

# Композит nano-TiO<sub>2</sub>/диатомит: синтез, структура и термостойкость

\*Т. Я. Дацко, В. И. Зеленцов

*Институт прикладной физики,  
г. Кишинев, MD-2028, Молдова, \*e-mail: [datsko.tatiana@yandex.ru](mailto:datsko.tatiana@yandex.ru)*

Поступила 06.09.2018  
После доработки 04.02.2019  
Принята к публикации 04.02.2019

Композит nano-TiO<sub>2</sub>/диатомит (ДДТ) (наночастицы TiO<sub>2</sub>, осажденные на диатомит в качестве подложки) получен с помощью модифицированного метода гетерогенного гидролиза с тетрахлоридом титана в качестве источника (предшественника) TiO<sub>2</sub>. Готовые композиты ДДТ прокаливали при температурах от 200 до 1000°C. Изучение структуры композита и присутствия на поверхности nano-TiO<sub>2</sub> выполнено с помощью рентгеновской порошковой дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), FT-IR анализа и измерений низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Показано, что TiO<sub>2</sub> в фазе анатаза в основном распределен на поверхности стенок макропор диатомита. Исследована термостойкость этих композитов и показано, что повышение температуры приводит к росту размеров наночастиц диоксида титана и к уменьшению удельной поверхности и объема сорбирующих пор, что связано с усадкой мезопористой структуры. Структура остается мезопористой до 800°C; термическая стабильность, таким образом, улучшается по сравнению с чистой двуокисью титана. Диатомит улучшает термическую стабильность кристаллов TiO<sub>2</sub> и ингибирует фазовое превращение анатаза в рутил. Образцы содержат фазу анатаза без примеси рутиловой фазы вплоть до 800°C. При 1000°C композит становится непористым и содержит смесь наночастиц кристаллического анатаза и рутила со средним диаметром от 5 до 10 нм.

*Ключевые слова:* диатомит, nano-TiO<sub>2</sub>, синтез, анатаз, пористая, кристаллическая структура, термостойкость.

УДК 631.87:541.824

DOI: 10.5281/zenodo.3244405

## ВВЕДЕНИЕ

В конце 1930-х годов, когда сообщалось о разложении органики с использованием фотокатализа, TiO<sub>2</sub> был одним из наиболее активных фотокатализаторов [1]. Фотокаталитическая очистка воды и воздуха с использованием наноразмерного TiO<sub>2</sub> является одним из преобладающих прогрессивных процессов окисления (AOP – Advanced Oxidation Process) из-за его эффективности и экологичности [2, 3].

Фотокаталитические и гидрофильные свойства TiO<sub>2</sub> делают его близким к идеальному катализатору вследствие его высокой реакционной способности, пониженной токсичности, химической стабильности и коммерческой доступности [4].

Диоксид титана существует в виде трех полиморфных форм: анатаз, рутил и брукит. Наиболее активными в фотостимулированных каталитических и фотоэлектрических реакциях является диоксид титана в модификации анатаза. Увеличение фотоактивности связано с более высоким положением уровня Ферми анатаза (3,3–3,4 эВ) по сравнению с рутилом (3,1–3,2 эВ).

Лабораторные исследования фотокатализа обычно проводят с использованием наноразмерного катализатора, суспендированного в

реакторе. В этих конструкциях катализатор равномерно диспергируется в растворе при прохождении через реактор. Равномерное распределение катализатора обеспечивает очень высокое отношение площади поверхности к объему с небольшими ограничениями массопереноса.

Однако с точки зрения практического применения и коммерческой пользы наноразмерные частицы диоксида титана (titania nano particles – TNP) проявляют такие недостатки, как: сильная тенденция к агрегации, трудности с извлечением из раствора после обработки и низкая адсорбционная способность. Все это может привести к снижению фотокаталитической эффективности и увеличению стоимости. Чтобы преодолеть эти недостатки, в последнее время многие исследования сосредоточены на иммобилизации TNP на носителях с большой площадью поверхности и хорошей адсорбционной способностью. Этот подход может усилить распределение TNP в суспензии, что позволяет адсорбировать и концентрировать соединения, предназначенные для окисления. Кроме того, целевые вещества могут легко диффундировать с места адсорбции к поверхности фотокатализатора. В последнее время некоторые пористые минералы, такие как перлит, цеолит и другие, из-за их низкой стоимости рассматриваются в качестве

носителей фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  [5–10].

Сообщалось, что использование алюмосиликатных материалов в качестве носителя для  $\text{TiO}_2$  является весьма эффективным за счет образования более высокой концентрации целевых веществ вокруг фотокаталитических центров вследствие большой адсорбционной способности носителя [11–15].

Использование пористого минерала в качестве подложки  $\text{TiO}_2$  способно вызвать синергетический эффект за счет улучшения фотоэффективности иммобилизованных наночастиц диоксида титана. Этот эффект может быть связан с фиксацией TNP на поверхности минерала, что позволяет избежать образования макроскопических агрегатов TNP и уменьшения их фотоактивности. Поскольку реакции гетерогенного катализа происходят на поверхности катализатора, то предварительная адсорбция вещества-мишени вокруг частиц  $\text{TiO}_2$  имеет решающее значение для фотодеградаци.

В синтезе таких наноматериалов нанокристаллический фотоактивный диоксид титана может быть получен с использованием молекулярных предшественников или коллоидных наночастиц. Однако возникают некоторые трудности, когда наночастицы  $\text{TiO}_2$  образуются *in situ* внутри пористой матрицы материала: достижимая загрузка TNP является довольно низкой, а образование фотоактивных кристаллов TNP в процессе прокалывания сильно ограничено температурой нагрева, которую способны выдержать некоторые субстраты.

Таким образом, подложка должна удовлетворять следующим требованиям: обладать высокой адсорбционной емкостью, хорошей термостойкостью и механической стабильностью, быть недорогой и подходящей для процесса нанесения покрытия.

С этой точки зрения диатомит благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам является одним из наиболее подходящих носителей для наночастиц диоксида титана.

Диатомиты (или диатомовая земля) представляют собой минеральные отложения диатомовых водорослей, которые накапливались с миоцена. Диатомит имеется во многих районах мира и обладает такими физическими характеристиками, как высокая проницаемость и пористость (35–65%), небольшие размеры частиц, низкие теплопроводность и плотность, большая площадь поверхности. Основным компонентом диатомита является аморфный кремнезем, составляющий диатомовые раковины, хотя могут присутствовать и некоторые количества других

материалов (оксиды металлов, глины, соли – в основном карбонаты и органическое вещество). Это материал с иерархической пористой структурой, где поры с радиусом 4–40 мкм составляют 15% от общего объема пор, с кажущейся плотностью около  $30 \text{ г/дм}^3$  [16–21].

Сочетание диатомита и наноразмерного диоксида титана может быть успешно применено при создании фотокатализатора с большой удельной поверхностью, хорошей термостабильностью и высокой фотокаталитической активностью.

Свойства поверхности диатомита, такие как гидрофобность, растворимость, заряд, кислотность, возможности ионного обмена и адсорбции, сильно зависят от наличия воды, которая частично структурно связана с кристаллической решеткой диатомита, образуя на ней активные гидроксильные группы [22, 23]. Кроме того, на поверхности диатомита существует большое количество гидроксильных групп, связанных с кремнием, которые могут служить ловушками, захватывающими дырки и препятствующими их рекомбинации с электронами [24].

За последнее десятилетие интерес к диатомиту как носителю TNP возрос в огромной степени. В литературе имеется значительное количество работ, посвященных синтезу композитов на основе диатомита и диоксида титана. Каждый из исследователей при этом внес свой вклад в методики синтеза, выбор прекурсоров  $\text{TiO}_2$  и последующую термообработку полученных композитов. Большинство работ посвящено получению композитного материала золь-гель методом с органическими соединениями титана в качестве прекурсора [25–30].

Некоторые исследователи сначала получали золь диоксида титана, а лишь потом соединяли его с диатомитом [31, 32].

Однако, следуя принципу рационального подхода к расходам энергии и материалов и руководствуясь доступностью и простотой способа получения композита с требуемыми свойствами, мы остановились на рассмотрении низкотемпературного синтеза композита на основе диатомита и наноразмерного диоксида титана.

