

УДК 541.183

І. Ф. Миронюк, В. М. Огенко

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НАНОЧАСТИНКАХ КРЕМНЕЗЕМУ В ОБЛАСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У ЙОГО КРИСТАЛІЧНИХ МОДИФІКАЦІЯХ

Вивчено термічні структурні перетворення у зразках пірогенного кремнезему та одержаного з нього кварцового скла. Зроблено висновок про мікрокристалітну структуру досліджених систем.

Відомо, що дисперсні кремнеземи мають рентгеноаморфну структуру [1, 2], для якої характерна відсутність дальнього порядку в розміщенні складових атомів. Вважається, що структуру аморфних різновидів SiO_2 формують більш-менш щільно упаковані нанорозмірні мікроглобули [1].

Пірогенний кремнезем (аеросил) являє собою пилоподібний порошок, що складається з величезної кількості окремих аморфних наночастинок сферичної форми. Висновку про невпорядковану структуру наночастинок SiO_2 можна дійти на базі таких міркувань. Навіть у випадку ідеального кристалу його поверхня є по суті структурним макродефектом, пов'язаним з обривом множини хімічних зв'язків, порушенням періодичності розміщення атомів, а, отже, і потенціалу ґратки, виникненням числених точкових, лінійних, планарних дефектів тощо [2]. Очевидно, що перехід від регулярної об'ємної структури до дефектної поверхневої не може бути стрибкоподібним, а тому поверхнева область кристалу має бути розупорядкованою. Це можна розглядати як структурний наслідок сильного деформуючого впливу поверхні на сусідні об'ємні шари кристалу. Так, встановлено, що поверхневий прошарок монокристалу кварцу завтовшки ~ 10 нм є розупорядкованим [1]. Ясно, що найбільшою мірою зазначеного впливу мають зазнавати тверді тіла зі значною величиною відношення поверхні до об'єму (тонкі плівки, наночастилки дисперсних систем). Підтвердженням справедливості даних міркувань є виявлення сильних внутрішніх напружень у тонких плівках газозафазного наплення, що можуть призводити до внутрішніх тисків порядку гігапаскалів [3]. Слід очікувати, що й у нанорозмірних частинках кремнезему виникають

аналогічні збурюючі ефекти. Додаткового збурюючого впливу об'ємна частина мікроглобул SiO_2 може зазнавати і через лапласівський тиск [4]. На цій підставі можна припустити, що через внутрішні напруження високодисперсні кремнеземи схильні до структурних перетворень.

Сучасні уявлення про будову аморфних твердих тіл базуються на двох основних моделях – невпорядкованої переплетеної сітки та мікрокристалітної [2]. Перша з них сприймає аморфну фазу як неперервну сітку зчленованих вершинами кремній-кисневих тетраєдрів. Альтернативна модель передбачає існування в аморфній фазі множини локально впорядкованих мікрообластей (мікрокристалітів), яким можна приписати певну кристалічну структуру. Рентгенографічна ідентифікація зазначених впорядкованих структур практично неможлива через їх малі розміри (~ 1.5 – 2.0 нм [2]).

У термодинамічному аспекті окремі мікрокристаліти повинні мати значну надлишкову поверхневу вільну енергію і підвищену схильність до агрегації та структурних перетворень [5]. Логічно припускати існування поряд з мікрокристалітами невпорядкованих областей, що забезпечують відсутність різких границь між кристалітами і опосередкований перехід між ними без множини обірваних хімічних зв'язків. У цьому випадку нема підстав припускати надлишкову поверхневу вільну енергію кристалітних мікрофаз [5] в ізольованих мікроглобулах SiO_2 .

В цілому обидві моделі задовільно відтворюють основні характеристики аморфних кремнеземів (питому густину, середнє значення валентного кута Si–O—Si, функцію радіального розподілу атомної густини тощо) [2]. Разом з тим ряд

дослідників на підставі одержаних ними результатів фізико-хімічних досліджень визначили певну структурну схожість дисперсних кремнеземів (силікагелів [6, 7], аеро- та ксерогелів [8]) з такими кристалічними модифікаціями, як кристобаліт або тридиміт. Пряме свідчення існування у кремнеземах об'ємних структур з мотивами кристобаліту (силікагель [9, 10]) і одночасно кварцу і кристобаліту (пірогенний кремнезем [10]) отримано за допомогою ЯМР-спектроскопії високого розрізнення у твердій фазі на ядрах кремнію-29.

