



Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема. Часть 1. Ультрафильтрация

Д. В. Камашев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; kamashev@geo.komisc.ru

В работе рассмотрена проблема нестабильности гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в среде этанола в присутствии аммиака в качестве катализатора с целью получения монодисперсных сферических частиц кремнезема заданного размера. Известно, что наличие различных примесей влияет на скорость образования частиц и, как следствие, на их размеры, монодисперсность и форму. Для решения данной проблемы нами впервые исследованы возможности применения ультрафильтрации для используемых в процессе гидролиза исходных тетраэтоксисилана и этанола через гидрофобные фильтры с размерами пор 50 нм. В обоих случаях после фильтрации отмечено значительное снижение интенсивности светорассеяния. Элементный анализ отфильтрованных примесей показал значительное содержание твердых фаз состава SiO_2 в тетраэтоксисилане, а также целого ряда примесей в этаноле. Проведенные эксперименты по синтезу частиц кремнезема из предварительно отфильтрованных компонентов показали, что формирующиеся при этом частицы кремнезема обладают большей степенью монодисперсности, а их размеры — значительно более высокой воспроизводимостью, независимо от используемого тетраэтоксисилана. Таким образом, согласно полученным данным, ультрафильтрация является одним из эффективных способов решения проблемы нестабильности в синтезе монодисперсных сферических частиц кремнезема.

Ключевые слова: монодисперсные сферические частицы кремнезема, надмолекулярные структуры, ультрафильтрация.

Preparation of tetraethoxysilane to obtain spherical silica particles. Part 1. Ultrafiltration

D. V. Kamashev

Institute of geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The paper considers the problem of instability of tetraethoxysilane hydrolysis in an ethanol medium in the presence of ammonia as a catalyst to obtain monodisperse spherical silica particles of a given size. This problem is associated with the presence of various impurities affecting rate of particle formation and, as a consequence, their size, monodispersity and shape. To solve this problem, we present novel studies of possible application of ultrafiltration for hydrolysis of initial tetraethoxysilane and ethanol through hydrophobic filters with a pore size of 50 nm. In both cases, we noted a decreasing intensity of light scattering after filtration. The elemental analysis of filtered impurities showed a significant content of SiO_2 solid phases in tetraethoxysilane, and a number of impurities in ethanol. The experiments on the synthesis of silica particles from pre-filtered components showed that the resulting silica particles had a greater degree of monodispersity, and their sizes were much more reproducible, regardless of the used tetraethoxysilane. Thus, according to the obtained data, ultrafiltration is one of the effective ways to solve the problem of instability in the synthesis of monodisperse spherical silica particles.

Keywords: monodisperse spherical silica particles, supramolecular structures, ultrafiltration.

Введение

Получение структурированного в трехмерном пространстве вещества на наноуровне является одной из наиболее востребованных задач современной микро- и нанотехнологии, не в последнюю очередь благодаря потенциально возможному широкому применению таких структурированных элементов в электронике [18, 19], оптических системах [13, 23], фотонике [20–24], катализе [16], в создании новых нанокompозитных материалов на их основе [1, 5] и т. д.

В настоящее время существует значительное количество методов, позволяющих получать 2D-наноструктуры, большая часть из которых уже сейчас используется при производстве микро- и нанoeлектроники, как например различные методы фото- и элек-

тронно-лучевой литографии [25], напыления [12], а также техника голографии. При этом отдельно можно выделить методы, основанные на самосборке сферических частиц из коллоидных суспензий. Впервые реализованные на частицах латекса [22], в настоящее время они широко применяются в связи с их относительной дешевизной и простотой.

В отношении 3D-микро- и наноструктур ситуация значительно более сложная. По-прежнему возможно послойное применение литографических и голографических методов для создания многослойных (3D) наноструктур, однако сложность и дороговизна подобных установок значительно растет с увеличением необходимого количества слоев. В этом отношении, как и в случае 2D-структур, методы получения надмоле-

Для цитирования: Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема. Часть 1. Ультрафильтрация // Вестник геонаук. 2022. 11(335). С. 25–34. DOI: 10.19110/geov.2022.11.4

For citation: Kamashev D. V. Preparation of tetraethoxysilane to obtain spherical silica particles. Part 1. Ultrafiltration. Vestnik of Geosciences, 2022, 11(335), pp. 25–34, doi: 10.19110/geov.2022.11.4

кулярных матриц на основе плотно упакованных сферических частиц кремнезема заданного размера (в интервале 100–800 нм) являются одним из наиболее простых и дешевых способов [9]. Разработанные во второй половине XX века для синтеза искусственных аналогов благородного опала [21], сейчас они находят широкое применение для создания на их основе матриц с наноразмерной 3D-структурой [8]. Отдельно стоит отметить возможность создания оптических фотонных кристаллов на их основе. Наличие запрещенных зон в области длины волны видимого света открывает широкие возможности по управлению и контролю над ним [11, 15, 17]. Таким образом, в настоящее время существует значительный запрос на технологию синтеза высокоупорядоченных надмолекулярных 3D-структур, обладающих значительным ($> 1 \text{ мм}^3$) пространственным совершенством упаковки монодисперсных (отклонение частиц от среднего размера $< 5\%$) сферических частиц в интервале от 100 до 800 нм.

В целом получение надмолекулярных матриц на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема можно разделить на два этапа. Первый — это получение частиц кремнезема заданного размера [4], и второй — создание надмолекулярно упорядоченной матрицы на их основе [3]. И если изучение процессов формирования надмолекулярных матриц из сферических частиц в настоящее время активно продолжается, то в отношении синтеза самих монодисперсных сферических частиц кремнезема методы, первоначально разработанные с целью синтеза искусственных аналогов благородного опала, не претерпели значительных изменений [8]. В настоящее время основным из них является метод, основанный на гидролизе ТЭОС в органическом растворителе в присутствии аммиака в качестве катализирующего и стабилизирующего агента [21]. Данный метод позволяет получать монодисперсные сферические частицы кремнезема заданного диаметра в зависимости от условий синтеза [2]. За прошедшее со времени его разработки время метод был незначительно модернизирован, повысилась степень монодисперсности получаемых частиц, что было не так важно для синтеза искусственных аналогов благородного опала, но является безусловно важ-

ным в случае применения данных структур в электронике и фотонике. Также значительно расширился размерный интервал получаемых частиц, достигая значений от 50 до 850 нм [14].

