



УДК 548.313.2+544.022.21+544.2

Изучение структуры фосфорилсодержащих ксерогелей методом просвечивающей электронной микроскопии

Дударко О.А., Зуб Ю.Л.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, Украина

Поступила в редакцию 8.07.2014 г.

С использованием ПЭМ изучена структура ксерогелей с фосфорилсодержащими группами состава $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, синтезированных при различном соотношении реагирующих алкоксисиланов. Установлено, что рассмотренные функционализированные ксерогели имеют, во-первых, корпускулярную структуру. Во-вторых, большинство первичных частиц, образующих пространственный скелет этих ксерогелей, имеют форму, близкую к сферической. Размер глобул зависит от соотношения реагирующих компонентов и находится в интервале 10-35 нм. Комплексообразующие группы расположены на поверхности глобул, так как в случае кислотной обработки образцов размер глобул практически не меняется.

Ключевые слова: фосфорилсодержащие ксерогели, ПЭМ, глобулярная структура

Studying the structure of phosphoryl xerogels by transmission electron microscopy

Dudarko O.A, Zub Yu.L.

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

The aim of current research is to determine the structure of functionalized polysiloxane xerogels using TEM. The xerogels with phosphoryl groups were selected as objects. It was revealed that the considered functionalised xerogels possess corpuscular structure. It signifies that they consist of primary particles (globules) forming a spatial skeleton of xerogels. The shape of most primary particles is close to spherical. These globules are united into aggregates, which, according to the AFM, form loose agglomerates.

The difference in size between the globules of samples 1 and 1H (before and after acidic treatment) is insignificant. Consequently, the occurrence of porosity in the case of the acid treatment of the sample 1 is caused, primarily, by hydrolysis of the ethoxy phosphorus atom complexing groups located on the surface of the sample's globules.

The data obtained can be used in the further studies of sol-gel processes in the field of surface phenomena.

Keywords: phosphoryl-containing xerogels, TEM, globular structure

Введение

Глобулярное строение силикагеля – ксерогеля силикатной кислоты – было установлено еще во второй половине прошлого столетия, в первую очередь благодаря усилиям российских исследователей [1-4]. Это явилось весьма важным шагом, так как размер (диаметр) глобул и плотность их упаковки определяют основную характеристику таких сорбентов – пористость. Следовательно, изменяя условия протекания золь-гель процесса (рН среды, температурный режим, природу

катализатора, условия промывки и сушки и т.п.), можно влиять на размеры первичных частиц (глобул) и плотность их упаковки и, таким образом, осуществлять синтез сорбционных материалов с необходимыми параметрами пористой структуры [5-8].

Этот подход был перенесен и на полисилоксановые ксерогели, функционализированные комплексообразующими группами, которые интенсивно начали изучаться в последние 15-20 лет [9-11]. Для их синтеза также используется золь-гель метод, а в качестве исходных – в простейшем случае – применяются тетраалкоксисиланы, $\text{Si}(\text{OR})_4$ и трифункциональные силаны, $(\text{RO})_3\text{SiR}'$ (R – чаще всего метильная или этильная группы, а R' – функциональная группа). Было понятно, что структурно-адсорбционные характеристики таких гибридных органо-неорганических материалов будут определяться не только условиями синтеза, но и природой и геометрическими размерами функциональной группы R'. Это подтверждалось косвенными данными, полученными при исследовании таких ксерогелей с помощью адсорбционного метода. Однако прямые доказательства их глобулярного строения отсутствовали. Имеются ввиду данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), позволяющей изучать структуру различных объектов в нанометровом масштабе.

Поэтому цель этой работы – установить строение функционализированных полисилоксановых ксерогелей, используя метод ПЭМ. В качестве объектов были выбраны ксерогели с фосфорилсодержащими группами, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, важные в практическом плане. Например, они хорошо сорбируют некоторые актиноиды [12].

