

УДК 544.54;544.55

## ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ $\text{SiCl}_4$ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ $\text{SiO}_2$ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Б.Ш. Кочкоров, Г.Е. Холодная, Д.В. Пономарев, Р.В. Сазонов

Томский политехнический университет  
E-mail: kochkorov\_b@mail.ru

Из  $\text{SiCl}_4$  получен аморфный нанодисперсный порошок  $\text{SiO}_2$  в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком при постоянной смеси кислорода и водорода. Показано, что при синтезе диоксида кремния плазмохимическим методом, в зависимости от исходной концентрации  $\text{SiCl}_4$ , размер частиц меняется.

### Ключевые слова:

Импульсный плазмохимический синтез, тетрахлорид кремния, диоксид кремния, импульсный электронный ускоритель.

### Key words:

Plasmachemical synthesis, tetrachloride silicon, silicon dioxide, pulse electron accelerator.

Наноразмерный диоксид кремния обладает высокой химической стойкостью и низкой себестоимостью сырья для его производства. Известны следующие области применения  $\text{SiO}_2$ : клеи, герметики, фармакология, косметика и пищевая промышленность, тонеры и проявители, пластмассы, лаки и краски, резинотехническая промышленность, каучуки общего назначения, силиконовые эластомеры, силиконовые пасты. В настоящее время основным методом синтеза аморфного  $\text{SiO}_2$  является пламенный гидролиз  $\text{SiCl}_4$ .

Процесс пламенного гидролиза осуществляется в газовой фазе плазмы воздушно-водородного пламени при температуре 1400...1700 K.

Этот метод имеет существенные недостатки: высокая температура и, как следствие, загрязнение конечного продукта материалом стенки реакторов, загрязнение окружающей среды отходами производства, высокая стоимость оборудования, сложный технологический цикл и т. д.

С целью определения влияния исходной концентрации  $\text{SiCl}_4$  на основные характеристики наноразмерного  $\text{SiO}_2$  были выполнены экспериментальные исследования на базе импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500 [1, 2]. Параметры электронного пучка: кинетическая энергия электронов 500 кэВ, длительность импульса 60 нс, энергия в импульсе 100 Дж.

Наноразмерный  $\text{SiO}_2$  синтезировался при инжекции импульсного электронного пучка в газозную смесь  $\text{SiCl}_4$ , кислорода и водорода. Для исследований использовали химически чистый  $\text{SiCl}_4$ , технический кислород и водород [3]. Импульсный электронный пучок инициировал реакцию горения водорода, которая сопровождалась выделением значительного количества энергии и наработкой радикалов [4], а также диссоциацию  $\text{SiCl}_4$  с образованием атомарного хлора (который вступал в экзотермическую реакцию с водородом) [5].

В экспериментах по синтезу  $\text{SiO}_2$  использовался плазмохимический реактор, представляющий собой цилиндр из кварцевого стекла с внутренним ди-

аметром 140 мм и объемом 6 л, рис. 1. На реакторе имеется ряд патрубков, используемых для подключения образцового манометра, дифференциального датчика давления, а также напуска реагентной смеси и откачки реактора перед напуском смеси.

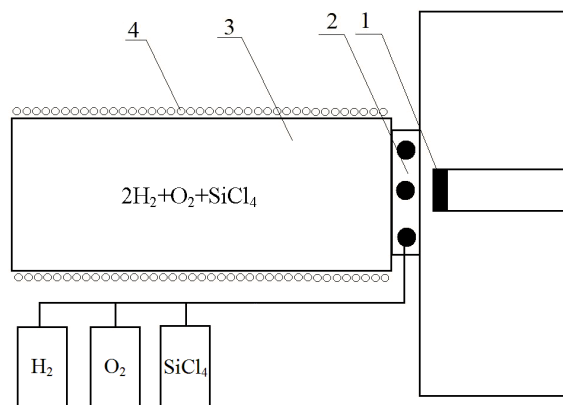
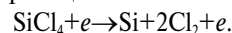
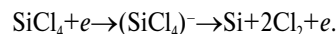


Рис. 1. Схема эксперимента: 1) катод; 2) переходная камера; 3) камера плазмохимического реактора; 4) нагреватель

