

УДК 541.183

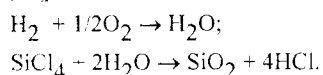
Химические аспекты пирогенного синтеза высокодисперсного кремнезема

И. Ф. Мирошук

Институт химии поверхности НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина

Рассмотрен спектр элементарных реакций образования силоксановых связей кремний-кислородного каркаса частиц высокодисперсного кремнезема в процессе его пирогенного синтеза и основные пути формирования его структуры и гидратного покрова.

Технология получения высокодисперсного пирогенного кремнезема, разработанная фирмой Degussa еще в 1940 г., оказалась довольно совершенной, поскольку до настоящего времени не претерпела существенных изменений. В то же время химические процессы, лежащие в основе пламенного гидролиза тетрахлорида кремния, который приводит к образованию частиц пирогенного SiO_2 (аэросила), надежно не дифференцированы и детально не изучены. В преобладающем большинстве работ по синтезу и изучению свойств этой формы кремнезема ограничиваются приведением брутто-схем процесса [1, 2]:



Поэтому закономерности формирования указанных частиц на различных этапах технологического процесса не нашли обоснованной интерпретации с учетом особенностей химических превращений во время синтеза в условиях значительных градиентов температуры и концентраций реагентов и продуктов в пламенной трубе [2]. Анализ особенностей совокупности реакций пирогенного синтеза SiO_2 и их влияния на формирование структуры и функционального покрова микроглобул аэросила является предметом данной работы.

Прежде всего, следует отметить ряд принципиальных отличий пирогенного синтеза кремнезема от жидкофазного метода получения путем гидролиза растворимых в воде соединений кремния (силикатов щелочных металлов, эфиров ортокремниевой кислоты, тетрахлорида

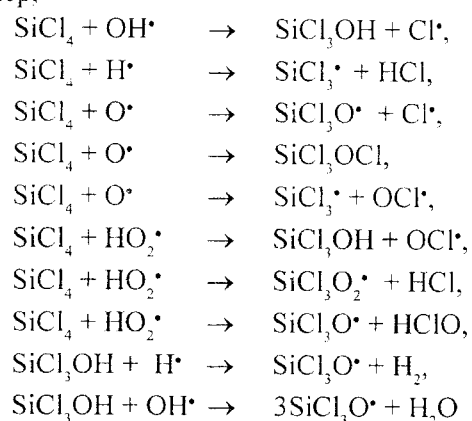
кремния). Формирование частиц SiO_2 в условиях пламенного гидролиза начинается при температуре 1300 К [2], тогда как процессы поликонденсации кремниевых кислот, лежащие в основе жидкофазного получения кремнезема, протекают преимущественно при комнатной температуре [3].

Основным фактором, определяющим закономерности структурообразования, рост и агрегацию первичных частиц SiO_2 в растворе, является кислотность реакционной среды [3]. В условиях высокотемпературного турбулентного потока реагентов и продуктов при пламенном гидролизе понятие кислотности теряет смысл, а на передний план выступают такие факторы, как температура, скорость потока, соотношение концентраций реагентов. Очевидно, что для двух принципиально различных путей синтеза дисперсного кремнезема существенно отличаются не только плотность реакционной среды, кинетика образования и роста зародышей твердой фазы SiO_2 , но и химическая природа и механизм элементарных процессов генерации силоксановых связей, их линейных, разветвленных и сетчатых структур. Образование силоксановых связей при поликонденсации ортокремниевой кислоты происходит за счет элементарных гетеролитических реакций взаимодействия силанольных групп по механизму S_N1 замещения ОН-группы гидроксильрованного атома кремния силикатным анионом $\equiv\text{SiO}^-$ [4]. При газофазном синтезе SiO_2 имеет место намного более широкий спектр реакций гомолитической и гетеролитической природы. Прежде

всего отметим, что реакция горения водорода на воздухе, генерирующая гидролизующий реагент — воду, является разветвленным цепным процессом [5]. Образующиеся промежуточные радикалы $\text{OH}^\bullet$, $\text{H}^\bullet$, $\text{O}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$, концентрация которых намного превышает концентрацию тетрахлорида кремния, очевидно, играют важную роль в его химических превращениях.

Анализируя наиболее вероятные реакции, протекающие в условиях пламенного гидролиза SiCl_4 , можно выделить по крайней мере девять различных типов процессов с участием молекул тетрахлорида кремния и образующихся из него олигомерных структур.

