

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(НИУ «БелГУ»)**

На правах рукописи

Титов Евгений Николаевич

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

1.4.10 – Коллоидная химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Лебедева Ольга Евгеньевна

Москва - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Общая характеристика золь-гель метода	9
1.2 Исходные материалы и методы золь-гель синтеза.....	16
1.3 Влияние добавок на процессы, протекающие в ходе гидролиза алкоксисиланов.....	26
2.1 Синтез гелей и кремнеземов, легированных катионами железа	35
2.2 Изучение кинетики роста частиц в процессе гидролиза-конденсации	37
2.3 Изучение кинетики изменения вязкости системы (реология системы)	37
2.4 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ.....	38
2.5 Определение дзета-потенциала	38
2.6 Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота	39
2.7 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия	39
2.8 Изучение кислотно-основных свойств поверхности кремнеземов.....	40
2.9 Исследование сорбционных свойств кремнеземов, легированных катионами Fe^{3+}	42
2.9.1 Кинетические кривые поглощения красителя метиленового голубого	42
2.9.2 Построение изотерм сорбции красителя метиленовой голубой.....	43
2.9.3 Построение изотермы сорбции анилина (фениламина).....	45
2.10 Регенерация кремнеземных сорбентов	46
2.11 ИК Фурье-спектроскопия	47
2.12 Фотокаталитическая активность в процессах окисления органических молекул	47

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	48
3.1 Кинетика гелеобразования в процессе гидролизе ТЭОС при различных значениях pH.....	48
3.2 Гелеобразование в системах, содержащих катионы железа.....	53
3.3 Структура и электрокинетический потенциал поверхности кремнеземов, легированных ионами железа	66
3.4 Кислотно-основные свойства легированных кремнеземов	72
3.5 Сорбционные и каталитические свойства железосодержащих кремнеземов...	77
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	97
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	101
ПРИЛОЖЕНИЕ	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Несмотря на многолетнюю историю изучения кремнеземов, закономерности их синтеза продолжают привлекать внимание в связи с применением кремнеземов в технике (изоляторы, покрытия, компоненты электронных устройств), адсорбции и катализе, фармации. В последние десятилетия широкое распространение получил золь-гель синтез кремнеземов, основанный на гидролизе и поликонденсации алкоксидов кремния. Золь-гель синтез кремнеземов используется для получения разнообразных функциональных материалов, поскольку он дает возможность регулирования свойств образующихся продуктов. Одним из наиболее распространенных прекурсоров для золь-гель синтеза кремнеземов является тетраэтоксисилан (ТЭОС). Процессы гидролитической поликонденсации мономеров ортокремниевой кислоты при различных условиях изучены весьма подробно. Вопросы действия легирующих добавок на процесс гидролиза, формирование кремнеземов 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 [1]. 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 $\text{pH} < 1$ [2].

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 кремнеземов повышает способность материалов к биodeградации [3]. Имеются указания и на другие области применения

кремнеземов, 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 [4].

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 кремнеземов, 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 прокаливания 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 кремнийкислородную 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 кремнийкислородную матрицу. В результате на поверхности кремнеземов образуются Бренстедовские 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 кремнийкислородный 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.

Соответствие работы паспорту научной специальности. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.10 Коллоидная химия в следующих пунктах:

6. Диспергирование и конденсация как методы получения дисперсных систем (золи, суспензии, порошки, пористые тела, эмульсии, пены, пленки);

17. Физико-химическая механика дисперсных систем; реология, виброреология структурированных дисперсных систем.

Апробации 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 Международного симпозиума Innovations in Life Sciences, Белгород, 2023-2024; 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 индексируемые в базах данных Scopus и Web of Science, 6 тезисов и материалов 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. Автор принимал непосредственное

участие в постановке задач работы. Общее планирование работы и обсуждение результатов выполнены под руководством д.х.н., профессора Лебедевой О. Е.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общая характеристика золь-гель метода

Золь-гель метод — это метод получения материалов, в том числе наноматериалов. Процесс заключается в получении золя, с последующим переводом его в гель, представляющий собой пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы [5].

Благодаря использованию золь-гель метода возможно получение нанопористых материалов, в том числе наночастиц, материалов с регулируемым размером пор, с регулируемой морфологией, тонкие пленки в виде покрытий, а также создавать композитные материалы неорганно-органические (включение неорганической компоненты в органическую матрицу) и органо-неорганические (включение органической компоненты в неорганическую матрицу).

В ходе золь-гель синтеза можно управлять процессом, для решения необходимых задач, предъявляемых к конечному материалу, посредством вариации температуры процесса, воздействием ультразвука, магнитных полей. В последнее время все большую популярность набирает золь-гель процесс синтеза темплатных материалов. Темплатная технология реализуется посредством введения в золь структурных элементов, форму, морфологию которых необходимо воспроизвести. В качестве структурных элементов могут выступать органические или неорганические вещества, наночастицы, поверхностно-активные вещества. Наибольший интерес представляет использование в качестве структурного элемента матрица из целлюлозы растений. Внесенные структурные элементы способствуют формированию таких параметров как фазовый состав, форма и размер получаемых частиц, рельеф поверхности, пористость и т.д. После удаления темплата из конечного материала происходит образование полостей точно такой же формы и размера, как и у исходного темплата: формирование сетчатой сложной структуры древесины, полости соизмеримые с размером и пространственной формой органического темплата (например, молекулы поверхностно-активных веществ) и т.д. Если говорить о темплатах в виде органических молекул, то

образованная полость будет такого же размера и формы, как и мицеллы, образованные темплатами в коллоидном растворе. В таком случае формируется высокоупорядоченная структура, полностью повторяющая структуру мицелл [6].

Сам по себе золь-гель метод достаточно прост и не требует особо сложного высокотехнологичного оборудования для получения материалов. Однако при использовании золь-гель метода в специальных процессах получения защитных покрытий, тонких пленок и т.д. необходимо обеспечить определенные условия для получения воспроизводимого продукта.

Метод золь-гель предполагает использование коллоидного раствора (золя), который в результате нескольких химических реакций превращается в гелеобразную структуру, включающую как жидкую, так и твердую фазу. Его можно разделить на два типа: водный (гидролитический) и неводный (негидролитический). Водный процесс золь-гель можно описать в пять этапов: гидролиз, конденсация, старение, сушка и обжиг [7].

1. *Стадия получения золя.* Золи – высокодисперсные коллоидные системы с жидкой (лиозоли) или газообразной (аэрозоли) дисперсионной средой, в объеме которой распределена дисперсная фаза в виде мельчайших твердых частиц, капель жидкости либо пузырьков газа.

Золи находятся в промежуточном положении между истинным раствором и грубодисперсной системой. Прозрачны в проходящем свете (ввиду малого размера частиц), частицы фазы не связаны друг с другом и участвуют в Броуновском движении.

Лиозоли, в зависимости от природы дисперсионной среды, подразделяют на гидрозоли (дисперсионной средой является вода) и органозоли (дисперсионной средой является органический растворитель).

По типу, золя подразделяют на коллоидные и полимерные.

Коллоидные – агрегативно устойчивые дисперсные системы различных, по своей природе, соединений в воде (золи железа, золи серебра, золи золота, золи кремний и т.д.), полученные конденсационными либо диспергационными методами.

Полимерные – образуются в результате гидролитической поликонденсации алкоксисоединений в органической среде (в большинстве своем в спиртовой среде) и представляют собой растворы с молекулами разной молекулярной массы (от мономеров до полимеров). На практике наибольшее распространение получили алкоксисоединения соединения элементов IV группы, а также алкоксисоединения некоторых элементов III и V групп периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Данные соединения можно представить общей формулой $M(OR)_x$, где M – катион (Al, Si, Ti, Zr и т.д.); R – углеводородный радикал (метил, этил или пропил); x – целочисленное значение, зависящее от валентности катиона. Например, в данном исследовании используется алкоксидное соединения кремния состава $Si(OC_2H_5)_4$ – тетраэтоксисилан.

2. *Образование геля.* Образование геля происходит путём поликонденсации с образованием связей металл-оксо-металл или металл-гидрокси-металл. Коллоидные и полимерные золи, по своему процессу, по-разному переходят в состояние геля.

Коллоидные гели образуются из-за потери агрегативной устойчивости частицами фазы, вызванной введением электролитов, изменением pH среды, заменой растворителя, пропусканием электрического тока, механическим воздействием и т.д. В результате потери агрегативной устойчивости между частицами фазы проявляются силы молекулярного притяжения, что приводит к коагуляции результатом которой является формирование структурной сетки (неорганические полимеры). Данные образованные связи могут быть обратимы – при механическом воздействии (перемешивание, встряхивание) связи разрушаются, а при удалении внешнего воздействия восстанавливаются.

Полимерные гели формируются в результате гидролитической поликонденсации алкоксисоединений. При гидролизе алкоксисоединения кремния (тетраэтоксисилана $Si(OC_2H_5)_4$), связи между кремнием и оксирадикалом разрушаются и образуются силанолы Si-OH, которые нестойки и склонны к конденсации с образованием силоксановых связей состава Si-O-Si, являющиеся основными структурными звеньями полисилоксанов.

В процессе формирования геля происходит связывание разветвленных полимерных молекул в трехмерную сетку. Когда трехмерная сетка занимает весь объем золя, из которого происходит конденсация, говорят о переходе золя в гель. Полимерные гели характеризуются ковалентными связями между молекулами, а также между фрагментами молекул [8].

Полимерные гели можно рассматривать как фрактальные структуры (самоподобные структуры). При формировании структурной трехмерной сетки отдельные фракталы растут, сталкиваются друг с другом и сцепляются. При достижении точки гелеобразования (точка перехода золя в гель) соседние агрегаты соединяются вместе, образуя единую сетку.

Точка гелеобразования будет соответствовать порогу перколяции (отсутствие течения) ввиду образования единого агрегата во всем объеме золя. В данной точке золь теряет подвижность и становится гелем с жидкой фазой в пространственной структуре. В большинстве случаев полученный гель будет повторять форму сосуда, в котором проходили процессы для получения геля.

3. *Старение геля.* В точке гелеобразования дальнейший процесс формирования геля не останавливается. В течение определенного времени происходит созревание геля: в образовавшемся первичном геле («мокрое» геле) продолжаются процессы формирования фракталов из золя, присутствующего в пространственной структуре геля, с последующим присоединением к первичному гелю. Также на данной стадии происходит упорядочивание и уплотнение структуры геля [1, 8, 9].

4. *Сушка.* На данной стадии происходит удаление воды или органического растворителя из пространственной структуры геля (при условии атмосферного давления окружающей среды); результатом данной стадии является образование ксерогеля. Объем ксерогеля в 5–10 раз меньше объема «мокрого» геля. Если проводить сушки в условиях сверхкритики, получают аэрогель со структурой первичного «мокрого» геля, но жидкая фаза при этом полностью заменена на газообразную [10].

В результате исследования гелей на данной стадии золь-гель процесса были созданы теоретические модели описания эволюции монолитного геля в процессе низкотемпературной сушки [11], предложены физико-химические механизмы для описания эволюции материала [12, 13].

5. *Обжиг*. При высоких температурах ксерогель обжигается. Результатом обжига является формирование стеклоподобного или керамического материала. Также происходит перестройка структуры полимера [1, 8].

По сравнению с другими методами метод золь-гель обладает множеством уникальных преимуществ, например:

- Возможность получения специальных продуктов, таких как порошки, плёнки или покрытия, микросферы, волокна;
- Получение новых твердых веществ с улучшенными свойствами;
- Высокая чистота и однородность получаемых материалов;
- Экономия энергии во время технологического процесса;
- Полный контроль над размером и морфологией частиц;
- Этап растворения позволяет легко, равномерно и количественно вводить некоторые микроэлементы, обеспечивая равномерное легирование на молекулярном уровне.

Но также и некоторые недостатки, такие как, например:

- Очень чувствителен к влаге;
- Трудно масштабируемый;
- Может включать в себя несколько этапов и является трудоемким процессом;
- Размер и объем изменяются на разных этапах [14].

Золь-гель технология обладает достаточно большим потенциалом ввиду сочетания новых материалов, высокой степенью однородности конечных продуктов на молекулярном уровне, а также различные физические и химические свойства готового материала, что позволяет применять данный метод в создании много- или узкофункциональных материалов [15-17].

В [18] G. Kordas проводил работу с алкоксидами таких металлов как медь, барий и иттрий (Cu(II)-этоксид, Ba-метоксиэтоксид и Y-метоксиэтоксид). В результате

гидролиза и комплексообразования была получена полидисперсная коллоидная система, характеризующаяся размером частиц около 200 нм. Полученные комплексные соединения использовались автором для создания тонких сверхпроводящих пленок на подложке из SrTiO_3 . Полученная пленка, по данным электронной микроскопии, состоит из поликристаллов мозаичного распределения.

В [19] описаны процессы создание функциональной керамики различными способами нанесения золь/гелей на требуемую подложку. Автор подробно рассматривает термодинамику процессов нанесения необходимых элементов на подложки, рассматривает способы нанесения такие как, парофазовое нанесение, жидкофазное нанесение, молекулярно-лучевое нанесение в сверхвысоком вакууме. Описанные автором процессы и описание с физической, кристаллографической и химической точки зрения позволяет нам получить представление о протекающих изменениях в процессе создания функциональной керамики.

Золь-гель технология также активно применяется в контроле биохимических превращений в матрицах с повышенной биологической активностью в качестве модельных систем [20]. Также золь-гель нашел активное применение для покрытия медицинский инструментов для придания им соответствующих структурных и механических характеристик, уменьшению травмоопасности для пациента и возможностью ускорения регенерационных процессов в тканях, органах и системах органов, не вызывая иммунного ответа организма. В данном контексте вектор внимания направлен на биосовместимость, функционализация инструментов для решения конкретных задач, степень гидрофобности и получения покрытий, обеспечивающих наименьшее количество дефектов поверхностей.

Благодаря достаточно низким температурам золь-гель процесса и возможностью точного контроля химической компоненты получаемых пленок, они обладают повышенной биосовместимостью, высокой удельной поверхностью, что позволяет использовать пленки на подложках в качестве носителей лекарственных препаратов. В [21-23] описано создание тонких резорбируемых (рассасывающихся) пленок с контролируемым высвобождением бактерицидных веществ на подложке из сплава титана.

Благодаря золь-гель методы возможно получение суперпарамагнитных наночастиц для магнитно-резонансной томографии, адресной доставки лекарственных средств [24, 25]. Особо важно, чтобы данные частицы проявляли следующие свойства: высокая намагниченность, устойчивость к окислению, агрегационная устойчивость [26-28].

Золь-гель широко используется для микрокапсулирования гидрофильных и гидрофобных молекул в структуру SiO_2 с контролируемым высвобождением, что обеспечивается как физическую, так и химическую защиту инкапсулированного вещества [29].

Синтез и создание монолитных материалов с иерархической пористостью для поддержания и сохранения структуры монолита – еще одна из задач, которую можно решить благодаря золь-гель методу [30].

Широкое развитие получает исследование эффективных, экологически безопасных и экономичных материалов для различного применения в области хранения и преобразования энергии. Композиты, а в особенности гибриды полимер-кремнеземов привлекают внимание в качестве твердых полимерных электролитов и сепараторов в Li-ионных аккумуляторных батареях [31, 32]. Ввиду того, что жидкие электролиты не могут предотвратить образование дендритов в Li-ионных батареях, исследуются различные полимеры для создания безопасных и эффективных твердых полимерных электролитов [32, 33]. При использовании в качестве наполнителя полимерный кремнезем было установлено улучшение характеристик твердых полимерных электролитов, обеспечивая химически инертную, термически стабильную и взаимосвязанную пористую подложку, обеспечивающая эффективный перенос ионов, при этом подавляя образование дендритов [34, 35]. Помимо того, что диоксид кремния улучшает свойства твердых электролитов, было отмечено, что некоторые полимеры улучшают свойства диоксида кремния в твердых электролитах. Так, гибридный электролит на основе кремнезема и полиэтиленгликоля показал улучшение ионной проводимости кремнезема [36, 37]. Авторами исследовалось влияние длины цепи полиэтиленгликоля на получаемые гибридные структуры (200–400 Да).

Установлено, что наибольшая ионная проводимость наблюдается при использовании полиэтиленгликоля с более короткой полимерной цепочкой (200 Да).

Модифицированный полимерами диоксид кремния, полученный золь-гель методом, может быть использован для регенерации окружающей среды от загрязняющих поллютантов благодаря высокой удельной поверхности, которую можно модифицировать для улавливания конкретных загрязнителей [38]. Удаление тяжелых металлов с использованием кремний-полимерных композитов с высокими показателями удельной поверхностью является достаточно перспективным [39]. В работе [40] ксантовая камедь с привитым полиакриламидом использовалась с диоксидом кремния для изготовления композитного адсорбента для поглощения Pb (II) из водных растворов. Полученный композит показал эффективность удаления 96,5% ионов Pb (II) в апробации на реальных сточных водах промышленного производства.

Полученный таким же образом композит был опробован в процессах удаления красителей, в частности по отношению к Конго красному. При введении диоксида кремния, полученного золь-гель методом, в матрицу сополимера ксантовой камеди и полиакриламида отмечено увеличение площади поверхности с 26 м²/г до 49 м²/г. Адсорбент показал максимальное удаление красителя на 96% за 150 мин опыта. При изучении влияния величины pH и температуры установлено, что эффективность поглощения возрастает при увеличении pH от 2 до 4 (92% и 96% соответственно), а затем снизилась. Наибольшая эффективность поглощения наблюдается при 45⁰С (318 К), дальнейшее увеличение температуры мало влияет на процесс поглощения [41].

1.2 Исходные материалы и методы золь-гель синтеза

В золь-гель синтезе прекурсорами могут быть как органические, так и неорганические вещества, из которых в дальнейшем будет получен конечных продукт. Природа веществ оказывает существенное влияние на протекание всего процесса, а также на структуру и свойства конечного материала. Ввиду этого в

литературе можно выделить, условно, органическую и неорганическую схему золь-гель синтеза.

Органическая схема золь-гель синтеза

В качестве исходных компонентов органического золь-гель используют различные элементоорганические соединения, которые на начальной стадии процесса подвергаются гидролизу и формируют гидроксосоединения. В ходе изменения данных алкоксисоединений в растворе происходят процессы поликонденсации, полимеризации и образуются наночастицы. К достоинствам данной схемы синтеза можно отнести высокую чистоту формирующего наноматериала, возможность синтеза органо-неорганических золь-гель композитов в одну стадию. Органическая схема используется для получения оптических покрытий [42], монолитных стекол и керамики [43], различных органо-неорганических композитов [44, 45], люминофоров [46].

Наиболее широкое практическое применение данная схема находит при формировании покрытий SiO_2 . Схематическое представление происходящих при этом процессов может быть выражено следующей схемой (рис. 1.1).



Рис. 1.1 Схема химических процессов, протекающих при золь-гель синтезе материалов из алкоксисоединения кремния

Наибольшее распространение для синтеза золя кремнезема получили тетраэтоксисилан, вода и этанол. Как видно из схемы, в результате поликонденсации происходит высвобождение таких низкомолекулярных продуктов как вода, а в случае с тетраэтоксисиланом – этанол. Высвобождающийся этанол увеличивает растворимость тетраэтоксисилана в системе, который начинает гидролизываться и в дальнейшем вступать в реакции поликонденсации для формирования трехмерной пространственной структуры. Примеры образующихся структур были представлены в [47] (рис. 1.2).

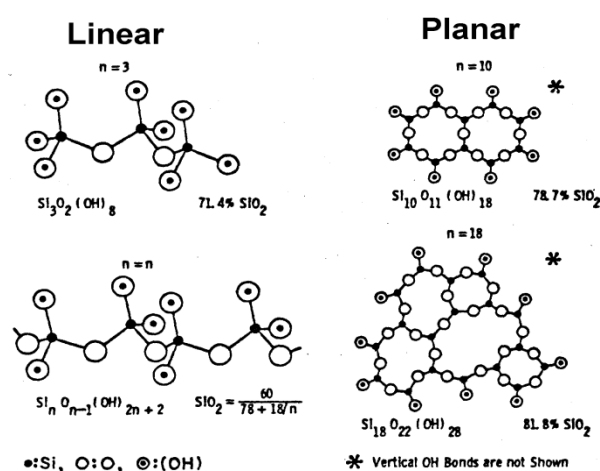


Рис. 1.2 Структура фрагментов полисилоксановых структур, образующихся в кремнезольях

В данном процессе на скорость его протекания (гидролиз и поликонденсация), а также размер и форму формирующихся частиц, существенное влияние оказывает концентрация исходных компонентов, pH среды синтеза и режим температуры.

Так как pH существенным образом влияет на течение процесса, синтез ведут либо в щелочной, либо в кислой средах, что в итоге приводит к получению материалов разной морфологии. В случае синтеза в кислых средах формируется трехмерный гель (для создания соответствующей среды используют соляную, азотную либо уксусную кислоты), в щелочных средах (для создания среды в большинстве случаев используют аммиак) – наночастицы сферической формы.

В кислой среде (рис. 1.3 (А)) образуется большое количество мелких частиц, агрегатов, которые в дальнейшем формируют сетку геля. При сушке и дальнейшем прокаливании образуется материал с размером пор менее 100 Å. Однако, в таких материалах при сушке, из-за малого размера пор, возникает градиент содержания дисперсионной среды, в результате чего возникают внутренние напряжения. Из-за возникающих напряжений появляются дефекты и происходит растрескивание монолитного образца. Чтобы исключить возникновение дефектов важно вводить в состав раствора добавки для контроля с течение сушки (Drying Control Chemical Additives (DCCA)). DCCA способны уменьшать внутренние напряжения в структуре геля в процессе сушки. В качестве DCCA могут быть использованы органические амины и амиды, такие как формамид или диметилформамид [13]. При прокаливании ксерогеля происходит полное термическое разложение введенных DCCA с удалением газообразных остатков.

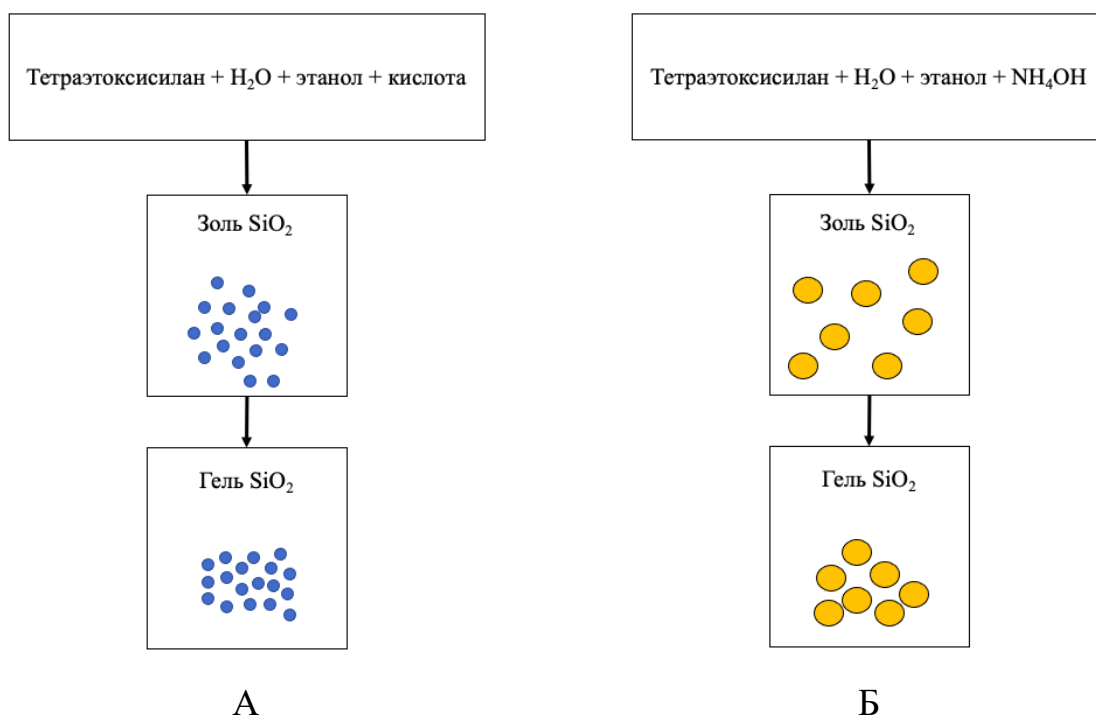


Рис. 1.3 Формирование геля SiO_2 из тетраэтоксисилана в кислой (А) и щелочной (Б) средах

При ведении синтеза в кислых средах продолжительность формирования золя очень сильно зависит от температуры, концентрации (соотношений) исходных

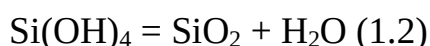
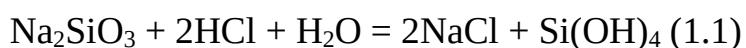
компонентов и pH раствора. Время формирования геля может изменяться от нескольких секунд до несколько месяцев.

При осуществлении процесса в щелочной среде (рис. 1.3 (Б)) происходит практически мгновенное образование крупных частиц. Являются мутными золями (по сравнению с золями, полученными в кислых средах), характеризуются низкой седиментационной устойчивостью. Сформированные частицы представляются рыхлым осадком.

Неорганическая схема золь-гель синтеза

В данном варианте синтеза прекурсорами являются неорганические вещества, золи оксидных частиц, некоторые природные минералы.

Схема основана на кислотном разложении исходных компонентов. В качестве примера получения SiO_2 рассмотрим следующие схемы (1.1, 1.2):



При взаимодействии метасиликата натрия с соляной кислотой (1.1) наблюдается образование хлорида натрия как «побочного» продукта и ортокремниевой кислоты. Ортокремниевая кислота является слабой кислотой ($K_1=2 \cdot 10^{-10}$, $K_2 \approx K_3 \approx K_4 = 2 \cdot 10^{-12}$), нерастворима в воде, представляет из себе гелеподобное вещество. При длительном хранении или ортокремниевая кислоты (1.2) начинает агрегировать, конденсироваться, что сопровождается выделением воды. Результатом протекающих процессов является формирование коллоидного кремнезема [48].

Жидкое стекло нашло широкое применение в неорганической схеме получения гелей. При получении коллоидов и гелей из жидкого стекла, используется определенная марка, точно определенного химического состава, так как промышленные жидкие стекла различаются по мольным соотношениям SiO_2 и Na_2O в своем составе. На основе особо чистых жидких стекол изготавливают оптические материалы (стекла) [49, 50] и композитные материалы [51, 52].

Как было сказано выше, в неорганической схеме синтеза возможно использование не только коммерческих (промышленных) прекурсоров для золь-

гель-синтеза, но и природных минералов. В [53, 54] описано применение нефелина $((\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$ [55]) для получения стеклоподобных материалов при взаимодействии с кислотами с получением продуктов, описанных в схеме (1.1) и (1.2).

Существует несколько ключевых методов, применяемых в рамках золь-гель технологии:

- алкоксидный;
- гликолятный;
- цитратный;
- метод Печини.

Алкоксидный метод

Алкоксисоединения металлов $\text{M}(\text{OR})_n$ достаточно широко применяются в качестве прекурсоров при получении оксидов золь-гель технологией. Выбор методики синтеза того или иного алкоксида зависит от природы элемента М, образующего, собственно, алкоксидное соединение, и от природы используемого спирта [56, 57].

Можно выделить несколько преимуществ использования алкоксидных соединений в качестве прекурсоров:

- прекурсоры могут быть подвергнуты дополнительной, глубокой, очистке дистилляцией или сублимацией (при температурах менее 200°C), перекристаллизацией из различных органических растворителей;

- данные прекурсоры легко гидролизуются и не содержат посторонних примесей (в случае использования неорганической схемы получения коллоидов последние, загрязнены ионами образующихся неорганических соединений). Вариация температурного режима гидролиза позволяет получать порошки разной степени дисперсности, разного фазового состава и с различными физическими свойствами;

- как было описано ранее, применение алкоксидов позволяет добиться химической однородности конечного продукта;

- алкоксидный способ не требует наличия дорогостоящего оборудования [58].

Одна из несомненных сложностей использование алкоксидного способа золь-гель технологии является большая сложность регулирования скорости реакции гидролиза и конденсации. Соотношения компонентов, pH среды, температура, природа прекурсоров во много влияет на скорость описываемого процесса. Отмечено, что для большинства переходных металлов реакции гидролиза и конденсации протекают достаточно интенсивно, что вносит сложность в управлении морфологией и структурой конечного продукта. Для вариации скорости процессов гидролиза и конденсации алкоксидов можно использовать смешаннолигандные комплексы и карбоновые кислоты, выступающие в качестве хелатирующих лигандов изменяющих способность алкоксидов гидролизироваться и конденсироваться [59].

Еще одним из недостатков использования в качестве прекурсоров алкоксидов является большая чувствительность к влаге, что накладывает определенную необходимость проводить синтезы в инертных атмосферах (азотной либо аргоновой), использовать обезвоженные растворители [58]. Также к минусам метода можно отнести отсутствие некоторых алкоксидов в лабораториях, так как в коммерческих объемах алкоксиды того или иного элемента не производятся.

Гликолятный метод

Данный метод является потенциальным и менее дорогим, по сравнению с алкоксидным, так как в данном случае используются соли необходимых металлов, из которых в дальнейшем необходимо получить конечный материал, и хелатирующие агенты – многоатомные спирты и/или органические кислоты. Таким образом рождается гликолятный золь-гель метод.

Как описывалось выше, в качестве прекурсоров используют неорганические соли металлов и, в большинстве случаев, 1,2-этанediол (этиленгликоль) в качестве хелатирующего агента. Смесь реагентов нагревают в течение определенного времени до получения прозрачного раствора, который в последующем концентрируют медленным нагреванием с целью испарения растворителя. В итоге

получают гликолятные гели металлов. В дальнейшем, при необходимости, оксидные порошки получают прокаливанием полученного геля [60-62].

Гликолятный метод представляет собой достаточно простой, доступный и коммерчески выгодный метод для получения однофазных материалов при низких температурах. Однородность в данном случае достигается за счет использования комплексообразователя в водной среде. В то же время, недостатком данного метода может являться загрязнение конечного продукта посторонними ионами, либо следами хелатирующего агента, который остался в материале после высокотемпературной обработки. Так как хелатирующими агентами являются кислородсодержащие углеводороды, возможно загрязнение конечного продукта углеродом ввиду его неполного сгорания. Углерод в полученных продуктах обжига негативно влияет на структурные и оптические свойства получаемых материалов.

Цитратный метод

Цитратный золь-гель метод является низкотемпературным способом получения однородных, ультрадисперсных порошков оксидов металлов и представляется как комбинированный метод золь-гель + самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Основа метода: термолиз стехиометрической смеси солей металлов с комплексообразователем и органическим топливом. Благодаря выделению газообразных продуктов в больших количествах формируется очень пористое тело.

