

УДК 546.824.31: 54.057

СИНТЕЗ ПОРОЖНИННИХ НАНОСФЕР З ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ/ТИТАНУ

П.П. Горбик, І.В. Дубровін, Г.М. Кашин, Ю.О. Демченко

*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ, Україна, duo_zi@ukr.net*

Запропоновано просту і ефективну методику синтезу порожнинних наносфер з суміші діоксиду титану та діоксиду кремнію. У цій методиці синтез порожнинних наносфер проводили на поверхні частинок аерозолі розчинів тетрахлоридів кремнію та титану в гідрофобних розчинниках.

Порожнинні сфери досліджували методами скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції, термічного аналізу і аналізу ізотерми адсорбції/десорбції N_2 . Була проведена систематична оцінка впливу концентрацій тетрахлориду титану на морфологію, пористість і середній розмір пор, питому площу поверхні одержаних сфер. Було проведено порівняння фотокаталітичної активності одержаних порожнинних сфер SiO_2/TiO_2 з різною концентрацією TiO_2 , при цьому в якості модельної реакції використовувалась фотокаталітична деградація метиленового синього при взаємодії з ультрафіолетовим і видимим світлом.

Вступ

При синтезі і вивченні властивостей новітніх функціональних матеріалів на основі дисперсних твердих фаз спостерігається тенденція до ускладнення досліджуваних об'єктів. До уваги приймається не лише розподіл дисперсних частинок за розміром, їх концентрація, зовнішня форма і склад, але і внутрішня будова.

Зокрема, за останнє десятиріччя встановлено, що при синтезі у газовій фазі дисперсні тверді речовини, що утворюються, складаються не з суцільних, а з порожнинних частинок, які в деяких випадках мають форму сфери [1–6]. В їх формуванні важливу роль відіграє транспорт речовини до міжфазової поверхні, на якій протікають хімічні перетворення [7]. Для синтезу колоїдних систем з структурою порожнинних сфер використовували, наприклад, матричний золь-гель процес [7–11], пошарові методи [12–16], методики полімеризації в мікроемульсії чи на границі розділу фаз [17–19].

Розроблені методики синтезу порожнинних мікро- і наноструктур умовно можна поділити на темплатні та безтемплатні. Темплатні методики формування наноструктур полягають в осадженні наночастинок на поверхні твердих речовин, що задають певну форму й розмір нанопродукту. Роль геометричного темплату – частини системи, що сприяє формуванню структур із заданим типом упорядкування складових їх елементів – часто відіграють молекули органічних речовин, поверхні сферичних крапель аерозолі та емульсій. Темплатні методи синтезу мають низку переваг, оскільки дозволяють регулювати і контролювати розмір, форму, склад структур, у більшості випадків мають зрозумілий механізм їх формування та наявність широкого вибору попередників [20].

Для синтезу порожнинних структур безтемплатними методами досить розповсюджено диспергування попередників ультразвуком [18], пульверизацію із подальшим термічним [10] або лазерним піролізом [8]. Ще один спосіб полягає в тому,

що змішують дві, взаємно розчинні рідини, одна із яких є розчином необхідного реагенту, а інша – висолювачем, який понижує розчинність реагенту. Обидві рідини швидко змішують, а отриманий осад відділяють та висушують. Недоліками цих методів є складність контролю розмірів і форми порожнинних структур та складні механізми синтезу, що в значній мірі обмежує їх застосування.

Синтез порожнинних мікро- і наноструктур отримав значний розвиток останніми роками завдяки потенційній можливості їх використання [21–25]. Сфери нанометрового масштабу можуть знайти широке застосування: в медицині для створення лікарських препаратів, що поступово звільняються в тілі пацієнта [26], в оптиці – пігментний матеріал, електроніці – матеріал з низькою теплопровідністю [27–29], як носіїв для компонентів каталітичних систем [30–31], як наноколби, готового хімічного реактора, який, діючи як каталізатор, знижує ймовірність побічних реакцій, підвищуючи вихід цільового продукту. Субмікронний розмір порожнинних сферичних частинок визначає їхню високу ефективність у розсіюванні світла, що є головною областю застосування порожніх сфер в якості білого пігменту [32], і має ряд переваг перед органічними аналогами (низька щільність і теплопровідність, термічна стійкість). Такі матеріали широко використовують як каталізatori, носії каталізаторів та медичних препаратів, наповнювачів при виробництві паперу і гуми, тепло- та електроізоляторів тощо. До нових типів наповнювачів відносяться: порожнинні сфери одержані зі скла, вуглецю, полімерів та ін.; скляні лусочки й гранули різної форми, гранульовані полімери тощо. Розміри таких частинок можуть змінюватися в широких межах: від 100 нм до 500 мкм. Наповнювачі цього типу надають матеріалам корозійну стійкість, змінюють їхні оптичні характеристики та регулюють коефіцієнт тертя. При використанні порожнинних сфер зменшується щільність матеріалів, покращується теплоізоляційні властивості.

