

## ОСОБЕННОСТИ ВКЛЮЧЕНИЯ ТИТАНА В КРЕМНЕЗЕМНЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА ТИПА SBA-15 В ПРОЦЕССЕ ИХ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА

А.С. Коваленко, В.И. Литвин, В.Г. Ильин

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского  
Национальной академии наук Украины  
просп. Науки 31, 03028 Киев-28*

*Темплатным синтезом с использованием ПАВ (блок-сополимера полиэтиленоксида (PEO) и полипропиленоксида (PPO)) состава  $(PEO)_{20}(PPO)_{70}(PEO)_{20}$ , силиката калия или тетраэтоксисилана и тетрабутоксид титана получены однородномезопористые кремнеземные матрицы типа SBA-15, содержащие до 14,6 мол. %  $TiO_2$ , которые характеризуются величинами поверхности около  $600 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом пор до  $1,5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Показано, что включение титана в кристаллическую структуру, в отличие от матриц типа MCM-41, происходит преимущественно в виде наночастиц  $TiO_2$  фотокаталитическую активность которых можно регулировать изменением соотношения  $HCl/H_2SO_4$  в реакционной смеси.*

### Введение

Интерес к диоксиду титана обусловлен тем, что он широко используется как фотокатализатор, а также как катализатор некоторых окислительно-восстановительных процессов [1, 2]. Фотокаталитическая активность  $TiO_2$  обусловлена полупроводниковыми свойствами, которые присущи только его отдельной фазе. Каталитическая активность связана с изолированными атомами титана в тетраэдрической координации, которые способны координировать и активировать молекулы перексидов и катализировать таким образом реакции эпоксидирования [2, 3]. По этой причине в большинстве работ, например [2, 3], диоксид титана вводили в кремнеземную упорядоченную матрицу типа MCM-41, SBA-15 или MCM-48 в виде изолированных атомов (изоморфное включение). При этом максимальное содержание титана ограничивали несколькими мольными процентами чтобы избежать образования связей Ti-O-Ti или отдельной фазы  $TiO_2$ .

Однако количество изоморфно включенных в упорядоченную кремнеземную матрицу атомов титана может определяться не только общими критериями, в частности размерами и координационным числом, как для объемных (кристаллических) матриц, но и ее структурой, в частности отсутствием ближнего порядка и значительным количеством несконденсированных силанольных групп. Кроме того, для упорядоченных матриц с толщиной стенок мезопор в несколько кремнийкислородных тетраэдров характерно относительно высокое количество поверхностных атомов кремния, в слое которых изоморфное (в виде изолированных атомов) замещение может быть значительно облегченным – связанным со значительно меньшими стерическими затруднениями. Следует отметить, что именно такие атомы поверхностного слоя определяют многие сорбционные и каталитические характеристики материалов.

Еще одной особенностью рассматриваемых темплатных синтезов является то, что поверхность мицеллярных структур может способствовать локализации включаемых атомов, в частности титана, в поверхностный слой мезопор вследствие процессов солю-

билизации гидрофобных молекул, в частности тетраортобутоксид титана (ТБОТ), в мицеллах, концентрирования и ориентации продуктов его гидролиза в поверхностном слое мицелл [4]. Очевидно, такое влияние структуры может быть наиболее ощутимым в случае матриц типа МСМ-41, которые обладают тонкими стенками, как правило 0,8 – 1,2 нм (2 – 3 кремнийкислородных тетраэдра), в которых большая часть (2/3) атомов кремния являются поверхностными. Менее существенным это может быть в случае матриц типа SBA-15, толщина стенок которых обычно составляет 6 – 7 нм (15 – 18 кремнийкислородных тетраэдров), а содержание поверхностных атомов кремния составляет 2/15 – 2/18.

Как следует из литературы, при увеличении в кремнеземной матрице содержания атомов титана, как и атомов других металлов (Al, Zr, W, Mo, V и др.), до нескольких мольных процентов происходит снижение упорядоченности матриц и уменьшение однородности размеров пор мезопористых молекулярных сит (ММС).

Ранее нами было показано, что при систематическом увеличении содержания титана в кремнеземной матрице ее упорядоченная структура (типа МСМ-41) сохраняется до величин Ti/Si около 0,4 [4]. При этом, вероятно, образуются наночастицы TiO<sub>2</sub> (< 5 нм), которые не проявляются на дифрактограммах, а образцы обладают фотокаталитической активностью в реакции фоторазложения воды.

