

Гидролитическая устойчивость связей Si—O—Ti в процессе химической сборки титаноксидных наноструктур на поверхности кремнеземов

Е.А.Соснов, А.А.Малков, А.А.Малыгин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

190013 Санкт-Петербург, Московский просп., 26, факс (812)316–7483

Проанализирована гидролитическая устойчивость связей Si—O—Ti титаноксидных наноструктур на поверхности кремнеземных материалов различного происхождения. Рассмотрен механизм гидролиза, продемонстрирована определяющая роль структурно-химических особенностей используемых кремнеземов в устойчивости титаноксидных наноструктур на их поверхности.

Библиография — 193 ссылки.

Оглавление

I. Введение	987
II. Хемосорбция соединений титана	988
III. Гидролиз титаноксидных группировок	988
IV. Некоторые характеристики образцов титаноксидных группировок	989
V. ИК-Спектроскопические исследования	990
VI. Гидролитическая устойчивость титаноксидных группировок на кремнеземах	992
VII. Механизм взаимодействия воды со связью Si—O—Ti	996
VIII. Заключение	997

I. Введение

Химическое модифицирование поверхности твердых тел широко используют для создания на ней функциональных наноструктур.

Разработанный в 60-х гг. XX в. В.Б.Алесковским и С.И.Кольцовым^{1–6} метод молекулярного наслаивания для

химической сборки элементоксидных наноструктур с использованием в качестве исходных реагентов паров летучих хлоридов и воды предусматривает многократное и последовательное проведение четырех физико-химических стадий:

1) взаимодействие галогенида с поверхностными центрами твердофазной матрицы — стадия хемосорбции;

2) удаление избытка не вступившего в реакцию исходного низкомолекулярного реагента и летучих продуктов реакции — стадия десорбции после хемосорбции;

3) обработка парами воды хлорсодержащих продуктов — стадия парофазного гидролиза;

4) удаление избытка паров воды и летучих продуктов реакции — стадия десорбции после парофазного гидролиза.

При этом стадии 1 и 3 необходимо проводить в условиях максимального удаления от равновесия (возможно более полно удалять из сферы реакции газообразные продукты), а стадии 2 и 4 нужно осуществлять до полного удаления из реакционного пространства исходных и физически адсорбированных на поверхности твердофазной матрицы низкомолекулярных реагентов и летучих продуктов реакций.⁶

Предложенный Алесковским подход к формированию на поверхности твердых тел элементоксидных и других структур широко исследуется в работах как российских, так и зарубежных ученых. Во многих публикациях вместо термина «молекулярное наслаивание» применяются такие названия указанного метода синтеза, как атомно-слоевая эпитаксия (Atomic Layer Epitaxy, ALE), атомно-слоевое осаждение

Е.А.Соснов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химической нанотехнологии и материалов электронной техники СПбГТИ(ТУ). Телефон: (812)494–9359, e-mail: sosnov@lti-gti.ru

Область научных интересов: химия поверхности твердых тел, нанотехнологии, сканирующая зондовая микроскопия.

А.А.Малков. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры. Телефон: (812)494–9286, e-mail: malkov@lti-gti.ru

Область научных интересов: химия поверхности твердых тел, химическая сборка наноматериалов различного функционального назначения.

А.А.Малыгин. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же кафедрой, проректор СПбГТИ(ТУ).

Телефон: (812)316–4648, e-mail: malygin@lti-gti.ru

Область научных интересов: химия поверхности твердых тел, нанотехнологии, наноматериалы различного функционального назначения, сорбенты и катализаторы.

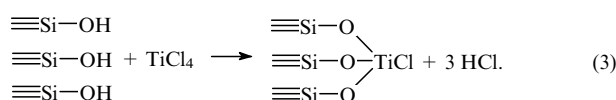
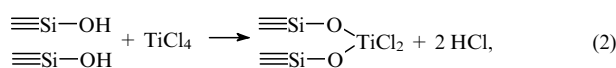
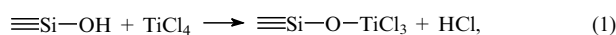
Дата поступления 8 октября 2009 г.

(Atomic Layer Deposition, ALD) и др.⁷ При этом суть процесса в целом соответствует принципам молекулярного наплавления, изложенным в работах Алесковского и Кольцова.

Наибольшее число публикаций в этой области посвящено исследованию химических превращений на разных стадиях химической сборки титаноксидных структур на поверхности различных форм диоксида кремния. Указанные реакции изучаются уже около полувека.^{1, 6, 8–13} Можно сказать, что система диоксид кремния–титаноксидный нанослой стала своего рода классической тестовой структурой, которая представляет не только научный интерес, но и имеет важное практическое значение при создании материалов различного функционального назначения (катализаторов, сорбентов, пигментов, люминофоров, композитов и т.д.). Однако до сих пор в работах многих авторов представлены неоднозначные, часто взаимоисключающие варианты интерпретации экспериментальных данных по определению механизма формирования межфазной границы раздела в системе твердая матрица–наращиваемые титаноксидные наноструктуры на разных стадиях синтеза.^{2, 5, 14–31}

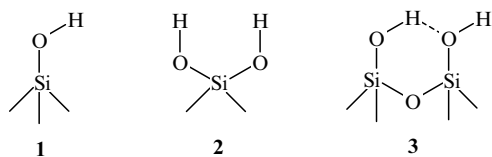
II. Хемосорбция соединений титана

В работах Алесковского, Кольцова и их учеников (см.^{1–6, 14, 18, 32–41}), в том числе за последние 20 лет (см.^{9, 17, 20, 22, 24, 42–49}), а также в публикациях других исследователей из разных стран^{8, 10, 11, 15, 16, 19, 21, 23, 27, 29, 50–92} достаточно подробно рассмотрена первая стадия синтеза — хемосорбция паров TiCl_4 на поверхности различных кремнезёмов. Практически все исследователи сходятся во мнении, что первичные акты хемосорбции на поверхности кремнезёма в определенном температурном интервале протекают преимущественно по гидроксильным группам с образованием группировок TiCl_x , связанных с носителем одной, двумя или тремя связями ($x = 3, 2$ или 1 соответственно) (здесь и далее $\equiv\text{Si}-$ означает атомы Si на поверхности кремнезёма):



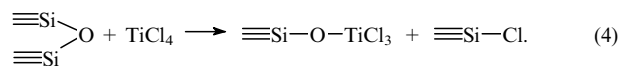
Соотношение между разными группировками TiCl_x , определяемое в большинстве случаев по отношению $\text{Cl}:\text{Ti}$, зависит от технологической предыстории используемого кремнезёма, степени его дегидроксилирования и температуры на стадии хемосорбции.^{4, 8, 14, 58, 59, 76}

В реакциях с тетрахлоридом титана могут принимать участие изолированные (или терминальные) (1), геминальные (2) и вицинальные (3) OH-группы кремнезёма.



При этом часть из них не вступают во взаимодействие с галогенидом, а экранируются хемосорбированными группировками^{14, 49, 59} и способны образовывать координационные связи с закрепленной на поверхности кремнезёма TiCl_x -структурой, повышая координационное число атома титана (KЧ_{Ti}) до $5-6$.⁴⁹

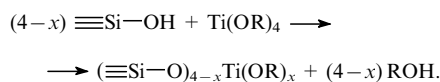
В работах^{54, 75, 84, 93} сообщается о возможности протекания нуклеофильного взаимодействия TiCl_4 с напряженными связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ на поверхности дегидроксилированного кремнезёма; при этом связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ разрывается и происходит прямое хлорирование поверхности.



В то же время авторы работ^{94, 95} считают силоксановые связи малоактивными в поверхностных химических реакциях. Кроме того, показано,⁹⁶ что процесс (4) не протекает даже после дегидроксилирования поверхности при 600°C . Терминальные силанольные группы на поверхности SiO_2 блокировали реакцией с гексаметилдисилазаном $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH})$, геминальные и вицинальные группировки удаляли дегидроксилированием кремнезёма при 600°C , после дальнейшей обработки парами TiCl_4 даже при 600°C значимых количеств атомов титана на поверхности носителя не обнаружено.

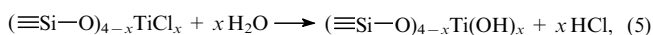
Вторая стадия химической сборки поверхностных титаноксидных структур — удаление избытка TiCl_4 и газообразного продукта реакции (HCl) — чисто физический процесс, и его эффективность определяется соблюдением методических особенностей синтеза⁴⁵ и учетом диффузионных ограничений, возникающих в порах используемого носителя.

В катализе для получения на поверхности носителя активных титаносодержащих структур, свободных от хлора, достаточно часто используют несколько измененную методику химической сборки, а именно, проводят хемосорбцию алкоксидов титана $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$,^{97–101} $\text{TiCl}_2(\text{OPr}^i)_2$,⁹⁷ $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ (см.^{102–106}) из раствора в осушенном этаноле,^{98, 102, 106} бутаноле,¹⁰⁴ толуоле,^{97, 100, 101, 104} *n*-гексане^{99, 105, 107} или циклогексане¹⁰³ с последующей многократной промывкой модифицированного носителя растворителем из того же ряда для удаления избытка непрореагировавшего адсорбата и образующихся побочных продуктов реакции. Существенной разницы в протекании взаимодействия реагентов по сравнению с реакциями (1)–(3) не наблюдается, и процесс можно представить следующим уравнением:

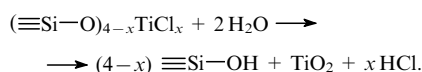


III. Гидролиз титаноксохлоридных группировок

Экспериментальному исследованию третьей стадии химической сборки (гидролизу титаноксохлоридных или титаналкоксидных структур) посвящены работы многих авторов (см.^{2, 5, 14–28, 30, 107, 108}); однако интерпретация результатов в разных публикациях часто существенно различается. Отмечается как стехиометрическое замещение атомов хлора на OH-группы по реакции



так и полный разрыв химических связей хемосорбированной титансодержащей группировки с поверхностью матрицы (гидролиз связей Si—O—Ti) с выделением фазы TiO₂ и хлороводорода.



При этом заключения о гидролитической устойчивости связи Si—O—Ti также противоречивы и варьируются у разных авторов от «очень устойчивы»¹⁰⁹ до «гидролитически нестабильны» и «легко гидролизуются уже при комнатной температуре».^{67, 68, 110} В то же время необходимо отметить, что указанная стадия синтеза важна с точки зрения подготовки поверхности для проведения последующей вторичной обработки модифицированного кремнезема парами тетрахлорида титана с целью формирования второго элемент-оксидного монослоя.

Рассматривая вопросы гидролитической устойчивости связи Si—O—Ti, следует выделять два подхода к решению проблемы — термодинамический и кинетический.

К сожалению, термодинамические аспекты протекания химических реакций на поверхности наноструктурированных высокодисперсных материалов практически не исследованы. В последние годы появились некоторые работы, посвященные общим принципам термодинамики наноматериалов,¹¹¹ а также несколько работ по квантово-химическому моделированию процессов хемосорбции тетрахлорида титана^{112, 113} и гидролиза связи Si—O—Ti.^{113, 114} Однако отсутствие экспериментальных данных по термодинамике элементарных стадий процесса,¹¹⁵ а также существенные недостатки используемых в настоящее время методов квантово-химического моделирования (ограниченные возможности расчета в случае отсутствия трансляционной симметрии в структурной организации поверхностного слоя кремнеземной матрицы;¹¹⁶ влияние размера моделируемого кластера, а также вида и массы одновалентных псевдоатомов, используемых для ограничения кластера, на качество квантово-химических моделей;¹¹³ существенное влияние выбираемого для моделирования базиса атомных орбиталей и метода расчета;^{117, 118} появление при введении в структуру рассчитываемого кластера d-элемента сильных ангармонических эффектов¹¹⁸) приводит к существенному разбросу в результатах квантово-химического моделирования¹¹⁸ и получению лишь сравнительных данных по изменению характеристик близких по химической природе объектов.¹¹³

Учитывая изложенные выше обстоятельства и принимая во внимание, что большое количество экспериментальных работ посвящено именно кинетике процессов, в обзоре основное внимание сосредоточено на анализе данных по гидролитической устойчивости хемосорбированных группировок TiCl_x и строению титаноксидных групп, формирующихся на поверхности широкопористого силикагеля после парофазного гидролиза.

