

УДК 548.73/.75+621.315.592
PACS NUMBER: 71.18.+Y

ISSN 1729-4428

І.Ф. Миронюк¹, В.І. Мандзюк¹, Т.В. Гергель²

Розмірні ефекти в наночастинках пірогенного діоксиду кремнію

¹Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна
e-mail mandzyuk_vova@rambler.ru, тел: +(03422) 59-60-75

²Івано-Франківська державна медична академія, вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Дослідження пірогенного діоксиду кремнію з використанням інфрачервоної Фур'є-спектроскопії дозволили з'ясувати, що із зменшення середнього діаметру наночастинок зростає довжина силосанового зв'язку в ланцюжках Si – O – Si, причому найбільшого видовження зазнають зв'язки в поверхневоу прошарку глобул. "Набухання" глобул пов'язане із значним Лапласовим тиском всередині малих частинок. В спектрах SiO₂ реєструється смуга з максимумом поглинання при 978-964 см⁻¹, що належить асиметричним коливанням атомів силосанового зв'язку поверхневоу прошарку глобул.

Зниження концентрації гідроксильних груп і концентрації адсорбованої води в малих частинках обумовлене зменшенням кількості поверхневих атомів кремнію в перерахунку на одиницю площі.

Ключові слова: пірогенний діоксид кремнію, силосановий зв'язок, інфрачервона спектроскопія, наночастинка.

Стаття постуила до редакції 07.09.2004; прийнята до друку 30.11.2004.

Вступ

Пірогенний метод отримання діоксиду кремнію, який базується на спалюванні кремнійвмісних речовин, а саме SiCl₄, SiBr₄, CH₃SiCl₃, (CH₃)₆SiO₂ та інших у воднево-повітряному полум'ї, дозволяє отримувати порошковий матеріал з частинками нанометричного масштабу [1-4].

Відомо, що в дисперсних мікрогетерогенних системах виникають нові властивості, що пов'язані із специфічним фізико-хімічним станом поверхні розділу. Тверде тіло в дисперсному стані має велику поверхневу енергію, значну кількість некомпенсованих хімічних зв'язків у поверхневих атомах. В зв'язку з цим розмір наночастинок розглядають як термодинамічну властивість, що визначає стан і реакційну здатність системи [5, 6].

Порівняно з масивними твердими тілами в наночастинках можуть змінюватися параметри кристалічної решітки, атомна динаміка, теплові, магнітні, оптичні, адсорбційні, електрохімічні, каталітичні та електронні властивості [6].

Зазначені розмірні ефекти проявляються в частинках із середнім розміром до 10 нм [6]. Частинок пірогенного SiO₂ є аморфними, мають переважно сферичну форму, а їх розміри можуть становити від 7 нм до 60 нм. Характерним виявом

аморфної будови SiO₂ є відсутність дальнього порядку в розташуванні атомів кисню та кремнію (цьому відповідають рентгенограми зразків кремнезему з широкими дифузними рефлексами), ізотропність фізико-хімічних властивостей, відмінність від нуля ентропії SiO₂ при температурі 0 К [7, 8]. Основу структури наноглобул кремнезему складають з'єднані вершинами тетраедри SiO₄ [9, 10].

В зв'язку з тим, що дисперсність є термодинамічною особливістю мікро гетерогенної системи, яка визначає в першу чергу структурний стан поверхні, можна сподіватися, що для пірогенного кремнезему зростання дисперсності проявиться в зміні адсорбційної активності наночастинок.

При виконанні даної роботи ставилась мета дослідити вплив розмірного фактору, а саме дисперсності пірогенного SiO₂ на структуру глобул, їх гідроксильний покрив, а також ступінь гідратованості.

І. Одержання зразків та методи їх дослідження

Дослідні зразки пірогенного діоксиду кремнію відбиралися з промислових партій кремнезему, що синтезувалися на Дослідно-експериментальному

заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Сировиною для одержання кремнезему з питомою поверхнею (S_n) 176, 304 і 382 м²·г⁻¹ служив SiCl₄, для SiO₂ з $S_n = 48$ м²·г⁻¹ і 103 м²·г⁻¹ – CH₃SiCl₃. Масова доля діоксиду кремнію в перерахунку на прожарену речовину складала 99,95 мас.%. Вміст домішок Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ становив відповідно 0,001; 0,005 і 0,01%. Кількісне визначення домішок проводилось за методиками згідно ДСТ 14922-77.

