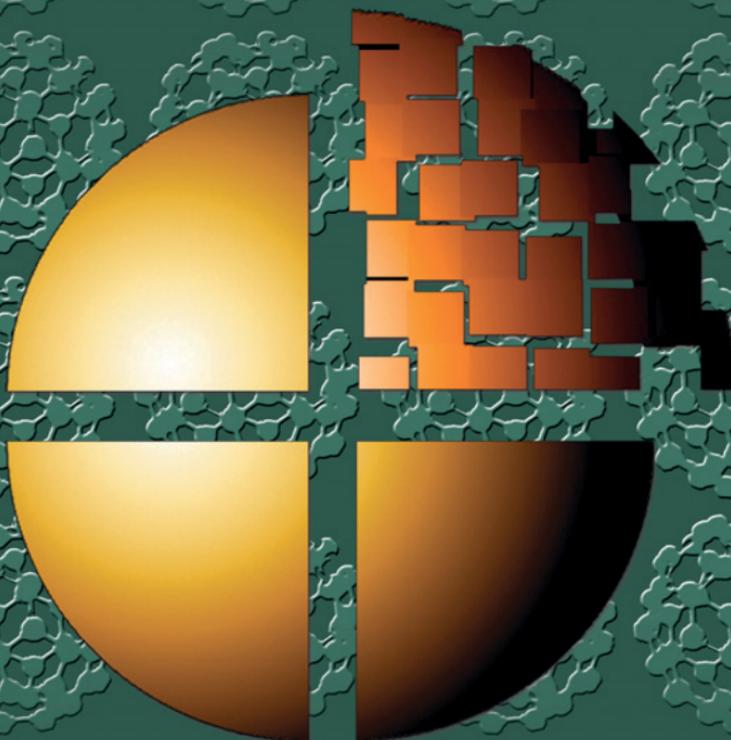


● ● ● НАНОТЕХНОЛОГИИ ● ● ●

Н. А. Шабанова

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА



Лаборатория
ЗНАНИЙ

УДК 544.77.022.822:661.682-002.532

ББК 24.6

Ш12

Серия основана в 2006 г.

Шабанова Н. А.

Ш12 Коллоидная химия нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова. — 2-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 331 с. — (Нанотехнологии). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-899-5

Монография обобщает научный и практический опыт, накопленный в области химии и технологии нанодисперсного кремнезема в нашей стране и в мировой практике. Внимание автора направлено на рассмотрение коллоидно-химических основ золь-гель технологий синтеза гибридных органо-неорганических наночастиц и пористых материалов, частиц с полой структурой, легированных оксидами элементов и металлами, покрытий, мембран, объемных непористых тел. Анализ различных вариантов проведения золь-гель процесса представлен с учетом реакционной способности кремнезема, современных теорий фазообразования и агрегативной устойчивости дисперсных систем. Приведены рецептуры и основные технологические параметры золь-гель синтеза функциональных наноматериалов с различными параметрами состава, дисперсности, пористости, структуры и морфологии.

Для широкого круга научных работников, специалистов-практиков различных отраслей промышленности, студентов и аспирантов, занимающихся синтезом наносистем.

УДК 544.77.022.822:661.682-002.532

ББК 24.6

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-00101-899-5

© Лаборатория знаний, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	9
Глава 1. Кинетика поликонденсации кремниевых кислот в водных растворах	13
1.1. Общие вопросы поликонденсации	13
1.2. Методы анализа водного кремнезема	21
1.2.1. Колориметрический анализ — метод оценки состояния кремниевых кислот в водных растворах	21
1.2.2. Концентрация щелочного гидроксида	26
1.2.3. Концентрация SiO_2 в золе и в растворе силиката натрия	26
1.2.4. Размер частиц по данным потенциометрического титрования (метод Сирса)	27
1.3. Основные стадии поликонденсации	29
1.3.1. Гомогенная поликонденсация	29
1.3.2. Фазаобразование	32
1.3.3. Рост частиц (молекулярное отложение)	38
1.4. Анализ влияния различных факторов на скорость гетерофазной поликонденсации (роста частиц) кремниевой кислоты	39
1.4.1. Механизм влияния pH на скорость поликонденсации	39
1.4.2. Температура и скорость поликонденсации	42
1.4.3. Перемешивание и скорость поликонденсации	43
1.4.4. Концентрация кремниевой кислоты и скорость поликонденсации	44
1.4.5. Закономерности влияния электролитов на кинетику поликонденсации	51

