

Е. Н. Губарева, В. В. Строкова, П. С. Баскаков

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ
МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО СЫРЬЯ**

**Белгород
2021**

Е. Н. Губарева, В. В. Строкова, П. С. Баскаков

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ
МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО СЫРЬЯ

Монография

Белгород
2021

УДК 66.091; 66.085.3

ББК 35.20

Г93

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова *А.М. Айзеништадт*

Доктор химических наук, профессор Белгородского государственного национального исследовательского университета НИУ («БелГУ») *О.Е. Лебедева*

Кандидат технических наук, доцент Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова *В.А. Полуэктова*

Губарева, Е. Н.

Г93 Фотокаталитический композиционный материал на основе кремнеземного сырья: монография / Е. Н. Губарева, В. В. Строкова, П. С. Баскаков. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2021. – 150 с.

ISBN 978-5-361-00959-6

В монографии рассматриваются вопросы получения фотокаталитических анатаз-кремнеземных композиционных материалов на основе кремнеземного сырья различного генетического происхождения. Приводятся особенности синтеза композиционного материала, заключающиеся в предварительном получении золя с высоким содержанием наноразмерной фракции TiO_2 для синтеза дисперсной фазы; в качестве носителя при золь-гель осаждении в составе реакционной смеси « SiO_2 – TiO_2 -золь» выступает природный (диатомит, опока) или техногенный (микрокремнезем) кремнеземный компонент.

Монография предназначена для научных сотрудников, инженерно-технических работников химических предприятий, докторантов, аспирантов и студентов технических вузов.

Издание публикуется в авторской редакции.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 19-19-00-263.

УДК 66.091; 66.085.3

ББК 35.20

ISBN 978-5-361-00959-6

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
1. Особенности фотокаталитических композиционных материалов.....	6
1.1. Фотокаталитические свойства материалов на основе анатаза.....	6
1.2. Методы получения композиционных материалов системы «TiO ₂ –SiO ₂ ».....	12
1.3. Органо-неорганические соединения титана как сырье для фотокаталитического композиционного материала.....	21
1.4. Особенности взаимодействия в системе «TiO ₂ –SiO ₂ ».....	23
1.5. Области применения анатаз-кремнеземных композиционных материалов.....	27
2. Разработка метода синтеза фотокаталитических композиционных материалов.....	31
2.1. Методы и подходы для создания и изучения композиционных материалов.....	31
2.2. Состав кремнеземного сырья различного генезиса как компонента фотокаталитического композиционного материала.....	37
2.3. Адсорбционно-поверхностные характеристики кремнеземного сырья в водной среде.....	47
2.4. Морфоструктурные особенности кремнеземных материалов.....	58
2.5. Влияние компонентного состава на свойства золя диоксида титана органо-неорганической системы.....	62
2.6. Стабилизация частиц диоксида титана в составе золя органо-неорганической системы.....	71
2.7. Влияние кислотно-основного равновесия на средний размер частиц диоксида титана в составе золя..	86
3. Золь-гель синтез и свойства фотокаталитического анатаз-кремнеземного композиционного материала.....	92
3.1. Подбор состава реакционной смеси системы «SiO ₂ –TiO ₂ -золь».....	92
3.2. Свойства фотокаталитического композиционного материала.....	101
3.3. Фотокаталитические свойства композиционного материала.....	112

3.4. Этапы и феноменологическая модель процесса структурообразования фотокаталитического композиционного материала.....	118
3.5. Технологическая схема получения фотокаталитического композиционного материала.....	123
Заключение.....	128
Библиографический список.....	130

ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных направлений в области коллоидной химии является синтез материалов, способных к самоочищению поверхности от органических загрязнителей за счет ускорения окислительно-восстановительных реакций фотокатализатором под действием облучения светом с $\lambda < 400$ нм. Среди различных фотокаталитических инициаторов разложения сложных веществ до простых составляющих (ZnO, SnO₂, NiO, Cu₂O и др.) особое место занимает TiO₂ анатазной модификации благодаря своей нетоксичности и нерастворимости в воде и кислотах. Однако ввиду его инертности к связующим веществам стоит вопрос закрепления фотокатализатора в матрице материала, для чего фотокаталитический компонент путем золь-гель осаждения связывают с подложкой-носителем. Применение данных материалов позволяет снизить расход фотокаталитического агента (TiO₂) и закрепить его в матрице различных видов материалов при сохранении фотокаталитической активности.

Таким образом, перспективными являются расширение спектра применяемых для золь-гель осаждения носителей, с одной стороны, и оптимизация состава золя [TiO]_n с целью снижения размера, стабилизации частиц фотокаталитического агента и их равномерного закрепления на поверхности носителя — для повышения площади взаимодействия с загрязнителем и УФ-излучением.

1. ОСОБЕННОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Фотокаталитические свойства материалов на основе анатаза

Фотокатализ — это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии фотокатализаторов, которые в результате поглощения квантов света способны вызывать химические превращения участников реакции, вступая с последним в промежуточные химические взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий [1]. Наноразмерные оксиды металлов, такие как TiO_2 , ZnO , SnO_2 , MgO , ZrO_2 , CdS , SrTiO_3 , принадлежат к группе соединений, обладающих свойствами электрической проводимости, ультрафиолетового (УФ) поглощения и фотоокисления [2–7].

Среди многочисленных полупроводниковых фотокатализаторов диоксид титана (преимущественно в форме анатаза) занимает особое место благодаря высокому окислительному потенциалу, химической стабильности, биосовместимости и относительно низкой цене. Одной из основных проблем практического использования анатаза является повышение эффективности взаимодействия материала со светом посредством, как модификации его структуры, так и создания композиционных фотокаталитических материалов. При этом рациональные пути технологического решения данных проблем рассматриваются с учетом области применения фотокатализатора; эффективности и экономичности технологии получения и применения материала, обладающего фотокаталитическими свойствами.

В природе диоксид титана существует в трех кристаллических модификациях: рутил, анатаз и брукит [8]. TiO_2 (B), с моноклинной структурой также встречается в природе, но редко. Выделяют фазы высокого давления, получаемые искусственным путем — TiO_2 (H) и TiO_2 (II) [9].

В тетрагональной кристаллической решетке рутила и анатаза (рис. 1.1, а и 1.1, б) каждый ион Ti^{4+} окружен шестью ионами O^{2-} , образующими октаэдр, каждый ион O^{2-} окружен тремя ионами Ti^{4+} [10]. Однако рутил имеет шестиатомную тетрагональную элементарную ячейку с пространственной группой $P_{42/mnm}$ и параметрами решетки $a=b=4,594 \text{ \AA}$ и $c=2,959 \text{ \AA}$ при комнатной температуре. Пространственная группа анатаза — $I_{41/amd}$, а параметры решетки $a=b=3,782 \text{ \AA}$ и $c=9,502 \text{ \AA}$ [11].

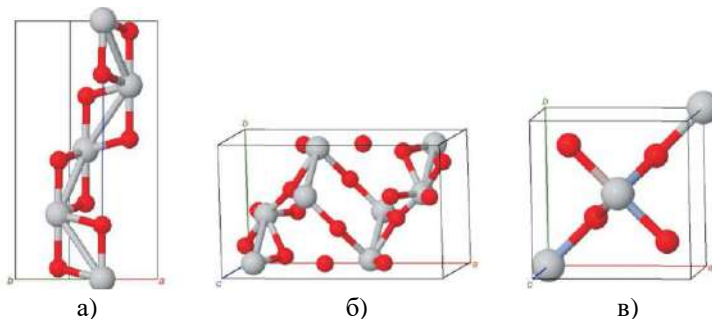


Рис. 1.1. Кристаллическая структура TiO_2 в модификациях:
а – анатаза; б – рутила; в – брукита [13]

Кристаллическая структура брукита (рис. 1.1, в) – субслоистого типа – состоит из расположенных между плоскостями плотнейшей гексагональной упаковки октаэдрических групп TiO_6 , соединённых через общие ребра в зигзагообразные цепочки, которые, в свою очередь, связаны через общие вершины с цепочками соседних слоев. Пространственная группа брукита – P_{bca} , а параметры решетки $a=9,14 \text{ \AA}$, $b=5,44 \text{ \AA}$ и $c=5,15 \text{ \AA}$ [12]. Основные характеристики полиморфных модификаций диоксида титана (анатаза, рутила) представлены в табл. 1.1.

Двуокись титана обладает высокой фотохимической активностью, проявляющейся под действием видимого и ультрафиолетового света даже при комнатной температуре. Наиболее активно свет действует в области длин волн менее 400 нм . При этом с поверхности частиц двуокиси титана отщепляется кислород, который окисляет и разрушает соприкасающееся с ней в покрытии пленкообразующее вещество. Наиболее фотохимически активен анатаз, вследствие чего он находит применение в окислительно-восстановительных реакциях разложения органических веществ, проходящих под действием излучения с длиной волны, соответствующего ультрафиолетовому спектру [13–16].

Электронная структура диоксида титана характерна структуре оксидов переходных металлов IV группы. Расчеты из первых принципов теории функционала плотности (ТФП) позволили теоретически вычислить электронную структуру, формируемую при взаимодействии энергетических уровней атомов Ti и O (рис. 1.2) [18]. Ярко выраженная структура разделения зон проводимости и валентности характерна для полупроводников и диэлектриков [19].

Таблица 1.1

Физические и структурные характеристики анатаза и рутила

Характеристика	Анализ	Рутил
Молекулярный вес, г/моль	79,88	
Температура плавления, °C	1825	
Температура кипения, °C	2500–3000	2500–3000
Светопоглощение, нм	< 390	< 415
Твердость по шкале Мооса	5,5	6,5–7,0
Показатель преломления	2,55	2,75
Диэлектрическая проницаемость	31	114
Кристаллическая структура	Тетрагональная	
Параметры решетки, (Å)	a = 3,78 c = 9,52	a = 4,59 c = 2,96
Плотность, г/см ³	3,79	4,13
Длина связи Ti-O, (Å)	1,94 (4) 1,97 (2)	1,95 (4) 1,98 (2)

Валентную зону можно разделить на 3 части [20, 21]: нижняя – связывающая состояния σ , формируемые электронным подслоем $O_{p\sigma}$; средняя – связующая π ; верхняя – антисвязующая $O_{p\pi}$ состояния, где гибридизация с d_{xy} – подслоем металла незначительна. Энергетические уровни зоны проводимости можно разделить на высоко- (>5 эВ) и низкоэнергетические (<5 эВ), формируемые связями σ (e_g) и π (t_{2g}) соответственно. В виду большого расстояния между атомами металла в анатазе (5,53 Å) и бруките (5,55 Å) орбитали d_{xy} титана в нижней части зоны проводимости оказываются изолированы, в тоже время в рутиле орбитали обеспечивают взаимодействие «металл – металл» с меньшим расстоянием (2,96 Å).

Особенностью анатаза как активного фотокатализатора является синергетический эффект двух реакций, протекающих на его поверхности: окисление и супергидрофильность [21, 22]. В гетерогенной системе фотокатализа TiO_2 этот процесс может быть фундаментально описан как окислительно-восстановительный.

Процесс окисления обеспечивает разложение органических материалов: загрязнителей (сажи, масла, органических частиц), организмов (грибов, водорослей, бактерий, аллергенов), атмосферных загрязнителей (оксидов азота NO_x , оксидов серы SO_x , формальдегидов, летучих органических веществ – бензол и толуол, аммиак, окись углерода, альдегиды, ароматические поликонденсаты) [21].

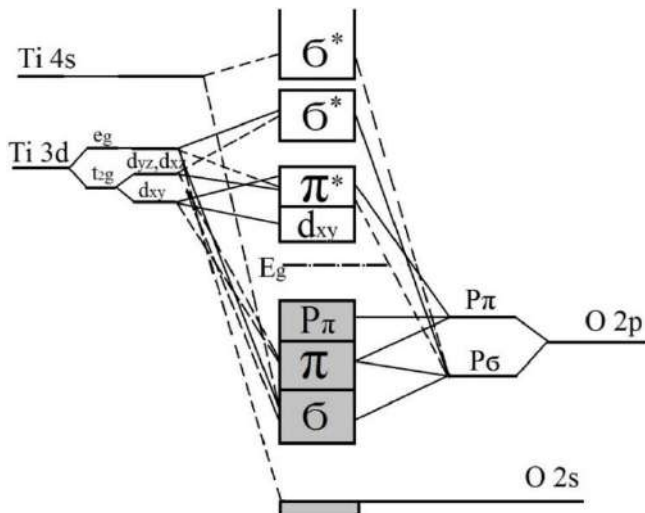
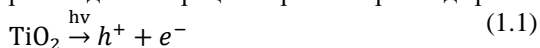


Рис. 1.2. Молекулярно-орбитальная диаграмма TiO_2

Процесс фотохимического разложения органических загрязнителей описывают окислительно-восстановительными реакциями, в ходе которых происходит разложение воды на супероксидные радикалы O_2^\bullet и OH_2^\bullet (1–4) [23]:

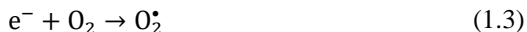
1) после облучения УФ-светом, диапазон которого находится в пределах 300–400 нм, происходит генерация пар «электрон – дырка»



2) h^+ реагирует с диссоциируемым из воды OH^- , формируя гидроксильный радикал



3) e^- реагирует с молекулярным кислородом с формированием аниона-супероксида



4) анион-супероксид далее реагирует с H^+ диссоциирует из воды с образованием радикалов HO_2^\bullet



Фотокаталитическая активность анатаза характеризуется шириной запрещенной зоны (энергетической щелью) $E_g \approx 3,2$ эВ, называемой расстоянием между минимальной энергией электронного состояния в зоне проводимости (дном зоны проводимости) и максимальной энергией электронного состояния в валентной зоне (потолком валентной зоны) [24].

Механизм каталитического разложения в ходе окислительно-восстановительных реакций представлен на рис. 1.3.

Когда фотон с энергией $h\nu$ превышает энергию запрещенной зоны, электрон (e^-) продвигается из валентной зоны в зону проводимости, оставляя за собой отверстие (h^+) [25]. В электропроводящих материалах, т.е. металлах, произведенные носители заряда немедленно рекомбинируют. В полупроводниках часть этих фотовозбужденных электронно-дырочных пар диффундирует к поверхности каталитической частицы (пары электронных дырок захватываются на поверхности) и принимает участие в химической реакции с адсорбированными молекулами донора ($OH\cdot$) или акцептора ($O_2\cdot$). Отверстия могут окислять молекулы-доноры, в то время как электроны зоны проводимости могут уменьшать соответствующие молекулы-акцепторы электронов [26, 27].

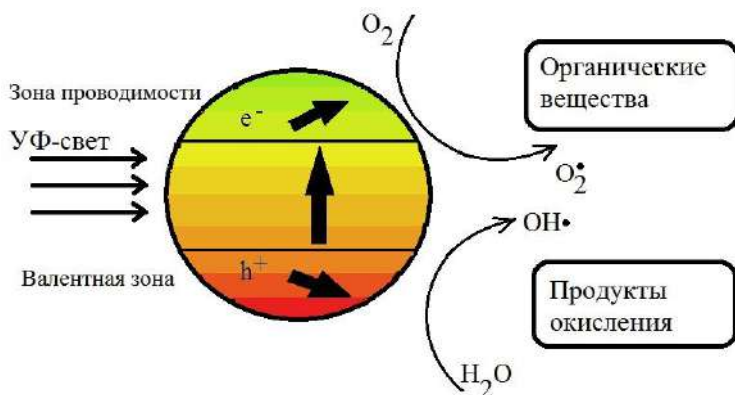


Рис. 1.3. Окислительно-восстановительные реакции полупроводника, возбуждаемого ультрафиолетовым облучением

Характерной особенностью полупроводниковых оксидов металлов является сильная окислительная способность их отверстий h^+ . Они могут вступать в реакцию на этапе одноэлектронного окисления с водой (1.2) для получения высокореактивного гидроксильного радикала ($\cdot OH$). И отверстия, и гидроксильные радикалы являются очень мощными окислителями, которые могут быть использованы для окисления большинства органических загрязнителей [28].

Авторами [29] отмечена роль кислородсодержащих частиц, образованных при взаимодействии кислорода, поверхностных гидроксильных групп и воды со свободными носителями заряда, генерируемыми при фотооблучении TiO_2 .

Капли воды на поверхности анатаза под действием ультрафиолетового излучения образуют супергидрофильную пленку, что способствует эффективному смыванию продуктов разложения загрязнителей различной природы. На начальных стадиях фотоиндуцированного перехода поверхности в супергидрофильное состояние данный эффект связан с электронным фотовозбуждением твердого тела [9, 21, 22, 30].

Исследователи Волгоградского университета [31] объясняют возникновение гидрофильности как результат возникновения кислородной вакансии при ослаблении связи между атомами титана и кислорода [32]. В результате фотовозбуждения частиц диоксида титана происходит разрыв поверхностной мостиковой связи $\text{Ti}^{4+}-\text{OH}-\text{Ti}^{4+}$ до состояния TiO^{3+} [33], что приводит к образованию центров адсорбции молекул воды (рис. 1.4).

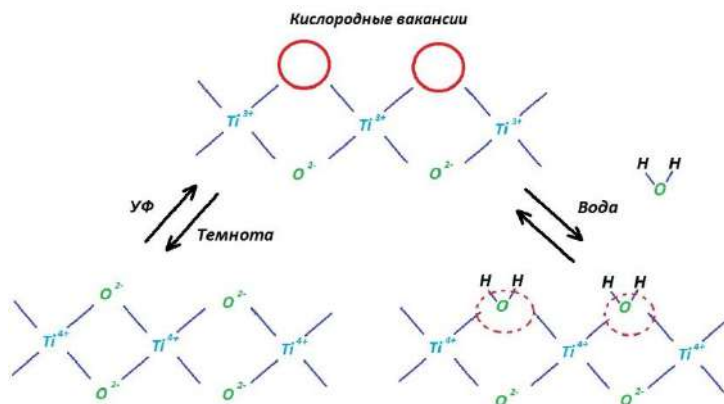


Рис. 1.4. Схема фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности диоксида титана

Последующая адсорбция паров окружающего воздуха на этих кислородных вакансиях приводит к образованию поверхностной гидроксильной группы [34].

Эффект супергидрофильной поверхности проявляется под действием ультрафиолетового облучения и при его отсутствии исчезает.

Уменьшение ширины запрещенной зоны анатаза или появление в ней примесных энергетических уровней способствует сдвигению «красной границы» фотопоглощения в сторону более длинноволнового видимого диапазона, таким образом, максимальная длина волны

«рабочей» спектральной области увеличивается, а минимально необходимая для фотовозбуждения энергия квантов уменьшается [35]. В связи с этим проводят фотосенсибилизацию диоксида титана допированием и со-допированием металлами [35–41], неметаллами [42–46] и его модифицирование [47–49].

Увеличение каталитической активности наблюдается при добавлении к катализатору веществ, которые сами по себе не обладают заметной каталитической активностью [50]. Так, нанесение анатаза на материал, имеющий водоудерживающую поверхность, например, диоксид кремния или силикагель, способствует сохранению супергидрофильности на протяжении всего периода [51].

Таким образом, среди существующих полиморфных модификаций диоксида титана в силу своей кристаллической структуры именно анатаз обладает ярко выраженным фотокаталитическим действием. Ввиду этого он нашел широкое применение в технологиях производства широкого спектра фотокаталитических материалов. Однако вопросы увеличения его каталитической активности путем модификации продолжают рассматриваться с позиций вида конечного продукта, его функционального назначения и масштабов применения. В этой связи, с точки зрения применения анатаза, как фотокаталитического агента в масштабах промышленности строительных материалов, целесообразным является изучение возможности создания композиционного фотокаталитического материала путем его нанесения на кремнеземный компонент.

1.2. Методы получения композиционных материалов системы «TiO₂ – SiO₂»

В процессе фотокаталитического разложения загрязняющих веществ, представленных сложным химическим составом, активным веществом является диоксид титана, представленный анатазной модификацией, свойства частиц TiO₂ зависят метода их получения. Известно, что в наноразмерном состоянии активность частиц TiO₂ увеличивается на порядок, что связано с увеличением площади активной поверхности [52]. Использование в качестве носителя фотокатализатора TiO₂ кремнеземного компонента преимущественно силикатного состава SiO₂ позволяет получить систему «TiO₂–SiO₂» с улучшенными характеристиками за счет повышения площади адсорбции и активной поверхности, что приводит к увеличению степени деградации загрязнений различной природы. Адсорбция или осаждение диоксида титана на поверхность кремнеземной подложки

может осуществляться различными способами, которые условно можно разделить на физические, физико-химические и химические (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Методы получения композиционных материалов системы $\langle \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 \rangle$

Ультразвуковым диспергированием называют процесс тонкого размельчения твердых веществ или жидкостей, переход веществ в дисперсное состояние с образованием золя под действием ультразвуковых колебаний. Данный метод позволяет получать высокодисперсные однородные смеси (суспензии, золи, гели, эмульсии).

Исследователи Брянского государственного инженерно-технологического университета методом ультразвукового диспергирования [53] в водной среде со стабилизатором сульфонафталинформальдегидом получают нанодисперсную добавку на основе диоксида титана анатазной модификации, характеризующуюся равномерным распределением TiO_2 на поверхности материала-носителя.

В результате работы исследователей московских университетов [54] получены нанокompозиты $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ совместным диспергированием

коммерческого анатаза и SiO_2 (опал, гранулы, ультрадисперсный). Определено, что способ и условия получения влияют на состояние диоксида титана (рентгеноаморфное или нанокристаллическое) и его осаждение на поверхности SiO_2 в нанокompозитах. В результате проведенных исследований выявлено, что нанокompозит $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (опал) существенно уменьшает концентрацию катионов (Be, Ni, Bi) в модельных водных системах.

Однако основными недостатками ультразвуковой дисперсии являются высокая энергоёмкость и малая производительность, что существенно затрудняет ее применение в рамках реального производства [56].

Технологическое значение *магнетронного распыления* заключается в том, что бомбардирующие поверхность катода (мишени) ионы распыляют её. На этом эффекте основаны технологии магнетронного травления. Благодаря тому, что распылённое вещество мишени, осаждаясь на подложку, может формировать плотную плёнку, магнетронное напыление получило наиболее широкое применение [55].

Методом магнетронного напыления в Воронежском государственном университете [57] сформировали пленки диоксида титана TiO_2 со структурой анатаза на поверхности пластин кварца и монокристаллического кремния. В результате проведенных исследований краевого поглощения установлено увеличение значения энергии прямого перехода, которое составило $E_{gd}=3,70$ эВ.

Учеными Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова [58] проводились исследования особенностей нанесения покрытия диоксида титана методом магнетронного распыления на керамическую подложку. Толщина полученных покрытий составила 150–260 нм.

На предметные стекла, в составе которых количество SiO_2 составляет 71,8 мас. %, методом реактивного магнетронного распыления осаждали TiO_2 -покрытия [59]. При этом проводились исследования фотокаталитической активности полученных покрытий по разложению загрязнителя метиленового синего. Наивысшее значение фотокаталитической активности составило 63 % после 40 мин. облучения.

Недостатками применения метода магнетронного синтеза заключается в особенностях технологии его реализации. Несмотря на большое количество работ, недостаточно уделяется внимание отклонениям технологического режима, в частности, скорости откачки камеры, поскольку эти изменения трудно заметить при анализе данных с датчиков установки. Причем даже небольшие отклонения режима

довольно сильно влияют на свойства покрытий (толщину, показатель преломления), вследствие чего постоянно есть необходимость в обнаружении отклонений и корректировке процесса синтеза для обеспечения его воспроизводимости [59].

Метод **электрофоретического осаждения (ЭФО)** микро- и наноструктурированных материалов на всевозможные подложки широко используют в различных областях материаловедения [60].

Принципиальная схема ЭФО включает в себя: 1) приготовление устойчивой суспензии наносимого оксидного материала в подходящей жидкой дисперсионной среде; 2) наложение на суспензию электрического поля, вызывающего движение частиц к электроду и их осаждение на нем, т.е. собственно электрофорез и электрофоретическое осаждение; 3) сушку и спекание полученного покрытия [61].

Выделяют электрофоретическое осаждение (ЭФО) и электролитическое осаждение (ЭЛО), основное различие между которыми заключается в том, что первый основан на суспензии частиц в растворителе, тогда как последний основан на растворе солей, т.е. ионных частиц [62]. Существует два типа электрофоретического осаждения в зависимости от того, на каком электроде происходит осаждение. Осаждение отрицательно заряженных частиц на положительный электрод (анод) называется анодным электрофоретическим осаждением. Путем соответствующей модификации поверхностного заряда на частицах возможен любой из двух режимов осаждения. Когда частицы положительно заряжены, осаждение происходит на катоде и процесс называется катодным электрофоретическим осаждением.

Ученые института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН [63] разработали способ получения пленок диоксида титана с хорошей адгезией к кремниевой подложке **электрофоретическим осаждением**. Установлено существенное влияние на морфологию поверхности концентрации порошка от 200 мг до 300 мг в суспензии. Покрытия, полученные таким образом, проявляют свойства супергидрофильности, контактный угол смачивания при этом равен 4–5 градусов.

Гидротермальный метод получения наночастиц основан на протекании физико-химических процессов в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше 100 °С и давлениях выше 1 атмосферы.

Сольвотермический метод идентичен гидротермальному, однако отличается применением неводных растворителей при получении наночастиц различного состава. В связи с чем температура

сольвотермического процесса может быть намного выше, поскольку некоторые органические растворители имеют более высокую температуру кипения.

В работе [64] исследователи изучали фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана, полученных золь-гель методом с сольвотермической обработкой по степени деградации модельной молекулы метилового оранжевого.

Исследователи из Санкт-Петербурга [65] разработали новый сольвотермальный метод синтеза нанокристаллических порошков диоксида титана реакцией изопропилата титана с уксусной кислотой. Фотокаталитическая активность полученного при 250 °С таким способом образца существенно превосходит активность коммерческого препарата.

Термальным гидролизом оксид-сульфата титана и диатомита итальянские ученые получают нанокристаллические композиционные материалы «TiO₂–диатомит» [66]. Сравнение с эталонным материалом TiO₂ показало, что композиты «диатомит – диоксид титана» обладают превосходной фотокаталитической активностью. Благодаря мезопористой структуре, большой удельной поверхности носителя и небольшому размеру кристаллитов TiO₂ композит «диатомит – диоксид титана», полученный при 500 °С (DT500) показывает наивысшую эффективность фотодегradации родамина В.

Школой российских ученых под руководством В.Б. Алесковского в 70-е годы прошлого века были разработаны физико-химические основы *молекулярного наслаивания* при создании субмикронных элементов [67]. Идея молекулярного наслаивания, или атомно-слоевого осаждения – ALD-технология, состоит в последовательном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава и строения на поверхности твердофазной матрицы за счет реализации химических реакций между функциональными группами твердого тела и подводимыми к ним реагентами в условиях максимального удаления от равновесия [68–71].

В общем виде процесс молекулярного наслаивания может быть представлен как совокупность четырех повторяющихся стадий (рис. 1.6):

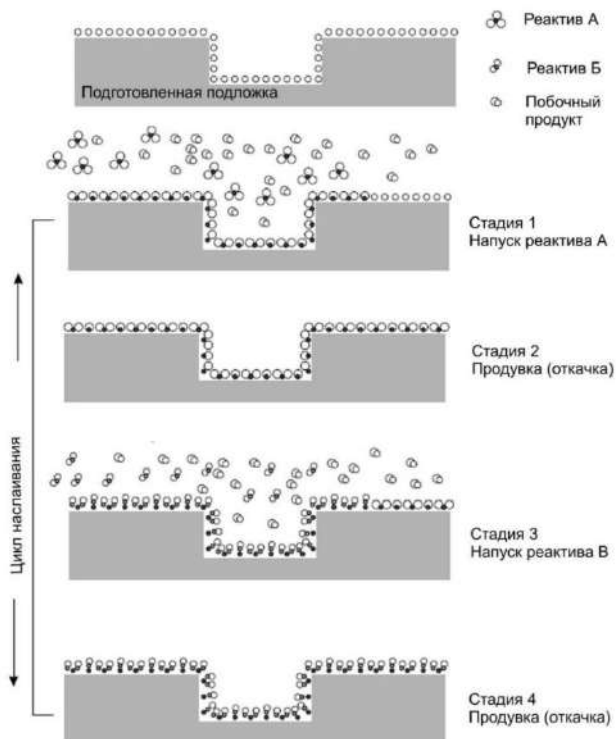


Рис. 1.6. Схема процесса молекулярного наслаивания [72]

Стадия № 1. Хемосорбция компонента А – самопроизвольный необратимый процесс.

Стадия № 2. Продувка или откачка системы с целью удаления непрореагировавшего компонента А.

Стадия № 3. Хемосорбция компонента В – самопроизвольный необратимый процесс.

Стадия № 4. Продувка или откачка системы для удаления непрореагировавшего компонента В [71].

Учеными из Санкт-Петербурга [73] проведено нанесение диоксида титана на силикагель методом молекулярного наслаивания, заключающегося в том, что активная фаза катализатора наносится на поверхность носителя и закрепляется на ней не физически, а при непосредственном его химическом участии, формируя тем самым слой каталитически активной фазы. Таким образом, путем последовательных реакций ковалентной прививки TiCl_4 и гидролиза

связей Ti–Cl наращивают слой TiO_2 на силикагеле.

Авторы [74] синтезировали системы состава $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ с содержанием 3–15 мас. % TiO_2 методом молекулярного наслаивания [75, 77]. Выявлено, что для полученных систем разного состава наибольшую активность проявляет образец с 3 мас. % TiO_2 . Для образца с большим содержанием диоксида титана наблюдалась более низкая степень конверсии органического загрязнителя, в качестве которого использовался метиленовый синий. Однако полученные материалы проявляют повышенную активность по сравнению с коммерческим продуктом TiO_2 Degussa P25.

Учеными из Санкт-Петербургского университета [77] теоретически обоснован и экспериментально проведен синтез на поверхности кварцевых оптических волокон оксидных нанопокровов титана и алюминия различной толщины.

Целью работы Дроздова Е.О. и соавторов [78] являлось теоретическое и экспериментальное исследование особенностей процесса синтеза монослойных двухкомпонентных фосфор-титансодержащих структур на поверхности кремнезема при последовательном взаимодействии со смесью паров POCl_3 и TiCl_4 .

Одним из наиболее распространенных методов получения наноразмерных частиц диоксида титана с последующим осаждением на силикатную матрицу является **гидролиз** титансодержащих прекурсоров.

Группой ученых [79] были синтезированы частицы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ кислотным **гидролизом** прекурсора TiCl_4 вместо алкоксидов титана. Фотокаталитическая активность полученного катализатора оценивали путем измерения процента удаления цианида и ионов металлов Cr(III), Co(II), Pb(II), эффективность деградации которых составила 90; 91,9; 98,6 %.

Формирование гетерогенных наноструктур осуществляется различными способами (методами) [80–87], среди которых особое место занимает **золь-гель технология**. Данный метод позволяет гибко регулировать условия проведения процесса синтеза, что дает возможность получать желаемые структурные характеристики, такие как однородность, размер частиц, их морфологию, размер и объем пор, и удельную площадь поверхности. Реологические свойства золь-гелей могут быть изменены в широких пределах, что означает возможность получения пленок, волокон, монолитов и других образований, а также регулирования структуры получаемых гелей [88].

С точки зрения коллоидной химии золь-гель процесс – это процесс перехода золя в гель за счет коагуляции, структурообразования,

концентрирования. В современном понимании термин золь-гель процесс (или золь-гель технология) обозначает комплекс процессов.

Золь-гель синтез наноразмерных структур основан на реакциях поликонденсации неорганических соединений и включает следующие стадии: 1) приготовление раствора (в качестве растворителей служат спирты разной природы (Alk)); 2) образование геля; 3) сушка; 4) термообработка [82].

Обычно исходными веществами служат алкоксиды металлов с общей формулой $M(OR)_n$ (где $M = Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W$, лантаниды и др., $R = Alk, Ar$), которые гидролизуются при добавлении воды; реакцию проводят в органических растворителях. Последующая полимеризация (конденсация) приводит к формированию геля.

В технологии получения фотокаталитического TiO_2 используют титансодержащие органические прекурсоры (тетрахлорид титана $TiCl_4$, тетрабутоксититан $Ti(OC_4H_9)_4$ – ТБТ, тетраизопропилат титана $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ – ТИОС, тетраизопропоксид титана $(Ti(i)OC_3H_7)_4$), и растворители (толуол, этанол, 2-пропанол, диэтиленгликоль, полиэтиленгликоль) [90–93]. Традиционно считается, что на структуру и морфологию получаемых частиц диоксида титана влияют: показатель pH реакционной смеси, регулирование которого осуществляется введением различных веществ (уксусная кислота, азотная кислота, гидроксид натрия), поверхностно-активные вещества; а также температура термообработки [94].

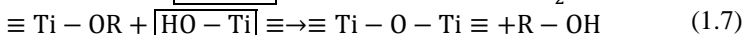
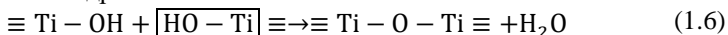
Общая схема получения фотокатализаторов золь-гель методом представлена на рис. 1.7.

Таким образом, золь-гель процесс проходит по схеме, удовлетворяющей следующим этапам:

1) алкоксиды титана состава $Ti-(OR)_4$ при контакте с водой вступают в реакцию гидролиза с образованием OH -групп:



2) когда количество воды недостаточно для полного гидролиза и конденсации, происходит межмолекулярная конденсация продуктов частичного гидролиза:



Помимо формирования поперечных связей «металл – кислород – металл», происходит выделение воды и спирта. Выделяющаяся в реакциях поликонденсации вода доступна для гидролиза, таким образом, получается цепь.



Рис. 1.7. Технологическая схема получения фотокатализаторов на основе TiO₂ золь-гель методом

Методом гидролиза тетрабутоксититана в смеси этанола и воды [95] получали золь и гель оксигидрата титана. Выявлено, что введение ацетилацетона при гидролизе тетрабутоксититана позволяет получить продукт в виде сферических частиц, причем с увеличением его концентрации наблюдается уменьшение размера наночастиц на стадии гидролиза.

Совместным гидролизом в среде паров воды без применения растворителей и кислотно-основных катализаторов был получен бинарный ксерогель TiO₂–SiO₂ [96], что позволяет управлять соотношением кремниевым и титановым компонентами, а также смешанной и индивидуальной фазой TiO₂.

В золь-гель методе в качестве исходного соединения титана используют органический эфир ортотитановой кислоты Ti(OR)₄, который гидролизуют в кислой среде, высушивая затем в суперкритических условиях [97].

С помощью золь-гель процесса синтезировали нанокристаллические нанокомпозиты TiO₂–SiO₂ с использованием алкоксидов титана и кремния в качестве прекурсоров [98]. Нанокристаллиты TiO₂, размер которых составляет 5 нм, были

однородно диспергированы в аморфной матрице SiO_2 .

Таким образом, изучение методов получения композиционных материалов, в качестве носителя (подложки) в которых применяется SiO_2 в том или ином состоянии, позволяет отметить, что золь-гель технология является наиболее эффективной и хорошо регулируемой. Морфология, размер, количество и модификация конечного продукта подвергаются контролю и управлению на всех стадиях проводимого синтеза. Также преимуществами золь-гель технологии, являются низкие температуры процессов и гомогенность на молекулярном уровне, что позволяет получать неорган-органические гибридные материалы с заданными свойствами, какими являются фотокаталитические композиционные материалы TiO_2 на кремнеземном носителе. Особое внимание следует уделить исходным веществам – титансодержащим прекурсорах, применяемым при синтезе новообразований, поскольку их характеристики влияют на особенности синтеза и конфигурацию получаемых композиционных материалов на кремнеземном носителе.

1.3. Органо-неорганические соединения титана как сырье для фотокаталитического композиционного материала

Производство фотокаталитических композиционных материалов золь-гель осаждением частиц диоксида титана на кремнеземный носитель предполагает применение титансодержащего прекурсора. Выбор прекурсора оказывает влияние на конечные свойства получаемого продукта, а именно размерность, морфологию частиц [99]. В связи с чем, следует рассмотреть линейку титансодержащих веществ, используемых в качестве предшественника при получении частиц диоксида титана для фотокаталитических реакций деградации загрязняющих веществ.

Из титанорганических соединений в настоящее время наибольший практический интерес представляют эфиры ортотитановой кислоты H_4TiO_4 и продукты гидролитической поликонденсации этих эфиров – полиалкилтитанаты.

Эфиры ортотитановой кислоты используются и в качестве катализаторов полимеризации непредельных соединений – как компоненты каталитической системы Циглера-Натта и непосредственно – для полимеризации α -олефинов, бутадиена, изопрена, стирола. Эфиры ортотитановой кислоты являются хорошими катализаторами и для реакций переэтерификации. Так, при проведении реакций переэтерификации эфиров карбоновых кислот спиртами или

другими эфирами может быть использован в качестве катализатора тетраизопрроксититан. Различные тетраалкокситаны можно также использовать в реакциях переэтерификации эфиров ортокремниевой кислоты спиртами, фенолами или эфирами карбоновых кислот [100].

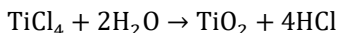
Многими исследователями изучались реакции тетрахлорида титана (TiCl_4) с алифатическими и ароматическими спиртами в присутствии или отсутствии основных нейтрализующих агентов, таких как натрий, аммиак, амины и алкоксиды натрия [101].

Тетрабутоксититан и полибутилтитанат используются как компоненты теплостойких красок. Так, применение полибутилтитаната позволяет увеличить коррозионную стойкость окрашенной стали в условиях высокой влажности. Наиболее подходящим для использования в теплостойких красках является продукт гидролиза тетрабутоксититана водой [153].

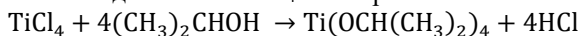
Для получения фотокаталитического композиционного материала необходимо получить частицы диоксида титана анатазной модификации с наименьшим размером частиц методом золь-гель синтеза.

Суть золь-гель метода сводится к гидролизу титансодержащего прекурсора, в роли которого выступают такие прекурсоры как: тетрахлорид титана TiCl_4 [102]; тетрабутоксититан $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ [103]; тетраизопропилат титана $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (ТИПТ) [104, 105] или тетраизопропоксид титана $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ [90, 106] (рис. 1.8), приводящему к образованию гидрогеля [107].

