

УДК 544.723.54

В. С. Пискунова, Р. В. Новичков, Б. К. Зуев**Окситермография в качестве нового метода оценки модификации поверхности наночастиц диоксида кремния 3-аминопропилтриэтоксисиланом**

Функционализированные коллоидные частицы диоксида кремния находят широкое применение в современной науке и различных отраслях промышленности. Повышенный интерес исследователей к модифицированным наночастицам объясняется наличием у них уникальных физических и химических свойств. Свойства описываемых систем зависят от состава, структуры и плотности поверхностного привитого слоя, а также от размера частиц. Частицы с модифицированной поверхностью все шире используются в качестве химических катализаторов, биосенсоров, неподвижных фаз в хроматографии, наполнителей полимеров, биологических и медицинских препаратов.

При проведении модификации необходимо контролировать химический процесс на твердой поверхности. Существует несколько подходов для анализа наночастиц с привитыми поверхностными структурами [3]. В данной работе для определения качества прививки 3-аминопропилтриэтоксисилана (АППЭС) впервые использовалась термоокислительная спектроскопия – окситермография [4]. Особенность выбранного метода заключается в том, что формирование аналитического сигнала осуществляется за счет окисления органического вещества в потоке воздуха. Таким образом, при использовании окситермографа регистрировали изменение (уменьшение) содержания кислорода в потоке воздуха, выходящего из высокотемпературного реактора, при программируемом окислении химически привитого модификатора на поверхности наночастиц SiO_2 . Этот метод обладает рядом преимуществ. Например, при использовании воздуха в качестве окислительной среды не требуется никаких расходных реагентов, а сам анализ не требует много времени.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения метода окситермографии в анализе кинетики хемосорбции 3-аминопропилтриэтоксисилана на поверхности наночастиц кремнезема [1].

Наночастицы диоксида кремния получали методом Штобера–Финка–Бона [6]. Выбор в качестве модификатора 3-аминопропилтриэтоксисилана обусловлен наличием аминогрупп в составе его молекулы, которые могут легко протонироваться, изменяя заряд поверхности кремнезема. Для подбора оптимальных условий модификации поверхности частиц SiO_2 была исследована кинетика данного процесса с использованием различных методов: микроэлектрофорез с определением дзета-потенциала и окситермография. Методом окситермографии также была проведена количественная оценка хемосорбции модификатора.

Ключевые слова: наночастицы, диоксид кремния, кремнезем, 3-аминопропилтриэтоксисилан, окситермография, дзета-потенциал.

Об авторах

Пискунова Василина Сергеевна – студент 2-го курса магистратуры, Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В.И.Вернадского, и.о. инженера-исследователя; лаборант на кафедре химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна». *E-mail:* wasilina5.ru@mail.ru. Г. Кимры, ул. Льва Толстого, д. 83.

Новичков Роман Владимирович – кандидат химических наук, доцент, ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики», старший научный сотрудник.

Зуев Борис Константинович – доктор технических наук, профессор, Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского, заведующий лабораторией химических сенсоров и определения газообразующих примесей.

Экспериментальная часть**Описание установки**

Метод окситермографии основан на программированном высокотемпературном окислении образца в потоке бинарной смеси газов

(кислород–инертный газ) или атмосферного воздуха и количественном определении кислорода, затраченного на окисление привитых слоев. Аналитическим сигналом является площадь отрицательного пика, которая показывает количество кислорода, израсходованного на окисление образца. Регистрация кислорода в потоке газа, выходящего из окислительного высокотемпературного реактора, осуществля-

ется с помощью твердоэлектролитной ячейки. Стандартная твердоэлектролитическая ячейка (ТЭЯ) представляет собой пробирку из диоксида циркония, на внутреннюю и внешнюю поверхности которой нанесены электроды из мелкодисперсной платины. Получаемая в ходе регистрации окситермограмма несет информацию о структуре органического вещества и может использоваться для их идентификации в исследуемом образце. Этот относительно простой

автоматизированный метод дает наиболее низкие пределы обнаружения органического вещества на фоне неорганической матрицы. С помощью окситермографии можно уверенно обнаруживать в образцах до 10^{-5} г органического вещества [7]. Поэтому для качественного и количественного исследования привитых слоев на поверхности наночастиц кремнезема выбран метод окситермографии. На рис. 1 представлена схема окситермографа.