Структурні зміни в частинках SiO₂ досліджувались методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії). Спектри дослідних зразків записувалися за схемою пропускання та дифузного відбиття на Фур'є-спектрометрі Thermo Nicolet (метод FTIR). Для запису спектра наважку дослідного зразка SiO₂ (4 мг) змішували з сухим KBr у співвідношенні 1:100 і гомогенізували у вібраційному млині 5 хвилин. Із приготовленої суміші формували пластинки розміром 8×20 мм і масою 20 мг. Концентрацію поверхневих ОН-груп (α_{OH}) визначали за інтенсивністю смуги валентних коливань О-Н (3748 см⁻¹) [11].

Зміну маси дослідних зразків та теплові ефекти при дегідратації кремнезему вивчали методом дериватографії (дериватограф Q-1500 D, Угорщина) при швидкості нагріву 10 град·хв⁻¹.

Питому поверхню вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованого газу хроматограф. Похибка вимірів не перевищувала 4%. Для пірогенного SiO₂ питома поверхня і середній діаметр частинок d_c пов'язані співвідношенням $d_c = \frac{6}{\rho S_n}$, де ρ – густина аморфного кремнезему (2,2 г·см⁻³) [9].

II. Експериментальні результати

Розглядаючи на рис. 1 ІЧ – спектри кремнеземів із різною питомою поверхнею, можна бачити, що ступінь дисперсності суттєво впливає на частоту та інтенсивність певних типів коливань зв'язку Si – O в різних групах атомів в інтервалі довжин хвиль 400 - 1700 см⁻¹. Зменшення діаметра частинок d_c з 56,8 нм до 7,1 нм призводить до розширення інтенсивної смуги асиметричних валентних коливань зв'язку Si – O і зміщення максимуму інтенсивності поглинання цих коливань з 1119 см⁻¹ (спектр 1) до 1105 см⁻¹ (спектр 4). Смуга, що належить деформаційним валентним коливанням в групі Si – O – Si [12, 13], також розширюється. Її максимум поглинання зміщується з 482 см⁻¹ (спектр 1) до 467 см⁻¹ (спектр 4).

Менш суттєве розширення і незначне зміщення з 810 см⁻¹ (зразок 1, табл. 1) до 806 см⁻¹ (зразок 5, табл. 1) характерне для смуги середньої інтенсивності, що приписується коливанням тетраедрів SiO₄ [14].

В спектрі 2 реєструється незначна за інтенсивністю смуга з максимумом поглинання

978 см⁻¹. Для більш дисперсних частинок інтенсивність цієї смуги зростає, а максимум

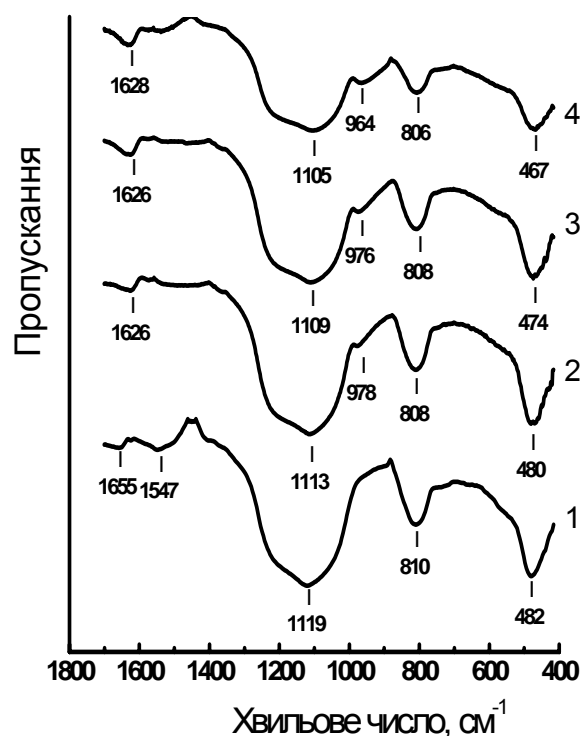


Рис. 1. ІЧ-спектри пірогенного кремнезему з середнім діаметром частинок 56,8 нм (1), 13,6 нм (2), 9,0 нм (3) і 7,1 нм (4)

поглинання зміщується в довгохвильову область спектру. Для частинок із середнім діаметром 9,0 нм і 7,1 нм максимуми знаходяться при 976 см⁻¹ (спектр 3) і 964 см⁻¹ (спектр 4).

