

УДК 666.112.8

**СИЛИКАТНЫЕ КСЕРОГЕЛИ
И ВСПЕНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
ФОРМИРУЕМЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ****Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А.А. БОЙКО, А.А. АЛЕКСЕЕНКО,
О.А. СТОЦКАЯ***Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П.О. Сухого»,
Республика Беларусь***В.С. ГУРИН***НИИ физико-химических проблем при БГУ, г. Минск,
Республика Беларусь***Введение**

Повышенный научный и практический интерес к золь-гель процессам в химии функциональных материалов связан с решением задач синтеза кремнеземсодержащих пористых структур более высокой чистоты и с регулируемыми параметрами пористости, а также с возможностями создания твердотельных материалов нового поколения, в частности, объемных ксерогелей с открытой пористостью и пеностекла с замкнутыми порами [1].

Несмотря на многочисленные исследования в области химии и технологии кремнеземсодержащих пористых материалов до настоящего времени недостаточно разработаны принципы и механизмы структуро- и фазообразования в композиционных коллоидно-кремнеземных системах, пригодных для формирования пористых материалов, которые могут применяться в качестве фильтров для газов и жидкостей, носителей катализаторов, основы для получения чистого и легированного кварцевого гель-стекла, а также матриц для газовых и жидкостных сенсоров [2].

В настоящей работе рассматриваются физико-химические основы синтеза высокопористых кремнеземсодержащих систем на базе модифицированного золь-гель процесса, с использованием в качестве активных наполнителей ультрадисперсных кремнеземов (аэросилов, диспергированных до состояния наноразмерных частиц).

Экспериментальная часть*1. Формирование композиционных ксерогелей*

Проведены исследования физико-химических процессов золь-гель синтеза в коллоидно-кремнеземной системе, содержащей ультрадисперсные частицы диоксида кремния и разработан метод получения высокопористых ксерогелей, позволяющий после их термообработки получать кварцевое гель-стекло без вспенивания и трещин.

Образцы ксерогелей изготавливались по схеме, включающей следующие этапы: гидролиз тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в присутствии кислотного катализатора – серной кислоты; формирование коллоида при одновременном механическом и ультразвуковом диспергировании (1 час) аэросила (А-175, А-300, А-380, Т30) в воде; смешивание полученного гидролизата ТЭОС и коллоида, затем центрифугирование в течение 1 часа при частоте вращения ротора 3000 об/мин; далее гелеобразование путем увеличения рН коллоида до 5,5–6,0, 1N водным раствором аммиака; разлив коллоида в пластиковые формы; гелеобразование. Полученные гели промывали в бидистиллированной воде в течение суток с целью замены синерезисной жидкости на H₂O. Сушку гелей осуществляли в специальных контейнерах в вентилируемом термошкафу при температуре 40 °С. Полученные ксерогели подвергались термообработке до получения высокопористых материалов с открытой пористостью (температура обработки 550–600 °С) и стекла (температура обработки 1150–1200 °С).

Ксерогели, полученные с использованием различных типов аэросилов, были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Количественный стереологический анализ проводили на автоматическом анализаторе изображения «Mini-Magiscan» (фирмы «Joyce Loebel», Англия) по программе «Genias 26».