Загальновідомо, що для діоксиду кремнію, який утворює ряд кристалічних модифікацій, характерні поліморфні перетворення, що відбуваються у чітко визначених температурних інтервалах. Ці перетворення належать до фазових переходів першого роду, що відзначаються стрибкоподібною зміною ряду характеристик фаз: перших похідних енергії Гіббса G за температурою (ентропія) і тиском (питомий об'єм), а також ентальпії. Це дозволяє порівняно просто виявляти зазначені переходи. Здавалося б цілком очевидним, що у випадку реальності кристалічної будови дисперсних кремнеземів можна було б експериментально зафіксувати відповідні структурні зміни у цих об'єктах, спричинені поліморфними переходами, які стимульовані зміною зовнішніх умов, зокрема температури. На жаль, структурні наслідки можливих поліморфних переходів у мікрочастинках рентгеноаморфного SiO_2 не досліджено і відповідні експериментальні дані у науковій літературі відсутні. Саме це стало спонукальним мотивом нашого дослідження структурних перетворень у нанорозмірних частинках пірогенного кремнезему (аеросилу) та одержаного з нього кварцового скла.

Структурні зміни в аеросилі з частинками розміром 7—13 нм досліджено у роботі [11] методом розсіювання рентгенівських променів під малими кутами за умов перебігу процесів термічної дегідратації та дегідроксидування. Було виявлено стрибкоподібне зменшення геометричних розмірів частинок, обумовлене руйнуванням адсорбційних комплексів води (будова їх деталізована у роботі [12]), що важливо для наступного аналізу структурної еволюції зазначених частинок при можливих фазових переходах.

Пірогенний кремнезем для подальших досліджень одержували гідролізом SiCl_4 у водневоповітряному полум'ї при температурі 1100—1400 °C за допомогою газострумного інжекційного пристрою [13], що дозволяв у широких межах змінювати співвідношення компонентів

у газовому потоці і одержувати аеросили з різними фізико-хімічними показниками. З огляду на істотний вплив стану гідратної оболонки частинок SiO_2 на їхню структуру [11] було синтезовано зразки з максимальним та мінімальним ступенем гідратації. У першому випадку необхідний рівень гідратації забезпечувався 30 %-м надлишком водню та повітря відносно стехіометричних значень у підсумковій реакції синтезу ($\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$). Так одержували зразок 1. Для синтезу мінімально гідратованого SiO_2 (зразок 2) збільшували температуру факела, а процес проводили за умов дефіциту повітря. Фізико-хімічні характеристики одержаних зразків наведено у таблиці, з якої видно, що стан їхньої гідратації відрізняється (це ілюструється також ІЧ-спектрально). Слід відзначити, що рентгенофазовий аналіз зазначених зразків виявив значний дифузійний фон при малих кутах відбивання, що є характерним для аморфних кремнеземів.

Фізико-хімічні характеристики зразків кремнезему

Показники	Зразки	
	1	2
Зовнішній вигляд	Білий сипучий порошок	
Масова доля SiO_2 у перерахунку на відпалену речовину, %	99,9	99,9
Питома поверхня, $\text{m}^2/\text{г}$	299	317
Середній розмір частинок, нм	9,1	8,6
Насипна густина, г/л	28	25
pH суспензії	3,8	4,2
Концентрація ОН-груп, $\text{мкмоль}/\text{м}^2$	2,3	2,2
Вміст води, що десорбується при температурах до 105 °C, % (мас.)	1,2	0,52
Вміст води, що десорбується в інтервалі температур 105—900 °C, % (мас.)	2,0	0,57

