

УДК: 544.77:541.18

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА НА ГИДРОЛИЗ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ПРОЦЕСС ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

©2024 г. Е. Н. Титов^{1,2,*}, Д. Е. Смальченко², О. Е. Лебедева²

¹ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности»,
ул. Люсиновская, 35, корп. 7, Москва, 115093 Россия

²ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», ул. Победы, 85,
Белгород, 308015 Россия

*e-mail: titov.evgeniy96@gmail.com

Поступила в редакцию 16.05.2024 г.

После доработки 19.06.2024 г.

Принята к публикации 19.06.2024 г.

Методами вискозиметрии и динамического рассеяния света изучено влияние малых добавок ионов Fe^{3+} на процессы гидролиза тетраэтоксисилана и последующую поликонденсацию его продуктов. Эксперименты проводились при 50°C, рН гидролиза составлял 1.5; 2.5; 5.0 или 7.0, количество легирующего катиона варьировали от 1.5 до 3.8 ат. %. В отсутствие легирующего катиона время гелеобразования увеличивается с ростом рН от 1.5 до 5.0, а при рН 7.0 поликонденсация протекает без гелеобразования. При рН 1.5 введение легирующей добавки увеличивает время гелеобразования, при рН 2.5 и 5.0 – снижает. С увеличением содержания легирующей добавки время гелеобразования растет при всех трех значениях рН. Размер частиц, формирующихся в процессе поликонденсации, зависит от рН и количества легирующей добавки. Наиболее мелкие частицы с медианным диаметром порядка 10 нм формируются при рН 2.5. Высказано предположение, что причиной всех наблюдаемых эффектов является встраивание катионов железа в кремнийкислородную матрицу. Степень встраивания зависит от степени гидролиза катионов железа. Данное предположение подтверждается значениями электрокинетического потенциала изучаемых систем и динамикой изменения дзета-потенциала при варьировании рН и содержания легирующей добавки.

Ключевые слова: тетраэтоксисилан, гидролиз, поликонденсация, ионы железа, время гелеобразования, размеры частиц, встраивание железа в кремнийкислородный каркас

DOI: 10.31857/S0023291224060135, EDN: VKMAYJ

ВВЕДЕНИЕ

Золь-гель синтез кремнезёмов нашел широкое применение, поскольку он обеспечивает возможность регулирования свойств образующихся продуктов и может быть направлен на получение разнообразных функциональных материалов [1]. Одним из наиболее распространенных прекурсоров для золь-гель синтеза кремнезёмов является тетраэтоксисилан (ТЭОС). Гидролиз тетраэтоксисилана и последующая поликонденсация мономеров ортокремниевой кислоты при различных условиях изучены весьма подробно [2]. Протекание процессов гидролиза и поликонденсации, а также структура гелей, полученных на основе ТЭОС, зависят от рН гидролиза. Как правило, выделяют три диапазона рН с различными закономерностями поликонденсации: область значений $pH < 2$ является метастабильной и довольно часто демонстрирует свою специфику, при рН 2–7 протекает кислотный

гидролиз с последующим образованием силоксановых связей, а при $pH > 7$ рост частиц кремнезёма происходит без гелеобразования [3].

Вопросы действия легирующих добавок на процесс гидролиза, формирование кремнезёмов и свойства образующихся продуктов эпизодически исследуются более тридцати лет, однако однозначного мнения о механизме действия добавок до настоящего времени не сложилось. В [4] впервые в результате изучения влияния восьми разнозарядных катионов на время и энергию активации гелеобразования было зафиксировано следующее различие: время гелеобразования и энергия активации этого процесса резко возрастали в присутствии Cu^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} и Y^{3+} , тогда как Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} или Sr^{2+} снижали время гелеобразования, но не оказывали воздействия на величину энергии активации. Автор объяснил зафиксированное различие участием либо неучастием ионов металлов

в формировании трехмерной сетки геля в ходе поликонденсации: первая группа катионов способна к формированию металл-кислородных тетраэдров и инкорпорированию их в кремний-кислородную матрицу, тогда как катионы второй группы этой способностью не обладают.

