

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

На правах рукописи

Илькаева Марина Викторовна

**ПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
НАНОЧАСТИЦ SiO₂/TiO₂**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертация

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Авдин В.В.

Челябинск
2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Синтез смешанных оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	10
1.1.1 Гидролитический золь-гель метод.....	11
1.1.2 Негидролитический метод.....	16
1.1.3 Сольвотермальный синтез.....	17
1.2 Синтез водорастворимых комплексов титана.....	20
1.2.1 Безпероксидный метод.....	21
1.2.2 Пероксидный метод.....	22
1.2.2.1 Реакции обмена лигандами между гидроксо- пероксокомплексами титана и гидроксикарбоновой кислотой.....	24
1.2.2.2 Получение диоксида титана из пероксотитановой кислоты..	27
1.3 Физико-химические и структурные свойства композитных оксидов на основе TiO_2	
1.3.1 Исследование структурных свойств $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ методами спектроскопии.....	31
1.3.1.1 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	32
1.3.1.2 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия.....	36
1.3.1.3 Твердотельная ^{29}Si MAS ЯМР спектроскопия.....	37
1.3.1.4 ИК спектроскопия.....	40
1.3.1.5 УФ спектроскопия диффузного отражения.....	40
1.3.2 Исследование TiO_2 методами рентгенодифракционного анализа	42
1.3.3 Исследование термических свойств смешанных оксидов на основе TiO_2 и их прекурсоров.....	44
1.3.4 Морфологические свойства TiO_2	45
1.4 Фотокаталитические реакции.....	47
1.4.1 Применение материалов на основе TiO_2	
1.4.1.1 Фотокаталитическое разложение ароматических органических соединений в водной среде.....	49
1.4.1.2 Фотокаталитическое разложение неароматических органических соединений в водной среде.....	51
1.4.2 Практическое применение фотокаталитически активных материалов в различных областях.....	52

1.5	Постановка цели и задач исследования	55
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ		
2.1	Используемые в работе реактивы	57
2.1.1	Синтез индивидуальных TiO_2 и композитных SiO_2/TiO_2 оксидов из пероксотартрата титана и кремниевой кислоты	58
2.1.2	Синтез индивидуальных и смешанных ксерогелей и оксидов на основе TiO_2 и SiO_2/TiO_2 из пероксотитановой и кремниевой кислот ...	59
2.1.3	Гидротермальный синтез индивидуальных и смешанных оксидов на основе TiO_2 и SiO_2/TiO_2	60
2.2	Термоаналитические исследования оксидов на основе SiO_2/TiO_2	62
2.3	Порошковый рентгеновский анализ оксидов на основе SiO_2/TiO_2	63
2.4	Исследования смешанных оксидов твердотельной ^{29}Si MAS ЯМР и 1H - ^{29}Si кросс-поляризационной MAS ЯМР спектроскопией.....	63
2.5	Исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).....	64
2.6	Исследование элементного состава методом CHNS	64
2.7	Изучение структурных характеристик ксерогелей и оксидов на основе SiO_2/TiO_2 методами ИК и УФ спектроскопии.....	64
2.8	Изучение морфологии ксерогелей и оксидов на основе SiO_2/TiO_2 методом электронной микроскопии.....	65
2.9	Физическая адсорбция азота на ксерогелях и оксидах на основе SiO_2/TiO_2	66
2.10	Определение фотокаталитической активности оксидов на основе SiO_2/TiO_2	66
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ		
3.1	Новый метод получения смешанных SiO_2/TiO_2 оксидов из прекурсора на основе пероксотартрата титана и кремниевой кислоты.....	68
3.2	Исследование физико-химических и структурных свойств прекурсора на основе пероксотитановой кислоты и олигомерного диоксида кремния	
3.2.1	Формирование гидратированных смешанных оксидов SiO_2/TiO_2 , полученных соосаждением из растворов, содержащих H_2O_2	74
3.2.2	Термические свойства ксерогелей и пероксоксерогелей на основе SiO_2/TiO_2	78

3.2.3 Спектроскопические исследования ксерогелей на основе SiO ₂ /TiO ₂	82
3.2.4 Рентгенофазовый анализ и измерение удельной поверхности	87
3.3 Гидротермальный пероксо-метод получения фотокаталитически активного смешанного оксида SiO ₂ /TiO ₂	
3.3.1 EDS и рентгенофазовый анализ частиц SiO ₂ /TiO ₂	91
3.3.2 РФЭС, ²⁹ Si MAS ЯМР, ИК и УФ спектроскопии диффузного отражения.....	96
3.3.3 Удельная поверхность и пористость смешанных оксидов.....	102
3.3.4 Электронно-микроскопические исследования	105
3.3.5 Исследование фотокаталитической активности	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	119

ВВЕДЕНИЕ

Синтез высокодисперсных порошков диоксида титана является объектом постоянного интереса исследователей, ввиду его уникальных фотохимических свойств, низкой стоимости, химической стабильности и экологичности. Новые тенденции в химической технологии, «зелёной» химии и производстве различного вида топливных элементов требуют получения новых высокоактивных фотокаталитических материалов, способных преобразовывать солнечную энергию, направляя её на разложение органических токсикантов, конверсию горючих газов и жидкостей, получение биотоплива. Однако низкая скорость фотохимических процессов, инициируемых оксидными полупроводниками материалами, препятствует широкому применению материалов данного типа. Таким образом, существует необходимость повышения эффективности фотокатализаторов на основе диоксида титана; одним из методов достижения данной цели является получение смешанных оксидов. Модифицирование материалов на основе диоксида титана кремнезёмом способствует повышению сорбционных характеристик, увеличивая эффективность фотокатализатора в реакциях разложения органических загрязнителей.

Актуальность работы

Традиционные способы реализации золь-гель синтеза материалов на основе диоксида кремния и оксидов переходных металлов основаны на использовании соответствующих алкоксидов или неорганических солей. Применение алкоксидов позволяет успешно контролировать формирование полиядерных комплексов металлов и впоследствии получать материалы высокой чистоты, обладающие развитой удельной поверхностью, упорядоченной пористой структурой, заданным фазовым составом и морфологией. Однако алкоксиды являются токсичными, нестабильными и дорогими прекурсорами, а данная технология требует использования большого количества органических растворителей и специальных условий хранения, исключающих контакт алкоксида с парами воды. Использование

неорганических солей переходных металлов, в свою очередь, затрудняет контроль гидролиза, полимеризации и конденсации аква-комплексов металла, что приводит к формированию слабоактивных каталитических материалов, с низкой степенью чистоты, неразвитой поверхностью и непредсказуемым фазовым составом.

Среди наиболее перспективных методов получения оксидных материалов из неорганических прекурсоров можно выделить: золь-гель и гидротермальный синтез, с использованием неорганических солей без модифицирующих добавок, метод Печини, заключающийся в термическом разложении водорастворимого комплекса металла. Пероксидные комплексы переходных металлов водорастворимы, следовательно, в случае их синтеза и использования образуется меньшее количество отходов, наносящих вред окружающей среде, в отличие от комплексов, где необходимо применение дорогих, токсичных растворителей. Также пероксидные комплексы металлов возможно стабилизировать нетоксичными и биodeградируемыми органическими лигандами, такими как гидроксикарбоновые кислоты. В данной работе предлагается использование оригинальной методики, основанной на применении в качестве прекурсоров водорастворимых пероксокомплексов титана (IV) для синтеза активных фотокаталитических материалов на основе TiO_2 .

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения новых недорогих фотокатализаторов для очистки водных сред, не уступающих по эффективности существующим коммерческим аналогам.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые:

1. Предложен новый единый прекурсор для получения наночастиц $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ на основе пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты, который может быть стабилизирован в водной среде гидроксикарбоновыми кислотами.
2. Установлено, что предложенный прекурсор образуется при растворении соосажденного гидрогеля $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в перекиси водорода и

состоит из пероксокомплекса титана и олигомерных фрагментов кремнезема. Пероксо-метод, в отличие от метода соосаждения, способствует образованию смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, находящихся в сегрегированном состоянии (в контексте наличия связей Si-O-Ti).

3. Обнаружено, что диоксид кремния способствует росту кристаллов анатаза TiO_2 в процессе гидротермальной обработки предложенного прекурсора, что является следствием сегрегированного состояния $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ и процессов зародышеобразования и роста кристаллов.

4. Выявлено, что наночастицы смешанного оксида $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, содержащие кристаллический диоксид титана в фазе анатаза, обладают большей фотокаталитической активностью в реакции разложения метиленового синего по сравнению с коммерческим фотокатализатором Evonik P25.

5. Установлено, что высокая фотокаталитическая активность смешанного оксида является следствием низкой степени внедрения атомов титана в матрицу диоксида кремния, значительным размером кристаллов анатаза и наличием слабоконденсированных фрагментов кремнезёма на его поверхности, которые позволяют удерживать органический субстрат вблизи фотокаталитически активных частиц TiO_2 .

Практическая значимость работы

Разработана методика получения наночастиц смешанного оксида на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, которые обладают фотокаталитической активностью в 5 раз превосходящей активность фотокатализатора Evonik P25 в реакции разложения метиленового синего.

Методология и методы диссертационного исследования

Исходя из поставленных цели и задач, были выбраны следующие методы исследования: термический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), энергодисперсионный элементный анализ, УФ спектроскопия, твёрдотельная ^{29}Si MAS ЯМР спектроскопия, ИК спектроскопия, сканирующая и

просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, элементный CHNS-анализ.

Положения выносимы на защиту

1. Получение и исследование свойств нового прекурсора на основе пероксотитановой и кремниевой кислот для синтеза смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

2. Гидротермальный метод получения смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ из единого прекурсора на основе пероксотитановой и кремниевых кислот, обеспечивающий формирование фазы анатаза диоксида титана в присутствии SiO_2 .

3. Исследование фотокаталитической активности, структурных и других физико-химических свойств смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученных по разработанной методике, в реакции разложения органического красителя под действием УФ-излучения.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, научного оборудования высокого разрешения, согласованием ряда экспериментальных данных с литературными, воспроизводимостью экспериментально полученных результатов.

Финансовая поддержка

Исследования выполнены в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации вузам (проект № 16.2674.2014/К), а также при поддержке гранта для молодых ученых «УМНИК» (проект № 0000842).

Апробация работы

Материалы доложены и обсуждены на XVII Международной конференции "Sol-Gel" – Мадрид, Испания 2013; 10-ой Международном Симпозиуме по Характеризации пористых твердых тел "CopsX" – Гранада, Испания; Четвертой Международной Конференции "Colloids" – Мадрид, Испания, 2014; Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель

синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014» – Суздаль, 2014.

Личный вклад автора заключается в изучении литературных источников, проведении основных экспериментальных исследований и обработке полученных результатов. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых зарубежных журналах, из них 3 из Перечня журналов и изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации, а также 1 патент и тезисы 6 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Благодарности За сотрудничество и помощь в работе над диссертацией, проведении экспериментов и анализе их результатов автор выражает благодарность к.х.н. И.В. Кривцову, проф. Х.Р. Гарсия, к.х.н. С.А. Хайнакову, к.х.н. Е.В. Барташевич, к.х.н. Д.А. Жеребцову и к.х.н. Е.И. Данилиной.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Синтез смешанных оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Одним из самых перспективных фотокаталитических материалов на сегодняшний день является диоксид титана. Данный материал зарекомендовал себя в качестве активного фотокатализатора в процессах окисления органических загрязнителей, присутствующих как в водной, так и воздушной средах, при производстве самоочищающихся покрытий и стёкол, а также, как фотоактивный восстановитель ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} . Среди множества полупроводников диоксид титана обладает рядом преимуществ: химической стабильностью, низкой ценой, высокой фотокаталитической активностью и нетоксичностью [1]. Фотокаталитическая активность TiO_2 в первую очередь зависит от таких параметров как фазовый состав, размер кристаллов, удельная поверхность. Рутил при нормальных условиях является термодинамически стабильной фазой диоксида титана, анатаз и брукит термодинамически метастабильны и могут легко переходить в стабильную фазу рутила при термической обработке. Анатаз известен как самая фотокаталитически активная фаза TiO_2 . Высокая температура термической обработки позволяет увеличить размер кристаллов, тем самым снижая количество поверхностных дефектов, материала, что благоприятствует понижению скорости рекомбинации электронных пар и способствует высокой фотокаталитической активности, однако в ходе данной обработки анатаз может быстро переходить в рутил, поэтому очень важным аспектом в получении фотокатализаторов является повышение термической стабильности фазы анатаза. Одним из возможных способов контроля фазового состава является внедрение TiO_2 в матрицу SiO_2 .

Диоксид кремния благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам нашёл широкое применение в металлургии, электронике, производстве стёкол и керамики, оптике, хроматографии, в качестве носителя

активной фазы катализаторов и фотокатализаторов и др. Внедрение оксидов переходных металлов в силикатную матрицу позволяет повысить удельную поверхность материала, уменьшить размер частиц оксида переходного металла, повышает стабильность каталитически активных фаз и формирует кислотные центры различной силы [2]. На базе теоретических вычислений Сериани и др. [3] предположили, что формирование слоя диоксида кремния на частицах диоксида титана приводит к формированию электрон-дырочных пар на границе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, что может способствовать улучшению фотокаталитической активности. Связи Ti–O–Si известны как активные каталитические центры композитных оксидов в реакциях окисления органических соединений [4], таким образом, вполне обосновано предположить их влияние на процесс фоторазложения.

Для синтеза смешанных оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ известно множество подходов: золь-гель метод обеспечивает контроль свойств материала на молекулярном уровне, гидротермальный синтез способствует кристаллизации оксидов в относительно мягких условиях, негидролитические методы позволяют получать оксидные материалы, минуя стадию гидролиза. Однако на данный момент универсальный метод, который бы позволял удовлетворять всем требованиям, предъявляемым к синтезу и к свойствам полученного оксидного материала, неизвестен.

Данная глава посвящена анализу известных эффективных методов синтеза фотокаталитически и каталитически активных оксидных материалов на основе оксидов титана и кремния.

1.1.1 Гидролитический золь-гель метод

Главная особенность, делающая золь-гель метод уникальным – это формирование коллоидных растворов в результате конденсации растворённых молекул прекурсоров. Другая особенность заключается в соединении этих коллоидных частиц на стадии гелирования в полимерные цепи посредством

химических связей между активными поверхностными группами. Обе стадии контролируются процессом конденсации, которая включает на первой стадии гидролиз гидратированных ионов или молекул алкоксидов металлов, на второй стадии происходят реакции оляции/оксоляции между гидроксо-группами металлов [5]. Впоследствии, в результате сушки, происходит удаление растворителя и образование пористых твердых тел (ксеро- и аэрогелей) (рисунок 1).

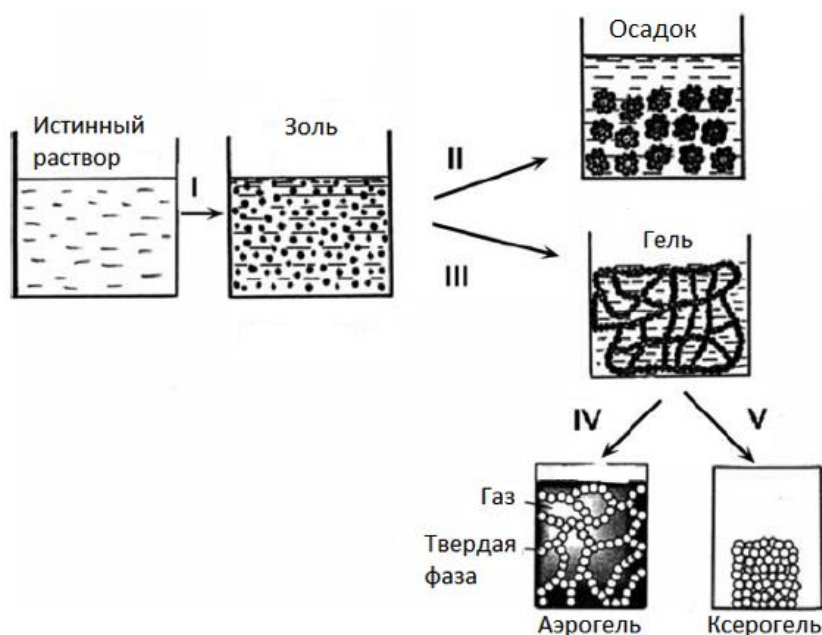


Рисунок 1 – Схема синтеза твердых материалов золь-гель методом I – коллоидизация, II – осаждение, III – гелирование, IV – сверхкритическая сушка, V – испарение жидкой фазы [5]

Таким образом, золь-гель процесс включает: активацию растворённых прекурсоров, поликонденсацию активированных прекурсоров в мицеллы и образование коллоидного раствора – золя, затем гелирование, старение, отмывку, сушку и стабилизацию. В золь-гель процессе прекурсоры, для получения коллоидного раствора, обычно состоят из металла или неметалла, окружённого различными лигандами.

Химическая природа выбранных прекурсоров, а также требуемые добавки (растворители, реагенты, катализаторы) и условия, необходимые для

контроля свойств твердых материалов (рН, время взаимодействия, концентрации, температура), определяют протекание реакций в золь-гель синтезе. Выбор стратегии процесса зависит от возможности контролировать скорость протекания реакций активации/конденсации, определяющих текстуру материала, от стоимости соответствующих прекурсоров и от простоты их применения [6].

Для синтеза композитных материалов на основе диоксидов титана и кремния большинство исследователей предпочитает использовать в качестве прекурсоров алкоксиды металлов. Применение алкоксидов позволяет успешно контролировать формирование комплексов металлов и получать материалы с заданными свойствами [2]. Одной из существенных проблем в синтезе смешанных ксерогелей/оксидов гидролитическим методом с использованием алкоксидов является наличие разности в скоростях гидролиза прекурсоров диоксидов кремния и переходных металлов, что ведёт к образованию материала с сегрегированными фазами вместо формирования желаемой гомогенной структуры полимерного геля. Молекулярная гомогенность синтезируемого материала может быть улучшена за счет:

1. Прегидролиза силикатного прекурсора,
2. Замедления реактивности прекурсора Ti,
3. Использования единого молекулярного прекурсора [7].

Также особого внимания заслуживают такие параметры синтеза, как соотношение алкоксид/вода, концентрации прекурсоров, температура реакции, время реакции, методы сушки, выбор и количество катализатора, и выбор растворителя [8].

Несмотря на тот факт, что исследователи чаще выбирают для синтеза оксидных материалов алкоксидный прекурсор, использование неорганических солей металлов в золь-гель синтезе в качестве прекурсоров имеет ряд преимуществ: невысокая цена, значительно меньший ущерб, наносимый окружающей среде, более простые условия хранения и использования. Однако, используя неорганические прекурсоры, сложно

добиться контроля над свойствами получаемого материала; для достижения этой цели необходимо введение органических комплексообразующих лигандов, что возвращает нас к проблеме неизбежности применения высокотемпературной обработки для удаления органической составляющей, сопровождающейся нежелательным полиморфным превращением анатаз-рутил.

Известен метод внедрения коммерчески доступного фотокатализатора Evonik P25 в кислый и прегидролизированный спиртовой раствор тетраэтилортосиликата [9, 10]. Использование HF, как катализатора процессов гидролиза и конденсации, в схожем методе приводит к формированию композитных оксидных гранул [11]. И, наоборот, авторами [4] получен дисперсный оксид титана в силикатной матрице с помощью предварительной пропитки подложек коммерчески-доступных Aerosil 200, Cab-O-Sil EH-5 и Degussa Alon C раствором $Ti(OCH_3)_4$ с концентрированной азотной кислотой [12, 13].

Комплексные и порообразующие агенты с большим количеством OH-групп успешно применяются для увеличения удельной площади поверхности и улучшения геометрии пор [14, 15]. Применяя метод, основанный на использовании порообразующих агентов с аминогруппами, Оки и др. показали возможность варьирования пористости, удельной поверхности и равномерного распределения диоксида титана в матрице диоксида кремния путём использования различных n-алкил аминов [16–19]. Также структурнонаправляющими и порообразующими агентами могут быть блок-сополимеры [20, 21]. Контроль пористости может осуществляться и более сложным методом, включающим использование мицеллярных процессов [22].

Однако большинство комплексообразователей и порообразующих агентов токсичны и, учитывая современные тенденции перехода технологий производства на экологичные методы, возникает потребность в безопасных структурнонаправляющих агентах. Для контроля пористости композитных оксидных материалов используют лимонную кислоту как нетоксичный и

биodeградируемый темплат [23]. Лиу и др. [24] предположили, что слабые водородные связи с гидроксильными группами лимонной кислоты позволяют ей выступать в качестве лиганда, как показано на рисунке 2. Также известно, что из-за уникальной способности лимонной кислоты координировать, она способна растворять катионы некоторых металлов и в данном случае, лимонная кислота координирует Ti^{4+} из тетрабутилортотитаната, формируя цитратный комплекс титана, и таким образом, уменьшая скорость гидролиза, конденсации и полимеризации оксо-кластеров титана. В ходе данного процесса часть негидролизованых молекул TiO_x могут полимеризоваться, образуя связи $Ti-O-Ti$, другие могут реагировать с поверхностью частиц кремнезема $Si-OH$, образуя связи $Ti-O-Si$.

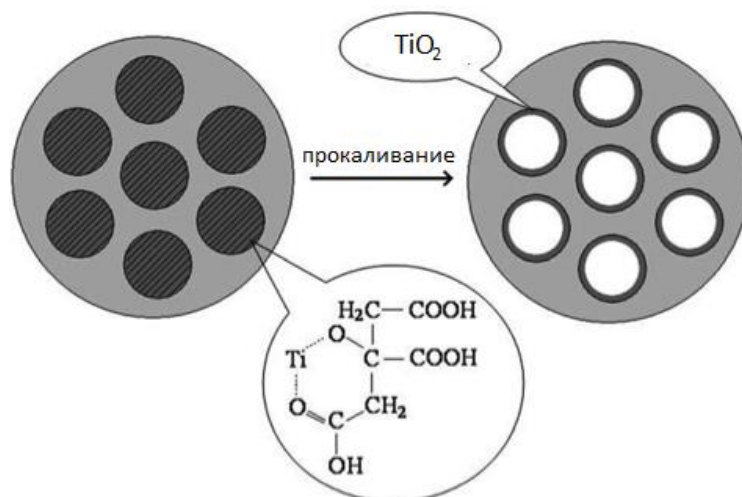


Рисунок 2 – Предложенная модель формирования мезоструктурированного смешанного SiO_2/TiO_2 оксида из цитратного комплекса титана [24]

Хотя использование неорганических прекурсоров в синтезе смешанных оксидов на основе SiO_2/TiO_2 не столь популярно, как использование алкоксидов, исследования с использованием данных прекурсоров до сих пор актуальны. Недавно Шао и др. синтезировали смешанные оксиды на основе SiO_2/TiO_2 с использованием неорганических прекурсоров [25]. В результате были получены эффективные фотокатализаторы в реакции разложения красителя метиленового синего. В другом исследовании этой же группы

композитные материалы использовались для этерификации олеиновой кислоты и отработанного масла [26]. Рен и соавторы использовали $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученные из неорганических прекурсоров, для катализа конверсии бензола [27].

1.1.2 Негидролитический метод

Использование в качестве прекурсоров органических и неорганических соединений, содержащих кремний и титан, в негидролитических золь-гель методах привлекло огромное внимание исследователей по причине эффективности процедуры синтеза высокоактивных смешанных оксидов. В противовес традиционному гидролитическому процессу, данный метод предоставляет возможность одновременно повысить гомогенность материала, уменьшить размер частиц диоксида титана в силикатной матрице и получить мезопористый материал без растворителя и без использования темплатных или структурнонаправляющих агентов [28, 29]. Гибридные гели на основе диоксидов титана и кремния были синтезированы с использованием хлоридных прекурсоров: TiCl_4 и SiCl_4 [30], MeSiCl_3 или Me_3SiCl (Me – метил) [31], в качестве донора кислорода использовался диизопропиловый эфир (${}^i\text{Pr}_2\text{O}$). Данная синтетическая процедура базируется на промежуточном формировании изопропоксидной группы при реакции ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$ с хлоридом, сопровождающейся негидролитической конденсацией между хлоридной и алкоксидной группой, что приводит к формированию мостиковых связей M-O-M (M – металл) и отщеплению изопропилхлорида. Полученные материалы обладают высоким значением удельной поверхности и объёмом пор, таким образом, исключается потребность в таких сложных процедурах как сушка в сверхкритических условиях. Негидролитический метод способствует высокой степени конденсации, что формирует мезопористые материалы, в отличие от гидролитического метода, который обычно приводит к формированию микропористых материалов.

Однако негидролитические методы обладают определенными недостатками: необходимостью создания и поддержания инертной атмосферы при синтезе. Реактивы, применяемые в данном методе, летучи, токсичны, сложны для хранения и дорогостоящи. Для получения материала на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ необходимо найти несложный и недорогой метод, позволяющий контролировать свойства материалов даже при использовании неорганических прекурсоров. Одним из таких методов является сольвотермальный синтез.

1.1.3 Сольвотермальный синтез

Сольвотермальный синтез является несложным дополнительным шагом для завершения золь-гель синтеза, в результате которого образуются кристаллические и термически стабильные оксидные материалы при значительно меньших температурах термической обработки, чем это характерно для традиционного золь-гель процесса [2].

Термин «гидротермальный синтез» чаще всего подразумевает различные гетерогенные реакции с использованием водных растворов в условиях высоких давлений и температур для растворения и перекристаллизации материалов, которые относительно нерастворимы при нормальных условиях. Первоначально Мори и Ниггли дали следующее определение гидротермальному синтезу «... в гидротермальном методе компоненты подвергаются воздействию воды при температурах близких, но зачастую значительно выше, критической точки воды ($\sim 370^\circ\text{C}$) в закрытых автоклавах и при соответствующих высоких давлениях, созданных этими растворами» [32]. Бираппа определил гидротермальный синтез, как любую гетерогенную химическую реакцию в присутствии растворителя (как водного, так и неводного) при температуре выше комнатной и при давлении выше 1 атм. Также существует ряд терминов гликотермальный, алкотермальный, аммонотермальный синтез, в зависимости от типа растворителя

используемого при данной химической реакции. В настоящее время используется более широкий термин – сольвотермальный синтез, обобщающий все типы растворителей.

Сольвотермальный синтез проводится в специальных автоклавах (рисунок 3), способных выдерживать высокие давления и температуры. Время эксперимента в случае сольвотермального синтеза уменьшается примерно на 2 порядка, что делает данный метод более экономичным. Вдобавок, возможен контроль над размерами кристаллов, морфологией, степенью агломерированности различных оксидов с помощью тщательного контроля соотношения исходных прекурсоров, pH, продолжительности обработки и температуры. Также можно добиться узкого распределения размеров частиц, пор по размерам, высокой чистоты фазового состава. Всё это делает сольвотермальный синтез при относительно невысоких температурах очень ценным для получения различных фотокатализаторов, катализаторов, керамики, глин, цеолитов и др. материалов [32]. В любом сольвотермальном синтезе одним из определяющих факторов является выбор растворителя и минерализующего агента.



Рисунок 3 – Автоклавы, используемые в сольвотермальном синтезе

Процесс кристаллизации при гидротермальной обработке композитных оксидных материалов до настоящего времени до конца не установлен. Беин и соавторы [33] использовали электронную микроскопию, динамическое

рассеяние света и рентгенофазовый анализ, чтобы изучить процесс кристаллизации аморфного геля при его гидротермальной обработке. С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было замечено, что зародышеобразование цеолита на коллоидных частицах геля происходит при 100°C. Зародыши кристаллов наблюдались в аморфном алюмосиликатном геле, содержащем участки ядер кристаллизации в виде полуупорядоченной системы. Гидротермальная обработка способствует реакциям растворения и кристаллизации. Это приводит к морфологической перестройке: из неупорядоченной структуры геля образуются участки с правильной кристаллической решеткой [2].

Сольвотермальный синтез – один из наиболее успешных методов получения частиц TiO_2 с желаемым размером, формой и с заданным фазовым составом. Бираппа и др. использовали TiO_2 в фазе анатаза, гидрогель на основе TiO_2 и TiCl_4 в качестве исходных материалов для гидротермального синтеза частиц TiO_2 . Температурная обработка проводилась при 150°C в течение 40–48 часов. В работе использовались следующие минерализующие агенты: NaOH , KOH , HCl , HNO_3 , HCOOH и H_2SO_4 . Было обнаружено, что HNO_3 – лучший минерализующий агент для получения монодисперсных наночастиц TiO_2 при данных условиях эксперимента [34].

Сольвотермальный метод также использовался для получения наночастиц [35–39], микросфер [40–42], нанотрубок [43, 44], нанолистов [45] и покрытий [46] TiO_2 с хорошей фотокаталитической активностью в реакциях разложения метиленового оранжевого, метиленового синего, фенола, крезола, фталиевой кислоты и др. Также полученные материалы использовали в качестве накопителей для литий-ионных батарей [47].

Реже метод гидротермального синтеза использовали для получения смешанного оксида $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, потому что присутствие диоксида кремния в материале во всех известных работах затрудняло процесс кристаллизации диоксида титана. Хирано и др. удалось получить анатаз в композитном $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ оксиде с поразительно высокой температурной стабильностью до

1300°C [48]. Гидротермальной обработкой прекурсора, содержащего Ti и Si, получали композитные фотокатализаторы для разложения красителей и других органических соединений [49–51]. Жихье и др. синтезировал композитные SiO₂/TiO₂ материалы золь-гель методом с гидротермальной обработкой и без, и обнаружил, что в случае гидротермальной обработки образцы обладают лучшей термической стабильностью (до 1000°C) и лучшей фотокаталитической активностью, т.к. образцы, полученные золь-гель методом, были склонны к сегрегации при более низких температурах и быстрому переходу анатаза в рутил [52]. Ресенде и др. получали кристаллы диоксида титана, покрытые тонким слоем диоксида кремния, что обеспечивало высокую термическую стабильность анатаза [53]. Согласно данным, представленным в литературе, гидротермальный синтез позволяет получить в относительно мягких условиях образцы TiO₂ с высокой степенью кристалличности, в то время как гидротермальная обработка смешанных SiO₂/TiO₂ оксидов всегда приводит к формированию большого количества аморфной фазы и мелкокристаллического диоксида титана.

1.2 Синтез водорастворимых комплексов титана

В последние годы все больше внимания уделяется поиску экологически безопасных и экономически выгодных технологий для получения оксидных материалов. Это означает, что вместо традиционных методов, основывающихся на использовании токсичных алкоксидов металлов, должны быть найдены альтернативные способы синтеза. Как следствие, недавно было опубликовано несколько обзоров, в которых описывается получение и применение пероксокомплексов переходных металлов [54, 55] и, в частности, водорастворимых комплексов титана [56] для синтеза оксидов и кристаллических комплексов. Водорастворимые пероксокомплексы титана – неопасные для окружающей среды и недорогие прекурсоры для получения наноструктурированных металлоксидных катализаторов, их использование

позволяет избегать применения токсичных алкоксидов или растворителей и органических лигандов в синтезе. Пероксокомплексы титана могут существовать в широком диапазоне pH в моно- или олигомерной форме, что позволяет контролировать фазовый состав конечного образца и делает метод очень гибким, при этом возможно получение 100% чистого анатаза, рутила или брукита [57]. Также использование пероксо-метода позволяет контролировать форму, размер и предпочтительную ориентацию кристаллов TiO₂, что определяет их фотокаталитическую активность [58–63].

В данной главе рассмотрены альтернативные безпероксидные и пероксо-методы получения водорастворимых прекурсоров для синтеза оксидов металлов.

1.2.1 Безпероксидный метод

До недавнего времени, метод, основывающийся на использовании водорастворимых комплексов титана, использовался исключительно для синтеза моонуклеарных цитратокомплексов титана. Общая реакция может быть записана следующим образом [64]:



где H₄cit* – обозначение лимонной кислоты, означающее наличие четырёх протонов, которые способны диссоциировать. При возрастании pH раствора, возрастает депротонированность цитратных комплексов, координирующих титан. Кристаллизация комплексов [Ti(H₂cit*)₃]²⁻, [Ti(Hcit*)₂(H₂cit*)]⁴⁻, [Ti(cit*)(Hcit*)₂]⁶⁻, и [Ti(cit*)₃]⁸⁻ с несколькими различными противоионами подтверждена при pH 2 [65], 4 [66], 6 [64] и 7 [67], соответственно. Таким образом, регулируя pH, можно контролировать вид комплекса.

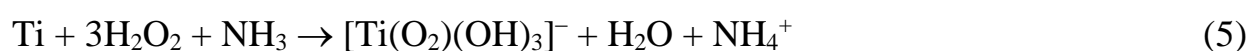
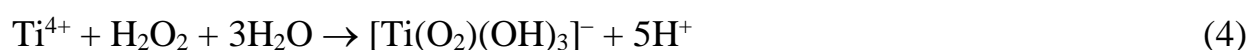
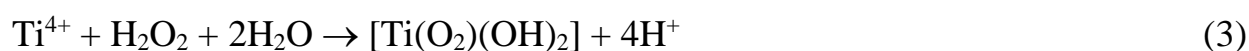
Коллинс и др. [67] исследовали стабильность цитратокомплексов титана (IV) в водном растворе. Важно отметить, что на основании опубликованной диаграммы распределения частиц как функции от pH, более 80%

трис(цитрато)титанат комплексов $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{cit}^*)_3]^{2-}$, $[\text{Ti}(\text{Hcit}^*)_2(\text{H}_2\text{cit}^*)]^{4-}$, $[\text{Ti}(\text{cit}^*)(\text{Hcit}^*)_2]^{6-}$ и $[\text{Ti}(\text{cit}^*)_3]^{8-}$ приходится на pH 3.4, 4.5, 5.5 и 7.1 соответственно. Количество частично гидролизованных комплексов $[\text{Ti}(\text{cit}^*)_2(\text{OH})_2]^{6-}$ начинало резко возрастать при pH выше 7 и становилось доминирующим (>80%) при pH 9. Можно заключить, что водные растворы с разнообразными трис-цитратокомплексами титана, достаточно стабильными к гидролизу/конденсации и могут быть созданы с помощью регулирования pH раствора от 2 до 7.

Из водорастворимых цитратных комплексов титана выделяли и описывали многочисленные структуры [68], [69]. Ванг и др. выделил комплекс $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ гидротермальной обработкой водорастворимого комплекса гликолата титана [70]. Данные водорастворимые комплексы являются потенциальными прекурсорами для получения TiO_2 .

1.2.2 Пероксидный метод

Данный подход включает синтез водорастворимых пероксо-гидроксо комплексов титана такого вида как $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_2]$, которые могут быть получены прямой реакцией между тетрахлоридом титана и перекисью водорода в кислой среде (уравнения 2–4) либо реакцией между металлическим титаном и перекисью водорода в присутствии водного раствора аммиака (уравнение 5). Также возможно получение данных комплексов реакцией свежесажженной титановой кислоты с H_2O_2 , в результате образуются ярко-оранжевые или жёлтые растворы в зависимости от pH среды.



Структура комплексов и координация ионов Ti^{4+} пероксо-группами изучались методами инфракрасной спектроскопии [71–73] и рентгеноструктурного анализа [74]. Пероксокомплексы титана существуют в виде мономеров с моновалентным катионом, $[Ti(O_2)OH]^+$, при pH ниже 1. Фрагменты $[Ti(O_2)]$ представляют собой треугольники и имеют тенденцию образовывать димеры $[Ti_2O_5]$, в диапазоне pH 1-3 (рис. 4).

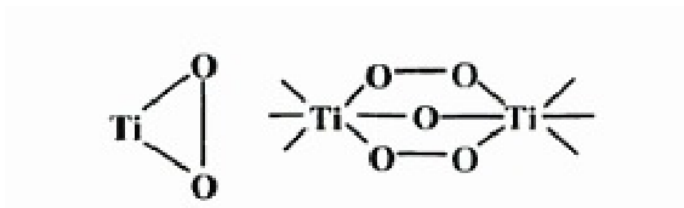
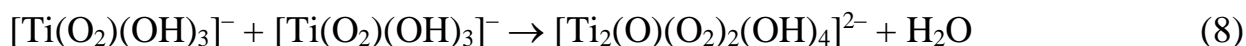
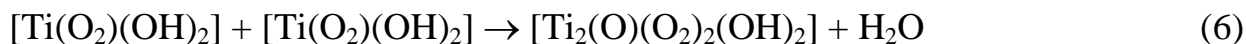
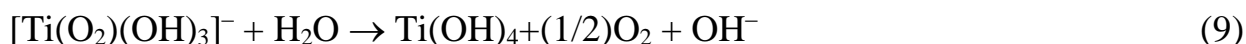


Рисунок 4 – Схематическое изображение фрагментов пероксокомплексов титана $[Ti(O_2)]$ и $[Ti_2O_5]$

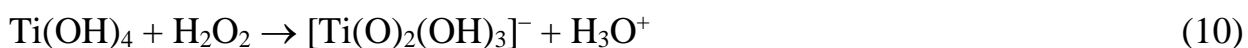
Ниже представлены примеры образования димерных комплексов (уравнения 6–8):



Представленные димерные комплексы могут подвергаться дальнейшей самоконденсации или также могут реагировать с другими димерами и мономерами, формируя в конечном итоге олигомеры. В результате продолжительной конденсации, образуется осадок полинуклеарного оксо-пероксо-гидроксокомплекса титана $[Ti(O)(O_2)_2(OH)_2]_n$, гидроксида титана или титановой кислоты $TiO_2 \cdot xH_2O$, как показано в реакции 9:



В избытке перекиси водорода, гидроксид титана может быть перерастворён в соответствии с реакцией 10:



Подобным образом избыток перекиси водорода в присутствии аммиака может растворять разнообразные формы титановой кислоты и полинуклеарных пероксотитановых гидратов. Большой избыток перекиси водорода поддерживает растворимость $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_3]^-$ и, вероятно, замедляет процесс последующей конденсации комплексов, сохраняя прозрачный водный раствор. Таким образом, даже без использования органических лигандов, избыток перекиси водорода обеспечивает стабильность водорастворимого пероксокомплекса титана, а варьирование pH раствора, в свою очередь, помогает контролировать образование моно-, ди- и олигомерных комплексов титана, что позволяет управлять конечными свойствами оксидного материала.