Однак, існуючі методики формування однорідних та регулярних структур з діоксиду кремнію/титану, із можливістю одержання раніш заданих параметрів, таких як розмір, товщина і пористість, є недостатньо розробленими, тому вони обмежують використання таких матеріальних частинок.

Метою роботи є розробка ефективної методики цілеспрямованого синтезу сферичних порожнинних частинок суміші діоксидів титану і кремнію з крапель диспергованого розчину попередників ультразвуковим методом та дослідження їх властивостей.

Експериментальна частина

Для синтезу порожнинних сфер $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ використовували тетрахлориди титану і кремнію марки "ХЧ". Як вихідний розчинник активного компоненту (АК) – тетрахлориду титану і кремнію – використовували гептан або чотирихлористий вуглець. Концентрацію розчину змінювали в інтервалі 0 – 50 об. % (з кроком 10 %). Співвідношення тетрахлоридів титану і кремнію в усіх дослідах відповідало 1:1. В усіх процесах і обробках використовували деіонізовану воду.

Як темплат порожнинних сферичних частинок використовували аерозольні частинки, отримані шляхом диспергування розчину АК ультразвуком. Вибір такої методики пов'язаний із простотою одержання і видалення нанорозмірних частинок.

Установка для одержання порожнинних частинок була аналогічна [3]. Диспергування розчину тетрахлориду титану і кремнію в органічних розчинниках проводили за допомогою ультразвукового диспергатора «Вулкан-1». Дисперсія розмірів частинок аерозолі становила 0,1–5 мкм. Транспорт аерозолі здійснювався потоком сухого повітря за $T = (290 \dots 320) \text{ K}$.

Тетрахлорид титану і кремнію гідролізувався на сферичній поверхні крапель аерозолі з утворенням діоксидів. Синтезований продукт уловлювали спиртовим

розчином, відокремлювали від розчину за допомогою центрифугування і декантації з промиванням ацетоном для запобігання (обмеження) агломерації. Залишки розчинників і вологи видаляли повільним нагріванням з швидкістю $10^\circ/\text{год}$. до температури 400 К в вакуумі за залишковим тиском 0,1 Па, або в потоці кисню в інтервалі температур $\sim (620\dots 1100)$ К протягом (3...8) годин. Таким чином, був отриманий матеріал, що складався з порожнинних наносфер.

Визначення структурних характеристик проводили методами, рентгенофазового аналізу порошку (РФА) на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М з використанням випромінювання $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ нм). Оцінка розмірів кристалів TiO_2 була проведена із використанням рівняння Шеррера ($\phi = k\lambda/\beta \cos\theta$), де ϕ – розмір кристала, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, величина k зазвичай приймалась рівною 0,89, а β – ширина піка на половині максимальної висоти після віднімання приладного розширення лінії. Розрахунки складу у відсотках проводили з використанням рівняння: рUTIL % = $100/(0,8 (I_A/I_R)+1)$, де I_A – інтенсивність піка анатазу (101), а I_R – інтенсивність піка рутилу (110) [33].

Спостереження морфології одержаних сфер здійснювали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ). Дисперговані розчини розводили етиловим спиртом і обробляли ультразвуком протягом 15 хвилин при температурі 298 К, а потім висушували на полірованій кремнієвій пластині. Зображення растрової електронної мікроскопії (РЕМ) були одержані за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM 6700F з автоемісійною гарматою.

Оже-спектроскопічний аналіз використовували для вивчення елементного складу поверхні наносфер. Хімічний склад наносфер аналізували за допомогою мікрозонду марки JAMP-10S фірми JEOL (Японія).

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) одержаного порошку проводили в повітряній атмосфері від кімнатної температури до 1200 К в аналізаторі зі швидкістю нагрівання /охолодження 3 К/хв.

Площу поверхні визначали методом Баррета – Еммета – Теллера (ВЕТ), а середній діаметр пор розраховували методом Баррета – Джойнера – Халенди (ВЖН).

Вимірювання середніх розмірів наносфер та дослідження морфології проводили за допомогою аналізу знімків РЕМ чи СЕМ висушених зразків.

Фотокаталітичні експерименти проводили в фотореакторі із кварцового скла. Суспензію опромінювали випромінюванням 250 Вт ртутно-кварцової лампи надвисокого тиску ДРШ 250-3 з номінальним світловим потоком 12,5 клм. Каталізатор готували у вигляді наважки в 100 мл водного розчину 4 мг/л МС і диспергували за допомогою ультразвуку (УЗДН) в темряві 15 хвилин. Концентрація фотокаталізатора складала 0,3 г/л. Протягом експерименту через реагуючу суспензію барботували кисень з витратою 100 мл/хв. Концентрацію МС в розчині визначали за допомогою фотоелектричного концентраційного колориметра КФК-2МП за оптичною густиною МС на довжині хвилі 670 нм.

