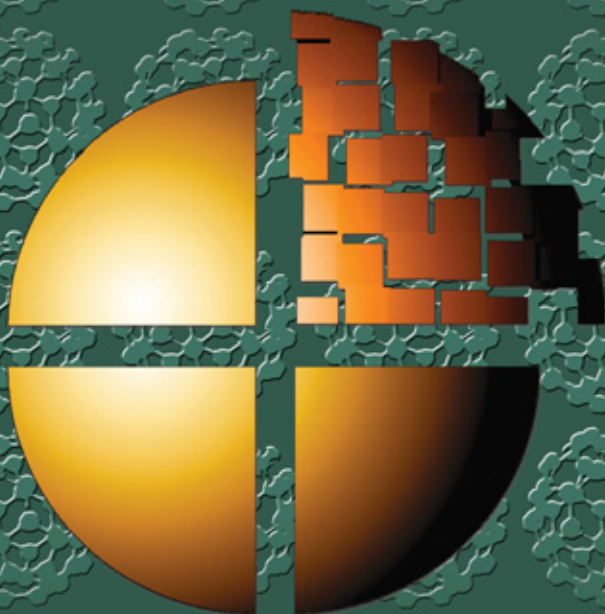


● ● ● НАНОТЕХНОЛОГИИ ● ● ●

Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов

# ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ НАНОДИСПЕРСНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

**БИНОМ**

**Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов**

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ  
ТЕХНОЛОГИИ  
НАНОДИСПЕРСНЫЙ  
КРЕМНЕЗЕМ**



Москва  
БИНОМ. Лаборатория знаний  
2012

УДК 544.77.022.822:661.682-002.532

ББК 24.6

Ш12

*Серия основана в 2006 г.*

**Шабанова Н. А.**

**Ш12** Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 328 с. : ил. — (Нанотехнологии).

ISBN 978-5-9963-0521-6

Монография обобщает научный и практический опыт, накопленный в области химии и технологии нанодисперсного кремнезема в нашей стране и в мировой практике. Внимание авторов направлено на рассмотрение коллоидно-химических основ золь-гель технологий синтеза гибридных органико-неорганических наночастиц и пористых материалов, частиц с полой структурой, легированных оксидами элементов и металлами, покрытий, мембран, объемных непористых тел. Анализ различных вариантов проведения золь-гель процесса представлен с учетом реакционной способности кремнезема, современных теорий фазообразования и агрегативной устойчивости дисперсных систем. Приведены рецептуры и основные технологические параметры золь-гель синтеза функциональных наноматериалов с различными параметрами состава, дисперсности, пористости, структуры и морфологии.

Для широкого круга научных работников, специалистов-практиков различных отраслей промышленности, студентов и аспирантов, занимающихся синтезом наносистем.

УДК 544.77.022.822:661.682-002.532

ББК 24.6

---

*Научное издание*

Серия: «Нанотехнологии»

**Шабанова Надежда Антоновна**

**Саркисов Павел Джибраелович**

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ.  
НАНОДИСПЕРСНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор канд. биол. наук *Т. Е. Толстихина*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Корректор *Л. Н. Макарова*

Компьютерная верстка: *Е. А. Голубова*

Подписано в печать 26.04.12. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 20,5. Тираж 500 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru,

<http://www.Lbz.ru>

# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

---

Предисловие .....	7
Введение .....	9
<b>Глава 1. Кинетика поликонденсации кремниевых кислот в водных растворах. ....</b>	<b>13</b>
1.1. Общие вопросы поликонденсации .....	13
1.2. Методы анализа водного кремнезема .....	21
1.2.1. Колориметрический анализ — метод оценки состояния кремниевых кислот в водных растворах .....	21
1.2.2. Концентрация щелочного гидроксида .....	26
1.2.3. Концентрация $\text{SiO}_2$ в золе и в растворе силиката натрия .....	26
1.2.4. Размер частиц по данным потенциометрического титрования (метод Сирса) .....	27
1.3. Основные стадии поликонденсации .....	29
1.3.1. Гомогенная поликонденсация .....	29
1.3.2. Фазообразование .....	32
1.3.3. Рост частиц (молекулярное отложение) .....	38
1.4. Анализ влияния различных факторов на скорость гетерофазной поликонденсации (роста частиц) кремниевой кислоты .....	39
1.4.1. Механизм влияния pH на скорость поликонденсации .....	39
1.4.2. Температура и скорость поликонденсации .....	42
1.4.3. Перемешивание и скорость поликонденсации .....	43
1.4.4. Концентрация кремниевой кислоты и скорость поликонденсации .....	44
1.4.5. Закономерности влияния электролитов на кинетику поликонденсации .....	51

