

УДК 541.182.644:546.284-31

СИНТЕЗ ОБЪЕМНО-ФОРМОВАННЫХ ГЕЛЕЙ И ЗАГОТОВОК КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА В МОДИФИЦИРОВАННОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССЕ

Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, Б.В. ПЛЮЩ, В.А. БОЙКО

*Учреждение образования «Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины», Республика Беларусь*

А.А. БОЙКО

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П.О. Сухого», Респуб-
лика Беларусь*

Е.С. ВОРОПАЙ, А.Н. ДЕМЕЩЕНОК

*Учреждение образования «Белорусский государственный
университет», г. Минск*

Золь-гель метод последнее время привлекает внимание исследователей и технологов ввиду возможности получения особо чистых материалов для волоконной оптики, квантовой электроники, сенсорики [1].

Хорошо известный (классический) алкоксидный вариант золь-гель процесса синтеза кварцевого стекла не обеспечивает формирования крупноразмерных оптических заготовок без растрескивания и вспенивания стеклообразных материалов на стадиях сушки и спекания [2]. В связи с этим было предложено несколько вариантов модифицирования алкоксидного золь-гель процесса, например, путем введения в гидролизаты тетраэтилортосиликата (ТЭОС) изоморфных наполнителей – аэросилов или наноразмерных сферических частиц кремнезема, полученных путем щелочного гидролиза ТЭОС [3,4].

Добавление в золь наполнителей вызывает необходимость введения в схему синтеза ряда новых технологических операций: диспергирования ультрадисперсного кремнезема, центробежной сепарации твердых частиц (грита) и крупных агломератов, а также управляемых процессов созревания, сушки и стеклования формируемого объемного геля.

Схема алкоксидного золь-гель процесса с элементами модифицирования, разработанная авторами, приведена на рис. 1.

Процесс синтеза начинается с операций подготовки и смешивания реагентов: ТЭОСа, дистиллированной воды, кислотного катализатора – HCl. В ТЭОС, подвергнутый вакуумной дистилляции, вводят 0,01N раствор соляной кислоты при перемешивании лопастной мешалкой во фторопластовом или кварцевом стакане при следующем соотношении компонентов: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:16:0,01$. рН получаемой эмульсии составляет ~ 2,5 ед., температура начала процесса – комнатная. При прохождении реакции гидролиза и поликонденсации температура смеси повышается на 8-10 °С. После остывания гидролизата емкость с золем помещают в УЗ-ванну типа УЗО-4 при одновременном механическом перемешивании с помощью лопастной мешалки. В емкость добавляют аэросил А-175 или А-300 небольшими порциями.

Количество аэросила и кремнезема в золе соответствует мольному отношению по SiO_2 , равному 1:1.