Результати і обговорення

За методикою [3] були одержані полідисперсні сферичні кульки $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. На рис. 1 представлені фотографії синтезованих наносфер. Згідно даних, одержаних за допомогою атомної силової наноскопії, середній діаметр складав 230 нм, що повністю узгоджується із значенням, одержаним по СЕМ – фотографіях. На рис. 1, б і в для матеріалу, подрібненого в агатовій ступці, видно, що формується різко виражена структура «оболонка – порожнина».

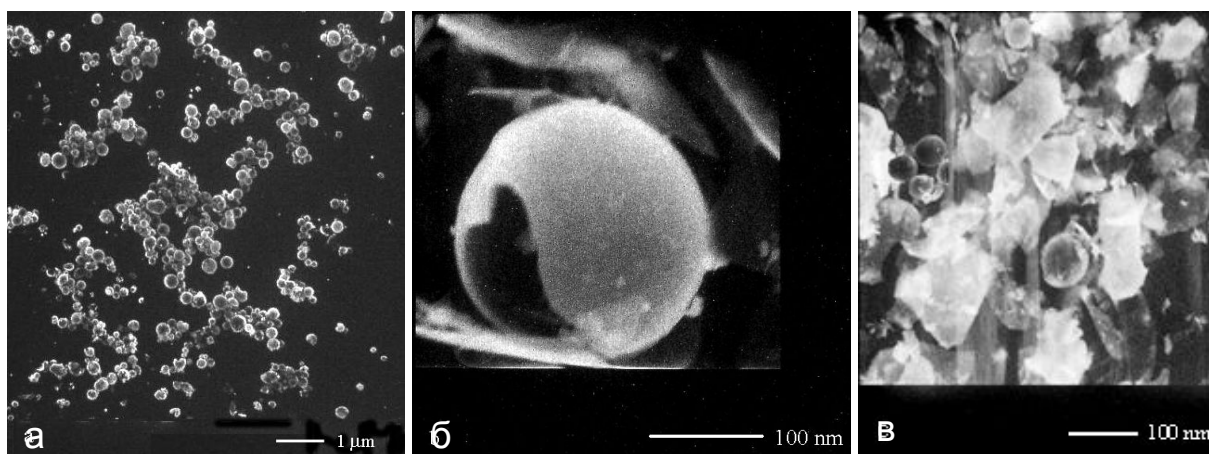


Рис. 1. Фотографії синтезованих наносфер: (а) наносфери $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (РЕМ); (б) окрема сфера із зруйнованою стінкою (СЕМ); (в) пластинки зруйнованих сфер, що отримані при розтиранні в агатовій ступці (СЕМ).

Для дослідження впливу концентрації АК на морфологію наносфер були приготовані сферичні частинки з вмістом АК до 0 – 50 об. %. Одержані результати представлені на рис. 2. Встановлено, що найбільш зручним і відтворюваним способом регулювання товщини стінки оболонки із діоксидів кремнію та титану є регулювання концентрації вихідної речовини. По мірі збільшення кількості АК відбувається збільшення середньої товщини шару діоксидів кремнію та титану. Видно, що при концентрації АК 40 об. % (рис. 2а) був одержаний шерсткий, (і) неоднорідний шар діоксидів. В той же час, при концентрації АК 10 об.%, шар діоксидів кремнію та титану стає гладеньким і однорідним (рис. 2б і 2в).