Альтернативный способ стабилизации комплекса – это проведение реакции обмена лигандами для $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_3]^-$ или других типов пероксо-гидроксикомплексов титана с соответствующим лигандом.

1.2.2.1 Реакции обмена лигандами между гидрокси-пероксокомплексами титана и гидроксикарбоновой кислотой

Гидроксикарбоновые кислоты, которые могут образовывать стабильные комплексы с ионами титана в водной среде, включают гликолиевую, молочную, яблочную, винную и лимонную кислоты. Данные гидроксикарбоновые кислоты содержат гидроксигруппу (OH) и карбоксильную группу (COOH), которые могут быть депротонированы с образованием алкоксильной (CO⁻) и карбоксильной (COO⁻) групп, соответственно. Алкоксильные и карбоксильные группы могут одновременно координировать титан, формируя хелатное кольцо. Например, при использовании лимонной кислоты в качестве хелатного агента, она реагирует с пероксокомплексом титана и в результате образуется цитрато-пероксо-

комплекс титана $[Ti_4(cit^*)_4(O_2)_4]^{8-}$ [75]. Данный комплекс может находиться в стабильном состоянии в водном растворе более года.

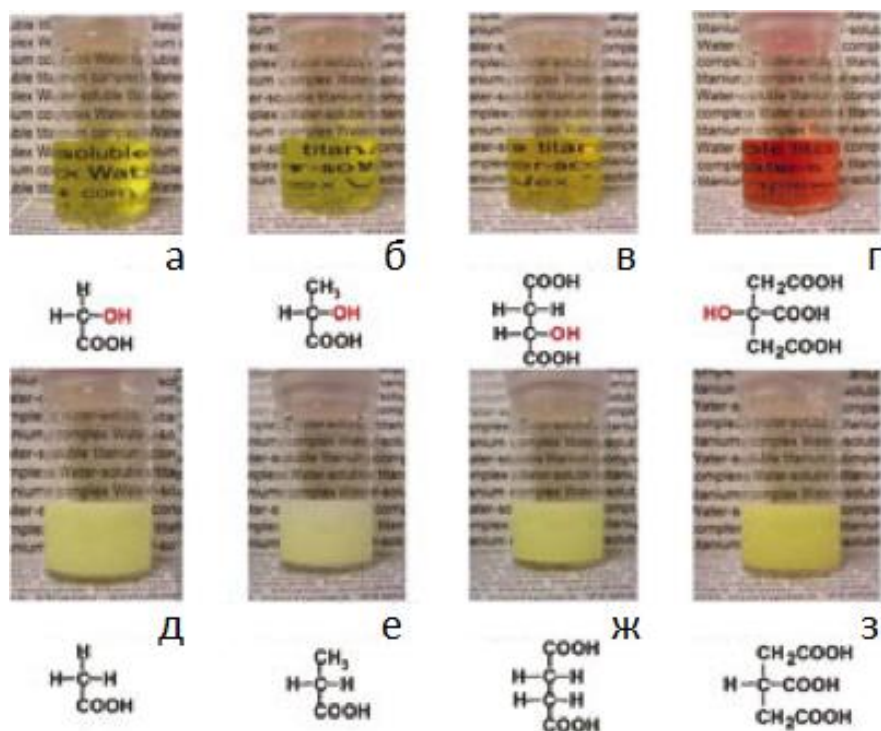
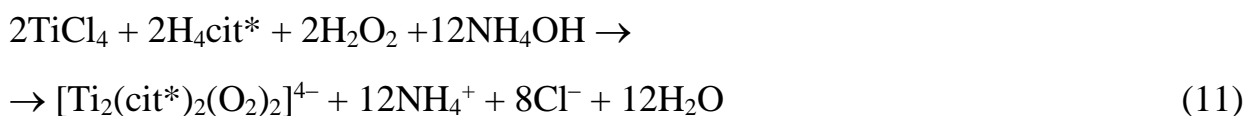


Рисунок 5 – Сравнение пероксокомплексов титана с различными лигандами: а) гликолевая; б) молочная; в) яблочная; г) лимонная; д) уксусная; е) пропионовая; ж) янтарная; з) трикарболлиловая кислоты [54]

На рисунке 5 представлено сравнение прозрачных водных растворов, содержащих различные гидроксикарбоновые пероксокомплексы титана, где в качестве лигандов используются гликолевая, молочная, яблочная и лимонная кислоты с непрозрачными водными растворами, полученными с уксусной, пропионовой, янтарной и трикарбаллильной карбоновыми кислотами. Из этого можно сделать вывод, что стабильность соответствующего комплекса титана может быть достигнута с помощью карбоксильной и α -гидроксогруппами, которые являются необходимым структурным минимумом. Депротонирование данных групп приводит к образованию стабильного пятичленного хелатного кольца, в которое встраивается атом титана.

Дискретные комплексы, получаемые пероксо-способом, могут быть рассмотрены, как строительные блоки для синтеза материалов различного типа. Они также используются в некоторых реакциях окисления в гомогенном или гетерогенном катализе [55].

Димерные цитратопероксокомплексы титана (IV) могут быть получены установлением pH водного раствора $TiCl_4$, лимонной кислоты (H_4cit^*) и H_2O_2 равным приблизительно 4.5 ед. pH при добавлении раствора аммиака [76], согласно уравнению 11:



К настоящему моменту, синтез мономерного цитратопероксокомплекса титана (IV) не опубликован, хотя известен ряд мономерных трис-цитратокомплексов титана. Первый подобный мономерный комплекс был опубликован Жу и др. [65], которые расшифровали кристаллическую структуру комплекса со смешанными катионами в составе со структурными формулами $KMg1/2[Ti(H_2cit^*)_3] \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)Mg1/2[Ti(H_2cit^*)_3] \cdot 6H_2O$. Аналогичный тип мономерного трис-цитратокомплекса был синтезирован в виде различных солей металлов [64, 66, 67].

Тетрамерные цитратопероксокомплексы титана в форме барий-аммониевой соли $Ba_2(NH_4)_2[Ti_4(cit^*)_2(Hcit^*)_2(O_2)_4] \cdot 10H_2O$ были представлены в литературе [77]. Важным применением данных веществ является использование их в качестве молекулярных прекурсоров для получения титаната бария $BaTiO_3$, $BaTi_2O_5$, который является сегнетоэлектриком [78].

Также помимо дискретных комплексов титана пероксо-методом были получены комплексы с Mo, W, V, Zr и др. металлами [55].

Помимо известных параметров, таких как кристаллическая структура, удельная поверхность, размер кристаллов, наличие дефектов в структуре, форма кристаллов также влияет на активность материалов [59, 79]. В самом деле, контроль отношения длины к среднему диаметру помогает

контролировать фотокаталитическую активность. Например, оказалось, что наностержни TiO_2 обладают лучшей фотокаталитической активностью в сравнении с наночастицами, полученными с использованием той же процедуры синтеза [79]. Данные результаты были объяснены лучшим разделением активных окислительно-восстановительных центров (дырок и электронов).

Ву и др. из прекурсора, содержащего пероксокомплекс титана и гексаметилентетраамин, синтезировали пленку, состоящую из упорядоченных наностержней рутила TiO_2 [80]. Томита и др., используя тетрамерный пероксокомплекс титана $(\text{NH}_4)_6[\text{Ti}_4(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)^4 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2(\text{O}_2)_4\text{O}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, получили наностержни чистой фазы брукита [81]. Наностержни брукита были получены при pH 10, в то время как наностержни рутила при pH 6, а наностержни смеси рутил и анатаз – при pH 3. Авторы объясняют преимущественное формирование фазы чистого брукита, принимая во внимание тот факт, что данный комплекс и фаза брукита обладают схожими структурами.

С учётом возможного использования диоксида титана TiO_2 в таких областях, как самоочищающиеся покрытия и стекла, получение супергидрофильных или супергидрофобных поверхностей, значительно возрастает интерес к получению однородных плотных и стабильных пленок. Например, Тада и др. показали, что из тетрамерного пероксокомплекса $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ можно получить плотную однородную плёнку толщиной 100 нм [82].

1.2.2.2 Получение диоксида титана из пероксотитановой кислоты

Работ, посвященных использованию пероксотитановой кислоты без органических лигандов в качестве прекурсора TiO_2 , значительно меньше. Становится очевидным, что контроль свойств материала при использовании пероксотитановой кислоты в качестве прекурсора затруднен. Работа с таким

прекурсором будет осложняться нестабильностью пероксотитановой кислоты в отсутствие избытка перекиси водорода и склонностью моно- и олигомерных фрагментов гидроксо-пероксокомплексов титана к полимеризации. Однако из пероксотитановой кислоты, контролируя pH, щелочные, кислотные агенты и условия термической обработки, удавалось получать одномерные материалы, плёнки и порошки с необходимым фазовым составом, обладающие высокой фотокаталитической активностью или термической стабильностью.

Обработкой тонких листов металлического Ti перекисью водорода получали одномерные материалы в виде наностержней чистого анатаза [83] или смеси рутила и анатаза [84]. Наностержни, состоящие из смеси фаз, обладали высокой фотокаталитической активностью в реакции разложения родамина Б, превосходящей активность Evonik P25 [84]. Рибейро и соавт. методом гидротермальной обработки пероксокомплекса титана получали наностержни TiO₂ с фазой рутила, однако в качестве источника титана использовался алкоксидный прекурсор [85]. Мао и др. гидротермальным способом с использованием H₂O₂ синтезировали нановолокна титаната натрия с высокой фотокаталитической активностью [86].

Ичинойс и др. провели обширные исследования в области синтеза и применения растворов пероксотитановой кислоты или оксо-пероксо-модифицированного золя диоксида титана для получения плёнок и порошков [87–89]. Данные плёнки использовали в качестве фотокатализаторов для окисления изопропанола и уксусной кислоты, причём фотокаталитическая активность плёнок была наравне или даже выше, чем активность коммерческого фотокатализатора Evonik P25 [88]. Также из пероксотитановой кислоты были получены плёнки [55, 90], которые использовали в качестве самоочищающихся покрытий.

Пероксо-методом также возможно получать фотоактивные порошки. Пероксотитановая кислота в условиях сольвотермальной обработки использовалась в качестве прекурсора для получения порошка диоксида титана [91, 92]. Бао и др. подвергали гидротермальной обработке

пероксотитановый гидрогель [91]. Таким образом им удалось получить хорошо кристаллизованные материалы, содержащие фазу анатаза. Шанкар и др. подвергали золь пероксотитановой кислоты гидротермальной обработке с использованием аммиака и для сравнения гидроксида натрия [92].

Пероксо-методом, даже без использования органических лигандов, возможно контролировать фазовый состав. Жанг и др. исследовали влияние соотношения $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Ti}]$ на свойства получаемого материала при различных значениях pH (0, 1, 3 и 6 ед. pH) в системе $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ [58]. Оказалось, что для приведённых pH, концентрация перекиси водорода играет важную роль в процессах кристаллизации: наибольшее количество фазы брукита (63%) получено при pH 1 для соотношения $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Ti}]=10$. Более того, при pH 3 получены сфероподобные наночастицы TiO_2 чистой фазы анатаза, которые показали высокую фотокаталитическую активность в реакции фоторазложения метиленового синего. Лиу и др. растворяли осадок, сформированный в результате гидролиза тетраизопророксида титана, или осаждением TiCl_4 с помощью NH_4OH , в перекиси водорода, затем нагревали полученный раствор, и в итоге получали наночастицы диоксида титана [93]. Лучшая фотокаталитическая активность при разложении метиленового оранжевого, меньший размер частиц и бóльший объём пор наблюдались у образцов, синтезированных из алкоксидного прекурсора.

Пероксо-методом можно добиться увеличения термической стабильности фазы анатаза и задержать переход в рутил. Этачери и др. выяснили, что при соотношении $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti}$, равном 16, образуется стабильная до 900°C фаза анатаза [94]. Автор объяснил появление такой термической стабильности наличием дефектов в оксидной матрице, образованных кислородными вакансиями. Кроме того, при данном соотношении формируется материал, обладающий в 78 раз большей удельной поверхностью и в 5 раз бóльшим диаметром пор по сравнению с образцами, полученными в отсутствие перекиси водорода.

Пероксо-методом можно осуществлять контроль роста отдельных граней кристалла. Из литературы известно, что самая активная грань анатаза TiO_2 в окислительном фотокатализе – $\{001\}$ [95]. Лиао и др. также подвергали пероксотитановую кислоту сольвотермальной обработке, где в качестве растворителя использовались этанол и вода [96]. Варьируя соотношение этанол/вода, можно контролировать форму кристаллов. При изменении этого соотношения менялась предпочтительная ориентация роста кристаллов. С увеличением данного соотношения уменьшался размер кристаллов, также возрастала фотокаталитическая активность образцов в реакции разложения фенола.

В отдельных случаях получение оксидного материала из пероксотитановой кислоты контролируется структурнонаправляющими агентами. Так гидротермальная обработка пероксокомплекса титана в присутствии поливинилового спирта в качестве структурнонаправляющего агента при разных pH раствора и времени гидротермальной обработки позволяла изменять форму, размер и фазовый состав частиц диоксида титана. При pH 7 были получены 3 типа образцов, для которых наблюдался предпочтительный рост граней $\{101\}$, $\{001\}$, $\{101\}$ и $\{001\}$. Лучшей фотокаталитической активностью в реакции разложения ацетальдегида обладал образец, хотя и с меньшей удельной поверхностью из всей серии, но с увеличенными $\{101\}$ и $\{001\}$ гранями кристаллов, благодаря эффективному разделению окислительных и восстановительных центров [59].

В литературе данные по получению $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ пероксо-методом практически отсутствуют. Эннаоуи и др. синтезировали порошки и плёнки на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ пероксо-методом. К раствору пероксотитановой кислоты добавляли сформированные частицы коллоидного диоксида кремния. В полученном смешанном оксиде обнаружили, что частицы анатаза внедряются в аморфную матрицу диоксида кремния. Однако фотоактивность чистого TiO_2 была значительно выше, чем смешанного оксида [97].

Таким образом, используя в качестве прекурсора пероксотитановую кислоту, даже в отсутствие органических лигандов, возможно контролировать морфологию, фазовый состав TiO_2 ; также данный метод способствует увеличению термической стабильности фазы анатаза, повышению фотокаталитической активности в сравнении с коммерческими образцами. Стоит отметить, что в литературе не было найдено работ, в которых пероксо-метод применялся для получения материалов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, где присутствие диоксида кремния увеличивало бы фотокаталитическую активность смешанного оксида, поэтому это представляет интерес для дальнейших исследований.

1.3 Физико-химические и структурные свойства композитных оксидов на основе TiO_2

1.3.1 Исследование структурных свойств $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ методами спектроскопии

Для исследования структурных характеристик материалов на основе оксидов металлов применяются различные методы спектроскопии. В эти методы входят: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеновская спектроскопия поглощения (РСП), инфракрасная (ИК) спектроскопия, ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия диффузного отражения и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Каждый из этих методов позволяет получить информацию, которая может быть сопоставлена с данными других исследований для получения полного описания свойств смешанного оксида.

1.3.1.1 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Методом РФЭС можно получить информацию об элементном составе и электронном состоянии элементов, присутствующих на поверхности материала.

Комбинируя данные элементного состава, полученные с поверхности образца методом РФЭС, и данные, полученные из объёма, например, методом энерго-дисперсионной спектроскопии (EDS), можно судить о степени распределения элементов в смешанном оксиде.

Исследование смешанных оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ методом РФЭС показали, что в случае избытка Ti в смешанном оксиде $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ кремнезём предпочтительно расположен на поверхности [98]. В свою очередь, элементный состав материалов с большим содержанием диоксида кремния в объёме и на поверхности не отличается. Судя по всему, в этом случае происходит изоморфное замещение атомов кремния на атомы титана во всей матрице материала, что обеспечивает высокую степень гомогенности и равномерное распределение элементов.

Значения энергии связи элементов в смешанном оксиде также может дать ответ о степени гомогенности материала на молекулярном уровне. На рисунке 6 представлены спектры энергии связи Ti 2p и Si 2p при различном составе материала [98].

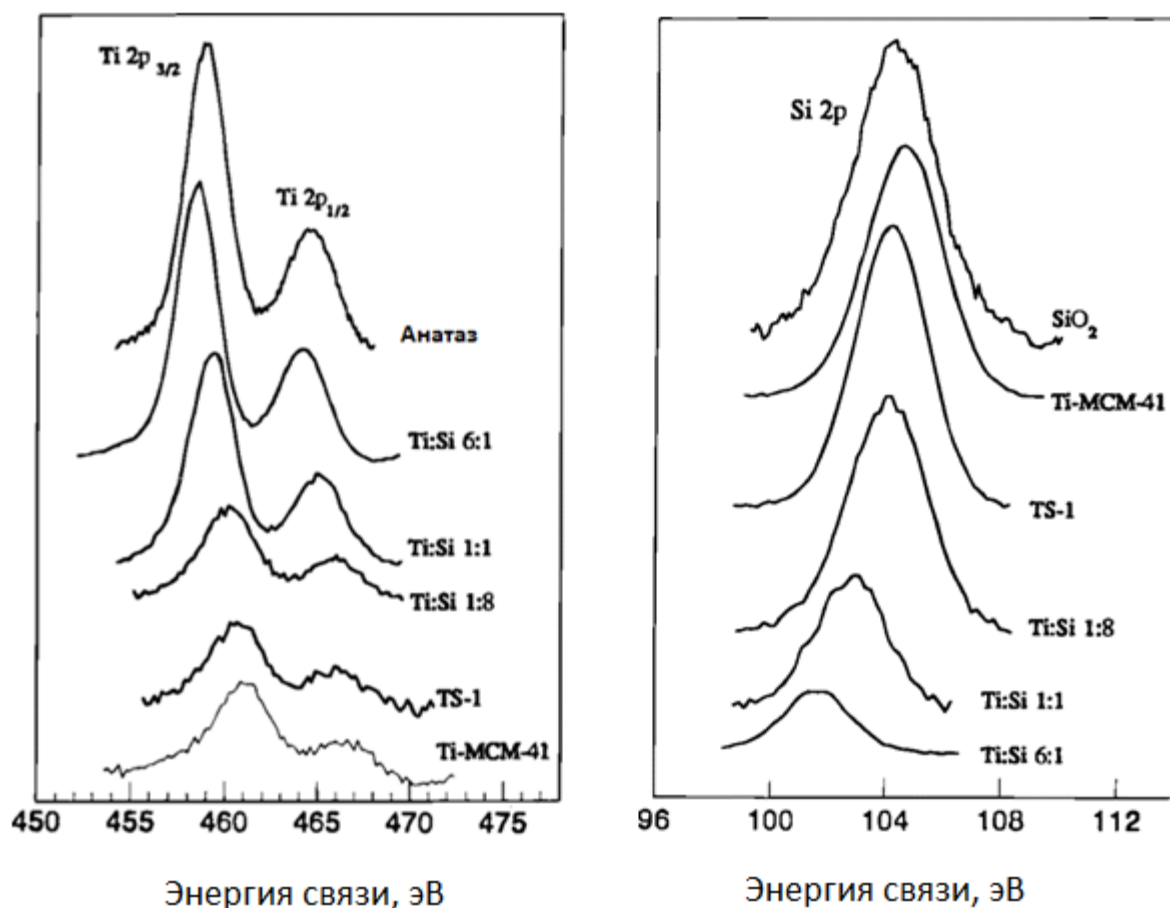


Рисунок 6 – а) РФЭС Ti 2p для SiO₂/TiO₂, б) РФЭС Si 2p для SiO₂/TiO₂ [98]

Как показано на рисунке 6, значения энергии связи Ti 2p и Si 2p возрастают с увеличением содержания Si в смешанном оксиде SiO₂/TiO₂. Изменение энергии связи во всем диапазоне составов небольшое (1.5 эВ), но заметное. Аналогичные смещения энергии связи были замечены для других серий фотокатализаторов на основе SiO₂/TiO₂ [2, 99, 100].

Лассалетта и др. исследовали методом РФЭС материалы на основе TiO₂, полученные различными способами, например, испарением титана в присутствии кислорода с последующим осаждением на диоксиде кремния или монокристалле графита и др. [101]. Возрастание энергии связи Ti 2p на 0.7 эВ по сравнению с чистым TiO₂ было отмечено для частиц диоксида титана, распределенных в матрице диоксида кремния, в то время как никакого эффекта не было отмечено для частиц TiO₂, распределенных на графите. Если атом кислорода в Ti–O–Si менее поляризован по сравнению с атомом

кислорода в чистом TiO_2 (что можно ожидать, исходя из диэлектрических констант TiO_2 и SiO_2), тогда фотоэлектроны, полученные возбуждением электронов Ti в $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, будут менее эффективно экранированы и энергия связи $\text{Ti } 2p$ будет возрастать.

Возможное изменение координационного окружения атома Ti с октаэдрического на тетраэдрическое при небольшом содержании Ti в смешанном оксиде также должно повлиять на энергию связи в атоме Ti [98]. Янг и др. отметили смещение пика $\text{Ti } 2p_{3/2}$ при 458.5 эВ в область больших значений энергии в результате формирования гетеросвязей Ti-O-Si , возникающих при взаимодействии диоксида кремния и диоксида титана [102]. Это смещение отнесено к уменьшению координационного числа Ti и укорачиванию связей Ti-O , соответствующее таким образом внедрению Ti^{4+} в тетраэдрические фрагменты матрицы диоксида кремния [2].

В других исследованиях титансодержащих материалов было обнаружено, что энергия связи при 458 эВ соответствует октаэдрической координации, а 460 эВ – тетраэдрической [103–105]. Однако Бласко и др. [106] обнаружили, что пик при 460 эВ также присутствует в спектрах РФЭС некоторых природных титаносиликатов, содержащих фрагменты $[\text{TiO}_6]$ с большим содержанием кремния во второй координационной сфере. Таким образом, присутствие пика при 460 эВ на спектрах не является прямым доказательством тетраэдрической координации Ti .

Также довольно информативными для характеристики материалов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ могут быть спектры энергии связи $\text{O } 1s$. На рисунок 7 представлены РФЭС спектры $\text{O } 1s$ для $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ смешанных оксидов при различном содержании Ti .

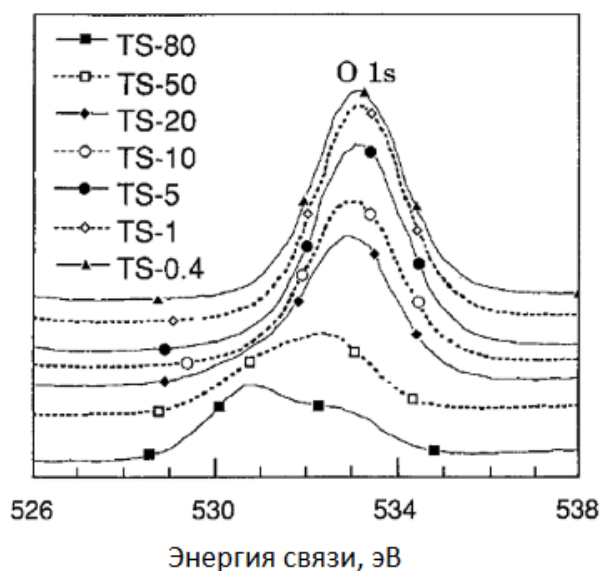


Рисунок 7 – РФЭС спектры энергии связывания O 1s для SiO₂/TiO₂ смешанных оксидов (TS-0.4–TS-80 – образцы, в которых Ti/Si равно 0.4–80 % вес. TiO₂, соответственно) [107]

Полоса энергии связи, соответствующая O 1s в матрице TiO₂ (Ti–O–Ti) и в матрице SiO₂ (Si–O–Si), была обнаружена при 530.5 эВ и 533.5 эВ, соответственно [107]. Возрастание содержания Ti сказывается на сдвиге пика O 1s с 533.5 эВ в область более низких энергий – 532.5 эВ, отражая замещение атомов Si менее электроотрицательными атомами Ti в матрице SiO₂ [108]. При более высоком содержании Ti (50–80 % вес.), можно наблюдать 2 пика O 1s в районе 530.5 и 532.5 эВ, что указывает на разделение на чистый диоксид титана и диоксид титана, внедренный в матрицу SiO₂. Действительно, по смещению пика в этой области спектра можно судить о процессах сегрегации фаз в оксидах. Так некоторые исследователи использовали данные спектры для получения информации о гомогенности и сегрегации оксидных систем [109, 110–112]. В других работах [51] из спектров РФЭС рассчитывался процент связей Ti–O–Si в композитных оксидах.

Ши и др. представили результаты, указывающие на 4 различных координации кислорода в спектре O 1s для TiO₂–50% SiO₂, прокалённого при 600°C. Пики при 529.6, 531.0 и 533.3 эВ относили кислороду в связях Ti–O–Ti, Ti–O–Si и Si–O–Si, соответственно, в то время как пик при 532.0 эВ может

быть отнесен к поверхностным гидроксильным группам. Результаты указывают также на высокое содержание поверхностных гидроксидов для материалов с высоким содержанием SiO_2 [2].

1.3.1.2 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия

Около-пороговая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (XANES) позволяет описать локальную структуру атома Ti в смешанных оксидах. Высота и позиция пика перед порогом возбуждения в XANES является очень ценным показателем для определения координации поглощающего атома металла. XANES анализ смешанных $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ оксидов, проведенный Лиу и др., выявил пики перед порогом возбуждения, которые более отчетливо выделяются, чем пики для чистого TiO_2 , что указывает на тот факт, что часть Ti в случае $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ находится в тетраэдрической координации [113]. Однако пики перед порогом возбуждения для смешанных оксидов также соответствуют присутствию смеси, 4-, 5- и 6-координированного Ti, обозначенных как {4}Ti, {5}Ti и {6}Ti, соответственно.

Поскольку данные материалы имеют высокие значения удельной поверхности, значительная часть атомов Ti на поверхности будет взаимодействовать с молекулами воды. Изначально данные материалы содержат изолированные и искаженные {6}Ti участки. Дегидратация смешанных оксидов с небольшим содержанием Ti в интервале температур 300–750°C трансформирует {6}Ti в {4}Ti, что подтверждено увеличением интенсивности пика перед порогом возбуждения. Более долгий нагрев или более высокие температуры создают стабильные {4}Ti, внедренные в матрицу SiO_2 . Аналогичное наблюдалось для молекулярных сит TS-1 и TS- β , где атомы Ti частично замещали атомы Si в тетраэдрических фрагментах [114]. Грэгор и др. изучили серию стекол на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, содержащих небольшой процент Ti, и подтвердили зависимость между занимаемым тетраэдрической конфигурацией и площадью припорогового пика [115].

Анализ протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения также является очень важным методом для определения ближайшего окружения атома титана. Фурье преобразование данных спектра EXAFS даёт функцию радиального распределения (RSF).

Лиу и др. изучали смешанные $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ оксиды [113] методом EXAFS. Сравнение спектров RSF TiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ материалов подтвердило укорачивание связей Ti–O первой координационной сферы с 1.94 до 1.82 Å в случае смешанного оксида. Отсутствие пиков между 2 и 4 Å указывает на искажение окружения рядом с Ti, что может происходить в результате замещения атомов Si на Ti во второй координационной сфере, при этом октаэдрическая координация изменяется на тетраэдрическую.

Андерсон и др. [116] методом EXAFS изучали композитные материалы $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 8, 18 и 41 мол.% содержанием TiO_2 . Образец с наименьшим содержанием Ti содержал {4}Ti, в то время как образец с наибольшим содержанием Ti в основном содержал {6}Ti, с примесями 4- и 5-координированных атомов Ti.

Таким образом, эксперименты по рентгеновской абсорбционной спектроскопии данных материалов подтверждают, что в образцах $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с большим содержанием Ti, координация атома Ti октаэдрическая, подобная титану в чистом TiO_2 . В смешанных оксидах с большим содержанием Si, координация атомов Ti преимущественно тетраэдрическая. Координационное окружение атома титана в материалах с промежуточным соотношением, вероятнее всего, состоит из смеси 4-, 5- и 6-координированных атомов Ti.

1.3.1.3 Твердотельная ^{29}Si MAS ЯМР спектроскопия

Одним из самых эффективных методов для установления структурных единиц, содержащих атомы кремния, в твердом оксиде является ^{29}Si MAS ЯМР спектроскопия. На рисунке 8 представлены ^{29}Si MAS ЯМР спектры (а) и ^1H - ^{29}Si MAS ЯМР кросс-поляризационные (КП) спектры (б),

аппроксимированные кривыми Гаусса, для образцов чистого SiO_2 и смешанного $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

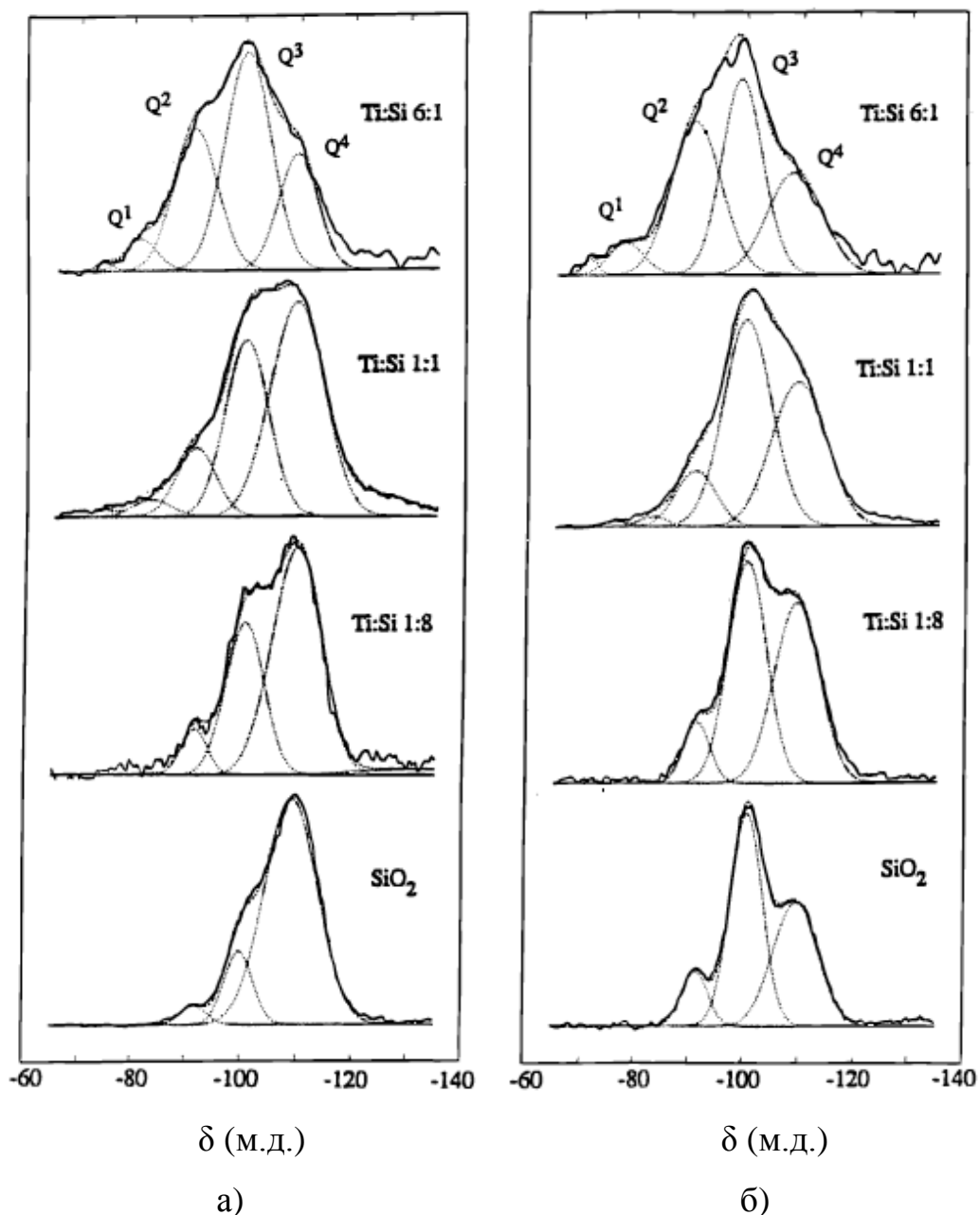


Рисунок 8 – Твёрдотельные ЯМР спектры: а) ^{29}Si MAS ЯМР спектр SiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$; б) ^1H - ^{29}Si MAS ЯМР спектр SiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [117]

^{29}Si MAS ЯМР спектр SiO_2 представляет собой наложение трёх пиков, хорошо разделяемых аппроксимацией гауссианами, с химическими сдвигами -109.2, -99.8 и -91.7 м.д., которые соответствуют таким структурным единицам как Q^4 [$\text{Si}(\text{SiO})_4$], Q^3 [$\text{Si}(\text{SiO})_3(\text{OH})$], и Q^2 [$\text{Si}(\text{SiO})_2(\text{OH})_2$], соответственно [117]. Относительное содержание этих фрагментов можно рассчитать по площади

под соответствующими пиками. Как показано на рисунке 8, в чистом диоксиде кремния доминируют фрагменты Q^4 , указывая на то, что образец обладает хорошо развитой объёмной матрицей. Около 19% ядер Si напрямую связаны с гидроксо-группами, что согласуется с усилением сигналов Q^3 и Q^2 к Q^4 при съёмке в условиях КП. В работе по исследованию силикагелей и силикатов обнаружили, что наибольший вклад в 1H - ^{29}Si кросс-поляризацию будет вносить водород из Si-OH [117], даже несмотря на то, что водород адсорбированной воды может также оказывать влияние на сигнал ЯМР. Спектр образца Ti/Si 1/8 содержит пики, аналогичные чистому SiO_2 (рисунок 8). Однако, относительное содержание фрагментов Q^4 уменьшается, в то время как число Q^3 и Q^2 возрастает. Значительное увеличение соотношения $[(Q^2 + Q^3)/Q^4]$ в образцах SiO_2/TiO_2 в работе Ву и др. [118] также объяснялось внедрением атомов титана в оксидную матрицу кремния. Другие исследователи, при изучении композитных оксидов на основе SiO_2/TiO_2 , также наблюдали увеличение количества фрагментов Q^2 и Q^3 при внедрении Ti в силикатную матрицу [119–121]. При изучении силикатных стёкол на основе $SiO_2/TiO_2/ZrO_2$, Вайс и др. обнаружили, что группы -OH и -OTi имеют похожее влияние на химический сдвиг центрального атома Si [122], что усложняет расшифровку спектров. Эту проблему можно решить сравнением спектров ^{29}Si MAS ЯМР и 1H - ^{29}Si MAS ЯМР КП смешанных оксидов со спектром чистого диоксида кремния. Как показано на рисунке 8, количество фрагментов Q^3 и Q^2 возрастает с возрастанием содержания Ti. Если бы помимо атомов кремния в Q^3 и Q^2 фрагментах были только атомы H, тогда сигналы для этих групп в спектре смешанного оксида должны возрасти при 1H - ^{29}Si КП измерении, как и для чистого диоксида кремния. Однако, вместо этого, сравнение спектров на рисунке 8 показывает увеличение интенсивностей для фрагментов Q^3 и Q^2 значительно меньшее, чем в случае чистого диоксида кремния. Поэтому атомы водорода – не единственные атомы, помимо атомов кремния в фрагментах Q^3 и Q^2 в смешанном оксиде. Очевидно, что некоторые

атомы кремния во второй координационной сфере замещены на атомы Ti, что указывает на формирование связей Si–O–Ti [98].

1.3.1.4 ИК спектроскопия

Метод ИК спектроскопии широко используется для характеристики смешанных SiO₂/TiO₂ оксидов и Ti-замещенных молекулярных сит. Образец с большим содержанием кремния, Ti/Si 1/8, содержит полосы поглощения, соответствующие симметричным (807 см⁻¹) и ассиметричным валентным колебаниям (1090 см⁻¹) тетраэдрического фрагмента SiO₄⁴⁻. На спектре образца Ti/Si 6/1 представлен широкий пик с полосой поглощения в области 550 см⁻¹, относящийся к колебаниям в матрице диоксида титана. Пик в области 935 см⁻¹, отвечающий за колебания гетеросвязей Si–O–Ti, при увеличении содержания диоксида кремния в образце сдвигается в область бóльших волновых чисел (955 см⁻¹). Чистый диоксид кремния также имеет в этой области небольшой пик, который можно отнести к валентным колебаниям силанольных групп на поверхности [98]. В смешанных SiO₂/TiO₂ материалах поглощение в данной области часто используется как доказательство внедрения Ti в матрицу диоксида кремния [50, 51, 123, 124]. Некоторые исследователи использовали данную полосу поглощения для количественного определения гетеросвязей Ti–O–Si в образцах на основе диоксидов титана и кремния [125].

1.3.1.5 УФ спектроскопия диффузного отражения

Положение полосы поглощения в спектрах диффузного отражения УФ и видимого диапазона может содержать информацию о природе и координации атомов Ti в композитных материалах, как показано на рисунке 9.

