

ПОЛУЧЕНИЕ SiO_2 -ПЛЕНОК ИЗ АЛКОКСИДОВ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. Н. Мурашкевич*, Т. В. Камлюк, И. М. Жарский

УДК 681.587.712.002:66.01

Белорусский государственный технологический университет,
220630, Минск, ул. Свердлова, 13а; e-mail: root@bstu.unibel.bei.by

(Поступила 1 октября 1999)

Изучены особенности спектрохимических свойств оптически активных силикагельных пленок в воздушных средах с различным pH. SiO_2 -пленки получали путем кислотного гидролиза тетраэтоксисилана. Регулирование оптических свойств достигалось иммобилизацией индикаторов (бромкрезолового пурпурового, фенолового красного). Показаны возможности использования их в качестве датчиков оптоволоконных сенсоров.

Ключевые слова: спектр поглощения, SiO_2 -пленки, иммобилизация, тетраэтоксисилан.

Введение. В современной технике газового анализа для автоматического контроля состава сложных газовых смесей и мониторинга окружающей среды все большее значение приобретают методы непрерывной индикации отдельных компонентов. Поставленная задача решается с использованием сенсорных устройств различных типов: химических, полупроводниковых, оптических. Работа оптических сенсоров основана на обратимой реакции оптически активного компонента (ОАК) с молекулами индицируемого вещества. Снимаемая информация в виде оптического сигнала регистрируется с помощью оптоэлектронных устройств [1]. Чувствительность и селективность оптодов существенно зависят от природы и энергетического состояния ОАК. Последнее определяется способом его иммобилизации в оптически прозрачную матрицу и ее поверхностными свойствами.

Одним из первых вариантов в разработке оптических сенсоров было создание сенсора сорбционного типа на основе органических и металлокомплексных цветных индикаторов на поверхности пор в объеме ультрамикropористой стеклообразной матрицы [1]. Установлено, что изменения спектров пористых индикаторов в общем не повторяли закономерностей, свойственных реакциям этих индикаторов в растворе. Одной из оказавшихся наиболее ценными особенностью спектрохимического поведения закрепленных на поверхности пористого стекла индикаторов является реверсивность спектральных изменений при изменениях концентрации того или иного газа в атмосфере. Однако сорбсенсоры объемного типа характеризуются сравнительно большим временем отклика (1—15 мин), недостаточной чувствительностью и сложностью изготовления чувствительного элемента. Улучшения быстродействия удалось достигнуть при использовании тонкопленочных структур, получаемых золь-гель-методом. Так, для оценки кислотности растворов HCl в интервале концентраций $[\text{H}^+]$ от 1 до 11 М разработаны сенсоры на основе SiO_2 -пленок толщиной 2.7—3.0 мкм, имеющие время отклика ~1 с и стабильно работающие в течение 12-недельного периода; отмечены тенденции потерь индикаторного вещества и изменения оптических характеристик пленок при более длительной эксплуатации [2]. Для индикации аммиака создан тонкопленочный сенсор на оптической основе с использованием стирилакридина в качестве аммиакчувствительного красителя. Особенностью получения ОАК является ковалентная иммобилизация красителя на поверхности пленочной силикагельной матрицы, обеспечивающая регистрируемый оптический сигнал для концентрации ~1 м. д. молекул NH_3 и времени отклика ~3 мин. Сенсор работает на фоне 100-кратных концентраций других газов (CO_2 , CO, N_2O , SO_2) и паров органических растворителей, однако его параметры заметно ухудшаются при 10 %-ной относительной влажности среды [3]. В работах, посвященных получению и использованию оптических pH-сенсоров, отмечается, что ковалентная иммобилизация ОАК обеспечивает его достаточно прочное закрепление на носителе, но такие чувствительные элементы характеризуются более длительным временем отклика. Так называемое химическое допирование обеспечивает более быстрый и интенсивный оптический сигнал при меньшей стабильности во времени [4].

В настоящее время актуальны исследования, связанные с оптимизацией и целенаправленным модифицированием структурно-сорбционных свойств силикагельной основы, а также изучением способов иммобилизации ОАК и механизма взаимодействий, имеющих место при создании чувствительного элемента оптодов. Цель настоящей работы — создание пленкообразующих композиций, обеспечивающих получение оптически активных SiO_2 -пленок, исследование их спектральных характеристик в оптическом диапазоне при изменении состава атмосферы.

