

Научная статья
УДК 544.723: 661.682
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.012

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

**Юрий Олегович Веляев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²,
Константин Андреевич Пименов³, Данило Александрович Левенчук⁴**

^{1,3,4}Севастопольский государственный университет, г. Севастополь, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

¹velyaevyo@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

²d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

Аннотация

Представлены результаты исследований по модификации аморфного диоксида кремния, полученного из нефелинового концентрата, различными функциональными группами. Приводятся данные по сравнительному исследованию образцов исходного и модифицированного кремнезема методами растровой электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Доказано наличие на поверхности модифицированных кремнезёмов целевых функциональных групп модификантов. Предложены пути дальнейшего использования полученных модифицированных кремнезёмов.

Ключевые слова:

нефелин, аморфный диоксид кремния, модификация, гидрофобизация, теплоизоляция

Для цитирования:

Модифицирование поверхности аморфного диоксида кремния углеводородными радикалами / Ю. О. Веляев, Д. В. Майоров, К. А. Пименов, Д. А. Левенчук // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 69–75. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.012.

Original article

MODIFICATION OF THE SURFACE OF AMORPHOUS SILICON DIOXIDE BY HYDROCARBON RADICALS

Yuriy O. Velyaev¹, Dmitriy V. Mayorov², Konstantin A. Pimenov³, Danilo A. Levenchuk⁴

^{1,3,4}Sevastopol State University, 299053, Sevastopol, Russia

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

¹velyaevyo@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

²d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

Abstract

The results of studies on the modification of amorphous silicon dioxide obtained from nepheline concentrate by various functional groups are presented. Data on the comparative study of samples of the initial and modified silica by scanning electron microscopy and IR spectroscopy are presented. The presence of target functional groups of modifiers on the surface of modified silica is proved. The ways of further use of the obtained modified silica are proposed.

Keywords:

nepheline, amorphous silicon dioxide, modification, hydrophobization, thermal insulation

For citation:

Modification of the surface of amorphous silicon dioxide by hydrocarbon radicals / Yu. O. Velyaev, D. V. Mayorov, K. A. Pimenov, D. A. Levenchuk // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 69–75. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.012.

Введение

Современное развитие промышленности влечет за собой необходимость создания современных материалов на основе и уже известных в том числе химических соединений. Например, вещества, отличающиеся высокими сорбционными свойствами, которые обусловлены их развитой удельной поверхностью, могут выступать не только в роли классических сорбентов и применяться в традиционных сферах их применения, таких как катализ [1, 2], сорбционные процессы [3, 4],

но и использоваться в альтернативных для них сферах. С учетом того, что удельная поверхность с высокими показателями внутреннего объема заполнена воздухом, который является плохим проводником тепла, такого рода вещества в целом могут использоваться в качестве материалов, обладающих теплоизоляционными свойствами, или в соответствующих отраслях промышленности [5, 6], тем самым расширяя традиционную сферу их применения.

Такие теплоизоляционные материалы, в частности порошковые, на сегодняшний день являются достаточно востребованным материалом в строительной области [7, 8], газодобывающей отрасли и при производстве контейнеров для перевозки сжиженного природного газа и водорода [9, 10].

В качестве неорганического материала с высокой удельной поверхностью, который мог бы выступать в качестве теплоизоляционного, часто рассматривается высокопористый аморфный диоксид кремния. Однако он является гидрофильным материалом, поэтому течением времени накапливает влагу из воздуха, а, следовательно, его теплоизоляционные свойства значительно снижаются и он уже не может удовлетворять выдвигаемым к изделиям на его основе техническим требованиям. Для того чтобы избежать этого негативного эффекта, исходная поверхность диоксида кремния модифицируется различными поверхностными группами, обычно относящимися к алифатическому ряду углеводов, за счет чего происходит функционализация получаемого материала, назначение которого может меняться в зависимости от привитых на его поверхности групп атомов или радикалов [11].

В качестве исходного материала при традиционной модификации поверхности диоксида кремния в основном используется реактивный кремнезем. Однако большой интерес представляет собой изучение возможности модификации аморфного диоксида кремния, полученного из нефелинового концентрата [12, 13], поскольку в таком случае появляется возможность создания на основе минерального сырья полного цикла производства различных материалов, применяющихся в критически важных для страны областях промышленности.