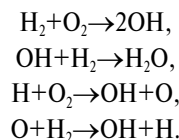
При воздействии импульсного электронного пучка на смесь тетрахлорида кремния, кислорода и водорода происходит разложение  $\text{SiCl}_4$  электронным ударом по реакции:



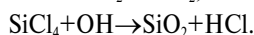
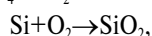
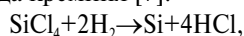
Тетрахлорид кремния, как галогенид, обладает большим сродством к электрону, поэтому его разложение возможно также и при диссоциативном прилипании низкоэнергетических электронов в реакции:



Кроме того, происходит инициирование окисления водорода, основные реакции представлены ниже [4, 6]:



В реакции окисления водорода образуются радикалы  $\text{OH}$  и молекулы воды, при взаимодействии которых с тетрахлоридом кремния происходит синтез диоксида кремния [7]:



Анализ микродифракции электронного пучка показал, что в данных условиях формируется аморфный диоксид кремния, рис. 2. Также аморфность синтезированного диоксида кремния подтверждает и рентгенофазовый анализ, рис. 3. Наличие второго максимума в рентгенограмме обусловлено, скорее всего, малым размером частиц.

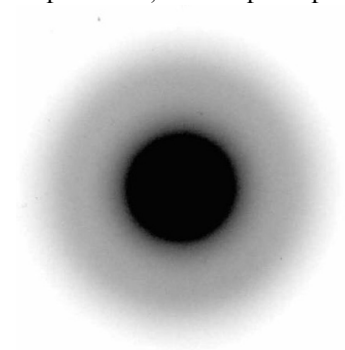


Рис. 2. Микродифрактограмма УДП диоксида кремния

Выполненный анализ состава образующегося порошка методом резерфордского обратного рассеяния показал, что на 99,8 ат. % он состоит из  $\text{SiO}_x$  при  $x=1,76$ . Элементный состав синтезированного диоксида кремния приведен в таблице. Важно отметить полное отсутствие (в пределах чувствительности прибора) хлора в образующемся твердом продукте.

Размер частиц порошка  $\text{SiO}_2$  определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа

(ПЭМ), построение гистограмм проводилось с оцифрованных слайдов. На рис. 4 представлены ПЭМ-фотография и гистограмма распределения частиц диоксида кремния при составе исходной смеси 48,1 ммоль  $\text{O}_2$  + 96,2 ммоль  $\text{H}_2$  + 117 ммоль  $\text{SiCl}_4$ .

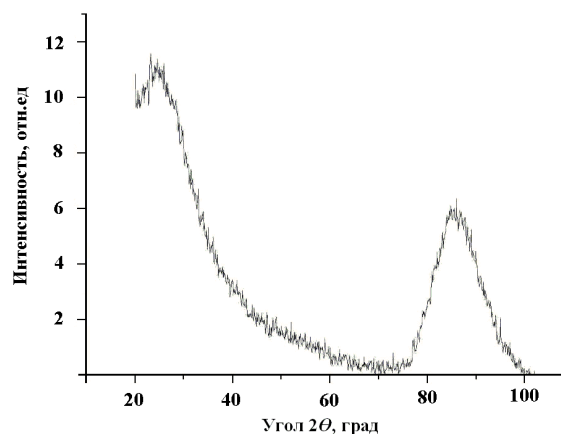


Рис. 3. Рентгенограмма аморфного диоксида кремния

Таблица. Элементный состав УДП диоксида кремния

| Элемент | Содержание, ат. % |
|---------|-------------------|
| Si      | 36,148            |
| O       | 63,365            |
| Ca      | 0,103             |
| K       | 0,129             |
| Pb      | 0,101             |
| Al      | 0,117             |

Уменьшение содержания тетрахлорида кремния в исходной смеси приводит к уменьшению геометрического размера синтезируемых частиц. На рис. 5 представлены ПЭМ-фотография и гистограмма распределения частиц по их геометрическому размеру при составе исходной смеси: 48,1 ммоль  $\text{O}_2$  + 96,2 ммоль  $\text{H}_2$  + 51 ммоль  $\text{SiCl}_4$ .