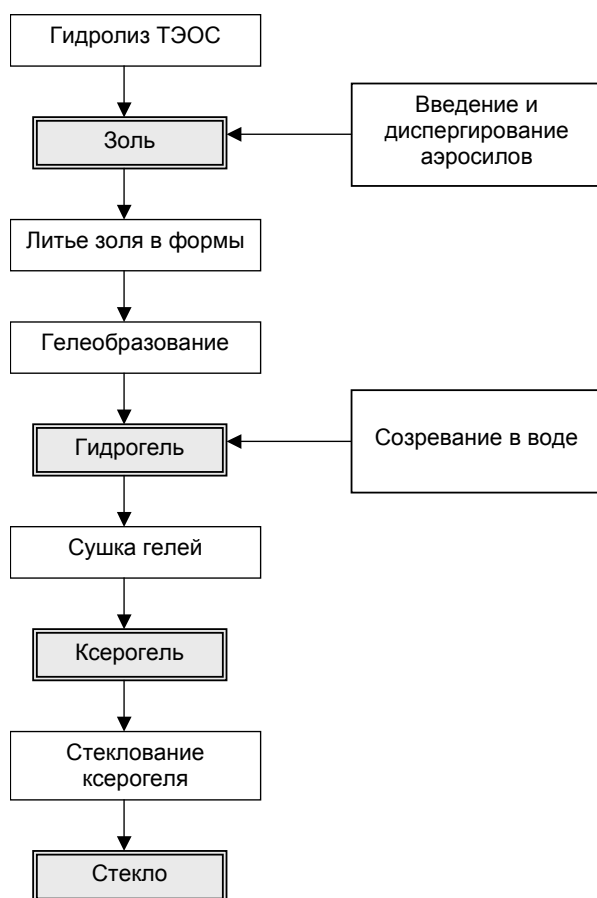


Рис. 1. Схема алкоксидного золь-гель процесса с элементами модифицирования

SiO_2 в золе составляет около 15 масс. %; плотность $1,03 \text{ г/см}^3$; стойкость к самопроизвольному гелеобразованию при комнатной температуре – около 6 суток.

Далее осуществляют формирование геля – операцию, в которую включаются процессы введения в полидисперсный золь водного 0,2N раствора аммиака до значения $\text{pH} = 5,5-6,5$ небольшими порциями при постоянном перемешивании золя, литье золя в гидрофобные формы через капроновый фильтр с размером ячеек 50 мкм, гелеобразование (затвердевание) золя в формах с закрытыми крышками. Время гелеобразования до полного затвердевания – 50-60 мин. После формирования геля начинается его созревание (старение).

Во время созревания геля, проходящего в течение длительного времени – от нескольких часов до нескольких суток – продолжают процессы упрочнения микроструктуры за счет реакций поликонденсации и роста перешейков в кремнекислородном каркасе. Созревание происходит в объеме интермицелярной жидкости или в искусственной жидкой среде и сопровождается синерезисом (выдавливанием жидкости из сетки геля) и усадкой, при этом гель увеличивает свою прочность [5].

В результате проведения серии экспериментов по сушке влажных гелей было установлено [6], что оптимальным диапазоном скоростей потери массы жидкости на первом этапе сушки, при котором не происходит разрушения образца, является 2-5 г/час, что достигается путем использования пористого контейнера или контейнера с регулируемой поверхностью испарения, а оптимальной температурой сушки ге-

Продолжительность механохимической обработки золя составляет 1,5 часа. Для уменьшения испарения жидкой фракции и разбрызгивания смеси емкость закрывают крышкой с прорезью для мешалки. После диспергирования аэросила модифицированный золь содержит фрактальные частицы гидратированного кремнезема, частицы аэросила, конгломераты (сростки) аэросила, крупные стекловидные включения (грит), случайные загрязнения (пыль). Для удаления нежелательных примесей и крупных конгломератов аэросильных частиц проводится операция центробежной сепарации. Смесь разливают в металлические стаканы, футерованные фторопластом и обрабатывают на центрифуге типа ЦЛС-3 при скорости вращения 2800 об/мин в течение 1,5-2 часов. После окончания процесса золь осторожно сливают в колбу и оставляют для остывания и гомогенизации на несколько часов. Полученный таким образом полидисперсный золь имеет $\text{pH}=3,5$; общее содержание

лей небольших размеров является 60 ± 5 °С. Крупногабаритные цилиндрические или трубчатые гели целесообразно сушить в термостате ($T = 30 \pm 1$ °С, влажность 50-60 %) в свободном состоянии (без контейнеров) на специальных подставках в наклонном положении, в противном случае они растрескиваются. Время сушки гелей массой несколько сот граммов составляет 20-30 суток [6].

Ксерогели, полученные с использованием аэросила А-175 (ГОСТ 14922-77), представляют собой мезопористые тела с глобулярной структурой, с удельной поверхностью 200-250 м²/г и кажущейся плотностью 0,7-0,8 г/м³. При дальнейшем нагревании их на воздухе происходит равномерная усадка по трем координатам одновременно, однако наличие жесткого глобулярного каркаса, сформированного из аэросильных частиц, обуславливает специфическое поведение формованных силикагелей (рис. 2). Из рассмотрения зависимостей линейной усадки и изменения кажущейся плотности ксерогелей от температуры видно, что до 300 °С их плотность незначительно уменьшается и усадка в этом интервале составляет 1-3 % (это связано с удалением воды с поверхности пор и выгоранием органических примесей). При температурах 400-600 °С плотность растет за счет продолжающегося процесса поликонденсации гидроксильированных частиц SiO₂ и уплотнения межпоровых перегородок, а после 800 °С усадка резко увеличивается и при температуре 1200 °С кажущаяся плотность образцов почти достигает плотности плавленого кварцевого стекла; причем уменьшение линейных размеров в этом интервале достигает 21-23 %.