Экспериментальная часть. В качестве алкоксидного прекурсора использован тетраэтоксисилан (ТЭОС); растворителя — этиловый спирт; компонента, улучшающего гомогенизацию исходного раствора, — этилацетат; катализатора гидролиза ТЭОС — соляная кислота; активатора — раствор гидроксида натрия; оптически активных компонентов — натриевые соли сульфаталеиновых индикаторов (бромкрезолового пурпурового (БКП) и фенолового красного (ФК)). Пленкообразующие композиции готовили смешением вышеуказанных исходных компонентов в определенной последовательности с последующим созревaniem растворов.

Индикаторы вводили в созревшие пленкообразующие композиции в одинаковых количествах. Подготовку стеклянных подложек и нанесение пленок осуществляли аналогично ранее описанной методике [5].

Термообработку пленок проводили при температурах $<100^\circ\text{C}$, достаточных для приобретения пленкой хорошей адгезии к стеклу и не приводящих к термической деструкции индикаторов. Спектральные характеристики растворов индикаторов, пленкообразующих растворов, а также полученных пленочных чувствительных элементов в диапазоне длин волн 360—620 нм регистрировали на спектрофотометре СФ-26. При исследовании спектральных характеристик чувствительных элементов в качестве фоновых образцов использованы чистые стеклопластины.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 указаны некоторые характеристики исходных растворов Р1—Р6, последующее созревание которых привело к образованию пленкообразующих композиций К1—К6. Растворы различались концентрацией пленкообразователя, молярным отношением $\text{H}_2\text{O}/\text{алкоксид}$, содержанием активатора. Известно, что данные параметры существенно влияют на структурные свойства формируемых пленок и, возможно, на их оптические характеристики при наличии ОАК. Основным процессом, происходящим при созревании растворов, является гидролиз алкоксида, который приводит к превращению гомофазного раствора в гетерофазную пленкообразующую композицию, включающую

Т а б л и ц а 1. Характеристики исходных пленкообразующих растворов

Показатель	Раствор					
	Р1	Р2	Р3	Р4	Р5	Р6
Содержание пленкообразователя в пересчете на SiO_2 , об. %	2.8	2.8	2.8	1.0	2.8	2.8
Молярное соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{ТЭОС}$	6.4	6.4	6.4	2.1	5.0	5.0
Содержание активатора, об. %	—	—	0.025	0.025	0.025	0.057
Оптически активный компонент	ФК	БКП	БКП	БКП	БКП	БКП

золь SiO_2 . Свойства последнего также важны при формировании пленочной кремнеземной матрицы. Как видно из рис. 1 (кривая 1), спектр поглощения водно-этанольного раствора ФК характеризуется наличием одного ярко выраженного максимума с $\lambda = 430$ нм, что связано с поглощением в сине-фиолетовой области спектра и обуславливает желтую окраску раствора. Изменение спектров поглощения при изменении рН растворов (рис. 1, кривые 2, 3) и, соответственно, их окраски обусловлены изменением количественного соотношения двух кислотных и основной форм индикатора согласно известной схеме [6]. При введении в водно-этанольный раствор ФК этилацетата (рис. 1, кривая 4) в спектре наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг максимума поглощения (430→410 нм) при значительном уменьшении оптической плотности раствора. Еще более существенный сдвиг в коротковолновую область и более значительное снижение оптической плотности наблюдаются в спектре поглощения пленкообразующей композиции, содержащей ФК. Такая особенность в изменении спектра является, очевидно, следствием некоторого влияния алкоксида и продуктов его гидролиза на энергетическое состояние заместителей индикатора и ослабляет электронодонорные свойства одних (в данном случае ОН-групп) и электроноакцепторные других (С=О-групп), что приводит, согласно классическим представлениям [6, 7], к гипсохромному сдвигу. Спектры поглощения пленок, сформированных из К1, свидетельствуют о заметном изменении состояния индикатора (рис. 1, кривые 1'—3'). Наблюдается заметный bathochromный сдвиг (400→505 нм) и еще более существенное уменьшение интенсивности максимума поглощения, хотя при помещении пленки в среду паров HCl величина оптического сигнала воз-