Смуга 1547 см⁻¹ в спектрі 1, ймовірно, пов'язана з коливаннями зв'язку C = C вуглеводнів, що утворилися при термодеструкції метилсилільних груп в процесі синтезу SiO₂ і в невеликій кількості адсорбувалися на поверхні глобул.

Не виявлено чіткої залежності між розміром частинок кремнезему і частотою деформаційних коливань Н – O – Н адсорбованої води (смуга 1626 см⁻¹). Зміна розміру частинок SiO₂ не впливає на валентні коливання зв'язку О – Н поверхневих гідроксильних груп (смуга 3748 см⁻¹).

З наведених в табл. 1 фізико – хімічних характеристик SiO₂ простежується чітка тенденція щодо зменшення концентрації поверхневих ОН – груп із зростанням дисперсності частинок. В зразку з $d_c = 56,8$ нм $\alpha_{OH} = 5,2$ мкмоль·м⁻², тоді як в зразку 5 з дрібнішими частинками ($d_c = 7,1$ нм) концентрація гідроксилів зменшується більш як у 2 рази ($\alpha_{OH} = 2,21$ мкмоль·м⁻²). Аналогічна тенденція, а саме зменшення концентрації адсорбованої води (фізично і хімічно зв'язаної) в розрахунку на 1 м² поверхні (α_{H_2O}), спостерігається при збільшенні дисперсності глобул пірогенного продукту.

¹ спектри SiO₂ в цій області не приводяться

Таблиця

Фізико-хімічні характеристики пірогенного діоксиду кремнію з різною питомою поверхнею

| № зразка | S_n , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ | d_c , нм | $\alpha_{\text{ОН}}$, $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$ | Втрата вологи, мас. % | | $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$ | рН | Δp | |
|----------|---|---------------|---|--------------------------|-------|--|-----|-------------------|------|
| | | | | 105°C | 900°C | | | Па | атм. |
| 1 | 48 | 56,8 | 5,20 | 0,4 | 0,4 | 9,3 | 4,4 | $21,1 \cdot 10^6$ | 220 |
| 2 | 103 | 26,5 | 3,88 | 0,8 | 0,8 | 8,6 | 4,2 | $45,3 \cdot 10^6$ | 460 |
| 3 | 201 | 13,6 | 2,73 | 1,3 | 1,4 | 7,5 | 3,9 | $88,2 \cdot 10^6$ | 900 |
| 4 | 304 | 9,0 | 2,40 | 1,8 | 1,9 | 6,8 | 3,9 | $133 \cdot 10^6$ | 1360 |
| 5 | 382 | 7,1 | 2,21 | 2,0 | 2,1 | 6,0 | 3,8 | $169 \cdot 10^6$ | 1720 |

III. Обговорення одержаних результатів

Зміщення в ІЧ – спектрах максимумів поглинання смуг, що належать асиметричним валентним коливанням зв'язку Si – O, а також деформаційним коливанням атомів у містках Si – O – Si, в довгохвильову область при збільшенні дисперсності частинок SiO₂ пов'язане із зменшенням силової константи взаємодії між атомами кремнію та кисню і зростанням відстані між ними. Отже, із зменшенням d_c в зразках 1-5 (табл. 1) довжина зв'язку Si – O збільшується.

В зразку 5 силіоксановий зв'язок найбільш видовжений у порівнянні з ненапруженим зв'язком масивного кремнезему. Для плавленого кварцу максимум поглинання асиметричних коливань реєструється при 1120 см^{-1} [14].

З'ясуємо причину, що обумовлює такі структурні зміни в глобулах SiO₂ різної дисперсності. Відомо, що міжатомна взаємодія на поверхні твердого тіла породжує результуючу силу, яка спрямована в середину тіла [15]. Проявом результуючої сили є поверхневий натяг σ . Для кремнезему поверхневий натяг рівний $0,3 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ [2]. В малих частинках виникає так званий Лапласовий тиск ($p_{\text{вн}}$), який перевищує атмосферний тиск ($p_{\text{зовн}}$) [16, 17]. Внутрішній тиск пов'язаний з поверхневим натягом і середнім діаметром частинок рівнянням

$$p_{\text{вн}} - p_{\text{зовн}} = \frac{4\sigma}{d_c}$$

При виведенні даного рівняння Ландау і Ліфшиц [16] припускали, що σ є сталою величиною і не залежить від розміру частинок. Для дуже малих частинок це припущення може не виконуватися [18].

