

Обзорная статья

УДК 544.2+666.22+546.05

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-62-75>

Получение диоксида кремния и контроль параметров

Мария Сергеевна Михайлова^{1,2}, Наталья Александровна Медведева¹, Александр Олегович Возяков²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Публичное акционерное общество «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», Пермь, Россия

Аннотация. В статье представлен обзор методов получения диоксида кремния. Акцентировано внимание на наиболее актуальном методе – золь-гель синтезе. Описано влияние реагентов, водородного показателя среды, растворителя и других параметров на свойства диоксида кремния. Сделан вывод, что данный метод имеет преимущества перед иными способами получения благодаря множественному контролю параметров, но имеются тонкости синтеза, которые требуют дальнейшего изучения.

Ключевые слова: диоксид кремния, методы получения, золь-гель синтез, гидроксигруппы, алкоксигруппы.

Для цитирования: Михайлова М.С., Медведева Н.А., Возяков А.О. Получение диоксида кремния и контроль параметров // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2024. Т. 14, № 2. С. 62–75 <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-62-75>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-62-75>

Silicon dioxide production and parameter control

Maria S. Mikhailova^{1,2}, Natalya A. Medvedeva¹, Aleksandr O. Vozyakov²

¹Perm State National Research University, Perm, Russia

²PJSC Perm scientific-industrial instrument making company (PNPPK), Perm, Russia

Abstract. The article provides an overview of the methods for producing silicon dioxide. Attention is focused on the most relevant method – sol-gel synthesis. The influence of reagents, the hydrogen index of the medium, the solvent and other parameters on the properties of silicon dioxide is described. It is concluded that this method has advantages over other methods of production due to multiple parameter control, but there are subtleties of synthesis that require further study.

Keywords: silicon dioxide, production methods, sol-gel synthesis, hydroxy groups, alkoxy groups.

For citation: Mikhailova, M.S., Medvedeva, N.S. and Vozyakov, A.O. (2024) “Silicon dioxide production and parameter control”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 14, no. 2, pp. 62–75. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-62-75>.

Диоксид кремния находит широкое применение в промышленности в аморфном и кристаллическом состояниях. Достаточно часто данное соединение именуют по его природной форме – кварц. В зависимости от присутствующей фазы в стекле он подразделяется на два типа: природный и синтетический. Синтетический кварц находит применение в устройствах для волоконно-оптической связи [1–3] благодаря ряду преимуществ: минимальное содержание микропримесей, возможность изменения свойств за счет регулирования параметров в широком диапазоне и др.

В зависимости от способа получения диоксида кремния, порошкообразный продукт имеет различные свойства, по которым определяется его сфера применения. Аморфный с минимальным содержанием пор используется в фармацевтической промышленности и в пищевой в качестве добавки Е551, препятствующей слеживанию и комкованию [4]. Как отмечают авторы [5, 6] вне зависимости от происхождения кварца, материалы с высокоразвитой поверхностью используются в качестве сорбентов и минеральных наполнителей.

Большинство свойств, которыми обладает продукт, задаются методом его получения. Например, как указывают авторы патентов [7, 8], методом пламенного гидролиза возможно получить пирогенный диоксид кремния, который имеет высокие значения удельной площади поверхности ($200\text{--}350\text{ м}^2/\text{г}$), в сравнении с получаемым продуктом другими методами.

Путем измельчения природного кварца достигаются фракции не более 10 мкм при этом удельная площадь поверхности может варьироваться от 150 до $800\text{ м}^2/\text{г}$, но следует отметить, что данный способ получения имеет существен-

ный недостаток в содержании примесей металлов и их оксидов ($0,34\text{ г}$ на 1 г продукта) [5].

Иным вариантом получения диоксида кремния является гидротермальный метод. Технологиями, основанными на данном методе, выращивают кристаллы кварца для устройств волоконно-оптической связи [9]. Он позволяет получить достаточно большие заготовки (толщиной 5 см и более), которые обладают требуемым пьезоэлектрическим эффектом. Среди недостатков выделяются: продолжительность процесса (от двух недель) и экстремальные условия получения: для выращивания кристаллов SiO_2 используют автоклавы, где поддерживаются высокие температуры (1700°C) и давления ($1.3\text{--}2\text{ кБар}$). Готовые кристаллы кварца подходят для оборудования, когда, в свою очередь, сами оптические волокна производятся из стекла, полученного из порошкообразного диоксида кремния посредством золь-гель технологии. Именно данному методу будет посвящена работа. В статье описаны свойства получаемого продукта в зависимости от параметров на стадии получения золя, перехода в гель и термической обработки.

Золь-гель метод

Золь-гель синтез – группа методов, включающих в себя получение золя с последующим переходом в гель. Данная технология нашла значительное применение за счёт обеспечения условий для возможности направленного регулирования многих механических, электрических, оптических и других свойств наноматериалов [10, 11]. В зависимости от параметров синтеза меняются свойства конечного продукта. Например, изменение концентраций реагентов, условий, типа катализатора может привести к различным значениям удельной площади

поверхности, содержания примесей, оптических показателей, пористости и других характеристик.

Золь-гель технология позволяет получать легированные и особо чистые стеклообразные материалы как в виде пористых сухих гелей (ксерогелей), аэрогелей, так и уплотненных в виде объемных материалов, тонких пленок и порошков (рис. 1).

Золь-гель процесс начинается с образования золя, подвергающегося последующему гелеобразованию и дегидратации, далее следует термическая обработка геля для удаления воды и продуктов гидролиза, а также уплотнения и придания определённой пористости [10]. Одними из наиболее часто используемых золь-

гель прекурсоров являются алкоксисиланы, из которых получают силикатные ксерогели и стекла, хотя золь-гель технология не ограничивается такими материалами [12].

