

## ОСОБЛИВОСТІ СОЛЯНОКИСЛОГО ГІДРОЛІЗУ ТЕТРАХЛОРИДУ КРЕМНІЮ ПРИ СТЕХІОМЕТРИЧНОМУ СПІВВІДНОШЕННІ КОМПОНЕНТІВ

Запропоновано перспективний шлях одержання непоруваного кремнезему із структурою кварцевого скла, що не потребує значних енергетичних витрат. Проаналізовано особливості гідролізу тетрахлориду кремнію розчином соляної кислоти при стехіометричному співвідношенні  $\text{SiCl}_4$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Дано пояснення температурних ефектів хімічних перетворень у реакційному середовищі.

При рідкофазному синтезі кремнеземів як вихідну речовину використовують переважно розчинні силікати [1]. Синтезований в такий спосіб діоксид кремнію містить певну кількість домішкових катіонів лужних металів, що можуть істотно впливати на його фізико-хімічні властивості. Високочисті кремнеземи можна одержати за допомогою гідролізу легких гідролітично нестійких сполук кремнію, наприклад, його тетрахлориду. Особливості конкретної реалізації процесу гідролізу  $\text{SiCl}_4$  визначаються призначенням одержуваного кремнезему. Зокрема, низькотемпературний синтез склоподібних форм  $\text{SiO}_2$ , аналогічних кварцевому склу, має забезпечити непорувану структуру кінцевого продукту та низьку його питому поверхню. Один з перспективних шляхів одержання непоруваного кремнезему, як буде далі показано, пов'язаний із солянокислим гідролізом тетрахлориду кремнію. Мета даної роботи полягає в розгляді особливостей цього процесу в умовах стехіометричного співвідношення реагентів.

Різні аспекти рідкофазного гідролізу  $\text{SiCl}_4$  розглядалися в ряді робіт [1, 2]. Хімічні перетворення  $\text{SiCl}_4$  в надлишку води і стадійний перебіг процесу гідролізу досліджено ще в першій третині цього сторіччя Вільштеттером [3]. Запропоновані ним схемою значна перетворень передбачали повне дехлорування  $\text{SiCl}_4$  і подальшу поліконденсацію утвореної ортокремніевої кислоти.

Подібні схеми з розгалуженням кремнійкисневих ланцюгів, що передбачали утворення різноманітних олігомерних (в тому числі циклічних) структур, зшивання олігомерів і формування первинних частинок твердої кремнеземної фази, широко застосовуються при розгляді поліконденсації кремнієвих кислот у розбавлених розчинах в широкому інтервалі значень рН [1]. Для таких розчинів характерна наявність певного індукційного періоду, за час якого зміну концентрації  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (мономеру) не вдається зафіксувати аналітичними методами [2]. Встановлено, що тривалість цього періоду змінюється, а постіндукційна швидкість реакції поліконденсації зростає симбатно з концентрацією мономеру, значенням рН і температурою. Порядок

реакції за даними різних авторів залежно від концентрації  $\text{Si}(\text{OH})_4$  і рН коливається в межах від одного до п'яти [1].

Аналіз закономірностей процесу поліконденсації кремнієвих кислот у розбавлених розчинах показує, що істотне прискорення реакції в післяіндукційний період обумовлено різким зростанням міжфазової поверхні, на якій продовжується цей процес [1, 2]. Основними його стадіями є гомогенна поліконденсація, фазоутворення і подальший ріст частинок  $\text{SiO}_2$ . Встановлено, що в постіндукційний період в області значень рН < 1.8 і рН > 3.4 швидкість реакції поліконденсації практично лінійно залежить від кислотності середовища [2]. Слід вказати на низьку агрегативну стійкість золю в сильнокислому (на відміну від лужного) середовищі.

Закономірності поліконденсації ортокремніевої кислоти в значно більш концентрованих розчинах при низьких рН досліджено за допомогою методу ЯМР-спектроскопії на ядрах  $^{29}\text{Si}$  в роботах [4, 5]. Виявлено, що початкові стадії поліконденсації  $\text{Si}(\text{OH})_4$  плывуть дуже швидко. Це обумовило проведення процесу при порівняно низьких температурах (271 і 260 К при концентрації мономеру відповідно 0.55 і 1.56 М). Встановлено, що під час поліконденсації першими утворюються димери  $(\text{HO})_3\text{SiO}(\text{OH})_3$ , потім олігомери в такій послідовності: лінійні тримери, циклічні тетрамери, поліциклічні і трьохмірні олігомерні структури. До моменту досягнення максимальної концентрації невеликих циклічних олігомерів ступінь перетворення  $\text{Si}(\text{OH})_4$  складає 90 %. Слід зазначити, що навіть при температурі 258 К утворення поліциклічних полімерів передують утворенню високорозгалужених полікремнієвих кислот. У той же час утворені полімери конденсувались з низькомолекулярними олігомерами до появи зародків твердої фази.

