



УКРАЇНА

(19) UA (11) 71438 (13) A

(51) 7 C01B37/00, C01B39/00, B01J20/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) ОДНОРІДНОМЕЗОПОРИСТИЙ ТИТАНОКРЕМНЕЗЕМНИЙ МАТЕРІАЛ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ТИТАНУ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

2

(21) 20031212966

(22) 30.12.2003

(24) 15.11.2004

(46) 15.11.2004, Бюл. № 11, 2004 р.

(72) Коваленко Олександр Степанович, Корчев Андрій Сергійович, Коржак Ганна Василівна, Кучмій Степан Ярославович, Ільїн Володимир Георгійович

(73) ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) 1. Однорідномезопористий титанокремнезем, який **відрізняється** тим, що атоми титану локалізовані переважно в поверхневому шарі мезопор, характеризуються високими величинами питомої поверхні ( $610\text{--}1170\text{ м}^2/\text{г}$ ) та об'єму пор ( $0,38\text{--}0,75\text{ см}^3/\text{г}$ ), вузьким розподілом мезопор за розмірами (півширина кривої розподілу мезопор за роз-мірами в межах  $0,4\text{--}0,5\text{ нм}$ ) та фотокаталітичною активністю.2. Спосіб одержання однорідномезопористого титанокремнезему з використанням водних розчинів поверхнево-активних речовин, органічних ефірів або солей титану та кремнію, гідротермальної обробки утвореного гелю та видаленням гемилату прокалюванням або екстракцією, який **відрізняється** тим, що використовують явище солюбілізації органічного ефіру титану міцелами поверхнево-активних речовин.3. Спосіб одержання однорідномезопористого титанокремнезему за п.2, який **відрізняється** тим, що використовують органічний ефір титану загальної формули  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , в якому хоча б один із чотирьох органічних радикалів має довжину ланцюга більше двох атомів вуглецю.

Винахід належить до хімічної технології одержання титанокремнеземних пористих матеріалів, зокрема, однорідномезопористих. Такі матеріали можуть застосовуватись як селективні сорбенти, носії каталізаторів, матриці для одержання композитів різного функціонального призначення, каталізатори реакційселективного окислення та епоксидування пероксидом водню та органічними пероксидами (гідропероксидами), катіоніти, а також як фотокаталізатори, зокрема, які поєднують в одному матеріалі можливості сорбційних методів, зокрема очищення газів (повітря) та розчинів від різноманітних органічних домішок (забруднювачів) з можливостями їх розкладу до нетоксичних продуктів (вуглекислого газу) за рахунок фотохімічних реакцій окислення на їх поверхні та в порах, наприклад [L. Davydov, P.A. France, P.G. Smirnotis. - пат. США №6585863 від 1.07.2003, B01D053/00, C02F001/48].

Як відомо, функціональність кремнеземних матеріалів, які містять діоксид титану, залежить від локалізації атомів титану, їх координаційного стану та кількості [X. Gao, I.E. Wachs // Catalysis Today. -1999. -51. -P.233-254]. При цьому загаль-

ним є те, що функціональними є лише доступні для реагентів атоми титану, які розміщені на поверхні, а максимальна поверхня може бути реалізована у випадку пористих матриць. Особливості координаційного стану атомів титану обумовлюють каталітичну активність титанокремнеземних матеріалів в реакціях селективного окислення та епоксидування пероксидами - при наявності ізолюваних (атомами кремнію) атомів титану та їх тетраедричній координації [J.M. Thomas, C.R.A. Catlow, G. Sankar // Chem. Commun. -2002. -24. -P.29212925]. Очевидно, що крім цього каталітично активними можуть бути лише атоми титану, які розміщені в поверхневому шарі матеріалу (титанокремнезему).