Первой стадией процесса является синтез золя. Золь – стабильная дисперсная система, состоящая из твёрдых частиц, равномерно распределённых в жидкой дисперсионной среде. В получении диоксида кремния на данной стадии образуется кремниевая кислота. Мономерная кремниевая кислота может быть получена гидролизом галогенидов, сложных эфиров, алкоксидов кремния, а также силикатов щелочных металлов. Наиболее часто используют алкоксиды кремния, например, $Si(OR)_4$, где R – это группы $-CH_3$, $-C_2H_5$ или $-C_3H_7$ [10].

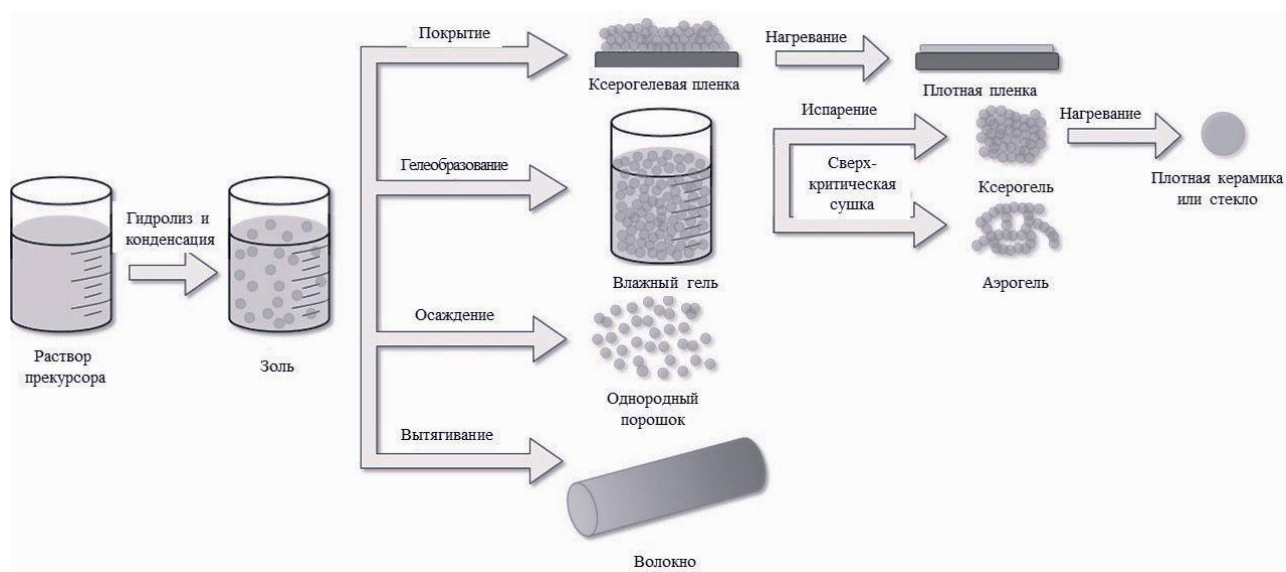
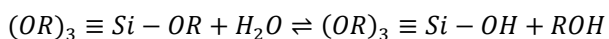


Рис.1 Схематичное изображение процессов по золь-гель методу

В общем виде реакция гидролиза алкилпроизводных кремниевых кислот протекает по следующей схеме:

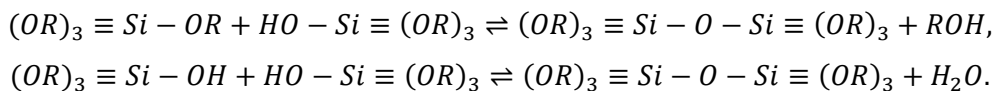


Структура ксерогелей сильно зависит от условий гидролиза. При основном гидролизе (зачастую катализатором выступает гидроксид аммония) образуется зернистая структура. Кис-

лотный катализатор приводит к линейным, слегка сшитым полимерным кластерам [13]. Образующаяся структура гелей в дальнейшем влияет на концентрации, удерживаемых органических веществ, или на степень гидролиза.

За процесс гелеобразования отвечает реакция поликонденсации. Следует упомянуть, что гидролиз и конденсация всегда протекают од-

новременно, но с разными константами скорости. Другими словами, когда превалирует процесс гидролиза, процесс конденсации также



Данный процесс можно рассматривать как разрушение коллоидной системы, поэтому переход золя в гель инициируется различными разрушающими факторами: введение твердой поверхности, воздействие химических реагентов, изменение температуры и т.д.

Авторы работ [14–18] указывают на зависимость кинетики золь-гель процесса от значения pH среды (рис.2). Как было показано, на практике процессы гидролиза и конденсации не ограничиваются во времени, но существует возможность повлиять на их константы скорости изменением pH среды [15]. Это может быть и смена типа катализатора [16], и изменение концентрации. Скорости гидролиза и поликонденсации зависят от pH среды неодинаково: для реакции гидролиза наблюдается минимальная скорость протекания реакции в среде со значением pH=7; для поликонденсации – наивысшая скорость в очень кислых средах и падение до минимального значения при pH=4,5; в диапазоне значений pH 4,5-14 наблюдается параболическая зависимость [17].