<b>Глава 2. Гидролиз и поликонденсация в растворах алкоксидов кремния</b> . . . . .	<b>55</b>
2.1. Общие представления . . . . .	55
2.2. Синтез сферических частиц по методу Штобера . . . . .	61
2.3. Модифицированные методы Штобера . . . . .	64
<b>Глава 3. Гелеобразование в золях кремниевой кислоты</b> . . . . .	<b>69</b>
3.1. Общие сведения . . . . .	69
3.2. Методы исследования кинетики гелеобразования . . . . .	70
3.3. Кинетика гелеобразования . . . . .	74
3.3.1. Скорость гелеобразования: влияние природы кислоты, pH и концентрации $\text{SiO}_2$ . . . . .	75
3.3.2. Роль температурного фактора в кинетике образования гелей . . . . .	78
3.3.3. Скорость гелеобразования и природа катионов щелочных гидроксидов . . . . .	81
3.3.4. Самопроизвольное диспергирование гелей . . . . .	82
3.3.5. Роль электролитов . . . . .	85
3.4. Гелеобразование в золях с плотными частицами . . . . .	88
3.5. Фрактальная теория гелеобразования . . . . .	93
<b>Глава 4. Щелочные силикаты – прекурсоры нанодисперсного кремнезема</b> . . . . .	<b>99</b>
4.1. Общая характеристика растворимых силикатов . . . . .	99
4.2. Полисиликаты . . . . .	104
4.3. Кинетика деполимеризации кремнезема . . . . .	106
4.4. Кинетика деполимеризации и агрегативная устойчивость коллоидного кремнезема . . . . .	114
<b>Глава 5. Синтез, концентрирование и модифицирование золя</b> . . . . .	<b>117</b>
5.1. Получение раствора кремниевой кислоты ионообменным методом . . . . .	117
5.2. Синтез «зародышевого» золя . . . . .	119
5.3. Выращивание частиц золя путем подачи «питателя» . . . . .	119
5.4. Концентрирование зелей . . . . .	126
5.5. Модифицированные золи . . . . .	128
5.5.1. Адсорбционное модифицирование коллоидного кремнезема соединениями алюминия . . . . .	129

5.5.2. Золи, модифицированные соединениями молибдена . . . . .	131
5.5.3. Золи, модифицированные соединениями хрома . .	132
5.5.4. Золи, модифицированные (стабилизированные) гидроксидами щелочных металлов или аммиаком . . . . .	132

## **Глава 6. Агрегативная устойчивость коллоидного кремнезема . . . . . 134**

6.1. Классификация дисперсных систем по агрегативной устойчивости . . . . .	134
6.2. Поликонденсация и гелеобразование . . . . .	136
6.3. Электроповерхностные свойства водного кремнезема . . . . .	139
6.3.1. Исследование поверхностных свойств кремнезема методом ЯМР . . . . .	143
6.3.2. Вязкость и электрофоретическая подвижность зольей . . . . .	145
6.4. Адсорбционная способность кремнезема и агрегативная устойчивость зольей в присутствии электролитов . . . . .	154
6.5. Природа гидрофильности кремнезема . . . . .	161
6.6. Обобщенная теория агрегативной устойчивости дисперсных систем ДЛФО . . . . .	163

## **Глава 7. Основы золь-гель технологии монолитных материалов . . . . . 173**

7.1. Основные стадии золь-гель технологии . . . . .	174
7.2. Силикатные стекла и покрытия . . . . .	179
7.3. Многокомпонентные стекла . . . . .	183
7.4. Стеклокерамика . . . . .	185

## **Глава 8. Золь-гель процессы в гетерогенных средах . . . . . 187**

8.1. Золь-гель процессы в микроэмульсиях . . . . .	188
8.2. Инкапсулирование наночастиц кремнезема в полимерную органическую матрицу . . . . .	209
8.2.1. Золь-гель синтез наночастиц типа «ядро–оболочка» . . . . .	217

---

8.2.2. Синтез частиц «ядро–оболочка» методом гетерокоагуляции . . . . .	220
<b>Глава 9. Пористые материалы и порошки. . . . .</b>	<b>225</b>
9.1. Золь-гель метод получения силикагелей. . . . .	226
9.2. Синтез мезопористых материалов в присутствии темплатов. . . . .	231
9.3. Золь-гель синтез смешанных оксидов. . . . .	247
9.4. Синтез полых частиц кремнезема . . . . .	259
<b>Глава 10. Примеры технологических схем синтеза . . . . .</b>	<b>265</b>
<b>Цитированная литература . . . . .</b>	<b>279</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

---

В последние десятилетия во всем мире резко возрос интерес к разработкам в области получения и исследования нанодисперсных систем или наноматериалов. Золь-гель синтез обеспечивает условия образования из жидких прекурсоров частиц и агрегатов нанометрового размера (от 1 до 100 нм) и на их основе материалов с доминирующей ролью межфазных поверхностей, обладающих необычными свойствами. Помимо классических схем золь-гель процессов, основанных на использовании водных силикатов щелочных металлов и гидролизе алкоксидов, в последние десятилетия разработаны различные варианты этих процессов, позволяющие получать большое разнообразие материалов, обладающих специфическими свойствами. Это достигается проведением процесса в присутствии поверхностно-активных веществ, полимеров, легирующих добавок, синтезом в эмульсионных средах. Для выбора и реализации определенного варианта золь-гель процесса необходимы знания на стыке нескольких дисциплин (химии, физики, материаловедения, биологии) и прежде всего коллоидной химии.