Тем не менее одна проблема до сих пор остается не решенной окончательно и связана она с нестабильностью поведения ТЭОС в реакции гидролиза, что приводит к плохой воспроизводимости результатов при заданных условиях синтеза. В настоящее время не существует полноценного решения этой проблемы. Наряду с использованием ТЭОС различных производителей, как импортных, так и российских различной степени чистоты («х. ч.», «ос. ч.», «ч. д. а.»), применяется ряд методов отщипки ТЭОС от примесей (методика Рябенко и др. [7]), подготовка предварительным гидролизом [8], фракционная перегонка исходного ТЭОС, продувка аргоном для извлечения остатков воды [6], а также комбинации этих методов. Однако все они не дают стабильных результатов. Даже сейчас для получения монодисперсных частиц определенного размера необходима отработка методики на месте и постоянное проведение контрольных синтезов частиц. В противном случае результаты могут быть неудовлетворительными, приводя к образованию или немонадисперсных частиц (рис. 1, а), или, в крайних случаях, даже отклонению их формы от сферической (рис. 1, б). Все это в значительной степени усложняет такой, на первый взгляд, простой синтез частиц кремнезема заданного размера и, несомненно, является одним из основных препятствий по более массовому практическому применению надмолекулярных структур и созданию новых материалов на их основе.

В данной работе нами исследованы возможности предварительной ультрафильтрации используемых в процессе гидролиза реагентов, а именно ТЭОС различной классификации и производителей, а также исходного этанола через гидрофобные фильтры с размерами пор 50 нм. Произведено сравнение размеров формирующихся частиц и их монодисперсность как до, так и после фильтрации. Для определения размеров частиц и оценки их монодисперсности использовался сканирующий электронный микроскоп Vega-3. В качестве дополнительного средства контроля чистоты исходных реагентов измерялась интенсивность их све-

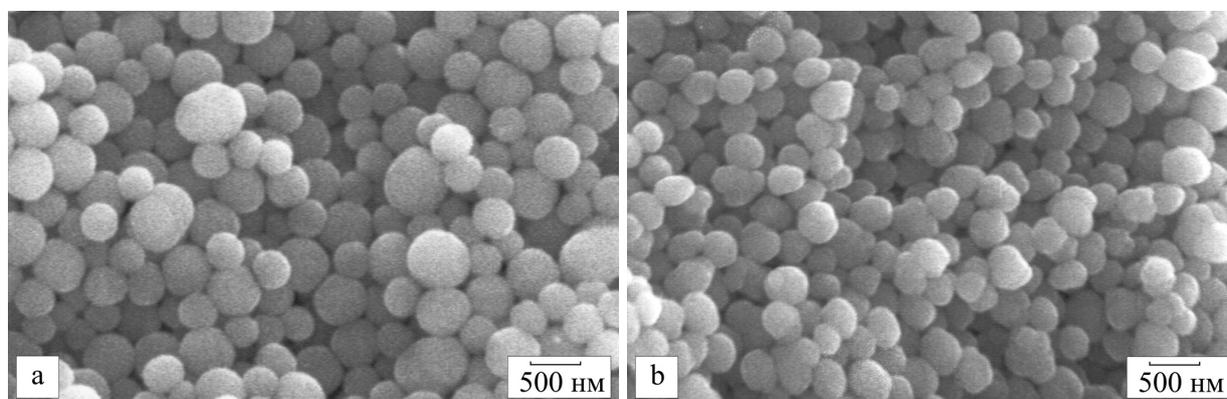


Рис. 1. Частицы кремнезема, полученные в результате гидролиза тетраэтоксисилана с нарушением монодисперсности (а) и отклонением формы от сферической (б)

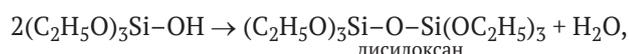
Fig. 1. Silica particles obtained as a result of hydrolysis of tetraethoxysilane with violation of monodispersity (a) and deviation of the shape from spherical (b)



торассеяния на спектрометре динамического рассеяния света (Photocor Complex).

Объект и задачи исследования

Используемый в процессе гидролиза для получения монодисперсных частиц кремнезема ТЭОС ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) — это простой эфир ортокремниевой кислоты и этилового спирта. Он представляет собой летучую прозрачную бесцветную жидкость, хорошо смешивается с органическими растворителями, водой, водными растворами кислот. В присутствии воды и водных растворов минеральных кислот происходит гидролиз ТЭОС с отщеплением этанола и последующей конденсацией гидроксипроизводных согласно следующей схеме:



и так далее. В зависимости от условий гидролиза (температура, тип катализатора, наличие органического растворителя) образование геля может происходить с различной скоростью. При недостатке воды реакция идет через получение поликремневых эфиров, которые далее продолжают полимеризоваться с образованием поликремниевой кислоты [9].

В процессе синтеза частиц кремнезема дальнейшая полимеризация гидроксидисилоксанов при избытке воды приводит к образованию разветвленных полимерных структур, которые, в свою очередь, формируют окончательные сферы. При этом гидролиз каталитически ускоряется в присутствии минеральных кислот (соляной — HCl , ортофосфорной — H_3PO_4 , азотной — HNO_3), уксусной кислоты, сильных щелочей, аминов, алкоксидов и оксидов металлов переменной валентности [10]. Из этого следует, что для образования монодисперсных частиц является важным контролируемое количество воды и отсутствие следов вышеперечисленных классов соединений. Неудивительно, что одним из первых методов подготовки ТЭОС к реакции гидролиза с целью получения монодисперсных частиц кремнезема был метод, предложенный в 1977 году Рябенко с соавторами [7], основанный на обработке ТЭОС слабощелочными водными растворами аммиака и, как следствие, на перераспределении примесей между водной фазой и тетраэтоксисилоном. Этот метод используется и сейчас, в ряде случаев давая относительно неплохие результаты, однако он применим не всегда. Более того, подготовленный таким образом ТЭОС через какое-то время перестает «работать», монодисперсность получаемых частиц значительно падает, что предположительно связано с наличием как образовавшихся в процессе такой «подготовки» первичных частиц кремнезема, так и продуктов поликонденсации гидроксидисилоксанов [9].

Другими методами, позволяющими частично решить проблему стабильности поведения тетраэтоксис-

силана в реакции гидролиза, является его обработка деионизированной водой [8], фракционная перегонка [3], продувка аргоном [6], однако все они обладают лишь временным результатом, который, в свою очередь, продолжает зависеть от производителя исходного ТЭОС, времени его получения, классификации и т. д. При этом нередко ситуации, когда технический ТЭОС показывает более стабильные результаты, чем ТЭОС более высокой степени чистоты.

