Глава 2. Методи синтезу матеріалів

ЗМІСТ

Методи синтезу матеріалів із розчинів.

Реакції осадження і співосадження.
Золь-гель процеси.
Гідротермічна і термічна обробка та сушка елементоксидних систем.
Аерогелі та ксерогелі.
Вплив pH, концентрації реагентів, тривалості процесу геле- та золеутворення на властивості матеріалів.
Синтез змішаних елемент оксидних матеріалів.
Методи досягнення молекулярної однорідності матеріалів.
Особливості синтезу матеріалів із шаровою структурою, використання зародків кристалів.
Використання елементорганічних прекурсорів, алкогелі.
Використання комплексоутворення з органічними лігандами для регулювання властивостей матеріалів.
Структуровані мезопористі матеріали.
Методи регулювання розмірів та форми пор.
Матеріали з потрібною морфологією.
Регулювання форми та розмірів частинок матеріалів.
Плівки і мембрани. Захисні покриття.
Гібридні неорганічні та неорганічно - органічні матеріали.
Імпринтинг.
Функціоналізація поверхні.
Типові реакції прищеплення органічних молекул до поверхні оксидів (гідроксидів).
Приклади синтезу наноматеріалів.

Інші методи синтезу.

Методи синтезу в газовій фазі. Аеросили.
Синтез і формування матеріалу на підкладці при взаємодії з реагентами в газовій фазі.
Термічні реакції твердих речовин на підкладці.
Лазерні технології.
Твердофазні реакції.

Методи синтезу матеріалів із розчинів.

Реакції осадження і співосадження.

Метод осадження найбільш відомий. Він широко використовується для синтезу як одноелементних, так і багатоелементних оксидних матеріалів. Застосовуються різні способи утворення твердої фази в гомогенних розчинах. Найчастіше застосовуються хімічні методи: додавання лугу, кислоти або комплексоутворювачів. Використовують також зміну температури (охолодження) або заміну розчинника. На властивості матеріалу впливають перш за все два процеси, що супроводжують утворення твердої фази: 1) нуклеація, утворення найдрібніших частинок твердої фази, які є стійкими в умовах осадження і 2) зростання зародків або їх злипання (зв'язування) з утворенням конгломератів. Від того, швидкість якого з цих процесів переважає, залежить морфологія, текстура матеріалу. Наприклад, якщо осадок утворюється в умовах великого перенасичення розчину, швидкість нуклеації, тобто зростання кількості зародків твердої фази дуже велика і набагато перевищує швидкість зростання частинок. Це призводить до утворення метастабільної погано структурованої (аморфної) фази, що складається з великої кількості дрібних частинок. Отже задача синтезу гомогенного матеріалу з однорідними за розміром і будовою частинками зводиться до досягнення достатньо високої перенасиченості розчину. Це – часто важке завдання через метастабільність таких розчинів та обмежень, пов'язаних з масо – і теплоперенесенням.

Хімічні і фізичні властивості осаду, що зберігається у контакті з маточним розчином, часто поступово змінюються внаслідок вторинних процесів, що мають місце в суспензіях. Один із цих процесів, оствальдівське визрівання (Ostwald ripening), призводить до збільшення розміру частинок. Такий процес пов'язаний із зменшенням питомої поверхні твердої фази і через це є термодинамічно вигідним. Отже дрібніші частинки поступово розчиняються, а більші частинки зростають. Другий процес – це агломерація, злипання частинок.

В промисловості виробляють великі кількості оксиду алюмінію, який використовується як каталізатор або як носій для каталізаторів. Тому детальніше розглянемо вплив різних факторів на властивості (пористість, питому поверхню тощо) цього матеріалу. При осадженні гідроксиду алюмінію амоніаком або гідроксидом натрію з розчинів нітрату алюмінію поруч з аморфними частинками утворюються кристалічні псевдобоеміт і баєріт. Взаємоперетворення між ними значною мірою визначають пористі властивості матеріалу. Важлива деталь, яка підкреслює тонкощі процесів формування структури твердої фази, полягає в тому, що промивання і сушіння гідроксиду мало впливає на його текстуру, якщо осадження проводилося амоніаком з розчину нітрату алюмінію. Заміна амоніаку на гідроксид натрію призводить до зростання розміру пор. Різні органічні добавки можуть впливати на властивості одержаного матеріалу. Наприклад, додавання спирту перед осадженням гідроксиду впливає на розмір пор. Добавка спирту знижує розчинність осаду, що зменшує вплив оствальдівського визрівання. За цих умов переважаючим процесом є агломерація частинок. Промивка спиртом свіжого осаду приводить до зростання питомої поверхні і мезопористості, що є наслідком зниження поверхневого натягу і відповідно зменшенню руйнування пор при сушінні і прожарюванні.

Синтез багатокомпонентних оксидних систем є значно складнішою задачею. Просте „співосадження" гідроксидів, гідроксокарбонатів, оксалатів або інших важкорозчинних сполук двох або більшої кількості металів з органічними лігандами рідко дозволяє одержати гомогенні змішані оксиди шляхом твердофазних реакцій при високих температурах.

Значно ефективнішим є прийом, коли сполука певного складу, що містить два або більше елементів у потрібному співвідношенні, використовується як прекурсор. Такий прекурсор

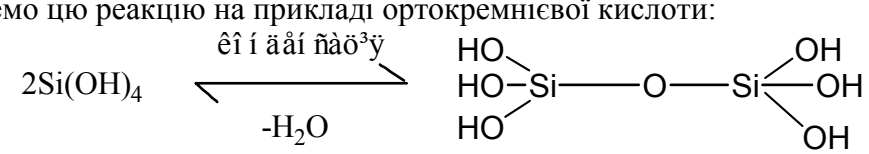
повинен легко термічно розкладатися. Прикладом може бути осадження з нітратних розчинів заліза та бісмуту гетерополімолібдатів [$MMo_6O_{24}H_6$] де M = Fe, Bi. Ці сполуки при наступному прожарюванні утворюють гомогенний оксидний багатокомпонентний матеріал. Обмеженість використання сполук цього типу зумовлена відсутністю важкорозчинних сполук з широким варіюванням складу. Перспективними як прекурсори виявилися змішані гідратовані гідроксокарбонати, що мають шарову структуру. Наприклад, сполуки типу $(Cu,Zn)_6(Al,Cr,Ga,,Sc)_2CO_3(OH)_{16}$, що мають ламелярну (шарову) кристалічну структуру типу гідротальциту, використані для синтезу потрійних оксидних систем Cu/Zn/(Al,Cr,Ga,Sc). Синтез цих прекурсорів потребує ретельного контролю pH і швидкості осадження. Морфологія прекурсору впливає на дисперсність цільового матеріалу. Оскільки в прекурсорі всі елементи гомогенно розподілені в гідротальцитній фазі, термічний розклад веде до утворення оксидної фази шпінельного типу. Такі матеріали виявилися активними каталізаторами. Межі, в яких можна варіювати склад таких матеріалів, залежать від стехіометрії і будови фази прекурсору. Наприклад, співвідношення Cu/Zn в бінарному ауріхальциті може змінюватися у широких межах, від 0,02 до 0,30. В потрійному гідротальциті співвідношення Cu/Zn/M(III) може бути змінене в дуже вузьких межах навколо співвідношення 30/45/25.

Великі можливості поліядерних координаційних сполук різного типу як прекурсорів для синтезу гомогенних змішаних оксидних матеріалів спонукали широкі дослідження їх методів синтезу. Наприклад, як прекурсори вивчалися: різнометальні оксалати типу $\{NBu_4[MCr(ox)_3]\}_x$, де NBu^+ - катіон тетрабутиламонію, ox^{2-} - оксалат аніон, M(II) = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn); ряди різнометальних μ - окси – триядерних карбоксилат них комплексів металів типу $[M(III)_2M(II)O(ac)_6L_3] \cdot nL$, де M(III) = Fe, Co, Cr; M(II) = Fe, Co, Ni, Zn, Mn, Mg; L = py, H_2O. Молекулярна структура цих сполук містить три атоми метали з'єднані центральним атомом кисню $M(III)_2M(II)O$. Термічне розкладання цих сполук приводить до утворення змішаних оксидів з структурою шпінелі. Методологія виготовлення змішаних оксидних матеріалів з використанням поліядерних координаційних сполук як прекурсорів має переваги, оскільки атоми металів в них міцно зв'язані і це зумовлює утворення гомогенних оксидних фаз при подальшому термічному розкладанні комплексів.

Золь – гель процес

Золь – гель процес відомий вже близько 150 років. У протилежність до методу осадження (співосадження) золь – гель метод полягає у неперервному перетворенні розчину прекурсорів у тверді продукти - гідрогель, алкогель. Назва продукту пов'язана із складом (типом) використаного розчинника. Заміна розчинника повітрям перетворює гідрогель (алкогель) у гель - готовий пористий матеріал. Хімічні реакції гідролізу і конденсації, які лежать в основі золь – гель процесу, ті ж самі, що й перебігають в процесах осадження і співосадження. Особливість золь – гель процесу полягає в створенні умов коли згадані хімічні реакції ідуть з порівняно малими швидкостями, які контролюються умовами: pH, температура, склад прекурсору і розчинника. Нижче розглянуті лише золь – гель процеси, в яких твердий матеріал є неорганічним полімером, тривимірна сітка якого складається з тетраедрів MO_4 та (або) октаедрів MO_6, що мають спільні атоми кисню. Тетраедри MO_4, наприклад, можуть мати спільну вершину або спільне ребро.

Гідроксокомплекси елементів в залежності від їх кислотно-основних властивостей вступають в кислому або лужному середовищі в реакцію конденсації. Для визначеності розглядатимемо цю реакцію на прикладі ортокремнієвої кислоти:



Утворені димери далі вступають в реакцію конденсації утворюючи олігомери, що через їх погану розчинність згодом призводить до утворення колоїдних розчинів. Розміри колоїдних частинок знаходяться в діапазоні 1 – 1000 нм. Колоїдні частинки можуть з'єднуватися як за рахунок утворення ковалентних зв'язків між ними (реакції конденсації), так і за рахунок міжмолекулярної взаємодії, утворюючи тривимірну сітку (кістяк). З часом колоїдні частинки, що залишаються в розчині прикріплюються до кістяка, змінюючи його просторову структуру та інші властивості. Цей етап утворення гелю зветься „старіння". Останній етап – сушіння також може дуже вплинути на структуру одержаного продукту. Під час сушіння гелю продовжуються реакції конденсації між частинками гелю. Ось чому температура і швидкість нагрівання - ті чинники, які можуть змінити співвідношення між швидкістю процесів випаровування розчинника і реакцій конденсації і через це вплинути на структуру утвореного матеріалу. Загальну схему золь – гель технології на прикладі синтезу аерогелю наведено на рис.1.

Кремнеземні гелі часто синтезують використовуючи як прекурсори мономерні тетралкоксисилани. Каталізаторами реакцій гідролізу можуть бути кислота або луг. Реакції гідролізу і конденсації можна записати так:

$$\equiv Si - OR + H_2O \xleftrightarrow{\tilde{a}^3\ddot{a}\eth\ddot{i}\ddot{e}^3\ddot{c}} \equiv SiOH + ROH \qquad (1)$$

$$\equiv Si - OR + HO - Si \equiv \xleftrightarrow{\hat{e}\hat{i}\hat{i}\ddot{a}\hat{a}\hat{i}\tilde{n}\grave{a}\ddot{o}^3\ \ddot{y}} \equiv Si - O - Si \equiv + ROH \qquad (2)$$

$$\equiv Si - OH + HO - Si \equiv \xleftrightarrow{\hat{e}\hat{i}\hat{i}\ddot{a}\hat{a}\hat{i}\tilde{n}\grave{a}\ddot{o}^3\ \ddot{y}} \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O \qquad (3)$$

Оскільки алкоксисилани не змішуються з водою, реакції (1-3) як правило проводять у водно-спиртових сумішах. Проте ці реакції можна проводити і в воді. Тоді реакція гідролізу починається в двофазній системі, та завдяки утворенню спирту розчин поступово гомогенізується. В залежності від бажаного складу продукту беруть різне молярне співвідношення (r) H_2O : Si. Значення r = 2 теоретично достатнє для повного гідролізу і конденсації тетралкоксисилану з утворенням безводного гідроксиду:

$$nSi(OR)_4 + 2nH_2O \longrightarrow nSiO_2 + 4nROH \qquad (4)$$

Проте реакція (4) не йде до кінця навіть за умови r >> 2. Це пов'язано з утворенням проміжних продуктів $[SiO_x(OH)_y(OR)_z]_n$ з 2x + y + z = 4. Чисельні дослідження цих реакцій показали, що склад продуктів і їх властивості залежить від величини r, концентрації кислоти або лугу (каталізаторів реакцій), розчинника, температури і тиску.

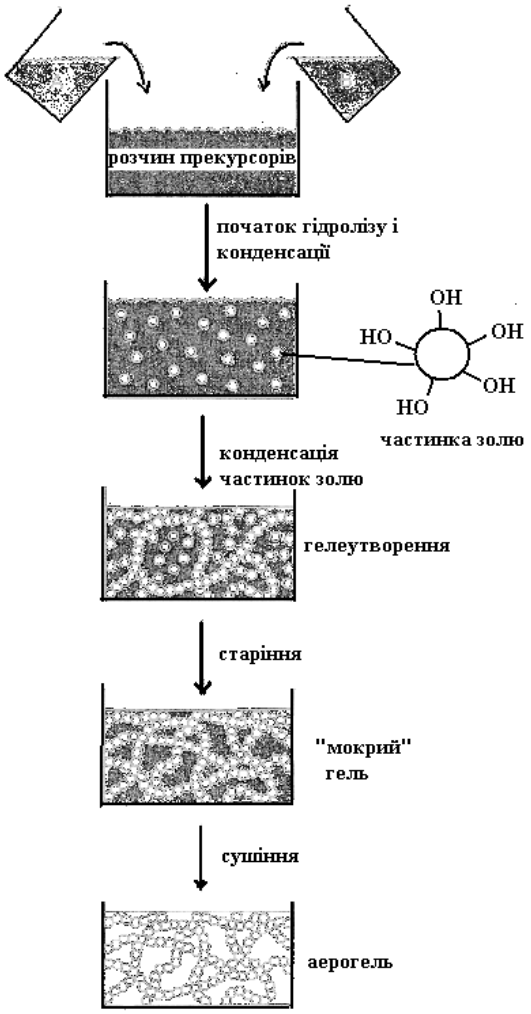


Рис. 1 Загальна схема золь – гель методу

Такі кремнеземні матеріали модифіковані органічними радикалами дістали назву *ормосили* (від англійських слів **or**ganically - **mo**dified **sil**ica). Одержані гелі розрізняють також у залежності від складу розчинника: якщо синтез проводився у водних розчинах продукти звуться *аквагелі* або *гідрогелі*; продукти, одержані із спиртових розчинів, звуться *алкогелями*.

Одним із найважливіших чинників, що впливають на структуру гелю, є величина pH. Як приклад, проаналізуємо зол – гель процес з використанням тетралкоксисилану як прекурсору. Розглядають дві моделі впливу pH на структуроутворення гелю, схематично зображені на рис. 2. В цих моделях розглядаються відносні швидкість реакцій гідролізу і конденсації.

В кислому середовищі (pH 2-5) гідроліз переважає за швидкістю. Тому лімітуючою стадією гелеутворення є реакція конденсації. За цих умов утворюється велика кількість мономерів або невеликих олігомерів з реакційними групами Si-OH. Реакції конденсації з кінцевими атомами силіцію мають перевагу за цих умов. Це спричиняє утворення слабо розгалужених полімерних ланцюгів. Іншими словами, маленькі кластери конденсуючись утворюють полімерну сітку з малими порами. Цей процес був названий реакцією обмеженої агрегації кластерів (RLCA, **r**eaction **l**imited **c**luster **a**ggregation).

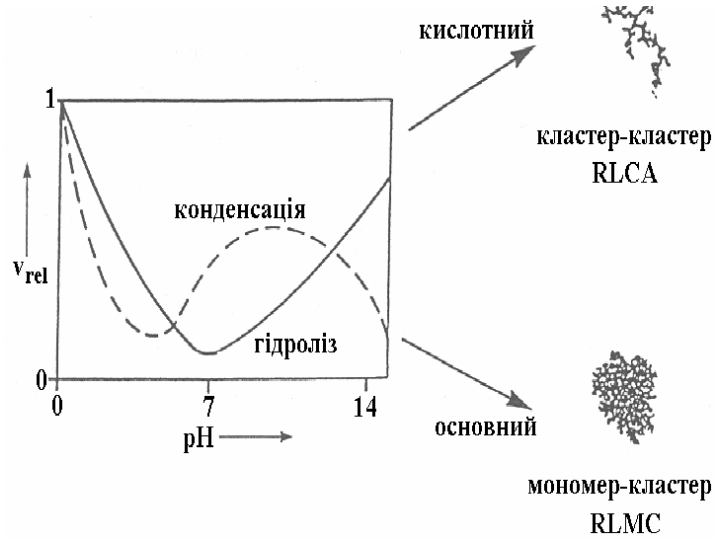


Рис. 2 Кінетичні моделі гелеутворення, що залежать від відносних швидкостей реакцій гідролізу і конденсації

В лужному середовищі, навпаки, лімітуючою стадією є гідроліз. Внаслідок іншого механізму реакції конденсації ідуть переважно з центральними атомами силіцію олігомерів. Кластери зростають за рахунок приєднання (конденсації) мономерів і полімерна сітка утворюється великими частинками, а гель має великі пори. Такий механізм гелеутворення був названий реакцією обмеженого зростання кластерів з мономерів (RLMC, **r**eaction **l**imited **m**onomer **c**luster growth) або механізмом Ідена (Eden). Схематично обидва механізми проілюстровані на рис. 2. На рис. 3 проілюстровано особливості будови полімерної сітки гелю викликаних умовами синтезу та складом прекурсорів. Тривимірна сітка гелю утворюється зв'язуванням первинних частинок (кластерів).

В колоїдних гелях сітка утворюється щільними колоїдними частинками і нагадує нитку з бусами (рис. 3а). В полімерних гелях лінійні або розгалужені ланцюги утворюються конденсацією малих часточок, кластерів (рис. 3b). За певних умов утворення розгалужених полімерних ланцюгів переважає. І утворюється полімерний гель з складною формою поверхні (рис. 3с).

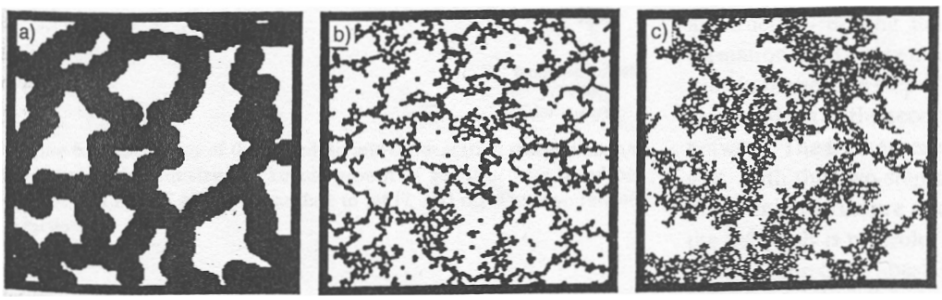


Рис. 3 Будова полімерної сітки гелів. а) колоїдні гелі; b) полімерні гелі; с) полімерні гелі із складною формою пор.

Перехід золю в гель (точка гелю) наступає, коли в усьому об'ємі утворюється тривимірна (у випадку кремнезему полісилоксанова) сітка. Наголосимо, що хімічні реакції не припиняються з утворенням тривимірної сітки гелю. По-перше, в рідині, яка заповнює пори, знаходяться колоїдні частинки і мономери, які конденсуються з гідроксигрупами полімерного ланцюга. По-друге, полімерна сітка щойно утвореного гелю досить гнучка. Тому сусідні групи E-OH або E-OR можуть наблизитись одна до одної і вступити в

реакцію конденсації. Це зумовлює „старіння” гелю. Приймемо до уваги також, що реакції гідролізу і конденсації є зворотними. З цього випливає, що в гелі можуть мати місце термодинамічно вигідні процеси, пов’язані з розривом полімерного ланцюгу, перенесенням у розчин певних його ланок і приєднанням їх до інших частин ланцюгу. Такими термодинамічно вигідними місцями, куди перерозподіляється матеріал за цим процесом, є пори, тріщини вузькі горловини в частинках. Цей процес перебудови полімерної сітки і будови гелю зветься оствальдовським визріванням (Ostwald ripening). Цей процес призводить до вирівнювання полімерної сітки, зникненню із розчину малих частинок і заповненню малих пор. Старіння гелю і оствальдівське визрівання робить полімерний кістяк жорсткішим і механічно стійкішим.