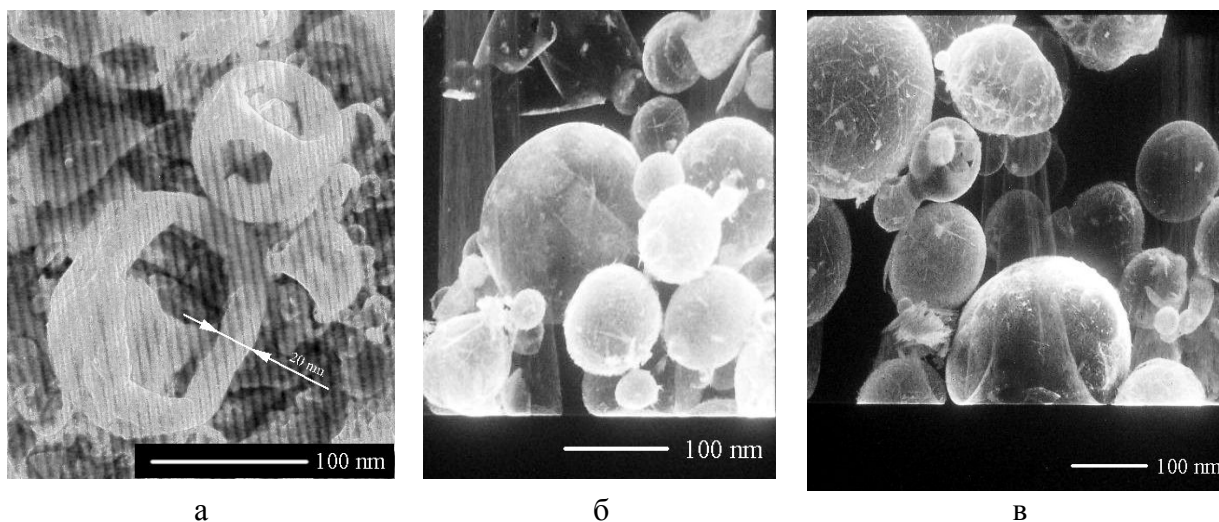


Рис. 2. СЕМ фотографії синтезованих наносфер: (а) синтез при концентрації АК 40 об. %; (б, в) 10 об.%.

Як видно з рис. 3, середня товщина оболонки із оксидів складає біля 10 нм при концентрації АК ~ 10 об. % в розчині гідрофобного розчинника, при підвищенні концентрації АК товщина оболонки збільшується до ~ 20 нм (рис. 2а). Отже, товщину оболонки $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ можна регулювати за допомогою зміни концентрації АК. При цьому, при збільшенні кількості АК, збільшується ступінь агломерації сфер, що, можливо, є результатом утворення більшої кількості вторинних частинок діоксидів біля

первинних сфер (як показано на рис. 2а, б). За даними, отриманими із фотографій, також визначено, що варіація товщини стінки складає 5,0 і 18,4 %, якщо порівнювати товщину стінки до і після термічної обробки.

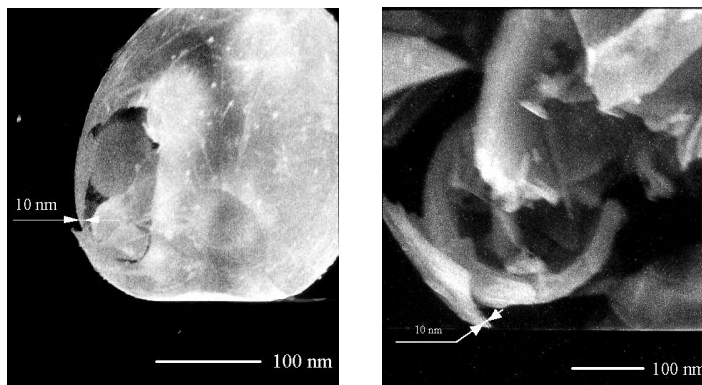


Рис. 3. Фотографії СЕМ типових зруйнованих порожнинних сфер кремнезему/діоксиду титану.

Щоб представити формування сфер $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, були додатково проведені дослідження складу методами Оже-спектроскопії. З'ясовано, що різні ділянки сфер (поверхня, об'єм) мають різний склад. В спектрах спостерігали піки з помітно вираженою інтенсивністю від чотирьох елементів (С, О, Si і Ti). В поверхневому шарі інтенсивність піка, відповідального за присутність О, більша, ніж у зразків після травлення поверхні іонами Ag^+ , що може свідчити про наявність вакансій кисню в об'ємі стінок сферичних частинок. Це проявлялось тим чіткіше, чим вищою була температура відпалу одержаного матеріалу.

На рис. 4 показано рентгенограми зразків до і після термічної обробки при температурах 350, 550, 770, 950 і 1150 К, відповідно. З рисунку видно, що матеріал висушених наночастинок $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ при кімнатній температурі є рентгеноаморфним. Нижче 870 К формувалась структура анатазу, яка поступово переходила в структуру рутилу при температурі вище 920 К [34, 35]. Відсоткова частка фази рутилу підвищувалась при збільшенні тривалості відпалювання, але зразки все-таки залишались двофазними навіть при відпалюванні тривалістю в 5 годин. Для різних температур був проведений розрахунок середнього розміру кристалітів, який дорівнював 8,3; 14,2; 18,4 нм для 770, 950 і 1150 К, відповідно. Результати рентгеноструктурного аналізу показують, що кристалічна структура діоксиду титану формується в об'ємі аморфної фази SiO_2 . Підвищення температури і тривалості термічної обробки призводить до зсуву фазової рівноваги у бік збільшення кількості в матеріалі фази рутилу і збільшення розміру кристалітів.