В представленной монографии рассмотрены золь-гель процессы нанодисперсного кремнезема, который является лидером мирового рынка наноматериалов. При написании данной книги авторы ставили перед собой основную цель — обобщить накопленные к настоящему времени сведения об основных направлениях развития золь-гель технологий, перспективах получения и применения новых материалов на основе кремнезема. Изложение материала базируется как на экспериментальных данных авторов, так и на анализе литературных источников. Авторы обращают внимание на то, что многие вопросы золь-гель процессов в сложных средах остаются дискуссионными.



Успехи создания новых наноматериалов в значительной степени зависят от интенсивного усвоения за короткое время научных и технологических знаний, накопленных в области золь-гель процессов. Авторы надеются, что данная книга поможет широкому кругу научных работников, специалистов, аспирантов и студентов понять сущность золь-гель процессов при создании материалов на основе коллоидного кремнезема. Книга может представлять интерес для специалистов, занимающихся переработкой природного сырья, в составе которого значительную долю составляет кремнезем.

Монография включает большое количество экспериментальных данных по разным аспектам синтеза и применения нанодисперсного кремнезема, опубликованных в различных источниках. Рассмотрены фундаментальные закономерности поликонденсации кремниевых кислот в водных растворах (гл. 1), особенности поликонденсации при использовании в качестве прекурсора алкоксидов кремния (гл. 2). Представлен анализ закономерностей гелеобразования (гл. 3), кинетики деполимеризации (гл. 4). Обобщены представления об условиях синтеза золь-гелей кремнезема при использовании прекурсоров разной природы (гл. 2 и 5), проблемы агрегативной устойчивости этих систем (гл. 6). Представлен анализ особенностей золь-гель процессов при получении монолитных (гл. 7) и гибридных материалов (гл. 8), а также пористых систем (гл. 9).

Авторы надеются, что теоретические обобщения по коллоидной химии и способам проведения золь-гель процессов нанодисперсного кремнезема будут полезными и для других оксидных систем.

## ВВЕДЕНИЕ

---

---

Золь-гель метод широко применяется при синтезе нанодисперсных материалов: керамических пленок и покрытий, порошков, волокон, объемных плотных и пористых материалов. Классический золь-гель метод — физико-химический процесс, основу которого составляют реакции гидролиза, оляции или оксоляции прекурсоров в растворах с последующими стадиями появления новой фазы и образования геля или отделением осадка. В наиболее законченном виде этот процесс реализуется в золь-гель технологиях нанодисперсного кремнезема.

Существуют различные варианты золь-гель синтеза, которые различаются, главным образом, выбором прекурсоров.

- Гидролизующиеся прекурсоры. Среди них наиболее широкое применение находят алкоксиды. Алкоксиды могут быть получены предварительно, они могут образовываться также непосредственно в реакционной смеси. Часто используют смеси алкоксидов и легирующих добавок (dopents).
- Использование полностью или частично зольей.
- Комбинированные методы. Основаны на применении смесей прекурсоров (алкоксидов, солей металлов), темплатных добавок полимеров, поверхностно-активных веществ или других органических вещества, эмульсий).

Золь-гель технология позволяет проводить процесс при обычных условиях (температура, давление), улучшать свойства традиционных материалов, создавать материалы нового поколения.

Благодаря тому, что золь-гель процесс начинается в растворе, существует множество вариантов его проведения. Это дает возможность получать материалы различной формы и микроструктуры: монолитные тела (цилиндры, пластины, диски), волокна (протяженные нити), покрытия (тонкие и толстые пленки), подложки (пластинки),

мембраны (микрофильтры), частицы (сферические частицы, полые наносферы, капсулы, нанотрубки).

По характеру микроструктуры материалы можно классифицировать на три основных вида: пористые, плотные и органо-неорганические гибриды. Пористые материалы (ксерогели) получают при обычной (комнатной) температуре при высушивании мокрых гелей. Высушенные гели являются одним из конечных продуктов золь-гель метода. Ксерогели кремнезема и других оксидов представляют интерес для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Высушивание мокрых гелей в условиях надкритического давления и температуры позволяет получать аэрогели.

В исходный раствор алкоксидов добавляют поверхностно-активные вещества, полимеры, лекарства, что дает возможность получать гибридные органо-неорганические материалы при низкой температуре. Органические и неорганические компоненты гибридных материалов могут представлять единую структуру, или органические молекулы (или пигменты) в неорганической или гибридной матрице могут находиться в виде дисперсии.

