

ŠTÚDIUM VPLYVU PODMIENOK PRÍPRAVY NA ŠTRUKTÚRU PORÉZNEHO SiO₂ FTIR SPEKTROSKOPIOU

JANA PAGÁČOVÁ^a, ALFONZ PLŠKO^a, IVETA STAŇOVÁ^a, EUGEN JÓNA^a, JANA MÜLLEROVÁ^b, PETR EXNAR^b, ANTON LUKÁČ^a a LÝDIE MARČEKOVÁ^a

^a Katedra chémie a technológie anorganických materiálov, Fakulta priemyselných technológií, Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka, I. Krasku 1809/34, 020 01 Púchov,
^b Katedra chémie, Fakulta pedagogická, Technická univerzita v Liberci, Hálkova 6, 461 17 Liberec
pagacova@fpt.tnuni.sk

Došlo 17.10.05, prijaté 26.4.07.

Kľúčové slová: porézny SiO₂, FTIR, štruktúra

Úvod

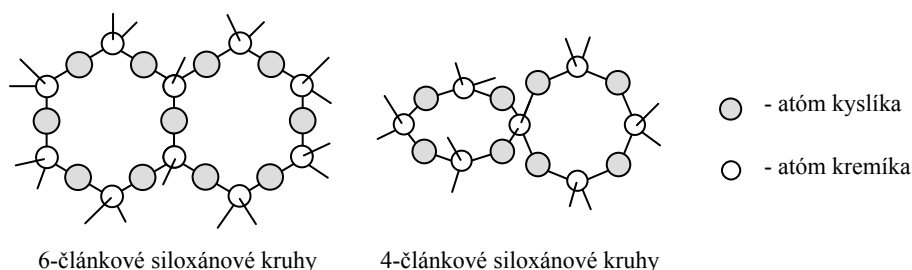
Porézne materiály na báze SiO₂ nachádzajú v poslednom období čoraz väčšie uplatnenie v mnohých oblastiach priemyslu^{1–7}. Využívajú sa najmä ako separačné médiá, nosiče katalyzátorov alebo plnivo. Pre rôzne aplikácie porézneho SiO₂ sú dôležité vlastnosti, ako je napr. špecifický povrch, porozita, štruktúra pórov, schopnosť viazania sa s inými látkami. Tieto vlastnosti sú v značnej miere závislé od štruktúry SiO₂, ktorá je ovplyvňovaná podmienkami prípravy¹.

Štruktúra materiálov na báze SiO₂ pripravených z roztokov alkoxidov alebo kremičitanov je vo všeobecnosti výsledkom hydrolyzných a kondenzačných reakcií, ktoré závisia od podmienok prípravy, ako je pH, teplota, katalyzátor, použité východiskové látky, ich pomer a pod.^{1,2,8,9}. Počas niekoľko prvých minút od začiatku hydrolyzy sa tvoria čiastočne hydrolyzované monoméry, ktoré

potom kondenzujú za tvorby reťazcových alebo cyklických polymérov^{1,10}. V závislosti od pH roztoku vedú kondenzačné reakcie k rôznym štruktúram. V prípade použitia kyseliny ako katalyzátora prebieha proces cez polykondenzačný mechanizmus za tvorby trojrozmernej siete⁹. Pri nízkom pH hydrolyzujú koncové skupiny ochotnejšie než „stredové“ skupiny, čo podporuje tvorbu lineárnych alebo náhodne rozvetvených polymérov¹⁰. V prípade alkalického katalýzy prebieha tvorba gélu cez časticový mechanizmus⁹. Pri vysokom pH prebiehajú kondenzačné reakcie primárne medzi koncovými a stredovými reťazcami, čím sa podporuje tvorba vysoko kondenzovaných klastrov¹⁰.

Z roztokov alkoxidov sa za podmienok stredných hodnôt pH (~ 8–3) získajú mezoporézne gély, pretože kondenzácia je rýchlejšia než hydrolyza, čo má za následok tvorbu vysoko rozvetvených kremičitanových jednotiek. Tieto tvoria klastrom podobné štruktúry, ktorých spájanie vedie k mezoporéznym oblastiam medzi nimi. Keď sa pH znižuje, kondenzácia sa stáva rýchlosť limitujúcou a výsledkom sú náhodne rozvetvené a relatívne lineárne polyméry tvoriace tesne pretkané gély, ktoré sú po sušení mikroporézne⁸. Okyslením roztokov kremičitanov vznikajú pri nižšom pH mikroporézne kremičité gély, zatiaľ čo pri vyšších hodnotách pH dochádza k vzniku mezoporézných gélov^{3,4}.