Решение задачи, связанной с повышением стабильности реакции гидролиза ТЭОС, невозможно без определения основных причин, приводящих к отклонению частиц по размерам и воспроизводимости результатов, что, в свою очередь, невозможно без определения связи подобных нарушений с наличием примесей элементов, различных соединений, являющихся как продуктами его предварительного гидролиза, так и следствием технологии его промышленного производства, транспортировки и хранения.

Методы и результаты исследования

Используемые реактивы и условия синтеза частиц кремнезема

В связи с тем, что состояние используемых реактивов: спирта, аммиака, воды и тетраэтоксисилана — является основной причиной, влияющей как на размеры формирующихся частиц, так и на воспроизводимость результатов синтеза, в некоторых случаях не приводящей к образованию монодисперсных частиц, именно реактивам и было уделено особое внимание. При этом мы оставили за скобками рассмотрение и учет таких факторов, как температура реакции, скорость гомогенизации (перемешивания) системы, время, на мешалках одного типа и в одинаковой посуде, тем самым максимально снижая влияние данных факторов. Поскольку вся используемая в синтезе частиц вода — это вода, содержащаяся в растворе этанола или водном растворе аммиака, то подготовку воды к гидролизу ТЭОС мы отдельно не рассматривали и анализировали ее лишь как часть подготовки содержащих ее систем.

Подготовка этилового спирта и аммиака

В синтезе монодисперсных сферических частиц кремнезема гидролизом ТЭОС в среде этанола особое внимание всегда уделяется подготовке самого ТЭОС, о чем мы говорили выше, в отношении же других компонентов системы (аммиак, вода, этанол) процессы подготовки в большинстве своем не рассматриваются. В лучшем случае в отношении водного раствора аммиака стараются использовать наиболее чистый реактив классификации «ос. ч.», а в случае этанола ограничиваются его перегонкой. Для того чтобы максимально полно определить факторы, влияющие на процесс гидролиза ТЭОС, подготовке этилового спирта нами было уделено особое внимание.

В качестве источника аммиака и воды мы использовали водный раствор аммиака классификации «ос. ч. 23-5» (ГОСТ 24147-80), ничего не меняя, какая-либо его подготовка отсутствовала.

Обычно для оценки содержания примесей в органических средах, в том числе в этиловом спирте,

используют хроматографию, ИК-спектроскопию, реже ядерный магнитный резонанс, однако нас в первую очередь интересовали не примеси, образующие с этанолом различные растворы, а твердофазные примеси, которым в имеющейся литературе внимание практически не уделяется. Причиной для такого особого внимания послужила обнаруженная нами аномально высокая исходная флуоресценция на спектрах комбинационного рассеяния этанола с одной стороны и высокая интенсивность рассеяния (определенная с помощью спектрометра динамического светорассеяния Photocor Complex) с другой (рис. 2). Для выявления наличия в используемом этаноле твердофазных примесей и их влияния на последующую реакцию гидролиза ТЭОС нами была разработана и применена следующая методика. Используемый этанол «экстра» (ГОСТ 18300-87) был сначала перегнан с отбором температурной фракции 78.0–78.5 °С, после чего отфильтрован через фторопластовые гидрофобные мембраны типа УФФК (производства компании «Владипор») с размерами пор 0.05 мкм. Для контроля использовалась рамановская спектроскопия (ДФС-24, оператор А. А. Кряжев). Полученные спектры исходного этанола, а также спектры после его перегонки и последующей фильтрации представлены на рис. 2. Видно, что используемый нами исходный спирт обладает достаточно сильной флуоресценцией, которая значительно снижается после его перегонки, но все равно остается достаточно высокой. Однако последующая его фильтрация через мембрану практически полностью снимает эффект флуоресценции.

Для исследования возможной причины, приводящей к такому поведению этанола, мембраны после фильтрации были исследованы методом электронной микроскопии с возможностью спектрального анализа (Vega-3, оператор А. А. Кряжев) как с верхней стороны мембраны (политетрафторэтилен), так и с нижней (полиэтилентерефталат). При подготовке к исследованию через 1 шприцевой фильтр с установленной мембраной диаметром 20 мм было отфильтровано

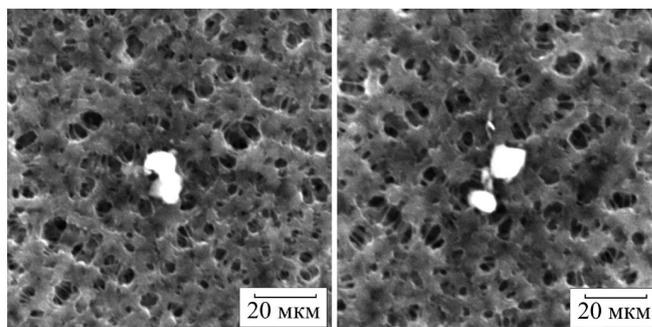
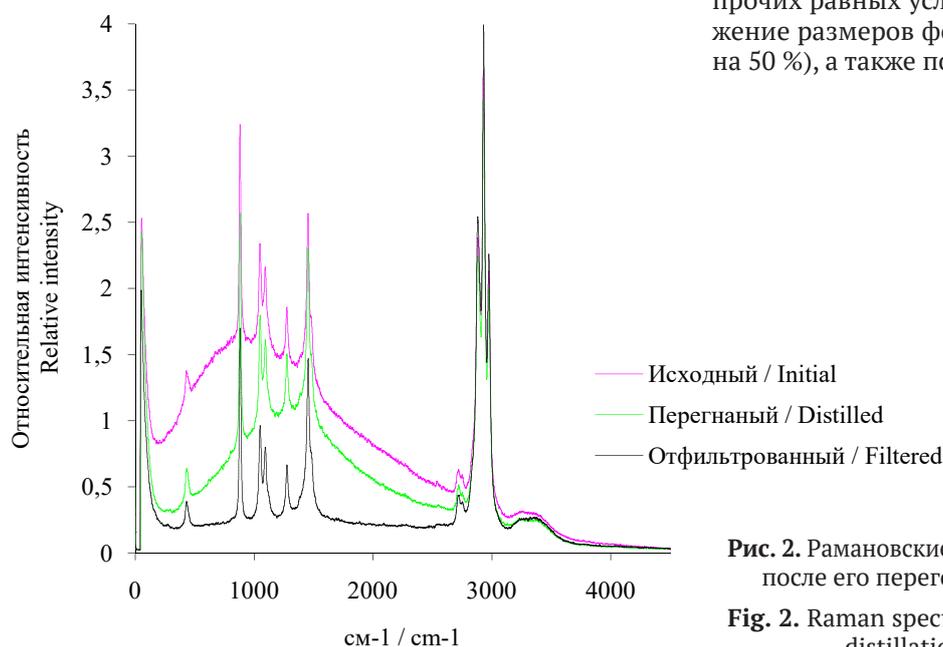


