



Подготовка тетраэтоксисилана для получения монодисперсных сферических частиц кремнезема. Часть 3. Влияние элементов-примесей

Д. В. Камашев

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

Наноструктурированные 3D-матрицы на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема в настоящее время вызывают значительный интерес в связи с перспективами их широкого применения в синтезе новых нанокompозитных материалов. При этом одна из основных проблем, мешающая их широкомасштабному синтезу, связана с нестабильным поведением тетраэтоксисилана (ТЭОС) в процессе его гидролиза и, как следствие, с плохой воспроизводимостью размеров формирующихся частиц кремнезема при заданных условиях. На основании исследования элементного состава примесей в опаловых матрицах кремнезема, полученных из тетраэтоксисилана различных производителей, нами были продолжены исследования по изучению факторов, влияющих на размеры формирующихся частиц.

Для решения этой задачи образцы надмолекулярных структур, полученных из ТЭОС различных производителей, были исследованы методом ICP-MS на содержание в них элементов-примесей. Показано, что содержание элементов в исходном ТЭОС коррелирует с отклонениями размеров формирующихся частиц кремнезема. Проведенные эксперименты по синтезу сферических частиц с введением добавок ряда определенных ранее элементов подтверждают полученную зависимость. Более того, обнаружено, что наличие в системе некоторых элементов-примесей повышает монодисперсность размеров формирующихся частиц кремнезема, что является принципиально важным шагом в решении проблемы получения частиц кремнезема заданного размера с высокой воспроизводимостью результатов. Полученные результаты являются важными для понимания особенностей формирования надмолекулярных структур кремнезема в природе.

Ключевые слова: монодисперсные сферические частицы кремнезема, надмолекулярные структуры, физико-химические методы анализа

Preparation of tetraethoxysilane for the production of monodisperse spherical silica particles. Part 3. Influence of impurity elements

D. V. Kamashev

Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

Nanostructured 3D matrices based on monodisperse spherical silica particles are currently of considerable interest due to the prospects for their widespread use in the synthesis of new nanocomposite materials. At the same time, one of the main problems hindering their large-scale synthesis is associated with the unstable behavior of tetraethoxysilane (TEOS) during its hydrolysis and, as a result, poor reproducibility of the sizes of the formed silica particles under given conditions. In this work, based on the study of the elemental composition of impurities in silica opal matrices obtained from tetraethoxysilane from various manufacturers, we continued to study factors affecting the size of the formed particles.

To solve this problem, samples of supramolecular structures obtained from TEOS from various manufacturers were examined by the ICP-MS method for the content of impurity elements in them. It is shown that the content of elements in the initial TEOS correlates with deviations in the size of the formed silica particles. The experiments carried out on the synthesis of spherical particles with the introduction of additives of a number of previously defined elements confirm the obtained dependence. Moreover, it was found that the presence of certain impurity elements in the system increased the monodispersity of the sizes of the formed silica particles, which was a fundamentally important step to solve the problem of obtaining silica particles of a given size with high reproducibility of results. The obtained results are important for understanding the features of the formation of supramolecular structures of silica in nature.

Keywords: monodisperse spherical silica particles, supramolecular structures, physicochemical methods of analysis

Введение

Как уже отмечалось нами ранее (Камашев, 2022, 2023), получение структурированного в трехмерном пространстве вещества на наноуровне является одной из актуальных задач современной микро- и нанотехнологии, не в последнюю очередь благодаря потенци-

ально возможному широкому применению таких материалов в электронике (Norris et al., 2004; Painter et al., 1999), оптических системах (Joannopoulos et al., 2008; Venditti et al., 2010), фотонике (Pan et al., 1997; Vynck et al., 2006), катализе (Marlow et al., 2009), а также при создании новых нанокompозитных материа-

Для цитирования: Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения монодисперсных сферических частиц кремнезема. Часть 3. Влияние элементов-примесей // Вестник геонаук. 2024. 11 (359). С. 41–51. DOI: 10.19110/geov.2024.11.4

For citation: Kamashev D. V. Preparation of tetraethoxysilane for the production of monodisperse spherical silica particles. Part 3. Influence of impurity elements. Vestnik of Geosciences, 2024, 11 (359), pp. 42–51, doi: 10.19110/geov.2024.11.4



лов на их основе (Кувшинова и др., 2008; Ивичева и др., 2009).

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 электронно-лучевой литографии (Wendt et al., 1993), напыления (Bellessa et al., 2001), а также техника голографии. При этом отдельно можно выделить методы, основанные на самосборке сферических частиц из коллоидных суспензий. Впервые реализованные на частицах латекса (Velev et al., 1997), в настоящее время они широко применяются из-за их относительной дешевизны и простоты.

В отношении 3D-микро- и наноструктур ситуация значительно более сложная. Послойное применение литографических и голографических методов для создания многослойных (3D) наноструктур по-прежнему возможно, однако сложность и дороговизна подобных установок значительно растут с увеличением необходимого количества слоев. В этом отношении, как и в случае 2D-структур, методы получения надмолекулярных матриц на основе плотно упакованных сферических частиц кремнезема заданного размера (в интервале 100–800 нм) являются одними из наиболее доступных (Сердобинцева, Калинин, 2000). Разработанные во второй половине XX века для синтеза искусственных аналогов благородного опала (Stober et al., 1968), в настоящее время они находят широкое применение для создания на их основе матриц с микро- и наноразмерной 3D-структурой (Самойлович, 2004). Отдельно стоит отметить возможность создания оптических фотонных кристаллов на их основе. Наличие запрещенных зон в области длины волны видимого света открывает широкие возможности по его управлению и контролю (Kim et al., 2009; Nair et al., 2012; Amri et al., 2016). Таким образом, в настоящее время существует значительный запрос на технологию синтеза надмолекулярных 3D-структур, обладающих высоким пространственным совершенством упаковки монодисперсных сферических частиц кремнезема в широком интервале их размеров.

