

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО ОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ

ст. 3 курса Харламова Марианна Вячеславовна

Научный руководитель: асп. 1 г/о Колесник И.В.

Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Открытие процесса фотоэлектрохимического разложения воды на электродах, изготовленных из *оксида титана*, послужило причиной возникновения новой отрасли материаловедения - фотокатализа. Сейчас необычайно высокий интерес к *оксиду титана*, полупроводнику с шириной запрещенной зоны 3,2 эВ, связан с возможностью окисления на его поверхности токсичных органических соединений до углекислого газа и воды. Под действием ультрафиолетового излучения с энергией, превосходящей ширину запрещенной зоны полупроводника, в объеме оксида титана происходит образование электрон-дырочной пары. Последующий выход носителей заряда на поверхность частицы оксида титана и их участие в химических превращениях приводят к формированию свободных радикалов, которые обладают максимальным среди всех известных веществ окислительно-восстановительным потенциалом, поэтому способны окислить практически любое органическое соединение. Именно поэтому оксид титана, являющийся, кроме того, нетоксичным и относительно недорогим химическим соединением, считается одним из наиболее перспективных фотокатализаторов и может находить широкое применение для очистки воды и воздуха от вредных для здоровья человека органических веществ, создания самоочищающихся и антибактериальных покрытий и т.д.

Для применения оксида титана в катализе важны такие параметры, как пористость, удельная площадь поверхности, степень кристалличности и соотношение кристаллических модификаций (анатаза, рутила, брукита). Одним из перспективных способов получения материалов, характеризующихся крайне высокой удельной поверхностью и обладающих порами заданного размера и формы является темплатный синтез. Темплат, или шаблон, является центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы, и формируется каркас. Удаление темплата приводит к образованию структуры, комплиментарной структуре темплата, формируя пористый материал, полости которого в точности повторяют размер и форму используемого шаблона. Однако при получении мезопористых оксидов металлов скорость гидролиза прекурсоров может быть слишком высокой, что препятствует образованию мезопористой структуры. Кроме того, при температурной обработке может происходить рост крупных частиц оксида, приводящий к разрушению мезопористой структуры. Поэтому получение мезопористых оксидных материалов с заданными характеристиками требует тщательного подбора

условий синтеза. Существует небольшой ряд работ, посвященных синтезу мезопористого оксида титана, однако подробного сравнения структуры, фазового состава, термической стабильности и фотокаталитической активности мезопористого TiO_2 , полученного в разных условиях сделано не было. В связи с этим целью данной работы являлось получение мезопористого оксида титана и выявление взаимосвязи между параметрами синтеза, фазовым составом, удельной площадью поверхности полученных образцов и их фотокаталитической активностью. Объектом исследования в настоящей работе был мезопористый оксид титана, полученный темплатным синтезом с использованием катионного поверхностно-активного вещества в щелочной и нейтральной среде и неионного ПАВ в кислой среде.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Получение мезопористого оксида титана с использованием катионного ПАВ (в щелочной среде)

На первом этапе работы мезопористый оксид титана был синтезирован в щелочной среде путем гидролиза $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ в щелочной среде ($\text{pH} \approx 11$) с использованием $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ (СТАВ) в качестве темплата. Для этого навеску СТАВ растворяли в смеси вода-этанол (3:1). Для создания щелочной среды при синтезе образцов к раствору ПАВ добавляли 25 % водный раствор аммиака ($\text{pH} \approx 11$). Затем к полученному раствору при сильном перемешивании на магнитной мешалке по каплям приливали $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$. При этом происходил гидролиз и образовывалась суспензия белого цвета. Мольное соотношение реагентов в полученной смеси составляло 1 $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$: 0,26 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$: 11,80 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 6,40 NH_3 : 188,97 H_2O . Смесь выдерживали при перемешивании в течение 48 часов, затем образовавшийся белый осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой до $\text{pH}=7$ и сушили при 100°C . На начальной стадии гидролиза было использовано ультразвуковое воздействие на раствор, способствующее диспергированию частиц золя и перемешиванию раствора на микроуровне. Образцы, полученные таким способом, маркировались TiO_2 _СТАВ_pH11. Для удаления органической составляющей образцы отжигали в токе кислорода в течение трех часов при температурах 300°C - 600°C . При обозначении образцов температура, при которой проводили отжиг, добавлялась в конце названия образца.

По данным дифракции рентгеновского излучения на малых углах, оксид титана не обладает упорядоченной гексагональной структурой пор, подобной MCM-41 (рис.1). По

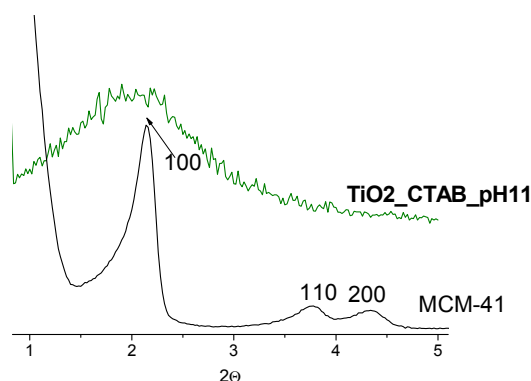


Рис.1. Данные дифракции рентгеновского излучения на малых углах для образца TiO_2 _СТАВ_pH11.

литературным данным, широкий пик при углах, близких к 2° характерен для образцов, имеющих достаточно однородные по диаметру поры, расположенные неупорядоченно. Положение пика примерно соответствует положению рефлекса (100) для структуры МСМ-41. Однако из-за слишком быстрого гидролиза бутилата титана по сравнению с тетраэтоксисиланом упорядоченной структуры пор не образуется.

Данные о площади поверхности, объеме пор и их распределении по размерам, приведены в таблице 1 и на рисунке 2. При увеличении температуры отжига происходит уменьшение удельной площади поверхности и внутреннего объема мезопор; кроме того, возрастает средний радиус пор. Образцы, отожженные при 300°C и 325°C обладают наибольшими величинами площади поверхности – $560 \text{ м}^2/\text{г}$ и $580 \text{ м}^2/\text{г}$, что может быть связано с аморфной структурой стенок мезопор. При увеличении температуры отжига до 350°C наблюдается увеличение среднего радиуса пор с $9,6 \text{ \AA}$ до $12,0 \text{ \AA}$, уширение распределения пор по размерам и незначительное уменьшение удельной площади поверхности, что можно объяснить уплотнением стенок пор, обусловленным ростом нанокристаллов анатаза из аморфной фазы. Дальнейшая тенденция к увеличению среднего радиуса пор до $17\text{-}20 \text{ \AA}$ и уменьшение площади удельной поверхности и внутреннего объема пор при росте температуры объясняется все более полной кристаллизацией, происходящей в стенках мезопор и разрушением первоначальной пористой структуры. Следует отметить скачкообразное увеличение средних размеров пор при температурах отжига $\sim 350^\circ\text{C}$, приблизительно в 2 раза, что можно связать с кристаллизацией стенок пор с образованием сферических частиц и слиянием пространства соседних каналов, соответствующим переходу от 1D мезопористой структуры к структуре агрегированных наночастиц.

