

PACS 61.46.Df; 64.75.Yz

НАНОСТРУКТУРА ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МНОГОСТУПЕНЧАТЫМ МЕТОДОМ ШТОБЕРА-ФИНКА-БОНА

В.М. Масалов *, Н.С. Сухинина, Г.А. Емельченко

Институт физики твердого тела Российской академии наук
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Исследованы процессы формирования нано- и микрочастиц диоксида кремния в процессе их выращивания путем гидролиза тетраэтоксисилана многоступенчатым методом Штобера-Финка-Бона. Экспериментально установлено, что плотность опаловых матриц закономерно уменьшается, а пористость возрастает с увеличением диаметра слагающих их частиц диоксида кремния в интервале 70–2200 нм. Для микрочастиц SiO₂, получаемых многоступенчатым выращиванием, построена модель структуры в форме ядра с concentрическими оболочками из вторичных частиц. Каждая оболочка покрыта внешним плотным слоем первичных частиц. Предложена модель строения мицеллы коллоидного диоксида кремния в спирто-водно-аммиачной среде.

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные формы диоксида кремния находят разнообразные применения в качестве сорбентов, носителей активных элементов в катализе, хроматографии, биологии и медицине, наполнителей полимеров, загустителей дисперсионных сред и др. [1]. Сферы SiO₂, уложенные в структуру с плотнейшей упаковкой (фотонные кристаллы), могут применяться в качестве пассивных оптических устройств, таких как фильтры, зеркала, выключатели и суперпризмы [1]. Активированные редкоземельными ионами (например, Er⁺³ и Eu⁺³) сферы SiO₂ могут использоваться в качестве активных элементов в наносенсорах, микролазерах [3–5], люминесцирующих маркерах [6]. Частицы высокодисперсного диоксида кремния обладают эффективной способностью адсорбировать на поверхности молекулы аминокислот и ДНК [7, 8]. Неограниченные возможности открывает химическое модифицирование поверхности аморфных разновидностей диоксида кремния, обеспечивающее получение множества разнообразных кремнеземов различного назначения, которые интенсивно синтезируют не только в лабораториях, но и получают в промышленных масштабах [1].

Основной разновидностью дисперсного диоксида кремния, используемой в промышленности и научных исследованиях, является пирогенный кремнезем (аэросил). Он представляет собой порошок диоксида кремния, состоящий из плотных непористых сферических частиц с размера-

ми от 7 до 40 нм и удельной поверхностью от 50 до 400 м²/г. Разброс частиц по размерам обычно достигает 50 %. Насыпная плотность аэросила чрезвычайно низка и доходит 50 г/л. Частицы могут быть в различной степени агрегированы и, 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 [9].

Для ряда применений имеет значения не только размер частиц диоксида кремния, но и их монодисперсность и форма. Частицы кремнезема, полученные жидкофазным методом, имеют меньшие, чем у пирогенного аморфного кремнезема размеры первичных непористых частиц (5–10 нм). Агрегация первичных частиц в ходе синтеза приводит к образованию дискретных вторичных частиц правильной сферической формы. Разброс их по размерам составляет около 7–10 % для частиц 20–40 нм и уменьшается с ростом диаметра, достигая для 200 нм величин менее 3 %. Жидкофазным гидролизом алкоксидов кремния можно получать частицы регулярной сферической формы в широком диапазоне диаметров от ~10 нанометров до 2–3 микрон. Субмикронные и нанометровые сферические частицы аморфного диоксида кремния получают, как правило, зольгель методом по реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония [10], называемого методом Штобера-Финка-Бона (ШФБ). Частицы,

* контактный автор masalov@issp.ac.ru

полученные таким методом, обладают сложной внутренней структурой фрактального типа [11–13].

Процесс получения частиц методом ШФБ основан на реакции гидролиза алкоксидов $\text{Si}(\text{OC}_x\text{H}_{2x+1})_4$ в водно-спиртовом растворе в присутствии аммиака в качестве катализатора процессов гидролиза и конденсации. Суммарную реакцию гидролиза ТЭОС можно представить в виде: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. (1)

Спирт используется в системе в качестве растворителя алкоксидов кремния, т.к. они не смешиваются с водой. Схематически процесс можно представить в виде трех основных реакций:

реакция гидролиза алкоксида кремния
 $(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{OR}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{RO})_3\text{Si}-(\text{OH}) + \text{ROH}$
 $(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{RO})_2\text{Si}=(\text{OH})_2 + \text{ROH}$
 $(\text{RO})_2\text{Si}=(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{RO})-\text{Si}=(\text{OH})_3 + \text{ROH}$
 $(\text{RO})-\text{Si}=(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{ROH}$ (2)

реакция конденсации воды
 $\equiv\text{Si}-(\text{OH}) + (\text{HO})-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$, (3)

реакция конденсации спирта
 $\equiv\text{Si}-(\text{OR}) + (\text{HO})-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{ROH}$, (4)

где R обозначает алкильную группу $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$.

По реакциям конденсации двух силанольных групп с выделением воды (3) или силанольной и алкоксидной групп с выделением спирта (4) образуются силоксановые связи ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). Энергия связи $\text{Si}-\text{O}$ составляет 374 кДж/моль.

По реакции гидролиза ТЭОС могут образовываться одно-, дву- и трехкратно гидролизованные молекулы ТЭОС, а при завершеном гидролизе – кремниевая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$. Исходя из уравнения (1) и учитывая, что вода в результате конденсации по уравнению (3) возвращается в реакционную смесь, молярное соотношение (r) $2\text{H}_2\text{O}:\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 2$ должно обеспечивать полное завершение гидролиза по реакции (4). Однако, даже при значении r , несколько превышающем 2, реакция не проходит до конца, и в смеси присутствуют продукты незавершенного гидролиза. Для получения монодисперсных дискретных сферических частиц Штобер и соавторы проводили гидролиз ТЭОС при $r = 20 \div 50$ и концентрации аммиака $1 \div 7$ М.

Применение катализаторов ускоряет реакцию гидролиза и делает его более полным. В золь-гель процессах наряду с наиболее распространенными катализаторами, такими как минеральные кислоты и гидроксид аммония, используют гидроксиды калия и натрия, амины и другие вещества. Для получения дискретных монодисперсных частиц диоксида кремния в качестве

катализатора чаще всего применяют растворенный в реакционной смеси аммиак.

В ранних электронно-микроскопических исследованиях структуры природных опалов было отмечено, что внутренняя структура частиц опала размером $150 \div 350$ нм неоднородна и содержит частицы размерами в несколько десятков нанометров [11, 14]. В.Г. Балакирев и другие [15] указывают, что синтетические опалы представляют систему плотноупакованных сфер аморфного SiO_2 диаметром $2000 \div 2500$ Å. В свою очередь большие сферы могут состоять из сфер меньшего диаметра ($300 \div 400$ Å), а последние – из мелких сфер диаметром ~ 70 Å.