Структурні перетворення в пірогенному кремнеземі вивчали після ізотермічного прожарювання зразків у муфельній печі в широкому інтервалі температур (від 120 до 1000 °C). Зразки прожарювали у кварцових ампулах ємністю 50 мл. В процесі відпалювання при даній температурі кожні 20 хв з печі виймали один з 8 зразків, охолоджували його до температури 100 °C зі швидкістю, не меншою від 100 град·хв⁻¹, а потім ставили до ексикатора для запобігання адсорбції води. Ізотермічні прожарювання зразків здій-

снювали через кожні 50 або 80 °С. Температура у печі регулювалася автоматично за допомогою тиристорного регулятора РТР-2 з точністю ± 2 °С.

Питому поверхню (S_n) визначали за адсорбцією аргону за допомогою аналізатора "Джеміні-2360" фірми "SVLAB" (з похибкою, не більшою від ± 1 %).

Логічним продовженням вивчення структурних перетворень у нанорозмірних частинках аеросилів стало дослідження кристалізаційних ефектів у синтетичному кварцовому склі, одержуваному з пірогенного кремнезему. Для його одержання аеросил попередньо пресували у сталій пресформі і формували заготовки розміром $28 \times 8 \times 8$ мм³ з густиною 0.35—0.45 г/см³, які потім спікали на повітрі при температурах 1250 і 1400 °С протягом 30 хв. Кристалізацію кварцового скла досліджували за відносною зміною лінійних розмірів матеріалу при нагріванні до температури 1300 °С і наступному охолодженні. Для цього використовували метод дилатометрії, за яким зміна розмірів зразка перетворювалася у пропорційний електричний потенціал за допомогою п'єзоелектричного датчика. Швидкість на-

грівання матеріалу складала 20 град·хв⁻¹, а охолодження — 5 град·хв⁻¹.

При аналізі структурних перетворень у пірогенному кремнеземі і кварцовому склі слід спиратися на літературні дані про температури поліморфних переходів β -кristобаліт \leftrightarrow α -кristобаліт (200—275 °С), β -кварц \leftrightarrow α -кварц (573 °С) і α -кварц \leftrightarrow β -тридиміт* (870 °С) [14].

Слід відзначити, що згідно з результатами [11] вміст води у досліджуваних зразках аеросилу має визначати їх певні структурні особливості (рис. 1, 2). Так, у випадку зразка серії 2 з порівняно малим вмістом води його початкова структура має бути істотно більш деформованою порівняно зі зразками серії 1, і кристаліти імовірно будуть меншими. Можна очікувати, що кінетика вилучення залишкової води із структурних порожнин, особливо при низьких температурах відпалювання кремнезему 2, повинна бути уповільненою. Дійсно, при ізотермічному відпалюванні зразка серії 2 при 200 °С (рис. 2, а) питома поверхня (S_n) по мірі вилучення води зростає спочатку дуже повільно і істотно збільшується лише після 40-хвилинного прожарювання.

