

УДК 543.544.45

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-СИНТЕЗОМ

© 2017 г. Ж. В. Фаустова*, Ю. Г. Слижов

Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, пр. Ленина, 36

*e-mail: zhv.xf@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2016 г.

Исследовано влияние кислотности среды на текстурные характеристики силикагелей, полученных золь–гель-методом при использовании тетраэтоксисилана (ТЭОС) как прекурсора кремнезема и цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) в качестве темплата. Методом ИК-спектроскопии изучены мицеллярные растворы ТЭОС и синтезированные образцы силикагеля. Установлено, что в щелочной среде в водно-этанольном растворе ближний порядок SiO_2 формируется на поверхности мицелл, образованных молекулами ЦТАБ, а в кислой среде – независимо от их присутствия. Методами азотной порометрии и электронной микроскопии установлено, что при значении pH 2 формируется микропористый силикагель со средним размером пор 2 нм. В щелочной среде при pH 10 образуется мезопористый SiO_2 (18 нм) с узким распределением пор по размерам и удельной поверхностью 110 м²/г.

Ключевые слова: золь–гель-метод, силикагель, темплатный синтез, pH-среды

DOI: 10.7868/S0002337X17030058

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достаточно большое количество работ [1–16] посвящено синтезу диоксида кремния с применением золь–гель-метода. Благодаря существованию полиморфных модификаций с различными свойствами этот материал находит широкое применение в технике. Дисперсные формы диоксида кремния используются в полупроводниковой промышленности, в биологии и медицине, в оптических устройствах и в качестве наполнителей полимеров [17]. Модифицирование поверхности аморфных разновидностей диоксида кремния, получаемых золь–гель-методом, открывает неограниченные возможности синтеза материалов различного назначения. Частицы диоксида кремния, модифицированные ионами редкоземельных металлов (Eu^{3+} , Er^{3+}), могут применяться в качестве матричных элементов в наносенсорах, микролазерах [18], люминесцирующих маркерах [19]. Добавление в золь ПАВ в качестве темплатов способствует образованию в ксерогеле мезопор с одинаковым нанометровым размером [20, 21]. Такие силикагели служат носителями катализаторов [22, 23] и представляют интерес в качестве сорбционных материалов в хромотографии [24, 25].

Золь–гель-синтез, основанный на использовании алкоксидов кремния, включает пять основных этапов: гидролиз алкоксидов кремния, поликонденсация продуктов гидролиза и рост ча-

стиц золя, агрегация золя в сетку геля, сушку и прокаливание, причем каждая стадия оказывает влияние на пористую структуру конечного продукта [26].

При гидролизе алкоксисоединений кремния, в частности тетраэтоксисилана (ТЭОС), рщепляются связи $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ и образуются силанолы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, которые неустойчивы и конденсируются с образованием силоксановых связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, являющихся основными структурными элементами силикагелей. Скорости протекания реакций гидролиза и поликонденсации, а также состав образующихся продуктов обусловлены кислотностью среды. Авторы [27] определили, что в сильнокислой области pH скорость процесса поликонденсации пропорциональна $[\text{H}^+]^{1.2}$, а в слабокислой – $[\text{OH}^-]^{0.9}$, при этом минимальная скорость наблюдается в области pH 2–3. В работе [12] установлено, что самая низкая скорость реакций гидролиза алкоксисоединений наблюдается при pH 7, а реакций поликонденсации – при pH 4.5. Противоречивость данных разных авторов по величинам pH, отвечающим максимальной скорости поликонденсации, свидетельствуют о сложности процессов, протекающих в водных растворах кремниевых кислот, кинетические закономерности которых могут изменяться на различных стадиях и зависеть от внешних условий [9, 27, 28].

Целью данной работы являлось изучение влияния pH среды на пористость силикагеля, полу-

ченного золь–гель-методом в присутствии молекул цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения влияния pH среды на процессы поликонденсации исследуемых золь готовили растворы ТЭОС в водно-этанольном растворителе, с применением ЦТАБ в качестве темплата.