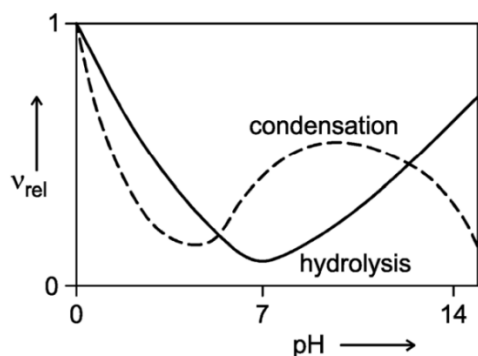


Рис. 2 Зависимость относительных скоростей реакций гидролиза $Si(OR)_4$ и конденсации от pH [17]

начинается, но с гораздо меньшей скоростью, и наоборот [13, 14]. Реакции конденсации представлены в следующих схемах:

Значение водородного показателя среды влияет на относительные скорости реакций гидролиза и конденсации, тогда как изменение скорости сказывается на содержании OH-групп, что, в свою очередь, отражается на оптических свойствах стекла. В работах по получению волоконных световодов [19, 20] авторы указывают на требуемое низкое содержание гидроксильных групп в кварце (~0,001–0,006 мас. %), что приводит к сокращению оптических потерь (затухание варьируется от 18 до 22 дБ/км). Ещё один вариант негативного воздействия наличия гидроксильных групп в стекле – это то, что они сокращают срок службы ламп [21]. Одним из параметров, который позволяет контролировать содержание гидроксильных групп в получаемом продукте, является отношение скоростей двух процессов: гидролиза ТЭОСа и поликонденсация с образованием диоксида кремния. Поскольку в процессе золь-гель перехода гидроксильные группы силана образуются в результате гидролиза кремнийорганического соединения и затем последовательно конденсируются в кремнезем, в зависимости от соотношения относительных скоростей контролируется содержание гидроксильных групп. Таким образом, когда фактор влияния способствует гидролизу больше, чем конденсации, наблюдается увеличение содержания гидроксильных групп на частицах диоксида кремния, и, наоборот, количество гидроксильных групп будет уменьшаться, если скорость конденсации будет выше, чем скорость гидролиза [22]. К этим

факторам можно отнести изменение температуры и концентрации реагентов. Как отмечают авторы работы [23] такие параметры, как: удельная площадь поверхности, распределение пор по размерам и их тип, плотности упаковки частиц, характер структуры геля, – не оказывают влияния на концентрацию гидроксильных групп

в конечном продукте. В этой же работе отмечено, что наиболее вероятным вариантом присоединения гидроксильной группы будет вид силанольной (одна OH-группа на один поверхностный атом Si). Но также возможно присоединение гидроксильных групп к атомам кремния по вариантам, представленным на рис. 3.

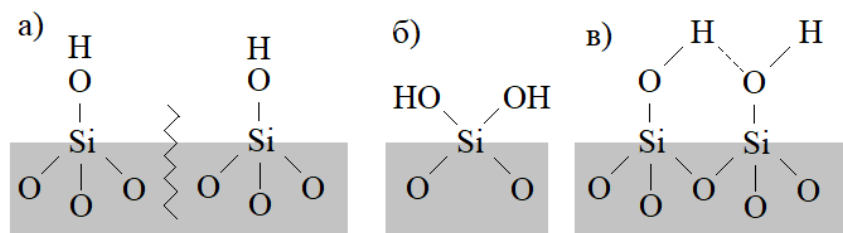


Рис. 3. Гидроксильные группы, образующиеся в частицах кремнезема, полученных при золь-гель синтезе ТЭОСа: а) изолированные силанольные группы, б) гемеинальные, в) вицинальные[23]

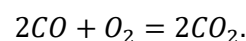
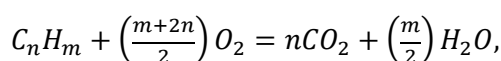
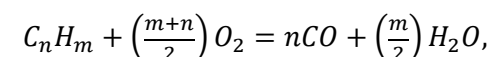
Следует отметить, что снизить содержание этих групп (также изолированных) возможно с помощью термической обработки [22].

Помимо силанольных связей, с кремнием остаются связанные алкокси-группы в виде $\text{Si}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Как отмечено выше, гидролиз прекурсора для диоксида кремния продолжается длительное время и протекает даже в процесс перехода золя в гель. Предполагаемой причиной наличия оставшихся алкокси-групп указывается, что в процессе нагревания с целью дегидратации после гелеобразования смещается равновесие реакции гидролиза и некоторая часть гидролизированных молекул кремнийсодержащего вещества вступает в реакцию со спиртом – этерификацию [13, 24]. Поэтому высушенные гели могут содержать достаточно большое количество углеродводородных радикалов. То есть содержание связанного углерода может достигать 0,2-0,3 % (вес.).

Следовательно, при получении диоксида кремния рекомендуется следить за вышеука-

занными параметрами, так как впоследствии большое количество остаточных химически связанных алкокси- и гидроксильных групп могут стать причинами дефектов в конечном термически обработанном порошкообразном продукте. Это может проявляться следующим образом, пористые, сильно увеличенные в размере частицы порошка; отдельные черные частички; большие сферические частицы с остекленной поверхностью. Внешний вид термически обработанных образцов с дефектами продемонстрирован на рис. 4.

Данная ситуация наблюдается, потому что при повышении температуры данные группы вступают в реакцию горения (при условии термообработки в атмосфере) и претерпевают переход в газообразное состояние.