Образование наночастиц TiO<sub>2</sub> в кремнеземных матрицах типа SBA-15 или МСМ-41 (при их пропитке титансодержащими соединениями) рассмотрено в нескольких работах и показано, что они обладают фотокаталитической активностью в модельных реакциях фоторазложения родамина 6G [5] и фотоокисления метилоранжа в присутствии акцепторов электронов [6], а также каталитической – в реакции горения этилацетата [7]. Получение таких материалов, кроме методик пропитки [5 – 7], возможно также одностадийным синтезом, когда исходная реакционная смесь содержит соединения титана и возможно как образование титанокремнеземного каркаса, так и частиц TiO<sub>2</sub>.

Целью данной работы было выяснение особенностей образования упорядоченных ММС типа SBA-15 в процессе одностадийного синтеза при систематическом увеличении в РС содержания прекурсора диоксида титана (Ti(OBu)<sub>4</sub>), а также влияния содержания, локализации и координационного состояния титана на структурно-сорбционные и фотокаталитические характеристики титансодержащих матриц.

### Экспериментальная часть

При синтезе титаносиликатных матриц типа SBA-15 в качестве темплата использовали блок-сополимер полиэтиленоксида (PEO) и полипропиленоксида (PPO) состава (PEO)<sub>20</sub>(PPO)<sub>70</sub>(PEO)<sub>20</sub> (PI-123). Навеску темплата растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды при комнатной температуре при перемешивании магнитной мешалкой, добавляли расчетное количество 2М водного раствора HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), затем по каплям прибавляли раствор K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> или TEOS и раствор тетрабутоксититана (ТБОТ) в изопропиловом спирте (1 : 2). Изучена область составов реакционной смеси (РС) : 1SiO<sub>2</sub> : (0,015 – 0,017) P1-123 : (0,2 – 5,77) HCl : (0,085 – 0,2)TiO<sub>2</sub> : (154 – 173) H<sub>2</sub>O. Отдельные эксперименты проводили при предварительном смешивании эфиров титана и кремния, что могло способствовать образованию титанокремнеземной матрицы. Исходные РС перемешивали 30 – 40 мин и проводили гидротермальную обработку (ГТО) 48 ч при 100 °С. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили при 60 – 70 °С и детемплатировали прокаливанием при 500 °С 3 – 4 ч при скорости повышения температуры 2 град/мин. Содержание титана в полученных прокаленных ММС, после их растворения в плавиковой кислоте, определяли спектрофотометрически (Specord UV VIS) в реакции с перексидом водорода.

Пространственную и кристаллическую структуру полученных материалов исследовали

довали методом рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3М,  $\text{CuK}\alpha$ ). Дифрактограммы образцов, в которых наблюдались достаточно четкие рефлексы анатаза или рутила, анализировали также с помощью программы Power Cell 2.3 с использованием как эталонов анатаза и рутила, а также  $\alpha$ -кварца.

Величину удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) определяли по уравнению BET из регистрируемых гравиметрическим методом изотерм адсорбции паров метанола при 20 °С после вакуумирования при 150 °С. Объем пор ( $V_s$ ) определяли из изотерм адсорбции метанола. Распределение пор по размерам рассчитывали из изотерм десорбции метанола по уравнению Кельвина. Параметр элементарной ячейки гексагональной структуры – из соотношения  $a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$ , среднюю толщину стенок мезопор ( $h_{\text{ст}}$ ) – как разницу между величинами  $a_0$  и среднего диаметра мезопор ( $D_K$ ), который соответствовал максимуму на кривой распределения мезопор по размерам.

ИК-ФП-спектры пропускания регистрировали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum One (в таблетках с KBr), УФ-ДО-спектры – с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda One. Фотокаталитическую активность образцов определяли в модельной реакции фоторазложения воды – в стеклянном реакторе, содержащем суспензию из 0,05 г образца, 0,02 г Pd/SiO<sub>2</sub> (0,2 масс. % Pd<sup>0</sup>) в 10 мл этанола с содержанием 2 моль/л воды. Смесь облучали (при 40 °С) ртутной лампой (ДРШ-1000), из спектра с помощью фильтров выделяли диапазон длин волн  $320 < \lambda < 400$  нм. Количество выделяющегося водорода определяли хроматографически.

