

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.774.2+546.824-31+661.882.23-14+677.042.41

ЭПОКСИДНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ И ИХ УФ-ЗАЩИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2023 г. Л. А. Полевой^а, И. В. Колесник^б, Г. П. Копица^{с, д}, М. В. Голикова^а, Н. В. Цвигун^е,
Т. В. Хамова^с, А. В. Сергеева^г, Ю. Е. Горшкова^г, Д. А. Санджиева^{г, и},
Б. В. Убушаева^{г, и}, А. Е. Баранчиков^{а, *}, В. К. Иванов^{а, б}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Адмирала Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^дПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
НИИЦ “Курчатовский институт”, мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, 188300 Россия

^еИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова,
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия

^гИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

^иОбъединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^бРоссийский государственный университет нефти и газа (НИУ)
им. И.М. Губкина, Ленинский пр-т, 65/1, Москва, 119991 Россия

^иИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Предложен новый метод синтеза аэрогелей на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, основанный на гидролизе смешанных растворов тетраоксида титана и нитрата алюминия в присутствии оксида пропилен с последующей сверхкритической сушкой образующихся гелей. Полученные аэрогели характеризуются высокой удельной поверхностью (140–500 м²/г) и высокой удельной пористостью (1.7–2.7 см³/г). Термическая обработка аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ при температурах до 600°C не приводит к кристаллизации диоксида титана, тогда как формирование кристаллического анатаза в аэрогелях на основе индивидуального TiO_2 наблюдается уже при температуре 450°C. С использованием стандартизированной методики ISO 24443-2016 определены значения солнцезащитного фактора SPF полученных материалов, которые оказались сопоставимы с характеристиками коммерческого неорганического УФ-фильтра на основе TiO_2 (Kronos 1171). При этом фотокаталитическая активность аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ оказалась ниже аналогичной характеристики коммерческого УФ-фильтра на основе диоксида титана более чем в 120 раз. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ в качестве компонента солнцезащитных средств.

Ключевые слова: оксид титана, оксид алюминия, композиты, аэрогели

DOI: 10.31857/S0044457X23601505, **EDN:** XENVOW

ВВЕДЕНИЕ

Солнечное излучение необходимо для поддержания здоровья человека, однако длительное воздействие солнечных лучей может привести к негативным последствиям за счет воздействия ультрафиолетового излучения УФ-А (320–400 нм) и

УФ-В (290–320 нм) диапазонов, которое вызывает солнечные ожоги, повреждение клеток кожи и даже онкологические заболевания [1, 2]. Для защиты кожи от негативного действия ультрафиолетового излучения традиционно используют солнцезащитные кремы, в состав которых входят УФ-фильтры: органические или неорганические

вещества, поглощающие УФ-излучение. Органические УФ-фильтры обладают высокими значениями солнцезащитного фактора (SPF) и фактора защиты от излучения УФ-А диапазона (UVAPF) [3], однако они склонны к деградации под действием УФ-излучения, что приводит к снижению их фотопротекторной активности [4, 5]. Кроме того, в результате фотодегradации органических соединений могут образовываться реакционноспособные соединения, способные оказывать негативное влияние на кожу, в частности, вызывать фотоаллергический контактный дерматит [6, 7].

Удачной альтернативой органическим УФ-фильтрам являются некоторые неорганические высокодисперсные материалы и наноматериалы (TiO_2 и ZnO), которые, обеспечивая эффективное поглощение УФ-излучения, характеризуются высокой химической устойчивостью и сохраняют свои фотопротекторные свойства в течение длительного времени [8–10]. Существенным недостатком неорганических УФ-фильтров, в частности диоксида титана, является его высокая фотокаталитическая активность [11] и ассоциированная с ней фотоцитотоксичность [12]. Например, ультрафиолетовое облучение (УФ-А) кератиноцитов человека в присутствии высокодисперсного диоксида титана (анатаз) вызывало снижение их жизнеспособности в результате окислительного стресса и повреждение клеточных мембран [12].

Таким образом, в составе солнцезащитных средств с точки зрения безопасности для здоровья кожи необходимо использовать неорганические УФ-фильтры с пониженной фотокаталитической активностью.

Низкая фотокаталитическая активность характерна в первую очередь для материалов на основе аморфного диоксида титана [13]. Снижения фотокаталитической активности кристаллического диоксида титана можно также добиться за счет нанесения на его поверхность диэлектрических материалов, например оксида или гидроксида алюминия, которые дополнительно выступают в качестве адсорбентов и матирующих компонентов, улучшающих потребительские характеристики косметических солнцезащитных средств [14, 15].

В качестве перспективных УФ-фильтров могут рассматриваться неорганические аэрогели. Недавно была продемонстрирована возможность использования оксидных аэрогелей (на основе SiO_2) в качестве матирующего компонента косметических средств [16]. При этом матирующий эффект полученных композиций значительно превышал аналогичную характеристику для составов на основе традиционных минеральных добавок (перлита и талька). Аналогичные данные были получены и для двухкомпонентных аэрогелей $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$, которые дополнительно продемонстрировали высокие значения солн-

цезащитных характеристик (SPF и UVAPF), сопоставимые с коммерческими УФ-фильтрами на основе диоксида титана, а также крайне низкую фотокаталитическую активность [17].

Необходимо подчеркнуть, что оксидные аэрогели, получаемые золь-гель методом, характеризуются высокими значениями удельной поверхности (порядка сотен $\text{м}^2/\text{г}$), удельной пористости (порядка нескольких $\text{см}^3/\text{г}$) и ультрамалым размером частиц (порядка нескольких нм) [18–21], что обеспечивает их высокую сорбционную емкость по отношению к компонентам косметических композиций, а также необходимые реологические свойства и потребительские характеристики косметической продукции [22]. Кроме того, аэрогели на основе диоксида титана, получаемые методом сушки в сверхкритическом диоксиде углерода, содержат аморфный диоксид титана [23], для которого характерна низкая фотокаталитическая активность [13].

К настоящему времени разработан ряд методов получения аэрогелей на основе диоксида титана, в том числе двухкомпонентных, большинство из которых основано на контролируемом гидролизе соответствующих алкоксидов в спиртовых растворах [24–30]. В то же время получение таким методом высокодисперсных и химически однородных неорганических материалов сопряжено с определенными трудностями, связанными с крайне высокой реакционной способностью, а также существенно различающейся скоростью гидролиза алкоксидов различных металлов [31]. Альтернативным подходом к получению индивидуальных и смешанных аэрогелей оксидов металлов служит так называемый эпоксидный метод, основанный на контролируемом гидролизе неорганических солей в водных растворах в присутствии органических эпоксидов [23, 32–39].

В настоящей работе разработан метод получения аэрогелей на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ с использованием эпоксид-индуцированного гелеобразования, а также анализ солнцезащитных характеристик и фотокаталитической активности полученных высокодисперсных материалов как перспективных УФ-фильтров для солнцезащитных косметических композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$. В качестве исходных реагентов использовали тетрахлорид титана TiCl_4 (х. ч., Химмед), нонагидрат нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., Химмед), диметилформамид (ДМФА, х. ч., Химмед), изопропанол (ч. д. а., Химмед). Химический состав $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ уточняли методом термогравиметрического анализа.

Методика синтеза аэрогеля с номинальным составом $(\text{TiO}_2)_{0,2}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}$ описана ниже. К 20 мл

ДМФА при постоянном перемешивании (400 об/мин) медленно добавляли 0.20 мл TiCl_4 . Через 5 мин к полученному раствору последовательно добавляли 1.00 мл дистиллированной воды и нонагидрат нитрата алюминия для получения смеси, в которой мольное отношение $\text{Ti} : \text{Al}$ составило 1 : 4. После 5 мин перемешивания к смеси добавили 7.00 мл 1,2-пропиленоксида ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Мольное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O} : \text{M}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}$) составило около 7 : 10 : 1. Через 10 мин после добавления 1,2-пропиленоксида наблюдали гелирование реакционной смеси. Гель остаривали в маточном растворе при комнатной температуре в течение 24 ч, затем трижды промывали изопропанолом, замену растворителя проводили раз в сутки.

Сверхкритическую сушку гелей проводили в диоксиде углерода с использованием установки, состоящей из насоса высокого давления для CO_2 Supercritical 24 (SSI, США), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Goregulator, Waters, США). Гель промывали жидким CO_2 в течение 2 ч при температуре 20°C и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50°C и продолжали промывку при том же давлении в течение 2–2.5 ч. Затем постепенно (в течение 30–40 мин) снижали давление в нагретом автоклаве до атмосферного, после чего автоклав охлаждали и вскрывали.

Описанную методику использовали для получения аэрогелей $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5$ и 1.0). В ходе всех синтезов суммарное мольное содержание металлов (титана и/или алюминия) в реакционной смеси было одинаковым. Далее образцы аэрогелей обозначены АТх, где x отвечает номинальному мольному процентному содержанию титана (0, 10, 20, 50, 100).

Полученные аэрогели отжигали на воздухе в муфельной печи СНОЛ при температуре 600°C в течение 2 ч, скорость нагрева до температуры изотермической выдержки составляла 3 град/мин. После отжига образцы остужали с печью.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Miniflex600 (CuK_α -излучение, геометрия Брегга–Брентано) в диапазоне углов 10° – 70° с шагом 0.02° и выдержкой 0.3 с/шаг.

Термический анализ образцов проводили с помощью ТГА/ДСК/ДТА-анализатора TA Instruments SDT Q-600 в режиме нагрева до 1000°C (10 град/мин) в токе воздуха (250 мл/мин).

Анализ текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Quantachrome Nova 1200e. Перед измерениями образцы дегазировали (при 120°C для исходных аэрогелей и при 200°C для аэрогелей после их термической обработки) в

вакууме в течение 15–17 ч. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) определяли с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота 0.07–0.25. Применимость модели БЭТ оценивали по критериям Рукерола [40]. Удельный объем пор определяли при парциальном давлении азота 0.995. Расчет распределения пор по размерам проводили анализом десорбционных ветвей полных изотерм адсорбции–десорбции в диапазоне парциальных давлений азота 0.01–0.99 с использованием модели Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ).

