложки.

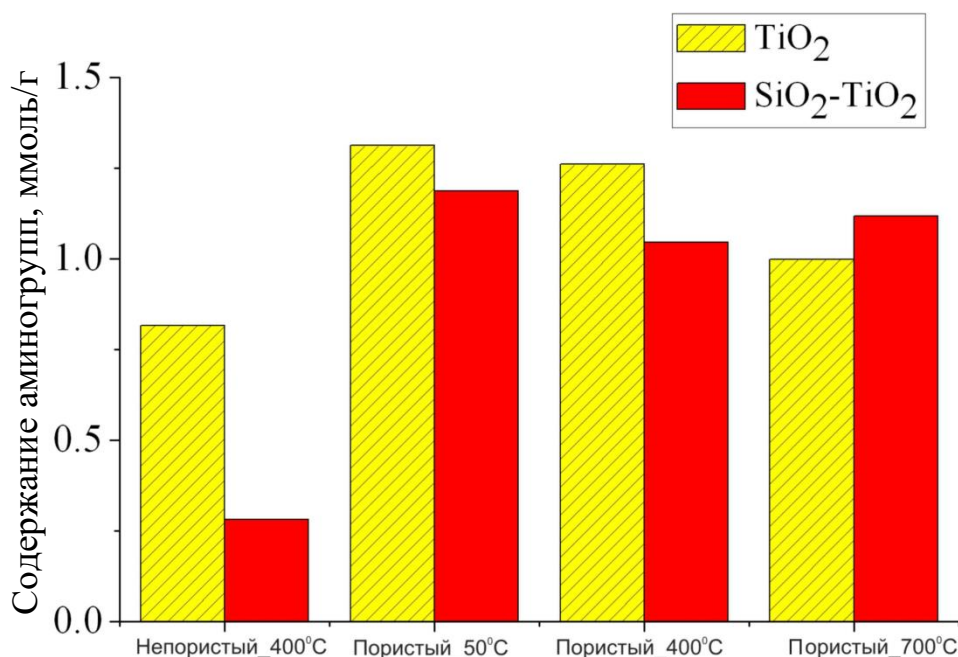


Рисунок 41 – Содержание аминогрупп

После термообработки при 700°C образцы TiO₂, напротив, присоединяют меньшее количество АПТМС, чем SiO₂-TiO₂. Можно предположить, что при такой температуре TiO₂ теряет значительное количество изолированных силанольных групп, ответственных за присоединение АПТМС.

Удельная поверхность нелинейно связана с количеством присоединяющегося АПТМС. Если удельная поверхность после процедуры кипячения с обратным холодильником увеличится в 30 раз, то количество присоединившегося АПТМС увеличивается в 2 – 4 раза.

3.4.3 Термическая стабильность аминогрупп

Для исследования термической стабильности присоединенных органических групп был применен метод ИК – спектроскопии. Материал TiO₂_пористый_400°C_Амино был прокален в атмосфере аргона при температурах: 250°C, 400°C, согласно стадиям потери массы по данным термического анализа. Был снят ИК спектр для образца: TiO₂_пористый_400°C_Амино, и 2 спектра аминомодифицированных материалов после прокаливании: TiO₂_пористый_400°C_Амино250°C, TiO₂_пористый_400°C_Амино400°C.

Для съемок ИК спектров во всех случаях применялось одинаковое количество материалов (2 мг), для того чтобы иметь возможность визуально сравнить интенсивность пиков поглощения.

Аминомодифицированный материал, прокаленный при 250°C демонстрирует наличие пиков на 2800 – 3000 см⁻¹ соответствующих поглощению связей С–Н такой же интенсивности, как и до прокаливании. Это говорит о том, что органические фрагменты стабильны до температур 250°C. После прокаливании при 400°C полосы поглощения на 2800 – 3000 см⁻¹ полностью исчезают, что говорит о разрушении органических групп между 250°C и 400°C. Но при этом на ИК спектре остаются полосы поглощения на волновых числах 1031 и 1157 см⁻¹, соответствующие связям Si–O, которых

нет на спектре не модифицированной подложки. После прокаливания при 400°C эти полосы поглощения остаются на спектре, что свидетельствует о присутствии остатков частично окисленной органики на поверхности подложки (рис. 42).

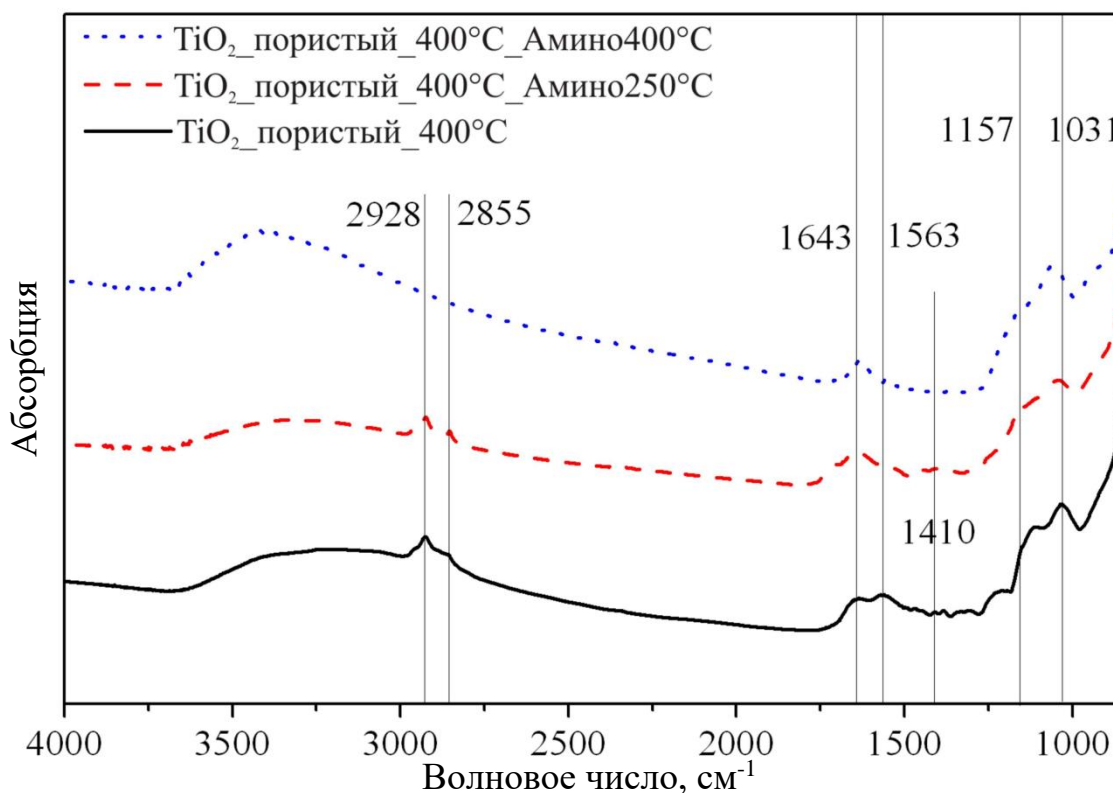


Рисунок 42 – Термическая устойчивость присоединенной органики

3.4.4 Удельная поверхность модифицированных материалов

После присоединения АПТМС все образцы имеют незначительный объем микропор. Учитывая наиболее распространенный размер микропор равен 0,5, а длина молекулы АПТМС равна 0,7 нм можно сделать вывод, что молекулы АПТМС не проникают внутрь пор, а присоединяются около входа в микропоры, закрывая вход в микропоры для таких мелких молекул как молекула азота 0,3 нм.

Тем не менее, заблокировать мезопоры молекулы АПТМС не в состоянии. По этой причине некоторые материалы имеют достаточно высокую удельную поверхность и мезопоры после присоединения АПТМС.

Это образцы, TiO₂_пористый_400°C_Амино, TiO₂_пористый_700°C_Амино (Таблица 17).