В настоящее время основным для получения монодисперсных сферических частиц кремнезема является метод, основанный на гидролизе тетраэтоксисилана в органическом растворителе в присутствии аммиака в качестве катализирующего и стабилизирующего агента (Stober et al., 1968). За прошедшее время метод был значительно модернизирован, повысилась степень монодисперсности, а также интервал возможных размеров получаемых частиц. Тем не менее одна проблема до сих пор остается не решенной окончательно, и связана она с нестабильностью поведения тетраэтоксисилана (ТЭОС). Для решения этой задачи наряду с использованием тетраэтоксисилана различной степени чистоты («х.ч», «ос.ч», «ч.д.а») в настоящее время применяется ряд методов отчистки (подготовки) ТЭОС: методика Рябенко с соавторами (Рябенко и др., 1977), подготовка предварительным гидролизом (Stober et al., 1968), фракционная перегонка исходного ТЭОС, обработка ТЭОС аргонном (Маслов и др., 2022), а также комбинации этих методов; однако все они не дают стабильные во времени результаты. Все это в зна-

чительной степени усложняет такой на первый взгляд простой синтез частиц кремнезема и получение надмолекулярно упорядоченных структур на их основе.

Безусловно, решение подобной задачи невозможно без определения основных причин, приводящих как к отклонению частиц по размерам, так и нарушению воспроизводимости результатов. Последнее, в свою очередь, невозможно без определения связи подобных нарушений с наличием тех или иных примесей элементов, различных соединений, являющихся продуктами его предварительного гидролиза, а также следствием технологии его промышленного производства, хранения и транспортировки. Несомненно, что причина подобной нестабильности поведения ТЭОС в реакции гидролиза является комплексной. Именно с этим связано большинство предыдущих не совсем удачных попыток решить ее с применением только одного какого-либо метода подготовки. В этой связи является важным не только определение причин, оказывающих подобное комплексное действие, но и оценка степени их влияния на монодисперсность формирующихся сферических частиц. Необходимо знать, влияние каких факторов является критическим и должно быть устранено или является незначительным и им можно пренебречь. Для решения этой задачи необходим максимально широкий подход в используемых методах и методиках по оценке структуры, состава и наличия примесей в используемых компонентах.

Таким образом, существующая проблема по разработке методики получения сферических частиц кремнезема заданного размера, позволяющей получать воспроизводимые результаты, является одним из основных препятствий к широкому практическому применению надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема и новых материалов на их основе. Это определяет высокую востребованность и актуальность представленных исследований.

Постановка задачи

В предыдущих частях исследований, посвященных подготовке ТЭОС к реакции синтеза монодисперсных частиц (Камашев, 2022, 2023) нами был предложен ряд решений, позволяющих значительно повысить воспроизводимость размеров частиц кремнезема, образующихся при заданных условиях синтеза.

Первое решение (Камашев, 2022) было связано с обнаруженным влиянием твердофазных примесей на размеры формирующихся в процессе гидролиза ТЭОС частиц кремнезема. Эксперименты, проведенные на различных образцах исходного тетраэтоксисилана при равных условиях, показали значительное содержание твердофазных примесей как в исходном перегнанном этаноле, так и образцах ТЭОС различных производителей. Сформировавшиеся при этом частицы кремнезема, несмотря на их синтез в одинаковых условиях, ожидаемо имели значительные отклонения по размерам (радиус полученных частиц колебался в интервале от 100 до 300 нм). В качестве решения нами была предложена ультрафильтрация исходных этанола и ТЭОС через тефлоновые мембраны с диаметром пор 50 нм. При этом наряду со снижением интенсивности светорассеяния исходных компонентов было отмечено

но значительное снижение отклонений размеров полученных сферических частиц кремнезема (разброс сократился до интервала 100–140 нм), а также повышение степени их монодисперсности. Основной причиной, по нашему мнению, стало наличие различного рода твердофазных примесей как в самом исходном 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).

Второе решение (Камашев, 2023) было связано с исследованием влияния на размеры частиц кремнезема примесей, составляющих с исходным тетраэтоксисиланом гомогенные растворы. Методами ИК-Фурье и рамановской спектроскопии, а также газовой хромато-масс-спектрометрии нами было показано, что наличие в исходном ТЭОС ди- и трисилоксанов не оказывает значительного влияния на воспроизводимость размеров образующихся частиц кремнезема, как и незначительное содержание метокси- ($-\text{OCH}_3$)-групп. В этом случае происходит лишь значительное увеличение скорости их образования. В то же время присутствие метильных ($-\text{CH}_3$) или этильных ($-\text{C}_2\text{H}_5$) групп в исходном ТЭОС влияет на гидролиз исходного силана, приводя к возможности обрыва цепи полимеризации и, как следствие, к отклонению размеров образующихся частиц кремнезема. Зафиксированные в значительной части образцов ТЭОС следы этанола также не оказывают влияния на процесс его гидролиза и конденсации. В связи с этим для повышения воспроизводимости размеров формирующихся частиц кремнезема при заданных условиях синтеза было рекомендовано обращать особое внимание на наличие в исходном ТЭОС метильных ($-\text{CH}_3$) или этильных ($-\text{C}_2\text{H}_5$) групп.

Однако, как нами было отмечено ранее, несмотря на то, что предложенные решения позволили значительно повысить воспроизводимость размеров формирующихся частиц кремнезема при заданных условиях, оставались незначительные колебания формирующихся размеров частиц, причина которых не была определена.

В данной работе продолжены исследования по выявлению факторов, влияющих на размеры формирующихся в результате гидролиза ТЭОС частиц кремнезема и их воспроизводимость при заданных условиях. С этой целью образцы надмолекулярных структур, полученных из ТЭОС различных производителей, были исследованы методом ICP-MS на содержание в них элементов-примесей. Обнаружено, что общее содержание элементов в исходном ТЭОС коррелирует с отклонениями размеров формирующихся частиц кремнезема. Проведенные эксперименты по синтезу сферических частиц с введением добавок ряда определенных ранее элементов подтвердили полученную зависимость. Более того, обнаружено, что наличие в системе некоторых элементов-примесей повышает как воспроизводимость, так и монодисперсность размеров формирующихся частиц кремнезема.