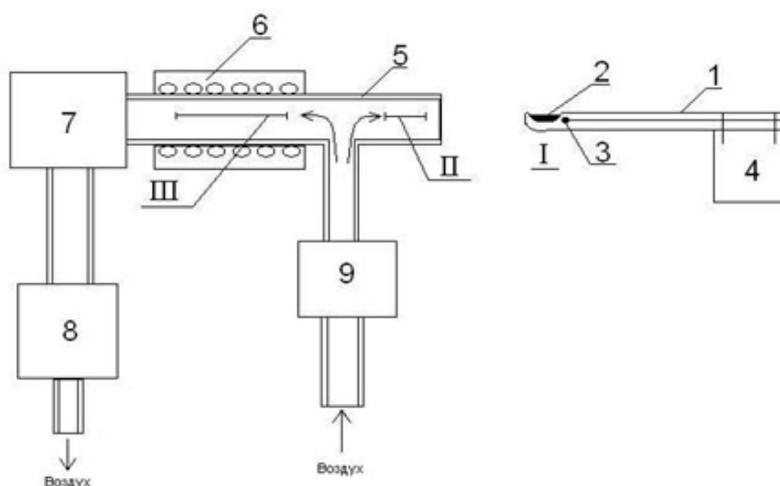


Рис. 1. Схема окситермографа:

1 – кварцевая лодочка; 2 – ёмкость для образца; 3 – термопара внутри лодочки; 4 – система перемещения лодочки; 5 – кварцевый реактор; 6 – высокотемпературный нагреватель; 7 – датчик концентрации кислорода; 8 – побудитель потока газа; 9 – компрессор; I – положение лодочки для введения пробы; II – положение лодочки, где осуществляется удаление летучих компонентов пробы; III – высокотемпературная область

Анализируемый образец, находящийся на поверхности лодочки, с помощью системы перемещения вводится в высокотемпературный реактор, через который прокачивается смесь газа с заранее заданным парциальным давлением кислорода (в данном случае воздух). На выходе из реактора ставится датчик (сенсор) кислорода, который непрерывно контролирует содержание кислорода, выходящего из реактора. По мере поступления анализируемого образца в реактор происходит его нагрев и окисление органического вещества кислородом, находящимся в потоке газа. Датчик кислорода фиксирует уменьшение содержания кислорода, выходящего из реактора. На графике зависимости концентрации кислорода от времени появляется отрицательный пик, который характеризует количество кислорода, затраченного на окисление вещества, находящегося в образце.

Данный метод обладает рядом преимуществ. Измерения занимают не больше 15 минут. Программа, управляющая системой перемещения лодочки с образцом, позволяет создавать широкий спектр температурных профилей нагрева образцов. Это обеспечивается тем, что по мере поступления лодочки с образцом в реактор лодочка попадает в различные температурные зоны реактора, что также расширяет аналитические возможности установки. Метод окситермографии позволяет анализировать сорбционные слои на твердых поверхностях различных носителей [7].

Описание эксперимента

Наночастицы диоксида кремния получали методом Штобера–Финка–Бона. В колбу на 1 литр при перемешивании и термостатировании добавляли 500 мл этилового спирта, 15 мл водного раствора аммиака, который является

катализатором формирования сферических частиц, и 30 мл тетраэтоксисилана. Реакционную смесь выдерживали 5 часов для окончательного роста и формирования частиц.

