



УДК 546.284-31

Влияние условий синтеза и термообработки на свойства гидратированного оксида кремния

Ильин А.Б., Лысова А.А., Сафронова Е.Ю., Кузнецова Е.В.,
Свитанько А.И., Сафронов Д.В., Новикова С.А., Караванова Ю.А.,
Козлов С.В., Баранчиков А.Е., Ярославцев А.Б.

*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

Поступила в редакцию 7.10.2011 г.

Аннотация

Изучено влияние условий синтеза (растворитель, скорость и порядок смешения реагентов, величина pH осаждения, ультразвуковая обработка) и термообработки на свойства, размер и морфологию частиц гидратированного оксида кремния. Показано, что на размер частиц гораздо большее влияние оказывает скорость смешения, а не величина pH осаждения. Термообработка приводит к увеличению удельной площади поверхности. Минимальный размер частиц (5-10 нм) и максимальная площадь удельной поверхности (до 800 м²/г) были получены для образцов оксида кремния, осажденного при pH=6.

Ключевые слова: оксид кремния, наночастицы, условия синтеза.

The influence of synthesis conditions (solvent, rate and order of reagents mixing, precipitation pH and ultrasonic treatment) and heat treatment on the properties, particles size and morphology of hydrated silica had been investigated. It was shown that the particles size is much more influenced by the rate of reagents mixing, rather than the precipitation pH. Heat treatment increases the specific surface area of SiO₂. The minimum particle size (5-10 nm) and maximum specific surface area (up to 800 m²/g) were obtained for silica precipitated at pH = 6.

Keywords: silica, nanoparticles, synthesis conditions.

Введение

В последние годы большое внимание уделяется получению и исследованию свойств наночастиц, которые могут обладать уникальными оптическими, электронными и химическими свойствами в отличие от микрочастиц. Диоксид кремния (SiO₂) является одним из наиболее важных материалов при создании различных устройств, таких как химических сенсоров, резисторов, тонкой пленки фотоэлектрических солнечных элементов, пьезоэлектрических и люминесцентных устройств, катализаторов и косметических материалов [1-4]. Кроме того, SiO₂·nH₂O также используют в качестве допирующего агента для создания композитных материалов на основе неорганических и полимерных электролитов [5-7]. Особенности применения оксида кремния требуют технологии получения материала

с заданными параметрами, такими как размер частиц, удельная площадь поверхности, сорбционная активность.

Гидратированный оксид кремния относится к так называемым глобулярным гидратам [8]. Ядро наноразмерных частиц материалов такого рода, как правило, образовано оксидами или гидратированными оксидами соответствующих элементов. Их поверхность содержит большое число гидроксильных групп, компенсирующих координационную ненасыщенность расположенных на поверхности атомов. Ранее на примере гидратированного оксида циркония нами было показано, что размер частиц, их морфология и свойства поверхности существенно меняются в зависимости от условий синтеза (величины рН осаждения, степени отмывки образцов) и условий термообработки [9,10]. В связи с этим представляет интерес исследовать влияние условий синтеза и обработки на свойства получаемого оксида кремния.

Таким образом, целью данной публикации является изучение влияния условий синтеза и термообработки на размер и морфологию частиц гидратированного оксида кремния.

Эксперимент

Для выявления влияния условий получения оксида на его свойства в процессе синтеза варьировали следующие параметры: природу растворителя, величину рН осаждения оксида, время синтеза, степень отмывки образцов, условия их сушки, а также условия последующей термообработки. Для синтеза образцов использовали тетраэтоксисилан (ТЕОС) ($\geq 98\%$, Fluka), аммиак («ч.д.а.»), соляную кислоту («о.с.ч.»). В качестве растворителей использовали этиловый, изопропиловый, бутиловый спирты и ацетон. Оксид кремния получали осаждением из раствора ТЕОС раствором аммиака в смеси воды и растворителя при различном значении рН (от 3 до 9). Для этого к раствору ТЕОСа, доведенному до рН=2 за счет добавления соляной кислоты, постепенно прибавляли раствор аммиака с рН=10 до создания необходимой величины рН. Ультразвуковую (УЗ) обработку проводили с помощью УЗ-ванны Bandelin Sonorex RK-100.