Таблица 1. Характеристики образцов, полученных в щелочной среде, рассчитанные по данным низкотемпературной конденсации азота при 77K и РФА.

$T_{\text{отжига}}$	$S_{\text{ВЕТ}} (\text{м}^2/\text{г})$	Радиус пор (нм)	Объем пор ($\text{см}^3/\text{г}$)	Размер ОКР (нм), $\pm 5\%$	Состав (%), $\pm 5\%$
300	560	0.96	0.49	--	100 (анатаз)
325	580	0.96	0.40	--	100 (анатаз)
350	400	1.20	0.34	6.2	100 (анатаз)
375	130	1.70	0.17	9.4	100 (анатаз)
400	100	1.92	0.19	11.1	100 (анатаз)
500	60	2.10	0.14	19.1	100 (анатаз)
600	30	--	0.13	>100	93 (анатаз) 7 (рутил)

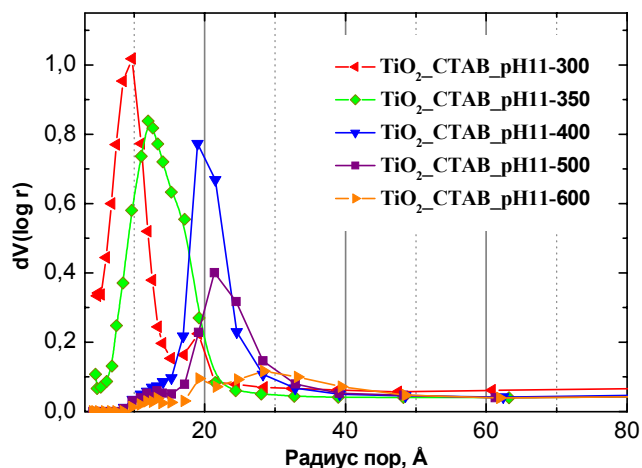


Рис.2. Распределение пор по размерам для образцов, полученных в щелочной среде, после отжига при температурах $300\text{-}600^\circ\text{C}$.

Действительно, по данным рентгенофазового анализа, образцы, отожженные при температурах ниже 350°C, являются рентгеноаморфными, в то время как выше этой температуры наблюдается кристаллизация фаз анатаза, а затем – рутила (рис.3). Расчет размеров ОКР для образующихся фаз был проведен использованием формулы Шеррера, полученные результаты представлены в таблице 1. Образец отожженный при 350°C обладает достаточно сильно размытыми и малоинтенсивными рефлексами, соответствующими анатазу; кроме того, на рентгенограмме присутствует гало, характерное для аморфной фазы. Таким образом, образец содержит наночастицы анатаза наряду с аморфной составляющей. С увеличением температуры отжига интенсивность пиков возрастает, а их полуширина уменьшается, что свидетельствует о росте частиц кристаллической фазы. Расчет количественного соотношения фаз анатаза, рутила и брукита проводили по методике, описанной в работах [1,2]. Площадь пиков на дифрактограмме получали путем математического описания пиков функциями Гаусса. Вычисления проводили по формулам:

$$W_A = k_A A_A / (k_A A_A + A_R + k_B A_B) \quad (1)$$

$$W_R = A_R / (k_A A_A + A_R + k_B A_B) \quad (2)$$

$$W_B = k_B A_B / (k_A A_A + A_R + k_B A_B) \quad (3)$$

где W_A , W_R , и W_B – массовые доли фаз анатаза, рутила и брукита, A_A , A_R , и A_B – интегральные интенсивности пиков анатаза (101), рутила (110) и брукита (121), k_A , k_B – коэффициенты, равные 0,886 и 2,721 соответственно. Рассчитанные содержания фаз представлены в таблице 1.

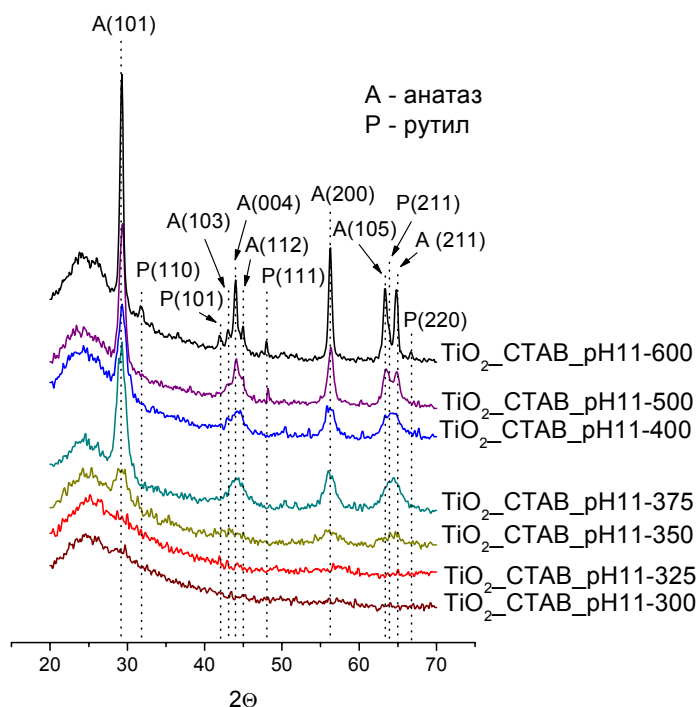


Рис.3. Данные РФА для образцов, полученных в щелочной среде после отжига при температурах 300-600°.

По данным просвечивающей электронной микроскопии образец, полученный при 300°C, обладает мезопористой структурой и имеет одномерные поры, параллельные друг другу, диаметром около 2 нм (рис. 4а). Дифракционная картина этого образца не содержит четких рефлексов, позволяющих описать фазовый состав образца, тем не менее, отчетливо видны сильно уширенные кольца, соответствующие наличию кристаллических наночастиц с размером частиц менее 3 нм. При повышении температуры обработки до 350°C в образце происходит рост кристаллических сферических частиц размером 5-7 нанометров, что приводит к частичному разрушению мезопористой структуры (рис. 4б). Очевидно, что при дальнейшем повышении температуры отжига этот процесс продолжается.