В данном методе применяют нитраты металлов, в качестве комплексообразователя используется лимонная кислота. Соотношения нитратов и лимонной кислоты может варьироваться: 1:1, 1:2 или 1:3 [63, 64]. При нагревании смеси до 80⁰С происходит формирование геля, который при последующем отжиге превращается в «пушистый» порошок.

Данный метод является достаточно простым, просто в температурном режиме работы (формирование геля происходит до 80⁰С, горение начинается при температуре 180-200⁰С), не требует дорогостоящих реагентов и высокотемпературных печей. Обеспечивает однородность конечного материала за счет смешения на молекулярном уровне. Нечувствителен, по сравнению с

алкоксидным методом, к влаге, нет необходимости в создании специальной атмосферы синтеза, реакций можно управлять. Но здесь так же, как и в гликолятном методе, возможно загрязнение продукта углеродом и углеродсодержащими солями (в основном карбонатами), что уменьшает возможность использование данного метода для получения, например, оптически пригодных материалов.

Метод Печини

Был предложен в 1967 году М.П. Печини для получения диэлектрических материалов и тонких пленок на основе титанатов и ниобатов свинца и щелочноземельных элементов и позднее был адаптирован для синтеза многокомпонентных высокодисперсных оксидных материалов [65].

Основой метода Печини является способность α -гидроксокарбоновых кислот:

- образовывать хелатные комплексы с катионами. Причем данные комплексы стабильны;
- участие в реакции этерификации с многоатомными спиртами [66].

В данном методе наиболее часто используется лимонная кислота, ввиду образования стабильных комплексов с катионами металлов, и этиленгликоль в качестве многоатомного спирта, играющий одновременно две роли: растворитель начальных этапов синтеза и реагент полиэтерификации на последующих стадиях.

Если говорить о стадиях, то метод Печини диктует следующее:

1 стадия: растворение солей необходимых металлов (обычно нитраты) в избытке лимонной кислоты с образованием цитратного комплекса [67];

2 стадия: добавление этиленгликоля к металлокомплексам и нагревание смеси до 100-140⁰С. В результате молекулы этиленгликоля и лимонный кислоты вступают в реакцию полиэтерификации с образованием сложного эфира. Если рассматривать начало самого процесса образования эфира и не принимать во внимание последующую реакцию получает, что полученная молекула сложного эфира содержит в своей структуре две гидроксильные и две карбоксильные группы, что приводит к продолжению процесса этерификации с образованием еще

большей молекулы. При последующем повышении температуры до 200⁰С приводит к испарению растворителя (воды), при этом вязкость системы повышается, что в итоге приводит к образованию полимерного вязкого геля [66].

3 стадия: дальнейший термолиз полученного геля с удалением органических соединений.

Отличие метода Печини от других методов, где атомы элемента (металла или неметалла) становятся частью гелевой и, собственно, формируют ее, является «захват» элемента в органическую матрицу, образовавшуюся в результате этерификации, в которой элементы слабо взаимосвязаны друг с другом [67].

Метод Печини достаточно прост как с точки зрения прекурсоров, так и в отсутствии необходимости создания специальной атмосферы, а также и с точки зрения температурных режимов работы. Однако ввиду использования достаточно большого количества органических веществ встает та же проблема, как и с описанными ранее – загрязнение конечного материала углеродом, что требует длительной термообработки полимера при высоких температурах для полного окисления углеродной компоненты. К сожалению, при длительном воздействии высоких температур происходит спекание порошка, углерод входит в кристаллическую структуру материала. Таким образом, применение метода Печини весьма ограничено.

Коммерческие золи в золь-гель процессе

Применение коммерческих золь позволяет решить ряд трудностей, с которыми можно столкнуться при использовании ранее описанных методов. Среди достоинств данного метода можно отметить простоту, доступность и дешевизну коммерческих золь, малое содержание органических веществ. Малое содержание органических веществ позволяет снизить взрывоопасность при использовании данного метода и уменьшить загрязнение конечного продукта углеродом и углеродсодержащими соединениями. Готовые золи стабилизированы и имеют определенный размер частиц. В процессе работы по данному методу золи и гели можно получать отдельно друг от друга, в несколько этапов, что позволяет регулировать размер частиц и кристалличность [68].

Применяемые подходы в данном методе можно разделить на две группы:

1. Смешение индивидуально полученных золей;
2. Смешение золя одного из компонентов и соли другого компонента (растворение соли в золе).

Достоинством данного метода является простота, использование доступных коммерческих золей, малое содержание углеродной компоненты.

Интерес к золь-гель синтезу кремнеземов возрос в связи с разработкой методов получения наноразмерных частиц мезопористых кремнеземов. Влияние условий синтеза на структурные свойства этих материалов изучено весьма подробно, данная информация обобщена, например, в обзоре [69]. На распределение пор по размерам влияет не только процесс гидролиза и поликонденсации, но и условия старения и сушки гелей [70].

1.3 Влияние добавок на процессы, протекающие в ходе гидролиза алкоксисиланов

Легирование относится к изменению структурных и физико-химических свойств материала, обычно путем добавления небольших количеств какого-либо вещества, ведущего к улучшению свойств [71-74]. Золь-гель процесс позволяет равномерно распределить легирующий агент и тесно связать его с неорганической матрицей. Результатом является возможность регулировать общие свойства материала, кристаллографическое расположение и текстуру [75-77].

Легирование кремнеземов соединениями железа распространено достаточно широко и развивается в нескольких направлениях. Одно из них – получение нанокомпозитов, как правило, с магнитными свойствами, основанное на включении оксидов либо гидроксидов железа в матрицу кремнезема. Второе направление – получение материалов с максимально дисперсной фазой соединений железа, вплоть до атомно-дисперсной.

Для получения нанокомпозитных материалов необходимо добавлять наночастицы в реакционную смесь. Они могут быть либо предварительно приготовлены, либо получены во время термообработки матрицы (например матрица SiO_2), содержащие наночастицы, которые обычно представляют собой

ионы металлов, внедренные в матрицу SiO_2 . Ионы, добавляемые в реакционную смесь при золь-гель синтезе, обычно находятся в форме ионных неорганических солей. Однако эти соли склонны к агломерации [78] в слабополярных растворителях, таких как метанол или этанол и поэтому их гомогенное распределение в SiO_2 нарушается. Чтобы избежать агломерации, ионы металлов добавляют в виде сложной молекулы. Наиболее часто используемой комплексной молекулой Fe^{3+} является ацетилацетонат железа (III) [79, 80]. Однако этот синтез не приводит к выраженному влиянию на распределение наночастиц по размерам. Поэтому следующим шагом, который мог бы привести к гомогенности, было установление ковалентной связи между наночастицей и матрицей. Эта взаимосвязь была установлена Hirano et al. [81], когда комплекс Fe^{3+} с тремя звеньями 3-аллиацетилацетона подвергался радикальной полимеризации алильной группы. Наночастицы в органическом полимере были созданы гидролитической реакцией с помощью гидразина или метилгидразина.

За последние несколько лет магнитные наночастицы оксидов железа привлекают все больше внимания из-за широкого спектра новых применений этих простых в приготовлении биосовместимых материалов с благоприятными магнитными свойствами [82]. Они широко используются в качестве материалов для магнитно-резонансной томографии, а также мечения и сортировки клеток, а также для контролируемой адресной доставки лекарств [83-85]. Однако для большинства этих применений требуются наночастицы, которые химически стабильны, однородны по размеру и образуют стабильные дисперсии в жидких средах. К сожалению, первичные наночастицы оксидов железа имеют тенденцию к потере их специфических свойств, связанных с магнитными наноструктурами [86]. Одним из способов избежать этих проблем является комбинация магнитных наночастиц с другими носителями. Сообщалось о различных неорганических и полимерных материалах в качестве возможных носителей для магнитных материалов. Среди них интересным вспомогательным материалом представляется диоксид кремния, неорганический носитель, который может быть легко получен и сохраняет стабильность в большинстве химических и биологических средств [87,

88]. Было продемонстрировано, что формирование пассивного покрытия из инертных материалов, таких как диоксид кремния, на поверхностях наночастиц оксида железа может помочь предотвратить их агрегацию в жидкостях и улучшить химическую стабильность [89].

Известно, что катионы железа в тетраэдрической координации встраиваются в кремнийкислородный каркас. Этот факт давно известен для различных структур цеолитов [90]. Кроме того, есть доказательства того, что инкорпорирования ионов железа в тетраэдрической координации в кремнеземы. Так, авторы [91] продемонстрировали получение допированного кремнезема катионами железа в тетраэдрической координации с помощью комплекса методов; а в недавней статье [92] было показано, что железокислородные тетраэдры инкорпорированы в кремнезем с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения. Тем не менее, в работе [93] было показано, что при щелочном гидролизе ТЭОС введение соли двухвалентного железа (которое окислялось в процессе) ускоряет процесс гелеобразования. Авторы считают, что ионы железа запускают процесс поликонденсации. Впоследствии исследования легирующих добавок различной природы сосредоточилось на отдельных кремнеземных материалах (аморфные наночастицы [94], тонкие пленки [95] и др.), а также в основном на свойствах материалов (размеры частиц, однородность пленки и т.п.), и они подтвердили способность легирующих добавок влиять на агрегативную устойчивость и время гелеобразования в системах на основе ТЭОС. Установлено, что введение катионов многозарядных металлов (стронция, свинца, кобальта) в золи на основе ТЭОС способно ускорять гелеобразование [95].

В исследовании [96] рассматривается взаимосвязь между текстурными свойствами кремнеземов, легированных катионами железа, от содержания железа и pH золя. Протекание процессов гидролиза и поликонденсации, а также структура гелей, полученных на основе ТЭОС, зависят от pH гидролиза. Как правило, выделяют три диапазона pH с различными закономерностями поликонденсации: область значений $\text{pH} < 2$ является метастабильной и довольно часто демонстрирует свою специфику, при pH 2–7 протекает кислотный гидролиз с последующим

образованием силоксановых связей, а при $\text{pH} > 7$ рост частиц кремнезема происходит без гелеобразования [97]. Синтез включал катионы железа с содержанием от 2 до 50 мольн. %. Авторы обнаружили, что все образцы, полученные, независимо от количества железа и pH золя, представляли собой микропористые молекулярные ситы с примерно одинаковым средним радиусом пор 10 Å. Их удельная поверхность была примерно равна площади образца, синтезированного в отсутствие железа, и она оставалась почти неизменной при содержании железа до 25 мольн. %. Образец с содержанием железа 2 мольн. % продемонстрировал аномальное поведение, имея наименьшую удельную поверхность среди всех образцов.

В статье [98] сообщалось о формировании стабильных магнитных структур микрометрового размера. Материалы были получены в результате золь-гель синтеза, проведенного в смеси тетраэтоксисилана и этиодида железа (III) ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{FeO}_3$). Этот синтез привел к получению стабильной магнитной структуры $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ типа «ядро-оболочка». Морфология данных материалов сильно зависела от присутствующего железа. Микрофотографии SEM показали, что при низком содержании железа образование правильных сферических частиц сопровождается появлением материалов неправильной агрегатной формы. Доля последнего увеличивается с увеличением содержания железа в реакционной смеси.

Известны работы по исследованию свойств железосодержащих кремнеземов, полученных другими методами. Так, в [99] подробно охарактеризованы образцы, синтезированные методами пропитки кремнезема солью железа и осаждения из паровой фазы. Авторы отмечают, что при низком содержании железа (1 масс.%) формируются материалы, содержащие преимущественно изолированные ионы железа. С увеличением содержания железа растет проявляется взаимодействие ионов железа с подложкой, формируется новая фаза, снижается площадь удельной поверхности образца. Размеры поверхности также зависят от метода приготовления образцов. Осаждение хлорида железа из паровой фазы приводит к наиболее заметному снижению площади удельной поверхности.

Пористые твердые вещества на основе оксида железа были получены в исследовании [100] золь-гель процессом с использованием солей Fe (III) в различных растворителях. Было замечено, что добавлением оксида пропилен к растворам Fe (III) приводило к образованию прозрачных красно-коричневых гелей. Полученные гели превращали либо в ксерогели атмосферной сушкой, либо в аэрогели сверхкритической экстракцией CO₂. Некоторые высушенные материалы были охарактеризованы с помощью анализа адсорбции и десорбции азота с просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты этих анализов показали, что материалы имеют большую площадь поверхности (~ 300–400 м²/г), размеры пор с мезопористыми размерами (2–23 нм) и микроструктуру, состоящую из кластеров оксида железа (III) диаметром 5-10 нм. Зависимость как образования геля, так и его скорость авторы изучали путем изменения соотношения эпоксид/Fe (III), исходной соли Fe (III), количества присутствующей воды (H₂O/Fe (III)) и используемого растворителя. Было показано, что все эти переменные влияют на скорость гелеобразования и обеспечивают удобный контроль этого параметра.

Влияние оксида железа, внедренного в матрицу диоксида кремния, в зависимости от двух типов прекурсоров, тетраэтоксисилан (TEOS) и метилтриэтоксисилан (MTEOS) изучали в работе [101]. В качестве источника железа использовалась растворимая соль Fe²⁺, в основном Fe(SO₄)₂·7H₂O, оксиды железа были получены в процессе золь-гель. Полученные аморфные гели подвергались термической обработке при температуре до 1000 °C для получения оксиды железа с разной структурой и размером зёрен. Исходные гели и термически обработанные образцы были охарактеризованы с помощью анализа DTA/TGA, DR-UV–VIS и ИК-спектроскопии, ЭПР измерения, просвечивающей электронной микроскопия (ТЕМ) и методов определения площади поверхности БЭТ. Матрицы, полученные из предшественников, играют важную роль в развитии процесса. В обоих случаях исходные гели являлись аморфными. В непористой матрице, полученной термической обработкой с использованием метилтриэтоксисилан (МТЕО), тенденция к кристаллизации увеличивается, как и размер частиц оксида железа.

Авторы [102] исследовали способы получения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ из различных прекурсоров железа. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет собой ферромагнитный материал, который находит широкое применение в магнитных носителях информации [103], а также в биомедицине в качестве биоматериалы для таргетной доставки лекарственных средств в организме и контрастирования изображений в современных методах диагностики, поскольку кремнеземы обладают биосовместимостью, гидрофильностью и способностью длительно циркулировать в крови [104, 105]. В качестве прекурсоров железа авторы использовали цитрат, хлорид и нитрат железа, а также тетраэтоксисилан, как прекурсор SiO_2 . Установлено, что в случае цитрата железа, в качестве прекурсора, преимущественно образуется $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в то время как хлорид и нитрат железа образуют в основном $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и аморфный оксид железа (III). Также авторы приводят, что на процесс образования фаз сильно влияет процесс гелеобразования.

Исследование [106] похоже на рассмотрено ранее [101], однако в данной работе авторы получали $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ только из нитрата железа (III). Более детально исследован переход фаз оксида железа (III) в зависимости от температурной обработки и соотношения прекурсоров. Рассматриваемые образцы содержат следующее количество Fe_2O_3 в матрице из SiO_2 : 15, 20, 25, 30 и 35 %масс. Гидролиз осуществляли в кислой среде ($\text{pH} \approx 2,2$) с последующим старением геля при 60°C в течение 14 часов. Измельченный порошок обжигали в диапазоне $300\text{--}1000^\circ\text{C}$ с шагом 50°C до 400°C и с шагом 100°C от 400°C до 1000°C , выдерживая при каждой температуре 3 ч. Полученные образцы были охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Для оценки магнитных свойств были проведены исследования по измерению статического магнитного поля и получены Мёссбауэровские спектры. Установлено, что $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сохраняет свою стабильность в образцах с содержанием до 25%масс. Дальнейшее увеличение содержания оксида приводит к образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и аморфной фазы оксид железа (III).

Введение катионов металлов влияние на различные характеристики кремнезема. Особенно значительно меняются его кислотные свойства. Классическая работа Танабе [107] описывает силикагели как не имеющие ни кислотных, ни основных свойств. Количественная кислотность силикагеля очень низкая, а функция кислотности Гаммета H_0 составляет около 4.0–6.8 [108]. Введение катионов и создание системы смешанных оксидов, особенно оксидов разновалентных элементов, приводит к образованию кислотных центров у силикагелей. Это связано с тем, что разница зарядов между атомами двух элементов может быть компенсирована протоном, который является источником постоянной высокой кислотности. Индикаторы Гаммета широко используются для исследования кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Визуальное или спектрофотометрическое наблюдение за изменением цвета адсорбированного индикатора позволяет быстро оценить кислотно-основные свойства поверхности [109–111]. Система разновалентных оксидов образуется при введении катионов железа в кремнезем. Это приводит к появлению новых доказательств тетраэдрической координации катионов железа, инкорпорированных в силикатную матрицу [112].

Отдельный интерес представляют композиты с содержанием нескольких металлов в качестве допирующей добавки.

Как катализатор органических реакция был исследован Ni-Zn-Fe-SiO₂ [113]. В статье описано сравнение катализаторов, полученных разными методами, в многокомпонентной реакции (МКР) получения спироаценафтилена из аценафтенхинона, димедона и 2-аминобензимидазола. Один катализатор был получен золь-гель методом: в водно-этанольную смесь нитратов никеля, цинка и железа по каплям прибавляли тетраэтоксисилан при pH = 1,5–2,0 с последующим старением геля при 60°C. Полученный гель отжигали при 900°C в течение 4 ч. Прокаленный остаток растирали в ступке и использовали в описанной МКР. Второй катализатор был получен соосаждением из водного раствора нитратов никеля, цинка и железа 1М гидроксидом натрия при 60°C. Полученный осадок оксидов фильтровали, сушили при 110°C в течение 24 ч с последующим

прокаливанием при 700°C в течение 4 часов. Прокаленный осадок также растирали в ступке и использовали в описанной МКР. Авторы отмечают, что катализатор, полученный золь-гель методом более эффективно катализирует МКР, характеризуется большим выходом продукта и меньшим временным интервалом по сравнению с катализатором, полученным методом соосаждения.

Получение стеклокерамики с ферромагнитными свойствами золь-гель методом описано в [114]. Золь-гель методом было синтезировано стекло молярного состава $88\text{SiO}_2@2\text{Li}_2\text{O}@10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%мол.) с последующей температурной обработкой в диапазоне 250-1000°C. Методом рентгенофазового анализа в образцах, подвергшихся обработке при температуре более 800°C, были обнаружены фазы состава LiFe_5O_8 , SiO_2 , Fe_2O_3 и $\text{LiFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. По данным сканирующей электронной микроскопии образцы, обработанные при температурах до 800°C, являются аморфными с незначительной кристалличностью, что говорит об окристаллизации смеси только при температурах более 800°C. Также повышение температуры способствует укрупнению частиц. Магнитные характеристики изготовленных стекол и стеклокерамики определяли с помощью вибрационного магнитометра в зависимости от силы магнитного поля (-10÷10 Тл) при температурах 5-300 К. Образец прошедший температурную обработку при 250°C обладает исключительно парамагнитными свойствами. Для образцов, прокаленных при температуре 900 и 1000°C характерно ферромагнитное поведение благодаря фазе шпинели феррита лития LiFe_5O_8 . Также авторы отмечают, что наибольшей намагниченностью обладает образец, прошедший температурную обработку при 800°C, что связано с наибольшим содержанием фазы феррита лития.

Группой авторов [2] исследуется влияние добавок катионов металлов на скорость гелеобразования. Методом вибрационной вискозиметрии было исследовано влияние 6 катионов на скорость гелеобразования и рассчитаны энергии активации данного процесса. Показано, что при введении катионов металлов в систему на основе тетраэтоксисилана увеличивает время гелеобразования (при 40°C) в ряду $\text{Ni}^{2+} < \text{силикагель без легирующих добавок} <$

$\text{Ce}^{3+} < \text{Ag}^+ < \text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{2+} < \text{Na}^+$. Также описано влияние указанных катионов на значения энергии активации гелеобразования: катионы Fe^{3+} и Ni^{2+} снижают значение энергии активации гелеобразования относительно силикагеля без добавок, в то время как остальные катионы увеличивают значение данной величины. Особенно выделен катион Co^{2+} , как наиболее увеличивающий значение энергии активации.

В работе [15] изучены композитные сорбенты со структурой ядро-оболочка. В качестве были использованы SiO_2 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (получены золь-гель методом), на поверхность ядра осаждали слоистый двойной гидроксид (MgAlFe -СДГ). В работе указано, что иерархические материалы по сравнению с индивидуальными системами обладают более развитой поверхностью с высокой сорбционной способностью по отношению как анионным, так и к катионным красителям в водных растворах. На основе полученных данных авторы делают выводы, что иерархические материалы со слоистым двойным гидроксидом в составе являются эффективными бифункциональными сорбентами. Наличие в композите Fe_3O_4 позволяет отделять композиционным сорбент от раствора при воздействии на последний внешнего магнитного поля.

По материалам обзора литературы сделаны следующие заключения:

- Золь-гель технология характеризуется простой реализацией, низкой энергопотребностью и сравнительной безопасностью, предоставляя возможность получения новых материалов на основе диоксида кремния с легированием их различными катионами металлов;
- Физико-химические основы формирования материалов путем гидролиза тетраэтоксисилана достаточно хорошо изучены, однако в области механизма и закономерностей протекания процессов, происходящих при внесении в систему модифицирующих добавок, остается много нерешенных вопросов.

Таким образом, выявление закономерностей введения небольших количеств легирующих катионов при различных значениях pH гидролиза ТЭОС является актуальным вопросом. С учетом этого были сформулированы задачи настоящей работы, приведенные во введении.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Синтез гелей и кремнезёмов, легированных катионами железа

В работе исследуются физические и физико-химические свойства железозамещенных кремнезёмов состава Fe/SiO_2 , содержащие 2, 3 и 5% масс. железа в пересчете на Fe_2O_3 . Предполагается, что катионы железа замещают кремний в кремнийкислородных тетраэдрах, однако для упрощения все расчеты на этапе синтеза вели на оксиды кремния и железа. В дальнейшем при обсуждении результатов составы образцов представлены в атомных процентах железа (соответственно, 1,5; 2,3 и 3,8 ат. %). Навески и объемы прекурсоров рассчитывали на 15 г конечного железосодержащего кремнезёма.

Для получения гелей на основе тетраэтоксисилана с добавлением катионов Fe^{3+} использовали следующие мольные соотношения компонентов (по моль):

- для образцов с 2%-ным содержанием Fe^{3+} в пересчете на Fe_2O_3 , соотношение ТЭОС : этанол : вода : Fe^{3+} составляло 1 : 4 : 16 : 0,015;
- для образцов с 3%-ным содержанием Fe^{3+} в пересчете на Fe_2O_3 , соотношение ТЭОС : этанол : вода : Fe^{3+} составляло 1 : 4 : 16 : 0,023;
- для образцов с 5%-ным содержанием Fe^{3+} в пересчете на Fe_2O_3 , соотношение ТЭОС : этанол : вода : Fe^{3+} составляло 1 : 4 : 16 : 0,040.

В общем виде принципиальная схема установки для синтеза гелей на основе гидролизованного тетраэтоксисилана с добавлением катионов Fe^{3+} представлена на рис. 2.1.

В работе исследуется влияние pH на процессы гидролиза тетраэтоксисилана с добавлением катионов Fe^{3+} . Ввиду этого синтез проводили при следующих значениях pH: 1,5; 2,5; 5,0 и 7,0. 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.

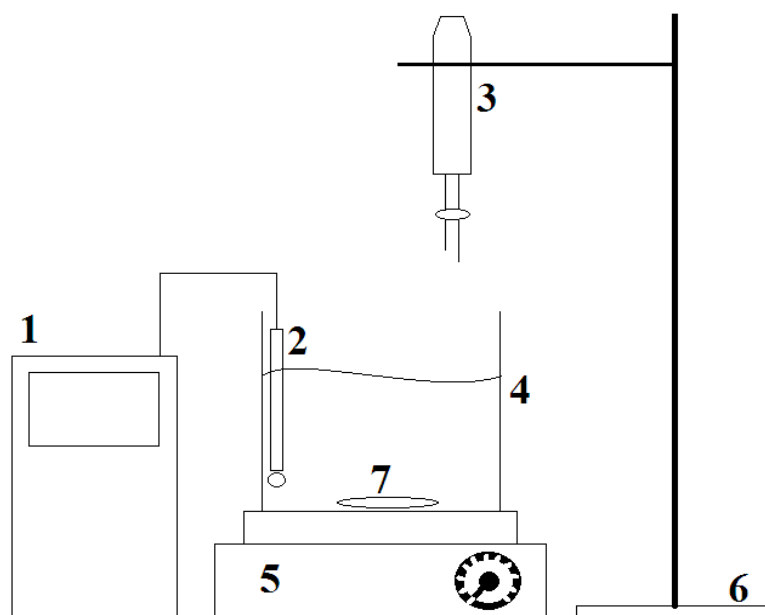


Рис. 2.1. Принципиальная схема установки для синтеза железозамещенных кремнеземов. 1 – pH-метр, 2 – комбинированный электрод, 3 – капельная воронка, 4 – химический стакан, 5 – магнитная мешалка, 6 – штатив, 7 – якорь

Процесс получения кремнеземов, легированных катионами железа, состоял из следующих стадий (рис. 2.2).



Рис. 2.2 Стадии получения кремнеземов, легированных катионами Fe^{3+}

2.2 Изучение кинетики роста частиц в процессе гидролиза-конденсации

Процессы агрегации/деагрегации частиц в реакциях гидролиза и поликонденсации исследовали методом динамического рассеяния света с использованием ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). После сливания всех необходимых объемов прекурсоров и внесения рассчитанного количества соли Fe (III) полученную смесь переливали в кювету для измерения размера частиц, герметизировали. Измерение динамики изменения размеров частиц в процессе реакций гидролиза и поликонденсации проводили при температуре 50°C через каждые 10 минут от момента смешения всех необходимых прекурсоров до момента полного превращения смеси в гель. Так как для получения наиболее достоверных результатов (при аппаратном расчете распределения размера частиц) необходима величина абсолютного показателя преломления и вязкость смеси, через описанные временные промежутки измеряли показатель преломления с помощью рефрактометра Tagler ИРФ-компакт (ООО «Tagler», Россия), вязкость измеряли с помощью вибрационного вискозиметра SV-10 (AND, Япония).

2.3 Изучение кинетики изменения вязкости системы (реология системы)

Динамику изменения вязкости в процессах гидролиза/поликонденсации рассматриваемых систем отслеживали с помощью вибрационного вискозиметра SV-10 (AND, Япония). После смешения всех прекурсоров и создания необходимого уровня pH смесь помещали в кварцевую кювету и опускали измерительные пластины вискозиметра. Для поддержания температуры в 50°C в течение всего эксперимента использовали кюветодержатель, оснащенный водяной рубашкой, подключенный к циркуляционному водяному термостату LT-100 (АО «ЛЮИП», Россия). Измерение проводили от момента смешивания прекурсоров до момента полного превращения смеси в гель.

2.4 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Для проведения рентгенофазового анализа образцов использовали рентгеновский порошковый дифрактометр SmartLab - Rigaku (с вращающимся анодом, $\text{CuK}\alpha$ - излучение, Ni фильтр). Диапазон регистрации 5–80 град 2θ , шаг 0,02 град. Для определения фазового состава использовали скорость съемки 3 град/мин, для определения структуры и параметров кристаллической решетки – 1 град/мин.

Определение фазового состава исследуемых образцов проводили по стандартной методике: регистрация дифрактограмм, LPA – коррекция (поправки Лоренца, поправки на поляризацию, поглощение), сглаживание, вычитание фона, вычитание $K\alpha$ -линий, профильный анализ, определение интенсивности рефлексов и межплоскостных расстояний с последующей идентификацией фаз с помощью базы данных порошковых рентгенографических стандартов PDF (JCPDS ICDD), PDF-2. Методом графического анализа проводили индентификацию кристаллической структуры с помощью программного обеспечения PDXL (RIGAKU, Япония).

Для проведения рентгенофазового анализа порошкообразных материалов их предварительно перетирали в агатовой ступке, затем частично переносили в специальную кювету и выравнивали по плоскости таким образом, чтобы при помещении образца в дифрактометр плоскости кюветы, образца и гониометра совпадали. В случае высокотемпературного-РФА образцы помещали в специальную платиновую кювету и выравнивали по плоскости таким образом, чтобы при помещении образца в дифрактометр, плоскости кюветы, образца и гониометра совпадали, затем помещали на механизированный столик в высокотемпературной приставке (НТ 1500), с помощью которого проводили автоматическую калибровку, в результате чего на отъюстированном гониометре поверхность образца совмещалась с плоскостью фокусировки¹.

2.5 Определение дзета-потенциала

Электрокинетический потенциал исследуемых образцов измеряли на

¹ Автор выражает благодарность научному сотруднику ЦКП “Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» к.ф.-м.н. Япрынцева М.Н. за помощь в регистрации рентгеновских дифрактограмм.

приборе ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) методом электрофоретического светорассеяния при температуре 25°C. Дисперсионной средой при измерении ξ -потенциала служил 0,1М раствор KCl обеспечивающий постоянство электропроводности системы.

Навеску исследуемого образца массой 0,5 г взвешивали на весах второго класса точности, количественно переносили в пенициллиновый пузырек и приливали 10 мл 0,1М раствора KCl, взбалтывали и оставляли на 15 минут. Через 15 минут суспензию отфильтровывали через фильтр Шотта.

Величину электрокинетического потенциала измеряли с использованием кюветы DTS1060C clear disposable zeta cell с позолоченными электродами. Измерение электрокинетического потенциала проводили 3 раза при 100 серий измерения для получения достоверных результатов.

2.6 Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Площадь поверхности синтезированных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 при температуре 77 К. Предварительно, с целью удаления физически сорбированных молекул воды и углекислого газа образцы нагревали при температуре 100-110°C. Значения удельных площадей поверхности образцов были рассчитаны по методу Брунауэра – Эммета –Теллера (БЭТ).

2.7 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

Данные по термогравиметрическому анализу и дифференциальной сканирующей калориметрии получали с использованием прибора SDT Q600 с одновременной регистрацией изменения массы и процессов, сопровождающихся выделением и/или поглощением тепла.

Измерение проводили на воздухе в температурном интервале 25-900°C со скоростью нагрева образца 10°C/мин. Обработку полученных данных проводили с

использованием программного обеспечения, поставляемого совместно с прибором².

2.8 Изучение кислотно-основных свойств поверхности кремнезёмов

Оценку распределения донорно-акцепторных центров на поверхности синтезированных кремнезёмов (зависимость содержания центра с константой ионизации q_{pKa} от pKa) проводили индикаторным методом с помощью кислотно-основных индикаторов с диапазоном pKa -4,53–12,8. В таблице 2.1 представлен перечень индикаторов и их характеристики.