Анализ методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР) проводили на установке Xeuss 3.0 SAXS/WAXS (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия) с использованием микрофокусного генератора рентгеновского излучения GeniX^{3D} (CuK_α -излучение) в режиме 30 Вт/30 мкм и подвижного детектора Eiger2 R 1M. Использование двух расстояний образец–детектор (400 и 4500 мм) позволило измерить интенсивность рассеяния рентгеновского излучения $I(q)$ в диапазоне переданных импульсов $3 \times 10^{-3} < q < 0.65 \text{ \AA}^{-1}$. Измерения проводили в вакууме при комнатной температуре.

Анализ методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили с использованием электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40, оснащенного энергодисперсионным детектором Oxford Instruments X-MAX (80 мм²) при ускоряющем напряжении 1 кВ (получение изображений в отраженных и обратно-рассеянных электронах) или 20 кВ (проведение рентгено-спектрального микроанализа, РСМА).

ИК-спектры образцов в смеси с KBr регистрировали с помощью спектрометров Shimadzu IRAffinity-1 и ФСМ-2202 с использованием приставки диффузного отражения.

Спектры диффузного отражения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне регистрировали с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000, снабженного интегрирующей сферой Micropack ISP-50-8-R-GT диаметром 50 мм. В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу НРХ-2000 мощностью 50 Вт, в качестве эталона белого использовали стандартный образец сульфата бария (Ocean Optics).

Анализ фотокаталитической активности и фотопротекторных свойств. Для оценки фотокаталитической активности применяли модельную реакцию фоторазложения красителя кристаллического фиолетового. Навеску (1.5 мг) анализируемого порошка смешивали с 2 мл дистиллированной воды, смесь гомогенизировали с использованием ультразвуковой бани в течение 1 мин, после чего дополнительно перемешивали в течение 15 мин на магнитной мешалке (200 об/мин). Полученную суспензию помещали в кювету из полиметилметакрилата с

Таблица 1. Химический состав, продолжительность гелирования и объемная усадка гелей, полученных из реакционных смесей с различным мольным соотношением алюминия и титана

Образец	Номинальное мольное отношение Ti : Al	Мольное отношение Ti : Al по данным РСМА	$\tau_{\text{гел}}$, мин	Объемная усадка гелей при остаривании, %
AT0	0 : 1	—	1500	12
AT10	0.11 : 1	0.16 : 1	900	15
AT20	0.25 : 1	0.28 : 1	300	16
AT50	1.00 : 1	1.87 : 1	15	20
AT100	1 : 0	—	0.1	25

длиной оптического пути 10 мм, которую устанавливали в ячейку спектрометра Ocean Optics QE65000. В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу НРХ-2000. После регистрации спектра суспензии к ней добавляли 40 мкл водного раствора кристаллического фиолетового с концентрацией 400 мг/л. Для установления адсорбционного равновесия смесь выдерживали в темноте в течение 45 мин, после чего включали источник излучения и регистрировали спектры поглощения каждую минуту.

Оценку значений солнцезащитных факторов SPF и UVAPF проводили согласно рекомендациям ГОСТ ISO 24443-2016. Перед проведением анализа навеску анализируемого материала смешивали с раствором додецилсульфата натрия в смеси воды и глицерина. Анализ методом спектроскопии диффузного отражения образцов, нанесенных на подложку из медицинского скотча 3М, проводили в диапазоне 290–400 нм с помощью спектрометра Perkin Elmer Lambda 950, снабженного интегрирующей сферой Micropack диаметром 150 мм. Для корректного определения значений UVAPF образцы подвергали облучению в камере ATLAS Suntest CPS+, имитирующей солнечное излучение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе предварительных экспериментов были осуществлены попытки получения гелей диоксида титана гидролизом тетрахлорида титана в присутствии 1,2-пропиленоксида с использованием в качестве растворителя алифатического спирта (метанола или изопропанола) [23]. При добавлении 1,2-пропиленоксида к реакционным смесям, полученным смешением TiCl_4 , спирта и воды (мольное соотношение реагентов составляло 1 : 60 : 6), раствор нагревался и закипал, при этом происходило мгновенное образование осадка гидратированного диоксида титана. Такой результат связан, во-первых, с низкими температурами кипения метанола и изопропанола (65 и 83°C), во-вторых, с крайне высокой склонностью тетрахлорида титана к гидролизу в присутствии растворителей с низким донорным числом ($D_N = 19$ и 20 для метанола и изопропанола, соответственно) [41–43].

Образование осадка диоксида титана делало получение аэрогелей невозможным в рамках данного метода.

В связи с этим в дальнейших экспериментах с целью замедления скорости гидролиза соединений титана в качестве растворителя на стадии гелирования был использован N,N-диметилформамид (ДМФА) ($D_N = 27$ [41], $t_{\text{кип}} = 153^\circ\text{C}$ [41]), который при взаимодействии с тетрахлоридом титана образует устойчивые комплексы, имеющие характерную желтую окраску [44, 45]. Катионы алюминия также склонны к образованию координационных соединений с ДМФА [46, 47]. Проведение синтеза в ДМФА позволило получить монолитные гели из реакционных смесей с различными мольными соотношениями титана и алюминия. В табл. 1 приведены оценки продолжительности гелирования реакционных смесей, которое фиксировали по остановке вращения якоря магнитной мешалки.

Выраженная зависимость продолжительности гелирования от состава реакционной смеси, очевидно, связана с различной скоростью гидролиза координационных соединений алюминия и титана с ДМФА. К сожалению, в литературе отсутствуют соответствующие количественные оценки, однако косвенно различную скорость гидролиза таких комплексов подтверждают значения произведений растворимости оксидных соединений титана и алюминия, $p\text{PR}(\text{TiO}(\text{OH})_2) = 3.56$ [48] и $p\text{PR}(\text{Al}(\text{OH})_3) = -7.55$ [49]. Кроме того, скорость раскрытия эпоксидного цикла и скорость гидролиза зависят от концентрации хлорид-ионов [35, 50], которая определяется содержанием тетрахлорида титана в реакционной смеси.

В ходе остаривания гелей наблюдалась их усадка (табл. 1), при этом увеличение номинального содержания титана в реакционных смесях приводило к получению гелей, более подверженных усадке. Данное явление, вероятно, связано с более эффективным протеканием процессов оксоляции в гидроксо соединениях титана по сравнению с аналогичными соединениями алюминия.

В результате сверхкритической сушки в диоксиде углерода были получены непрозрачные хрупкие

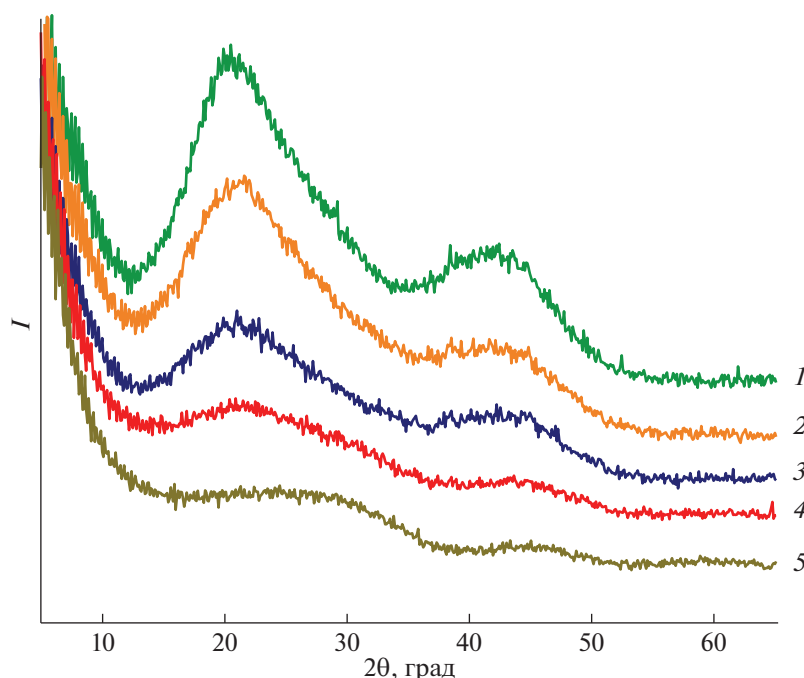


Рис. 1. Дифрактограммы неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$: AT0 (1), AT10 (2), AT20 (3), AT50 (4), AT100 (5).

аэрогели белого цвета. Согласно данным РФА, все полученные аэрогели являлись рентгеноаморфными (рис. 1).

Положение широких гало, присутствующих на дифрактограммах образцов, существенно зависит от номинального состава аэрогелей. Положение гало на дифрактограмме аэрогеля, не содержащего титана, свидетельствует о наличии в нем структурного мотива, характерного для гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит) [51]. Напротив, положение гало на дифрактограмме аэрогеля TiO_2 указывает на близость его локального строения к структуре анатаза, что характерно для аморфных материалов на основе TiO_2 , получаемых золь-гель методом [23].

