

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ФАРМАЦИИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ ТИПА "ЯДРО-
ОБОЛОЧКА" ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки 04.03.01 Химия
очной формы обучения, группы 11001518
Накисько Евгении Юрьевны

Научный руководитель
д.х.н., профессор
Лебедева О.Е.

Консультант
Тарасенко Е.А.

БЕЛГОРОД 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1 Золь-гель технология	5
1.2 Основные стадии золь-гель синтеза	7
1.3 Механизмы реакций получения диоксида кремния	10
1.4 Параметры в золь-гель синтезе	16
1.5 Применение золь-гель технологии при формировании композитных структур, организованных путем самосборки	17
1.5.1 Использование магнетита в качестве «ядра»	17
1.5.2 Использование СДГ в качестве оболочки	20
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	22
2.1 Метод синтеза СДГ@SiO ₂	23
2.2 Метод синтеза СДГ@SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	28
2.3 Оценка кинетических и сорбционных характеристик полученных образцов	32
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	34
ВЫВОДЫ	48
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	49

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует множество различных процессов получения наноматериалов (характеристика размерности от 0,5 до 100 нм), которые находят широкое применение в создании покрытий, композитов, сорбентов и катализаторов. Один из важных критериев создания любого материала – подбор оптимальных условий для получения продукта с заданными физико-химическими и механическими характеристиками, например, получение качественного сорбента - становится одной из главных задач при реализации процессов сорбции. Безусловно, не менее важным аспектом является модифицирование (то есть, воздействие для изменения их структуры и свойств) полученных материалов и создание композитов, свойства которых будут не только изменять качество полученного продукта, но и придавать ему характеристики, влияющие на его последующее использование. Для направленного регулирования свойств наноструктурированных материалов необходимо понимание механизмов процессов, протекающих в ходе синтеза [1], а их модифицирование нуждается в понимании закономерностей получения [2]. Изучение данных процессов дает возможность разработать оптимальную методику получения материалов, свойства которых ориентированы на применение в различных областях промышленности (очистки воды, катализ, создание композитных пленок, обеспечивающих коррозионную стойкость, увеличивающих прочность, твердость, термо- и теплостойкость). Одним из быстро развивающихся способов получения материалов является золь-гель синтез, который всё чаще используется и для создания наноматериалов. Особенно часто сейчас полученные продукты используются в условиях эксплуатации в агрессивных, высокотемпературных средах без утраты физико-механических характеристик с течением времени [3]. Возможность регулирования процессов получения коллоидного кремнезема в технологии перехода из золя

в гель является основополагающим для получения соединений одинакового стехиометрического состава [4].

При этом модифицирование частиц некоторыми материалами (например, магнитными) позволит решить проблему удаления материала из реакционной смеси. Получение наноразмерных ферромагнетиков становится одной из главных задач при постановке эксперимента, так как доказано, что намагниченность образцов с высокой степенью дисперсности превышает этот показатель относительно грубодисперсных образцов [5].

Таким образом, значительный интерес будет направлен к созданию материалов с высокой адсорбционной способностью и магнитными свойствами. С применением золь-гель технологии возможен синтез материалов «послойно», в ходе которого на так называемое «ядро» осаждается одна или несколько оболочек, и каждый элемент композиции привносит в нее свои свойства.

Целью данной работы являлся синтез иерархических материалов типа «ядро-оболочка», включающих 2 или 3 структурные единицы, одна из которых представлена силикагелем, другая – слоистым двойным гидроксидом.

Задачи:

1. Подбор оптимальных условий получения вышеуказанных материалов, обеспечивающих их однородность и устойчивость.
2. Введение структурного элемента, обеспечивающего магнитные свойства материала.
2. Оценка размеров частиц, морфологии и сорбционных свойств полученных материалов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Золь-гель технология

Золь – это коллоидная дисперсная система, представляющая собой коллоидную суспензию частиц в жидкости (из которых можно получить полимерные керамические материалы) [6]. В таких системах размер дисперсной фазы настолько мал, что действием гравитационных сил можно пренебречь; процессы, обуславливающие образование вторичного агрегата и взаимодействий между частицами дисперсионной среды и дисперсной фазы, основываются на короткодействующих силах – силы Ван-дер-Ваальса: дисперсионные, электростатические силы. Движение частиц золя подчиняется законам Броуновского неупорядоченного движения (случайными скачками, связанными с выбросом кинетической энергии за счет столкновения частиц золя с молекулами дисперсионной среды). Золь нельзя назвать молекулами, но в случае образования агрегатов – это и есть укрупненные молекулы по размерам превосходящие молекулярные. В современном понятии существуют коллоидные (твердая дисперсная фаза образована частицами) и полимерные золи (образованные макромолекулами). Очевидно, что процесс гелеобразования для коллоидных и полимерных зольей будет различен [7].

Гель – сеть жестко связанных полимерных частиц, сформировавшихся из мономеров. В полимерном золе первоначально происходит образование олигомеров, которые соединяются в кластер (за счет образования ковалентных связей между собой), когда кластер достигает макроскопических размеров («мокрый» гель принимает форму сосуда, в котором находится [7] и его объем занимает весь объем золя) – происходит процесс перехода золя в гель (из свободнодисперсной системы идет переход в связнодисперсную). Структура геля так же, как и золя представляет собой дисперсную систему, так как существует остов (сеть полимерных цепочек геля) и непрерывная жидкая среда – растворитель. Образование частиц из

коллоидного золя имеет иной физический характер, так как частицы золя за счет дисперсионных сил (флуктуационное взаимодействие между двумя наведенными дипольными моментами [8]), за счет свойств аддитивности могут вызывать значительные изменения в системе (например, притяжение одинаково заряженных частиц) притягиваются друг к другу и образуют неорганические полимеры [8]. Исходя из способа получения, гели разделяются на два вида: коллоидные гели и полимерные гели. Главное их отличие - действие ковалентных связей между частицами геля: в коллоидных гелях при встряхивании и других механических воздействиях на систему ковалентные силы прекращаются, а затем при устранении воздействия - ковалентные силы снова появляются; в полимерных гелях ковалентные силы являются постояннодействующими [7].

Процессы получения как золя, так и геля могут иметь смешанный характер: могут получаться при непосредственном переходе из золя в гель (*insitu*), в таких процессах реагентами могут являться алкоксиды кремния (тетраэтоксисилан (ТЭОС), тетраметоксисилан (ТМОС)), так и силикаты. Вторым способом получения является смешение предварительно полученных зольей с различным размером частиц диоксида кремния, что позволяет формировать полученные продукты с заданными свойствами [4]. Простейшая схема превращения золя в гель представлена на рисунке 1.1:



Рис.1.1. Схема золь-гель синтеза

Получения золя и геля являются постадийными процессами, каждый из которых занимает определенный промежуток времени. В результате процесса получения золя, гель формируется из первичных частиц, которые обладают механической прочностью и позволяют сохранить начальный размер и форму гранул при дальнейших стадиях отмывки и сушки [1].

На начальных стадиях формирования золя можно регулировать состав и структуру коллоидных частиц, находящихся в растворе [9]. Таким образом, возможно получение сорбционных материалов в виде сферических механически прочных гранул с заданными свойствами и стехиометрическим составом.

1.2 Основные стадии золь-гель синтеза

При золь-гель синтезе образуются гидратированные оксиды с высокоразвитой поверхностью и высокой химической активностью. Дегидратация полученных систем происходит в нормальных условиях с образованием либо аморфных, либо кристаллических частиц диаметром меньше 10 нм. Особое влияние на размер частиц оказывает скорость их образования (так как чем дольше идет формирование частицы, тем большее количество вещества поступит на ее образование). Немаловажную роль играет температура, так как в большинстве случаев при увеличении температуры возрастает скорость реакции, за счет ускоренного движения частиц и преодоления «барьера», энергия которого – энергия активации реакции [10].

Особенно важным является варьирование параметров для создания продукта определенной структуры с заданными свойствами при гидролизе прекурсоров, так как нахождение оптимальной скорости для формирования наноструктур оказывает немаловажное влияние на исключение микродефектов и формирование стабильных свойств в полученном продукте [10].

Первой стадией синтеза является получение коллоидной дисперсной гетерофазной системы несвязанных между собой частиц путем последовательного смешивания определенных компонентов в их стехиометрическом соотношении, подобранного экспериментальным путем [9].

Определение соотношения компонентов производится с использованием понятия взаимной растворимости в трехкомпонентной системе ($C_2H_5OH:Si(OC_2H_5)_4:H_2O$). Схематическое представление растворимости в трехкомпонентной системе представлено на рисунке 1.2:

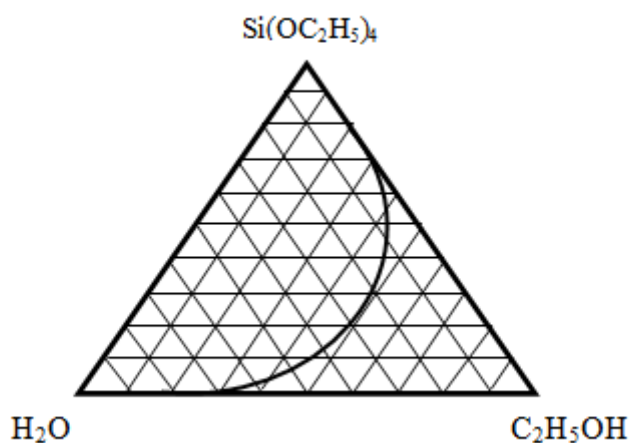


Рис.1.2. Диаграмма взаимной растворимости трехкомпонентной системы ($C_2H_5OH:Si(OC_2H_5)_4:H_2O$)

Начальным этапом взаимодействия частиц между собой являются процессы гидролиза (химическая реакция между реагентом и водой) и поликонденсации (процесс межмолекулярного контакта гидролизованных частиц (мономеров) между собой, и образование целевой структуры (полимера)). Поликонденсация является одним из важнейших этапов призоле-гель синтезе силикатных материалов, так как оказывает основное влияние на структуру, а, следовательно, и свойства получаемых образцов. В результате этого этапа гелеобразования происходит образование зародышевого золя, который способствует росту частиц [4]. Согласно теории

перколяции (фрактальной теории образования гелей), которая предполагает в общей виде образование микротрещин или сколов в структуре образца, способствующих их объединению. Если не учитывать общую ориентацию микротрещин, можно предположить, что два скола в образце просто перекрывают друг друга, имея при этом один и тот же центр, как следствие, этот фактор способствует укрупнению частиц (насколько возможно это укрупнение, и каким законам оно подчиняется – определяет математический расчет роста фракталов [11]). Предполагается, что частицы образованного золя сталкиваются между собой и образуют сцепления, способствующие укрупнению молекул. При конечном формировании кластера (при прохождении точки образования геля и заполнения макромолекулой всего объема реакционной смеси) происходит получение «мокрого геля» [7]. Кинетика реакций поликонденсации определяет образование начальной поверхности при переходе от истинных растворов (10^{-9} м) к золям (10^{-6} м), тем самым позволяя изучать влияние экстенсивных и интенсивных параметров на размер, пористость и другие свойства получаемых материалов [4].

Безусловно, при формировании структуры геля процессы, происходящие в системе, не прекращаются. В ходе термостатирования идет старение геля (образуется ксерогель). В результате структурных изменений, после образования мокрого геля, идет объединение оставшихся частиц золя – присоединение их к общему остову, также продолжают процессы поликонденсации мономеров меньших по размерам по сравнению с теми, которые образовали общую структуру. За счет постепенной деформации в ходе старения геля происходит фаза «усадки», которая предполагает образование единого кластера с заданной структурой и удаление растворителя из пор. За счет варьирования условий синтеза возможно получение аэрогелей (состоящие на 99,8% из воздуха, являясь при этом твердым веществом [12]) в условиях сверхкритики (то есть получение вещества промежуточного между его свойствами в газовой и жидкой фазе). Интерес к этим материалам заключается в том, что по плотности они в 1,5

раза больше воздуха и в 500 раз меньше плотности воды, такие материалы используются, например, в качестве теплоизоляторов, так как температура их плавления составляет 1200°C [13]; также возможно получение монолитных структур в виде «таблетки» [1].

После завершения процесса образования ксерогеля, полученный продукт подвергается обжигу, в результате которого происходит ряд физических и химических процессов, способствующих удалению лишних органических соединений и связанной воды (процессы обжига производятся при достаточно высоких температурах от 300°C до 600°C). Таким образом, в ходе заключающей стадии процесса идет полная перестройка структуры геля – спекание (явление заключается в формировании однородной структуры полученного продукта в результате действия повышенных температур) или даже кристаллизация [7].