Умовою фотокаталітичної активності титанокремнезему, імовірно, є наявність мікрокластерів або більших за розміром частинок діоксиду титану, які характеризуються напівпровідниковими властивостями, а також доступність їх квантам світла та молекулам реагентів, що також може бути реалізовано лише за умови розташування діоксиду титану на поверхні іншого оксиду, зокрема кремнезему. Таким чином, необхідною умовою функці-

(13) A

(11) 71438

(19) UA

ональності титанокремнеземних матеріалів є розробка способів їх одержання, за якими атоми титану були б локалізовані на поверхні або в поверхневому шарі. Крім того слід зауважити, що ефективність дії таких матеріалів (фотокаталітичної, сорбційної, іонообмінної, каталітичної і ін.) пропорційна величині поверхні, яка загалом, може бути максимальною у випадку пористих, особливо одноріднопористих матриць.

Відомі способи одержання кремнеземних матеріалів, які містять діоксид титану, можна розділити на два типи. За першим титанокремнеземні матеріали, в тому числі пористі, одержують нанесенням сполук титану на готові пористі кремнеземні матриці, наприклад цеоліти [Y. Xu, C. Langford. Enhanced photoactivity of a titanium (IV) oxide supported on ZSM5 and zeolite A at low coverage. - Journ. Phys. Chem. -1995. -V.99, p.11501-11507], чи кремнеземні мезопористі матриці [Y. Xu, C. Langford. Photoactivity of titanium dioxide supported in MCM-41, zeolite X, and zeolite Y. Journ. Phys. Chem. -1997. -V.101, N. -p.3115-3121]. Недоліком цього способу є те, що умовою рівномірного та достатньо міцного закріплення діоксиду титану є утворення зв'язків Si-O-Ti з поверхнею кремнезему, а їх утворення можливе лише за рахунок силанольних ( $\text{Si-OH}$ ) груп поверхні, кількість яких обмежена і складає близько 4-5 груп на  $100\text{\AA}^2$  поверхні [Айлер Р. Химия кремнезема. -М. Мир, 1982], що з урахуванням неповного їх використання може забезпечити покриття діоксидом титану лише кілька % поверхні. Крім того, застосування способу нанесення діоксиду титану (у вигляді високореакційних сполук) не гарантує одержання рівномірного покриття ним поверхні, особливо при наявності пористої структури - внаслідок взаємодії молекул реагенту між собою та закупорки вузьких місць упорах.

За другим способом титанокремнеземні матеріали одержують шляхом співосадження кремній-вмісних та титанвмісних реагентів, зокрема титаносилоксанових полімерів [K.M. Carroll, Y. -Z. Han. E. Morales. Пат. США №5759945 від 2.07.1998, B01J021/08], за яким до титанвмісного кремнеземного матеріалу може бути включено до 5мол. % титану, але матеріал характеризується неоднорідною мікропористою структурою та відсутністю фотокаталітичної активності.

Більш близьким до запропонованого є спосіб одержання титанвмісного пористого кремнезему з використанням міцелоутворюючих алкіламінів і органічних ефірів кремнію та титану, за яким в кремнеземну матрицю ізоморфно може бути включено від 3 до 25моль. % титану [K. Kosuge, P.S. Singh. Пат. США №5958369 від 28.08.1999]. Недоліком цього способу одержання є те, що використання в синтезі відносно невеликої кількості води (меншої, ніж потрібно для гідролізу органічних ефірів кремнію та титану) хоча і сприяє утворенню більш рівномірного титанокремнеземного каркасу, але не забезпечує утворення мезофази і отриманий в результаті матеріал є мікропористим (діаметр пор 0,8-1,1нм), імовірно за рахунок утворення сферичних міцел молекулами алкіламіну. Внаслідок ізольованого (атомами кремнію) характеру розподілу атомів титану матеріал не виявляє

фотокаталітичної активності.

Найбільш близьким за технічною сутністю та досягнутим результатом, вибраний нами як прототип, може бути спосіб одержання однорідномезопористого титанокремнеземного матеріалу, який одержують темплатним синтезом з використанням міцелоутворюючих ПАР та органічних або неорганічних сполук кремнію та титану в присутності значної (10-100 молей) по відношенню до їх кількості, води [A. Corma, T. Navarro, P. Pariente. Пат. США №5783167 від 21.07.1998].