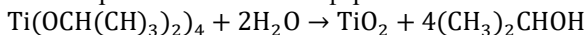
Тетрахлорид титана представляет собой прозрачную или слегка желтоватую жидкость, которую получают путем хлорирования титановой руды газообразным Cl_2 . Он чрезвычайно чувствителен к воде, а реакция очень экзотермична. При воздействии атмосферной влаги выделяется густой белый дым, представляющий собой смесь соляной кислоты и TiO_2 . Его реакция с водой может быть опасной из-за высококонцентрированной соляной кислоты, выделяющейся при реакции [108]:



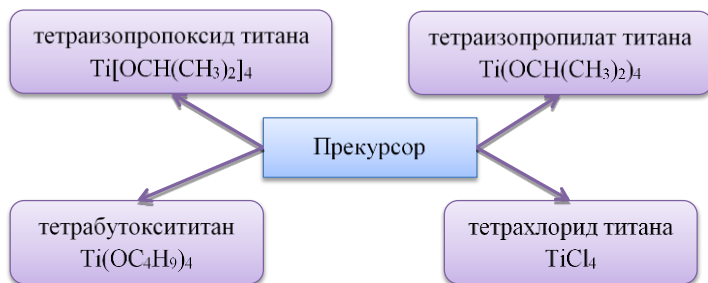
Тетраизопропоксид титана представляет собой алкоксид титана, полученный взаимодействием TiCl_4 с изопропанолом:



Это прозрачная слегка вязкая жидкость, которая начинает гидролизываться при контакте с атмосферной влагой:

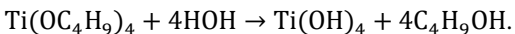


Он не так чувствителен к воде, как TiCl_4 , и поэтому с ним намного легче обращаться.

Рис. 1.8. Виды прекурсоров TiO_2

Тетраизопропилат титана используется в некоторых специальных процессах металлообработке, производстве строительных/отделочных материалов с особыми свойствами, в аналитической химии.

Тетрабутоксититан легко гидролизуетсся с образованием тетрагидроокиси титана, являющейся очень реакционноспособным соединением



Таким образом, при получении частиц диоксида титана в процессе золь-гель синтеза необходимо учитывать особенности титансодержащего прекурсора, выбор которого обуславливает условия проведения синтеза, введение тех или иных реактивов в реакционную смесь. Вид применяемого прекурсора оказывает влияние на морфологию частиц диоксида титана, что сказывается на их взаимодействии с кремнеземным компонентом, а также определяет фотокаталитическую активность композиционного материала.

1.4. Особенности взаимодействия в системе « TiO_2 – SiO_2 »

Использование кремнеземного материала как носителя позволяет увеличить эффективную поверхность и фотоактивность диоксида титана при деградации ацетальдегида [109]. Наличие на поверхности кремнезема участков адсорбции органического вещества способствует фотокаталитической активности $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ за счет увеличения реагентов и промежуточных продуктов реакции вблизи TiO_2 .

Большое количество работ направлены на исследование взаимодействия частиц TiO_2 и SiO_2 , где в качестве прекурсора диоксида кремния выступают такие кремнийорганические вещества: тетраэтоксисилан (ТЭОС) [110–121], тетраметоксисилан (ТМС) [122,

123], а также тетраэтилсилан [124].

Ученые [125] применяют в качестве основного источника SiO_2 коммерческий прекурсор этоксисилан TES40 (Alfa Aesar; Wacker Chemie AG) [126, 127]. Кроме того, используют порошок кремнезема – CAPiACT [128], а также пирогенный диоксид кремния [129], получаемый пламенным гидролизом четыреххлористого кремния (SiCl_4) высокой чистоты производства AEROSIL® 200 [130]. Применение находит диоксид кремния в форме силикагеля [131].

Учеными из Томского государственного университета [132] были проведены исследования влияния носителя TiO_2 на фотокаталитическую активность при разложении органических соединений в водных растворах. Выявлено, что применение в качестве носителя аэрогеля SiO_2 обеспечивает включение TiO_2 в его структуру путем образования связей Ti-O-Si .

Группой исследователей польского и немецкого технологических университетов были проведены исследования по осаждению диоксида титана анатазной модификации на поверхность полученного золь-гель методом мезопористого диоксида кремния SiO_2 (рис. 1.9).

Особенность пористой поверхности на наносферах SiO_2 делает процесс нанесения покрытий более эффективным из-за наличия каналов в мезопористой оболочке, которые отсутствуют в твердых наносферах кремния. Таким образом, происходит закрепление частиц TiO_2 в поровом пространстве SiO_2 , что подтверждается результатами адсорбционно-десорбционных исследований, просвечивающей микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

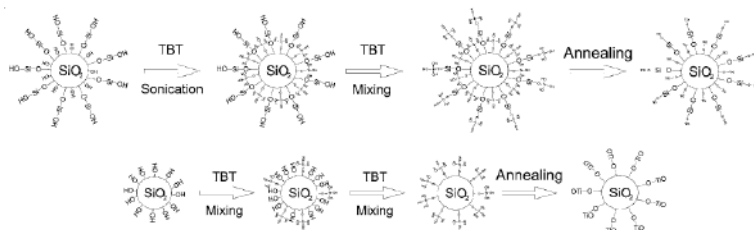


Рис. 1.9. Образование титанового покрытия на мезопористом кремнеземе ($\text{m-SiO}_2/\text{TiO}_2$) [133]

В работе под руководством С. Ламы основное внимание уделяется поверхностным свойствам бинарных дисперсий наночастиц, а именно титана (TiO_2) и аморфного кремнезема (SiO_2), связанных с короткоцепочечным ионным поверхностно-активным веществом, которое играет роль модификации их амфифильности, индуцируя

сегрегацию комплексов частицы – поверхностно-активное вещество на границе раздела фаз [134].

Ученые из Таиланда [135] провели работу по исследованию характеристик и фотокаталитической активности титано-кремнеземного фотокатализатора. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал присутствие в композитном материале $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ только анатазной модификации диоксида титана, а в лабораторном TiO_2 – трех фаз (анатаз, рутил, брукит). Полученные результаты указывают на то, что добавление SiO_2 повышает термостойкость кристаллов TiO_2 , предотвращая тем самым фазовый переход анатаза в рутил [136].

В качестве носителя фотокаталитического активного вещества с высоким содержанием SiO_2 рядом авторов используется природный материал – диатомит провинции Дзилинь [137–144], Китай.

Внесение в компонентный состав реакционной смеси веществ различной природы, например, кислоты H_3PO_4 , которая активирует носитель SiO_2 , позволяет получить больше активных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ на граничном пространстве между TiO_2 и SiO_2 . Кроме того, оставшийся после термообработки фосфор, введенный с кислотой, сдерживает рост кристаллов TiO_2 , что тем самым способствует образованию термостабильных мезопор (15–20 мкм) в зернистых пространствах, и приводит к повышению эффективности массопереноса и улучшению фотокаталитической активности системы « TiO_2 – диатомита» [145].

Исследователями [146] наблюдается смещение пикового значения энергии связи Ti в зависимости от состояния, в котором он находится: чистом или на поверхности диатомита, с 485,2 до 459,4 эВ, что может быть связано с действием электроотрицательного Si и образованием связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ на границе раздела наночастиц TiO_2 и диатомита (рис. 1.10).

В результате совместной работы научных школ Китая и Австралии [143] были получены гибридные композиты TiO_2 /диатомит. После осаждения золь-гель методом буюксида титана (IV) на поверхности диатомита наблюдаются небольшие наночастицы TiO_2 , количество и размер которых возрастает с увеличением прекурсора в системе. Установлено, что фотокаталитическая деструкция родамина В на гибридном катализаторе TiO_2 /диатомит в водной суспензии протекает по кинетике псевдо-первого порядка в соответствии с моделью Ленгмюра–Хиншельвуда. Кроме того, диатомовая подложка не только препятствует агломерации частиц TiO_2 и фазовому превращению из анатаза в рутил, но и позволила легко отделять этот гибридный катализатор после обработки. Предложенный способ получения иммобилизованного фотокатализатора

TiO_2 позволяет предотвратить блокирование пористой структуры диатомита агрегатами TiO_2 .

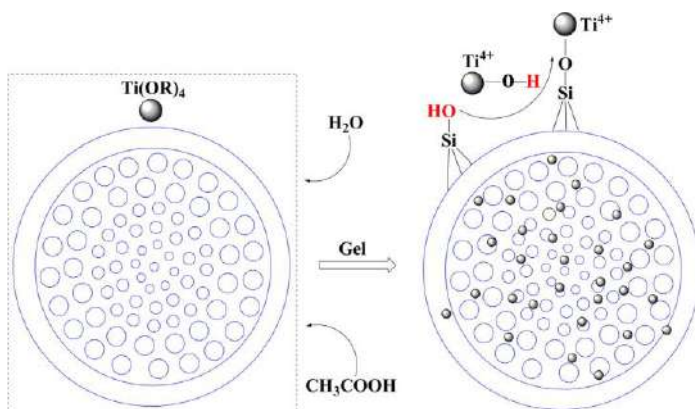


Рис. 1.10. Схема закрепления Ti^{4+} на поверхности диатомита [145]

Покрyтия на подложке из поликарбоната, полученные из 7 об. % SiO_2 в TiO_2 , показали гладкую, без трещин морфологию поверхности и низкую шероховатость поверхности по сравнению с покpытиями, полученными из более высокого об. % SiO_2 в TiO_2 [146]. Капля воды на этом покpытии приобретает контактный угол менее 10° после УФ облучения в течение 30 мин. Все покpытия, полученные из различных составов SiO_2 (7–20 об. %) в TiO_2 , показали высокую прозрачность в видимом диапазоне. Покpытие TiO_2 – SiO_2 , полученное с 7 об. % SiO_2 в TiO_2 , показало шероховатость поверхности 67 нм, в то время как шероховатость поверхности резко возрастает до 98, 191 и 287 нм для покpытия, полученного из 10, 15 и 20 об. % SiO_2 в TiO_2 , соответственно.

Нанокристаллические частицы TiO_2 , диспергированные в SiO_2 , получены золь-гель методом с использованием в качестве прекурсоров алкоксидов титана и кремния. Нанокмпозитные тонкие пленки формировались на стеклянных подложках методом дип-покpытия и подвергались термообработке при температурах до 500°C в течение 1 ч. Размер нанокристаллических частиц TiO_2 анатазной модификации в растворе TiO_2 – SiO_2 колебался от 5 до 8 нм. По мере увеличения содержания SiO_2 фаза анатаза имела тенденцию стабилизироваться до более высокой температуры. Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали наличие сферических частиц TiO_2 , диспергированных в дискообразной стеклообразной матрице. Тонкая пленка TiO_2 – SiO_2 показала фотокаталитическое разложение раствора

метиленового синего 95 % и угол контакта 10° . Отмечается, что наблюдаемые результаты показывали большие значения деградации метиленового синего и меньший угол контакта поверхности $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с каплей воды с увеличением фазы анатаза в системе [147].

Исходя из результатов исследований композиционных материалов учеными различных стран, выявлено, что введение фотокаталитического агента в состав матрицы SiO_2 положительно влияет на свойства диоксида титана, увеличивая термостойкость кристаллитов TiO_2 при фазовом переходе анатаза в рутил [148, 149]. Получаемый материал характеризуется повышенными фотокаталитическими свойствами в области деградации загрязняющих веществ и увеличенной степенью гидрофильности поверхности, что облегчает процесс удаления продуктов разложения с поверхности композита водой. Таким образом, улучшенные параметры фотокаталитического агента, связанного с кремнеземной подложкой, определяют широкий спектр практического применения композиционного материала, однако следует рассмотреть особенности внесения его в состав различных изделий.

1.5. Области применения анатаз-кремнеземных композиционных материалов

Анатаз-кремнеземные композиционные материалы применимы во многих сферах промышленности (текстильная, стекольная, лакокрасочная, промышленности строительных материалов, приборостроение и др.) для производства таких материалов, как:

- защитные ткани и одежда;
- антизапотевающие и противотуманные стекла;
- лакокрасочные составы;
- сухие строительные смеси, строительные изделия на основе керамики и цемента, отделочные и кровельные материалы, дорожно-строительные материалы;
- фильтровальное оборудование.

Системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ применяют в *стекольном производстве* [150], в частности ученые [151] предложили нанесение пленок $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ золь-гель методом на лобовые стекла автомобилей для самоочищения и фотокаталитического разложения загрязнений. В результате проведенных исследований были получены пленки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, обожженные при температурах $500\text{--}700^\circ\text{C}$, с достигаемым углом смачивания менее 10° .

В работе [152] предложены возможности применения оптически

прозрачных, супергидрофильных, противотуманных (или антизапотевающих) покрытий, созданных на основе диоксида титана и кремнезема. Установлено, что кажущийся угол контакта прозрачных поверхностей с водой варьируется от 65° до 4° в зависимости от содержания кремнезема, типа полимера и технологии производства. Проведенные исследования показали сохранение таких свойств, как супергидрофильность и антизапотевание поверхности (с углом контакта порядка 4° и 15° соответственно), что позволяет применять данный материал при производстве стекол различного назначения (стекла для автомобилей, очков, зеркала ванных комнат).

Исследователями китайской Школы материаловедения и инженерии были получены золь-гель методом композитные пленки $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ на стеклянных подложках для самоочищающихся поверхностей. Рентгеноструктурный анализ композитных пленок $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ выявил наличие только анатазной фазы. Добавление SiO_2 в TiO_2 может эффективно подавлять превращение титана из фазы анатаза в фазу рутила. Обработанные пленки с температурой 500°C показали лучшие оптические и самоочищающиеся свойства по сравнению с 400 и 450°C . Оптимальный материал для более высокой самоочищающей способности в композитных пленках $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ с одним слоем $0,3$ моль/л SiO_2 прокаливается при 500°C , из которых угол контакта воды был менее 3° [153].

Учеными КНИТУ совместно с исследователями лаборатории ОАО «КазХимНИИ» предложен фильтрующе-сорбирующий материал на основе титан-силикатного комплекса для изготовления специальной **защитной одежды**, для обеспечения жизнедеятельности человека в условиях замкнутых систем, для создания микроклимата в хранилищах и складских помещениях [154]. Работа исследователей Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН посвящена разработке «умного текстиля», обладающего высокой фотокаталитической активностью в реакциях деструкции органических соединений [155].

Производители **лакокрасочных материалов** уделяют внимание введению диоксида титана анатазной модификации в состав силиконовых красок, тем самым придавая им свойства самоочищающихся покрытий за счет действия на отвержденных покрытиях окислительно-восстановительных реакций [149].

Полые стеклянные микросферы, состав которых представлен 70–80 % SiO_2 , покрытые фотокаталитически активной фазой TiO_2 , были введены в состав алкидных красок [156]. Было выявлено, микросферы улучшают долговечность пленок краски и предотвращают иммобилизацию микроорганизмов на поверхности.

В работе [157] индонезийские исследователи вводили в матрицу акриловой краски золи $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$. Изучение размеров получаемых кристаллитов показал, что добавление кремнезема предотвращает рост зерна TiO_2 , а также увеличивает адсорбцию молекул красителя на нанокompозите в сравнении с исходными частицами TiO_2 , тем самым увеличивая фотокаталитическую активность.

В качестве компонента, придающего особые свойства изделиям, анатаз-кремнеземный композит используется в сфере **строительных материалов**.

Исследователями из Японии [146] рассмотрены свойства оптически прозрачных супергидрофильных фотокаталитических покрытий $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ на подложке из поликарбоната. Однородные, без трещин покрытия, полученные из 7 об. % SiO_2 в TiO_2 , показали более высокую оптическую передачу в видимом диапазоне, высокий уровень супергидрофильности и устойчивости к царапинам. Такие покрытия применяют на облегченных поликарбонатах в производстве окон и дверей.

Использование строительных материалов на цементной основе в качестве матрицы для нанофотокатализаторов является важной разработкой для широкомасштабного применения фотокаталитических технологий.

В работе [158] исследована гидрофильность и самоочищающаяся способность нанопокpытия TiO_2 , нанесенного на подложку, в качестве которого применяется обожженный глиняный кирпич. Экспериментальные данные показали стабильность полученной подложки, что может быть связано с устойчивым сцеплением TiO_2 с силикатным основанием, что положительно влияет на применение такого вида поверхности. Также положительный эффект от совместной работы SiO_2 и TiO_2 из-за улучшенной адгезии покрытий на поверхности бетонных изделий подтверждается в работе испанских исследователей [159].

Группа ученых во главе с Лукутцовой Н.П. [53, 160] применяют суспензии диоксида титана анатазной модификации, полученные ультразвуковым диспергированием в водной среде, в качестве добавки для отделочных строительных материалов, как в составе окрасочных материалов, так и в виде самостоятельного покрытия.

Группой ученых во главе с М. Фаралдос были получены гидрофобные бетонные покрытия для борьбы с загрязнением воздуха [161]. На бетонные образцы методом погружения и распыления нанесены золи $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ с целью придания им фотокаталитических свойств. Все покрытия независимо от способа нанесения и толщины

(200, 500 и 1000 нм) показали высокую конверсию оксида азота (NO) ($\approx 90\%$) и обесцвечивание метиленового синего красителя на бетонной поверхности.

Исследователями были изучены цементные плиты (фиброцементный сайдинг Eternit) с модифицированным поверхностным слоем покрытием $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, которые придали им самоочищающиеся свойства. В статье рассмотрены параметры состава покрытия $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ в зависимости от концентрации и соотношения компонентов, а также времени и температуры, необходимых коллоидной сетке для получения эффекта самоочищения. Наблюдалось повторяющееся обесцвечивание природных пигментов на пластинах $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Eternit}$, свидетельствующее о стабильной работе покрытия $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Низкая температура нанесения слоев $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ на подложку определяет ее потенциальное использование на материалах с низкой термостойкостью (пластмассах) и полимерных пленках [162].

Основными задачами, на решение которых направлено проводимое в МГСУ исследование, является разработка состава фотокаталитического дорожного бетона и создание рекомендаций по применению данного материала на территории России [163].

Исходя из анализа результатов, представленных отечественными и зарубежными учеными, следует, что применение носителей преимущественно с кремнеземным составом значительно увеличивает свойства диоксида титана. Введение кремнеземного компонента позволяет расширить область применения фотокаталитического материала, вследствие наличия на поверхности композита центров SiO_2 , способствующих его закреплению в структуре материала, снизить его расход. Широкий спектр областей использования анатаз-кремнеземных материалов и ряд нерешенных либо требующих совершенствования технологических вопросов по их производству и применению в составе тех или иных видов конечных изделий, диктует необходимость повышения эффективности существующих и разработки новых видов технологических решений по производству фотокаталитических композиционных материалов с учетом специфики потенциальных областей использования.

2. РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Методы и подходы для создания и изучения композиционных материалов

Процесс придания самоочищающихся свойств за счет деградации органических загрязнителей различным материалам путем формирования фотокаталитически активной поверхности представляет собой большой интерес. Существующие фотокатализаторы, представленные диоксидом титана анатазной модификации, ограничены в использовании за счет инертности поверхности взаимодействия с матрицей материала. Для формирования на основе титансодержащего прекурсора золя с высоким содержанием наноразмерной фракции TiO_2 , его равномерного распределения и физико-химического закрепления на поверхности кремнеземного носителя, с последующей кристаллизацией в анатазную модификацию, в данной работе было предложено использование в качестве дисперсионной среды – спирта, в качестве стабилизатора размера частиц – неионогенного ПАВ, а в качестве носителя – кремнеземных компонентов природного и техногенного генезиса. Это и явилось *научной гипотезой* данного исследования.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы на основании анализа известного опыта отечественных и зарубежных ученых в области разработки и исследования фотокаталитических анатаз-кремнеземных композиционных материалов разработан дизайн экспериментального исследования, представляющий собой методологическую основу данной работы. Такой научный метод позволяет структурировать поставленные в работе задачи и представить их в виде декомпозиции, состоящей из четырех основных этапов взаимосвязанных друг с другом (рис. 2.1).

На *I этапе* исследования будет проведен анализ кремнеземных сырьевых материалов различного генезиса как носителей фотокаталитического композиционного материала (ФКМ), в качестве которых рассмотрены диатомит, опока и микрокремнезем.

Для этого будут изучены физико-механические свойства; химический и фазовый (количество кристаллического и аморфного вещества) составы; микроструктурные особенности; коллоидно-химические (адсорбционно-поверхностные) свойства сырьевых компонентов.

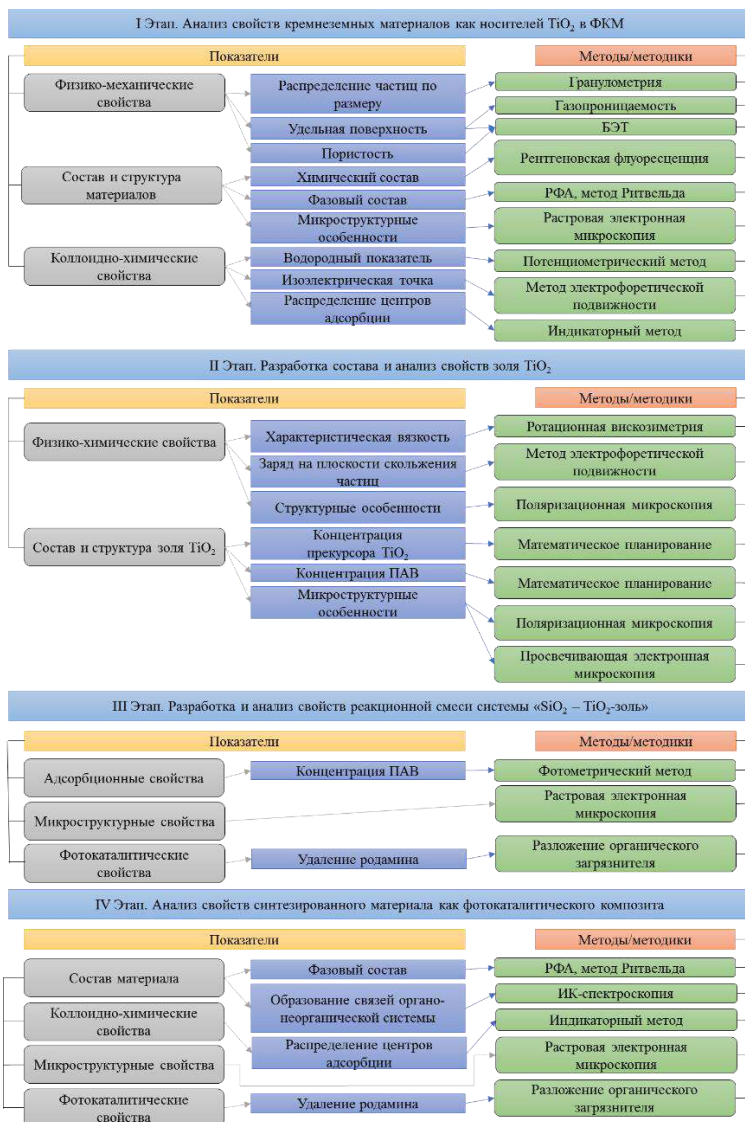


Рис. 2.1. Декомпозиция дизайна исследования

Метод лазерной дифракции позволит определить распределение частиц кремнеземных носителей по размеру и характеризует их модальность, что влияет на способность диоксида титана

взаимодействовать с поверхностью кремнеземного сырья. Низкая дисперсность исследуемых материалов может снизить показатель фотокаталитического разложения загрязнителей за счет высокой их адсорбции в кремнеземный носитель, а также низкой концентрации осажденных частиц диоксида титана на поверхности носителя. В то же время использование высокодисперсного кремнеземного компонента в системе « $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ » может привести к перерасходу титанового прекурсора в процессе осаждения частиц диоксида титана из реакционной смеси.

При выборе кремнеземного компонента (в случае использования готового торгового продукта) либо получении путем измельчения из природного минерального сырья для оценки влияния размера кремнеземных частиц на эффективность осаждения на их поверхности фотокаталитического материала, будет определена удельная поверхность, которая оценивается по двум методикам – метод газопроницаемости и метод БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера).

Определение пористости материала при помощи метода БЭТ, основанного на методе полимолекулярной адсорбции газа, позволит изучить распределение пор по размеру, на основании чего проводится изучение механизма и сопоставление эффективности осаждения диоксида титана на поверхности обрабатываемой подложки, исходя из диаметра частиц золя TiO_2 .

Исследование химического состава кремнеземных носителей методом рентгеновской флуоресценции позволит установить количество SiO_2 в исследуемом сырье. Максимальное содержание кремнезема в составе носителя указывает на возможность взаимодействия исследуемого сырья с диоксидом титана посредством формирования связей органо-минеральной системы, за счет чего будет происходить закрепление TiO_2 на поверхности обрабатываемого материала.

Также для выбора наиболее эффективного кремнеземного сырья для осаждения на его поверхности TiO_2 необходимым является изучение минерального и фазового состава носителей. Как известно, при идентичном химическом составе, возможен различный минеральный, что приведет к различной адсорбции анатаза на кремнеземном сырье. Определение степени аморфизованности при помощи метода Ритвельда позволит установить количество рентгеноаморфного вещества в составе сырья, увеличение содержания которого неизбежно приведет к повышению адсорбции диоксида титана на поверхности кремнезема.

Следующим сегментом проектируемого эксперимента является

исследование коллоидно-химических свойств используемого в работе кремнеземного сырья. Для этого будет изучено распределение центров адсорбции и их концентрацию на поверхности носителей с целью выявления материалов, проявляющих наибольшее химическое взаимодействие с диоксидом титана.

Определение заряда на поверхности частиц кремнеземного сырья различного происхождения методом электрофоретической подвижности, т.е. через скорость движения заряженных частиц в высокочастотном переменном электрическом поле [164], позволит выявить точку нулевого заряда частиц кремнеземного носителя (изоэлектрическую точку). Смещение pH водо-минерального раствора в щелочную либо в кислую среду путем введения соответствующих веществ, позволит найти изоэлектрическую точку, характеризующую способность частиц кремнезема к слипанию, и тем самым определить наиболее рациональные параметры системы « $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ -золь».

Изучение микроструктурных особенностей рассматриваемого сырья при помощи метода растровой электронной микроскопии, позволит провести корреляцию между морфологией частиц и их поверхности, и степенью связывания фотокаталитического компонента с их поверхностью. Ввиду различного генезиса исследуемых кремнеземных компонентов, материал имеет различную микроструктуру, которая может влиять как на механическое, так и на химическое закрепление фотокаталитического агента, что также повлияет на эффективность осаждение анатаза на поверхности кремнезема и соответственно на прочность формируемых при этом связей органо-неорганической системы.

II этап работы посвящен подбору компонентов, разработке состава золя диоксида титана и оценке его свойств. Для этого будут изучены физико-механические и физико-химические свойства золя, которые позволят установить влияние вида водно-спиртового растворителя на морфологию и структуру пленок, а также структуру золя при различных концентрациях органо-неорганического прекурсора. В качестве прекурсора TiO_2 в работе будет рассмотрен тетрабутоксититан $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$; в качестве растворителей – спирты с различной молярной массой – этиловый, изопропиловый, бутиловый.

Изучение таких физико-механических свойств как характеристическая вязкость при помощи методов ротационной вискозиметрии позволит определить необходимые концентрации компонентов золя диоксида титана.

Также на втором этапе сегментированного эксперимента планируется изучение некоторых физико-химических свойства золя

диоксида титана, которые позволят определить его рациональный состав, имеющий наибольшее сродство с кремнеземным компонентом. Так, в рамках исследования будет определен заряд на плоскости скольжения получаемых частиц TiO_2 в золе методом электрофоретической подвижности.

Особенности структурообразования пленок диоксида титана, формирующихся в результате высыхания золя, будут исследоваться с использованием поляризационной микроскопии. Анализ полученных снимков позволит установить влияние природы растворителя и концентрации в нем органо-неорганического титанового прекурсора на морфологию отвержденных пленок, и, соответственно, рекомендовать к использованию вид и концентрацию растворителя для обеспечения наилучшего осаждения диоксида титана на кремнеземной подложке.

Для получения фотокаталитического композиционного материала на основе кремнеземного сырья будет выполнен подбор рационального состава реакционной смеси методом математического планирования. Для этого выходным параметром будет показатель размерности частиц диоксида титана. В качестве факторов варьирования используются уровни ГЛБ и концентрации ПАВ и их смесей. На основании экспериментальных данных будут получены уравнения регрессии, при помощи которых будут построены номограммы зависимостей показателя среднего размера частиц диоксида титана от уровня и концентрации ГЛБ ПАВ и их смесей в составе золя диоксида титана.

Особенности структурообразования частиц диоксида титана из реакционной среды в объеме золя исследуются с помощью поляризационной и просвечивающей электронной микроскопии. Результаты, полученные с помощью данных методов исследования, позволят выявить дисперсность и морфологию новообразований в составе золя в зависимости от компонентного состава реакционной системы. На основании проведенных исследований будет определен состав реакционной смеси золя диоксида титана, позволяющего синтезировать сверхмалые частицы для дальнейшего их осаждения на кремнеземный носитель для получения фотокаталитически активного композиционного материала.

На **III этапе** работы с целью выявления особенностей закрепления диоксида титана на поверхности кремнеземного сырья будут изучены коллоидно-химические свойства реакционной смеси системы « SiO_2 – TiO_2 -золь».

Фотометрическим методом будет проведена оценка количества диоксида титана, осажденного на поверхность кремнеземного носителя. На основании оптической плотности рабочих растворов –

определена массовая доля титана в составе исследуемых фотокаталитических композиционных материалов.

Исследование микроструктурных особенностей получаемых композиционных материалов даст возможность оценить морфологию и равномерность распределения осажденных новообразований диоксида титана на поверхности кремнеземного компонента, что позволит дополнительно показать эффективность установленной концентрации кремнеземного носителя, вводимого в систему « $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--золь}$ ».

На основании результатов деградации органического загрязнителя с поверхности композиционного материала с различным содержанием кремнеземного компонента можно оценить фотокаталитические свойства получаемых композитов.

IV этап диссертационной работы построен на изучении свойств композиционных материалов, анализ которых позволит определить рациональный состав органо-неорганической системы, при котором материал проявляет наибольшую активность в реакции деградации загрязняющего вещества. По совокупности показателей физико-химических особенностей композиционного материала будет определен характер закрепления диоксида титана на поверхности кремнеземного носителя.

Исследование минерального состава методом Ритвельда по данным рентгенофазового анализа позволит идентифицировать модификационные особенности составляющих композиционного материала, которые определяют его фотокаталитические способности.

С помощью метода инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) будут установлены особенности взаимодействия реакционной смеси титана с кремнеземным носителем, определено наличие связей между неорганическими веществами в составе композиционного материала.

На основании результатов, полученных индикаторным методом, будет проведен анализ кислотно-основных центров композиционных анатаз-кремнеземных материалов и проанализировано изменение активности центров адсорбции относительно сырьевых кремнеземных материалов с целью установления протонно-акцепторного характера поверхности синтезированных веществ.

С помощью растровой электронной микроскопии будет проведена оценка особенности распределения частиц диоксида титана на поверхности кремнеземного носителя в составе композиционного материала, а также характер морфологии новообразований. Ввиду различной генетической принадлежности сырьевых компонентов системы « $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ » в зависимости от их характеристик осаждение и

закрепление частиц диоксида титана на поверхности кремнеземного носителя будут иметь отличия.

На основании совокупности изученных физико-химических характеристик сырьевых и полученных в результате синтеза материалов, а также оценки характера изменения поверхностных свойств полученных композитов, будет проведено ранжирование изученных видов кремнеземных носителей по эффективности применения в составе фотокаталитического композиционного материала.

Поскольку фотокаталитическим является материал, обладающий способностью разлагать различного рода загрязнения путем осуществления окислительно-восстановительных реакций под действием ультрафиолетового излучения, синтезированные композиционные материалы характеризуются разложением органического загрязнителя. По методике разложения органического загрязнителя родамина В (согласно итальянскому стандарту UNI 11259 «Определение фотокаталитической активности гидравлических вяжущих – родамин тест» [161]) будет проведена сравнительная оценка степени обесцвечивания органического красителя, нанесенного на разработанный композиционный материал, после действия ультрафиолетового облучения, что покажет эффективность композиционного материала как фотокатализатора.

Таким образом, разработанный дизайн сегментированного эксперимента, являясь алгоритмом выполнения научно-исследовательской работы, позволяет прогнозировать свойства композиционного материала, полученного путем осаждения частиц диоксида титана из золя на кремнеземный носитель, в качестве которого используются материалы различной генетической принадлежности. При этом декомпозиция сегментированного эксперимента представлена следующими этапами: анализ свойств кремнеземных материалов как носителей TiO_2 в ФКМ; разработка состава и анализ свойств золя TiO_2 ; разработка и анализ свойств реакционной системы « SiO_2 – TiO_2 -золь»; анализ свойств синтезированного материала как фотокаталитического композита.

2.2. Состав кремнеземного сырья различного генезиса как компонента фотокаталитического композиционного материала

Структуры с развитой поверхностью и высокой пористостью, обеспечивающие большую площадь контакта фотокатализатора с

очищаемой средой, демонстрируют наилучшие результаты в отношении применения TiO_2 в качестве фотокатализатора. В связи с чем, предпочтительным является выбор пористой подложки, способной выполнять как фиксирующую, так и структурирующую функции по отношению к пленкам диоксида титана [83].

Как показывает анализ результатов научных исследований, полученных как зарубежными, так и отечественными учеными, источником SiO_2 для композиционного материала в большинстве случаев выступает сырье преимущественно кремнеземного состава, что обусловлено его основными характеристиками, такими как высокая удельная поверхность, пористость, а также активная кислотно-основная поверхность. Выбор и оценка компонентов кремнеземного состава различной генетической принадлежности нацелены на увеличение активности процесса гетерогенного фотокатализа, и, следовательно, эффективности самоочищения поверхности строительного композита, за счет ряда факторов: увеличение поверхности взаимодействия «загрязнитель – фотокатализатор», достижение равномерного распределения и закрепления фотокаталитического компонента на поверхности строительных материалов.

С учетом вышеуказанных требований произведен выбор кремнеземного сырья различного генетического типа для использования в качестве носителя фотокатализатора, проведена комплексная оценка его характеристик, на основе чего осуществлено ранжирование по эффективности использования в составе композиционного материала «фотокатализатор – носитель» для последующего применения в составе самоочищающихся композиционных строительных материалов.

В качестве носителя фотокатализатора для повышения стабильности полупроводникового материала и активной поверхности фотокаталитического композиционного материала исследовались материалы различного генезиса: природные – осадочная органогенно-хемогенная порода – опока Алексеевского месторождения (Респ. Мордовия); осадочная органогенная порода – диатомит Инзенского месторождения (Ульяновская обл.); техногенный пирогенный отход производства – микрокремнезем ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (г. Липецк). Микрокремнезем (силикатная пыль, микросилика, *silica fume*) – представляет собой ультрадисперсный материал, состоящий из частиц сферической формы, получаемый в процессе газоочистки технологических печей при производстве кремния и ферросилиция.

На первом этапе исследования проведено определение химического и минерального состава выбранного кремнеземного сырья с целью установления содержания SiO_2 , полиморфных модификаций кремнезема в составе выбранных сырьевых материалов, а также степень аморфизации вещества [165].

По данным химического анализа кремнеземных сырьевых материалов (табл. 2.1), выбранных в качестве потенциального носителя фотокаталитического агента, проведенного с помощью рентгеновского спектрометра ARL9900 методом рентгеновской флуоресценции (XRF), с учетом потерь при прокаливании, установлено, что содержание SiO_2 в составе сырьевых материалов природного и техногенного происхождения различно, но достаточно высоко, и колеблется в пределах от 73,46 % (опока) до 93,09 % (микрокремнезем).

Таблица 2.1

Химический состав кремнеземных материалов

№ п/ п	Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %								
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO +CaO	K_2O + Na_2O	SO_3	TiO_2	P_2O_5	п.п.п.
1.	Диатомит	86,81	5,91	2,67	2,76	1,46	0,01	0,28	0,04	0,06
2.	Опока	73,46	13,26	4,32	6,01	1,90	0,09	0,67	0,06	0,23
3.	Микро- кремнезем	93,09	0,43	4,00	0,78	0,54	0,07	0,01	0,07	1,01

Содержание оксида кремния более 70 мас. % позволяет использовать сырьевой компонент в качестве источника при синтезе композиционного материала с целью создания устойчивых связей. Тем не менее, необходимо провести сравнительную оценку активности поверхности вещества по количеству и виду фаз на основании данных, полученных с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL 9900 WorkStation.

Расчет дифракционных профилей и их идентификация проводился с помощью полнопрофильного количественного анализа по методу Ритвельда (рис. 2.2), что позволило оценить минеральный состав, а также количество рентгеноаморфного вещества, что является одним из критериев оценки сырья, как активного промотора фотокатализатора.

Исходя из полученных данных минерального состава исследуемых кремнеземных материалов природного и техногенного происхождения следует отметить, что значительная часть сырьевых компонентов представлена рентгеноаморфной фазой, составляющей от 32,4 до

96,7 % (табл. 2.2) а также скрытокристаллическими низкотемпературными модификациями кварца: α -кристобалитом и α -тридимитом. Наличие диффузного гало на рентгенограмме микрокремнезема свидетельствует о присутствии в образце аморфной фазы, на фоне которой видны малоинтенсивные пики кристаллической фазы, которую не удалось идентифицировать.

Таблица 2.2

Минеральный состав кремнеземных материалов

Составляющие	Диатомит	Опока
Рентгеноаморфная фаза	42,9	32,4
α -кварц	9,4	17,4
Кристобалит	40,6	31,7
Тридимит	4,2	14,6
Иллит	2,4	3,4
Альбит	0,5	0,5

Аморфное состояние материала служит положительной качественной характеристикой, поскольку носителю необходимо иметь высоко дефектную поверхность, способствующую закреплению частиц диоксида титана с образованием связей Ti–O–Si, что, в свою очередь, приводит к упрочнению системы «фотокатализатор – носитель».

Для дальнейшей оценки возможности применения опоки в качестве носителя фотокатализатора ввиду ее нахождения в виде агрегатов размерами 3–7 см предусмотрено измельчение с помощью планетарной мельницы в течение 15 мин.

Оценка зернового состава кремнеземного сырья осуществлялась с помощью лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц FRITSCH Analysette 22 NanoTec plus, который позволяет осуществить анализ дисперсных материалов в диапазоне измерений 0,01–2000 мкм.