Таблица 2.1

Кислотно-основные индикаторы, используемые в работе

Название	pKa	λ_{max} , нм	C , мМ
Динитроанилин	-4,53	347	0,64
о-Нитроанилин	-0,29	224	0,64
Кристаллический фиолетовый	0,80	591	0,59
п-Нитроанилин	1,02	384	0,63
Бриллиантовый зеленый	1,30	625	0,58
Фуксин (основной)	2,10	544	0,63
м-Нитроанилин	2,50	226	0,61
Метиловый оранжевый	3,46	463	0,63
Бромфеноловый синий	4,10	593	0,65
Метиловый красный	5,00	526	0,65
Бромкрезоловый пурпурный	6,40	433	0,62
Бромтимоловый синий	7,30	430	0,60
Феноловый красный	8,00	435	0,69
Тимоловый синий	9,20	437	0,69
Нильский голубой	10,50	636	0,66
Индигокармин	12,80	613	0,61

² Автор выражает благодарность научному сотруднику ЦКП «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» к.ф.-м.н. Гончарову И.Ю. за помощь в проведение термогравиметрического анализа.

При определении распределения донорно-акцепторных центров руководствуются следующей методикой:

1. Определяли оптическую плотность исходных растворов индикаторов (A_0);
2. Готовили суспензию кремнезема в фиксированном объеме индикатора (разбавление индикатора должно быть одинаковым). Через 30 минут от начала контакта кремнезема и индикатора последний удаляли центрифугированием и определяют оптическую плотность (A_1);
3. Для учета влияния pH при контакте образца с раствором готовили суспензию кремнезема в дистиллированной воде. Через 30 минут отбирали продукты гидролиза и приливают к раствору индикатора, фиксируют оптическую плотность (A_2).

Содержание активных центров (q_{pK_a}) рассчитывают по формуле (2.14):

$$q_{pK_a} = \frac{C_{\text{инд}} V_{\text{инд}}}{A_0} \left(\left| \frac{A_0 - A_1}{m_1} \pm \frac{A_0 - A_2}{m_2} \right| \right), \quad (2.14)$$

где $C_{\text{инд}}$ – концентрация индикатора, мМ;

$V_{\text{инд}}$ – объем индикатора, л;

m_1 и m_2 – масса кремнезема при измерении A_1 и A_2 , г.

При определении знака в скобках руководствовались следующим:

- знак «-» используют при однонаправленном изменении A_1 и A_2 относительно A_0 ;
- знак «+» используют при разнонаправленном изменении A_1 и A_2 относительно A_0 .

Для наглядного представления распределения донорно-акцепторных центров строили гистограммы в координатах $q_{pK_a} = f(pK_a)$.

Функцию кислотности поверхности исследуемых кремнеземов рассчитывали по уравнению (2.15):

$$H_0 = \frac{\sum pK_a q_{pK_a}}{\sum q_{pK_a}} \quad (2.15)$$

2.9 Исследование сорбционных свойств кремнеземов, легированных катионами Fe^{3+}

2.9.1 Кинетические кривые поглощения красителя метиленового голубого

Кинетические кривые получали при постоянной температуре при 25, 30 и 35°C. Навески исследуемых материалов помещали в пронумерованные бюксы и заливали 50 мл 0,03 мМ раствором метиленового голубого. Остаточную концентрацию определяли спектрофотометрически (при максимуме поглощения $\lambda = 665$ нм) методом градуировочного графика с использованием спектрофотометра Specord 210 PLUS (Analytic Jena, Германия). Кинетику исследовали в течение 4 ч с контролем остаточной концентрации каждые 30 минут.

Полученные кинетические кривые проанализировали по следующим моделям:

1. модель Бойда [115] (внешидиффузионный процесс) в координатах $-\ln(1-F) = f(t)$, где F – степень завершения процесса, рассчитываемая по формуле:

$$F = \frac{A_t}{A_{\max}};$$

2. модель Морриса-Вебера [116] (внутридиффузионный процесс) в координатах $F = f(t^{1/2})$;

3. модель Лагергрена [117] (псевдо-первый порядок) в соответствии с уравнением:

$$A_t = A_{\max}(1 - e^{-kt}), \quad (2.1)$$

где A_t – количество сорбированного красителя в момент времени t , ммоль/г;

$A_{\max}$ – количество сорбированного красителя в момент равновесия, ммоль/г;

k – константа скорости, мин^{-1} ;

t – время, мин.

4. модель Хо и Маккей [118] (псевдо-второй порядок) в соответствии с уравнением:

$$A_t = \frac{t}{\frac{1}{k * A_{\max}^2} + \frac{t}{A_{\max}}}, \quad (2.2)$$

где A_t – количество сорбированного красителя в момент времени t , ммоль/г;

$A_{\max}$ – количество сорбированного красителя в момент равновесия, ммоль/г;

k – константа скорости, г/(ммоль*мин);

t – время, мин.

5. модель Еловича [119]. Уравнение Еловича, упрощенное Ченом и Клейтоном [120] имеет вид:

$$A_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t, \quad (2.3)$$

где A_t – количество сорбированного красителя в момент времени t , ммоль/г;

t – время, мин;

α – начальная скорость сорбционного процесса, г/(ммоль*мин);

β – константа десорбции, г/ммоль.

Зависимость константы скорости сорбции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = A * e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.4)$$

где k – константа скорости;

A – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(К*моль);

T – абсолютная температура, К.

На основании констант скорости при трех различных температурах рассчитывали величину энергии активации сорбции в линейных координатах $\ln(k) = f(1/T)$.

2.9.2 Построение изотерм сорбции красителя метиленовый голубой

Изотермы сорбции красителя получали при трех различных температурах: 25, 30 и 35°C. Навески исследуемых образцов заливали растворами метиленового голубого различной концентрации, помещали в термостат на 24 часа. По истечении указанного времени суспензии центрифугировали при 3500 об/мин. Остаточную концентрацию красителя в растворе определяли спектрофотометрически методом градуировочного графика с использованием спектрофотометра Specord 210 PLUS (Analytic Jena, Германия).

Полученные изотермы были обработаны в соответствии со следующими моделями:

1. Модель Фрейндлиха

Для расчета эмпирических параметров уравнения Фрейндлиха использовали уравнение (2.5) и уравнение в линейных координатах (2.6):

$$A = aC^n, \quad (2.5)$$

где A – величина сорбции, ммоль/г;

a и n – эмпирические константы уравнения;

C – равновесная концентрация, ммоль/л.

$$\lg A = \lg a + n \lg C \quad (2.6)$$

По полученным графикам в координатах $\lg A = f(\lg C)$ были рассчитаны константы a и n .

2. Модель Ленгмюра

Модель мономолекулярной сорбции, при допущении, что поверхность считается однородной, без изменения рельефа и сорбционные центры равнозначны.

Для расчета максимальной адсорбции и константы уравнения Ленгмюра (2.7) использовали уравнение Ленгмюра в линейных координатах (2.8):

$$A = A_{\max} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (2.7)$$

где A – сорбция, ммоль/г;

$A_{\max}$ – предельная сорбция, ммоль/г;

K – константа Ленгмюра;

C – равновесная концентрация, ммоль/л.

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\max}K} + \frac{C}{A_{\max}}, \quad (2.8)$$

Для определения интегральной теплоты сорбции на основании константы уравнения Ленгмюра, характеризующей интенсивность взаимодействия сорбента и сорбата, использовали уравнение (2.9):

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.9)$$

При определении интегральной теплоты сорбции графическим способом строили зависимость в координатах $\ln K=f(1/T)$ и находили интегральную теплоту сорбции по величине тангенса угла наклона по уравнению (2.10).

$$\Delta H = -R * \operatorname{tg} \alpha \quad (2.10)$$

2.9.3 Построение изотермы сорбции анилина (фениламина)

Изотермы сорбции анилина получали при температуре 25°C с постоянным перемешиванием (перемешивающее устройство ПЭ-6300). Навески исследуемых образцов заливали водными растворами анилина (из анилина гидрохлорида) различной концентрации и оставляли на 1,5 часа. По истечении указанного времени суспензии центрифугировали при 3500 об/мин. Остаточную концентрацию анилина в растворе определяли газохроматографически методом градуировочного графика с использованием газожидкостного хроматографа Agilent 7890A. Условия хроматографирования представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Условия газохроматографического определения анилина

Параметр	Значение
Колонка	HP-5ms
Объем аликвоты, мкл	1
Температура испарителя, °C	250
Режим	Split
Деление потока	10:1
Скорость потока газа-носителя, мл/мин	5
Режим температуры печи	Градиентный
Температурный режим, °C	60-140
Скорость нагрева, °C/мин	30
Детектор	Пламенно-ионизационный
Температура детектора, °C	260
Поток H ₂ :воздух:N ₂ , мл/мин	30:300:25

Полученные изотермы анализировали по модели Дубинина-Астахова, описывающая сорбцию на микропористых материалах.

Модель Дубинина-Астахова характеризуется уравнением (2.12):

$$A = A_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{E_{\text{адс}}^{\text{хар}}} \ln \left(\frac{C_{\max}}{C} \right) \right]^n \right], \quad (2.12)$$

где A – величина сорбции, моль/г;

$A_{\max}$ – максимальная величина сорбции, моль/г;

C – равновесная концентрация, моль/дм³;

$C_{\max}$ – концентрация насыщенного раствора, моль/дм³;

$E_{\text{адс}}^{\text{хар}}$ – характеристическая энергия сорбции, Дж/моль;

n – показатель степени, выраженный числами от 1 до 6 в зависимости от пористой структуры сорбента, определяется эмпирически.

Для построения и расчета параметров уравнения Дубинина-Астахова используют уравнение в линейных координатах (2.13), причем для определения наиболее подходящего показателя степени n построение проводят по всем 6 степеням:

$$\ln A = \ln A_{\max} - \left[\frac{RT}{E_{\text{адс}}^{\text{хар}}} \ln \left(\frac{C_{\max}}{C} \right) \right]^n. \quad (2.13)$$

2.10 Регенерация кремнеземных сорбентов

Для оценки возможности повторного использования синтезированных кремнеземов в сорбционных процессах исследовали термическую регенерацию после насыщения образцов красителем метиленовой голубой. Процесс регенерации состоял из следующих последовательных действий:

1. Насыщение кремнеземов красителем метиленовой голубой из 0,15 мМ раствора в течение 1 часа;
2. Отделение кремнеземов от раствора сорбата центрифугированием при 3500 об/мин в течение 5 минут;
3. Определение остаточной концентрации красителя спектрофотометрически с использованием градуировочного графика;
4. Декантирование сорбата. Двукратное промывание образцов дистиллированной водой (после каждого промывания образцы центрифугировали для облегчения отделения промывных вод);

5. Выдержка при 180°C в течение 1 часа;

Далее снова повторяли описанные выше действия 3 раза с контролем изменения сорбционных свойств кремнезёмов после каждого цикла.

2.11 ИК Фурье-спектроскопия

Все синтезированные образцы прокаленных ксерогелей были проанализированы методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием. ИК-спектры пропускания синтезированных кремнезёмов получали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Россия). Образцы готовили прессованием смеси бромида калия с синтезированным образцом в соотношении 1:0,04 соответственно. Прессование осуществляли в слабом вакууме с усилием 7,8 т. При регистрации ИК-спектра проводили обнуление прибора по бромиду калия (ос. ч.) с последующей регистрацией смеси бромида калия с исследуемым кремнезёмом. Спектр записывали 10 раз для усреднения полученных значений.

2.12 Фотокаталитическая активность в процессах окисления органических молекул

Каталитическую активность синтезированных кремнезёмов в отношении окисления органических соединений оценивали в реакциях фотоокислительной деструкции метилового оранжевого. Реакционная смесь состояла из 20 мл 0,11 мМ раствора метилового оранжевого и 0,2 г исследуемого кремнезёма. Для создания необходимого рН (3,00) использовали раствор серной кислоты. Полученную смесь в кварцевых кюветах подвергали УФ-облучению в камере ФК-12м (НТФ «Вольта», Россия). Остаточную концентрацию индикатора в смеси определяли спектрофотометрически с помощью спектрофотометра Specord 210 PLUS (Analytic Jena, Германия) через каждые 5 минут облучения, с предварительным отделением дисперсной фазы центрифугированием. После измерения оптической плотности отделенную дисперсную фазу взмучивали в отобранной пробе и переносили обратно в кварцевую кювету.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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 кремнеземов, содержащих железо представленные в таблице 3.1. Содержание железа рассчитывали по отношению к конечному продукту – прокаленному железосодержащему кремнезему. В дальнейшем образцы обозначаются и упоминаются в соответствии с указанной таблицей.

Таблица 3.1

Карта образцов в зависимости от состава и pH синтеза

№ п/п	Обозначение	pH синтеза	Содержание катионов железа, ат. %
1	Образец 1	7,0	1,5
2	Образец 2		2,3
3	Образец 3		3,8
4	Образец 4	5,0	1,5
5	Образец 5		2,3
6	Образец 6		3,8
7	Образец 7	2,5	1,5
8	Образец 8		2,3
9	Образец 9		3,8
10	Образец 10	1,5	1,5
11	Образец 11		2,3
12	Образец 12		3,8

3.1 Кинетика гелеобразования в процессе гидролизе ТЭОС при различных значениях pH

На начальном этапе исследовали кинетику гелеобразования в ходе гидролиза ТЭОС без добавок с использованием вискозиметрического метода. Данный метод позволяет в режиме реального времени отслеживать изменение динамической вязкости системы и судить о процессах агрегации-деагрегации в процессе построения трехмерной сетки «мокрого» геля.

Эксперимент проводили при значениях pH 1,5; 2,5; 5,0 и 7,0. Так как pH системы после смешения всех прекурсоров (ТЭОС, этанол, вода) составляет 3,4-3,5, необходимого показателя pH достигали внесением в реакционную смесь 0,1М раствора азотной кислоты (для достижения pH 1,5 и 2,5) или 0,01М раствора аммиака (для достижения pH 5,0 и 7,0).

Непосредственно после смешения прекурсоров система является двухфазной, с отчетливой границей раздела фаз. Гомогенизировать систему за счет интенсивного перемешивания на магнитной мешалке, не удастся, при выключении магнитной мешалки система расслаивается с образованием отдельной водно-спиртовой фазы (нижний слой) и фазы тетраэтоксисилана (верхний слой).

При подкислении до достижения pH ~ 2,65 система из двухфазной переходит в однофазную, гомогенную и сохраняет свою устойчивость до момента перехода в «мокрый» гель. Наблюдаемая гомогенизация связана с тем, что в кислых средах, при достаточно большом количестве протонов, реакция гидролиза инициируется мгновенно: алкоксидная группа протонируется, возрастает взаимодействие кремния с диполями воды за счет перераспределения электронной плотности в молекуле ТЭОС. Причем в случае кислотного гидролиза не наблюдается стерических препятствий, и протон достаточно активно взаимодействует с молекулой ТЭОС. Этот и ряд других факторов существенно повышают сольватацию ТЭОС, что и приводит к формированию гомогенной системы. В общем виде процесс кислотного гидролиза (в сильноокислых средах) охарактеризован схемой на рис. 3.1.

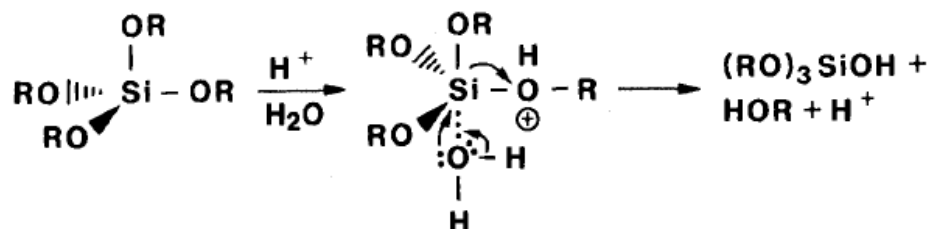


Рис. 3.1 Механизм гидролиза тетраэтоксисилана в сильноокислых средах

В слабокислых средах (в настоящей работе к слабокислой среде отнесен гидролиз при $pH = 5,0$) не наблюдается формирования гомогенной системы, система остается двухфазной. По существу, протекают такие же процессы, что и в сильноокислых средах, однако ввиду недостаточного количества протонов сольватация сильно замедлена, и гидролиз ТЭОС протекает на межфазной границе.

В нейтральной среде система остается двухфазной на всем протяжении стадий гидролиза и поликонденсации. Полагают [121], что при данном значении pH вода диссоциирует с образованием нуклеофильных гидроксильных анионов. Гидроксильные анионы взаимодействуют с атомом кремния, вытесняя алкокси-радикал с инверсией кремниевого тетраэдра. Так как при таких условиях сольватация ТЭОС не происходит, система остается двухфазной. Механизм щелочного гидролиза ТЭОС в нейтральной среде может быть представлен следующей схемой (рис. 3.2).

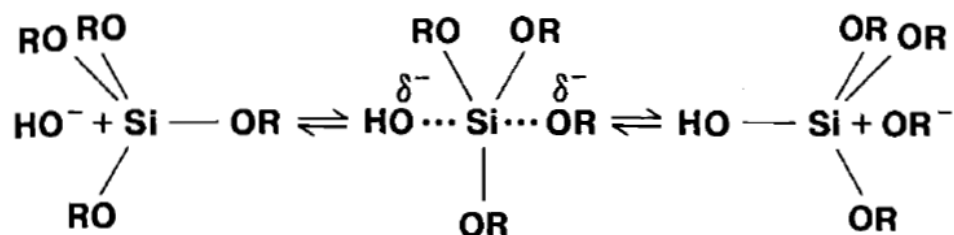


Рис. 3.2 Механизм гидролиза тетраэтоксисилана в нейтральной среде [114]

Кинетику изменения вязкости исследовали с помощью вибрационного вискозиметра при 50°C . Было установлено, что при повышении pH скорость гелеобразования заметно уменьшается, что согласуется с теоретическими представлениями о механизмах гидролиза в различных средах.

Рассмотрим динамику изменения вязкости системы при различных pH гидролиза. На рис. 3.3 представлена зависимость динамической вязкости от времени для системы при pH синтеза 1,5.

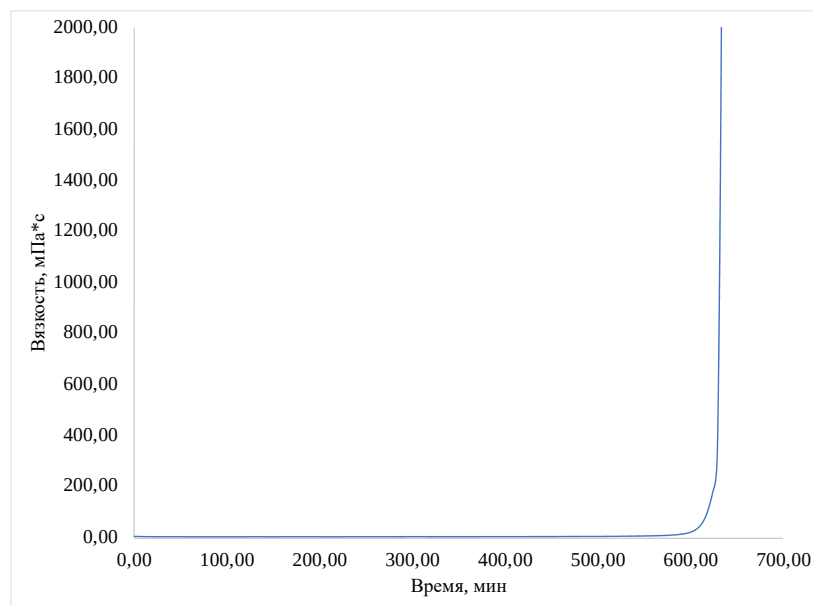


Рис. 3.3 Зависимость вязкости от времени при 50°C для системы на основе тетраэтоксисилана при pH синтеза 1,5

Как видно из рисунка, в течение первых 9 часов от момента смешения вязкость меняется слабо (в пределах от 1,8 мПа*с до 4,7 мПа*с). В дальнейшем (9–10,3 часов от момента смешения) наблюдается заметное увеличение вязкости, характеризующееся снижением текучести и формированием первичной макросетки геля. Через 10,3 часа от момента смешения наблюдается интенсивное повышение вязкости, характеризующееся уплотнением структуры формируемого геля с выделением низкомолекулярных продуктов в пространственную структуру геля в результате реакции поликонденсации. При этом образуется единый агрегат. Точку гелеобразования определяли по характерному резкому возрастанию динамической вязкости во времени, соответствующему переходу системы в гелеобразное состояние. Условно за точку гелеобразования принимали момент достижения вязкости 400 мПа*с. Процесс гелеобразования можно охарактеризовать как равномерный, укрупнение агрегатов происходит постепенно, без заметных скачков. Наблюдаемая картина достаточно характерна для гидролиза ТЭОС в кислых следах [122].

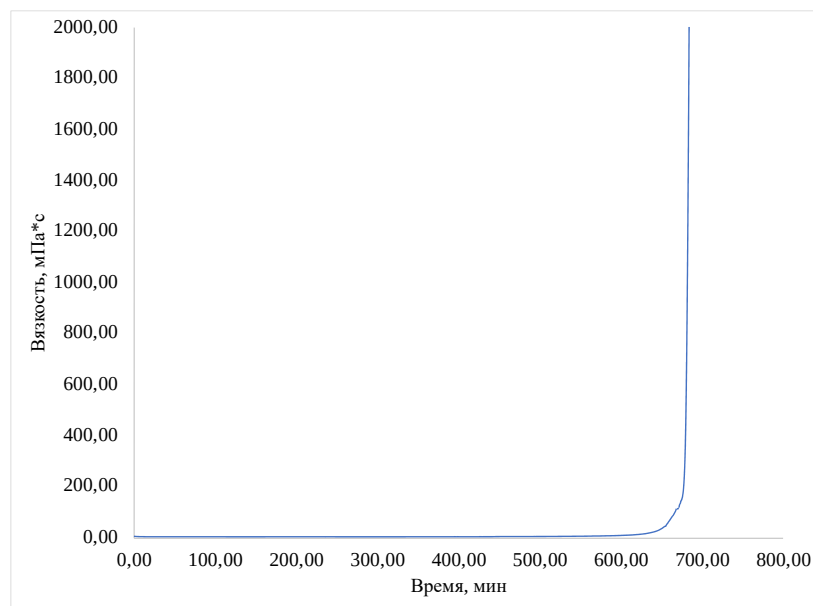


Рис. 3.4 Зависимость вязкости от времени при 50°C для системы на основе тетраэтоксисилана при pH синтеза 2,5

При повышении pH синтеза до 2,5 (рис. 3.4) характер течения гидролиза с последующим гелеобразованием на основании изменения вязкости системы похож на данные, полученные для системы при pH 1,5, однако время заметного увеличения вязкости увеличивается, по-видимому, из-за меньшего содержания протонов в системе, что замедляет процессы сольватации молекул ТЭОС и, как следствие, его гидролиз. Здесь наблюдается малое изменение вязкости системы от 3,7 до 7,0 мПа*с в течение первых 10 часов от момента смешения. Временной интервал от 10 до 11 часов характеризуется заметным повышением вязкости системы с последующим интенсивным увеличением вязкости.

Как было сказано ранее, при pH синтеза 5,0 система на начальном этапе является двухфазной ввиду недостаточного количества протонов с гидролитическими процессами на границе раздела двух фаз поэтому установить время гелеобразования при pH 5,0 и 7,0 не удалось из-за высокой скорости процесса, отсутствия четкой реологической сигнатуры (размытый рост вязкости без выраженного перехода), а также структурной и фазовой неоднородности, при которой гель формируется локально и не образует непрерывной пространственной сетки.

По кинетическим кривым изменения вязкости были установлены времена гелеобразования в рассматриваемых систем (таблица 3.2).

Таблица 3.2

Время гелеобразования систем на основе тетраэтоксисилана без введения легирующего катиона

рН гидролиза	Время гелеобразования, ч	Температура гидролиза, °С
1,5	10,5±0,2	50
2,5	11,3±0,2	

Полученные данные отражают различие в механизмах гидролиза ТЭОС, протекающего при различных рН. Как известно, в области низких значений рН скорость поликонденсации превышает скорость гидролиза [62]. При этом структура геля формируется из длинных полисилоксановых цепочек, и степень сшивки полимеров невысока [10, 62, 123]. По-видимому, уже при рН 5 становится заметным вклад гидролиза по щелочному механизму, для которого характерна высокая скорость гидролиза с образованием мелких и плотных сферических частиц [10]. При рН 7 этот механизм доминирует. Следует подчеркнуть, что вышесказанное относится к протеканию процессов гидролиза и поликонденсации ТЭОС в отсутствии добавок.

3.2 Гелеобразование в системах, содержащих катионы железа

В дальнейших экспериментах изучали изменения вязкости систем на основе тетраэтоксисилана с добавлением катионов Fe^{3+} при рН 1,5; 2,5; 5,0 и 7,0. Отличительной особенностью данных систем является их гомогенность при всех изученных рН синтеза. Следует подчеркнуть, что уже в классической монографии Айлера отмечается, что морфология частиц и характер геля при щелочном гидролизе в присутствии солей весьма напоминают результаты кислотного гидролиза [97]. Наши экспериментальные результаты согласуются с этим утверждением.

На рис. 3.5 представлена зависимость изменения динамической вязкости от времени для систем на основе ТЭОС с добавлением от 1,5–3,8 ат. % Fe^{3+} (в пересчете на сухой прокаленный железосодержащий кремнезем) при $\text{pH} = 1,5$.

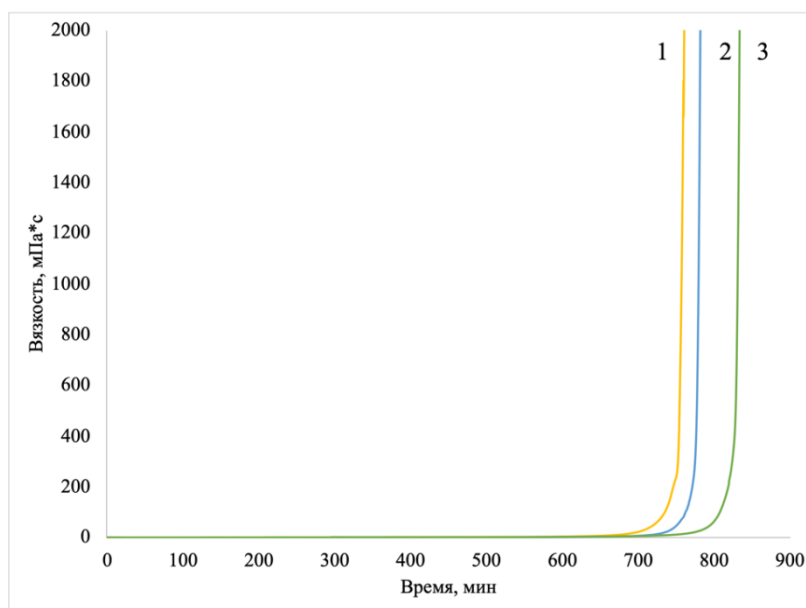


Рис. 3.5 Зависимость вязкости от времени при 50°C для систем на основе тетраэтоксисилана с добавлением катионов Fe^{3+} при $\text{pH} = 1,5$: 1 – 1,5 ат. % Fe^{3+} ; 2 – 2,3 ат. % Fe^{3+} ; 3 – 5 ат. % Fe^{3+}

По графику видно, что течение процесса гелеобразования происходит равномерно, колебаний значений динамической вязкости не наблюдается. В течение длительного промежутка времени, 11-13 часов (в зависимости от количества введенной соли железа) наблюдается медленное увеличение вязкости от 2 до 11 мПа*с; затем происходит резкий скачок вязкости и формирование первичной макросетки геля; через 12-14 часов от момента смешения наблюдается интенсивное увеличение вязкости, свидетельствующее об уплотнении структуры геля.

Можно отметить, что увеличение количества катионов Fe^{3+} в системе сказывается на времени гелеобразования – повышение содержания ионов Fe^{3+} приводит к увеличению времени гелеобразования системы. При сравнении со временем гелеобразования системы без добавки легирующего компонента видно, что при введении железа время гелеобразования увеличилось.

Методом динамического светорассеяния оценивали динамику роста частиц в процессе синтеза при $\text{pH} = 1,5$. На рис. 3.6–3.8 представлено изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе гидролиза систем на основе ТЭОС с добавлением возрастающего количества катионов Fe^{3+} .

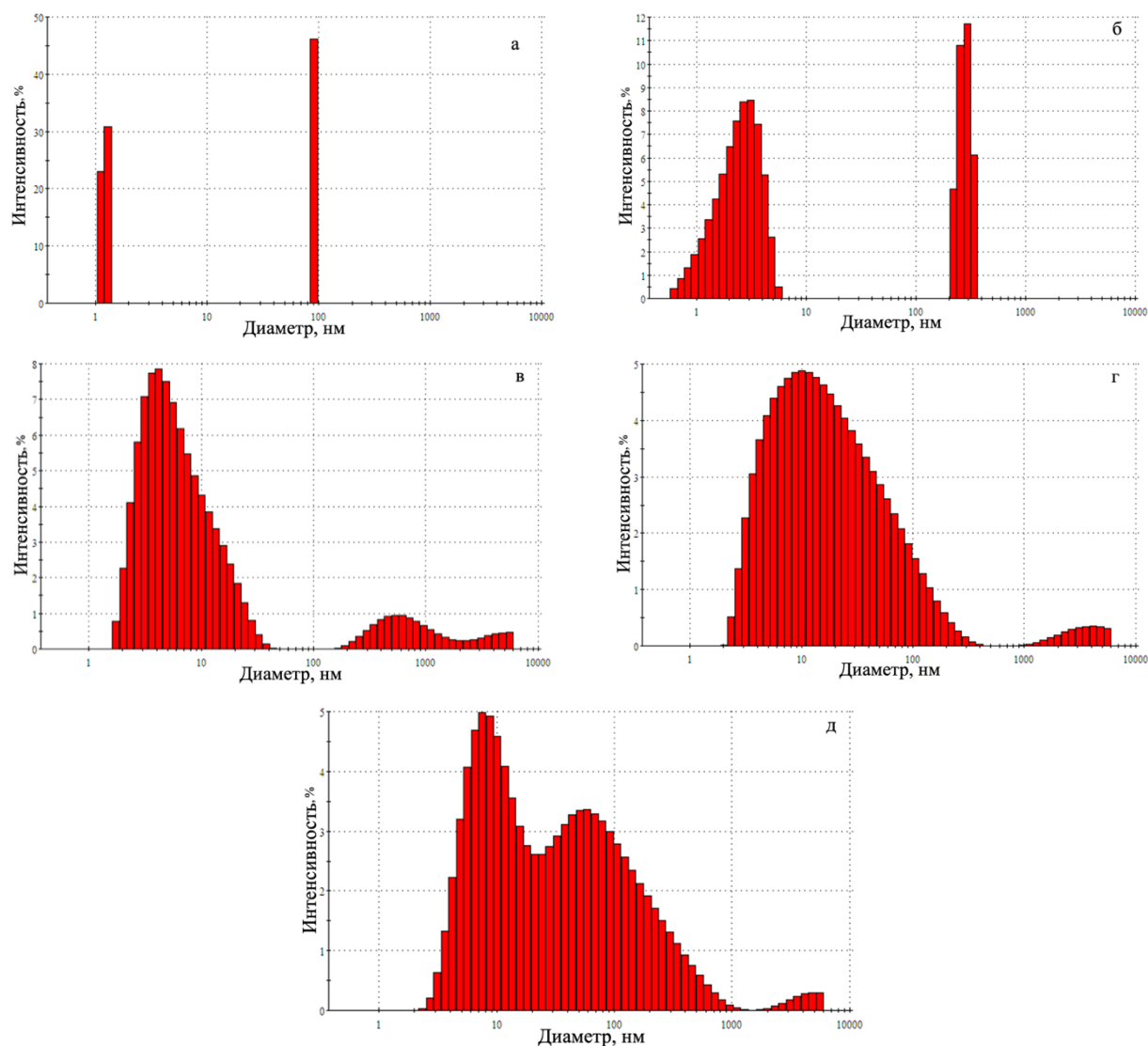


Рис. 3.6 Изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе гидролиза системы на основе ТЭОС с добавлением 1,5 ат. %. Fe^{3+} при 50°C при $\text{pH} 1,5$ (а – 1 мин., б – 30 мин., в – 660 мин., г – 690 мин., д – 720 мин.)

