

С. П. Бардаханов¹, А. П. Завьялов¹, В. Ц. Лыгденов², В. И. Лысенко¹
С. С. Скиба³, А. В. Номоев², А. Ю. Манаков³, В. В. Сызранцев¹
Н. А. Романов², С. В. Калашников², Д. Ю. Труфанов¹

¹ Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия

² Бурятский государственный университет
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, Россия

³ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: bard@itam.nsc.ru

СИНТЕЗ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ*

Разработана методика получения нанопорошков диоксида кремния, состоящих из наночастиц, для которых определены размер, форма, внутренняя и поверхностная структура и физико-химические свойства. Определена степень гидрофильности полученных порошков. Предложен и оптимизирован метод модификации поверхности (гидрофобизация) наночастиц. Замена поверхностных ОН-групп на CH_3 -группы проведена путем продувки паров $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ над поверхностью модифицируемых порошков. Содержание углерода в модифицированных порошках достигло 3,2 %. Проведено сравнение модификации для нанопорошков, полученных двумя разными методами. Показано, что порошки «аэросил» проходят модификацию быстрее, чем аналогичные по степени гидрофильности порошки «таркосил». Кроме того было показано, что гидрофобизованный аэросил содержит большее количество углерода (до 5,9 %). Методом ИК-спектроскопии показана полная замена ОН-групп на органические группы на поверхности порошков. Показано, что поверхностные органические группы представлены в виде нескольких комбинаций фрагментов, а не только простых CH_3 -групп.

Ключевые слова: нанопорошки, диоксид кремния, гидрофобизация.

Введение

Гидрофобные нанопорошки SiO_2 находят широкое применение в ряде отраслей [1]. В то же время сколько-нибудь масштабное производство нанопорошков SiO_2 с гидрофобизированной поверхностью в России отсутствует. В последние годы перспективным направлением использования гидрофобизированных порошков SiO_2 представляется получение так называемой «сухой воды»,

которая, в свою очередь, может использоваться для получения гидратов природного газа. Подробно эти вопросы рассмотрены в [2; 3]. Описанным в работах [4; 5] способом нами были получены нанопорошки различных веществ, в том числе диоксида кремния, в котором наночастицы имеют гидрофильную поверхность. Можно было бы ожидать, что они могут быть легко гидрофобизованы, однако очевидно, что способ получения нанопорошков диоксида кремния

* Работа выполнена при поддержке гранта 8885 Министерства образования и науки РФ и интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН и НАН Беларуси № 9.

(изначально гидрофильных) определяет затем свойства их гидрофобных модификаций.

Целью настоящей работы было изучение возможности гидрофобизации поверхности нанопорошков диоксида кремния, полученных по оригинальной технологии [4; 5].

Методика синтеза нанопорошков диоксида кремния

В данной работе для получения нанопорошков диоксида кремния использовалась установка с концентрированным (сфокусированным) пучком электронов, выпущенным в атмосферу воздуха при энергии 1,4 МэВ. Плотность мощности пучка может достигать 5 МВт/см^2 , что достаточно для испарения любых веществ.

При воздействии ускоренными электронами на твердое тело энергия выделяется непосредственно в объеме вещества на глубине нескольких миллиметров, вызывая ионизацию вещества и разогрев этого слоя. При достаточной мощности на единицу поверхности пучка электронов температура поверхностного слоя вещества достигает температуры кипения, т. е. начинается испарение вещества.

Предлагаемая схема технологического процесса выглядит следующим образом.

В реактор, продуваемый воздухом или инертным газом при атмосферном давлении, инжектируется электронный пучок с высокой концентрацией мощности (удельной мощностью), вызывающий разогрев поверхности вещества, его испарение или сублимацию. Далее происходит охлаждение парогазовой смеси с конденсацией пара в виде наночастиц, коагуляция этих частиц и улавливание полученного материала в виде порошка. При испарении оксидов продувка осуществляется воздухом.

