



## Получение нанокompозитных материалов путем восстановления соединений металлов I группы периодической системы Au, Ag в пустотах опаловой матрицы

Д. В. Камашев, А. А. Кряжев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kamashev@geo.komisc.ru, kryazhev@geo.komisc.ru

Проведены эксперименты по синтезу нанокompозитных материалов на основе надмолекулярных структур кремнезема, состоящих из монодисперсных сферических частиц диаметром 300 нм, и металлов I группы периодической системы Au и Ag. Определены основные условия (предварительная подготовка, тип используемого восстановителя, концентрация металла и время выдержки), позволяющие получать нанокompозитные материалы с различной степенью и формой вхождения металлических частиц как на поверхность сфер кремнезема, так и в пустоты упаковки между ними. Полученные нанокompозитные материалы могут найти широкое применение в различных областях оптики, электроники, катализа.

**Ключевые слова:** нанокompозитные материалы, опаловые матрицы, наночастицы Ag и Au, монодисперсные сферические частицы кремнезема.

## Synthesis of nanocomposite materials by reduction of Group I metals of the periodic table Au, Ag in the voids of the opal matrix

D. V. Kamashev, A. A. Kryazhev

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

We carried out experiments on the synthesis of nanocomposite materials based on supramolecular silica structures, consisting of monodisperse spherical particles 300 nm in diameter and Group I metals of the periodic system Au and Ag. We determined basic conditions (preliminary preparation, type of reducing agent used, metal concentration and holding time) that allowed producing nanocomposite materials with various degrees and forms of entering of metal particles, both on surface of silica spheres and in packing voids between them. The obtained nanocomposite materials can find wide application in various fields of optics, electronics and catalysis.

**Keywords:** nanocomposite materials, opal matrices, Ag and Au nanoparticles, monodisperse spherical silica particles.

### Введение

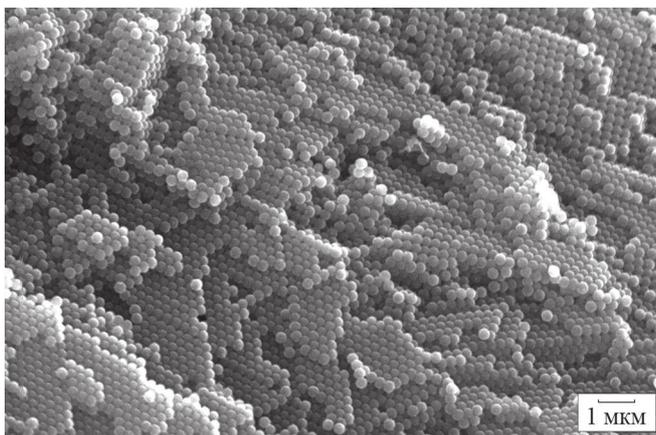
Наиболее остро стоящей в настоящее время проблемой в области создания новых наноструктурированных материалов является разработка методов и подходов для упорядоченного распределения наночастиц в трехмерном пространстве. Надмолекулярные структуры кремнезема, представляющие собой упорядоченные по принципу плотнейшей упаковки системы из сферических частиц, являются одними из наиболее перспективных в этом отношении. Они химически и термически устойчивы, практически не меняются со временем, но что самое важное, обладают структурно упорядоченной системой октаэдрических и тетраэдрических пустот. Размер данных пустот зависит от размера слагающих их сферических частиц и может изменяться в значительном интервале — от первых десятков до сотен нанометров [20]. Все это по сравнению с другими аналогичными методами дает значительное технологическое преимущество. В то же время методика их получения относительно проста [5] и по сравнению с другими не требует дорогостоящего оборудования. Основной нерешенной в настоящее время проблемой является лишь синтез значительных

по размеру упорядоченных мотивов, не имеющих дефектов упаковки надмолекулярной структуры. Таким образом, надмолекулярно упорядоченные структуры на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема представляют собой готовую трехмерно структурированную систему наноразмерных пустот, идеально подходящую для внедрения различных материалов. В связи с этим возникает необходимость разработки методологических основ введения различных элементов и их соединений в пустоты опаловой матрицы для создания на ее основе широкого спектра новых нанокompозитных материалов.

Действительно, структурированное по принципу плотнейшей упаковки расположение сферических частиц кремнезема (рис. 1) диаметром от первых десятков до сотен нанометров создает в пространстве трехмерную систему октаэдрических и тетраэдрических пустот. Положение этих пустот четко определено в соответствии с принципом плотнейших упаковок, а размер определяется размером слагающих надмолекулярную структуру частиц согласно следующей зависимости:  $0.225r$  — для октаэдрических пустот и  $0.414r$  — для тетраэдрических пустот, где  $r$  — радиус частицы. Таким образом, для надмолекулярных матриц крем-

Для цитирования: Камашев Д. В., Кряжев А. А. Получение нанокompозитных материалов путем восстановления соединений металлов I группы периодической системы Au, Ag в пустотах опаловой матрицы // Вестник геонаук. 2022. 1(325). С. 33–43. DOI: 10.19110/geov.2022.1.3.

For citation: Kamashev D. V., Kryazhev A. A. Synthesis of nanocomposite materials by reduction of Group I metals of the periodic table Au, Ag in the voids of the opal matrix. Vestnik of Geosciences, 2022, 1(325), pp. 33–43, doi: 10.19110/geov.2022.1.3.



**Рис. 1.** Искусственно полученная надмолекулярная структура, сформированная монодисперсными сферическими частицами кремнезема [20]

**Fig. 1.** Artificially synthesized supramolecular structure formed by monodisperse spherical silica particles [20]

незема, сформированных частицами диаметром от 50 до 500 нм (в зависимости от условий синтеза), мы получаем упорядоченные в трехмерном пространстве системы пустот размером от 5.6 нм для частиц диаметром 50 нм и октаэдрических пустот до 104 нм для частиц диаметром 500 нм и тетраэдрических пустот. Подобный интервал относится к наноразмерным, а объекты, сформированные в таких пустотах, — к нанобъектам. Следовательно, материалы, созданные на основе введения вещества в пустоты надмолекулярных матриц, сложенных такими частицами, можно с полным правом относить к нанокompозитам.

Из всего вышеперечисленного следует, что мы, имея возможность получать частицы заданного размера и формировать на их основе высокосовершенные (с низким содержанием дефектов плотнейшей упаковки) надмолекулярные структуры в конечном счете имеем 3D-матрицу, потенциально перспективную для создания широкого спектра новых нанокompозитных материалов. Перечень их ограничен лишь тем, какие материалы мы сможем ввести в уже имеющуюся трехмерную систему пор и пустот. В связи с этим в настоящее время появляется все больше работ, посвященных получению и изучению подобных материалов (см., например [1, 2, 12, 15]).

Методики получения монодисперсных сферических частиц кремнезема диаметром 100–700 нм существуют достаточно давно, еще с середины 70-х годов прошлого века [18], и связаны они с попытками синтеза искусственных аналогов благородного опала. Однако для создания нанокompозитных материалов требуются надмолекулярные структуры с гораздо более высокой степенью «структурного» совершенства и в более широком интервале размеров слагающих их сферических частиц кремнезема. В настоящее время эти проблемы до сих пор остаются открытыми как по причине отсутствия единых представлений о структуре сферической частицы и механизме ее образования, так и вследствие того, что не меньшее количество процессов вызывают процессы образования самой надмолекулярной структуры на основе подобных частиц.

Ранее нами был проведен ряд экспериментальных работ, направленных на решение вышеобозначенных проблем, результатом которых стала идея о кластерном механизме образования аморфных наночастиц [17].

Методом динамического рассеяния света изучены особенности их зарождения и роста в реальном времени [8, 9]. На основании кинетических особенностей формирования надмолекулярной структуры рассмотрены предполагаемые механизмы и пограничные факторы, влияющие на переход отдельных частиц в надмолекулярную структуру [6, 19]. Полученная совокупность результатов позволила нам создать методологические основы для синтеза надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема, пригодных для создания на их основе новых нанокompозитных материалов.