Учитывая, что диатомит является одним из наиболее распространенных минералов в Молдове, цель настоящей работы – получить фотокатализатор на основе наноразмерного  $\text{TiO}_2$  с местным диатомитом в качестве материала носителя методом низкотемпературного гетерогенного гидролиза с тетрахлоридом титана в качестве прекурсора, а также охарактеризовать его адсорбционно-структурные и кристаллические свойства.

В процессе образования катализатора на основе  $TiO_2$  основную роль играют такие характеристики, определяющие его свойства, как удельная поверхность, степень кристалличности и размер частиц анатаза. Поэтому было необходимо изучить влияние условий синтеза и последующего прокаливания на эти характеристики.

Образование иммобилизованного в диатомит наноразмерного  $TiO_2$  с фазой анатаза методом гетерогенного синтеза включает, как правило, катионный обмен между нативными катионами в структуре минерала и ионами  $Ti(IV)$ . В работе [33] показано, что атомы  $Ti$  замещают атомы  $Si$  в матрице кремнезема с образованием тетраэдрических единиц  $TiO_4$ .

Далее следуют полиоксидация металла в качестве предшественника оксида металла [34] и затем прокаливание с образованием оксида металла.

Фаза анатаза метастабильна и превращается в рутильную структуру при температуре выше  $500^\circ C$ .

В таких нанокompозитах, как  $SiO_2-TiO_2$ , фаза анатаза диоксида титана, которая обычно более эффективна в качестве фотокатализатора, чем фаза рутила, может быть сохранена до более высоких температур по сравнению с объемным  $TiO_2$ . Было показано, что нанокompозиты диоксид кремния-диоксид титана сохраняют фазу анатаза даже после прокаливания до  $900^\circ C$  [35–37]. Кроме того, высокая температура прокаливания может снизить объемные дефекты внутри частиц диоксида титана [37, 38].

При взаимодействии между диоксидом титана и диоксидом кремния могут образовываться новые активные центры, которые расширяют возможности применения материалов [39–42].

В этом контексте настоящая работа имела также цель определить, происходит ли взаимодействие подложки ( $SiO_2$ ) с нанесенным покрытием ( $TiO_2$ ) и какова его природа.

Получены образцы с разным содержанием  $TiO_2$  (10, 20, 40, 50 и 75 масс.%) и охарактеризованы с помощью дифракции рентгеновских лучей, СЭМ, РФЭС, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), измерения низкотемпературной адсорбции азота, ИК спектроскопии.

На стадии синтеза было изучено влияние pH осаждения (4,5; 7,0), температуры синтеза ( $20^\circ C$  – комнатная температура,  $2^\circ C$  – ледяная баня), концентрации  $TiCl_4$ , введенного в суспензию диатомита, на свойства нанокompозита (0,04–0,72 моль/л).

Также исследована термостойкость композита и осуществлена идентификация фазы анатаза

диоксида титана при прокаливании образцов при температурах  $200-1000^\circ C$ .

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Диатомит, использованный в исследовании, был получен из месторождения у села Вышкауцы в Оргеевском районе Молдовы. Состав диатомита:  $SiO_2$  – 70,20%,  $Al_2O_3$  – 4,48%,  $Fe_2O_3$  – 1,17%,  $CaO$  – 3,33%,  $MgO$  – 1,16%, содержание остальных минералов составляло около 3%. Средний размер его частиц – 7,8  $\mu m$ , площадь удельной поверхности – 36,5  $m^2/g$ .

Диатомит перед использованием для синтеза композита предварительно очищали: 100 г образца необработанного диатомита диспергировали в 3000 мл воды при перемешивании в течение 25 мин. Затем медленно добавляли к суспензии при комнатной температуре раствор  $NaOH$  до  $pH = 10$ . Суспензию перемешивали еще 10 мин, а затем к ней добавляли раствор гексаметафосфата натрия. После еще 5-минутного перемешивания суспензию пропускали через сито 0,1 мм. Оставшийся на сите продукт собирали и сушили при  $105^\circ C$  4 часа. Полученный образец был помечен как негабаритный продукт (пески выветривания).

Продукт, прошедший через сито, оставляли отстаиваться. Осветленную часть сливали, собирали и сушили при  $105^\circ C$  в течение 12 часов. Этот продукт был помечен как глинистый минерал. Осадок обрабатывали раствором  $HCl$  концентрации 1:1 при температуре  $80^\circ C$  в течение 60 минут, затем промывали до отсутствия реакции на хлорид-ионы дистиллированной водой, сушили на воздухе 12 часов и при  $105^\circ C$  4 часа.

Этот продукт был обозначен как очищенный диатомит – Д. Его состав по основным компонентам, %:  $SiO_2$ -79,80;  $Al_2O_3$  – 3,44;  $Fe_2O_3$  – 0,82;  $CaO$  – 1,46;  $MgO$  – 1,30;  $K_2O + Na_2O$  – 0,90;  $TiO_2$  – 0,11.

Очищенный диатомит хранили в эксикаторе для дальнейших исследований и получения композита с наноразмерным диоксидом титана, который в дальнейшем обозначали ДДТ.

Тетрахлорид титана (IV) ( $TiCl_4$ , 99,9%) как источник диоксида титана, соляная кислота ( $HCl$ , 38%),  $NaOH$  чистый для анализа и гидроксид аммония  $NH_4OH$ , 25%) были закуплены в Aldrich Germany.

Адсорбционно-структурные свойства материалов изучались при 77 К с использованием микрометрического устройства (модель Autosorb 1MP Quantachrome). Образцы готовили дегазацией в атмосфере азота при  $90^\circ C$  в течение 1 ч и при  $200^\circ C$  в течение 4 ч перед анализом.

Исследование кристаллической структуры проводили методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра DRON-UM1 с излучением Fe- $\alpha$  ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,9406 \text{ \AA}$ ) с Mn фильтром. Образец сравнивали со стандартным анатазом и сырым диатомитом. Размеры кристаллитов определяли по ширине характерного пика на половине его высоты по формуле Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где  $d$  – средний размер кристаллитов, нм;  $\lambda$  – длина волны используемого излучения,  $\lambda(\text{FeK}\alpha) = 1,9406 \text{ \AA}$ ;  $\beta$  – ширина пика на  $1/2$  его высоты на дифрактограмме, рад.;  $\theta$  – угол дифракции (положение пика по  $2\theta$ ),  $k = 1$ .

Морфологические исследования проводили по изображениям, снятым на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 (СЭМ). Элементный состав поверхностных соединений определяли с помощью анализа РФЭС с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра РНИ Versa Probe II 5500, а также с помощью ЭДС метода. Структурные связи в материале определяли с помощью FTIR спектроскопии на приборе Spectrum 100 (Perkin-Elmer).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез образцов ДДТ

Типичный порядок получения композита: 1) 2,0 г очищенного диатомита, диспергированного в 50 мл 0,1 М HCl, перемешивали с помощью магнитной мешалки при 300 об/мин в течение 30 минут; 2) раствор  $\text{TiCl}_4$  требуемой концентрации для получения массового содержания  $\text{TiO}_2$  10, 20, 40, 50 и 75% добавляли в смесь и оставляли для перемешивания в течение 30 мин; 3) после этого по каплям добавляли раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до требуемого значения pH и оставляли для перемешивания в течение 60 мин.

Стадии 1) – 3) проводили либо при комнатной температуре, либо в условиях водяной бани.

После этого смесь центрифугировали и осадок отделяли от центрифугата, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид ионы и сушили 12 часов при комнатной температуре, а затем при  $110^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Образцы хранили в эксикаторе при комнатной температуре для их дальнейшего исследования и обработки.

Синтетический диоксид титана был получен при тех же условиях, но без диатомита.

Для изучения термостойкости и фазового развития диоксида титана полученные образцы подвергали термической обработке при темпера-

турах  $200\text{--}1000^\circ\text{C}$  и определяли их адсорбционно-структурные и фазовые характеристики.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Рентгенофазовый анализ (РФА).