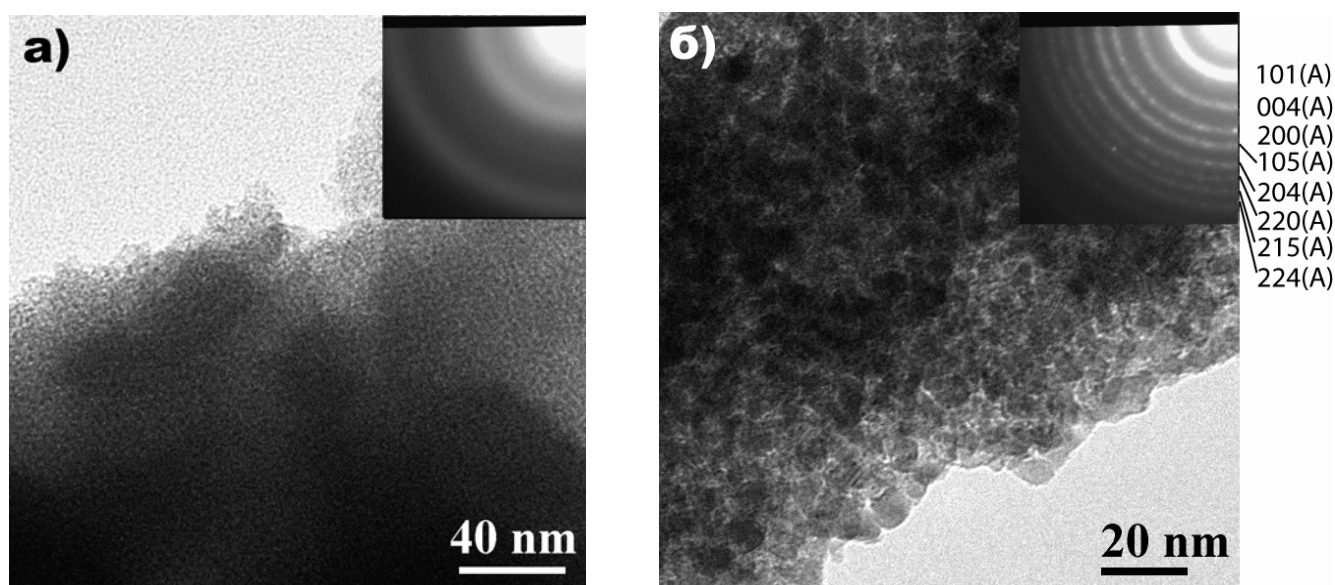


Рис.4. Микрофотографии образцов, полученных в щелочной среде и отожженных при 300° (а) и 350° (б).

Таким образом, при синтезе в щелочной среде получаемый мезопористый оксид титана имеет непрочную структуру, разрушающуюся при последующей термической обработке даже при невысоких температурах. Вероятно, оксид титана имеет тонкие стенки пор, а при отжиге происходит рост частиц кристаллической фазы, размер которых значительно превосходит толщину стенок пор, в результате происходит разрушение мезопористой структуры.

Получение мезопористого оксида титана с использованием катионного ПАВ
(в нейтральной среде)

На втором этапе работы для получения мезопористого оксида титана, структура которого обладала бы большей стабильностью, был осуществлен синтез путем гидролиза $Ti(O^iBu)_4$ в нейтральной среде с использованием СТАВ в качестве темплата. Предполагалось, что в нейтральной среде гидролиз прекурсоров будет происходить более медленно, и поликонденсация прекурсоров в стенках мезопор будет более полной, что приведет к увеличению толщины стенок пор. Получение образцов осуществляли аналогично способу получения оксида титана, который

осуществляли на первом этапе работы, но синтез проводили без добавления в реакционную смесь 25 % водного раствора аммиака. Образцы, полученные таким способом, маркировались **TiO₂_СТАВ_pH7**.

На дифрактограммах образцов, полученных в нейтральной среде, пик, соответствующий образованию мезопористой структуры, смещается в сторону меньших углов по сравнению с образцом, полученным в щелочной среде, что может свидетельствовать об утолщении стенок мезопор, и как следствие, увеличении термической стабильности (рис.5). Толщину стенок пор можно оценить, как разность между средним расстоянием между центрами пор, полученным из данных дифракции рентгеновского излучения на малых углах и удвоенным внутренним радиусом пор, вычисленным по методу ВЛН. Полученные значения представлены в таблице 2.

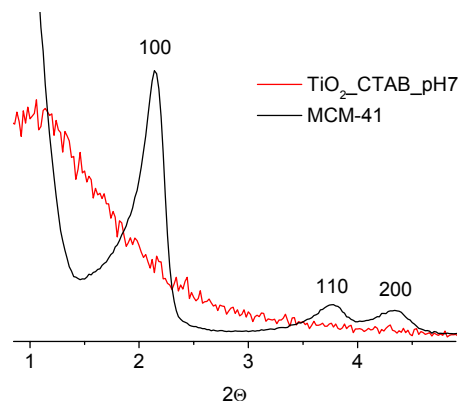


Рис.5. Данные дифракции рентгеновского излучения на малых углах для образца **TiO₂_СТАВ_pH7**

В нейтральной среде самоорганизация мезопористой структуры происходит по механизму, отличному от S^+T^- , возможно, $S^+X^0T^0$. Точка нулевого заряда оксида титана соответствует pH от 5 до 5,5 [3], а следовательно, полигидроксикомплексы титана, образующиеся при гидролизе алкоксидов в нейтральной среде, несут слабый отрицательный заряд, поэтому электростатическое взаимодействие между ними и молекулами темплата слабо. Это приводит к тому, что образующиеся мезофазы должны иметь более толстые стенки и больший диаметр пор, так как между молекулами темплата и стенками пор присутствуют противоионы X^- , сольватированные молекулами воды.

Таблица 2. Результаты термического анализа и дифракции рентгеновского излучения на малых углах для неотожженных образцов **TiO₂_СТАВ_pH7** и **TiO₂_СТАВ_pH11**.

Образец	2θ max (градусы)	d (нм)	Толщина стенок пор (нм)	Потеря массы (%)
TiO₂_СТАВ_pH11	1.98	4.5	2.4	33.4
TiO₂_СТАВ_pH7	0.97	9.1	5.8	5.6

Слабое взаимодействие между молекулами темплата и оксидом титана подтверждаются данными термического анализа. Потеря массы образцов, полученных в нейтральной среде, существенно меньше, чем для образцов, полученных в щелочной среде (таблица 2). Это объясняется тем, что молекулы темплата слабо связаны с оксидом и они легко удаляются из образца при промывании после проведения гидролиза.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 6) подтверждают это предположение: в спектрах образцов полученных в нейтральной среде, полосы при 2858 и 2924 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям С-Н связей, имеют гораздо меньшую интенсивность по сравнению со спектрами образцов, синтезированных в щелочной среде. В то же время, колебания, отвечающие ОН-группам, во всех спектрах имеют приблизительно одинаковую интенсивность.