Условия проведения эксперимента и методы исследования

Монодисперсные сферические частицы кремнезема были получены нами по методике Стобера — Финка (Stober et al., 1968), основанной на гидролизе тетраэтоксисилана в органическом растворителе (в нашем случае — этаноле) в присутствии аммиака в качестве катализатора и стабилизатора реакции. С целью выявления влияния элементов-примесей на размеры формирующихся частиц кремнезема и их воспроизводимость нами был произведен ряд экспериментов по синтезу монодисперсных частиц кремнезема при заданных условиях с использованием ТЭОС различных производителей (табл. 1) и, как следствие, имеющих различные друг от друга содержания как основного вещества, так и содержащихся в нем элементов-примесей.

Размеры полученных частиц кремнезема определены на спектрометре динамического светорассеяния Photocor Complex и представлены на рисунке 1. При этом для всех образцов ТЭОС и исходного этанола бы-

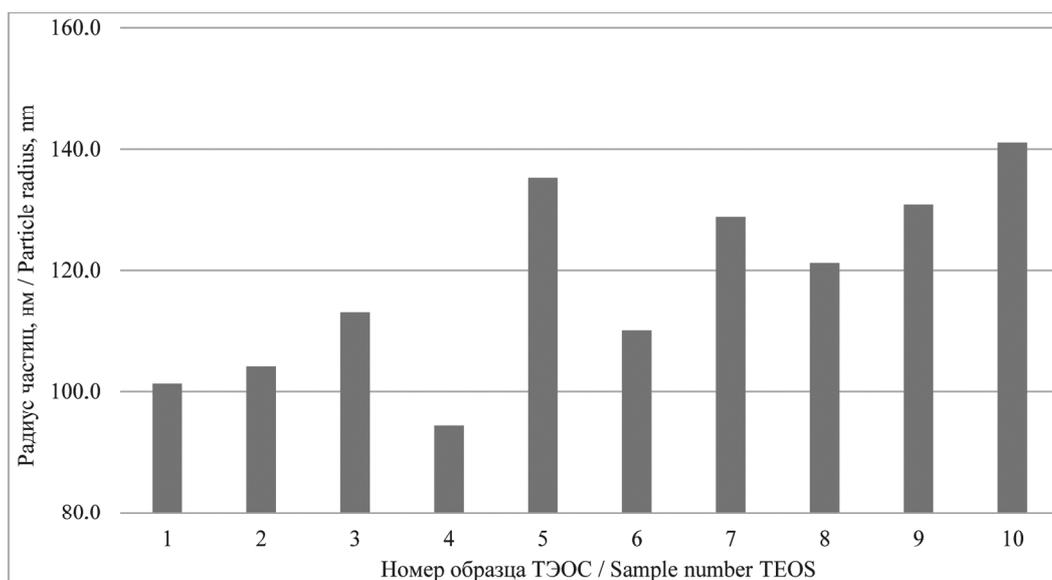


Рис. 1. Размеры сферических частиц кремнезема, полученные из ТЭОС различных производителей (в соответствии с табл. 1) и прошедших процедуру ультрафильтрации (Камашев, 2022) при одинаковых условиях синтеза

Fig. 1. Sizes of spherical silica particles obtained from TEOS from various manufacturers (in accordance with Table 1) and undergoing an ultrafiltration procedure (Kamashev, 2022) under the same synthesis conditions



Таблица 1. Характеристики использованных в синтезе частиц кремнезема образцов ТЭОС в соответствии с их паспортом (Камашев, 2022)

Table 1. Characteristics of the TEOS samples used in the synthesis of silica particles, in accordance with their passport (Kamashev, 2022)

№ No.	Дата изготовления Date of manufacturing	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» Kremniytekhprom	ч.д.а. р.а.	ТУ 6-09-11-2153-94	–	–	–	–
2	1998	–	–	–	1.3837	–	–	–
3	11.2020	ООО «Компонент реактив» Komponent Reaktiv	ос.ч. 14-5 extra pure	СТП ТУ КОМП 2-312-11	–	–	–	–
4	07.2020	ООО «Медсервис» (Старая Купавна) Medservis (Staraya Kupavna)	ос.ч. 14-5 extra pure	ТУ 2637-187-44493179-2014	–	–	–	–
5	06.2020	ООО «Ангара-реактив» Angara-reaktiv	ч.д.а. р.а.	ТУ 6-09-11-2153-94	–	–	–	–
6	03.2021	АО «Экос-1» Ekos-1	ос.ч. 16-6 99.9% extra pure	ТУ 2637-187-44493179-2014	–	–	не более 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 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. Коэффициент преломления определен нами на рефрактометре ИРФ-454Б.

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. The refractive index was determined by us by the IRF-454B refractometer.

ла использована предложенная нами (Камашев, 2022) процедура ультрафильтрации. Видно, что несмотря на проведенные работы по подготовке исходных компонентов и одинаковые условия синтеза, размеры частиц кремнезема, пусть и незначительно, но изменяются в определенных пределах. Характер полученной зависимости стабильно воспроизводится, что свидетельствует о наличии системной причины.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Для выявления возможных причин отклонения размеров частиц кремнезема, формирующихся из различных образцов ТЭОС при одинаковых условиях, нами было исследовано содержание элементов-примесей в полученных опаловых матрицах с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700х (ICP-MS, оператор Г. В. Игнатьев). С этой целью полученные суспензии были определенным образом предварительно высушены, а затем переведены в растворимую форму согласно методике (Игнатьев, Кузьмин,

Туленкова, 2019). Полученные результаты по определению общего содержания элементов в системе (частицы SiO₂ – C₂H₅OH – NH₄OH – H₂O) приведены в таблице 2. С учетом того что для получения частиц кремнезема использовался один и тот же этанол и водный раствор аммиака, а менялся лишь тетраэтоксисилан, мы предполагаем, что все полученные различия по содержанию элементов связаны непосредственно с ним.