Таблица 17 – Удельная поверхность образцов после присоединения АПТМС

Материал	Удельная поверхность по БЭТ см ² /г
TiO ₂ _пористый_50°C_Амино	24,1
TiO ₂ _пористый_400°C_Амино	73,1
TiO ₂ _пористый_700°C_Амино	107,7
SiO ₂ -TiO ₂ _пористый_50°C_Амино	25,0
SiO ₂ -TiO ₂ _пористый_400°C_Амино	68,4
SiO ₂ -TiO ₂ _пористый_700°C_Амино	25,1

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для этих материалов приведены на Рисунке 43. Петля гистерезиса в области средних давлений указывает на наличие мезопор (Распределение по размерам приведено на Рисунке 43). Модификация функциональными группами материалов, полученных пероксидным методом позволяет получить каталитически активные центры, ковалентно присоединенные к носителю.

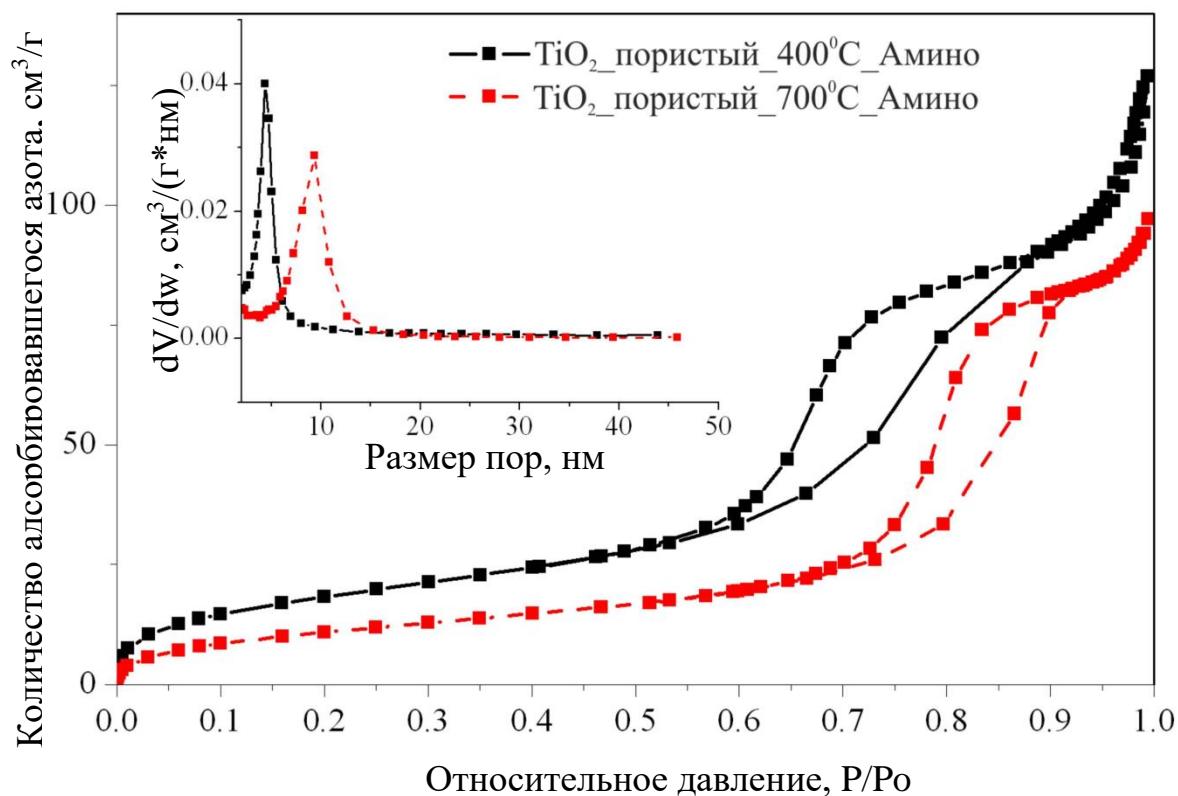


Рисунок 43 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на мезопористых модифицированных образцах

Приведенный метод модификации неорганического носителя АПТМС является удобным одностадийным процессом получения гетерогенных основных катализаторов с развитой поверхностью, заданным размером пор. Предложенная методика позволяет значительно расширить ряд катализаторов, применяя модифицирующие агенты, обладающие другими функциональными группами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что при использовании пероксидного метода формируются непористые сферические частицы, размер которых можно регулировать, используя водорастворимые спирты с различной длиной углеводородного радикала, а 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.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Song, X. M. A dual-layer titania film with enhanced photocatalytic activity / X. M. Song, J. M. Wu, G. J. Zhang, M. Yan // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V.113. – P. 10681–10688.
2. Sang, L. TiO₂ Nanoparticles as Functional Building Blocks / L. Sang, Y. Zhao, C. Burda // *Chemical Reviews*. – 2014. – V.114. – P. 9283–9318.
3. Fattakhova-Rohlfing, D. Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials / D. Fattakhova-Rohlfing, A. Zaleska, T. Bein // *Chemical Reviews*. – 2014. – V.114. – P. 9487–9558.
4. Cargnello, M. Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals / M. Cargnello, T. R. Gordon, C. B. Murray // *Chemical Reviews*. – 2014. – V.114. – P. 9319–9345.
5. Fujishima, A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature*. – 1972. – V.238. – P. 37–38.
6. Banerjee, S. Synthesis of Coupled Semiconductor by Filling 1D TiO₂ Nanotubes with CdS / S. Banerjee, S. K. Mohapatra, P. P. Das, M. Misra // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V.20. – P. 6784–6791.
7. Wang, H. Improvement of photocatalytic hydrogen generation from CdSe/CdS/TiO₂ nanotube-array coaxial heterogeneous structure / H. Wang, W. Zhu, B. Chong, K. Qin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V.39. – P. 90–99.
8. Ge, M. One-dimensional TiO₂ Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting / M. Ge, Q. Li, C. Cao, J. Huang, S. Li, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S. S. Al-Deyab, Y. Lai // *Advanced Science*. – 2017. – V.4. – P. 1600152.
9. D'Elia, D. Impact of three different TiO₂ morphologies on hydrogen evolution by methanol assisted water splitting: Nanoparticles, nanotubes and aerogels / D. D'Elia, C. Beauger, J. F. Hochepped, A. Rigacci, M. H. Berger, N. Keller, V. Keller-Spitzer, Y. Suzuki, J. C. Valmalette, M. Benabdesselam [и др.]. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V.36. – P. 14360–14373.
10. Fujishima, A. Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary

State of Photosynthesis / A. Fujishima, K. Honda // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1971. – V.44. – P. 1148–1150.

11. Wang, G. Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting / G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R. C. Fitzmorris, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li // Nano Letters. – 2011. – V.11. – P. 3026–3033.

12. Malato, S. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends / S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak // Catalysis Today. – 2009. – V.147. – P. 1–59.

13. Coleman, H. M. Photocatalytic degradation of 17-[beta]-oestradiol on immobilised TiO₂ / H. M. Coleman, B. R. Eggins, J. A. Byrne, F. L. Palmer, E. King // Applied Catalysis B: Environmental. – 2000. – V.24. – P. L1–L5.

14. Doll, T. E. Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues-evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂ / T. E. Doll, F. H. Frimmel // Water Research. – 2005. – V.39. – P. 847–854.

15. Матафонова Г. Г., дисс докт. хим. наук Комбинированные окислительные методы защиты водных экосистем от органических загрязняющих веществ и патогенных микроорганизмов с использованием ультрафиолетовых эксиламп, Улан-Удэ, 2015. – 357 с.

16. Augugliaro, V. Degradation of lincomycin in aqueous medium: Coupling of solar photocatalysis and membrane separation / V. Augugliaro, E. García-López, V. Loddo, S. Malato-Rodríguez, I. Maldonado, G. Marcì, R. Molinari, L. Palmisano // Solar Energy. – 2005. – V.79. – P. 402–408.

17. Calza, P. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions / P. Calza, V. A. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti, T. Albanis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2006. – V.67. – P. 197–205.

