

На правах рукописи

Титов Евгений Николаевич

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КРЕМНЕЗЕМОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ
КАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА**

1.4.10 – Коллоидная химия (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Москва 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»)

**Научный
руководитель:**

ЛЕБЕДЕВА Ольга Евгеньевна

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ»

**Официальные
оппоненты:**

КАРПОВ Сергей Иванович

доктор химических наук, профессор, профессор ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

НИКИФОРОВ Александр Игоревич

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ)

Защита состоится «22» декабря 2026 года в 15:00 на заседании Диссертационного совета 24.1.141.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, к.4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, к.4, а также на сайте <https://phych.ac.ru/>

Автореферат разослан « » 2026 г.

Отзывы в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, к.4, а также по адресу электронной почты npplatonova@yandex.ru ученому секретарю диссертационного совета 24.1.141.01

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.141.01

кандидат химических наук

Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Несмотря на многолетнюю историю изучения кремнезёмов, закономерности их синтеза продолжают привлекать внимание в связи с применением кремнезёмов в технике (изоляторы, покрытия, компоненты электронных устройств), адсорбции и катализе, фармации. В последние десятилетия широкое распространение получил золь-гель синтез кремнезёмов, основанный на гидролизе и поликонденсации алкоксидов кремния. Золь-гель синтез кремнезёмов используется для получения разнообразных функциональных материалов, поскольку он дает возможность регулирования свойств образующихся продуктов. Одним из наиболее распространенных прекурсоров для золь-гель синтеза кремнезёмов является тетраэтоксисилан (ТЭОС). Процессы гидролитической поликонденсации мономеров ортокремниевой кислоты при различных условиях изучены весьма подробно. Вопросы действия легирующих добавок на процесс гидролиза, формирование кремнезёмов и свойства образующихся продуктов также не остались без внимания, однако большинство исследований легирующих добавок различной природы сосредоточены в значительной степени на свойствах отдельных материалов (аморфные наночастицы, тонкие пленки и др.). Тем не менее, установлены некоторые факты влияния ряда катионов на время и энергию активации процесса гелеобразования (*Шилова О.А., J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013*). При этом область малых концентраций добавок является наименее изученной. Ранее в НИУ «БелГУ» исследовано влияние малых добавок разнозарядных катионов металлов на процесс кислотного гидролиза ТЭОС при $\text{pH} < 1$ (*Тарасенко Е.А., Лебедева О.Е., Журнал физической химии, 2019*).

В настоящей работе предпринято детальное изучение влияния добавок железа (III) в ходе гидролиза ТЭОС при различных pH . Интерес к железосодержащим кремнеземам обусловлен, в первую очередь, перспективами их применения в качестве биоматериалов для адресной доставки лекарственных средств в организме и контрастирования изображений при диагностике; при этом присутствие железа в составе кремнезёмов повышает способность материалов к биodeградации (*Pohaku M.K.K. et al., Journal of the American Chemical Society. 2012*). Имеются указания и на другие области применения кремнезёмов, допированных соединениями железа: например, описано использование покрытий, полученных золь-гель методом на основе ТЭОС и наночастиц оксидов железа, для предпосевной обработки семян с целью стимулирования роста и повышения устойчивости к патогенам. Во всех случаях знание закономерностей изменения свойств кремнезёмов позволило бы их направленно регулировать.

Целью работы являлось выявление закономерностей гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии малых количеств легирующей добавки железа (III) при различных значениях pH и оценка влияния содержания добавки и pH синтеза на свойства порошков легированных кремнезёмов, получаемых прокаливанием продуктов гидролиза.

Для достижения данной цели были определены следующие основные задачи:

- Синтез силикагелей из тетраэтоксисилана золь-гель методом в присутствии малых количеств легирующего катиона Fe^{3+} при значениях pH синтеза 1,5; 2,5; 5,0 и 7,0 и получение легированных кремнеземов путем прокаливании гелей;
- Изучение влияния легирующего катиона на реологические свойства реакционной смеси в ходе гидролиза тетраэтоксисилана и поликонденсации продуктов гидролиза и на динамику распределения частиц продуктов по размерам;
- Определение кислотно-основных свойств поверхности легированных кремнеземов в зависимости от содержания легирующей добавки и pH синтеза;
- Установление характера влияния легирующей добавки на адсорбционную способность полученных кремнеземов по отношению к молекулам различного размера и возможность термической регенерации сорбентов;
- Оценка зависимости фотокаталитических свойств легированных кремнеземов в реакции окисления метилового оранжевого от содержания добавки и pH синтеза.

Научная новизна. Выполнены систематические исследования процессов, протекающих в реакциях гидролитической поликонденсации систем на основе тетраэтоксисилана с введением малых количеств легирующего катиона Fe^{3+} при значениях pH синтеза 1,5; 2,5; 5,0 и 7,0. Установлено, что при pH 1,5 введение легирующей добавки увеличивает время гелеобразования, при pH 2,5 и 5,0 – снижает по сравнению с временем гелеобразования в отсутствие добавки. С увеличением содержания легирующей добавки время гелеобразования растет при всех трех значениях pH. Размер частиц, формирующихся в процессе поликонденсации, зависит от pH и количества легирующей добавки. Показано, что причиной всех наблюдаемых эффектов, вероятно, является встраивание катионов железа в кремний-кислородную матрицу, причем степень встраивания зависит от степени гидролиза катионов железа. Это подтверждается динамикой изменения электрокинетического потенциала при варьировании pH и содержания легирующей добавки.

Установлено, что характер влияния легирующей добавки на кислотно-основные, фотокаталитические и сорбционные свойства железосодержащих кремнеземов, полученных при различных значениях pH гидролиза тетраэтоксисилана, является следствием различной степени встраивания катионов железа в кремний-кислородную матрицу. В результате на поверхности кремнеземов образуются брэнстедовские кислотные центры, различающиеся по силе и по природе, что, в свою очередь, влияет на фотокаталитическую активность образцов.

Практическая значимость работы заключается в установлении закономерностей синтеза кремнеземов, легированных катионами Fe^{3+} , при значениях pH синтеза, равных 1,5; 2,5; 5,0 и 7,0. Полученные результаты

позволяют направленно регулировать физико-химические свойства получаемых кремнеземов в зависимости от области их дальнейшего применения - например, в качестве материалов для адресной доставки лекарств, тераностики и др.