Дослідженню механізмів реакцій утворення гелів присвячено багато досліджень. В одному з досліджень застосування дифракційних методів (рентгенівське розсіювання (SAXS) та розсіювання нейтронів (SANS) під малими кутами разом з методами електронної мікроскопії (SEM, TEM)) дозволило дістати досить чітку картину структури полімерної сітки гелів та механізмів її утворення. Згідно результатів цього дослідження будова гелю визначається за допомогою частинок двох масштабів розмірів: наночастинки та мезочастинки. Розподіл частинок за розміром, які визначили різними методами, разом з розподілом пор за розміром, визначеним за ізотермою адсорбції азоту (NAI) наведено на рис. 4. Крім цього, будова аерогелю визначається густиною упаковки наночастинок, мезочастинок та загальною геометричною густиною матеріалу. Використані методи дозволили визначити всі наведені параметри морфології. Адсорбція азоту і рентгенівське розсіювання відображають середні властивості всього матеріалу. Адсорбція азоту дає таку інтегральну величини як питома поверхня і такі диференціальні характеристики, як розподіл об’єму і поверхні пор за розміром. Рентгенівська дифракція дає інформацію щодо середнього розміру великих частинок. Електронна мікроскопія дає незалежно від вибраної моделі будови матеріалу розподіл частинок за розміром у різних шкалах довжин.

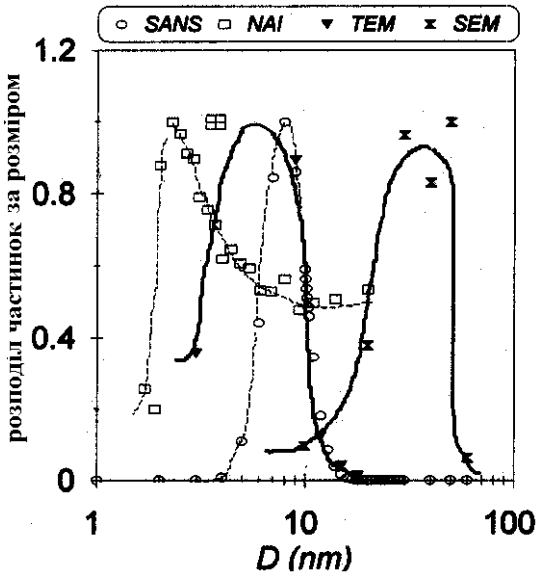


Рис. 4 Розподіл частинок за розміром, одержаний різними методами

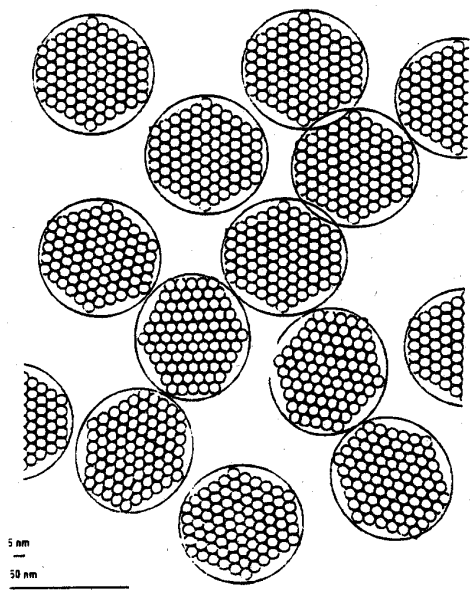


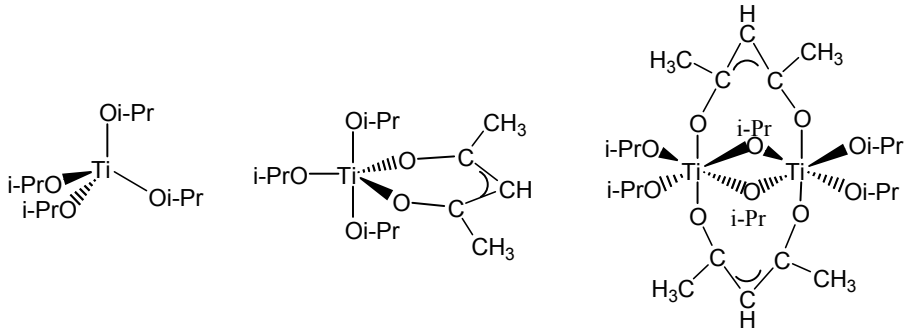
Рис. 5 Схематичне зображення морфології аерогелю

Висновки щодо мікробудови аерогелю TiO_2, зроблені на підставі цих досліджень, проілюстровані на рис. 5. Мезочастинки з діаметром близько 50 нм, які складаються з наночастинок, з’єднуються утворюючи тривимірну сітку.

Розглянемо особливості золь – гель технології для різних елементів. Як і у випадку синтезу силікагелю, для синтезу гелів різних елементів можна як прекурсори використати алкоксиди. Особливістю є те, що алкоксиди металів, наприклад, алюмінію, титану, цирконію, олова тощо значно швидше гідролізують при взаємодії з водою ніж алкоксисилани. Зростання реакційної здатності алкоксидів в реакціях гідролізу пов'язують із зниженням електронегативності катіонів, зростанням їх льисівської кислотності і завдяки цьому можливістю зростання координаційного числа. Зміну реакційної здатності алкоксидів можна проілюструвати таким рядом:

$$Si(Oi\text{-}Pr)_4 >> Sn(Oi\text{-}Pr)_4 \text{ , } Ti(Oi\text{-}Pr)_4 < Zr(Oi\text{-}Pr)_4 < Ce(Oi\text{-}Pr)_4.$$

В багатьох випадках гідроліз іде настільки швидко, що осади продуктів гідролізу утворюються відразу ж при контакті алкоксидів елементів з водою. Отже гідроліз алкоксисиланів прискорюють за допомогою каталізаторів (кислоти або лугу), тоді як гідроліз алкоксидів більшості металів потрібно уповільнити. Останнє досягається за допомогою реакцій комплексоутворення. Для цього в розчин прекурсорів додають такі реагенти як оцтова кислота, ацетилацетон, аскорбінова або оксалатна кислоти тощо, які здатні утворювати комплекси з багатьма металами. Нижче наведено можливі хімічні форми титану, які утворюються за умов гідролізу тетраізопропоксиду у присутності ацетилацетону..



Різнолігандні комплекси стійкіші у водних розчинах у порівнянні з алкоксидами і гідролізують повільніше. Утворення таких комплексів впливає не тільки на швидкості реакцій гідролізу а й на реакції конденсації. Крім того, залишаючись у складі гелю у вигляді частково гідролізованих форм, такі ліганди формують склад і властивості цільового матеріалу – ормосилу. Регулювання швидкості реакцій гідролізу вимагає особливих зусиль при одержанні матеріалів із змішаних оксидів. За цих умов потрібно „вирівняти" швидкості реакцій гідролізу і поліконденсації прекурсорів відразу двох або трьох і більше елементів, що може бути складним завданням.

Існує іще одна важлива особливість властивостей гідроксидів (оксидів) металів у порівнянні з кремнеземом – полегшена здатність утворювати первинні частинки золів у кристалічній формі. Це істотно впливає на будову і властивості полімерної сітки гелю. Зростанню частки кристалічної форми сприяє надмір води при проведенні реакцій гідролізу та підвищення температури.

Ми розглянули вплив найважливіших факторів в золь – гель процесі, які впливають на будову і властивості одержаного гелю. Завершальною і також дуже важливою стадією синтезу матеріалів за золь – гель технологією є сушіння гелю. На першій стадії сушіння об'єм гелю зменшується на величину, що відповідає видаленій воді. Якщо гель еластичний, це призводить до його деформації. Стиснення гелю може привести до зближення поверхневих гідроксидних груп з наступними реакціями конденсації і утворенням нових силоксанових зв'язків, якщо ідеться про кремнеземні гелі. Отже на цьому етапі іде перебудова пористої структури гелю у бік зникнення великих пор. Другий етап починається, коли гель став достатньо жорстким і поверхневий натяг вже не може впливати на пористу структуру. Це звуть „критичною точкою". На цьому етапі сушіння вода (розчинник), що вкриває тонкою плівкою поверхню пор, випаровується з об'єму гелю. Нарешті, на третьому етапі руйнується (випаровується) плівка розчинника на

поверхні пор. Залишається розчинник тільки в замкнених порах, з яких він може повільно видалятися шляхом дифузії з матриці в газову фазу. Отже, під час сушіння, по-перше, внаслідок повільнішого випаровування рідини із середини гелю і через це повільнішої перебудови (стиснення) цієї його частини виникає градієнт сил в масі зразка. Це може викликати розтріскування. По-друге, оскільки рідина з більш широких пор випаровується швидше, на стінки пор різного діаметру діють сили різної величини, що також викликає напруження в матеріалі і може призвести до його розтріскування. Контроль над цими процесами здійснюється регулюванням розміру пор (із зростанням розміру пор капілярні сили зменшуються), проведенням „старіння" золю і гелю (під час старіння гель стає жорсткішим), додаванням поверхнево активних речовин, які знижують поверхневу енергію і відповідно капілярні сили, введенням органічних темплатів або контролюючих сушіння хімічних добавок, які заповнюють об'єм пор і стабілізують просторову будову гелю. В останньому випадку органічні темплати видаляються з гелю прожарюванням на повітрі. Однорідні за розміром пор матеріали, які не мають неконтрольованих тріщин, одержують при ретельному врахуванні згаданих факторів.

Метод сушіння гелів часто настільки визначає будову і властивості одержаних матеріалів, що остаточний продукт називається за типом сушіння: ***кріогелі, аерогелі, ксерогелі***

Існує кілька методів сушіння гелю.

Кріогенне сушіння або сушіння заморожуванням. За цим методом матеріал заморожують і створюють навколо нього вакуум. За цих умов замерзла рідина сублімується. Видалення розчинника проходить без міжфазної границі рідина – повітря. Одержаний таким способом матеріал зветься ***кріогель***. Проблеми, що пов'язані з таким методом сушіння, полягають, по-перше, у можливості кристалізації рідини в порах і, по-друге, потрібно контролювати термічне розширення (стиснення) розчинника. Обидва явищо потрібно враховувати, щоб не допустити руйнування кістяка гелю.

Сушіння в умовах, що відповідають надкритичному стану розчинника, відбувається в автоклаві. Метод полягає у тому, що розчинник, в якому синтезовано гель, замінюють іншим, що знаходиться у надкритичному стані. Ідея полягає в тому, що сушіння, як і випадку сушіння виморожуванням, відбувається за відсутності між фазної границі рідина – повітря. Отже відсутні обговорені вище причини, що приводять до розтріскування. Цикл сушіння містить внесення „мокрого" гелю в автоклав занурюючи його в додатковий розчинник. Автоклав поступово нагрівають, що призводить до зростання тиску. Доводять температуру і тиск до значень вище критичних і утримують такий стан певний час, доки автоклав повністю заповниться надкритичною рідиною. Після цього, не знижуючи температуру, рідину поступово зливають через спеціальний клапан доки тиск поступово не стане таким же, як і зовні. Далі автоклав охолоджують до кімнатної температури і відкривають. Синтез гелів оксидних матеріалів на основі кремнезему, оксидів алюмінію, титану тощо відбувається у водних або водно – спиртових розчинах. Тому для прикладу наведемо параметри критичного стану для цих розчинників. Критичні температура і тиск для води становлять відповідно 647, 3 К і 217,6 атм, а для метилового і етилового спиртів – відповідно: 512,6 К і 79,9 атм та 516 К і 63,0 атм. Для матеріалів, які руйнуються при високих температурах, як надкритичні розчинники використовують речовини, що мають низькі критичні температури і за нормальних умов є газами. Наприклад, вуглекислий газ застосовується у надкритичній рідинній (флюїдній) хроматографії, він же застосовується і для сушіння гелів, які небажано нагрівати вище 100 ^{0}С. Його критичні температура і тиск такі: 304,2 К і 72,8 атм. Як правило саме таким способом одержують матеріал, що зветься ***аерогель***. Якщо ж конкретно для надкритичного сушіння використовують вуглекислий газ, матеріал часто називають **карбогелем.** Існують також методи сушіння з утворенням аерогелів, які не використовують надкритичні умови. Вважається, що заміна розчинника повітрям

проводиться за таких умов, що пориста структура матеріалу значною мірою зберігається. Саме це вважається основою, що визначає одержання аерогелю.

Сушіння за умов коли розчинник випаровується, тобто переходить з рідкої фази у газову, як правило при підвищеній температурі і нормальному або зниженому тиску призводить до утворення ***ксерогелів***. Назва цього слова походить від грецького слова "ксерос", що означає сухий. Видалення розчинника з пор призводить до стиснення гелю і часткового руйнування пор, що значною мірою залежить від температури сушіння.

Отже процеси сушіння гелів істотно відрізняються в залежності від цільового матеріалу. Для одержання аерогелів в процесі сушіння потрібно зберегти об'єм гелю і його пористу структуру. В процесі переходу золь – аерогель об'єм матеріалу зберігається, але вода в порах замінюється повітрям. Отже питома густина матеріалу різко зменшується. Одержання ксерогелів, навпаки, супроводжується значним зменшенням об'єму гелю. Матеріал стає щільнішим і його питома густина зростає.

Підсумуємо фактори, як потрібно контролювати при синтезі матеріалу за золь – гель технологією. На стадії утворення золю з прекурсорів (див. рис. 1) такими факторами є:

- **тип (склад) і концентрація прекурсорів**. Швидкості реакцій гідролізу і конденсації можуть відрізнятися на кілька порядків для прекурсорів різного типу. У залежності від їх концентрації гелеутворення може йти за різними механізмами, утворюючи продукти з різною будовою полімерної сітки. Особливе значення має вибір прекурсорів при синтезі багатокомпонентних оксидних матеріалів. В цьому випадку, щоб досягти молекулярного змішування, потрібно збалансувати (зрівняти) швидкості гідролізу (конденсації) прекурсорів різних елементів.
- **тип розчинника**. По-перше розчинник є компонентом (реагентом) реакцій процесу гелеутворення. Тому від його властивостей і концентрації залежать як процеси гелеутворення, так властивості одержаного матеріалу. По-друге, розчинник визначає всі процеси, що пов'язані з фазовими рівновагами, процесами старіння і оствальдівського дозрівання, що розглядалися вище.
- **тип каталізатору, pH**. Відносні швидкості реакцій гідролізу і конденсації визначаються значною мірою типом каталізатору. Тому всі властивості матеріалу залежатимуть від вибраного каталізатору. Зокрема відомо, що в умовах кислотного каталізу силікагель має більшою мірою дрібнопористу структуру, тоді як за умов основного каталізу пори мають більший розмір. Навіть в умовах одного типу каталізатору зміна pH розчину також істотно впливає на одержану структуру полімерної сітки, пористу структуру, механічні властивості матеріалу тощо.
- **температура**. Температурний режим важливий на всіх етапах синтезу, від стадії утворення золю до стадії сушіння.

Докладніше про вплив всіх згаданих факторів буде сказано нижче на прикладах синтезу конкретних матеріалів.

Розглянемо докладніше залежність властивостей гелів різного типу від умов синтезу та подальшої обробки матеріалів.

Аерогелі.

Сьогодні аерогелі синтезовані на основі багатьох оксидів елементів, а також їх сумішей. Синтезовані також гібридні неорганіко – органічні матеріали, що мають будову і властивості аерогелів. Розвиток робіт по створенню нових матеріалів цього типу зумовлені їх властивостями, що необхідні сучасній техніці. Структура аерогелів визначається легкодоступними циліндричними розгалуженими порами. Їх унікальність полягає у надзвичайно високій пористості і питомій поверхні. Остання змінюється в

інтервалі 0,004 – 0,5 г/см^3. Порівнюючи з густиною повітря (0,00129 г/см^3) бачимо, що цей матеріал може бути важчим за повітря менше ніж в 4 рази. 95% об'єму цього матеріалу може займати повітря.

Серед властивостей аерогелів відзначимо надзвичайно малу теплопровідність, гарні звукоізоляційні властивості, оптичну прозорість. За пористістю (питомою поверхнею) аерогелі мають такі ж характеристики як деревне вугілля. Унікальний набір властивостей сприяв також їх застосуванню в сенсорних технологіях, виробництві каталізаторів або носіїв для них тощо. Деякі властивості аерогелів на основі кремнезему підсумовані в таблиці 1.

Таблиця 1. Властивості аерогелів на основі кремнезему.

Властивість	Діапазон	Типове значення
Об'ємна густина, г/см^3	0,003 – 0,500	0,100
Кістякова густина, г/см^3	1,700 – 2,100	-
Пористість, %	80 – 99,8	-
Середній діаметр пор, нм	20 - 150	-
Питома поверхня, м^2/г	100 - 1600	600
Коефіцієнт заломлення	1,007 – 1,24	1,02
Теплопровідність, Вт $\cdot$м$^{-1}\cdot$К$^{-1}$	0,017 – 0,021	1,02
Модуль еластичності, МРа	0,002 - 100	1
Швидкість звуку, м/с	<20 - 100	100
Акустичний імпеданс, кг $\cdot$ м$^{-2}\cdot$с$^{-1}$	-	10^4

Як видно з даних, наведених у таблиці 1, існуючі синтетичні методи дозволяють варіювати властивості матеріалів в широких межах. Однією із критичних для застосування властивостей аерогелів є їх порівняно легка здатність до деформації під дією механічних навантажень. Як бачимо з таблиці 1, хіміки за допомогою певних технологічних прийомів навчилися варіювати модуль еластичності в 50 000 разів, змінюючи матеріал від крихкого до досить стійкого до механічних навантажень. Десятки простих, бінарних і навіть потрійних оксидних систем, виготовлених у формі аерогелів досліджені як каталізатори різних реакцій і дали хороші результати.

Ксерогелі

Ксерогелі являють собою матеріали, які сьогодні найбільше використовуються в техніці. Різноманітність цих матеріалів за характеристиками пористої структури, за морфологією, за цільовими призначеннями вражає. В главі 1 були розглянуті приклади найрізноманітніших матеріалів, які є ксерогелями. Існує великотоннажне виробництво силікагелей, які застосовуються в хімічній промисловості як сорбенти, каталізатори або носії каталізаторів тощо. Хімії силікагелей присвячено багато монографій, частина з яких російськомовна [1-4]. В цьому підручнику більшою мірою розглядатимуться методи одержання і властивості найновіших матеріалів, серед яких відзначимо: структуровані мезопористі матеріали, плівкові матеріали (мембрани, покриття), функціональні і гібридні неорганіко – органічні матеріали.

Структуровані мезопористі матеріали (СММ).

Загальна характеристика цих матеріалів і принципи синтезу були розглянуті в главі 1. Тому зупинимося на конкретних прикладах. З наведених нижче прикладів синтезу матеріалів побачимо, як хімічними методами вдається регулювати розмір пор і їх взаємне розташування, розмір та форму наночастинок, з яких складається матеріал.

Використовуючи ПАР як структуроутворюючі реагенти і спалюючи їх після формування неорганічної матриці, вдається синтезувати СММ з потрібними розмірами пор. Форма і

розміри наночастинок матеріалу, з яких формуються стінки пор і вся неорганічна матриця, також істотно впливають на його властивості. Чисельні дослідження показали, що форма і розміри наночастинок значною мірою залежать від відсутності градієнту pH в розчині на всіх стадіях золь – гель процесу. Регулювання pH додаванням лугу або кислоти завжди викликає локальні градієнти їх концентрацій, що призводить до неоднорідності розмірів і форм частинок золю і гелю. Тому для регулювання pH запропоновано використовувати так звані реактиви виникнення. Наприклад, етилацетат (EtAc), використаний у наступному прикладі, повільно гідролізує в водному середовищі з утворенням оцтової кислоти і етанолу і його розчин за рахунок реакцій гідролізу створює рівномірну на молекулярному рівні зміну pH одночасно в усьому об'ємі.

