

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.228

ПИЛЛАРИРОВАНИЕ 2D-МОРДЕНИТА НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2

© 2024 г. М. Г. Шеляпина^{*, а}, Р. И. Йокуписио-Гаксиола^б, Г. А. Вальковский^а, Ю. Котолевич^с,
В. Петрановский^с

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Кафедра ядерно-физических методов исследования,
199034, Санкт-Петербурге, Россия

^бTecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico Superior de Guasave, Carretera a La Brecha Sin Número,
Ejido Burrioncito, Guasave 81149, Sin., Mexico

^сCenter for Nanoscience and Nanotechnology, National Autonomous University of Mexico (CNYN, UNAM), Ensenada, Baja
California 22860, Mexico

*e-mail: marina.shelyapina@spbu.ru

Поступила в редакцию 25.11.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 05.12.2023 г.

Синтезирована серия новых композитов — наночастицы TiO_2 , введенные в межслоевое пространство слоистого морденита. Исследовано влияние среды гидролиза тетраэтоксид титана (вода или смесь воды с этанолом) и его длительности (от 6 до 24 ч) на свойства и текстуру композита. Установлено, что обработка в этаноле приводит к частичному сохранению упорядоченной слоистой структуры 2D морденита, предположительно из-за замедления гидролиза тетраэтоксид титана, что, в свою очередь, обеспечивает после прокаливания более высокую мезопористость, создаваемую наночастицами анатаза размером около 4 нм в межслоевом пространстве. Об иммобилизации TiO_2 на поверхности цеолита свидетельствует образование связей Si-O-Ti.

Ключевые слова: иерархическая пористость, мезопористые композиты, цеолиты, морденит, TiO_2

DOI: 10.31857/S0044453724100133, **EDN:** EAXKRU

Оксид титана TiO_2 является известным фотокатализатором, эффективность которого зависит от ряда факторов, включая структуру, размер частиц, и степень кристалличности. Наиболее активной фазой TiO_2 считается анатаз. Его наночастицы обычно более эффективны, чем объемная фаза, но ширина запрещенной зоны наночастиц анатаза размером менее 10 нм очень чувствительна к размеру частиц [1]. Практические сложности использования свободных наночастиц фотокатализаторов в многофазных средах ставят проблему иммобилизации наночастиц TiO_2 . В качестве основы для фиксации наночастиц TiO_2 предложены пористая керамика [2], диоксид кремния [3], а также цеолиты [4,5].

Использование цеолита в качестве носителя, благодаря наличию на его поверхности как Льюисовских, так и Бренстедовских кислотных центров, открывает новые перспективы в разработке катализаторов с регулируемыми свойствами. Однако относительно небольшие размеры микропор у трехмерных цеолитов (<1 нм) ограничивают массоперенос и препятствуют превращению громоздких молекул. Повышение транспортных свойств цеолитов достигается созданием вторичной пористости,

как правило за счет модификации трехмерных микропористых цеолитов, используя такие методы, как селективное обескремнивание или деалюминирование, что представляет собой процедуру травления, в результате которой некоторые участки кристаллов цеолита жертвуются для создания более крупных мезо- или макропор [6]. Обычно это приводит к частичной потере кристалличности, а образующаяся вторичная пористость плохо поддается контролю. Однако существует связь между качеством мезопор и каталитической эффективностью [7], поскольку упорядочение мезопор существенно влияет на динамику гостевых молекул [8].

Пилларируемые 2D-цеолиты обладают упорядоченной мезопористостью, которая достигается за счет последовательных этапов приготовления: синтез слоев цеолитов, разделенных слоями органических катионов бромид цетилтриметиламмония (СТАВ), затем введение в межслоевое пространство тетраэтоксисилана (TEOS) и его гидролиз, и, наконец, удаление органических молекул прокаливанием образца. Образованные в межслоевом пространстве наночастицы аморфного SiO_2 служат своеобразными колоннами (пилларами),

Таблица 1. Характеристики исследуемых композитов: содержание TiO_2 по данным ЭДРС, размер кристаллитов анатаза (d) по формуле Шеррера, площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$, объем $V_{\text{ВН}}$ и диаметр $D_{\text{ВН}}$ мезопор, ширина запрещенной зоны E_g