Общая схема способа получения ультрадисперсной двуокиси кремния описана в [4; 5]. Энергия ускоренных электронов расходуется в основном на нагрев и испарение кварцевого песка, излучение с поверхности расплавленной жидкости и нагрев воздуха в реакторе. При этом доля энергии, используемой на испарение, может быть велика.

Путем регулирования параметров эксперимента достигается увеличение диапазона удельной поверхности наночастиц и модифицирование их поверхности.

В состав экспериментальной установки входят: ускоритель электронов ЭЛВ-6, оборудованный устройством концентрированного выпуска пучка в атмосферу; испарительная камера; камера инерционного улавливания; охладитель-коагулятор; циклон; бункер; вентилятор (рис 1).

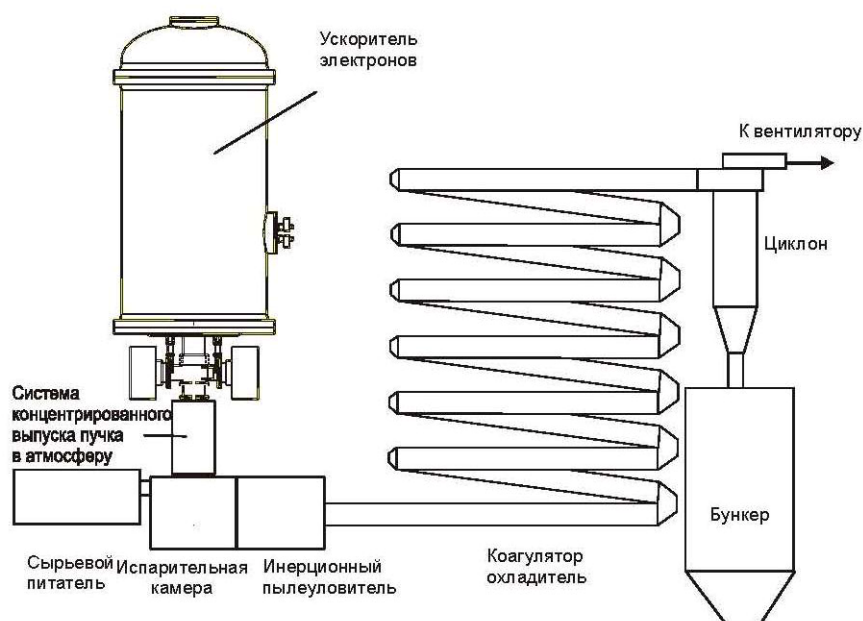


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для получения оксидных наночастиц наноразмерных порошков диоксида кремния

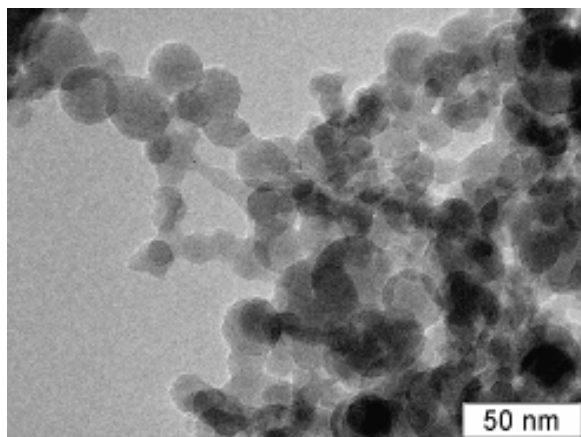


Рис. 2. Картина электронной микроскопии нанопорошка «таркосил» с удельной поверхностью $130 \text{ м}^2/\text{г}$