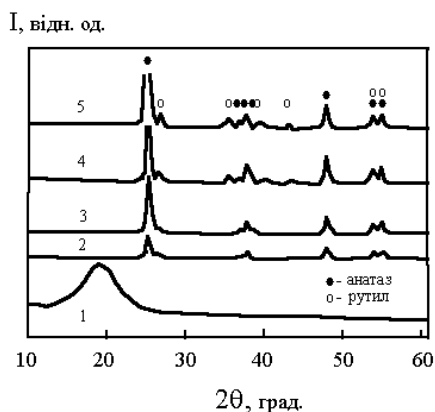


Рис. 4. Рентгенограми зразків після термічної обробки: 1 – 350 К, 2 – 550 К, 3 – 770 К, 4 – 950 К і 5 – 1150 К.

Типова крива ДТА для матеріалу із сфер $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, одержаних при різних концентраціях діоксиду титану, представлена на рис. 5 (запис зроблено двокоординатним самописцем). На кривій нагрівання ДТА спостерігали тільки два термічних ефекти: низькотемпературний ендотермічний ефект ($387 \div 393$) К, пов'язаний із десорбцією води й розкладанням проміжних продуктів синтезу, і екзотермічний ефект при температурі ~ 600 К, що відповідає, очевидно, за початок рекристалізації високодисперсного діоксиду титану. Відсутність термічних ефектів на кривій охолодження свідчить про необоротність процесів, що спостерігались при нагріванні зразків. Ефектів, пов'язаних із фазовими перетвореннями інших сполук, виявлено не було.

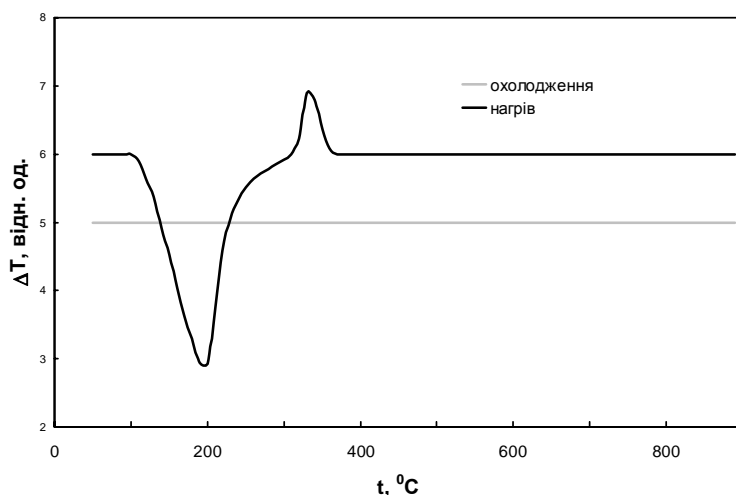


Рис. 5. Типова крива ДТА зразків із порожнинних сфер $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

При збільшенні концентрації АК питома площа поверхні зменшувалась з 110 до $35 \text{ м}^2/\text{г}$. Це може бути результатом того, що деякі існуючі до цього пори на поверхні тільки отриманих сфер повністю заповнюються новими наночастинками та агломерацією сфер під впливом вторинних наночастинок діоксидів (рис. 6а, б).

Після відпалу при температурі 770 К протягом трьох годин площа поверхні ВЕТ матеріалу зразків різко зменшилась від 110 до $33 \text{ м}^2/\text{г}$ з одночасним зменшенням об'єму пор від $0,46$ до $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$, що вказує на руйнування мезоструктури, яка сформувалась в процесі прожарювання [36].

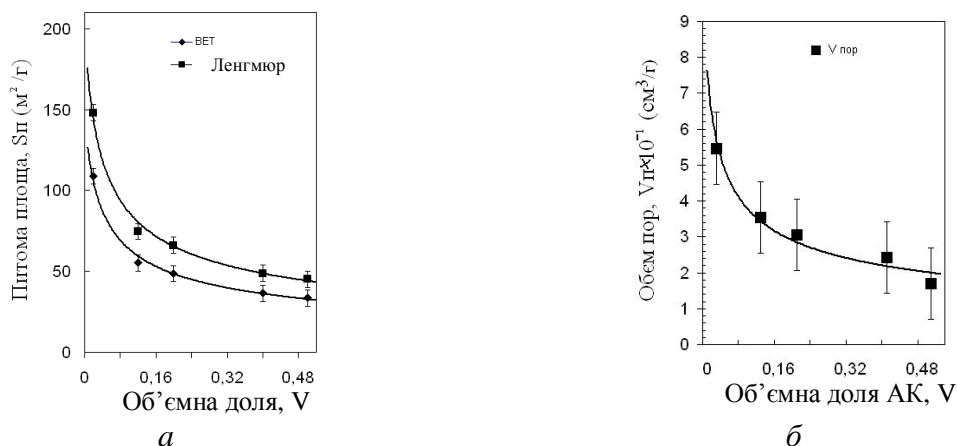


Рис. 6. Зміна питомої поверхні (а) та розміру пор (б) у порожнинних наночастинок при збільшенні об'ємної частини АК.