Еще одним не менее важным с точки зрения разработки технологии получения новых нанокompозитных материалов является вопрос о внутренней структуре самой частицы кремнезема. Существуют различные предположения [7, 16], неопределенность которых связана в первую очередь с ограниченной способностью прямого наблюдения. Предлагаемые к использованию для этих целей различные варианты травления, по нашему мнению, нарушают исходное состояние частиц и не могут в полной мере свидетельствовать об особенностях их внутреннего строения. Тем не менее почти все они сходятся в том, что у самой частицы кремнезема имеется определенная система открытых или закрытых пор (пустот) [10, 11, 13], и это, безусловно, необходимо учитывать при разработке новых методов получения нанокompозитных материалов на основе надмолекулярных матриц кремнезема.

В данной работе представлены результаты экспериментов по пропитке полученных нами надмолекулярно упорядоченных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема диаметром 300 нм (опаловых матриц) соединениями металлов I группы периодической системы (Ag, Au) с последующим их восстановлением различными реагентами (гидразингидрат, натрий лимоннокислый, натрий муравьинокислый, винная кислота) и анализом полученных результатов с целью выработки основных условий, влияющих на форму вхождения металлов в структуру опаловой матрицы для создания новых нанокompозитных материалов на данной основе.

### Классификация реактивов

Несмотря на заявленную относительную простоту методики получения нанокompозитных материалов на основе заполнения пустот плотнейших упаковок из сферических частиц, в отношении синтеза самих монодисперсных частиц кремнезема в настоящее время существует достаточно большое количество сложностей. Связано это в первую очередь с тем, что состояние используемых реактивов значительно влияет как на размеры формирующихся частиц, так и на воспроизводимость результатов синтеза [4], в некоторых случаях не приводя к образованию монодисперсных частиц. Это особенно характерно для используемой нами методики гидролиза тетраэтоксисилана, процессы «подготовки» которого обсуждаются уже достаточно давно [14]. В связи с этим классификации химических соединений, использованных для синтеза надмолекулярных структур кремнезема и для про-



ведения экспериментов по созданию нанокompозитных материалов на их основе, было уделено особое внимание. Ниже приведены характеристики всех основных использованных реагентов.

- $\text{AgNO}_3$ , нитрат серебра, водный раствор, с содержанием по металлу 10 мас. %, «х.ч.», (ГОСТ 1277-75).
- $\text{HAuCl}_4$ , золотохлористоводородная кислота, водный раствор, с содержанием по металлу 10 мас. %.
- $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , гидразингидрат, 5% водный раствор, имп.
- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ , натрий лимоннокислый, 1 % водный раствор, «ч.» (ГОСТ 22280-76).
- $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , винная кислота, 1% водный раствор, «ч.д.а.», (ГОСТ 5817-77).
- $\text{HCOONa}$ , натрий муравьинокислый, 1 % водный раствор, «ч. д. а.», (ТУ 6-09-1466-86).
- $\text{NH}_4\text{OH}$ , водный раствор аммиака, «ос. ч.», 23-5, (ГОСТ 24147-80).
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , этанол «экстра», (ГОСТ 18300-87).
- $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_4$ , тетраэтоксисилан, «ч. д. а.», ООО «Кремнийтехпром», г. Москва, (ТУ 6-09-11-2153-94).

### Подготовка надмолекулярных структур и выбор восстановителя

Для проведения экспериментов по синтезу нанокompозитных материалов были использованы предварительно полученные нами надмолекулярно упорядоченные структуры на основе монодисперсных сферических частиц диаметром 300 нм. Синтез частиц кремнезема проводили по методике Штобера – Финка [21], модифицированной нами [5]. Формирование надмолекулярных структур на основе частиц кремнезема проводили с учетом особенностей механизма их образования, определенного нами ранее [6, 19] исключительно в процессе седиментационного осаждения, без применения центрифугирования, что позволило нам получить значительные по размерам опаловые матрицы достаточно высокого уровня «структурного» совершенства. После чего часть полученных надмолекулярных структур была высушена при температуре 20 °С, а часть подвергнута температурной обработке при 800 °С в течение 1 часа. Таким образом были сформированы два типа исходных материалов для их последующей пропитки и восстановления с целью получения нанокompозитных материалов типа металл-опаловой матрицы.

При выборе типа вводимого в надмолекулярную структуру металла мы руководствовались следующими соображениями. С одной стороны, используемые элементы и их соединения должны обладать высокой электронной плотностью, что важно для последующих исследований полученных структур методами электронной микроскопии. С другой — они должны быть достаточно химически инертны, чтобы исключить их взаимодействие с опаловой матрицей и предотвратить их изменения в процессе взаимодействия со средой (окисление, образование сульфидов, карбонатов и т. д.). Элементы первой группы Au и Ag в достаточной степени удовлетворяют этим условиям, более того, являются различными по значениям pH используемых растворов их соединений. Это важно, так как монодисперсные частицы кремнезема синтезированы в спиртоаммиачных растворах и являются устойчивы-

ми при pH=10 и выше. Следовательно, применение водных растворов соединений серебра не приносит значительного влияния на кислотность среды, в то время как водные растворы золотохлористоводородной кислоты являются «кислыми», тем самым влияя на частицы кремнезема (их агрегативную устойчивость) и, как следствие, на саму надмолекулярную матрицу в процессе пропитки. Таким образом, в силу вышеперечисленных соображений для получения нанокompозитных материалов на основе опаловых матриц нами были использованы водные растворы золотохлористоводородной кислоты и нитрата серебра с содержанием по металлу 10 мас. %. Классификация данных растворов представлена выше.

Выбор восстановителей-металлов использованных нами соединений был обусловлен двумя факторами. С одной стороны, они должны обладать различной восстанавливающей способностью, от которой зависит скорость протекания процесса восстановления, с другой иметь различные значения кислотности (pH) для исследования особенностей прохождения процесса восстановления в различных средах. С этой целью нами для восстановления Au и Ag из соединений были выбраны следующие широко используемые соединения: винная кислота (pH<1), натрий муравьинокислый и натрий лимоннокислый (pH≈7), а также гидразингидрат (pH>12), удовлетворяющие всем вышеперечисленным условиям. Классификация и концентрация использованных растворов представлены выше.

Все использованные в экспериментах водные растворы были приготовлены с применением деионизированной воды, имеющей удельную электропроводность менее 0.08 мксм, после чего отфильтрованы через фторопластовые мембраны с диаметром пор 0.2 мкм.

### Пропитка надмолекулярных структур кремнезема

После проведения всех подготовительных процедур по синтезу надмолекулярных структур, их предварительной температурной обработки, выбора внедряемого в опаловую матрицу металла и формы его нахождения в растворе, а также определения типа используемых восстановителей нами была проведена пропитка образцов. Для этого образцы опаловых матриц массой от 0.1 до 0.3 г были залиты растворами золотохлористоводородной кислоты и азотнокислого серебра с концентрацией 10 мас. % (по металлу) со временем выдержки около 72 часов, для более полного заполнения пустот упаковки и порового пространства, после чего растворы были слиты, а образцы высушены при температуре 20 °С.

Затем данные образцы были подвергнуты процедуре восстановления. Для этого надмолекулярные структуры помещали в раствор восстановителя (гидразингидрат, 5 % водный раствор; натрий лимоннокислый, 1% раствор и натрий муравьинокислый, 1 % раствор, винная кислота, 1 % раствор) на время не менее 96 часов при температуре 20 °С. После чего растворы были слиты, а полученные образцы нанокompозитных материалов высушены при комнатной температуре в течение 3 суток. Часть полученных таким образом образцов была оставлена без изменений, а часть подвер-

гнута температурной обработке при 800 °С в течение часа. Выбор значения температуры 800 °С обусловлен тем, что при данной температуре гарантированно происходит полное разложение использованных соединений золота и серебра с выделением металла, что должно позволить нам оценить форму его вхождения там, где процесс восстановления по какой-то причине не произошел или произошел не до конца.