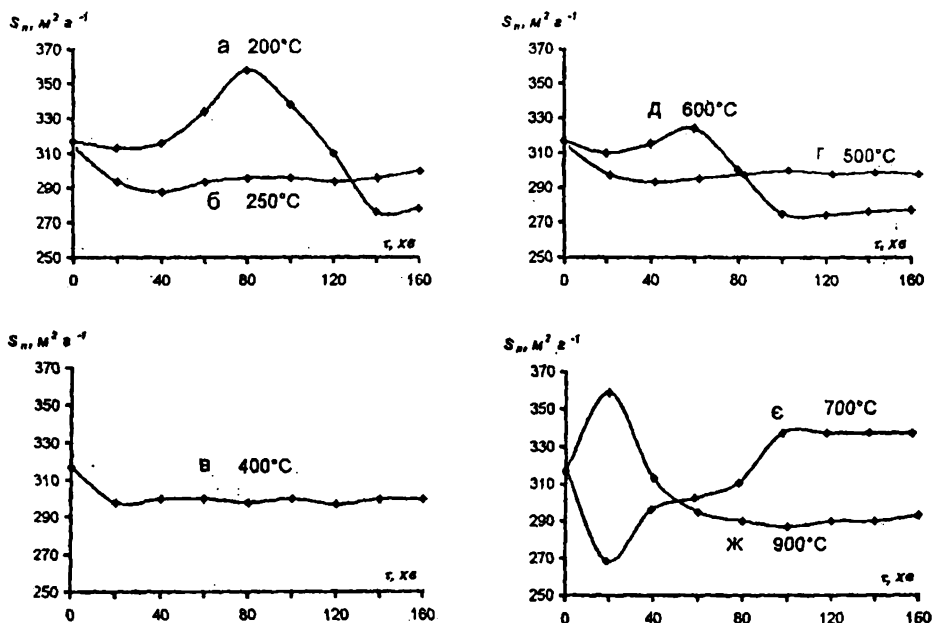


Рис. 1. Залежність питомої поверхні зразка кремнезему 1 з максимальним ступенем гідратації (вміст води 2.0 % (мас.)) від часу ізотермічного прожарювання при різних температурах.

* Оскільки тридиміт як самостійна фаза може утворюватися у кремнеземах лише при наявності стабілізуючих домішок [15], то з огляду на високу чистоту аеросилу нема потреби розглядати низькотемпературні переходи за участю поліморфних модифікацій тридиміту. В той же час в області високих температур внаслідок міграції домішкових іонів, хоч вміст їх і незначний, можуть створитися умови для утворення α -тридиміту, що необхідно враховувати.

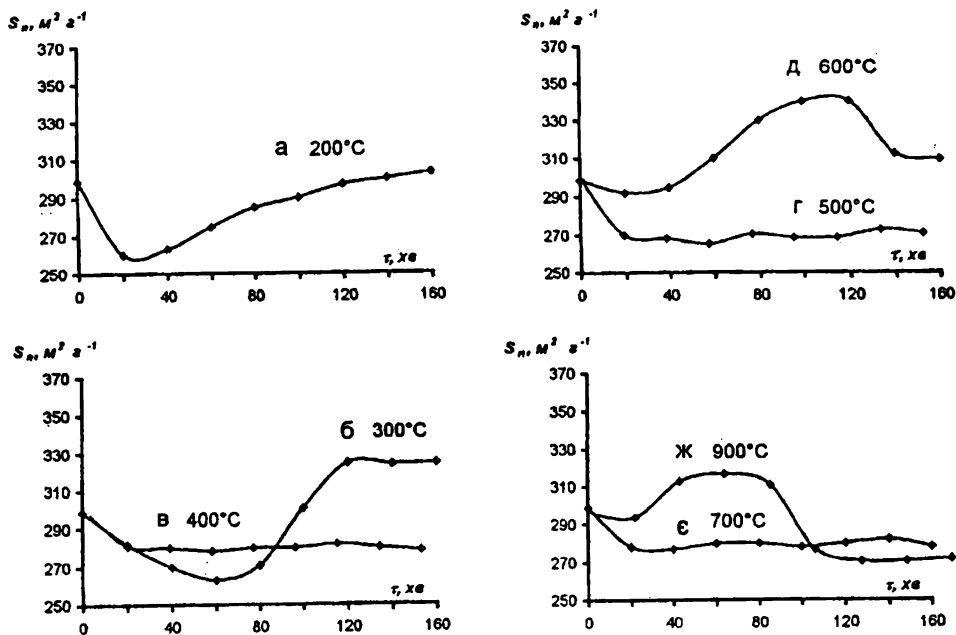


Рис. 2. Залежність питомої поверхні зразка кремнезему 2 з мінімальним ступенем гідратації (вміст води 0.57 % (мас.)) від часу ізотермічного прожарювання при різних температурах.

Наступна стадія відпалювання характеризується помітним зменшенням S_n (тобто збільшенням середнього розміру частинок) через поліморфне перетворення β -квартц— α -квартц і поступовий ріст кристалітів. При цій же температурі кінетика зміни питомої поверхні більш гідратованого зразка SiO_2 (серія 1) радикально відрізняється від попереднього випадку (рис. 1, а). Початковий етап прожарювання характеризується швидким зменшенням S_n , що обумовлено поліморфним переходом кварцових мікрокристалітів з β - у α -форму на фоні умов, більш-менш близьких до гідротермальних.

