

**ФИЗИКА. МЕХАНИКА. ХИМИЯ**

doi: 10.51639/2713-0576\_2023\_3\_2\_56

УДК 544.23

ГРНТИ 31.01.05

ВАК 1.4.10

**Влияние концентрации катализатора реакции гидролиза тетраэтоксисилана на размер частиц и величину дзета-потенциала**

\* Городов А. И., Рыжих Д. А., Черкашина Н. И.

*БГТУ им. В.Г. Шухова, 308012, Россия, г. Белгород, ул. Костюкова 46*email: \* [gorodov-andrey@mail.ru](mailto:gorodov-andrey@mail.ru), [sinebokd@mail.ru](mailto:sinebokd@mail.ru), \_\_\_

В работе изложены результаты синтеза оксида кремния золь-гель методом. Работа направлена на исследование влияния концентрации основного катализатора на средний диаметр частиц в золе и изменение дзета-потенциала раствора, а также описано изменение электропроводности приготовленных золь-гелей. Определена закономерность укрупнения частиц с увеличением концентрации катализатора, что связано с увеличением скорости протекания реакции гидролиза. Так, при увеличении концентрации аммиака в 10 раз размер частиц золя увеличился в 3 раза, величина дзета-потенциала изменилась с  $-32,49$  мВ до  $-34,25$  мВ, разница электропроводности между зольем с наименьшей концентрацией основного катализатора и с наибольшей концентрацией составила  $8$  мкСм/см. Полученные данные можно использовать для дальнейших работ по разработке новых композитных материалов на основе полимеров, наполненных наночастицами диоксида кремния.

*Ключевые слова:* золь-гель метод, оксид кремния, дзета-потенциал, дисперсность.

**Теория и методы исследования**

В настоящее время существует много работ описывающих синтез наночастиц диоксида кремния золь-гель методом, например, из эфира ортокремниевой кислоты и этилового спирта, называемого тетраэтоксисилан (ТЭОС) [1–3]. Диоксид кремния нашёл широкое применение в различных сферах: медицине, биологии, оптике, полупроводниках, а также в качестве наполнителей различных композитных материалов [4–6].

Синтез диоксида кремния из алкоксидов золь-гель методом проходит в несколько этапов: гидролиз, поликонденсация его продуктов, флуктуационное образование зародышей новой фазы, рост частиц, формирование золя в сетку геля, сушка и прокаливание [7]. На стадии гидролиза тетраэтоксисилана  $(C_2H_5O)_4Si$  происходит отщепление молекул этанола с образованием  $\equiv Si-OH$ , которые затем конденсируются в связи  $\equiv Si-O-Si \equiv$  [8].

Многие свойства новых материалов на основе наночастиц диоксида кремния в значительной степени зависят от условий проведения и кинетики протекания золь-гель процесса. Один из факторов, влияющий на скорость протекания гидролиза и поликонденсации — это pH (водородный показатель) среды, который зависит от вида добавляемого катализатора. При протекании реакции с добавлением катализатора создающим кислую среду ( $pH < 7$ ) образуются коллоидные частицы  $SiO_2$  фрактальной формы, а при добавлении основного катализатора ( $pH > 7$ ) образуются коллоидные частицы, по форме приближенные к сферическим [9]. Анализ данных, представленных в работах [10, 11], свидетельствует о

противоречивости данных по влиянию рН на кинетику стадий гидролиза и поликонденсации, что объясняется сложностью проходящих процессов, в которых химической реакции сопутствуют различные физические и коллоидно-химические явления. Также на скорость протекания процессов могут оказывать влияние: исходная концентрация кремниевой кислоты, внешние условия, кинетические различия на разных стадиях. Таким образом, для получения покрытий с определёнными свойствами необходимо правильно подобрать начальные условия проведения синтеза.

Целью данной работы было выявление зависимости величины концентрации щелочного катализатора на размер образующихся частиц, а также на величину дзета-потенциала раствора.

