

В.І. Мандзюк, І.Ф. Миرونюк, Л.С. Яблонь, Б.І. Яворський

ВПЛИВ ПРОЖАРЮВАННЯ НА ПРОЦЕСИ ГІДРАТАЦІЇ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ

Методами диференціального термічного аналізу (ДТА) та термогравіметрії (ТГ) досліджено особливості гідратного покритву пірогенних кремнеземів з різною вільною питомою поверхнею. Показано, що для всіх зразків існують температурні інтервали, пов'язані з дегідратацією трьох різних за енергією зв'язку форм молекул води. Встановлено, що кількість сорбованої на поверхні пірогенного кремнезему води залежить від технологічних умов його отримання.

На протязі останніх десятиліть накопичено достатньо експериментального матеріалу про будову і властивості поверхні SiO_2 . Встановлено, що різні модифікації діоксиду кремнію містять на своїй поверхні структурні гідроксильні групи, хімічно зв'язані з поверхневими атомами кремнію, а також сорбовану воду [1 - 4]. Наявність зв'язаної на поверхні пірогенного кремнезему води, який сьогодні використовується в якості катодного матеріалу для літєвих джерел живлення [5, 6], може суттєво впливати на технологічні параметри вказаних пристроїв. Відомо, що кількість сорбованої на поверхні пірогенного кремнезему води, отриманого методом пірогенного гідролізу тетрахлорсилану, залежить від ступеня дисперсності порошків, тобто грубодисперсні частинки є більш гідратованими, ніж високодисперсні. Тому метою нашої роботи є дослідження особливостей гідратного покритву діоксидів кремнію, одержаних за допомогою пірогенного синтезу метилтрихлор – і диметилдихлорсилану, в процесі їх дегідратації в атмосфері повітря при прожарюванні до $1000^\circ C$. В якості об'єктів дослідження були вибрані пірогенні кремнеземи (аеросили) марки МТХС1, МТХС2, ДМДХС3, ДМДХС4 виробництва дослідно – експериментального заводу ІХП НАНУ. Вільна питома поверхня зразків становила 254, 220, 187 та $129\text{ м}^2/\text{г}$ відповідно. Зразки МТХС2 і ДМДХС4 в процесі синтезу були модифіковані вуглецем. Дослідження проводились методами ДТА і ТГ на дериватографі системи Паулік – Паулік – Ердей, швидкість нагрівання становила $10^\circ C/\text{хв}$.

Аналіз отриманих результатів показав, що одночасно із зменшенням маси зразків внаслідок видалення сорбованих форм води (рис. 1 (а - г), крива 1), на ДТ - кривих спостерігаються екзотермічні ефекти (рис. 1 (а - г), крива 2), які для всіх досліджуваних матеріалів

лежать в інтервалі температур 45–200°C, 210 – 320°C та 400 – 800°C, причому значення температур, при якому ефект є максимальним, в межах похибки експерименту співпадають (табл. 1).

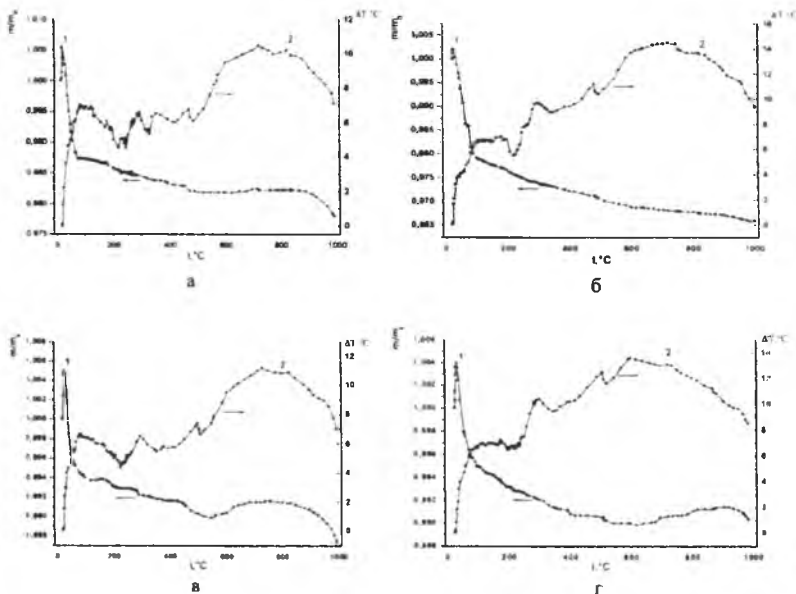


Рис. 1. Втрати в масі при прожарюванні (крива – 1) та криві ДТА (крива – 2) для зразків МТХС1 (а), МТХС2 (б), ДМДХС3 (в) і ДМДХС4 (г).