В.Н. Богомолов с соавторами [13], основываясь на данных по измерению плотности образцов синтетических опалов, предложили варианты внутреннего строения опаловых глобул, как сплошных однородных тел, так и сложных частиц с субструктурой, аналогичной описанной в работе [15], с открытыми и закрытыми порами различного уровня.

Н. Giesche на основании микроскопических исследований [16] отмечает, что размер субчастиц, из которых состоят сферические частицы диоксида кремния, значительно меньше 10 нм. Причем он колеблется от образца к образцу и довольно часто не выявляется методом электронной микроскопии, что согласуется с данными Р. Айлера [17], который считает, что размер субчастиц составляет менее 5 нм.

В работе [18] авторы установили, что частицы кремнезема диаметром $200 \div 350$ нм являются вторичными, т.е. состоят из более мелких глобул кремнезема. Морфология и структура шаровых частиц кремнезема во многом определяется особенностями первичных глобул. Мелкие первичные глобулы диаметром $15 \div 20$ нм образуют вторичную частицу с "гладкой поверхностью" и формой, приближающейся к сферической.

Таким образом, большая часть исследователей оценивают размер первичных частиц диоксида кремния, получаемых при гидролизе ТЭОС, в диапазоне $5 \div 20$ нм и отмечают, что он зависит от конкретных условий синтеза частиц. В [12] С.В. Восель и соавторы на основе термодинамических расчетов пришли к выводу, что первичные субчастицы не могут иметь диаметр более 20 нм.

Данные по плотности частиц, приводимые в литературе, заметно различаются между собой, а их численные значения не соответствуют какой-либо одной модели внутреннего строения.

Так, в работе [19] авторы установили, что плотность частиц диоксида кремния в диапазоне диаметров 80–900 нм составляет $1,78 \div 1,86 \text{ г/см}^3$. Величина их пористости находится в интервале 11–15 %. Опаловые матрицы, полученные путем плотнейшей упаковки таких частиц в гранецентрированную кубическую решетку (при заполнении 74 % объема), имели бы плотность $1,32 \div 1,38 \text{ г/см}^3$. Авторы работы [20], исследовав сферические частицы диоксида кремния в диапазоне диаметров от 33 до 160 нм, приводят значения величин плотностей от $1,6 \text{ г/см}^3$ для меньших и до $1,8 \text{ г/см}^3$ для бóльших по размеру частиц. Установленная методом рентгеновского поглощения [21] плотность опаловых матриц составила $1,27 \div 1,28 \text{ г/см}^3$ ($1,72 \div 1,73 \text{ г/см}^3$ в пересчете на плотность частиц). В предыдущих исследованиях [22] нами были получены еще более низкие значения плотности опаловых матриц: $1,18 \text{ г/см}^3$ для частиц 315 нм и $1,07 \text{ г/см}^3$ для частиц 1000 нм ($1,59$ и $1,44 \text{ г/см}^3$ в пересчете на плотность частиц соответственно).

Таким образом, анализ литературных данных показал, что систематические исследования плотности и пористости коллоидных частиц SiO_2 , синтезированных золь-гель методом в идентичных условиях в широком интервале их размеров, проведены в недостаточном объеме.

С целью получения количественных данных о плотности и пористости частиц, их структуре и связанных с ними удельных поверхностях, характерных размерах микро- и нанопор, и построения модели формирования частиц диоксида кремния в настоящей работе были проведены исследования плотности и наноструктуры частиц SiO_2 , синтезированных в идентичных условиях в широком интервале размеров частиц, получаемых многоступенчатым методом гидролиза ТЭОС в присутствии гидроксида аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы опаловых матриц были получены модифицированным методом ШФБ [10] путем гидролиза ТЭОС в спирто-водном растворе в присутствии гидроксида аммония (50 об. % этилового спирта; 1,0 М аммиака). Частицы в диапазоне 70 нм–2,2 мкм получали многоступенчатым доразвиванием их до заданных размеров, используя частицы, полученные на предыдущей ступени синтеза в качестве затравок. С этой целью часть суспензии, полученной на предыдущей ступени, разбавляли в соответствующем объеме спирто-водно-аммиачной смеси такого же со-

става и в систему вводили дополнительные порции ТЭОС. Количество однократно вводимого ТЭОС ограничено возможностью зарождения частиц второй генерации и возникновением бимодальности распределения частиц по размерам. Эмпирическим критерием объема одновременно вводимого в систему ТЭОС в наших экспериментах было его количество, обеспечивающее приращение диаметра частиц не более 25 %.

Из полученных частиц SiO_2 формировали опаловые матрицы путем последовательно проведенной седиментации частиц, сушки осадков при комнатной температуре, при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (120 ч) и, для части образцов, отжига при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (4 ч). Частицы диаметром менее 200 нм осаждали центрифугированием суспензии. Сушка при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ обеспечивает удаление физической воды из структуры опаловой матрицы [22], а отжиг при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет удалить из матрицы химически связанную воду и остатки органических веществ без существенного изменения пористости структуры при некотором ее упрочнении.

Плотность и пористость образцов исследовали методом гидростатического взвешивания. В качестве пикнометрических жидкостей использовали воду, метанол, этанол, пропанол, толуол, бензол и четыреххлористый углерод. Контроль полноты заполнения опаловой матрицы жидкостями определяли по изменению массы матрицы в зависимости от времени пропитки и по значению эффективной плотности $\rho_{\text{эф}}$. Выход массы на постоянное значение и приближение $\rho_{\text{эф}}$ к величине $\sim 2,22 \text{ г/см}^3$ (значение истинной плотности аморфного кремнезема) являлось критерием полноты заполнения матрицы жидкостью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Коллоидные частицы диоксида кремния обладают высокой поверхностной энергией, а значит, и способностью к коагуляции. Одновременно им присуща агрегативная устойчивость, обусловленная наличием на поверхности частиц двойного электрического слоя, который снижает поверхностную энергию частиц и служит кинетическим препятствием для коагуляции вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженных частиц.

Стабильность частиц диоксида кремния в щелочных суспензиях связана с существованием на их поверхности высокой концентрации отрицательных зарядов. Существуют различные точки зрения относительно природы отрицательного ионного заряда на поверхности частиц аморфно-

го кремнезема [17]. Одна из них состоит в том, что причиной заряда являются сорбированные на поверхности частиц ионы гидроксила. Другая предусматривает ионизацию поверхностных силанольных групп: $\text{Si}(\text{OH}) \rightarrow \text{SiO}^- + \text{H}^+$ [23].

Поверхностные свойства аморфного кремнезема в большой степени зависят от присутствия на ней силанольных групп, их видов и распределения по поверхности. Гидрофильность поверхности SiO_2 определяется концентрацией этих групп. OH-группы действуют как центры молекулярной адсорбции во время их специфического взаимодействия с адсорбатами, способными образовывать водородные связи с OH-группами, или, в общем случае, способными к донорно-акцепторному взаимодействию. Удаление гидроксильных групп с поверхности кремнезема приводит к уменьшению адсорбции. Силанольные группы ($\equiv\text{SiOH}$) формируются на поверхности как в процессе синтеза кремнезема, так и в результате регидроксилирования термически дегидроксилированного кремнезема после обработки его водой или водными растворами. Поверхностный атом Si стремится иметь законченную тетраэдрическую конфигурацию, и остаточная валентность после раскрытия силоксанового мостика $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ насыщается в водной среде OH-группой [17, 24].

