

УДК 544.227:541.183

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ SiO_2 И Al_2O_3

© 2024 г. Мякин С. В.¹, Сызранцев В. В.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет),

Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский просп. 24-26/49, литер А

²Грозненский государственный нефтяной технический университет
им. академика М.Д. Миллионщикова, Россия, 364024, Грозный, просп. Исаева, 100,
*e-mail: vvveliga@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.23

После доработки 17.04.24

Принята к публикации 9.07.24

Методами адсорбции кислотно-основных индикаторов и динамической рН-метрии изучены кислотно-основные свойства поверхности наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 , полученных различными способами. Проанализировано влияние используемых методов синтеза (включая жидкофазные и плазмохимические процессы, а также электровзрыв) на функциональный состав поверхности исследуемых материалов (преобладание кислотных или основных центров Льюиса или Бренстеда с различными значениями pK_a) и свойства суспензий, получаемых с использованием синтезированных нанопорошков.

Ключевые слова: наночастицы, кремнезем, оксид алюминия, кислотно-основные свойства поверхности, суспензии

DOI: 10.31857/S0132665124040072, **EDN:** QBQMXV

ВВЕДЕНИЕ

Одно из направлений нанотехнологий связано с созданием в различных производственных процессах композитных материалов, содержащих наночастицы [1, 2]. В настоящее время существуют разнообразные методы синтеза наночастиц, каждый из которых осуществляется при определенных условиях (продолжительность процесса, рН среды, механические и тепловые свойства буферных материалов и т.д.) и позволяет формировать частицы с определенной структурой и характеристиками поверхности [3, 4], включая пористость, преобладание различных кристаллографических плоскостей, атомов и функциональных групп, однородность их распределения на поверхности, вариации локального координационного числа и т.д. Вместе с тем, несмотря на то, что указанные факторы в значительной степени определяют реакционную способность наночастиц и их способность к селективному взаимодействию с различными веществами, на практике они в большинстве случаев остаются неизученными, в результате чего частицы, синтезированные разными методами и/или в различных условиях, существенно различаются по своим характеристикам и эффективности в отношении конкретных применений [5–9]. В связи с этим возникает необходимость в дополнении

к традиционно контролируемым химическому составу, размеру и концентрации наночастиц учитывать ряд дополнительных факторов, связанных с особенностями их поверхности.

Для наночастиц, характеризующихся повышенной активностью поверхности (в т.ч. за счет высокой удельной поверхности), особое значение имеют концентрация, распределение и сила поверхностных центров Льюиса или Бренстеда [10–12], которые могут значительно варьировать в зависимости от условий получения, подготовки и хранения даже при одинаковом химическом и фазовом составе [13–16]. В частности, в оксидных материалах кислотные центры Льюиса (атомы или катионы образующих оксид элементов) при одинаковой химической природе могут различаться по своим донорно-акцепторным свойствам за счет изменения координационного числа по кислороду [15, 17], а центры Бренстеда, образуемые гидроксильными группами, могут различаться по кислотно-основным свойствам в зависимости от соотношения между энергиями связей элемент-кислород и кислород-водород.

Для анализа и прогнозирования взаимодействия поверхности материалов с окружающей средой наиболее удобным и эффективным являются метод динамической рН-метрии, позволяющий анализировать и сопоставлять кислотно-основные характеристики поверхности материалов по изменению величины рН водных суспензий при погружении образцов в водную среду [12, 18, 19], и метод адсорбции гамметовских кислотно-основных индикаторов [10, 12, 18–20] позволяющий количественно определять содержание поверхностных центров с определенными значениями величины рКа [19, 20]. Для определения поверхностных активных центров используют также методы ИК спектроскопии (в частности, МНПВО) [21], однако интерпретация их результатов во многих случаях затруднена ввиду неоднозначности и недостаточной селективности. Вместе с тем сочетание перечисленных трех методов позволяет с наибольшей точностью проводить сравнительный анализ кислотно-основных свойств, функционального состава и активности поверхности материалов, а также предсказывать эффективность их использования для конкретных применений.