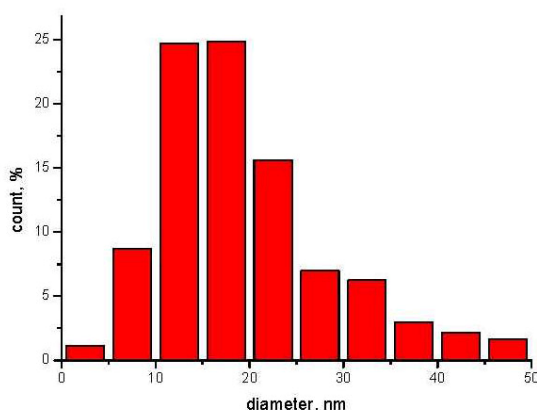


Рис. 3. Распределения по размерам для образца с удельной поверхностью $130 \text{ м}^2/\text{г}$ в интервале 0–50 нм

Проведенные исследования показали, что регулированием концентрации паров вещества, плотности мощности электронного пучка, а также скорости охлаждения паров можно влиять на размер частиц, распределение частиц по размерам, величину удельной поверхности и, следовательно, свойства получаемых порошков.

В частности, при мощности в пучке 40 кВт и изменении расхода воздуха в зоне испарения в диапазоне от 300 до 800 куб. м в час получены порошки диоксида кремния с удельной поверхностью в диапазоне от 18 до $220 \text{ м}^2/\text{г}$. Достигнутая производительность на опытно-промышленной установке – около 7 кг в час при среднем размере частиц 15–60 нм.

В ходе испытаний установки проводились исследования методом просвечиваю-

щей электронной микроскопии с целью контроля качества порошков и внесения изменений в процесс испытаний.

На рис. 2 приведена фотография одного из полученных образцов нанопорошка диоксида кремния «таркосил» с удельной поверхностью $130 \text{ м}^2/\text{г}$. Видно, что порошок содержит некоторое количество относительно крупных частиц, но в то же время велико количество очень малых частиц, образующих агломераты. Есть очень много мелких частичек с размерами порядка 5 нм. Видно также, что мелкие частички сливаются, образуя гирлянды.

На рис. 3 приведены результаты расчета распределений частиц по размерам, из которых следует, что средний размер частиц составляет 23 нм.

Степень гидрофильности и другие свойства полученных нанопорошков

Полученные нанопорошки были исследованы комплексом физико-химических методов: радиоспектроскопических (ЭПР, ЯМР, ЯМР-релаксация, ЯГР), спектроскопических (ИК, КР, видимый диапазон, УФ), рентгеновской и синхротронной спектроскопии, микроскопических (туннельная и силовая микроскопия, электронная микроскопия), рентгеноструктурных и аналитических, электрофизических, магнитохимических.

В частности, целью проведения ИК-спектроскопии поверхности частиц было определение степени гидрофильности и возможных сходных характеристик и отличий в структуре поверхности полученных нами нанопорошков диоксида кремния «таркосил» и нанопорошков диоксида кремния «аэросил» фирмы «Degussa» (Германия). Исследования проводились на ИК-Фурье-спектрофотометре FTIR 8300 (Shimadzu).

При варьировании мощности, степени разбавления воздухом и изменении влагосодержания подтверждена возможность получения нанопорошков диоксида кремния «таркосил» в широком диапазоне параметров (в частности, в данной работе использовались порошки с удельной поверхностью от 51 до $150 \text{ м}^2/\text{г}$; кстати, последняя величина соответствует среднему размеру частиц 18 нм). В применении к содержанию на-

стоящей работы они имели следующие отличия в сравнении с образцом промышленно выпускаемого порошка «аэросил А-380».

Частицы аэросила А-380 (удельная поверхность $380 \text{ м}^2/\text{г}$) содержат как поверхностные, так и внутренние связанные ОН-группы. Измерения показали, что их концентрация равна $4,07/\text{нм}^2$. Эта величина соответствует литературным данным для пирогенных кремнеземов (аэросилов). Полученные в условиях низкого содержания влаги в воздухе частицы порошков группы «таркосил» содержат очень малое количество ОН-групп, причем они практически отсутствуют внутри частиц. (Попутно отметим, что порошки, имеющие такие свойства, трудно получить известными способами, что обуславливает их отдельные применения.) В то же время обнаружено, что порошки «таркосил», получавшиеся в присутствии воды, содержат (так же, как и аэросил А-380) около 4 ОН-групп на 1 нм^2 . Можно поэтому полагать, что они имеют такую же «степень гидрофильности», как и промышленно получаемый аэросил.