По данным капиллярной конденсации азота при 77 К образцы, полученные при гидролизе в нейтральной среде, после отжига при 350°C характеризуются удельной площадью поверхности равной 190 $\text{m}^2/\text{г}$, узким распределением пор по размерам и состоят из нанокристаллического анатаза (рис. 7а и 7б). Размер ОКР для анатаза, рассчитанный по формуле Шеррера для образцов составляет 8 нм.

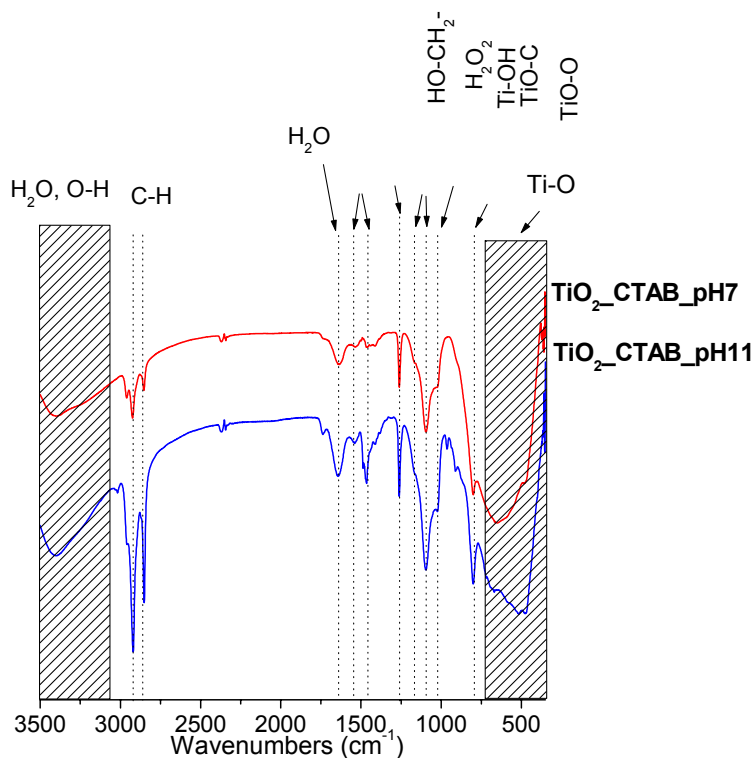


Рис.6. Результаты ИК-спектроскопии для образцов, полученных в щелочной и нейтральной среде.

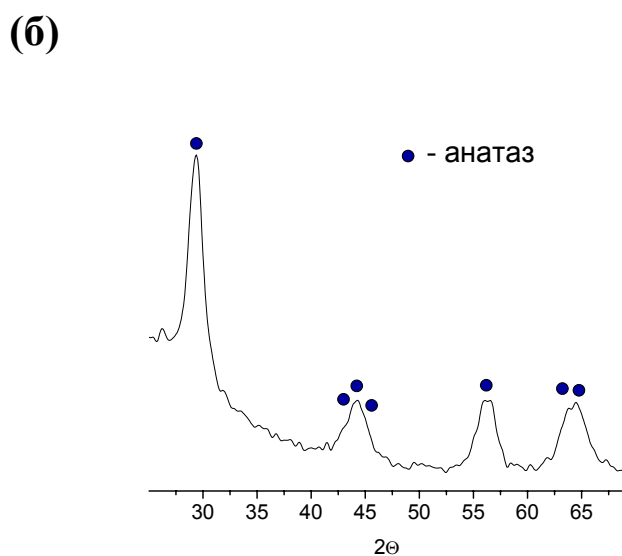
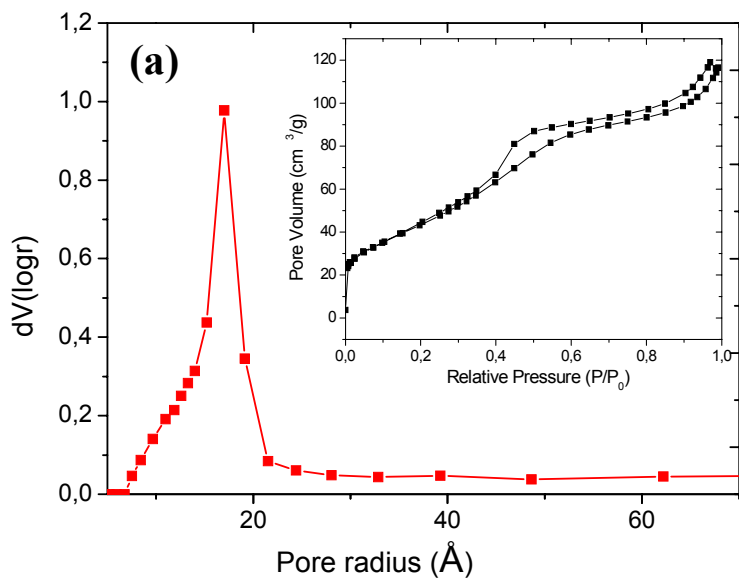


Рис.7. Данные низкотемпературной адсорбции азота при 77К (а) и рентгенофазового анализа (б) для образца, полученного в нейтральной среде и отожженного при температуре 350°C.

Получение мезопористого оксида титана с использованием неионного ПАВ

На следующем этапе работы для синтеза мезопористого оксида титана в качестве темплата использовали неионный ПАВ, триблоксополимер P123. Навеску триблоксополимера P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, BASF, 95%) растворяли в дистиллированной воде. К полученному раствору для создания кислой среды ($\text{pH} \approx 2$) добавляли HNO_3 . Затем по каплям при перемешивании на магнитной мешалке приливали $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, что приводило к образованию белой суспензии. Мольное соотношение реагентов в смеси соответствовало $1 \text{ Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 : 0,016 \text{ P123} : 14,79 \text{ HNO}_3 : 0,01 \text{ NH}_4\text{F} : 164,35 \text{ H}_2\text{O}$. Присутствие NH_4F в реакционной смеси было необходимо для увеличения эффективности поликонденсации [4]. Суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов, затем центрифугировали и промывали дистиллированной водой (4 раза по 100 мл), до нейтрального pH и высушивали на воздухе при 100°C . На начальной стадии гидролиза было использовано ультразвуковое воздействие на раствор, способствующее диспергированию частиц золя и перемешиванию раствора на микроуровне. Образцы, полученные таким способом, маркировались **TiO₂_P123**. Для удаления органической составляющей образцы отжигали в токе кислорода в течение трех часов при температурах 180°C и 250°C . При обозначении образцов температура, при которой проводили отжиг, добавлялась в конце названия образца.