Известно, что катионы железа в тетраэдрической координации инкорпорированы в кремний-кислородный каркас. Этот факт достаточно давно установлен для различных цеолитных структур [5]. Имеются также доказательства инкорпорирования ионов железа в тетраэдрической координации в кремнеземах. Так, авторы [6] с помощью комплекса методов продемонстрировали получение кремнезема, допированного катионами железа в тетраэдрической координации; а в недавней публикации [7] инкорпорирование железо-кислородных тетраэдров в кремнезем подтверждено с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения. Тем не менее в работе [8] было показано, что введение соли двухвалентного железа (которое окислялось в ходе процесса) ускоряет процесс гелеобразования при щелочном гидролизе ТЭОС. По мнению авторов, ионы железа служат катализатором процесса поликонденсации.

Последующие исследования легирующих добавок различной природы были сосредоточены на отдельных кремнеземных материалах (аморфные наночастицы [9], тонкие пленки [10] и др.) и фокусировались в значительной степени на свойствах материалов (размеры частиц, однородность пленки и т.п.), однако, и они подтвердили способность легирующих добавок влиять на агрегативную устойчивость и время гелеобразования в системах на основе ТЭОС. Установлено, что введение катионов многозарядных металлов (стронция, свинца, кобальта) в золи на основе ТЭОС способно ускорять гелеобразование [10]. Подобным эффектом обладают также неорганические соли платины и палладия [11]. Авторы указанных работ в качестве объяснения наблюдаемых эффектов выдвигают предположение, что наличие добавок снижает степень гидратации частиц кремнезоля и способствует сближению частиц, изменяя вязкость полученных золь-гелей.

В нашей научной группе ранее было исследовано влияние широкого набора одно-, двух- и трехзарядных катионов металлов на процесс кислотного гидролиза ТЭОС при $pH < 1$ [12]. Влияние добавок катионов на реологические свойства выразилось в увеличении времени существования стабильного золя, предшествующего формированию сетки геля для большинства изученных катионов, включая катионы железа (III). Исключение составил катион Ni^{2+} .

Целью настоящей работы являлось детальное изучение влияния добавок железа (III) в ходе

золь-гель процесса гидролиза ТЭОС при различных pH . Интерес к продуктам указанного процесса — железосодержащим кремнеземам — обусловлен в первую очередь перспективами их применения в качестве биоматериалов для адресной доставки лекарственных средств в организме и контрастирования изображений при диагностике; при этом присутствие железа в составе кремнезема повышает способность материалов к биодegradации [13–15]. В литературе имеются указания и на другие области применения кремнезема, допированных соединениями железа: например, в [16] описано использование покрытий, полученных золь-гель методом на основе ТЭОС и наночастиц оксидов железа, для предпосевной обработки семян с целью стимулирования роста и повышения устойчивости к патогенам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кремнеземы получали гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) квалификации «о.с.ч.» с добавлением ионов железа (III), источником которых служил нонагидрат нитрата железа (III) квалификации «х.ч.». Процесс осуществляли в водно-спиртовом растворе. Для получения всех образцов основные компоненты смешивали в мольном соотношении ТЭОС : этанол : вода, составляющем 1 : 4 : 16. Соль железа добавляли в реакционную смесь с таким расчетом, чтобы в конечном сухом легированном кремнеземе содержание железа составляло 1.5, 2.3 или 3.8 ат. %, что в пересчете на оксид железа (III) отвечает 2, 3 и 5 масс. % соответственно. Гидролиз проводили при температуре 50°C и при значениях pH 1.5; 2.5; 5.0 и 7.0. Выбор температуры основывается на ранее проведенных исследованиях зависимости скорости гидролиза и поликонденсации в системах на основе тетраэтоксисилана от температуры [12]. Для достижения необходимого значения pH использовали 0.1 М раствор азотной кислоты для сильнокислых значений pH и 0.01 М раствор гидроксида аммония для слабокислых значений pH .

Динамику изменения вязкости в процессах гидролиза/поликонденсации рассматриваемых систем отслеживали с помощью вибрационного вискозиметра SV-10. После смешения всех прекурсоров и создания необходимого значения pH смесь помещали в кварцевую кювету и опускали измерительные пластины вискозиметра. Измерение проводили от момента достижения требуемого значения pH до момента полного превращения смеси в гель.