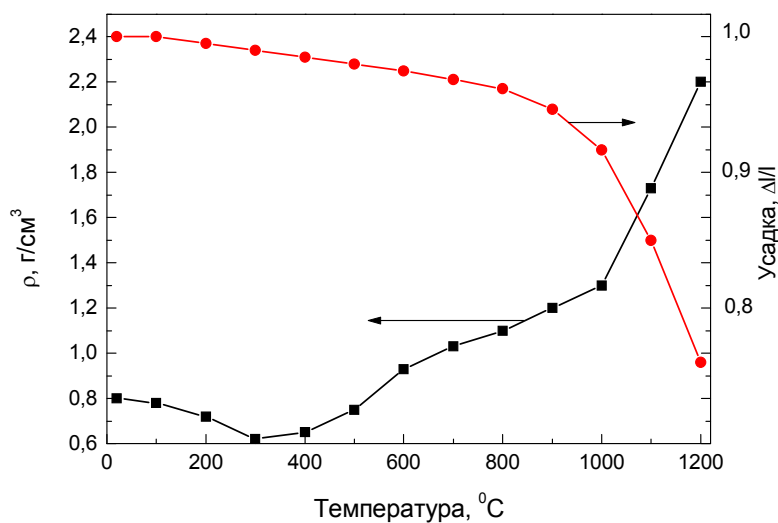
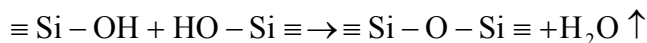


Рис. 2. Изменение усадки и кажущейся плотности ксерогелей в зависимости от температуры

Экспериментальные результаты изменения кажущейся плотности и линейной усадки от температуры хорошо согласуются с данными ДТА и ТГА при эволюции гелей в температурном интервале от 20 до 1000 °С (рис. 3).

На кривой ТГА различаются два участка, разнящиеся между собой скоростью потери массы. Первый участок от 20 до 600 °С, с относительно большой скоростью, связан с удалением свободной и физически связанной (адсорбированной) воды из пор геля, а также выгоранием органических соединений (этанола, органических примесей). На втором участке потеря массы связана с выделением воды, вследствие поликонденсации структурных единиц геля, содержащих гидроксильные группы:



Таким образом, общая потеря массы составляет около 10 % от первоначальной.

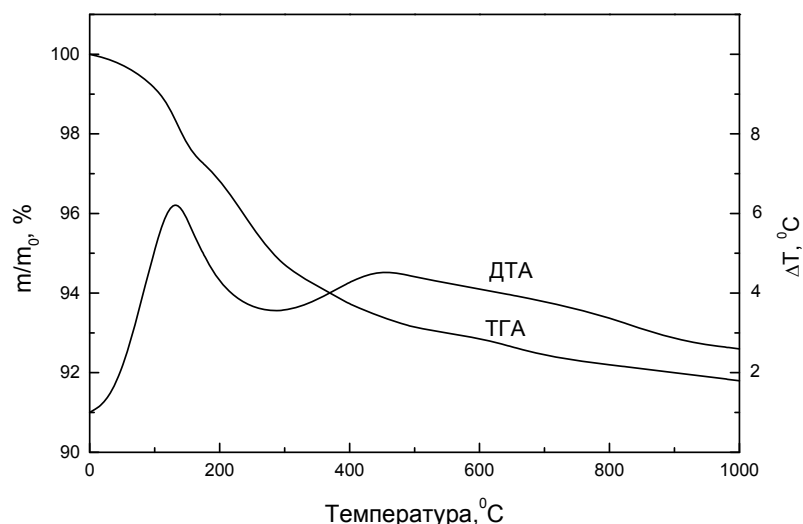


Рис. 3. Кривые ДТА и ТГА при эволюции гелей в температурном интервале от 20 до 1000⁰С