В данной работе проведено сопоставление результатов динамической рН-метрии, адсорбции кислотно-основных индикаторов и ИК-спектроскопии для образцов наночастиц оксидов алюминия и кремния, полученных различными методами и перспективных для применения при управлении вязкостью и упрочнением полимерных композитов [5, 9].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для сравнения были выбраны наночастицы, полученные с использованием нескольких методов синтеза, имеющие практически сферическую форму и близкие значения среднего диаметра (табл. 1).

Ранее [22] выполненное исследование методом динамической рН-метрии показало значительные различия кислотно-основных свойств их поверхности. Так, для образцов SiO_2 -пир, SiO_2 -эл-п и SiO_2 -плазм наблюдался слабокислый бренстедовский характер поверхности, а для SiO_2 -liq – выраженный бренстедовский основной. В серии образцов оксида алюминия Al_2O_3 -пир и Al_2O_3 -эл-взр обладали выраженным льюисовским кислотным характером поверхности, а Al_2O_3 -жидк и Al_2O_3 -хим – слабоосновный бренстедовский.

Таблица 1. Характеристики частиц

Вещество	Тип частиц	Метод синтеза	Средний диаметр, нм	Фаза
SiO ₂	SiO ₂ -пир	Пирогенный	22.7	Аморф.
	SiO ₂ -жидк	Жидкофазный метод	28.2	Аморф.
	SiO ₂ -эл-п	Испарение электронным пучком	24.3	Аморф.
	SiO ₂ -плазм	Плазмохимический	23.8	Аморф.
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -пир	Пирогенный	27.7	Гамма
	Al ₂ O ₃ -жидк	Жидкофазный метод	27.2	Альфа
	Al ₂ O ₃ -хим	Химическое осаждение	34.3	Альфа
	Al ₂ O ₃ -эл-взр	Электровзрыв	64.3	Альфа

Таблица 2. Индикаторы и определяемые функциональные группы

Индикаторы	Определяемые функциональные группы	pKa
Орто-нитроанилин	Основные центры Льюиса (ЛОЦ) – атомы и ионы с неподеленной электронной парой	–0.3
Мета-нитроанилин	Кислотные центры Бренстеда (БКЦ) – гидроксильные группы кислотного типа	2.5
Метиловый красный		5.0
Бромтимоловый синий	Нейтральные центры Бренстеда (БНЦ)	7.3
Тимоловый синий	Основные центры Бренстеда (БОЦ) – гидроксильные группы основного типа	8.8
Этиленгликоль	Кислотные центры Льюиса (ЛКЦ) – катионы элемента, образующего оксид	14.2

Содержание центров Льюиса и Бренстеда на поверхности исследуемых материалов измеряли методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными характеристическими значениями величины pKa (табл. 2) по методике, подробно описанной в [12, 18], посредством измерения изменений оптической плотности растворов индикаторов, селективно сорбирующихся на поверхностных центрах с соответствующими значениями pKa в результате контакта с образцами. Оптическую плотность растворов измеряли с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург).

При обсуждении использованы результаты анализа ИК-спектров, рассмотренных в [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