## Результаты и обсуждение

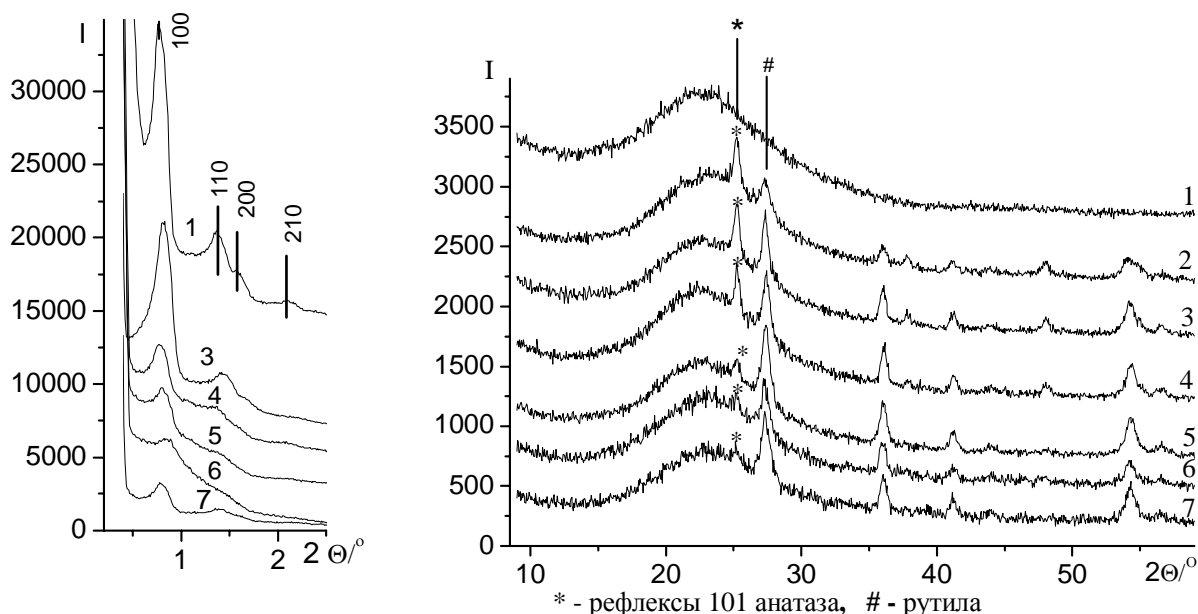
В процессе синтеза использовали два варианта смешивания реагентов. В первом – раствор ТБОТ (1:2 в *i*-пропаноле) вводили в РС сразу после добавления TEOS ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ), к подкисленному раствору темплата, после чего РС некоторое время оставалась гомогенной (прозрачной). Во втором – предварительно смешивали эфиры титана и кремния, что могло способствовать их соконденсации и последующему более равномерному (изоморфному) включению титана в кремнеземный каркас. В обоих вариантах синтеза образование в первое время гомогенной прозрачной РС свидетельствует о солюбилизации нерастворимых в воде эфиров мицеллами ПАВ, что обуславливает особые условия их гидролиза и конденсации (соконденсации), а именно – внутри мицелл. Следует отметить, что при использовании P1-123, как показали эксперименты, образование наиболее упорядоченных мезофаз наблюдалось при перемешивании РС до ГТО именно в течение 30 – 40 мин, когда осадок мезофазы еще не сформировался. Таким образом, в отличие от мезофаз типа MCM-41, которые образуются при нейтрализации сильно щелочного раствора до pH 8 – 9 [4], в случае SBA-15 образование осадка – консолидация мезофазы (золь-гель процесс) происходит в процессе ГТО в отсутствие перемешивания и в сильно-кислой среде, что значительно увеличивает растворимость включаемых ионов металлов, в частности титана.

Как показали эксперименты, высокоупорядоченные мезофазы типа SBA-15 образуются только при наличии в РС достаточно высокого содержания соляной кислоты, оптимальная величина HCl/SiO<sub>2</sub> составляет около 5 (pH 0,2 – 0,4). Необходимость столь высокой кислотности связана с особенностями структурообразования с участием P-123. Вследствие этого после гидролиза ТБОТ часть титана может находиться в РС в растворенном виде (сульфата титанила) и удаляться вместе с маточным раствором.