Размер сферических частиц дисперсной фазы приготовленного золя анализировался на приборе *Nanotracs* и составил 170 нм (рис. 2).

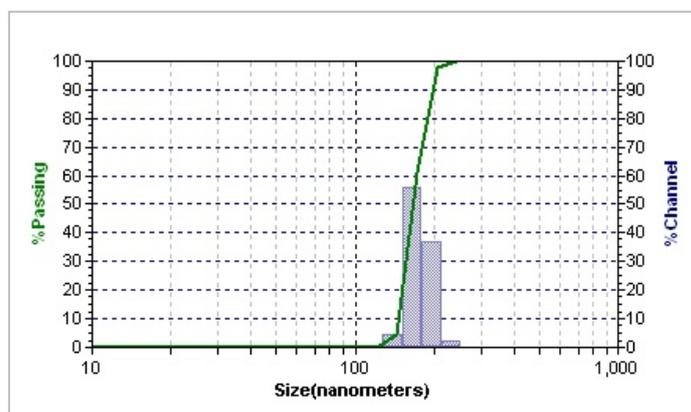


Рис. 2. Распределение по размерам частиц SiO₂, средний размер – 170 нм

Перед измерением дзета-потенциала из полученной дисперсии отгоняли аммиак. Значение ζ-потенциала немодифицированных частиц кремнезема в водной дисперсии при pH = 8,8 составило –33,6 мВ. Знак «минус» свидетельствовал о преобладании анионных форм -Si-O⁻ на твердой поверхности дисперсной фазы, а величина электрокинетического потенциала – о стабильности полученного золя.

Расчет количества АПТЭС производили исходя из предположения, что одна поверхностная -Si-OH-группа взаимодействует с одной молекулой модификатора. В силу того, что молекула модификатора содержит три якорные группировки, возможность взаимодействия по

оставшимся якорным группам была учтена и признана стериически маловероятной ввиду расположения -ОН-групп на поверхности SiO₂ (~4,8 ОН-групп/нм² [5]). Исходя из удельной площади поверхности частиц дисперсной фазы, рассчитали максимально возможные количества модификатора для одной частицы. Расчет также показал, что для частиц размером 170 нм на 50 мл золя количество АПТЭС составил 8,7·10⁻⁵ моль. На рис. 3 представлена простейшая схема взаимодействия гидроксированной поверхности наночастиц диоксида кремния с молекулой модификатора.

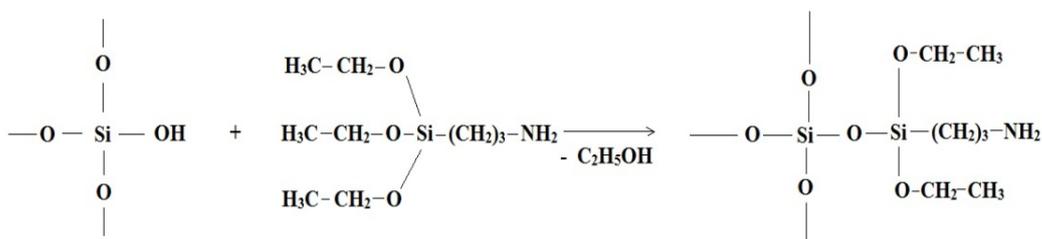


Рис. 3. Схема взаимодействия поверхности наночастиц диоксида кремния с молекулой 3-аминопропилтриэтоксисилана

Химическая модификация поверхности наночастиц проводилась при температуре 60 °С и перемешивании реакционной смеси.

Значения дзета-потенциала и рН изоэлектрической точки (рН_{ИЭТ}) дисперсий при различной продолжительности процесса химического модифицирования получены методом микроэлектрофореза на приборе *Malvern ZetaSizer Nano Z*. Время химической модификации поверхности составляло: 0,5, 1, 2, 5, 3, 4, 5, 21, 24, 28, 47 и 50 часов.