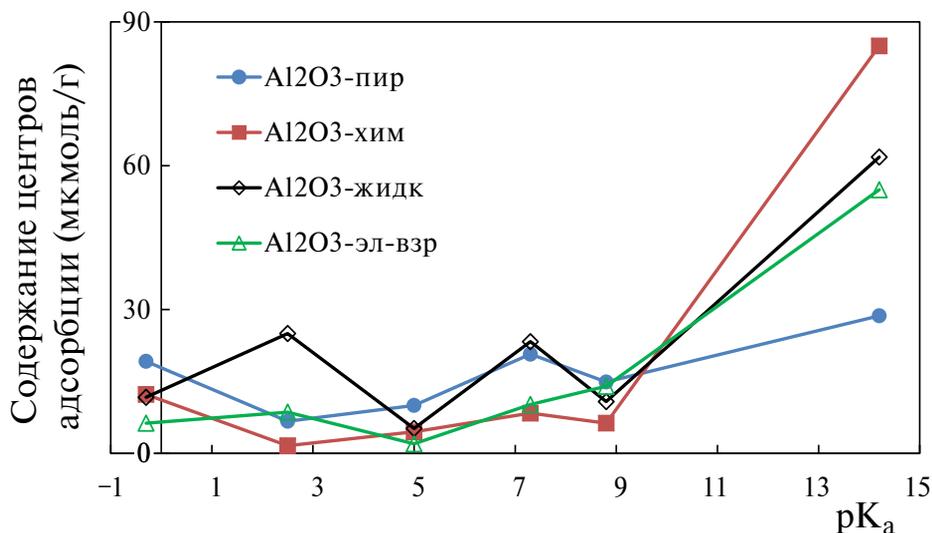
Анализ поверхности наночастиц

В дополнение к ранее выполненным измерениям кинетики рН водных суспензий [22], кислотно-основные свойства поверхности образцов оксидов алюминия и кремния исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов.

Таблица 3. Содержание центров адсорбции (мкмоль/г) на поверхности образцов

Образец	pKa центров адсорбции					
	-0.3	2.5	5.0	7.3	8.8	14.2
Al ₂ O ₃ -пир	19.2	6.7	10.0	20.7	14.9	28.7
Al ₂ O ₃ -хим	12.3	1.6	4.5	8.4	6.3	85.0 ^{1*}
Al ₂ O ₃ -жидк	11.7	25.0	5.2	23.3	10.8	61.8
Al ₂ O ₃ -эл-взр	6.3	8.6	2.0	10.2	14.0	55.0
SiO ₂ -пир	6.3	6.3	4.7	15.7	0.5	74.3
SiO ₂ -жидк	3.2	7.5	35.5	0.6	5.0	63.0
SiO ₂ -эл-п	4.6	12.1	8.7	2.3	5.8	67.2
SiO ₂ -плазм	6.5	54.8	18.8	3.3	7.9	0.24

¹ Результаты могут быть недостоверными из-за частичной растворимости данных образцов, выделяющих в водную среду ионы, резко снижающие ее прозрачность в УФ-диапазоне, в котором проводятся измерения оптической плотности для данного индикатора

Рис. 1. Распределение центров адсорбции на поверхности образцов Al₂O₃.

Используемые индикаторы, типы и содержание определяемых центров приведены в табл. 3, а распределение центров на поверхности исследуемых образцов по величине pK_a — на рис. 1, 2.

Для образца Al₂O₃-пир, у которого наблюдается наиболее резкое снижение pH водной суспензии, содержание как бренстедовских (БКЦ), так и льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) относительно невелико, а содержание бренстедовских основных центров (БОЦ) максимально, а среда после установления равновесия является близкой к нейтральной, о чем свидетельствует соответствующая (сине-зеленая) окраска индикатора бромтимолового синего. Это позволяет предположить, что наблюдаемое в первые секунды быстрое снижение pH [22]

