

Введение

В связи с широкими перспективами применения надмолекулярных матриц кремнезема для создания новых нанокompозитных материалов на их основе (Norris et al., 2004; Кувшинова и др., 2008; Ивичева и др., 2009; Ринкевич и др., 2012; Nair et al., 2012; Dmitry V. Kamashev et al., 2024) все больший интерес вызывают вопросы внутреннего строения сферических частиц кремнезема — составных единиц надмолекулярной структуры. Действительно, если в отношении тетраэдрических и октаэдрических пустот самой упорядоченной матрицы, представляющей собой плотнейшую упаковку шаров, все достаточно ясно, то сведения о структуре ее частицы достаточно противоречивы.

Попытки решить вопрос о внутренней структуре рентгеноаморфных сферических частиц кремнезема и связанных с ней вопросов по механизму их образования предпринимались неоднократно (Берестнева, Каргин, 1951; Денискина и др., 1998; Калинин, Сердобинцева, 2000; Асхабов, 2005; Камашев, 2018). Неоднородность строения природных глобул кремнезема хорошо наблюдается после их травления разбавленными растворами фтористоводородной кислоты (рис. 1, а) (Davudov et al., 2000), а также по данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, б). Существуют представления о наличии внутри частиц как пустого пространства, так и центральной глобулы, вокруг которой формируются сферы второго порядка (Сердобинцева, Калинин, 2000). Предложены также модели, согласно которым сферические частицы кремнезема являются иерархическими образованиями. Очевидно, что такое многообразие представлений о структуре частиц связано со сложностями непосредственного наблюдения структурных особенностей в объектах субмикронного размера, что оставляет вопрос о внутреннем строении частиц кремнезема в настоящее время открытым, несмотря на его большое значение как для расшифровки механизма формирования самой сферической частицы, так и для возможного использования ее внутренней структуры с целью создания новых нанокompозитных материалов.

В этой связи одним из возможных методов решения вопросов о строении и механизме образования глобулярных частиц кремнезема может служить спектроскопия динамического рассеяния света (DLS), которая позволяет определять размеры коллоидных частиц практически в режиме реального времени. Использование этого метода на протяжении всего процесса зарождения и роста частиц позволяет проследить особенности их формирования в динамике. Характер зависимости роста частиц кремнезема во времени может дать информацию о происходящих в системе процессах зарождения и последующей эволюции частиц.

Ранее нами (Камашев, 2018) методом динамического рассеяния света в реальном времени была впервые исследована динамика зарождения и роста монодисперсных сферических частиц кремнезема. Были получены экспериментальные данные изменения размеров частиц, а также интенсивности рассеяния во всем временном интервале их зарождения и роста, свидетельствующие о сложном, многостадийном механизме образования конечных сфер (рис. 2). Экспериментально были обнаружены следующие закономерности:

— существует некоторая задержка во времени (~15 мин.) при образовании первых частиц после начала синтеза, которые имеют размеры порядка 60 % от размера конечных сфер (рис. 2, зона 1);

— определяемые нами размеры частиц достигают своего почти окончательного значения (90 %) достаточно быстро, при этом интенсивность светорассеяния изменяется незначительно (рис. 2, зона 2);

— со временем рост частиц существенно замедляется, при этом интенсивность светорассеяния продолжает активно расти и носит колебательный характер (рис. 2, зона 3).

В данной работе нами продолжены эксперименты по исследованию кинетических особенностей формирования монодисперсных сферических частиц кремнезема методом динамического рассеяния света с целью уточнения возможных механизмов их образования.

Условия проведения эксперимента

Монодисперсные сферические частицы кремнезема были получены по методике Стобера — Финка (Stober et al., 1968), основанной на гидролизе тетраэтоксисилана в этаноле в присутствии аммиака в качестве катализатора и стабилизатора реакции. При этом использовался тетраэтоксисилан производства Alfa Aesar, 99.95 % основного вещества (code: 40251), позволяющий получать наиболее воспроизводимые результаты (Камашев, 2022).