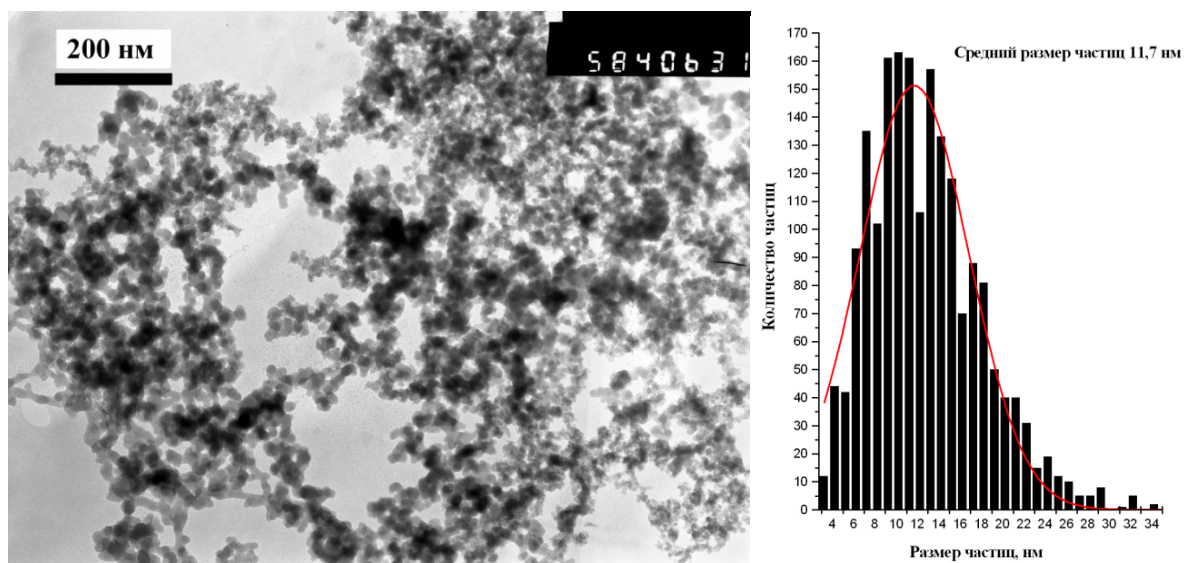


Рис. 4. Фотография диоксида кремния с просвечивающего электронного микроскопа и гистограмма распределения частиц по геометрическому размеру