В більш концентрованому (1.56 М) розчині за початкові 5 хв до 40 %  $\text{Si}(\text{OH})_4$  перетворилося на димер [5]. Наступні перетворення значно менш динамічні. Як показано в [6], в порівняно концентрованих розчинах ступінь поліконденсації  $\text{Si}(\text{OH})_4$

зростала пропорційно кореню квадратному з часу реакції. При цьому час, необхідний для досягнення даного ступеня поліконденсації ( $\leq 100$ ), був обернено пропорційний  $\sqrt{[\text{Si}(\text{OH})_4]}$ . Слід зазначити, що за низьких значень рН швидкість росту кремнеземних частинок була на 4—5 порядків нижча, ніж у слаболужному середовищі [7]. Крім того, при  $\text{pH} < 3$  з пониженням рН зростала швидкість деполімеризації полікремнієвих кислот [8].

Розглянемо особливості утворення кремнеземів у висококислих розчинах за умов гідролізу  $\text{SiCl}_4$  при певному дефіциті води. Як відзначалось у [9], відчутна недостача води при гідролізі тетрахлориду кремнію сприяє утворенню лінійних поліхлорсилоксанів. Загальна схема цього процесу в водноєфірному розчині при низьких температурах запропонована К. А. Андріановим [9]. Він показав, що поєднання реакцій гідролізу і поліконденсації через проміжні стадії утворення поліхлор-, поліхлорокси-, поліоксисилоксанів призводить до формування високомолекулярного полісілоксану  $(\text{SiO}_2)_x$ . Ці дані разом з відомостями про особливості поліконденсації кремнієвих кислот у малокоцентрованих розчинах складають певну передумову для розуміння різних аспектів перебігу гідролізу  $\text{SiCl}_4$  у соляній кислоті, на чому слід запинитися більш докладно.

Взаємодія тетрахлориду кремнію з водою при стехіометричному співвідношенні реагентів проходить за специфічних умов різко зростаючих кислотності середовища (за рахунок  $\text{HCl}$ , що розчиняється по мірі виділення в залишку води) і густоти реакційної суміші. Вибір саме стехіометричного співвідношення вихідних речовин впливає з постановки задачі про одержання непоруваного кремнезему. При цьому забезпечується висока концентрація реагентів, істотно обмежений реакційний простір, щільний контакт можливих олігомерних структур, що виключає можливість реалізації типової для розбавлених розчинів ажурної архітектури розгалужених і циклізованих ланцюгів гранично гідратованих полікремнієвих кислот. Враховуючи одночасний перебіг процесів гідролізу і поліконденсації за участю не тільки мономерів  $\text{SiCl}_4$  і  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , але й реакційно здатних олігомерних хлор- і хлорокси-сілоксанів і кремнієвих кислот циклічної, розгалуженої та лінійної будови, а також впливаючу звідси можливість ефективного поперечного зшивання олігомерів, можна очікувати найщільнішої структури утворюваних зародків твердої фази та продуктів молекулярного нашарування на їхній поверхні. Зазначимо, що сильно-кисле середовище сприятиме деполімеризації полімерних утворень [8] і перешкоджатиме формуванню великих частинок кремнезему, а зниження при цьому агрегатної стійкості приводитиме до

агрегації мікроглобул  $\text{SiO}_2$ . Найщільніше упакування цих мікроглобул, незначних за розміром, відповідатиме тоді практично непоруваній структурі кремнезему. Разом з тим велика швидкість процесів гідролізу, поліконденсації та агрегації частинок (за умов їхнього стохастичного упакування), інтенсивне виділення хлороводню при зростаючому дефіциті зшиваючих агентів є факторами, що працюють швидше на мікропорувану структуру кінцевого продукту.

