

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Національна академія наук України
Інститут сорбції та проблем ендоекології

ФІЗИЧНА ХІМІЯ КРЕМНЕЗЕМУ І НАНОДИСПЕРСНИХ СИЛКАТІВ

Навчальний посібник

За редакцією члена-кореспондента НАН України
Б.Ю. Корніловича

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний
посібник для студентів вищих навчальних закладів*

Київ
«Освіта України»

2013

УДК 541.1

К 674

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник
для студентів хіміко-технологічних спеціальностей вищих навчальних закладів
(лист МОН № 1/11-9599 від 06.06.2013).*

Рецензенти:

В. І. Голеус, проректор Українського державного хіміко-технологічного університету, м. Дніпропетровськ, доктор технічних наук, професор;

А. В. Рагуля, заступник директора Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, м. Київ, член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор;

І. О. Фрицький, завідувач кафедри фізичної хімії Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, доктор хімічних наук, професор.

К 647 Корнілович Б.Ю. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: навчальний посібник/ Корнілович Б.Ю., Андрієвська О.Р., Племянніков М.М., Спасьонова Л.М.; за ред. чл.-кор. НАН України Б.Ю. Корніловича.— К.: «Освіта України», 2013.— 178 с.

Навчальний посібник охоплює всі розділи програми для технічних університетів з фізичної хімії тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів, що відносяться до хімії кремнезему та нанодисперсних силікатів. В ньому розглянуто кристалічний, розплавлений та скловидний стан кисневих сполук силіцію, а також описані властивості кремнезему в розчинному та дисперсному стані. Всебічно охарактеризовано золь-гель технології нанодисперсних силікатів. Посібник призначений для студентів вищих навчальних закладів, що навчаються за спеціальністю «Хімічні технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів», а також може бути корисний для аспірантів, наукових співробітників, фахівців, інженерно-технічних працівників наукових установ та промислових підприємств.

Рекомендовано до друку вченими радами Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» МОН України та Інституту сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

ISBN 978-966-97264-9-0

© НТУУ «КПІ», 2013

© Корнілович Б.Ю., Андрієвська О.Р.,

Племянніков М.М., Спасьонова Л.М., 2013

© «Освіта України», 2013

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА

Глава 1.....	12
--------------	----

КРЕМНЕЗЕМ В КРИСТАЛІЧНОМУ СТАНІ

1.1. Кремнезем в природі.....	12
1.2. Хімічний зв'язок Si-O, Si-O-Si.....	15
1.3. Діаграма стану однокомпонентної системи SiO ₂	20
1.3.1. Фазові рівноваги в однокомпонентних системах	20
1.3.2. Характеристика поліморфних перетворень	22
1.3.3. Фазові рівноваги в системі SiO ₂	26
1.4. Кристалічні різновиди кремнезему	33
1.4.1. Кварц	33
1.4.2. Тридиміт	43
1.4.3. Кристобаліт.....	45
1.4.4. Модифікації кремнезему, що не мають області стабільності при нормальному тиску.....	46
Запитання для самоконтролю	50

Глава 2.....	52
--------------	----

КРЕМНЕЗЕМ В РОЗПЛАВЛЕНОМУ ТА СКЛОВИДНОМУ СТАНІ

2.1. Скловидний стан	52
2.1.1. Особливості процесів склоутворення.....	52
2.1.2. Структурні теорії склоутворення	58
2.1.3. Кінетичні теорії склоутворення.....	62
2.1.4. Структурні моделі силікатних стекел	69
2.2. Кремнезем в розплавленому стані.....	73
2.2.1. Властивості стекел в розплавленому стані.....	73
2.2.2. Ліквіаційні явища в кремнеземистих стеклах	81
2.3. Скловидний кремнезем. Кварцове скло.....	83
2.3.1. Одержання кварцового скла	83
2.3.2. Властивості кварцових стекел.....	86
2.3.3. Склокристалічні матеріали на основі кристалічного кремнезему	94
Запитання для самоконтролю	96

Глава 3.....	98
--------------	----

КРЕМНЕЗЕМ В РОЗЧИНЕНОМУ СТАНІ

3.1 Розчинність та полімеризація кремнезему в водних розчинах	98
---	----

3.1.1 Стан кремнієвих кислот в водних розчинах	98
3.1.2 Гомогенна поліконденсація кремнієвих кислот в водних розчинах	103
3.2 Одержання нанодисперсного кремнезему.....	105
3.2.1 Одержання нанодисперсного кремнезему з водних розчинів.....	105
3.2.2 Одержання пірогенного кремнезему.....	108
3.3 Структурутворення в золях кремнезему.....	111
Запитання для самоконтролю	123
Глава 4.....	125
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЇ НАНОДИСПЕРСНИХ КРЕМНЕЗЕМУ ТА СИЛІКАТІВ	
4.1 Силікатні стекла, покриття та склокераміка	125
4.2 Пористі матеріали і порошки.....	128
4.3 Хімічне модифікування кремнезему.....	135
4.3.1. Будова і хімія поверхні кремнезему.....	135
4.3.2. Хімічне модифікування поверхні кремнезему.....	139
4.4 Наноматеріали на основі кремнезему	146
4.4.1 Гібридні наноматеріали	146
4.4.2 Темплатний синтез мезопористих матеріалів	150
4.5 Синтез наноматеріалів на основі глинистих мінералів.....	155
4.5.1. Модифікування поверхні глинистих мінералів.....	155
4.5.2. Золь-гель синтез наноматеріалів на основі глинистих мінералів	160
Запитання для самоконтролю	165
Література	167
Предметний покажчик.....	170
Відомості про авторів	175

PHYSICAL CHEMISTRY OF SILICA AND NANOSILICATES

B. Kornilovych, O. Andrievskaya, M. Plemlyannikov, L. Spasyonova

(Approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine as textbook
for chemical specialties of high education institute)

Summary

The textbook contains 4 chapters and covers all topics of the university program in physical chemistry of silica which is one of the main parts of physical chemistry of silicates.

The first chapter is devoted to silica in crystal state. The main issues considered are as follows: silica in nature, peculiarities of chemical bond Si – O, phase diagram of SiO_2 and crystal forms of silica. In the second chapter all aspects of silica chemistry in melted and vitreous state are considered. The third chapter elucidates water chemistry of silica. A special attention is devoted to polymerization reactions of silicate ions in water solutions. The principles of sol-gel technologies of silica systems are considered in the last chapter. Finally, in special chapter, the use of clay minerals as precursor in synthesis of sorbents and catalysts are discussed.

The textbook is intended for students and teachers of chairs, which train specialists in the field of chemical technology of non-metal and silicate materials and also would be useful for specialists in chemical technology of inorganic materials, glass and ceramics.

Contents

List of main symbols and designations

Introduction

Chapter 1. Silica in crystal state

1.1. Silica in nature

1.2. Chemical bond Si – O, Si – O - Si

1.3. Phase diagram of SiO₂ system

1.4. Crystal forms of silica

Chapter 2. Silica in melted and vitreous state

2.1. Vitreous state

2.2. Silica in melted state

2.3. Vitreous silica. Quartz glass

Chapter 3. Silica in dissolved state

3.1. Solubility and polymerization of silica in water solutions

3.2. Production of nanoscale silica

3.3. Structure formation in silica sols

Chapter 4. Sol-gel technologies of nanoscale silica and silicates

4.1. Silicate glasses, coats and glass-ceramics

4.2. Porous materials and powders

4.3. Chemical modification of silica

4.4. Nanomaterials on the base of silica

4.5. Synthesis of nanomaterials on the base of clay

Основні скорочення і позначення

a, b, c	–	параметри елементарної комірки
A	–	стала Гамакера
γ	–	деформація
C	–	концентрація
C_p	–	молярна теплоємність
d	–	діаметр
D	–	фрактальна розмірність агрегату
E_A	–	енергія активації
F	–	сила
G	–	енергія Гіббса, модуль зсуву
h	–	відстань
H	–	ентальпія
I	–	швидкість зародкоутворення
k	–	стала Больцмана
K	–	константа дисоціації
λ	–	приведена товщина дифузного шару
η	–	в'язкість
P	–	тиск
Q	–	теплота плавлення
r	–	радіус
S	–	ентропія
$S_{\text{nut.}}$	–	питома поверхня
σ	–	питома поверхнева енергія (поверхневий натяг)

t	–	час
t_p	–	час релаксації
T	–	температура
T_f	–	температура початку застигання
T_g	–	температура склування
τ	–	напруження
V	–	питомий об'єм
U	–	внутрішня енергія
φ	–	електричний потенціал
ζ	–	електрокінетичний потенціал
θ	–	крайовий кут
ДЛФО	–	Дерягін-Ландау-Фервей-Овербек (теорія)
ККМ	–	критична концентрація міцелоутворення
МСМ	–	мезопористі неорганічні матеріали
ПЕШ	–	подвійний електричний шар
ПАР	–	поверхнево-активна речовина
ТЕОС	–	тетраетоксисилан

ПЕРЕДМОВА

Однією з засадничих частин класичного курсу «Фізична хімія тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» є розділи, що висвітлюють хімію кремнезему. Разом з тим, в останні роки бурхливого розвитку набули нові галузі науки і техніки – фізична хімія поверхні та технологія нанодисперсних систем, що виникли на стику кількох дисциплін (хімії, фізики, матеріалознавства, біології) і є основою для створення новітніх матеріалів з унікальними, раніше навіть не очікуваними властивостями. Тому підготовка спеціалістів - силікатників, які будуть відповідати рівню вимог сучасної науки і техніки, вимагає включення до цього курсу, разом з розглядом питань хімії силікатів з традиційної точки зору, також питань, що висвітлюють останні досягнення в цій галузі і, щонайперше, в галузі одержання нанодисперсних систем і наноматеріалів на основі класичного об'єкту фізичної хімії силікатів – кремнезему.

В науковій літературі та практичному вжитку термін «кремнезем» використовується як зручне визначення «діоксиду силіцію» в усіх його кристалічних, аморфних та гідратованих формах. Важливість всебічного вивчення кремнезему обумовлено, перш за все, його унікальними хімічними властивостями. За науковими гіпотезами саме кремнезем та інші сполуки силіцію могли відігравати визначальну роль в процесах зародження життя на Землі, в результаті утворення перших складних органічних молекул з неорганічних компонентів на високорозвиненій активній поверхні гелів кремнієвої кислоти та шаруватих силікатів. Безперечною є і величезна «культурна цінність кремнієвої кислоти» в історії, на якій наголошував видатний фізико-хімік – творець теорії електролітичної дисоціації – Сванте Арреніус. Він підкреслював, що перші знаряддя праці та мисливства, а потім і перші посудини для зберігання сільськогосподарських продуктів та їжі, без яких був би неможливим розвиток людства, виготовлялись з оксидних сполук силіцію.

В сучасній фізичній хімії силікатів, і в неорганічному матеріалознавстві в цілому, оксид силіцію також відіграє особливу роль. Різноманітні матеріали на його основі можуть відрізнятися принципово не тільки на атомному (молекулярному), а і на супрамолекулярному (текстурному) рівнях. Так, вирощені в гідротермальних умовах монокристали кварцу мають ідеальну кристалічну структуру з мінімальною кількістю дефектів. В той же час

структура такого дорогоцінного мінералу, як опал, побудована з аморфних наноглобул, що створюють регулярну структуру, подібно атомам в кристалах. Прикладом матеріалу на основі SiO_2 , що характеризується ближнім порядком в розташуванні атомів і повною відсутністю дальнього порядку є кварцове скло. На основі аморфного SiO_2 також утворюється велика кількість пористих матеріалів, таких як силікагель, пористе скло, силікатні фази біогенного походження – панцирі морських губок, радіоларій, діатомових водоростей тощо. І, нарешті, за золь – гель технологією нещодавно одержано мезопористі матеріали з повністю впорядкованою супрамолекулярною структурою - системою однорідних пор типу бджолиних щільників. Все це дає змогу на прикладі оксиду силіцію продемонструвати в урочовому курсі широкий спектр підходів до синтезу різноманітних за структурою та призначенням матеріалів в сучасній хімії силікатів і показати перспективи її подальшого розвитку.

На сьогодні нанодисперсний кремнезем передує на світовому ринку наноматеріалів. На його основі одержують матеріали з різноманітними властивостями та численними галузями використання: монолітні вироби з надзвичайно високими механічними та електротехнічними властивостями, стійкі до агресивних середовищ волокна та покриття, високопоруваті сорбенти, каталізатори та носії для високоефективної рідинної хроматографії, неорганічні мембрани для розділення сумішей та очищення токсичних стічних вод, сферичні нанодисперсні системи, нанокапсули та нанотрубки тощо.

Навчальний посібник складається з обов'язкових для курсу фізичної хімії силікатів розділів про кристалічний (глава 1), розплавлений та скловидний стан кисневих сполук силіцію (глава 2), а також нетрадиційних розділів про властивості сполук силіцію в розчинному та дисперсному стані (глава 3) та про основні засади золь-гель технології нанодисперсних силікатів (глава 4). При підготовці посібника автори узагальнили багаторічний досвід викладання фізичної хімії силікатів в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут». Посібник призначений перш за все для студентів вищих технічних навчальних закладів, які навчаються за спеціалізацією «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів». Він може бути використаний студентами інших хіміко – технологічних та матеріалознавчих спеціальностей, а також аспірантами і науковими співробітниками, інженерами і технологами, які працюють в

різноманітних галузях науки та виробництва, що пов'язані з одержанням та застосуванням традиційних та новітніх матеріалів на основі сполук силіцію.

В роботі над підготовкою навчального посібника брали участь Б.Ю. Корнілович (передмова, глави 1 - 4), О.Р. Андрієвська (глава 3), М.М. Племянніков (глави 1 - 2), Л.М. Спасьонова (глава 2). Загальна редакція видання здійснена Б.Ю. Корніловичем.

Автори висловлюють глибоку подяку академіку НАН України В.В.Стрелко (Інститут хімії та проблем ендоекології НАН України) та професору Шабановій Н.А. (Російський хіміко-технологічний університет ім.Д.І.Менделєєва) за цінні поради при обговоренні основних положень посібника, а також рецензентам – професору В.І. Голеусу, члену-кореспонденту НАН України А.В. Рагулі та професору І.О. Фрицькому за корисні рекомендації, зроблені в період підготовки навчального посібника. Автори з подякою сприймуть усі зауваження та пропозиції щодо будь – яких аспектів змісту, викладення чи наповнення цього видання.

Глава 1. КРЕМНЕЗЕМ В КРИСТАЛІЧНОМУ СТАНІ

1.1. Кремнезем в природі

Кремнезем (діоксид силіцію SiO_2), котрий може знаходитися в природі в декількох поліморфних кристалічних модифікаціях, а також в аморфному чи склоподібному стані, має винятково велике значення в хімії земної кори. Різноманітні форми кремнезему утворюються в залежності від умов перебігу тих чи інших геохімічних процесів, які можуть мати місце як в глибині земної кори при підвищених температурах і тиску, так і на її поверхні.

Визначний внесок в хімію кремнезему, вивченню його фазових рівноваг зробили іноземні вчені Ф.Л. Ле Шательє (короткі біографічні дані див. в кінці глави), В. Ейтель та ін., а також вітчизняні дослідники А.С. Бережной, П.П. Будніков, Н.А. Торопов та ін.

Серед кристалічних форм в першу чергу давно відомі мінерали *кварц*, *кристобаліт* і *тридиміт*. Кварц - це один із найпоширеніших мінералів, що присутній практично в усіх гірських породах. Більше 95% (за об'ємом) земної кори складають кварц і незначна кількість інших породоутворюючих мінералів. Перш за все це мінерали групи *плагіоклазів* – *польових шпатів* зі змінним складом, що відповідає безперервному ряду твердих розчинів натрієвого польового шпату *альбіту* $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ і кальцієвого польового шпату *анортиту* $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (42%), а також калієві польові шпати *ортоклаз* і *мікроклін* $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (22%). Частка кварцу в земній корі складає ~ 18%.

Назва «кварц» походить від терміну саксонських гірників (Німеччина) і ймовірно є скороченням від *Querklüfterz* (нім.) – жильна руда. Досконалі кристали кварцу мали велике значення для становлення кристалографії, як науки, так як саме вивчення кварцу дозволило ще в 1669 р. Ніколасу Стенону сформулювати *закон сталості кутів* в кристалах. Перша спроба зв'язати форму, фізичні властивості і структуру кристалів була теж зроблена, в основному, при вивченні кварцу в першій половині XVIII сторіччя Моріцом Капелером, котрий і запропонував сам термін «кристалографія». *П'єзоелектричні явища* та деякі *оптичні властивості* також були вперше виявлені на кристалах кварцу.

Кварц може утворюватися в різноманітних геологічних умовах. Він кристалізується разом з магмою і міститься в багатьох вивержених породах. Кварц виділяється на заключних етапах кристалізації магми і є основною

складовою гранітних *пегматитів* – крупнозернистих гірських порід, що часто складаються з достатньо крупних «пророслих» кристалів SiO_2 і польового шпату. В пегматитах були знайдені кристали кварцу масою в тисячі кілограмів і більші ніж 3 м в перетині.

Кремнезем є однією з основних складових осадових порід, які утворюють тонкий верхній шар земної кори. При руйнуванні кварцвмісних порід, внаслідок високої механічної міцності і хімічної стійкості кварцу його зерна зберігаються і накопичуються у вигляді піску. Зерна піску також можуть знаходитися в зцементованому стані у вигляді досить міцної породи – *піщаника*.

Важливу роль в геохімії кремнезему відіграють процеси, що протікають за участю води. Розчинність SiO_2 в воді в значній мірі залежить від температури, тиску та наявності в розчині інших компонентів. Для крупнокристалічних форм, таких як кварц, розчинність при атмосферному тиску і кімнатній температурі складає 6 – 30 мг/дм³, а для аморфних форм – 100 – 140 мг/дм³. При підвищенні лужності середовища, а також температури, розчинність всіх форм кремнезему різко зростає. Реакції розчинення – осадження кремнезему в воді дуже повільні і це визначає можливість існування розчиненого кремнезему в природних умовах в нерівноважному стані протягом тривалого часу.

В процесі кругообігу води на земній кулі річки виносять в океан величезну кількість розчиненого кремнезему у вигляді *кремнієвих кислот* (щорічно біля $5 \cdot 10^8$ т). Його основна маса швидко поглинається в верхніх шарах океану планктоном (діатомові водорості, радіолярії, губки), які формують на основі аморфного кремнезему свої тверді оболонки. В подальшому, порожні кремнеземні оболонки опускаються на дно і утворюють величезні поклади SiO_2 . Кремнезем також утворює в водному середовищі щільні тверді тіла типу *опалу*, структура якого побудована з аморфних оводнених кульок складу $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Кварц є складовою багатьох *метаморфічних асоціацій* (наприклад, кристалічних сланців), що виникли з вивержених або осадових порід в глибинах Землі протягом мільйонів років під впливом температури, тиску або механічних напруг. Зерна кварцу також складають окрему міцну породу *кварцит*, що утворилася на основі піщаника в метаморфічних процесах високого ступеню.

Кварц – найбільш розповсюджений мінерал в рудних гідротермальних жилах, що утворюються в гіпогенних або глибинних гідротермальних процесах, які відбуваються в земній корі на середніх і малих глибинах при високих тисках за участю гарячих водних розчинів. В невеликих кількостях він був також знайдений в деяких кам'яних метеоритах та зразках місячних порід.

На відміну від багатьох природних мінералів, кварц є практично чистою хімічною сполукою з постійними фізичними властивостями, яка містить 46,8% Si і 53,2% O. Як домішки, в кварці можуть бути присутні такі елементи: Li, Na, Al, H, K, Fe, Mn, Ti, а також ряд інших - Rb, Ca, Cs, Ba, Pb, Ag, Sn, Cu, Zn, V, Cr і U.

Найбільш чистим природним різновидом кварцу є гірський кришталі – безбарвний та прозорий мінерал. До крупнокристалічних відносяться і кольорові різновиди кварцу – смолянисто-чорний *моріон*; димчастий кварц коричневого кольору, котрий називають ще *раухтопазом*; золотисто – жовтий *цитрин*, що також має назву мадейський чи індійський *топаз*; фіолетовий *аметист*.

В природі також широко розповсюджені мікрোকристалічні різновиди кварцу – халцедони, найбільш відомими представниками яких є агат та яшма.

Інші, окрім кварцу, найважливіші поліморфні модифікації кремнезему – тридиміт і кристобаліт, містяться в багатьох силікатних вулканічних породах, досить часто в асоціації один з одним, як важлива складова основної дрібнозернистої речовини.

В другій половині ХХ сторіччя при високих тисках і температурах були синтезовані в лабораторії, а потім знайдені в природі і дві найбільш щільні модифікації кремнезему – *coesит* і *стішовит*.

Кремнезем також зустрічається в природі і в вигляді склоподібного матеріалу – *лешательєриту*.

Різні форми кремнезему широко використовуються в багатьох областях хімічної та будівельної промисловості. Кварцовий пісок є одним з основних компонентів при виробництві віконного, побутового та технічного скла, а також силікатної цегли. Він також використовується як наповнювач цементів і бетонів, як флюс і абразив. В значних масштабах він використовується при очищенні води в якості завантаження фільтрів на водопровідних станціях. Кварцит і піщаник знаходять застосування як будівельні та дорожні камені.

Завдяки своїм унікальним оптичним та електрофізичним властивостям кристали кварцу використовують при виготовленні лінз і призм для різноманітних оптичних приладів, монохроматорів для одержання монохроматичного світла з визначеною довжиною хвилі, в радіотехнічних приладах, високоточних кварцових годинниках тощо.

І, нарешті, деякі природні форми кремнезему мають високу цінність як матеріали ювелірного виробництва. Перш за все це благородні чорний, білий і вогняний опали, аметист, *димчастий кварц*, *гірський криштал*, *агат*, *яшми* та інші.

1.2. Хімічний зв'язок Si – O та Si – O – Si

Необхідною передумовою розуміння особливостей формування величезного розмаїття силікатних структур в природі і в лабораторному синтезі є розгляд характерних особливостей хімічного зв'язку Si–O (силоксановий зв'язок). Специфічні властивості цієї великої групи природних і синтетичних матеріалів, що включає різні форми кремнезему, силікати, алюмосилікати та ін., насамперед, обумовлені природою силоксанового зв'язку.

Вивчення особливостей хімічного зв'язку в силікатах взагалі, і в кремнеземі зокрема, здійснюється на основі експериментального і теоретичного підходів. Найбільш вичерпна інформація отримана з використанням таких сучасних методів, як інфрачервона спектроскопія, рентгенівська флуоресцентна та фотоелектронна спектроскопії. З цією метою також застосовуються теоретичні методи з використанням розрахунків молекулярних орбіталей і розробки моделей, що базуються на аналізі структурних, хімічних і фізичних властивостей силікатів.

У силікатах, що представляють собою кисневі сполуки силіцію, основу структури складають ізольовані або зв'язані один з одним через спільні атоми кисню правильні тетраедри $[\text{SiO}_4]$, в вершинах яких знаходяться чотири іони O^{2-} , що оточують координуючий іон Si^{4+} в центрі (рис. 1.1, *a*). Співвідношення радіусів іонів Si^{4+} (його радіус становить 0,039 нм) і O^{2-} (радіус становить 0,14 нм) дорівнює 0,278. Таке співвідношення радіусів і обумовлює стабільність саме *тетраедричної координації* іонів Si^{4+} .

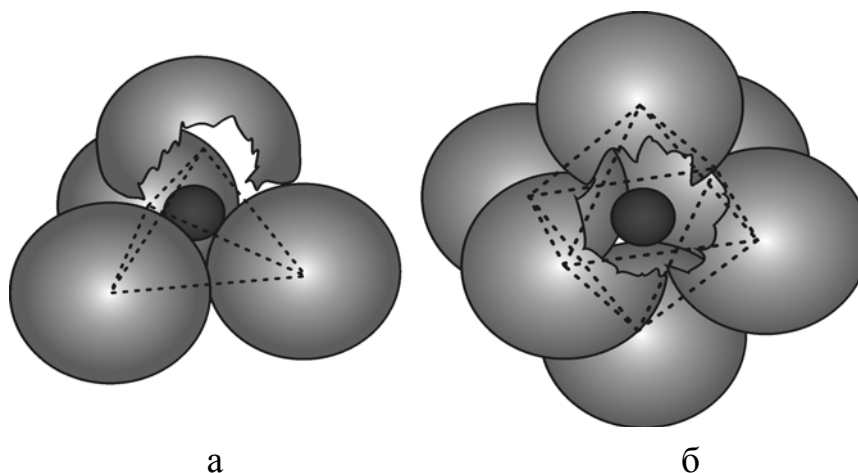


Рис. 1.1. Тетраедри $[\text{SiO}_4]$ (а) і октаедри $[\text{SiO}_6]$ (б)

Однак для небагатьох силікатних мінералів, що формуються при надвисоких тисках, для іонів Si^{4+} можливе і більше координаційне число. В найщільнішій модифікації кремнезему – стішовиті, кристалічна структура утворена октаедричними групами $[\text{SiO}_6]$ (рис. 1.1, б). В звичайних умовах фази, що містять силіцій в *октаедричній координації*, є менш енергетично вигідними ніж фази з тетраедрично координованим силіцієм.

Формальний заряд *кремнекисневого тетраедру* $[\text{SiO}_4]$ дорівнює 4- і є рівномірно розподіленим між чотирма найближчими іонами кисню, що входять до складу тетраедру. Це обумовлює можливість для кожного з цих атомів кисню утворити ще один зв'язок з іншим атомом силіцію і увійти, таким чином, в склад другого тетраедру. Таке поєднання тетраедрів часто називають *полімеризацією*, аналогічно термінології, що застосовується в органічній хімії. Можливість такого поєднання тетраедрів в окремі групи, ланцюжки, шари, або в суцільний каркас і є причиною розмаїття силікатних структур.

Слід, однак, зазначити, що є енергетично не вигідним поєднання двох тетраедрів за допомогою трьох спільних іонів кисню (тобто маючи спільну грань), або навіть двох спільних іонів кисню (тобто маючи спільне ребро). Це пов'язано з сильним електростатичним відштовхуванням високозарядних катіонів Si^{4+} , що робить неможливим їх зближення на малі відстані, як при поєднанні тетраедрів гранями або ребрами.

При поєднанні кремнекисневих тетраедрів між собою всіма чотирма вершинами утворюється безперервний тривимірний каркас. Силікатні мінерали з таким структурним мотивом називаються *каркасними силікатами*.

У випадку SiO_2 співвідношення Si до O дорівнює двом і структурний каркас, в цілому, є електронейтральним. В природі відомо вісім основних поліморфних модифікацій SiO_2 , структура сімох з котрих побудована тетраедрами $[\text{SiO}_4]$. Тільки в одній природній модифікації – стішовиті – основним структурним елементом є не кремнекисневі тетраедри, а *кремнекисневі октаедри*. В лабораторних умовах синтезована, поки що не знайдена в природі, поліморфна модифікація SiO_2 – *кітум*, структура якої також побудована з тетраедрів $[\text{SiO}_4]$. Кожна з цих модифікацій характеризується відмінним один від одного способом поєднання структурних елементів в безперервний каркас і описується відповідною кристалографічною просторовою групою та *параметрами елементарної комірки*.

Окрім цих дев'яти кристалічних модифікацій SiO_2 в природі існують ще дві речовини такого ж хімічного складу, але з практично аморфною структурою – лешательєрит (природне скло) і опал (гідратований кремнезем - $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Раніше зв'язок Si – O вважався переважно *іонним*, а силікати описувалися як іонні сполуки, в основі структури яких лежить поліедр $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Згідно найбільш вживаної дотепер іонної моделі основний структурний мотив в силікатах формується внаслідок найщільнішої упаковки аніонів кисню, в тетраедричних порожнинах якої знаходяться іони Si^{4+} . В той же час розрахункова міжатомна відстань у силоксановому зв'язку, що одержана на основі припущення про його чисто іонний характер і з використанням табличних значень іонних радіусів, складає біля 0,179 нм. Ця величина значно перевищує *середні міжіонні відстані* в кремнекисневих тетраедрах, що складають $d(\text{Si}-\text{O}) = 0,162$ нм, навіть при введенні в розрахунки корекції на можливу поляризацію атомів. Середні міжіонні відстані в кремнекисневих тетраедрах між іонами кисню складають $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 0,264$ нм. Відповідні величини для кремнекисневих октаедрів складають $d(\text{Si} - \text{O}) = 0,177$ нм і $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 0,250$ нм.

Експериментальні результати, що були одержані на основі прецизійних досліджень з дифракції рентгенівських променів і нейтронів, однозначно вказують на накопичення електронної густини між атомами силіцію і кисню в силікатних структурах, що свідчить про суттєвий внесок ковалентної складової в хімічний зв'язок Si - O. Тому, за сучасними

уявленнями, зв'язок Si – O є ковалентно-іонний з переважною часткою ковалентного зв'язку.

Іншим підтвердженням змішаного характеру Si – O зв'язку в силікатах є кристалохімічні дані. Силіцій, як і карбон, демонструє розмаїття структурних мотивів в будові своїх сполук, а його знаходження в головній підгрупі IV групи Періодичної таблиці Д.І. Менделєєва зразу ж під карбоном дає можливість передбачити глибоку подібність в хімічних властивостях цих елементів. Проте це не так, тому що енергетичні характеристики основних типів хімічного зв'язку в сполуках силіцію суттєво відрізняються від таких для карбону. Наприклад, середні енергії зв'язків C – C, C – O і C – H є близькими за значеннями (відповідно 346, 358 і 413 кДж/моль). В той же час міцність зв'язку Si – O (452 кДж/моль) є суттєво більшою за міцність зв'язків Si – Si і Si – H (222 і 318 кДж/моль). Це обумовлює той факт, що основу хімії силіцію складають саме ланцюжки Si – O – Si – O – Si, в той час як для карбону всі три типи зв'язку приблизно однаково енергетично вигідні.

Атом силіцію в основному стані має *електронну конфігурацію*

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1_x 3p^1_y 3p^0_z 3d^0_{xy} 3d^0_{yz} 3d^0_{xz} 3d^0_{x^2-y^2} 3d^0_{z^2},$$

а в збудженому стані

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1_x 3p^1_y 3p^1_z 3d^0_{xy} 3d^0_{yz} 3d^0_{xz} 3d^0_{x^2-y^2} 3d^0_{z^2}.$$

Оскільки енергія, що необхідна для переходу атомів силіцію у збуджений стан є відносно невеликою (~ 6 еВ), то вона легко компенсується при утворенні хімічного зв'язку. При цьому утворюються чотири гібридних орбіталі на основі однієї 3s і трьох 3p – орбіталей (sp^3 – *гібридизація*). Внаслідок відштовхування електронних хмар, для того, щоб забезпечити мінімальне перекривання гібридних орбіталей, вони скеровані до вершин тетраедру з кутом зв'язку O – Si – O, рівним 109°29' (рис. 1.2).

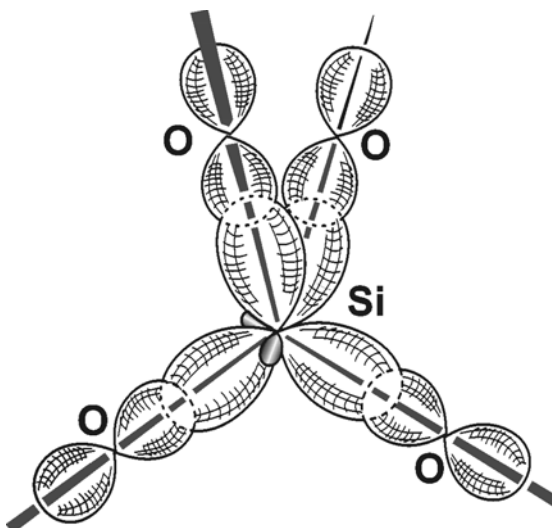


Рис. 1.2. Хімічний зв'язок в $[\text{SiO}_4]$ – тетраедрі

При цьому кожна орбіталь може перекриватися в своїй передній частині з $2p$ – орбіталями оксигену з утворенням так званого σ - зв'язку, тобто зв'язку, в якому максимальне перекривання орбіталей знаходиться на лінії, що з'єднує атоми силіцію та оксигену.

Додатковий внесок в утворення хімічного зв'язку можуть робити і вакантні $3d$ - орбіталі атомів Si, різниця між енергіями яких і енергіями $3s$ – орбіталей є досить невеликою (~ 11 eV). При цьому не задіяні в утворенні σ - зв'язку $2p$ – орбіталі атомів оксигену можуть частково перекриватися з вільними $3d$ – орбіталями силіцію, створюючи, таким чином, додатковий міжатомний зв'язок. Останній за своїм характером є слабким π – зв'язком, тобто зв'язком, в якому область максимального перекривання орбіталей знаходиться не на лінії, що з'єднує центри атомів. В цьому випадку ми можемо говорити про частково *подвійний* характер зв'язку Si – O, тому що на додаток до звичайного ковалентного зв'язку σ – типу, існує ще і зв'язок π – типу за рахунок перекривання вільних орбіталей. Такий додатковий зв'язок між атомами силіцію та оксигену одержав назву $d_{\pi}-p_{\pi}$ зв'язування.

Про відносний внесок іонної і ковалентної складової в зв'язок Si – O можна судити виходячи з так званого *ступеню іонності* зв'язку, який визначається (у відсотках), як співвідношення

$$i = 100 \cdot (\text{ефективний заряд атома})/(\text{формальний заряд}),$$

де *ефективний заряд* атома визначається як різниця між реальним числом електронів, що знаходяться біля атома, який задіяний в хімічному зв'язку, і загальним числом електронів в нейтральному атомі.

Таким чином, ступінь іонності зв'язку показує наскільки електронна пара в зв'язку Si – O зміщена в бік більш електронегативного атома оксигену. В залежності від того, який експериментальний метод був використаний, величини ефективного заряду для атомів силіцію та оксигену в одних і тих же сполуках можуть суттєво відрізнятися. За останніми даними ступінь іонності зв'язку Si – O в кремнеземі складає 25 – 35%. При цьому для силосанових зв'язків в кремнекисневих октаедрах (як в стішовиті) характерна дещо більша ступінь іонності ніж для зв'язків в кремнекисневих тетраедрах (як в кварці та інших мінералах).

1.3. Діаграма стану однокомпонентної системи SiO₂

1.3.1. Фазові рівноваги в однокомпонентних системах

Згідно хімічної термодинаміки *фазові рівноваги в гетерогенних системах* описуються за відомим *правилом фаз Гіббса*. Для систем, в яких змінними є тільки температура, тиск і концентрація компонентів, число ступенів свободи або *варіантність системи* (C) дорівнює числу компонентів (k) плюс 2, мінус число рівноважних фаз у системі (n)

$$C = k + 2 - n .$$

Таке рівняння відповідає основній вимозі фазової рівноваги – рівності хімічного потенціалу кожного компоненту в різних фазах. Для однокомпонентних систем, до яких відноситься і система SiO₂, $k = 1$ і основне рівняння фазової рівноваги можна записати як

$$C = 3 - n .$$

Таким чином, в *однокомпонентній системі* може знаходитися в рівновазі не більше трьох фаз (тверда, рідка та газ; $n = 3$), при цьому ступінь свободи дорівнює нулю ($C = 0$).

Останнє означає, що тільки при одних чітко визначених величинах температури і тиску всі три фази можуть існувати в рівновазі (*інваріантний стан*). Дві фази ($n = 2$) можуть існувати в рівновазі в однокомпонентній системі за менш жорстких умов: ступінь свободи дорівнює в цьому випадку одиниці ($C = 1$), тобто можна змінювати або температуру, або тиск без зміни кількості фаз. Такі системи називаються *моноваріантними*. І, нарешті, при наявності в системі тільки однієї фази ($n = 1$), можливим стає одночасна зміна і температури і тиску без зміни кількості фаз ($C = 2$). Такі системи називаються *біваріантними*.

Умови рівноваги зручно представляти в графічному вигляді. Діаграми, що відображають залежність стану системи (фазові рівноваги) від зовнішніх умов або від складу системи, називають *діаграмами стану*.

Вихідні дані для побудови діаграм стану одержують різними методами. З них найчастіше використовують динамічний *метод кривих нагрівання та охолодження* і статичний метод *загартування*. За допомогою цих методів експериментально визначають температури *фазових перетворень* у досліджуваній системі і склади та типи фаз при різних температурах.

Динамічний метод ґрунтується на побудові кривих охолодження або нагрівання в координатах «температура — час». Ці криві одержують за допомогою термічного аналізу, при якому фіксуються температурні області протікання процесів, що йдуть із поглинанням або виділенням теплоти.

За статичним методом, або *методом загартування* визначають фази в зразках, що були приготовлені при різному співвідношенні вихідних компонентів і потім витримані при необхідній температурі тривалий час до досягнення рівноважного стану. Потім пробу піддають різкому охолодженню (загартуванню). При такому охолодженні рідка фаза, що містилася в зразку при досліджуваній температурі, застигає у вигляді скла, а кристалічні фази фіксуються в тому ж стані, у якому вони були під час витримки. Після дослідження загартованої проби за допомогою мікроскопічного і рентгеноструктурного аналізу, можна визначити природу фаз, що співіснували при температурі досліджу.

Якщо послідовно підвищувати або знижувати температуру, при якій витримується зразок, можна досить точно встановити момент зникнення рідкої фази або температуру повного плавлення суміші. Знайдені для різних складів температури дають серію точок, що відповідають *кривим плавлення*.

Останнім часом з метою одержання й побудови діаграм стану почали застосовувати високотемпературні мікроскопи й установки рентгенівського аналізу з високотемпературною приставкою, які дозволяють визначити склад і природу співіснуючих фаз безпосередньо при високих температурах.

Взагалі, за допомогою діаграм стану можна встановити:

1. Види фазових перетворень у системі при підвищенні або зниженні температури і зміні концентрації компонентів.
2. Температури початку, а також закінчення процесів плавлення і кристалізації для суміші будь-якого хімічного складу.
3. Кількість можливих хімічних сполук в системі й умови їхнього існування.
4. Температури і кількість *поліморфних перетворень*.
5. Кількість співіснуючих фаз у системі при різних температурах і складах сумішей.
6. Послідовність кристалізаційних процесів при охолодженні розплавлених сумішей.
7. Кількісні співвідношення між фазами при різних температурах у процесі охолодження і нагрівання.

1.3.2. Характеристика поліморфних перетворень

Для кремнезему у кристалічному стані характерним є схильність до перебудови своєї кристалічної структури, тобто до поліморфних перетворень. Існують два види поліморфних перетворень: *енантіотропні* (зворотні) та *монокотропні* (незворотні). Обидва вони певним чином відображаються на діаграмах стану. Температура, при якій відбувається перехід, називається *температурою поліморфного перетворення*.

Розглянемо найпростішу діаграму стану однокомпонентної системи, в якій відбувається енантіотропне поліморфне перетворення (рис. 1.3).

Діаграма температура (T) – тиск (P) вказує області та умови співіснування кожної з фаз, а також вплив тиску і температури на взаємний перехід рівноважних фаз. По осі ординат відкладається тиск пароподібної фази, пружність парів кристалічних модифікацій і рідкої фази. При даній температурі пружність пари термодинамічно стійкої фази завжди нижча пружності пари нестійкої фази.

В інваріантних точках M і N ($C = 0$) спільно співіснують три фази: у точці M — кристалічні фази A та B і газоподібна фаза, у точці N - кристалічна модифікація B , розплав і газоподібна фаза. Будь-яка зміна температури або тиску викличе відхилення від цих точок, пов'язане зі зникненням однієї з фаз. Такі точки, в яких у рівновазі перебувають одночасно три фази, називають потрійними.

Кожна крива усередині діаграми відповідає одноваріантному стану системи ($C = 1$) і показує умови співіснування двох фаз. Одноваріантність стану системи свідчить про те, що при збереженні незмінним фазового стану системи можна довільно змінювати в певних межах лише один параметр: тиск або температуру. При цьому другий параметр прийме своє значення в певній відповідності до зміни першого. Точка, що характеризує стан системи, буде переміщатися уздовж кривої.

Гранична лінія MM' розділяє поля стабільності двох фаз (поліморфних модифікацій A і B) і показує вплив тиску на температуру поліморфного переходу:



Так само лінія NN' розділяє поля стабільності модифікації B і розплаву та показує вплив тиску на температуру взаємного переходу:

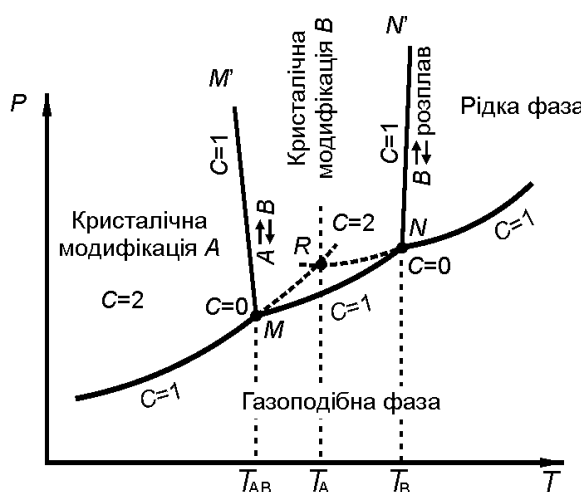


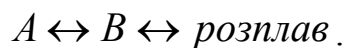
Рис. 1.3. Діаграма стану однокомпонентної системи з енантіотропним поліморфним перетворенням

З підвищенням тиску ці температури зростають, якщо високотемпературна фаза має більший питомий об'єм, тобто меншу густину, і зменшуються при зниженні питомого об'єму. Останнє спостерігається досить рідко, наприклад, при переході від льоду до води. При плавленні силікатів питомий об'єм збільшується.

Перетинання двох пунктирних кривих (точка R), що є продовженням ліній співіснування фази A та розплаву з газоподібною фазою, відповідає точці плавлення фази A (T_A) у перегрітому нестійкому стані. Температура плавлення низькотемпературної фази (T_A) завжди буде нижча температури плавлення високотемпературної фази (T_B). Нижче температури поліморфного перетворення T_{AB} стійка фаза A , в інтервалі температур ($T_{AB} - T_B$) - фаза B , а при температурі вище T_B - розплав.

Між граничними лініями розташовуються області однофазного біваріантного стану системи. У межах цих областей можна довільно змінювати обидва параметри - температуру й тиск, не порушуючи фазову рівновагу в системі. Якщо речовина утворює не дві, а декілька поліморфних форм, то кожна з фаз буде мати свою область стійкого стану.

Перехід модифікацій A в B при нагріванні та B в A при охолодженні оборотний і зветься енантіотропним. Схему переходів, що відповідають рівновазі у випадку енантіотропних перетворень, можна представити у вигляді:



Для систем, в яких відбуваються монотропні поліморфні перетворення діаграми стану мають принципово інший вигляд (рис. 1.4). В зв'язку з тим, що монотропні форми завжди метастабільні, на рівноважних діаграмах стану відсутні області, які відповідають цим модифікаціям. Ознакою можливих монотропних перетворень є наявність на діаграмі відповідної кривої метастабільної фази (B), для якої тиск насиченої пари на всьому температурному інтервалі залишається вищим, ніж у стабільної фази (A), а також розплаву. Таку лінію прийнято відображати пунктиром.

На цій діаграмі, і у подальшому при розгляді діаграм стану кремнезему, граничні криві, що відображають залежність тиску від температури для стану рівноваги твердої та рідкої фаз або двох твердих фаз умовно не показані.

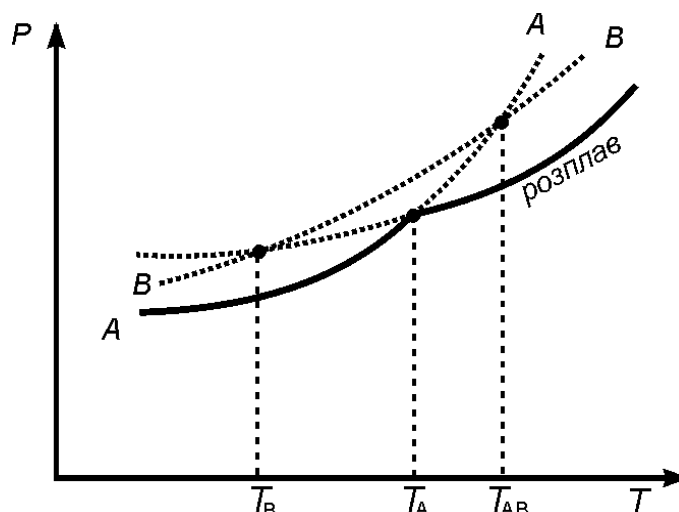
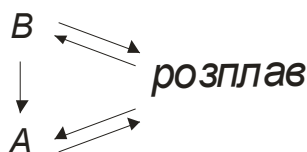


Рис. 1.4. Діаграма стану однокомпонентної системи з монотропним поліморфним перетворенням

Таким чином, у випадку монотропного переходу криві тиску пари для твердих фаз A і B перетинають криву тиску пари розплаву нижче точки поліморфного перевернення. Потрійна точка переходу AB лежить вище точок плавлення обох модифікацій A і B і є недосяжною, тому що тверді речовини неможливо нагріти вище їх температур плавлення. A – фаза переходить в розплав до того як досягнута точка поліморфного перетворення AB .

Одержання метастабільної модифікації (B) є необоротним і може здійснюватися тільки в одному напрямку при охолодженні. В умовах нагрівання фаза A при температурі T_A переходить у розплав, а у фазу B перейти не може.

Монотропні перетворення можна представити в такий спосіб:



Слід відзначити, що при швидкому охолодженні розплаву нестійка фаза B часто виділяється раніше стійкої фази A , яка тільки потім, при подальшому повільному охолодженні, може перейти в термодинамічно стабільну фазу. Це явище є проявом закону послідовних реакцій Оствальда, який стверджує, що за наявності можливості реалізації ряду фазових переходів з менш стабільного стану в бік все більш стабільних станів часто утворюється не сама стабільна за даних умов фаза, а найближча за структурою стабільна кристалічна форма.

1.3.3. Фазові рівноваги в системі SiO_2

Діоксид силіцію має декілька поліморфних модифікацій. В природі широко розповсюдженими є кварц, тридиміт і кристобаліт, що відрізняються за структурою й фізичними властивостями. Кварц і кристобаліт також мають низькотемпературну та високотемпературну модифікації. Тут і надалі застосовується найбільш вживана на сьогодні фізико – хімічна класифікація кристалічних форм кремнезему, згідно якої низькотемпературна модифікація позначається грецькою літерою α , а високотемпературна - β . Тридиміт має три модифікації, що позначаються, відповідно, α , β та γ . У вітчизняній літературі зустрічається також зворотна кристалографічна класифікація і символом α позначається саме високотемпературна модифікація. Модифікації (α та β) кварцу та кристобаліту, так само, як (α , β та γ) тридиміту, близькі між собою за структурою і мало відрізняються за фізичними властивостями. Температурні області існування основних кристалічних форм кремнезему схематично відображені на рис. 1.5. Для спрощення на цій схемі не наведені вертикальні границі співіснування різних фаз. Кожна модифікація має свою, відповідну тільки їй, область існування.

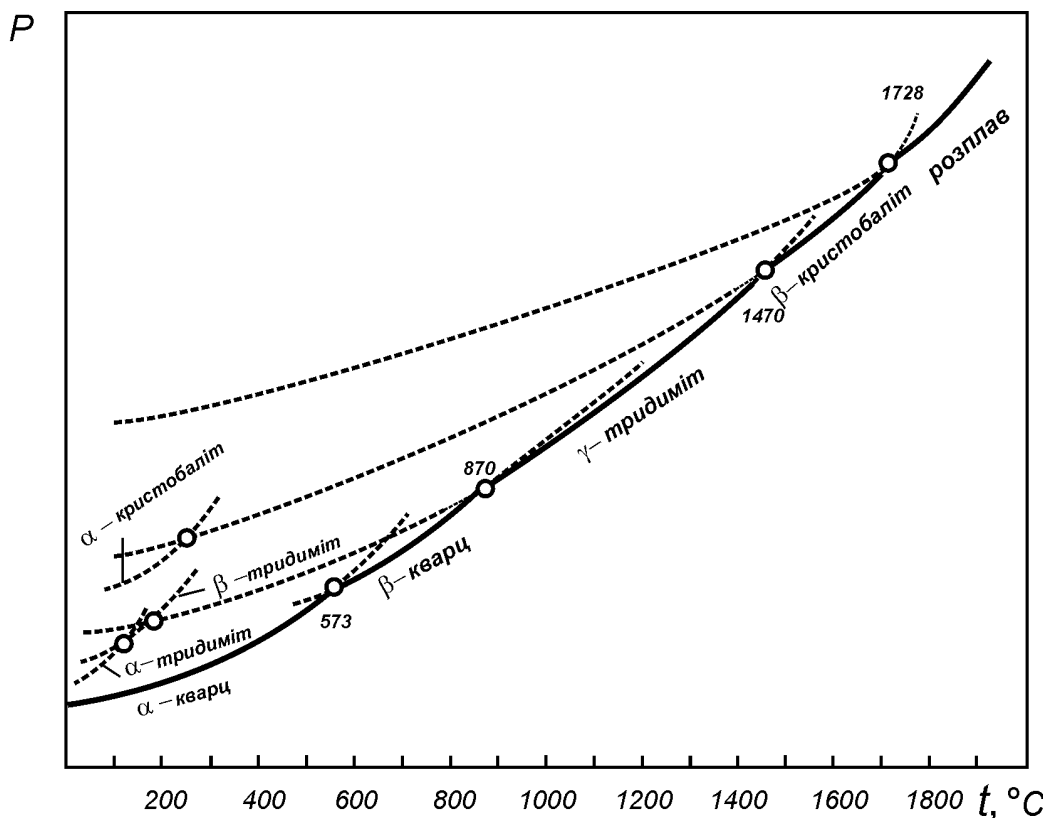


Рис. 1.5. Діаграма стану діоксиду силіцію

Як видно з рисунка, область стійкого існування розплаву - вище температури 1728°C . Область існування β -кристобаліту знаходиться при температурах $1470\text{--}1728^\circ\text{C}$, γ -тридиміту — при $870\text{--}1470^\circ\text{C}$, β -кварцу - при $573\text{--}870^\circ\text{C}$ і α -кварцу— при температурах нижче 573°C .