На рис. 2 приведены результаты анализа аэрогелей методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Полные изотермы адсорбции-десорбции азота относятся к типу IIb по классификации IUPAC [52], характерному для мезопористых материалов с открытой пористой структурой. Отметим, что величины парциального давления азота, при которых наблюдается смыкание адсорбционных и десорбционных ветвей гистерезиса, превышают 0.5, что указывает на присутствие в образцах мезопор достаточно большого размера. Математическая обработка адсорбционных данных в рамках модели БДХ позволила построить для полученных аэрогелей распределения пор по размерам (рис. 2б). Из рис. 2б следует, что для всех образцов указанные распределения являются бимодальными, на них присутствуют

максимумы в области малых размеров, указывающие на наличие микропор, а также широкие максимумы при 10–30 нм, относящиеся к мезопорам. Отметим, что увеличение номинального содержания титана в аэрогелях приводит к увеличению в их структуре доли микропор. Данный результат, вероятно, обусловлен существенно меньшей продолжительностью гелирования реакционных смесей с высоким содержанием тетрахлорида титана (табл. 1), что приводит к образованию сетки геля, состоящей из меньших по размеру частиц и разделяющих их пор. Указанный вывод подтверждается результатами определения удельной поверхности аэрогелей (табл. 2) – с увеличением номинального содержания титана наблюдается примерно трехкратное увеличение удельной поверхности аэрогелей (от ~140 до ~400 $\text{м}^2/\text{г}$). Аналогичный эффект увеличения удельной поверхности аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ при увеличении номинального содержания титана в реакционной смеси наблюдали ранее для материалов, полученных согелированием хлорида алюминия и тетра-втор-бутоксид титана [53].

Анализ характера изменения распределений пор по размерам в зависимости от химического состава пористых материалов (рис. 2б) показывает, что увеличение содержания диоксида титана в аэрогелях приводит к увеличению удельного объема микропор (табл. 2), о чем можно судить по t -кривым. В свою очередь, распределение мезопор по размерам (рис. 2) и удельный объем мезопор практически не зависят от химического состава матери-

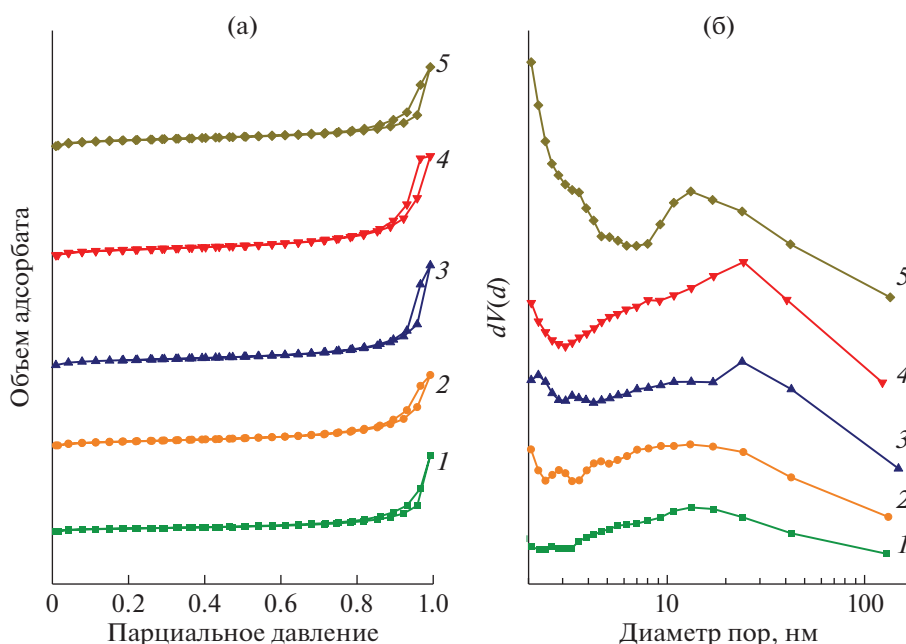


Рис. 2. Полные изотермы адсорбции–десорбции азота для неотожженных аэрогелей (а), распределения пор по размерам $dV(d)$, полученные в рамках модели БДХ для неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ (б): АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4), АТ100 (5).

алов. Результаты РЭМ в целом соответствуют данным низкотемпературной адсорбции азота и указывают на мезопористую структуру полученных материалов.

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости сечения малоуглового рассеяния рентгеновского излучения образцами аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. Характер рассеяния образцами аэрогелей не зависит от номинального соотношения металлов. В области малых переданных импульсов ($q < 0.25 \text{ \AA}^{-1}$) рассеяние типично для пористых систем, состоящих из случайно ориентированных несферических неоднородностей. Характер рассеяния в области больших переданных импульсов ($q > 0.25 \text{ \AA}^{-1}$) указывает на наличие в материалах сферических неоднородностей (индивидуальных частиц или пор) ультрамалого размера ($\sim 1 \text{ нм}$). Анализ всей совокупности данных

малоуглового рассеяния рентгеновского излучения позволяет сделать вывод, что их обработка может быть корректно проведена в рамках обобщенной эмпирической модели Гинье [54]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \begin{cases} \frac{G_2}{q^{s_2}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g2}^2}{3 - s_2}\right), & q < q_{c2}, \\ \frac{G_1}{q^{s_1}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g1}^2}{3 - s_1}\right), & q_{c2} < q < q_{c1}, \\ \frac{B}{q^n} + G_0 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g0}^2}{3}\right), & q > q_{c1}, \end{cases} \quad (1)$$

где $(3 - s_1)$ и $(3 - s_2)$ – размерные факторы ($s_1 > s_2$); $R_{g1} = T/(12)^{1/2}$ и $R_{g2} = (W^2/12 + T^2/12)^{1/2}$ – радиусы гирации несферических рассеивающих неоднородностей ($R_{g1} < R_{g2}$); G_2 и G_1 – коэффициенты Гинье [54]; B – коэффициент, зависящий от локаль-

Таблица 2. Текстуальные характеристики (удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$; удельный объем пор $V_{\text{уд}}$; средний диаметр пор d_p ; объем микропор $V_{\text{микро}}$; доля микропор) неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{уд}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_p, \text{ нм}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Доля микропор, об. %
АТ0	140	1.2	13	0.11	9
АТ10	240	1.14	13	0.28	25
АТ20	330	1.57	24	0.4	26
АТ50	380	1.6	24	0.46	29
АТ100	400	1.27	13	0.5	39

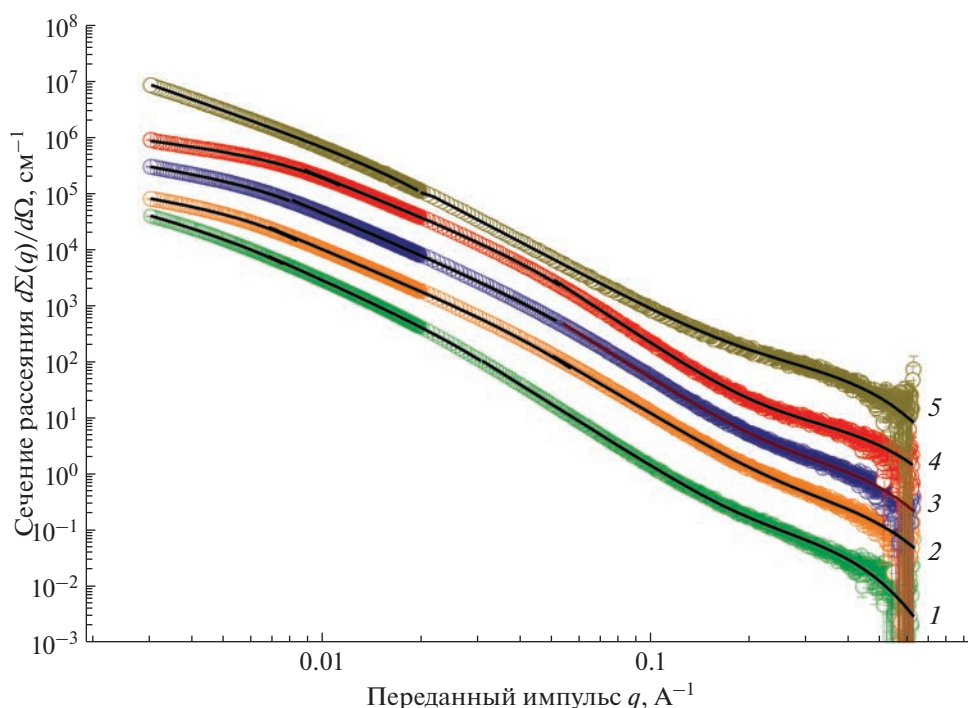


Рис. 3. Зависимости сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР от переданного импульса q для неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$: АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4) и АТ100 (5). Для наглядности кривые 2, 3, 4 и 5 умножены на 20, 100, 500 и 2500 соответственно. Черные сплошные линии – результат описания данных по модели (1).

ной структуры рассеивающих неоднородностей [55]; T и W – толщина и ширина несферических неоднородностей.

В табл. 3 и на рис. 3 приведены результаты обработки данных МУРР по методу наименьших квадратов в рамках модели (1). Из приведенных в табл. 3 данных следует, что структура аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ включает в себя ультрамалые неоднородности размером 1–1.5 нм, а также пластинчатые структуры с характерной толщиной (T) 3–13 нм и шириной (W) от 40 нм. Природа указанных квазидвумерных структур не может быть установлена на основании имеющихся данных. В то же время известно, что структура гидроксидов алюминия является слоистой [18, 56]. Помимо этого, в выбранных синтетических условиях можно ожидать и формирования квазидвумерных структур

на основе титаноксидных соединений. Согласно литературным данным, тетрахлорид титана образует шестикоординированный комплекс с ДМФА [44, 45], в котором атомы хлора занимают экваториальные позиции, а молекулы ДМФА – аксиальные. При гидролизе комплексов с такой структурой и последующей конденсации продуктов гидролиза можно ожидать формирования двумерных структур, при этом молекулы ДМФА могут препятствовать их агрегации и образованию связей Ti--O--Ti между слоями. Формирование квазидвумерных структур в гелях, полученных из растворов тетрахлорида титана в ДМФА, наблюдали ранее [45].