В табл. 1 приведені розраховані значення тиску Δp ($\Delta p = p_{\text{вн}} - p_{\text{зовн}}$) в частинках кремнезему із різним середнім діаметром. Можна зауважити, що при зменшенні d_c з $56,8 \text{ нм}$ ($S_n = 48 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) до $7,1 \text{ нм}$ ($S_n = 382 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) Лапласовий тиск збільшується з 220 атм до 1660 атм . Спрямований назовні, він компенсує радіальну складову поверхневого тиску і призводить до зменшення поверхневого натягу.

Відомо, що довжина зв'язку в різних

кристалічних модифікаціях SiO₂ і силікатах залежить від довжини валентного кута Si – O – Si [19, 20]. В аморфному SiO₂ рівноважний кут у зв'язках Si – O – Si складає $143 \pm 17^\circ$ [20]. За даними [19] просторово усереднене значення кута може змінюватися в інтервалі $\sim 120-180^\circ$. Характерно, що при зменшенні кута Si – O – Si зростає сила відштовхування між атомами Si в тетрадрах SiO₄ і довжина силіоксанового зв'язку Si – O збільшується. Наприклад, при зменшенні кута між сусідніми тетрадрами в ланцюжку Si – O – Si з 150° до 120° довжина силіоксанового зв'язку збільшується від $1,605 \text{ \AA}$ до $1,662 \text{ \AA}$ [19].

Значний Лапласовий тиск порушує міжатомну рівновагу в тетрадрах SiO₄ всього об'єму частинок кремнезему. Однак найбільше зменшення силової константи слід очікувати в області незбалансованих сил, тобто в поверхневому прошарку наноглобул.

Поява в ІЧ-спектрах дуже малих частинок (зразки 3-5) смуги з мінімумом пропускання в інтервалі $978 - 964 \text{ см}^{-1}$ обумовлена утворенням в поверхневому прошарку особливого структурного стану, в якому, порівняно з об'ємом частинки, різко збільшена відстань між атомами в тетрадрах SiO₄.

Автори [21], вивчаючи структурні зміни в частинках пірогенного кремнезему ($S_n = 300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) в процесі термічної дегідратації методом розсіювання рентгенівських променів під малими кутами (метод SAXS), виявили, що в температурних інтервалах $20-125^\circ\text{C}$; $250-300^\circ\text{C}$ і $450-550^\circ\text{C}$ спостерігається стрибкоподібне зменшення розміру частинок. При масовій втраті води $\sim 2\%$ загальне зменшення розміру частинок складає $0,6-0,8 \text{ нм}$. Повторна стрибкоподібна зміна розміру можлива лише після регідратації частинок кремнезему.

Одержані в зазначеній роботі експериментальні результати засвідчують причетність адсорбованої води до структурної перебудови в наночастинках пірогенного кремнезему. Згідно літературних даних [10] гідратний покрив поверхні кремнезему можна описати в рамках трьох моделей. Перша та друга моделі передбачають утворення водневих зв'язків між групою SiOH поверхні та адсорбмолекулою H₂O. У першій в якості протодонора виступає молекула води, а в другій – силанольна група. Для третьої моделі характерним є координаційний зв'язок між киснем H₂O та гідроксильованим атомом кремнію.

Молекули води, взаємодіючи в процесі адсорбції з групами SiOH або безпосередньо з атомами кремнію силанольних груп, зменшують поверхневий натяг глобул SiO₂ і в такий спосіб порушують рівновагу між поверхневим тиском і внутрішнім Лапласовим тиском. Все це приводить до збільшення відстані між атомами кремнію і кисню в силосанових зв'язках як в поверхневому прошарку, так і в об'ємі глобул SiO₂. Однак найбільшої деформації зазнають тетраедри поверхневого прошарку. При дегідратації молекул води здійснюється зворотний процес – структура SiO₂ релаксує, відстань між атомами в силосанових ланцюжках стає меншою, а розмір глобул зменшується.

Дослідження процесу дегідратації зразків 4 і 5 ($d_c = 9,0$ нм і $7,1$ нм) дериватографічним методом показали, що одночасно з втратою маси внаслідок десорбції молекул води (криві 1, 2, рис. 2) диференціально-термічний аналіз (ДТА) реєструє екзотермічні ефекти в температурних інтервалах 20-200°C; 200-330°C; 450-550°C та 550-1000°C (криві 3, 4, рис. 2). Причому у вказаних інтервалах можна виділити області, в яких швидкості зростання диференціальної температури максимальні – 20-125°C; 250-300°C; 450-500°C.