Vyšetrovaním tvorby štruktúrnych siloxánových kruhov pomocou NMR a infračervenej spektroskopie (IR) sa zistilo, že v počiatočných štádiách hydrolyznej reakcie alkoxysilánov sa tvoria cyklické tetraméry, ako aj diméry alebo lineárne triméry^{1,11–13}. Počas ďalšej polykondenzácie prechádzajú diméry a triméry na cyklické siloxánové (Si-O-Si) jednotky, ktoré obsahujú z prevažnej časti štyri alebo šesť atómov kremíka^{11,14–17}. Pre kremičité gély sa predpokladá, že tetraédrické jednotky sú prevažne usporiadané v siloxánových 4-článkových kruhoch¹⁴. West a spol.¹⁵ na základe kvantovo-mechanických výpočtov ukázali, že cyklické siloxánové tetraméry sú energeticky výhodnejšie než reťazcové, a navrhli, že najvhodnejšou predstavou pre polymerizáciu je vzájomné spájanie 4-článkových siloxánových kruhov, ktoré sú termodynamicky viac zvýhodňované. Nevyklučuje sa však aj prítomnosť menej napínaných 6-článkových kruhov, ktoré sú zvýhodňované kineticky^{11,14,15}.



Obr. 1. Schématické znázornenie dvoch typov siloxánových kruhov¹¹

Spektra kremičitých materiálov sú vo všeobecnosti charakterizované hlavnými absorpčnými pásmi priradenými rôznym vibračným módom Si-O-Si väzieb. V oblasti 700 až 1300 cm^{-1} je prisúdenie absorpčných pásov špecifickým molekulovým pohybom podrobne preštudované, a preto sa tieto môžu považovať za „odtlačok prsta“ pre SiO_2 (cit.¹⁸). Pásky v blízkosti 460 cm^{-1} a 800 cm^{-1} patria deformačnej $\rho(\text{Si-O-Si})$ resp. symetrickej valenčnej vibrácii $\nu_{\text{S}}(\text{Si-O-Si})$ (cit.^{11,16,19,20}). Dominantný pás blízko $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ je priradený asymetrickej valenčnej vibrácii $\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$. Pás je sprevádzaný silným ramenom na strane vyššieho vlnočtu (pri $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) (cit.^{11,19,21}). Vibrácia $\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$ závisí od stupňa zosieťovania kremičitej siete. Pás pri vyššom vlnočte (1100 cm^{-1}) indikuje silné zosieťovanie siete, čo je charakteristické pre zásadito hydrolyzované gély. Pásky pri nižších vlnočtoch (1030 cm^{-1}) sa pozorovali v spektrách slabozosieťovaných, kyslo hydrolyzovaných vzoriek²². Absorpčný pás pri $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ je väčšinou priradený $\nu(\text{Si-OH})$ módu^{20,23}, ale niektorí autori^{16,19–21,24} poukázali na to, že tento pás tiež môže obsahovať príspevky od Si-O^- valenčných vibrácií.

V dôsledku väzbových Coulombových interakcií na dlhšie vzdialenosti sa vibračné módy štiepia na dve zložky – priečnu optickú (TO) a pozdĺžnu optickú (LO). LO-TO štiepenie troch hlavných vibrácií sa nachádza v rôznych oblastiach IR spektra. Kolísavý mód má LO zložku pri $\sim 507 \text{ cm}^{-1}$ a TO zložku pri $\sim 457 \text{ cm}^{-1}$. Pri symetrickom Si-O-Si valenčnom móde sa LO zložka nachádza pri $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ a TO zložka pri $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$. Rameno pásu nachádzajúce sa pri $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ súvisí väčšinou s LO zložkou, TO zložka sa vyskytuje okolo 1070 cm^{-1} (cit.^{11,19,20}). Povaha ramena sa môže vysvetľovať ako rozšírené označenie LO zložky asymetrickej valenčnej TO zložky alebo ako zmiešaný LO-TO mód s dominantným LO charakterom. LO zložky módov pri nízkom a strednom vlnočte sa v IR spektrách väčšinou nepozorujú¹⁹.

Cieľom tejto práce je sledovanie vplyvu teploty a pH počas prípravy na základné štruktúrne jednotky porézneho SiO_2 pripraveného zrážaním z roztoku alkalického kremičitanu. Na sledovanie sa využila infračervená spektroskopia, pretože z informácií, ktoré poskytuje, je možné uvažovať napr. o priebehu gelácie, štruktúrnych jednotkách, porozite, zvyškových silanolových skupinách (ktoré určujú hydrofobicitu) a iných štruktúrnych defektoch¹⁶.