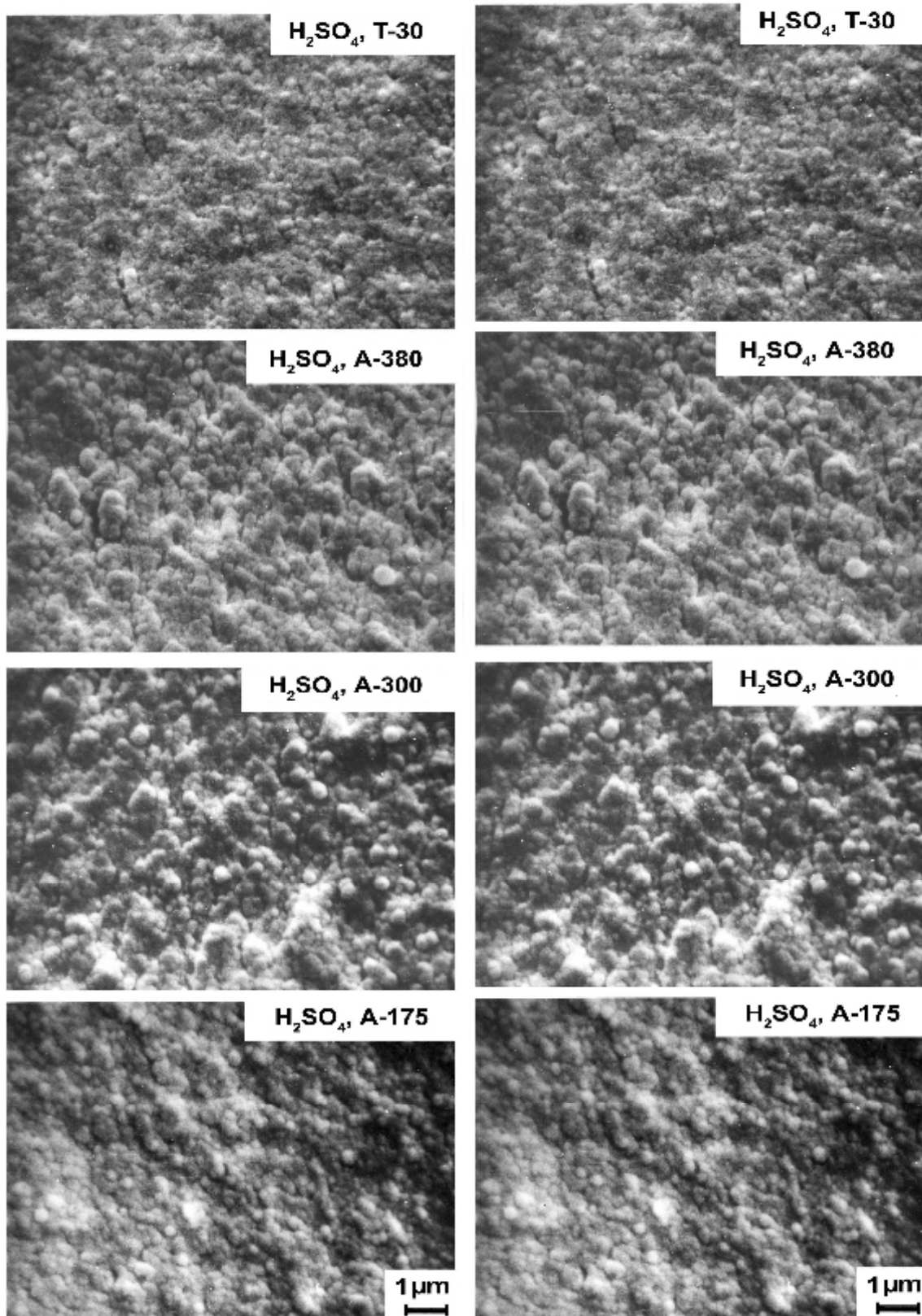
Использование серной кислоты в качестве катализатора реакций гидролиза ТЭОС и поликонденсации структурных единиц SiO_2 позволяет получать ксерогельные матрицы с внутренней структурой, поскольку H_2SO_4 является сильной неорганической кислотой, что приводит к образованию разветвленной трехмерной структуры SiO_2 -каркаса. РЭМ-изображение глобулярной структуры, демонстрирующее образование трехмерной сетки SiO_2 приведено на рис. 1. Видно, что морфология структуры ксерогеля находится в сильной зависимости от используемого типа аэросила. Это обусловлено тем, что матрица ксерогеля состоит из сферических образований, представляющих собой агломераты первичных частиц, из которых состоит аэросил. Эти глобулы имеют размеры в несколько сотен нанометров с максимумом на 100–200 нм и состоят из нескольких десятков первичных частиц [2]. С использованием различных типов аэросилов с размерами первичных частиц в интервале 6÷20 нм были получены серии заготовок ксерогелей, обладающие определенной дисперсией размеров глобул, составляющих их внутреннюю структуру (рис. 2). Видно, что более узкое распределение глобул получено при использовании аэросила Т-30. Для данной системы максимум находится в области 150 нм. Такой способ регулирования структуры может быть использован при синтезе кварцевого гель-стекла, а также высокопористых силикатных материалов для носителей катализаторов или инертных матриц в био- и химических сенсорах.