Для того чтобы оценить сравнительное действие использованных восстановителей, независимая часть пропитанных золотохлористоводородной кислотой и азотнокислым серебром надмолекулярных матриц кремнезема не подвергалась воздействию восстанавливающих агентов и была оставлена без изменений, но часть из них также прошла температурную обработку при температуре 800 °С. Обобщенная схема проведения эксперимента представлена на рис. 2.

В заключение все образцы полученных наноконкомпозитных (металл-опаловая матрица) материалов были исследованы с помощью электронной сканирующей микроскопии (Tescan, Vega-3).

### Электронно-микроскопические исследования полученных материалов

#### Золотохлористоводородная кислота

Согласно вышеприведенной схеме (рис. 2) предварительно полученные образцы опаловых матриц на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема диаметром 300 нм, как прошедшие температурную обработку при 800 °С, так и без нее, были пропиты

ваны водным раствором золотохлористоводородной кислоты с концентрацией по металлу 10 мас. % и выдержкой не менее 72 часов. После этого обработаны следующими восстановителями: гидразингидратом, (5 % водный раствор); натрием лимоннокислым (1 % раствор); натрием муравьинокислым (1 % раствор) и винной кислотой (1 % раствор). При этом независимая часть образцов надмолекулярных структур для сравнения не подвергалась воздействию каких-либо восстанавливающих агентов. В дальнейшем все они были высушены при комнатной температуре, а часть из них подвергнута температурной обработке при 800 °С.

Анализ полученных структур проводился методом электронной сканирующей микроскопии, по результатам которой можно отметить следующее. Применение в качестве восстановителей лимоннокислого и муравьинокислого натрия не приводит к каким-либо значительным изменениям морфологии надмолекулярной структуры, видимые концентрации металла отсутствуют, в том числе и в режиме обратноотраженных электронов. Тем не менее спектральный анализ регистрирует общее содержание золота на уровне от 2 до 3 мас. %. (рис. 3, b, d). В случае образцов, восстановленных винной кислотой (рис. 3, c), на поверхности матриц формируются ее кристаллы, при этом какие-либо отдельные проявления золота отсутствуют. Однако, по данным спектрального анализа, золото в образцах также присутствует в количестве от 2 до 3 мас. %, но, вероятнее всего, в рассеянном состоянии. Ситуация значительно меняется при использовании в качестве восстановителя водного раствора гидразин-



Рис. 2. Схема проведения эксперимента по получению наноконкомпозитных материалов на основе надмолекулярных матриц кремнезема и соединений Au и Ag

Fig. 2. Scheme of the experiment to obtain nanocomposite materials based on supramolecular matrices of silica and Au and Ag compounds



гидрата. В этом случае мы наблюдаем отдельные частицы золота размером  $\sim 10 \div 50$  нм, случайно распределенные в опаловой матрице (рис. 3, а). Кроме того, согласно данным спектрального анализа, некоторое количество золота (2–3 мас. %) равномерно распределено в самой матрице. Состояние, форма и размеры этого золота, как и в случае использования восстановителей, приведенных выше, остаются невыявленными. Однако с учетом существующих предположений о строении самой частицы кремнезема можно предположить, что данное золото связано с ее внутренней структурой.

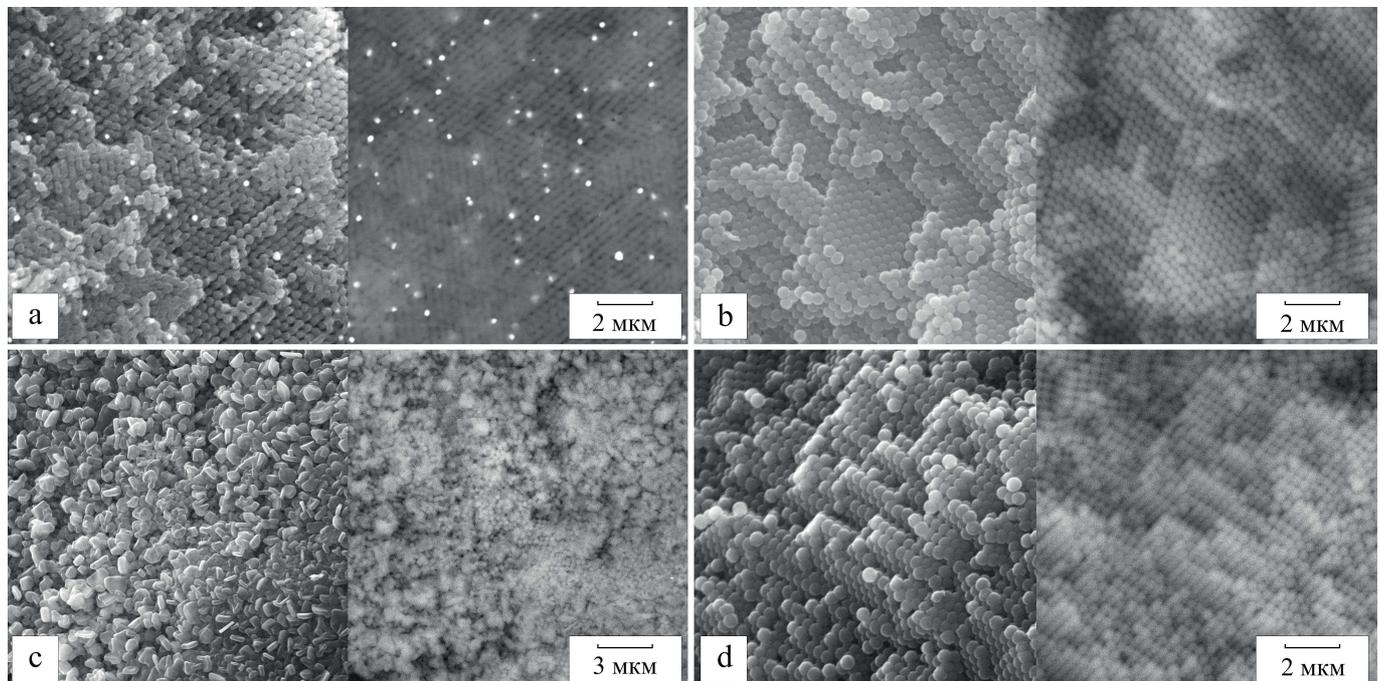
Температурная обработка при  $800^\circ\text{C}$  подвергнутых восстановлению образцов значительно меняет форму нахождения золота в опаловой матрице. В случае гидразингидрата и муравьинокислого натрия каких-либо значительных изменений выявлено не было (рис. 4, а, d), в то время как в случае лимоннокислого натрия и винной кислоты рассеянное в надмолекулярной структуре золото претерпевает значительные изменения, результатом которых являются случайно распределенные в опаловой матрице глобулы золота размером  $\sim 20 \div 500$  нм с формой, близкой к сферической (рис. 4, b, c). При этом в самой опаловой матрице какие-либо значимые количества распределенного в них металла не фиксируются.

Как уже упоминалось выше, часть пропитанных золотохлористоводородной кислотой образцов опаловых матриц для сравнения не подвергалась воздействию каких-либо восстановителей. Однако полученные в данном случае результаты вызывают наиболь-

ший интерес. В случае пропитки образцов золотохлористоводородной кислотой с последующей их сушкой при комнатной температуре мы получаем композитную надмолекулярную структуру, где практически каждая из сферических частиц кремнезема покрыта наночастицами золота размером менее 10 нм (рис. 5, а). При этом увеличение или уменьшение времени выдержки опаловых матриц в золотохлористоводородной кислоте приводит к соответствующему изменению размеров наночастиц золота на поверхности сфер кремнезема. По нашему мнению, такое восстановление золота из золотохлористоводородной кислоты на поверхности сфер кремнезема связано с наличием на их поверхности аминогрупп, которые служат своего рода центрами восстановления. Данное предположение подтверждается тем фактом, что подобный эффект для образцов опаловых матриц, подвергнутых перед пропиткой предварительной температурной обработке (для удаления аминогрупп), проявляется крайне слабо либо не проявляется совсем.

Ситуация значительно меняется при последующей температурной обработке полученных материалов при температуре  $800^\circ\text{C}$ . В этом случае наночастиц золота на поверхности глобул кремнезема уже нет, а все золото сосредоточено в виде отдельных выделений размером  $\sim 50 \div 500$  нм, случайно распределенных в опаловой матрице (рис. 5, б).