Эксперимент

Фосфорилсодержащие ксерогели были получены путем совместной гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС), как источника диоксида кремния, и диэтилфосфатоэтилтриэтоксисилана (ДФТС), как функционализирующего агента, при их мольном соотношении 3:1 (образец 1) и 6:1 (образец 2) [13]. С целью преобразования введенных комплексообразующих групп состава $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ в группы $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ полученные образцы обрабатывали конц. соляной кислотой (соответственно образцы 1Н и 2Н) [14]. Некоторые характеристики полученных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры пористой структуры ксерогелей

Образец	Соотношение ТЭОС/ДФТС (мол.)	$S_{\text{уд.}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{с.}}$ $\text{см}^3/\text{г}$	d нм
1	3:1	- ¹	-	-
1Н	3:1	730	0.44	2.4 ²
2	6:1	505	0.34	3.6
2Н	6:1	790	0.54	5.3

¹ образец оказался непористым; ² рассчитано по формуле Гурвича ($d = 4V_{\text{с.}}/S_{\text{уд.}}$).

Электронно-микроскопические фотографии синтезированных сорбентов были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL 1200 EX2. Для этого порошкоподобный материал диспергировался в этаноле (96%) путем ультразвуковой обработки. Каплю полученной суспензии наносили на тонкую углеродную пленку и, после высыхания, она изучалась в просвечивающем режиме.

Для некоторых образцов при получении микрофотографий была применена Фурье-фильтрация изображений (метод IFFT).

Обсуждение результатов

Из табл. 1 видно, что на параметры пористой структуры фосфорилсодержащих ксерогелей влияет, во-первых, соотношение реагирующих алкоксисиланов. При высоком содержании функционализирующего агента (ДФТС) образуется непористый образец (1), в то время как при его уменьшении (образец 2) удается получить сорбент с развитой пористой структурой. Во-вторых, структурно-адсорбционные характеристики ксерогелей этого класса существенно изменяются после обработки кипящей конц. соляной кислотой. Как известно, при такой обработке наблюдается гидролиз этоксигрупп у атома фосфора (а также остаточных этоксисилильных групп). Сопоставляя параметры пористой структуры образцов 2 и 2Н, можно сделать вывод, что комплексообразующие группы $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ находятся на поверхности первичных частиц ксерогеля 2, так как после кислотной обработки (образец 2Н) заметно возрастает его сорбционный объем и диаметр пор (табл. 1). Ясно, что это обусловлено «заменой» объемных за геометрическими размерами этильных групп у атома фосфора на атомы водорода. Это косвенно подтверждается и при сопоставлении параметров пористой структуры образцов 1 и 1Н (см. табл. 1) – обработка кислотой превращает непористый образец в пористый, но этот образец (1Н) является фактически микропористым – его изотерма низкотемпературной адсорбции азота типична для таких систем [14].

Теперь рассмотрим данные ПЭМ, на основании которых можно было бы сделать вывод о структуре этих ксерогелей. Предварительно отметим, что так как все синтезированные образцы аморфные, а плотность полисилоксанового каркаса небольшая, то первичные частицы (глобулы) в ксерогелях до и после их кислотной обработки идентифицируются плохо.

Как видно из рис. 1, ксерогель 2Н действительно состоит из частиц размером 10-15 нм, а их форма напоминает сферическую. Однако эти первичные частицы существенно срослись друг с другом. В центре рис. 1б можно зафиксировать глобулу диаметром ~10 нм, которая с нижней стороны не имеет границы – она срослась с другими глобулами. То есть, между первичными частицами не наблюдается четких границ, как и между их агрегатами. Размер этих агрегатов в случае образца 2Н составляет 50-100 нм (рис. 1а). Они объединяются в конгломераты различных размеров. Следует отметить, что на рис. 1б наблюдаются и микропоры – в виде просветов размером в несколько ангстрем.