Айлер при формировании пористой структуры силикагелей условно выделяет три области: метастабильную (pH от 1 до 2), в которой находится изоэлектрическая точка, область быстрой агрегации (pH от 2 до 7) и область роста первичных частиц без агрегации (pH выше 7) [28]. Исходя из этих утверждений в данной работе были выбраны значения pH 2, 7 и 10.

Синтез образца 1 проводили в кислой среде. Состав смеси может быть выражен следующим мольным отношением: 0.66ТЭОС : 0.005ЦТАБ : 45Н₂О : 10С₂Н₅ОН : 0.10НСl. Синтез образцов 2 и 3 проводили с использованием водного раствора аммиака при мольном отношении компонентов: 0.66ТЭОС : 0.005ЦТАБ : 45Н₂О : 10С₂Н₅ОН : xNH₄ОН, где x = 0.02 и 0.10.

Через 24 ч реакционные смеси сушили с применением роторного испарителя при 60°C. Полученные прекурсоры промывали дистиллированной водой и прокаливали в муфельной печи до 600°C со скоростью нагрева 1.5°C/мин.

Температура прокаливания силикагеля (600°C) была выбрана на основании данных термического анализа, который проводили на приборе марки NETZSCH STA 449С в интервале температур 25–1000°C при скорости нагрева 1.5°C/мин на воздухе. При данной температуре достигается полное удаление ЦТАБ.

Изменение химической природы растворов ТЭОС в процессе реакций гидролиза изучали методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрометре Agilent Technologies Cary 630 FTIR в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Удельную поверхность, объем пор и их распределение по размерам характеризовали методом низкотемпературной адсорбции азота при 350°C на приборе TriStar II (3020). Перед измерением адсорбции проводили дегазацию образцов при 200°C в течение 2 ч. Относительная погрешность метода составляет 10%.

Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в режиме снятия зарядки с образца (электронная пушка: 5 × 10⁻² Па; камера для образца: 30–50 Па).

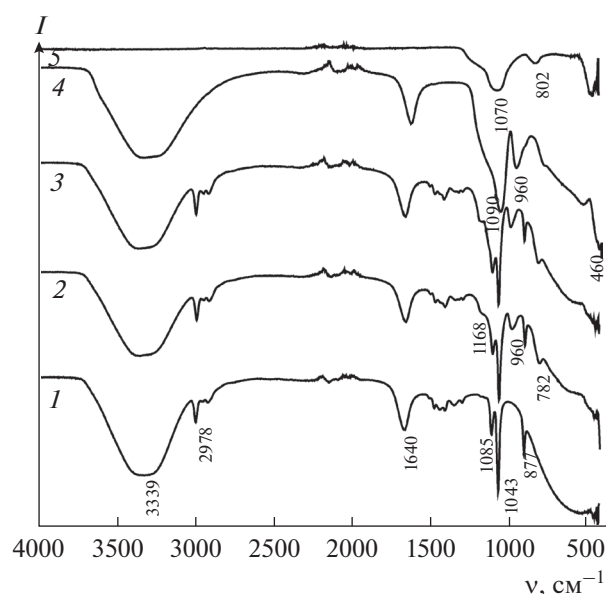


Рис. 1. ИК-спектры растворов при pH 2: 1 – без ТЭОС, 2 – через 4 мин после добавления ТЭОС, 3 – через 60 мин; 4 – образец, высушенный при 60°C (через 24 ч), 5 – образец, прокаленный при 600°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При гидролизе ТЭОС (pH 2) образованный золь представляет собой прозрачный раствор. Данные ИК-спектроскопии уже через 4 мин после начала гидролиза показывают образование групп Si–ОН, о чем свидетельствует появление полосы поглощения с максимумом при 960 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям ($\nu_{as}(\text{Si–ОН})$) (рис. 1, кривая 2) [29]. Кроме того, появляются полосы поглощения 782 и 1168 см⁻¹, характеризующие деформационные колебания групп $\delta(\text{Si–ОН})$ и валентные асимметричные колебания $\nu_{as}(\text{Si–O–Si})$ соответственно, которые свидетельствуют о формировании остова Si–O–Si (рис. 1, кривая 2) [30]. В ИК-спектре высушенного золя наблюдается смещение полосы поглощения 1168 см⁻¹ в область меньших частот 1090 см⁻¹ вследствие роста полимерной цепи. Полоса поглощения при 460 см⁻¹, которая не наблюдалась в растворе, относится к деформационным колебаниям угла Si–O–Si, включающего мостиковый кислород (рис. 1, кривая 4) [29]. При этом возрастает интенсивность колебаний 960 см⁻¹, что свидетельствует об увеличении количества групп Si–ОН.