Рис. 3. Примеры частиц примесей на поверхности мембраны диаметром 20 мм после фильтрации через нее исходного этилового спирта (объем 2 дм³)

Fig. 3. Examples of the impurity particles on the surface of a membrane 20 mm in diameter after filtering the initial ethyl alcohol through it (volume 2 dm³)

2 дм³ этилового спирта без применения во время фильтрации повышенного или пониженного давления. По результатам, полученным в процессе исследования фильтров, видно, что на нижней части фильтрационной мембраны какие-либо примеси отсутствуют, в то время как на верхней фиксируется значительное количество фаз различного состава (рис. 3). При этом преобладающими как по количеству, так и по степени встречаемости являются фазы, содержащие в своем составе Fe, Ca и Mg (до 44 % вес.), значительно реже фиксируются Ti, Al, Zn, Na, K, S, Cl (до 14 % вес.). Оставляя вопрос о точном составе данных фаз открытым, можно с уверенностью отметить, что их наличие оказывает значительное влияние на скорость полимеризации органосилоксанов в целом и тетраэтоксисилана в частности [10] и, как следствие, на размеры и монодисперсность образующихся частиц кремнезема. При этом форма их нахождения такова, что не позволяет их отделить обычной перегонкой. Проведенный нами синтез в заданных условиях с использованием этилового спирта, прошедшего лишь перегонку, в сравнении с этанолом, прошедшим дополнительную фильтрацию, при прочих равных условиях показал значительное снижение размеров формирующихся частиц (более чем на 50 %), а также повышение воспроизводимости по-

Рис. 2. Рамановские спектры исходного этилового спирта после его перегонки и последующей фильтрации

Fig. 2. Raman spectra of the initial ethyl alcohol after its distillation and subsequent filtration



лучаемых результатов. Для серии из 5 синтезов частиц, проведенных в различное время, отклонение от среднего по ним составило не более 10 %.

Дополнительно с помощью спектрометра динамического рассеяния света Photocor Complex нами была определена интенсивность светорассеяния исходного, перегнанного и отфильтрованного спиртов при следующих условиях: диаметр кюветы 10 мм, длина волны лазерного излучения 661 нм, мощность 20 Вт, время накопления сигнала 300 сек. Полученные результаты показывают, что при заданных условиях измерения интенсивность светорассеяния после перегонки меняется незначительно: от 1836 до 1803 ср. При этом до перегонки за фиксированное время накопления результата (300 сек.) достаточно часто встречаются всплески интенсивности (> 10), что свидетельствует о наличии в системе твердых частиц, значительно увеличивающих значение светорассеяния. После перегонки количество таких всплесков значительно уменьшается (< 5). Еще сильнее ситуация меняется после фильтрации перегнанного спирта, интенсивность светорассеяния падает уже более чем на 8 % (1652 ср), а всплески интенсивности отсутствуют.

Таким образом, по результатам проведенных исследований сделан вывод об эффективности проведенной ультрафильтрации исходного этилового спирта даже после его перегонки. По нашему мнению, на-

личие посторонних фаз различного состава, в том числе в этаноле, является одним из наиболее значимых факторов, влияющих на воспроизводимость размеров образующихся частиц кремнезема при заданных условиях гидролиза тетраэтоксисилана, который может быть достаточно легко устранен применением ультрафильтрации. Более того, измерение интенсивности светорассеяния при определенных условиях может служить своеобразным «маркером» пригодности используемого этанола для его применения в синтезе монодисперсных частиц.

Подготовка тетраэтоксисилана

Для выявления факторов, влияющих на стабильность гидролиза ТЭОС и, как следствие, на монодисперсность и воспроизводимость размеров образующихся сферических частиц кремнезема при заданных условиях, нами были исследованы результаты гидролиза ТЭОС различных производителей, как отечественных так и зарубежных, различной классификации и с различным содержанием примесей, основного вещества, а также временем производства (табл. 1) в одинаковых стандартных условиях. Все эксперименты проведены в один день, при одной температуре, в сосудах одинакового объема и формы, с использованием мешалок одного типа, при одинаковом соотношении исходных компонентов.

Таблица 1. Характеристики использованных в синтезе частиц кремнезема образцов ТЭОС в соответствии с их паспортом

Table 1. Characteristics of the TEOS samples used in the synthesis of silica particles, in accordance with their passport

№	Дата изготовления Date of manufacture	Производитель Manufacturer	Классификация, содержание, % Classification, content, %	ТУ, код (для импортных производителей) TR, code (for foreign manufacturers)	Коэффициент преломления Refractive index	Содержание примесей, % Content of impurities, %		
						C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	NH ₃
1	04.2005	ООО «Кремнийтехпром» Kremniytechprom	ч. д. а.	ТУ 6-09-11-2153-94				
2	1998	–	–	–	–	–	–	–
3	11.2020	ООО «Компонент реактив» Komponent Reaktiv	ос. ч. 14-5	СТП ТУ КОМП 2-312-11				
4	07.2020	ООО «Медсервис» (Старая Купавна) Medservis (Staraya Kupavna)	ос. ч. 14-5	ТУ 2637-187-44493179-2014				
5	06.2020	ООО «Ангара-реактив» Angara-reaktiv	ч. д. а.	ТУ 6-09-11-2153-94				
6	03.2021	АО «Экос-1» Ekos-1	ос. ч. 16-6 99.9	ТУ 2637-187-44493179-2014			не более/ no more 0.002	
7	29.04.2021	Alfa Aesar	99.95	Code: 40251		0.05	0.0022	0.0001
8	21.06.2021	Acros	99.9	Code: 157810010	1.3831	менее/ less 1		
9	15.03.2021	Aldrich	99.3	Code: 131903				
10	30.04.2021	Sigma-Aldrich	99.8	Code: 86578	1.383			

Примечание: По образцу № 2 данных никаких нет, кроме года изготовления. Образец взят для «слепого» сравнения с неизвестными параметрами относительно образцов, исходные параметры которых известны.

Note: Sample 2 has no information except year of manufacture. The sample was taken for a «blind» comparison of a sample with unknown parameters relative to samples with known initial parameters.

