
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

© 2020 г. Т. А. Цыганова^{1, *}, Т. В. Антропова¹, С. В. Мякин², И. Н. Анфимова¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

**e-mail: Tsyganova2@yandex.ru*

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.

После доработки 24.04.2020 г.

Принята к публикации 05.06.2020 г.

В статье представлены результаты исследования содержания льюисовских и брэнстедовских центров на внутренней поверхности высококремнеземных пористых стекол (ПС), полученных в результате сквозного химического травления щелочно-боросиликатного стекла с двухкарасной структурой, в том числе, подвергнутых модифицированию путем изотермической выдержки в электрической печи на воздухе при температурах в интервале 120–750°C. Содержание поверхностных активных центров определяли методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями величины pK_a . Для всех исследованных образцов установлено преобладание гидроксильных групп над силоксановыми, что свидетельствует о высокой степени гидроксильного покрытия поверхности, а также экстремальная зависимость содержания поверхностных центров от температуры термообработки с выраженным максимумом при 650°C.

Ключевые слова: двухфазные щелочноборосиликатные стекла, пористые стекла, вторичный кремнезем, поверхностно-активные центры Льюиса и Брэнстеда, метод адсорбции кислотно-основных индикаторов

DOI: 10.31857/S0132665120050121

ВВЕДЕНИЕ

Для направленного синтеза новых композиционных материалов с регулируемыми функциональными свойствами, осуществляемого путем пропитки пористых силикатных матриц в водно-солевых растворах, необходимы сведения об активных центрах адсорбции на кремнеземной поверхности матриц. Высококремнеземными матрицами являются пористые стекла (ПС), получаемые в результате сквозного выщелачивания щелочноборосиликатных стекол со взаимопроникающими фазами [1]. Такие ПС-матрицы были успешно использованы для получения наноструктурированных композиционных материалов с люминесцентными свойствами в широком спектральном диапазоне [2–5].

Центрами адсорбции, характерными для кремнеземной поверхности, являются центры Льюиса и Брэнстеда с различными значениями константы кислотности pK_a ,

характеризующей их кислотно-основные и донорно-акцепторные свойства (см. обзор в [6, 7]). Такого рода центры были обнаружены на поверхности пор ПС [8, 9].

Известно, что параметры структуры порового пространства (пористость, удельную поверхность и размер пор) ПС можно регулировать различными способами, включая варьирование условий химической и тепловой обработки ПС [10–12]. Интерес представляет установление влияния указанных факторов на функционально-химический состав поверхности пор ПС, для определения которого в настоящей работе использован известный метод адсорбции кислотно-основных индикаторов [13], включающий спектрофотометрическое измерение оптической плотности стандартных водных растворов кислотно-основных индикаторов при длинах волн, соответствующих максимумам их оптического поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы двухфазного щелочноборосиликатного (ЩБС) стекла состава (мас. %): $6.74\text{Na}_2\text{O} \cdot 20.52\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 72.59\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ [5] в виде плоско-параллельных полированных пластин размером $15 \times 15 \times 1.5 \text{ мм}^3$ подвергали сквозному травлению в кипящем водном 3 М растворе HNO_3 с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой при 120°C , в результате чего получали так называемое (в соответствии с терминологией, предложенной С.П. Ждановым [14]) микропористое стекло (ПС МИП) состава (мас. %): $0.30\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 96.45\text{SiO}_2 \cdot 0.11\text{Al}_2\text{O}_3$ [4]. После дополнительной обработки части образцов ПС МИП в водном 0.5 М растворе КОН с целью удаления “вторичного” кремнезема из порового пространства получали так называемое макропористое стекло (ПС МАП) состава (мас. %) $0.44\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.62\text{K}_2\text{O} \cdot 3.80\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 94.99\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{Al}_2\text{O}_3$. Другую часть образцов ПС МИП подвергали тепловой обработке при температурах $T_{т.о.}$ в интервале $400\text{--}750^\circ\text{C}$. Образцы ПС МАП не подвергали дополнительной тепловой обработке, поскольку вторичный кремнезем, который претерпевает структурные изменения в процессе термообработки МИП стекол, в МАП стеклах отсутствует.