Краткое представление процессов, протекающих при золь-гель синтезе представлено на рисунке 1.3.:

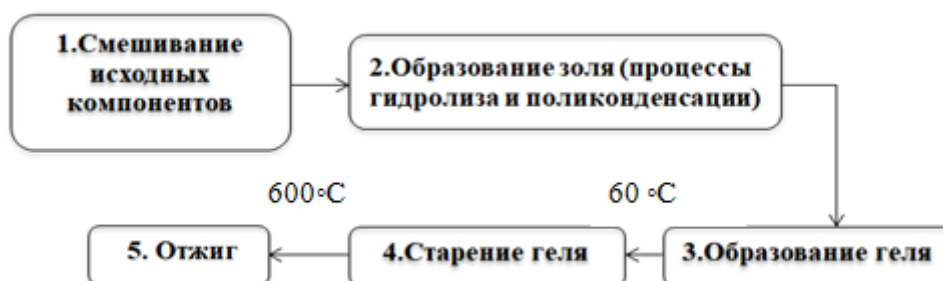
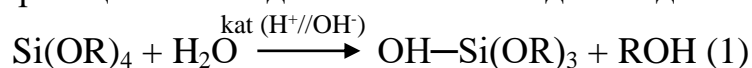


Рис.1.3. Тривиальная схема золь-гель синтеза

1.3 Механизмы реакций получения диоксида кремния

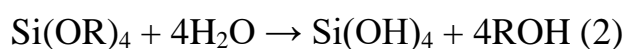
При непосредственном переходе из золя в гель используются чаще всего алкоксиды кремния (ТЭОС - за счет того, что они легко подвергаются реакциям с водой). Они обеспечивают в подходящем растворителе (этанол) выстраивание полимерной цепи за счет процессов гидролиза при использовании кислотных (HNO_3) или щелочных (NH_4OH) катализаторов для инициации процессов гидролиза и увеличения скорости реакции [1].

Тривиальная реакция взаимодействия алкоксида и воды:



Как видно из уравнения реакции (1) алкоксид (где R – CH₃-, C₂H₅-и т.д.) взаимодействует с водой, при этом группа OR- замещается OH- группой и протон присоединяется к замещенной группе. Как следствие – выделение низкомолекулярных продуктов реакции в виде ROH. В ходе процессов гидролиза алкокси соединения кремния расщепляется связь между кремнием и этиловой группой, вследствие чего образуются силанолы с очень неустойчивой связью, которая конденсируется с образованием силоксановых связей: —Si—O—Si—, которые являются основополагающими в структуре силикагелей [14].

Если количества воды и катализатора, способствующего ускорению данной реакции достаточно, то данный синтез в конечном итоге приводит к следующему:



Данная реакция проходит по механизму нуклеофильного замещения и идет в три стадии, представленные ниже на рисунке 1.4:

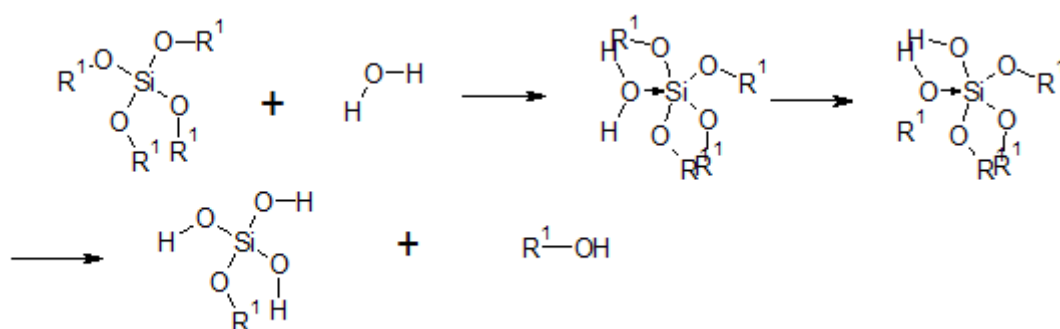


Рис.1.4. Стадии гидролиза алкоксида кремния

То есть в данном уравнении процесс гидролиза протекает до конца и все группы OR- замещаются OH- группами.

Также возможна ситуация, когда прекурсор (вещество (ТЭОС), образующее полимолекулы, мицеллы, из которых будет формироваться в последующем золь [1], приводящий к образованию целевого вещества – Si(OH)₄), взят в таком количестве, что реакция гидролиза протекает до конца

(реакции ангидроконденсации, гетерофункциональной конденсации [1]). При поликонденсации молекул возможны несколько вариантов их объединения:

- алкоксоляция - процесс, протекающий в реакции схож с гидролизом, но вместо молекулы воды в качестве реагента выступает алкоголь кремния, который уже частично гидролизован. Механизм алкоксоляции представлен на рисунке 1.5:

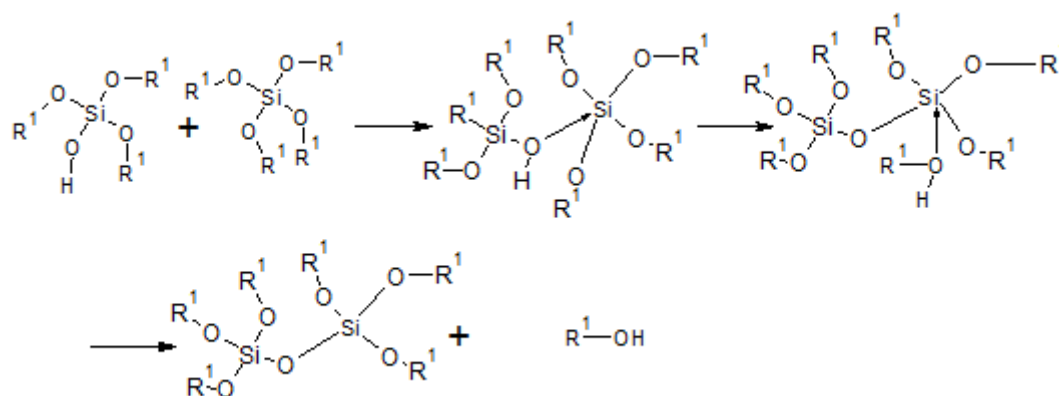


Рис.1.5. Механизм процесса алкоксоляции

- оксоляция – процесс, протекающий в реакции, схожи с алкоксоляцией, но в качестве низкомолекулярного продукта – вода, процесс представлен на рисунке 1.6:

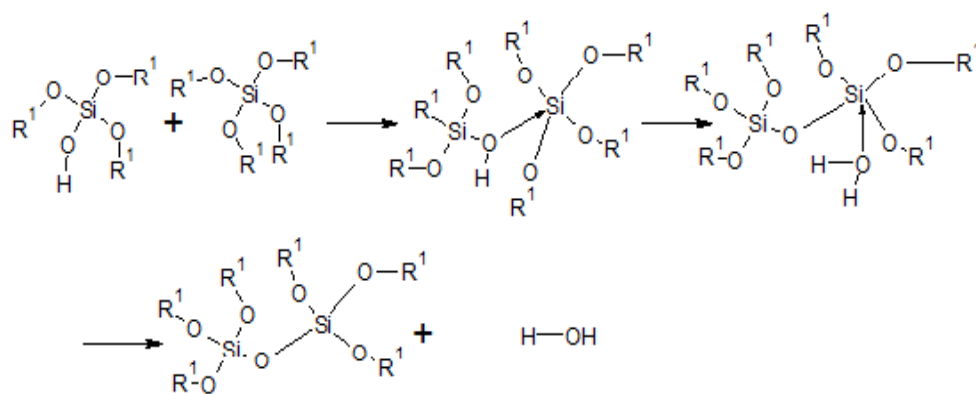


Рис.1.6. Механизм процесса оксоляции

- оляция – также процесс конденсации, который предполагает образование (за за счет молекулы воды или спирта) мостиковой гидроксильной группы, которая сопровождается объединением двух

мономеров с ненасыщенной координационной сферой, процесс представлен на рисунке 1.7[10]:

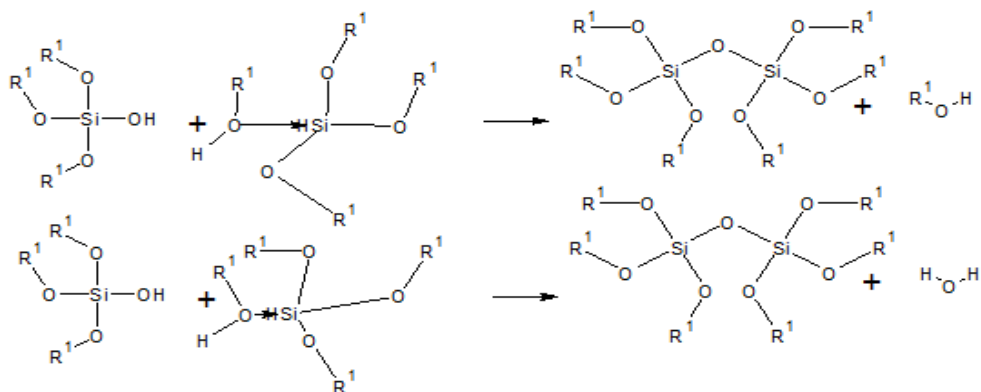


Рис.1.7. Механизм процесса оляции

Как видно из реакций частично гидролизованные молекулы конденсируются с образованием низкомолекулярных продуктов: воды или спирта. При этом возможны различные вариации выстраивания полученных полимерных цепочек в зависимости от соотношений взятых реагентов и получение соединений кремния с отличающимися друг от друга свойствами [6].

При процессах полимеризации, когда все 4 центра в алкоксиде являются активными (идентичными по наличию замещенных групп), образование полимера будет разветвленным, так как присоединение OH-групп будет идти по всем активным центрам. Возможные вариации структуры образованных полимеров [15] представлены на рисунках 1.8а, б:

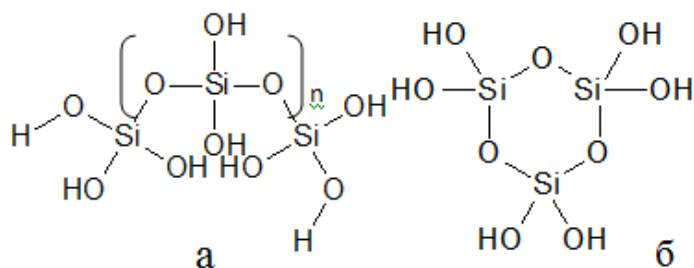
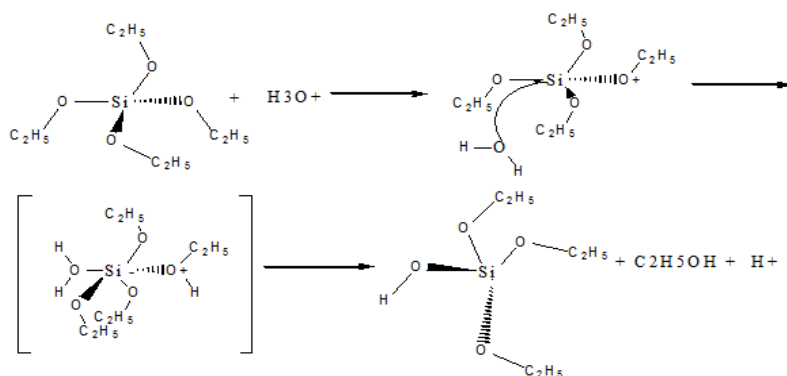


Рис.1.8. Структура полимера: а – линейная,
б – плоскостная

Процессы гидролиза и поликонденсации, которые являются основополагающими при формировании сетки геля, чаще всего осуществляются при добавлении кислотных и щелочных катализаторов. При этом механизмы реакций отличны между собой и конечные продукты по состоянию твердой фазы также отличаются [4]. Механизмы процессов гидролиза и поликонденсации при получении SiO_2 представлены на рисунках 1.9а, б.

Катализаторы влияют не только на ускорение реакции процесса гидролиза, но и на структуру продукта реакции поликонденсации: в кислой среде идет образование линейного полимера [9]. Так как в кислой среде гидролиз протекает гораздо быстрее, чем поликонденсация – сначала идет образование цепи, а затем ее разветвление и поперечное связывание, как следствие – образование разветвленной структуры $(\text{SiO}_2)_n$ [16].

При протекании процессов гидролиза в щелочной среде гидроксил ион, взаимодействуя с центральным атомом (кремнием), образует комплекс, который обуславливает разрыв связи $\text{Si}-\text{OR}$, так как она обладает наиболее слабыми свойствами, нежели связь $\text{Si}-\text{OH}$. Поликонденсация же предполагает не моментальную конденсацию мономеров между собой, а так же взаимодействие присоединенной гидроксил группе с гидроксил ионом в растворе, происходит отщепление протона и конденсация в разветвленные плоские структуры [4].