Данные, приведенные в табл. 3, указывают, что поверхность аэрогелей характеризуется достаточно высокой фрактальной размерностью, $2.2 \leq D_s \leq 2.95$. Отметим, что материалы на основе

Таблица 3. Параметры мезоструктуры неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, полученные на основании анализа данных МУРР

Образец	s_2	$W, \text{\AA}$	s_1	$T, \text{\AA}$	D_s	$r_0 = (5/3)^{1/2} r_g, \text{\AA}$
АТ0	1.55 ± 0.02	431 ± 20	2.50 ± 0.01	55 ± 3	2.37 ± 0.01	6.9 ± 0.6
АТ10	0.81 ± 0.01	613 ± 31	2.41 ± 0.01	39 ± 2	2.59 ± 0.01	5.4 ± 0.4
АТ20	0.83 ± 0.01	526 ± 26	2.47 ± 0.01	29 ± 1.5	2.40 ± 0.01	5.5 ± 0.4
АТ50	0.63 ± 0.01	484 ± 24	2.31 ± 0.01	42 ± 2	2.20 ± 0.01	5.1 ± 0.4
АТ100	—	> 1150	2.03 ± 0.01	128 ± 6	2.95 ± 0.01	6.5 ± 0.5

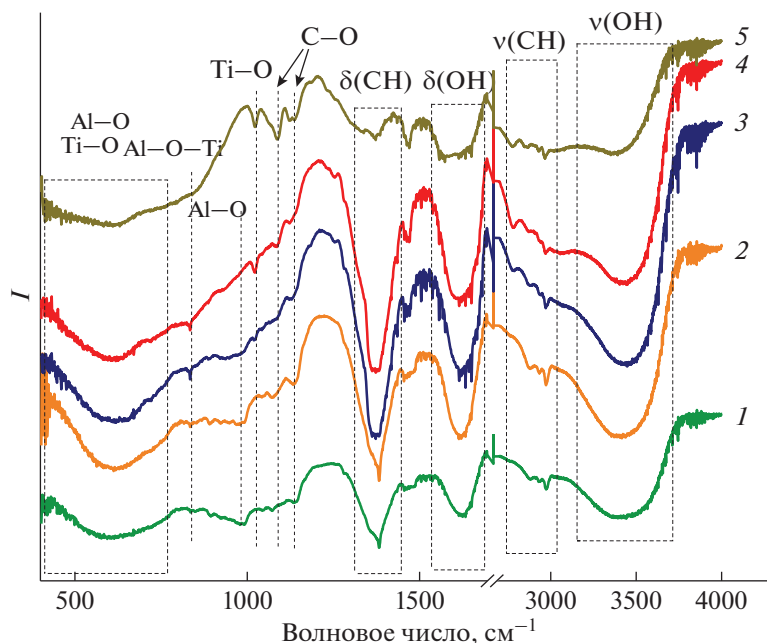


Рис. 4. ИК-спектры неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$: AT0 (1), AT10 (2), AT20 (3), AT50 (4), AT100 (5).

металлооксидных аэрогелей, получаемые золь-гель методом, зачастую обладают высокоразвитой поверхностью с выраженными фрактальными свойствами. Ранее были синтезированы аэрогели на основе индивидуальных оксидов алюминия и титана, характеризующиеся величинами D_s , близкими к полученным в настоящей работе (для Al_2O_3 – 2.6–2.9 [57], для TiO_2 – 2.8 [58]).

Анализ химического состава аэрогелей был проведен с использованием ИК-спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и термogravиметрии. На рис. 4 приведены ИК-спектры поглощения индивидуальных и двухкомпонентных аэрогелей на основе оксидов алюминия и титана. Отметим, что в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения, характерные для ДМФА, что подтверждает полноту удаления растворителя, использовавшегося на стадии гелирования. Согласно полученным данным, все аэрогели содержат значительное количество адсорбированной воды, а также молекул изопропанола, который использовался в ходе промывки лиогелей. Это проявляется в наличии в спектрах всех исходных аэрогелей полос валентных и деформационных колебаний молекул воды и гидроксильных групп при 3200–3700 и 1550–1650 см^{-1} , а также полос валентных и деформационных колебаний связей C–H при 2850–2950 и 1440–1460 см^{-1} и связи C–O при 1070, 1120 см^{-1} [59]. Полоса поглощения при 1370–1380 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями связей C–H [44, 59, 60]. В спектрах аэрогелей с высоким содержанием алюминия присутствует полоса поглощения при

938 см^{-1} , характерная для связи Al–OH [61]. В спектрах образцов с высоким содержанием титана присутствуют слабые полосы поглощения при 1040 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям связей Ti–O–Ti [62]. В области 500–800 см^{-1} в спектрах всех аэрогелей присутствуют широкие полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей Ti–O и Al–O [62]. В ИК-спектрах двухкомпонентных аэрогелей также присутствуют характеристические полосы поглощения при 840 см^{-1} , отвечающие колебаниям связей Al–O–Ti [62], интенсивность которых закономерно увеличивается с увеличением содержания титана.

Анализ аэрогелей методом РСМА позволил оценить относительное содержание в них алюминия и титана (табл. 1). Согласно полученным данным, во всех двухкомпонентных аэрогелях экспериментально определенное содержание титана несколько выше номинального. Такое несоответствие, вероятно, связано с различной растворимостью гидроксосоединений титана и алюминия в смесях диметилформамид–вода, использованных на стадии гелирования. Известно, что в водных средах растворимость гидроксидов алюминия и титана различается на несколько порядков [48, 49].

Согласно данным термического анализа, при нагреве аэрогелей до 500°C потеря массы составляет 30–60 мас. %. Очевидно, это связано с удалением физически и химически связанной воды и примесей органических соединений [24, 25], при более высоких температурах потеря массы составляет >2%. По данным дифференциального терми-

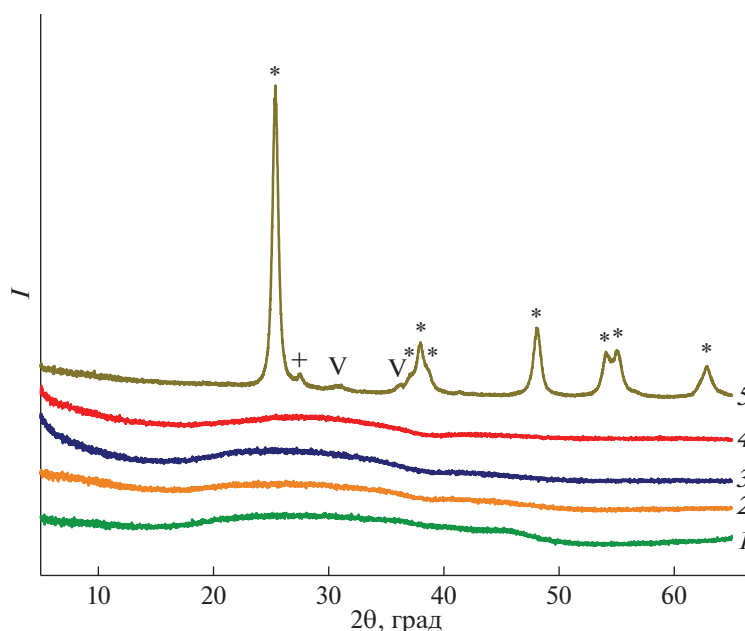


Рис. 5. Дифрактограммы аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, отожженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4), АТ100 (5). Обозначения: * – анатаз, + – рутил, ✓ – брукит.

ческого анализа аэрогеля диоксида титана, экзотермический эффект, отвечающий кристаллизации диоксида титана, наблюдается при $\sim 495^\circ\text{C}$. Аналогичный эффект для двухкомпонентных аэрогелей смещен в область более высоких температур и для образца АТ100 наблюдается при $\sim 650^\circ\text{C}$. Наблюдаемая зависимость температуры кристаллизации TiO_2 от его содержания в аэрогелях $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ связана, по-видимому, с высокой однородностью химического состава полученных материалов и высоким содержанием связей Al--O--Ti . Отметим, что аналогичный эффект ингибирования кристаллизации диоксида титана наблюдали ранее при термическом отжиге двухкомпонентных материалов $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ [29, 63].

Таким образом, отжиг двухкомпонентных аэрогелей при температуре 600°C позволяет полностью удалить из их состава воду и органические соединения, при этом при данной температуре не происходит кристаллизации диоксида титана. С точки зрения практического использования материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ в солнцезащитных композициях отсутствие в их составе кристаллического диоксида титана является предпочтительным, поскольку обеспечивает низкую фотокаталитическую активность [8, 64]. В связи с этим все полученные аэрогели были подвергнуты отжигу на воздухе при 600°C в течение 2 ч.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 5) подтверждают высказанное выше предположение и показывают, что продукты отжига всех двухкомпонентных аэрогелей являются рентгеноаморфными.

Напротив, в результате отжига аэрогеля на основе индивидуального TiO_2 был получен многофазный образец, содержащий помимо кристаллического анатаза (ICDD PDF2 21-1272) рутил (ICDD PDF2 21-1276) и брукит (ICDD PDF2 29-1360), с наиболее интенсивными пиками при 25.3° , 27.5° и 30.8° соответственно [65].

Формирование кристаллического анатаза, метастабильной модификации TiO_2 , при отжиге аморфного гидратированного диоксида титана обычно связывают с реализацией топотактического механизма кристаллизации гидроксосоединений титана, имеющих ближний порядок, характерный для анатаза, а также с размерным фактором [66–68]. Брукит, еще одна метастабильная модификация TiO_2 , как правило, образуется в качестве примеси к анатазу при медленном гидролизе TiCl_4 с последующей термической обработкой [65, 69].

Согласно данным РЭМ (рис. 6), термическая обработка аэрогелей лишь незначительно сказывается на их микроструктуре, и укрупнение частиц практически не наблюдается.