На защиту выносятся следующие положения:

- Заключение о встраивании катионов железа в кремний-кислородный каркас как основной причине изменения времени гелеобразования и размеров частиц формирующегося золя в ходе гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана в присутствии ионов Fe^{3+} ;

- Объяснение влияния pH синтеза на протекание процесса и характеристики продуктов, заключающееся в воздействии pH на степень гидролиза катиона железа и его способность к внедрению в кремний-кислородные цепочки: по-видимому, встраиваться в кремний кислородную цепочку способны акватированные ионы железа, но не ионы гидроксо- и дигидроксожелеза;

- Данные о структурных характеристиках, сорбционной способности, кислотно-основных и фотокаталитических свойствах синтезированных кремнеземов, легированных катионами Fe^{3+} при различных значениях pH.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Актуальные физико-химические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов: Всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный памяти чл.-корр. РАН В.А. Авраменко ИФХЭ РАН, Москва, 2022; V-VI Международный симпозиум Innovations in Life Sciences, Белгород, 2023 и 2024; VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (ICSCPM), посвященная 125-летию со дня рождения П.А. Ребиндера, Казань, 2023; XVIII конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Москва, 2023.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 6 материалов и тезисов в сборниках трудов конференций.

Личный вклад автора заключается в изучении и анализе литературных источников, разработке экспериментальных методик, подборе оптимальных условий проведения эксперимента, проведении экспериментальных исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, участии в подготовке публикаций. Общее планирование работы и обсуждение результатов выполнены под руководством д.х.н., профессора Лебедевой О.Е.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы из 134 наименований. Материал работы изложен на 117 страницах, содержащих 40 рисунков и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, обоснованы актуальность и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлены систематизированные литературные данные о золь-гель методе, области применения данного метода и использовании Fe(III) в качестве легирующей добавки.

Во второй главе приведены методики получения кремнезёмов, легированных ионами железа (III), при различных значениях pH, описаны методы исследования, охарактеризовано использованное оборудование.

Кремнезёмы получали гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) квалификации «о.с.ч.» с добавлением ионов железа (III), источником которых служил нонагидрат нитрата железа (III). Процесс осуществляли в водно-спиртовом растворе. Для получения всех образцов основные компоненты смешивали в мольном соотношении ТЭОС : этанол : вода, составляющем 1:4:16. Добавляли соль железа в реакционную смесь таким образом, чтобы содержание железа в конечном сухом легированном кремнезёме составило расчетную величину (табл. 1). Всего было синтезировано 12 образцов гелей, по три образца различного состава, полученных при каждом из четырех значений pH. При прокаливании гелей были получены и охарактеризованы 12 образцов кремнезёмов, содержащих железо (табл. 1). В дальнейшем образцы обозначаются и упоминаются в соответствии с указанной таблицей.

Таблица 1. Обозначения, условия синтеза и состав образцов

Обозначение	pH синтеза	Содержание железа, ат. %
Образец 1	7,0	1,5
Образец 2		2,3
Образец 3		3,8
Образец 4	5,0	1,5
Образец 5		2,3
Образец 6		3,8
Образец 7	2,5	1,5
Образец 8		2,3
Образец 9		3,8
Образец 10	1,5	1,5
Образец 11		2,3
Образец 12		3,8

Гидролиз ТЭОС проводили при температуре 50°C и при варьируемых значениях pH (табл.1). Для достижения необходимого значения pH использовали 0,1М раствор азотной кислоты для сильнокислых значений pH и 0,01М раствор гидроксида аммония для слабокислых значений pH. При достижении необходимого значения pH образцы в течение 1 ч перемешивали на

магнитной мешалке (500 об/мин) и помещали в термостат при температуре 50°C до окончания поликонденсации (до момента перехода золя в гель). Затем образцы высушивали при 85°C в течение 12 ч с последующим прокаливанием при 500°C (скорость нагрева 10°C/мин) в течение 3 ч.

Для оценки изменения реологических свойств в процессах гидролиза и поликонденсации в рассматриваемых системах использовали вибрационный вискозиметр SV-10. Измерения проводились с момента достижения необходимого pH и до полного превращения смеси в гель.

Идентификацию фазового состава осуществляли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK α - излучение). Диапазон съемки 5-80 град 2 θ , скорость регистрации 3 град/мин.

Процессы агрегации/деагрегации частиц в реакциях гидролиза и поликонденсации ТЭОС исследовали методом динамического рассеяния света с использованием ZetaSizer Nano ZS. Измерение размеров частиц в процессе реакций гидролиза и поликонденсации проводили при температуре 50°C через каждые 10 минут от момента достижения требуемого значения pH до момента полного превращения смеси в гель.

Все синтезированные образцы прокаленных ксерогелей были проанализированы методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. ИК-спектры пропускания регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201.

Для определения кинетических характеристик адсорбции в качестве сорбата использовали краситель метиленовый голубой. Эксперименты проводили при 25, 30 и 35°C в течение 240 минут. Концентрацию красителя в водном растворе определяли спектрофотометрически с использованием спектрофотометра Specord 210 PLUS (Analytik Jena) при максимуме поглощения 665 нм. Полученные кинетические кривые были проанализированы при помощи моделей диффузионной кинетики: модели Бойда и модели Морриса-Вебера. Также данные кинетических исследований были проанализированы с использованием кинетических моделей псевдопервого (модель Лагергрена) и псевдовторого (модель Хо и Маккея) порядков.

Изотермы адсорбции анилина (из водного раствора анилина гидрохлорида) получали при температуре 25°C с постоянным перемешиванием. Остаточную концентрацию анилина в растворе определяли газохроматографически с использованием хроматографа Agilent 7890A.

Для оценки возможности повторного использования синтезированных кремнеземов в сорбционных процессах исследовали термическую регенерацию образцов после насыщения образцов красителем метиленовый голубой.

Оценку распределения кислотных и основных центров на поверхности синтезированных кремнеземов проводили индикаторным методом с помощью кислотно-основных индикаторов с диапазоном pK_a от -4,53 до 12,80.

Площадь поверхности синтезированных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 при температуре 77 К. Значения удельных площадей

поверхности образцов были рассчитаны по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ).

Фотокаталитическую активность синтезированных кремнезёмов оценивали в реакции фотоокислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода с использованием фотолизной камеры ФК-12м, снабженной ртутной лампой.

В третьей главе описаны полученные экспериментальные данные и представлено их обсуждение.