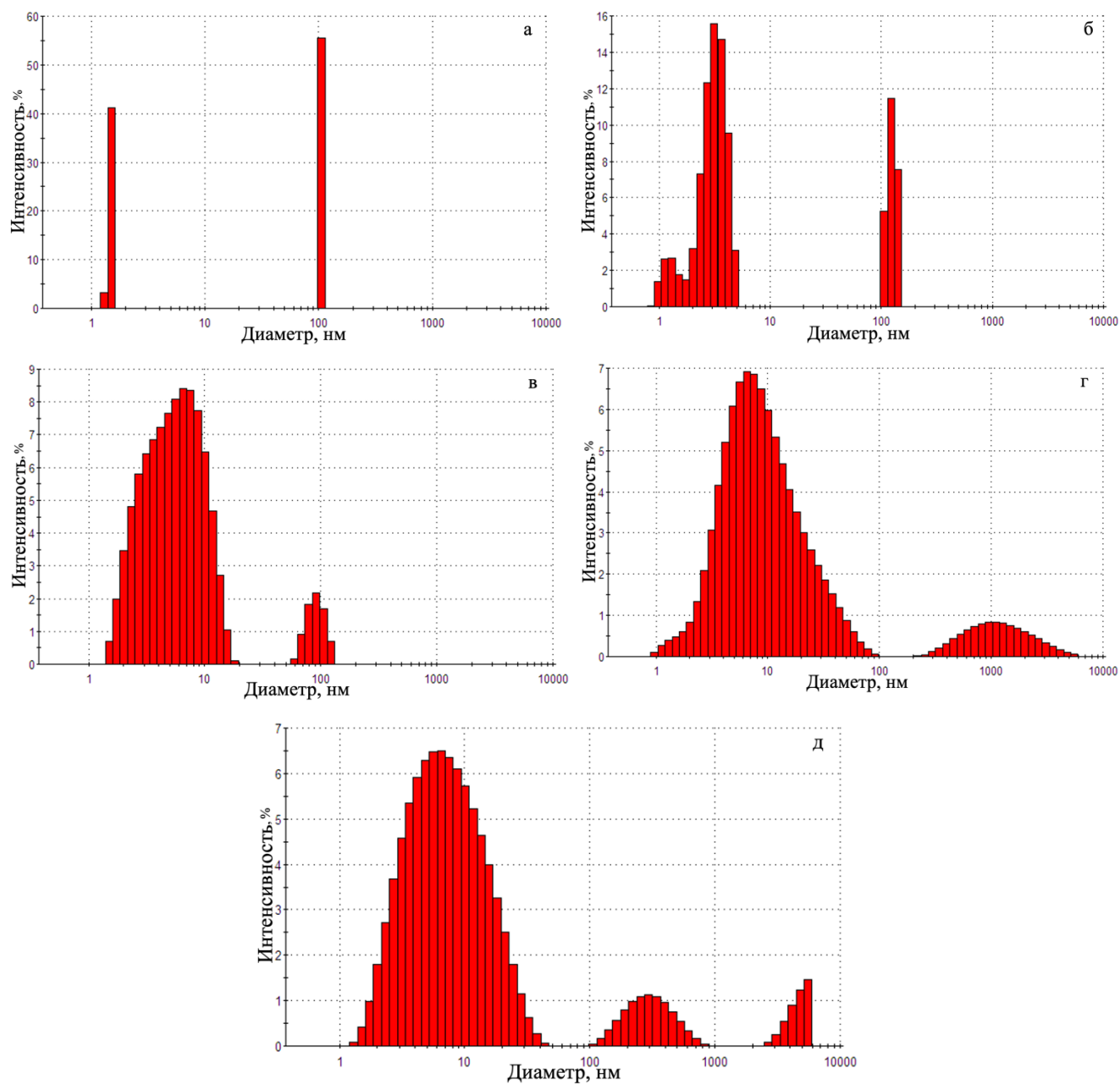


Рис. 3.7 Изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе гидролиза системы на основе ТЭОС с добавлением 2,3 ат. %. Fe^3 при 50°C при pH 1,5 (а – 1 мин., б – 30 мин., в – 720 мин., г – 750 мин., д – 780 мин.)

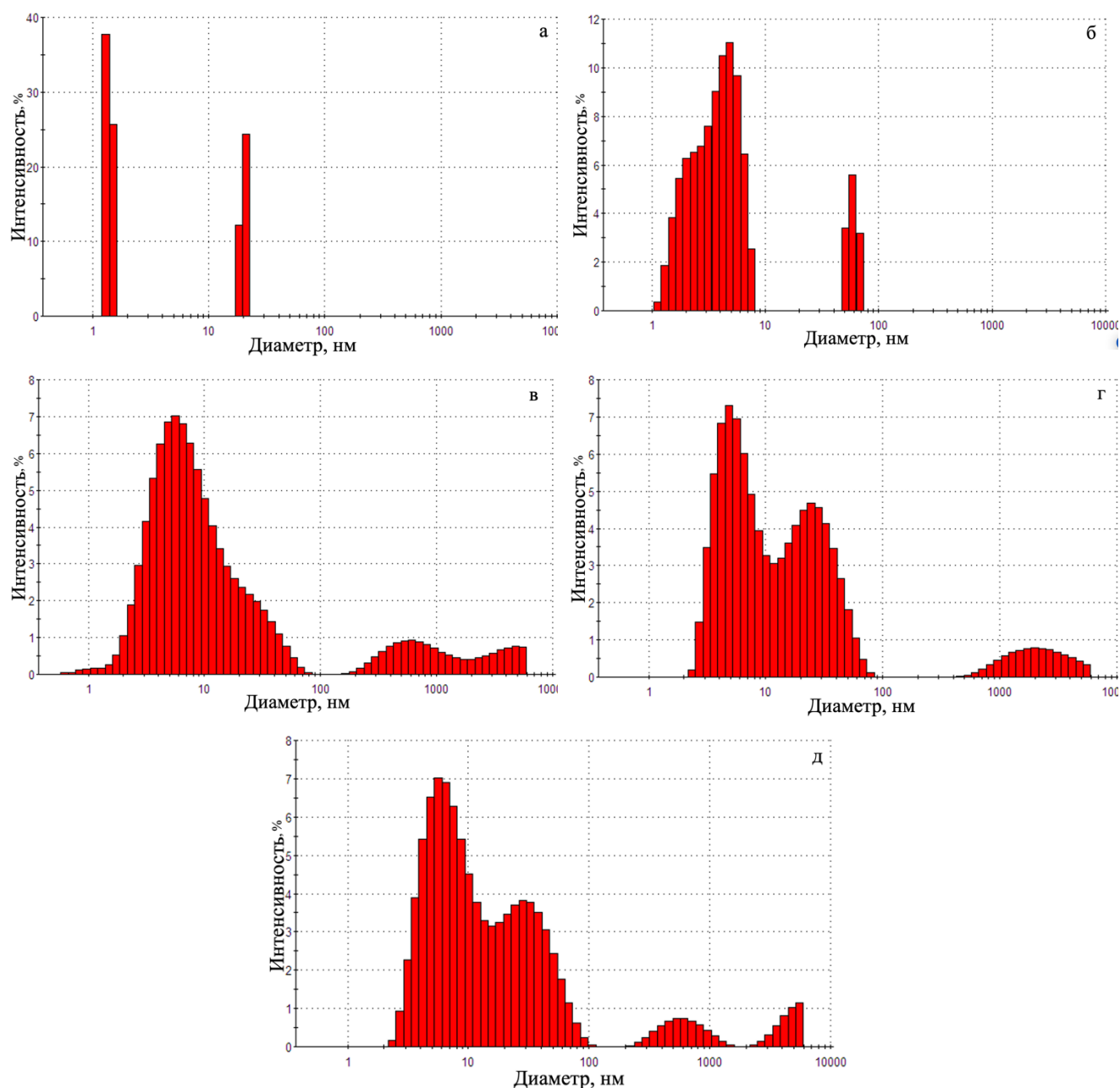


Рис. 3.8 Изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе гидролиза системы на основе ТЭОС с добавлением 3,8 ат. %. Fe^{3+} при 50°C при рН 1,5 (а – 1 мин., б – 30 мин., в – 720 мин., г – 780 мин., д – 840 мин.)

По рисункам видно, что в начальные временные интервалы, когда вязкость системы медленно изменяется, система представлена коллоидным раствором, включающим в себя компоненты системы и продукты гидролиза тетраэтоксисилана. Далее наблюдается агрегация первичных частиц (начало стадии поликонденсации) с последующим ростом первичных агрегатов и формированием частиц более крупного размера. К моменту интенсивного

увеличения вязкости заметно снижение доли частиц с гидродинамическим диаметром до 10 нм и увеличением доли частиц с диаметром более 1000 нм.

На рис. 3.6 – 3.8 хорошо заметно, что количество введенной легирующей добавки оказывает влияние на размеры частиц, образующихся в процессе поликонденсации.

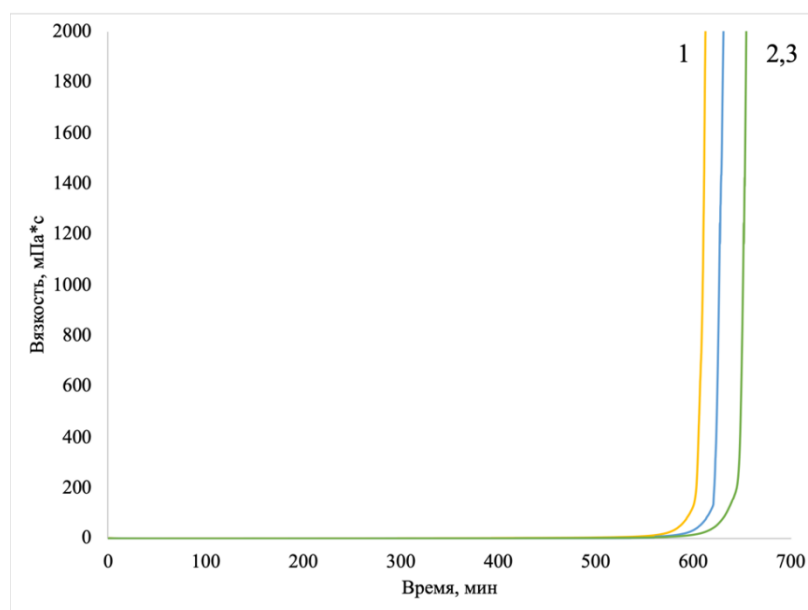


Рис. 3.9 Зависимость вязкости от времени при 50°C для систем на основе тетраэтоксисилана с добавлением катионов Fe^{3+} при pH = 2,5: 1 – 1,5 ат. % Fe^{3+} ; 2 – 2,3 ат. % Fe^{3+} ; 3 – 5 ат. % Fe^{3+}

При дальнейшем изучении вязкости в системе на основе ТЭОС при pH синтеза 2,5 можно было, по аналогии с данными для pH 1,5, ожидать увеличения времени гелеобразования при введении легирующей добавки. Однако по зависимостям, представленным на рис. 3.9 видно, что время гелеобразования уменьшается как по сравнению с системами на основе ТЭОС при pH синтеза 1,5, так и с системами на основе ТЭОС без легирующих добавок при pH синтеза 2,5.

Методом динамического светорассеяния оценивали динамику роста частиц в процессе синтеза при pH = 2,5. На рис. 3.10–3.12 представлено изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе гидролиза систем на основе ТЭОС с добавлением различных количеств катионов Fe^{3+} .

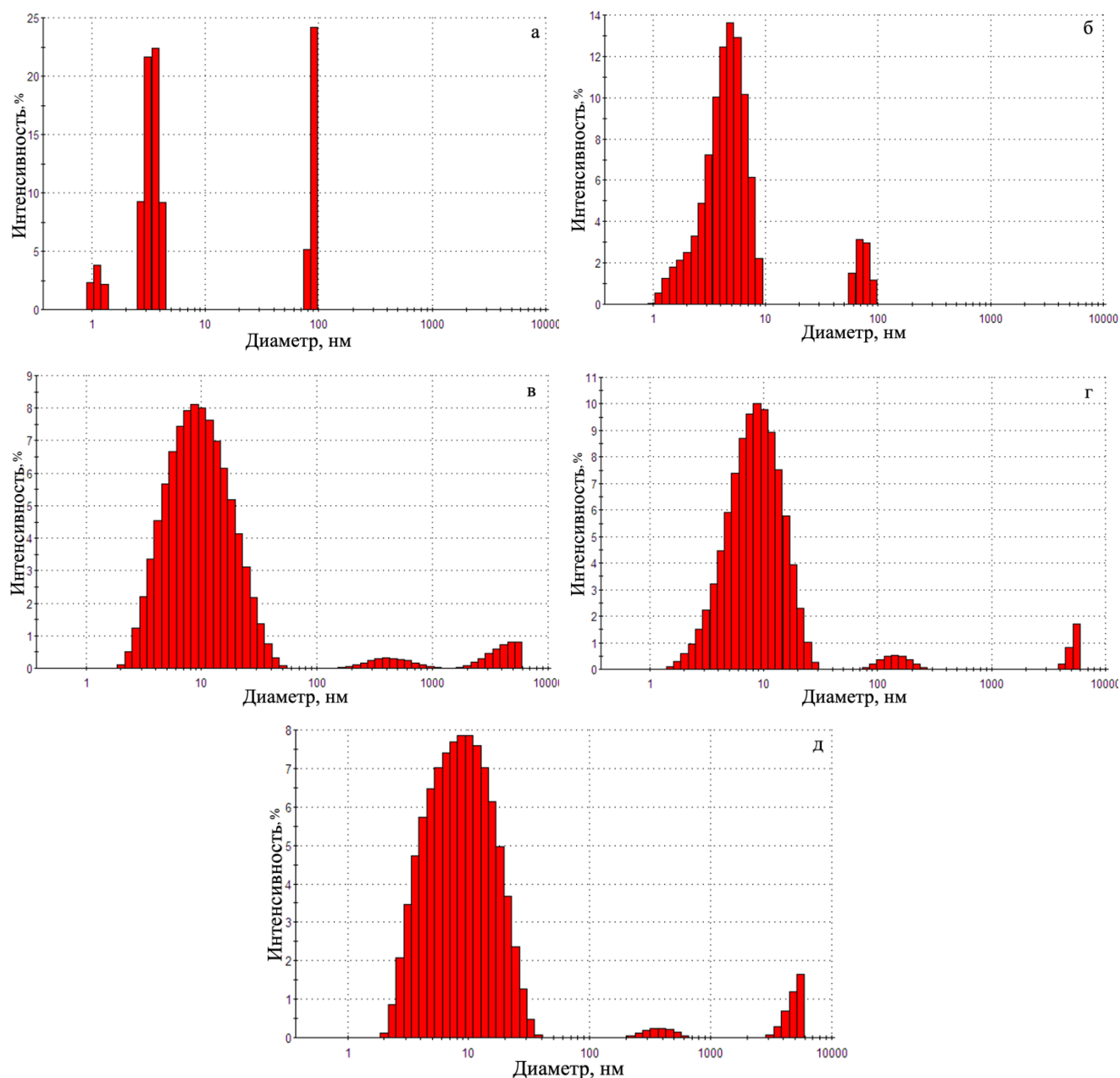


Рис. 3.10 Изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе гидролиза системы на основе ТЭОС с добавлением 1,5 ат. % Fe^{3+} при 50°C при pH 2,5 (а – 1 мин., б – 30 мин., в – 540 мин., г – 570 мин., д – 600 мин.)

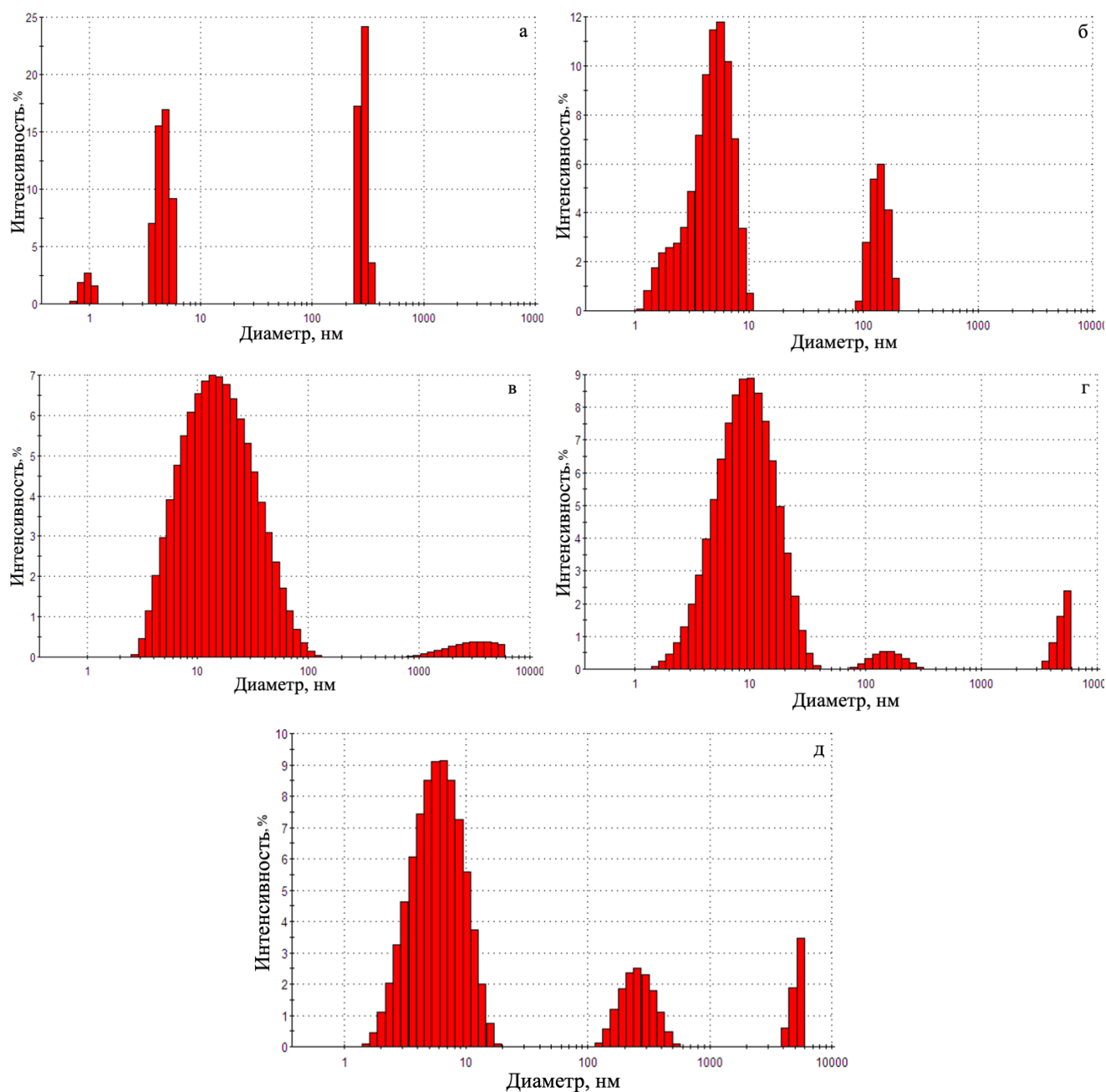


Рис. 3.11 Изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе гидролиза системы на основе ТЭОС с добавлением 2,3 ат. % Fe^{3+} при 50°C при pH 2,5 (а – 1 мин., б – 30 мин., в – 540 мин., г – 570 мин., д – 600 мин.)

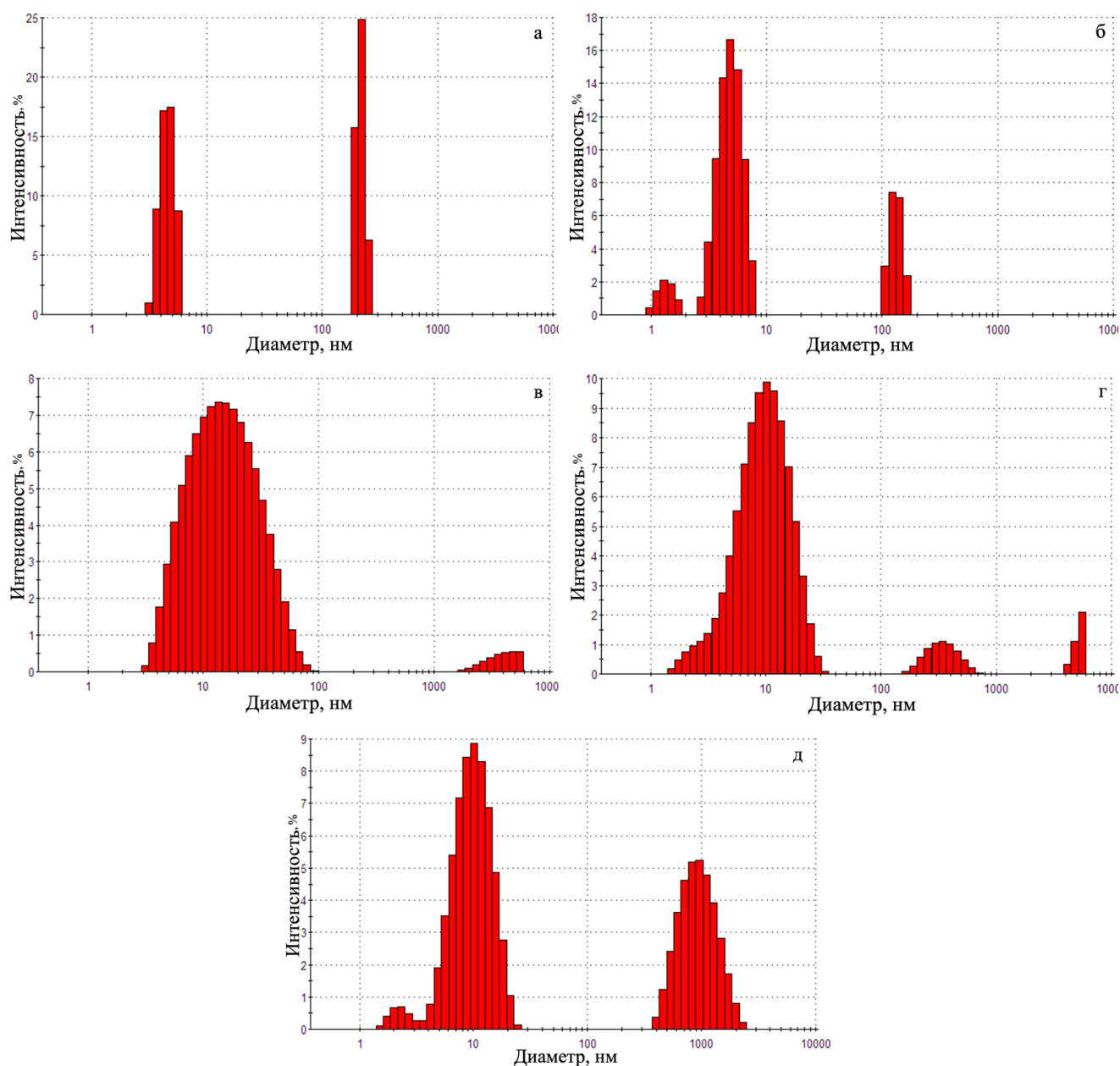


Рис. 3.12 Изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе гидролиза системы на основе ТЭОС с добавлением 3,8 ат. % Fe^{3+} при 50°C при pH 2,5 (а – 1 мин., б – 30 мин., в – 600 мин., г – 630 мин., д – 660 мин.)

Как и в случае синтеза при pH 1,5, можно отметить, что количество введенной легирующей добавки оказывает влияние на размеры частиц, образующихся в процессе поликонденсации.

Для гидролитической системы на основе тетраэтоксисилана при pH синтеза 5,0 ожидалось увеличение времени гелеобразования в присутствии катионов железа. Однако полученный результат оказался прямо противоположным. Время

гидролиза по сравнению с рассмотренными ранее системами существенным образом снизилось – от часов до нескольких десятков минут (рис. 3.13). Соответствующие кривые изменения динамической вязкости со временем представлены на рис. 3.13.

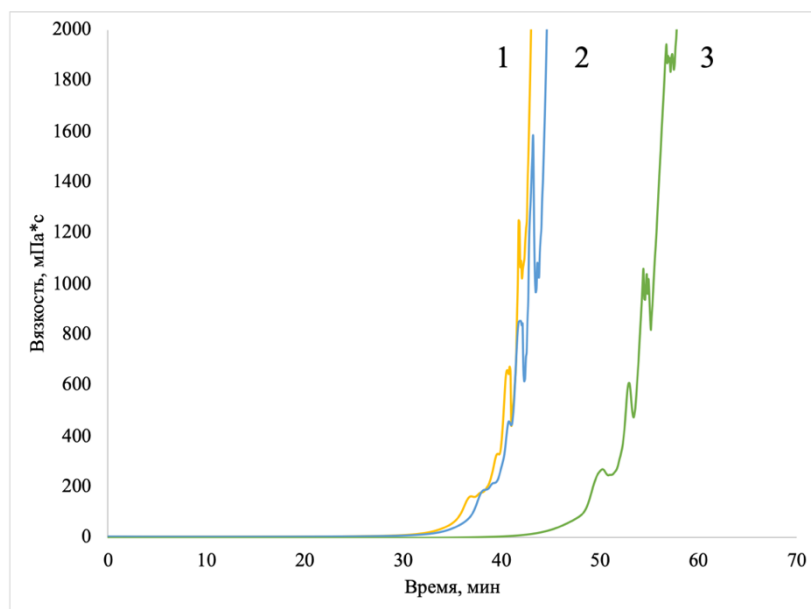


Рис. 3.13 Зависимость вязкости от времени при 50°C для систем на основе тетраэтоксисилана с добавлением катионов Fe^{3+} при pH = 5,0: 1 – 1,5 ат. % Fe^{3+} ; 2 – 2,3 ат. % Fe^{3+} ; 3 – 5 ат. % Fe^{3+}

При детальном рассмотрении кривых на рис. 3.13 видно, что происходящие изменения после интенсивного скачка вязкости одинаковы для всех кривых, что позволяет судить о сходной динамике гелеобразования при внесении легирующего катиона. От предыдущих случаев кривые отличает присутствие колебательных явлений: после резкого роста вязкости происходит релаксация системы со снижением вязкости, и это повторяется неоднократно.

Данные системы так же были исследованы методом динамического рассеяния света для оценки динамики роста частиц (рис. 3.14–3.16).

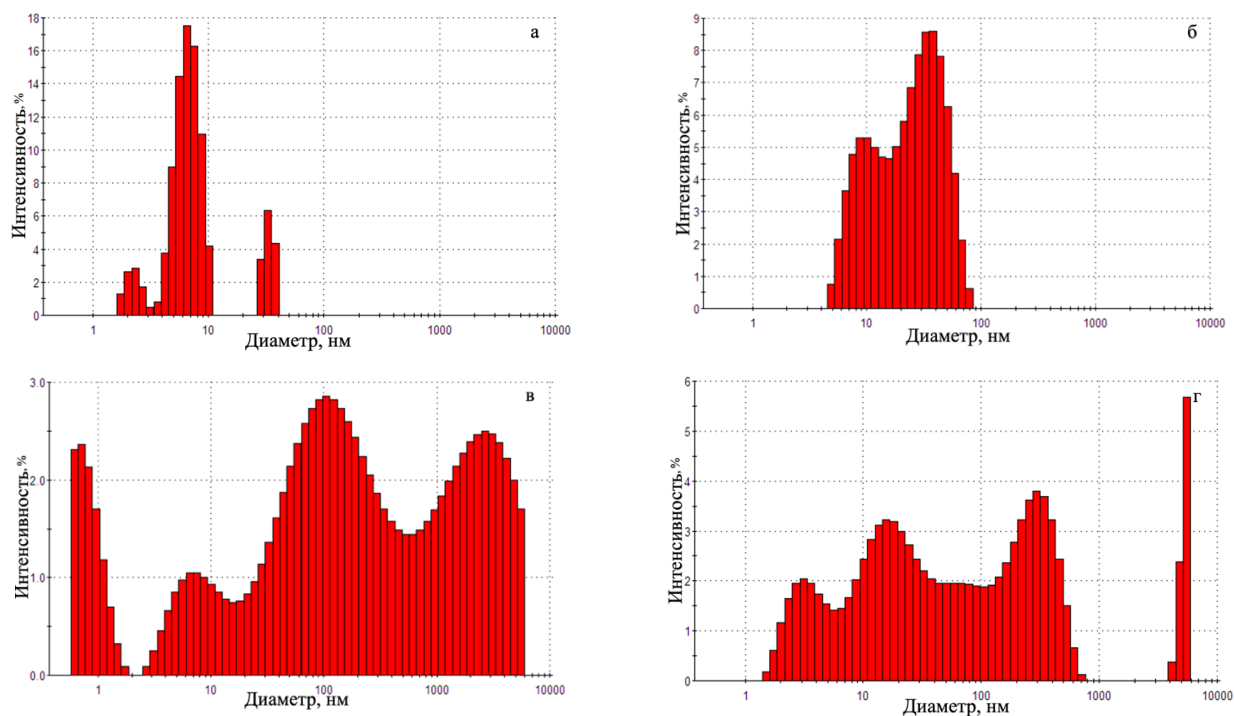


Рис. 3.14 Изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе гидролиза системы на основе ТЭОС с добавлением 1,5 ат. % Fe^{3+} при 50°C при pH 5,0 (а – 1 мин., б – 30 мин., в – 40 мин., г – 45 мин.)