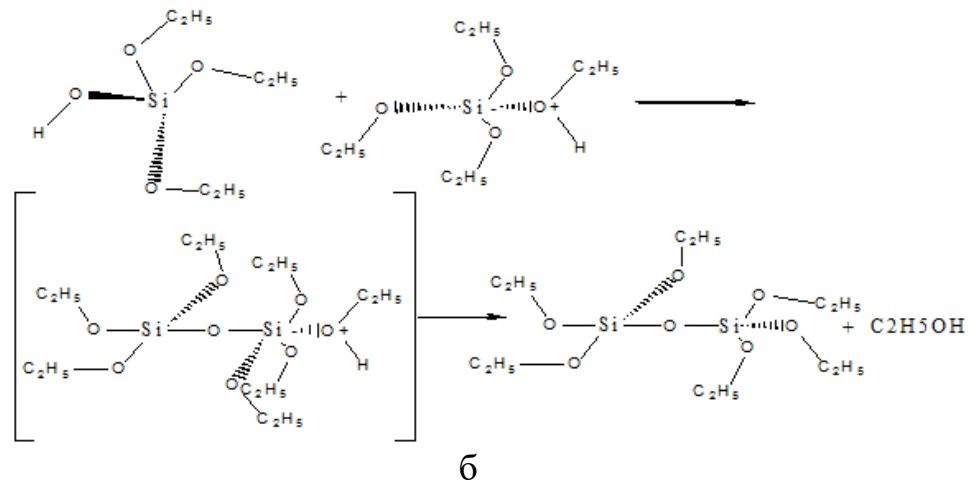


Рис.1.9. Процессы в кислой среде: а – гидролиза, б – поликонденсации

Реакции гидролиза и поликонденсации алкоксида в щелочной среде представлена на рисунках 1.10а, б:

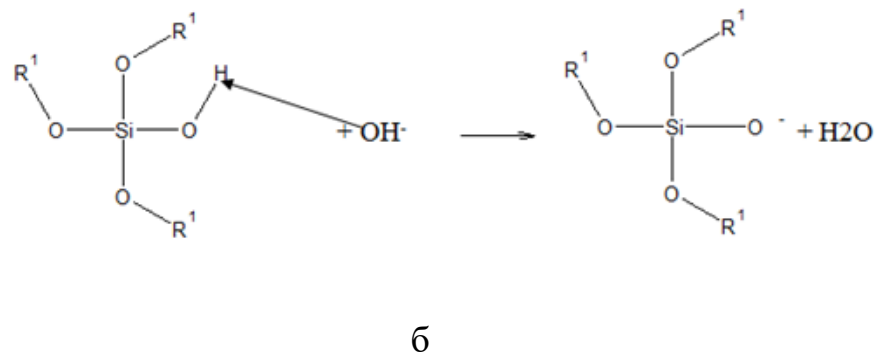
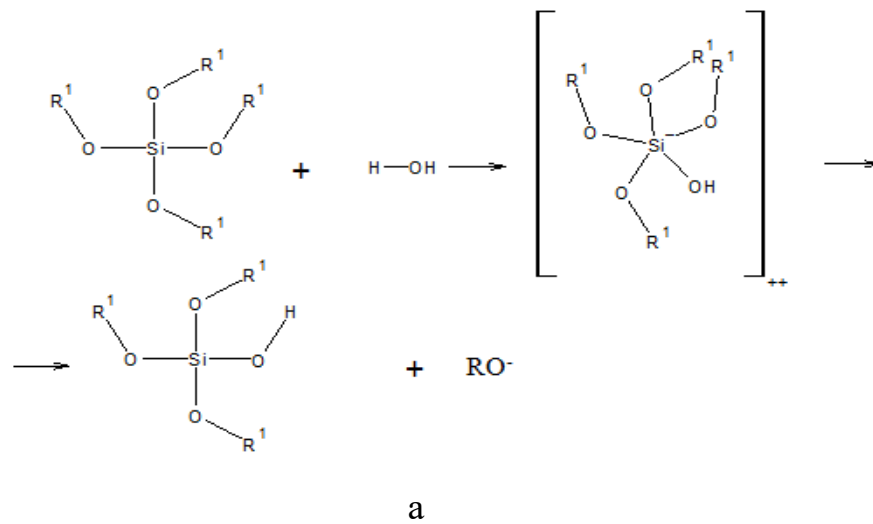


Рис.1.10. Процессы в щелочной среде: а – гидролиз, б – поликонденсация

1.4 Параметры золь-гель процесса

Также на степень протекания процессов гидролиза и поликонденсации будет влиять химические и технологические факторы процесса [7] (что позволяет рассматривать способы получения золь-гель систем в крупнотоннажном производстве):

- соотношения реагентов в ходе проведения процесса (особенно влияет соотношение воды и выбранного прекурсора, так как их взаимная растворимость ограничена, именно поэтому в раствор добавляется подходящий спирт (этанол, метанол) для обеспечения ускорения процессов отщепления активных центров и их замена на гидроксогруппы);
- кислотность среды: за счет того, что монокремнивая кислота является слабой, оптимальное рН существования такой системы определяется в пределах от 1 до 8. Образование этой кислоты способствует дальнейшим процессам поликонденсации с формированием полимеров [4]), (рН среды влияет на скорости процессов гидролиза и поликонденсации: в сильнокислой области ($\text{pH} = 1$) процессы поликонденсации проходят более ускоренно, что обуславливается наличием протонов H^+ , в области $\text{pH} = 2-3$ реакция идет медленнее, а при рН выше 3 скорость поликонденсации монокремниевой кислоты начинает увеличиваться за счет наличия гидроксил ионов, OH^-), что позволяет формировать пористость полученных систем [17];
- методов получения (гомогенизации) лиофобных коллоидных систем (методы диспергирования – механические методы получения грубодисперсных суспензий, конденсационные методы – получение коллоидных систем за счет осуществления химической реакции [18]);
- влияние интенсивных параметров (на которые не влияет количество и размер системы) на структуры полученных продуктов (температура, давление, длительность протекания процесса синтеза).

1.5 Применение золь-гель технологии при формировании композитных структур, организованных путем самосборки

Композитные материалы – двухкомпонентные (как минимум) или поликомпонентные материалы, имеющие в своей структуре матрицу, армированную различными наполнителями, которые улучшают физические, химические и механические характеристики полученного продукта.

1.5.1 Использование магнетита в качестве «ядра»

С учетом того, что композитный материал получают в условиях наноразмерности, это придает интерес к изучению свойств таких веществ, так как увеличение дисперсности материала увеличивает долю атомов находящихся на поверхности материала и придает, с энергетической точки зрения, наличие избыточной энергии на поверхности рассматриваемых частиц (в отличие от энергетических свойств от частиц, находящихся в объемной фазе) [19].

Синтез магнитных наночастиц смешанного оксида железа (Fe_3O_4 (FeO - 31%, Fe_2O_3 - 69%)) или магнетита сильно зависит от выбранной методики синтеза и начальных условий. Из литературных источников известно [19], что при синтезе частиц размером 1-10 нм очень сложно регулировать свойства получаемых материалов в виду их высокой поверхностной энергии и влияние поверхностной энергии каждого атома на соседние атомы и, следовательно, всю систему в целом. Также известно, что у магнитных наночастиц намагниченность может быть в несколько раз больше, чем у соответствующих объемных материалов [19].

Частицы магнетита имеют структуру кубической шпинели (кубическую гранцентрированную решетку), обладая магнитными свойствами при температурах ниже 858 К (выше этой температуры частицы магнетита переходят в другую модификацию – магемит [20]). Обладает повышенными магнитными свойствами (ферримагнетик – при температурах

ниже точки Кюри, среднее значение которой около 575 К (ниже этой температуры проявляет свойства ферромагнетиков, а выше – парамагнетиков) выстраивает таким образом кристаллическую решетку, что магнитное поле атомов оказывается однонаправленным и усиливает друг друга, благодаря чему возникает макроскопическое магнитное поле за пределами материала (постоянные магниты). Строение кристаллической структуры магнетита представлено на рисунке 1.11:

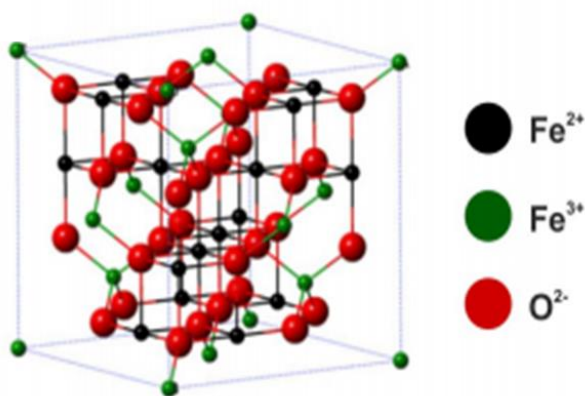


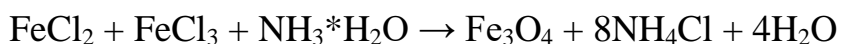
Рис.1.11. Кристаллическая решетка магнетита

Таким образом, выбор подобной частицы в качестве ядра при формировании структуры типа "ядро-оболочка" можно считать целесообразным, так как ядро будет источником магнитного поля и легко будет удаляться из реакционной смеси, например, путем магнитной сепарации (способа разделения веществ основанном на различии их магнитных свойств).

Способы получения магнетита

Существует 4 основных способа получения магнетита [19]:

- соосаждение – методика Массарта, конденсационный метод осаждения ионов железа Fe^{2+} , Fe^{3+} путем подщелачивания водного раствора:



- пиролиз – процесс высокотемпературного пиролиза металлоорганических соединений;

- мицеллы – синтез в обратных мицеллах предполагает добавление в систему H_2O /углеводород смесь водорастворимой соли металла с ПАВ и затем после получения опалесцирующего раствора вносят какой-либо восстановитель для получения наночастиц металла;
- термолиз – предполагает добавление стабилизирующих веществ (карбонилы железа, кобальта) в высококипящую смесь поверхностно активных веществ (ПАВ).

Основные параметры получения магнетита представлены в таблице 1.1 [20]:

Таблица 1.1.

Основные параметры получения магнетита

Метод	Соосаждение	Пиролиз	Микроэмульсии	Термолиз
Синтез	простой	сложный	сложный	простой
Условия синтеза	нормальные	инертная атмосфера	нормальные	высокое давление
Температура, °С	20-90	100-320	20-50	220
Время истечения реакции	минуты	часы, дни	часы	часы, дни
Растворитель	вода	органический	органический	вода, этанол
Использование ПАВ	в течение реакции	//_//	//_//	//_//
Распределение частиц по размерам	относительно узкое	узкое	относительно узкое	узкое
Выход полезного продукта	высокий	высокий	низкий	средний

Из рассмотренных методик следует, что самой простой в исполнении и качественной методикой получения магнетита является соосаждение с использованием метода Массарта.

1.5.2 Использование СДГ в качестве оболочки

СДГ – общее название для ряда гидроксидов (с бруситоподобной структурой), имеющих в своем составе дополнительные анионы, выстраивающиеся между слоями гидроксидов. Объединены одним названием за счет одинаковой топологии (возможны как природные минералы типа гидроталькит, так и искусственно полученные). Включают в свою структуру ионы металлов (двухзарядные, трёхзарядные: Mg^{2+} , Al^{3+}), соединенные между собой гидроксид-ионами (OH^-). За счет уникальной структуры слоистых гидроксидов возможно формирование наночастиц в межслоевом пространстве, ограниченными ионами гидроксида, или формирование иерархических структур [21].

За счет сочетания катионов двух- и трехвалентных металлов структура обладает избыточным положительным зарядом (чем обуславливается высокая анионообменная ёмкость), который позволяет включить в межслоевую часть СДГ различные анионы или кластеры SiO_2 [22], позволяющие придать исследуемому композитному материалу дополнительные уникальные свойства. Возможность варьирования катионного состава и соотношения двух- и трехзарядных катионов, а также состава межслоевых ионов приводит к большому разнообразию материалов, имеющих общую формулу: $[(1-x)Me^{2+}/xMe^{3+}(OH)_2]^+ \{x(An^{p-})^x/n \cdot mH_2O\}^-$, где Me^{2+} - двухвалентный металл, Me^{3+} – трёхвалентный металл, An^{p-} - анион, $x = Me^{2+}/(Me^{3+} + Me^{2+})$. Для образования фазы гидроталькита необходимо, чтобы значение x лежало в интервале 0,2-0,4 [22]. Тривиальная структура СДГ представлена на рисунке 1.12:

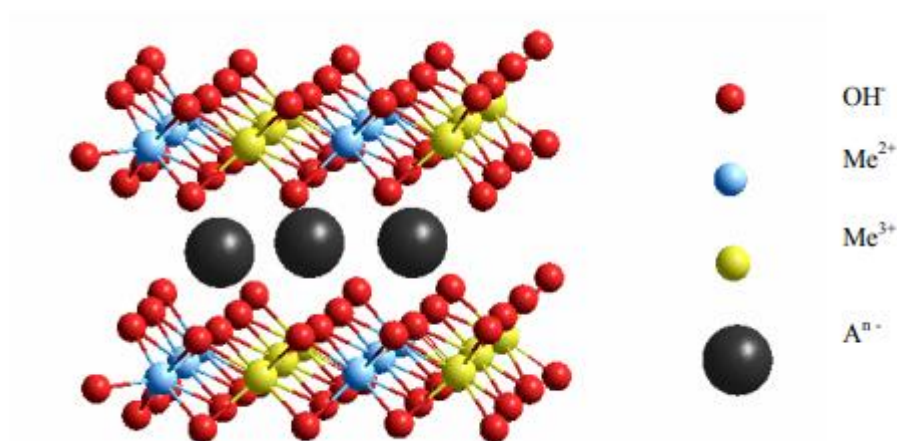


Рис.1.12. Структура СДГ [22]

Основными методами получения СДГ являются:

- соосаждение – метод, основанный на осаждении гидроксидов металлов подходящим осадителем (контролирующим диапазон допустимых рН);
- регидратация – метод, основанный на регенерации прокаленных форм СДГ. Возможность полученных форм интеркалировать свою структуру в водном растворе (часто применяется для внедрения биомолекулярных структур) [23];
- метод ионного обмена, основанный на процессе обмена между ионами, находящимися в водном растворе [24].