Experimentálna časť

Porézny SiO_2 sa pripravil zrážaním z roztoku alkalického kremičitanu, v ktorom bol mólový pomer $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2 : 1$. Pri príprave sa postupovalo tak, že do zmesi vody a kyseliny sírovej vyhriatej na príslušnú teplotu sa za miešania pridával roztok kremičitanu sodného konštantnou rýchlosťou. Požadovaná hodnota pH sa udržiavala prídávaním H_2SO_4 (1:1). Po skončení prídávania roztoku kremičitanu sa vzorky miešali 1 h, sušili pri $\sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$, premývali destilovanou vodou a znova sušili. Podmienky prípravy

Tabuľka I

Označenie vzoriek a podmienky prípravy vzoriek

Teplota [$^\circ\text{C}$]	Označenie vzoriek pri pH		
	2,5	4,5	5,5
60	K	J	T
70	S	Y	Z
80	N	O	U

vzoriek sú uvedené v tabuľke I.

Infračervené spektra porézneho SiO_2 sa merali technikou viacnásobného odrazu na FT-IR spektrofotometri Spectrum One (výrobca Perkin-Elmer) v oblasti 4000 až 700 cm^{-1} . Pred meraním sa drvením upravovali iba vzorky pripravené pri pH 2,5. Infračervené spektra vzoriek v oblasti 700–360 cm^{-1} sa merali aj transmisnou technikou na prístroji Magna-IR Spectrometer 750 NICOLET. Vzorky sa pre meranie pripravili vo forme KBr tabliet.

Pre kvantifikáciu hlavných pásov sa infračervené spektra v rozsahu 770–1280 cm^{-1} podrobili separácii pásov za použitia programu Matlab. Separácia sa vykonala nelineárnou metódou najmenších štvorcov za predpokladu, že jednotlivé pásky majú tvar Gaussových kriviek.

Z hodnôt relatívnych intenzít zistených zo separácie pásov sa podľa nasledujúcich vzťahov vypočítali pomery jednotlivých štruktúrnych jednotiek $(\text{SiO})_4$ a $(\text{SiO})_6$ a jednotlivých skupín Si-OH a Si-O^- k celkovej kremičitej sieti (Si_c), ako aj hodnota (Si-O_d) , ktorá predstavuje pomer relatívnych intenzít skupín Si-OH a Si-O^- k celkovej kremičitej sieti¹¹:

$$\%((\text{SiO})_x/\text{Si}_c) = 100 \times \frac{\text{int}(\text{SiO})_x}{\text{int}(\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si}) + \nu(\text{Si-OH}) + \nu(\text{Si-O}^-))}$$

kde $x = 4$ alebo 6 ;

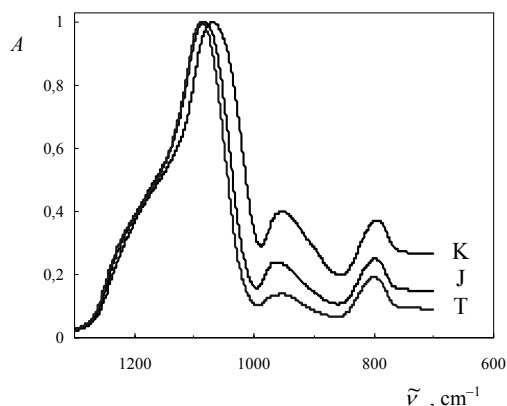
$$\%((\text{Si-y})/\text{Si}_c) = 100 \times \frac{\text{int}(\text{Si-y})}{\text{int}(\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si}) + \nu(\text{Si-OH}) + \nu(\text{Si-O}^-))}$$

kde $y = \text{OH}$ alebo O^- .

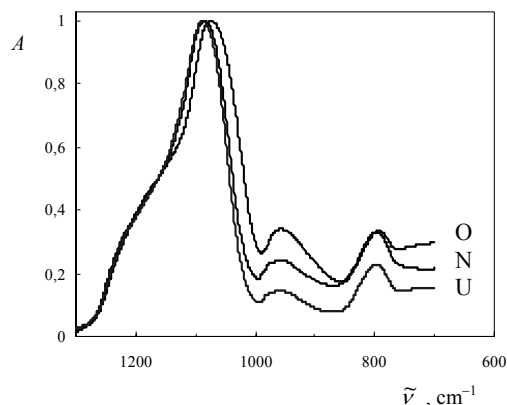
$$\%(\text{Si-O}_d) = 100 \times \frac{\text{int}(\nu(\text{Si-OH}) + \nu(\text{Si-O}^-))}{\text{int}(\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si}) + \nu(\text{Si-OH}) + \nu(\text{Si-O}^-))}$$