Одним з варіантів істотного уповільнення швидкоплинних процесів гідролізу  $\text{SiCl}_4$  та подальшої поліконденсації на їхніх початкових стадіях може бути зміна умов синтезу. Цього можна досягти, наприклад, використовуючи замість води водний розчин соляної кислоти. Зазначимо, що гідроліз  $\text{SiCl}_4$  чистою водою розпочинався в нейтральному середовищі та ефективно каталізувався аніонами гідроксилу [1]. Хоча кислотність реакційної суміші інтенсивно зростала, в системі ще до досягнення постійних значень рН, що відповідали б концентрованої соляній кислоті, встигали сформуватися численні олігомерні структури, а, можливо, й зародки твердої фази. У випадку взаємодії  $\text{SiCl}_4$  з концентрованою соляною кислотою початкові умови гідролізу радикально відрізняються. За рахунок гранично високої кислотності розчину складається не найбільш сприятливий режим проходження гідролізу, за якого слід очікувати сповільненого пливу перших стадій процесів утворення сілоксанових зв'язків і росту кремнійкисневих ланцюгів, якщо згадати про прискорення за цих умов реакцій деполімеризації [8].

Отже, очікуваною тенденцією початкового етапу перетворень  $\text{SiCl}_4$  у концентрованому розчині  $\text{HCl}$  має бути певний індукційний період, що передуватиме істотному прискоренню реакцій гідролізу та поліконденсації. Розглянуті раніше закономірності зростання олігомерів, формування зародків твердої фази і міжфазних поверхонь [1, 2, 6—8] дають підставу вважати, що в умовах солянокислотного гідролізу процеси агрегації дрібних частинок домінуватимуть над їхнім подальшим зростанням. Можна через це припустити, що кінцеві агрегати матимуть щільну структуру і значні розміри без відчутної поруваності. Одержані в такий спосіб кремнеземи будуть, імовірно, мати низьку питому поверхню.

Розглянемо тепер результати експериментальної перевірки можливості одержання склоподібного непоруваного  $\text{SiO}_2$  за умов солянокислотного гідролізу \*  $\text{SiCl}_4$ . Синтез здійснювався за допомогою

\* В подальшому викладі терміном "гідроліз" буде визначатися вся сукупність реакцій, що проходять при синтезі  $\text{SiO}_2$ . При необхідності ці процеси будуть диференційовані.

безперервного перемішування тетраклориду кремнію і соляної кислоти відповідної концентрації. Кількість реагентів відповідала стехіометричному співвідношенню кремнію та кисню в кінцевому продукті. Кінетику гідролізу  $\text{SiCl}_4$  вивчали гравіметрично за спаданням  $\text{HCl}$ . Похибка вимірів не перевищувала 0.02 %. У процесі синтезу безперервно контролювалася температура реакційної суміші.

Безпосередні виміри продемонстрували, що збільшення концентрації хлороводню в розчині соляної кислоти справді супроводжується зменшенням швидкості реакції гідролізу. Так, за ідентичних режимів перемішування реакційної суміші повна витрата  $\text{SiCl}_4$  в реакціях з 35 і 25 %-ю кислотою спостерігалась відповідно через 8 і 25 хв. Як і передбачалося, зменшення швидкості реакції вплинуло на поруватість одержаного  $\text{SiO}_2$ .

На рис. 1 наведено залежність питомої поверхні ( $S_p$ ) кремнезему від концентрації  $\text{HCl}$  в соляній кислоті (питома поверхня вимірювалась за допомогою методу БЕТ [1]). Можна побачити, що збільшення концентрації  $\text{HCl}$  понад 25 % різко зменшує  $S_p$ . При концентрації  $\text{HCl}$  у кислоті 36 % процес гідролізу закінчується утворенням склоподібних частинок  $\text{SiO}_2$  розміром  $\sim 100$  нм. Питома поверхня  $S_p$  одержаних зразків складала при цьому 4–12 м<sup>2</sup>/г.

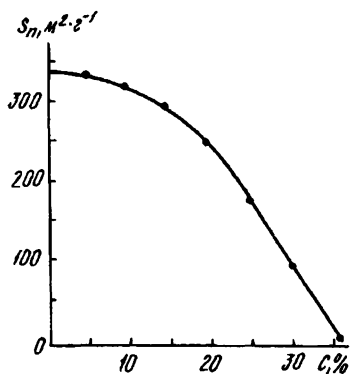


Рис. 1. Залежність питомої поверхні діоксиду кремнію від концентрації соляної кислоти, що використовувалася для гідролізу  $\text{SiCl}_4$ .