Для анализа спиртовых растворов модификатора с целью построения градуировочного

графика на окситермографе был подобран профиль нагрева с режимом отгонки (рис. 4). Профиль нагрева – зависимость положения лодочки от времени при её введении в реактор. Режим отгонки необходим для устранения мешающего влияния растворителя (этилового спирта). Отгонка этилового спирта продолжалась 100 секунд. Были исследованы спиртовые растворы АПТЭС на окситермографе с объемными концентрациями 1, 2, 3, 4 и 5%. Анализировались пробы объемом 8 мкл.

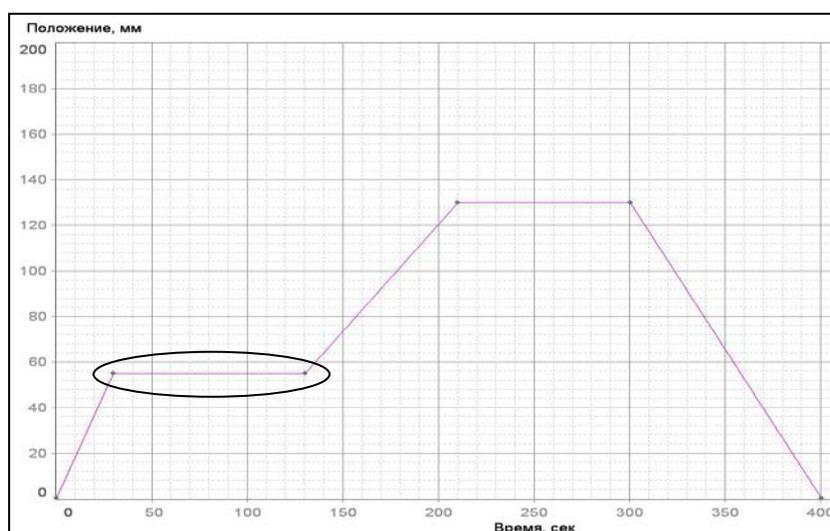


Рис. 4. Профиль движения лодочки окситермографа для отгонки этилового спирта и последующего окисления труднолетучих органических веществ. На рисунке отмечена область (в диапазоне 30–130 сек.), где происходит отгонка легколетучих веществ

По значениям площадей пиков окситермограмм спиртовых растворов АПТЭС построен градуировочный график (рис. 5) и выведено

уравнение, которое связывает концентрацию модификатора и площадь пика окисления.

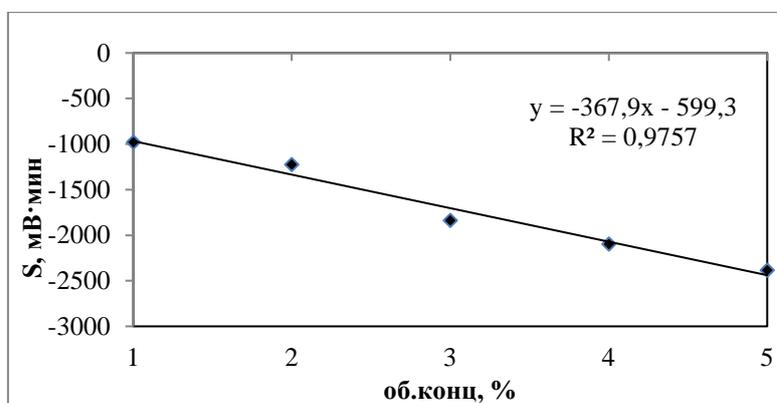


Рис. 5. Градуировочный график по 3-аминопропилтриэтоксисилану

Для анализа высушенных немодифицированных и аминированных частиц диоксида кремния был также подобран профиль нагрева таким образом, чтобы нагрев образцов происходил медленно и равномерно (рис. 6). Чем

медленнее лодочка с образцом входит в высокотемпературную область, тем точнее можно установить температуру окисления привитого модификатора.