Наведемо кілька прикладів дизайну і синтезу матеріалів з потрібною будовою і властивостями.

Приклади синтезу

Приклад 1.

В цьому прикладі розглянуто вплив вибору золь – гель технології на властивості, будову і морфологію кремнезему. Результати, одержані спільно групою чеських і німецьких дослідників.

Методика 1. Синтез СММ типу MCM-41.
В скляному посуді змішували 9,8 г цетилтриметиламмоній броміду (CTABr), 10 г силікату натрію (Na_2SiO_3) і розчиняли у 5250 $см^3$ води при 30 ^{0}C. В утворений прозорий розчин відразу додавали 15 $см^3$ етилацетату і інтенсивно перемішували до утворення гомогенного розчину, після чого перемішування припиняли. Через 15 хвилин починається виділення осаду. Суміш зберігали 50 годин за кімнатних умов. Після цього прозорий розчин над осадом декантували, а суспензію осаду з залишком маточного розчину переносили в поліпропіленову пляшку і витримували 50 годин при 90 ^{0}C (етап старіння). Скорочення етапу старіння приводить до погіршення структурних параметрів. Мольне співвідношення реагентів становило: 1 Na_2SiO_3 : 0.33 CTABr : 3557 H_2O : 1.87 EtAc

Методика 2. Синтез СММ типу BMS (скорочення від **bim**odal **s**ilica)
Розчин готували при 30 ^{0}C в пляшці з поліпропілену придатній для витримування в автоклаві. 19,6 г CTABr і 10 г Na_2SiO_3 розчиняли в 350 $см^3$ дистильованої води одержуючи прозорий розчин. В три порції такого розчину додавали при розмішуванні 12, 25 або 35 $см^3$ етилацетату. Матеріали, що одержувалися з цих розчинів назвали відповідно BMS1, BMS2 і BMS3.
Розчин перемішували ще 30 с, після чого його залишали на 5 годин при кімнатній температурі. Після цього періоду старіння pH розчинів вже не змінювався. Далі пляшки з розчином витримували 50 годин при 90 ^{0}C. На протязі цього часу органічним речовинам (етилацетат і продукти його гідролізу) давали змогу вийти через спеціальні клапани в пробці. Утворену тверду фазу відокремлювали фільтруванням, добре промивали дистильованою водою і спиртом і сушили при кімнатній температурі. Мольне співвідношення реагентів становило: 1 Na_2SiO_3 : 0.66 CTABr : 237 H_2O : 1.87 EtAc (BMS1), 1 Na_2SiO_3 : 0.66 CTABr : 237 H_2O : 3,11 EtAc (BMS2), 1 Na_2SiO_3 : 0.66 CTABr : 237 H_2O : 4,36 EtAc (BMS3).

В обох методиках темплат (CTABr) видалявся при прожарюванні при 600 ^{0}C протягом 20 годин при продуванні повітря.
Порівнюючи дві наведені методики відмітимо, що в першому випадку (матеріал типу MCM-41), по-перше, кількість молів ПАР вдвічі менша; по-друге, загальний об'єм розчину в 15 разів більший, тобто золь – гель процеси ідуть у розчинах значно меншої концентрації; по-третє, час витримування розчину при кімнатній температурі в 10 разів більший.

Методики синтезу матеріалів типу BMS різняться тільки кількістю доданого EtAc. Отже

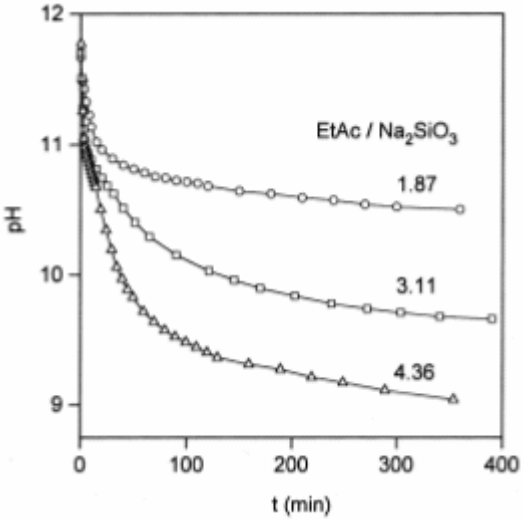


Рис. 6 Залежність pH від часу для реакційних сумішей з різним молярним співвідношенням EtAc/ Na_2SiO_3

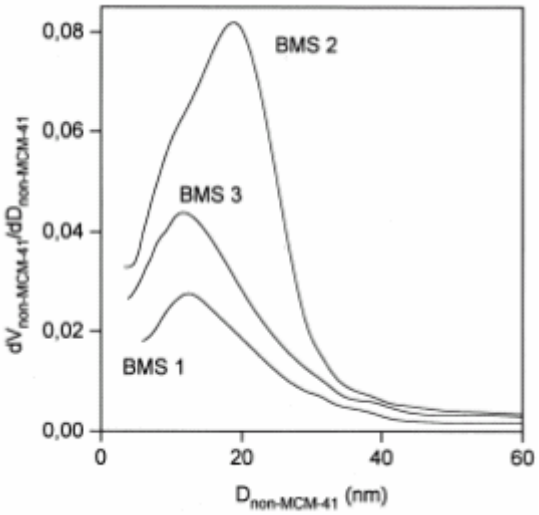


Рис. 7 Розподіл пор за розмірами для зразків BMS1, BMS2 і BMS3

умови синтезу трьох зразків матеріалу відрізняються величиною pH. На рис.6 показано залежність величини pH від часу для різних мольних співвідношень силікату натрію і етилацетату. З цих даних бачимо, що золь – гель процеси спочатку проходять в умовах значного зниження pH, на 1-2,5 одиниці протягом перших 1-2 годин у залежності від кількості EtAc. При менших кількостях EtAc pH істотно не змінюється після першої години від початку процесу, при максимальних кількостях, випробуваних в цьому дослідженні, для цього потрібно близько 5 годин. З цих даних бачимо, що для всіх матеріалів вибраний час витримування реакційних сумішей при кімнатній температурі достатній для стабілізації pH розчину.

Розглянемо характеристики матеріалів, одержаних за цими методиками.

На рис. 7-9 наведено типовий для таких досліджень набір даних, що характеризують пористість і структуру матеріалів.

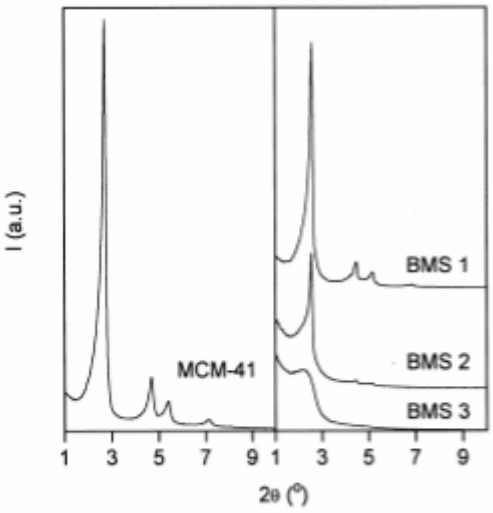


Рис. 8 Рентгенівські дифрактограми порошків матеріалів.

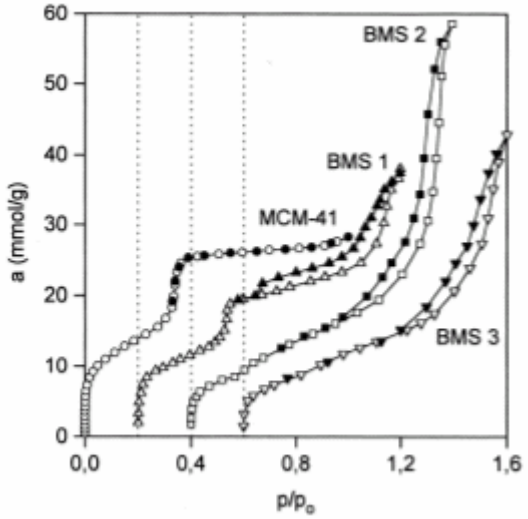
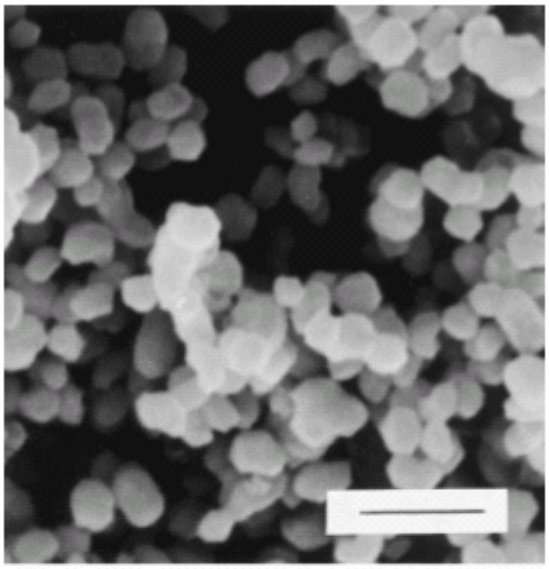


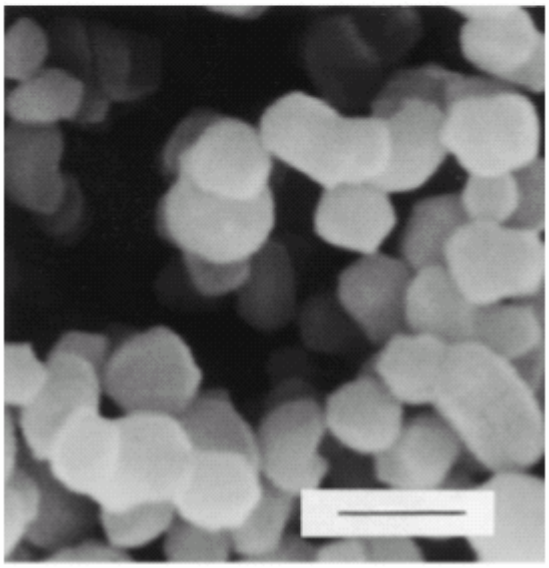
Рис.9 Ізотерми адсорбції азоту при 77 К темні точки відповідають десорбції

Чотири піки на дебаєграмах і діапазоні зміни кутів 2θ від 2^0 до 9^0 (рис. 8) є типовими для матеріалів типу MCM-41 і свідчать про гексагональну упорядкованість. Різке зростання адсорбції в діапазоні значень p/p_0 0,30-0,35 також типове для матеріалів цього типу і відповідає заповненню мезопор. Аналіз зображень, одержаних на скануючому електронному мікроскопі (рис.10 a,b), показує наявність частинок приблизно однакового розміру, близько 1 мікрону. Видно, що матеріал не містить домішок частинок іншої форми. З рисунку також видно, що частинки мають гексагональну симетрію.

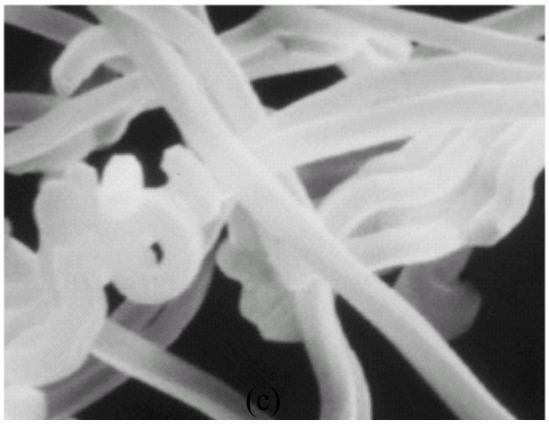
Дифрактограми матеріалів BMS1, BMS2 і BMS3 (рис. 8) вказують на вміст в цих матеріалах певної кількості (різної у кожному випадку)фази MCM-41. Присутність гистерезису на ізотермах (рис. 9) вказує на наявність іншої системи мезопор, що мають



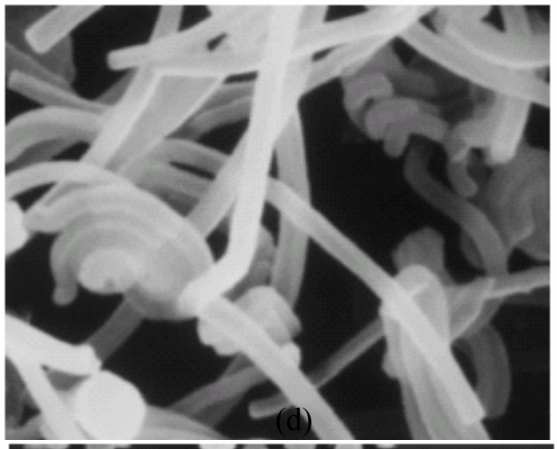
(a)



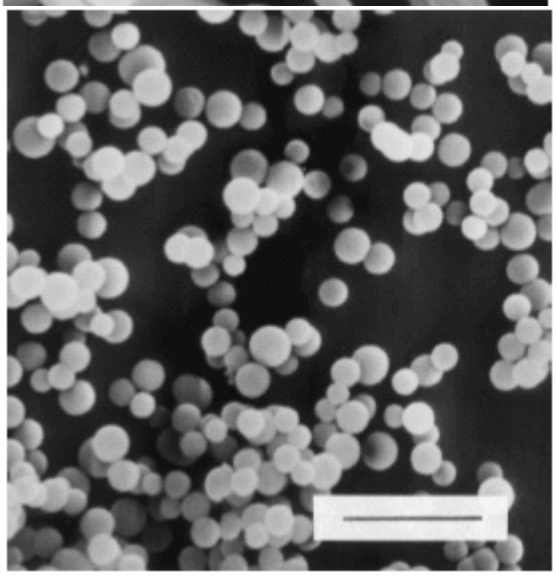
(b)



(c)



(d)



(e)

Рис. 10 СЕМ зображення матеріалів.
(a,b) MCM-41; масштабні риски 4 і 2 мікрон відповідно.
(c,d,e) матеріали BMS1, BMS2 і BMS3 відповідно. масштабні риски 5, 5 і 10 мікрон відповідно.

розмір більший ніж в MCM-41. Із електронномікроскопічних зображень BMS1 і BMS2 (рис. 10 c, d) видно, що матеріал складається з хробакоподібних частинок з діаметром близько 1 мікрона і довжиною 10-30 мікрон. У протилежність цьому частинки матеріалу BMS3 мають сферичну форму.

Аналізуючи всю сукупність наведених даних можна зробити висновки: 1)ключовим моментом в методі синтезу є створення умов для поступового повільного зменшення pH
одночасно в усьому об’ємі. Саме це створює умови для формування частинок однакового розміру і форми. Якщо використати більш традиційний спосіб підкислення – додавання по

краплинах кислоти при постійному перемішуванні, утворюється матеріал з неоднорідною морфологією.
Розрахунки пористих властивостей за даними адсорбції дали для матеріалу MCM-41 дали такі результати: питома поверхня 1085 $м^2/г$; об'єм пор 0,866 $см^3/г$; діаметр пор 3,3 нм. В матеріалах типу BMS на підставі проведених досліджень зроблено висновок про присутність в них двох систем пор. Одна система тотожна з MCM-41, а друга має пори, по-перше, різного, а по-друге, більшого діаметру. Це пов'язано із збільшенням молярного співвідношення CTABr/ Na_2SiO_3 при синтезі цих сполук. Це призводить до стоншення кремнеземних стінок навколо паличкоподібних міцел і після прожарення такі пори руйнуються. Цим пояснюється бімодальність матеріалу.
Таким чином наведений приклад показує, як варіація чисто хімічних факторів і умов синтезу дозволяють синтезувати матеріал з потрібною пористою структурою і морфологією.

Приклад 2.

В цьому прикладі розглянуто практично важливу проблему - вплив методів синтезу СММ на стійкість матеріалів до дії водних розчинів з різними pH. Порівняно матеріали які синтезовані так, що стадія старіння проводилася при кімнатній температурі і звичайному тиску або в автоклаві при температури близько 100 ^{0}C.

Методика 1. Синтез MCM-41(I). 34,2 $см^3$ 25% водного розчину цетилтриметиламоній хлориду (CTAC) змішували з 450 $см^3$ води, 59,4 $см^3$ 2M NaOH і 48,6 $см^3$ 98% тетраетилортосилікату (TEOC). Суміш перемішували протягом 1 години при кімнатній температурі. Утворений гель залишали на 72 години. Твердий продукт відокремлювали вакуумним фільтруванням і сушили 8 годин при 100 ^{0}C. Одержаний препарат для видалення CTAC прожарювали на повітрі доводячи температуру до 530 ^{0}C протягом 6 годин, збільшуючи температуру із швидкістю 1^0/хвил.

Методика 2. Синтез MCM-41(II). Розчин 1 готували змішуванням 22,8 г 30% колоїдного розчину кремнезему і 46,92 г 1M NaOH при 75 ^{0}C протягом 2-х годин. Розчин 2 готували змішуванням 100,9 г води, 30,40 г 25% водного розчину CTAC і 0,75 г 25% водного розчину амоніаку. Розчин 1 додавали по краплинах до розчину 2 при перемішуванні. Далі суміш інтенсивно перемішували в пластиковій пляшці протягом однієї години. Гель, що утворився, витримували в автоклаві при температурі 97 ^{0}C протягом 24 годин. Після цього автоклав охолоджували на льодяній бані, pH гелю доводився додаванням 30% оцтової кислоти до величини 10,2. Потім додавали 4,16 г NaCl, розмішуючи гель при кімнатній температурі протягом 1 години. Процедура нагрівання – витримування 24 години – охолодження – доведення pH до 10,2 (без додавання NaCl) повторювалася ще двічі. Далі твердий продукт відфільтровували під вакуумом, сушили 8 годин при 100 ^{0}C і прожарювали на повітрі як і в методиці 1.

Два синтезовані матеріали випробували на стійкість до водних розчинів з різним pH. Для цього зразки матеріалів розмішували при кімнатній температурі з водою (pH = 7), розчинами амоніаку (pH = 7,8 і 8,9) та розчином HCl (pH = 3,7). Співвідношення маси зразків і розчинів становило 0,245 г/л. Далі зразки відфільтровували, сушили протягом 2-х годин при температурі 120 ^{0}C і прожарювали протягом 3-х годин при 500 ^{0}C. Стійкість до водних розчинів перевіряли порівнянням морфології, характеристики поруватості і структуру зразків матеріалу до обробки водними розчинами і після неї.

В таблиці 2 наведено результати дослідження поруватості і структури зразків матеріалів MCM-41(I), MCM-41(II) до обробки водою з pH=7 і після неї..

Таблиця 2. Параметри поруватості і структури за даними адсорбції азоту і розсіювання рентгенівських променів під малими кутами.

Властивості	МСМ -41 (I)		МСМ -41 (II)	
	До обробки водою	Після обробки водою (pH=7)	До обробки водою	Після обробки водою (pH=7)
Питома поверхня, $м^2/г$	1350	450	1200	1005
Об'єм пор, $см^3/г$	0,75	0,26	1,1	0,94
Середній діаметр пор, нм	2,2	2,3	3,0	3,0
Результати SAXS				
Структурний тип	Гексагон.	Аморфний	Гексагон.	Гексагон.
Ширина піку (100) на дифрактограмах, $нм^{-1}$	0,27	-	0,12	0,13
Відносна структурованість*), %	100	< 5	100	90
Lattice space, нм	3,40	-	3,98	3,80

*)Розрахована на основі нормалізованої інтенсивності піку (100)

Порівняння інтенсивностей піків розсіювання рентгенівських променів і їх ширини дало такі результати. Інтенсивність піків (100) зростає в ряду (I) < (II), тоді як їх ширина змінюється в зворотному напрямку (див. табл.. 2). Положення піків також різне, піку зразку (II) відповідають менші значення в шкалі частот і зміщення становить 0,15 $нм^{-1}$. Це свідчить про більшу структурованість зразку (II) і її розповсюдження на більшу відстань.
На рис.11 показані ізотерми адсорбції до і після обробки МСМ-41(I), МСМ-41(II) водою, а на рис. 12 наведено їх зображення, одержані на скануючому електронному мікроскопі.
З рисунків бачимо, що матеріали, які не оброблялися водою, складаються з агломератів з викривлених гексагональних паличок товщиною100 – 300 нм. Після обробки водою морфологія матеріалу (I) різко змінюється. Замість схожих за формою і розміром паличок частинки стають значно більшими і не мають визначеної форми. Такі ж різкі зміни бачимо і на ізотермах адсорбції. Відсутність зростання адсорбції із зростанням p/p_0 (крива 2, рис. 11а) однозначно свідчить про руйнування поруватої структури матеріалу.