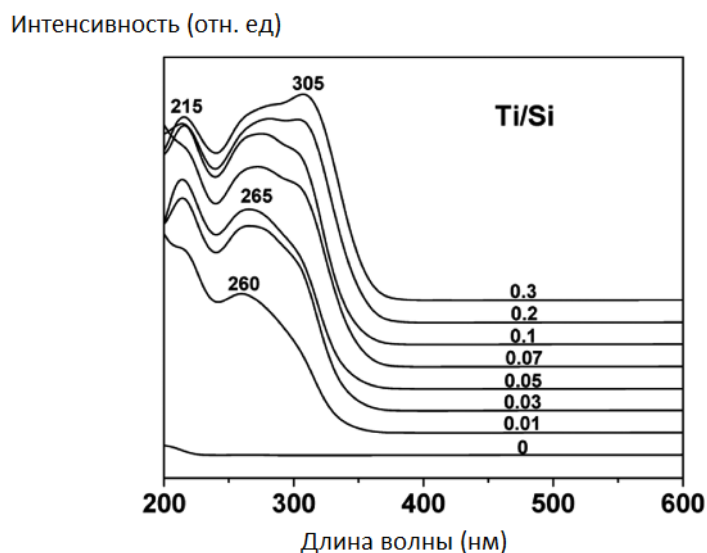


Рисунок 9 – Спектры диффузного отражения УФ и видимого диапазона композитных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с различными соотношениями Ti/Si [118]

Полоса поглощения в области 210–230 нм отвечает за перенос заряда от лиганда к металлу (от O к Ti) в изолированных фрагментах $[\text{TiO}_4]$, как показано в уравнении 12, или в фрагментах $[\text{HOTiO}_3]$, что указывает на тетраэдрическую координацию атома титана (или неоктаэдрическую [126]) в TiO_2 , внедренного в матрицу SiO_2 , т.е. $[\text{Ti}-(\text{O}-\text{Si})_4]$ как результат взаимодействия фрагментов диоксида титана с матрицей диоксида кремния:



Полоса поглощения в области 240–250 нм свидетельствует о наличии изолированного Ti (IV) в октаэдрическом окружении, с возможной структурой $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$, отнесенной к переносу заряда от O к Ti в агрегированных фрагментах TiO_2 (фрагмент TiO_x , где $x=4-6$). Абсорбция в области 270 нм обычно относится к пента- или гексакоординированным атомам титана. Плечо 300–400 нм свидетельствует о формировании больших кластеров TiO_2 и его интенсивность пропорциональна содержанию титана в образце [118].

Метод УФ спектроскопии применяли для описания аморфных и кристаллических материалов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [98]. Диоксид титана – полупроводник, запрещенную зону которого возможно измерить методом УФ

спектроскопии диффузного отражения. Исследования, в которых применяли метод Кубелка-Мунка для расчёта ширины запрещенной зоны TiO_2 [127], показали, что внедрение диоксида титана в матрицу диоксида кремния увеличивает ширину запрещенной зоны [128, 129]. УФ спектроскопия диффузного отражения используется для исследования зональной структуры материалов, в которых УФ излучение генерирует электроны и дырки. Порог поглощения УФ излучения сильно зависит от размера частиц, что можно отнести к известному квантово-размерному эффекту полупроводников [98]. При увеличении содержания кремния в смешанном оксиде $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ порог поглощения УФ излучения смещается в область более высоких значений энергии.

1.3.2 Исследование TiO_2 методами рентгенодифракционного анализа

Метод рентгенодифракционного анализа позволяет установить тип кристаллической решетки материала, рассчитать параметры элементарной ячейки. Термодифракционный анализ, в свою очередь, позволяет отследить фазовые превращения *in-situ* и стабильность определенных кристаллических модификаций при термической обработке.

Одними из самых распространенных кристаллических полиморфов TiO_2 являются тетрагональный рутил, тетрагональный анатаз, орторомбический брукит и моноклинный TiO_2 ((в) на рисунке 10) [130–133]. В то время как рутил – стабильная фаза, анатаз и брукит – метастабильные [132].

Существует 5 менее известных фаз TiO_2 , такие как шриланкит (орторомбический полиморф вида $\alpha\text{-PbO}_2$), кубический полиморф вида флюорит, полиморф вида пирит, моноклинный полиморф вида баддеит и полиморф вида котуннит [134].

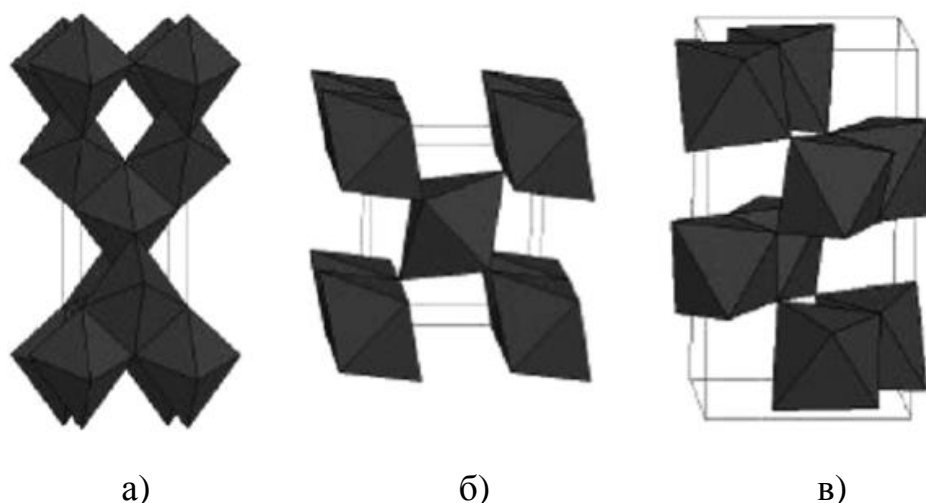


Рисунок 10 – Соединение октаэдров TiO_6 в фазах анатаза (а), рутила (б) и брукита (в) [134]

Значительный интерес представляет контроль условий, которые влияют на кинетику перехода анатаза в рутил. Это особенно важно в случае использования TiO_2 в высокотемпературных процессах в качестве газовых сенсоров, пористых мембран для разделения газов, фотоактивной керамики [132], где могут происходить полиморфные переходы, ухудшающие качество материала. Поэтому, понимание стабильности полиморфов TiO_2 , кинетики фазовой трансформации и процессов, включённых в их контролирование, имеет важное значение для получения одно- или многофазных систем.

Получение желаемой фазы диоксида титана значительно зависит от условий синтеза материала. Считается, что чистая фаза анатаза на воздухе необратимо переходит в фазу рутила при 600°C , однако в литературе температура перехода варьируется в диапазоне $400\text{--}1200^\circ\text{C}$ [132] в зависимости от использованного метода определения фазового перехода, исходных материалов, метода синтеза. Переход анатаза в рутил не происходит мгновенно, он зависит от времени выдержки при определенной температуре. Для недопированного анатаза, помимо температуры нагрева, параметрами, влияющими на переход анатаз-рутил, являются размер, форма частиц, удельная поверхность, атмосфера нагрева, объём образца, скорость нагрева, время выдержки, примеси (из исходного материала).

Анализ является фотокаталитически более активной фазой в сравнении с рутилом, поэтому множество методов направлено на сдерживание перехода метастабильного анатаза в рутил. На фазовую трансформацию могут оказать влияние дефектность кристаллической решетки оксида, которая может быть вызвана различными добавками в виде анионов Cl^- , F^- , N^{3-} , S^{2-} , катионов Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , а также других оксидов [132], дефектами в виде кислородных вакансий, наличием Ti^{3+} в решётке, вызванного особыми условиями получения оксидов [93, 135].

1.3.3 Исследование термических свойств смешанных оксидов на основе TiO_2 и их прекурсоров

Наиболее распространёнными методами изучения термических свойств твёрдых материалов в настоящее время являются: термогравиметрический анализ (ТГА/TGA), дифференциальный термический анализ (ДТА/DTA), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК/DSC), которые чаще всего применяются синхронно.

Термический анализ позволяет получить ряд полезных сведений о процессах, происходящих с материалом при нагревании и определить такие величины как удельная теплота эндо- и экзотермических эффектов, количество отщепляемых жидкостей и газов в ходе термолиза, температуры фазовых переходов и плавления [136–140].

Достаточно подробное исследование термического разложения пероксокомплекса титана описано Труйхеном и др. [141]. Методом термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, установлено, что разложение прекурсора на основе цитратпероксокомплекса титана в атмосфере воздуха происходит в пять ступеней, в инертной атмосфере – в 3 ступени.

По данным масс-спектропии на первой ступени, в районе 100°C , удаляется адсорбированная вода. На второй, около 200°C , частично

разрушается органическая составляющая матрицы геля. Наблюдаемое выделение CO_2 в данном случае относится к реакции декарбоксиляции цитратного лиганда, а не к процессу горения, т.к. выделение CO_2 также заметно на термолитической кривой, записанной в инертной атмосфере. Также в данном интервале температур удаляется избыточный аммиак, который был использован при синтезе комплекса, в виде NH_3^+ и амидных фрагментов. Интересным фактом является то, что деструкция органической составляющей комплекса продолжается до 310°C , хотя известно, что лимонная кислота при данных условиях разлагается полностью при температуре 250°C . Поэтому авторы статьи предполагают, что третий участок деструкции цитратопероксокомплекса титана относится к разложению лигандов, непосредственно координирующих атомы титана. В последние 2 этапа остаточные фрагменты органического остатка разрушаются при температурах 460 и 520°C . В сравнении с термическим разложением комплекса на воздухе при деструкции комплекса в инертной атмосфере очевидно, что цитратные лиганды не сгорают полностью даже при температуре 600°C [142].

Температура кристаллизации аморфного TiO_2 зависит от условий получения материала. Кристаллизация недопированного диоксида титана может происходить в диапазоне $250\text{--}500^\circ\text{C}$ [143–147]. Некоторые исследователи [148–151] наблюдали уменьшение температуры кристаллизации диоксида титана ($200\text{--}290^\circ\text{C}$) при использовании в качестве прекурсора пероксотитановой кислоты.

1.3.4 Морфологические свойства TiO_2

Важными параметрами, определяющими фотокаталитическую активность, являются морфологические свойства фотокатализатора. Дэвис и др. исследовали зависимость значения удельной поверхности и размера пор от соотношения Si/Ti в смешанных оксидах, полученных золь-гель методом [113]. Синтезированные образцы оказались микропористыми с размером пор

1–1,5 нм в диаметре. Значение удельной поверхности варьировалась от 100 м²/г для чистого TiO₂ до 450 м²/г для смешанного оксида с эквимольным соотношением Si/Ti.

Как отмечалось ранее, условия сушки геля сильно влияют на пористость и удельную поверхность материала. Дутойт и др. исследовали влияние обычной сушки, сушки в сверхкритических условиях и низкотемпературное извлечение растворителя на текстурные свойства оксидов SiO₂/TiO₂ [152]. Образцы, которые подвергали сушке в обычных условиях, были микропористыми и представляли собой равномерно распределённый диоксид титана в матрице диоксида кремния. Высокотемпературная сушка углекислым газом в сверхкритических условиях формировала образцы с мезо- и макропорами с частично сегрегированным анатазом TiO₂. Аэрогели, сформированные низкотемпературной сушкой, обладали высокой степенью распределения одного оксида в другом и высоким значением удельной поверхности, но были частично микропористы.

Мезопоры, равномерно распределённые в образце на основе SiO₂/TiO₂, можно получить процессом, схожим с синтезом мезопористого SiO₂ [153], но с добавлением прекурсора, содержащего Ti. Пиннавая и др. [154, 155], Гонтье и Туэль [156] для синтеза мезопористых молекулярных сит на основе диоксида кремния с небольшим содержанием TiO₂ использовали в качестве темплатного агента алкиламина.

Дхас и др. гидротермальным методом синтезировали нанолисты анатаза TiO₂ с относительно высокой удельной поверхностью (93 м²/г) [157]. Данные образцы были протестированы в ячейках Гретцеля и их фотоактивность сравнивалась с фотоактивностью гидротермально полученных наночастиц диоксида титана и Evonik P25. Интересно, что лучшая активность (6.5%) отмечена для смеси наночастиц и нанолистов 1/1. Также в ячейках Гретцеля использовали нанотрубки диоксида титана [158]. Отмечено, что при увеличении длины нанотрубок происходит повышение значения степени конверсии.

Высокая степень конверсии солнечного света достигнута в ячейках Гретцеля с нанопористым TiO_2 [159]. В другой работе аналогично исследовали мезопористый TiO_2 [160]. В этом случае ячейка поглощает большую порцию солнечной энергии, и общая конверсия составляет 7–12%.

Большой интерес представляют собой структуры с ядром TiO_2 , покрытые Nb_2O_5 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 или MgO [161], либо наоборот – оксидное ядро, покрытое TiO_2 [162].

В работе [163] было обнаружено, что частицы TiO_2 , нанесённые на сферические частицы SiO_2 обладают большей фотокаталитической активностью, чем чистый TiO_2 .

Также в других исследованиях синтезировали структуры, состоящие из ядра SiO_2 , покрытого частицами TiO_2 , для ячеек Гретцеля [164], в качестве сорбента [165].

1.4 Фотокаталитические реакции

Фотокатализ проявил себя как многообещающий метод синтеза или разложения органических соединений и расщепления воды.

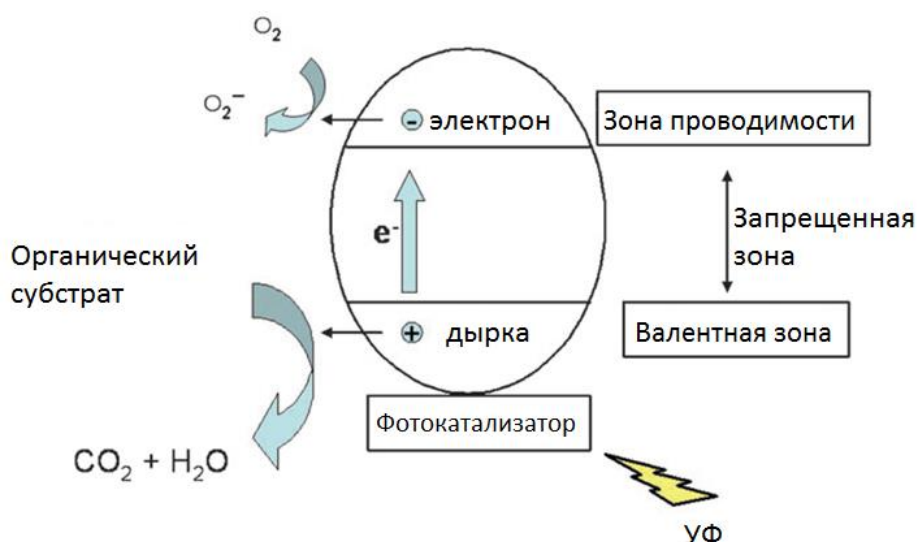


Рисунок 11 – Схематичное представление процесса фотокатализа [166]

Облучение полупроводников фотонами с энергией, равной или превышающей значения их ширины запрещенной зоны, приводит к переходу электрона из валентной зоны в зону проводимости, что сопровождается образованием дырки. В водной среде положительно заряженные дырки могут окислять органические вещества напрямую или через окисление воды и образование радикалов $\bullet\text{OH}$. Электроны в зоне проводимости восстанавливают кислород, адсорбированный на поверхности фотокатализатора, до супероксидных радикалов $\bullet\text{O}_2^-$ и других высокоактивных окислительных радикалов таких как гидроксил и пероксил и гидроксид-ионов (рисунок 11).

Фотокаталитическая активность полупроводников зависит от таких параметров как фазовый состав, кристалличность, удельная поверхность, распределение частиц по размерам, пористость, значение ширины запрещенной зоны и поверхностная плотность гидроксильных групп [167, 168].

Важную роль в процессе фотокаталитического разложения играет рН раствора, т.к. он определяет заряд поверхности фотокатализатора, электростатическое взаимодействие поверхности полупроводника и субстрата, количество заряженных радикалов, формирующихся в процессе фотокаталитического окисления. Также концентрация катализатора, органического субстрата, наличие добавок в виде акцепторов дырок или электронов будут определять кинетику декомпозиции.

Применение диоксида титана в качестве фотокатализатора было широко изучено по причине его высокой активности, низкой стоимости и стабильности в условиях УФ облучения.

Среди трёх известных полиморфов TiO_2 анатаз и рутил значительно чаще используют в качестве фотокатализаторов, чем брукит, по причине их более лёгкого получения. Как отмечено выше, фаза анатаза является фотокаталитически более активной в сравнении с фазой рутила. Полупроводник активируется с помощью УФ-излучения и возбуждённые

электроны переходят в зону проводимости, в результате чего формируются высокоактивные окислительные радикалы, что является основополагающим в гетерогенном фотокатализе, как показано в уравнениях реакций 13–18, приведенных ниже.



1.4.1 Применение материалов на основе TiO_2

1.4.1.1 Фотокаталитическое разложение ароматических органических соединений в водной среде

Соединения на основе фенола и его производных могут присутствовать в промышленных стоках предприятий и загрязнять окружающую водную среду. По этой причине множество работ посвящено исследованию фотокаталитического разложения фенола и его производных материалами на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. В работах [169, 170], обнаружили, что добавление SiO_2 к диоксиду титана обеспечивает высокую удельную поверхность материала и высокую адсорбционную способность по отношению к органическому субстрату. Большой размер частиц, в свою очередь, увеличивает возможность многократного повторного использования фотокатализатора. Полученные фотокатализаторы оказались эффективней в реакции разложения фенола по сравнению с Evonik P25. В работе Хао и др. улучшенная фотокаталитическая активность в реакции разложения фенола в системе $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$, относилась как к эффективному разделению пар электрон-дырка, чему

способствовало допирование оксидом церия, так и к высокой дисперсности активных центров в матрице SiO_2 [171]. Яно и др. объяснили роль SiO_2 в активном фотокатализаторе на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, в сдерживании перехода анатаз–рутил, что, в свою очередь, позволило провести термическую обработку при более высоких температурах, обеспечивающих необходимую степень кристалличности и размер кристаллов диоксида титана [172].

Фотокаталитическую активность наночастиц на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ исследовали в реакции разложения 1,4-дихлорбензола. Скорость разложения 1,4-дихлорбензола оказалась выше у образцов, синтезированных с использованием этанола в качестве растворителя. Улучшенная фотокаталитическая активность также объяснялась наличием чистой фазы анатаза и ингибированием формирования фазы рутила благодаря наличию SiO_2 [173].

Фотокаталитическое разложение соединений на основе фенола под УФ излучением с использованием синтезированного и коммерческого TiO_2 было представлено множеством исследователей. Однако в литературе до сих пор недостаточно изучены реакции между фенолом и высокоактивными окислительными радикалами с образованием промежуточных продуктов. Понимание механизма разложения фенола на поверхности TiO_2 необходимо для построения модели, которая может быть полезной при идентификации промежуточных продуктов. Такие исследования были проведены Банеманном и др. В работе [174] исследовали влияние pH и концентрации 4-хлорфенола на его фотокаталитическое разложение с использованием двух коммерческих фотокатализаторов – Sachtleben Hombikat UV 100 и Evonik P25. Разложение 4-хлорфенола в присутствии Evonik P25 происходило несколько быстрее в сравнении с Hombikat UV 100.

Смешанные оксиды на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ также применяли для селективного окисления органических веществ. Холдеева и др. опубликовали новый и эффективный метод конверсии триметилфенола в

триметилбензохинон при использовании водного раствора H_2O_2 в качестве донора кислорода [175].

Большие объёмы красящих веществ, которые являются токсичными и биологически неразлагаемыми, обнаруживают в промышленных стоках текстильных предприятий. Некоторые из них препятствуют проникновению света в воду, что вызывает нарушение развития водной флоры и фауны. Множество исследователей использовали метиленовый синий и метиленовый оранжевый, в качестве модельных вещества для определения фотокаталитической активности $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ катализаторов [176–185].

Фотокатализаторы на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ также использовались в реакции разложения фосфорсодержащих пестицидов таких как тиофос, монокротофос и др. [186, 187].

1.4.1.2 Фотокаталитическое разложение неароматических органических соединений в водной среде

В литературе фотокаталитическое разложение неароматических органических соединений в водной среде встречается значительно реже.

Фотодекомпозиция гептана в присутствии смешанного оксида на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ оказалась более эффективной в сравнении с чистым TiO_2 из-за формирования небольших кристаллов анатаза при прокаливании (600°C) и образовании брэнстедовских кислотных центров, благодаря присутствию диоксида кремния, что было продемонстрировано в работе Ши и др. [188]. Возросшая кислотность поверхности способствует адсорбции и соответственно деструкции субстрата благодаря увеличенному количеству адсорбционных центров вблизи фотокаталитически активного TiO_2 . Однако, дальнейшее увеличение содержания диоксида кремния в катализаторе уменьшает его активность, т.к. блокируются доступ субстрата к фотокатализатору.

Смешанные оксидные системы $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ также применялись для фотокаталитического разложения акрилонитрила [189] и цианидов [190, 191].

Можно выделить следующие преимущества использования смешанных оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в качестве фотокатализаторов:

1. Повышенная кислотность поверхности оксида, которая способствует образованию активных окислительно-восстановительных центров, в свою очередь сдерживающих электрон-дырочную рекомбинацию.

2. Увеличенная удельная поверхность и высокая степень диспергирования диоксида титана в матрице, позволяющая взаимодействовать с большим количеством молекул субстрата.

3. Увеличенная гидроксильность поверхности оксида способствует возрастанию адсорбции реагирующего вещества и его доставки к активным фотокаталитическим центрам диоксида титана.

Однако существенными недостатками данной оксидной системы являются снижение кристалличности TiO_2 , ввиду его частичного внедрения в силикатную матрицу, уменьшение размеров кристаллов, что сказывается на увеличении количества поверхностных дефектов и увеличение значения ширины запрещенной зоны, а, следовательно, появление необходимости использования более высокоэнергетичного излучения.

1.4.2 Практическое применение фотокаталитически активных материалов в различных областях

Самоочищающиеся плёнки и покрытия позволяют защищать стёкла, текстиль, керамику, дерево и здания от воздействия воды, бактерий, органических загрязнений, копоти и т.д. Это позволяет не только сэкономить время и затраты на очистку поверхностей, но и уменьшить использование химических реагентов, при производстве и использовании которых наносится вред окружающей среде. В последние годы, самоочищающиеся материалы привлекли внимание в промышленности, сельском хозяйстве, повседневной жизни и др., благодаря многочисленным преимуществам их использования [192]. Большой интерес представляют покрытия на основе диоксида титана,

которые при УФ или видимом излучении, в результате фотокаталитического процесса, разлагают органические соединения [193] или бактерии на своей поверхности [194, 195]. Более того, материалы на основе TiO_2 , обладающие супергидрофильными свойствами, помогают быстрому и полному стеканию капель воды по поверхности, что также способствует удалению загрязнений (рисунок 12). За последние десятилетия получено множество самоочищающихся покрытий и плёнок на основе TiO_2 на различных субстратах [196–200].

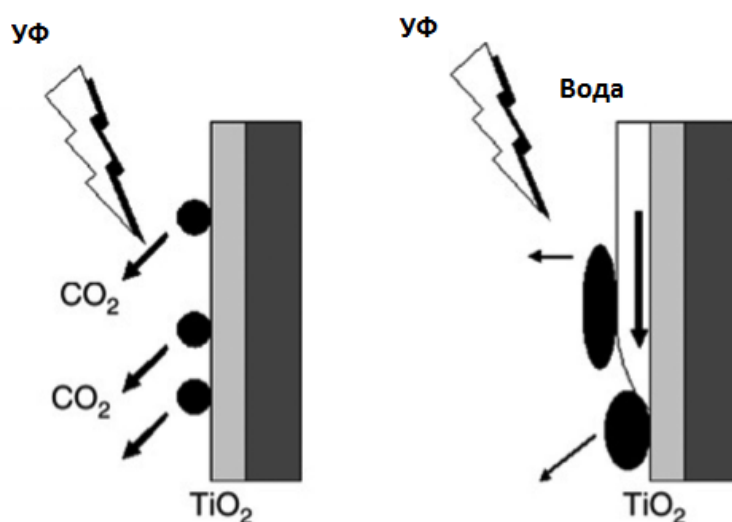


Рисунок 12 – Схематичное представление процесса удаления загрязнений на самоочищающихся покрытиях [192]

Для синтеза супергидрофильных материалов на основе TiO_2 , способных самоочищаться под УФ излучением, предложены различные подходы. Жанг и др. постадийным электростатическим осаждением получили покрытие, состоящее из частиц вида ядро-оболочка $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [201]. Субмикронные частицы SiO_2 , нанесенные тонким слоем, обеспечили создание пористой плёнки с низким показателем преломления света. Наноразмерные частицы TiO_2 , нанесённые на слой SiO_2 , придают материалу супергидрофильные и самоочищающиеся свойства под УФ излучением. Хотя частицы TiO_2 обладают бóльшим показателем преломления света, чем субстрат, покрытия $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ сохраняют более 99% пропускания от

пропускания света субстратом. Фуджишима и др. золь-гель методом получали плёнки с хорошими самоочищающимися свойствами [202].

В последние годы возросла необходимость использования неопасных для окружающей среды и несложных технологий для создания самоочищающихся тканей с помощью иммобилизации частиц диоксида титана на поверхности. Пакдель и др. модифицировали шерстяные волокна $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, используя низкотемпературный золь-гель метод [203]. Полученные волокна обладали свойствами самоочищения. Ли и др. получали самоочищающиеся волокна хлопка, используя реакцию этерификации с последующей полимеризацией 2-гидроксиэтил акрилата с TiO_2 под γ -излучением [204]. Волокна, модифицированные TiO_2 , обладали большей гидрофильностью по сравнению с немодифицированными.

Одним из самых эффективных использований покрытий на основе TiO_2 является его применение в качестве покрытий для зданий, которые позволяют защитить их от воздействия солнечных лучей, дождей, загрязнений. С конца 90-х большое количество самоочищающихся покрытий на основе TiO_2 было коммерциализировано, в том числе в виде плитки, облицовки, стекла, пластика, цемента и др [195, 205].

Покрытия на основе диоксида титана обладают антибактериальными свойствами. Важное преимущество таких материалов – использование только УФ или видимого излучения, взамен использованию химических реагентов, поэтому данный процесс безопасен и не наносит вред окружающей среде. Паркин и др. синтезировали гидрофильное покрытие на основе TiO_2 и Ag/TiO_2 , на стекле, используя золь-гель метод [206]. Покрытия на основе Ag/TiO_2 УФ облучением продемонстрировали лучшую фотокаталитическую и бактерицидную активность, по сравнению с диоксидом титана. Также получали плёнки с добавлением серы, синтезированные химическим осаждением из газовой фазы [207]. Данные плёнки проявили себя как фотокатализаторы, активные под видимым излучением и более эффективные, чем коммерческие образцы покрытий.

Титан и его сплавы широко используются в качестве медицинских имплантов благодаря биосовместимости и хорошим механическим свойствам [208]. Однако ингибирование появления и роста колоний бактерий на поверхности имплантов до сих пор остается проблемой. Из-за биосовместимости и бактерицидных свойств TiO_2 является одним из кандидатов для изготовления покрытий для имплантов в медицине. Ванг и др. синтезировали многослойное покрытие на TiO_2 для контролируемого выделения антимикробных пептидов [209]. Гидрофильные плёнки, содержащие антимикробные пептиды, синтезировали нанесением покрытия на слой нанотрубок TiO_2 , фосфата кальция и фосфолипидов. Полученное покрытие показало повышенную антимикробную активность по отношению к бактериям *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa*.

1.5 Постановка цели и задач исследования

Анализ литературных данных показал, что актуальным вопросом является контроль размеров и фазового состава наночастиц, пористости и удельной поверхности диоксида титана как эффективного фотокатализатора, применяющегося для различных, в том числе промышленно значимых реакций. Также важной задачей является разработка методов получения эффективных фотокатализаторов на основе диоксида титана из недорогих и нетоксичных прекурсоров.

На основании анализа литературного обзора сформулирована цель и задачи исследования.

Целью диссертационной работы является разработка нового прекурсора для получения фотокатализаторов на основе наночастиц SiO_2/TiO_2 , исследование процессов формирования оксидных фаз, структурных, физико-химических и фотокаталитических свойств полученных материалов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи** исследования:

1. Получение прекурсора на основе пероксодартрата титана и кремниевой кислоты для формирования наноразмерного диоксида титана в фазе анатаза.

2. Проведение сравнительного анализа формирования смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученных путём соосаждения неорганических солей и пероксо-методом.

3. Изучение физико-химических и структурных свойств смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученных гидротермальной обработкой пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты.

4. Исследование фотокаталитических свойств смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в реакции разложения метиленового синего под ультрафиолето-вым излучением и сравнение с существующими коммерческими аналогами.

5. Сопоставление результатов фотокаталитических тестов и совокупности физико-химических, структурных свойств данных материалов.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Используемые в работе реактивы

Все используемые в работе реактивы имели квалификацию не ниже «ХЧ» (химически чистый):

– оксисульфат титана ($\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), содержащий не более 17% серной кислоты H_2SO_4 (Aldrich);

– водный раствор силиката натрия Na_2SiO_3 (27%) (Aldrich);

– водный раствор метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (27%) (Aldrich);

– гидроксид натрия, NaOH (Prolabo);

– водный раствор аммиака (20%) (Prolabo);

– перекись водорода H_2O_2 (30%) (Aldrich);

– винная кислота моногидрат (Prolabo);

– метиленовый синий (Aldrich).

Концентрацию растворов азотной кислоты, аммиака и гидроксида натрия определяли по стандартным методикам [210], раствор силиката натрия титровали соляной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого, согласно методике, описанной в работе [211]. Концентрацию оксисульфата титана определяли гравиметрически. Необходимое количество TiOSO_4 растворяли в воде в присутствии серной кислоты, добавленной в раствор соли металла для повышения его стабильности и предотвращения осаждения. Водный раствор силиката натрия разбавляли водой до необходимой концентрации.

2.1.1 Синтез индивидуальных TiO_2 и композитных $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ оксидов из пероксотартрата титана и кремниевой кислоты

Первый этап синтеза включал получение гидрогеля на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ путём осаждения эквимольных количеств SiO_2 и TiO_2 из водных растворов силиката натрия и оксисульфата титана; конечная концентрация прекурсоров в 100 мл реакционной смеси составляла 0,05 М. Раствор силиката натрия по каплям приливали к раствору оксисульфата титана при непрерывном перемешивании. Необходимое значение pH в реакционной смеси обеспечивали добавлением раствора 1,5 М NaOH до достижения pH 4,6. Данное значение pH было выбрано из-за близости к значению pH изоэлектрической точки диоксида титана [212], в целях снижения количества адсорбированных катионов и анионов в гидрогеле. Полученные гидрогели центрифугировали (7000 об/мин) и отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей, что проверяли по стандартным методикам [210]. На следующем этапе гидрогели растворяли в 10 мл H_2O_2 (30%) в присутствии 6-кратного избытка (по отношению к ионам Ti^{4+}) винной кислоты, которая вводилась в реакционную смесь для повышения стабильности и растворимости пероксотитановых фрагментов [54]. Растворение гидрогелей занимало приблизительно 15 минут, в результате образовывался прозрачный, неопалесцирующий, ярко-оранжевый раствор. Окраска раствора указывала на образование пероксокомплекса титана [54]. На следующей стадии, прекурсор на основе пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты, медленно упаривали на водяной бане до образования полимерного геля, который сушили под вакуумом при 100°C 24 часа и затем прокаливали на воздухе при 470°C в течение 4-х часов. Чистый диоксид титана TiO_2 синтезировали с использованием той же методики, но в отсутствие прекурсора диоксида кремния [213].

2.1.2 Синтез индивидуальных и смешанных ксерогелей и оксидов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ из пероксотитановой и кремниевой кислот

Индивидуальные TiO_2 и смешанные $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с различным мольным соотношением Si/Ti синтезировали аналогично описанной выше методике. Однако в отличие от упомянутой методики, в синтезе не использовали органические лиганды. Конечная концентрация оксисульфата титана после смешения с раствором силиката натрия составляла 0,1 моль в 50 мл, конечную концентрацию силиката натрия в реакционной смеси варьировали: 0,00; 0,02; 0,05; 0,10; 0,12; 0,18 М. Было установлено, что соотношение $\text{Si}/\text{Ti} = 1,8$ является максимальным, при котором гидрогель полностью растворяется в перекиси водорода.

Первая стадия синтеза включала осаждение растворов силиката натрия и оксисульфата титана и получение индивидуальных TiO_2 и смешанных $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ гидрогелей в 50 мл реакционной смеси. Значение pH реакционной смеси устанавливали равным 4,6, как и в предыдущем способе, с помощью 1,5 М раствора NaOH. Гидрогели центрифугировали (7000 об/мин.) и отмывали дистиллированной водой 6 раз до отрицательной реакции на противоионы исходных солей. Затем полученные гидрогели растворяли в 10 мл H_2O_2 (30%) (20-кратный избыток по отношению к ионам Ti^{4+}) при непрерывном перемешивании. После растворения формировался прозрачный, неопалесцирующий, ярко-оранжевый раствор. Впоследствии разложение перекиси водорода сопровождалось экзотермическим эффектом, и приблизительно через 30 минут растворимость пероксотитановой кислоты существенно снижалась, и образовывался осадок. Полученные оксо-пероксо-гидроксиды титана с кремниевой кислотой выдерживали 24 часа в реакционной смеси, затем центрифугировали и отмывали дистиллированной водой от избытка перекиси водорода. Затем сушили при 50°C под вакуумом в течение 72 часов. В результате были получены пероксоксерогели жёлтого цвета. Индивидуальные пероксотитановые ксерогели получали с

использованием аналогичной методики, но в отсутствии силиката натрия. Мольное соотношение Si/Ti в пероксоксерогелях, синтезированных пероксо-методом, отличалось от мольного соотношения Si/Ti в реакционной смеси (таблица 1). Для сравнения синтезировали ксерогели на основе SiO₂/TiO₂ методом соосаждения при вышеуказанных мольных соотношениях матрицеобразующих элементов Si/Ti. Состав полученных образцов представлен в таблице 1. Образцы обозначены согласно мольному соотношению SiO₂/TiO₂ в ксерогелях. Для изучения структурных характеристик все образцы были выдержаны при температурах 100, 150, 200, 250°C в течение 7 часов [214].

Таблица 1 – Состав ксерогелей на основе SiO₂/TiO₂, полученных пероксо-методом и методом соосаждения

Образец	Мольное соотношение SiO ₂ /TiO ₂ в реакционной среде	Мольное соотношение SiO ₂ /TiO ₂ в твердой фазе
PT	0	0
0,4PTS	1,2	0,4
0,6PTS	1,8	0,6
T	0	0
0,6TS	0,6	0,6

2.1.3 Гидротермальный синтез индивидуальных и смешанных оксидов на основе TiO₂ и SiO₂/TiO₂

На первой стадии синтеза к 50 мл раствора оксисульфата титана TiOSO₄ с концентрацией 0,1 М приливали 50 мл раствора силиката натрия с концентрациями: 0,0; 0,025; 0,05; 0,1; 0,14 и 0,18 М. Образцы обозначили, как 0HTS, 0,1HTS, 0,4HTS, 0,9HTS, 1,3HTS и 1,6HTS (где число обозначает

мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в синтезированных образцах, определённое энергодисперсионным анализом). Затем смесь растворов гидролизвали с помощью 1,5 М раствора гидроксида натрия, введение NaOH прекращали при достижении значения pH 3,2. Полученные в результате гелеобразные осадки центрифугировали (3000 об/мин) и отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей. На следующей стадии к гидрогелю приливали 4 мл H_2O_2 (30%), объём доводили до 50 мл дистиллированной водой, с помощью водного аммиака (3 М) pH реакционной смеси доводили до значения 7,0. Вскоре образовывался прозрачный оранжевый раствор, содержащий пероксокомплекс титана и кремниевую кислоту. После установления pH 7, в реакционную смесь по каплям вводили 3 М раствор азотной кислоты HNO_3 до достижения pH 2. Важно отметить, что после добавления кислоты все растворы оставались прозрачными за исключением образцов 0НТС и 0,1НТС, где наблюдалось формирование золя. Затем объём раствора доводили дистиллированной водой до 80 мл. Раствор переносили в автоклав объёмом 140 мл для гидротермальной обработки. Гидротермальную обработку проводили при саморегулирующемся давлении при 180°C в течение 48 часов. Для установления роли прекурсора синтезировали образцы сравнения с эквимольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в реакционной смеси: образец, полученный без добавления NH_3 и HNO_3 (PTA- SiO_2) в реакционную смесь; образец, полученный гидротермальной обработкой геля на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, без введения перекиси водорода (GelTS); образец, полученный смешением и последующей гидротермальной обработкой, отдельно пероксокомплекса титана и раствора силиката натрия ($\text{NH}_3\text{PT-SiO}_2$). После гидротермальной обработки, осадок отделяли центрифугированием при 3000 об/мин, отмывали дистиллированной водой и сушили при 60°C в течение 24 часов. Затем часть образцов прокаливали при 400°C в течение 2 часов, другую часть тех же образцов оставляли непрокаленной для термоаналитических исследований. В таблице 2 приведён

состав образцов, согласно их мольному соотношению $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в оксиде [215].

Таблица 2 – Состав оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученных гидротермальным синтезом

Образец	Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в реакционной среде	Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в твердой фазе
ОНТ	–	–
0,1НТС	0,2	0,1
0,4НТС	0,5	0,4
0,9НТС	1,0	0,9
1,3НТС	1,4	1,3
1,6НТС	1,8	1,6

2.2 Термоаналитические исследования оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Термоаналитические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA Jupiter 449 F1, оборудованном ТГ/ДСК держателем. Запись термоаналитических кривых проводили со скоростью нагрева 5 и 10 К/мин. в атмосфере воздуха (для образцов, полученных в присутствии винной кислоты) и инертной атмосфере аргона (для остальных образцов) со скоростью продувки 40 мл/мин в платиновом тигле, в интервале температур от комнатной до 1000 °С. Зарегистрированы кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) получены численным дифференцированием кривых ТГ.

2.3 Порошковый рентгеновский анализ оксидов на основе SiO₂/TiO₂

Порошковый рентгенофазовый анализ проводили при помощи рентгеновских дифрактометров Pan Analytical X'Pert Philips и Rigaku Ultima IV с источниками излучения Cu K_α (λ=0,15418 нм). Размеры кристаллов были вычислены по отражениям (101) для фазы анатаза и (110) для фазы рутила по уравнению Шеррера:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где τ – средний размер кристаллов, который может быть меньше или равен размеру зёрен, Å; K – безразмерный коэффициент, учитывающий форму кристаллов; λ – длина волны рентгеновского излучения, Å; β – полуширина дифракционного максимума; θ – угол Брэгга. Уточнение структуры для определения параметров решётки проводили в программе GSAS [216].

Термодифракционный анализ был проведен с использованием дифрактометра Pan Analytical X'Pert Philips Cu K_α (λ=0,15418 нм). Образцы предварительно прокаливали при 350°C в течение 2 ч для удаления связанной воды и разложения пероксо-групп, предотвращая, таким образом сжатие, материала, вносящее погрешность в измерения. Дифрактограммы записывали в интервале температур от 300 до 1000°C с шагом 100°C со скоростью нагрева 5 К/мин, образцы выдерживали 15 минут при заданной температуре перед записью дифрактограммы.