Характеристика основних кристалічних поліморфних модифікацій діоксиду силіцію наведена в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Властивості поліморфних модифікацій діоксиду силіцію

Мінерал	Кристалічно-графічна система	Температурна область існування, $^\circ\text{C}$	Тиск перетворення, МПа	Густина при 20°C , кг/м^3
α -Кварц	Тригональна	Нижче 573	0,1	2650
β -Кварц	Гексагональна	573...870	0,1	2530
α -Тридиміт	Ромбічна	Нижче 117	0,1	2260
β -Тридиміт	Гексагональна	117...163	0,1	2260
γ -Тридиміт	Гексагональна	870...1470	0,1	2220
α -Кристобаліт	Тетрагональна	Нижче ~ 200	0,1	2320
β -Кристобаліт	Кубічна	1470...1728	0,1	2190
Кітит	Тетрагональна	380...585	35...126	2500
Стішовит	Тетрагональна	600...1400	$(1,0\text{--}1,8) \cdot 10^4$	4350
Коесит	Моноклінна	500...1700	$3,5 \cdot 10^3$	2930

Послідовність поліморфних перетворень різних кристалічних модифікацій діоксиду силіцію при атмосферному тиску можна подати також у вигляді спрощеної схеми (рис. 1.6).

На цій схемі переходи, що пов'язані з глибокою перебудовою структури і включають розрив існуючої системи хімічних зв'язків в кристалі та поєднання структурних тетраедрів в іншому положенні (так звані *реконструктивні* переходи), показані в горизонтальному рядку, а переходи, що відбуваються за рахунок незначної деформації силосанових зв'язків (так

звані *деформаційні або перетворення типу зсуву*), показані в вертикальних рядках.

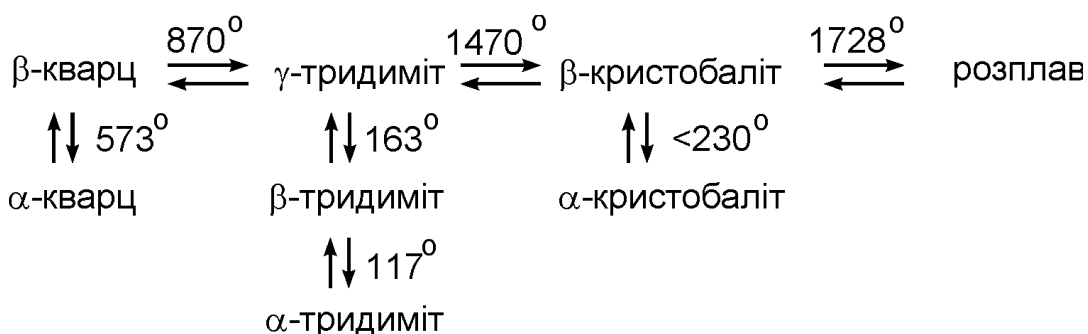


Рис. 1.6. Схема поліморфних перетворень модифікацій кремнезему

Відповідно, поліморфні перетворення, що супроводжуються суттєвими структурними змінами і потребують значної *енергії активації*, протікають дуже повільно, а деформаційні перетворення відбуваються швидко. Прискорення повільних переходів можна здійснити шляхом введення в систему домішок (так званих мінералізаторів), що сприяють перекристалізації вихідної форми кремнезему.

Відносна легкість утворення метастабільних модифікацій кристалічного кремнезему пояснюється на основі закону послідовних реакцій Оствальда (див. попередній розділ). Перехід же цих метастабільних модифікацій в кварц є кінетично утрудненим оскільки він відбувається за реконструктивним механізмом. Продуктом швидкого охолодження кремнеземного розплаву може бути не тільки β -кристобаліт, а і *кварцове скло*.

Одними з найбільш характерних для поліморфних перетворень кристалічного кремнезему є перетворення тридиміту. Так, надзвичайно повільний перехід β -кварцу в γ -тридиміт відбувається при температурах $870 - 1470^{\circ}\text{C}$ та тривалій витримці. Повільність процесу пояснюється повною перебудовою кристалічної структури. В технології *динасових вогнетривів* цей процес має назву „тридимітизація кварцу”. Швидке нагрівання γ -тридиміту до температур $1700 - 1710^{\circ}\text{C}$ переводить його в нестійкий стан з наступним розплавленням при температурі $\sim 1700^{\circ}\text{C}$.

Тривале нагрівання γ -тридиміту в інтервалі температур $1470 - 1728^{\circ}\text{C}$ призводить до його переходу в β -кристобаліт, що є найбільш

високотемпературною модифікацією діоксиду силіцію і стабільною при цих температурах. Подальше підвищення температури призводить до плавлення β -кристобаліту з утворенням розплаву кремнезему.

При зниженні температури γ -тридиміт може існувати в переохоложеному метастабільному стані аж до температури структурного перетворення в β -форму (температура переходу $\sim 163^\circ\text{C}$), а при подальшому охолодженні — у низькотемпературну α -форму (температура переходу $\sim 117^\circ\text{C}$). Існування цих обох низькотемпературних модифікацій можливе лише за умов значного переохолодження, тому температури їх поліморфних перетворень чітко не визначені і можуть змінюватися залежно від ступеня впорядкованості структури та вмісту інших елементів, що можуть утворювати тверді розчини.

Дуже важливе значення для кварцових матеріалів, що застосовуються в умовах високих температур, мають їх об'ємні зміни. Поліморфні перетворення діоксиду силіцію супроводжуються значною зміною густини й об'єму (табл. 1.1 та 1.2), що може викликати розтріскування виробів у процесі термообробки й експлуатації. Так, найнебезпечнішими для технології динасових вогнетривів є перетворення α -кварцу в γ -тридиміт та β -кристобаліт, що супроводжуються найбільшими змінами об'єму.

Таблиця 1.2

Зміна питомого об'єму (V) діоксиду силіцію при його поліморфних перетвореннях

Модифікація	$V \cdot 10^4, \text{м}^3/\text{кг}$	Зміна V відносно α -кварцу, %
Стішовит	2,222	-41,00
Коесит	3,322	-11,79
α -Кварц	3,766	0,00
β -Кварц	3,952	+4,94
α -Тридиміт	4,310	+ 14,40
β -Тридиміт	4,350	+15,46
γ -Тридиміт	4,430	+ 17,60
α -Кристобаліт	4,300	+ 14,15
β -Кристобаліт	4,480	+ 18,90
Плавлений кварц	4,525	+ 20,17

Перетворення тридиміту й кристобаліту протікають легко при нагріванні, однак при охолодженні вони вповільнюються, і зазначені форми існують у метастабільному стані при низьких температурах. Наочно ці перетворення можна спостерігати за допомогою *дилатометричного методу* шляхом аналізу кривих відносного лінійного розширення як функції температури:

$$\frac{\Delta l}{l} \cdot 100, \%$$

де Δl – подовження зразка, l - початкова довжина зразка.

Такі криві теплового розширення кварцу, тридиміту й кристобаліту наведені на рис. 1.7. На кривих відносного лінійного розширення різних модифікацій спостерігається суттєвий злам в температурних інтервалах поліморфних перетворень.

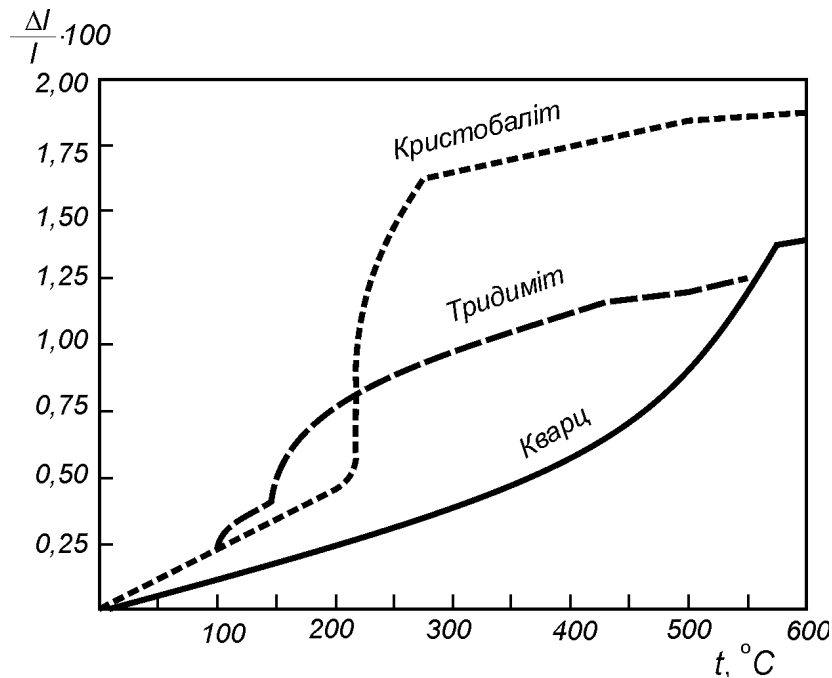


Рис. 1.7. Лінійне розширення модифікацій кремнезему при нагріванні

Окрім перелічених вище головних кристалічних модифікацій кремнезему в природі були також виявлені форми SiO_2 , що мають

найщільніші структури і утворюються за умов не тільки підвищених температур, а і підвищених тисків. В умовах термобаричного синтезу утворюються найщільніші модифікації кремнезему – коесит і стішовит.

На рис. 1.8. показані області існування різних кристалічних поліморфних модифікацій діоксиду силіцію при високих значеннях тиску.

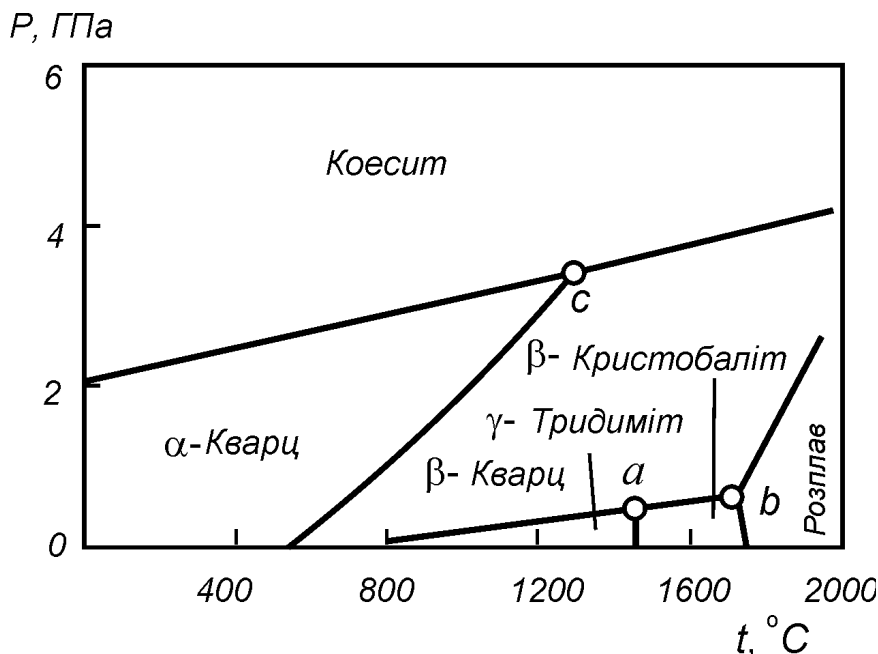


Рис. 1.8. Діаграма стану діоксиду силіцію при високих тисках

Наслідком впливу високого тиску є звуження полів стабільності γ -тридиміту та β -кристобаліту на діаграмі і їх повне зникнення при зростанні тиску з утворенням β -кварцу. Це погоджується з *принципом Ле Шательє*, відповідно якому зростання тиску сприяє утворенню (існуванню) фаз з меншим об'ємом, тобто з найбільш щільною структурою. При подальшому підвищенні тиску спостерігається утворення ще більш щільної фази – коеситу.

На діаграмі стану є три неваріантні потрійні точки:

- a - рівноважний стан β -кварцу, γ -тридиміту й β -кристобаліту,
- b - рівноважний стан β -кварцу, β -кристобаліту й розплаву,
- c - рівноважний стан α -кварцу, β -кварцу й коеситу.

З діаграми видно, що температури поліморфних перетворень: α -кварц $\leftrightarrow$ β -кварц; β -кварц $\leftrightarrow$ γ -тридиміт; β -кварц $\leftrightarrow$ β -кристобаліт; кварц $\leftrightarrow$ коесит істотно залежать від тиску. Зі збільшенням тиску

температури зазначених рівноважних перетворень цих поліморфних модифікацій значно зростають. При високих значеннях тиску можливе і пряме перетворення: β -кварц $\leftrightarrow$ β -кristобаліт і β -кварц $\leftrightarrow$ розплав.

В той же час при перетворенні γ -тридиміт $\leftrightarrow$ β -кristобаліт з підвищенням тиску знижується температура переходу.

Діаграма перетворень поліморфних модифікацій діоксиду силіцію в області надвисоких тисків наведена на рис. 1.9.

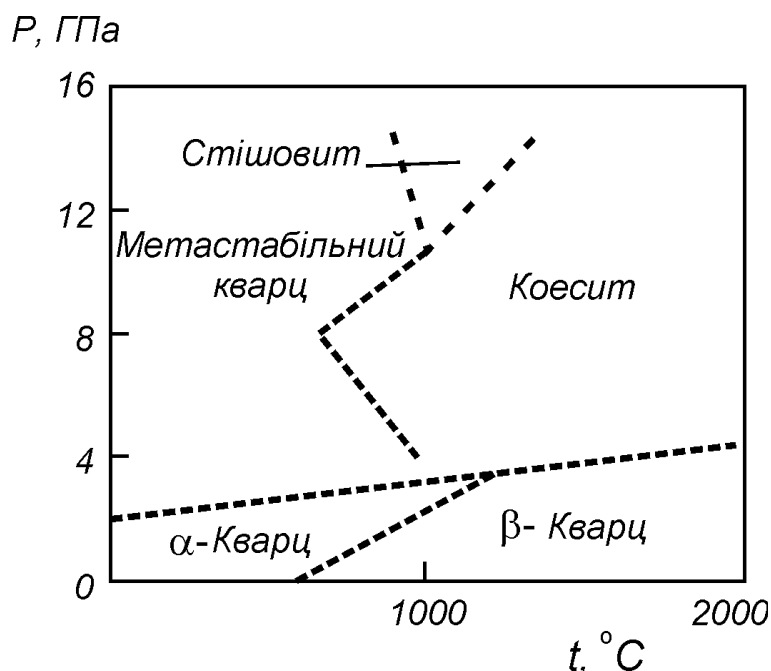


Рис. 1.9. Діаграма стану діоксиду силіцію при надвисоких тисках

Кoesит утворюється при значеннях тиску більше 4 ГПа та при температурі вище 700°C, а стішовит - при ще більш жорстких умовах – тиску понад 11 ГПа та температурах 1000 – 1200°C. На діаграмі є потрібна точка рівноважного стану трьох модифікацій — коеситу, стішовиту й метастабільного кварцу при тиску 11 ГПа і температурі ~1000°C.

Кінетика багатьох поліморфних перетворень кристалічного оксиду силіцію великою мірою залежить від дуже малих домішок певних речовин, що звуться *мінералізаторами*. Важливість вивчення механізму їх дії на процеси поліморфних перетворень кристалічних модифікацій кремнезему обумовлена загальмованістю ряду важливих з практичної точки зору переходів і можливістю регулювати швидкість цих процесів за допомогою мінералізаторів.

Мінералізатори можуть по-різному впливати на реакції між твердими речовинами:

- стимулювати процес зародження *центрів кристалізації*,
- впливати на швидкість росту кристалів із зародків, що утворюються,
- сприяти зміні структури, а отже, і властивостей кристалів.

Встановлено, що процеси поліморфних перетворень кварцу активізують фториди натрію, барію, магнію, що помітно знижують температуру фазового переходу. Утворення твердих розчинів між діоксидом силіцію й мінералізаторами, що веде до деформації кристалічної структури кремнезему, інтенсифікує процеси його перетворень. Наприклад, кварц у присутності NaF , KF , LiF при $1000 - 1100^\circ\text{C}$ й вище інтенсивно перетворюється в крystalобаліт.

Поліморфні перетворення помітно активізуються при утворенні рідкої фази. Мінералізатори, знижуючи температуру плавлення й в'язкість розплаву і у той же час збільшуючи його вміст, сприяють більш інтенсивному розчиненню в ньому кварцу й кристалізації термодинамічно стабільних модифікацій.

1.4. Кристалічні різновиди кремнезему

1.4.1. Кварц

Головні природні модифікації SiO_2 можна поділити на три структурні типи: низькотемпературний кварц, що має найнижчу симетрію та найщільнішу структуру; низькотемпературний тридиміт, що має більш високу симетрію та більш ажурну структуру і низькотемпературний крystalобаліт, що має найвищу симетрію і найбільш ажурну структуру. При цьому структура α - і β -модифікацій кожної з цих трьох форм відрізняється тільки в деталях, наприклад, незначним поворотом тетраедрів відносно один до другого, без суттєвої зміни способу їх з'єднання.

Низькотемпературний α -кварц кристалізується в *тригональній сингонії*, просторова група $P3_121$ і $P3_221$. Параметри *елементарної комірки* становлять $a = 0,491$ і $c = 0,541$ нм, а число формульних одиниць в ній дорівнює 3. Головні рентгенівські лінії (в нм) з відносними інтенсивностями (в дужках) складають 4,26 (8), 3,34 (10), 1,818 (6), 1,541 (4), 1,081 (5).

Високотемпературний β - кварц кристалізується в *гексагональній сингонії*, просторова група $P6_222$ і $P6_422$. Параметри елементарної комірки становлять $a = 0,500$ і $c = 0,547$ нм, а число формульних одиниць в ній теж дорівнює 3.

Кристали кварцу звичайно призматичні, на призматичних гранях – горизонтальна штриховка (рис. 1.10). Характерним є також скляний блиск та лезоподібність на зламі при розколюванні кристалів. Розмір кристалів змінюється від сотень кілограмів до дрібнокристалічних нальотів на поверхні інших порід.

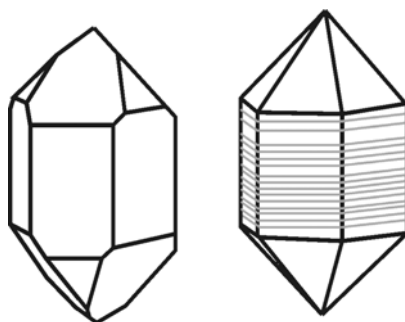


Рис. 1.10. Кристали кварцу

Структура різних модифікацій кварцу не відповідає принципам *найщільнішої упаковки* атомів, яким підпорядковується величезна кількість іонних, молекулярних та металевих структур. Це обумовлено переважно ковалентним характером зв'язку Si – O в структурі SiO_2 і, таким чином, його чіткою орієнтацією. Основою безперервного каркасу кварцу є колонки з кремнекисневих тетраедрів, що розташовані в них гвинтоподібно (з правим або лівим ходом гвинта) відносно головної осі кристалу (рис. 1.11). Положення кожного четвертого іону силіцію в спіралі повторює положення першого. В цілому структура побудована в результаті зв'язування багатьох таких спіральних ланцюжків спільними іонами оксигену.

Можливість двох варіантів побудови кремнекисневого каркасу з ланцюжків різного типу в структурі кварцу обумовлює існування енантіоморфних форм цих кристалів. Таким чином, існують два типи кристалів кварцу, форма і симетрія яких абсолютно однакові, проте сумістити їх один з одним можна тільки шляхом віддзеркалення в площині симетрії (дзеркально рівні фігури). Один з них є так званим «правим», а

інший – «лівим» і вони симетричні відносно один одного як права та ліва рука у людини.

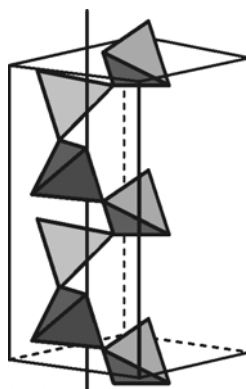


Рис. 1.11. Гвинтові колонки SiO_4 – тетраедрів у структурі кварцу, витягнуті вздовж вертикальної осі

Перехід низькотемпературного α -кварцу в високотемпературний β -кварц відноситься до поліморфних перетворень типу зсуву (або так званих деформаційних), при яких внутрішні зміни дуже малі і потребують незначної енергії (див. також розділ 1.3.3). При цьому хімічні зв'язки не розриваються і структура залишається повністю незмінною за винятком незначного зсуву атомів або іонів і зміни кутів в зв'язках («згину»). Такий тип перетворень є оборотний і дуже розповсюджений. Різниця між двома формами кварцу показана в базальній проекції SiO_2 на рис. 1.12. Розташування структурних елементів в низькотемпературній формі дещо менш симетричне, ніж у високотемпературній і, значить, більш щільне, ніж в високотемпературній. Деякі найважливіші фізичні властивості кварцу наведені в таблиці 1.3.

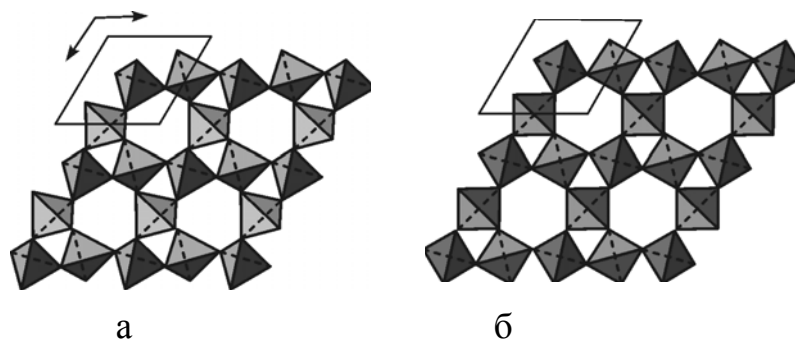


Рис. 1.12. Структура кварцу в проекції на (0001): а – структура тригонального α - кварцу; б – структура гексагонального β - кварцу

Кристали кварцу характеризуються досить високими механічними властивостями. Так за якісною оцінкою, він знаходиться на сьомому місці відносної *шкали твердості Мооса* і поступається тільки топазу $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$ (твердість 8), *корунду* Al_2O_3 (твердість 9) та *алмазу* C (твердість 10). Проте, за кількісними оцінками твердість кварцу в два рази менша за твердість топаза, і в чотири – корунда.

Таблиця 1.3

Фізичні властивості кварцу

Густина, кг/м^3	2650
Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$	1467
Коефіцієнт теплопровідності при температурі 25°C , $\text{Вт}/(\text{м} \cdot ^{\circ}\text{C})$	10,7 (паралельно осі Z) 6,2 (перпендикулярні осі Z)
Коефіцієнт теплового розширення в діапазоні $0\text{--}25^{\circ}\text{C}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$ (паралельно осі Z) $13,2 \cdot 10^{-6}$ (перпендикулярно осі Z)
Твердість (за <i>шкалою Мооса</i>)	7
Діелектрична постійна на частоті 30 МГц	4,34 (паралельні осі Z) 4,27 (перпендикулярно осі Z)
Модуль Юнга, ГПа	97,2 (паралельно осі Z) 76,5 (перпендикулярно осі Z)

Особливістю кристалів кварцу є суттєва анізотропія його фізичних властивостей. Так, при нагріванні *теплове розширення* вздовж його витягнутих за формою кристалів майже вдвічі більше ніж в поперечному напрямку. Аналогічною для цих кристалів є і *анізотропія теплопровідності*. Прояв цієї властивості можна спостерігати в простому досліді, що демонструє еліпсоїдну форму сліду на покритій воском грані кристалічного кварцу після її контакту з кінцем розжареного дроту, а не правильний круг очищеної поверхні, що мало би місце у випадку повної ізотропії теплопровідності.

Швидкість розчинення кристалів кварцу в напрямку головної осі, тобто для площини (0001), також в десятки разів перевищує швидкість розчинення в напрямку перпендикулярному до грані призми (1010).

Велику цінність являють унікальні електрофізичні та оптичні властивості кристалів кварцу.

Дуже важливими є *п'єзоелектричні властивості* кристалів кварцу. П'єзоелектричний ефект, відкритий в 1881 р. П'єром і Жаком Кюрі в експериментах з кристалами кварцу, полягає в тому, що під дією механічного напруження або деформації в кристалі виникає електрична напруга, величина і знак якої залежить від прикладеного напруження. Іншими словами, кристал кварцу перетворює механічну енергію в електричну. Такий ефект спостерігається тільки в кристалах, що характеризуються відсутністю центру симетрії і наявністю полярних осей. В кристалах кварцу має місце і зворотний п'єзоелектричний ефект: при електризації кристалу відбувається його деформування.

Для практичних застосувань з монокристалів кварцу вирізають під різними чітко визначеними кутами до кристалографічних осей тонкі пластинки. Кожна така пластинка характеризується своїм власним значенням *п'єзоефекту*, частотою коливань та *температурним коефіцієнтом*.

У змінному електричному полі величини деформації кварцової пластинки також змінюються, а у випадку періодичного електричного поля, тобто якщо на кристал діють електромагнітні коливання, то п'єзоелектрик переходить в стан вимушених коливань - поздовжніх чи зсувних. Якщо частота поля співпадає з частотою власних механічних коливань п'єзоелектричної пластинки, спостерігається явище резонансу і амплітуда коливань різко зростає.

П'єзоелектричні властивості кварцу обумовлюють його широке використання в сучасних електронних приладах. В практиці вперше *п'єзокварц* був застосований в першій половині минулого сторіччя в конструкції ехолоту – приладу, що дозволяє визначати глибини в морях і океанах. Основним елементом ехолоту є п'єзокварцова пластинка до якої підводяться електромагнітні коливання. Внаслідок зворотного п'єзоелектричного ефекту в кристалі генеруються відповідні механічні коливання, що обумовлюють виникнення звуку чи ультразвуку. Ультразвукова хвиля добре розповсюджується в водному середовищі та відбивається від будь-якого твердого предмета (дно, підводна скеля, підводний човен тощо), відбита хвиля потім фіксується електронними приладами. За аналогічними принципами п'єзокварц використовують в мікрофонах, телефонах, осцилографах, датчиках тиску, приймачах, електронних годинниках тощо.

Кожний п'єзоелектричний кристал також є *піроелектриком*. Зміна температури кристала, особливо неоднорідна, викликає деформацію, з наступною п'єзоелектричною поляризацією, що накладається на поляризацію, викликану піроефектом.

Унікальними є і оптичні властивості кварцу. Він має високу *прозорість* для електромагнітних хвиль широкого оптичного діапазону: ультрафіолетового, видимого й ближнього інфрачервоного (150 – 4000 нм). При цьому кварц має гранично високу прозорість в ультрафіолеті з короткохвильовою границею прозорості близько 150 нм, що є найменшою величиною для всіх силікатів у кристалічному й склоподібному стані.

Типова крива пропускання кристалічного кварцу в різних спектральних діапазонах представлена на рис. 1.13.

Характерним для оптичних властивостей кристалів кварцу є явище *подвійного світлозаломлення*, що пов'язане з анізотропією швидкості світла в ньому. Кварц належить до так званих одноосних кристалів, тобто в його кристалах є тільки один напрям (оптична вісь), в якому немає подвійного світлозаломлення. Показник заломлення монохроматичного світла в цьому напрямку має тільки одне значення і не відбувається лінійна поляризація світла. В усіх інших напрямках монохроматичне світло має два *показники заломлення*.

Для кристалічного кварцу властиве явище *люмінесценції*, тобто нетеплового світіння, яке з'являється при поглинанні енергії збудження (ультрафіолетове світло, рентгенівське випромінювання тощо). При цьому розрізняють: *флуоресценцію* (світіння має місце тільки під час впливу цієї енергії), і *фосфоресценцію* (світіння триває й після припинення такого впливу). Фізична природа люмінесценції полягає у випромінювальних переходах електронів атомів або молекул зі збудженого стану в основний.

У кристалах кварцу можливе також явище *триболюмінесценції* – світіння кристалів, яке видно в темряві, при їх розпилюванні за допомогою алмазного інструменту або при розколюванні молотком.

Зазначені вище властивості, разом з високим пропусканням в ультрафіолеті, роблять кристалічний кварц незамінним матеріалом для створення оптичних компонентів цілого ряду приладів, пристроїв і складних систем, що працюють в ультрафіолетовому діапазоні.

В природі кварц існує у вигляді багатьох різновидів. Всього відомо біля 200 його найменувань. До крупнокристалічних різновидів кварцу відносяться

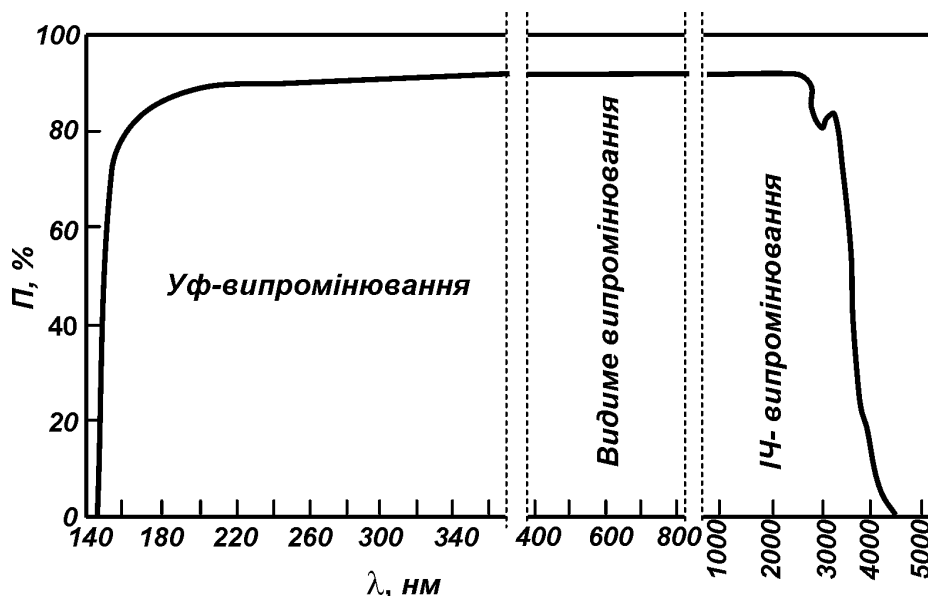


Рис. 1.13. Пропускання кварцу в оптичному діапазоні

гірський криштал, аметист, рожевий кварц, димчастий кварц, молочний кварц, цитрин, кварц з включеннями (*авантюрин*, *котяче око*) та деякі інші.

Гірський криштал - це прозорий безбарвний кварц, що утворює чітко виражені кристали. Термін «криштал» є зміненою формою грецького слова «кристалос» - лід.

Димчастий кварц чи *раухтопаз* зустрічається у вигляді димчасто – жовтих або коричневих кристалів. Густина забарвлення звичайно збільшується від основи кристалу до верху. Темний колір обумовлений, ймовірно, наявністю в структурі вільного силіцію, що утворився внаслідок радіоактивного опромінення.

Моріон відрізняється від димчастого кварцу ще більшою інтенсивністю забарвлення. На зламі він має густий смолянисто-чорний колір.

Аметист – фіолетовий різновид прозорого або напівпрозорого кварцу різної густини і відтінків кольору від практично безбарвного блідо – фіолетового до чорного. Колір обумовлений незначними домішками Fe^{3+} . Прозорий кварц лимонно – жовтого кольору називають цитрином.

Рожевий кварц складається з мутних, білих з рожевим відтінком кристалів. Колір обумовлений незначними домішками Ti^{4+} .

Молочний кварц – білі непрозорі кристали, колір яких обумовлений найдрібнішими рідкими включеннями.

Крупнокристалічний кварц також може містити волокнисті включення, що надають йому характерний відтінок. Так, мінерал з золотисто–зеленими чи сіро–зеленими переливами називають котяче око. Кварц з великою кількістю бурих волокон, що надають мінералу коричневого, бурого або золотисто–жовтого кольору з шовковистим блиском називають тигрове око. Кварц, що містить в якості включень блискучі пластівці забарвлених мінералів, таких як гематит (червоний) або хромова слюда (зелений) називається *авантюрином*.

Мікрোকристалічні різновиди кварцу, в залежності від текстурних особливостей, розділяються на два типи: волокнисті та зернисті.

Волокнисті різновиди називають халцедонами. Вони утворилися з водних розчинів і їх часто знаходять в порожнинах гірських порід. З цих різновидів кварцу виділяють власне халцедон, карнеол, хризопраз, агат та онікс.

Халцедон дуже легко відрізнити від крупнокристалічних різновидів кварцу. Йому властиві щільні, шаруваті, сталактитові форми. Він не має яскравого кришталю блиску кварцу, має слабкий восковий блиск і звичайно забарвлений в бліді тони сірого, сірувато– блакитного, молочно – блакитного, сірувато – зеленого кольору.

Карнеол (сердолік) – рівномірно забарвлений в червоний чи буро– червоний колір.

Хризопраз – яблунево–зелений халцедон, що містить оксид нікелю.

В *агаті* та *оніксі* різнокольорові шари мають вигляд тонких паралельних смужок, звичайно викривлених, або, навіть, концентричних.

Найважливішим представником зернистих різновидів кварцу є *яшми*. Яшмами називають щільні кремністі породи, які складаються з мікроскопічних кварцових зерен, що зцементовані між собою кварцом або халцедоном з великою кількістю домішок. Пігментами в яшмах можуть бути червоні, бурі і чорні оксиди марганцю та заліза, зелені силікати хлорит і епідот, деякі інші мінерали блакитного кольору.

Багато з перелічених вище різновидів кварцу мають високі декоративні властивості і використовуються в ювелірній справі. Згідно з прийнятою в нашій країні класифікацією цінні мінерали поділяються на ювелірні (дорогоцінні) камені, ювелірно-виробні камені та виробні камені. До дорогоцінних каменів одного з найвищих порядків (другого порядку) відноситься аморфний різновид кремнезему – благородний *чорний опал* (див.

нижче). Для порівняння, до першої категорії ювелірних каменів відносяться алмаз, рубін, *ізмурд*, синій сапфір, перли. До дорогоцінних каменів третього порядку відносяться благородний білий та вогненний опал. До дорогоцінних каменів четвертого порядку відносяться аметист та хризопраз. До ювелірно-виробних відносять димчастий кварц, гірський кришталь, авантюрин, агат та звичайний опал. До виробних каменів відносять яшми, онікс, авантюриновий кварцит та деякі інші.

Кварц - важлива сировина для скляної й керамічної промисловості. Гірський кришталь, жильний кварц використовуються для виробництва відповідальних оптичних стекол, світловодів. *Кварцовий пісок* широко використовується як складова частина більшості скляних шихт. Промислове значення для скляної промисловості мають білі кварцові піски. Із кварцитів виготовляють динасові вогнетриви.

Кварцовий пісок широко використовується як абразив для виготовлення "шкурки" і шліфувальних паст, при піскоструминній обробці поверхонь. Він є незамінний при виготовленні ливарних форм у металургії, при готуванні цементних розчинів у будівельній справі й т.і.

Кристалічний кварц широко застосовується в радіотехніці, електроніці, оптоелектроніці й приладобудуванні, використовується для створення високоточних і відповідальних оптичних компонентів для лазерної, поляризаційної й спектральної оптики.

Запаси високоякісного природного кварцу не можуть задовольнити зростаючі потреби сучасної техніки в досконалих зразках кристалічного SiO_2 . Тому переважну більшість кварцу для різноманітних застосувань отримують штучно. Саме синтез кристалів кварцу був одним з перших синтезів, що започаткували створення промисловості різних за хімічною природою монокристалів. На сьогодні розроблено багато методів вирощування кристалів: із розчинів, розплавів, твердої фази, а також за допомогою спеціальних підходів з використанням хімічних реакцій, синтезу при високих тисках, кристалізації з гелів тощо.

Внаслідок малої розчинності кварцу при кімнатній температурі і нормальному тиску застосування простого методу вирощування з розчинів є неможливим. В той же час при підвищенні температури та тиску розчинність кварцу різко зростає. Тому синтетичний кристалічний кварц вирощується в лабораторних і промислових автоклавах методом *гідротермального синтезу*

із лужних розчинів при 300 - 400°C та тиску до 100 - 200 МПа на заздалегідь приготовлених зародкових пластинах (рис. 1.14).

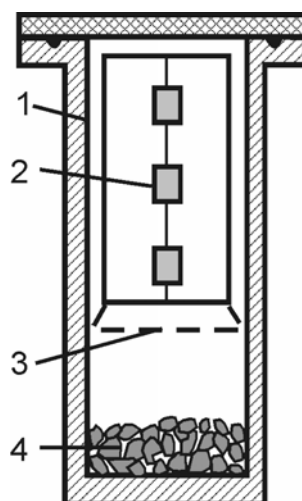


Рис. 1.14. Схема установки для гідротермального вирощування синтетичних кристалів кварцу в гідротермальних умовах: автоклав – 1; рамка з зародковими кристалами – 2; перфораційна решітка - 3; роздрібнений полікристалічний природний кварц – 4

Конструкція автоклавів є досить складною і потребує використання спеціальних матеріалів, що є стійкими при високих температурах і тисках і не забруднюють гідротермальні флюїди. Температура в нижній частині автоклава вища, ніж у верхній, завдяки чому вихідна речовина, що знаходиться на дні посудини, розчиняється. Пересичений розчин піднімається в верхню частину автоклава і забезпечує надходження розчиненого кремнезему до граней зростаючого кварцу. Швидкість процесу є дуже малою (0,1 – 1,0 мм на добу), що обумовлює формування у кристала досконалої структури. Як сировину для вирощування штучних кристалів кварцу використовують природний низькосортний полікристалічний матеріал.

1.4.2. Тридиміт

Низькотемпературний α -тридиміт кристалізується в *ромбічній* (або *моноклінній*) сингонії, просторова група $C2/c$. Параметри елементарної комірки становлять $a = 1,854$, $b = 0,501$ і $c = 2,579$ нм, а число формульних

одиниць в ній дорівнює 48. Головні рентгенівські лінії (в нм) з відносними інтенсивностями (в дужках) складають 4,30 (10), 4,08 (9), 3,81 (9), 2,96 (6), 2,47 (6).

Високотемпературний γ -тридиміт кристалізується в гексагональній сингонії, просторова група $P6_3/mmc$. Параметри елементарної комірки становлять: $a = 0,504$ і $c = 0,824$ нм, а число формульних одиниць в ній дорівнює 4.

Структура тридиміту складається з шарів тетраедрів, в кожному з яких вони з'єднуються вершинами в шестичленні кільця. В них тетраедри почергово спрямовані вершинами в протилежні сторони і поєднують шари між собою в єдиний каркас (рис. 1.15).

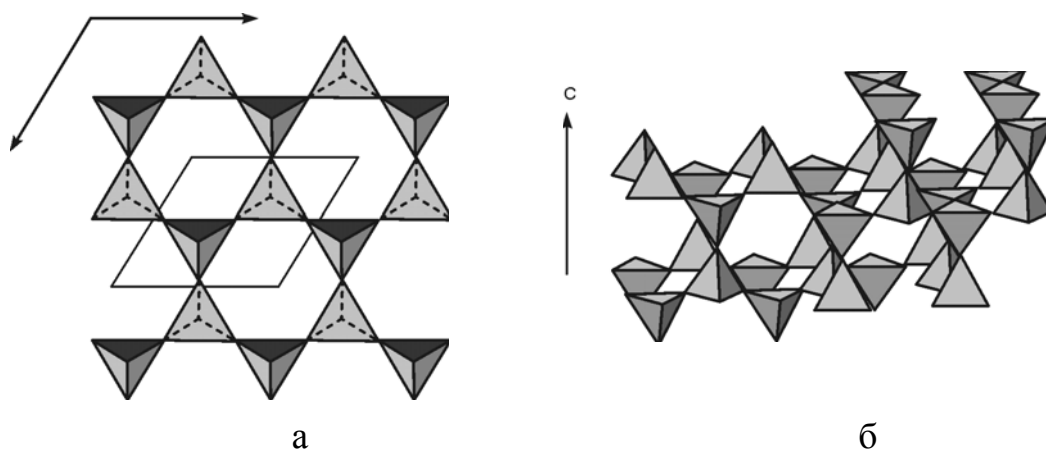


Рис. 1.15. Структура тридиміту: а - проекція тридимітового шару на (0001), показані контури елементарної комірки (нижні ребра показані пунктиром); б - поєднання тетраедрів сусідніх шарів

Для тридиміту характерне *двійникування* із трьох і більше індивідів. „Тридимос” грецькою мовою – потрійний (названий внаслідок часто спостережуваних трійників).

У природі тридиміт зустрічається в порожнинах кислих ефузивних порід (андезити, дацити, ліпарити, трахіти, базальти, порфірити й ін.), а також у деяких інтрузивних (переважно кислих) породах у вигляді кристаликів розмірами до 2 – 3 мм, лусочок.

Часто зустрічаються розеткові або віялоподібні агрегати, або сферичні стягнення. Мінерал прозорий і безбарвний, іноді має білий колір. Тридиміт вирізняється скляним блиском, іноді перламутровим. Він дуже твердий, легкий, крихкий (злам має вигляд раковини). Спайність відсутня або погана.

Коефіцієнт об'ємного розширення тридиміту є незначним і при нагріванні від кімнатної температури до точки перетворення становить $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Він є також невеликим і при поліморфному переході α -тридиміту в β -тридиміт, що обумовлено незначними змінами в структурі при цьому перетворенні.

Тридиміт, як штучний мінерал, широко застосовується в технології динасових вогнетривів. Сировиною для виробництва динасу є найбільш чисті різновиди досить розповсюджених кварцитових порід, що містять не менш 95% SiO_2 . Як основну добавку до шихти для виробництва динасу використовують вапно CaO , що вводять у кількості від 1,5 до 2,5%. В процесі випалу утворюються евтектичні розплави між SiO_2 і CaO , які склеюють зерна кварцитів і при остиганні надають високу міцність динасовим виробам. Вогнетривкість динасу визначається високою температурою плавлення кремнезему й становить $1690\text{--}1730^{\circ}\text{C}$.

При випалі динасових виробів необхідно досягти максимальної тридимітизації кварцитів (кварцу). Присутність у динасовому вогнетриві залишкового кварцу знижує його якість у зв'язку з тим, що перетворення при високих температурах кварцу в тридиміт і кристобаліт пов'язане зі збільшенням об'єму, і це руйнує вогнетриви.

При зниженні температури після випалу динасу тридиміт і кристобаліт не переходять у кварц, а залишаються у вигляді низькотемпературних форм тридиміту й кристобаліту, хоча й у нестабільному, але практично стійкому стані. Це пов'язано з тим, що поліморфне перетворення $\text{кварц} \leftrightarrow \text{тридиміт}$ чи $\text{кварц} \leftrightarrow \text{кристобаліт}$ відносяться до так званих реконструктивних поліморфних реакцій, в яких внутрішня перебудова при переході від однієї форми до іншої, на відміну від поліморфних перетворень типу зсуву, є більш кардинальною. В зв'язку з цим, не зважаючи на метастабільність тридиміту і кристобаліту, при звичайних температурах і тисках, що мають місце на поверхні земної кулі, обидва мінерали досить широко представлені в дуже старих вулканічних породах.

Відповідно до специфіки випалу та остигання технологічний процес виробництва динасу побудований таким чином, щоб як можна повніше перевести кремнезем у тридиміт і кристобаліт. Завдяки малим деформаціям під навантаженням при високих температурах динас широко застосовують для кладки склепінь мартенівських, скловарних, електродугових та інших печей.

1.4.3. Кристобаліт

Низькотемпературний α -кристобаліт кристалізується в *тетрагональній сингонії*, просторова група $P4_12_12$ чи $P4_32_12$. Параметри елементарної комірки становлять: $a = 0,497$ і $c = 0,693$ нм, а число формульних одиниць в ній дорівнює 4. Головні рентгенівські лінії (в нм) з відносними інтенсивностями (в дужках) складають 4,05 (10), 2,84 (1), 2,48 (2), 1,929 (1), 1,870 (1).

Високотемпературний β -кристобаліт кристалізується в *кубічній сингонії*, просторова група $Fd\bar{3}m$. Параметри елементарної комірки становлять $a = 0,713$ нм, а число формульних одиниць в ній дорівнює 8.

Кристобаліт розпізнають завдяки яскравому скляному блиску та молочно-білого кольору (іноді жовтуватого й світло-бурого). Кристобаліт не має спайності, непрозорий (слабко просвічує), крихкий, має раковини на зламі.

Структура α - і β -кристобаліту – каркасна і складається з шестиланкових кілець із тетраедрів, що нашаровуються паралельно площині (111) і направлених по черзі в різні сторони (від площин основ, паралельних (111)) (рис. 1.16).

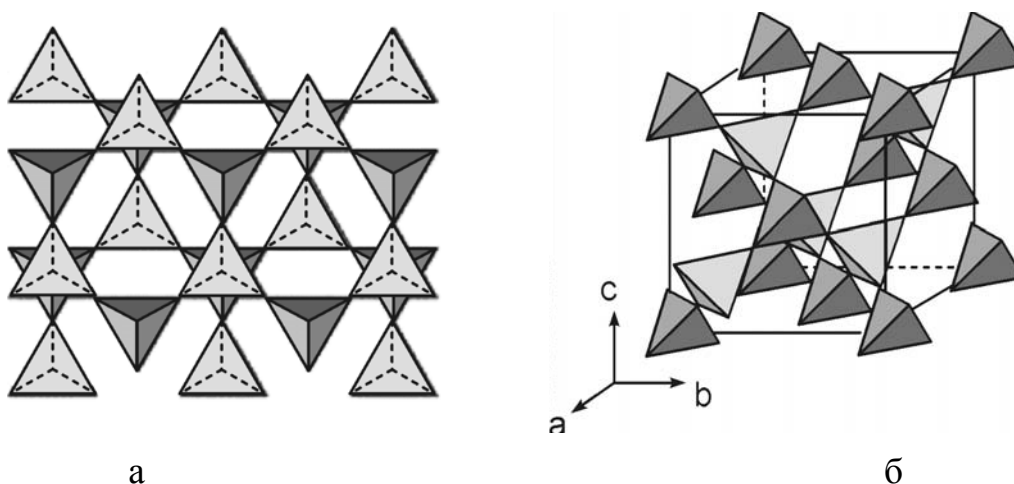


Рис. 1.16. Структура кристобаліту: а - проекція кристобалітової комбінації двох тридимітових шарів на (111), нижні ребра тетраедрів показані пунктиром; б - розташування тетраедрів у кубічній комірці кристобаліту. Затемнені тетраедри розташовані у вузлах гранецентрованого куба, світлі - усередині комірки

α -Кристобаліт відрізняється від β -кристобаліту більшою неупорядкованістю структури. Перетворення α -кристобаліту в β -кристобаліт супроводжується збільшенням об'єму на 3,7%. Нагрівання від кімнатної температури до точки перетворення приводить до збільшення об'єму на 5,8%.

Кристобаліт доволі розповсюджений у природі в швидко остиглих ефузивних породах, разом з α -тридимітом (у базальтах, андезитах, вулканічних туфах, обсидіанах). Природний кристобаліт містить домішки сполук Fe, Al, Ca, Na, K, іноді U і Ra.

Штучний кристобаліт (як і тридиміт) відіграє істотну роль у динасових вогнетривах.

1.4.4. Модифікації кремнезему, що не мають області стабільності при нормальному тиску

Серед модифікацій кремнезему, що не мають області стабільності при нормальному тиску, найважливішими є коесит, стішовит, кітит, меланофлогіт, опал, лешательєрит та обсидіан (вулканічне скло).

Коесит — це високобарична модифікація кремнезему, був штучно отриманий в 1953 р. прожарюванням суміші метасилікату натрію з дифосфатом амонію при температурі 500 – 800°C і тиску 3500 МПа. Це прозорий тонкозернистий різновид SiO₂, що має в порівнянні із кварцом підвищену густину й твердість. Легко перетворюється у кварц при високих температурах в області стійкості останнього, а при 1700°C переходить у кристобаліт.

У природі коесит виявлений в піщаниках метеоритних кратерів в місцях падіння метеоритів, коли різко зростають тиск і температура (до 2,0 ГПа й більше), у вигляді дрібнозернистої, майже ізотропної маси. Коесит, ймовірно, представляє собою стабільну форму кремнезему в мантії Землі на глибинах ~ 100 – 300 км.

Стішовит уперше був отриманий в 1961 р. при температурі 1200–1400°C і тиску $>1,6 \cdot 10^4$ МПа із чистого кварцу. Ця форма різко відрізняється від усіх раніше вивчених модифікацій кремнезему структурою та фізико-хімічними властивостями. Структура стішовиту побудована з октаєдрів [SiO₆], які є деформованими: чотири атоми кисню із шести навколо

кожного атома силіцію перебувають на більш близьких відстанях, ніж два інших. Кристали стішовиту мають кубічну сингонію.

Стішовит має найбільшу густину (4350 кг/м^3) серед відомих різновидів кристалічного SiO_2 , від інших форм якого відрізняється нерозчинністю в HF . Показник заломлення - 1,812. Механічні властивості характеризуються яскраво вираженою анізотропією мікротвердості. Прожарювання стішовиту при 900°C призводить до його перетворення в кристобаліт.

Винятково дрібні субмікроскопічні зерна стішовиту розмірами менш 1 мкм виявлені також в піщаниках метеоритного кратера, утворених, очевидно, із кварцу під дією високих тисків і температур, що виникли в момент падіння великого метеорита. Стішовит є стабільною формою кремнезему на глибинах більших ніж для коеситу.

Кітум отриманий в 1954 р. гідротермальним синтезом з лужних розчинів кремнієвої кислоти при температурі $380\text{--}585^\circ\text{C}$ і тиску $35\text{--}126 \text{ МПа}$. При прожарюванні на повітрі при $\sim 1600^\circ\text{C}$ він переходить у кристобаліт. У природі не виявлений. Положення кітиту на діаграмі стану SiO_2 не з'ясовано.