Образец	TiO_2 , мас. %	d , нм	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{ВН}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ВН}}$, нм	E_g , эВ
Ti-W6h-C	63	4.0	139.9	0.17	3.8	3.22
Ti-W12h-C	73	4.1	178.2	0.22	4.0	3.21
Ti-W24h-C	72	3.9	178.0	0.19	4.1	3.23
Ti-E6h-C	61	4.2	268.1	0.29	4.1 / 6.0 ¹	3.28
Ti-E12h-C	66	4.3	183.3	0.26	4.1 / 7.2 ¹	3.26
Ti-E24h-C	50	4.4	258.9	0.29	4.1 / 6.0 ¹	3.28

¹ Для серии Ti-Eh-C два значения диаметра пор соответствуют двум максимумам на кривых распределения пор по размерам.

которые поддерживают цеолитные слои, предотвращая их коллапсирование [9]. Подобный метод дает принципиальную возможность создания композитов на основе цеолита, где в качестве пилларов могут выступать оксиды различных химических элементов, полученные путем гидролиза соответствующих алкоксидов.

Ранее нами были успешно синтезированы и охарактеризованы двумерные слои морденита и ZSM-5, пилларированные аморфным SiO_2 [10]. В настоящей работе TEOS был заменен на тетраоксид титана (TEOT), который является гомологом TEOS; его гидролиз аналогичным образом приводит к образованию TiO_2 . Однако такая замена реагентов для гидролиза, принимая во внимание различия в свойствах данных соединений, потребовала также изменений в выборе условий обработки для получения композита $\text{TiO}_2/2\text{D}$ -морденит (слои двумерного морденита, разделенные колоннами из TiO_2), и метод синтеза был немного скорректирован.

В качестве прекурсора для синтеза композита был использован слоистый морденит MOR-L, полученный методом самоорганизации в присутствии СТАВ [10]. Этот образец перемешивали с TEOT в соотношении по массе 1:5 в течение 6 часов при 25°C. Затем образец отфильтровывали, и сушили при температуре 35°C в течение 12 ч. Для гидролиза TEOT, который продифундировал в слои СТАВ, 1.0 г образца MOR-L, пропитанного TEOT, перемешивали в 10.0 мл либо дистиллированной воды, либо 70% раствора этанола в воде, при 90°C, в течение 6, 12 или 24 ч. После завершения гидролиза образцы фильтровали, промывали дистиллированной водой, сушили при 120°C и, наконец, для получения наночастиц TiO_2 в межслоевом пространстве, прокачивали при 550°C в течение 4 ч на воздухе. Полученные образцы обозначены как Ti-WNh-C и Ti-Eh-C, где N = 6, 12 и 24 для материалов, гидролизованных в воде (W) и спирте (E) в течение 6, 12 или 24 часов соответственно.

На каждом этапе синтеза контроль за фазовым составом осуществляли методом рентгенофазового анализа (Bruker D8 DISCOVER, $\text{CuK}\alpha$), который показал сохранение структуры морденита. Слоистый цеолит MOR-L демонстрирует выраженный малоугловой пик от упорядоченной слоистой структуры с расстоянием между слоями 3.2 нм. Введение TEOT и его дальнейший гидролиз приводят к исчезновению пика, соответствующего слоистой структуре; следы размытого пика наблюдаются лишь для образца с минимальным временем гидролиза в растворе этанола. Дальнейшее прокачивание, независимо от среды в которой происходит гидролиз, приводит к полному исчезновению дальнего упорядочения цеолитных слоев. Отметим, что для TEOS даже гидролиз в течение 12 ч в воде сохранил дальний порядок расположения цеолитных слоев [10]. Рентгенограммы в области больших углов указывают на то, что после прокачивания формируются наночастицы анатаза TiO_2 . Средний размер наночастиц TiO_2 , определенный по формуле Шеррера из ширины дифракционных пиков, составляет около 4.0 нм для композитов, полученных гидролизом в воде, и немного больше, около 4.3 нм, после гидролиза в этаноле, см. табл. 1.