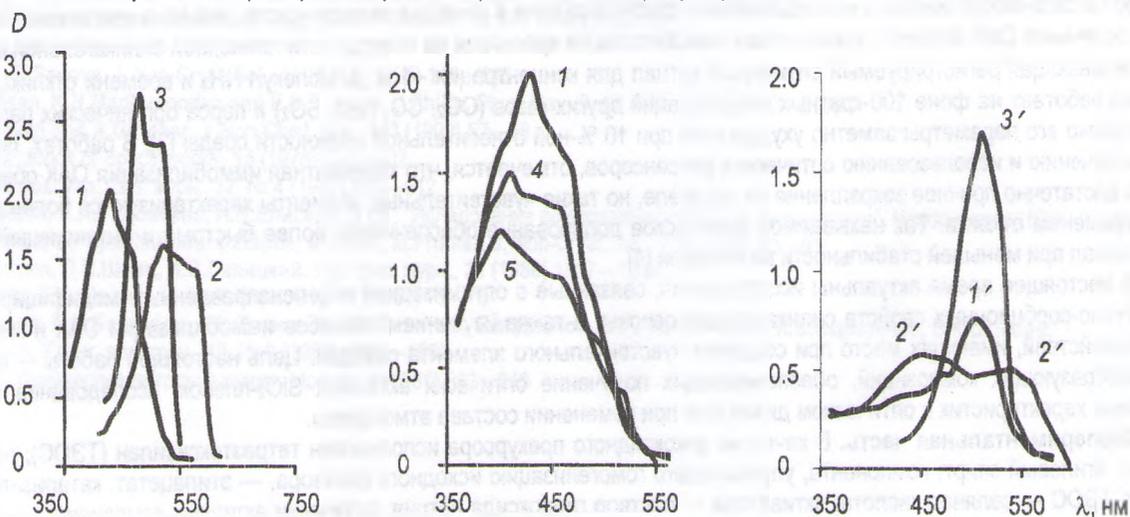
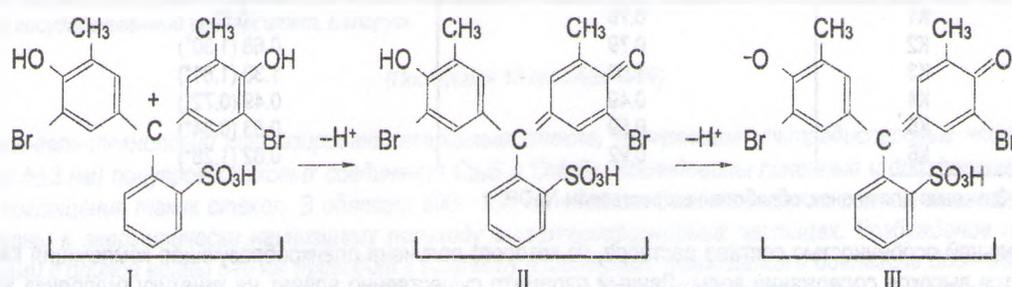


Рис. 1. Спектры поглощения ФК в различных средах: 1—3 — водно-этанольный раствор ФК, 4 — водно-этанольный раствор ФК с добавлением этилацетата, 5 — композиция К1 с ФК, 1'—3' — пленки из К1 (1, 1', 4, 5 — воздух, 2, 2' — воздух + пары NH_3 , 3, 3' — воздух + пары HCl)

растает до уровня, измеренного для водно-этанольного раствора. В данном случае существенное изменение энергетического состояния индикатора в пленке по сравнению с раствором может быть обусловлено частичным протеканием ковалентной иммобилизации последнего за счет образования в процессе обезвоживания гидрогеля короткоживущих радикалов $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ и $\equiv\text{Si}\cdot$, способных, согласно [8], образовывать с индикатором окрашенные поверхностные химические соединения. В то же время быстрый (в течение нескольких секунд) оптический отклик на изменение состава окружающей атмосферы может быть аргументом в пользу адсорбционного механизма взаимодействия индикатора и силикагельной пленочной матрицы. В целом же характер спектров поглощения растворов ФК и пленок SiO₂ с ФК позволяет, аналогично [9], предположить наличие разных механизмов цветных реакций индикатора, учитывая заметное различие в энергетическом состоянии его в растворе и на поверхности структурных фрагментов ксерогеля SiO₂.