Типичные электронномикроскопические фотографии использованного двухфазного стекла и полученных пористых МИП и МАП стекол приведены в [15, 16].

Удельную поверхность пор ($S_{уд.}$) образцов ПС МИП, подвергнутых термомодифицированию, а также образцов ПС МАП ($T_{т.о.} = 120^\circ\text{C}$) определяли методом тепловой десорбции азота при 77 К на автоматическом анализаторе удельной поверхности “Сорбтометр–М” (Россия). Пористость ПС определяли весовым методом по разности веса влагонасыщенного и сухого (высушенного при 120°C в течение 1 ч) образцов. Средний диаметр пор рассчитывали по уравнению [12]:

$$D = (4/S_{уд.})(1/\rho_{каж} - 1/\rho_s), \quad (1)$$

где $\rho_s = 2.18 \text{ г/см}^3$ – плотность кремнеземного каркаса; $\rho_{каж} = P/V$ – кажущаяся плотность ПС, г/см^3 ; P – масса образца, г; V – объем образца, см^3 .

Содержание поверхностных центров определяли методом селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов с заданными характеристическими значениями величины pK_a , подробно описанным в [8, 13, 17–19]. Количество индикатора, адсорбированного из раствора на поверхности пор ПС, определяли по изменению оптической плотности раствора A в кварцевых кюветах с использованием спектрофотометра СФ-26 (Россия) относительно дистиллированной воды в качестве контрольного образца. На поверхности пор исследуемых образцов ПС было определено содержание льюисовских основных центров (ЛОЦ) с $pK_a \sim 0.3$ (индикатор – *o*-нитроанилин), соответствующих атомам кислорода в силоксановых мостиковых группах ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), и

бренстедовских кислотных центров (БКЦ) с pK_a 2.5 (индикатор – *m*-нитроанилин), соответствующих гидроксильным группам (в частности, кислотным группам $\equiv\text{Si}-\text{OH}$) [7].

Количество центров (Q) с соответствующим значением величины pK_a , эквивалентное количеству адсорбированного образцом ПС индикатора, рассчитывали по формуле [17]:

$$Q(pK_a) = \left| \frac{A_0 - A_1}{m_1} \pm \frac{A_0 - A_2}{m_2} \right| C_{ind} V_{ind} / A_0, \quad (2)$$

где C_{ind} – концентрация раствора индикатора ($\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), m_1 – навеска ПС (мг), m_2 – навеска ПС для измерения оптической плотности раствора индикатора для учета адсорбции индикатора поверхностью образца (мг), V_{ind} – объем раствора индикатора (мл), A_0 – оптическая плотность исходного раствора индикатора (холостой пробы), A_1 – оптическая плотность раствора индикатора после контакта с погруженной в него навеской ПС (изменение величины A за счет адсорбции индикатора на поверхности образца и изменения pH среды при контакте ПС с водой), A_2 – оптическая плотность раствора индикатора, добавленного к воде, декантированной после контакта с навеской ПС (изменение величины A только за счет изменения pH среды при контакте ПС с водой, что позволяет исключить влияние данного фактора при расчете).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные характеристики исследуемых пористых стекол приведены в табл. 1.

Результаты, приведенные в таблице, отражают установленное ранее влияние дополнительной щелочной обработки МИП ПС, полученных из двухфазного ШБС стекла указанного состава, а также температуры их тепловой обработки ($T_{т.о.}$) на величину среднего размера и удельной поверхности пор. А именно, образцы МИП ПС характеризуются меньшим средним размером пор D и большей удельной поверхностью $S_{уд}$ по сравнению с МАП ПС [11, 20]. С повышением $T_{т.о.}$ МИП ПС до 700°C наблюдается незначительный, а при 750°C – более резкий рост величин D [12, 21], что обусловлено процессами переконденсации глобул вторичного кремнезема под влиянием повышения температуры. При этом значение $S_{уд}$ начинает снижаться при температурах выше 400°C , а при $T_{т.о.} = 750^\circ\text{C}$ резко уменьшается. Следует отметить, что при этой температуре величина $S_{уд}$ МИП ПС меньше значения, характерного для МАП ПС, что

Таблица 1. Содержание центров адсорбции Q с pK_a -0.3 и 2.5 на поверхности пор образцов исследованных стекол.

