

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ В СУСПЕНЗИЯХ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Я.А. Косенок<sup>1</sup>, В.Е. Гайшун<sup>1</sup>, О.И. Тюленкова<sup>1</sup>,  
Т.А. Савицкая<sup>2</sup>, И.М. Кимленко<sup>2</sup>, Е.А. Шахно<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины  
<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск

## INFLUENCE OF ULTRASONIC DISPERSION ON THE PARTICLE SIZE IN SUSPENSION BASED ON NANOSIZED SILICA DIOXIDE

Ya.A. Kosenok<sup>1</sup>, V.E. Gaishun<sup>1</sup>, O.I. Tyulenkova<sup>1</sup>,  
T.A. Savitskaya<sup>2</sup>, I.M. Kimlenko<sup>2</sup>, K.A. Shakhno<sup>2</sup>

<sup>1</sup>F. Scorina Gomel State University  
<sup>2</sup>Belarusian State University, Minsk

Водные суспензии на основе наноразмерного диоксида кремния получают методом диспергирования аэросила в жидкой среде. Исследуется влияние времени ультразвуковой обработки на размеры частиц диоксида кремния. Показано, что ультразвуковая обработка с одновременным механическим перемешиванием, а также введение поверхностно-активных веществ приводит к формированию большего числа частиц с меньшим размером.

**Ключевые слова:** ультразвуковая обработка, пирогенный диоксид кремния, наноразмерные частицы, кавитация, гидродинамический диаметр.

Water suspensions of nanosized silica dioxide are obtained by dispersing in a liquid medium. The influence of sonication time on the size of the silica particles is investigated. It was shown that ultrasonic treatment with simultaneous mechanical mixing and the introduction of surfactants lead to the formation of larger number of particles with smaller size.

**Keywords:** ultrasonic dispersion, pyrogenic silica dioxide, nanosized particles, cavitation, hydrodynamic diameter.

### Введение

Высокодисперсные пирогенные кремнеземы (аэросилы) широко используются в промышленности благодаря хорошим адсорбционным свойствам, высокой химической стойкости к действию большинства химических реагентов, загущающей способности. Аэросил представляет собой порошок диоксида кремния, состоящий из плотных непористых сферических частиц с размерами от 7 до 40 нм и удельной поверхностью от 50 до 400 м<sup>2</sup>/г. Разброс частиц по размерам обычно достигает 50%. Насыпная плотность аэросила до 50 г/л. При решении некоторых технологических задач (например, в процессе химико-механической полировки) все большее внимание привлекают готовые суспензии на основе наноразмерных частиц аэросила. В жидкой среде частицы пирогенного диоксида кремния обладают способностью образовывать агрегаты и агломераты агрегатов. С уменьшением среднего размера частиц эффект образования агрегатов и агломератов увеличивается. При этом, чем более тонкодисперсным является порошок, тем труднее агломераты диспергировать в жидкости до отдельных агрегатов [1].

Получение материалов сверхтонкой дисперсности имеет значение, так как от степени измельчения зависят многие характеристики материалов.

Существует множество способов измельчения твердых веществ (измельчение сухих порошков, измельчение в жидкой среде с помощью шаровых, струйных и вибрационных мельниц). Однако все они измельчают твердые вещества до размеров не менее 100 мкм и только ультразвуковое диспергирование обеспечивает получение материалов сверхтонкой дисперсности (1 мкм и менее) [2].

Диспергирующее действие ультразвука связано с кавитацией – образованием и захлопыванием полостей в жидкости. Захлопывание полостей сопровождается появлением кавитационных ударных волн, которые и разрушают материал. Суспензии, полученные ультразвуковым методом, отличаются однородностью размеров частиц дисперсной фазы. Экспериментально установлено, что дисперсность находится в прямой зависимости от частоты ультразвуковых колебаний [3]. Вместе с тем мало исследований, посвященных зависимости размера частиц от времени действия ультразвука. Для каждого вещества существует оптимальное время ультразвукового диспергирования, обеспечивающее получение частиц минимального размера. Цель данной работы состоит в исследовании влияния времени ультразвуковой обработки на размер частиц в суспензиях на основе наноразмерного порошка

диоксида кремния, используемых в процессе химико-механической полировки (ХМП) пластин монокристаллического кремния.