Гидролиз ТЭОС в присутствии ионов железа (III) и поликонденсация продуктов гидролиза. При осуществлении гидролиза ТЭОС в отсутствие легирующей добавки первоначально, непосредственно после смешения прекурсоров, но до установления выбранного значения pH, система была двухфазной. При подкислении до pH ~ 2,65 и ниже система становилась однофазной и сохраняла гомогенность до начала перехода в гель. В экспериментах при pH 5,0 и 7,0 система оставалась двухфазной.

Существенно, что в экспериментах, проведенных в присутствии соли железа, реакционные системы до начала перехода в гель были однофазными при всех изученных значениях pH.

Для оценки влияния легирующей добавки на реологические свойства систем в процессе поликонденсации гелей при различных pH регистрировали изменения вязкости с течением времени. Для трех значений pH были получены однотипные кривые изменения вязкости со временем (рис. 1). Исключение составило значение pH 7,0, при котором переход в фазу геля протекал практически мгновенно при достижении необходимого значения pH.

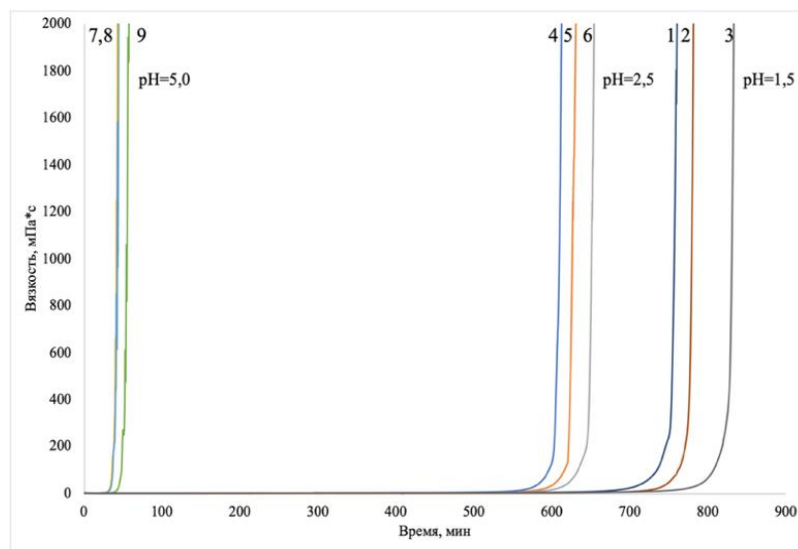


Рис. 1. Зависимость изменения вязкости от времени для систем на основе ТЭОС при различных pH (температура 50 °С). Содержание легирующей добавки катионов железа: 1, 4, 7 – 1,5 ат. %; 2, 5, 8 – 2,3 ат. %; 3, 6, 9 – 3,8 ат. %

Для всех остальных pH на начальном этапе вязкость медленно изменялась в пределах от 2 до 8–12 мПа·с, такое метастабильное состояние продолжалось от 1 до примерно 10 часов, в зависимости от значения pH. Затем происходил

резкий скачок вязкости, и гелеобразование становилось визуально заметным. Время, при котором начинается интенсивное повышение вязкости, считали временем гелеобразования. За точку окончательного формирования геля условно принимали значения вязкости 400 мПа·с.

Полученные данные отражают различие в механизмах гидролиза ТЭОС, протекающего при различных рН. Для протекания гидролиза ТЭОС в отсутствие добавок известно, что в области низких значений рН скорость поликонденсации превышает скорость гидролиза. При этом структура геля формируется из длинных полисилоксановых цепочек, и степень сшивки полимеров невысока. По-видимому, уже при рН 5,0 становится заметным вклад гидролиза по щелочному механизму, для которого характерна высокая скорость гидролиза с образованием мелких и плотных сферических частиц. При рН 7,0 этот механизм доминирует.

Оказалось, что введение даже малого количества легирующего катиона при рН 1,5 увеличивает время гелеобразования по сравнению с системой без легирующего компонента. При рН синтеза 2,5 и 5,0 время гелеобразования систем при введении легирующего катиона, напротив, уменьшается, причем при рН 5,0 многократно. В таблице 2 представлены количественные данные о времени гелеобразования.

Таблица 2. Время гелеобразования в системах на основе ТЭОС при температуре гидролиза 50°C

рН гидролиза	1,5				2,5				5,0			
Содержание Fe^{3+} , ат. %	0	1,5	2,3	3,8	0	1,5	2,3	3,8	0	1,5	2,3	3,8
Время гелеобразования, мин	630 ±11	753 ±14	776 ±14	827 ±15	678 ±13	605 ±11	623 ±13	648 ±12	-*	40±1	41±1	52±1

* Количественное измерение для двухфазных систем при рН 5,0 и 7,0 невозможно.

Различие в механизмах процессов подтверждается результатами определения гидродинамических диаметров частиц, формирующихся при различных рН, в интервале времени, предшествующем достижению условного времени гелеобразования (рис. 2). Самые мелкие частицы сформировались при рН 2,5.

Количество легирующей добавки значительно влияет на время гелеобразования в изучаемой системе. При всех трех значениях рН с увеличением количества ионов Fe^{3+} время гелеобразования увеличивается (табл. 2). Особенно ярко этот эффект выражен при рН 1,5. Также количество введенной легирующей добавки оказывает влияние на размеры частиц, образующихся в процессе поликонденсации (рис. 2).

Свойства кремнезёмов, легированных катионами железа, - продуктов прокаливания ксерогелей. Все синтезированные материалы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. При анализе дифрактограмм установлено, что полученные кремнезёмы являются

рентгеноаморфными (наблюдается характерный подъем интенсивности дифракции рентгеновских лучей в области 20-25°), отсутствует набор рефлексов, типичный для кристаллических форм SiO_2 . Набора рефлексов, характерных для Fe_2O_3 также не обнаружено. Данный факт позволяет предположить встраивание катионов железа в структуру SiO_2 в форме отрицательно заряженного железокислородного тетраэдра, что дает различные варианты организации связей в трехмерной сетке и распределения элементов в синтезированном образце.