Естественно, что при модификации поверхности диоксида кремния лучше всего ориентироваться на образование химической связи на его поверхности, поскольку именно такой тип взаимодействия функциональной группы с поверхностью подложки позволит наиболее прочно прикрепить модификатор к поверхности кремнезема.

Целью представленной работы было изучение возможности химической модификации поверхности аморфного диоксида кремния, получаемого из нефелина, различными органическими функциональными группами, а именно 3-аминопропилтриэтоксисиланом и олеиновой кислотой с получением аминированного и гидрофилизованного кремнезема соответственно.

Экспериментальная часть и методы исследования

Для получения кремнезема нефелиновый концентрат (НК) разлагали в течение 10 мин 15 %-й H_2SO_4 при ее расходе 100 % от стехиометрического количества на $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр.}}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ с последующим отделением кремнеземсодержащего раствора от нерастворимого минерального остатка фильтрацией на нутч-филт্রে. Полученный раствор охлаждали до 12 °С с целью кристаллизации из него алюмокалиевых квасцов, после отделения которых из кремнийсодержащего раствора SiO_2 экстрагировали ацетоном. Экстракцию проводили при объемном отношении раствор-экстрагент, равном 3:1, в течение 30 мин в лабораторном экстракторе ПЭ-8110 фирмы «Экрос». По завершении процесса экстракт отделяли от маточного раствора с последующим его упариванием на песчаной бане до образования геля SiO_2 , который сушили при температуре 105 °С с последующей водной промывкой на фильтре до достижения рН промывки ~7 и сушкой при 105 °С до постоянной массы (образец 1).

Полученный кремнезем подвергали модификации. Для этого навеску SiO_2 помещали в реактор и заливали неполярный растворитель — толуол (ГОСТ 5789-78) (Ж:Т = 10:1), после чего в образовавшуюся пульпу добавляли модификатор с массовой концентрацией 10 % по отношению к массе толуола. Реакционная масса перемешивалась при температуре 80 °С в течение 5 ч, после чего фильтровалась для отделения осадка кремнезема. Полученный образец SiO_2 промывался на фильтре и сушился при температуре 30 °С до постоянной массы. В качестве модификатора использовался

3-аминопропилтриэтоксисилан (ТУ 6-02-724-77 изм. 1, 2, 3). Модифицированный кремнезем на фильтре промывался равным по массе толуолу этиловым спиртом (рег. № ЛС-002430) для удаления остатков непрореагировавшего с поверхностью SiO_2 модификатора (образец 2). Для получения образца 3 в качестве модификатора использовалась олеиновая кислота (ТУ 9145-172-4731297-94). Образец после фильтрации промывался равным по массе толуолу диэтиловым эфиром (ТУ 2600-001-43852015-10) для удаления остатков непрореагировавшей олеиновой кислоты.

Реакции модификации образца кремнезема 3-аминопропилтриэтоксисиланом и олеиновой кислотой представлены на рис. 1.

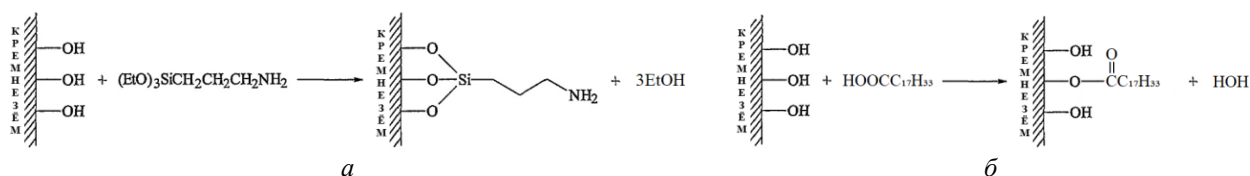


Рис. 1. Схема модификации SiO_2 : *a* — 3-аминопропилтриэтоксисиланом; *б* — олеиновой кислотой

Полученные образцы исследовались методом ИК-спектроскопии с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Россия) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (спектральное разрешение 2 см^{-1} ; 16 сканов). ИК-спектр образцов снимали в таблетке KBr. Для работы с ИК-спектрометром ФСМ-2201 использовали программу FSPEC 4.3.0.7 (ООО «Инфраспек», Россия). Работы проводились в Политехническом институте ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет».