2. Получение и свойства высококремнеземистого пеностекла

Разработана также технология получения другого пористого материала – высококремнеземистого пеностекла, которое может быть использовано как тепло-, звуко-, электроизолятор в приборостроении и теплотехнике.

Способ получения высококремнеземистого пеностекла по модифицированному золь-гель процессу [3] включает в себя образование золя гидролизом ТЭОС водным раствором HCl с добавлением щелочного раствора до $\text{pH} = 5,5\text{--}6$, сушку, термообработку, причем оригинальной особенностью разработанного процесса является введение в золь катионов щелочного металла, способствующих вспениванию гелевой массы. В качестве гелеобразователя используются растворы жидкого натриевого или калиевого стекла, содержащего ионы Na^+ или K^+ и имеющие $\text{pH} = 11\text{--}12$.

При сушке геля на поверхности пор формируется слой адсорбированной воды, в котором распределены ионы щелочного металла. Далее гель помещается в специальную камеру из прочного термостойкого материала, находящуюся в муфельной печи. При термообработке при 800–900 °С поры геля начинают схлопываться за счет явлений поликонденсации и вязкого течения, на поверхности блок-геля формируется сплошная силикатная пленка, непроницаемая для газов. При дальнейшем повышении температуры до 1200–1350 °С адсорбированная вода и вода, формируемая в результате продолжающегося процесса поликонденсации, выделяется в виде перегретого водяного пара, который и вспенивает материал геля. Слой стекла, образующийся на поверхности блока, препятствует выходу пара на поверхность и заготовка приобретает форму контейнера, в который помещается ксерогель до термообработки. Роль ионов Na^+ или K^+ заключается также в снижении вязкости стеклофазы за счет снижения температуры размягчения и формировании сплошной защитной пленки. В качестве примера получения прямоугольной формы блоков пеностекла можно привести следующую технологическую схему (см. рис. 3 на с. 7).



а)

б)

Рис. 1. Морфология свежесколотой поверхности образцов ксерогелей, прошедших температурную обработку на воздухе при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 ч) – для указанных кислот гидролиза тетраэтилортосиликата (а) и типов аэросила (б), полученная методом РЭМ