### Полученные результаты и их обсуждение

Для изучения влияния концентрации катализатора на изменение среднего диаметра и дзета-потенциала частиц приготавливали золи, состоящие из ТЭОС (чда, ТУ 2637-187-44493179-2014), водно-этанольного раствора и аммиака, в роли катализатора. Золь готовили путём смешивания всех компонентов, представленных в таблице 1, и активного их перешивания при комнатной температуре. Рецептуры золь представлены в таблице 1.

Таблица 1

Составы исследуемых золь

№ золя	ТЭОС, мл	Этанол, мл	Аммиак, мл	Вода, мл
1	18,49	162,20	1,25	7,23
2	18,49	162,20	2,50	7,83
3	18,49	162,20	12,52	13,25

В приготовленных золях, через определённый период времени, контролировали размер наночастиц кремнезёма. Определение размера частиц и значений дзета-потенциала осуществляли с помощью прибора Zetatrac компании MicrotracInc. Данные представлены на рисунках 1–3 и таблице 2.

Таблица 2

Значения дзета-потенциала и электрической проводимости исследуемых золь

№ золя	Значения дзета-потенциала, мВ	Значения электрической проводимости, мкСм/см.
1	-32,49	35
2	-32,55	44
3	-34,25	43

При измерении использовали этиловый спирт как дисперсионную среду. Соответственно при настройке программы Zetatrac указывались справочные данные: вязкость спирта, диэлектрическая постоянная спирта и показатель преломления частиц SiO<sub>2</sub>. Измерения проводились при комнатной температуре, кислотность измеряемых золь составляла рН ~ 12.

На рисунке 1 можно наблюдать унимодальное распределение частиц SiO<sub>2</sub> в золе. Средний размер частиц в золе составляет 0,152 мкм. Максимальный размер частиц, зафиксированных в данном золе – 0,486 мкм и составляет 0,16 % от общего объёма, а минимальный – 0,08 мкм что составляет 0,49 % золя. Величина дзета-потенциала золя –32,49 мВ, а электропроводность 35 мкСм/см.

Анализ результатов золя № 2, представленных на рисунке 2, так же показывает унимодальное распределение частиц, средний диаметр которых составляет 0,340 мкм. Максимальный диаметр частиц в золе – 0,687 мкм это 1,04 % от общего объёма, минимальный размер частиц 0,144 мкм и составляет 0,34 %. Величина дзета-потенциала равна -32,55 мВ, а электропроводность 44 мкСм/см.