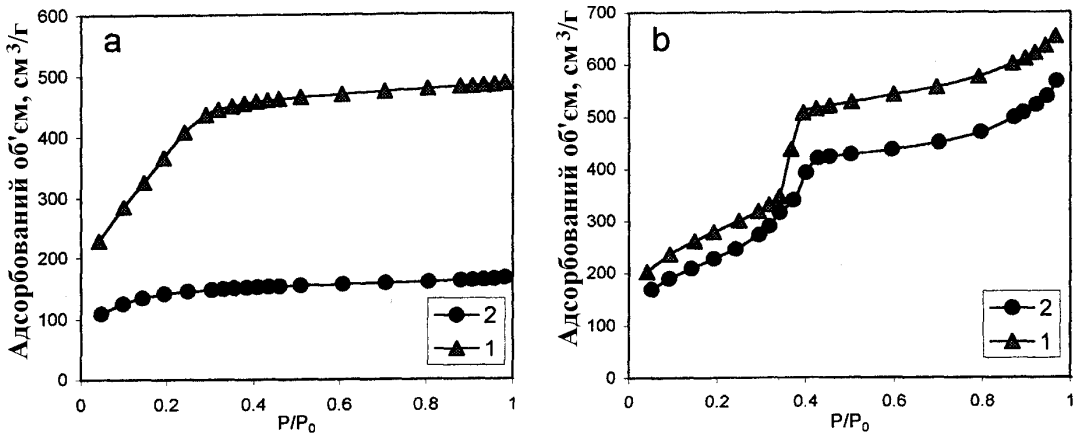


Рис. 11 Ізотерми адсорбції азоту; а)МСМ-41(I), b) МСМ-41(II). Криві 1 (позначені трикутниками) відповідають матеріалам до обробки водою, криві 2 ті ж матеріали після обробки водою

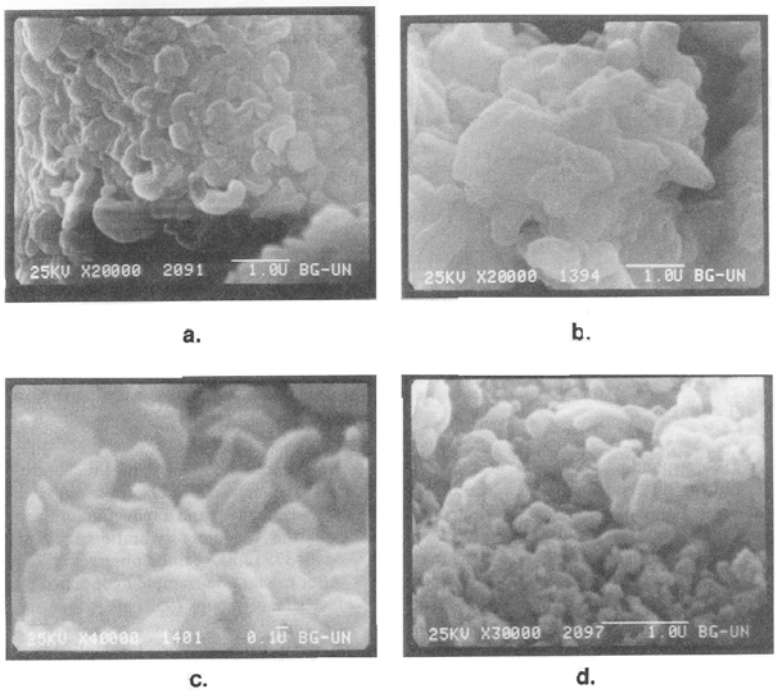


Рис.12 Зображення матеріалів одержані на сканую чому електронному мікроскопі. Рис.a,b відповідають МСМ-41 (I) відповідно до обробки водою і після обробки; аналогічно рис. c і d відносяться до МСМ-41 (II).

Інша ситуація спостерігається для сполуки (II), синтез якої зокрема відрізнявся проведенням процесу старіння гелю в автоклаві. В цьому разі, як видно з наведених вище даних, морфологія зразку не руйнується після обробки матеріалу водою.

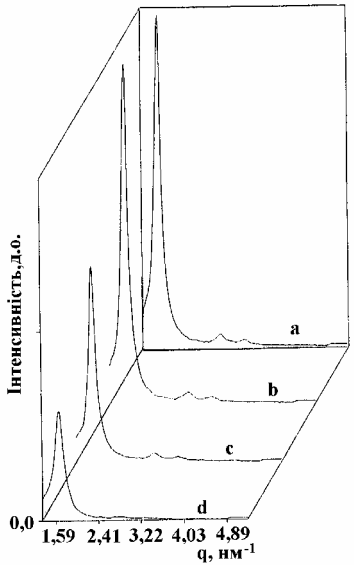


Рис.13 Криві рентгенівського розсіювання під малими кутами. матеріалу (II) після його обробки водою з різними pH; a) pH=7; b) pH=3,5; c) pH=7,8; d) pH=8,9.

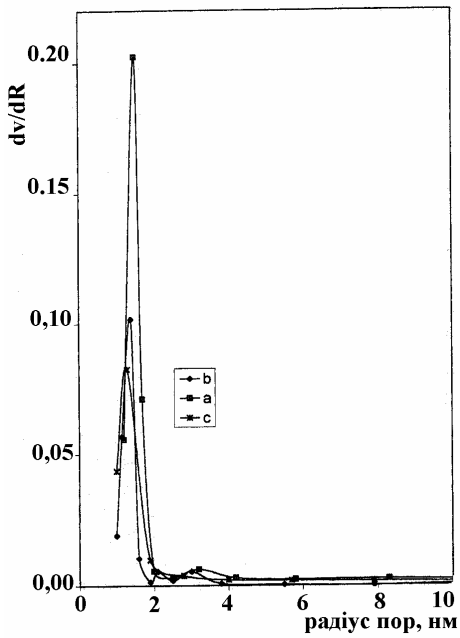


Рис. 14. Розподіл пор за розмірами в матеріалі (II) після його обробки водою з різними pH; a) pH=7; b) pH=7,8; c) pH=8,9.

Обробка матеріалу (II) водними розчинами з різною кислотністю по-різному впливала на порувату структуру. Аналіз маточних розчинів на вміст SiO_2 дав такі результати: кремнезем не був знайдений у кислому водному розчині (pH=3,5); втрати маси зразків

матеріалу після обробки лужними розчинами становила: 0,9% при pH=7,8 і 3,8% при pH=8,9.
На рис. 13, 14 та в таблиці 3 наведено дані з малокутового розсіювання рентгенівських променів, розподіл пор за розмірами та характеристики поруватості для найбільш стійкого до дії води матеріалу (II), які відображають вплив дії водних розчинів з різними значеннями pH на його порувату структуру. З цих даних видно, що збільшення pH водного розчину призводить до зменшення інтенсивності піку (100) на кривих розсіювання, що свідчить про часткове руйнування гексагональної структури матеріалу. Площа поверхні при обробці матеріалу лужними розчинами в порівнянні з матеріалом обробленим при pH=7 зменшується (табл.. 3) на 8% при pH =7,8 і на 17% при pH=8,9. Має місце також зростання ширини кривої розподілу пор за розміром.

Таблиця 3. Параметри поруватості і структури за даними адсорбції азоту і розсіювання рентгенівських променів під малими кутами матеріалу (II), який піддали обробці водними розчинами з різним значенням pH.

Властивості	Значення pH водних розчинів			
	7	3,5	7,8	8,9
Питома поверхня, $м^2/г$	1005	1000	930	840
Об'єм пор, $см^3/г$	0,94	0,82	0,73	0,56
Середній діаметр пор, нм	3,0	3,0	2,8	2,6
Результати SAXS				
Структурний тип	Гексагон.	Гексагон.	Гексагон.	Гексагон.
Ширина піку (100) на дифрактограмах, $нм^{-1}$	0,13	0,14	0,16	0,21
Відносна структурованість*), %	100	100	60	30
Lattice space, нм	3,80	3,79	3,76	3,77

*) Розрахована на основі нормалізованої інтенсивності піку (100)

Важливі результати щодо тонкощів будови матеріалу і впливу на неї різних фізико-хімічних факторів можна дістати дослідивши спектри ЯМР на ядрах ^{29}Si.

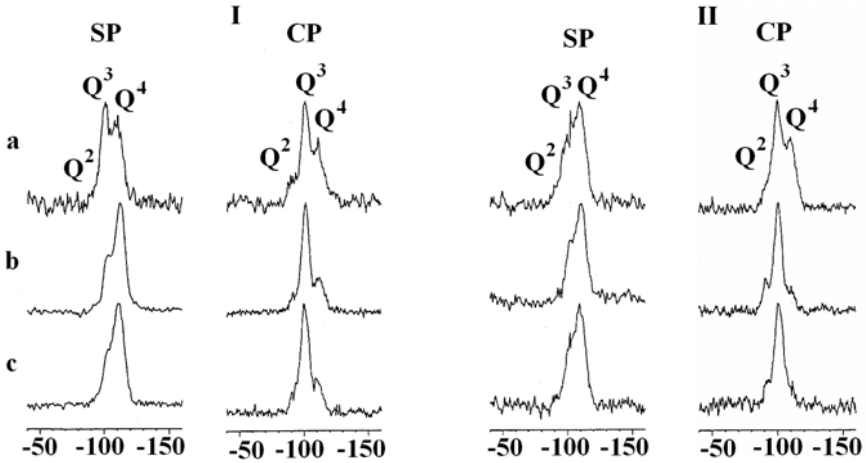


Рис. 15 Спектри ЯМР на ядрах ^{29}Si; a)висушений, b) прожарений, c) оброблений водою з pH=7 і прожарений. I і II означають відповідно спектри матеріалів I і II.
SP (single-pulse excitation), CP (cross polarization).

Проаналізуємо спочатку першу і третю групу піків для двох матеріалів, виміряну в режимі прямого збудження ядер силіцію (SP). Відносна інтенсивність $^3Q/^4Q$ значно більша для зразку I (1,2) у порівнянні із зразком II (0,7). Після прожарювання вона стає приблизно однаковою (0,5) для обох матеріалів. Наголосимо, що в матеріалі II як на стадії тільки висушеного (не прожареного) зразку, так в кінцевій стадії після прожарювання

співвідношення $^3Q/^4Q$ практично однакове. Це свідчить, що в умовах синтезу матеріалу II більшою мірою іде утворення тетраедрів ^4Q. Рівність співвідношення $^3Q/^4Q$ для обох матеріалів після прожарювання означає, що в процесі прожарювання в матеріалі I значна частина силіцію внаслідок реакції конденсації змінює тип координації. Оскільки конденсація проходить в умовах утрудненої дифузії атомів, адже прожарюється твердий матеріал, принаймні частина вузлів ^4Q знаходиться у сильно просторово утрудненому стані. Це й може бути основною причиною гідротермальної нестабільності такого матеріалу.

ЯМР спектри ^{29}Si в кремнеземі, зняті методом крос-поляризації, спостерігаються тоді, коли поруч є гідроксильна група. Це також використовують для діагностики типу координаційних центрів. Зокрема, з наведених спектрів (2,4 колонки на рис. 15) видно, що домінуючий пік належить ^3Q, оскільки саме в цьому вузлі атом силіцію зв'язаний з гідроксильною групою. Відмітимо також наявність досить інтенсивного піка ^4Q в прожареному матеріалі I (спектри b), тоді як в матеріалі II такий пік дуже слабкий. Це можна пояснити тим, що в стійкому матеріалі II силоксанова сітка утворена більшою мірою тетраедрами типу ^4Q, які знаходяться в стінках пор, а центри типу ^3Q залишилися тільки на поверхні пор. В той же час, в умовах синтезу матеріалу I залишається велика кількість центрів ^3Q, а центри ^4Q утворюються лише на стадії прожарювання. Тому взаємне просторове розташування цих центрів менш визначене.

Таким чином, в цьому прикладі ми побачили, що матеріали типу MCM-41, які синтезовані при кімнатній температурі, повністю руйнуються у контакті з водою. Стабільність цих матеріалів до дії води може бути суттєво підвищена, якщо синтез проводити при підвищеній температурі в автоклаві.

В основу іншої методики синтезу мезопоруватого кремнезему з підвищеною гідротермічною стабільністю покладено введення добавок оксидів інших елементів, зокрема алюмінію або титану. Багатьма дослідниками було встановлено, що невеликі добавки оксидів цих елементів зберігаючи мезопорувату упорядковану структуру, роблять матеріал стійкішим до прожарювання або дії водних розчинів. Розглянемо один із таких методів, який цікавий іще тим, що замість ПАР як темплати використовуються органічні ліганди та їх комплекси з алюмінієм.

Методика 3. Готували прегідролізований ТЕОС. Для цього готували суміш ТЕОС : HCl : H_2O : EtOH з молярним співвідношенням 1: 0,01 : 4 : 3 і витримували її 5-6 годин при температурі 70 ^{0}C. Після охолодження до нього додавали при перемішуванні водний розчин малеїнової або винної кислоти і водний розчин $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Склад сумішей наведено в таблиці 4. Після 2-х місяців зберігання при кімнатній температурі відбувалися процеси утворення, старіння і висушування гелю. В результаті утворювалися прозорі монолітні пластинки, які розмелювали у дрібний порошок і піддавали екстракції етанолом протягом 3-х днів в апараті Сокслета. Після висушування у вакуумі діставали мезопоруватий кремнеземний матеріал. Гідротермальна стійкість матеріалів перевірялася так: 0,2 г матеріалу і 20 см^3 дистильованої води в колбі об'ємом 50 см^3 зі зворотним холодильником кип'ятилися 6 годин. Після цього зразок відфільтровували, промивали дистильованою водою, спиртом і сушили.

В таблиці 4 наведено результати дослідження впливу співвідношення концентрацій ТЕОС, $AlCl_3$ та органічної кислоти, винної (ТА) або малеїнової (МА), на поруватість матеріалу. Для дослідження поруватої структури були виміряні ізотерми адсорбції азоту та малокутове розсіювання рентгенівських променів (SAXS)

Таблиця 4. Вплив співвідношення реагентів на властивості одержаних матеріалів.

Склад суміші	Маса SiO_2, г	Маса темплата, г	Маса $AlCl_3$, г	Площа поверхні, м^2/г	Об'єм пор, см^3/г	Середній діаметр пор, нм	Мікропори	
							Площа поверхні, м^2/г	Об'єм пор, см^3/г
SiO_2- гель[1)]	1,35	0	0	314	0,150	3,0	276	0,128
МА – 0	1,35	1,35	0	986	1,071	4,3	21	-
МА–0 ГТ[2)]	1,35	1,35	0	388	1,121	10,6	35	0,011
МА – 1	1,35	1,12	0,07	907	1,119	4,6	14	-

МА – 2	1,35	1,12	0,30	774	1,109	5,1	-	-
МА–2 ГТ[2)]	1,35	1,12	0,30	775	0,940	4,6	3	-
МА – 3	1,35	1,12	0,60	796	1,645	7,3	14	-
ТА – 0	1,35	1,35	0	910	1,087	4,6	37	0,006
ТА – 0 ГТ[2)]	1,35	1,35	0	491	1,188	9,0	46	0,015
ТА – 1	1,35	1,35	0,07	685	1,014	5,4	31	0,006
ТА – 2	1,35	1,35	0,30	664	1,284	6,8	25	0,003
ТА – 2 ГТ[2)]	1,35	1,35	0,30	705	1,203	6,2	27	0,003

[1)] Контрольний зразок. Гель синтезований без алюмінію і органічних кислот.
[2)] Зразки, які піддавали гідротермальній обробці.

Наведені в таблиці 4 показують, що введення малеїнової або винної кислот до складу золю призводить до зростання поверхні за рахунок утворення мезопор та різкого зниження кількості мікропор. Проте з таблиці також видно, що гідротермальна обробка цих матеріалів призводить до руйнування поруватої структури. Одночасне введення хлориду алюмінію і органічних кислот призводить до утворення мезопоруватих матеріалів, які є стійкими до гідротермальної дії.
Був перевірений також вміст алюмінію в одержаних матеріалах до екстракції органіки спиртом і після неї. Результати наведено в таблиці 5. З цих даних видно, що більша частина алюмінію розчиняється в спирті і виходить з матеріалу. Це означає що, як самі органічні кислоти, так і їх комплекси з алюмінієм відіграють роль темплатів в синтезі мезопоруватих матеріалів і алюміній в умовах синтезу не заміщує силіцій в тетраедрах EO_4 і не вбудовується в полісилоксановий кістяк.

Таблиця 5. Вміст алюмінію (перераховано на масу $AlCl_3$, г у відповідності із складом систем наведених в табл. 4) в зразках матеріалів до і після екстракції етанолом.

Код зразку	МА – 1	МА – 2	ТА – 1	ТА – 2
Вміст Al до екстракції	0,065	0,247	0,060	0,224
Вміст Al після екстракції	0,008	0,024	0,005	0,012

Як уже наголошувалося вище, сучасна техніка, зокрема мікроелектроніка, потребує матеріали з певною формою частинок, що їх складають, та їх певним взаємним просторовим розташуванням. Широкого розвитку набула техніка, що використовує мікровузли з оптоволоконними світловодами. Для цих приладів не підходить оптоволокно, виготовлене механічним способом. Ідеться про субмікронні розміри волокон. Це означає, що такі волокна можуть бути виготовлені тільки засобами нанотехнологій. В наступному прикладі буде показано, як дизайн таких матеріалів вирішується чисто хімічними методами.

Приклад 3.

Методика 1. Як джерела кремнезему використовували $(C_4H_9O)_4Si$ – TBOS, $(C_2H_5O)_4Si$ – TEOS або їх суміш. Готували 0,05 М розчини цих реагентів в органічних розчинниках (гексан, чотирихлористий вуглець). Окремо готували водний розчин із мольним співвідношенням компонентів: $100H_2O$: 0,0246CTAB : 2,92HCl. Розчин, що містить силіцій, переносили без перемішування в склянку з водним розчином ПАР. Після двох днів зберігання при кімнатній температурі у водній фазі помічалося зростання волокон. Після п’яти діб волокна видаляли з розчину і сушили на повітрі.

Дослідження малокутового рентгенівського розсіювання, електронна мікроскопія та вимірювання ізотерм адсорбції показало, що за таких умов утворюються волокна з циліндричних агрегатів, що мають гексагонально упорядковану мезопорувату структуру з константою решітки близько 4,7 нм. Волокна виявляють сильне подвійне променезаломлення. Дослідження величини заломлення на різній відстані від осі циліндричної частинки показало, що воно найбільше в точці, що лежить на осі і поступово

спадає з віддаленням від неї. Такий результат виключає наявність каналів (пор) в частинці, що проходять паралельно її осі. Такі оптичні властивості матеріалу відповідають каналам, що концентрично розташовані навколо осі, як зображено на рис. 16.

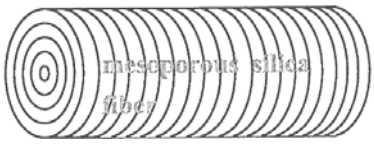


Рис.16 Схематичне зображення концентричного розташування пор навколо осі циліндричної частинки.