Обычно поверхностью частиц адсорбируются ионы, которые входят в их состав и находятся в растворе в избытке. При pH 9 кремниевая кислота ионизируется до $(\text{HO})_3-\text{Si}-\text{O}^-$, а при еще более высоких pH – до $(\text{HO})_2-\text{Si}-(\text{O}^-)_2$ [17].

Строение структурной единицы коллоидов – мицеллы, может быть представлено схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Ядро мицеллы SiO_2 образовано молекулярносвязанным кремнеземом, который может адсорбировать ионы кремниевой кислоты при ее избытке. Потенциалопределяющими ионами для коллоидных частиц SiO_2 в щелочных условиях могут служить ионизированные поверхностные силанольные группы $\equiv\text{SiO}^-$, адсорбированные гидроксил-ионы и ионы кремниевой кислоты $(\text{HO})_3-\text{Si}-\text{O}^-$ и $(\text{HO})_2-\text{Si}-(\text{O}^-)_2$. В качестве противоионов адсорбционного и диффузного слоя в спирто-водно-аммиачной среде, выступают положительно заряженные ионы NH_4^+ (рис. 1, 2).

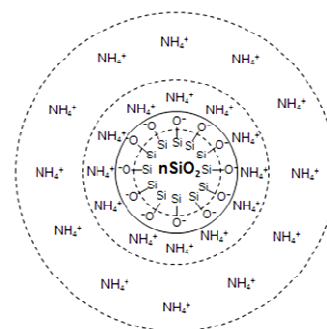


Рис. 1. Строение мицеллы коллоидного SiO_2 , сформированной в присутствии ионов аммония



Рис. 2. Схематическое строение мицеллы диоксида кремния в присутствии аммиака в реакционной смеси

Микроструктура опалов представляет собой плотную упаковку монодисперсных шаров диоксида кремния. Для модели плотнейшей упаковки недеформируемых соприкасающихся сфер их объемная доля составляет 0,74 от объема заполненного пространства. При этом кажущаяся плотность опалов равнялась бы $\rho_k = 1,64 \text{ г/см}^3$ при плотности шаров, равной "истинной" плотности аморфной двуокиси кремния $\rho_i = 2,22 \text{ г/см}^3$. Однако измерения плотности опалов показали, что плотность исходных образцов (до термообработки) существенно меньше приведенного выше значения ρ_k . Это свидетельствует о наличии в опалах дополнительной пористости, которую естественно связать с субструктурой шаров.

Между шарами, уложенными в плотнейшую упаковку, имеются пустоты двух видов – тетраэдрические и октаэдрические. Их размеры, определяемые как диаметры шаров, вписанных в пространство соответствующих пор, составляют $0,225D$ и $0,414D$ соответственно (D – диаметр шаров упаковки). Между пустотами существуют узкие каналы размером $0,15D$. Количество октаэдрических пустот в плотнейшей упаковке равно числу слагающих ее шаров, а количество тетраэдрических вдвое превышает его. Общий объем октаэдрических и тетраэдрических пустот (открытая пористость матрицы) составляет 25,95 %.

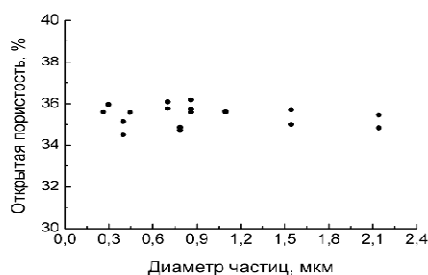


Рис. 3. Величина открытой пористости опаловых матриц (по изопропиловому спирту) для различных размеров частиц диоксида кремния

При пропитке водой опаловых матриц, прошедших сушку при $\sim 150^\circ\text{C}$, величины эффективной плотности достигали значений $2,1 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$, а времена насыщения – от 1 до 7 ч в зависимости размеров частиц SiO_2 (от 70 нм до 2 мкм).

Эксперименты по пропиткам опаловых матриц различными жидкостями [25] показали, что нанопоры частиц доступны для воды (кинетический диаметр 0,264 нм) и недоступны для относительно крупномолекулярных жидкостей. При пропитке матриц такими жидкостями, как метанол, этанол, пропанол, толуол, бензол, четыреххлористый углерод, величина $\rho_{\text{эф}}$ по мере пропитки достигала максимума ($1,71 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$) для всего указанного диапазона размеров частиц, слагающих матрицы. Такие заниженные значения $\rho_{\text{эф}}$ матрицы по сравнению с истинной плотностью "каркаса матрицы" – аморфного кремнезема ($2,22 \text{ г/см}^3$) свидетельствуют о недостижимости для крупномолекулярных жидкостей части порового пространства опаловых матриц (внутриглобулярных пор). При этом рассчитанные на основе экспериментальных данных значения пористости матриц составили $\sim 35 \pm 1\%$ и были одинаковыми во всем диапазоне размеров частиц (рис. 3). Численное значение пористости заметно превышает величину теоретической пористости для модели плотноупакованных непористых шаров (26%). Это объясняется дефектами упаковки частиц SiO_2 в реальной матрице и частичным проникновением крупномолекулярных жидкостей в поверхностный слой сферических частиц, слагающих матрицу.

После отжига при 600°C в течение 4 ч длительность насыщения опаловых матриц водой стала существенно зависеть от размеров частиц SiO_2 по сравнению с матрицами, прошедшими только сушку (рис. 4.), и составила величины от 1 ч для матриц, состоящих из частиц 260 нм, до ~ 80 ч для матриц, сложенных частицами $\sim 2,2$ мкм.

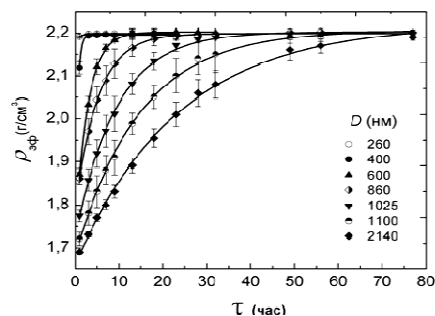


Рис. 4. Кинетические кривые насыщения водой опаловых матриц, сложенных частицами SiO_2 разных диаметров. Опаловые матрицы были отожжены при 600°C в течение 4 ч

Значения $\rho_{\text{эф}}$ и пористости матриц, прошедших отжиг при 600°C (по изопропиловому спирту), составили $1,71 \pm 0,08 \text{ г/см}^3$ и $35,4 \pm 1,2\%$ во всем исследованном диапазоне размеров частиц, слагающих матрицы. Таким образом, пористость отожженных опаловых матриц по крупномолекулярным жидкостям практически не отличается от пористости тех же матриц, прошедших только сушку при 150°C . Это означает, что система крупных пор между структурообразующими частицами не претерпевает существенных изменений при температурах отжига до 600°C . Увеличение времени пропитки водой отожженных матриц по сравнению с исходными свидетельствует о том, что при термообработке происходит сужение каналов между нанопорами внутри частиц и в поверхностном плотном слое частиц. Сорбционная емкость опаловых матриц определяется только пустотами между структурообразующими частицами SiO_2 . Следовательно, внедрение в частицу активных элементов, размер которых превышает размер молекулы воды, возможно только на этапе синтеза частицы в результате их захвата при формировании частиц. Отжиг опаловых матриц до 600°C , обеспечивая некоторое упрочнение структуры, не меняет их сорбционной емкости.