При pH 7 реакционная смесь представляет собой эмульсию “масло в воде”, через 12 мин с начала реакции в верхней части жидкости накапливается прозрачный гелеобразный слой. Через 3 ч раствор приобретает белый цвет. Сразу после добавления в реакционную смесь раствора ТЭОС в ИК-спектрах регистрируются полосы поглоше-

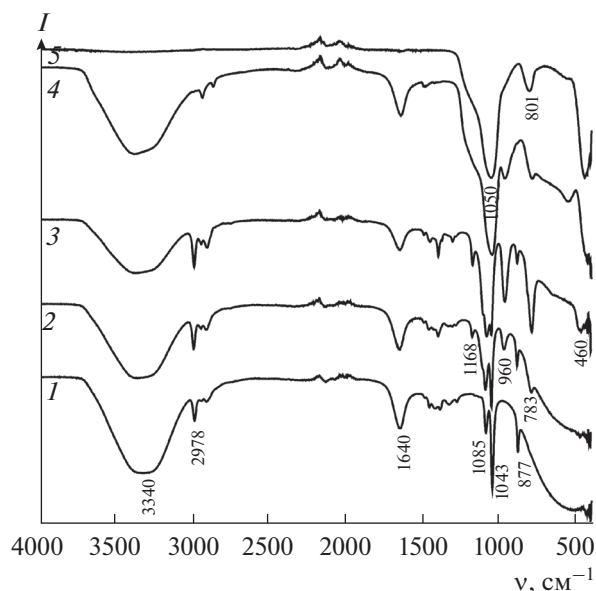


Рис. 2. ИК-спектры растворов при pH 7, 1–5 – см. подпись к рис. 1.

ния, характеризующие образование групп Si–OH при 960 см^{-1} ($\nu_{as}(\text{Si–OH})$), 783 см^{-1} ($\delta(\text{Si–OH})$) и групп Si–O–Si при 1168 см^{-1} ($\nu_{as}(\text{Si–O–Si})$). Через 60 мин от начала реакции интенсивность полос поглощения групп Si–OH возрастает и, следовательно, увеличивается количество продуктов гидролиза. Кроме того, в результате наложения полос поглощения 1043 см^{-1} $\nu(\text{C–O–H})$, 1085 см^{-1} $\delta(\text{–CH}_3)$ этанола [30] и силикатных группировок $\nu_{as}(\text{Si–O–Si})$, образующихся в растворе, происходит изменение формы полосы поглощения в этой области (рис. 2, кривая 3).

Раствор с pH 10 через 4 мин после добавления ТЭОС становится мутным, а через 20 мин выпадает осадок белого цвета. В ИК-спектре осадка присутствует полоса поглощения 1050 см^{-1} , по форме и интенсивности которой можно судить о присутствии большого количества каркасных структурных фрагментов SiO_2 аморфного кремнезема [31] (рис. 3, кривая 3).

Согласно литературным данным [9, 28], в сильнощелочной среде конденсированные фрагменты силоксанов ионизированы и взаимно отталкиваются. Рост полимерной цепи происходит путем присоединения мономеров. Поэтому, как только в результате гидролиза образуется нейтральная молекула кремневой кислоты, она сразу встраивается в полимерную цепь. По мере уменьшения концентрации мономеров и увеличения длины цепи происходят процессы циклизации полиорганосилоксанов, что подтверждается отсутствием в ИК-спектрах высушенного при 60°C