18. Yu, J. C. Photocatalytic oxidation of triclosan / J. C. Yu, T. Y. Kwong, Q. Luo, Z. Cai // Chemosphere. – 2006. – V.65. – P. 390–399.

19. Reyes, C. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis /

- C. Reyes, J. Fernández, J. Freer, M. A. Mondaca, C. Zaror, S. Malato, H. D. Mansilla // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2006. – V.184. – P. 141–146.
20. Sarkar, S. Involvement of process parameters and various modes of application of TiO₂ nanoparticles in heterogeneous photocatalysis of pharmaceutical wastes - A short review / S. Sarkar, R. Das, H. Choi, C. Bhattacharjee // *RSC Advances*. – 2014. – V.4. – P. 57250–57266.
21. Rasalingam, S. Review article: Removal of Hazardous Pollutants from Wastewaters: Applications of TiO₂-SiO₂ Mixed Oxide Materials / S. Rasalingam, R. Peng, R. T. Koodali // *Journal of Nanomaterials*. – 2014. – V.2014. – P. 1–42.
22. Wu, X. Synthesis of high visible light active carbon doped TiO₂ photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method / X. Wu, S. Yin, Q. Dong, C. Guo, H. Li, T. Kimura, T. Sato // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V.142–143. – P. 450–457.
23. Kočí, K. Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts / K. Kočí, L. Obalová, Z. Lacný // *Chemical Papers*. – 2008. – V.62. – P. 1–9.
24. Tseng, I. H. Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts / I. H. Tseng, W. C. Chang, J. C. S. Wu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2002. – V.37. – P. 37–48.
25. Kubacka, A. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications / A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón // *Chemical Reviews*. – 2012. – V.112. – P. 1555–1614.
26. Bach, U. Separation in Solid-State Dye-Sensitized Heterojunction Solar Cells / U. Bach, Y. Tachibana, J.-E. Moser, S. A. Haque, J. R. Durrant, M. Grätzel, D. R. Klug // *Journal of American Chemical Society*. – 1999. – V.121. – P. 7445–7446.
27. O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films / B. O'Regan, M. Grätzel // *Nature*. – 1991. – V.353. – P. 737–740.
28. Munafò, P. TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview / P. Munafò, G. B. Goffredo, E. Quagliarini // *Construction*

- and Building Materials. – 2015. – V.84. – P. 201–218.
29. Lin, X. Toxicity of TiO₂ nanoparticles to Escherichia coli: effects of particle size, crystal phase and water chemistry / X. Lin, J. Li, S. Ma, G. Liu, K. Yang, M. Tong, D. Lin // PloS one. – 2014. – V.9. – P. 110247.
30. Karunakaran, C. Visible light photocatalytic disinfection of bacteria by Cd-TiO₂ / C. Karunakaran, A. Vijayabalan, G. Manikandan, P. Gomathisankar // Catalysis Communications. – 2011. – V.12. – P. 826–829.
31. Veréb, G. Comparison of the photocatalytic efficiencies of bare and doped rutile and anatase TiO₂ photocatalysts under visible light for phenol degradation and E. coli inactivation / G. Veréb, L. Manczinger, G. Bozsó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi, K. Hernádi, A. Dombi // Applied Catalysis B: Environmental. – 2013. – V.129. – P. 566–574.
32. Zhang, J. One-pot synthesis of Au/TiO₂ heteronanostructure composites with SPR effect and its antibacterial activity / J. Zhang, X. Suo, J. Zhang, B. Han, P. Li, Y. Xue, H. Shi // Materials Letters. – 2016. – V.162. – P. 235–237.
33. Andriamiadamanana, C. Room-temperature synthesis of iron-doped anatase TiO₂ for lithium-ion batteries and photocatalysis / C. Andriamiadamanana, C. Laberty-Robert, M. T. Sougrati, S. Casale, C. Davoisne, S. Patra, F. Sauvage // Inorganic Chemistry. – 2014. – V.53. – P. 10129–10139.
34. Shen, L. Hydrogenated Li₄Ti₅O₁₂ nanowire arrays for high rate lithium ion batteries / L. Shen, E. Uchaker, X. Zhang, G. Cao // Advanced Materials. – 2012. – V.24. – P. 6502–6506.
35. Chen, X. Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials / X. Chen, L. Liu, F. Huang // Chemical Society Reviews. – 2015. – V.44. – P. 1861–1885.
36. Zhang, C. Supported noble metals on hydrogen-treated TiO₂ nanotube arrays as highly ordered electrodes for fuel cells / C. Zhang, H. Yu, Y. Li, Y. Gao, Y. Zhao, W. Song, Z. Shao, B. Yi // ChemSusChem. – 2013. – V.6. – P. 659 – 666.
37. Romero-Arcos, M. Enzyme Immobilization by Amperometric Biosensors with TiO₂ Nanoparticles Used to Detect Phenol Compounds / M. Romero-Arcos, M. G. Garnica-Romo, H. E. Martinez-Flores, G. Vázquez-Marrufo, R. Ramírez-Bon, J.

González-Hernández, G. V. Barbosa-Cánovas // *Food Engineering Reviews*. – 2016. – V.8. – P. 235–250.

38. Topoglidis, E. Protein Absorption on nanocrystalline TiO₂ Films: An Immobilisation Strategy for Bioanalytical Devices / E. Topoglidis, T. Cass, G. Gilardi, S. J. Sadeghi, J. R. Durrant, N. Beaumont // *Analytical chemistry*. – 1998. – V.70. – P. 5111–5113.

39. Geserick, J. Molecular approaches towards mixed metal oxides and their behaviour in mixed oxide support Au catalysts for CO oxidation / J. Geserick, T. Fröschl, N. Hüsing, G. Kucerova, M. Makosch, T. Diemant, S. Eckle, R. Jürgen Behm // *Dalton Transactions*. – 2011. – V.40. – P. 3269–3286.

40. Tauster, S. J. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂ / S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – V.100. – P. 170–175.

41. Zhang, X. Preparation and Application of TiO₂ Nanotube Array Gas Sensor for SF₆-Insulated Equipment Detection: a Review / X. Zhang, Y. Gui, X. Dong // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – V.11. – P. 302.

42. Lu, H. F. Amorphous TiO(2) nanotube arrays for low-temperature oxygen sensors. / H. F. Lu, F. Li, G. Liu, Z.-G. Chen, D.-W. Wang, H.-T. Fang, G. Q. Lu, Z. H. Jiang, H.-M. Cheng // *Nanotechnology*. – 2008. – V.19. – P. 405504.

43. Sennik, E. Synthesis of highly-ordered TiO₂ nanotubes for a hydrogen sensor / E. Sennik, Z. Colak, N. Kilinc, Z. Z. Ozturk // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V.35. – P. 4420–4427.

44. Morris, D. Application of V-doped TiO₂ as a sensor for detection of SO₂ / D. Morris, R. G. Egdell // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – V.11. – P. 3207–3210.

45. Wang, Q. Recent advances on smart TiO₂ nanotube platforms for sustainable drug delivery applications / Q. Wang, J.-Y. Huang, H.-Q. Li, A. Z.-J. Zhao, Y. Wang, K.-Q. Zhang, H.-T. Sun, Y.-K. Lai // *International Journal of Nanomedicine*. – 2016. – V.2017. – P. 151–165.