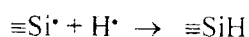
1. Радикальные реакции SiCl_4 и хлорсодержащих продуктов его превращений с компонентами водородно-кислородного пламени. Например,



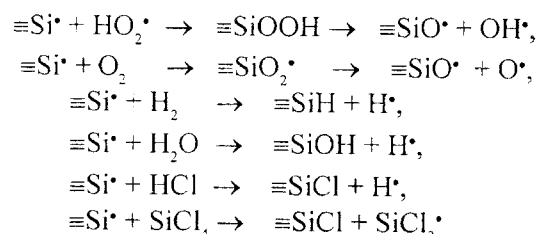
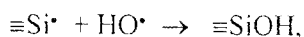
и т. п.

2. Гомолитические реакции разрыва связей $\text{Si}-\text{Cl}$ и $\text{Si}-\text{OH}$. Основанием для рассмотрения подобных реакций являются результаты работы [6], в которой методом десорбционно-полевой масс-спектрометрии установлена частичная деструкция гидроксильного покрова пирогенного SiO_2 в вакууме при 970 К с образованием радикалов $\text{OH}^\bullet$. Поскольку связь $\text{Si}-\text{O}$ прочнее, чем $\text{Si}-\text{Cl}$ [7], можно предположить, что при $T=1000-1300$ К соединения со связями $\text{Si}-\text{OH}$ и $\text{Si}-\text{Cl}$ способны частично диссоциировать, генерируя относительно малоактивные радикалы $\equiv\text{Si}^\bullet$.

3. Реакции взаимодействия радикалов $\equiv\text{Si}^\bullet$ с компонентами пламени. Можно рассмотреть такие процессы:

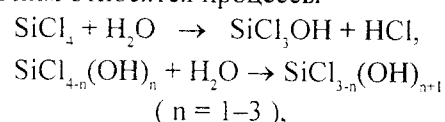


(эти структуры термически нестабильны и склонны к легкому окислению до $\equiv\text{SiOH}$)



и т. д.

4. Гетеролитические реакции гидролиза SiCl_4 и хлорсодержащих продуктов его превращений. К ним относятся процессы

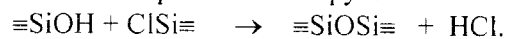


а также реакции гидролиза хлорсодержащих олигомеров $\text{Si}_m\text{Cl}_n\text{O}_k(\text{OH})_l$, образующихся при конденсационных превращениях (см. далее).

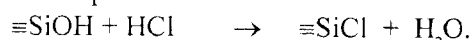
5. Гетеролитические реакции образования силоксановых связей при конденсации силанольных групп



6. Гетеролитические реакции образования силоксановых связей при взаимодействии силанольных и хлорсиланольных групп

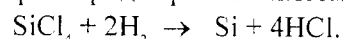


7. Гетеролитические реакции нуклеофильного замещения гидроксила в силанольной группе на атом хлора



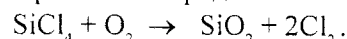
По данным работы [8] хлористый водород реагирует с группами $\equiv\text{SiOH}$, начиная с 820 К. Эффективность взаимодействия возрастает с температурой.

8. Восстановление SiCl_4 и хлорсодержащих соединений молекулярным водородом. В случае тетрахлорида кремния имеем



Образующийся при этом элементарный кремний немедленно окисляется до SiO_2 .

9. Прямое окисление тетрахлорида кремния молекулярным кислородом



Очевидно, что и хлорсодержащие соединения, и продукты превращений SiCl_4 будут окисляться в жестких условиях пламенной трубы.

Следует отметить еще один фактор формирования структуры частиц пирогенного кремнезема. По данным работы [9] при температуре 1270 К давление пара SiO_2 над "массивным" кремнеземом составляет около 10^{-8} мм рт. ст. Хотя эта величина и очень мала, громадное ко-

личество ультрадисперсных первичных частиц аэросила обуславливает, по нашему мнению, довольно заметное участие этого канала наложения диоксида кремния в формировании его структуры.