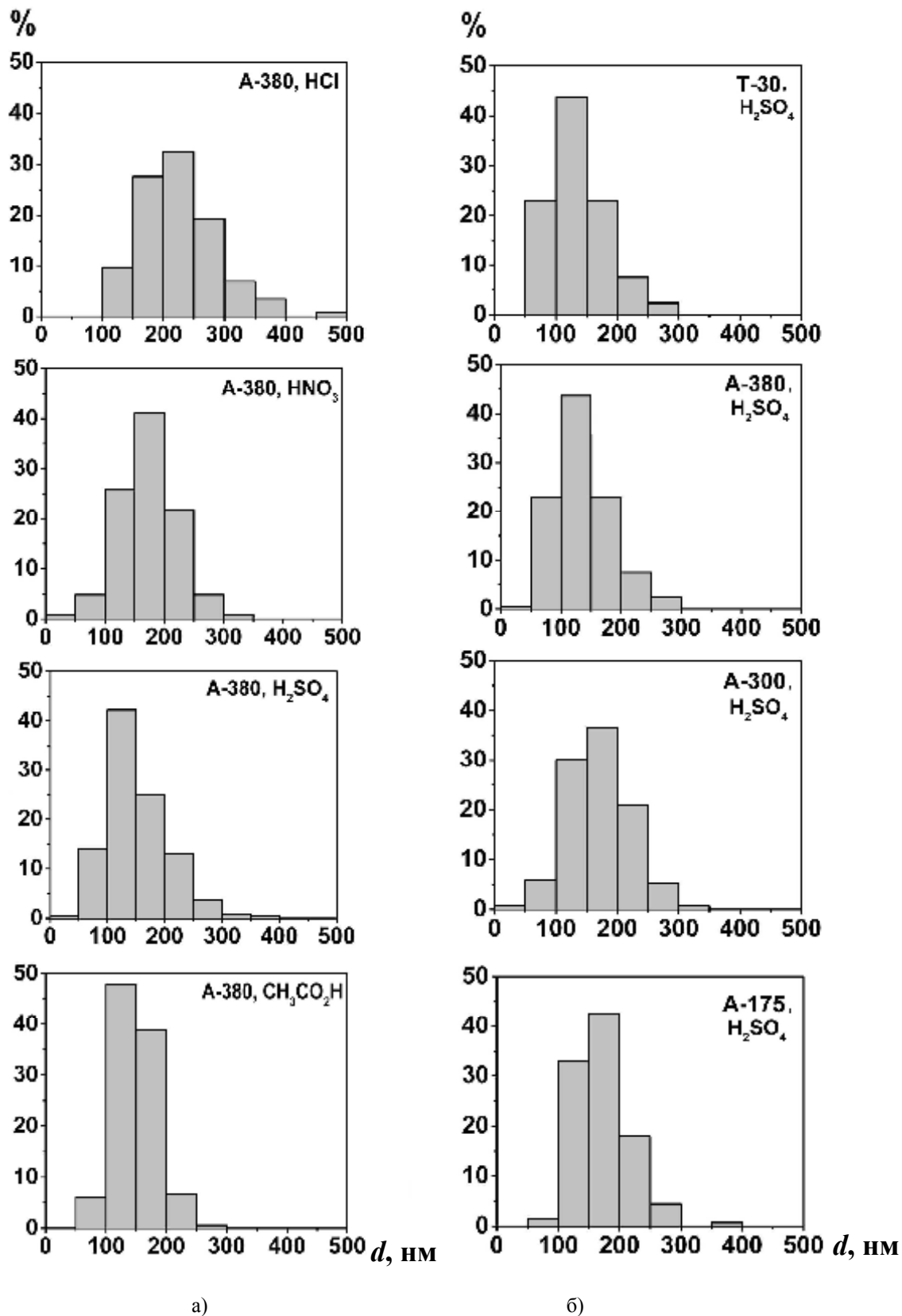


Рис. 2. Дисперсия размеров частиц (d), составляющих свежесколотую поверхность образцов ксерогелей, прошедших температурную обработку на воздухе при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 ч) – для указанных кислот гидролиза тетраэтилортосиликата (а) и типов аэросила (б)