Лише наведена модель поруватої будови синтезованого матеріалу здатна пояснити залежність величини подвійного променезаломлення вздовж діаметра частинки. Електронномікроскопічні дослідження повністю підтвердили таку модель розташування пор. На рис.17 наведено ТЕМ фотографії синтезованих на границі двох рідких фаз кремнеземних матеріалів з частинками волокнистої форми. Частина таких волокон має порожню середину. Світла смуга вздовж волокна відображає наявність порожнини, що має циліндричну форму. У вставці на рис. 17а показано фотографії подовжнього (вздовж циліндричної осі) зрізу волокна. Добре видно структуровані, гексагонально розташовані пори. Отже пори в таких волокнах мають кругову форму з центром на осі волокна.

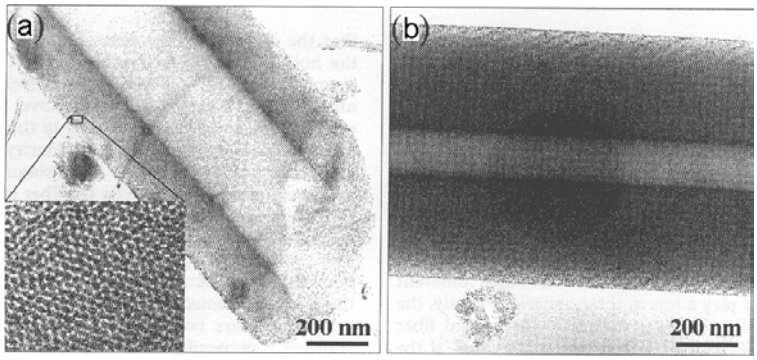


Рис. 17 ТЕМ фотографії кремнеземних волокон, синтезованих в двофазних системах а) вода/CCl_4;b) вода/гексан.

Як видно з рис. 19, де наведено СЕМ фотографії окремих волокон, вони можуть досягати 10 – 20 мкм у довжину і 1 – 2 мкм у товщину. Зауважимо, що порожньотілі волокна становлять лише невелику частину від всіх частинок, які не мають порожнин.

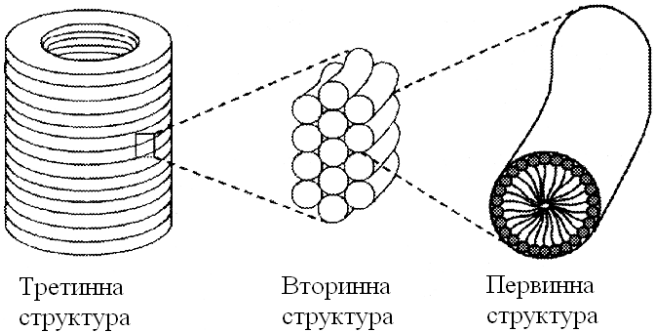


Рис. 18 Ієрархічна схема будови волокна

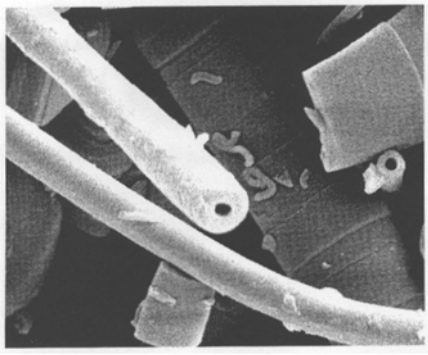


Рис. 19 СЕМ фотографії волокон кремнезему, синтезованих в системі вода/CCl_4.

Імовірну схему утворення частинок волокнистої форми можна проілюструвати схемою, наведеною на рис. 18. Паличкоподібні міцели, одягаючись у „шубу” з кремнезему являють собою первинний елемент майбутньої структури. За допомогою реакції конденсації між силанольними групами поверхневих атомів силіцію первинні елементи спочатку об’єднуються в конгломерати вторинної структури (див. рис. 18), які далі об’єднуються з утворенням волокноподібної частинки. Слід наголосити також, що утворення циліндричної порожнини в частинці не є результатом розташування там темплату, як це має місце при утворенні пор. Згідно існуючої точки зору, такі порожнини слід розглядати як дефекти утворення волокнистої частинки. Тому більшість частинок не має порожнин, деякі частинки мають порожнини лише вздовж невеликої частини волокна і лише невелика частка волокон є порожньотілими.

Відкриті хіміками можливості використання міцелярних та рідкокристалічних фаз для створення неорганічних матеріалів з ієрархічною структурою і складною формою дозволило створити загальний підхід одержання різних за складом поруватих наноматеріалів з розміром частинок 2-10 нм і розміром пор від кількох нанометрів до кількох мікрометрів. Розроблені методи синтезу матеріалів не тільки з частинками різних форм і розмірів (суцільні або пустотілі сфери, палички і трубочки тощо), а й волокнисті і плівкові матеріали, покриття тощо. Розроблені хімічні методи створення нанорозмірних рисунків з певних матеріалів на різних поверхнях (підкладках). Останнє є одним із важливих кроків у створенні техніки нового покоління – молекулярної електроніки. Крім молекулярних іонних і неіонних ПАР, як структуроутворюючі реагенти або темплати широко почали використовуватися блок кополімери, емульсії, колоїдні латексні кристали. Поруч з розвитком практичних експериментальних методів синтезу різноманітних поруватих матеріалів знайдено багато закономірностей, які встановлюють залежність між умовами синтезу, мезоструктурою і морфологією. Для розуміння процесів формоутворення, які складаються з процесів нуклеації і зростання, потрібно дослідити як термодинамічні, так і кінетичні фактори, зокрема:

- структуру об’єктів, які виникають і перетворюються в розчинах: міцели структуроутворюючого органічного реагенту, міцели (частинки, агрегати) неорганічного матеріалу, органіко-неорганічні ассоціати;
- механізм нуклеації, наприклад, самоасоціація ПАР у міцели різної форми або конденсація оксогідроксокомплексів елементів у поліядерні і далі у колоїдні частинки;
- механізми зростання, наприклад, самоасоціація міцел з утворенням мезофаз, зростання частинок (міцел) кремнезему з агрегатами ПАР-кремнезем та флокуляція.

Серед хімічних чинників, що впливають на згадані процеси, в першу чергу є величина pH. Розглянемо приклад.

Схему утворення фази твердого матеріалу з розчину, в якому знаходяться структуроутворюючий компонент (ПАР) і матеріалоутворюючий компонент (кремнезем), можна представити у вигляді кількох стадій, які у загальних рисах обговорювалися вище. Якщо розглядати перетворення хімічних форм компонентів в розчині як незалежні, маємо дві головні схеми. Хімічні форми структуроутворюючого компоненту (наприклад молекулярного ПАР), який також виконує функцію темплату, перетворюються за схемою: молекули – міцели – агрегати – рідкокристалічна фаза (мезофаза). Хімічні форми матеріалоутворюючого компоненту (наприклад кремнезему) перетворюються за схемою: іони – олігомери – наночастинки (колоїди) – агрегати – тверда фаза (гель). Проте, як показали дослідження, схеми перетворення структуроутворюючого і матеріалоутворюючого компонентів не незалежні. Для конкретного обговорення будемо вважати, що структуроутворюючим компонентом є катіонний ПАР. Величиною pH, що відповідає точці нульового заряду частинок кремнезему в розчині є pH = 2. В менш кислому середовищі кремнезем існує у вигляді аніонних форм, а в більш кислих – у вигляді катіонних форм з протонованими силанольними групами. Коли кремнезем знаходиться в аніонних формах, електростатичні сили сприяють утворенню органіко –

неорганічних частинок. Оскільки заряджені групи молекул ПАР при утворенні міцел розташовуються у їх зовнішньому шарі, аніони кремнезему притягаються до них, утворюючи покриття. Розташовані на поверхні міцел молекули або олігомери кремнезему реагують між собою утворюючи полімерну силоксанову сітку. Схематично цей процес наведено на рис. 20. Паличкоподібні міцели ПАР різною мірою вкриті полісилоксановою плівкою схильні до агрегації з утворенням мезофаз різної симетрії, наприклад гексагональної. Процес приєднання олігомерів кремнезему і їх конденсація на поверхні з утворенням агрегатів не припиняється. Наступною стадією є утворення зародків нової фази і її утворення. На рис. 20 показаний один із можливих сценаріїв, утворення мезопоруватого матеріалу з частинками гіроїдної форми. Альтернативною може бути волокниста форма, утворення якої обговорювалося вище.

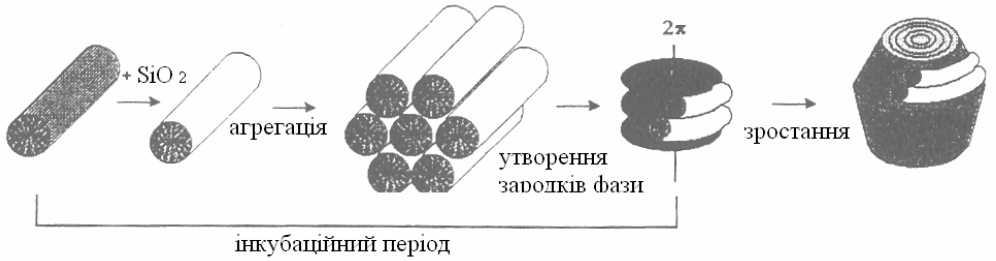


Рис. 20 Схема можливих перетворень міцел ПАР і кремнезему в розчині з утворенням частинок гіроїдної форми.

Як виявилося, регулювати утворення однієї або іншої форми частинок мезопоруватого матеріалу можна за допомогою зміни pH розчину. Варіювання величини pH навколо точки нульового заряду змінює величину позитивного заряду на поверхні колоїдних частинок агрегатів ПАР – кремнезем і впливає через це на величину відштовхування між ними. Низьке значення pH призводить до більшого відштовхування паличкоподібних міцел від поверхні зародку і тому вони прикріплюються до поверхні гомеотропно, як це пояснено на рис. 21.

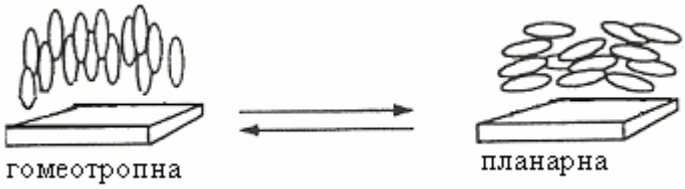


Рис. 21. Можливі форми орієнтації паличкоподібних частинок до поверхні.

Нижчі значення pH призводять до зменшення густини поверхневого заряду міцел, відповідно до меншого їх відштовхування від поверхні зародків і через це – до планарного прикріплення (див. рис. 21). В цьому випадку зародки зростають з утворенням гіроїдної форми.

Таким чином, в наведеному прикладі показано, як хімічними методами (регулювання pH розчину) можна впливати на процес синтезу мезопоруватого матеріалу з наперед визначеною морфологією.

Вище вже був наведений приклад синтезу мезопоруватого кремнезему в двофазній системі, коли водний розчин ПАР з певною кислотністю контактує з розчином тетралкоксисилану в органічному розчиннику, що не змішується з водою. За таких умов мезопоруватий кремнезем утворюється на міжфазній границі. Розглянемо такий метод синтезу детальніше.

Методика 2. Готують водний розчин додаючи до 140 г H_2O 0,9 г CTAB і 140 г 6M HCl. Після перемішування утворюється прозорий розчин. До нього повільно без перемішування додають розчин 1,11 г TEOS у 45 г гексану. Двофазну систему залишають на 1-4 дні. Осад, що утворився у водній фазі, ретельно

відокремлюють фільтруванням, промивають і сушать на повітрі. Висушений осад прожарюють в потоці повітря підвищуючи температуру із швидкістю 1 град/хв до 500 ^{0}C.

На рис.22 наведено зовнішній вигляд частинок матеріалу, одержаних за допомогою скануючого електронного мікроскопу. Як видно з рис 22а, частинки матеріалу мають різну форму по різні боки від між фазної границі. В органічній фазі утворюються досить великі частинки сферичної форми. Разом з тим у водній фазі частинки мають різну форму. Регулюючи склад розчину можна створити умови для зростання волокно подібних частинок у водній фазі. Зокрема це досягається за умов відносно високої концентрації ПАР, розведеної HCl та розведеного розчину TEOS в гексані. За цих умов довжина волоконних частинок досягає від 100 мікрон до 5 см. Товщина частинок регулюється концентрацією кислоти у водній фазі та концентрацією TEOS в гексані. Зміною умов синтезу вдається варіювати товщину волоконних частинок в діапазоні 1 – 15 мікрон. Форма волоконної частинки залежить від швидкості зростання, яка пов'язана з природою прекурсору силіцію.

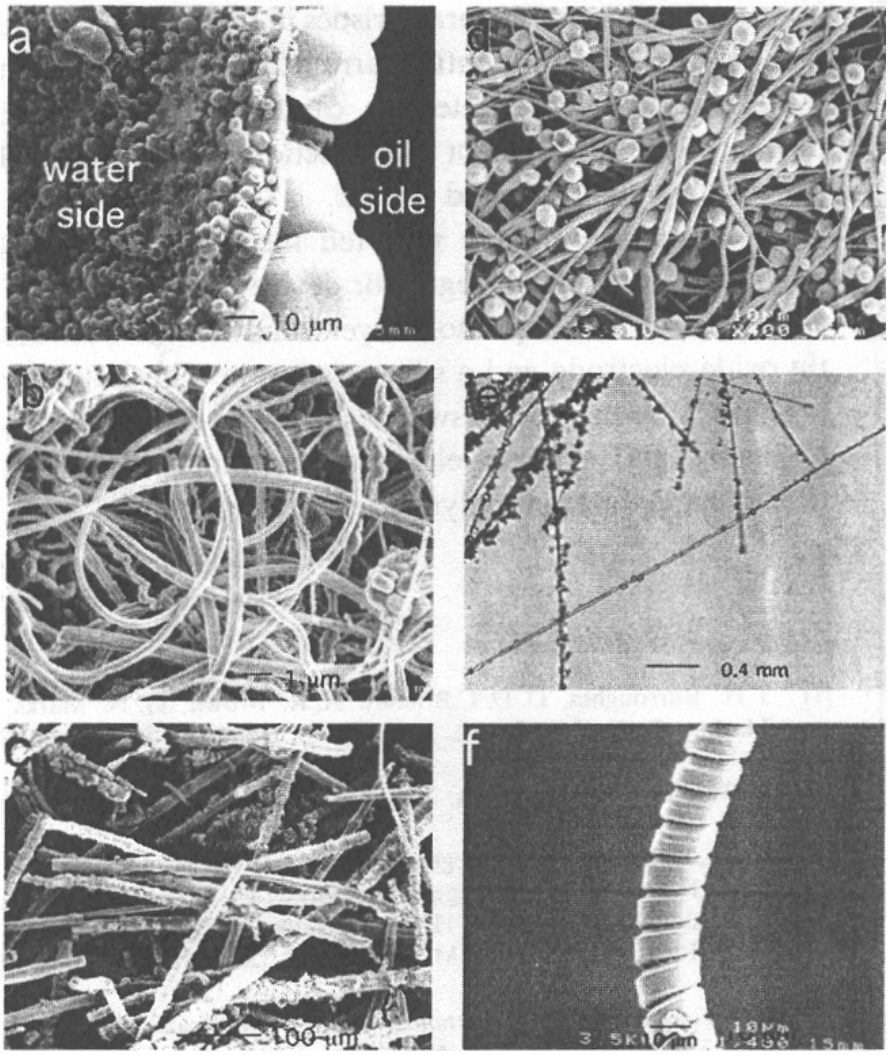


Рис. 22 СЕМ – зображення частинок мезопоруватого кремнезему, синтезованих за різних умов: а)між фазна границя; b) швидко вирощені волокна; c) повільно вирощені волокна; d) волокна з вузлами; e) довгі волокна; f) спіралеподібні волокна.

Швидкість зростання уповільнюється в ряду: TEOS > TPOS > TBOS. Цей ряд, як розглядалося вище, співпадає з рядом уповільнення швидкості гідролізу цих сполук. Додавання етанолу як у водну фазу, так і в органічну призводить до зростання довжини частинок з рівною поверхнею (рис. 22b). Зростання твердих частинок у формі волокон, яке

відбувається у водній фазі, зобов'язане дифузійним обмеженням перенесення силіцію крізь міжфазну границю. Швидкість перенесення може регулюватися косольвентами, наприклад, етанолом, який розчиняється в обох фазах. Розбалансування між швидкістю поліконденсації кремнезему і швидкістю його дифузії у водну фазу призводить до урізноманітнення форм, наприклад утворюються вузли на волокнах (рис. 22 d). Отже форма частинок мезопоруватого кремнезему визначається відносною швидкістю дифузії форм силіцію і швидкостями реакцій самоупорядкування (самоасоціації) ПАР і форм силіцію.

Пори у волоконних частинках мають чітку гексагональну упорядкованість і витягнуті вздовж осі волокна. Синтезований матеріал має питому поверхню близько 1200 $м^2/г$ і вузький розподіл пор за розмірами.

Синтезовані волоконні частинки оптично прозорі у видимій частині спектру і зараз вивчається можливість їх застосування в приладах молекулярної електроніки.

Синтез матеріалів на основі змішаних оксидів.

Хоча поруваті матеріали на основі кремнезему найбільш вивчені і широко використовуються сьогодні, сучасні технології потребують нових матеріалів з новими якостями. Логічним продовженням хімії кремнезему є вивчення матеріалів на основі інших оксидів. Найбільш цікаві результати одержані при вивченні поруватих матеріалів на основі кремнезему з домішками оксидів інших елементів, зокрема алюмінію і багатьох перехідних елементів 4-го періоду.

Крім проблем, що розглянуті вище, в системах з оксидів кількох елементів потрібно ще контролювати однорідність (гомогенність) матеріалу. Часто потрібні властивості матеріалу виявляються тоді, коли має місце молекулярне змішування. Наприклад, вимога молекулярного змішування оксиду алюмінію, як мікрокомпоненту, і кремнезему, як макрокомпонента, означає точно статистичний розподіл елементів у відповідності з їх концентраціями в елементоксидних полімерних ланцюгах

$$– Si – O – Si – O – Al – O – Si – O – Si – O – Al – O – Si – O – Si - \ ...$$

Таке чергування атомів алюмінію і силіцію повинно відповідати співвідношенню атомів в матеріалі Si/Al=2. Статистичний розподіл може не досягатися як з кінетичних, так і з термодинамічних причин. Контролювати ці причини і створювати умови для досягнення статистичного змішування – важлива наукова і технологічна проблема.

Вводячи новий оксидний компонент хіміки прагнуть поліпшити певні властивості поруватого матеріалу, наприклад, створити пори потрібного розміру і форми з якомога вужчим розподілом пор за розміром, підвищити гідротермічну і термічну стійкість матеріалу, створити частинки потрібного розміру і форми тощо. Головне, що в змішано оксидних матеріалах вдається досягти найбільшої активності сорбційних центрів і їх концентрації. Розглянемо кілька прикладів сучасних методів синтезу змішанооксидних поруватих матеріалів.

Приклад 4.

Синтез змішаних Si – Zr та Si – Ti оксидних мезопоруватих матеріалів.

Методика 1. До колоїдного розчину кремнезему додавали розчин, одержаний змішуванням 70% розчину тетрапропоксиду цирконію ($Zr(OPr)_4$, TPOZ) або тетра-н-бутоксиду титану ($Ti(OnBu)_4$, TnBOT) в бутанолі з 20% розчином гідроксиду тетрабутиламонію у воді. Компоненти знаходились у розчині у такому молярному співвідношенні: $M : 26{,}0SiO_2 : 5{,}2(C_2H_5)_4NOH : 7{:}5(CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3)_2O : 790H_2O$, де M = 0, $Zr(OC_3H_7)_4$ або $Ti(OC_4H_9)_4$. Суміш витримували в автоклаві об'ємом 750 $см^3$ 3 доби постійно перемішуючи при температурі 110 ^0C. Тверду фазу в утвореному гідрогелі відокремлювали фільтруванням, промивали надміром деіонізованої води при температурі 60 ^0C і сушили добу на повітрі при температурі 110 ^0C. Висушений матеріал поміщали в піч, яку розігрівали з швидкістю 2 ^0C/хв до 600 ^0C. При цій температурі матеріал витримували іще 12 годин.