Výsledky a diskusia

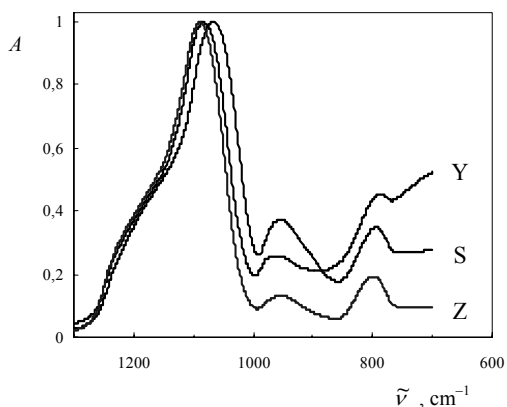
Infračervené spektra vzoriek porézneho SiO_2 v oblasti 1300–700 cm^{-1} , merané technikou viacnásobného odrazu, sú pre jednotlivé teploty zrážania uvedené na obr. 2–4. Na obr. 5 sú IR spektra vybraných vzoriek v oblasti 700 až 360 cm^{-1} merané transmisnou technikou. Spektra sa upravili normalizovaním na najintenzívnejší absorpčný pás – $\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$ pri $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$, resp. $\rho(\text{Si-O-Si})$ pri $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$. Vlnočty a priradenia jednotlivých pásov v sledovanej oblasti 1300–360 cm^{-1} sú uvedené v tab. II.



Obr. 2. Reflexní IR spektra vzorků K, J, T, (viz tab. I)



Obr. 4. Reflexní IR spektra vzorků N, O, U



Obr. 3. Reflexní IR spektra vzorků S, Y, Z

Tabuľka II
Priradenia hlavných pásov v spektrách porézneho SiO₂

Vlnóčet [cm ⁻¹]	Priradenie
~ 1080	$\nu_{AS}(\text{Si-O-Si})$
950	$\nu(\text{Si-OH a Si-O}^-)$
800	$\nu_S(\text{Si-O-Si})$
~ 560	$\nu(\text{Si-O})$ spojený s $\delta(\text{O-Si-O})$ a $\delta(\text{Si-O-Si})$ (v 4-článkových kruhoch)
470	$\rho(\text{Si-O-Si})$

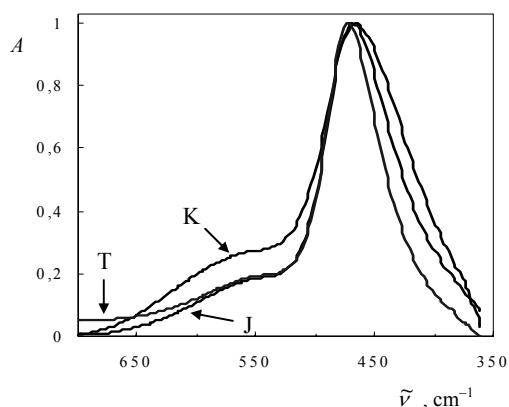
Z obr. 2 až 4 vidieť, že so zvyšovaním pH zrážania sa maximum pásu asymetrickej valenčnej vibrácie $\nu_{AS}(\text{Si-O-Si})$ okolo 1080 cm⁻¹ posúva k vyššiemu vlnóču. Podľa práce²⁶ tento posun odráža zvyšovanie pevnosti Si-O-Si siete po-

čas kondenzácie. Podobný trend v posune k vyšším vlnóčtom je i pri pásoch Si-OH vibrácie (~ 950 cm⁻¹) a symetrickej valenčnej vibrácie $\nu_S(\text{Si-O-Si})$ pri ~ 800 cm⁻¹. S rastúcou hodnotou pH zrážania sa znižuje intenzita pásu v blízkosti 950 cm⁻¹, ktorý patrí Si-OH vibrácii. Toto zniženie intenzity naznačuje znižujúce sa množstvo Si-OH, príp. Si-O⁻ skupín v dôsledku polykondenzácie^{22,23}. Mierne posun tohto pásu k vyššiemu vlnóču môže byť spôsobený zvýšením silovej konštanty Si-OH (cit.²²). Vplyv teploty pri danom pH sa na tvar infračervených spektier, ako aj na pozíciu sledovaných pásov, výraznejšie neprejavil.

Pri vyhodnocovaní IR spektier sa vychádzalo zo skutočnosti, že vo vzorkách sú dominantné najmä 4- a 6-článkové kruhy^{11,16}. O ostatných štruktúrnych jednotkách (lineárne diméry, triméry atď.), ktoré sa tiež môžu nachádzať v kremičitom géli v počiatočných štádiách hydrolyzynej reakcie^{1,25}, sa predpokladalo, že sú vo vzorkách prítomné v zanedbateľnom množstve.