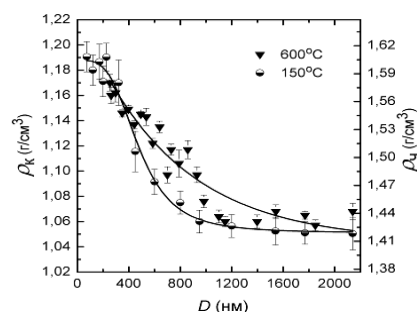


Рис. 5. Кажущаяся плотность опаловых матриц, высушенных при 150°C и отожженных при 600°C , в зависимости от размеров слагающих их частиц SiO_2

На рис. 5 представлена зависимость кажущейся плотности опаловых матриц ρ_k от величины диаметров слагающих их частиц диоксида кремния. На правой оси ординат отложена расчетная плотность частиц $\rho_{ч} = \rho_k/0,74$.

Из рис. 5 видно, что неотожженные опаловые матрицы, сложенные малыми по размеру частицами, имеют приблизительно одинаковую плотность ($1,18 \div 1,19 \text{ г/см}^3$). Ее величина близка к теоретическому значению для плотнейшей упаковки шаров ($1,217 \text{ г/см}^3$). В диапазоне диаметров частиц 300–1000 нм, плотность опаловых матриц уменьшается и выходит на постоянное значение ($1,05 \text{ г/см}^3$) при величине диаметра частиц $\sim 1200 \text{ нм}$.

Плотность опаловых матриц из частиц, диаметр которых превышает 1200 нм, не меняется. Это означает, что каждый новый слой, образующийся на последующей ступени роста частиц, имеет постоянную плотность. Нами было сделано предположение, что такое закономерное изменение плотности опаловых матриц связано с тем, что по мере роста структура нарастающих слоев меняется. Если вначале плотность растущей частицы определяется агрегацией первичных частиц, то после достижения некоторого критического размера дальнейший рост частицы осуществляется за счет присоединения к ней частиц меньшей плотности, но большего размера – вторичных частиц, в свою очередь сформированных из первичных. Агрегация вторичных частиц в нарастающей оболочке формирует дополнительную систему пор, которая приводит к снижению плотности всей частицы. По мере увеличения размеров частицы объемная доля более плотного ядра быстро уменьшается (например, объем ядра с диаметром 350 нм занимает всего 1,75 % от объема частицы с диаметром 1350 нм), и величина плотности частицы стремится к плотности ее менее плотной оболочки.

О наличии двухуровневой системы пор в опаловых матрицах, сложенных частицами 315 нм, и трехуровневой системы пор в матрицах, сложенных частицами 1000 нм, свидетельствуют проведенные нами ранее термогравиметрические исследования [22]. На кривой ДТА для образцов с меньшим размером частиц присутствует два экзотермических пика, соответствующих выгоранию остаточных этокси-групп, а для образцов с большим размером – три соответствующих пика. Кривые потери веса также демонстрируют различие в иерархической структуре строения частиц диаметром 315 и 1000 нм.

Из значения плотности опаловой матрицы для больших частиц ($1,05 \text{ г/см}^3$) следует, что плотность нарастающей на каждой ступени роста нового слоя оболочки составляет $\rho_{\text{слой}} = 1,05/0,74 = 1,42 \text{ г/см}^3$. Однако, для модели оболочки, сложенной из вторичных частиц, плотность должна быть заметно ниже ($\rho_{\text{теор.слоя}} = 1,217 \text{ г/см}^3$). Следовательно, каждый дополнительный слой оболочки имеет дополнительную массу плотного вещества, причем ее доля в общем объеме каждого слоя одинакова. В начале цикла дорастивания нового слоя оболочки это могут быть первичные частицы, захваченные растущим слоем вторичных частиц. В конце цикла роста концентрация первичных частиц снижается настолько, что они, без предварительной агрегации во вторичные частицы, могут непосредственно присоединяться к растущему слою. Некоторое количество остаточного кремнезема в виде низкомолекулярных олигомеров кремниевой кислоты также может участвовать в формировании внешней части оболочки частицы на заключительной стадии ее роста. В подтверждение этого предположения следует отметить экспериментальное наблюдение морфологических особенностей поверхности частиц при их многостадийном выращивании: шарики SiO_2 всегда имели "гладкую поверхность" как в начале стадии дорастивания, так и в конце стадии роста. Термин "гладкая поверхность" отвечает шероховатости, соответствующей размеру первичных частиц ($5 \div 10 \text{ нм}$). Шероховатость, отвечающая размеру вторичных частиц, наблюдается только на стадии роста при его прерывании [26], свидетельствуя, что первичные частицы всегда участвуют в формировании заключительных слоев оболочки.

На рис. 6 видны первичные частицы с размерами $7 \div 10 \text{ нм}$, отделившиеся от поверхности в результате разрыва контакта двух частиц SiO_2 .

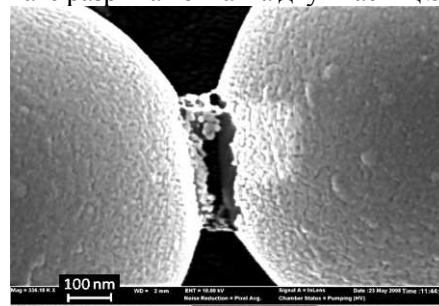


Рис. 6. Микрофотография частиц диоксида кремния по окончании ступени роста

На рис. 7 показан СЭМ снимок частиц со вскрытой внешней оболочкой методом обработки ультразвуком образца с алмазным порошком.

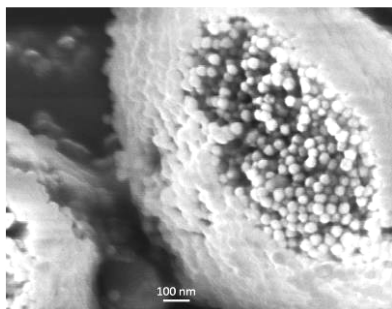


Рис. 7. Частицы диоксида кремния, подвергнутые ультразвуковой обработке совместно с алмазным порошком

Сигмоидальная логистическая функция, описывающая экспериментальные данные для опаловых матриц, высушенных при 150 °С (рис. 5), имеет точку перегиба S-образной кривой, вторая производная функции в которой равна нулю. Значение абсциссы в этой точке отвечает размеру ядра частицы и составляет около 370 нм [26]. Ранее с помощью химического травления частиц было показано, что крупные (~1000 нм) частицы SiO₂ могут содержать центральное ядро, состоящее из первичных частиц и окруженное несколькими слоями вторичных частиц меньшего, чем ядро, размера [27].