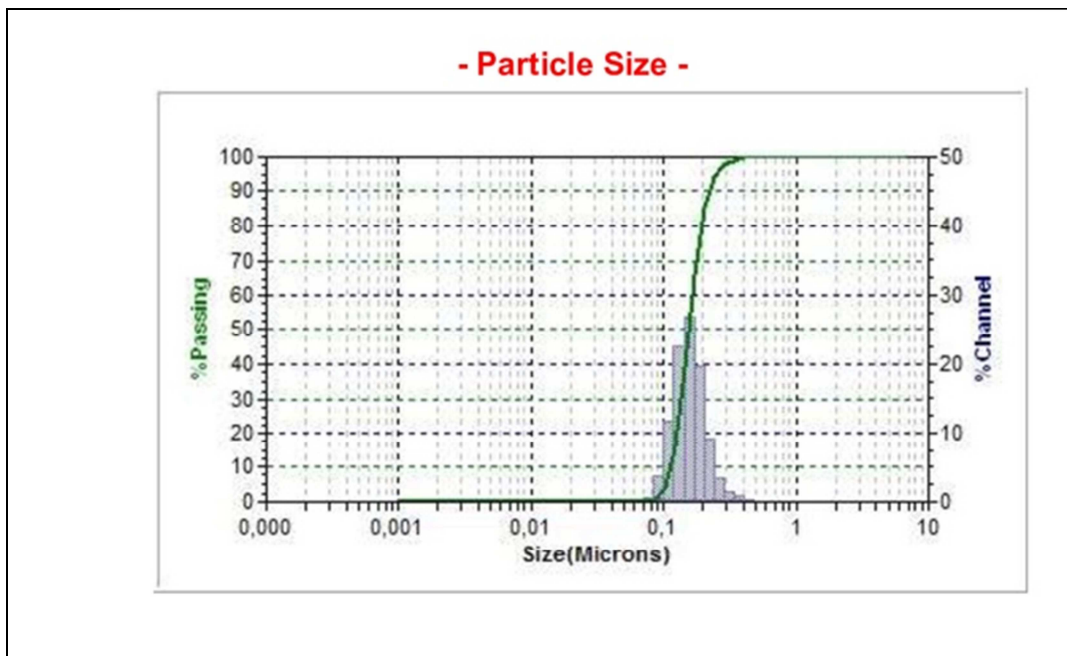


Рис. 1. Данные распределения частиц по размеру золя SiO<sub>2</sub> №1

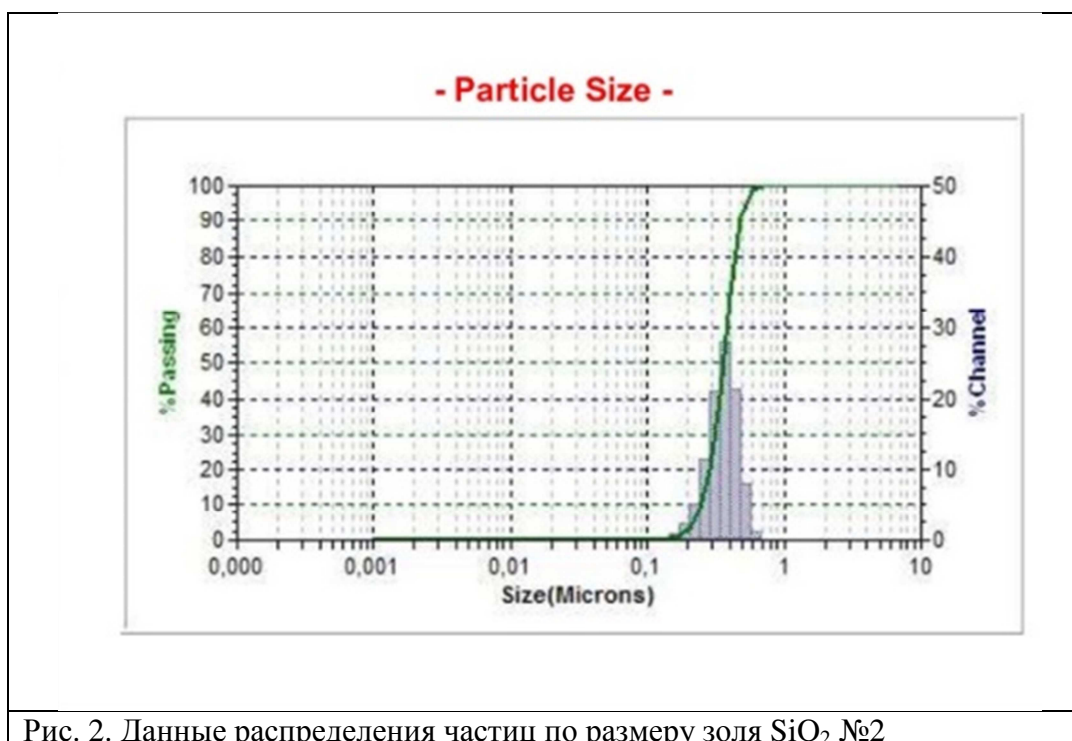


Рис. 2. Данные распределения частиц по размеру золя SiO<sub>2</sub> №2

На рисунке 3 представлены результаты измерений золя № 3. Средний диаметр образовавшихся частиц равен 0,480 мкм, максимальный размер частиц, составляющий 1,44 % от общего объёма – 0,818 мкм, минимальный, составляющий 0,45 % объёма – 0,289 мкм. Величина дзета-потенциала –34,25 мВ, а электропроводность 43 мкСм/см.