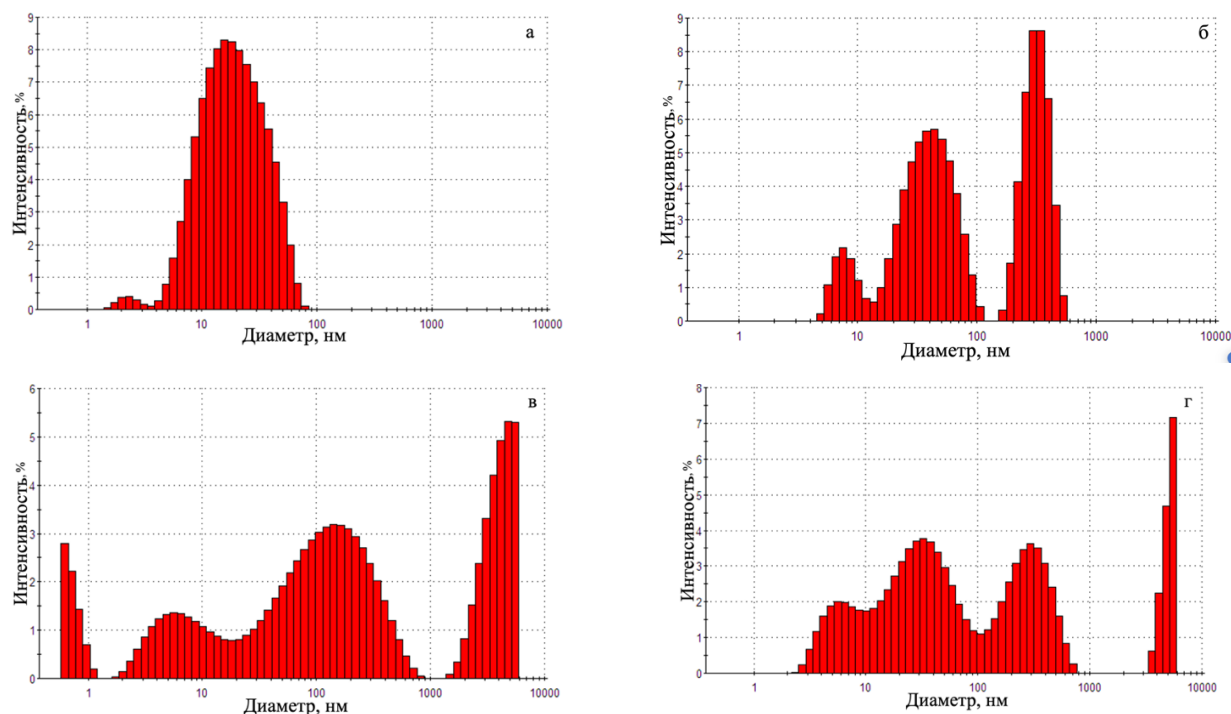


Рис. 3.15 Изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе гидролиза системы на основе ТЭОС с добавлением 2,3 ат. % Fe^{3+} при 50°C при pH 5,0 (а – 1 мин., б – 30 мин., в – 40 мин., г – 45 мин.)

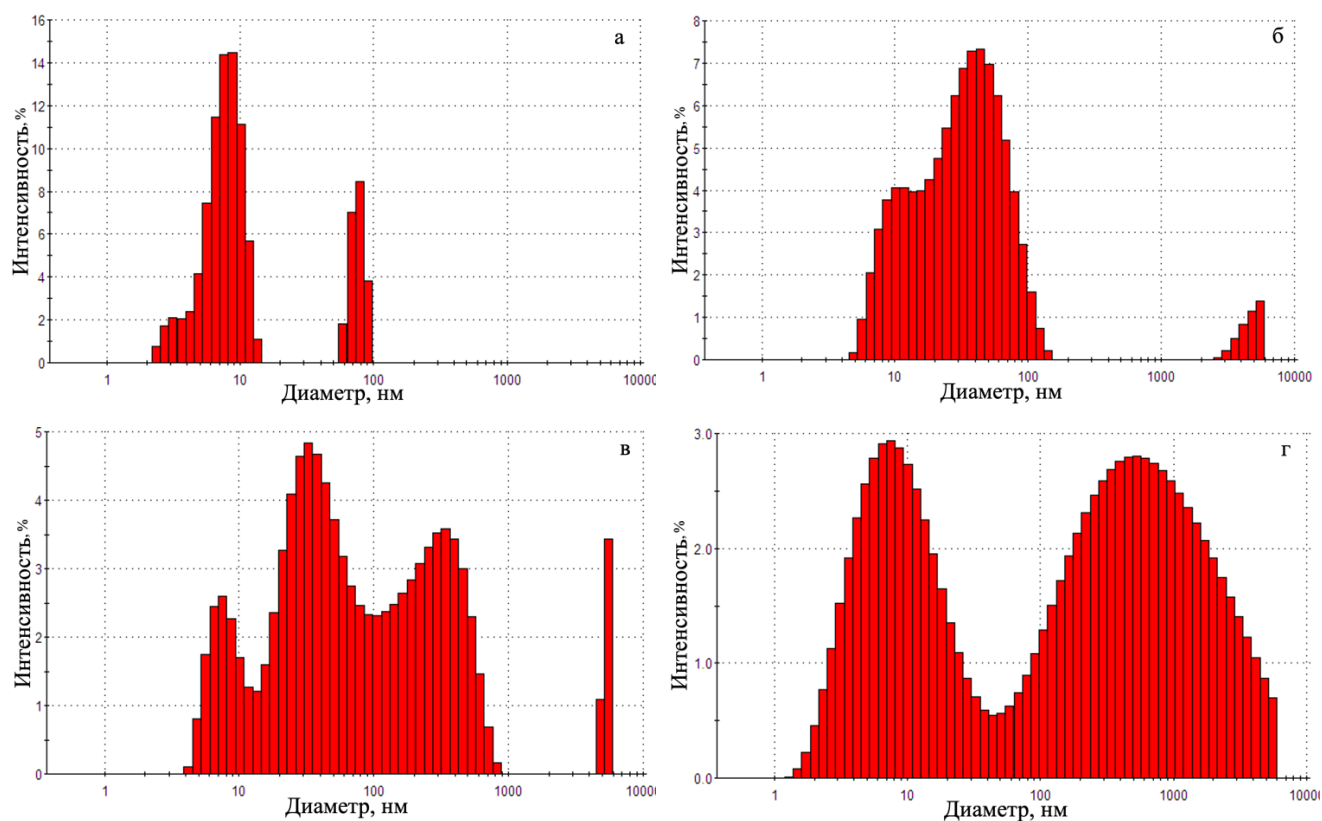


Рис. 3.16 Изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе гидролиза системы на основе ТЭОС с добавлением 3,8 ат. % Fe^{3+} при 50°C при pH 5,0 (а – 1 мин., б – 30 мин., в – 40 мин., г – 50 мин.)

По гистограммам видно, что система быстро переходит от состояния коллоидного раствора к раствору с первичными агрегатами в результате поликонденсации. Стадия интенсивного роста вязкости характеризуется достаточно широким диапазоном размеров частиц, что, возможно, и обуславливает колебательное изменение вязкости на кривых.

По-прежнему отчетливо видно, что размеры частиц зависят от количества легирующей добавки в системе.

Исследовать реологию и динамику роста частиц в системах на основе ТЭОС с легирующим катионом при pH 7,0 не представлялось возможным, так как при достижении данного значения pH система мгновенно становится гелем.

На основании проведенных реологических исследований были рассчитаны времена гелеобразования (время достижения динамической вязкости в 400 мПа*с) для всех рассмотренных систем (таблица 3.3).

Время гелеобразования систем на основе ТЭОС

рН гидролиза	Количество легирующего катиона, ат. %	Время гелеобразования, мин
1,5	0	630±12
	1,5	753±14
	2,3	776±14
	3,8	827±15
2,5	0	678±13
	1,5	605±11
	2,3	623±13
	3,8	648±12
5,0	0	-*
	1,5	40±1
	2,3	41±1
	3,8	52±1

* Система двухфазна, точное измерение невозможно

Из таблицы видно, что только при рН синтеза 1,5 внесение легирующих катионов заметно увеличило время гелеобразования. Для рН 2,5 время гелеобразования было меньше, чем время гелеобразования системы на основе ТЭОС без внесения легирующего катиона, а при увеличении содержания железа росло. В третьей системе также отмечался небольшой рост времени гелеобразования с увеличением содержания железа. Наблюдаемые различия свидетельствуют о различии механизмов гидролиза при различных рН.

Это различие в механизмах процессов подтверждается результатами определения гидродинамических диаметров частиц, формирующихся при различных рН, в интервале времени, предшествующем достижению условного времени гелеобразования. Интересно, что самые мелкие частицы сформировались при рН 2,5.

Обоснованное предположение о природе влияния легирующей добавки на процесс гидролиза ТЭОС и поликонденсацию продуктов гидролиза было

высказано на основе совокупности данных, включающих свойства прокаленных кремнеземов. Эти данные представлены в следующем разделе.

3.3 Структура и электрокинетический потенциал поверхности кремнеземов, легированных ионами железа

Все синтезированные материалы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа.

При анализе дифрактограмм образцов 1–12 (рис. 3.17) установлено, что синтезированные кремнеземы являются рентгеноаморфными [124, 125] (наблюдается характерный подъем интенсивности дифракции рентгеновский лучей в области 20-25°), отсутствует набор рефлексов, характерный для кристаллических форм SiO_2 [126]. Набора рефлексов, характерных для оксидов, гидроксидов или силикатов железа, также не обнаружено. Данный факт позволяет предположить встраивание катионов железа в структуру SiO_2 , где железо входит в состав мостикового соединения типа $(\dots\text{--Si--O--Fe--O--Si--}\dots)_n$. Так как в данном варианте железо реализует только две связи из трех возможных, вакантная связь может быть занята как кислородом, так и кремнием, что дает различные варианты организации связей в трехмерной сетке и распределения элементов в синтезированных образцах.

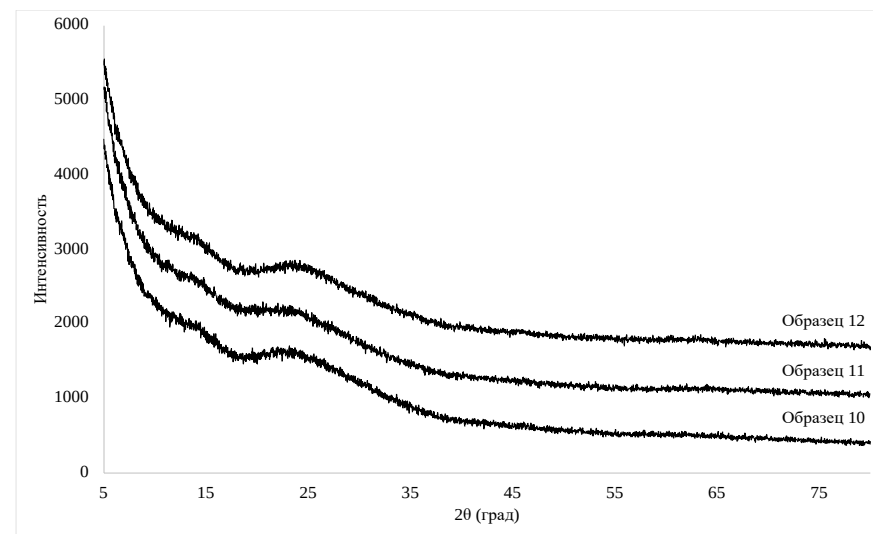
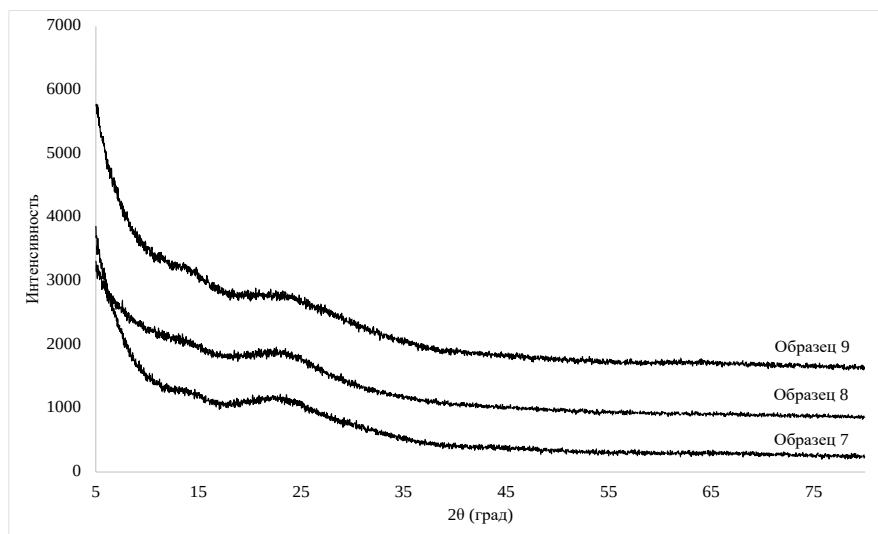
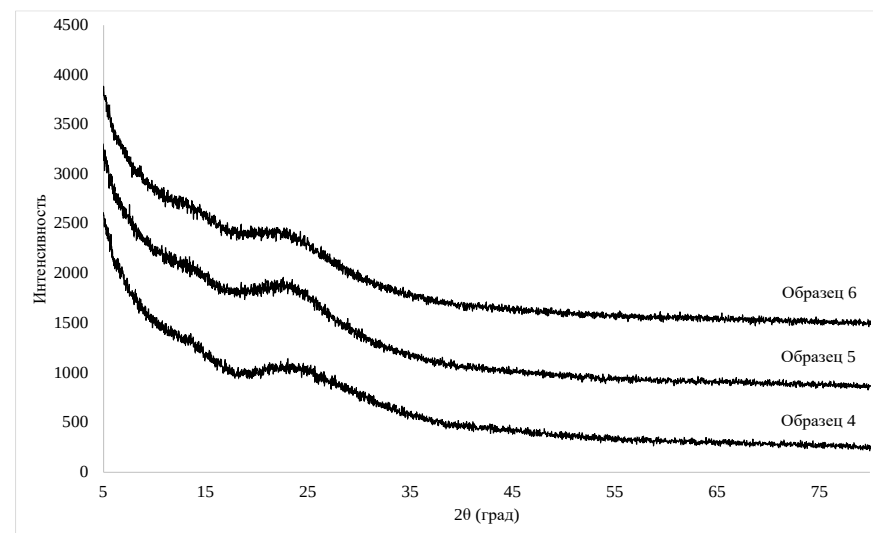
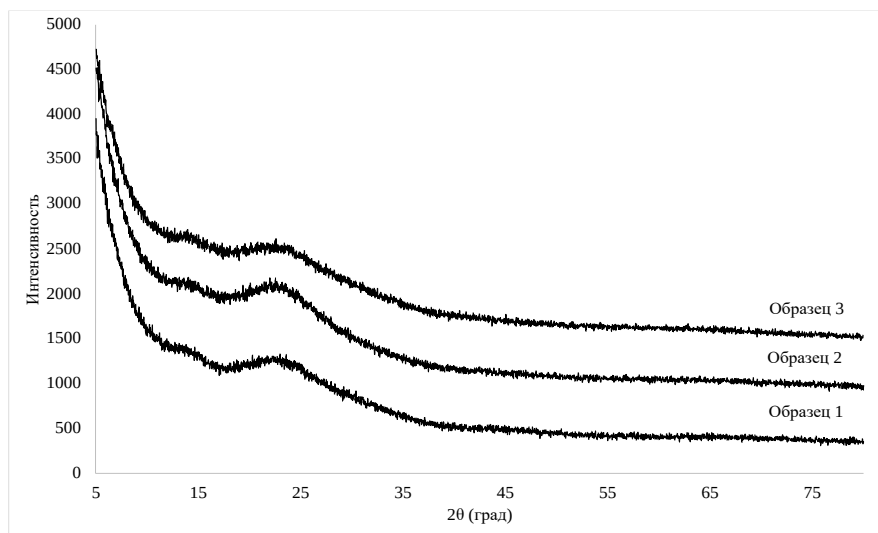


Рис. 3.17 Рентгеновские дифрактограммы синтезированных кремнеземов (образцы 1–12, нумерация в соответствии с таблицей 3.1)

Для всех образцов был определен электрокинетический потенциал, в качестве дисперсионной среды выступал 0,1М раствора хлорида калия. Полученные результаты представлены на рис. 3.18.

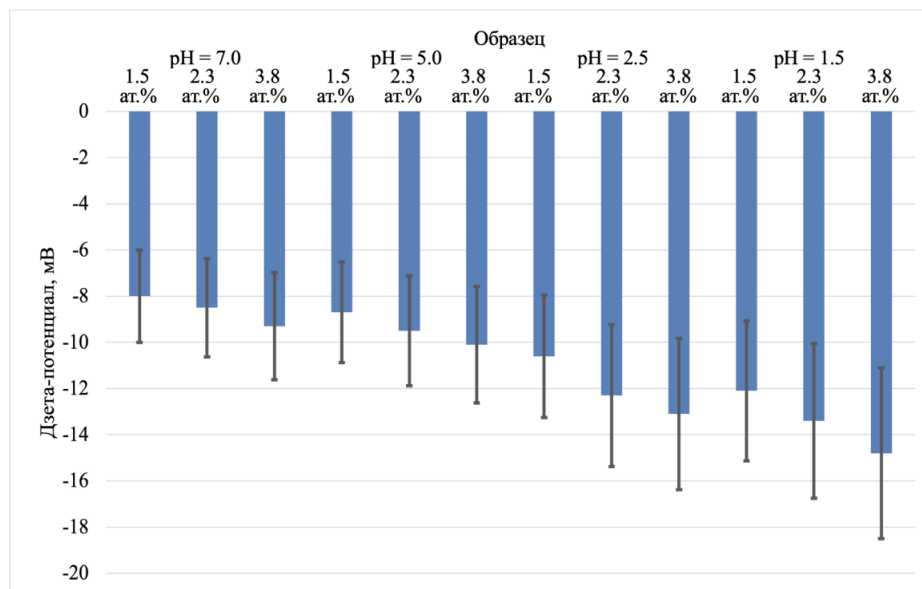


Рис. 3.18 Электрокинетический потенциал синтезированных кремнезёмов, легированных катионами Fe^{3+}

Из представленной гистограммы видно, что все образцы обладают отрицательно заряженной поверхностью. Интересно, что величина дзета-потенциала снижается при увеличении содержания легирующего катиона в кремнеземе, причем эта закономерность сохраняется для образцов, полученных при всех изученных значениях pH. Это служит косвенным подтверждением того, что ионы железа встраиваются в кремнийкислородный каркас и входят в состав отрицательно заряженного полисиликатного макроаниона, а не выступают в качестве его положительно заряженных противоионов. При изменении pH гидролиза ТЭОС от 7,0 до 1,5 можно видеть 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 синтеза наблюдается и для них (рис. 3.19).

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.

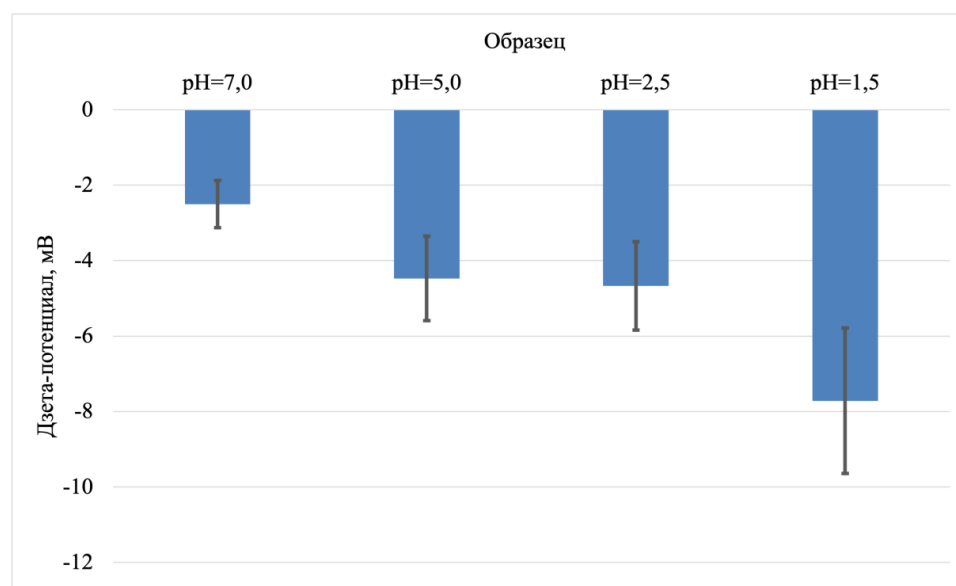


Рис. 3.19 Электрокинетический потенциал кремнеземов, без легирующего катиона

Таким образом, варьируя величину pH в процессе гидролиза возможно добиться необходимого показателя заряда поверхности.

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

ИК – спектры всех полученных образцов (включая образцы, синтезированные при pH 1,5) 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 3.20 в качестве примера приведены спектры образцов, полученных гидролизом при pH 1,5. Спектры образцов при других pH представлены на рис. 3.21.

Наличие пика в области $750\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ (Si-O-Si) подтверждает сохранение целостности кремнийкислородного каркаса, а также полимеризацию ТЭОС. 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 [127]. Обращает на себя внимание качественное сходство спектров из статьи и полученных нами.

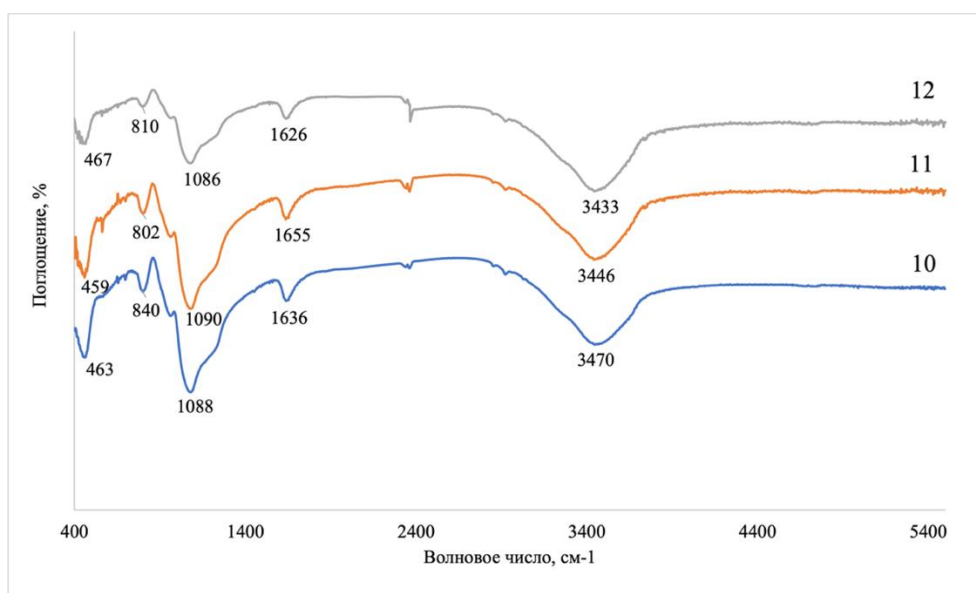


Рис. 3.20 ИК-спектры кремнеземов, легированных катионами железа, при pH гидролиза 1,5: 10 – образец 10; 11 – образец 11; 12 – образец 12

Таким образом, гипотеза о встраивании катионов железа в кремнийкислородный каркас в ходе гидролиза ТЭОС и поликонденсации продуктов гидролиза становится основной гипотезой настоящего исследования. Дальнейшие эксперименты были посвящены сравнению сорбционных, кислотно-основных и каталитических свойств образцов легированных кремнеземов, которые были синтезированы при различных значениях pH.

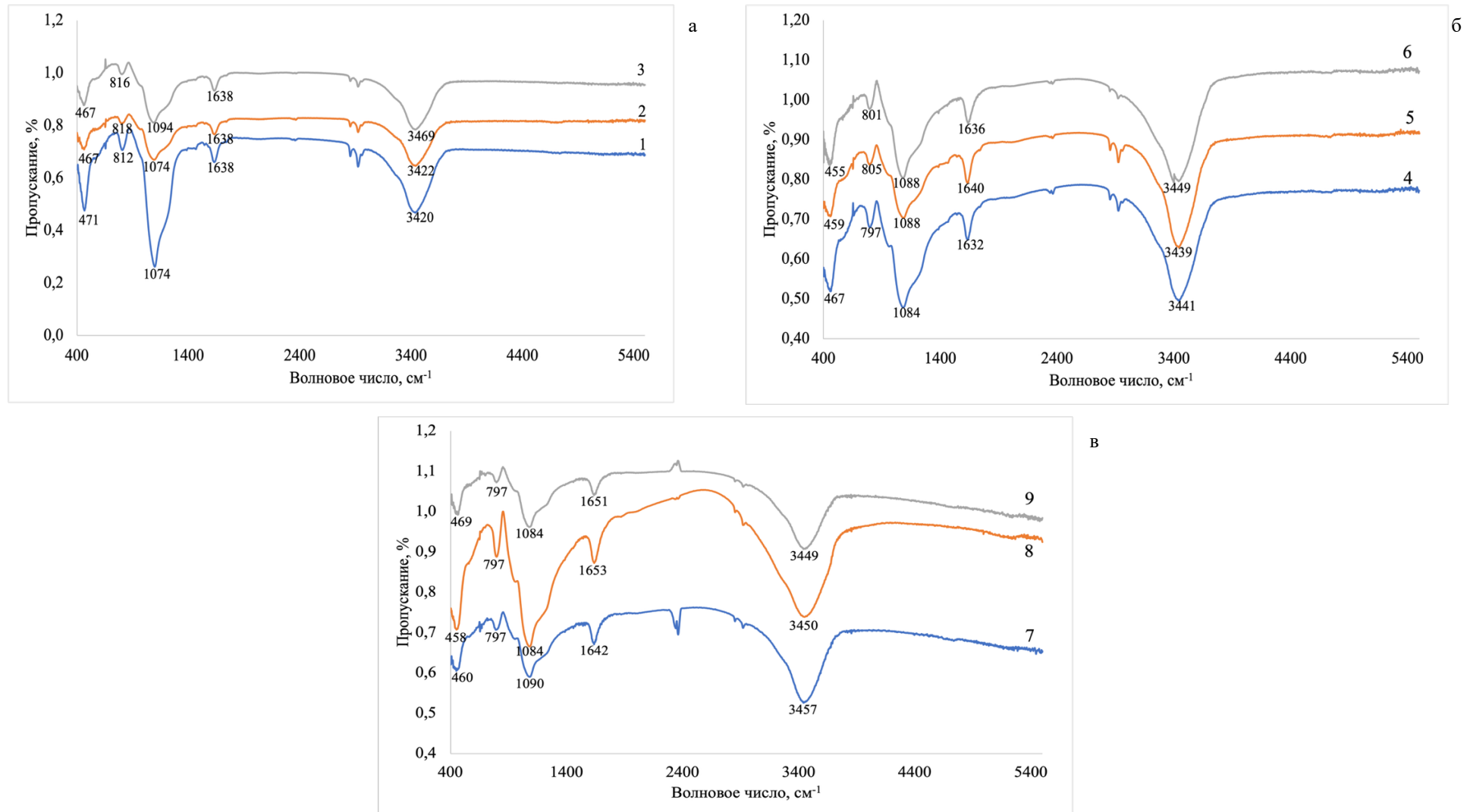


Рис. 3.21 ИК-спектры кремнеземов, легированных катионами железа, при: а) рН гидролиза 7,0: 1 – образец 1, 2 – образец 2, 3 – образец 3; б) рН гидролиза 5,0: 4 – образец 4, 5 – образец 5, 6 – образец 6; в) рН гидролиза 2,5: 7 – образец 7, 8 – образец 8, 9 – образец 9

3.4 Кисотно-основные свойства легированных кремнезёмов

В настоящей работе высказана гипотеза о структуре легированных кремнезёмов, обуславливающих тетраэдрическую координацию катионов железа, инкорпорированных в силикатную матрицу. Логическим продолжением этой гипотезы являются следующие предположения. При введении катионов железа в кремнезём возникает система разновалентных оксидов (аналогично ситуации с алюмосиликатами), в результате следует ожидать генерирования протонной (Бренстедовской) кислотности в результате легирования кремнезёма железом. С целью проверки данных предположений была выполнена оценка кислотно-основных свойств поверхности легированных железом кремнезёмов.

Изначально образцы легированных кремнезёмов были охарактеризованы методами ТГА/ДСК. Типичные дериватограммы на примере образца 2 (рН=7,0, 2,3 ат. % Fe) приведены на рис. 3.22, остальные результаты представлены в Приложении.

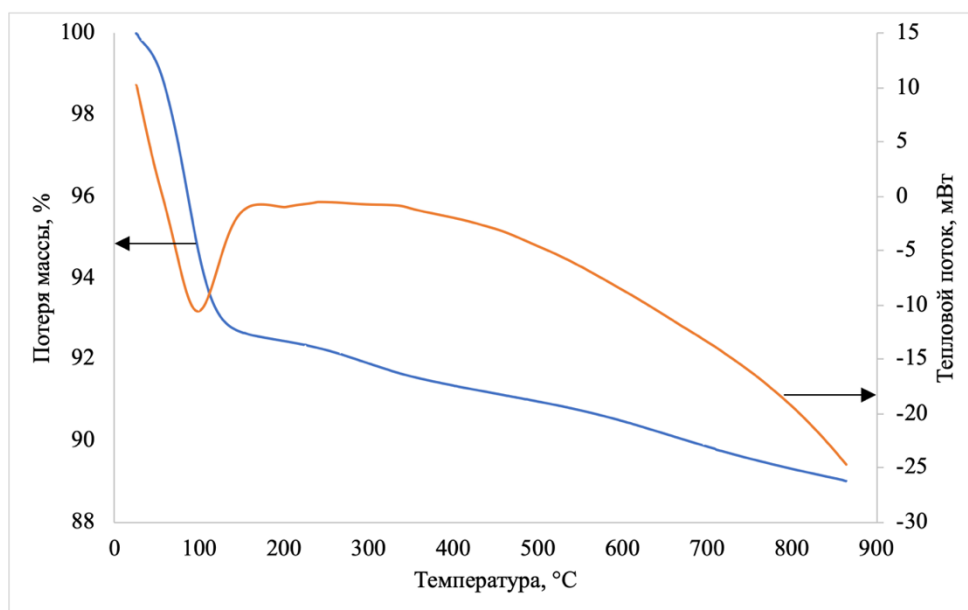


Рис. 3.22 Кривая ТГА/ДСК для образца 2

На всех ДСК кривых наблюдается эндотермический эффект в области 100°C (потеря сорбированной воды) и небольшой эндотермический эффект в области 200°C (потеря агрегационной воды). Достаточно слабо выраженный эндоэффект в

области 200°C связан с тем, что потеря агрегационной воды для кремнезема является затруднительной. Дальнейшее снижение кривой теплового потока, по-видимому, связано со структурными изменениями в кремнеземах. Вид кривых позволял ожидать наличие протонных центров на поверхности легированных кремнезёмов.