На кривой ДТА наблюдаются три пика (120, 290 и 450 ⁰С). Первый пик в области 120 ⁰С (эндотермический эффект) соответствует интенсивному испарению воды. Пик в области 290 ⁰С связан, по-видимому, с началом процесса сгорания органических соединений, а в области более высоких температур стадии окисления органики, десорбции воды и явлений поликонденсации накладываются друг на друга, и процесс проходит с поглощением тепла, о чем свидетельствует выгнутость кривой на участке от 400 до 800 ⁰С.

Для исследования параметров пористости и удельной поверхности при эволюции ксерогелей в ходе термообработки от 20 до 1100 ⁰С была приготовлена серия образцов по следующей программе: сушка при 60 ⁰С в термошкафу (7 суток); помещение образцов в муфельную печь; подъем температуры со скоростью 100⁰/час до 600 ⁰С, выдержка 2 часа; подъем температуры со скоростью 200⁰/час, выдержка при 800 ⁰С в течение 2 часов; подъем температуры до 1000, 1100, 1200 ⁰С с той же скоростью и выдержка при каждой температуре в течение 2-х часов. После выдержки при заданной температуре один из образцов серии извлекался и остывал в плотно закрытом кварцевом стакане. Далее на каждом образце из серии проводили измерения параметров пористости по методу БЭТ [7].

Параметры пористости ксерогелей в зависимости от температуры приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры пористости ксерогелей в зависимости от температуры обработки

Т, ⁰ С	Удельная поверхность, S _{уд} , м ² /г	Суммарный объем пор, V _Σ , ×10 ⁻⁶ м ³ /г	Примечание
60	226	0,528	Аэросил А-175 Соотношение [SiO ₂] _{А-175} : [SiO ₂] _{ТЭОС} = 1:1
600	224	0,718	
800	250	0,825	
1000	233	0,605	
1100	6,2	0,013	Оценочные данные
1200	0	0,010	

Как можно заключить из анализа таблицы 1 и сопоставления полученных экспериментальных данных с литературными [2], модифицированные аэросилом гели, прошедшие этапы созревания и сушки, при температуре 60 °С имеют удельную поверхность $S_{уд} \approx 220 \text{ м}^2/\text{г}$ (для алкоксидных гелей $S_{уд} \approx 600\text{-}800 \text{ м}^2/\text{г}$) и относительно низкий суммарный объем пор ($\sim 0,5 \text{ см}^3/\text{г}$). Это связано, во-первых, с прошедшими процессами уплотнения фрактальных частиц, переконденсации и зарастивания микропор путем переноса диоксида кремния в места с малым радиусом кривизны и сжатием кремнекислородного каркаса в процессе созревания. Во-вторых, внутренняя поверхность пор покрыта слоем воды, содержащей ионы NH_4^+ , Cl^- и остаточные органические примеси.

При нагреве силикагеля до 600 °С продолжают процессы перестройки кремнеземной сетки, удаляется свободная вода с поверхности пор, выгорает органика, происходит сублимация NH_4Cl . Суммарный объем пор растет, поры несколько расширяются за счет удаления с их поверхности жидкостей и хлорида аммония. Процесс поликонденсации внутри цементирующей фазы продолжается, на поверхность межпоровых перегородок «выдавливаются» гидроксильные группы, а внутреннее пространство цементирующей фазы все больше становится беспористым за счет уплотнения скелета геля.

При дальнейшем росте температуры (до 800 °С) начинается процесс коллапсирования структуры – уменьшение общего объема ксерогеля по механизму вязкого течения [2]. Удельная поверхность пор уменьшается, суммарный объем пор падает за счет снижения общего числа микро- и мезопор. Цементирующая фаза, состоящая из гидроксильных частиц кремнезема, обладающая большей удельной поверхностью и большей поверхностной энергией начинает «течь», увлекая за собой каркас из плотных агрегатов SiO_2 , что способствует формированию вторичной глобулярной структуры [8].