Согласно энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) (Zeiss Merlin с консолью Oxford Instruments INCAx-act EDX) в процессе образования наночастиц TiO_2 происходит частичное dealюминирование морденита. Однако распределение Al по глубине образца неоднородно: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi с монохроматическим излучением Al $\text{K}\alpha$) показывает, что Al накапливается на поверхности образца. Среда гидролиза существенно не влияет на общее отношение Si/Al, но увеличение продолжительности гидролиза приводит к более высокой концентрации алюминия на поверхности. Все исследуемые образцы характеризуются равномерным распределением Ti по глубине образца. Продолжительность гидролиза

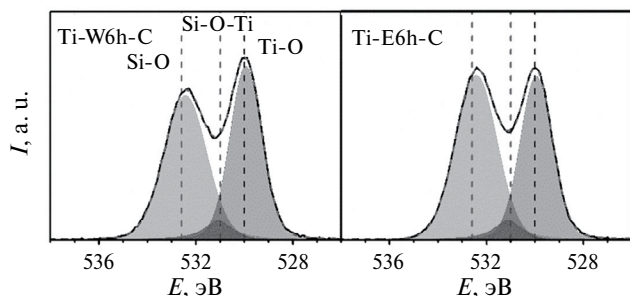


Рис. 1. РФЭС-спектры O 1s для TiO_2 /2D-морденит-композиов, полученных при гидролизе 6 ч в воде (слева) и в растворе этанола (справа).

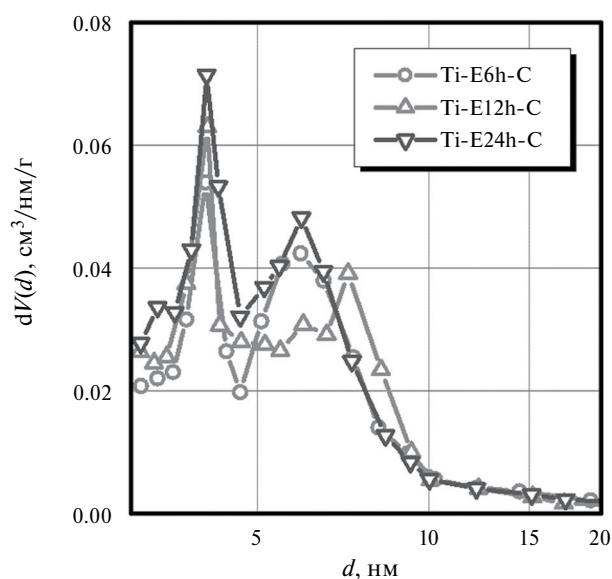


Рис. 2. Распределение пор по размерам в нанокompозитах Ti-E6h-C.

слабо влияет на содержание TiO_2 ; образцы серии Ti-W6h-C содержат около 70 мас. %, тогда как для серии Ti-E6h-C его содержание не превышает 60 мас. %, см. табл. 1.

РФЭС-спектры O 1s для исходного соединения MOR-L демонстрируют характерный пик связи Si–O (533.2 эВ). Введение TiO_2 сдвигает пик Si–O вниз до 532.4–532.6 эВ, и появляется характерный пик связи Ti–O 529.9 эВ (для образцов, гидролизованных в этаноле в течение 24 ч, он смещен до 530.3 эВ). Спектры O 1s также показывают появление нового состояния O примерно при 530.9–531.2 эВ, рис. 1, которое может быть связано с образованием связей Si–O–Ti [5]. Уменьшение сигнала Si–O–Ti, наблюдаемое с увеличением продолжительности гидролиза, позволяет предположить, что наименьшее время гидролиза обеспечивает

наиболее эффективную иммобилизацию наночастиц TiO_2 на слоях цеолита.

Изотермы адсорбции/десорбции N_2 (QuadraSorb SI, $T = 77$ К, перед анализом образцы подвергали дегазации под вакуумом в течение 6 ч при температуре 300°C) исследованных нанокompозитов демонстрируют особенности, типичные для иерархических пористых структур, в которых присутствуют как микро-, так и мезопоры: резкое поглощение газа при низком давлении (изотерма I согласно классификации IUPAC), а затем поглощение при более высоких давлениях, сопровождающееся петлей гистерезиса (изотерма IV в соответствии с классификацией IUPAC). Для серии Ti-W6h-C петля гистерезиса соответствует в основном порам в форме “чернильницы” (тип H2), с наличием щелевидных пор (тип H3). Объем $V_{\text{ВН}}$ и диаметр $D_{\text{ВН}}$ мезопор, определенные по десорбционной ветви петлей гистерезиса, приведены в табл. 1. Площади поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ образцов были рассчитаны с использованием данных об адсорбции в диапазоне относительных давлений 0.07–0.22 и также приведены в табл. 1.