Згідно з даними [2], прожарювання при 200 °C залишає у гідратованому зразку ще досить відчутну кількість води (максимум її термодесорбції у вакуумі припадає на 300 °C). Тому хронологічна еволюція питомої поверхні зразків серії 1 при ізотермічному відпалюванні при 200, 250 і 300 °C відрізняється лише положенням мінімуму S_n для якого спостерігається часовий зсув.

При прожарюванні зразків аеросилу серії 1 при більш високій температурі можна очікувати переважання процесу поліморфного переходу кварцових $\beta \rightarrow \alpha$ (тобто збільшення розміру частинок або зменшення S_n) над дегідратацією при формуванні кінетики зміни S_n . На рис. 1, з, д видно, що кінетична крива для зразків серії 1,

відпалених при 400 і 500 °C, характеризується доволі швидким спаданням S_n і сталістю її значень до кінця вимірів. Відзначимо аналогічний вигляд зазначеної кривої для зразка серії 2, прожареного при 250 °C, що вказує на приблизно такий же рівень гідратації, як і в попередніх зразків серії 1 при істотно вищих температурах. Тому можна вважати, що кінетика зміни питомої поверхні зразків обох серій при подальшому підвищенні температури відпалювання буде подібною. Безпосереднє зіставлення відповідних кінетичних залежностей підтверджує це припущення (див. рис. 1, 2).

Зростання температури термічної витримки зразків аеросилу з переходом через точку поліморфного перетворення β -квартц \leftrightarrow α -квартц у випадку реальності кристалітів кварцу має призводити до перебігу такої низки процесів: переходу β -квартц \rightarrow α -квартц (при таких порівняно жорстких умовах він має реалізуватися на початковому етапі відпалювання), дегідратації з практично повним вилученням залишкової води зі зменшенням розмірів частинок (ростом S_n) і переходу β -квартц \rightarrow α -квартц зі зменшенням S_n . Такий вигляд кінетичних залежностей S_n -- τ дійсно спостерігається для зразків обох серій, відпалених при 600 (див. рис. 1, д та 2, д).

Підвищення температури витримки зразків

до 700 °С приводить згідно [12] до початку термічної деструкції гідроксильного покриття SiO₂. Одночасно мають відбуватися процеси поліморфних перетворень. Тому ймовірно, що початкові ділянки кінетичних кривих для зразків обох серій відзначатимуться спаданням значень S_n через зростання розмірів частинок внаслідок поліморфних переходів і росту самих кристалітів і подальшим збільшенням S_n, спричиненим дегідроксилюванням. Це насправді реалізується у зразках аеросилів з різним ступенем гідратації (рис. 1, ε та 2, ε).

Нарешті, високотемпературне відпалювання зразків SiO₂ (800—900 °С) має супроводжуватися ефектами конкурентного впливу на еволюцію S_n таких процесів: термічного дегідроксилювання поверхні, ефективність якого зростає з температурою, поліморфних перетворень і росту кристалітів. Перебіг цих процесів наочно ілюструють рис. 1, ж та 2, ж. Відзначимо, що у випадку витримки зразків SiO₂ при 900 °С заключні відрізки кінетичних залежностей S_n показують істотне спадання значень питомої поверхні, обумовлене, на наш погляд, переважним впливом реконструктивного поліморфного перетворення α-кварц → α-тридиміт. Не можна також виключати дію таких чинників як зростання розміру кристалітів, що типово для оксидів при вказаних температурах [16], і часткового спікання зразків.