При подъеме температуры до 1100 °С ксерогель становится практически беспористым, а суммарный объем пор резко падает (1,6 % от максимального значения). Гидроксильные группы входят в состав стеклофазы.

При температуре 1200 °С и изотермической выдержке около 2-х часов происходит полное коллапсирование пористой структуры, образуется прозрачный стеклоподобный материал, имеющий глобулярный характер внутреннего строения, который выявляется путем длительного травления в растворе плавиковой кислоты (рис. 4). Полученное кремнеземное стекло имеет плотность 2,18-2,19 г/см³, содержит большое количество гидроксильных групп (до 2500ppm) и остаточные микропоры (т. н. «звездное небо»). Для удаления избытка гидроксильных групп и повышения оптической прозрачности стекла применяют газофазное фторирование гелей и их стеклование в атмосфере гелия [9].

Таким образом, формируемые из ТЭОСа и аэросилов гели содержат значительное количество как свободной, так и связанной воды в виде адсорбированных молекул H_2O , водородно-связанных молекул H_2O , гидроксильных групп OH . Это подтверждено экспериментальным путем при ИК-исследовании пластинчатых образцов гелей, обработанных при различных температурах. На рис. 5 приведены спектры пропускания таких ксерогелей и пластинок гелевого стекла ($h = 1,2\text{-}1,5 \text{ мм}$), на которых видна широкая полоса поглощения в диапазоне 2600-2900 нм. В этом диапазоне наблюдается наличие пиков поглощения, обусловленных валентными колебаниями гидроксильных групп и воды, адсорбированной на порах. Так, хорошо известно [2], что адсорбционный пик при $\lambda = 2668,80 \text{ нм}$ принадлежит валентному колебанию обособленной гидроксильной группы на поверхности геля, а при $\lambda = 2732,24 \text{ нм}$ –

двум соседним силанолам. Поглощение на 2816,88 нм соответствует водородно-связанным молекулам H_2O , а на 2919,7 нм – валентному колебанию адсорбированных молекул воды. Однако при больших концентрациях гидроксил-ионов и воды различных форм, пики поглощения перекрываются, в результате формируется широкая полоса поглощения. Таким образом, можно констатировать, что в гидратированных ксерогелях и стеклообразном материале, полученном при спекании на воздухе, присутствуют как гидроксильные группы, связанные в кремнекислородном каркасе, так и молекулы воды, адсорбированные, видимо, на поверхности микропор, хотя их концентрация значительно уменьшается в ходе термообработок.

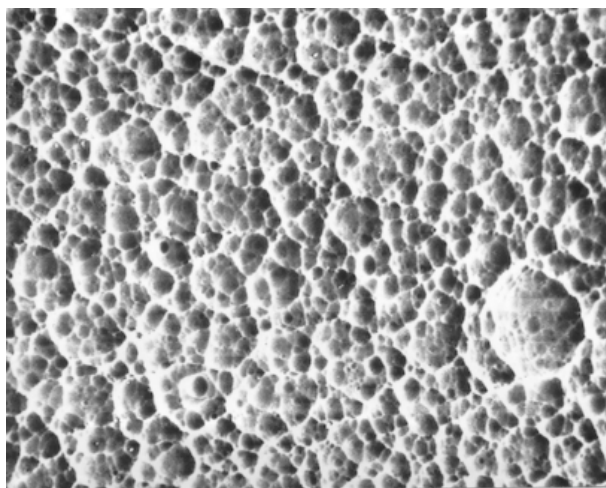


Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности гельного кварцевого стекла после травления в растворе плавиковой кислоты (40 % HF, 30 мин). Увеличение $500\times$

