

УДК 538.9

## ОСОБЕННОСТИ КОЛЛОИДНОЙ АГРЕГАЦИИ В ТРОЙНЫХ СМЕСЯХ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАН/ВОДА/ЭТАНОЛ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

© 2019 г. А. В. Томчук<sup>1,2,\*</sup>, М. В. Авдеев<sup>1,3,\*\*</sup>, А. И. Иванов<sup>1,4,5</sup>,  
Л. А. Булавин<sup>2,4</sup>, В. Л. Аксенов<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Московская область, Дубна, 141980 Россия

<sup>2</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Физический факультет, Киев, 01601 Украина

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>4</sup>Институт проблем безопасности атомных электростанций НАН Украины, Чернобыль, 07270 Украина

<sup>5</sup>Московский физико-технический институт, Московская область, Долгопрудный, 141701 Россия

<sup>6</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

\*E-mail: tomchuk@jinr.ru

\*\*E-mail: avd@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 20.01.2019 г.

После доработки 18.03.2019 г.

Принята к публикации 02.04.2019 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследовано влияние концентрации компонентов смеси тетраэтоксисилан(ТЭОС)/вода/этанол на рост силикатных агрегатов в основной среде. Наблюдается общая тенденция увеличения размеров агрегатов при увеличении содержания как воды, так и ТЭОС. В то же время соблюдения молярного соотношения  $H_2O : TEOC = 2 : 1$  приводит к повторяемости структуры агрегатов независимо от концентрации ТЭОС в системе. С помощью вариации контраста с использованием изотопного замещения водород/дейтерий найдена плотность длины рассеяния агрегационных образований с целью анализа возможного включения в их структуру остаточных этиловых и гидроксильных групп.

**Ключевые слова:** малоугловое рассеяние нейтронов, тетраэтоксисилан, золь-гель метод, коллоидная агрегация.

DOI: 10.1134/S1028096019120331

### ВВЕДЕНИЕ

Тетраэтоксисилан ( $Si(C_2H_5O)_4$ , ТЭОС) широко применяется в синтезе различных органических материалов, включая катализаторы, ароматизаторы, красители, агрохимикаты и медикаменты [1–3]. Способность образовывать разветвленные кремнийсодержащие полимеры [4, 5] делает ТЭОС неотъемлемой частью перспективных разработок технологий термokatалитического разложения метана для производства водорода [6, 7], изготовления кислотнo-основных сенсоров [8, 9] и различных мембранных фильтров [10], в том числе для защиты окружающей среды [11].

Варьирование условий гидролизного синтеза, таких как кислотность, температура, концентрация компонентов, позволяет получать широкий класс различных структур от полимеров со слабой межмолекулярной связью до плотных коллоидных частиц [1, 12, 13]. Такие образования активно

изучают методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов (МУРН) [14], позволяющими получать их структурные характеристики (размер, полидисперсность, тип поверхности и так далее) на нанoуровне (1–100 нм). Так, полученные ранее кривые малоуглового рассеяния для силикатных агрегатов, выращенных в водно-спиртовых (этанол) растворах ТЭОС в основных условиях, свидетельствуют об образовании фрактальных структур, состоящих из силикатных агрегатов с диффузной поверхностью [12, 13, 15, 16]. В [15] при изучении влияния молярного соотношения вода–ТЭОС ( $w$ ) на структуру агрегатов методом МУРН было обнаружено критическое поведение их структурных параметров в окрестности  $w = 2$ . Свойства поверхности не зависят от  $w$  при  $w > 2$ , что свидетельствует о ситуации, близкой к полному насыщению связей Si–ОН в ТЭОС при  $w = 2$ . В [16] исследовали внутреннее строение образованных агрегатов методом внешней и внутренней

**Таблица 1.** Показатель степенного спада  $P_S$  интенсивности МУРН в выражении (1) в зависимости от молярного соотношения между водой и ТЭОС  $w$

$w$	Концентрация ТЭОС, мас. %		
	5	10	20
1	4.85(3)	4.4(1)	4.13(8)
2	—	4.16(6)	4.22(8)
10	—	4.6(2)	4.24(8)

вариации нейтронного контраста МУРН посредством изотопного замещения водород/дейтерий. Было показано, что большинство гидролизированных связей Si—ОН не закрыты и участвуют в реакции конденсации с образованием связей Si—O—Si.