Этот далеко не полный анализ свидетельствует о возможности существования множества каналов генерации связей Si–O–Si и роста цепочечных силоксановых структур и о стремительной кинетике формирования микроглобул аэросила. Поэтому становится понятным, почему уже на начальном отрезке пламенной трубы практически завершается процесс структурообразования [2]. Большое разнообразие каналов образования связей Si–O–Si и силоксановых цепочек обеспечивает высокую плотность структуры образующихся частиц пирогенного SiO₂. При этом следует отметить, что температура реакционной среды в начальной зоне пламенной трубы приблизительно соответствует температуре Таммана*, при превышении которой начинаются активные диффузионные процессы в твердой фазе [10]. Диффузионные процессы с массопереносом в поверхностном слое частиц совместно с процессами наложения за счет разнообразных химических реакций и осаждения SiO₂ на поверхность из газовой фазы, имеющие стохастический характер, обеспечивают большую подвижность вещества в приповерхностной области и обуславливают определенное подобие в структуре микроглобул аэросила при высокой температуре со структурой расплава SiO₂. Не случайно некоторые исследователи (см., например, [11]) считают, что аэросил состоит из микросфер плавленого кварца. Минимальной свободной энергии частиц SiO₂ соответствует их сферическая форма, что согласуется с экспериментом [3]. Этому же критерию удовлетворяет и поверхность частиц аэросила с минимальным числом терминальных функциональных групп. Если провести аналогию между строением поверхности аморфных микроглобул пирогенного кремнезема и определенной гранью элементарной ячейки той или иной кристаллической модификации SiO₂, то в наибольшей степени структура поверхностного слоя аэросила должна быть подобна структуре грани (111) β-кristобалита (разрыв ячейки по этой грани соответствует минимальному числу разорванных связей). Такая аналогия была обна-

ружена экспериментально при изучении строения поверхности и топографии гидроксильного покрытия пирогенного кремнезема методом импульсной ЯМР-спектроскопии на ядрах кремния-29 [12]. О более-менее равномерном размещении структурных гидроксильных групп на поверхности аэросила свидетельствуют и более ранние результаты химического зондирования с помощью реакционноспособных молекул-зондов, способных заместить практически все терминальные силанольные группы группами максимального размера, которые не создавали бы стерических препятствий друг другу [13].

Рассмотрим теперь некоторые детали внутреннего строения частиц пирогенного кремнезема на разных стадиях формирования их структуры, которые реализуются в разных участках технологической линии в широком интервале температур. В начальном участке реакционной зоны, из которой отбирались образцы SiO₂ (T=1170 K), хотя и достигнуты уже геометрические размеры частиц в целом, все же внутренняя структура частиц, по нашему мнению, еще далека от конечной. Действительно, стохастический характер химических процессов, очень динамичных при такой высокой температуре, не гарантирует стопроцентного превращения хлорсиланольных групп в совокупность силоксановых связей. Кроме того, как уже указывалось, при высоких температурах происходит взаимодействие силанольных групп с хлористым водородом, который затягивается внутрь глобул при структурообразовании, а сама реакция гидролиза связей Si–Cl в этих условиях становится обратимой. Наличие групп ≡SiCl (а также =SiCl₂ и –SiCl₃) в кремнеземном скелете обуславливает разрушение основных структурных элементов кремнезема и силикатов – кремнийкислородных тетраэдров, разрывы в непрерывной силоксановой сетке и образование полостей (каверн), размеры которых изменяются симбатно степени хлорирования атомов кремния, с которыми и связано образование каверн. Такие полости при высоком содержании воды в реакционной среде неизбежно будут захватывать значительные ее количества. О вероятности существования указанных полостей, насыщенных водой, свидетельствует несколько меньшая удельная поверхность (большой средний размер частиц) в образцах из высокотемпературной зоны трубы [2]. В ИК-спектрах таких образцов наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения в области 3600–3000 см⁻¹.

* Для оксидов температура Таммана составляет приблизительно 0,6 температуры плавления [10].

обусловленная различными формами молекулярно связанной воды [2]. Указанные образцы должны содержать значительную концентрацию негидролизированных связей Si-Cl и заметные количества HCl, который еще не успел диффундировать на поверхность частиц SiO₂. Резкое охлаждение образцов (от температуры 1170 К до комнатной) на этапе отбора образца до регистрации ИК-спектров или измерений pH делает реакцию гидролиза хлорсилильных групп необратимой, но с несколько замедленной кинетикой в случае пространственно малодоступных хлорсилильных структур. Эти образцы оказались довольно кислыми (по данным [2] pH аэросила А-175 составляет 2,30).