46. Yang, L. A comprehensive review on heat transfer characteristics of TiO₂

- nanofluids / L. Yang, K. Du // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2017. – V.108. – P. 11–31.
47. Lu, X. Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors / X. Lu, G. Wang, T. Zhai, M. Yu, J. Gan, Y. Tong, Y. Li // *Nano Letters*. – 2012. – V.12. – P. 1690–1696.
48. Strukov, D. B. The missing memristor found / D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams // *Nature*. – 2008. – V.453. – P. 80–83.
49. Kassaei, Z. TiO₂ as a Reusable Catalyst for the One-Pot Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones under Solvent-Free Conditions / Z. Kassaei, H. Masroufi, F. Movahedi, R. Mohammadi // *Helvetica Chimica Acta*. – 2010. – V.93. – P. 261–264.
50. Shirini, F. TiO₂ and Its Derivatives as Efficient Catalysts for Organic Reactions / F. Shirini, M. Abedini, M. Seddighi // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. – V.16. – P. 8208–8227.
51. Hoelz, L. V. B. Solvent free, microwave assisted conversion of aldehydes into nitriles and oximes in the presence of NH₂OH HCl and TiO₂ / L. V. B. Hoelz, B. T. Gonçalves, J. C. Barros, J. F. M. Da Silva // *Molecules*. – 2010. – V.15. – P. 94–99.
52. Kantam, M. L. Friedel-Crafts alkylation of indoles with epoxides catalyzed by nanocrystalline titanium(IV) oxide / M. L. Kantam, S. Laha, J. Yadav, B. Sreedhar // *Tetrahedron Letters*. – 2006. – V.47. – P. 6213–6216.
53. Xu, Z. As(III) removal by hydrous titanium dioxide prepared from one-step hydrolysis of aqueous TiCl₄ solution / Z. Xu, Q. Li, S. Gao, J. K. Shang // *Water Research*. – 2010. – V.44. – P. 5713–5721.
54. Fostier, A. H. Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles / A. H. Fostier, M. do S. S. Pereira, S. Rath, J. R. Guimarães // *Chemosphere*. – 2008. – V.72. – P. 319–324.
55. Guan, X. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review / X. Guan, J. Du, X. Meng, Y. Sun, B. Sun, Q. Hu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – V.215–216. – P. 1–16.

56. Saha, D. Postextraction Separation, On-Board Storage, and Catalytic Conversion of Methane in Natural Gas: A Review / D. Saha, H. A. Grappe, A. Chakraborty, G. Orkoulas // *Chemical Reviews*. – 2016. – V.116. – P. 11436–11499.
57. Ayrál, A. Microporous Silica Membrane: Basic Principles and Recent Advances / A. Ayrál, A. Julbe, V. Rouessac, S. Roualdes, J. Durand // *Membrane Science and Technology*. – 2008. – V.13. – P. 33–79.
58. Lamber, R. Influence of the strong metal-support interaction on the CO chemisorption at a Pt/SiO₂ catalyst / R. Lamber // *Catalysis Letters*. – 1997. – V.43. – P. 195–199.
59. Seriani, N. Titania-silica interfaces / N. Seriani, C. Pinilla, S. Cereda, A. De Vita, S. Scandolo // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V.116. – P. 11062–11067.
60. Anderson, C. An Improved Photocatalyst of TiO₂/SiO₂ Prepared by a Sol-Gel Synthesis / C. Anderson, A. J. Bard // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – V.99. – P. 9882–9885.
61. Cheng, P. Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol-gel method / P. Cheng, M. Zheng, Y. Jin, Q. Huang, M. Gu // *Materials Letters*. – 2003. – V.57. – P. 2989–2994.
62. Jafry, H. R. Simple route to enhanced photocatalytic activity of P25 titanium dioxide nanoparticles by silica addition / H. R. Jafry, M. V. Liga, Q. Li, A. R. Barron // *Environmental Science and Technology*. – 2011. – V.45. – P. 1563–1568.
63. Rasalingam, S. Removal of hazardous pollutants from wastewaters: Applications of TiO₂-SiO₂ mixed oxide materials / S. Rasalingam, R. Peng, R. T. Koodali // *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*. – 2014. – V.2014.
64. Alemany, L. J. Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts / L. J. Alemany, M. A. Bañares, E. Pardo, F. Martín, M. Galán-Fereres, J. M. Blasco // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1997. – V.13. – P. 289–297.

65. Miyashita, K. Photoluminescence study of electron-hole recombination dynamics in the vacuum-deposited SiO₂/TiO₂ multilayer film with photo-catalytic activity / K. Miyashita, S. ichi Kuroda, S. Tajima, K. Takehira, S. Tobita, H. Kubota // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – V.369. – P. 225–231.
66. Wang, Y. Facile synthesis of high-thermostably ordered mesoporous TiO₂/SiO₂ nanocomposites: An effective bifunctional candidate for removing arsenic contaminations / Y. Wang, Z. Xing, Z. Li, X. Wu, G. Wang, W. Zhou // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – V.485. – P. 32–38.
67. López-Muñoz, M. J. Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts / M. J. López-Muñoz, R. Van Grieken, J. Aguado, J. Marugán // *Catalysis Today*. – 2005. – V.101. – P. 307–314.
68. Artkla, S. Highly enhanced photocatalytic degradation of tetramethylammonium on the hybrid catalyst of titania and MCM-41 obtained from rice husk silica / S. Artkla, W. Kim, W. Choi, J. Wittayakun // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V.91. – P. 157–164.
69. Hirano, M. Hydrothermal Synthesis of TiO₂/SiO₂ Composite Nanoparticles and Their Photocatalytic Performances / M. Hirano, K. Ota, M. Inagaki, I. Hiroyuki // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2004. – V.112. – P. 143–148.
70. Zhang, Y. Photocatalytic membranes prepared by embedding porous Zr-doped SiO₂ shell/ TiO₂ core particles with expanded channels into polyvinylidene fluoride for cleaning wastewater / Y. Zhang, P. Li // *RSC Advances*. – 2015. – V.5. – P. 98118–98129.
71. Zhang, Y. Composite photocatalytic membrane prepared by embedding porous SiO₂ shell/void/TiO₂ core particles into polycarbonate for photodegrading and removing pollutant from water / Y. Zhang, J. Zhu // *Chemical Engineering Science*. – 2015. – V.126. – P. 390–398.
72. Liga, M. V. Silica decorated TiO₂ for virus inactivation in drinking water - simple synthesis method and mechanisms of enhanced inactivation kinetics / M. V. Liga, S. J. Maguire-Boyle, H. R. Jafry, A. R. Barron, Q. Li // *Environmental*

- Science and Technology. – 2013. – V.47. – P. 6463–6470.
73. Schiza, M. V. Characterization of mixed TiO₂ and SiO₂ sol-gel membranes for volatile organochloride sensing / M. V Schiza, D. A. Nivens, F. P. Milanovich, S. M. Angel // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. – 1998. – V.3540. – P. 164–174.
74. Boffa, V. Hydrophilicity and surface heterogeneity of TiO₂-doped silica materials for membrane applications / V. Boffa, L. Parmeggiani, A. H. Nielsen, G. Magnacca // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V.221. – P. 81–90.
75. Gu, Y. Permeation properties and hydrothermal stability of silica-titania membranes supported on porous alumina substrates / Y. Gu, S. T. Oyama // Journal of Membrane Science. – 2009. – V.345. – P. 267–275.
76. Boffa, V. Toward the effective design of steam-stable silica-based membranes / V. Boffa, G. Magnacca, L. B. Jørgensen, A. Wehner, A. Dörnhöfer, Y. Yue // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – V.179. – P. 242–249.
77. Farhang-Ghojeh Biglu, Y. Synthesis and characterization of alumina supported sub-nanoporous SiO₂-10wt% TiO₂ membrane for nitrogen separation / Y. Farhang-Ghojeh Biglu, E. Taheri-Nassaj // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2013. – V.19. – P. 1752–1759.
78. Shen Q., Cheung H. Y. TiO₂/SiO₂ core-shell composite-based sample preparation method for selective extraction of phospholipids from shrimp waste followed by hydrophilic interaction chromatography coupled with quadrupole time-of-flight/mass spectrometry analysis / Q. Shen, H. Y. Cheung // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2014. – V.62. – P. 8944–8951.
79. Pillai, R. S. Adsorption of carbon dioxide, methane, nitrogen, oxygen and argon in NaETS-4 / R. S. Pillai, S. A. Peter, R. V. Jasra // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – V.113. – P. 268–276.
80. Yazdanbakhsh, F. Copper exchanged nanotitanate for high temperature H₂S adsorption / F. Yazdanbakhsh, M. Bläsing, J. A. Sawada, S. Rezaei, M. Müller, S. Baumann, S. M. Kuznicki // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2014. – V.53. – P. 11734–11739.