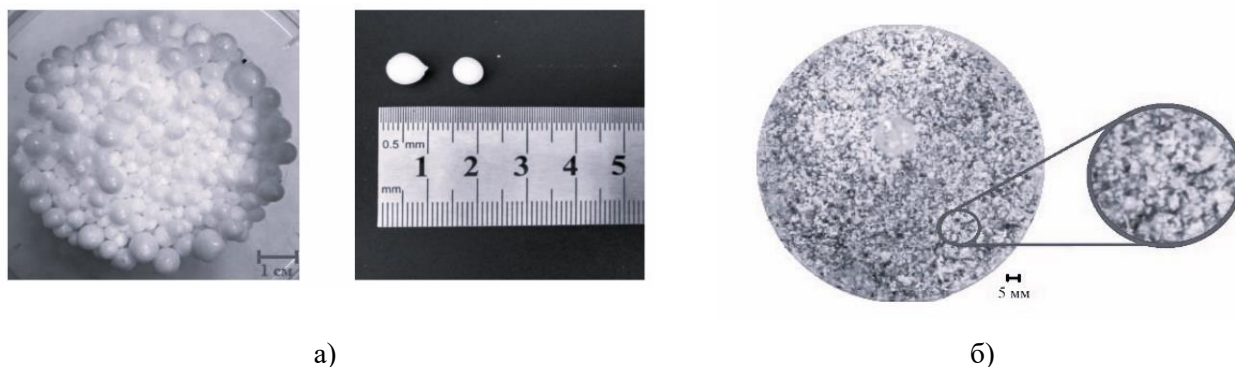


Рис. 4 Внешний вид термически обработанных образцов с дефектами:

а) увеличенные частицы с остеклённой поверхностью, б) порошок с черными включениями [25]

В ситуации, где группы оказались не на поверхности частиц, т. е. изолированные, пузырьки газа не могут выйти на поверхность, что влечет за собой вспенивание. Таким образом, некоторые дефекты закладываются на стадии гидролиза [25].

Также к свойствам конечного продукта, формирующимся по условиям первой стадии, относятся размеры частиц и наличие пор. Размеры частиц формируются концентрациями реагентов при синтезе золя [26]. В зависимости

от системы, в которой протекает гидролиз, можно получить микро-, мезо- или макропористые материалы (рис.5). К микропористым материалам относятся обладатели пор с диаметром меньше 2 нм, мезопоры находятся в интервале значений 2-50 нм, поры в диаметре более 50 нм присутствуют в макропористых материалах. Последние образуются в бесспиртовой системе [27], тогда как уменьшение размеров пор в системе наблюдается, если реакция проходила в среде растворителя.

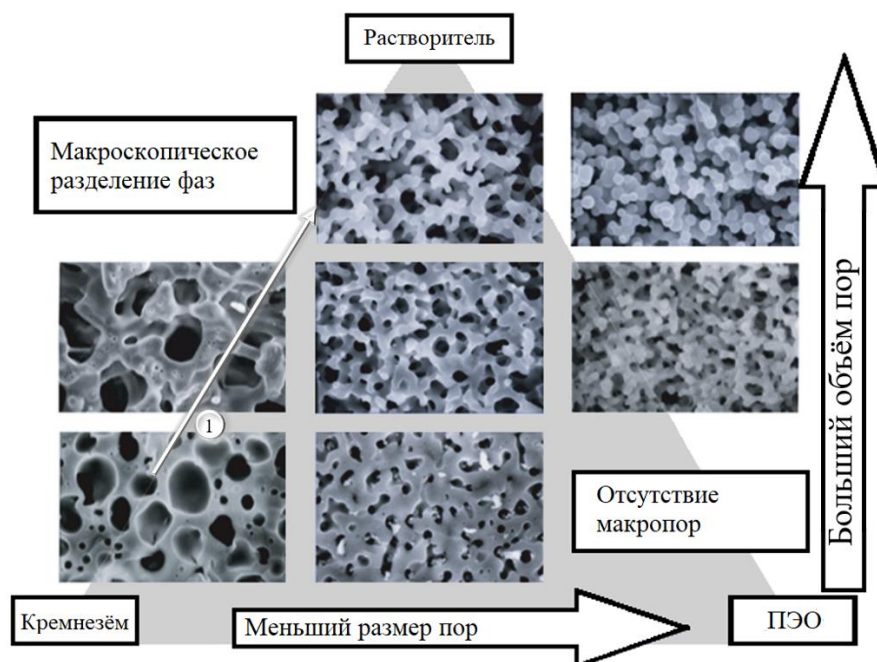


Рис. 5 Зависимость морфологии макропористого геля от параметров состава[28]

С уменьшением размеров пор меняется их объём. Автор работы [28] изобразил трёхкомпонентную систему и зависимость морфологии от состава (рис. 5). Как было сказано, в присутствии растворителя система имеет микропористую структуру, но вместе с этим, как видно по стрелке 1, увеличивается объём, занимаемый порами. Если требуется получить аморфный диоксид кремния с минимальным наличием пор, то можно уменьшить размер различными добавками. Уменьшение количества поддаётся посредством термической обработки [29].

Известно, что с размерами частиц связано значение удельной площади поверхности, следовательно, на развитость поверхности также влияет соотношение компонентов [30]. Для определённых задач требуется материал с низкими значениями удельной площади поверхности, данные свойства можно достичь термической обработкой: в диапазоне температур 800–900 °С начинается процесс уплотнения, т. е.

поры уменьшаются, частицы становятся ближе и значение удельной площади поверхности снижается [25].

Термическая обработка влияет на многие свойства конечного продукта, вследствие чего может быть названа одной из важных стадий получения кварцевого стекла. По исследованиям и публикациям в этой области можно сделать несколько выводов:

1. В диапазоне температур 100–250°C происходит полная дегидратация гигроскопической воды, но химически связанной на больших температурах [29];
2. В диапазоне температур 400–600°C наблюдается экзотермический эффект, связанный со сжиганием углерода [31];
3. Как было сказано, в интервале 800–900°C начинается процесс уплотнения [25].