Каталітичні властивості

Для дослідження каталітичної активності порожнинних сфер були проведені випробування по деградації метиленового синього (МС) в водній дисперсії отриманого матеріалу під впливом ультрафіолетового і видимого світла. На рис. 7 наведені результати по фотокаталітичному розкладанню МС у присутності досліджуваного матеріалу з різним вмістом оксидних компонентів системи $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$.

Матеріал з високим значенням x демонструє підвищену фотокаталітичну активність. Для порожнинних частинок складу $(\text{SiO}_2)_{0,1}(\text{TiO}_2)_{0,9}$ після 4 годин опромінення відбулось руйнування більше 95% метиленового синього, в той час як для матеріалу з $x = 0,1$ руйнуванню піддалося тільки 80%.

Істотного впливу розміру порожнинних сферичних частинок $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (в межах 500÷100 нм) на швидкість фотокаталітичної деградації МС нами не виявлено. Можливо деякий вклад в швидкість фотокаталітичної деградації МС, крім пов'язаного зі збільшенням концентрації TiO_2 , вносить покращення ефективності використання порожнинними сферичними частинками світла. Вагомою причиною можуть бути також структурні дефекти в частинках матеріалу, що виникають при формуванні регулярних структур, а також неідеальність росту сфер, наприклад, вакансії по кисню, котрі відіграють важливу роль в підсиленні фотокаталітичної активності в видимому діапазоні [37].

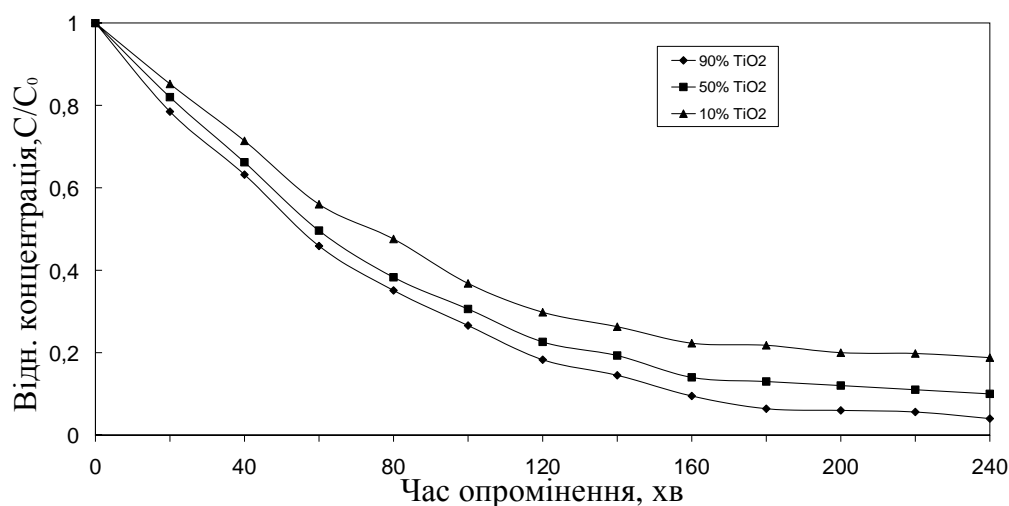


Рис. 7. Кінетичні криві фотокаталітичної деградації МС при опроміненні УФ та видимим світлом в присутності наносфер із різною концентрацією діоксиду титану.

Висновки

Розроблено методику синтезу порожнинних наносфер із кремнезему/діоксиду титану при гідролізі розчину в чотирехлористому вуглеці тетрахлоридів кремнію і титану на поверхні аерозольних частинок. Концентрація використовуваного розчину тетрахлоридів кремнію і титану суттєво впливає на морфологію сфер. Товщиною шару діоксиду кремнію/діоксиду титана можна керувати за допомогою зміни концентрації АК. По мірі збільшення концентрації АК зменшується як площа поверхні ВЕТ, так і об'єм порожнин. Синтезований матеріал проявляє підвищену фотокаталітичну активність. Швидкість фотокаталітичної деградації водного розчину метиленового синього збільшується із збільшенням вмісту діоксиду титану в матеріалі порожнинних сфер. Це вказує на те, що формування нанорозмірних структур з перспективних сполук є ще одним з шляхів отримання нових корисних матеріалів.