IV. Некоторые характеристики образцов титансодержащих кремнезёмов

Серия работ, посвященных направленному синтезу твердых наноструктурированных материалов, в том числе формированию системы кремнеземное ядро — титаноксидная наноболочка, была выполнена на кафедре химической нанотехнологии и материалов электронной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института. В исследованиях использовали широкопористый сили-

кагель марки ШСКГ с удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$) 246 м²·г^{−1} и удельным объемом пор ($V_{\text{п}}$) 0.96 см³·г^{−1}. Химическую сборку титансодержащих структур проводили в проточной системе⁴⁵ в интервале температур 200–800°C. Для получения истинных стехиометрических соотношений содержание титана, хлора и OH-групп в образцах пересчитывали на 1 г безводного кремнезема (обозначим как 1 г₀).^{4, 47} В специальных экспериментах использовали проточный кварцевый реактор оригинальной конструкции, совмещенный с оптической кюветой для выполнения ИК-спектроскопических исследований образцов без контакта с окружающей средой (*in situ*) (рис. 1).⁴² Точность позиционирования образца в оптической кювете составляла ±0.5 мм вдоль оси штока и ±1° относительно плоскости оптических окон. ИК-Спектры снимали на спектрометре ИКС-29 в режиме пропускания по двухлучевой методике.

Для исследования процессов, протекающих в ходе парофазного гидролиза титаноксохлоридных группировок на поверхности дисперсного кремнезема, готовили образцы в двух разных температурных режимах. В первом случае все стадии синтеза проводили при постоянной температуре, т.е. $T_0 = T_{\text{xc}} = T_{\text{г}} = T_{\text{т}}$ (T_0 , T_{xc} , $T_{\text{г}}$, $T_{\text{т}}$ — температуры проведения процессов дегидроксилирования, хемосорбции, парофазного гидролиза и термообработки соответственно) (табл. 1, образцы 1–3). Образцы второго типа подвергали дегидроксилированию в более жестких условиях ($T_0 = 800^\circ\text{C}$), и затем осуществляли синтез титаноксохлоридных структур при разных температурах на отдельных стадиях. Сопоставление результатов, полученных для образцов этих двух

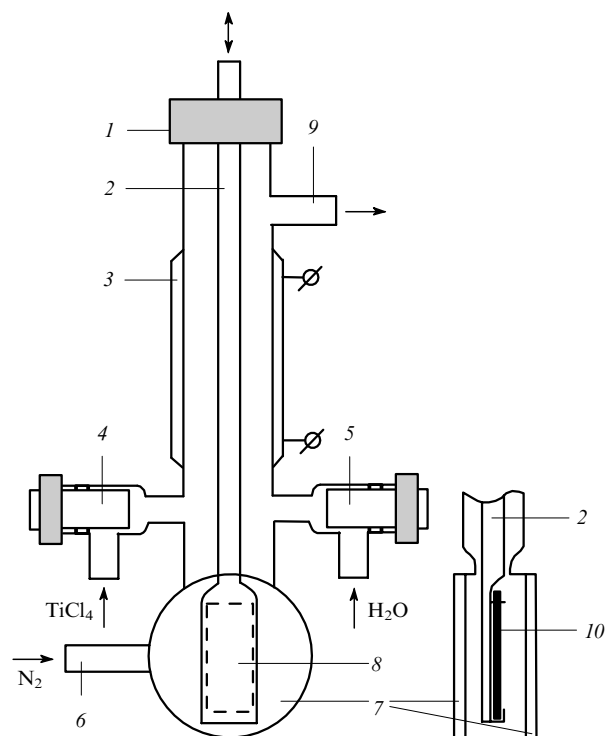


Рис. 1. Кювета для ИК-спектроскопических исследований *in situ*, совмещенная с реактором.

1 — изолирующий узел, 2 — шток с держателем для образца, 3 — печь сопротивления, 4 — патрубок с изолирующим узлом для напуска TiCl₄, 5 — патрубок с изолирующим узлом для напуска H₂O, 6 — патрубок подвода газа-носителя, 7 — оптические окна (KBr), 8 — отверстие в держателе, 9 — патрубок вывода газа, 10 — образец.

Таблица 1. Влияние температуры на химический состав титансодержащих группировок, формируемых на поверхности силикагеля.

Образец	Температура проведения стадий синтеза, °С				Содержание Ti, ммоль · г ⁻¹	Отношение [Cl]:[Ti]
	T_0	T_{xc}	T_T	T_T		
1	200	200	200	200	1.08	2.17
2	400	400	400	400	0.79	1.70
3	600	600	600	600	0.49	1.65
4	800	200	200	200 → 1200	0.35	2.65
5	800	400	25 → 400	400 → 800	0.29	2.29
6	800	600	200 → 600	600 → 800	0.28	2.41
7	800	800	200 → 800	800	0.28	2.29
8	600	200 → 600	200	200	0.37	1.98

типов, позволило сделать ряд заключений о механизме процесса гидролиза титаноксохлоридных группировок на поверхности кремнезема.

V. ИК-Спектроскопические исследования

ИК-Спектроскопия является одним из информативных методов, позволяющих оценить протекание процессов на границе раздела фаз, поэтому она нашла широкое применение в исследованиях парофазного гидролиза титаноксохлоридных группировок на поверхности дисперсного кремнезема. В случае проведения всех стадий синтеза при постоянной температуре на поверхности носителя формируются группировки ($\equiv \text{Si}-\text{O}$)_{4-x}TiCl_x со средним значением $x < 3$. Как показали спектроскопические исследования, часть титансодержащих структур образует дополнительные координационные связи с непрореагировавшими близко расположенными силанольными группами, при этом координационное число атома титана увеличивается до 5–6.⁴⁹

На рис. 2 представлены ИК-спектры образцов 1–3 (см. табл. 1) до и после проведения парофазного гидролиза. После хемосорбции TiCl₄ в спектрах продуктов (кривые 2 на рис. 2) существенно снижается поглощение в области 3500–3750 см⁻¹, относящееся к присутствующим на поверхности кремнезема различным формам гидроксигрупп (как терминальным, имеющим выраженную полосу поглощения (ПП) с максимумом при 3744–3750 см⁻¹ (см.^{11,31,71,74}), так и связанным водородной связью, имеющим несколько широких перекрывающихся ПП в области 3500–3700 см⁻¹ (см.⁷¹)). Одновременно с этим в спектрах всех образцов появляется в виде плеча полоса поглощения в области 910–920 см⁻¹ (при получении разностных спектров максимум поглощения полосы фиксируется в области 896–906 см⁻¹ (кривые 2' на рис. 2)), которую можно отнести к асимметричным колебаниям образующихся в результате реакций (1)–(3) связей Si–O–Ti, а также широкие полосы в частотных диапазонах 650–700 см⁻¹ (см.^{30,84,100,105,119–122}) и 720–780 см⁻¹ (см.^{85,99,119,123,124}) соответственно. Отмеченные спектральные области проявления ПП относят к колебаниям связи Ti–O с различным координационным окружением титана. Если для координационного полиэдра с 4 атомами кислорода ($\text{KЧ}_{\text{Ti}} = 4$) характерна полоса в области 720–780 см⁻¹, то для полиэдра с $\text{KЧ}_{\text{Ti}} = 6$ — в области 650–700 см⁻¹ (см.^{100,119}). Следует отметить, что с увеличением средней кратности якорных связей Si–O–Ti (определяемой как $4 - ([\text{Cl}]:[\text{Ti}])$) от 1.83 при 200°C до 2.35 при 600°C наблюдается сдвиг положения максимума ПП в область более низких частот (от 906 до 896 см⁻¹).

Измерения изменений положения ПП, относимой к формированию связи Si–O–Ti, в спектрах пирогенных кремне-

земов (аэросилов) и дегидроксилированных при $T_0 > 200^\circ\text{C}$ силикагелей, модифицированных парами TiCl₄, позволили выявить два типа формирующихся на носителе титаноксохлоридных структур: связанных с поверхностью одной связью (ПП 990–1030 см⁻¹) и двумя (920–930 см⁻¹) (см.^{11,30,31,73,74,84,85,96,125}). Атом титана при этом имеет тетраэдрическое окружение.^{30,73,74}

Многие авторы наблюдали полосу поглощения, относимую к структурному фрагменту Si–O–Ti в титанокремнеземных системах, полученных золь–гель-методом, в области 940–960 см⁻¹ (см.^{25,98,100–102,105,107,109,121,122,126–140}) либо 930–940 см⁻¹ (см.^{63,141–149}). При этом авторы работ^{122,126,144,146} подчеркивают, что атомы титана, участвующие в образовании связи Si–O–Ti, имеют тетраэдрическую координацию. Однако ряд исследователей наблюдали и более низкие значения положения максимумов ПП (в см⁻¹): 920–940,¹⁵⁰ 920,^{75,110,151,152} 919–925,² 900–930,¹⁵³ 900^{119,154} и даже 890 (см.¹⁵⁰). Причем появление полосы при 900 см⁻¹ авторы работы¹¹⁹ приписывали повышению KЧ_{Ti} до 5.

В этой же спектральной области (950–980 см⁻¹) располагается полоса поглощения, отвечающая валентным асимметричным колебаниям $\nu_{\text{Si}-\text{O}}$ концевых фрагментов Si–[OH].¹⁵⁵ В то же время во многих работах, где выделяют полосу валентных колебаний Si–O–Ti в области 940–960 см⁻¹, авторы либо вообще не учитывают присутствия в этом же спектральном диапазоне полосы, отвечающей колебаниям силанольных групп Si–[OH], либо указывают на комплексный характер определяемой ПП, подчеркивая невозможность разделения двух близко расположенных спектральных полос.

Между тем наличие и интенсивность указанной полосы могут существенно влиять на наблюдаемое положение максимума поглощения и форму полосы. Так, в работе¹⁵⁶ показано, что при получении титанокремнеземных систем золь–гель-методом для свежесформированного титанокремнеземного золя наблюдается широкая ПП с максимумом при 969 см⁻¹, которая при образовании геля, сопровождающегося потерей «гидроксильного покрова», изменяет свою форму и смещается до 924 см⁻¹, а после прокалывания титанокремнезема при 900°C — до 920 см⁻¹. Аналогичный характер смещения полосы в низкочастотную область (от 928 до 900 см⁻¹) наблюдали⁹⁹ в ходе прогрева модифицированного титансодержащими структурами мезопористого кремнезема SBA-15.