Спектры поглощения, относящиеся к системам с БКП (рис. 2), отражают схему превращения кислотно-основных форм (I—III) данного индикатора¹:



В отличие от ФК положение максимума поглощения сохраняется при переходе от водно-этанольного раствора БКП к пленкам SiO₂, содержащим данный индикатор (рис. 2, кривые 1 и 1'). Спектр поглощения пленкообразующей композиции К2 с БКП (кривая 5) в области $\lambda = 450\text{--}550$ нм повторяет спектр поглощения водно-этанольного раствора БКП, помещенного в атмосферу паров HCl (кривая 3). Важной аналогией данных систем является наличие заметного количества H⁺, вероятно, обуславливающего пребывание индикатора в виде кислотных форм I и II.

Как и в случае ФК, иммобилизация БКП в силикагельную пленку позволяет получить чувствительный к изменению состава окружающей среды элемент. В сравнении с растворами индикатора величина оптического отклика у силикагельных пленок заметно ниже, что, вероятно, связано с частичной или полной ковалентной иммобилизацией индикатора. Более определенные выводы о природе связи индикатора с силикагельной матрицей можно будет сделать после более широких спектроскопических исследований и тестовых испытаний пленок на вымываемость индикатора.

Поскольку оптические отклики пленок на изменение состояния окружающей среды оказались более интенсивными в случае БКП (особенно это касается сред с NH₃), в дальнейшем чувствительные элементы готовили с использованием данного индикатора.

Эффективность работы оптического сенсорного элемента определяется количеством иммобилизованного индикатора и его энергетическим состоянием. С учетом кислотной природы поверхности силикагеля и используемых ОАК, пред-

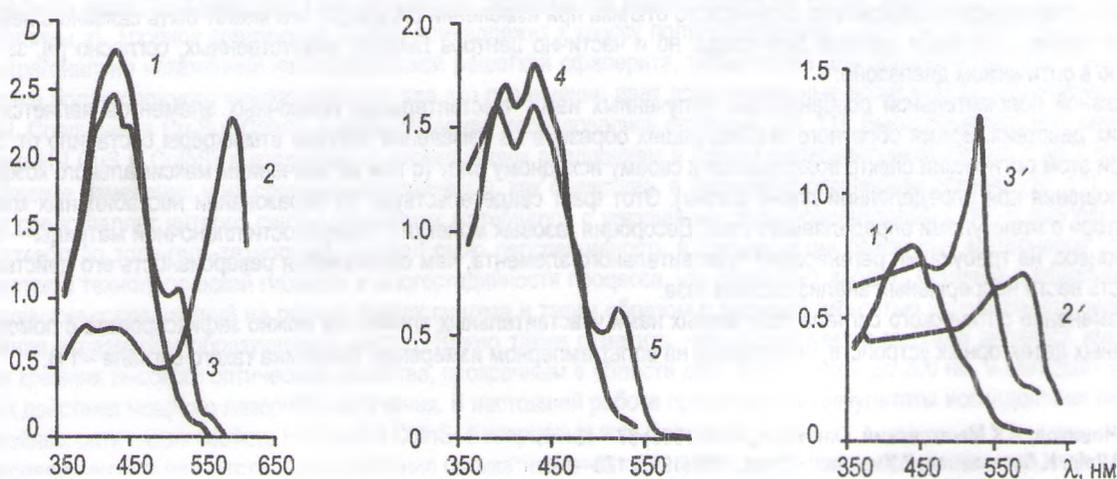


Рис. 2. Спектры поглощения БКП в различных средах: 1—3 — водно-этанольный раствор БКП, 4 — водно-этанольный раствор БКП с добавлением этилацетата, 5 — композиция К2 с БКП, 1'—3' — пленки из К2 (1, 1', 4, 5 — воздух, 2, 2' — воздух + пары NH₃, 3, 3' — воздух + пары HCl)

¹ Эта схема применима к растворам БКП.

принята попытка щелочной активации поверхности силикагеля, которая в случае пористого стекла позволила [1] существенно улучшить оптические свойства сенсорных элементов. Как видно из табл. 1 и 2, введение щелочного активатора позволяет увеличить коэффициенты поглощения пленочных элементов на воздухе и в парах аммиака. Заметное уменьшение концентрации пленкообразователя в К4 приводит к существенному уменьшению интенсивности оптического сигнала пленки из данной композиции, что может быть связано с уменьшением толщины силикагельной пленки и количества иммобилизованного в ней индикатора.

Т а б л и ц а 2. Оптическая плотность пленочных рН-чувствительных элементов

Композиция, предшественник пленки	Интервал длин волн, соответствующий полосе максимального поглощения, нм	
	на воздухе	при насыщении парами NH ₃
	430—460	560—590
К1	0.76	0.51
К2	0.79	0.68 (1.30*)
К3	1.50	1.30 (1.81*)
К4	0.49	0.49 (0.72*)
К5	0.59	0.53 (0.84*)
К6	0.92	0.82 (1.28*)

* Значения для пленок, обработанных раствором NaOH.