Образец и температура обработки	Средний диаметр пор D , нм	$S_{уд}$, $\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$	Q (ЛОЦ, pK_a -0.3)		Q (БКЦ, pK_a 2.5)		Соотношение БКЦ /ЛОЦ
			нмоль/г	нмоль/м ²	нмоль/г	нмоль/м ²	
МИП 120	3.1	197	170	0.9	516	2.6	3.0
МИП 400	3.5	198	292	1.5	1580	8.0	5.4
МИП 650	3.7	158	741	4.7	2740	17.3	3.7
МИП 700	4.1	121	368	3.0	1170	9.7	3.2
МИП 750	11.9	38	146	3.8	570	14.8	3.9
МАП	29.1	87	131	1.5	751	8.6	5.7

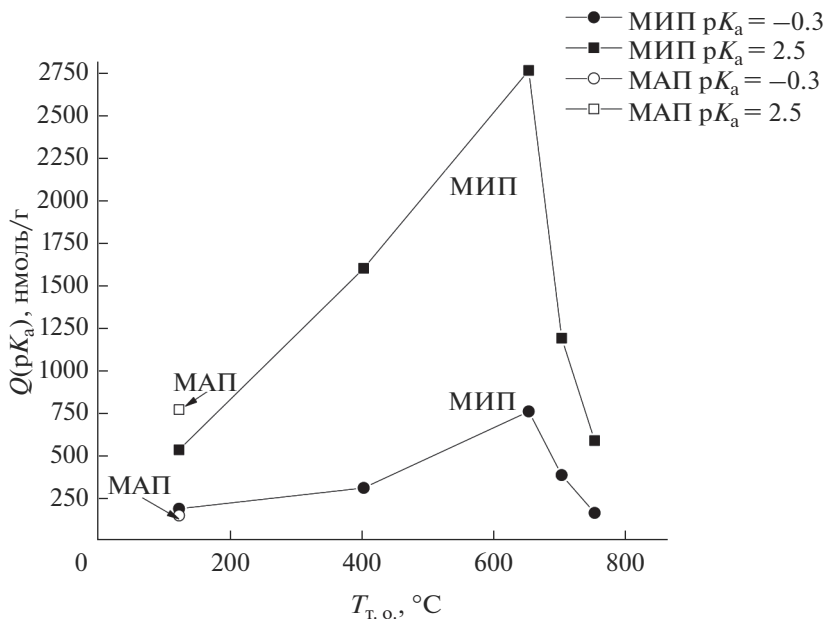


Рис. 1. Зависимость содержания центров адсорбции $Q(pK_a)$ от температуры термообработки пористого стекла $T_{т.о.}$ (ЛОЦ: ●, ○, силоксановые группы с $pK_a = -0.3$; БКЦ: ■, □, силанольные группы с $pK_a = 2.5$).

может быть обусловлено уменьшением кривизны внутренней поверхности каркаса МИП ПС (по сравнению с каркасом ПС МАП) за счет перераспределения вторичного кремнезема внутри порового пространства.

Анализ результатов измерения содержания поверхностных центров (рис. 1, 2, табл. 1) показывает, что для всех изученных образцов ПС характерно более высокое содержание БКЦ по сравнению с ЛОЦ, что отражает гидроксированный характер внутренней поверхности пористых стекол. При увеличении температуры обработки содержание центров обоих видов в ПС МИП проходит через максимум при 650°C (образец ПС МИП/650). Для образцов ПС МАП, в которых отсутствует вторичный кремнезем, характерно наибольшее значение соотношения БКЦ($Q_{2.5}$)/ЛОЦ($Q_{-0.3}$) (табл. 1). Следует отметить, что изменение количества поверхностных центров обоих видов при изменении температуры невозможно связать напрямую с происходящим при этом изменением удельной поверхности пор (рис. 2).