Анализ микроструктуры образцов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JEM-101 фирмы Jeol при ускоряющем напряжении 100 кВ. Термический анализ проводили с использованием термовесов Netzsch-TG 209 F1 в платиновых тиглях. Скорость нагрева составляла 5°/мин. Состав выделяющихся газов идентифицировали с помощью масс-спектрометра Netzsch Aeolos QMS 403 C. Площадь поверхности измеряли с помощью прибора Сорбтометр-М методом БЭТ. Образцы предварительно дегазировали при температуре 200°С в течение 30 минут.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе изучали влияние растворителя на размер и морфологию получаемых частиц, при этом величина рН осаждения составляла 6. По данным электронной микроскопии полученные частицы оксида кремния представляют собой практически сферические монодисперсные глобулы, размер которых существенно зависит от параметров синтеза. Размер частиц уменьшается с увеличением молекулярного веса растворителя (рис. 1, табл. 1). Это связано со стерическими

особенностями молекул растворителя, которые, видимо, определяют размер получаемых частиц. При этом с ростом молекулярной массы растворителя площадь поверхности образцов также увеличивается. При этом образцы, полученные с использованием в качестве растворителя бутанол, хуже отделяются от маточного раствора. В связи с этим дальнейшие синтезы проводили в изопропаноле.

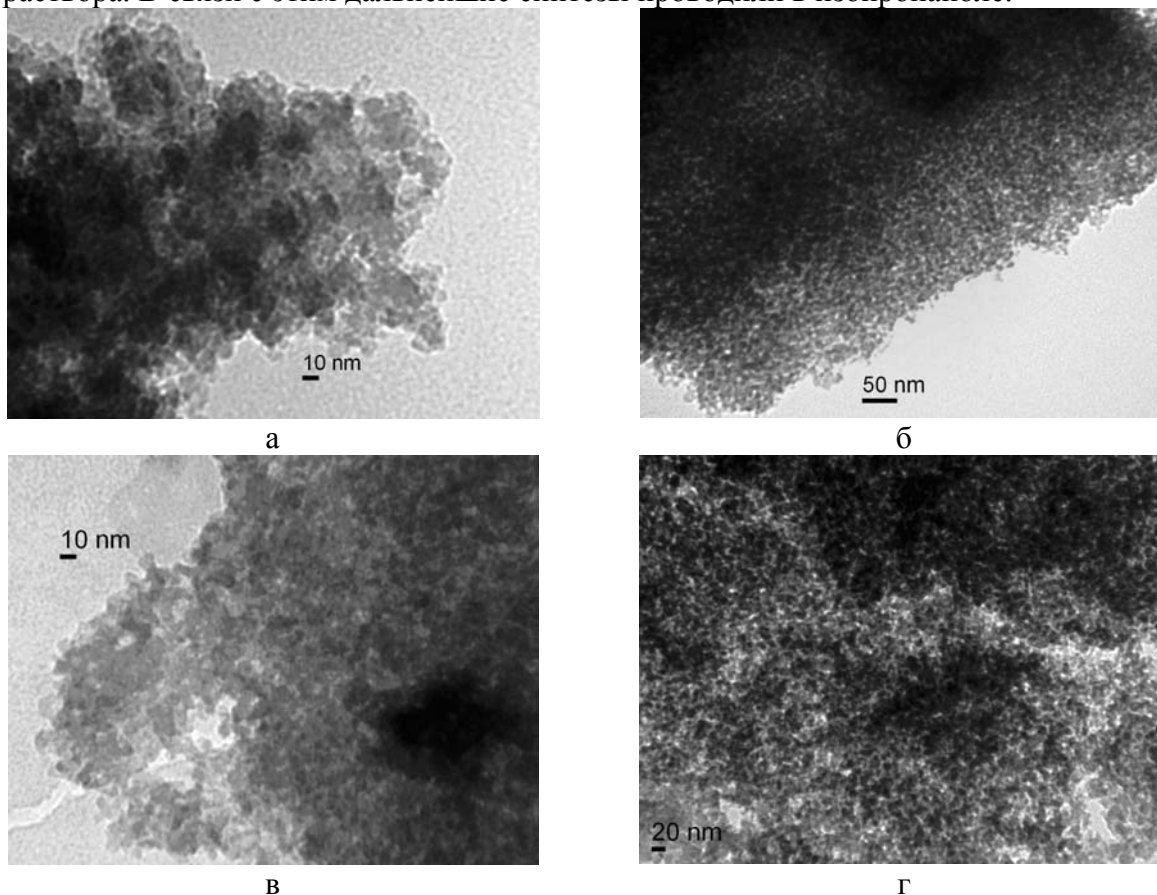


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов гидратированного оксида кремния, синтезированных в этаноле (а), изопропаноле (б), ацетоне (в) и бутаноле (г).