Цікавим різновидом SiO_2 є *меланофлогіт* – мінерал вулканічного походження, що має вигляд дрібних чорних кристалів на поверхні самородної сірки і містить в своєму кремнеземному каркасі також оксиди вуглецю та сірки. Цей мінерал відноситься до так званих *клатрасилів*, для структури яких характерна наявність в ній поліедричних порожнин. Їх густина значно менша, ніж у розглянутих вище форм кремнезему (для меланофлогіту вона складає 2052 кг/м^3).

Формування такої ажурної структури обумовлене участю в процесі утворення мінералів молекул – «гостей» (N_2 , CO_2 , CH_4 , Kr , Xe та ін.), які є своєрідним шаблоном, за яким формуються поліедричні порожнини. Видалення летючих речовин з структури при нагріванні призводить до зменшення густини до 1990 кг/м^3 , що значно менша, ніж навіть у аморфних кремнеземів. Структура меланофлогіту зберігається при нагріванні до температури $\sim 900^\circ\text{C}$, вище якої вона перетворюється у структуру кристобаліту. Навіть просте розтирання в ступці може привести до повного руйнування структури меланофлогіту з утворенням кварцу.

Незвичайним за своєю структурою є опал, склад якого описується формулою $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Вміст води в ньому звичайно складає від 4 до 9%, але може сягати 20%. Структура опалу не є кристалічною в класичному

розумінні, в якій атоми мають регулярне тривимірне розташування в просторі. Вона побудована щільно упакованими кульками кремнезему (розміром 150-300 нм), що розташовані за гексагональною або кубічною найщільнішою упаковкою. Порожнини між кульками займають повітря або вода. Така структура обумовлює яскраву внутрішню гру світла, що дає червоні, помаранчеві, зелені або блакитні відблиски. Опал зустрічається в гідротермальних родовищах, особливо в тих, що пов'язані з вулканічною діяльністю, а також в осадових родовищах, де має неорганічне або органічне походження.

Аморфну структуру мають також зовнішньо схожі на крейду мікропористі кремнеземи біогенного походження - *діатоміт*, *опока*, *трепел*. Ці породи утворилися з кремнистих панцирів морських організмів – діатомей, радіолярій і спікул кремнієвих губок. Такі породи можуть містити значні домішки високодисперсних глинистих мінералів.

В природі SiO_2 також зустрічається у вигляді плавленого кварцу або кварцового скла, що отримало назву *лешательєриту* на честь А. Л. Ле Шательє. Цей різновид утворюється в екстремальних умовах внаслідок плавлення кварцового піску в місцях удару блискавок або в кратерах, в яких плавлення піщанику мало місце внаслідок виділення теплоти при падінні метеориту.

Обсидіан – це вулканічне скло, яке утворилося в результаті швидкого загартування магматичного розплаву, що вилився на поверхню. Obsidian може бути чорного, сірого, бурого або зеленого кольору, непрозорий і напівпрозорий, іноді має смугасте забарвлення, колірні плями й розводи, чим нагадує декоративний мармур. Твердість за шкалою Мооса становить 5-6, він добре полірується й має характерний злам з раковинами. Як правило, обсидіан однорідний, але є й винятки. Відмічаються різновиди - золотавий і сріблястий обсидіан. Найбільш привабливий різновид – так званий сніжний обсидіан – чорне скло, яке містить у собі сіро-білі сфероліти (кулясті кристали) мінералу кристобаліту, що нагадують сніжинки.

Завдяки гострим ріжучим краям уламки обсидіану були зручним матеріалом для виготовлення шкребків, ножів, сокир і гострих наконечників стріл і списів. Пізніше вироби з обсидіану широко використовувалися для виготовлення прикрас і амулетів, предметів побуту й ритуальних фігурок. Згодом обсидіан знаходить своє застосування в ювелірному й прикладному

мистецтві: з нього виготовляються ювелірні прикраси, предмети інтер'єру, скульптури.

В усіх перелічених вище формах кремнезему структура побудована кремнекисневими тетраедрами (окрім стішовиту), що утворюють єдиний каркас внаслідок з'єднання вершинами. В той же час з цієї закономірності існує виняток. Це так званий *кремнезем W* – кристалічна волокниста модифікація, структура якої побудована з ізольованих ланцюжків, в яких тетраедри SiO_4 з'єднані між собою не вершинами, а ребрами.

Кремнезем W утворюється у вигляді тонких, подібних паперу плівок, при високотемпературному (1400°C) парофазному окисненні суміші елементарного силіцію і його діоксиду. Ця форма кремнезему була також виявлена на стінках металургійних печей у вигляді м'яких волокон або пористого нальоту. В зв'язку з аномально малими відстанями між атомами силіцію в сусідніх тетраедрах, що поєднані між собою ребрами (0,187 нм), між ними виникають великі сили відштовхування і структура є нестабільною. Це обумовлює підвищену реакційну здатність кремнезему W. Наприклад, в присутності слідів води він перетворюється в аморфний кремнезем, а в воді розкладається з утворенням ортокремнієвої кислоти.



Анрі Луї Ле Шательє
(*Henri Louis Le Chatelier*)
(1850 – 1936)

Видатний французький хімік, член Паризької академії наук. Народився 8 жовтня 1850 року в Парижі. Закінчив Політехнічну та Вищу національну гірську школу. Працював гірським інженером, професором Паризької Вищої гірської школи, професором Паризького університету. В 1926 р. був обраний почесним членом АН СРСР.

Найбільший внесок Ле Шательє в хімічну науку пов'язаний з вивченням хімічної рівноваги і дослідженням напрямку її зсуву під дією різних факторів (принцип Ле Шательє). Він був одним з перших хіміків, що почав систематично проводити фундаментальні дослідження металургійних і хіміко-технологічних процесів. Великим є внесок Ле Шательє і в фізичну хімію силікатів. Результати його класичних робіт узагальнені в монографії «Кремнезем і силікати», що була перекладена російською мовою на початку ХХ століття і мала великий вплив на розвиток досліджень в галузі силікатів в нашій країні.

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Кристалічні і аморфні різновиди кремнезему у природі. Які форми їх знаходження у вивержених, осадових та метаморфічних породах?
2. Які особливості існування сполук силіцію в навколишньому середовищі в розчиненому і дисперсному стані?
3. Яка електронна будова атомів силіцію та кисню?
4. Що таке силоксановий зв'язок і яка його роль в будові кристалічних модифікацій кремнезему?
5. Які атомні групи є основними структурними елементами в силікатах?

6. Яка роль вакантних d - орбіталей силіцію в утворенні хімічного зв'язку Si-O?
7. Характеристика зв'язку Si-O. Дайте оцінку ступеню іонності.
8. Скільки фаз можуть одночасно в стані рівноваги співіснувати в однокомпонентній системі?
9. Які методи можна застосувати при побудові діаграм стану?
10. Які практичні та теоретичні питання можна вирішити за допомогою діаграм стану?
11. Які є ознаки енантіотропних перетворень і як вони відображаються на діаграмах стану?
12. Які є ознаки монотропних перетворень і як вони відображаються на діаграмах стану?
13. Назвіть основні модифікації кристалічного кремнезему, що можуть бути відображені на діаграмах стану для атмосферного тиску. Якими будуть температури відповідних поліморфних перетворень?
14. Які модифікації кремнезему можуть бути отримані в умовах високого тиску?
15. Чому фазові перетворення між модифікаціями першого порядку відбуваються повільно, а другого порядку – швидко?
16. Чому при швидкому нагріванні температури плавлення кварцу та тридиміту менші, ніж кристобаліту? Дати графічне пояснення.
17. Що таке мінералізатори і їх вплив на поліморфні перетворення кристалічних модифікацій кремнезему?
18. Назвіть електрофізичні властивості кварцу.
19. Модифікації кремнезему, що не мають області стабільності при нормальному тиску. Чи зустрічаються вони у природі? Як можуть бути одержані штучно?
20. Відомо, що модифікація кремнезему – стішовит, має найбільшу густину, є найбільш стійкою серед інших кристалічних модифікацій до дії HF. Поясніть причину цього явища.

Глава 2. КРЕМНЕЗЕМ В РОЗПЛАВЛЕНОМУ ТА СКЛОВИДНОМУ СТАНІ

2.1. Скловидний стан

2.1.1. Особливості процесів склоутворення

Винятково велике значення скла в історії людства пов'язане з його унікальними властивостями та простотою виготовлення виробів з нього. Перш за все це прозорість скла для світла. В природі цю властивість має дуже обмежена кількість мінералів, таких як алмази, рубіни та інші дорогоцінні та напівдорогоцінні камені. Більшість органічних речовин та всі метали є також непрозорими. Основним склоутворюючим компонентом в складі як перших штучних стекол, що були отримані в стародавньому Єгипті декілька тисячоліть тому, так і в стеклах, які виробляли практично до минулого сторіччя, залишався оксид силіцію.

За сучасним визначенням склом називають аморфні тверді тіла, що одержують переохолодженням рідин або розплавів, незалежно від складу, будови й температурної області твердіння. *Аморфний стан* – конденсований стан речовини, головна ознака якого, це відсутність тривимірної періодичності структури, характерної для кристалічного стану.

Значний внесок в розвиток хімії скловидного стану внесли іноземні вчені В. Захаріасен, Г. Тамман та ін., а також вітчизняні вчені М.В. Ломоносов (короткі біографічні дані див. в кінці глави), І.В. Гребенщиков, М.М. Качалов та ін.

Таким чином, склоподібний стан – одна з форм твердого стану речовини. Аморфні тіла ізотропні, тобто їхні властивості (механічні, оптичні, електричні та ін.) не залежать від напрямку їх вимірювання. В результаті поступового зростання *в'язкості* стекла мають механічні властивості твердих тіл і фіксовану аморфну структуру, причому перехід з рідкого у твердий стан оборотний.

В останній час суттєво розширилося коло речовин, які можуть переходити в скловидний стан. Встановлено, що наявність оксиду силіцію в складі речовини не є необхідною передумовою утворення скла. Наразі широке застосування знайшли органічні та металеві стекла. Також доведена

можливість одержання стекол не з розплавів, а і іншими методами, наприклад, осадженням парів, або за золь-гель технологією.

Вже сам термін „переохолоджена тверда рідина” дозволяє уявити, що скло перебуває у термодинамічно нерівноважному (метастабільному) стані. Складні розплави при охолодженні проходять критичну зону (зону можливої кристалізації) і застигають метастабільно як переохолоджені рідини. Скло перебуває, таким чином, між рідким і твердим станом, у перехідному стані, в якому не пройшов процес кристалізації. У цьому стані речовина може бути стійкою протягом тривалого часу. Відомі, наприклад, вулканічні стекла (обсидіан та ін.), вік яких становить мільйони років. Термодинамічні функції *склоподібного* аморфного *стану* визначаються не тільки температурою й тиском, але залежать також від передісторії зразка, наприклад, швидкості охолодження.

Розглянемо температурні залежності логарифма ньютонівської в'язкості (η), питомого об'єму (V) та ентальпії розплаву й скла (H) (рис. 2.1). Спочатку вихідний розплав перебуває при деякій температурі, що є вищою температури рівноважної кристалізації. При охолодженні в'язкість розплаву починає повільно зростати, а питомий об'єм та ентальпія зменшуватися. Якщо охолодження проводиться з досить малою швидкістю (меншою, ніж характерна для даного розплаву критична швидкість охолодження), то при чітко визначеній температурі відбувається кристалізація, при цьому в'язкість стрибком зростає на 10-15 порядків, а питомий об'єм та ентальпія зменшуються на кілька відсотків. При подальшому охолодженні отриманого кристала його питомий об'єм та ентальпія повільно зменшуються. Якщо охолодження проводити зі швидкістю, що перевищує критичну, то кристалізації не відбудеться. Розплав перейде в стан переохолодженої рідини, і його в'язкість буде продовжувати плавно зростати, а питомий об'єм та ентальпія зменшуватися. Розплав у таких умовах перебуває в стані метастабільної рівноваги. Якщо припинити охолодження, то через якийсь час розплав закристалізується.

Стекла не мають певної *температури плавлення* або *твердіння*. Обидва ці процеси відбуваються поступово в деякому температурному інтервалі. При охолодженні розплаву рухливість складових її елементів знижується поступово, що проявляється в поступовому зростанні в'язкості. При цьому розплав переходить із рідкого в пластичний стан, і тільки потім – у твердий.

Навпаки, при нагріванні скло переходить із твердого в пластичний стан, а при більш високих температурах – у рідкий.

Через те, що верхня температура інтервалу склування звичайно набагато нижча температури плавлення, у склоподібний стан можуть переходити тільки речовини, схильні до переохолодження, тобто здатні проходити при охолодженні область температур нижче температури плавлення без появи ознак кристалізації. Чим швидше проводиться охолодження, тим більша ймовірність, що дана рідина буде отримана в склоподібному стані.

Отже, при охолодженні розплаву, в'язкість якого в силу особливостей його будови дуже велика й при цьому стрімко зростає, структурні елементи речовини за час охолодження не в змозі зміститися по відношенню один до одного так, щоб утворити кристалічні зародки й дати їм розвинутися в кристали. В зв'язку з тим, що перехід розплаву з рідкого в склоподібний стан відбувається в певному інтервалі температур, доцільно більш чітко визначити поняття про *температурний інтервал склування*. Останнім прийнято називати температурний інтервал, у якому відбувається процес затвердівання, або зворотний йому процес розм'якшення і який обмежений двома температурами: з боку високих температур – *температурою початку застигання* T_f , з боку низьких температур T_g – *температурою склування*. При температурі T_g скло має властивості твердого пружного тіла з крихким руйнуванням. Температура T_f є границею пластичного й рідкого станів. Вище T_f скло – типова рідина, нижче T_g скло – тверде тіло. Багато фізико-хімічних властивостей скла в цьому інтервалі змінюються аномально. Тому цей інтервал ще називають „аномальним інтервалом”.

Необхідно підкреслити, що температурні границі інтервалу склування носять в певній мірі умовний характер, в зв'язку з неможливістю їх чіткого кількісного визначення. Це обумовлено перш за все тим, що структура й властивості стекл значно залежать від швидкості охолодження. Тому початкова і кінцева температури інтервалу склування будуть залежати від умов проведення процесу охолодження. На схемі (рис. 2.1) для порівняння показані два режими охолодження: 1 – велика швидкість, 2 – мала швидкість. Чим більша швидкість, тим при більшій температурі починається процес склування. Відповідно до цього і при кімнатній температурі таке скло буде мати більш невпорядковану структуру, а також більший питомий об'єм і ентальпію.

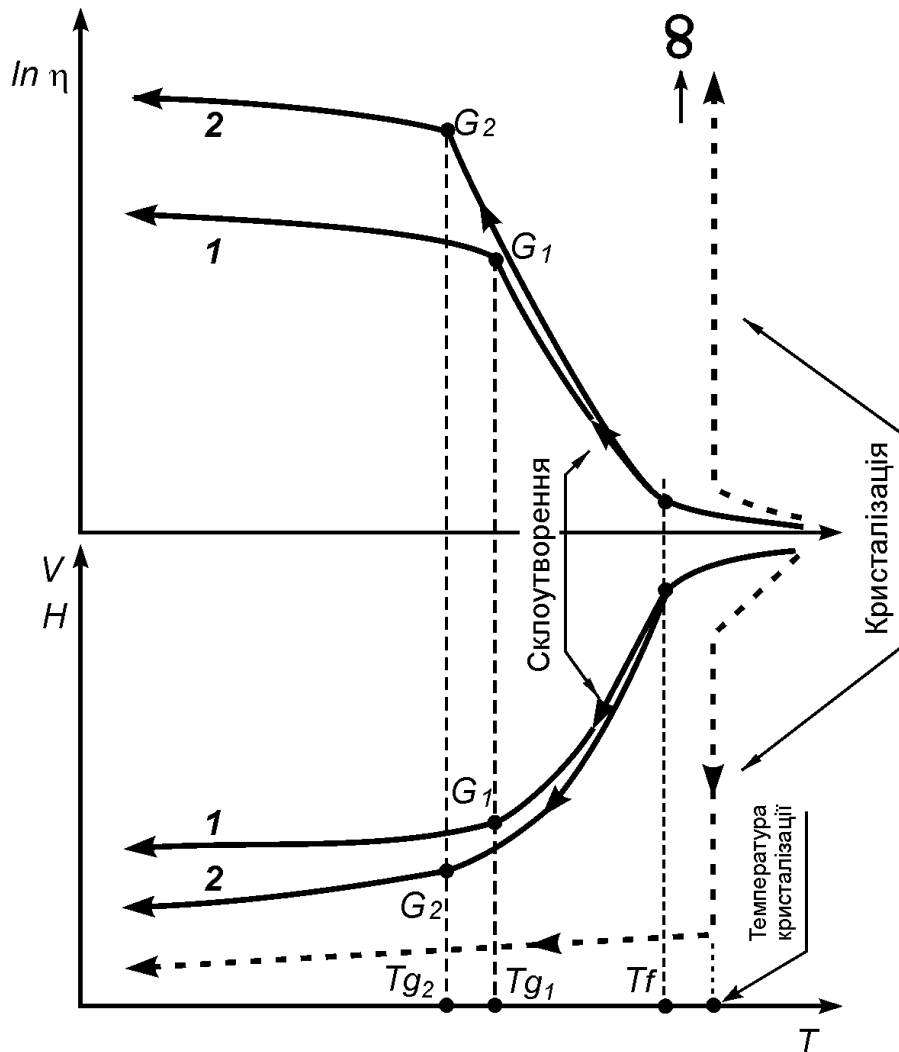


Рис. 2.1. Температурні залежності властивостей скла

Перехід з рідкого в склоподібний стан (і зворотно) супроводжується зміною температурних коефіцієнтів всіх властивостей речовини. При цьому завжди спостерігається характерна петля гістерезису (рис. 2.2). За перетином дотичних прямих, проведених до температурної кривої на ділянках, що характеризують рідкий та склоподібний стан, можна приблизно визначити температуру склування T_g . Її значення відрізняються в залежності від того до яких кривих – нагрівання чи охолодження – проводяться дотичні прямі.

Невпорядкованість структури визначає підвищені значення *ентропії* скла в порівнянні із кристалічним станом. Відповідно, стекла мають кінцеві значення ентропії і при абсолютному нулі.

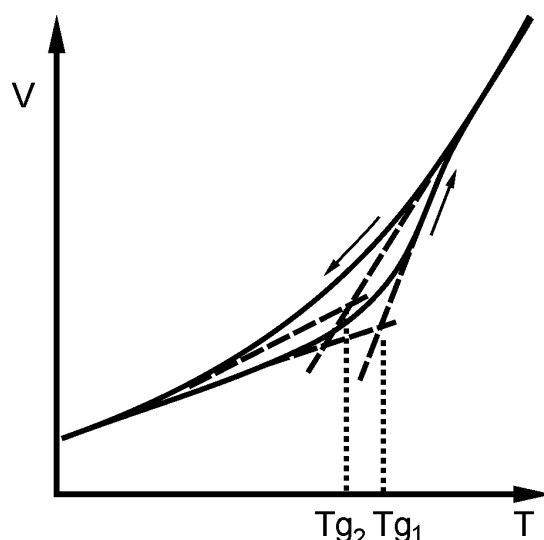


Рис. 2.2. Температурна залежність питомого об'єму речовини від температури. Стрілки показують напрямок зміни температури

Таким чином вони, представляють собою виключення з третього закону термодинаміки згідно з яким ентропія чистих речовин в кристалічному стані при температурі абсолютного нуля дорівнює нулю. Ентропію речовини в скловидному стані можна підрахувати, якщо відома температурна залежність молярних теплоємностей її скловидної і кристалічної форм. Так, згідно законів хімічної термодинаміки, ентропійний баланс в точці плавлення для кристалу можна записати у наступному вигляді:

$$S_{T(\text{розплав})} = S_o(\text{кр}) + \int_o^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{кр})}{T} dT + \frac{Q_{\text{пл}}(\text{кр})}{T_{\text{пл}}},$$

де $S_T(\text{розплав})$ – загальна ентропія, $S_o(\text{кр})$ – ентропія кристалу при абсолютному нулі, $C_p(\text{кр})$ – молярна теплоємність кристалу, T – температура, $Q_{\text{пл}}$ – теплота плавлення, $T_{\text{пл}}$ – температура плавлення.

Аналогічно можна записати і ентропійний баланс для скла:

$$S_{T(\text{скло})} = S_o(\text{скло}) + \int_o^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{скло})}{T} dT;$$

Можна прирівняти ці два вирази. Беручи до уваги третій закон термодинаміки ($S_o(\text{кр}) = 0$) одержимо значення ентропії скла при абсолютному нулі.

$$S_{T(\text{скло})} = \frac{Q_{\text{пл}}(\text{кр})}{T_{\text{пл}}} + \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{кр}) - C_p(\text{скло})}{T} dT.$$

Підвищена внутрішня енергія скла визначає, що при будь-якій температурі в склі йдуть самочинні незворотні атомні перебудови, результатом і рушійною силою яких є зменшення внутрішньої енергії речовини. Число атомних перебудов за одиницю часу в одиниці об'єму залежить від температури й теплової передісторії. Звичайно при низьких температурах ця швидкість дуже мала. Це приводить до незворотної зміни всіх фізичних властивостей стекол. При цьому одні властивості змінюються відносно слабо, а інші – дуже сильно.

Загальну картину змін *внутрішньої енергії* речовини при переході з розплавленого до скловидного і кристалічного стану при охолодженні видно на рис. 2.3, де схематично показана залежність питомої внутрішньої енергії U від питомого об'єму V .

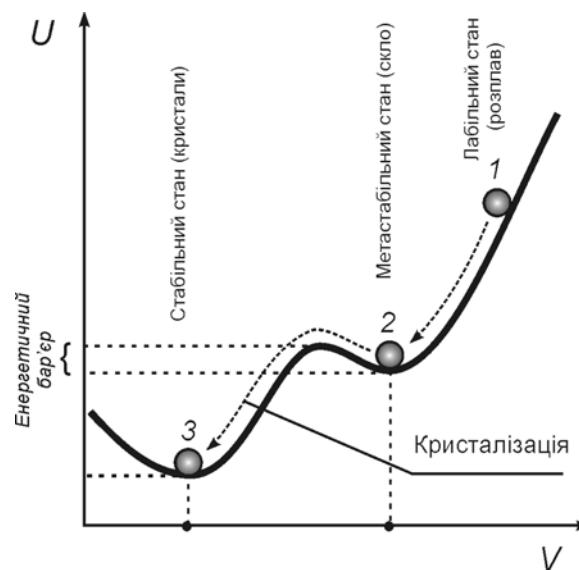


Рис. 2.3. Зміна внутрішньої енергії скла при охолодженні

Точка 1 відповідає розплаву з максимальною внутрішньою енергією й максимальним питомим об'ємом. Охолодження приводить до зменшення U і V , тобто руху вліво й вниз від точки 1. Кінцевим результатом є перехід скла в стан 2 метастабільної рівноваги з умовно мінімальними вільною енергією й питомим об'ємом. При цьому, якщо вивести скло із даного стану

(вправо або вліво від точки 2), то згодом стан метастабільної рівноваги може відновитися. Скло в стані метастабільної рівноваги відділено від можливого переходу до кристалічного стану (т. 3) *енергетичним бар'єром*.

2.1.2. Структурні теорії склоутворення

При розгляді процесів склоутворення виникає закономірне питання: чому одні речовини здатні легко переходити у склоподібний стан, а інші - ні?

Існує багато теорій, що намагаються пояснити причини цього явища. Найбільше поширення одержали *структурні теорії*. Вони підкреслюють певну особливість структури склоутворюючого матеріалу:

- геометричне розташування атомів;
- природу зв'язку;
- міцність зв'язку.

В. Гольдшмідт (1926) першим зробив спробу визначити загальні характеристики склоутворюючих оксидів. Він висловив припущення, що здатність оксиду утворювати скло можна зв'язати з тим, яким способом іони оксигену розташовуються навколо катіона й утворюють елементарну комірку кристалічної ґратки. У стабільній кристалічній структурі число аніонів, що безпосередньо оточують катіон (координаційне число), визначається відносними розмірами аніона й катіона. Як показав Гольдшмідт, ряд склоутворюючих оксидів, включаючи SiO_2 , GeO_2 і P_2O_5 , утворюють у кристалічному стані чотиригранники. Він і запропонував вважати цю особливість критерієм здатності до склоутворення.

Слабкою ланкою цієї теорії є наступне. Відношення радіусів цілком визначає структуру тільки в виключно іонних сполуках (геометричні міркування). В склоутворюючих оксидах зв'язки частково ковалентні. Тому число атомів оксигену, що оточують катіон також визначається числом і спрямованістю частково ковалентних зв'язків М - О (метал – оксиген).

В. Захаріасен розвинув ідеї Гольдшмідта і сформулював основні припущення про необхідні передумови утворення скла. Стверджуючи, що скло за структурою являє хаотичну сітку, він запропонував, що при утворенні оксидом M_xO_y скла, повинні виконуватися наступні умови:

- атом оксигену не повинен бути зв'язаний більш ніж із двома атомами структурної сітки;

- число атомів кисню, що оточують атоми структурної сітки, повинно бути малим;
- у поліедрів, утворених атомами кисню можуть бути загальні вершини, але не ребра або грані;
- у всякому кисневому поліедрі повинно бути не менш трьох спільних вершин (ця умова менш важлива й не завжди реалізована, відомі стекла, для яких вона не виконується).

Оксиди M_2O і MO не задовольняють цим умовам. Для оксидів M_2O_3 це можливо, якщо атоми кисню утворюють трикутники навколо атома металу. Для оксидів MO_2 і M_2O_5 вони повинні утворювати навколо атома металу чотиригранники.

Слабкою ланкою в цьому переліку умов є друга теза про мале число атомів кисню, що оточують даний катіон. Але на той час вона задовольняла існуючим уявленням, тому що ще не були відомі стекла для оксидів: MO_3 , M_2O_7 і MO_4 , для яких характерна октаедрична конфігурація.

Для більш складних стекел, що містять крім склоутворювачів і інші оксиди, критерії Захаріасена зараз можуть бути сформульовані в наступному вигляді:

- у речовині повинен бути великий відсоток катіонів, що утворюють кисневі трикутники або тетраедри;
- ці поліедри мають один з одним тільки загальні вершини;
- деякі атоми кисню зв'язані тільки із двома склоутворюючими катіонами й не утворюють зв'язків з катіонами іншого типу.

Іншими словами, скло повинно містити достатню кількість катіонів – склоутворювачів, які утворюють безкінечну структурну сітку. Великі й слабкозаряджені катіони I і II груп (модифікатори) займають порожнини в структурних сітках скла.

В подальшому були запропоновані ще декілька структурних теорій склоутворення, серед яких однією з найбільш відомих є теорія *А. Смекала*, яка виходить з наступного. При охолодженні розплаву, що утворює скло, повинно зберегтися хаотичне розташування атомів. Проте це неможливо:

- для виключно ковалентних сполук, тому що ковалентні зв'язки утворюють чітко визначені валентні кути, які роблять неможливим створення неперіодичної сітки;

– для виключно іонних сполук, тому що зв'язки позбавлені спрямованості і близько температури плавлення іони й атоми можуть легко перегруповуватися, утворюючи правильну кристалічну структуру.

Отже, для склоутворення необхідна наявність „змішаних” хімічних зв'язків. Склоутворюючі речовини зі змішаними зв'язками поділяються на три класи:

- а) неорганічні сполуки SiO_2 , B_2O_3 (зв'язки іонно-ковалентні);
- б) елементи, наприклад, Se, S, що мають ланцюжкові структури з ковалентними зв'язками усередині ланцюжків і ван-дер-ваальсовими між ними;
- в) органічні сполуки, що складаються з великих молекул з ковалентними зв'язками в молекулах і ван-дер-ваальсовими зв'язками між ними.

Подальший розвиток ці ідеї отримали в роботах Д. Стенворта, який вважав, що можливість склоутворення визначається часткою іонності зв'язків (атомів А – В), яка залежить від різниці електронегативностей атомів: $|X_A - X_B|$. При цьому частка іонності зв'язків і область можливого склоутворення може бути представлена діаграмою (рис. 2.4). В середній області – найбільша ймовірність склоутворення. Так, наприклад, електронегативність оксигену 3,5, силіцію 1,8. Різниця дорівнює 1,7, що відповідає 50%. Таким чином, елементи цієї групи можуть бути склоутворювачами. Катіони 3-ї групи, що мають дещо меншу електронегативність – тільки модифікаторами (табл. 2.1).

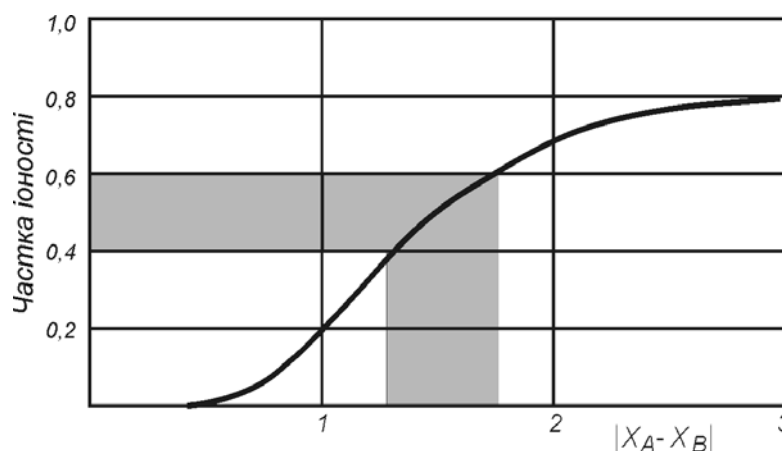


Рис. 2.4. Области утворення склоподібного стану за теорією Стенворта

Таблиця 2.1

Значення електронегативностей (за Полінгом) для елементів, що найбільш часто зустрічаються в стеклах

1 група		2 група		3 група	
B	2,0	Be	1,5	Mg	1,2
Si	1,8	Al	1,5	Ca	1,0
P	2,1	Ti	1,6	Sr	1,0
Ge	1,8	Zr	1,6	Ba	0,9
As	2,0			Li	1,0
Sb	1,8				

Критерієм склоутворення *К. Сан* запропонував міцність одинарного зв'язку катіон – оксиген, що характеризує здатність катіона відігравати роль склоутворювача, модифікатора або проміжну роль. Під силою зв'язку в даному випадку мають на увазі енергію дисоціації грам-атома катіона, поділену на координаційне число цього катіона.

З термохімічних даних Сан розрахував міцність зв'язків в різних оксидах і показав, що склоутворювачі характеризуються зв'язками з високою міцністю. Він вважав, що чим міцніший зв'язок, тим більш ускладнена їх перебудова для того, щоб почалася кристалізація.

Для катіонів з високою валентністю й низькими координаційними числами ця величина виявляється значною, і ті з оксидів, для яких сила зв'язку перевищує ~ 340 кДж/моль, дійсно утворюють однокомпонентні стекла. Оксиди з енергією зв'язку меншою ~ 250 кДж/моль не беруть участь у побудові просторової структури й називаються *модифікаторами*. Оксиди проміжної групи самі по собі не утворюють скло, але можуть входити в структурний каркас в багатокомпонентних стеклах.

Надалі цей підхід отримав розвиток в роботах Г. Роусона, який показав, що можна пов'язувати склоутворюючу здатність оксиду з міцністю зв'язку, але при цьому варто брати до уваги й ентропійну складову енергії, необхідну для розриву зв'язку. Таким чином, речовина з міцними зв'язками та низькою температурою плавлення легше утворює скло, аніж речовина з приблизно такою ж міцністю зв'язків, але з вищою температурою плавлення.

2.1.3. Кінетичні теорії склоутворення

Перелічені вище критерії вказують на те: чи можливим є для тієї або іншої речовини утворення скловидної фази. Проте, здатність різних речовин до склоутворення розглядалася в структурних теоріях за умови досить повільного проведення процесу охолодження. За сучасними уявленнями будь-яка речовина здатна переходити в скловидний стан при швидкому або надшвидкому охолодженні. Таким чином, вирішальним при постановці питання про утворення з розплаву скловидної фази, або навпаки, кристалічної фази, тобто фази з регулярним розташуванням в ній структурних елементів – атомів, є швидкість охолодження, від якої залежить запобігання розвитку процесу кристалізації речовини.

Основи теорії кінетики утворення нової фази закладена роботами Д. Гіббса, М. Фольмера, Я. Френкеля та інших авторів. Застигання розплаву відбувається не відразу у всьому його об'ємі. Кристалізація починається з певних центрів, а зростання кристалів відбувається шляхом відкладення матеріалу на первинних дрібних кристаликах, або зародках. Тому розрізняють дві стадії процесу кристалізації: утворення зародків (*нуклеація*) і ріст кристалів. На першій стадії відбувається утворення здатних до подальшого зростання субмікроскопічних зародків. На другій – подальший ріст і перетворення зародків у макроскопічні кристали, що мають характерну форму.

Зародкоутворення може бути гомогенним або гетерогенним. При *гомогенному зародкоутворенні* має місце фазовий перехід при відсутності сторонніх границь поділу, тобто зародки виникають всередині розплаву завдяки місцевим флуктуаціям густини та кінетичної енергії у рідкій фазі. Ймовірність гомогенного зародкоутворення тим більша, чим більший ступінь переохолодження розплаву. Перші крихітні зародки мають той же склад, що й кристали, які будуть формуватися з них. При гетерогенному зародкоутворенні центри кристалізації можуть мати зовсім інший хімічний склад, ніж кристали, і кристалізація може проходити за участю сторонніх поверхонь розділу (наприклад, на стінках реакторів).

При утворенні нової кристалічної фази (зародків) у маточній фазі (розплаві) вільна енергія системи спочатку зростає, тобто існує певний енергетичний бар'єр, котрий і заважає зародкоутворенню.

Існують дві причини зміни вільної енергії при зародкоутворенні:

перша – зменшення вільної енергії внаслідок застигання розплаву, ΔG_v ;
 друга – збільшення вільної енергії внаслідок утворення поверхні між зародком і маточною фазою, завдяки чому вільна енергія зростає на величину *поверхневої енергії* цієї новоутвореної границі поділу, ΔG_s .

Таким чином, існують два протидіючі фактори, від яких залежить результуюча зміна вільної енергії ΔG . Наближено цю величину при утворенні в розплаві сферичного зародку твердої фази з радіусом r можна записати у вигляді:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = 4/3 \pi r^3 \Delta q_v + 4 \pi r^2 \sigma,$$

де Δq_v — зміна вільної енергії в одиничному об'ємі, обумовлена переходом однієї фази в іншу, σ — міжфазна енергія границі поділу кристал — розплав (*поверхневий натяг*).

Оскільки значення Δq_v є негативним при температурах нижче температури плавлення кристалу, то складові загальної зміни вільної енергії мають протилежні знаки. Аналіз рівняння показує, що коли величина r мала, переважає додатній член правої частини рівняння, але зі збільшенням радіусу зародка вже переважатиме від'ємний член (рис. 2.5).

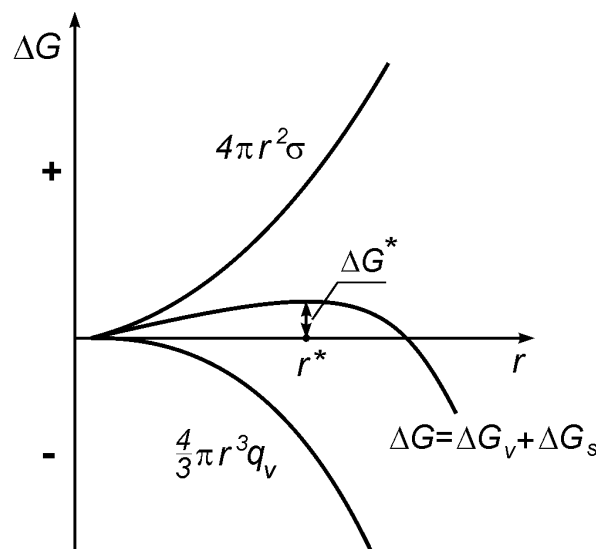


Рис. 2.5. Залежність вільної енергії утворення зародку ΔG від величини зародку r ($T < T_{пл}$)

Таким чином, коли радіус досягне певної критичної величини, починає переважати внесок об'ємної енергії, і подальше зростання зародку призводить до зменшення величини вільної енергії, тобто система стає все більш стабільною. Критичний радіус зародку r^* відповідає максимуму на кривій ΔG , тобто умові:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right)_{r=r^*} = 0.$$

Підставивши цю величину в попереднє рівняння одержимо:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta q_v}.$$

Зародок менше цієї величини є нестабільним і розчиняється знову, тому що його збільшення пов'язано з підвищенням вільної енергії. При перевищенні ж критичного радіусу зародок стає стабільним і здатним до зростання, тому що при цьому має місце зменшення вільної енергії. Це відповідає максимальній зміні вільної енергії ΔG^* , що має вигляд:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta q_v)^2}.$$

Швидкість утворення зародків (число зародків, що утворюються за одиницю часу) також можна обрахувати на основі термодинамічних міркувань. Як відомо, згідно статистики Л. Больцмана число частинок в системі, що мають енергію активації E_A , пропорційно величині $\exp(-E_A/kT)$. У випадку зародкоутворення за енергію активації E_A слід прийняти величину ΔG^* . Тоді швидкість гомогенного зародкоутворення I складає:

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right),$$

де A – константа, k – стала Больцмана.

Цей вираз не враховує впливу швидкості дифузії, але у в'язкій рідині енергія активації дифузії через міжфазну границю може стати головною перешкодою на шляху зародкоутворення. В зв'язку з цим швидкість гомогенного зародкоутворення є пропорційною не тільки ймовірності, з якою утворюються здатні до подальшого росту зародки критичного радіусу r^* . Для

більш точних обрахунків необхідно брати до уваги і ймовірність переходу атомів із розплаву до зародку, тобто ймовірність подолання енергетичного бар'єру процесу дифузії. При врахуванні цієї обставини I буде складати:

$$I = A \exp \left[- \frac{(\Delta G^* + \Delta G_D)}{kT} \right],$$

де ΔG_D - енергія активації дифузії.

Графік цієї функції має характерний дзвіноподібний вигляд з чітко вираженим максимумом (рис. 2.6). Її екстремальний характер обумовлений тим, що з одного боку зі зниженням температури робота утворення зародків (максимальна енергія активації зародкоутворення) зменшується і, таким чином, швидкість їх утворення збільшується. З іншого боку внаслідок підвищення в'язкості дифузія уповільнюється, що призводить до гальмування процесу утворення зародків.

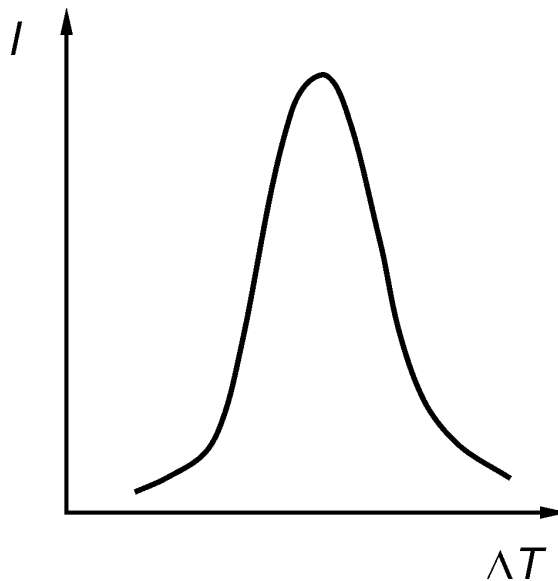


Рис. 2.6. Залежність швидкості утворення зародків I від величини переохолодження ΔT

Характер *гетерогенного утворення зародків* у пересиченому розчині або переохолодженому розплаві, що має місце на поверхні колоїдних включень, внутрішньої стінки посудини й т.п., обумовлений міжатомними силами взаємодії між частинками нової фази і підложки. Утворення зародків нової фази на поверхні чужорідних включень буде більш енергетично

вигідним порівняно з гомогенним зародкоутворенням у випадку якщо міжатомна взаємодія між частинками нової фази і підложки буде більшою ніж в об'ємі розплаву. Це відповідає термодинамічній умові $\Delta G^*_{(гетерогенне)} < \Delta G^*_{(гомогенне)}$.

Енергія взаємодії двох фаз характеризується величиною *крайового кута* змочування θ у точці контакту поверхня — розплав — відкладення (рис. 2.7). Для розрахунку можна використати відоме *рівняння Юнга*, що пов'язує величину крайового кута θ з величинами питомих поверхневих енергій σ на відповідних міжфазних границях:

$$\sigma_{\text{розплав/зародок}} \cos \theta = \sigma_{\text{зародок/підложка}} - \sigma_{\text{розплав/підложка}}.$$

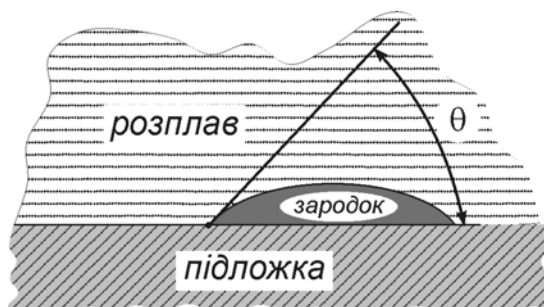


Рис. 2.7. Гетерогенне утворення зародків із розплаву на підложці

Виконавши нескладні перетворення одержимо:

$$\Delta G^*_{(гетерогенне)} = \Delta G^* f(\theta),$$

де $f(\theta) = 1/4(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$.

З аналізу цих рівнянь видно, що коли крайовий кут $\theta = 180^\circ$, тобто коли підложка не змочується зародковою фазою, то значення тригонометричної функції $f(\theta) = 1$ і робота утворення зародків $\Delta G^*_{(гетерогенне)}$ є точно такою, як і у випадку гомогенного зародкоутворення. В цьому випадку підложка не має каталітичного впливу на процес утворення зародків. В той же час, коли має місце добре змочування підложки зародковою фазою і крайовий кут є малим $\theta \rightarrow 0^\circ$, то функція $f(\theta)$ і разом з нею і $\Delta G^*_{(гетерогенне)}$ теж будуть близькими до нуля і енергетично більш вигідним стає гетерогенне зародкоутворення.

Величину швидкості гетерогенного утворення зародків можна записати наступним чином:

$$I = A' \exp \left[-\frac{\Delta G^* f(\theta)}{kT} \right].$$

Якщо врахувати енергію активації дифузії, рівняння перетвориться в:

$$I = A' \exp \left[-\frac{\Delta G^* f(\theta) + \Delta G_D}{kT} \right].$$

На другій стадії процесу кристалізації відбувається зростання зародкових кристалів і утворення на їх основі мікрокристалів. Проста загальна модель може бути побудована на основі міркувань, що подібні до наведених вище для швидкості нуклеації. Ріст кристалів обумовлений двома процесами: утворення на поверхні зародків двовимірних центрів кристалізації та міграції до них атомів речовини, що кристалізується. Тому для лінійної швидкості росту кристалів I' одержимо вираз:

$$I' = A'' \exp \left[-\frac{\Delta G^{**} + \Delta G_D}{kT} \right],$$

де ΔG^{**} — вільна енергія утворення двовимірних центрів кристалізації.

Відповідно до молекулярної моделі в'язкої течії *плинність* та в'язкість рідких фаз теж мають експоненційну температурну залежність $1/\eta = A \exp(-E_A/kT)$. Тому для наближених розрахунків було запропоновано наступну просту емпіричну формулу, яка ґрунтується на тому, що лінійна швидкість росту кристалів I' повинна бути пропорційна плинності або обернено пропорційна в'язкості скла:

$$I = \frac{K}{\eta} (T_L - T),$$

де T_L — температура плавлення, T — температура, при якій відбувається ріст зародків, η — в'язкість, K - константа.

Умови утворення скла з розплаву можна пояснити на підставі рисунку 2.8, на якому представлені швидкості утворення зародків і лінійна швидкість росту кристалів як функції *переохолодження*.

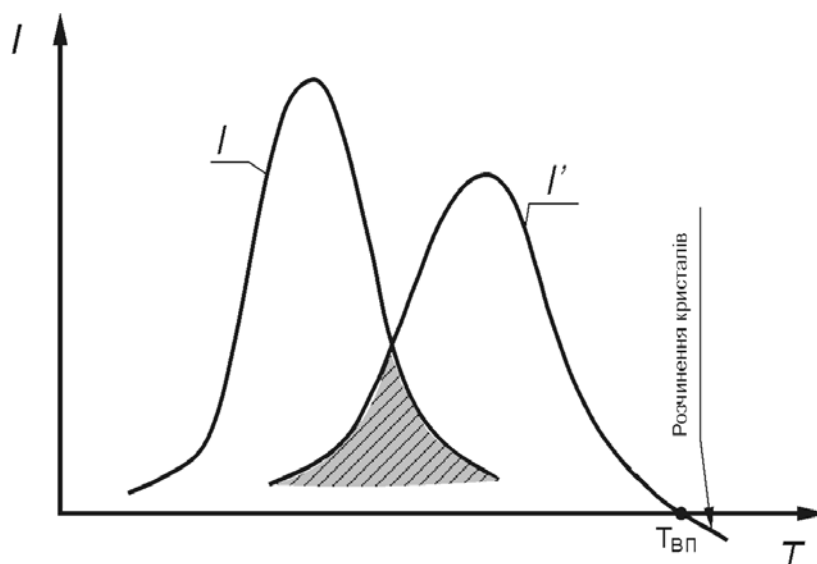


Рис. 2.8. Кінетика кристалізації склоутворюючих розплавів

Ниже температури плавлення розплав знаходиться в метастабільному стані, однак протягом деякого температурного інтервалу зародки кристалізації не виникають. Тільки при досягненні досить значного переохолодження починається гомогенне утворення зародків. Швидкість цього процесу зростає зі зниженням температури і потім падає в зв'язку зі збільшенням в'язкості розплаву. В той же час крива росту кристалів теж має максимум, але вона починається вже при безкінечно малих переохолодженнях внаслідок малої в'язкості розплаву при цих температурах. Таким чином, гомогенне утворення зародків кристалів і подальше їх зростання можливе тільки в зоні, де площі під кривими перекривають одна одну (заштрихована область). Тому чим більше рознесені максимуми кривих, тим більш високоякісне скло буде отримано.

2.1.4. Структурні моделі силікатних стекел

Універсальної та всеохоплюючої теорії будови скла, що повністю описує всі його властивості, не існує досі. Кожна з існуючих теорій акцентує увагу на певних властивостях скла в рідкому та твердому стані, які можуть

бути ознакою і проявом тієї чи іншої структури. Але, все ж таки, найбільш універсальною можна вважати теорію Захаріасена та А. Лебедева.

За Лебедевим, скло є конгломератом дрібних кристаликів із аморфними перехідними зонами між ними. Таким чином, сутність *кристалітної теорії* полягає в тому, що скло має впорядковані області, які названі *кристалітами* і в яких спостерігається ближній і дальній порядок. У середній частині кристаліт має найбільш правильну будову, що відповідає даній кристалічній структурі. При віддаленні від центра до периферії „неправильності” все більше й більше накопичуються, так що між кристалітами є аморфний прошарок.

Теорія Захаріасена ще називається структурно-координаційною теорією, теорією безперервної сітки або ближнього порядку. За Захаріасеном скло побудовано із тривимірної несиметричної й неперіодичної структурної сітки.

Слід відзначити, що якщо раніше теорії Лебедева і Захаріасена протиставили одну одній, то надалі відбувалося їх наближення. Сучасні кристалітна теорія і *теорія неупорядкованої сітки* виходять з концепції наявності в склі безперервної структурної сітки, а кристаліти розглядають як області її максимальної впорядкованості. Головні відмінності в цих теоріях існують в оцінці величини флуктуацій середнього порядку, що мусять бути в будь якій такій сітці, а також просторового розподілу дефектів.

Кварцове скло складається з безперервної неупорядкованої просторової сітки, утвореної тетраедрами $[\text{SiO}_4]$, що з'єднані через іони оксигену. Для силікатних стекел характерні місткові зв'язки $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, що відрізняються високою міцністю.

Основним структурним елементом як в кристалічному кремнеземі, так і в силікатних стеклах, є правильні кремнекисневі тетраедри. Тому можна говорити про наявність *ближнього порядку* в склі. Проте, в кристалічному кремнеземі тетраедри розташовані з чіткою закономірністю. Кути $\angle \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ мають постійне значення. Тому говорять про *дальній порядок* в кристалічних структурах. У стеклах ці кути можуть варіювати в деяких межах, тому можна говорити про відсутність дальнього порядку.

На рис. 2.9 схематично показані можливі зміни в розташуванні двох зв'язаних між собою тетраедрів $[\text{SiO}_4]$. Інші варіанти поєднання таких тетраедрів ведуть до утворення просторової сітки з безперервним змінним розподілом всіх можливих конфігурацій.

У скловидному SiO_2 кути $\angle\text{Si-O-Si}$, згідно з експериментальними даними, змінюються від 120° до 180° . Проте максимум розподілу має місце при $\sim 144^\circ$, причому більшість значень лежить в досить вузькому діапазоні.

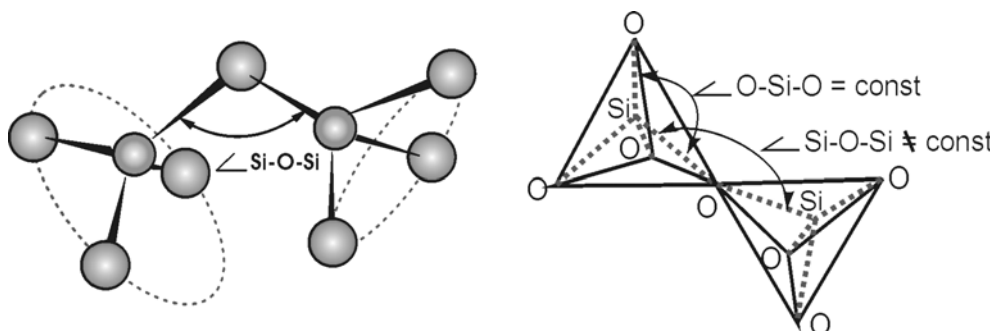


Рис. 2.9. Можливі варіації кутів у кварцовому склі

На рис. 2.10 схематично показано правильне розташування тетраедрів у кристалічному кремнеземі та довільне – у кварцовому склі. Тетраедри умовно зображені у вигляді трикутників як проекції цієї просторової фігури на площину. Точка усередині трикутника відповідає водночас іону силіцію й оксигену. У кварцовому склі, як і в кристалічному кремнеземі, присутні тільки міцні місткові зв'язки Si-O-Si , тому це скло дуже тугоплавке.