Последовательное увеличение содержания ТБОТ в РС (до 20 мол. %) приводит к повышению содержания TiO<sub>2</sub> в прокаленных матрицах (до 7,6 мол. %), которые сохраняют структуру типа SBA-15 независимо от порядка смешивания реагентов, рис. 1.

Анализ кристаллической структуры включенного диоксида титана показывает, что появление как анатаза, так и рутила происходит уже в процессе ГТО даже при мини-

мальном (0,6 мол. %) содержании титана в кремнеземной матрице. После прокаливания степень кристалличности диоксида титана повышается. Довольно неожиданным является то, что по мере увеличения содержания титана происходит последовательное увеличение соотношения рутила и анатаза и образование только фазы рутила (рис. 1).



**Рис. 1.** Дифрактограммы прокаленных матриц типа SBA-15 (нумерация как в таблице).

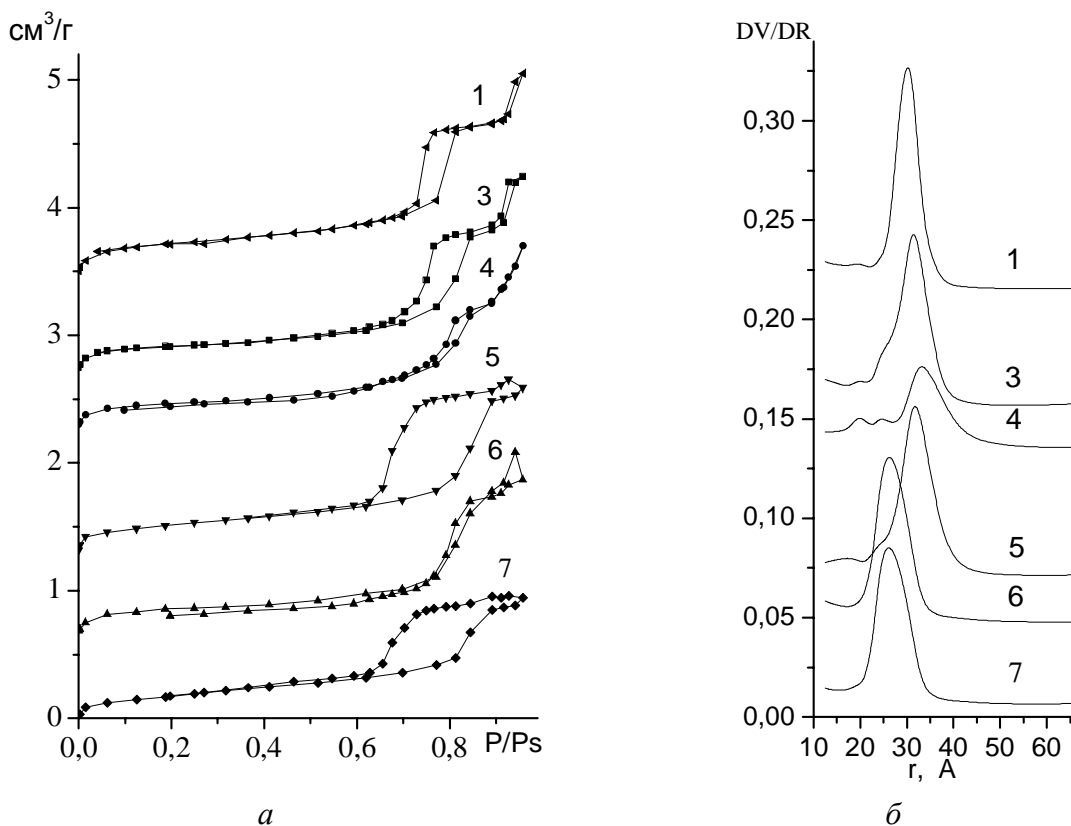
**Таблица.** Влияние состава РС (ТБОТ) на состав и характеристики пористой структуры прокаленных титансодержащих образцов SBA-15

№	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> в РС	TiO <sub>2</sub> , мол. % в матрице	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>к</sub> , нм	a <sub>о</sub> , нм	h <sub>ст</sub> , нм
1	-	-	650	1,54	6,1	13,3	7,2
2	0,077	0,6	630	1,26	6,3	13,2	6,9
3	0,085	1,1	520	1,29	6,3	12,0	5,4
4	0,096	1,6	520	1,48	6,6	12,9	6,6
5	0,142	2,1	530	1,42	6,4	12,8	6,4
6	0,150	5,6	560	1,33	5,9	12,4	6,5
7	0,200	7,6	530	0,97	5,5	12,9	7,4

Изотермы адсорбции паров метанола полученными образцами характеризуются резким подъемом в области капиллярной конденсации в мезопорах (при величине P/P<sub>s</sub> около 0,8), что характерно для ММС типа SBA-15 (рис. 2). Средний размер мезопор, а также их объем, несколько уменьшается при увеличении содержания титана, что может быть следствием включения в них наночастиц TiO<sub>2</sub> и понижением упорядоченности мезофаз (рис. 1, таблица).