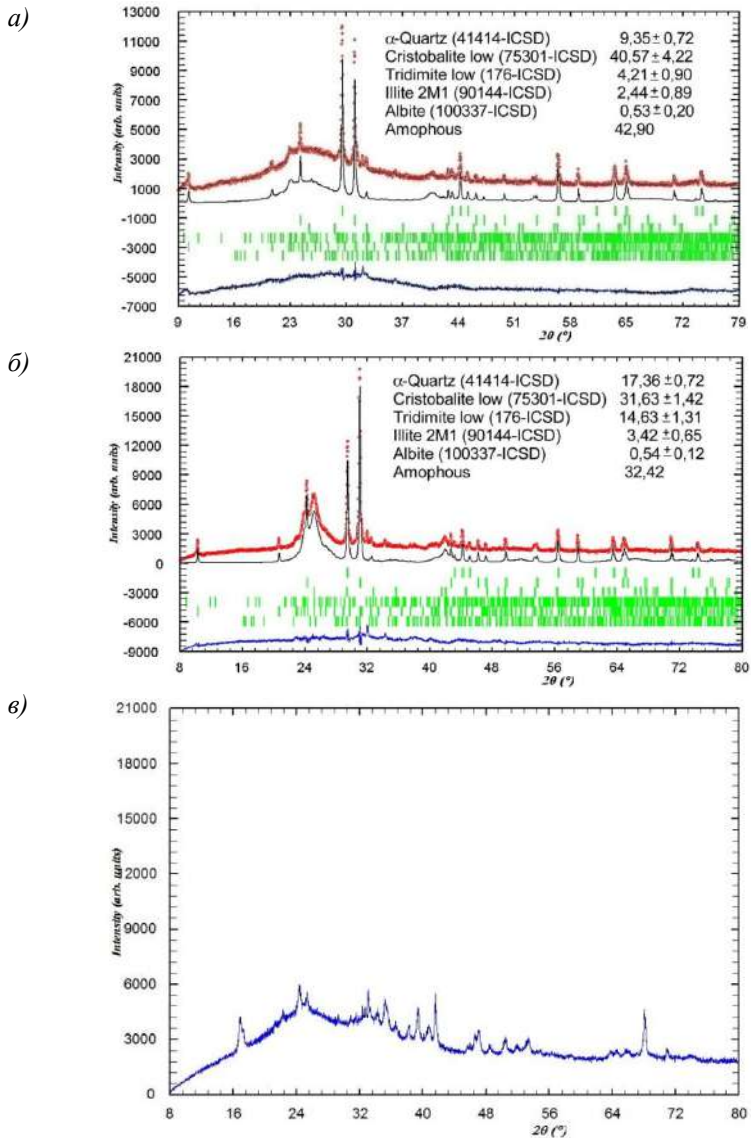


Рис. 2.2. Дифракционные спектры кремнеземных материалов различного вида: а – диатомит, б – опока, в – микрокремнезем

По данным проведенного гранулометрического анализа

порошкообразных материалов получены дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц по размерам (рис. 2.3 и 2.4 соответственно).

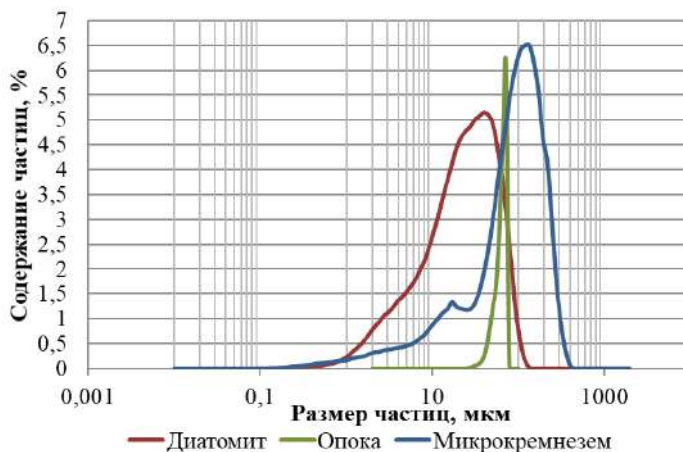


Рис. 2.3. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам кремнеземных материалов различного вида

Согласно полученным данным (рис. 2.3), все материалы являются полидисперсными, присутствуют частицы с размерами от 0,15 до 120 мкм (у природного сырья) и до 400 мкм (у техногенного сырья).

Оценка дифференциальных кривых распределения частиц по размерам показала, что рассматриваемые кремнеземные материалы обладают преимущественно мономодальным распределением частиц. Наибольшую крупность частиц имеет техногенный материал.

Исходя из гранулометрического состава, кремнеземные материалы по степени возрастания крупности частиц можно ранжировать в следующей последовательности: диатомит (0,1–100 мкм, пик 40 мкм), опока (50–97 мкм, пик 45 мкм), микрокремнезем (0,2–105 мкм, пик 120 мкм).

Небольшая разница интегральных кривых распределения частиц кремнеземных компонентов отражает разброс по величине размеров частиц (рис. 2.4). Наблюдается смещение кривой в сторону меньших размеров в зависимости от происхождения кремнеземного материала таким образом, что принадлежность к природному генезису показывает более дисперсные значения по сравнению с техногенным, что связано с механоактивацией и получением частиц с устойчивым распределением

частиц по размеру. Наличие у микрокремнезема частиц с большим диаметром объясняется условиями получения микрокремнезема. В процессе газоочистки технологических печей при производстве кремнийсодержащих сплавов, происходит коагуляция и слипание частиц в агломераты, что в итоге повышает их крупность.

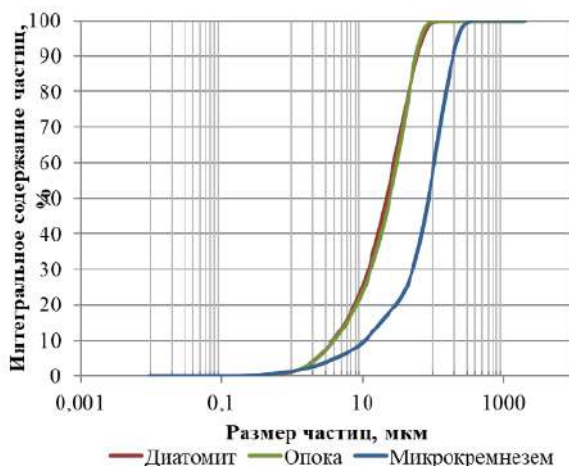


Рис. 2.4. Интегральные кривые распределения частиц по размерам кремнеземных материалов различного вида

Оценка дисперсности порошкообразных материалов также проводилась путем сравнения значений удельной поверхности, которая характеризует степень развитости поверхности. Определение величин удельной поверхности осуществлялось двумя способами (рис. 2.5): с помощью прибора ПСХ-12 (СП) по газопроницаемости пористого образца воздухом; с помощью прибора Sorbi-MS, по адсорбции азота, учитывающего поры открытого и закрытого типа в общей пористости материала.

Сравнительный анализ полученных значений удельной поверхности по данным ПСХ-12 (СП) и Sorbi-MS (рис. 2.5, табл. 2.3) подтверждает результаты оценки распределения частиц по размерам, что природные материалы (диатомит, опока) являются более дисперсными по сравнению с техногенным (микрокремнезем). Кроме того, рассматривая процессы взаимодействия SiO_2 и TiO_2 в процессе синтеза фотокаталитических композиционных материалов золь-гель методом, важно учитывать пористость исходного сырья. По результатам газопроницаемости кремнеземных материалов воздухом выявлено, что

удельная поверхность диатомита, значение которой составляет 360 м²/кг, выше в 1,2 раза удельной поверхности опоки (290 м²/кг), значение которой, в свою очередь, в 1,5 раза выше значению удельной поверхности микрокремнезема (190 м²/кг).

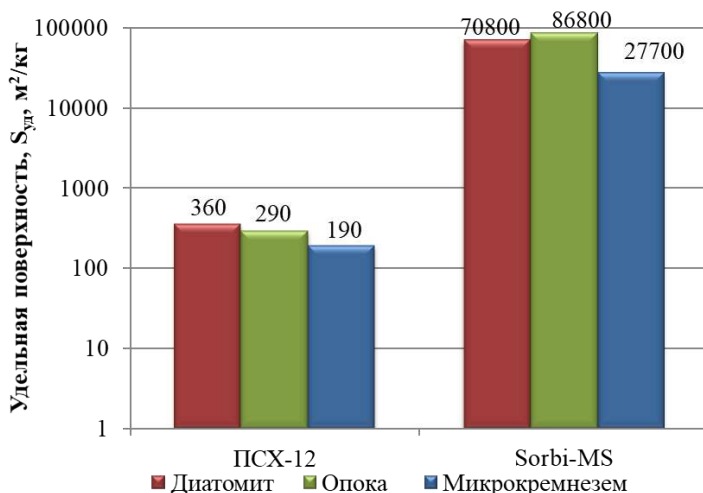


Рис. 2.5. Удельная поверхность кремнеземных материалов по данным приборов PCX-12 и Sorbi-MS

Результаты анализа адсорбции азота выявили наиболее развитую поверхность у опоки, значение активной удельной поверхности которой (86800 м²/кг) превышает аналогичное значение у диатомита в 1,2 раза и микрокремнезема – в 3,1 раза.

Анализ полной удельной поверхности кремнеземных сырьевых материалов, определенной с помощью многоточечного метода БЭТ, и сравнение ее со значениями, полученными выше, показывают различие показаний в несколько раз (табл. 2.3). Основную роль в разнице значений играет наличие в кремнеземных материалах пор нанометрового и микрометрового размеров.

Поскольку важным фактором при рассмотрении возможности использования кремнеземных сырьевых материалов в качестве носителя фотокатализатора является наличие пор, способствующих закреплению частиц диоксида титана, существует необходимость исследования мезопористости. Согласно рекомендациям ИЮПАК, поры классифицируются по размерам: микропористые (поры до 2 нм), мезопористые (от 2 до 50 нм) и макропористые (свыше 50 нм). В силу

своего размерного уровня мезопоры кремнеземных материалов позволяют свободно закрепиться фотокатализатору без угрозы вымывания его в процессе эксплуатации композиционного фотокаталитического композита.

Таблица 2.3

**Удельная поверхность кремнеземных материалов
различного вида**

Материала	Удельная поверхность, м ² /кг	
	ПСХ-12	Sorbi-MS
Диатомит	360	70800
Опока	290	86800
Микрокремнезем	190	27700

Сравнение результатов определения удельной поверхности по данным ПСХ-12 (SP) с результатами пористости показывает, что наибольшей пористостью характеризуются диатомит и микрокремнезем, так как, обладая повышенными значениями удельной поверхности, размер их частиц при этом является средним в сравнении с другим кремнеземным сырьем. Для всех видов исследуемого сырья характерно значительное увеличение значений удельной поверхности за счет пор различного размера (рис. 2.6). Так кремнеземные природные материалы диатомит и опока характеризуются наличием пор нанометрового размера от 3,5 до 8,4 нм. Микрокремнезем также имеет нанопоры размером от 3,5 до 8,44 нм в количестве 51 % и размером 80 нм – 49 %.

Учитывая величину удельной поверхности кремнеземных материалов и распределение частиц и пор по размерам, необходимо отметить, что по данным показателям диатомит (природного происхождения) и микрокремнезем (техногенного происхождения) в большей степени удовлетворяют требованиям для использования в качестве носителя фотокатализатора в составе композиционного фотокаталитического материала.

Применение наиболее дисперсного, высокоаморфизованного кремнеземного сырья различной генетической принадлежности с высокой пористостью может привести к увеличению активной удельной поверхности TiO₂, входящего в состав фотокаталитического композиционного материала со связями Ti–O–Si.

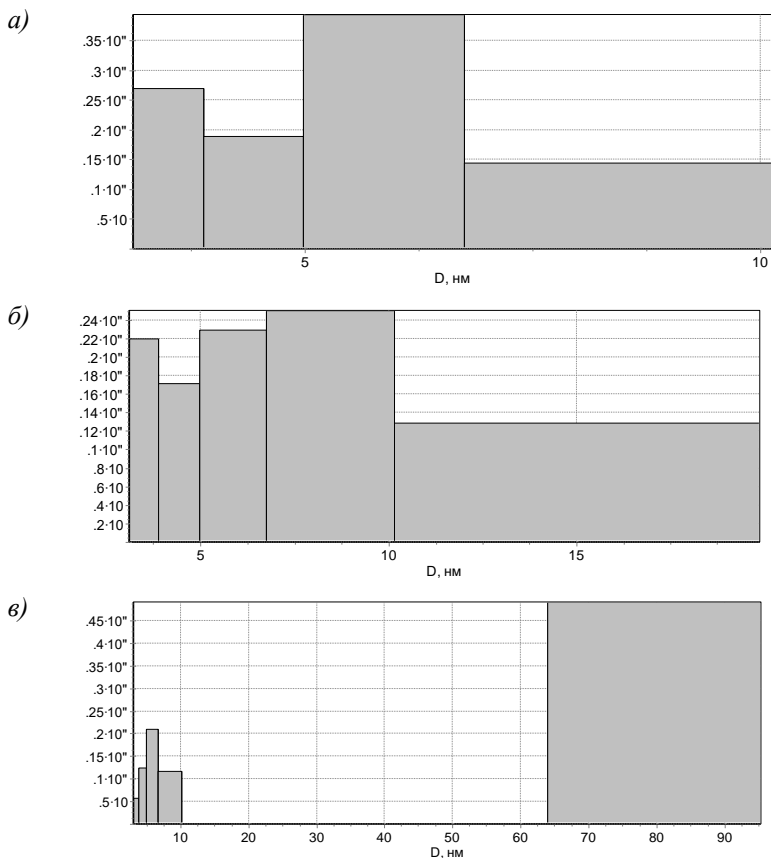


Рис. 2.6. Пористость кремнеземных материалов различного вида:
а – диатомит, *б* – опока, *в* – микрокремнезем

Среди исследованных кремнеземных материалов природного происхождения в наибольшей степени требованиям удовлетворяет диатомит, характеризующийся высоким содержанием аморфной фазы, способной к активному взаимодействию с фотокатализатором; наличием мезопор и высокоразвитой морфологией поверхности частиц. Микрокремнезем, как представитель техногенного сырья, по химическому и минеральному составу, удельной поверхности, пористости и структурным характеристикам является более предпочтительным по сравнению с изученным сырьем природного происхождения, таким как опока, но незначительно уступает

диатомиту.

Таким образом, проведенная оценка природного и техногенного кремнеземного сырья как носителя фотокаталитического компонента по таким критериям как содержание SiO_2 и аморфной фазы, дисперсность, удельная поверхность и пористость (определенная методом адсорбции-десорбции азота) позволяет заключить следующее. По увеличению значений первых двух критериев изученные материалы располагаются в следующей последовательности: опока \rightarrow диатомит \rightarrow микрокремнезем. Дисперсность, в части размера частиц и их распределения, не может в полной мере являться значимым критерием эффективности, поскольку для природных материалов она регулируется временем помола, а, следовательно, ее возможно изменять; для микрокремнезема, склонного к агрегации частиц, значения дисперсности справедливы для агрегатов частиц. Аналогичная проблема, связанная с особенностями генезиса кремнеземного сырья и спецификой применяемых методов исследования, характерна и для значений удельной поверхности и пористости. В этой связи необходимо исследование морфоструктурных особенностей минеральных компонентов и их сопоставление с полученными значениями физико-механических свойств.

2.3. Адсорбционно-поверхностные характеристики кремнеземного сырья в водной среде

Наряду с изученными физико-механическими, физико-химическими свойствами и структурными особенностями кремнеземных сырьевых материалов для применения их в качестве носителя диоксида титана в составе фотокаталитического композиционного материала особый интерес представляют исследования, направленные на установление их поверхностных свойств.

Эффективность закрепления частиц диоксида титана на поверхности минеральных составляющих носителей во многом зависит от адсорбционных свойств кремнеземных материалов на границе раздела фаз «раствор – твердое тело». В связи с чем, в работе поставлена задача изучения сорбционных свойств исследуемых компонентов от природы происхождения.

Для повышения эффективности получения фотокаталитического анатаз-кремнеземного композиционного материала золь-гель методом существует необходимость исследования коллоидно-химических свойств кремнеземных компонентов различного генезиса,

определяющих их качество. В рамках данного этапа объектом изучения является адсорбционная активность кремнеземного сырья, обусловленная различными критериями: pH водно-минерального раствора, ζ -потенциал, изоэлектрическая точка, кислотно-основные центры Льюиса и Брендстеда.

Оценка pH водно-минерального раствора, ζ -потенциала и изоэлектрической точки.

Возникновение двойного электрического слоя на границе раздела фаз «твердое тело – жидкость» определяет адсорбционные процессы коагуляции и ряд других свойств. Электрокинетические явления, связанные с наличием межфазной поверхности, особенно сильно проявляются в высокодисперсных системах с большой удельной поверхностью, каковыми являются изучаемые в данной работе ультрадисперсные кремнеземные материалы.

Как известно, структура двойного электрического слоя не зависит от механизма возникновения зарядов на поверхности, а определяется плотностью их расположения. ζ -потенциал характеризует двойной электрической на так называемой границе скольжения.

Измерение ζ -потенциала позволяет делать выводы о стабильности дисперсных систем, глубже понять и лучше контролировать механизмы диспергирования, агрегации или флокуляции, что, в свою очередь, может позволить повысить качество коллоидного раствора на этапах его разработки и производства. В связи с чем, исследованы водно-минеральные растворы кремнеземных сырьевых компонентов для ранжирования их с точки зрения использования в качестве носителя фотокатализатора в составе фотокаталитического композиционного материала.

Если все частицы в суспензии имеют большой отрицательный или положительный ζ -потенциал, то у них появляется способность к взаимному отталкиванию, и они теряют возможность коагулировать, или агрегировать (табл. 2.4). В то же время, если частицы имеют низкие значения ζ -потенциала, то снижается действие силы, которая исключает сближение и флокуляцию частиц.

Таблица 2.4

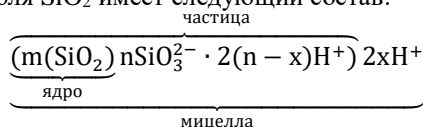
**Устойчивость коллоидной системы
для различных значений ζ -потенциала [166]**

ζ -потенциал	Устойчивость коллоидной системы
От 0 до ± 30 мВ	Плохая устойчивость (возможна коагуляция)
Больше ± 30 мВ	Хорошая устойчивость

Основным фактором, влияющим на ζ -потенциал, является pH среды.

Если частица в растворе имеет отрицательный ζ -потенциал, то при добавлении щелочи она приобретает более отрицательный заряд. Если добавить кислоту, то заряд будет расти и, в конце концов, будет достигнута точка, в которой этот отрицательный заряд нейтрализуется. При дальнейшем добавлении кислоты положительный заряд будет накапливаться. Следовательно, кривая зависимости ζ -потенциала от pH будет положительной при низком pH и более низкой или отрицательной – при высоком pH. Точка, в которой график проходит через нулевой ζ -потенциал, называется изоэлектрической точкой и она имеет большое значение с практической точки зрения. Обычно в этой точке коллоидная система менее всего устойчива, между частицами не возникает электрического заряда, и они максимально слипаются.

Касательно кремнеземных материалов, состав которой в большей степени представлен соединениями кремнезема, молекулы SiO_2 , реагируя с водой, образуют кремневую кислоту H_2SiO_3 , которая является слабым электролитом с малой степенью диссоциации [167]. Мицелла гидрозоля SiO_2 имеет следующий состав:



Схематически двойной электрический слой на поверхности частиц SiO_2 представлен на рис. 2.7.

Исследование электрокинетического потенциала проводили с помощью лазерного анализатора Zetatrac, Microtrac (США) на кафедре теоретической и прикладной химии БГТУ им. В.Г. Шухова. Установка позволяет измерить значение ζ -потенциала в зависимости от изменения pH дисперсионной среды. Пробоподготовка включает в себя диспергирование материалов в водной среде на ультразвуковом диспергаторе серии УДЗ1–1,6/22 с частотой 22 кГц.

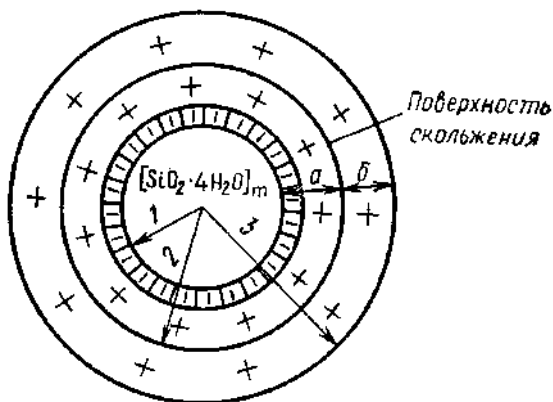


Рис. 2.7. Схема строения мицеллы кремниевой кислоты:
 (–) – потенциалопределяющие ионы SiO_3^{2-} , (+) – противоионы H^+ ;
 а – адсорбционный слой; б – диффузный слой противоионов;
 1 – ядро, 2 – коллоидная частица; 3 – мицелла [180]

Исследование значений ζ -потенциала исходных кремнеземных веществ осуществлялось в водной среде (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Значения pH и ζ -потенциала кремнеземных материалов

Кремнеземный материал	Значение pH	ζ -потенциал, мВ
Диатомит	7,4	+21,1
Опока	9,0	+14,9
Микрокремнезем	9,4	-13,4

Создание условий с изменением значения pH в рамках данного исследования осуществляется введением водного раствора аммиака (смещение в более щелочную сторону) и азотной кислоты (смещение в кислую среду) в дисперсионную среду раствора кремнеземного материала. На основании полученных данных построены зависимости значений ζ -потенциала кремнеземных носителей от изменения pH среды, что позволяет оценить значение изоэлектрической точки, в которой система менее всего устойчива (рис. 2.8).

Смещение pH водно-минерального раствора в кислотную сторону достигается путем добавления анионного раствора, в щелочную сторону – за счет катионного раствора. Отрицательно заряженная частица SiO_2 находится в окружении ионов, как связанных с частицей, так и находящихся в диффузном слое. Внесение в систему анионного агента в виде азотной кислоты позволяет изменить pH среды в сторону

малых значений благодаря концентрации ионов NO_3^- в адсорбционном слое и протонирования диффузного слоя. Изменение количества противоионов в адсорбционном слое SiO_2 достигается за счет добавления катионного раствора аммиака, ионы NH_3^+ которого располагаются в адсорбционном слое частиц SiO_2 , вытесняя при этом гидроксильные группы OH^- .

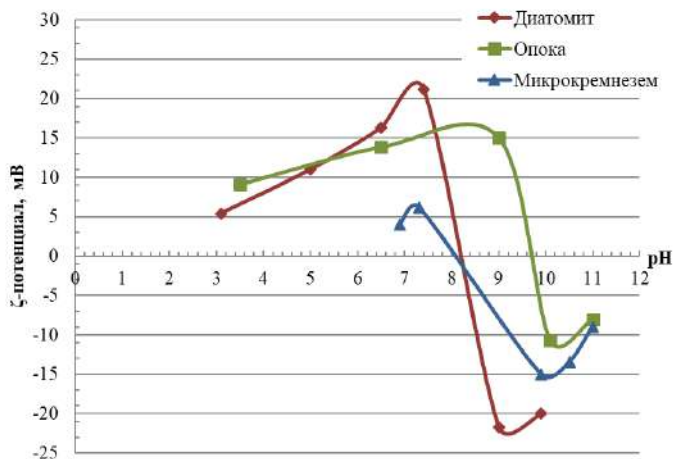


Рис. 2.8. Изменение ζ -потенциала кремнеземных материалов различного генезиса от pH дисперсионной среды

В слабощелочной среде при pH равном 7,4 значение нативного ζ -потенциала диаомита имеет положительный заряд +21,1 мВ (табл. 2.7, рис. 2.8), что может быть объяснено наличием на его поверхности ионных групп катионной природы, входящих в состав исходной породы (Ca^{2+} , K^+ , Mg^+ , Na^+), а также сорбцией ионов водорода. Снижение pH до 3,0 путем добавления катионного вещества – азотной кислоты – в водный раствор диаомита приводит к уменьшению значения электрокинетического потенциала (до +3,6 мВ), проходящему по линейному закону. Увеличение pH водной среды диаомита от 7,5 до 9,0 путем добавления водного раствора аммиака способствует резкому снижению ζ -потенциала до -22,0 мВ с переходом через изoeлектрическую точку при pH=8,2, что свидетельствует о преобладании электростатических сил при адсорбции. На участке pH=9,0–10,0 электрокинетический потенциал водно-минерального

раствора диатомита повышается на 2 мВ в отрицательной области значений, рост которого обусловлен сжатием ионов диффузного слоя.

Полученные результаты исследования по влиянию рН среды на ζ -потенциал опоки (рис. 2.8) показали, что при $\text{pH} < 8,4$ электрокинетический потенциал, находясь в области положительных значений, незначительно возрастает с 9,1 до 16 мВ и снижается до +15,0 мВ при $\text{pH} = 9,0$. Повышение рН на единицу приводит к резкому снижению значений ζ -потенциала из положительной в отрицательную область с переходом через изоэлектрическую точку в $\text{pH} = 9,7$. Увеличение рН в водно-кремнеземной системе приводит к увеличению модуля ζ -потенциала в области отрицательных значений от 15,1 до 9 мВ, что объясняется сжатием диффузного слоя, и смещения плоскости скольжения.

Исследуя влияние изменения рН на ζ -потенциал микрокремнезема (рис. 2.8), можно отметить, что кривая изменения электрокинетического потенциала при изменении рН водно-минеральной системы проявляет S-образный характер, обусловленный снижением значения электрокинетического потенциала от максимального +6,2 мВ до минимального -13,4 мВ на участке рН от 7,2 до 10,5 с переходом через изоэлектрическую точку при $\text{pH} = 8,2$. При $\text{pH} < 7,2$ ζ -потенциал находится в положительной области, однако имеет значения ниже максимального. При увеличении водородного показателя выше 10,5 наблюдается повышение значения ζ -потенциала за счет сжатия диффузного слоя.

Для применяемых кремнеземных компонентов определены водородные показатели рН, при которых электрокинетический потенциал имеет нулевое значение (табл. 2.6).

Таким образом, применяемые в качестве носителя фотокаталитического агента в составе фотокаталитического композиционного материала кремнеземные компоненты различного генезиса имеют преимущественно щелочную среду с рН 7,4–9,4 (табл. 2.6). Материалы природного происхождения (диатомит и опока) характеризуются электрокинетическим потенциалом в положительной области значений +21,1 мВ и +14,9 мВ соответственно, а микрокремнезем, применяемый как представитель техногенного сырья, обладает отрицательным ζ -потенциалом равным -13,4 мВ. При повышении щелочности водно-минеральной среды на 0,8 и 0,7 для природных компонентов достигается изоэлектрическая точка, характеризующая состояние наиболее неустойчивой системы, склонной к коагулированию, с компенсированным зарядом (табл. 2.6). Для достижения такого эффекта у микрокремнезема

необходимо снизить pH водно-минеральной среды на 1,4.

Таблица 2.6

Водородные показатели кремнеземных материалов

Материал	Значение нативного pH	
	водно-минерально раствора	в изоэлектрической точке
Диатомит	7,4	8,2
Опока	9,0	9,7
Микрокремнезем	9,4	8,0

Исходя из полученных результатов, наиболее предпочтительным с точки зрения электрокинетических параметров (нативного ζ -потенциала, pH и изоэлектрической точки) является использование в качестве носителя фотокатализатора кремнеземного материала природного происхождения – диатомита. Далее по степени применения в составе фотокаталитического композиционного материала располагаются микрокремнезем и опока.

Оценка кислотно-основных свойств.

Поскольку реальная поверхность любого твердого тела гетерогенна и бифункциональна, активность реакции гетерогенного каталитического окисления зависит от кислотно-основных свойств катализатора, повышение которых возможно иницированием фотоокисления с помощью кремнеземного сырья. Исследование кислотно-основных свойств кремнеземных сырьевых материалов проводится с помощью спектрофотометрического метода адсорбции одноосновных индикаторов на поверхности твердых веществ из водной среды [169, 170]. Изменение оптической плотности индикаторов регистрируется с помощью спектрофотометра LEKI SS1207.

Адсорбция индикаторов, протекающая как на центрах Бренстеда, так и на центрах Льюиса [171], позволяет оценить качественный состав и концентрацию активных центров на поверхности кремнеземных сырьевых материалов различной генетической принадлежности. Данная методика позволяет провести количественное определение суммарной кислотности по Льюису и Бренстеду с дифференциацией реакционных центров по типу и силе в зависимости от константы диссоциации pK_a применяемого индикатора.

Поверхность SiO_2 , как основного составляющего исследуемых кремнеземных компонентов, представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда. При гидратации центры Льюиса переходят в соответствующие индивидуумы бренстедовского типа так, что поверхность твердых оксидов, входящих в состав сырьевых

компонентов, представляет собой набор кислот и оснований, количество и сила которых выражена через значение pK_a [172, 173].

Поверхность диатомита характеризуется присутствием активных центров с $pK_a=-0,29$; $pK_a=+7,15$, которые соответствуют основному центру Льюиса и основному центру Бренстеда (рис. 2.9). Образование льюисовских основных центров объясняется изоморфным замещением атомами алюминия, расположенными на поверхности зерен диатомита, атомов кремния в кристаллической решетке SiO_2 , а также наличием аутогенных пленок оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Преобладание на поверхности кремнеземного носителя природного основного центра согласно теории Бренстеда происходит за счет сдвига электронной плотности от атома элемента на орбиталь кислорода, что отвечает упрочнению связи в OH^- -группе.

Протонно-акцепторный характер поверхности частиц опоки определяется рядом центров с преобладанием пиковых значений при $pK_a=-0,29$; $pK_a=+2,5$; $pK_a=+7,15$; $pK_a=+12,8$ (рис. 2.9). Сила активных центров в области льюисовских основных центров ниже на 50 % по сравнению с аналогичными центрами поверхности диатомита; в области основных бренстедовских центров – на 79 %; в области кислотных центров Бренстеда при $pK_a=+2,5$ сила центров на 87 % выше, чем у диатомита. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекул воды или ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса на поверхности твердых оксидов, входящих в состав опоки (табл. 2.7).

Таблица 2.7

**Количество центров адсорбции различной природы
на поверхности частиц кремнеземных сырьевых материалов
различного вида**

Исследуемый образец	$S_{уд.}$ по ПСХ, m^2/kg	Количество центров адсорбции, 10^3 моль/г (10^3 моль/ m^2)			
		Основания по Льюису -4,4 ... 0	Кислоты по Бренстеду 0 ... +7	Основания по Бренстеду +7 ... +13	Общее количество
Диатомит	360	29 (80,6)	5 (13,9)	106 (294,4)	140 (388,9)
Опока	290	14 (48,3)	15 (51,7)	51 (175,9)	80 (275,9)
Микрокремнезем	190	12 (63,2)	43 (226,3)	23 (121,0)	78 (410,5)

Микрокремнеземный компонент представляет собой материал, обладающий донорно-акцепторными свойствами поверхности с $pK_a=-0,29$; $pK_a=+6,4$; $pK_a=+7,15$; $pK_a=+8,8$ (рис. 2.9). Сила основно-кислотных центров поверхности исследуемого кремнеземного сырья техногенного происхождения значительно меньше, чем образцов

природной генетической принадлежности. По кислотному центру Бренстеда с $pK_a=+6,4$ микрокремнезем проявляет высокую активность – на 99 % выше, чем у опоки и на 98 % – диатомита.

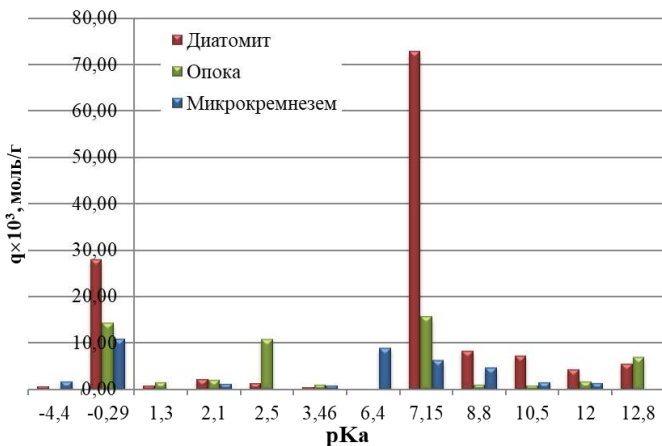


Рис. 2.9. Распределение центров адсорбции на поверхности кремнеземных материалов

Таким образом, исходя из данных удельной поверхности кремнеземных материалов и распределения центров адсорбции в соответствии с их значением pK_a на поверхности зерен кремнеземных компонентов различного генезиса, применяемых в качестве носителя фотокаталитического агента в составе композиционного материала, определено количество кислотных и основных центров по Льюису и Бренстеду на поверхности сырьевых материалов (табл. 2.7).

Анализ полученных данных показывает, что наибольшую активность имеет природный кремнеземный материал диатомит, за счет оснований по Льюису ($29 \cdot 10^{-3}$ моль/г) и Бренстеду ($106 \cdot 10^{-3}$ моль/г). Менее активным является опока, содержание активных основных центров Льюиса и Бренстеда в которой составляет $14 \cdot 10^{-3}$ и $51 \cdot 10^{-3}$ моль/г соответственно. Характер распределения активных центров на поверхности исследуемых кремнеземных материалов идентичен, однако количественно природные источники показали намного большие значения в сравнении с техногенным, для которого концентрация активных основных центров по Льюису составила $12 \cdot 10^{-3}$ моль/г, и Бренстеду – $23 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

Таким образом, по показателю концентрации кислотно-основных

центров кремнеземного сырья природного и техногенного происхождения, более высоким потенциалом с точки зрения его применения при получении композиционного материала, выступают природные кремнеземные материалы – диатомит и опока.

Комплексный анализ коллоидно-химических свойств поверхности кремнеземных материалов различного генезиса, характеризующихся такими параметрами как ζ -потенциал, водородный показатель водно-минерального раствора, изоэлектрическая точка, адсорбционная активность по Льюису и Брендстеду, показал, что природные компоненты (диатомит, опока) являются более активными по сравнению с техногенным (микрокремнезем).

Результаты исследований кремнеземных сырьевых материалов различной генетической принадлежности (разд. 2.2, 2.3) позволяют провести их ранжирование по эффективности для применения в качестве носителя фотокатализатора с целью придания фотокаталитических свойств композиционному материалу. Исследование физико-механических (распределения частиц по размерам, удельной поверхности, пористости), химического и минерального состава, а также адсорбционно-поверхностных особенностей кремнеземных материалов с применением различных методов позволяет проанализировать их наиболее значимые свойства, установить возможность применения сырья природного и техногенного происхождения в качестве носителя фотокатализатора в составе композиционного анатаз-кремнеземного материала, а также прогнозировать и ранжировать их по степени эффективности при синтезе фотокаталитических композиционных материалов в системе « $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ » (табл. 2.8).

Таблица 2.8

**Ранжирование кремнеземного сырья по эффективности использования в качестве носителя
в составе фотокаталитического композиционного материала**

Характеристика	Последовательность изменения характеристик кремнеземных материалов ¹		
	1	2	3
Увеличение содержание SiO_2 , мас. %	Опока	Диатомит	Микрокремнезем
Увеличение степени аморфности по данным РФА	>>	>>	>>
Увеличение дисперсности частиц по данным лазерной дифракции	Микрокремнезем	Опока	Диатомит
Увеличение удельной поверхности по методу газопорнищаемости	Диатомит	>>	Микрокремнезем
Увеличение удельной активной поверхности по методу БЭТ	Микрокремнезем	Диатомит	Опока
Увеличение степени мезопористости по данным Sorbi-MS	>>	Опока	Диатомит
Количество пор менее 10 нм в общей пористости материала по данным Sorbi-MS	>>	>>	>>
Увеличение кислотности водно-минерального раствора	>>	>>	>>
Увеличение количества центров адсорбции по индикаторному методу	>>	>>	>>

¹ Материалы расположены по номерам от 1 до 3 в порядке увеличения того или иного показателя, характеризующего эффективность материала как компонента ФКМ

2.4. Морфоструктурные особенности кремнеземных материалов

Особенности микроструктуры и степень полимодальности частиц твердой фазы минеральных кремнеземных материалов оценивались с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMU. Съемка происходила в режиме высокого вакуумного разряжения при напылении на образец токопроводящего металла, в качестве которого использовали хром (рис. 2.10, 2.11).

Изучаемые кремнеземные породы имеют биогенный (диатомит) и органогенно-хемогенный генезис (опока). Происхождение определяет типичную для таких пород структуру, характеризующуюся сцементированным полидисперсным веществом с высоким содержанием кремниевых остатков микроорганизмов и химически осажденными частицами [174].

По ранее проведенным исследованиям установлена высокая дисперсность изучаемых сырьевых компонентов за счет содержания большого количества рентгеноаморфной фазы и в виде кристаллит-тридимитовых частиц. Частицы диатомита в силу органогенного генезиса отличаются развитой поверхностью и имеют полидисперсный характер с размерами частиц в диапазоне 5–50 мкм, сложенными в основном остатками микрораковин диатомовых водорослей с развитой внутренней поверхностью (рис. 2.10, *а*), а также разнообразными по форме и размерам обломками дисперсного материала [175]. Образованные в результате метаболизма микроорганизмов кремниевые скелеты сохранили свою пористую структуру с регулярными каналами диаметром ~300–600 нм (рис. 2.10, *б*).

Микроструктура опоки (рис. 2.10) представляет собой совокупность глинистых, опаловых частиц и остатки скелетов микроорганизмов, а также их конгломератов, размеры которых находятся в диапазоне от нескольких до 15 мкм.

Из анализа микрофотоснимков опоки, представленной преимущественно глинистой составляющей, можно сделать вывод о полифракционном распределении частиц: имеются крупные индивиды размером 10–25 мкм (рис. 2.10, *в*), основную массу составляют частицы размерами 2–5 мкм (рис. 2.10, *з*). Частицы опоки представляют собой кремниевые остатки древних микроорганизмов в виде панцирей диатомовых водорослей и некоторого количества глинистых минералов, являющихся своеобразным цементирующим веществом. В сплошной массе просматриваются чешуйки глинистых минералов, часть из которых является рентгеноаморфной (рис. 2.10, *з*). Величина отдельных чешуек не превышает 2–3 мкм.

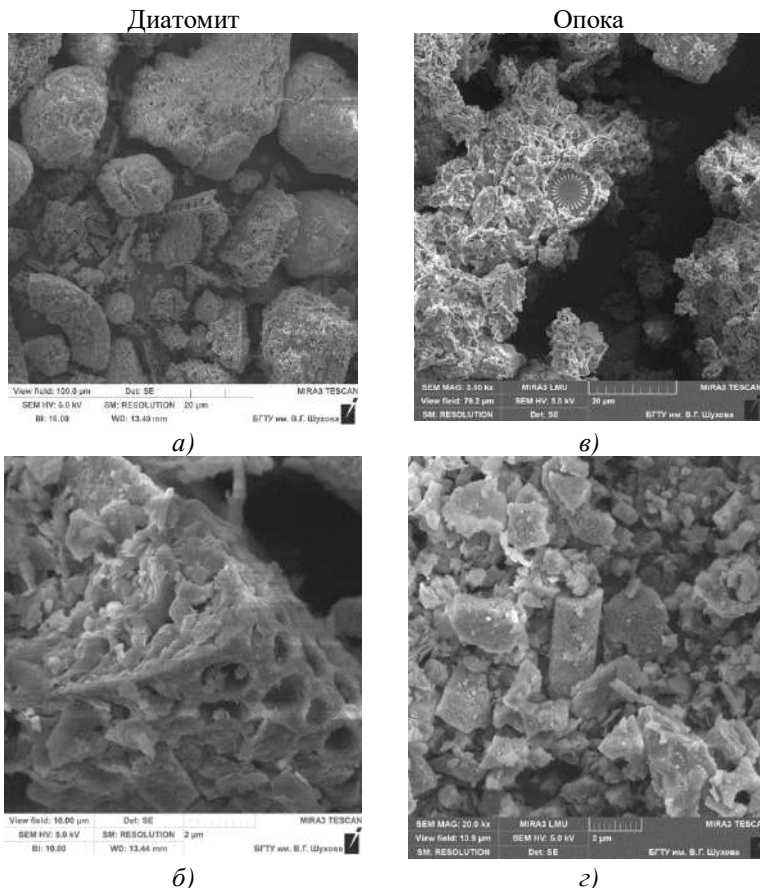


Рис. 2.10. Морфоструктурные особенности кремнеземных материалов природного происхождения: а, б – диатомит; в, г – опока

Несмотря на то, что диатомит и опока сложены из идентичных остатков микроорганизмов диатомовых водорослей, которые обеспечивают высокую активную удельную поверхность и нанопористость (см. рис. 2.5, 2.6), а следовательно, гигроскопичность, в опоке в сравнении с диатомитом присутствует большее содержание глинистых минералов, являющихся слоистыми алюмосиликатами, чем и объясняется более высокая активная удельная поверхность данной породы. Таким образом, общее количество кремнезема в опоке ниже и, следовательно, основное условие для закрепления фотокаталитического агента на поверхности вещества для опоки не

соблюдается в той мере, в которой она оно действительно для диатомита.