Продвижение вдоль технологической линии в границах пламенной трубы сопровождается существенным понижением температуры потока, содержащего частицы пирогенного кремнезема. Это создает более благоприятные условия для гидролиза остаточных связей Si-Cl, а также выделения определенного количества H₂O и HCl из внутренних полостей (за счет менее интенсивных колебаний элементов кремнийкислородного скелета). Это сопровождается частичным "залечиванием" внутренних дефектов — полостей — и образованием более "сплошной" силоксановой сетки в структуре SiO₂. Как и следовало ожидать, образцы, отобранные в зоне с меньшей температурой (1010 К), содержат меньше воды, о чем свидетельствует анализ их ИК-спектров в области валентных колебаний O-H, и обладают более кислыми, чем у рассмотренных ранее образцов, свойствами (pH=1,45) [2]. Дальнейшее понижение температуры потока (920 К) сопровождается симбатным изменением содержания воды в образцах, более четким проявлением полосы 3749 см⁻¹ валентных колебаний O-H силанольных групп и понижением кислотности суспензий аэросила. Эти характеристики мало изменяются и после выхода из пламенной трубы [2]. Кислотность образцов пирогенного SiO₂ до стадии десорбции несколько возрастает в интервале pH = 2,27–2,75. Кислый характер указанных образцов обусловлен, по нашему мнению, неполнотой газофазного гидролиза стерически труднодоступных хлорсилильных групп в структуре SiO₂, которые, тем не менее, полностью дехлорируются в жидкой фазе при приготовлении суспензии для измерений pH. Образование внутренних силанольных групп и их дальнейшая конденсация приводят

к значительным внутренним напряжениям в структуре и сжатию микроглобул SiO₂ (это соответствует некоторому возрастанию удельной поверхности соответствующих образцов [2]).

Рассмотрим, наконец, вопрос об образовании в процессе синтеза из частиц SiO₂ твердых агломератов (грита), нежелательных в конечном продукте. Как было показано в [2], количество грига непосредственно связано с содержанием воды в сформировавшихся частицах SiO₂ и резко уменьшается с температурой на участке от конечного отрезка пламенной трубы до циклонов. Формирование указанных агломератов можно объяснить "сшиванием" частиц аэросила с помощью растворенных кремниевых кислот, образующихся при процессах частичного растворения поверхностных структур микроглобул, которые тем эффективнее, чем выше температура, содержание воды и дисперсность SiO₂ [3]. Определенным подтверждением этих представлений может быть обнаруженное в [2] существенное уменьшение количества грига в конечном продукте, если в десорбер подается вода.

Таким образом, проведенный анализ химических процессов структурообразования дает возможность объяснить определенные закономерности формирования структуры пирогенного кремнезема в условиях технологического процесса и некоторые свойства получаемых образцов SiO₂.

Литература

1. Wagner E., Brunner H. // *Angew. Chem.* — 1960. — 72 № 19/20. — С. 744–750.
2. Сушко Р. В., Тарасевич Ю. С., Хома М. И. и др. // *Адсорбция и адсорбенты.* — 1977. — № 5. — С. 32–36.
3. Айлер Р. *Химия кремнезема: В 2-х ч.* — М.: Мир, 1982. — Ч. 1–2. — 1127 с.
4. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б. Н. Ласкорин, В. В. Стрелко, Д. Н. Стражеско, В. И. Денисов. — М.: Атомиздат, 1977. — 304 с.
5. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. — М.: Химия, 1966, Т. 2. — 656 с.
6. Горлов Ю. И., Головатый В. Г., Конопля М. М., Чуйко А. А. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 1980. — 16, № 2. — С. 202–207.
7. Гиллест П. *Геометрия молекул.* — М.: Мир, 1975. — 278 с.
8. Тертых В. А., Павлов В. В., Горлов Ю. И., Ткаченко К. И. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 1979. — 15, № 4. — С. 400–405.
9. Амелин А. Г. // *Коллоид. журн.* — 1967. — 29, № 1. — С. 16–20.

10. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. – М.: Металлургия, 1972. – 479 с.
11. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М.: Наука, 1972. – 439 с.
12. Липица Э. Т., Самосон А. В., Брей В. В., Горлов Ю. И. // Докл. АН СССР. – 1981. – 259, № 2. – С. 403–408.
13. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 1991. – 261 с.

Получено 10.06.99

Хімічні аспекти пірогенного синтезу високодисперсного кремнезему

І. Ф. Миронюк

Розглянуто спектр елементарних реакцій утворення силосанових зв'язків кремній-кисневого каркасу частинок високодисперсного кремнезему в процесі його пірогенного синтезу та основні шляхи формування його структури і гідратного покриву.

Chemical aspects of pyrogenic synthesis of silica

I. F. Mironiuk

A variety of elementary reactions of siloxane bond formation in Si–O skeleton of disperse silica particles in the process of its pyrogenic synthesis is discussed in details, and the routes for the formation of its structure and hydrate covering are analyzed.