Таким образом, в результате проведенных экспериментов были выявлены два типа условий, при которых происходит формирование материалов с закономерным распределением металла в надмолеку-

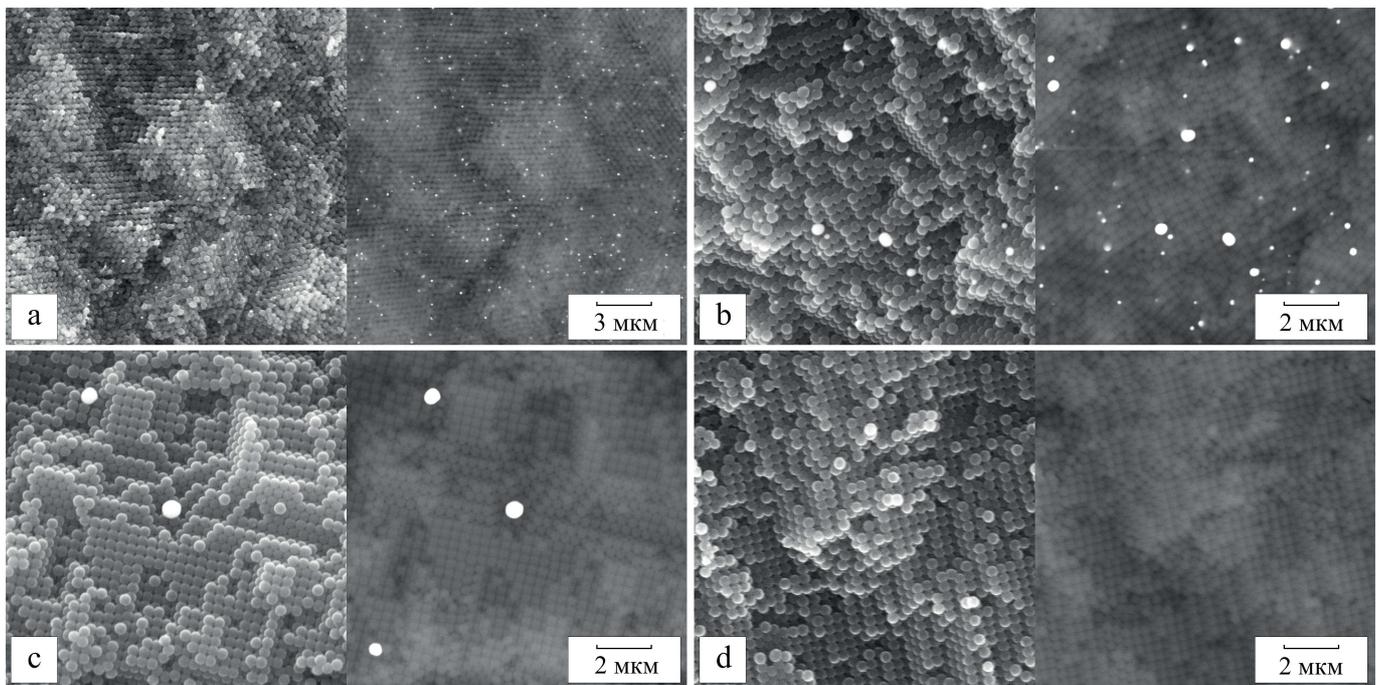


**Рис. 3.** Надмолекулярные структуры кремнезема, пропитанные золотохлористоводородной кислотой и обработанные восстановителем: а — гидразингидратом, б — натрием лимоннокислым, с — винной кислотой, d — натрием муравьинокислым

**Fig. 3.** Supramolecular structures of silica saturated with aurichlorohydric acid and treated with a reducing agent, where: a — hydrazine hydrate, b — sodium citrate, c — tartaric acid, d — sodium formiate

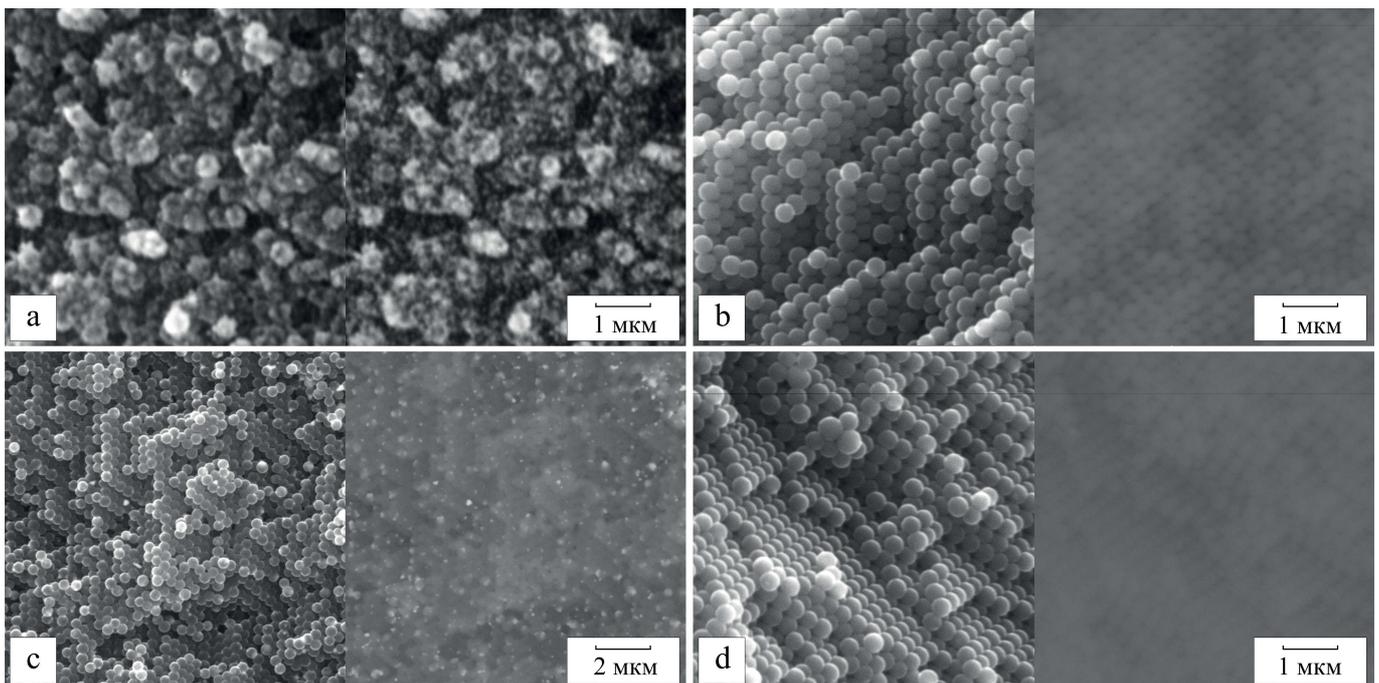
*Примечание:* На данных и приведенных ниже спаренных электронно-микроскопических снимках левое изображение получено во вторичных электронах (режим SE), правое — в обратноотраженных (режим BSE).

*Note:* In all paired electron micrographs below, the left image was obtained in SE mode, the right one in BSE mode.



**Рис. 4.** Надмолекулярные структуры кремнезема, пропитанные золотохлористоводородной кислотой и обработанные восстановителем с последующей температурной обработкой при 800 °С: а — гидразингидратом, б — натрием лимоннокислым, с — винной кислотой, d — натрием муравьинокислым

**Fig. 4.** Supramolecular structures of silica, saturated with aurichlorohydric acid and treated with a reducing agent, followed by temperature treatment at 800 °С, where: a — hydrazine hydrate, b — sodium citrate, c — tartaric acid, d — sodium formate



**Рис. 5.** Надмолекулярные структуры кремнезема, пропитанные золотохлористоводородной кислотой без использования восстановителя: а — высушенные при температуре 20 °С; б — прошедшие последующую температурную обработку при 800 °С

**Fig. 5.** Supramolecular structures of silica saturated with aurichlorohydric acid without a reducing agent: a — both dried at a temperature of 20 °С, b — and those that have undergone subsequent temperature treatment at 800 °С

лярной структуре. Во-первых, при пропитке опаловых матриц золотохлористоводородной кислотой без использования какого-либо восстановителя и прошедших лишь предварительную сушку при температуре 20 °С, золото восстанавливается в виде отдельных наночастиц диаметром менее 10 нм на поверхности сфер кремнезема, упакованных в надмолекулярную структуру. Во-вторых, использование в

качестве восстановителей натрия муравьинокислого или натрия лимоннокислого приводит к равномерному распределению золота в опаловой матрице с содержанием 2–3 мас. %. Однако форма его вхождения остается невыявленной.