При получения стекол, керамики, смешанных неорганических оксидов гели нагревают до нескольких сотен градусов для спекания частиц и сжатия пористой структуры до плотного материала.

Материалы, получаемые на основе или при добавлении  $\text{SiO}_2$ , могут отличаться большим разнообразием функциональных свойств. Наноразмерный эффект частиц проявляется в необычных свойствах материалов, совершенно отличных от известных свойств объемных материалов:

- оптических, фотонных и электронных (стеклянные трубки для оптических волокон; цветные покрытия для автомобильных стекол; фотохромные стекла; жидко-кристаллические дисплеи; фотонные кристаллы; солнечные батареи; газоанализаторы и пр.);
- термических (огнеупорная керамика, керамика с низким коэффициентом термического расширения, огнезащитные покрытия, термоизоляторы);
- механических (высокопрочные полимерные изделия и керамика, абразивы, трибологические материалы);
- химических (катализаторы, мембраны, гидрофильные и гидрофобные пленки, антиоксиданты);
- биомедицинских (иммобилизация биологических молекул, таких как белки, микроорганизмы, антибактериальные вещества, биосинтез, создание биосенсоров, удаление токсичных органических веществ).

Введением наночастиц кремнезема можно заметно улучшить свойства хорошо известных материалов, например, бетона грунта, цемента, керамики, древесины.

Использование водных прекурсоров в золь-гель технологиях представляет большой интерес, так как вода — недорогая, малолетучая и нетоксичная жидкость. Применение органических растворителей в промышленных масштабах опасно из-за их воспламеняемости.

Существуют различные варианты проведения золь-гель процессов. *Классический вариант золь-гель процесса* состоит из стадий образования золя, превращения золя в гель и последующей термической обработке геля для удаления воды, уплотнения или придания пористости. Типичный золь-гель процесс начинается с приготовления растворов, содержащих соединения кремния (например, алкоксиды кремния), воду, спирт как растворитель, кислоту или основание как катализатор. Процесс включает гидролиз прекурсоров и поликонденсацию продуктов гидролиза. В результате реакции поликонденсации происходит формирование зародышей новой фазы и образование частиц нанометрового размера при комнатной температуре. Полученный таким образом золь может превратиться в гель при старении или под действием химических добавок. Затем происходит коагуляция частиц с образованием мокрого геля, в котором содержится вода и растворитель. Такой гелеобразный материал сохраняет форму сосуда, а объемная концентрация кремнезема в нем составляет обычно 5–10%. Из-за высокого содержания воды гели являются хрупкими твердообразными системами, пористое пространство которых заполнено жидкостью. Удаление жидкости из маленьких пор размером в несколько нанометров осуществляют различными методами. В процессе сушки структурная сетка гелей подвергается воздействию дополнительного сжимающего давления. Низкая концентрация кремнезема оказывается причиной большой усадки при получении конечного твердого материала. Для увеличения прочности геля увеличивают концентрацию твердой фазы, контролируют режим сушки, добавляют более крупные частицы кремнезема, связующие вещества. Для снижения капиллярного давления сушку проводят в суперкритических условиях.

*Проведение золь-гель процесса в гетерогенных средах* (обратных микроэмульсиях, мицеллах и жидкокристаллических структурах ПАВ и полимеров) позволяет получать гибридные материалы в виде сферических частиц «ядро–оболочка», малинообразных частиц, ламелл, трубок, размер которых по крайней мере в одном измерении ниже 100 нм.

Процессы получения гибридных нанокомпозитов протекают с образованием различных морфологических структур. Существует несколько вариантов проведения этих процессов:

- инкапсулирование предварительно полученных частиц кремнезема в полимерную структуру путем прививки органических функциональных групп (например, виниловых или эпоксидных групп методами радикальной или катионной полимеризации), совместной золь-гель поликонденсации или полимеризации;
- синтез в микрогетерогенной среде (макро- и микроэмульсиях, растворах коллоидных ПАВ и водорастворимых полимеров);
- гетерокоагуляция.

Золь-гель технология обеспечивает условия для формирования частиц с большой удельной поверхностью, высокой концентрацией активных центров на границе раздела твердая поверхность — газ и новыми функциональными группами, что позволяет направленно регулировать многие механические, электрические, оптические и другие свойства наноматериалов. Пористые силикатные материалы представляют особый интерес для катализа, разделительных технологий, химии «хозяин–гость», оптики благодаря их низкой плотности, высокой химической и термической стабильности, низкой диэлектрической проницаемости. Высокая удельная поверхность и монодисперсный размер пор являются необходимыми условиями получения катализаторов и адсорбентов с высокой адсорбционной емкостью и селективностью. Различные варианты проведения золь-гель процессов дают возможность получать гибридные частицы кремнезема и полимеров типа «ядро–оболочка».

Многие свойства материалов зависят от начальных условий синтеза, поэтому выбор способа проведения золь-гель процесса определяется требованиями к конечному материалу.