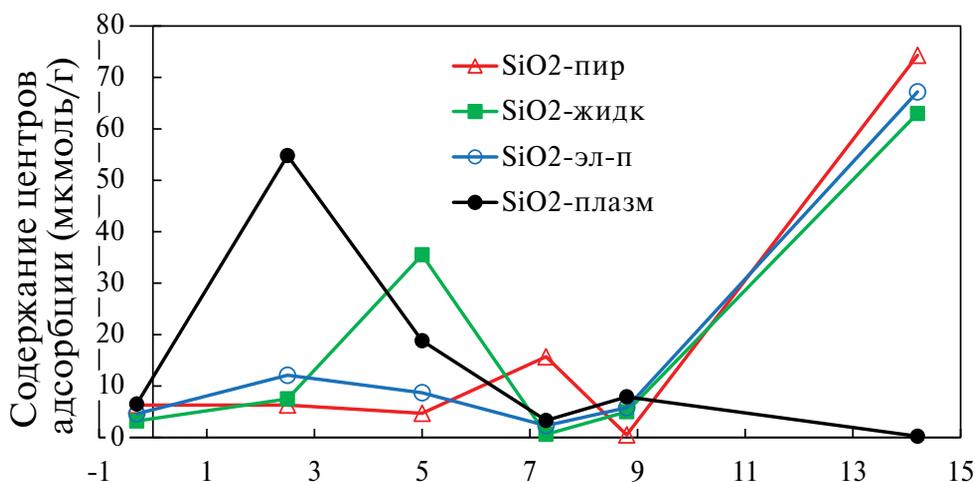


Рис. 2. Распределение центров адсорбции на поверхности образцов SiO₂.

обусловлено выделением в водную среду ионов алюминия (что подтверждается резким снижением прозрачности водной среды в УФ-области около 200 нм), подвергающихся гидролизу по механизму



с выделением протонов, а последующий плавный рост pH обусловлен медленной диссоциацией БОЦ с выделением ОН-групп.

Для образцов Al₂O₃-жидк и Al₂O₃-хим, согласно кинетике изменения pH [22] и окраске индикатора бромтимолового синего имеющих слабоосновную реакцию, характерно одинаковое содержание Льюисовских основных центров (ЛОЦ) с $rK_a \approx -0.3$, а содержание нейтральных и основных Бренстедовских центров близко (для Al₂O₃-жидк) или превышает (для Al₂O₃-хим) содержание БКЦ. Для образца Al₂O₃-эл-взр наблюдается выраженное преобладание ЛКЦ, что обуславливает наблюдаемую кислую реакцию. Вместе с тем для данного образца, так же, как и для Al₂O₃-пир, наблюдается существенное снижение прозрачности водной суспензии в УФ-области, что указывает на частичное растворение с выделением ионов алюминия.

Среди исследуемых образцов диоксида кремния следует отметить образец SiO₂-плазм, характеризующийся явным преобладанием БКЦ с $rK_a \approx 2.5$, что соответствует наблюдаемому слабокислому характеру поверхности с плавным снижением pH. У образца SiO₂-пир наблюдается повышенное содержание нейтральных центров Бренстеда, что соответствует близкому к нейтральному характеру поверхности по данным кинетики изменения pH [22]. На поверхности образца SiO₂-эл-п наблюдается преобладание кислотных центров обоих типов (БКЦ и ЛКЦ), что обуславливает наблюдаемое снижение pH [22].

Вместе с тем содержание центров адсорбции на поверхности образца SiO₂-жидк, также характеризующегося преобладанием БКЦ и ЛКЦ, не соответствует основному характеру поверхности, наблюдаемому по кинетике pH [22] и окраске

Таблица 4. Характеристики частиц

Материал	Тип наночастиц	Рост вязкости вызванный наночастицами в ЭД-20 [5]	Концентрация частиц, соответствующая максимуму модуля Юнга, % [9]	Время залечивания отпечатка, с [9]
SiO ₂	SiO ₂ -пир	2.3	0.5	30
	SiO ₂ -жидк	1.2	1.5	300
	SiO ₂ -эл-п	1.4	1.2	90
	SiO ₂ -плазм	1.8	1.0	30
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -пир	1.4	0.5	30
	Al ₂ O ₃ -жидк	1.02	1.7	300
	Al ₂ O ₃ -хим	1.22	1.0	80–90
	Al ₂ O ₃ -эл-взр	1.1	1.5	45

бромтимолового синего. Это может быть обусловлено присутствием на поверхности данного образца других типов БОЦ со значениями pK_a , отличающимися от исследуемых (например, $pK_a > 9$).