Остальные элементы содержатся в количествах ниже предела обнаружения. Для более точного анализа полученных данных мы разделили все элементы-примеси по их содержанию на три группы. 1 группа: Ce, Rb, Ag, Cd, Ga, содержание которых составляет не более 0.045 г/м³, 2 группа: Zr, Mg, P, Ti, Cr, Zn, Ge, их значения находятся в интервале от 0.045 до 1.5 г/м³, и 3 группа: Al, V, Pb, B, Cu, Ba, Fe, K, чье содержание доходит до 26 г/м³. Анализируя характер зависимости содержания выявленных элементов в различных образцах ТЭОС и полученных из них размеров частиц кремнезема, можно обнаружить определенную корреляцию для некоторых из них, а именно Ga, Ge, V и K (рис. 2). При этом необходимо

Таблица 2. Содержание элементов-примесей в системе $C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O-SiO_2$, определенное методом ICP-MS

Table 2. The content of impurity elements in the system $C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O-SiO_2$ determined by ICP-MS

Элемент Element	Содержание, г/м ⁵ / Content, g/m ⁵										Предел обнаружения Limit of detection
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
B	1.11 ± 0.05	0.91 ± 0.05	1.50 ± 0.07	1.95 ± 0.08	0.69 ± 0.01	1.80 ± 0.07	–	–	3.0 ± 0.1	1.65 ± 0.07	0.015
Mg	0.40 ± 0.04	0.30 ± 0.03	0.15 ± 0.02	0.37 ± 0.03	0.71 ± 0.04	0.37 ± 0.03	0.34 ± 0.03	0.42 ± 0.04	0.85 ± 0.05	0.54 ± 0.04	0.0045
Al	0.052 ± 0.003	1.06 ± 0.05	1.8 ± 0.1	1.02 ± 0.05	0.27 ± 0.03	0.016 ± 0.003	0.40 ± 0.04	0.37 ± 0.03	0.51 ± 0.04	0.112 ± 0.003	0.0045
P	–	–	–	–	–	0.19 ± 0.03	–	0.43 ± 0.03	1.833 ± 0.03	1.10 ± 0.04	0.075
K	10.9 ± 0.6	12.0 ± 0.5	21.1 ± 0.4	18.6 ± 0.4	25.2 ± 0.4	18.3 ± 0.4	22.2 ± 0.5	18.1 ± 0.4	21.0 ± 0.4	21.2 ± 0.4	0.3
Ti	–	–	–	–	1.30 ± 0.06	–	0.17 ± 0.03	–	–	–	0.0012
V	1.38 ± 0.06	0.85 ± 0.05	1.32 ± 0.06	1.38 ± 0.06	2.10 ± 0.08	0.85 ± 0.05	1.30 ± 0.06	0.88 ± 0.05	0.93 ± 0.05	1.11 ± 0.05	0.0006
Cr	0.39 ± 0.04	0.112 ± 0.003	–	0.63 ± 0.04	0.25 ± 0.03	0.31 ± 0.03	–	0.22 ± 0.03	–	0.16 ± 0.03	0.0045
Fe	7.9 ± 0.1	9.0 ± 0.3	1.12 ± 0.01	–	7.9 ± 0.1	–	0.39 ± 0.03	0.015 ± 0.002	–	10.8 ± 0.1	0.15
Cu	0.150 ± 0.003	0.088 ± 0.003	–	–	0.362 ± 0.003	–	–	3.1 ± 0.1	–	0.270 ± 0.003	0.0012
Zn	0.780 ± 0.005	0.312 ± 0.003	0.242 ± 0.003	0.097 ± 0.003	0.087 ± 0.003	0.058 ± 0.003	0.19 ± 0.02	0.25 ± 0.01	0.79 ± 0.02	0.72 ± 0.02	0.0012
Ga	0.0144 ± 0.0001	0.0136 ± 0.0001	0.016 ± 0.002	0.018 ± 0.002	0.030 ± 0.003	0.016 ± 0.002	0.024 ± 0.002	0.0105 ± 0.0002	0.016 ± 0.002	0.019 ± 0.002	0.000045
Ge	0.43 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.55 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.81 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.54 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.0006
Rb	0.0051 ± 0.0003	0.036 ± 0.003	0.0118 ± 0.0003	0.0048 ± 0.0003	0.0042 ± 0.0003	0.0051 ± 0.0003	0.0065 ± 0.0003	0.0028 ± 0.0003	0.0088 ± 0.0003	0.0022 ± 0.0002	0.00003
Zr	0.0042 ± 0.0002	0.0144 ± 0.0002	0.021 ± 0.002	0.0069 ± 0.0002	0.025 ± 0.002	0.0039 ± 0.0002	0.0072 ± 0.0002	–	0.16 ± 0.01	0.0103 ± 0.0002	0.000015
Ag	0.021 ± 0.002	0.042 ± 0.002	0.025 ± 0.002	0.015 ± 0.001	0.028 ± 0.002	0.028 ± 0.002	0.016 ± 0.001	0.0145 ± 0.0002	0.031 ± 0.002	0.030 ± 0.002	0.000015
Cd	0.024 ± 0.002	0.018 ± 0.002	0.024 ± 0.002	0.030 ± 0.002	–	–	–	–	–	0.024 ± 0.002	0.000075
Ba	0.09 ± 0.01	–	0.37 ± 0.02	0.46 ± 0.02	1.77 ± 0.15	–	1.21 ± 0.04	–	–	0.54 ± 0.02	0.0015
Ce	0.0024 ± 0.0003	0.0081 ± 0.0007	0.0031 ± 0.0007	0.0033 ± 0.0007	0.0028 ± 0.0007	0.0012 ± 0.0001	–	0.0027 ± 0.0002	0.0031 ± 0.0003	–	0.00014
Pb	0.091 ± 0.001	0.78 ± 0.03	0.19 ± 0.01	1.8 ± 0.1	2.1 ± 0.1	0.66 ± 0.02	0.51 ± 0.02	0.81 ± 0.03	0.79 ± 0.03	0.51 ± 0.02	0.003
Сумма Result	23.9	25.8	28.4	26.3	44.0	22.7	27.6	24.00	29.8	39.0	

Примечание: Прочерк соответствует содержанию элемента ниже предела его обнаружения. Погрешность определений соответствует нормам погрешности при определении химического состава по III категории точности (рядовой химический анализ). ОСТ 41-08-214-04.

Note: The dash corresponds to the content of the element below its limit of detection. The error of determinations corresponds to the error standards for determining chemical composition according to accuracy category III (routine chemical analysis). OST 41-08-214-04.



отметить, что содержание данных элементов позволяет отнести их ко всем трем вышеперечисленным группам.