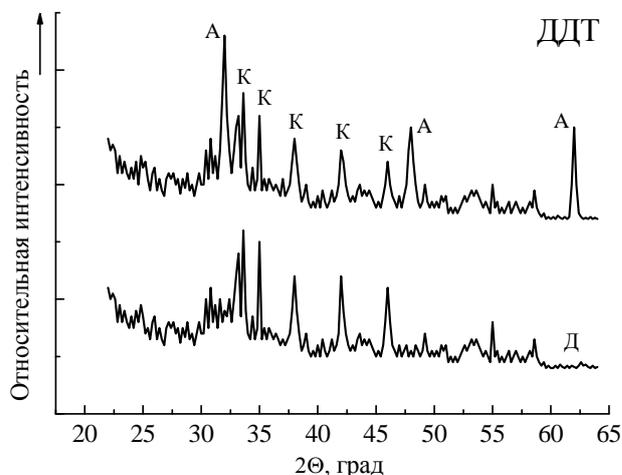


Рис. 1. РФА исходного диатомита Д и композита ДДТ, прокаленных при  $600^\circ\text{C}$ ; А – анатаз; К – кремнезем,  $\text{SiO}_2$ , излучение Fe- $\text{K}\alpha$ .

На рис. 1 представлены результаты рентгенодифракционного анализа полученного композита. Диатомит представлен несколькими дифракционными пиками, характерными для кремнезема; у ДДТ наблюдаются смешанные фазы анатаза  $\text{TiO}_2$  и кремнезема  $\text{SiO}_2$ . На рис. 1 можно видеть три дифракционных пика анатаза ( $2\theta = 31,00^\circ$  (101);  $48,25^\circ$  (004);  $61,80^\circ$  (200)). Идентификация кристаллической фазы анатаза была проведена с помощью сравнения со стандартами [43, 44]. Имеются также два характерных дифракционных пика при  $2\theta = 33,51$  и  $46,00^\circ$ , соответствующих кварцу, а также фазы  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристобалита и  $\alpha$ -тридимита ( $2\theta = 35,00$ ;  $37,90$ ;  $42,00^\circ$ ).

Покрытие диатомита частицами  $\text{TiO}_2$  не вызывает каких-либо изменений в положениях и формах пиков  $\text{SiO}_2$  по сравнению с чистым диатомитом.

Согласно уравнению Шеррера средний размер частиц  $\text{TiO}_2$  составлял 8–11 нм.

Адсорбционно-структурные характеристики исследуемых материалов представлены на рис. 2.

Изотермы на рис. 2 соответствуют образцу чистого диатомита Д, диоксида титана  $\text{TiO}_2$ , а также образцу композита ДДТ. На рис. 2 видно, что изотермы ДДТ и  $\text{TiO}_2$  имеют S-образный вид и капиллярно-конденсационный гистерезис, что свидетельствует об их неоднородно-пористой структуре. Что касается исходного диатомита, то на его изотерме гистерезисная петля отсутствует, он по своим структурным характеристикам относится к непористым сорбентам. Этот образец с крупными порами проявляет значительную

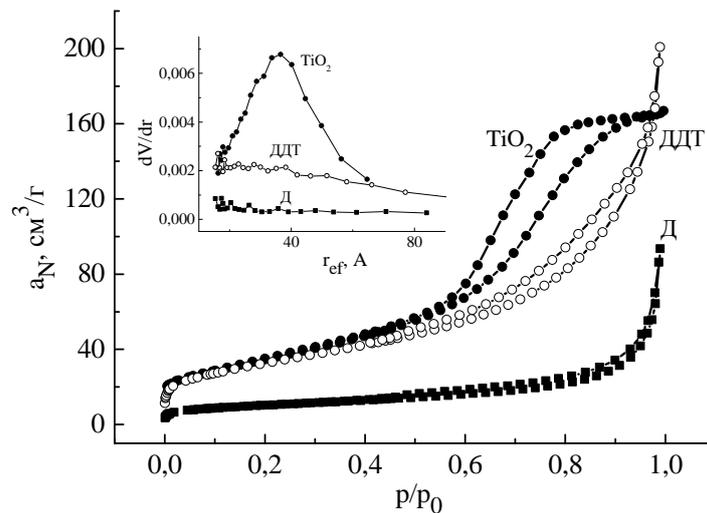


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота образцами диатомита Д, композита ДДТ и диоксида титана  $\text{TiO}_2$  при 77 К.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики ДДТ и его прекурсоров

Образец	Удельная поверхность, $S, \text{m}^2/\text{г}$	Сорбционный объем пор, $V_{\text{ср}}, \text{cm}^3/\text{г}$	Объем макропор, $V_{\text{ма}}, \text{cm}^3/\text{г}$	Радиус пор, $r_{\text{эф}}, \text{Å}$	Радиус макропор, $r_{\text{ма}}, \text{Å}$	Диаметр частиц $\text{TiO}_2$ , $d_{\text{част.}}, \text{нм}$
Д	36,5	0,136	1,300	17	722	–
ДДТ	118,4	0,288	0,879	16	200	7,7
$\text{TiO}_2$	128,4	0,492	0,276	37	43	26,0

адсорбционную активность лишь при высоких относительных давлениях адсорбата, на что указывает крутой подъем кривой изотермы при больших  $p/p_0$ . В общем эти изотермы соответствуют типам I и IV по классификации BDDT, что свидетельствует о наличии как микропор, так и мезопор в образцах.

Адсорбция при относительных давлениях ниже 0,05 указывает на микропористость, которая, очевидно, является результатом введения в композит диоксида титана.

Сравнивая адсорбционную способность  $\text{TiO}_2$  с ДДТ, можно отметить, что при небольших относительных давлениях азота ( $0 - 0,45 p/p_0$ ) их адсорбционная способность мало отличается друг от друга, хотя для  $\text{TiO}_2$  кривая адсорбции располагается немного выше таковой для ДДТ. Это небольшое отличие проявляется и в величинах удельной поверхности этих образцов: 128,4 и 118,4  $\text{m}^2/\text{г}$  соответственно для двуокиси титана и нанокompозита. В интервале относительных давлений 0,45–0,95  $p/p_0$  адсорбционная способность  $\text{TiO}_2$  всегда выше, чем у модифицированного диатомита. И лишь после относительных давлений 0,95 активность образца ДДТ значительно превышает таковую для  $\text{TiO}_2$ : сорбционная емкость образца ДДТ по азоту на 60  $\text{cm}^3/\text{г}$  больше, чем у  $\text{TiO}_2$ .

На кривых распределения объемов пор по величинам их эффективных радиусов у двуокиси титана (вставка на рис. 2) имеется максимум в области эффективных радиусов 30–60 Å, в то

время как у ДДТ максимум сдвигается в сторону меньших значений – 16 Å.

Как видно из рис. 2 и табл. 1, ДДТ по своим адсорбционно-структурным параметрам занимает промежуточное положение между исходным диатомитом и синтезированным диоксидом титана.

Увеличение площади поверхности ДДТ (118,4  $\text{m}^2/\text{г}$ ) связано с вкладом  $\text{TiO}_2$  с большой по сравнению с диатомитом удельной поверхностью (128,4 и 36,5  $\text{m}^2/\text{г}$  соответственно). Объем сорбирующих пор у ДДТ гораздо выше, чем у диатомита, но меньше, чем у диоксида титана, объем макропор у композита значительно меньше, чем у исходного диатомита, очевидно, за счет осажденного диоксида титана. Эффективный радиус пор и радиус макропор также уменьшаются по сравнению с исходным материалом. Однако диаметр частиц  $\text{TiO}_2$ , осажденных на поверхности и в порах диатомита, у ДДТ значительно меньше, чем у образца чистого диоксида титана. Это, очевидно, связано с закреплением частиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности диатомита, что препятствует их агломерации при прокаливании и способствует сохранению их первоначальных размеров.