Помимо превращений с изменением массы, диоксид кремния претерпевает фазовые переходы согласно диаграмме состояния (рис.6).

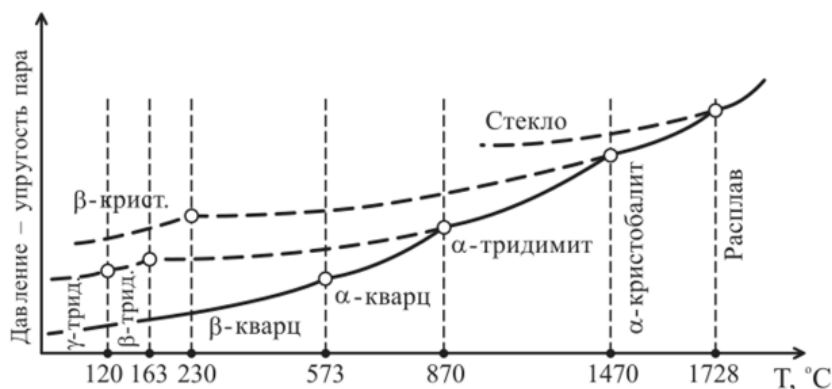


Рис. 6. Диаграмма состояния системы SiO_2 [32]

Одно из важных применений нашёл легированный кварц – кварц с требуемым содержанием примеси легирующего компонента. Используется для изготовления оптического волокна и лазеров [33–35], потому что в конструкции волокон возникает разница показателей прелом-

ления, что приводит к меньшим потерям сигнала. Добиваются разницы показателей благодаря различным легирующим добавкам.

Легирующий компонент выбирают от требуемых свойств. Оксид бора и фтор используются для понижения показателя преломления,

то есть их вводят, если кварцевый стержень будет сердцевинной оптического волокна с кварцевой оболочкой. Но если требуется сердцевину сделать из чистого SiO_2 , вводятся оксиды алюминия, титана, циркония, германия и фосфора для увеличения показателя преломления, необходимого для оптической оболочки.

На практике реализуются несколько методов получения: спекание кварцевой заготовки с легирующими добавками, добавление концентратов, введение добавки на стадии золя [37-41]. Во всех перечисленных методах существует

проблема потери легирующего компонента на стадиях синтеза, удаления дисперсионной среды и термической обработки.

Заключение

Таким образом, материалы из кварца получают многими способами: пламенный гидролиз, измельчение природного кварца и гидро-термальный метод, – наиболее перспективным с точки зрения получения особо чистых материалов является золь-гель синтез, благодаря возможности варьирования параметров и получения продукта с заданными свойствами.

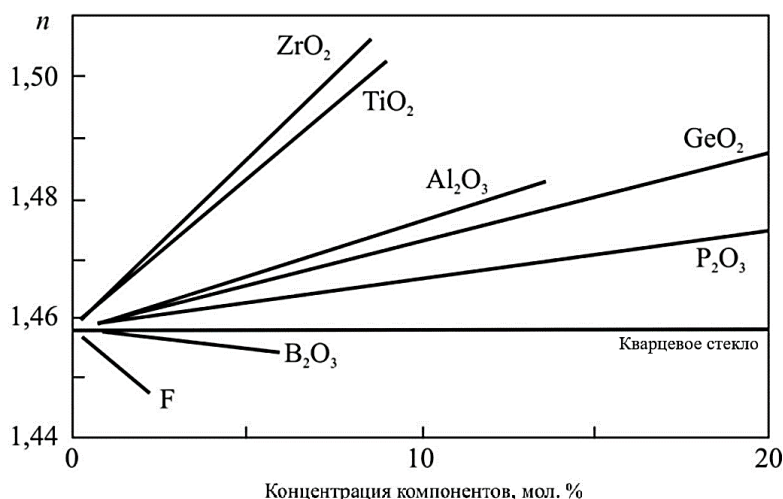


Рис. 7. Зависимости показателя преломления кварцевого стекла от концентрации легирующих компонентов [36]

Благодаря возможностям получения продуктов различной структуры (частицы, плёнки и монолитные объекты), золь-гель синтез находит широкое применение в промышленности и с каждым годом находит развитие в науке. Хотя метод изучался в прошлом и продолжает

на сегодняшний день, научные деятели, работающие с данным методом, сталкиваются с тонкостями, которые требуют более глубокого изучения. В перспективе данный метод найдёт всё большее применение в различных сферах производств.

Список источников

1. Yuan L., Zh L., Hengjun Y. Interference type integral photo-signal modulator and preparation thereof. Pat. № 101369084. 2010.
2. Vlasova K.V., Konovalov A.N., Makarov A.I. et al. Synthetic Crystalline Quartz as an Optical Material for Power Optics // Radiophysics and Quantum Electronics. 2019. Vol. 62, No 3. P. 439-446. <https://doi.org/10.1007/s11141-019-09989-4>.