Из всех рассмотренных методов получения СДГ наиболее простым и доступным является соосаждение, так как не требует жестких условий синтеза, также есть возможность варьирования как катионного, так и анионного состава и использование недорогих реактивов.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Посуда и реактивы:

- стаканы химические ($V = 50, 100, 250$ мл);
- дозатор (100 - 1000 мкл);
- тигли фарфоровые;
- пипетки ($V = 5, 10, 20$ мл);
- бюретка;
- колбы конические (150 мл);
- колба Бунзена;
- воронка Бюхнера;
- фильтр «красная лента»;
- ступка с пестиком агатовые;
- колбы мерные (25, 50, 100, 250, 1000 мл);
- кюветы стеклянные ($l = 10$ мм);
- тетраэтоксисилан (ГОСТ 19433-88: 3353);
- кислота азотная (ГОСТ 701-89);
- соль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4147-74);
- соль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4148-78);
- соль $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 11088-75);
- соль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 3757-75);
- соль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4111-74);
- соль $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 83-79);
- едкий натр NaOH (ГОСТ 4328-77);
- аммиак водный NH_4OH (ГОСТ 3760-79)
- этанол (ГОСТ 5962-2013);
- индикатор конго красный (ГОСТ 5552-50);
- индикатор метиленовый синий (ГОСТ 5801-53);
- вода дистиллированная;

Приборы и оборудование:

- весы аналитические OHAUSPIONEERPA214;
- муфельная печь;
- магнитная мешалка мм-5;
- весы теххимические;
- сушильный шкаф;
- термостат
- нагревательная плитка;
- рН-метр S20 SevenEasy TOLEDO;
- SPECORD® 200 PLUS;
- микроскоп просвечивающий электронный JEM-2100;
- рентгеновский дифрактометр SmartLab (Rigaku).

Эксперимент в данной работе делится на:

1. Синтез двух композитных материалов;
2. Изучение их некоторых физико-химических свойств.

Виды синтезируемых образцов:

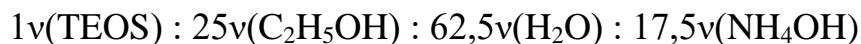
1. Композитный материал, полученный путем самосборки типа "ядро-оболочка", где в качестве ядра выступает диоксид кремния, полученный золь-гель синтезом, а в качестве оболочки выступает СДГ;
2. Композитный материал, полученный путем самосборки типа "ядро-оболочка", где в качестве ядра выступают частицы магнетита, а в качестве двойной оболочки: диоксид кремния, который позволяет порить магнетит оболочкой СДГ.

2.1 Метод синтеза СДГ@SiO₂

Ядро SiO₂

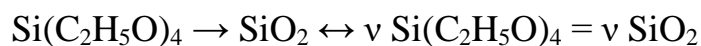
Для синтеза образцов SiO₂ (ядра), был проведен щелочной гидролиз ТЭОС по методу Штобера (in situ) [25], где в качестве реагента используется NH₄OH (35%):

Из экспериментальных данных известно, что компоненты, необходимые для получения продуктов золь-гель методом, смешиваются в определенном мольном соотношении [26]:



Предположительно, при таком стехиометрическом соотношении, получаются сферические частицы размерностью 50-60 нм мезопористой структурой.

Рассчитываем на полученную массу SiO_2 2 г.



$$v(\text{SiO}_2) = \frac{m(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)} = \frac{2}{60,08} = 0,0333 \text{ моль}$$

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 25 * 0,0333 = 0,8325 \text{ моль};$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 62,5 * 0,0333 = 2,0813 \text{ моль};$$

$$v(\text{NH}_4\text{OH}) = 17,5 * 0,0333 = 0,5828 \text{ моль};$$

Реагенты берутся в мольном соотношении, приведенном выше, и смешивают в определенной последовательности, представленной в таблице 2.1:

Таблица 2.1.

Соотношение реагентов для получения SiO_2

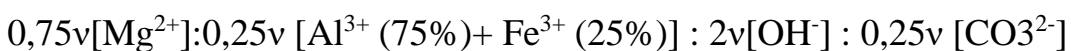
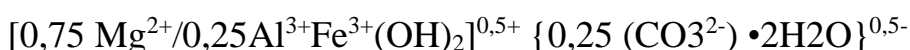
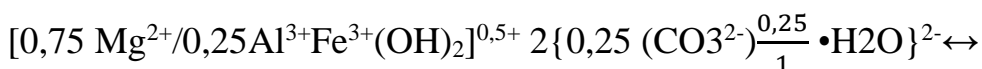
Реагент	v, моль	ρ , г/см ³	m, г	V, мл
SiO_2	0,0333	-	2,0000	-
H_2O	2,0813	1	37,4634	37,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,8325	0,79	38,2950	48,5
NH_4OH	0,5228	0,88	20,3980	20,8
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	0,0333	0,94	6,9374	7,4

Точные объемы реагентов отбираются пипеткой и помещаются в химический стакан ($V = 150$ мл), при добавлении ТЭОС реакционная смесь помещается на магнитную мешалку, а ТЭОС добавляется прикапыванием для того, чтобы увеличить вероятность образования одинакового размера сферические частицы и ускорить процессы гидролиза и поликонденсации за счет того, что при постепенном внесении реагента с учетом перемешивания идет увеличение скорости процесса диффузии.

Затем перемешивание идет до момента образования осадка (24 часа). После реакционная смесь термостатируется ($T = 50^\circ\text{C}$) в течение двух часов для более полного осаждения и центрифугируется в течение 15 мин со скоростью 3500 об./мин. После центрифугирования надосадочная жидкость удаляется путем декантации и помещается в сушильный шкаф на 2 часа ($T = 85^\circ\text{C}$).

Оболочка СДГ@SiO₂

Формирование оболочки СДГ химического состава типа: $[(1-x)\text{Mg}^{2+}/x\text{Al}^{3+}\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2]^{n+} \{x(\text{CO}_3^{2-})\frac{x}{n} \cdot n\text{H}_2\text{O}\}^{n-}$, где $x = 0,25$, тогда:



Для того, чтобы СДГ формировалось оболочкой на SiO₂, путем экспериментального подбора, выбирается соотношение: $(1v(\text{SiO}_2): 0,5v(\text{СДГ}))$, так как избыток СДГ будет находиться как отдельный компонент реакционной смеси, который невозможно будет отделить от композитного материала, что затрудняет оценку дальнейших характеристик полученного продукта и его качество.

Практически полученная масса:

$$m(\text{SiO}_2) = 1,9017 \text{ г};$$

$$\nu(\text{SiO}_2) = m \frac{m(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)} = \frac{1,9017}{60,08} = 0,0317 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{СДГ}) = 0,0159 \text{ моль};$$

$$\nu[\text{Mg}^{2+}] = 0,0119 \text{ моль};$$

$$\nu[\text{Al}^{3+}] = 0,0030 \text{ моль};$$

$$\nu[\text{Fe}^{3+}] = 0,0010 \text{ моль};$$

$$\nu[\text{CO}_3^{2-}] = 0,0040 \text{ моль}.$$

Затем пересчитывается масса выбранных солей (все выбранные соли должны быть растворимы в воде): $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaOH . Масса реагентов представлена в таблице 2.2:

Таблица 2.2.

Соотношение реагентов для получения СДГ@SiO₂

Реагент	ν , моль	M, г/моль	m, г
SiO ₂	0,0317	60	-
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,0119	256	3,0464
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0,0030	375	1,1250
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0,0010	404	0,4040
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	0,0040	286	1,1440
NaOH	1,0000	40	4,0000

Навески солей ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) отбираются на аналитических весах и растворяются в 200 мл воды и помещаются в делительную воронку.

SiO_2 смешивается со 100 мл раствора $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ помещаются в химический стакан (500 мл) с магнитной мешалкой.

1 М раствор NaOH (100 мл) переносится в делительную воронку.

Установка синтеза СДГ@ SiO_2 представлена на рисунке 2.1:

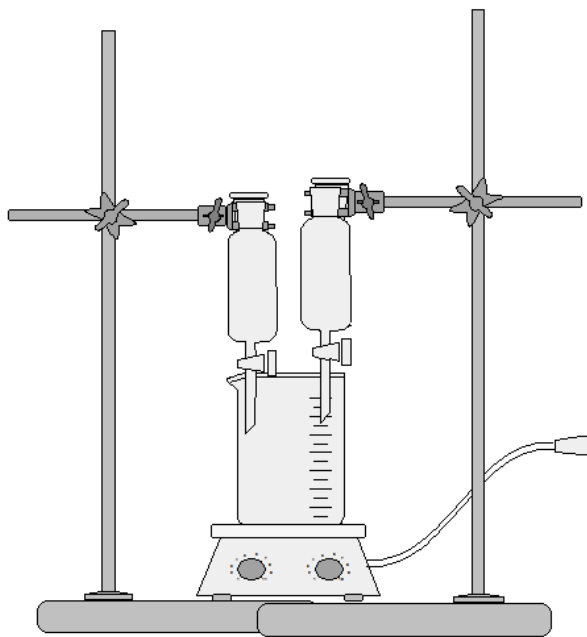


Рис.2.1. Установка для получения композита СДГ@ SiO_2

Также к установке подключается рН метр для контроля рН в пределах от 10 до 10,3, так как в этом диапазоне идет формирование структуры СДГ.

После того, как раствор солей в делительной воронке переносится полностью в химический стакан, контроль рН прекращается, и смесь остается на мешалке 24 часа до полного формирования СДГ@ SiO_2 . Затем полученное вещество термостатируется 4 часа при $T = 95^\circ\text{C}$. При формировании структуры необходимо проводить термическую обработку для увеличения кристалличности образца [27].

Затем осадок отфильтровывается с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера с использованием фильтровальной бумаги (красная лента) и вакуумного насоса. После фильтрации осадок трехкратно промывается водой и высушивается при $T = 85^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

Также отдельно проводится получение частиц SiO₂ по аналогичной методике в расчете на навеску 3 г диоксида кремния, соотношение компонентов представлено в таблице 2.3:

Таблица 2.3.

Соотношение реагентов для получения SiO₂

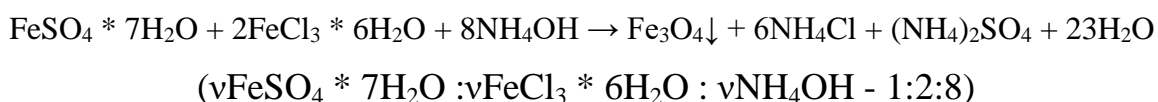
Реагент	ν , моль	ρ , г/см ³	m, г	V, мл
SiO ₂	0,0499	-	-	-
Si(C ₂ H ₅ O) ₄	0,0499	0,94	10,3957	11,1
C ₂ H ₅ OH	1,2483	0,79	57,4234	72,8
H ₂ O	3,1208	1	56,1751	56,2
NH ₄ OH	0,8738	0,88	30,5842	34,8

Отдельное получение диоксида кремния производится для дальнейших сравнительных характеристик с другими синтезируемыми образцами.