### 1 Экспериментальная часть

Для исследований были приготовлены высококонцентрированные суспензии на основе пирогенного кремнезёма ОХ-50 (Degussa AG, Германия), имеющего минимальную удельную поверхность  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  и слабую агрегированность первичных частиц ( $d \approx 40 \text{ нм}$ ). Изолированные первичные частицы пирогенных кремнезёмов не наблюдаются как индивидуальные без специальной обработки, за исключением аэросила ОХ-50 [4] (рисунок 1.1). Чем меньше частицы, тем более сильная связь в агрегатах и агломератах. Индивидуальные частицы аэросила ОХ-50 оказываются настолько слабо связанными между собой, что их можно диспергировать до агрегатов коллоидных размеров. Распределение частиц по размерам по данным метода лазерной дифракции для суспензии аэросила ОХ-50 представлено на рисунке 1.2. Для стабилизации суспензий использовали этилендиамин или гидроокись натрия, а также поверхностно-активное вещество (этиленгликоль). После смешения исходных компонент проводилось ультразвуковое диспергирование суспензии на ультразвуковой установке марки УЗО-44-М1 с частотой 40 кГц. Перемешивание вели с помощью фторопластовой лопастной мешалки, скорость перемешивания – 250 об/мин. Диспергирование кремнезёма в золь, состоящего из дискретных первичных частиц, представляет определенные трудности, поскольку слипание частиц меняется в значительной степени.

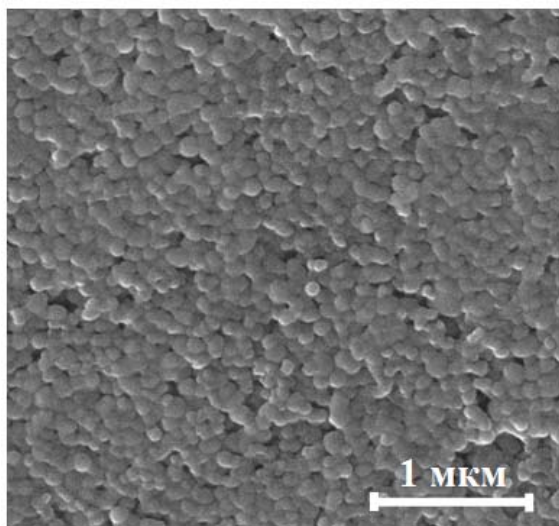


Рисунок 1.1 – СЭМ изображение частиц аэросила ОХ-50

Средний радиус частиц суспензий различного состава определялся по методу Геллера. Под термином «частица» подразумевается частица с гидродинамической точки зрения. Общепринятой

терминологией для методов, основанных на светорассеянии, является описание гидродинамического радиуса или диаметра частиц, которые могут представлять собой как первичные частицы, так и их агрегаты и агломераты [5]. Разбавленные суспензии при концентрации  $\text{SiO}_2$  0,18–0,25 масс. % использовали для уменьшения влияния эффектов агрегации [6]. Оптическую плотность суспензий измеряли на спектрофлуориметре СМ 2203 в диапазоне длин волн от 300 нм до 800 нм.

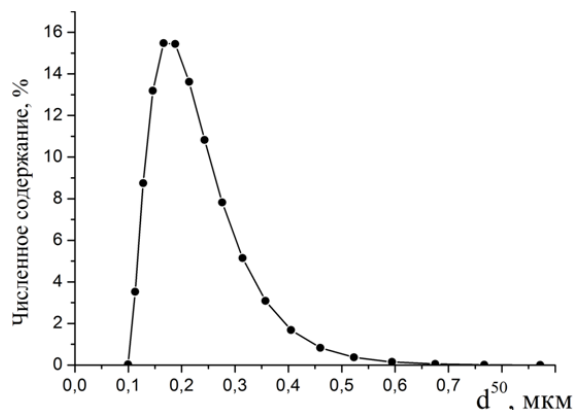


Рисунок 1.2 – Распределение частиц по размерам по данным метода лазерной дифракции для суспензии аэросила ОХ-50

### 2 Результаты и их обсуждение

Водные суспензии на основе пирогенного диоксида кремния используются в процессе ХМП пластин монокристаллического кремния. Размер частиц дисперсной фазы в полирующих композициях влияет не только на качество полируемой поверхности, но и является одним из важнейших критериев, определяющих поведение дисперсных систем.

В [7] экспериментально установлены пределы среднего размера частиц пирогенного диоксида кремния, используемого в полирующих композициях. При среднем размере частиц более 1000 нм при реализации ХМП приповерхностный слой обрабатываемого материала может быть нарушен, что может привести к ухудшению качества полированной поверхности. При среднем размере частиц менее 10 нм повышается вероятность коагуляции частиц в крупные конгломераты, что также может привести к ухудшению качества полированной поверхности при ХМП.