Таблица 1. Размер и удельная площадь поверхности частиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных при $\text{pH}=6$ с использованием различных растворителей.

Растворитель	Размер частиц, нм	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$
Этанол	10-15	440
Ацетон	8-10	470
Изопропанол	5-10	590
Бутанол	5-7	850

Было исследовано влияние УЗ обработки в процессе синтеза на площадь поверхности оксида кремния. Синтез образцов проводили при $\text{pH}=6$ при равномерном перемешивании реакционной смеси, в качестве растворителя использовали изопропиловый спирт. Предполагалось, что УЗ обработка приведет к образованию очень мелких частиц и будет препятствовать протеканию процессов агрегации. Однако как показали эксперименты после УЗ обработки площадь поверхности образцов, напротив, уменьшается, что говорит об ее отрицательном влиянии на морфологию образующихся оксидов (табл. 2). Возможно, это является

эффектом нарушения гидратной оболочки наночастиц, которая предотвращает их срастание.

Таблица 2. Удельная площадь поверхности частиц оксида кремния, полученного без и с использованием УЗ обработки

Условия обработки УЗ	Удельная площадь поверхности, м ² /г
без УЗ	590
УЗ обработка в процессе смешения реагентов	490
синтез с УЗ обработкой и последующей выдержкой образца в течение 1 часа в УЗ-ванне	245

Поскольку в работах [9,10] было показано, что величина рН осаждения в значительной степени влияет на размер и морфологию частиц, то были получены образцы оксида кремния в широком диапазоне величин рН осаждения (от 3 до 10). Показано, что при осаждении в кислой среде (рН=3) образующийся осадок растворим в воде. При более высоких значениях рН (рН=6-9) на размер частиц большое влияние оказывает скорость и порядок смешения реагентов. Были синтезированы образцы двух типов: с более высокой скоростью смешения реагентов и, полученные при равномерном и медленном прибавлении реагентов. В таблице 3 приведены значения среднего размера частиц исследуемых образцов, полученные из данных ПЭМ. Можно отметить, при медленном и равномерном смешении реагентов величина рН осаждения слабо влияет на размер получаемых частиц, и позволяет получить очень мелкие частицы диаметром – 5-15 нм. Однако при быстром смешении реагентов образующиеся частицы имеют больший размер, и на его величину оказывает влияние среда, при которой происходит осаждение оксида. Так, минимального размера частиц в этом случае удалось добиться при приливании раствора ТЕОСа к аммиаку при рН осаждения 7 (табл. 3). Данные удельной площади поверхности образцов хорошо коррелируют с данными ПЭМ. Наибольшее значение удельной площади поверхности наблюдается для образцов с равномерным смешением реагентов. Больше влияние на площадь поверхности оказывает скорость прибавления реагентов, а не величина рН осаждения.

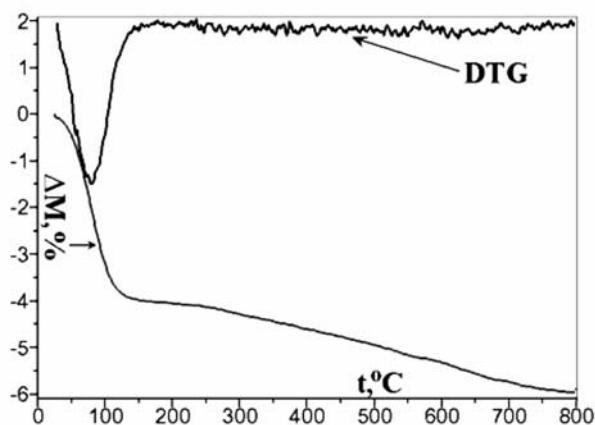
Таблица 3. Средний размер частиц оксида кремния, полученный из данных ПЭМ, и величина их удельной площади поверхности