Выбор неионного ПАВ в качестве темплата обусловлен тем, что данные условия позволяют получить мезопористый оксид титана с более толстыми стенками, чем в случае СТАВ, а значит, с более устойчивой структурой. Логические аспекты проведения синтеза в кислой среде следующие: кислая среда ингибирует процессы гидролиза и приводит к росту линейных полимерных титан-содержащих частиц, что будет способствовать образованию материала с более прочными стенками пор, кроме того, по литературным данным, при синтезе с использованием P123 более прочная и упорядоченная гексагональная мезопористая структура образуется в кислой среде, чем в щелочной.

По данным дифракции рентгеновского излучения на малых углах, образцы, полученные гидролизом $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ в кислой среде, не обладают упорядоченной мезопористой структурой. Также на дифрактограммах отсутствует широкий пик при малых углах, соответствующий неупорядоченной структуре пор. Это связано с тем, что расстояние между центрами соседних пор у мезопористых материалов, полученных с использованием P123 больше, чем у MCM-41. Толщина стенок оксида

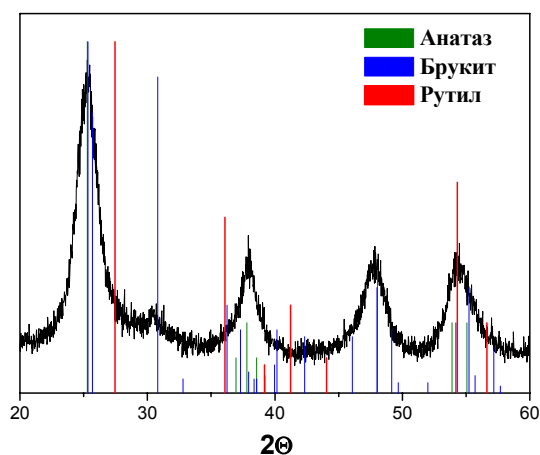


Рис.8. Данные РФА для неотожженного образца **TiO₂_P123**.

титана больше, чем у оксида кремния, а значит, этот пик может сдвигаться в область малых углов. К сожалению, в рамках данной работы получить дифракционные картины на углах меньше $0,5^\circ$ не удалось.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 8), образцы обладают кристаллической структурой уже после сушки при 100°C и состоят из анатаза и брукита. Рассчитанный размер областей когерентного рассеяния составляет 4-6 нм, причем при отжиге наблюдается небольшой рост размеров частиц и увеличение содержания фазы брукита (таблица 3).

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии. На микрофотографии для неотожженного образца видно, что в образце присутствуют частицы размером 3-5 нм (рис. 9а). Для некоторых кристаллических частиц видны атомные плоскости. Расстояние между ними составляет $3,5 \text{ \AA}$, что соответствует межплоскостным расстояниям анатаза ($d_{101}=3,52 \text{ \AA}$) и брукита ($d_{120}=3,51 \text{ \AA}$). Дифракционная картина с образца носит кольцевой характер, все рефлексы можно отнести к фазе анатаза. Более светлые области, наблюдаемые в образце, соответствуют порам, находящимся между агрегатами нанокристаллических и аморфных частиц, из которых состоит образец.

По данным просвечивающей электронной микроскопии для отожженного при 180°C образца, он состоит из агрегатов нанокристаллических частиц оксида титана размером 3-7 нм, между которыми находятся поры, то есть при отжиге пористая структура сохраняется (рис. 9б). Картина дифракции электронов аналогична той, которая была получена на неотожженном образце, и соответствует анатазу, но рефлексы являются более интенсивными и четкими, что говорит о лучшей кристалличности образца.

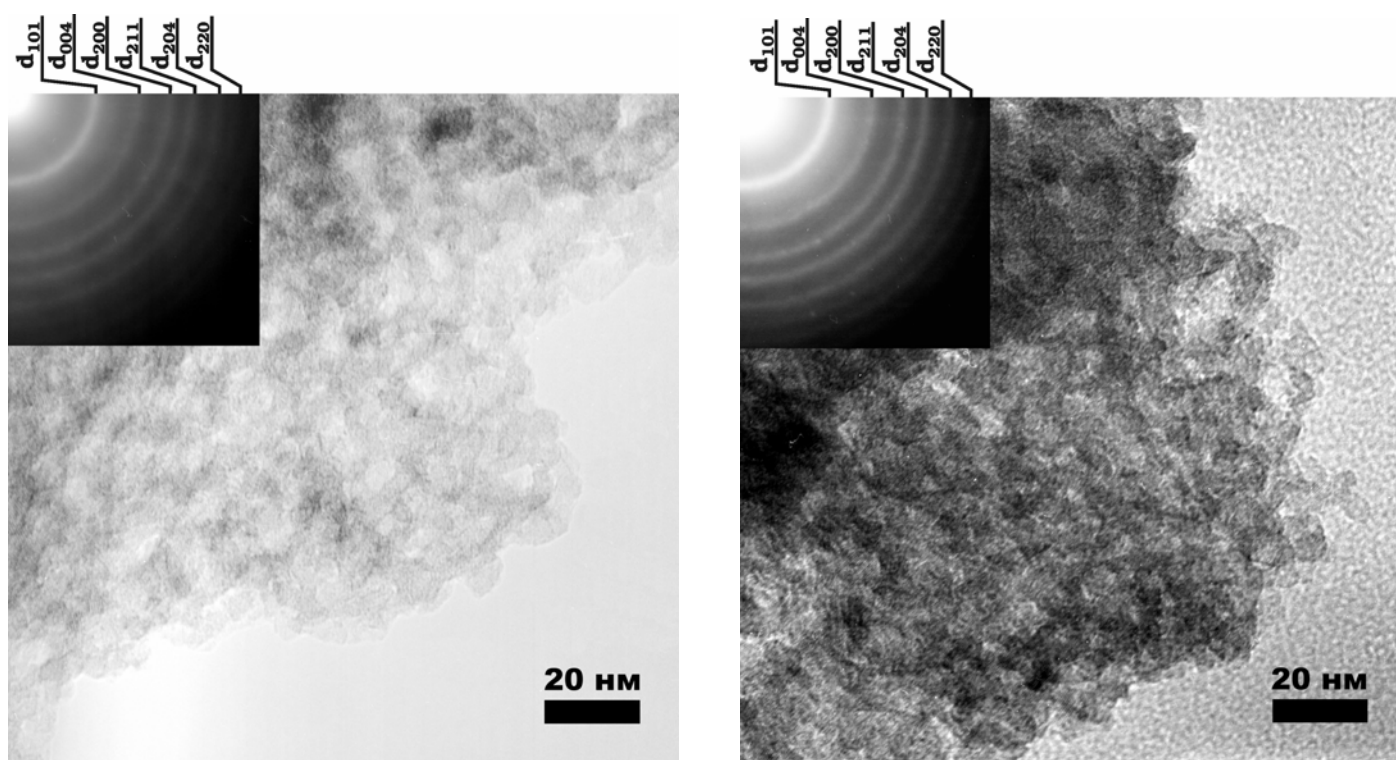


Рис.9. Микрофотографии неотожженного образца $\text{TiO}_2\text{-P123}$ (а) и подвергнувшегося термической обработке при 180° $\text{TiO}_2\text{-P123-180}$ (б).