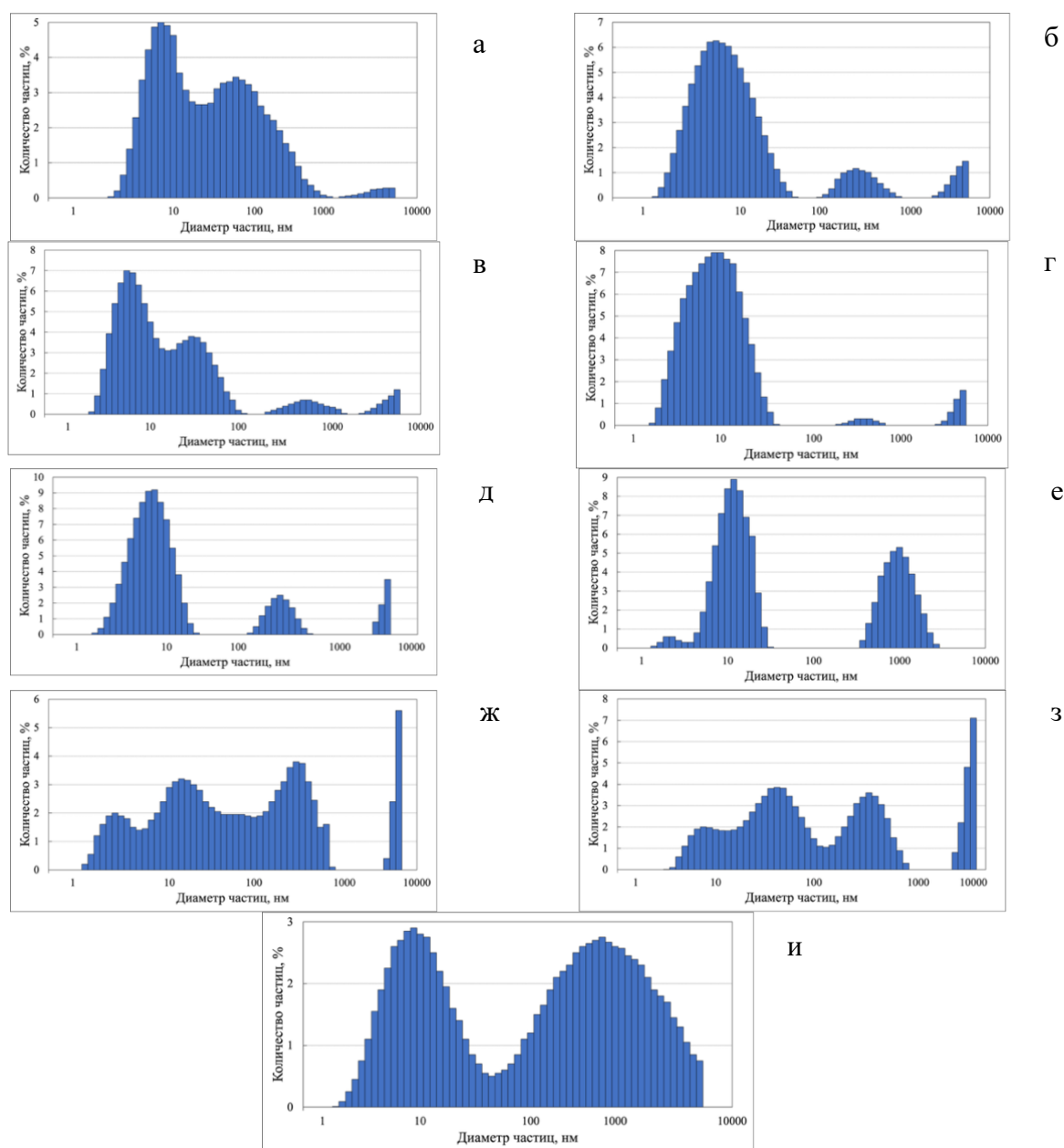


Рис. 2. Распределение частиц по величине гидродинамического диаметра перед достижением условного времени гелеобразования в процессе гидролиза ТЭОС при 50°C с добавлением Fe^{3+} : а, г, ж – 1,5 ат. %; б, д, з – 2,3 ат. %; в, е, и – 3,8 ат. %. Значения pH: а, б, в – 1,5; г, д, е – 2,5; ж, з, и – 5,0

Измерение электрокинетического потенциала прокаленных кремнезёмов показало, что все образцы обладают отрицательно заряженной поверхностью (рис. 3). Интересно, что величина дзета-потенциала снижается при увеличении содержания легирующего катиона в кремнезёме, причем эта закономерность сохраняется для образцов, полученных при всех изученных значениях pH. Это служит косвенным подтверждением того, что ионы железа встраиваются в кремний-кислородный каркас, а не выступают в качестве положительно заряженных противоионов. При изменении pH от 7,0 до 1,5 заметно закономерное уменьшение значения заряда поверхности: наименьшим отрицательным зарядом обладают образцы, полученные при pH 7,0, наибольшим – образцы, полученные при pH 1,5. Для сравнения измеряли величину дзета-потенциала кремнезёмов, синтезированных без введения легирующего катиона. Тенденция роста величины дзета-потенциала с повышением pH наблюдается и для них. Необходимо отметить, что во всех случаях речь идет именно о тенденции, поскольку на величину дзета-потенциала влияет ряд дополнительных факторов, связанных с процессом получения образцов: в первую очередь – возможные примеси, остающиеся после удаления органических составляющих при прокаливании. Тем не менее, варьируя величину pH в процессе синтеза, можно регулировать заряд поверхности кремнезёмов.

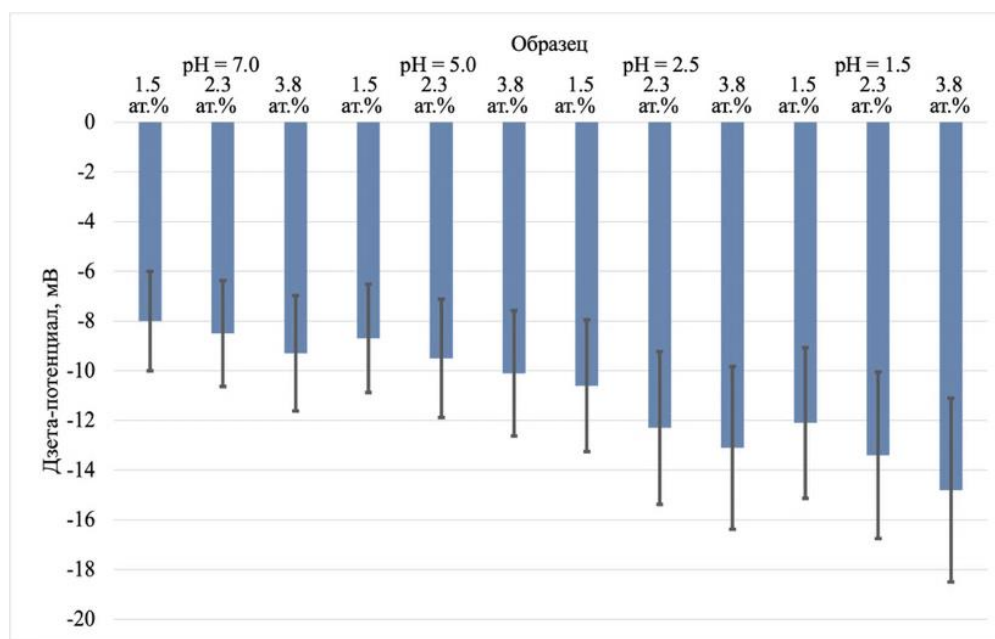


Рис. 3. Электрокинетический потенциал кремнезёмов, легированных катионами Fe^{3+}

Все зафиксированные эффекты хорошо согласуются с предположением о встраивании катионов железа в кремний-кислородную матрицу. Не противоречит этому предположению и характер инфракрасных спектров образцов кремнезёмов, легированных ионами железа.