Література

1. Горбик П.П., Дубровін І.В., Співак О.А., Філоненко М.М., Чуйко О.О. Синтез порожнинних наносфер з оксиду кремнію // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2005. – Т. 3, № 3. – С. 653 – 660.
2. Бердоносів С.С., Бузін О.І., Мелихов І.В., Богданов А.Г. Топохимический маршрут синтеза текстур в форме полых сфер // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 1998. – Т. 39, № 2. – С. 134.
3. Горбик П.П., Дубровін І.В., Демченко Ю.О., Кашин Г.М. Синтез і структура порожнинних наносфер діоксиду титану // Поверхность. – 2009. – Вып. 1(16). – С. 185–192.
4. Chen Ly, Gu Yl, Shi L, Yang Zh, Ma Jh, Qian Yt. A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres // Solid State Commun. – 2004. – V. 130, N 8. – P. 537–540.
5. Shiho H., Kawahashi N. Titanium compounds as coatings on polystyrene latices and as hollow spheres // Colloid Polym. Sci. – 2000. – V. 278. – P. 270–274.
6. Zhongwei Niu, Zhenzhong Yang, Zhibing Hu, Yunfeng Lu, Han, C.C. Polyaniline-silica composite conductive capsules and hollow spheres // Advanced Functional Materials. – 2003. – V.13, N 12. – P. 949–954.
7. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – Москва: Химия, 1974. – 592 с.
8. Imhof A. Preparation and characterization of titania-coated polystyrene spheres and hollow titania shells // Langmuir. – 2001. – V. 17. – P. 3579–3585.
9. Chen M., Wu L.M., Zhou S.X., You B. A method for the fabrication of monodisperse hollow silica spheres // Adv. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 801–806.
10. Xia Y.N., Gates B., Yin Y.D., Lu Y. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications // Adv. Mater. – 2000. – V. 12. – P. 693–713.
11. Zhong Z.Y., Yin Y. D., Gates B., Xia Y.N. Preparation of mesoscale hollow spheres of TiO_2 and SnO_2 by templating against crystalline arrays of polystyrene beads // Adv. Mater. – 2000. – V. 12. – P. 206–209.
12. Nakamura H., Ishii M., Tsukigase A., Harada M., Nakano H. Close-packed colloidal crystalline arrays composed of polystyrene latex coated with titania nanosheets // Langmuir. – 2005. – V. 21. – P. 8918–8922.
13. Caruso F., Caruso R. A., Möhwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating // Science. – 1998. – V. 282. – P. 1111–1114.
14. Wang D. Y., Caruso F. Polyelectrolyte-coated colloid spheres as templates for sol-gel reactions // Chem. Mater. – 2002. – V. 14. – P. 1909–1913.
15. Yu A., Wang Y., Barlow E., Caruso F. Mesoporous silica particles as templates for preparing enzyme-loaded biocompatible microcapsules // Adv. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 1737–1741.
16. Duan H. W., Wang D.Y., Sobal N.S., Giersig M., Kurth D.G., Möhwald H. Magnetic colloidosomes derived from nanoparticle interfacial self-assembly // Nano Lett. – 2005. – V. 5. – P. 949–952.
17. Zhang K., Zhang X.H., Chen H.T., Chen X., Zheng L.L., Zhang J.H., Yang B. Hollow titania spheres with movable silica spheres inside // Langmuir. – 2004. – V. 20. – P. 11312–11314.
18. Li W.J., Coppens M.O. Synthesis and characterization of stable hollow Ti-silica microspheres with a mesoporous shell // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 2241–2246.
19. Csetneki I., Filipcsei G., Zrinyi M. Smart nanocomposite polymer membranes with on/off switching control // Macromolecules. – 2006. – V. 39. – P. 1939–1942.