За прототипом одержання титанокремнеземного матеріалу включає приготування лужного водного розчину, який містить ПАР (наприклад цетилтриметиламоній гідроксид), тетраметиламоній гідроксид та силікат, додавання до цього розчину органічного ефіру титану (тетраетоксиду титану), гідротермальну обробку одержаного гелю при температурі 80-180°C протягом 5-140 годин, фільтрування одержаного осаду, промивання його водою, висушування та видалення ПАР прокалюванням при температурі вище 400°C. Таким способом може бути одержаний матеріал з вмістом до 17моль. % титану ізоморфно включеного в кремнеземну матрицю та рівномірно розподіленого в ній. Параметри пористої структури одержаних матеріалів та їх фотокаталітична активність в патенті не наведені.

Такий спосіб одержання дає титанокремнеземний матеріал з рівномірним розподілом атомів титану у кремнеземній матриці, що доведено ІЧ- та УФ-спектрами, а також наявністю каталітичної активності в реакціях епоксидування пероксидом водню. Внаслідок рівномірного розподілу атомів титану переважна їх частина знаходиться всередині стінок матеріалу і недоступна хімічним реагентам. Крім того, внаслідок обмежень ізоморфного включення, як відомо, наявність в кремнеземі більше кількох моль. % титану призводить до виникнення значної кількості дефектів в кремнеземній матриці (зокрема силанольних груп), погіршення упорядкованості мезофази та зниження сорбційних характеристик (величини питомої поверхні та об'єму) мезопористих матеріалів. Крім того, в таких титанокремнеземних матеріалах, з рівномірним розподіленими ізольованими атомами титану, відсутня фотокаталітична активність.

Усунути перераховані недоліки прототипу можна тим, що в запропонованому однорідномезопористому титанокремнеземному матеріалі переважна кількість (до 80%) атомів титану розміщується в поверхневому шарі мезопор. Поверхнева локалізація титану дозволяє одержати титанокремнеземні однорідномезопористі матеріали з регульованим (від кількох % до моношару) покриттям поверхні кремнезему діоксидом титану, високими сорбційними характеристиками та фотокаталітичною активністю.

В запропонованому матеріалі локалізація атомів титану в поверхневому шарі мезопор підтверджується тим, що більшість титану (до 80%) може бути видалено обробкою розчином сірчаної кислоти із збереженням структури пористої кремнеземної матриці та її високих сорбційних характеристик, а також тим, що фотокаталітичною активністю характеризується лише внутрішня поверхня мате-

ріалу. Доказом поверхневої локалізації атомів титану також є доступність практично всіх атомів титану молекулам реагенту, про що свідчить постійна величина квантового виходу процесу фоторозкладу води по відношенню до кількості титану для зразків з різним його вмістом. Про відсутність окремої фази діоксиду титану, та, відповідно, рівномірність покриття ним поверхні, свідчать рентгеновські дифрактограми - характеристичні рефлекси анафазу в середньокутовій області (при величині  $2\theta$  близько  $25^\circ$ ) не спостерігаються.