В целом, в смысле модификации поверхности «степень гидрофильности» у получаемых порошков можно регулировать в зависимости от влажности газовой среды – от полностью гидрофильной до безводно-гидрофобной, а обнаруженное подобие гидрофильных свойств поверхности аэросила и таркосила позволяет предположить, что поверхность частиц таркосила может преобразовываться в гидрофобную известными способами.

Отработка методики гидрофобизации поверхности наночастиц

Проведены две серии экспериментов по гидрофобизации нанопорошка «таркосил» (с концентрацией поверхностных гидроксильных групп около 4 ОН-групп на 1 нм^2 поверхности порошка). При обработке в среде обезвоженного неполярного органического растворителя: CCl_4 , гептана или гексана (первая серия экспериментов) наблюдалась «склейка» частиц порошка (на вид порошок становился крупнозернистым, терял «воздушность»), в связи с этим основные усилия были направлены на получение гидрофобизированных порошков в

ходе реакции «твердое – газ» (вторая серия). Установка для гидрофобизации нанопорошка «таркосил» состояла из следующих частей (рис. 4):

1. трехгорлая колба, куда наливался $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$;
2. нагреватель трехгорлой колбы;
3. кварцевая труба с сетчатой перегородкой, куда помещался таркосил;
4. сетчатая перегородка;
5. печка, нагревающая порошок в кварцевой трубе;
6. колба-ловушка для остатков непрореагировавшего $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$.

Процесс гидрофобизации нанопорошка «таркосил» проводился следующим образом. После сбора установки вся система продувалась аргоном в течение как минимум двух часов и прогревалась таким образом, чтобы температура на дне трехгорлой колбы была $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура кипения $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ составляет $71 \text{ }^\circ\text{C}$), а в трубе с порошком – $120\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ (варьировалась в разных опытах). При этом в колбу не переставал подаваться сухой аргон, который служил газом-носителем для транспорта паров дихлордиметилсилана к порошку. Ход реакции поверхностных гидроксильных групп с дихлордиметилсиланом контролировался по наличию кислой реакции универсального индикатора, внесенного в отходящий после реактора газ (выделение газообразного HCl). Количество порошка, загружаемого в реактор, составляло 8–10 г.

В случае, когда в реакторе поддерживалась температура около $150 \text{ }^\circ\text{C}$ и использовался интенсивный поток аргона (поток контролировался редуктором тонкой регулировки), восьмичасовая обработка нанопорошка парами $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ давала содержание углерода в гидрофобизированном нанопорошке 1,2 масс.%. При этих же условиях обработка в течение 16 ч и более повышала содержание углерода в образце до (в среднем) 3,2 %.

Следует отметить, что если в течение эксперимента порошок не вынимался из реактора, то образец получался неоднородным, т. е. содержание углерода варьировалось по образцу. В связи с этим дальнейшая обработка проводилась в несколько этапов. Каждый этап включал следующий цикл:

1. обработка порошка в течение 16 ч;
2. прогрев порошка в течение 8 ч в реакторе в потоке аргона (для испарения не-

