

УДК 532.13

**Т. А. САВИЦКАЯ, В. В. ПАНЬКОВ, И. М. КИМЛЕНКО,  
А. В. СЕМЧЕНКО, В. Е. ГАЙШУН**

## **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ**

В настоящее время среди наноструктурированных материалов особое внимание исследователей привлекают магнитные нанокompозиты, содержащие ферро- или ферритмагнитные частицы (нанофазы), распределенные в диэлектрической среде (матрице) и обладающие вследствие этого свойствами, отличными от свойств объемных материалов [1]. Например, нанокompозиты на основе *3d*-металлов и их оксидов (Fe, Ni и др.), диспергированных в матрице из кварцевого стекла, обладают повышенным магнитным моментом и коэрцитивной силой, сдвигом петли гистерезиса, а также разнообразными магнитооптическими свойствами. Это позволяет их использовать в качестве оптических переключателей, затворов, волноводов, устройств магнитной записи высокой плотности и хранения информации, поглотителей СВЧ-излучения и т. д. [2].

Совершенно очевидно, что свойствами таких нанокompозитов можно управлять за счет изменения состава, размера, формы частиц и их распределения в матрице, поскольку на свойства нанокompозитов в значительной степени влияют взаимодействия частица — частица и частица — матрица.

Золь-гель технология как один из перспективных и бурно развивающихся методов получения матричных нанокompозитов позволяет варьировать указанные параметры в широких пределах и формировать за счет этого материалы с заданными свойствами [2, 3].

Классический вариант золь-гель процесса включает получение золя с последующим переводом его в гель, высушиванием и спеканием ксерогеля до состояния монолитного твердого стеклообразного тела [4]. Золь-гель технология позволяет вводить модифицирующие компоненты как на стадии получения золя, так и в готовый золь. При этом механические свойства и однородность готовых материалов в значительной мере зависят от реологических свойств зольей.

Настоящая работа посвящена изучению реологических свойств зольей гидратированного кремнезема, полученных гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) и модифицированных добавками солей Fe, Ni, Zn, а также пирогенного кремнезема (аэросила). Особое внимание уделено исследованию влияния состава и температуры на реологические свойства зольей и кинетики гелеобразования в золях.

### **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Объектами исследования являлись золи гидратированного кремнезема, полученные в результате гидролиза ТЭОС с последующей поликонденсацией кремниевой кислоты. Гидролиз ТЭОС осуществляли в водной среде без добавле-

ния органических растворителей при молярном отношении ТЭОС :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{HCl}$  = 10 : 10 : 1. Концентрация  $\text{HCl}$  составляла 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. В качестве модифицирующей добавки для снижения внутренних напряжений в процессе гелеобразования в готовые золи с помощью ультразвукового диспергатора УЗО-44 вводили аэросил марки А-175 с массовой долей  $\text{SiO}_2$  99,9 %, средним размером частиц 10—40 нм и удельной поверхностью  $175 \pm 25$  м<sup>2</sup>/г. Содержание аэросила в золе составляло 10 %. Соли железа, никеля и цинка вводили в золи с целью создания магнитных нанокмозитов, содержащих частицы оксидов металлов в стеклообразной матрице. В качестве солей использовали  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , которые вводили непосредственно в готовый золь при перемешивании до полного растворения солей.

Характеристики исследованных зольей представлены в таблице.

Состав исследованных зольей

Тип наполнителя	Содержание солей в золе, масс. %	Молярное соотношение металлов в пересчете на оксид
Без наполнителя	Без добавления солей	
	13,5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,5 NiO : 0,5 ZnO
	40,5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,5 NiO : 0,5 ZnO
Аэросил А-175	Без добавления солей	
	13,5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,5 NiO : 0,5 ZnO
	40,5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,5 NiO : 0,5 ZnO

Реологические исследования проводили с помощью прибора «Rheotest-2» в диапазоне напряжений сдвига от 1 до 200 Па [4]. По результатам измерений рассчитывали напряжение сдвига  $\tau$ , и динамическую вязкость  $\eta$  (Па · с). Реологические измерения выполняли при 303, 313 и 323 К. На основании зависимости  $\lg \eta$  от  $1/T$  определяли энергию активации вязкого течения [5]. Размер частиц зольей оценивали в соответствии с [6, 7], анализируя характер затухания светового потока при его прохождении через золь вследствие рассеяния света. Измерения светопропускания проводили в диапазоне длин волн 400—600 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрозоли кремнезема относятся к нанодисперсным оксидным системам, широкое применение которых обусловлено полимерной природой частиц, наличием высокоразвитой поверхности и функциональных (силанольных) групп, что обеспечивает высокую реакционную способность частиц, возможность адсорбционного модифицирования их поверхности и легкость превращения в гели [4].