Глава 2. Гидролиз и поликонденсация в растворах алкоксидов кремния	55
2.1. Общие представления	55
2.2. Синтез сферических частиц по методу Штобера	61
2.3. Модифицированные методы Штобера	64
Глава 3. Гелеобразование в золях кремниевой кислоты	69
3.1. Общие сведения	69
3.2. Методы исследования кинетики гелеобразования	70
3.3. Кинетика гелеобразования	74
3.3.1. Скорость гелеобразования: влияние природы кислоты, pH и концентрации SiO_2	75
3.3.2. Роль температурного фактора в кинетике образования гелей	78
3.3.3. Скорость гелеобразования и природа катионов щелочных гидроксидов	81
3.3.4. Самопроизвольное диспергирование гелей	82
3.3.5. Роль электролитов	85
3.4. Гелеобразование в золях с плотными частицами	88
3.5. Фрактальная теория гелеобразования	93
Глава 4. Щелочные силикаты – прекурсоры нанодисперсного кремнезема	99
4.1. Общая характеристика растворимых силикатов	99
4.2. Полисиликаты	104
4.3. Кинетика деполимеризации кремнезема	106
4.4. Кинетика деполимеризации и агрегативная устойчивость коллоидного кремнезема	114
Глава 5. Синтез, концентрирование и модифицирование золя	117
5.1. Получение раствора кремниевой кислоты ионообменным методом	117
5.2. Синтез «зародышевого» золя	119
5.3. Выращивание частиц золя путем подачи «питателя»	119
5.4. Концентрирование зелей	126
5.5. Модифицированные золи	128
5.5.1. Адсорбционное модифицирование коллоидного кремнезема соединениями алюминия	129

5.5.2. Золи, модифицированные соединениями молибдена	131
5.5.3. Золи, модифицированные соединениями хрома . .	132
5.5.4. Золи, модифицированные (стабилизированные) гидроксидами щелочных металлов или аммиаком	132
Глава 6. Агрегативная устойчивость коллоидного кремнезема	134
6.1. Классификация дисперсных систем по агрегативной устойчивости	134
6.2. Поликонденсация и гелеобразование	136
6.3. Электроповерхностные свойства водного кремнезема	139
6.3.1. Исследование поверхностных свойств кремнезема методом ЯМР	143
6.3.2. Вязкость и электрофоретическая подвижность зольей	145
6.4. Адсорбционная способность кремнезема и агрегативная устойчивость зольей в присутствии электролитов	154
6.5. Природа гидрофильности кремнезема	161
6.6. Обобщенная теория агрегативной устойчивости дисперсных систем ДЛФО	163
Глава 7. Основы золь-гель технологии монолитных материалов	173
7.1. Основные стадии золь-гель технологии	174
7.2. Силикатные стекла и покрытия	179
7.3. Многокомпонентные стекла	183
7.4. Стеклокерамика	185
Глава 8. Золь-гель процессы в гетерогенных средах	187
8.1. Золь-гель процессы в микроэмульсиях	188
8.2. Инкапсулирование наночастиц кремнезема в полимерную органическую матрицу	209
8.2.1. Золь-гель синтез наночастиц типа «ядро–оболочка»	217

8.2.2. Синтез частиц «ядро–оболочка» методом гетерокоагуляции	220
Глава 9. Пористые материалы и порошки.	225
9.1. Золь-гель метод получения силикагелей.	226
9.2. Синтез мезопористых материалов в присутствии темплатов.	231
9.3. Золь-гель синтез смешанных оксидов.	247
9.4. Синтез полых частиц кремнезема	259
Глава 10. Примеры технологических схем синтеза	265
Цитированная литература	279

Глава 1

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ КРЕМНИЕВЫХ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

1.1. Общие вопросы поликонденсации

Поликонденсация является основным химическим процессом на всех этапах золь-гель технологии получения материалов на основе кремнезема. В результате поликонденсации кремниевых кислот в водной среде образуется зародышевый золь, происходит рост частиц. Кинетика поликонденсации контролирует формирование межфазной поверхности при переходе истинных растворов в золи, тем самым во многом определяя влияние начальных условий на свойства гелей и структуру конечных материалов.

Экспериментальные исследования поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот, выполненные до 1973 г., обобщены в работах Айлера, Фролова, Попова, Шабановой и др. [1–3]. В основе представлений о поликонденсации кремниевых кислот лежат данные, полученные различными методами: криоскопии, вискозиметрии, светорассеяния, ядерного магнитного резонанса и малоуглового рассеяния света, гель-хроматографии и т. д. Значительная часть сформировавшихся в литературе выводов по кинетике поликонденсации базируется на кинетических закономерностях гелеобразования. Многие авторы рассматривают гелеобразование как проявление поликонденсации в концентрированных силикатных системах.

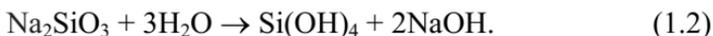
Мономерная кремниевая кислота может быть получена гидролизом галогенидов, сложных эфиров, алкоксидов кремния, а также силикатов щелочных металлов. Наиболее часто используют алкоксиды кремния, например $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R — это группы $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ или $-\text{C}_3\text{H}_7$, или растворы силиката натрия.

В общем виде реакция гидролиза алкилпроизводных кремниевых кислот протекает по следующей схеме:

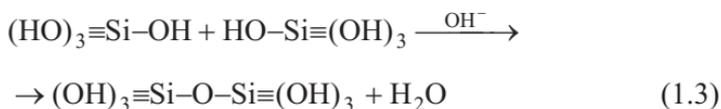


где R — алкильная группа $-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$.