Враховуючи результати ІЧ-спектроскопічних та адсорбційних досліджень [7] і твердження про існування двох різних за енергіями зв'язку форм координаційно-зв'язаних молекул води [8], можна зробити висновок про те, що температурні інтервали 210 - 320°C та 400 – 800°C пов'язані з дегідратацією вище вказаних форм води. Слід зазначити, що фізично сорбована вода видаляється при прожарюванні до 125°C. В роботі [7] методом малокутового рентгенівського розсіювання показано, що процес дегідратації пірогенного діоксиду кремнію супроводжується зменшенням розмірів частинок аеросилу за рахунок видалення з поверхні певної кількості сильно зв'язаної води. Тому виділення теплової енергії (екзотермічні ефекти на рис. 1, крива - 2) можна пов'язати із збільшенням густини частинок у

вказаних вище температурних інтервалах внаслідок релаксації структури SiO_2 .

Таблиця 1.

Температурні значення максимуму екзотермічного ефекту

Зразок	МТХС1	МТХС2	ДМДХС3	ДМДХС4
<i>пik A, °C</i>	112	116	108	112
<i>пik B, °C</i>	292	294	293	300
<i>пik B, °C</i>	736	720	728	700
<i>середня похибка експерименту становить 2,64 %</i>				

В табл. 2 подано кількісні характеристики процесу видалення води в різних температурних інтервалах прожарювання. З отриманих результатів слідує, що кількість фізично сорбованої і структурно зв'язаної на поверхні кремнезему води залежить від умов отримання матеріалів. Для обидвох типів зразків спостерігається антибатна (обернено пропорційна) залежність фізично сорбованої води від питомої поверхні у випадку прожарювання до 125°C. Хоча зразки марки МТХС володіють більшою питомою поверхнею і повинні бути, як очікувалося, менш гідратованими за зразки марки ДМДХС, вміст сорбованої води в 3 і відповідно 3,8 рази перевищує дані значення для зразків, отриманих із диметилдихлорсилану. В інтервалі прожарювання 125 – 910°C згадувана залежність (на відміну від зразків МТХС1 і МТХС2) для зразків марки ДМДХС не виконується. Крім того, для цих зразків вище 550°C спостерігається незначне (~ 0,14 та 0,06 % відповідно) зростання в масі (рис. 1 (в, г), крива 1). Даний ефект методом ДТА нам пояснити не вдалося; для пояснення цього результату можна використати ІЧ-спектроскопію або метод малокутового рентгенівського розсіювання.

Слід зауважити, що для всіх досліджуваних матеріалів на ТГ-кривих (рис. 1) на початковій стадії прожарювання (20 – 40°C) спостерігається збільшення маси зразків (~ 0,5 %), що пов'язано з процесами сорбції поверхнею кремнезему водяної пари в нагрівальній печі. Для усунення цього ефекту зразки перед прожарюванням потрібно деякий час витримати на повітрі.

Відомо, що відтворення гідратного покриву пірогенного кремнезему можливе тільки в зразках, дегідратованих при температурі не вище 400°C [8]. Тому, щоб з'ясувати вплив прожарювання на процес регідратації пірогенного кремнезему, ми провели повторний ТГА вже прожарених і витриманих на протязі 24 год в атмосфері повітря зразків. Відсутнє на ТГ-кривих зменшення

Таблиця 2.
Втрати в масі при прожарюванні

Температурний інтервал прожарювання	МТХС1	МТХС2	ДМДХС3	ДМДХС4
20 – 125°C, %	1,29	2,14	0,43	0,56
125 – 910°C, %	0,59	1,12	0,43	0,44

маси зразків дає можливість стверджувати, що сорбція води пірогенним кремнеземом, прожареним до високої температури, на протязі вказаного часу не спостерігається.

The peculiarities of fumed silica hydrational coat with different free specific area are investigated by the methods of differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG). Is shown that the temperature intervals connected with dehydration of third different for the binding energy form of water molecule exist for all samples. Is established that amount of sorpted on the fumed silica surface water depends on technological conditions its obtaining.

- [1]. А.В. Киселев, В.И. Лыгин. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука. – 1972. – 459 с.
- [2]. В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука. – 1979. – 265 с.
- [3]. В.В. Стрелко. О механизме дегидратации и регидратации поверхности кремнезема // Адсорбция и адсорбенты. – 1974. – №2. – С. 65–76.
- [4]. Л. Литтл. Инфракрасные спектры адсорбционных молекул. – М.: Мир. – 1969. – 514 с.
- [5]. І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак, Л.С. Яблонь. Про можливість проникнення літію у структурні канали кристалічних модифікацій діоксиду кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №4. – С. 721-727.
- [6]. І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літійових джерелах з катодом на основі пірогенного діоксиду кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №4. – С. 735-741.
- [7]. И.Ф. Миронюк. Синтез дисперсных форм SiO₂ и получение на их основе аэрогелей и стекла // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – К. – 1988. – 183 с.
- [8]. А.А. Чуйко, В.М. Огенко, В.А. Тертых, В.А. Соболева. Спектральные и гравиметрические исследования регидратации поверхности прокаленного кремнезема // Адсорбция и адсорбенты. – 1975. – №3. – С. 69-73.