Микрофотоснимки техногенного сырья, сформированного в процессе газоочистки технологических печей при производстве кремния, подтверждают результаты гранулометрического анализа распределения частиц (см. рис. 2.3) в части полифракционного состава. Вся масса вещества сложена частицами шарообразной формы, размер которых колеблется от десятых нанометра до 1 мкм (рис. 2.11).

Сравнительный анализ дисперсности и пористости кремнеземного сырья, определенных инструментальными методами (см. гл. 2.2) и проанализированных по данным растровой электронной микроскопии, позволяет заключить, что не все методы являются информативными с точки зрения оценки эффективности минерального вещества как носителя фотокаталитического агента.

Так, для микрокремнезема размер частиц, определенный с помощью метода лазерной гранулометрии, является размером агрегатов (см. рис. 2.3), сложенных сферическими образованиями, поскольку согласно данным растровой микроскопии размер отдельных частиц достигает значений от нескольких десятков нм до 1 мкм (см. рис. 2.11). Следовательно, данная характеристика, исследованная с помощью метода лазерной гранулометрии, является не информативной. Дисперсность природных материалов (см. рис. 2.3) – диатомита и опоки – зависит от длительности и вида помольного оборудования. Таким образом, из природного сырья возможно получение той дисперсности, которая требуется для использования в качестве добавки в цементной системе. В тоже время, показатели дисперсности и удельной поверхности могут быть информативны при условии применения вещества с фиксированной дисперсностью, т.е. в случае применения готового торгового продукта, не подразумевающего дополнительное измельчение. Кроме того, для изученного природного кремнеземного сырья существует предел эффективной размолоспособности, ограничиваемый энергозатратами на помол и структурными особенностями минерального сырья, обуславливающими переход ультрадисперсного компонента в пластилиноподобное состояние при длительном помоле.

Аналогично обстоит дело и с результатами по пористости, которая для исследуемых природных материалов по адсорбции азота с помощью прибора Sorbi-MS, учитывающего поры открытого и закрытого типа в общей пористости материала, не является информативной. Диатомит и опока состоят из остатков микроорганизмов и имеют генетически сформированную собственную

Figure 1 consists of three SEM images labeled (a), (b), and (c). Image (a) shows a dense, granular surface. Image (b) shows a similar surface with some larger, rounded features. Image (c) is a higher magnification view showing individual particles with sizes labeled: 68 nm, 253 nm, 687 nm, and 37.6 nm.

Таким образом, основные результаты физико-механических и коллоидно-химических свойств кремнеземных сырьевых материалов различного вида в процентном соотношении, где за 100 % отвечает наибольший показатель того или иного параметра, отражены на лепестковой диаграмме (рис. 2.12). Исходя из структурных особенностей исследуемых материалов, результаты лазерной гранулометрии (см. рис. 2.3) и пористости, определенной по методу адсорбции азота (см. рис. 2.6), не являются достаточно информативными для ранжирования кремнеземных материалов по эффективности их применения в качестве носителя в составе фотокаталитического композиционного материала.

По совокупности всех полученных показателей, с учетом данных РЭМ (морфоструктурных особенностей и качественной оценки пористости), состава, кислотности водно-минерального раствора, количества центров адсорбции по индикаторному методу, можно прогнозировать повышение эффективности кремнеземного сырья в следующей последовательности:

микрокремнезем → опока → диатомит.

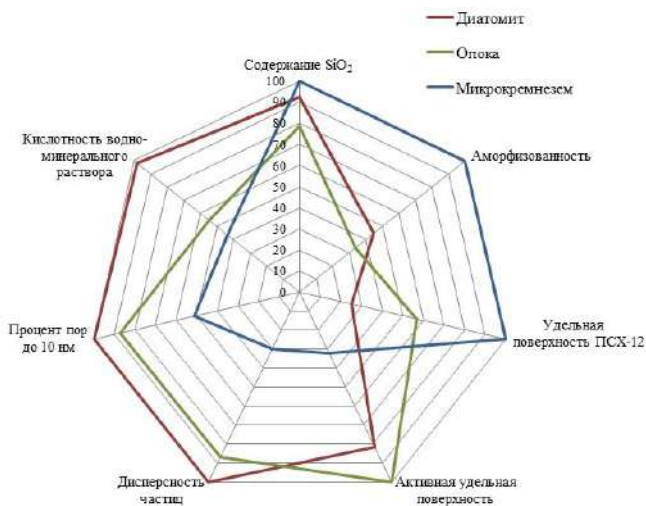


Рис. 2.12. Ранжирование кремнеземных материалов как компонентов ФКМ по основным физико-химическим и коллоидно-химическим свойствам

Однако, окончательную оценку и ранжирование данных видов кремнеземных сырьевых материалов по эффективности как носителя фотокаталитического агента, осажденного золь-гель методом, следует проводить по окончательным свойствам ФКМ.

2.5. Влияние компонентного состава на свойства золя диоксида титана органо-неорганической системы

II этап работы, согласно разработанному дизайну исследования, посвящен подбору компонентов, разработке состава золя диоксида титана и оценке его свойств.

Началом исследования влияния компонентного состава золя диоксида титана на свойства фотокаталитического композиционного материала, является изучение влияния *вида спиртового растворителя* и *концентрации органо-неорганического прекурсора* на структуру золь-гелей диоксида титана и морфологию пленок на его основе. Для оценки качества получаемых структур диоксида титана исследуются реологические характеристики золь-гелей диоксида титана, в образовании которых не участвуют поверхностно-активные вещества (ПАВ) и модификаторы pH; особенности влияния концентрации титанового

прекурсора (тетрабутоксититана) на морфологию образующихся при высыхании пленок диоксида титана; микроструктуры пленок TiO_2 , осажденных на дисперсный кремнеземный носитель природного происхождения.

При получении фотокаталитического TiO_2 золь-гель методом в качестве титансодержащего органического прекурсора в работе используется тетрабутоксититан $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ (ТУ 6-09-2738-89), гидролиз и поликонденсация которого проходит в среде водно-спиртового растворителя. Влияние молярной массы водно-спиртового растворителя, а именно этилового (46,07 г/моль), изопропилового (60,1 г/моль), *n*-бутилового (74,12 г/моль), на свойства золя диоксида титана оценивается с помощью характеристической вязкости органо-неорганической системы.

Золь-гель метод получения диоксида титана из реакционной смеси предполагает быстрый гидролиз и медленную поликонденсацию в течение 120 минут. Поскольку фактически длина молекулярной цепи не влияет на кинетику поликонденсации (согласно принципу Флори), которая в свою очередь зависит от содержания примесей монофункциональных соединений (спиртов) и вязкости, концентрация является решающим параметром влияния на степень глубины превращения мономера.

Измерение структурных характеристик золя диоксида титана, а именно их реологических показателей, проводилось с помощью ротационного вискозиметра Rheotest® RN4.1.

При низких концентрациях мономера уменьшение размеров образующихся цепных молекул связано с увеличением относительной доли примесей и монофункциональных соединений; при высоких концентрациях рост цепей прекращается вследствие возрастания вязкости и связанных с ней диффузионных ограничений [175].

В связи с вышеперечисленным, контроль процесса поликонденсации осуществляется по реологическим кривым – зависимостям значений пластической вязкости (η , Па·с) и напряжения сдвига (τ , Па) от градиента скорости среза (D , с^{-1}), прилагаемого для разрушения структурированности дисперсной системы. Оценка реологических показателей, полученных органо-неорганических реакционных смесей (после 120 мин синтеза) с различными концентрациями ТБТ в среде каждого из трех растворителей, показывает идентичный этанолу (рис. 2.13) характер течения. Однако, численные значения вязкости для них различны (табл. 2.9).

Таблица 2.9

**Реологические показатели реакционной смеси
в зависимости от концентрации ТБТ и вида растворителя**

Растворитель	Концентрация прекурсора, %	Вязкость, Па·с
Этанол	22,6	0,0473
	18,0	0,0075
	14,9	0,0021
	8,1	0,003
Изопропанол	22,5	0,0037
	17,9	0,0027
	14,9	0,002
	8,0	0,0018
<i>n</i> -бутанол	23,1	0,0041
	18,4	0,0025
	15,2	0,0024
	8,3	0,0022

Реотехнологические свойства оценивались по зависимости эффективной вязкости от градиента скорости сдвига: $\eta = f(\dot{\gamma})$. Исследуемый золь диоксида титана проявляет тиксотропный характер течения независимо от вида применяемого водно-спиртового растворителя: этанола, изопропанола, *n*-бутанола (рис. 2.13), при котором вязкость убывает по мере увеличения градиента скорости сдвига. В начальный момент времени с прилагаемым градиентом среза с 7 до 25 с⁻¹ вязкость органо-неорганической системы резко снижается и далее выполаживается при приложении сдвигающей силы с градиентом среза 200 с⁻¹.

Увеличение концентрации титансодержащего прекурсора в составе реакционной смеси с растворителем, в качестве которого выступает изопропиловый или *n*-бутиловый спирт, не оказывает заметного влияния на вязкость системы в целом (рис. 2.13 б, в).

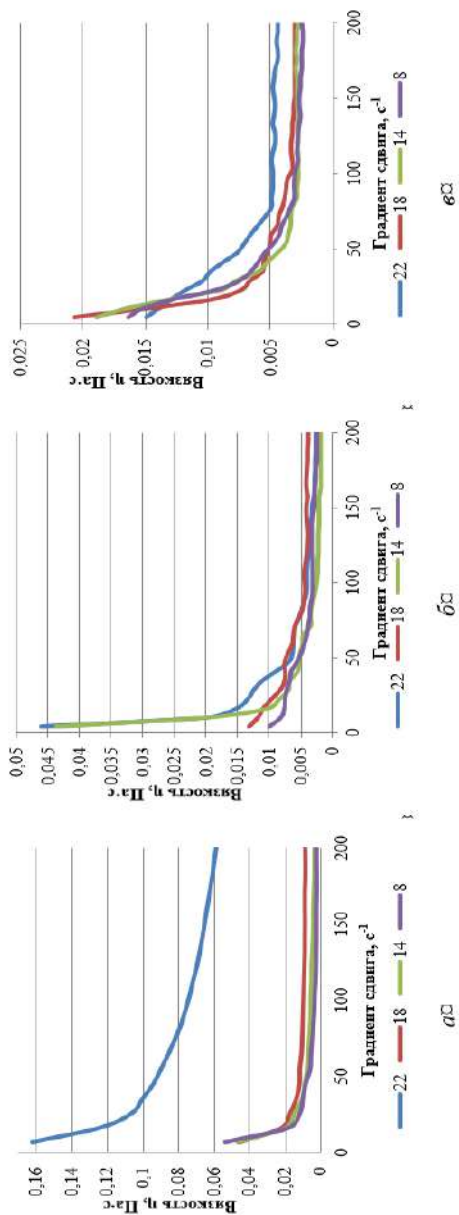


Рис. 2.13. Зависимость динамической вязкости от градиента среза при различной концентрации тетрабутокситана (%) в водно-спиртовом растворе: а – этиловом, б – изопропиловом, в – *n*-бутиловом

Ввиду того, что общий характер течения органо-неорганической системы золь диоксида титана аналогичен для разных видов водно-спиртовых растворителей и в среде этилового спирта вязкость системы имеет наибольшие показатели целесообразно исследовать золь диоксида титана, в составе которого в качестве растворителя применяется этиловый спирт. Изменение напряжений, возникающих в золях диоксида титана с различной концентрацией тетрабутоксититана в реакционной смеси, от прилагаемой нагрузки (рис. 2.14) показало, что полученные жидкости являются вязкопластичными с линейной кривой течения и называются жидкостями Шведова-Бингама [176], которые подчиняются уравнению:

$$\tau = \tau_{\text{пр}} + \mu_p \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

где τ – касательное напряжение сдвига, $\tau_{\text{пр}}$ – его предельное значение, при котором начинается движение вязкопластической среды, μ_p – пластическая вязкость или коэффициент жесткости при сдвиге, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига.

В ходе изучения реограмм реакционной смеси ТБТ и этилового спирта (рис. 2.13, а и 2.14) в различных соотношениях, где содержание ТБТ = 8,1; 14,9; 18,0; 22,6 %, и реагирующих на протяжении 120 мин, наблюдается резкое уменьшение предела текучести, угла наклона напряжения сдвига и динамической вязкости при уменьшении концентрации ТБТ в растворе [177]. При снижении концентрации ТБТ в загрузочной рецептуре ниже 18 % предел текучести снижается до незначительных величин (<0,1 Па), что обуславливается структурой получаемых макромолекул, отсутствием перекрытий их клубков. Согласно [178, 179] размер макромолекулы и форма ее клубка оказывает влияние на напряжения, возникающие при низких скоростях сдвига, что проявляется в изменении предела текучести. Поскольку для Ti–O полимеров характерна высокая гибкость, растворы на их основе могут находиться в вязкотекучем состоянии, даже доходя до высоких степеней конверсии. Макромолекулы в таком состоянии тяжелей ориентируются в потоке, особенно при малых градиентах среза (0–50 с⁻¹), что проявляется в увеличении пределов текучести (по Бингаму), но при превышении некоторой величины скорости сдвига за счет своей высокой гибкости возвращаются к линейному ньютоновскому течению.

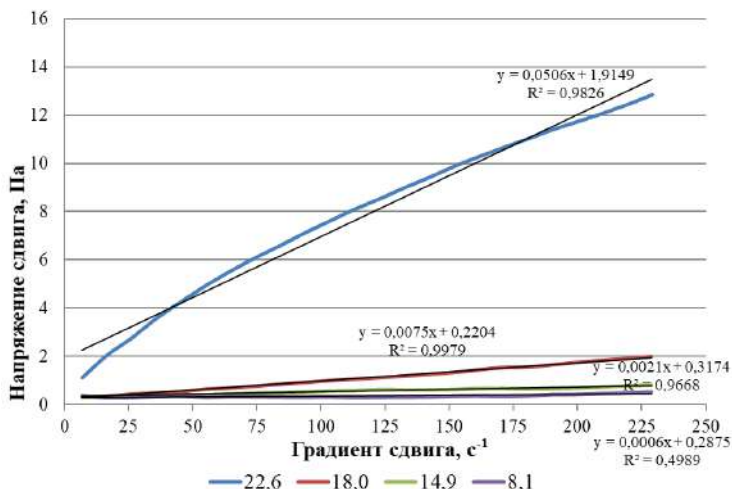


Рис. 2.14. Зависимость напряжения сдвига от градиента среза при различной концентрации тетрабутоксититана в этиловом спирте, %

Для косвенной оценки степени конверсии и молекулярной массы титан-оксидных структур используется метод нахождения характеристической вязкости по уравнению Хаггинса [178, 180], а именно зависимости характеристической вязкости от концентрации раствора полимера

$$\eta_{уд} = [\eta]C_V + k'([\eta]C_V)^2 \quad (2.2)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, k' – константа Хаггинса, характеризующая интенсивность взаимодействия частиц в системе, C_V – концентрация раствора.

Характеристическая вязкость зависит как от размеров макромолекул диоксида титана в растворе, так и от природы растворителя.

Поскольку для системы в определенном растворителе не происходит изменение физико-химических параметров спирта можно пренебречь конформационными изменениями и оценить константу Хаггинса (k') как некую постоянную величину. После 120 мин гидролиза ТБТ во всех исследуемых растворителях в интервале от 5 до 15 % по объему (рис. 2.15) наблюдается линейный рост вязкости, что свидетельствует о высокой степени сродства со всеми спиртами, поскольку в данном случае $k' \rightarrow 0$. Дальнейшее нелинейное увеличение вязкости свидетельствует о высоком росте характеристической вязкости, которая согласно уравнению Марка-Куна-Хаувинка связана с

повышением молекулярной массы. Рост происходит до некоторого пикового значения, различного по концентрации и абсолютному значению для каждого спирта ($\eta_{\text{уд}}=0,5$ $C_v=23-25$ % для *n*-бутанола, $\eta_{\text{уд}}=3,5$ $C_v=18$ % для изопропанола, $\eta_{\text{уд}}=45$ $C_v=22$ % для этанола), после которого резко уменьшается. Снижение вязкости можно связать с дальнейшим ростом молекулярной массы TiO_2 , его кристаллизацией и выпадением осадка. Исключением является *n*-бутанол, у которого выпадение осадка начинается до максимально возможного загущения, в результате чего пиковое значение $\eta_{\text{уд}} = 0,5$ трудно оценить для определенной концентрации.



Рис. 2.15. Зависимость удельной вязкости золь диоксида титана от объемной концентрации тетрабутоксититана в различных растворителях

Таким образом, данный процесс можно разделить на две стадии:

- 1) образование олигомерных двумерных легкоплавких структур, способных вызывать сильное загущение растворителя;
- 2) сшивка данных структур с получением трехмерной нерастворимой частицы, способной к дальнейшей перекристаллизации.

Выпадение кристаллического ненабухающего осадка диоксида титана происходит, когда набрана определенная достаточно большая молекулярная масса ленточной цепи октаэдров, а значит, происходит снижение вязкости в системе. Для каждого растворителя существует предельная концентрация тетрабутоксититана, однако, золь, в составе которого используется этиловый спирт, показывает высокий уровень

поликонденсации и образования нанокристаллического диоксида титана (около 22 об. %). Это может быть обусловлено улучшением растворимости за счет больших значений водородного (δ_H) и полярного (δ_P) параметра и меньшего молярного объема (табл. 2.10), обуславливающие условия использования ТБТ.

Таблица 2.10

Параметры растворимости спиртов в воде [194]

Растворители	Молярный объем $V_{\text{моль}} \times 10^6$, м ³ /МОЛЬ	Параметры растворимости, (МДж/м ³) ^{1/2}				
		Δ	δ_D	δ_P	δ_H	δ_a
Этанол	58,5	26,36	15,78	8,8	19,4	21,3
Изопропанол	75,0	24,42	15,81	6,7	17,3	18,6
n-бутанол	98,8	23,05	15,93	5,7	15,7	16,7

Следующим этапом исследования является выявление особенностей структурообразования пленок диоксида титана из раствора в зависимости от концентрации тетрабутоксититана. Микроструктура формирующихся в результате высыхания пленок диоксида титана на предметном стекле оценивается при помощи поляризационного микроскопа ПОЛАМ Р-312.

Анализ структурообразования диоксида титана проводился после его отверждения на стекле (рис. 2.16). Вне зависимости от вида применяемого растворителя (изопропанола, бутанола, этанола) отверждение золей TiO₂ приводит к образованию тонких пленок или сшитых объемных покрытий с выраженным агрегатоподобным рельефом.

Растрескивание пленки (рис. 2.16) диоксида титана происходит в условиях плоскостного растяжения при дегидратации реакционной смеси золя. За счет испарения жидкости с поверхности золя, растягивающие напряжения усиливаются, и наблюдается появление трещин на жесткой поверхности [183].

В среде водно-спиртового растворителя при малой концентрации тетрабутоксититана (рис. 2.16, а) наблюдается связанное с процессом самоорганизации возникновение спиральных структур [184], не зависящее от природы растворителя и обусловленное механическими деформациями сжатия.

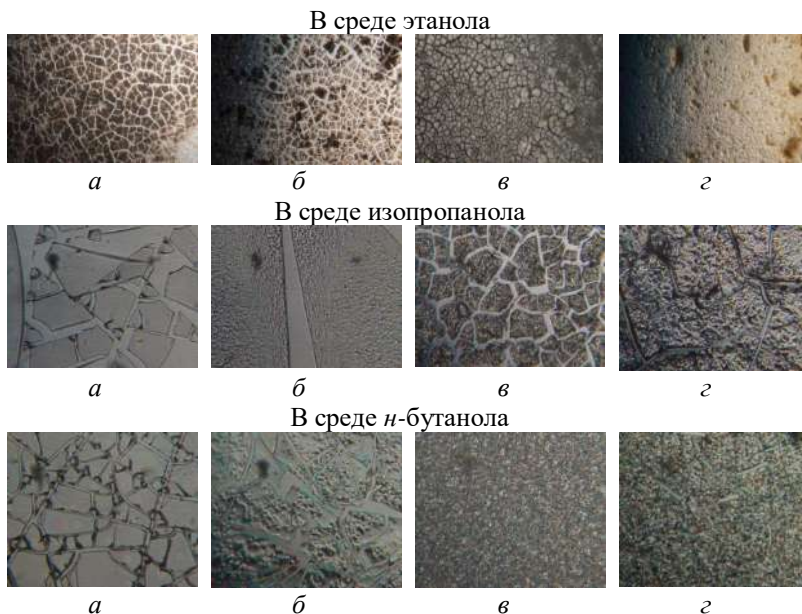


Рис. 2.16. Микроструктура формирующихся при высыхании пленок диоксида титана в зависимости от объемной концентрации ТБТ в различных растворителях: *а* – 8 %, *б* – 15 %, *в* – 18 %, *г* – 22 % (при одинаковом увеличении)

Сравнительная оценка микроструктуры показывает, что при повышении концентрации тетрабутоксититана в этаноле выше критического значения (22 об. %) растворы в процессе высыхания переходят из пленочных легкоусадочных структур (8 об. %) (рис. 2.16, *а*) к объемно-рельефному агрегатоподобному покрытию (рис. 2.16, *г*).

При высыхании происходит растрескивание и самопроизвольное сжатие структур, т.е. преобладание сил когезии над силами адгезии. Отмечается, что низкая концентрация тетрабутоксититана при испарении растворителя позволяет получить тонкие пленки диоксида титана, а увеличение концентрации в составе золя приводит к увеличению молекулярной массы олигомера, приводящему к структурированию и кристаллизации диоксида титана по схеме $[-\text{Ti}-\text{O}-]_n$, демонстрирующего выраженную склонность к агрегированию.

В связи с тем, что при введении титанового прекурсора в этанол в концентрации (22 об. %) возможно получить максимальное количество растворенного пленочного олигомера без выпадения агрегатоподобного осадка в отличие от других спиртов (в изопропаноле

– 18 %, в бутаноле – 24 % объемной концентрации тетрабутоксититана, соответственно) для получения фотокаталитических композиционных порошковых материалов на основе системы « $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ », было решено использовать получаемый 22 об. % раствор ТБТ в водно-спиртовом растворе этанола для обеспечения наилучшего осаждения диоксида титана на кремнеземе.

В результате проведенных исследований процесса поликонденсации золь-гель синтеза выявлено влияние природы растворителя и концентрации в нем тетрабутоксититана на морфологию структур, получаемых отверждением золь-гелей диоксида титана. Для этанола, изопропанола и бутанола был обнаружен предел концентрации ТБТ (22, 18 и 24 об. % соответственно), до превышения которого происходит сильное загущение раствора, связанного с образованием двумерных пленочных структур, а после – снижение вязкости, вызванной переходом от пленочного состояния к объемным трехмерным частицам. Это может быть обусловлено сшивкой получаемых олигомеров с резким увеличением молекулярной массы и дальнейшей их перекристаллизацией. Полученные таким образом растворы олигомеров могут быть использованы для формирования тонкопленочных структур на поверхности стекла, а также для эффективного осаждения на поверхности природного кремнеземного носителя с образованием наноразмерных новообразований. Таким образом, для получения композиционных порошковых материалов на основе системы « $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ », рационально применить 22 об. % раствор ТБТ в этаноле.

2.6. Стабилизация частиц диоксида титана в составе золя органо-неорганической системы

На основании проведенных выше исследований был определен состав и выявлено оптимальное соотношение компонентов (1:3) реакционной смеси – тетрабутоксититана (ТБТ) и этанола. Для достижения минимального размера получаемых частиц диоксида титана система нуждается в дополнительной стабилизации. Золь-гель синтез наночастиц диоксида титана сопровождается двумя конкурирующими процессами: с одной стороны, гидролиз алкоксидов титана и получение высокоактивных мономерных гидроксидов (получение золя), а с другой – их поликонденсация и рост цепей (гелеобразование), что приводит к укрупнению частиц, вплоть до образования нежелательной в данном случае объемной макроструктуры (аэрогель, ксерогель и т.д.).

При переходе из растворимого в спирте гидроксида титана в нерастворимый диоксид титана происходит изменение состава среды, что приводит к смещению параметров растворимости. На кинетику этого процесса и морфоструктурные особенности диоксида титана может влиять соотношение скоростей гидролиза и поликонденсации, что диктуется кислотно-щелочным уровнем раствора [185], составом растворенных примесей.

Образованный в результате золь-гель синтеза TiO_2 неорганический осадок зачастую подвергается пептизации путем добавления в смесь различных растворов кислот: азотной, уксусной, полиакриловой [186–189]. В данной диссертационной работе для предотвращения выпадения неконтролируемого по размеру и форме конечного продукта в нерастворимый осадок было решено выбрать поверхностно-активное вещество (ПАВ), наиболее подходящее по типу химического сродства и содержащее остатки гидроксильных и кислотных групп. В тоже время данный ПАВ должен иметь достаточную молекулярную массу гидрофобного фрагмента.



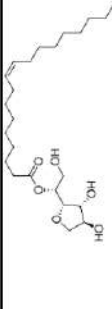
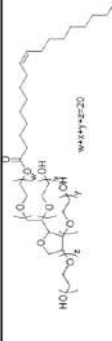
Исходя из установленных критериев, в качестве гидрофобного фрагмента были выбраны одноосновные жирные кислоты: стеариновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) и олеиновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) с практически идентичными дисперсионными, полярными и водородными взаимодействиями в водно-спиртовых растворах, однако с отличающимися температурами плавления ($69,6^\circ\text{C}$ и $16,3^\circ\text{C}$) и наличием двойной связи. Дополнительно к этому в промышленных масштабах получают их марочные эфиры с многоатомными спиртами, такими как полиэтиленгликоль ($M_w=200$ г/моль) и сорбит ($M_w=182$ г/моль).

Поэтому было принято решение изучить влияние поверхностно-активных веществ широкой линейки ГЛБ на стабилизацию частиц диоксида титана в составе реакционной среды, для чего были исследованы неионогенные ПАВ (табл. 2.11) с ГЛБ 15; 4,7; 4,3; 3,7.

Для расширения линейки ГЛБ от 15 до 3,7 были получены смеси ПАВ с соответствующими ГЛБ равными 10; 8 и 6. Для оценки влияния уровня ГЛБ ПАВ на дисперсность получаемого в процессе золь-гель синтеза диоксида титана были использованы следующие виды ПАВ и их смесей (табл. 2.12).

Таблица 2.11

Характеристики применяемых ПАВ

ПАВ	Структурная формула	Молекулярный вес, г/моль	ГЛБ ²	ККМ ^{3,4} , г/л	Наличие двойной связи
Srap-60 Сорбитан моностеарат		431	4,7	775,1·10 ⁻⁵	—
Srap-80 Сорбитан моноолеат		429	4,3	814,3·10 ⁻⁵	+
Srap-83 Сорбитан сесквиолеат		693	3,7	1386,1·10 ⁻⁵	+
Tween-80 Полноскислиген сорбитан моноолеат		1226	15	1839·10 ⁻⁵	+

² ГЛБ — гидрофильно-липофильный баланс

³ ККМ — критическая концентрация мицеллообразования

⁴ Для Srap приведены данные в растворителе октане

При оценке влияния вида и концентрации ПАВ на свойства коллоидных растворов диоксида титана был проведен сравнительный анализ, в результате которого определялся средний диаметр частиц диоксида титана по формуле Де Брукера или Хардена ($D_{\text{ср}}$) [190, 191] по данным гранулометрического распределения, полученного на лазерном анализаторе частиц Microtrac Nanotrac.

$$D_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i D_i^4}{\sum_{i=1}^n w_i D_i^3}, \quad (2.3)$$

где i – номер фракции, D_i – размер данной фракции, w_i – массовая доля данной фракции.

Таблица 2.12

Уровни ГЛБ исследуемых ПАВ и их смесей

Уровень ГЛБ	Вид ПАВ	Содержание в смеси ПАВ, %
15	Tween-80	100
10	Span-60 и Tween-80	48,54 и 51,46
10	Span-80 и Tween-80	46,73 и 53,27
10	Span-83 и Tween-80	44,25 и 55,75
8	Span-60 и Tween-80	67,96 и 32,04
8	Span-80 и Tween-80	65,42 и 34,58
8	Span-83 и Tween-80	61,95 и 38,05
6	Span-60 и Tween-80	87,38 и 12,62
6	Span-80 и Tween-80	84,11 и 15,89
6	Span-83 и Tween-80	79,65 и 20,35
4,7	Span-60	100
4,3	Span-80	100
3,7	Span-83	100

Отдельно было решено изучить влияние Tween-80 на получаемый средний размер частиц в реакционной смеси с различным соотношением ТБТ и растворителя. Варьируемыми факторами были: процентная концентрация этанола и количество вводимого ПАВ относительно количества ТБТ в реакционной смеси (табл. 2.13). Выходной параметр – средний размер частиц $D_{\text{ср}}$ диоксида титана.

Таблица 2.13

Условия планирования эксперимента

Факторы		Уровни варьирования			Интервал варьирования
натуральный вид	кодированный вид	–1	0	1	
Содержание этанола, %	X_1	60	75	90	15
Соотношение Tween-80/ТБТ	X_2	0,2	1,0	1,8	0,8

Для сравнения и определения влияния указанных факторов на размер частиц приведем формулы взаимосвязи между натуральными и кодированными значениями содержания этанола и соотношения Tween-80/ТБТ:

$$X_1 = \frac{\omega_{\text{Этанол}} - 75}{15}; \quad X_2 = \frac{\text{Tween-80/ТБТ} - 1}{0,8}, \quad (2.4)$$

где X_1 и X_2 – кодированный вид факторов; $\omega_{\text{Этанол}}$ – процентная концентрация этанола в реакционной смеси; Tween-80/ТБТ – отношение Tween-80 к ТБТ в составе реакционной смеси.

При этом состав реакционной системы (%), рассчитывался исходя из требуемого соотношения Tween-80/ТБТ:

$$\omega_{\text{ТБТ}} = \frac{100 - X_1}{X_2 + 1}; \quad \omega_{\text{Tween}} = \frac{(100 - X_1) \cdot X_2}{X_2 + 1}, \quad (2.5)$$

где $\omega_{\text{ТБТ}}$ – процентное содержание ТБТ в реакционной системе, %; ω_{Tween} – процентное содержание Tween-80 в реакционной системе.

В соответствии с принятым планом установлено три уровня варьирования факторов: -1 – минимальный; 0 – средний; $+1$ – максимальный (табл. 2.14).

Таблица 2.14

Матрица планирования

№ точки плана	X_1	X_2	X_1^2	X_2^2	$X_1 X_2$
1	1	1	1	1	1
2	1	-1	1	1	-1
3	-1	1	1	1	-1
4	-1	-1	1	1	1
5	1	0	1	0	0
6	-1	0	1	0	0
7	0	1	0	1	0
8	0	-1	0	1	0
9	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0

В соответствии с матрицей планирования были рассчитаны 11 составов реакционных смесей, в которых варьировалось содержание Tween-80 и ТБТ (табл. 2.15), как указывалось ранее. Содержание Tween-80 и ТБТ для каждого случая рассчитывалось исходя из общего содержания этанола и требуемого соотношения Tween-80/ТБТ.

На основе экспериментальных данных были получены уравнения регрессии для построения номограмм (рис. 2.17) зависимости среднего размера частиц от содержания этанола и соотношения Tween-80/ТБТ:

$$y = 0,70072 + 0,01145 \cdot x_1 - 0,0488 \cdot x_2 - 0,173 \cdot x_1^2 + 0,2285 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2.6)$$

Как видно из диаграммы при сильном разбавлении этанолом (> 90 %) смеси Tween-80/ТБТ размер частиц линейно возрастает при увеличении доли Tween-80. При уменьшении концентрации этанола Tween-80, являясь неионогенным водорастворимым ПАВ, сильно загущает систему, в результате чего останавливает рост частиц на малом уровне. Однако при его разбавлении размер частиц быстро увеличивается, вследствие отсутствия формирующихся на границе раздела «диоксид титана – этанол» барьерных оболочек из ПАВ. Это может быть объяснено тем, что за счет гибкоцепочечного насыщенного кислородом полиэтиленгликоля (ПЭГ), входящего в состав Tween-80, улучшается растворимость ПАВ в спирту, но за счет малого гидрофобного фрагмента Tween-80 не обеспечивает стерические факторы агрегативной устойчивости.

Таблица 2.15

**Составы реакционных смесей на основе Tween-80
и экспериментальные данные согласно матрице планирования**

№ точки плана	Фактор		Содержание ТБТ, %	Содержание Tween-80, %	Tween- 80/ТБТ	D _{ср} , мкм
	x ₁	x ₂				
1	1	1	6,43	3,57	1,8	0,8169
2	1	-1	1,67	8,33	0,2	0,2623
3	-1	1	25,71	14,29	1,8	0,337
4	-1	-1	6,67	33,33	0,2	0,6964
5	1	0	5,00	5,00	1	0,5396
6	-1	0	20,00	20,00	1	0,5167
7	0	1	16,07	8,93	1,8	0,7497
8	0	-1	4,17	20,83	0,2	0,6521
9	0	0	12,50	12,50	1	0,7005
10	0	0	12,50	12,50	1	0,7101
11	0	0	12,50	12,50	1	0,6904

Также наглядно видно, что средний диаметр частиц линейно увеличивается от увеличения соотношения Tween-80/ТБТ при 90 % этанола в реакционной среде, и линейно уменьшается от уменьшения соотношения Tween-80/ТБТ при 60 % этанола в реакционной среде. Изменяется величина и положение пика (экстремума) параболы: от 60 % этанола при Tween-80/ТБТ=0,1 до 85 % этанола при Tween-80/ТБТ=1,8. Таким образом, добиться снижения размера частиц при использовании Tween-80 можно либо за счет снижения концентрации готовых растворов (увеличивая расход спирта), либо за счет повышения доли ПАВ в системе (увеличивая расход Tween-80).

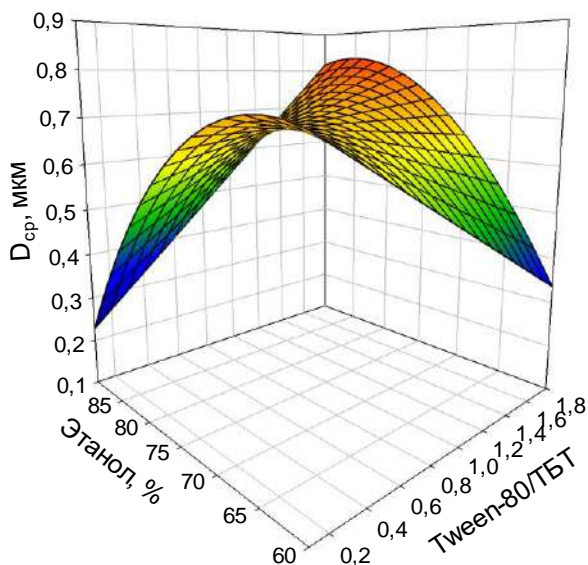


Рис. 2.17. Влияние отношения Tween-80/ТБТ в реакционной смеси с различной степенью разбавления этанолом на средний размер получаемых частиц диоксида титана

Методом математического планирования эксперимента было подобрано оптимальное соотношение неионогенных веществ в смеси ПАВ для использования ее в качестве стабилизатора частиц. Варьируемыми факторами были концентрация вводимого раствора смеси ПАВ и уровень ГЛБ (табл. 2.16), выходным параметром – средний размер частиц D_{cp} диоксида титана. Анализ подвергались смеси Span-60 и Tween-80, Span-80 и Tween-80, Span-83 и Tween-80.

Таблица 2.16

Условия планирования эксперимента

Фактор		Уровень варьирования			Интервал варьирования
натуральный вид	кодированный вид	-1	0	1	
Концентрация смеси ПАВ, %	X_1	2	6	10	4
ГЛБ смеси ПАВ	X_2	5	10	15	5

Соотношение данных видов ПАВ подбиралось исходя из заданного значения ГЛБ, которое требовалось получить для смеси. При этом

состав ПАВ, рассчитывался по формулам:

$$\omega_{Tween} = \frac{ГЛБ - ГЛБ_{Span}}{ГЛБ_{Tween} - ГЛБ_{Span}}; \quad \omega_{Span} = \frac{ГЛБ_{Tween} - ГЛБ}{ГЛБ_{Tween} - ГЛБ_{Span}} \quad (2.7)$$

где, ω_{Tween} и ω_{Span} – процентная концентрация ПАВ (Tween и Span соответственно) в смеси; ГЛБ – заданное значение ГЛБ смеси, равное 5, 10 и 15; ГЛБ_{Tween} – марочное значение ГЛБ Tween-80 (табл. 2.11); ГЛБ_{Span} – марочное ГЛБ соответствующего ПАВ типа Span.

Для сравнения и определения влияния указанных факторов на размер частиц диоксида титана приведены формулы взаимосвязи между натуральными и кодированными значениями содержания ПАВ и уровня ГЛБ смеси:

$$X_1 = \frac{ПАВ-6}{4}; \quad X_2 = \frac{ГЛБ-10}{5}, \quad (2.8)$$

где X_1 и X_2 – кодированный вид факторов; ПАВ – концентрация смеси ПАВ в реакционной системе; ГЛБ – значения ГЛБ смеси ПАВ.

В соответствии с принятым планом установлено три уровня варьирования факторов: –1 – минимальный; 0 – средний; +1 – максимальный (табл. 2.14).

В соответствии с матрицей планирования были рассчитаны 11 составов реакционных смесей, в которых для каждого вида смеси варьировалось содержание ПАВ в смеси и уровень ГЛБ смеси (табл. 2.17–2.19). Содержание Span и Tween для каждого случая рассчитывалась исходя из общей концентрации введения ПАВ и требуемого уровня ГЛБ.