Реалізація запропонованого способу одержання однорідномезопористого титанокремнеземного матеріалу з локалізацією атомів титану в поверхневому шарі мезопор включає приготування водного розчину ПАР, наприклад міристилтриметиламонію броміду (MTMABr) у воді та розчину органічного ефіру титану, наприклад тетрабутоксититану (ТБОТ) в органічному розчиннику, наприклад в ізо-пропіловому спирті, додавання розчину органічного ефіру титану до водного розчину ПАР, додавання до одержаного розчину водного розчину силікату, наприклад силікату калію або попередньо гідролізованого розчину органічного ефіру кремнію, наприклад тетраортосилікату (ТЕОС), перемішування одержаної суспензії протягом 10-20 год., відстоювання осаду протягом 10-20 год., його фільтрування, висушування при кімнатній температурі, гідротермальну обробку у воді в автоклаві при температурі  $80-140^\circ\text{C}$  протягом 1-4 діб, фільтрування осаду, його висушування, видалення ПАР прокалюванням до температури  $500-600^\circ\text{C}$  або екстракцією органічним розчинником, наприклад етиловим спиртом. Переважно поверхнева локалізація титану може бути наслідком солюбілізації органічного ефіру титану міцелами ПАР, про що свідчить утворення прозорого гомогенного розчину після додавання спиртового розчину гідрофобного органічного ефіру титану до водного розчину ПАР. Внаслідок солюбілізації та наступного гідролізу хоча б однієї ефірної групи молекули органічного ефіру повинні концентруватись в поверхневому шарі міцел, а потім - на поверхні мезопор. Умовою концентрування в поверхневому шарі міцел є наявність ефірних груп з достатньо довгим органічним ланцюгом, за нашими спостереженнями - більше двох атомів вуглецю. Верхня межа довжини може бути двадцять атомів вуглецю, що зумовлено розміром молекули ПАР.

В одержаних титанокремнеземних матеріалах концентрацію титану визначали за допомогою спектрофотометричного методу (у вигляді пероксидних комплексів) після розчинення відповідного зразка в суміші фтороводневої та сірчаної кислот. Для визначення вмісту поверхневих атомів титану була використана здатність діоксиду титану розчинятись в розчині сірчаної кислоти, в якому діоксид кремнію не розчиняється. Вміст поверхневих атомів титану визначали як різницю вмісту титану в одержаних зразках і зразках, які були оброблені (5-6 год при перемішуванні)  $2,86\text{M}$  розчином сірчаної кислоти. Відсоток покриття титаном поверхні мезопор розраховували із співвідношення площі видалених атомів титану (величину площі  $\text{TiO}_{4/2}$  в розрахунках брали  $20\text{\AA}^2$  при припущенні моношарового розподілу атомів титану на поверхні) до

величини  $S_{\text{пит}}$  даного зразка.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) одержаних зразків титанокремнезему проводили з використанням рентгенівського дифрактометра (ДРОН-3м,  $\text{CuK}\alpha$ ). Сорбційні характеристики визначали по сорбції пари гексану гравіметричним методом. Величини питомої поверхні визначали за методом БЕТ, розподіл пор за розмірами розраховували за рівнянням Кельвіна з додаванням до знайденої величини діаметра товщини двох моношарів адсорбованих молекул метанолу ( $0,8\text{nm}$ ). За різницею параметра гексагональної комірки одержаних пористих титанокремнеземних матриць та середнього діаметру їх мезопор розраховували середню товщину стінок мезопор. Повноту видалення ПАР контролювали за відсутністю в ІЧ-спектрах відповідних смуг поглинання.

Фотокаталітичну активність однорідномезопористих титанокремнеземних матеріалів оцінювали за величиною квантового виходу в модельній реакції фоторозкладу водно-етанольних розчинів у присутності активатора темпової стадії процесу - металічного паладію, нанесеного на силікагель або безпосередньо на титанокремнеземний зразок. Для визначення величини фотокаталітичної активності зразка дегазовану суміш ( $10\text{мл}$ ) етилового спирту, води ( $2\text{моль/л}$ ), дисперсії  $\text{TiO}_2$  ( $0,05\text{г}$ ) та  $\text{Pd}(0,2\%)/\text{SiO}_2$  ( $0,02\text{г}$ ) при інтенсивному перемішуванні та термостатуванні ( $313\text{K}$ ) освітлювали світлом ( $320 < \lambda < 400\text{ nm}$ , лампа ДРШ-1000). Кількість виділеного водню визначали хроматографічним методом (газовий хроматограф Хром 3М). Інтенсивність світла вимірювали феріоксалатним актинометром, квантові виходи ( $\gamma$ ) фотопроцесу розраховували виходячи з припущення повного поглинання світла зразком.