Таким образом, ступенчатое добавление ТЭОС в раствор в процессе синтеза коллоидных частиц SiO₂ приводит к структуре шара в виде центрального плотного ядра и менее плотных сферических концентрических оболочек. Каждая ступень (цикл) роста образует нарощую оболочку с двухуровневой системой пор толщиной, определяемой массой используемого ТЭОС, которая заканчивается плотным тонким слоем первичных частиц SiO₂. Этот слой сглаживает поверхность двухуровневой оболочки, и поверхность шара в конце каждого цикла выглядит гладкой с шероховатостью в несколько нм. На рис. 8 представлена модель частицы диоксида кремния 1, состоящей из центрального ядра 2, сложенного первичными частицами SiO₂ диаметром 5÷10 нм, и оболочек 3, состоящих из слоев вторичных частиц 4 (20÷40 нм), покрытых слоями первичных частиц 5.

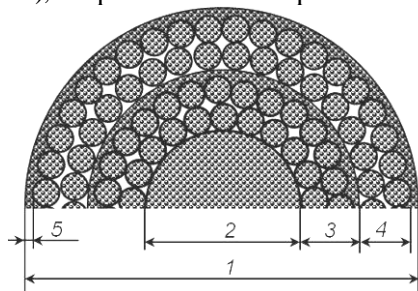


Рис. 8. Оболочечная модель частицы

Можно оценить долю первичных частиц в слоях оболочки. Возможны два варианта распределения их в оболочке: все первичные частицы формируют поверхностный слой оболочки или часть из них находится внутри пор между вторичными частицами. Геометрическое рассмотрение второго (общего) варианта приводит к следующей формуле плотности оболочки

$$\rho_{об} = m\rho_{снч} + \frac{1-m}{1-x}\rho_{свч}, \quad (5)$$

где $\rho_{об} = 1,42 \text{ г/см}^3$ – плотность оболочки частицы, m – объемная доля упакованных слоев первичных частиц в оболочке, x – объемная доля первичных частиц внутри пор между вторичными частицами в оболочке, $\rho_{снч} = 1,6 \text{ г/см}^3$ – плотность слоя первичных частиц, $\rho_{свч} = 1,185 \text{ г/см}^3$ – плотность слоя вторичных частиц. Для первого варианта распределения первичных частиц $x = 0$, тогда $m \approx 0,57$. Если почти все первичные частицы находятся внутри пор между вторичными частицами в оболочке ($x \rightarrow 1$), то $m \rightarrow 0,15$. Можно предположить, что объемная доля и реальное распределение первичных частиц в оболочке находятся между этими крайними вариантами.

В настоящее время существует две основные модели формирования частиц диоксида кремния в результате гидролиза ТЭОС в спирто-водно-аммиачной среде: модель роста за счет присоединения мономеров (модель ЛаМера) и агрегационная модель. Модель ЛаМера описывает образование зародышей диоксида кремния при превышении предельного пересыщения кремниевой кислоты в растворе и дальнейший рост частиц SiO₂ за счет конденсации мономеров кремниевой кислоты на поверхности образовавшихся зародышей [28].

С другой стороны, имеются свидетельства агломерированной структуры частиц. Среди них микрофотографии внутренней структуры, а также измерения плотности (до 30 % ниже теоретического значения), обнаруженные включения аммиака в частицы, высокая удельная поверхность, медленная кинетика адсорбции азота, что указывает на ультрамикropористость частиц кремнезема. Но как такая пористая структура формируется в процессе синтеза? Простейшее объяснение было дано при помощи модели агрегационного роста, описанной, например, в работах Богуша и Зукоски [29] и Филиппа [30]. Зародыши кремнезема размером в несколько нанометров непрерывно образуются в ходе реакций гидролиза и конденсации ТЭОС. Они коллоидно

неустойчивы и коагулируют в более крупные единицы, которые стабильны выше некоторого критического размера, их дальнейший рост достигается путем присоединения дополнительных первичных частиц к поверхности существующей "частицы". Количество и размер этих зародышей определяется не только кинетикой реакции, но и различными параметрами, влияющими на стабильность дисперсии, такими как ионная сила раствора, температура, заряд поверхности частиц, pH, свойства растворителя (вязкость, диэлектрическая проницаемость и т.д.). Еще одно доказательство механизма роста частиц путем объединения первичных частиц было дано ван Хелденом и др. [20]. Они неоднократно наблюдали второй пик в измерениях с применением малоуглового рентгеновского рассеяния на частицах, полученных методом ШФБ. Положение пика всегда отмечалось вблизи размера частиц ~1 нм. Последнее значение для критического размера зародышей кремнезема находится в хорошем соответствии с расчетами Макридеса и др. [31]. В зависимости от выбранного значения межфазной энергии (кремнезем/раствор), концентрации кремнезема и температуры авторы рассчитали критический размер зародышей, который составил 1–2 нм. Формирование субчастиц нанометрового размера в качестве промежуточного шага в процессе роста может также объяснить наблюдаемый период индукции реакции. Реакция конденсации может происходить параллельно реакции гидролиза, но это требует определенного времени (время индукции) для получения первичных частиц, которые затем могут агломерировать или присоединиться к поверхности затравочных частиц.

Другое объяснение развития пористой структуры дали Кифер и Шафер [32]. Ими было смоделировано зарождение и рост случайных кластеров из частично гидролизованных мономеров. Модель роста Идена, используемая в этом исследовании, предполагает, что "фрактальность" и пористость структуры сильно зависят от предполагаемой степени гидролиза мономерных единиц кремнезема. Полностью гидролизованные мономеры приводят к относительно плотным частицам, в то время как менее плотные структуры формируются из частично гидролизованных силикатных блоков.

Предположение о том, что механизм роста на более поздних этапах реакции гидролиза меняется, был сделан ван Блаадереном и др. в [33]. Они пришли к выводу, что формирование частиц начинается с агрегации силоксановых субструктур

и продолжается через реакцию конденсации гидролизованных мономеров или небольших олигомеров на поверхности агрегатов.