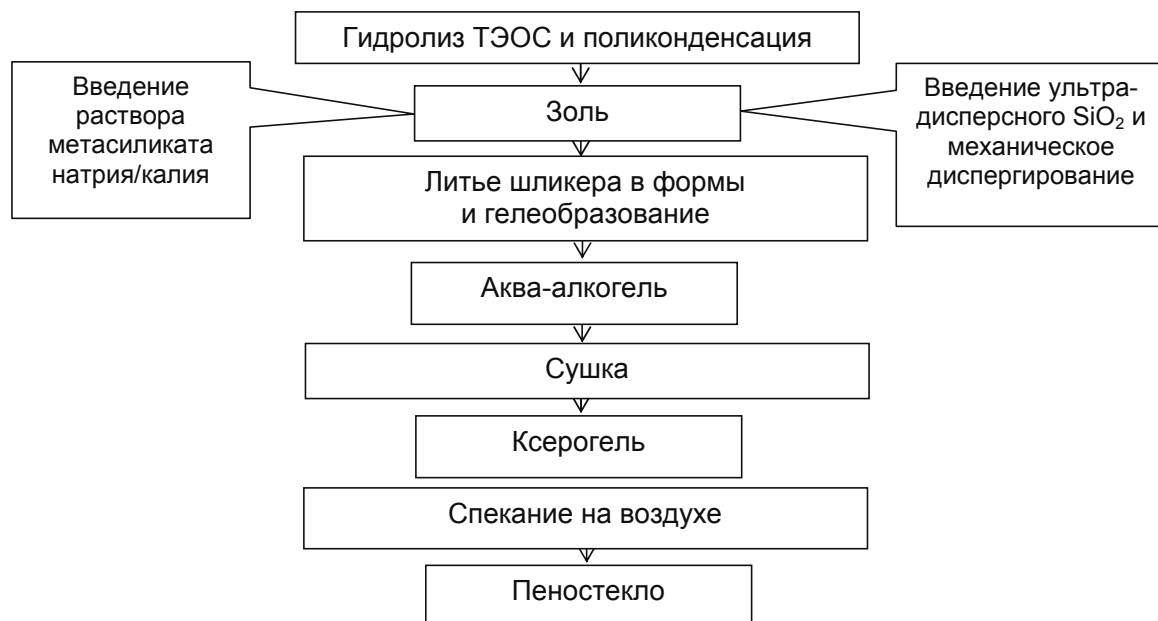


Рис. 3. Модифицирование алкоксидного золь-гель процесса при получении высококремнеземистого пеностекла

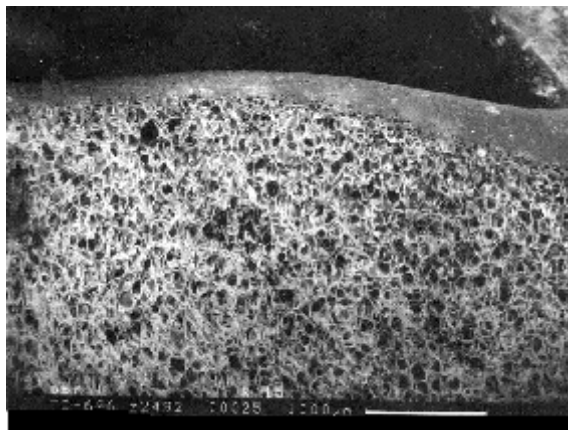
К 150 мл ТЭОС добавляли 50 мл 0,1N раствора HCl. Смесь интенсивно перемешивали до достижения температуры 50 °С, после чего в раствор доливали 50 мл дистиллированной воды. После 15 мин перемешивания в смесь вводили 50 г аэросила А-175 и продолжали перемешивание еще 15 мин. Далее к полученному полидисперсному золю добавляли при перемешивании жидкое натриевое или калиевое стекло (метасиликат натрия или калия) до достижения рН 5,5–6,0 и разливали в квадратные полимерные формы, где образуются блоки геля. После образования геля (40–60 мин) формы открывали, крышки заменяли на перфорированные с площадью отверстий 10–15 % и помещали в термошкаф. При температуре 70±5 °С время сушки составляло 7–10 суток в зависимости от размеров гелей. Далее гели помещали в формовочную камеру, изготовленную из термостойкого прочного материала (кварцевое стекло, шамот и т. п.) и камеру помещали в силитовую печь, где производили медленный нагрев ($v_{\text{нагр}} = 200$ °/час) до температуры 1350 °С. Время спекания составляло 6 часов. В результате формируются прямоугольные блоки высококремнеземистого пеностекла, размеры которых обусловлены геометрией формовочной камеры. Стекловидный слой, формируемый на поверхности, обеспечивает нулевое водопоглощение пеностекла, а использование технического ТЭОС в качестве источника SiO₂, отсутствие УЗ-диспергирования, центробежной сепарации и отмывки в воде обеспечивает экономическую эффективность. Кроме того, был разработан вариант синтеза высококремнеземистого пеностекла в форме сферических гранул, диаметр которых обусловлен размерами гранул ксерогеля, которые можно получить с помощью механического или гидродробления кусков силикагеля с последующим рассевом на ситах [4].