Частицы пирогенного аморфного диоксида кремния имеют правильную сферическую форму. В водной среде эти первичные частицы формируют относительно устойчивые агрегаты или вторичные частицы размером 100–500 нм посредством водородных и электростатических связей [4] и/или через мостики Si–O–Si, образованные благодаря слипанию первичных частиц и плавлению при относительно высоких температурах в процессе синтеза [6]. При более низких

температурах и после отмеченной гидратации поверхности оксидов, агрегаты формируют рыхлые агломераты (более 1 мкм, фрактальная размерность  $\approx 2.1-2.2$ , кажущаяся плотность  $\approx 1-3$  % истинной) через водородные связи, электростатические и полярные взаимодействия [4].

Внешнее механическое воздействие изменяет структуру вторичных частиц. На рисунке 3 представлены графики зависимости эффективного радиуса частиц в водных суспензиях различного состава от времени ультразвуковой обработки. В результате ультразвуковой обработки водных суспензий кремнезёма эффективный диаметр  $D_{ef}$  (средний гидродинамический диаметр) зависит от времени обработки  $t_{us}$ :

$$D_{ef} = F(C_{SiO_2}) \exp(-\alpha t_{us}),$$

где  $F$  – функция, зависящая от концентрации  $C_{SiO_2}$  и диаметра первичных частиц  $d$ ,  $\alpha$  – постоянная для данного образца,  $t_{us}$  – время ультразвуковой обработки.

Например, для нестабилизированной суспензии аэросила ОХ-50 при  $C_{SiO_2}=0,18$  масс. %:

$$D_{ef} = 0,238 + 0,638 \exp\left(-\frac{t_{us}(h)}{0,386}\right) \text{ (мкм)}. \quad (2.1)$$

Численные коэффициенты в выражении (2.1) зависят от состава суспензии, типа стабилизатора и концентрации ПАВ.

Исходя из наших исследований, можно сделать вывод, что вклад силоксановых связей между первичными частицами кремнезёма в стабилизацию агрегатов невелик, что подтверждается литературными данными [4]. Так, даже кратковременная (20–30 минут) ультразвуковая обработка водных суспензий аэросила ОХ-50 (диаметр большинства первичных частиц 40 нм) разрушает значительную часть агрегатов, и эффективный диаметр  $D_{ef}$ , который может быть

на 10–15% больше геометрического [6], около 90% частиц составляет 200–250 нм, хотя остаются или образуются вновь большие агрегаты (более 500 нм). Таким образом, в обработанной концентрированной суспензии аэросила наблюдаются в основном малые агрегаты, состоящие из нескольких первичных частиц, и отдельные первичные частицы, следовательно, связи первичных частиц в агрегатах относительно легко разрушаются, что может быть обусловлено нехимической их природой: Н-связи+электростатические взаимодействия. При разбавлении таких суспензий их стабильность не снижается.

На размер частиц в суспензии влияет дополнительная обработка. Как видно из рисунка 2.1, радиус частиц уменьшается, если суспензия одновременно подвергается механическому перемешиванию и ультразвуковой обработке. Также размер частиц уменьшается, если в суспензию добавляют гидроксид натрия (4 масс. %), этилендиамин (7,1 масс. %) и этиленгликоль (1,6 масс. %). Добавление стабилизирующих веществ и ПАВ, модифицирующих поверхность диоксида кремния, позволяет изменять её лиотропные свойства и, тем самым, препятствовать агрегированию (коагуляции) частиц, которое может привести либо к седиментации крупных агрегатов, либо к образованию пространственных структур, которое завершается формированием геля. Введение в суспензию этилендиамина и NaOH, создающих щелочную среду и соответственно увеличивающих отрицательный заряд частиц диоксида кремния, приводит к повышению устойчивости и более равномерному распределению частиц дисперсной фазы по объему. Этиленгликоль адсорбируется на поверхности частиц аэросила, обеспечивает ее гидрофилизацию и, таким образом, стабилизирует суспензию.