Таблица 2.17

**Составы реакционных смесей на основе Span-60 и Tween-80
и экспериментальные данные согласно матрице планирования**

№ точки плана	Фактор		Концентрация смеси ПАВ, %	Уровень ГЛБ	Концентрация каждого вида ПАВ в системе, %		D _{ср} , мкм
	X ₁	X ₂			Tween n-80	Span-60	
1	1	1	10	15	10,00	0,00	0,66041
2	1	–1	10	5	0,29	9,71	0,85195
3	–1	1	2	15	2,00	0,00	0,66585
4	–1	–1	2	5	0,06	1,94	0,50197
5	1	0	10	10	5,15	4,85	0,7823
6	–1	0	2	10	1,03	0,97	0,61003
7	0	1	6	15	6,00	0,00	0,69714
8	0	–1	6	5	0,17	5,83	0,71097
9	0	0	6	10	3,09	2,91	0,73017
10	0	0	6	10	3,09	2,91	0,71761
11	0	0	6	10	3,09	2,91	0,74274

Таблица 2.18

**Составы реакционных смесей на основе Span-80 и Tween-80
и экспериментальные данные согласно матрице планирования**

№ точки плана	Фактор		Концентрация смеси ПАВ, %	Уровень ГЛБ	Концентрация каждого вида ПАВ в системе, %		D _{ср} , мкм
	x ₁	x ₂			Tween-80	Span-80	
1	1	1	10	15	10,00	0,00	0,6384
2	1	-1	10	5	0,65	9,35	0,52833
3	-1	1	2	15	2,00	0,00	0,6384
4	-1	-1	2	5	0,13	1,87	0,52833
5	1	0	10	10	5,33	4,67	0,62656
6	-1	0	2	10	1,07	0,93	0,62656
7	0	1	6	15	6,00	0,00	0,6384
8	0	-1	6	5	0,39	5,61	0,52833
9	0	0	6	10	3,20	2,80	0,62656
10	0	0	6	10	3,20	2,80	0,6414
11	0	0	6	10	3,20	2,80	0,6117

На основе экспериментальных данных были получены уравнения регрессии для построения номограмм зависимости среднего размера частиц диоксида титана от уровня ГЛБ, концентрации смеси ПАВ для:

Span-60 и Tween-80:

$$y_1 = 0,73045 + 0,0862 \cdot x_1 - 0,0067 \cdot x_2 - 0,03435 \cdot x_1^2 - 0,02646 \cdot x_2^2 - 0,0889 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2.9)$$

Span-80 и Tween-80:

$$y_2 = 0,6268 + 0,055 \cdot x_2 - 0,0003 \cdot x_1^2 - 0,0435 \cdot x_2^2 \quad (2.10)$$

Span-83 и Tween-80:

$$y_3 = 0,7014 - 0,01241 \cdot x_1 - 0,01074 \cdot x_2 - 0,0122 \cdot x_1^2 - 0,0076 \cdot x_2^2 + 0,01073 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2.11)$$

Таблица 2.19

**Составы реакционных смесей на основе Span-83 и Tween-80
и экспериментальные данные согласно матрице планирования**

№ точки плана	Фактор		Концентрация смеси ПАВ, %	Уровень ГЛБ	Концентрация каждого вида ПАВ в системе, %		D _{ср} , мкм
	x ₁	x ₂			Tween-80	Span-83	
1	1	1	10	15	10,00	0,00	0,66962
2	1	-1	10	5	1,15	8,85	0,66963
3	-1	1	2	15	2,00	0,00	0,67297
4	-1	-1	2	5	0,23	1,77	0,71590
5	1	0	10	10	5,58	4,42	0,67683
6	-1	0	2	10	1,12	0,88	0,70164
7	0	1	6	15	6,00	0,00	0,68317
8	0	-1	6	5	0,69	5,31	0,70465
9	0	0	6	10	3,35	2,65	0,70112
10	0	0	6	10	3,35	2,65	0,71343
11	0	0	6	10	3,35	2,65	0,68878

Комплексное представление о влиянии состава смеси ПАВ на размер частиц диоксида титана можно получить, построив номограммы с помощью программы для анализа данных SigmaPlot (рис. 2.18).

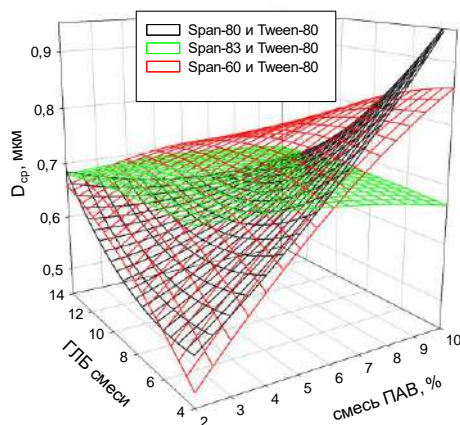


Рис. 2.18. Влияние состава смеси ПАВ и ее концентрации в реакционной смеси ТБТ/Этанол (1:3) на средний размер частиц получаемого диоксида титана

Как видно из диаграммы получение наименьшего размера частиц можно достичь при минимальном содержании смеси ПАВ и снижении

уровня ее ГЛБ. В отдельных составах (при ГЛБ < 8) смесей с Span-60 и Span-80 можно наблюдать практически линейный рост размера частиц при повышении содержания ПАВ. Это можно объяснить повышением концентрации смеси ПАВ в обратно-мицеллярной дисперсионной среде, представленной спиртом, наиболее оптимальным для ПАВ с низким ГЛБ, что снижает и не без того слабое межфазное натяжение на границе «диоксид титана – этанол» и смещает адсорбционно-сольватное равновесие смеси ПАВ в сторону растворителя (этанола). Ввиду адсорбции и связывающей способности смеси ПАВ при ее высоких концентрациях увеличивается размер получаемых частиц, снижение концентрации смеси ПАВ в реакционной среде позволяет уменьшать средний размер частиц диоксида титана. При повышении ГЛБ выше 10 влияние ПАВ на систему снижается для всех случаев, что говорит о несовместимости реакционной смеси «ТБТ – этанол» со структурами, образованными ПАВ.

С целью достижения минимального размера частиц диоксида титана было решено использовать ПАВ: Span-60, Span-80 и Span-83, имеющие соответственно уровни ГЛБ 4,7; 4,3; 3,7. Оценка влияния Span-60, Span-80 и Span-83 в составе реакционной смеси ТБТ и этанола на размер получаемых частиц диоксида титана проводилась по аналогичной схеме, представленной выше. Концентрация этанола, исходя из предположений о линейном влиянии соотношения ПАВ/ТБТ и растворимости ПАВ, выбиралась пропорционально из оптимального соотношения ТБТ/(ПАВ+этанол)=1:3. Варьируемыми факторами были: концентрация вводимого раствора ПАВ относительно концентрации ТБТ в реакционной смеси и уровень ГЛБ (табл. 2.20). Выходной параметр – средний размер частиц диоксида титана D_{cp} .

Таблица 2.20

Условия планирования эксперимента

Фактор		Уровень варьирования			Интервал варьирования
натуральный вид	кодированный вид	–1	0	1	
Соотношение ПАВ/ТБТ	X_1	0,2	1,0	1,8	0,8
Уровень ГЛБ	X_2	3,7	4,2	4,7	0,5

Для сравнения и определения влияния указанных факторов на размер частиц приведем формулы взаимосвязи между натуральными и кодированными значениями содержания ПАВ и уровня ГЛБ:

$$X_1 = \frac{\text{ПАВ/ТБТ}-1}{0,8}; X_2 = \frac{\text{ГЛБ}-4,2}{0,5} \quad (2.12)$$

где X_1 и X_2 – кодированный вид факторов; ПАВ/ТБТ – отношение

количества ПАВ к количеству ТБТ в реакционной смеси; ГЛБ – уровень ГЛБ исследуемых ПАВ.

При этом состав реакционной среды (%), рассчитывался исходя из требуемого уровня ГЛБ:

$$\omega_{Span80} = \frac{\text{При } -1 \leq X_2 \leq 0:}{\frac{\text{ГЛБ} - \text{ГЛБ}_{Span60}}{\text{ГЛБ}_{Span80} - \text{ГЛБ}_{Span60}}}; \quad (2.13)$$

$$\omega_{Span60} = \frac{\text{ГЛБ}_{Span80} - \text{ГЛБ}}{\text{ГЛБ}_{Span80} - \text{ГЛБ}_{Span60}};$$

$$\text{При } 0 < X_2 \leq 1: \\ \omega_{Span83} = \frac{\text{ГЛБ} - \text{ГЛБ}_{Span80}}{\text{ГЛБ}_{Span83} - \text{ГЛБ}_{Span80}}; \quad (2.14)$$

$$\omega_{Span80} = \frac{\text{ГЛБ}_{Span83} - \text{ГЛБ}}{\text{ГЛБ}_{Span83} - \text{ГЛБ}_{Span80}}.$$

В соответствии с принятым планом установлено три уровня варьирования факторов: -1 – минимальный; 0 – средний; $+1$ – максимальный (табл. 2.14).

В соответствии с матрицей планирования были рассчитаны 11 составов реакционных смесей, в которых варьировалось содержание и вид ПАВ и ГЛБ (табл. 2.21). Содержание ПАВ и ТБТ для каждого случая рассчитывалась исходя из уровня ГЛБ и требуемого соотношения ПАВ/ТБТ.

Таблица 2.21

Составы реакционных смесей на основе Span-60, Span-80 и Span-83 и экспериментальные данные согласно матрице планирования

№ точки плана	Фактор		ПАВ/ТБТ	Уровень ГЛБ	D _{эп} , мкм
	X ₁	X ₂			
1	1	1	1,8	4,7	0,7364
2	-1	1	0,2	4,7	0,6796
3	1	-1	1,8	3,7	1,1129
4	-1	-1	0,2	3,7	0,7214
5	0	1	1	4,7	0,5175
6	0	-1	1	3,7	0,7267
7	1	0	1,8	4,2	0,9246
8	-1	0	0,2	4,2	0,7005
9	0	0	1	4,2	0,6221
10	0	0	1	4,2	0,6403
11	0	0	1	4,2	0,6039

На основе экспериментальных данных были получены уравнения

регрессии для построения номограммы (рис. 2.19) зависимости среднего размера частиц от уровня ГЛБ и соотношения ПАВ/ТБТ:

$$y=0,6224-0,1046 \cdot x_1+0,1121 \cdot x_2+0,19 \cdot x_2^2-0,0837 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2.15)$$

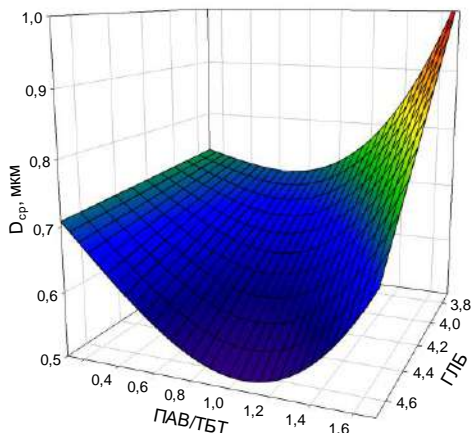


Рис. 2.19. Влияние вида ПАВ (по уровню ГЛБ) и массовой доли его в реакционной смеси относительно ТБТ на средний размер получаемых частиц

В результате была получена диаграмма (рис. 2.19) наиболее полно описывающая влияние на средний диаметр синтезируемых частиц TiO_2 состава реакционных смесей соотношения $\text{ТБТ}/(\text{ПАВ}+\text{этанол})=1:3$. Наименьший $D_{\text{ср}}$ можно получить с использованием ПАВ с ГЛБ=4,7 – Span-60, при соотношении $\text{ПАВ}/\text{ТБТ}=1-1,1$ в виде следующего состава: $\text{ТБТ}=25\%$, $\text{ПАВ}=25\%$, $\text{Этанол}=50\%$. При уменьшении ГЛБ влияние ПАВ на образование титановых соединений из ТБТ в реакционной среде линейно уменьшается, нарушается адсорбционно-сольватное равновесие на границе «диоксид титана – этанол», уменьшает сольватный барьер, что приводит к резкому росту среднего диаметра частиц. В области ГЛБ=4,5–4,6 увеличение количества ПАВ выше оптимума при $\text{ПАВ}/\text{ТБТ}=1,1$ также нарушает равновесие, но из-за частично адсорбированных на поверхности TiO_2 молекул ПАВ, рост частиц не происходит столь значительно. Тем самым совместимость ПАВ и улучшение агрегативной устойчивости синтезируемых частиц происходит за счет уменьшения общей молекулярной массы ПАВ (Span-83 → Span-80), а затем при переходе от ненасыщенных эфиров жирных кислот к насыщенным (Span-80 → Span-60). Насыщенная алифатическая цепь гидрофобного фрагмента проявляет сравнительно

высокую гибкость и, уплотняясь на границе раздела, формирует плотную оболочку.

На основании проведенных исследований был определен средний размер получаемых в процессе синтеза частиц диоксида титана, стабилизированных поверхностно-активным веществом и их смесью с различным уровнем ГЛБ (табл. 2.22, рис. 2.20).

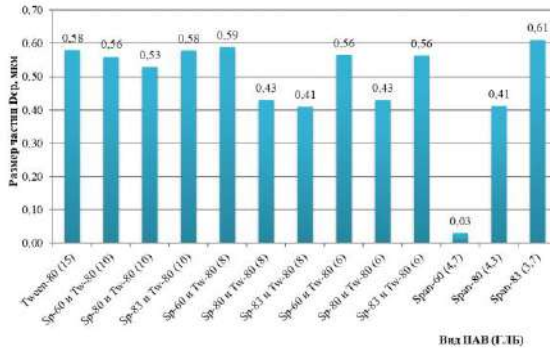


Рис. 2.20. Средние значения размеров частиц диоксида титана в составе золя в зависимости от применяемых видов ПАВ и их смесей

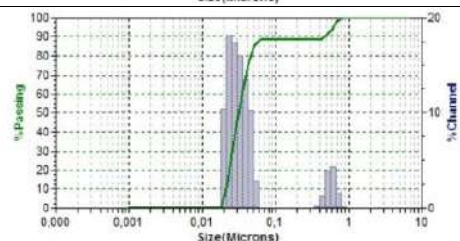
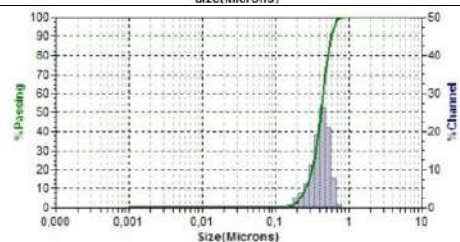
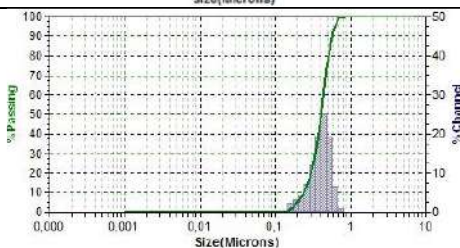
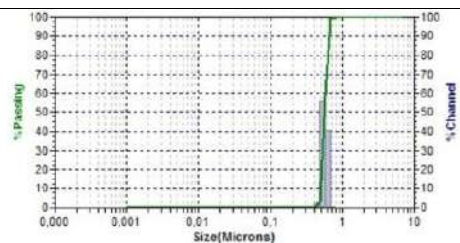
Таблица 2.22

Средние значения размера частиц диоксида титана, полученных при стабилизации ПАВ с различным ГЛБ

Уровень ГЛБ	Вид ПАВ	Средний размер частиц, мкм
15	Tween-80	0,61

Продолжение табл. 2.22

Уровень ГЛБ	Вид ПАВ	Средний размер частиц, мкм
10	Span-60 и Tween-80	0,56
8	Span-83 и Tween-80	0,41
6	Span-80 и Tween-80	0,43
4,7	Span-60	0,03



Окончание табл. 2.22

Уровень ГЛБ	Вид ПАВ	Средний размер частиц, мкм	
4,3	Span-80	0,41	
3,7	Span-83	0,58	

В результате проведенных исследований было решено полностью отказаться от применения силновзаимодействующего с растворителем Tween-80.

На основании результатов, полученных с помощью лазерного анализатора частиц и обработанных методом математического планирования (рис. 2.19), можно сказать, что частицы диоксида титана, образованные с применением Span-60 (ГЛБ=4,7) имеют наименьший средний размер частиц.

Однако входящий в состав Tween-80 полиэтиленгликоль, как показано ранее, не обеспечивает факторы агрегативной устойчивости за счет строения гидрофобного фрагмента.

Таким образом, для дальнейших исследований в качестве стабилизатора получаемых в процессе золь-гель синтеза частиц диоксида титана был выбран Span-60 как наиболее подходящее поверхностно-активное вещество, при использовании которого размер получаемых частиц имеет наименьший размер.

2.7. Влияние кислотно-основного равновесия на средний размер частиц диоксида титана в составе золя

На следующем этапе исследований был проведен сравнительный анализ влияния на подобранный состав реакционной смеси, состоящей

из Span-60, ТБТ и этанола, уровня pH среды. Для этого кислотно-щелочной уровень уменьшался введением раствора 2 %-ной азотной кислоты относительно исходного уровня pH=5,4, получаемого при синтезе без введения дополнительных компонентов. Варьируемыми факторами были: концентрация вводимого раствора ПАВ (Span-60) относительно ТБТ и уровень pH (табл. 2.23). Выходной параметр – средний размер частиц D_{cp} .

Для сравнения и определения влияния указанных факторов на размер частиц приведем формулы взаимосвязи между натуральными и кодированными значениями содержания ПАВ относительно ТБТ и уровня pH реакционной смеси:

$$X_1 = \frac{PAV/TBT-1}{0,8}; X_2 = \frac{pH-4,8}{0,6} \quad (2.16)$$

где ПАВ/ТБТ – отношение количества Span-60 к ТБТ; pH – кислотно-щелочной уровень реакционной системы.

Таблица 2.23

Условия планирования эксперимента

Фактор		Уровень варьирования			Интервал варьирования
натуральный вид	кодированный вид	-1	0	1	
Соотношение ПАВ/ТБТ	X_1	0,2	1,0	1,8	0,8
Уровень pH	X_2	4,2	4,8	5,4	0,6

В соответствии с принятым планом установлено три уровня варьирования факторов: -1 – минимальный; 0 – средний; +1 – максимальный (табл. 2.13). В соответствии с матрицей планирования были рассчитаны 11 составов реакционных смесей, в которых варьировалось содержание ПАВ и pH (табл. 2.24). Содержание ПАВ и ТБТ для каждого случая рассчитывалось исходя из уровня pH и требуемого соотношения ПАВ/ТБТ.

Таблица 2.24

Составы реакционных смесей на основе Span-60 с различным уровнем pH и экспериментальные данные согласно матрице планирования

№ точки плана	Фактор		ПАВ/ТБТ	Уровень pH	D_{cp} , мкм
	x_1	x_2			
1	1	1	1,8	5,4	0,7364
2	1	-1	1,8	4,2	0,7323

Окончание табл. 2.24

№ точки плана	Фактор		ПАВ/ТБТ	Уровень pH	D _{ср} , мкм
	x ₁	x ₂			
3	-1	1	0,2	5,4	0,6796
4	-1	-1	0,2	4,2	0,6791
5	1	0	1,8	4,8	0,7344
6	-1	0	0,2	4,8	0,6794
7	0	1	1	5,4	0,5175
8	0	-1	1	4,2	0,5152
9	0	0	1	4,8	0,5163
10	0	0	1	4,8	0,5234
11	0	0	1	4,8	0,4934

На основе экспериментальных данных были получены уравнения регрессии для построения номограммы (рис. 2.21) зависимости среднего размера частиц от уровня pH и соотношения ПАВ/ТБТ:

$$y=0,5124+0,0275 \cdot x_1+0,1927 \cdot x_2^2 \quad (2.17)$$

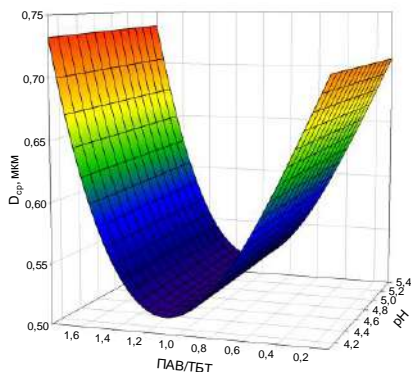


Рис. 2.21. Влияние соотношения ПАВ к ТБТ в реакционной смеси и кислотно-щелочного уровня среды (pH) на средний размер получаемых частиц диоксида титана

Согласно полученным данным (рис. 2.21) видно, что в результате сильного влияния ПАВ даже при малых концентрациях ПАВ/ТБТ=0,2 в реакционной смеси с соотношением ТБТ/(ПАВ+этанол)=1:3 не происходит заметного изменения среднего диаметра синтезируемых частиц относительно уровня pH. В виду своей неионогенной природы

ПАВ, состоящее из сорбитана и остатка жирной кислоты, не имеет даже малозначительного влияния ионов NO_3^- в указанном диапазоне pH (4,1–5,4). Дальнейшее понижение pH приводит к потере устойчивости частицами TiO_2 и расслоению системы вследствие высокого насыщения раствора электролитами.

Гранулометрический анализ частиц диоксида титана (рис. 2.22), полученных при синтезе из разработанного состава реакционной смеси (ТБТ=25 %, Span-60=25 %, Этанол=50 %), показал два характерных пика $d_1=43$ нм (78 %) и $d_2=690$ нм (22 %).

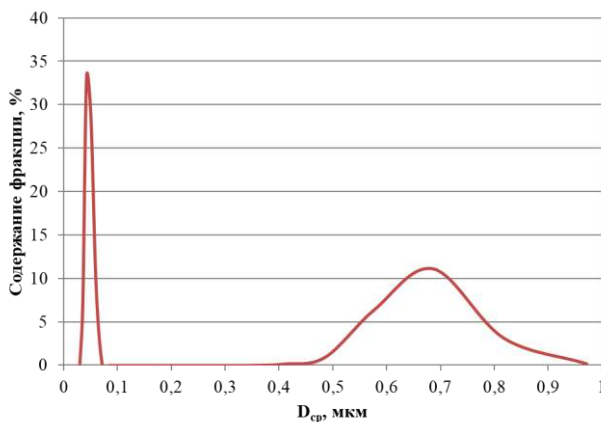


Рис. 2.22. Гранулометрический состав частиц диоксида титана, полученных в результате синтеза разработанного состава реакционной смеси

С помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ Р-312 были исследованы особенности формирования пленок диоксида титана из полученных золь без введения ПАВ в реакционную смесь и после стабилизации получаемых частиц раствором ПАВ (рис. 2.23).

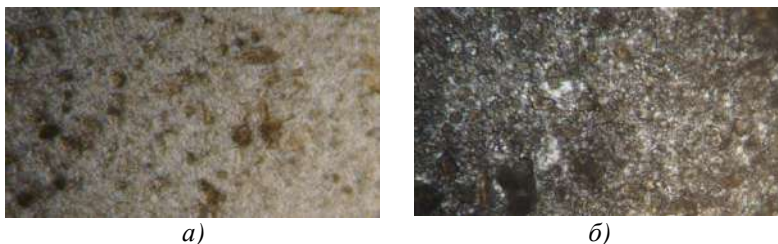


Рис. 2.23. Микроструктура формирующихся при высыхании пленок диоксида титана: а – без ПАВ, б – в присутствии ПАВ

Согласно микрофотографиям, введение ПАВ в реакционную смесь (рис. 2.23, б) позволяет получить стабилизированные отдельные частицы диоксида титана и их агломерации, тем самым предотвратить образование объемно-рельефного агрегатоподобного покрытия (рис. 2.23, а), образуемого при высыхании золя на стекле.

С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2.24) были оценены морфология и средние размеры частиц диоксида титана в составе золя возрастом трех суток, полученные без и с применением стабилизирующего неионогенного вещества.

Согласно снимкам (рис. 2.24, а) получаемые золь-гель методом частицы диоксида титана представляют собой сферические образования размерами от 1 до 2 мкм, связанные в цепочку размером до 5 мкм. Введение Span-60 в состав реакционной смеси позволяет получить частицы диоксида титана со средними размерами 100 нм (рис. 2.24, б), объединенных в скопления от 250 нм до 1 мкм. Таким образом, применение неионогенного ПАВ в составе реакционной смеси позволяет ограничить средний размер синтезируемых частиц диоксида титана на наноуровне, что повышает эффективность их закрепления на кремнеземном носителе.

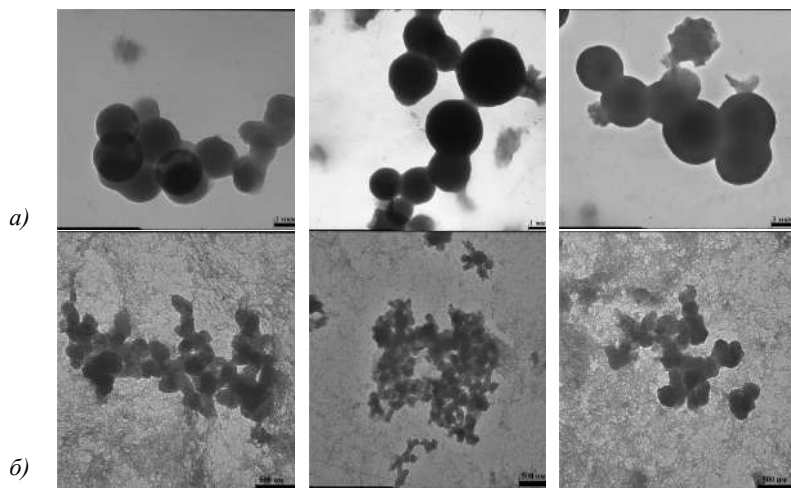


Рис. 2.24. ПЭМ изображения частиц диоксида титана в составе золя:
а – без ПАВ; б – с добавлением ПАВ

На основании полученных результатов выявлен характер влияния состава и концентрации ПАВ в растворе тетрабутилтитаната в этаноле на размер синтезируемых частиц анатаза. Сильное действие ПАВ

совместимого состава, такие как Span-60, 80 и 83 перекрывает классическое по Штоберу влияние кислотно-щелочного уровня среды на дисперсность частиц диоксида титана. Несовместимость ПАВ проявляется в присутствии соединений с подвижными кислородными мостиками в составе, которые вследствие высокого сродства с этанолом смещают адсорбционно-сольватное равновесие в сторону растворителя.

При хранении такой раствор подвержен дополнительному оседанию и укрупнению частиц, что вызовет рост фракции d_2 за счет уменьшения d_1 . Для предотвращения роста частиц и сохранения их наноразмерного состояния в дальнейшем в настоящей работе предполагается распределение анатаза по поверхности кремнеземного носителя для получения фотокаталитического материала.

Таким образом, в результате проведенного исследования был выбран рациональный стабилизатор ультрадисперсного состояния диоксида титана, представляющий собой эфир сорбитана и стеариновой кислоты Span-60 без олигомерного полиэтиленгликоля. Полученный ранее оптимальный состав реакционной смеси был модифицирован для уменьшения среднего размера получаемых частиц, путем частичной замены растворителя на ПАВ. При использовании ПАВ в заданном соотношении (ТБТ:ПАВ:этанол=1:1:2) в процессе проведения синтеза получается раствор с высоким содержанием наноразмерной фракции диоксида титана в этаноле.

3. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО АНАТАЗ-КРЕМНЕЗЕМНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

3.1. Подбор состава реакционной смеси системы « $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ -золь»

Третий этап работы, согласно разработанному дизайну эксперимента (см. гл. 2.1), представляет собой разработку состава и анализ свойств реакционной смеси системы « $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ -золь». Концентрация кремнеземного компонента, вносимого в золь диоксида титана с определенным ранее рациональным составом (ТБТ:ПАВ:спирт=1:1:2), при получении фотокаталитического композиционного материала должна быть оптимальна для равномерного распределения частиц диоксида титана на поверхности кремнеземного носителя.

Определение количества титана, закрепленного на поверхности кремнеземного носителя, осуществлялось фотометрическим методом согласно ГОСТ 15027.14-77 «Бронзы безоловянные. Методы определения титана» [192]. Метод определения титана основан на образовании титаном с перекисью водорода желто-оранжевого комплекса в сернокислой среде, а также изменения его оптической плотности с помощью спектрофотометра (в рамках данных исследований использовали LEKI SS1207). Для проведения исследований были подготовлены образцы композиционного материала с различной концентрацией кремнеземного компонента от 8 % до 20 % от массы реакционной смеси.

Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации титана (рис. 3.1) строился для стандартного раствора металлического титана известной концентрации.

Для построения графика готовился стандартный раствор путем растворения при нагревании навески металлического титана в серной кислоте. После окисления титана азотной кислотой, раствор кипятили, охлаждали и получали, таким образом, раствор с концентрацией $0,4 \text{ мг/см}^3$ титана. После добавления в 100 см^3 стандартный раствор ортофосфорной кислоты и перекиси водорода проводилось измерение оптической плотности раствора на спектрометре при длине волны 410 нм.

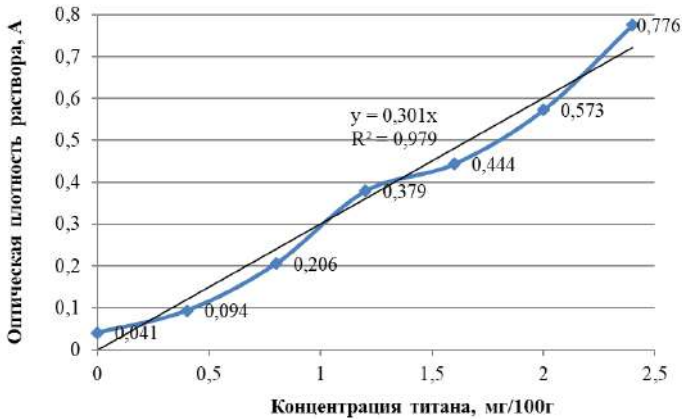


Рис. 3.1. Калибровочный график определения концентрации титана в растворе и его оптической плотности (A)

Как видно, излучение, проходящее через кювету с длиной оптического пути (l) в 1 см, ослабляется прямо пропорционально от концентрации титана (ωTi) в растворе (C) с коэффициентом экстинкции $\varepsilon=0,301$ и подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера (3.1) с достаточно высоким коэффициентом детерминации $R^2 = 0,993$.

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l; \quad (3.1)$$

$$\omega\text{Ti}_{\text{расч}} = A / 0,301. \quad (3.2)$$

Для контроля воспроизводимости результатов измерений концентраций титана в растворе была составлена контрольная карта (рис. 3.2), по данным которой (табл. 2.1) определена дисперсия (размах) отклонений значений концентраций титана, оценены интервалы доверительных значений и вычислена погрешность метода.

Наилучшую воспроизводимость результатов предлагаемый метод обеспечивает в диапазоне концентраций от 0,4 до 2 мг/100 г. Соответственно для дальнейших экспериментов необходимо, чтобы изучаемые концентрации титана в растворе укладывались в эти интервалы. Для некоторых концентраций отклонение составляет больше допустимого для общетехнического уровня 2σ и, следовательно, в оценках концентраций титана в ФКМ необходимо учитывать погрешность метода, равную $\pm 2\sigma$.

Таблица 3.1

Данные для построения контрольной карты

№ точки	$\omega Ti_{исх}$, мг/100г	A, бел	$\omega Ti_{расч}$, мг/100г	$\omega Ti_{исх} - \omega Ti_{расч}$	$(\omega Ti_{исх} - \omega Ti_{расч})^2$
1	0	0,041	0,136	0,136	0,019
2	0,4	0,094	0,313	-0,087	0,008
3	0,8	0,206	0,685	-0,115	0,013
4	1,2	0,379	1,261	0,061	0,004
5	1,6	0,444	1,477	-0,123	0,015
6	2	0,573	1,906	-0,094	0,009
7	2,4	0,776	2,581	0,181	0,033
Сумма:					0,101

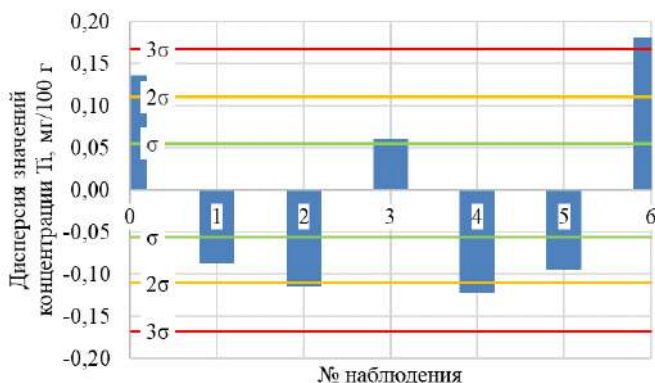


Рис. 3.2. Контрольная карта остатков к наблюдаемым значениям концентраций титана, определенных по оптической плотности раствора

Для исследования концентрации титана на поверхности кремнеземного носителя навеска фотокаталитического композиционного материала массой 0,5 г подвергалась воздействию азотной и серной кислоты. После чего добавлялась ортофосфорная кислота и перекись водорода для образования желто-оранжевого комплекса с титаном. С помощью спектрофотометра исследовалась оптическая плотность полученного раствора, и, основываясь на эффекте экстинкции, была оценена концентрация титана в ФКМ с различным соотношением «SiO₂/TiO₂-золь».

Для определения концентрации адсорбированного на поверхности

кремнеземного носителя титана, каждый образец ФКМ предварительно промывался водой и декантировался в центрифуге. Навеску высушенного осадка массой 0,5 г помещали в стакан, приливали 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяли при нагревании. Затем прибавляли 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривали до выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения остаток растворяли в воде, переносили раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, прибавляли 5 см³ ортофосфорной кислоты, 1 см³ перекиси водорода, доливали до метки воду. Полученный раствор отстаивали и затем анализировали на оптическом спектрофотометре. Оставшаяся концентрация титана определялась по уравнению (3.2) с заданной погрешностью (рис. 3.3).

Наибольшая остаточная концентрация титана на химически активной поверхности композиционного материала оказалась у составов с содержанием кремнеземного носителя 12–13 % от массы реакционной смеси. При больших концентрациях кремнеземного компонента (15–20 %) можно отметить визуальное значительное увеличение вязкости реакционной смеси, что может препятствовать распределению золя TiO₂ по поверхности кремнезема, вследствие чего затрудняется адсорбция и облегчается вымывание диоксида титана. При недостатке кремнеземного компонента в реакционной смеси в значительной степени проявляется недостаток необходимой для закрепления TiO₂ поверхности (границы раздела). В результате незакрепленные на поверхности наноразмерные частицы диоксида титана легко вымываются из композиционного материала. При содержании диатомита в реакционной смеси «SiO₂–TiO₂-золь» 12–13 % остаточная концентрация титана составляет 13 % из изначально введенного в реакционную смесь 32 %, что является наилучшим показателем среди представленных: для опоки – 12 %; для микрокремнезема – 10 % при аналогичном введении диоксида титана (рис. 3.3). Таким образом, можно утверждать, что использование ФКМ в составе, например, различных строительных смесей позволит сохранить фотокаталитический агент на поверхности носителя как при воздействии механических факторов (смешения компонентов), так и атмосферных.

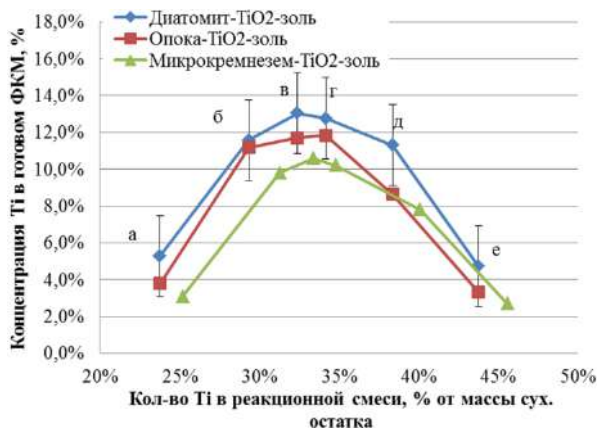


Рис. 3.3. Зависимость концентрации титана на поверхности ФКМ от количества титана в реакционной смеси при введении кремнезема: а – 20, б – 15, в – 13, г – 12, д – 10, е – 8 (% от массы золя)

Оценка особенностей распределения частиц диоксида титана, а также характер морфологии новообразований на поверхности кремнеземного носителя в составе композиционного материала проводились с помощью растровой электронной микроскопии. Исходя из количества SiO_2 , содержащегося в составе кремнеземных сырьевых материалов, определенного с помощью химического анализа в разд. 3.2 работы и массового выхода конечного продукта (~ 10 г) из 100 мл золя диоксида титана рассчитывалась концентрация кремнеземного компонента, вносимого в золь диоксида титана, для получения фотокаталитического композиционного материала. Таким образом, с учетом результатов фотометрического метода (рис. 3.3) для определения рационального состава были подготовлены образцы композиционного материала с содержанием кремнеземного компонента 10; 12 и 13 % от массы золя TiO_2 .

Морфоструктурные особенности частиц кремнеземных носителей (рис. 2.10, 2.11), а именно степень развитости и пористости поверхности, зависящие от генетической принадлежности, определили особенности осаждения частиц диоксида титана из золя TiO-R . Поверхность композиционных материалов представляет собой реликтовую структуру кремнеземных частиц, покрытых сферическими частицами диоксида титана с включениями синтезированного материала в поровом пространстве.

Согласно микрофотоснимкам структуры ФКМ на основе природного кремнеземного сырья – диатомита и опоки (рис. 3.4, 3.5) –

частицы синтезированного диоксида титана осаждаются достаточно равномерно, однако скопление сферических частиц наблюдается преимущественно на пористых частицах, слагающих породу. Это связано с высокой сорбционной способностью кремнеземных носителей. С увеличением концентрации кремнеземного компонента, вводимого в реакционную смесь при получении композиционного материала, частицы диоксида титана равномерно распределяются по объему внесенного природного кремнезема (рис. 3.4, 3.5), не образуя скоплений. При этом остаются реликтовые открытые участки кремнезема, необходимые для химического взаимодействия ядра ФКМ с вяжущей системой (при введении ФКМ, например, в строительные смеси), со связующими компонентами (при закреплении ФКМ, например, лакокрасочных рецептурах, на текстильных изделиях) и т.д. Необходимо отметить, что полное закрытие кремнеземного ядра оболочкой из фотокаталитического компонента, неблагоприятно скажется физико-механических свойствах таких матриц.

Кроме того, согласно полученным данным внесение 12–13 % диатомита и опоки в золь, позволяет получить большее количество закрепленного диоксида титана (13 % и 12 % соответственно) на поверхности кремнеземного компонента при одинаковом введении титанового прекурсора в систему « $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ -золь», что коррелирует с данными микроструктуры о распределении частиц диоксида титана (рис. 3.4, 3.5).

Таким образом, внесение в реакционную смесь золя диоксида титана кремнеземного компонента в объеме 12–13 % позволяет достичь наиболее равномерного распределения осажденных сферических новообразований диоксида титана размерами 100–150 нм из золя на поверхности кремнеземного носителя.

Микроструктура ФКМмикрокремнезем (рис. 3.6) представлена преимущественно обломками неправильной формы продуктов синтеза микрокремнезема и диоксида титана. По результатам определения элементного состава поверхность композиционного материала на основе микрокремнезема характеризуется наличием Ti, Si и Ca. Ввиду особенностей структуры и размерности частиц микрокремнезема в процессе синтеза композиционного материала на его основе происходит агрегация микрокремнезема. Таким образом, частицы диоксида титана, образованные в процессе золь-гель синтеза, располагаются на поверхности агрегатов микрокремнезема, что определяется с помощью растровой электронной микроскопии.