2.2 Метод синтеза СДГ@ SiO₂@Fe₃O₄

Синтез Fe₃O₄

Получение магнетита производится методом Массарта путем соосаждения гидратом аммиака ионов Fe²⁺, Fe³⁺ в водном растворе.



$$V_{\text{воды}} = 200 \text{ мл};$$

$$M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 270,5 \text{ г/моль};$$

Для создания насыщенного раствора (так как практика показывает, что избыток солей железа в водном растворе ведет к формированию бурого

железняка, который в меньшей степени обладает магнитными свойствами) уменьшаем количество вещества в 200 раз:

$$0,005v(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) : 0,01v(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : 0,04v(\text{NH}_4\text{OH})$$

Тогда масса вносимых солей будет:

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,005 \cdot 278 = 1,39 \text{ г};$$

$$m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 270,5 \cdot 0,01 = 2,71 \text{ г};$$

$$V(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,6 \text{ мл.}$$

Навески отбираются на теххимических весах и помещаются в химический стакан на 250 мл, содержимое заливается 200 мл воды и помещается на магнитную мешалку до полного растворения солей (раствор должен стать прозрачным, муть говорит либо о неполном растворении, либо о пересыщении раствора). Затем прикапыванием вносится гидрат аммиака и реакционная смесь перемешивается в течение 24 часов (следует отметить, что при перемешивании в течение 6 часов, осадок более мелкодисперсный и процесс осаждения длится гораздо дольше).

Затем полученный осадок путем магнитной сепарации отделяется от раствора (раствор удаляется декантацией надосадочной жидкости). Продукт двукратно промывается водно-спиртовым раствором для удаления побочных продуктов реакции и увеличения скорости высушивания полученного осадка.

Осадок высушивается в сушильном шкафу ($T = 85^\circ\text{C}$) в течение двух часов.

После того, как осадок высушен, он взвешивается на аналитических весах ($m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,9223 \text{ г.}$) и в соответствие с соотношением:

$$1v(\text{Fe}_3\text{O}_4) : 2v(\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4) : 50v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : 125v(\text{H}_2\text{O}) : 35v(\text{NH}_4\text{OH})$$

Тогда количество вещества относительно полученной массы магнетита будет:

$$v(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{m(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{M(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = \frac{0,9223}{232} = 3,97 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$v(\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4) = 3,97 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 7,95 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 3,97 \cdot 10^{-3} \cdot 50 = 0,1990 \text{ моль};$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 3,97 \cdot 10^{-3} \cdot 125 = 0,4975 \text{ моль};$$

$$v(\text{NH}_4\text{OH}) = 3,97 \cdot 10^{-3} \cdot 35 = 0,1393 \text{ моль}.$$

Полученные значения объема представлены в таблице 2.4:

Таблица 2.4.

Соотношение реагентов для получения $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

Реагент	v , моль	ρ , г/см ³	m , г	V , мл
Fe_3O_4	$3,97 \cdot 10^{-3}$	-	0,9223	-
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	$7,95 \cdot 10^{-3}$	0,94	1,6562	1,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,1990	0,79	9,1540	11,6
H_2O	0,4975	1	8,9550	9
NH_4OH	0,1393	0,88	4,8755	5,5

Синтез СДГ@ $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

Путем реакции соосаждения нитратов Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , производится формирование второй оболочки на композите $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Соотношение $v \text{ SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4 : v \text{ СДГ } (0,75v [\text{Mg}^{2+}]: 0,25v [\text{Al}^{3+} (75\%)+ \text{Fe}^{3+} (25\%)]) : 2v [\text{OH}^-] : 0,25v [\text{CO}_3^{2-}]) - 1,2 : 1.$

Методика синтеза производится аналогично покрытию СДГ@ SiO_2 :

$$m(\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,6784 \text{ г};$$

$$v(\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,0016 \text{ моль};$$

$$v(\text{СДГ}) = 0,0014 \text{ моль};$$

$$v[\text{Mg}^{2+}] = 0,0010 \text{ моль};$$

$$v[\text{Al}^{3+}] = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$v [\text{Fe}^{3+}] = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль};$$

$$v [\text{CO}_3^{2-}] = 0,0003 \text{ моль}.$$

Полученные массы солей представлены в таблице 2.5:

Таблица 2.5.

Соотношение реагентов для получения СДГ@ SiO₂@Fe₃O₄

Реагент	v, моль	M, г/моль	m, г
SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	0,0016	60	-
Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	0,0010	256	0,256
Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	2,6*10 ⁻⁴	375	0,0975
Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	8,6*10 ⁻⁵	404	0,0347
Na ₂ CO ₃ *10H ₂ O	0,0003	286	0,0858
NaOH	1,0000	40	4,0000

Соли Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ растворяются в 100 мл воды и помещаются в делительную воронку; щелочь так же растворяется в воде и переливается в воронку для контроля pH (10,1 – 10,3). В водный раствор Na₂CO₃*10H₂O добавляется навеска SiO₂@Fe₃O₄ и производится синтез аналогичный методике по получению СДГ@SiO₂.

Также производится аналогичный синтез СДГ@ SiO₂@Fe₃O₄, но в качестве трехвалентного катиона используется только Al³⁺, соотношение реагентов представлено в таблице 2.6:

Таблица 2.6.

Соотношение реагентов для получения СДГ(Mg²⁺/Al³⁺)@ SiO₂@Fe₃O₄

Реагент	v, моль	M, г/моль	m, г
SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	0,0016	60	-

Продолжение Таблицы 2.6.

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0010	256	0,2560
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	375	0,1313
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,0003	286	0,0858
NaOH	1,0000	40	4,0000

Полученный образец термостатируется в течение 4 часов при $T = 95^\circ\text{C}$, затем производится фильтрация с помощью вакуумного насоса, колбы Бунзена и воронки Бюхнера с использованием фильтра «красная лента» (пористость 12-15 микрон).

После фильтрации образец высушивается при $T = 85^\circ\text{C}$.

2.3 Оценка кинетических и сорбционных характеристик полученных образцов

Для оценки сорбционных свойств полученных образцов был выбран индикатор конго красный и метиленовый синий, так как данные индикаторы отличаются зарядом поверхности, что может существенно влиять на характер сорбции.

При приготовлении растворов выбирается оптимальный диапазон концентраций, где соблюдается линейность относительно оптической плотности.

Для определения констант скорости и порядка реакции к навеске адсорбента ($0,0250 \pm 0,0001 \text{ г.}$) добавляется 50 мл субстрата, и фиксируются концентрации (спектрофотометрическим методом) в заданные моменты времени.

Для определения характера сорбции и некоторых величин (константа адсорбции, площадь на одну молекулу, удельная площадь поверхности)

полученных образцов строится изотерма адсорбции по полученным экспериментальным данным, где к навеске адсорбента ($0,0250 \pm 0,0001$ г.) добавляется 50 мл субстрата разной концентрации. После установления адсорбционного равновесия спектрофотометрическим методом определяются равновесные концентрации внесенного индикатора.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По методу синтеза 1 был получен образец СДГ@ SiO₂. С использованием рентгенофазового анализа были получены данные, представленные на рисунке 3.1:

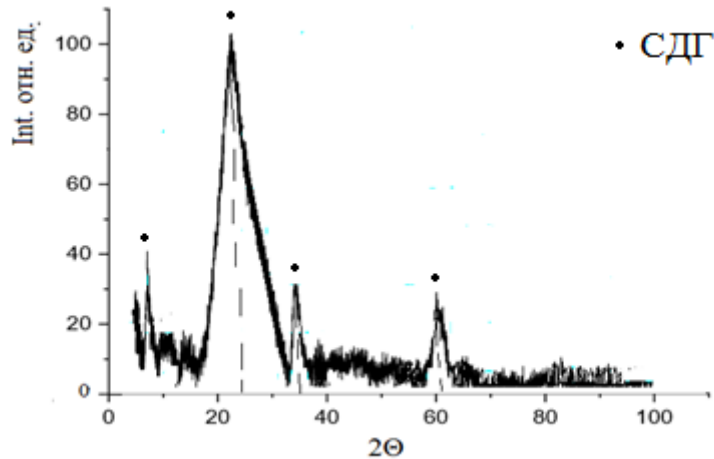


Рис.3.1. Дифрактограммы образца СДГ@SiO₂

Как видно из дифрактограммы, с учетом сглаживания аморфной структуры (SiO₂), рефлексы при значениях угла 2θ, равных 11.26, 22.86, 34.37, 38.64, 45.4 и 60.24 град., соответствуют базальным отражениям (003), (006), (009/012), (015), (018) и (110)). Данный набор рефлексов типичен для гидроталькитоподобных соединений (СДГ) [28, 29]. Следовательно, из полученных данных можно сделать вывод о том, что полученная структура соответствует СДГ@SiO₂.

Морфологию образцов изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микрофотографии представлены на рисунке 3.2:

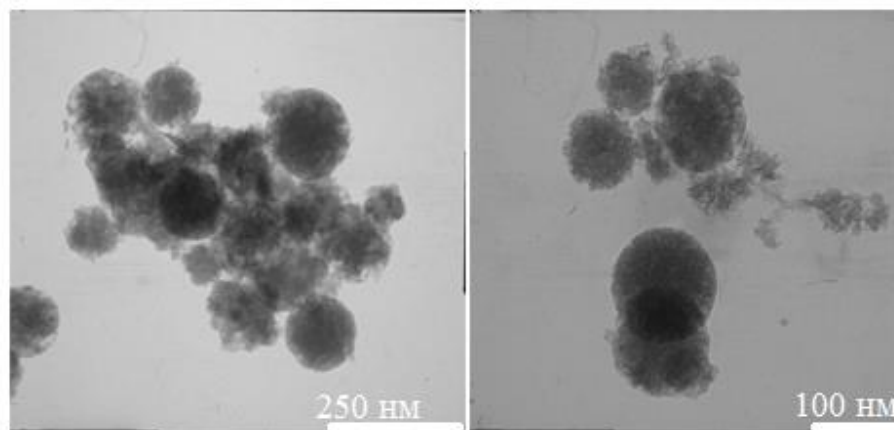
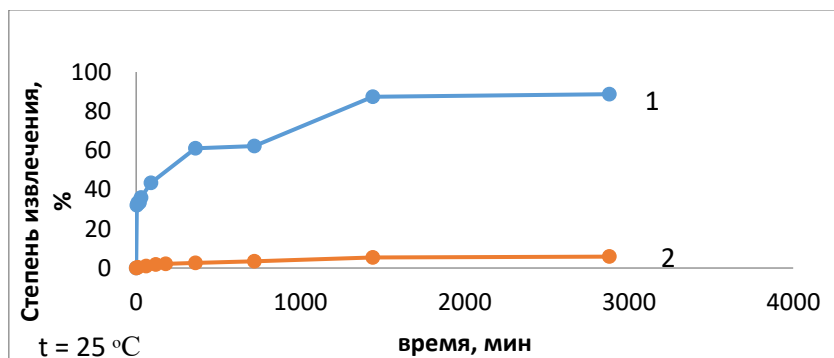


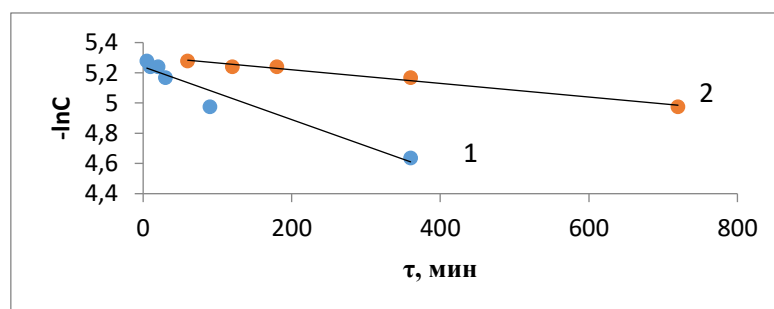
Рис.3.2. Микрофотографии ПЭМ образца СДГ@SiO₂

Как видно из микрофотографий, структура образца состоит из аморфного ядра (SiO₂) и оболочки СДГ. Средний размер полученных частиц составляет 85-90 нм.

Для оценки сорбционных свойств, где в качестве субстрата выступает метиленовый голубой (1) и конго красный (2) относительно SiO₂, были полученные следующие экспериментальные данные, представленные на рисунках 3.3а, б:



а



б

Рис.3.3. Сорбция красителей на аморфном SiO₂а – кинетические кривые, б – линейаризация кинетических кривых

Линеаризация кривых (методом подстановки) характеризуется псевдопервым порядком реакции [30].

Данные значений переменных, входящих в уравнение регрессии и коэффициенты регрессии представлены в таблице 3.1:

Таблица 3.1.