81. Gürboğa, G. Sorption studies of cesium on $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mixed gel spheres / G. Gürboğa, H. Tel, Y. Altaş // *Separation and Purification Technology*. – 2006. – V.47. – P. 96–104.
82. Zhang, S. Effect of calcination temperature on structure and performance of $\text{Ni/TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst for CO_2 reforming of methane / S. Zhang, J. Wang, X. Wang // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2008. – V.17. – P. 179–183.
83. Fan, G. Ligandless palladium supported on $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ as effective catalyst for Suzuki reaction / G. Fan, B. Zou, S. Cheng, L. Zheng // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2010. – V.16. – P. 220–223.
84. Kumbhar, P. S. Nickel supported on titania-silica. Preparation, characterisation and activity for liquid phase hydrogenation of acetophenone / P. S. Kumbhar // *Applied Catalysis A, General*. – 1993. – V.96. – P. 241–252.
85. Greigor, R. B. Investigation of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses by X-ray absorption spectroscopy / R. B. Greigor, F. W. Lytle, D. R. Sandstrom, J. Wong, P. Schultz // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1983. – V.55. – P. 27–43.
86. Backer, M. R. Method of manufacturing optical waveguide fiber with titania-silica outer cladding / M. R. Backer, R. Cavender, M. L. Elder, P. C. Jones, J. A. Murphy // *United States Patent № 5,067,975*. – 1991.
87. Hong, L. Y. Hydrophilic and mesoporous $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ system for fuel cell membrane applications / L. Y. Hong, S. Y. Oh, A. Matsuda, C. S. Lee, D. P. Kim // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V.56. – P. 3108–3114.
88. Ingemar Odenbrand, C. U. Surface acidity of silica-titania mixed oxides / C. U. Ingemar Odenbrand, J. G. M. Brandin, G. Busca // *Journal of Catalysis*. – 1992. – V.135. – P. 505–517.
89. Itoh, M. The acidic properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ and its catalytic activities for the amination of phenol, the hydration of ethylene and the isomerization of butene / M. Itoh, H. Hattori, K. Tanabe // *Journal of Catalysis*. – 1974. – V.35. – P. 225–231.
90. Sohn, J. R. Correlation between the infrared band frequency of the silanol bending vibration in $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts and activity for acid catalysis / J. R. Sohn, H. J. Jang // *Journal of Catalysis*. – 1991. – V.132. – P. 563–565.

91. Koreniuk, A. Titania-silica monolithic multichannel microreactors. Proof of concept and fabrication/structure/catalytic properties in the oxidation of 2,3,6-trimethylphenol / A. Koreniuk, K. Maresz, K. Odrozek, J. Mrowiec-Białoń // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – V.229. – P. 98–105.
92. Thangaraj, A. Catalytic properties of crystalline titanium silicalites II. Hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide over TS-1 zeolites / A. Thangaraj, R. Kumar, P. Ratnasamy // *Journal of Catalysis*. – 1991. – V.131. – P. 294–297.
93. Kholdeeva, O. A. A new mesoporous titanium-silicate Ti-MMM-2: A highly active and hydrothermally stable catalyst for H₂O₂-based selective oxidations / O. A. Kholdeeva, M. S. Mel'gunov, A. N. Shmakov, N. N. Trukhan, V. V. Kriventsov, V. I. Zaikovskii, M. E. Malyshev, V. N. Romannikov // *Catalysis Today*. – 2004. – V.91–92. – P. 205–209.
94. Yang, S. T. Synthesis of mesoporous TS-1 using a hybrid SiO₂-TiO₂ xerogel for catalytic oxidative desulfurization / S. T. Yang, K. E. Jeong, S. Y. Jeong, W. S. Ahn // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – V.47. – P. 4398–4402.
95. Cambor, M. A. Synthesis and catalytic activity of aluminium-free zeolite Ti-β oxidation catalysts / M. A. Cambor, M. Costantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia // *Chemical Communications*. – 1996. – V.11. – P. 1339–1340.
96. Blasco, T. Synthesis, characterization, and catalytic activity of TI-MCM-41 structures / T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez Pariente // *Journal of Catalysis*. – 1995. – V.156. – P. 65–74.
97. Thangaraj, A. Catalytic properties of titanium silicalites. IV. Vapour phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime / A. Thangaraj, S. Sivasanker, P. Ratnasamy // *Journal of Catalysis*. – 1992. – V.137. – P. 252–256.
98. Fox, M. A. Heterogeneous Photocatalysis / M. A. Fox, M. T. Dulay // *Chemical Reviews*. – 1993. – V.93. – P. 341–357.
99. Pelaez, M. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications / M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery,

- P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea [и др.]. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – V.125. – P. 331–349.
100. Wang, Y. The Application of Nano-TiO₂ Photo Semiconductors in Agriculture / Y. Wang, C. Sun, X. Zhao, B. Cui, Z. Zeng, A. Wang, G. Liu, H. Cui // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – V.11. – P. 529.
101. Li, D. A new route for degradation of volatile organic compounds under visible light: Using the bifunctional photocatalyst Pt/TiO_{2-x}N_x in H₂-O₂ atmosphere / D. Li, Z. Chen, Y. Chen, W. Li, H. Huang, Y. He, X. Fu // *Environmental Science and Technology*. – 2008. – V.42. – P. 2130–2135.
102. Wei, Z. Removal of gaseous toluene by the combination of photocatalytic oxidation under complex light irradiation of UV and visible light and biological process / Z. Wei, J. Sun, Z. Xie, M. Liang, S. Chen // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V.177. – P. 814–821.
103. Yadav, S. Review on Undoped/Doped TiO₂ Nanomaterial; Synthesis and Photocatalytic and Antimicrobial Activity: Review on Undoped/Doped TiO₂ Nanomaterial / S. Yadav, G. Jaiswar // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2017. – V.64. – P. 103–116.
104. Dunlop, P. S. The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water / P. S. M. Dunlop, J. A. Byrne, N. Manga, B. R. Eggins // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2002. – V.148. – P. 355–363.
105. Graves, C. Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy / C. Graves, S. D. Ebbesen, M. Mogensen, K. S. Lackner // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – V.15. – P. 1–23.
106. Rossetti I. Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates / I. Rossetti // *International Scholarly Research Network ISRN Chemical Engineering*. – 2012. – P. 964936.
107. Luo, N. Photo-catalytic conversion of oxygenated hydrocarbons to hydrogen over heteroatom-doped TiO₂ catalysts / N. Luo, Z. Jiang, H. Shi, F. Cao, T. Xiao, P. P. Edwards // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V.34. – P.

125–129.

108. Ilie, M. Improving TiO₂ activity in photo-production of hydrogen from sugar industry wastewaters / M. Ilie, B. Cojocaru, V. I. Parvulescu, H. Garcia // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V.36. – P. 15509–15518.

109. Roose, B. Doping of TiO₂ for sensitized solar cells / B. Roose, S. Pathak, U. Steiner // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V.44. – P. 8326–8349.

110. Guo, X. Enhanced near-infrared photocatalysis of NaYF₄:Yb, Tm/CdS/TiO₂ composites / X. Guo, W. Di, C. Chen, C. Liu, X. Wang, W. Qin // *Dalton Transactions*. – 2014. – V.43. – P. 1048–1054.

111. Li, H. Near-infrared light controlled photocatalytic activity of carbon quantum dots for highly selective oxidation reaction / H. Li, R. Liu, S. Lian, Y. Liu, H. Huang, Z. Kang // *Nanoscale*. – 2013. – V.5. – P. 3289–3297.

112. Leong, S. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review / S. Leong, A. Razmjou, K. Wang, K. Hapgood, X. Zhang, H. Wang // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V.472. – P. 167–184.

113. Ma, Y. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations / Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li // *Chemical Reviews*. – 2014. – V.114. – P. 9987–10043.