На рис. 2 (крива 1) наведена кінетична залежність спадання  $\text{HCl}$  при гідролізі  $\text{SiCl}_4$  36 %-ю соляною кислотою. Відсутність виділення  $\text{HCl}$  на протязі перших 4 хв відповідає згаданому вище індукційному періоду. Характерно, що за час цього періоду спостерігаються зміни температури реакційної суміші (рис. 2, крива 2). На протязі першої хвилини гідролізу температура реакційної суміші збільшується з 285 до 289.5 К, потім за другу хвилину падає до 288 К і далі певний час лишається незмінною (до кінця індукційного періоду). Теплові явища, що спостерігалися в перші дві хвилини, можна пов'язати з ефектом змішування реагентів і певною інерційністю цього процесу.

В наступні 8 хв рідка суміш реагентів пере-

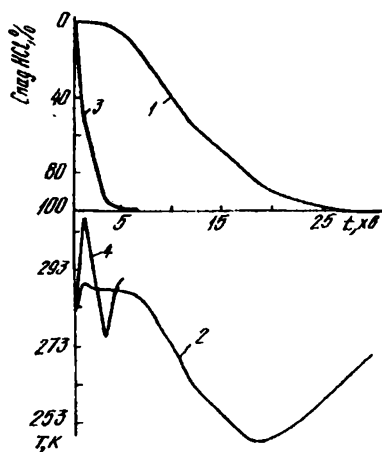


Рис. 2. Зменшення кількості  $\text{HCl}$  і зміни температури реакційного середовища при гідролізі  $\text{SiCl}_4$  у сильноокислому (1, 2) та нейтральному (3, 4) середовищах.

творюється в консистентну дисперсію частинок  $\text{SiO}_2$ . Лінійна залежність спадання  $\text{HCl}$  від часу свідчить про нульовий порядок кінетичного рівняння гідролізу  $\text{SiCl}_4$ . Константа швидкості реакції в цьому випадку складає  $2.21 \cdot 10^{-4}$  мол  $\cdot$  с<sup>-1</sup>. З огляду на дані [2] про лінійну залежність швидкості процесу поліконденсації в постіндукційний період від рН у сильноокислому середовищі нульовий порядок реакції на певному етапі гідролізу не викликає подиву (рН концентрованої  $\text{HCl}$  не зазнає відчутних змін і інтенсивність виділення хлороводню залишається постійною). Під час цього найбільш динамічного етапу гідролізу витрачається 55 % початкової кількості  $\text{SiCl}_4$ .

Оскільки реакції, що супроводжуються перетворенням сполук із зв'язками  $\text{Si}-\text{Cl}$  і  $\text{Si}-\text{OH}$  у силосанові зв'язки  $\text{Si}-\text{O}-(\text{Si})$ , є слабо екзотермічні [1], значне зниження температури реакційної суміші в інтервалі 10–20 хв від початку процесу потребує пояснення. Температура обмеженого об'єму речовини визначається загальною кінетичною енергією частинок, що складають цю речовину. Оскільки на протязі зазначеного інтервалу часу з системи інтенсивно видаляється велика кількість  $\text{HCl}$ , кінетична енергія частинок системи зменшується, що і призводить до зниження температури.

Початок нового етапу — переходу консистентної дисперсії частинок у порошокподібну масу — виявляється як злам прямої лінійної залежності спадання  $\text{HCl}$  від часу. На протязі наступних 6 хв витрачається ще 30 %  $\text{SiCl}_4$ . Константа швидкості реакції гідролізу на цьому етапі складає  $2.48 \cdot 10^{-4}$  мол  $\cdot$  с<sup>-1</sup>. На протязі зазначених етапів гідролізу температура реакційної суміші знижується від 288 до 249 К. Зазначимо, що хід зменшення температури відповідає спаданню  $\text{HCl}$  (рис. 2).

Заключний етап гідролізу  $\text{SiCl}_4$  концентрованою соляною кислотою характеризується логар-

рифмічним спаданням HCl від часу, що вказує на перший порядок кінетичного рівняння. Константа швидкості реакції складає  $6.00 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Спостережуване на цьому етапі підвищення температури пояснюється певною екзотермічністю конденсаційних процесів, яку вже не може компенсувати залишкове виділення HCl.

Для порівняння доцільно розглянути кінетичну залежність спадання HCl у випадку гідролізу SiCl<sub>4</sub> водою (рис. 2, крива 3). Як і слід було очікувати з огляду на високу швидкість початкових стадій гідролізу тетрахлориду кремнію водою, на протязі вже першої хвилини витрачається 55 % SiCl<sub>4</sub> і утворюється консистентна дисперсія кремнезему. Температура реакційної суміші (рис. 2, крива 4) підвищується з 285 до 305 К (за рахунок екзотермічних процесів утворення силоксанових зв'язків і розчинення хлороводню залишковою водою).