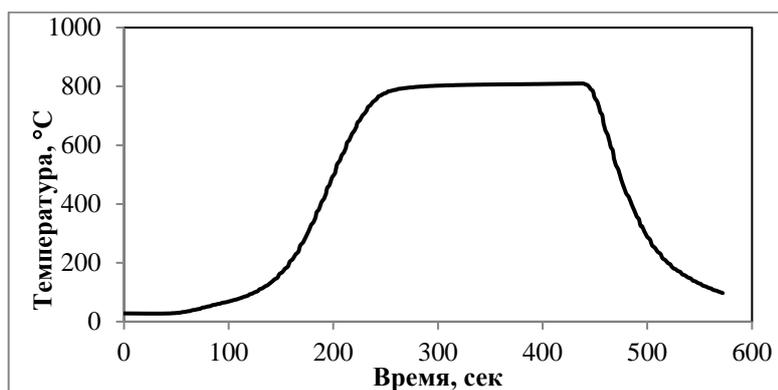


Рис. 6. Температурный профиль нагрева для измерений частиц диоксида кремния

Обсуждение и результаты

На основании проведенной экспериментальной работы были получены дисперсии частиц кремнезема с различным временем модификации. На первом этапе работы оценку сорбционных процессов, происходящих на границе раздела фаз, осуществляли путем анализа измерений электроповерхностных свойств дисперсий (изменение ζ -потенциала и положения $pH_{ИЭТ}$ в сравнении с немодифицированным золем).

$pH_{ИЭТ}$ немодифицированных частиц составил 2,51, что согласуется с литературными данными [5]. В результате хемосорбции АПТЭС на графиках зависимости дзета-потенциала от pH дисперсий (рис. 7) наблюдался сдвиг $pH_{ИЭТ}$ для аминированных частиц диоксида кремния в основную область, что свидетельствовало о специфической сорбции катионной формы модификатора. Таким образом, поверхностные силанольные группы замещались аминогруппами, способными в кислой среде протонироваться с образованием катиона.

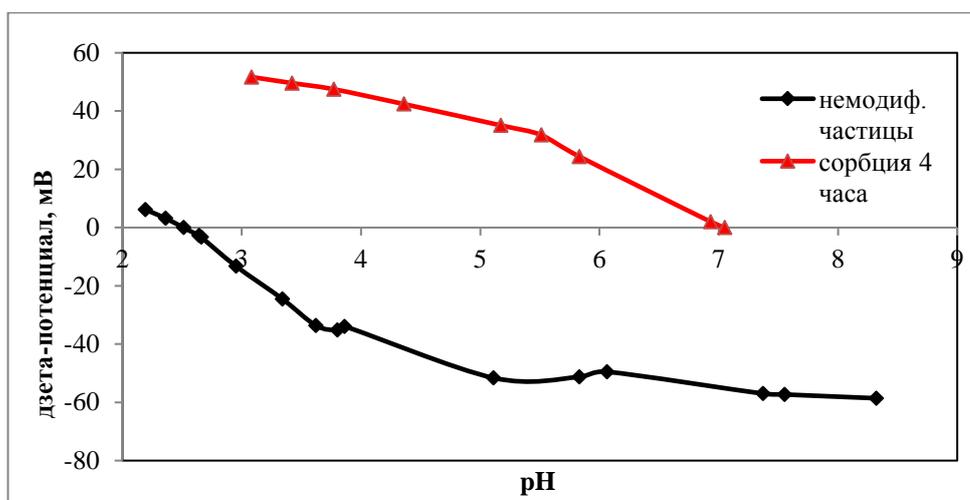


Рис. 7. Графики титрования немодифицированных и модифицированных (4 часа) частиц SiO₂

Из рис. 8 видно, что максимальный сдвиг $pH_{ИЭТ}$ наблюдался при времени модификации 4 часа, а начиная со времени модификации 5 часов значение $pH_{ИЭТ}$ сдвигалось в кислую область, что свидетельствовало об образовании полимолекулярного слоя с при-

сутствием анионных $-SiO^-$ форм. Следовательно, оптимальное время модификации частиц 3-аминопропилтриэтоксисиланом составило 4 часа.