При сопоставлении полученных результатов с данными работ по ИК спектроскопии [21, 23] можно выделить отличия ЛКЦ ($pK_a = 14.2$) для образцов Al₂O₃-хим и Al₂O₃-пир, которые здесь оказываются значительно слабее, что может быть связано с низкой прозрачностью образцов в УФ-диапазоне, в котором проводятся измерения оптической плотности для данного индикатора.

Из анализа данных ИК спектроскопии [21] по образцам SiO₂ можно предположить, что сила воздействия на среду будет ослабевать в следующем порядке: 1 – SiO₂-пир (сдвиг частоты валентных колебаний 83 см^{-1} + ЛКЦ (2200 см^{-1})), 2 – SiO₂-плазм (сдвига частоты валентных ОН колебаний 87 см^{-1}), SiO₂-эл-п (сдвиг частоты валентных колебаний 83 см^{-1}), SiO₂-жидк (сдвиг частоты валентных колебаний 79 см^{-1} + БКЦ (2170 см^{-1})). Для Al₂O₃, ожидается следующий порядок: Al₂O₃-пир, Al₂O₃-хим, Al₂O₃-жидк, Al₂O₃-эл-взр.

Анализ взаимодействия наночастиц и среды

В табл. 4 представлены результаты исследования взаимодействия рассмотренного здесь набора наночастиц со смолой ЭД-20, проведенные в работе [5] (вязкость наножидкостей) и в работе [9] (уменьшение остаточной деформации после микровдавливания).

Сопоставление полученных результатов показывает, что наибольшая вязкость суспензий в ЭД-20 в сочетании с минимальной концентрацией частиц, соответствующая максимуму модуля Юнга, и наименьшим временем залечивания отпечатка, наблюдаются при использовании наночастиц, полученных пирогенным методом, а противоположные результаты (наименьшая вязкость, наибольшая концентрация частиц, соответствующая максимуму модуля Юнга и наибольшее время залечивания) – в случае материалов, синтезированных жидкофазным методом. Указанные различия могут быть обусловлены особенностями функционального состава поверхности применяемых материалов. В частности, преобладание БОЦ на поверхности частиц, получаемых жидкофазным методом, может способствовать их агрегированию за счет межчастичных взаимодействий с участием

гидроксильных групп, что приводит к уменьшению их реальной концентрации и снижению однородности распределения. Напротив, в случае применения наночастиц, получаемых пироженным методом и обладающих преимущественно дегидроксилированной поверхностью, влияние данного фактора нивелируется, что обеспечивает значительное улучшение целевых характеристик.

Таким образом, анализ кислотно-основных характеристик и функционального состава поверхности наночастиц позволяет прогнозировать эффективность их использования, что перспективно для усовершенствования и оптимизации процессов получения наноматериалов для различных применений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной серии исследований продемонстрирована возможность управления функциональным составом и кислотно-основными свойствами поверхности наночастиц оксидных материалов за счет варьирования методов их синтеза. Показано, что преобладание на поверхности диоксида кремния и оксида алюминия определенных типов центров, в частности кислот и оснований Бренстеда и Льюиса с определенными значениями величины pK_a , достигаемое при различных способах получения наночастиц, оказывает значительное влияние на целевые характеристики получаемых с их применением суспензий. В целом рассматриваемый подход, основанный на анализе и модифицировании функционального состава поверхности мелкодисперсных компонентов, перспективен для прогнозирования и регулирования свойств широкого ряда материалов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bailey E.J., Winey K.I.* Dynamics of polymer segments, polymer chains, and nanoparticles in polymer nanocomposite melts: A review. *Progress in Polymer Science*. 2020. V. 105 № 7. P. 101242. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2020.101242
2. *New materials: preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology.* New York: Nova Science Publishers Inc. 2020. 247 p.
3. *Grammatikopoulos P., Steinhauer S., Vernieres J., Singh V., Sowwan M.* Nanoparticle design by gas-phase synthesis. *Advances in Physics:X*, 2016. V. 2. P. 1–20. DOI:10.1080/23746149.2016.1142829
4. *Kaabipour S., Hemmati, S.* A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. № 12. pp. 102–136. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.9>
5. *Syzrantsev V.V., Arymbaeva A.T., Zavjalov A.P., Zobov K.V.* The nanofluids' viscosity prediction through particle-media interaction layer. *Materials Physics and Mechanics*. 2022. V. 48. № 3. P. 386–396. DOI: 10.18149/MPM.4832022_9
6. *Venerus D.C., Buongiorno J., Christianson R. et al.* Viscosity measurements on colloidal dispersions (nanofluids) for heat transfer applications. *Applied Rheology* 2010. V.20. № 4. C. 44582.
7. *Minakov A., Rudyak V., Pryazhnikov M.* Systematic Experimental Study of the Viscosity of Nanofluids. *Heat Transfer Engineering*. 2021. V. 42. № 12. P. 1024–1040.