Целью настоящей работы было изучение методом МУРН, в том числе с использованием вариации контраста, структуры таких кластеров в зависимости от общей концентрации компонентов в системе. Поскольку доля ТЭОС связана определенными соотношениями с содержанием других компонентов, именно концентрация ТЭОС в растворе была выбрана как определяющий структуру параметр, который варьировался в экспериментах. Также для проверки гипотезы о влиянии содержания ТЭОС на процессы золь-гель полимеризации во время активного формирования агрегатов эксперименты проведены на более ранних, в сравнении с предыдущими работами [15, 16], стадиях роста кластеров.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы готовили согласно процедуре, описанной в [15, 16]. Агрегаты образовывались путем золь-гель полимеризации ТЭОС в водно-спиртовых растворах (рН  $\sim 7.5$ ), которую инициировали путем добавления гидроксида аммония для получения основной среды (рН  $\sim 10.5$ ). Приготовление образцов с содержанием 5, 10 и 20 мас. % ТЭОС и измерения осуществляли при температуре 18°C. Содержание воды определялось молярным соотношением  $H_2O : Si(C_2H_5O)_4$  (как и ранее, обозначено  $w$ ). Три серии образцов соответствовали значениям  $w = 1, 2, 10$ . До момента измерения агрегация в каждом из образцов происходила на протяжении 5 сут. Для вариации плотности длины рассеяния нейтронов агрегатами готовили системы с добавлением тяжелой воды вместо легкой.

Эксперименты по МУРН проводили на время-пролетном малоугловом дифрактометре ЮМО, расположенном на импульсном реакторе ИБР-2 (Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия) [17] в рамках международной пользовательской программы. Для получения дифференциального сечения МУРН на единицу

объема образца  $I(q)$  в диапазоне модулей переданных волновых векторов  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = (0.08-4) \text{ нм}^{-1}$ , где  $\theta$  — угол рассеяния, использовали нейтроны с длиной волны де Бройля  $\lambda = (0.05-0.5) \text{ нм}$ . Рассеяние регистрировали с помощью двух кольцевых детекторов изотропного рассеяния, находящихся на расстоянии 4.5 и 13 м от образца. Абсолютную калибровку интенсивности рассеяния проводили с использованием ванадиевых стандартов.

Для проведения экспериментов МУРН жидкие дисперсии помещали в плоские кварцевые кюветы (Helma) с оптическим путем 1 мм. Фоновое рассеяние измеряли (с последующим вычитанием) отдельно на буферных образцах, в качестве которых использовали свежеприготовленные системы без добавления гидроксида аммония.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано, как изменяется рассеяние нейтронов с ростом концентрации ТЭОС при разном содержании воды в системе. Рассматриваемые случаи в отношении  $w$  лежат в окрестности критического значения  $w = 2$ , определенного ранее [15]. На кривых МУРН (рис. 1) для больших значений  $q$  наблюдается степенное поведение рассеяния:

$$I(q) \sim q^{-P_S}, \quad (1)$$

которое в двойном логарифмическом масштабе аппроксимируется линейными зависимостями (показаны на рис. 1). Полученный во всех случаях показатель  $P_S$  больше четырех (значение, соответствующее закону Порода в случае гладкой поверхности), что соответствует диффузной поверхности образований [15, 16, 18]. Анализируя данные табл. 1, в которой собраны найденные значения параметра  $P_S$  для всех исследованных систем, можно сделать вывод о том, что повышение относительного содержания воды в системе приводит к увеличению диффузности поверхности, в то время как увеличение концентрации ТЭОС сглаживает поверхность (показатель  $P_S$  приближается к четырем).

Начальные участки кривых хорошо аппроксимируются законом Гинье [14]:

$$I(q) = G \exp(-q^2 R_g^2/3), \quad (2)$$

где  $G$  — интенсивность рассеяния в нулевой угол, определяемая произведением концентрации, среднего квадрата объема и квадрата контраста (разности плотностей длины рассеяния кластеров и растворителя), а  $R_g$  — радиус инерции, который является взвешенным по массе среднеквадратичным расстоянием от центра инерции агрегата и представляет собой оценочный характерный размер силикатных агрегатов. Результаты аппрокси-

магии экспериментальных данных с помощью (2) в диапазоне  $qR_g < 1.5$  приведены в табл. 2.