В то же время сравнение размеров частиц, образующихся из определенного ТЭОС (рис. 1), с общим

содержанием элементов примесей в нем (рис. 3) показывает нам наиболее полное соответствие.

Таким образом, не вызывает сомнений тот факт, что наблюдаемое изначально после проведения ультрафильтрации исходных компонентов остаточное

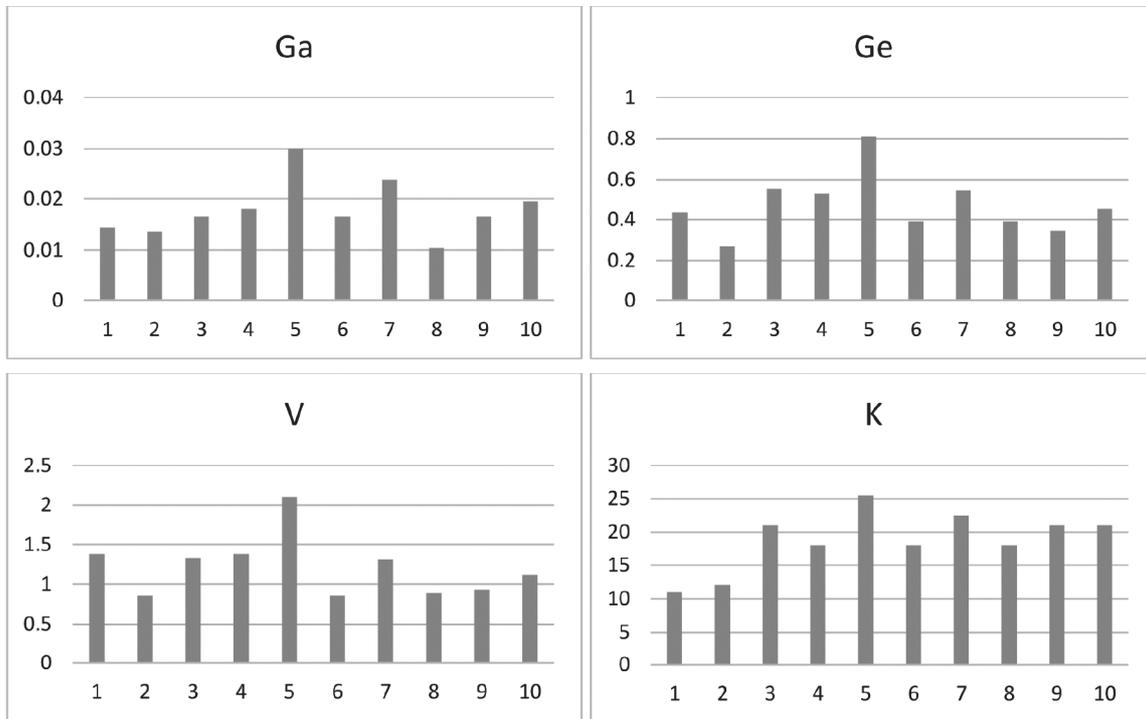


Рис. 2. Содержание элементов-примесей Ga, Ge, V, K (г/м³) для системы C₂H₅OH–NH₄OH–H₂O–SiO₂ с использованием тетраэтоксисилана различных производителей (в соответствии с табл. 1) (ось X)

Fig. 2. Content of impurity elements Ga, Ge, V, K (g/m³) for the system C₂H₅OH–NH₄OH–H₂O–SiO₂ using tetraethoxysilane from various manufacturers (in accordance with Table 1) (axis X)

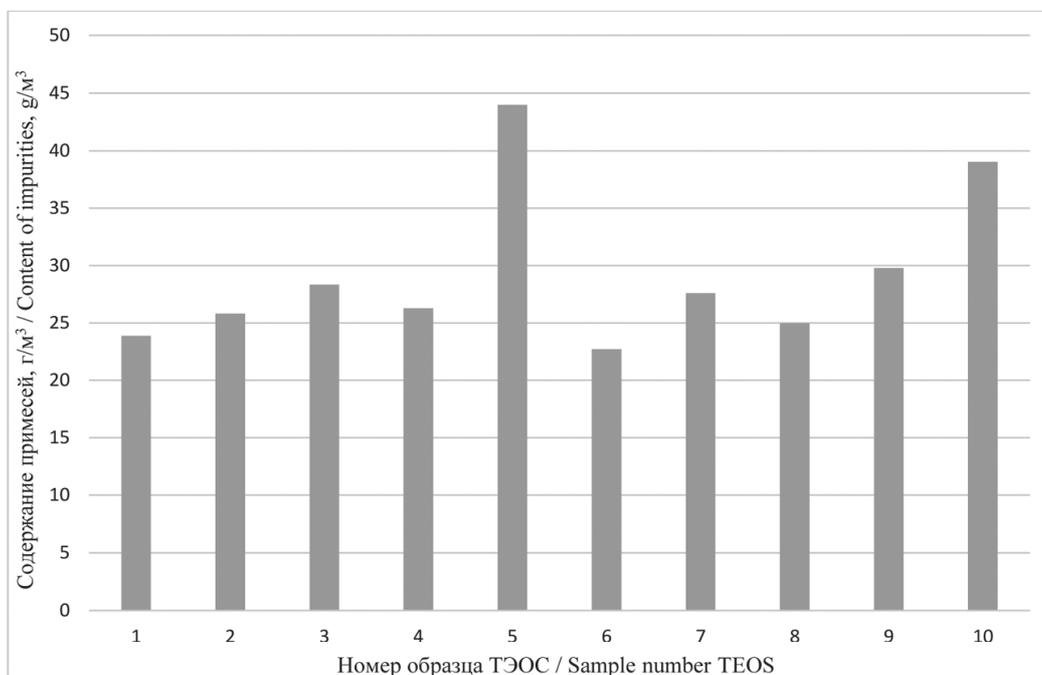


Рис. 3. Общее содержание элементов-примесей (г/м³) для системы C₂H₅OH–NH₄OH–H₂O–SiO₂ с использованием тетраэтоксисилана различных производителей (в соответствии с табл. 1)

Fig. 3. The total content of impurity elements (g/m³) for the system C₂H₅OH–NH₄OH–H₂O–SiO₂ using tetraethoxysilane from various manufacturers (in accordance with Table 1)

незначительное отклонение размеров образующихся частиц кремнезема с применением ТЭОС различных производителей при одинаковых условиях напрямую связано с содержанием в нем элементов-примесей. При увеличении общего содержания примесей при прочих равных размеры формирующихся частиц кремнезема также увеличиваются. При этом стоит отметить тот факт, что содержание некоторых примесей, таких как Ga, Ge, V и K, также в полной мере удовлетворяет данной зависимости. В то же время содержание остальных примесей, хотя и оказывает влияние на размеры образующихся частиц кремнезема, но не укладывается в рамки определенных зависимостей.