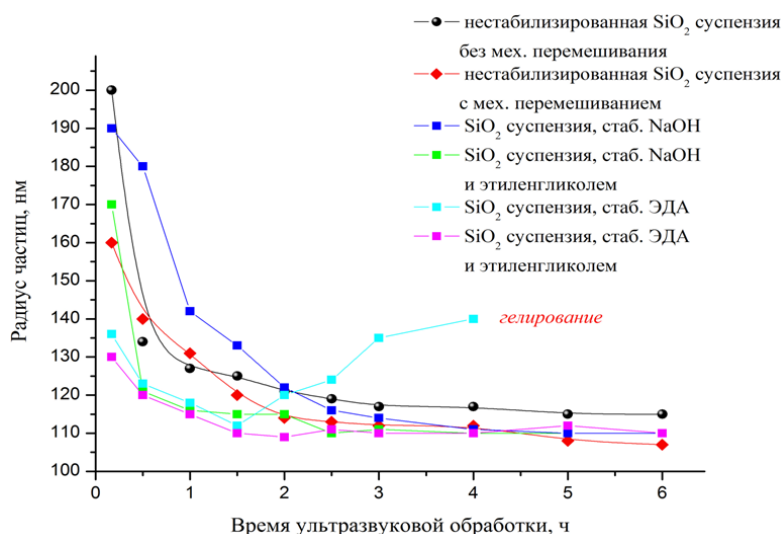


Рисунок 2.1. – Зависимость эффективного радиуса частиц в водных суспензиях пирогенного нанокремнезёма различного состава от времени ультразвуковой обработки

Ультразвуковое диспергирование суспензий происходит за счет кавитации и взаимного трения движущихся и соударяющихся частиц в две фазы. В первой фазе (протекающей в течение нескольких десятков секунд) измельчение происходит благодаря наличию в исходных агрегатах частицах большого количества микротрещин и поэтому трение частиц о жидкость и их взаимные соударения играют определяющую роль. Во второй фазе измельчение происходит за счет кавитационных ударных волн, формирующих в агрегатах частиц новые микротрещины [3].

Для суспензий пирогенного кремнезёма существует оптимальное время ультразвукового диспергирования, обеспечивающее получение частиц минимального размера. Для нестабилизированных суспензий достаточно 2,5–3 ч ультразвуковой обработки с одновременным механическим перемешиванием для равномерного распределения частиц минимально возможного размера по всему объёму системы, что обеспечивает седиментационную устойчивость суспензий. Длительная обработка может приводить к слипанию частиц и образованию грубодисперсных суспензий. Так, ультразвуковая обработка суспензии, стабилизированной этилендиамином, более 2 часов приводит к гелеобразованию.

#### Заключение

В результате проведенных исследований установлено влияние времени ультразвуковой обработки на размер частиц в суспензиях на основе пирогенного диоксида кремния. Оптимальными условиями для получения стабильных водных кремнеземсодержащих суспензий является совмещение механического перемешивания и ультразвукового диспергирования. Размеры агрегатов частиц при ультразвуковом диспергировании могут быть уменьшены с 0,3–0,4 мкм до 210–240 нм. Показана эффективность введения ряда стабилизаторов (NaOH, этилендиамин) и

поверхностно-активных веществ (этиленгликоль) для стабилизации исследуемых наночастиц аэрозоля в суспензиях при оптимальной концентрации.

Эффекты структурной реорганизации суспензий пирогенного нанокремнезёма при разбавлении, старении, механических и химических воздействиях имеют важное значение при использовании их в качестве полирующих.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чуйко, А.А. Структура и химия поверхности кремнезёма / А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов, В.В. Лобанов. – Киев: Наук. думка, 2007. – 347 с.
2. Хмельёв, В.Н. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве: научная монография / В.Н. Хмельёв, О.В. Попова. – Алт. гос. техн. ун-т. им. И.И. Ползунова. – Барнаул: изд. АлтГТУ, 1997. – 160 с.
3. Захарченко, В.Н. Коллоидная химия: учеб. для медико-биолог. спец. вузов / В.Н. Захарченко; 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1989. – 238с.
4. Гунько, В.М. Вода на межфазной границе / В.М. Гунько, В.В. Туров, П.П. Горбик; под ред. В.В. Гончарука. – Киев: Наукова думка, 2009. – 694 с.
5. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation*. R.A. Meyers (Ed.) – N.Y.: Wiley, 2000. – 14344 p.
6. *Aqueous Suspensions of Fumed Oxides: Particle Size Distribution and Zeta Potential* / V.M. Gun'ko [et al.] // *Adv. Colloid. Interface Sci.* – 2001. – Vol. 91, №1.– P.1-112.
7. *Способ полирования полупроводниковых материалов*: пат. RU2457574C1, МПК H01L21/302, B82B3/00 / В.М. Андреев, Д.А. Кудряшов, М.Н. Мизеров, Б.В. Пушный; заявка № 2011106341/28 от 18.02.2011; опубл 27.07.2012. бюл № 21.– 7с.

Поступила в редакцию 29.06.15.