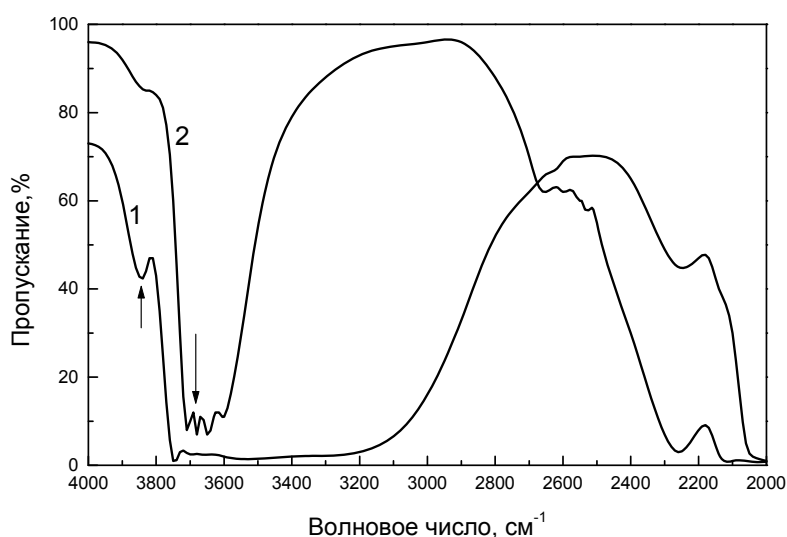


Рис. 5. ИК-спектры пропускания: 1 – ксерогеля, 2 – гельного кварцевого стекла

Расчет суммарной концентрации НОН и $ОН^-$, проведенный в соответствии с формулой [10], дает значения для различных образцов гельного стекла от 1600 до 2500 ppm, однако для гидратированных ксерогелей ввиду наложения нескольких частот колебаний и уширения пика поглощения точный расчет провести не представляется возможным. По оценочным данным общее содержание воды всех форм в ксерогелях, прошедших сушку при $60^\circ C$ достигает 3,5 % от массы образца.

Для изучения изменения микроструктуры гелей в зависимости от температуры термообработки были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) плоских образцов, подвергнутых термообработке на воздухе при 60 °С, 600 °С, 1000 °С, 1150 °С в течение 2-х часов. Спектры КР были получены на спектрофотометре фирмы SPEX модели 1403 оснащенного ФЭУ R928, охлаждаемым до 243К. Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния. Перед измерениями проводилась калибровка спектрометра по волновому числу. Для возбуждения использовалось излучение Ar-лазера на длинах волн 488 и 514 нм. Мощность возбуждающего излучения на образце составляла 0,20-0,25 Вт, а размер лазерного пятна ~10 мкм. Спектральная ширина щели для исследуемого спектрального диапазона составляла ~3см⁻¹. На рис. 6 приведены спектры КР в диапазоне 250 – 1500 см⁻¹. Идентификация основных пиков в соответствии с данными работ [11, 12] приведена в таблице 2.

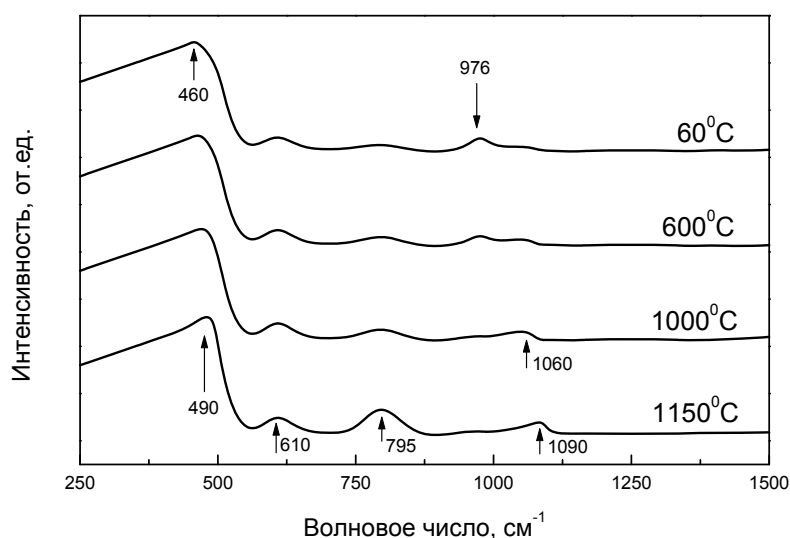


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния ксерогелей в зависимости от температуры обработки