Методика разделения полос, отвечающих колебаниям связей Si–O–Ti и Si–[OH], предложена в работе¹³⁵, авторы которой высказывают предположение о пропорциональности интенсивности полос гидроксильных групп в областях 3590 и 960 см⁻¹. Однако использование для этих целей ИК-спектров, преобразованных в координатах Гуревича –

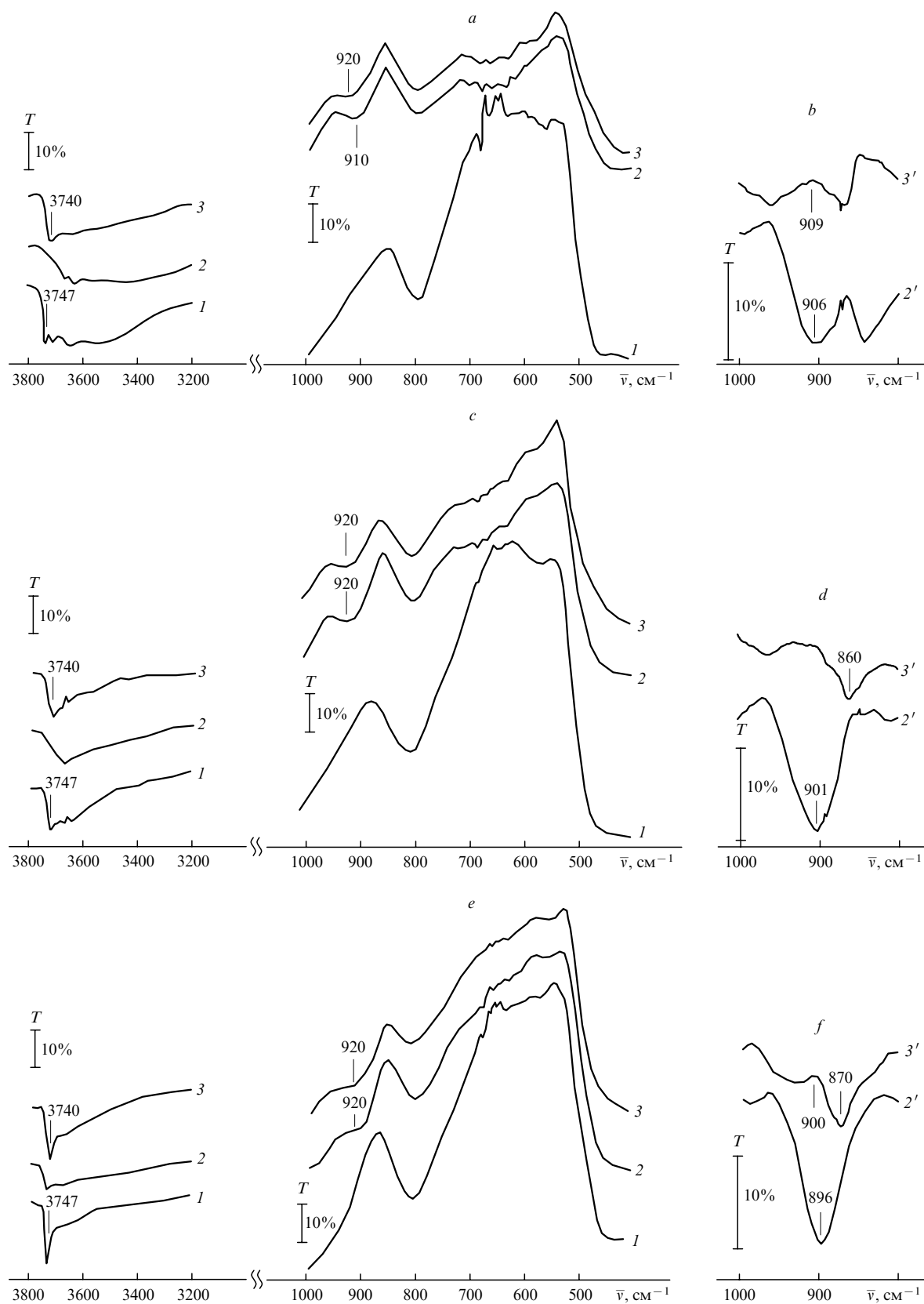


Рис. 2. ИК-Спектры *in situ* (a, c, e) и дифференциальные (b, d, f) модифицированных при различных температурах образцов силикагеля.

$T_o = T_{xc} = T_r = T_t = 200$ (a, b), 400 (c, d), 600°C (e, f). 1 — исходный силикагель после термообработки; 2, 2' — после хемосорбции $TiCl_4$; 3, 3' — после паровфазного гидролиза. Здесь и далее n' — дифференциальные спектры, полученные вычитанием из соответствующего спектра предыдущей кривой (т.е., например, 2' получен вычитанием 2 — 1).

Кубелки – Мунка, вносит искажения в фактические интенсивности и положения максимумов разделяемых спектральных полос.¹⁵⁷ Кроме того, использование в расчетах интенсивности полос поглощения только гидроксигрупп, связанных водородной связью ($3500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$), без учета полос терминальных силанольных групп ($3744\text{--}3750\text{ см}^{-1}$)^{11, 31, 71, 74} также вносит существенную погрешность в получаемые результаты.

Другим способом разделения является деконволюция спектра на составляющие его спектральные полосы. Так, аппроксимация полос поглощения распределением Гаусса позволила авторам работы¹⁴⁷ выделить из наблюдаемой комплексной ПП при 935 см^{-1} две составляющие, 980 и 930 см^{-1} , относимые к колебаниям связей $\text{Si}[\text{OH}]$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ соответственно.

Наиболее простым методом, позволяющим выделить реальное положение и изменение интенсивности отдельных спектральных полос в ходе химических взаимодействий, является получение разностных спектров при измерении *in situ*. Этот метод позволяет зафиксировать фактическое положение максимума ПП, в том числе проявляющейся в виде плеча комплексной полосы.^{11, 31, 71, 74, 84, 85, 99, 108}

Таким образом, положение максимума полосы поглощения, отвечающей образованию якорных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$, позволяет судить о координационном окружении атома-модификатора и кратности его связи с поверхностью носителя, а изменение интенсивности полосы — об устойчивости сформированных в ходе синтеза титаноксохлоридных группировок. Последнее предположение может быть использовано при оценке гидролитической устойчивости связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$.

Как следует из представленных на рис. 2 зависимостей, проведение парофазного гидролиза образцов 1–3 сопровождается следующими изменениями в ИК-спектрах.

1. Частично восстанавливается ПП терминальных гидроксигрупп, однако при этом наблюдается сдвиг максимума полосы вновь появившихся гидроксигрупп в область $3730\text{--}3740\text{ см}^{-1}$; это может свидетельствовать о том, что ОН-группы связаны не с атомами кремния носителя, а с атомами титана в результате замещения хлорид-ионов титаноксохлоридных групп.¹⁵⁸

2. Практически отсутствуют изменения в спектральной области, соответствующей поглощению связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ ($900\text{--}950\text{ см}^{-1}$) (кривые 2, 3 на рис. 2). Лишь в разностном спектре образца 1 (рис. 2, а, кривая 3') наблюдается незначительное (на $\sim 10\%$) уменьшение интенсивности ПП связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$, что может быть обусловлено ее разрывом в группировках $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{TiCl}_3$ в процессе гидролиза.^{22, 24}

3. В области $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ в разностных спектрах (кривые 3' на рис. 2) появляются полосы поглощения с максимумами при 860 и 880 см^{-1} , интенсивность которых возрастает с повышением температуры проведения гидролиза. Появление ПП в этой спектральной области, согласно рассмотренной ранее тенденции сдвига положения полосы в область более низких частот с увеличением координационного числа атома титана, может быть вызвано повышением KЧ_{Ti} до 6, что характерно для кристаллических фаз TiO_2 . При этом увеличение KЧ_{Ti} происходит, по-видимому, из-за возрастания подвижности гидроксигрупп и привитых группировок и может протекать как за счет образования дополнительных координационных связей между непрореагировавшими при хемосорбции силанольными группами и гидролизированными титаноксохлоридными группировками,⁴⁹ так и за счет образования координационных связей вновь возникающих групп $\text{Ti}-\text{OH}$ с расположенными поблизости (на

расстояниях не более двух длин связи $\text{Ti}-\text{O}$) титаносодержащими группировками.

Указанные результаты (в первую очередь стабильность интенсивности полосы поглощения, соответствующей связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$, для образцов, которые содержат титаноксохлоридные группировки, связанные с носителем двумя или тремя связями (кривые 3, 3' на рис. 2, c–f)) свидетельствуют о гидролитической устойчивости таких поверхностных структур в условиях парофазного гидролиза даже при 600°C . Аналогичные результаты были получены ранее при парофазном гидролизе титаноксохлоридных группировок, сформированных при температурах $25\text{--}200^\circ\text{C}$ на дегидроксилированном при $T_0 = 600^\circ\text{C}$ силикагеле.^{22, 24}

VI. Гидролитическая устойчивость титаноксохлоридных группировок на кремнеземах

Для выяснения гидролитической устойчивости титаноксохлоридных групп с различной кратностью связи отдельной группировки с поверхностью носителя были синтезированы титаноксохлоридные структуры при различных температурах (образцы 4–7 в табл. 1). На рис. 3–6 представлены ИК-спектры указанных продуктов, которые были получены в реакторе, совмещенном с кюветой.

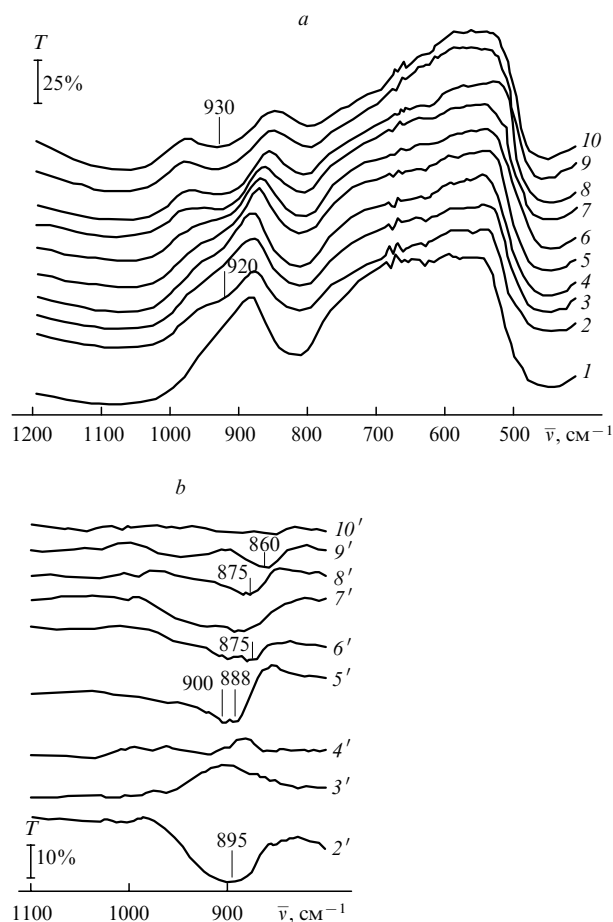


Рис. 3. ИК-Спектры *in situ* (а) и дифференциальные (б) образца 4 на разных стадиях синтеза: после термообработки исходного силикагеля (1), после хемосорбции TiCl_4 (2), после парофазного гидролиза (3), после дальнейшей термообработки при 400°C (4), 600°C (5), 800°C (6), 900°C (7), 1000°C (8), 1100°C (9) и 1200°C (10).

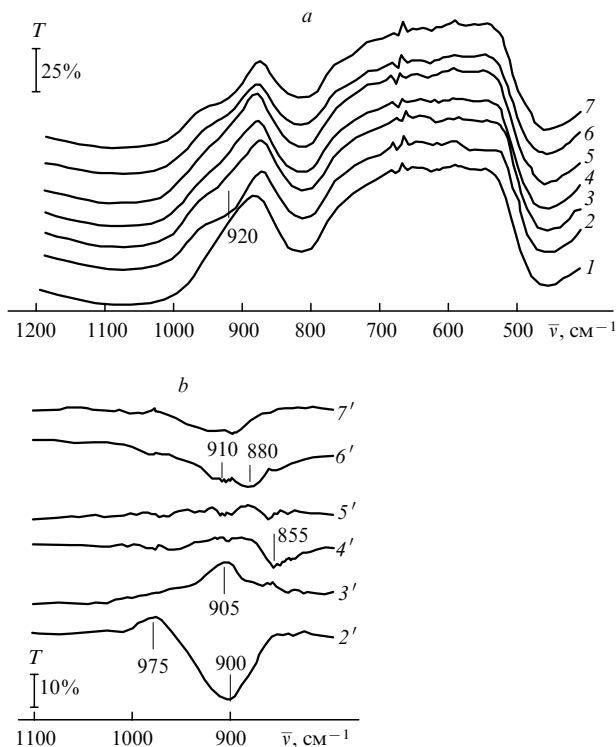


Рис. 4. ИК-Спектры *in situ* (a) и дифференциальные (b) образца 5 на разных стадиях синтеза: после термообработки исходного силикагеля (1), после хемосорбции TiCl_4 (2), после парофазного гидролиза при 25 (3), 200 (4) и 400°C (5), после дальнейшей термообработки при 600 (6) и 800°C (7).