Дополнительно оценку размера агрегатов проводили, используя кривые рассеяния в полном диапазоне  $q$ , с помощью интеграла Порода [14]:

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq, \quad (3)$$

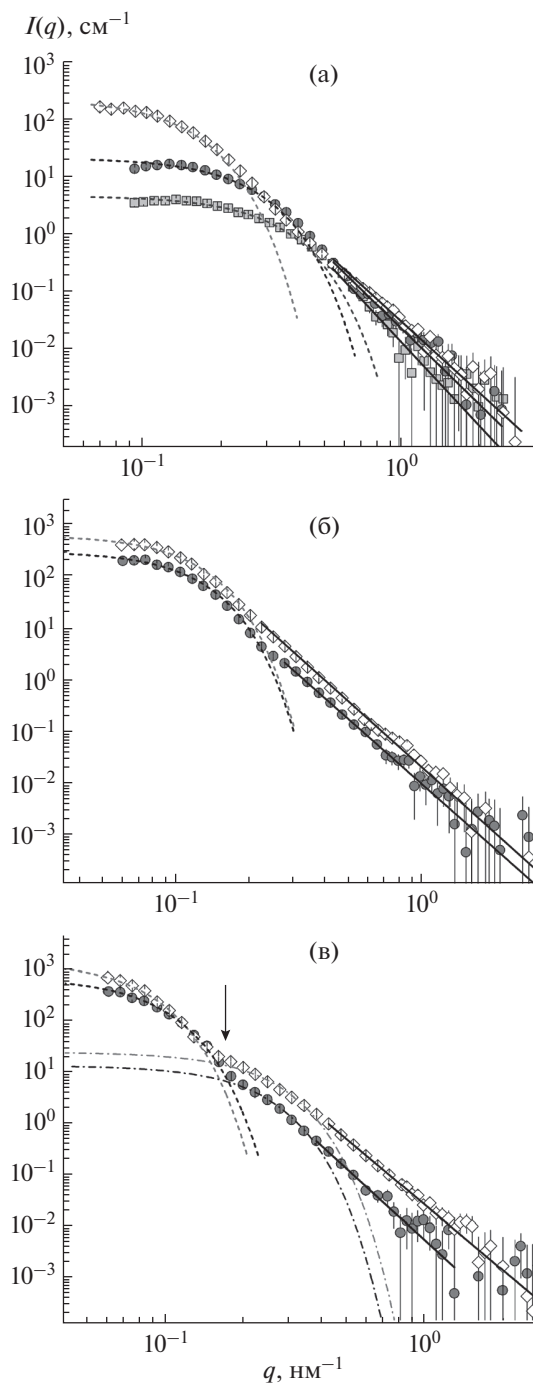
который дает объем Порода:

$$V_p = 2\pi^2 G/Q. \quad (4)$$

Дополнительно линейные размеры агрегатов, полученные как кубический корень из  $V_p$ , также приведены в табл. 3. Для увеличения точности численного интегрирования (3) экспериментальные спектры экстраполировали на один порядок в сторону малых  $q$  с помощью приближения Гинье (2). Для обоих параметров, связанных с характерным размером агрегатов, наблюдалась общая тенденция роста с увеличением как концентрации ТЭОС, так и воды в системе. Единственным исключением стал случай  $w = 2$ , когда увеличение концентрации ТЭОС от 10 до 20 мас. % не изменило структуру агрегатов. Этот факт, а также то, что показатели  $P_S$  для этих двух образцов также совпадают в пределах погрешности, указывает на особенную точку на диаграмме состояния системы в окрестности молярного отношения  $H_2O : ТЭОС 2 : 1$  и, следовательно, на особые условия коллоидной агрегации, которые позволяют увеличивать выход производства силикатных агрегатов путем увеличения содержания ТЭОС при сохранении их структурных характеристик.

Следует отметить, что для самых больших концентраций в спектрах МУРН образцов проявляются два размера, отличающиеся друг от друга приблизительно в три раза. Соответствующий излом обозначен стрелкой на рис. 1в. Вероятнее всего, это связано с тем, что параллельно с течением агрегации идет процесс вторичной агломерации во фрактальные структуры, который, скорее всего, активизируется на последних стадиях цикла роста коллоидов данного типа. Однако достаточно большая концентрация “строительного материала” в виде воды и ТЭОС способствует проявлению этих эффектов на более ранних стадиях.