Данные из уравнения регрессии

Субстрат	$\text{tg}\alpha(k_{\text{ads}}), \text{мин}^{-1}$	R^2
Метиленовый голубой (1)	$2 \cdot 10^{-3}$	0,985
Конго красный (2)	$4 \cdot 10^{-4}$	0,947

Из полученных констант скорости реакции рассчитываем скорости реакции адсорбции, представленные на рисунке 3.4:

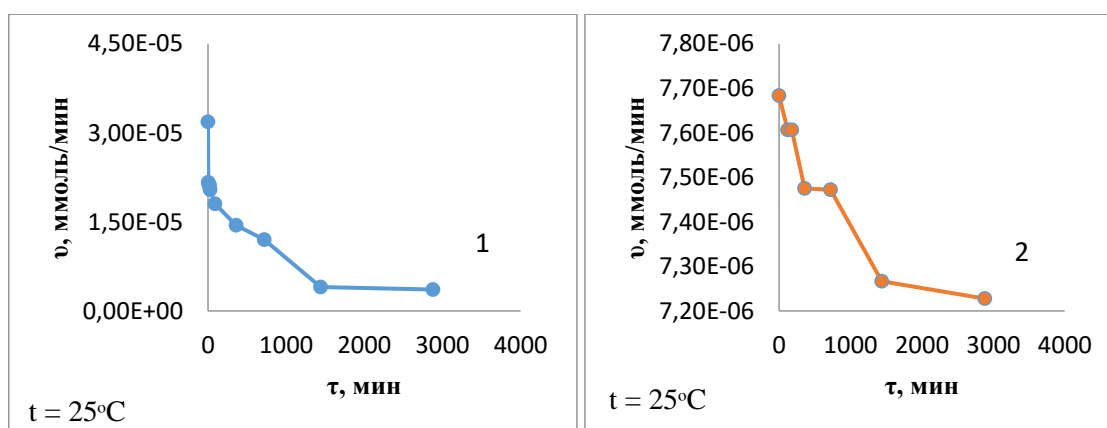
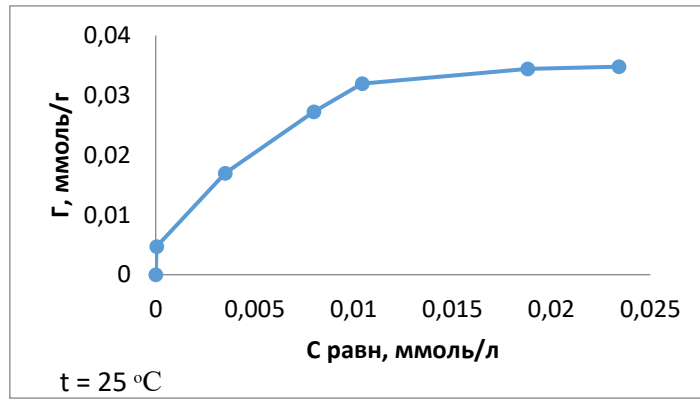


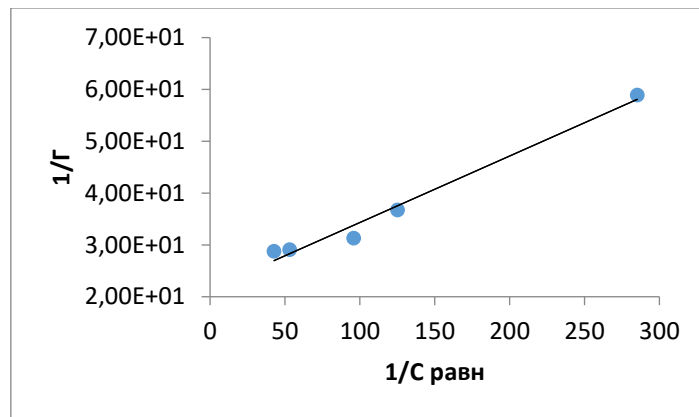
Рис.3.4. Скорости реакций сорбции красителей на аморфном SiO_2

Как видно из полученных экспериментальных данных (рисунок 3.4), сорбция красителя 2 очень незначительна, это может объясняться тем, что поверхность образца (SiO_2) отрицательно заряжена и ион конго красного в водном растворе тоже имеет отрицательный заряд.

Поэтому построение изотермы адсорбции ведется только по отношению к метиленовому голубому. Экспериментальные данные представлены на рисунках 3.5а, б:



а



б

Рис.3.5. Сорбция метиленового голубого на аморфном SiO₂

а– изотерма, б – линейзация изотермы по Ленгмюру

Данные значений переменных, входящих в уравнение регрессии и коэффициенты регрессии представлены в таблице 3.2:

Таблица 3.2.

Данные из уравнения регрессии

Субстрат	$\text{tg}\alpha$ (K_L)	b ($\frac{1}{\Gamma_{max}}$), Г/ммоль	R^2
Метиленовый голубой (1)	0,128	21,5	0,983

Из полученных данных при линейзации кривой, зная K_L и Γ_{max} есть возможность рассчитать площадь, которую занимает 1 молекула адсорбата (S_0) и удельную поверхность сорбента ($S_{уд}$) [30]:

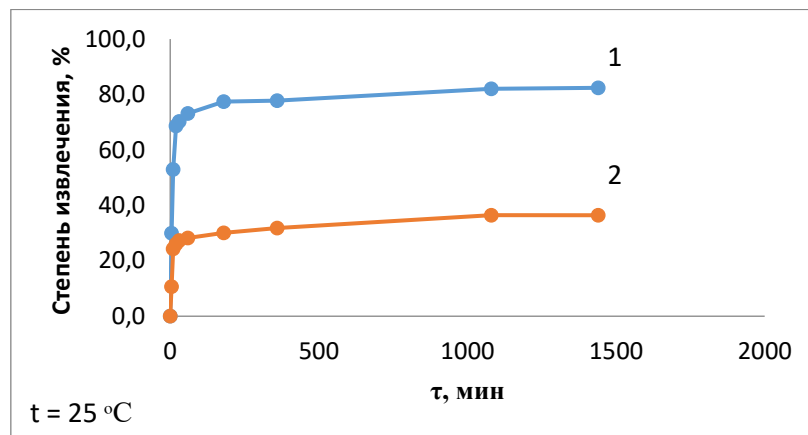
$S_0 = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{max} / RT}$, где N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), $R = 8.31$ 2*кг*с⁻²*К⁻¹*моль⁻¹, T – абсолютная температура (К).

$$S_0 = 9 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2;$$

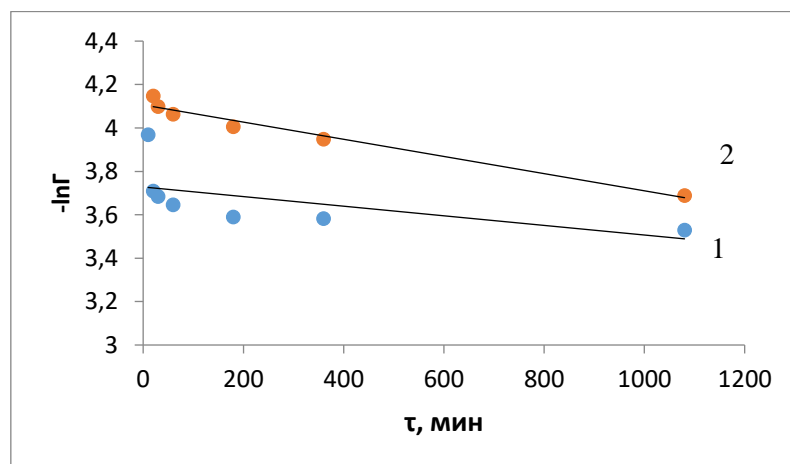
$$S_{уд} = S_0 \cdot \Gamma_{max} \cdot N_A = 266 \text{ м}^2/\text{г}$$

Данный результат удельной поверхности сорбента соответствует удельной поверхности аморфного SiO₂, полученного золь-гель методом [31].

Из полученных экспериментальных данных построены и линеаризованы (по псевдопервому порядку) кинетические кривые сорбции красителей на образце СДГ@SiO₂ (рисунки 3.6а, б):



а



б

Рис.3.6. Сорбция красителей на СДГ@SiO₂ а – кинетические кривые, б – линеаризация кинетических кривых

Данные значений переменных, входящих в уравнение регрессии и коэффициенты регрессии представлены в таблице 3.3:

Таблица 3.3.

Данные из уравнения регрессии

Субстрат	$\text{tg}\alpha(k_{\text{ads}})$, мин^{-1}	R^2
Метиленовый голубой (1)	$1 \cdot 10^{-4}$	0,711
Конго красный (2)	$4 \cdot 10^{-4}$	0,970

В случае сорбции красителя 1 константа скорости уменьшается, что свидетельствует о снижении скорости реакции, это может быть связано с тем, что СДГ имеет нескомпенсированный положительный заряд, но при этом ядро SiO_2 сохраняет отрицательный заряд поверхности в водном растворе. В случае сорбции красителя 2 константа скорости не изменяется, следовательно, скорость реакции, как и в случае с образцом SiO_2 остается постоянной, но степень извлечения (то есть количество сорбированного вещества увеличивается), поэтому можно сказать, что полученный образец восприимчив к веществам, как катионной, так и анионной природы.

Исходя из полученных констант скорости реакции, есть возможность рассчитать скорости реакции сорбции (рисунок 3.7):

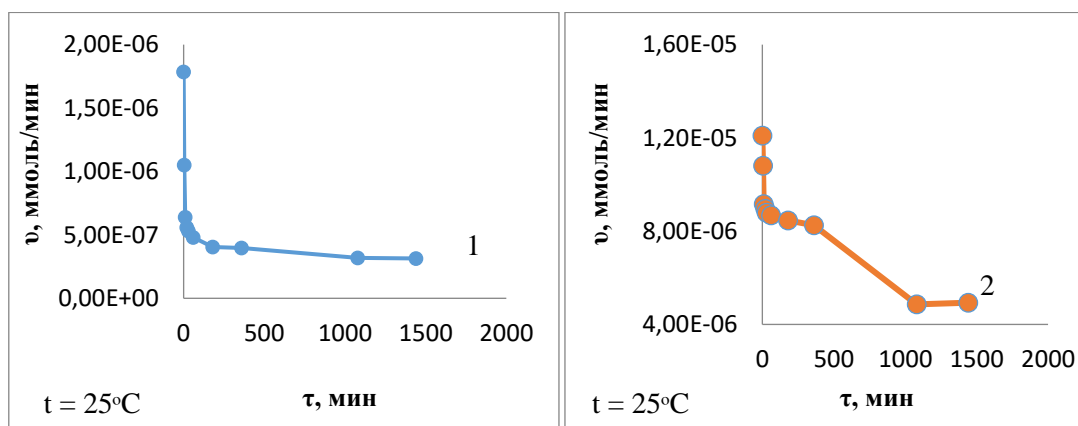
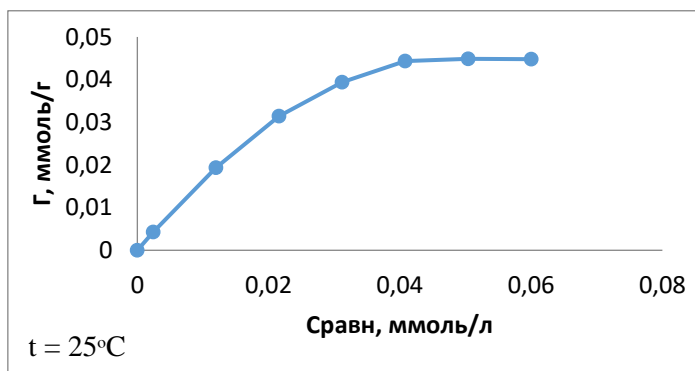
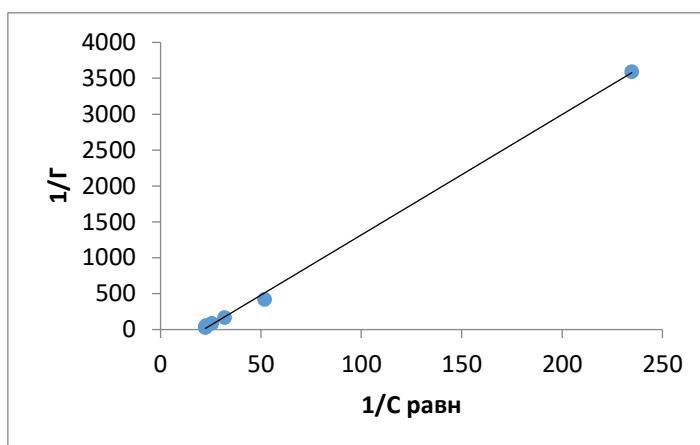


Рис.3.7. Скорости реакций сорбции красителей на СДГ@ SiO_2

На основе полученных данных строится изотерма сорбции метиленового голубого на СДГ@SiO₂ (рисунки 3.8 а, б):



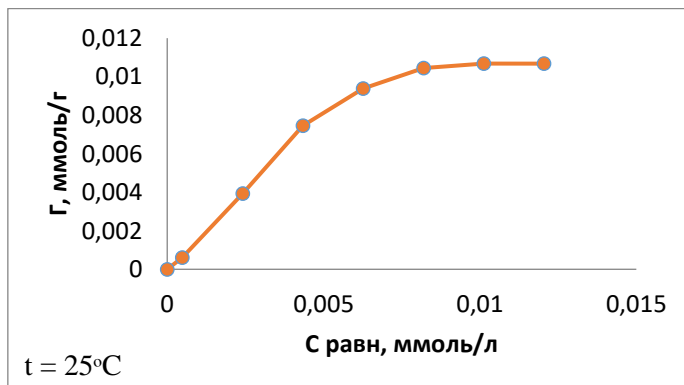
а



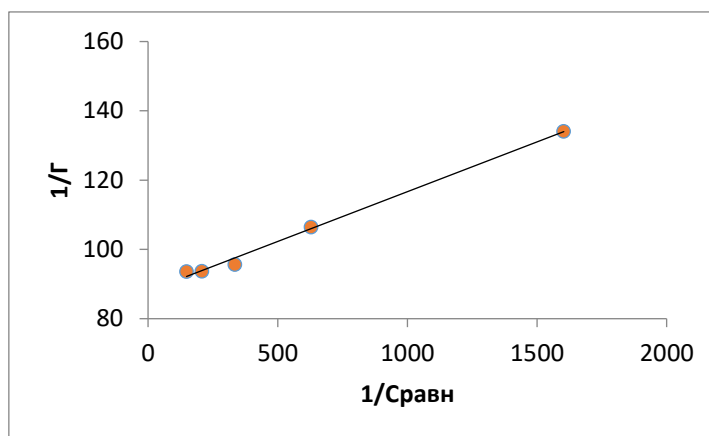
б

Рис.3.8. Сорбция метиленового голубого на СДГ@SiO₂ а– изотерма, б – линейаризация изотермы по Ленгмюру

На рисунках 3.9а, б представлены экспериментальные данные сорбционных свойств СДГ@SiO₂ по отношению к конго красному:



а



б

Рис.3.9. Сорбция конго красного на СДГ@SiO₂ а– изотерма, б –
линеаризация изотермы по Ленгмюру

Данные о значении K_L и Γ_{max} представлены в таблице 3.4:

Таблица 3.4.