Таблица 2

Частоты колебаний и соответствующие им пики колебаний

Частота, ν , см ⁻¹	Идентификация частот	Примечание
1060	Асимметричное валентное колебание связи Si-O (обратная оптическая мода)	[11]
980	Изолированные силанольные группы Si-OH (поперечная мода)	[11, 12]
920	Водородно-связанные силанольные группы Si-OH (поперечная мода)	[11]
800	Колебания связи Si-O (мода ω_3)	[11]
610	Изолированные трехчленные кольца тетраэдров SiO ₂ (D ₂)	[11]
490	Изолированные четырехчленные кольца тетраэдров SiO ₂ (D ₁)	[11]

Известно, что эволюция ксерогелей при их сушке и термообработке до состояния стекла проходит на различных метастабильных уровнях. Формирование элементов сетки стекла внутри частиц геля и взаимодействие частиц с последующим образованием трехмерного высокополимеризованного каркаса составляет молекулярный уровень процесса стеклообразования. Развитие и исчезновение поровой структуры являются процессами субмикроскопического (наноструктурного) уровня [13].

Степень искажения атомного каркаса можно оценить по состоянию групп Si-O-Si, что, в свою очередь, определяется по частотам полос в спектрах КР образцов ксерогелей, термообработанных при различных температурах. Из рассмотрения спектров КР видно, что по мере увеличения термообработки положение максимумов двух наиболее интенсивных полос: $\lambda=1060\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания Si-O-Si) и 460 см^{-1} (деформационные колебания), смещаются в сторону более высоких частот, приближаясь к значениям, характерным для кварцевого стекла (1120 , и 490 см^{-1} , соответственно). Это смещение указывает на внутреннюю наноструктурную перестройку кремнекислородного каркаса и увеличение жесткости силикатной сетки. В то же самое время, полосы 795 см^{-1} (мода ω_3) и 610 см^{-1} (кольцевые кремнеземные структуры) становятся при повышении температуры более определенными, интенсивность полосы 976 см^{-1} (изолированные силанольные группы) резко падает, а при $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$ эта полоса практически исчезает. Таким образом, можно констатировать, что при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ из стеклообразного пористого кремнезема фактически формируется прозрачное кварцевое стекло, а гидроксильные группы входят в состав стекла, располагаясь в пустотах кремнекислородного каркаса.

На основании проведенных исследований предложена модель коллапсирования мультидисперсного геля, для упрощения показанная в двумерном изображении на рис. 7. Созревший и высушенный при $60\text{ }^\circ\text{C}$ гель, состоящий из глобул SiO_2 размером от 10 до 300 нм , по мере термообработки подвергается сжатию и упрочнению. Скелетообразующая фаза аэросильных частиц SiO_2 противостоит резкому коллапсированию пористой структуры. Поэтому из тела геля через большие поры легко удаляется вода, растворители, примеси. При повышении температуры происходит перестройка каркаса. Мелкие поры заполняются кремнеземом, а в интервале стеклования ($1100\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$) формируются вторичные глобулы, промежутки между которыми заполняются изоморфной цементирующей фазой диоксида кремния. Таким образом, при термообработке гелей, проводимой с определенной скоростью, удается избежать растрескивания и вспенивания стеклообразного материала – явлений, характерных для безаэросильных гелей. В результате исследований были получены материалы с параметрами, близкими к параметрам кварцевого стекла в форме дисков, линз, стержней, пластин и т. п. (рис. 8).