Синтез МСЧК с добавками элементов-примесей

Для подтверждения факта обнаруженной нами зависимости размеров частиц кремнезема от содержания в них элементов-примесей нами был проведен ряд экспериментов по синтезу частиц кремнезема с введенными добавками интересующих нас элементов.

Наибольшее содержание примесей в исходных ТЭОС различных производителей (табл. 1) — от 1 до 30 ppm — было определено в виде следующего ряда элементов (в порядке увеличения): Al, V, Pb, B, Cu, Ba, K, Fe. Для определения (подтверждения) их влияния на размеры формирующихся частиц кремнезема нами были проведены эксперименты по синтезу частиц с добавками этих элементов в ТЭОС в сравнении с исходным (чистым) тетраэтоксисиланом. Для этого в качестве исходного «эталоны» был выбран ТЭОС № 8 производства фирмы Acros как один из наиболее чистых с точки зрения присутствия посторонних эле-

ментов (менее 26 г/м^3) и как продукт полимеризации ТЭОС (по данным хромато-масс-спектрометрии содержание ТЭОС 100 %, метильные и этильные группы отсутствуют (Камашев, 2023)). Исходные ТЭОС и этанол также были отфильтрованы через фторопластовые мембраны с диаметром пор 50 нм для исключения влияния посторонних факторов, связанных с твердофазными примесями.

В качестве источника примесей, содержащих интересующие нас элементы, были выбраны следующие соединения: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HVO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 , $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , FeSO_4 , на основании которых были приготовлены растворы в этаноле. С этой целью навески данных соединений массой 0.2 г были растворены в 10 мл этанола, после чего из полученных растворов отбиралось 100 мкл, которые использовались в синтезе частиц кремнезема с общим объемом раствора 100 мл. Таким образом, концентрация соединения (при учете его полного растворения) составляла не более 40 г/м^3 , что сопоставимо с фиксируемым количеством элементов-примесей в исследованных образцах ТЭОС. Все эксперименты по синтезу частиц с добавками проведены на качественном уровне. Расчеты по количеству введенных элементов-примесей носят приблизительный характер.

Размеры полученных монодисперсных сферических частиц кремнезема в зависимости от введенных добавок в сравнении с чистым ТЭОС при одинаковых условиях синтеза представлены на рисунке 4. Анализ полученных данных показывает, что в случае введения ионов K и Al в виде KNO_3 и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образующиеся размеры частиц значительно выше тех, которые получены без применения добавок. Также необходимо отметить, что стандартное отклонение значений определенных размеров в этих случаях тоже

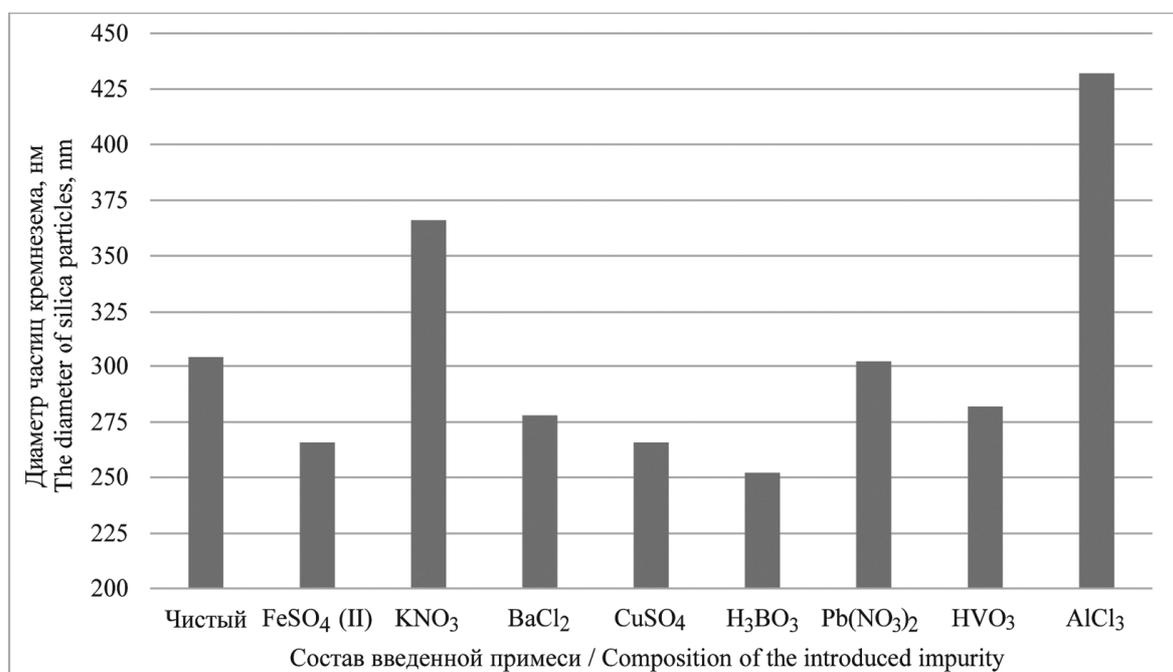


Рис. 4. Зависимость размеров сформированных в результате гидролиза монодисперсных сферических частиц кремнезема от типа введенной в исходный этиловый спирт примеси в сравнении с синтезом, проведенным без добавок

Fig. 4. Dependence of the sizes, formed as a result of hydrolysis of monodisperse spherical silica particles, on the type of impurity, introduced into the original ethyl alcohol, in comparison with the synthesis carried out without additives

значительно выше (табл. 3). Наоборот, в случае введения ионов V, Pb, B, Cu, Ba, Fe в виде HVO_3 , $Pb(NO_3)_2$, $H_3BO_3 \cdot 10H_2O$, $CuSO_4$, $BaCl_2 \cdot H_2O$ и $FeSO_4$ мы имеем размеры частиц несколько меньше, чем в случае синтеза без добавок. При этом полученные нами значения стандартного отклонения размеров этих частиц значительно ниже (табл. 3), чем у частиц, полученных без применения добавок, что свидетельствует о более высокой степени монодисперсности полученных частиц. После формирования надмолекулярных структур из полученных частиц кремнезема этот факт подтверждается визуально. Структуры, сформированные с добавками данных элементов, обладают более яркой иризациями.