Как видно из полученных результатов, даже при значительном содержании ТБОТ в РС (при Ti/Si 0,2) в состав матриц включается относительно небольшое количество титана (7,6 мол. %), что не приводит к значительному снижению сорбционных характеристик получаемых материалов. Наличие лишь одного перегиба на изотермах десорбции в области капиллярной конденсации в мезопорах свидетельствует об отсутствии ощутимой блокировки мезопор наночастицами, как это наблюдается в кремнеземных матрицах типа SBA-15, содержащих наночастицы TiO<sub>2</sub> полученные пропиткой, или частицы

кремнезема, которые образуются в мезопорах при высоких величинах соотношения  $\text{SiO}_2/\text{ПАВ}$  [5, 8]. Полученные материалы характеризуются относительно узким распределением мезопор по размерам – полуширина кривой распределения составляет около 0,7 нм (рис. 2.)

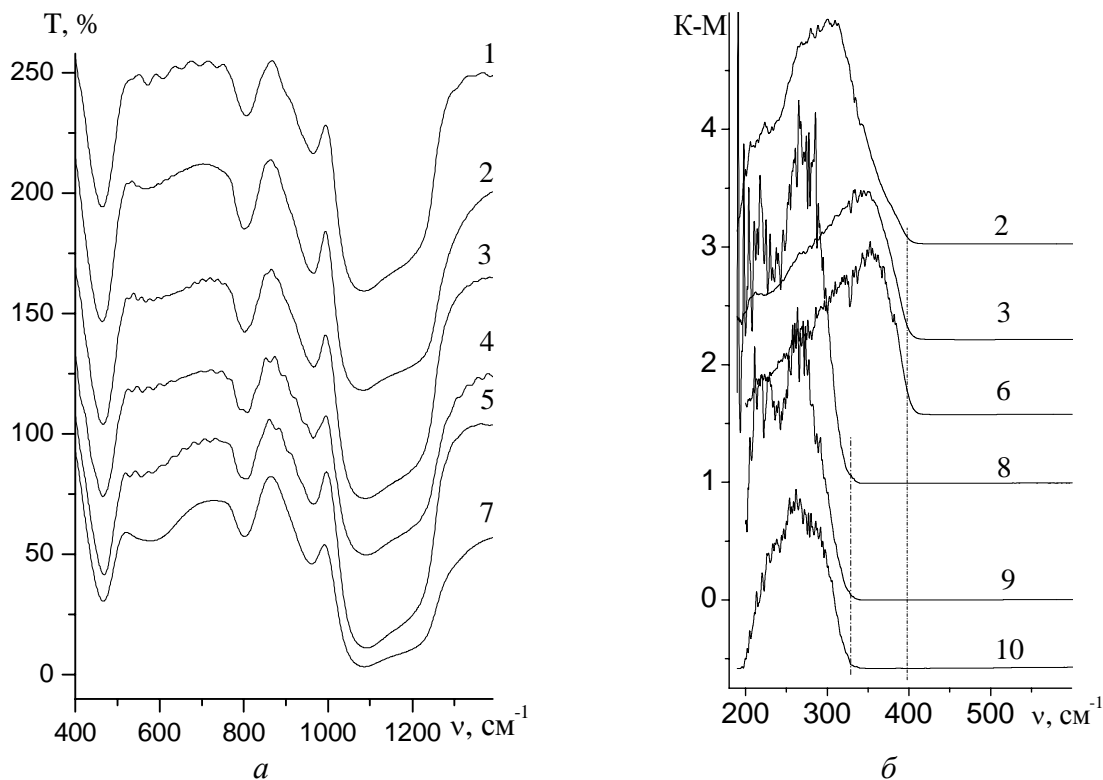


**Рис. 2.** Изотермы ад(де)сорбции паров метанола (*а*) и распределения пор по размерам (*б*) матриц типа SBA-15; нумерация образцов как в таблице.