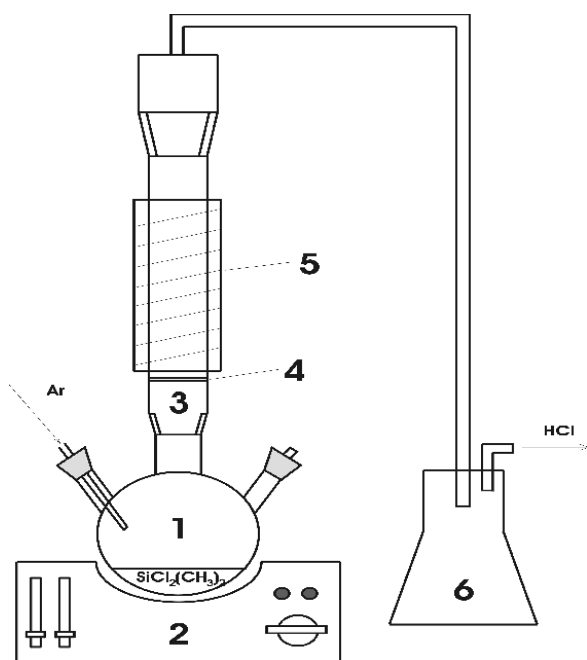


Рис. 4. Установка для гидрофобизации нанопорошков SiO_2

прореагировавшего дихлордиметилсилана);

3. просушка образца в течение 1 сут на воздухе при температуре 100°C (для удаления HCl);

4. перемешивание образца в блендере.

Эксперимент проводился при температуре в реакторе 200°C , было осуществлено пять таких циклов. Содержание углерода в полученном образце составило около 2 масс. %.

С целью увеличения содержания углерода (поскольку предполагается, что при повышении содержания углерода повышается «степень гидрофобности») были проведены опыты по получению гидрофобного порошка последовательной обработкой дихлордиметилсиланом, а затем – метанолом. Обе реакции производились при температуре 120°C . Первый этап обработки осуществлялся в течение 2 недель второй – в течение недели, при этом на ~ 8 г порошка было израсходовано ~ 100 мл $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ и 10 мл CH_3OH . Образец в течение обработки не вынимался из реактора. Образец полученного порошка содержал до 1,9 масс. % углерода. Таким образом, по-видимому, существенное увеличение длительности процесса не приводит к заметному увеличению содержания углерода.

Разработанная методика была использована для гидрофобизации коммерческих нанопорошков фирмы «Degussa», а именно гидрофильного аэросила А-380 (4 ОН-группы на 1 nm^2 поверхности), которая привела к получению гидрофобных образцов с содержанием углерода 5,7 масс. %, при этом температура в реакторе составляла 150°C .

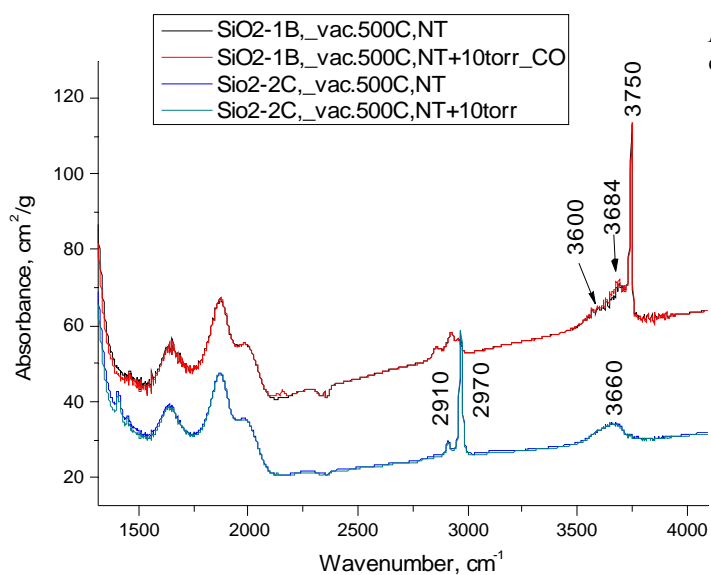


Рис. 5. ИК-спектры исследованных образцов, снятые до и после адсорбции CO

Рис. 6. ИК-спектры образца SiO₂-2C, снятые до и после адсорбции CO в области деформационных колебаний CH₃-групп