Порівнюючи залежності зміни інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання від температури прожарювання SiO₂ [21] і криві ДТА аналогічних за дисперсністю матеріалів, можна виявити, що температурні області, в яких реєструється велика швидкість наростання екзотермічного ефекту, практично співпадають з температурними інтервалами збільшення інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання, тобто з температурними інтервалами різкого зменшення розміру глобул.

Поскілки швидкість зміни диференціальної температури на кривих ДТА пропорційна швидкості відповідних процесів в досліджуваних зразках [22], явище зменшення розміру частинок кремнезему і виділення теплової енергії в зазначених температурних інтервалах обумовлені одним і тим же процесом, а саме структурною релаксацією в глобулах SiO₂.

Збільшення довжини зв'язку Si – O при зростанні дисперсності глобул зменшує кількість поверхневих атомів кремнію в перерахунку на одиницю площі. З цим пов'язане зменшення концентрації гідроксильних груп α_{OH} і концентрації адсорбованих форм води α_{H_2O} в найдрібніших частинках кремнезему.

Висновки

Результати досліджень дозволили з'ясувати, що в пірогенному кремнеземі із зменшенням розміру частинок зростає довжина силосанового зв'язку в ланцюжках Si – O – Si, причому найбільшого видовження зазнають зв'язки в поверхневому

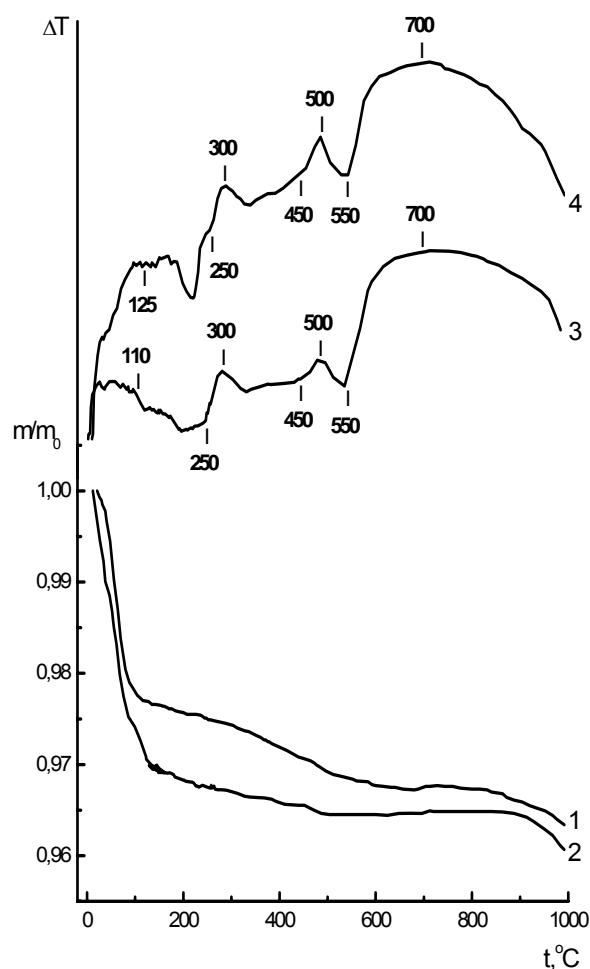


Рис. 2. Криві термогравіметричного (1, 2) та диференціального термічного (3, 4) аналізів нанодисперсних зразків діоксиду кремнію: 1, 3 – 9,0 нм; 2, 4 – 7,1 нм

прошарку глобул. “Набухання” глобул пов’язане із значним Лапласовим тиском всередині малих частинок. В спектрах SiO₂ реєструється нова смуга з максимумом поглинання при $978-964$ см⁻¹, що належить асиметричним коливанням атомів силосанового зв'язку поверхневого прошарку.

Зниження концентрації гідроксильних груп і концентрації адсорбованих форм води в малих частинках обумовлене зменшенням кількості поверхневих атомів кремнію в перерахунку на одиницю площі.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

Мандзюк В.І. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Гергель Т.В. – асистент кафедри хімії фармацевтичного факультету.