Как известно, образование титанокремнеземного каркаса приводит к появлению в ИК-спектрах полосы поглощения (п.п.) с максимумом около  $950\text{ см}^{-1}$ , отнесенной к колебаниям связей  $\nu(\text{Si} - \text{O})$  в цепочках  $\text{Si} - \text{O} - \text{Ti}$  [9], а увеличение содержания титана при его изоморфном включении (в координации 4) сопровождается прогрессирующим уширением полос в области  $800\text{-}1000\text{ см}^{-1}$  [10]. При включении титана в ИКФП-спектрах полученных образцов SBA-15 не наблюдается появления новых п.п., что может свидетельствовать о преимущественной локализации атомов титана в виде отдельных наночастиц  $\text{TiO}_2$ , а не в титанокремнеземном каркасе. Наблюдаемый рост интенсивности п.п. при  $570\text{ см}^{-1}$ , по данным литературы отнесенной к антисимметричным валентным колебаниям  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров ( $\nu_4$ ) [10], по-видимому является следствием увеличения их деформации в поверхностном слое мезопор, контактирующем с наночастицами  $\text{TiO}_2$ , по мере увеличения содержания титана (рис. 3, *а*).

Как видно из УФДО-спектров полученных образцов SBA-15, атомы титана, находящиеся в тетраэдрическом окружении (максимум полосы отражения около 220 нм), почти отсутствуют (рис. 3, *б*). При этом край полосы поглощения света располагается около 390 нм, что близко к величинам, характерным и для массивных образцов  $\text{TiO}_2$  [1]. В случае титаносодержащих образцов типа MCM-41, полученных по методике [4], при синтезе которых в качестве ПАВ использовали бромид миристилтриметиламмония, полоса отражения тетраэдрического титана характеризуется значительной интенсивностью, а край полосы поглощения находится около 325 нм (рис. 3, *б*, спектры 8 – 10). В

этом случае реализация тетраэдрической координации титана может быть связана с природой ПАВ и слабощелочной (рН 8 – 9) РС. Значительное, около 65 нм, смещение в коротковолновую область края полосы поглощения света в случае образцов Ti-MCM-41 может быть связано с меньшим размером мезопор (2,4 – 3,0 нм), в которых возможно образование наночастиц TiO<sub>2</sub> меньших размеров, вероятно менее 5 нм – порога “видимости” для РФА.



**Рис. 3.** ИК-спектры (а) и УФДО-спектры (б) матриц типа SBA-15 (нумерации как в таблице), а также матриц типа MCM-41, содержащих 4,3; 7,1 и 15,2 мол. % TiO<sub>2</sub> (соответственно 8, 9 и 10).

Количественный анализ фазового состава кристаллитов (с использованием программы Power Cell 2.3) показывает, что в прокаленных образцах, которые содержат 0,6, 1,1 и 1,6 мол. % TiO<sub>2</sub> (образцы 2 – 4, табл. 1) соотношение анатаза и рутила (%) составляет соответственно 46,4/53,6; 38,3/61,8 и 27,7/73,3. Оцененный по известному уравнению Шерера приблизительный размер кристаллитов диоксида титана находится в пределах 7 – 12 нм. Наночастицы такого размера могут располагаться внутри мезопор, если они частично встроены в их стенки, либо обладают стержневидной формой, как это имеет место, например, в случае ZnO (вюрцита) [11]. Исследование методами XANES и EXAFS механизма кристаллизации наночастиц анатаза в обратных микроэмульсиях (вода в н-гептане или в 1-гексаноле), стабилизированных ПАВ (Triton X-100 или Tween 85), показало, что происходит двухмерный рост кристаллитов, а не их агрегация, а ключевым фактором, определяющим температуру образования анатаза (в интервале 400 – 600 °С) является количество (плотность) дефектов – пятикоординированных атомов титана [12]. В слоях нанометровой толщины кристаллиты анатаза преимущественно растут вдоль оси *c*, а температура превращения анатаза в рутил зависит от толщины слоя начиная с 5 монослоев оксида и при уменьшении их числа от 5 до 1 повышается от 500 до 800 °С [13]. Такое влияние размера на особенности кристаллизации обнаруживается в случае, когда размер частицы (толщина слоя) становится близким или меньшим величины элементарной ячейки кристалла, что изменяет неодинаково для разных направлений

скорость диффузии атомов, которые должны сместиться для перестройки кристаллической структуры [13].