В таблиці 6 наведено результати дослідження мало кутового розсіювання рентгенівських променів та поруватої структури синтезованих матеріалів. З метою дослідження

Таблиця 6 Властивості синтезованих змішаних Si – Zr та Si – Ti оксидних матеріалів

Матеріал	Si/M	d_{100}, нм	Питома поверхня $м^2/г$	Об'єм пор, $см^3/г$	Середній діаметр пор, нм	Товщина стінок пор, нм
Silica gel	-	-	639	0.35	2.20	-
MCM-41C	-	3.60	1731	1.20	2.80	1.32
MCM-41CR [1)]	-	3.60	1720	1.20	2.80	1.32
Zr1S	24.7	3.83	1136	0.99	2.80	1.62
Zr1	24.4	-	1160	0.98	-	-
Zr2	12.6	3.97	796	0.78	-	-
Ti1S [2)]	24.7	3.77	944	0.67	2.82	1.53
Ti1	23.7	3.77	1198	0.70	-	-
Ti1R	24.1	3.88	1301	0.95	-	-
Ti2	22.8	4.09	1138	0.92	-	-
Ti3	14.6	4.55	570	0.92	-	-

[1)]R повторний дослід; [2)]S –гідротермальної обробка гелю з перемішуванням.

відтворюваності параметрів синтезованих матеріалів в таблиці 6 для двох препаратів наведено параметри структури у двох паралельних синтезах. Порівняно також властивості двох матеріалів, синтезованих з перемішуванням на етапі гідротермальної обробки гелю та без перемішування.

Як видно з наведених в таблиці 6 даних, питома поверхня синтезованих матеріалів змінюється в межах 940 - 1740 $м^2/г$, питомий об'єм пор - в межах 0.8 - 1.2 $см^3/г$. Отже ізоморфне заміщення силіцію на цирконій або титан в наведених вище умовах синтезу призводить до зменшення питомої поверхні на 30-40% і об'єму пор – на 20%. Зростання вмісту цирконію (титану) знижує питому поверхню і погіршує структурованість матеріалу (порівняйте дані для зразків Zr1, Zr2 і Ti2, Ti3 в табл.. 6).

На рис. 21 наведено ізотерми адсорбції азоту матеріалами з різним вмістом цирконію. Добре видно, що зростання вмісту цирконію руйнує мезопорувату структуру матеріалу, питомий об'єм адсорбованого азоту зменшується. Якщо для матеріалу з мольним співвідношенням SiO_2/ZrO_2 = 26 маємо ізотерму типу IV за класифікацією IUPAC, то сорбційні властивості матеріалу SiO_2/ZrO_2 = 3,2 характеризуються ізотермою типу I, що властиве мікропоруватим матеріалам.

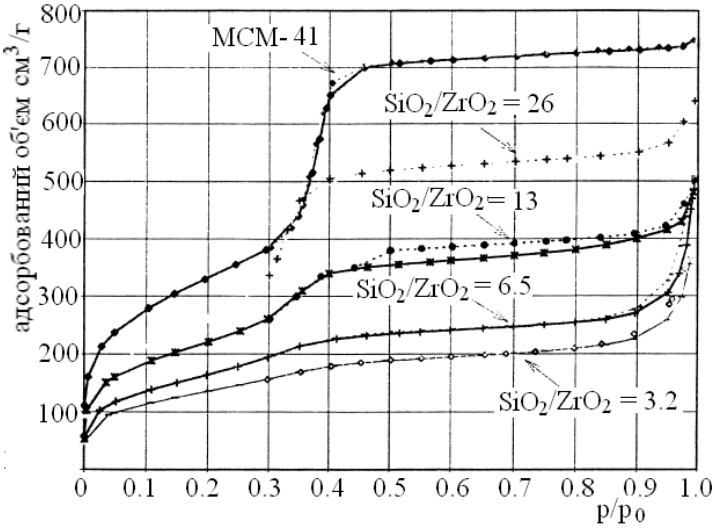


Рис.21 Ізотерми адсорбції азоту матеріалів з різним молярним співвідношенням SiO^2/ZrO^2

Аналогічний ефект було знайдено і у випадку заміщення силіцію алюмінієм.
Заміщення силіцію металами викликає, по-перше, зміну активності адсорбційних центрів, а по-друге, виникають центри з різною активністю (сорбційною здатністю). Це добре видно на термограмах, наведених на рис. 22. На термограмі МСМ-41 (рис.22а) одну ділянку прискореного зменшення ваги на 3,7% в діапазоні температур 280-340 ^{0}С, якому відповідає один пік екзотермічного процесу на графіку ДТА. На термограмах, що

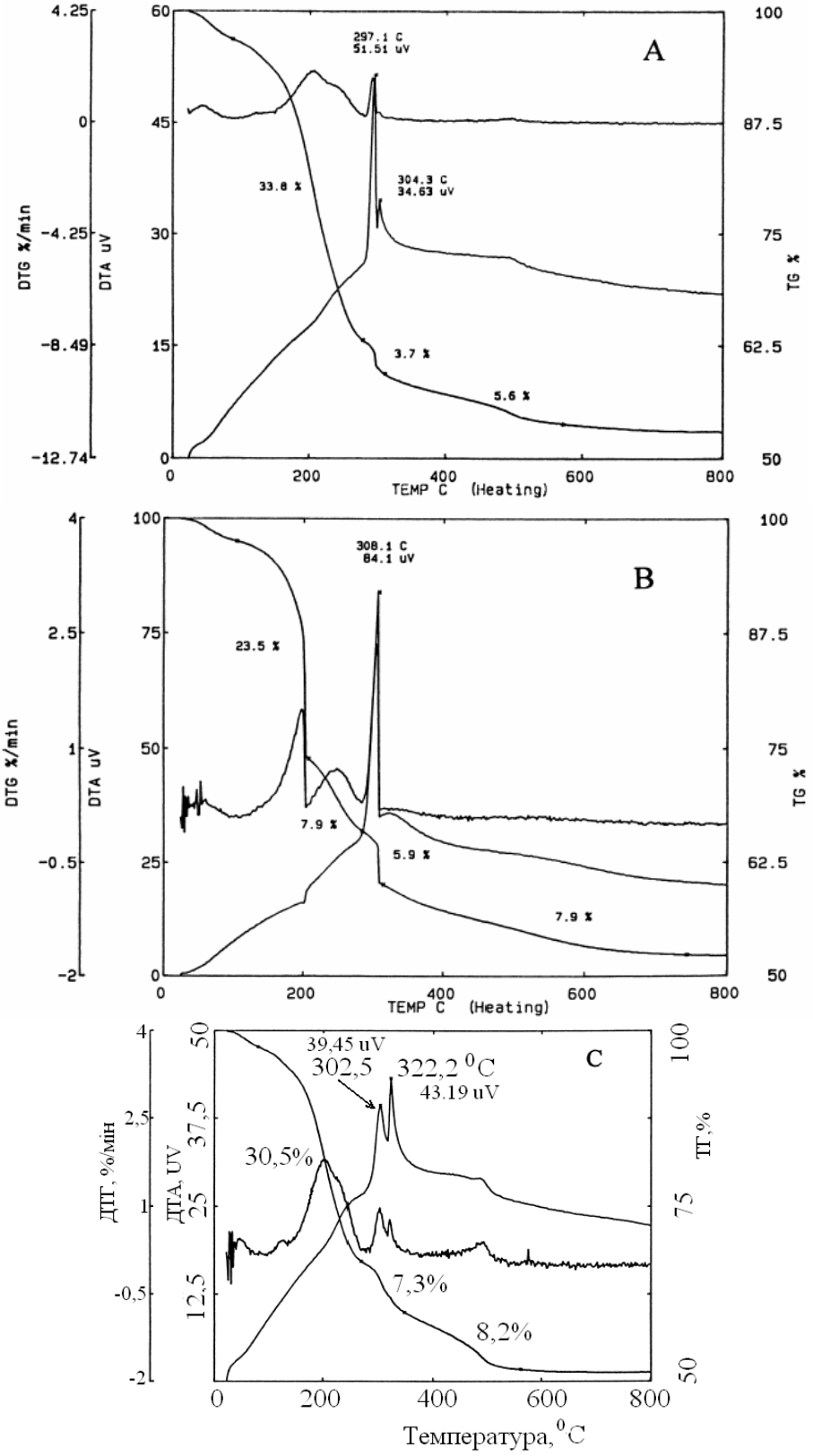


Рис. 22 Результати термогравіметричних досліджень (A) Si-MCM-41 (B) (Si,Zr)-MCM-41, (C) (Si,Ti)-MCM-41

відповідають Zr - і Ti – заміщеним MCM-41 матеріалам (рис.22b,c) спостерігаємо в цьому температурному інтервалі два піки на графіках ДТА і дві ділянки прискореного зменшення ваги: 7,9 і 5,9% для Zr – заміщеного препарату. Аналогічний ефект спостерігається також при заміщенні силіцію алюмінієм. Виходячи з температур, що відповідають максимумам на кривих ДТА можна допустити таку зміну активності адсорбційних центрів в цих матеріалах SiOH < ZrOH < TiOH.

Більш точну і повну інформацію щодо наявності центрів з різною активністю можна одержати з калориметричних даних, вимірюючи теплоти адсорбції (десорбції) різних речовин. Зокрема як зонди для оцінки відносної сили кислотних центрів поруватих матеріалів широко використовують амоніак та піридин. На рис. 23 та в табл. 7 наведені дані з калориметричних досліджень сорбції амоніаку матеріалами, що обговорюються.

Таблиця 7. Результати калориметричного дослідження адсорбції амоніаку

Матеріал	Si/M	Інтегральна теплота адсорбції, кДж/моль	M_{NH3}, μмоль/г		M_{NH3}, адсорбованого різними центрами, μмоль/г	
			$M_{загальн}$	$M_{незвор}$	< 90 кJ/моль	> 90 кJ/моль
Сілікагель	-	9	91	-	91	-
Si-MCM-41	-	112	123	41	110	13
(Si,Zr)-MCM-41	24.7	126	131	47	109	22
(Si,Zr)-MCM-41	12.6	113	143	42	109	34
(Si,Ti)-MCM-41	24.7	111	176	51	146	30
(Si,Ti)-MCM-41	14.6	119	202	46	168	34

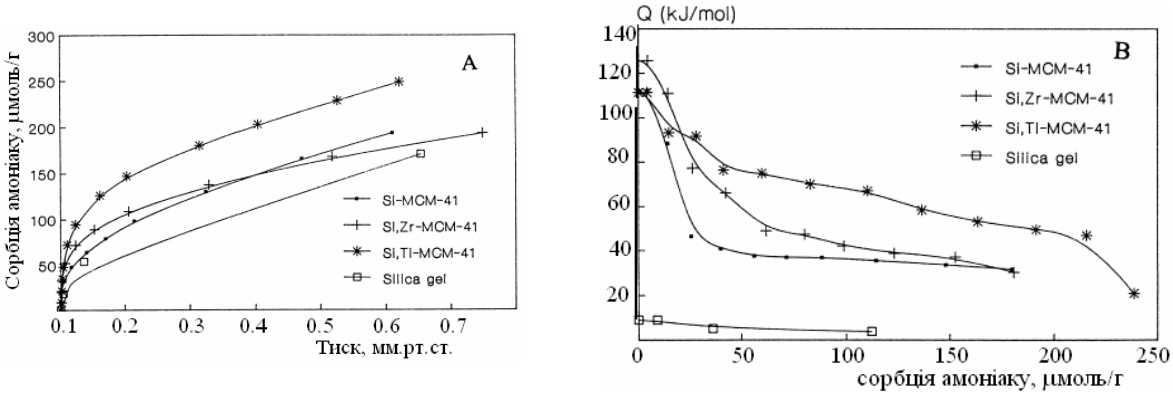


Рис. 23 Ізотерми і теплоти сорбції амоніаку

Ізотерми сорбції (рис. 23A) показують, що найменшу кількість центрів здатних адсорбувати амоніак має незаміщений MCM-41 (звичайно ще менше активних місць має звичайний силікагель). Адсорбційна здатність зростає із заміщенням силіцію на цирконій або титан. Наголосимо, що найбільшу сорбційну здатність має зразок з найбільшою концентрацією титану, хоча його питома поверхня найменша, зокрема втричі менша за поверхню незаміщеного MCM-41 (див. табл. 6). Наявність центрів з різною кислотністю можна побачити, зробивши часткову десорбцію амоніаку. В табл.. 7 наведено величини $M_{незвор}$, які визначають кількість амоніаку, що залишається на сорбенті після його нагрівання до 80 ^{0}C і витримуванні в вакуумі при 0,2 мм. рт. ст. Отже адсорбований амоніак утримується в цих матеріалах принаймні двома типами центрів. Порівнюючи

величини $M_{незвор}$ для різних матеріалів можна оцінити відносну кількість центрів з найсильнішою кислотністю. Таку ж інформацію можна одержати проаналізувавши кількість адсорбованого амоніаку за умов величини теплового ефекту, наприклад, більше 90 або менше 90 кJ/моль (див. останню колонку в табл. 7).
З кривих залежності величини теплового ефекту адсорбції від кількості адсорбованого амоніаку (рис.23В) можна зробити висновок, що при даному співвідношенні Si/M сила кислотних центрів зростає в ряду матеріалів:

силікагель < Si-MCM-41 < (Si,Zr)-MCM-41 < (Si,Ti)-MCM-41,

що відповідає зростанню кислотності груп SiOH < ZrOH < TiOH.

Розглянемо приклади синтезу мезопоруватих сорбентів не на основі кремнезему. Багато спроб присвячено синтезу мезопоруватих матеріалів на основі оксидів алюмінію, титану і цирконію. Більшість методів синтезу таких матеріалів відрізняється від синтезу MCM-41 наявністю додаткових комплексоутворюючих реагентів, які регулюють швидкість гідролізу алкоксидів. Забезпечити потрібну швидкість гідролізу, яка б узгоджувалася з швидкістю реакції конденсації, тобто реакції утворення, наприклад, титаноксидних олігомерів, та реакціями утворення супрамолекулярних комплексів ПАР з TiO_2 є основною і досить складною хімічною проблемою. Як правило надто швидкий гідроліз прекурсорів титану, які звичайно є алкоксидами, не призводить до утворення мезоструктури і мезопоруватих матеріалів. В наступному прикладі наведено методику синтезу та дослідження поруватої структури мезопоруватого діоксиду титану, в якій використано додатковий комплексоутворювач - триетаноламін, який утворює з титаном стійкий до гідролізу комплекс.

Приклад 5.

Синтез мезопоруватих оксидів титану, цирконію, алюмінію.

Методика 1. Як структуроутворюючий реагент використовували CTAB. Як реагент, що уповільнює гідроліз, використовували триетаноламін (TEA), що може утворювати комплекси з титаном виступаючи як тридентатний ліганд. Спочатку готували розчин сполуки титану в TEA. Якщо як прекурсор титану було взято його тетралкоксид, можливою сполукою титану в розчині є TiTEAOR. Якщо взято тетрахлорид, тоді одним з імовірних комплексів буде $[TiTEACl]_2$.

До TEA (0,164 моль), в якому розчинено 0,06 моль прекурсору титану, додавали 0,018 моль NaOH і 0,02 моль CTAB. (З метою вивчення впливу лугу на перебіг процесів гідролізу і конденсації титану мольне співвідношення NaOH/Ti варіювалося в межах 0 - 0,5). До нього при інтенсивному перемішуванні повільно додавали водний розчин лугу з pH = 10,2. З часом утворюється блідо-жовта суспензія. Осад відфільтровували, промивали водою і спиртом і сушили на повітрі. Висушений матеріал піддавали триступеневому прожарюванню: 2 години при температурі 120 ^{0}C, 5 годин при температурі 350 ^{0}C в атмосфері проточного аргону і далі 120 годин при температурі 350 ^{0}C і продуванні повітря.

Результати типового набору досліджень, що характеризують поруваті властивості матеріалу наведено на рис. 24, 25. Діаграми малокутового розсіювання матеріалів, синтезованих при різних співвідношеннях NaOH/Ti, зображені на рис. 25 (I). Спроби синтезувати структурований мезопоруватий TiO_2 без додавання лугу не мали успіху. Серед наведених відрізняється діаграма, що відповідає співвідношенню NaOH/Ti = 0,5. Наявність кількох піків, розташованих на однакових відстанях, свідчить про шарову структуру матеріалу, а чотири піки відповідають відбиттям (00l), де l = 1, 2, 3, 4 і відстані між шарами рівній 3,6 нм. Інші діаграми, які характеризуються наявністю одного великого і досить широкого максимуму поруч з мало інтенсивним і також широким є типовими для гексагонального мезопоруватого матеріалу, який не має дальньої упорядкованості (структури). Як видно з рис. 24(II), прожарювання матеріалу призводить до розширення смуги і зсуву максимуму головного піку з 3,85 нм до 5,62 нм та до зникнення мало інтенсивного піку, з величиною $2\theta = 4{,}5^0$. Розширення піку свідчить про широкий розподіл пор за розміром та малий розмір частинок прожареного матеріалу. Слабкий пік,

що з'являється при великих значеннях 2θ, найбільш імовірно пов'язаний з кристалічними доменами анатазу,

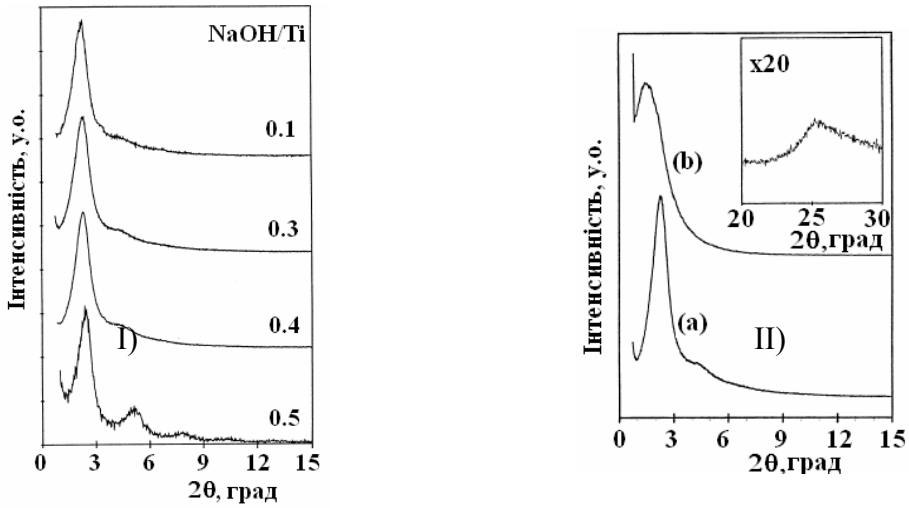


Рис.24 Діаграми малокутового розсіювання рентгенівських променів.
I) залежність структури матеріалів від співвідношення NaOH/Ti; II)порівняння діаграм мезопоруватого (a) і тільки висушеного (не прожареного) (b) матеріалів. У вставці наведено слабкий пік, який виникає при розсіюванні на великих кутах

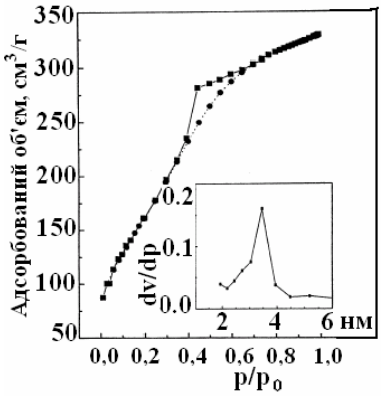


Рис. 25 Ізотерми адсорбції і десорбції азоту.
У вставці наведено розподіл пор за розмірами.

розташованих в стінках пор. Інформацію про характеристики пор можна дістати з адсорбційних вимірювань. Наведені на рис. 25 ізотерми адсорбції (суцільна лінія) і десорбції (пунктир) є типовими для мезопоруватих матеріалів. Оцінки питомої поверхні дають величину близько 600 $м^2/г$. Розподіл пор за розмірами (див. вставку на рис. 25) характеризується досить широкою смугою, що свідчить про велику неоднорідність пор за розмірами. Положення максимуму вказує на найбільш поширений розмір пор, рівний 3,5 нм. Товщина стінок, оцінена за даними розсіювання рентгенівських променів і вимірами адсорбції, становить 2,1 нм і істотно перевищує величину типову для MCM-41.