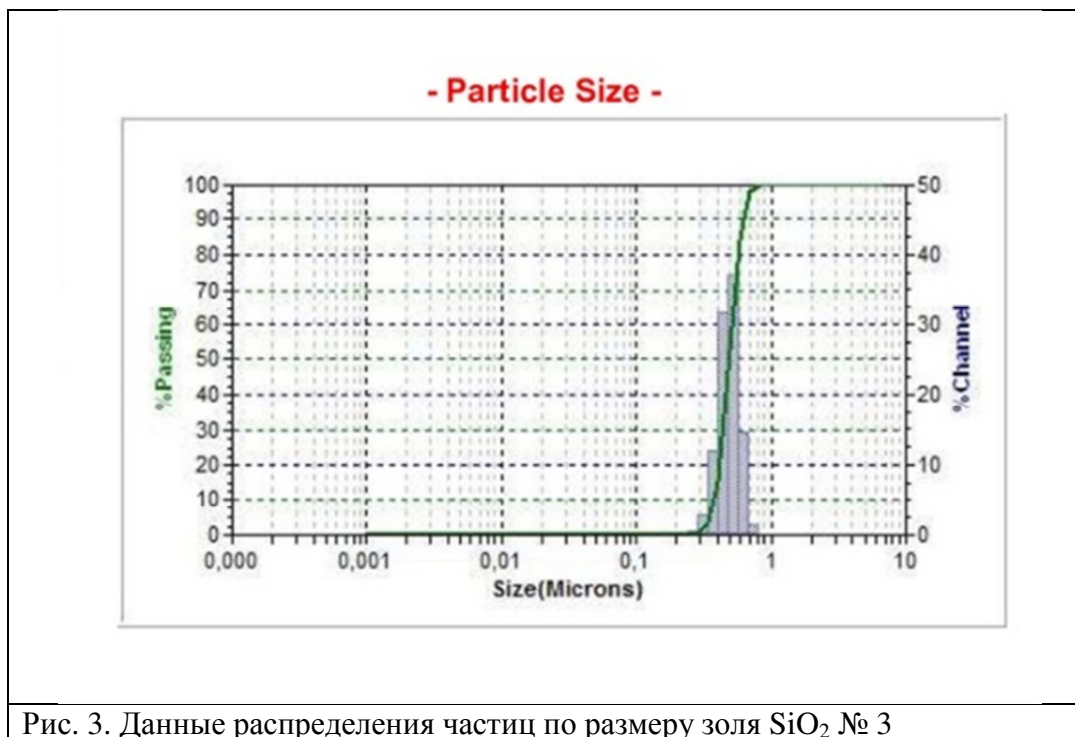


Рис. 3. Данные распределения частиц по размеру золя SiO<sub>2</sub> № 3

## Выводы

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что с увеличением концентрации аммиака, при одинаковом времени синтеза, средний размер частиц увеличивается, минимальный и максимальный размер частиц также увеличивается. Так при увеличении аммиака в золе с 1,25 мл до 12,52 мл средний размер частиц в золе возрос с 0,152 мкм до 0,480 мкм. Предположительно, данное явление связано с увеличением скорости протекания реакции гидролиза и поликонденсации при большей концентрации катализатора. В исследуемых образцах наблюдается увеличение отрицательной величины дзета-потенциала, а также увеличение электропроводности. Так как дзета-потенциал является основным показателем стабильности коллоидных систем в жидких средах, соответственно, чем больше значение дзета-потенциала по модулю, тем устойчивее коллоидная система. Следовательно, полученные значения в диапазоне от  $-30$  мВ до  $-35$  мВ характерны для относительно устойчивых к агломерации систем. Таким образом, можно сделать предположение, что увеличение размера частиц вызвано их ростом, а не агломерацией.