Predpoklad prítomnosti 4-článkových kruhov sa potvrdil meraním IR spektier v oblasti pod 700 cm⁻¹, kde sa nachádzajú dva absorpčné pásy (obr. 5). Pás pri najnižšom vlnóče v okolí 470 cm⁻¹ sa priradil deformačnej $\rho(\text{Si-O-Si})$ vibrácii¹¹. Malý, ale zreteľný absorpčný pás pri ~ 560 cm⁻¹ je niektorými autormi^{16,27,28} na základe teoretických výpočtov priradený siloxánovým 4-článkovým kruhom, presnejšie povedané vibrácii 4-článkového kruhu, ktorá je výsledkom spojenia valenčných Si-O s O-Si-O a Si-O-Si deformačnými módmami²⁹. Pri zvýšení hodnoty pH z 2,5 na 4,5 sa intenzita tohto pásu znižuje, z čoho sa predpokladá, že so zvyšovaním pH zrážania sa znižuje množstvo 4-článkových kruhov v prospech iných štruktúrnych jednotiek, napr. 6-článkových kruhov. Vplyv teploty sa na pozíciu a tvar pásov v blízkosti 470 cm⁻¹ a 560 cm⁻¹ výraznejšie neprejavil.

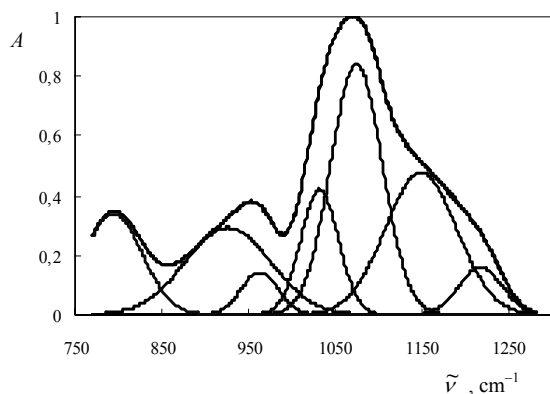
Pre najlepšie rozloženie pásu $\nu_{AS}(\text{Si-O-Si})$ sa použili štyri Gaussove krivky s maximami okolo 1220, 1160, 1080 a 1050 cm⁻¹. Podľa predpokladov tieto štyri zložky zodpovedajú množstvu (SiO)₄ a (SiO)₆ jednotiek



Obr. 5. Transmisné IR spektrá vzoriek K, J, T

v štruktúre kremičitej siete a ich TO a LO módom^{11,16}. Podľa práci^{16,30} je LO-TO štiepenie pre 6-článkové kruhy, spôsobené interakciami na dlhšiu vzdialenosť, v rozsahu 140 až 160 cm^{-1} . Na základe spomínaného sa pás $\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$ rozložil na zložky pri ~ 1160 a 1050 cm^{-1} zodpovedajúce LO a TO módom 4-článkových kruhov a zložky pri ~ 1220 a 1080 cm^{-1} zodpovedajúce LO a TO módom 6-článkových kruhov. Separácii pásu v blízkosti 950 cm^{-1} najlepšie vyhovovali dve Gaussove krivky s maximami okolo 960 a 910 cm^{-1} zodpovedajúce Si-OH a Si-O⁻ módom^{11,16,24}. Kvôli lepšiemu preloženiu spektier sa použila aj siedma Gaussova krivka pre pás v blízkosti $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, ktorý sa však ďalej nevyhodnocoval. Separácia pásov vybraných vzoriek porézneho SiO₂ je na obr. 6 až 8.

Výsledky separácie pre všetky pásy v sledovanej oblasti IR spektra sú pre všetky vzorky zhrnuté v tabuľke III. Pre jednotlivé pásy sa zistili hodnoty vlnočtu v maxime pásu, šírka v polovici maxima pásu (polšírka) a relatívna