Морфология поверхности образцов изучалась с помощью растрового электронного микроскопа Phenom ProX при ускоряющем напряжении 5 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ с помощью микроскопа Phenom ProX. Работы проводились в ЦКП «Перспективные технологии и материалы» ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет».

Обсуждение результатов

Результаты растровой электронной микроскопии представлены на рис. 2. Видно, что образцы диоксида кремния представляют из себя бесформенные агломераты микронных размеров. При этом на модифицированных образцах кремнезема наблюдается явное изменение структуры поверхности, что, вероятно, обусловлено закреплением на поверхности SiO_2 функциональных групп модификантов.

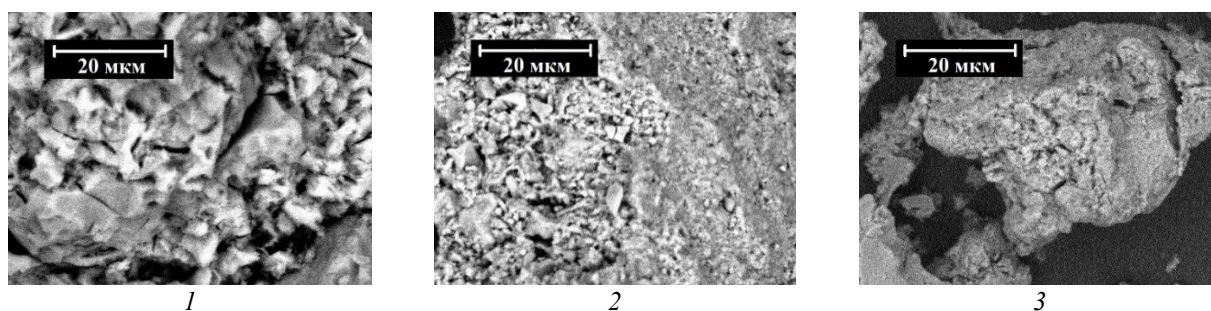


Рис. 2. Морфология образцов кремнезема:

1 — исходного; 2, 3 — модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом и олеиновой кислотой соответственно

Косвенным подтверждением факта модификации являются данные РСМА, представленные в таблице. Для образца, модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом, наблюдается появление линии азота, характерной для аминогруппы, входящей в состав модификанта, также

Данные РСМА исходного и модифицированных образцов кремнезема

Элемент	Содержание, мас. %		
	образец 1	образец 2	образец 3
O	72,15	O	72,15
Si	26,59	Si	26,59
C	1,25	C	1,25
N	—	N	—

наблюдается увеличение массовой доли кремния и углерода по отношению к образцу 1, что опять же объясняется введением дополнительного количества этих атомов в составе функциональной группы, прикрепленной к поверхности кремнезема. Для образца 3 наблюдается уменьшение массовой доли кремния и кислорода по отношению к концентрациям этих элементов в образце 1 и резкое увеличение концентрации

углерода, что может быть объяснено только фактом успешной модификации поверхности исходного кремнезема олеат-анионом. При этом количество кремния и кислорода в модифицированной частице, по отношению к исходной, не уменьшается, но добавляемый углерод резко меняет соотношение атомов, что и отражается на значениях массовой доли. Присутствие некоторого количества атомов углерода в исходном образце может быть следствием фонового влияния углеродного скотча, прикрепляющего образец для проведения РЭМ-исследований.

Прямым подтверждением факта модификации кремнезема представленными функциональными группами может быть наличие в составе полученных образцов характерных для функциональных групп связей, а именно $-N-H$, $-C-N$, $-C-H$ и $-C-C-$. Наличие данных связей может быть подтверждено с помощью ИК-спектроскопии, данные которой представлены на рис. 3.