#### *Влияние условий синтеза и выбор оптимальных условий*

В табл. 2 представлены результаты влияния условий синтеза – pH осаждения и температуры

**Таблица 2.** Влияние условий синтеза на адсорбционно-структурные и кристаллические свойства полученных образцов. Образец ДДТ с 20 масс.%  $\text{TiO}_2$ 

№ образца	Условия синтеза		Дифракционный пик анатаза, $d = 3,52\text{Å}$ (101)	Дифракционный пик рутила, $d = 3,25\text{Å}$ (110)	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Диаметр частиц, нм
	pH	$T$ , °C				
1	4,5	2°C (водно-ледяная баня)	Очень сильный	Не обнаружен	120,53	11,2
2	4,5	20°C (комнатная температура)	Очень сильный	Не обнаружен	118,37	7,9
3	7,0	2°C (водно-ледяная баня)	Сильный	Не обнаружен	108,30	15,6
4	7,0	20°C (комнатная температура)	Слабый	Очень слабый	88,11	–

**Таблица 3.** Влияние содержания  $\text{TiO}_2$  (%) в композите ДДТ на его адсорбционно-структурные свойства

Образец	$S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_s$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{ma}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$r_{эф}$ , Å	$r_{ма}$ , Å	$d_{част.}$ , нм
Д (0,1% $\text{TiO}_2$ )	36,5	0,136	1,300	74	722	–
ДДТ10 (10% $\text{TiO}_2$ )	45,3	0,185	1,00	52	520	10,8
ДДТ20 (20% $\text{TiO}_2$ )	118,4	0,288	0,880	16	200	7,7
ДДТ40 (40% $\text{TiO}_2$ )	122,7	0,328	0,780	37	180	7,9
ДДТ50 (50% $\text{TiO}_2$ )	109,9	0,281	0,731	29	177	11,9
ДДТ75 (75% $\text{TiO}_2$ )	125,2	0,278	0,715	24	164	12,7
$\text{TiO}_2$ (100% $\text{TiO}_2$ )	128,4	0,254	0,282	36	43	26,0

среды на некоторые свойства полученного композита.

Данные табл. 2 позволяют сделать заключение о том, что как с экономической точки зрения, так и технологической наиболее рациональными условиями синтеза, обеспечивающими получение композита с наилучшими характеристиками, являются условия опыта 2: комнатная температура синтеза и минимальный расход реагента-осадителя,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (до pH 4,5).

*Влияние содержания  $\text{TiO}_2$   
в композите ДДТ на его свойства*

В табл. 3 представлены адсорбционно-структурные характеристики образцов ДДТ в зависимости от количества введенного диоксида титана (0-100%).

Как видно из данных табл. 3, наилучшим с точки зрения величины удельной поверхности и размера кристаллитов анатаза является образец ДДТ20 с содержанием 20%  $\text{TiO}_2$ .

Образец с минимальной загрузкой диоксида титана (ДДТ10) по величине объема макропор и их размерам, а также по размерам кристаллитов анатаза мог бы претендовать на ведущую роль в этой группе, но весьма скромные величина удельной поверхности и объем сорбирующих пор не позволяют рекомендовать его на это место.

С увеличением степени загрузки анатаза (образцы ДДТ10, ДДТ20, ДДТ40) величина удельной поверхности и объем сорбирующих

пор увеличиваются благодаря вкладу диоксида титана (табл. 3). Тем не менее с увеличением содержания диоксида титана наблюдается небольшое уменьшение размера мезопор продукта, размеры частиц  $\text{TiO}_2$  при этом также возрастают, что является фактом, неблагоприятным с точки зрения их каталитических свойств (рис. 3а). Размеры и объем макропор диатомита по мере заполнения диоксидом титана уменьшаются, но в значительно меньшей степени, чем при переходе от ДДТ10 к образцу с содержанием 20%  $\text{TiO}_2$  (рис. 3б).

Анализируя данные табл. 3 и рис. 3, можно заключить, что оптимальным количеством введенного в нанокompозит диоксида титана является 20%, так как меньшее количество не приводит к достаточным величине удельной поверхности и объему пор. Введение большего количества диоксида титана хотя и способствует увеличению удельной поверхности, но сопровождается ростом размеров кристаллитов анатаза и уменьшением сорбционного объема пор.

Кстати, результаты проведенных исследований по адсорбции метиленового голубого и его фотодеградации (здесь не приводятся, так как это тема отдельного сообщения) показали, что не имеется прямой зависимости между величинами удельной поверхности и адсорбции и эффективностью фоторазложения красителя, и подтвердили правильность выбора образца ДДТ20.

Поэтому все последующие операции и исследования мы проводили на образце ДДТ20, обозначив его просто ДДТ.

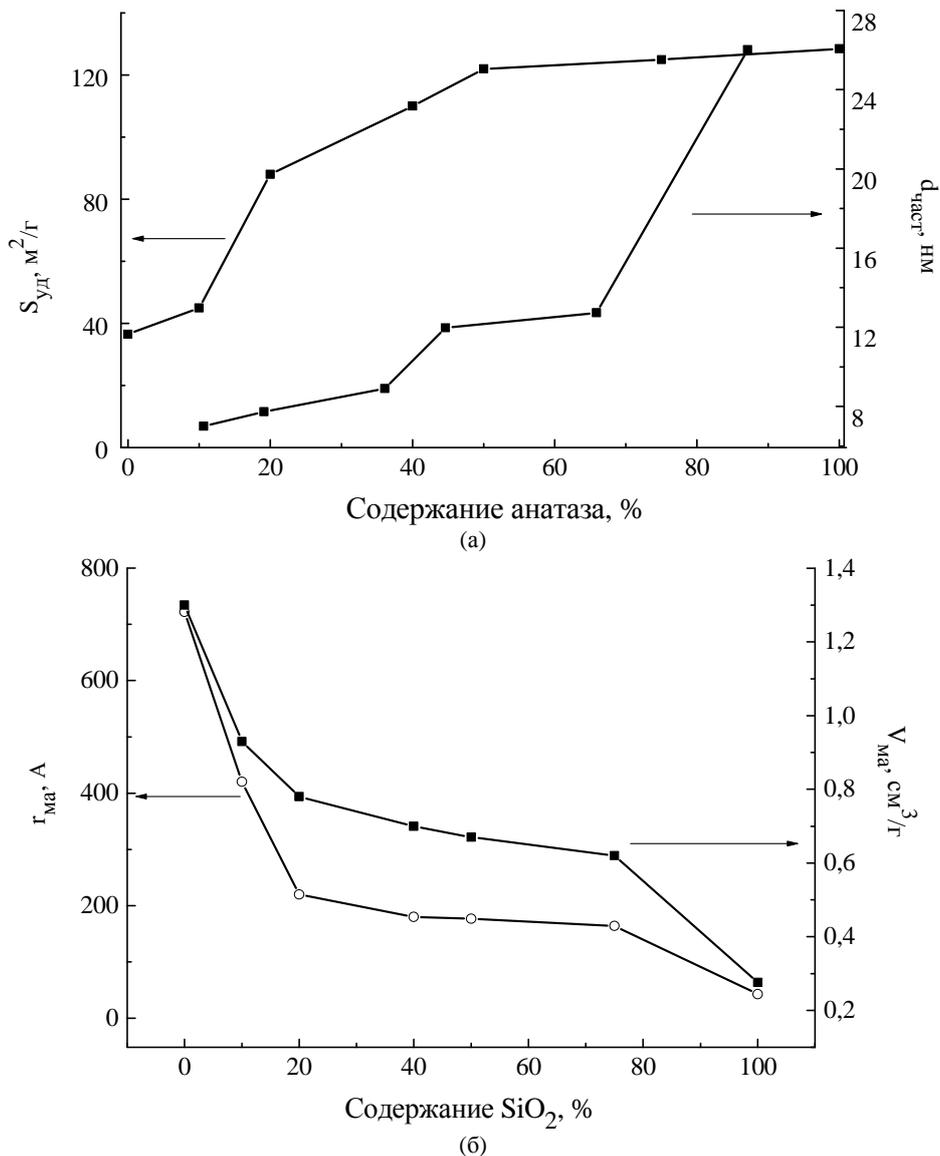


Рис. 3. Удельная поверхность и размер кристаллитов анатаза (а) и радиус и объем макропор (б) в зависимости от содержания TiO<sub>2</sub> в нанокompозите ДДТ.

#### Физико-химический характер полученного материала

Согласно анализу химического состава (табл. 4) содержание TiO<sub>2</sub> в образце увеличилось от 0,11 до 19,20% после осаждения TiO<sub>2</sub>.

Этот результат вместе с результатом анализа ЭДС (рис. 4, табл. 5) позволяет утверждать, что поверхность диатомита покрыта частицами TiO<sub>2</sub>, в которых при прокаливании образовалась фаза анатаза, согласно данным анализа РФА (рис. 1).

Как видно из анализа данных табл. 4–6, поверхностный слой ДДТ обогащен содержанием диоксида титана. Однако внешняя поверхность композита должна быть более богата Ti, чем следует из данных РФЭС, представленных в табл. 6 – 9,93 ат.% Ti, или 4,59 ат. Ti/нм<sup>2</sup>, по данным ЭДС – 30,26 ат.% Ti (табл. 5) и поверхностная плотность будет, как нетрудно подсчитать,  $1,52 \cdot 10^3$  атомов Ti/нм<sup>2</sup>, то есть на пару порядков выше, табл. 7. Это объясняется глуби-

ной проникновения рентгеновских лучей: в методах ЭДС и РФЭС она разная и оценивается микрометрами и нанометрами в обоих случаях [45–49]. Разница в результатах анализов ЭДС и РФЭС показывает, что большинство атомов Ti могут находиться на поверхности внутренних каналов или пор кремнеземной подложки и вне доступности метода РФЭС.