Для проверки факта вхождения введенных нами элементов-примесей в структуру образовавшихся сфе-

рических частиц, все они были исследованы на их содержание методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS Agilent 7700x, оператор Г. В. Игнатьев). Полученные данные в сравнении со сферическими частицами, полученными без применения добавок, представлены в таблице 4. Видно, что в той или иной степени все элементы вошли в структуру частиц кремнезема и сформировавшихся на их основе надмолекулярных матриц, что подтверждает факт их влияния на размеры, монодисперсность частиц и, как следствие, воспроизводимость результатов синтеза.

Таким образом, наличие элементов-примесей в исходном ТЭОС влияет на воспроизводимость и размеры формирующихся на его основе частиц кремнезема.

Таблица 3. Значения размеров сферических частиц кремнезема и их стандартные отклонения, полученные при введении соответствующих добавок

Table 3. Size values of spherical silica particles and their standard deviations obtained by introducing appropriate additives

Добавка в этанол Addition to ethanol	–	$FeSO_4$ (II)	KNO_3	$BaCl_2$	$CuSO_4$	H_3BO_3	$Pb(NO_3)_2$	HVO_3	$AlCl_3$
Диаметр частиц, нм Diameter of particles, nm	304	266	366	278	266	252	302	282	432
Стандартное отклонение Standard deviation	3.904	2.338	6.631	3.745	2.829	3.762	2.326	3.709	6.733

Таблица 4. Содержание элементов в полученной опаловой матрице, определенное методом ICP-MS, как для «чистого» синтеза, так и для синтеза с добавкой ряда элементов. Данные представлены для ТЭОС № 8 (в соответствии с табл. 1)

Table 4. The content of elements in the resulting opal matrix is determined by the ICP-MS method for "pure" synthesis and synthesis with the addition of elements. The data are presented for TEOS No. 8 (in accordance with Table 1)

Элемент Elements		Содержание примесей, г/м ³ / Content of impurities, g/m ³							
		Fe	K	Ba	Cu	B	Pb	V	Al
Введенный компонент Introduced component	Без добавок Without additives	–	–	–	–	4.6 ± 0,4	–	2.2 ± 0.2	–
	$FeSO_4$ (II)	58.0 ± 2.2	–	–	–	7.0 ± 0.4	0.0030 ± 0.0004	2.2 ± 0.2	–
	KNO_3	7.6 ± 0.6	320 ± 32	–	–	9.6 ± 0.6	–	2.2 ± 0.2	–
	$BaCl_2$	–	–	68.0 ± 2.6	–	9.4 ± 0.6	–	0.66 ± 0.04	–
	$CuSO_4$	–	–	–	6.4 ± 0.2	6.8 ± 0.4	–	3.0 ± 0.2	–
	H_3BO_3	–	–	–	–	30.0 ± 1.2	–	2.0 ± 0.2	–
	$Pb(NO_3)_2$	–	55.2 ± 2.8	–	–	4.4 ± 0.2	96.8 ± 3.6	1.2 ± 0.1	–
	HVO_3	–	1.50 ± 0.04	–	–	0.46 ± 0.06	–	8.0 ± 0.4	–
	$AlCl_3$	–	10.8 ± 0.8	–	–	5.0 ± 0.2	0.166 ± 0.004	0.16 ± 0.02	1604 ± 34

Примечание: Прочерк соответствует содержанию элемента ниже предела его обнаружения. Погрешность определений соответствует нормам погрешности при определении химического состава по III категории точности (рядовой химический анализ). ОСТ 41-08-214-04.

Note: The dash corresponds to the content of the element below its limit of detection. The error of determinations corresponds to the error standards for determining chemical composition according to accuracy category III (routine chemical analysis). OST 41-08-214-04.

Увеличение общего содержания примесей в целом приводит к увеличению размеров образующихся частиц и снижению их монодисперсности, что наблюдается для таких элементов-примесей, как K и Al (в виде: KNO_3 и $AlCl_3$). Необходимо также отметить, что полученные значения данных элементов, определенные методом ICP-MS в опаловой матрице, значительно превышают расчетные ($\sim 40 \text{ г/м}^3$) (табл. 4), что свидетельствует о процессе значительного концентрирования данных элементов в формирующейся надмолекулярной структуре, приводя к наблюдаемым отклонениям.

В то же время наличие ряда некоторых элементов, наоборот, приводит к снижению образующихся размеров частиц кремнезема и повышению их монодисперсности. Такая ситуация наблюдается для Fe, Ba, Cu, B, Pb и V, представленных в виде KNO_3 , $BaCl_2$, $CuSO_4$, H_3BO_3 , $Pb(NO_3)_2$, HVO_3 . По нашему мнению, это связано с их влиянием на процесс гидролиза и последующей конденсацией исходного ТЭОС и, как следствие, увеличением центров начала полимеризации. Подобное увеличение наряду с уменьшением конечных размеров, должно приводить к стабилизации получаемых результатов, что и наблюдается на практике.

Заключение

В предыдущих частях работы по изучению подготовки тетраэтоксисилана к реакции гидролиза для получения воспроизводимых результатов по синтезу монодисперсных сферических частиц кремнезема (Камашев, 2022, 2023) нами было показано, что нужно в первую очередь обратить внимание на содержание твердых примесей в исходном ТЭОС, при необходимости проводя процедуру его ультрафильтрации, а также определение содержания в нем метильных ($-CH_3$) или этильных ($-C_2H_5$) групп. При их наличии необходимо искать методы для исключения, а при невозможности — замены исходного ТЭОС. В то же время присутствием примесей метоксильных ($-OCH_3$) групп, а также содержанием ди- и трисилоксанов, а также этанола можно пренебречь. При этом отмечалось, что даже при соблюдении данных условий подготовки ТЭОС образующиеся при этом частицы кремнезема имеют незначительные отклонения по размерам.