При введенні в кварцове скло домішок лужних або лужноземельних металів структура зазнає істотної зміни. Введення катіона металу супроводжується збільшенням еквівалентної кількості іонів оксигену. Наприклад (для оксиду натрію), з двома катіонами Na^+ вводиться один аніон оксигену O^{2-} . При цьому має місце розрив місткових зв'язків і хімічна деполімеризація безперервної тривимірної сітки кварцового скла за наступною схемою:



Катіони металів розташовуються в порожнинах між тетраедрами так, щоб урівноважити негативні заряди іонів оксигену. Структурна сітка фрагментується, рветься разом з появою атомів немісткового оксигену, зв'язаного з катіоном, що відзначається слабшим, частково іонним зв'язком. Такі оксиди металів, які «модифікують» сітку Захаріасен назвав модифікаторами (на відміну від оксидів, що самостійно дають скло – склоутворювачів). Для стабільності сітки бажано для іонів модифікаторів мати великий розмір і малий заряд. Введення іонів-модифікаторів розпушує структуру, її „уламки” мають більшу рухливість.

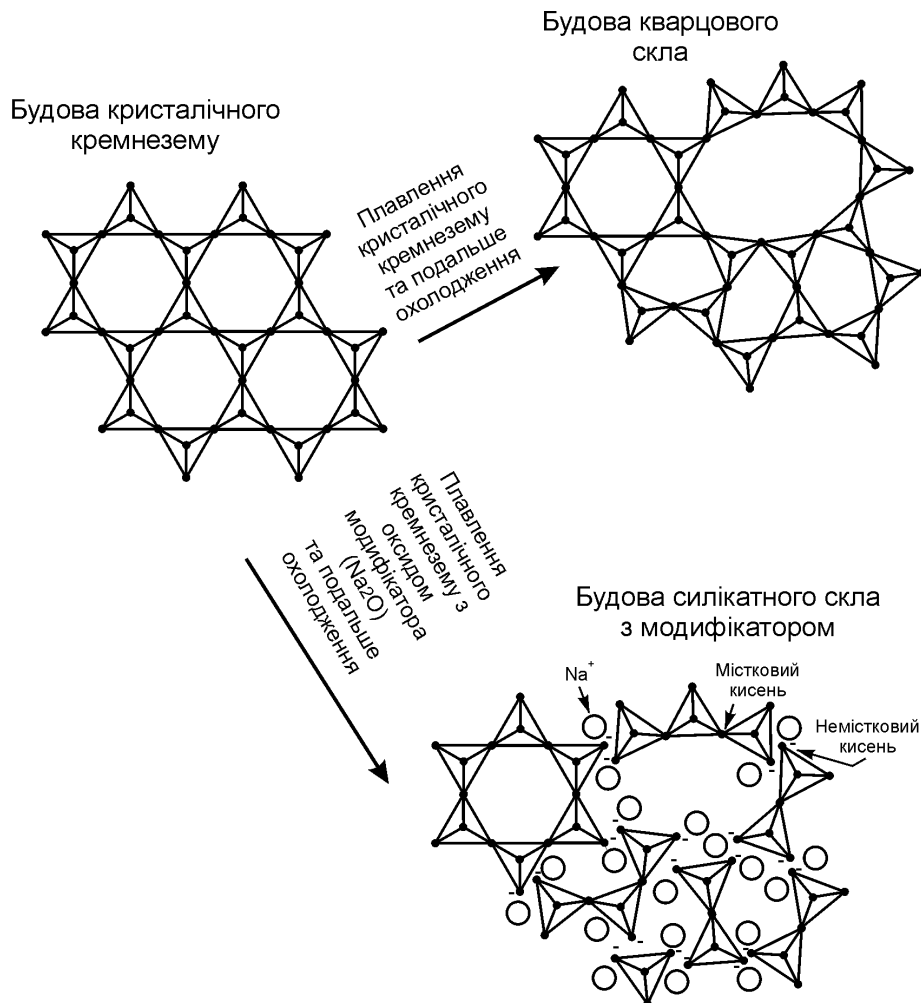


Рис. 2.10. Структура скла за теорією Захаріасена

Таким чином, при переході від кварцового скла до багатоконпонентних стекол їх структура повинна змінюватися. У простих лужних силікатів така зміна будови просторової сітки щонайкраще може бути охарактеризована зміною відношення кількості атомів кисеню до кількості атомів силіцію. В оксиді силіцію SiO_2 відношення O/Si дорівнює двом; тому кожний атом кисеню повинен брати участь в утворенні двох кремнійкисневих тетраедрів, зв'язаних у такий спосіб в нескінченну тривимірну просторову сітку.

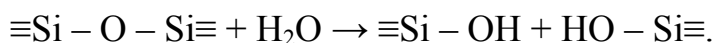
Оксиген, що вводиться із оксидом натрію, призводить до збільшення відношення O/Si і до того, що зв'язок між тетраедрами в деяких точках буде розірваний. У цих місцях іони кисеню будуть зв'язані тільки з одним іоном силіцію. При подальшому введенні Na_2O відбувається все більше руйнування просторової сітки, поки, нарешті, при співвідношенні O/Si , рівному 4, будуть існувати тільки окремі тетраедри $[\text{SiO}_4]$.

Легкість утворення стекол з розплаву і їхня стабільність безперервно змінюються зі зміною співвідношення O/Si, але, загалом, якщо це відношення стає рівним 3 або більшим, скло вдається одержати тільки за допомогою спеціальних заходів і його стабільність мала. У більшості легкоплавких, і в той же час досить стабільних стекол, відношення O/Si становить близько 2,5.

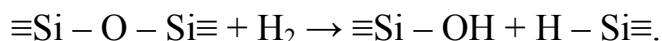
Такі оксиди лужноземельних металів, як MgO, CaO і BaO, теж діють як оксиди–модифікатори: катіони металів займають міжвузля, а іони кисню входять до складу сітки й утворюють зв'язки з атомами силіцію. У випадку двовалентних катіонів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) одному катіону повинна відповідати пара незв'язаних іонів кисню.

Проміжним оксидом називають такий оксид, що сам звичайно не здатний утворювати скло, але який бере участь в утворенні сітки скла разом з іншими оксидами. Оксид алюмінію — типовий приклад проміжного оксиду. У кристалах іон алюмінію знаходиться в 4–ній або 6–ній координації по кисню, утворюючи тетраедричні $[\text{AlO}_4]$ або октаедричні $[\text{AlO}_6]$ групи. Тетраедричні групи здатні заміщати тетраедри $[\text{SiO}_4]$ у силікатній сітці. Оскільки іон алюмінію має заряд +3, а не +4, як в іоні силіцію, для електростатичної рівноваги необхідний додатковий позитивний заряд. Цій вимозі задовольняє наявність одного іона лужного металу на тетраедр $[\text{AlO}_4]$, причому іони лужного металу можуть розташовуватися в проміжках (міжвузлях) між тетраедричними групами.

Особливістю скловидного кремнезему та силікатних стекол є наявність в їхній структурі гідроксильних груп. Найчастіше гідроксильні групи утворюються в структурі скла при здійсненні процесу варки при наявності парів води за наступною реакцією:



Такі структурні гідроксильні групи є достатньо стійкими і можуть бути видалені тільки при тривалій витримці скла при температурах вище температур переходу в скловидний стан в атмосфері, що не містить парів води. Гідроксильні групи можуть також виникати при взаємодії скла з воднем:

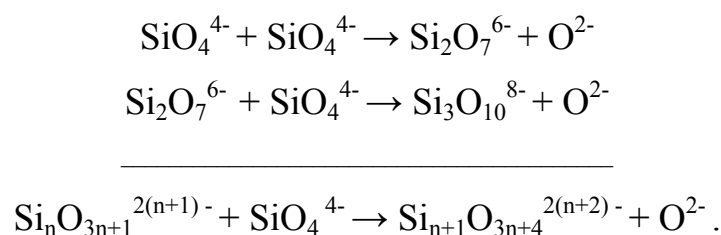


Однак термостійкість таких груп є значно нижчою, ніж у випадку реакції з водяною парою, і вони можуть бути видалені в значно м'якших умовах. Крім того в скловидному кремнеземі існують області з сильно деформованими хімічними зв'язками, а також дефекти структури типу $\equiv\text{Si} - \text{Si}\equiv$ і $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{O} - \text{Si}\equiv$.

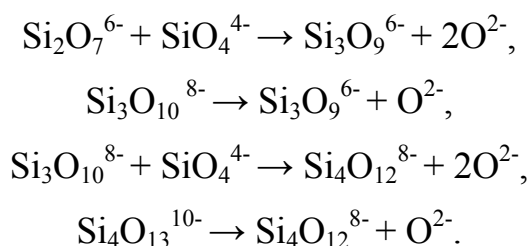
2.2. Кремнезем в розплавленому стані

2.2.1. Властивості стекол в розплавленому стані

Тетраедри $[\text{SiO}_4]$ з різною кількістю кінцевих і місткових атомів кисню входять до складу різних за розмірами і формою силікатних аніонів $\text{Si}_n\text{O}_m^{2(2n-m)-}$. Процес утворення аніонів можна представити як серію наступних послідовних реакцій:



Окрім аніонів лінійної будови $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{2(n+1)-}$ в принципі можливо і утворення кільчастих аніонів



Найважливішими характеристиками розплавлених стекол є в'язкість та поверхневий натяг. Згідно кінетичної теорії склоутворення саме залежність в'язкості від температури є основним фактором, що визначає легкість склоутворення в розплавах різного складу. Висока в'язкість розплаву перешкоджає перебігу процесів перегрупування атомів і, внаслідок цього, формування кристалічної структури.

З іншого боку, такі важливі технологічні властивості, як легкість виділення пухирів з розплавленої скломаси, температурний інтервал формування виробів зі скла, та деякі інші властивості теж визначаються в'язкістю.

За визначенням в'язкість - це міра опору рідких тіл деформації зсуву. При такому зсуві паралельні шари в потоці рідини переміщуються один відносно іншого. Для того, щоб підтримувати такий рух необхідно прикладати деяку силу.

Течія рідини описується законом Ньютона:

$$F = \eta s (du/dx).$$

Сила внутрішнього тертя F , що за величиною дорівнює, але протилежна за напрямком, прикладеній ззовні силі, пропорційна площі шару рідини s , до якого прикладена ця сила і градієнту швидкості руху du/dx між паралельними шарами рідини. Коефіцієнт пропорційності η є коефіцієнт динамічної в'язкості. Його розмірність у системі СІ - [Па·с], або, що є те ж саме, – [кг/м·с].

За своєю природою в'язка течія обумовлена процесами самодифузії – переносом маси речовини внаслідок теплового руху атомів чи молекул. При прикладенні напруги потенційний бар'єр переміщення у відповідному напрямку знижується, а в протилежному – підвищується. Тому, в'язка течія – це термічно активований процес і залежність плинності (величини, оберненої в'язкості) від температури, так само як швидкості звичайних хімічних реакцій, має характерний експоненціальний вигляд:

$$1/\eta = A \exp(-E_A/kT),$$

де A – коефіцієнт, що порівняно мало залежить від температури; E_A – енергія активації; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

В технології скла доводиться брати до уваги зміну в'язкості в дуже широких межах. Тому на практиці значення в'язкості представляють у логарифмічному вигляді.

Значення в'язкості, що відповідають деяким найбільш важливим для технології скла та для лабораторних досліджень температурам, наведені в

табл. 2.2. Для порівняння наведемо, що для звичайних малов'язких рідин (вода, металеві розплави) $\eta \sim 10^{-3}$ Па·с.

В'язкість при практичній температурі плавлення, тобто температурі, при якій за прийнятний час відбувається *освітлення* та *гомогенізація* *скломаси* (1500°C і більше), звичайно складає 10 Па·с і нижче. В той же час, в'язкість скломаси, що подається на скловиробні агрегати, повинна бути більшою, щоб забезпечити можливість збереження форми виробу після його одержання.

Таблиця 2.2

Значення в'язкості в характерних точках склоподібного стану

Назва реперної температури	В'язкість, Па·с
Практична температура плавлення	$\sim 1 - 10$
Температура формування виробів (робоча точка)	10^3
Температура Літтона	$10^{6,6}$
Температура дилатометричного розм'якшення	$10^8 - 10^9$
Температура переходу в склоподібний стан	$\sim 10^{11,3}$
Температура склування (випалу)	10^{12} чи $10^{12,4}$

Однак, протилежною при цьому є вимога достатньої рухливості розплаву для того, щоб одержати можливість формування виробів при достатньо низьких значеннях тиску. Необхідність одночасного врахування обох цих вимог обумовлює потребу жорсткого контролю в'язкості на цій стадії технологічного процесу. Як правило, в'язкість розплаву в так званій робочій точці має складати 10^3 Па·с.

Виріб зберігає здатність до деформації під власною вагою приблизно до значень в'язкості $10^{6,6}$ Па·с. Відповідна температура називається *температурою Літтона*, а інтервал температур між робочою точкою і точкою розм'якшення називається робочою областю. В практиці застосовується ще одна характерна точка, – *температура дилатометричного розм'якшення*, яка відповідає початку швидкої *пластичної деформації* зразка (течії) при помірному навантаженні.

При подальшому охолодженні розплав скла застигає і при температурі переходу в скловидний стан набуває властивостей твердого тіла.

Особливості зміни в'язкості від температури добре видно на відповідних кривих, що побудовані в координатах $\lg \eta - T$. При підвищених температурах вони наближаються до гіперболи. Хід цих кривих визначає робочу область або, за прийнятим в практиці терміном, так звану „довжину” скла, що відповідає інтервалу в'язкості вироблення скломаси $\eta_1 - \eta_2$ (рис.2.11).

Швидкість твердіння „коротких” стекол буде вищою. Тому розробити режим формування для „довгого” скла значно простіше. „Короткі” стекла вимагають більш чіткого дотримання температурно-часового режиму формування. „Довгі” стекла завжди будуть кращі для ручного виготовлення, а „короткі” – для машинного.

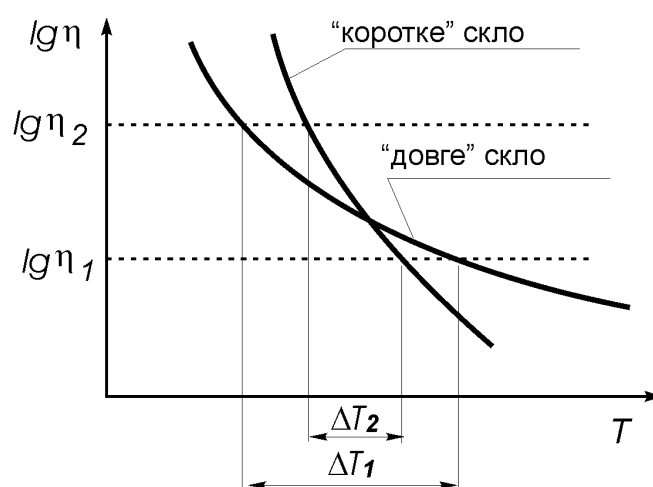


Рис. 2.11. Температурна залежність в'язкості „довгих” і „коротких” стекол

Особливістю деформаційної поведінки склоутворюючих розплавів є те, що для її повної характеристики в широкому діапазоні температур недостатньо обмежитися тільки ньютонівською в'язкістю. Силікатні розплави поведуть себе як ньютонівські рідини тільки при достатньо високих температурах, які відповідають низьким значенням в'язкості. При зниженні температури і відповідному зростанні в'язкості такі системи починають проявляти і пружні властивості. Це обумовлено тим, що величина деформації системи залежить від швидкості прикладення напруження: при дуже швидкому прикладенні навантаження до розплаву, він може поводити себе як тверде тіло, а при повільному збільшенні навантаження – розплав буде поступово деформуватися.

Складну деформаційну поведінку різних за природою систем для наочності звичайно відображають за допомогою так званих реологічних моделей. Деформаційній поведінці склоутворюючого розплаву, яка має в'язкопружний характер, добре відповідає *модель Максвелла* (рис. 2.12). Вона складається з двох послідовно з'єднаних механічних елементів: пружини (пружна складова) і циліндра, що заповнений рідиною, з нещільно прилеглим до стінок поршнем.

Згідно третього закону Ньютона на обидва елементи моделі діють однакові сили, а сумарна деформація буде складатися з пружної та в'язкої складової. В початковий момент деформація в'язкого елемента дорівнює нулю, тому що молекули рідини в циліндрі не встигають зміститися відповідно прикладеному зусиллю.



Рис. 2.12. Реологічна модель Максвелла

В той же час пружина миттєво деформується і, таким чином, вся деформація в моделі Максвелла є зосередженою в цьому елементі. Проте, в подальшому напруження стиснутої пружини діє на поршень в циліндрі і він починає повільно рухатися. Напруження при цьому, відповідно, зменшується. Такий поступовий спад напруження в часі (релаксація напруження) є типовим для в'язкопружних склоутворюючих систем. Кількісно спад напруження з часом можна розрахувати за наступною формулою:

$$\tau_t = \tau_0 \exp(-Gt / \eta),$$

де τ_t – напруження в момент часу t ; τ_0 – напруження в нульовий момент часу; G – модуль зсуву та η – в'язкість розплаву.

Співвідношення η / G має розмірність часу і дорівнює такому його відрізку, який необхідний для зменшення напруження в e , або 2,72 рази від початкового значення. Ця, величина називається *часом релаксації* t_p і має

виняткове значення в реології та фізико – хімічній механіці дисперсних систем і матеріалів. Замінивши η / G на t_p можна записати наступне рівняння, що описує експоненціальну криву релаксації

$$\tau_t = \tau_0 \exp (-t / t_p).$$

При малих значеннях часу релаксації процес зменшення напруження відбувається настільки швидко, що розплав поводить себе, як ньютонівська рідина. При великих значеннях часу релаксації швидкість зменшення напруження мала і розплав все більше починає набувати властивостей твердого скла.

Слід відзначити, що проста модель Максвелла враховує лише основні характеристики силікатних розплавів і для більш повного опису їх реологічної поведінки звичайно використовують складніші конфігурації, що поєднують декілька таких моделей. Перш за все це поєднання моделі Максвелла з так званою *моделлю Кельвіна*, що складається, як і модель Максвелла, з пружини та поршня з рідиною, але з'єднаних не послідовно, а паралельно. З цією метою використовують і більш складні схеми.

Серед силікатних розплавів найбільшу в'язкість мають системи на основі чистого SiO_2 . Домішки різноманітних оксидів по різному впливають на їх в'язкість. Для силікатних стекол всі оксидні домішки можна поділити на три групи.

Оксиди, що знижують в'язкість: Li_2O , Na_2O , K_2O , PbO , BaO .

Оксиди, що підвищують в'язкість: Al_2O_3 , ZrO_2 .

Оксиди, що неоднозначно впливають на в'язкість: B_2O_3 , CaO , ZnO , MgO .

Кремнезем дуже тугоплавкий, тому він характеризується великою в'язкістю розплаву навіть при високих температурах (рис. 2.13).

Така висока в'язкість, з одного боку, робить неможливим застосування традиційних прийомів технології скла для поліпшення якості та однорідності скломаси, таких як просвітління (позбавлення від міхурів) і *гомогенізація (перемішування) розплаву*, а з іншого боку, дає можливість одержувати блоки й диски скла навіть без застосування спеціальних варильних посудин (тиглів, ванн і т.п.).

В'язкість кварцових стекол істотно залежить від наявності домішок навіть в мінімальних концентраціях. Так, в'язкість кварцових стекол, що

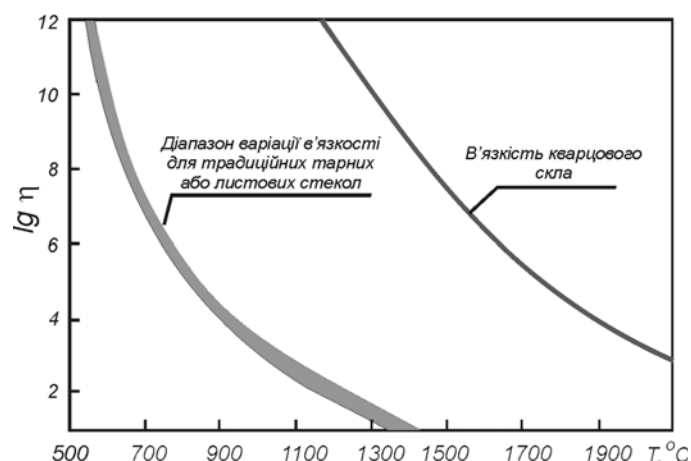


Рис. 2.13. Порівняння температурної залежності в'язкості розплаву кварцового скла й традиційних стекол

містять домішки лужних оксидів, обернено пропорційна квадрату концентрації цих оксидів (при $t = 1200^{\circ}\text{C}$):

$$\eta_{1200^{\circ}\text{C}} = \frac{A}{C_{\text{R}_2\text{O}}^2},$$

де C – концентрація оксидів R_2O в % мол., A – константа.

Структурна вода також впливає на в'язкість і цей вплив можна помітити тільки на чистих (синтетичних) стеклах, для яких

$$\eta_{1200^{\circ}\text{C}} = \frac{A}{C_{\text{OH}}^{0,6}}.$$

Вплив концентрації різних домішок на в'язкість кварцового скла показано на рис. 2.14.

Другою важливою характеристикою склоутворюючих розплавів є поверхневий натяг, який характеризує міжмолекулярні сили, що діють на поверхні речовини. Це сила, що діє в площині, дотичній до поверхні поділу рідини, на одиницю довжини контуру, що обмежує цю поверхню. Можна дати й інше тлумачення – це робота, яку необхідно виконати для утворення одиниці поверхні. Поверхневий натяг вимірюється відповідно в Н/м або, що те ж саме, Дж/м².

Поверхневий натяг є одним з факторів формоутворення скляних виробів, він дозволяє без застосування формувальних поверхонь одержати товстостінний сферичний міхур з в'язкої скломаси. Це є первинна заготовка

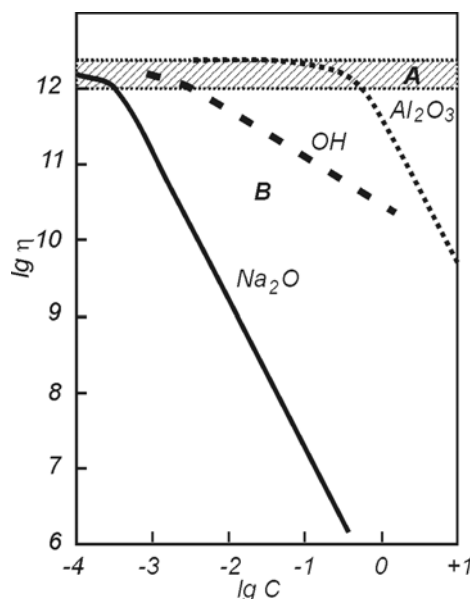


Рис. 2.14. Залежність в'язкості склоподібного кремнезему ($t=1200^{\circ}\text{C}$) від вмісту різних домішок (за С.В. Неміловим)

для багатьох виробів, що видувуються вручну за допомогою складувної трубки.

Поверхневий натяг розплавлених стекол при температурі $1000-1400^{\circ}\text{C}$ становить $0,20-0,38 \text{ Дж/м}^2$. Залежність поверхневого натягу від температури є незначною (1-3% на кожні 100°C).

2.2.2. Ліквацийні явища в кремнеземистих стеклах

При додаванні до розплаву чистого кремнезему другого оксиду в цій системі можливе виникнення *ліквациї*. Ліквациєю (рідинною незмішуваністю) називають процес поділу гомогенної рідини на дві рідини (фази), що мають чітку границю поділу.

Явище ліквациї може спостерігатися в багатьох бінарних системах: $\text{SiO}_2\text{--CaO}$, $\text{SiO}_2\text{--MgO}$, $\text{SiO}_2\text{--MnO}$, $\text{SiO}_2\text{--ZnO}$, $\text{SiO}_2\text{--FeO}$, $\text{SiO}_2\text{--CoO}$, $\text{SiO}_2\text{--SrO}$ та ін. При цьому одна із співіснуючих рідин містить більше кремнезему в порівнянні з іншою рідиною.

Зразки різко охолоджених розплавів, які зазнали ліквациї, являють собою двофазну аморфну систему, що складається з матриці

(багатокремнеземисте скло), у якій розподілені різного розміру кульки другої фази (наприклад, висококальцієве скло).

Область рідин, що не змішуються (область ліквіації) на діаграмі стану обмежена кривою, що поділяє співіснуючі рідкі фази. Ця область має вигляд купола, розташованого вище температури ліквідусу (температури початку кристалізації (рис. 2.15, а). Верхня точка цієї кривої відповідає критичній температурі T_K , вище якої ліквіація відсутня, а рідина (розплав) завжди гомогенна. Склад C_K на діаграмі стану, що відповідає даній температурі, називається критичним складом.

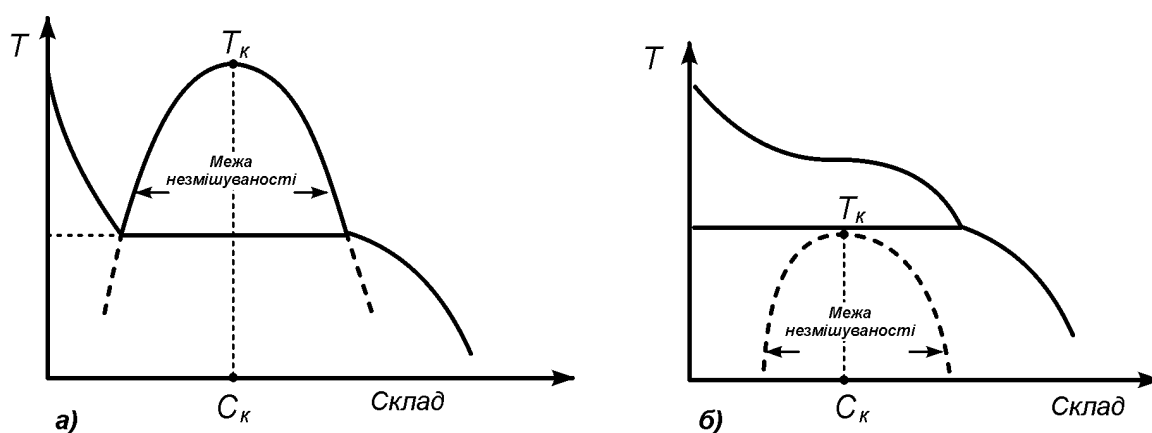


Рис. 2.15. Два типи діаграм стану з областями стабільної і метастабільної (позначена пунктиром) ліквіації

Нижче температури ліквідусу, як відомо, термодинамічно стійким, стабільним станом системи є кристалічний. Якщо розплав, здатний до переохолодження й при температурах нижче температури ліквідусу не кристалізується, то він може зберігати рідкофазове розшарування й у метастабільному стані. Відповідно така ліквіація, що має місце нижче температури ліквідусу, одержала назву метастабільної. Хід кривої при переході зі стабільної в метастабільну область не змінюється — на діаграмі стану область *метастабільної ліквіації* обмежена пунктирною лінією (рис 2.15, а).

Поряд з цим виявлено ряд систем, у яких стабільна ліквіація розплаву відсутня (тобто відсутній купол стабільної ліквіації на діаграмах стану), однак має місце ліквіація нижче *температур ліквідусу* (тобто є область метастабільної ліквіації). Схематично діаграма стану такої системи показана

на рис. 2.15, б. Прикладом таких систем можуть бути системи $\text{Li}_2\text{O—SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$, BaO—SiO_2 .

Для процесу метастабільної ліквідації стекел характерні всі закономірності фазового поділу, властиві стабільній ліквідації розплавів. Відмінність метастабільної ліквідації лише в тому, що фазовий поділ відбувається при вищій в'язкості. Це обумовлює низькі швидкості процесу й призводить до того, що рідина (скло) не розділяється на сфери макроскопічних розмірів, а являє собою дрібно дисперсний розподіл однієї фази в іншій. Розмір часток фаз (крапель), що виділяються, становить декілька нано- або мікрометрів. Тому метастабільну ліквідацію скла часто називають „*мікроліквідацією*”.

За механізмом фазове розділення поділяється на два типи. Перший з них подібний до такого, що обговорювався вище в розділі 2.1.3 для виділення кристалів з розплаву і включав первинне утворення зародків і їх наступне зростання. Цей тип одержав назву механізм нуклеації та зростання. Другий тип називається механізм спинодального розпаду або розшарування і включає поступову зміну складу обох співіснуючих фаз.

Відповідно до механізму фазового розділення в кінцевому склі утворюються принципово різні *ліквідаційні мікроструктури*. Нуклеаційний механізм подібний такому для процесу кристалізації і, тому одна з фаз представляє собою сукупність ізольованих сферичних частинок рівноважного складу, що рівномірно розподілені в матричній речовині іншого рівноважного складу (рис. 2.16, а). За складом мікросфери відповідають фазі з меншою об'ємною долею, тобто для випадку кремнеземистих стекел, фазам, що збагачені оксидами металів.

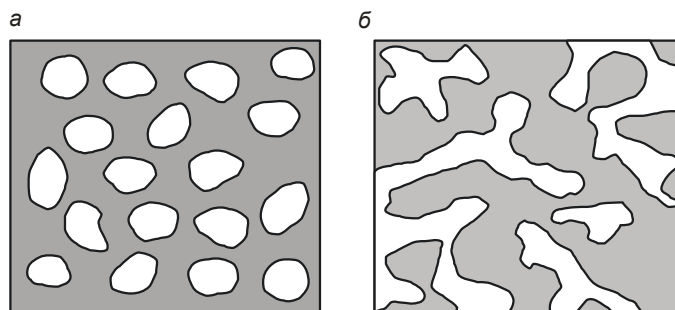


Рис. 2.16. Схематичне зображення двох типів структур в склі з фазовим розділенням:

а — типу сфера в матриці; *б* — з взаємопов'язанною мікроструктурою

Для спинодального розпаду характерна поступовість зміни складу фаз, що розділяються, з дифузною границею поділу на початку процесу ліквідації. В подальшому границя поділу стає все більш виразною і друга фаза рівномірно розподіляється по всьому об'єму. Принциповою особливістю мікроструктур, що формуються за цим механізмом є високий ступінь їх зв'язності з можливістю виділення кожної з фаз з утворенням єдиного безперервного каркасу (рис. 2.16, б).

2.3. Скловидний кремнезем. Кварцове скло

2.3.1. Одержання кварцового скла

Кварцовим називають скло, що складається з одного компонента SiO_2 . Іншими словами, це затверділий розплав кремнезему. Застарілий технологічний термін «плавлений кварц» треба вживати з пересторогою, так як він може створити хибне уявлення про кристалічну, як у кварці, структуру цього матеріалу.

Одержують кварцове скло плавленням чистих природних кремнеземистих сполук – гірського кришталю, жильного кварцу, кварцових пісків. Особливо чисте кварцове скло виготовляють із синтетичного діоксиду силіцію, який одержують з галогенопохідних силіцію або деяких кремнійорганічних сполук.

Кварцове скло відрізняється від усіх інших відомих стекол винятковими фізико-хімічними властивостями, завдяки яким воно практично незамінне у ряді галузей техніки та приладобудуванні.

Кварцове скло підрозділяють на непрозоре і прозоре. З непрозорого кварцового скла виготовляють різноманітну великогабаритну кислототривку й термостійку апаратуру, що використовується в хімічній промисловості, ізолятори високої напруги, труби, деталі для скловарних печей і склоплавильні посудини.

Прозоре кварцове скло, у свою чергу, поділяється на технічне, оптичне й особливо чисте. З технічного скла виготовляють лабораторний посуд і прилади для хімічного аналізу та хімічної технології, труби й стрижні, оглядові люки для літальних апаратів, високотемпературних камер і реакторів.

Оптичне скло призначають для виготовлення деталей різних оптичних пристроїв, оболонок інтенсивних джерел світла та ін. З особливо чистого кварцового скла виготовляють оптичні світловоди, різні деталі і пристрої для напівпровідникової техніки і радіоелектроніки та ін.

Кварцове скло має ряд унікальних властивостей, які обумовлюють його широке застосування:

- унікальні оптичні властивості (показник заломлення, прозорість в ультрафіолетовій і близькій інфрачервоній областях),

- низький коефіцієнт термічного розширення й мала питома теплоємність,

- висока температура плавлення і розм'якшення,

- висока хімічна стійкість,

- невелика густина і висока твердість,

- висока міцність на розрив (волокон) і на стиск,

- значний опір тепловому удару,

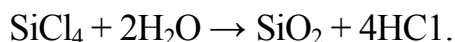
- високі питомий електричний опір і діелектрична міцність.

Основними методами одержання кварцового скла є електротермічний, газополумєневий, парофазний та плазмовий.

Одержання кварцового скла відбувається при температурах, що значно перевищують температуру варки традиційних стекол – 1750–1800°C. За електротермічним методом отримання кварцового скла використовуються вакуумні електропечі, в яких плавиться кварцова крупка – фракціонований за розміром продукт обробки вихідного кварцу. Кількість гідроксильних груп в такому матеріалі є незначною, проте концентрація домішок відповідає їх вмісту у вихідній сировині.

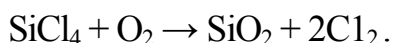
За газополумєневим методом виробництва скла крупка природного або синтетичного кварцу з певною швидкістю подається на поверхню розплаву кремнезему, розігріту факелом воднево–кисневого полум'я. Температура факела може сягати 2100–2200°C, тому плавлення крупки кремнезему триває всього лише частки секунди. Крапельки, що утворюються при цьому, розтікаються на поверхні розплаву й швидко охолоджуються. Отримане таким способом кварцове скло однорідне уздовж осі розплавлення, але неоднорідне в перпендикулярному напрямку, тобто скло має шарувату структуру. За вмістом домішок таке скло не відрізняється від скла, що отримане електротермічним методом.

Перевагою одержання скла *парофазним методом* є практична відсутність сторонніх домішок в синтезованому кварцовому склі. Вихідною речовиною для синтезу є леткий тетрахлорид силіцію (SiCl_4), що вступає в реакцію високотемпературного гідролізу у факелі воднево-кисневого полум'я:



Однак в такому матеріалі міститься набагато більше гідроксильних груп, ніж в будь-якому іншому типі кварцового скла, що обумовлено великою кількістю водяної пари у факелі воднево-кисневого полум'я. Концентрація гідроксильних груп в склі сягає 0,1% і вище.

Особливістю *плазмового методу* одержання кварцового скла є використання сухого полум'я, тобто кисневої плазми:



Відсутність парів води в полум'ї обумовлює низьку концентрацію гідроксильних груп в кінцевому продукті – до $1 \cdot 10^{-4}\%$. Так як в якості вихідних реагентів в парофазному методі використовуються високочисті речовини, то концентрація сторонніх домішок у кінцевому продукті є вкрай малою.

Газоподібний SiO_2 , що утворюється в двох останніх реакціях швидко конденсується у вигляді дрібних частинок аморфного оксиду силіцію розміром близько 0,1 мкм. Одним з методів одержання виробів з високочистого кварцового скла є використання методу наплавлення, за яким одержані аерозольні частинки SiO_2 захоплюються гарячим потоком газу та обмивають поверхню блоку, що наплавляється, й захоплюються ним. Через малі розміри цих частинок стає можливим одержувати скло без дрібнозернистих неоднорідностей і оптично однорідне у всіх напрямках.

2.3.2. Властивості кварцових стекол

До основних експлуатаційних характеристик кварцових стекол відносяться оптичні, термічні, механічні, електричні властивості та хімічна стійкість.

Основною характеристикою, що визначає здатність скла пропускати випромінювання оптичного діапазону (прозорість), є *коефіцієнт пропускання*. Він визначається як відношення інтенсивності випромінювання, що проходить крізь скло, до інтенсивності випромінювання, що падає на нього. Унікальність оптичних характеристик кварцових стекол полягає в тому, що вони мають найбільшу для силікатних стекол прозорість в ультрафіолетовому та ближньому інфрачервоному діапазоні. Прозорість у видимому діапазоні електромагнітного випромінювання є також дуже високою.

Як відомо, *силікатні стекла* практично непрозорі для ультрафіолету. Межа короткохвильового пропускання лежить біля 0,4 мкм. У кварцових стекол вона може зсуватися до ~0,15 мкм. Межа прозорості дуже непостійна й може варіювати залежно від кількості дефектів. На рис. 2.17 показані *спектри пропускання* кварцових стекол в ультрафіолеті з різною концентрацією дефектів.

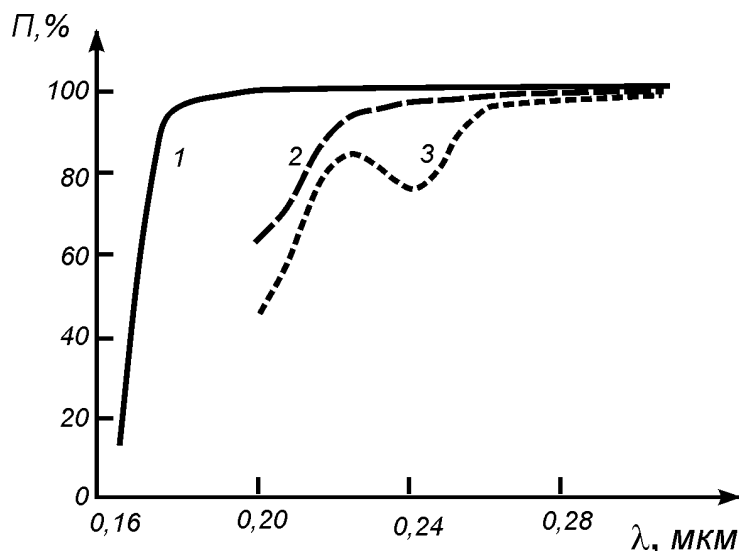


Рис. 2.17. Пропускання кварцових стекол в ультрафіолеті залежно від концентрації дефектів (в ряду 1– 2 – 3 кількість дефектів зростає)

Необхідно відзначити, що всі кварцові стекла, які пропускають в ультрафіолетовій області, можуть досить істотно змінювати спектр пропускання не тільки через наявність різноманітних дефектів структури, але й залежно від температури і тривалості термічної обробки.

На оптичні характеристики стекол в інфрачервоній області спектра негативно впливають присутні в їхній структурі гідроксильні групи. На рис. 2.18 показано спектри пропускання кварцових стекол з різною концентрацією груп OH^- в інфрачервоній області. У випадку склоподібного оксиду кремнію основна смуга поглинання Si-OH груп відповідає довжині хвилі $\lambda = 2,73$ мкм. Як видно з рисунку при підвищенні вмісту гідроксилів у структурі прозорість скла в інфрачервоній області спектру зменшується.

Особливу увагу слід надавати наявності гідроксильних груп в кварцовому склі при виготовленні на його основі наддовгих оптичних волокон (довжина може сягати десятків кілометрів). Адже в цьому випадку негативний вплив гідроксильних груп на поглинання електромагнітного випромінювання є значним.

В залежності від методу одержання кварцові стекла можуть мати різні оптичні властивості і, відповідно, різні області застосування. Так, скло марки КУ є оптичним склом, прозорим в ультрафіолетовій і видимій областях спектра, без смуг поглинання в інтервалах довжин хвиль від 170 до 250 нм, з інтенсивною смугою поглинання від 2,6 до 2,8 мкм, нелюмінесцентне, оптично стійке (рис. 2.19). Виготовляється це скло методом високотемпературного синтезу з тетрахлориду силіцію дуже високого ступеню чистоти із загальним вмістом домішок в межах 10^{-6} – 10^{-7} масових відсотків.

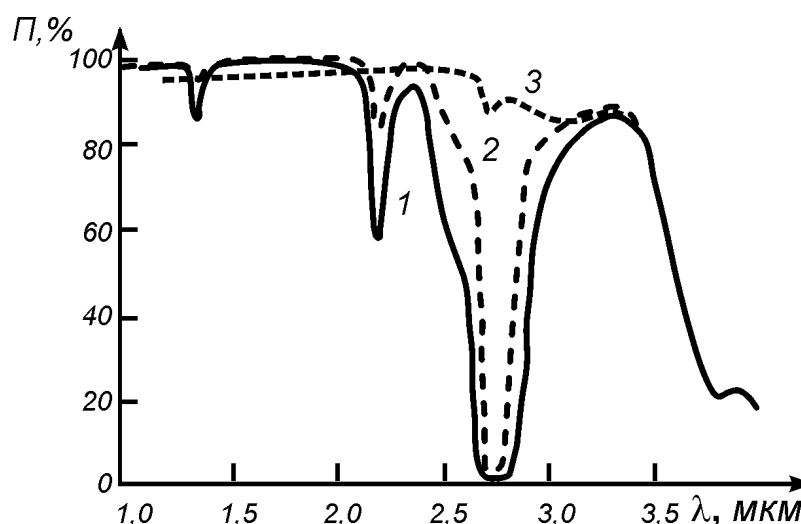


Рис. 2.18. Пропускання кварцових стекол в інфрачервоній області залежно від концентрації OH^- груп (в ряду 1 – 2 – 3 кількість OH^- груп в склі зменшується)

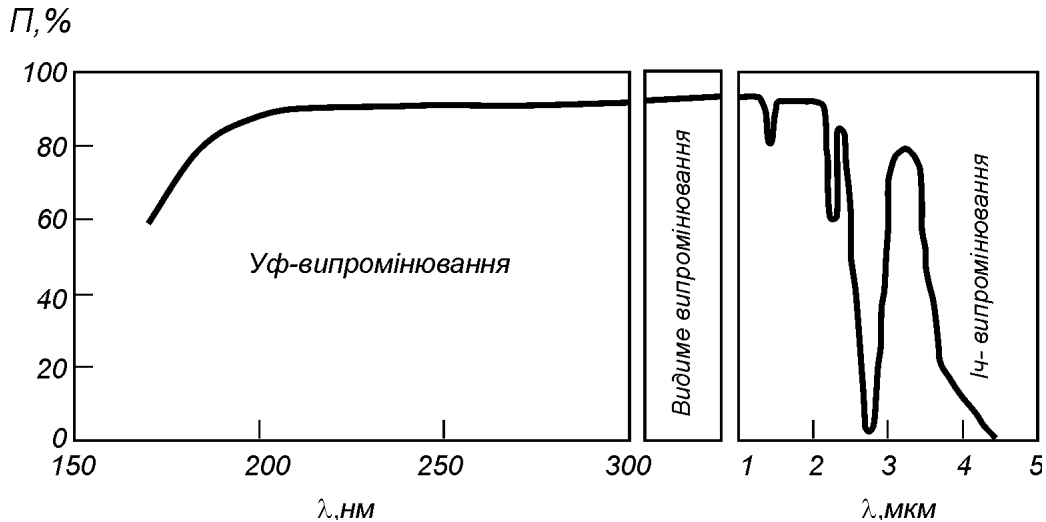


Рис. 2.19. Спектр пропускання стекол марки КУ

Воно застосовується в напівпровідниковій техніці, виробництві особливо чистих речовин, атомній енергетиці, оптичному приладобудуванні, астрооптиці, силовій оптиці.

Скло марки КВ — оптичне, прозоре у видимій області спектра, з помітними смугами поглинання в інтервалі довжин хвиль 170–250 нм і 2,6–2,8 мкм (рис. 2.20).

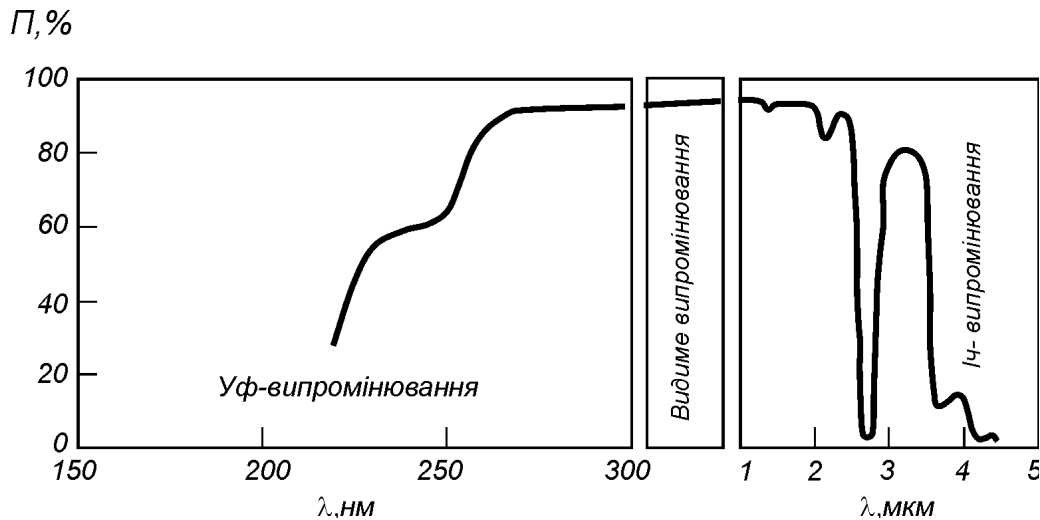


Рис. 2.20. Спектр пропускання стекол марки КВ

Скло марки КІ є оптичним склом прозорим у видимій і інфрачервоній областях спектра, без помітної смуги поглинання в інтервалі довжин хвиль 2,6–2,8 мкм. Основна його перевага — висока прозорість у ближньому інфрачервоному діапазоні (рис. 2.21).

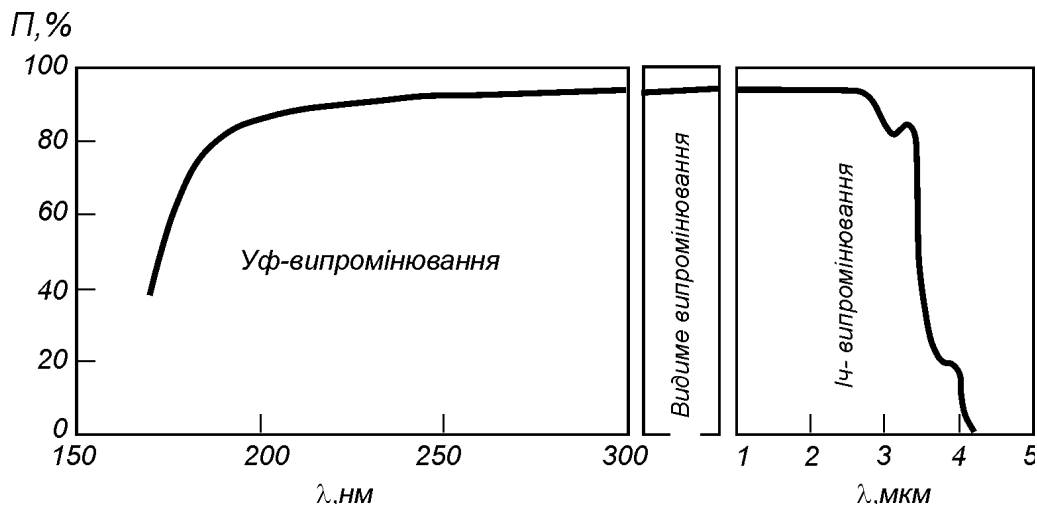


Рис. 2.21. Спектр пропускання стекол марки КІ

Скло марки КУВІ поєднує переваги вищезгаданих стекол (рис. 2.22).

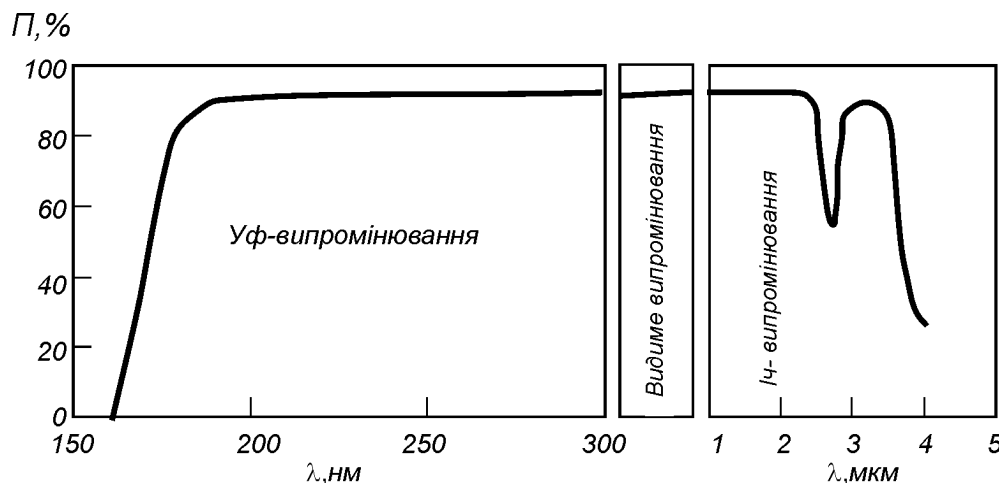


Рис. 2.22. Спектр пропускання стекол марки КУВІ

Важливою оптичною характеристикою кварцового скла є показник заломлення, який є найнижчий з усіх силікатних стекол. В діапазоні видимого світла із збільшенням довжини хвилі він зменшується від $\sim 1,47$ до $1,45$.

Серед термічних характеристик кварцового скла однією із найважливіших є коефіцієнт термічного розширення.

Кварцове скло має мінімальний коефіцієнт розширення з усіх силікатних стекол. Коефіцієнт лінійного розширення силікатних стекол має величину в межах від $5,8 \cdot 10^{-7}$ до $150 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ і залежить від їхнього складу.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення кварцового скла в діапазоні 20–1000°C дорівнює $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Вкрай низьке його значення обумовлює надзвичайну термостійкість кварцового скла.