Исходные гидрозоли кремнезема относятся к высоколиофилизированным дисперсным системам, структурной единицей дисперсной фазы которых являются мицеллы следующего строения (рис. 1).

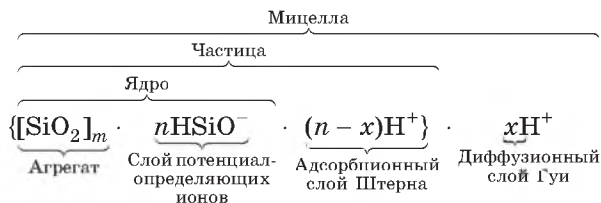


Рис. 1. Строение мицеллы исходного гидрозоля кремнезема

Одним из реологических параметров, используемых при изучении агрегативной устойчивости золей кремнезема, является вязкость, рост которой предшествует образованию геля. Изменение вязкости может быть вызвано различными факторами (например, введением электролитов, изменением температуры и др.), влияющими на агрегативную устойчивость коллоидной системы.

Как следует из данных рис. 2, первоначально золи как с модифицирующими добавками аэросила и солей, так и без соответствующих добавок проявляют свойства ньютоновских жидкостей в достаточно широком интервале напряжений сдвига. В процессе хранения происходит не только рост вязкости, но и переход к псевдопластическому течению, что свидетельствует о появлении в системе коагуляционных контактов между частицами и начале структурирования. При этом реологические кривые смещаются в область больших напряжений сдвига.

Установлено, что добавление в золь солей с концентрацией до 13,5 % приводит лишь к незначительному увеличению вязкости по сравнению с исходным золем (рис. 2, а, б). Заметным рост вязкости становится при 40,5 % содержании солей (рис. 2, в). При этом увеличение концентрации солей не вызывает изменения характера течения только на начальных стадиях гелеобразования. Например, для золя ТЭОС, хранившегося двое суток, он остается практически ньютоновским. В то же время золь, время стояния которого составило пять суток, показал существенное изменение степени структурирования при увеличении концентрации добавленных солей.

Показано, что введение аэросила в золь ТЭОС значительно увеличивает вязкость и приводит к упрочнению структуры золя, о чем свидетельствует увеличение протяженности участка ньютоновской вязкости на реограмме вязкости (рис. 2, а, г, кривые 1). Аналогичные закономерности наблюдаются и при добавлении солей в гибридный золь ТЭОС/аэросил. Однако в этом случае в процессе старения увеличение вязкости происходит в меньшей степени.

В целом для золей, содержащих добавки солей, характерно менее резкое нарастание вязкости во времени. Это способствует формированию менее напряженных и более однородных структур в процессах гелирования и сушки, т. е. при переходе золя в гель, геля в ксерогель и последующем спекании, завершающемся образованием стекла или нанокompозита.

Различный характер пространственных структур, образующихся в золях, выявляется, прежде всего, при изучении влияния температуры. Исследован характер течения золей в интервале температур от 303 до 323 К.