Полученные данные можно использовать для дальнейших работ по изучению оптимальных составов для создания композитных материалов на основе полиимидной трековой мембраны, а так как диаметр пор данной мембраны составляет 200 нм [12], то можно сделать вывод, что для заполнения пор необходимо применять золи с наименьшим количеством катализатора.

## Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10064 (продление), <https://rscf.ru/project/19-79-10064/> с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

## Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

**Список литературы**

1. Nocun M., Sroda M., Ciecinska M. Chemical Resistance of SiO<sub>2</sub> Layers Obtained by the Sol-Gel Tech №1. P. 125–134.
2. Крысенко Г.Ф., Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г. Влияние условий синтеза диоксида кремния на состав и свойства получаемого продукта // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 7. С. 1094–1098.
3. Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. Золь-гель технология микро и нанокompозитов СПб.: Лань, 2013. С. 290.
4. Yang L., Carmon T., Min B. et al. Erbium – Doped and Raman Microlasers on a Silicon Chip Fabricated by the Sol-Gel Process// Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. № 9. P. 1–3.
5. Павленко В. И., Едаменко О. Д., Ястребинский Р. Н., Тарасов Д. Г. Радиационно-защитный металлоолигомерный наполнитель для полимерных композитов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2011. № 2. С. 117 - 120.
6. Павленко В. И., Едаменко О. Д., Ястребинский Р. Н. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2011. – №3. – С. 113-116
7. Фаустова Ж. В. Влияние pH среды на морфологию поверхности силикагеля, полученного золь-гель-синтезом // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 3. С. 276-280
8. Brinker C. J. Sol-Gel Science the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer. San Diego: Academic Press. Inc. 1990. 908 p
9. Еськин С. В., Кособудский И. Д., Жималов А. Б., Ушаков Н. М., Кочубей В. И., Захаревич А. М., Горбачев И. А., Горин Д. А., Кульбацкий Д. М. Просветляющие покрытия на основе аморфных субмикронных частиц диоксида кремния для силикатного стекла: получение, морфология поверхности, оптические свойства// Российские нанотехнологии. Т. 8, № 11-12, 2013, С. 69-75
10. Шабанова Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. - Москва : Академкнига, 2004 (ОАО Ивановская областная тип.). - 207 с.
11. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч. 1, 2.
12. Черкашина Н. И., Павленко З. В., Манаев В. А., Самойлова Е. С., Сидельников Р. В. Изучение структуры и оптической плотности полиимидных трековых (ядерных) мембран // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. 2020. №3.

**Effect of the Concentration of the Catalyst for the Hydrolysis of Tetraethoxysilane on the Particle Size and Zeta Potential**

Gorodov A. I., Ryzhykh D. A., Cherkashina N. I.

*BSTU named after V. G. Shukhov, 308012, Russia, Belgorod, st. Kostyukova 46*

The paper presents the results of the synthesis of silicon oxide by the sol-gel method. The work is aimed at investigating the effect of the concentration of the main catalyst on the average diameter of the particles in the ash and the change in the zeta potential of the solution, and also describes the change in the electrical conductivity of the prepared sols. The regularity of particle enlargement with an increase in the concentration of the catalyst is determined, which is associated with an increase in the rate of the hydrolysis reaction. Thus, with an increase in the concentration of ammonia by 10 times, the sol particle size increased by 3 times, the value of the zeta potential changed from -32.49 mV to -34.25 mV, the difference in electrical conductivity between the sol

with the lowest concentration of the main catalyst and the highest concentration was 8 microns/cm. The obtained data can be used for further work on the development of new composite materials based on polymers filled with silicon dioxide nanoparticles.

*Keywords:* sol-gel method, silicon oxide, zeta potential, dispersion