В данной работе в результате проведенных исследований по влиянию элементов-примесей в исходном ТЭОС на размеры образующихся частиц кремнезема и, как следствие, их воспроизводимость нами было показано, что наблюдаемые отклонения в размерах частиц полностью коррелируют с общим количеством содержащихся в нем примесей. Увеличение примесей в целом приводит к увеличению размеров образующихся частиц и снижению их монодисперсности вследствие концентрирования в опаловой матрице. Такая ситуация реализуется в случае наличия примесей K и Al. Наряду с этим было обнаружено, что некоторые элементы-примеси, такие как Fe, Ba, Cu, B, Pb и V, наоборот, приводят к незначительному снижению образующихся размеров частиц кремнезема и повышению их монодисперсности. Таким образом, эти добавки можно использовать для повышения воспроизводимости в синтезе МСЧК.

Выполнение предложенных нами ранее решений, связанных с проведением ультрафильтрации ис-

ходных компонентов, а также контролем за отсутствием в исходном ТЭОС метильных и этильных групп наряду с использованием предложенного метода добавок отдельных элементов в совокупности позволяет в значительной мере снять проблему воспроизводимости в синтезе сферических частиц кремнезема, повысить их монодисперсность и, как следствие, качество формирующихся надмолекулярных матриц на их основе.

Литература / References

- 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.
- Ivicheva S. N., Kargin Yu. F., Lyapina O. A., Yurkov G. Yu., Kutsev S. V., and Shvorneva L. I. TiO_2 nanoparticles in an opal matrix. *Inorg*, 2009, V. 45, No. 11, pp. 1337—1348. (in Russian)
- Игнатъев Г. В., Кузьмин Д. В., Туленкова Н. В. Особенности пробоподготовки горных пород и минералов для определения редких и редкоземельных элементов. Опыт применения ИСП-МС // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 28-й науч. конф. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2019. С. 52—55.
- Ignatev G. V., Kuzmin D. V., Tulenkova N. V. Features of sample preparation of rocks and minerals for the determination of rare and rare earth elements. Experience with ICP-MS. Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-Northern Urals segment: Proceedings of the 28th scientific conference. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2019, pp. 52—55. (in Russian)
- Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения монодисперсных сферических частиц кремнезема. Часть 1. Ультрафильтрация // Вестник геонаук. 2022. № 11. С. 25—34.
- Kamashev D. V. Preparation of tetraethoxysilane to obtain monodisperse spherical silica particles. Part 1. Ultrafiltration. *Vestnik of Geosciences*, 2022, No. 11, pp. 25—34. (in Russian)
- Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема. Часть 2. Примеси и их влияние на размеры формирующихся глобул // Вестник геонаук. 2023. № 6. С. 37—47.
- Kamashev D. V. Preparation of tetraethoxysilane for the production of monodisperse spherical silica particles. Part 2. Impurities and their influence on the size of the forming globules. *Vestnik of Geosciences*, 2023, No. 6, pp. 37—47. (in Russian)
- Кувшинова Т. Б., Буслаева Е. Ю., Егорышева А. В., Володин В. Д., Скориков В. М., Кожбахтеев Е. М. Синтез нанокompозитов на основе опаловой матрицы и халькогенидов висмута // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1441—1445.
- Kuvshinova T. B., Buslaeva E. Yu., Egorysheva A. V., Volodin V. D., Skorikov V. M., Kozhbakhteev E. M. Synthesis of nanocomposites based on opal matrix and bismuth chalcogenides. *Inorganic Materials*, 2008, V. 44, No. 12, pp. 1441—1445. (in Russian)
- 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.
- Maslov V. A., Kravtsov S. B., Novikov I. A., Usachev V. A., Fedorov P. P., Tsvetkov V. B., Yarotskaya E. G. Features of the formation of a regular opal structure from spherical silica particles in various colloidal solutions. *Condensed media and interphase boundaries*, 2022, V. 24, No. 1, pp. 69–75. (in Russian)
- 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.
- Ryabenko E. A., Kuznetsov A. I., Shalumov B. Z., et al. On the distribution of impurities between phases during deep purification of tetraethoxysilane with an ammonia solution. *Zh.* 1977, No. 7, pp. 1625–1627. (in Russian)
- Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Цветков М. Ю. Трехмерные нанокompозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема: Ч. III // Микросистемная техника. 2004. № 8. С. 9.
- Samoilovich M. I., Kleshcheva S. M., Belyanin A. F., Zhitkovsky V. D., Tsvetkov M. Yu. Three-dimensional nanocomposites based on ordered packing of silica nanospheres. Part III. *Microsystem Technology*, 2004, No. 8, p. 9. (in Russian)
- Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 2. С. 188–193.
- Serdobintseva V. V. and Kalinin D. V. Kinetics of supramolecular crystallization during the formation of noble opal structures. *Geol.* 2000, V. 41, No. 2, pp. 188–193. (in Russian)
- 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.
- 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.
- Joannopoulos J. D., Winn J. N., Meade R. D. *Photonic crystals: molding the flow of light*. Second edition. Princeton University Press, Princeton. 2008.
- 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.
- 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.
- Nair R. V., Tiwari A. K., Mujumdar S., Jagatap B. N. Photonic-band-edge-induced lasing in self-assembled dyeactivated photonic crystals // *Physical Review. A* 85. 2012. 023844.
- 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.
- 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.
- Pan G., Kesavamoorthy R., Asher S. A. Optically nonlinear Bragg diffracting nanosecond optical switches // *Physical Review Letters*. 1997. V. 78. P. 3860–3863.
- 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.
- Velev O. D., Jede T. A., Lobo R. F., Lenhoff A. M. Porous silica via colloidal crystallization. // *Nature*. 1997. V. 389. No. 6650. P. 447–448.
- 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.
- 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.
- 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.

Поступила в редакцию / Received 20.09.2024