Эти результаты подтверждаются микрофотографиями СЭМ, представленными на рис. 5.

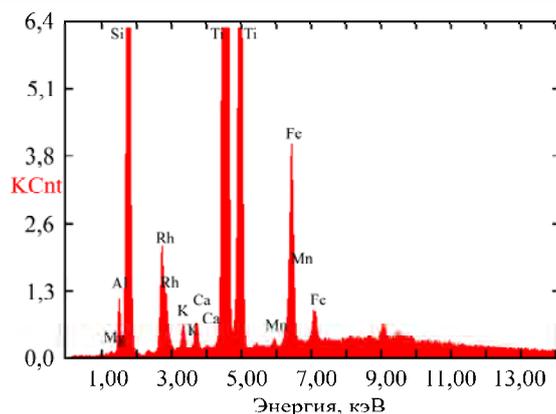
На рис. 5 (1) – микрофотография очищенного диатомита, в котором полностью открыты макропоры тела диатомовых водорослей. Рис. 5 (2) представляет собой изображение ДДТ – диатомитовой подложки после осаждения на ней TiO<sub>2</sub> (19,2%), в которой размеры макропор значительно уменьшились вследствие осаждения диоксида титана, на поверхности видны отдельные агрегаты, которые могут быть отнесены к образованиям TiO<sub>2</sub>. Таким образом, сначала происходит заполнение макропор

**Таблица 4.** Состав исходного диатомита и ДДТ, по данным атомно-абсорбционного анализа

Образец	Состав, %									
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Потери при прокаливании	Σ, %
Д	79,80	0,11	3,44	0,82	1,46	1,30	0,55	0,35	12,01	100,01
ДДТ	56,00	19,20	2,59	0,53	0,46	0,62	0,25	0,23	10,20	100,14

**Таблица 5.** Поверхностная концентрация химических элементов в образцах диатомита Д и композита ДДТ по данным ЭДС

Элемент	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Образец	Концентрация, ат.%,							
Д	0,70	3,06	93,41	0,96	0,52	0,37	0,14	0,83
ДДТ	0,98	3,17	63,95	0,42	0,18	30,26	–	1,05

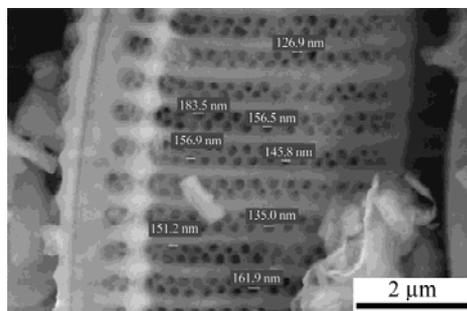
**Рис. 4.** Спектральная идентификация TiO<sub>2</sub> на ДДТ с использованием ЭДС.**Таблица 6.** Поверхностная концентрация элементов (ат.%) на диатомите и ДДТ по данным РФЭС

Элемент/ РФЭ линия	C1s	O1s	Na1s	Mg1s	Al2p	Si2p	Ca2p	Ti2p
Образец	Концентрация, ат.%,							
Д	4,18	65,73	1,84	1,17	3,39	23,20	0,14	0,36
ДДТ	4,75	65,59	3,17	0,87	1,78	13,77	0,15	9,93

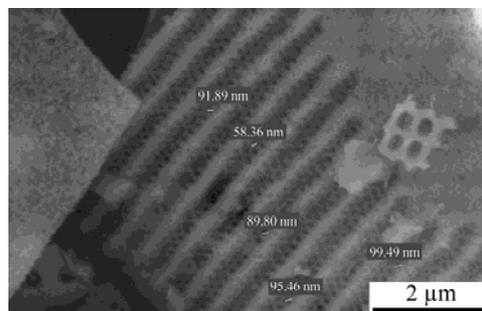
**Таблица 7.** Удельная поверхность, состав и концентрация TiO<sub>2</sub> в образцах Д и ДДТ по данным РФЭС

Образец	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Массовый % TiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Объемная концентрация (ат. Ti/г) <sup>a</sup>	Поверхностная плотность (ат. Ti/нм <sup>2</sup> ) РФЭС
Д	36,5	0,11	0,065	0,01
ДДТ	118,4	19,20	0,241	4,59

<sup>a</sup>Реальная концентрация TiO<sub>2</sub> по данным атомно-абсорбционного анализа (ААС).



(1)



(2)

**Рис. 5.** Микрофотографии очищенного диатомита Д (1) и композита ДДТ (2).

диатомита, а потом осаждение диоксида титана на свободной поверхности диатомита.

Этот вывод является одним из определяющих для формулирования модели заполнения поверхности диатомита диоксидом титана: сначала заполняются макропоры диатомита

(в соответствии с повышенной поверхностной энергией внутри пор), а затем остальной материал распределяется по поверхности.

В работе [50] показано, что при плотности 4 ат. Ti/нм<sup>2</sup> на поверхности подложки образуется мономолекулярный слой диоксида титана.

Таблица 8. Энергии связи электронов для образцов Д, ДДТ и TiO<sub>2</sub> по данным анализа РФЭС

Образец	O 1s (эВ)	Si 2p (эВ)	Ti 2p <sub>3/2</sub> (эВ)
Д (SiO <sub>2</sub> )	533,15	104,67	
ДДТ (20% TiO <sub>2</sub> )	532,06 (36,22)*	103,90	459,70 (25,35)
ДДТ (20% TiO <sub>2</sub> )	534,11(23)		458,59 (21,06)
TiO <sub>2</sub>	530,70		458,50

\* Цифра в скобках указывает процентное содержание линии.

Результаты, полученные авторами [50] с помощью метода комбинационного рассеяния, XPS, UVvis-спектроскопии NIR DRS и XANES, очень информативны для фундаментального понимания поверхностных структур молекулярно диспергированных оксидов TiO<sub>2</sub> на кремнеземных подложках. Эта плотность соответствует 20% концентрации диоксида титана. Добавление диоксида титана, очевидно, будет способствовать формированию второго и следующих слоев. Чем больше будет добавлено диоксида титана, тем больше его останется на поверхности и тем больше будет возможности объединяться в более крупные агрегаты у микрочастиц TiO<sub>2</sub>, которые после прокаливания превращаются в фазу анатаза. Этот вывод подтверждается результатами измерения размеров кристаллитов анатаза: при увеличении степени заполнения поверхности диатомита диоксидом титана они увеличиваются (рис. 3а).

#### Определение природы связи подложки с покрытием

Данные РФЭС и FTIR анализов могут успешно служить доказательством присутствия связей Ti-O-Si в смешанных оксидах TiO<sub>2</sub>±SiO<sub>2</sub>.

РФЭС анализ был использован как для характеристики поверхности, так и для характеристики межповерхностных взаимодействий оксидов титана и кремния в композите ДДТ.

В табл. 8 представлены значения ЭС – энергии связи электронов для Si 2p, Ti 2p<sub>3/2</sub> и O 1s для образца ДДТ, для чистых диатомита (93,43 ат.% Si) и TiO<sub>2</sub>.