Як показали експерименти, у випадку використання паладію, нанесеного на силікагель, виділення водню на відбувалось, що свідчить про відсутність контакту атомів паладію з атомами титану та про те, що атоми титану в одержаних мезопористих зразках титанокремнезему розташовані всередині матеріалу (у поверхневому шарі мезопор). Результати цього експерименту свідчать також про відсутність вимивання атомів титану водно-спиртовим розчином. Для створення умов контактування атомів титану та паладію останній наносили безпосередньо на зразок титанокремнезему. Для цього  $0,1\text{г}$  розтертого в ступці зразка перемішували 2 год в  $5\text{мл}$  щойно приготованого ацетонového розчину  $\text{PdCl}_2$  ( $5,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Внаслідок сорбції хлориду паладію пористим зразком відбувалось помітне знебарвлення розчину. Після цього через розчин при температурі  $60^\circ\text{C}$  пропускали водень до повного висихання ацетону та відновлення  $\text{Pd}^{2+}$  до  $\text{Pd}^0$ . Одержані таким чином зразки  $\text{Ti}$ ,  $\text{Si-MCM-41(Pd)}$  містили близько  $0,3\%$  мас. паладію.

Приклади конкретного виконання способу.

Приклад 1 - прототип. (Зразок 1, Таблиця).

Готували  $100\text{мл}$  водного розчину, який містив  $9,8\%$  (мас.) цетилтриметиламонію гідроксиду та  $15\%$  цетилтриметиламонію броміду, а також другий розчин -  $1,96\text{г}$  діоксиду кремнію (аеросилу) розчиненого в  $17,66\text{г}$  розчину тетраметиламонію

гідроксиду (25% мас. у воді), який додавали до першого розчину та перемішували до повної його гомогенізації. До одержаного розчину при інтенсивному перемішуванні додавали 0,706г тетраетоксиду титану. Одержану суміш перемішували протягом 6год., утворений гель переносили в автоклав і проводили його гідротермальну обробку при температурі 135°C протягом 22год. Одержаний осад відфільтровували, промивали дистильованою водою (до pH10), висушували при кімнатній температурі і прокалювали при температурі 540°C протягом 6год. на повітрі. Одержаний матеріал аналізували методом РФА, вимірювали сорбційні характеристики та визначали вміст титану за наведеними вище методиками. На одержаний пористий титанокремнезем наносили паладій, як наведено вище, та вимірювали фотокаталітичну активність матеріалу. Одержані характеристики матеріалу, одержаного за прототипом, наведені в таблиці.

Приклад 2. (Зразок 2, Таблиця).

До розчину 1,0г ПАР - міристилтриметиламоній броміду (MTMABr) в 20мл води при інтенсивному перемішуванні добавляли розчин органічного ефіру титану - тетрабутоксиду титану (TBOT) 25,3мг в 2мл ізопропілового спирту, а потім - розчин силікату (2,17мл 3,5М водного розчину силікату натрію). Одержану суспензію перемішували 10-12год., витримували протягом такого ж часу без перемішування, відфільтровували, промивали водою і висушували на повітрі при 100°C. Потім проводили гідротермальну обробку (ГТО) при 100°C протягом 72год., відфільтровували осад, промивали водою і висушували при кімнатній температурі. ПАР видаляли екстракцією етиловим спиртом при 50°C в присутності 1М HCl, або прокалюванням на повітрі при 540°C протягом 3-5год. Дослідження структури та сорбційних характеристик одержаних зразків, а також нанесення на них паладію та вимірювання фотокаталітичної активності проводили згідно з наведеними вище методиками

(таблиця).

У випадку всіх зразків реакційна суміш містила (моль):  
 $\text{Ti}(\text{OBU})_4:\text{SiO}_2:0,33\text{Na}_2\text{O}:0,20\text{MTMABr}:400\text{H}_2\text{O}$  Величину x змінювали в межах від 0,008 до 0,293, внаслідок чого вміст титану в титанокремнеземних зразках змінювався від 0,0 до 23,1моль. %, таблиця. На дифрактограмах всіх зразків в середньокутній області відсутні рефлекси анатазу, в тому числі і після додаткового їх прокалювання при підвищеній температурі (680°C, 4год.).