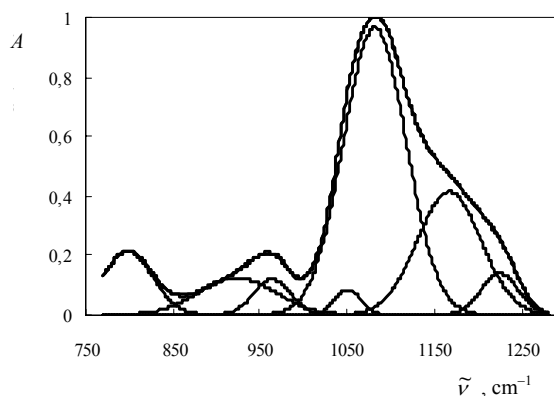


Obr. 6. Separácia pásov v spektre vzorky K

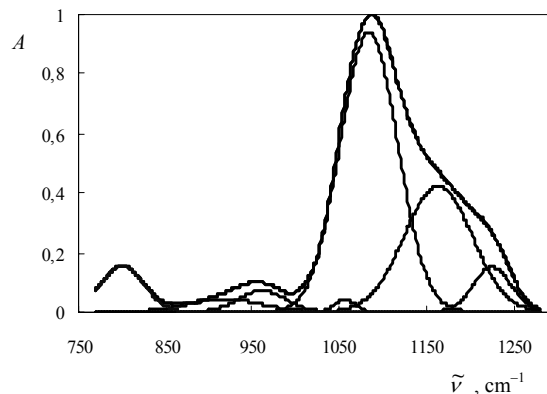
intenzita z výšky pásu. Pretože nie sú známe absolútne hodnoty absorpčných koeficientov pre jednotlivé pásy, relatívna intenzita bola vztiahnutá voči maximálnej hodnote najintenzívnejšieho absorpčného pásu.

V tabuľke IV sú uvedené podiely 6- a 4-kruhových jednotiek získané spočítaním relatívnych intenzít LO a TO módom jednotlivých štruktúrnych jednotiek, pomer (SiO)₄ a (SiO)₆ jednotiek a pomer Si-OH a Si-O⁻ skupín. Ďalej sú v tejto tabuľke uvedené aj hodnoty pomeru relatívnych intenzít štruktúrnych jednotiek (SiO)₄, (SiO)₆ a skupín Si-OH a Si-O⁻ k celkovej kremičitej sieti (Si_c), ako aj hodnota (Si-O_d), ktorá predstavuje pomer relatívnych intenzít skupín Si-OH a Si-O⁻ k celkovej kremičitej sieti.

Na základe priradenia pásu v okolí 560 cm^{-1} 4-článkovým kruhovým štruktúrnym jednotkám a vyhodnotenia spektier po separácii sa môže povedať, že vo všetkých pripravených vzorkách sa nachádza určité množstvo 4-článkových kruhových jednotiek spolu so 6-článkovými. Pri zvýšení pH z hodnoty 2,5 na 4,5 však dochádza



Obr. 7. Separácia pásov v spektre vzorky J



Obr. 8. Separácia pásov v spektre vzorky T

Tabuľka III

Hlavné výsledky separácie pásov v oblasti 770–1280 cm⁻¹ pre sledované vzorky

Parameter		Hodnoty pre vzorky								
		K	J	T	S	Y	Z	N	O	U
LO (SiO) ₆	$\tilde{\nu}$ ^a	1216	1225	1226	1217	1225	1227	1217	1227	1225
	<i>polš</i> ^b	25	22	22	25	21	21	26	22	22
	<i>int</i> ^c	10	7,6	8,2	9,0	7,1	7,7	11	7,8	8,0
LO (SiO) ₄	$\tilde{\nu}$ ^a	1148	1167	1164	1149	1167	1168	1147	1168	1165
	<i>polš</i> ^b	41	37	39	41	37	37	42	37	38
	<i>int</i> ^c	49	38	41	47	36	39	53	39	40
TO (SiO) ₆	$\tilde{\nu}$ ^a	1074	1082	1084	1070	1081	1086	1077	1082	1085
	<i>polš</i> ^b	30	36	33	32	36	34	27	36	34
	<i>int</i> ^c	62	87	78	69	87	82	53	87	79
TO (SiO) ₄	$\tilde{\nu}$ ^a	1031	1050	1057	1033	1051	1056	1036	1052	1057
	<i>polš</i> ^b	22	15	12	20	13	13	22	12	15
	<i>int</i> ^c	23	3,2	1,3	14	1,7	1,7	25	1,4	2,6
Si-OH	$\tilde{\nu}$ ^a	962	964	961	964	967	960	963	966	963
	<i>polš</i> ^b	21	21	27	22	24	25	22	27	27
	<i>int</i> ^c	7,7	6,4	4,9	8,2	7,3	4,3	6,2	8,6	5,5
Si-O ⁻	$\tilde{\nu}$ ^a	926	923	918	926	909	921	929	908	912
	<i>polš</i> ^b	49	44	42	47	52	39	54	52	45
	<i>int</i> ^c	36	14	4,7	30	21	4,4	33	18	5,6
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	$\tilde{\nu}$ ^a	794	798	800	794	784	800	795	791	797
	<i>polš</i> ^b	33	29	25	34	42	25	32	34	28
	<i>int</i> ^c	28	15	9,6	27	43	10	23	25	13

^a $\tilde{\nu}$ – vlnočet [cm⁻¹], ^b *polš* – polšírka [cm⁻¹], ^c *int* – relatívna intenzita [%]

Tabuľka IV

Vyhodnotenie relatívnych intenzít (SiO)₄ a (SiO)₆ jednotiek a Si-OH a Si-O⁻ skupín