2.4 Исследования смешанных оксидов твердотельной ²⁹Si MAS ЯМР и ¹H-²⁹Si кросс-поляризационной MAS ЯМР спектроскопией

Твердотельную ²⁹Si MAS ЯМР и ¹H-²⁹Si кросс-поляризационную MAS ЯМР спектроскопию проводили на спектрометре Bruker Avance III 400WB при 79.49 МГц по ²⁹Si. Эксперимент выполняли при комнатной температуре со

скоростью вращения образца 4500 Гц. Для калибровки прибора по сигналу ^{29}Si использовали материал сравнения Q8M8. Эксперимент ^{29}Si MAS ЯМР спектроскопии проводили с задержкой импульса 180 секунд с количеством сканов равным 3000. Эксперимент ^1H - ^{29}Si кросс-поляризационной MAS ЯМР спектроскопии проводили с задержкой импульса 5 секунд с количеством сканов равным 1000.

2.5 Исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Элементный состав поверхности и энергии связи Si, Ti и O в чистом диоксиде титана и в смешанном $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ измеряли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), используя систему SPECS, оснащенную детектором Hemispherical Phoibos, работающую в режиме постоянной передачи энергии, с источниками излучения Mg-K α ($h\nu = 1253,6$ эВ).

2.6 Исследование элементного состава методом CHNS

Содержание серы в образцах измеряли с помощью элементного CHNS-анализатора Elementar vario MACRO.

2.7 Изучение структурных характеристик ксерогелей и оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ методами ИК и УФ спектроскопии

ИК спектры получали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 27 (в таблетках с KBr) в режиме пропускания. Для интерпретации спектров использовали данные, приведённые в литературе [217–220].

УФ спектры диффузного отражения получали (в таблетках с BaSO_4) на спектрометре Shimadzu UV-2700 с использованием приставки

«интегрирующая сфера». По снятым спектрам при помощи метода Кубелка-Мунка и программного обеспечения UVProbe для образцов рассчитывали значение ширины запрещённой зоны. Для образцов жидкостей (раствор пероксотитановой кислоты) записывали УФ спектры в режиме пропускания в интервале 200–850 нм.

2.8 Изучение морфологии ксерогелей и оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ методом электронной микроскопии

Электронно-микроскопическое исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F при ускоряющих напряжениях 10 и 20 кВ и размере зонда 15. Изображения получены с использованием детектора вторичных электронов (SE) и детектора обратно-рассеянных электронов в режиме материального контраста (compositional contrast). Рентгеновский микроанализ проводился с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра с кремний-дрейфовым детектором X-Max 80 (Oxford Instruments, UK). Для предотвращения накопления заряда образцы напыляли в вакууме золотом толщиной от 3 до 15 нм при помощи магнетронного напылителя.

Просвечивающую электронную микроскопию проводили на микроскопах Jeol 200 EX-II и Jeol JEM 2100F, элементный анализ отдельных частиц исследовали при помощи приставки EDS к просвечивающему электронному микроскопу. Предварительно образцы диспергировали в этаноле на ультразвуковой установке и наносили на медную перфорированную подложку.

2.9 Физическая адсорбция азота на ксерогелях и оксидах на основе SiO₂/TiO₂

Удельную поверхность ксерогелей и оксидов определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости дисперсных материалов ASAP-2020 (для остальных образцов) методом низкотемпературной адсорбции азота при 77К по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ):

$$\frac{P}{v_a(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C-1)P}{v_m C P_0}, \quad (2)$$

где v_a – число молей адсорбированных на грамм адсорбента при давлении газа P , v_m – ёмкость монослоя поверхности, P_0 – давление насыщения и C – константа БЭТ, являющаяся функцией теплоты адсорбции.

Объём пор и распределение пор по размерам рассчитывались по методу ВЖ:

$$r_{\text{pore}} = r_k + t, \quad (3)$$

где r_{pore} – радиус пор, r_k – радиус Кельвина, t – толщина адсорбированной на стенке поры пленки.

Перед стадией адсорбции образцы, полученные пероксо-методом, прокаливали при 350°C в течение 2 часов для удаления пероксо-групп. Все полученные образцы перед съёмкой дегазировались под вакуумом при 400°C в течение 2 часов.

2.10 Определение фотокаталитической активности оксидов на основе SiO₂/TiO₂

Фотокаталитическую активность синтезированных оксидов на основе SiO₂/TiO₂ тестировали в реакции разложения органического красителя метиленового синего в водной среде. Для эксперимента брали навеску образца 25 мг и помещали её в кварцевый реактор с 50 мл водного раствора метиленового синего с концентрацией 20 мг/л. Суспензию перемешивали на

магнитной мешалке в темноте до достижения адсорбционного равновесия. Адсорбцию определяли фотометрически по пику 664 нм с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2700. После измерения адсорбции, суспензию облучали ультрафиолетом, в качестве источника которого использовали ртутную лампу высокого давления Osram мощностью 125 Вт с удалённым люминофорным колпаком, оснащённую фильтром УФС6, отсекающим видимое излучение. В течение 330 мин, с интервалом 30 мин, отбирали аликвоту 5 мл, раствор отделяли от катализатора центрифугированием при 8000 об/мин и измеряли оптическую плотность на 664 нм. После измерения катализатор и раствор возвращали обратно в реактор и продолжали облучение. Фотолиз метиленового синего проводили в тех же экспериментальных условиях, но в отсутствие катализатора. Из параллельных измерений вычислено, что ошибка в определении концентрации метиленового синего не превышала 7 %. Общее содержание органического углерода определяли, используя Shimadzu TOC-V CSH Analyzer.

Для проведения экспериментов использовали оборудование Химического факультета и НОЦ «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета, а также Химического факультета Университета Овьедо (Испания).

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Новый метод получения смешанных $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ оксидов из прекурсора на основе пероксотартрата титана и кремниевой кислоты

Способы получения наночастиц кристаллического TiO_2 из пероксокомплекса титана с использованием золь-гель метода Печини [141] и в гидротермальных условиях [221] являются известными и широко используемыми. Однако данные подходы редко применялись для синтеза смешанных оксидных систем, в частности, для синтеза материалов на основе диоксидов титана и кремния. В основном, получение таких материалов сводилось к диспергированию моно- и олигомерных фрагментов пероксо-комплекса титана на сформированные частицы диоксида кремния [97]. В настоящей работе впервые было обнаружено, что соосажденные гидрогели на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ можно растворить в водном растворе перекиси водорода H_2O_2 (30%) [213]. Методика получения данных материалов и наблюдаемые при синтезе явления описаны в разделе 2.1.1 настоящей диссертационной работы. Данным наблюдениям можно предложить 2 наиболее вероятных объяснения. Первое: ионы Ti^{4+} из композитного гидрогеля формируют водорастворимые пероксокомплексы и переходят в жидкую фазу, вызывая разрыв связей Si-O-Ti , что, в свою очередь, ведёт к образованию моно- или олигомеров кремниевой кислоты без склонности к дальнейшей полимеризации ввиду низких значений концентраций и pH среды. Второе объяснение допускает, что гидрогель может диспергироваться в перекиси водорода с образованием неопалесцирующего золя, содержащего небольшие по размеру наночастицы, состоящие из фрагментов диоксида кремния и пероксотитановой кислоты. Несмотря на то, что обсуждение механизма растворения/диспергирования будет приведено в следующем разделе работы, можно без сомнения утверждать, что предложенный метод позволяет получать новый, ранее не исследованный, прекурсор для синтеза смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Важно отметить, что другие часто применяемые методы синтеза

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ из неорганических прекурсоров не приводят к получению тех же результатов, как в методе, предложенном в данной работе. Например, используя традиционный метод соосаждения из неорганических солей металлов, невозможно добиться контроля над скоростью зародышеобразования и последующей полимеризацией гидратированных частиц диоксида титана, так как даже при низких pH они не существуют в мономерной форме. Другим способом может быть добавление комплексного агента в раствор оксисульфата титана, перед его смешением с солью кремния, с целью снижения скорости гидролиза ионов Ti^{4+} . В данном случае смешанный оксид будет формироваться под воздействием катионов и анионов исходных солей, что, в свою очередь, при дальнейшей термической обработке материала может приводить к формированию диоксида титана с высоким содержанием натрия или сульфатов.

Присутствие диоксида кремния оказывает значительное влияние на формирование диоксида титана. Рентгенофазовый анализ (рисунок 13) подтверждает наличие чистой фазы анатаза TiO_2 (ICDD PDF2 99-101-0957) в образце смешанного оксида $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ и отсутствие фазы силиката титана (ICDD PDF2 00-043-0055).

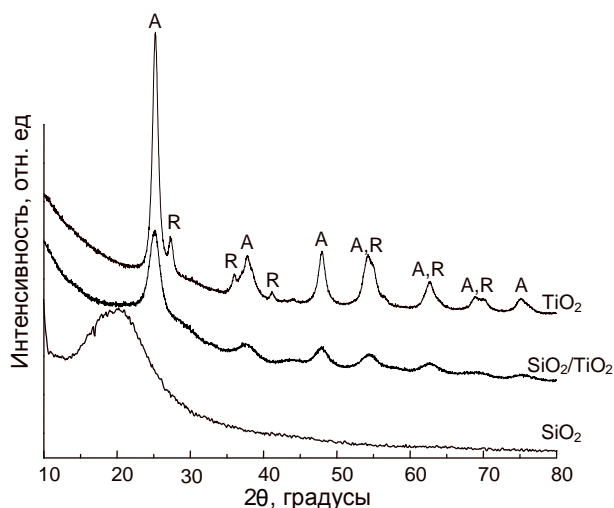


Рисунок 13 – Дифрактограммы образцов TiO_2 , SiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

A – фаза анатаза, R – фаза рутила

В отсутствии диоксида кремния, в образце, полученном в тех же экспериментальных условиях, обнаружена смесь фаз анатаза и рутила (ICDD PDF2

99-101-0954). Диоксид кремния, получаемый путём полимеризации кремниевой кислоты находится в аморфном состоянии при такой же температуре прокаливания, что подтверждается отсутствием дифракционных пиков на дифрактограмме (рисунок 13).

Параметры элементарной ячейки и размеры кристаллов, полученные по данным рентгеновской дифракции, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры элементарной ячейки и размеры кристаллов TiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Образец	Параметры элементарной ячейки			Размер кристаллов, нм
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
TiO_2 анатаз	3,785±0,001	3,785±0,001	9,454±0,001	9,5
TiO_2 рутил	4,581±0,002	4,581±0,002	2,932±0,002	17,0
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ анатаз	3,771±0,001	3,771±0,001	9,431±0,003	5,1

Согласно рентгенодифракционному анализу размер кристаллов анатаза значительно меньше в смешанном оксиде $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Параметры элементарной ячейки, вычисленные для исследуемых образцов, указывают на разницу в их кристаллической структуре, так как объём элементарной ячейки анатаза в образце $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ меньше, чем в образце TiO_2 .

УФ спектроскопия диффузного отражения является одним из часто используемых методов для характеристики материалов на основе TiO_2 . Для силиката титана (известного как TS-1) было обнаружено, что абсорбция в области 200–212 нм и 260–280 нм соответствует процессу переноса заряда от лиганда к металлу в изолированных фрагментах $[\text{TiO}_4]$ и $[\text{HOTiO}_3]$ [101]. На спектре поглощения образца $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ присутствует пик в области 240 нм (рисунок 14), который подтверждает наличие изолированных тетраэдрических фрагментов диоксида титана.

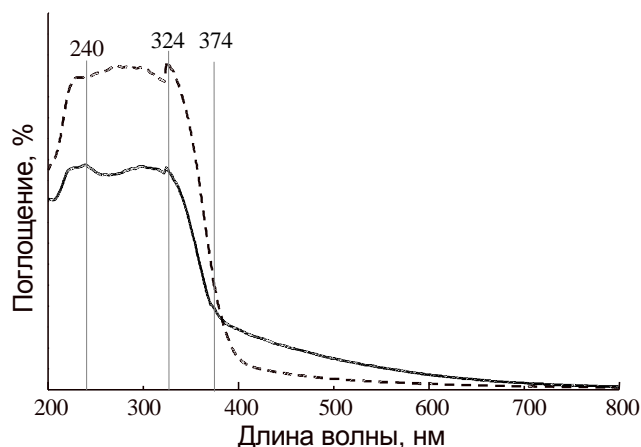


Рисунок 14 – УФ спектры диффузного отражения образцов TiO_2 (---) и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (—)

Пик в диапазоне 312–328 нм и область поглощения 370–380 нм соответствуют переносу заряда Ti(IV) в крупных агрегатах диоксида титана (рисунок 14). Другая отличительная черта данных УФ спектров диффузного отражения – это поглощение в видимом диапазоне излучения. Этачери и др. [94] изучали образование TiO_2 в присутствии избытка перекиси водорода и пришли к выводу, что диоксид титана, полученный из гидрогеля с 16-кратным избытком H_2O_2 , поглощает свет в видимом диапазоне спектра и обладает узкой шириной запрещенной зоны, в то время как образец сравнения не поглощает в данном диапазоне излучения. Однако в данном случае ширина запрещенной зоны для чистого TiO_2 , вычисленная методом Кубелка-Мунка, составляет 3,25 эВ, добавление диоксида кремния вызывает уширение запрещенной зоны и для образца $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ она составляет 3,39 эВ.

ИК спектроскопия является информативным методом для характеристики аморфных или низкокristаллических веществ. Более того, как было обнаружено ранее, при исследовании ксерогелей на основе диоксидов циркония и кремния [222], данная техника очень полезна для изучения смешанных оксидных материалов. На ИК спектре чистого диоксида титана (рисунок 15) можно отметить широкую область поглощения в диапазоне от 900 до 400 см^{-1} , соответствующую колебанием связи Ti-O-Ti . Самый интенсивный пик на ИК

спектре смешанного оксида с максимумом 1098 см^{-1} соответствует типу колебаний TO_3 в SiO_2 с плечом при 1098 см^{-1} (тип LO_3) [223].

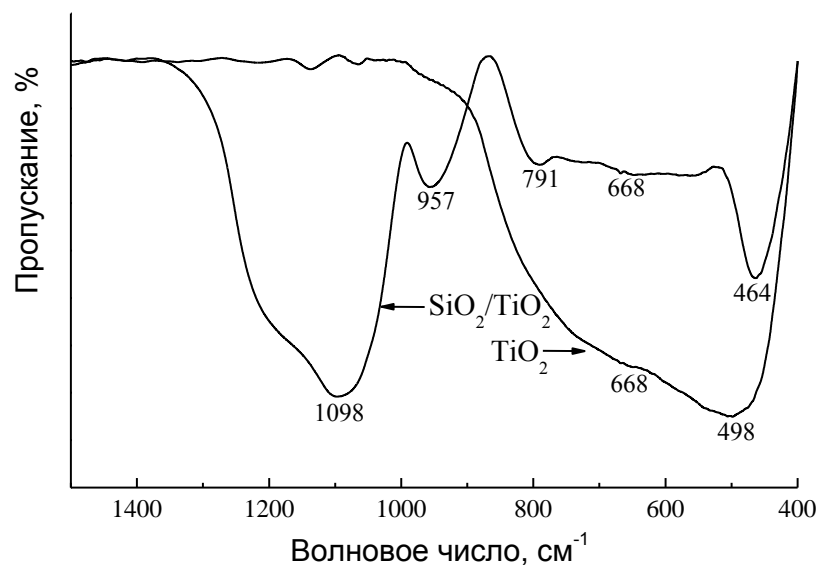


Рисунок 15 – ИК спектры образцов TiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Присутствие колебаний типа TO_2 в области 791 см^{-1} указывает на то, что образцы содержат фрагменты SiO_2 не связанные с частицами диоксида титана [223]. Интенсивная полоса поглощения в области 957 см^{-1} может быть отнесена как к колебаниям связей поверхностных силанольных групп, так и к колебаниям связей Si-O-Ti . Принимая во внимание тот факт, что интенсивность колебаний связей силанольных групп обычно не высока [98], более вероятно, что этот пик относится к колебаниям связей Si-O-Ti .

На микрофотографиях просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) можно увидеть кристаллы чистого TiO_2 (рисунок 16а) и, в случае смешанного оксида $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, небольшие кристаллы TiO_2 со средним размером 5 нм, внедрённых в аморфную матрицу диоксида кремния (рисунок 16б). Размеры кристаллов, согласно ПЭМ-изображениям, хорошо согласуются с вычисленными по данным рентгеновской дифракции. По данным двух приведённых методов размер кристаллов диоксида титана в смешанных оксидах значительно меньше, чем в индивидуальном. Очевидно, что рост частиц TiO_2 в про-

цессе синтеза композитного оксида сдерживается из-за ингибирования диффузии сформированных зародышей кристаллов в полимеризованной аморфной матрице SiO_2 .

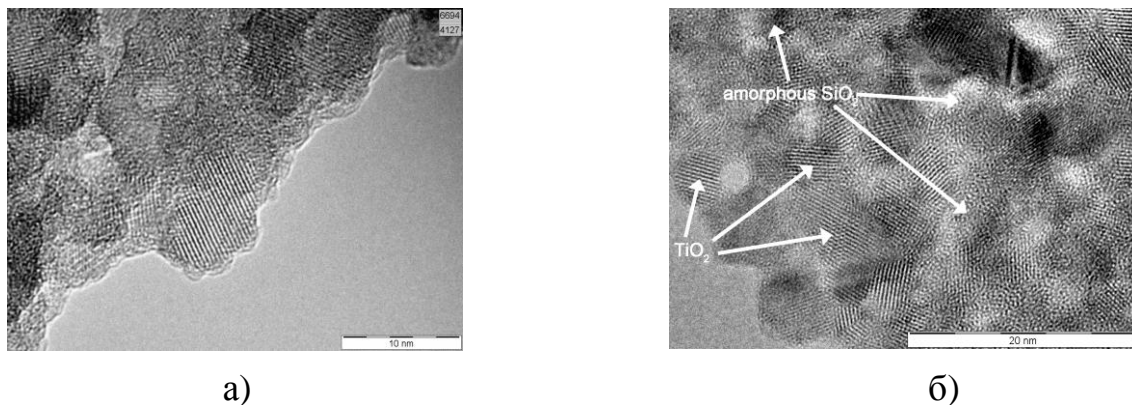


Рисунок 16 – Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии образцов TiO_2 (а) и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (б)

Удельная поверхность образца TiO_2 равна $95 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как образец смешанного оксида $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ обладает более развитой поверхностью – $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Предположительно такое высокое значение удельной поверхности образца является следствием сегрегации аморфной фазы SiO_2 в процессе прокаливания.

Полученный композитный материал $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ обладает рядом важных свойств, таких как наличие связей Si-O-Ti в своей структуре, высокой удельной поверхности, наличием чистой фазы анатаза TiO_2 без примесей фазы рутила. Все эти свойства могут быть полезными для процессов фотоиницированного синтеза и фоторазложения органических соединений. Фаза анатаза в композитном оксиде представлена кристаллами небольшого размера (5 нм) по причине подавления диоксидом кремния роста и агрегации TiO_2 в большие кристаллы. Таким образом, уменьшается размер частиц TiO_2 и повышается удельная поверхность материала. Данные свойства, по всей видимости, являются следствием использования для получения оксида $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ прекурсора

на основе пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты, обладающего высокой стабильностью по отношению к гидролизу и конденсации в водной среде.

Механизм формирования прекурсора и образования оксидных фаз из него заслуживает особого внимания и будет обсужден в следующем разделе настоящей диссертационной работы.

3.2 Исследование физико-химических и структурных свойств прекурсора на основе пероксотитановой кислоты и олигомерного диоксида кремния

3.2.1 Формирование гидратированных смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученных соосаждением из растворов, содержащих H_2O_2

Как было показано ранее в разделе 3.1, взаимодействие между смешанным гидрогелем на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ и перекисью водорода H_2O_2 приводит к образованию прозрачного неопалесцирующего раствора ярко-оранжевого или жёлтого цвета (в зависимости от pH) [213]. В данной части работы отсутствие стабилизирующих лигандов позволило изучить процесс образования аморфной и, затем, при термической обработке, кристаллической оксидных фаз. Обозначения исследуемых образцов и детальное описание методов их получения и исследования представлено в разделе 2.1.2. Мольное соотношение Si/Ti, равное 1,8, было найдено, как самое высокое значение, при котором после растворения гидрогеля $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в перекиси водорода образуется прозрачный раствор. При более высокой концентрации диоксида кремния гидрогель в перекиси водорода не растворяется полностью. Полученный раствор в ходе последующей декомпозиции H_2O_2 теряет стабильность и после 24 часов формируется осадок. Из результатов элементного анализа следует, что соотношение Si/Ti в исходном гидрогеле отличается от соотношения в осадке, формирующемся после разложения избытка H_2O_2 (рисунок 17).

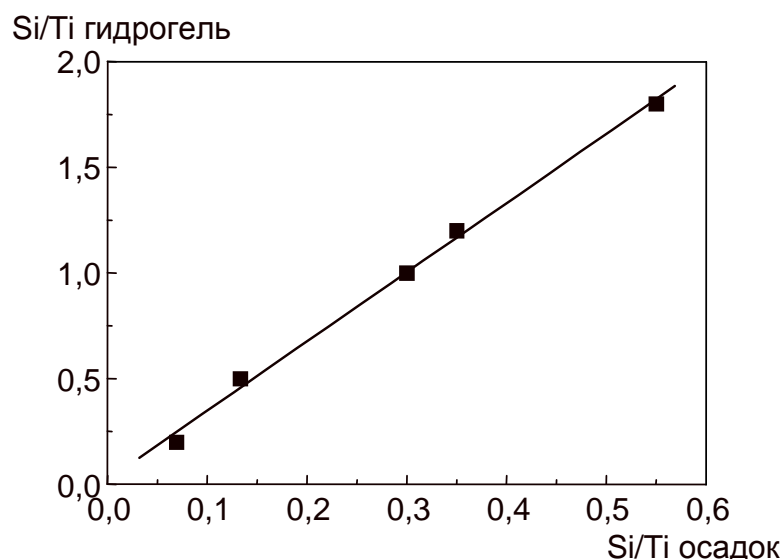


Рисунок 17 – Зависимость между мольным соотношением Si/Ti в гидрогелях и гелеобразных осадках, сформированных из перекись-содержащих растворов

С увеличением содержания SiO_2 после растворения в H_2O_2 и осаждения большая часть диоксида кремния остаётся в растворе (подтверждено EDS анализом высушенного фильтрата, где найденное содержание титана, оставшегося в растворе, равнялось 1–3% (ат.) по отношению к кремнию), или удаляется при отмывке; меньшая же часть SiO_2 находится в гелеобразном осадке. Элементный анализ гидрогелей на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ и соответствующих пероксоксерогелей, полученных из растворов, содержащих H_2O_2 , показал, что диоксид кремния частично удаляется в фильтрат после извлечения осадка из реакционной смеси (рисунок 17). Данные EDS анализа исследуемых образцов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Элементный анализ исследуемых образцов методом EDS

Образец	S, ат%	Ti, ат%	Si, ат%	Na, ат%
T	9,7	90,3	0	0
0,6TS	1,6	60,6	37,8	0
PT	2,4	97,6	0	0
0,4PTS	0	71,7	25,3	3,0
0,6PTS	0	62,3	34,2	3,5

После растворения гидрогелей в перекиси водорода, рН полученных растворов устанавливался в диапазоне 1,2–1,5, что указывает на формирование пероксотитановой кислоты, чья стабильность постепенно снижается с разложением H_2O_2 . Значение рН растворов фильтрата после формирования осадка было измерено; результаты представлены на рисунке 18.

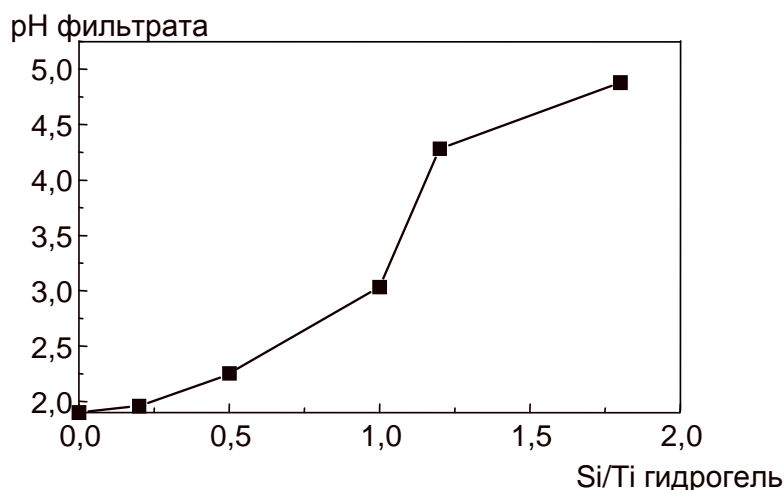


Рисунок 18 – Значения рН реакционной смеси после образования осадков из растворов, содержащих H_2O_2 , при различных мольных соотношениях Si/Ti в исходных гидрогелях

Увеличение значения рН раствора с повышением содержания SiO_2 , скорее всего, можно связать с разложением пероксотитановой кислоты в данных условиях и, вероятно, с формированием нейтрального комплекса пероксотитаната натрия. Содержание натрия в пероксоксерогелях возрастало с увеличением содержания диоксида кремния в гидрогеле, и достигало 6% (ат.) по отношению к атомам титана в случае, когда отношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ равнялось 0,6. Следует отметить, что при значениях рН выше 4 в фильтрате, полученном после извлечения осадка, не наблюдается быстрая полимеризация диоксида кремния. Причинами этого могут быть небольшая концентрация SiO_2 и отсутствие электролита в достаточном количестве для быстрой коагуляции. Ранее [Раздел 3.1] было предложено два возможных объяснения растворению композитного гидрогеля в перекиси водорода. Первое: ионы Ti^{4+} из гидрогеля

формируют растворимые пероксокомплексы и переходят в раствор, содержащий H_2O_2 , разрывая связи $Si-O-Ti$, что в свою очередь ведёт к образованию олигомерных фрагментов кремниевой кислоты без тенденции к полимеризации из-за невысоких значений pH. Второе: гидрогели могут быть диспергированы в H_2O_2 , что приводит к образованию наночастиц, состоящих из фрагментов диоксида кремния и частиц диоксида титана. Из данных, полученных методом EDS, первое предположение выглядит более вероятным. Так как удаление диоксида кремния из образцов происходит после центрифугирования и отмывки осадка, можно предположить, что SiO_2 остается в фильтрате в виде олигомерных фрагментов. Для установления механизма растворения использовали УФ спектроскопию и метод динамического рассеяния света (DLS). На рисунке 19 представлен типичный спектр поглощения для раствора, где не наблюдается значительной абсорбции в видимом диапазоне излучения, которая могла бы присутствовать по причине рассеяния света на коллоидных частицах.

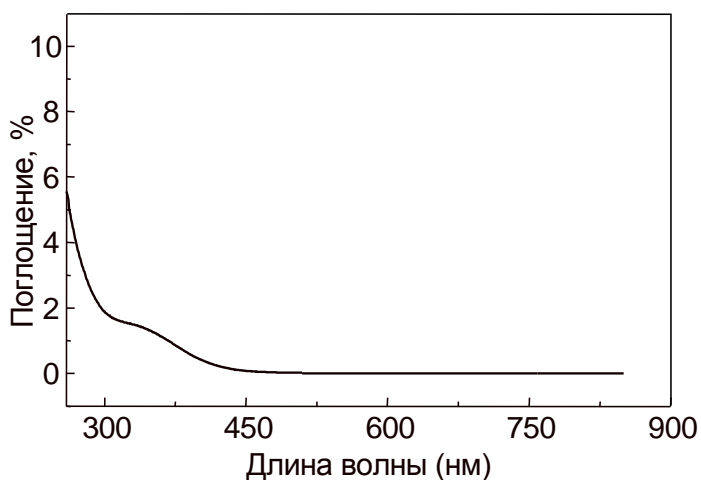


Рисунок 19 – УФ спектр раствора пероксотитановой и кремниевой кислот, полученного растворением гидрогеля в H_2O_2 с мольным соотношением $Si/Ti=1,8$

Также, по данным DLS анализа (результаты не представлены), присутствие коллоидных частиц в растворе обнаружено не было.

В работе [98] с помощью данных твердотельной ^{29}Si MAS ЯМР спектроскопии было показано, что внедрение титана в матрицу диоксида кремния приводит к формированию структурных единиц SiO_2 с меньшей степенью полимеризации по сравнению с чистым диоксидом кремния. Таким образом, вероятнее всего, взаимодействие гидрогеля на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с H_2O_2 приводит к образованию водорастворимой пероксотитановой кислоты, что в свою очередь, вызывает разрыв связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ и разрушение матрицы диоксида кремния. В итоге образуется раствор, содержащий пероксотитановую и кремниевую кислоты в виде олигомерных фрагментов. Небольшой размер фрагментов SiO_2 , по всей видимости, ниже предела обнаружения используемых методов. Известно, что кремний не образует пероксокомплексов. По этой причине, в случае, когда концентрация диоксида кремния в гидрогеле превышает значение $\text{Si}/\text{Ti} = 1,8$, в результате гелирования образуются конденсированные полимерные цепочки $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, которые не поддаются разрушению при обработке H_2O_2 . Можно предположить, что частицы диоксида титана начинают формировать твёрдую фазу после разложения избытка H_2O_2 , и диоксид кремния, в свою очередь, адсорбируется на уже сформированные частицы диоксида титана.

3.2.2 Термические свойства ксерогелей и пероксоксерогелей на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Для ксерогелей на основе диоксида титана (Т и РТ) общая потеря массы, согласно термоаналитическим исследованиям, составляла приблизительно 25% и около 20% для смешанных ксерогелей (0,6TS и 0,6PTS), однако профиль кривых ДТГ для всех образцов различен (рисунок 20).

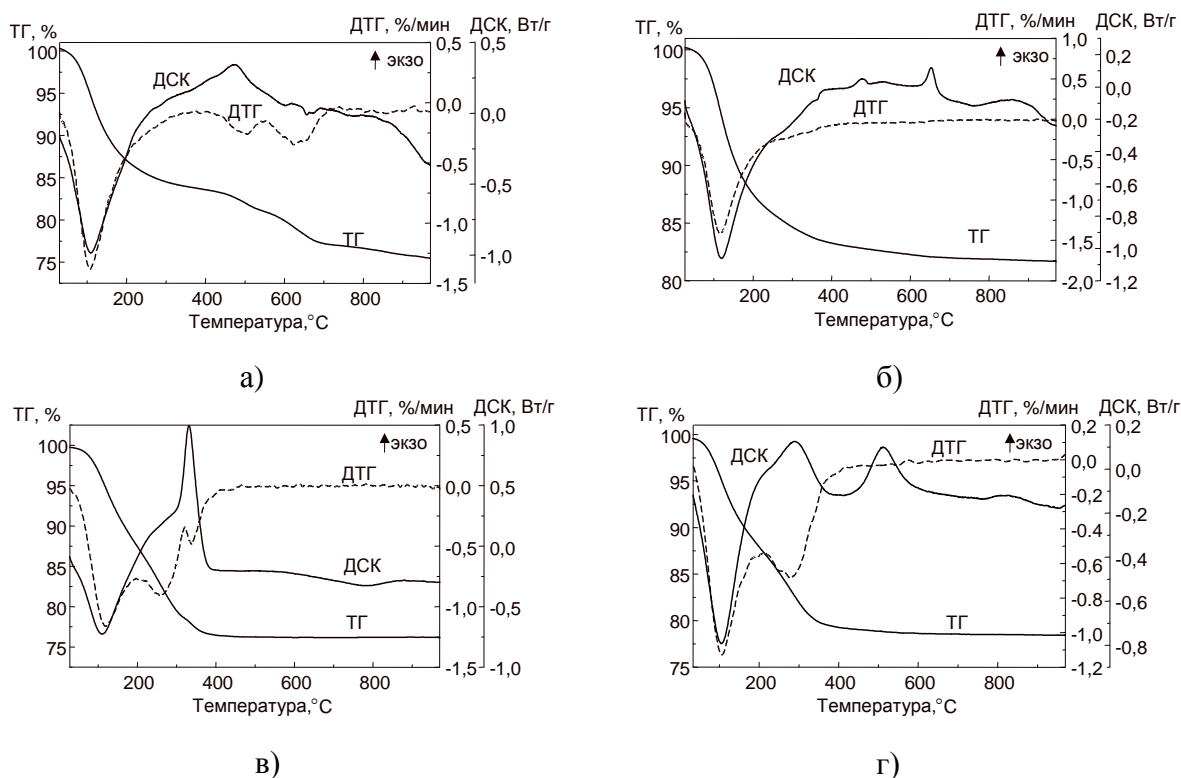


Рисунок 20 – ТГ, ДТГ, ДСК термоаналитические кривые образцов Т (а), 0,6TS (б), РТ (в) и 0,6PTS (г) (скорость нагрева 10 К/мин)

Образец Т теряет массу в три стадии (рисунок 20а), на первой (30–300°C) – происходит удаление физически адсорбированной и химически связанной воды, образующейся при оксоляции концевых ОН-групп, на второй и третьей стадии (400–800°C) в виде воды удаляются конденсированные гидроксо-группы (ол-группы), а также разлагаются сульфо-группы. Ранее элементный анализ показал, что данный образец содержит 9,7% серы по отношению к Ti. Образец, полученный методом соосаждения – 0,6TS (рисунок 20б), теряет массу только в одну стадию в низкотемпературной области. Формирование связей Si–O–Ti уменьшает основность диоксида титана, что способствует меньшему содержанию сульфо-групп в ксерогеле. Образцы, синтезированные пероксо-методом, имеют дополнительные особенности на своих термоаналитических кривых.

Термическая декомпозиция пероксоксерогеля РТ (рисунок 20в) происходит в три этапа. Первый этап потери массы аналогичен этапам в образцах Т, 0,6TS и 0,6PTS (рисунок 20а, б и г), который соответствует потере связанной

воды различных типов. Второй этап в области температур 200–350°C соответствует разрушению пероксогрупп в материале и последующему удалению в виде O₂, подобное наблюдается на кривой ДТГ образца 0,6PTS (рисунок 20г). В литературе для разрушения пероксогрупп обозначен аналогичный температурный интервал [87, 89, 91, 93, 147].

Уменьшение скорости нагрева в термоаналитическом исследовании позволило разделить эффекты, соответствующие отщеплению адсорбированной воды и разрушению пероксогрупп. Таким образом, можно отметить, что разрушение пероксогрупп в образцах с высоким содержанием SiO₂ происходит при более высоких температурах в сравнении с чистым пероксоксерогелем TiO₂ (рисунок 21).

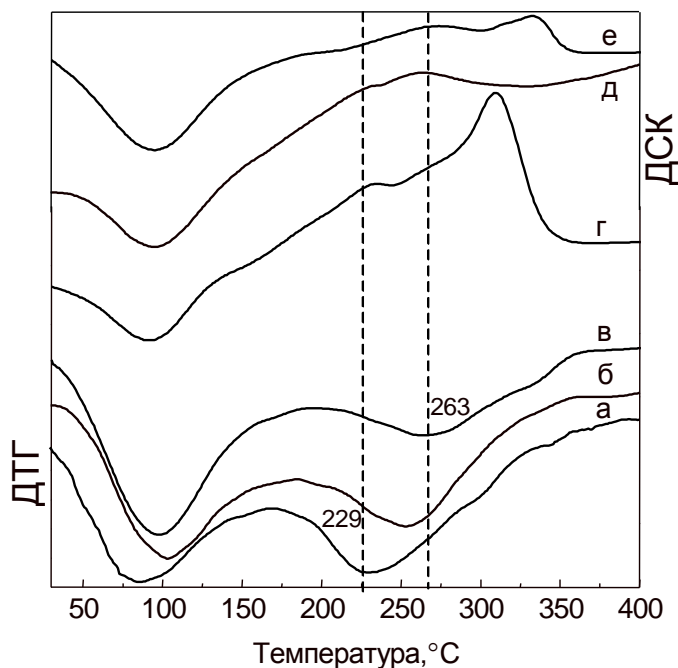


Рисунок 21 – Профили ДТГ и ДСК кривых образцов РТ (а, г), 0,4PTS (б, д) и 0,6PTS (в, е), записанных со скоростью нагрева 5 К/мин

На кривой ДТГ образца РТ максимум пика, которому соответствует разрушение пероксогрупп, находится при температуре 229°C, в то время как на кривой ДТГ образца 0,6PTS – при 263°C (рисунок 21). Задержку в разложении пероксогрупп в образце с высоким содержанием SiO₂ можно объяснить за-

труднением конденсации пероксочастиц диоксида титана, инкапсулированных SiO_2 или диспергированных на коллоидных частицах SiO_2 . На ИК спектрах всех ксерогелей, полученных пероксо-методом (рисунок 22а, б), присутствует полоса поглощения в области $904\text{--}908\text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям связей O--O в пероксо-группах. Данная полоса исчезает полностью только после термической обработки при 250°C в течение семи часов (рисунок 22а, б), что хорошо согласуется с данными термического анализа. Последняя стадия на кривой ДТГ образца РТ соответствует удалению гидроксильных групп, в результате быстрого перехода диоксида титана из аморфного состояния в кристаллическое (рисунок 20в).

Еще одна важная особенность ДСК кривых исследуемых образцов – это наличие экзотермических эффектов, отражающих фазовый переход TiO_2 из аморфного состояния в кристаллическое. Обычно этот переход наблюдается в диапазоне температур $350\text{--}400^\circ\text{C}$ [87, 89, 224], однако процесс кристаллизации можно сдерживать специальными добавками или примесями. Исходя из профиля кривой ДСК, можно предположить, что быстрая кристаллизация образца Т начинается в области 400°C . На кривой ДСК образца 0,6TS наблюдается несколько небольших экзотермических эффектов начиная с 350°C и заканчивая самым интенсивным при 650°C (рисунок 20а, б). Кривая ДСК диоксида титана, полученного пероксо-методом, содержит интенсивный и отчетливый экзотермический эффект при 320°C . На кривой ДСК образца 0,6PTS тот же эффект наблюдается в области 500°C (рисунок 20в, г). Причина понижения температуры кристаллизации TiO_2 в образце РТ по сравнению с образцом Т – отсутствие значительного количества сульфатов, сдерживающих конденсацию фрагментов диоксида титана. Образцы 0,6PTS и 0,6TS обладают незначительным содержанием серы, поэтому меньшая температура экзотермического эффекта образца 0,6PTS скорее всего связана с меньшей степенью гомогенности смешанного оксида (в контексте наличия связей Si--O--Ti).