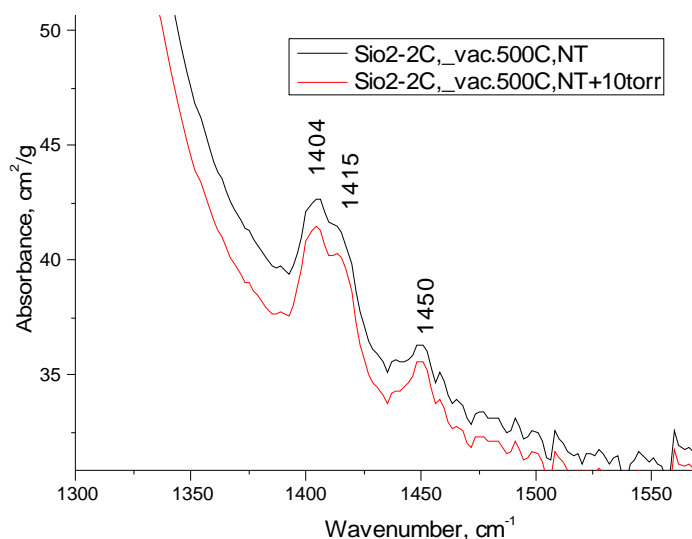
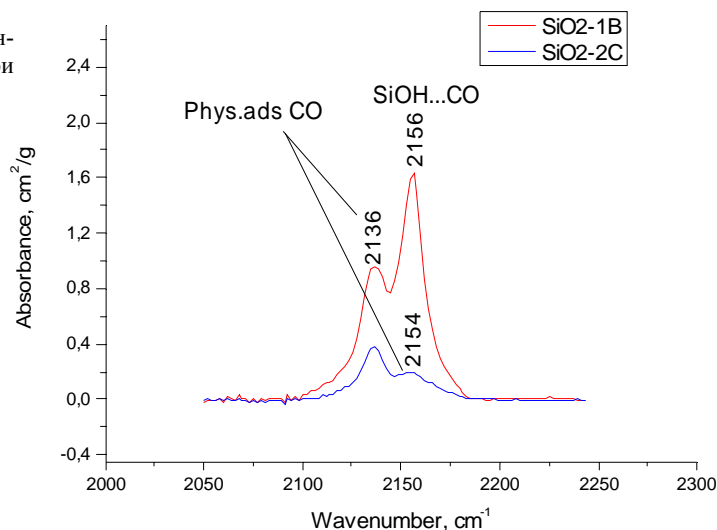


Рис. 7. ИК-спектры CO, адсорбированного на исследованных образцах при 77 К и 10 торр



Спектрометрия гидрофобизованных порошков

Для проверки идеи о том, что в процессе гидрофобизации происходит замена исходных OH-групп на CH₃, изучены два образца SiO₂-1B и SiO₂-2C.

Образцы были прокалены в вакууме при температуре 500 °С в течение 1 ч. CO адсорбировали при давлении 10 торр и температуре 77 К. Спектры сняты на спектрометре SHIMADZU-8300FTIR при температуре 77 К с разрешением 4 см⁻¹ и накоплением 100 сканов.

Концентрация OH-групп измерялась из интегральной интенсивности ($A[\text{см}^2/\text{г}]$) полосы 3 750 см⁻¹ с использованием ко-

эффициента интегрального поглощения (A_0) мкмоль/см, по формуле

$$C[\text{мкмоль / г}] = A/A_0.$$

Аналогично измерена концентрация метильных (изобутильных) групп с использованием коэффициента поглощения 3,25 мкмоль/см. Измеренные ИК-спектры приведены на рис. 5–7.

Сопоставление спектров исследованных образцов показало, что в исходном образце имеются изолированные SiOH-группы (3 750 см⁻¹) и два типа водородно-связанных OH-групп с частотами 3 684 и 3 600 см⁻¹ (см. рис. 5). Концентрация изолированных OH-групп составляет 185 мкмоль/г. Гидрофобизация привела к полному исчезновению изолированных SiOH-групп (остаточ-

ная концентрация 3,5 мкмоль/г). Водородно-связанные (вероятно, локализованные в объеме глобул оксида кремния) наблюдаются в области 3 660 см⁻¹. В спектрах появилась интенсивная (2 970 см⁻¹) и слабая (2 910 см⁻¹) полосы, которые можно отнести к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям метильных групп.