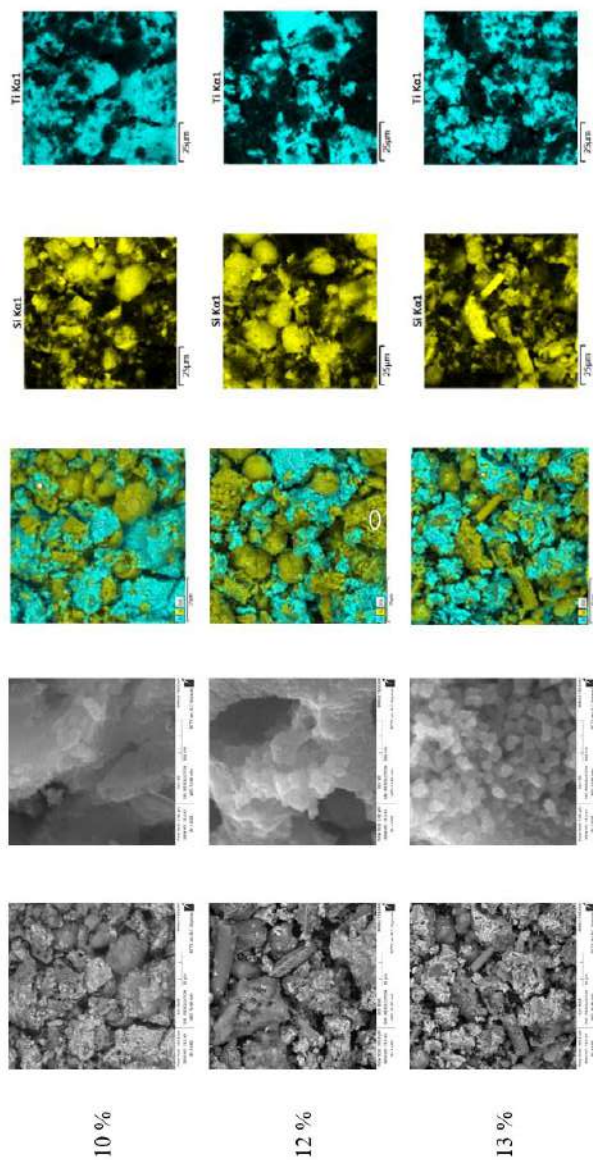


Рис. 3.4. Микроструктурные особенности ФКМ диатомит в зависимости от концентрации кремнеземного сырья

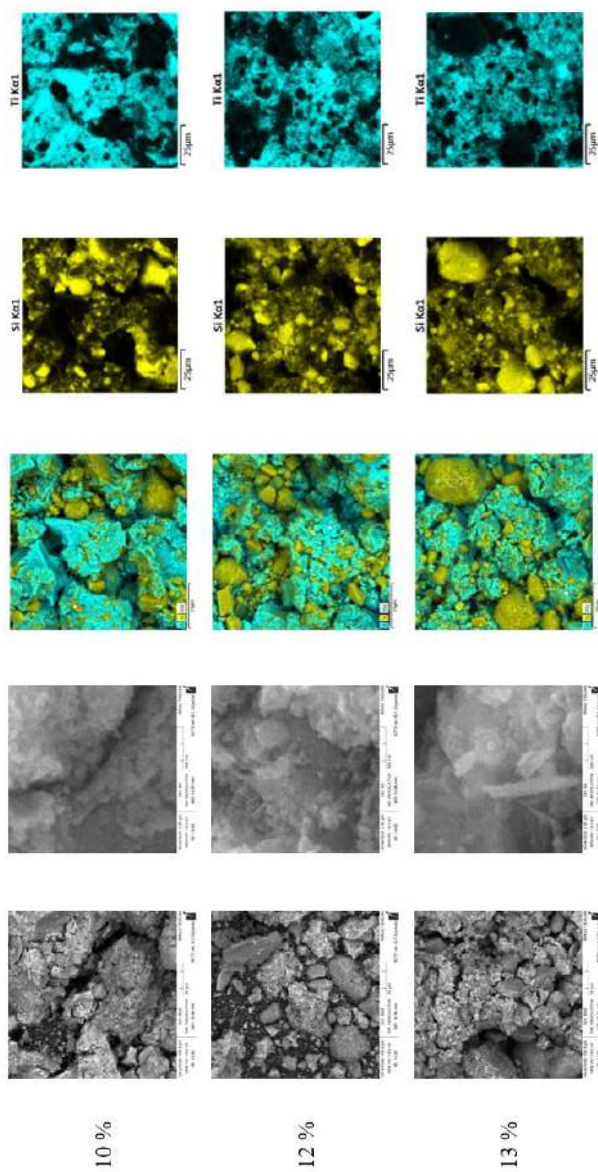


Рис. 3.5. Микроструктурные особенности ФКМопока в зависимости от концентрации кремнеземного сырья

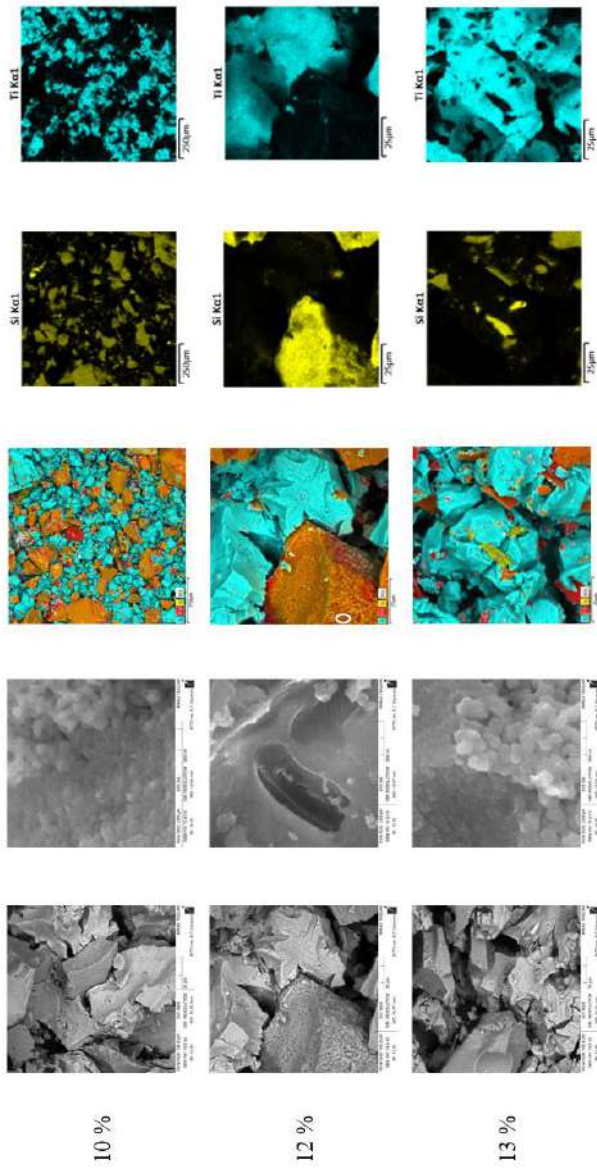


Рис. 3.6. Микроструктурные особенности ФКМикрокремнезем в зависимости от концентрации кремнеземного сырья

Методом деградации органического загрязнителя, в качестве которого используется родамин Б, на поверхности композиционного материала под действием ультрафиолетового излучения по UNI 11259 «Определение фотокаталитической активности гидравлических вяжущих – родамин тест» [161] была исследована фотокаталитическая активность полученных ФКМ на различных носителях с концентрациями кремнеземного компонента (КК) 10, 12 и 13 %.

Особого изменения в фотокаталитическом очищении поверхности композиционным материалом при различных концентрациях кремнеземного компонента (табл. 3.2) не наблюдается (разница находится в пределах погрешности эксперимента). В связи с чем, можно говорить о нецелесообразности введения 10 % кремнеземного компонента в систему.

Таблица 3.2

Фотокаталитическая активность композиционных материалов в зависимости от содержания кремнеземного компонента (КК) в системе «SiO₂–TiO₂-золь»

Исследуемый материал		Удаление родамина Б после УФ воздействия, %	
		4 ч	26 ч
ФКМ _{диатомит}	10 % КК	24	86
	12 % КК	26	87
	13 % КК	27	87
ФКМ _{опока}	10 % КК	3	52
	12 % КК	3	56
	13 % КК	4	56
ФКМ _{микроскремнезем}	10 % КК	20	82
	12 % КК	22	85
	13 % КК	23	86

Исходя из вышеизложенного, равномерное распределение частиц диоксида титана в составе композиционного материала достигается при введении кремнеземного компонента в концентрации 12–13 % от массы золя диоксида титана. Таким образом, рациональный состав смеси «SiO₂–TiO₂-золь» достигается с соотношением компонентов TiO₂-золь:кремнеземный носитель=10:1,2, в котором состав TiO₂-золь представляет собой соотношение ТБТ:ПАВ:спирт=1:1:2.

3.2. Свойства фотокаталитического композиционного материала

Использование современных технологий и методов исследования в процессе изучения свойств, полученных золь-гель методом

композиционных материалов, позволит определить их активность в качестве компонента, придающего свойство самоочистки поверхности материала или изделия под действием ультрафиолетового излучения.

Сравнительный анализ результатов гранулометрического состава кремнеземных носителей, определенного методом лазерной гранулометрии (см. разд. 2.2), и композиционных материалов, полученных после синтеза « $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ », позволил оценить эффективность (равномерность) осаждения частиц диоксида титана на кремнеземных частицах за счет изменения среднего размера получаемых частиц.

На основании результатов гранулометрического распределения частиц композиционных материалов в сравнении с исходным кремнеземным сырьем (рис. 3.7), можно говорить о закреплении частиц диоксида титана на поверхности кремнеземного сырья. Кривая распределения частиц по размерам для композиционного материала на основе диатомита сохранила значение пика 40 мкм, и расширилась в области крупных частиц (до 107 мкм) в сравнении с исходным состоянием диатомита (до 100 мкм), что говорит об укрупнении частиц за счет осаждения диоксида титана. Полиmodalность таких материалов как ФКМопока и ФКМмикрокремнезем, обусловленная наличием нескольких пиковых значений, объясняется механическим разбиением агрегатов частиц микрокремнезема и опоки при получении композиционного материала.

Степень внедрения атомов титана в кремнеземную матрицу с образованием связи --Ti--O--Si-- в системе « $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ » композиционных материалов оценивалась с помощью ИК-Фурье спектроскопии в спектральном диапазоне от 400 см^{-1} до 4000 см^{-1} (рис. 3.8). Для сравнения использовался диоксид титана, синтезированный по разработанной технологии, без осаждения на кремнеземный носитель.

Согласно данным ИК-спектроскопии в составе композиционного материала на кремнеземных носителях присутствует пик в области 3500 см^{-1} , который вероятно связан с наличием следовых количеств воды. В диапазоне $1400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ регистрировались только широкие полосы, которые повторяются для всех материалов, и, вероятно, вызваны адсорбированной водой на поверхности.

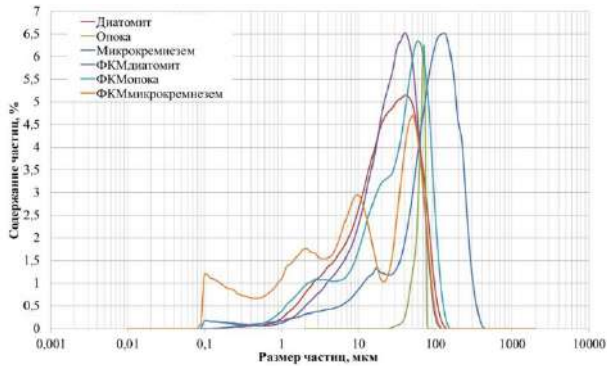
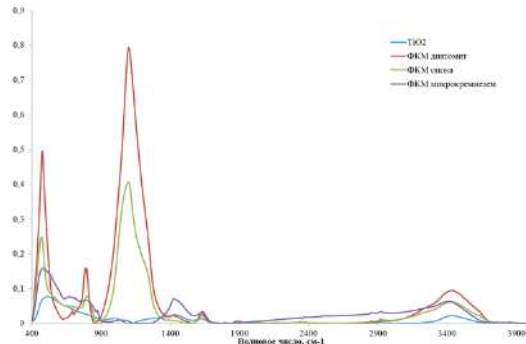


Рис. 3.7. Результаты гранулометрического анализа кремнеземного сырья и композиционного материала на его основе

а)



б)

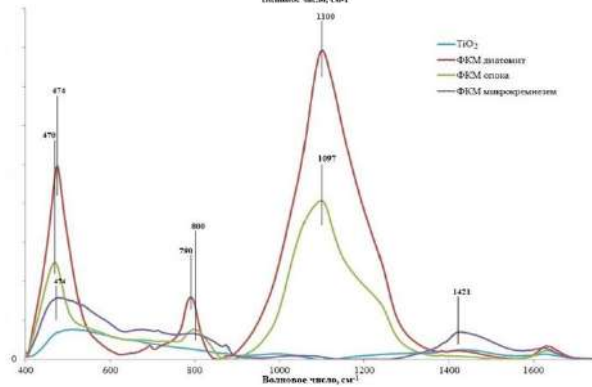


Рис. 3.8. ИК-спектры частиц TiO_2 и композиционных материалов на кремнеземных носителях различного вида в диапазонах:

а – 400–4000 cm^{-1} ; б – 400–1700 cm^{-1}

Широкую полосу поглощения на ИК-спектре TiO_2 в области 500–700 см^{-1} относят к колебаниям $\text{Ti}-\text{O}$ в связанных октаэдрах $[\text{TiO}_6]$. На ИК-спектрах ФКМ_{диатомит} и ФКМ_{опока} наблюдаются сильные колебательные полосы при 1097 и 1100 см^{-1} соответственно из-за ассиметричного растяжения $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, что указывает на наличие кремнеземного каркаса в их структуре. Также присутствие пика при 1100 см^{-1} относится к колебаниям связи $\text{Si}-\text{OH}$ [193].

Кроме того, на спектрах ФКМ на основе различных кремнеземных носителей наблюдаются характерные для кремнистых структур полосы поглощения групп $-\text{Si}-$ и $-\text{O}-\text{Si}$ при 470–474 см^{-1} (деформационные колебания), 790–800 см^{-1} (валентные симметричные колебания). Полосы поглощения в области 3420 см^{-1} и 1630 см^{-1} обусловлены валентными и деформационными колебаниями поверхностных OH -групп, связанных с атомами кремния и кальция [194]. ИК-спектр ФКМ_{микрокремнезема} отличается наличием пика 1421 см^{-1} соответствующего соединению кальция, образовавшемуся в составе микрокремнезема при его технологическом получении.

Связь $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}-$ характеризуется полосой поглощения симметричных валентных колебаний при 960 см^{-1} . В образах ФКМ данная полоса отсутствует. Можно предположить, что в ФКМ на поверхностном слое также обнаружатся связи $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}-$, концентрация которых ниже предела обнаружения методом ИК-спектроскопии. Кроме того, в спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для титаносиликатов: интенсивная с максимумом 1090 см^{-1} соответствует ассиметричным валентным колебаниям, а полоса средней интенсивности при 800 см^{-1} – симметричным валентным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]_{\infty}$.

Исходя из полученных результатов ИК-спектроскопии, можно заключить, что композиционные материалы характеризуются наличием связей Si и Ti в различных вариациях с $-\text{O}$ и $-\text{OH}$. Поскольку пика, характеризующего связь $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}-$, на ИК-спектре ФКМ не обнаруживается, следует рассмотреть другие свойства композиционных материалов.

На основании исследования кислотно-основных свойств поверхности фотокаталитических композиционных материалов на основе различных кремнеземных носителей можно судить об активности взаимодействия синтезированного компонента (рис. 3.9). Данные соединения являются амфотерными гидроксидами и могут проявлять как кислотные, так и основные свойства.

В рамках данной работы проводится исследование кислотно-основных свойств образцов с использованием индикаторов с

константами $-4,4 < pK_a < +12,8$.

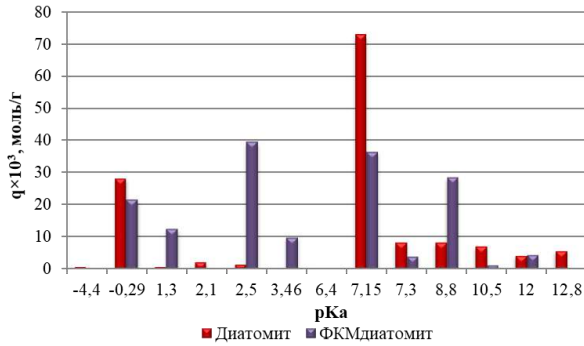
Осаждение диоксида титана на поверхность кремнеземного носителя оказывает влияние на поверхностные свойства композиционного материала. Наличие на поверхности диатомита частиц диоксида титана позволяет повысить кислотные центры Бренстеда с константой $pK_a = +1,3; +2,5; +3,6$ и основания Бренстеда с $pK_a = +8,8$. Корреляционный анализ показал, что активность протонодонорных свойств поверхности ФКМ_{диатомит} относительно исходного состава диатомита на центре с $pK_a = +2,5$ увеличилась в 29 раз, на центре с $pK_a = +3,46$ – в 23 раза, с $pK_a = +8,8$ – в 3 раза. Процесс осаждения диоксида титана из реакционной смеси на поверхность диатомита приводит к блокированию кислотных центров Льюиса при $pK_a = -0,29$ в 1,3 раза, а также основных центров Бренстеда с $pK_a = +7,15; +7,3; +10,5; +12,8$ в 2; 2; 6; 18 раз соответственно.

Поверхность ФКМ_{опока} характеризуется высоким содержанием льюисовских основных и бренстедовских кислотных центров в сравнении с опоккой, находящейся в исходном состоянии. После проведения синтеза частиц диоксида титана и их закрепления на опоке наблюдается увеличение силы активных центров Льюиса с $pK_a = -4,4$ на 98 %. В области бренстедовских кислотных центров с $pK_a = +1,3$ отмечается увеличение активности на 83 %, с $pK_a = +2,5$ – на 22 %, с $pK_a = +3,46$ – на 92 %. Рост активности поверхности ФКМ_{опока} по сравнению с исходным материалом в основных центрах Бренстеда с $pK_a = +7,3; +10,5; +12$ составляет 92; 84; 44 % соответственно.

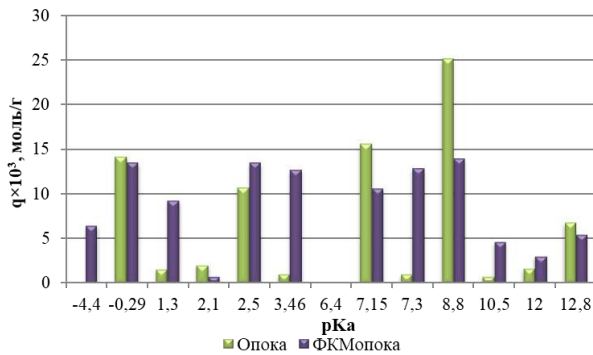
Ряд бренстедовских центров поверхности опокки вследствие осаждения на нее диоксида титана блокируются, что характеризуется снижением силы активности с $pK_a = +2,1$ на 66 %, с $pK_a = +7,15$ на 32 %, с $pK_a = +8,8$ на 44 %, а также с $pK_a = +12,8$ на 21 %.

Поверхность ФКМ_{микрокремнезем} характеризуется наличием кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда, причем наибольшую активность проявляют кислоты Бренстеда в центрах с $pK_a = +1,3; +3,46$ и основания Бренстеда в центрах с $pK_a = +7,3; +8,8; +12,0$. На центре с $pK_a = +1,3$ и $pK_a = +3,46$ наблюдается рост активности в сравнении с микрокремнеземом на 99 %. Увеличение силы основных активных центров Бренстеда на центрах с $pK_a = +7,3$ составляет 78 %, с $pK_a = +8,8$ – 86 %, с $pK_a = +12,0$ – 72 %. Помимо повышения донорно-акцепторной активности фотокаталитического композиционного материала на основе микрокремнезема наблюдается снижение активности центров: основания Льюиса при $pK_a = -0,29$ на 90 %, основания Бренстеда при $pK_a = +7,15$ на 98 %, при $pK_a = +10,5$ на 89 %, а также кислоты Бренстеда при $pK_a = +2,5$ на 51 % и при $pK_a = +6,4$ на 58 %.

а)



б)



в)

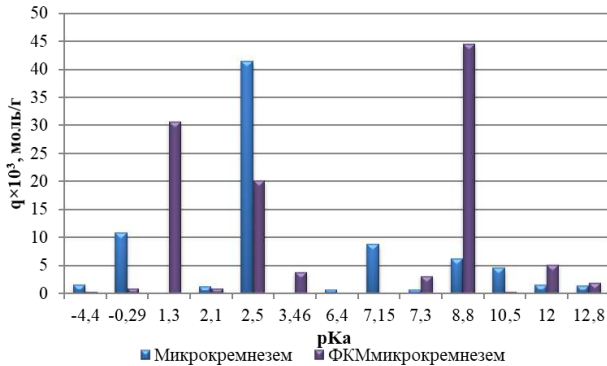


Рис. 3.9. Распределение центров адсорбции на поверхности исходных кремнеземных материалов и синтезируемых на их основе ФКМ:

а – диатомит; б – опока; в – микрокремнезем

На основании полученных данных определено количество кислотных и основных центров по Льюису и Бренстеду (табл. 3.3),

характеризующих поверхность фотокаталитических композиционных материалов, полученных с помощью золь-гель технологии на основе кремнеземного сырья различного генезиса, параметры которого были определены ранее (см. гл. 2.3).

Анализ полученных данных показывает, что осаждение частиц диоксида титана на кремнеземный носитель повышает общее количество центров адсорбции на поверхности композиционных материалов, однако по типам центров адсорбции перераспределение неравномерное.

Так по сравнению с диатомитом ФКМ на его основе характеризуется снижением количества основных центров по Льюису с $29 \cdot 10^{-3}$ моль/г на $22 \cdot 10^{-3}$ моль/г и по Бренстеду с $106 \cdot 10^{-3}$ моль/г на $74 \cdot 10^{-3}$ моль/г, в то же время наблюдается увеличение центров кислот по Бренстеду с $5 \cdot 10^{-3}$ моль/г до $62 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

Таблица 3.3

**Количество центров адсорбции различной природы
на поверхности исследуемых материалов**

Исследуемого образец	Количество центров адсорбции, 10^3 моль/г			
	Основания по Льюису –4,4 ... 0	Кислоты по Бренстеду 0 ... +7	Основания по Бренстеду +7 ... +13	Общее количество
Диатомит	29	5	106	140
ФКМ _{диатомит}	22	62	74	158
Опока	14	15	51	80
ФКМ _{опока}	20	36	51	107
Микрокремнезем	12	43	23	78
ФКМ _{микрокремнезем}	1	56	56	113

Осаждение диоксида титана на поверхность опоки способствует повышению количества основных центров Льюиса с $14 \cdot 10^{-3}$ моль/г до $20 \cdot 10^{-3}$ моль/г и кислотных центров Бренстеда с $15 \cdot 10^{-3}$ моль/г до $36 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

За счет закрепления на поверхности микрокремнезема частиц диоксида титана повышается количество центров кислот и оснований Бренстеда с $46 \cdot 10^{-3}$ моль/г до $56 \cdot 10^{-3}$ моль/г и с $23 \cdot 10^{-3}$ моль/г до $56 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Однако, центры оснований Льюиса снижены с $12 \cdot 10^{-3}$ моль/г до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

По показателю концентрации кислотно-основных центров на поверхности фотокаталитического композиционного материала, полученного на основе кремнеземного сырья природного и техногенного происхождения, более высоким потенциалом с точки

зрения применения кремнеземного носителя выступает природный кремнеземный материал диатомит с общим количеством центров адсорбции $158 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Наименее активным компонентом в составе композиционного материала является опока, характеризующаяся $107 \cdot 10^{-3}$ моль/г активных центров на поверхности ФКМ_{опока}.

Таким образом, количественная оценка донорно-акцепторных центров методом адсорбции индикаторов на поверхности фотокаталитических композиционных материалов отражает возможность их использования в широком спектре матриц различного состава для придания им свойства самоочищения под действием ультрафиолетового облучения.

С помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMU были получены микрофотографии синтезированного с помощью золь-гель метода диоксида титана (рис. 3.10). Проведенные электронно-микроскопические исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что образцы, полученные в данной работе, представляют собой совокупность мелких частиц. Оценка кажущегося диаметра частиц достигает значений от нескольких десятков до 300 нм, что согласуется с данными, представленными в разд. 3.6, 3.7. В качестве сравнения рассматривается микроструктура коммерческого продукта Degussa P-25 (рис. 3.10, а).

По результатам электронной микроскопии частицы синтезированного диоксида титана (рис. 3.10, б) характеризуются сферической или продолговатой формой с размерами меньше размера частиц торгового продукта (от нескольких десятков до 500 нм).

Поверхность композиционных материалов представляет собой реликтовую структуру кремнеземных частиц, покрытых сферическими частицами диоксида титана (рис. 3.11) с включениями в синтезированного материала в поровом пространстве.

Поверхность ФКМ_{диатомит} представляет собой материал с преимущественно пористой структурой, размер пор в котором достигает 2 мкм. На поверхности межпорового пространства и в объеме пор осадочных скелетов диатомовых водорослей, составляющих основу диатомита, можно наблюдать равномерное распределение частиц диоксида титана сферической или продолговатой формы размерами от нескольких нм до 150 нм и их агломератов, средний диаметр которых достигает 500 нм (рис. 3.11, а).

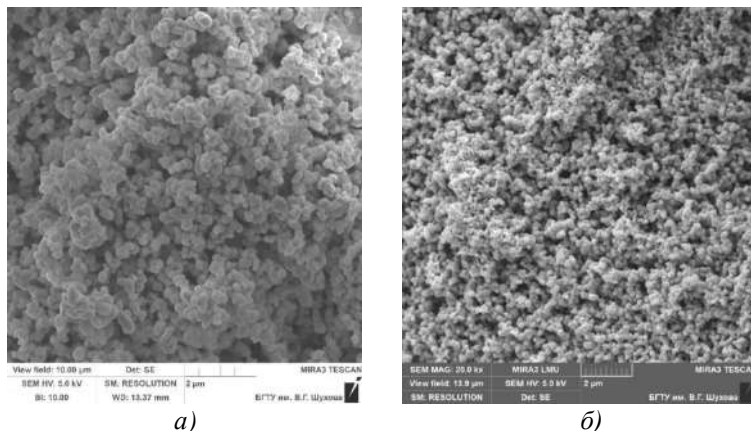


Рис. 3.10. Микрофотоснимки частиц диоксида титана:
 а – Degussa P-25, б – синтезированных золь-гель методом
 по разработанной методике

ФКМ_{опока} характеризуется равномерным распределением частиц диоксида титана на опоке (рис. 3.11, б). Размер частиц диоксида титана на поверхности опоки колеблется в диапазоне от 150 до 250 нм, представляющими собой как отдельные индивиды, так и их совокупность (до 1 мкм). Осаждение TiO_2 на кремнеземном носителе происходит в поровом пространстве скелетов микроорганизмов, а также на обломках слоистых глинистых частиц.

По микроснимкам структуры ФКМ_{микрокремнезем} (рис. 3.11, в) можно оценить особенности осаждения частиц диоксида титана на кремнеземный носитель – микрокремнезем. После термической обработки реакционной смеси «микрокремнезем – диоксид титана» происходит образование агрегатов частиц TiO_2 из геля с плотной структурой, характеризующейся наличием отдельных частиц диоксида титана с размерами до 250 нм. Микрофотографии ФКМ_{микрокремнезем} не позволяют различить частицы микрокремнезема, поскольку их размерность, определенная в пункте 2.4 диссертационной работы, находится в том же диапазоне, что образованные частицы диоксида титана. Следовательно, гелевая масса «микрокремнезем – диоксид титана» (рис. 3.11, в) представляет собой совокупность кремнеземных частиц и новообразованных TiO_2 .

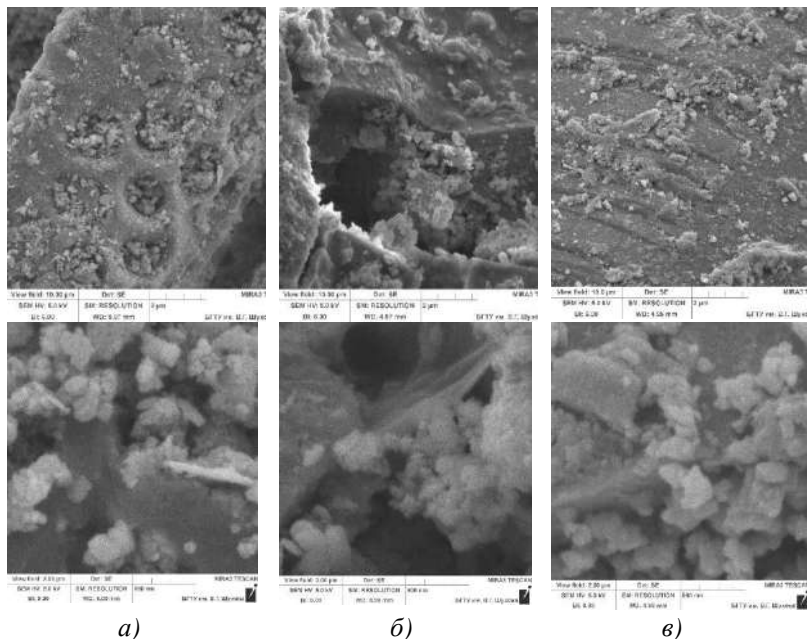


Рис. 3.11. Микроструктура ФКМ на кремнеземном носителе:
а – диатомит, б – опока, в – микрокремнезем

Для оценки распределения диоксида титана по поверхности кремнеземного носителя проведено картирование по Si, Ti и другим элементам, входящим в ФКМ (рис. 3.12).

По результатам элементного состава фотокаталитические композиционные материалы характеризуются наличием до 30 вес. % Ti. Осаждение диоксида титана на диатомите и опоке в основном происходит на активных центрах поверхности кремнезема, представленными Si и в незначительных количествах на Al, входящего в состав кремнеземного сырья в виде алюмосиликатов. Расположение TiO_2 на микрокремнеземе отличается нахождением его на поверхности обломочных частиц геля, а также незначительным распределением на поверхности SiO_2 .

По технологии получения фотокаталитического композиционного материала реакционная смесь «носитель – золь диоксида титана» подвергается термической обработке, в результате чего на поверхности кремнеземного сырья из аморфного TiO_n образуются кристаллы в модификации анатаза или рутила. Исходя из этого, с целью определения модификации получаемого диоксида титана является

возможным исследовать ФКМ на одном из носителей (диатомите как наиболее приемлемого для осаждения на него TiO_2).

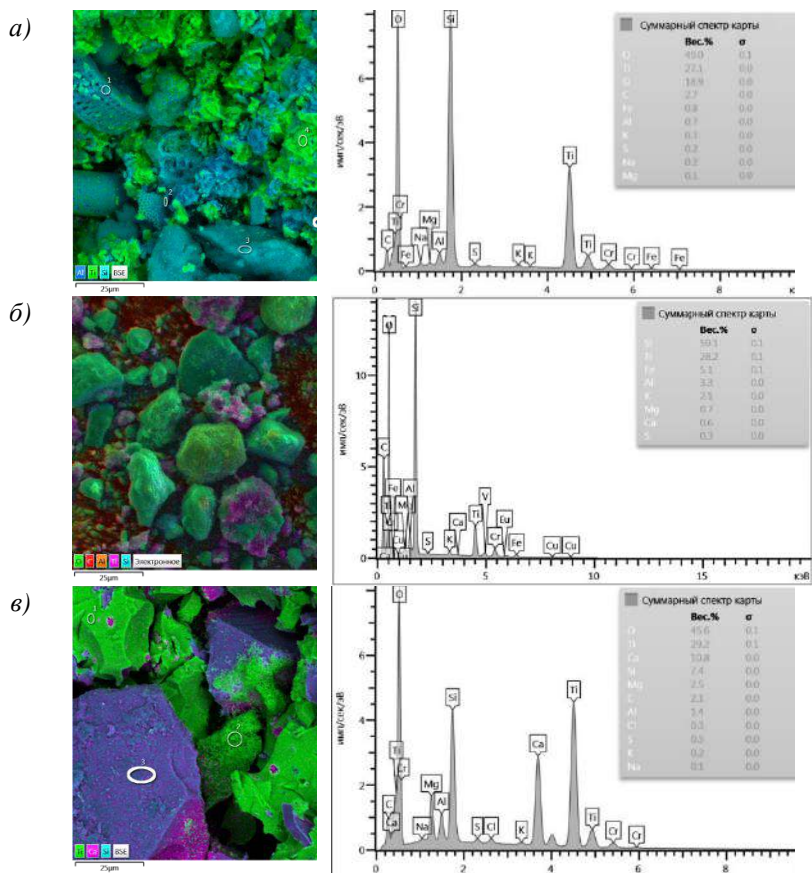
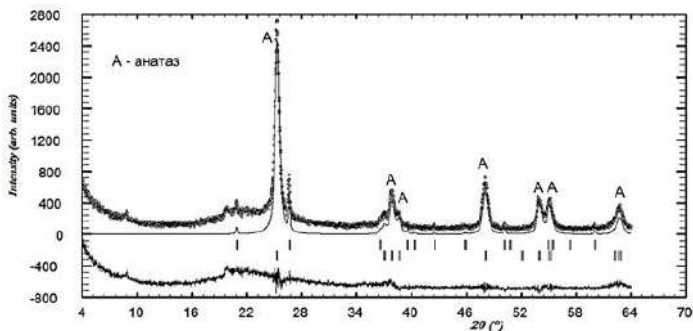


Рис. 3.12. Элементный состав ФКМ на кремнеземном носителе:
а – диатомит, б – опока, в – микрокремнезем

По результатам рентгенофазового анализа ФКМ_{диатомит} (рис. 3.13) в составе композиционного материала выявлена анатазная модификация диоксида титана (9853-ICSD) в количестве 93,98 вес.%. Таким образом, получаемый золь-гель синтезом композиционный материал характеризуется наличием на поверхности кремнеземного носителя фотокаталитически активного анатаза.

Рис. 3.13. Рентгенограмма ФКМ_{диатомит}

На основании проведенных исследований особенностей взаимодействия диоксида титана с поверхностью кремнеземного материала в результате осаждения его из реакционной смеси и закрепления после термической обработки можно говорить о высокой степени эффективности применения кремнеземного компонента как носителя в составе ФКМ. Наиболее приемлемым с точки зрения использования в качестве носителя фотокаталитически активной модификации диоксида титана является диатомит, на основе которого формируется композиционный материал с высоким содержанием донорно-акцепторных центров и равномерным распределением анатаза на поверхности кремнеземного носителя.

3.3. Фотокаталитические свойства композиционного материала

Фотокаталитическая активность полученных золь-гель методом композиционных материалов оценивается по степени деструкции родамина Б, определяемой визуально-колориметрическим методом. Анализ деградации красителя проводится путем сравнения синтезированных материалов (анатаза и композитов на кремнеземных носителях) с контрольным – коммерческим продуктом, являющимся эффективным фотокатализатором – AEROXIDE® TiO₂ Degussa P25.

Количественная оценка фотокаталитической активности синтезируемых материалов реализуется посредством разложения органического пигмента согласно итальянскому национальному стандарту UNI 11259 «Определение фотокаталитической активности гидравлических вяжущих – родамин тест». Метод основан на нанесении водорастворимого органического загрязнителя родамина Б (0,000192 г/мл) на два образца цементного раствора с фотокаталитическим компонентом, один из которых помещается в

лабораторные условия в качестве эталона, а второй подвергается воздействию ультрафиолетового излучения. Колориметрически замеренное значение поверхности композиционного материала является изменением интенсивности окраски пигментом во времени [195].

Для изучения фотокаталитической активности синтезируемых композиционных материалов на основе кремнеземного сырья различной генетической принадлежности для каждого вида носителя диоксида титана подготавливалась серия образцов – таблеток «ФКМ – КВг», где «ФКМ» – порошкообразный фотокаталитический композиционный материал, «КВг» – соединение КВг, используемый в как подложка для прессования порошкообразных материалов. Для установления адсорбционного равновесия после нанесения раствора родамина В на поверхность исследуемых материалов, их выдерживают в условиях темноты в течение 30 минут, после чего подвергают ультрафиолетовому облучению в соответствии с методикой фотокаталитической деградации органического загрязнителя. На всех этапах проведения эксперимента с помощью программного обеспечения GNU Image Manipulation Program GIMP 2.10.8 регистрировались цветовые значения (координата a^*) родамина В на исследуемых поверхностях (табл. 3.4). Замер проводили после выдерживания опытных образцов под УФ излучением в течение 4 и 26 ч, согласно международному стандарту «родамин тест».

Оценка степени разложения родамина В основывается на сравнении цветового параметра a^* до и после воздействия ультрафиолетового излучения на поверхность испытуемого образца в течение 4 и 26 ч. Эффективность удаления красителя рассчитываются по уравнениям (3.3) и (3.4):

$$R_4(\%) = \frac{a_{(0h)}^* - a_{(4h)}^*}{a_{(0h)}^*} \cdot 100; \quad (3.3)$$
















$$R_{26}(\%) = \frac{a_{(0h)}^* - a_{(26h)}^*}{a_{(0h)}^*} \cdot 100. \quad (3.4)$$

где R_4 и R_{26} – степень обесцвечивания красителя через 4 ч и 26 ч воздействия УФ-облучения соответственно; $a_{(0h)}^*$, $a_{(4h)}^*$, $a_{(26h)}^*$ – цветовой параметр поверхности красителя перед облучением (0 ч) и после облучения УФ-светом в течение 4 ч и 26 ч соответственно.

На основании полученных показателей по обесцвечиванию пигмента под УФ светом (табл. 3.4, 3.5) рассчитывается процентное удаление родамина с поверхности композиционного материала (табл. 3.6).

Таблица 3.4

Изменение окраски красителя на поверхности исследуемых материалов под действием ультрафиолетового облучения

Время УФ воздействия, ч		Материал				
		AEROXIDE® TiO ₂	TiO ₂	ФКМ _{диатомит}	ФКМ _{опока}	ФКМ _{микро-кремнезем}
0						
	4					
	26					

Согласно методике исследования деградации родамина Б на поверхности синтезируемых композиционных материалов (рис. 3.14), вещество является фотокаталитическим при выполнении условий $R_4 > 20 \%$ и $R_{26} > 50 \%$.

Фотодegradация водорастворимого красителя фотокатализатором марки P25 фирмы Degussa после 4 ч облучения ультрафиолетовым светом составила 28 %, после 26 ч – 89 %. Данный порошок

представляет собой эффективный фотокатализатор, используемый как активный компонент фотокаталитических изделий при разложении загрязнений различного рода. Таким образом, результаты фотодеградации родамина Б фотокатализатором P25 являются контрольными показателями при сравнении с полученными по методике, описанной в диссертационной работе, композиционными материалами.