3.2.3 Спектроскопические исследования ксерогелей на основе SiO₂/TiO₂

Известно, что волновое число, соответствующее колебанию связи O–O (пероксогруппа) в H₂O₂ – 890 см⁻¹ [73], однако в комплексах это значение смещается в сторону больших или меньших значений волновых чисел [72]. Полоса поглощения в области 904–908 см⁻¹, которая относится к колебаниям пероксо-групп в оксидном материале, была обнаружена для всех образцов, полученных пероксо-методом (рисунок 22а, б).

Плечо в области 690 см⁻¹ соответствует колебаниям связей Ti–O–O. На ИК спектрах образцов Т, TS, 0,6PT и 0,6PTS, с термической обработкой и без, пик, расположенный в диапазоне 430 и 500 см⁻¹, относится к колебаниям связей Ti–O в матрице TiO₂ (рисунок 22а–г). Поглощение в области 960 см⁻¹ отвечает за колебания связей Si–O–Ti и силанольных групп, однако интенсивность колебания связей групп Si–OH обычно невелика, поэтому данный пик принято считать характеристическим для связей Ti–O–Si [98] (рисунок 22б, г). Полоса поглощения на ИК спектре образца 0,6TS в области 800 см⁻¹, соответствующая симметричным валентным колебаниям связей Si–O–Si [223], появляется только при термической обработке при высоких температурах (рисунок 22г), в случае же образца 0,6PTS, данная полоса поглощения присутствует даже в термически необработанных ксерогелях. Такое наблюдение подтверждает предположение, что часть диоксида кремния в композитном пероксоксерогеле находится в сильнополимеризованном и сегрегированном состоянии. На спектрах образцов Т, PT, 0,6TS (рисунок 22а, б и г) наблюдается пик в области 1137 см⁻¹ и пик при 1199–1212 см⁻¹, появляющийся только на спектре образца Т (рисунок 22а); данные пики относятся к колебаниям связей в сульфо-группах [223]. Согласно EDS анализу, который был приведён ранее (таблица 2), только образец Т содержит значительную примесь серы. Образцы PT и 0,6TS также содержат серу, но в небольших количествах. После 150–250°C пик, соответствующий сульфо-группам, перекрывается другими пиками и становится неразличим (рисунок 22а, г).

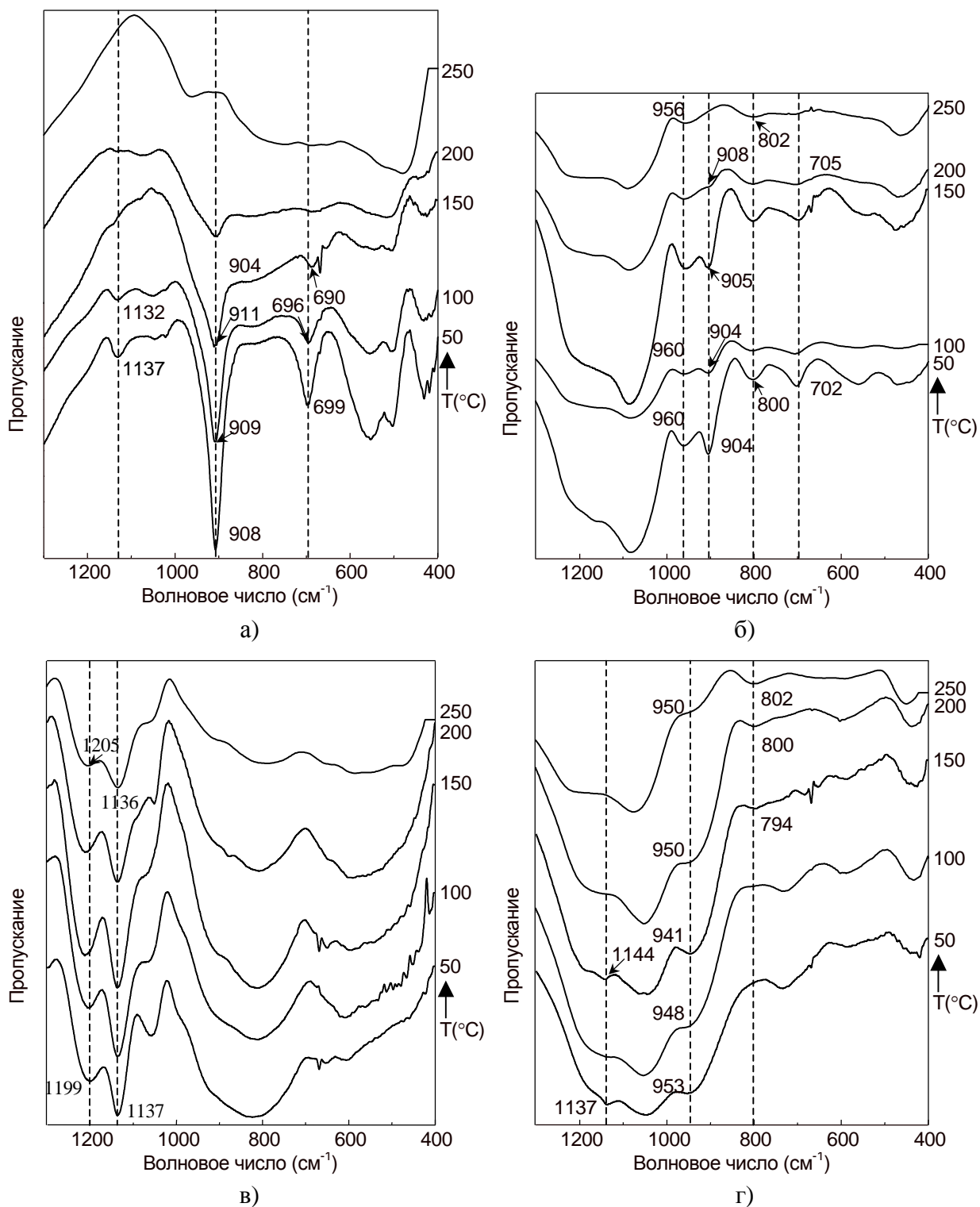


Рисунок 22 – ИК спектры образцов РТ (а), 0,6РТС (б), Т (в) и 0,6ТС (г), термически обработанных при различных температурах (указанных по оси ординат)

На ИК спектрах образцов, синтезированных в отсутствие перекиси водорода, пиков в области волновых чисел, соответствующих колебаниям связей О–О или Ti–O–O не обнаружено. Пик, расположенный в области 904 см^{-1} на

спектрах пероксоксерогелей исчезает только после прокаливания при 250°C в течение 7 часов (рисунок 22а, б), что ожидалось исходя из результатов термоаналитических исследований. Подобное наблюдение отмечено в работе других исследователей, изучавших пероксотитановые комплексы [87, 89, 91, 93, 224].

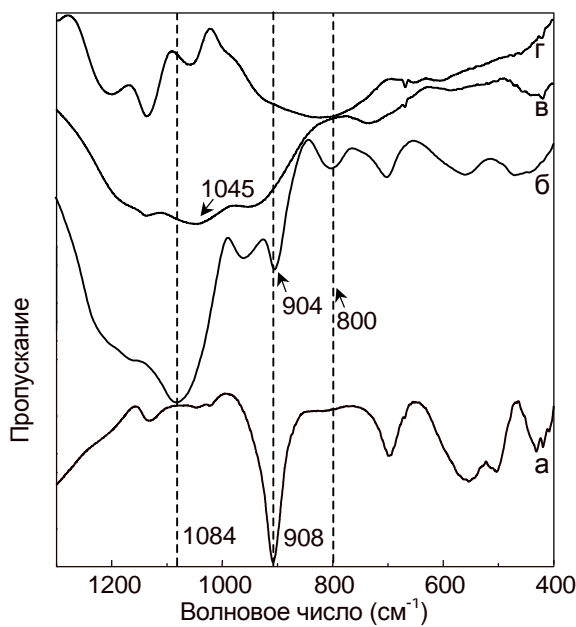


Рисунок 23 – ИК спектры ксерогелей, синтезированных пероксо-методом (а – РТ, б – 0,6PTS) и методом соосаждения (в – 0,6TS, г – Т)

ИК спектроскопия известна как несложный и, в то же время, информативный метод определения формирования мостиковых оксо-связей между кремнием и другими переходными металлами [222, 225]. Пик в области 1100 см^{-1} относится к ассиметричным валентным колебаниям связей Si–O–Si в матрице диоксида кремния, он может смещаться в область более низких волновых чисел, в случае, когда атомы кремния в матрице SiO_2 замещены другими атомами металлов [98]. На спектре образца 0,6TS (рисунок 23в) данная полоса поглощения сдвинута в область 1045 см^{-1} , в то время как на спектре ксерогеля 0,6PTS (рисунок 23б) заметного смещения не наблюдается. Более того, симметричные колебания связей Si–O–Si в области 800 см^{-1} указывают на то, что диоксид кремния в образце, полученном пероксо-методом, нахо-

дится в сегрегированном виде. Таким образом, можно сделать вывод, что метод соосаждения способствует получению смешанного оксидного материала с большей степенью гомогенности (наличие связей Ti–O–Si).

До сих пор не решен вопрос о существовании связей Si–O–O–Ti в силикатах титана. На основе DFT исследований Мунаката и др. предположили возможность образования связей Si–O–O–Ti в ходе реакции эпоксидации олефинов [226]. Однако данное предположение не подтверждалось ранее проведенными экспериментальными исследованиями [227]. Анализируя данные, полученные в представленной работе, мы также не нашли прямых доказательств возникновения связей Si–O–O–Ti. По результатам исследований методом ИК спектроскопии, выяснилось, что на спектре образца 0,6PTS (рисунок 22б) не присутствуют новые пики, которых бы не было на спектрах образцов PT или TS, и также не наблюдается смещения максимумов поглощения, отвечающих за колебания связей O–O или Ti–O–O. Вероятнее всего, что конденсация связей Si–O–O–Ti приводила бы к образованию мостиковых оксо-связей Si–O–Ti, а не к формированию сегрегированных частиц диоксидов кремния и титана. Однако образцы, полученные пероксо-методом, оказались именно в сегрегированном состоянии.

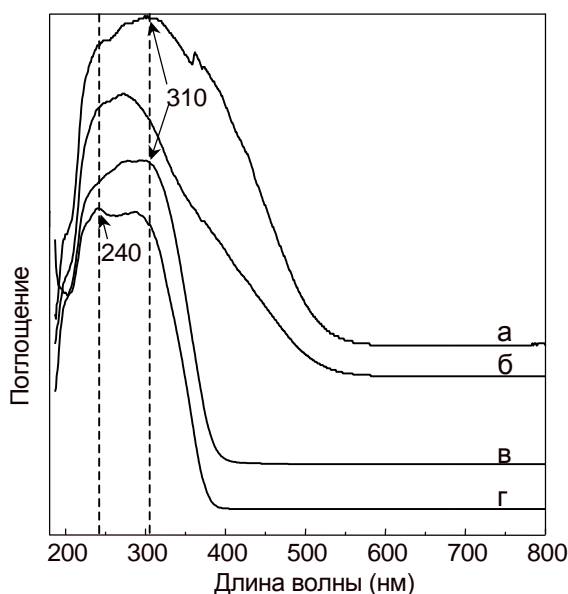


Рисунок 24 – УФ спектры диффузного отражения образцов PT (а), 0,6PTS (б), Т (в), 0,6TS (г)

УФ спектроскопия диффузного отражения позволяет определять некоторые структурные характеристики аморфных материалов на основе диоксида титана. Также это важный метод для определения координационного числа титана в TiO_2 [100]. Образцы, синтезированные пероксо-методом, поглощают свет в видимом диапазоне (рисунок 24а, б) из-за наличия окрашенного пероксо-комплекса титана. Пероксоксерогель (PT) и ксерогель (T) диоксида титана имеют пик поглощения в области 310 нм (рисунок 24а, в), указывающий на присутствие больших кластеров TiO_2 фазы анатаза, где координационное число титана равно шести. При увеличении содержания SiO_2 в образце появляется пик в области 240 нм. Это означает, что формируются связи Si-O-Ti и координационное число титана уменьшается с шести до четырех, также уменьшается размер кристаллов TiO_2 , диспергированных в матрице SiO_2 . Пики в области 240–250 нм отвечают за процесс переноса заряда в изолированных тетраэдрических фрагментах $[\text{TiO}_4]$ или $[\text{HOTiO}_3]$ [100]. Важно отметить, что полоса поглощения в области 240 нм более чётко проявляется на спектре образца 0,6TS (рисунок 24г), таким образом, подтверждая, что образец обладает большей степенью внедрения атомов титана в матрицу диоксида кремния по сравнению с образцом, полученным пероксо-методом. Схематичное представление формирования ксерогелей на основе диоксидов кремния и титана представлено на рисунке 25.

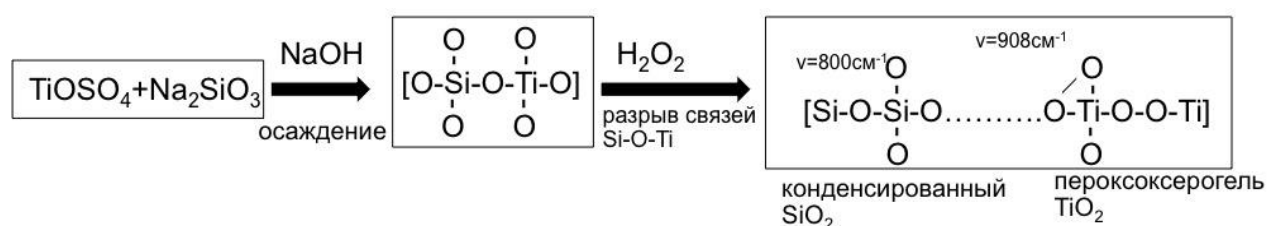


Рисунок 25 – Схематичное представление формирования ксерогелей на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ пероксо-методом и методом соосаждения

3.2.4 Рентгенофазовый анализ и измерение удельной поверхности

Образец чистого диоксида титана, полученный методом соосаждения, начинает кристаллизоваться в фазу анатаза при достижении температуры 500°C (рисунок 26а), что хорошо согласуется с результатами термического анализа. Фаза анатаза при термической обработке остаётся стабильной до 800°C, и с последующим нагревом полностью переходит в фазу рутила при 1000°C. Диоксид титана, сформированный пероксо-методом, начинает переходить в кристаллическое состояние уже при 300°C, аналогично тому, что наблюдалось в работе [87] (рисунок 26б). При увеличении температуры интенсивность рефлексов анатаза на дифрактограмме возрастает, при 900°C появляется примесь фазы рутила. Данный образец, подобно образцу Т, обладает высокой термической стабильностью к фазовому переходу анатаз-рутил, однако причины такой стабильности разные. Вероятно, фаза анатаза в образце Т стабилизирована присутствующими в нём анионными примесями, которые вызывают дефектность структуры; после удаления сульфо-групп, происходит фазовая трансформация из метастабильного анатаза в стабильный рутил. Стабилизация фазы анатаза, вызванная анионными примесями также наблюдалась другими исследователями [228, 229]. В образце диоксида титана, полученного пероксо-методом, не содержится достаточного количества сульфо-групп для стабилизации метастабильной фазы. Этачери и др. проводили исследования схожих систем и пришли к выводу, что высокая стабильность фазы анатаза до 900°C может быть вызвана кислородными вакансиями, появившимися в результате декомпозиции пероксогрупп [94]. Термодиффракционный анализ подтверждает предположение, сделанное на основе ТГ/ДСК и ИК исследований, о температурном интервале декомпозиции пероксогрупп. Первый экзотермический эффект в интервале 250–300°C, наблюдаемый на кривых ДСК пероксоксерогелей, соответствует именно разрушению пероксогрупп, а не фазовому переходу.

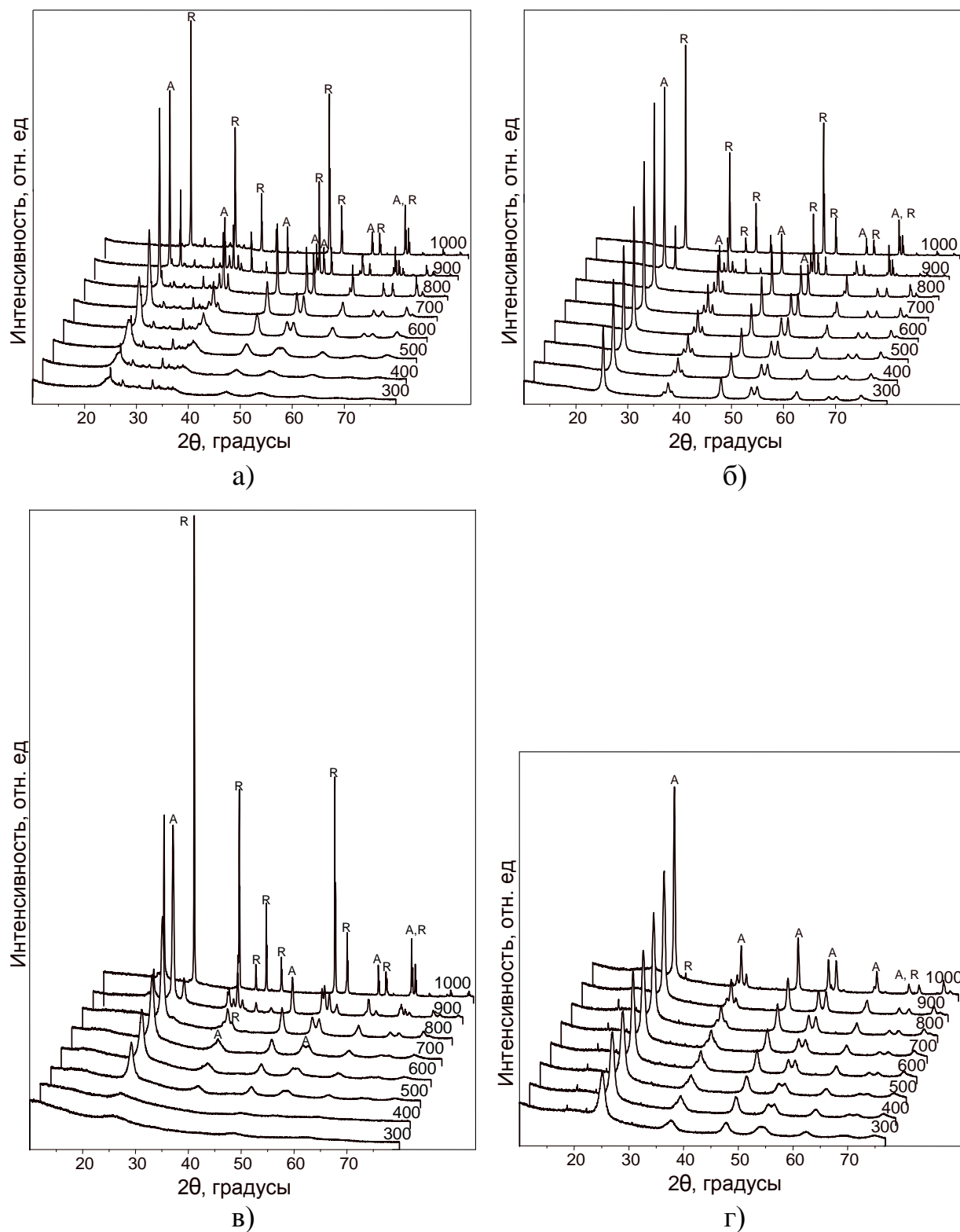


Рисунок 26 – Термодифрактограммы образцов Т (а), РТ (б),
0,6PTS (в) и 0,6TS (г)

R – рефлексы фазы рутила, А – рефлексы фазы анатаза

Согласно термодиффракционному анализу образец 0,6PTS остается аморфным до 400°C (рисунок 26в), что значительно выше температуры первого экзотермического эффекта, наблюдаемого на кривой ДСК. Неожиданным оказался факт, что присутствие диоксида кремния в образце не влияет на температуру фазового перехода анатаз-рутил. Диоксид титана в смешанном оксиде начинает переходить в фазу рутила при той же температуре, что и образец чистого диоксида титана. В тоже время, образец 0,6TS, полученный методом соосаждения, до 1000°C остаётся в виде чистой фазы анатаза (рисунок 26г). Такая стабильность фазы анатаза не может быть объяснена наличием сульфогрупп, так как они присутствуют в образце в следовых количествах, и поэтому наиболее вероятным объяснением этого может служить внедрение диоксида титана в ячейку SiO₂. Возрастание температуры фазового перехода анатаз-рутил при добавлении диоксида кремния также отмечалось в работе [229]. Исходя из результатов ИК и УФ спектроскопии диффузного отражения, очевидно, что образцы, синтезированные методом соосаждения, обладают большей степенью гомогенности. Внедрение диоксида титана в матрицу диоксида кремния сдерживает полиморфный переход в результате протекания процесса диффузии и формирования дефектов в кристаллах анатаза. Для образца на основе SiO₂/TiO₂, полученного пероксо-методом и обладающего меньшей степенью гомогенности (наличием связей Si–O–Ti), наблюдается сдерживание перехода TiO₂ из аморфного состояния в кристаллическое. Возможно, пероксо-метод способствует более высокой степени диспергирования небольших частиц TiO₂, находящихся между SiO₂; подобное явление наблюдалось при исследовании пероксокомплексов молибдена, диспергированных на диоксиде циркония [230]. Таким образом, для инициирования их конденсации и последующей кристаллизации необходимы более высокие температуры.

Образцы, синтезированные пероксо-методом и методом соосаждения микропористые и имеют низкую удельную поверхность. Для образцов 0,6TS и 0,6PTS она равна 37 м²/г и 68 м²/г, соответственно. Метод соосаждения поз-

воляет получить материал на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с высокой степенью гомогенности, что не способствует формированию развитой поверхности [222]. Сегрегация в композитных оксидах, полученных пероксо-методом, улучшает пористые характеристики $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, увеличивая объём микропор с $0,012 \text{ см}^3/\text{г}$ для образца 0,6TS до $0,016 \text{ см}^3/\text{г}$ в случае образца 0,6PTS.

Таким образом, взаимодействие гидрогеля $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с H_2O_2 ведет к образованию раствора, содержащего пероксотитановую кислоту и олигомерные фрагменты кремниевой кислоты. Ксерогели на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученные предложенным методом, содержат пероксогруппы, которые согласно термическому и ИК исследованиям, полностью разрушаются только после термической обработки при 250°C в течение 7 часов. Поэтому данные материалы являются потенциальными катализаторами реакций пероксо-окисления и эпоксидации. Было установлено, что метод соосаждения солей металлов способствует получению материалов с более высокой степенью гомогенности (формирование связей Si-O-Ti). Это является причиной более низкой температуры фазового перехода анатаз-рутил в смешанных оксидах $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученных пероксо-методом, по сравнению со смешанными оксидами, полученными методом соосаждения неорганических солей, где фаза анатаза стабильна до 1000°C . Таким образом, разрыв связей Si-O-Ti и формирование пероксокомплекса титана приводит к дальнейшему образованию аморфных частиц диоксида титана с адсорбированной на их поверхности кремниевой кислотой. Обобщая результаты ИК, ТГ/ДСК и рентгенофазового исследований, установлено, что присутствие пероксо-групп сдерживает формирование кристаллической фазы TiO_2 из аморфной фазы в матрице SiO_2 . Более того, разложение пероксо-групп происходит при более высоких температурах в смешанных образцах с SiO_2 . В ходе исследований мы не обнаружили никаких доказательств формирования пероксо-мостиковых связей Si-O-O-Ti в ксерогеле, полученным пероксо-методом.

3.3 Гидротермальный пероксо-метод получения фотокаталитически активного смешанного оксида $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

3.3.1 EDS и рентгенофазовый анализ частиц $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Как было показано в предыдущем разделе, синтезированные пероксо-методом смешанные оксиды на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ склонны к сегрегации, что может быть преимуществом в случае использования их в качестве фотокатализаторов. Таким образом, появляется возможность синтезировать TiO_2 с низкой степенью его внедрения в матрицу диоксида кремния и адсорбированным на его поверхности SiO_2 , который, в свою очередь, может повышать адсорбционную способность материала и доставлять молекулы разлагаемого вещества к активным фотокаталитическим центрам диоксида титана.

Для смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученных в результате гидротермальной обработки по методике описанной в разделе 2.1.3, изучен элементный состав методом EDS. Отмечено небольшое снижение содержания диоксида кремния после синтеза по сравнению с исходным содержанием в реакционной смеси для всех образцов смешанных оксидов. В таблице 5 представлены мольные соотношения $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в реакционной смеси и в готовых твёрдых образцах. Несмотря на тот факт, что pH реакционной смеси после гидротермальной обработки во всех синтезах равнялся 3 по причине разложения пероксотитановой кислоты при нагревании, концентрация диоксида кремния оставшегося в растворе, не была достаточна для его полимеризации, и поэтому наблюдалось его удаление при отмывке. Элементный CHNS анализ подтвердил отсутствие серы в полученных образцах (<0,1 вес.%), за исключением образцов 0НТС и 0,1НТС, где было обнаружено присутствие серы в количестве 1 мас.%.

Известно, что фаза анатаза является самой фотокаталитически активной фазой диоксида титана. Увеличение размера кристаллов TiO_2 позволяет уменьшить скорость рекомбинации пар электрон-дырка за счёт снижения количества поверхностных дефектов, и, таким образом, увеличить фотокатали-

тическую активность. Поэтому определение кристаллической фазы TiO_2 и размера кристаллов очень важны при исследовании фотокатализаторов. Данные рентгенофазового анализа (рисунок 27) подтверждают, что все образцы представлены одной кристаллической модификацией TiO_2 – анатаз (ICDD PDF2 99-101-0957), за исключением образца 0,9HTS, где содержится около 2% фазы рутила (ICDD PDF2 99-101-0954).

Таблица 5. Данные РФА фазы анатаза синтезированных образцов

Образец	Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в реакционной смеси	Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в твердой фазе	Размер кристаллов TiO_2 , нм	Параметры элементарной ячейки, (Å)	
				<i>a</i>	<i>c</i>
0HTS	0	0	10	3,785(1)	9,502(1)
0,1HTS	0,2	0,1	13	3,784(4)	9,499(1)
0,4HTS	0,5	0,4	24	3,777(1)	9,428(2)
0,9HTS	1,0	0,9	33	3,782(4)	9,464(3)
1,3HTS	1,4	1,3	26	3,782(1)	9,450(1)
1,6HTS	1,8	1,6	16	3,781(5)	9,459(1)
PTA- SiO_2	1,0	0,9	22	3,784(5)	9,463(5)
GeITS	1,0	1,0	17	3,780(1)	9,491(3)
$\text{NH}_3\text{PT-SiO}_2$	1,0	0,9	20	3,781(3)	9,456(2)

Размер кристаллов вычислен по уравнению Шеррера, в скобках указан доверительный интервал параметров элементарной ячейки

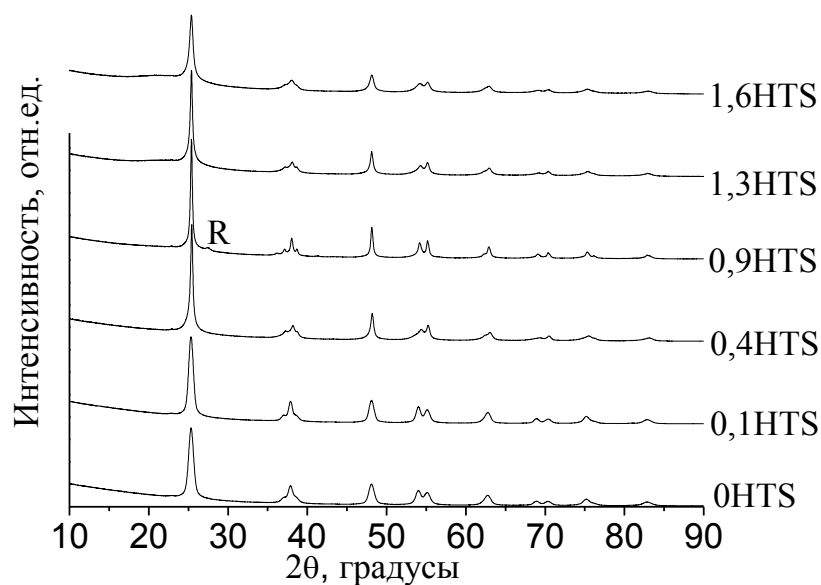


Рисунок 27 – Дифрактограммы образцов смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$
 R – рефлекс фазы рутила, все остальные пики – фаза анатаза

Непрокалённые и прокалённые при температуре 400°C образцы не показали никаких различий в структурных свойствах, размерах кристаллов или других каких-либо свойствах, измеряемых спектроскопическими методами. Для образцов, синтезированных для сравнения, PTA-SiO₂, GeITS и NH₃PT-SiO₂, также были сняты дифрактограммы (рисунок 28).

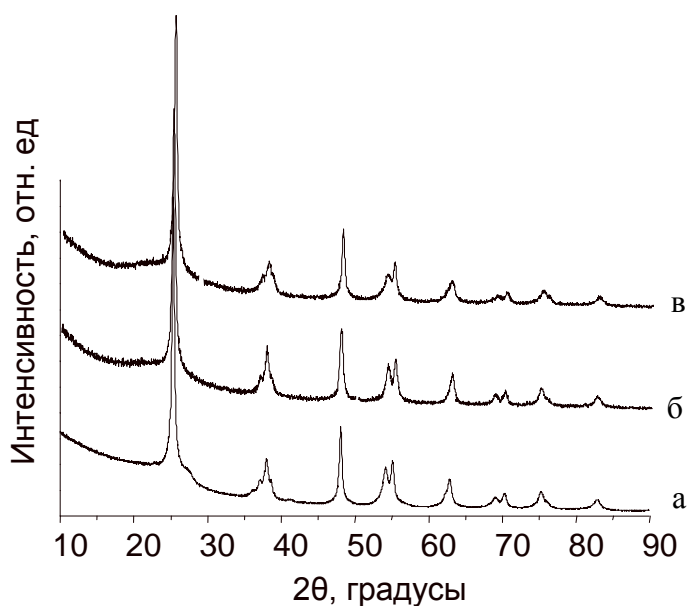


Рисунок 28 – Дифрактограммы образцов PTA-SiO₂ (а), GeITS (б)
 и NH₃PT-SiO₂ (в)

В таблице 5 представлен размер кристаллов синтезированных образцов, который был рассчитан по рефлексу (101) фазы анатаза с использованием уравнения Шеррера. Можно отметить, что размеры кристаллов анатаза значительно больше в образцах $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, синтезированных предложенным пероксо-методом, чем в образцах, полученных гидротермальной обработкой композитного геля (GelTS), отдельно полученного пероксокомплекса титана и силиката натрия ($\text{NH}_3\text{PT-SiO}_2$) или в образцах, полученных без регулирования pH после растворения гидрогеля (PTA-SiO_2). Из-за меньшего размера кристаллов анатаза и, следовательно, большего количества поверхностных дефектов, образцы, синтезированные непероксо-методом были исключены из дальнейших исследований.

Добавление диоксида кремния в оксидную систему не повлияло на параметр a элементарной ячейки TiO_2 , однако оказало значительное влияние на параметр c (таблица 5). Уменьшение объёма элементарной ячейки может указывать на формирование связей Si-O-Ti , вызывающее формирование дефектов. Наименьшим значением параметра c обладает образец 0,4HTS. Формирование кристаллов диоксида титана большего размера наблюдается в случае использования прекурсора, содержащего пероксотитановую кислоту и олигомерный диоксид кремния, в то время как меньший размер кристаллов наблюдался для образцов GelTS, PTA-SiO_2 и $\text{NH}_3\text{PT-SiO}_2$. Традиционный золь-гель метод и метод соосаждения неорганических солей, которые чаще всего применяются для синтеза композитных материалов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, приводят к формированию материалов, обладающих высокой степенью гомогенности на молекулярном уровне [98, 232, 214]. Вероятнее всего, в матрицу диоксида кремния происходит внедрение диоксида титана, что сдерживает таким образом кристаллизацию TiO_2 при высоких температурах и уменьшает степень кристалличности и размер кристаллов анатаза [231]. Однако в случае предложенного нами прекурсора на основе пероксотитановой и кремниевой кислот, можно предположить другой механизм взаимодействия диоксидов кремния и титана. На стадии осаждения гидрогеля формируются гетеросвязи Si-O-Ti ,

однако добавление перекиси водорода приводит к их разрушению и образованию пероксо-комплекса титана, в то время как SiO_2 остается в растворе в виде олигомерных фрагментов [214]. Так как появление связей Si-O-O-Ti в данной системе маловероятно [227], степень внедрения диоксида титана в матрицу диоксида кремния будет значительно ниже, чем в случае использования традиционных методов. В процессе нагревания раствора прекурсора происходят несколько процессов. Сначала существенно возрастает скорость декомпозиции перекиси водорода и пероксогрупп, затем происходит формирование зародышей TiO_2 . На этом этапе значительную роль играет состояние прекурсора диоксида титана, так как известно, что пероксо-метод позволяет снизить температуры кристаллизации фазы анатаза в сравнении с аморфным диоксидом титана, полученным методом соосаждения [87]. Исходное значение pH в гидротермальном синтезе равнялось 2,0, исходя из того, что при этом значении pH скорость полимеризации диоксида кремния невысока [232], поэтому вместо образования матрицы Si-O-Si во всем объеме реакционной смеси, частицы диоксида кремния предпочтительно адсорбируются на поверхности сформированных частиц TiO_2 , и таким образом, частицы диоксида титана становятся отделёнными друг от друга слоем SiO_2 . Скорость диффузии растворённых фрагментов диоксида титана через слой диоксида кремния, окружающий кристаллы TiO_2 , невысока, поэтому данные условия способствуют росту уже сформированных кристаллов, а не образованию новых зародышей. Оптимальные условия роста кристаллов при данных концентрациях диоксидов кремния и титана достигаются при соотношении $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в твердой фазе, равном 0,9. Вероятнее всего, дальнейшее увеличение концентрации SiO_2 способствует его более быстрой полимеризации, в результате чего формируется жесткая силикатная матрица, где диффузия затруднена, что не способствует росту больших кристаллов.

3.3.2 РФЭС, ^{29}Si MAS ЯМР, ИК и УФ спектроскопии диффузного отражения

Очевидно, что диоксид кремния оказывает влияние на структуру кристаллов анатаза TiO_2 и контролирует их размер. Однако роль фрагментов SiO_2 не до конца изучена, так как они присутствуют в материалах в аморфном состоянии и не могут быть характеризованы рентгенофазовым анализом. Метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволяет получить ценную информацию о взаимодействии TiO_2 и SiO_2 в смешанном оксиде и их элементный состав на поверхности. По результатам элементного анализа методом РФЭС в смешанных оксидах на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ диоксид кремния находится на поверхности (таблица 6). Таким образом, доступные частицы диоксида кремния отвечают за адсорбционные процессы, происходящие на поверхности смешанного оксида.

Таблица 6 – Результаты РФЭС и твердотельного ^{29}Si MAS ЯМР исследований

Образец	Si:Ti на поверхности, ат.%	Отношение $Q^1/Q^2/Q^3/Q^4$ из ^{29}Si MAS ЯМР
0TS	0	
0,4TS	1,5:1	1/1,2/7,2/7,3
0,9TS	3,4:1	-/1/4,2/12,3
1,6TS	6,9:1	

Смещение пика Ti 2p на спектре РФЭС (рисунок 29а) с увеличением содержания диоксида кремния в образце указывает на замещение атомов Si в силикатной матрице на атомы Ti. Смещение данного пика для образцов 0,4HTS и 0,9HTS в сравнении с образцом 0HTS незначительно по причине низкой степени внедрения Ti в матрицу диоксида кремния.

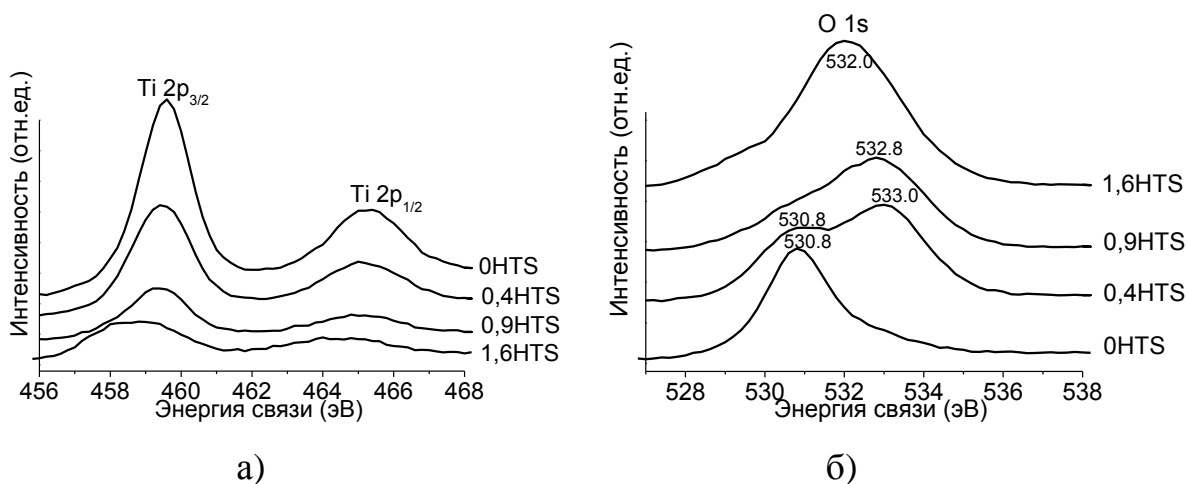


Рисунок 29 – Спектры РФЭС в области Ti 2p (а) и O 1s (б)

В то же время очевидное уменьшение значения энергии связи Ti в образце 1,6HTS свидетельствует о внедрении атомов Ti в силикатную матрицу, приводящей к частичной аморфизации TiO₂. Изменение энергии связи O 1s особенно информативно для оксидных систем. Пики, соответствующие энергии связи кислорода в фрагментах Ti–O–Ti и Si–O–Si, находятся в области 530,5 и 533,5 эВ, соответственно, в то время как, промежуточные значения часто относят к кислороду гетеросвязей Si–O–Ti [2]. Считается, что возрастание содержания диоксида кремния в смешанных оксидах постепенно смещает пик O 1s к более высоким значениям энергии связи. Однако на спектрах образцов с мольным соотношением SiO₂/TiO₂, равным 0,4 и 0,9, данный пик разделяется на два, указывая на сегрегацию оксидных фаз, что говорит о низкой степени внедрения атомов титана в силикатную матрицу (рисунок 29б). При возрастании мольного соотношения SiO₂/TiO₂ до значения 1,6 становится очевидным наличие связей Si–O–Ti, т.к. пик O 1s находится в области 532 эВ. По данным РФЭС анализа можно заключить, что меньшее содержание связей Si–O–Ti обнаружено в образце 0,4HTS.