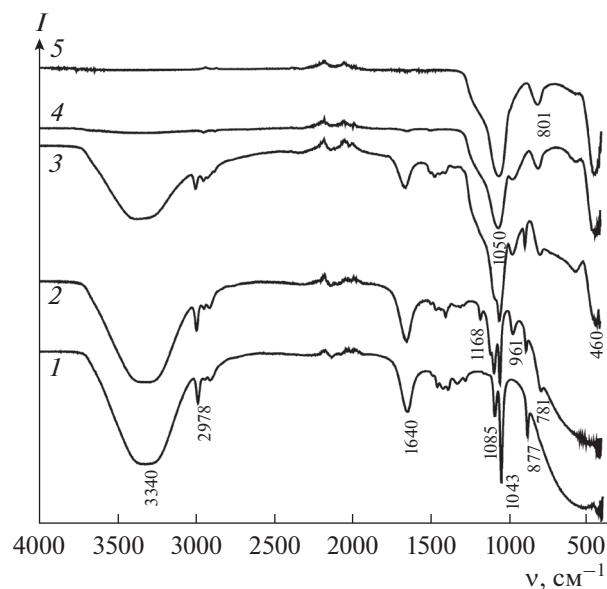


Рис. 3. ИК-спектры растворов при pH 10, 1–5 – см. подпись к рис. 1.

образца полос колебаний групп O–H (рис. 3, кривая 4).

В ИК-спектрах прокаленных образцов полосы колебаний 1050 , 801 , 460 см^{-1} интерпретируются как валентные асимметричные, валентные симметричные и деформационные колебания Si–O–Si, характерные для атомов кремния в тетраэдрах SiO_4 . Однако при pH 2 полоса 1070 см^{-1} смещена в область больших частот (рис. 1, кривая 5), что свидетельствует о формировании слаборазветвленных линейных полимеров SiO_2 [28, 30].

В таблице приведены характеристики пористой структуры полученных силикагелей. Образцы, синтезированные при pH 2, имеют удельную поверхность $398\text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр пор 2 нм . Диоксид кремния, образованный при pH 7, обладает большим размером пор – 10 нм и меньшей удельной поверхностью – $297\text{ м}^2/\text{г}$. Осаждение в щелочной среде при pH 10 приводит к образованию SiO_2 с удельной поверхностью $110\text{ м}^2/\text{г}$ и большей пористостью по сравнению с силикагелем, полученным в кислой среде (18 нм).

Адсорбционные характеристики силикагелей, полученных при различных значениях pH среды

pH	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, нм
2	398	0.23	2
7	297	0.72	10
10	110	0.51	18

На рис. 4 представлено распределение пор по размерам силикагелей, полученных при разных значениях pH среды. Для образцов, синтезированных при pH 2, характерна микромезопористая структура. Увеличение pH до 7 позволяет синтезировать силикагель с широким распределением пор по размерам (рис. 4, кривая 2). При повышении pH до 10 формируются мезопористые образцы с размером пор от 2 до 35 нм (рис. 4, кривая 3).

Данные растровой электронной микроскопии свидетельствуют, что в кислой среде силикагель формируется в виде пластинок с однородной поверхностью. При pH 7 и 10 SiO₂ образуется в виде круглых частиц, поверхность которых имеет рельефную структуру, содержащую множество изгибов и складок.

Согласно литературным данным, при растворении в водно-этанольной смеси молекулы ЦТАБ образуют мицеллы, поверхность которых имеет положительный заряд [20]. В щелочной среде рост полимерной цепи продуктов гидролиза ТЭОС осуществляется на поверхности мицелл. В результате мицеллы покрываются слоем гидратированного полимера диоксида кремния, образуя кластеры SiO₂–ЦТАБ. По мере увеличения концентрации оксида кремния, система становится агрегативно неустойчивой, что приводит к коагуляции. При pH 10 формируются более крупные частицы силикагеля, но в меньшем количестве [28], при этом удельная поверхность полученного после прокаливания силикагеля значительно уменьшается по сравнению с образцом, синтезированным при pH 7, а средний размер пор увеличивается до 18 нм. В ИК-спектрах силикагелей, полученных в щелочной среде (pH 7 и 10) и высушенных при 60°C, присутствуют колебания молекул ЦТАБ при 1488 см⁻¹ ($\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$) и колебательная мода $\delta(\text{CH}_2)$ при 1467 см⁻¹ (рис. 5). В образцах, полученных при pH 2, эти колебания не наблюдаются, следовательно, в кислой среде диоксид кремния формируется независимо от присутствия ЦТАБ (рис. 5).