Данные из уравнения регрессии

Субстрат	$\text{tg}\alpha$ (K_L)	$b \left(\frac{1}{\Gamma_{max}} \right)$, г/ммоль	R^2
Метиленовый голубой (1)	16,8	358	0,999
Конго красный (2)	0,03	87,9	0,995

Из полученных данных можно рассчитать S_0 и $S_{уд}$ для каждого красителя:

- для метиленового голубого:

$$S_0 = 1,5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2;$$

$$S_{уд} = 248 \text{ м}^2/\text{г}.$$

- для конго красного:

$$S_0 = 3,6 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2;$$

$$S_{уд} = 248 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Из литературных данных известно [32], что удельная поверхность СДГ составляет до 250 м²/г, что соответствует полученным результатам, можно предположить, что удельная поверхность композиционного материала идет

только на границе субстрат-СДГ, и влияние ядра на эту поверхность не является существенным.

По методу синтеза 2 был получен образец СДГ@SiO₂@Fe₃O₄, обладающий магнитными свойствами. С использованием рентгенофазового анализа были получены данные, представленные на рисунке 3.10:

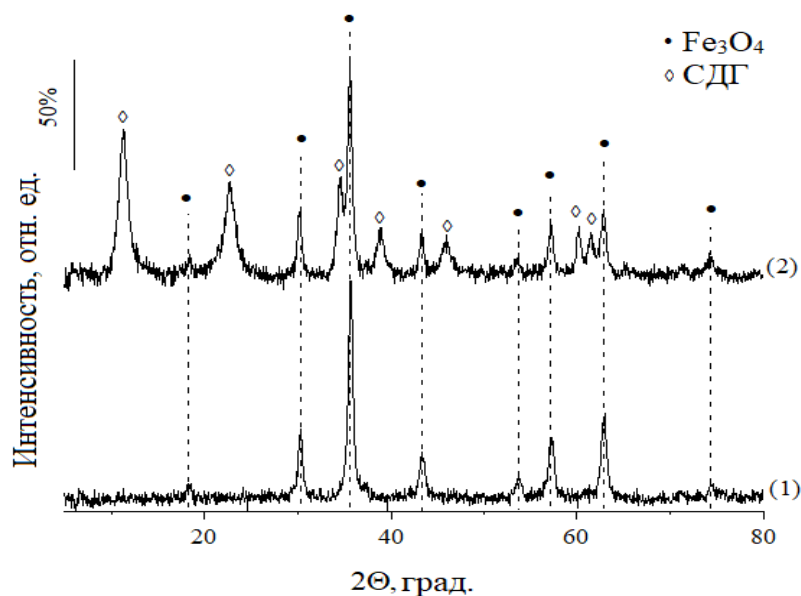


Рис.3.10. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов:
Fe₃O₄@SiO₂ (1), СДГ@SiO₂@Fe₃O₄ (2)

Дифракционные пики для образца Fe₃O₄@SiO₂ при значениях угла 2 Θ , равных 18.20, 30.22, 35.61, 43.23, 53.75, 57.26, 62.80 и 74.26 град., соответствуют базальным отражениям (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) и (533), отвечают структуре. Кремнийсодержащая фаза рентгеноаморфна, что свидетельствует из полученных данных.

В случае образца СДГ@SiO₂@Fe₃O₄ на дифрактограмме наблюдаются все рефлексы магнетита, а также максимумы, характерные для СДГ гидроксида со структурой гидроталькита. Рефлексы при значениях угла 2 Θ , равных 11.26, 22.64, 34.46, 38.78, 45.89, 60.25 и 61.55 град., соответствуют базальным отражениям (003), (006), (009/012), (015), (018), (110) и (113). Данный набор рефлексов типичен для гидроталькитоподобных соединений [28, 29].

На рисунке 3.11 представлены микрофотографии ПЭМ полученного образца:

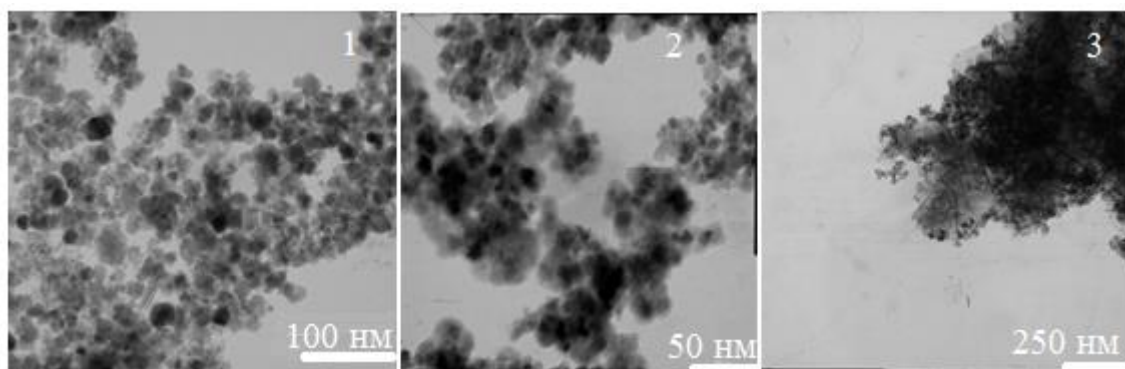
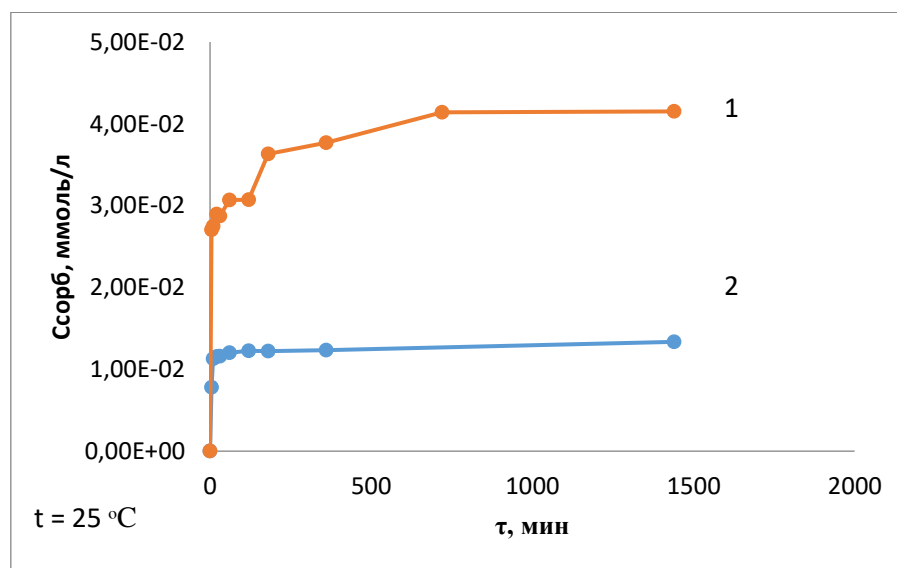


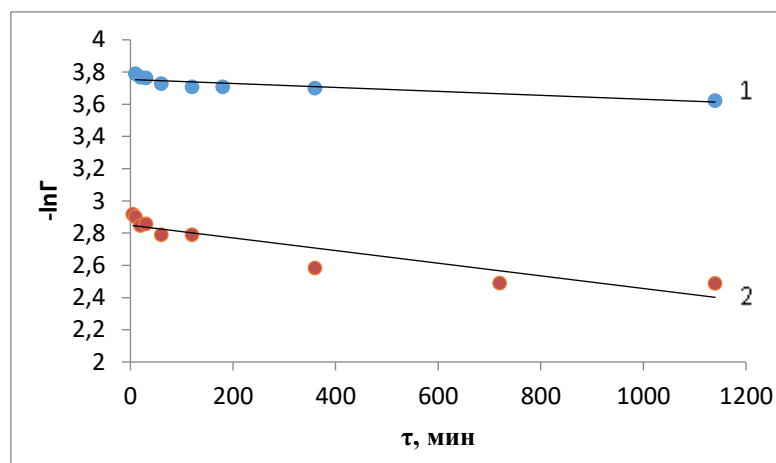
Рис.3.11. Микрофотографии ПЭМ на трех стадиях синтеза: Fe_3O_4 (1), $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (2), $\text{СДГ}@\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (3)

Из микрофотографий видно, что средний размер частиц магнетита, покрытых оболочкой SiO_2 , составляет 50-60 нм, а покрытых сверху оболочкой СДГ составляет 70-80 нм. Это говорит о том, что были получены композиты с размерами, входящими в нанобласть.

Из полученных экспериментальных данных построены и линейризованы (по псевдопервому порядку) кинетические кривые сорбции красителей на образце $\text{СДГ}@\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (рисунки 3.12а, б):



а



б

Рис.3.12. Сорбция красителей на СДГ@SiO₂@Fe₃O₄

а – кинетические кривые, б – линейаризация кинетических кривых

Данные значений переменных, входящих в уравнение регрессии и коэффициенты регрессии представлены в таблице 3.5:

Таблица 3.5.

Данные из уравнения регрессии

Субстрат	$\text{tg}\alpha(k_{\text{ads}}), \text{мин}^{-1}$	R^2
Метиленовый голубой (1)	$1 \cdot 10^{-4}$	0,805
Конго красный (2)	$4 \cdot 10^{-4}$	0,838

В случае сорбции метиленового голубого константа скорости остается постоянной (относительно образца СДГ@SiO₂), следовательно, внесение ядра магнетита не оказывает существенное влияние на скорость реакции адсорбции метиленового голубого. В случае сорбции конго красного константа скорости не изменяется, следовательно, скорость реакции остается постоянной.