На основании анализа литературных данных и проведенных нами исследований, мы предлагаем следующий механизм формирования частиц диоксида кремния, получаемых многостадийным методом ШФБ. При многостадийном выращивании частицы, полученные на предыдущей стадии, являются "затравками" для дорастивания на последующей стадии роста. При гидролизе введенного в реакционную среду ТЭОС образуются мономеры кремниевой кислоты. Когда концентрация $\text{Si}(\text{OH})_4$ в растворе превышает 0,02–0,03 % (в зависимости от pH среды), происходит полимеризация мономеров. С увеличением полимерной цепи она начинает сворачиваться в "клубок" и по мере образования дополнительных силоксановых связей сжимается, образуя зародыш будущей частицы размером 1–2 нм. Плотность зародыша соответствует плотности молекулярно связанного аморфного кремнезема (2,22 г/см³). За счет присоединения к поверхности зародыша мономеров и олигомеров кремниевой кислоты (модель роста ЛаМера) зародыши достигают критических размеров 5–7 нм, после чего начинается их агрегация. Таким образом, частицы меньше 10 нм являются первичными частицами, за счет агрегации которых продолжается формирование растущей коллоидной частицы SiO_2 (агрегационная модель роста).

Процесс формирования первичных частиц и присоединения их к растущей коллоидной частице продолжается непрерывно до тех пор, пока концентрация кремнезема в растворе превышает значение пересыщения для зарождения SiO_2 . Однако концентрация ТЭОС и промежуточных продуктов гидролиза снижается в ходе химической реакции. В результате этого число первичных частиц, образующихся в единицу времени на завершающей стадии роста, понижается, и к поверхности растущей частицы начинают присоединяться отдельные мономеры и олигомеры кремниевой кислоты. Цикл роста заканчивается формированием плотного слоя диоксида кремния на поверхности растущей частицы. Добавление новой порции ТЭОС в реакционную смесь приводит к повторению описанных процессов.

Число слоев первичных частиц, заканчивающихся плотным слоем диоксида кремния, равно числу стадий роста. Рост за счет агрегации первичных частиц продолжается до тех пор, пока растущая частица не достигнет критического диаметра 350–370 нм. К

этому моменту она обладает двойным электрическим слоем с достаточным потенциалом, чтобы противодействовать проникновению первичных частиц размером менее 10 нм из реакционной среды к поверхности. Первичные частицы, не обладающие достаточной кинетической энергией и отторгаемые растущей поверхностью, начинают формировать вторичные частицы, агрегируя между собой. По достижении размеров 30–40 нм такие агрегаты становятся способными преодолевать энергетический барьер и присоединяться к растущей коллоидной частице диоксида кремния, формируя на ней оболочку вторичных частиц. Таким образом, частицы 350–370 нм становятся более плотным ядром растущей частицы, которая увеличивает свой размер за счет наращивания менее плотных слоев вторичных частиц. Меньшая плотность оболочки обусловлена дополнительной системой пор между вторичными частицами. На заключительной стадии гидролиза концентрация первичных частиц снижается, и количество образуемых ими вторичных частиц уменьшается. Часть оставшихся первичных частиц, обладающих достаточным импульсом для преодоления двойного электрического слоя, присоединяется к поверхности растущей частицы, завершая формирование слоя оболочки частицы. Вместе с первичными частицами на заключительном этапе роста в формировании плотного поверхностного слоя участвуют мономеры и олигомеры кремниевой кислоты. Они формируют "гладкую" поверхность частицы.

Плотный слой на поверхности частицы не является сплошным. Он имеет поры и каналы с размерами, достаточными для проникновения внутрь молекул воды (кинетический диаметр 0,264 нм), но недостаточными для проникновения более крупных молекул, например, метанола (кинетический диаметр 0,363 нм).

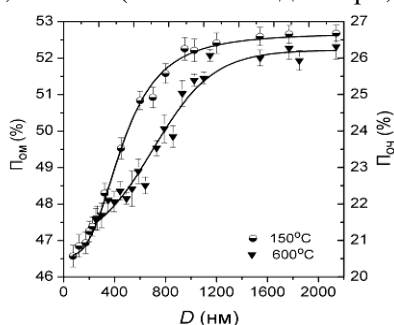


Рис. 9. Величина открытой пористости опаловых матриц P_{om} и расчетная пористость частиц $P_{от}$, высушенных при 150 °C в течение 120 ч и отожженных при 600 °C в течение 4 ч

Как видно из рис. 9, при отжиге до 600 °C пористость опаловых матриц меняется незначительно.

Экспериментальные изотермы адсорбции паров азота при 77 К для высушенных при 150 °C

и отожженных при более высоких температурах образцов качественно не отличаются друг от друга. Анализ изотерм позволил определить значения удельной поверхности $S_{БЭТ}$. В скобках указаны расчетные геометрические величины S_r , которые были сделаны, исходя из представлений об абсолютно гладких и сплошных шарах, упакованных плотнейшим образом в трехмерную матрицу. Для опалов, сложенных сферами SiO_2 260 нм, они составили $S_{БЭТ} = 14,3$ (14,4) m^2/g после сушки при 150 °C и $S_{БЭТ} = 12,7$ (12,3) m^2/g после отжига при 1020 °C.

Матрица, сложенная из частиц SiO_2 диаметром 900 нм и отожженная при 800 °C, имела значение $S_{БЭТ} = 3,52$ (3,05) m^2/g . В этом случае для удельной поверхности имеет место соотношение: $S_r = 6/(\rho_c \cdot D_c)$, где ρ_c и D_c – плотность и диаметр сферических частиц. Плотность частиц диаметром 260 нм, высушенных при 150 °C, составляет 1,6 g/cm^3 , а отожженных при 1020 °C – 1,89 g/cm^3 . Для частиц диаметром 900 нм, отожженных при 800 °C, плотность равна 1,77 g/cm^3 . Для каждого из трех исследованных образцов искусственного опала численные значения $S_{БЭТ}$ и S_r близки; аналогичный результат был получен в работе [34] для синтетического опала с диаметром шаров 500 нм. Вообще говоря, согласие между экспериментальными и расчетными значениями удельной поверхности представляется слишком хорошим, если учесть, что в реальной структуре опала частицы не являются ни абсолютно гладкими, ни сплошными. По-видимому, увеличение площади шара за счет сложного рельефа его поверхности компенсируется уменьшением общей свободной площади за счет протяженности контакта шаров. Особенно удивительным на первый взгляд кажется совпадение значений $S_{БЭТ}$ и S_r для исходных образцов опала: измерения кажущейся плотности и пористости в отношении различных жидкостей говорят о наличии открытой системы нанопор в этих образцах и, следовательно, можно ожидать гораздо большую удельную поверхность в сравнении с внешней поверхностью шаров. Совпадение значений $S_{БЭТ}$ и S_r в исходных образцах можно объяснить тем, что каналы, связывающие макропоры с нанопорами и проницаемые для молекул воды, слишком узки для молекул азота. Действительно, согласно приведенным в [35] данным, линейный параметр, характеризующий поперечное сечение молекулы азота, равен 0,37 нм и заметно превышает аналогичный параметр молекулы H_2O (0,26 нм). Кроме того, может играть роль сужение каналов при переходе от комнатной температуры

к температуре жидкого азота, при которой изменялись изотермы адсорбции азота. Следует отметить, что рассчитанная указанным выше способом удельная поверхность для частиц, размеры которых сопоставимы с первичными частицами аэрозоля ($10\div 40$ нм), составляет $90\text{--}360$ см²/г.