Процессы агрегации/деагрегации частиц в реакциях гидролиза и поликонденсации исследовали методом динамического рассеяния света с использованием ZetaSizer Nano ZS. Измерение динамики изменения размеров частиц в процессе реакций гидролиза и поликонденсации проводили при температуре 50°C через каждые 10 минут от

момента достижения требуемого значения pH до момента полного превращения смеси в гель. При этом фиксировали интенсивность отражений лазерного пучка от частиц с различным гидродинамическим радиусом. Отображение результата измерений в этой форме позволяет регистрировать частицы размером от 1 нм. Электрокинетический потенциал образцов, прокаленных при 600°C, также измеряли на приборе ZetaSizer Nano ZS, для обеспечения постоянства электропроводности системы в качестве дисперсионной среды использовали 0.1 М раствор хлорида калия.

Все синтезированные образцы были проанализированы методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. ИК-спектры пропускания регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201. Образцы готовили прессованием смеси бромида калия с кремнеземом в соотношении 1 : 0.04 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При осуществлении гидролиза ТЭОС в отсутствие легирующей добавки соли железа первоначально, непосредственно после смешения прекурсоров, но до установления выбранного значения pH, система была двухфазной, с отчетливо различимой границей раздела жидких фаз. При подкислении до pH ~ 2.65 и ниже система становилась однофазной и сохраняла гомогенность до начала перехода в гель. В экспериментах при pH 5.0 и 7.0 система оставалась двухфазной. При перемешивании формировалась эмульсия, которая оставалась стабильной в течение 10–20 минут в течение первых 6–10 часов, впоследствии стабильность эмульсии росла и к началу процессов агрегации достигала 90–120 минут.

Существенно, что в экспериментах, проведенных в присутствии легирующего катиона, реакционные системы до начала перехода в гель были однофазными при всех изученных значениях pH.

Для оценки влияния легирующей добавки на реологические свойства систем в процессе поликонденсации гелей на основе ТЭОС при различных pH регистрировали изменения вязкости с течением времени. Для трех значений pH были получены однотипные кривые изменения вязкости со временем. Исключение составило значение pH 7.0, при котором переход в фазу геля протекал практически мгновенно при достижении необходимого значения pH. Для всех остальных pH на начальном этапе вязкость медленно изменялась в пределах от 2 до 8–12 мПа·с, такое метастабильное состояние продолжалось от 1 до примерно 10 часов, в зависимости от значения pH. Затем происходил резкий скачок вязкости, и гелеобразование становилось визуально заметным. Время, при котором начинается интенсивное повышение вязкости, считали временем гелеобразования. За точку окончательного формирования геля условно принимали

значения вязкости 400 мПа·с. Полученные данные отражают различие в механизмах гидролиза ТЭОС, протекающего при различных pH. Как известно, в области низких значений pH скорость поликонденсации превышает скорость гидролиза [17]. При этом структура геля формируется из длинных полисилоксановых цепочек, и степень сшивки полимеров невысока [1, 17, 18]. По-видимому, уже при pH 5.0 становится заметным вклад гидролиза по щелочному механизму, для которого характерна высокая скорость гидролиза с образованием мелких и плотных сферических частиц [1]. При pH 7.0 этот механизм доминирует. Следует подчеркнуть, что вышесказанное относится к протеканию процессов гидролиза и поликонденсации ТЭОС в отсутствие добавок. Однако уже в классической монографии Айлера отмечается, что морфология частиц и характер геля при щелочном гидролизе в присутствии солей весьма напоминают результаты кислотного гидролиза [3].

Оказалось, что введение даже малого количества легирующего катиона при pH гидролиза 1.5 увеличивает время гелеобразования по сравнению с системой без легирующего компонента. При pH гидролиза 2.5 и 5.0 время гелеобразования систем при введении легирующего катиона, напротив, уменьшается, причем при pH 5.0 многократно. Вид кривых изменения вязкости со временем в присутствии легирующей добавки представлен на рис. 1, количественные данные сведены в табл. 1.

Различие в механизмах процессов подтверждается результатами определения гидродинамических диаметров частиц, формирующихся при различных pH, в интервале времени, предшествующем достижению условного времени гелеобразования (рис. 2). Интересно, что самые мелкие частицы сформировались при pH 2.5.