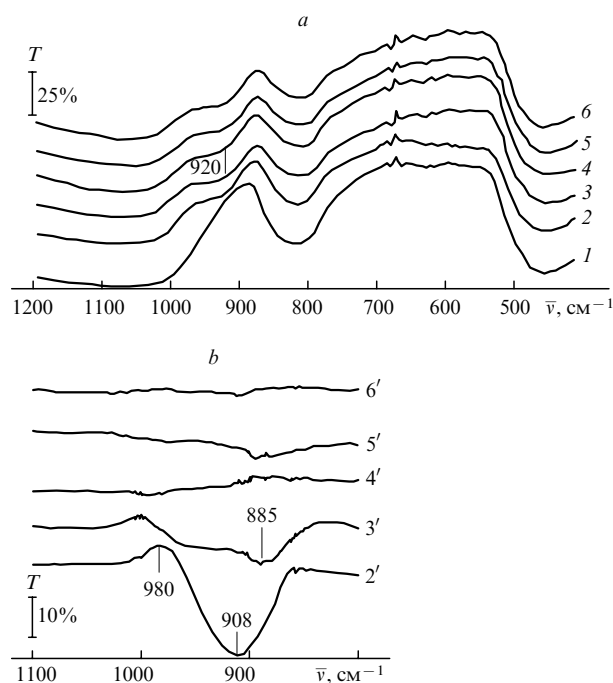


Рис. 5. ИК-Спектры *in situ* (a) и дифференциальные (b) образца 6 на разных стадиях синтеза: после термообработки исходного силикагеля (1), после хемосорбции TiCl_4 (2), после парофазного гидролиза при 200 (3), 400 (4) и 600°C (5), после дальнейшей термообработки при 800°C (6).

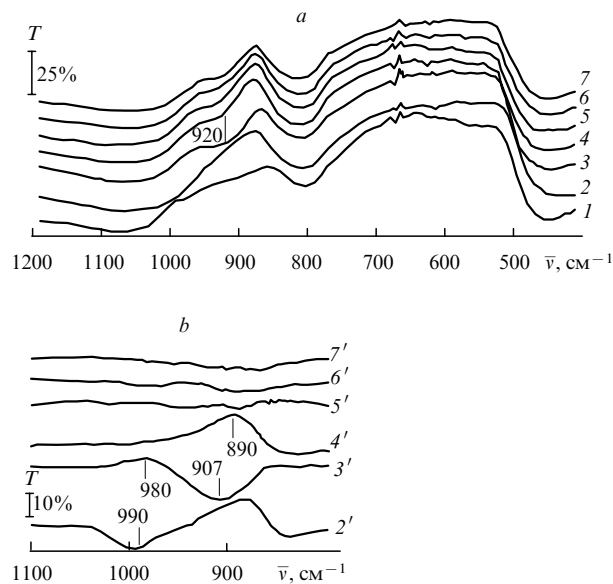
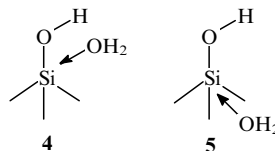


Рис. 6. ИК-Спектры *in situ* (a) и дифференциальные (b) образца 7 на разных стадиях синтеза: воздушно-сухой силикагель (1), силикагель после термообработки (2), после хемосорбции TiCl_4 (3), после парофазного гидролиза при 200 (4), 400 (5), 600 (6) и 800°C (7).

Предварительная термообработка кремнезема при 800°C позволила удалить не только все виды координационно связанной воды (как расположенной на поверхности материала (структура 4), так и внедрившейся через гексагональные полости в приповерхностный слой SiO_2 (структура 5)),



но и геминальные и вицинальные силанольные группы (структуры 2, 3). При этом наблюдали соответствующие изменения в ИК-спектрах: повышение пропускающей способности кремнезема в области 850–1000 cm^{-1} и практически полное исчезновение ПП с максимумом при 980 cm^{-1} (см. рис. 6, a, кривые 1, 2). В то же время разностный спектр (см. рис. 6, b, кривая 2') свидетельствует об увеличении интенсивности полосы, отвечающей фрагментам $\text{Si}-[\text{OH}]$, по-видимому, за счет высвобождения гидроксигрупп, ранее связанных водородными связями с физически сорбированной водой (широкая асимметричная полоса в области 850–950 cm^{-1}).

После обработки носителя парами TiCl_4 , как и у ранее рассмотренных образцов (см. рис. 2), при всех $T_{\text{хс}}$ в ИК-спектрах наблюдается появление ПП в виде плеча в области 910–920 cm^{-1} (кривые 2 на рис. 3, a, 4, a, 5, a, кривая 3 на рис. 6, a). Разностные спектры позволяют определить положение максимума этой полосы, который находится при 895–910 cm^{-1} . По мере повышения $T_{\text{хс}}$ наблюдается сдвиг положения максимума ПП в область более высоких частот, что может свидетельствовать об уменьшении $\text{KЧ}_{\text{Т}}$ в титаноксохлоридных структурах^{30, 73, 74, 119} (т.е. об уменьшении числа координационных связей элемента-модификатора с непрореагировавшими силанольными группами). При этом,

как следует из данных химического анализа (см. табл. 1), при всех $T_{\text{хс}}$ состав формирующихся на дегидроксилированном при 800°C кремнеземе титаноксохлоридных структур мало отличается как по количественному ($0.35\text{--}0.28\text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$), так и по качественному составу (во всех случаях образуются только группировки, связанные с поверхностью одной или двумя связями, причем расстояния между ними, в предположении равномерного распределения хемосорбированных групп по поверхности носителя, составляет $1.08\text{--}1.21\text{ нм}$ при $T_{\text{хс}} = 200\text{--}800^\circ\text{C}$).

Парофазный гидролиз образцов осуществляли при температурах, не превышающих температуру проведения хемосорбции TiCl_4 . Ограничение $T_{\text{г}}$ вызвано тем, что нагрев кремнезема, содержащих хемосорбированные группировки TiCl_x , выше температуры $T_{\text{хс}}$ приводит к диспропорционированию между титаносодержащими структурами с выделением TiCl_4 в газовую фазу и повышением кратности связи отдельной группировки с поверхностью носителя.^{48, 76}

Проведение парофазного гидролиза образцов, полученных после хемосорбции TiCl_4 при различных $T_{\text{хс}}$, приводит к уменьшению интенсивности полосы, отвечающей связи Si—O—Ti , на 25–30% (см. рис. 3, 4). Такие спектральные изменения свидетельствуют о снижении количества якорных связей титаносодержащих группировок, т.е. в ходе гидролиза происходит разрыв части связей Si—O—Ti . Одновременно с этим наблюдается смещение положения максимума указанной полосы в область более высоких частот, что вызвано, вероятно, заменой лиганда в титаносодержащей группировке (замена атома Cl на более легкую OH -группу).

Повышение температуры в реакторе от 200 до 400°C (независимо от наличия в газовой фазе паров воды) не приводит к изменению интенсивности полосы поглощения связи Si—O—Ti , что свидетельствует об отсутствии вторичных взаимодействий между сформировавшимися в ходе гидролиза титангидроксидными структурами и функциональными группами дисперсного кремнезема. При этом следует отметить, что после разрыва части связей Si—O—Ti при температуре $\leq 200^\circ\text{C}$ одновременно с гидролизом протекает конденсация отделившихся фрагментов $\text{Ti}(\text{OH})_4$ в титаноксидные частицы, сопровождающаяся появлением в ИК-спектрах полосы с максимумом при 860 см^{-1} , характерной для связи Ti—O—Ti . Указанный процесс можно выявить из анализа спектральных изменений, если проводить первую стадию гидролиза при комнатной температуре (кривые 3, 3' на рис. 4), а затем поднимать $T_{\text{г}}$ до 200°C (кривые 4, 4' на рис. 4).

Дальнейшее повышение температуры в системе до $600\text{--}800^\circ\text{C}$ приводит к незначительному (на $\sim 8\text{--}10\%$) восстановлению связей Si—O—Ti . Указанный процесс наблюдается вплоть до температур $\sim 1100^\circ\text{C}$, когда еще проявляется изменение интенсивности полосы поглощения связи Si—O—Ti . Дальнейшее повышение температуры не приводит к изменениям в спектрах.

Восстановление связи Si—O—Ti может вызываться целым рядом конкурирующих процессов:

- взаимодействием привитых титангидроксильных группировок с мигрирующими по дегидроксилированной поверхности кремнезема протонами силанольных групп, оставшихся не использованными после хемосорбции TiCl_4 ;^{159, 160}

- взаимодействием ранее отделившихся частиц $\text{Ti}(\text{OH})_4$ с гидроксигруппами кремнезема;⁶⁸

- непосредственным взаимодействием дегидроксилированных SiO_2 и TiO_2 с образованием твердых растворов.^{120, 161–163}

С целью оценки вклада указанных взаимодействий в суммарные превращения на поверхности были поставлены специальные эксперименты. На поверхности дегидроксилированного при 600°C силикагеля была проведена хемосорбция TiCl_4 при 200°C . Далее полученные образцы с титаноксохлоридными группами были подвергнуты термообработке в токе инертного газа с подъемом температуры до 600°C , а затем при этой температуре проведена обработка парами воды (образец 8 в табл. 1). ИК-Спектры образца после различных стадий синтеза представлены на рис. 7.

Известно, что при термообработке групп TiCl_x происходит диспропорционирование, приводящее к увеличению кратности связи отдельной титаноксохлоридной группы с поверхностью носителя и выделению TiCl_4 в газовую фазу.^{48, 76} Однако, как показали аналитические исследования и расчеты, такие процессы не могут приводить к изменению общего числа связей титаноксохлоридных групп с поверхностью кремнеземного носителя (т.е. общего числа связей Si—O—Ti). Следовательно, можно предположить, что наблюдаемое увеличение интенсивности полосы поглощения связи Si—O—Ti в ИК-спектрах вызвано повышением степени связанности отдельной группировки TiCl_x благодаря ее взаимодействию с силанольными группами, не принимавшими ранее участия в реакции с TiCl_4 . Причем, судя по появлению в дифференциальном спектре двух ПП с максимумами при 890 и 950 см^{-1} , связи Si—O—Ti предпочтительнее образуются с атомами титана, имеющими $\text{KЧ}_{\text{Ti}} = 6$. Такое предположение подтверждают данные электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО).⁴⁹ Об этом же свидетельствует и отсутствие изменений интенсивности полосы Si—O—Ti после парофазного гидролиза (кривая 5' на рис. 7, b), поскольку в этих условиях на поверхности кремнезема присутствуют только титаноксохлоридные структуры, связан-

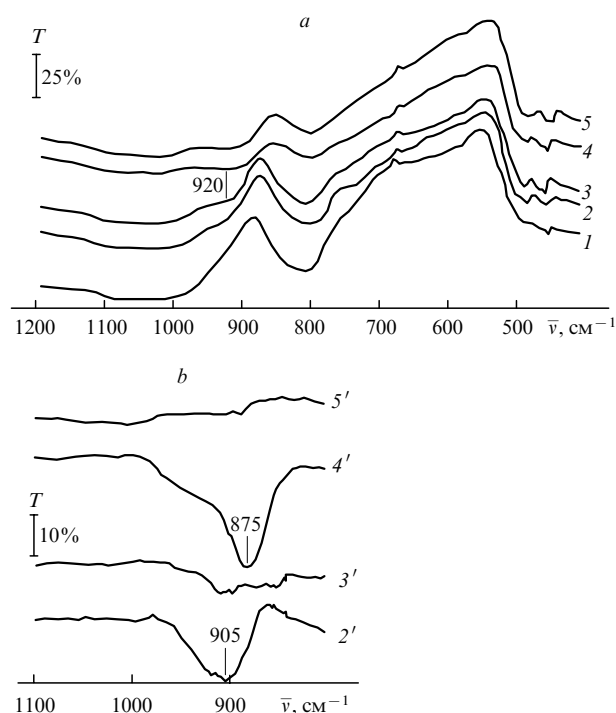


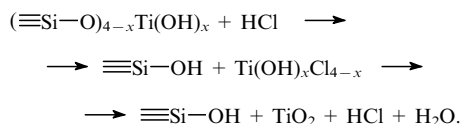
Рис. 7. ИК-Спектры *in situ* (a) и дифференциальные (b) образца 8 на разных стадиях синтеза: после термообработки исходного силикагеля (1), после хемосорбции TiCl_4 при 200 (2), 400 (3) и 600°C (4), после парофазного гидролиза при 600°C (5).