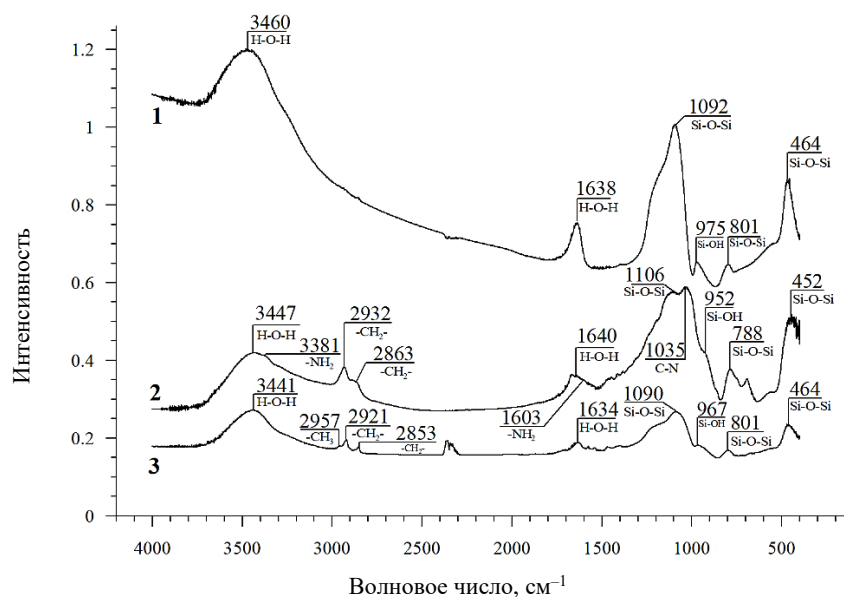


Рис. 3. ИК-спектр образца кремнезема:

1 — исходного; 2, 3 — модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом и олеиновой кислотой соответственно

На представленных ИК-спектрах присутствуют полосы, характерные для аморфного гидроксированного кремнезема: 1092, 975, 805 и 472 cm^{-1} (образец 1), 1106, 952, 788 и 452 cm^{-1} (образец 2), 1090, 967, 801 и 464 cm^{-1} (образец 3). Полосы интервалов колебаний 1090–1106 и 788–805 cm^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи Si-O-Si, 952–975 и 452–472 cm^{-1} — деформационным колебаниям связей Si-OH и Si-O-Si. Полосы в районе 1634–1640 и 3441–3460 cm^{-1} принадлежат деформационным колебаниям молекул адсорбированной и координационно связанной воды [14, 15]. На ИК-спектре образцов 2 и 3 появляются отсутствующие для образца 1 характеристические пики с волновым числом в области 2853–2957 cm^{-1} . Их можно идентифицировать как колебание алкильных групп присутствующих в обоих функциональных

группах, которыми была модифицирована поверхность кремнезема. Так, пики 2863 (образец 2) и 2853 см^{-1} (образец 3) может быть отнесен к валентным симметричным колебаниям $-\text{CH}_2$ -группы, а 2932 (образец 2) и 2921 (образец 3) валентным ассиметричным колебаниям той же группы. Также на спектре образца 3 присутствует пик 2957 см^{-1} , который может быть отнесен к валентным ассиметричным колебаниям концевой $-\text{CH}_3$ -группы, присутствующей в олеат-ионе, который был привит к поверхности данного образца. В ИК-спектре образца 2 также проявляются характеристические колебания аминогруппы, о чем могут свидетельствовать пики 3381 (валентные колебания $-\text{NH}_2$), 1603 (деформационные колебания $-\text{NH}_2$) и 1035 см^{-1} (валентные колебания C-N), что также свидетельствует об успешной модификации соответствующей функциональной группой. Пик при 2360 см^{-1} является следствием поглощения электромагнитных волн углекислым газом воздуха [16] и не относится к исследуемому веществу.

Заключение

Таким образом, в ходе проведенных исследований была показана возможность модификации аморфного диоксида кремния, полученного из нефелинового концентрата такими модификантами, как 3-аминопропилтриэтоксисилан и олеиновая кислота. Факт успешной модификации доказан методами РЭМ, РСМА, а также ИК-спектроскопии. Модифицированный 3-аминопропилтриэтоксисиланом кремнезем может использоваться в качестве промежуточного продукта для дальнейшего синтеза соединений с различными поверхностными группами, поскольку поверхностная аминогруппа является высокоактивной в реакциях с галогенпроизводными углеводородов. Модифицированный олеат-ионом SiO_2 может использоваться в качестве гидрофилизованного теплоизоляционного материала в строительной сфере и при создании контейнеров для перевозки сжиженного природного газа.