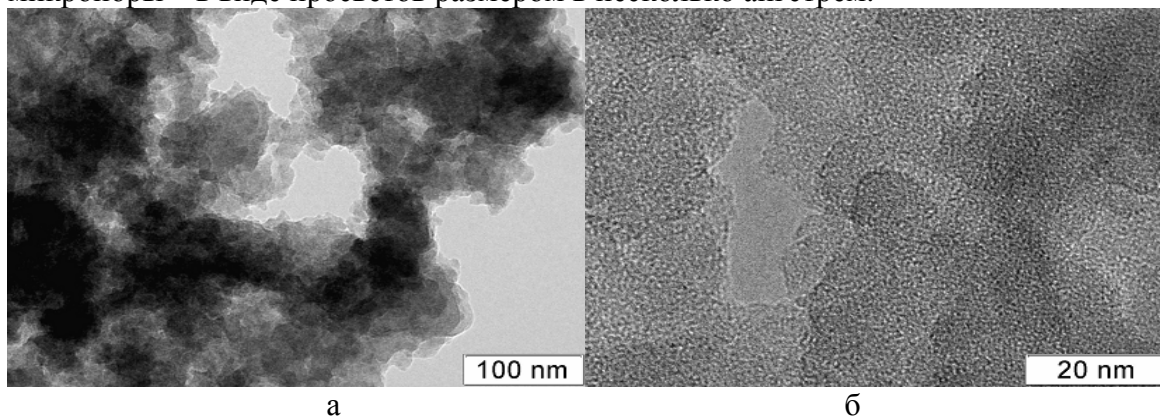


Рис. 1. Микрофотографии образца 2Н.

Аналогичная картина наблюдается и в случае образцов 1 и 1Н. Однако между этими образцами есть и различие. Так, в случае непористого образца 1 (рис. 2) размеры первичных частиц лежат в широком интервале – 10-35 нм. Большинство из них образует агрегаты размером 50-85 нм, которые плохо разграничены. Как сами частицы, так и их агрегаты очень плотно упакованы. Особенно четко это видно из рис. 2в,г. Для пористого образца 1Н размер первичных частиц составляет 15-20 нм (рис. 3б,в). В центре рис. 3г наблюдается первичная частица диаметром примерно 20 нм, которая в двух местах тесно срослась с другими частицами этого ксерогеля. Размер агрегатов для этого образца несколько выходит за границы, найденные с помощью АСМ (30-65 нм), но не существенно – размер этих агрегатов составляет примерно 80 нм (рис. 3а,б).

Следует отметить, что на микрофотографиях всех образцов не удастся идентифицировать систему пор, которая – согласно классическим представлениям – должна формироваться первичными частицами (глобулами).