Скорость смешения реагентов	Величина рН осаждения	Средний размер частиц, нм	S _{уд.} , м ² /г
Быстрое смешение	6	400-700	10
	7*	5-20*	250
	9	10-40	485
Равномерное смешение	6	5-10	590
	7*	5-15	470
	9	5-10	540

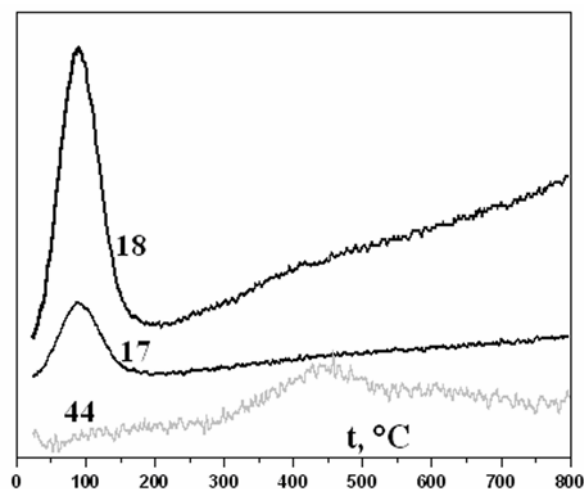
* обратное приливание (приливание раствора ТЕОСа к раствору аммиака).

Оксид кремния, полученный при различных условиях, был исследован с помощью термогравиметрии с масс-спектроскопией выделяющихся газов. По данным термогравиметрии термолитз полученных образцов протекает в две стадии

(рис. 2). На первом этапе – в интервале температур 30-120°C, доминирующим процессом является потеря сорбированной воды (массовые числа 17, 18), удерживающейся на поверхности за счёт водородных и координационных связей. Выше 250°C наряду с потерей влаги, связанной с протеканием процессов оляции и оксоляции, наблюдается выделение углекислого газа (массовое число 44) (рис. 2а). Это свидетельствует о выгорании остатков растворителя. Относительные количества выделяющихся газов зависят от величины рН осаждения (количества аммиака, вводимого в реакцию) и от степени отмывки образца (с увеличением числа циклов промывания дистиллированной водой количества выделяемых газов уменьшаются).



а



б

Рис. 2. Кривая потери массы и дифференциальная кривая потери массы (а) и зависимости интенсивности выделения газовых потоков от температуры (б) для образцов гидратированного оксида кремния. Цифры над кривыми указывают массовое число (M/z) для соответствующего иона

Было проведено исследование влияния термолиза образцов на их морфологию. В результате отжига оксида кремния при температурах выделения веществ, определенных методом термогравиметрии, вначале происходит постепенное увеличение площади поверхности, а затем ее уменьшение (табл. 4).

Вероятнее всего сначала происходит разрушение агломератов и сростков частиц оксида кремния при действии температуры и в процессе выделения сорбированных молекул воды и остатков растворителя. Это приводит к увеличению

площади поверхности оксида. Однако при более высокой температуре, когда процессы десорбции уже завершены, происходит частичное плавление частиц, приводящее к их срастанию. В результате этого площадь поверхности уменьшается.

Таблица 4. Удельная площадь поверхности частиц полученных образцов при различных температурах отжига

Температура отжига, °С	Удельная площадь поверхности, м ² /г
-	400
200	510
500	700
800	470

Заключение

В результате проведенных исследований изучено влияние условий синтеза и термообработки на свойства, размер и морфологию частиц гидратированного оксида кремния. Изучено влияние растворителя на свойства оксида, показано, что с увеличением молекулярной массы растворителя увеличивается площадь поверхности полученного оксида. Показано, что на размер частиц гораздо большее влияние оказывает скорость смешения, а не величина рН осаждения и более мелкие частицы образуются при медленном и равномерном смешении реагентов. Изучены процессы термолиза полученных образцов оксида кремния. Показано, что термообработка образцов приводит к увеличению удельной площади поверхности. Минимальный размер частиц (5-10 нм) и максимальная площадь удельной поверхности (до 800 м²/г) были получены для образцов оксида кремния, осажденного при рН=6.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.» (ГК 0847) и программы Президиума РАН № 7 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» (проект 7П41).