На завершення розглянемо структурні перетворення у кварцовому склі, яке принципово відрізняється від розглянутих вище аеросилів тим, що у ньому складові мікроглобули більш-менш щільно упаковані і утворюють конденсовану мікрогетерогенну систему. Зазначені перетворення ілюструє рис 3, на якому наведено дилатограми кварцового скла, одержаного спіканням спресованого аеросилу серії 2 при температурах 1200 і 1400 °С. Характерною особливістю дилатограм є гістерезис досліджуваних залежностей при нагріванні та охолодженні зразків, амплітуда якого тим більша, чим нижча температура спікання (тобто відчутніша гетерогенність скла). З аналізу дилатограм видно, що досліджені зразки скла мають різний характер розширення. Збільшення температури спікання аеросилу призводить до зменшення температурного розширення та інверсії його знаку при нагріванні скла понад 250 °С.

Зростання температури зразків (рис. 3), починаючи з 1025 °С, супроводжується різким зменшенням розмірів матеріалу, що можна пов'язати з одночасним ростом кварцових і кристобалітних кристалітів, що заважають одне одному

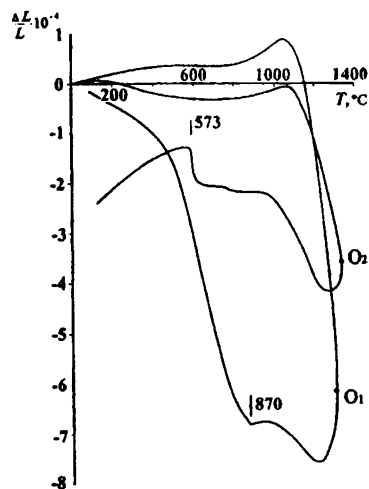


Рис. 3. Відносна зміна лінійних розмірів зразка синтетичного кварцового скла, одержаного спіканням пірогенного кремнезему (зразок 2) при температурі 1200 (1) і 1400 °С (2). O₁, O₂ – початок охолодження.

і через це розупорядковуються. На кривих охолодження зразків скла при зниженні температури повинні утворюватися і зростати кристаліти α-тридиміту, які при 870 °С мають переходити у α-кварц (крива 1). На кривій для зразка скла, одержаного при 1400 °С, спостерігається чіткий фазовий перехід, характерний для кварцу. Слід, однак, відзначити, що це не може бути перехід α-кварц → β-кварц (він відбувався б зі зменшенням відносних розмірів). Мабуть, ми спостерігаємо дію правила послідовних щаблів Оствальда [17], згідно з яким першими при охолодженні мають утворюватися метастабільні для даних температур модифікації, зокрема β-кварц, який потім переходить у метастабільний α-кварц, не типовий для температур, нижчих від 570 °С. Стабілізацію метастабільних фаз слід пов'язати з впливом фазового розмірного ефекту, за яким внаслідок надлишкової поверхневої вільної енергії кристалітів, що локалізовані у різних мікроглобулах, порушуються умови термодинамічної рівноваги фаз і більш стабільними стають метастабільні фази [18].

Таким чином, проведені дослідження дають підставу стверджувати, що нанорозмірні частинки пірогенного кремнезему як у вільному стані (власне аеросил), так і в конденсованому (кварцове скло) мають мікрочастинкову будову і містять локально впорядковані області зі структурою кристалічних фаз діоксиду кремнію (кристобаліту, кварцу, тридиміту).

РЕЗЮМЕ. Изучены термические структурные превращения в образцах пирогенного кремнезема и полученного из него кварцевого стекла. Сделан вывод о микрокристаллитной структуре исследованных систем.

SUMMARY. The thermal structural transformations in patterns of fumed silica and quartz glass prepared from it are studied. The microcrystallite structure of investigated systems is concluded.

1. Айлер Р. Химия кремнезема: в 2 ч. -М.: Мир, 1982. -Ч. 1, 2.
2. Чуйко А. А., Горлов Ю. И. Химия поверхности кремнезема. Структура поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
3. Палатник Л. С., Черемской П. Г., Фукс М. Я. Поры в пленках. -М.: Наука, 1982.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. -М.: Мир, 1979.
5. Вест А. Р. Химия твердого тела. Теория и применение: в 2 ч. -М.: Мир, 1988.
6. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К. Системы минералогии: в 3 т. -М.: Мир, 1966. -Т. 3: Минералы кремнезема.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшла 20.06.2000