114. Avansi, W. Vanadium-doped TiO₂ anatase nanostructures: The role of v in solid solution formation and its effect on the optical properties / W. Avansi, R. Arenal, V. R. De Mendonça, C. Ribeiro, E. Longo // *CrystEngComm*. – 2014. – V.16. – P. 5021–5027.

115. Zhang, Y. C. HNO₃-involved one-step low temperature solvothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanocrystals for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) in water / Y. C. Zhang, M. Yang, G. Zhang, D. D. Dionysiou // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V.142–143. – P. 249–258.

116. Giannakas, A. E. Photocatalytic activity of N-doped and N-F co-doped TiO₂ and reduction of chromium(VI) in aqueous solution: An EPR study / A. E. Giannakas, E. Seristatidou, Y. Deligiannakis, I. Konstantinou // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V.132–133. – P. 460–468.

117. Zhou, M. Preparation and enhanced daylight-induced photocatalytic activity of C,N,S-tridoped titanium dioxide powders / M. Zhou, J. Yu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V.152. – P. 1229–1236.
118. Li, B. Synthesis and Characterization of Fe-N-S-tri-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity / B. Li, X. Cheng, X. Yu, L. Yan, Z. Xing // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2012. – V.2012. – P. 1–5.
119. Chen, C. Improved conversion efficiency of CdS quantum dot-sensitized TiO₂ nanotube-arrays using CuInS₂ as a co-sensitizer and an energy barrier layer / C. Chen, G. Ali, S. H. Yoo, J. M. Kum, S. O. Cho // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V.21. – P. 16430–16435.
120. Ananthakumar, S. Semiconductor nanoparticles sensitized TiO₂ nanotubes for high efficiency solar cell devices / S. Ananthakumar, J. Ramkumar, S. M. Babu // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V.57. – P. 1307–1321.
121. Ohtani B. Titania Photocatalysis beyond Recombination: A Critical Review / B. Ohtani // *Catalysts*. – 2013. – V.3. – P. 942–953.
122. Hüsing, N. Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties / N. Hüsing, U. Schubert // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – V.37. – P. 22–45.
123. Van Gestel, T. Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: Preparation, characterization and chemical stability / T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. Van der Bruggen, G. Maes // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – V.207. – P. 73–89.
124. Schneider J. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials / J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann // *Chemical Reviews*. – 2014. – V.114. – P. 9919–9986.
125. Kibombo, H. S. Versatility of heterogeneous photocatalysis: Synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO₂ based mixed oxides / H. S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, R. T. Koodali // *Catalysis Science and Technology*. – 2012. – V.2. – P. 1737–1766.

126. Huai, Q. Y. Synthesis of porous titania spheres for HPLC by polymerization-induced colloid aggregation (PICA) using tert-n-butyl titanate / Q. Y. Huai, Y. M. Zuo // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2009. – V.64. – P. 176–180.
127. Zaharescu, M. Retention characteristics of titanium dioxide and polyethylene-coated titanium dioxide as reversed-phase supports / M. Zaharescu, T. Cserháti, E. Forgács // *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*. – 1997. – V.20. – P. 2997–3007.
128. Trüdinger, U. Porous zirconia and titania as packing materials for high-performance liquid chromatography / U. Trüdinger, G. Müller, K. K. Unger // *Journal of Chromatography A*. – 1990. – V.535. – P. 111–125.
129. Ge, J. Titanium-coated silica spheres prepared by self-assembly technique for use as HPLC packing / J. Ge, L. Zhao, L. R. Chen, Y. P. Shi // *Journal of Chromatographic Science*. – 2010. – V.48. – P. 29–34.
130. Geng, H. Designed fabrication of fluorine-doped carbon coated mesoporous TiO₂ hollow spheres for improved lithium storage / H. Geng, H. Ming, D. Ge, J. Zheng, H. Gu // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V.157. – P. 1–7.
131. Dahl, M. Composite titanium dioxide nanomaterials / M. Dahl, Y. Liu, Y. Yin // *Chemical Reviews*. – 2014. – V.114. – P. 9853–9889.
132. Bai, Y. Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications / Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, P. Wang // *Chemical Reviews*. – 2014. – V.114. – P. 10095–10130.
133. Xie, K. Self-doped SrTiO_{3-δ} photocatalyst with enhanced activity for artificial photosynthesis under visible light / K. Xie, N. Umezawa, N. Zhang, P. Reunchan, Y. Zhang, J. Ye // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – V.4. – P. 4211–4219.
134. Zhang, G. Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization / G. Zhang, G. Liu, L. Wang, J. T. S. Irvine // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – V.45. – P. 5951.
135. Davis, R. J. Titania-silica: A model binary oxide catalyst system / R. J. Davis, Z. F. Liu // *Chemistry of Materials*. – 1997. – V.9. – P. 2311–2324.

136. Li, A. Nanoscale effects of silica particle supports on the formation and properties of TiO₂ nanocatalysts / A. Li, Y. Jin, D. Muggli, D. T. Pierce, H. Aranwela, G. K. Marasinghe, T. Knutson, G. Brockman, J. X. Zhao // *Nanoscale*. – 2013. – V.5. – P. 5854–5862.
137. Hamid, S. B. A. Silica supported mesoporous titania: A green catalyst for removing environmental pollutants and generating green energy / S. B. A. Hamid, S. M. A. Hossain, M. E. Ali // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V.925. – P. 694–698.
138. Tang, X. Synthesis and characterization of a novel nanofibrous TiO₂/SiO₂ composite with enhanced photocatalytic activity / X. Tang, Q. Feng, K. Liu, Y. Tan // *Materials Letters*. – 2016. – V.183. – P. 175–178.
139. Kibombo, H. S. Cosolvent-induced gelation and the hydrothermal enhancement of the crystallinity of titania-silica mixed oxides for the photocatalytic remediation of organic pollutants / H. S. Kibombo, D. Zhao, A. Gonshorowski, S. Budhi, M. D. Koppang, R. T. Koodali // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V.115. – P. 6126–6135.
140. Arai, Y. Photocatalysis of SiO₂-loaded TiO₂ / Y. Arai, K. Tanaka, A. L. Khlaifat // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – V.243. – P. 85–88.
141. Cao, S. Preparation of freestanding and crack-free titania-silica aerogels and their performance for gas phase, photocatalytic oxidation of VOCs / S. Cao, K. L. Yeung, P. L. Yue // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – V.68. – P. 99–108.
142. Do, Y. J. Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol on Ti-containing MCM-41 / Y. J. Do, J. H. Kim, J. H. Park, S. S. Park, S. S. Hong, C. S. Suh, G. D. Lee // *Catalysis Today*. – 2005. – V.101. – P. 299–305.
143. Kim, E. Y. Photocatalytic property of SiO₂/TiO₂ nanoparticles prepared by sol-hydrothermal process / E. Y. Kim, C. M. Whang, W. I. Lee, Y. H. Kim // *Journal of Electroceramics*. – 2006. – V.17. – P. 899–902.
144. Liu, Z. Flexible polyaniline-coated TiO₂/SiO₂ nanofiber membranes with