3. Ma C., Peng D., Bai X. et al. A Review of Optical Fiber Sensing Technology Based on Thin Film and Fabry–Perot Cavity // *Coatings*. 2023. Vol. 13. P. 1277. <https://doi.org/10.3390/coatings13071277>.
4. Кутищева Е.С., Усольцева И.О., Передерин Ю.В. Способы получения высокодисперсного диоксида кремния // *Ползуновский вестник* 2021. №2. С. 188–193. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.026>.
5. Наседкин В.В., Лукашов В.И. Способ получения аморфного диоксида кремния. Патент № 2402485. 2009.
6. Николенко Ю.М., Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А. и др. Сорбция ионов марганца из водных растворов образцами диоксида кремния полученными из рисовой шелухи // *Вестник ДВО РАН*. 2012. №5. С. 70–73.
7. Кочурков А.А., Стороженко П.А., Поливанов А.Н. и др. Способ получения пирогенного диоксида кремния и горелка для его осуществления. Патент № 2350559. 2007.
8. Вавилов В.В., Гезалов А.А., Кочурков А.А. и др. Способ переработки кремнийсодержащих отходов пламенным гидролизом и устройство для его осуществления. Патент № 2440928. 2010.
9. Laudise R.A. Hydrothermal Synthesis of Crystals // *Chemical & Engineering News*. 1987. Vol. 65, No 39. P. 30–43. <https://doi.org/10.1021/cen-v065n039.p030>.
10. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. М.: БИ-НОМ. Лаборатория знаний, 2012. 328 с.
11. Кузнецова С.А., Халипова О.С., Лютова Е.С. и др. Золь-гель метод получения тонкопленочных оксидных материалов различного назначения: обзор результатов исследований на кафедре неорганической химии томского государственного университета // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2022. № 27. С. 39–53.
12. Grzegorzczuk M., Rybaczuk M., Maruszewski K. Ballistic aggregation: an alternative approach to modeling of silica sol-gel structures // *Chaos, Solitons and Fractals*. 2004. Vol. 19. P. 1003–1011. [https://doi.org/10.1016/S0960-0779\(03\)00246-7](https://doi.org/10.1016/S0960-0779(03)00246-7).
13. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. NY, Academic Press, 1990. 908 p.
14. Brinker C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988. Vol 100. P. 31–50. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1).
15. Жукина Л.А., Минкин А.М., Васянин А.Н. и др. Установление кинетических зависимостей процесса золь-гель синтеза диоксида кремния на основе тетраэтоксисилана с использованием рефрактометрического оптоволоконного датчика на принципе обратных отражений // *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*. 2023. № 4. С. 108–121.
16. Cihlar J. Hydrolysis and polycondensation of ethylsilicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993. Vol. 70. P. 239–251. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80298-S](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80298-S).
17. Schubert U. Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process // *The Sol-Gel Handbook*. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. P. 1–28.

18. Basudeb K., Goutam D., Dibyendu G. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS // *Journal of Non-Crystalline Solids* 2000. Vol. 272. P. 119–126. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00231-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00231-3).
19. Боганов А.Г., Дианов Е.М., Корниенко Л.С. и др. Безгидроксильное кварцевое стекло для волоконных световодов с малыми потерями и его сравнительные радиационно-оптические свойства // *Квантовая электроника*. 1977. Т. 4, № 5. С. 996–1003.
20. MacChesney J.B., Jaeger R.E., Pinnow D.A et al. Low-loss silica core-borosilicate clad fiber optical waveguide // *Applied Physics Letters*. 1973. Vol. 23, No 6. P. 340–341. <https://doi.org/10.1063/1.1654911>.
21. Sloots B. Measuring the low OH content in quartz glass // *Vibrational Spectroscopy*. 2008. Vol. 48, No 1. P. 158–161. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.01.004>.
22. Kim J.M., Chang S.M., Kong S.M. et al. Control of hydroxyl group content in silica particle synthesized by the sol-precipitation process // *Ceramics International*. 2009. Vol. 35, No 3. P. 1015–1019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.04.011>.
23. Zhuravlev L.T. Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas // *Langmuir*. 1987. Vol. 3, No 3. P. 316–318. <https://doi.org/10.1021/la00075a004>.
24. Химич Н.Н. К вопросу о высушивании монолитного кремниевого геля // *Физика и химия стекла*. 2004. Т. 30, № 1. С. 146–148.
25. Возяков А.О., Порозова С.Е. О формировании дефектов в гранулах кварцевого стекла на основе тетраэтоксисилана // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2020. Т. 22, № 3. С. 44–50. <https://doi.org/10.15593/2224-9877/2020.3.06>.
26. Kesmez Ö., Burunkaya E., Kiraz N. et al. Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO₂ coatings // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011. Vol. 357, No 16. P. 3130–3135. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.003>.
27. Kajihara K., Kuwatani S., Maehana R. et al. Macroscopic Phase Separation in a Tetraethoxysilane – Water Binary Sol-Gel System // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2009. Vol. 82, No 12. P. 1470–1476. <https://doi.org/10.1246/bcsj.82.1470>.
28. Nakanishi K. Properties and Applications of Sol–Gel Materials: Functionalized Porous Amorphous Solids (Monoliths) // *The Sol-Gel Handbook*. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. P. 745–766
29. Rubio F., Rubio J., Oteo J.L. A DSC study of the drying process of TEOS derived wet silica gels // *Thermochimica Acta*. 1997. Vol. 307, No 1. P. 51–56. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00309-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00309-2).
30. Kondrashova N.B., Vasil'eva O.G., Val'tsifer V.A. et al. Preparation of mesoporous silicon dioxide with high specific surface area // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009. Vol. 82, No 1. P. 1–5. <https://doi.org/10.1134/s1070427209010017>.
31. Simonenko E., Derbenev A., Simonenko N. et al. Gel formation during sol-gel synthesis of silicon dioxide // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 60, No 12. P. 1444–1451.
32. Семерилов И.С., Герасимова Е.С. Физическая химия строительных материалов. Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2015. 206 с.