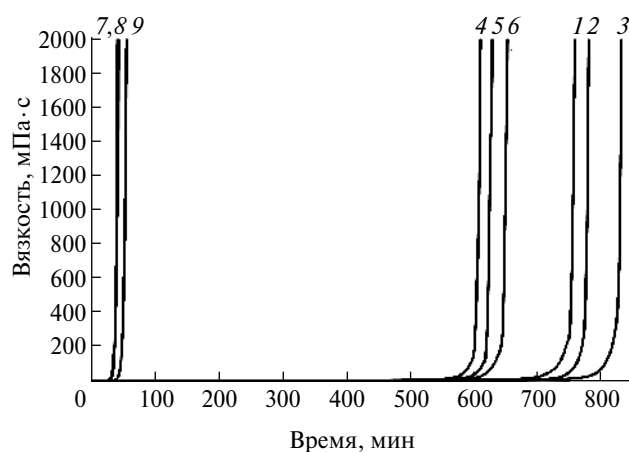


Рис. 1. Зависимость изменения вязкости от времени для систем на основе тетраэтоксисилана при различных pH (температура 50°C). Содержание легирующей добавки катионов железа: 1, 4, 7 — 1.5 ат. %; 2, 5, 8 — 2.3 ат. %, 3, 6, 9 — 3.8 ат. %.