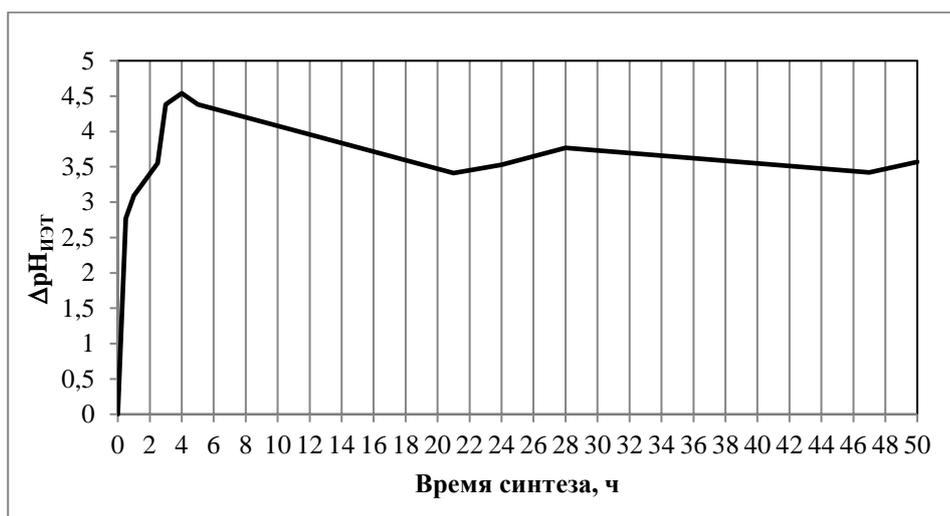


Рис. 8. График зависимости $\Delta pH_{ИЭТ}$ от времени сорбции модификатора

Значение сдвига pH изоэлектрической точки ($\Delta pH_{ИЭТ}$) рассчитывалось следующим образом:

$$\Delta pH_{ИЭТ} = \Delta pH_{ИЭТ} (SiO_2-АПТЭС) - \Delta pH_{ИЭТ} (SiO_2).$$

Таким образом, исследования значений $pH_{ИЭТ}$ показали, что за 4 часа поверхность наночастиц диоксида кремния предельно «аминирована», а дальнейшие процессы сорбции модификатора предположительно привели к образованию полимолекулярных структур с присутствием на поверхности анионных групп $-SiO^-$. Из рис. 8 видно, что начиная со времени синтеза 21 час значение $pH_{ИЭТ}$ оставалось практически

неизменным, что может свидетельствовать о достижении системой равновесного состояния.

Полученные образцы частиц были также качественно и количественно оценены с помощью метода окситермографии. На рис. 6 представлен профиль нагрева, при котором анализировались высушенные частицы. Были получены окситермограммы немодифицированных и аминированных частиц диоксида кремния. Методом окситермографии анализировались частицы с одинаковой массой (~10 мг). Окситермограммы немодифицированных и аминированных частиц кремнезема представлены на рис. 9–10.