Іншими термічними характеристиками кварцових стекол є теплоємність, *теплопровідність*, *температуропровідність*, *термостійкість*, температура початку розм'якшення, максимальна робоча температура.

У кварцового скла теплоємність в інтервалі від кімнатної температури до 1200°C підвищується від 0,8 до 1,2 кДж/(кг·К). Для стекол різного складу значення теплоємності при кімнатній температурі знаходяться у межах 0,30–1,05 кДж/(кг·К).

Силікатні стекла мають відносно низьку теплопровідність. Найбільш високе значення коефіцієнта теплопровідності характерне для кварцового скла. В інтервалі температур 20–1000°C він знаходиться в межах 1,4–2,0 Вт/(м·К). Коефіцієнт теплопровідності різних стекол становить 0,7–1,35 Вт/(м·К).

Значення коефіцієнта температуропровідності стекол також залежать від складу і можуть змінюватися в межах від $2,4 \cdot 10^{-7}$ до $6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Кварцовому склу відповідають максимальні значення.

Кварцове скло має найвищу температуру початку розм'якшення (1200–1500°C). Через це кварцові стекла мають найвищу температуру експлуатації – 950°C при тривалій експлуатації і 1200°C - при короткочасній. Більшість звичайних стекол починають розм'якшуватися при 550–700°C. Максимальна робоча температура для силікатних стекол не перевищує 400–500°C.

Фізико-механічними властивостями стекол є *густина*, *міцність*, *твердість*, *мікротвердість*, *пружність*.

Для силікатних стекол густина варіює в межах: від 2200 до 7500 кг/м³. Кварцове скло має мінімальну густину – 2200 кг/м³. Для силікатних стекол густина із підвищенням температури зменшується.

Для звичайних стекол міцність на розтягування змінюється в межах від 50 до 100 МПа. Міцність на стиск приблизно в 10 разів вища, ніж на розтягування і змінюється в межах від 500 до 2000 МПа. Міцність на вигин займає проміжне значення. Для кварцового скла межа міцності при розтягуванні ~50 МПа, при стиску може сягати ~1100 МПа.

Твердість різних видів скла залежить від його хімічного складу, при цьому значення твердості згідно шкали Мооса коливається від 4,5 до 7,0. Найбільшу твердість має скло з підвищеним вмістом кремнезему – кварцове.

Для кількісної оцінки твердості стекол використовують метод випробування на мікротвердість. Цей метод ґрунтується на вимірюванні відбитка, одержуваного на поверхні скла при вдавлюванні в нього навантаженого пірамідального алмазного індентора.

Найбільшу мікротвердість має кварцове скло (близько 8000 МПа). Структурна, або теоретична, міцність кварцового скла становить ~ 12000 МПа і є однією з найвищих для неорганічних стекол.

Оскільки модуль пружності в речовині визначається міцністю хімічних зв'язків, для стекол з високою температурою плавлення характерні й високі модулі. Стекла з низьким термічним розширенням мають високі модулі пружності. Залежно від хімічного складу скла модуль пружності може коливатися від 48000 до 83000 МПа. Пружність кварцового скла – 71000–73000 МПа.

До *електричних властивостей* скла відносяться *електропровідність, діелектричні втрати, діелектрична проникність, діелектрична міцність*.

Питома об'ємна електропровідність скла дуже залежить від хімічного складу (в основному від вмісту катіонів лужних металів) та температури. Кварцове скло є дуже добрим ізолятором. Для кварцового скла також характерні найбільш низькі діелектричні втрати та діелектрична проникність. Діелектричні втрати звичайного скла мають значення на чотири порядки вищі, а величина діелектричної проникності для них в два рази більша.

Важливою електротехнічною характеристикою є також діелектрична міцність, що характеризує здатність діелектрика витримувати дію високої напруги без руйнування й погіршення діелектричних властивостей. Для звичайних промислових стекол вона становить $(160 - 640) \cdot 10^2$ кВ/м. Для кварцового скла – $420 \cdot 10^2$ кВ/м.

Дуже високою є і хімічна стійкість кварцового скла. Стосовно таких реагентів як вода, кислоти (крім HF), нейтральні та кислі розчини солей кварцове скло має найвищу стійкість.

Стосовно лужних розчинів кварцове скло менш стійке. Так, при кип'ятінні кварцового скла в розчинах лугів його поверхня значно руйнується. Однак серед силікатних стекол кварцове скло виявляється все ж більш стійким у порівнянні з багатокomпонентними стеклами.

Окремо серед властивостей кварцових стекол стоїть *кристалізаційна здатність*. Ймовірність кристалізації визначає умови й тривалість експлуатації виробів із кварцового скла при високих температурах. Кристалізація, як правило, починається з поверхні й поширюється вглиб зразка. Можливі, однак, випадки так званої „внутрішньої” кристалізації, що починається на поверхні гетерогенних включень у склі. У стеклах, наплавлених з добре збагаченого кварцу, високоякісного гірського кришталю, штучного кварцу, і стеклах, синтезованих на основі SiCl_4 , внутрішня кристалізація практично відсутня. Цей вид кристалізації цілком визначається якістю сировинного матеріалу й принципово може бути повністю виключений.

Продуктом кристалізації кварцових стекол є високотемпературний кристобаліт. При температурах вище 1000°C густина і термічний коефіцієнт лінійного розширення кристобаліту близькі за значеннями до таких кварцового скла, тому кристалізація виробів не супроводжується їх руйнуванням або зміною розмірів. Різкі зміни температури в цій області обумовлюють появу на границі скло – кристобаліт незначних напружень, які, однак, швидко релаксують і не призводять до руйнування зразка. Шар високотемпературного кристобаліту, що утворюється при кристалізації, зовсім прозорий, тому частково або повністю закристиалізовані зразки при високих температурах візуально важко відрізнити від незакристиалізованих виробів.

В області температур нижче 1000°C коефіцієнт термічного розширення кварцового скла й кристобаліту починають значно розрізнятися, а високі значення в'язкості скла виключають швидку релаксацію виникаючих напружень, тому охолодження частково закристиалізованих виробів супроводжується виникненням напружень в шарі кристобаліту, що призводять до його розтріскування. Частково закристиалізовані вироби, охолоджені до низької температури, прозорі, але покриті грубою сіткою поверхневих тріщин. При температурах нижчих 250°C високотемпературний кристобаліт стрибкоподібно, зі зменшенням об'єму на 4%, переходить в низькотемпературний кристобаліт. Різкі об'ємні зміни призводять до утворення в шарі кристобаліту густої сітки мікротріщин та мікрошпарин, закристиалізований шар стає білим, а виріб втрачає прозорість і міцність та стає непридатним для подальшого використання.

Залежно від режиму експлуатації виробів, кристалізація може відігравати подвійну роль. Якщо вироби експлуатуються в безперервному режимі (температура не опускається нижче 1000°C), то утворення твердого шару кристобаліту на поверхні виробів сповільнює або зовсім припиняє їхню деформацію, що дозволяє збільшити тривалість і температуру експлуатації виробів. У цих умовах кристалізація відіграє позитивну роль.

При експлуатації виробів у періодичному режимі (з періодичним охолодженням до температур істотно нижчих 1000°C) кристалізація виробів призводить до їх швидкого виходу з ладу. У цих випадках кристалізація вкрай небажане явище.

Ззовні кристалізація протікає у два етапи. На першій стадії термічної дії на поверхні скла відбувається виникнення окремих мікроскопічних зародків, їхнє зростання і злиття аж до утворення суцільного кристалічного шару. Ця стадія процесу називається індукційним періодом. Під час індукційного періоду кристалічний шар на поверхні скла виявити не вдається. Після завершення індукційного періоду починається збільшення товщини кристалічного шару.

Індукційний період – дуже важливий у практичному відношенні параметр, що кількісно характеризує *кристалізаційну стійкість* кварцових стекол, тобто максимально припустимий час теплової обробки при заданій температурі, протягом якого на поверхні виробу ще не утворюється кристалічний шар. З підвищенням температури індукційний період скорочується, а швидкість росту кристалічного шару зростає.

Особливістю кристалізації скловидного кремнезему є чутливість процесу до складу газового середовища. Найбільш активним компонентом газового середовища, що впливає на процес кристалізації, є пари води. Інші газові середовища - сухе повітря, сухий аргон, сухий кисень та вакуум - практично не впливають на кристалізацію гідроксилвміщуючих кварцових стекол.

2.3.3. Склокристалічні матеріали на основі кристалічного кремнезему

У вітчизняній літературі *склокристалічні матеріали* набули назву „ситал”. Це – штучний полікристалічний матеріал, отриманий керованою кристалізацією скла відповідного хімічного складу і який має деякі більш

високі в порівнянні із цим склом фізико-хімічні властивості. Синтез ситалів можна здійснювати із заздалегідь заданими властивостями, що обумовлює велику сферу їхнього застосування.

Склокристалічні матеріали за своєю природою й технологією одержання є свого роду гібридом скла й кераміки. Від скла вони відрізняються зернистою структурою. На кераміку вони не схожі, тому що їхні кристали набагато менші, а структура монолітна. Ситали мають важливу перевагу перед керамікою: їх можна формувати за звичайною технологією склоробного виробництва, пресувати, прокочувати, витягувати, видувати, а також виготовляти вироби порошковим методом.

Характерна риса ситалів – однорідна мікрокристалічність. Розміри кристаликів можуть коливатися в межах 0,1-1 мкм, що є необхідною умовою міцності матеріалу. Сітка дрібних кристаликів, що зрослися один з одним або з'єднаних тонким скловидним прошарком, також утруднює розвиток тріщин у виробі по границях зерен і в кожному зерні окремо.

Направлена кристалізація скла, використовувана для одержання склокристалічних матеріалів, полягає в наступному. У скломасу, що має оптимальну схильність до об'ємної кристалізації, вводять домішки, що інтенсифікують процес кристалізації - каталізatori. Введення невеликих кількостей каталізаторів приводить при відповідній тепловій обробці до утворення в склі центрів кристалізації, що сприяють одержанню тонкокристалічної структури.

Таким чином, умовами перетворення скла в ситал є:

- скло повинно мати потрібний хімічний склад (забезпечувати утворення необхідних кристалічних фаз);
- процес кристалізації такого скла повинен здійснюватися за особливим температурним режимом, щоб забезпечити утворення зародків кристалів і їхнє перетворення в мікрокристали.

Важливою стадією перетворення скла в ситал є процес утворення центрів кристалізації. Вони можуть виникнути мимовільно (гомогенний механізм) або в результаті внесення сторонніх часток ззовні (гетерогенне зародкоутворення).

Ситали можуть бути класифіковані за хімічним і мінералогічним складом, або за провідною властивістю (термостійкі, прозорі й т.д.). Оксид силіцію є постійним компонентом усіх силікатних склокристалічних матеріалів. Він входить до складу багатьох утворюваних в них кристалічних

фаз. Але сам по собі, як кристалічний кремнезем у вигляді тридиміту та кристобаліту, він домінує в так званих, висококремнеземистих ситах.

Ситали цього типу відрізняються незвичайно високим тепловим розширенням. Серед відомих силікатних композицій не існує штучних аморфних або полікристалічних матеріалів, температурний коефіцієнт лінійного розширення яких перевищував би $150 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Висококремнеземисті ситали можуть мати зазначений коефіцієнт до $300 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ і, навіть, вищий. Це дозволяє одержувати погоджені спаї з такими металами, як мідь, срібло, алюміній та ін. Ситали застосовують для спаїв і в інших конструкціях, де потрібно високе теплове розширення.

При високій концентрації SiO_2 (85—92 мас.% SiO_2) вдається одержати дуже тонкозернисті полікристалічні матеріали, де кристалічна фаза представлена у вигляді кристобаліту або тридиміту.

У склади стекол для одержання цих ситалів входять (% по масі): SiO_2 - 85-92; Na_2O - 7,5-14,5; Al_2O_3 - 0-2; F - 0-3,6. Лужний компонент є каталізатор, а також, разом зі фтором, відіграє роль плавня.

Михайло Васильович Ломоносов
(1711 – 1765)



Великий російський хімік, поет, член Петербурзької академії наук. Народився 19 листопада 1711 року в Архангельській губернії (Росія). Навчався в школі при Академії наук, потім в Німеччині у Фрейберзі, у саксонського металурга Іоганна Фридріха Генкеля хімії і гірничій справі. Після повернення до Росії працював в Петербурзькій академії наук. Він створив першу в Росії науково-дослідну та навчальну хімічну лабораторію, в якій заклав основи науки про скло. М.В. Ломоносов є автором класичної поеми «Про користь скла», в якій був оспіваний цей матеріал. Ломоносов – вчений-енциклопедист - один із засновників російської хімічної школи. В 1755 році за ініціативи М.В. Ломоносова заснований Московський університет, який носить його ім'я.

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Які фактори впливають на можливість застигання силікатного розплаву в скловидному стані при охолодженні?
2. Чому температура склування не є сталою величиною?
3. Що означає термін «аномальний інтервал»? Як змінюються в ньому фізичні та термодинамічні властивості?
4. Чому при нагріванні та охолодженні стекол спостерігається гістерезис температурної залежності деяких їх властивостей?
5. Чому теорія Захаріасена має ще назву «структурно-координаційна» та теорія «ближнього порядку»?
6. Які кути в кварцовому склі (O-Si-O ; Si-O-Si) є сталими, а які можуть змінюватися і чому?
7. Яке атомне співвідношення O/Si повинно бути у склі, щоб утворилася тривимірна просторова сітка скла?

8. Наведіть приклади оксидів-склоутворювачів. Які їх характерні ознаки?
9. Наведіть приклади оксидів-модифікаторів та їх принципові ознаки.
10. Наведіть приклад типового проміжного оксиду.
11. Чому теорію Лебедєва ще називають теорією мікрогетерогенної будови?
12. Яке значення має ентропія скла порівняно з кристалом відповідного складу?
13. Охарактеризуйте причини зміни вільної енергії при гомогенному зародкоутворенні в склоутворюючому розплаві.
14. Дайте графічне пояснення зміни швидкості утворення зародків кристалізації в розплаві від величини переохолодження.
15. Поясніть умови гетерогенного утворення зародків із розплаву на підложці.
16. Сформулюйте основні положення кінетичної теорії склоутворення.
17. Поясніть деформаційну поведінку склоутворюючого розплаву на прикладі моделі Максвелла.
18. Який вплив мають різні домішки на в'язкість силікатних розплавів?
19. В чому полягає фізичний зміст в'язкості? Яку роль вона відіграє при прогнозуванні ймовірності утворення склоподібного стану?
20. Що таке ліквіація? Як вона відображається на діаграмах стану?
21. Надайте класифікацію кварцових стекол.
22. Які специфічні характеристики має кварцове скло?
23. Які основні області застосування кварцових стекол?
24. Які основні особливості структури скловидного кремнезему?
25. Які фактори впливають на прозорість кварцового скла в ультрафіолетовому діапазоні?
26. Які фактори впливають на прозорість кварцового скла в інфрачервоному діапазоні?
27. Охарактеризуйте методи одержання і типи кварцових стекол.
28. Які є особливості кристалізації кварцових стекол?
29. Що таке „склокристалічні матеріали”?
30. Які є основні ознаки склокристалічних матеріалів?
31. Які кристалічні фази є провідними в ситах на основі кремнезему?

Глава 3. КРЕМНЕЗЕМ В РОЗЧИНЕНОМУ СТАНІ

3.1. Розчинність та полімеризація кремнезему в водних розчинах

3.1.1. Стан кремнієвих кислот в водних розчинах

Характерною особливістю сполук силіцію є їхня схильність до утворення стійких колоїдних систем в водних та органічних середовищах. Визначний внесок в розвиток колоїдної хімії кремнезему зробили іноземні вчені Р. Айлер, К. Оккерсе та ін., а також вітчизняні дослідники О.О. Чуйко (короткі біографічні дані див. в кінці глави), І.Є. Неймарк, Д.М. Стражеско та ін.

При розчиненні кремнезему в воді утворюються мономерні форми $\text{Si}(\text{OH})_4$, що містять тільки один атом силіцію. Мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ називають *монокремніевою* або *ортокремніевою кислотою*. Структура монокремніевої кислоти включає атом силіцію, що координує чотири атоми кисню, подібно як і в кристалічному кварці або аморфному кварцовому склі. В дуже розбавлених водних розчинах присутні численні гідрати і різні форми кремніевої кислоти. Надійно встановленим є існування п'яти форм кремніевої кислоти (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Кремнієві кислоти в розчині

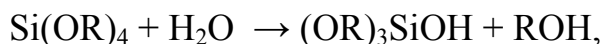
Формула	n*	Назва	Розчинність при 20°C, моль/дм ³
$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	0,5	Дикремнієва	$20 \cdot 10^{-4}$
H_2SiO_3	1	Метакремнієва	$10 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	1,5	Пірокремнієва	$9,6 \cdot 10^{-4}$
H_4SiO_4	2	Ортокремнієва	$7 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$	2,5	Пентагідрокремнієва	$2,9 \cdot 10^{-4}$

*число молей H_2O на моль SiO_2 , тобто $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Водні розчини мономерної кремніевої кислоти $\text{Si}(\text{OH})_4$ можуть бути отримані гідролізом галогенідів, складних етерів, алкоксидів силіцію, а також

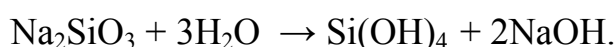
силікатів лужних металів. Найчастіше використовують алкоксиди силіцію, наприклад $\text{Si}(\text{OR})_4$, де R – це групи $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ або $-\text{C}_3\text{H}_7$, або розчини силікату натрію.

В загальному вигляді реакція *гідролізу алкілохідних кремнієвих кислот* відбувається за наступною схемою:



де R – це алкільна група $-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$.

Гідроліз силікату натрію в водному розчині відбувається за реакцією:



Монокремнієва кислота є дуже слабкою. *Константи дисоціації K* для неї становлять:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} = 2 \cdot 10^{-10};$$

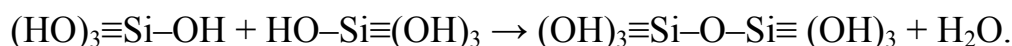
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]} = 2 \cdot 10^{-12};$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{SiO}_4^{3-}]}{[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]} = 1 \cdot 10^{-12};$$

$$K_4 = \frac{[\text{H}^+][\text{SiO}_4^{4-}]}{[\text{HSiO}_4^{3-}]} \leq 1 \cdot 10^{-12}.$$

Для порівняння, константи дисоціації таких слабких кислот, як оцтова та вугільна становлять $\sim 1,80 \cdot 10^{-5}$ та $0,45 \cdot 10^{-6}$. Тому CO_2 в присутності води при кімнатній температурі може руйнувати структуру силікатів, проте при підвищенні температури, навпаки, монокремнієва кислота здатна розчиняти карбонати.

Наявність в молекулах кислоти *силанольних груп* ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) обумовлює можливість протікання за їх участі реакцій поліконденсації з утворенням *силоксанових зв'язків* ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$):



У вигляді мономерних форм розчинний кремнезем може існувати в нейтральному та слабнокислому середовищі лише в дуже розбавлених розчинах. В зв'язку з тим, що молекула кремнієвої кислоти має чотири рівноцінні гідроксильні групи внаслідок протікання процесів гідролізу можливо утворення *полікремнієвих кислот* з різноманітною структурою – лінійною, розгалуженою, циклічною чи змішаною. Так, для лінійних форм полікремнієвої кислоти $(\text{OH})_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{OH})_2]_m\text{Si}(\text{OH})_3$ збільшення довжини ланцюжка здійснюється за рахунок *поліконденсації* кінцевих OH – груп, а утворення розгалужених структур – за рахунок поліконденсації OH – груп в середині ланцюжка. Утворення того чи іншого продукту реакції обумовлюється впливом багатьох факторів, таких як концентрація кислоти в розчині, pH середовища, температура та ін.

Для характеристики розчинених форм кремнезему в воді Айлер запропонував використовувати наступну термінологію:

Розчинний кремнезем (або монокремнієва кислота) - $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Полікремнієва кислота (олігомери) - полімери з молекулярними масами (по SiO_2) до $\sim 100\,000$, незалежно від того, чи складаються вони з високогідратованого «активного» кремнезему або з щільних сферичних частинок з діаметром менше $\sim 5,0$ нм.

Колоїдний кремнезем – полімерні різновиди з більш високими молекулярними масами або частинки з діаметром більше $\sim 5,0$ нм, хоча значення останніх можуть іноді зменшуватися до $1,0$ - $2,0$ нм.

Золь кремнезему - термін, що досить широко використовується і може відноситися як до полікремнієвої кислоти, так і до колоїдного кремнезему.

В літературі, при оцінці вмісту в розчині тих чи інших форм кремнезему, широко застосовується також термін «*активна*» *кремнекислота*, що включає мономер, димери, низькомолекулярні полікремнієві кислоти та силікатні іони (в лужних розчинах). Загальна схема процесів полімеризації кремнезему наведена на рисунку 3.1.

Вільна границя, що проходить при діаметрі частинок $5,0$ нм і молекулярній масі полімерів $100\,000$, базується на експериментальному досвіді. Нижче цієї границі полімерні різновиди звичайно є нестабільними внаслідок процесів гелеутворення чи зростання частинок. Крім того, нижче цієї границі тільки менше половини всіх атомів силіцію знаходиться у вигляді SiO_2 , тобто «кремнезему», тоді як більша частина атомів зв'язана,

принаймні, з однією гідроксильною групою. Таким чином, застосування терміну «кремнієва кислота» в цьому випадку є правомірним.

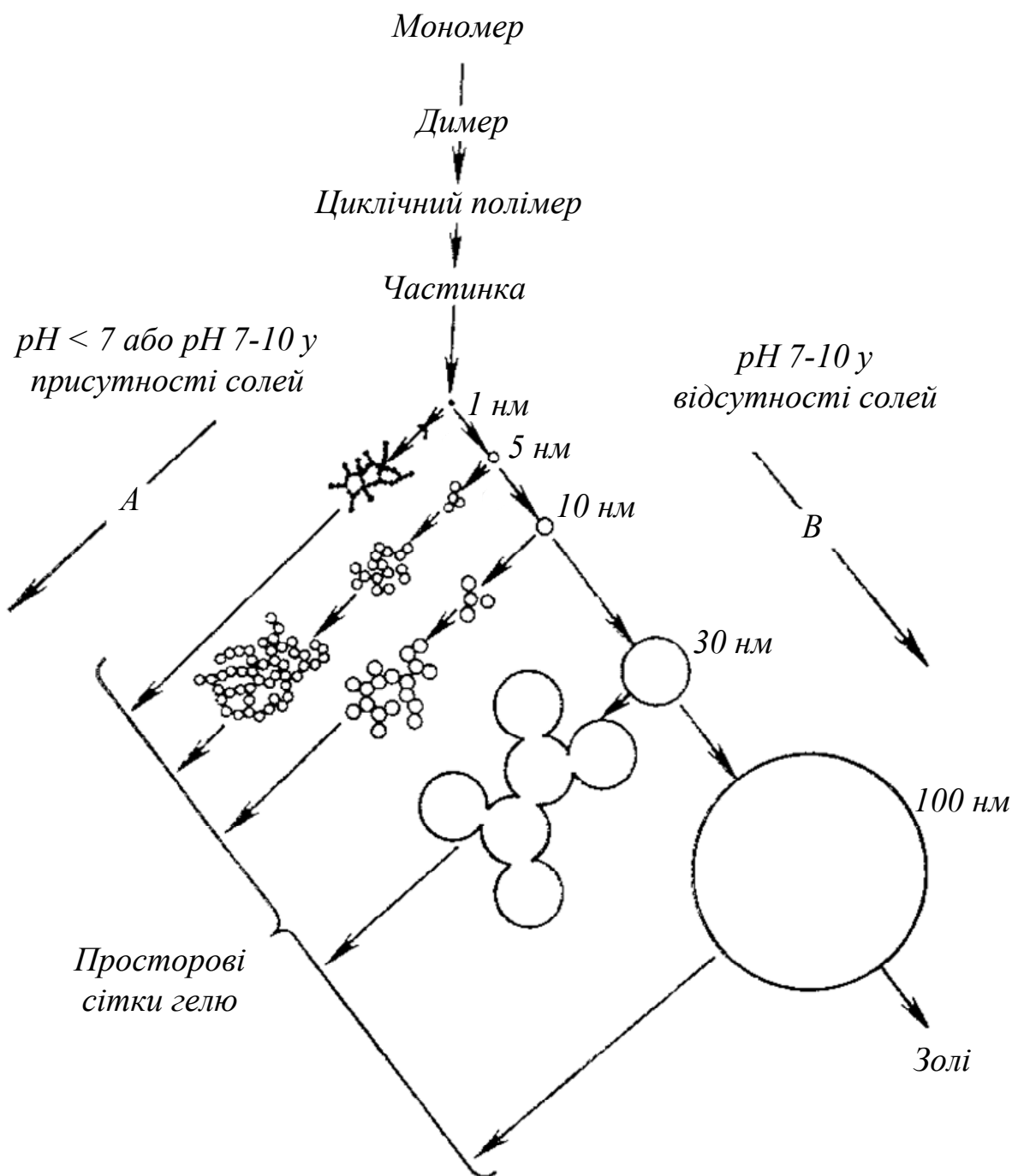
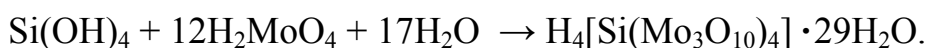


Рис. 3.1. Полімеризація кремнезему (за Айлером)

Важливим питанням з практичної точки зору є залежність розчинності кремнезему в воді від температури. Як для більшості речовин розчинність значно підвищується при зростанні температури і складає для *аморфного*

кремнезему 117 мг SiO₂/кг розчину при 25°C і 321 мг SiO₂/кг розчину при 100°C. Суттєвою є і розчинність кремнезему в водяній парі, що необхідно враховувати, наприклад, при експлуатації котлів надвисокого тиску теплових електростанцій. Розчинений кремнезем відкладається при цьому на лопатках турбін, що призводить до виходу з ладу агрегату в цілому.

Для оцінки стану кремнієвих кислот в водних розчинах найбільш доступним і вживаним є колориметричний аналіз, що заснований на реакції утворення кремнемолібденових комплексів. Цей метод дає можливість вивчати особливості перебігу процесів поліконденсації і деполімеризації в розчинах кремнієвих кислот, оцінити внутрішню структуру та розмір частинок. Спектрофотокolorиметричне визначення кремнієвої кислоти базується на реакції утворення *кремнемолібденової гетерополікислоти* при взаємодії в кислому середовищі (при рН нижче 3) ізополімолібдатних аніонів з кремнієвою кислотою та вимірюванні інтенсивності забарвлення отриманого розчину. Особливістю будови молекули кремнемолібденової кислоти є таке розташування структурних молібденвмісних поліедрів, що чотири атоми оксигену в ній утворюють правильний тетраедр в якому може розміститися тільки один атом силіцію. Тому, безпосередньо з молібденовою кислотою може реагувати тільки монокремнієва кислота, а інші форми взаємодіють тільки після деполімеризації:



Таким чином, швидкість зростання інтенсивності забарвлення розчину внаслідок цієї реакції змінюється в широких межах при взаємодії ізополімолібдатних аніонів з різними за ступенем полімеризації аніонів кремнієвих кислот. Так, монокремнієва кислота реагує з кислим розчином гептамолібдату амонію за 2 хв., а дикремнієва кислота – протягом 10 хв. Вміст олігомерів в розчині можна оцінити за зміною оптичної густини за 30 хв. кольорової реакції, а вміст вищих олігокислот – за 1 год. Таким чином, швидкість взаємодії димерних та низькомолекулярних форм кремнієвої кислоти з гептамолібдатом амонію є меншою, ніж швидкість взаємодії мономеру. Це дає змогу, на основі оцінки кінетичних характеристик цієї реакції, визначити ступінь полімеризованості та склад кремнієвих кислот в розчині.

В практиці для одержання кремнезему найчастіше використовують водні розчини лужних силікатів або амонію, які називають *рідкими стеклами*. Найбільше застосування серед лужних силікатів має силікат натрію, який одержують сплавленням кварцового піску та безводної соди (або сульфату натрію) при температурі $\sim 1300^\circ\text{C}$. При обробці такого плаву в автоклаві при температурі $135\text{--}165^\circ\text{C}$ і тиску $0,3\text{--}0,7\text{ МПа}$ силікатна глиба розчиняється в воді.

Основною характеристикою рідких стекел, що обумовлює їх фізичні та хімічні властивості, є *силікатний модуль*, який визначають як мольне співвідношення $[\text{SiO}_2] : [\text{M}_2\text{O}]$, де М – катіон лужного металу або амонію. Такі водні розчини можуть містити різні кількості мономерних силікатних іонів, полімерних іонів, а також нанодисперсних зародкових частинок твердої фази, в залежності від силікатного модуля рідкого скла, концентрації розчину та природи лужних катіонів.

3.1.2. Гомогенна поліконденсація кремнієвих кислот в водних розчинах

Реакції поліконденсації кремнієвих кислот в водному середовищі є основними при одержанні золів кремнезему. *Поліконденсація* кремнієвої кислоти в водних розчинах є складним процесом, в якому хімічні реакції супроводжуються різноманітними фізичними процесами: *фазоутворенням*, *ізотермічною переконденсацією* та *коагуляцією*. Внаслідок протікання цих процесів утворюється зародковий золь з подальшим зростанням частинок твердої фази. Кінетика процесів поліконденсації визначає характер формування міжфазної поверхні при переході кремнекисневих іонів з істинних розчинів в тверду фазу і, таким чином, обумовлює вплив умов синтезу на основні характеристики кінцевих *дисперсних систем*.

Процеси поліконденсації можна умовно поділити на декілька основних стадій. На першій стадії гомогенної поліконденсації в результаті протікання хімічних реакцій має місце утворення ди- і олігомерних молекул кремнекислоти, що знаходяться в розчині одночасно з мономерними формами. Швидкість гомогенної реакції поліконденсації в значній мірі залежить від зовнішніх факторів таких як рН, температура та концентрація кремнекислоти в розчині. Поліконденсація супроводжується зростанням рН системи, оскільки в ході реакції кількість кислотних груп $\equiv\text{SiOH}$

3.2. Одержання нанодисперсного кремнезему

3.2.1. Одержання нанодисперсного кремнезему з водних розчинів

На другій стадії поліконденсації кремнекислоти в водних розчинах утворюються полімеризовані кремнієві кислоти, що, внаслідок флуктуацій концентрацій в розчині, приводить до утворення зародків нової фази. Такі асоціати містять як мономерні, так і оліго- і полімерні молекули, що зв'язані між собою різними за природою силами: *міжмолекулярними силами* Ван-дер-Ваальса, *водневими зв'язками* або хімічними (силоксановими) зв'язками. Реакції поліконденсації відбуваються не тільки ззовні, а і в середині асоціатів, що обумовлює зростання числа силоксанових зв'язків та ущільнення зародків нової фази.

Очевидним є те, що неможливо провести чітку часову границю між стадіями гомогенної поліконденсації та фазоутворення, тому що формування зародків нової фази починається вже під час індукційного періоду, що був описаний при розгляді першої стадії. При цьому «активність» кремнекислоти під час індукційного періоду змінюється в незначній мірі, оскільки процес зародкоутворення уповільнюється внаслідок одночасного розпаду тих малих асоціатів, що не є рівноважними відносно поточного пересичення в розчині.

Початок третьої стадії реакцій поліконденсації відповідає закінченню індукційного періоду і обумовлено утворенням критичної міжфазної поверхні з наступною локалізацією хімічного процесу в поверхневому шарі. При цьому відбувається збільшення розміру частинок *золю* за рахунок молекулярного нашаровування на їх поверхні. Для забезпечення ефективного протікання цього процесу необхідна дифузія мономеру з об'єму розчину до зовнішньої границі поверхневого шару, і потім, до реакційних центрів на поверхні частинок.

В подальшій реакції поліконденсації кожна група $\equiv\text{SiOH}$ (або $\equiv\text{SiO-}$) молекул кремнієвої кислоти в дифузійному потоці реагує з групою $\equiv\text{SiOH}$ (або $\equiv\text{SiO-}$), що знаходиться на поверхні зародку. Швидкість цих реакцій визначається мінімальною концентрацією відповідних реакційних груп, а загальна швидкість процесу пропорційна сумі їх концентрацій.

Залежність швидкості поверхневих реакцій від рН системи має складний характер з практично лінійним її зменшенням при рН нижче 1,8 та підвищенням при рН вище 3,4. Мінімум на цих кривих співпадає зі значенням рН *ізоелектричної точки* кремнезему $\sim 2,2$, при якому дисоціація поверхневих силанольних груп подавлена і *заряд поверхні* дорівнює нулю. Такий вигляд залежності пояснюється можливістю одночасного існування при значеннях рН вище і нижче ізоелектричної точки іонізованих і неіонізованих форм кремнієвої кислоти (наприклад, $(\text{OH})_3\text{SiOH}_2^+$ і $\text{Si}(\text{OH})_4$ в сильнокислій, та $(\text{HO})_3\text{SiO}^-$ і $\text{Si}(\text{OH})_4$ в слабкокислій області). Саме взаємодія протилежно заряджених молекулярних форм кремнезему обумовлює найбільшу швидкість процесу нашарування. Мінімальна швидкість в інтервалі рН 2-3 відповідає перехідній області, де переважають однакові форми кремнезему.

Вплив температури проявляється в прискоренні всіх процесів при поліконденсації: скорочується стадія гомогенної поліконденсації, зменшується тривалість індукційного періоду, зростає швидкість процесу в післяіндукційний період (рис. 3.2).

Перемішування також значно впливає на швидкість поліконденсації, знімаючи дифузійні обмеження на протікання реакцій в поверхневому шарі.

Суттєвий вплив на перебіг реакцій поліконденсації має концентрація вихідних розчинів. Так, концентровані розчини кремнієвої кислоти вже містять значну кількість високомолекулярних форм. Наприклад, при рН $\sim 2,6$ сумарна концентрація «активних» форм кремнієвих кислот складає тільки половину від загальної концентрації SiO_2 (3,5 мас.%), а вміст мономеру є ще меншим.

З іншого боку і присутність електролітів в розчинах кремнієвої кислоти може помітно впливати на перебіг реакцій поліконденсації. Проте, прискорення цих процесів спостерігається тільки при досить високих концентраціях електролітів в розчинах (не менше 1 моль/дм³), тому що лише в таких умовах має місце зниження розчинності кремнезему і, як наслідок, зростання міжфазної поверхні, на якій відбувається поліконденсація. Окреме місце серед інших електролітів займають сполуки фтору, наявність яких навіть у незначних кількостях (сантимолярні розчини) може пришвидшити перебіг реакцій поліконденсації в десятки разів. Це пов'язано з заміщенням гідроксилів силанольних груп іонами фтору внаслідок відповідності їх кристалохімічних характеристик. При цьому координаційне число атомів

силіцію може навіть підвищитися до шести. Утворення фторкремнієвих кислот сприяє дегідратації поверхні зростаючих частинок. Як наслідок, *агрегативна стійкість* золю знижується і процес *гелеутворення* інтенсифікується.

Найважливішою характеристикою золю SiO_2 є розмір його частинок, тому що саме ця величина визначає максимальну поверхню, яку може мати кінцевий продукт синтезу – висушений *ксерогель* (*силікагель*). При проведенні синтезу в особливих умовах (низькі температури, сублімаційна сушка) мінімальний розмір частинок SiO_2 може становити ~ 1 нм, в той час як в звичайних умовах нижня границя розміру глобул в свіжому золі кремнезему складає 3 - 4 нм, що відповідає питомій поверхні 900 – 700 $\text{м}^2/\text{г}$.

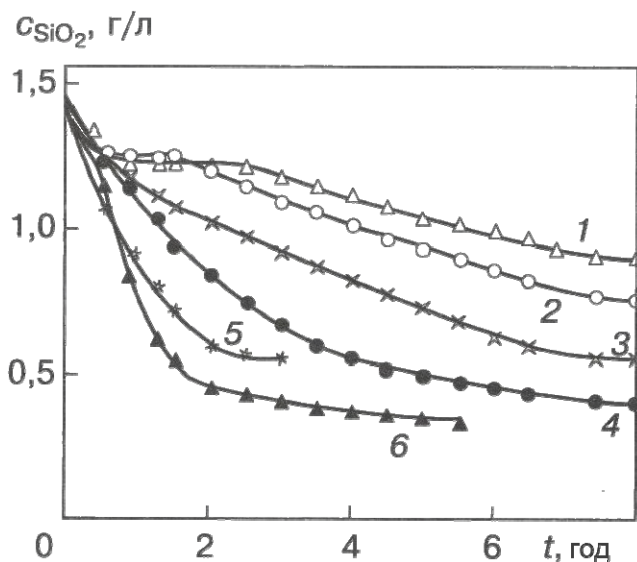


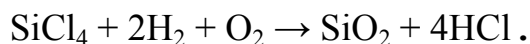
Рис. 3.2. Вплив температури ($^{\circ}\text{C}$) на кінетику зміни концентрації кремнекислоти: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 90 ($C_{\text{SiO}_2} = 1,45$ $\text{г}/\text{дм}^3$; $\text{pH}_{\text{вих}} = 4,74$) (за Н.А. Шабановою та П.Д. Саркісовим)

Одним з найбільш зручних підходів до одержання сферичних частинок кремнезему є *метод В. Штобера*, що базується на реакції *гідролізу тетраетоксисилану* (ТЕОС) в присутності низькомолекулярних спиртів та каталізатора – водного розчину аміаку. Цей метод дає можливість одержання монодисперсних частинок кремнезему з розміром в діапазоні 5 – 2000 нм. Основними факторами, що визначають розмір частинок та характер його розподілу є концентрації ТЕОС, аміаку та води в реакційній суміші, природа спирту та температура. Так, було показано, що розмір частинок спочатку збільшується, до визначених співвідношень ТЕОС, аміаку та води, а потім зменшується. Оптимальні концентрації вихідних компонентів, що були

визначені в результаті численних експериментів, складають: $[\text{ТЕОС}] = 0,1 - 0,5 \text{ М}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,5 - 17 \text{ М}$; $[\text{NH}_3] = 0,1 - 3,0 \text{ М}$. Характер розподілу частинок за розмірами також суттєво залежить від довжини вуглеводневого радикалу спирту: при переході від метанолу до довголанцюжкових спиртів розмір частинок зростає. На сьогоднішній день розроблено багато варіантів модифікованого методу Штобера.

3.2.2. Одержання пірогенного кремнезему

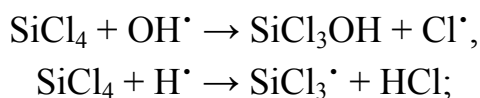
Технологія одержання *пірогенного кремнезему* (fumed silica, pyrogenic silica, aerosils, cabosil) була розроблена в п'ятдесятих роках минулого сторіччя і базується на реакції *високотемпературного гідролізу тетрахлориду силіцію* у воднево – кисневому полум'ї за наступною спрощеною схемою:



Замість SiCl_4 можуть бути використані і інші летючі сполуки силіцію. Доцільно підкреслити деякі принципові відмінності пірогенного одержання кремнезему від його рідкофазного синтезу з використанням розчинних сполук силіцію. Перш за все температура утворення *наночастинок* SiO_2 при пірогенному синтезі становить $\sim 1300^\circ\text{C}$, в той час як всі процеси поліконденсації кремнієвих кислот в рідких середовищах мають місце при невисоких температурах. По друге, необхідною передумовою швидкого протікання всіх процесів, що базуються на реакціях поліконденсації (зародкоутворення, зростання та агрегація первинних частинок SiO_2) є кислотність рідкого середовища. При *полумневому гідролізі* тетрахлориду силіцію поняття кислотності втрачає зміст і головну роль відіграють такі фактори як температура, швидкість потоку та співвідношення концентрацій реагентів.

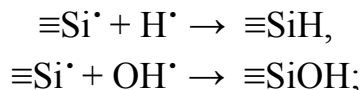
Екзотермічний процес пірогенного синтезу є багатостадійним і включає:

1) радикальні реакції SiCl_4 та хлорвмісних продуктів його перетворень з компонентами воднево – кисневого полум'я типу:

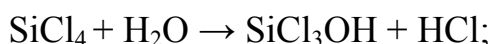


2) реакції розриву зв'язків $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ і $\equiv\text{Si}-\text{OH}$;

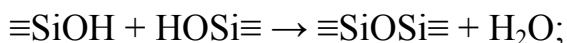
3) реакції взаємодії радикалів $\equiv\text{Si}^\bullet$ з компонентами полум'я типу:



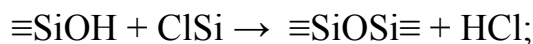
4) реакції гідролізу SiCl_4 та хлорвмісних продуктів його перетворень типу:



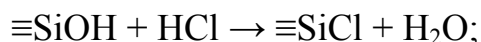
5) реакції утворення силоксанових зв'язків в результаті конденсації силанольних груп:



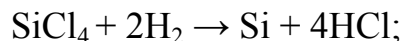
6) реакції утворення силоксанових зв'язків при взаємодії силанольних і хлорсилільних груп:



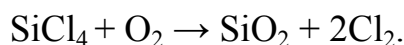
7) реакції заміщення гідроксилу в $\text{Si}(\text{OH})$ на атом хлору:



8) відновлення SiCl_4 і хлорвмісних сполук молекулярним воднем:



9) пряме окислення тетрахлориду силіцію молекулярним киснем:



В результаті цих процесів спочатку утворюються первинні наночастинки розміром ~ 1 нм. Надалі ці частинки злипаються і, одночасно,

покриваються новими шарами оксиду силіцію з формуванням непористих частинок більшого розміру ($\sim 5\text{--}50$ нм). При переносі з активної частини полум'я при зіткненні частинок має місце їх подальше об'єднання в досить міцні агрегати ($\sim 100\text{--}500$ нм) за рахунок утворення міжчастинкових силосанових, вандерваальсових чи водневих зв'язків. При охолодженні порошку та його взаємодії з парами води з повітря міжчастинкова взаємодія посилюється і стає можливим формування агломератів розміром більше 1 мкм. Таким чином, в результаті пірогенного синтезу утворюється пухнастий, пиловидний блакитно – білий порошок SiO_2 , який має надзвичайно малу об'ємну масу. Для агрегатів вона складає біля 30% від істинної, а для агломератів вона на порядок менша – 3–7%. При цьому міцність агломератів є досить значною і вони, наприклад, не руйнуються повністю навіть після годинної ультразвукової обробки в воді.

Основні характеристики пірогенного кремнезему (розмір частинок, розподіл частинок за розмірами, хімічні властивості поверхні) можна регулювати шляхом зміни параметрів синтезу: концентрації вихідних реагентів, температури полум'я, часу перебування реагентів в камері згоряння. Типовими для пірогенних кремнеземів (аеросилів) є наступні характеристики: вміст основної речовини $\text{SiO}_2 \geq 99,8\%$; розмір первинних сферичних частинок від 7 до 40 нм; *питома поверхня* від 400 до 50 $\text{м}^2/\text{г}$. При цьому за чистотою пірогенні кремнеземи містять в 10 разів менше домішок, ніж кремнеземи, що одержані за реакціями поліконденсації з розчинів.

Характерним для пірогенних кремнеземів є вузький інтервал розподілу частинок за розмірами і відсутність в них внутрішніх пор. Для аеросилу з питоною поверхнею біля 200 $\text{м}^2/\text{г}$ середній розмір частинок складає 12 нм, причому 90% частинок мають розмір в інтервалі 4 – 17 нм. При цьому *насипна маса* становить лише 0,05 $\text{кг}/\text{дм}^3$ (при питомій масі 2200 $\text{кг}/\text{дм}^3$). Для пірогенного кремнезему з питоною поверхнею ~ 400 $\text{м}^2/\text{г}$ середній розмір частинок є дуже малим і дорівнює 7 нм, тобто, за приблизними розрахунками, поверхневі атоми складають біля третини загальної кількості всіх атомів, що утворюють структуру частинки.

Як і всі інші форми кремнезему пірогенний SiO_2 є стійким до дії окислюючих та відновлюючих реагентів, а також до кислот, за винятком плавикової. В лужному ж середовищі, при рН вище 10, має місце інтенсивне розчинення аеросилів з утворенням відповідних силікатів.

3.3. Структуроутворення в золях кремнезему

Процеси переходу в дисперсній системі $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ з безструктурного стану, в якому частинки дисперсної фази не зв'язані між собою в єдину суцільну сітку і можуть вільно пересуватися під впливом сил тяжіння і броунівського руху, в структурований стан з утворенням міцних зв'язків між структурними елементами, є визначальними при формуванні монолітних тіл на основі кремнезему. На перших стадіях утворення структур в таких дисперсних системах формуються так звані гелі – *зв'язанодисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем*, що здатні зберігати форму і мають властивості *пружності і пластичності*.

Згідно сучасних уявлень утворення гелів в водних розчинах кремнієвих кислот відбувається внаслідок взаємодії первинних глобулярних частинок, що утворилися в процесі поліконденсації. За даними електронної мікроскопії, такі первинні кулькоподібні частинки з розміром 5–10 нм, що утворилися на ранніх стадіях процесу, можуть об'єднуватися в більш крупні агрегати, з яких потім і формуються просторові ланцюжки або інші структурні елементи.

На перших стадіях процесу гелеутворення, структури, що утворюються, мають *тиксотропні властивості*, тобто самостійно зворотньо відновлюються після їхнього механічного руйнування. Проте, в подальшому, кількість контактів між структурними елементами збільшується, а самі вони зміцнюються, що призводить до ущільнення гелів. Такий процес супроводжується *синерезисом*, тобто витисненням частини дисперсійного середовища з системи.

Характер процесів структуроутворення в золях кремнезему визначається балансом всіх сил, що діють між частинками в дисперсійному середовищі. Ключовим при розгляді цих процесів є поняття про *подвійний електричний шар* (ПЕШ), що виникає в будь-якій дисперсній системі на міжфазній границі тверде тіло – рідина.

При взаємодії поверхні оксидної фази з розчином електроліту формування ПЕШ можливе внаслідок протікання різних за природою процесів, таких як *іонний обмін*, *адсорбція* катіонів на поверхні і їх гідроліз, адсорбція гідролізованих катіонів та ін. Однією з найважливіших причин виникнення ПЕШ є кислотно – основна *дисоціація функціональних груп*, що знаходяться на поверхні.

Будову ПЕШ на поверхні оксидів у розчині індиферентного електроліту можна представити у вигляді схеми, де ϕ_0 – потенціал поверхні оксиду, що формується внаслідок дисоціації поверхневих груп з утворенням заряджених активних центрів MOH_2^+ і MO^- (рис. 3.3).

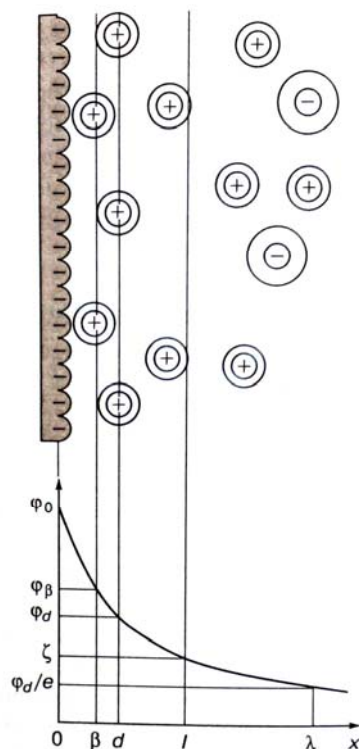


Рис. 3.3. Будова ПЕШ на частинках кремнезему

Подвійний електричний шар складається з щільної і дифузної частин. Протиіони, що компенсують заряд поверхні (*потенціалвизначаючі іони*) і знаходяться в найближчому до неї щільному моношарі, обумовлюють зниження потенціалу до величини ϕ_β . Згідно узагальненої *теорії ПЕШ* Ф. Гуї – Д. Чепмена – О. Штерна це так звана внутрішня частина щільного шару, що формується за рахунок прояву специфічних адсорбційних сил, а її товщина – β приблизно дорівнює радіусу дегідратованих іонів. У щільному шарі можна також виділити зовнішню частину, яку складають гідратовані іони, що не проявляють такої сильної специфічної адсорбції. Товщина цієї частини дорівнює d . Інша частина протиіонів, що компенсують заряд поверхні за рахунок електростатичних сил, знаходиться в дифузній частині ПЕШ, що можна уявити у вигляді «хмари» або «атмосфери» (як молекули газів в атмосфері під впливом гравітаційного поля). Концентрація протиіонів на різних відстанях від поверхні визначається співвідношенням кулонівської

енергії їхнього притягання до зарядженої поверхні та кінетичної енергії їх теплового руху. Так звана «приведена товщина» *дифузного шару* λ відповідає відстані від зарядженої поверхні, на якій потенціал зменшується за абсолютним значенням в e (2,7...) разів. Ця величина суттєво залежить від властивості системи в цілому.

Важливою характеристикою ПЕШ, що може бути легко визначена експериментально, є *електрокінетичний потенціал* або ζ (дзета) – потенціал. Він визначається в електрокінетичних експериментах в умовах, коли відбувається відносний рух дисперсних частинок (*електрофорез, потенціал седиментації*) та дисперсного середовища (електроосмос, потенціал течії). Йому відповідає потенціал по площині сковзання I , або це різниця потенціалів між площиною сковзання та областю розчину, де об'ємний заряд дорівнює нулю.

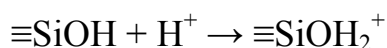
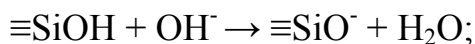
Основи теорії агрегативної стійкості, дисперсних систем були закладені Б.В. Дерягіним і Л.Д. Ландау, а, згодом Є. Фервеем і Д. Овербеком на базі положень теорії розчинів, статистичної фізики і теорії дії молекулярних сил (скорочено теорія ДЛФО). Фундаментальним в цій теорії є поняття про *розклинювальний тиск*, що визначається як рівнодіюча всіх поверхневих сил, які діють між дисперсними частинками.