РЭМ-изображения пеностекла, полученного по модифицированному золь-гель процессу, приведены на рис. 4, а их свойства – в таблице.

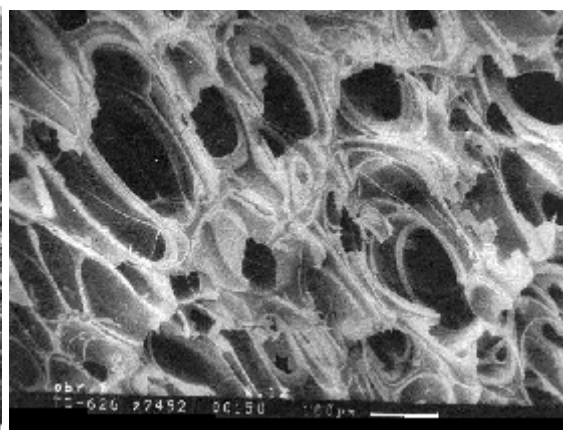
Свойства высококремнеземистого пеностекла, полученного по золь-гель технологии

Свойство	Единица измерения	Величина
Объемный вес	г/см ³	0,3–0,5
Пористость	%	60–80
Предел прочности при сжатии	МПа	50–150
Коэффициент термического расширения	град·10 ⁻⁶	0,7–1,0

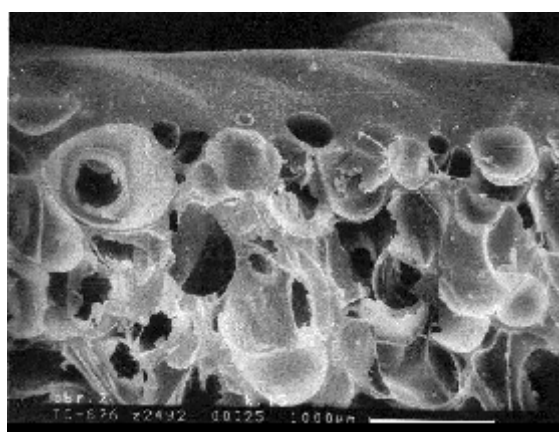
Теплопроводность (20 °С)	ккал/ч·К	0,1–0,3
Температура начала размягчения	°С	1000



а)



б)



в)



г)

Рис. 4. РЭМ-изображение пеностекла: а, б – мелкопористое; в, г – крупнопористое

Механизм вспенивания гель-стекла, содержащего ионы Na^+ , можно представить следующим образом. Катионы Na^+ в структуре гель-кремнезема связываются с гидроксильными группами OH^- , образующимися при гидролизе метасиликата натрия, которые формируют гидратированные молекулы $\text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, объединенные в устойчивые кластеры (рис. 5). Эти кластеры закрепляются в порах формирующейся матрицы SiO_2 и удерживают воду вплоть до начала вязкого течения силикатной структуры и захлопывания пор (800–900 °С). Кремниевая кислота в форме мономеров, а затем полимерных частиц кремнезема осаждается на поверхности пор геля. На поверхности ксерогеля формируется стекловидный слой при более низких температурах, чем в объеме, за счет более высокой поверхностной энергии и наличия полимерных частиц кремнезема, образующихся при гидролизе метасиликата натрия. При дальнейшем повышении температуры кластеры $(\text{NaOH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ разрушаются, формируя оксид натрия и дополнительные молекулы воды. Кроме того, в результате реакции поликонденсации между силоксановыми группами при схлопывании пор также образуются молекулы воды. Перегретый водяной пар при $T > 1200$ °С вспенивает образец и раздувает его. Образуется пеностекло белого цвета с гладкой стекловидной поверхностью.