За дві наступні хвилини зазначена консистентна дисперсія перетворюється на порошокподібну масу. Як і при гідролізі SiCl<sub>4</sub> соляною кислотою, на цих двох етапах спостерігається лінійне спадання HCl залежно від часу (рис. 2, крива 3). Однак значення констант швидкості реакції дещо більші, ніж у попередньому випадку, і для зазначених етапів складають відповідно  $2.74 \cdot 10^{-3}$  і  $9.93 \cdot 10^{-4} \text{ мол} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Температура за цей час знижується з 305 до 277 К. Значно більш динамічне спадання температури порівняно с солянокислотним гідролізом SiCl<sub>4</sub> пояснюється двома факторами — більш інтенсивним виділенням HCl та ендотермічним ефектом руйнування гідратних оболонок дисоційованих і недисоційованих молекул SiCl<sub>4</sub>, котрий дещо компенсується екзотермічним ефектом моляризації. Зазначимо, що другий з цих факторів не дає будь-яких внесків у тепловий баланс процесів гідролізу

SiCl<sub>4</sub> концентрованою соляною кислотою, оскільки в цьому випадку відбувається повна компенсація ефектів гідратації молекул HCl та дегідратації відповідних аквакомплексів.

Таким чином, нами встановлена можливість синтезу непоруватих склоподібних зразків кремнезему і досліджені особливості процесів гідролізу тетрахлориду кремнію водою та розчинами соляної кислоти за умов стехіометричного співвідношення компонентів.

**РЕЗЮМЕ.** Предложен перспективный метод получения непористого кремнезема со структурой кварцевого стекла, который не требует значительных энергетических затрат. Проанализированы особенности гидролиза тетрахлорида кремния раствором соляной кислоты при стехиометрическом соотношении SiCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O. Дано пояснение температурным эффектам химических превращений в реакционной среде.

**SUMMARY.** A perspective technique that does require considerable energy consumption was proposed for preparation of quartz-glass-like non-porous silica. The peculiarities for silicon tetrachloride hydrolysis with hydrochloric acid solution with stoichiometric SiCl<sub>4</sub> to H<sub>2</sub>O ratio were analyzed in details. The effect of reaction media temperature on chemical transformations is clarified.

1. Айлер Р. Химия кремнезема: В 2 ч. -М.: Мир, 1982.
2. Шабанова Н. В. // Коллоид журн. -1996. -58, № 1. -С. 115—122.
3. Горюхов И. А., Андреев И. Ф. Неорганические бескислородные соединения кремния. -Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1964.
4. Hoebbel D., Wieker W. et al. // Z. Anorgan. Allegem. Chem. -1974. -405, № 1. -S. 163—167.
5. Hoebbel D., Wieker W. et al. // Ibid. -1977. -428, № 1. -S. 43—48.
6. Iler R. // J. Phys. Chem. -1953. -57, № 4. -P. 604—607.
7. Goto K. // J. Chem. Soc. -Japan. Pure Chem. Sect. -1955. -76, № 6. -P. 729—737.
8. Богданова В. И. // Изд. СО АН СССР. Сер. хим. -1970. -5, № 1. -С. 89—94.
9. Андрианов Е. А. Кремнийорганические соединения. -М.: Госхимиздат, 1955.

МНТК "Институт хімії поверхні", Калуш

Надійшла 28.05.98

УДК 541.183:543.554

А. А. Багреев, А. В. Ледовских, Ю. А. Тарасенко

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ЛЕТУЧИХ ГИДРИДОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

Рассмотрены методы априорного расчета сорбционных равновесий неорганических летучих гидридов на синтетических активных углях. Рассчитаны изотермы адсорбции моносилана, диборана, фосфина и арсина на различных углях и проведена оценка селективности процессов сорбционного разделения смесей летучих гидридов. Проанализированы пути подбора активных углей для сорбционной очистки летучих гидридов от микропримесей.

Активные угли (АУ) широко используются для глубокой очистки технологических газов [1, 2],

а также для решения ряда важных задач микроэлектроники [3, 4]. Известно, что синтетические АУ,

© А. А. Багреев, А. В. Ледовских, Ю. А. Тарасенко, 2000