Таблица 3.5

**Координата a^* цветового изменения родамина Б во времени
на поверхности исследуемых материалов**

Материал	$a^*_{(0h)}$	$a^*_{(4h)}$	$a^*_{(26h)}$
AEROXIDE® TiO ₂	49	35	6
TiO ₂	50	36	5
ФКМ _{диатомит}	62	47	9
ФКМ _{опока}	58	56	25
ФКМ _{микрокремнезем}	63	48	10

Таблица 3.6

**Процент удаления родамина Б во времени на
поверхности исследуемых материалов**

Материал	R_4 , %	R_{26} , %
AEROXIDE® TiO ₂	28	89
TiO ₂	27	91
ФКМ диатомит	25	86
ФКМ опока	3	57
ФКМ микрокремнезем	23	85

После воздействия ультрафиолетового облучения в течение 4 ч полученный золь-гель синтезом ультрадисперсный диоксид титана TiO₂ (рис. 3.14) позволяет снизить яркость родамина Б на 26 пунктов (таблица 4.6), что соответствует согласно «родамин тесту» $R_4 = 27$ % деградации органического загрязнителя. Разложение родамина Б после 26 ч УФ облучения составило $R_{26} = 91$ %. Таким образом, синтезированный диоксид титана удовлетворяет требованиям стандарта UNI 11259 $R_4 > 20$ % и $R_{26} > 50$ % и является фотокаталитическим материалом.

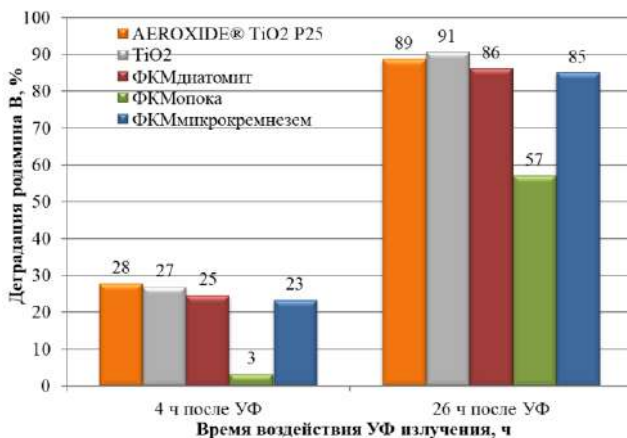


Рис. 3.14. Разложение родамина Б после УФ облучения во времени

Композиционные материалы на основе кремнеземных носителей рассматриваются как активные материалы, способные к фотокаталитическому разложению загрязнений различного характера. Композиционный материал на основе носителя диатомита (ФКМ_{диатомит}) после 4 ч облучения ультрафиолетовым светом проявляет свойство деградации родамина Б на 25 %, после 26 ч – на 86 % (рис. 3.14) и, таким образом, удовлетворяет условиям $R_4 > 20\%$ и $R_{26} > 50\%$. Следовательно, ФКМ_{диатомит}, представляющий собой материал с фотокаталитически активной модификацией диоксида титана (анатаза), закрепленного на поверхности диатомита, является эффективным фотокаталитическим агентом.

ФКМ_{опока} после 4 ч ультрафиолетового воздействия характеризуется разложением органического красителя на 3 % от начальной концентрации. По окончании эксперимента после 26 ч ультрафиолетового воздействия наблюдается 57 %-ная деградация загрязняющего вещества. Поскольку условия, предъявляемые к фотокаталитическому материалу, по степени обесцвечивания красителя по окончании эксперимента (через 4 ч и 26 ч воздействия УФ-облучения) (R) не выполняются, то применение композиционного материала, полученного на основе опоки, в качестве фотокаталитического агента не эффективно. Увеличение времени воздействия ультрафиолетового облучения на ФКМ_{опока} способствует обесцвечиванию водорастворимого красителя, что можно объяснить

адсорбцией родамина Б на кремнеземной составляющей композиционного материала.

Композиционный материал на основе техногенного сырьевого компонента (микрокремнезема) ФКМ_{микрокремнезем} после 4 ч облучения ультрафиолетовым светом проявляет активность по деградации водорастворимого красителя на 23 %, после 26 ч – на 25 %. Исходя из результатов колориметрии по разложению родамина Б под ультрафиолетовым излучением, композиционный материал ФКМ_{микрокремнезем}, состоящий из частиц диоксида титана анатазной модификации, закрепленных на микрокремнеземе, является активным фотокатализатором.

После завершения облучения ультрафиолетовым светом образцы были помещены в условия видимого освещения и по истечении 5 сут. проявили полную деградацию органического красителя (рис. 3.15).

По результатам проведенных исследований композиционные материалы, полученные осаждением золь-гель синтезированных частиц диоксида титана на кремнеземный носитель различного генезиса, проявляют деградацию органического красителя на уровне коммерческого продукта AEROXIDE® TiO₂ (табл. 3.7).

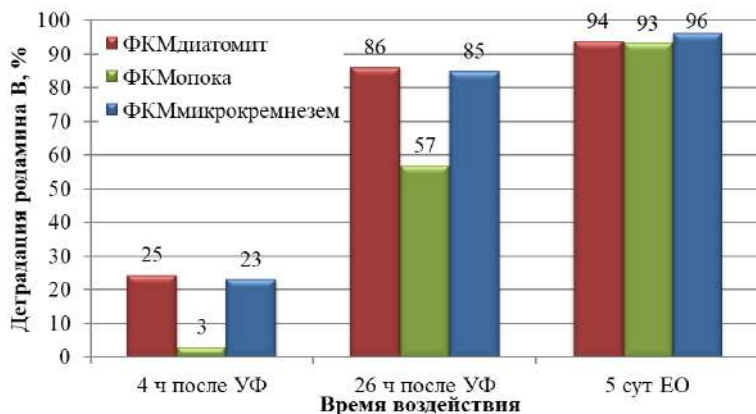


Рис. 3.15. Разложение родамина Б композиционным материалом

Таблица 3.7

Фотокаталитическая активность композиционных материалов

Исследуемый материал	Деградация родамина Б, %		
	Время УФ воздействия		Естественное освещение
	4 ч	26 ч	5 сут
AEROXIDE® TiO ₂ P25	28	89	99
TiO ₂	27	91	99
ФКМ _{диатомит}	25	86	94
ФКМ _{опока}	3	57	93
ФКМ _{микрокремнезем}	23	85	96

Ввиду высокой гигроскопичности диатомита и опоки, обусловленной пористостью слагаемых их частиц (остатки микроорганизмов и водорослей, слоистые глинистые минералы), полученные золь-гель методом ФКМ на их основе способны сорбировать частицы красителя с последующим их разложением, закрепленным на поверхности фотоактивным анатазом. В связи с чем, ФКМ_{диатомит} и ФКМ_{опока} являются фотокаталитическими материалами пролонгированного действия.

Таким образом, на основании полученных результатов деградации водорастворимого красителя родамина Б под действием ультрафиолетового излучения можно заключить, что наибольшую активность среди композиционных материалов, полученных путем осаждения наноразмерного анатаза на кремнеземный носитель, проявляет композиционный материал на основе диатомита. Показатели активности разложения загрязняющего вещества позволили провести ранжирование разработанных в диссертационной работе композиционных материалов по повышению эффективности их применения как компонентов самоочищающихся систем следующим образом: ФКМ_{опока} → ФКМ_{микрокремнезем} ≈ ФКМ_{диатомит}.

3.4. Этапы и феноменологическая модель процесса структурообразования фотокаталитического композиционного материала

Синтез наночастиц диоксида титана на кремнеземном носителе при получении фотокаталитического композиционного материала проводится золь-гель методом [196]. Технология синтеза состоит из четырех основных этапов (рис. 3.16).

На основании проведенных исследований процессов, протекающих в системе «SiO₂-TiO₂-золь», с учетом физических и коллоидно-химических аспектов взаимодействий в системе «кремнеземный

носитель – фотокатализатор» предложена феноменологическая модель процессов структурообразования фотокаталитического композиционного материала (рис. 3.17).

На *первом этапе* с помощью магнитной мешалки при постоянной скорости 500 об/мин и температуре 60 °С в течение 25 мин. проводится гомогенизация поверхностно-активного вещества (ПАВ), в качестве которого выступал Span-60, в водно-спиртовой среде этанола до постоянства мутности раствора (рис. 3.18).



Рис.3.16. Технологические этапы и физико-химические процессы получения фотокаталитического композиционного материала



Рис. 3.18. Гомогенизация ПАВ в водно-спиртовой среде во времени

В водно-спиртовой среде при повышении температуры происходит разрушение крупных частиц Span-60 на более мелкие. Процесс перемешивания способствует равномерному распределению ассоциаций молекул ПАВ по объему водно-спиртовой среды (см. рис. 3.17, I этап).

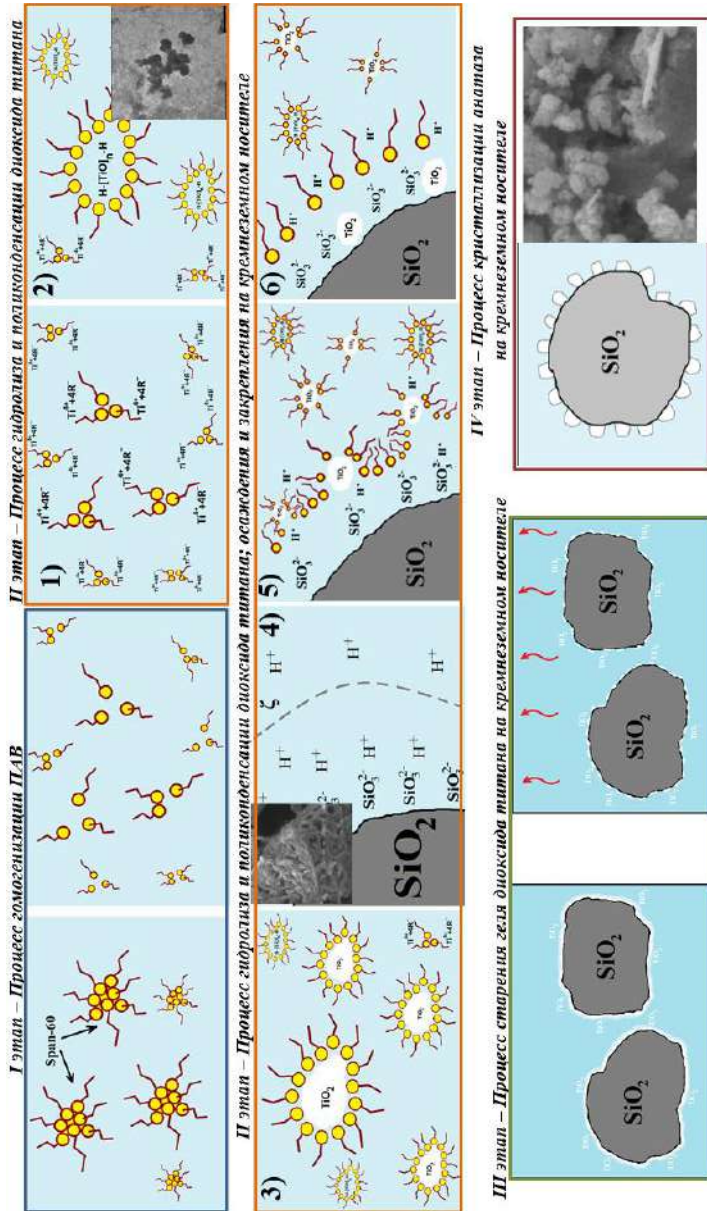


Рис. 3.17. Феноменологическая модель структурообразования фотокаталитического композиционного материала

Приготовленная среда на основе спирта и неионогенного ПАВ Span-60 необходима для того, чтобы подавить неконтролируемую агрегацию частиц при получении стабильного наноразмерного TiO_2 из алкоксидов титана, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к воде.

Таким образом, при данных параметрах (температура и время) происходит полное распределение ПАВ в объеме спирта (рис. 3.16, I этап). Полученный раствор ПАВ представляет собой пространственно-ограниченный нанореактор, предназначенный для синтеза наноразмерных систем диоксида титана в качестве дисперсной среды.

Образование частиц диоксида титана из капель золя с последующим их гелеобразованием происходит после добавления в полученную смесь органо-неорганического титанового прекурсора (тетрабутоксититана) необходимой концентрации.

Вторым этапом получения фотокаталитического композиционного материала является введение основных компонентов: титансодержащего прекурсора и кремнеземного носителя. При стандартных условиях в реакционной среде «спирт – Span-60» после капельного введения титанового прекурсора синтезируются частицы диоксида титана. В ходе перемешивания (рис. 3.17, II этап) происходят химические процессы гидролиза и поликонденсации из алкоколята титана в осадочные частицы оксидов титана. Внесение в состав реакционной смеси кремнеземного компонента способствует осаждению новообразованных частиц TiO_n на его поверхность.

Частицы ПАВ связывают всю воду в системе, таким образом, что распад титансодержащего прекурсора на спирт и ион титана происходит на поверхности молекул ПАВ. Механизм растворения тетрабутоксититана в растворе «спирт – ПАВ» заключается в том, что частицы $\text{Ti}^{4+}+4\text{R}^-$ смещаются в ассоциатов ПАВ, образуя так называемые разбухшие агрегаты, представляющие собой нанореакторы. С увеличением количества присоединенного Ti^{4+} в нанореакторе, а также течения реакций гидролиза и поликонденсации, происходит образование более сложных соединений титана $\text{HO}[\text{TiO}]_n\text{H}$ (рис. 3.17, II этап). Переход гидроксидных систем $\text{Ti}-\text{OH}_4$ в частицы TiO_2 происходит со временем при конденсации выделяющихся в процессе гидролиза титановых соединений, сопровождающейся выделением спиртовых остатков в дисперсионную среду. Таким образом, получаемая реакционная смесь «спирт – Span-60 – ТБТ» характеризуется наличием сформировавшихся в результате диссоциации в водно-спиртовом растворе $\text{Ti}^{4+}+4\text{R}^-$ и последующей

кристаллизации $\text{H}-[\text{TiO}]_n-\text{H}$ в частицы TiO_2 , окруженных молекулами ПАВ, в дисперсионной среде водно-спиртового раствора. Межфазное натяжение в образующихся агрегатах ограничивает размер титановых образований при кристаллизации диоксида титана.

Осаждение и закрепление частиц TiO_2 на поверхности кремнеземного носителя в процессе гидролиза и поликонденсации осуществляется при внесении соответствующего носителя в получаемый золь и перемешивании в течение 120 минут при комнатной температуре. На поверхности частицы кремнеземного носителя, представленной преимущественно SiO_2 , в водной среде за счет ионизации поверхностных молекул возникает двойной электрический слой, состоящий из потенциал-определяющих ионов SiO_3^{2-} и слоя противоионов H^+ , характеризующийся ζ -потенциалом на плоскости скольжения между диффузным и адсорбционным слоями противоионов (ϕ).

При введении кремнеземного компонента в систему происходит десорбция молекул ПАВ с нанореактора (система « TiO_2 –ПАВ»), которые стремятся заполнить адсорбционную зону кремнеземного сырья, тем самым внося солубилизированный TiO_2 в поверхностный слой носителя.

По окончании второго этапа синтеза частиц диоксида титана и осаждения их на поверхность кремнеземного носителя коллоидный раствор преобразуется в суспензию частиц кремнезема с наличием на поверхности аморфного диоксида титана, образованного из затвердевшего золя до образования трехмерной сетки геля (рис. 3.17, II этап).

Третий этап получения фотокаталитического композиционного материала характеризуется испарением дисперсионной среды посредством термической обработки полученной системы «носитель – диоксид титана» в сушильном шкафу BINDER при температуре 115 °С, в ходе которой происходит процесс старения геля. В процессе удаления спиртовой составляющей из дисперсионной среды (рис. 3.17, III этап) происходит упрочнение связей между соседними частицами диоксида титана за счет коалесценции золя. По мере испарения воды из системы совместно с усадкой трехмерной сетки TiO_n на поверхности кремнеземного компонента формируются агрегаты TiO_2 .

В результате сушки полученного геля на поверхности частиц кремнеземного компонента системы « TiO_2 – SiO_2 » образуются аморфные золь-гель-производные осадки. Для индукции кристаллизации частиц диоксида титана на поверхности кремнеземного носителя требуется дополнительная термообработка, проводимая на

четвертом этапе получения фотокаталитического композиционного материала. Кристаллизация частиц анатаза на поверхности кремнеземного материала и удаление органических составляющих осуществляется в муфельной печи SNOL7,2/1200 (Литва) при $t = 550^\circ\text{C}$.

В процессе высокотемпературной обработки в высушенной на поверхности кремнеземного носителя пленке диоксида титана развиваются напряжения, способствующие формированию трещин и приводящие к образованию мелких частиц синтезированного TiO_2 . Кроме того, обжиг высушенного композита при высокой температуре способствует переходу диоксида титана из аморфной в кристаллическую структуру (рис. 3.16, IV этап). Образовавшаяся в процессе термической обработки анатазная модификация диоксида титана является фотокаталитически активной.

Таким образом, разработаны технологические этапы и предложена феноменологическая модель процессов структурообразования фотокаталитического композиционного материала в системе «кремнеземный носитель – фотокатализатор» с учетом взаимодействия титановых комплексов, образованных в результате золь-гель синтеза, с поверхностью носителя преимущественно кремнеземного состава посредством внесения их в адсорбционную область поверхностно-активным веществом. Формирование аморфных частиц диоксида титана, размер которых регулируется пространственно-ограниченным нанореактором, образованным неионогенным ПАВ, включает в себя процессы гидролиза и поликонденсации органо-неорганического титанового прекурсора в спиртовой среде. Инициирование процессов кристаллизации аморфных золь-гель-производных осадков способствует формированию фотокаталитически активного анатаза, осажденного на кремнеземный носитель. Совокупность описанных процессов позволяет получить композиционный материал, являющийся активным фотокаталитическим компонентом для самоочищающихся материалов различных областей применения.

3.5. Технологическая схема получения фотокаталитического композиционного материала

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема (рис. 3.19) получения композиционного материала, обладающего свойствами фотокаталитической деструкции органических загрязнителей и состоящего из фотокаталитически активной модификации диоксида титана, осажденной на кремнеземный носитель по схеме Ti-O-Si .

Первой ступенью (I) получения композиционного материала с фотокаталитическими свойствами по технологии золь-гель синтеза является приготовление однородной смеси ПАВ в спирте, используемой в качестве дисперсионной среды реакционной системы «кремнеземный компонент – диоксид титана». Для этого из емкости 1 с помощью насоса с расходомером 3 спиртовой растворитель в необходимом объеме поступает в мешалку, оснащенную термостатом 5, и подогревается до постоянной температуры 60 °С. Туда же из бункера 2 добавляется сыпучий ПАВ, концентрация которого контролируется весовым дозатором 4, происходит процесс гомогенизации ПАВ в течение 30 мин.

На следующей ступени (II) получения композиционного материала приготовленный ранее раствор «ПАВ – спиртовой растворитель» подается в верхнеприводную мешалку 9, куда также с помощью дозатора 4 из бункера 7 поступает кремнеземный компонент и из емкости 8 с помощью насоса 3 вливается титансодержащий прекурсор в определенном соотношении.

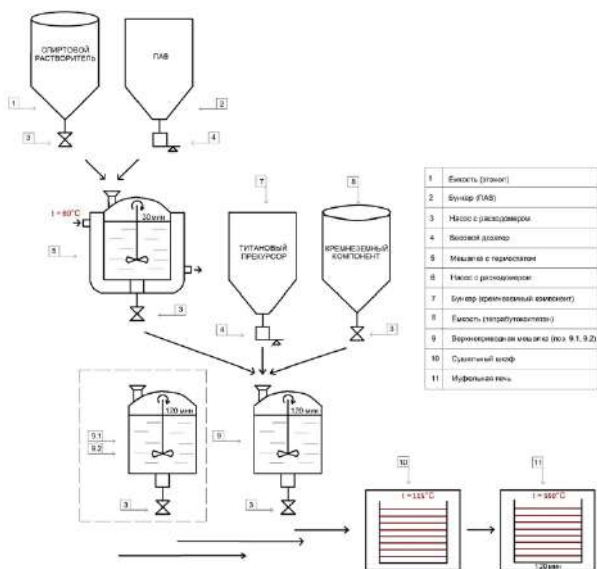


Рис. 3.19. Технологическая схема получения фотокаталитического композиционного материала на основе кремнеземного сырья

В процессе перемешивания в течение 120 мин компонентов

реакционной смеси – спиртового растворителя, ПАВ, кремнеземного носителя и титанового прекурсора – происходят физико-химические процессы гидролиза и поликонденсации, присущие золь-гель синтезу. Поскольку время приготовления раствора ПАВ (I этап) меньше, чем время, необходимое для синтеза новообразованных частиц диоксида титана и их осаждения на кремнеземный носитель (II этап), то технологической схемой предусмотрено наличие верхнеприводных мешалок 9.1 и 9.2, работающих по аналогичной схеме мешалки 9.

Приготовленный золь, состоящий из частиц осажденного на кремнеземном носителе диоксида титана и частиц индивидуальных соединений титана, с помощью насоса 3 помещается в термостойкие емкости 10 и подвергается низкотемпературной обработке в сушильном шкафу 11 при температуре 115 °С для удаления побочных продуктов гидратации и поликонденсации, что, в свою очередь, способствует процессу перехода золя в высушенный гель и образованию мелких агрегатов композиционного материала.

Заключительной ступенью получения фотокаталитического композиционного материала является обжиг порошка, образованного после сушки золя и перехода его в твердое состояние, в муфельной печи 12 в течение 120 мин при температуре 550 °С. При высокотемпературной обработке частицы TiO_2 из аморфной фазы переходят в кристаллическую анатазную модификацию, которая характеризуется как фотокаталитически активная. Таким образом, на поверхности кремнеземного носителя происходит закрепление частиц диоксида титана за счет сгорания органических продуктов синтеза и рост на их основе кристаллитов анатаза.

Для апробации и внедрения результатов работы разработан технологический регламент на производство фотокаталитического композиционного материала.

Апробация разработанной технологии промышленного синтеза была проведена на предприятии ООО «Селена» (г. Шебекино) при выпуске опытной партии фотокаталитического композиционного материала, состоящего из наноразмерного диоксида титана, осажденного на кремнеземном носителе. На основании проведенных испытаний подписан протокол о намерениях по производству ФКМ по разработанному регламенту при наличии заказа на продукцию.

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении работы, используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 18.03.01 – Химическая технология, 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической

технологии, нефтехимии и биотехнологии, магистров по направлению 28.04.03 – Наноматериалы профиль «Наноструктурированные композиты строительного и специального назначения», что отражено в рабочих программах дисциплин «Коллоидная химия», «Общая технология наносистем и наноматериалов» и «Современные модификаторы композитов различного назначения и состава».

Исходя из показателей фотокаталитической активности, разработанный в работе композиционный материал может применяться во многих сферах (рис. 3.20).



Рис. 3.20. Потенциальные области использования фотокаталитического композиционного материала

В качестве добавки, придающей самоочищающееся свойство поверхности, фотокаталитический композиционный материал применим в строительной отрасли, а именно в цементных и керамических системах, для дорожного строительства, как компонент сухих строительных смесей, в отделочных составах. В рецептурах лакокрасочной промышленности применение ФКМ позволит придать не только свойство самоочищения отвердевшему покрытию, но и особую фактурность. В качестве фильтрующе-сорбирующего

наполнителя синтезируемый материал может быть применен в фильтр-системах для реализации процессов фотокаталитической чистки воды и воздуха. Полученный фотокаталитический композиционный материал применим в текстильной промышленности в составе пропиточной композиции, придающей защитные свойства ткани и одежде из нее, обеспечивающей самоочищающиеся свойства от загрязнений различного вида.

Таким образом, на основании проведенных в рамках диссертационной работы исследований была предложена технологическая схема производства фотокаталитического композиционного материала на кремнеземном носителе, включающая следующие стадии: приготовление раствора ПАВ; приготовление золя частиц диоксида титана, осажденных на кремнеземный носитель; температурная обработка, включающая сушку геля и обжиг композиционного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения фотокаталитического анатаз-кремнеземного композиционного материала (ФКМ), представляющего собой золь-гель осажденные наноразмерные частицы диоксида титана на поверхности кремнеземного носителя. В составе $[\equiv\text{Ti}-\text{O}]_n$ -золя в качестве дисперсионной среды раствора обосновано использование этанола (при сравнительной оценке с бутанолом и изопропанолом), стабилизатора частиц – Span-60 (при сравнении со Span-83, Span-80, Tween-80 и их смесей), прекурсора дисперсной фазы – тетрабутоксититана. Эффективность технологии подтверждена синтезом ФКМ при использовании в качестве носителя фотокаталитического агента в составе реакционной смеси « $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ -золь» – кремнеземных компонентов различной генетической принадлежности.

По совокупности физико-механических свойств, состава, коллоидно-химических показателей, с учетом данных растровой электронной микроскопии (морфоструктурных особенностей и качественной оценки пористости), спрогнозировано повышение эффективности кремнеземного сырья в качестве носителя фотокаталитического агента в следующей последовательности: микрокремнезем \rightarrow опока \rightarrow диатомит.

На основании результатов исследований процесса поликонденсации при золь-гель синтезе частиц TiO_2 выявлено влияние природы растворителя и концентрации в нем тетрабутоксититана на морфологию структур, получаемых отверждением золь-гелей диоксида титана. Был определен предел концентрации ТБТ (22 об. %) в этиловом спирте, до превышения которого происходит загущение раствора, связанного с образованием двумерных пленочных структур, а после – снижение вязкости, вызванной переходом от пленочного состояния к объемным трехмерным частицам. Полученные таким образом растворы могут быть использованы для эффективного осаждения на поверхности кремнеземного носителя с образованием наноразмерных новообразований.

Оптимальный состав реакционной смеси «этанол – ТБТ» был модифицирован для уменьшения среднего размера получаемых частиц путем частичной замены растворителя на стабилизатор, в качестве которого показана эффективность неионогенного ПАВ Span-60. При его использовании формируется раствор с высоким содержанием наноразмерной (пики 43 и 690 нм) фракции TiO_2 в этаноле. Для реакционной смеси ТБТ:ПАВ:этанол=1:1:2 установлено, что уровень

pH в диапазоне 4,1–5,4 не оказывает влияние на изменение среднего размера синтезируемых частиц TiO_2 .

Разработана технология синтеза и предложена феноменологическая модель процессов структурообразования ФКМ в системе «кремнеземный носитель – фотокатализатор», заключающаяся во взаимодействии титановых соединений, образованных в процессе золь-гель синтеза, с поверхностью носителя преимущественно кремнеземного состава. Формирование аморфных частиц $[\text{TiO}]_n$ происходит вследствие протекания реакций гидролиза и поликонденсации титановых соединений $\text{Ti}^{4+} + 4\text{R}^-$ и $\text{HO}-[\text{TiO}]_n-\text{H}$ из реакционной смеси спирта и неионогенного ПАВ, регулирующего размер частиц пространственно-ограниченным нанореактором, при добавлении органо-неорганического прекурсора. Введение кремнеземного носителя в реакционную смесь на этапе формирования частиц диоксида титана способствует осаждению и закреплению на поверхности кремнезема частиц $[\text{TiO}]_n$ посредством внесения их в адсорбционную область поверхностно-активным веществом. Инициирование процессов кристаллизации аморфных золь-гель-производных осадков способствует формированию частиц TiO_2 , осажденных на кремнеземный носитель, кристаллизующихся в фотокаталитически активный анатаз в процессе термообработки. Совокупность описанных процессов позволяет получить ФКМ со сниженным расходом фотокаталитического агента при сохранении функциональных свойств, рекомендуемый к использованию в качестве компонента для самоочищающихся материалов различных областей применения.

Разработан состав ФКМ с концентрацией кремнеземного носителя 12–13 % от массы реакционной смеси, состоящей из 25 % тетрабутоксититана, 25 % Span-60 и 50 % этанола, обеспечивающий высокую фотокаталитическую активность (86–94 % в зависимости от вида кремнеземного носителя).

По результатам деградации водорастворимого красителя родамина Б под действием ультрафиолетового излучения (26 ч) установлено, что наибольшую активность среди композиционных материалов, полученных путем осаждения наноразмерного анатаза на кремнеземный носитель, проявляет композиционный материал на основе диатомита. Показатели активности разложения загрязняющего вещества позволили провести ранжирование полученных композиционных материалов по повышению эффективности их применения как компонентов самоочищающихся систем следующим образом: $\text{ФКМ}_0 \rightarrow \text{ФКМ}_M \rightarrow \text{ФКМ}_D$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Пармон, В.Н.* Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. / В.Н. Пармон. // Фотокатализ: Вопросы терминологии. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 7–17.
2. *Bhardwaj, R.* Structural and electronic investigation of ZnO nanostructures synthesized under different environments / R. Bhardwaj, A. Bharti, J.P. Singh, K.H. Chae, N. Goyal, S. Gautam // *Heliyon*. – 2018. – № 4. – Р. 1–21.
3. *Евстратов, А.А.* Распределение свободных носителей заряда фоточувствительных материалов: зачем управлять и как управлять? / А.А. Евстратов, К. Киш, А.А. Малыгин, Ж.М. Тольмез, П. Гудон, Т. Венсан // *Российский химический журнал*. – 2007. – Т. 51. – № 6. – С. 52–61.
4. *Алексеев, И.С.* Определение фотокаталитической активности TiO₂ методом осаждения серебра / И.С. Алексеев, И.А. Дорошенко // *Вестник Витебского государственного технологического университета*. – 2014. – № 27. – С. 108–111.
5. *Саляхова, М.А.* Фильтрующе-сорбирующий материал с внедренным фотокатализатором / М.А. Саляхова, И.Ш. Абдулин, И.П. Карасева, Э.Н. Пухачева, Р.Х. Фатхутдинов, В.В. Уваев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. – № 23. – С. 52–53.
6. *Ума, Р.* Приготовление пленок ZnO, легированных Co + F, для использования в качестве фотокатализаторов дневного света / Р. Ума, К. Равичандрани // *Кинетика и катализ*. – 2018. – Т. 59. – № 1. – С. 69–78.
7. *Пронин, И.А.* Взаимосвязь фотокаталитических и фотолюминесцентных свойств оксида цинка, легированного медью и марганцем / И.А. Пронин, Б.В. Донкова, Д.Ц. Димитров, И.А. Аверин, Ж.А. Пенчева, В.А. Мошников // *Физика и техника полупроводников*. – 2014. – Т. 48. – Вып. 7. – С. 868–874.
8. *Калинская, Т.В.* Применение в лакокрасочной промышленности / Т.В. Калинская, А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко. – М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2011. – 184 с.
9. *Тарасов, А.Б.* Синтез, структура и функциональные свойства наноструктурированного диоксида, полученного гетерогенным гидролизом тетрахлорида титана в аэрозольных системах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Тарасов Алексей Борисович. – Черноголовка, 2016. – 124 с.

10. Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. Пер. с англ. под. ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. М.: «Химия», 1987. – 696 с.

11. Yin, W.-J. Excess electrons in reduced rutile and anatase TiO₂ / W.-J. Yin, B. Wen, Ch. Zhou, A. Selloni, I.-M. Liu // Surface Science Reports. – 2018. – Vol. 73. – Pp. 58–82.

12. Брэгг, У.Л. Кристаллическая структура минералов / У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларингбулл. М.: Изд-во «Мир», 1967. – 390 с.

13. Гольдберг, М.М. Сырьё и полупродукты для лакокрасочных материалов: Справочное пособие / Под. ред. М.М. Гольдберга. М.: «Химия», 1978. – 512 с.

14. Сотникова, Л.В. Фотокаталитическая активность нанокристаллических порошков диоксида титана в реакции фотодеградации водорастворимых красителей / Л.В. Сотникова, Ю.Н. Дудникова, А.Ю. Степанов, К.А. Бодак, А.А. Владимиров, Т.А. Ларичев, Т.С. Манина, Д.В. Дягилев // Южно-Сибирский Вестник. – 2014. – № 1 (3). – С. 47–52.

15. Тихонов, В.А. Исследование фотокаталитической активности высокодисперсного диоксида титана / В.А. Тихонов, С.В. Лановецкий, В.Э. Ткачева // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 9. – С.148–150.

16. Periyat, P. A review on high stable anatase TiO₂ / P. Periyat, B. Naufal, S.G. Ullattil // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 855. – P. 78–93.

17. Pelaez, M. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications / M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S. Dunlop, J.W. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – Vol. 125. – P. 331–349.

18. Kohn, W. Statistical mechanics of an assembly of quasiparticles / W. Kohn // Physical Review. – 1965. – Vol. 140. – № 4. – P. A1133–A1139.

19. Баскаков, П.С. Стабилизация наночастиц серебра в водно-дисперсионных биоцидных лакокрасочных материалах: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.11 / Павел Сергеевич Баскаков. – Белгород, 2017. – 173 с.

20. Баскаков, П.С. Анализ структурных особенностей диоксида титана для использования в составе органических и минеральных систем / П.С. Баскаков, Е.Н. Губарева, В.В. Строкова, Ю.Н. Огурцова // Проблемы строительного комплекса России: материалы XX Междунар. научно-техн. конф. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2016. – С. 18–21.

21. Хела, Р. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO_2 в бетоне / Р. Хела, Л. Боднарлова // Строительные материалы. – 2015. – № 2. – С. 77–81.

22. Рудакова, А.В. Эффект супергидрофильности поверхности оксидов металлов / А.В. Рудакова, У.Г. Опаричева, А.Е. Гришина, Г.В. Катаева, А.В. Емелин // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10. – С. 1959–1962.

23. Wang, B. Photocatalysis: A novel approach to efficient demulsification / B. Wang, D. Gu, L. Ji, H. Wu // Catalysis Communications. – 2016. – Vol. 75. – P. 83–86.

24. Методы изучения структуры и колебаний кристаллов / сост. : Глазков В. Н. – М. : МФТИ, 2015. – 42 с.

25. Сериков, Т.М. Фотоиндуцированные электронные процессы в наноструктурированных пленках диоксида титана: дис. ... д-р фил. наук: 6D060400 / Сериков Тимур Маратович. – Караганда, 2017. – 138 с.

26. Harraz, F.A. Rapid synthesis of titania–silica nanoparticles photocatalyst by a modified sol-gel method for cyanide degradation and heavy metals removal / F.A. Harraz, O.E. Abdel-Salam, A.A. Mostafa, R.M. Mohamed, M. Hanafy // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 551. – P. 1–7.

27. Kartsonakis, I.A. Synthesis, characterization, and antibacterial action of hollow ceria nanospheres with/without a conductive polymer coating / I.A. Kartsonakis, P. Liatsi, I. Daniilidis, G. Kordas // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – 91(2). – P. 372–378.

28. Benedix, R. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials / R. Benedix, Fr. Dehn, J. Quaas, M. Orgass // Lacer. – 2000. – № 5. – P. 157–168.

29. Курылев, В.В. Принципы очистки воздуха от газообразных загрязнителей фотокатализаторами на основе TiO_2 / В.В. Курылев, С.Н. Владимиров // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3. – С. 100.

30. Jesus, M.A.M.L. Superhydrophilic self-cleaning surfaces based on TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite films for photovoltaic module cover glass / M.A.M.L. Jesus, J.T.S. Neto, G. Timo, P.R.P. Paiva, M.S.S. Dantas, A.M. Ferreira // Applied Adhesion Science. – 2015. – P. 3–5.

31. Данг, К.Н. Особенности проявления эффекта фотоиндуцированной гидрофильности поверхности полиметакрилатов, содержащих нанодиоксид титана / К.Н. Данг, М.В. Аншакова, М.А. Ваниев, И.А. Новаков // Известия ВолгГТУ. – 2014. – Вып. 12. – № 7 (134). – С. 90–93.

32. Завьялов, А.В. Гидрофильность пленок оксида титана / А.В. Завьялов А.Е. Комлев, В.И. Шаповалов // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2008. – № 10. – С. 16–20.

33. Данг, К.Н. Особенности фотополимеризации метакрилатов, содержащих модифицированный нанодиоксид титана и свойства материалов на их основе: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Данг Конг Нгиа. – Волгоград. – 2014. – 113 с.

34. Kolouch, A. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and photoelectric properties of TiO₂ thin films / A. Kolouch, M. Horakova, P. Hajkova, E. Heydukova, P. Exnar, P. Spapatenka // Problems of Atomic Science and Technology. – 2006. – № 6. – P. 198–200.

35. Оболенская, Л.Н. Получение, характеристика и фотокаталитические свойства наноразмерного анатаза, модифицированного марганцем / Л.Н. Оболенская, Е.Н. Доморошина, Е.В. Савинкина // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 1–3. – С. 796–801.

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

37. Chen, X.-qing. Preparation and photocatalytic properties of Fe-doped TiO₂ nanoparticles / X.-qing Chen, J.-yu Yang, J.-shan Zhang // Journal of Central South University of Technology. – 2004. – Vol. 11. – № 2. – P. 161–165.

38. Ahangar, L.E. Photocatalytic application of TiO₂/SiO₂-based magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@SiO₂/TiO₂) for reusing of textile wastewater / L.E. Ahangar, K. Movassaghi, M. Emadi, F. Yaghoobi // Nanochemistry Research. – 2016. – Vol. 1 – Issue 1. – P. 33–39.

39. Кирилова, С.А. Формирование сложноорганизованных наноструктур на основе системы FeOx–SiO₂–TiO₂ / С.А. Кирилова, В.И. Альмяшев В.И. // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – № 3 (6). – С. 98–104.

40. Келит, А.А. Синтез, электро- и фотокаталитические свойства мезопористых пленок диоксида титана, модифицированного ионами 3d металлов (Co, Ni, Mn, Cu) / А.А. Келит, И.С. Петрик, Г.И. Довбешко, В.С. Воробец, Н.П. Смирнова, Г.Я. Колбасов // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. – 2013. – Т. 26 (65). – № 3. – С. 261–277.

41. Лобанов, М.В. Структура и свойства тонкопленочного диоксида титана модифицированного ниобием, индием и оловом: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / Лобанов Михаил Викторович. – Воронеж, 2015. – 126 с.

42. *Зайнуллина, В.М.* Электронная структура, оптические и фотокаталитические свойства анатаза, допированного ванадием и углеродом / В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 2. – С. 253–261.

43. *Бакланова, И.В.* Оптические свойства и фотокаталитическая активность микросфер диоксида титана, активированного углеродом / И.В. Бакланова, В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, Р.Ф. Самигулинна, А.А. Марков, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко // Фазовые переходы, межфазные границы и наноматериалы. – 2016. – № 3. – С. 143–146.

44. *Глазкова, Н.И.* Сенсбилизация диоксида титана к видимому свету. Допирование и со-допирование металлами и неметаллами / Н.И. Глазкова, К.В. Никитин, Г.В. Каталева, А.В. Рудакова, В.К. Рябчук // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10. – С. 1955–1958.