По данным капиллярной конденсации азота при 77К, отжиг при 180°C позволяет получить мезопористый оксид титана с удельной площадью поверхности до 320 м²/г и однородным распределением пор по размерам (рис. 10). При увеличении температуры отжига до 250°C происходит незначительное уменьшение удельной площади поверхности, в то же время происходит уменьшение радиуса пор, что может быть связано с агрегацией наночастиц в стенках пор. Данные об удельных площадях поверхностей образцов, а также об объеме свободных пор и их радиусе представлены в таблице 3.

По данным рентгенофазового анализа, отожженные образцы состоят из смеси фаз анатаза и брукита. Рассчитанный размер ОКР составляет 5-7 нм, причем при увеличении температуры отжига наблюдается незначительный рост размеров частиц, при этом количественное соотношение фаз остается практически неизменным (таблица 3).

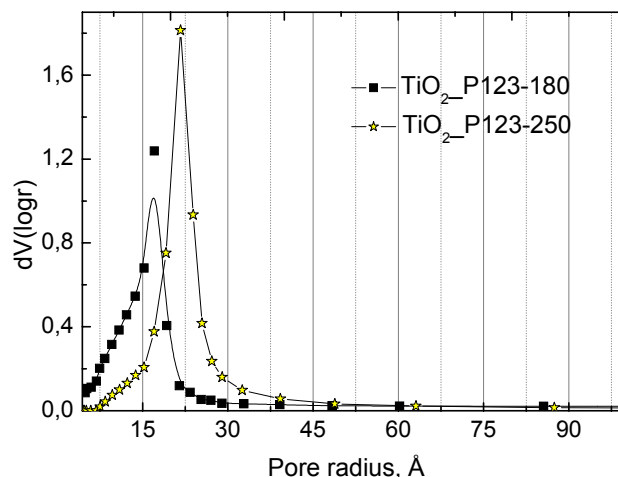


Рис.10. Распределение пор по размерам для отожженных образцов **TiO₂_P123-180** и **TiO₂_P123-250**.

Таблица 3. Результаты низкотемпературной адсорбции азота при 77 К и РФА для образцов, полученных с использованием неионного ПАВ.

Образец	S _{ВЕТ} (м ² /г)	Радиус пор (нм)	Объем пор (см ³ /г)	Размер ОКР (нм), (±5%)		Состав (%), (±5%)	
				Анализ	Брукит	Анализ	Брукит
TiO₂_P123	--	--	--	4,5	3,9	84	16
TiO₂_P123-180	320	0,37	17,18	5,7	5,1	77	23
TiO₂_P123-250	230	0,35	17,12	6,8	6,1	74	26
TiO₂_P123 E-180	210	0,29	11,19	5,7	5,1	78	22
TiO₂_P123 S-180	260	0,26	11,12	6,1	5,1	73	27

Таким образом, мезопористый оксид титана, полученный с использованием неионного поверхностно-активного вещества, обладает прочной структурой, сохраняющейся при термической обработке. При повышении температуры отжига происходит дополнительная кристаллизация стенок пор. В то же время, из образцов, полученных с применением неионного ПАВ, по описанным выше причинам удаление темплата происходит уже на стадии промывки дистиллированной водой. В связи с этим в настоящей работе был проведен альтернативный термической обработке способ удаления темплата – экстракция поверхностно-активного вещества этанолом.

Экстракция темплата этанолом

Удаление темплата осуществляли двумя путями: кипячением образца в этаноле с трехкратной заменой растворителя или путем длительного промывания чистым этанолом при повышенной температуре (метод Сокслетта). Для реализации первого метода 1 г образца **TiO₂_P123** помещали в круглодонную колбу и добавляли 40 мл этанола. Полученную суспензию кипятили в течение 1 часа с обратным холодильником, а затем образец отфильтровывали. Эту процедуру повторяли 3 раза. В отличие от способа с удалением темплата путем отжига в атмосфере кислорода этот метод позволяет отделить темплат от образца в первоначальном виде. После отгонки растворителя его можно использовать повторно для синтеза мезопористых фаз. После экстракции темплата образец получил название **TiO₂_P123-Е**.

Для экстракции по методу Сокслетта использовали прибор, изображенный на рис. 11, состоящий из круглодонной колбы, в которую помещали 20 мл этанола, стеклянной трубки с пористой перегородкой, на которую насыпали образец **TiO₂_P123**, и обратного холодильника. При кипячении растворителя, находящегося в круглодонной колбе, его пары конденсировались в обратном холодильнике, а затем попадали на образец. Таким образом, образец постоянно промывался чистым растворителем, в то время, как темплат концентрировался в колбе. Экстракцию проводили в течение 8 часов. По сравнению со способом экстракции в кипящем растворителе этот метод имеет следующее преимущество: для его осуществления нужны гораздо меньшие объемы растворителя. После удаления темплата этот образец был обозначен, как **TiO₂_P123-S**. Для кристаллизации аморфной фазы образцы после удаления темплата подвергались отжигу в токе кислорода при 180°C.