Список источников

1. Design of confined catalysts and applications in environmental catalysis: Original perspectives and further prospects / T. Zhao [et al.] // J. Cleaner Production. 2023. P. 136125.
2. Zhou J., Liu H., Wang H. Photothermal catalysis for CO_2 conversion // Chin. Chem. Letters. 2023. Vol. 34. P. 107420.
3. Colloidal Silicon Dioxide in Tablet form (Carbowhite) Efficacy in Patients with Acute Diarrhea: Results of Randomized, Double-Blind, Placebo-Controlled, Multi-Center Study / V. Tieroshyn [et al.] // Scientific Reports. 2020. Vol. 10. P. 6344.
4. Бондарев А. В., Жиликова Е. Т. Использование сорбционных процессов в технологии систем доставки лекарственных веществ // Фармация и фармакология. 2019. Т. 7, № 1. С. 4–12.
5. Fangareggi A., Bertucelli L. Thermoset insulation systems // Thermosets (Second Edition) // Structure, Properties, and Applications. 2018. P. 401–438.
6. Modified nano- $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ hybrid fluorinated B-72 as antimicrobial and hydrophobic coatings for the conservation of ancient bricks / K. Wang [et al.] // Construction and Building Materials. 2023. Vol. 365. P. 130090.
7. Traditional, state-of-the-art and renewable thermal building insulation materials: An overview / B. Abu-Jdayil [et al.] // Construction and Building Materials. 2019. Vol. 214. P. 709–735.
8. Lakatos A. Thermal insulation capability of nanostructured insulations and their combination as hybrid insulation systems // Case Studies in Thermal Engineering. 2023. Vol. 41. P. 102630.
9. Bahadori A. Chapter Four — Cryogenic Insulation Systems for LNG Industries // Thermal Insulation Handbook for the Oil, Gas, and Petrochemical Industries. 2014. P. 303–321.
10. Mustapha S. N., Nizam M. N., Isa M. I., Roslan R., Mustapha R. // Synthesis and characterization of hydrophobic properties of silicon dioxide in palm oil based bio-coating. Materials Today: Proceedings. 51. 2022. P. 1415–1419.
11. Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии / Г. В. Лисичкин [и др.]. М.: Химия, 1986. 248 с.
12. Патент 2179153 Рос. Федерация, МПК C01B 33/193 (2000.01). Способ получения диоксида кремния / Захаров Д. В., Захаров К. В., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Опубл. 10.02.2002, Бюл. № 4.
13. Матвеев В. А., Веляев Ю. О., Майоров Д. В. Усовершенствование метода выделения чистого диоксида кремния из растворов от сернокислотного разложения нефелина // Хим. технология. 2013. Т. 14 (8). С. 453–459.

14. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ / А. Н. Мурашкевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75, № 5. С. 724–728.
15. Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO_2 для цементных композитов / О. В. Артамонова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16, № 2. С. 152–162.
16. Практикум по колебательной спектроскопии: учеб. пособие / Т. Н. Носенко [и др.]; Ун-т ИТМО СПб., 2021. 173 с.