Тепер розглянемо приклад синтезу мезоструктурованого сульфатованого діоксиду цирконію з варіацією діаметру пор в широкому інтервалі, від мікро - до мезопор. Сульфатований діоксид (SZ) цирконію є одним з найактивніших кислотних каталізаторів, який каталізує, наприклад, реакцію ізомеризації н-бутану навіть при кімнатній температурі. Тому розробці методів синтезу цього матеріалу присвячено багато

досліджень. Для регулювання швидкості гідролізу алкоксидів цирконію використовували їх взаємодію з карбоновими кислотами. Виявилося, що карбонові кислоти крім регулюючої дії як інгібітори гідролізу, при достатній довжині вуглеводневого радикалу ще виконують функції структуроутворюючого реагенту (темплату). Розмір вуглеводневого радикалу впливає також на розмір пор синтезованого матеріалу.

Методика 2. Змішують 70% розчин15,3 ммоля тетрапропоксиду цирконію (TPOZ) в пропанолі з 7,65 ммоля гексанової кислоти. Суміш нагрівають і перемішують в колбі ємністю 50 $см^3$ до утворення гомогенного розчину і додають 25 $см^3$ води. Практично відразу ж утворюється білий осад гелю. Концентрованою сірчаною кислотою доводять pH водної фази до 5,0 і залишають суміш, періодично перемішуючи, на 5 днів. Потім до суміші додають 0,1 г сульфату амонію і нагрівають на масляній бані при 50 ^{0}C протягом 10 днів. Осад відфільтровують, промивають двічі 50 $см^3$ порціями води, потім етанолу і нарешті ефіру. Промитий осад витримують в пічці при температурі 150 ^{0}C протягом 10 днів. Одержану тверду речовину перемішують в метанолі з надміром сірчаної кислоти протягом 24 годин і потім промивають перемішуючи з метанолом.

Описаний метод синтезу з гексановою кислотою, як інгібітором гідролізу і темплатом, призводить до утворення мікропоруватого матеріалу з питомою поверхнею 403 $м^2$/г, діаметром пор близько 1,7 нм і наявністю слабко вираженої мезоструктури. Заміна гексанової кислоти на ундеканову дає мезопоруватий матеріал з питомою поверхнею 621 $м^2$/г і середнім діаметром пор 3,0 нм. Термічна стійкість одержаних за цим методом матеріалів порівняно невелика. Порувата структура руйнується при нагріванні його при температурі 400 ^{0}C протягом двох годин.

Мезопоруватий SZ синтезували також використовуючи як темплат первинні аміни з вуглеводневими радикалами різної довжини.

Методика 3. Розчиняють 0,010 моль гексадециламіну в 70,0 $см^3$ деіонізованої води, додаючи шість крапель 37% хлороводневої кислоти, нагріваючи до температури не вище 80 ^{0}C і перемішуючи до утворення гомогенного розчину. Нагрівання припиняють і охолоджують до кімнатної температури за кілька хвилин перед додаванням розчину цирконію. Окремо готують 70% розчин тетрапропоксиду цирконію (0,10 моль) в пропанолі, в який додають 5 $см^3$ ацетилацетону. Цей розчин додають по краплинах при інтенсивному перемішуванні до розчину аміну. Гель, що утворюється, перемішують 30 хвилин і залишають для старіння на 120 годин при кімнатній температурі. Осад відфільтровують і сушать при кімнатній температурі. Далі сухий матеріал перемішували з етанолом (із розрахунку 50 $см^3$ етанолу на 1 г препарату) при температурі 75 ^{0}C. Потім матеріал відфільтровували, промивали сухим 100% етанолом і сушили при кімнатній температурі. Одержану речовину перемішували в 0,5 М сірчаній кислоті (15 $см^3$ кислоти на 1 г речовини) протягом 10 хвилин. Метод синтезу варіювали так, що, по-перше, стадії сульфатації і обробку етанолом міняли місцями, а по-друге, сульфатацію проводили двічі, перед обробкою етанолом і після неї. Сульфатований і оброблений етанолом препарат залишали сушитися на ніч. Далі речовину прожарювали при температурі 650 ^{0}C протягом 2-х годин, досягаючи цієї температури та охолоджуючи до кімнатної зі швидкістю 1 ^{0}C/хв.

Дослідження малокутового розсіювання рентгенівських променів прожареного при 650 ^{0}C SZ показало, з одного боку, відсутність будь-якої структурованості матеріалу та наявність каталітично активної тетрагональної фази ZrO_2. На рис. 26 показана ізотерма адсорбції азоту, яка є типовою для SZ матеріалів, синтезованих з використанням нейтральних темплатів і прожарених при температурі 650 ^{0}C.

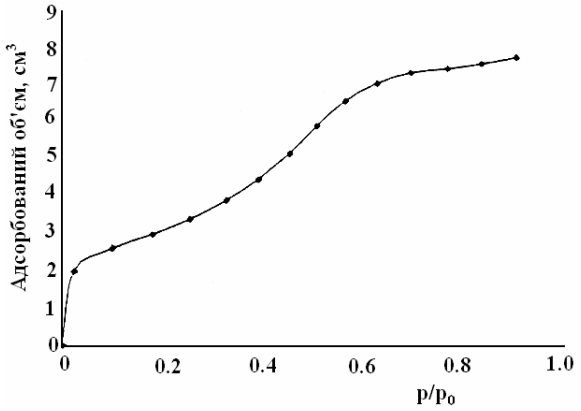


Рис. 26. Ізотерма адсорбції азоту мезопоруватого SZ,

прожареного при температурі 650 ^{0}С.

В залежності від довжини вуглеводневого радикалу темплату SZ матеріали мають різні характеристики поруватості. Середній розмір пор змінюється в інтервалі 2 – 4 нм, а питома поверхня – в інтервалі 46 – 110 см^3/г. Докладніше ці властивості наведено в табл. 8. Як видно з цих даних, на відміну від результатів, що мають місце в кремнеземних матеріалах типу МСМ-41, не існує певної кореляції між кількістю атомів вуглецю в алкільному радикалі темплату і діаметром пор. Це свідчить про різну взаємодію оксидів з темплатами і різні механізми утворення матеріалів з сульфатованого цирконію та кремнезему. Результати досліджень впливу інших параметрів синтезу на властивості матеріалу SZ наведено в табл.9 і на рис. 27.

Таблиця 8. Характеристики поруватості SZ матеріалів в залежності від довжини вуглеводневих ланцюгів темплатів.

Кількість атомів „С” в алкільному ланцюгу	Питома поверхня, см^3/г	Діаметр пор, нм	$\Delta_{1/2}$, нм$^{*)}$
8	45,9	3,6	1,3
10	72,5	3,0	1,2
12	59,5	2,9	0,7
14	56,6	3,1	0,8
16	75,8	3,2	1,0
18	47,3	3,0	0,8

$^{*)}$Ширина смуги розподілу пор за розміром на середині її висоти

В табл.9 проілюстровано вплив концентрації ПАР на порувату структуру. Як бачимо, зростання концентрації ПАР призводить до зростання діаметру пор та ширини розподілу пор за розміром, питома поверхня при цьому зменшується.

Таблиця 9. Вплив концентрації ПАР на поруваті властивості SZ.

Кількість ПАР, мас.%	Питома поверхня, см^3/г	Діаметр пор, нм	$\Delta_{1/2}$, нм
10,0	105	2,5	0,6
7,0	65,7	3,1	0,7
3,5	80,8	3,0	0,9
1,0	53,3	3,6	1,3

Нерівномірна зміна властивостей матеріалу в залежності від концентрації ПАР говорить про непрямий вплив ПАР. Із зміною концентрації ПАР, як відомо, при певних критичних концентраціях змінюється форма міцел або навіть мають місце утворення нових фаз. Цим можна пояснити складну залежність поруватих властивостей матеріалу від концентрації ПАР.

Іншим чинником, що може впливати на поруваті властивості матеріалів, як вже згадувалось вище, може бути додавання додаткового розчиннику (косольвенту). На прикладі мезопоруватих кремнеземів було знайдено, що гелеутворення при використанні водно – етанольних середовищ супроводжується зменшенням розміру пор із зростанням концентрації етанолу, що пояснюється зменшенням розмірів агрегатів ПАР. На рис. 27 представлені результати дослідження впливу добавок ацетонітрилу та етанолу на діаметр пор в SZ. З цих даних бачимо, що додавання етанолу зменшує розмір пор у порівнянні з водними системами від 3,00 нм до 2,46 нм. Зменшується також величина $\Delta_{1/2}$ від 0,69 нм

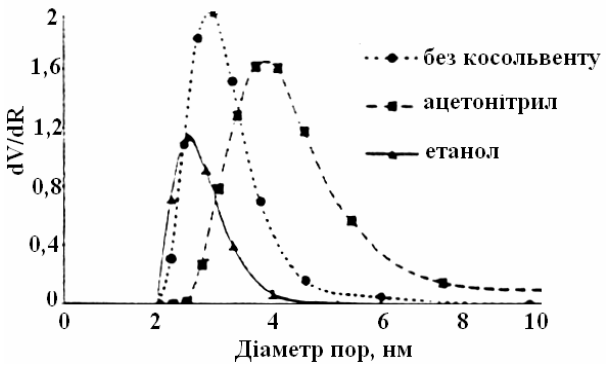


Рис.27 Розподіл пор за розмірами в SZ
в залежності від використаного косольвенту.

до 0,57 нм. Додавання іншого за природою апротонного розчинника – ацетонітрилу призводить до протилежних змін поруватої структури. Діаметр пор зростає до величини 3,86 нм, величина $\Delta_{1/2}$ до 1,16 нм. Ацетонітрил при невеликих концентраціях солюбілізується міцелами, що призводить до збільшення їх розмірів (набухання). Це, як уже обговорювалося вище, викликає збільшення розмірів пор.

Важливим хімічним чинником в методі синтезу SZ, що обговорюється, виявися порядок проведення операцій обробки препарату етанолом (екстракція, Е) і сульфатації, С. На рис. 28 показано вплив порядку цих операцій ЕС, СЕ та СЕС на властивості пор. У варіанті СЕС сульфатація проводилася двічі, до і після екстракції.

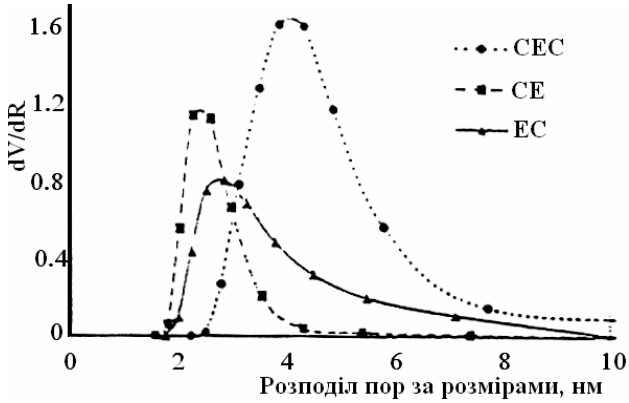


Рис. 28 Розподіл пор за розмірами в залежності від
для зразків SZ з різним порядком екстракції і сульфатації

Коли матеріал сульфатується спочатку, діаметр пор і величина $\Delta_{1/2}$ мають найменші значення 2,26 нм і 0,51 нм відповідно. Якщо сульфатацію проводять після екстракції, розміри пор і ширина розподілу зростають: 2,82 нм і 0,93 нм. Подвійна сульфатація приводить до ще більших значень цих величин: 3,86 нм і 1,16 нм відповідно. Це імовірно пов'язано з тим, що сірчана кислота частково розчиняє стінки пор матеріалу.

Відмітимо, що синтезований матеріал виявився добрим каталізатором реакції алкілування п-ксилолу циклогексаном. Каталітична активність була більшою для матеріалу з більшим розміром пор.

Нарешті наведемо приклад синтезу мезопоруватого термостійкого оксиду алюмінію.

Методика 4. Як структуроутворюючі реагенти використовувалися неіоногенні ПАВ тергітол (Tergitol) і тритон (Triton). Вони складаються з полімерних етиленоксидних (PEO) ланцюгів з приєднаними до них вуглеводневими радикалами. Зокрема, тергітол 15-S-9 має склад C_{11}-$C_{15}(PEO)_8$, а тритон X-114 – $C_8Ph(PEO)_8$. Інші реагенти: три(втор-бутоксид)алюміній (TBuOAl) як прекурсор оксиду алюмінію; дипропіламін (DPA) як регулятор pH; втор-бутанол; Для синтезу реагенти бралися у таких молярних співвідношеннях:

1,0 TBuOAl : 0,1тергітол-15-S-9 (або тритон X-114) : x DPA : 2,0 H_2O : 18,2 втор-бутанол, де x = 0, 0,1, 0,25.

ПАР розчиняли у половинній кількості втор-бутанолу і додавали TBuOAl. Готували інший розчин, що містив решту втор-бутанолу, воду, DPA, та повільно (1см^3/хв) додавали його до першого розчину. Утворену суміш перемішували 3 години і залишали на 24 години при кімнатній температурі, якщо як ПАР використовували тритон, або при температурі 55 ^{0}C, якщо як ПАР використовували тергітол. Утворений желеподібний продукт фільтрували, промивали етанолом і сушили при температурі 40 ^{0}C протягом двох днів. Сухий гель нагрівали у відкритій поліпропіленовій пляшці 6 годин при температурі 95 ^{0}C. ПАР вилучали екстракцією етанолом в апараті Сокслета протягом 15 годин. Очищений екстракцією продукт сушили 2 дні при температурі 40 ^{0}C і потім прожарювали у струмі повітря при температурі 550 ^{0}C протягом 4-х годин. Частину прожареного матеріалу додатково прожарювали при температурі 600 ^{0}C протягом 3-х годин і далі ще раз при температурі 700 ^{0}C протягом 3-х годин.

Проаналізуємо властивості синтезованого у такий спосіб матеріалу з оксиду алюмінію.
В подальшому будемо використовувати скорочені позначення матеріалів, синтезованих за різних умов. Літерами X або S позначатимемо використаний ПАР, відповідно тритон або тергітол. Число за літерою вказує мольне співвідношення DPA, використане в синтезі. Число в дужках – температура синтезу, ^{0}C. Відсутність цього числа відповідає синтезу при кімнатній температурі.
На рис. 29 і в табл. 10 наведено результати дослідження дифракції рентгенівських променів. Видно, пік при малих значеннях 2θ широкий і мало інтенсивний. Лише для препарату прожареного при 700 ^{0}C цей пік стає помітно інтенсивнішим. Разом з оціненими розмірами дифрагуючих доменів, які мають малий розмір (див. табл.10), ці дані свідчать про слабку структурованість матеріалу. На рис. 29 у вставці наведено дифракцію при більших кутах. Наявність піків свідчить про присутність фази γ - Al_2O_3. Цікаво, що вплив дипропіламіну на структурованість матеріалу протилежний для двох використаних ПАР. Як видно з табл.. 10, при використанні тритону як ПАР додавання DPA d-розмір, який характеризує розмір структурованих доменів, більший при всіх температурах прожарювання і зростає із зростанням концентрації DPA, тоді як при використанні тергітолу, d-розмір зменшується із зростанням концентрації DPA.
В табл.. 10 і на рис. 32, 33 наведено також поруваті властивості матеріалів, розраховані за даними адсорбції азоту (рис. 31). З цих даних видно сильну залежність площі поверхні від температури прожарювання матеріалів. Матеріали, прожарені при 550 ^{0}C, зменшують площу пор майже вдвічі при збільшенні температури прожарювання до 700 ^{0}C. В той же час, об'єм пор майже не залежить від температури прожарювання. Тип вибраних для синтезу ПАР, як і добавки DPA, також слабко впливає на поруваті властивості синтезованих матеріалів.
Таблиця 10. Поруваті властивості матеріалів у залежності від температури прожарювання та добавок дипропіламіну.

Матеріал	d-розмір, нм			Площа поверхні, м^2/г			Об'єм пор, см^3/г		
	550	600	700	550	600	700	550	600	700
X0	56	83	103	519	363	267	0,88	0,91	0,81
X0,1	86	128	100	521	334	242	0,66	0,60	0,56
X0,25	130	142	136	518	303	230	0,72	0,65	0,60
S0	65	72	128	484	326	244	0,81	0,77	0,72
S0,1	58	74	66	512	317	236	0,72	0,64	0,61
S0,25	54	74	61	465	306	229	0,69	0,61	0,57
S(55)	70	95	>160	420	312	245	0,70	0,71	0,69
S0,1(55)	-	88	128	534	315	243	0,80	0,66	0,65
S0,25(55)	-	-	132	480	320	237	0,62	0,57	0,53

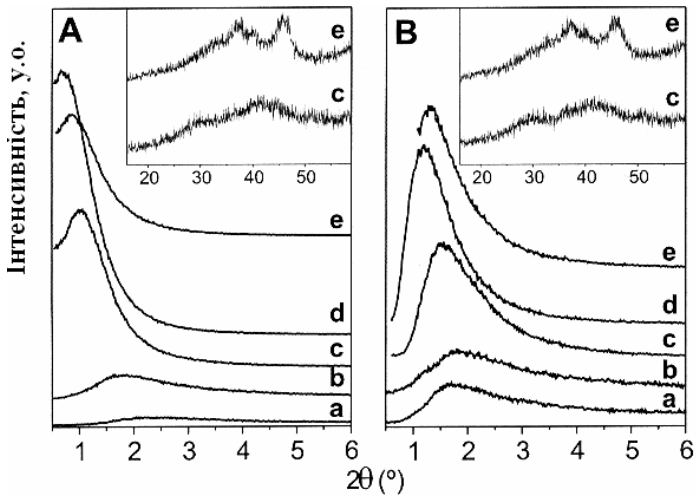


Рис.29 Кутова залежність розсіювання рентгенівських променів оксиду алюмінію
А – Х0,1; В – S0,1
a) препарат без екстракції і прожарювання
b) препарат без прожарювання
d) прожарювання при Т = 600 ^{0}С
e) прожарювання при Т = 700 ^{0}С
У вставках збільшені фрагменти кривих розсіювання при великих кутах

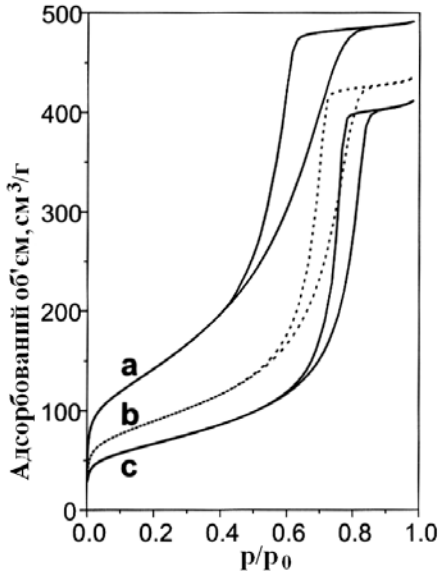


Рис.30 Ізотерми адсорбції і десорбції азоту препаратів при 77 К.
a) S0,1(550), b) S0,1(600), c) S0,1(700)

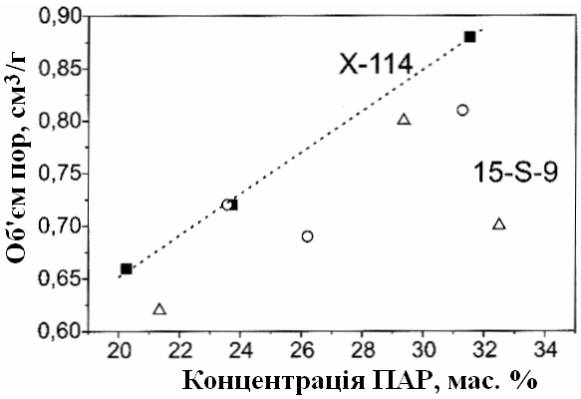


Рис. 31. Залежність об'єму пор від концентрації ПАР

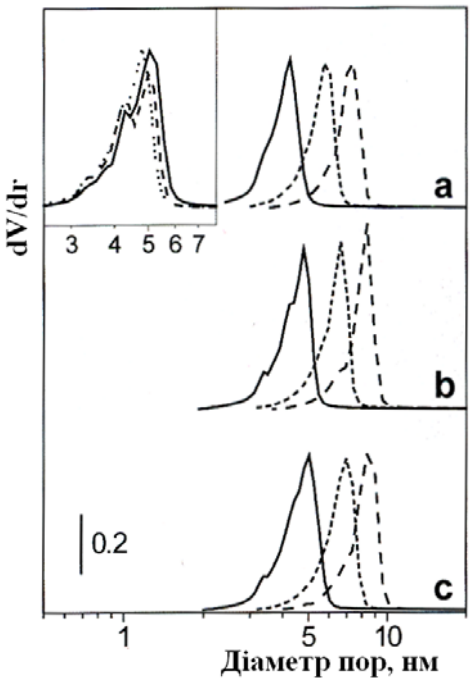


Рис. 32 Розподіл пор за розмірами
a) Х0,1; b) S0,1; c) S0,1(328), прожарених при температурі 550 ^{0}С (суц.лінія), 600 ^{0}С (пунктир), 700 ^{0}С (штрихова лінія). У вставці S0(суц.лінія), S0,1(пунктир), S0,25 (штрих), прожарених при 550^{0}С.