ные кратными связями с поверхностью; такие группировки, как свидетельствуют результаты проведенных экспериментов, гидролитически устойчивы.

Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое в ИК-спектрах (см. рис. 3–6) в интервале 600–800°C восстановление полосы поглощения, отвечающей связи Si–O–Ti, может быть вызвано взаимодействием не вступивших в реакцию на стадии хемосорбции TiCl₄ силанольных групп с привитыми титангидроксильными группами. А при более высоких температурах (вплоть до 1100°C) возможна диффузия атомов титана в приповерхностный слой кремнезема.^{161–163}

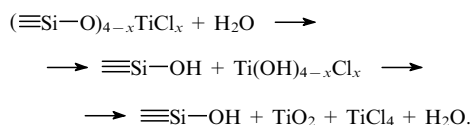
Аналогичные результаты, свидетельствующие о гидролитической устойчивости связи Si–O–Ti в условиях синтеза, получены во многих работах.^{2, 5, 15, 18, 26, 30} В то же время некоторые группы исследователей сообщают о разрыве связи Si–O–Ti под воздействием паров воды и в более мягких температурных условиях (т.е. существенно ниже 600°C).

Так, обработка парами воды модифицированного при 150°C в реакции с TiCl₄ высокодисперсного пирогенного кремнезема (аэросил А-300, $S_{уд} = 270 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), проводимая в статических условиях при 150°C, сопровождается полным разрывом якорных связей Si–O–Ti, что, по мнению авторов, делает невозможным формирование химически связанного с носителем титаноксидного покрытия.^{16, 23} Причина обнаруженного явления обусловлена нарушением одного из основополагающих принципов химической сборки методом молекулярного наслаивания: в рассматриваемых работах процесс проводили не в условиях максимального удаления от равновесия,⁶ а в статических условиях, когда хлороводород (продукт реакции (5)) не удаляется, а наоборот, накапливается в реакционном пространстве; это способствует протеканию вторичных взаимодействий HCl с титаносодержащими группами¹⁶⁴ и диспропорционированию гидроксидов титана.



Однако сам факт полного разрыва связей Si–O–Ti требует объяснения.

Финские исследователи, изучавшие процесс синтеза методом ALD титаноксидных покрытий на поверхности различных кремнезёмов (силикатных стекол,¹⁰ кремнезема EP-10 ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{п} = 1.75 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$)^{77, 81} и др.) в вакуумной системе, считают, что связи Si–O–Ti устойчивы к воздействию паров воды при температуре проведения процесса $\leq 250^\circ\text{C}$, тогда как при более высоких температурах ($\geq 300^\circ\text{C}$) происходит гидролитический отрыв гидроксидов титана ($\text{Ti}(\text{OH})_{4-x}\text{Cl}_x$), летучих в указанных условиях, с последующим их диспропорционированием на TiO₂ и TiCl₄.¹⁶⁵



Авторы работ^{29, 166, 167}, исследовавшие получение титаноксидных покрытий методом ALD с использованием различных соединений титана (TiCl₄,²⁹ Ti(OEt)₄,¹⁶⁶ Ti(OPr)₄

(см.¹⁶⁷)) в проточно-вакуумной системе при 250 Па непосредственно гидролитическую устойчивость связи Si–O–Ti не рассматривают. Однако они считают, что хемосорбированные на поверхности матрицы титаносодержащие структуры при 100–350°C способны разрывать якорную связь и, мигрируя по поверхности носителя, агломерироваться в TiO₂. В то же время анализ результатов, представленных в указанных публикациях, позволяет предположить, что в экспериментах не соблюдались некоторые методические особенности синтеза. Так, в титаноксидной пленке, полученной при $T < 150^\circ\text{C}$ из Ti(OEt)₄, присутствует значительное количество углерода,¹⁶⁶ входившего ранее, вероятно, в состав алкоксидов титана. Возможно, не полностью удалялись на стадиях десорбции низкомолекулярные реагенты и продукты химических реакций, о чем свидетельствует прирост массы образца в ходе проведения парового гидролиза,²⁹ связанный с адсорбцией паров воды на поверхности образца либо с протеканием типичного газовой фазы осаждения TiO₂ в результате взаимодействия титаносодержащего реагента с парами воды. Кроме того, использование алкоксидов титана в качестве реагентов в газовой фазе реакций при температурах выше 200°C нецелесообразно вследствие их термической неустойчивости.¹⁶⁸

В то же время отметим, что, как следует из данных работы¹⁰⁸, использование Ti(OPr)₄ и H₂O при соблюдении температурно-временных режимов синтеза приводит к формированию титаноксидных монослоев с высокой гидролитической прочностью связи Si–O–Ti в выбранных авторах условиях проведения синтеза.

О влиянии режимов проведения процесса ALD на гидролитическую устойчивость связи Si–O–Ti свидетельствуют данные работы³¹, где представлены результаты ИК-спектроскопических исследований продуктов синтеза, проводимого в интервале температур 25–300°C с использованием паров TiCl₄ на аэросиле А-300 в вакуумной системе (напуск реагентов при 10⁵ Па, откачка при 1 Па в течение 5 мин). После хемосорбции галогенида во всем выбранном интервале температур наблюдается появление полос поглощения, отвечающих связям Si–O–Ti в составе структур $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{TiCl}_3$ и $(\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{TiCl}_2$, причем интенсивность ПП существенно зависит от температуры проведения процесса. После парового гидролиза при 25°C, когда в ИК-спектрах появляются широкая полоса в области 3350–3400 см^{–1} и полоса при 1610 см^{–1}, отвечающие молекулярно сорбированной воде на поверхности носителя, наблюдается разрыв связей Si–O–Ti. Хотя авторы, развивая представления финских исследователей, считают, что в ходе гидролиза происходит отрыв молекул $\text{Ti}(\text{OH})_{4-x}\text{Cl}_x$ (отсутствие результатов химического анализа продуктов реакции не позволяет однозначно идентифицировать химическое окружение титана в отделяемой от носителя структуре). С увеличением числа циклов обработки (до 4) количество адсорбированной воды и степень разрушения связей Si–O–Ti только возрастают. При $T = 300^\circ\text{C}$, когда адсорбция H₂O на поверхности SiO₂ не наблюдается, якорные связи устойчивы и после 4 циклов синтеза.

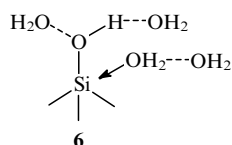
Проведение гидролиза титаносодержащих структур, закрепленных на поверхности пористых кремнезёмных носителей, в жидкой фазе также сопровождается частичным разрывом связей Si–O–Ti. Однако полного их разрушения не наблюдают ни при обработке титанокремнезёмов, полученных по золь–гель-технологии согидролизом алкоксидов соединений,^{123, 169–171} ни при гидролизе привитых титаносодержащих структур. В работе²⁸ в ходе жидкофазного

гидролиза титаноксочлоридных группировок, закрепленных на поверхности высокопористого кремнезема МСМ-41 ($S_{уд} = 1071 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{п} = 2.13 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), авторы указывают на перенос в раствор только приблизительно половины хемосорбированных атомов титана.

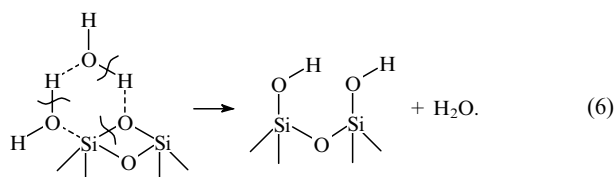
Осуществление жидкофазного гидролиза в кислой среде (в присутствии 0.1 М HNO_3 (см.¹⁰⁴) или HCl (см.¹⁷²)) существенно повышает скорость и полноту протекания гидролиза связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$. В таких условиях жидкофазная обработка хемосорбированных на кремнеземном носителе титаноксочлоридных группировок приводит уже к практически полному разрушению связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ и осаждению TiO_2 в порах носителя.²⁵ Длительное воздействие жидкой воды при повышенных температурах (4 ч при 97°C) способствует, кроме того, гидротермальному формированию TiO_2 в модификации анатаза.¹⁷³

VII. Механизм взаимодействия воды со связью $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$

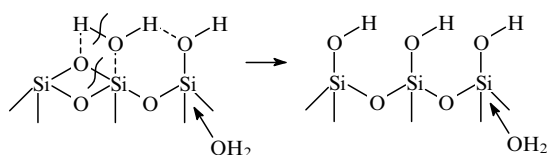
Для выяснения причины столь кардинальных различий в получаемых разными группами исследователей результатах следует рассмотреть механизм взаимодействия воды с поверхностью дегидроксилированных кремнезёмов. Молекулы воды, как показано в работах^{174–181}, адсорбируются на гидроксильных группах сначала по координационному механизму (структуры **4**, **5**), а затем с образованием водородных связей (структура **6**).



Последние же, жестко не закрепленные на поверхности кремнезема, способны к взаимодействию с близко расположенными напряженными мостиками $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с образованием шестичленовой переходной структуры (рвущиеся связи отмечены волнистыми линиями).¹⁸²



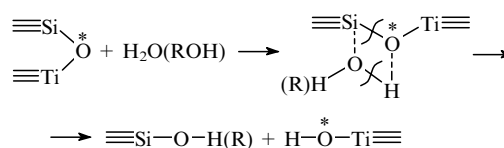
Однако, поскольку адсорбция воды протекает преимущественно по гидроксильным группам (в пользу этого свидетельствует тот факт, что полностью дегидроксилированная поверхность кремнезема гидрофобна¹⁸³) и с учетом «островкового» механизма регидроксилирования,¹⁸⁴ более вероятной представляется схема протекания регидроксилирования с участием силанольных группировок в качестве «катализаторов» процесса.



Процесс парофазного регидроксилирования SiO_2 протекает крайне медленно, сильно дегидроксилированные кремнезёмы удавалось регидроксилировать, да и то лишь частично, только жидкой водой.^{185–187} Полное восстановление гидроксильного покрова кремнезёмов, прокаленных при $600-1000^\circ\text{C}$, достигается только после их кипячения в воде в течение 60 ч.¹⁸⁸

Замена одного из атомов кремния в напряженном силосановом мостике на атом титана, имеющий меньшую электроотрицательность по сравнению с кремнием (по Полигугу 1.54 и 1.90 соответственно), должна приводить к асимметрии связей мостикового атома кислорода и повышать реакционную способность напряженного мостика. О большей активности связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ по сравнению со связью $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ свидетельствуют и данные работы⁶⁵, в которой установлена миграция молекул физически сорбированной воды по поверхности пирогенных титанокремнезёмов от групп $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ к $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ в процессе дегидратации. Таким образом, взаимодействие связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ с H_2O , являющееся аналогом реакции регидроксилирования силосанов, должно протекать при более мягких условиях.

Исследование механизма гидролиза связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$, проведенное с использованием спектроскопии ЯМР на ядрах ^{17}O , показало,¹²³ что взаимодействие начинается с внедрения молекул H_2O или ROH в координационную сферу атомов кремния и протекает по механизму нуклеофильного замещения (S_N) с образованием переходного комплекса и последующим разрывом связи $\text{Si}-\text{O}$.