Наблюдаемые зависимости могут быть обусловлены процессами дегидратации и дегидроксирования ПС, а также изменением плотности упаковки глобул вторичного кремнезема при нагревании высококремнеземных пористых стекол при температурах выше 600°C (см. обзоры в [9, 21]).

Известно, что термообработка ПС МИП при 400°C приводит к удалению связанной воды, которое сопровождается увеличением количества открывающихся и образующихся за счет ее взаимодействия с поверхностью гидроксильных групп, что отражает максимальное соотношение БКЦ : ЛОЦ. Данный процесс продолжается и при увеличении температуры до 650°C . При этом начинается удаление наименее прочно связанных с поверхностью ОН-групп, что приводит к увеличению количества ЛОЦ и снижению соотношения БКЦ : ЛОЦ. Дальнейшее повышение температуры до $700-$

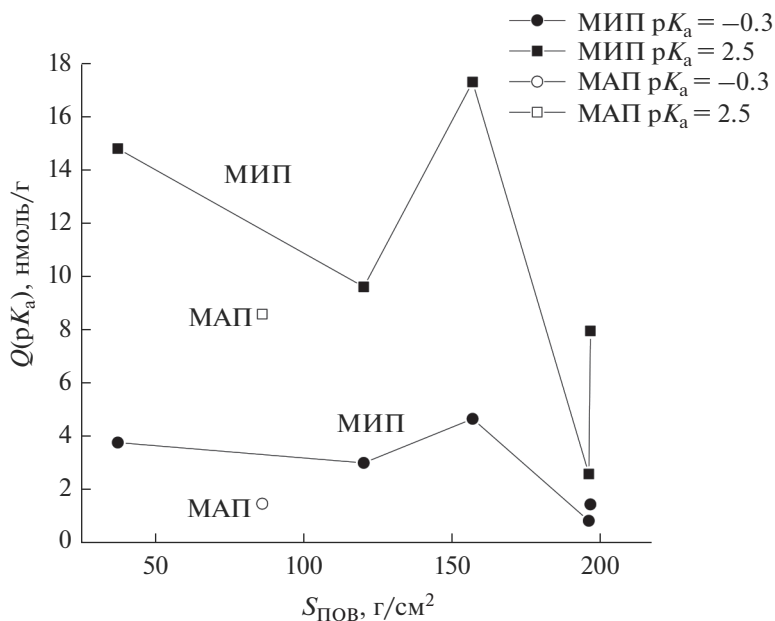


Рис. 2. Зависимость содержания центров адсорбции Q (pK_a) от удельной поверхности пор $S_{\text{уд}}$ (ЛОЦ: ●, ○, силиконовые группы с $pK_a = -0.3$; БКЦ: ■, □, силанольные группы с $pK_a = 2.5$).

750°C приводит к интенсивному дегидроксилированию поверхности. Однако поверхностные гидроксильные группы при этом сохраняются. Это может быть обусловлено тем, что, с одной стороны, для полного удаления ОН-групп, наиболее прочно связанных с кремнеземной поверхностью, необходимо нагревание до ~900°C [6], а с другой, в водном растворе индикатора вновь происходит процесс гидратации поверхности, что приводит к разупорядочению силиконовой структуры поверхности за счет разрывов кремниевокислородных связей и образованию новых силанольных групп. В то же время, уменьшение количества БКЦ при $T_{\text{т. о.}} > 700^\circ\text{C}$ представляется логичным, принимая во внимание влияние температуры на удаление связанной воды. Так же оправдано увеличение количества ЛОЦ при нагревании ПС. Уменьшение удельной поверхности пор при увеличении $T_{\text{т. о.}} > 650^\circ\text{C}$ (табл. 1) может способствовать уменьшению количества поверхностно-активных центров обоих видов (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано содержание адсорбционных центров силикатных нанопористых стекол в зависимости от температуры их тепловой обработки в интервале 120–750°C.