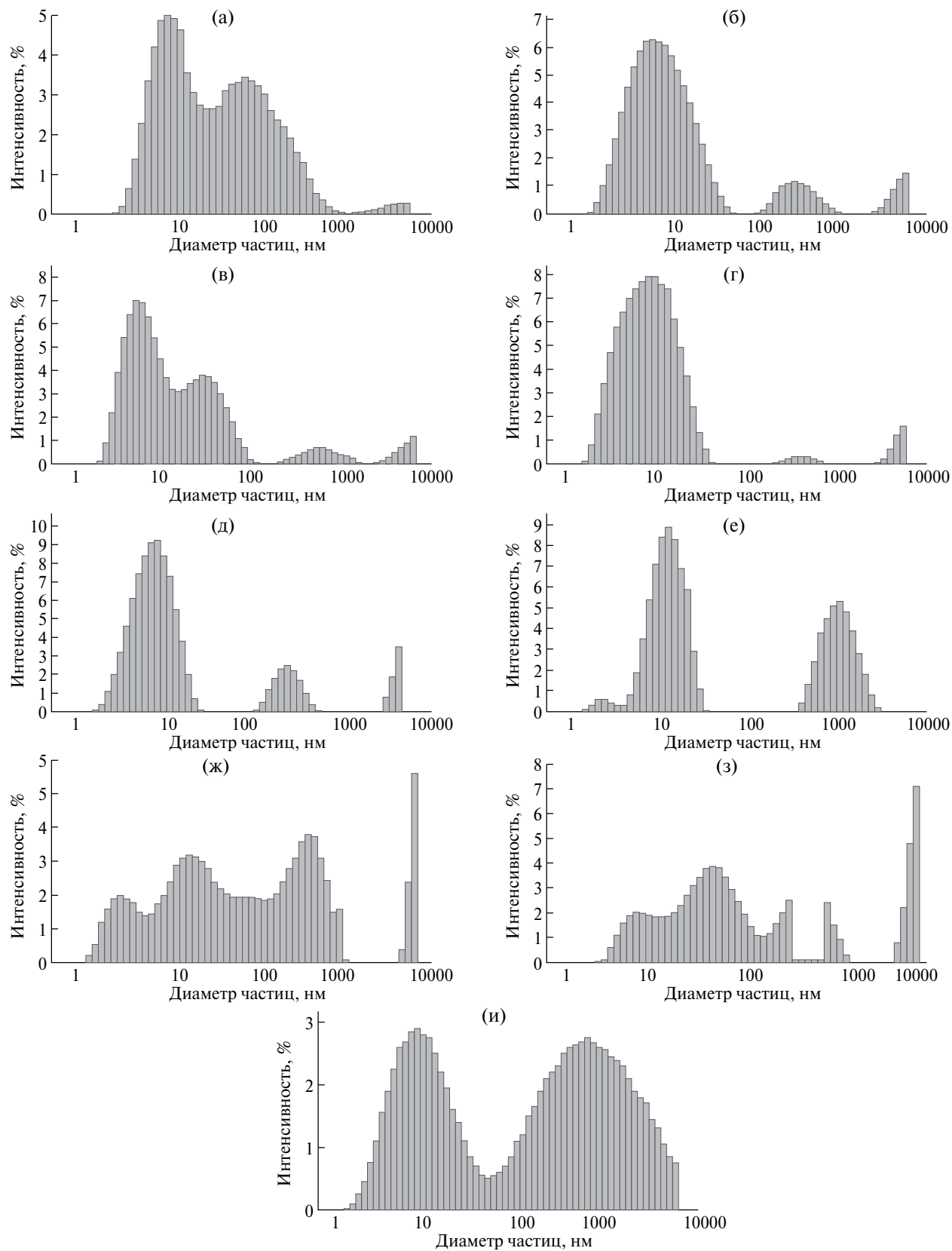


Рис. 2. Распределение частиц по величине гидродинамического диаметра перед достижением условного времени гелеобразования в процессе гидролиза ТЭОС при 50°C с добавлением Fe^{3+} : а, г, ж – 1.5 ат. %; б, д, з – 2.3 ат. %; в, е, и – 3.8 ат. %. Значения pH: а, б, в – 1.5; г, д, е – 2.5; ж, з, и – 5.0.

Таблица 1. Время гелеобразования в системах на основе ТЭОС при температуре гидролиза 50°C

рН гидролиза	1.5				2.5				5.0			
Содержание Fe ³⁺ , ат. %	0	1.5	2.3	3.8	0	1.5	2.3	3.8	0	1.5	2.3	3.8
Время гелеобразования, мин	630	753	776	827	678	605	623	648	732	40	41	52

Количество легирующей добавки значительно влияет на время гелеобразования в изучаемой системе. При всех трех значениях рН с увеличением количества ионов Fe³⁺ время гелеобразования увеличивается (табл. 1). Особенно ярко этот эффект выражен при рН 1.5. Также количество введенной легирующей добавки оказывает влияние на размеры частиц, образующихся в процессе поликонденсации (рис. 2).

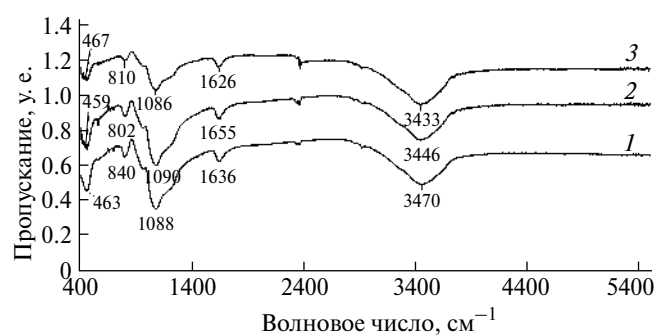
Все зафиксированные эффекты хорошо согласуются с предположением о встраивании катионов железа в кремнийкислородную матрицу. Не противоречит этому предположению и характер инфракрасных спектров образцов кремнезёмов, легируемых ионами железа.

ИК-спектры всех полученных образцов (включая образцы, синтезированные при рН 7.0) практически идентичны. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры образцов, полученных гидролизом при рН 1.5. Полоса поглощения [(Fe,Si)O₄] расположена в области волновых чисел 400–465 см⁻¹ и совпадает с полосой поглощения кремнийкислородного каркаса. Существенно, что в спектрах отсутствует полоса поглощения 667 см⁻¹, которую авторы [19] соотносят с валентными колебаниями связи Fe–O и наблюдают в образцах с высоким содержанием железа, образующего фазу оксида.

Катион железа, как отмечалось выше, способен встраиваться в структуру кремнезёма в виде железокислородного тетраэдра. Поскольку катион железа является трехзарядным, железокислородные тетраэдры заряжены отрицательно и при встраивании генерируют отрицательный заряд кремнийкислородных полианионов. Результаты измерения дзета-потенциала частиц в изучаемых системах представлены в табл. 2. Можно видеть, что для всех образцов дзета-потенциал отрицателен, а его абсолютная величина зависит от рН синтеза образцов и от содержания железа в реакционной смеси. Зависимость от количества железа объясняется

очевидной причиной: содержание железа в исходном растворе определяет количество железа в составе полученного кремнезёма. Снижение дзета-потенциала с ростом рН связано, по-видимому, со способностью катионов железа к гидролизу, оценку которой можно произвести с помощью диаграммы Пурбе [20]. При рН 1.5 железо в растворе существует в виде гидратированных ионов, при рН 2.5 появляются первые ионы гидроксожелеза, а при рН 5.0 ионов гидроксожелеза и дигидроксожелеза становится достаточно много, чтобы вызвать значительные затруднения для встраивания в кремнийкислородную матрицу.