Наблюдаемое влияние кислотности среды на формирование структуры силикагеля объясняется тем, что при изменении pH среды изменяются скорости реакций гидролиза и поликонденсации [32]. В кислой среде скорость гидролиза высока, поэтому на начальной стадии золь пересыщен молекулами с реакционными группами Si–OH, в результате чего образуются линейные полимеры SiO₂ с высокой удельной поверхностью и малым размером пор. В щелочных растворах синтез силикагелей протекает на поверхности мицелл, образованных молекулами ЦТАБ. Скорость реакций поликонденсации выше скорости реакций гидролиза, что способствует синтезу более крупных частиц SiO₂, из которых формируется силикагель, имеющий крупные поры.

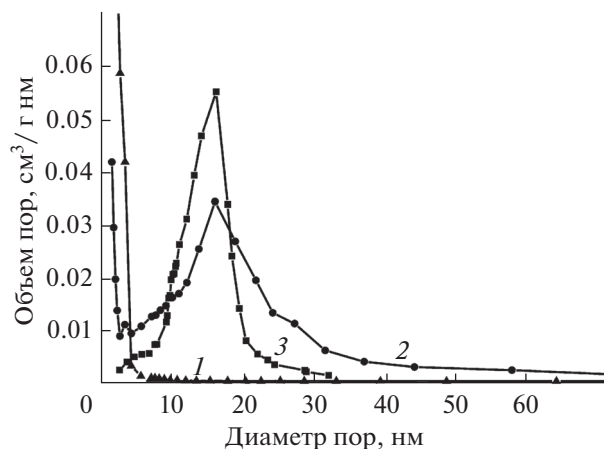


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для силикагелей, полученных при pH 2 (1), 7(2), 10(3).

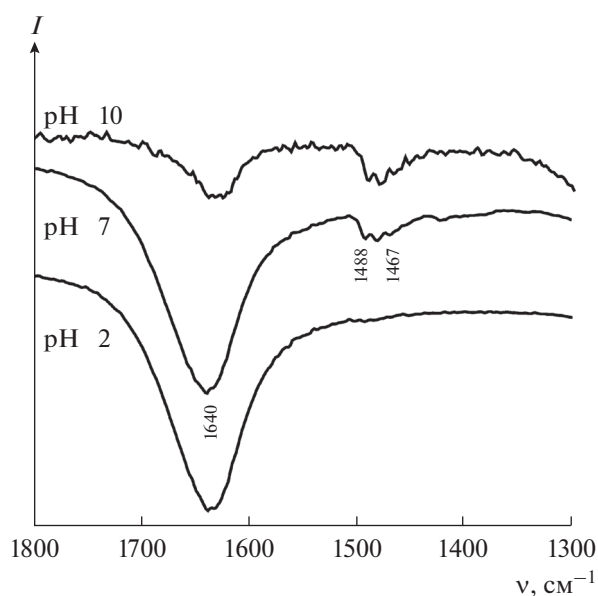


Рис. 5. ИК-спектры силикагелей, высушенных при 60°C.

Таким образом, одним из наиболее важных параметров, оказывающих влияние на пористую структуру силикагеля в присутствии молекул ЦТАБ, является кислотность среды. Синтез SiO₂ при pH 2 способствует образованию микropористого силикагеля с удельной поверхностью 398 м²/г. Увеличивая значения pH до 10 получили образцы оксида кремния с удельной поверхностью 110 м²/г и размером пор 18 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nocun M., Sroda M., Ciecinska M.* Chemical Resistance of SiO₂ Layers Obtained by the Sol–Gel Tech-