Теорія ДЛФО достатньо добре описує стійкість *ліофобних*, тобто термодинамічно нестабільних (що відповідає слабкій взаємодії молекул твердої фази з молекулами середовища) систем, наприклад, *гідрозолів* металів. Однак, класична теорія ДЛФО не враховує так званої структурної складової міжчастинкової взаємодії, яка відіграє важливу роль у випадку *ліофільних*, тобто термодинамічно стабільних (що відповідає сильній взаємодії молекул твердої фази з молекулами середовища) систем. Виникнення структурної складової пов'язано з утворенням біля поверхні частинок граничних шарів рідини зі зміненими властивостями порівняно з такими в об'ємі. Такі «структуровані» шари рідини на поверхні перешкоджають злипанню частинок.

Важливе значення в практиці для регулювання властивостей *колоїдних систем* має застосування різноманітних за хімічною природою органічних сполук. При розгляді стійкості систем з адсорбованими на поверхні частинок високомолекулярними сполуками необхідно враховувати ще одну складову розклинювального тиску. Це так звана просторова або стерична складова, що обумовлена протидією зближенню частинок при перекритті “хвостів”

довголанцюжкових молекул, які адсорбовані на різних частинках. Така взаємодія має ентропійну природу внаслідок зменшення числа можливих конформацій макромолекул в зоні контакту.

Визначальним для *агрегативної стійкості* золів кремнезему в водних середовищах є стан поверхневих силанольних груп, які визначають заряд поверхні. При цьому, в залежності від рН середовища можливі два протилежних напрямки кислотно – основних взаємодій, відповідно наступним рівнянням:



У зв'язку з сильно кислотним характером поверхневих силанольних груп *точка нульового заряду* кремнезему лежить в кислій області (рН ~ 2,2). Таким чином, в звичайних умовах, в водних середовищах в широкому діапазоні рН (слабокисле, нейтральне, лужне середовище) частинки кремнезему заряджені негативно. При цьому, чим вище буде рН середовища, тим більший буде ступінь дисоціації поверхневих силанольних груп і, відповідно - негативний заряд поверхні частинок кремнезему. І, навпаки, при переході в область рН нижче значень, що відповідають ізоелектричній точці спостерігається зміна знаку заряду поверхні від негативного до позитивного. Звичайно величину поверхневого заряду дисперсних частинок визначають методом безперервного потенціометричного титрування.

Гідрозолі кремнезему займають проміжне положення між типово гідрофобними і гідрофільними системами. Поблизу *ізоелектричної області* частинки аморфного кремнезему в водному середовищі максимально гідратовані. Це обумовлено тим, що практично всі поверхневі атоми силіцію зв'язані з гідроксильними групами, які координують навколо себе молекули води з використанням водневих зв'язків. При підвищенні рН має місце прогресуюча дисоціація поверхневих силанольних груп, яка обумовлює формування ПЕШ з одночасним руйнуванням структурованого шару рідини на частинках кремнезему. В результаті подальшого зростання рН із переходом у лужну область під дією лужних гідроксидів має місце розрив силоксанових зв'язків, що супроводжується утворенням поверхневих полісилікатних аніонів, які формують рихлі іонізовані гелеподібні шари.

Схематично будову міцели гідрозолу кремнезему можна представити наступним чином (рис. 3.4).

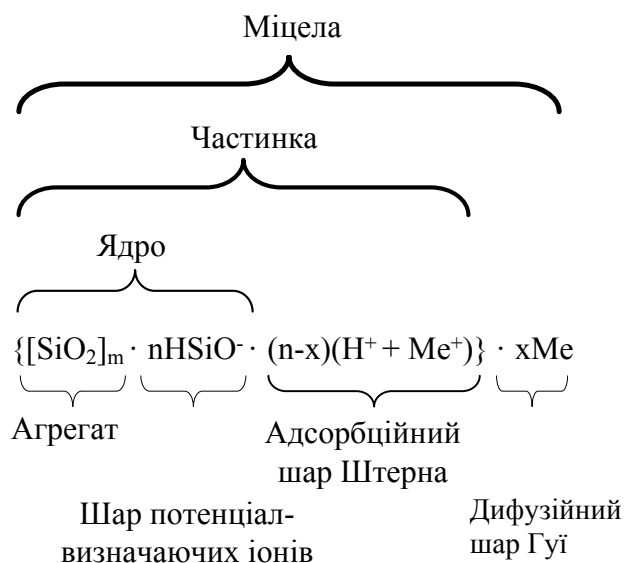


Рис. 3.4. Будова міцели гідрозолу кремнезему

Експериментальні дані свідчать про складний характер залежності агрегативної стійкості гідрозолей кремнезему від рН системи. Так, в ізоелектричній області золі мають високу стійкість. Згідно сучасних уявлень така поведінка золь обумовлена наявністю на поверхні частинок структурованих шарів води, зі зміненими характеристиками. Експериментально встановлено, наприклад, що така характеристика рідин, як в'язкість, для води, що знаходиться в тонкій щілині між кварцевими пластинками, або в тонких капілярах в 2 – 20 разів перевищує в'язкість води в об'ємі, а густина води в порах кремнезему перевищує таку в вільному об'ємі. Руйнування цього структурованого шару води при підвищенні рН в системі обумовлює зниження агрегативної стійкості колоїдного кремнезему з мінімальними значеннями в області рН 5,0 – 6,0. При переході в нейтральну та лужну області стійкість гідрозолів кремнезему знову зростає внаслідок формування на поверхні частинок іонізованого гелеподібного шару. За сучасними уявленнями цей шар є поруватим та проникним для потенціалвизначаючих та протиіонів. При цьому одна частина дифузного шару ПЕШ знаходиться в гелеподібному шарі, а інша – в зовнішньому дифузному шарі.

Втрата гідрозолем кремнезему агрегативної стійкості супроводжується на перших стадіях формуванням рихлих структур з досить слабкими контактами між частинками. Загальні закономірності їх утворення можна пояснити на основі *теорії стійкості дисперсних систем ДЛФО*. Ця теорія розглядає дві складові міжчастинкової взаємодії: електростатичну, що обумовлює відштовхування частинок внаслідок перекриття ПЕШ при їх зближенні, і відповідну їй енергію U_{eid} , і молекулярну, що, навпаки, обумовлює притягання частинок внаслідок дії ван-дер-ваальсових сил і відповідну їй енергію $U_m = -A/12\pi h^2$ (рис. 3.5).

Енергії електростатичного відштовхування та молекулярного притягання становлять:

$$U_{eid} = 64 c_0 R T \lambda \gamma^2 \exp(-h/\lambda),$$

де c_0 – концентрація протиіонів у розчині, λ – приведена товщина дифузного шару, γ – величина, що залежить від електричного потенціалу поверхні ϕ_0 , h – відстань між частинками.

$$U_m = -A/12\pi h^2,$$

де A – стала Гамакера.

Енергії відштовхування і притягання мають різні знаки і по різному залежать від товщини плівки рідини між частинками. Так як енергія відштовхування змінюється за експоненціальним законом, а енергія притягання – за ступеневим, то на малих відстанях (при $h \rightarrow 0$) буде превалювати притягання ($U_m \rightarrow \infty$). На великих відстанях також буде превалювати притягання, так як ступенева функція $1/h^2$ спадає швидше, ніж експонента $\exp(-h/\lambda)$. В той же час, на середніх відстанях на кривій результуючої енергії U_Σ можливий локальний максимум, що відповідає енергетичному (потенційному) бар'єру ΔU_0 , що перешкоджає зближенню та злипанню частинок. Так званий «дальній» або «вторинний» мінімум U_{min} праворуч від максимуму не такий глибокий, як «ближній». Достатньо міцне зчеплення частинок в цьому випадку здійснюється через прошарок рідини.

Таким чином, згідно теорії стійкості дисперсних систем ДЛФО на потенційній кривій, що описує залежність енергії взаємодії двох частинок, які зближуються, є два мінімуми. Це обумовлює можливість фіксації частинок одна відносно другої не тільки при безпосередньому контакті між

ними, а і в “дальньому” потенційному мінімумі зі збереженням досить товстого шару розчинника між ними. Такі контакти називаються *коагуляційними* і їхньою характерною рисою є здатність відновлюватися після руйнування структури – явище тиксотропії. Основні риси коагуляційного структурування дуже чітко можна простежити на прикладі систем на основі пірогенного кремнезему – аеросилу, формування безперервної сітки в яких починається вже при дуже малих концентраціях наночастинок SiO_2 в них.

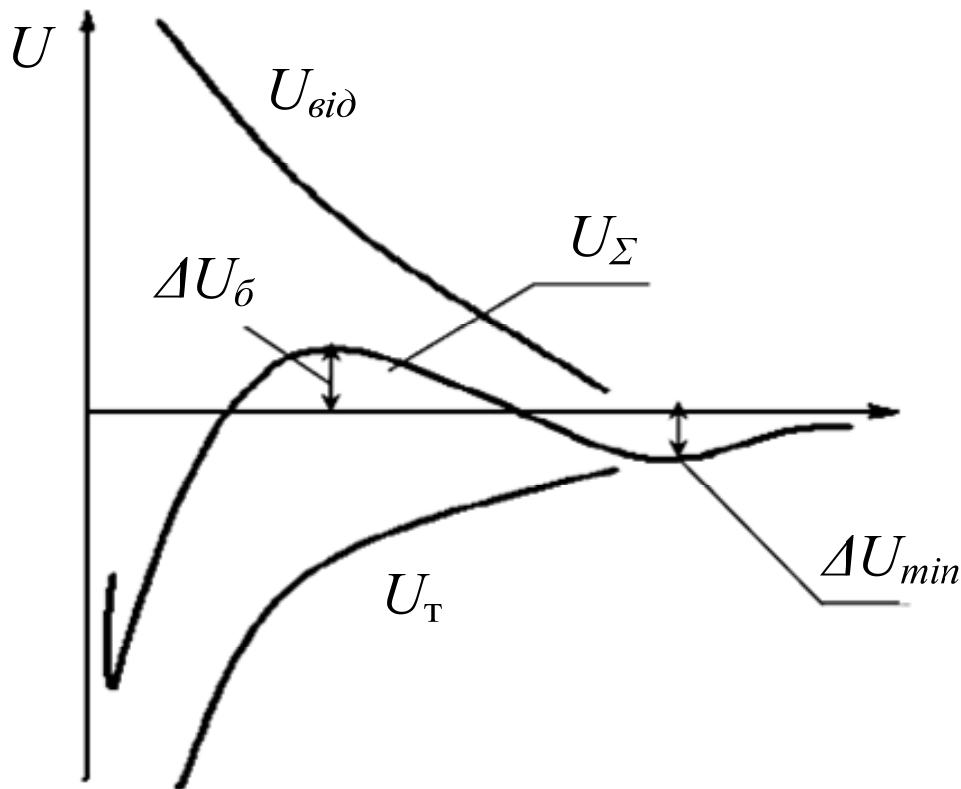
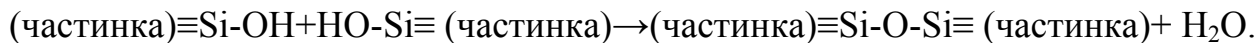


Рис. 3.5. Залежність потенційної енергії взаємодії двох заряджених поверхонь від відстані між ними

Наступні стадії процесів гелеутворення пов’язані з виходом частинок із “дальнього” потенційного мінімуму і подоланням енергетичного бар’єру. Так, при наступному зближенні частинок сили молекулярного притягання знову починають переважати над силами електростатичного відштовхування і на потенційних кривих виникає “ближній” або “первинний” мінімум. При цьому плівка розчинника між частинками стає тоншою і, нарешті, може повністю зникнути з утворенням безпосереднього контакту. Дисперсні структури такого типу називають *конденсаційними структурами*.

В подальшому, взаємодія між активними центрами на поверхні контактуючих між собою частинок забезпечує зміцнення одиничних контактів за рахунок хімічних реакцій :



Тому основним чинником формування міцної просторової сітки в гідрозолях кремнезему є утворення силоксанових зв'язків. При цьому важливу роль в процесах гелеутворення відіграють розчинні форми кремнієвих кислот, що також можуть брати участь у формуванні силоксанових зв'язків між частинками.

Якісно характер впливу рН на швидкість утворення гелевих структур показано на рис. 3.6. Найбільший необхідний час для гелеутворення спостерігається при значеннях рН середовища 1,5 – 3, що відповідає найвищій стабільності золей, а найменший – при рН 5 – 6, коли стійкість золів SiO_2 мінімальна. При підвищенні рН в системі гелеутворення взагалі не відбувається, внаслідок негативного заряду частинок, що перешкоджає їх злипанню. В лужному середовищі спостерігається тільки їх зростання.

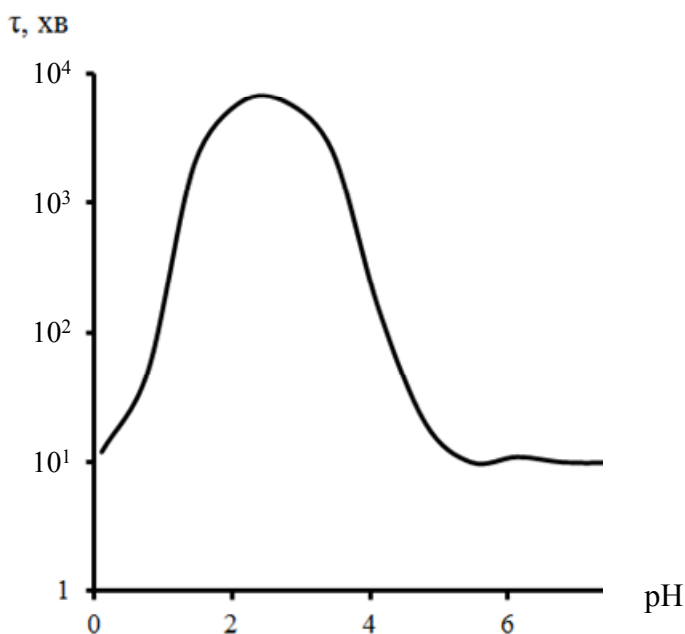


Рис. 3.6. Вплив рН на час, необхідний для гелеутворення кремнезему

В залежності від умов проведення процесу вміст твердої фази в гідрогелі кремнезему SiO_2 може змінюватися в широкому діапазоні значень:

від 1 – 2 до 30 – 40 об. % твердої фази, що відповідає значенням *питомого об'єму пор* в гідрогелі $45,0 - 0,7 \text{ см}^3/\text{г SiO}_2$. В цілому, в міру зростання первинних агрегатів, що утворюються при злипанні наночастинок кремнезему на початкових стадіях гелеутворення, щільність упаковки в них зменшується. Це обумовлено тим, що ймовірність взаємодії вільних частинок з вже зв'язаними поверхневими частинками більша, ніж з частинками, які знаходяться в середині агрегатів. В подальшому це призводить до формування ланцюжків частинок, що ще більше блокують доступ вільних частинок з рідини до внутрішніх областей агрегатів. Середнє координаційне число частинок в таких агрегатах знаходиться між 2 і 3 (рис. 3.7).

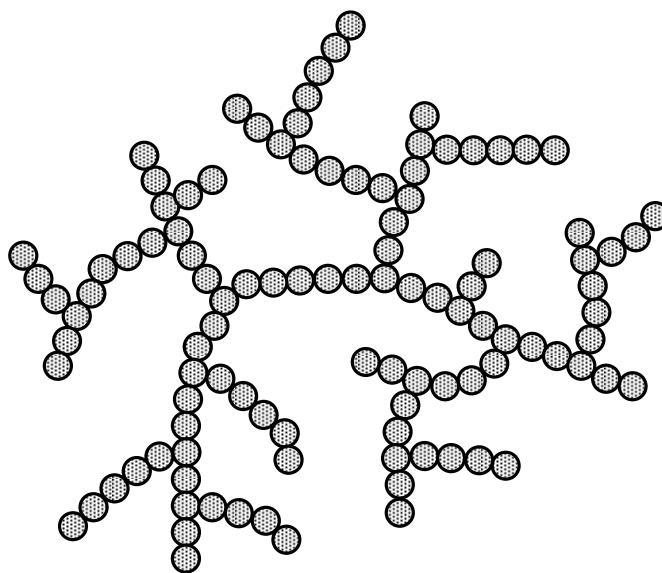


Рис. 3.7. Структура гелю SiO_2

Вивчення кінетики процесів гелеутворення складає суттєві експериментальні труднощі і тому значна кількість дослідників використовують «візуальні» методи, що дозволяють робити, однак, тільки наближені оцінки, наприклад, за втратою *текучості* золю, методом «падаючої» палички або кульки в золі. Більш точним є використання *реологічних методів*, експериментальне застосування яких, однак, має суттєві обмеження.

Для опису деформаційної поведінки гелів, так само як і склоутворюючих розплавів, доцільно застосовувати реологічні моделі. Окрім моделей Максвелла та Кельвіна, що описують поведінку ідеалізованих в'язкопружної рідини і в'язкопружного твердого тіла (див. розділ 2.2), для опису деформаційної поведінки гелевих структур доцільно залучити і *модель*

Бінгама. Ця математична модель відповідає поведінці в'язкопластичних систем, для яких характерна здатність деформуватися при невеликих напруженнях і зберігати форму після зняття навантаження. Введення в модель Бінгама, окрім елементу в'язкого тертя (циліндр з поршнем) елемента сухого тертя (вантаж, який лежить на площині), дає змогу врахувати пластичність матеріалу.

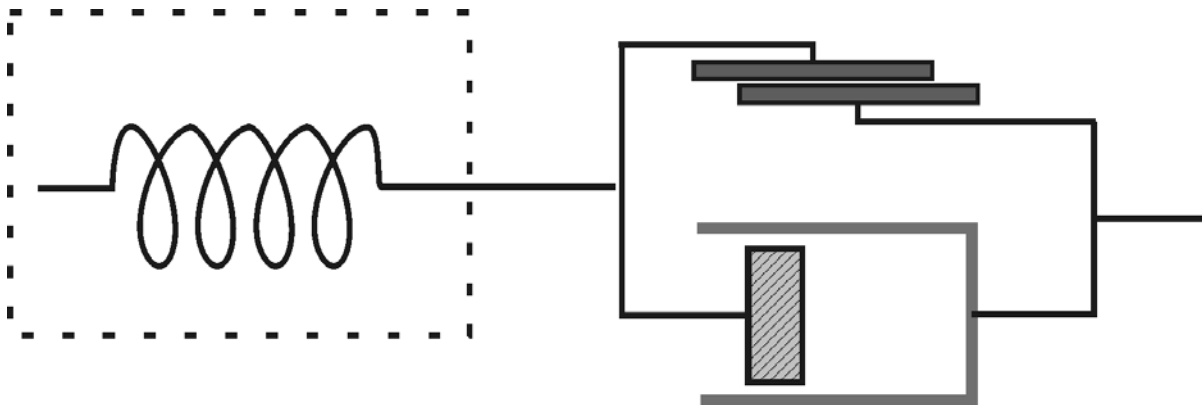


Рис. 3.8. Модифікована реологічна модель Бінгама

Дійсно, згідно з законом сухого тертя деформація системи неможлива доти, доки *напруження зсуву* менше напруження сухого тертя. Коли ж напруження зсуву дорівнює або перевищує граничну величину, то деформація і *швидкість деформації* будуть визначатися тільки елементом в'язкого тертя:

$$\tau = \tau_m + \eta \cdot d\gamma/dt,$$

де τ - напруження зсуву, τ_m - граничне напруження зсуву, η - в'язкість та $d\gamma/dt$ – швидкість деформації (що дорівнює градієнту швидкості руху du/dx , див. розділ 2.2.1).

Для більш повної характеристики в'язкопластичних систем, щоб врахувати також наявність у них пружних властивостей, в модель Бінгама включають послідовно приєднаний *елемент Гука* (пружину) (рис. 3.8). Таким чином, в цій моделі при малих напруженнях спостерігаються тільки пружні деформації. Проте після перевищення межі текучості має місце пластична деформація, що може розвиватися до нескінченості (течія в'язкопластичного

тіла). Така модель достатньо добре описує деформаційну поведінку гелів кремнекислоти в широкому діапазоні концентрацій твердої фази.

Одним з найбільш перспективних підходів до кількісного опису процесів гелеутворення з використанням методів комп'ютерного моделювання є застосування *фрактальної теорії* агрегації дисперсних частинок. Ця теорія, що інтенсивно розвивається в останні роки, дає змогу характеризувати неупорядковані гелеподібні структури через їхні фрактальні параметри. Структуру агрегату в золі кремнезему можна ідеалізовано представити у вигляді так званої фрактальної структури, що побудована з первинних зародкових сферичних частинок (рис. 3.9). Поєднання первинних частинок в єдину структуру при цьому проходить не хаотично, а шляхом багаторазового повторення первинної структури.

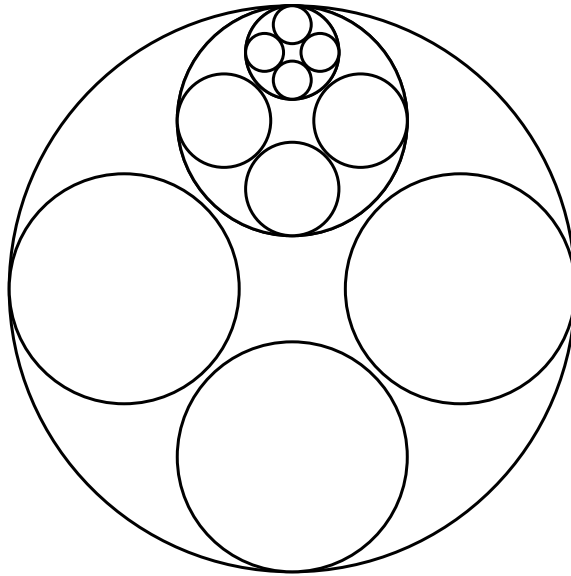


Рис. 3.9. Схема структури агрегату в золі кремнезему за фрактальною теорією

Фрактальна теорія використовує взаємозв'язок між масою фрактального агрегату M та його характерним розміром R :

$$M = a R^D,$$

де D – показник, що називається фрактальною розмірністю агрегату, a – коефіцієнт, R – характерний розмір агрегату.

Значення фрактальної розмірності D дорівнює одиниці в граничному випадку, коли всі частинки поєднуються в єдиний ланцюжок, двом – коли частинки розташовані в одній площині і трьом – коли частинки щільно заповнюють весь простір. За характерний розмір R звичайно обирають радіус інерції агрегату. Реальні фрактальні структури є в значній мірі неупорядкованими системами і, тому, прості схеми можна використовувати лише маючи на увазі їхній обмежений характер. Різні експериментальні методи визначення фрактальної розмірності базуються на встановленні залежності кількості частинок в агрегаті від його розміру. Встановлено, що фрактальна розмірність колоїдних агрегатів змінюється в межах 1,6–2,5, а число N частинок в агрегаті:

$$N \sim (R/r)^D,$$

де r – радіус частинок в агрегаті радіусом R .

Це дає змогу оцінити такі параметри, як об'єм *седиментаційного осаду*, коефіцієнт *фільтрації* гелів, їх *структурно-механічні властивості* тощо.

Використання уявлень про фрактальні структури широко використовується в *теорії перколяції*. Так, процес переходу вільнодисперсної системи (золю) в зв'язаний стан (гель) може розглядатися як перколяційний перехід, тобто момент формування на основі окремих частинок або їх агрегатів суцільного безкінечного кластеру. Момент перколяційного переходу характеризується стрибкоподібною зміною всіх характеристик системи, таких як міцність, електропровідність тощо.



Олексій Олексійович Чуйко
(1930 – 2006)

Визначний український хімік, академік Національної академії наук України. Народився 28 серпня 1930 р. на Ставропіллі (Росія). Закінчив хімічний факультет Київського державного університету ім. Т.Г. Шевченка. Вся наукова діяльність О.О. Чуйка пов'язана з Академією наук України. Ним розвинені наукові засади колоїдної хімії кремнезему, створені модифіковані кремнеземні матеріали, що широко застосовуються в різних галузях медицини, промисловості, електронній техніці, в захисті довкілля. О.О.Чуйком одержані піонерські результати з встановлення природи активних центрів та механізмів хемосорбційних процесів на поверхні кремнезему. Створений ним Інститут хімії поверхні Національної академії наук України зараз носить його ім'я.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Опишіть послідовну іонізацію монокремнієвої кислоти. Порівняйте силу цієї кислоти з іншими слабкими кислотами.
2. Перерахуйте основні форми розчиненого кремнезему за класифікацією Р. Айлера. Де проходять умовні границі між ними за молекулярною масою?
3. Які основні експериментальні методи визначення вмісту різних форм кремнезему в розчинах?
4. Як особливості будови молекули кремнемолібденової кислоти пов'язані з перебігом її взаємодії в розчинах з кремнієвими кислотами?
5. Наведіть основні методи одержання золів кремнезему.
6. Напишіть рівняння реакцій, що пояснюють механізм гомогенної поліконденсації кремнієвих кислот в водних розчинах.
7. Поясніть вплив різних факторів на швидкість гетерофазної поліконденсації (зростання частинок) кремнієвої кислоти.

8. Які особливості пірогенного синтезу високодисперсного кремнезему – аеросилу?
9. Дайте пояснення механізму виникнення подвійного електричного шару на поверхні частинок кремнезему в розчинах електролітів.
10. Охарактеризуйте будову міцели в колоїдному розчині кремнезему.
11. Чому саме електрокінетичний потенціал або ζ (дзета) – потенціал найбільш широко використовується для характеристики електроповерхневих властивостей колоїдних частинок?
12. Дайте оцінку границь застосування теорії стійкості колоїдних систем ДЛФО для дисперсій кремнезему.
13. Чим за теорією ДЛФО пояснюється виникнення «дальнього» або «вторинного» мінімуму на потенційних кривих, що описують енергію взаємодії двох частинок?
14. Як заряд поверхні кремнезему залежить від рН середовища? В якій області рН знаходиться точка нульового заряду кремнезему?
15. Розкрийте роль гідрофільно – гідрофобного балансу поверхні у вирішенні проблеми підвищення стійкості колоїдних силікатних систем.
16. Які основні фактори визначають перебіг процесів структуроутворення в золях кремнезему?
17. Поясніть різницю між коагуляційними і конденсаційними контактами в дисперсіях кремнезему.
18. За рахунок чого формується міцний просторовий каркас в гідрозольх кремнезему?
19. На основі реологічних моделей дайте оцінку деформаційної поведінки гелів кремнезему.
20. Які основні положення фрактальної теорії та її застосування при описанні процесів гелеутворення в дисперсіях кремнезему?

Глава 4. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЇ НАНОДИСПЕРСНИХ КРЕМНЕЗЕМУ ТА СИЛІКАТІВ

4.1. Силікатні стекла, покриття та склокераміка

Визначний внесок в розвиток колоїдної хімії та технології кремнезему і нанодисперсних силікатів – глинистих мінералів зробили іноземні вчені Р. Грім, Д. Бріндлі та ін., а також вітчизняні дослідники Б.С. Лисін (короткі біографічні дані див. в кінці глави), Ф.Д. Овчаренко та ін.

Традиційним напрямом *золь-гель технологій* було одержання нанодисперсного кремнезему на основі реакцій гідролізу розчинних лужних силікатів (рис. 4.1). Саме вихідні характеристики рідких стекел, що використовуються для подальшого золь – гель синтезу, в значній мірі обумовлюють кінцеві властивості одержаних матеріалів – порошків, сорбентів, каталізаторів, носіїв для висоефективної хроматографії тощо.

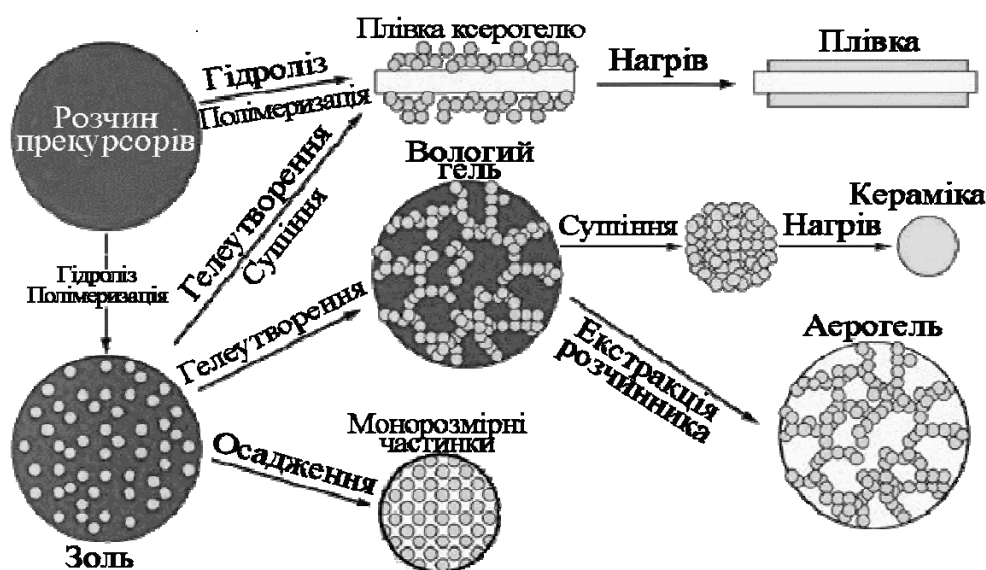


Рис. 4.1. Основні напрямки застосування золь-гель технологій

Іншим напрямом в золь – гель синтезі, що інтенсивно розвивається в останні роки, є використання як прекурсорів алкоксидів силіцію $\text{Si}(\text{OR})_4$, де R – це групи $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ або $-\text{C}_3\text{H}_7$. Наступна поліконденсація кремнієвих кислот обумовлює утворення частинок золю і потім формування суцільної структури гелю. При застосуванні цього підходу вдалося значно розширити

коло необхідних для сучасної техніки матеріалів, які можна отримати даним методом. До них відносяться як монолітні, так і поруваті матеріали для виробництва спеціальних стекол та високостійких покриттів при застосуванні в електронних приладах, світловодів та надчистих стекол волоконної оптики та лазерної техніки, керамічних мембран для розділення газів і рідких сумішей, цеолітів при видаленні токсичних домішок із забруднених вод тощо. Золь – гель процес можна умовно поділити на декілька основних стадій.

Перша стадія - одержання золів в результаті гідролізу мономерних сполук силіцію. Як прекурсори можуть бути використані розчинні силікати лужних металів або амонію, а також і алкоксиди силіцію.

Друга стадія - утворення гелю, тобто формування в *вільнодисперсній системі* суцільної структури з частинок або їх агрегатів, що просякає весь реакційний об'єм. В початковий період система зберігає пластичні властивості, що робить можливим формування виробів.

Третя стадія - старіння новоутвореного гелю, з формуванням нових зв'язків між частинками і виділенням із структури зайвої води – так званий синерезис. При цьому механічні характеристики гелю зростають, зі створенням наприкінці стадії достатньо міцної структури.

Четверта стадія – це сушіння гелю, в процесі якого відбувається повне видалення води із структури. Саме при висушуванні можливе розтріскування гелю, внаслідок розвитку значних стискаючих сил в середині гелю. Прояв таких сил зв'язаний з формуванням *капілярних менісків* при видаленні рідини із пор, що призводить до виникнення додаткового стягуючого тиску. Його величина за *законом Лапласа* залежить від кривизни поверхні рідини в порах:

$$\Delta P = 2\sigma/r_m,$$

де ΔP – різниця між тисками над викривленою та плоскою поверхнями в середині рідини; r_m – радіус кривизни меніска рідини; σ – поверхневий натяг рідини.

Таким чином, капілярні сили обумовлюють чи відбудеться при висушуванні зразків їх розтріскування і саморуйнування. Оскільки

капілярний тиск залежить від розмірів пор і змочування стінок пор дисперсійним середовищем, то для зменшення ймовірності розтріскування треба ослабити капілярні сили, понизивши поверхневий натяг розчинника.

Коли необхідно отримати дегідратовані та безпористі зразки кремнезему, його витримують при температурах вищих 850°C на заключних, *п'ятій та шостій, стадіях*. За цих умов ізольовані гідроксильні групи реагують між собою з видаленням молекул води. Такий процес супроводжується спіканням системи зі зникненням пор в структурі. Проте термічна обробка не є ефективною при наявності в зразках великих пор.

Класичним варіантом одержання монолітних стекол є алкоксидний метод із застосуванням як прекурсорів $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ та $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Для запобігання розтріскування гелів на стадії сушіння доцільним є використання в реакційній суміші домішок органічних розчинників, які знижують поверхневий натяг дисперсійного середовища (наприклад, диметилформаміду). Процеси гідролізу та поліконденсації в значній мірі залежать від рН, значення цього параметру системи суттєво впливає на кінетику структуроутворення та характеристики кінцевих зразків скла (густину, оптичні властивості тощо).

У зв'язку з можливістю перемішування компонентів на молекулярному рівні в вихідних сумішах, золь – гель метод відкриває широкі перспективи для введення в структурну сітку скла, що одержують цим методом, різноманітних легуючих компонентів. Так, наприклад, стекла системи TiO_2 – SiO_2 є перспективними для застосування при виготовленні лінз телескопів в зв'язку з їх низьким коефіцієнтом термічного розширення в широкому діапазоні температур від 25 до 700°C . Вихідними для золь – гель синтезу є розчини складу $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ – H_2O – CH_3COOH .

Для виготовлення оптичних волокон цікавим є використання стекол системи GeO_2 – SiO_2 . Прекурсорами при золь – гель синтезі монолітних прозорих стекол можуть слугувати $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ і $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ з наступним висушуванням зразків етанолом.

Різновидом золь – гель методу є одержання гелів з суміші розчинних силікатів та золів кремнезему. Введення домішок частинок кремнезему мікрометрового розміру сприяє зменшенню ймовірності розтріскування гелю під час сушіння, внаслідок формування міцного структуроутворюючого каркасу. Гель, що утворюється при *гідролізі рідкого скла*, має пори з радіусом в широкому діапазоні від 10 до 300 нм, при цьому зі збільшенням

концентрації кремнезему розмір пор зменшується. Оптимальними для отримання максимально ущільнених силікатних стекол є гелі з розміром пор 200 – 250 нм, тому що наявність пор більшого радіуса потребує температур обробки вище 1500°C, що, в свою чергу, призводить до кристалізації скла.

Інтенсивний розвиток мають зараз дослідження з застосування золь – гель методу для одержання *склокераміки*, що може бути використана як високоефективні вогнетриви, конструкційні та електротехнічні матеріали. Наведемо лише декілька прикладів. Так, склокераміка системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, може являти значний інтерес, бо має дуже малий (або від'ємний) коефіцієнт термічного розширення. В такій важливій з практичної точки зору системі як $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ з водно – спиртового розчину, що містив $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ та $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, були отримані щільні зразки з переходом скла в склокераміку та утворенням тетрагональної структури ZrO_2 при температурах до 1200°C.

В *цельзіановій системі* $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ для отримання склокераміки був використаний подвійний алкоксид барію і алюмінію $\text{Ba}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]_2$, тетраетоксисилан, а також хелатний компонент етиленгліколь. Термодинамічно нестійка гексагональна модифікація цельзіану утворюється вже при 1000°C, проте для формування стабільної моноклінної модифікації, що має польовошпатну структуру, потрібно внесення в вихідну систему зародків стабільної фази.

4.2. Пористі матеріали і порошки

Загальною рисою порошків і пористих матеріалів на основі дисперсного кремнезему є те, що первинні структурні одиниці в них – це *нанорозмірні частинки* з діаметром від 1 до 100 нм. Частинки такого малого розміру в повітряному середовищі під дією ван-дер-ваальсових сил тяжіння самочинно злипаються з утворенням нещільних, рихлих агрегатів. Тільки якщо їх розмір сягає 5 – 50 мкм (5000 – 50000 нм) величина когезійних сил стає недостатньою для утримання частинок разом і такі системи легко руйнуються з утворенням *аерозолі* навіть під впливом руху повітря.

Загальноприйнятою є наступна класифікація кремнеземних порошків.

Порошкоподібні силікагелі, що одержують диспергуванням ксерогелів. При цьому первинна структура гелю залишається незмінною.

Силікагелі шаровидної форми утворюються при виділенні колоїдного золю перед стадією гелеутворення.

Осаджений кремнезем одержують при проведенні коагуляції первинних частинок кремнезему в водному середовищі з утворенням рихлих агрегатів.

Аеросили або *пірогенні кремнеземи*, що утворюються внаслідок реакції високотемпературного гідролізу тетрахлориду силіцію у воднево – кисневому полум'ї.

Органофільні або *модифіковані* кремнеземи отримують на основі всіх типів порошків шляхом нанесення на поверхню хімічно сорбованого модифікуючого шару.

Звичайно, в практиці, золі SiO_2 отримують в результаті взаємодії розчинного силікату натрію з сірчаною кислотою. На першій стадії незалежно від складу та виду прекурсорів утворюється істинний розчин кремнієвої кислоти.

В подальшому процесі поліконденсації цих молекул утворюються ланцюжки полікремнієвих кислот, розмір яких зростає з плином часу. Ці ланцюжки можуть об'єднуватись між собою в розгалужені структури з досягненням в кінцевому рахунку колоїдних розмірів, при цьому в'язкість золю зростає. В залежності від рН середовища, домішок солей, концентрації кремнієвої кислоти тощо, можна отримати частинки золю з розміром від одиниць до десятків нм. Такі золі можуть бути стійкими протягом тривалого часу за умови утворення на поверхні частинок так званого структурно-механічного бар'єру. Характеристика деяких концентрованих золів, що виробляються промисловістю, наведена в таблиці 4.1. В якості стабілізатора практично в усіх зразках використовується NaOH .

Найбільші масштаби використання золь-гель технологій має виробництво пористого аморфного кремнезему – силікагелю, що широко використовується в різноманітних галузях промисловості для осушування газів, в газовій хроматографії, сорбційних процесах тощо. Детально теоретичні засади гелеутворення в таких системах були розглянуті в главі 3.

Процеси гелеутворення обумовлені руйнуванням структурно-механічного бар'єру на поверхні частинок, що супроводжується втратою стійкості золів SiO_2 і формуванням тривимірної каркасної сітки з переходом золю в гідрогель. При визріванні та синерезисі гідрогелю відбувається укрупнення частинок, їх орієнтація, а іноді і кристалізація.

Таблиця 4.1

Властивості промислових золів кремнезему (за Айлером)

Золь, фірма-виробник	Марка	SiO ₂ , %	pH	Діаметр частинок, нм	Питома поверхня, м ² /г
Людокс (E.I. du Pont, США)	HS-40	40	9,7	12	230
	TM	50	9,0	21	130
	SM	30	9,9	7	360
Налко (Nalco Chemical, США)	1115	15	10,4	4	750
	2326	14,5	9,0	5	600
	1130	30	10,0	8	375
Ситон (Monsanto, Велика Британія)	W15	15	9,8-10,6	36	75
	W30	30	9,8-10,6	36	75
	T30	30	9,6-10,2	18	150
	D30	30	9,5-10,0	8,5	325

Найбільш важливими характеристиками пористих кремнеземів, що обумовлюють їх використання як сорбентів і носіїв для хроматографії та каталізу, є питома поверхня і *пористість*. Питома поверхня складається з суми зовнішньої поверхні частинок і внутрішньої поверхні пор, що відноситься до одиниці маси пористого тіла. Оскільки для тіл з розвиненою пористістю основний внесок в величину поверхні пов'язаний з поверхнею пор, то питома поверхня прямо пропорційна об'єму пор і зворотно пропорційна їх діаметру та розміру частинок. В більшості випадків неорганічні оксиди, в тому числі силікагель, являють собою пористі тіла, що пронизані складною системою пор різного діаметру. Основними структурними характеристиками таких матеріалів є *ефективний діаметр пор* d_n , *питомі поверхня* $S_{\text{нут.}}$ та *об'єм пор* V_n .

За роллю, яку відіграють пори різного розміру в процесах адсорбції газів та рідин, їх можна поділити на декілька груп. За офіційною класифікацією IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry – Міжнародний союз з чистої та прикладної хімії) адсорбенти з порами менше 2 нм відносять до *мікропористих*, з порами від 2 до 50 нм – до *мезопористих* (чи перехідних) і з порами більше 50 нм – до *макропористих*.

Мікро – і мезопори є основними, адже саме в них сорбується основна маса речовини. При адсорбції газів мікропори заповнюються адсорбованою речовиною в результаті дії адсорбційних сил, які діють по всьому об'єму пор. При заповненні мезопор, дія власне адсорбційних сил не розповсюджується по всьому об'єму пор внаслідок їх значно більшого діаметру. В даному випадку адсорбція здійснюється переважно за механізмом *капілярної конденсації*. При цьому, спочатку в таких порах утворюються моношари і полішари *адсорбату*. В подальшому, при збільшенні кількості адсорбованої речовини, шари на протилежних стінках зникають з утворенням вигнутого меніску. Тиск насиченої пари над вигнутою поверхнею менший, ніж над плоскою поверхнею, що обумовлює конденсацію парів рідини в порах. Макропори не дають помітного внеску в сумарний адсорбційний процес в зв'язку з їх дуже малою питомою поверхнею, а також неможливістю формування в них вигнутих менісків через великий радіус пор.

Найбільш розповсюдженими методами визначення характеристик мікро- і мезопористої структури є вимірювання величин адсорбції газів, рідин або деяких сполук – індикаторів із газової та рідкої фаз. В класичному статичному методі адсорбент попередньо витримують в вакуумі для десорбції сторонніх речовин з його поверхні. Надалі зразок поміщають в атмосферу газу чи пари і після встановлення рівноваги вимірюють рівноважні тиск, температуру і кількість поглиненого адсорбтиву.

Сучасним методом визначення ізотерм сорбції є хроматографічний метод. При цьому в хроматографічну колонку, що заповнена адсорбентом та продувається інертним газом, вводять адсорбтив. Швидкість переміщення компоненту, що адсорбується, по шару адсорбенту визначається детектором на виході з колонки. По хроматографічній вихідній кривій обраховують ізотерму адсорбції. Експрес варіантом хроматографічного визначення питомої поверхні твердих тіл є метод теплової десорбції. Він заснований на прямій залежності між кількістю газу, що поглинається при низькій температурі, і питомою поверхнею зразка. Достатньо широко з цією метою у випадку крупнопористих сорбентів використовують і сорбцію з розчинів різноманітних барвників, наприклад, метиленової сині. *Ртутна порометрія* застосовується для визначення більш крупних пор.

Ртуть не змочує поверхню пористих тіл: середній крайовий кут для системи ртуть – тверде тіло дорівнює 140° (для силікагелю 145°). Тому, для того щоб забезпечити її проникнення в пори потрібно прикласти додатковий

тиск, величина якого залежить від радіусу пор. Верхня межа тиску, що застосовується на ртутних порометричних установках звичайно складає 180 – 200 МПа, що відповідає мінімальному ефективному радіусу пор біля 3 нм.

Відповідно до сучасних поглядів структурний каркас силікагелю утворений *глобулами*, що можуть складатися із ще менших сферичних нанорозмірних частинок. Такі глобули стикаються між собою в місцях контактів, а пори в структурі є просто порожнинами між глобулами. Такий тип структури пористих кремнеземів називають корпускулярним. До цього типу відноситься переважна більшість промислових силікагелів та пресованих аеросилів. Таким чином, розмір глобул обумовлює величину питомої поверхні, а щільність упаковки – об'єм та радіус пор, а також механічні характеристики. Цікаво відмітити, що при формуванні структурного каркасу гідрогелю з дисперсних систем з великим вмістом рідкої фази характерним для структури, що формується, є наявність побудованих з глобул ланцюжків, які можуть утворювати кільця з вільним внутрішнім простором. Питома поверхня силікагелів, що отримані в різних умовах, може сягати 800 – 850 м²/г.

Подібну внутрішню структуру мають аеросилогелі або силохроми, які отримують із водних суспензій аеросила з утворенням гідрогелю, його наступним висушуванням і можливою термічною або гідротермальною обробкою. Питома поверхня цього дуже чистого і геометрично однорідного різновиду аморфного SiO₂ менша за таку для силікагелів і становить 70 – 150 м²/г.

До іншого типу пористих твердих тіл, так званих *губчастих кремнеземів*, відносять *пористі стекла*. Пористі стекла є особливою скловидною формою кремнезему, яку одержують з розплаву деяких боросилікатних сумішей, що утворюють при охолодженні дві окремі фази – борвмісну та кремнеземну. Ці фази мають вигляд взаємопроникнених сіток, які зберігаються при склуванні системи. При обробці такого скла сильними кислотами борвмісна фаза розчиняється, а речовина, що залишається в твердій фазі є доволі чистим пористим кремнеземом. Такий же тип структури мають кремнеземи, отримані *гідролізом поліорганосилоксанів*.

Для практичних цілей дуже важливим є можливість регулювання характеристик пористої структури в процесі отримання силікагелю, так зване *геометричне модифікування*. Високопористі кремнеземи, внаслідок розвиненої поверхні, є термодинамічно нестійкими дисперсними системами,

що тяжіють до пониження свого енергетичного стану шляхом зменшення питомої поверхні. Тому на практиці, створенням відповідних умов обробки, можна отримати з аморфного пористого кремнезему і практично непористий кристалічний SiO_2 . Застосування різних методів дозволяє одержати силікагелі з широким спектром основних характеристик – об'єм і діаметр пор, розподіл пор за розмірами, питома поверхня.

Основними факторами, що визначають розмір вихідних частинок силікагелю та щільність їх упаковки, це рН рідкого середовища, час старіння гелю, природа інтерміцелярної рідини, *гідротермальна* та *термічна* обробка. Так, наприклад, чим вище значення рН в системі, тим менша питома поверхня, тому що розмір первинних сферичних частинок зростає. Питома поверхня, в цих умовах, може змінюватись від $800 \text{ м}^2/\text{г}$ при рН 2 до $200 \text{ м}^2/\text{г}$ при рН 8, а об'єм пор – від $0,3$ до $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$, відповідно. Кремнезем при цьому перетворюється з тонкопористого в середньо- та крупнопористий.

Навіть промивання гелів водою з тим чи іншим рН впливає на розмір пор отриманого продукту. Наприклад, для тонкопористих силікагелів з великою питомою поверхнею, що одержані в кислому середовищі, промивка підкисленою водою (рН 3,5 – 5,5) не змінює їх структурно – сорбційні характеристики. В той же час промивання водою з нейтральним рН приводить до суттєвого збільшення розміру пор та зменшення питомої поверхні.

Природа кислоти, що застосовується при синтезі силікагелю, теж може впливати на процеси структуроутворення. Так соляна кислота практично не впливає на розмір гранул в структурному каркасі, проте сірчана – збільшує їх діаметр.

Значний вплив на структурно – сорбційні характеристики силікагелів має тривалість та умови проведення процесів старіння гідрогелів в маточному розчині. При цьому можна умовно виділити дві їх стадії. На першій - головними є фізичні процеси зближення частинок і видалення фізично захопленої води зі структури. На другій - переважаючими є хімічні процеси утворення між частинками силоксанових зв'язків за рахунок конденсації поверхневих гідроксильних груп.

Процеси старіння силікагелів різко прискорюються в умовах гідротермальної обробки гідрогелю при температурах $100 - 300^\circ\text{C}$. Механізм старіння силікагелів є практично таким, як і при кімнатній температурі, але всі процеси переносу значно інтенсифікуються в результаті істотного

збільшення розчинності кремнезему при підвищенні температури. При цьому діаметр глобул кремнезему зростає внаслідок розчинення найменших з них і перевідкладення кремнекислоти на поверхню більш крупних. При високих температурах і тривалій витримці в гідротермальних умовах можлива навіть зміна типу структури силікагелю з корпускулярної на губчасту внаслідок перевідкладення основної кількості розчиненої кремнекислоти саме в місця контакту між кулькоподібними частинками кремнезему і спрямлення міжфазної поверхні в цих місцях.

Таблиця 4.2

Промислові пористі аморфні кремнеземи

Найменування, марка	V_n , см ³ /г	S_{um} , м ² /г	d_n , нм
Силікагелі			
КСК-1	1,00-1,25	250	20-50
КСК-3	0,76-0,90	450-600	5,6-8,0
КСК-6	0,25-0,40	450-550	2,0-2,8
КСМ (гранульов.)	0,90-1,10	240-280	13,5-16,0
КСМ (кусковий)	0,35-0,40	760-820	2,2-2,6
Силікагелі мікросферичні			
МСА-750	0,8	40-90	40-100
МСА-1500	0,8	20-38	110-180
МСА-2500	0,7	10-20	190-300
Силохроми			
СХ-1	1,00-1,50	13-26	180-360
СХ-2	1,40-1,90	45-59	100-160
СХ-3	1,50-2,10	90-115	52-84
Макропористі стекла			
МПС-250 ГХ	0,5-0,8		20-30
МПС-1000 ВГХ	1,6-2,3	50-100	90-120
МПС-2000 ВГХ	1,7-2,5	25-55	180-200
МПС-8000 В	0,5-0,9	2-6	600-1000

Термічна обробка також обумовлює кардинальну перебудову супрамолекулярної структури, тобто текстури пористих кремнеземів. Так, концентрація поверхневих гідроксилів постійно знижується при підвищенні температури. При прожарюванні вище 600°С, внаслідок зростання реакційної

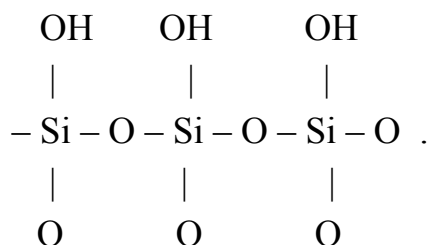
здатності аморфного кремнезему, різко активуються процеси спікання, що обумовлює зміни в пористій структурі і зменшення питомої поверхні. Вище 1200°C має місце часткова кристалізація і практично повне видалення гідроксилів зі структури. Поверхня кремнезему при цьому гідрофобізується.