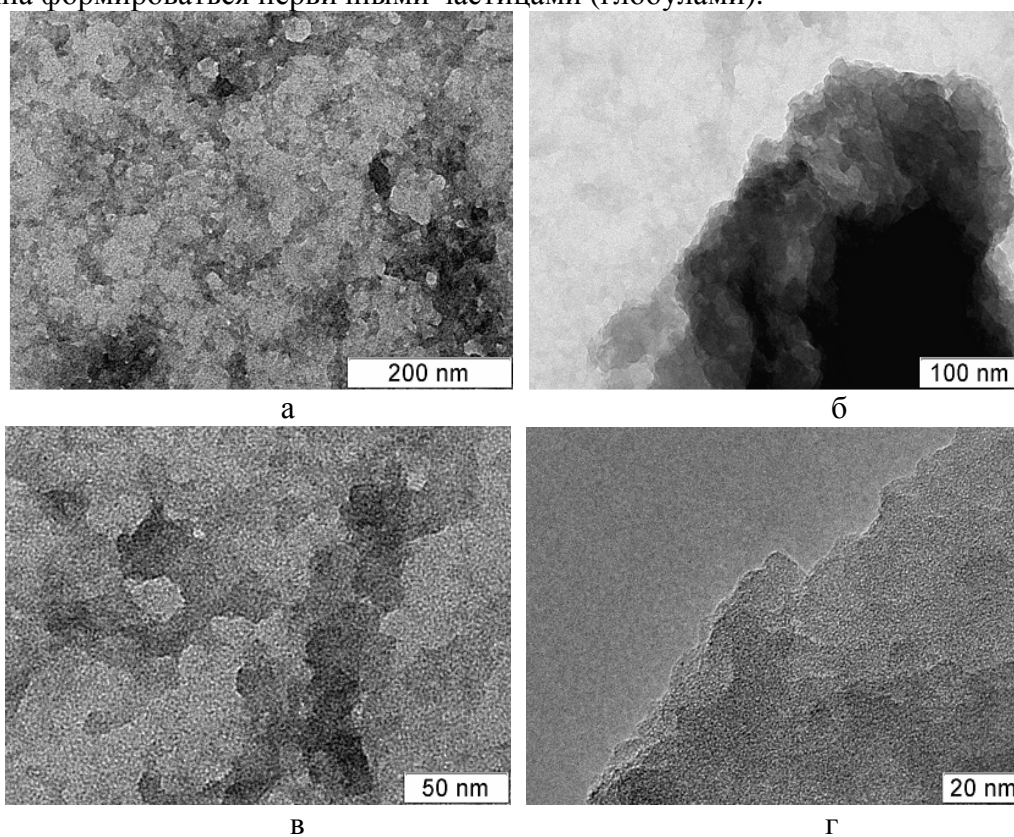


Рис. 2. Микрофотографии образца 1.

На рис. 4 приведены микрофотографии образцов 1Н и 2Н, полученные с т.н. фильтрацией изображений. В обоих случаях видно существование сдвоенных слоев очень мелких частичек (расстояние между слоями примерно ~1нм). А сами слои концентрически закручены в наносферы диаметром примерно 5 нм.

Заключение

Использование ПЭМ позволило установить, что рассмотренные функционализированные ксерогели имеют корпускулярную структуру. Иначе говоря, они состоят из первичных частиц (глобул), образующих пространственный скелет ксерогелей. Большинство этих первичных частиц имеют форму, близкую к

сферической. Эти глобулы объединены в агрегаты, которые согласно АСМ образуют рыхлые агломераты.

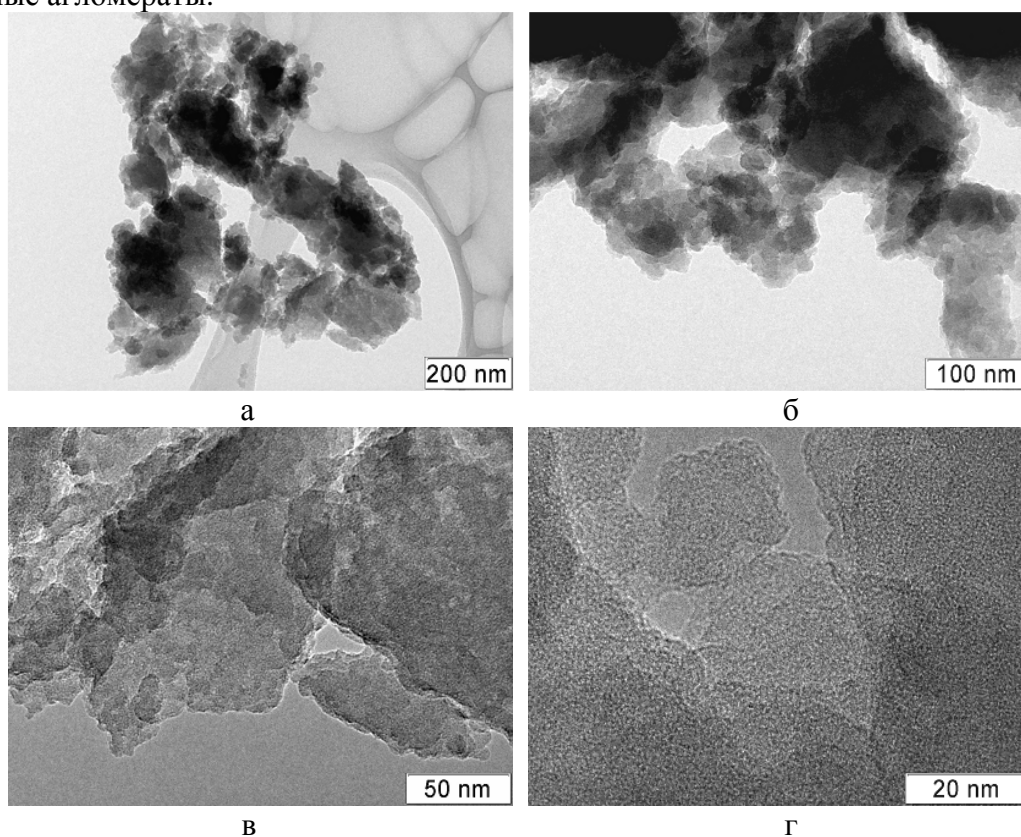


Рис. 3. Микрофотографии образца 1H.

