

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА ВЕРОЯТНОСТЬ  
РАЗРУШЕНИЯ ПЛЕНОК  $\text{SiO}_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ  
КИСЛОГО ГИДРОЛИЗА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА В  
ПРОЦЕССЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА**

Получение кремний содержащих наноструктурированных материалов при помощи золь-гель синтеза, применяется в различных областях, начиная от фундаментальных исследований и заканчивая практическим применением. Золь-гель синтез включает реакции гидролиза органосилана, например, тетраэтоксисилана (ТЭОС), поликонденсацию продуктов гидролиза ТЭОС с образованием коллоидного золя и реакции агрегации между коллоидами с образованием гелевой сетки кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) с растворителем, заполняющим поры. Из-за огромного количества технологических параметров золь-гель синтез очень универсален, и поэтому химические свойства и структуру получаемых материалов можно контролировать, регулируя pH, температуру, молярное соотношение ТЭОС:воды, количество растворителя и т.д. Известно что, структура получаемых материалов существенно зависят от содержания воды лишь в кислой среде, в то время как содержание воды не оказывает заметного влияния в нейтральной или щелочной среде [1].

В настоящей работе на основании кинетической модели показано влияние содержания воды в реакционной смеси на состав и свойства пленок  $\text{SiO}_2$ , полученных в процессе гидролиза тетраэтоксисилана в кислой среде.

В работе [2], исследовали влияние соотношения компонентов реакционной смеси 1:k:4:0.1 (TEOS:H<sub>2</sub>O:EtOH:HCl) на вероятность растрескивания и отслоения пленок  $\text{SiO}_2$ , нанесенных на стеклянные подложки. Параметр k изменялся в диапазоне значений от 8 до 15. Синтез проводили при комнатной температуре. После синтеза в течении 5 часов продолжали перемешивание, с последующим гелированием через 23-28 часов.

В работе [3] отмечено, снижение степени разрушения пленки при увеличении мольного содержания воды в реакционной смеси, как показано на рисунке 1.

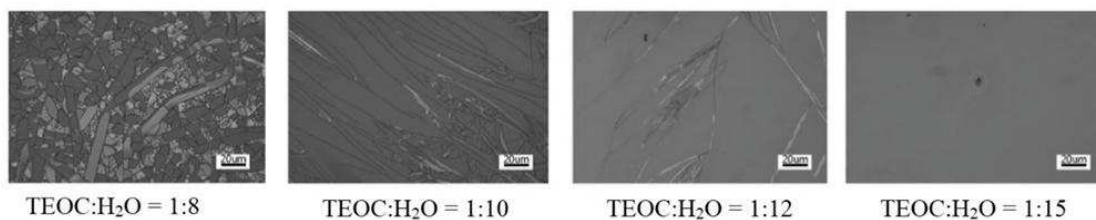


Рисунок 1 – Морфология поверхности пленок  $\text{SiO}_2$ , полученных золь-гель синтезом, при различном содержании  $\text{H}_2\text{O}$  [1].

Используя кинетическую модель гидролиза ТЭОС в кислой среде на основе данных работ [4, 5], нами было установлено, что при увеличении содержания воды в реакционной смеси процесс гидролиза протекает быстрее, время достижения максимальной концентрации  $\text{Si}(\text{OH})_4$  возрастает более чем в полтора раза, что способствует началу конденсации и более быстрому протеканию процесса гелирования.

Таблица 1 – Параметры процесса согласно соотношениям компонентов смеси по данным работы [2]

Мольное соотношение компонентов TEOS:H <sub>2</sub> O:EtOH:HCl	1:8:4:0,1	1:10:4:0,1	1:12:4:0,1	1:15:4:0,1
$\omega(\text{EtOH})$ , %	34,20	31,97	30,10	27,66
pH*	0,68	0,73	0,76	0,85
Время достижения максимальной концентрации $\text{Si}(\text{OH})_4$ , мин	126	106	92	77
Относительная концентрация TEOS по окончании синтеза	0,056	0,023	0,009	0,002
Относительная концентрация $\text{Si}(\text{OH})_4$ по окончании синтеза	0,226	0,202	0,181	0,156
Относительная концентрация полимеризованных $\text{Si}(\text{OH})_4$ по окончании синтеза	0,327	0,366	0,389	0,406

\* pH водно-спиртовой смеси определялся по методике [3].

Из данных таблицы 1 следует, снижение степени конверсии первой стадии гидролиза ТЕОС с увеличением мольного содержания воды, при этом максимум относительных концентраций увеличивается с 0,36 до 0,46 и сдвигается в область меньших конверсий. Дальнейшее увеличение содержания воды способствует быстрому протеканию процесса гидролиза, при этом конверсия уменьшится, а содержание  $\text{Si}(\text{OH})_4$  возрастет. Рост содержания  $\text{Si}(\text{OH})_4$  раньше запустит процесс конденсации и ускорит гелирование раствора.

Таким образом, полученная модель подтверждает, что процесс полного гидролиза ТЕОС и последующий за ним процесс гелирования при соотношении компонентов  $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}:\text{HCl} = 1:15:4:0,1$  происходит быстрее, чем при более низком содержании воды в смеси. При увеличении содержания воды в реакционной смеси возрастает выход конечного продукта гидролиза  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , что позволяет получать нерастрескивающиеся пленки диоксида кремния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Issa, A. Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review / A. Issa, A. S. Luyt // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11, №3. P. 1-41.
2. Hao, S. Research on cracking of  $\text{SiO}_2$  nanofilms prepared by the sol-gel method / S. Hao, T. Lin, S. Ning, Y. Qi, Z. Deng, Y. Wang // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2019. – Vol. 91, №4. – P. 181–187.
3. Cihlar, J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates 1, Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) / J. Cihlar // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1993. – Vol. 70, № 3. – P. 239-251.
4. Echeverría, J.C. Kinetics of the acid-catalyzed hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) by  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy and mathematical modeling / J.C. Echeverría, P. Moriones, G. Arzamendi, J. J. Garrido, M. J. Gil, A. Cornejo, V. Martínez-Merino // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2018. – Vol. 86. – P. 316 – 328.
5. Fyfe, C. A. Quantitative kinetic analysis by high-resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy of the initial stages in the sol-gel formation of silica gel from tetraethoxysilane / C. A. Fyfe, P. P. Aroca // *Chemistry of Materials*. – 1995. – Vol. 7. – P. 1800 – 1806.