Гидролиз в воде приводит к образованию мезопор размером около 3.8 нм при общем объеме мезопор 0.17 $\text{см}^3/\text{г}$. Увеличение времени гидролиза приводит к незначительному увеличению размера мезопор и объема $V_{\text{ВН}}$, что коррелирует с более развитой площадью поверхности. Однако увеличение времени гидролиза не влияет на текстурные свойства получаемых композитов. Гидролиз в гидратированном этаноле в течение 6 ч приводит к бимодальному распределению пор по размерам с пиками при 4 и 6 нм, и увеличению объема мезопор до 0.29 $\text{см}^3/\text{г}$, см. рис. 2. Увеличение времени гидролиза слабо влияет на характерные параметры.

Ширина запрещенной зоны для всех композитов, определенная методом Тауца из спектров диффузного отражения (Lambda 1050, оснащенный интегрирующей сферой, спектральный диапазон 200–700 нм, в качестве эталона использовался BaSO_4), приведена в табл. 1. Образцы, полученные гидролизом в воде, демонстрируют значения E_g , близкие к объемному анатазу: 3.21 эВ. Гидролиз в этаноле приводит к более высоким значениям E_g , около 3.28 эВ, что характерно для наночастиц анатаза и известно как голубой сдвиг по сравнению с объемным TiO_2 .

Таким образом была получена серия композитов — двумерный морденит, пилларированный наночастицами TiO_2 размером около 4 нм; однако, в отличие от систем, пилларированных аморфным SiO_2 , гидролиз ТЕОТ нарушает упорядочение слоев двумерного цеолита. Среда с этанолом помогает ослабить и замедлить этот процесс, но дальнейшее прокалывание, независимо от среды, в которой происходит гидролиз ТЕОТ, приводит

к исчезновению дальнего упорядочения слоев. Текстульные свойства сильно зависят от среды гидролиза: гидролиз в этаноле приводит к бимодальному распределению пор по размерам с пиками при 4 и 6 нм, а также к увеличению объема мезопор.

Несмотря на большую ширину запрещенной зоны, иммобилизация TiO_2 на цеолитной матрице в сочетании со структурой мезопор позволяет предположить, что эти новые нанокompозиты будут эффективными катализаторами, пригодными в проточных реакциях с высоким массообменом. Успешный опыт расширения методологии получения пилларов в двумерных цеолитах с использованием оксидного материала, отличного от SiO_2 , открывает широкий спектр возможностей для разработки новых материалов для ряда практических применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-23-00448.

Материалы были синтезированы в Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (Центре нанонаук и нанотехнологии Национального автономного университета Мексики), и охарактеризованы в Исследовательском парке Санкт-Петербургского государственного университета (Рентгенодифракционные методы исследования; Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”; Физические методы исследования

поверхности; Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники; Оптические и лазерные методы исследования вещества).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brus L.E.* // J. Chem. Phys. 1984. Т. 80. № 9. С. 4403.
2. *de Araujo Scharnberg A.R., de Loreto A.C., Wermuth T.B., et al.* // Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr. SECV, 2020. Т. 59. № 6. С. 230.
3. *Vanichvattanadecha C., Jaroenworarluck A., Henprasertae P. et al.* // J. Porous Mater. 2021. Т. 28. № 4. С. 1137.
4. *Diban N., Pacuła A., Kumakiri I., et al.* // Catalysts. 2021. Т. 11. С. 1367.
5. *Fernández-Catalá J., Sánchez-Rubio M., Navlani-García M., et al.* // ACS Omega. 2020. Т. 5. № 48. С. 31323.
6. *Petkovich N.D., Stein A.* // Chem. Soc. Rev. 2013. Т. 42. № 9. С. 3721.
7. *Zhang H., Hu Z., Huang L., et al.* // ACS Catal. 2015. V. 5. № 4. P. 2548.
8. *Shelyapina M.G., Nefedov D.Y., Antonenko A.O., et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. Т. 24. С. 15898.
9. *Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Čejka J.* // Chem. Rev. 2014. Т. 114. С. 4807.
10. *Shelyapina M.G., Yocupicio-Gaxiola R.I., Zhelezniak I.V., et al.* // Molecules. 2020. Т. 25. С. 4678.