Реакция гидролиза силиката натрия в водном растворе протекает по схеме



Монокремниевая кислота слабая и может существовать лишь в разбавленных растворах при концентрациях, меньших 0,011 г/л, в области рН 1,0–8,0. Выделяющаяся в результате гидролиза кремниевая кислота содержит в своем составе силанольные группы ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), способные к реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). В процессе поликонденсации образуются полимерные кремниевые кислоты с различной степенью полимеризации:



При рН выше 9,0 растворимость аморфного кремнезема растет, поэтому в растворе вместе с молекулами недиссоциированной кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ находятся силикатные анионы.

Кремниевая кислота имеет четыре равноправные гидроксильные группы, что обеспечивает возможность образования поликремниевых кислот различной структуры (линейной, разветвленной, циклической, смешанной). На основании большого количества исследований установлено, что скорость поликонденсации сильно зависит от рН системы, однако экспериментальные данные по влиянию рН на этот процесс противоречивы. Минимальное значение скорости поликонденсации соответствует области рН 2–3, причем при рН ниже 2–3 реакция ускоряется ионами H^+ , а при рН выше 2–3 — ионами OH^- [4]. По данным работ Оккерсе, Гото, Окамото и др. [4–6], скорость процесса при рН 1,0 примерно в 10 раз больше, чем при рН 2,0, то есть поликонденсация в кислой среде катализируется ионами водорода. Катализатором поликонденсации в области рН 3,0–7,0 являются гидроксил-ионы: скорость процесса при рН 6,0 примерно в 100 раз больше, чем при рН 4,0. Данные по зависимости скорости реакции от рН в щелочной области противоречивы, так как при рН выше 9,0 растворимость аморфного кремнезема заметно увеличивается вследствие роста скорости деполимеризации. По данным светорассеяния скорость поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот (2% SiO_2) имеет максимум при рН порядка 8,0 [7]. Колориметрические исследования кремниевой кислоты при кон-

центрации $6 \cdot 10^{-4} \div 8 \cdot 10^{-4}$ г/г позволили выявить максимум при рН 7,5 [8], в то же время при концентрации $0,29 \cdot 10^{-2}$ г/г максимум отмечен при рН 8,2 [9]. По результатам колориметрического анализа Ричардсона и Ваддамса в разбавленных растворах кремниевых кислот (0,29% SiO₂) скорость максимальна при рН 8,0–9,0 (точнее при рН 8,2) [10]. Гринберг и Синклер методом светорассеяния показали, что в водном растворе кремниевой кислоты с концентрацией 1% SiO₂ при значениях рН выше 11 поликонденсация не происходит, однако скорость процесса растет при уменьшении рН до величины 8,6 [11]. При изучении кинетики процесса Гринберг предложил уравнение скорости реакции [12]:

$$-\frac{d[\text{SiOH}]}{dt} = k[\text{SiOH}][\text{OH}^-]^{1,16}, \quad (1.4)$$

где $[\text{SiOH}][\text{OH}^-]$ — концентрации кремниевой кислоты и ионов OH^- ; k — константа скорости реакции.

По данным других авторов, скорость поликонденсации в области рН 7–10 примерно пропорциональна $[\text{OH}^-]^{0,55}$ [5, 6]. Согласно Александру, величина рН, соответствующая минимальной скорости процесса, зависит от температуры: при 9 °С минимум скорости приходится на рН 3,2, при 25–30 °С — на рН 1,8, а при 90 °С он смещается в область рН ниже 1,0 [13]. По данным Оккерсе, минимум скорости приходится на рН 2,0, а по данным Айлера — на рН 1,7, что совпадает с областью минимальной скорости гелеобразования [14]. Положение максимума на кривой зависимости скорости поликонденсации от рН определяется природой примесных ионов в дисперсионной среде: чем слабее кислота, использованная для нейтрализации щелочного силиката, тем выше величина рН, соответствующая минимальной скорости поликонденсации [15]. Смещение максимума стабильности кремниевой кислоты в более кислую область при повышении температуры, по-видимому, обусловлено увеличением константы диссоциации кремниевой кислоты. По мнению Александра, существуют два механизма поликонденсации кремниевой кислоты, один из которых преобладает в сильнокислой (рН менее 2), а другой в слабокислой области (рН выше 2).

Область рН 2,0–3,0, отвечающая минимальной скорости поликонденсации, совпадает с изоэлектрическим интервалом рН. Тот факт, что скорость поликонденсации, так же как и скорость гелеобразования, минимальна в изоэлектрической области, рассматривается многими авторами как доказательство идентичности обоих про-

цессов. На основании этих данных часто делается вывод о том, что причиной гелеобразования в водных растворах кремниевых кислот является реакция поликонденсации. В результате многие выводы о кинетике химической реакции сформулированы на основе исследований закономерностей гелеобразования.