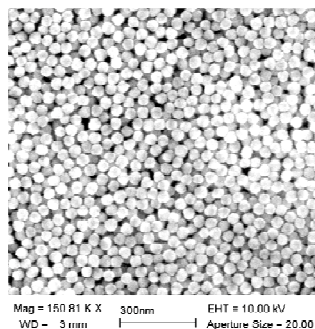


Рис. 10. СЭМ-изображение частиц диоксида кремния, полученных гетерогенным гидролизом ТЭОС в присутствии L-аргинина; $D = 44\pm 2$ нм

Для улучшения адсорбционных свойств нано- и микрочастиц SiO₂ перспективным способом их синтеза является метод гидролиза ТЭОС в присутствии аминокислот [35–37], который обеспечивает получение развитой поверхности частиц. Данный метод для выращивания коллоидных частиц SiO₂ можно сочетать с традиционным методом Штобера [38]. На рис. 10 показаны микрофотографии частиц, полученных методом гетерогенного гидролиза в присутствии L-аргинина. В отличие от метода ШФБ, указанный метод позволяет получать частицы с узким распределением их по размеру для диаметров менее 100 нм.

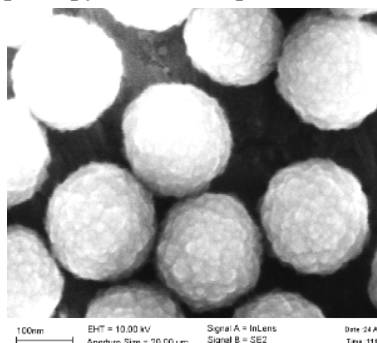


Рис. 11. СЭМ-изображение частиц SiO₂ размером ~200 нм, полученных разращиванием "затравочных частиц" методом гетерогенного синтеза в присутствии аргинина в качестве катализатора

Метод гетерогенного гидролиза позволяет доращивать частицы до требуемого размера последовательным разбавлением суспензии и воспроизведением циклов роста. На рис. 11 показаны частицы размером около 200 нм, полученные разращиванием "затравочных частиц" размером 44 нм.

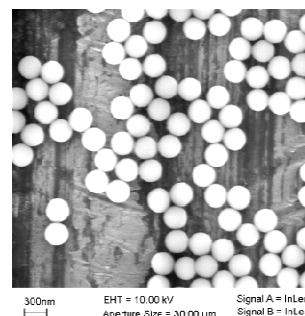


Рис. 12. Частицы SiO₂ ($D = 300\pm 6$ нм), полученные комбинацией метода ШФБ и метода гетерогенного гидролиза ТЭОС в присутствии аминокислот

Из рис. 11 видно, что частицы SiO₂, полученные гетерогенным синтезом в присутствии аминокислот, имеют развитую поверхность с характерной величиной "шероховатости" $15\div 20$ нм. Для получения гладкой поверхности частиц можно использовать комбинацию гетерогенного метода синтеза и метода ШФБ. Для этого полученные частицы помещают в спирто-водно-аммиачную смесь и производят доращивание частиц, используя малый шаг ступени роста. На рис. 12 показаны частицы SiO₂, дорощенные таким способом. Они имеют гладкую поверхность и характеризуются высокой ($\pm 2\%$) монодисперсностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований пористости опаловых матриц, сложенных сферическими частицами диоксида кремния различного диаметра (70–2200 нм), установлено, что плотность частиц SiO₂, полученных методом многоступенчатого выращивания, зависит от их диаметра и закономерно снижается с его ростом. На кривой зависимости плотности от диаметра обнаружены три различных участка: в интервале $70\div 370$ нм плотность слабо меняется и составляет в среднем $1,58$ г/см³; в интервале $370\div 1200$ нм плотность частиц плавно снижается до значения $1,42$ г/см³; при диаметрах частиц больше 1200 нм плотность приближается к асимптоте $1,43$ г/см³. Размер ядра частицы составляет около 370 нм, что согласуется с теоретическими предсказаниями.

Построенная модель структуры шара в виде сферических концентрических оболочек подтверждена исследованием механизма формирования оболочки "больших" сферических частиц SiO₂ в ходе их многоступенчатого выращивания методом прерванного роста частиц. Показано, что рост начинается путем присоединения к исходной частице вторичных частиц размером $30\div 40$ нм и происходит в два этапа: вначале фор-

мируется слой (несколько слоев) из вторичных частиц SiO₂, после чего их покрывают первичные частицы, формируя гладкую поверхность. При вскрытии оболочки шаров путем их обработки в ультразвуковой ванне с порошком алмаза подтверждено наличие вторичных частиц под внешним плотным слоем.

Экспериментально доказана "трехуровневая, иерархическая" внутренняя структура субмикронных сферических частиц SiO₂, полученных гидролизом ТЭОС. Установлено наличие центрального ядра, и определен механизм формирования "третичных" частиц при их ступенчатом выращивании.

Показано, что нанопоры частиц доступны для воды и недоступны для крупномолекулярных жидкостей. "Сорбционная емкость" опаловых матриц определяется пустотами между структурообразующими частицами SiO₂. Открытая пористость матриц для крупномолекулярных жидкостей составляет 35÷36 %. Внедрение в частицу активных элементов, размер которых превышает размер молекулы воды, возможно только на этапе синтеза в результате их захвата в процессе формирования частиц.

Показана возможность получения монодисперсных частиц SiO₂ различных размеров, регулярной сферической формы и с возможностью управления морфологией поверхности. Такие частицы могут быть востребованы в медицине, биологии и других областях науки и технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 "Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов".