В обоих случаях можно с уверенностью говорить о формировании нанокмполитных материалов типа «золото–опаловая матрица». Стоит отметить, что по-



следующая температурная обработка при 800 °С приводит к нарушению сформированной структуры распределения золота в надмолекулярной матрице и не может применяться к данным структурам.

### Нитрат серебра

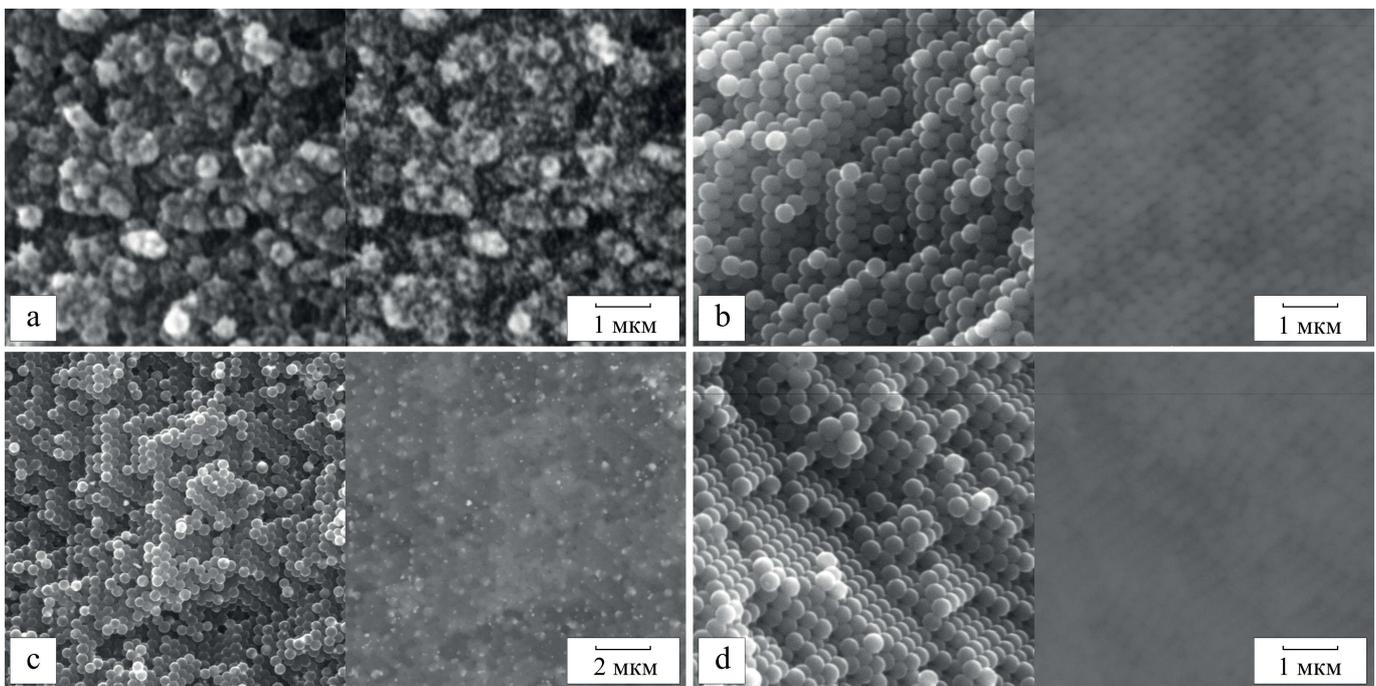
В соответствии с разработанной схемой (рис. 2) эксперименты по созданию нанокompозитных материалов на основе опаловых матриц и серебра были проведены следующим образом. Часть предварительно полученных надмолекулярных структур из монодисперсных сферических частиц кремнезема диаметром 300 нм была высушена при комнатной температуре, а часть подвергнута температурной обработке при температуре 800 °С в течение часа. Подготовленные подобным образом надмолекулярные структуры были пропитаны водным раствором азотнокислого серебра с концентрацией по металлу 10 мас. % и выдержкой не менее 72 часов. После этого все они были подвергнуты восстановлению следующими растворами: гидразингидратом (5 % водный раствор); натрием лимоннокислым (1 % раствор); натрием муравьинокислым (1 % раствор) и винной кислотой (1 % раствор). При этом для сравнения часть пропитанных структур не подвергалась воздействию какого-либо восстановителя. В заключение одна половина образцов была высушена при температуре 20 °С, а вторая дополнительно прокалена при 800 °С. После чего все полученные структуры были исследованы с помощью электронной сканирующей микроскопии.

По результатам проведенных исследований можно отметить следующее. Использование в качестве восстановителей лимоннокислого натрия и муравьинокислого натрия для образцов, не прошедших процедуру температурной обработки, не приносит каких-

либо значительных изменений в надмолекулярную структуру (рис. 6, b, d). Содержание серебра в опаловой матрице, по данным спектрального анализа, незначительно выше погрешности, какие-либо отдельные выделения частиц серебра отсутствуют. Ситуация незначительно меняется для образцов, прошедших предварительную термическую обработку при 800 °С (рис. 7, b, d) и с лимоннокислым натрием в качестве восстановителя. В этом случае имеются незначительные образования металлического серебра размером ~50–100 нм, хаотично расположенные в опаловой матрице (рис. 7, b).

Более значительные изменения происходят в случае использования в качестве восстановителей винной кислоты и гидразингидрата. Для винной кислоты в образцах без температурной обработки происходит массовое равномерное выделение частиц серебра в опаловой матрице (рис. 6, c) размером порядка 10–20 нм, в то время как в образцах, подвергнутых процедуре прокаливания, размеры выделений значительно больше — 20–50 нм. Кроме того, они формируют более редкие группы конгломератов частиц (рис. 7, c). По нашему мнению, данное различие связано с наличием аминок групп на поверхности частиц кремнезема, не прошедших высокотемпературную обработку, которые и приводят к массовому восстановлению частиц серебра. Поскольку после термической обработки аминок группы на поверхности частиц либо отсутствуют, либо присутствуют в незначительном количестве, то в этом случае мы имеем более редкие области восстановления серебра, которое, в свою очередь, образует более крупные выделения.

Схожая ситуация реализуется в случае, когда мы не применяли какой-либо восстановитель. При наличии аминок групп на поверхности частиц происходит



**Рис. 6.** Надмолекулярные структуры кремнезема, предварительно высушенные при температуре 20 °С, пропитанные азотнокислым серебром без применения восстановителя (a) и обработанные восстановителем: b — натрием лимоннокислым, c — винной кислотой, d — натрием муравьинокислым

**Fig. 6.** Supramolecular structures of silica, pre-dried at a temperature of 20 °С, saturated with silver nitrate without a reducing agent (a) and treated with a reducing agent, where: b — sodium citrate, c — tartaric acid, d — sodium formiate