8. *Lysenko, V.I., Emelkin, V.A., Anisimov, A.G., Mali V.I.* Microhardness of ceramics produced from different alumina nanopowders by different techniques. *Inorganic Materials*. 2014. T. 50. № 5. С. 537–540.
9. *Syzrantsev V.V.* Variation of properties of composite with nanoparticles of different origins // *Tsvetnye Metally* 2023. Issue 8. P. 34–38.
10. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир. 1973. 156 с.
11. *Chukin G.D., Smirnov B.V., Malevich V.I.* Formation of the structure of an amorphous aluminosilicate catalyst and its Lewis acid sites. *Kinetics and Catalysis* 1988. V. 29. № 3. P. 609–615.
12. *Сычев М.М., Минакова Т.С.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург: Химиздат, 2022. 288 с.
13. *Khavryuchenko V.D., Sheka E.F.* Computational modeling of amorphous silica. 4. Modeling the initial structures. *Aerogel. J. Structural Chem.* 1994. V. 35. № 3. P. 305–308. <https://doi.org/10.1007/BF02578281>
14. *Sheka E.F., Khavryuchenko V.D., Markichev I.V.* Technological polymorphism of disperse amorphous silicas: inelastic neutron scattering and computer modelling. *Rus. Chem. Rev.* 1995. V. 64. № 5. P. 389–414. <https://doi.org/10.1070/RC1995v064n05ABEH000156>
15. *Svitkova B., Zavisova V., Nemethova V. et al.* Differences in surface chemistry of iron oxide nanoparticles result in different routes of internalization. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. № 12. P. 270–281.
16. *Vollath D., Fischer F.D., Holec D.* Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure. *Beilstein J Nanotechnol.* 2018. № 9. P. 2265–2276. doi:10.3762/bjnano.9.211
17. *Morterra, G., Bolis, C., Magnacca, V.* IR Spectroscopic and Microcalorimetric Characterization of Lewis Acid Sites on (Transition Phase) Al₂O₃ Using Adsorbed CO. *Langmuir*. 1994, V. 10. № 6. P. 1812–1824. <https://doi.org/10.1021/la00018a033>.
18. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. Изд. «Лань», 2017, 284 с.
19. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управления свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 276 с.
20. *Finlanson M.F., Shah B.A.* The influence of surface acidity and basicity on adhesion of poly (ethelene-coacrylic acid) to aluminum. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2012. V. 4. № 1. P. 431–439.
21. *Syzrantsev V.V.* Analysis of variation in the properties of the surface of SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles obtained by different methods. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy (Condensed Matter and Interphases)*, 2022, 24(3): 369–378.
22. *Syzrantsev V.V., Mjakin S.V., Katashev P.A.* Comparative study of surface acid-base properties of SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles prepared by different methods. *Glass Physics and Chemistry*. 2022. V. 48. № 6. P. 636–641. DOI: 10.1134/S1087659622800082
23. *Bardakhanov, S.P., Vasiljeva, I.V., Kuksanov, N.K., Mjakin, S.V.* Surface functionality features of nanosized silica obtained by electron beam evaporation at ambient pressure. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2010. № 241695. P. 5. doi: 10.1155/2010/241695.