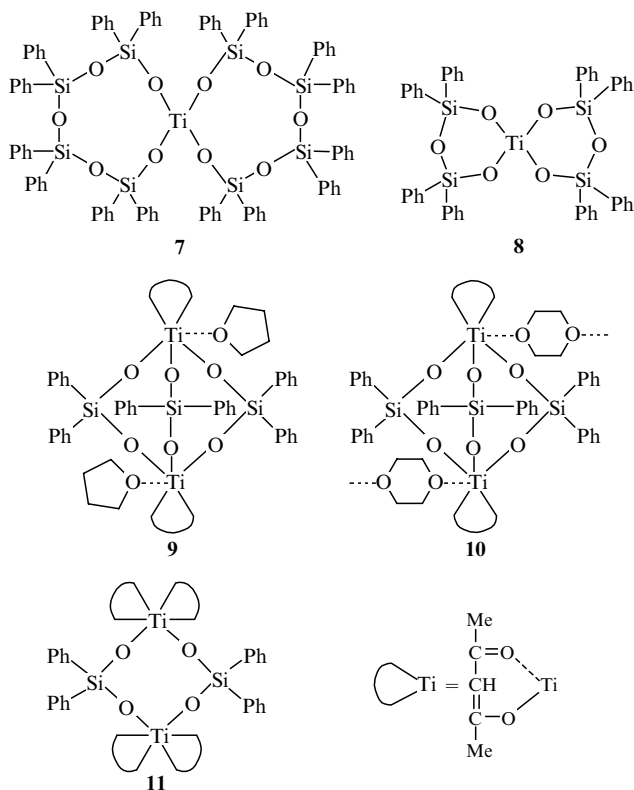
О большей активности связи $\text{Si}-\text{O}$ в фрагменте $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ свидетельствуют и расчеты распределения потенциальной энергии в мостиковых $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ -структурах (72 и 28% для $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Ti}-\text{O}$ соответственно), проведенные методами молекулярной динамики в работе¹⁴⁶.

Скорость гидролиза невелика: в условиях химического равновесия с продуктами, выделяющимися при формировании титаносилосановых связей (Pr^iOH , так как использовали $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$), после 21 сут выдерживания в спектре ЯМР ^{29}Si наблюдается уменьшение интенсивности сигнала, относящегося к связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$, с 67 до 24%.¹²³

Добавление в систему жидкой воды резко повышает скорость гидролиза.¹⁸⁹ При гидролизе спироциклического титаноцифенилсилосана **7** (соотношение $\text{Ti}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$) после 3 сут обработки наблюдается разрушение ~50% связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$, а увеличение количества воды в системе до соотношения $\text{Ti}:\text{H}_2\text{O} = 1:44$ приводит к гидролизу 90% связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ соединения **7** уже после 1.5 ч обработки.¹²³ Столь высокая зависимость скорости процесса от концентрации H_2O может свидетельствовать о кооперативном участии молекул воды в нуклеофильном разрыве связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ с формированием шестичленового комплекса, аналогичного установленному для регидроксилирования напряженного мостика $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (реакция (6)).

Немаловажным фактором, влияющим на скорость гидролиза, является доступность атома кремния для нуклеофильной атаки. Исследования гидролитической устойчи-

ности различных циклических титанофенилсилоксанов 7–11



показали, что по мере выравнивания в молекулах длин связей Ti–O и Si–O, а также валентных углов Si–O–Ti существенно повышается устойчивость соединений к жидкофазному гидролизу (9, 10 < 8 < 7 < 11).¹⁷¹ При этом наиболее устойчивое соединение 11, помещенное в раствор ТГФ в воде при соотношении Si–O–Ti : H₂O = 1 : 1, при 25°C практически не взаимодействует с H₂O по меньшей мере в течение 8 ч и теряет за 7 сут обработки только ~60% связей Si–O–Ti. В целом само наличие органических лигандов повышает гидролитическую устойчивость силоксановых мостиков (легко доступные связи Si–O–Ti способны гидролизаться нацело при соотношении Ti : H₂O = 1 : 2 уже за 0.5 ч).¹²³

Исследование свойств «обратных» систем (титаноксидных матриц с нанесенными кремнийоксидными покрытиями) также свидетельствует о существенном влиянии структурных характеристик материала на устойчивость связей Si–O–Ti. Так, 9-кратная циклическая обработка поверхности TiO₂ (анатаза) октадецилтрихлорсиланом из раствора в толуоле с последующими гидролизом в воздушной среде в течение 12 ч при комнатной температуре и прокаливанием в течение 4 ч при 550°C приводит,¹²¹ по данным ЯМР ²⁹Si, к формированию на поверхности кремнийоксидного покрытия, первый монослой которого связан с частицами оксида титана двумя связями Si–O–Ti. Якорные связи такого покрытия не разрушаются даже после воздействия на них 30%-ного водного раствора H₂O₂ в течение 24 ч.¹²¹ А двустадийное (многократная газофазная обработка 1,3,5,7-тетраметилциклотетrasilоксаном при пониженном давлении при 80°C с фотоокислением органического лиганда¹⁹⁰) закрепление на поверхности TiO₂ (анатаза) кремнийоксидных структур делает связь Si–O–Ti устойчивой к воздействию жидкой воды в течение не менее 7 сут.

Таким образом, формирование на поверхности TiO₂ гидрофобного кремнийоксидного слоя, который затрудняет доступ молекул воды к атомам кремния, образующим якорные связи Si–O–Ti, существенно повышает гидролитическую устойчивость титанокремнеземных материалов. В отсутствие такой защиты SiO₂ легко вымывается горячей (97–100°C) водой в течение 1–2 ч из пористых смешанных систем SiO₂–TiO₂, получаемых по золь–гель-технологии.^{134, 136}

VIII. Заключение

Из анализа представленных данных можно сделать вывод, что именно блокирование доступа молекул воды к поверхностным атомам кремния, участвующим в формировании связи Si–O–Ti, является одним из определяющих условий устойчивости титаносилоксановых связей.

При жидкофазном гидролизе в избытке воды ее молекулы образуют на поверхности модифицированного носителя тонкую пленку и легко разрушают связи Si–O–Ti с образованием самостоятельных фаз SiO₂ и TiO₂.

Парофазный гидролиз при низких температурах ($T_r < 200^\circ\text{C}$), когда поверхность SiO₂ насыщена физически сорбированной водой (структура 6) (удаляется при 90°C^{191–193}) и водой, координационно связанной с атомами кремния (структуры 4, 5) (удаляется в интервале 200–400°C (см.^{181–183}), хотя имеются данные о ее присутствии вплоть до 650°C (см.¹⁸¹)), протекает аналогично жидкофазному гидролизу. При осуществлении парофазного гидролиза с одновременным удалением из зоны реакции низкомолекулярных продуктов при температурах выше 200°C, когда кооперативные воздействия молекул воды на связь Si–O–Ti затруднены, на первый план выступают структурно-химические характеристики носителя.

В случае пирогенных кремнеземов с малым радиусом кривизны частиц (аэросилов) на поверхности находятся преимущественно группировки –TiCl₃, доступ к якорным связям которых открыт.¹⁴ Гидролиз таких группировок приводит к разрыву якорных связей и формированию двухфазной системы.

Гидролитически неустойчивыми являются, в первую очередь, именно титаноксохлоридные группы ≡Si–O–TiCl₃, формирующиеся в условиях, когда из-за малого радиуса кривизны поверхности кремнезема (частицы аэросила) либо из-за высокой степени дегидроксигирования поверхности (предварительная термообработка матрицы при $T > 600^\circ\text{C}$) невозможно образование дополнительных координационных связей группировки с поверхностью из-за большого расстояния между экранируемой OH-группой и титаноксохлоридной структурой в первом случае и отсутствия близко расположенных гидроксигрупп во втором.

В случае силикагелей, где хемосорбированные титаноксохлоридные группы способны образовывать дополнительные координационные связи с непрореагировавшими силанольными группами, формирующийся на поверхности комплекс затрудняет молекулам воды свободный доступ к якорным связям хемосорбированных структур, что обеспечивает большую гидролитическую устойчивость связей Si–O–Ti. Парофазная обработка модифицированных высокопористых силикагелей приводит к замене хлорид-ионов в составе титаносодержащих группировок на OH-группы. Такой процесс позволяет осуществлять химическую сборку многослойных титаноксидных покрытий, химически связанных с поверхностью носителя.

Обзор подготовлен при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 08-03-00803 и 09-03-12225).