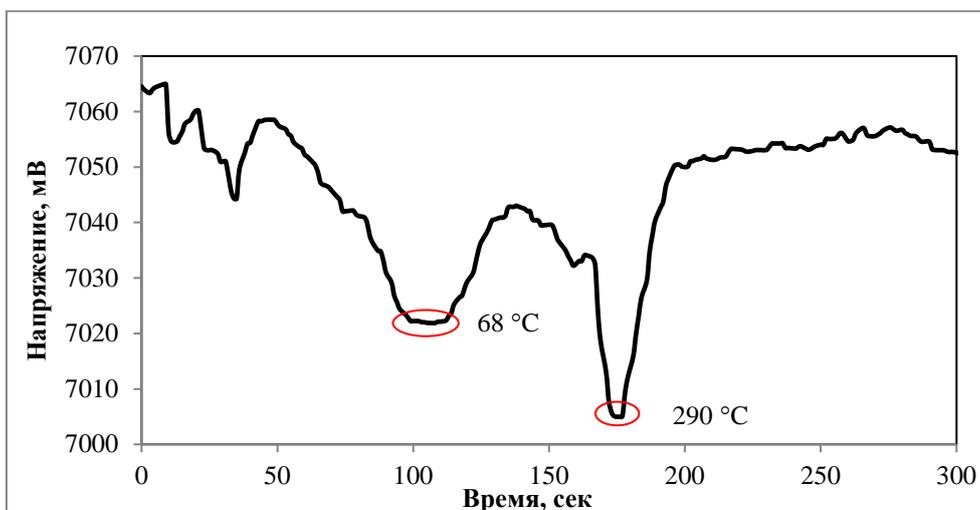


Рис. 9. Окситермограмма немодифицированных частиц диоксида кремния

Наличие пика на окситермограмме (рис. 9) свидетельствовало о существовании примесей. Сопоставив температурный профиль нагрева (см. рис. 6) и окситермограмму немодифицированных частиц, определили температуры окисления примесей и предположили, какие вещества подверглись окислению. Первый пик наблюдался при температуре 68 °C, пред-

положительно, это физически сорбированная вода на поверхности кремнезема. Второй пик появлялся при температуре 290 °C. Предположительно, это кремнийорганические олигомеры на поверхности частиц кремнезема, которые получались в результате частичной поликонденсации тетраэтоксисилана в растворе при формировании частиц.

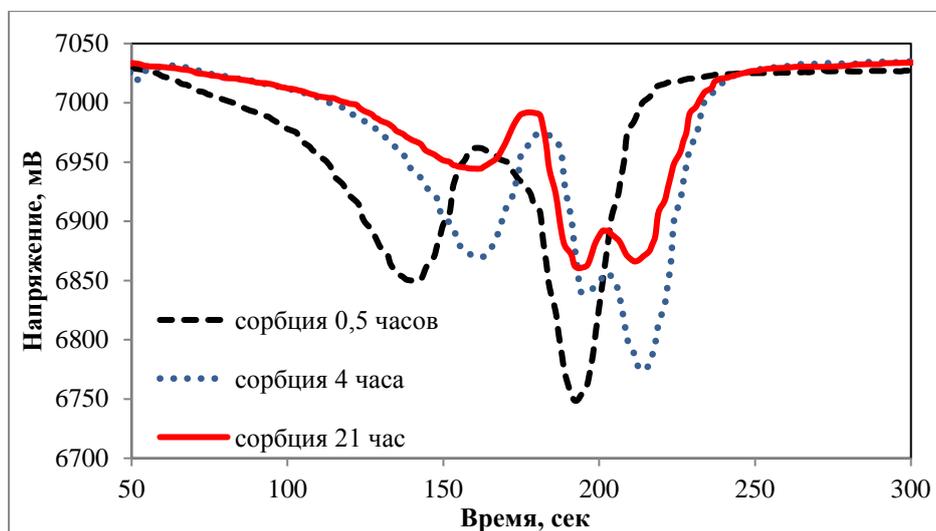


Рис. 10. Окситермограммы аминированных частиц со временем сорбции АПТЭС 0,5, 4 и 21 часов

На рис. 10 представлены окситермограммы аминированных частиц с различным временем сорбции АПТЭС. На окситермограмме наблюдались качественные и количественные различия в пиках. При различной продолжительности процесса сорбции АПТЭС характер

пиков изменялся, а именно: при времени сорбции 4 часа и 21 час в интервале времени 180–250 секунд наблюдались раздвоения пиков. Изменение формы пиков можно связать с тем, что в привитых сорбционных слоях при определенных температурах преобладают процессы раз-

рыва соответствующих связей с высвобождением «фрагментов» поверхностного вещества. При времени сорбции 0,5 часов раздвоение пика в области 180–250 секунд не наблюдалось в силу того, что за короткий промежуток времени модификатор не до конца заполнял сорбционные слои кремнезема.