Механизм образования силоксановых связей многие авторы рассматривают с учетом донорно-акцепторных свойств кремниевой кислоты и физико-химических особенностей связей Si–O–Si и Si–OH [16–22]. Во всех соединениях четырехвалентного кремния связь Si–O обеспечивается σ -связыванием гибридных s - и p -электронов атома кремния с p -электронами кислорода и дополнительным π -взаимодействием неподеленных p -электронов кислорода с $3d$ -орбиталями кремния — $[(p \rightarrow d)_\pi]$ -сопряжение. Наличие дополнительной связи подтверждается тем фактом, что межатомное расстояние в связи Si–O равно $\sim 0,163$ нм, что значительно меньше величины, рассчитанной из условий аддитивности атомных радиусов $\sim 0,183$ нм (у кремния $\sim 0,117$ нм и кислорода $\sim 0,066$ нм). Такое распределение электронной плотности в связи Si–O приводит к сильному смещению электронов в силанольной группе от атома водорода к атому кислорода, т. е. к проявлению кислотного характера гидроксильной группы. Так, силанольные группы кремниевой кислоты имеют кислотность, отвечающую pK_1 9,8–10,0 [1]. С ростом полимерной цепи ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) эффект $(p \rightarrow d)_\pi$ -сопряжения усиливается, в соответствии с чем увеличивается кислотная диссоциация силанольной группы. В результате константа диссоциации поверхностных силанольных групп растет, достигая величины pK_1 6,5.

Для объяснения влияния pH и концентрации кремниевой кислоты на скорость поликонденсации предложены механизмы реакции, учитывающие способность кремния повышать координационное число с четырех до шести по отношению к ионам фтора и гидроксила, амфотерные свойства кремниевой кислоты, донорно-акцепторные свойства кремния и т. д. Критический анализ этих представлений привел Стрелко к выводу, что поликонденсацию кремниевой кислоты необходимо рассматривать как бимолекулярную реакцию нуклеофильного замещения S_N2 , проходящую по донорно-акцепторному механизму [16, 23]. Донорные свойства кремниевой кислоты обусловлены существованием у атома кислорода силанольных групп неподеленной пары электронов, акцепторные свойства — наличием у атома кремния пяти незаполненных низкоэнергетических $3d$ -орбиталей. В сильнокислых растворах (pH ниже 2) возможно присоеди-

нение протона к свободной паре электронов кислорода групп $-\text{OH}$, входящих в состав молекул кремниевой кислоты. При pH выше 2 поликонденсацию можно представить как нуклеофильное замещение ионом $(\text{HO})_3\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ гидроксильной группы в молекуле $\text{Si}(\text{OH})_4$. Предполагается, что реакция поликонденсации включает образование промежуточных комплексов и протекает по различным механизмам в сильноокислых (pH ниже 2) и слабоокислых (pH выше 2–3) и щелочных растворах.

По данным Стрелко [23], предлагаемые механизмы поликонденсации кремниевой кислоты, рассматривающие элементарные акты химических превращений, соответствуют кинетическому уравнению для скорости поликонденсации во всем интервале pH :

$$v = [c]^2 \left\{ k_2 \frac{k_D[\text{H}^+]}{(k_D + [\text{H}^+])} + k_3[\text{H}^+] \right\}, \quad (1.5)$$

где k_D — константа диссоциации кремниевой кислоты; k_2, k_3 — константы скоростей реакций в щелочной и кислой средах; $[c]$ — общая концентрация растворенного кремнезема; $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода.

Предложенное Стрелко уравнение позволяет объяснить на качественном уровне зависимость скорости поликонденсации от pH и катализирующее влияние ионов H^+ и OH^- .

Многие авторы обрабатывают экспериментальные результаты с позиций химической кинетики, используя кинетическое уравнение общего вида

$$v = k[\text{SiO}_2]^n[\text{OH}^-]^m, \quad (1.6)$$

где v — скорость процесса поликонденсации; k — константа скорости; n, m — порядки реакции по SiO_2 и OH^- соответственно.

При постоянной величине pH для рассмотрения влияния концентрации кремниевой кислоты используют уравнение вида:

$$v = kc^n \quad (1.7)$$

или

$$v = k(c - c_e)^n, \quad (1.8)$$

где c, c_e — текущая и равновесная концентрация кремниевой кислоты (в исследуемых условиях); n — эмпирический порядок реакции.

Как уже отмечалось, сведения о порядке реакции, приводимые различными авторами, противоречивы. Порядки реакции, определя-

емые из экспериментальных кинетических кривых в координатах $\lg v - \lg(c - c_e)$ зависят от концентрации мономера и рН системы. В области низких концентраций мономера эти величины являются аномально высокими. По данным Бауманна, при низких концентрациях мономера порядок реакции изменяется от первого до пятого вблизи нейтральных значений рН и от четвертого до первого в кислых растворах [24, 25]. Согласно данным Айлера, поликонденсация при рН 1,7 и концентрации SiO_2 6,25% соответствует третьему порядку, а в растворах с концентрацией SiO_2 2,3 и 4% — второму [14]. Третий порядок реакции обнаружен Александером и Оккерсе при исследовании нейтральных и кислых разбавленных растворов [4, 13]. Имеются данные о втором порядке реакции поликонденсации при рН выше 3,2 [4]. По данным работ Гото, Окамото и др. [5, 6], при комнатной температуре реакция имеет третий порядок по отношению к мономеру в области рН 7–10. Такие же выводы сделаны при изучении поликонденсации в 1 М NaClO_4 при рН 4–5 [26]. В более поздних работах Бишоп и Бир показали, что скорость конверсии мономера пропорциональна квадрату концентрации при рН 8,5 [27]. В то же время авторы работ [11] предполагают первый порядок реакции при рН 7,2 и от одного до двух — в области более низких рН.