Литература

- С.И.Кольцов. В кн. *ЛТИ им. Ленсовета. Научно-техническая конференция. (Тез. докл.)*. Госхимиздат, Ленинград, 1963. С. 27
- А.М.Шевяков, Г.Н.Кузнецова, В.Б.Алесковский. В кн. *Химия высокотемпературных материалов. (Труды II Всесоюз. совещания по химии окислов при высоких температурах)*. Наука, Ленинград, 1967. С. 149
- С.И.Кольцов. *Журн. прикл. химии*, **40**, 907 (1967)
- С.И.Кольцов, В.Б.Алесковский. *Журн. физ. химии*, **42**, 1210 (1968)
- С.И.Кольцов. *Журн. прикл. химии*, **42**, 1023 (1969)
- В.Б.Алесковский. *Стехиометрия и синтез твердых соединений*. Наука, Ленинград, 1976
- R.L.Puurunen. *J. Appl. Phys.*, **97**, 121301 (2005)
- O.H.Ellestad, U.Blindheim. *J. Mol. Catal.*, **33**, 275 (1985)
- Е.А.Соснов, А.А.Малков, А.А.Малыгин. *Журн. прикл. химии*, **61**, 29 (1988)
- M.Ritala, M.Leskela, T.Nykanen, P.Soininen, L.Niinisto. *Thin Solid Films*, **225**, 288 (1993)
- K.Schrijnemakers, N.R.E.N.Impens, E.F.Vansant. *Langmuir*, **15**, 5807 (1999)
- J.Keranen, C.Guimon, E.Iiskola, A.Auroux, L.Niinisto. *Catal. Today*, **78**, 149 (2003)
- J.D.Ferguson, A.R.Yoder, A.W.Weimer, S.M.George. *Appl. Surf. Sci.*, **226**, 393 (2004)
- В.И.Ковальков, А.А.Малыгин, С.И.Кольцов, В.Б.Алесковский. *Исследование взаимодействия четыреххлористого титана с аэросилами*. Ленинград, 1976; деп. в ВИНТИ, Москва, № 1747-76Деп
- В.А.Толмачев, Н.В.Малько, Е.Ф.Мацюн. В кн. *Химия и физика твердого тела*. ЛГУ, Ленинград, 1983; деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, № 1175хп-Д83. С. 151
- Е.М.Пахлов, Е.Ф.Воронин, А.А.Чуйко. *Докл. АН СССР*, **318**, 148 (1991)
- А.А.Малков, Е.А.Соснов, А.А.Малыгин. In *Heterogeneous Catalysis: Proceedinds of the 7th International Symposium. Pt. 1*. Bulg. Acad. Sci., Vratza, 1991. P. 447
- С.И.Кольцов, С.П.Чапайкин. *Теорет. эксперим. химия*, **27**, 722 (1991)
- Е.-L.Lakomaa, S.Haukka, T.Suntola. *Appl. Surf. Sci.*, **60–61**, 742 (1992)
- А.А.Малков, Е.А.Соснов, А.А.Малыгин. В кн. *Направленный синтез твердых веществ. (Межвузовский сборник. Вып. 3)*. Санкт-Петербургский университет, Санкт-Петербург, 1992. С. 10
- S.Haukka, E.-L.Lakomaa, O.Jylha, J.Vilhunen, S.Hornytzkyj. *Langmuir*, **9**, 3497 (1993)
- О.В.Осипенкова, А.А.Малков, А.А.Малыгин. *Журн. общ. химии*, **64**, 549 (1994)
- Е.Ф.Воронин, Е.М.Пakhlov, А.А.Чуйко. *Colloids Surf., A*, **101**, 123 (1995)
- А.А.Малков, Е.А.Соснов, О.В.Осипенкова, А.А.Малыгин. *Appl. Surf. Sci.*, **108**, 133 (1997)
- M.Montes, F.P.Getton, M.S.W.Vong, P.A.Sermon. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 131 (1997)
- J.Klaas, G.Schulz-Ekloff, N.I.Jaeger. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1305 (1997)
- A.Kytokivi, S.Haukka. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10365 (1997)
- P.Wu, M.Iwamoto. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2871 (1998)
- J.Aarik, A.Aidla, H.Mandar, T.Uustare. *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 148 (2001)
- B.J.Ninness, D.W.Bousfield, C.P.Tripp. *Colloids Surf., A*, **214**, 195 (2003)
- W.Gu, C.P.Tripp. *Langmuir*, **21**, 211 (2005)
- В.Н.Пак, С.И.Кольцов, В.Б.Алесковский. *Теорет. эксперим. химия*, **9**, 567 (1973)
- В.Н.Пак, Н.Г.Вентов, С.И.Кольцов. *Теорет. эксперим. химия*, **10**, 711 (1974)
- В.М.Смирнов, С.И.Кольцов, В.Б.Алесковский. *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.*, **17**, 1759 (1974)
- В.Н.Пак. *Журн. физ. химии*, **50**, 1266 (1976)
- В.М.Смирнов, С.И.Кольцов, В.Б.Алесковский. *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.*, **19**, 599 (1976)
- В.М.Смирнов, С.И.Кольцов, В.Б.Алесковский. *Журн. физ. химии*, **50**, 1592 (1976)
- В.Н.Пак, Ю.П.Костиков. *Кинетика и катализ*, **18**, 475 (1977)
- М.Н.Цветкова, А.А.Малыгин, С.И.Кольцов. *Журн. прикл. химии*, **53**, 1226 (1980)
- А.В.Брыкалов, С.И.Кольцов, В.И.Ковальков, А.М.Постнова. *Журн. физ. химии*, **60**, 950 (1986)
- М.Н.Цветкова, А.А.Малыгин. *Журн. прикл. химии*, **59**, 2472 (1986)
- С.В.Хабибова, В.П.Толстой, А.А.Малков, А.А.Малыгин. *Журн. прикл. химии*, **62**, 341 (1989)
- R.Leboda, V.M.Gun'ko, M.Marciniak, A.A.Malygin, A.A.Malkov, W.Grzegorzczak, B.J.Trznadel, E.M.Pakhlov, E.F.Voronin. *J. Colloid Interface Sci.*, **218**, 23 (1999)
- R.Leboda, V.V.Turov, M.Marciniak, A.A.Malygin, A.A.Malkov. *Langmuir*, **15**, 8441 (1999)
- Е.А.Соснов, А.А.Малков, А.А.Малыгин. *Журн. прикл. химии*, **73**, 1074 (2000)
- А.А.Малков, Е.А.Соснов, А.А.Малыгин. *Журн. прикл. химии*, **77**, 1245 (2004)
- Е.А.Соснов, А.А.Малков, А.А.Малыгин. *Журн. прикл. химии*, **78**, 373 (2005)
- А.А.Малков, Е.А.Соснов, А.А.Малыгин. *Журн. прикл. химии*, **78**, 881 (2005)
- Е.А.Соснов, А.А.Малков, А.А.Малыгин. *Журн. прикл. химии*, **80**, 1978 (2007)
- J.Murray, M.J.Sharp, J.A.Hockey. *J. Catal.*, **18**, 52 (1970)
- J.Kunawicz (Murray), P.Jones, J.A.Hockey. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 848 (1971)
- H.W.Kohlschütter, U.Bogel. *Fortschr. Kolloide Polym.*, **55**, 29 (1971)
- J.W.Chein. *J. Catal.*, **23**, 71 (1971)
- V.L.Hair, W.Hert. *J. Phys. Chem.*, **77**, 2070 (1973)
- Л.М.Шарыгин, С.Я.Третьяков. *Хемосорбция четыреххлористого титана на силикагеле*. Москва, 1973; деп. в ВИНТИ № 6597-73Деп
- С.Я.Третьяков, Л.М.Шарыгин. *Хемосорбция четыреххлористого титана на дегидроксилированных образцах силикагеля*. Москва, 1976; деп. в ВИНТИ № 433-76Деп
- G.Bliznakov, M.Majdraganova-Khrusanova. *Изв. хим. Болг. АН*, **9**, 668 (1976)
- Д.Дамьянов. В кн. *1-а Научн. конф. на исслед. научен. работн. и спец., Нефт и химия*. Бургас, 1976/77. С. 117
- M.Velikova, D.Damyakov, D.Mehandjiev. *Изв. хим. Болг. АН*, **12**, 647 (1979)
- D.Damyakov, M.Velikova, I.Ivanov, L.Vlaev. *J. Non-Cryst. Solids*, **105**, 107 (1988)
- В.В.Павлов, В.А.Тертых, А.А.Чуйко, К.П.Казаков. *Адсорбция и адсорбенты*, (4), 62 (1976)
- А.А.Чуйко, В.А.Тертых, К.П.Казаков, В.В.Павлов, С.О.Шимановский, Р.В.Сушко. *Адсорбция и адсорбенты*, (8), 39 (1980)
- А.А.Чуйко, Е.Ф.Воронин, В.А.Тертых, В.М.Огенко, Б.И.Богомаз. *Адсорбция и адсорбенты*, (11), 22 (1983)
- В.А.Тертых, Л.А.Белякова. *Химические реакции с участием поверхности кремнезема*. Наукова Думка, Киев, 1991
- В.И.Зарко, Г.М.Козуб, В.А.Покровский, А.А.Чуйко. *Теорет. эксперим. химия*, **27**, 734 (1991)
- Е.Ф.Воронин, В.И.Зарко, Е.М.Пakhlov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **50**, 175 (1993)

67. E.M.Pakhlov, E.F.Voronin, M.V.Borysenko, G.R.Yurchenko. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **62**, 395 (2000)
68. Е.А.Пахлов, Е.Ф.Воронин. В кн. *Химия поверхности кремнезема. Т. 1. Ч. 1.* (Под ред. А.А.Чуйко). ИХП НАН Украины, Киев, 2001. С. 422
69. B.A.Morrow, A.H.Hardin. *J. Phys. Chem.*, **83**, 3135 (1979)
70. B.A.Morrow, C.P.Tripp, R.A.McFarlane. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1282 (1984)
71. B.A.Morrow, A.J.McFarlan. *J. Non-Cryst. Solids*, **120**, 61 (1990)
72. B.A.Morrow, A.J.McFarlan. *Langmuir*, **7**, 1695 (1991)
73. D.T.Molapo. PhD Thesis. University of Ottawa, Canada, 1998
74. B.A.Morrow, D.T.Molapo. In *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications. (Surfactant Sci. Ser. Vol. 131)*. Marcel Dekker, New York, 2006. P. 287
75. J.B.Kinney, R.H.Staley. *J. Phys. Chem.*, **87**, 3735 (1983)
76. T.Riis, I.M.Dahl, O.H.Ellestad. *J. Mol. Catal.*, **18**, 203 (1983)
77. S.Haukka, E.-L.Lakomaa, T.Suntola. *Thin Solid Films*, **225**, 280 (1993)
78. M.Ritala, M.Leskela, L.-S.Johansson, L.Niinisto. *Thin Solid Films*, **228**, 32 (1993)
79. S.Haukka, E.-L.Lakomaa, A.Root. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5085 (1993)
80. T.Suntola. *Appl. Surf. Sci.*, **100–101**, 391 (1996)
81. M.Lindblad, S.Haukka, A.Kytöki, E.-L.Lakomaa, A.Rautiainen, T.Suntola. *Appl. Surf. Sci.*, **121–122**, 286 (1997)
82. V.Sammelselg, A.Rosental, A.Tarre, L.Niinisto, K.Heiskanen, K.Ilmonen, L.-S.Johansson, T.Uustare. *Appl. Surf. Sci.*, **134**, 78 (1998)
83. J.Aarik, A.Aidla, H.Mandar, V.Sammelselg. *J. Cryst. Growth*, **220**, 531 (2000)
84. K.Schrijnemakers, P.Van der Voort, E.F.Vansant. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2569 (1999)
85. K.Schrijnemakers, P.Cool, E.F.Vansant. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6248 (2002)
86. Н.Г.Максимов, Е.Г.Кушнарева, В.А.Захаров, В.Ф.Ануфриенко, П.А.Ждан, Ю.И.Ермаков. *Кинетика и катализ*, **15**, 738 (1974)
87. K.Scheschinski, E.Muller, B.Muller. *Wizz. Z. Friedrich-Schiller- Univ. Jena. Math.-Nat. Wiss. Reihe*, **27**, 659 (1978)
88. Ю.И.Ермаков, В.А.Захаров, Б.Н.Кузнецов. *Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе*. Наука, Новосибирск, 1980
89. Ю.М.Артемьев, А.Г.Новиков. В кн. *Химия и физика твердого тела*. ЛГУ, Ленинград, 1983; деп. В ОНИИТЭХИМ, Черкассы № 1175хп-Д 83. С. 120
90. В.А.Толмачев, М.А.Окатов, В.В.Пальчевский. *Опτικο-механич. пром-сть*, (6), 57 (1984)
91. И.Ю.Ковалева, Ю.А.Гаврилов, М.В.Морозов, А.А.Рютин, Л.А.Новокшенова. *Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов*, (10), 164 (1986)
92. Т.М.Буркат, Д.П.Добычин, Л.Р.Пальтиель. *Физика и химия стекла*, **14**, 290 (1988)
93. Q.Yang, S.Wang, J.Lu, G.Xiong, Z.Feng, Q.Xin, C.Li. *Appl. Catal., A*, **194–195**, 507 (2000)
94. E.F.Vansant, P.Van der Voort, K.C.Vrancken. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **93**, 3 (1995)
95. В.И.Лыгин. *Журн. общ. химии*, **71**, 1448 (2001)
96. J.P.Blitz. *Colloids Surf.*, **63**, 11 (1992)
97. J.M.Fraile, J.Garcia, J.A.Mayoral, M.G.Proietti, M.C.Sanchez. *J. Phys. Chem.*, **100**, 19484 (1996)
98. X.S.Zhao, G.Q.Lu, X.Hu. *Microporous Mesoporous Mater.*, **41**, 37 (2000)
99. M.S.Morey, S.O'Brien, S.Schwarz, G.D.Stucky. *Chem. Mater.*, **12**, 898 (2000)
100. M.M.Mohamed, T.M.Salama, T.Yamaguchi. *Colloids Surf., A*, **207**, 25 (2002)
101. M.Cozzolino, M.Di Serio, R.Tesser, E.Santacesaria. *Appl. Catal., A*, **325**, 256 (2007)
102. W.S.Ahn, D.H.Lee, T.J.Kim, J.H.Kim, G.Seo, R.Ryoo. *Appl. Catal., A*, **181**, 39 (1999)
103. H.Chun, T.Yuchao, T.Hongxiao. *Catal. Today*, **90**, 325 (2004)
104. A.M.de Faria, D.R.Magalhães, C.H.Collins. *Revista Matéria*, **9**, 344 (2004)
105. D.-S.Guo, Z.-F.Ma, Q.-Z.Jiang, H.-H.Xu, Z.-F.Ma, W.-D.Ye. *Catal. Lett.*, **107**, 155 (2006)
106. J.-W.Lee, S.Kong, W.-S.Kim, J.Kim. *Mater. Chem. Phys.*, **106**, 39 (2007)
107. B.J.Aronson, C.F.Blanford, A.Stein. *Chem. Mater.*, **9**, 2842 (1997)
108. K.Asakura, J.Inukai, Y.Iwasawa. *J. Phys. Chem.*, **96**, 829 (1992)
109. J.Mendez-Vivar, P.Bosch, V.H.Lara, R.Mendoza-Serna. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **25**, 249 (2002)
110. O.Yagi, Y.Iwamiya, K.Suzuki, R.Funane, F.Ohishi. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **36**, 69 (2005)
111. А.И.Русанов. *Термодинамические основы механохимии*. Наука, Санкт-Петербург, 2006
112. В.И.Лыгин. *Журн. физ. химии*, **60**, 374 (2006)
113. С.Д.Дубровенский, Н.В.Кулаков, А.А.Малыгин. *Журн. прикл. химии*, **79**, 177 (2006)
114. V.M.Gun'ko, V.I.Zarko, V.V.Turov, R.Leboda, E.Chibowski, E.M.Pakhlov, E.V.Goncharuk, M.Marciniak, E.F.Voronin, A.A.Chuiko. *J. Colloid Interface Sci.*, **220**, 302 (1999)
115. M.Ritala. PhD Thesis. University of Helsinki, Finland, 1994
116. В.И.Лыгин. *Рос. хим. журн.*, **46** (3), 12 (2002)
117. M.D.Halls, H.B.Schlegel. *J. Chem. Phys.*, **109**, 10587 (1998)
118. А.А.Малыгин, С.Д.Дубровенский. *Рос. хим. журн.*, **53** (2), 98 (2009)
119. Б.З.Шалумов, Л.А.Жукова, Е.А.Рябенко, А.И.Кузнецов, Ю.И.Расторгуев. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **22**, 254 (1986)
120. Y.-G.Kwon, S.-Y.Choi, E.-S.Kang, S.-S.Baek. *J. Mater. Sci.*, **35**, 6075 (2000)
121. H.Nur. *Mater. Sci. Eng., B*, **133**, 49 (2006)
122. J.Ren, Z.Li, S.Liu, Y.Xing, K.Xie. *Catal. Lett.*, **124**, 185 (2008)
123. D.Hoebbel, T.Reinert, H.Schmidt. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **6**, 139 (1996)
124. L.Lv, F.Y.Lee, J.Zhou, F.Su, X.S.Zhao. *Microporous Mesoporous Mater.*, **96**, 270 (2006)
125. T.Armarioli, G.Busca, F.Milella, F.Bregani, G.P.Toledo, A.Nastro, P.De Luca, G.Bagnasco, M.Turco. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1699 (2000)
126. W.-J.Kim, T.-J.Kim, W.-S.Ahn, Y.-J.Lee, K.-B.Yoon. *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **8**, 2617 (2002)
127. D.C.M.Dutoit, M.Schneider, A.Baiker. *J. Catal.*, **153**, 165 (1995)
128. E.Astorino, J.B.Peri, R.J.Willey, G.Busca. *J. Catal.*, **157**, 482 (1995)
129. A.Keshavaraja, V.Ramaswamy, H.S.Soni, A.V.Ramaswamy, P.Ratnasamy. *J. Catal.*, **157**, 501 (1995)
130. R.Hutter, T.Mallat, A.Baiker. *J. Catal.*, **157**, 665 (1995)
131. D.P.Serrano, M.A.Uguina, G.Ovejero, R.van Grieken, M.Camacho. *Microporous Mater.*, **4**, 273 (1995)
132. L.Y.Chen, G.K.Chuah, S.Jaenicke. *J. Mol. Catal., A*, **132**, 281 (1998)
133. S.H.Ehrman, S.K.Friedlander, M.R.Zachariah. *J. Mater. Res.*, **14**, 4551 (1999)
134. Y.Kotani, A.Matsuda, M.Tatsumisago, T.Minami, T.Umezawa, T.Kogure. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 585 (2000)
135. M.A.Holland, D.M.Pickup, G.Mountjoy, E.S.C.Tsang, G.W.Wallidge, R.L.Newport, M.E.Smith. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2495 (2000)
136. A.Matsuda, Y.Kotani, T.Kogure, M.Tatsumisago, T.Minami. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22**, 41 (2001)
137. M.Jung. *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 471 (2001)
138. R.F.S.Lenza, W.L.Vasconcelos. *Mater. Res.*, **5**, 497 (2002)
139. K.Y.Jung, S.B.Park, M.Matsuoka, M.Anpo. *Int. J. Photoenergy*, **5**, 31 (2003)
140. R.Pena-Alonso, L.Tellez, J.Rubio, F.Rubio. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **38**, 133 (2006)