Результаты анализа отожженных аэрогелей методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 4) подтверждают, что обработка при 600°C практически не повлияла на микроструктуру материалов (их удельную поверхность и удельный объем пор). Все продукты отжига двухкомпонентных аэрогелей характеризуются величинами удельной поверхности $100\text{--}220\text{ м}^2/\text{г}$ и удельного объема пор $1.2\text{--}1.7\text{ см}^3/\text{г}$, что незначительно уступает ана-

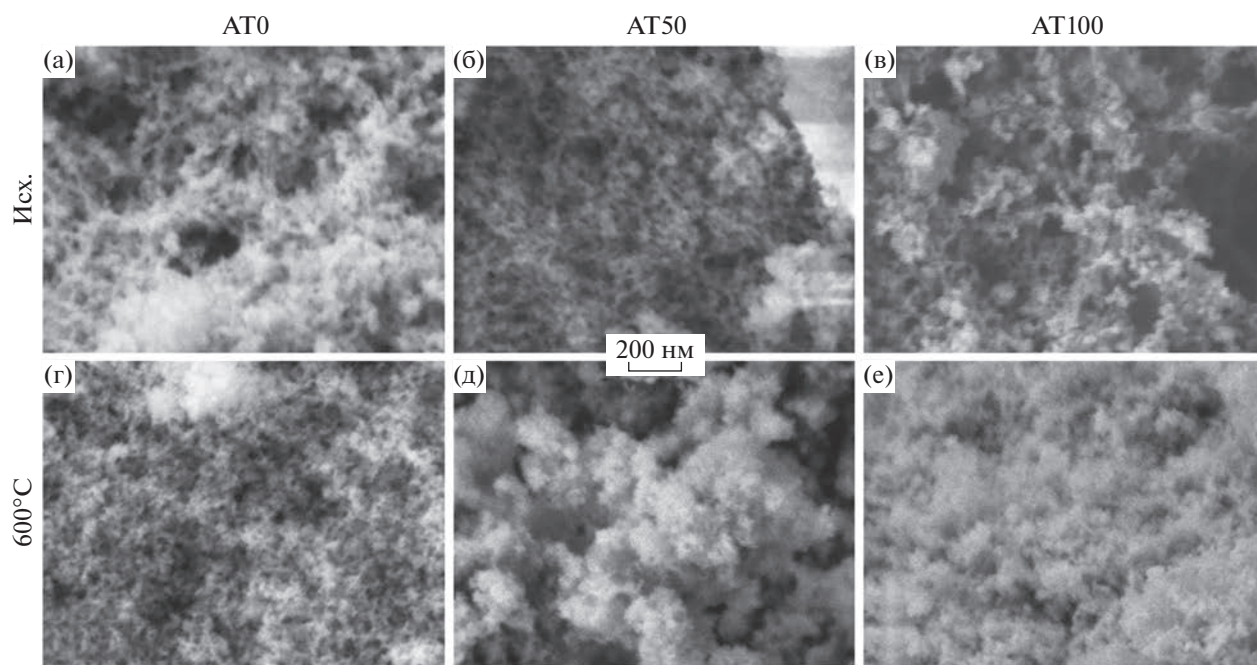


Рис. 6. Микрофотографии (в режиме детектирования вторичных электронов) образцов неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$: AT0 (а), AT50 (б), AT100 (в); отоженных при 600°C аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$: AT0 (г), AT50 (д), AT100 (е).

логичным характеристикам исходных аэрогелей ($140\text{--}380\text{ м}^2/\text{г}$ и $1.2\text{--}1.6\text{ см}^3/\text{г}$ соответственно).

Более существенные различия в структуре исходных и отоженных аэрогелей наблюдаются при анализе полных изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (рис. 7а). Анализ данных, приведенных на рис. 7, указывает, что изотермы для отоженных образцов аэрогелей также относятся к типу II и характеризуются капиллярно-конденсационным гистерезисом, характерным для мезопористых материалов.

Анализ изотерм в рамках модели БДХ (рис. 7б, табл. 4) показывает, что полученные в результате отжига материалы, в отличие от исходных аэрогелей, практически не содержат микропор, при этом основной вклад в их пористость вносят мезопоры размером $5\text{--}50\text{ нм}$. Анализ t -кривых показывает, что образцы с содержанием титана более 10 мол. % не содержат микропор, а удельный объем

микропор в AT0 и AT10 практически не изменился после отжига. Отсутствие микропор (табл. 4), вероятно, связано с разложением гидроксосоединений алюминия и титана в ходе отжига и образованием на поверхности частиц достаточно плотного слоя.

Совокупность данных, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота, показывает, что в результате отжига аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ были получены высокопористые материалы, при этом увеличение содержания титана в оксидных аэрогелях приводит к увеличению удельной поверхности, а также удельного объема мезопор (рис. 7, табл. 4). Отметим, что текстурные характеристики продуктов отжига аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, полученных в настоящей работе с использованием эпоксидного метода, сопоставимы с характеристиками аналогичных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, полученных исходя из алкоксида титана и отоженных в аналогичных условиях [53].

Таблица 4. Текстуальные характеристики (удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$; удельный объем пор $V_{\text{уд}}$; средний диаметр пор d_p ; объем микропор $V_{\text{микро}}$; доля микропор) аэрогелей, отоженных при 600°C

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{уд}}, \text{см}^3/\text{г}$	$d_p, \text{нм}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	Доля микропор, об. %
AT0 600	108 ± 2	1.18	23.4	0.11	9
AT10 600	193 ± 3	1.73	23.9	0.24	14
AT20 600	210 ± 4	2.69	24	0	0
AT50 600	217 ± 4	1.3	17	0	0
AT100 600	258 ± 5	1.44	24.2	0	0

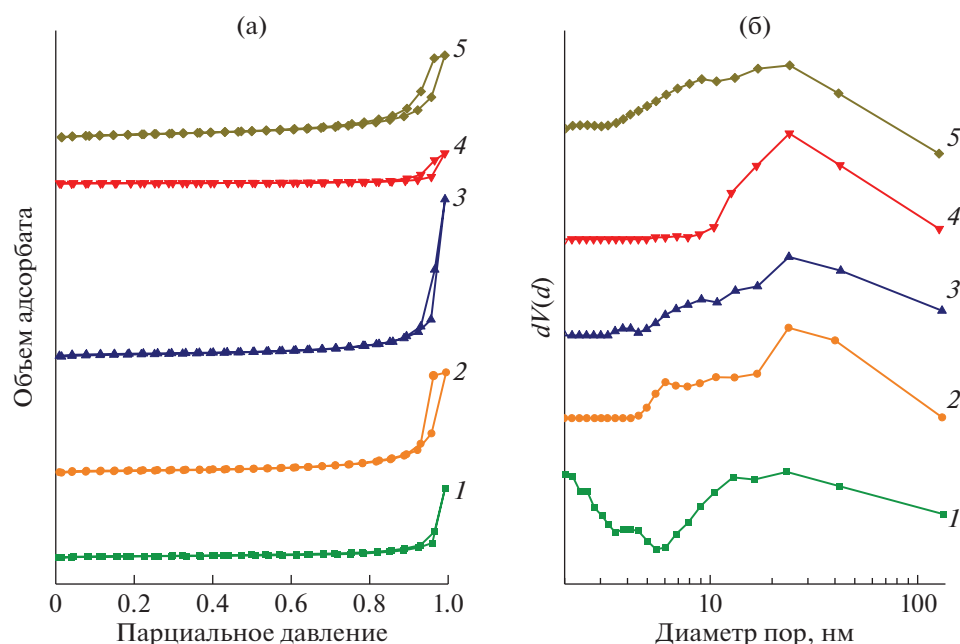


Рис. 7. (а) Полные изотермы адсорбции–десорбции азота для аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, отожженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4) и АТ100 (5); (б) распределения пор по размерам $dV(d)$, полученные в рамках модели БДХ для аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, отожженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4) и АТ100 (5).

Структурные особенности материалов, полученных в результате термического отжига двухкомпонентных аэрогелей, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота, подтверждаются данными малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. На рис. 8 представлены зависимости сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР образцами, полученными в результате отжига аэрогелей при 600°C . Анализ полученных экспериментальных данных в области переданных импульсов $q > 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ позволяет заключить, что для этих аэрогелей характерно практически полное отсутствие неоднородностей с размером 1–1.5 нм.

Анализ зависимостей сечения рассеяния для отожженных аэрогелей от переданного импульса также проводили с использованием обобщенной модели Гинье [70]

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \begin{cases} \frac{G_2}{q^{s_2}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g_2}^2}{3 - s_2}\right), & q < q_{c_2}, \\ \frac{G_1}{q^{s_1}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g_1}^2}{3 - s_1}\right), & q_{c_2} < q < q_{c_1}, \\ \frac{B}{q^n} + I_{\text{inc}}, & q > q_{c_1}, \end{cases} \quad (2)$$

где I_{inc} — независимая от q константа, обусловленная некогерентным рассеянием.

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рис. 8 и в табл. 5.