Порядок реакции зависит не только от рН, но и от исходной концентрации кремниевой кислоты [24, 25]. Например, при рН 5,35 при концентрации меньше 0,1% наблюдаются четвертый и пятый порядок реакции, в области концентрации от 0,1 до 0,4% порядок реакции третий, а при дальнейшем увеличении концентрации больше 0,4% наблюдаемый порядок реакции уменьшается до первого. Однако, несмотря на то что влияние концентрации кремниевой кислоты является сложным и зависит от рН и температуры, поликонденсация кремниевой кислоты часто рассматривается как реакция второго или третьего порядка.

Причиной многообразия данных по влиянию рН на скорость поликонденсации может являться контроль этого процесса на различных его стадиях. Например, по данным работы Каудера с сотр. [28], заметное изменение светорассеяния в водных растворах кремниевых кислот в ходе поликонденсации наблюдается после конверсии 80% мономера в более полимеризованные формы.

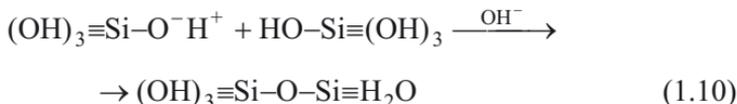
Кинетические закономерности поликонденсации могут изменяться на различных стадиях и зависеть от внешних условий. Например, при обработке экспериментальных данных в координатах

$\lg v - \lg (c - c_e)$ было показано существование двух кинетических областей: начальной (до степени пересыщения $\gamma = c/c_e \approx 50\%$), где порядок реакции примерно равен единице, и конечной, где порядок реакции равен двум [29]. По данным Флеминга [30] скорость роста частиц, предварительно внесенных в раствор кремниевой кислоты, протекает по двум кинетическим режимам, в зависимости от концентрации кремниевой кислоты, но во всех случаях скорость роста частиц является реакцией первого порядка относительно концентрации мономера и площади поверхности частиц:

$$v = ks[\text{SiOH}], \quad (1.9)$$

где $[\text{SiOH}]$ — концентрация мономера; k — константа скорости процесса; s — площадь поверхности частиц.

Возрастание скорости процесса в диапазоне рН 3,0–8,0 подтверждает схему поликонденсации, предложенную Ашли и Иннсом, основанную на предположении, что поликонденсация осуществляется за счет взаимодействия ионизированных и неионизированных форм кремниевых кислот [31]:



По расчетам Гринберга и Синклера, с учетом константы ионизации кремниевой кислоты, оптимальное соотношение концентраций $\text{H}_3\text{SiO}_3/\text{H}_4\text{SiO}_4$, равное 1 : 1, достигается при рН 9,5, что отвечает максимальной скорости процесса при этом значении рН. По данным этих авторов реакция не протекает при рН выше 11,0, а скорость процесса начинает увеличиваться по мере уменьшения рН до величины 8,6.

Повышение температуры приводит к ускорению процесса поликонденсации, однако влияние температуры является сложным. Это проявляется прежде всего в том, что эффективные значения энергии активации, определяемые в координатах уравнения Аррениуса, зависят от рН и концентрации мономера [7, 8, 24–28].

Кинетика поликонденсации зависит не только от величины рН, но и от глубины конверсии мономера. Образование рыхлых трехмерных макромолекул с небольшой степенью сшивки происходит уже на начальной стадии старения кремниевой кислоты [32]. Туркевич и Бартолин [33] развивают представления о том, что в зависимости от условий линейные макромолекулы способны сворачивать-

ваться в клубок или взаимодействовать между собой с образованием золя или геля. Результаты исследования состава кремниевых кислот методом гель-хроматографии [34] свидетельствуют о том, что скорость реакции поликонденсации контролируется не только концентрацией ионизированных и неионизированных силанольных групп, но зависит также от глубины конверсии мономера. Так, кинетические закономерности поликонденсации, полученные Шимадой и Тарутани при изучении процесса методами гель-хроматографии и колориметрии, привели авторов к выводу, что процесс поликонденсации кремниевой кислоты состоит из трех типов взаимодействий:

- 1) реакция между монокремниевыми кислотами;
- 2) реакция между монокремниевыми и поликремниевыми кислотами;
- 3) реакция между поликремниевыми кислотами.

Согласно данным этих авторов, величины рН, соответствующие максимальным скоростям процесса при различных типах взаимодействий, составляют 9,3, 8,5 и 6,8.