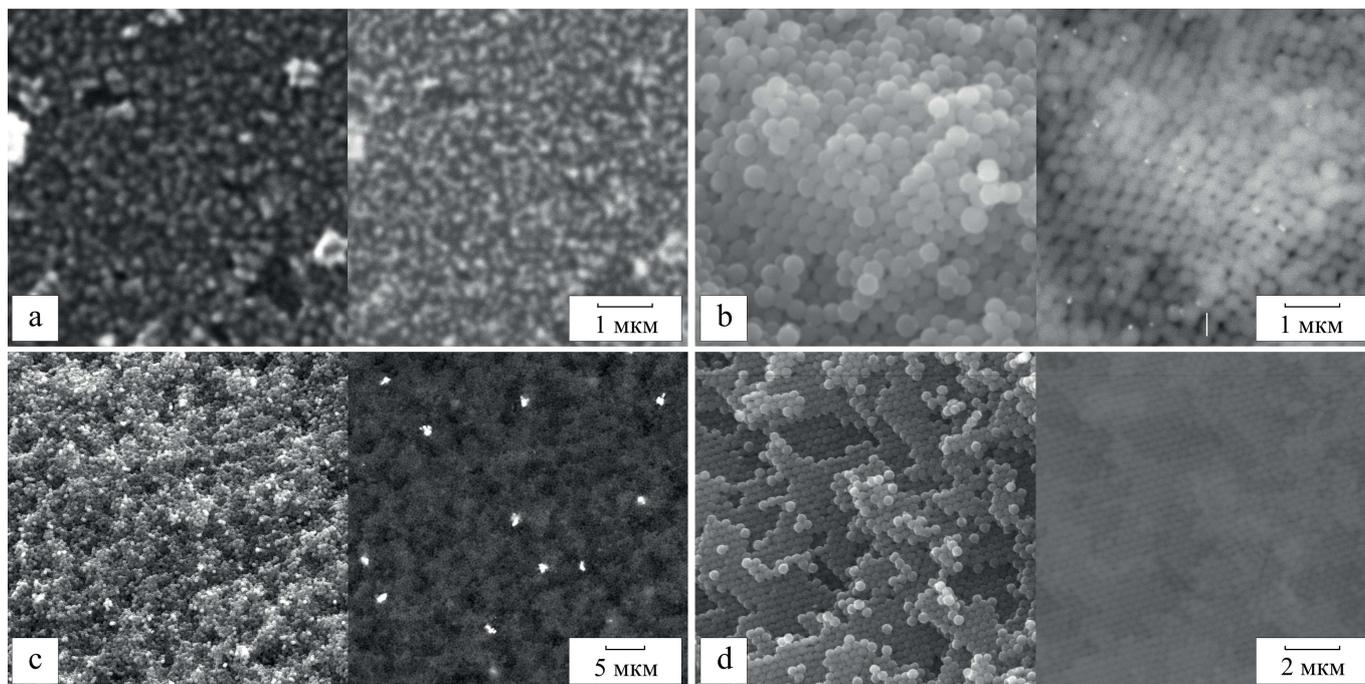


Рис. 7. Надмолекулярные структуры кремнезема, предварительно прокаленные при температуре 800 °С, пропитанные азотнокислым серебром без применения восстановителя (а) и обработанные восстановителем: b — натрием лимоннокислым, с — винной кислотой, d — натрием муравьинокислым

Fig. 7. Supramolecular structures of silica, pre-calcined at 800 °C, saturated with silver nitrate without a reducing agent — a and treated with a reducing agent, where: b — sodium citrate, c — tartaric acid, d — sodium formiate

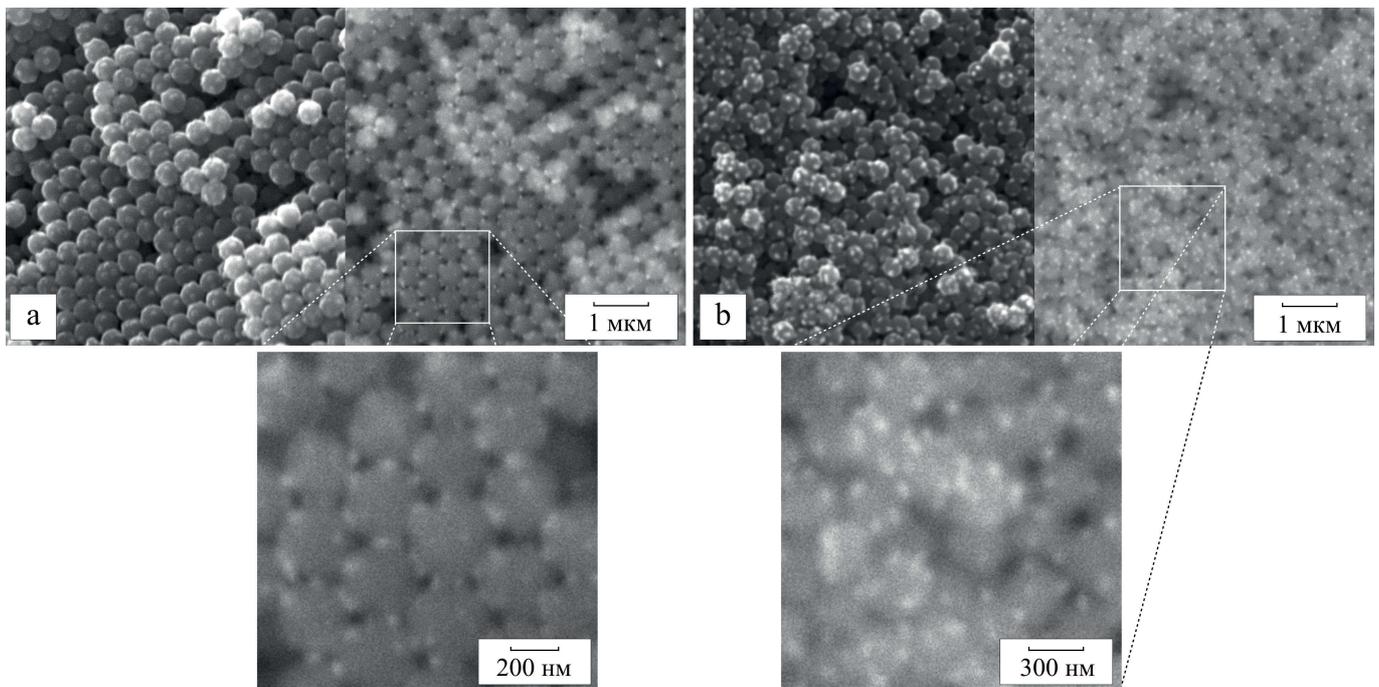
восстановление серебра, которое в результате приводит к образованию металлических корок (рис. 6, а) с рыхлой разупорядоченной структурой, в то время как в случае опаловых матриц после температурной обработки восстановленный металл равномерно расположен как на поверхности частиц, так и в октаэдрических и тетраэдрических пустотах их упаковки (рис. 7, а). Наблюдаемое на электронно-микроскопических снимках избыточное (по сравнению с результатами, полученными с применением восстановителей) содержание серебра связано с тем, что в случае отсутствия восстанавливающего агента опаловые матрицы находились в растворе азотнокислого серебра значительно большее время (не 72 часа, как все остальные, а 98 часов сверх того, пока остальные образцы подвергались воздействию восстановителей). По нашему мнению, снижение или увеличение этого времени позволит получать надмолекулярные структуры с необходимым содержанием серебра в опаловой матрице.

Отдельно стоит выделить результаты, полученные при восстановлении серебра с помощью 5 % водного раствора гидразингидрата. В этом случае для опаловых матриц, не прошедших предварительную температурную обработку, мы видим формирование отдельных наночастиц металла на поверхности сфер кремнезема. Размер сформированных частиц находится в пределах ~10–20 нм, при этом их расположение приурочено в основном к местам контакта глобул кремнезема друг с другом, формируя таким образом некоторое подобие структурного упорядочения их расположения в пространстве (рис. 8, а). Для надмолекулярных структур кремнезема, прошедших предварительную температурную обработку при 800 °С, ситуация схожая, наночастицы серебра также покрывают глобулы

кремнезема, однако в этом случае их распределение менее структурировано (рис. 8, b).