Из данных, приведенных в табл. 5, следует, что структура отожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ включает в себя квазидвумерные неоднородности с характерной толщиной (T) 3–6 нм и шириной (W)

Таблица 5. Параметры мезоструктуры отожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, полученные из анализа данных МУРР

Образец	s_2	$W, \text{ \AA}$	s_1	$T, \text{ \AA}$	m	$D_S = 6 - n$	$2\beta = n - 4$
АТ0 600	0.78 ± 0.01	609 ± 30	2.41 ± 0.01	62 ± 4	3.80 ± 0.01	2.20 ± 0.01	—
АТ10 600	0.54 ± 0.01	524 ± 27	2.17 ± 0.01	35 ± 2	4.43 ± 0.01	—	0.43 ± 0.01
АТ20 600	0.52 ± 0.01	476 ± 25	2.22 ± 0.01	30 ± 2	4.43 ± 0.01	—	0.43 ± 0.01
АТ50 600	0.52 ± 0.01	430 ± 23	2.00 ± 0.01	36 ± 3	4.58 ± 0.02	—	0.58 ± 0.02
АТ100 600	0.37 ± 0.01	404 ± 20	1.97 ± 0.01	33 ± 2	4.54 ± 0.02	—	0.54 ± 0.02

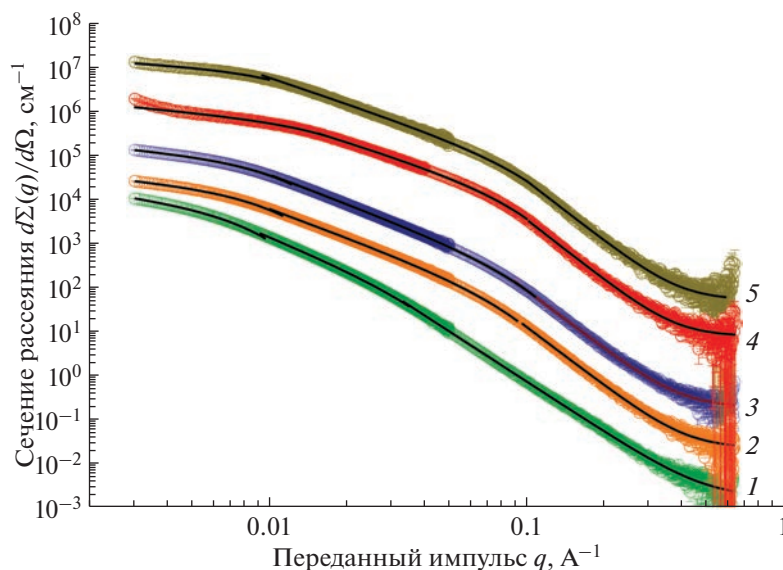


Рис. 8. Зависимости сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРР от переданного импульса q для аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, отожженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4) и АТ100 (5). Для наглядности кривые 2, 3, 4 и 5 умножены на 5, 50, 500 и 5000 соответственно. Сплошные линии — результат описания экспериментальных данных по модели (2).

40 нм, что достаточно близко к параметрам аналогичных неоднородностей в исходных аэрогелях. Важной особенностью структуры продуктов отжига двухкомпонентных аэрогелей является то, что граница раздела фаз для неоднородностей наименьшего размера является диффузной [71], а не обладает фрактальными свойствами. Отметим, что единственным продуктом отжига, демонстрирующим фрактальную организацию структуры, является индивидуальный Al_2O_3 (образец АТ0 600), однако величина D_s для него значительно меньше, чем для исходного аэрогеля (образец АТ0). Наблюдаемое из анализа данных МУРР исчезновение фрактальных свойств поверхности структурных неоднородностей аэрогелей коррелирует с изменениями пористой структуры аэрогелей в результате их термического отжига, а именно существенным уменьшением доли микропор.

В результате отжига произошло не только изменение структуры аэрогелей, но и изменение их химического состава. В частности, в ИК-спектрах отожженных аэрогелей отсутствуют полосы колебаний связей Ti--OH , C--O и C--H , а интенсивность полос поглощения сорбированной воды существенно снижена. В области $400\text{--}900\text{ см}^{-1}$ регистрируются широкие полосы, которые могут быть отнесены к колебаниям связей Ti--O--Ti , Al--O--Al или Al--O--Ti , однако достоверно идентифицировать их не представляется возможным. В ИК-спектрах соответствующих материалов (рис. 9) присутствуют полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям остаточных связей O--H ($3200\text{--}3600$ и $1560, 1660\text{ см}^{-1}$, соответственно) [72]. Интересно присутствие во

всех спектрах слабоинтенсивной полосы поглощения при 1380 см^{-1} , которая, вероятно, относится к колебаниям связей M=O ($\text{M} = \text{Al, Ti}$), характерных для материалов с сильными кислотными центрами Льюиса [73, 74].

В целом сопоставление ИК-спектров, приведенных на рис. 9, с ИК-спектрами исходных аэрогелей позволяет заключить, что термическая обработка в выбранных условиях позволяет полностью удалить органические фрагменты и гидроксильные группы из структуры аэрогелей.

Ключевыми характеристиками материалов для использования в составе солнцезащитных средств являются их фотофизические свойства и фотокалитическая активность. На рис. 10 приведены спектры диффузного отражения исходных аэрогелей на основе оксидов алюминия и титана, а также продуктов их отжига при 600°C .

Анализ полученных данных позволяет заключить, что, во-первых, как для исходных аэрогелей, так и для продуктов их отжига с увеличением содержания титана наблюдается смещение максимума полосы поглощения в более длинноволновой диапазон, характерный для индивидуального TiO_2 [75]. Аналогичная зависимость положения края поглощения наблюдалась авторами работы [76]. Во-вторых, отжиг аэрогелей также способствует смещению края полосы поглощения в длинноволновую область, что связано, скорее всего, с повышением локальной плотности материала вследствие удаления воды и органических фрагментов [77]. Результаты расчета ширины запрещенной зоны с помощью функции Ку-

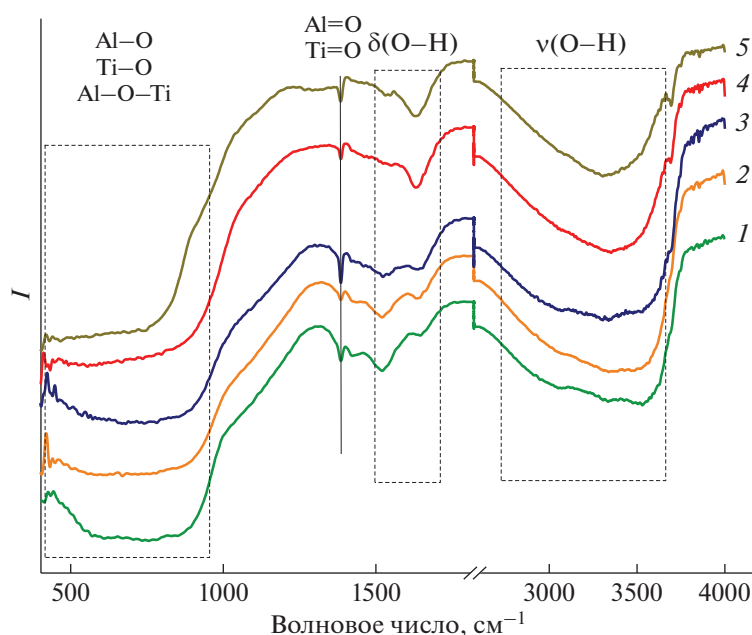


Рис. 9. ИК-спектры аэрогелей Al_2O_3 – TiO_2 , отожженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4) и АТ100 (5).

белки—Мунка в предположении о непрямозонном типе перехода, характерном для анатаза и рутила [75], приведены в табл. 6.

На рис. 11 приведены кинетические кривые фоторазложения красителя кристаллического фиолетового в присутствии индивидуальных и двухкомпонентных аэрогелей Al_2O_3 – TiO_2 , а также продуктов их отжига при 600°C . Из приведенных данных следует, что все двухкомпонентные аэрогели, а также аэрогели на основе индивидуального Al_2O_3 характеризуются пренебрежимо малой фотокаталитической активностью, и соответствующие значения констант скорости нулевого порядка обесцвечивания красителя составляют $k_0 = 1.3\text{--}2.6 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Степень разложения красителя, оцениваемая по степени его обесцвечивания, составляет не более 4% за 3 ч проведения измерений. Аналогичные результаты, демонстрирующие пренебрежимо малую фотокаталитическую активность рентгеноаморфных высокопористых материалов на основе SiO_2 – TiO_2 , были получены

ранее [17]. Среди проанализированных материалов заметную фотокаталитическую активность демонстрирует лишь образец, полученный термической обработкой аэрогеля на основе индивидуального диоксида титана ($k_0 = 0.002 \text{ мин}^{-1}$), что примерно в 3 раза меньше, чем для коммерческого фотокатализатора Evonik Aeroxide® TiO_2 P 25 ($k_0 = 0.006 \text{ мин}^{-1}$).

Отметим, что при анализе фоторазложения кристаллического фиолетового в присутствии индивидуального аморфного оксида алюминия была зарегистрирована крайне малая, но отличная от нуля фотокаталитическая активность данного материала ($k_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$). Данный результат является достаточно неожиданным, учитывая большую ширину запрещенной зоны оксидных и гидроксидных соединений алюминия (3.8–7.6 эВ) [78–80]. В то же время ранее отмечалось, что оксид алюминия может проявлять заметную фотокаталитическую активность, связанную с наличием на

Таблица 6. Ширина запрещенной зоны аэрогелей Al_2O_3 – TiO_2

Образец	Ширина запрещенной зоны, эВ	Образец	Ширина запрещенной зоны, эВ
АТ0	—	АТ0 600	—
АТ10	3.6	АТ10 600	3.2
АТ20	3.5	АТ20 600	3.2
АТ50	3.4	АТ50 600	3.1
АТ100	3.4	АТ100 600	3.0