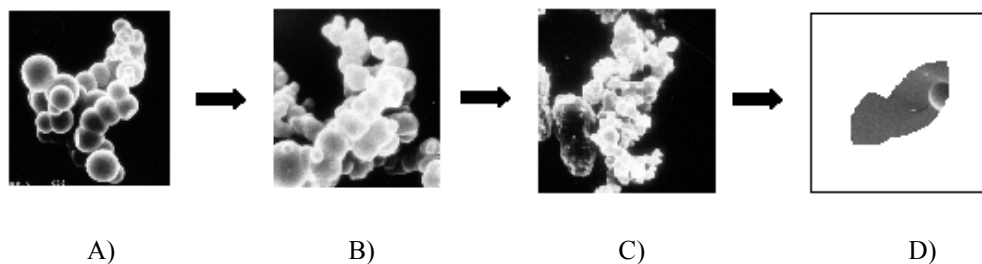


Рис. 7. Модель процесса коллапсирования ксерогеля (А – $60\text{ }^\circ\text{C}$; В – $600\text{ }^\circ\text{C}$; С – $800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$; D – $1200\text{ }^\circ\text{C}$)



Рис. 8. Образцы гелевого кварцевого стекла

Таким образом, разработан модифицированный процесс золь-гель синтеза объемных гелей и заготовок кварцевого стекла, основанный на формировании из раствора гибридной мезопористой стеклообразной структуры, состоящей из плотного каркаса аэросильных частиц и цементирующей фазы фрактальных наноразмерных частиц гидратированного кремнезема.

Изучены микроструктурные характеристики формируемых ксерогелей и их эволюция при термообработке на воздухе до состояния прозрачного кварцеподобного стеклообразного материала, изделия из которого могут найти применение в оптике, теплотехнике, приборостроении и других отраслях современной индустрии.

Литература

1. Петровский Г.Т., Шашкин В.С., Яхкинд А.К. Основные направления золь-гель синтеза стеклообразных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезема //Физика и химия стекла. – 1997. – Т. 23. – № 1. – С. 43-54.
2. L. Hench and J. West. The Sol-gel Process //Chem. Review. – V.90. – 1990. – P. 33-72.
3. M. Toki, T. Miyashita, T. Takeuchi et.al. A Large-Size Silica Glass Produced by a New Sol-Gel Process //J. of Non-Cryst. Solids. -1-988. – V.100. – P. 479-482.
4. E.C. Ruvolo Jr., H.L. Bellinetti and M.A. Aegerter. Silica Glass: Preparation and Characterization //J. of Non-Cryst. Solids. – 1990. – V.121. – P. 244-249.
5. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Бойко А.А.. Созревание объемно-формованных гелей при синтезе кварцевого стекла золь-гель методом //Весці НАНБ, сер. хім. навук. – 2000. – № 4. – С. 10-14.
6. Подденежный Е.Н., Кравченко И.П., Мельниченко И.М. и др. Сушка объемных кремнегелей, формируемых из тетраэтилортосиликата и аэросила //Стекло и керамика. – 2000. – № 5. – С. 11-14.
7. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. и др. Физико-химическое исследование гелей, образуемых в процессе получения легированного кварцевого стекла золь-гель методом //Весці АНБ, сер. хім. навук. – 1994. – № 4. – С. 101-104.
8. J. Dumas, J. Serughetti, J.L. Rousset et.al. Gel to Glass Transformation of Silica //J. of Non-Cryst. Solids. – 1990. – V.121. – P. 128-131.

9. Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Плющ Б.В. и др. Высокочистое фторсо-держашее кварцевое стекло, получаемое золь-гель методом //Неорганические ма-териалы. – 1999. – Т. 35. – № 11. – С. 1-6.
10. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Капшай М.Н. и др. Золь-гель синтез фторирован-ных гелей и обезвоженного кварцевого стекла для оптики и электроники //Перспективные материалы. – 2000. – № 4. – С. 34-40.
11. N. Chiodini, F. Meinardi, F. Morazzoni et.al. Tin Doped Silica by Sol-Gel Method: Doping Effect on the SiO₂ Raman Spectrum //Solid State Communications. – 1999. – V. 109. – P. 145-150.
12. J.-M. Nedebc, M. Bouazaoni, S. Turrell. Raman Spectroscopic Investigationns of Mn²⁺ Doped Effect on the Densification of Acid-Catalyzed Silica Xerogels //J. of Non-Cryst. Solids. – 1999. – V. 243. – P. 209-219.

Получено 05.07.2001 г.