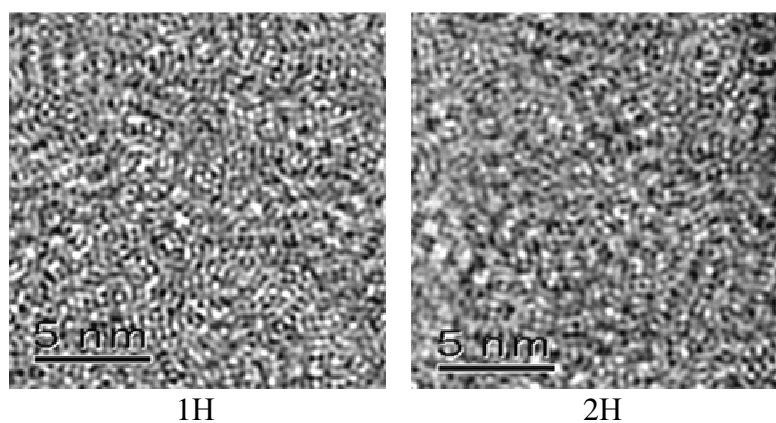


Рис. 4. Микрофотографии ксерогелей, полученные с применением методики IFFT.

Различие в размерах между глобулами образцов 1 и 1H незначительное. Следовательно, появление пористости в случае кислотной обработки образца 1 обусловлено, в первую очередь, гидролизом этоксигрупп у атома фосфора комплексообразующих групп, расположенных на поверхности глобул этого образца.

Список литературы

- | | |
|---|--|
| 1. Киселев А.В. О структуре некоторых ксерогелей, поры и частицы // Докл. АН СССР. 1954. Т. 98. №2. С. 431-434. | 2. Киселев А.В., Леонтьев Е.А., Лукьянович В.М., Никитин Ю.С. Адсорбционные и электронномикро- |
|---|--|

скопические исследования структуры алюмосиликатных катализаторов // Ж. физич. химии. 1956. Т. 30. №10. С. 2149-2159.

3. Карнаухов А.П. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения. I. Характеристика модели // Кинет. и катализ. 1971. Т. 12. №5. С. 1235-1242.

4. Карнаухов А.П. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения. II. Использование модели // Кинет. и катализ. 1971. Т. 12. №5. С. 1243-1249.

5. Ермоленко И.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры окисных сорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1971. 280 с.

6. Комаров В.С., Дубицкая И.Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1976. 336 с.

7. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 280 с.

8. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982. 211 с.

9. Zub Yu. L. and Chuiko A.A. Synthesis, structure and adsorption properties of functionalized polysiloxane materials //

Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamental and Applications (ARW NATO) / Eds. J.M. Loureiro, M. Kartel. Springer-Verlag: Dordrecht, 2006. pp. 3-21.

10. Zub Yu.L. Design of functionalized polysiloxane adsorbents and their environmental applications // Sol-Gel Methods for Materials Processing (ARW NATO) / Eds. Innocenzi P., Zub Yu.L., Kessler V.G. Dordrecht: Springer, 2008. pp. 1-29.

11. Zub Yu. Synthesis of Functionalized Mesoporous Silicas, Structure of Their Surface Layer and Sorption Properties // Nanomaterials and Supramolecular Structures / Eds. A.P. Shpak and P.P. Gorbyk. Springer, 2009. pp. 179-196.

12. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А. и др. Сорбция ионов актиноидов мезопористыми фосфорсодержащими кремнеземами // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 3. С. 223-226.

13. Дударко О.А., Мельник И.В., Зуб Ю.Л. и др. Синтез полисилоксановых ксерогелей с использованием системы тетраэтоксисилан-диэтилфосфатэтилтри-этоксисилан // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 6. С. 753-758.

14. Dabrowski A., Barchak M., Dudarko O. A., Zub Yu. L. Preparation and characterisation of polysiloxane xerogels having covalently attached phosphonic acids groups // Pol. Chem. J. 2007. Т. 81. pp. 475-483.