ИК – спектры всех полученных образцов (включая образцы, синтезированные при pH 7,0) содержат практически однотипные основные

характеристические полосы поглощения, хотя и несколько различающиеся своими частотами колебаний. Сдвиги полос поглощения, по-видимому, обусловлены рассеянием как на границах зерен, так и на неоднородностях, создаваемых наличием в составе образцов рентгеноаморфных частиц гидрата оксида железа, содержание которых растет с ростом pH синтеза. На рисунке 4 в качестве примера приведены спектры образцов, полученных при pH 1,5. Считается, что в подобных системах полоса колебаний связи Si-O-Fe расположена примерно при 930 см^{-1} , однако при высоком содержании кремния в системе происходит суперпозиция данной полосы поглощения и полосы, обусловленной связью Si-O (Doelsch E. et al., *Colloids and Surfaces*, 2003).

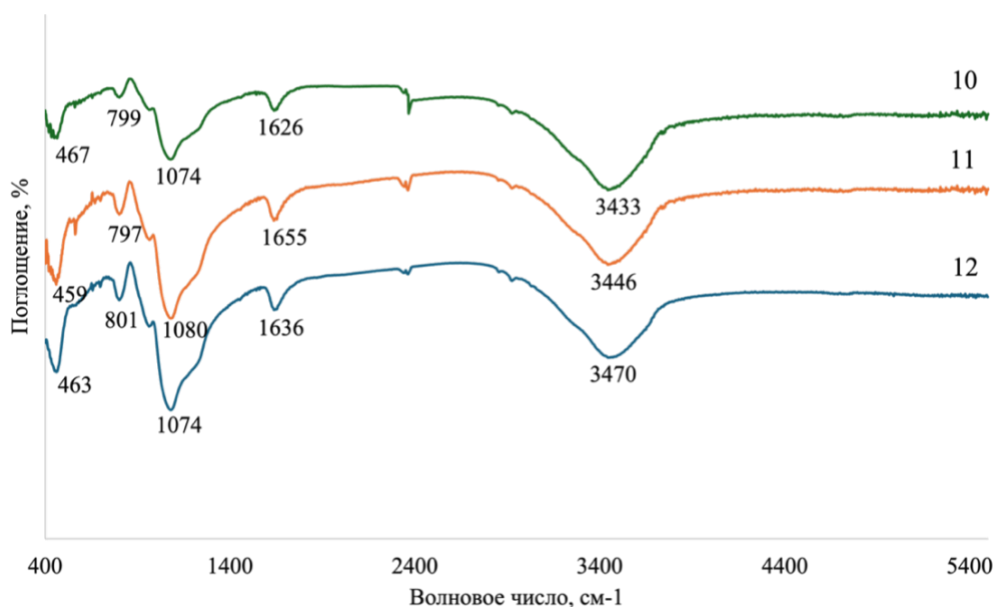


Рис. 4. ИК-спектры кремнезёмов, легированных катионами железа, полученных при pH гидролиза 1,5: 10 – (1,5 ат. % Fe); 11 – (2,3 ат. % Fe); 12 – (3,8 ат. % Fe).

Известно, что введение катионов и образование системы смешанных оксидов, особенно оксидов разновалентных элементов, приводит к генерированию у силикагелей кислотных центров, поскольку разница зарядов на атомах двух элементов может быть компенсирована протоном – источником устойчивой высокой кислотности. Для всех синтезированных железосодержащих кремнезёмов была выполнена оценка кислотно-основных свойств (q_{pK_a} – содержание центров, эквивалентное количеству сорбированного индикатора с данным значением pK_a). Исследование показало, что добавление железа в процессе синтеза кремнезёма приводит к образованию как кислотных, так и основных центров на поверхности образцов (рис. 5).

Количество и сила этих центров зависят от pH среды гидролиза тетраэтоксисилана при синтезе образцов. При pH 1,5 присутствие ионов железа способствует образованию средних по силе бренстедовских кислотных центров, а при pH 2,5 формируются как сильные, так и средние по силе бренстедовские кислотные центры. Количество таких центров возрастает с увеличением содержания железа в образцах, что вероятно связано с

компенсацией протонами различных валентностей кремния и железа при их встраивании в кремний-кислородную матрицу. В легированных железом кремнеземах, помимо бренстедовских кислотных центров, возможно, присутствуют льюисовские основные центры.

Для образцов, синтезированных при pH 5,0 и 7,0, наибольшее количество бренстедовских кислотных центров средней силы, заметно превышающее содержание всех остальных типов центров, наблюдается при минимальном содержании железа в образцах. Это приводит к заключению об ином происхождении кислотности образцов данных серий. Об этом же свидетельствует рост относительного содержания более слабых бренстедовских кислотных центров.