РФЭС анализ показывает сильное взаимодействие между SiO<sub>2</sub> диатомита и нанесенного TiO<sub>2</sub>. Из-за подавляющего сигнала от полосы O 1s при 533,15 эВ от подложки, содержащей SiO<sub>2</sub> (Si-O-Si связь), только вторая полоса разрешения при 534,11 эВ может быть приписана к кислороду мостиковой связи Ti-O-Si. Относительное изменение значений ЭС Ti 2p<sub>3/2</sub> на 1,2 эВ выше, чем у чистого TiO<sub>2</sub>. Сдвиги ЭС как O 1s, так и Ti 2p<sub>3/2</sub> в область с большими значениями для образцов ДДТ по отношению к чистому TiO<sub>2</sub> могут быть связаны с образованием связей Ti-O-Si, что приводит к увеличению эффективного положительного заряда на Ti и уменьшению эффективного отрицательного заряда на O, так как атомы Si являются более электроотрица-

тельными и менее поляризуемыми, чем атомы Ti [36, 51]. Эти сдвиги могут быть объяснены увеличением межатомного потенциала из-за уменьшения координационного числа и укорочения связи Ti-O, что предполагает введение катионов Ti<sup>4+</sup> в тетраэдрические участки кремнеземной структуры. Однако поскольку атомы Ti, как уже было сказано, менее электроотрицательны и более поляризуемы, этот сдвиг может быть также объяснен увеличением эффективного положительного заряда на атомах Ti вследствие образования связей Ti-O-Si. Это последнее объяснение подтверждается наблюдением, что значения ЭС и O 1s и Si 2p сдвигаются вниз, что свидетельствует об уменьшении эффективного положительного заряда на Si и увеличении отрицательного заряда на O из-за образования связей Ti-O-Si.

Для подтверждения этого положения были сняты и проанализированы FTIR спектры образцов Д и ДДТ.

На рис. 6 показано изменение структурных связей в образцах согласно данным FTIR.

Фурье-ИК-спектры образцов Д и ДДТ представлены на рис. 6. В спектре исходного диатомита присутствуют колебания 1048 см<sup>-1</sup> (на графике не указано) и 1071 см<sup>-1</sup> в спектре ДДТ связи Si-O и симметричные валентные колебания при 798 см<sup>-1</sup> Si-O-Si-связей кварца [52, 53].

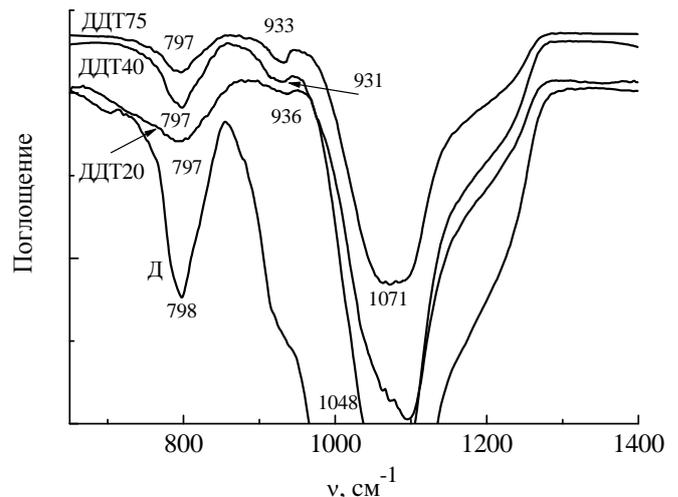


Рис. 6. FTIR спектры образцов Д и ДДТ.

По сравнению с исходным диатомитом спектр ДДТ показывает сдвиг полосы валентного колебания связи Si-O при 1048 см<sup>-1</sup> в область более высокого волнового числа около 1071 см<sup>-1</sup>,

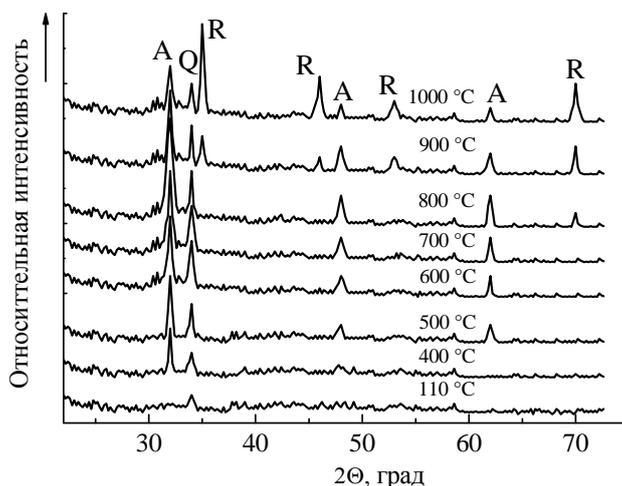


Рис. 7. Влияние температуры прокаливания на степень кристалличности образцов ДДТ. А-анатаз, R-рутил, Q-кварц.

Таблица 9. Влияние температуры прокаливания образцов ДДТ на их адсорбционно-структурные характеристики

Температура прокаливания ДДТ, °С	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем сорбирующих пор, см <sup>3</sup> /г	Эффективный радиус пор, Å
110	139,5	0,369	18
220	123,8	0,368	16
400	118,4	0,288	16
500	76,3	0,268	18
600	64,7	0,263	19
700	56,7	0,234	21
800	42,6	0,220	85
900	38,2	0,217	86
1000	11,4	0,111	150

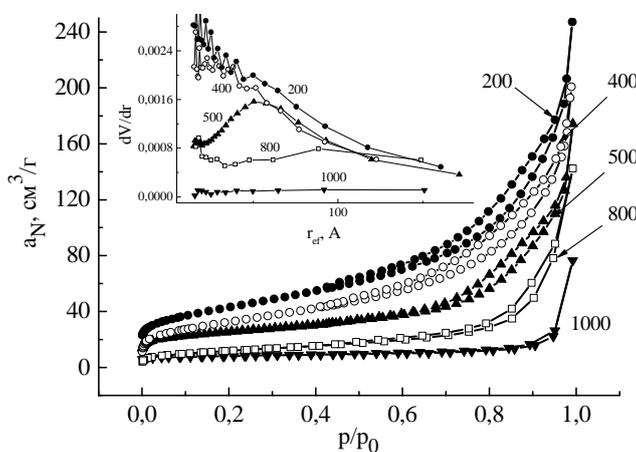


Рис. 8. Изотермы адсорбции азота при 77 К образцами ДДТ, прокаленными при разных температурах. На вставке – распределение объемов пор по размерам.

соответственно вибрации растяжения гидроксильной группы, что указывает на взаимодействие Si с Ti в структуре нанокompозита. Появление полосы при 936 см<sup>-1</sup> на спектре ДДТ объясняется вибрацией связи Si-O-Ti, образовавшейся из поляризованной связи Si-O [34, 52, 53].

Добавление диоксида титана уменьшает интенсивность полосы 798 см<sup>-1</sup> (Si-O-Si-связей кварца), и новая полоса, обусловленная валент-

ными колебаниями мостиковых связей Ti-O-Si при 931–936 см<sup>-1</sup>, становится более интенсивной.

Таким образом, из химического сдвига пиков Ti 2p<sub>3/2</sub> и O 1s и анализа FTIR спектров можно заключить, что частицы оксида титана на поверхности диатомита соединяются с кремнием подложки через образование химической связи Ti-O-Si и что при синтезе нанокompозита ДДТ на поверхности диатомита происходит образование новых активных центров, которые способны

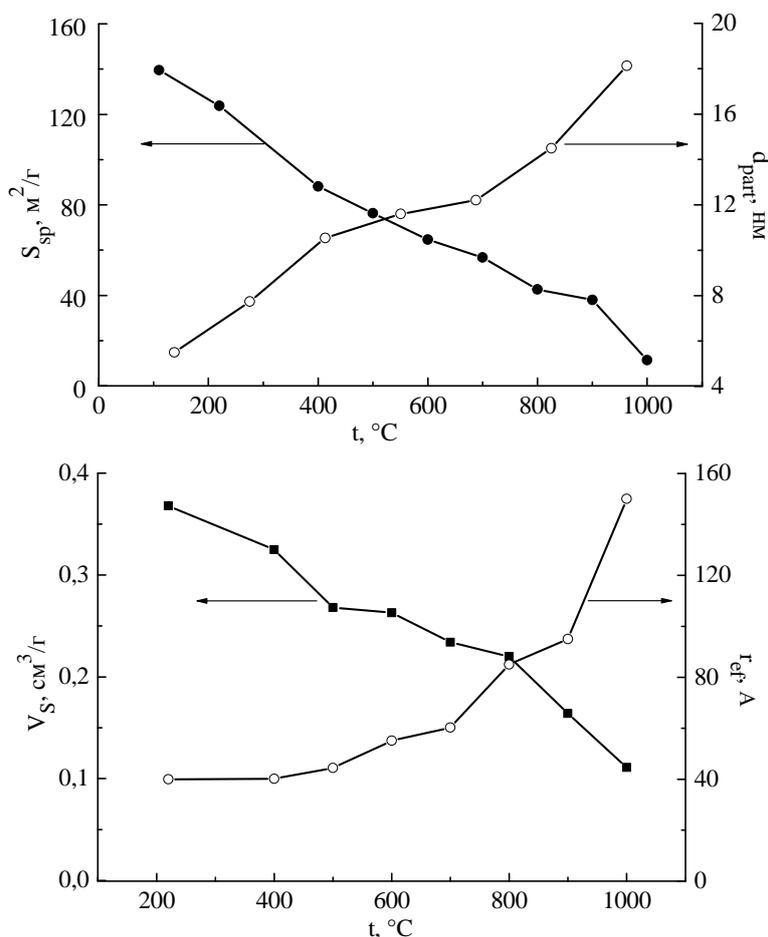


Рис. 9. Изменение адсорбционно-структурных характеристик ДДТ с ростом температуры прокаливания образцов.