20. Ma Y., Qi L. Solution-phase synthesis of inorganic hollow structures by templating strategies // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 335. – P. 1–10.
21. Yang M., Ma J., Zhang C.L., Yang Z.Z., Lu Y.F. General synthetic route toward functional hollow spheres with double-shelled structures // *Angew. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 6727–6730.
22. Shchukin D.G., Ustinovich E.A., Sukhorukov G.B., Mohwald H., Sviridov D.V. Metallized polyelectrolyte microcapsules // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 468–472.
23. Ren M.M., Ravikrishna R., Valsaraj K.T. Photocatalytic degradation of gaseous organic species on photonic band-gap titania // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – V. 40. – P. 7029–7033.
24. Jiang P., Bertone J.F., Colvin V.L. A Lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals // *Science.* – 2001. – V. 291. – P. 453–457.
25. Li Y., Shi J., Hua Z., Chen H., Ruan M., Yan D. Hollow spheres of mesoporous aluminosilicate with a three-dimensional pore network and extraordinarily high hydrothermal stability // *Nano Lett.* – 2003. – V. 3. – P. 609–612.
26. Aoi Y., Kambayashi H., Kamijo E., Deki S. Synthesis of mesoscopic hollow spheres and inner surface functionalized hollow spheres of titanium dioxide by the liquid phase deposition method // *J. Mater. Res.* – 2003. – V. 18, N 12. – P. 2832–2836.
27. Koo H.-J., Kim Y. J., Lee Y. H., Lee W. I., Kim K., Park N.-G. Nano-embossed hollow spherical TiO_2 as bifunctional material for high-efficiency dye-sensitized solar cells // *Adv. Materials.* – 2008. – V. 20, Iss. 1. – P. 195–199.
28. Caruso Frank, Caruso Rachel A., Möhwald Helmut. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating // *Science.* – 1998 – V. 282, N 5391. – P. 1111–1114.
29. Ni Pei-Gen, Cheng Bing-Ying, Dong Peng and Zhang Dao-Zhong. A novel titania membrane with uniform macropores // *Chinese Phys. Lett.* – 2001. – V. 18. – P. 1610–1612.
30. Syoufian Akhmad, Satriya Oktaviano H., Nakashima Kenichi. Photocatalytic activity of titania hollow spheres: photodecomposition of methylene blue as a target molecule // *Catal. Commun.* – 2007. – V. 8, N 5. – P. 755–759.
31. Xuefeng Song, Lian Gao. Fabrication of hollow hybrid microspheres coated with silica/titania via sol-gel process and enhanced photocatalytic activities // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, N 23. – P. 8180–8187.
32. Titanium dioxide pigment coated with hollow bodies and method for its manufacture. United States Patent 7288146 (Oct. 30, 2007).
33. Navrotsky A. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism // *Geochem. Trans.* – 2003. – V. 4. – P. 34–37.
34. Wang X.C., Yu J.C., Ho C.M., Hou Y.D., Fu X.Z. Photocatalytic activity of a hieratically macro/mesoporous titania // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – P. 2552–2559.
35. Martyanov I.N., Uma S., Rodrigues S., Klabunde K.J. Structural defects cause TiO_2 -based photocatalysts to be active in visible light // *Chem. Commun.* – 2004 – V. 7, N 21. – P. 2476–2477.
36. Meagher E.P., Lager G.A. Polyhedral thermal expansion in the TiO_2 polymorphs: Refinement of the crystal structure of rutile and brookite at high temperature. Sample at 900 degrees C // *Canad. Mineral.* – 1979. – V. 17. – P. 77–85.
37. Horn M., Schwerdtfeger C.F., Meagher E.P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures Sample: T = 300 C locality: legenbach quarry, Binnatal, Switzerland // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 1972. – V. 136. – P. 273–281.

СИНТЕЗ ПОЛЫХ НАНОСФЕР ИЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ/ТИТАНА

П.П. Горбык, И.В. Дубровин, Г.Н. Кашин, Ю.А. Демченко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина, duo_zu@ukr.net*

Предложена простая и эффективная методика синтеза полых наносфер из смеси диоксидов титана и кремния, которая заключается в проведении реакции на поверхности частиц аэрозоля тетрахлоридов кремния и титана в гидрофобных растворителях.

Полые сферы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, термического анализа и анализа изотермы адсорбции/десорбции N₂. Была проведена систематическая оценка влияния концентрации тетрахлорида титана на морфологию, пористость и средний размер пор, удельную поверхность полученных сфер. Сопоставлена фотокаталитическая активность полученных полых сфер SiO₂/TiO₂ с различной концентрацией TiO₂, в качестве модельной реакции использована фотокаталитическую деградацию метиленового синего при взаимодействии с ультрафиолетовым и видимым светом.

SYNTHESIS OF HOLLOW SILICON/TITANIUM DIOXIDE NANOSPHERES

P.P. Gorbyk, I.V. Dubrovin, G.M. Kashin, Yu.O. Demchenko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, duo_zu@ukr.net*

A simple and effective method of synthesis of hollow nanospheres from the mixture of titanium dioxide and silicon dioxide has been proposed. In this method the synthesis of hollow spheres was performed on the surface of aerosol particles of solutions produced by dissolving of silicon tetrachloride and titanium tetrachloride in hydrophobic solvents.

The fabricated hollow spheres were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, thermal analysis and analysis of N₂ adsorption/desorption isotherms. The effect of titanium tetrachloride content on morphology, porosity and average pore sizes, and specific surface of the fabricated spheres was evaluated. The data on photocatalytic activity of the fabricated SiO₂/TiO₂ hollow spheres were compared for various concentrations of TiO₂. In this comparative study the process of photocatalytic degradation of methylene blue under ultraviolet and visible light irradiation was used as a model reaction.