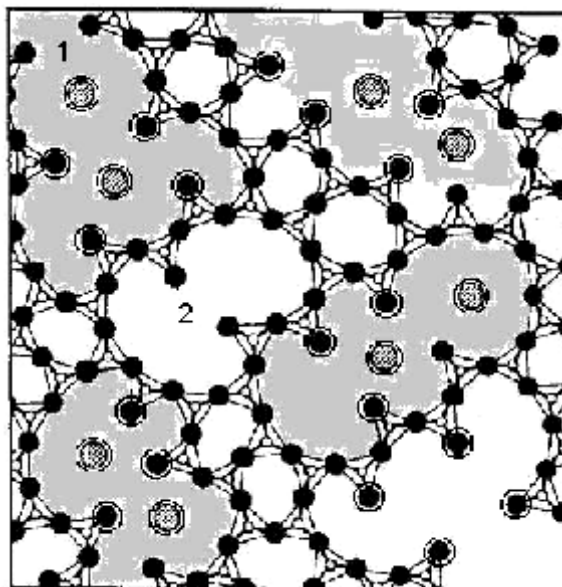


Рис. 5. Двумерное изображение структуры кремнегеля с находящимися в порах кластерами $(\text{NaOH})_x$: 1 – пора; 2 – скелет SiO_2 : о – Si, ● – O, ○ – NaOH, ⊙ – OH^-

Заключение

Используя различные типы аэросилов с размером первичных частиц в интервале $6 \div 20$ нм и в качестве катализатора гидролиза – серной кислоты, были получены серии ксерогельных заготовок, обладающих определенной дисперсией размеров частиц, составляющих их внутреннюю структуру. Такие материалы могут быть использованы при синтезе кварцевого гель-стекла, а также высокопористых силикатных материалов для носителей катализаторов или инертных матриц в био- и химических сенсорах.

Для получения высококремнеземистого пеностекла золь-гель процесс был модифицирован в части введения в золь катионов щелочного металла, способствующих вспениванию гелевой массы. В качестве гелеобразователя и пенообразующего раствора были использованы растворы натриевого или калиевого жидкого стекла, имеющие $\text{pH} = 11 \div 12$. Разработаны варианты синтеза пеностекла в форме блоков заданной формы, а также сферических легковесных гранул. Высококремнеземистое пеностекло характеризуется следующими параметрами: малой теплопроводностью ($0,1 \div 0,3$ ккал/ч·К), низким КЛТР ($0,7 \div 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), высокой термостойкостью (1000°C) и нулевым водопоглощением.

Литература

1. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – Boston – N.Y. – Tokyo: Acad.Press., 1990. – 908 p.
2. Подденежный, Е.Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла /Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко. – Гомель: ГГТУ им. П.О. Сухого, 2002. – 210 с.
3. Пат. 1806105 СССР, МКИ СОЗ.С 6/00. Способ получения стекла /Е.Н. Подденежный, В.Ю. Золоторенко, М.П. Купреев, И.М. Мельниченко. – № 4928764; заявл. 19.04.1991; опубл. 09.10.1992.
4. Пат. 156 РБ, МКИ СОЗ, С 6/00, 11/00. Способ получения стекла /Е.Н. Подденежный, В.Ю. Золоторенко, М.П. Купреев, И.М. Мельниченко. – № 4928763/33; заявл. 19.04.1991; опубл. 30.03.1993, Бюл. изобр. – № 12. – С. 49.

Получено 26.01.2005 г.