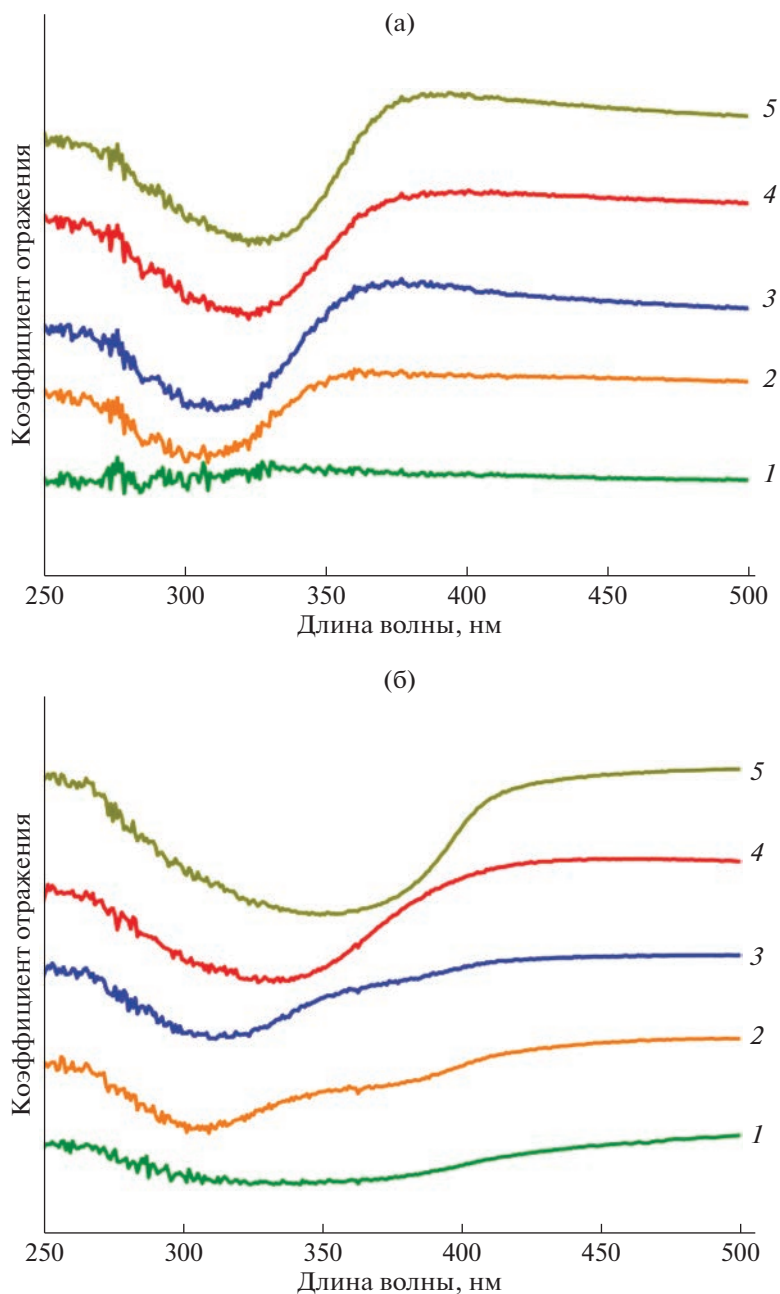


Рис. 10. Спектры диффузного отражения в УФ- и видимом диапазоне (а) неотожженных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ и (б) аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, отоженных при 600°C : АТ0 (1), АТ10 (2), АТ20 (3), АТ50 (4), АТ100 (5).

его поверхности гидроксильных групп, играющих роль каталитически активных центров [81].

Анализ кинетики разложения красителя кристаллического фиолетового позволяет сделать вывод о том, что она может быть описана в рамках модели нулевого порядка, что соответствует известным моделям протекания фотокаталитических реакций с участием диоксида титана (Ленгмюра—Хиншельвуда или Эли-Ридела) [82]. Это позволяет количественно сопоставить значения констант скорости фотоиндуцированного разло-

жения красителя в присутствии различных материалов (табл. 7).

Данные, приведенные в табл. 7, иллюстрируют отмеченную выше качественную закономерность — все рентгеноаморфные двухкомпонентные аэрогели на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ продемонстрировали крайне низкую фотокаталитическую активность, более чем в 50 раз уступающую аналогичной характеристике коммерческого фотокатализатора Evonik Aeroxide® TiO_2 P25. В то же время характерное для этих материалов поглощение УФ-излучения

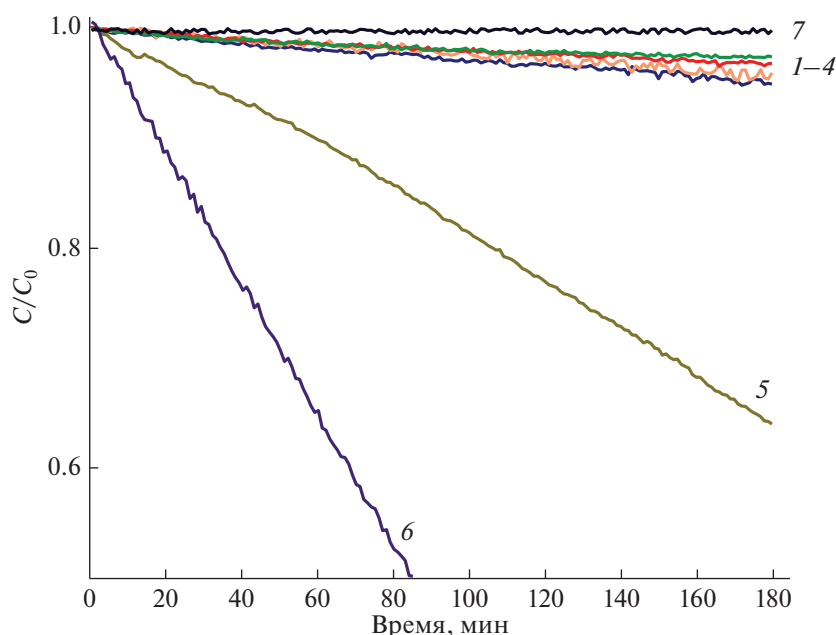


Рис. 11. Кинетические кривые фоторазложения красителя кристаллического фиолетового в присутствии аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, отожженных при 600°C : AT0 (1), AT10 (2), AT20 (3), AT50 (4), AT100 (5); Evonik Aeroxide P25 (6), контроль (холостой опыт без фотокатализатора) (7).

(рис. 10) подтверждает перспективность их использования в составе солнцезащитных композиций.

В табл. 7 приведены результаты определения величин солнцезащитных факторов (SPF) полученных материалов, выполненного согласно рекомендациям стандартного метода испытаний ISO 24443-2016.

Полученные оценки показывают, что аэрогели с относительно низким номинальным содержанием диоксида титана (до 20 мол. %) характеризуются величиной SPF не более 1.5, в то время как для аэрогелей с номинальным содержанием TiO_2 50 мол. % величина SPF составляет 2.1–2.6. Отметим, что полученные в настоящей работе матери-

алы превосходят по своим солнцезащитным характеристикам аналогичные материалы на основе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, для которых величина SPF находилась в диапазоне 0.7–2.5 [17]. С другой стороны, они уступают коммерческим косметическим пигментам Kronos® 2971 и Kronos® 1171, для которых величины SPF, измеренные в идентичных условиях, составили 4.3 и 5.5 [17]. В то же время фотокаталитическая активность Kronos® 1171 в единицах k_0 приблизительно в 150 раз выше [12], чем у аэрогеля с содержанием титана 50 мол. %, что позволяет предположить меньшую фотоцитотоксичность аэрогелей, коррелирующую с фотокаталитической активностью.

Таблица 7. Величины солнцезащитного фактора (SPF) для исходных и отожженных аэрогелей, а также их фотокаталитическая активность, представленная в виде констант скорости фоторазложения красителя кристаллического фиолетового

Исходные образцы		Образцы после отжига		
название	SPF	название	SPF	$k_0 \times 10^4, \text{мин}^{-1}$
AT0	1.1	AT0 600	1.1	2.6
AT10	1.3	AT10 600	1.4	2.4
AT20	1.5	AT20 600	1.4	1.7
AT50	2.1	AT50 600	2.6	1.3
AT100	1.5	AT100 600	2.6	20

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод получения двухкомпонентных аэрогелей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, основанный на гелировании смешанных растворов тетрахлорида титана и нитрата алюминия в диметилформамиде при добавлении пропиленоксида в качестве гидролизующего агента. Метод может быть использован для получения аэрогелей на основе индивидуальных оксидов алюминия и титана. Продолжительность гелирования реакционных смесей в существенной степени зависит от мольного соотношения титана и алюминия и составляет от $\sim 10^3$ (при гелировании растворов нитрата алюминия) до $\sim 10^{-1}$ мин (при гелировании растворов тетрахлорида титана). Полученные оксидные аэрогели характеризуются высокими значениями удельной поверхности ($140\text{--}400\text{ м}^2/\text{г}$) и удельной пористости ($1.1\text{--}1.6\text{ см}^3/\text{г}$), при этом доля микропор в общей пористости материалов достигает 40%. Термическая обработка двухкомпонентных аэрогелей при 600°C приводит к получению рентгеноаморфных материалов, характеризующихся удельной поверхностью $110\text{--}260\text{ м}^2/\text{г}$ и удельной пористостью $1.2\text{--}2.7\text{ см}^3/\text{г}$, при этом в их структуре практически отсутствуют микропоры. Аэрогели, отожженные при 600°C , характеризуются шириной запрещенной зоны $3.1\text{--}3.2\text{ эВ}$ и демонстрируют фотокаталитическую активность, в 150 раз меньшую по сравнению с коммерческим косметическим пигментом Kropos® 1171, используемым в составе солнцезащитных кремов. Низкая фотокаталитическая активность полученных высокопористых материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, несмотря на умеренные значения солнцезащитного фактора (SPF 2.1–2.6), делает их перспективными компонентами солнцезащитных косметических композиций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-13-00410) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jin S.-G., Padron F., Pfeifer G.P. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 37. P. 32936. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04424>
2. Guerra K.C., Zafar N., Crane J.S. Skin Cancer Prevention // StatPearls. 2023. Treasure Island: StatPearls Publishing, 2023. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30137812/>