Для всех синтезированных кремнезёмов было оценено распределение кислотных и основных центров (q_{pK_a} – содержание активных центров, эквивалентное количеству сорбированного индикатора с данным значением pK_a).

На рис. 3.22 представлено распределение кислотных и основных центров на поверхности кремнезёмов, легированных катионами Fe^{3+} . Весь изученный диапазон pK_a делится на 3 области: $pK_a < 0$ – основные центры Льюисовского типа; $0 < pK_a < 7,0$ – кислотные центры Бренстедовского типа; $7,0 < pK_a < 12,8$ – основные центры Бренстедовского типа [107]. Область с $pK_a > 14,0$, отвечающая кислотным центрам Льюисовского типа, не рассматривалась, поскольку априорно полагали, что в водном растворе такие центры гидратированы.

Как видно из гистограмм (рис. 3.23), полученные образцы, вопреки ожиданиям, характеризуются достаточно широким распределением кислотных и основных центров различной природы. Наряду с Бренстедовскими центрами фиксируется достаточно большое количество основных центров Бренстеда и Льюисовских основных центров.

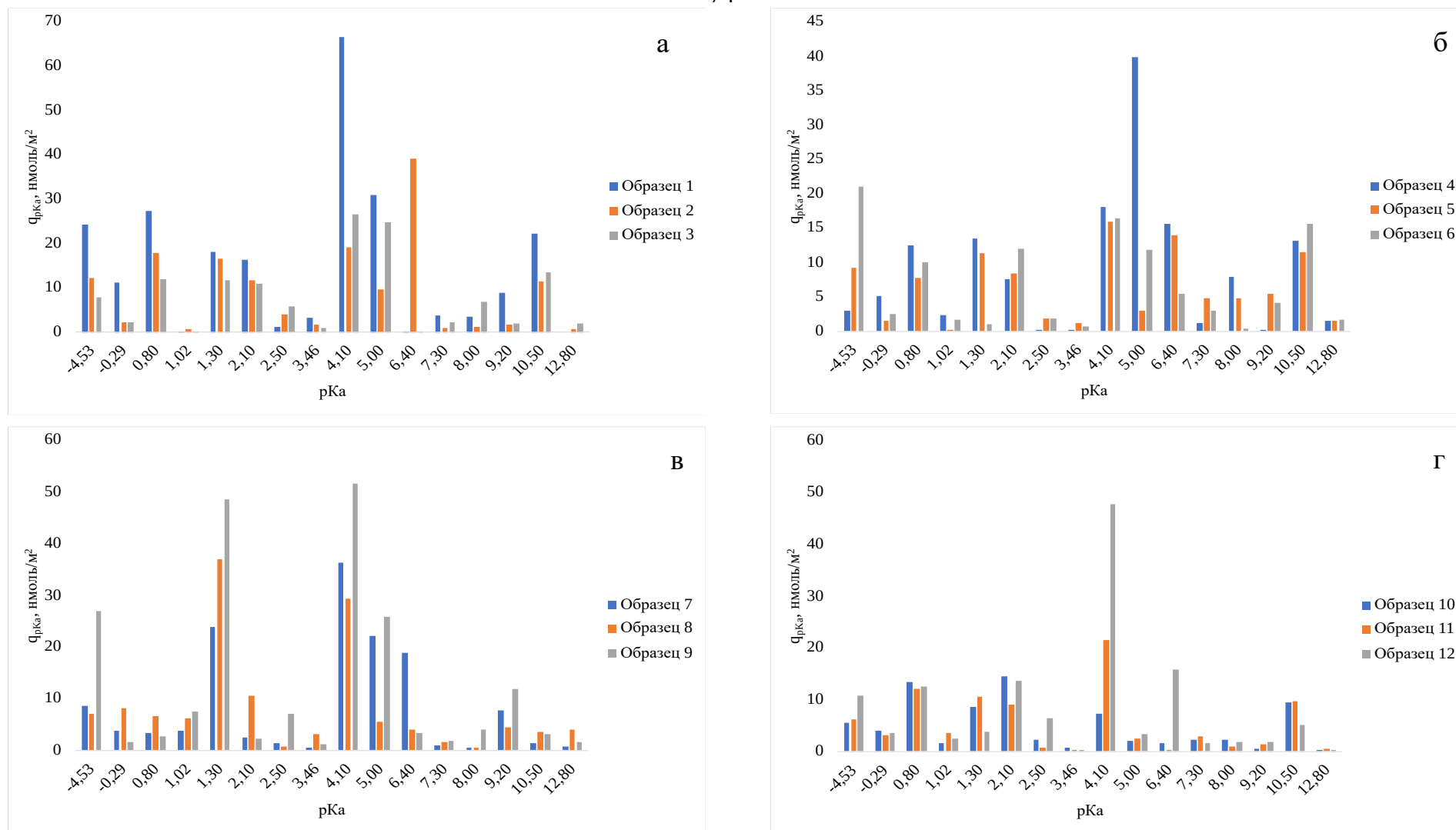


Рис. 3.23 Распределение кислотных и основных центров на поверхности легированных кремнезёмов, полученных при различных рН: а – 7,0; б – 5,0; в – 2,5; г – 1,5

Наиболее предсказуемо, изменяются свойства образцов, синтезированных при pH 1,5. При внесении катионов железа в эти образцы образуются Бренстедовские кислотные центры средней силы с $pK_a = 4,10$, а их количество систематически увеличивается по мере роста содержания железа в образцах. В образце с максимальным содержанием железа эти центры становятся доминирующими.

При синтезе образцов с pH 2,5 наблюдается более сложная картина формирования кислотных центров. Введение железа приводит к образованию не только кислотных центров средней силы, но и сильных центров с $pK_a = 1,30$ в значительных количествах. Содержание сильных центров растет пропорционально увеличению концентрации железа. В то же время, для центров средней силы такая закономерность нарушается в образце с минимальным содержанием железа. В данной серии образцов также были обнаружены слабые Бренстедовские кислотные центры с pK_a 5,00 и 6,40, которые присутствовали в предыдущей серии образцов лишь в незначительных количествах.

Парадоксальным образом, образцы, полученные при pH 5,0 и 7,0, демонстрируют максимальную концентрацию Бренстедовских кислотных центров средней силы, значительно превосходящую количество других типов центров, при минимальном содержании железа. Данный факт указывает на то, что кислотность образцов этих серий обусловлена иными факторами. Подтверждением этой гипотезы служит также увеличение доли слабых Бренстедовских кислотных центров.

Что касается других типов поверхностных центров легированных железом кремнеземов, то с увеличением содержания железа, вероятно, возрастает количество Льюисовских основных центров с $pK_a = -4,53$. Такая тенденция наблюдается в трех из четырех исследованных серий образцов.

На основании проведенных исследований, помимо количественной оценки распределения активных центров в зависимости от pK_a , рассчитывали суммарное количество активных центров и функцию кислотности поверхности исследуемых материалов (таблица 3.4).

Суммарное содержание активных центров, функция кислотности поверхности изучаемых материалов и интегральная теплота адсорбции метиленового голубого для кремнеземов, легированных катионами железа

рН гидролиза	Содержание железа, ат. %	Суммарное количество активных центров, нмоль/м²	Функция кислотности поверхности	ΔH, кДж/моль
7,0	1,5	235	3,3	8,6
	2,3	150	3,7	22,1
	3,8	130	4,0	33,8
5,0	1,5	140	4,5	47,2
	2,3	105	4,3	49,2
	3,8	110	3,7	55,9
2,5	1,5	140	3,6	54,6
	2,3	130	2,9	66,2
	3,8	200	2,7	74,2
1,5	1,5	80	3,0	12,1
	2,3	85	3,2	12,5
	3,8	130	3,3	12,7

Из таблицы видно, что поверхность образцов демонстрирует их кислотный характер, это подтверждается значениями функции кислотности. В большинстве случаев, значения функции Гаммета указывают на повышенную кислотность образцов, содержащих железо, по сравнению с литературными данными для чистого силикагеля. Исключение составляют образцы, синтезированные при рН 5,0.

Данные о суммарном содержании кислотных и основных центров согласуются с предположением о том, что не все центры поверхности непосредственно связаны с инкорпорированием катионов железа в кремнийкислородные цепочки. Для образцов, синтезированных при рН 5,0 и 7,0, общее число центров снижается с ростом содержания железа, что особенно заметно у образцов, полученных при рН 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.

В той же таблице 3.4 приведены интегральные теплоты сорбции метиленового голубого, рассчитанные на основании величин констант уравнения Ленгмюра.

Как видно из данных таблицы, охарактеризовать сорбцию как физическую (5-40 кДж/моль) можно для образцов 1–3 и 10-12, в то время как остальные образцы (4-9) по величине интегральной теплоты сорбции можно рассматривать как проявляющие химическое (40-120 кДж/моль) взаимодействие сорбент-сорбат. Данный факт может быть вызван спецификой сорбционных центров. Также по данным таблицы видно, что интегральная теплота сорбции метиленового голубого увеличивается по мере увеличения содержания легирующего катиона. К сожалению, отчетливой корреляции с числом и природой центров поверхности не наблюдается.

3.5 Сорбционные и каталитические свойства железосодержащих кремнеземов

Для синтезированных кремнеземов, легированных катионами Fe^{3+} , были определены размеры поверхности, представленные в таблице 3.5.

Таблица 3.5

Текстурные свойства легированных кремнеземов по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

Образец	Содержание железа, ат.%	pH гидролиза	Площадь поверхности, м ² /г
1	1,5	7,0	300
2	2,3		584
3	3,8		546
4	1,5	5,0	541
5	2,3		432
6	3,8		386
7	1,5	2,5	292

Образец	Содержание железа, ат.%	pH гидролиза	Площадь поверхности, м ² /г
8	2,3	2,5	289
9	3,8		255
10	1,5	1,5	590
11	2,3		586
12	3,8		437

Площади удельной поверхности кремнезёмов, синтезированных при pH 2,5, заметно меньше значений для остальных групп. Независимо от механизма гидролиза и характера пористой структуры, введение катионов железа приводит к снижению размеров поверхности кремнезёмов (таблица 3.5). Исключение составляет образец 1.

Далее сорбционные свойства легированных кремнезёмов испытывали по отношению к красителю метиленовому голубому. Выбор катионного красителя в качестве сорбата был обусловлен зарядом поверхности анализируемых кремнезёмов. Размер молекулы метиленового голубого составляет 0,47 x 0,84 x 1,60 нм [128]. При таком размере молекулы ожидалось, что метиленовый голубой может проникнуть в поры различных размеров.

Изотермы сорбции красителя метиленовый голубой получали при температурах 25, 30 и 35°C. Изотермы адсорбции красителя на всех образцах имеют классический вид: практически прямолинейно возрастающий участок постепенно переходит в плато. Типичные изотермы представлены на рис. 3.24.

Полученные изотермы были проанализированы по известным моделям, описывающим сорбцию на твердой поверхности: Фрейндлиха и Ленгмюра. На основании данных таблицы и величины среднеквадратичного отклонения можно сделать вывод, что более адекватно сорбцию описывает модель Ленгмюра. Данные о предельной (максимальной) адсорбции метиленового голубого представлены в таблице 3.6.

Оказалось, что предельная адсорбция метиленового голубого на образцах 7-9 (pH=2,5) (в расчете на единицу площади поверхности) заметно меньше, чем на

всех других кремнеземах. С учетом минимального диаметра молекулы метиленового голубого можно заключить, что образцы 7-9 (pH=2,5) проявляют в данном случае слабо выраженный ситовой эффект.

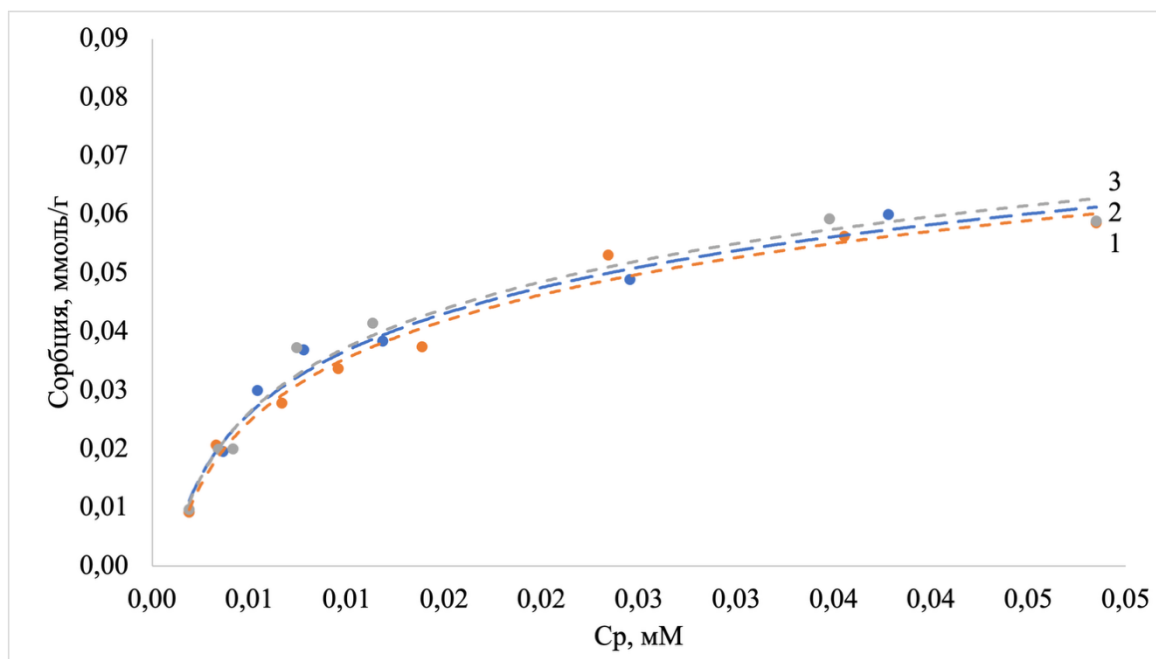


Рис. 3.24 Типичные изотермы адсорбции красителя метиленовый голубой образцом 1 (pH=7,0, 1,5 ат. % Fe) при температурах 25°C (1), 30°C (2) и 35°C (3)

Таблица 3.6

Сорбционные свойства легированных кремнезёмов

№	pH гидролиза	Содержание железа, ат. %	$A_{\text{макс.}} \cdot \text{МГ, мкмоль/м}^2$	$A_{\text{макс.}} \cdot \text{анилина, мкмоль/м}^2$
1	7,0	1,5	$0,20 \pm 0,05$	$1,99 \pm 0,12$
2		2,3	$0,13 \pm 0,04$	$1,48 \pm 0,20$
3		3,8	$0,15 \pm 0,04$	$1,68 \pm 0,16$
4	5,0	1,5	$0,16 \pm 0,02$	$1,34 \pm 0,18$
5		2,3	$0,16 \pm 0,05$	$1,39 \pm 0,21$
6		3,8	$0,19 \pm 0,03$	$2,14 \pm 0,11$
7	2,5	1,5	$0,07 \pm 0,01$	$2,14 \pm 0,13$
8		2,3	$0,09 \pm 0,02$	$1,61 \pm 0,17$

№	рН гидролиза	Содержание железа, ат. %	$A_{\text{макс.}} \cdot \text{МГ, мкмоль/м}^2$	$A_{\text{макс.}} \cdot \text{анилина, мкмоль/м}^2$
9	2,5	3,8	$0,11 \pm 0,04$	$3,40 \pm 0,23$
10	1,5	1,5	$0,13 \pm 0,06$	$0,96 \pm 0,11$
11		2,3	$0,15 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,14$
12		3,8	$0,21 \pm 0,06$	$0,87 \pm 0,13$

Заключение о проявлении ситового эффекта подтверждается результатами адсорбции молекулы меньшего диаметра – анилина. Диаметр молекулы анилина составляет 0,67 нм [129], но такого небольшого отличия от метиленового голубого достаточно, чтобы адсорбция анилина на образцах 7-9 достигла значений, полученных для других кремнеземов, или даже превысила их (таблица 3.6).

Следует отметить существенный факт: для всех групп образцов, синтезированных при различных рН, удельная (в расчете на единицу площади поверхности) адсорбция метиленового голубого растет с увеличением содержания железа в образце. Это коррелирует с увеличением абсолютного значения дзета-потенциала (рис. 3.18). Возможно, более отрицательный заряд поверхности благоприятствует адсорбции катионного красителя. В случае анилина подобного явления не наблюдается, хотя и в этом случае сорбат фактически имеет положительный заряд, поскольку адсорбцию проводили из раствора гидрохлорида анилина.

Представляло интерес охарактеризовать адсорбцию анилина с помощью уравнения Дубинина-Астахова. Решали данное уравнение по трем ступеням и строили изотермы поглощения в линейных координатах уравнения Дубинина-Астахова. В таблице 3.7 представлены параметры уравнения Дубинина-Астахова для изотерм поглощения анилина легированными кремнеземами.

Оказалось, что большинство исследованных кремнеземов характеризуются показателем степени $n = 1$, что обозначает их микропористыми.

Параметры уравнения Дубинина-Астахова для изотерм поглощения анилина легированными кремнеземами

Образец	Показатель степени n	A _{max} , ммоль/г	E _{адс} , Дж/моль	R ²
1	1	1,00	614	0,99
	2	0,71	745	0,99
	3	0,63	731	0,98
2	1	1,17	1413	0,95
	2	0,90	1497	0,90
	3	0,83	1415	0,83
3	1	3,20	412	0,98
	2	1,51	723	0,97
	3	1,18	797	0,96
4	1	3,03	277	0,98
	2	1,25	528	0,96
	3	0,93	598	0,94
5	1	1,56	357	0,98
	2	0,86	559	0,99
	3	0,71	594	0,99
6	1	5,69	255	0,95
	2	1,90	537	0,96
	3	1,32	629	0,97
7	1	1,08	563	0,94
	2	0,71	750	0,91
	3	0,62	760	0,86

Образец	Показатель степени n	A _{max} , ммоль/г	E _{адс} , Дж/моль	R ²
8	1	0,55	1426	0,95
	2	0,48	1114	0,91
	3	0,46	950	0,86
9	1	1,26	239	0,95
	2	0,55	525	0,93
	3	1,23	622	0,91
10	1	1,49	326	0,94
	2	0,82	514	0,96
	3	0,67	549	0,91
11	1	1,62	129	0,98
	2	1,58	308	0,97
	3	0,98	375	0,96
12	1	0,56	544	0,97
	2	0,43	573	0,99
	3	0,40	537	0,99

Уравнение Дубинина-Астахова использовано для описания адсорбции анилина, поскольку поровая структура исследуемых образцов относится к переходной области на границе микро- и мезопористности, вследствие чего рассчитанные значения характеристической энергии $E_{\text{адс}}$ (0,5-1,5 кДж/моль) следует рассматривать как эффективные параметры, отражающие суммарный вклад заполнения узких пор и адсорбции в переходных порах, а не как строго микропоровую энергию.

Отсутствие рефлексов соединений железа на рентгеновских дифрактограммах свидетельствует, что крупные агломераты, сужающие либо блокирующие поры кремнезёмов, не сформировались. Однако нельзя было исключать присутствие наноразмерных рентгеноаморфных частиц оксида железа или его гидрата. Можно было ожидать, что это найдет отражение в развитии внутридиффузионных ограничений, особенно для молекул относительно большего размера. В качестве такого сорбата использовали метиленовый голубой.

Кинетические кривые адсорбции метиленового голубого получали при начальной концентрации сорбата в растворе 0,03 ммоль/л. Эксперимент провели для трех различных значений температуры. Для оценки локализации течения сорбционного процесса полученные кинетические кривые анализировали на соответствие моделям Бойда (внешнедиффузионный процесс) и Морриса-Вебера (внутридиффузионный процесс). Примеры кинетических кривых поглощения метиленового голубого допированными кремнеземами при 25 °С приведены на рис. 3.24.

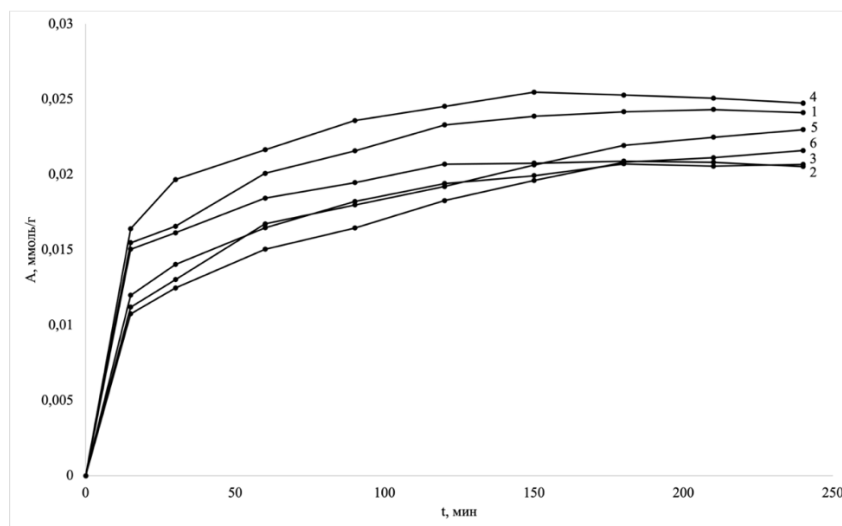


Рис. 3.24 Кинетические кривые поглощения метиленового голубого из водного раствора кремнеземами, допированными ионами железа, (25 °С) при рН синтеза 1,5 (1-1,5 ат.% Fe; 2-2,3 ат.% Fe; 3-3,8 ат.% Fe) и рН синтеза 5,0 (4-1,5 ат.% Fe; 5-2,3 ат.% Fe; 6-3,8 ат.% Fe)

В рамках моделей диффузионной кинетики были построены зависимости $-\ln(1-F) = f(t)$ и $F = f(t^{1/2})$, где F – степень завершения процесса, рассчитываемая по формуле:

$$F = \frac{a_t}{a_e},$$

где a_e и a_t – количество сорбированного красителя на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t . Известно, что в случае преобладания внешнедиффузионного лимитирования процесса сорбции линейной является первая из приведенных зависимостей. Если лимитирующей стадией сорбции является внутренняя диффузия, то наблюдается линейная корреляция во втором случае [130, 131]. В нашем случае удовлетворительные коэффициенты линейной корреляции получены для обеих зависимостей (таблица 3.7), что не дает оснований для выделения одного из режимов как преобладающего. По-видимому, во всех случаях процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме. В изученном интервале температур 25–35 °С не зафиксировано фактов, свидетельствующих о возникновении дополнительных стерических препятствий для молекулы метиленового голубого при увеличении содержания железа в образцах. По-

видимому, пространственные затруднения возникают уже при введении минимального количества железа в образец, но при повышении концентрации железа остаются примерно на сопоставимом уровне, не возрастая настолько, чтобы вызвать переход из смешаннодиффузионного режима к выраженному лимитированию процесса внутренней диффузией. Наблюдаемые закономерности одинаковы для образцов, полученных при различных рН, несмотря на то, что диапазон рН ниже 2,0 считается метастабильной областью, а рН 5,0 отвечает типичному протеканию кислотного гидролиза алкоксидов кремния.

Таблица 3.8

Величина среднеквадратичного отклонения в моделях Бойда и Морриса-Вебера

Образец	Температура, °С	Модель Бойда	Модель Морриса-Вебера
		R^2	R^2
1	25	0,97	0,96
	30	0,99	0,93
	35	0,98	0,92
2	25	0,94	0,92
	30	0,97	0,94
	35	0,97	0,89
3	25	0,99	0,92
	30	0,99	0,94
	35	0,99	0,92
4	25	0,99	0,97
	30	0,98	0,88
	35	0,99	0,96
5	25	0,96	0,99
	30	0,93	0,96
	35	0,92	0,98
6	25	0,96	0,98
	30	0,85	0,99
	35	0,91	0,98
7	25	0,86	0,93
	30	0,88	0,97
	35	0,81	0,98

Образец	Температура, °С	Модель Бойда	Модель Морриса-Вебера
		R ²	R ²
8	25	0,98	0,96
	30	0,92	0,92
	35	0,85	0,96
9	25	0,73	0,93
	30	0,94	0,97
	35	0,99	0,99
10	25	0,95	0,95
	30	0,98	0,90
	35	0,97	0,94
11	25	0,97	0,95
	30	0,95	0,97
	35	0,94	0,94
12	25	0,99	0,98
	30	0,92	0,96
	35	0,81	0,90

Для описания кинетики сорбции на поверхности твердых веществ обычно применяются модели псевдопервого и псевдовторого порядка [132, 133]:

$$a_t = a_e \cdot (1 - e^{-k_1 t})$$

$$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{t}{a_e}}$$

В таблице 3.9 представлены расчеты на основании указанных моделей для результатов адсорбции метиленового голубого на легированных кремнеземах при трех различных температурах.

При анализе данных таблицы 3.8 видно, что более адекватно адсорбция метиленового голубого на легированных силикагелях описывается моделью псевдовторого порядка (модель Хо и Маккея). Об этом свидетельствуют как более высокие коэффициенты линейной корреляции, так и рост констант скорости с температурой при использовании данной модели при расчетах. Отметим, что наибольшие значения константы скорости получены для образцов с минимальным содержанием железа.

Результаты анализа кинетических кривых адсорбции метиленового голубого методами химической кинетики

Образец	Температура, °С	Модель Лагергрена		Модель Хо и Маккей		
		к, мин ⁻¹	R ²	Атах, ммоль/г	к, г ² /(ммоль*мин) ²	R ²
1	25	0,02	0,97	0,03	1,03	1,00
	30	0,02	0,99	0,02	1,57	1,00
	35	0,02	0,98	0,03	1,57	1,00
2	25	0,02	0,94	0,03	2,56	1,00
	30	0,02	0,97	0,03	2,10	1,00
	35	0,02	0,98	0,03	3,63	1,00
3	25	0,02	0,99	0,03	2,22	1,00
	30	0,02	0,99	0,03	3,51	1,00
	35	0,02	0,99	0,03	4,18	1,00
4	25	0,02	0,99	0,03	4,12	1,00
	30	0,02	0,98	0,03	5,07	1,00
	35	0,02	0,99	0,03	5,77	1,00
5	25	0,02	0,96	0,02	1,38	0,99
	30	0,02	0,93	0,03	1,56	1,00
	35	0,02	0,92	0,03	1,71	1,00
6	25	0,02	0,96	0,03	1,35	0,99
	30	0,02	0,85	0,03	1,48	0,99
	35	0,02	0,90	0,03	1,87	1,00
7	25	0,02	0,87	0,01	1,52	0,87
	30	0,02	0,88	0,01	0,93	0,89

Образец	Температура, °C	Модель Лагергрена		Модель Хо и Маккей		
		к, мин ⁻¹	R ²	Атах, ммоль/г	к, г ² /(ммоль*мин) ²	R ²
7	35	0,03	0,81	0,01	2,72	0,98
8	25	0,02	0,98	0,01	7,81	0,99
	30	0,02	0,92	0,01	10,2	0,99
	35	0,03	0,85	0,01	13,8	0,99
9	25	0,05	0,73	0,01	1,21	0,84
	30	0,02	0,95	0,01	2,78	0,97
	35	0,02	0,99	0,01	2,84	0,98
10	25	0,03	0,94	0,02	5,80	1,00
	30	0,02	0,98	0,02	6,57	1,00
	35	0,03	0,97	0,02	6,82	1,00
11	25	0,02	0,98	0,03	2,69	1,00
	30	0,03	0,95	0,02	4,90	1,00
	35	0,03	0,94	0,02	5,10	1,00
12	25	0,02	0,99	0,02	2,61	1,00
	30	0,03	0,91	0,02	2,82	1,00
	35	0,04	0,81	0,02	3,13	1,00

В отдельных экспериментах была изучена регенерация синтезированных кремнеземов, легированных катионами Fe^{3+} , после насыщения их поверхности красителем метиленовый голубой.

Изначально были апробированы различные способы удаления красителя с внешней и внутренней поверхности исследуемых материалов: промывание этиловым спиртом, десорбция горячей дистиллированной водой, десорбция раствором диметилсульфоксида, окисление хромовой смесью, промывание ацетоном, фотоокисление, фотоокисление в присутствии пероксида водорода. Однако описанные приемы не позволили добиться первоначальных показателей сорбции при повторном применении. Метиленовый голубой при нагревании до 105-110°C плавится с разложением [134], в связи с этим регенерацию кремнеземов, легированных катионами железа, после насыщения последних метиленовым голубым, проводили термолизом при 180°C в течение 60 минут. По завершении стадии термолиза образец снова насыщали метиленовым голубым (с обязательным контролем остаточной концентрации) и повторяли цикл заново. По этой методике исследовали сорбционную активность в трех циклах подряд. На рис. 3.26 представлена сорбционная активность исследуемых материалов в трех циклах термолиза.

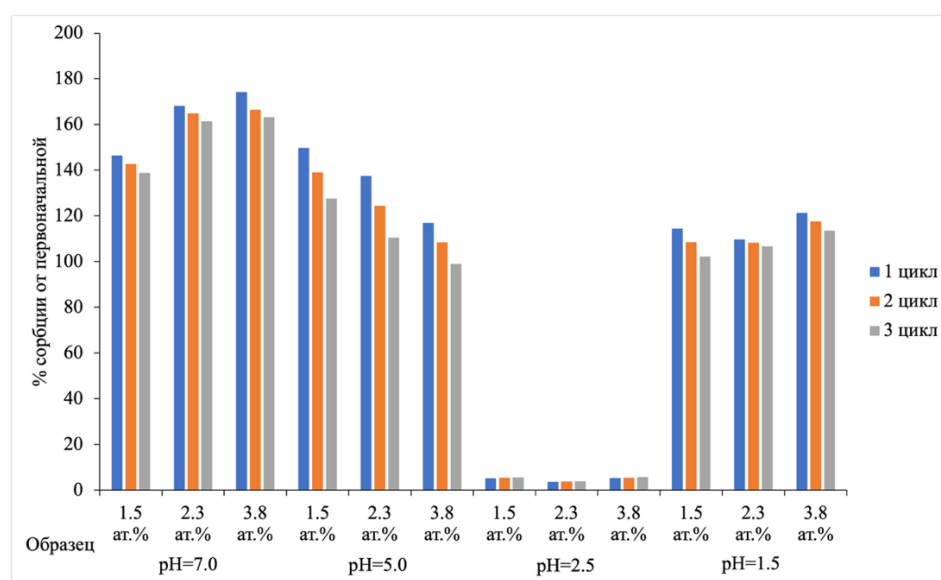


Рис. 3.26 Сорбционная способность исследуемых материалов по метиленовому голубому в трех циклах термолиза по сравнению с первоначальной

Значения сорбционной активности, превышающие 100% от первоначальной активности, предположительно, вызваны тем, что выбранная температура термоллиза не приводит к полному окислению метиленового синего, поэтому, вероятнее всего, поверхность остается частично зауглероженной, и плотные углеродные отложения выступают своеобразными новыми сорбционными центрами на поверхности кремнеземов.