ЛИТЕРАТУРА

1. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Стрoение и химия поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 2007. – 347 с.
2. Fenollosa R., Ibisate M., Rubio S. et al. Photonic crystal microprisms obtained by carving artificial opals // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93, N 1. – P. 671–674.
3. Yang L., Carmon T., Min B. et al. Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol-gel process // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86, N 9. – P. (091114) 1–3.
4. Arnaud C., Boustimi M., Brenci M. et al. Microsphere laser in Er³⁺-doped oxide glasses // Proc. SPIE – 2004. – V. 5622. – P. 315–320.
5. Hoi P.V., Thu Ha C.T., Hung H.Q. Long-band emission of microsphere lasers based on erbium-doped sol-gel silica-alumina glasses // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87, N 16. – P. (161110)1–3.
6. Chan Y., Zimmer J.P., Stroh M. et al. Incorporation of luminescent nanocrystals into monodisperse core-shell silica microspheres // Adv. Mater. – 2004. – V. 16, N 23–24. – P. 2092–2097.
7. Teng Z.G., Li J., Yan F. et al. Highly magnetizable superparamagnetic iron oxide nanoparticles embedded mesoporous silica spheres and their application for efficient recovery of DNA from agarose gel // J. Mater. Chem. – 2009. – V. 19, N 13. – P. 1811–1815.
8. Власова Н.Н., Головкова Л.П. Адсорбция аминокислот на поверхности высокодисперсного кремнезема // Коллоид журн. – 2004. – Т. 66, № 6. – С. 733–738.
9. Суляк А., Погорельый В.К., Пентюк А.А. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. – Киев: Наук. думка, 2003. – 415 с.
10. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid Interface Sci. – 1968. – V. 26, N 1. – P. 62–69.
11. Darragh P.J., Gaskin A.J., Terrell B.C. et al. Origin of precious opal // Nature – 1966. – V. 209, N 5018. – P. 13–14.
12. Восель С.В., Калинин Д.В., Рудина Н.А., Пуртов П.А. Анализ процессов агрегации в суспензиях коллоидных частиц кремнезема // Геол. геофиз. – 1999. – Т. 40, № 6. – С. 926–929.
13. Богомолов В.Н., Парфеньева Л.С., Прокофьев А.В. и др. Влияние периодической кластерной сверхструктуры на теплопроводность аморфного кремнезема (опалов) // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37, № 11. – С. 3411–3418.
14. Jones J.B., Segnit E.R. Water in sphere-type opal // Mineral. Magazine. – 1969. – V. 37, N 287. – P. 357–361.
15. Балакцев В.Г., Богомолов В.Н., Кузмезов Ю.А. и др. Трехмерные сверхрешетки в матрицах опалов // Кристаллография. – 1993. – Т. 38, № 3. – С. 111–120.
16. Giesche H. Synthesis of monodispersed silica powders. I. Particles properties and reaction kinetics // J. Eur. Ceram. Soc. – 1994. – V. 14, N 3. – P. 189–204.
17. Айлер Р. Химия кремнезема. – Москва: Мир, 1982. – Т. 1. – 416 с.
18. Сердобинцева В.В., Калинин Д.В., Восель С.В. Формы коллоидного кремнезема, участвующие в образовании благородного опала, и механизм окремнения его гелевых кристаллов // Геол. геофиз. – 1998. – Т. 39, № 8. – С. 1116–1120.
19. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukovski C.F. Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction // J. Non-Cryst. Solids – 1988. – V. 104, N 1. – P. 95–106.
20. Van Helden A.K., Jansen J.W., Vrij A. Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents // J. Colloid Interface Sci. – 1981. – V. 81, N 2. – P. 354–368.
21. Ратников В.В. Определение пористости синтетических опалов и пористого кремния рентгеновским методом // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 5. – С. 956–958.
22. Самаров Э.Н., Мокрушин А.Д., Масалов В.М., Емельченко Г.А. Структурная модификация синтетических

- опалов в процессе их термообработки // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1212–1215.
23. Pontoni D., Narayanan T., Rennie A.R. Time-resolved SAXS study of nucleation and growth of silica colloids // Langmuir. – 2002. – V. 18, N 1. – P. 56–59.
 24. Zhuravlev L.T. Surface characterization of amorphous silica: a review of work from the former USSR // Colloids Surf. A. – 1993. – V. 74, N 1. – P. 71–90.
 25. Бардышев И.И., Мокрушин А.Д., Прибылов А.А. и др. Пористая структура синтетических опалов // Коллоид. журн. – 2006. – Т. 68, № 1. – С. 25–30.
 26. Masalov V.M., Sukhinina N.S., Kudrenko E.A., Emelchenko G.A. Mechanism of formation and nanostructure of Stöber silica particles // Nanotechnology. – 2011. – V. 22, N 27. – P. 275108.
 27. Плещинский И.Я., Самаров Э.Н., Масалов В.М. и др. О внутренней структуре сферических частиц опала // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 2. – С. 334–338.
 28. LaMer V.K., Dinegar R.H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – V. 72, N 11. – P. 4847–4854.
 29. Bogush G.H., Zukoski C.F. Uniform silica particle precipitation: an aggregative growth model // J. Colloid Interface Sci. – 1991. – V. 142, N 1. – P. 19–34.
 30. Philipse A.P. Quantitative aspects of the growth of (charged) silica spheres // Colloid Polym. Sci. – 1988. – V. 266, N 12. – P. 1174–1180.
 31. Makrides A.C., Turner M., Slaughter J. Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions // J. Colloid Interface Sci. – 1980. – V. 73, N 2. – P. 345–367.
 32. Keefer K.D., Schaefer D.W. Growth of fractally rough colloids // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56, N 22. – P. 2376–2379.
 33. Van Blaaderen A., Vrij A. Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organosilica spheres // J. Colloid Interface Sci. – 1993. – V. 156, N 1. – P. 1–18.
 34. Sacks M.D., Tseng T.-Y. Preparation of SiO₂ glass from model powder compacts: I, formation and characterization of powders, suspensions, and green compacts // J. Am. Ceramic Soc. – 1984. – V. 67, N 8. – P. 526–532.
 35. Плаченко Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. – Ленинград: Химия, 1988. – 175 с.
 36. Yokoi T., Sakamoto Y., Terasaki O. et al. Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, N 42. – P. 13664–13665.
 37. Hartlen K.D., Athanasopoulos A.P.T., Kitaev V. Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to >200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays // Langmuir. – 2008. – V. 24, N 5. – P. 1714–1720.
 38. Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 6. – С. 1072–1076.

Поступила 31.05.2011, принята 06.06.2011

Наноструктури частинок діоксиду кремнію, отриманих багатоступеневим методом Штобера-Фінка-Бона

В.М. Масалов, Н.С. Сухинина, Г.А. Емельченко

Інститут фізики твердого тіла Російської академії наук
вул. Академіка Осип'яна, 2, Черноголовка, Московська обл., 142432, Росія, masalov@issp.ac.ru

Досліджено процеси формування нано- і мікрочастинок діоксиду кремнію в процесі їхнього вирощування шляхом гідролізу тетраетоксисилану багатоступеневим методом Штобера-Фінка-Бона. Експериментально встановлено, що густина опалових матриць закономірно зменшується, а пористість зростає зі збільшенням діаметра складових частинок діоксиду кремнію в інтервалі 70–2200 нм. Побудовано модель структури мікрочастинок SiO₂ при багатоступеневому методі синтезу у формі ядра з концентричними оболонками вторинних частинок, що закінчуються щільними шарами первинних частинок. Запропоновано модель будови міцели колоїдного діоксиду кремнію в спирто-водно-аміачному середовищі.

Nanostructure of silica particles obtained by multistage Stöber-Fink-Bohn method

V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, G.A. Emelchenko

Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences
2 Academician Osipyan Str., Chernogolovka, Moscow District, 142432, Russia, masalov@issp.ac.ru

Formation of silica nano- and microparticles during growth by modified Stöber-Fink-Bohn method has been studied. The density of opal matrices has been found experimentally to decrease (whereas their porosity increases) with their growth in diameter within 70 to 2200 nm. We propose a model of particle structure designed as a dense primary core and concentric secondary shells terminated by layers of dense primary particles. A model has been proposed for the micelle structure of colloidal silica in an alcohol-water-ammonia medium.