Отличительной особенностью состава раствора, из которого получена пленкообразующая композиция К4, а затем и пленка, является высокое содержание воды. Данный параметр существенно влияет на кинетику гидролиза алкоксида и, вероятнее всего, на химические поверхностные свойства силикагельной пленки. Композиции К5 и К6 при равной концентрации пленкообразователя различаются количеством щелочного активатора: увеличение его в К6 в 2 раза приводит к увеличению коэффициента поглощения в ~2 раза. Спектры пленок, полученных из композиций К3—К6 на воздухе (см. табл. 2), так же, как и для К2, характеризуются одним максимумом поглощения в области 430—460 нм, который в парах аммиака практически исчезает с появлением максимума в области 560—590 нм, что характерно и для водно-этанольных растворов индикатора и обусловлено, очевидно, существованием III основной формы БКП и ее донорно-акцепторным взаимодействием с молекулами аммиака.

Следует отметить, что щелочная активация силикагельных пленок улучшает их оптические свойства, однако стабильность во времени пленкообразующих композиций К3—К6 заметно ниже, чем для К2, что обусловлено взаимодействием активатора с компонентами пленкообразователя и существенным прототированием процессов гидролиза ТЭОС и конденсации монокремневой кислоты. С учетом данного обстоятельства была проведена щелочная активация поверхности пленки SiO₂, прежде чем чувствительный элемент подвергался испытаниям на наличие оптического отклика при изменении рН среды. Как видно из табл. 2, предварительная активация пленок из К2 водным раствором NaOH приводит к увеличению коэффициента поглощения как на воздухе, так и в среде паров NH₃. Наиболее существенное увеличение оптической активности наблюдается у пленок после их щелочной активации в том случае, если активатор изначально входил в состав пленкообразующего раствора. Показано также, что обработка пленок раствором NaOH уменьшает от 13 до 2.5 недель срок стабильного реверсивного оптического отклика при изменении рН среды, что может быть связано с нейтрализацией не только кислотных центров Бренстеда, но и частично центров Льюиса, ответственных, согласно [9], за цветную реакцию в оптическом диапазоне.

Важной положительной особенностью полученных нами чувствительных пленочных элементов является обратимость их действия. Время обратного отклика наших образцов на изменение состава атмосферы составило от 15 с до 1 мин, при этом оптический спектр возвращался к своему исходному виду (с тем же значением максимального коэффициента поглощения при определенной длине волны). Этот факт свидетельствует об образовании нестабильных комплексов индикатора с молекулами определяемого газа. Десорбция газовых молекул с поверхности пленочной матрицы — спонтанный процесс, не требующий регенерации чувствительного элемента, чем объясняется реверсивность его действия и возможность вести непрерывный анализ состава газа.

Изменение оптического сигнала полученных нами чувствительных элементов можно зафиксировать с помощью традиционных детекторных устройств, основанных на вольт-амперном измерении. Величина такого сигнала ~1 В.

- [1] А.Ф.Новиков, И.К.Мешковский. *Опт. журн.*, № 8 (1995) 37—43
 [2] R.L.Allain, K.Sorasaenee, Z.Xue. *Anal. Chem.*, **100** (1997) 128—133
 [3] U.Grünke, H.Bürger. *GIT Labor-Fachzeitschrift*, N 2 (1999) 112—116
 [4] A.Lobnik, I.Oehme, I.Murkovic, O.S.Wolfbeis. *Anal. Chim. Acta.*, **367** (1998) 159—165
 [5] А.Н.Мурашкевич, И.М.Жарский, В.Г.Вашина. *Труды БГТУ. Химия и химическая технология*, Минск (1998) 8—15
 [6] Э.Бишоп. *Индикаторы*. Москва (1976) 61
 [7] Б.И.Степанов. *Введение в химию и технологию органических красителей*, Москва (1977) 34—61
 [8] В.В.Стрелко, В.А.Кониболоцкий, З.З.Высоцкий. *ЖФХ*, **42**, № 5 (1968) 1219—1222
 [9] А.Ф.Новиков. *Журн. прикл. спектр.*, **57**, № 3-4 (1992) 234—238