Это предположение подтверждается следующими экспериментальными данными. Методом тандемной термогравиметрии и сканирующей калориметрии изучили изменения, протекающие после регенерации в образцах, насыщенных красителем метиленовый голубой. На рисунке 3.27 представлены ТГА/ДСК кривые образца 2 (рН=7,0, 2,3 ат. % Fe) до и после регенерации, зарегистрированные в воздушной атмосфере.

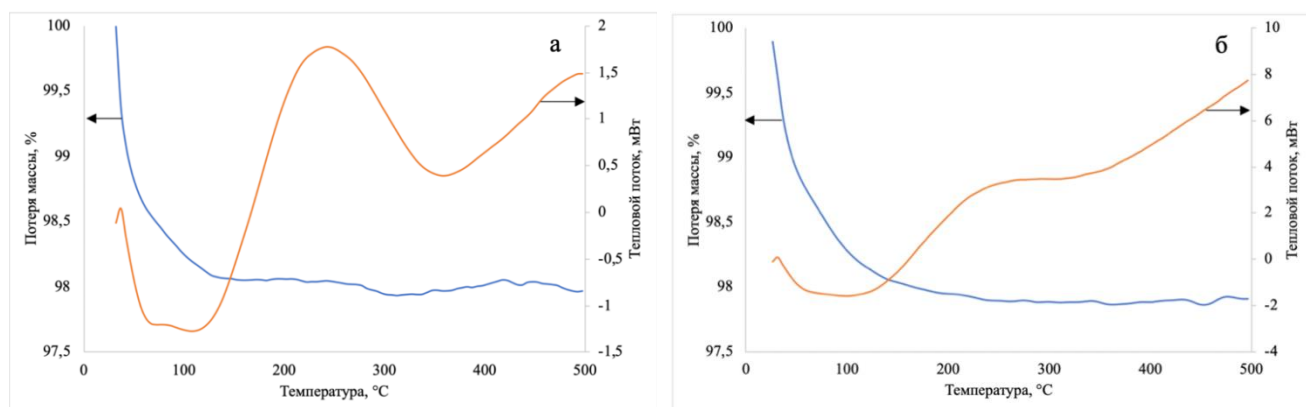


Рис. 3.27 Кривые ТГА/ДСК для образца 2: а – до регенерации, б – после регенерации при 180 °С

На представленном рисунке видно, что график изменения теплового потока имеет эндотермические эффекты в области 100°С, что соответствует удалению сорбированной влаги, и экзотермические эффекты с максимумом при температуре порядка 250°С. Величина экзотермического эффекта после регенерации значительно меньше, чем до регенерации, но все же этот эффект сохраняется, свидетельствуя о сохранении некоторой части органического вещества, способного к сгоранию.

Следовательно, температура регенерации 180°C выбрана не вполне удачно. Полученные результаты позволяют предложить данный метод регенерации кремнеземов в качестве эффективного, однако он требует повышения температуры прокаливания кремнеземов, как минимум, до 250°C.

В отдельной серии экспериментов нами была исследована возможность использования легированных железом кремнеземов в качестве катализаторов окислительной УФ-деструкции органических веществ. В качестве модельной системы была выбрана окислительная фотодеструкция метилового оранжевого, окислителем служил пероксид водорода. Можно было ожидать, что присутствие катионов железа в составе кремнеземов будет способствовать радикальному распаду пероксида водорода.

На предварительных этапах был исследован фотолиз метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода, без внесения катализатора. Остаточную концентрацию метилового оранжевого в момент времени определяли спектрофотометрически. На рис. 3.28 представлена зависимость степени деструкции субстрата от времени.

На графике видно, что уже в первые 5 минут от начала исследования деструкция метилового оранжевого достигает практически 50% и продолжает расти, хотя в дальнейшем скорость окисления снижается. Данная кривая использовалась в последующих экспериментах для сравнения и оценки вклада каталитического процесса в протекание фотоокислительной деструкции.

Так как реакция радикального фотоокисления протекает в кислой среде, следующим этапом работы стало исследование сорбционной активности легированных кремнеземов по отношению к протонированной молекуле метилового оранжевого. Установлено, что в течение 30 минут изменение концентрации метилового оранжевого в растворе находится на уровне 1-2% для всех исследуемых образцов, то есть вкладом сорбции в изменение концентрации субстрата можно пренебречь.

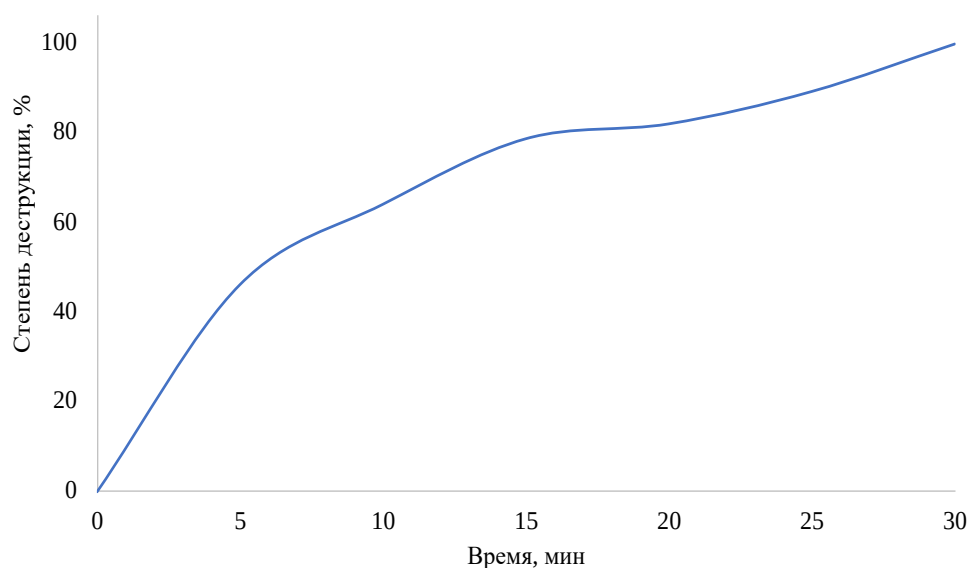


Рис. 3.28 Динамика изменения степени деструкции метилового оранжевого в процессе фотоокисления пероксидом водорода

Далее рассмотрены результаты окислительной деструкции метилового оранжевого под воздействием УФ-облучения в присутствии железосодержащих кремнеземов. Данные представлены отдельно для кремнеземов, синтезированных при различных рН. На рис. 3.29 приведена динамика степени деструкции метилового оранжевого в процессе фотоокисления с добавлением образцов 1-3 (рН=7,0) в качестве катализаторов.

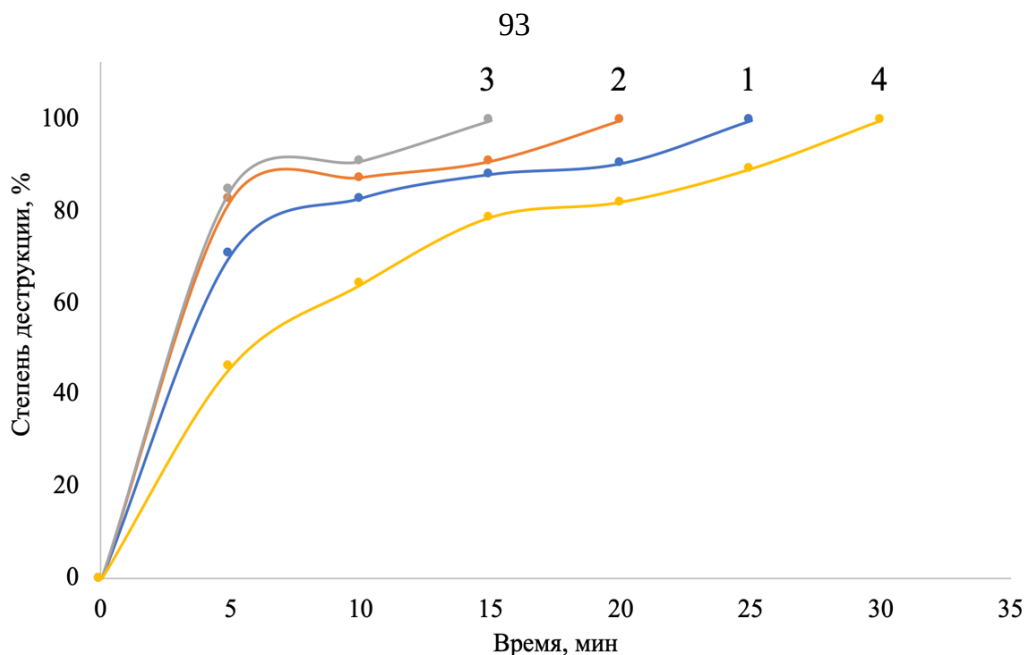


Рис. 3.29 Изменение степени деструкции метилового оранжевого в процессе фотоокисления: 1 – с добавлением образца 1 в качестве катализатора; 2 – с добавлением образца 2 в качестве катализатора; 3 – с добавлением образца 3 в качестве катализатора; 4 – кривая окисления метилового оранжевого пероксидом водорода при УФ-облучении

По представленным зависимостям видно, что все образцы катализируют фотоокисление метилового оранжевого и по эффективности деструкции заметно превосходят системы без катализатора (кривая 4 на рис. 3.29). Наибольшей каталитической активностью из данного ряда образцов (рН синтеза 7,0) обладают образцы 2 и 3: через 5 минут от начала эксперимента степень деструкции составила 82 и 83% соответственно, против 46% без использования катализатора.

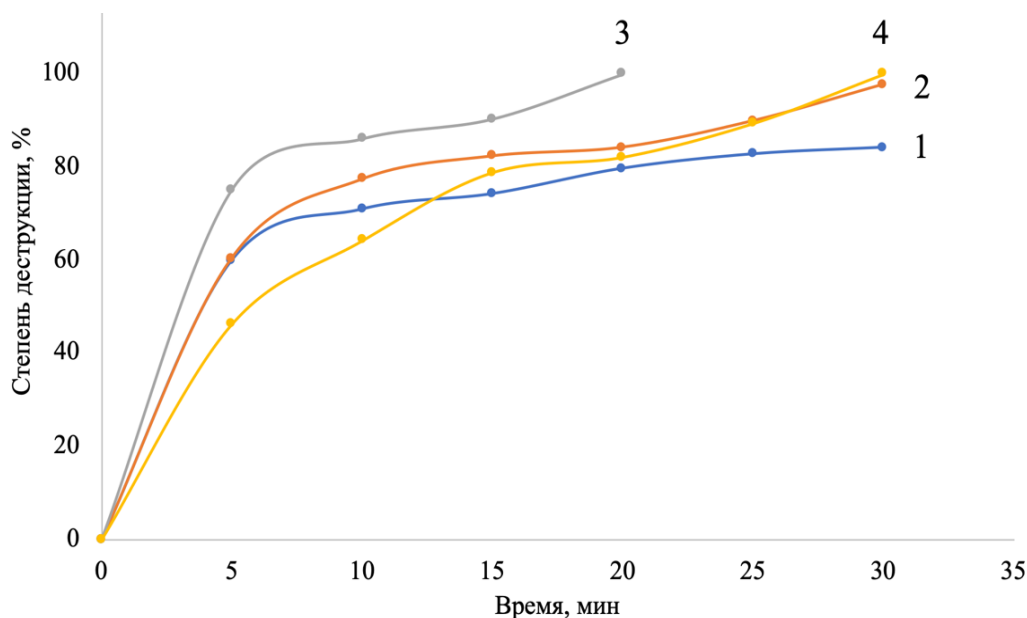


Рис. 3.30 - Изменение степени деструкции метилового оранжевого в процессе фотоокисления: 1 – с добавлением образца 4 в качестве катализатора; 2 – с добавлением образца 5 в качестве катализатора; 3 – с добавлением образца 6 в качестве катализатора; 4 – кривая окисления метилового оранжевого пероксидом водорода при УФ-облучении

Как видно из рисунка 3.30, образец 4 ($pH=5,0$, 1,5 ат. %) катализирует окисление метилового оранжевого только в первые 10 минут, хотя и превосходит по степени деструкции пероксид водорода. В дальнейшем наблюдается медленное увеличение степени деструкции метилового оранжевого, однако за 30 минут данный образец не проявил достаточной каталитической активности и метиловый оранжевый окислился только на 80%. 5 образец ($pH=5,0$, 2,3 ат. %) в течение 20 минут активно катализирует окисление метилового оранжевого, через 25 минут степень деструкции сравнялась со степенью деструкции системы без катализатора и через 30 минут метиловый оранжевый окислился на 97%. Образец 6 проявляет заметную каталитическую активность в процессах фотоокисления, через 5 минут деструкция составила 75%, а через 20 минут метиловый оранжевый окислился полностью. На основании этого можно сделать вывод, что достаточной каталитической активностью обладает только образец 6 ($pH=5,0$, 3,8 ат. %).

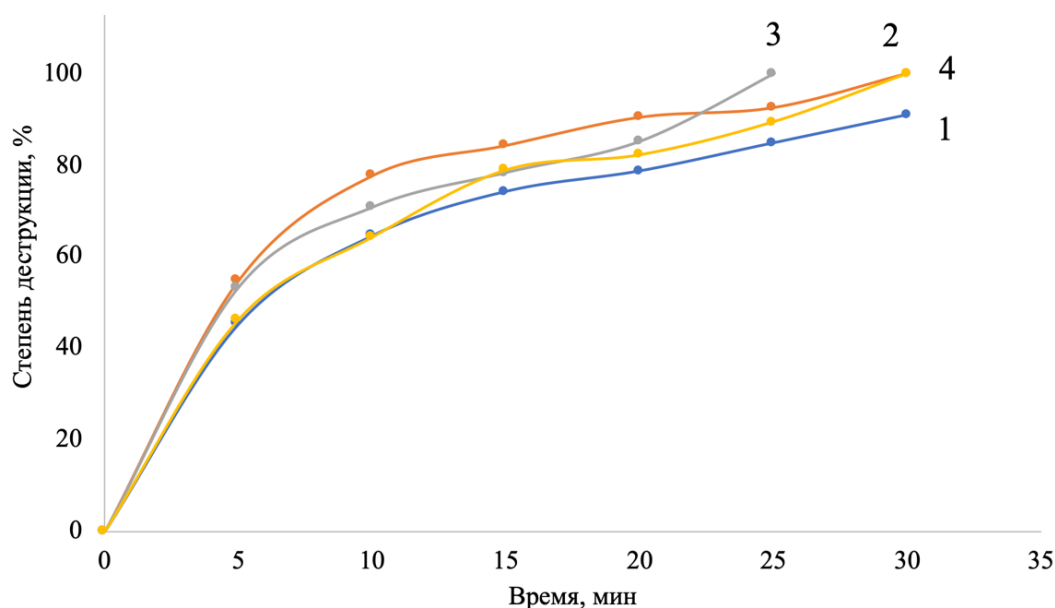


Рис. 3.31 Изменение степени деструкции метилового оранжевого в процессе фотоокисления: 1 – с добавлением образца 7 в качестве катализатора; 2 – с добавлением образца 8 в качестве катализатора; 3 – с добавлением образца 9 в качестве катализатора; 4 – кривая окисления метилового оранжевого перексидом водорода при УФ-облучении

На рис. 3.31 видно, что образцы 7-9 (рН синтеза 2,5) демонстрируют относительно более низкую начальную скорость (оцениваемую по наклону кривых) в реакции фотоокислительной деструкции метилового оранжевого, что вероятно связано с малыми размерами пор и пониженной доступностью катионов железа. Как показано в предыдущем разделе, эта серия образцов отличалась своей низкой адсорбционной способностью по отношению к метиленовому голубому.

Из данных на рис. 3.32 видно, что образец 10 (рН=1,5, 1,5 ат. % Fe) не проявляет достаточной каталитической активности, ход кривой окисления практически совпадает с ходом кривой окисления метилового оранжевого перексидом водорода в отсутствии катализатора. Образцы 11 (рН=1,5, 2,3 ат. % Fe) и 12 (рН=1,5, 3,8 ат. % Fe) проявляют заметную каталитическую активность и полностью окисляют метиловый оранжевый через 25 минут от начала испытания.

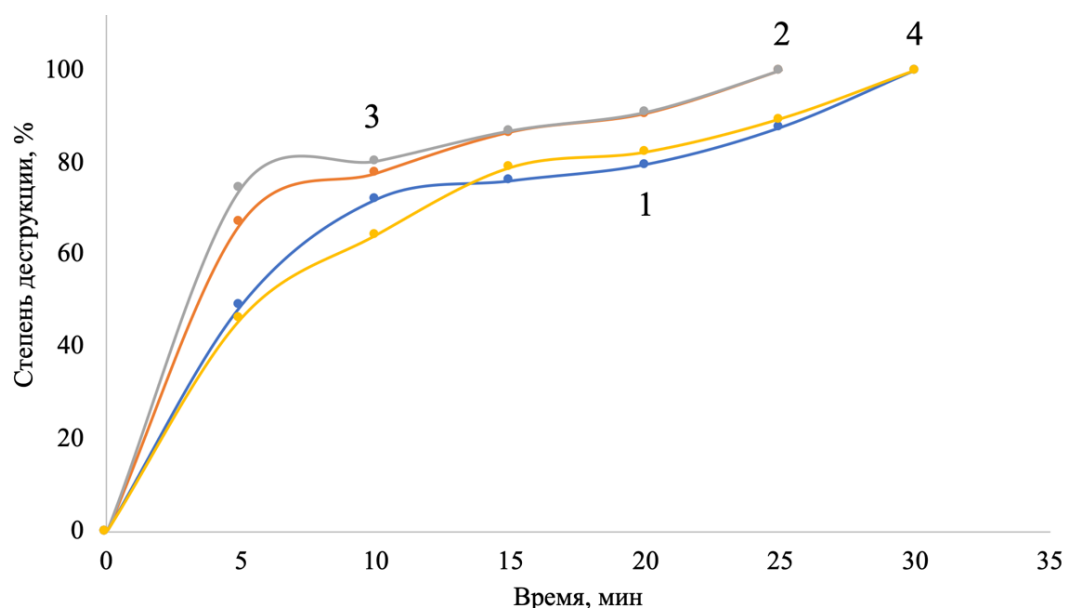


Рис. 3.32 Изменение степени деструкции метилового оранжевого в процессе фотоокисления: 1 – с добавлением образца 10 в качестве катализатора; 2 – с добавлением образца 11 в качестве катализатора; 3 – с добавлением образца 12 в качестве катализатора; 4 – кривая окисления метилового оранжевого перексидом водорода при УФ-облучении

Информация о фотокаталитической активности образцов, которая оценивалась по времени полной деструкции субстрата (метилового оранжевого) сведена в таблицу 3.10. Из данных таблицы видно, что корреляции этой величины с суммарным количеством активных центров или функцией кислотности образцов отсутствуют.

Таблица 3.10

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

Номер образца	pH гидролиза	Суммарное количество активных центров, нмоль/м ²	Функция кислотности поверхности	Время полной фотодеструкции метилового оранжевого, мин.
1	7,0	235	3,3	25
2		150	3,7	20
3		130	4,0	15
4	5,0	140	4,5	30

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

Однако на основании анализа всего массива каталитических данных можно заключить, что во всех группах образцов, синтезированных при различных pH, низкая каталитическая активность отмечается для кремнеземов с наименьшим содержанием железа, что позволяет говорить об участии катионов железа в данном процессе.

Сопоставление каталитических данных и информации о кислотно-основных свойствах образцов позволяет сделать предположение, что каталитическая активность в реакции окислительной фотодеструкции метилового оранжевого в водном растворе обусловлена не инкорпорированными в структуру кремнезема частицами соединений железа. Действительно, наибольшее количество таких рентгеноаморфных кластеров соединений железа ожидается в образцах, синтезированных при pH 7,0. Максимальная фотокаталитическая активность также зафиксирована для образцов 2 (pH=7,0, 2,3 ат. %) и 3 (pH=7,0, 3,8 ат. %), синтезированных при данном значении pH. Активность возрастает с ростом содержания железа в образцах (таблица 3.10).

Предположение о роли кластеров соединений железа в рассматриваемом фотокаталитическом процессе согласуется с существующими представлениями о соединениях железа как эффективных катализаторах радикального распада пероксида водорода. Именно радикальные частицы являются сильными окислителями и вносят свой вклад в фотоокислительный процесс.

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 кремнезёмов – сделано заключение, что наблюдаемые в ходе синтеза явления и характеристики полученных кремнезёмов в значительной мере обусловлены включением трехзарядных ионов железа в кремний-кислородные цепочки. Возможность и степень встраивания ионов железа в структуру кремнезёма 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 прокаливания ксерогелей при 500°C все синтезированные легированные кремнезёмы являются рентгеноаморфными. ИК –

спектры всех полученных образцов однотипны, а их вид не противоречит заключению о внедрение 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 pH. Это служит косвенным подтверждением встраивания ионов железа в кремнийкислородный каркас в виде заряженных железокислородных тетраэдров. При изменении pH 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 pH гидролиза тетраэтоксисилана. 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 Бренстедовские 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 кремнеземов 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 кремнеземов. Для всех серий образцов, синтезированных при различных pH, удельная адсорбция метиленового голубого растет 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов. СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2007. 255 с.
2. Тарасенко Е. А., Лебедева О. Е., Петерс Г. С., Велигжанин А. А. Влияние катионов металлов на кинетику образования и структуру гелей, формирующихся при кислотном гидролизе тетраэтоксисилана// Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1357–1360.
3. Pohaku Mitchell K. K., Liberman A., Kummel A. C., Trogler W. C. Iron (III)-Doped, Silica Nanoshells: A biodegradable form of silica// Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134. № 34. P. 13997–14003.
4. Shilova O. A., Khamova T. V., Panova G. G., Udalova O. R., Artemyeva A. M., Kornukhin D. L., Kopitsa G. P. Sol-Gel-derived functional coatings for pre-sowing seed treatment// Coatings. 2023. V. 13. №12. P. 1-17.
5. Dehghanghadikolaei A., Ansary J., Ghoreishi R. Sol-gel process applications: A mini-review// Proc. Nat. Res. Soc. 2018. Vol. 2. №. 1. P. 2008-2029.
6. Pakizeh M., Omidkhah M. R., Zarringhalam A. Synthesis and characterization of new silica membranes using template-sol-gel technology// International Journal of Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. № 12. P. 1825-1836.
7. Danks A. E., Hall S. R., Schnepf Z. The evolution of sol-gel chemistry as a technique for materials synthesis// Materials Horizons. 2016. Vol. 3. № 2. P. 91-112.
8. Hench L. L., West J. K. The sol-gel process// Chemical reviews. 1990. Vol. 90. № 1. P. 33-72.
9. Шабанова, Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.
10. Brinker C. J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. New York: Academic Press, 1990. P. 908.
11. Scherer G. W. Drying gels: IV. Cylinder and sphere// Journal of non-crystalline solids. 1987. Vol. 91. № 1. P. 101-121.

12. Мазурина Е. К., Мазурин О. В., Климова А. В., Шашкин В. С., Петровский Г. Т. Особенности процессов сушки монокристаллических кремнегелей для получения стекол// Физика и химия стекла. 1988. Т.14. № 1. С.146-149.
13. Евстропьев С. К. Особенности эволюции монокристаллических гелей кремнезема в процессе конвективной сушки// Стекло и керамика. 1992. № 11–12. С.24-26.
14. Navas D., Fuentes S., Castro-Alvarez A., Chavez-Angel E. Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials// Gels. 2021. Vol. 7. № 4. P. 275.
15. Крижановская О. О., Синяева Л. А., Карпов С. И., Селеменев В. Ф., Бородин Е. В., Рёсснер Ф. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами// Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 5. С. 784-794.
16. Pierre A. C. Introduction to sol-gel processing. Springer Nature, 2020. p. 232.
17. Liu J., Zeng W., Tao X. Gigantic effect due to phase transition on thermoelectric properties of ionic sol–gel materials// Advanced Functional Materials. 2022. Vol. 32. № 47. P. 2208286.
18. Kordas G. Sol-gel processing of ceramic superconductors// Journal of non-crystalline solids. 1990. Vol. 121. № 3. P. 436-442.
19. Vincenzini P. High Performance Ceramic Films and Coatings. Elsevier. 1991. P. 423.
20. Tranquillo E., Bollino F. Surface modifications for implants lifetime extension: an overview of sol-gel coatings// Coatings. 2020. Vol. 10. № 6. P. 589.
21. Azadani R. N., Sabbagh M., Salehi H., Cheshmi A., Raza A., Kumari B., Erabi G. Sol-gel: Uncomplicated, routine and affordable synthesis procedure for utilization of composites in drug delivery// Journal of Composites and Compounds. 2021. Vol. 3. № 6. P. 57-70.
22. Balamurugan A., Kannan S., Rajeswari S. Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment// Materials Letters. 2003. Vol. 57. № 26-27. P. 4202-4205.

23. Haddow D. B., James P. F., Van Noort R. Sol-gel derived calcium phosphate coatings for biomedical applications// *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998. Vol. 13. № 1. P. 261-265.
24. Butt H., Minhas M. U., Khan K. U., Sohail M., Khalid I., Rehmani S., Suhail M. Cross-linking polymerization of beta-cyclodextrin with acrylic monomers; characterization and study of drug carrier properties// *Polymer Bulletin*. 2023. Vol. 80. № 2. P. 1893-1914.
25. Salehipour M., Rezaei S., Mosafer J., Pakdin-Parizi Z., Motaharian A., Mogharabi-Manzari M. Recent advances in polymer-coated iron oxide nanoparticles as magnetic resonance imaging contrast agents// *Journal of Nanoparticle Research*. 2021. Vol. 23. P. 1-35.
26. Avval Z. M., Malekpour L., Raeisi F., Babapoor A., Mousavi S. M., Hashemi S. A., Salari M. Introduction of magnetic and supermagnetic nanoparticles in new approach of targeting drug delivery and cancer therapy application// *Drug metabolism reviews*. 2020. Vol. 52. № 1. P. 157-184.
27. Lee D. E., Koo H., Sun I. C., Ryu J. H., Kim K., Kwon I. C. Multifunctional nanoparticles for multimodal imaging and theragnosis// *Chemical Society Reviews*. 2012. Vol. 41. № 7. P. 2656-2672.
28. Ciriminna R., Sciortino M., Alonzo G., Schrijver A. D., Pagliaro M. From molecules to systems: sol-gel microencapsulation in silica-based materials// *Chemical Reviews*. 2011. Vol. 111. № 2. P. 765-789.
29. Elbaz Y., Iline-Vul T., Dombrovsky A., Caspi A., Margel S. Synthesis and Characterization of Porous Hydrophobic and Hydrophilic Silica Microcapsules for Applications in Agriculture// *Materials*. 2024. Vol. 17. № 18. P. 4621.
30. Lu X., Hasegawa G., Kanamori K., Nakanishi K. Hierarchically porous monoliths prepared via sol-gel process accompanied by spinodal decomposition// *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020. Vol. 95. P. 530-550.
31. Ngai K. S., Ramesh S., Ramesh K., Juan J. C. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications// *Ionics*. 2016. Vol. 22. № 8. P. 1259-1264.

32. Yanilmaz M., Lu Y., Zhu J., Zhang X. Silica/polyacrylonitrile hybrid nanofiber membrane separators via sol-gel and electrospinning techniques for lithium-ion batteries// *Journal of Power Sources*. 2016. Vol. 313. P. 210-212.
33. Koo D., Ha S., Kim D. M., Lee K. T. Recent approaches to improving lithium metal electrodes// *Current Opinion in Electrochemistry*. 2017. Vol. 6. № 1. P. 74-76.
34. Commarieu B., Paoella A., Daigle J. C., Zaghib K. Toward high lithium conduction in solid polymer and polymer–ceramic batteries// *Current Opinion in Electrochemistry*. 2018. Vol. 9. P. 59-63.
35. Lin D., Yuen P. Y., Liu Y., Liu W., Liu N., Dauskardt R. H., Cui Y. A silica-aerogel-reinforced composite polymer electrolyte with high ionic conductivity and high modulus// *Advanced materials*. 2018. Vol. 30. № 32. P. 161.
36. Liu S., Imanishi N., Zhang T., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O., Yang J. Effect of nano-silica filler in polymer electrolyte on Li dendrite formation in Li/poly (ethylene oxide)–Li(CF₃SO₂)₂N/Li// *Journal of Power Sources*. 2010. Vol. 195. № 19. P. 684-685.
37. Vélez J. F., Aparicio M., Mosa J. Effect of lithium salt in nanostructured silica–polyethylene glycol solid electrolytes for Li-ion battery applications// *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. Vol. 120. № 40. P. 252-264.
38. Kaya G. G., Deveci H. Synergistic effects of silica aerogels/xerogels on properties of polymer composites: A review// *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020. Vol. 89. P. 13-17.
39. Dinari M., Soltani R., Mohammadnezhad G. Kinetics, and thermodynamic study on novel modified–mesoporous silica MCM-41/polymer matrix nanocomposites: effective adsorbents for trace Cr (VI) removal// *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2017. Vol. 62. № 8. P. 2316-2319.
40. Ghorai S., Sinhamahapatra A., Sarkar A., Panda A. B., Pal S. Novel biodegradable nanocomposite based on XG-g-PAM/SiO₂: application of an efficient adsorbent for Pb²⁺ ions from aqueous solution// *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 119. P. 186-190.
41. Klein L., Aparicio M., Jitianu A. Handbook of sol-gel science and technology: Processing, characterization and applications. Springer Nature. 2018. P.181-205.