Исходя из полученных констант скорости реакции, есть возможность рассчитать скорость сорбции (рисунок 3.13):

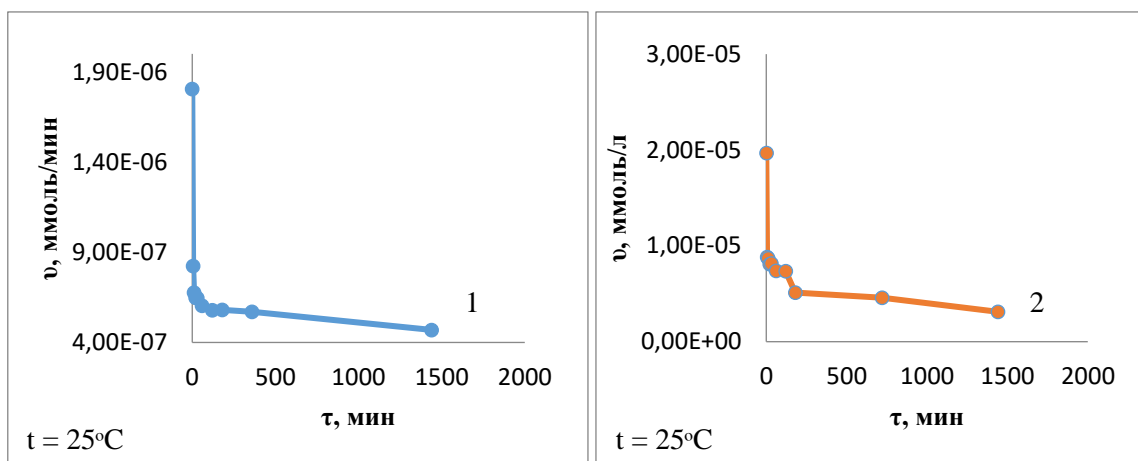
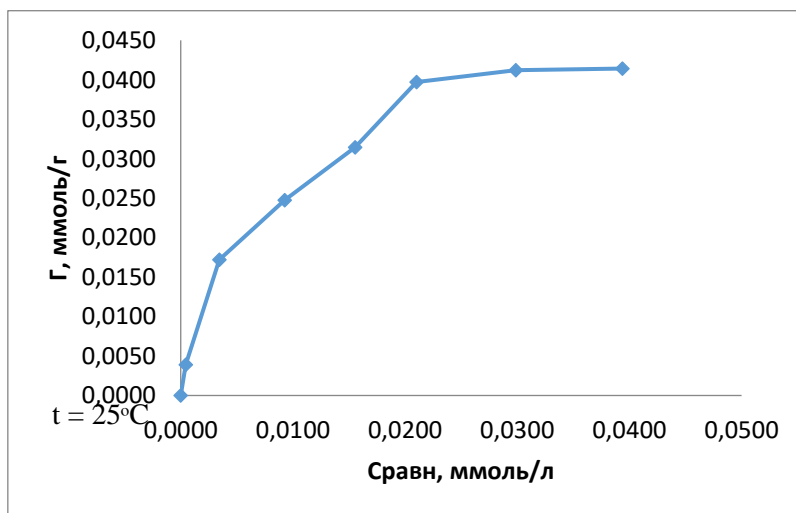


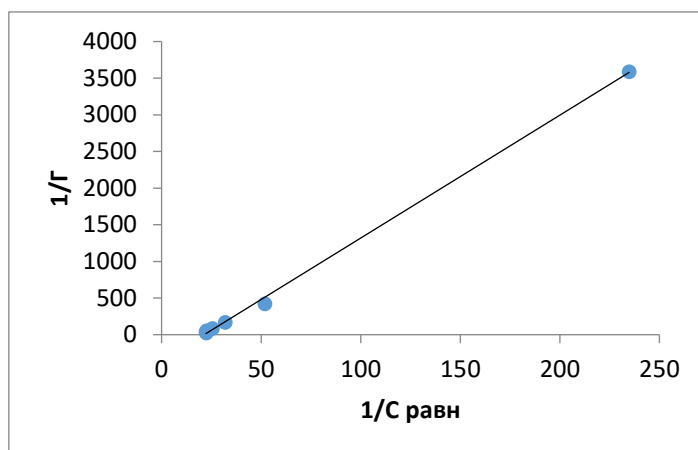
Рис.3.13. Скорости реакций сорбции красителей на СДГ@SiO₂@Fe₃O₄

Как видно из полученных данных, сорбция конго красного гораздо выше, чем на образце SiO₂ и СДГ@SiO₂, что может объясняться наличием избыточного положительного заряда СДГ. Так же из рассмотренных данных можно сказать о том, что наличие ядра магнетита увеличивает количество сорбированных молекул конго красного, но при этом характер кинетической кривой сохраняется.

На основе полученных данных строится изотерма сорбции метиленового голубого на СДГ@SiO₂ (рисунки 3.14а, б):



а

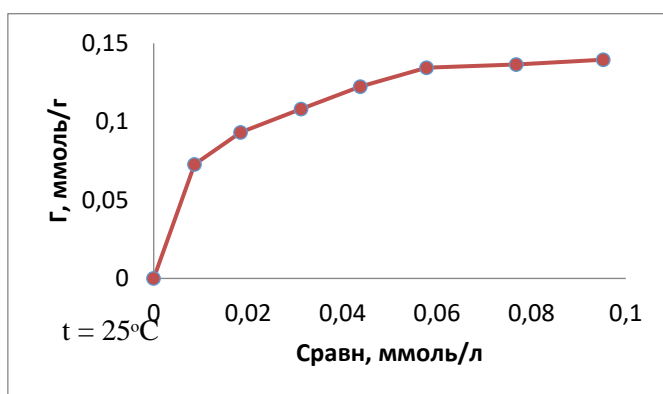


б

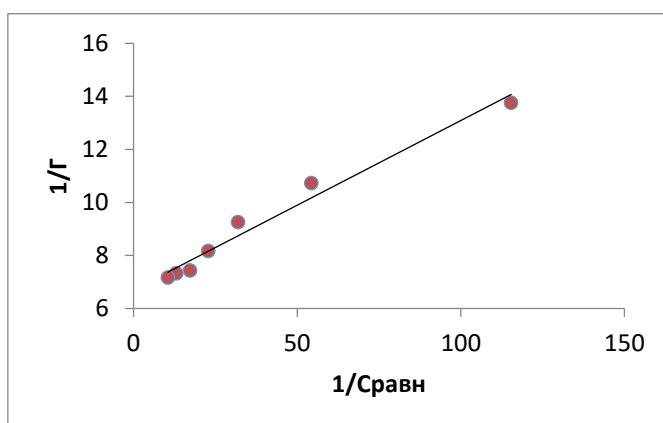
Рис.3.14. Сорбция метиленового голубого на СДГ@SiO₂@Fe₃O₄

а – изотерма, б – линейнизация изотермы по Ленгмюру

На рисунках 3.15а, б представлены экспериментальные данные сорбционных свойств СДГ@SiO₂@Fe₃O₄ по отношению к конго красному:



а



б

Рис.3.15. Сорбция конго красного на СДГ@SiO₂@Fe₃O₄

а – изотерма, б – линейнизация изотермы по Ленгмюру

Данные о значении K_L и Γ_{max} представлены в таблице 3.6:

Таблица 3.6.

Данные из уравнения регрессии

Субстрат	$tg\alpha (K_L)$	$b \left(\frac{1}{\Gamma_{max}}\right)$, г/ммоль	R^2
Метиленовый голубой (1)	16,8	358	0,999
Конго красный (2)	0,06	6,7	0,974

Из полученных данных можно рассчитать S_0 и $S_{уд}$ для каждого красителя:

- для метиленового голубого:

$$S_0 = 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2;$$

$$S_{уд} = 248 \text{ м}^2/\text{г}.$$

- для конго красного:

$$S_0 = 2,8 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2;$$

$$S_{уд} = 248 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Как видно из полученных значений удельная площадь поверхности не изменяется (относительно образца СДГ@SiO₂), что может свидетельствовать о том, что наличие ядра магнетита и оболочки диоксида кремния не влияют на площадь удельной поверхности.

Характер сорбции не меняется для рассмотренных видов образцов, но при этом увеличивается концентрация, которую может поглотить исследуемое вещество, что может быть связано с наличием магнитных свойств Fe₃O₄ из рядами поверхностей SiO₂ и СДГ.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально подобраны условия для получения частиц типа «ядро-оболочка» с иерархической структурой путем основного гидролиза тетраэтоксисилана. Получены частицы СДГ@SiO₂@Fe₂O₃ и СДГ@SiO₂.

2. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована морфология полученных частиц, определены их средние размеры, подтверждено формирование структуры «ядро-оболочка».

3. Исследованы сорбционные свойства по отношению к катионному красителю метиленовому голубому и анионному красителю конго красному. Показано, что СДГ@SiO₂@Fe₃O₄ является полифункциональным сорбентом, на котором сорбция катионного и анионного красителей протекает в сравнимых количествах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилова О.А., Кручинина И.Ю. Золь-гель технология микро и наночастиц и нанокompозитов / Под редакцией к.т.н. И.Ю. Кручинина. М.: «Мир», 2012. С.3-22.
2. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологий учебное пособие / Под редакцией проф. Л.Н. Патрикеева. 3-е изд. (эл.). М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.С.5.
3. Мошников В.А., Грачева И.Е., Пронин И.А Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов// Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. №5. С. 112–116.
4. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Под редакцией д.х.н. Н.А. Шабановой. 2-е изд. (эл.). М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 50 с.
5. Губин С.П., Кошкарлов Ю.А. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Вестник югорского государственного университета, 2011. Т. 2. №21. С. 40–43.
6. BrinkerC. George Scherer The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing // publ.: AcademicPress, 1990.912 p.
7. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. Монография. СПб.: изд. СПбГЭТУ "ЛЭТИ",2003.С.5.
8. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978.320 с.
9. Шарыгин Л.М. Золь-гель технология получения наноматериалов. Монография. СПб.: изд. РАН Уральское отд. институт химии твердого тела, 2011. 255 с.

10. Колесник И.В., Елисеев А.А. Химические методы синтеза наноматериалов / Под редакцией акад. РАН, д.х.н., профессора Ю.Д. Третьякова изд, Москва, 2011. С.8-12.
11. Шкловский Б.И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. Монография. Спб.: изд. Наука, 1979. 166 с.
12. Меньшиков М.В., Молчанов С.А., Сидоренко А.Ф. Теория перколяции и некоторые приложения // Итоги науки и техники серии теории вероятности математическая статическая теория кибернетики.1986. Т. 24. С. 53–54.
13. Kolen'ko Yu.V., Garshev A.V., Churagulov B.R., Boujday S., Portes P., Colbeau Justin C. Photocatalytic activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying. // J.Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2005. V. 172. P. 19–26.
14. Fricke Ed.J. Aerogels – Berlin a.o.: Springer-Verlag, 1985. P. 3.
15. Фаустова Ж.В., Слизов Ю.Г. Влияние pH среды на морфологию поверхности силикагеля, полученного золь–гель синтезом // Неорганические материалы.2017.Т. 53.№ 3.С. 276–278.
16. Yoldas B.E. Introduction and effect structural variations in inorganic polymers and glass network // J. Non-Crystal. Solids. 1982. V. 51. N 105. P. 105–121.
17. Сородумова О.Б., Лозовский А.Ю., Тарахно Е.В., Гонтар Т.Б. Исследование механизма гелеобразования в гибридных гелях кремнезема с пониженной склонностью к агрегированию// Вестник НТУ «ХПИ» 2014. №60(1102). С.16–19.
18. Шабанова Н.А. Кинетика поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот // Коллоидный журн. 1996. Т. 58. № 1. С. 115–122.
19. Савицкая Т.А. Опорный конспект лекций по коллоидной химии / Под редакцией доцент, к.х.н. Савицкая Т. А. ст. препод., к.х.н. Котиков Д. А.Мн.: БГУ, 2008.155 с.

20. Губин С.П., Кошкарлов Ю.А. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи в химии. 2005. Т.74. №6. С.557.
21. Гареев К.Г., Лучинин В.В., Мошников В.А. Магнитные наноматериалы, получаемые химическими методами // Бионанотехнологии и нанобиоматериаловедение. 2013. № 5(29). С.3–10.
22. Серцова А.А., Черников В.В., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Исследование влияния условий синтеза на формирование структуры слоистых двойных гидроксидов// Успехи в химии и химической технологии, 2010.Т.24. №7. С.108.
23. Рыльцова И. Г., Нестройная О. В., Лебедева О. Е., Воронцова О. А., Косова Н. И., Курзина И. А. Синтез и изучение новых слоистых двойных гидроксидов магния, кобальта, железа со структурой гидроталькита // Журнал неорганической химии/ 2014. Т.59 № 12.С. 16–52.
24. Evans D.G., Slade R.C.T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides // Structure and Bonding V. 119. P. 1–87, Mishra G., Dash B., Pandey S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials // Applied Clay Science. 2018. V. 153. P. 172–186.
25. Бейгельруд Г.М., Макаренко С.Н., Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с созданием оборотного цикла гальванического производства. Монография. Оренбургизд. М.: «Мир».2018.С.14.
26. Wang G., Chang Y., Wang L., Liu C. Synthesis, characterization and microwave absorption properties of Fe₃O₄ Core-shell type //Advanced powder technology. 2012. V. 23. P. 861– 870.
27. Чернова Е.А., Жеребцов Д.А., Галимов Д.М., Бухтояров О.И. Синтез и структурные особенности слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных тиодиацетат-анионами // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия», 2013. Т. 5 № 1 С.30–32.
28. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // Catalysis Today. 1991. V.11. P.173–178.
29. Evans D.G., Slade R.C.T. Structural aspects of layered double

hydroxides. In: X. Duan, D.G. Evans (Eds.), Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding, V.119, Springer, Berlin, Heidelberg. 2006. P. 1–87.

30. Нецкина О.В. Практикум по физической химии НГУ химическая термодинамика и кинетика /Под редакцией проф. В.А.Рогова, изд. Редакционно-издательский центр НГУ, 2013.С.8.

31. Бекболоткызы Бактыгул Молодой учёный Международный научный журнал//Молодой ученый. 2016. № 21 (125).С.39.

32. Бутенко Э.О., Капустин А.Е. Управление структурой и поверхностью слоистых двойных гидроксидов // Первый независимый научный вестник. 2015. №4 С.96–98.