

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАД-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР КРЕМНЕЗЕМА**Камашев Д.В. (ИГ Коми НЦ УрО РАН)***kamashev@geo.komisc.ru*

В настоящее время существует множество гипотез, как относительно механизма формирования сферических частиц кремнезема, так и механизма их надмолекулярной организации. Известно, что сферические частицы кремнезема являются вторичными образованиями [1] и в свою очередь состоят из более маленьких частиц, однако принцип и механизм их упаковки в сферическую глобулу до сих пор остается невыясненным.

В данной работе, на основе экспериментально полученных данных по синтезу и осаждению частиц кремнезема в различных условиях, нами предложена модель формирования исходных частиц кремнезема, которая рассматривает процесс синтеза как следствие иерархической самоорганизации вещества на наноуровне.

Частицы кремнезема, диаметром от 150 до 800 нм, были получены методом гидролиза тетраэтоксисилана в растворе этанола при различных температурных ($T = 10-20^\circ\text{C}$), концентрационных и pH (9-12) значениях системы. Анализ полученных результатов показал, что ряд экспериментальных данных не укладывается в уже имеющиеся результаты по данной системе.

Полученные нами зависимости размеров образующихся частиц кремнезема от концентрации воды в системе (как одного из участников реакции гидролиза) носят колебательный характер [2]. Связано это, на наш взгляд, с характером распределения по размерам, образующихся в результате реакции гидролиза, частиц кремнезема. Действительно, в процессе иерархической агрегации, значения размеров конечных сфер кремнезема не могут образовывать непрерывного ряда, что и наблюдается экспериментально. Однако общий характер зависимости вполне сопоставим с предложенной П.П. Веймарном, однако обладающей тонкой колебательной структурой, проявление которой особенно сильно в области низких концентраций и размеров частиц. Это связано, по видимому, с маленьким шагом дискретности (размер первичного зародыш порядка 2.5 нм), вследствие чего она нивелируется в области больших по размерам сферических частиц кремнезема.

В зависимости от условий синтеза, форма образующихся частиц кремнезема достаточно разнообразна (рис. 1) и удовлетворительно описываются в рамках их иерархического строения, на основе которого нами предложены вероятные механизмы их образования [3] (рис. 2).

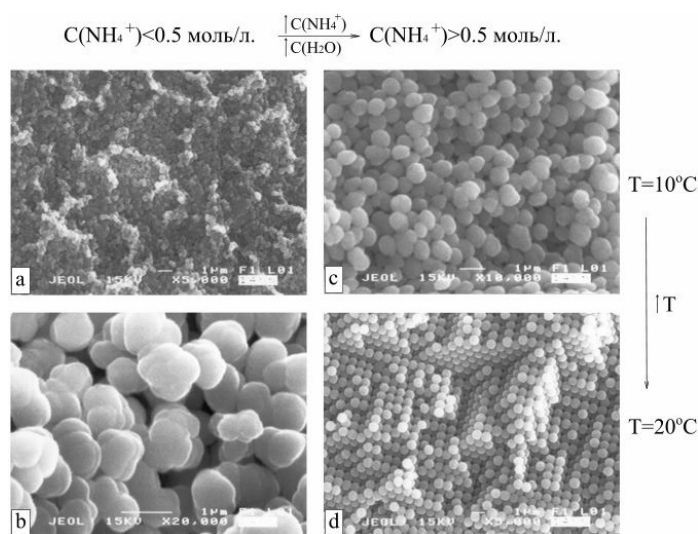


Рис.1. Зависимость формы и организации частиц от концентрации аммиака в системе и температуры реакции синтеза.