42. Figueira R. B. Hybrid sol–gel coatings for corrosion mitigation: A critical review// *Polymers*. 2020. Vol. 12. № 3. P. 689.
43. Kajihara K., Kanamori K., Shimojima A. Current status of sol–gel processing of glasses, ceramics, and organic–inorganic hybrids: a brief review// *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2022. Vol. 130. № 8. P. 575-583.
44. Shabelskaya N., Sulima S., Sulima E., Medennikov O., Kulikova M., Kolesnikova T., Sushkova S. Study of the Possibility of Using Sol–Gel Technology to Obtain Magnetic Nanoparticles Based on Transition Metal Ferrites// *Gels*. 2023. Vol. 9. № 3. P. 217.
45. Fomina L. V., Beznosyuk S. A., Ryabykh A. V., Malakhova E. A., Raskulova T. V., Lebedeva O. V., Pojidaev Y. N. Electronic structure of atomic-molecular interface and properties of organic-inorganic composite membranes// *AIP Conference Proceedings*. 2020. Vol. 2310. № 1. P. 20100.
46. Lakshmanan A. Luminescence and display phosphors: phenomena and applications. Nova Publishers, 2008. P. 315.
47. Yoldas B. E. Introduction and effect structural variations in inorganic polymers and glass network// *J. Non-Crystal. Solids*. 1982. Vol. 51. № 105. P.115–116.
48. Аглиуллин М. Р., Веклов В. А., Талипова Р. Р., Григорьева Н. Г., Кутепов Б. И. Золь-гель синтез микро-мезопористых алюмосиликатов с использованием олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты// *Катализ в промышленности*. 2014. № 3. С. 7-12.
49. Secu M., Secu C., Bartha C. Optical properties of transparent rare-earth doped sol-gel derived nano-glass ceramics// *Materials*. 2021. Vol. 14. № 22. P. 6871.
50. El Hamzaoui H., Bouazaoui M., Capoen B. Sol–gel materials for optical fibers// *Sol-gel derived optical and photonic materials*. Woodhead Publishing. 2020. P. 315-346.
51. Vertuccio L., Guadagno L., D’Angelo A., Viola V., Raimondo M., Catauro M. Sol-gel synthesis of caffeic acid entrapped in silica/polyethylene glycol based organic-inorganic hybrids: drug delivery and biological properties// *Applied Sciences*. 2023. Vol. 13. № 4. P. 2164.
52. Azadani R. N., Sabbagh M., Salehi H., Cheshmi A., Raza A., Kumari B., Erabi G. Sol-gel: Uncomplicated, routine and affordable synthesis procedure for utilization of

composites in drug delivery// Journal of Composites and Compounds. 2021. Vol. 3. № 6. P. 57-70.

53. Balmasov E. L., Evstropiev S. K., Sergeev A.V. Sol-gel synthesis of high-silica materials from nepheline - containing concentrate// Glass and Ceramics. 1996. Vol. 53. № 1-2. P. 51-54.

54. Balmasov E. L., Golovin A. I., Evstropiev S.K., Sergeev A.V. Sol-gel glass batch products based on nepheline// Glass and Ceramics. 1995. Vol.51. № 11-12. P. 19-21.

55. Самсонов Н. С. Минералы группы нефелина. Наука, 1973. С. 242-244.

56. Pierre A. C. The Sol-Gel Chemistry of Oxides from Alkoxides// Introduction to Sol-Gel Processing. 2020. P. 69-128.

57. Mehrotra R. C. Synthesis and reactions of metal alkoxides// Journal of Non-Crystalline Solids. 1988. Vol. 100. № 1-3. P. 12-15.

58. Turova N. Y. The Chemistry of Metal Alkoxides. New York: Kluwer Academic Publishers. 2002. P. 568.

59. Niederberger M. Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry// Springer-Verlag London. 2009. P. 7-12.

60. Jing X. U. E., Wu M. M., Song Y. W., Zhao J. X., Wu J. B., Quan Y. H., Jun R. E. N. Study on performance of Ag-modified layered copper silicate catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate// Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2022. Vol. 50. №. 8. P. 1014-1022.

61. Veith M., Marthur S., Kareiva A., Jilavi M., Zimmer M. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol-gel methods// Journal of Materials Chemistry. 1999. Vol. 9. №. 12. P. 3072-3074.

62. Kessler V. G., Seisenbaeva G. A. Molecular mechanisms of the metal oxide sol-gel process and their application in approaches to thermodynamically challenging complex oxide materials// Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2023. Vol. 107. №. 1. P. 190-200.

63. Polla M. B., Nicolini J. L., Venturini J., da Cas Viegas A., Vasconcellos M. A. Z., Montedo O. R. K., Arcaro S. Low-temperature sol-gel synthesis of magnetite

superparamagnetic nanoparticles: Influence of heat treatment and citrate–nitrate equivalence ratio// *Ceramics International*. 2023. Vol. 49. №. 5. P. 7322-7332.

64. Benallal S., Boumaza S., Brahimi R., Trari M. Elaboration and characterization of the brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ synthesized by citrate sol-gel method. Application for photocatalytic H_2 -Production under visible light over $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ hetero-system// *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47. №. 74. P. 31877-31887.

65. Mersian H., Alizadeh M. Effect of diverse Pechini sol-gel parameters on the size, morphology, structural and optical properties of the Tenorite (CuO) NPs: a facile approach for desired properties// *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. №. 11. P. 17197-17208.

66. Третьяков Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов: учебное пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006. 400 с.

67. Shojaei B., Miri R., Bazyari A., Thompson L. T. Asphaltene adsorption on MgO, CaO, SiO_2 , and Al_2O_3 nanoparticles synthesized via the Pechini-type Sol–Gel method// *Fuel*. 2022. Vol. 321. P. 124136.

68. Almeida R. M., Gonçalves M. C. Sol–Gel process and products// *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*. 2021. Vol. 2. P. 969-979.

69. Lok P. S., Sriman K. B., Rahul K., Geetika M., Usha S., Garima S., Saurabh A. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications// *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. Vol. 214. P. 17-37

70. Estella, J., Echeverría, J. C. Effects of Aging and Drying Conditions on the Structural and Textural Properties of Silica Gels// *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 102. P. 274-282.

71. Xu J., Thompson S., O'Keefe E., Perry C. C. Iron oxide–silica nanocomposites via sol–gel processing// *Materials Letters*. 2004. P. 1696-1700

72. Tarasenko E. A., Lebedeva O. E. Effect of Metal Cations on the Microstructure of Sol-Gel-Synthesized Silica// *Petroleum Chemistry*. 2021. Vol. 61. P. 871-874.

73. Gordienko M.G., Konkova T.V., Menshutina N.V. Influence of composition on the mesoporous structure of the silica gel prepared by sol-gel method// *Journal Sol-Gel Science and Technology*. 2016. Vol. 61. P. 871-874.

74. Фурда Л. В., Тарасенко Е. А., Дудина С. Н., Лебедева О. Е. Получение золь-гель методом и свойства аморфного железосодержащего алюмосиликата// Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 64. № 11. С. 102-107.
75. Kobayashi Y., Kawashima D., Tomita A. Preparation of a γ -alumina film doped with fine γ -iron (III) oxide particles// Chemistry of materials. 1997. Vol. 9. № 8. P. 1887-1892.
76. Zhao Y., Martens W. N., Bostrom T. E., Zhu H. Y., Frost R. L. Synthesis, characterization, and surface properties of iron-doped boehmite nanofibers// Langmuir. 2007. Vol. 23. № 4. P. 2110-2116.
77. Rubio F., Rubio J., Oteo J. L. Effect of TiO_2 on the pore structure of SiO_2 -PDMS ormosils// Journal of sol-gel science and technology. 2000. Vol. 18. P. 105-113.
78. Jolivet J. P., Tronc E., Chanéac C. Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility// Comptes Rendus Geoscience. 2006. Vol. 338. № 6-7. P. 488-497.
79. Gash A. E., Tillotson T. M., Satcher Jr J. H., Poco J. F., Hrubesh L. W., Simpson R. L. Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron (III) oxide monoliths from Fe(III) salts// Chemistry of Materials. 2001. Vol. 13. № 3. P. 999-1007.
80. Popovici M., Gich M., Roig A., Casas L., Molins E., Savii C., Nogués J. Ultraporous single phase iron oxide-silica nanostructured aerogels from ferrous precursors// Langmuir. 2004. Vol. 20. № 4. P. 1425-1429.
81. Hirano S., Yogo T., Sakamoto W., Yamada S., Nakamura T., Yamamoto T., Ukai H. In situ processing of electroceramic fine particles/polymer hybrids// Journal of the European Ceramic Society. 2001. Vol. 21. № 10-11. P. 1479-1483.
82. Morales M. A., Mascarenhas A. J., Gomes A. M., Leite C. A., Andrade H. M., de Castilho C. M., Galembeck F. Synthesis and characterization of magnetic mesoporous particles// Journal of colloid and interface science. 2010. Vol. 342. № 2. P. 269-277.
83. Babes L., Denizot B., Tanguy G., Le Jeune J. J., Jallet P. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: a parametric study //Journal of colloid and interface science. 1999. Vol. 212. № 2. P. 474-482.

84. Fornara A., Johansson P., Petersson K., Gustafsson S., Qin J., Olsson E., Johansson C. Tailored magnetic nanoparticles for direct and sensitive detection of biomolecules in biological samples// *Nano Letters*. 2008. Vol. 8. № 10. P. 3423-3428.
85. Chen F., Shi R., Xue Y., Chen L., Wan Q. H. Templated synthesis of monodisperse mesoporous maghemite/silica microspheres for magnetic separation of genomic DNA// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. Vol. 322. № 16. P. 2439-2445.
86. Lu Y., Yin Y., Mayers B. T., Xia Y. Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach// *Nano letters*. 2002. Vol. 2. № 3. P. 183-186.
87. Wang C., Yan J., Cui X., Wang H. Synthesis of raspberry-like monodisperse magnetic hollow hybrid nanospheres by coating polystyrene template with $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ particles// *Journal of colloid and interface science*. 2011. Vol. 354. № 1. P. 94-99.
88. Sun X., Liu F., Sun L., Wang Q., Ding Y. Well-dispersed $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles synthesized by a mechanical stirring and ultrasonication assisted Stöber method// *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2012. Vol. 22. P. 311-315.
89. Butterworth M. D., Illum L., Davis S. S. Preparation of ultrafine silica-and PEG-coated magnetite particles// *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001. Vol. 179. №. 1. P. 93-102.
90. Атанасова В. Д., Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Исследование методами ЭПР и оптической спектроскопии ионов переходных металлов в цеолитах и их комплексообразования с адсорбированными молекулами// *Успехи химии*. 1981. Т. 50. № 3. С. 385–405.
91. García-Aguilar J., Miguel-García I., Juan-Juan J., Such-Basáñez I., San Fabián E., CazorlaAmorós D., Berenguer-Murcia Á. One step-synthesis of highly dispersed iron species into silica for propylene epoxidation with dioxygen// *Journal of Catalysis*. 2016. Vol. 338. P. 154– 167.
92. Tanjindaprateep S.P., Kidkhunthod P., Pattanasattayavong P., Ogawa M. Incorporation of iron (III) into nanoporous silica spheres// *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024. Vol. 686. P. 133305.

93. López T., Méndez J., Zamudio T., Villa M. Spectroscopic study of sol-gel silica doped with iron ions// *Materials Chemistry and Physics*. 1992. Vol. 30. № 3. P. 161–167.
94. Downs E., Ao S., Siegel R., Schadler L. Transition metal doping of amorphous silica particles// *Journal Nanopart. Res.* 2017. Vol. 19. № 337. P. 1–14.
95. Shilova O. A. Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives// *Journal of sol-gel science and technology*. 2013. Vol. 68. P. 387–410.
96. Darmawan A., Smart S., Julbe A., Diniz da C. J. C. Iron Oxide Silica Derived from Sol-Gel Synthesis// *Materials*. 2011. Vol. 4. №. 2. P. 448–456.
97. Iller R. K. *Chemistry of silica gel*. New Jersey: John Wiley& Sons, Hoboken. 1978.
98. Lewandowska J., Staszewska M., Kepczynski M., Szuwarzyński M., Łatkiewicz A., Olejniczak Z., Nowakowska M. Sol–gel synthesis of iron oxide–silica composite microstructures// *Journal of sol-gel science and technology*. 2012. Vol. 64. P. 67-77.
99. Decyk P., Trejda M., Ziolek M., Kujawa J., Głuszczka K., Bettahar M., Monteverdi, S.M. Mercy Physicochemical and catalytic properties of iron-doped silica—the effect of preparation and pretreatment methods// *Journal of Catalysis*. 2003. Vol. 219. P. 146-155.
100. Gash A. E., Tillotson T. M., Satcher Jr J. H., Poco J. F., Hrubesh L. W., Simpson R. L. Use of epoxides in the sol– gel synthesis of porous iron (III) oxide monoliths from Fe (III) salts// *Chemistry of Materials*. 2001. Vol. 13. № 3. P. 999-1007.
101. Jitianu A., Crisan M., Meghea A., Rau I., Zaharescu M. Influence of the silica based matrix on the formation of iron oxide nanoparticles in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system, obtained by sol–gel method. *Journal of Materials Chemistry*. 2002. Vol. 12. № 5. P. 1401-1407.
102. Haddow D. B., James P. F., Van Noort R. Characterization of sol-gel surfaces for biomedical applications// *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1996. Vol. 7. № 5. P. 255-258.
103. Radin S., Ducheyne P. Controlled release of vancomycin from thin sol–gel films on titanium alloy fracture plate material// *Biomaterials*. 2007. Vol. 28. № 9. P. 1721-1725.

104. Lee D. E., Koo H., Sun I. C., Ryu J. H., Kim K., Kwon I. C. Iron oxide silica derived from sol-gel synthesis// *Materials*. 2011. Vol. 4. № 2. P. 448-456.
105. Gonçalves M.C. Sol-Gel Silica Nanoparticles in Medicine: A Natural Choice. Design, Synthesis and Products// *Molecules*. 2018. Vol. 23. P. 22-26.
106. Lee J. E., Lee N., Kim T., Kim J., Hyeon T. Multifunctional mesoporous silica nanocomposite nanoparticles for theranostic applications// *Accounts of chemical research*. 2011. Vol. 44. № 10. P. 893-902.
107. K. Tanabe. Solid acid and base catalysts// *Catalysis Science and Technology*. 1981. Vol. 2. P. 231-23.
108. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. Москва: Академкнига. 2004. 679 с.
109. Derouane E. G., Védrine J. C., Pinto R. R., Borges P. M., Costa L., Lemos M. A. N. D., Lemos F., Ribeiro F. R. The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity// *Catalysis Reviews*. 2013. Vol. 55. №. 4. P. 454-515.
110. Селезнев С. А., Голота А. Ф., Пивнева С. П. Кислотно-основные свойства поверхности люминесцентных соединений сульфидов кальция и стронция. Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. № 1. С. 152-158.
111. Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. Санкт-Петербург: Лань. 2021. 284 с.
112. Levish A., Joshi S., Winterer M. Chemical vapor synthesis of nanocrystalline iron oxides// *Applications in Energy and Combustion Science*. 2023. Vol. 15. P. 100177.
113. Nixon L., Koval C. A., Noble R. D., Slaff G. S. Preparation and characterization of novel magnetite-coated ion-exchange particles// *Chemistry of materials*. 1992. Vol. 4. №. 1. P. 117-121.
114. Savii C., Popovici M., Enache C., Subrt J., Niznansky D., Bakardzieva S., Hrianca I. Fe₂O₃–SiO₂ composites obtained by sol–gel synthesis// *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 151. №. 4. P. 219-223.
115. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents// *Separation and purification methods*. 2000. Vol. 29. № 2. P. 189-232.

116. Douven S., Paez C. A., Gomme C. J. The range of validity of sorption kinetic models// *Journal of colloid and interface science*. 2015. Vol. 448. P. 437-450.
117. Zhou L., Wang Y., Liu Z., Huang Q. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg (II), Cu (II), and Ni (II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres// *Journal of hazardous materials*. 2009. Vol. 161. № 2-3. P. 995-1002.
118. Javadian H. Adsorption performance of suitable nanostructured novel composite adsorbent of poly (N-methylaniline) for removal of heavy metal from aqueous solutions// *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20. № 6. P. 4344-4352.
119. Kołodyńska D., Gęca M., Skwarek E., & Goncharuk O. Titania-coated silica alone and modified by sodium alginate as sorbents for heavy metal ions// *Nanoscale Research Letters*. 2018. Vol. 13. № 1. P. 1-12.
120. Маслова М. В., Иваненко В. И., Герасимова Л. Г. Влияние температуры на кинетику сорбции катионов стронция сорбентом на основе фосфата титана// *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. № 7. С. 1002-1008.
121. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press. 2013. P. 132-135.
122. Нгия Н. Х., Зенитова Л. А., Зиен Л. К., Чуен Д. Н. Способ получения аморфного наноразмерного диоксида кремния из отходов рисового производства// *Экология и промышленность России*. 2019. Т. 20. №. 4. С. 30-35.
123. Vrieling E. G., Sun Q., Beelen T. P., Hazelaar S., Gieskes W.W., Van Santen R.A., Sommerdijk, N.A. Controlled silica synthesis inspired by diatom silicon biomineralization// *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2005. Vol. 5. №. 1. P. 68–78.
124. Аммаева Ш. Г., Исаев А. Б., Харламова Т. А. Получение ксерогеля диоксида кремния кислотным гидролизом тетраэтоксисилана и исследование его сорбционных свойств// *Kimya Problemleri*. 2021. № 1. С. 56-63
125. Терехов В. А., Тетельбаум Д. И., Занин И. Е., Панков К. Н., Спирин Д. Е., Михайлов А. Н., Белов А. И., Ершов А. В. Дифракционные исследования формирования нанокристаллов кремния в структурах SiO_x/Si с ионной

имплантацией углерода// Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. №. 4. С. 54-59.

126. Бурдина А. С., Гагарина К. И., Габов А. Л., Миронова А. А. Влияние термической обработки на фазовый состав диоксида кремния// Прикладная фотоника. 2018. Т. 5. № 1-2. С. 22-31.

127. Doelsch E., Masion A., Rose J., Stone W. E., Bottero J. Y., Bertsch P. M. Chemistry and structure of colloids obtained by hydrolysis of Fe (III) in the presence of SiO_4 ligands// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. Vol. 217. №. 3. P. 121-128.

128. Ighalo J. O., Iwuozor K. O., Igwegbe C. A., Adeniyi A. G. Verification of pore size effect on aqueous-phase adsorption kinetics: A case study of methylene blue// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. Vol. 626. P. 127119.

129. Краснова Т. А., Беляева О. В., Аникина А. В. Исследование влияния даутерма на адсорбцию анилина из их смеси// Химическая промышленность сегодня. 2011. № 11. С. 46-50.

130. Boyd G. E., Adamson A. V., Myers L. S. Chromatographic method of ion separation. Moscow. Chemistry Publ., 1949. № 1. P. 333.

131. Weber W. J., Morris J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. Journal of the Sanitary Engineering Division. 1963. Vol. 89. №. 2. P. 31-60.

132. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar. 1898. Vol. 24. P. 1-39.

133. Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry. 1999. Vol. 34. № 5. P. 451-465.

134. Waghmare C., Ghodmare S., Ansari K., Dehghani M. H., Khan M. A., Hasan M. A., Zahmatkesh S. Experimental investigation of H_3PO_4 activated papaya peels for methylene blue dye removal from aqueous solution: Evaluation on optimization, kinetics, isotherm, thermodynamics, and reusability studies// Journal of Environmental Management. 2023. Vol. 345. P. 118815.

ПРИЛОЖЕНИЕ

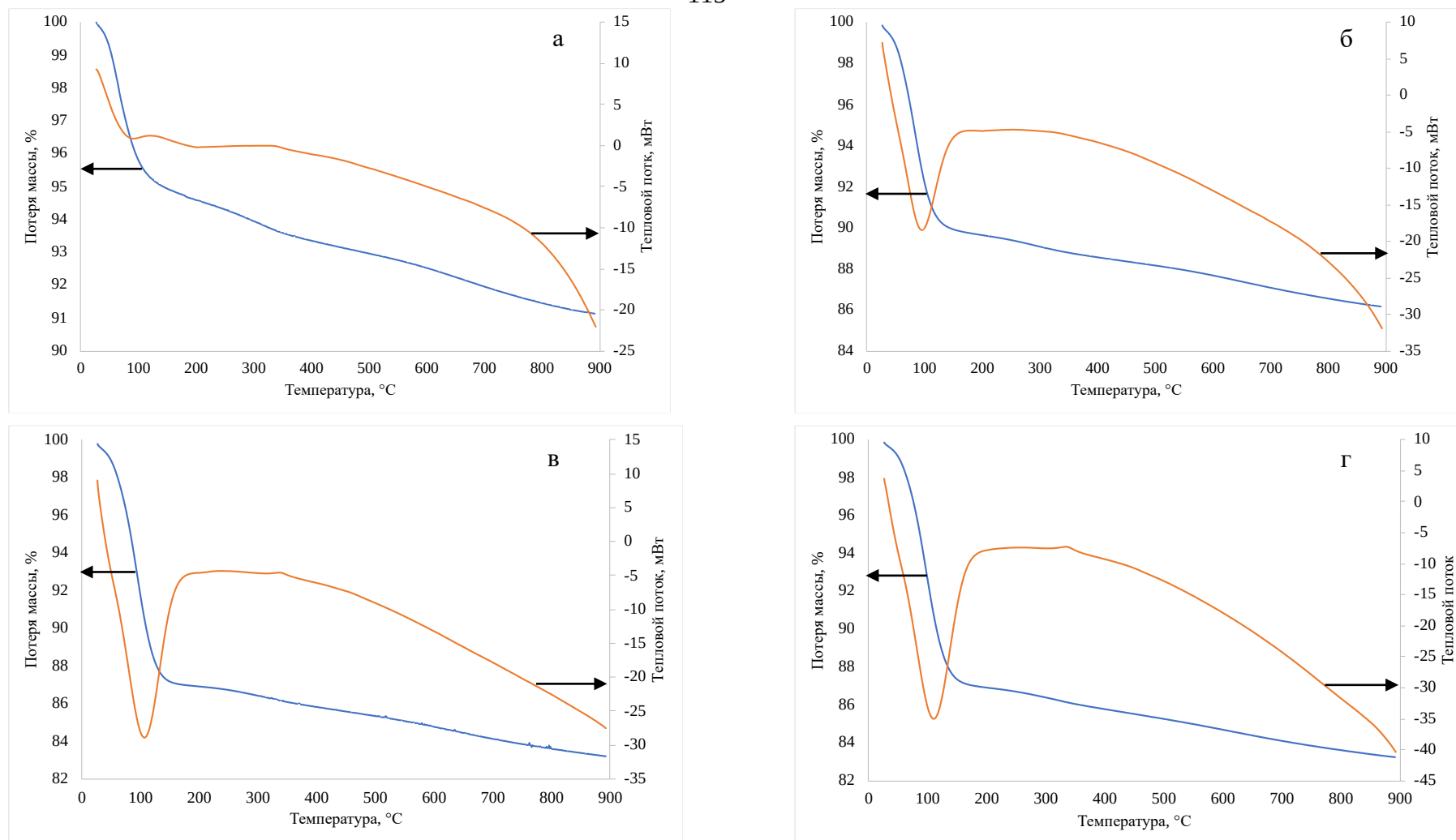


Рис. 4.1 Кривые ТГА/ДСК для образцов: а – образец 1 (рН=7,0, 1,5 ат. %), б – образец 3 (рН=7,0, 3,8 ат. %), в – образец 4 (рН=5,0, 1,5 ат. %), г – образец 5 (рН=5,0, 2,3 ат. %)

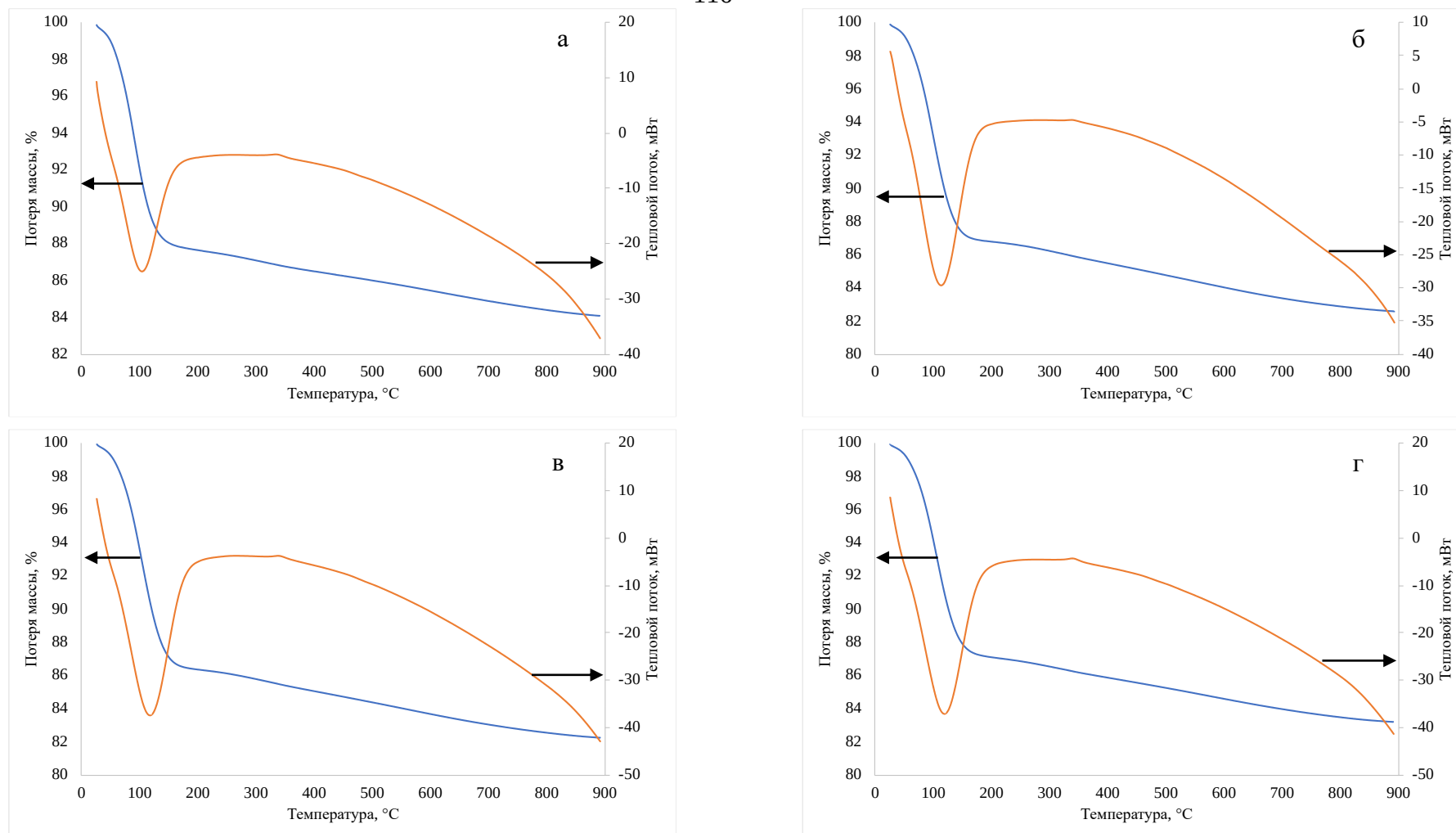


Рис. 4.2 Кривые ТГА/ДСК для образцов: а – образец 6 (рН=5,0, 3,8 ат. %), б – образец 7 (рН=2,5, 1,5 ат. %), в – образец 8 (рН=2,5, 2,3 ат. %), г – образец 9 (рН=2,5, 3,8 ат. %)

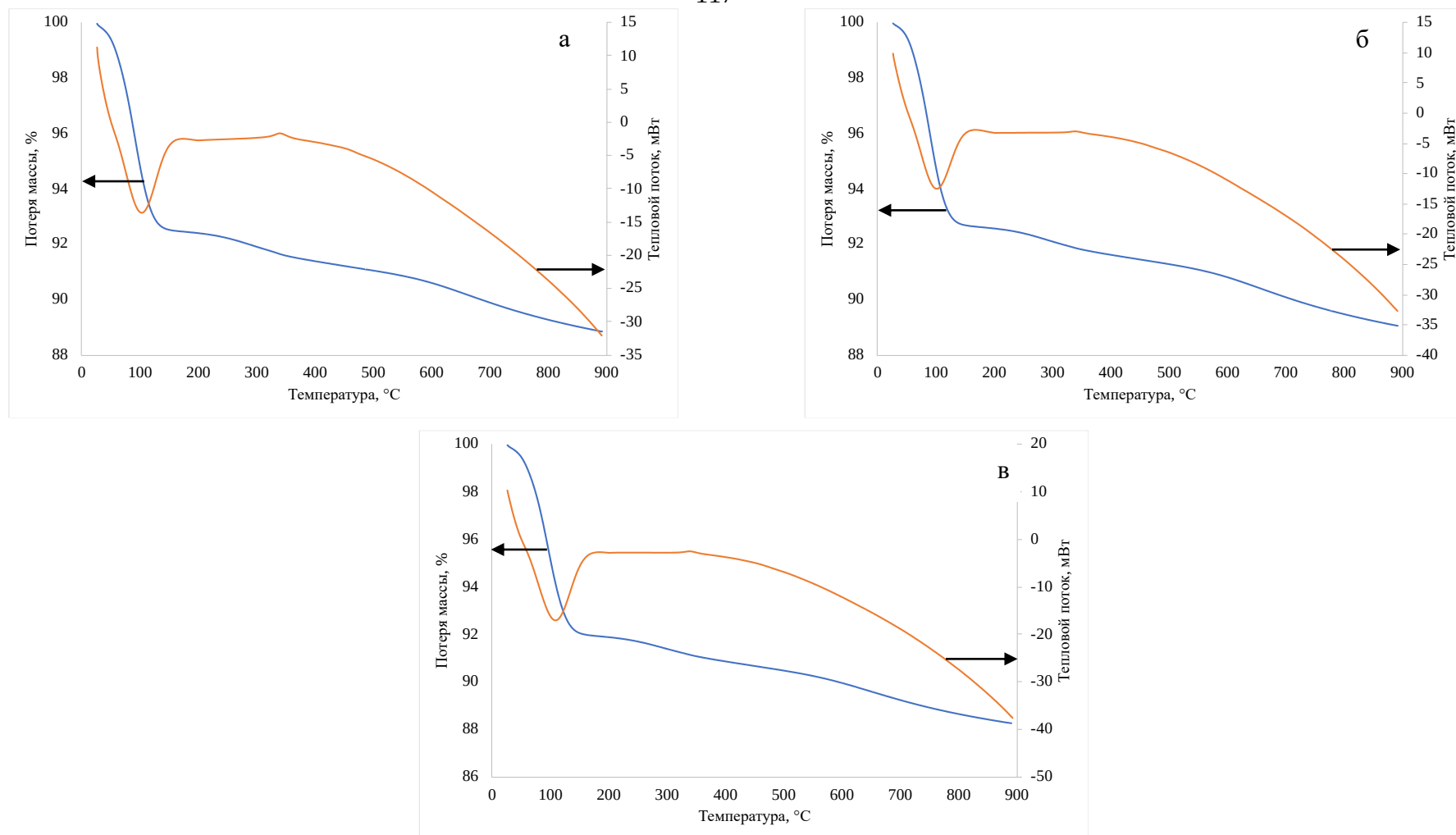


Рис. 4.3 Кривые ТГА/ДСК для образцов: а – образец 10 (рН=1,5, 1,5 ат. %), б – образец 11 (рН=1,5, 2,3 ат. %), в – образец 12 (рН=1,5, 3,8 ат. %)