Хотя данные РФЭС исследований указывают на фазовую сегрегацию в двух образцах смешанных оксидов, необходимо более детальное исследование состояния диоксида кремния в данной системе. Информация о состоянии

фрагментов диоксида кремния и о локальной структуре Si, может быть получена по результатам твердотельной ^{29}Si MAS ЯМР спектроскопии. Данным методом были изучены два образца с самой высокой степенью разделения оксидных фаз. На рисунке 30 представлены спектры ^{29}Si MAS ЯМР и ^{29}Si MAS ЯМР с кросс-поляризацией образцов 0,4НТС и 0,9НТС, где пики, отвечающие за химический сдвиг, находятся в области 110, 101, 90 и 85 м.д., соответствуют различным фрагментам диоксида кремния.

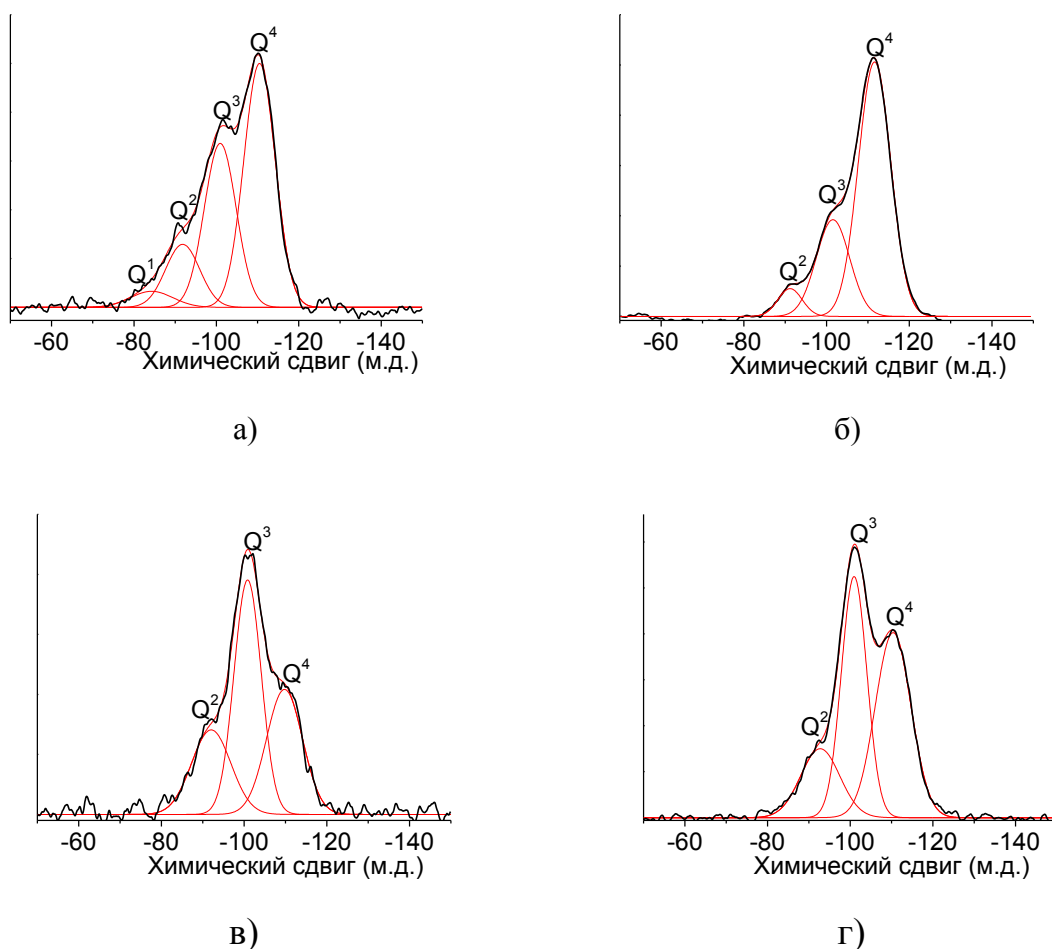


Рисунок 30 – ^{29}Si MAS и кросс-поляризованные ^{29}Si - ^1H MAS ЯМР спектры образцов (а) 0,4НТС, (б) 0,9НТС и (в) 0,4НТС, (г) 0,9НТС, соответственно

Из рисунка 30а, б видно, что образец 0,4НТС содержит меньшее количество высококонденсированных фрагментов Q^4 $[\text{Si}(\text{SiO})_4]$ по сравнению с образцом 0,9НТС (относительное содержание фрагментов Q^4 , Q^3 , Q^2 и Q^1 , вычислено из аппроксимированного спектра и представлено в таблице 6). Высокое

содержание слабоконденсированных фрагментов диоксида кремния может быть вызвано как внедрением атомов Ti в матрицу SiO₂ с формированием связей вида Si–O–Ti [98], так и распределением высокодисперсных частиц диоксида кремния на диоксиде титана. Нур и др. наблюдали формирование таких слабоконденсированных фрагментов SiO₂, как Q², после диспергирования частиц коллоидного диоксида кремния на сформированные частицы диоксида титана [233]. Влияние внедрения Ti в SiO₂ и наличия гидроксо-групп на химический сдвиг может быть исследовано с использованием ²⁹Si-¹H MAS ЯМР спектроскопии с кросс-поляризацией. В случае, если внедрение титана в силикатную матрицу имеет наибольший вклад в формирование пиков, отвечающих за фрагменты Q² и Q³, тогда возрастание интенсивности этих сигналов на кросс-поляризованных спектрах ²⁹Si-¹H MAS ЯМР должно быть незначительно, однако в случае образцов 0,4НТС и 0,9НТС наблюдается иное (рисунок 30в, г). На спектрах можно отметить значительное увеличение интенсивности пиков в области 101 и 90 м.д. для обоих образцов, в то время как сигнал Q¹ не увеличивает свою интенсивность. Это означает, что большая часть частиц диоксида кремния напрямую связана с гидроксильными группами, хотя мономерные фрагменты кремниевой кислоты, соответствующие пику Q¹, возможно, являются следствием формирования гетросвязей Si–O–Ti. Результаты твердотельной ЯМР спектроскопии хорошо согласуются с данными, полученными методом РФЭС, т.к. они подтверждают высокую степень разделения оксидов кремния и титана в образцах на молекулярном уровне. Более того, было показано, что образец 0,4НТС содержит большее количество гидроксильных групп в фрагментах Q³ и Q² SiO₂, по сравнению с образцом 0,9НТС. Однако не стоит полностью исключать наличие связей Si–O–Ti в образцах, т.к. они должны присутствовать для обеспечения связывания SiO₂ на поверхности TiO₂.

ИК спектры образцов 0НТС и 0,1НТС малоинформативны. Можно отметить слабую полосу поглощения области 1100 см^{-1} , соответствующую колебаниям связей в SO_4^{2-} , и широкий пик с максимумом при 670 см^{-1} , соответствующий колебанию связей в октаэдрическом фрагменте $\{\text{TiO}_6\}$ (рисунок 31).

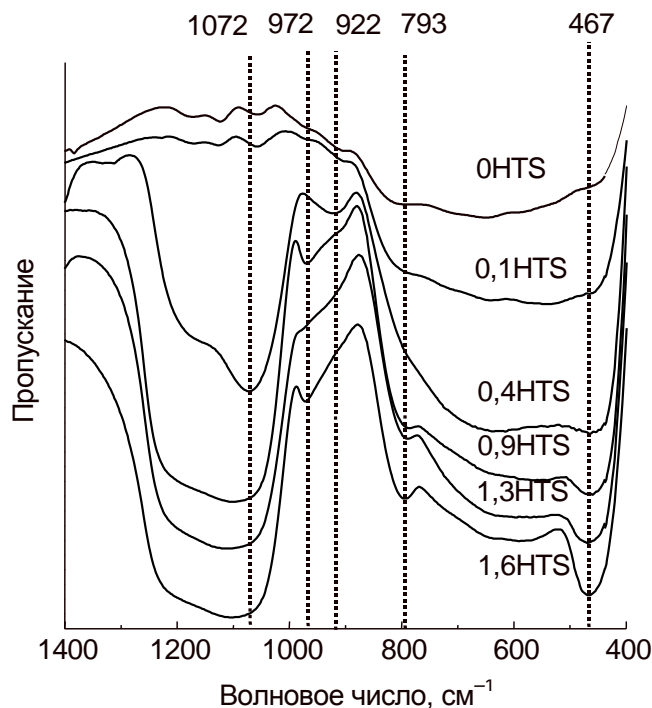


Рисунок 31 – ИК спектры индивидуальных и смешанных оксидов титана и кремния

В образце с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, равным 0,4, пик, отвечающий за ассиметричные валентные колебания связей Si-O-Si в области 1070 см^{-1} , становится более заметным и таким же интенсивным, как и пик, отвечающий за колебания связей Ti-O-Ti . Полоса поглощения в области $790\text{--}800\text{ см}^{-1}$, отвечающая симметричным валентным колебаниям связей Si-O-Si , обычно присутствующая на спектре SiO_2 , на спектре образца 0,4НТС не наблюдается, что может быть подтверждением наличия совсем небольшого количества высококонденсированных фрагментов диоксида кремния (Q^4) по причине небольшого содержания SiO_2 и его высокой степени диспергирования на частицах TiO_2 . На ИК спектре образца 0,4НТС данный пик не появляется, в то время как, он присутствует на ИК спектре образца 0,9НТС, что свидетельствует

етвует о наличии конденсированной матрицы SiO_2 . Полосы поглощения в области 793 см^{-1} и 467 см^{-1} становятся более интенсивными и различимыми с повышением содержания диоксида кремния, и пик, отвечающий за ассиметричные валентные колебания Si-O-Si , в области $1100\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$, сдвигается в область более высоких волновых чисел. Вероятнее всего, образец 0,4НТС содержит меньшее количество высококонденсированных фрагментов диоксида кремния, что хорошо согласуется с результатами ЯМР исследования. Согласно многочисленным работам, пик в области $920\text{--}980 \text{ см}^{-1}$ соответствует вкладу колебаний силанольных групп и связей Si-O-Ti [98, 231, 234]. Однако положение данного пика на спектре образца 0,4НТС и спектрах образцов с большим содержанием диоксида кремния отличается. Принимая во внимание результаты РФЭС анализа, который подтверждает разделение SiO_2 и TiO_2 в композитном образце 0,4НТС и формирование связей Si-O-Ti в образце 1,6НТС, можно заключить, что смещение пика с 922 см^{-1} (для образца 0,4НТС) до 972 см^{-1} (для образца 1,6НТС) связаны с возрастанием вклада колебаний связей Si-O-Ti . Данное наблюдение выступает подтверждением более высокой степени внедрения атомов титана в силикатную матрицу в образце 1,6НТС.

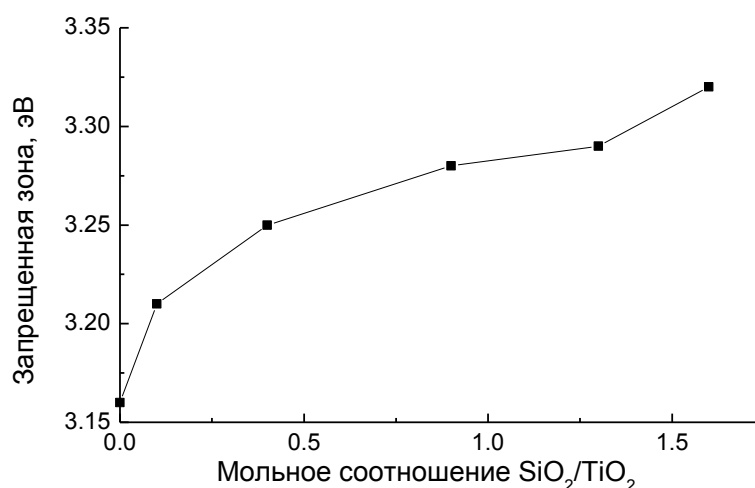


Рисунок 32 – Ширина запрещенной зоны и соответствующее мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Для вычисления ширины запрещенной зоны образцов использовался метод Кубелки-Мунка. Как и ожидалось, с увеличением содержания диоксида кремния в смешанном образце величина ширины запрещенной зоны также возрастает (рисунок 32).

Увеличение ширины запрещенной зоны свидетельствует о дефектности фазы анатаза; однако разница в данном параметре между чистым диоксидом титана и смешанным оксидом $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ невелика. Ли и др. [235] обнаружили, что добавление диоксида кремния вызывает значительное смещение абсорбции в синюю область спектра. Ширина запрещенной зоны смешанных оксидов равнялась 3.54 эВ, в то время как для чистого диоксида титана – 3.2 эВ. В случае смешанных оксидов, исследуемых в данной работе, наблюдается менее значительное изменение ширины запрещенной зоны, что соответствует низкой степени внедрения атомов титана в силикатную матрицу.

3.3.3 Удельная поверхность и пористость смешанных оксидов

Особое внимание исследователей, изучавших фотокаталитические свойства диоксида титана, привлечено к их пористым характеристикам. Ожидается, что кристаллический диоксид титана, имеющий большой размер кристаллов, имеет низкую удельную поверхность [146, 228, 236], редко превышающую $100 \text{ м}^2/\text{г}$ [237], что снижает доступность активных центров для органических молекул. Диоксид кремния обеспечивает диоксиду титана такие незаменимые свойства как мезопористость и развитая поверхность, что, по данным некоторых исследований [238, 239] повышает фотокаталитическую активность материалов. Обнаружено, что влияние добавок диоксида кремния, в случае использования предложенного пероксо-метода, отличается от того, что обычно наблюдается в смешанных оксидных, полученных золь-гель методом. Синтезированный диоксид титана (ОНТС) имеет изотерму адсорбции-десорбции азота типа IV с петлей гистерезиса H_2 , типичной для мезопористых материалов, согласно классификации ИЮПАК (рисунок 33а). Данный образец имеет

размер кристаллов 10 нм и, как ожидалось, обладает высоким значением удельной поверхности (таблица 7) и также узким распределением пор по размерам (рисунок 33а, 34а).

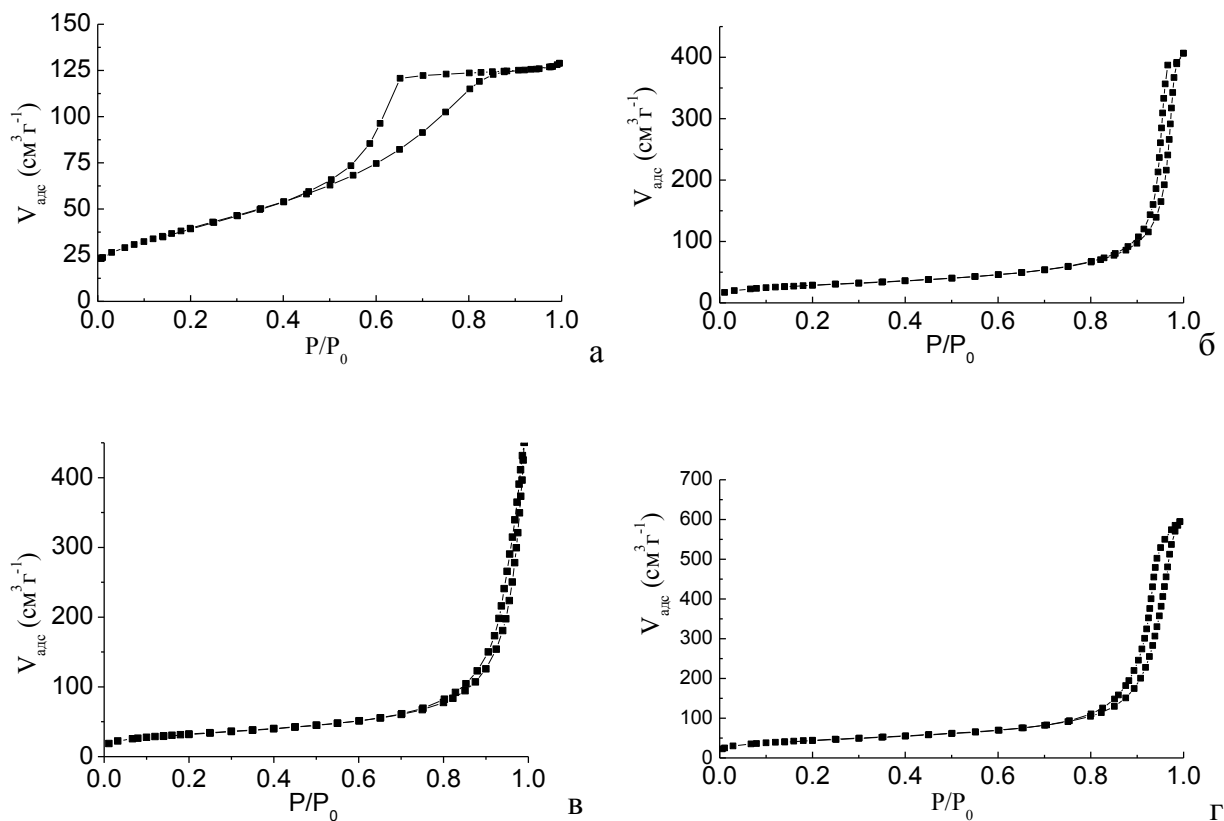


Рисунок 33 – Изотерма адсорбции-десорбции N₂ образцов 0НТС (а), 0,4НТС (б), 0,9НТС (в) и 1,6НТС (г)

Диоксид кремния в небольших количествах не способствует формированию развитой поверхности композитного оксида, наоборот, удельная площадь поверхности образца 0,4НТС имеет меньшее значение по сравнению с чистым TiO₂ (таблица 7).

Уменьшение удельной поверхности образца 0,4НТС, несомненно, связано с увеличением размера кристаллов TiO₂. Образцы 0,4НТС и 0,9НТС имеют изотерму типа IV и едва различимую петлю гистерезиса типа H1 (рисунок 33б, в). Измерение распределения пор по размерам в смешанных оксидах показало наличие пор крупных размеров, которые, вероятнее всего, относятся к межчастицной пористости (рисунок 34б, в).

Таблица 7 – Результаты эксперимента по физической адсорбции азота

Образец	Удельная поверхность, м ² /г
0НТС	147
0,4НТС	101
0,9НТС	113
1,6НТС	156

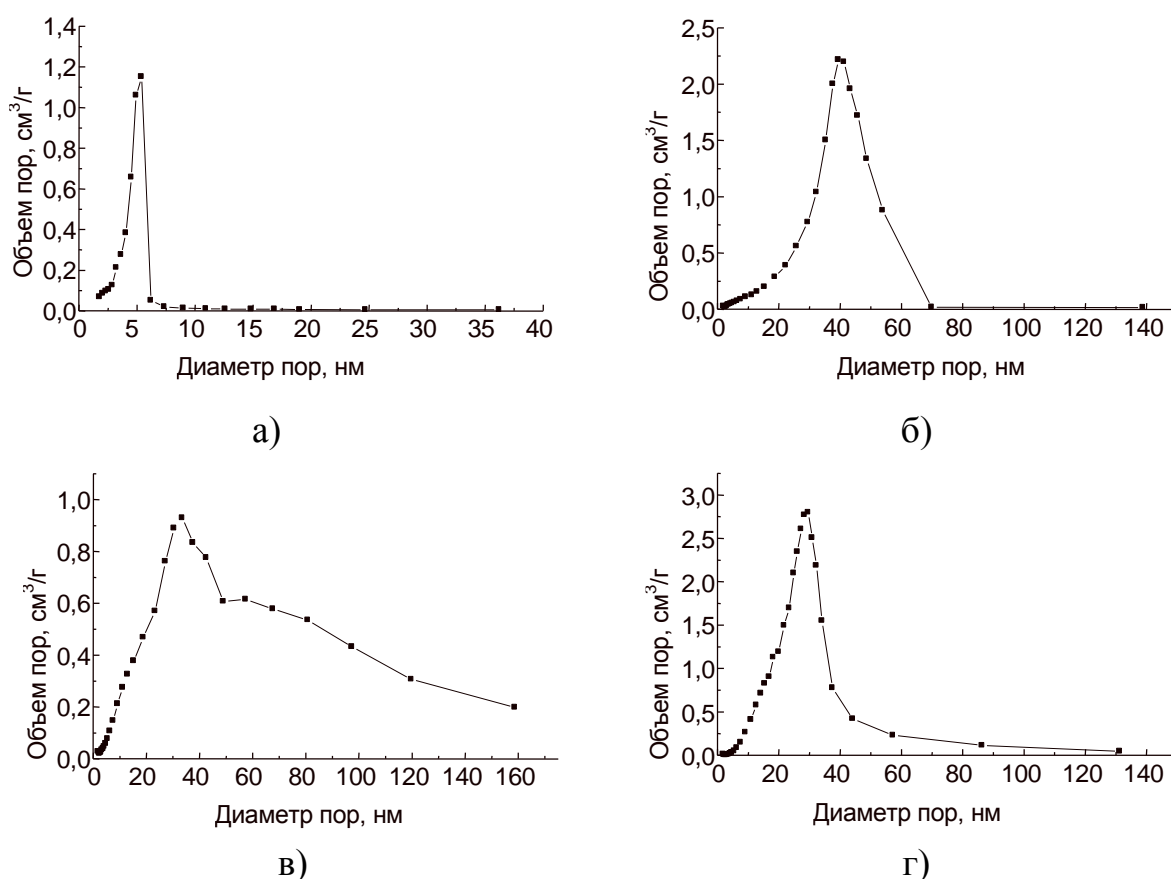


Рисунок 34 – Распределение пор по размерам образцов 0НТС (а), 0,4НТС (б), 0,9НТС (в) и 1,6НТС (г)

Высокое содержания диоксида кремния способствует увеличению значения удельной поверхности образцов. Смешанные оксиды с самым высоким мольным соотношением SiO₂/TiO₂ обладают удельной поверхностью несколько превышающим это значение для образца 0НТС (таблица 7). Также стоит отметить отличие формы петли гистерезиса для образца 1,6НТС от ранее

рассмотренных. Тип петли гистерезиса H1 (рисунок 33г) указывает на образование мезопор в диапазоне размеров 10–50 нм (рисунок 34г). Диоксид кремния оказывает значительное влияние на пористость и удельную поверхность смешанных оксидов: SiO₂ способствует увеличению размера кристаллов TiO₂ и частично блокирует поры материала, таким образом, снижая удельную поверхность. После достижения максимального покрытия частиц TiO₂ диоксидом кремния, как в случае образца 0,4НТС, SiO₂ начинает формироваться конденсированная матрица, что подтверждено результатами ЯМР исследований, и это ведет к увеличению удельной поверхности в смешанных образцах (0,9НТС и 1,6НТС) и появлению мезопор в случае высокого содержания диоксида кремния (1,6НТС).

3.3.4 Электронно-микроскопические исследования

Микрофотографии синтезированных образцов представлены на рисунке 35. Чистый диоксид титана (рисунок 35а) состоит из небольших частиц, собранных в крупные бесформенные агрегаты. Частицы образца 0,4НТС хорошо разделены между собой, и имеют сферическую или слегка продолговатую форму (рисунок 35б). Морфология образца 0,9НТС с наибольшим размером кристаллов (рисунок 35в) схожа с морфологией образца 0,4НТС, однако по сравнению с ним данный образец не так однороден. Дальнейшее увеличение содержания диоксида кремния способствует появлению мелких частиц смешанного оксида, распределенных на более крупных агрегатах (рисунок 35г).

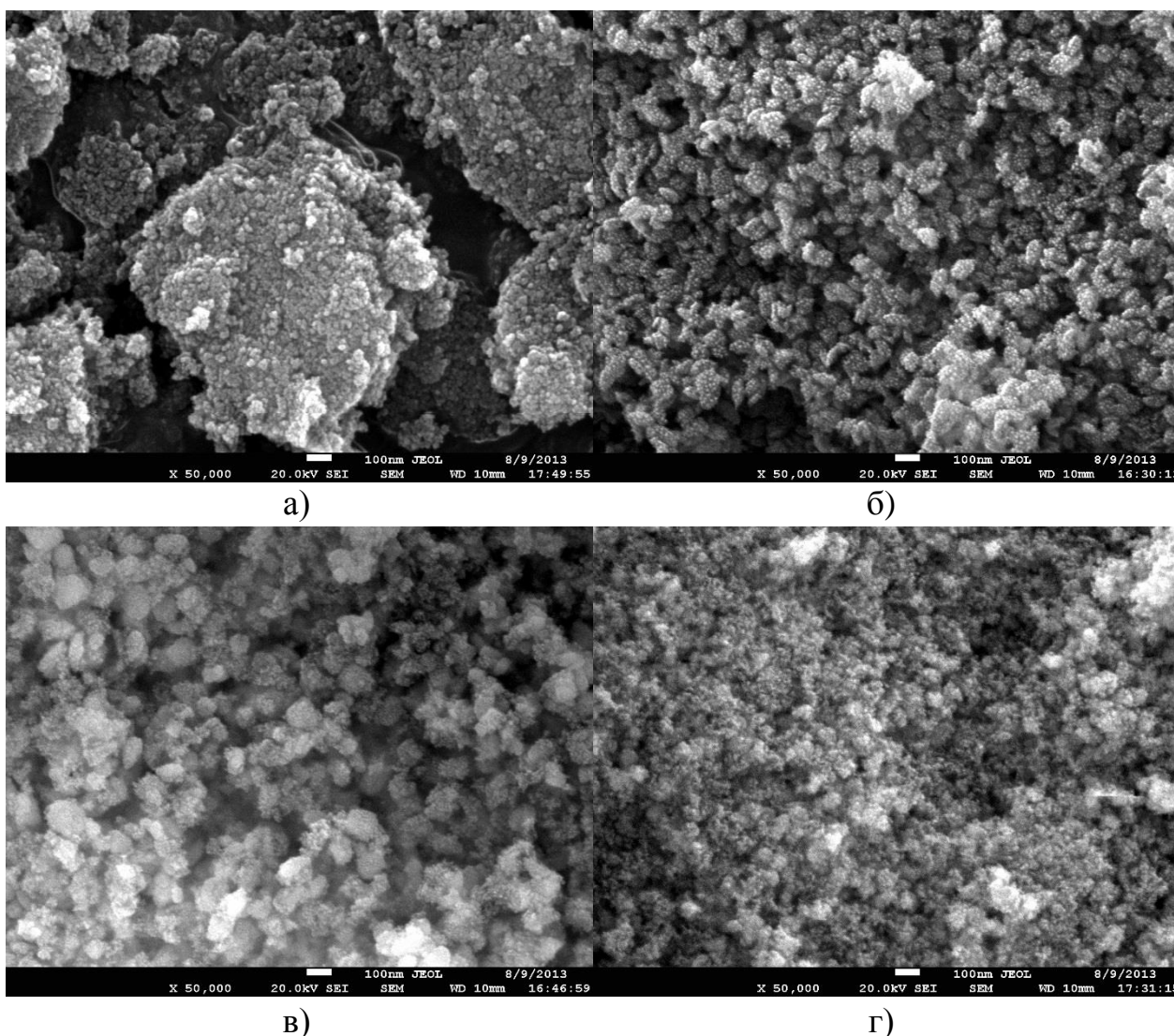


Рисунок 35 – СЭМ-изображения образцов 0НТС (а), 0,4НТС (б), 0,9НТС (в) и 1,6НТС (г)

Образцы 0,4НТС и 0,9НТС представлены агрегатами со средним размером, равным 70–90 нм, состоящими из сфер небольшого размера с диаметром приблизительно 10 нм. Данное наблюдение противоречит результатам рентгеновского анализа, т.к. рассчитанный по пику (101) размер кристаллов TiO_2 равен 24 и 33 нм, соответственно. Такое расхождение указывает на то, что частицы, представленные на СЭМ-изображениях, состоят из кристаллов TiO_2 , покрытых небольшими сферами диоксида кремния.

В то же время, ПЭМ-исследования подтверждают рассчитанный размер кристаллов по данным дифракционного анализа (рисунок 36, 37). Образец

ОНТС состоит из кристаллов размером 10-15 нм, собранных в большие агрегаты.

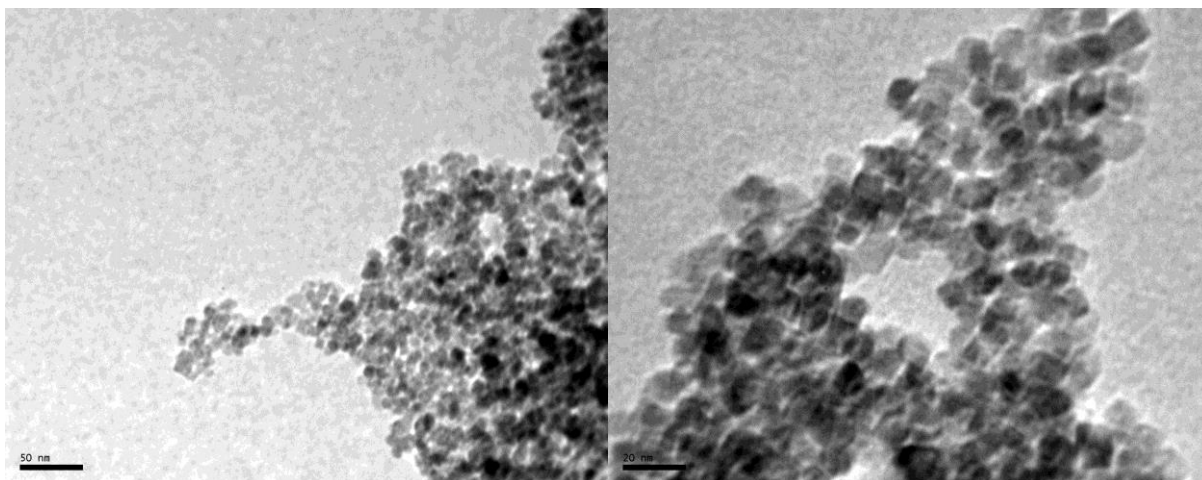


Рисунок 36 – ПЭМ-изображения образца ОНТС

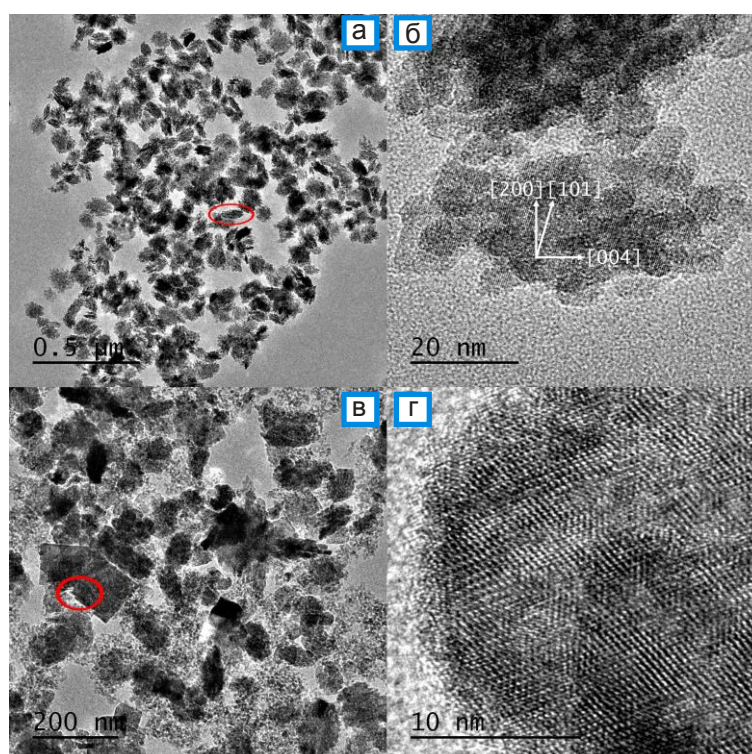


Рисунок 37 – ПЭМ-изображения образцов 0,4ОНТС и 0,9ОНТС

Образец 0,4ОНТС: (а) общее изображение образца, (б) микрофотография высокого разрешения; образец 0,9ОНТС: (в) общее изображение образца, (г) микрофотография высокого разрешения

ПЭМ–изображения образца 0,4НТС показывают монодисперсность и однородность частиц (рисунок 37а). Можно отметить, что каждая частица состоит из кристалла анатаза TiO_2 , покрытого аморфными частицами диоксида кремния (рисунок 37б).

Элементный анализ частиц в выбранной области, проведенный методом EDS (рисунок 38), подтверждает наличие диоксида кремния, распределённого на поверхности кристаллов TiO_2 .

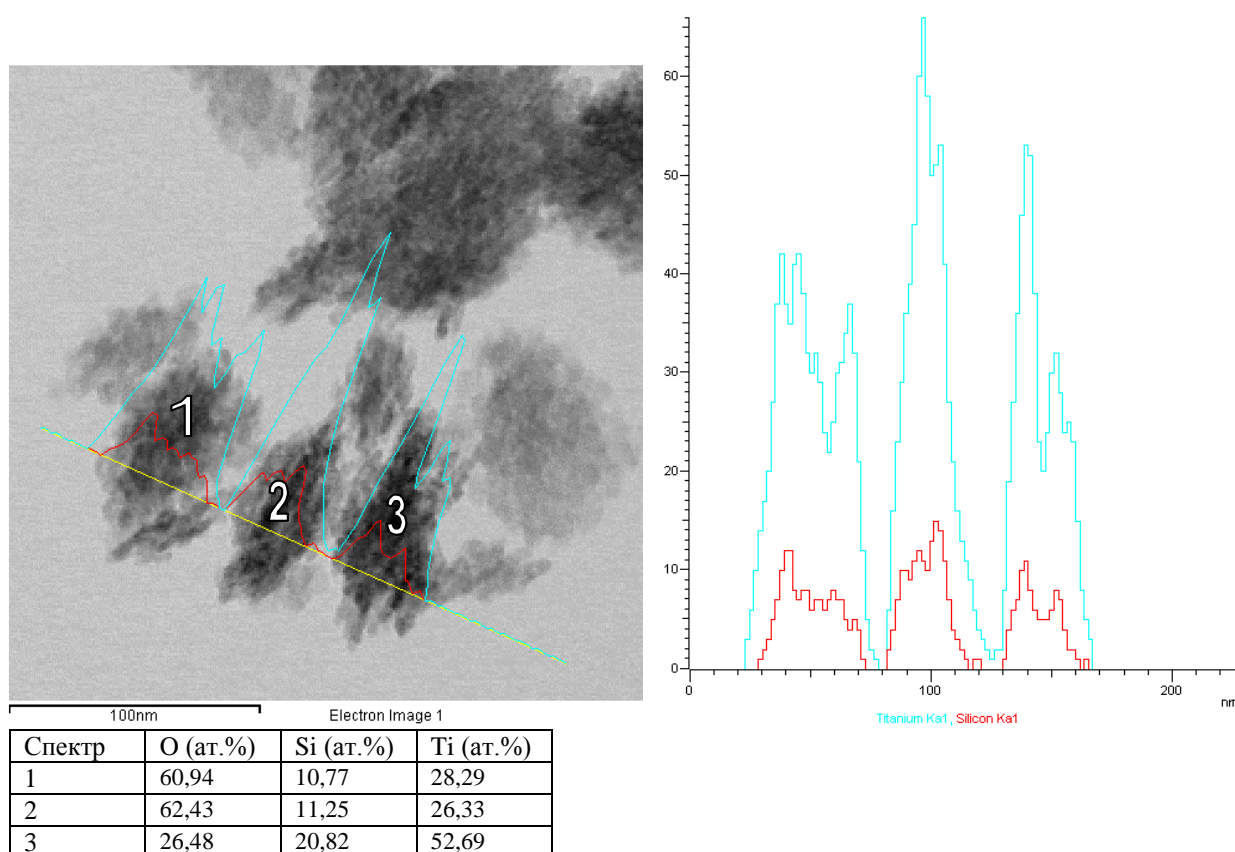


Рисунок 38 – Элементный анализ EDS образца 0,4НТС

Результаты элементного анализа, проведенного методом TEM-EDS, с одиночных частиц совпадают с результатами, полученными для всего объёма образца, которые представлены в таблице 5.

Кристаллы диоксида титана удлинены в направлении $[004]$, что можно отметить на рисунке 37б, и соотношение сторон кристалла вдоль направлений $[004]$ и $[101]$ равно 2,2. Именно эти изменения в морфологии образцов скорее всего влияют на изменение параметров элементарной ячейки (таблица 3), так как по данным РФЭС внедрение атомов титана в матрицу диоксида кремния

менее вероятно. Увеличение содержания диоксида кремния в смешанном оксиде увеличивает размер кристаллов TiO_2 и также приводит к отделению частиц чистого диоксида кремния. Диоксид титана в образце 0,9НТС представляет собой кристаллы различной формы и размеров, каждый из которых покрыт слоем частиц адсорбированного диоксида кремния (рисунок 39).