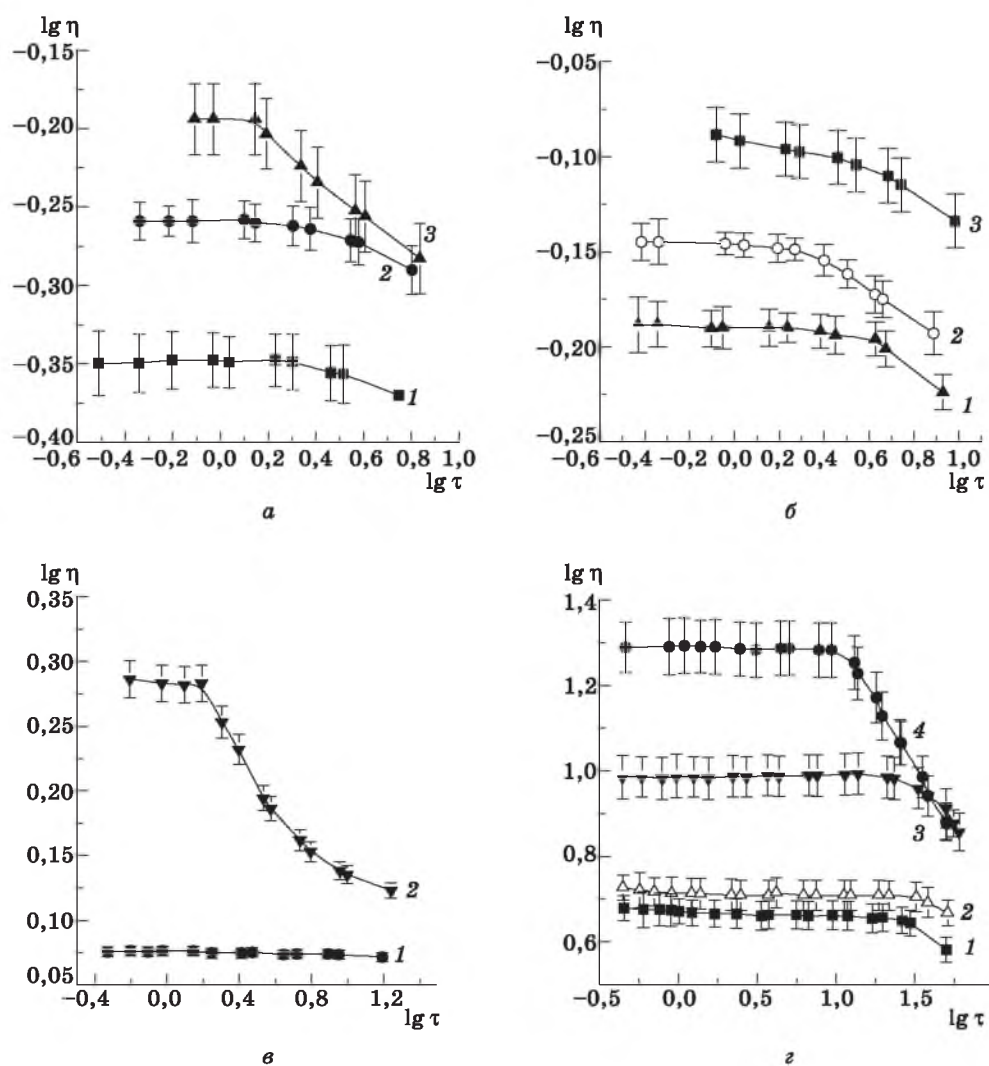


Рис. 2. Зависимость вязкости от напряжения сдвига:

*a* — исходного золя при хранении в течение двух (1), трех (2) и пяти суток (3); *б* — золя с добавлением 13,5 % солей Fe, Ni, Zn при хранении в течение двух (1), трех (2) и пяти суток (3); *в* — золя с добавлением 40,5 % солей Fe, Ni, Zn при хранении в течение двух (1) и пяти суток (2); *г* — золя ТЭОС/аэросил без добавок солей при хранении в течение двух (1) и трех суток (4) и с добавками 13,5 % солей Fe, Ni, Zn при хранении в течение двух (2) и трех суток (3)

Как следует из рис. 3, с увеличением температуры вязкость зольей уменьшается. На основе температурной зависимости вязкости рассчитана энергия активации вязкого течения. Показано, что значения энергии активации относительно низки и составляют для исходного золя и золя, модифицированного добавками солей Fe, Ni, Zn (40,5 %), 20 и 24 кДж/моль соответственно. Это свидетельствует о необходимости преодоления небольших потенциальных барьеров для формирования пространственной структуры в объеме системы.

К числу наиболее характерных особенностей ультрамикрорегетерогенных систем относится способность рассеивать свет, если размер частиц соизмерим или меньше длины волны видимого света. Как следует из рис. 4, зависимость интенсивности светорассеяния золев от длины волны в исследованном интервале длин волн имеет линейный характер.