Анализ деформационных колебаний метильных групп, спектры которых приведены на рис. 6. позволяет заключить, что метильные группы находятся в составе фрагментов -C(CH₃)₃. Это следует из того, что в спектрах отсутствуют полосы, которые можно приписать CH₂-группам (полосы 1 460, 2 850 и 2 950 см⁻¹), а для метильных групп в области 1 400 см⁻¹ наблюдается две компоненты 1 404 и 1 415 см⁻¹. (Возможен вариант -Si(CH₃)₃.) Количество фрагментов -C(CH₃)₃ составляет 170 мкмоль/г в рамках точности измерений, находящихся в диапазоне 15–20 %. Количество органических фрагментов равно количеству исходных OH-групп.

Спектры адсорбированного СО (см. рис. 7) показывают, что для исходного образца основная часть СО адсорбируется на SiOH-группах (полоса 2 156 см⁻¹), а на гидрофобизированном образце СО находится в форме физической адсорбции (полосы 2 136, 2 154 см⁻¹). Наличие двух компонент показывает, что молекулы СО в значительной степени сохранили вращательные степени свободы.

Заключение

1. Создана методика модификации поверхности получаемых гидрофильных нано-

частиц в парах кремнийорганических соединений.

2. Методика позволяет достигать высокого содержания углерода на поверхности наночастиц и в итоге получать нанопорошки с гидрофобными свойствами.

3. Количество органических фрагментов на поверхности гидрофобных порошков равно количеству исходных OH-групп.

Список литературы

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 2. 1127с.
2. Wang W., Bray C L., Adams D. J., Cooper A. I. J. Methane Storage in Dry Water Gas Hydrates // American Chem. Soc. 2008 Vol. 130. P. 11608–11609.
3. Binks B. P., Murakami R. Phase Inversion of Particle-Stabilized Materials from Foams to Dry Water // Nature Mater. 2006. Vol. 5. No. 11. P. 865–869.
4. Лукашов В. П., Бардаханов С. П., Салимов Р. А. и др. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния // Бюл. изобретений. 1996. № 27. Патент РФ № 2067077.
5. Бардаханов С. П., Корчагин А. И., Куксанов Н. К., Лаврухин А. В., Салимов Р. А., Фадеев С. Н., Черепков В. В. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // Докл. Академии наук. 2006. Т. 409. № 3. С. 320–323.

Материал поступил в редколлегию 29.11.2012

S. P. Bardakhanov, A. P. Zav'yalov, V. C. Lygdenov, V. I. Lysenko, S. S. Skiba, A. V. Nomoev
A. Yu. Manakov, V. V. Syzrantsev, N. A. Romanov, S. V. Kalashnikov, D. Yu. Trufanov

SYNTHESIS OF HYDROPHOBIC SILICA NANOPOWDERS

The technique of receiving of nano-silica nanopowders, consisting of nanoparticles with the known size, form, internal and surface structure and physicochemical properties was developed. The degree of hydrophilicity of those powders was determined. The method of the surface modification (hydrophobization) of the received nanoparticles was carried out and was optimized. Replacement of surface OH-groups on the CH₃-group was produced by blowing SiCl₂(CH₃)₂ vapor over the modified powders surface. The carbon content of the modified powders reached 3.2 %. The comparison of the hydrophobization process for the nanopowders received by two different origins was carried out. It was shown that the surface modification of Aerosil powders is faster than Tarkosil ones at similar hydrophilicity degree. Also hydrophobic Aerosil contains more amount of carbon was cleared (up to 5,9 %). The complete replacement of OH-groups on the organic groups on the surface of powders was showed by IR spectroscopy. The representation of the organic groups by several combinations of fragments, rather than just the CH₃ was showed.

Keywords: nanopowders, silica, hydrophobization.