Полученные при использовании только HCl титансодержащие образцы SBA-15 не обладают заметной фотокаталитической активностью вследствие относительно низкого содержания в них анатаза. Следует отметить, что титансодержащие образцы MCM-41, полученные по методике [4], обладают фотокаталитической активностью, хотя по данным РФА в них не наблюдается кристаллизация TiO<sub>2</sub>.

Анализ литературных данных показывает, что вероятной причиной образования рутила может быть высокая кислотность (HCl) РС, подобно тому, как это происходит в случае самого диоксида титана в присутствии некоторых неорганических соединений, в частности таких, как HCl, ZnCl<sub>2</sub>, ZnO, которые ускоряют превращение анатаза в рутил, предположительно вследствие уменьшения энергии активации этого процесса [14]. В то же время ряд анионов, в частности сульфатные, как полагают, вследствие их комплексообразования с ионами титана и увеличения растворимости способствуют образованию фазы анатаза [14].

Как оказалось, в условиях темплатного синтеза замена в РС HCl на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> также приводит к образованию кристаллитов со структурой анатаза – даже при максимальном содержании ТБОТ в РС (при TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 0,2), а варьирование соотношения этих кислот позволяет варьировать соотношение фаз анатаза и рутила. Так, при величинах отношения H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl 1 и 0,25 соотношение фаз анатаза и рутила составляет около 2,8 и 0,3. При этом в случае использования только серной кислоты содержание TiO<sub>2</sub> увеличивается приблизительно вдвое (до 14,6 мол. %).

Фотокаталитическая активность – величина квантового выхода в реакции фоторазложения воды для матриц типа SBA-15, полученных в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, пропорциональна величине соотношения в них фаз анатаза и рутила и для матриц, состоящих только из анатаза и с соотношением анатаза и рутила 2,8 и 0,3 составляет около 0,02, 0,01 и 0,007 соответственно. Сравнительно низкие величины квантовых выходов, вероятно, являются следствием невысокого содержания анатаза в матрицах.

В заключение следует отметить, что в условиях темплатного синтеза на гидролиз и конденсацию водонерастворимых прекурсоров, таких как органические эфиры титана, кремния и др., а затем – кристаллизацию оксидов в процессе ГТО, может влиять не только состав РС, но и природа ПАВ. В случае ионогенных ПАВ, таких как четвертичные аммониевые, их мицеллярная поверхность представляет собой двойной электрический слой образованный катионами ПАВ и неорганическими анионами, такими как Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, которые затем в процессе синтеза замещаются силикатными анионами. Кроме того, формирование стенок мезопор (неорганического каркаса) происходит в сравнительно узком (несколько нанометров) межмицеллярном пространстве, что также может влиять на кристаллическую структуру каркаса и включенных наночастиц. В случае неионогенных ПАВ, таких как блок-сополимеры (P-123), – поверхность мицелл не содержит заряда, а их размер в 2 – 3 раза больший, чем типичных катионных. Эти отличия могут изменять условия гидролиза и конденсации ТБОТ, и образования наночастиц TiO<sub>2</sub>, а также могут влиять на его кристаллизацию – с образованием анатаза или рутила. В мицеллах P-123, обладающих значительно большим размером, центральная гидрофобная область которых менее доступна для молекул воды, замедление гидролиза молекул ТБОТ и их агрегации может приводить к образованию наночастиц большего размера. Это может быть причиной того, что даже при относительно небольшом содержании титана (около 0,6 мол. %) на дифрактограммах проявляются рефлексы анатаза, которые свидетельствуют об образовании наночастиц достаточно крупного («видимого» для РФА) размера (рис. 1).

## Выводы

Темплатным синтезом получены упорядоченные типа SBA-15 однородномезопористые кремнеземные матрицы с содержанием  $\text{TiO}_2$  до 14,6 мол. %, которые характеризуются величинами  $S_{\text{уд}}$  около  $600 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом пор до  $1,5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Показано, что включение титана в такие матрицы, в отличие от матриц типа MCM-41, происходит преимущественно в виде наночастиц рутила. Регулировать содержание, кристаллическую структуру и фотокаталитическую активность наночастиц диоксида титана можно изменением соотношения  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$  в реакционной смеси.