- enhanced visible-light photocatalytic degradation performance / Z. Liu, Y. E. Miao, M. Liu, Q. Ding, W. W. Tjiu, X. Cui, T. Liu // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – V.424. – P. 49–55.
145. Trukhan, N. N. FTIR spectroscopic study of titanium-containing mesoporous silicate materials / N. N. Trukhan, A. A. Panchenko, E. Roduner, M. S. Mel'gunov, O. A. Kholdeeva, J. Mrowiec-Białoń, A. B. Jarzebski // *Langmuir*. – 2005. – V.21. – P. 10545–10554.
146. Imamura, S. Decomposition of Dichlorodifluoromethane on PO₄-ZrO₂ Catalyst / S. Imamura, H. Shimizu, T. Haga, S. Tsuji // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1993. – V.32. – P. 3146–3149.
147. Anderson, R. An EXAFS study of silica-titania sol-gels / R. Anderson, G. Mountjoy, M. E. Smith, R. J. Newport // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – V.232–234. – P. 72–79.
148. Cai, Y. Fabrication of palladium-titania nanofiltration membranes via a colloidal sol-gel process / Y. Cai, X. Chen, Y. Wang, M. Qiu, Y. Fan // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – V.101. – P. 202–209.
149. Van Gestel, T. ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation. Part 2. Development of ZrO₂ and TiO₂ toplayers for pervaporation / T. Van Gestel, D. Sebold, H. Kruidhof, H. J. M. Bouwmeester // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – V.318. – P. 413–421.
150. Sekulić, J. A microporous titania membrane for nanofiltration and pervaporation / J. Sekulić, J. E. Ten Elshof, D. H. A. Blank // *Advanced Materials*. – 2004. – V.16. – P. 1546–1550.
151. Farsi, A. Design and fabrication of silica-based nanofiltration membranes for water desalination and detoxification / A. Farsi, C. Malvache, O. De Bartolis, G. Magnacca, P. K. Kristensen, M. L. Christensen, V. Boffa // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – V.237. – P. 117–126.
152. Pera-Titus, M. Porous inorganic membranes for CO₂ capture: Present and prospects / M. Pera-Titus // *Chemical Reviews*. – 2014. – V.114. – P. 1413–1492.
153. Бочкарев В. В. Теория химико-технологических процессов

- органического синтеза / В. В. Бочкарев. – Издательство ТПУ, Томск, 2005. – 117 с.
154. Brinker, C. Sol-Gel Science / C. Brinker, G. Scherer – Academic Press, 2013. – 912 с.
155. Chen, X. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications / X. Chen, S. S. Mao // Chemical Reviews. – 2007. – V.107. – P. 2891–2959.
156. Ko, E. I. A study of acidic titania/silica mixed oxides and their use as supports for nickel catalysts / E. I. Ko, J. P. Chen, J. G. Weissman // Journal of Catalysis. – 1987. – V.105. – P. 511–520.
157. Li, W. Extension of the stober method to construct mesoporous SiO₂ and TiO₂ shells for uniform multifunctional core-shell structures / W. Li, D. Zhao // Advanced Materials. – 2013. – V.25. – P. 142–149.
158. Sun, X. Ce-doped SiO₂@TiO₂ nanocomposite as an effective visible light photocatalyst / X. Sun, C. Li, L. Ruan, Z. Peng, J. Zhang, J. Zhao, Y. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V.585. – P. 800–804.
159. Schraml-Marth, M. Porous silica gels and TiO₂/SiO₂ mixed oxides prepared via the sol-gel process: characterization by spectroscopic techniques / M. Schraml-Marth, K. L. Walther, A. Wokaun, B. E. Handy, A. Baiker // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1992. – V.143. – P. 93–111.
160. Miller, J. M. Spectroscopic Characterization of Sol–Gel-Derived Mixed Oxides / J. M. Miller, L. J. Lakshmi // The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – V.102. – P. 6465–6470.
161. Vives, S. Influence of the synthesis route on sol-gel SiO₂-TiO₂ (1:1) xerogels and powders / S. Vives, C. Meunier // Ceramics International. – 2008. – V.34. – P. 37–44.
162. Hüsing, N. Mesostructured silica-titania mixed oxide thin films / N. Hüsing, B. Launay, D. Doshi, G. Kickelbick // Chemistry of Materials. – 2002. – V.14. – P. 2429–2432.
163. Miller, J. B. Preparation of titania-silica aerogels with a double metal alkoxide

- precursor / J. B. Miller, L. J. Mathers, E. I. Ko // *Journal of Materials Chemistry*. – 1995. – V.5. – P. 1759–1760.
164. Atik, M. Protective TiO₂-SiO₂ coatings on stainless steel sheets prepared by dip-coating / M. Atik, J. Zarzycki // *Journal of Materials Science Letters*. – 1994. – V.13. – P. 1301–1304.
165. Zhang, J. Preparation of silica and TiO₂-SiO₂ core-shell nanoparticles in water-in-oil microemulsion using compressed CO₂ as reactant and antisolvent / J. Zhang, Z. Liu, B. Han, Z. Li, G. Yang, J. Li, J. Chen // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2006. – V.36. – P. 194–201.
166. Hay, J. N. Synthesis of organic-inorganic hybrids via the non-hydrolytic sol-gel process / J. N. Hay, H. M. Raval // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V.13. – P. 3396–3403.
167. Siddiquey, I. A. Control of the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silica coating with polydiethoxysiloxane / I. A. Siddiquey, T. Furusawa, M. Sato, K. Honda, N. Suzuki // *Dyes and Pigments*. – 2008. – V.76. – P. 754–759.
168. Li, Z. Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles / Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, W. Hu, F. Deng // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V.178. – P. 1395–1405.
169. Chemseddine, A. Nanostructuring Titania: Control over Nanocrystal Structure, Size, Shape, and Organization / A. Chemseddine, T. Moritz // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 1999. – V.1999. – P. 235–245.
170. Sugimoto, T. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method: 4. Shape control / T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V.259. – P. 53–61.
171. Park, H. K. Control of particle morphology and size in vapor-phase synthesis of titania, silica and alumina nanoparticles / H. K. Park, K. Y. Park // *KONA Powder and Particle Journal*. – 2015. – V.32. – P. 85–101.
172. Ehrman, S. Characterization of SiO₂/TiO₂ Nanocomposite Aerosol in a Premixed Flat Flame / S. Ehrman, S. Friedlander, M. Zachariah // *Journal of Aerosol Science*. – 1998. – V.29. – P. 687–706.

173. Kobata, A. Growth and transformation of TiO₂ crystallites in aerosol reactor / A. Kobata, K. Kusakabe, S. Morooka // *AIChE Journal*. – 1991. – V.37. – P. 347–359.
174. Cameron, M. Atomic layer deposition of SiO₂ and TiO₂ in alumina tubular membranes: Pore reduction and effect of surface species on gas transport / M. Cameron, I. Gartland, J. Smith, S. Diaz, S. George // *Langmuir*. – 2000. – V.15. – P. 7435–7444.
175. Seifried, S. Nanocrystalline titania films and particles by chemical vapor synthesis / S. Seifried, M. Winterer, H. Hahn // *Chemical Vapor Deposition*. – 2000. – V.6. – P. 239–244.
176. Kunti, A. K. Influence of O₂ pressure on structural, morphological and optical properties of TiO₂-SiO₂ composite thin films prepared by pulsed laser deposition / A. K. Kunti, M. Chowdhury, S. K. Sharma, M. Gupta, R. J. Chaudhary // *Thin Solid Films*. – 2017. – V.629. – P. 79–89.
177. Miao, L. Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering / L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, S. Tanemura // *Applied Surface Science*. – 2003. – V.212–213. – P. 255–263.
178. Zhang, X. Synthesis of TiO₂ hollow nanofibers by co-axial electrospinning and its superior lithium storage capability in full-cell assembly with olivine phosphate / X. Zhang, V. Aravindan, P. S. Kumar, H. Liu, J. Sundaramurthy, S. Ramakrishna, S. Madhavi // *Nanoscale*. – 2013. – V.5. – P. 5973–5980.
179. Griffith W. P. Transition-metal peroxy complexes. III. Peroxy-complexes of Groups IVa, Va, and VIa / W. P. Griffith // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1964. – P. 5248–5253.
180. Mühlebach, J. The Peroxo Complexes of Titanium / J. Mühlebach, K. Müller, G. Schwarzenbach // *Inorganic Chemistry*. – 1970. – V.9. – P. 2381–2390.
181. Ильяева М., дисс. канд хим. наук Пероксидный метод получения фотокатализаторов на основе наночастиц SiO₂/TiO₂, Челябинск, 2015. – 141 с.
182. Ichinose, H. Properties of peroxotitanium acid solution and peroxy-modified