Полимергомологический состав кремниевых кислот в водных растворах зависит от многих факторов: времени старения и концентрации исходного раствора силиката натрия, рН и способа получения раствора кремниевой кислоты, температуры. Это указывает на сложность и статистический характер процессов поликонденсации.

Противоречивость данных разных авторов по влиянию рН, концентрации мономера и температуры на скорость поликонденсации свидетельствует о том, что поликонденсация в водных растворах кремниевых кислот является сложным процессом, в котором химической реакции сопутствуют различные физические явления. Установлено существование различных стадий этого процесса: гомогенная поликонденсация, флуктуационное образование зародышей новой фазы, последующий рост частиц [35–44]. Образование зародышей новой фазы с критической поверхностью происходит уже на ранних стадиях поликонденсации, что приводит к локализации химического процесса в поверхностном слое [45], при этом реакция начинает протекать на фоне различных физических явлений. В этих условиях структура и свойства поверхностных слоев растущих зародышей становятся лимитирующими факторами, определяющими кинетику физических и химических процессов при получении коллоидной системы.

1.2. Методы анализа водного кремнезема

1.2.1. Колориметрический анализ — метод оценки состояния кремниевых кислот в водных растворах

Колориметрический метод, основанный на реакции образования кремнемолибденовых комплексов, является одним из наиболее доступных для изучения поликонденсации и деполимеризации в растворах кремниевых кислот, оценки внутренней структуры и размеров частиц. Фотоколориметрическое определение кремниевой кислоты основано на образовании желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты при взаимодействии в кислой области среде (рН ниже 3) изополимолибдатных анионов с кремниевой кислотой и измерении интенсивности окраски полученного раствора.

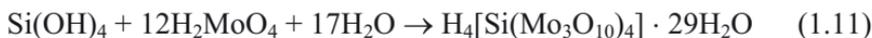
Образование кремнемолибденовой кислоты происходит в две стадии [46]:

1) взаимодействие координационно-ненасыщенной кремниевой кислоты с водой;

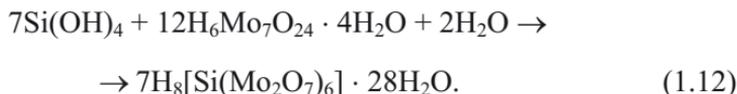
2) реакция кремниевой кислоты с молибдат-ионами (в кислой среде) с образованием желтой кремнемолибденовой кислоты.

В литературе имеются две точки зрения относительно строения образующейся гетерополикислоты. Согласно первой из них, кремнемолибденовая кислота четырехосновна, $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot 29H_2O$. Согласно второй, — восьмиосновна, и ее формула $H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ [47–49].

Соответственно, уравнения реакции образования кремнемолибденовой кислоты имеют следующий вид:



и



Установлено, что кремнемолибденовая кислота желтого цвета (кремнемолибденовый комплекс, КМК) образуется только при взаимодействии с монокремниевой кислотой.

Величина рН оказывает существенное влияние не только на состояние кремниевой кислоты, но и на вид ионов молибдата в водных растворах. Молибдатные ионы $(MoO_4)^{2-}$ наиболее устойчивы при

pH выше 6,5, а при pH 4,5 образуются парамolibдатные ионы $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, которые переходят в октамолибдатные ионы $(\text{Mo}_8\text{O}_{26})^{4-}$ в диапазоне pH от 1,5 до 2,9. В области очень высокой кислотности молибдат может существовать в катионной форме MoO_2^{2+} . Таким образом, в растворах молибдатов существует сложное равновесие между различными ионами шестивалентного молибдена, зависящее от кислотности среды и от концентрации раствора [50].

Фундаментальные исследования реакции взаимодействия кремниевой кислоты с молибденовой принадлежат Стрикленду, показавшему существование двух различных форм кремнемолибденовой кислоты, — α - и β -комплексов общей формулы $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 29 \text{H}_2\text{O}$. α -Форма (*цис*-изомер) — устойчивое соединение, а β -форма (*транс*-изомер) — неустойчивая форма, переходящая постепенно в α -форму. α -Форма образуется в интервале pH 2,3–2,9 (максимум поглощения при $\lambda = 314$ нм) и преобладает при отношении $[\text{H}^+] : [\text{MoO}_4^{2-}] < 1,5$ [51–53]. β -Форма образуется при pH ниже 2,0 (максимум поглощения при $\lambda = 321$ нм) и преобладает при $[\text{H}^+] : [\text{MoO}_4^{2-}]$ выше 1,5, причем коэффициент поглощения β -формы больше α -формы в 1,77 раза [51].

Имеются данные о существовании третьей, γ -формы кремнемолибденовой кислоты, наиболее устойчивой, так как в нее переходят α - и β -формы при нагревании растворов в интервале pH от 0 до 4 [52–54].