УДК 542.943:547.313

Ю. Б. Трач, Г. М. Міщенко

ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ЦИКЛООКТЕНУ В ПРИСУТНОСТІ Mn_2O_3

Досліджено початкові стадії окиснення циклооктену молекулярним киснем в присутності гетерогенного каталізатора Mn_2O_3 . Окиснення протікає за радикально-ланцюговим механізмом. Радикалоутворення здійснюється при взаємодії олефіну з поверхнею гетерогенного каталізатора. Mn_2O_3 є ініціатором цього процесу і не впливає на стадії продовження і обриву ланцюга. Розраховані кінетичні параметри процесу.

При дослідженні рідиннофазного окиснення вуглеводнів велике значення мають початкові стадії, які значно впливають на кінетику процесу в цілому. В даній роботі досліджено початкові стадії рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності Mn_2O_3 .

Циклооктен марки "ч." додатково ректифікували на лабораторній колоні зі скляною насадкою ефективністю 30 теоретичних тарілок. Ступінь очистки контролювали хроматографічно на приборі "Цвет-100" з детектором по теплопровідності, а також кінетично (співставленням відтворюваності результатів окиснення різних порцій циклооктену). Хлорбензол марки "ч." очищали за стандартною методикою. Каталізатор — реакційний препарат марки "ч." з питомою поверхнею $7 \text{ м}^2/\text{г}$, визначеною методом десорбції азоту.

Окиснення проводили молекулярним киснем на газометричній установці [1] при тиску кисню $1.1 \cdot 10^5$ Па. Окремими дослідями вста-

7. Оккерсе К. // Структура и свойства адсорбентов и катализаторов. Т. 1. -М.: Мир, 1973. -С. 233—257.
8. Fratssard J., Imelik B. E. // J. Chim. phys. et phys.-chim. biol. -1962. -59, № 4. -P. 415—418.
9. Maciel G. E., Sendorf D. W. // J. Amer. Chem. Soc. -1980. 102, № 25. -P. 7607—7608.
10. Литвица Э. Т., Самосон А. В., Брей В. В., Горлов Ю. И. // Докл. АН СССР. -1981. -259, № 2. -С. 403—408.
11. Озенко В. М., Иващенко В. Г., Чуйко А. А., Миронок И. Ф. // Теорет. и эксперим. химия. -1985. -21, № 6. -С. 475—478.
12. Горлов Ю. И., Головатый В. Г., Конопля М. М., Чуйко А. А. // Там же. -1980. -16, № 2. -С. 207—208.
13. Миронок И. Ф. // Сб.: Фізика конденсованих високомолекулярних систем. -1998. -Вип. 6. -С. 59—61.
14. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. -Киев: Наук. думка, 1970.
15. Florke O. W. // Forsch. Mineral. -1967. -44, № 2. S. 181—230.
16. Заславский А. М., Мельников А. В., Зверлин А. В. // Физ. и хим. обработки материалов. -1993. -№ 3. -С. 98—104.
17. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. -М.: Металлургия, 1972.
18. Garvie R. C. T. // J. Phys. Chem. -1965. -69, № 4. -P. 1238—1243.

новлено, що Mn_2O_3 не розчинний в реакційному середовищі і не впливає на швидкість розпаду гомогенного ініціатора АІБН.

Вивчення залежності швидкості окиснення від вмісту каталізатора показало, що із збільшенням кількості каталізатора зростає швидкість поглинання кисню (рис. 1), а порядок реакції за каталізатором дорівнює 0.5. Швидкість окиснення пропорційна концентрації циклооктену в першому ступені і не залежить від парціального тиску кисню при $p_{O_2} > 4 \cdot 10^4$ Па. Отже, в умовах реакції порядок реакції за киснем дорівнює 0.

Таким чином, в початковий період процес окиснення циклооктену в присутності Mn_2O_3 можна описати рівнянням:

$$W_{O_2} = k_{\text{еф}} [\text{RH}] [\text{кат}]^{0.5},$$

де $k_{\text{еф}}$ — ефективна константа швидкості окиснення.