По данным термического анализа, потеря массы для неотожженных образцов после экстракции темплата этанолом уменьшается, что доказывает

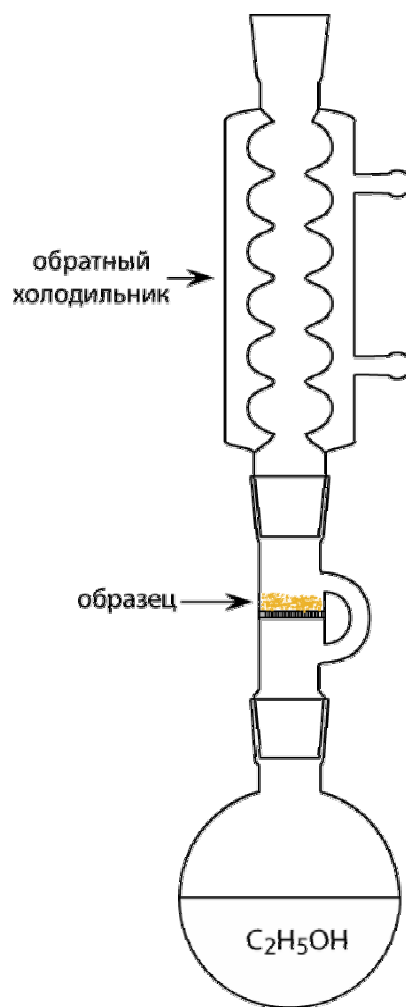


Рис. 11. Прибор для экстракции темплата по методу Сокслетта

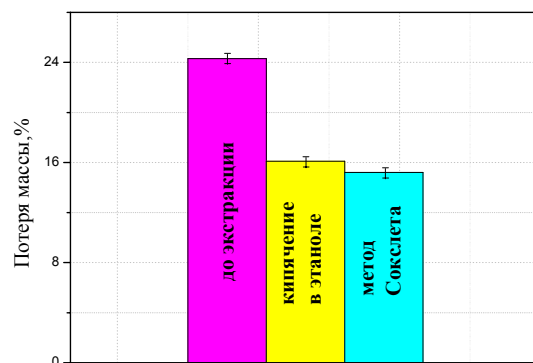


Рис.12. Относительное изменение потери массы образца **TiO₂_P123** после экстракции темплата этанолом (по данным термического анализа)

дополнительное удаление поверхностно-активного вещества при экстракции. Следует отметить, что эффективность обоих способов экстракции приблизительно одинакова (рис.12).

По данным низкотемпературной конденсации азота при 77 К, образцы после обработки в горячем этаноле и отжига имеют меньшую удельную площадь поверхности, чем образцы после термической обработки без экстракции. В то же время, средний диаметр пор образцов мезопористого оксида титана уменьшается, а распределение пор по размерам увеличивается, что свидетельствует о релаксации стенок пор при экстракции темплата этанолом (рис.13 и таблица 3). Описанные выше процессы относятся к обоим способам экстракции, однако экстракция ПАВ с помощью метода Сокслета позволяет получить образцы с существенно более высокой удельной площадью поверхности. Учитывая, что эффективность обоих способов, как было показано выше, приблизительно одинакова, можно предположить, что при экстракции темплата в кипящем этаноле происходит частичное разрушение мезопористой структуры оксида титана.

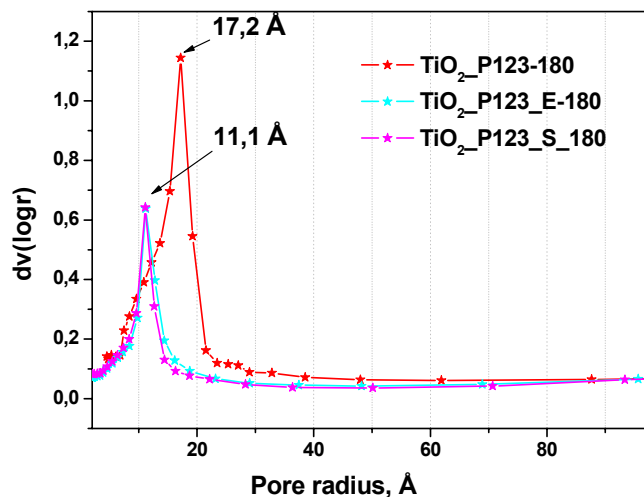


Рис.13. Распределение пор по размерам для образцов, полученных с использованием неионного ПАВ

По результатам рентгенофазового анализа, фазовый состав образцов, полученных после экстракции этанолом и отжига, незначительно отличается от состава образцов после термической обработки. Образцы состоят из смеси фаз анатаза и брукита, размер ОКР для кристаллических фаз составляет 5-6 нм. Данные о пористой структуре образцов и фазовом составе приведены в таблице 3.

Таким образом, экстракция темплата растворителем позволяет варьировать размер пор, не меняя при этом структуру стенок пор. Данный установленный экспериментально факт является новым и ценным, поскольку открывает большие возможности для контроля размера пор матрицы при неизменном фазовом составе и структуре стенок пор.

Измерение фотокаталитической активности

Каталитическая активность ряда образцов была исследована на модельной реакции фотокаталитического окисления метилового оранжевого. Для фотокаталитических измерений были выбраны образцы, обладающие высокой удельной площадью поверхности, хорошей закристаллизованностью, наличием двух кристаллических фаз оксида титана, так как все эти параметры по литературным данным являются необходимыми для получения активного фотокатализатора на основе оксида титана. Зависимость концентрации от времени (рис. 14) для

большинства образцов имеет линейный характер, то есть реакция окисления имеет нулевой порядок. Однако в ряде случаев наблюдается отклонение от линейной зависимости в области низких концентраций. Отклонение кривых от линейной зависимости может быть связано с затрудненной диффузией продуктов окисления в пористой структуре образцов.

Наименьшей активностью обладают образцы оксида титана, полученные с использованием бромида цетилтриметиламмония в щелочной среде. Низкая активность образца, отожженного при 325°C связана с тем, что несмотря на наличие по данным электронной микроскопии высокого разрешения нанокристаллов фазы анатаза, этот образец также содержит значительное количество аморфной фазы, которая может способствовать поверхностной и объемной рекомбинации носителей заряда. Образец, отожженный при 350°C, состоит

из достаточно крупных кристаллов анатаза, однако обладает низкой удельной площадью поверхности, и поэтому также имеет достаточно низкую активность.

Образец, полученный в нейтральной среде и отожженный при 350°C, обладает значительной фотокаталитической активностью, поскольку обладает прочной мезопористой структурой, высокой удельной площадью поверхности и хорошей закристаллизованностью, то есть, малым содержанием аморфной фазы, что уменьшает количество центров объемной рекомбинации электронов и дырок.

Наибольшей активностью обладают образцы, состоящие из смеси анатаза и брукита, полученные с использованием неионного поверхностно-активного вещества. Их высокая активность по сравнению с однофазным образцом может быть обусловлена разделением носителей заряда на границе раздела двух полупроводников, что препятствует их рекомбинации. Следует отметить, что большей фотокаталитической активностью обладают образцы, подвергавшиеся термической обработке при более высокой температуре. Этот факт можно объяснить тем, что образец **TiO₂_P123-250** содержит меньше аморфной фазы в структуре, которая может являться центром рекомбинации электронов и дырок.