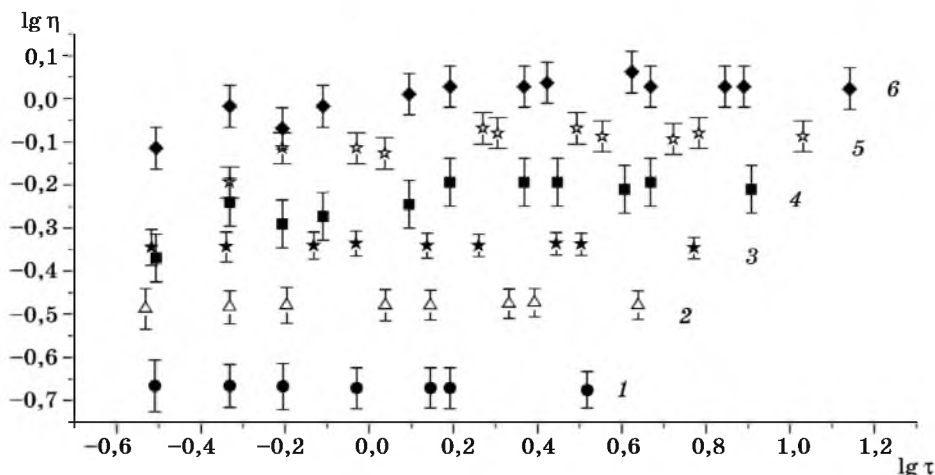


Рис. 3. Зависимость вязкости от напряжения сдвига при различных температурах: золь без добавок солей: 1 — 50 °С, 2 — 40 °С, 3 — 30 °С и золь, содержащий 40,45 % солей Fe, Ni, Zn: 4 — 50 °С, 5 — 40 °С, 6 — 30 °С

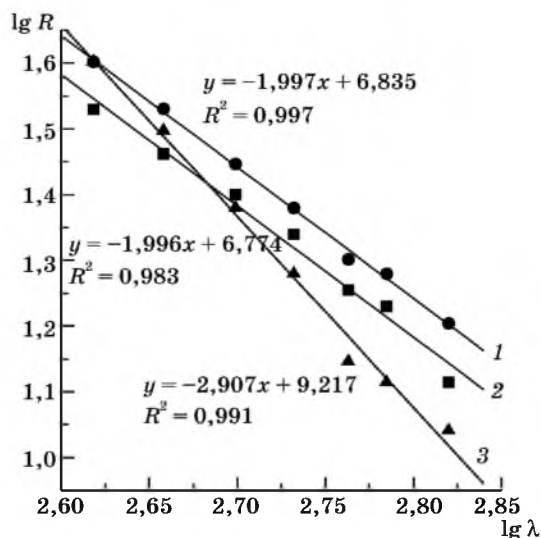


Рис. 4. Зависимость интенсивности светорассеяния от длины волны: 1 — для золя ТЭОС; 2 — гибридного золя ТЭОС с аэросилом; 3 — для золя ТЭОС/аэросил в присутствии 13,5 % солей Fe, Zn, Ni

На основе полученных данных рассчитан средний радиус рассеивающих центров [7]. Показано, что размер частиц в исходном золе ТЭОС и гибридном золе ТЭОС/аэросил достигает ~ 85 нм. В присутствии солей размер частиц золь уменьшается до ~ 60 нм, поскольку модифицирующие добавки препятствуют агрегации первичных частиц золя. Здесь следует отметить, что зависимость агрегативной устойчивости гидрозоль кремнезема от природы добавленного катиона имеет сложный характер, поскольку присутствие солей Fe(III) может вызвать перезарядку поверхности коллоидных частиц наряду с нейтрализационной коагуляцией.

## ВЫВОД

Результаты исследования свидетельствуют, что введение в золь, полученный путем кислотного гидролиза ТЭОС, модифицирующих добавок (солей железа, никеля, цинка, а также аэросил) влияет на его вязкость и устойчивость, что необходимо учитывать при разработке золь-гель технологии получения нанокompозитов с магнитными свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Xu J., Thompson S., Keefe E. O., Perry C. C. // *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. P. 1696—1700.
2. Подденежный Е. Н., Бойко А. А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель, 2002. 220 с.
3. Мурашкевич А. Н., Циуля Д. В. // *Журн. прикл. спектроскопии*. 2007. Т. 74, № 3. С. 357—361.
4. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М., 2004. 208 с.
5. Weijia Wen, Lingyun Zhang // *Phys. Rev. Let.* 2000. Vol. 85, № 25. P. 725—730.
6. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1989. 464 с.
7. Слоним И. Я. // *Оптика и спектроскопия*. 1960. Т. 8, № 1. С. 98—108.

УДК 661.183.2

М. Г. ИВАНЕЦ, Т. Н. НЕВАР,  
Т. А. САВИЦКАЯ, Д. Д. ГРИНШПАН

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные сорбенты, в частности активированные угли (АУ), благодаря развитой удельной поверхности и регулируемой пористости широко используются в качестве сорбентов для очистки воздуха и газов, обесцвечивания жидкостей, фильтрации воды, водных и водноорганических сред. На сегодняшний день потребителям предлагается несколько сотен угольных сорбен-