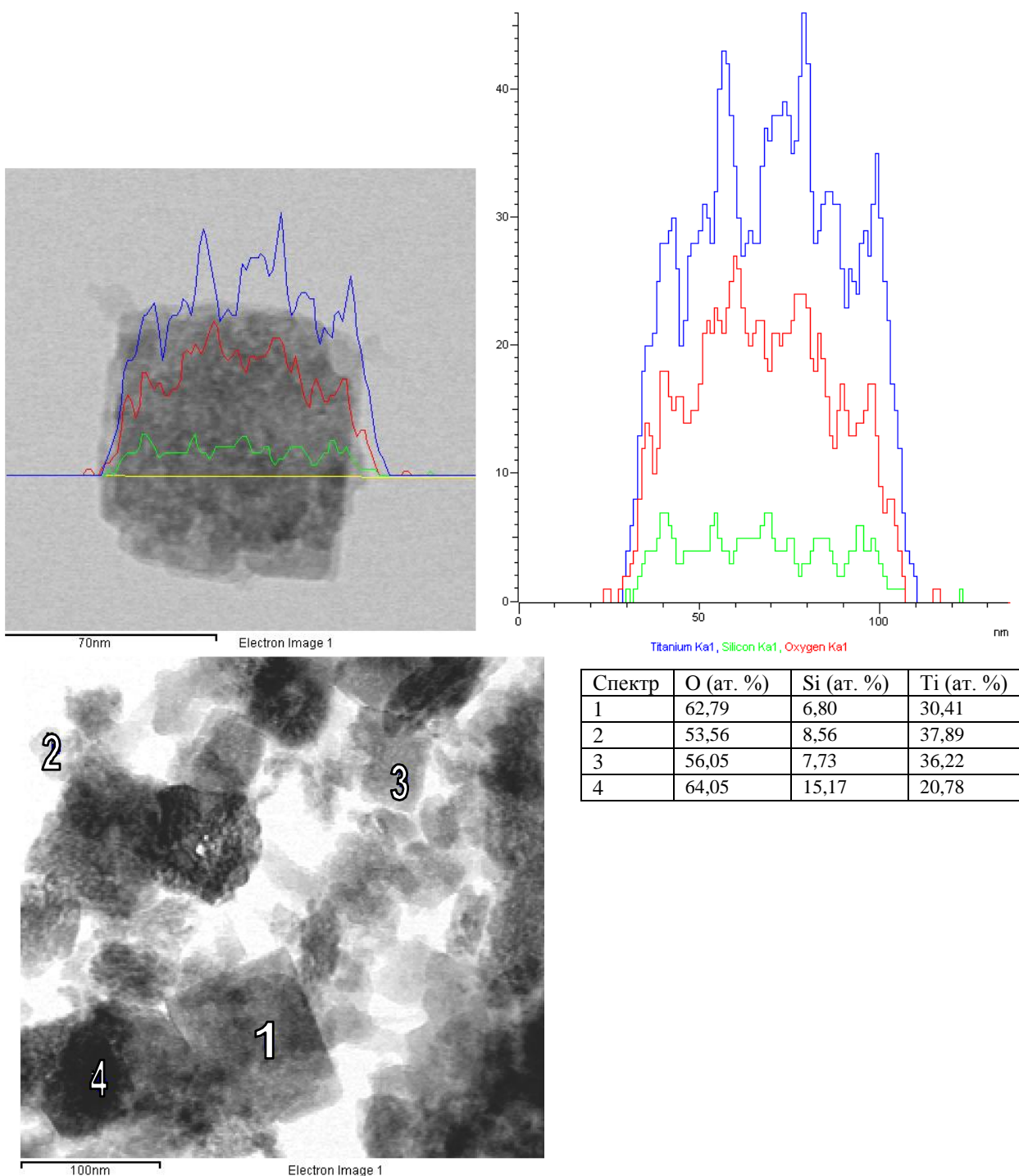


Рисунок 39 – Элементный анализ EDS образца 0,9НТС

В образце 1,6НТС небольшие кристаллы анатаза внедрены в аморфную матрицу SiO_2 , таким образом формируя частицы, не обладающие какой-либо определенной формой. В то же время следует отметить присутствие больших кристаллов, аналогичных кристаллам в образце 0,9НТС (рисунок 40).

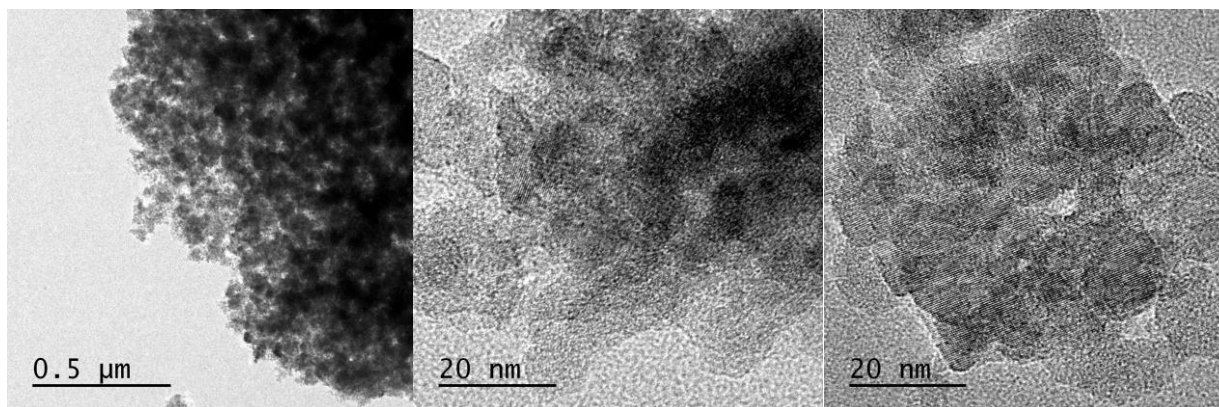


Рисунок 40 – ПЭМ-изображения образца 1,6НТС

Обобщая результаты, полученные с использованием различных методов анализа, можно предложить следующий механизм формирования частиц на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. В отсутствие SiO_2 пероксочастицы диоксида титана подвергаются быстрой конденсации и образуют твёрдую фазу. Даже появление золя в кислой среде уже указывает на их тенденцию к полимеризации. Это ограничивает размер кристаллов значением 10 нм, поэтому материал обладает развитой поверхностью, и однородность частиц способствует унимодальному распределению пор по размерам (рисунок 34а). В результате добавления SiO_2 в систему, диоксид кремния адсорбируется на поверхности частиц диоксида титана, уменьшая таким образом скорость их конденсации и предотвращая агрегацию. Это снижает скорость процесса кристаллизации. Также важно отметить, что добавление перекиси водорода к композитному гидрогелю $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ вызывает разрушение связей Si-O-Ti ; в результате образуется пероксотитановая кислота и олигомерные фрагменты кремниевой кислоты [214]. Эти два явления способствуют снижению скорости роста кристаллов, где диффузия растворенных аква-комплексов диоксида титана к зародышам TiO_2 контролируется слоем частиц диоксида кремния, сформированном на их поверхности. На данном этапе синтеза низкое значение рН играет очень важную роль, так как

диоксид кремния имеет низкую скорость полимеризации в данных условиях [233] и поэтому не формирует жёсткую матрицу вокруг зерен TiO_2 . В самом деле, диоксид кремния в этом материале находится в слабоконденсированном состоянии, что подтверждено методом твердотельной ЯМР спектроскопии. Очевидно, что способность кристаллов TiO_2 размещать частицы диоксида кремния на поверхности лимитирована. В случае, когда мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в образце достигает значения 0,9, появляются высококонденсированные фрагменты диоксида кремния, что согласуется с результатами твердотельной ЯМР спектроскопии. Можно отнести увеличение размеров кристаллов в данном образце к снижению скорости конденсации частиц диоксида титана и, соответственно, снижению диффузии растворенных фрагментов к сформированному зародышу TiO_2 через слой диоксида кремния. Однако в случае образца 1,6HTS полимеризация SiO_2 идет быстрее из-за его высокой концентрации в реакционной смеси, поэтому образуется смесь больших и маленьких частиц диоксида титана, внедрённых в аморфную матрицу диоксида кремния. В данном образце достигается наибольшая степень внедрения атомов Ti в матрицу диоксида кремния по сравнению со всеми исследуемыми образцами, что, в свою очередь, подавляет рост кристаллов TiO_2 .

3.3.5 Исследование фотокаталитической активности

Фотокаталитическая активность, синтезированных смешанных оксидов, оказалась выше по сравнению с образцом чистого диоксида титана 0HTS и Evonik P25. На рисунке 41а представлена общая картина фоторазложения метиленового синего катализаторами на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

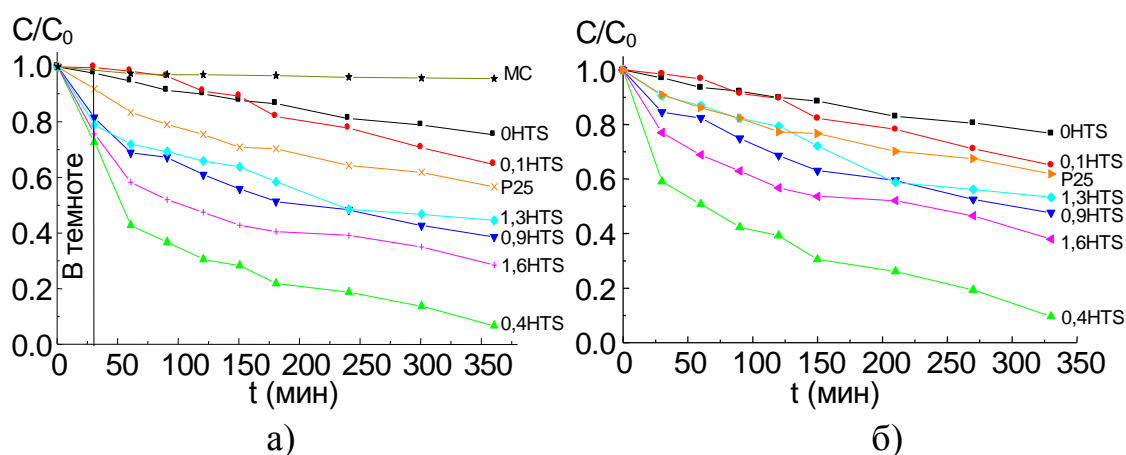


Рисунок 41 – Фотокаталитический тест синтезированных образцов и катализатора Evonik P25: а) со стадией адсорбции метиленового синего на образцах; б) без стадии адсорбции; МС – фотолиз метиленового синего

Можно отметить, что образцы 0,4HTS и 1,6HTS обладают самой высокой сорбционной ёмкостью по отношению к метиленовому синему благодаря тонкому слою SiO_2 с большим количеством гидроксильных групп на поверхности, в одном случае, и присутствию связей Ti-O-Si , способствующих более аморфному характеру оксида, в другом (таблица 8). Низкая степень внедрения атомов титана в силикатную матрицу, большой размер кристаллов и наличие большого количества высококонденсированных фрагментов диоксида кремния (Q^4) снижают адсорбционную активность образца 0,9HTS.

Таблица 8 – Константы разложения реакции первого порядка (мин^{-1}) и адсорбционная ёмкость образцов по отношению к метиленовому синему

Образец	0HTS	0,1HTS	0,4HTS	0,9HTS	1,3HTS	1,6HTS	Evonik P25
k_1 ($\text{кс}^{-1} \cdot \text{Л} \cdot \text{г TiO}_2^{-1}$)	0,031	0,043	0,288	0,130	0,104	0,200	0,053
Адсорбционная ёмкость, ммоль(МС) г^{-1}	1	1	18	11	15	17	5

Более полное представление о процессе фоторазложения может быть получено из рисунка 29б, где стадия адсорбции исключена и концентрация метиленового синего оставшегося в растворе после адсорбции, принята за C_0 . Образец 0,4HTS продемонстрировал фотокаталитическую активность, превы-

шающую активность всех исследуемых фотокатализаторов. Данный фотокатализатор адсорбировал и разложил более 90% метиленового синего (рисунок 42), и согласно результатам определения общего содержания органического углерода, 60% углерода удаляется после адсорбции и фотокатализа.

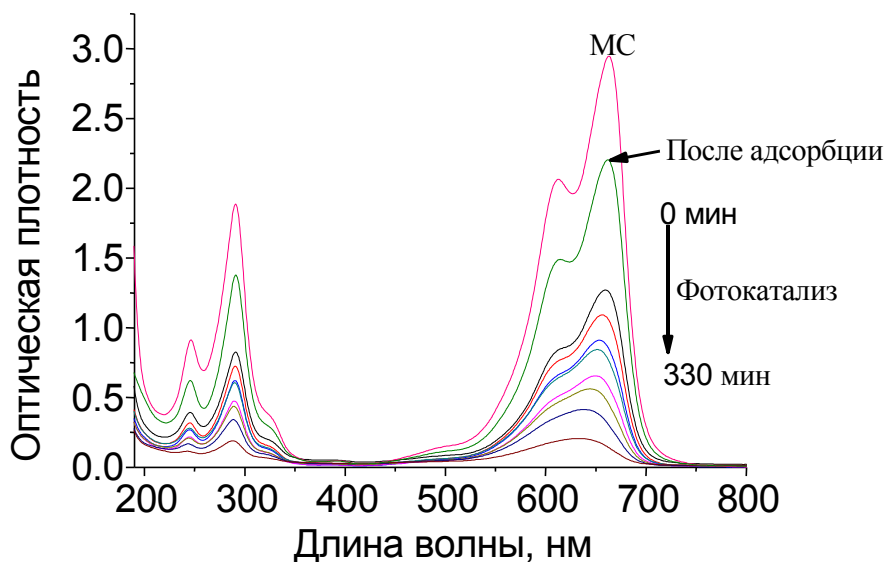


Рисунок 42 – Спектры поглощения, снятые с раствора метиленового синего в процессе фотокаталитического разложения в присутствии фотокатализатора 0,4HTS

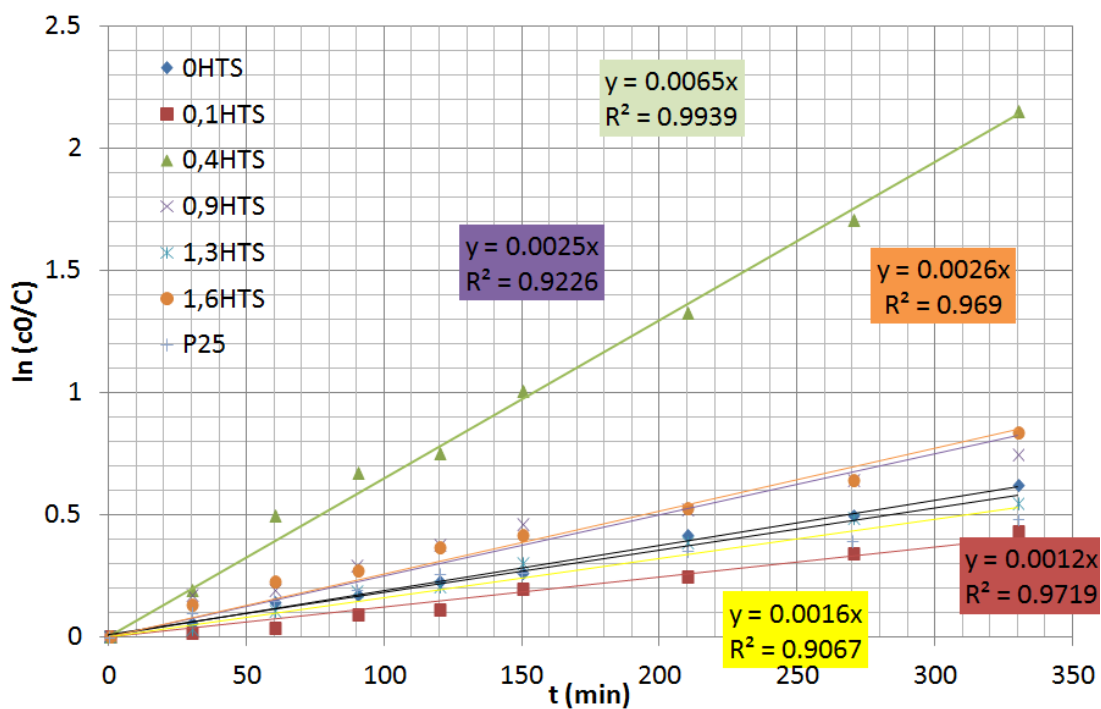


Рисунок 43 – Описание реакций с помощью уравнения псевдопервого порядка

Для того, чтобы понять влияние различных свойств материалов на каталитическую активность, кривые разложения были описаны моделью псевдопервого порядка реакции (рисунок 43), кинетические константы для всех образцов представлены в таблице 8.

Также для описания кривых разложения метиленового синего были применены модели нулевого, второго порядка реакции и модель Лэнгмюра-Хиншельвуда, однако данные модели не удовлетворительно описывали экспериментальные данные. Как было отмечено ранее, улучшенную фотокаталитическую активность диоксида титана в смешанных оксидах $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ обычно относят к увеличению удельной поверхности и появлению мезопор. Однако, как выяснилось, влияние пористости на активность оксидных фотокатализаторов в данной работе незначительно. Размер кристаллов активной фазы в большей степени влияет на скорость разложения метиленового синего. С ростом размера кристаллов анатаза, скорость декомпозиции возрастает значительно, что хорошо заметно в случае фотокаталитического разложения метиленового синего образцами 0,4НТС, 0,9НТС и 1,3НТС. Однако это не может быть определяющим параметром, так как не прослеживается прямая корреляция между фотокаталитической активностью образцов и размером кристаллов анатаза. Следовательно, необходимо рассмотреть ещё один важный фактор – механизма адсорбции. Наиболее активный образец 0,4НТС обладает и самой высокой адсорбционной ёмкостью по отношению к метиленовому синему, что нельзя объяснить ни высокой удельной поверхностью, ни высоким содержанием диоксида кремния, так как в синтезированной серии есть образцы, у которых значения приведенных параметров выше, однако адсорбционная ёмкость – ниже. Процессы адсорбции и взаимодействия анатаза TiO_2 с молекулами разрушаемого вещества для образцов 0,4НТС и других образцов смешанных оксидов не одинаковы. Методами твердотельной ЯМР спектроскопии и ПЭМ было показано, что диоксид кремния в образце 0,4НТС находится в слабokonденсированном состоянии и равномерно покрывает кристаллы диоксида титана. Также можно предположить, что адсорбция органических молекул на

тонком слое аморфного диоксида кремния предпочтительна, поскольку это способствует иммобилизации молекул разлагаемого вещества вблизи фотокаталитически активных центров TiO_2 . Таким образом, молекулы метиленового синего закрепляются на гидроксогруппах в непосредственной близости от активной фазы анатаза, в то время как на образцах с высоким содержанием SiO_2 они адсорбируются силанольными группами высококонденсированных частиц диоксида кремния, отделённых от кристаллов TiO_2 , что не способствует контакту метиленового синего и радикалов, образующихся в ходе фотокаталитической реакции. Определение свойств, которые ответственны за повышенную фотокаталитическую активность материалов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ – непростая задача, в приведённом эксперименте не было найдено прямой корреляции между свойствами материалов и фотокаталитической активностью (рисунок 44), однако, очевидно, что такие параметры, как присутствие тонкого слоя диоксида кремния с высоким содержанием гидроксильных групп на поверхности, большим размером кристаллов фазы анатаза TiO_2 и способностью адсорбировать метиленовый синий, являются основополагающими.

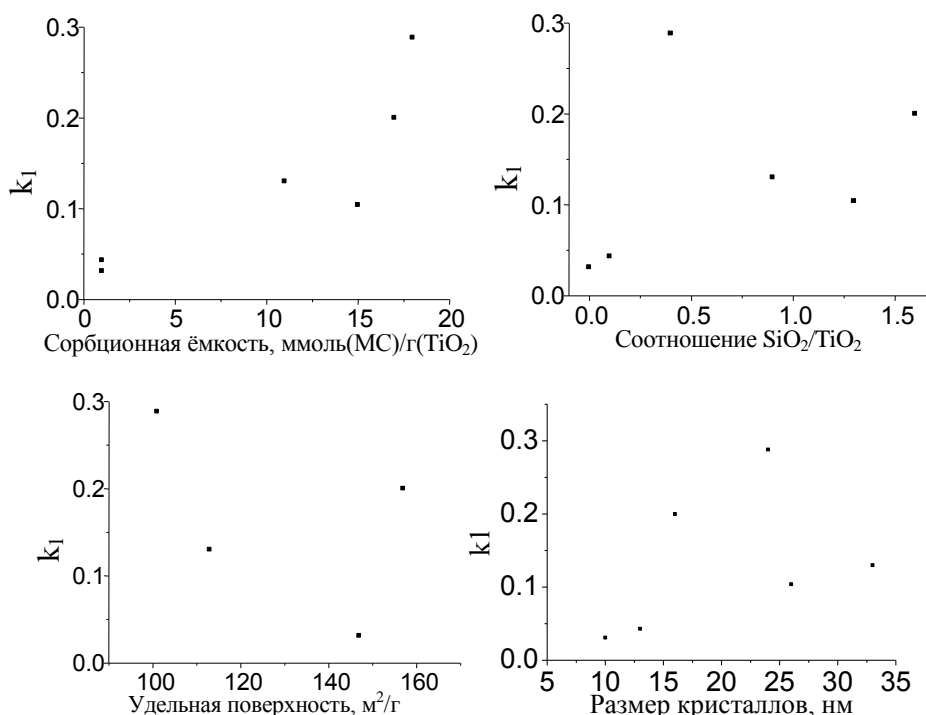


Рисунок 44 – Влияние различных параметров образцов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ на их фотокаталитические свойства

В данном разделе диссертационной работы был предложен новый метод синтеза фотокатализаторов на основе диоксидов титана и кремния с использованием в качестве прекурсора пероксотитановой кислоты и олигомерного диоксида кремния. Обнаружено, что в отличие от традиционного, с использованием алкоксидов металлов или неорганического золь-гель методов, в данном случае диоксид кремния не сдерживает формирование фазы анатаза TiO_2 , а даже наоборот, благоприятствует росту кристаллов. Предположено, что данный эффект вызван невысокой степенью внедрения атомов Ti в матрицу SiO_2 ещё на стадии прекурсора и адсорбцией частиц диоксида кремния на зародышах диоксида титана, отделённых друг от друга. Образец с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, равным 0,9, обладает значительно бóльшим размером кристаллов по сравнению со всеми синтезированными образцами. Образец с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, равным 0,4, представляет собой самые однородные частицы, и также является самым фотокаталитически активным образцом в реакции разложения метиленового синего. Можно объяснить повышенную фотокаталитическую активность смешанных оксидов по сравнению с чистым диоксидом титана увеличением адсорбции метиленового синего на тонкой пленке диоксида кремния, которая содержит большое количество доступных поверхностных гидроксильных групп, в непосредственной близости от активной фазы анатаза TiO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Соосажденный гидрогель $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ может быть растворён в перекиси водорода при максимальном мольном соотношении Si/Ti равном 1,8. Растворение происходит с разрывом связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ и образованием пероксокомплекса титана и олигомерного кремнезёма. Получаемый таким образом прекурсор стабилен в водной среде в присутствии избытка H_2O_2 или гидроксикарбоновой кислоты.

2. Ксерогели, полученные растворением гидрогелей на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в H_2O_2 , согласно термическому, термодифракционному, ИК и УФ спектрометрическим исследованиям склонны к сегрегации оксидных фаз, в отличие от образцов смешанного оксида, полученных соосаждением солей металлов.

3. Пероксо-метод, включающий гидротермальную обработку прекурсора на основе пероксокомплекса титана и олигомерного диоксида кремния, позволяет получить смешанный оксид $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, где присутствие диоксида кремния не подавляет, а, наоборот, способствует росту кристаллов TiO_2 . Согласно данным полученным методами РФЭС, ^{29}Si MAS ЯМР и ^{29}Si - ^1H MAS ЯМР, степень внедрения атомов Ti в силикатную матрицу невелика. Таким образом, данные материалы представляют собой кристаллы анатаза, с закреплёнными на их поверхности слабоконденсированными фрагментами диоксида кремния.

4. Образцы на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с мольным соотношением $\text{Si}/\text{Ti} = 0,4$, полученные гидротермальным методом, проявили себя как наиболее активные фотокатализаторы разложения красителя метиленового синего под ультрафиолетовым излучением. Их активность превосходит активность как индивидуального диоксида титана, полученного при аналогичных условиях, так и коммерческого фотокатализатор Evonik P25.

5. Высокая фотокаталитическая активность смешанных оксидов, полученных гидротермальным методом, является следствием низкой степени

внедрения атомов титана в силикатную матрицу, большого размера кристаллов анатаза и наличием на поверхности частиц диоксида титана слабоконденсированных фрагментов кремнезема богатых гидроксильными группами и способных к удерживанию органического субстрата в непосредственной близости от частиц TiO_2 .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Jing, L. Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts / L. Jing, W. Zhou, G. Tian, H. Fu // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – P. 9509–9549.
2. 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 & Technology*. – 2012. – V. 2. – P. 1737–1766.
3. Seriani, N. Titania–silica interfaces / N. Seriani, C. Pinilla, S. Cereda, A. De Vita, et al. // *J. Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 11062–11067.
4. Coles, M.P. Titania-silica materials from the molecular precursor Ti[OSi(O^tBu)₃]₄: Selective epoxidation catalysts / M. P. Coles, C.G. Lugmair, K. W. Terry, T. D. Tilley // *Chemistry of Materials*. – 2000. – V. 12. – P. 122–131.
5. Jolivet, J.P. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis – From Solution to Solid State* / J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage. – John Wiley & Sons, Ltd., 2000. – 321 p.
6. *Synthesis of Solid Catalysis* / eds. Krijn P. de Jong. – Germany: Wiley-VCH, 2009. – 402 p.
7. Torma, V. Mixed silica titania materials prepared from a single-source sol–gel precursor: a time-resolved SAXS study of the gelation, aging, supercritical drying, and calcination processes / V. Torma, H. Peterlik, U. Bauer, W. Rupp, et al. // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – P. 3146–3153.
8. Livage, J.P. *Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides* / J.P. Livage, M. Henry, C. Sanchez // *Progress in Solid State Chemistry*. – 1988. – V. 18. – P. 259–341.
9. Jaroenworuluck, A. Characteristics of silica-coated TiO₂ and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications / A. Jaroenworuluck, W. Sunsaneeyametha, N. Kosachan, R. Stevens // *Surface & Interface Analysis*. – 2006. – V. 38. – P. 473–477.
10. Chen, L.-C. Application of statistical strategies to process optimization of sol-gel derived SiO₂ modification of TiO₂ / L.-C. Chen, C.-M. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2004. – V. 43. – P. 6446–6452.

11. Pitoniak, E. Adsorption enhancement mechanisms of silica-titania nanocomposites for elemental mercury vapor removal / E. Pitoniak, C.-Y. Wu, D. W. Mazyck, K. W. Powers, et al. // *Environmental science & technology*. – 2005. – V. 39. – P. 1269–1274.
12. Reichmann, M. G. Raman study of the preparation of silica- and alumina-supported titania from titanium tetramethoxide and nitric acid / M. G. Reichmann, A. T. Bell // *Langmuir*. – 1987. – V. 3. – P. 563–567.
13. Obuchi, E. Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over SiO₂/TiO₂ catalyst / E. Obuchi, T. Sakamoto, K. Nakano, F. Shiraishi // *Chemical Engineering Science*. – 1999. – V. 54. – P. 1525–1530.
14. Xu, W. Nanoporous SiO₂/TiO₂ composite prepared by a combined sol-gel and hybrid method / W. Xu, L. Wei, M. Luo // *Key Engineering Materials*. – 2008. – V. 368–372. – P. 1497–1499.
15. Pab, E. TiO₂-SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method / E. Pab, J. Retuert, R. Quijada, A. Zarate // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – V. 67. – P. 195–203.
16. Oki, A. R. Synthesis, characterization and activity in cyclohexene epoxidation of mesoporous TiO₂-SiO₂ mixed oxides / A. R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, et al. // *Catalysis Communication*. – 2007. – V. 8. – P. 950–956.
17. Garbassi, F. Preparation and characterization of spherical TiO₂-SiO₂ particles / F. Garbassi, L. Balducci // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2001. – V. 47. – P. 51–59.
18. Kosuge, K. Titanium-containing porous silica prepared by a modified sol-gel method / K. Kosuge, P. S. Singh // *J. Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103. – P. 3563–3569.
19. Pabon, E. Synthesis of mixed silica titania by the sol-gel method using polyethyl-enimine: porosity and catalytic properties / E. Pabon, J. Retuert, R. Quijada // *J. Porous Materials*. – 2007. – V. 14. – P. 151–158.
20. Zhu, H. Synthesis of ordered mixed titania and silica mesostructured monoliths for gold catalysts / H. Zhu, Z. Pan, B. Chen, B. Lee, et al. // *J. Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – P. 20038–20044.

21. Zelenak, V. Mesoporous silica modified with titania: structure and thermal stability / V. Zelenak, V. Hornebecq, S. Mornet, O. Schaf, et al. // *Chemistry of Materials*. – 2006. – V. 18. – P. 3184–3191.
22. Cojocaru, B. Sensitizers on inorganic carriers for decomposition of the chemical warfare agent yperite / B. Cojocaru, V. I. Parvulescu, E. Preda, G. Iepure, et al. // *Environmental Science Technology* – 2008. – V. 42. – P. 4908–4913.
23. Stokke, J. M. Photocatalytic degradation of methanol using silicatitania composite pellets: effect of pore size on mass transfer and reaction kinetics environ / J. M. Stokke, D. W. Mazyck // *Environmental Science & Technology*. – 2008. – V. 42. – P. 3808–3813.
24. Liu, G. Preparation of titania–silica mixed oxides by a sol–gel route in the presence of citric acid / G. Liu, Y. Liu, G. Yang, S. Y. Li, et al. // *J. Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – P. 9345–9351.
25. Shao, G. N. Enhancement of porosity of sodium silicate and titanium oxychloride based $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ systems synthesized by sol–gel process and their photocatalytic activity / G. N. Shao, Y. Kim, S.M. Imran, S. J. Jeon, et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – V. 179. – P. 111–121.
26. Shao, G. N. Biodiesel production by sulfated mesoporous titania–silica catalysts synthesized by the sol–gel process from less expensive precursors / G. N. Shao, R. Sheikh, A. Hilonga, J. E. Lee, et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 215–216. – P. 600–607.
27. Ren, C. Physicochemical properties and photocatalytic activity of the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ prepared by precipitation method / C. Ren, W. Qiu, Y. Chen // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – V. 107. – P. 264–272.
28. 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.
29. Lafond, V. Non-hydrolytic sol–gel routes based on alkyl halide elimination: toward better mixed oxide catalysts and new supports: Application to the preparation of a $\text{SiO}_2\text{--}$

- TiO₂ epoxidation catalyst / V. Lafond, P. H. Mutin, A. Vioux // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – V. 182–183. – P. 81–88.
30. Lafond, V. Control of the texture of titania–silica mixed oxides prepared by nonhydrolytic sol–gel / V. Lafond, P. H. Mutin, A. Vioux // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16. – P. 5380–5386.
31. Lorret, O. Control of the Texture of Titania–Silica Mixed Oxides Prepared by Nonhydrolytic Sol–Gel / O. Lorret, V. Lafond, P. H. Mutin and A. Vioux // *Chemistry of Materials*. – 2006. – V. 18. – P. 4707–4709.
32. Byrappa, K. Hydrothermal preparation of TiO₂ and photocatalytic degradation of hexachlorocyclohexane and dichlorodiphenyltrichloromethane / K. Byrappa, K. Rai, Lokanatha M., Yoshimura M. // *Environmental Technology*. – 2000. – V. 21. – P. 1085–1090.
33. Mintova, S. Electron microscopy reveals the nucleation mechanism of zeolite Y from precursor colloids / S. Mintova, N. H. Olson, T. Bein // *Angewandte Chemie, International Edition*. – 1999. – V. 38. – P. 3201–3204.
34. Byrappa, K. Hydrothermal preparation of TiO₂ and photocatalytic degradation of HCCH and DDT / K. Byrappa, K. M. Lokanatha Rai, M. Yoshimura // *Environmental Technology*. – 2000. – V. 21. – P. 1085–1090.
35. Zhang, Y. Enhanced photocatalytic degradation of methylorange in TiO₂(B)@anatase heterostructure nanocomposites prepared by a facile hydrothermal method / Y. Zhang, J. Xu, J. Feng, A. Yang, et al. // *Materials Letters*. – 2013. – V. 112. – P. 173–176.
36. Lazau, C. Development of a novel fast-hydrothermal method for synthesis of Ag-doped TiO₂ nanocrystals / C. Lazau, P. Sfirloaga, C. Orha, C. Ratiu, et al. // *Materials Letters*. – 2013. – V. 65. – P. 337–339.
37. Melián, E. P. Effect of hydrothermal treatment on structural and photocatalytic properties of TiO₂ synthesized by sol–gel method / E. P. Melián, O. G. Díaz, J.M. D. Rodríguez, G. Colón, et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – V. 411–412. – P. 153–159.

38. Chae, S. Y. Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films / S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. Y. Kim, et al. // *Chemistry of Materials*. – 2003. – V. 15, N 17. – P. 3326–3331.
39. Liu, F. High-temperature hydrothermal synthesis of crystalline mesoporous TiO₂ with superior photo catalytic activities / F. Liu, C.-L. Liu, B. Hu, W.-P. Kong, et al. // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258, N 19. – P. 7448–7454.
40. Liu, L. Directed synthesis of hierarchical nanostructured TiO₂ catalysts and their morphology-dependent photocatalysis for phenol degradation / L. Liu, H. Liu, Y.-P. Zhao, Y. Wang, et al. // *Environmental Science & Technology*. – 2008. – V. 42, N 7. – P. 2342–2348.
41. Guo, W. Hydrothermal synthesis spherical TiO₂ and its photo-degradation property on salicylic acid / W. Guo, X. Liu, P. Huo, X. Gao, et al. // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258, N 18. – P. 6891–6896.
42. Sun, B. Spherical mesoporous TiO₂ fabricated by sodium dodecyl sulfate-assisted hydrothermal treatment and its photocatalytic decomposition of papermaking wastewater / B. Sun, G. Zhou, C. Shao, B. Jiang, et al. // *Powder Technology*. – 2012. – V. 256. – P. 118–125.
43. Nakahira, A. Formation Mechanism of TiO₂-Derived Titanate Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process / A. Nakahira, T. Kubo, C. Numako // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – V. 49, N 13. – P. 5845–5852.
44. Jiang, F. Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO₂ nanotubes / F. Jiang, S. Zheng, L. An, H. Chen // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258, N 18. – P. 7188–7194.
45. Ndong, L. B. B. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanosheets by doping with Cu for chlorinated solvent pollutants degradation / L. B. B. Ndong, M. P. Ibondou, X. Gu, S. Lu, et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53, N 4. – P. 1368–1376.
46. Bandi, V. R. Synthesis, structural and optical properties of pure and rare-earth ion doped TiO₂ nanowire arrays by a facile hydrothermal technique / V. R. Bandi, C. M.

- Raghavan, B. Grandhe, S. S. Kim, et al. // *Thin Solid Films*. – 2013. – V. 547. – P. 207–211.
47. Sun, Z. Rational design of 3D dendritic TiO₂ nanostructures with favorable architectures / Z. Sun, J. H. Kim, Y. Zhao, F. Bijarbooneh, et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133, N 48. – P. 19314–19317.
48. Hirano, M. Direct formation of anatase (TiO₂)/silica (SiO₂) composite nanoparticles with high phase stability of 1300 °C from acidic solution by hydrolysis under hydrothermal condition / M. Hirano, K. Ota, H. Iwata // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16, N 19. – P. 3725–3732.
49. Marugán, J. Photocatalytic decolorization and mineralization of dyes with nanocrystalline SiO₂/TiO₂ materials / J. Marugán, M.-J. López-Muñoz, R. van Grieken, J. Aguado // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2007. – V. 46, N 23. – P. 7605–7610.
50. Kibombo, H. S. Facile template free method for textural property modulation that enhances adsorption and photocatalytic activity of aperiodic titania supported silica materials / H. S. Kibombo, S. Rasalingam, R. T. Koodali // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 142–143. – P. 119–128.
51. Rasalingam, S. Competitive role of structural properties of titania–silica mixed oxides and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol / S. Rasalingam, H.S. Kibombo, C.-M. Wu, R. Peng, et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 148–149. – P. 394–405.
52. Li, Z. Deng Comparative study of sol–gel-hydrothermal and sol–gel synthesis of titania–silica composite nanoparticles / Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178, N 5. – P. 1395–1405.
53. Resende, S.F. Simple sol–gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced TiO₂-SiO₂ interfacial area / S.F. Resende, E.H.M. Nunes, M. Houmard, W.L. Vasconcelos // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – V. 433. – P. 211–217.
54. Kakihana, M. Application of water-soluble titanium complexes as precursors for synthesis of titanium-containing oxides via aqueous solution processes / M. Kakihana,

- M. Kobayashi, K. Tomita, V. Petrykin // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2010. – V. 83. – P. 1285–1308.
55. Piquemal, J.-Y. Preparation of materials in the presence of hydrogen peroxide: from discrete or “zero-dimensional” objects to bulk materials / J.-Y. Piquemal, E. Briot, J.-M. Bregeault // *Dalton Transactions*. – 2013. – V. 42. – P. 29–45.
56. Kessler, V.G. Aqueous route to TiO₂-based nanomaterials using pH-neutral carboxylate precursors / V.G. Kessler // *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. – 2013. – V. 68. – P. 464–470.
57. Tomita, K. A Water-soluble titanium complex for the selective synthesis of nanocrystalline brookite, rutile, and anatase by a hydrothermal method / K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi, M. Shiro, et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – V. 188. – P. 2438–2441.
58. Zhang, Y. An approach for controllable synthesis of different-phase titanium dioxide nanocomposites with peroxotitanium complex as precursor / Y. Zhang, L. Wu, Q. Zheng, J. Zhi // *J. Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 16457–16462.
59. Murakami, N. Shape-controlled anatase titanium (IV) oxide particles prepared by hydrothermal treatment of peroxy titanate in the presence of polyvinyl alcohol / N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno // *J. Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – P. 3062–3069.
60. Chang, J.A. Morphological and phase evolution of TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: Influence of acetic acid / J.A. Chang, M. Vithal, I.C. Baek, S.I. Seok // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182. – P. 749–756.
61. Mendoca, V.R. Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxy-based synthesis / V.R. Mendoca, C. Ribeiro // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. V. 105. – P. 298–305.
62. Miao, Y. Preparation of {010}-faceted anatase TiO₂ nanocuboids from peroxotitanium complex solution / Y. Miao, J. Gao // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – V. 196. – P. 372–378.