Наиболее интенсивно реакции образования этих комплексов протекают при средних значениях pH, так как в щелочной среде взаимодействие молибдата с кремниевой кислотой не происходит, а при очень высокой кислотности скорость реакции небольшая. По Стрикленду, к образованию β -кремнемолибденовой кислоты способны лишь *мета*-ионы $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$. Интенсивность окраски β -кремнемолибденовой кислоты примерно в 2 раза больше, чем α -комплекса, причем β -комплекс может переходить в α -комплекс. Этот переход, сопровождаемый обесцвечиванием раствора, происходит со временем и ускоряется при нагревании и введении электролитов. Проведение реакции в течение 50 мин не требует введения поправок на обесцвечивание раствора, но через 60 мин оптическая плотность уменьшается примерно на 1%.

Наилучшие условия образования β -кремнемолибденовой кислоты отвечают соотношению (γ -экв. H^+) : (γ -экв. MoO_4^{2-}) в пределах от 3 до 5. Для предотвращения реакции полимеризации при хране-

нии молибдата раствор молибдата аммония рекомендуется готовить при pH выше 6,5 (желательно 7,3) при добавлении NaOH. Говвет [53] выделил следующие основные условия для колориметрического анализа кремниевой кислоты в виде β -комплекса:

1) исходный раствор гептамолибдата аммония должен иметь pH 7,3;

2) концентрация исходного раствора молибдата должна составлять 0,06 М по MoO_4^{2-} , что обеспечивает пятикратный избыток MoO_4^{2-} относительно концентрации SiO_2 после окончания реакции;

3) соотношение $[\text{H}^+] : [\text{MoO}_4^{2-}]$ должно находиться в пределах $(3 \div 5) : 1$.

Кинетика развития цвета при образовании β -кремнемолибденового комплекса в водных растворах силикатов и золях, содержащих разные по составу кремниевые кислоты, изучалась многими авторами. В ряде работ показано, что реакция монокремниевой кислоты с кислым раствором гептамолибдата аммония протекает быстро — за 2 мин реагирует практически 100% мономера [13, 53, 51–57]. При получении монокремниевой кислоты гидролизом $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ кремнемолибденовый комплекс образуется в течение 75 с. В последующих работах было обнаружено, что монокремниевая кислота реагирует с кислым раствором гептамолибдата аммония (ГМА) за 2 мин, а дикремниевая кислота — в течение 10 мин [13]. По величине оптической плотности за 30 мин цветной реакции оценивают содержание олигомеров. Значение оптической плотности через 1 ч цветной реакции дает возможность оценить содержание высших олигокислот.

Из сопоставления этих данных следует, что скорость взаимодействия димера кремниевой кислоты с ГМА меньше, чем скорость взаимодействия мономера. Таким образом, взаимодействие олигомерных (ди-, три- и *n*-мерных) кремниевых кислот с ГМА сводится к предварительному отщеплению мономера, причем скорость образования окрашенного кремнемолибденового комплекса будет определяться скоростью деполимеризации поликремниевой кислоты, которая уменьшается с увеличением степени ее полимеризованности [13, 53, 55]. Это дает возможность, используя кинетические зависимости цветной реакции, оценивать степень полимеризованности и состав кремниевых кислот в водном растворе.

В литературе для оценки состояния в растворе существует понятие «активная» кремниевая кислота. По Айлеру [1], «активная» кремниевая кислота включает мономер, димеры, низкомолекуляр-

ные поликремниевые кислоты и (в щелочных растворах) силикатные ионы. Скорости реакций мономерной и димерной кремниевых кислот с гептамолибдатом аммония описываются уравнениями первого порядка [13], а константы скорости по данным разных авторов составляют в случае мономера 1,8–2,40 мин⁻¹, димера — 0,9–1,09 мин⁻¹, тетрамера — 0,67 мин⁻¹ [53, 55–56].

Следует отметить, что кинетические зависимости изменения концентрации кремниевых кислот, реагирующих с гептамолибдатом аммония, имеют нелинейный характер. Параллельно с оценкой концентраций условного мономера, олигомеров и «активных» полимерных фракций (10, 30 и 40 мин цветной реакции) на разных этапах старения силикатов обработку концентрационных зависимостей можно проводить с использованием уравнения [58]

$$\ln [100 - P(t)] = \ln \sum c_{0i} e^{-k_i t}, \quad (1.13)$$

где $P(t)$ — количество кремниевой кислоты, прореагировавшей с ГМА в момент времени t (в %); c_{0i} — исходная концентрация i -го полимера в растворе при $t = 0$; k_i — константа скорости соответствующей реакции.

Если в анализируемом растворе содержатся два полимера кремниевой кислоты, причем $k_1 > k_2$, то уравнение имеет вид:

$$\ln[100 - P(t)] = \ln[c_{01} e^{-k_1 t} + c_{02} e^{-k_2 t}]. \quad (1.14)$$

При условии $t > 1/k_1$,

$$\ln[100 - P(t)] = \ln c_{02} - k_2 t. \quad (1.15)$$

Зависимость $\ln[100 - P(t)] = f(t)$ является линейной, что позволяет определить c_{02} и k_2 .

Таким образом, существуют два альтернативных подхода при определении концентрации «активной» кремниевой кислоты: по величине оптической плотности, достигаемой через определенное время после начала цветной реакции, или путем экстраполяции участка колориметрической кривой, соответствующего полимерным формам, к нулевому времени (на ось ординат).