33. Langner A., Schoetz G., Such M. et al. Method for fluorinating doped quartz glass, Patent № 20160289116 US. 2006.
34. Mackay R., Aitkenhead A.H., Hardy M. SU-FF-T-355: Investigation of Doped Quartz Fibre Detectors for Radiotherapy Dosimetry Applications // Medical Physics. 2009. Vol. 36, No 6. P. 2603. <https://doi.org/10.1118/1.3181836>.
35. Niciu H., Secu M., Vasiliu C. et al. Investigations of the neodymium doped quartz glasses obtained by the hybrid sol-gel method // Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications. 2010. Vol. 4, No 10. P. 1620–1623.
36. Иванов Г.А., Первадчук В.П. Технология производства и свойства кварцевых оптических волокон. Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2011. 171 с.
37. Grandi S., Tomasi C. Cassinelli V. et al. SiO₂-B₂O₃ xerogels: The problem of boron leaching // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358, No 14. P. 1631–1637. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.04.025>.
38. Soraru G.D., Dallabona N., Gervais C. et al. Organically Modified SiO₂-B₂O₃ Gels Displaying a High Content of Borosiloxane (=B-O-S≡) Bonds // Chemistry of Materials. 1999. Vol. 11, No 4. P. 910–919. <https://doi.org/10.1021/cm980353l>.
39. Varma K.S. Sol-gel synthesis of alkali-free borosilicate glass. Patent № 1998042627 WO. 1998.
40. van der Steen G.H.A.M., Van Hove E.F.C. Method of producing doped quartz glass. Patent № 4336048 US. 1982.
41. Sato T. Production method of doped quartz glass. Patent № 2012224544 JP. 2012.

Информация об авторах

Мария Сергеевна Михайлова, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул.Букирева, 15); техник, ПАО «ПНППК» (614007, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106), maria.mkhlv@yandex.ru

Наталья Александровна Медведева, кандидат химических наук, заведующая кафедрой физической химии, заведующая лабораториями ЦК НТИ Фотоника, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул.Букирева, 15), nata-kladova@yandex.ru

Александр Олегович Возяков, начальник бюро новых разработок, ПАО «ПНППК» (614007, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106) al.vozyakov@gmail.com

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 15 июня 2024 г.; принята к публикации 29 июня 2024 г.

References

1. Yuan L., Zh L. and Hengjun Y. (2010), *Interference type integral photo-signal modulator and preparation thereof*, Harbin, CN, Patent 101369084 B.
2. Vlasova, K.V., Konovalov, A.N., Makarov, A.I. et al. (2019) Synthetic Crystalline Quartz as an Optical Material for Power Optics, *Radiophysics and Quantum Electronics*, vol. 62, no 3, pp. 439-446.

3. Ma, C., Peng, D., Bai, X., et al. (2023) A Review of Optical Fiber Sensing Technology Based on Thin Film and Fabry–Perot Cavity, *Coatings*, vol. 13, pp. 1277.
4. Kutishcheva, E.S., Usoltseva, I.O. and Perederin, Yu.V. Methods for producing high-dispersion silicon dioxide, *Polzunovskiy vestnik*, 2021, no. 2, pp. 188–193. (in Russian).
5. Nasedkin, V.V., Lukashov, V.I. (2009) *Amorphous silicon dioxide synthesis method*, RU, Patent 2402485. (in Russian).
6. Nikolenko, Yu.M., Kholomeidik, A.N., Zemnukhova, L.A., et al. (2012) Sorbtsiia ionov margantsa iz vodnykh rastvorov obraztsami dioksida kremniia poluchennymi iz risovoi shelukhi, *Vestnik DVO RAN*, Vol.5, pp. 70–73. (in Russian).
7. Kochurkov, A.A., Storozhenko, P.A., Polivanov, A.N. et al (2007) *Method of production of pyrogenic silicon dioxide and burner for its embodiment*, RU, Patent 2350559. (in Russian).
8. Vavilov, V.V., Gezalov, A.A., Kochurkov, A.A., et al (2010) *Method of processing silicon-containing wastes using flame hydrolysis and apparatus for realising said method*, RU, Patent 2440928 (in Russian).
9. Laudise, R.A. (1987) Hydrothermal Synthesis of Crystals, *Chemical & Engineering News*, vol. 65, no. 39, pp. 30–43.
10. Shabanova, N.A. and Sarkisov, P.D. (2012) *Zol'-gel' tekhnologii. Nanodispersnyi kremnezem*, BINOM, Moscow (in Russian).
11. Kuznetsova, S.A., Khalipova, O.S., Lyutova E.S. et al. (2022) Sol-gel method for obtaining oxidethin-film materials for various purposes: a review of research results at the Department of Inorganic Chemistry of Tomsk State University, *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimya*, no. 27, pp. 39–53. (in Russian).
12. Grzegorzczak, M., Rybaczuk, M. and Maruszewski, K. (2004) Ballistic aggregation: an alternative approach to modeling of silica sol-gel structures, *Chaos, Solitons and Fractals*, vol. 19, pp. 1003–1011.
13. Brinker, C.J. and Scherer, G.W. (1990) *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, NY.
14. Brinker, C.J. (1988) Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, pp. 31–50.
15. Zhikina, L.A., Minkin, A.M., Vasyanin, A.N., Krauzina, M.T. and Medvedeva, N.A. (2023) Establishment of kinetic dependencies of the sol-gel process of silicon dioxide synthesis based on tetraethoxysilane using a refractometric fiber optic sensor based on the principle of back reflections, *Bulletin of PNRPU. Chemical Technology and Biotechnology*, no. 4, pp. 108–121 (in Russian).
16. Cihlar, J. (1993) Hydrolysis and polycondensation of ethylsilicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 70, pp. 239–251.
17. Schubert, U. (2015) Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process, In: *The Sol-Gel Handbook*, Weinheim, Wiley-VCH, 2015, pp. 1–28.
18. Basudeb, K., Goutam, D. and Dibyendu, G. (2000) Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 272, pp. 119–126.