Parameter	Hodnoty pre vzorky								
	K	J	T	S	Y	Z	N	O	U
<i>int.</i> (SiO) ₆	72	95	86	78	94	89	64	95	88
<i>int.</i> (SiO) ₄	72	41	43	61	37	40	79	40	42
(SiO) ₄ / (SiO) ₆	1,0	0,4	0,5	0,8	0,4	0,5	1,2	0,4	0,5
% (SiO) ₆ / Si _c	38	61	62	44	59	65	35	59	62
% (SiO) ₄ / Si _c	38	26	31	34	23	29	43	25	30
% (Si-O _d)	23	13	7	22	18	6	21	17	8
% Si-OH / Si _c	4,1	4,1	3,5	4,6	4,6	3,1	3,4	5,3	3,9
% Si-O ⁻ / Si _c	19,1	8,9	3,4	17,0	13,0	3,2	18,0	11,2	4,0
Si-OH / Si-O ⁻	0,2	0,5	1,0	0,3	0,4	1,0	0,2	0,5	1,0

k značnému poklesu množstva 4-článkových kruhov v prospech 6-článkových. Ďalším zvýšením pH na 5,5 sa však pomer 4-článkových a 6-článkových kruhových jednotiek v rámci experimentálnej chyby prakticky nemení

(prvé tri riadky v tabuľke IV).

Z hodnôt pomeru (SiO)₄ a (SiO)₆ štruktúrnych jednotiek k celkovej kremičitej sieti (štvrtý a piaty riadok v tabuľke IV) je vidieť, že s rastúcou hodnotou pH sa

zvyšuje podiel 6-článkových kruhových jednotiek v kremičitej sieti. Podiel 4-článkových kruhových jednotiek v celkovej kremičitej sieti najskôr pri pH 4,5 klesá, ale pri zvýšení na 5,5 len veľmi mierne narastie. Vplyv teploty na zmeny pomeru 4- a 6-článkových kruhov je v rámci experimentálnej chyby zanedbateľný.

Z vývoja hodnoty (Si-O_d) predstavujúcej pomer Si-OH a Si-O⁻ k celkovej kremičitej sieti v závislosti od pH je vidieť, že s rastúcou hodnotou pH sa znižuje podiel Si-OH a Si-O⁻ skupín v kremičitej sieti (šiesty riadok v tabuľke IV). Rovnaký trend sa pozoruje aj pri pomeroch jednotlivých skupín k celkovej kremičitej sieti, najmä pri Si-O⁻ (siedmy a ôsmy riadok v tabuľke IV). Kým pri pH 2,5 a 4,5 je v celkovej kremičitej sieti väčší podiel skupín Si-O⁻, pri pH 5,5 je podiel Si-OH a Si-O⁻ v celkovej kremičitej sieti takmer rovnaký. Zníženie množstva Si-OH a Si-O⁻ skupín môže byť dôsledkom rôznych rýchlostí polykondenzačných reakcií v závislosti od podmienok katalýzy.

Z grafov spektier po separácii je jasne vidieť, že relatívna intenzita pásov blízko 910 cm⁻¹ a 960 cm⁻¹ sa s rastúcou hodnotou pH zrážania znižuje. Z pomeru intenzít pásov Si-OH a Si-O⁻ skupín (posledný riadok v tabuľke IV) je však zrejme, že s rastúcim pH sa podiel Si-OH skupín oproti Si-O⁻ skupinám zvyšuje. So zvyšovaním pH sa tiež zvyšuje relatívna intenzita Si-OH pásu vzhľadom k intenzite pásu Si-O⁻, čo môže hovoriť o tom, že vzniká produkt s väčším množstvom nezreagovaných silanolových skupín¹¹. Teplota prípravy nemá výraznejší vplyv na relatívnu intenzitu týchto pásov.

Záver

Sledoval sa vplyv teploty a pH na štruktúru porézneho SiO₂ pomocou FTIR. Porézny SiO₂ sa pripravil zrážaním z roztoku alkalického kremičitanu. Zistilo sa, že vo všetkých pripravených vzorkách sa ako základné štruktúrne jednotky nachádzajú vedľa predpokladaných 6-článkových siloxánových kruhov i 4-článkové kruhy. Zvýšením hodnoty pH z 2,5 na 4,5 sa značne znižuje podiel 4-článkových kruhov v prospech 6-článkových. S rastúcou hodnotou pH sa znižuje podiel Si-OH a Si-O⁻ skupín v kremičitej sieti, pričom však relatívne množstvo Si-OH skupín oproti SiO⁻ skupinám rastie. Teplota nemá výraznejší vplyv na množstvo sledovaných štruktúrnych jednotiek.