усиливать каталитическую активность катализатора [36, 37, 50, 51].

#### *Влияние температуры прокаливания на кристаллическую и пористую структуру*

Во время прокаливания композита, состоящего из наноразмерного диоксида титана, привитого на диатомите, возникают два взаимно противоположных процесса, один из которых приводит к увеличению каталитической активности образца – увеличению кристалличности анатаза, а другой – к его уменьшению – снижению удельной поверхности и объема пор подложки. Кристаллическая структура при повышении температуры прокаливания имеет тенденцию к совершенствованию. Однако с  $900^{\circ}C$  в структуре ДДТ начинает появляться фаза рутила (рис. 7), которая при дальнейшем увеличении температуры становится все более выраженной, в то время как фаза анатаза сокращается. Но, как следует из данных на рис. 7, фаза анатаза остается устойчивой до температуры  $800^{\circ}C$ , что значительно выше температуры фазового перехода, известной из литературных источников [54, 55]. То есть имеет место ингибирование фазового перехода анатаз-рутил. Очевидно, это происходит за счет закрепления

кристаллитов анатаза на поверхности диатомита, что не позволяет им сближаться и укрупняться.

Удельная поверхность, сорбционный объем пор и радиус пор при прокаливании образцов ДДТ также испытывают на себе влияние высокой температуры.

Как следует из данных табл. 9, рост температуры прокаливания сопровождается уменьшением удельной поверхности и сорбционного объема пор и увеличением эффективного радиуса пор.

На рис. 8 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцами ДДТ, прокаленными при температурах  $200$ – $1000^{\circ}C$ .

Как видно из рис. 8, наиболее заметные изменения структуры образцов наблюдаются после начала гистерезиса, то есть в период интенсивного формирования мезопористой структуры как наиболее термодинамически устойчивой. Все изотермы обратимы в начальной области относительных давлений и обладают гистерезисом, их размер равномерно уменьшается с увеличением температуры прокаливания. При этом наибольшая величина сорбции азота наблюдается на образцах, прогретых при низких температурах –  $110$ – $200^{\circ}C$ , при которых происходит более полное освобождение пор от физически адсорбированной воды, что сопровож-

дается увеличением удельной поверхности за счет ее разрыхляющего воздействия. Дальнейшее повышение температуры прокаливания образцов вызывает постепенное уменьшение величины их удельной поверхности. Это происходит главным образом за счет исчезновения мелких пор и увеличения относительной доли объема крупных пор, а также за счет уплотнения массы образцов. В результате этого петли гистерезиса уменьшаются в размере и сдвигаются в область больших относительных давлений.

При этом наблюдается пропорциональное уменьшение величины удельной поверхности и объема пор при увеличении температуры прокаливания вплоть до 1000°C (рис. 9).

При увеличении температуры прокаливания, как следует из рис. 9, наблюдается общая тенденция к увеличению размеров кристаллитов анатаза и уменьшению удельной поверхности и объема пор вследствие высокой степени агрегации и спекания между зернами.

Эти изменения в структурных характеристиках образцов при воздействии высоких температур, очевидно, происходят при активном влиянии процессов диффузии – поверхностной, при обработке нанокмозитов ДДТ при 200–400°C и объемной – при повышенных температурах (500–1000°C), связанных с уплотнением массы образцов за счет спекания мелких частиц. Все эти процессы приводят систему к термодинамически устойчивому равновесию, обладающему наименьшим запасом свободной энергии.

Таким образом, добавление диоксида титана к силикатной подложке увеличивает ее термостойкость до температуры выше 800°C без разрушения пор. Более высокая термостойкость представляет интерес для таких материалов в гетерогенном катализе [37, 51].

Рост температуры от 650 до 1000°C обеспечивает массоперенос во всем материале и ведет к двум термообусловленным процессам: кристаллизации и росту наночастиц  $\text{TiO}_2$ , уплотнению и разрушению кремнеземной матрицы. Это означает, что стенки пор сильно изменяются с температурой и что объемы микропор и мезопор уменьшаются [12]. Кроме того, когда температура достигает определенного значения, тепловая энергия достаточно высока, чтобы разрушить мезопористую структуру [51]. Так, для температур от 600 до 800°C измерения адсорбции азота показали, что с ростом температуры объем микропор уменьшается сильнее, чем объем мезопор.

Это согласуется с результатом наличия наночастиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности стенок пор и с их

ростом и уплотнением при увеличении температуры прокаливания [52]. В то же время матрица кремнезема сама подвергается уплотнению, что также в меньшей степени способствует снижению микропористости. Уменьшение объема мезопор менее важно из-за присутствия плотных наночастиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности стенок пор, которые, вероятно, укрепили их.

Обычно термическая обработка мезопористой структуры (кремнезем и диоксид титана) всегда сопровождается высокой усадкой мезопористой структуры с последующим ее полным разрушением при температуре от 700 до 800°C (в зависимости от способа синтеза матрицы) [37, 51]. В нашем случае при термической обработке даже после 850°C смешанная матрица  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  остается мезопористой, как показывают результаты адсорбции азота.

Когда температура достигает 1000°C, тепловая энергия достаточно высока, чтобы разрушить мезопористую структуру, при этом образуются более крупные нанокристаллические частицы  $\text{TiO}_2$ . Уплотнение, рост размеров и усиление кристалличности наночастиц диоксида титана подтверждены с помощью ИК и рентгеновских измерений (рис. 6–8, табл. 9).

## ВЫВОДЫ

Фотокатализатор наноразмерный  $\text{TiO}_2$ -диатомит из Молдовы был успешно синтезирован. Полученный материал демонстрирует важные физико-химические свойства, такие как высокая удельная поверхность, сорбционный объем пор и мелкий размер зерен анатаза.

Были определены оптимальные условия синтеза, обеспечивающие максимально развитую удельную поверхность, объем сорбирующих пор и минимальный размер кристаллитов анатаза: pH синтеза 4,5, комнатная температура, нормальное давление. Оптимальная загрузка диоксида титана около 20%, при этом содержании  $\text{TiO}_2$  происходит основное заполнение макропор диатомита и на поверхности осаждается мономолекулярный слой диоксида титана.

Химическая природа связи слоя диоксида титана с диоксидом кремния подложки подтверждена через образование мостиковых связей Si-O-Ti.

Диатомит улучшает термическую стабильность кристаллов  $\text{TiO}_2$  и ингибирует фазовое превращение анатаза в рутил. Все образцы состоят из фазы анатаза без рутиловой фазы даже при температуре 800°C.

Включение диоксида титана в матрицу кремнезема приводит к увеличению термостойкости композита по сравнению с такими соеди-

нениями, как чистый диоксид кремния или чистый диоксид титана. Это укрепление матрицы объясняется наличием плотного слоя наночастиц диоксида титана на поверхности стенок пор, который является более жестким, чем кремнезем.

Такие мезопористые наноккомпозиты могут быть очень интересными в области фотокатализа, так как наночастицы  $\text{TiO}_2$  хорошо диспергированы на поверхности стенок пористой матрицы и сохраняют фазу анатаза даже после термической обработки при  $1000^\circ\text{C}$ .

Термостойкость при высоких температурах прокаливания может приводить к уменьшению объемных дефектов анатаза, то есть центров рекомбинации фотовозбужденной электронно-дырочной пары, что весьма желательно для увеличения фотокаталитической активности.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают искреннюю благодарность А.С. Смолянскому (Научно-исследовательский физико-химический институт им. Карпова, Москва, Россия) за предоставленные результаты измерений методами РФЭС и ЭДС.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках институционального проекта № 15.817.02.07.А.