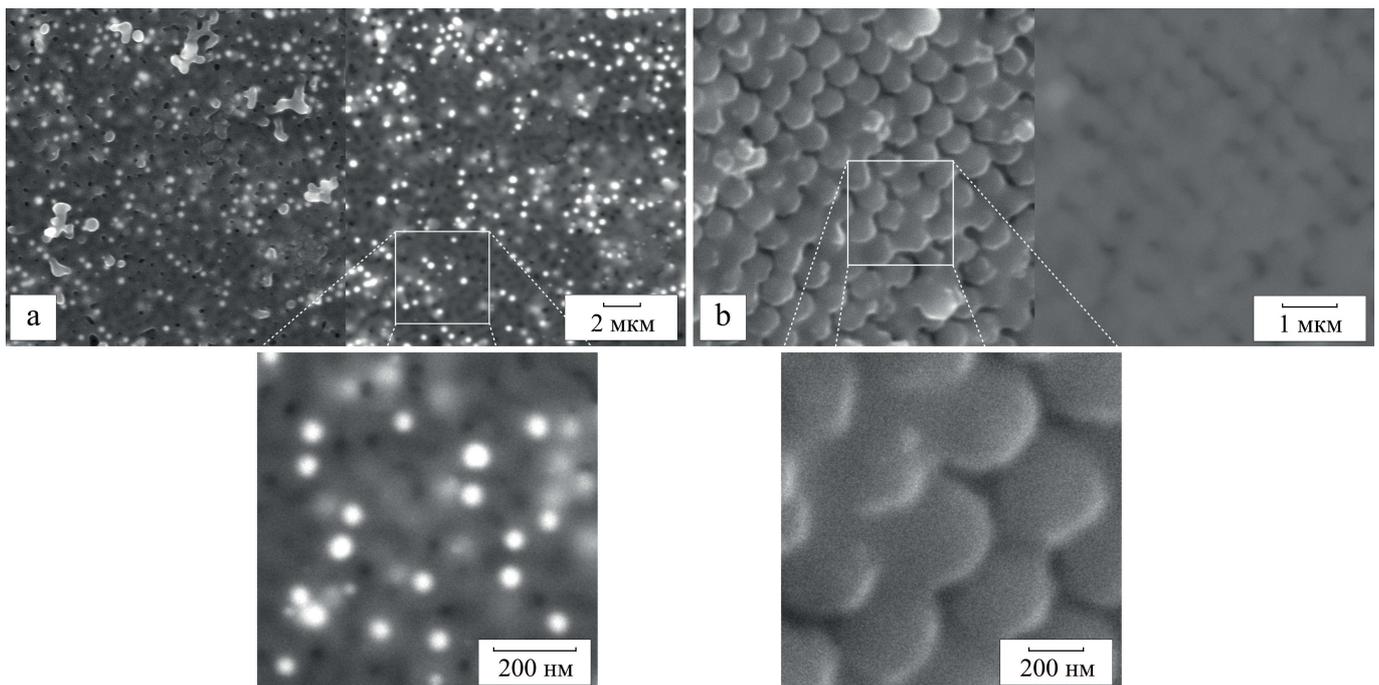
После температурной обработки полученных наноконструктивных структур ситуация меняется по-разному. В случае использования таких восстановителей, как натрий лимоннокислый и винная кислота, а также в случае отсутствия восстановителя какие-либо значимые изменения отсутствуют. Наоборот, в случае использования цитрата натрия происходит «плавление» металлического серебра с образованием частиц металла с формой, близкой к сферической, и размерами от 10–60 нм. При этом сами сферические частицы кремнезема, слагающие опаловую матрицу, несут на себе следы «растворения» (рис. 9, а). Схожая картина наблюдается и при использовании в качестве восстановителя гидразингидрата. Частицы кремнезема выглядят «оплывшими», пространство между ними увеличено, форма отклоняется от сферической. При этом какие-либо проявления отдельных частиц металла отсутствуют. В то же время энергодисперсионный спектральный анализ показывает содержание серебра 4–7 мас. %, которое равномерно распределено по всей надмолекулярной структуре (рис. 9, b).

Таким образом, в результате проведенных экспериментов были выявлены следующие виды условий, при которых происходит формирование материалов с закономерным распределением металла в надмолекулярной структуре. Во-первых, при пропитке опаловых матриц азотнокислым серебром без использования какого-либо восстановителя серебро восстанавливается в виде корок на поверхности сфер кремнезема, если они не были прокалены, либо заполняет пространство целиком в случае их предварительной температурной обработки при 800 °С. Причем количество выделившегося серебра зависит



**Рис. 8.** Надмолекулярные структуры кремнезема, пропитанные азотнокислым серебром и обработанные 5 % водным раствором гидразингидрата: а — высушенные при температуре 20 °С, б — прошедшие предварительную температурную обработку при 800 °С

**Fig. 8.** Supramolecular structures of silica saturated with silver nitrate and treated with a 5% aqueous solution of hydrazine hydrate. а — both dried at a temperature of 20 °С, б — those that have undergone preliminary temperature treatment at 800 °С



**Рис. 9.** Надмолекулярные структуры кремнезема, пропитанные азотнокислым серебром, где восстановителем являлся гидразингидрат (а) и лимоннокислый натрий (б), после их заключительной температурной обработки при 800 °С

**Fig. 9.** Supramolecular structures of silica saturated with silver nitrate, where the reducing agent was hydrazine hydrate (а) and sodium citrate (б). After their final temperature treatment at 800 °С

от времени выдержки опаловой структуры в растворе его соли. Во-вторых, использование в качестве восстановителя 5 % водного раствора гидразингидрата приводит к формированию на поверхности глобул кремнезема частиц серебра диаметром 10–20 нм, причем их расположение в основном приурочено к зонам контакта упакованных в матрицу частиц в случае образцов без предварительной температурной

обработки или хаотично расположенных на поверхности частиц в случае предварительного прогрева образцов при температуре 800 °С. Использование в качестве восстановителя цитрата натрия с последующей температурной обработкой при 800 °С приводит к образованию опаловых матриц, морфология частиц которых значительно изменена, однако в них равномерно распределено серебро, массовая доля которо-

го находится в пределах 4–7 %. В то же время форма нахождения этого серебра в опаловой матрице остается невыявленной. Однако, как и в относительно подобной ситуации по золоту, можно предположить, что нахождение такого серебра связано с внутренней структурой сферических частиц.

Во всех случаях можно с уверенностью говорить о формировании нанокompозитных материалов типа «серебро – опаловая матрица».

### Заключение

Подводя итоги, можно отметить следующее. На основе надмолекулярных матриц, состоящих из плотно упакованных сферических частиц кремнезема диаметром 300 нм и соединений металлов I группы периодической системы Au и Ag, проведены эксперименты по синтезу нанокompозитных материалов на их основе.

Выявлены условия: наличие или отсутствие предварительной температурной обработки матриц перед их пропиткой азотнокислым серебром или золотохлороводородной кислотой и, как следствие, влияние присутствия аминогрупп на поверхности частиц на последующее восстановление металлов. Исследовано влияние типа используемого восстановителя: гидразингидрата, винной кислоты, цитрата натрия, виннокислого натрия — или его отсутствия, а также значение времени воздействия используемых соединений Ag и Au на размеры и форму вхождения металлов в структуру опаловых матриц. Показано, что температурная обработка материалов на основе восстановленного с помощью цитрата натрия серебра приводит к «травлению» полученных структур и, как следствие, невозможности проведения контролируемого синтеза наноструктурированных материалов.

Результаты исследований получены с использованием оборудования ЦКП «Геонаука» и могут быть использованы для синтеза нанокompозитных материалов типа «металл–опаловая матрица» с различной формой вхождения элементов I группы Ag и Au в надмолекулярную структуру, а также найти широкое применение в различных областях оптики, электроники, катализа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 19-05-00460а.

### Литература

1. Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Ашмарин А. А., Шворнева Л. И., Иванов В. К. Нанокompозиты на основе опаловых матриц и металлических наночастиц подгруппы железа // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 11. С. 1508–1517.
2. 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.
3. Горбацевич О. Б., Холодков Д. Н., Куркин Т. С., Малахова Ю. Н., Стрельцов Д. Р., Бурзин А. И., Казакова В. В., Музафаров А. М. Синтез и свойства водорастворимых кремнеземных наночастиц // Известия АН. Сер. хим. 2017. № 3. С. 409–417.

4. Камашев Д. В. Влияние скорости осаждения сферических частиц кремнезема на надмолекулярную структуру опаловой матрицы // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2002. № 11. С. 5–8.