Предварительно на спектрометре динамического рассеяния Photocor Complex были определены исходные значения светорассеяния ТЭОС для всех исследуемых образцов ТЭОС с целью предварительной их оценки на содержание твердофазных примесей, сферических частиц и т. д. На рисунке 4 представлены средние значения полученной интенсивности светорассеяния при времени накопления корреляционной функции 300 сек. и длине волны лазерного излучения 661 нм. Видно, что светорассеяние исходных образцов ТЭОС изменяется в достаточно широких пределах (от 1037 до 6335 cps), значительные всплески — 6335 cps (образец 1) и 3307 cps (образец 9) связаны с тем, что в них методом динамического рассеяния фиксируется наличие сферических частиц диаметром ~5–10 нм. Однако даже с учетом этого фактора подобный разброс значений интенсивности светорассеяния вызывает ряд вопросов, связанных с его причиной. При этом какая-либо корреляция между классификацией исходных образцов ТЭОС (табл. 1) и их значением интенсивности светорассеяния отсутствует.

Для решения этой задачи, как и в случае с этанолом, все образцы ТЭОС были отфильтрованы через фторопластовые гидрофобные мембраны типа УФФК с размерами пор 0.05 мкм, после чего у них вновь была измерена интенсивность светорассеяния (рис. 4). Видно, что после фильтрации произошло значительное снижение интенсивности светорассеяния практически всех образцов, разброс составил значения от 1048 до 1760 cps, при этом фиксирующиеся в образцах 1 и 9 частицы исчезли. В целом можно отметить общую тенденцию стремления интенсивности светорассеяния после фильтрации образцов ТЭОС к фоновому значению спектрометра (~1000 cps).

Электронно-микроскопические исследования мембран после их применения для фильтрации исходных образцов ТЭОС (рис. 5) показали наличие на внешней (фторопластовой) поверхности (рис. 5, а) значительное содержание кремнезема (более 18 % вес. в пересчете на SiO₂). Более того, незначительное количество

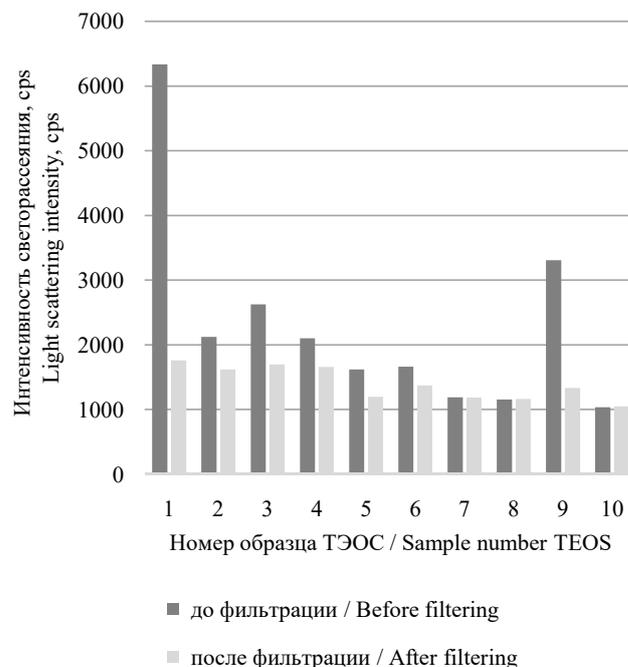


Рис. 4. Интенсивность светорассеяния образцов ТЭОС различных производителей до и после их ультрафильтрации. Номера образцов ТЭОС обозначены в соответствии с таблицей 1

Fig. 4. Light scattering intensity of TEOS samples from different manufacturers before and after their ultrafiltration. The numbers of TEOS samples are designated in accordance with Table 1

фазы состава SiO₂ (около 8 % вес.) фиксируется и на обратной (полиэтилентерефталат) стороне фильтра (рис. 5, б).

Анализируя полученные результаты, можно говорить о значительной эффективности проведенной фильтрации. Подавляющее большинство твердофазных примесей, присутствующих в исходном ТЭОС, в первую очередь кремнезема, остается на фильтре.

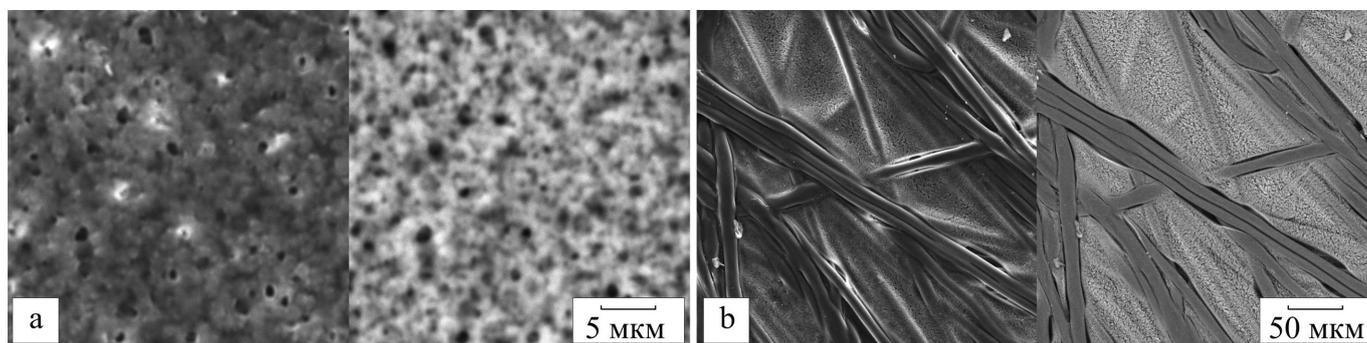


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки верхней (а) и нижней (б) поверхностей фильтрующей мембраны диаметром 20 мм, после пропускания через нее 0.1 дм³ исходного ТЭОС (№ 1)

Примечание: На приведенных спаренных электронно-микроскопических снимках левое изображение получено во вторичных электронах (режим SE), правое — в обратноотраженных (режим BSE).

Fig. 5. Electron microscopic images of the upper (a) and lower (b) surfaces of a filtering membrane 20 mm in diameter after passing 0.1 dm³ of the initial TEOS (No. 1) through it

Note: In the paired electron microscope images shown, the left image was taken in secondary electrons (SE mode), the right image — in back-reflected electrons (BSE mode).



Однако незначительное их количество все-таки проходит, о чем свидетельствуют как значения светорассеяния после фильтрации, отличные от фонового, так и наличие фаз SiO₂ на обратной стороне фильтра.