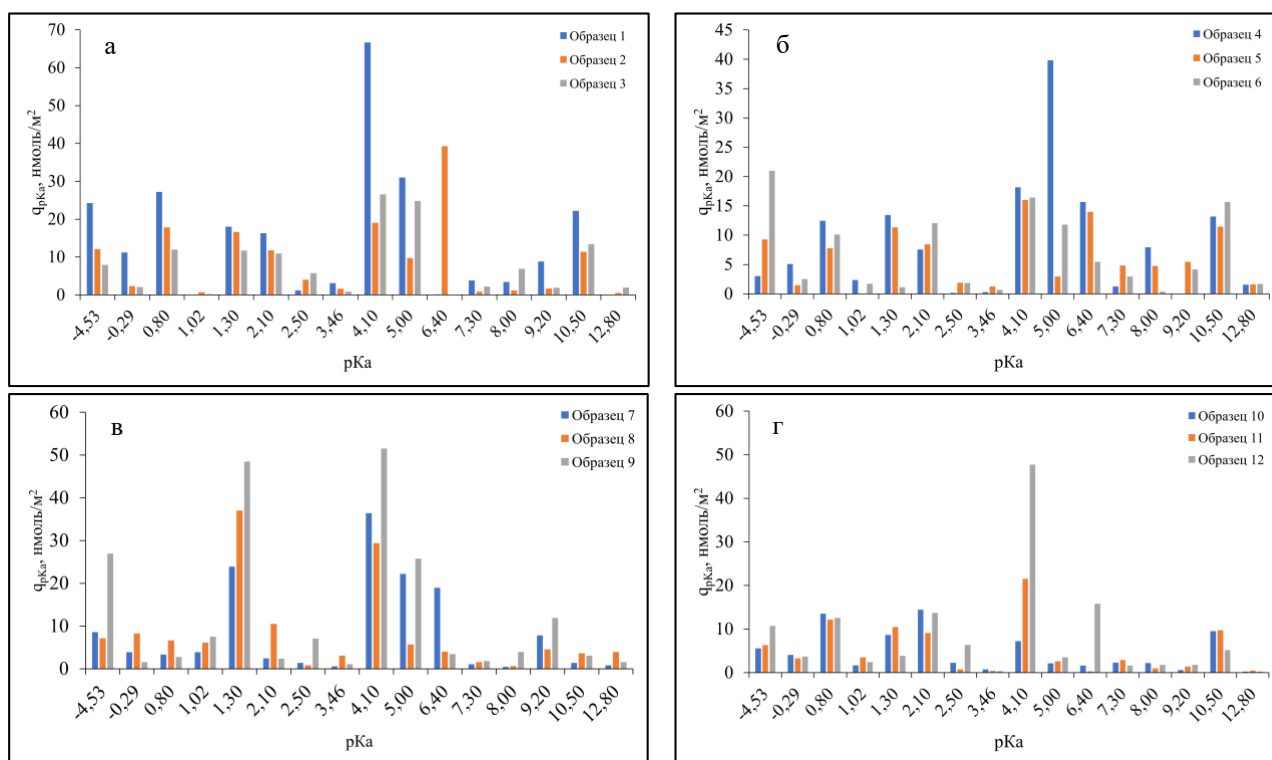


Рис. 5. Распределение кислотных и основных центров на поверхности легированных кремнезёмов, полученных при различных pH: а – 7,0 (1–1,5 ат. %, 2–2,3 ат. %, 3–3,8 ат. %); б – 5,0 (4–1,5 ат. %, 5–2,3 ат. %, 6–3,8 ат. %); в – 2,5 (7–1,5 ат. %, 8–2,3 ат. %, 9–3,8 ат. %); г – 1,5 (10–1,5 ат. %, 11–2,3 ат. %, 12–3,8 ат. %).

Помимо оценки распределения кислотных и основных центров по силе, были рассчитаны суммарное количество всех активных центров и функция кислотности поверхности исследуемых материалов (табл. 3). Во всех случаях поверхности образцов обладают кислотными свойствами, о чем свидетельствуют величины функции кислотности. Значения функций Гаммета отвечают достаточно высокой кислотности железосодержащих образцов. Исключениями являются образцы, синтезированные при pH 5,0, кислотность которых можно охарактеризовать как среднюю.

Данные о суммарном содержании кислотных и основных центров согласуются с предположением о том, что не все центры поверхности непосредственно связаны со встроенными катионами железа в кремний-кислородные цепочки. Для образцов, синтезированных при pH 5,0 и 7,0, общее число центров снижается с ростом содержания железа, что особенно заметно у образцов, полученных при pH 7,0, где гидролиз ТЭОС протекает по иному механизму, чем в случаях всех остальных серий. Возможно, при нейтральных и слабокислых значениях pH часть железа образует рентгеноаморфные нанокластеры гидрата оксида железа.

По-видимому, именно этими не встроенными в структуру кремнезема частицами обусловлена каталитическая активность в реакции окислительной УФ-деструкции метилового оранжевого в водном растворе. Окислителем служил пероксид водорода. Ожидалось, что присутствие катионов железа в составе кремнеземов будет способствовать радикальному распаду пероксида водорода. Проведенные исследования показали, что активность в отношении фотодеградаци метилового оранжевого в той или иной степени проявляют все образцы (табл. 3).

Таблица 3. Суммарное содержание кислотных и основных центров, функция кислотности поверхности и фотокаталитическая активность изучаемых материалов

Номер образца	Суммарное количество активных центров, нмоль/м ²	Функция кислотности поверхности	Время полной фотодеструкции метилового оранжевого, мин.
1	235	3,3	25
2	150	3,7	20
3	130	4,0	15
4	140	4,5	30
5	105	4,3	30
6	110	3,3	20
7	140	3,6	30
8	130	2,9	30
9	200	2,7	25
10	80	3,0	30
11	85	3,2	25
12	130	3,3	25

Наибольшей активностью обладают образцы 2 и 3, синтезированные при pH 7,0: уже через 5 минут от начала эксперимента степень деструкции метилового оранжевого составила для них 82 и 83% соответственно, по сравнению с 46% без использования катализатора. Существенно, что именно для этих образцов прогнозируется наименьшая степень встраивания катионов железа в кремний-кислородную матрицу.

Размеры удельной поверхности легированных кремнеземов, определенные методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота,

близки для трех групп образцов, синтезированных при рН 1,5, 5,0 и 7,0 (табл. 4). Площади удельной поверхности кремнезёмов, синтезированных при рН 2,5, заметно меньше значений для остальных групп. Независимо от рН синтеза и характера пористой структуры, введение катионов железа приводит к снижению размеров поверхности (табл. 4). Исключение составляет образец 1.

Сорбционные свойства легированных железом кремнезёмов первоначально оценивали по отношению к катионному красителю метиленовому голубому. Изотермы были проанализированы по известным моделям, описывающим сорбцию на твердой поверхности, - моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Для всех групп образцов, синтезированных при различных рН, можно отметить тенденцию роста удельной (в расчете на единицу площади поверхности) адсорбции метиленового голубого с увеличением содержания железа в образце.