На сьогодні в великих обсягах виробляють як сферичні (гранульовані), так і кускові силікагелі. Для підвищення стійкості в водному середовищі сферичні силікагелі зазвичай зміцнюють введенням домішок глинозему. Існує великий асортимент промислових пористих аморфних кремнеземів, які мають структурно-сорбційні характеристики, що змінюються в широкому діапазоні (табл. 4.2 ; S_{num} і V_n – питомі поверхня і об'єм пор, d_n – розмір пор).

4.3. Хімічне модифікування кремнезему

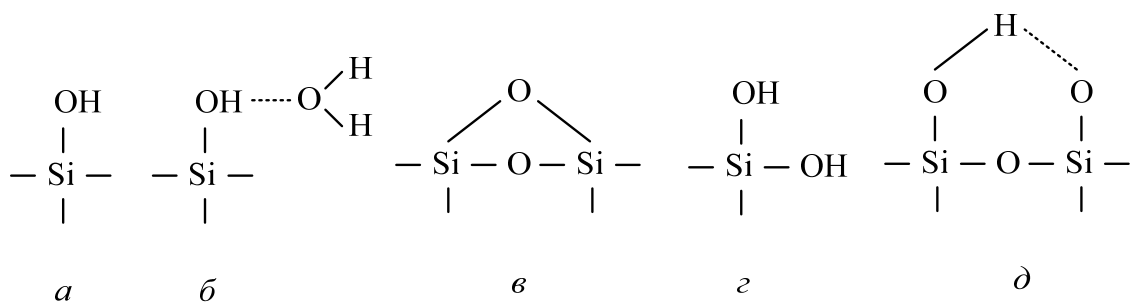
4.3.1. Будова і хімія поверхні кремнезему

Особливістю твердого каркасу силікагелю є те, що його поверхня щільно вкрита гідроксильними групами, які зв'язані зі структурними атомами силіцію:

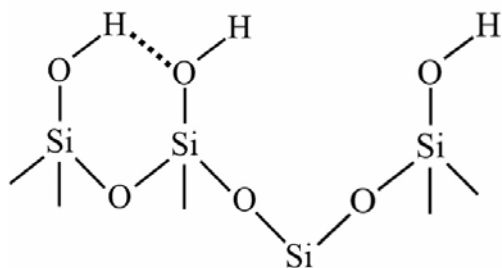


Експериментально встановлено, що максимальна кількість гідроксильних груп на гранично гідроксильованій поверхні кремнезему складає $4,6 \pm 0,2$ ОН-груп/нм².

На поверхні кремнезему можна виділити декілька різних за своєю структурою типів реакційних груп. Це силанольні групи – ізольовані окремі Si–ОН – групи (а); молекули води, що поєднані з силанольними групами водневими зв'язками (б); силоксанові групи, які утворились внаслідок дегідратації поверхні (в); подвійні (або гемінальні) групи ОН, що зв'язані з одним атомом силіцію (г); сусідні (або віцінальні) групи ОН, що являють собою близько розташовані ОН – групи, які зв'язані з різними атомами силіцію і поєднані між собою водневим зв'язком (такі групи характерні для тонкопористих кремнеземів) (д).



В залежності від методу одержання кремнезему на його поверхні можуть знаходитись не усі типи активних груп. Так, для пірогенного кремнезему спостерігаються тільки три їх типи: силосанові групи, а також вільні або з'єднані між собою водневим зв'язком силанольні групи:



Саме значна концентрація OH-груп на поверхні силікагелю обумовлює її високу гідрофільність, а його повністю дегідроксильована поверхня – гідрофобна. Це робить ефективним застосування силікагелю для поглинання парів води при осушуванні повітря, вуглекислого газу, водню, кисню, азоту, хлору та інших промислових газів, а також різних рідких середовищ, наприклад, галогенованих рідин типу фреону.

Іншою важливою особливістю силікагелю є його здатність до іонного обміну, тобто до поглинання катіонів різної природи з розчинів, в нейтральних та слабокислотних розчинах (при $\text{pH} \leq 7$). Це пов'язано з кислотним характером його поверхневих груп $\equiv\text{Si—OH}$ (рис. 4.2).

Як зазначалось в главі 3 мономерні форми кремнієвої кислоти є дуже слабкими кислотами, але при їх полімеризації і утворенні силікагелю кислотність силанольних груп збільшується на 2 – 3 порядки і знаходиться в інтервалі $10^{-6} - 10^{-8}$. Таке різке збільшення кислотності пояснюється проявом ефекту $d_{\pi} - p_{\pi}$ – зв'язування в хімічних зв'язках Si—O .

Величина цього ефекту, зростає по мірі збільшення довжини полімерного ланцюжка, тобто міцність (кратність) зв'язку Si—O в мономері менша, ніж в полікремнієвих кислотах. Це призводить до зміщення

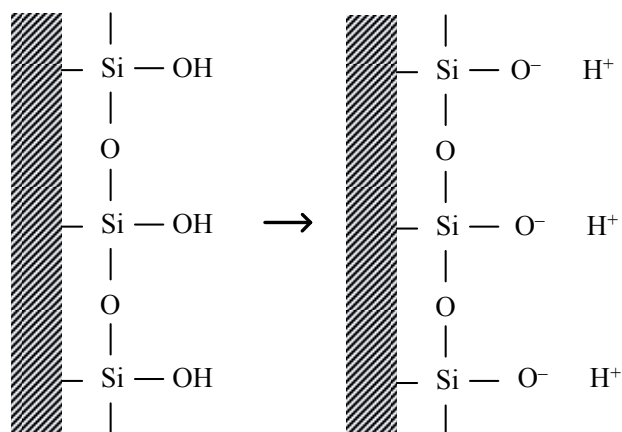


Рис. 4.2. Дисоціація поверхневих груп кремнезему

електронної густини від атомів оксигену на кінцях полімерних ланцюжків і, таким чином, до зменшення негативного заряду на кінцевих атомах. Іншими словами участь атомів оксигену $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ груп в $d_{\pi}-p_{\pi}$ - зв'язуванні підвищує її здатність до іонізації з відщепленням протону вже при $\text{pH} \geq 2$ (pH ізоелектричної точки кремнезему дорівнює $\sim 2,2$) і, значить, до обміну на інші позитивно заряджені іони:



Висока хімічна, термічна та радіаційно-хімічна стійкість силікагелю робить перспективним його використання в радіохімії та атомній техніці для вилучення з технологічних розчинів і стічних вод радіонуклідів Th, Pa, U, Pu та інших актиноідів, а також Sr, Cs, Zr, Nb, Rb і Ce.

Активність кремнезему можна суттєво підвищити якщо шляхом хімічних реакцій поверхневі силанольні групи замінити на $\equiv\text{Si}-\text{OLi}$ або $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ групи. Реакційну здатність кремнезему можна також підвищити застосуванням фізичних методів, наприклад, опромінення тощо.

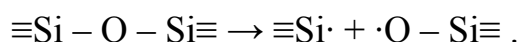
Особливе значення для підвищення реакційної здатності силікатної сировини має енергонапружений помел. Розділ фізичної хімії, що вивчає взаємозв'язок між прикладеною до речовини механічною роботою та хімічними процесами, які відбуваються при цьому, називається *механохімією* (в англomовній літературі більш прийнята назва *трибохімія*). Збільшення дисперсності при помелі кристалічних речовин і стекл є результатом процесів деформації та розриву міжатомних хімічних зв'язків. Цей процес

супроводжується різноманітними деформаційними, механоемісійними та механохімічними ефектами.

Механізм елементарних процесів, що відбуваються при помелі узагальнені в так званій „магма – плазма” моделі. Згідно цієї моделі в момент удару мелючого тіла по твердій речовині на поверхні твердого тіла виникає зона з підвищеною концентрацією енергії, що обумовлює виникнення в ній на короткий час вищих збуджених станів. Енергія, що виділяється, значно більша за теплоту плавлення і, внаслідок низької теплопровідності неорганічних речовин, це призводить не тільки до виникнення розплаву, а і до сублімації речовини з утворенням вільних атомів і іонів (плазми). Температура в місцях удару може сягати декількох тисяч градусів.

Результатом енергонапруженого диспергування є суттєва деформація всієї системи хімічних зв'язків в структурі силікатних матеріалів з утворенням спочатку тонкого поверхневого аморфного шару та подальшим досягненням практично повної аморфізації структури (яка фіксується рентгенографічно) у всьому об'ємі зерен при тривалій обробці. Проте суттєві відмінності в особливостях тонкої структури зберігаються між механічно активованим кварцем і аморфним кремнеземом, що отриманий з рідких стекол або кремнійорганічних сполук.

Розрив хімічних зв'язків при диспергуванні силікатних матеріалів може проходити за гомолітичним або гетеролітичним механізмом. Енергетично більш вигідним є розрив зв'язків з утворенням валентно ненасичених атомів (радикалів):



Виникнення радикалів $\equiv\text{Si}\cdot$ при помелі кварцу в інертній атмосфері було зафіксовано експериментальним методом електронного парамагнітного резонансу. Внаслідок високої реакційної здатності таких радикалів більша їх частина миттєво гине при контакті з атмосферою, утворюючи поверхневі $\equiv\text{Si} - \text{OH}$ і $\equiv\text{Si} - \text{H}$ групи.

Механічна активація кварцу має велике практичне значення при виробництві будівельних матеріалів, таких як силікатні бетони. Підвищення реакційної здатності SiO_2 після енергонапруженого диспергування в вібромліній або дезінтеграторі обумовлює його інтенсивну взаємодію з

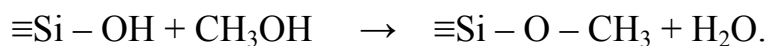
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ в гідротермальних умовах з утворенням міцного зростка на основі гідросилікатів кальцію.

4.3.2. Хімічне модифікування поверхні кремнезему

Логічним продовженням та розвитком ідей іонного обміну на неорганічних іонітах і, переважно, на дисперсних кремнеземах стала думка про можливість проведення хімічних реакцій між функціональними групами на поверхні твердого тіла (силанольними групами на поверхні кремнезему) і зовнішніми реагентами, які можуть надати поверхні особливих властивостей. Це привело до започаткування нового важливого напрямку в практичному застосуванні аморфного кремнезему – створення на його основі *поверхнево-модифікованих матеріалів*. Унікальні характеристики таких матеріалів обумовлені надзвичайно тонким, як правило, молекулярним шаром хімічних сполук, що надає матеріалу принципово нових хімічних властивостей. Необхідно підкреслити, що можливість міцного ковалентного закріплення молекул модифікатора на поверхні аморфного кремнезему перш за все пов'язана з особливостями хімічного зв'язку в сполуках силіцію.

На поверхні кремнезему, окрім силанольних груп, знаходиться досить товстий шар фізично адсорбованої води, який, в переважній більшості випадків, заважає ефективному перебігу реакцій модифікування. Тому початковою стадією процесу модифікування є ретельне видалення зв'язаної води.

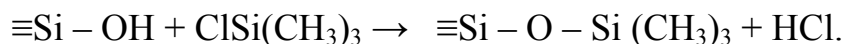
Одна з перших успішних спроб хімічного модифікування була здійснена при вивченні адсорбції метанолу на силікагелі, саме тоді було встановлено, що в такому процесі має місце незворотна *хемосорбція* парів спирту за реакцією:



На основі реакцій такого типу можлива цілеспрямована зміна хімічних властивостей поверхні і, перш за все, її гідрофільно – ліпофільного балансу.

Проте недоліком модифікуючих шарів на основі зв'язків $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ є їх невисока *гідролітична і термічна стійкість*, що перешкоджає широкому застосуванню таких модифікованих матеріалів. Наступний істотний крок в розширенні можливостей методу хімічного модифікування поверхні був

зроблений при використанні як реагентів *кремнійорганічних сполук*. Зв'язки Si – O – Si – C, що формуються внаслідок цих реакцій, характеризуються високою стійкістю. Такі зв'язки утворюються, наприклад, в результаті реакції похідних органосиланів типу R_nSiX_{4-n} з поверхневими силанольними групами:



При використанні довголанцюжкових алкілсиланів та щільній упаковці прищеплених молекул відбувається ефективна гідрофобізація поверхні. Значення кута змочування θ для води на поверхні модифікованого кремнезему може становити $\geq 100 - 105^\circ$, що свідчить про високий ступінь гідрофобності поверхні (для порівняння, у випадку таких гідрофобних речовин, як парафін та фторопласт, θ становить 106 та 108° , відповідно) (рис. 4.3).

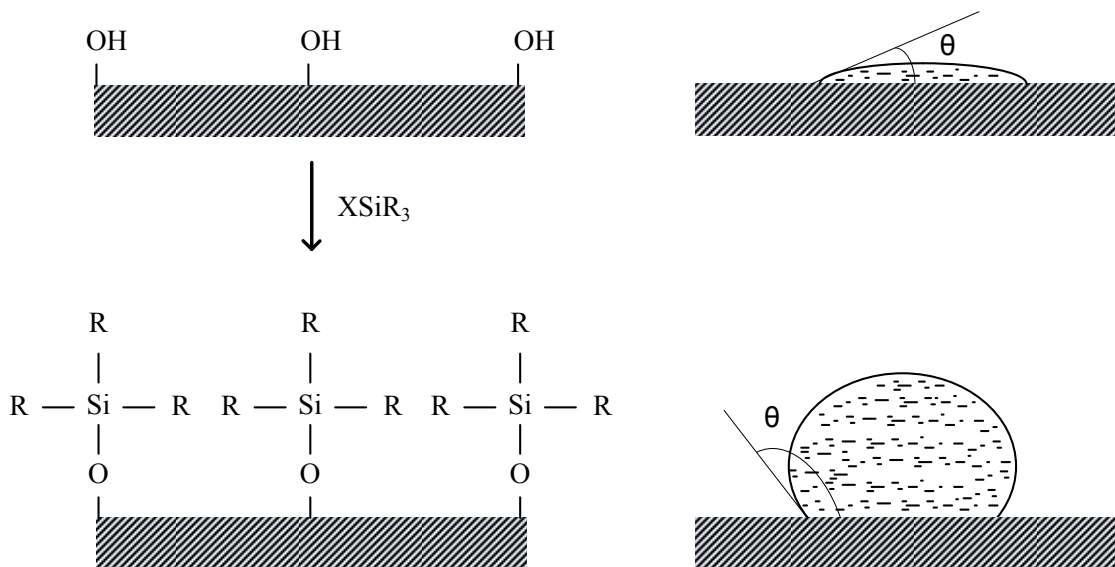


Рис. 4.3. Зміна гідрофільно-ліпофільного балансу при модифікуванні поверхні кремнезему

Слід однак відзначити, що внаслідок суттєвої геометричної та енергетичної неоднорідності поверхні кремнеземів практично неможливо досягти рівномірного розташування молекул модифікатора на підложці.

Методи модифікування поверхні можна умовно поділити на дві основні групи. До першої групи методів, що базуються на простій іммобілізації

модифікатора на поверхні, відносять всі реакції ковалентного закріплення на підложці заздалегідь синтезованих молекул модифікатора. Перевагою такого підходу є його простота і можливість створення на поверхні високої концентрації модифікатора. До другої групи відносять методи, що базуються на утворенні модифікуючого шару безпосередньо на поверхні. При цьому спочатку прищеплюють досить прості за структурою реагенти і лише потім, на їх основі синтезують будь-яку кінцеву поверхневу сполуку.

На сьогодні існує широкий спектр речовин, переважно кремнійорганічних, що можуть бути застосовані для модифікування поверхні. Насамперед, вибір модифікуючого реагенту для синтезу обумовлений тими характеристиками, котрі повинен мати поверхнево-модифікований матеріал. В загальному вигляді молекула модифікатора складається з трьох частин:

- *функціональної групи*, що визначає кінцеві (бажані) властивості поверхнево – модифікованого матеріалу;
- *якірної групи*, що відповідає за утворення міцного хімічного зв'язку між молекулами модифікатора та активними групами на поверхні;
- «ніжки», що поєднує функціональну та якірну групи в одній молекулі – модифікаторі.

Схема будови поверхневого шару в хімічно модифікованому матеріалі показана на рис. 4.4. В зв'язку з тим, що цільові характеристики кінцевого продукту визначаються саме природою функціональної групи, то найбільш жорсткі вимоги висувають саме до її обґрунтованого вибору. Так, функціональні групи ні в якому разі не повинні взаємодіяти з поверхневими групами матриці. Також, необхідно щоб функціональна і якірна групи були хімічно сумісні (ними не можуть бути, наприклад, кислота і луг).

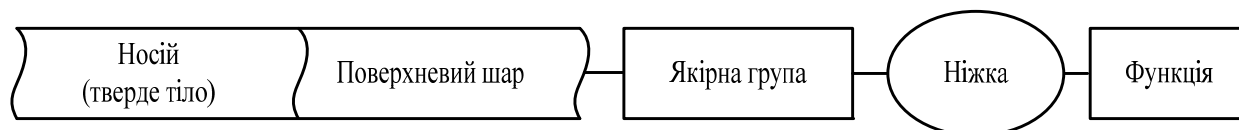


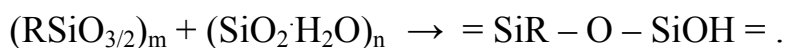
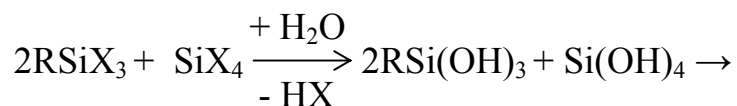
Рис. 4.4. Структура поверхні модифікованого кремнезему

Вимоги до якірної групи є більш м'якими. По перше, валентність елемента – якоря повинна бути не менше двох, оскільки в іншому випадку

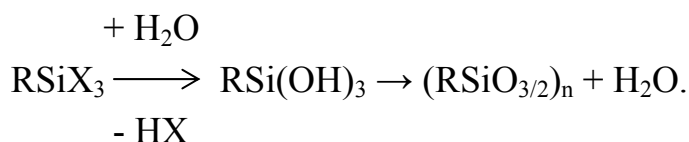
він не може бути містком між поверхнею і молекулою – модифікатором. По друге, реакція між якірною та поверхневими групами має протікати швидко та з утворенням однакових продуктів. Хімічні зв'язки, що утворюються в результаті цих реакцій, повинні бути стабільними в процесах майбутнього використання та зберігання матеріалу. Важливими є і вимоги до доступності і не токсичності реагентів. Як елементи, що можуть утворити якірну групу, використовують широкий набір неметалів: B, C, N, O, Si, P, S, Ge, As, Sn. Всі вони в тому чи іншому випадку застосовуються в синтезі, проте найширшого застосування набули якірні групи SiX_n , що відповідають переліченим вище вимогам в найбільшій мірі.

Таким чином, основним типом реагентів – модифікаторів, що застосовуються на сьогоднішній день, є кремнійорганічні сполуки загальної формули $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$, де R – органічний радикал, що зв'язаний з якірним елементом міцним зв'язком Si – C, а X – група, що вивільняється в результаті реакції. Найчастіше в ці групи входять галогени, а склад самих якірних груп відповідає формулам SiX_3 і $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{X}$. За молекулярним механізмом реакції модифікування кремнеземів кремнійорганічними сполуками є звичайними реакціями нуклеофільного заміщення мобільної групи при атомі силіцію силанольною групою поверхні.

Іншим підходом до одержання матеріалів з регульованими в широкому діапазоні характеристиками поверхні є синтез так званих об'ємно – модифікованих кремнеземів. В цьому випадку процес формування пористої структури кремнезему суміщають з його одночасним модифікуванням. Внаслідок цього молекули модифікатора розміщуються не тільки на поверхні пор, а і в об'ємі самого матеріалу. В основі процесу лежить реакція поліконденсації органосиланів типу $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ (де $1 \leq n \leq 3$) або спільної поліконденсації з SiX_4 (де X – Hal, AlkO; R – органічний радикал, що містить необхідну каталітично чи сорбційно активну групу). Одержання таких модифікованих кремнеземів відбувається за наступною узагальненою схемою:

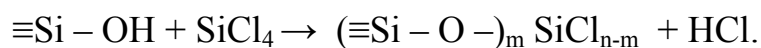


За кількістю реакційноздатних груп органосилани R_nSiX_{4-n} поділяють на моно-, ди- і три функціональні сполуки. Кожна з груп Si – X здатна при гідролізі утворювати силоксановий зв'язок і тому функціональність органосилану визначається ступенем зшивки кремнекисневого каркасу. У випадку наявності в реакційній суміші одного SiX_4 в результаті гідролізу утворюється тільки чистий SiO_2 . Навпаки, монофункціональні органосилани, такі як R_3SiX , можуть утворювати при гідролізі тільки дисилоксани і тому в сумішах з поліфункціональними силанами вони діють як реагенти, що обумовлюють розрив кремнекисневих ланцюжків. Дифункціональні силани здатні утворювати як ланцюжки органосилоксанів, так і органосилоксани циклічної будови. І, нарешті, тільки гідроліз трифункціональних органосиланів типу $RSiX_3$ призводить до формування тривимірного каркасу, модифікованого необхідними реакційноздатними групами. Тому тільки ці сполуки можуть бути використані для синтезу окремо:



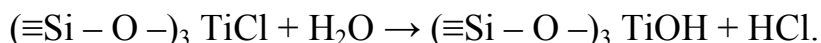
Найчастіше для одержання об'ємно – модифікованих кремнеземів використовують двокомпонентні системи, в яких як структуроутворюючий компонент звичайно беруть тетраалкоксисилан (наприклад, тетраетоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$), а як модифікуючий компонент – *органосилан* R_nSiX_{4-n} .

В ряді випадків для одержання специфічних характеристик поверхні як модифікуючі реагенти можуть бути використані і неорганічні сполуки. Цей метод отримав назву *молекулярного нашаровування* в зв'язку з тим, що в ньому здійснюється послідовне нарощування моношарів структурних одиниць чітко визначеного хімічного складу на поверхні неорганічного матеріалу. Синтез базується на протіканні необоротних хімічних реакцій між функціональними групами поверхні і молекулами реагенту. Типовим прикладом такого процесу є взаємодія активних центрів поверхні кремнезему з молекулами летючих *хлорсиланів*:



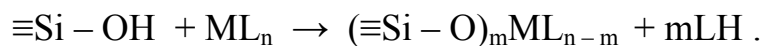
В залежності від співвідношення концентрацій хлорсилану і активних центрів на поверхні кремнезему можуть приєднуватися моно-, ди- або трихлоридні групи. Так трихлоридна група приєднується при низькій концентрації OH – груп, утворюючи поверхневі сполуки складу $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{SiCl}_3$. При збільшенні концентрації поверхневих гідроксильних груп має місце приєднання дихлоридних груп з утворенням поверхневих сполук типу $(\equiv\text{Si} - \text{O} -)_2 \text{SiCl}_2$. Нарешті, при високому *ступені гідроксилізації поверхні* можливе утворення і сполук типу $(\equiv\text{Si} - \text{O} -)_3 \text{SiCl}$. Аналогічні реакції протікають і з сполуками інших елементів: тетрахлоридами Ti , Ge , Sn ; трихлоридами P , Al , Fe ; оксихлоридами V , Cr тощо.

Продуктами поверхневих реакцій кремнезему з хлоридами, з хімічної точки зору, є полісилікати оксихлоридів відповідних елементів, які зберігають кремнекисневий каркас полікремнієвої кислоти. При нагріванні до температур близько 200°C за наявності парів води вони легко гідролізують з утворенням гідроксиполісилікатів. Так, наприклад, гідроксиполісилікат титану утворюється за наступною реакцією:

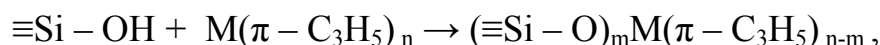


Новоутворені поверхневі гідроксильні групи мають таку ж реакційну здатність, що і OH – групи чистого кремнезему. Тому можливим є і подальше проведення реакцій конденсації, в тому числі з хлоридами, при чому не обов'язково того ж елементу, що вже входить в склад гідроксиполісилікату. Це відкриває шлях до одержання на поверхні твердих речовин плівок, що з'єднані з активними центрами поверхні міцними хімічними зв'язками і складаються з багатьох, різних за хімічною природою, мономолекулярних шарів. Поступове нарощування прищепленого шару досягається за рахунок здійснення по черзі реакцій конденсації та гідролізу при послідовній обробці кремнезему парами хлоридів або води з видаленням газоподібних продуктів реакції. Таким чином, молекулярне нарощування є одним з методів тонкого неорганічного синтезу твердих речовин шляхом збирання на кремнеземній матриці структурних одиниць.

Широкі перспективи відкриває модифікування поверхні кремнезему металокомплексними сполуками. Ці реакції здійснюються, як правило, за рахунок взаємодії силанольних груп $\equiv\text{Si} - \text{OH}$ з лігандами, що легко гідролізують:

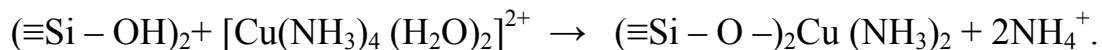


До таких лігандів відносяться галогенід-, алкокси-, ацетокси – групи та органічні ліганди металоорганічних сполук (алільні, бензильні, циклопентадієнільні). Наступним чином, наприклад, відбувається реакція силанольних груп кремнезему з π – алільними комплексами перехідних металів:



де $m = 1, 2$; $n = 2, 3, 4$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Zr}, \text{Rh}, \text{Ni}$.

Для закріплення комплексів металів на поверхні кремнезему не обов'язково застосовувати кремнійорганічні сполуки. Необхідною передумовою закріплення комплексів є можливість утворення міцних зв'язків між ними та функціональними групами поверхні, при цьому природа таких зв'язків може бути різною. Так, при обробці кремнезему амонійним розчином солі купруму спостерігається іммобілізація відповідних комплексів за наступною реакцією:



Великі можливості *молекулярного дизайну* поверхневого шару модифікованих кремнеземів та ймовірність хімічного закріплення практично будь-яких функціональних груп обумовлюють основні напрямки їх практичного застосування. Хімічно-модифікований кремнезем все ширше використовується як каталізатор, ненабухаючий іонообмінник, наповнювач полімерів, біоматеріал, хімічний – та біосенсор тощо. Методом молекулярного нашарування неорганічних сполук можна одержувати багатозонні тверді речовини з необхідним порядком в розташуванні шарів та точністю їх товщини до одного моношару, тобто з максимально досяжною точністю. Особливо перспективним є хімічне закріплення на поверхні кремнезему органічних лігандів, що дозволяє, наприклад, отримати ефективні сорбенти, які здатні до високоселективного вилучення із складних розчинів цільових компонентів. Широке застосування має хімічно модифікований кремнезем як стаціонарна фаза для рідинної хроматографії високої розділювальної здатності, що є незамінним методом інструментального аналізу.

Широкомасштабне технологічне застосування має і *метод механохімічного (трибохімічного) модифікування поверхні SiO₂*. Високореакційноздатні групи з ненасиченими валентностями, що виникають при розриві зв'язків Si – O, легко реагують з водою, а також з багатьма органічними речовинами (метилхлоридом, аліфатичними та ароматичними спиртами та ін.) з утворенням поверхневих сполук. При механохімічній обробці можливим є і прищеплення до поверхні мономерів (етилен, хлорвініл, стирол) з їх наступною полімеризацією. Також полімери (полівінілхлорид) R'–R'' можуть бути прищеплені до поверхні з розривом полімерного ланцюжка за наступною реакцією:



4.4. Наноматеріали на основі кремнезему

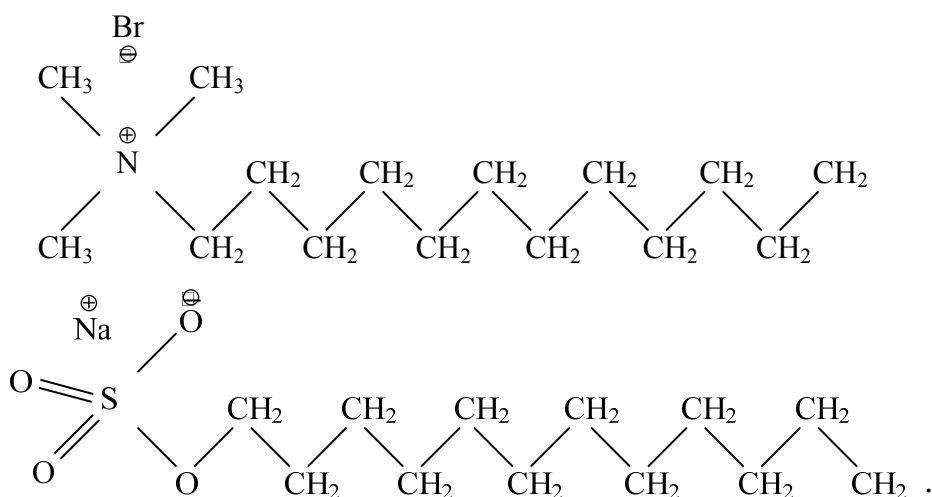
4.4.1. Гібридні наноматеріали

Важливим класом матеріалів, які можна одержати за допомогою золь – гель методу, є мікро- та макроструктуровані *гібридні наноматеріали*, які містять в своїй основі органічні полімери і аморфні неорганічні наночастинки й поєднують, таким чином, властивості органічних і неорганічних вихідних компонентів.

Матеріали, в яких має місце повністю однорідний розподіл частинок в матриці полімеру, не вдається отримати простим змішуванням компонентів на стадії приготування вихідних зразків внаслідок розвитку в таких системах нерегульованих процесів агрегації.

Одним з найперспективніших напрямів в золь – гель синтезі, що інтенсивно розвивається в останній час, є проведення процесу в ультрамікрогетерогенних системах – *міцелярних розчинах ПАР*, рідкокристалічних структурах, макро- і мікроемульсіях. Здійснення процесу в таких умовах дає можливість контролювати ключові параметри синтезу, що забезпечує досягнення необхідних розміру та морфології частинок, їх розподіл за розмірами тощо, які вкрай важливі для практичного використання цих систем. Перевагою такого підходу є простота апаратурного оформлення процесу без використання високих температур.

В багатьох випадках звичайні емульсії є не стійкими і з часом утворюють дві макрофазы, що розділені поверхнею поділу. Для їх стабілізації використовують різноманітні ПАР, що самочинно концентруються на межі поділу двох рідких фаз і знижують поверхневий натяг. Особливістю молекул ПАР є їх *дифільність*, тобто наявність в структурі одночасно гідрофільної (полярна група) і гідрофобної (неполярний вуглеводневий радикал) частин. Типовими представниками ПАР, що широко використовуються в золь – гель синтезі є, наприклад, *n*-гексадецилтриметиламоній бромід або *n* - додецилсульфат натрію



Характерною властивістю ПАР є їх здатність самочинно утворювати в воді дисперсні системи – міцелярні розчини. Однак, утворення *міцел* відбувається лише за чітко окреслених умов, а саме при досягненні порогової концентрації, так званої *критичної концентрації міцелоутворення* (ККМ). В

ТА СИЛІКАТІВ

таких агрегатах гідрофобний вуглеводневий радикал «схований» всередині міцели і, таким чином, екранований від дії полярних молекул розчинника. Схематично розташування молекул ПАР на поверхні поділу фаз та в міцелі представлені на рис. 4.5, де гідрофільна частина позначена кружком, а гідрофобний вуглеводневий радикал – криволінійним хвостом.

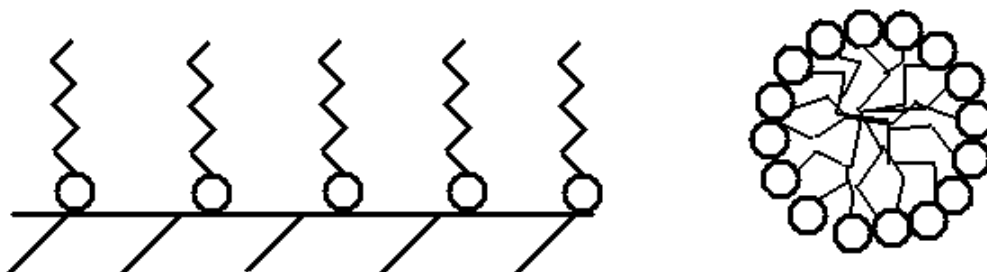


Рис. 4.5. Схема розташування молекул ПАР на поверхні поділу фаз та в міцелі

В результаті утворення міцел система ПАР – рідина стає термодинамічно стійкою. Значення ККМ є різними для окремих ПАР і становлять досить малі величини – $0,01 - 0,001$ моль/дм³, що обумовлює можливість утворення міцел в водних розчинах навіть при кімнатній температурі.

Особливий інтерес до вивчення процесів в розчинах ПАР привертає можливість проведення різноманітних хімічних реакцій в краплях мікроемульсій, міцелах ПАР, тонких плівках, які виконують, таким чином, функції мікрореакторів. Типовим прикладом такого процесу, що відомий ще здавна, є емульсійна полімеризація. За цією реакцією, при проведенні процесу поліконденсації в стабілізованих ПАР емульсіях мономеру в воді, одержують синтетичні латекси – водні колоїдні дисперсії синтетичних полімерів.

Розмір крапель в мікроемульсіях становить десятки нанометрів. Якщо органічна фаза в зворотній мікроемульсії містить прекурсори кремнезему – різноманітні алкоксида, то внаслідок дифузії кремнійвмісні молекули мігрують в стабілізовані відповідними ПАР мікрокраплини води. Це спричиняє гідроліз алкоксиду та утворення полімерних різновидів кремнієвих кислот та спирту. Кінцевим результатом цього процесу є формування в водних краплях гелевих сфер, які рівномірно розповсюджені по всьому об'єму емульсії.

Синтез наночастинок кремнезему в мікроемульсіях є дуже чутливим до умов проведення процесу. Важливими факторами, що контролюють макро- і мікроструктурні характеристики наночастинок є вид та концентрація ПАР, співвідношення мольних концентрацій води і ПАР, рН водного середовища, порядок введення компонентів та наявність перемішування в системі. Цікавим варіантом золь – гель синтезу в мікроемульсіях є одержання кінцевого продукту при змішуванні двох зворотних емульсій або емульсій зворотного та прямого типів. Це дає змогу розширити можливості методу.

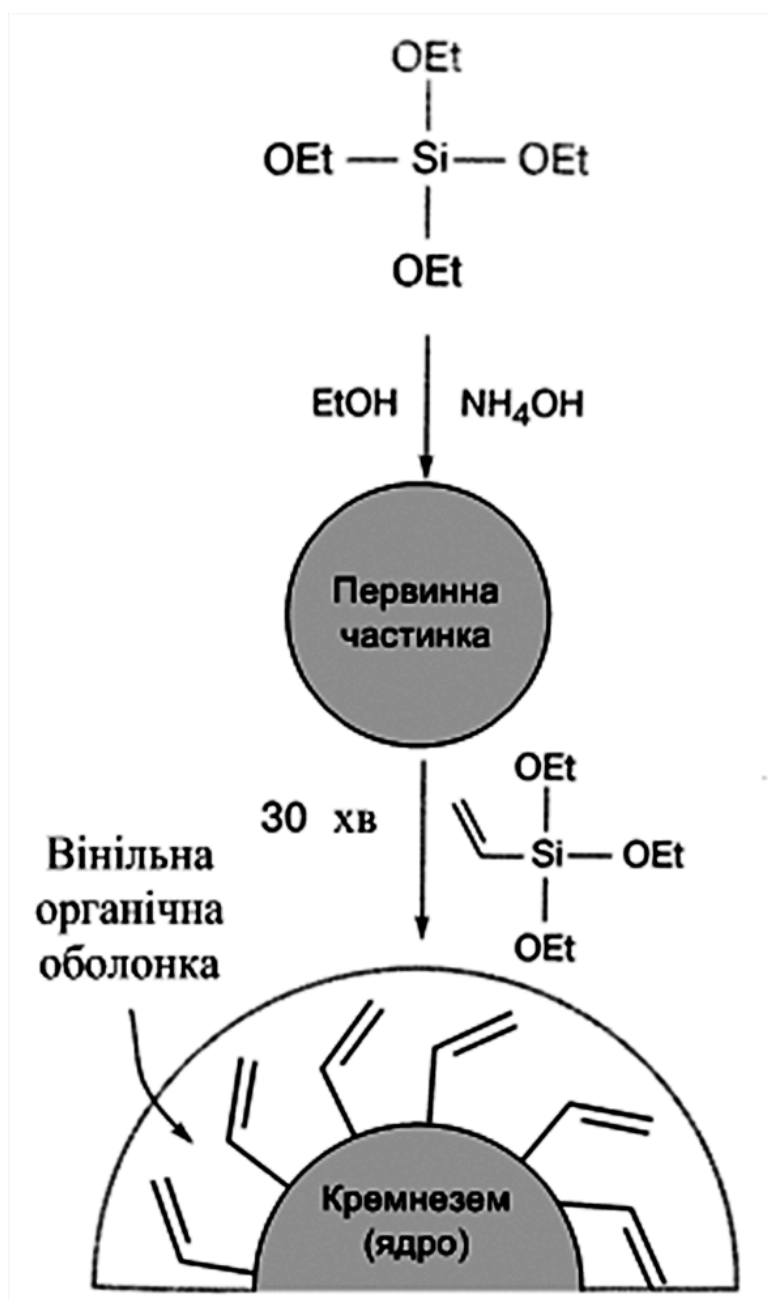


Рис. 4.6. Формування полімерного покриття на поверхні частинок кремнезему (за Н.А. Шабановою та П.Д. Саркісовим)

Важливою перевагою мікроемульсійного методу одержання наноматеріалів перед іншими методами є можливість контрольованого синтезу наноструктур типу «ядро – оболонка». При цьому на першій стадії процесу синтезують монодисперсні частинки кремнезолу. Утворення на поверхні цих частинок оболонки іншої хімічної природи досягається введенням в реакційну суміш додаткового реагенту. Так, наприклад, сферичні частинки кремнезему діаметром 350 нм можна одержати при проведенні процесу гідролізу – поліконденсації в системі ТЕОС – вінілтриетоксисилан. Потім їх використовують для одержання композитних частинок, що містять ядро кремнезему та полімерну оболонку. Для цього поверхню кремнезему гідрофобізують використовуючи як модифікатор метакрілоксипропіл-триметоксисилану, а потім забезпечують формування полімерного покриття шляхом полімерізації на поверхні аніонного мономеру (рис. 4.6). В результаті товщина полімерної оболонки може складати від 125 до 410 нм.

4.4.2. Темплатний синтез мезопористих матеріалів

Бурхливого розвитку в останній час набуло дослідження умов синтезу та вивчення властивостей мезопористих матеріалів на основі кремнезему, що одержують з використання *темплатів*. Темплатами називають молекули або великі за розміром атоми, що є шаблоном, за яким відбувається формування кінцевої пористої структури. Такі реагенти вводять в систему на початкових стадіях синтезу. В кінці процесу, після закінчення структуроутворення, темплати видаляють із системи за допомогою термообробки або вимивання. Пори, що залишаються після видалення темплатів зберігають їх розміри і зовнішню форму. Такі матеріали звичайно одержують при додаванні прекурсору, що містить силіцій, до міцелярного розчину ПАР.

Загальний механізм утворення мезопористих структур на основі розчинів ПАР та прекурсорів кремнезему можна описати наступним чином. На початкових стадіях процесу відбувається утворення міцел катіонної ПАР, що містять внутрішнє ядро, яке побудовано з вуглеводневих катіонів, та шар протиіонів. В подальшому негативно заряджені протиіони в результаті іонного обміну замінюються на силікатні аніони, які вступають в реакції поліконденсації між собою. Така *молекулярна збірка* на міцелярній поверхні обумовлює укрупнення структурних одиниць і спричиняє втрату ними

агрегативної і седиментаційної стійкості та формування безперервного структурного каркасу гелю, що має впорядковану систему пор. Той факт, що міцели колоїдних ПАР в розчинах можуть мати не тільки сферичну форму, а й бути пластинчастими чи дископодібними, або навіть паличкоподібними і циліндричними (рис. 4.7), обумовлює можливість широкого варіювання не тільки розмірів пор в структурах, що формуються за такими міцелярними шаблонами, а і форми самих пор.

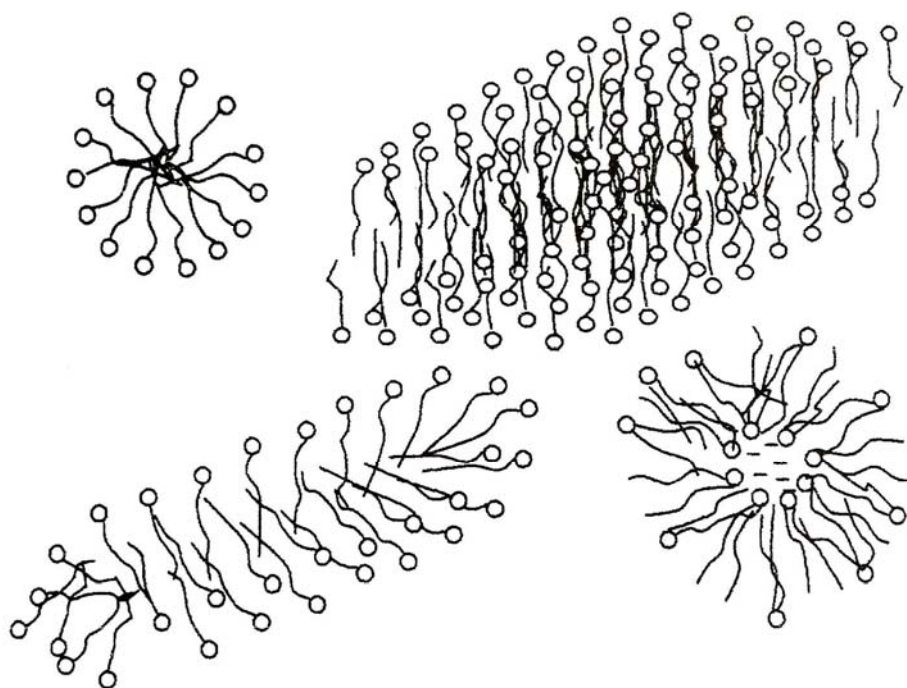


Рис. 4.7. Форма міцел колоїдних ПАР в розчинах (за М.О. Мchedловим-Петросяном)

Багато деталей такого самочинного процесу молекулярної збірки не з'ясовано до сих пір. В якійсь мірі процеси утворення пористих кремнеземів в розчинах ПАР аналогічні процесам, що мають місце в живій природі. Це, наприклад, процеси формування силікатних або вапняних панцирів морських тварин і рослин (типу діатомей, коралів, устриць тощо), на міцелярній поверхні їх клітин, що сформована ліпідами і ліпопротеїдами, які мають властивості типових ПАР.

Одним з найбільш яскравих прикладів мезопористих неорганічних матеріалів з високовпорядкованою супрамолекулярною структурою є матеріали серії МСМ (їх назва – похідна від Mobil Composition of Matter), що

характеризуються впорядкованою структурою та вузькою кривою розподілу пор за розмірами. Такі характеристики вдалося отримати за рахунок жорсткого контролю співвідношення вихідних реагентів.

Вперше ці матеріали були отримані на початку 90-х років минулого сторіччя при співсадженні розчинних форм силікатів з алкілтриметиламонієвими ПАР складу $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3X^-$ (де $n = 8 - 16$ і $X = Cl, Br$ чи OH), з наступною гідротермальною обробкою і видаленням ПАР.

В залежності від умов синтезу характер мінерального каркасу в мезопористих матеріалах може кардинально змінюватись. Так, супрамолекулярна структура одного з найпоширеніших матеріалів цього типу MCM-41 подібна бджолиним щільникам з тонкими (до 1 нм) стінками (рис. 4.8), матеріал MCM-48 має більш складну тривимірну структуру, а MCM-50 – регулярну шарувату.

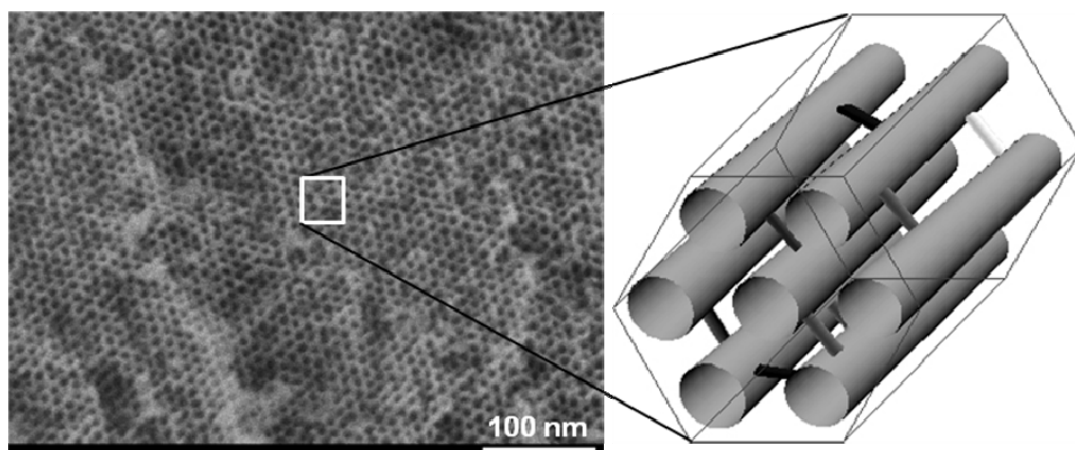


Рис. 4.8. Супрамолекулярна структура мезопористого матеріалу

Схема формування пористої структури типу MCM-41 представлена на рис. 4.9. Можна сказати, що структура пористого кінцевого неорганічного матеріалу зберігає первинну структуру міцел ПАР.

За характером пористого простору ці матеріали в якійсь мірі нагадують *цеоліти*, структура яких теж пронизана системою пор чітко визначеного діаметру. Тому, так само як цеоліти називають *молекулярними ситами*, в зв'язку з їх здатністю поглинати невеликі молекули і слугувати своєрідним фільтром, нові матеріали теж можуть називатися молекулярними ситами.

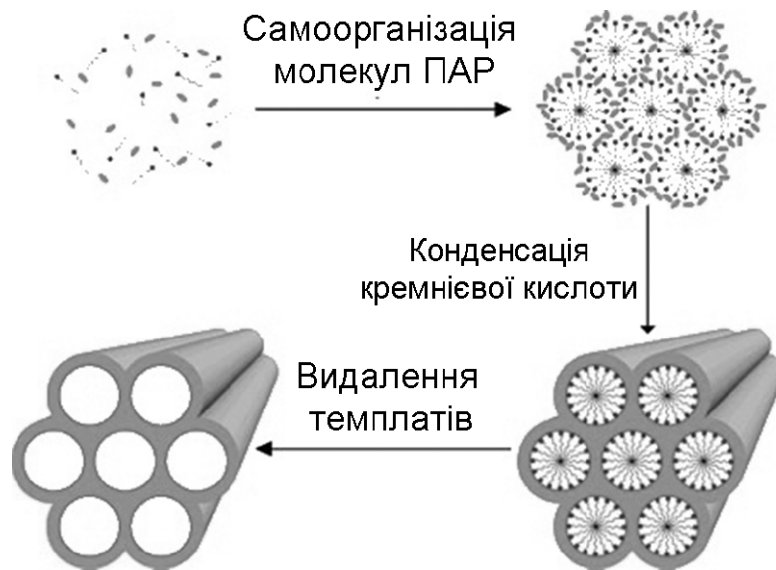


Рис. 4.9. Схема формування щільникової кремнеземистої структури

Проте їх суттєва відмінність від цеолітів полягає в розмірі пор: якщо для цеолітів розмір пор не перевищує 0,8 – 1,3 нм, що відповідає мікропорам, то в пористих кремнеземах розмір пор становить 3 – 10 нм, тобто відповідає мезопорам. Це обумовлює можливість їх використання для видалення більш крупних молекул або кластерів.

Інша важлива відмінність мезопористих кремнеземів від цеолітів пов'язана з фундаментальними особливостями їх структур. Цеоліти мають впорядковану кристалічну структуру, для якої характерна наявність як ближнього, так і дальнього порядку в розташуванні атомів. Такі структури дають чітку дифракційну картину на рентгенограмах. Для мезопористих кремнеземів характерним є наявність тільки дальнього супрамолекулярного порядку, пов'язаного з впорядкованим розташуванням пор. Структура самої речовини, з якої побудовані стінки пор, є аморфною і не дає чіткої дифракційної картини, що вказує на відсутність ближнього порядку в розміщенні атомів.

В таблиці 4.2 наведені основні характеристики деяких мезопористих щільникових структур, а саме: a_o – параметр елементарної (гексагональної) комірки, що отриманий з використанням рентгенівської дифракції, S_{num} і V_n – питома поверхня і об'єм мезопор, d_n і h_n – розмір мезопор і середня товщина стінок між ними, відповідно. В таблиці також наведені дані для синтезованих мезопористих кремнеземних матеріалів з домішками алюмінію, що заміщає

силіцій в структурних тетраедрах. Такі матеріали мають підвищену каталітичну активність.

Таблиця 4.2

Структурні характеристики мезофаз MCM-41 та SBA-15

Зразок	a_o , нм	S_{num} , м ² /г	V_n , см ³ /г	d_n , нм	h_n , нм
MCM-41 (SiO ₂)	4,701	1065	0,93	3,85	0,85
MCM-41 (AlSiO ₂ *)	4,504	1013	0,83	3,62	0,88
SBA-15(SiO ₂)	11,632	643	0,92	9,51	2,12
SBA-15 (AlSiO ₂ *)	12,882	655	1,12	10,86	2,02

*Атомне співвідношення Si/Al = 19

Одним з нових перспективних напрямів у синтезі мезопористих матеріалів є одержання на їх основі нанометаловмісних композитів. Такий підхід дозволяє суттєво підвищити стабільність наночастинок і розширити коло їх можливого використання. Зараз, як неорганічну матрицю часто використовують непористі кремнеземи. Проте використання з цією метою саме мезопористих структур, таких як MCM – 41 або SBA – 15, має ряд суттєвих переваг, що пов'язано з можливістю регулювання розмірів наночастинок при їх формуванні в порах кремнеземної матриці.