Размеры частиц кремнезема в процессе их зарождения и роста определялись с помощью спектрометра динамического светорассеяния Photocor Complex при следующих условиях: температура (25 ± 0.1) °C, угол рассеяния (90 ± 0.01)°, длина волны лазерного излучения $\lambda = 661$ нм, мощность 25 мВт, время накопления корреляционной функции 300 секунд. Обработку данных проводили на специализированном программном обеспечении DynaLS (Alango Ltd.) методом

Distribution Analysis. Параллельно с этим фиксировалась соответствующая размерам частиц интенсивность рассеяния света. Более подробно методические основы проведения исследований по изучению процессов зарождения и роста частиц кремнезема в режиме реального времени с использованием спектрометра динамического рассеяния света изложены ранее (Камашев, 2018).

Для правильной интерпретации наблюдаемых результатов нам необходимо определиться с особенностями используемых методов, наблюдаемых процессов и исследуемых объектов, а также связанных с ними параметров, которые мы фиксируем. Прежде всего это касается метода динамического рассеяния света, определяемого с его помощью гидродинамического радиуса, используемого для интерпретации процесса образования сферических частиц кремнезема в результате гидролиза тетраэтоксисилана. Рассмотрим основные определения.

Динамическое светорассеяние — исследует временные флуктуации интенсивности рассеянного света и позволяет определить среднее время жизни флуктуации, которое, в свою очередь, связано с величиной коэффициента диффузии (D) макромолекул (частиц).

Коэффициент диффузии (D) — это мера тепловой подвижности диспергированных частиц, или характеристика скорости диффузии, равная количеству вещества, проходящего в единицу времени через участок единичной площади в результате теплового движения молекул при градиенте концентрации.

Гидродинамический радиус (R_h) — размер объекта, который рассчитывается исходя из предположения о его сферической форме по величине коэффициента диффузии в жидкости.

Коэффициент диффузии связан с гидродинамическим радиусом частицы согласно уравнению Стокса-Эйнштейна, для сплошных сферических частиц:

где D — коэффициент диффузии; k — постоянная Больцмана; η_0 — вязкость растворителя (дисперсионной среды); R_h — гидродинамический радиус.

Таким образом, методом динамического светорассеяния мы определяем не реальный радиус, а гидродинамический, который является скорее характеристикой массы частицы, нежели ее размера. Он совпадает с реальным размером только для плотных коллоидных частиц.

Результаты и их обсуждение

Для детального изучения кинетических особенностей процессов образования и роста сферических частиц кремнезема во времени эксперименты по их синтезу были проведены нами в различных условиях (рН, концентрация ионов NH_4^+), позволяющих получать частицы кремнезема в широком интервале размеров (диаметром от 44 до 280 нм). Примеры полученных данных для частиц кремнезема разного размера приведены на рисунке 3. Видно, что все отмеченные нами ранее зоны (Камашев, 2018) сохраняются, однако их временные интервалы в значительной степени зависят от условий синтеза (рН, концентрация ионов NH_4^+), и если в случае частиц диаметром 44 нм (рис. 3, а) время окончательного формирования глобул достигает 7—8 дней, то для частиц диаметром 200 нм это время не превышает 7—8 часов.

Обобщенные данные для частиц кремнезема разного размера по времени достижения ими заданной доли от их окончательных размеров, а также значений интенсивности светорассеяния представлены в таблице 1.

При этом необходимо отметить, что, независимо от размера конечных сфер кремнезема, гидродинамический радиус первичных частиц, фиксируемых в системе методом динамического светорассеяния, имеет значения одного порядка (табл. 2).

Учитывая, что каждое определенное нами значение гидродинамического радиуса частицы является средним за время 300 сек, а скорость его роста становится больше с увеличением размера образующихся частиц, то, исходя из полученных данных, можно утверждать, что минимальный размер (гидродинамический радиус) частиц, которые появляются в системе независимо от условий синтеза (конечного радиуса), составляет около 8 нм. Частицы, имеющие подобный размер, появляются сразу, без каких-либо предпосылок и достаточно быстро достигают 50—60 % от своих окончательных значений (рис. 3).