5. Камашев Д. В. Влияние условий синтеза на морфологию и свойства надмолекулярных структур кремнезема. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 127 с.

6. 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.

7. Камашев Д. В. Синтез, свойства и модель образования надмолекулярных структур кремнезема // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 3. С. 69–80.

8. Камашев Д. В., Асхабов А. М. Динамика формирования глобулярных частиц кремнезема по данным динамического светорассеяния // ДАН. 2018. № 2 Т. 480. С. 200–203.

9. 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.

10. Камашев Д. В., Кряжев А. А. Некоторые особенности внутреннего строения монодисперсных сферических частиц кремнезема // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 5. С. 39–45.

11. Карпов И. А., Самаров Э. Н., Масалов В. М., Божко С. И., Емельченко Г. А. О внутренней структуре сферических частиц опала // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 2. С. 334–338.

12. 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.

13. Ратников В. В. Определение пористости синтетических опалов и пористого кремния рентгеновским методом // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 5. С. 956–958.

14. 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.

15. Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Багдасарян А. С. Получение и физические свойства опаловых матриц с наночастицами оксидов Fe и Ti // Химия и технология неорганических материалов. 2016. Т. 11. № 6. С. 91–97.

16. Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 2. С. 188–193.

17. Askhab Askhabov, Dmitry Kamashev Aggregation of prenucleation clusters of «hidden phase» (quatarons) as mechanism for forming of amorphous nano-micro particle // 16th International Clay Conference «16th ICC», 17–21 July 2017. Granada, Spain, Vol. 7, p. 45.

18. Kamashev D. V. Synthesis, Properties, and Model of the Formation of Silica Supramolecular Structures // Glass Physics and Chemistry, 2012, Vol. 38, No. 3, pp. 307–314.

19. Kamashev D. V. Kinetic features of formation of supramolecular matrices on the basis of silica monodisperse spherical particles // In: Glagolev S. (Ed.): ICAM 2019, SPEES, pp. 263–266.

20. 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.



21. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of mono-disperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci., 1968. V. 26. P. 62–69.

## References

- Ivicheva S. N., Kargin Yu. F., Ashmarin A. A., Shvorneva L. I., Ivanov V. K. *Nanokompozity na osnove opalovykh matric i metallicheskih nanochastich podgruppy zheleza* (Nanocomposites based on opal matrices and metal nanoparticles of the iron subgroup). Journal of non-organic chemistry, 2012. V. 57.No. 11. pp. 1508–1517.
- Ivicheva S. N., Kargin Yu. F., Lyapina O. A., Yurkov G. Yu., Kucev S. V., Shvorneva L. I. *Nanochasticy TiO<sub>2</sub> v opalovoy matrici* (TiO<sub>2</sub> nanoparticles in an opal matrix). Neorganicheskie materialy. (Non-organic materials), 2009. V. 45, No. 11, pp. 1337–1348.
- Gorbatsevich O. B., Kholodkov D. N., Kurkin T. S., Malakhova Yu. N., Streltsov D. R., Burzin A. I., Kazakova V. V., Muzafarov A. M. *Sintez i svoystva vodorastvorimykh kremnezemnykh nanochastits* (Synthesis and properties of water-soluble silica nanoparticles). Russian Chemical Bulletin, 2017, No. 3, pp. 409–417.
- Kamashev D. V. *Vliyanie skorosti osazhdeniya sfericheskikh chastich kremnezema na nadmolekulyarnuyu strukturu opalovoy matricy* (The influence of the deposition rate of spherical silica particles on the supramolecular structure of the opal matrix). Vestnik of Institute geology Komi SC UB RAN, No. 11, Syktyvkar, 2002, pp. 5–8.
- Kamashev D. V. *Vliyanie usloviy sinteza na morfologiyu i svoystva nadmolekulyarnykh struktur kremnezema* (The influence of synthesis conditions on the morphology and properties of supramolecular structures of silica). Ekaterinburg: UB RAS, 2007, 127 p.
- Kamashev D. V. *Kineticheskie osobennosti obrazovaniya nadmolekulyarnykh struktur na osnove monodispersnykh sfericheskikh chastich kremnezema* (Kinetic features of the formation of supramolecular structures based on monodisperse spherical silica particles). Vestnik of Institute geology Komi SC UB RAS. No. 6, Syktyvkar, 2016, pp. 18–23.
- Kamashev D. V. *Sintez, svoystva i model' obrazovaniya nadmolekulyarnykh struktur kremnezema* (Synthesis, properties and model of the formation of supramolecular structures of silica). Fizika i himiya stekla (Physics and chemistry of glass). 2012, V. 38, No. 3, pp. 69–80.
- Kamashev D. V., Askhabov A. M. *Dinamika formirovaniya globulyarnykh chastich kremnezema po dannym dinamicheskogo svetorasseyaniya* (Dynamics of the formation of globular silica particles according to dynamic light scattering data). Doklady Earth Sciences, 2018, No.2, V. 480, pp. 200–203.
- Kamashev D. V., Askhabov A. M. *Kinetika rosta i stroenie monodispersnykh sfericheskikh chastich kremnezema po dannym dinamicheskogo svetorasseyaniya* (Growth kinetics and structure of monodisperse spherical silica particles according to dynamic light scattering data). Proceedings of RMS, CH. CXLVI, 2017, No. 2, pp. 46–57.
- Kamashev D. V., Kryazhev A. A. *Nekotorye osobennosti vnutrennego stroeniya monodispersnykh sfericheskikh chastich kremnezema* (Some features of the internal structure of monodisperse spherical silica particles). Vestnik of Institute geology Komi SC UB RAS, No. 5, Syktyvkar, 2019, pp. 39–45.
- Karpov I. A., Samarov E. N., Masalov V. M., Bozhko S. I., Emel'chenko G. A. *O vnutrennej strukture sfericheskikh chastich opala* (On the internal structure of spherical particles of opal). Fizika tverdogo tela. (Physic of solid body), 2005, V. 47. No 2, pp. 334–338.
- Kuvshinova T. B., Buslaeva E. Yu., Egorysheva A. V., Volodin V. D., Skorikov V. M., Kozhbahteev E. 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.
- Ratnikov V. V. *Opreделение poristosti sinteticheskikh opalov i poristogo kremniya rentgenovskim metodom* (Determination of porosity of synthetic opals and porous silicon by X-ray method). Fizika tverdogo tela (Physics of solid body). 1997, V. 39. No. 5. pp. 956–958.
- Ryabenko E. A., Kuznecov A. I., Shalunov B. Z. et al. *O raspredelenii primesej mezhduraznymi pri glubokoy otchistke tetraetoksilana rastvorom ammiaka* (Distribution of impurities between phases during deep purification of tetraethoxysilane with ammonia solution). ZHPH, 1977, No. 7, pp. 1625–1627.
- Samojlovich M. I., Belyanin A. F., Bagdasaryan A. S. *Poluchenie i fizicheskie svoystva opalovykh matric s nanochastichami oksidov Fe i Ti*. Himiya i tekhnologiya neorganicheskikh materialov (Chemistry and Technology of non-organic materials), 2016, V. 11, No. 6, pp. 91–97.
- 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.
- Askhabov Askhabov, Dmitry Kamashev *Agregation of prenucleation clusters of «hidden phase» (quaterons) as mechanism for forming of amorphous nano-micro particle*. 16th International Clay Conference «16th ICC», 17–21 July 2017. Granada, Spain, V. 7, p. 45.
- Kamashev D. V. *Synthesis, Properties, and Model of the Formation of Silica Supramolecular Structures*. Glass Physics and Chemistry, 2012, V. 38, No. 3, pp. 307–314.
- Kamashev D. V. *Kinetic features of formation of supramolecular matrices on the basis of silica monodisperse spherical particles*. In: Glagolev S. (Ed.): ICAM 2019, SPEES, pp. 263–266.
- 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.
- Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of mono-disperse silica spheres in the micron size range. J. Colloid and Interface Sci., 1968, V. 26, pp. 62–69.

Поступила в редакцию / Received 23.11.2021