Таким образом, данные, полученные методом окситермографии, подтверждаются результатами измерений электроповерхностных свойств дисперсий модифицированных частиц кремнезема, поскольку площадь пика соответствует количеству привитого соединения.

На основании градуировочной зависимости, полученной анализом различных количеств АПТЭС, была проведена оценка количества модификатора на поверхности одной наночастицы SiO₂ в сравнении с теоретическим значением. Теоретическое количество оценивалось, исходя из диаметра частиц и количества силанольных групп на поверхности одной частицы [2]. Оценка экспериментальных данных свидетельствовала об отсутствии плотного мономолекулярного слоя модификатора, поскольку количество привитого АПТЭС на поверхности гораздо меньше его теоретического значения (экспериментальное количество привитого АПТЭС – $9,3 \cdot 10^{-18}$ моль < теоретическое количество привитого АПТЭС – $1,6 \cdot 10^{-16}$ моль).

Выводы

При выполнении представленной экспериментальной работы была проведена химическая модификация 3-аминопропилтриэтоксисилоном поверхности частиц диоксида кремния средним диаметром 170 нм.

Изменение направления сдвига $pH_{ИЭТ}$ в основную область для модифицированных частиц свидетельствовало о хемосорбции молекул АПТЭС, содержащих аминогруппы, способные протонироваться в кислых средах.

По результатам измерения электрокинетического ζ -потенциала дисперсии модифицированных частиц кремнезема значение максимального сдвига $\Delta pH_{ИЭТ}$ составило 4,54 при времени синтеза 4 часа. Данный факт свиде-

тельствовал о достижении предельного аминирования при поверхностной модификации АПТЭС.

Методом окситермографии была проведена количественная оценка хемосорбции модификатора на поверхности частиц SiO₂. Данные, полученные методом окситермографии, согласуются с результатами измерений электроповерхностных свойств анализируемых систем.

Оценка экспериментальных данных свидетельствовала об отсутствии плотного мономолекулярного слоя модификатора, поскольку количество привитого АПТЭС на поверхности гораздо меньше его теоретического значения (экспериментальное количество привитого АПТЭС – $9,3 \cdot 10^{-18}$ моль < теоретическое количество привитого АПТЭС – $1,6 \cdot 10^{-16}$ моль).

Библиографический список

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч. 2. 712 с.
2. Александрова Е.О., Зуев Б.К., Новичков Р.В., Оленин А.Ю. Изучение механизма сорбции модификатора перфтордецилтриэтоксисилана на поверхности частиц диоксида кремния методом окситермографии // Вестник Международного университета природы, общества и человека «Дубна». 2016. № 2(34). С. 3–10.
3. Ефимова А.И. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение. Гочжун Цао Ин Ван. М.: Научный Мир. 2012. 520 с.
4. Зуев Б.К. Способ окситермографии. Патент РФ № 2411509 приор. 15.01.2010 (Б. И. 2011. № 4).
5. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физико-математическая литература, 2003. 592 с.
6. Масалов В.М., Сухина Н.С., Емельченко Г.А. Наноструктура частиц диоксида кремния, полученных многоступенчатым методом Штобера – Финка – Бона // Химия, физика и технология поверхности. 2011. Т. 2, № 4. С. 373–384.
7. Zuev B.K., Kovalenko V.V., Kul'bachevskaya E.V., Olenin A.Yu., Yagov V.V. // Journal of Analytical Chemistry. 2001. Vol. 56, No. 5. P. 481.