Таким образом, совокупность полученных результатов согласуется с представлениями автора работы [4] о структурных причинах как основных факторах, воздействующих на время гелеобразования в системе с участием добавок катионов металлов, во всяком случае, в кислой среде. Данные [8] об ускорении гелеобразования при щелочном гидролизе ТЭОС, вероятно, связаны с иными механизмами протекания гидролиза и поликонденсации в этих условиях.

**Рис. 3.** ИК-спектры кремнезёмов, легируемых катионами железа, при рН гидролиза 1.5: 1 – 1.5 ат. %; 2 – 2.3 ат. %, 3 – 3.8 ат. %.**Таблица 2.** Электрокинетический потенциал образцов, полученных при различных рН

рН гидролиза	1.5			2.5			5.0		
Содержание Fe ³⁺ , ат. %	1.5	2.3	3.8	1.5	2.3	3.8	1.5	2.3	3.8
ζ-потенциал, мВ	-12.1	-13.4	-14.8	-10.6	-12.3	-13.1	-8.76	-9.47	-10.1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных об изменении динамической вязкости раствора в ходе гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана в присутствии ионов Fe^{3+} высказано предположение о встраивании катионов железа в кремнийкислородный каркас как основной причине изменения времени гелеобразования и размеров частиц формирующегося золя. Влияние величины pH гидролиза объясняется воздействием pH на степень гидролиза катиона железа: по-видимому, встраиваться в кремнийкислородную цепочку способны аква-тированные ионы железа, но не ионы гидроксо- и дигидроксожелеза. Высказанное предположение хорошо согласуется с результатами измерения электрокинетического потенциала изучаемых систем. Характер ИК-спектров не противоречит предлагаемому объяснению.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-Gel science: the physics and chemistry of Sol-Gel processing. San Diego: Academic Press. 1990.
2. *Lok P.S., Sriman K.B., Rahul K., Geetika M., Usha S., Garima S., Saurabh A.* Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 214. P. 17–37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.007>
3. *Iller R.K.* Chemistry of silica gel. New Jersey: John Wiley & Sons, Hoboken. 1978.
4. *Bansal N.* Influence of several metal ions on the gelation activation energy of silicon tetraethoxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. № 9. P. 2647–2652. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06741.x>
5. *Атанасова В.Д., Швец В.А., Казанский В.Б.* Исследование методами ЭПР и оптической спектроскопии ионов переходных металлов в цеолитах и их комплексообразования с адсорбированными молекулами // *Успехи химии.* 1981. Т. 50. № 3. С. 385–405. <https://doi.org/10.1070/RC1981v-050n03ABEH002553>
6. *García-Aguilar J., Miguel-García I., Juan-Juan J., Such-Basáñez I., San Fabián E., Cazorla-Amorós D., Berenguer-Murcia Á.* One step-synthesis of highly dispersed iron species into silica for propylene epoxidation with dioxygen // *J. Catal.* 2016. V. 338. P. 154–167. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.004>
7. *Tanjindaprteep S.P., Kidkhunthod P., Pattanasattayavong P., Ogawa M.* Incorporation of iron (III) into nanoporous silica spheres // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2024. V. 686. P. 133305. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133305>
8. *López T., Méndez J., Zamudio T., Villa M.* Spectroscopic study of sol-gel silica doped with iron ions // *Mater. Chem. Phys.* 1992. V. 30. № 3. P. 161–167. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(92\)90218-W](https://doi.org/10.1016/0254-0584(92)90218-W)
9. *Downs E., Ao S., Siegel R., Schadler L.* Transition metal doping of amorphous silica particles // *J. Nanopart. Res.* 2017. V. 19. № 337. P. 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4005-5>
10. *Shilova O.A.* Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives // *J. Sol-gel Sci. Technol.* 2013. V. 68. P. 387–410. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3026-5>
11. *Shilova O.A., Gubanov N.N., Matveev V.A. et al.* Processes of film-formation and crystallization in catalytically active ‘spin-on glass’ silica films containing Pt and Pd nanoparticles // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 288. P. 110996. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110996>
12. *Тарасенко Е.А., Лебедева О.Е., Петерс Г.С., Велигжанин А.А.* Влияние катионов металлов на кинетику образования и структуру гелей, формирующихся при кислотном гидролизе тетраэтоксисилана // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 3. С. 1357–1361. <https://doi.org/10.1134/S0044453719090280>
13. *Gonçalves M.C.* Sol-Gel silica nanoparticles in medicine: a natural choice. Design, synthesis and products // *Molecules.* 2018. V. 23. № 8. P. 22–26. <https://doi.org/10.3390/molecules23082021>
14. *Naruphontjirakul P.* Cations doped nonporous silica nanoparticles // *12th Biomedical Engineering International Conference.* 2019. P. 1–4. <https://doi.org/10.1109/BME-iCON47515.2019.8990288>
15. *Pohaku Mitchell K.K., Liberman A., Kummel A.C., Trogler W.C.* Iron (III)-Doped, Silica Nanoshells: A biodegradable form of silica // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 34. P. 13997–14003. <https://doi.org/10.1021/ja3036114>