### ЛИТЕРАТУРА

- Goodeve C.F., Kitchener J.A. *Trans Faraday Soc.* 1938, **34**, 902–908.
- Zhang A., Zhang R., Zhang N., Hong S.G. et al. *Kinet Catal+*. 2010, **51**, 529–536.
- Besov A.S., Krivova N.A., Vorontsov A.V., Zaeva O.B. et al. *J Hazard Mater.* 2010, **173**, 40–46.
- Chis C., Evstratov A., Malygin A., Malkov A. et al. *Carpath J Earth Env.* 2007, **2**(2), 21–28.
- Song H., Jiang H., Liu X., Meng G. *Am J Environ Sci.* 2006, **2**(2), 60–65.
- De Witte K., Meynen V., Mertens M., Lebedev O.I. et al. *Appl Catal B.* 2008, **84**, 125–132.
- Pucher P., Benmami M., Azouani R., Krammer G. et al. *Appl Catal A-Gen.* 2007 **332**(2), 297–303.
- Mora-Sero Ivan and Fermi Juan Bisquert. *Nano Lett.* 2003, **3**(7), 945–949.
- Wang B., Zhang G., Sun Z., Zheng S. *Powder Technol.* 2014, **262**, 1–8.
- Kibanova D., Sleiman M., Cervini-Silva J., Destailhats H. *J Hazard Mater.* 2012, **211–212**, 233–239.
- Destailhats H., Kibanova D., Trejo M., Destailhats H. et al. *Appl Clay Sci.* 2009, **42**, 563–568.
- Sun Z., Bai C., Zheng S., Yang X. et al. *Appl Catal A.* 2013, **458**, 103–110.
- Rossetto E., Petkowicz D., dos Santos J.H.Z., Pergher S.B.C. et al. *Appl Clay Sci.* 2010, **48**, 602–606.
- Venckatesh K., Rajeshwari Sivaraj. *Int J Eng Sci Technol.* 2010, **2**(8), 3695–3700.
- Zhang G.K., Ding X.M., He F.S., Yu X.Y. et al. *Langmuir.* 2008, **24**(3), 1026–1030.
- Korunic Z. *J Stored Prod Res.* 1998, **34**, 87–97.
- Ilija I.K., Stamatakis M.G. and Perraki Th.S. *Cent Eur J Geosci.* 2009, **1**(4), 393–403.
- Mohamedbakt H. and Burkitbaev M. *The Open Mineralogy J.* 2009, **3**, 12–16.
- Bakr H.E.G.M.M. *Asian J Mater Sci.* 2010, **2**(3), 121–136.
- Goren R., Baykara T., Marsoglu M. *Br Ceram Trans.* 2002, **101**, 177–180.
- Musleh S.M. *Ultra Scientist.* 2012, **24**(3)B, 411–422.
- Ma S.-C., Wang Z.-G., Zhang J.-L. et al. *Appl Surf Sci.* 2015, **327**, 453–461.
- Gao X., Wachs I.E. *Catal Today.* 1999, **51**, 233–254.
- Yuan P., Yang D., Lin Z. et al. *J Non Cryst Solids.* 2006, **352**, 3762–3771.
- Yu L., Kang Y. and Zhao W. *Nanotechnology and Precision Engineering.* 2008, **6**(4), 254–260.
- Wang B., Condi de Godoi F., Sun Z., Zeng Q. et al. *J Colloid Interface Sci.* 2015, **438**, 204–211.
- Su Y.Y., Yang P.S., Zhu X.B. *Adv Mater Res.* 2009, **79–82**, 357–360.
- Jia Y., Hana W., Xiong G., Yang W. *J Colloid Interface Sci.* 2008, **323**, 326–331.
- Toster J., Harnagea C., Iyer K.S., Rosei F. et al. *Cryst Eng Commun.* 2012, **14**(10), 3446–3450.
- Zhang Y., Lia J., Niua F., Sunc J. et al. *J Chromatogr B.* 2014, **960**, 52–58.
- Hsien K.-J., Tsai W.-T., Su T.-Y. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2009, **51**, 63–69.
- Liu Y., Zheng S., Du G., Shu F. and Chen J. *Int J Modern Phys B.* 2009, **23**(6–7), 1683–1688.
- Gao X., Bare S.R., Fierro J.L.G., Banares M.A. et al. *J Phys Chem B.* 1998, **102**, 5653–5666.
- Ninness B.J., Bousfield D.W., Tripp C.P. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2003, **214**, 195–204.
- Viswanath R.N., Ramasamy S. *Colloids Surf. A.* 1998, **113**, 49–56.
- Gao X., Wachs I.E. *Catal Today.* 1999, **51**, 233–254.
- Zelenak V., Hornebecq V., Mornet S., Schaf O. et al. *Chem Mater.* 2006, **18**, 3184–3191.
- Lee J.H., Yang Y.S. *Mater Chem Phys.* 2005, **93**(1), 237–242.
- Uekawa N., Kajiwara J., Kakegawa K., Sasaki Y. *J Colloid Interface Sci.* 2002, **250**(2), 285–290.
- Zhang Q., Gao L., Guo J. *Nanostruct Mater.* 1999, **11**(8), 1293–1300.
- Исмагилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шикина Н.В., Зарытова В.Ф. и др. *Успехи химии.* 2009, **78**(9), 942–955.

42. Venkatachalam N., Palanichamy M., Murugesan V. *Mater Chem Phys.* 2007, **104**(2–3), 454–459.
43. ASTM-Card No. 21-1276
44. ASTM-Card No. 88-1175
45. Мазалов Л.Н. *Соросовский образовательный журнал.* 2000, **6**(4), 37–44.
46. Kim C.S., Shin J.W., An S.H., Jang H.D. et al. *Chem Eng J.* 2012, **204–206**, 40–47.
47. *Surface Analysis–The Principal Techniques.* 2<sup>nd</sup> Edition. Edited by John C. Vickerman and Ian S. Gilmore. John Wiley & Sons, Ltd. 2009.
48. Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.* 3<sup>rd</sup> edition. New York and London: Plenum Press, 2003. 679 p.
49. Sun Z., Bai C., Zheng S., Yang X. et al. *Appl Catal A-Gen.* 2013, **458**, 103–110.
50. Lin Y., Wang T., Jin Y. *Powder Technol.* 2002, **123**, 194–198.
51. Xia Y., Li F., Jiang Y. et al. *Appl Surf Sci.* 2014, **303**, 290–296.
52. Boccuti M.R., Rao K.M., Zecchina A., Leofanti G. et al. *Stud Surf Sci Catal.* 1989, **48**, 133–144.
53. Dutoit D.C.M., Schneider M., Baiker A. *J Catal.* 1995, **153**, 165–176.
54. Wetchakun N., Phanichphant S. *Curr Appl Phys.* 2008, **8**(3–4), 343–346.
55. Sun Z., Hu Z., Yan Y., Zheng S. *Appl Surf Sci.* 2014, **314**, 251–259.

## Summary

Nano-TiO<sub>2</sub>/diatomite composite (DDT) has been prepared (nano-sized TiO<sub>2</sub> particles have been deposited on a Moldovan diatomite as substrate) by a modified heterogeneous hydrolysis with TiCl<sub>4</sub> as precursor of TiO<sub>2</sub>. The as-prepared composites DDT were calcined at different temperatures in a range of 200–1000°C. The characterization of the structure and microscopic appearance of nano-TiO<sub>2</sub> has been performed by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy X-ray photoelectron spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and nitrogen adsorption/desorption measurements. It has been shown that TiO<sub>2</sub> in the anatase phase is deposited on the surface of the macropores walls of diatomite. The thermal stability of the prepared material was studied. An increase in the calcination temperature leads to an increase in the size of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and to a decrease in the specific surface and pore volume associated with shrinkage of the mesoporous structure. However, the whole structure remains mesoporous up to 800°C; the thermal stability is thus improved compared with pure TiO<sub>2</sub>. Diatomite improves the thermal stability of TiO<sub>2</sub> crystals and inhibits the phase transformation of anatase to rutile. All samples contain anatase phase without impurities of rutile phase up to 800°C. At 1000°C, the composite is non-porous and contains a mixture of crystalline anatase and rutile nanoparticles with an average diameter of 5 to 10 nm.

*Keywords:* composite, nanosized TiO<sub>2</sub>-diatomite, synthesis, composition, structure, anatase, thermo stability.