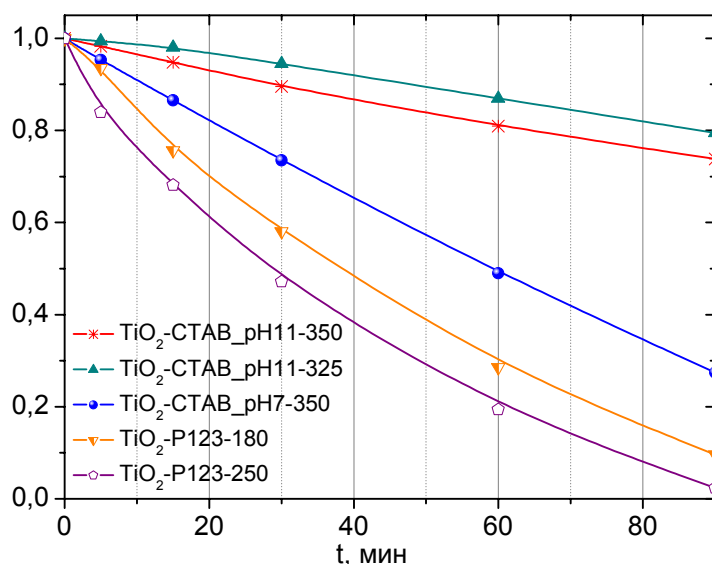


Рис.14. Зависимость концентрации метилового оранжевого от времени в реакции фотокаталитического окисления на образцах мезопористого TiO₂.

Образцы, полученные после экстракции темплата растворителем и последующего отжига, имеют несколько меньшую фотокаталитическую активность, чем образцы, синтезированные без экстракции (рис. 15). В процессе релаксации структуры при экстракции темплата растворителем происходит уменьшение удельной площади поверхности. Это приводит к менее эффективному разделению носителей заряда, и, как следствию, увеличению интенсивности процесса рекомбинации электронов и дырок.

Таким образом, наибольшей активностью обладают образцы, имеющие максимальную удельную площадь поверхности, хорошо закристаллизованные и состоящие из смеси фаз анатаза и брукита. Обратим внимание на то, что один из полученных в настоящей работе образцов (**TiO₂_P123-250**) имеет фотокаталитическую активность, сопоставимую с активностью промышленного фотокатализатора Degussa P25.

В заключении отметим, что предложенная нами методика синтеза не исключает и даже предполагает получение образцов с более высокой фотокаталитической активностью. Оно может быть достигнуто, например, при повышении температуры отжига, что позволит получать образцы, содержащие меньше дефектов, которые служат центрами объемной рекомбинации. Другим возможным способом повышения фотокаталитической активности мезопористого оксида титана является допирование ионами различных элементов, например редкоземельных. Наиболее перспективным направлением является получение мезопористых пленок оксида титана на различных подложках, поскольку получаемые материалы будут характеризоваться более высокой доступной поверхностью, а значит, предположительно, будут иметь максимальную фотокаталитическую активность.

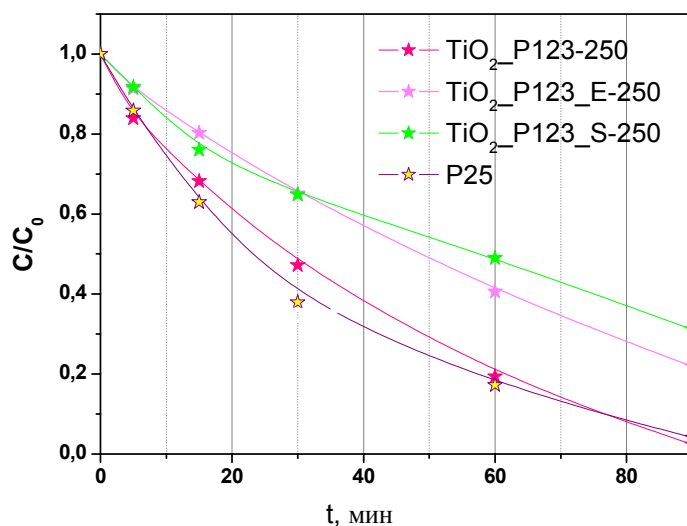


Рис.15. Зависимость концентрации метилового оранжевого от времени в реакции фотокаталитического окисления на образцах мезопористого TiO₂.

ВЫВОДЫ

1. Получен мезопористый оксид титана путем гидролиза $Ti(O^nBu)_4$ в щелочной среде с использованием $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ в качестве темплата. Синтезированный материал характеризуется высокой удельной площадью поверхности ($580 \text{ м}^2/\text{г}$) и узким распределением пор по размерам, однако стенки пор состоят из рентгеноаморфной фазы, и при термической обработке мезопористая структура разрушается из-за роста больших частиц в стенках пор.
2. Образцы мезопористого оксида титана, полученные путем гидролиза $Ti(O^nBu)_4$ в нейтральной среде с использованием $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, обладают большей термической стабильностью из-за формирования более толстых стенок пор. Полученные материалы имеют достаточно высокую удельную площадь поверхности (до $190 \text{ м}^2/\text{г}$) и состоят из нанокристаллического анатаза.
3. Мезопористый оксид титана, полученный с использованием неионного ПАВ – полиэтиленоксид-триблоксополимера, характеризуется высокой удельной площадью поверхности (до $320 \text{ м}^2/\text{г}$), состоит из смеси фаз анатаза и брукита и имеет высокую термическую стабильность.
4. Проведена экстракция из образцов поверхностно-активного вещества двумя способами: кипячением в этаноле и по методу Сокслетта. Установлено, что при экстракции темплата происходит релаксация структуры мезопористого оксида титана, что позволяет варьировать размер пор, не меняя при этом структуру стенок пор.
5. Фазовый состав и удельная площадь поверхности оказывают влияние на фотокаталитическую активность мезопористого TiO_2 . Наибольшей активностью обладают образцы, состоящие из смеси фаз анатаза и брукита с максимальной удельной площадью поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H.Z., Banfield J.F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO_2 // Journal Of Physical Chemistry B. 2000. V. 104, Iss. 15, P. 3481-3487.
2. Zhang H.Z., Banfield J.F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania // Journal Of Materials Chemistry. 1998. V. 8, Iss. 9, P. 2073-2076.
3. Handbook of Porous solids. Edited by Schüth F., Sing K.S.W., Weitkamp J. Volume 3. Wiley-VCH, Bremen, 2002.
4. Kim J.M., Han Y.J., Chmelka B.F., Stucky G.D. One-step synthesis of ordered mesocomposites with non-ionic amphiphilic block copolymers: implications of isoelectric point, hydrolysis rate and fluoride. // Chemical Communications. 2000. V.24, P. 2437-2438.