- anatase sol derived from peroxotitanium hydrate / H. Ichinose, M. Terasaki, H. Katsuki // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2001. – V.22. – P. 33–40.
183. Gao, Y. Micropatterning of TiO₂ Thin Film in an Aqueous Peroxotitanate Solution / Y. Gao, Y. Masuda, K. Koumoto // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V.16. – P. 1062–1067.
184. Wu, J. M. Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity / J. M. Wu, T. W. Zhang, Y. W. Zeng, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka // *Langmuir*. – 2005. – V.21. – P. 6995–7002.
185. Sasirekha, N. Synthesis of TiO₂ sol in a neutral solution using TiCl₄ as a precursor and H₂O₂ as an oxidizing agent / N. Sasirekha, B. Rajesh, Y. W. Chen // *Thin Solid Films*. – 2009. – V.518. – P. 43–48.
186. Etacheri, V. Oxygen rich titania: A dopant free, high temperature stable, and visible-light active anatase photocatalyst / V. Etacheri, M. K. Seery, S. J. Hinder, S. C. Pillai // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – V.21. – P. 3744–3752.
187. Bazuła, P. A. Highly microporous monodisperse silica spheres synthesized by the Stöber process This paper is dedicated to Prof. Thomas Bein on the occasion of his 60th Birthday. / P. A. Bazuła, P. M. Arnal, C. Galeano, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – V.200. – P. 317–325.
188. Ilkaeva M. Photocatalytic degradation of 2-(4-methylphenoxy)ethanol over TiO₂ spheres / M. Ilkaeva, I. Krivtsov, E. Díaz, Z. Amghouz, Y. Patino, S. Khainakov, J. Garcia, S. Ordonez // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – V.332. – P. 59–69.
189. УЛЬЯНОВА В. В., дисс.канд. хим. наук Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных отходов керамического производства и сельхозпереработки, Саратов, 2015. – 142 с.
190. Knudsen, K. R. Asymmetric organocatalytic conjugate addition of malonates to enones using a proline tetrazole catalyst / K. R. Knudsen, C. E. T. Mitchell, S. V. Ley // *Chemical Communications*. – 2006. – V.1. – P. 66–68.
191. Nakagawa, T. Lithium acetate-catalyzed aldol reaction between aldehyde and

trimethylsilyl enolate in anhydrous or water-containing N,N-dimethylformamide / T. Nakagawa, H. Fujisawa, Y. Nagata, T. Mukaiyama // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2004. – V.77. – P. 1555–1567.

192. Ramachary, D. B. Direct organocatalytic asymmetric heterodominic reactions: The Knoevenagel/Diels-Alder/epimerization sequence for the highly diastereoselective synthesis of symmetrical and nonsymmetrical synthons of benzoannulated centropolyquinanes / D. B. Ramachary, K. Anebousevly, N. S. Chowdari, C. F. Barbas // *Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – V.69. – P. 5838–5849.

193. Nelson, S. G. Catalytic Asymmetric Acyl Halide-Aldehyde Cyclocondensation Reactions of Substituted Ketenes / S. G. Nelson, C. Zhu, X. Shen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – V.126. – P. 14–15.

194. Perera, W. N. An investigation of the lead(II)-hydroxide system. / W. N. Perera, G. Hefter, P. M. Sipos // *Inorganic chemistry*. – 2001. – V.40. – P. 3974–3978.

195. Thommes, M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – V.89. – P. 1051–1069.

196. Green, D. L. Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles / D. L. Green, J. S. Lin, Y. F. Lam, M. Z. C. Hu, D. W. Schaefer, M. T. Harris // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V.266. – P. 346–358.

197. Malay, O. Effects of solvent on TEOS hydrolysis kinetics and silica particle size under basic conditions / O. Malay, I. Yilgor, Y. Z. Menciloglu // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2013. – V.67. – P. 351–361.

198. Krivtsov, I. V. Properties and segregation stability of the composite silica-zirconia xerogels prepared via «acidic» and «basic» precipitation routes / I. V. Krivtsov, M. V. Ilkaeva, V. V. Avdin, D. A. Zhrebtsov // *Journal of Non-*

Crystalline Solids. – 2013. – V.362. – P. 95–100.

199. Ismail, A. A. Heavy metal removal using SiO₂-TiO₂ binary oxide: experimental design approach / A. A. Ismail, A. A. El-Midany, I. A. Ibrahim, H. Matsunaga // Adsorption. – 2008. – V.14. – P. 21–29.

200. Iler R. K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry / R. K. Iler. – John Wiley and Sons, Chichester, 1979. – 896 c.

201. Hamidpour, M. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite / M. Hamidpour, M. Kalbasi, M. Afyuni, H. Shariatmadari, P. E. Holm, H. C. B. Hansen // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V.181. – P. 686–691.

202. Bourikas, K. Adsorption of cobalt species on the interface, which is developed between aqueous solution and metal oxides used for the preparation of supported catalysts: A critical review / K. Bourikas, C. Kordulis, J. Vakros, A. Lycourghiotis // Advances in Colloid and Interface Science. – 2004. – V.110. – P. 97–120.

203. Hosseini-Bandegharai, A. Sorption efficiency of three novel extractant-impregnated resins containing vesuvin towards Pb(II) ion: Effect of nitrate and amine functionalization of resin backbone / A. Hosseini-Bandegharai, R. Khamirchi, R. Hekmat-Shoar, A. Rahmani-Sani, A. Rastegar, Z. Pajohankia, E. Fattahi // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2016. – V.504. – P. 62–74.

204. Saleh,, T. A. Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb(II): from surface properties to sorption mechanism / T. A. Saleh // Desalination and Water Treatment. – 2016. – V.57. – P. 10730–10744.

205. Bukleski, M. A direct method of quantification of maximal chemisorption of 3-aminopropylsilyl groups on silica gel using DRIFT spectroscopy / M. Bukleski, V. Ivanovski, E. Hey-Hawkins // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – V.149. – P. 69–74.

206. Ivanovski, V. Vibrational spectra of a ferrocenyl phosphine derivative

- chemisorbed on 3-aminopropylsilyl modified silica gel / V. Ivanovski, M. Bukleski, M. Madalska, E. Hey-Hawkins // *Vibrational Spectroscopy*. – 2013. – V.69. – P. 57–64.
207. Zhao, Q. Catalytic epoxidation of olefins with graphene oxide supported copper (salen) complex / Q. Zhao, C. Bai, W. Zhang, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V.53. – P. 4232–4238.
208. Wang, Y. M. Preparation and photocatalytic properties of silica gel-supported TiO₂ / Y. M. Wang, S. W. Liu, Z. Xiu, X. B. Jiao, X. P. Cui, J. Pan // *Materials Letters*. – 2006. – V.60. – P. 974–978.
209. Bourlinos, A. B. «Side chain» modification of MCM-41 silica through the exchange of the surfactant template with charged functionalized organosiloxanes: An efficient route to valuable reconstructed MCM-41 derivatives / A. B. Bourlinos, T. Karakostas, D. Petridis // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V.107. – P. 920–925.
210. Kang, M. Highly selective and sensitive reversible sensor for Cu (II) detection based on hollow TiO₂ spheres modified by fluorescein hydrozine-3,6-diacetic acid / M. Kang, M. Wang, S. Zhang, X. Dong, L. He, Y. Zhang, D. Guo, P. Wang, S. Fang, Z. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V.161. – P. 186–194.
211. Bereznitski, Y. Adsorption characterization of octyl bonded phases for high performance liquid chromatography / Y. Bereznitski, M. Jaroniec, M. Kruk, B. Buszewski // *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*. – 1996. – V.19. – P. 2767–2784.
212. Zhuravlev, L. T. Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas / L. T. Zhuravlev // *Langmuir*. – 1987. – V.3. – P. 316–318.
213. Jaroniec, C. Adsorption and thermogravimetric studies of silica-based amide bonded phases / C. Jaroniec, R. Gilpin, M. Jaroniec // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V.101. – P. 6861–6866.
214. López-Aranguren, P. Regenerable solid CO₂ sorbents prepared by supercritical grafting of aminoalkoxysilane into low-cost mesoporous silica / P.

López-Aranguren, J. Fraile, L. F. Vega, C. Domingo // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – V.86. – P. 68–80.