# Глава 1

## КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ КРЕМНИЕВЫХ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

---

---

### 1.1. Общие вопросы поликонденсации

Поликонденсация является основным химическим процессом на всех этапах золь-гель технологии получения материалов на основе кремнезема. В результате поликонденсации кремниевых кислот в водной среде образуется зародышевый золь, происходит рост частиц. Кинетика поликонденсации контролирует формирование межфазной поверхности при переходе истинных растворов в золи, тем самым во многом определяя влияние начальных условий на свойства гелей и структуру конечных материалов.

Экспериментальные исследования поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот, выполненные до 1973 г., обобщены в работах Айлера, Фролова, Попова, Шабановой и др. [1–3]. В основе представлений о поликонденсации кремниевых кислот лежат данные, полученные различными методами: криоскопии, вискозиметрии, светорассеяния, ядерного магнитного резонанса и малоуглового рассеяния света, гель-хроматографии и т. д. Значительная часть сформировавшихся в литературе выводов по кинетике поликонденсации базируется на кинетических закономерностях гелеобразования. Многие авторы рассматривают гелеобразование как проявление поликонденсации в концентрированных силикатных системах.

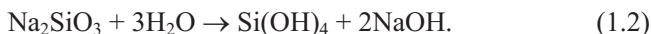
Мономерная кремниевая кислота может быть получена гидролизом галогенидов, сложных эфиров, алкоксидов кремния, а также силикатов щелочных металлов. Наиболее часто используют алкоксиды кремния, например  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , где R — это группы  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  или  $-\text{C}_3\text{H}_7$ , или растворы силиката натрия.

В общем виде реакция гидролиза алкилпроизводных кремниевых кислот протекает по следующей схеме:

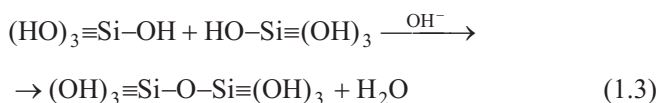


где R — алкильная группа  $-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ .

Реакция гидролиза силиката натрия в водном растворе протекает по схеме



Монокремниевая кислота слабая и может существовать лишь в разбавленных растворах при концентрациях, меньших 0,011 г/л, в области рН 1,0–8,0. Выделяющаяся в результате гидролиза кремниевая кислота содержит в своем составе силанольные группы ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ), способные к реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ). В процессе поликонденсации образуются полимерные кремниевые кислоты с различной степенью полимеризации:



При рН выше 9,0 растворимость аморфного кремнезема растет, поэтому в растворе вместе с молекулами недиссоциированной кремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$  находятся силикатные анионы.

Кремниевая кислота имеет четыре равноправные гидроксильные группы, что обеспечивает возможность образования поликремниевых кислот различной структуры (линейной, разветвленной, циклической, смешанной). На основании большого количества исследований установлено, что скорость поликонденсации сильно зависит от рН системы, однако экспериментальные данные по влиянию рН на этот процесс противоречивы. Минимальное значение скорости поликонденсации соответствует области рН 2–3, причем при рН ниже 2–3 реакция ускоряется ионами  $\text{H}^+$ , а при рН выше 2–3 — ионами  $\text{OH}^-$  [4]. По данным работ Оккерсе, Гото, Окамото и др. [4–6], скорость процесса при рН 1,0 примерно в 10 раз больше, чем при рН 2,0, то есть поликонденсация в кислой среде катализируется ионами водорода. Катализатором поликонденсации в области рН 3,0–7,0 являются гидроксил-ионы: скорость процесса при рН 6,0 примерно в 100 раз больше, чем при рН 4,0. Данные по зависимости скорости реакции от рН в щелочной области противоречивы, так как при рН выше 9,0 растворимость аморфного кремнезема заметно увеличивается, что уменьшает скорость поликонденсации. По данным светорассеяния скорость поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот (2%  $\text{SiO}_2$ ) имеет максимум при рН порядка 8,0 [7]. Колориметрические исследования кремниевой кислоты при кон-

центрации  $6 \cdot 10^{-4} \div 8 \cdot 10^{-4}$  г/г позволили выявить максимум при рН 7,5 [8], в то же время при концентрации  $0,29 \cdot 10^{-2}$  г/г максимум отмечен при рН 8,2 [9]. По результатам колориметрического анализа Ричардсона и Ваддамса в разбавленных растворах кремниевых кислот ( $0,29\%$   $\text{SiO}_2$ ) скорость максимальна при рН 8,0–9,0 (точнее при рН 8,2) [10]. Гринберг и Синклер методом светорассеяния показали, что в водном растворе кремниевой кислоты с концентрацией  $1\%$   $\text{SiO}_2$  при значениях рН выше 11 поликонденсация не происходит, однако скорость процесса растет при уменьшении рН до величины 8,6 [11]. При изучении кинетики процесса Гринберг предложил уравнение скорости реакции [12]:

$$-\frac{d[\text{SiOH}]}{dt} = k[\text{SiOH}][\text{OH}^-]^{1,16}, \quad (1.4)$$

где  $[\text{SiOH}][\text{OH}^-]$  — концентрации кремниевой кислоты и ионов  $\text{OH}^-$ ;  $k$  — константа скорости реакции.