16. *Shilova O.A., Khamova T.V., Panova G.G., Udalova O.R., Artemyeva A.M., Kornukhin D.L., Kopitsa G.P.* Sol-Gel-derived functional coatings for pre-sowing seed treatment // *Coatings*. 2023. V. 13. № 12. P. 1978.
<https://doi.org/10.3390/coatings13121978>
17. *Kessler V.G., Seisenbaeva G.A.* Molecular mechanisms of the metal oxide sol-gel process and their application in approaches to thermodynamically challenging complex oxide materials // *J. Solgel Sci. Technol.* 2023. V. 107. P. 190–200.
<https://doi.org/10.1007/s10971-023-06120-y>
18. *Vrieling E.G., Sun Q., Beelen T.P., Hazelaar S., Gieskes W.W., Van Santen R.A., Sommerdijk N.A.* Controlled silica synthesis inspired by diatom silicon biomineralization // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2005. V. 5. №. 1. P. 68–78.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2005.010>
19. *Darmawan A., Smart S., Julbe A., Diniz da C. J. C.* Iron oxide silica derived from Sol-Gel Synthesis // *Materials*. 2011. V. 4. №. 2. P. 448–456.
<https://doi.org/10.3390/ma4020448>
20. *Takeo N.* Atlas of Eh – pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. 2005.

INFLUENCE OF IRON CATIONS ON THE HYDROLYSIS OF TETRAETHOXY-SILANE AND PROCESS OF GEL FORMATION

E. N. Titov, D. E. Smalchenko, O. E. Lebedeva

The influence of small additions of Fe^{3+} ions on the processes of hydrolysis of tetraethoxysilane and subsequent polycondensation of products was studied using viscosimetry and dynamic light scattering methods. Experiments were carried out at 50°C, hydrolysis pH was 1.5; 2.5; 5.0 or 7.0, the amount of doping cation varied from 1.5 to 3.8 at. %. In the absence of a doping cation, the gelation time grows with increasing pH from 1.5 to 5.0, and at pH 7.0, polycondensation occurs without gelation. At pH 1.5, the introduction of a dopant increases the gelation time, at pH 2.5 and 5.0 it decreases. With increasing dopant content, the gelation time increases at all three pH values. The size of the particles formed during the polycondensation process depends on the pH and the amount of dopant. The smallest particles with a median diameter of about 10 nm are formed at pH 2.5. It has been suggested that the cause of all the observed effects is the incorporation of iron cations into the siloxane matrix. The degree of incorporation depends on the degree of hydrolysis of iron cations. This assumption is confirmed by the values of the electrokinetic potential of the systems under study and the dynamics of changes in the zeta potential with varying pH and dopant content.

Keywords: tetraethoxysilane, hydrolysis, polycondensation, iron ions, gelation time, particle size, incorporation of iron into the siloxane framework