19. Boganov, A.G., Dianov, E.M., Kornienko, L.S. et al. (1977) Hydroxyl-free quartz glass for low-loss fiber optical waveguides and its comparative radiation-optical properties, *Quantum Electron*, vol. 4, no. 5, pp. 996–1003.
20. MacChesney, J.B., Jaeger, R.E., Pinnow, D.A et al. (1973) Low-loss silica core-borosilicate clad fiber optical waveguide, *Applied Physics Letters*, vol. 23, no 6, pp. 340–341.
21. Sloots, B. (2008) Measuring the low OH content in quartz glass, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 48, no 1, pp. 158–161.
22. Kim, J.M., Chang, S.M., Kong, S.M. et al. (2009) Control of hydroxyl group content in silica particle synthesized by the sol-precipitation process, *Ceramics International*, vol. 35, no 3, pp. 1015–1019.
23. Zhuravlev, L.T. (1987) Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas, *Langmuir*, vol. 3, no 3, pp. 316–318.
24. Khimich, N.N. (2004) K voprosu o vysushivanii monolitnogo kremnievogo gelya, *Fizika i Khimiya Stekla*, vol. 30, no. 1, pp. 146–148 (in Russian).
25. Vozyakov, A.O. and Porozova, S.E. (2020) About formation of defects in quartz glass granules based on tetraethoxysilane, *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, vol. 22, no 3, pp. 44–50 (in Russian).
26. Kesmez, Ö., Burunkaya, E., Kiraz, N. et al. (2011) Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO₂ coatings, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no 16, pp. 3130–3135.
27. Kajihara, K., Kuwatani, S., Maehana, R. et al. (2009) Macroscopic Phase Separation in a Tetraethoxysilane – Water Binary Sol-Gel System, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 82, no 12, pp. 1470–1476.
28. Nakanishi, K. (2015) Properties and Applications of Sol–Gel Materials: Functionalized Porous Amorphous Solids (Monoliths), In: *The Sol-Gel Handbook*, Weinheim, Wiley-VCH, 2015, pp. 745–766
29. Rubio, F., Rubio, J. and Oteo, J.L. (1997) A DSC study of the drying process of TEOS derived wet silica gels, *Thermochimica Acta*, vol. 307, no 1, pp. 51–56.
30. Kondrashova, N.B., Vasil'eva, O.G., Val'tsifer, V.A. et al. (2009) Preparation of mesoporous silicon dioxide with high specific surface area, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 82, no 1, pp. 1–5.
31. Simonenko, E., Derbenev, A., Simonenko, N. et al. (2015) Gel formation during sol-gel synthesis of silicon dioxide, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 60, no 12, pp. 1444–1451.
32. Semerikov, I.S., Gerasimova, E.S. (2015) *Fizicheskaya khimiya stroitel'nykh materialov*, Ekaterinburg, Russia (In Russian).
33. Langner, A., Schoetz, G., Such, M. et al. (2016) *Method for fluorinating doped quartz glass*, US, Patent 20160289116.
34. Mackay, R., Aitkenhead, A.H. and Hardy, M. (2009) SU-FF-T-355: Investigation of Doped Quartz Fibre Detectors for Radiotherapy Dosimetry Applications, *Medical Physics*, vol. 36, no 6, pp. 2603.

35. Niciu, H., Secu, M., Vasiliu, C. et al. (2010) Investigations of the neodymium doped quartz glasses obtained by the hybrid sol-gel method, *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol. 4, no 10, pp. 1620–1623.
36. Ivanov, G.A. and Pervadchuk, V.P. (2011) *Tekhnologiya proizvodstva i svoistva kvartsevykh opticheskikh volokon*, Perm, Russia (In Russian).
37. Grandi, S., Tomasi, C. Cassinelli, V. et al. (2012) SiO₂–B₂O₃ xerogels: The problem of boron leaching, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no 14, pp. 1631–1637.
38. Soraru, G.D., Dallabona, N., Gervais, C. et al. (1999) Organically Modified SiO₂–B₂O₃ Gels Displaying a High Content of Borosiloxane (=B–O–S≡) Bonds, *Chemistry of Materials*, vol. 11, no 4, pp 910–919. DOI: 10.1021/cm980353l.
39. Varma, K.S. (1998) *Sol-gel synthesis of alkali-free borosilicate glass*, WO, Patent 1998042627.
40. van der Steen, G.H.A.M., van Hove, E.F.C. (1982) *Method of producing doped quartz glass*, US, Patent 4336048 A.
41. Sato, T. (2012) *Production method of doped quartz glass*, Tokyo, JP, Patent 2012224544.

Information about the authors

Maria S. Mikhailova, Student, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, 614990, Russia); technician, PJSC Perm scientific-industrial instrument making company (106, 25 Oktyabrya st., Perm, 614007, Russia), maria.mkhlv@yandex.ru

Natalya A. Medvedeva, Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Physical Chemistry, Head of Laboratories CC of the STI Photonics, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, 614990, Russia), nata-kladova@yandex.ru

Aleksandr O. Vozyakov, Head of the New Development Department, PJSC Perm scientific-industrial instrument making company (106, 25 Oktyabrya st., Perm, 614007, Russia), al.vozyakov@gmail.com

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 15 June 2024; accepted 29 June 2024