141. Б.Г.Варшал, В.Н.Денисов, Б.Н.Маврин, Г.А.Павлова, В.Б.Подобедов, Х.Е.Стерин. *Оптика и спектроскопия*, **47**, 619 (1979)
142. C.F.Smith, R.A.Condrate, W.E.Votava. *Appl. Spectrosc.*, **29**, 79 (1975)
143. Q.Chen, G.H.Frischat, J.Cheng. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2**, 535 (1994)
144. J.B.Miller, E.I.Ko. *J. Catal.*, **159**, 58 (1996)
145. D.C.M.Dutoit, M.Schneider, R.Hutter, A.Baiker. *J. Catal.*, **161**, 651 (1996)
146. K.S.Smirnov, B.van de Graaf. *Microporous Mater.*, **7**, 133 (1996)
147. C.Beck, T.Mallat, T.Bürgi, A.Baiker. *J. Catal.*, **204**, 428 (2001)
148. A.C.Marques, R.Cabeça, R.M.Almeida, L.Zampedri, A.Chiasera, M.Ferrari. *Glass Technol.*, **46**, 50 (2005)
149. E.Minor-Perez, R.Mendoza-Serna, J.Mendez-Vivar, R.C.Pless, D.Quintana-Zavala, R.Torres-Robles. *J. Porous Mater.*, **13**, 13 (2006)
150. Y.Hasegawa, C.-X.Feng, Y.-C.Song, Z.-L.Tan. *J. Mater. Sci.*, **26**, 3657 (1991)
151. Z.M.Wang, Q.Fang, J.-Y.Zhang, J.X.Wu, Y.Di, W.Chen, M.L.Chen, I.W.Boyd. *Thin Solid Films*, **453–454**, 167 (2004)
152. C.-S.Wu. *J. Polym. Sci., Part A*, **43**, 1690 (2005)
153. T.Ishikawa, T.Yamamura, K.Okamura. *J. Mater. Sci.*, **27**, 6627 (1992)
154. H.J.Lee, S.H.Hahn, E.J.Kim, Y.Z.You. *J. Mater. Sci.*, **39**, 3683 (2004)
155. А.В.Киселев. *Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии*. Высшая школа, Москва, 1986
156. J.Mendez-Vivar, P.Bosch, V.H.Lara, R.Mendoza-Serna. *J. Porous Mater.*, **9**, 231 (2002)
157. Е.А.Соснов, А.А.Малков, А.А.Малыгин. *Журн. физ. химии*, **83**, 746 (2009)
158. В.Н.Пак. *Журн. физ. химии*, **48**, 2338 (1974)
159. V.Von Staudte. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **255**, 158 (1974)
160. В.В.Лобанов, Ю.И.Горлов, А.А.Чуйко. В кн. *Химия поверхности кремнезема. Т. 1. Ч. 1*. (Под ред. А.А.Чуйко). ИХП НАН Украины, Киев, 2001. С. 148
161. Л.Г.Карацкий. *Кинетика и катализ*, **6**, 904 (1965)
162. B.Jongsomjit, S.Ngamposri, P.Praserthdam. *Molecules*, **10**, 672 (2005)
163. K.K.Akurati, R.Dittmann, A.Vital, U.Klotz, P.Hug, T.Graule, M.Winterer. *J. Nanopart. Res.*, **8**, 379 (2006)
164. S.D.Dubrovenskii, A.A.Malygin. In *Heterogeneous Catalysis: Proceedings of the 7th International Symposium. Pt. 1*. Bulg. Acad. Sci., Vratza, 1991. P. 417
165. R.L.Puurunen. *Chem. Vap. Deposition*, **11**, 79 (2005)
166. J.Aarik, A.Aidla, U.Sammelselg, T.Uustare, M.Ritala, M.Leskela. *Thin Solid Films*, **370**, 163 (2000)
167. J.Aarik, A.Aidla, T.Uustare, M.Ritala, M.Leskela. *Appl. Surf. Sci.*, **161**, 385 (2000)
168. J.P.Lee, M.N.Park, T.H.Chung, Y.Kim, M.M.Sung. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**, 475 (2004)
169. F.Babonneau. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Ser.*, **346**, 949 (1994)
170. D.Hoebbel, T.Reinert, H.Schmidt. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Ser.*, **435**, 461 (1996)
171. D.Hoebbel, M.Nacken, H.Schmidt, V.Huch, M.Veith. *J. Mater. Chem.*, **8**, 171 (1998)
172. D.Hoebbel, M.Nacken, H.Schmidt. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 37 (1998)
173. A.Matsuda, Y.Hugashi, K.Tadanaga, M.Tatsumisago. *J. Mater. Sci.*, **41**, 8101 (2006)
174. В.А.Никитин, А.Н.Сидоров, А.В.Карякин. *Журн. физ. химии*, **30**, 117 (1956)
175. А.Н.Сидоров. *Оптика и спектроскопия*, **8**, 806 (1960)
176. Г.Д.Чукин, Л.А.Игнатъева. *Журн. прикл. спектроскоп.*, **8**, 872 (1968)
177. В.Ф.Киселев. *Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках*. Наука, Москва, 1970
178. В.А.Тертых, А.А.Чуйко, В.В.Павлов, В.М.Огенко. *Докл. АН СССР*, **206**, 893 (1972)
179. Ю.И.Горлов, М.М.Конопля, В.И.Фурман, А.А.Чуйко. *Теорет. эксперим. химия*, **15**, 446 (1979)
180. М.М.Конопля, Ю.И.Горлов. *Теорет. эксперим. химия*, **16**, 166 (1980)
181. L.T.Zhuravlev. In *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications. (Surfactant Sci. Ser. Vol. 131)*. Marcel Dekker, New York, 2006. P. 261
182. В.В.Стрелко. *Адсорбция и адсорбенты*, (2), 65 (1974)
183. G.J.Yong, T.P.Bursh. *J. Colloid Sci.*, **15**, 361 (1960)
184. *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии*. (Под ред. Г.В.Лисичкина). Химия, Москва, 1986
185. J.H.De Boer, M.E.A.Hermans, J.M.Vleskens. *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wet., B*, **60**, 45 (1957)
186. Г.Г.Муттик. В кн. *Получение, структура и свойства сорбентов*. Госхимиздат, Ленинград, 1959. С. 193
187. В.Н.Пак. *Журн. прикл. спектроскоп.*, **22**, 725 (1975)
188. А.А.Агзамходжаев, Л.Т.Журавлев, А.В.Киселев, К.Я.Шенгелия. *Коллоид. журн.*, **36**, 1145 (1974)
189. C.Beck, T.Mallat, A.Baiker. *Catal. Lett.*, **88**, 203 (2003)
190. H.Tada, O.Nishio, N.Kubo, H.Matsui, M.Yoshihara, T.Kawahara, H.Fukui, S.Ito. *J. Colloid Interface Sci.*, **306**, 274 (2007)
191. S.Kondo, M.Muroya. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2657 (1970)
192. А.А.Чуйко, В.М.Огенко, В.А.Тертых, В.А.Соболев. *Адсорбция и адсорбенты*, (3), 69 (1975)
193. Ю.И.Горлов, В.Г.Головатый, М.М.Конопля, А.А.Чуйко. *Теорет. эксперим. химия*, **16**, 202 (1980)

HYDROLYTIC STABILITY OF Si—O—Ti BONDS IN THE CHEMICAL ASSEMBLY OF TITANIA NANOSTRUCTURES ON SILICA SURFACES

E.A.Sosnov, A.A.Malkov, A.A.Malygin

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

26, Moskovsky prosp., 190013 Saint-Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)316–7483

The hydrolytic stability of the Si—O—Ti bonds of the titania nanostructures on the surface of silica materials of different genesis is analyzed. The mechanism of hydrolysis is considered and the decisive role of structural and chemical features of the silicas used for the stability of titania nanostructures on their surface is demonstrated.

Bibliography — 193 references.

Received 8th October 2009