Как известно (Химическая..., 1995), тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ представляет собой [простой эфир ортокремниевой кислоты](#) и [этилового спирта](#). В присутствии воды и водных растворов минеральных кислот происходит его гидролиз с отщеплением этанола и последующей конденсацией гидроксисиланов, что приводит в итоге к образованию разветвленной полимерной макромолекулы. В зависимости от условий гидролиза (температура, тип катализатора, наличие органического растворителя) образование полимера может происходить с различной скоростью (Денискина и др., 1987).

Учитывая приведенные выше представления в интерпретации полученных результатов, можно утверждать следующее. Если опустить зону временной задержки при образовании первых частиц кремнезема, время которой

определяется в значительной степени рН раствора и наличием в исходном тетраэтоксисилане ди- и трисилоксанов (Камашев, 2022), то в рамках данного процесса можно выделить как минимум еще две стадии. Первая стадия связана с гидролизом исходного тетраэтоксисилана и последующей конденсацией продуктов реакции с образованием разветвленных полимерных цепочек (фрактальных структур), что характеризуется значительным ростом определяемого гидродинамического радиуса частиц при незначительном росте интенсивности светорассеяния. На второй стадии происходит переход рыхлых фрактальных образований в плотное компактное состояние с образованием конечных сфер (глобул) кремнезема. Эта стадия проявляется в виде небольшого увеличения радиуса частиц при относительно быстром росте интенсивности рассеяния света. При этом временные интервалы данных стадий в значительной степени не пересекаются и могут быть выделены отдельно.

В таком случае вероятный механизм формирования глобул кремнезема в результате гидролиза тетраэтоксисилана с последующей конденсацией можно представить следующим образом (рис. 4).

Этап 1. Исходный тетраэтоксисилан (рис. 4, а) гидролизуетсся с образованием моно-, ди-, три- и тетрагидроксисиланов, параллельно происходит их частичная конденсация с образованием ди- и тримеров (рис. 4, b). По времени эта стадия занимает порядка 10 минут; при наличии в исходной системе ди- и тримеров время первого этапа значительно сокращается. При этом методом динамического светорассеяния ничего не фиксируется, какие-либо частицы отсутствуют, интенсивность светорассеяния практически не изменяется.

Этап 2. За относительно короткий промежуток времени (менее 300 сек., время измерения корреляционной функции) из имеющихся в системе моно-, ди- и тригидроксисиланов в результате конденсации формируются разветвленные полимерные структуры (рис. 4, c), включающие в себя подавляющее большинство имеющегося в системе исходного тетраэтоксисилана. Масса подобных структур близка к массе конечных частиц, что обуславливает высокие значения их гидродинамического радиуса, при этом светорассеяние таких структур невелико. Окончание этапа 2 характеризуется началом процесса частичного уплотнения с образованием в центре более плотного ядра (рис. 4, d). Происходит фазовый переход. Время окончания второго этапа зависит от условий синтеза и может изменяться от нескольких минут до нескольких часов.

Этап 3. Уплотнение структур продолжается. На этом этапе молекулярная масса за счет конденсации оставшегося в системе тетраэтоксисилана увеличивается незначительно, в то же время интенсивность светорассеяния продолжает уверенно расти, т. к. обусловлена все большей плотностью частицы, вплоть до

образования конечной глобулы (рис. 4, е). В зависимости от рН системы этот этап может продолжаться от нескольких десятков минут до нескольких дней.

Следует отметить что, исходя из полученных экспериментальных данных, этапы 2 и 3, частично пересекаясь во времени, могут быть выделены отдельно. Если принять за окончание этапа 2 достижение гидродинамического радиуса 90 % от его окончательного значения, а за окончание этапа 3 достижение 90 % интенсивности светорассеяния, то графически их можно отобразить следующим образом (рис. 5).