LITERATÚRA

- Brinker C. J., Scherer G. W.: *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Boston 1990.
- Winyall M. E.: *Appl. Ind. Catal.* 3, 43 (1984).
- Ülkü S., Balköse D., Baltacıoğlu H.: *Colloid Polym. Sci.* 271, 709 (1993).
- Munoz-Aguado M. J., Gregorkiewitz M.: *J. Colloid Interface Sci.* 185, 459 (1997).
- Nakanishi S., Takahashi R., Nagakane T., Kitayama K., Koheiya N., Shikata H., Soga N.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 17, 191 (2000).
- Newalkar B. L., Komarneni S.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 18, 191 (2000).
- Hayashi J., Watada Y., Muroyama K.: *Mater. Lett.* 50, 87 (2001).
- Curran M. D., Stiegman A. E.: *J. Non-Cryst. Solids* 249, 62 (1999).
- Khimich N. N.: *Glass Phys. Chem.* 29, 596 (2003).
- Bryans T. B., Brawner V. L., Quitevis E. L.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 17, 211 (2000).
- Fidalgo A., Ilharco L. M.: *J. Non-Cryst. Solids* 283, 144 (2001).
- Hasegawa I., Sakka S.: *J. Non-Cryst. Solids* 100, 201 (1988).
- Mokoš L., Kozubek E., Jelínek P., Pavlovský J.: *Chem. Listy* 95, 716 (2001).
- Kamiya K., Iwamoto Y., Yoko T., Sakka S.: *J. Non-Cryst. Solids* 100, 195 (1988).
- West J. K., Zhu B. F., Cheng Y. C., Hench L. L.: *J. Non-Cryst. Solids* 121, 51 (1990).
- Fidalgo A., Ilharco L. M.: *Chem. Eur. J.* 10, 392 (2004).
- Fidalgo A., Ilharco L. M.: *J. Non-Cryst. Solids* 347, 128 (2004).
- Galeener F. L.: *Phys. Rev. B* 19, 4292 (1979).
- Innocenzi P.: *J. Non-Cryst. Solids* 316, 309 (2003).
- Bertoluzza A., Fagnano C., Morelli M. A., Gottardi V., Guglielmi M.: *J. Non-Cryst. Solids* 48, 117 (1982).
- Almeida R. M.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13, 51 (1998).
- Niznansky D., Rehspringer J. L.: *J. Non-Cryst. Solids* 180, 191 (1995).
- Bruni S., Cariati F., Casu M., Lai A., Musinu A., Piccaluga G., Solinas S.: *Nanostruct. Mater.* 11, 573 (1999).
- Chmel A., Mazurina E. K., Shashkin V. S.: *J. Non-Cryst. Solids* 122, 285 (1990).
- Iler R.: *Chimija Kremnezema*. Mir, Moskva 1982.
- Parler M. C., Ritter J. A., Amiridis M. D.: *J. Non-Cryst. Solids* 279, 119 (2001).
- Kamiya K., Yoko T., Tanaka K., Takeuchi M.: *J. Non-Cryst. Solids* 121, 182 (1990).
- Yoshino H., Kamiya K., Nasu H.: *J. Non-Cryst. Solids* 126, 68 (1990).
- Hayakawa S., Hench L. L.: *J. Non-Cryst. Solids* 262, 264 (2000).
- Thorpe M. F., de Leeuw S. W.: *Phys. Rev. B* 33, 8490 (1986).

J. Pagáčová^a, A. Plško^a, I. Staňová^a, E. Jóna^a, J. Müllerová^b, P. Exnar^b, A. Lukáč^a, and L. Marčeková^a (^a *Department of Chemistry and Technology of Inorganic Materials, Faculty of Industrial Technologies, Alexander Dubček University, Trenčín,* ^b *Department of Chemistry, Pedagogical Faculty, Technical University, Liberec*): **The Influence of Preparation Conditions on Porous SiO₂ Structure Studied by FTIR Spectroscopy**

Surface area, porosity, pore structure and ability to bind to other substances are very important properties in various applications of porous SiO₂. The properties are largely dependent on SiO₂ structure, which is influenced

by its preparation. Porous SiO₂ was prepared by coagulation of solutions of an alkali metal silicate. The influence of temperature and pH on the structure of porous SiO₂ was studied by FTIR. It was found that the siloxane four-membered rings along with the expected six-membered rings occurred as basic structural units in all the prepared materials. An increase in pH leads to a significant decrease in the content of the four-membered rings and a decrease in the Si-OH/Si-O⁻ ratio in the silica network. However, the relative amount of Si-OH groups increases. Temperature has no significant influence on the amount of different structural units.