Список литературы

1. Xingwei Li, Gengchao Wang, Xiaoxuan Li. Surface modification of nano-SiO₂ particles using polyaniline // Surf. Coat. Tech. 2005. V. 197. P. 56–60.
2. Ok Y.-W., Seong T.-Y., Kim D. et al. Electrical and optical properties of point-contacted a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells with patterned SiO₂ at the interface // Sol. Energ. Mat. Sol. 2007. V. C91. P. 1366–1370.
3. Zhao H., Liang T., Liu B. Synthesis and properties of copper conductive adhesives modified by SiO₂ nanoparticles // Int. J. Adhes. Adhes. 2007. V. 27. P. 429–433.
4. Jesionowski T. Synthesis and characterization of spherical silica precipitated via emulsion route // J. of mater. Prec. Techn. 2008. V. 203. P. 121-128.
5. Пономарева В.Г., Бургина Е.Б., Тарнопольский В.А., Ярославцев А.Б. Протонная проводимость композитов состава H₃OFe(SO₄)₂ - SiO₂. // Журн. неорган. химии. 2003. Т.48. С. 1061-1066.

6. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния // Журн. неорган. химии 2008. Т. 53. № 10. С. 1637-1642.

7. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства материалов на основе мембраны МФ-4СК и оксида кремния, полученных методом полива // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55 № 10. С. 1587-1591.

8. Clarfild A. Inorganic ion exchange materials.// CRC Press. Boca Ration. FL. 1982. 290 p.

9. Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Вересов А.Г., Капустин Г.И., Ярославцев А.Б. Влияние величины рН осаждения и термообработки на свойства гидратированного оксида циркония // Ж. неорган. химии 2008. Т. 53. № 3. С. 397-403.

10. Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Бруева Т.Р., Синельников А.А., Дроздова Н.А., Иевлев В.М., Ярославцев А.Б. Эволюция морфологии и микроструктуры в ходе термообработки гидратированного оксида циркония, полученного из хлоридных растворов // Ж. неорган. химии 2008. Т. 53. № 6. С. 912-918.

Ильин Андрей Борисович – ст. лаборант-исследователь, Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, тел. (+7495)952-24-87

Лысова Анна Александровна – ст. лаборант с ВПО, Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Сафронова Екатерина Юрьевна – к.х.н., н.с., Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Кузнецова Екатерина Вательевна - ст. лаборант-исследователь, Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Свитанько Андрей Игоревич - ст. лаборант-исследователь, Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Сафронов Дмитрий Вадимович - ст. лаборант с ВПО, Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Новикова Светлана Александровна – к.х.н., н.с., Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Караванова Юлия Алексеевна - к.х.н., н.с., Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Козлов Сергей Владимирович - ст. лаборант-исследователь, Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Pyin Andrey B.– superior laboratory assistant, N.S. Kurnakov institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow, e-mail: Novsel25@yandex.ru

Lysova Anna A. - laboratory assistant with higher education, N.S. Kurnakov institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow

Safronova Ekaterina Yu. – Ph.D., research worker, N.S. Kurnakov institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow

Kyznetsova Ekaterina V.- superior laboratory assistant, N.S. Kurnakov institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow

Svitanko Andrey I. - superior laboratory assistant, N.S. Kurnakov institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow

Safronov Dmitry V. - laboratory assistant with higher education, N.S. Kurnakov institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow

Novikova Svetlana A. – Ph.D., research worker, N.S. Kurnakov institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow

Karavanova Yulia A. - Ph.D., research worker, N.S. Kurnakov institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow

Kozlov Sergey V. - superior laboratory assistant, N.S. Kurnakov institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow

Баранчиков Александр Евгеньевич – ст. н. с., Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Ярославцев Андрей Борисович – чл.-корр РАН, д.х.н., зав. сектором, Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Baranchikov Aleksandr E. – senior research worker, N.S. Kurnakov institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow

Yaroslavtsev Andrey B. – Corresponding Member of RAS, Doctor of Science, sector manager, N.S. Kurnakov institute of General and inorganic chemistry RAS, Moscow