- nique on a Glass Substrate // *Opt. Appl.* 2015. V. 45. № 1. P. 125–134.
2. *Хамова Т.В., Коловангина Е.С., Мякин С.В., Сычев М.М., Шилова О.А.* Модифицирование субмикронных частиц титаната бария золь–гель синтезом поверхностных нанослоев SiO₂ для изготовления полимерно-неорганических композитов с улучшенными диэлектрическими свойствами // *Журн. общ. химии.* 2013. Т. 83. № 8. С. 1365–1366.
 3. *Zhang Lei., Zhang Danfeng.* Surface Modification and Characterization of nano-SiO₂ // *Журн. неорган. химии.* 2005. Т. 50. № 6. С. 1011–1012.
 4. *Крысенко Г.Ф., Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г.* Влияние условий синтеза диоксида кремния на состав и свойства получаемого продукта // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 7. С. 1094–1098.
 5. *Huijuan Zh., Jun W.* Facile Synthesis of Monodisperse Microspheres and Gigantic Hollow Shells of Mesoporous Silica in Mixed Water-Ethanol Solvents // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 1107–1113.
 6. *Родионов М.Ю., Слюсаренко Е.М., Лунин В.В.* Перспективы применения алкоксотехнологии в гетерогенном катализе // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. С. 865–880.
 7. *Березовская И.С., Янишпольский В.В., Тертых В.А.* Мезопористые кремнеземы: контроль морфологии и темплатный синтез в порах силикагеля // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 9. С. 1624–1628.
 8. *Zeid A.* Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials // *Materials.* 2012. V. 5. P. 2874–2902.
 9. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990. 910 p.
 10. *Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А.* Золь–гель технология микро- и нанокompозитов СПб.: Лань, 2013. С. 290.
 11. *Николаева Л.В., Борисенко А.И.* Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. Л.: Наука, 1980. 88 с.
 12. *Katalin Sinkó.* Influence of Chemical Conditions on the Nanoporous Structure of Silicate Aerogels // *Materials.* 2010. V. 3. P. 704–740.
 13. *Sohail Ahmed, Anita Ramli.* Effect of Surfactant Concentration on the Physico-chemical Characteristics of Mesoporous Molecular Sieve // *J. Appl. Sci.* 2011. V. 11. P. 1178–1184.
 14. *Handbook of Sol–Gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications / Ed. Sakka S.N.Y.* Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer, 2005. 791 p.
 15. *Суйковская Н.В.* Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Химия, 1971. 200 с.
 16. *Шабанова Н.А., Понов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2006. 309 с.
 17. *Yang L., Carmon T., Min B. et al.* Erbium – Doped and Raman Microlasers on a Silicon Chip Fabricated by the Sol–Gel Process // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. № 9. P. (091114) 1–3.
 18. *Arnaud C., Boustimi M., Brenci M. et al.* Microsphere Laser in Er³⁺-Doped Oxide Glasses // *Proc. SPIE.* 2004. V. 5622. P. 315–320.
 19. *Chan Y., Zimmer J.P., Stroh M. et al.* Incorporation of Luminescent Nanocrystals into Monodisperse Core-Shell Silica Microspheres // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. № 23–24. P. 2092–2097.
 20. *Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А.* Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 10. С. 998–1017.
 21. *Fidalgo A., Mihargo L.* Correlation between Physical Properties and Structure of Silica Xerogels // *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. V. 347. P. 128–137.
 22. *Yao S.W., Kuo H.P.* // *Procedia Eng.* 2015. V. 102. P. 1254–1260.
 23. *Shahid M., El Saliby I., Tijing L.D. et al.* Synthesis and Characterisation of Silica-Modified Titania for Photocatalytic Decolouration of Crystal Violet // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. № 7. P. 5326–5329.
 24. *Фаустова Ж.В., Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* Хроматографические свойства мезопористого силикагеля, модифицированного ацетилацетонатами европия и меди // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 7. С. 1236–1238.
 25. *Пахнutowa Е.А., Слижов Ю.Г.* Синтез и исследование кислотно-основных и хроматографических свойств силохрома С120 с привитыми слоями ацетилацетонатов переходных металлов // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 6. С. 634.
 26. *Эрдей-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах: пер. с англ.; под ред. Лидоренко Н.С., Мазитова Ю.А. М.: Мир, 1976. С. 596.
 27. *Шабанова Н.А.* Кинетика поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот // *Коллоидный журн.* 1996. Т. 58. № 1. С. 115–122.
 28. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч. 1, 2.
 29. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968.
 30. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 410 с.
 31. *Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А.* Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 357 с.
 32. *Schüth F., Unger K.* // *Handbook of Heterogeneous Catalysis.* V. 1. 1997. P. 72.