При совместном присутствии в растворе моно- и олигокислот в процессе реакции происходит деполимеризация олигокислот, что влияет на результаты анализа. В этом случае колориметрический метод не дает возможности определять абсолютное содержание моно-

мера в растворах кремниевых кислот, так как образующаяся при деполимеризации кремниевая кислота также реагирует с ГМА.

В зависимости от констант взаимодействия с гептамолибдатом аммония кремниевые кислоты делят на α -, β - и γ -формы. Условно к α -форме относят кислоты, имеющие константы скорости реакции с ГМА, больше 10^{-1} мин $^{-1}$, к γ -форме — 10^{-4} мин $^{-1}$. В β -форму попадают кислоты с промежуточными скоростями взаимодействия с ГМА. Однако константа взаимодействия $k \approx 10^{-3}$ мин $^{-1}$ (а тем более 10^{-4} мин $^{-1}$) сопоставима с константой скорости превращения β -кремнемолибденовой кислоты в α -форму, имеющей значение $k_{\beta \rightarrow \alpha} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$ [51]. Это ограничивает возможности определения полимерных форм кремниевых кислот колориметрическим методом.

Айлер [59], основываясь на данных Хоebbела и Виккера [60], приводит уравнения, связывающие константы скорости взаимодействия молибденовой кислоты с молекулярной массой и диаметром реагирующих олигомеров кремниевой кислоты:

$$\lg k = 2,505 - 1,161 \cdot \lg M; \quad (1.16)$$

$$\lg d = 0,250 - 0,287 \cdot \lg k, \quad (1.17)$$

где M — молекулярная масса олигомеров; d — диаметр частиц, нм; k — константа скорости реакции, мин $^{-1}$.

Реакция взаимодействия молибденовой кислоты с частицами кремнезема размером 20 нм практически не происходит. В золях, содержащих более мелкие частицы, за время проведения цветной реакции успевает пройти деполимеризация кремнезема, что приводит к росту скорости взаимодействия образующегося мономера с молибденовой кислотой.

Наиболее часто анализ состава кремниевых кислот проводят по методике, предложенной Александром [13].

Дважды перекристаллизованный тетрагидрат гексааммоний-гептамолибдата $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (100 г) растворяют в 1 л дистиллированной воды. В полученный раствор с pH 5,3 добавляют раствор NaOH (50 мас. %) для установления величины pH 7,3. Молибденовый реагент, используемый при колориметрическом анализе, готовят непосредственно перед проведением анализа добавлением 40 мл исходного раствора ГМА с pH 7,3 к 500 мл дистиллированной воды и с последующим добавлением 100 мл 1 N раствора H_2SO_4 . Суммарный объем раствора доводят до 1 л. Для получения калибро-

вочной кривой исходный раствор, содержащий SiO_2 , готовят путем полного растворения в корундовом тигле 1 г SiO_2 (марки ос. ч.) в 20 мл 1 N раствора NaOH при кипячении с последующим доведением суммарного объема до 1 л дистиллированной водой. Затем раствор разбавляют дистиллированной водой для получения растворов с различной концентрацией по SiO_2 .

Колориметрический анализ проводят следующим образом. К 15 мл ГМА при интенсивном перемешивании добавляют 0,3 мл раствора кремниевой кислоты (рН 2,5), содержащего известное количество SiO_2 . За начало реакции принимают момент добавления пробы, содержащей SiO_2 . Оптическую плотность измеряют при длине волны 400 нм на кюветах толщиной 3 см через каждые 30 с до достижения постоянного значения. Из полученных значений оптической плотности вычитают величину оптической плотности раствора ГМА, составляющую, как правило, 0,04–0,06. В интервале концентраций кремнезема $(0,4\text{--}1,8) \cdot 10^{-2}$ г/л (в расчете на конечный цветообразующий раствор) калибровочная зависимость имеет форму прямой, что соответствует закону Бугера–Ламберта–Бера, при этом значение оптической плотности меняется от 0,3 до 1,0.

1.2.2. Концентрация щелочного гидроксида

Методика определения концентрации Na_2O в растворе щелочного силиката основана на титровании исследуемого образца соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого [61]. Расчет проводят по формуле

$$[\text{Na}_2\text{O}] = \frac{V n h m}{q} \cdot 100\%, \quad (1.18)$$

где V — объем 0,1 М раствора HCl , пошедший на титрование, л; h — разведение раствора; n — фактор пересчета 0,1 М HCl в Na_2O , равный 0,0031; m — поправочный коэффициент для 0,1 М HCl ; q — навеска исследуемого раствора, г.

1.2.3. Концентрация SiO_2 в золе и в растворе силиката натрия

Для определения концентрации SiO_2 в золе и растворе силиката натрия используют метод, основанный на титровании золя кислотой в присутствии фторида натрия [62, 63]. Определенный объем золя (силиката натрия) помещают в покрытую слоем парафина (пластмас-