По данным других авторов, скорость поликонденсации в области рН 7–10 примерно пропорциональна  $[\text{OH}^-]^{0,55}$  [5, 6]. Согласно Александру, величина рН, соответствующая минимальной скорости процесса, зависит от температуры: при  $9^\circ\text{C}$  минимум скорости приходится на рН 3,2, при  $25\text{--}30^\circ\text{C}$  — на рН 1,8, а при  $90^\circ\text{C}$  он смещается в область рН ниже 1,0 [13]. По данным Оккерсе, минимум скорости приходится на рН 2,0, а по данным Айлера — на рН 1,7, что совпадает с областью минимальной скорости гелеобразования [14]. Положение максимума на кривой зависимости скорости поликонденсации от рН определяется природой примесных ионов в дисперсионной среде: чем слабее кислота, использованная для нейтрализации щелочного силиката, тем выше величина рН, соответствующая минимальной скорости поликонденсации [15]. Смещение максимума стабильности кремниевой кислоты в более кислую область при повышении температуры, по-видимому, обусловлено увеличением константы диссоциации кремниевой кислоты. По мнению Александра, существуют два механизма поликонденсации кремниевой кислоты, один из которых преобладает в сильнокислой (рН менее 2), а другой в слабокислой области (рН выше 2).

Область рН 2,0–3,0, отвечающая минимальной скорости поликонденсации, совпадает с изоэлектрическим интервалом рН. Тот факт, что скорость поликонденсации, так же как и скорость гелеобразования, минимальна в изоэлектрической области, рассматривается многими авторами как доказательство идентичности обоих про-



цессов. На основании этих данных часто делается вывод о том, что причиной гелеобразования в водных растворах кремниевых кислот является реакция поликонденсации. В результате многие выводы о кинетике химической реакции сформулированы на основе исследований закономерностей гелеобразования.

Механизм образования силоксановых связей многие авторы рассматривают с учетом донорно-акцепторных свойств кремниевой кислоты и физико-химических особенностей связей Si–O–Si и Si–OH [16–22]. Во всех соединениях четырехвалентного кремния связь Si–O обеспечивается  $\sigma$ -связыванием гибридных  $s$ - и  $p$ -электронов атома кремния с  $p$ -электронами кислорода и дополнительным  $\pi$ -взаимодействием неподеленных  $p$ -электронов кислорода с  $3d$ -орбиталями кремния —  $[(p \rightarrow d)_\pi]$ -сопряжение. Наличие дополнительной связи подтверждается тем фактом, что межатомное расстояние в связи Si–O равно  $\sim 0,163$  нм, что значительно меньше величины, рассчитанной из условий аддитивности атомных радиусов  $\sim 0,183$  нм (у кремния  $\sim 0,117$  нм и кислорода  $\sim 0,066$  нм). Такое распределение электронной плотности в связи Si–O приводит к сильному смещению электронов в силанольной группе от атома водорода к атому кислорода, т. е. к проявлению кислотного характера гидроксильной группы. Так, силанольные группы кремниевой кислоты имеют кислотность, отвечающую  $pK_1$  9,8–10,0 [1]. С ростом полимерной цепи ( $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ ) эффект  $(p \rightarrow d)_\pi$ -сопряжения усиливается, в соответствии с чем увеличивается кислотная диссоциация силанольной группы. В результате константа диссоциации поверхностных силанольных групп растет, достигая величины  $pK_1$  6,5.

Для объяснения влияния pH и концентрации кремниевой кислоты на скорость поликонденсации предложены механизмы реакции, учитывающие способность кремния повышать координационное число с четырех до шести по отношению к ионам фтора и гидроксид-иона, амфотерные свойства кремниевой кислоты, донорно-акцепторные свойства кремния и т. д. Критический анализ этих представлений привел Стрелко к выводу, что поликонденсацию кремниевой кислоты необходимо рассматривать как бимолекулярную реакцию нуклеофильного замещения  $S_N2$ , проходящую по донорно-акцепторному механизму [16, 23]. Донорные свойства кремниевой кислоты обусловлены существованием у атома кислорода силанольных групп неподеленной пары электронов, акцепторные свойства — наличием у атома кремния пяти незаполненных низкоэнергетических  $3d$ -орбиталей. В сильнокислых растворах (pH ниже 2) возможно присоеди-

нение протона к свободной паре электронов кислорода групп  $-\text{OH}$ , входящих в состав молекул кремниевой кислоты. При pH выше 2 поликонденсацию можно представить как нуклеофильное замещение ионом  $(\text{HO})_3\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  гидроксильной группы в молекуле  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Предполагается, что реакция поликонденсации включает образование промежуточных комплексов и протекает по различным механизмам в сильноокислых (pH ниже 2) и слабоокислых (pH выше 2–3) и щелочных растворах.