Эксперимент по внутренней вариации контраста (анализ изменений в кривых рассеяния при вариации средней плотности рассеяния агрегатов) был проведен с целью изучения внутренней структуры агрегатов ТЭОС. При наличии в структуре агрегатов остаточных этиловых или гидроксильных групп кривые рассеяния сильно бы отличались при изотопном замещении —ОН на —OD. Плотность длины рассеяния растворителя в данном эксперименте практически не менялась из-за малой объемной доли воды в системе в целом и была равна плотности длины рассеяния



**Рис. 1.** Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для трех серий образцов с разными исходными концентрациями ТЭОС (5 (квадраты), 10 (круги) и 20 мас. % (ромбы)), соответствующих разным молярным соотношениям между водой и ТЭОС  $w$ : 1 (а); 2 (б); 10 (в). Штриховые линии – аппроксимации Гинье (2), определяющие размеры агрегатов; сплошные линии – степенные зависимости, отвечающие рассеянию поверхностью агрегатов (1). Параметры подгонки приведены в табл. 1, 2. Штрихпунктирная линия показывает второй уровень Гинье для систем с наибольшим содержанием воды (в) с радиусом инерции 8.6(3) и 7.9(3) нм для 10 и 20 мас. % соответственно; характерный излом из-за второго уровня на кривых обозначен стрелкой.

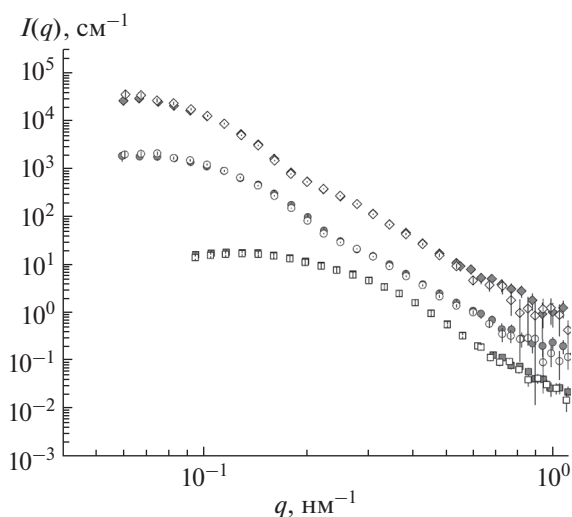
**Таблица 2.** Радиус инерции силикатных агрегатов  $R_g$  [нм] в выражении (2) в зависимости от молярного соотношения  $w$  между водой и ТЭОС

$w$	Концентрация ТЭОС, мас. %		
	5	10	20
1	5.3(1)	7.0(1)	11.9(2)
2	—	16.3(3)	16.8(4)
10	—	21.5(5)	24.8(5)

**Таблица 3.** Линейный размер агрегатов  $(V_p)^{1/3}$  [нм], определенный как кубический корень из объема Порода, рассчитанного согласно (3), (4), молярного соотношения  $w$  между водой и ТЭОС

$w$	Концентрация ТЭОС, мас. %		
	5	10	20
1	10.48(4)	13.65(4)	22.66(9)
2	—	32.5(2)	32.7(2)
10	—	43.5(3)	46.3(3)

этанола ( $-0.345 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ). Плотность длины рассеяния агрегатов была оценена в [16] на уровне  $4.4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . В первом приближении, т.е. при постоянном молярном объеме, в случае одной негидролизованной связи кремния из четырех возмож-



**Рис. 2.** Внутренняя вариация контраста при малоугловом рассеянии нейтронов на силикатных агрегатах, полученных гидролизом ТЭОС в основных растворах  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (пустые символы) и  $\text{D}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (заполненные символы) с разным молярным соотношением между водой и ТЭОС  $w$ : 1 (квадраты); 2 (круги, для лучшего восприятия значения  $I(q)$  умножены на 10); 10 (ромбы, для лучшего восприятия значения  $I(q)$  умножены на 100). Для всех систем концентрация ТЭОС составляла 10 мас. %.

ных (в расчете на один атом Si) были проведены оценки и сравнение интенсивностей рассеяния для разных нейтронных контрастов в ситуациях с закрытыми группами  $-\text{OH}$  и  $-\text{OD}$  в составе агрегатов. Расчеты показали, что при наличии, по крайней мере, одной гидроксильной группы с дейтерием в составе интенсивность рассеяния должна быть в 3.18 раза выше интенсивности, чем в случае атома водорода. Кроме кратного увеличения сигнала введение разных изотопов в структуру приводит и к существенным различиям в форме спектра при больших векторах рассеяния.

