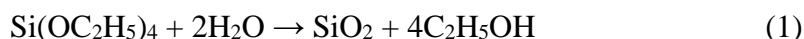


ТЕРМОДИНАМІКА ОТРИМАННЯ МОНОДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК SiO₂ ГІДРОЛІЗОМ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ В СИСТЕМІ Si-O-H-C-N

Каюн І. Г., Мисов О. П.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Україна, Дніпро
igorkayun@ukr.net

Актуальність отримання монодисперсних частинок SiO₂ обумовлена їх широким використанням в промисловості: отримання опалів, фотонних кристалів, в хімічній промисловості як складових каталізаторів і т. д. Синтез монодисперсних частинок SiO₂ гідролізом тетраетоксисилану (ТЕОС) за методом Штобера, здійснюється за реакцією (1) в водно-спиртово-аміачному середовищі.



На характеристики синтезованих частинок SiO₂ в значній мірі впливають наступні технологічні параметри: температура та кислотність розчину, концентрація реагентів. Вивчення впливу вказаних параметрів експериментальним шляхом утруднене через високу реакційну здатність ТЕОС. Тому доцільно провести термодинамічні дослідження системи Si-O-H-C-N.

Термодинамічні розрахунки в системі Si-O-H-C-N проводили за допомогою програмного комплексу «Селектор». Принцип, закладений в програмі, ґрунтується на мінімізації ізобарно-ізотермічного потенціалу Гіббса. В термодинамічній моделі використані стандартні бази даних програми «Селектор»: Yokokawa, sprons98, sprons07, dump. При термодинамічних розрахунках прийняті наступні допущення: система Si-O-H-C-N знаходиться при незмінній температурі і атмосферному тиску.

Варіації температури реакції та концентрацій реагентів для яких проведені дослідження приведені в таблиці.

Таблиця. Діапазони варіацій значень досліджуваних параметрів

| Параметр | Концентрація Si(OC ₂ H ₅) ₄ | Концентрація H ₂ O | Концентрація NH ₄ OH | Концентрація C ₂ H ₅ OH | Температура |
|---------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|--|-------------|
| Діапазон значень | 0...1,2 М | 0...19 М | 0...1,9 М | 0...10 М | 1...70 °С |

В результаті отриманих даних встановлено:

1) Для отримання максимальної кількості твердої фази SiO₂ при різних початкових концентраціях (C₂H₅O)₄Si встановлена необхідна концентрація C₂H₅OH, яку можна визначити за рівнянням (2):

$$y = 1,2 - 4 * [\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4] \quad (2)$$

2) Зміна температури реакції від 1 до 70 °С не впливає на концентрації іонних сполук силіцію в розчині та твердої фази SiO₂.

3) Збільшення початкової концентрації NH₄OH від 0 до 1,9 М призводить до зменшення кількості твердої фази SiO₂ в системі Si-O-H-C-N на 1e⁻⁵ М незалежно від початкової концентрації ТЕОС.

Проведені лабораторні експерименти показують, що практичний вихід SiO₂ менший від теоретичного на 10–15 %, в залежності від вихідних концентрацій реагентів. Поясненням відмінності результатів, на нашу думку, є висока концентрація NH₄OH (являється слабкою основою) в розчині при завершенні реакції і як наслідок значення рН = 10,8 і більше, що призводить до більш високої концентрації розчинених у воді іонів кремнію в порівнянні із теоретично розрахованим значенням. В термодинамічних розрахунках значення рН варіюється від 6 до 7, що пояснюється частковим перетворенням NH₄OH у N₂ і NH₃ та їх виведенням із розчину у вигляді газу.