По данным Стрелко [23], предлагаемые механизмы поликонденсации кремниевой кислоты, рассматривающие элементарные акты химических превращений, соответствуют кинетическому уравнению для скорости поликонденсации во всем интервале pH:

$$v = [c]^2 \left\{ k_2 \frac{k_D [\text{H}^+]}{(k_D + [\text{H}^+])} + k_3 [\text{H}^+] \right\}, \quad (1.5)$$

где  $k_D$  — константа диссоциации кремниевой кислоты;  $k_2, k_3$  — константы скоростей реакций в щелочной и кислой средах;  $[c]$  — общая концентрация растворенного кремнезема;  $[\text{H}^+]$  — концентрация ионов водорода.

Предложенное Стрелко уравнение позволяет объяснить на качественном уровне зависимость скорости поликонденсации от pH и катализирующее влияние ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Многие авторы обрабатывают экспериментальные результаты с позиций химической кинетики, используя кинетическое уравнение общего вида

$$v = k[\text{SiO}_2]^n [\text{OH}^-]^m, \quad (1.6)$$

где  $v$  — скорость процесса поликонденсации;  $k$  — константа скорости;  $n, m$  — порядки реакции по  $\text{SiO}_2$  и  $\text{OH}^-$  соответственно.

При постоянной величине pH для рассмотрения влияния концентрации кремниевой кислоты используют уравнение вида:

$$v = kc^n \quad (1.7)$$

или

$$v = k(c - c_e)^n, \quad (1.8)$$

где  $c, c_e$  — текущая и равновесная концентрация кремниевой кислоты (в исследуемых условиях);  $n$  — эмпирический порядок реакции.

Как уже отмечалось, сведения о порядке реакции, приводимые различными авторами, противоречивы. Порядки реакции, определя-

емые из экспериментальных кинетических кривых в координатах  $\lg v - \lg(c - c_e)$  зависят от концентрации мономера и pH системы. В области низких концентраций мономера эти величины являются аномально высокими. По данным Бауманна, при низких концентрациях мономера порядок реакции изменяется от первого до пятого вблизи нейтральных значений pH и от четвертого до первого в кислых растворах [24, 25]. Согласно данным Айлера, поликонденсация при pH 1,7 и концентрации  $\text{SiO}_2$  6,25% соответствует третьему порядку, а в растворах с концентрацией  $\text{SiO}_2$  2,3 и 4% — второму [14]. Третий порядок реакции обнаружен Александером и Оккерсе при исследовании нейтральных и кислых разбавленных растворов [4, 13]. Имеются данные о втором порядке реакции поликонденсации при pH выше 3,2 [4]. По данным работ Гото, Окамото и др. [5, 6], при комнатной температуре реакция имеет третий порядок по отношению к мономеру в области pH 7–10. Такие же выводы сделаны при изучении поликонденсации в 1 М  $\text{NaClO}_4$  при pH 4–5 [26]. В более поздних работах Бишоп и Бир показали, что скорость конверсии мономера пропорциональна квадрату концентрации при pH 8,5 [27]. В то же время авторы работ [11] предполагают первый порядок реакции при pH 7,2 и от одного до двух — в области более низких pH.

Порядок реакции зависит не только от pH, но и от исходной концентрации кремниевой кислоты [24, 25]. Например, при pH 5,35 при концентрации меньше 0,1% наблюдаются четвертый и пятый порядок реакции, в области концентрации от 0,1 до 0,4% порядок реакции третий, а при дальнейшем увеличении концентрации больше 0,4% наблюдаемый порядок реакции уменьшается до первого. Однако, несмотря на то что влияние концентрации кремниевой кислоты является сложным и зависит от pH и температуры, поликонденсация кремниевой кислоты часто рассматривается как реакция второго или третьего порядка.

Причиной многообразия данных по влиянию pH на скорость поликонденсации может являться контроль этого процесса на различных его стадиях. Например, по данным работы Каудера с сотр. [28], заметное изменение светорассеяния в водных растворах кремниевых кислот в ходе поликонденсации наблюдается после конверсии 80% мономера в более полимеризованные формы.

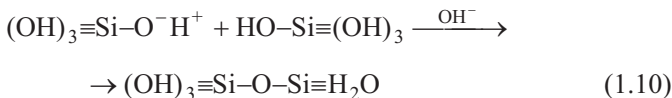
Кинетические закономерности поликонденсации могут изменяться на различных стадиях и зависеть от внешних условий. Например, при обработке экспериментальных данных в координатах

$\lg v - \lg (c - c_e)$  было показано существование двух кинетических областей: начальной (до степени пересыщения  $\gamma = c/c_e \approx 50\%$ ), где порядок реакции примерно равен единице, и конечной, где порядок реакции равен двум [29]. По данным Флеминга [30] скорость роста частиц, предварительно внесенных в раствор кремниевой кислоты, протекает по двум кинетическим режимам, в зависимости от концентрации кремниевой кислоты, но во всех случаях скорость роста частиц является реакцией первого порядка относительно концентрации мономера и площади поверхности частиц:

$$v = ks[\text{SiOH}], \quad (1.9)$$

где  $[\text{SiOH}]$  — концентрация мономера;  $k$  — константа скорости процесса;  $s$  — площадь поверхности частиц.