Таким образом, измерение интенсивности светорассеяния ТЭОС при определенных «стандартных» условиях может служить своеобразным маркером пригодности используемого ТЭОС для его применения в синтезе монодисперсных частиц. Как известно, ТЭОС при его хранении со временем значительно меняется, присутствие паров воды приводит к образованию различных продуктов его гидролиза с последующей конденсацией и образованием ди- и тримеров. Различные процедуры его отчистки, как то: перегонка, обработка водным раствором аммиака и продувка аргоном, а также исходная, связанная с его синтезом вода — лишь усугубляют ситуацию. В этих случаях определение интенсивности рассеяния света поможет оценить ситуацию с пригодностью ТЭОС синтезу частиц кремнезема.

Необходимо также отметить, что полученные значения интенсивности рассеяния света носят относительный (зависимый) характер и могут быть использованы лишь для сравнения их друг с другом при условии, что они получены на одном и том же приборе, при одинаковой мощности лазерного излучения (в нашем случае 25 mW), постоянном диаметре кюветы (у нас 1 см) и прочих равных параметрах.

Синтез частиц кремнезема

В заключение нами был проведен синтез сферических частиц кремнезема при одинаковых условиях (эксперименты проведены в один день, при одной температуре, в сосудах одинакового объема и формы, мешалках одного типа, при одинаковом соотношении исходных компонентов) как для исходного ТЭОС, так и для ТЭОС, прошедшего процедуру ультрафильтрации. При этом используемый в данном случае этиловый спирт также был предварительно отфильтрован.

Сравнение монодисперсности и размеров частиц, полученных с использованием ТЭОС различных производителей до и после фильтрации (табл. 2), показывает значительное снижение стандартного отклонения после применения ультрафильтрации, что свидетельствует о повышении монодисперсности формирующихся частиц. В свою очередь, полученные результаты по размерам сформировавшихся частиц кремнезема с использованием ТЭОС различных производителей, как прошедших процедуру фильтрации, так и без нее (рис. 6), показывают, что более чем значительный разброс размеров частиц до фильтрации ТЭОС после нее значительно снижается.

Таким образом, проведенная нами процедура ультрафильтрации ТЭОС через гидрофобные фильтры с размерами пор 50 нм позволила в значительной степени повысить как воспроизводимость получаемых размеров частиц кремнезема при задан-

Таблица 2. Размеры сферических частиц кремнезема, полученные из ТЭОС различных производителей, как исходных (в соответствии с таблицей 1), так и прошедших процедуру ультрафильтрации

Table 2. Sizes of spherical silica particles obtained from TEOS of various manufacturers, both initial (in accordance with Table 1) and ultrafiltered

№ образца ТЭОС TEOS sample No.	Радиус частиц в соответствии с их распределением по размерам, нм Radius of particles according to their distribution by size, nm					
	из нефильтрованного ТЭОС / from unfiltered TEOS			из фильтрованного ТЭОС / from filtered TEOS		
	среднее значение распределения distribution average value	модальное значение распределения distribution modal value	стандартное отклонение standard deviation	среднее значение распределения distribution average value	модальное значение распределения distribution modal value	стандартное отклонение standard deviation
1	106.2	103.5	8.012	101.3	100.5	5.639
2	103.2	103.5	2.922	104.1	103.5	3.081
3	107.1	101.2	11.37	113.2	113.5	4.485
4	116.4	116.2	6.461	94.22	94.41	3.433
5	192.6	192.8	4.949	135.3	135.8	4.312
6	321.6	319.9	6.569	110.0	108.4	5.111
7	176.0	175.8	9.186	128.7	127.4	4.671
8	231.8	231.8	14.67	121.2	120.9	10.10
9	216.0	216.3	12.14	130.9	130.3	10.71
10	210.2	211.4	7.041	141.1	141.8	5.539

Примечание. В случае динамического светорассеяния значение радиуса частицы определяется как максимальное значение в полученном распределении размеров. При этом отклонение максимального значения от среднего свидетельствует об асимметричности распределения размеров, а стандартное отклонение — о величине разброса от среднего значения, то есть о монодисперсности частиц.

Note. In the case of dynamic light scattering, the particle radius value is defined as the maximum value in the resulting size distribution. In this case, the deviation of the maximum value from the average indicates the asymmetry of the size distribution, and the standard deviation indicates the magnitude of the spread from the average value, that is, the monodispersity of the particles.

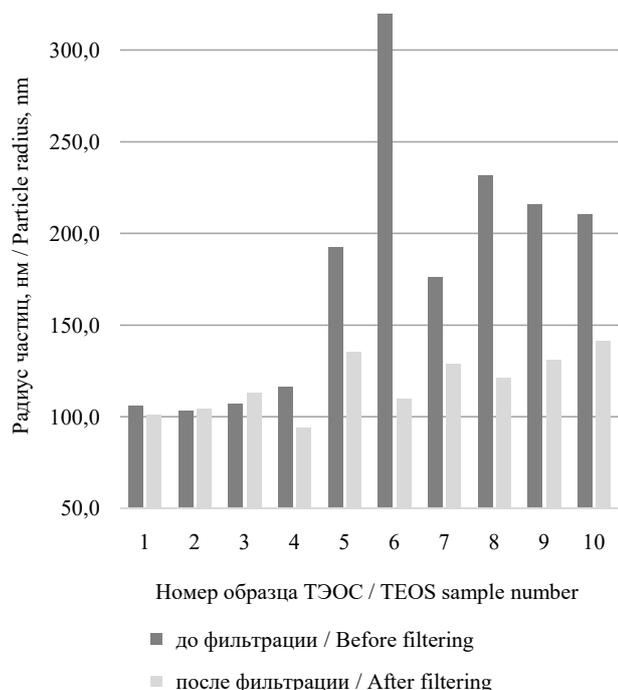


Рис. 6. Сравнение размеров частиц кремнезема, полученных в одинаковых условиях из ТЭОС различных производителей, как исходных, так и прошедших процедуру ультрафильтрации. Номера образцов ТЭОС обозначены в соответствии с таблицей 1

Fig. 6. Comparison of the sizes of silica particles obtained under the same conditions from TEOS of different manufacturers, both initial and ultrafiltered. The numbers of TEOS samples are designated in accordance with Table 1

ных условиях синтеза, так и их монодисперсность (стандартное отклонение). При этом в данной работе мы не рассматриваем исходные причины подобного отклонения размеров для ТЭОС различных производителей. Безусловно, одной из них является наличие частиц кремнезема различного размера в исходном тетраэтоксисилане, что и подтверждается проведенными нами электронно-микроскопическими исследованиями поверхности фильтров. Однако данная причина является не единственной, о чем свидетельствуют незначительные отклонения размеров формирующихся сферических частиц кремнезема, даже после всех проведенных нами процедур фильтрации.

Результаты получены с использованием оборудования ЦКП УрО РАН «Геонаука».