45. *Зайнуллина, В.М.* Влияние легирования атомами бора, углерода и азота на магнитные и фотокаталитические свойства анатаза / В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, М.А. Коротин, Е.В. Поляков // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 7. – С. 1284–1291.

46. *Гурин, В.С.* Исследование фотокаталитической активности нанокмпозиций $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$, полученных золь-гель методом из неорганических солей / В.С. Гурин, Н.М. Бобкова, Е.Е. Трусова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – № 23. – С. 25–31.

47. *Морозов, А.Н.* Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.01 / Морозов Александр Николаевич. – Москва, 2014. – 160 с.

48. *He, D.* Heterostructure TiO_2 polymorphs design and structure adjustment for photocatalysis / D. He, H. Su, X. Li, M. Zubair, L. Wang, Sh. Mao, J. Wang // Science Bulletin. – 2018. – Vol. 63. – P. 314–321.

49. *Wen, J.* Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO_2 nanomaterials / J. Wen, X. Li, W. Lui, Yu. Fang, J. Xie, Yu Xu // Chinese Journal of Catalysis. – 2015. – Vol. 36. – P. 2049–2070.

50. Краткая химическая энциклопедия / Ред. кол. И.Л. Кнунянц (отв. ред.) и др. Т.2. М.: «Советская энциклопедия», 1963. – 1087 с.

51. *Castellote, M.* Principles of TiO_2 photocatalysis / M. Castellote, N. Bengtsson // Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. – 2011. – P. 5–10.

52. *Пугачевский, М.А.* Морфологические и фазовые изменения аблированных частиц TiO_2 при термическом отжиге / М.А. Пугачевский // Письма в ЖТФ, 2012. – Том 38. – Вып. 7. – С. 56–63.

53. *Постникова, О.А.* Исследование фотокаталитической активности нанодисперсной добавки для отделочных строительных материалов / О.А. Постникова, Н.П. Лукутцова, С.Н. Головин // Инновации в строительстве: мал-лы Междунар. науч.-практ. конф., Брянск, 20–22 ноября 2017. Изд-во: Брянский государственный инженерно-технологический университет. – 2017. – С. 103–111.

54. *Оболенская, Л.Н.* Нанокompозиты на основе диоксида кремния разной природы с функциональными наночастицами диоксида титана / Л.Н. Оболенская, А.А. Гайнанова, Г.В. Кравченко, Г.М. Кузьмичева, Е.В. Савинкина, Е.Н. Доморошина, А.М. Зыбинский, А.В. Подбельский // Российские нанотехнологии, 2016. – Том 11. – № 1–2. – С. 32–42.

55. *Прибылов, А.А.* Особенности зависимости сопротивления тонких резистивных пленок от времени магнетронного травления / А.А. Прибылов // Современные материалы, техника и технология: Международ. науч.-практ. конф. – 2019. – С. 164–167.

56. *Гусев, Б.В.* Кавитационное диспергирование углеродных нанотрубок и модифицирование цементных систем / Б.В. Гусев, С.Ю. Петрунин // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6. – № 6. – С. 50–57.

57. *Герасименко, Ю.В.* Синтез и свойства тонких пленок диоксида титана / Ю.В. Герасименко, В.А. Логачева, А.М. Ховив // Конденсированные среды и межфазные границы, 2010. – Том 12. – № 2. – С. 113–118.

58. *Зайцев, С.В.* Поверхностное модифицирование керамических композитов покрытиями на основе соединений титана и циркония / С.В. Зайцев, Е.И. Евтушенко, В.А. Дороганов, В.М. Нарцев // материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Инновационные материалы и технологии (XX научные чтения)», 2010. – С. 23–27.

59. *Нарцев, В.М.* Исследование оптических свойств и оценка фотокаталитической активности TiO₂-покрытий, синтезированных методом магнетронного осаждения / В.М. Нарцев, Н.В. Осипенко, С.В. Зайцев, М.И. Василенко, Е.Н. Гончарова, В.С. Ващилин, Е.И. Евтушенко // Огнеупоры и техническая керамика, 2010. – № 10. – С. 3–8.

60. *Филиппов, Н.С.* Электрофоретическое осаждение коллоидных наночастиц CdS на аморфную кремниевую мембрану / Н.С. Филиппов, Н.В. Вандышева, М.А. Паращенко, С.С. Косолюбов, О.И. Семенова, Р.О. Анарбаев, Д.В. Пышный, И.А. Пышная, С.И. Романов // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Том 48. – Вып. 7. – С. 995–1001.

61. *Сафронов, А.П.* Электрофоретическое осаждение нанопорошков на пористой поверхности / А.П. Сафронов, Е.Г.

Калинина, Ю.А. Котов, А.М. Мурказаев, О.Р. Тимошенкова // Российские нанотехнологии. – 2006. – Том 1. – № 1–2. – С. 162–169.

62. *Bersa, L.* A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) / L. Bersa, M. Liu // Progress in materials science. – 2007. – Vol. 52. – Pp. 1–61.

63. *Мышляева, Л.В.* Аналитическая химия кремния (серия «Аналитическая химия элементов») / Л.В. Мышляева, В.В. Краснощеков; под общ. ред. А.И. Бусева. – Москва: Изд-во «Наука», 1972. – 212 с.

64. *Valencia, S.* Sol-gel and low-temperature solvothermal synthesis of photoactive nano-titanium dioxide / S. Valencia, X. Vargas, L. Rios, G. Restrepo, J.M. Marin // Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry. – 2013. – Vol. 251. – P. 175–181.

65. *Здравков, А.В.* Сольвотермальный синтез фотокаталитически активного диоксида титана в уксусной кислоте / А.В. Здравков, Ю.С. Кудряшова, Г.Ф. Пругло, Н.Н. Химич // Журнал неорганической химии. – 2014. – Том 59. – № 8. – С. 1003–1007.

66. *Padmanabhan, S.K.* Nanocrystalline TiO₂–diatomite composite catalysts: Effect of crystallization on the photocatalytic degradation of rhodamine B / S.K. Padmanabhan, S. Pal, Eh.U. Haq, Antonio Licciulli // Applied Catalysis A: General, 2014. – Vol. 485. – P. 157–162.

67. *Ежовский, Ю.К.* Молекулярное наслаивание оксидов кремния и алюминия на бинарных полупроводниках / Ежовский Ю.К. // Журнал физической химии, 2017. – Том 91. – № 4. – С. 691–695.

68. *Малыгин, А.А.* Перспективы развития химии и технологии неорганических материалов вида «ядро–оболочка» // ИХС РАН – 80 лет. Современные проблемы неорганической химии. Под общей ред. академ. В.Я. Шевченко, СПб, «Арт-Экспресс», 2016. – С. 240–260.

69. *Алесковский, В.Б.* Химия твердых веществ: учебное пособие для вузов / В.Б. Алесковский. – М.: Высш. школа, 1978. – 256 с.

70. Технология сульфида полисиликата железа на основе серы нефтехимического комплекса и аморфного диоксида кремния / Л.Р. Бараева, Р.Т. Ахметова, А.И. Хацринов, А.А. Юсупова; Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань: Казанский научно-исследовательский технологический университет (КНИТУ), 2013. – 80 с.

71. *Михайлов, М.Д.* Физико-химические основы получения наночастиц и наноматериалов. Химические методы получения: учебное пособие / М.Д. Михайлов. – Санкт-Петербург, 2012. – 259 с.

72. Михайлов, М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М.Д. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 259 с.

73. Соснов, Е.А. Особенности химической сборки титаноксидного слоя на микропористом кремнеземе / Е.А. Соснов, Т.С. Трубина, А.А. Малыгин // Журнал общей химии, 2017. – Т. 87. – Вып. 8. – С. 1378–1385.

74. Федотова, М.П. Нанодисперсные фотокатализаторы на основе диоксида титана / М.П. Федотова, Г.А. Воронова, Е.Ю. Емельянова, Н.И. Радищева, О.В. Водянкина // Журнал физической химии. – 2009. – Том 83. – № 8. – С. 1539–1543.

75. Коштыл, Ю.М. Синтез титаноксидных структур на поверхности мезопористого диоксида кремния методом молекулярного наслаивания / Ю.М. Коштыл, А.А. Малков, А.А. Малыгин, А.Н. Шмаков, М.С. Мельгунов // Коллоидный журнал. – 2011 – Том 73. – № 4. – С. 483–491.

76. Горелкин, И.И. Молекулярное наслаивание как способ управления наноструктурированием веществ и материалов // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. – 2010. – № 2. – 12 с.

77. Малыгин, А.А. Синтез методом молекулярного наслаивания и функциональные свойства металлоксидных нанопокровов на поверхности кварцевых оптических волокон / А.А. Малыгин, В.В. Антипов, А.С. Кочеткова, Г.Я. Буймистрюк // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – Вып. 1. – С. 17–27.

78. Дроздов, Е.О. Применение квантовохимических подходов для оптимизации режимов синтеза двухкомпонентных фосфор-титаноксидных структур на поверхности кремнезема / Е.О. Дроздов, С.Д. Дубровенский, А.А. Малыгин // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86. – Вып. 10. – С. 1613–1623.

79. Harraz, F.A. Rapid synthesis of titania-silica nanoparticles photocatalyst by a modified sol-gel method for cyanide degradation and heavy metals removal / F.A. Harraz, O.E. Abdel-Salam, A.A. Mostafa, R.M. Mohamed, M. Hanafy // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – 551. – Pp. 1–7.

80. Арбузова, А.А. Оценка влияния состояния армирующего полимера в структуре полимерно-волоконного прокладочного материала с использованием математических выводов прогнозирования / А.А. Арбузова, М.А. Вотяков // Chemical Bulletin. – 2018. – Том 1. – № 1. – С. 12–17.

81. *Шачнева, Е.Ю.* Методы сорбционного концентрирования поверхностно-активных веществ / Е.Ю. Шачнева // *Chemical Bulletin*. 2018. – Том 1. – № 2. – С. 24–30.

82. *Елистраткин, М.Ю.* Композиционные вяжущие для отделочных составов/ М.Ю. Елистраткин, А.В. Минакова, А.Н. Джамиль, В.В. Куковицкий, Э.И.Ж. Исса // *Строительные материалы и изделия*. – 2018. – Том 1. – № 2. – С. 37-44.

83. *Бондаренко, Н.И.* Исследование влияния плазмохимического модифицирования на макро- и микроструктуру поверхностного слоя автоклавных стеновых материалов / Н.И. Бондаренко, Д.О. Бондаренко, Н.М. Бурлаков, Л.Л. Брагина // *Строительные материалы и изделия*. – 2018. – Том 1. – №2. – С. 4–10.

84. *Nelubova, V.V.* The rheology of silica dispersions taking into account the genesis of quartz and plasticizer type / V.V. Nelubova, V.V. Strokova, A.I. Bondarenko // *International Journal of applied engineering research*. – 2015. – Vol. 10. – No. 24. – P. 45049–45054.

85. *Хархардин, А.Н.* Механизм реакций в «золь-гель» технологии получения минеральных вяжущих негидратационного типа твердения / А.Н. Хархардин, В.В. Строкова, В.В. Нелубова // *Проблемы строительного комплекса России*. – 2015. – С. 21–26.

86. *Яхо, Ли.* Наследование олигомерами и полимерами нанодисперсных и нанокристаллических структур неорганических наполнителей / Ли Яхо, Джан Боаде, Л.Ю. Огрель, В.В. Строкова // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2009. – № 1. – С. 6–9.

87. *Костин, А.С.* Математическое моделирование и оптимизация процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом: дис. ... канд. техн. наук:05.17.08 / Костин Андрей Сергеевич. – М., 2015. – 169 с.

88. *Старостин, В.В.* Материалы и методы нанотехнологии: учебное пособие / под общ. ред. Л.Н. Патрикеева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 431 с.

89. *Денисов, Н.М.* Формирование и свойства наноструктур пористый кремний/диоксид титана / Н.М. Денисов, Ф.А. д'Авитая, В.Е. Борисенко // *Неорганические материалы*. – 2014. – Т. 50. – № 6. – С. 620–624.

90. *Мазанов, С.В.* Влияние воды на рост частиц диоксида титана, получаемых золь-гель методом / С.В. Мазанов, Р.Д. Амирханов // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18. – № 10. – С. 76–78.

91. *Пячин, С.А.* Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность анатаза, допированного оксидом вольфрама / С.А. Пячин,

Н.Ф. Карпович, А.В. Зайцев, А.А. Бурков, О.И. Каминский, М.А. Ермаков // *Фундаментальные исследования*. – 2017. – № 10. – С. 261–266.

92. Xia, Y. Interface actions between TiO₂ and porous diatomite on the structure and photocatalytic activity of TiO₂-diatomite / Y. Xia, F. Li, Y. Jiang, M. Xia, B. Xue, Y. Li // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 303. – P. 290–296.

93. Zaleska-Medynska, A. Metal oxide-based photocatalysts: Fundamentals and Prospects for Application / Zaleska-Medynska A. – Elsevier, 2018. – 364 p.

94. Жеребцов, Д.А. Синтез нанодисперсного анатаза гидролизом тетрабутоксититана / Д.А. Жеребцов, С.А. Куликовских, В.В. Викторов, Д.А. Учаев, О.Ю. Десяткина, И.И. Янгильдина, Е.А. Белая, А.М. Колмогорцев, К.Р. Смолякова // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61. – № 11. – С. 1506–1514.

95. Шишмаков, А.Б. Синтез ксерогелей TiO₂-SiO₂ и TiO₂-SiO₂-Cu(II) совместным гидролизом прекурсоров в отсутствие растворителя и кислотно-основных катализаторов / А.Б. Шишмаков, Л.С. Молочников, Д.О. Антонов, О.В. Корякова, Ю.В. Микшина, Л.А. Петров // *Журнал неорганической химии*. – 2014. – Том 59. – № 3. – С. 297–304.

96. Калинская, Т.В. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности / Т.В. Калинская, А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко. – М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2011. – 184 с.

97. Kwon, C.H. Preparation and characterization of TiO₂-SiO₂ nanocomposite thin films / C.H. Kwon, J.H. Kim, I.S. Jung, H. Shin, K.H. Yoon // *Ceramics International*. – 2003. – Vol. 29. – P. 851–856.

98. Ищенко, А.В. Изучение структурной гетерогенности концентрированных эмульсий элементоорганических олигомеров / А.В. Ищенко, П.С. Баскаков, Е.Н. Губарева, В.В. Строкова, Л.Н. Бецман // *Бутлеровские сообщения*. – 2018. – Т. 56. – № 10. – С. 161–167.

99. Хананашвили, Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. / Л.М. Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1983 г. – 416 с.м

100. Boyd, T. Preparation and properties of esters of polyorthotitanic acid / T. Boyd // *Journal of polymer science*. – 1952. – Vol. VII. – № 6. – P. 591–602.

101. Imran, M. Synthesis and characterization of titania nanoparticles by sol-gel technique / M. Imran, S. Riaz, Sh. Naseem // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – Vol. 2. – Pp. 5455–5461.

102. Xia, Y. Interface actions between TiO₂ and porous diatomite on the structure and photocatalytic activity of TiO₂-diatomite / Y. Xia, F. Li, Y. Jiang, M. Xia, B. Xue, Y. Li // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 303. P. 290–296.

103. Пячин, С.А. Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность анатаза, допированного оксидом вольфрама / С.А. Пячин, Н.Ф. Карпович, А.В. Зайцев, А.А. Бурков, О.И. Каминский, М.А. Ермаков // *Фундаментальные исследования*. – 2017. – № 10. – С. 261–266.

104. Agafonov, A.V. Sol-gel synthesis, preparation and characterization of photoactive TiO₂ with ultrasound treatment / A.V. Agafonov, A.V. Vinogradov // *J. Sol-gel Sci Technol*. – 2009. – Vol. 49. – Pp. 180–185.

105. Мазанов, С.В. Влияние воды на рост частиц диоксида титана, получаемых золь-гель методом / С.В. Мазанов, Р.Д. Амирханов // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18. – № 10. – С. 76–78.

106. Попович, А.А. Современные проблемы нанотехнологии: учеб.-метод. комплекс / Попович А.А., Мутылина И.Н., Попович Т.А., Андреев В.В. – Изд-во «Проспект», 2015. – 406 с.

107. Kotsyubynsky, V.O. The effect of pH on the nucleation of titania by hydrolysis of TiCl₄ / V.O. Kotsyubynsky, I.F. Myronyuk, L.I. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, M.H. Mizilevska, A.B. Hrubciak, O.K. Tadeush, F.M. Nizamutdinov // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*. – 2016. – 47. – No. 2–3. – P. 288–294.

108. Shul, Y.G. Photocatalytic characteristics of TiO₂ supported on SiO₂ / Y.G. Shul, H.J. Kim, S.J. Haam, H.S. Han // *Res. Chem. Intermed*. – 2003. – Vol. 29. – No. 7–9. – Pp. 849–859.

109. Никитина, Л.В. Получение золь-гель методом оптических нанокompозитных покрытий / Л.В. Никитина, И.Д. Кособудский, Г.А. Гвоздев // *Научный альманах*. – 2016. – N 2-3(16). – С. 179–182.

110. Harraz, F.A. Rapid synthesis of titania-silica nanoparticles photocatalyst by a modified sol-gel method for cyanide degradation and heavy metals removal / Harraz F.A., Abdel-Salam O.E., Mostafa A.A., Mohamed R.M., Hanafy M. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 551. – Pp. 1–7.

111. Pakdel, E. Tunable photocatalytic selectivity of TiO₂/SiO₂ nanocomposites: Effect of silica and isolation approach / E. Pakdel, W.A. Daoud, Sh. Seyedin, J. Wang, J.M. Razal, L. Sun, X. Wang // *Colloids and Surfaces A*. – 2018. – Vol. 552. – Pp. 130–141.

112. Chen, X. Cationic S-doped TiO₂/SiO₂ visible-light photocatalyst synthesized by co-hydrolysis method and its application for organic

degradation / X. Chen, H. Sun, J. Zhang, Y. Guo, D.-H. Kuo // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 273. – Pp. 50–57.

113. Huang, F. Electrospinning amorphous SiO₂-TiO₂ and TiO₂ nanofibers using sol-gel chemistry and its thermal conversion into anatase and rutile / F. Huang, B. Motealleh, W. Zheng, M.T. Janish, C.B. Carter, C.J. Cornelius // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – Pp. 4577–4585.

114. Pan, F. The effect of hydrophilicity/hydrophobicity of TiO₂-SiO₂ composite aerogels in the epoxidation reaction / F. Pan, B. Zhang, W. Cai // Catalysis Communications. – 2017. – Vol. 98. – Pp. 121–125.

115. Ling Ng, S.W. Porous silica/TiO₂ Nanocomposite for Collective Adsorption and Degradation Functionalities / S.W. Ling Ng, C.K.N. Peh, W.L. Ong, N. Zhang, G.W. Ho // Procedia Engineering. – 2017. – Vol. 215. – Pp. 195–201.

116. Yaparathne, S. Photodegradation of taste and odor compounds in water in the presence of immobilized TiO₂-SiO₂ photocatalysts / S. Yaparathne, C.P. Tripp, A. Amirbahman // Journal of Hazardous Materials. – 2018. – Vol. 346. – Pp. 208–217.

117. López, T. Effect of sulfation methods on TiO₂-SiO₂ sol-gel catalyst acidity / T. López, P. Bosch, F. Tzompantzi, R. Gómez; J. Navarrete, E. López-Salinas, M.E. Llanos // Applied Catalysis A: General 197 (2000) 107–117.

118. Mendoza, C. TiO₂ and TiO₂-SiO₂ coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties / C. Mendoza, A. Valle, M. Castellote, A. Bahamonde, M. Faraldos // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol. 178. – Pp. 155–164.

119. Zhang, Z. Effect of TiO₂-SiO₂ sol-gel coating on the cpTi-porcelain bond strength / Z. Zhang, P. Zhang, L. Guo, T. Guo, J. Yang. // Materials Letters. – 2011. – Vol. 65. – Pp. 1082–1085.

120. de Chiara, M.L.V. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO₂/SiO₂ nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes / M.L.V. de Chiara, S. Pal, A. Licciulli, M.L. Amodio, G. Colelli // Biosystems engineering. – 2015. – Vol. 132. – Pp. 61–70.

121. Fernández-Catalá, J. Facile encapsulation of P25 (TiO₂) in spherical silica with hierarchical porosity with enhanced photocatalytic properties for gas-phase propene oxidation / J. Fernández-Catalá, D. Cazorla-Amorós, Á. Berenguer-Murcia // Applied Catalysis A, General. – 2018. – Vol. 564. – Pp. 123–132.

122. Chang, W. Photocatalytic activity of double pore structure TiO₂/SiO₂ monoliths / W. Chang, L. Yan, B. Liu, R. Sun // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – Pp. 5881–5886.

123. *Chen, W.* TiO₂-SiO₂ nanocomposite aerogel loaded in melamine-impregnated paper for multi-functionalization: Formaldehyde degradation and smoke suppression / W. Chen, S. Li, M. Feizbakhshan, B.T. Amdebrhan, S. Shi, W. Xin, T. Nguyen, M. Chen, X. Zhou // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 161. – Pp. 381–388.

124. *Pinho, L.* Photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading / L. Pinho, M.J. Mosquera // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – Vol. 134–135. – Pp. 205–221.

125. *Padmanabhan, S.K.* Nanocrystalline TiO₂-diatomite composite catalysts: Effect of crystallization on the photocatalytic degradation of rhodamine B / S.K. Padmanabhan, S.Pal, E.U. Haq, A. Licciulli // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 485. – Pp. 157–162.

126. *Pinho, L.* Photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading / L. Pinho, M.J. Mosquera // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – Vol. 134–135. – Pp. 205–221.

127. *Shul, Y.G.* Photocatalytic characteristics of TiO₂ supported on SiO₂ / Y.G. Shul, H.J. Kim, S.J. Haam, H.S. Han // *Res. Chem. Intermed.* – 2003. – Vol. 29. – No. 7–9. – Pp. 849–859.

128. *Yu, Y.* Preparation and properties of TiO₂/fumed silica composite photocatalytic materials / Y. Yu, J. Wang, J.F. Parr // *Procedia Engineering*. – 2012. – Vol. 27. – Pp. 448–456.

129. *Jaroenworarluck, A.* Nanocomposite TiO₂-SiO₂ gel for UV absorption / A. Jaroenworarluck, N. Pijarn, N. Kosachan, R. Stevens // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – Vol. 181–182. – Pp. 45–55.

130. *Yao, S.W.* Photocatalytic degradation of toluene on SiO₂/TiO₂ photocatalyst in a fluidized bed reactor / S.W. Yao, H.P. Kuo // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 102. – Pp. 1254–1260.

131. *Vodyankain, A.A.* The effect of support on the surface properties and photocatalytic activity of supported TiO₂ catalysts / A.A. Vodyankain, O.V. Vodyankina // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 670. – Pp. 224–231.

132. *Cendrowski, K.* Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of core/shell mesoporous silica nanospheres supporting nanocrystalline titania / K. Cendrowski, X. Chen, B. Zielinska, R.J. Kalenczuk, M.H. Rummeli, B. Büchner, R. Klingeler, E. Borowiak-Palen // *Journal of Nanoparticle Research*, 2011. –

133. *Llamas, S.* Surface properties of binary TiO₂ – SiO₂ nanoparticle dispersions relevant for foams stabilization / S. Llamas, A.P. Torres, L.

Liggieri, E. Santini, F. Ravera // *Colloids and Surfaces A*, 2019. – Vol. 575. – P. 299–309.

134. *Sirikawinkobkul, N.* Synthesis characterization and photocatalytic activity of visible-light titania/silica photocatalyst / N. Sirikawinkobkul, C. Kalambaheti, S. Jiemsirilers, D. P. Kashima, S. Jinawath // 18th International conference on composite materials, 2011.

135. *Wang, L.* Effects of carrier on phase transformation and crystallite growth of titania in TiO₂/diatomite / L. Wang, S. Zheng, W. Tian // *Journal of the Chinese Ceramic Society*. – 2008. – 36(11). – Pp. 1644–1648.

136. *Datsko, T.Ya.* Nanoscale-TiO₂/Diatomite Composite: Synthesis, Structure, and Thermal Stability / T.Ya. Datsko, V.I. Zelentsov // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 55. – Pp. 655–666.

137. *Sun, Z.* The influence of carriers on the structure and photocatalytic activity of TiO₂/diatomite composite photocatalysts / Z. Sun, Y. Yan, G. Zhang, Z. Wu, Sh. Zheng // *Advanced Powder Technology*. – 2015. – Vol. 26. – Pp. 595–601.

138. *Wang, B.* Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles / B. Wang, F.C. de Godoi, Zh. Sun, Q. Zeng, S. Zheng, R.L. Frost // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 438. – Pp. 204–211.

139. *Гутенев, А.А.* Регулирование температуры стеклования и композиций УФ-отверждения для оптического волокна / А.А. Гутенев, О.Э. Бабкин, М.Ю. Влсов, О.С. Айкашева // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 2020. – № 4. – С. 45–48.

140. *Sun, Z.* Effect of preparation conditions on the characteristics and photocatalytic activity of TiO₂/purified diatomite composite photocatalysts / Z. Sun, Z. Hu, Y. Yan, S. Zheng // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 314. – Pp. 251–259.

141. *Sun, Q.* Characterizations of nano-TiO₂/diatomite composites and their photocatalytic reduction of aqueous Cr (VI) / Q. Sun, H. Li, S. Zheng, Z. Sun // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 311. – Pp. 369–376.

142. *Wang, B.* Synthesis of natural porous minerals supported TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic performance towards Rhodamine B degradation / B. Wang, G. Zhang, Z. Sun, S. Zheng // *Powder Technology*. – 2014. – Vol. 262. – Pp. 1–8.

143. *Xia, Y.* Interface actions between TiO₂ and porous diatomite on the structure and photocatalytic activity of TiO₂-diatomite / Xia Y., Li F., Jiang Y., Xia M., Xue B., Li Y. // *Applied surface science*. – 2014. – Vol. 303. – P. 290–296.

144. *Wang, B.* Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles / B.

Wang, F.C. de Godoi, Zh. Sun, Q. Zeng, Sh. Zeng, R.L. Frost // Journal of colloid and interface science. – 2015. – Vol. 438. – P. 204–211.

145. *Latthe, S.S.* Transparent, Adherent, and Photocatalytic SiO₂-TiO₂ Coatings on Polycarbonate for Self-Cleaning Applications / S.S. Latthe, S. Liu, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima // Coatings. – 2014. – Vol. 4. – Pp. 497–507.

146. *Know, C.H.* Preparation and characterization of TiO₂-SiO₂ nanocomposite thin films / C.H. Know, J.H. Kim, I.S. Jung, H. Shin, K.H. Yoon // Ceramics international. – 2003. – Vol. 29. – P. 851–856.

147. *Устинов, А.А.* Исследование влияния диоксида титан различных марок на характер термолиза интумесцентных огнезащитных покрытий / А.А. Устинов, О.О. Зыбина, О.Э. Бабкин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2018. – № 5. – С. 40–43.

148. *Бабкин, О.Э.* Принципы сопоставления рецептур, определяющих свойства фотополимерных покрытий и изделий / О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, О.С. Айкашева, В.В. Ильина // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2019. – № 48 (74). – С. 63–67.

149. *Владимирова, А.О.* Анализ эффективности логистической функции производства самоочищающегося стекла с фотокаталитическим покрытием / А.О. Владимирова, С.М. Ходченко // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Том XXVI. – № 11 (140). – С. 68–72.

150. *Shokuhfar, A.* SiO₂-TiO₂ Nanostructure Films on Windshields Prepared by Sol-Gel Dip-Coating Technique for Self-Cleaning and Photocatalytic Applications / A. Shokuhfar, M. Alzamani, E. Eghdam, M. Karimi, S. Mastali // Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – Vol. 2(1). – Pp. 16–21.

151. *Kaya, A.S.T.* Fabrication and application of super hydrophilic antifog surface by sol-gel method / A.S.T. Kaya, U. Cengiz // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 126. – Pp. 75–82.

152. *Zhang, M.* The effect of SiO₂ on TiO₂-SiO₂ composite film for self-cleaning application / M. Zhang, L. E, R. Zhang, Z. Liu // Surface and interfaces, 2019. – Vol. 16. – P. 194–198.

153. *Саляхова, М. А.* Фильтрующе-сорбирующий материал с внедренным фотокатализатором / М.А. Саляхова, И.Ш. Абдуллин, И.П. Карасева, Э.Н. Пухачева, Р.Х. Фатхутдинов, В.В. Уваев // Вестник Казанского технологического университета, 2013. Том 16. – № 23. – С.52–53.

154. *Галкина, О.Л.* Разработка низкотемпературного золь-гель синтеза TiO₂ для придания текстильным материалам эффекта

самоочищения / О.Л. Галкина, В.В. Виноградов, А.В. Виноградов, А.В. Агафонов // Российские нанотехнологии, 2012. – Т. 7. – № 11–12. – С. 57–64.

155. *Gunnarsson, S.G.* Self Cleaning Paint: Introduction of Photocatalytic Particles into a Paint System / S.G. Gunnarsson. – Kgs. Lyngby: Technical University of Denmark, 2012. – 159 p.

156. *Wahyuni, S.* Enhanced the hydrophobic surface and the photoactivity of TiO₂-SiO₂ composites / S. Wahyuni, A.T. Prasetya // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2017. – 172. – 012056.

157. *Graziani, L.* Durability of self-cleaning TiO₂ coatings on fired clay brick façades: Effects of UV exposure and wet & dry cycles / L. Graziani, E. Quagliarini, F. Bondioli, M. D’Orazio // Building and Environment. – 2014. – Vol. 71. – Pp. 193–203.

158. *Mendoza, C.* TiO₂ and TiO₂-SiO₂ coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties / C. Mendoza, A. Valle, M. Castellote, A. Bahamonde, M. Faraldos // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol. 178. – Pp. 155–164.

159. *Постникова, О.А.* Исследование фотокаталитической активности нанодисперсной добавки для отделочных строительных материалов / Постникова О.А., Лукутцова Н.П., Головин С.Н. // Инновации в строительстве: мал-лы Междунар. науч.-практ. конф., Брянск, 20–22 ноября 2017. Изд-во: Брянский государственный инженерно-технологический университет. – 2017. – С. 103–111.

160. *Faraldos, M.* Photocatalytic hydrophobic concrete coatings to combat air pollution / M. Faraldos, R. Kropp, M.A. Anderson, K. Sobolev // Catalysis Today. – 2015. – Vol. 259. – Pp. 228–236.

161. *Yuranova, T.* Photocatalytic discoloration of organic compounds on outdoor building cement panels modified by photoactive coatings / T. Yuranova, V. Sarria, W. Jardim, J. Rengifo, C. Pulgarin, G. Trabesinger, J. Kiwi // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2007. – Vol. 188. – Pp. 334–341.

162. *Ляпидевская, О.Б.* Фотокаталитический бетон для дорожного строительства / О.Б. Ляпидевская, М.А. Фрайнт // Вестник МГСУ. – 2014. – № 2. – С. 125–130.

163. *Андрианов, К.А.* Технология элементоорганических мономеров и полимеров / Андрианов К.А., Ханашвили Л.М. – М.: «Химия», 1973. – 400 с.

164. *Строкова, В.В.* Фотокаталитическая активность композиционного материала, полученного методом золь-гель осаждения TiO₂ на кремнеземный носитель / В.В. Строкова, Е.Н. Губарева, П.С. Баскаков, Ю.Н. Огурцова, М.В. Антоненко, А.В.

Абзалилова // Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23, № 10. – С. 5–9.

165. *Stroková, V.* Obtaining and properties of a photocatalytic composite material of the «SiO₂–TiO₂» system based on various types of silica raw materials / V. Stroková, E. Gubareva, Y. Ogurtsova, R. Fediuk, P. Zhao, N. Vatin, Y. Vasilev // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11(4), 866.

166. *Крушель, Е.Г.* Обработка экспериментальной информации. Лабораторный практикум: учеб. пособие / Е.Г. Крушель, А.Э. Панфилов, И.В. Степанченко. – Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2014. – 88 с.

167. *Карнаухов, А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.

168. *Малинская, В.П.* Получения и свойства коллоидных растворов: учебное пособие / В.П. Малинская, Р.М. Ахметханов // Уфа. – 2011. – 80 с.

169. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Кульский Л.А. – 3-е изд., перераб. и доп. – Киев: Наук. думка, 1980. – 564 с.

170. *Gubareva, E.N.* Comparative activity evaluation for silica raw materials and photocatalytic composite materials based on them / E.N. Gubareva, Y.N. Ogurtsova, V.V. Stroková, M.V. Labuzova // *Obogashchenie Rud.* – 2019. – № 6. – Pp. 25–30.

171. *Горшков, В.С.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: Учеб. для вузов по спец. «Хим. технология тугоплав. неметал. и силикат. материалов» / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

172. *Антошкина, Е.Г.* Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко // Вестник ЮУрГУ, 2008. – № 7. – С. 65–68.

173. *Танабе, К.* Твердые кислоты и основания / под ред. К.В. Топчиевой – пер. с англ. А.А. Кубасова, Б.В. Романовского. – М.: Изд-во «Мир», 1973. – 183 с.

174. *Сычев, М.М.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов / Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. – СПб.: Химиздат, 2016. – 276 с.

175. *Ogurtsova, Y.* Parameters of siliciferous substrate of photocatalytic composition material as a factor of its efficiency / Y. Ogurtsova, E. Gubareva, M. Labuzova, V. Stroková // 14TH INTERNATIONAL

CONGRESS FOR APPLIED MINERALOGY (ICAM2019). – 2019. – Pp. 376–380.

176. *Коровкин, М. О.* Эффективность использования диатомита в качестве компонента минерально-химической добавки / М.О. Коровкин, Д.С. Саденко, Н.А. Ерошкина // Молодой ученый. – 2015. – № 9 (89). – С. 253–255.

177. *Губарева, Е.Н.* Особенности структуры зольей диоксида титана и морфологии пленок на их основе / Е.Н. Губарева, П.С. Баскаков, В.В. Строкова, М.В. Лабузова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2019. – № 48 (74). – С. 78–83.

178. Расчеты и задачи по коллоидной химии: учебное пособие для хим.-технолог. спец. вузов / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова, В.А. Малов; под ред. В.И. Барановой. – М.: Высш. шк., 1989. – 288 с.; ил.

179. *Gubareva, E.N.* Composition and properties of TiO₂ sol to produce a photocatalytic composite material // E.N. Gubareva, V.V. Strokov, Y.N. Ogurtsova, P.S. Baskakov, L.P. Singh // Key Engineering Materials. – 2020. – Vol. 854KEM. – Pp. 45–50.

180. *Масимов, Э.А.* Определение конформации и размеров макромолекул полиэтиленгликоля в водных растворах методом вискозиметрии / Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов, Ш.Н. Гаджиева // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 6. – С. 845–849.

181. *Шуляк, И.В.* Реологические свойства водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы / И.В. Шуляк, Е.И. Грушова, А.М. Семенченко // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 3. – С. 485–488.

182. *Дринберг, С.А.* Растворители для лакокрасочных материалов: справ. пособие / С.А. Дринберг, Э.Ф. Ицко – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1986. – 208 с.

183. *Волынский, А.Л.* Методики реализации и оценки деформации полимерных пленок в условиях плоскостного растяжения / А.Л. Волынский, В.Н. Нечаев, А.С. Кечекьян, С.Л. Баженов, Н.Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2001. – Т. 43. – № 12. – С. 2211–2214.

184. *Яхно, Т.А.* Основы структурной эволюции высыхающих капель биологических жидкостей / Т.А. Яхно, В.Г. Яхно // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – Вып. 8. – С. 133–141.

185. *Гуров, А.А.* Синтез и свойства нанопорошка диоксида титана для получения функциональных материалов / А.А. Гуров, В.И.

Карманов, С.Е. Порозова, В.О. Шоков // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2014. – 7 с.

186. Агафонов, А.В. Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при различных значениях pH / А.В. Агафонов, А.А. Редозубов, В.В. Козик, А.С. Краев // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 8. – С. 1001–1008.

187. Chang W. Photocatalytic activity of double pore structure TiO₂/SiO₂ monoliths / W. Chang, L. Yan, B. Liu, R. Sun // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – Pp. 5881–5886.

188. Huang, F. Electrospinning amorphous SiO₂-TiO₂ and TiO₂ nanofibres using sol-gel chemistry and its thermal conversion into anatase and rutile / F. Huang, B. Motealleh, W. Zheng, M.T. Janish, C.B. Carter, C.J. Cornelius // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – Pp. 4577–4585.

189. Yaparathne, S. Photodegradation of taste and odor compounds in water in the presence of immobilized TiO₂- SiO₂ photocatalysts / S. Yaparathne, C.P. Tripp, A. Amirbahman // Journal of Hazardous Materials. – 2018. – Vol. 346. – Pp. 208–217.

190. Юдина, А.В. Определение гранулометрического состава почв методами пипетки (по Н.А. Качинскому) и лазерной дифракции (ANALYSETTE-22, FRITSCH) / А.В. Юдина // мат-лы Междунар. конф. XVII Докучаевские молодежные чтения «Новые веки в развитии почвоведения: современные технологии как средства познания». СПб.: Издательский дом С.-Петербургского государственного университета. – 2014. – С. 69–70.

191. Трофимов, В.Т. К вопросу об определении гранулометрического состава грунтов с использованием лазерных анализаторов / В.Т. Трофимов, В.А. Королев, С.К. Николаева // Инженерные изыскания. – 2014. – № 5–6. – С. 29–37.

192. ГОСТ 15027.14-77 Бронзы безоловянные. Методы определения титана. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2002. – 5 с.

193. Мурашкевич, А.Н. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов TiO₂-SiO₂ / А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, Т.И. Баранникова, И.М. Жарский // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75. – № 5. – С. 724–728.

194. Иванов, К.В. Бестемплатный синтез и свойства мезопористого титаната кальция / К.В. Иванов, О.В. Алексеева, А.С. Краев, А.В. Агафонов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2019. – Т. 55. – № 4. – С. 391–395.

195. Antonenko, M.V. The effect of titanium dioxide sol stabilizer on the properties of photocatalytic composite material / M.V. Antonenko, Y.N.

Ogurtsova, V.V. Strokova, E.N. Gubareva // Lecture Notes of Civil Engineering. – 2020. – Vol. 95. – Pp. 16–22.

196. *Строкова, В.В.* Фотокаталитическая активность композиционного материала, полученного методом золь-гель осаждения TiO_2 на кремнеземный носитель / В.В. Строкова, Е.Н. Губарева, П.С. Баскаков, Ю.Н. Огурцова, М.В. Антоненко, А.В. Абзалилова // Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23, № 10. – С. 5–9.

Научное издание

Губарева Екатерина Николаевна
Строкова Валерия Валерьевна
Баскаков Павел Сергеевич

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ
НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО СЫРЬЯ**

Монография

Компьютерный набор и верстка Тесля А.Ю.

Подписано в печать 04.12.21. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 8,7 Уч.-изд. л. 9,4

Тираж 500 экз. Заказ № Цена договорная

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова

308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46