## Литература

1. Sawunyama P., Fujishima A., Hashimoto K. Observation of photochemical reaction on the  $\text{TiO}_2$  (110) surface by atomic force microscopy // *Chem. Comm.* – 1998. – № 20. – P. 2229 – 2230.
2. Occelli M.L., Biz S., Auroux A. Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure // *Appl. Catal. A: General* – 1999. – V. 183 – P. 231 – 239.
3. Koyano K.A., Tatsumi T. Synthesis of titanium-containing MCM-41 // *Micropor. Mater.* – 1997. – V. 10. – P. 259 – 271.
4. Synthesis and Characterization of the Ti-MCM-41 mesoporous molecular sieves with high titanium contents / A.S. Kovalenko, A.S. Korchev, J.V. Chernenko, V.G. Il'in, A.P. Filippov // *Adsorp. Sci. Technol.* – 1999. – V. 17, № 4. – P. 245 – 254
5. Structural features and photocatalytic behaviour of titania deposited within the pores of SBA-15 / A.M. Busuioac, V. Meynen, E. Beyers, M. Mertens, P. Cool, N. Bilba, E.F. Vansant // *Appl. Catal. A: General*. – 2006. – V. 312. – P. 153 – 164.
6. Anandan S. Photocatalytic effects of titania supported nanoporous MCM-41 on degradation of methyl orange in the presence of electron acceptors // *Dyes and Pigments*.- 2008. – V. 76, № 2. – P. 535 – 541.
7.  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  crystals in SBA-15 silica: performance of  $\text{Pt}/\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)/\text{SBA-15}$  catalysts in ethyl acetate combustion. / X. Wang, M.V. Landau, H.M. Rotter, L. Vradman, A. Wolfson, A. Erenburg // *J. Catal.* – 2004. – V. 222, № 2. – P. 565 – 571.
8. Plugged hexagonal templated silica (PHTS): an in-depth study of the structural characteristics / E.V. Bavel, P. Cool, K. Aerts, E.F. Vansant // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, № 17. – P. 5263 – 5268.
9. Сушко Р.В., Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Исследование высокодисперсных смешанных окислов  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  // *Журн. физ. хим.* – 1979. – Т. 53, № 9. – С. 2395 – 2396.
10. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд-во Моск ун-та, 1967. – 190 с.
11. Cheng B., Samulski E.T. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios // *Chem. Com.* – 2004. – P. 986 – 987.
12. Anatase- $\text{TiO}_2$  nanomaterials: analysis of key parameters controlling crystallization / M. Fernandez-Garcia, K. Belver, J.C. Hanson, X. Wang, J.A. Rodriguez // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, № 44. – P. 13604 – 13612.
13. Unusual Crystallization Behaviors of Anatase Nanocrystallites from a Molecularly Thin Titania Nanosheet and Its Stacked Forms: Increase in Nucleation Temperature and Oriented Growth / K. Fukuda, Y. Ebina, T. Shibata, T. Aizawa, I. Nakai, T. Sasaki // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, № 1. – P. 202 – 209.
14. Горощенко Я.Г. Химия титана. К.: Наук. думка, 1970. – 415 с.



# **SBA-15-TYPE PECILIARITIES OF TITANIUM INCLUSION INTO SBA-15-TYPE SILICEOUS MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES THROUGH THEIR TEMPLATE SYNTHESIS**

**A.S. Kovalenko, V.I. Litvin, V.G. Ilyin**

*Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Science of Ukraine  
Nauky Prosp. 31, 03028 Kyiv-28*

*The ordered SBA-15-type mesoporous silica matrices containing up to 14.6 mol % TiO<sub>2</sub> were obtained through a template synthesis using block-copolymer polyethylene oxide (PEO) and polypropylene oxide (PPO) (PEO)<sub>20</sub>(PPO)<sub>70</sub>(PEO)<sub>2</sub>, potassium silicate or tetraethoxysilane and titanium tetrabutoxide. Those are characterized by specific surface area values about 600 m<sup>2</sup>/g and pore volumes up to 1.5 cm<sup>3</sup>/g. Titanium inclusion into crystalline structure, unlike those of MCM-41-type, occurs mostly as TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Their photocatalytic activity can be controlled via the change in HCl : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ratio in reaction mixture.*