Найпростіший метод одержання нанометаловмісних композитів заснований на просоченні попередньо синтезованих зразків розчином відповідних солей металів, внаслідок чого відбувається іонний обмін протонів поверхневих силанольних груп. В подальшому здійснюють відновлювання адсорбованих іонів металу, наприклад, з використанням водню при підвищених температурах або натрійборгідридом.

Іншим підходом є застосування золь – гель методу не на стадії одержання пористої матриці, а при формуванні самого металовмісного композиту. При цьому до тетраетоксисилану або іншого алкоксиду додають вже синтезований нанопорошок металу з додаванням структуроутворюючих реагентів для оформлення необхідної системи пор. В результаті гідролізу ТЕОС та полімеризації молекул кремнекислоти формується гідрогелева, а після висушування, ксерогелева структура SiO₂ навколо синтезованих раніше наночастинок металу. Це забезпечує

одержання нанометалевих композитів з іммобілізованими в об'ємі частинками металу, розмір яких складає 5 – 10 нм.

Можливим є і поєднання наведених вище двох підходів. При цьому розчин прекурсору металу додають безпосередньо до ТЕОС і одержують кремнеземну матрицю з рівномірно, на молекулярному рівні, розподіленим в ній металом. Після термічної обробки та відновлення металу в потоці водню при підвищених температурах одержують нанометалевий композит з рівномірно розподіленими у об'ємі SiO_2 частинками металу.

4.5. Синтез наноматеріалів на основі глинистих мінералів

4.5.1. Модифікування поверхні глинистих мінералів

Перспективним напрямом в розробці новітніх матеріалів з впорядкованою структурою є проведення золь – гель синтезу з використанням *глинистих мінералів*. Характерною особливістю цих мінералів, як наноб'єктів, є те, що їх плоскі *структурні пакети*, поверхня яких теоретично може бути доступна для різноманітних реагентів, мають товщину біля 1 нм, в той час як два інших виміри для них приблизно в 1000 разів більші, тобто знаходяться на мікрометровій шкалі.

Як відомо, структурні плоскі пакети цього класу мінералів побудовані з *тетраедричних* (кремнійкисневих) та *октаедричних* (алюмінійкисневих) *шарів*. В одних з основних представників *шаруватих силікатів*, а саме в глинистих мінералах групи *каолініту*, структурний пакет складається з одного тетраедричного та одного октаедричного шару. Їх хімічний склад близький до $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Існує принципова відмінність в характері хімічного зв'язку між різними елементами в структурі цих мінералів: всередині плоских алюмокремнекисневих пакетів, в яких октаедрична сітка поєднана з тетраедричною, іони зв'язані між собою міцними іонно – ковалентними зв'язками. Зовнішня ж поверхня октаедричної сітки утворена гідроксильними групами і тому об'єднання сусідніх пакетів здійснюється за рахунок зв'язків іншого типу - водневих зв'язків між атомами кисню кремнійкисневого шару і гідроксилами алюмінійкисневого шару, які знаходяться один проти одного. *Базальна міжплощинна відстань* (тобто відстань між найближчими еквівалентними площинами кристалічної ґратки) становить 0,715 нм.

В іншому важливому представнику шаруватих силікатів – *монтморилоніті* – структурні пакети є тришаровими і складаються з двох тетраедричних сіток між якими знаходиться одна октаедрична сітка (рис. 4.10). Структурна формула монтморилоніту має вигляд $M_y[(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2]_y \cdot nH_2O$. Об'єднання таких структурних пакетів, здійснюється за рахунок досить слабкої ван-дер-ваальсової взаємодії між тетраедричними сітками і тому структура цього мінералу не є жорсткою. Це обумовлює легкість розщеплення зразків монтморилоніту на окремі пластівці та можливість проникнення полярних молекул води і деяких інших неорганічних та органічних молекул між структурні пакети мінералу. В зв'язку з тим, що в просторі між структурними пакетами монтморилоніту може знаходитися різна кількість молекул води, базальна міжплощинна відстань є змінною величиною. В залежності від ступеня насиченості водою вона може становити від 0,95-1,0 нм для зневоднених термічно оброблених зразків до 1,4-1,5 нм для максимально гідратованих зразків.

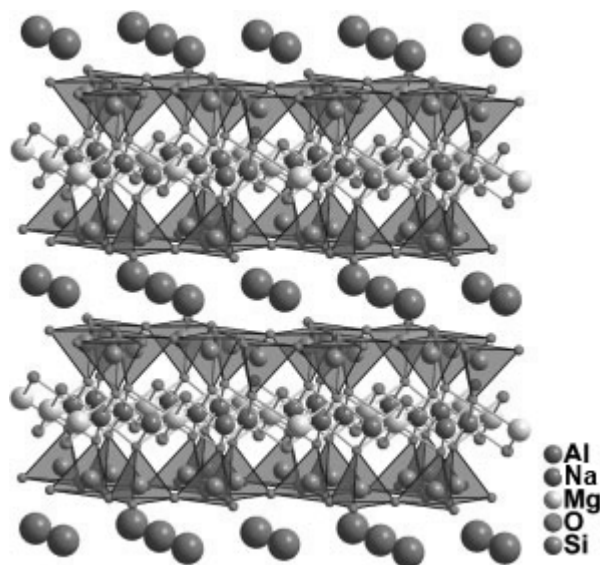


Рис. 4.10. Структура монтморилоніту

Важливою особливістю глинистих мінералів є також їх здатність до іонного обміну. Для структури цих мінералів характерним є розвинений *гетеровалентний ізоморфізм*, тобто заміщення катіонів в алюміній- та кремнійкисневих сітках не тільки на близькі за розміром катіони такого ж ступеню окислення, а і на катіони з меншим ступенем окислення. Найчастіше

зустрічаються заміщення Si^{4+} на Al^{3+} в тетраедричному шарі та Al^{3+} на Mg^{2+} і Fe^{2+} в октаедричному шарі.

Такі *нестехіометричні* заміщення призводять до виникнення некомпенсованого електричного заряду в структурі, який компенсується іншими катіонами розчину (як правило Na^+ , Mg^{2+} або Ca^{2+}), що локалізуються на зовнішніх *базальних поверхнях* частинок та в їх міжшаровому просторі.

Так звані «розірвані» хімічні зв'язки $\text{Si} - \text{O}^-$ та $\text{Al} - \text{O}^-$ на *бічних гранях* алюмокремнекисневих пакетів також обумовлюють виникнення значного некомпенсованого заряду, який нейтралізується катіонами розчину. Сумарна кількість таких катіонів на базальних та бічних гранях (*обмінна ємність*) може складати значні величини: до 3 – 15 мг-екв для каолініту і до 80 - 150 мг-екв для монтморилоніту на 100 г мінералу.

Такі особливості цього класу шаруватих силікатів наштовхнули дослідників на думку про можливість зміни природи їх поверхні в результаті заміни невеликих неорганічних обмінних катіонів на великі органічні іони шляхом проведення реакцій іонного обміну. Така заміна супроводжується збільшенням гідрофобності первинно гідрофільної силікатної поверхні, що, таким чином, створює можливість регулювати її *гідрофільно-ліпофільний* баланс. Було запропоновано використати для цього такі катіонні ПАР, як *четвертинні амонієві сполуки* з алкільними ланцюжками аліфатичної структури типу $[\text{N}(\text{R})_4]^+ \text{X}^-$, де R – алкільний радикал. Перелік четвертинних амонієвих катіонів, які зараз найбільш часто використовуються для модифікування поверхні шаруватих силікатів, наведено в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Четвертинні амонієві катіони для модифікування глинистих мінералів

Четвертинний катіон	Скорочений запис	Формула
Триметиламоній	ТМА	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Триметилфеніламоній	ТМФА	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Бензилтриметиламоній	БТМА	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Гексадецилпіридиній	ГДП	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$
Бензилдиметилтетрадециламоній	БДТДА	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_{14}\text{H}_{29})(\text{CH}_3)_2$
Гексадецилтриметиламоній	ГДТМА	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Диоктадецилдиметиламоній	ДОДМА	$(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$

В залежності від умов проведення процесу модифікування і, перш за все, від концентрації ПАР у вихідній суміші, ступінь покриття поверхні мінералу органічними молекулами може бути різним. Так, при невисокому вмісті ПАР в розчині на міжфазній межі можуть утворюватися лише окремі молекулярні асоціати – двовимірні міцели або *геміміцели* (тобто «напівміцели»). При повному заміщенні неорганічних обмінних іонів на іони ПАР формується щільний моношар і поверхня стає повністю гідрофобною в результаті орієнтації полярних частин органічних іонів у бік твердої фази, а вуглеводневих радикалів – у воду. Однак, при подальшому збільшенні концентрації ПАР відбувається адсорбція другого шару і поверхня знову стає гідрофільною.

На відміну від речовин з жорстким структурним каркасом взаємодія ПАР з шаруватими силікатами, що мають лабільну структуру, наприклад, монтморилоніт, може супроводжуватись проникненням різної кількості реагенту між структурні пакети мінералу і, відповідно, характеризуватися різним ступенем заповнення міжшарового простору. При цьому можливі різноманітні варіанти розміщення молекул ПАР: з заміщенням окремих неорганічних катіонів на внутрішній поверхні тетраедричних шарів, або з утворенням моно і подвійних шарів чи шарів з парафіноподібною структурою (рис. 4.11, а - е).

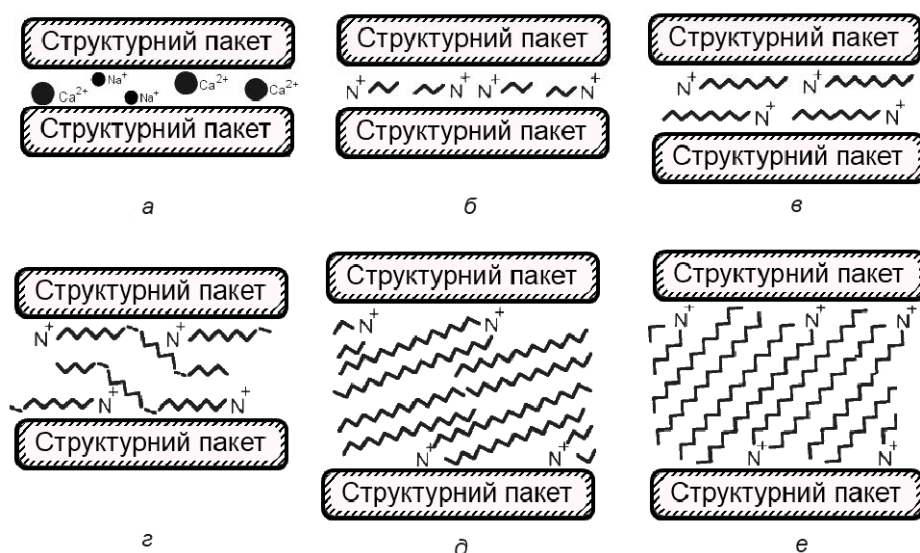


Рис. 4.11. Схема розташування молекул ПАР в міжшаровому просторі монтморилоніту

Зміна природи поверхні глинистих мінералів можлива також внаслідок проведення хімічних реакцій між функціональними групами на бічних гранях їх частинок ($\equiv\text{Si} - \text{OH}$ і $=\text{Al} - \text{OH}$ групи) та молекулами речовин – модифікаторів. Механізм та умови проведення цього процесу є такими ж, як для кремнезему і описані раніше (розділ 4.3.2).

Глинисті мінерали з ліофобізованою поверхнею є ефективними наповнювачами композиційних полімерних матеріалів і металополімерів. Введення в полімер *органоглин* (до 50% і більше за об'ємом) не тільки значно знижує собівартість кінцевого продукту, а і дозволяє одержувати конструкційні матеріали, що замінюють метали. Органофільні монтморилоніти (*бентоніти*) також використовуються, як загусники органічних середовищ і мастил.

Перспективним напрямом є і використання модифікованих мінералів для захисту водного басейну від токсикантів різної хімічної природи. Органоглини мають високі сорбційні характеристики по відношенню до широкого кола шкідливих органічних сполук. В той же час при утворенні на поверхні подвійного шару молекул ПАР частинки модифікованих мінералів набувають властивостей *аніонообмінників* і добре адсорбують негативно заряджені сполуки арсену, хрому та ін.

4.5.2. Золь-гель синтез наноматеріалів на основі глинистих мінералів

Наступним кроком в розробці наноматеріалів на основі глинистих мінералів стало використання крупних неорганічних іонів - полігідроксокомплексів металів як модифікаторів, що здатні заміщати менші за розміром природні обмінні катіони і розсовувати структурні пакети, а також зафіксувати після висушування розширений міжшаровий простір.

Широке коло металів може утворювати такі полігідроксокомплекси: $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, $[(\text{TiO}_2)_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$, $[(\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)]^{8+}$ та ін., серед них такі елементи, як Cr, Fe, Nb, Ta, Mo, Ni, Cu, Bi, Ga, Sn, V та ін. Фіксація цих катіонів в міжшаровому просторі глин обумовлює не тільки підвищення термостабільності отриманих матеріалів, а й надає їм цінні каталітичні властивості, що забезпечує можливість їх ефективного застосування в різноманітних хімічних процесах.

Структура таких іонів – прекурсорів є доволі складною, а їх утворення в розчинах відбувається лише при достатньо жорсткому дотриманні умов

синтезу. Найбільш вживаним методом одержання олігомерного гідроксокатіону алюмінію, що найчастіше використовується для формування пористих матеріалів на основі глини, є гідроліз солей алюмінію (AlCl_3) в лужному середовищі (NaOH). Іон Al^{3+} легко гідролізує в воді з утворенням різноманітних форм. Однією з них є *іон Кеггіна*, що отримав назву від імені вченого, який встановив його структуру $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (скорочено Al_{13}^{7+}). Подальший гідроліз обумовлює утворення димерів, тримерів, полімерів і, нарешті, псевдобеміту (AlOOH), що утворює аморфний осад. Повнота протікання реакції гідролізу залежить від багатьох факторів: концентрації вихідних реагентів, швидкості додавання реактантів у реакційну суміш, температури, часу і температури старіння продуктів гідролізу.

Псевдосферична будова іону Кеггіна Al_{13}^{7+} , що була визначена на основі рентгеноструктурних досліджень, наведена на рис. 4.12. В катіоні Al_{13}^{7+} кожен оксиген центрального структурного тетраедра $[\text{AlO}_4]$ зв'язаний з трьома $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ октаедрами і, таким чином, співвідношення алюмінію в октаедричній і тетраедричній координації складає 12 : 1.

В результаті проникнення великих катіонів Al_{13}^{7+} в міжшаровий простір глинистих мінералів відстань між структурними пакетами суттєво збільшується і після термічної обробки утворюється пористий матеріал з щілиноподібними порами.

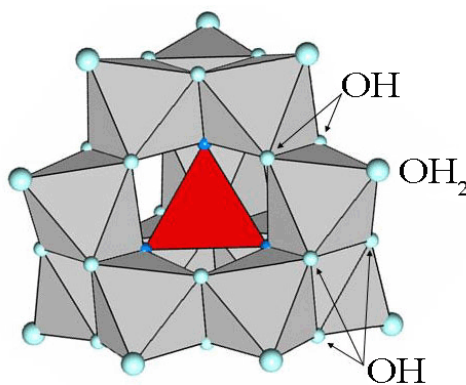


Рис. 4.12. Структура поліоксокатіону алюмінію $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (іону Кеггіна)

При цьому міжшарова відстань в кінцевому продукті зберігається такою ж, як у не термооброблених зразках внаслідок жорсткої фіксації міжшарового простору «стовпчиками», що утворилися при термодеструкції гідроксокатіонів алюмінію і поєднані з тетраедричними сітками структурних

пакетів міцними хімічними зв'язками Si – O – Al. В залежності від характеристик вихідного глинистого мінералу та умов проведення процесу можна одержати матеріал з різним ступенем впорядкованості структури. Такі матеріали отримали назву *пілардованих глин* або PILC (від *pillared clays* – стовпчасті глини, *англ.*).

Відстань між структурними пакетами в цих матеріалах може сягати 0,8 – 0,9 нм і більше. Так, для пілардованих глин з поліоксокатіоном алюмінію в міжшаровому просторі відстань між пакетами становить 0,91 нм, а питома поверхня – 400 м²/г; для поліоксокатіону цирконію відповідні величини становлять 1,21 нм і 290 м²/г; для титану – 1,56 нм і 300 м²/г і для хрому – 0,71 нм і 300 м²/г. Максимальне значення питомої поверхні пілардованих глин, що були одержані експериментально становить 600 м²/г, а загальний об'єм пор – 0,6 см³/г. Теоретично ж можлива максимальна величина для монтморилоніту, при умові його повного розщеплення на окремі структурні пакети, становить ~ 800 м²/г.

Схематичне зображення будови пілардованих глин з різним *ступенем впорядкованості* показано на рис. 4.13.

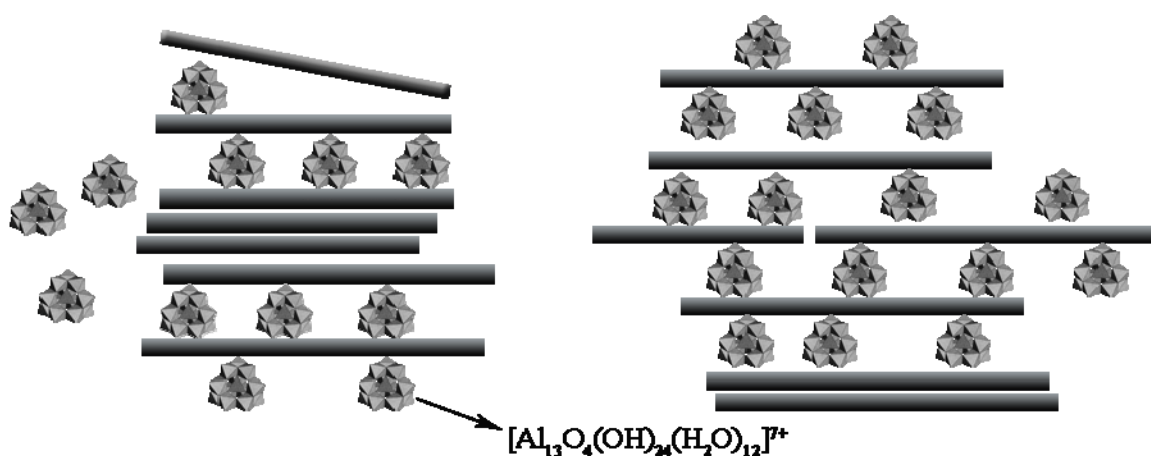


Рис. 4.13. Випадкове та впорядковане розташування поліоксокатіонів алюмінію в міжшаровому просторі монтморилоніту

Як вихідні при синтезі пілардованих глин використовують також розчини, що містять два і більше катіонів, при цьому одним з них є гідроксокомплекс алюмінію. Введення в розчин другого неорганічного катіону в різному молярному співвідношенні з першим дозволяє підвищити термічні, сорбційні і каталітичні властивості кінцевого продукту. В останній

час для розширення можливостей регулювання структурних характеристик в синтезі використовують і органометалеві комплекси.

Перспективи використання високопористих матеріалів на основі глинистих мінералів суттєво розширює застосування підходів золь – гель технології. Ключовою ідеєю такого підходу є використання можливості утворення гелевих структур на основі кремнезему безпосередньо в міжшаровому просторі набухаючих глинистих мінералів, з формуванням в міжшаровому просторі мінералів високопористої кремнеземної структури. Впорядковану систему пор в таких структурах задають, як і в звичайному *темплатному синтезі*, за допомогою відповідних ПАР (розділ 4.2.2).

Першою стадією типової схеми синтезу монтморилоніт – кремнеземних композитів є модифікування мінералів *катионними ПАР*, головним чином четвертинними амонієвими солями, такими як згадуваний гесадецилтриметиламоній бромід, або, наприклад, додецилтриметиламонійбромід, разом з неіонними ПАР.

Великі органічні катіони ПАР заміщують в міжшаровому просторі глини менші за розміром обмінні неорганічні катіони, що зв'язані електростатичними силами з внутрішньою поверхнею негативно заряджених структурних пакетів (рис 4.14). При цьому утворюється двошарувата структура з товщиною, що відповідає довжині вуглеводневого радикалу молекул ПАР. Це полегшує проникнення молекул – прекурсорів, наприклад ТЕОС, в міжшарові проміжки мінералу внаслідок збільшення відстані між сусідніми пакетами (можна сказати, що структура «розкривається») і часткової гідрофобізації внутрішньої поверхні.

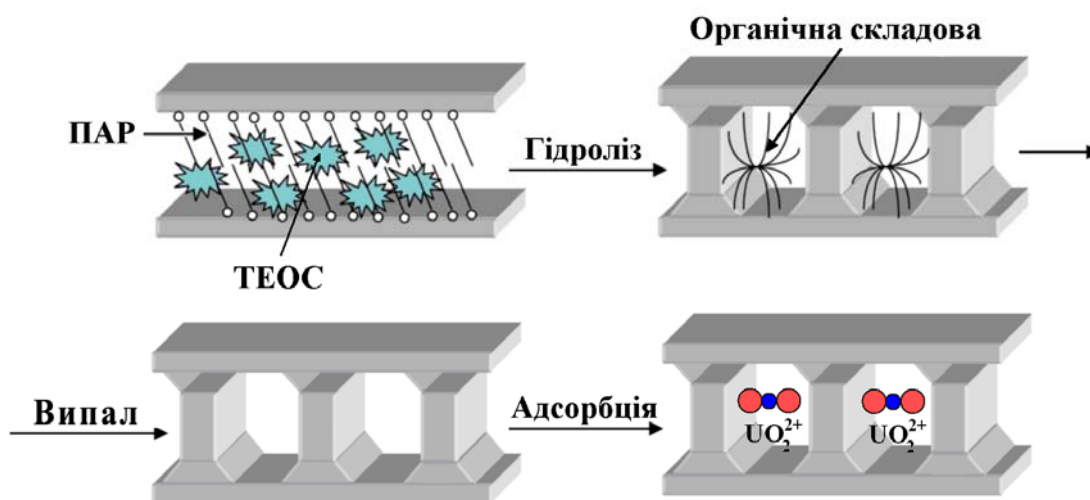


Рис. 4.14. Схема синтезу монтморилоніт – кремнеземних композитів

Взаємодія між молекулами ПАР і силікатними іонами приводить до формування міцел, які подібні до сферичних міцел при темплатному синтезі МСМ – 41 структур. В подальшому протікання процесу їх гідролізу обумовлює формування кремнеземистих стовпчиків, що «розпирають» вихідну структуру монтморилоніту.

На останній стадії процесу проводиться термічна обробка зразків, при якій видаляються органічні речовини та вода і залишається силікатний каркас, побудований з плоских алюмокремнекисневих пакетів, що міцно зв'язані між собою стовпчиками SiO_2 . Деякі структурні характеристики одержаних матеріалів наведені в табл. 4.3 (S_n – загальна питома поверхня; $S_{\text{мік}}$ і $S_{\text{мез}}$ – питома поверхня мікро- і мезопор, d_n і V_n – розмір та об'єм мезопор).

Для глинистих мінералів каолінітової групи, що не набухають в воді в звичайних умовах, теж можливе проникнення деяких реагентів в міжшаровий простір з розширенням структури, проте в даному випадку цей процес є значно складнішим, в порівнянні з монтморилонітом. Тому коло можливих молекул – “гостей”, що можуть проникати між пакетами каолініту є значно вужчим, ніж у монтморилоніту.

Таблиця 4.3

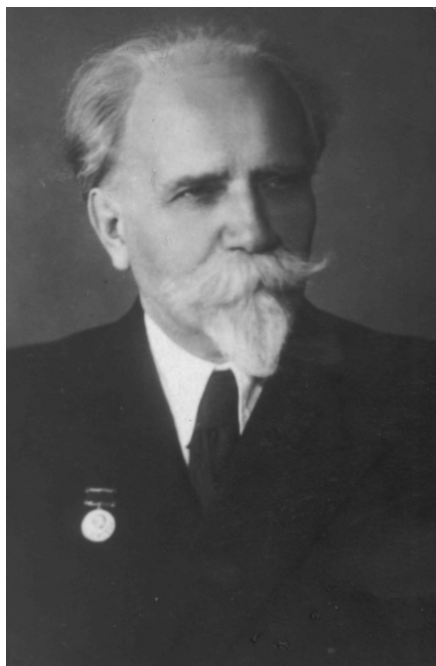
Структурні характеристики матеріалів на основі монтморилоніту

№ пп	$S_{\text{ит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мік}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мез}}, \text{м}^2/\text{г}$	$d_n, \text{нм}$	$V_n, \text{см}^3/\text{г}$
1	597	273	324	3,75	0,92
2	623	344	279	3,81	0,99
3	712	357	356	4,34	0,98
4	669	363	306	4,51	1,05

Такими реагентами, перш за все, можуть бути сполуки, молекули яких мають дві окремі функціональні групи, що проявляють донорні та акцепторні властивості, для того, щоб після проникнення утворити між шарами на місці розірваного водневого зв'язку два нових водневих зв'язки. Такими речовинами є гідразин, сечовина та формамід. Речовини з високим дипольним моментом, наприклад диметилсульфоксид, також можуть проникати в міжшаровий простір каолініту. І, нарешті, деякі неорганічні солі

(ацетати калію, рубідію, цезію, амонію та деякі інші) теж можуть бути такими реагентами. Але механізм дії останніх досі детально не з'ясований.

Близький до нано діапазону розмір структурних пакетів каолініту робить можливим його використання в темплатному золь – гель синтезі. Так, високовпорядковані мезопористі матеріали типу МСМ – 41 з домішками алюмінію були синтезовані в гідротермальних умовах з використанням тетраетоксисилану та термічно обробленого каолініту, як джерел силіцію та алюмінію, і цетилтриметиламоній броміду, як структуроформуючого реагенту. Одержані зразки мали такі характеристики: параметр гексагональної комірки $a_o - 4,75$ нм, питома поверхня $S_{num} - 753$ м²/г, об'єм мезопор $V_n - 0,63$ см³/г і розмір мезопор $d_n - 3,33$ нм.

**Борис Савелійович Лисін**

(1883 – 1970)

Визначний український хімік-технолог, академік Академії наук України. Б.С. Лисін народився 4 серпня 1883 року в м. Новоград-Волинському. Навчався в Рівненському реальному училищі та Київському політехнічному інституті, в якому потім працював більше 50 років. Трудову діяльність починав під керівництвом В.І. Вернадського в складі комісії Української Академії наук з вивчення природних ресурсів України. В 1921 році заснував кафедру технології силікатів, був деканом хіміко-технологічного факультету. Значний внесок зроблено Б.С. Лисіним в фізичну хімію силікатів, хімічну технологію кераміки та скла, розбудову української промисловості будівельних матеріалів. Академік Б.С. Лисін був директором Інституту мінеральної сировини Академії наук України.

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Охарактеризуйте основні стадії золь – гель процесу одержання силікатних наноматеріалів.
2. Яка роль капілярних сил в процесах структуроутворення при сушінні гідрогелів кремнекислоти?
3. Наведіть приклади застосування методів золь – гель технологій при одержанні силікатних стекол і склокераміки.
4. Виведіть формулу для визначення питомої поверхні порошку $S_{\text{пит}}$ з використанням величини його дисперсності. Прийміть, що порошок складається з непористих кульок однакового радіусу R , а їхня щільність дорівнює d .
5. Поясніть принципи класифікації кремнеземних порошків. Чи є синонімами поняття силікагель і кремнезем?
6. Які основні структурні характеристики використовують при описі пористих кремнеземів?

7. Опишіть експериментальні методи визначення величин адсорбції.
8. Використання якого фізичного явища лежить в основі методу ртутної порометрії? Пори якого розміру можна визначати цим методом?
9. Які елементи містить структурна одиниця (мінімальний фрагмент) прищепленого шару на поверхні кремнезему?
10. Яка з характеристик: процентний вміст вуглецю в зразку, кількість прищеплених груп на квадратний метр поверхні чи кількість прищеплених груп на грам носія найбільш адекватно відображає ступінь екранування поверхні матеріалу?
11. Чому з усіх можливих речовин саме кремнезем знайшов найбільш широке використання як модельний об'єкт для вивчення особливостей поверхневого модифікування?
12. Охарактеризуйте основні напрямки застосування модифікованих кремнеземів в залежності від типу модифікатора.
13. Які основні компоненти необхідні для синтезу кремнеземних мезопористих матеріалів з високопорядкованою структурою? Поясніть роль кожного з них.
14. Розкрийте зміст термінів «супрамолекулярна структура» і «темплатний синтез».
15. Чому, на Ваш погляд, для глинистих мінералів є правомірним застосування терміну «нанодисперсні силікати»?
16. За допомогою яких речовин можливо регулювати гідрофільно-ліпофільний баланс поверхні глинистих мінералів? Окресліть сферу застосування ліофілізованих глин (органоглин).
17. Чому глинисті мінерали є перспективними для використання як прекурсори в синтезі високопористих матеріалів?
18. Глинисті мінерали яких структурних типів і чому саме найбільш широко застосовуються для синтезу високопористих матеріалів?
19. Надайте схему синтезу пілардованих глин. Полігідросокомплекси яких металів можуть бути використані з цією метою? Яку структуру мають такі катіони?
20. Які особливості структури пілардованих глин обумовлюють їх застосування в сорбції і каталізі?
21. Розкрийте механізм формування високопористих матеріалів на основі глинистих мінералів і кремнійорганічних сполук.

ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. *Физическая химия силикатов* / Под ред. А.А. Пащенко. – М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.
2. *Горшков В.С.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений/ В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
3. *Шабанова Н.А.* Химия и технология нанодисперсных оксидов/ Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. - М.: Академкнига, 2006. – 309 с.
4. *Шабанова Н.А.* Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем/ Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 328 с.
5. *Неймарк И.Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов/ И.Е. Неймарк. - Киев: Наук. думка, 1982. – 216 с.
6. *Химия привитых поверхностных соединений* / Под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
7. *Чуйко А.А.* Строение и химия поверхности кремнезема/ А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов, В.В. Лобанов. — Киев: Наук. думка, 2007.- 347 с.

Додаткова література до окремих глав

До глави 1

1. *Гринвуд Н.* Химия элементов : в 2-х кн./ Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – Т.1. – 607 с.
2. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия : в 3 кн./ А. Уэллс. – М.: Мир, 1987. – Т.1. – 408 с.; Т.2. – 696 с.; Т.3. – 564 с.
3. *Коттон Ф.* Основы неорганической химии/ Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1979. – 680 с.
4. *Даниэльс Ф.* Физическая химия/ Ф. Даниэльс, Р. Олберти. – М.: Мир, 1978. – 648 с.

5. *Картель М.* Курс фізичної хімії (лекції, лабораторний практикум та задачі)/ М. Картель, В. Лобанов, М. Гороховатська. – Київ: Інтерсервіс, 2011. – 386 с.
6. *Чумак В. Л.* Фізична хімія/ В. Л. Чумак, С. В. Іванов. – Київ: Вид-во НАУ, 2007. – 648 с.
7. *Шаскольская М.П.* Кристаллография/ М.П. Шаскольская. – М.: Высшая школа, 1976. – 392 с.
8. *Либау Ф.* Структурная химия силикатов/ Ф. Либау. - М.: Мир, 1988. – 412 с.
9. *Минералогическая энциклопедия* / Под ред. К. Фрея. – Ленинград: Недра, 1985. – 512 с.

До глави 2

1. *Шелби Дж.* Структура, свойства и технология стекла/ Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.
2. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы/ Г. Роусон. – М.: Мир, 1970.- 312 с.
3. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела/ А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 558 с.
4. *Аппен А.А.* Химия стекла/ А.А. Аппен. – Ленинград: Химия, 1970. – 352 с.
5. *Яцишин Й.М.* Технологія скла: в 3 кн. - Кн.1. Фізика і хімія скла/ Й.М. Яцишин. – Львів: Вид-во Львівська політехніка, 2001. – 188 с.
6. *Анфилов В.Н.* Силикатные расплавы/ В.Н. Анфилов, В.Н. Быков, А.А. Осипов. – М.: Наука, 2005. – 357 с.
7. Неорганическое материаловедение. Т.1. Основы науки о материалах/ Под ред. В.В. Скорохода и Г.Г. Гнесина. – Киев: Наук. думка, 2008. – 1152 с.
8. *Немилов С.В.* Оптическое материаловедение: оптические стекла/ С.В. Немилов. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. – 175 с.

До глави 3

1. *Айлер Р.* Химия кремнезема : в 2 кн./ Р. Айлер. - М.: Мир, 1982. – 1128 с.
2. *Мчедлов-Петросян М.О.* Колоїдна хімія/ М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. – 500 с.

3. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии/ Д. А. Фридрихсберг. – Ленинград: Химия, 1984. – 368 с.
4. Щукин Е.Д. Коллоидная химия/ Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высш. школа, 2004. – 445 с.
5. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии/ Б.Д. Сумм. – М.: Академия, 2009. – 240 с.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей/ А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
7. Коллоидно – химические основы нанонауки / Под ред. А. П. Шпака и З. Р.Ульберг. – Киев: Академперіодика, 2005. – 466 с.
8. Turova N.A. The chemistry of metal alkoxides/ N.A.Turova, E.P.Turevskaya, V.G.Kessler, M.A.Yanovskaya. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 568 p.
9. Hench L.L. Science of ceramic chemical processing/ Edited by L.L. Hench and D.R.Ulrich – New York: Wiley, 1986. – 594 p.

До главы 4

1. Неймарк И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение/ И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. – Киев: Наук. думка, 1973. – 200 с.
2. Шабанова Н.А. Основы золь – гель технологии нанодисперсного кремнезема/ Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. - М.: Академкнига, 2004. – 208 с.
3. Химия поверхности кремнезема/ Под ред. А.А.Чуйко. - Киев: УкрИНТЭИ, 2001. – Ч.1. – 736 с.
4. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии/ Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
5. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния/ Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наук. думка, 2003. – 416 с.
6. Ласкорин Б.Н. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии/ Б.Н. Ласкорин, В.В. Стрелко, Д.Н. Стражеско, В.И. Денисов. – М.: Атомиздат, 1977. – 304 с.
7. Хайнике Г. Трибохимия/ Г. Хайнике. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
8. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах/ Ю.И. Тарасевич. – Киев: Наук. думка, 2011. – 390 с.

9. *Boch P.* Ceramic materials: processes, properties and applications/ Edited by P.Boch and J. – C. Niepce. – Chippenham, Wiltshire: Antony Rowe Ltd, 2006. – 573 p.
10. *Kickelbick G.* Hybrid materials. Synthesis, characterization, and applications/ Edited by G. Kickelbick. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. – 498 p.
11. *Merhari L.* Hybrid nanocomposites for nanotechnology. Electronic, optical, magnetic and biomedical applications/ Edited by L. Merhari. – New York: Springer, 2009. – 847 p.
12. *De Yong K.P.* Synthesis of solid catalysts/ Edited by K.P. de Yong – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009. – 401 p.

Предметний покажчик

- Авантюрин 39, 40, 41
агат 14, 15, 40, 41
агрегативна стійкість 107, 114
адсорбат 131
Адсорбенти
 макропористі 130
 мезопористі 130
 мікропористі 130
адсорбція 111, 131, 158
аерозоль 85, 128
аеросил 110, 124, 129, 132
алмаз 36, 41, 52
альбіт 12
аметист 14, 15, 39, 41
аморфний кремнезем 49, 102
аморфний стан 52
анізотропія 36
анізотропія теплопровідності 36
аніонообмінник 159
анортит 12
- Базальна міжплощинна відстань**
155, 156
базальна поверхня 157
базальні грані 157
бентоніти 159
бічні грані 157
ближній порядок 10, 69, 96, 153, 157
- Валентні кути** 59
високотемпературний гідроліз 85, 108, 129
в'язкість 53, 65-77, 82, 120
- Гелеутворення** 100, 107, 111, 117-124, 129
гель 10, 122, 127
геміміцели 158
гетеровалентний ізоморфізм 156
гетерогенне зародкоутворення 62, 65-67, 94
гібридизація 18
гібридні наноматеріали 146
гідрогель 118, 119, 129, 132, 133, 154
гідрозолі 113-118
Гідроліз 85, 98, 100, 11, 125-127, 143-163
 алкілпохідних кремнієвих кислот 99
 високотемпературний 108, 129
 поліорганосилоксанів 132
 полумєневий 108
 рідкого скла 127
 розчинних силікатів 125
 силікату натрію 99
 ТЕОС 107, 154
 тетрахлориду силіцію 108, 109, 129
гідролітична стійкість 139
гідротермальна обробка 132, 133, 152
гідротермальний синтез 41, 47
гідрофільно – ліпофільний баланс 139, 140, 157
гірський криштал 14, 15, 39, 41, 83, 92
глинисті мінерали 48, 125, 155-163
глобули 107, 132, 134
гомогенна поліконденсація 104, 105, 106
гомогенне зародкоутворення 62, 64, 66, 68
гомогенізація скломаси 75
гомогенізація розплаву 78
губчасті кремнеземи 132
- Дальній порядок** 69, 153
двійникування 43
деформаційні перетворення 28, 35
димчастий кварц 14, 39, 41
динасові вогнетриви 28, 29, 41, 43, 44, 46
дисоціація функціональних груп 106, 112
дисперсійне середовище 111, 127
дисперсні частинки 103, 107, 113, 114, 121

- дифільність 147
дифузний шар 113, 115, 116
діаграма стану 21-26, 30-32, 47, 81
діатоміт 48
«довжина скла» 76
донорно-акцепторний механізм 104
- Електричні властивості 91**
електропровідність 91
діелектричні втрати 91
діелектрична проникність 91
діелектрична міцність 91
п'єзоелектричні 37, 38
електрокінетичний потенціал 113
електронна конфігурація 18
електрофорез 113
елемент Гука 120
елементарна комірка 17, 33, 34, 42, 44, 45, 58
Емульсія 147-149
зворотна 147
мікро 148
пряма 147
енантіотропні перетворення 22-24
Енергія 18, 19, 28, 35-38, 57
активації 28, 64, 67, 74
внутрішня 57
зародкоутворення 65
поверхнева 63
енергетичний бар'єр 58, 62, 65, 117
ентальпія 53
ентропія 55, 56
ефективний діаметр пор 130
ефективний заряд 19, 20
- Закон**
Лапласа 126
Ньютона 74, 77
Оствальда 25
сталості кутів 12
заряд поверхні 106, 112-114
Зв'язок 19, 36
водневий 105, 110, 114, 135, 155, 163
іонний 17
ковалентний 19, 155
π-зв'язок 19
подвійний 19
σ-зв'язок 19
силоксановий 27, 99, 104, 109, 118
ступінь іонності 19, 20
зв'язування
d_π – p_π 19, 136, 137
золь 100, 103, 105, 107, 111, 114, 115, 118, 119, 121, 122
золь кремнезему 100
золь-гель технології 125, 129
- Ізоелектрична область 114, 115**
ізоелектрична точка 106, 114, 137
ізмуруд 41
іон Кеггіна 160
іонний обмін 111
- Каолініт 155, 157, 163, 164**
капілярна конденсація 131
капілярний тиск 126
капілярні меніски 126
каркасні силікати, 16
карнеол 40
кварц 12-15, 20, 26, 28, 30-42, 44, 46, 47, 48
кварцит 13, 14, 41
кварцове скло 28, 48, 69, 70, 71, 78, 79, 83-93
кварцові піски 41, 48, 83, 103
кітит 17, 27, 46, 47
клатрасили 47
коагуляційні контакти 117
коагуляційні структури 117
коагуляція 103, 129
коесит 14, 27, 29, 31, 32, 46, 47
Коефіцієнт
динамічної в'язкості 74
лінійного розширення 89, 90, 92
об'ємного розширення 43
пропускання 86
температурний 37, 55
теплопровідності 36, 90
термічного розширення 84, 89, 92, 95, 128
фільтрації 122
колоїдний кремнезем 100, 115

- конденсаційні структури 117
константа дисоціації 99
корунд 36
крайовий кут 66, 131
кремнезем W 49
кремнекисневий октаедр 17, 20
кремнекисневий тетраедр 16, 17, 34, 49, 69
Кремнієва кислота 13, 47, 98, 102-108, 111, 118
 «активна» 100
 моно- 98, 99, 100, 102
 ортокремнієва 98
 кремнемолібденова 102
 полі- 100, 105
кремнійорганічні сполуки 83, 138, 140-142, 145
кристалізаційна здатність 92
кристалізаційна стійкість 93
кристаліти 69
кристалічна ґратка 58, 155
кристалічний кремнезем 95
крисобаліт 12, 14, 26, 30, 33, 44-48, 92, 93, 95
критична концентрація
міцелоутворення 147
ксерогель 107, 128, 154
- Лешательєрит 14, 17, 46, 48
Ліквация 80, 81
 метастабільна 81, 82
 стабільна 81, 82
 мікро- 82
ліквацийні мікроструктури 82
люмінесценція 38
- Меланофлогіт 46, 47
метаморфічні асоціації 13
Метод
 газополуменовий 84
 високотемпературного синтезу 87
 гідротермального синтезу 41
 дилатометричний 30
 динамічний 21
 електротермічний 84
 загартування 21
 кривих нагрівання 21
 кривих охолодження 21
 механохімічної активації 146
 модифікування поверхні 141
 молекулярного нашаровування 140
 наплавлення 85
 парофазний 85
 плазмовий 85
 реологічний 119
 теоретичний 14
 теплової десорбції 131
 трибохімії 146
 хроматографічний 131
 Штобера 107, 108
механохімія 137, 138
механічна активація 138
міжмолекулярні сили 79, 105
мікроклін 12
мікропористість 48, 130
мінералізатори 28, 32, 33
міцела 115, 147, 148, 150, 151, 152, 158, 163
міцелярні розчини ПАР 146, 150
міцність на розрив 84
Модель
 Бінгама 119, 120
 зсуву 77
 Кельвіна 78
 Максвелла 77, 78
 «магма-плазма» 138
модифікатори 59-61, 70-72, 139-142, 150, 159
модифікований кремнезем 123, 129, 140-145, 159, 166
модифікування 139-144, 162, 166
 геометричне 132
 механохімічне 146
 хімічне 135, 137, 139, 141, 143, 145, 147, 155, 157
модуль зсуву 77
молекулярна збірка 150
молекулярний дизайн 145
молекулярне нашарування 106, 145
молекулярні сита 152
молочний кварц 39
монтморилоніт 156-159, 161-163
моріон 14, 39

Найщільніша упаковка 17, 34, 48, 119, 132
нанодисперсний кремнезем 125, 167, 169
нанорозмірні частинки 128, 132
напруження зсуву 120
нестехіометричні заміщення 157
нуклеація 62, 67, 82
нуклеофільне заміщення 104, 142

Обмінна ємність 157
обсидіан 46, 48, 53
октаедрична координація 16
октаедричний шар 155, 157
олігомери 100, 102, 103
онікс 40, 41
опал 13, 15, 17, 41, 46, 47, 48
опока 48
Оптичні властивості 12, 15, 36, 38, 84, 85, 86
 прозорість 38, 52, 84, 86, 88, 92, 97
 подвійне світлозаломлення 38
 показник заломлення 38
органоглина 159, 166
органосилан 140, 142, 143
органофільні кремнеземи 129
ортоклаз 12
ортокремнієва кислота 49, 98
освітлення скломаси 75
оцінка стану 102

ПАР

 дифільність 147, 171
 катионні 150, 157, 162
 міцелярні розчини 146, 147, 150
параметри елементарної комірки 17, 33, 34, 42, 43, 45, 153, 164
п'єзоелектричні властивості 37
п'єзоелектричні явища 12
п'єзоефект 37
п'єзокварц 37
пегматити 13
переконденсація 103

 переохолодження 29, 52, 54, 62, 65, 68, 81, 97
 питома поверхня 107, 110, 130-135, 153, 161-165
 питома теплоємність 84
 питомий об'єм пор 119, 135, 153
 пілардовані глини 161, 166
 пірогенний кремнезем 108, 110, 117, 129, 136
 піроелектрик 38
 піщаник 13, 14, 47, 48
 плагіоклаз 12
 пластична деформація 75, 120
 плинність 67, 74
 поверхнево-модифіковані матеріали 139, 141
 подвійний електричний шар (ПЕШ) 111, 112
 полігідроксокомплекси 159
 поліконденсація 99, 100-111, 123, 125, 127, 129, 142, 148, 150
 полімеризація 16, 70, 98-105, 136, 146, 148, 154
Поліморфні перетворення 22-35, 44, 51
 деформаційні 28
 енантіотропні 24, 51
 монотропні 24, 25, 51
 реконструктивні 44
полісилікатні аніони 114
польові шпати 12
пористі стекла 132, 134
пористість 130
порошкоподібний силікагель 128
потенціалвизначаючі іони 112, 115
потенціал седиментації 113
правило фаз Гіббса 20
принцип Ле Шательє 31, 50
проміжні оксиди 72

Раухтопаз 14, 39

Реконструктивні переходи 27
рівняння Юнга 66
рідкі стекла 103, 125, 127, 138

- розклинювальний тиск 113
розчинний кремнезем 100
рожевий кварц 39
ртутна порометрія 131
рубін 41, 52
Седиментаційний осад 122
середні міжіонні відстані 17
сердолік 40
силанольні групи 99, 104, 106, 109, 114, 135-145, 154
силікагель 107, 130
силікагелі шаровидної форми 129
силікатний модуль 103
силікатні стекла 91, 125, 127, 128, 165
Сингонія 33, 34
 гексагональна 34
 кубічна 47
 моноклінна 42
 ромбічна 42
 тетрагональна 45
 тригональна 34
синерезис 111, 126
Система
 Біваріантна 21
 вільнодисперсна 122, 126
 гетерогенна 20, 21
 гідрофільна 114
 дисперсна 78, 103, 104, 111, 113, 132
 зв'язанодисперсна 111
 колоїдна 98, 113, 124
 ліофільна 113
 ліофобна 113
 моноваріантна 21
 однокомпонентна 20, 21
 ультрамикрогетерогенна 146
 цельзіанова 128
 число ступенів свободи 20
ситал 93, 94, 95, 97
склокераміка 128, 165
склокристалічні матеріали 93, 94
склоподібний стан 12, 14, 38, 52, 54, 55, 58, 60, 75, 80
склоутворювачі 59-61, 70, 97
спектри пропускання 86, 88, 89
стішовит 14, 16, 17, 20, 27, 29, 31, 32, 46, 47, 49, 51
структурні пакети 155-164
Структурні теорії
 склоутворення 58
 Захаріасена 58, 71, 96
 Смекала 59
 Стенворта 60
структурно-механічні властивості 122
структурований стан 111
ступінь впорядкованості 161
ступінь гідроксилізації поверхні 144

Текучість золю 119
Температура
 випалу 75
 дилатометричного розм'якшення 75
 кристалізації 22
 ліквідусу 81
 переходу в склоподібний стан 75
 плавлення 24, 25, 33, 43, 53, 54, 56, 60, 61, 63, 67, 68, 75, 84
 поліморфного перетворення 22, 24, 25
 Літлтона 75
 початку застигання 54
 початку кристалізації 81
 початку розм'якшення 90
 рівноважної кристалізації 53
 склування 54, 55, 96
 структурного перетворення 29
температурний інтервал склування 54
температуропровідність 90
темплати 150
темплатний синтез 150, 162, 163, 164, 166
Теорія
 Гольдшмідта 58
 Захаріасена 69, 71, 96
 кристалітна 69
 Лебедева 69, 97
 невпорядкованої сітки 69
 Смекала 59
 Стенворта 60
 Сана 61
 ПЕШ 112
 фрактальна 121
 перколяції 122

теорія стійкості дисперсних систем
ДЛФО 116
теплове розширення 36, 95
теплопровідність 90
термічна обробка 127, 133, 134,
163
термічна стійкість 73, 90, 139
тетраедрична координація 15, 160
тетраедричний шар 155, 157, 158
тетраетоксисилан 107, 128, 143,
154, 164
тиксотропія 111, 117
топаз 14, 36
точка нульового заряду 114
трепел 48
триболомінесценція 38
138
тридиміт 14, 28, 30, 33, 42, 43, 44,
46, 51

Фазовий перехід 62
фазові перетворення 51
фазові рівноваги 20, 21, 26
фазоутворення 103, 105
Фізико-механічні властивості 90
густина 90
міцність 90
твердість 90
мікротвердість 90
пружність 90
пластичність 120
флуоресценція 38
фосфоресценція 38
функціональні групи 141

Халцедон 14, 40
хемосорбція 123, 139
хімічна стійкість 84, 85, 91
хлорсилан 143, 144
хризопраз 40, 41

Центри кристалізації 33, 62
цеоліти 126, 152, 153
цитрин 14, 39

Час релаксації 77
четвертинні амонієві сполуки 157
чорний опал 41

Шаруваті силікати 155
швидкість деформації 120
швидкість гомогенного
зародкоутворення 64
шкала твердості Мооса 36, 48, 91

Якірна група 141, 142
яшма 14, 40

Відомості про авторів

Корнілович Борис Юрійович – член-кореспондент Національної академії наук України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», завідувач відділу екологічної хімії Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України

Андрієвська Олена Ростиславівна – доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, професор кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»

Племянніков Микола Миколайович – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»

Спасьонова Лариса Миколаївна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»

Навчальний посібник

ФІЗИЧНА ХІМІЯ КРЕМНЕЗЕМУ І НАНОДИСПЕРСНИХ СИЛІКАТІВ

Підписано до друку 24.07.2013 р.
Формат 60х84/16. Папір офсетний.
Ум. друк. арк. 10,35
Наклад 300 прим.

Видавництво «Освіта України»,
04136, м. Київ, вул. Маршала Гречка, 13, оф. 808
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК №1957 від 27.09.2004 р.
Тел. (044) 384-26-08, (097) 479-78-36, (050) 552-20-13.
E-mail: osvita2005@gmail.com, www.rambook.ru

Видавництво «Освіта України» запрошує авторів до співпраці
з випуску видань, що стосуються питань управління,
модернізації, інноваційних процесів, технологій, методичних
і методологічних аспектів освіти та навчального процесу
у вищих навчальних закладах.
Надаємо всі види видавничих та поліграфічних послуг.