- [1] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, О.О. Чуйко. Вплив умов одержання пірогенного кремнезему на розміри його проточастинок та агрегатів // Укр. хім. журн., **66**(11), сс. 25-30 (2000).
- [2] S.H. Ehrman, S.K. Friedlander, M.R. Zachariah. Characteristics of SiO₂ / TiO₂ nanocomposite particles formed in a premixed flat flame // J. Aerosol Sci., **29**(5/6), pp. 687-706 (1998).
- [3] N.G. Glumac, Y.-J. Chen, G. Skadan, B. Cear. Scalable high – rate production of non – agglomerated nanopowders in low pressure flame // Materials Letters, **34**, pp. 148-153 (1998).
- [4] R. Mueller, A. Vital, H.K. Kammler, S.E. Pratsinis, G. Beaucage. Non – agglomerated fumed silica nanoparticles // Chemie Ingenieur Technik, **74**(51), pp. 543-544 (2002).
- [5] А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский. *Кластерные и наноструктурные материалы*. Академперіодика, К., т. 1. 588 с. (2001).
- [6] П.Е. Стрижак, Г.Р. Космамбетова, О.З. Диденко. Наноразмерные эффекты в гетерогенно – каталитических реакциях // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, **1**(2), сс. 507-528 (2001).
- [7] А. Вест. *Химия твердого тела. Теория и приложения*. Мир, М., в 2 ч., 889 с. (1988).
- [8] К. Мейер. *Физико – химическая кристаллография*. Металлургия, М., 480 с. (1972).
- [9] Р. Айлер. *Химия кремнезема*. Мир, М., в 2 ч., 1127 с. (1989).
- [10] А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов. *Химия поверхности кремнезема. Структура поверхности, активные центры, механизмы сорбции*. Наук. думка, К., 247 с. (1992).
- [11] В.А. Соболев, В.А. Тертых, А.А. Чуйко. Количественное определение гидроксильных групп на поверхности дисперсных кремнезёмов методом инфракрасной спектроскопии // Журн. прикл. спектроскопии, **13**(4), сс. 646-650 (1970).
- [12] The surface properties of silicas / A.P. Legrand (Ed.). – Wiley: New York, 410 p. (1998).
- [13] J.-M. Nedelec, M. Bouazaoui, S. Turrel. Raman spectroscopic investigation of Mn²⁺ doping effects on the densification of acid – catalized silica xerogels // J. Non – Cryst. Sol., **243**, pp. 209-219 (1999).
- [14] Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко. *Золь – гель синтез оптического кварцевого стекла*. Учреждение образования “ГГТУ им. П.О. Сухого”, Гомель, 210 с. (2002).
- [15] Ю.Г. Фролов. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). Химия, М., 400 с. (1982).
- [16] L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical Physics*. Pergamon, London (1958).
- [17] Л.С. Палатник, П.Г. Черемской, М.Я. Фукс. *Поры в пленках*. Энергоиздат, М., 215 с. (1982).
- [18] А. Адамсон. *Физическая химия поверхности*. Мир, М., 568 с. (1979).
- [19] Ф. Либау. *Структурная химия силикатов*. Мир, М., 412 с. (1988).
- [20] В.Ф. Кисилев, О.В. Крылов. *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*. Наука, М., 256 с. (1978).
- [21] В.М. Огенко, В.Г. Ивашечкин, А.А. Чуйко, І.Ф. Миронюк. Исследование структурных изменений частиц кремнезема в процессе дегидратации и хемосорбции // Теорет. и эксперим. химия, **21**(6), сс. 745-748 (1985).
- [22] У. Уэндлендт. Термические методы анализа. Мир, М., 528 с. (1978).

I.F. Myronyuk¹, V.I. Mandzyuk¹, T.V. Gergel²

Dimensions Effects in Fumed Silica Nanoparticles

¹V. Stefanyk Precarpathion National University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
e-mail: mandzyuk_vova@rambler.ru, phone: +(03422) 59-60-75

²Ivano-Frankivsk State Medical Academy, Halitska Str., 2, Ivano - Frankivsk, 76000, Ukraine

The investigation of fumed silica by means the infrared Fourier spectroscopy method allowed find out that the length of siloxane bond increase in Si – O – Si chains with the decreasing of nanoparticles average diameter, thus bonds feel the most lengthening in surface globule interlayer. The globule “swelling” related to considerable Laplace pressure within small particles. There is the band in SiO₂ – spectra with the maximum absorption at 978-964 cm⁻¹, which belong to dissymmetric atom oscillations of siloxane bond of surface globule interlayer.

The decreasing of concentration of hydroxyl groups and absorbed water concentration in small particles reduction of concentration is conditioned by reduction of number of surface silicon atoms in re-calculation per unit of area.