Возрастание скорости процесса в диапазоне pH 3,0–8,0 подтверждает схему поликонденсации, предложенную Ашли и Иннсом, основанную на предположении, что поликонденсация осуществляется за счет взаимодействия ионизированных и неионизированных форм кремниевых кислот [31]:



По расчетам Гринберга и Синклера, с учетом константы ионизации кремниевой кислоты, оптимальное соотношение концентраций  $\text{H}_3\text{SiO}_3/\text{H}_4\text{SiO}_4$ , равное 1 : 1, достигается при pH 9,5, что отвечает максимальной скорости процесса при этом значении pH. По данным этих авторов реакция не протекает при pH выше 11,0, а скорость процесса начинает увеличиваться по мере уменьшения pH до величины 8,6.

Повышение температуры приводит к ускорению процесса поликонденсации, однако влияние температуры является сложным. Это проявляется прежде всего в том, что эффективные значения энергии активации, определяемые в координатах уравнения Аррениуса, зависят от pH и концентрации мономера [7, 8, 24–28].

Кинетика поликонденсации зависит не только от величины pH, но и от глубины конверсии мономера. Образование рыхлых трехмерных макромолекул с небольшой степенью сшивки происходит уже на начальной стадии старения кремниевой кислоты [32]. Туркевич и Бартолин [33] развивают представления о том, что в зависимости от условий линейные макромолекулы способны сворачи-

ваться в клубок или взаимодействовать между собой с образованием золя или геля. Результаты исследования состава кремниевых кислот методом гель-хроматографии [34] свидетельствуют о том, что скорость реакции поликонденсации контролируется не только концентрацией ионизированных и неионизированных силанольных групп, но зависит также от глубины конверсии мономера. Так, кинетические закономерности поликонденсации, полученные Шимадой и Тарутани при изучении процесса методами гель-хроматографии и колориметрии, привели авторов к выводу, что процесс поликонденсации кремниевой кислоты состоит из трех типов взаимодействий:

- 1) реакция между монокремниевыми кислотами;
- 2) реакция между монокремниевыми и поликремниевыми кислотами;
- 3) реакция между поликремниевыми кислотами.

Согласно данным этих авторов, величины рН, соответствующие максимальным скоростям процесса при различных типах взаимодействий, составляют 9,3, 8,5 и 6,8.

Полимергомологический состав кремниевых кислот в водных растворах зависит от многих факторов: времени старения и концентрации исходного раствора силиката натрия, рН и способа получения раствора кремниевой кислоты, температуры. Это указывает на сложность и статистический характер процессов поликонденсации.

Противоречивость данных разных авторов по влиянию рН, концентрации мономера и температуры на скорость поликонденсации свидетельствует о том, что поликонденсация в водных растворах кремниевых кислот является сложным процессом, в котором химической реакции сопутствуют различные физические явления. Установлено существование различных стадий этого процесса: гомогенная поликонденсация, флуктуационное образование зародышей новой фазы, последующий рост частиц [35–44]. Образование зародышей новой фазы с критической поверхностью происходит уже на ранних стадиях поликонденсации, что приводит к локализации химического процесса в поверхностном слое [45], при этом реакция начинает протекать на фоне различных физических явлений. В этих условиях структура и свойства поверхностных слоев растущих зародышей становятся лимитирующими факторами, определяющими кинетику физических и химических процессов при получении коллоидной системы.

[ . . . ]

Задача авторов книги известных российских ученых – ввести читателя в круг вопросов, проблем и возможностей золь-гель технологий наноматериалов на примере кремнезема, при этом уберечь неопытных исследователей от ошибок, вызванных примитивными представлениями об этом методе получения наноструктур. Как образуются наночастицы, что с ними происходит? От каких факторов зависит размер наночастиц? Как формируются гели, пористые тела, гибридные наночастицы? В этой монографии даются ответы на эти и многие другие актуальные вопросы, касающиеся условий формирования наночастиц, управления их структурой и свойствами, особенностей поведения, механизмов взаимодействия с окружающей средой, а также методов исследования, выбора направлений синтеза. Теоретический и экспериментальный материал изложены таким образом, чтобы читатель не только мог оценить современное состояние проблемы, но и наметить возможности использования полученных знаний при организации собственных исследований.

Книга предназначена для широкого круга научных работников, специалистов-практиков различных отраслей промышленности, студентов и аспирантов, занимающихся синтезом наносистем.