Кривые рассеяния в коллоидных растворах, приготовленных на основе легкой и тяжелой воды, приведены для сравнения на рис. 2. Хорошо видно, что кривые, соответствующие одному значению  $w$ , практически совпадают. Небольшие отличия могут быть связаны с процедурой приготовления. В первую очередь, это погрешность при определении концентраций, поскольку объемная доля воды довольно мала. Полученные данные указывают на то, что в структуре кластеров нет групп  $-\text{OH}$ , т.е. подавляющее большинство гидролизованных связей принимает участие в реакции конденсации с образованием связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Согласно теории “отравленных связей”, предложенной ранее [12, 13], силикатные агрегаты должны содержать остаточные группы  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , которые не успели гидролизироваться вследствие конкуренции двух химических реакций (гидролиза и конденсации) и потеряли доступ к дисперсионной среде из-за быстрого процесса агрегации. Однако результаты исследования внешней вариации контраста, когда варьировалась плотность рассеяния растворителя путем использования смесей  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ , не подтвердили данное предположение и указали на близость структуры исследуемых агрегатов к аморфному  $\text{SiO}_2$  [16].

Таким образом, наиболее вероятной причиной наблюдаемых различий в структуре агрегатов при разном содержании воды и ТЭОС следует считать не химическую неоднородность гидролиза, а конформационное разнообразие полимерных структур, которые образуются из гидролизованного ТЭОС в основных растворах за счет механизма нуклеофильного замещения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью малоуглового рассеяния нейтронов исследована зависимость структуры силикатных агрегатов в системе тетраэтоксисилан/вода/этанол от параметров синтеза. Подтвержден критический характер процесса агрегации как функции содержания воды и ТЭОС в системе и показано, что наиболее стабильных структурных параметров относительно вариации concentra-

ции компонентов системы можно добиться, соблюдая молярное соотношение  $H_2O$  : ТЭОС, равное двум. Кроме того, результаты экспериментов по вариации контраста опровергают концепцию “отравленных” связей, которая констатирует наличие остаточных этиловых и гидроксильных групп в составе агрегатов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-72-00099).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iler R.K.* The Chemistry of Silica. New York: Wiley, 1979.
2. *Sheldon R.A., Kochi J.K.* Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. New York: Academic Press, 1981.
3. *Hudlicky M.* Oxidations in Organic Chemistry. Washington: ACS, 1990.
4. *Brinker C.J.* // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 100. P. 31.
5. *Sinkó K., Cser L., Mezei R. et al.* // Physica B. 2000. V. 276–278. P. 392.
6. *Li J., Gong Y., Chen C. et al.* // Fusion Eng. Des. 2017. V. 125. P. 593.
7. *Lázaro M.J., Echegoyen Y., Suelves I. et al.* // Appl. Catal. A. 2007. V. 329. P. 22.
8. *Capecetti L.B., Radtke C., Dos Santos J.H.Z. et al.* // Colloids Surf. A. 2011. V. 392. P. 256.
9. *Capecetti L.B., Bertotto F.L., Dos Santos J.H.Z. et al.* // Sens. Actuator. B. 2010. V. 151. P. 169.
10. *Lavorgna M., Mascia L., Mensitieri G. et al.* // J. Membr. Sci. 2007. V. 294. P. 159.
11. *Pajonk G.M.* // Catal. Today. 1999. V. 52. P. 3.
12. *Keefer K.D., Schaefer D.W.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56(2199). P. 2376.
13. *Schaefer D.W., Keefer K.D.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53(2457). P. 1383.
14. *Feigin L.A., Svergun D.I.* Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. New York: Plenum Press, 1987.
15. *Avdeev M.V., Aksenov V.L., Kohlbrecher J. et al.* // Physica B. 2004. V. 350. P. e905.
16. *Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Bulavin L.A. et al.* // Romanian J. Phys. 2018. V. 63. P. 906.
17. *Kuklin A.I., Rogachev A.V., Soloviov D.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012010.
18. *Томчук А.В., Авдеев М.В., Аksenov В.Л. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 10. С. 41.

### Features of Colloidal Aggregation in Tetraetoxisilan/Water/Ethanol Ternary Mixtures by Small-Angle Neutron Scattering

O. V. Tomchuk, M. V. Avdeev, O. I. Ivankov, L. A. Bulavin, V. L. Aksenov

The effect of the concentration of the components in a mixture of tetraethoxysilane (TEOS)/water/ethanol on the growth of silicate aggregates under basic conditions was studied by small-angle neutron scattering. A general trend of increasing the size of the aggregates with an increase in the content of both water and TEOS components was observed. At the same time, for the  $H_2O$  : TEOS molar ratio of 2 : 1 the structure of the aggregates was reproduced regardless the TEOS content in the system. Using the contrast variation with isotope hydrogen/deuterium substitution, the scattering length density of the aggregates was found to analyze the possible inclusion of residual ethyl and hydroxyl groups in their structure.

**Keywords:** small-angle neutron scattering, tetraethoxysilane, sol-gel method, colloidal aggregation.