Важливу інформацію можна одержати з термогравіметричних досліджень. На кривій втрати маси (рис.33) можна виділити три ділянки: (I) Т < 393 К; (II) 393-493 К; (III) Т > 493 К. Перша ділянка відповідає десорбції води.

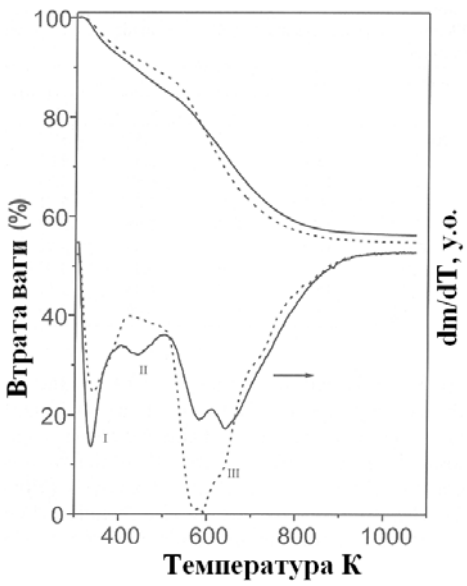


Рис.33 Термогравіметрична і диференціальна термогравіметрична криві для препаратів X0,1 (суцільна лінія) і S0,1(пунктир).

Друга ділянка відповідає видаленню слабко зв'язаної води, третя ділянка пов'язана з розкладанням і спалюванням ПАР. Разом з тим хімічний аналіз зразків матеріалів на різних етапах нагрівання показав, що зменшення маса на етапі III більше ніж це відповідає вмісту органіки. Тому вважають, що на етапі III разом із спалюванням органіки відбувається видалення гідроксидних груп з оксиду алюмінію. З наведеного віднесення ділянок втрати маси на термогравіметричній кривій можна оцінити кількість гідроксильних груп за різницею між втратою маси на етапі III і кількістю ПАР в зразках, визначених аналітичними методами. Результати цього аналізу наведено в табл. 11.

Таблиця 11 Втрати маси зразків матеріалів на різних ділянках та оцінки концентрації гідроксидних груп.

Матеріал	Δw_I	Δw_{II}	Δw_{III}	OH/Al
X0	7,11	4,71	35,2	0,47
X0,1	7,63	7,15	29,0	0,88
X0,25	7,49	6,14	30,0	0,62
S0	5,74	2,74	38,9	0,79
S0,1	7,39	4,38	33,5	1,02
S0,25	5,90	4,59	35,6	0,97
S0(328)	8,33	2,40	35,8	0,36
S0,1(328)	5,69	4,40	37,7	0,89
S0,25(328)	7,14	8,68	28,5	0,72

З табл. 11 видно, що зростання концентрації аміну сприяє гідроксилюванню оксиду алюмінію. Особливо цей ефект виявляється при малих концентраціях DPA.

Важливу інформацію щодо координаційних чисел алюмінію в таких матеріалах можна одержати з ЯМР спектрів на ядрах ^{27}Al.

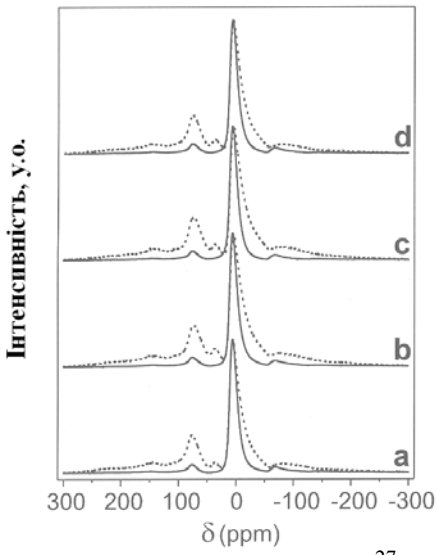


Рис. 34 МКО (MAS) ЯМР спектри ^{27}Al зразків:
(a)X0, (b)S0, (c)S0,25; зразки після екстракції етанолом
(суцільна лінія), зразки після прожарювання при 823 К (пунктир).

Найбільш інтенсивну смугу пов'язують з октаедричною координацією алюмінію. Слабкий сигнал з максимумом зсунутим приблизно на 70 ppm пов'язують з тетраедричною координацією. Як бачимо із спектрів (рис.34), в не прожарених зразках спостерігаємо два типи координації алюмінію. Більшість атомів знаходиться в октаедричній координації, а невелика частина – в тетраедричній. Після прожарювання зразків на спектрах з'являється додатковий слабкий максимум зсунутий приблизно на 35 ppm, який відносять до п'яти координованого алюмінію. Враховуючи, що багато фізичних і фізико-хімічних властивостей матеріалів (наприклад, каталітична активність) часто визначаються саме дефектами структури, які можуть бути атомами з іншою (не типовою) координацією, вміння хімічними методами регулювати відносну концентрацію таких центрів дуже важливе.

Плівки і покриття

Не минуло ще й десяти років від перших публікацій, присвячених методам синтезу мезопоруватих тонких плівок (МТП). Проте великі перспективи їх застосувань викликали бурхливий сплеск досліджень в цьому напрямку. Надзвичайно цікавими, навіть революційними виявилися застосування МТП в сенсорних технологіях, молекулярній електроніці, технології покриттів з потрібними властивостями (оптичними, механічними, електричними тощо), синтезі каталізаторів. Плівки можуть бути синтезовані і виконувати певні функції, розташовуючись на міжфазних границях рідина – рідина, рідина – повітря, тверде тіло – повітря тощо.

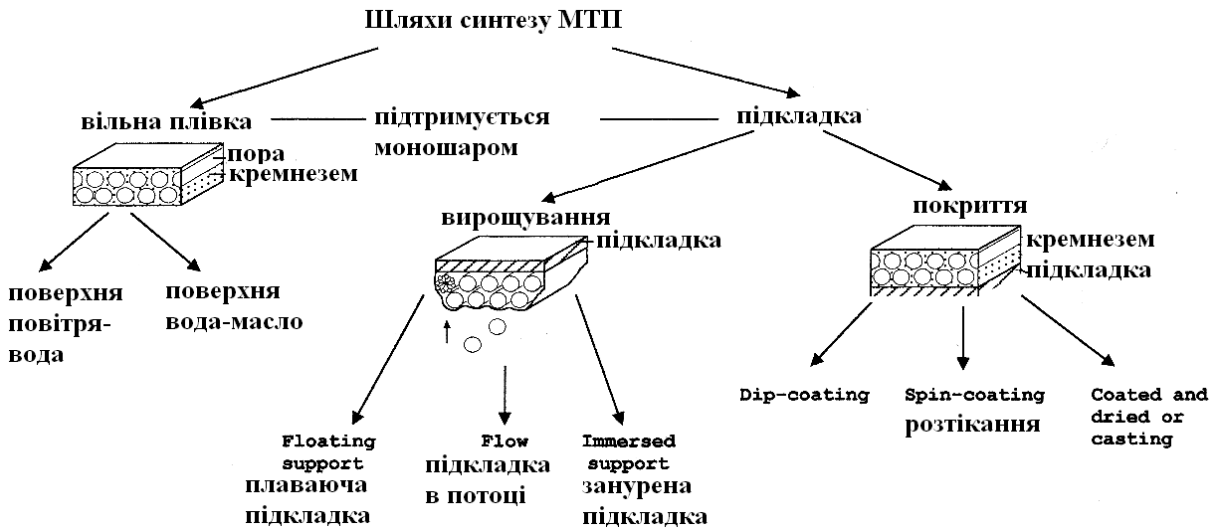


Рис. 35 Схема синтезу МТП різних типів

Їх товщина може змінюватися від нанометрів до мікрометрів. Нарощування плівки на твердій підкладці може відбуватися з газової або рідкої фаз. Різноманітні технології синтезу плівок схематично показано на рис. 35. Властивості плівок описуються такими характеристиками, як *товщина*, *неперервність (відсутність тріщин)*, *шорсткість поверхні*, *орієнтація пор* відносно міжфазної границі тощо.

Як показано на рис.35 плівка може бути вирощена на твердій підкладці або нанесена на неї. Обидва варіанти в свою чергу можуть бути реалізовані по різному. Розглянемо кілька прикладів.

Одне з важливих застосувань МТП пов'язане з їх здатністю пропускати частинки (молекули), які не перевищують певних розмірів. Мікропоруваті плівки використовують в технології оберненого осмосу для знезараження та обезсолювання води. Діаметри пор в цих плівках становлять кілька ангстремів, тому вони пропускають лише дрібні молекули, наприклад, воду тощо. Ця технологія використовує „продавлювання" води крізь мембрану під тиском порядку сто атмосфер. В практиці виникають задачі розділення частинок (молекул) за розміром, наприклад розділення олігомерів за розміром. В такому випадку використовують мезопоруваті мембрани. Технологія з використанням мезопоруватих мембран дістала назву *нанофільтрація* і широко використовується в технології водопідготовки та харчових технологіях. Розглянемо приклад синтезу мезопоруватої мембрани на основі кремнезему з добавкою оксиду цирконію.

Методика 1. Як прекурсори силіцію та цирконію використані TEOS та TBOZ. Готували розчин змішуючи TEOS, TBOZ, HCl, H_2O та EtOH в мольному співвідношенні 0.9 : 0.1 : 1 – 5 : 5 : 100 – 300 при кімнатній температурі і залишали стояти протягом однієї години. На другому етапі до розчину додавали хлороводневу кислоту і воду щоб посилити гідроліз алкоксидів потім розчин кип'ятили протягом 10 годин. В процесі формування колоїдного розчину проводили контроль розміру колоїдних частинок за допомогою вимірювання розсіювання світла. Величина pH в кінці приготування колоїдного розчину дорівнювала приблизно 1. Випробували синтезовані у такий спосіб золі з колоїдними частинками чотирьох розмірів: A-золь – середній діаметр 42 нм; B-золь – 16 нм; C-золь – 13 нм; D–золь – 11 нм.

Наномембрана виготовлялася нанесенням синтезованого золю на мікропористу мембрану з оксиду алюмінію з розмірами пор приблизно 1мкм. Для цього спочатку додавали до колоїдного розчину оксид алюмінію з середнім діаметром частинок 2 або 0,18 мкм так, щоб концентрація розчину стала 10 %. Цей розчин наносили на поверхню мембрани з оксиду алюмінію. Потім колоїдний розчин розводили до концентрації 0,5 % і нагріту до 175 ^{0}C мембрану занурювали у цей розчин. Після цього мембрану прожарювали при температурі 570 ^{0}C щонайменше 15 хвилин. Ця процедура повторювалася кілька разів з різними золями. Перевірка стійкості матеріалу мембрани до водних розчинів показала, що при pH = 5 і температурі 25 ^{0}C мембрана не змінює своїх властивостей протягом 100 днів.

Випробування здатності створених мембран розділяти (відокремлювати) різні речовини проілюстрована на рис. 36. Для перевірки фільтруючої здатності (дорівнює 0, коли речовина проходить крізь мембрану і дорівнює 1, коли речовина повністю утримується)

взяті спирти з різними довжинами вуглеводневих радикалів, етилен-, диетилен- і триетиленгліколі, глюкоза, мальтоза, рафіноза, α-циклодекстрин. З рисунку бачимо, що мембрана М2 з діаметром пор близько 1 нм не пропускає речовини з молекулярною масою більше 100. В той же час мембрана М1 з діаметром пор 2,9 нм з більшою або меншою легкістю пропускає всі випробувані речовини.

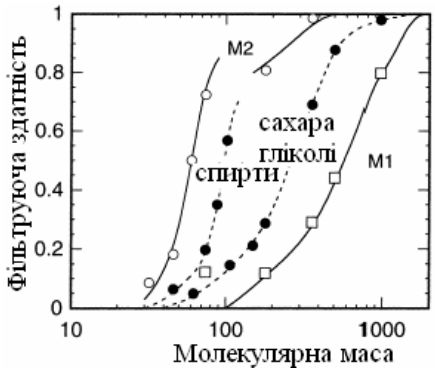


Рис.36 Фільтруюча здатність наномембран:
М1 – діаметр пор 2,9 нм, М2 – 1нм.

Наведений метод синтезу показує як, використовуючи прості хімічні методи, можна регулювати розмір пор мембран і відповідно їх фільтруючу здатність.

Інше поширене використання тонких плівок пов'язане з їх захисними властивостями. Наприклад, який-небудь наноматеріал потребує захисту від руйнуючої дії середовища, в якому він має використовуватися. В такому разі наночастинки матеріалу вкривають захисною плівкою („одягають"), яка забезпечує його хімічну стійкість і в той же час не погіршує його функціональні властивості. На відміну від попереднього прикладу, покриття повинно бути достатньо щільним (не поруватим) захищаючи, наприклад, від контакту з протонами зовнішнього середовища, якщо матеріал нестійкий до дії кислоти.

В наступному прикладі ідеться про синтез силікагелевого покриття для наночастинок магнітного матеріалу γ-Fe_2O_3, які руйнуються навіть в слабо кислому середовищі.

Методика 2. 0,9 г γ-Fe_2O_3 змішують з 40 $см^3$ абсолютного етанолу і піддають обробці ультразвуком протягом 30 хвилин. До суспензії додають 14 $см^3$ етанольного розчину TEOS (0,2 $см^3$ TEOS в 12 $см^3$ абсолютного етанолу) і далі по краплях 6 $см^3$ 30% розчину амоніаку. Суміш залишали на 5 годин для повного гідролізу TEOS і утворення покриваючої плівки. Частинки γ-Fe_2O_3 покриті плівкою кремнезему вилучали із суспензії за допомогою магніту, промивали етанолом і сушили в вакуумі при 110 ^{0}C. На другому етапі одержаний на першому етапі продукт змішують з 90 $см^3$ води і вміщують у тригорлий реактор. До суміші при інтенсивному перемішуванні і нагріванні до 90 ^{0}C додають 0,1 н розчин NaOH до створення pH = 9,5. Далі поступово, протягом однієї години додають 10 $см^3$ 0,1 М лужного розчину силікату, чергуючи з додаванням 0,1 М розчину H_2SO_4 так, щоб величина pH залишалося незмінною. Після цього розчин охолоджують до кімнатної температури, матеріал вилучають за допомогою магніту, тричі промивають водою і сушать у вакуумі.

0,1 М розчин силікату готують розчиненням кремнезему в 14% розчині NaOH.

На першому етапі, як видно з методики, утворення плівки іде в умовах характерних для золь-гель процесу. Скорочений лише час визрівання гелю, тому що ідеться про утворення дуже тонкої (нанорозмірної) плівки. На другому етапі осаджується додаткова кількість кремнезему, що за рахунок йог переважної конденсації на стінках пор робить плівку щільнішою. Такий двоетапний синтез покриття можна пояснити за допомогою схеми, наведеною на рис. 37.

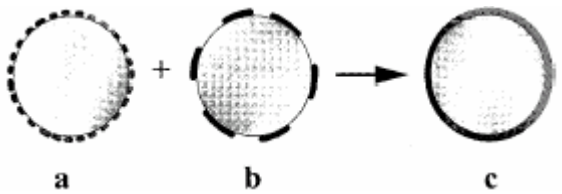


Рис.37. Двоетапне формування покриваючої плівки.

На першому етапі (Рис.37a), який проходить в умовах золь-гель процесу, утворюється пориста нещільна плівка, яка не здатна захистити внутрішню наночастинку від взаємодії з зовнішніми протонами. Другий етап проходить в умовах осадження і переосадження кремнезему (оствальдівське визрівання), тому осадження кремнезему переважно іде на поверхні з більшою кривизною, тобто в порах. За цих умов утворюється щільне, непористе покриття. Але оскільки концентрація кремнезему в розчині досить мала, це покриття не суцільне і, якщо його проводити як окремий етап, на частинці утворюються окремі островки з покриття (Рис.37b). Послідовне використання цих різних умов утворення покриття у вигляді двох етапів, як це описано в методиці 2, дає тонке щільне покриття (Рис.37c).

Для характеристики властивостей покриття використовують різні методи. Важливу інформацію щодо фізико-хімічних властивостей поверхні частинок дають виміри ξ-потенціалу. Враховуючи, що кислотно-основні властивості γ-Fe_2O_3 і SiO_2 різні, залежність ξ-потенціалу частинок з цих матеріалів від pH середовища має бути різною. Зокрема ці матеріали різнитимуться значеннями pH, при яких поверхня має нульовий заряд. На рис. 38 наведено результати дослідження залежності ξ-потенціалу матеріалів з покриттями, синтезованими різними методами, від pH середовища.

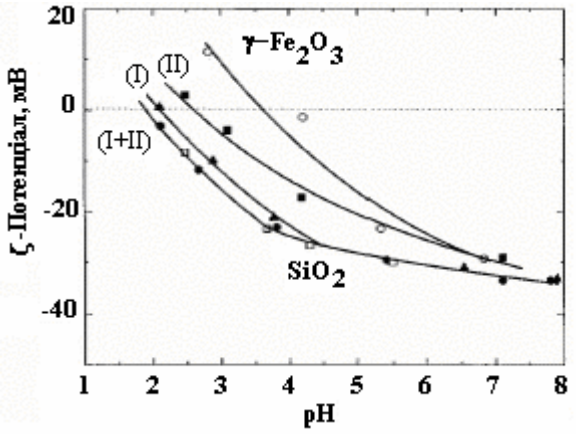


Рис. 38. Залежність ξ-потенціалу матеріалів з покриттями, синтезованими різними методами, від pH

Бачимо, що pH_0 частинок γ-Fe_2O_3 дорівнює 4,5, точки нульового заряду частинок кремнезему (pH_0=2,1) і матеріалу, кремнеземне покриття якого синтезоване за двоетапною методикою (крива (I+II) на рис.38) співпадають. З другого боку кремнеземні покриття, яке утворюється за методиками першого (I) або другого етапів (II) окремо мають точки нульового заряду pH_0^I = 2,4 і pH_0^{II} = 2,8. Ці дані однозначно вказують, що в матеріалі, синтезованому за двоетапною методикою, немає контакту γ-Fe_2O_3 з водним середовищем.

Цей же висновок підтверджують дослідження вилучення заліза в розчин при витримуванні матеріалів в розчині з pH=2,5. При обробці матеріалу, синтезованому за двоетапною методикою, залізо в розчині не виявляється, тоді як в інших випадках виявлено значні його кількості.

Виміри намагнічуваності захищеного покриттям матеріалу показали, вона має хоча й дещо меншу величину ніж незахищений матеріал γ-Fe_2O_3, проте достатню для

використання. Таким чином вдається поширити області застосування цього та інших магнітних матеріалів, використовуючи їх в агресивних середовищах.
Далі в книзі будуть наведені інші приклади синтезу і використання мікро- і мезопористих плівок в сенсорних технологіях і каталізі.