Заключение

В результате исследований причин нестабильности гидролиза тетраэтоксисилана различных производителей в среде этанола в присутствии аммиака в качестве катализатора с целью разработки методики воспроизводимого получения монодисперсных сферических частиц кремнезема заданного размера нами было обнаружено значительное количество твердофазных примесей как в самом ТЭОС (частицы состава SiO_2), так и в используемом этаноле (фазы, содержащие в своем составе Fe, Ca, Mg, Si, реже Al, Zn, Na, Ti, K).

Для решения этой проблемы нами была предложена ультрафильтрация исходных компонентов через гидрофобные фильтры с диаметром пор 50 нм, которая показала свою эффективность как в области улучшения воспроизводимости размеров частиц кремнезема, получаемых из тетраэтоксисилана, так и в части повышения монодисперсности получаемых частиц кремнезема. В качестве контроля за эффективностью проведенной фильтрации нами было использовано относительное сравнение значений интенсивности светорассеяния исходных образцов ТЭОС и этанола и образцов, прошедших ультрафильтрацию, определенных на спектрометре динамического рассеяния Photocor Complex, которое показало свою эффективность. Вместе с тем отмечено, что наличие различных твердофазных примесей является хотя и не единственной причиной плохой воспроизводимости размеров частиц кремнезема, тем не менее одной из наиболее важных. И несмотря на то, что до сих пор этой проблеме не уделялось достаточного внимания, она может быть достаточно легко решена.

Литература

1. Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Ляпина О. А., Юрков Г. Ю., Куцев С. В., Шворнева Л. И. Наночастицы TiO_2 в опаловой матрице // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 11. С. 1337–1348.
2. Камашев Д. В. Влияние условий синтеза на морфологию и свойства надмолекулярных структур кремнезема. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 127 с.
3. Камашев Д. В. Кинетические особенности образования надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 6. С. 18–23.
4. Камашев Д. В., Асхабов А. М. Кинетика роста и строение монодисперсных сферических частиц кремнезема по данным динамического светорассеяния // Зап. РМО. Ч. CXLVI. 2017. № 2. С. 46–57.
5. Кувшинова Т. Б., Буслаева Е. Ю., Егорышева А. В., Володин В. Д., Скорилов В. М., Кожбахтеев Е. М. Синтез нанокмпозитов на основе опаловой матрицы и халькогенидов висмута // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1441–1445.
6. Маслов В. А., Кравцов С. Б., Новиков И. А., Усачев В. А., Федоров П. П., Цветков В. Б., Яроцкая Е. Г. Особенности формирования регулярной опаловой структуры из сферических частиц кремнезема в различных коллоидных растворах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 1. С. 69–75.
7. Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З. и др. О распределении примесей между фазами при глубокой очистке тетраэтоксисилана раствором аммиака // ЖПХ. 1977. № 7. С. 1625–1627.
8. Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Цветков М. Ю. Трехмерные нанокмпозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема. Ч. III // Микросистемная техника. 2004. № 8. С. 9.
9. Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 2. С. 188–193.
10. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4. Пол — Три / Под ред. Н. С. Зефирова. М., 1995. 639 с.