References

1. Kiselev A.V. O strukture nekotorykh kserogeley, pory i chastitsy // Dokl. AN SSSR. 1954. V. 98. No 2. pp. 431-434.

2. Kiselev A.V., Leont'ev E.A., Luk'yanovich V.M., Nikitin Yu.S. Adsorbtsionnye i elektronmikroskopicheskie issledovaniya struktury alyumosilikatnykh katalizatorov // Zh. fizich. khimii. 1956, V. 30, No 10, pp. 2149-2159.

3. Karnaukhov A.P. Globulyarnaya model' poristyykh tel korpuskulyarnogo stroeniya. I. Kharakteristika modeli // Kinet. i kataliz, 1971, Vol. 12, No 5, pp. 1235-1242.

4. Karnaukhov A.P. Globulyarnaya model' poristyykh tel korpuskulyarnogo stroeniya. II. Ispol'zovanie modeli // Kinet. i kataliz, 1971, V. 12, No 5, pp. 1243-1249.

5. Ermolenko I.F., Efros M.D. Regulirovanie poristoi struktury okisnykh sorbentov i katalizatorov. Minsk: Nauka i tekhnika, 1971, 280 p.

6. Komarov V.S., Dubitskaya I.B. Fiziko-khimicheskie osnovy regulirovaniya poristoi struktury adsorbentov i katalizatorov, Minsk: Nauka i tekhnika, 1976, 336 p.

7. Dzis'ko V.A., Karnaukhov A.P., Tarasova D.V. Fiziko-khimicheskie osnovy sinteza okisnykh katalizatorov. Novosibirsk: Nauka, 1978. 280 p.

8. Neimark I.E. Sinteticheskie mineral'nye adsorbenty i nositeli katalizatorov. Kiev: Naukova dumka, 1982, 211 p.

9. Zub Yu. L. and Chuiko A.A. Synthesis, structure and adsorption properties of functionalized polysiloxane materials // Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamental and Applications (ARW NATO) / Eds. J.M. Loureiro, M. Kartel. Springer-Verlag: Dordrecht, 2006, pp. 3-21.

10. Zub Yu.L. Design of functionalized polysiloxane adsorbents and their environmental applications // Sol-Gel Methods

for Materials Processing (ARW NATO) / Eds. Innocenzi P., Zub Yu.L., Kessler V.G. Dordrecht: Springer, 2008, pp. 1-29.

11. Zub Yu. Synthesis of Functionalized Mesoporous Silicas, Structure of Their Surface Layer and Sorption Properties // Nanomaterials and Supramolecular Structures / Eds. A.P. Shpak and P.P. Gorbyk. Springer, 2009, pp. 179-196.

12. Milyutin V.V., Gelis V.M., Nekrasova N.A. et al. Sorbtsiya ionov aktinoidov mezoporstymi fosforsoderzhashchimi

kremnezemami, Radiokhimiya, 2014, V. 56, No 3, pp. 223-226.

13. Dudarko O., Mel'nik I., Zub Yu., et al. Synthesis of Polysiloxane Xerogels Using Tetraethoxysilane/- (Diethylphosphatoethyl)triethoxysilane System, Colloid J., 2005, V. 67, No 6, pp. 683-687..

14. Dabrowski A., Barchak M., Dudarko O.A., Zub Yu.L. Preparation and characterisation of polysiloxane xerogels having covalently attached phosphonic acids groups, Pol. Chem. J., 2007, V. 81, pp. 475-483.

Дударко Оксана Анатольевна – к.х.н., научный сотрудник Института химии поверхности им А.А.Чуйко НАН Украины, Киев, Украина, +380444229630

Зуб Юрий Леонидович - д.х.н., профессор, заведующий отделом химии поверхности гибридных материалов Института химии поверхности им А.А.Чуйко НАН Украины, Киев, Украина, +380444229609

Dudarko Oksana A. - PhD, researcher of Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Zub Yuriy L. - Prof., Head of Department of the surface chemistry of hybrid materials of Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, yuriy.zub@isc.gov.ua