Решта прикладів (3-9, таблиця) відрізняються від прикладу №2 лише кількістю тетрабутоксиду титану, яка для прикладу №3 становила 75,6, для №4 - 176,4, для №5 - 252,3, для №6 - 403,2, для №7 - 478,8, для №8 - 504,0 і для №9 - 554,4мг.

Вміст титану 23,1моль. % можна вважати позамежовим, оскільки при такому вмісті не відбувається утворення мезофази, і - відповідно однорідномезопористої структури, що призводить до різкого зменшення сорбційних характеристик.

Варіювання природи ПАР, співвідношення ПАР/силікат, кількості води та інших параметрів проведення синтезу та обробки одержаних матеріалів можливе в межах, які, вказані у прототипі і не є предметом даного винаходу.

Характеристики пористої структури мезопористих титанокремнеземних матеріалів та фотокаталітичної активності паладіймісних зразків ( $\text{Si}, \text{Ti-MCM-41-Pd}$ ):  $V_s$  - об'єм мезопор,  $D_{\text{пор}}$  - діаметр мезопор,  $HW$  - півширина кривої розподілу мезопор за розмірами,  $S_{\text{Ti}}$ , % - відсоток покриття поверхні мезопор диоксидом титану,  $\text{TiO}_2$ , моль. %, залишок - частка диоксиду титану, яка не вимивається розчином сірчаної кислоти,  $\text{TiO}_2$ , поверхн. % - відсоток поверхневих атомів титану,  $\gamma$  - величина квантового виходу процесу виділення водню,  $\gamma_1$  - попередня величина, віднесена до мольної долі титану.

Таблиця.

№	$\text{TiO}_2$ моль %	$S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$a_0$ , нм	$D_{\text{пор}}$ нм	$HW$ , нм	$S_{\text{Ti}}$ , %	$\text{TiO}_2$ , моль. %, залишок	$\text{TiO}_2$ , по- верхн. %	$\gamma$	$\gamma_1$
1	10,2	660	0,44	3,4	2,4	0,71	-	9,6	5,9	0,000	-
2	0,9	1170	0,75	4,5	3,0	0,39	1,6	0,3	66,7	0,006	0,194
3	3,1	700	0,48	4,7	3,0	0,42	8,8	1,2	61,3	0,009	0,170
4	7,0	950	0,58	3,9	2,4	0,48	14,6	2,9	58,6	0,014	0,133
5	10,5	1100	0,5	3,9	2,4	0,44	18,7	3,4	67,6	0,026	0,164
6	15,9	750	0,45	3,9	2,4	0,39	41,0	4,4	72,3	0,027	0,139
7	19,4	640	0,40	3,8	2,3	0,47	58,6	3,8	80,4	0,030	0,138
8	21,0	610	0,38	3,7	2,2	0,50	64,3	4,5	78,6	0,031	0,138
9	23,1	320	0,17	*	-	-	134,3	9,9	57,0	0,032	0,139

Приклад № 1 – прототип

(\* - гексагональна структура відсутня)

Як свідчать приведені в таблиці результати, запропонований спосіб дозволяє отримувати однорідномезопористі титанокремнеземні матеріали з високим вмістом титану (до 21,0мольн. %), лока-

лізованого переважно в поверхневому шарі мезопор, які характеризуються високими величинами питомої поверхні (610-1170м<sup>2</sup>/г) та об'єму пор (0,38-0,75см<sup>3</sup>/г), вузьким розподілом мезопор за розмі-

рами (півширина кривої розподілу мезопор за розмірами знаходиться в межах 0,4-0,5нм) та фотокаталітичною активністю.

Матеріал, одержаний за прототипом характеризується більш низькими, порівняно з запропоно-

ваним, сорбційними характеристиками (за умови однакового вмісту атомів титану), переважною їх локалізацією в стінках мезопор, а також відсутністю фотокаталітичної активності.