References

1. Zhao T., Huang X., Cui R., Han W., Zhang G., Tang Z. Design of confined catalysts and applications in environmental catalysis: Original perspectives and further prospects. *Journal of Cleaner Production*, 2023, pp. 136125.
2. Zhou J., Liu H., Wang H. Photothermal catalysis for CO_2 conversion. *Chinese Chemical Letters*, 2023, Vol. 34, pp. 107420.
3. Tiershyn V., Moroz L., Prishliak O., Shostakovich-Koretska L., Kruglova O., Gordienko L. Colloidal Silicon Dioxide in Tablet form (Carbowhite) Efficacy in Patients with Acute Diarrhea: Results of Randomized, Double-Blind, Placebo-Controlled, Multi-Center Study. *Scientific Reports*, 2020, Vol. 10, pp. 6344.
4. Bondarev A.V., Zhiljakova E.T. Ispol'zovanie sorbcionnyh processov v tehnologii sistem dostavki lekarstvennyh veshchestv [The use of sorption processes in the technology of drug delivery systems]. *Farmacija i farmakologija* [Pharmacy and pharmacology], 2019, Vol. 7, No. 1, pp. 4–12. (In Russ.).
5. Fangareggi A., Bertucelli L. Thermoset insulation systems. *Thermosets (Second Edition). Structure, Properties, and Applications*, 2018, pp. 401–438.
6. Wang K., Bu N., Zhen Q., Liu J., Bashir S. Modified nano- $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ hybrid fluorinated B-72 as antimicrobial and hydrophobic coatings for the conservation of ancient bricks. *Construction and Building Materials*, 2023, Vol. 365, pp. 130090.
7. Abu-Jdayil B., Mourad A.-H., Hittini W., Hassan M., Hameedi S. Traditional, state-of-the-art and renewable thermal building insulation materials: An overview. *Construction and Building Materials*, 2019, Vol. 214, pp. 709–735.
8. Lakatos A. Thermal insulation capability of nanostructured insulations and their combination as hybrid insulation systems. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2023, Vol. 41, pp. 102630.
9. Bahadori A. Chapter Four — Cryogenic Insulation Systems for LNG Industries. *Thermal Insulation Handbook for the Oil, Gas, and Petrochemical Industries*, 2014, pp. 303–321.
10. Mustapha S. N., Nizam M. N., Isa M. I., Roslan R., Mustapha R. Synthesis and characterization of hydrophobic properties of silicon dioxide in palm oil based bio-coating. *Materials Today: Proceedings*, 2022, Vol. 51, pp. 1415–1419.
11. Lisichkin G. V., Kudrjavcev G. V., Serdan A. A., Staroverov S. M., Juffa A. Ja. *Modificirovannye kremnezjomy v sorbcii, katalize i hromatografii* [Modified silica in sorption, catalysis and chromatography]. Moscow, Himija, 1986, 248 p.
12. Zaharov D. V., Zaharov K. V., Matveev V. A., Majorov D. V. *Sposob poluchenija dioksida kremnija. Patent No. 2179153 Ros. Federaciya, MPC C01B 33/193 (2000.01)*. [Method for producing silicon dioxide]. opubl. 10.02.2002, bull. No 4.
13. Matveev V. A., Veljaev Ju. O., Majorov D. V. Uovershenstvovanie metoda vydelenija chistogo dioksida kremnija iz rastvorov ot sernokislотного разложения нефелина [Improvement of the method of separation of pure silicon dioxide from solutions from sulfuric acid decomposition of nepheline]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2013, Vol. 14, No. 8, pp. 453–459. (In Russ.).
14. Murashkevich A. N., Lavickaja A. S., Barannikova T. I., Zharskij I. M. Infrakrasnye spektry pogloshchenija i struktura kompozitov $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [Infrared absorption spectra and structure of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composites]. *Zhurnal prikladnoj spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2008, vol. 75, No. 5, pp. 724–728. (In Russ.).
15. Artamonova O. V., Sergutkina O. R., Ostankova I. V., Shvedova M. A. Sintez nanodispersnogo modifikatora na osnove SiO_2 dlja cementnyh kompozitov [Synthesis of nanodisperse modifier based on SiO_2 for cement composites]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy* [Condensed media and interphase boundaries], 2014, Vol. 16, No. 2, pp. 152–162 (In Russ.).
16. Nosenko T. N., Sitnikova V. E., Strel'nikova I. E., Fokina M. I. *Praktikum po kolebatel'noj spektroskopii* [Workshop on vibrational spectroscopy]. Saint Petersburg, ITMO Universitet, 2021, 173 p.

Информация об авторах

Ю. О. Веляев — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Д. В. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
К. А. Пименов — студент;
Д. А. Левенчук — студент.

Information about the authors

Yu. O. Velyaev — PhD (Engineering), Senior Researcher;
D. V. Mayorov — PhD (Engineering), Senior Researcher;
K. A. Pimenov — Student;
D. A. Levenchuk — Student.

Статья поступила в редакцию 16.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 16.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.