3. Nohynek G.J., Schaefer H. // Regul. Toxicol. Pharmacol. 2001. V. 33. № 3. P. 285. <https://doi.org/10.1006/rtp.2001.1476>
4. Gonzalez H., Tarras-Wahlberg N., Strömdahl B. et al. // BMC Dermatol. 2007. V. 7. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1186/1471-5945-7-1>
5. Gabard B. Sunscreens // Cosmetics. Berlin: Springer, 1999. P. 116. https://doi.org/10.1007/978-3-642-59869-2_9
6. Bryden A.M., Moseley H., Ibbotson S.H. et al. // Br. J. Dermatol. 2006. V. 155. № 4. P. 737. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2133.2006.07458.x>
7. Victor F.C., Cohen D.E., Soter N.A. // J. Am. Acad. Dermatol. 2010. V. 62. № 4. P. 605. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2009.06.084>
8. Schneider S.L., Lim H.W. // Photodermatol. Photoimmunol. Photomed. 2019. V. 35. № 6. P. 442. <https://doi.org/10.1111/phpp.12439>
9. Serpone N., Dondi D., Albini A. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. № 3. P. 794. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.12.057>
10. Morsella M., D'Alessandro N., Lanterna A.E. et al. // ACS Omega. 2016. V. 1. № 3. P. 464. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00177>
11. Nakata K., Fujishima A. // J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev. 2012. V. 13. № 3. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
12. Horie M., Sugino S., Kato H. et al. // Toxicol. Mech. Methods. 2016. V. 26. № 4. P. 284. <https://doi.org/10.1080/15376516.2016.1175530>
13. Sun S., Song P., Cui J. et al. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. № 16. P. 4198. <https://doi.org/10.1039/C9CY01020C>
14. Jang E., Sridharan K., Park Y.M. et al. // Chem. A Eur. J. 2016. V. 22. № 34. P. 12022. <https://doi.org/10.1002/chem.201600815>
15. Becker L.C., Boyer I., Bergfeld W.F. et al. // Int. J. Toxicol. 2016. V. 35. № 3. P. 16S. <https://doi.org/10.1177/1091581816677948>
16. Cassin G., Diridollou S., Flament F. et al. // Int. J. Cosmet. Sci. 2018. V. 40. № 1. P. 58. <https://doi.org/10.1111/ics.12433>
17. Yorov K.E., Kolesnik I.V., Romanova I.P. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2021. V. 169. P. 105099. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105099>
18. Pierre A.C., Pajonk G.M. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 11. P. 4243. <https://doi.org/10.1021/cr0101306>
19. Hüsing N., Schubert U. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 1–2. P. 22. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980202\)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.0.CO;2-I)
20. Feinle A., Elsaesser M.S., Hüsing N. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 12. P. 3377. <https://doi.org/10.1039/C5CS00710K>
21. Yorov K.E., Baranchikov A.E., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 2. P. 89. <https://doi.org/10.1134/S1070328422020014>
22. Singh P., Nanda A. // Int. J. Cosmet. Sci. 2014. V. 36. № 3. P. 273. <https://doi.org/10.1111/ics.12124>

23. *Chen L., Zhu J., Liu Y.-M. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 255. № 1–2. P. 260.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.043>
24. *Moussaoui R., Elghniji K., ben Mosbah M. et al.* // J. Saudi Chem. Soc. 2017. V. 21. № 6. P. 751.
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2017.04.001>
25. *Donélien J., Fataraité-Urbonienė E., Danchova N. et al.* // Gels. 2022. V. 8. № 7. P. 422.
<https://doi.org/10.3390/gels8070422>
26. *Gaweł B., Gaweł K., Øye G.* // Materials. 2010. V. 3. № 4. P. 2815.
<https://doi.org/10.3390/ma3042815>
27. *Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al.* // Mater. Lett. 2017. V. 215. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.031>
28. *Yorov K.E., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 2. P. 163.
<https://doi.org/10.1134/S0020168516020035>
29. *Yorov K.E., Sipyagina N.A., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 11. P. 1339.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616110048>
30. *Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Yorov K.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 874.
<https://doi.org/10.1134/S003602362106005X>
31. *Livage J., Henry M., Sanchez C.* // Prog. Solid State Chem. 1988. V. 18. № 4. P. 259.
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
32. *Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher Jr J.H. et al.* // J. Non. Cryst. Solids. 2001. V. 285. № 1–3. P. 22.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00427-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00427-6)
33. *Itoh H., Tabata T., Kokitsu M. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1993. V. 101. № 1177. P. 1081.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.101.1081>
34. *Wei T.-Y., Chen C.-H., Chang K.-H. et al.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 14. P. 3228.
<https://doi.org/10.1021/cm9007365>
35. *Baumann T.F., Gash A.E., Chinn S.C. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 2. P. 395.
<https://doi.org/10.1021/cm048800m>
36. *Straumal E.A., Ivanov V.K., Malkova A.N. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 84. № 3. P. 377.
<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4429-5>
37. *Lermontov S.A., Yurkova L.L., Straumal E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 303.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030142>
38. *Yorov K.E., Yapyrintsev A.D., Baranchikov A.E. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 86. № 2. P. 400.
<https://doi.org/10.1007/s10971-018-4647-5>
39. *Kameneva S.V., Yorov K.E., Kamilov R.K. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2023. V. 107. P. 586.
<https://doi.org/10.1007/s10971-023-06149-z>
40. *Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2007. V. 160. P. 49.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)
41. *Филалков Ю.Я.* Растворитель как средство управления химическим процессом. М., 1990.
42. *Kuzin E.N., Krutchinina N.E.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 8. P. 834.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519080065>
43. *Wang T.-H., Navarrete-López A.M., Li S. et al.* // J. Phys. Chem. A 2010. V. 114. № 28. P. 7561.
<https://doi.org/10.1021/jp102020h>
44. *Archambault J., Rivest R.* // Can. J. Chem. 1958. V. 36. № 11. P. 1461.
<https://doi.org/10.1139/v58-216>
45. *Cottineau T., Richard-Plouet M., Rouet A. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 4. P. 1421.
<https://doi.org/10.1021/cm702531q>
46. *Emons H.-H., Janneck E., Pollmer K.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. V. 511. № 4. P. 135.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19845110415>
47. *Suzuki H., Ishiguro S.-I.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1998. V. 54. № 5. P. 586.
<https://doi.org/10.1107/S0108270197018817>
48. *Titanium(IV), Zirconium, Hafnium and Thorium // Hydrolys. Met. Ions.* Weinheim: Wiley, 2016. P. 433.
<https://doi.org/10.1002/9783527656189.ch10>
49. *Aluminium, Gallium, Indium and Thallium // Hydrolys. Met. Ions.* Hydrolys. Met. Ions, Weinheim: Wiley, 2016. P. 757.
<https://doi.org/10.1002/9783527656189.ch13>
50. *Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher J.H. et al.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 3. P. 999.
<https://doi.org/10.1021/cm0007611>
51. *Du X., Wang Y., Su X. et al.* // Powder Technol. 2009. V. 192. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.11.008>
52. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
53. *Gao M., Liu B., Zhao P. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 91. № 3. P. 514.
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05057-5>
54. *Guinier A., Fournet G.* Small-Angle X-Ray Scattering. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1955.
<https://doi.org/10.1002/pol.1956.120199326>
55. *Teixeira J.* Experimental Methods for Studying Fractal Aggregates // Growth Form. Dordrecht: Springer, 1986. P. 145.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-5165-5_9
56. *Kim D., Jung J., Ihm J.* // Nanomaterials. 2018. V. 8. № 6. P. 375.
<https://doi.org/10.3390/nano8060375>
57. *Keysar S., De Hazan Y., Cohen Y. et al.* // J. Mater. Res. 1997. V. 12. № 2. P. 430.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0063>
58. *Meng F., Schlup J.R., Fan L.T.* // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 11. P. 2459.
<https://doi.org/10.1021/cm9700662>
59. *Chane-Ching J.-Y., Klein L.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 1. P. 86.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05765.x>
60. *Catauro M., Tranquillo E., Dal Poggetto G. et al.* // Materials. 2018. V. 11. № 12.
<https://doi.org/10.3390/ma1122364>
61. *Diko M.* // Acta Geodyn. Geomater. 2015. P. 149.
<https://doi.org/10.13168/AGG.2015.0052>
62. *Feng G., Jiang F., Jiang W. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 15. P. 18704.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.096>

63. Kirillova S.A., Almjashhev V.I., Gusarov V. V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 9. P. 1464.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611090117>
64. Dransfield G.P. // Radiat. Prot. Dosimetry. 2000. V. 91. № 1. P. 271.
<https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a033216>
65. Kim M.G., Kang J.M., Lee J.E. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6. № 16. P. 10668.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00043>
66. Nishizawa H., Aoki Y. // J. Solid State Chem. 1985. V. 56. № 2. P. 158.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90052-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90052-0)
67. Bachina A.K., Almjashcheva O.V., Popkov V.I. et al. // J. Cryst. Growth 2021. V. 576. P. 126371.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126371>
68. Almjashcheva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I. et al. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2019. V. 10. № 4. P. 428.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437>
69. Lin H., Li L., Zhao M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 20. P. 8328.
<https://doi.org/10.1021/ja3014049>
70. Hammouda B. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 4. P. 716.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810015773>
71. Schmidt P.W., Avnir D., Levy D. et al. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 2. P. 1474.
<https://doi.org/10.1063/1.460006>
72. Pogorelov V., Doroshenko I., Pitsevidh G. et al. // J. Mol. Liq. 2017. V. 235. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.037>
73. Roscoe J.M., Abbatt J.P.D. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 40. P. 9028.
<https://doi.org/10.1021/jp050766r>
74. Thomas K., Hoggan P.E., Mariey L. et al. // Catal. Lett. 1997. V. 46. № 1/2. P. 77.
<https://doi.org/10.1023/A:1019017123596>
75. Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. № 4. P. 855.
<https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
76. Akkaya Arier U.O., Tepehan F.Z. // Compos. Part B Eng. 2014. V. 58. P. 147.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.023>
77. Hanini F., Bouabellou A., Bouachiba Y. et al. // IOSR J. Eng. 2013. V. 3. № 11. P. 21.
<https://doi.org/10.9790/3021-031112128>
78. Riaz S., Sajid-ur-Rehman, Abutalib M. et al. // J. Electron. Mater. 2016. V. 45. № 10. P. 5185.
<https://doi.org/10.1007/s11664-016-4754-4>
79. Filatova E.O., Konashuk A.S. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 35. P. 20755.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843>
80. Prange M.P., Zhang X., Ilton E.S. et al. // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. № 2. P. 024502.
<https://doi.org/10.1063/1.5037104>
81. Tzompantzi F., Piña Y., Mantilla A. et al. // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.027>
82. Carp O., Huisman C.L., Reller A. // Prog. Solid State Chem. 2004. V. 32. № 1–2. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>