63. M. Kobayashi, V. Petrykin, K. Tomita, M. Kakihana, Hydrothermal synthesis of brookite-type titanium dioxide with snowflake-like nanostructures using a water-soluble citratoperoxotitanate complex / M. Kobayashi, V. Petrykin, K. Tomita, M. Kakihana // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – V. 337. – P. 30–37.
64. Kefalas, E. T. Mononuclear titanium(IV)-citrate complexes from aqueous solutions: pH-specific synthesis and structural and spectroscopic studies in relevance to aqueous titanium(IV)-citrate speciation / E. T. Kefalas, P. Panagiotidis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – V. 44. – P. 2596–2605.
65. Zhou, Z.-H. The first structural examples of tricitratotitanate $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{cit})_3]^{2-}$ dianions / Z.-H. Zhou, Y.-F. Deng, Y.-Q. Jiang, H.-L. Wan, et al. // *Dalton Transactions*. – 2003. – V. 13. – P. 2636–2638.
66. Deng, Y.-F. Speciation of water-soluble titanium citrate: Synthesis, structural, spectroscopic properties and biological relevance / Y.-F. Deng, Y.-Q. Jiang, Q.-M. Hong, Z.-H. Zhou // *Polyhedron*. – 2007. – V. 26. – P. 1561–1569.
67. Collins, J. M. Titanium(IV) citrate speciation and structure under environmentally and biologically relevant conditions / J. M. Collins, R. Uppal, C. D. Incarvito, A. M. Valentine // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – V. 44. – P. 3431–3440.
68. Kemmitt, T. Unprecedented oxo-titanium citrate complex precipitated from aqueous citrate solutions, exhibiting a novel bilayered Ti_8O_{10} structural core / T. Kemmitt, N. I. Al-Salim, G. J. Gainsford, A. Bubendorfer, et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – V. 43, N 20. – P. 6300–6306.
69. Deng, Y. F. pH-Dependent isolations and spectroscopic, structural, and thermal studies of titanium citrate complexes / Y. F. Deng, Z. H. Zhou, H. L. Wan // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – V. 43, N 20. – P. 6266–6273.
70. Wang, D. Hydrothermal synthesis and characterization of a novel one-dimensional titanium glycolate complex single crystal: $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ / D. Wang, R. Yu, N. Kumada, N. Kinomura // *Chemistry of Materials*. – 1999. – V. 11, N 8. – P. 2008–2012.
71. Griffith, W. P. Studies on transition-metal peroxy-complexes. Part III. Peroxy-complexes of groups IVA, VA, and VIA / W. P. Griffith // *Journal of the Chemical Society*. – 1964. – V. 0. – P. 5248–5243.

72. Mühlebach, J. The peroxo complexes of titanium / J. Mühlebach, K. Müller, G. Schwarzenbach // *Inorganic Chemistry*. – 1970. – V. 9. – P. 2381–2389.
73. Klissurski, D. Study of peroxide-modified titanium dioxide (anatase) / D. Klissurski, K. Hsdjiivanov, M. Kantchva, L. Gyurova // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1990. – V. 86. – P. 385–388.
74. Schwarzenbach, G. Peroxo complexes of titanium / G. Schwarzenbach, J. Muehlebach, K. Mueller // *Inorganic Chemistry*. – 1970. – V. 9, N 11. – P. 2381–2390.
75. Kakihana, M. Structure and stability of water soluble $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / M. Kakihana, M. Tada, M. Shiro, V. Petrykin, et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – V. 40. – P. 891–894.
76. Dakanali, M. A new dinuclear Ti (IV)-peroxo-citrate complex from aqueous solutions. Synthetic, structural, and spectroscopic studies in relevance to aqueous titanium (IV)-peroxo-citrate speciation / M. Dakanali, E. T. Kelfas, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – V. 42. – P. 4632–4639.
77. Deng, Y.-F. Ammonium barium citrate peroxotitanate(IV) $\text{Ba}_2(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{Hcit})_2(\text{cit})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: a molecular precursor of stoichiometric BaTi_2O_5 / Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou, H.-L. Wan, K.-R. Tsai // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2004. – V. 7. – P. 169–172.
78. Tada, M. Preparation and characterization of citratoperoxotitanate barium compound for BaTiO_3 synthesis / M. Tada, K. Tomita, V. Petrykin, M. Kakihana // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 151. P. 293–297.
79. Chen, Z. The shape-specific photocatalytic efficiency of quantum size TiO_2 nanoparticles / Z. Chen, J. Liu, S. Qiu, G. Dawson, et al. // *Catalysis Communications*. – 2012. – V. 21. – P. 1–4.
80. Wu, J.-M. Low-temperature growth of monolayer rutile TiO_2 nanorod films / J.-M. Wu, B. Qi // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – V. 90. – P. 657–660.
81. Tomita, K. A water-soluble titanium complex for the selective synthesis of nanocrystalline brookite, rutile, and anatase by a hydrothermal method / Tomita K, Petrykin V, Kobayashi M, Shiro M, et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – V. 45. – P. 2378–2381.

82. Tada, M. A new water-soluble ammonium citratoperoxotitanate as an environmentally beneficial precursor for TiO₂ thin films and RuO₂/BaTi₄O₉ photocatalysts / M. Tada, Y. Yamashita, V. Petrykin, M. Osada, et al. // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14. – P. 2845–2846.
83. J.-M. Wu Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide / J.-M. Wu // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – V. 269, N. 2-4. – P. 347–355.
84. Wu, J.-M. Large-Scale Preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity / J.-M. Wu, T.-W. // *Langmuir*. – 2005. – V. 21, N. 15. – P. 6995–7002.
85. Ribeiro, C. Anisotropic growth of oxide nanocrystals: insights into the rutile TiO₂ phase / C. Ribeiro, C. Vila, D. B. Stroppa, V. R. Mastelaro, et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111, N. 16. – P. 5871–5875.
86. Mao, Y. Synthesis and growth mechanism of titanate and titania one-dimensional nanostructures self-assembled into hollow micrometer-scale spherical aggregates / Y. Mao, M. Kanungo, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110, N. 2. – P. 702–710.
87. Ichinose, H. Synthesis of peroxo-modified anatase sol from peroxo titanate acid solution / H. Ichinose, M. Terasaki, H. Katsuki // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1996. – V. 104. – P. 715–718.
88. Ichinose, H. Properties of anatase films for photocatalyst from peroxotitanate acid-solution and peroxo-modified anatase sol / H. Ichinose, M. Terasaki, H. Katsuki // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1996. – V. 104. – P. 914–917.
89. Ichinose, H. Properties of peroxotitanium acid solution and peroxo-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.
90. Gao, Y. Surfactant-free synthesis of anatase TiO₂ nanorods in an aqueous peroxotitanate solution / Y. Gao, H. Luo, S. Mizusugi, M. Nagai // *Crystal Growth & Design*. – 2008. – V. 8, N. 6. – P. 1804–1807.

91. Bao, X.-W. Preparation of TiO₂ photocatalyst by hydrothermal method from aqueous peroxotitanium acid gel / X.-W. Bao, S.-S. Yan, F. Chen, J.-l. Zhang // *Materials Letters*. – 2005. – V. 59. – P. 412–415.
92. Shankar, M. V. One-pot synthesis of peroxy-titania nanopowder and dual photochemical oxidation in aqueous methanol solution / M. V. Shankar, T. Kako, D. Wang, J. Ye // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 331. – P. 132–137.
93. Liu, Y.-J. Comparative examination of titania nanocrystals synthesized by peroxytitanic acid approach from different precursors / Y.-J. Liu, M. Aizawa, Z.-M. Wang, H. Hatori, et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 322. – P. 497–504.
94. 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.
95. Yang, H.G. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets / H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou // *Nature*. – 2008. – V. 453. – P. 638–641.
96. Liao, J. Solvothermal synthesis of TiO₂ nanocrystal colloids from peroxotitanate complex solution and their photocatalytic activities / J. Liao, L. Shi, S. Yuan, Y. Zhao, J. Fang // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – P. 18778–18783.
97. Ennaoui, A. TiO₂ and TiO₂-SiO₂ thin films and powders by one-step soft-solution method: Synthesis and characterizations / A. Ennaoui, B.R. Sankapal, V. Skryshevsky, M.Ch. Lux-Steiner // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2006. – V. 90, N. 10. – P. 1533–1541.
98. Davis, R.J. Titania-silica: a model binary oxide catalyst system / R.J. Davis, Z. Liu // *Chemistry of Materials*. – 1997. – V. 9. – P. 2311–2324.
99. Anpo, M. Photocatalysis over binary metal oxide. Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ in titanium-silicon oxides / M. Anpo, H. Nakaya, S. Kodama, Y. Kubokawa, et al. // *J. Physical Chemistry*. – 1986. – V. 90. – P. 1633–1636.
100. Vayssilov, G.N. Structural and physicochemical features of titanium silicalites / G.N. Vayssilov // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. – 1997. – V. 39. P. 209–251.

101. G. Lassaletta, Spectroscopic characterization of quantum-sized TiO_2 supported on silica: influence of size and TiO_2 - SiO_2 interface composition / G. Lassaletta, A. Fernandez, J. P. Espinos, A. R. Gonzalez-Elipe // *J. Physical Chemistry*. – 1995. – V. 99. – P. 1484–1490.
102. Yang, Q. Effects of synthesis parameters on the physico-chemical and photoactivity properties of titania–silica mixed oxide prepared via basic hydrolyzation / Q. Yang, C. Xie, Z. Xu, Z. Gao, et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 239. – P. 144–150.
103. Trong On, D. Titanium sites in titanium silicalites: An XPS, XANES and EXAFS study / D. Trong On, L. Bonneviot, A. Bittar, A. Sayari, et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1992. – V. 74. – P. 233–246.
104. Mukhopadhyay, S. M. Surface studies of TiO_2 - SiO_2 glasses by X-ray photoelectron spectroscopy / S. M. Mukhopadhyay, S. H. Garofalini // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1990. – V. 126. – P. 202–208.
105. Babonneau, F. XANES and EXAFS study of titanium alkoxides / F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leaistic, C. Sanchez, et al. // *Inorganic Chemistry*. – 1988. – V. 27. – P. 3166–3172.
106. Blasco, T. X-Ray photoelectron spectroscopy of Ti-Beta zeolite / T. Blasco, M. A. Cambor, J. L. G. Fierro, J. Perez-Pariente // *Microporous Materials*. – 1994. – V. 3. – P. 259–263.
107. Yamashita, H. Characterization of titanium-silicon binary oxide catalysts prepared by the sol-gel method and their photocatalytic reactivity for the liquid phase oxidation of 1-octanol / H. Yamashita, S. Kawasaki, Y. Ichihashi, M. Harada, et al. // *J. Physical Chemistry B*. – 1998. – V. 102. – P. 5870–5875.
108. Stakheev, A. Y. XPS and XAES study of titania-silica mixed oxide system / A. Y. Stakheev, E. S. Shpiro, J. Apijok // *J. Physical Chemistry*. – 1993. – V. 97. – P. 5668–5672.
109. Dutoit, D. C. M. Titania–silica mixed oxides: V. Effect of sol-gel and drying conditions on surface properties / D. C. M. Dutoit, U. Gobel, M. Schneider, A. Baiker // *Journal of Catalysis*. – 1996. – V. 164. – P. 433–439.

110. Kang, D. J. Photopatternable and refractive-index-tunable sol-gel-derived silica-titania nanohybrid materials / D. J. Kang, G. U. Park, H. H. Lee, H. Y. Park, et al. // *Current Applied Physics*. – 2013. – V. 13. – P. 1732–1737.
111. Kim, W.-S. Nanopatterning of photonic crystals with a photocurable silica-titania organic-inorganic hybrid material by a UV-based nanoimprint technique / W.-S. Kim, K. B. Yoon, B.-S. Bae // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – V. 15. – P. 4535–4539.
112. Chen, H.-S. Preparation and characterization of molecularly homogeneous silica-titania film by sol-gel process with different synthetic strategies / H.-S. Chen, S.-H. Huang, T.-P. Perng // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2012. – V. 4. – P. 5188–5195.
113. Liu, Z. Investigation of the structure of microporous Ti-Si mixed oxides by x-ray, UV reflectance, FT-Raman, and FT-IR spectroscopies / Z. Liu, R. J. Davis // *J. Physical Chemistry*. – 1994. – V. 98. – P. 1253–1261.
114. Davis, R. J. X-ray absorption spectroscopy of Ti-containing molecular sieves ETS-10, aluminum-free Ti- β , and TS-1 / R. J. Davis, Z. Liu, J. E. Tabora, W. S. Wieland // *Catalysis Letters*. – 1995. – V. 34. – 101–113.
115. Greigor, R. B. Investigation of TiO₂-SiO₂ glasses by X-ray absorption spectroscopy / R. B. Greigor, F. W. Lytle, D. R. Sandstrom, J. Wong, et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1983. – V. 55. – P. 27–43.
116. 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.
117. Liu, Z. Effect of Structure and Composition on Epoxidation of Hexene Catalyzed by Microporous and Mesoporous Ti-Si Mixed Oxides / Z. Liu, G. M. Crumbaugh, R. J. Davis, // *Journal of Catalysis*. – 1996. – V. 159. – P. 83-89.
118. Wu, Z. Y. Hydrothermal synthesis and morphological evolution of mesoporous titania-silica / Z. Y. Wu, Y. F. Tao, Z. Lin, L. Liu, et al. // *J. Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – P. 20335–20348.

119. Walther, K. L. SiO₂/TiO₂ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel techniques. Characterization by solid state CP/MAS spectroscopy / K. L. Walther, A. Wokaun, B. E. Handy, A. Baiker // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1991. – V. 134. – P. 47–57.
120. Anderson, C. Improved photocatalytic activity and characterization of mixed SiO₂/TiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ materials / C. Anderson, A. J. Bard // *J. Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – P. 2611–2616.
121. Inada, M. Fabrication and structural analysis of mesoporous silica–titania for environmental purification / M. Inada, N. Enomoto, J. Hojo // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – V. 182. – P. 173–177.
122. Wies, C. High resolution solid state nuclear magnetic resonance of the ternary silicate glass SiO₂–TiO₂–ZrO₂ prepared by the sol-gel method / C. Wies, K. Meise-Gresch, W. Muller-Warmuth, W. Beier, et al. // *Physics and chemistry of glasses*. – 1990. – V. 31. – P. 138–143.
123. Nizar, U. K. A new way to control the coordination of titanium (IV) in the sol–gel synthesis of broom fibers-like mesoporous alkyl silica–titania catalyst through addition of water / U. K. Nizar, J. Efendi, L. Yuliati, D. Gustiono et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 222. – P. 23–31.
124. Li, Y. Synthesis and characterization of nano titania particles embedded in mesoporous silica with both high photocatalytic activity and adsorption capability / Y. Li, S.-J. Kim // *J. Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – P. 12309–12315.
125. Neumann, R. Metal Oxide (TiO₂, MoO₃, WO₃) Substituted silicate xerogels as catalysts for the oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide / R. Neumann, M. Levin-Elad // *Journal of Catalysis*. – 1997. – V. 166. – P. 206–217.
126. Aguado, J. A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO₂ and mixed SiO₂/TiO₂ photocatalysts / J. Aguado, R. van Grieken, M.-J. Lopez-Munoz, J. Marugan // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V. 312. – P. 202–212.
127. Hire, C. C. Titania condensation by a bio-inspired synthetic block copolymer / C. C. Hire, H. C. Genuino, S. L. Suib, D. H. Adamson // *Chemistry of Materials*. – 2013. – V. 25. – P. 2056–2063.

128. Zhang, H. Fabrication and characterization of silica/titania nanotubes composite membrane with photocatalytic capability / H. Zhang, X. Quan, S. Chen, H. Zhao // *Environmental Science & Technology*. – 2006. – V. 40. – P. 6104–6109.
129. Li, Y. Synthesis and characterization of nanotitania particles embedded in mesoporous silic with both high photocatalytic activity and adsorption capability / Y. Li, S. J. Kim // *J. Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – P. 12309–12315.
130. Grant, F. A. Properties of rutile (titanium dioxide) / F. A. Grant // *Reviews of Modern Physics*. – 1959. – V. 31. – P. 646–674.
131. Mo, S. D. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite / S. D. Mo, W. Y. Ching // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51. – P. 13023–13032.
132. Hanaor, D. A. H. Review of the anatase to rutile phase transformation / D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell // *Journal of Materials Science*. – 2011. – V. 46. – P. 855–874.
133. Beltran, A. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs / A. Beltran, L. Gracia, J. Andres // *J. Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. P. – 23417–23423.
134. Carp, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2004. – V. 32. P. 33–177.
135. Liu, L. Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications / L. Liu, X. Chen // *Chemical Reviews*. – 2014. – V. 114. – P. 9890–9918.
136. *Introduction to Thermal Analysis* / ed. M.E. Brown // Kluwer Academic Publisher, 2001. – p. 265.
137. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 1* / eds. M.E. Brown, P.K. Gallagher // Elsevier, 1998. – p. 693.
138. *Thermal Analysis of Polymers* / eds. J.D. Menczel, B. Prime // Wiley, 2009. – p. 689.
139. *Thermal Analysis. Principles and Applications* / ed. P. Gabbot // Blackwell Pub., 2008. – 465 p.
140. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико–химические свойства твёрдых неорганических веществ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.

141. Truijen, I. Study of the decomposition of aqueous citratoperoxo-Ti(IV)-gel precursors for titania by means of TG-MS and FTIR / I. Truijen, A. Hardy, M.K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens // *Thermochimica Acta*. – 2007. – V. 456. – P. 38–47.
142. Mahlambi, M. M. Comparison of rhodamine B degradation under UV irradiation by two phases of titania nano-photocatalyst / M. M. Mahlambi, A. K. Mishra, S. B. Mishra, R. W. Krause, et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2012. – V. 110. – P. 847–855.
143. Crisan, M. TiO₂-based nanopowders obtained from different Ti-alkoxides / M. Crisan, Ana Braileanu, M. Raileanu, D. Crisan, et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2007. – V. 88. – P. 171–176.
144. Madarasz, J. Evolved gas analysis of amorphous precursors for S-doped TiO₂ by TG-FTIR and TG/DTA-MS / J. Madarasz, A. Braileanu, M. Crisan, M. Raileanu, et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2009. – V. 97. – P. 265–271.
145. Habibi, M. H. Thermal properties of undoped, S-doped, Nb-doped, and S,Nb co-doped titania nanoparticles prepared by sol–gel method / M. H. Habibi, R. Mokhtari // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2013. – V. 112. – P. 1179–1183.
146. Pillai, S. C. Synthesis of high temperature stable anatase TiO₂ photocatalyst / S. C. Pillai, P. Periyat, R. George, D. E. McCormack, M. K. Seery, et al. // *J. Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – P. 1605–1611.
147. Y. Gao, Y. Masuda, Z. Peng, T. Yonezawa, K. Koumoto Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution / Y. Gao, Y. Masuda, Z. Peng, T. Yonezawa, K. Koumoto // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 13. – P. 608–613.
148. Liu, Y.J. Comparative examination of titania nanocrystals synthesized by peroxo titanate approach from different precursors / Y.J. Liu, M. Aizawa, Z.M. Wang, H. Hatori, et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 322. – P. 497–504.
149. Ichinose, H. Properties of peroxotitanium acid solution and peroxo-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.

150. Ichinose, H. Synthesis of peroxo-nodified anatase sol from peroxo titanate acid solution / H. Ichinose, M. Terasaki, H. Katsuki // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. –1996. – V. 104. – P. 697–700.
151. Ge, L. Synthesis and characterization of TiO₂ photocatalytic thin films prepared from refluxed PTA sols / L. Ge, M. X. Xu, M. Sun // *Materials Letters*. –2006. – V. 60. – P. 287–290.
152. Dutoit, D. C. M. Titania-silica mixed oxides I. Influence of sol-gel and drying conditions on structural properties / D. C. M. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker // *Journal of Catalysis*. – 1995. – V. 153. – P. 165–167.
153. Beck, J. S. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – V. 114. – P. 10834–10843.
154. Tanev, P. T. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds / P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia // *Nature*. – 1994. – V. 368. – P. 321–323.
155. Zhang, W. Mesoporous Titanosilicate Molecular Sieves Prepared at Ambient Temperature by Electrostatic (S+I-, S+X-I+) and Neutral (S^oI^o) Assembly Pathways: A Comparison of Physical Properties and Catalytic Activity for Peroxide Oxidations / W. Zhang, M. Froba, J. Wang, P. T. Tanev, et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – V. 118. – P. 9164–9171.
156. Gontier, S. Synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silicas / S. Gontier, A. Tuel // *Zeolites*. – 1995. – V. 15. – P. 601–610.
157. Dhas, V. Enhanced DSSC performance with high surface area thin anatase TiO₂ nanoleaves / V. Dhas, S. Muduli, S. Agarkar, A. Rana, et al. // *Solar Energy*. – 2011. – V. 85. – P. 1213–1219.
158. Li, S. The role of the TiO₂ nanotube array morphologies in the dye-sensitized solar cells / S. Li, Y. Liu, G. Zhang, X. Zhao, et al. // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 520. – P. 689–693.

159. Kalyanasundaram, K. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices / K. Kalyanasundaram, M. Gratzel // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1998. – V. 77. – P. 347–414.
160. O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films / B. O'Regan, M. Gratzel // *Nature*. – 1991. – V. 353. – P. 737–740.
161. Weng, Z. Nanostructured TiO₂ for energy conversion and storage / Z. Weng, H. Guo, X. Liu, S. Wu // *RSC Advances*. – 2013. – V. 3. – P. 24758–24775.
162. Kamaruddin, S. The preparation of silica–titania core–shell particles and their impact as an alternative material to pure nano-titania photocatalysts / S. Kamaruddin, D. Stephan // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 161. – P. 53–58.
163. Murali, S. The importance of silica morphology in silica–titania composites with dye sensitized solar functionality / S. Murali, S. P. Lee, D. P. Birnie // *Thin Solid Films*. – 2013. – V. 537. – P. 80–84.
164. Bian, J. Solid-phase extraction approach for phospholipids profiling by titania-coated silica microspheres prior to reversed-phase liquid chromatography–evaporative light scattering detection and tandem mass spectrometry analysis / J. Bian, Y. Xue, K. Yao, X. Gu, et al. // *Talanta*. – 2014. – V. 123. – P. 233–240.
165. Chen, D. Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation / D. Chen, M. Sivakumar, A. K. Ray // *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*. – 2000. – V. 8. – P. 505–550.
166. Aprile, C. Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale / C. Aprile, A. Corma, H. Garcia // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – V. 10. – P. 769–783.
167. Ahmed, S. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review / S. Ahmed, M. Rasul, W. Martens, R. Brown, et al. // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2011. – V. 215. – P. 3–29.
168. Sakthivel, S. Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen doped TiO₂ / S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch // *J. Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – P. 19384–19387.

169. Cani, D. Macroscopic TiO₂–SiO₂ porous beads: Efficient photocatalysts with enhanced reusability for the degradation of pollutants / D. Cani, P. P. Pescarmona // *Journal of Catalysis*. – 2014. – V. 311. – P. 404–411.
170. Guo, N. Uniform TiO₂–SiO₂ hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption–photodegradation of azo dyes and phenol / N. Guo, Y. Liang, S. Lan, L. Liu, et al. // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 305. – P. 562–574.
171. Hao, C. Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles doped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation / C. Hao, J. Li, Z. Zhang, Y. Ji, et al. // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 331. – P. 17–26.
172. Llano, B. Effect of the type of acid used in the synthesis of titania–silica mixed oxides on their photocatalytic properties / B. Llano, M.C. Hidalgo, L.A. Rios, J.A. Navio // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 150–151. – P. 389–395.
173. Lee, M. S. Synthesis of TiO₂/SiO₂ nanoparticles in a water-in-carbon-dioxide microemulsion and their photocatalytic activity / M. S. Lee, G.-D. Lee, S. S. Park, C.-S. Ju, et al. // *Research on Chemical Intermediates*. – 2005. – V. 31. – P. 379–389.
174. Theurich, J. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous titanium dioxide suspensions: a kinetic and mechanistic study / J. Theurich, M. Lindner, D. W. Bahnemann // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – P. 6368–6376.
175. Kholdeeva, O.A. A new environmentally friendly method for the production of 2,3,5-trimethyl-p-benzoquinone / O.A. Kholdeeva, N.N. Trukhan, M.P. Vanina, V.N. Romannikov, et al. // *Catalysis Today*. – 2002. – V. 75. – P. 203–209.
176. Liu, Y. Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methylene Blue using cerium-doped SiO₂/TiO₂ nanostructured fibers / Y. Liu, H. Yu, Z. Lv, S. Zhan, et al. // *Journal of Environmental Sciences*. – 2012. – V. 24. – P. 1867–1875.
177. Wu, L. Synthesis of highly monodispersed teardrop-shaped core–shell SiO₂/TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activities / L. Wu, Y. Zhou, W. Nie, L. Song, et al. // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 351. – P. 320–326.
178. Mazinani, B. Photocatalytic activity, surface area and phase modification of mesoporous SiO₂–TiO₂ prepared by a one-step hydrothermal procedure / B. Mazinani, A.

- K. Masrom, A. Beitollahi, R. Luque // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 11525–11532.
179. Kim, Y. N. Sol–gel synthesis of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO_2 – SiO_2 aerogels and their photocatalytic property under UV irradiation / Y. N. Kim, G. N. Shao, S. J. Jeon, S.M. Imran, et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 231. – P. 502–511.
180. Mazinani, B. The effects of hydrothermal temperature on structural and photocatalytic properties of ordered large pore size TiO_2 – SiO_2 mesostructured composite / B. Mazinani, A. Beitollahi, S. Radiman, A. K. Masrom, et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – V. 519. – P. 72–76.
181. Chen, X. Synthesis and characterization of SiO_2 –PMMA–POEOMA structures and SiO_2 – TiO_2 pomegranate-like hybrid microspheres for the photodecomposition of methyl orange / X. Chen, J. Pang, G. Zhou, B. Sun // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – V. 481. – P. 176–185.
182. Zhan, C. Visible light responsive sulfated rare earth doped TiO_2 @fumed SiO_2 composites with mesoporosity: Enhanced photocatalytic activity for methyl orange degradation / C. Zhan, F. Chen, J. Yang, D. Dai, et al. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – V. 267. – P. 88–97.
183. Li, D. A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO_2 -coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and methyl orange in aqueous solution / D. Li, H. Zheng, Q. Wang, X. Wang, et al. // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – V. 123. – P. 130–138.
184. Zhong, J. Improved photocatalytic performance of SiO_2 – TiO_2 prepared with the assistance of SDBS / J. Zhong, J. Li, F. Feng, Y Lu, et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2012. – V. 357. – P. 101–105.
185. Lee, J.W. The effects of sonification and TiO_2 deposition on the micro-characteristics of the thermally treated $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ spherical core–shell particles for photocatalysis of methyl orange / J.W. Lee, M.R. Othman, Y. Eom, T.G. Lee, et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 116. – P. 561–568.

186. Shifu, C. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2/\text{beads}$ by sunlight / C. Shifu, C. Gengyu // *Solar Energy*. – 2005. – V. 79. – P. 1–9.
187. Shifu, C. The effect of different preparation conditions on the photocatalytic activity of $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2/\text{beads}$ / C. Shifu, C. Gengyu // *Solar Energy*. – 2006. – V. 200. – P. 3637–3643.
188. Xie, C. Enhanced photocatalytic activity of titania–silica mixed oxide prepared via basic hydrolyzation / C. Xie, Z. Xu, Q. Yang, B. Xue, et al. // *Materials Science and Engineering: B*. – 2004. – V. 112. P. 34–41.
189. Pang, D. Photocatalytic decomposition of acrylonitrile with N–F codoped $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ under simulat solar light irradiation / D. Pang, L. Qiu, Y. Wang, R. Zhu, et al. // *Journal of Environmental Sciences*. – 2015. – V. 33. P. 169–178.
190. Baeissa, E. S. Photocatalytic removal of cyanide by cobalt metal doped on $\text{TiO}_2\text{–SiO}_2$ nanoparticles by photo-assisted deposition and impregnation methods / E. S. Baeissa // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – V. 20. P. 3761–3766.
191. Aguado, J. Removal of cyanides in wastewater by supported TiO_2 -based photocatalysts / J. Aguado, R. Grieken, M. J. Lopez Muñoz, J. Marugan // *Catalysis Today*. – 2002. – V. 75. P. 95–102.
192. Liu, K. Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications / K. Liu, M. Cao, A. Fujishima, L. Jiang // *Chemical Reviews*. – 2014. – V. 114. – P. 10044–10094.
193. Rtimi, S. Kinetics and mechanism for transparent polyethylene- TiO_2 films mediated self-cleaning leading to MB-dye discoloration under sunlight irradiation / S. Rtimi, C. Pulgarin, R. Sanjines, J. Kiwi // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – V. 162. – P. 236–244.
194. Bonnefond, A. New evidence for hybrid acrylic/ TiO_2 films inducing bacterial inactivation under low intensity simulated sunlight / A. Bonnefond, E. Gonzalez, J.M. Asua, Leiza J.R., et al. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2015. – V. 135. – P. 1–7.

195. Rtimi, S. Preparation and mechanism of Cu-decorated TiO₂–ZrO₂ films showing accelerated bacterial inactivation / S. Rtimi, C. Pulgarin, R. Sanjines, V. Nadtochenko, J.C. Lavanchy, J. Kiwi // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – V. 7. – P. 12832–12839.
196. Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena / A. Fujishima, X. T. Zhang, D. A. Tryk // *Surface Science Reports*. – 2008. – V. 63. – P. 515–582.
197. Liu, K. S. Bio-inspired self-cleaning surfaces / K. S. Liu, L. Jiang // *Annual Review of Materials Research*. – 2012. – V. 42. – P. 231–263.
198. Blossey, R. Self-cleaning surfaces-virtual realities / R. Blossey // *Nature Materials*. – 2003. – V. 2. – P. 301–306.
199. Bixler, G. D. Fluid drag reduction and efficient self-cleaning with rice leaf and butterfly wing bioinspired surfaces / G. D. Bixler, B. Bhushan // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – P. 7685–7710.
200. Hanus, M. J. Nanotechnology innovations for the construction industry / M. J. Hanus, A. T. Harris // *Progress in Materials Science*. – 2013. – V. 58. – P. 1056–1102.
201. Zhang, X. T. Self-cleaning particle coating with antireflection properties / X. T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, et al. // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – P. 696–700.
202. Liu, Z. Y. Sol-gel SiO₂/TiO₂ bilayer films with self-cleaning and antireflection properties / Z. Y. Liu, X. T. Zhang, T. Murakami, A. Fujishima // *Solar Energy Materials*. – 2008. – V. 92. – P. 1434–1438.
203. Pakdel, E. Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO₂/SiO₂ nanocomposite / E. Pakdel, W. A. Daoud, X. G. Wang // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 275. – P. 397–402.
204. Yu, M. Laundering durability of photocatalyzed self-cleaning cotton fabric with TiO₂ nanoparticles covalently immobilized / M. Yu, Z. Q. Wang, H. Z. Liu, S. Y. Xie // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – V. 5. – P. 3697–3703.
205. Parkin, I. P. Self-cleaning coatings / I. P. Parkin, R. G. Palgrave // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – V. 15. – P. 1689–1695.

206. Dunnill, C. W. Visible light photocatalysts-N-doped TiO₂ by sol-gel, enhanced with surface bound silver nanoparticle islands / C. W. Dunnill, Z. Ansari, A. Kafizas, S. Perni, et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – P. 11854–11861.
207. Dunnill, C. W. White light induced photocatalytic activity of sulfur-doped TiO₂ thin films and their potential for antibacterial application / C. W. Dunnill, Z. A. Aiken, A. Kafizas, J. Pratten, et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – V. 19. – P. 8747–8754.
208. M. Geetha, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review / M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia // *Progress in Materials Science*. – 2009. – V. 54. – P. 397–425.
209. M. Kazemzadeh-Narbat, Multilayered coating on titanium for controlled release of antimicrobial peptides for the prevention of implant-associated infections / M. Kazemzadeh-Narbat, B. F. L. Lai, C. F. Ding, J. N. Kizhakkedathu, et al. // *Biomaterials*. – 2013. – V. 34. – 5969–5977.
210. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
211. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезёма / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов // М.: «Академкнига», 2004. – 208 с.
212. Zhang, M. Synthesis and photocatalytic properties of highly stable and neutral SiO₂/TiO₂ hydrosol / M. Zhang, L. Shi, S. Yuan, Y. Zhao, et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 330. – P. 113–118.
213. Krivtsov, I.V. Synthesis of silica–titania composite oxide via “green” aqueous peroxy-route / I.V. Krivtsov, M.V. Ilkaeva, V.D. Samokhina, V.V. Avdin, et al. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2013. – V. 67. – P. 665–669.
214. Ilkaeva, M. Comparative study of structural features and thermal behavior of mixed silica-titania xerogels prepared via the peroxy method and the conventional coprecipitation technique / M. Ilkaeva, I. Krivtsov, V. Avdin, S. Khainakov, et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – V. 456. – P. 120–128.

215. Krivtsov, I. A Hydrothermal Peroxo Method for Preparation of Highly Crystalline Silica-Titania Photocatalysts / I. Krivtsov, M. Ilkaeva, V. Avdin, S. Khainakov, et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – V. 444. – P. 87–96.
216. Larson, A.C. General Structure Analysis System (GSAS) / A.C. Larson, R.B. Von Dreele // *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*. – 2000. – P. 86–748.
217. Несмелова, Л.И. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие / Л.И. Несмелова, О.Б. Родимова, С.Д. Творогов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 216 с.
218. Гудмен, Дж. Статистическая оптика / Дж. Гудмен. – М.: Мир, 1988. – 528 с.
219. Беллами, Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
220. Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination Compounds Part A / K. Nakamoto. – Wiley, New York, 2009. – 424 с.
221. Kobayashi, M. Hydrothermal synthesis of brookite-type titanium dioxide with snowflake-like nanostructures using water-soluble citratoperoxotitanate complex / M. Kobayashi, V. Petrykin, K. Tomita, M. Kakihana // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – V. 337. – P. 30–37.
222. 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.
223. Innocenzi, P. Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectramicrostructure overview / P. Innocenzi // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – V. 316. – P. 309–319.
224. Gao, Y. TiO₂ nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution / Y. Gao, Y. Masuda, W.-S. Seo, H. Ohta, et al. // *Ceramics International*. – 2004. – V. 30. – P. 1365–1368.
225. Andrianainarivelo, M. Mixed oxides SiO₂–ZrO₂ and SiO₂–TiO₂ by a non-hydrolytic sol–gel route / M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 1996. – V. 6. – P. 1665–1671.

226. Munakata, H. A DFT study on peroxo-complex in titanasilicate catalyst: hydrogen peroxide activation on titanasilicalite-1 catalyst and reaction mechanisms for catalytic olefin epoxidation and for hydroxylamine formation from ammonia / H. Munakata, Y. Oumi, A. Miyamoto // *J. Physical Chemistry B.* – 2001. – V. 105. – P. 3493–3501.
227. Lin, W. Photochemical and FT-IR probing of the active site of hydrogen peroxide in Ti silicalite sieve / W. Lin, H. Frei // *Journal of the American Chemical Society.* – 2002. – V. 124. – P. 9292–9298.
228. Periyat, P. Improved high-temperature stability and sun-light-driven photocatalytic activity of sulfur-doped anatase TiO_2 / P. Periyat, S.C. Pillai, D.E. McCormack, J. Colreavy, et al. // *J. Physical Chemistry C.* 2008. – V. 112. – P. 7644–7652.
229. Hirano, M. Direct formation of anatase (TiO_2)/silica (SiO_2) composite nanoparticles with high phase stability of 1300°C from acidic solution by hydrolysis under hydrothermal condition / M. Hirano, K. Ota, H. Iwata // *Chemistry of Materials.* – 2004. – V. 16. – P. 3725–3732
230. Shupyk, I. The use of low-nuclearity oxoperoxo molybdenum species to achieve high dispersions on zirconia materials / I. Shupyk, J.-Y. Piquemal, E. Briot, M.-J. Vaulay, et al. // *Applied Catalysis A.* – 2007. – V. 325. – P. 140–153.
231. 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, et al. // *J. Physical Chemistry C.* – 2011. – V. 115. – P. 6126–6135.
232. Iler, R.K. *The chemistry of silica* / R.K. Iler. – New York: Wiley, 1979. – 866 p.
233. Nur, H. Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles / H. Nur // *Materials Science and Engineering: B.* – 2006. – V. 133. – P. 49–54.
234. Pickup, D. M. A structural study of $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x=0.18, 0.30$ and 0.41) xerogels prepared using acetylacetone / D. M. Pickup, G. Mountjoy, G. W. Wallidge, R. Anderson, et al. // *Journal of Materials Chemistry.* – 1999. – V. 9. – P. 1299–1305.

235. Y. Li, S-J. Kim. Synthesis and characterization of nanotitania particles embedded in mesoporous silica with both high photocatalytic activity and adsorption capability / Y. Li, S-J. Kim. // *J. Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – 12309–12315.
236. Li, W. Highly thermal stable and highly crystalline anatase TiO₂ for photocatalysis / W. Li, Y. Bai, C. Liu, Z. Yang, et al. // *Environmental Science & Technology*. – 2009. – V. 43. – P. 5423–5428.
237. Wen, P. Single nanocrystals of anatase-type TiO₂ prepared from layered titanate nanosheets: formation mechanism and characterization of surface properties / P. Wen, H. Itoh, W. Tang, Q. Feng // *Langmuir*. – 2007. – V. 23. – P. 11782–11790.
238. Fu, X. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂ / X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang, M. A. Anderson // *Environmental Science & Technology*. – 1996. – V. 30. – P. 647–653.
239. Chen, X. Hierarchical macro/mesoporous SiO₂/TiO₂ and TiO₂/ZrO₂ nanocomposites for environmental photocatalysis / X. Chen, X. Wang, X. Fu. // *Energy & Environmental Science*. – 2009. – V. 2. – P. 872–877.