11. Amri R., Sahel S., Manaa C., Bouaziz L., Gamra D., Lejeune M., Clin M., Zellama K., Bouchriha H. Experimental evidence of the photonic band gap in hybrid one-dimensional photonic crystal based on a mixture of (HMDSO, O₂) // *Superlattices and Microstructures*. 2016. V. 96. P. 273–281.
12. Bellessa J., Rabaste S., Plenet J. C., Dumas J., Mugnier J., Marty O. Eu³⁺-doped microcavities fabricated by sol-gel process // *Applied Physics Letters*. 2001. V. 79. P. 2142–2144.
13. Joannopoulos J. D., Winn J. N., Meade R. D. *Photonic crystals: molding the flow of light*. Second edition. Princeton University Press, Princeton. 2008.
14. Kamashev D. V. The influence of synthesis conditions on the packing of the spherical particles of silica in a supramolecular structure // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. V. 9, 5. 2007. P. 1435–1436.
15. Kim H., Kim S., Jeong W. C., Yang S. Low-Threshold lasing in 3D dye-doped photonic crystals derived from colloidal self-assemblies // *Chemistry of Materials*. 2009. V. 21. P. 4993–4999.
16. Marlow F., Muldarisnur M., Sharifi P., Brinkmann R., Mendive C. *Angew Opals: status and prospects* // *Angewandte Chemie International Edition*. V. 48, Issue 34. P. 6212–6233.
17. Nair R. V., Tiwari A. K., Mujumdar S., Jagatap B. N. Photonic-band-edge-induced lasing in self-assembled dye-activated photonic crystals // *Physical Review A* 85. 2012. 023844.
18. Norris D. J., Arlinghaus E. G., Meng L. L., Heiny R., Scriven L. E. Opaline photonic crystals: how does self-assembly work? // *Advanced Materials*. 2004. V. 16. P. 1393–1399.
19. Painter O., Lee R. K., Scherer A., Yariv A., Brien J. D. O., Dapkus P. D., Kim I. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser // *Science*. 1999. V. 284. P. 1819.
20. Pan G., Kesavamoorthy R., Asher S. A. Optically nonlinear Bragg diffracting nanosecond optical switches // *Physical Review Letters*. 1997. V. 78. P. 3860–3863.
21. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid and Interface Sci.*, 1968. V. 26. P. 62–69.
22. Velev O. D., Jede T. A., Lobo R. F., Lenhoff A. M. Porous silica via colloidal crystallization. // *Nature*. 1997. V. 389. N. 6650. P. 447–448.
23. Venditti I., Fratoddi I., Palazzesi C., Proposito P., Casalboni M., Cametti C., Battocchio C., Polzonetti G., Russo M. V. Self-assembled nanoparticles of functional copolymers for photonic applications // *Journal of Colloids and Interface Science*. 2010. V. 348. P. 424–430.
24. Vynck K., Cassagne D., Centeno E. Superlattice for photonic band gap opening in monolayers of dielectric spheres // *Optics Express*. 2006. V. 14. P. 6668–6674.
25. Wendt J. R., Vawter G. A., Gourley P. L., Brennan T. M., Hammons B. E. Nanofabrication of photonic lattice structures in GaAs/AlGaAs // *Journal of Vacuum Science & Technology*. 1993. P. 2637–2640.
3. Kamashev D. V. *Kineticheskie osobennosti obrazovaniya nadmolekulyarnykh struktur na osnove monodispersnykh sfericheskikh chastic kremnezema* (Kinetic features of the formation of supramolecular structures based on monodisperse spherical silica particles). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, No. 6, Syktyvkar, 2016, pp. 18–23.
4. Kamashev D. V., Askhabov A. M. *Kinetika rosta i stroenie monodispersnykh sfericheskikh chastic kremnezema po dannym dinamicheskogo svetorasseyaniya* (Growth kinetics and structure of monodisperse spherical silica particles according to dynamic light scattering data). Proceedings of RMS, CXLVI, 2017, No. 2, pp. 46–57.
5. Kuvshinova T. B., Buslaeva E. Yu., Egorysheva A. V., Volodin V. D., Skorikov V. M., Sintez nanokompozitov na osnove opalovoy matricy i hal'kogenidov vismuta (Synthesis of nanocomposites based on an opal matrix and bismuth chalcogenides). *Neorganicheskie materialy* (Non-organic materials), 2008, V. 44, No. 12, pp. 1441–1445.
6. Maslov V. A., Kravtsov S. B., Novikov I. A., Usachev V. A., Fedorov P. P., Tsvetkov V. B., Yarotskaya E. G. *Osobennosti formirovaniya regulyarnoy opalovoy struktury iz sfericheskikh chastic kremnezema v razlichnykh kolloidnykh rastvorah* (Features of the formation of a regular opal structure from spherical silica particles in various colloidal solutions). *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy* (Condensed environments and interphase borders), 2022, V. 24, No. 1, pp. 69–75.
7. Ryabenko E. A., Kuznecov A. I., Shalumov B. Z. et al. *O raspredelenii primesej mezhdu fazami pri glubokoy otchistke tetraetoksisilana rastvorom ammiaka* (Distribution of impurities between phases during deep purification of tetraethoxysilane with ammonia solution). ZHPH, 1977, No. 7, pp. 1625–1627.
8. Samojlovich M. I., Kleshcheva S. M., Belyanin A. F., Zhitkovskij V. D., Tsvetkov M. Yu. *Trekhmernye nanokompozity na osnove uporyadochennykh upakovok nanosfer kremnezema P. III* (Three-dimensional nanocomposites based on ordered packages of silica nanospheres P. III). *Mikrosistemnaya tekhnika* (Microsystem technics), 2004, No. 8, p. 9.
9. Serdobinceva V. V., Kalinin D. V. *Kinetika nadmolekulyarnoy kristallizatsii pri obrazovanii struktur blagorodnogo opala* (Kinetics of supramolecular crystallization during the formation of noble opal structure). *Geologiya i geofizika* (Geology and geophysics), 2000, V. 41, No. 2, pp. 188–193.
10. *Himicheskaya enciklopediya* (Chemical Encyclopedia), V.4, Ed. Zefirov N. S., Moscow:1995, 639 p.
11. Amri R., Sahel S., Manaa C., Bouaziz L., Gamra D., Lejeune M., Clin M., Zellama K., Bouchriha H. Experimental evidence of the photonic band gap in hybrid one-dimensional photonic crystal based on a mixture of (HMDSO, O₂). *Superlattices and Microstructures*, 2016, V. 96, pp. 273–281.
12. Bellessa J., Rabaste S., Plenet J. C., Dumas J., Mugnier J., Marty O. Eu³⁺-doped microcavities fabricated by sol-gel process. *Applied Physics Letters*, 2001, V. 79, pp. 2142–2144.
13. Joannopoulos J. D., Winn J. N., Meade R. D. *Photonic crystals: molding the flow of light*. Second edition. Princeton University Press, Princeton. 2008.
14. Kamashev D. V. The influence of synthesis conditions on the packing of the spherical particles of silica in a supramolecular structure. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, V. 9, 5, 2007, pp. 1435–1436.
15. Kim H., Kim S., Jeong W. C., Yang S. Low-Threshold lasing in 3D dye-doped photonic crystals derived from colloi-

References

1. Ivicheva S. N., Kargin YU. F., Lyapina O. A., Yurkov G. YU., Kutsev S. V., Shvorneva L. I. *Nanochasticy TiO₂ v opalovoy matricy* (TiO₂ nanoparticles in an opal matrix). *Neorganicheskie materialy* (Non-organic materials), 2009, V. 45, No. 11, pp. 1337–1348.
2. Kamashev D. V. *Vliyanie uslovij sinteza na morfologiyu i svojstva nadmolekulyarnykh struktur kremnezema* (The influence of synthesis conditions on the morphology and properties of



dal self-assemblies. *Chemistry of Materials*, 2009, V. 21, pp. 4993–4999.

16. Marlow F., Muldarisnur M., Sharifi P., Brinkmann R., Mendive C. *Angew Opals: status and prospects*. *Angewandte Chemie International Edition*, V. 48, Issue 34, pp. 6212–6233.

17. Nair R. V., Tiwari A. K., Mujumdar S., Jagatap B. N. Photonic-band-edge-induced lasing in self-assembled dye-activated photonic crystals. *Physical Review*, A 85, 2012, 023844.

18. Norris D. J., Arlinghaus E. G., Meng L. L., Heiny R., Scriven L. E. Opaline photonic crystals: how does self-assembly work? *Advanced Materials*, 2004, V. 16, pp. 1393–1399.

19. Painter O., Lee R. K., Scherer A., Yariv A., Brien J. D. O., Dapkus P. D., Kim I. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser. *Science*, 1999, V. 284, pp. 1819.

20. Pan G., Kesavamoorthy R., Asher S. A. Optically nonlinear Bragg diffracting nanosecond optical switches. *Physical Review Letters*, 1997, V. 78, pp. 3860–3863.

21. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid and Interface Sci.*, 1968, V. 26, pp. 62–69.

22. Velev O. D., Jede T. A., Lobo R. F., Lenhoff A. M. Porous silica via colloidal crystallization. *Nature*, 1997, V. 389, No. 6650, pp. 447–448.

23. Venditti I., Fratoddi I., Palazzesi C., Proposito P., Casalboni M., Cametti C., Battocchio C., Polzonetti G., Russo M. V. Self-assembled nanoparticles of functional copolymers for photonic applications. *Journal of Colloids and Interface Science*, 2010, V. 348, pp. 424–430.

24. Vynck K., Cassagne D., Centeno E. Superlattice for photonic band gap opening in monolayers of dielectric spheres. *Optics Express*, 2006, V. 14, pp. 6668–6674.

25. Wendt J. R., Vawter G. A., Gourley P. L., Brennan T. M., Hammons B. E. Nanofabrication of photonic lattice structures in GaAs/AlGaAs. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1993, pp. 2637–2640.

Received / Поступила в редакцию 20.09.2022