Оказалось, что адсорбция метиленового голубого (МГ) на образцах 7–9 (в расчете на единицу площади поверхности) заметно меньше, чем на всех других кремнезёмах (табл. 4). Очевидно, особенности гелеобразования при рН 2,5 отражаются на текстуре конечных продуктов – легированных кремнезёмов. Интересно, что, с учетом минимального диаметра молекулы метиленового голубого, равного примерно 0,8 нм, можно заключить, что образцы 7–9 проявляют в данном случае слабо выраженный ситовой эффект. Это заключение подтверждается результатами адсорбции молекулы меньшего диаметра – анилина. Диаметр молекулы анилина составляет 0,67 нм, но такого небольшого отличия от метиленового голубого достаточно, чтобы адсорбция анилина на образцах 7–9 достигла значений, полученных для других кремнезёмов, или даже превысила их (табл. 4).

Таблица 4. Текстуальные характеристики и сорбционные свойства кремнезёмов, легированных катионами железа

№ Образца	Площадь удельной поверхности по БЭТ, м ² /г	A _{макс.} МГ, мкмоль/м ²	A _{макс.} анилина, мкмоль/м ²
1	300	0,20±0,05	1,99±0,12
2	584	0,13±0,04	1,48±0,20
3	546	0,15±0,04	1,68±0,16
4	541	0,16±0,02	1,34±0,18
5	432	0,16±0,05	1,39±0,21
6	386	0,19±0,03	2,14±0,11
7	292	0,07±0,01	2,14±0,13
8	289	0,09±0,02	1,61±0,17
9	255	0,11±0,04	3,40±0,23
10	590	0,13±0,06	0,96±0,11
11	586	0,15±0,03	0,97±0,14
12	437	0,21±0,06	0,87±0,13

Кинетические кривые адсорбции метиленового голубого получали при начальной концентрации сорбата в растворе 0,03 ммоль/л. Сделано заключение,

что для большинства образцов характерен смешанно-диффузионный режим, однако в образцах 5 и 6 (образцы с 3 и 5%-ным относительным содержанием триоксида железа, синтезированные при рН 5,0) преобладает внутридиффузионный процесс. Кинетику поглощения наиболее точно описывает модель псевдвторого порядка Хо и Маккея, что свидетельствует о вкладе сорбат-сорбатных взаимодействий в протекание процесса.

Регенерацию железосодержащих кремнеземов после адсорбции метиленового голубого производили нагреванием на воздухе при 180°C в течение 60 минут. На рисунке 6 представлена сорбционная активность исследуемых материалов после регенерации в трех последовательных циклах адсорбции-регенерации. Можно видеть, что низкотемпературный термолиз первоначально приводит к росту сорбционных характеристик кремнеземов по сравнению с исходными материалами.

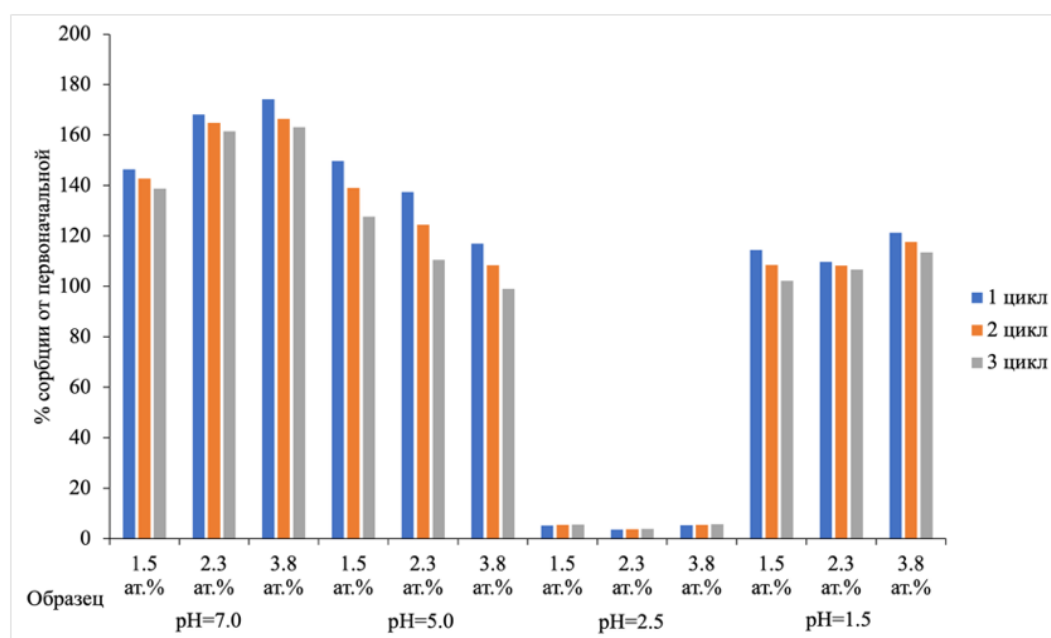


Рис. 6. Сорбционная способность исследуемых материалов по метиленовому голубому в трех циклах термолиза по сравнению с первоначальной

При выбранной температуре глубокого окисления сорбата не происходит, а образующиеся продукты уплотнения обладают достаточно высокой сорбционной емкостью. Однако вторая и третья регенерации вызывает, вероятно, снижение радиуса и объема пор из-за продолжающегося зауглероживания, что сказывается на величине адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании систематического исследования процессов гидролиза тетраэтоксисилана и поликонденсации продуктов при значениях рН синтеза, равных 1,5; 2,5; 5,0 и 7,0, в присутствии малых количеств легирующей добавки Fe^{3+} , а также изучения с помощью комплекса физико-химических методов свойств прокаленных продуктов гидролиза – железосодержащих кремнеземов –

сделано заключение, что наблюдаемые в ходе синтеза явления и характеристики полученных кремнеземов в значительной мере обусловлены включением трехзарядных ионов железа в кремний-кислородные цепочки. Возможность и степень встраивания ионов железа в структуру кремнезема связана со степенью гидролиза ионов: к встраиванию способны преимущественно акватированные негидролизированные катионы железа, существующие в растворе при низких значениях рН (1,5 в настоящей работе). С повышением рН растет степень гидролиза катионов и снижается возможность их встраивания в кремний-кислородные цепочки.