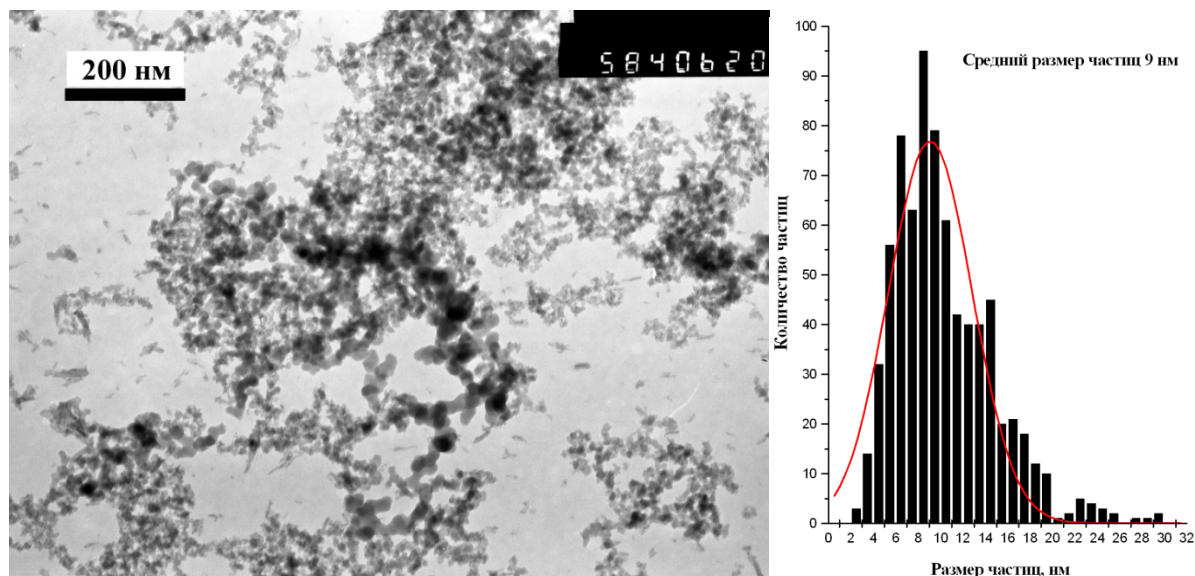


Рис. 5. Фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по геометрическому размеру

На рис. 6 показана зависимость геометрического размера наночастиц  $\text{SiO}_2$  от исходной концентрации  $\text{SiCl}_4$ : с увеличением концентрации при исходном постоянном давлении смеси водорода и кислорода размер частиц увеличивается.

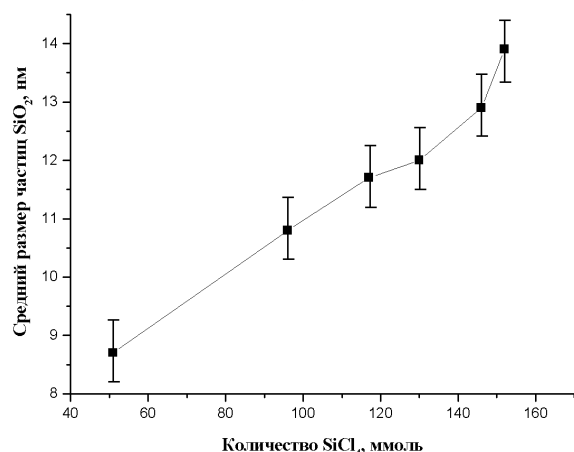


Рис. 6. Зависимость размера наночастиц  $\text{SiO}_2$  от исходной концентрации  $\text{SiCl}_4$

Выполненные исследования показали, что размер частиц зависел от режима синтеза. Уменьшение концентрации  $\text{SiCl}_4$  в исходной смеси приво-

дило к снижению среднечислового размера частиц, что указывает на объемный характер процесса синтеза. Важно отметить, что синтезированные частицы не имели внутренних полостей.

#### Выводы

В неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, из газовой смеси кислорода, водорода и  $\text{SiCl}_4$  получен аморфный нанодисперсный порошок  $\text{SiO}_2$ . Форма частиц сферическая, без внутренних полостей. Показано, что при синтезе диоксида кремния плазмохимическим методом размер синтезированных нанодисперсных частиц зависит от исходной концентрации  $\text{SiCl}_4$ . Количество тетрахлорида кремния изменялось от 51 до 152 ммоль, и соответственно размер получаемых частиц был от 8,7 до 13,9 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Переработка и утилизация техногенных образований и отходов» по проблеме «Импульсная плазмохимическая переработка тетрахлорида кремния» проводимому в рамках мероприятия 1.2.1. «Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук» федеральной целевой программы «Научные и педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И., Карпузов С.Б., Кондратьев Н.А., Гончаров Д.В. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 3. – С. 130–134.
2. Импульсный электронный ускоритель: пат. 41951 Рос. Федерация. № 2004117953; заявл. 15.06.2004; опубл. 10.11.2004, Бюл. № 31. – 6 с.
3. Способ получения нанодисперсных порошков оксидов: пат. 2264888 Рос. Федерация. № 2003137349; заявл. 24.12.2003; опубл. 27.11.2005, Бюл. № 33. – 6 с.
4. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. – М.: Изд-во АН СССР, 1949. – 179 с.
5. Remnev G.E., Pushkarev A.I. Synthesis of Nanosized Silicon Dioxide in a Chain Plasma-Chemical Process // High Energy Chemistry. – 2004. – V. 38. – № 5. – P. 348–350.
6. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. – М.: Наука, 1981. – 264 с.
7. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме. – Новосибирск: Наука, 2006. – 226 с.

Поступила 28.04.2010 г.