Видно, что время, когда практически заканчивается этап 2 (рис. 5, зона А) и продолжается только этап 3 (рис. 5, зона Б), зависит от размеров частиц и в отдельных случаях может достигать как нескольких часов, так и нескольких дней. Знание о временных интервалах данных этапов для частиц различного размера открывает широкие возможности по влиянию как на процессы формирования самих сфер, их размеры и степень монодисперсности, так и на процессы, связанные с упаковкой исходных полимерных структур в конечные глобулы.

Иначе говоря, временная зона А (рис. 5) — это то время, когда еще возможно влиять на размеры и монодисперсность частиц, после ее окончания конечные полимерные структуры уже практически сформированы. При этом зона В — это время их упаковки в глобулы, следовательно, оно является наиболее подходящим для внедрения в формирующуюся сферическую частицу каких-либо целевых примесей (создания нанокompозитных материалов), а также время наиболее эффективной сорбции подобными структурами примесей из дисперсионной среды (сорбенты).

Кроме того, до окончания 3-го этапа формирования глобул нежелательно их использование для формирования надмолекулярно упорядоченных структур. Упаковка не до конца сформированных частиц приведет лишь к образованию аморфных материалов разной степени надмолекулярной разупорядоченности (рис. 6).

Заключение

В результате исследования особенностей зарождения частиц кремнезема с последующим изменением их гидродинамического радиуса (коэффициента диффузии) и соответствующей интенсивности светорассеяния во времени, определенных методом динамического рассеяния света, было показано, что в рамках данного процесса можно выделить как минимум три стадии.

Первая стадия связана с гидролизом исходного тетраэтоксисилана и частичной конденсацией полученных гидроксисиланов с образованием ди- и тримеров. Данная стадия никак не фиксируется динамическим светорассеянием, флуктуации рассеяния света отсутствуют. По времени она занимает ~10 минут, однако при наличии в исходном ТЭОС ди- и трисилоксанов это время значительно сокращается.

Вторая стадия связана с дальнейшим гидролизом и конденсацией продуктов реакции с образованием разветвленных полимерных структур (макромолекул), что характеризуется значительным увеличением определяемого гидродинамического радиуса частиц при незначительном росте интенсивности светорассеяния. На этом этапе методом динамического светорассеяния начинают фиксироваться частицы кремнезема, гидродинамический радиус которых за это время достигает значений в 60—70 % от их окончательных размеров.

Третья стадия связана с упаковкой полученных структур в пространстве с образованием конечных сфер (глобул) кремнезема, что проявляется в виде незначительного увеличения гидродинамического радиуса частиц при относительно быстром росте интенсивности рассеяния света. По времени эта стадия в зависимости от условий может продолжаться до нескольких дней и недель.

Несмотря на то, что, в зависимости от условий синтеза и, как следствие, от окончательного размера получаемых нами сфер, общее время формирования конечных глобул кремнезема достаточно сильно отличается (от первых часов до нескольких дней). Тем не менее временные интервалы второй и третьей стадий в значительной степени не пересекаются и могут быть выделены отдельно.

Показано, что минимальный гидродинамический радиус частиц кремнезема, который фиксируется в системе в процессе их зарождения, не зависит от условий их синтеза и размера конечных сфер и составляет около 8 нм.

Полученные данные о наличии разделенных во времени стадий в общем процессе образования сферических частиц кремнезема, а также взаимосвязь их продолжительности с заданными условиями синтеза существенно меняет наши представления о процессах и механизмах формирования структурных единиц опалоподобных материалов и в перспективе позволит влиять как на процессы формирования самих сфер, их размеры и степень монодисперсности, так и на процессы, связанные с внедрением необходимых элементов в структуру частиц, а соответственно и на технологические аспекты создания нанокompозитных материалов на их основе.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП УрО РАН «Геонаука» в рамках темы госзадания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ГР № 122040600009-2).