По итогам исследований сформулированы следующие выводы:

1. С помощью метода вискозиметрии установлено, что введение в реакционную смесь малого количества соли железа (1,5–3,8 ат. % Fe) при рН равном 1,5, увеличивает время гелеобразования по сравнению с системой без легирующего компонента. При рН синтеза 2,5 и 5,0 время гелеобразования систем при введении катионов железа уменьшается. При рН 7,0 гидролиз протекает с высокой скоростью без гелеобразования. При трех значениях рН (1,5; 2,5; 5,0) с увеличением количества ионов железа время гелеобразования увеличивается. Также количество введенной легирующей добавки оказывает влияние на размеры частиц, образующихся в процессе поликонденсации продуктов гидролиза: доля крупных частиц возрастает.

2. Установлено, что после прокаливании ксерогелей при 500°C все синтезированные легированные кремнеземы являются рентгеноаморфными. ИК – спектры всех полученных образцов однотипны, а их вид не противоречит заключению о внедрении ионов железа в кремнеземную структуру.

3. Измерение электрокинетического потенциала прокаленных образцов показало, что все образцы железосодержащих кремнеземов (1,5–3,8 ат. % Fe) обладают отрицательно заряженной поверхностью. Величина дзета-потенциала снижается при увеличении содержания железа в кремнеземе для образцов, полученных при всех изученных значениях рН. Это служит косвенным подтверждением встраивания ионов железа в кремний-кислородный каркас в виде заряженных железокислородных тетраэдров. При изменении рН гидролиза ТЭОС от 7,0 до 1,5 закономерно снижается дзета-потенциал поверхности, что свидетельствует об увеличении количества ионов железа, инкорпорированных в кремний-кислородную матрицу.

4. Методом сорбции индикаторов Гаммета выполнена оценка кислотно-основных свойств поверхности синтезированных железосодержащих кремнеземов. Установлено, что введение ионов железа в количестве 1,5–3,8 ат. % в процессе синтеза кремнезема приводит к образованию как кислотных, так и основных центров на поверхности образцов. Количество и сила этих центров зависят от рН гидролиза тетраэтоксисилана. При рН 1,5 присутствие ионов железа способствует образованию средних по силе брэнстедовских кислотных центров, а при рН 2,5 формируются как сильные, так и средние брэнстедовские кислотные центры. Количество кислотных центров возрастает с увеличением содержания железа в образцах от 1,5 до 3,8 ат. %, что связано с компенсацией

протонами различных валентностей кремния и железа при встраивании последнего в кремний-кислородную матрицу.

5. Показано, что для образцов, синтезированных при pH 5,0 и 7,0, общее число кислотных и основных центров снижается с ростом содержания железа. Возможно, при нейтральных и слабокислых значениях pH часть железа образует рентгеноаморфные нанокластеры гидрата оксида железа. Выдвинуто предположение, что эти частицы обуславливают каталитическую активность железосодержащих кремнезёмов в реакции окислительной фотодеструкции метилового оранжевого в водном растворе.

6. Показано, что, независимо от механизма гидролиза и характера пористой структуры, введение катионов железа приводит к снижению размеров поверхности кремнезёмов. Для всех серий образцов, синтезированных при различных pH, удельная адсорбция метиленового голубого растёт с увеличением содержания железа в образце от 1,5 до 3,8 ат. %. Это коррелирует с увеличением абсолютного значения дзета-потенциала; более отрицательная величина дзета-потенциала (порядка -15 мВ) благоприятствует адсорбции катионного красителя.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи

1. **Титов Е.Н.** Текстурные и адсорбционные свойства кремнезёмов, легированных катионами железа. / **Е.Н. Титов**, Д.Е. Смальченко, И.Ю. Гончаров, О.Е. Лебедева // Современные молекулярные сита. – 2023. – Т. 5. – №. 2. – С. 118-124.
2. **Титов Е.Н.** Диффузионная и химическая кинетика адсорбции метиленового голубого на кремнезёмах, допированных ионами железа (III). / **Е.Н. Титов**, Д.Е. Смальченко, О.Е. Лебедева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – Т. 24. – №. 2. – С. 281-288.
3. **Titov E.N.** Influence of iron cations on tetraethoxysilane hydrolysis and gelation process. / **E.N. Titov**, D.E. Smalchenko, O.E. Lebedeva // Colloid Journal. – 2024. – Vol. 86. - №. 6. – P. 961-966.
4. **Титов Е.Н.** Кислотно-основные свойства кремнезёмов, легированных катионами железа. / **Е.Н. Титов**, Д.Е. Смальченко, О.Е. Лебедева // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 79. - №. 9. – С. 83-89.

Материалы научных конференций

5. **Титов Е.Н.** Кинетика поглощения красителя железосодержащим материалом. / **Е.Н. Титов**, Д.Е. Смальченко, О.Е. Лебедева // Актуальные физико-химические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов: Всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный памяти чл.-корр. РАН В.А. Авраменко ИФХЭ РАН, 2022, 17-21 октября. – Москва, 2022. – С. 241-243.

6. **Титов Е.Н.** Влияние условий золь-гель синтеза на пористую структуру легированных кремнеземов. / **Е.Н. Титов**, Д.Е. Смальченко, О.Е. Лебедева, И.Ю. Гончаров // Сборник трудов V Международного симпозиума Innovations in Life Sciences. Белгород, 2023, 24-26 мая. – Белгород, 2023. – С. 398-400.
7. **Титов Е.Н.** Кинетика гелеобразования систем на основе тетраэтоксисилана в присутствии ионов Fe^{3+} . / **Е.Н. Титов**, Д.Е. Смальченко, О.Е. Лебедева // VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (ИССРСМ), посвященная 125-летию со дня рождения П.А. Ребиндера. – Казань, 2023. – С. 193.
8. **Титов Е.Н.** Электрокинетический потенциал кремнеземов, легированных катионами железа. / **Е.Н. Титов**, Д.Е. Смальченко // Сборник тезисов докладов XVIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, 2023, 4-8 декабря. – Москва, 2023. – С. 86-88.
9. **Титов Е.Н.** Сорбционные характеристики железосодержащих кремнеземов, полученных золь-гель методом. / **Е.Н. Титов**, Д.Е. Смальченко, О.Е. Лебедева // Сборник трудов всероссийского симпозиума с международным участием, посвященного 150-летию российского физикохимика Н.А. Шилова. Москва, 2023, 16-20 декабря. – Москва, 2023. Т. 16. – С. 236-238.
10. Смальченко Д.Е. Кислотно-основные свойства железосодержащих кремнеземов. / Д.Е. Смальченко, **Е.Н. Титов**, О.Е. Лебедева // Сборник трудов VI Международного симпозиума Innovations in Life Sciences. Белгород, 2024, 22-24 мая. – Белгород, 2024. – С. 259-260.