Наблюдаемые температурные зависимости бренстедовских кислотных центров и льюисовских основных центров обусловлены процессами дегидратации и дегидроксилирования ПС, а также изменением плотности упаковки глобул вторичного кремнезема при нагревании пористых стекол при температурах выше 650°C.

Установлено, что для изученных образцов ПС характерно более высокое содержание БКЦ по сравнению с ЛОЦ, что отражает гидроксильный характер внутренней поверхности пористых стекол.

Полученные результаты могут быть использованы для направленного регулирования параметров порового пространства (размер и удельная поверхность пор, содержание и вид поверхностных функциональных групп) пористых стекол с целью получения композиционных материалов на их основе с оптимальными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01206). Авторы благодарят Т.Г. Костыреву, Л.Н. Куриленко, Л.Ф. Дикую и Е.А. Семенову за химический анализ стекол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Антропова Т.В.* Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвидующих щелочноборосиликатных систем // В кн. "ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии" / Под общей редакцией академика В.Я. Шевченко. СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. С. 117–137.
2. *Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.* Патент RU 2605711. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцодиодного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Заявитель и патентообладатель – ИХС РАН; заявл. 12.05.15; опубл. 10.12.2016, Бюл. № 34.
3. *Гирсова М.А., Фирстов С.В., Антропова Т.В.* Влияние концентрации висмута и тепловой обработки на свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол. II. Люминесцентные свойства // Физ. и хим. стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 111–119.
4. *Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N.* Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // J. Non-Crystalline Solids. 2014. V. 401. P. 139–141.
5. *Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A.* Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // J. Luminescence. 2018. V. 193. P. 29–33.
6. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1, 2. 1127 с.
7. *Курочкин В.Е., Красовский А.Н., Васильева И.В., Мякин С.В., Заграничек А.Л., Шмыков А.Ю.* Исследование функционально-химического состава поверхности кварцевого стекла, обработанного под воздействием ускоренных электронов // Научное приборостроение. 2008. Т. 18. № 2. С. 3–9.
8. *Hair M.L., Chapman J.D.* Surface composition of porous glass // J. Am. Ceram. Soc. 1966. V. 49. № 12. P. 650.
9. *Цыганова Т.А., Мякин С.В., Курындин И.С., Рахимова О.В.* Влияние условий получения на функциональный состав поверхности высококремнеземных пористых стекол // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 94–97.
10. *Antropova T.* Morphology of the Porous Glasses. Colloid-Chemical Aspect // Optica Applicata. 2008. V. 38. № 1. P. 5–16.
11. *Kreisberg V.A., Antropova T.V.* Changing the relation between micro-and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 190. № 1. P. 128–138.
12. *Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф.* Влияние состава и температуры тепловой обработки пористых стекол на их структуру и светопропускание в видимой спектральной области // Физ. и хим. стекла. 2009. Т. 35. № 6. С. 755–766.
13. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
14. *Жданов С.П.* Пористые стекла и их структура // Wiss.Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, Math.-Naturwiss. Reihe. 1987. Bd 36. H 5/6. S. 817–830.
15. *Rysiakiewicz-Pasek E., Ciżman A., Antropova T., Gorokhovatsky Yu., Pshenko O., Fomicheva E., Drozdova I.* An insight into inorganic glasses and functional porous glass-based nanocomposites // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 243. P. 122585.
16. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Антропова Т.В.* Электрокинетические характеристики пористых стекол в растворах хлоридов натрия и железа(III) // Коллоидный журн. 2018. Т. 80. № 3. С. 272–283.
17. *Нечипоренко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И.* Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых тел // ЖОХ. 1985. Т. 55. № 9. С. 1907–1912.
18. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод // СПб.: Изд. "Лань", 2017. 284 с.

19. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов // СПб: Химиздат, 2016. 271 с.
20. *Василевская Т.Н., Антропова Т.В.* Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. № 12. С. 2386–2393.
21. *Антропова Т.В., Дроздова И.А., Василевская Т.Н., Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Сидорова М.П.* Структурные преобразования в термически модифицированных пористых стеклах // Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 33. № 2. С. 154–170.