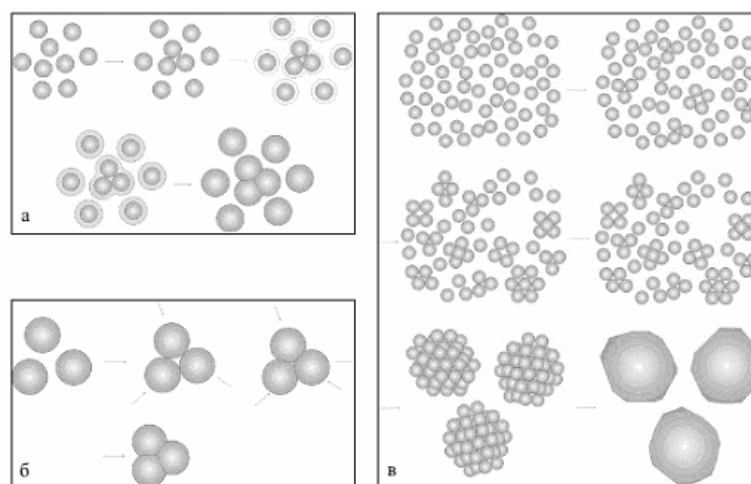


Рис.2. Вероятный механизм образования частиц кремнезема, на основе их иерархического строения: а, б – агрегированные, в – плохоокатанные.

Исследование экспериментальных скоростей осаждения полученных сферических частиц и сравнение их с рассчитанными теоретически (табл. 1), показало их значительное различие, особенно в области малых по размерам частиц кремнезема, что также свидетельствует в пользу из иерархической структуры.

Таблица 1

Скорости осаждения сферических частиц кремнезема, рассчитанные по уравнению Стокса – * и полученные экспериментально – **

№ пробы	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
* $W_{\text{ср.}}$ мм/сут.	2.07	2.15	4.21	7.36	10.89	12.91	24.86	23.42	24.86	27.50
** $W_{\text{ср.}}$ мм/сут.	0.271	0.248	0.503	1.782	2.713	4.961	5.426	7.619	21.42	–

Таким образом, на основании имеющихся и полученных экспериментальных данных нами предложена иерархическая модель образования сферической частицы кремнезема (рис. 3).

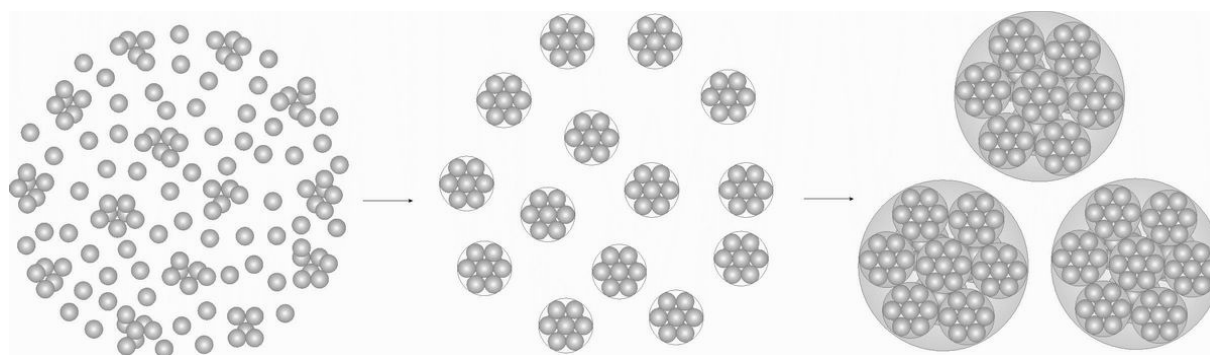


Рис.3. Схема образования сферических частиц кремнезема, по принципу иерархической агрегации [3].

Согласно предложенной модели, образующиеся в результате конденсации, разветвленные полимерные цепочки полисилоксанов за счет стремления поверхностной энергии к минимуму сворачиваются в первичные сферические частицы кремнезема диаметром 2.5–3.0 нм. Агрегация подобных первичных частиц приводит к образованию вторичных сфер диаметром 10–50 нм, дальнейшая агрегация которых приводит к образованию собственно сферических частиц кремнезема (200–600 нм), из которых, в свою очередь, складывается надмолекулярная структура. Наблюдаемый интервал в размерах вторичных и конечных сфер кремнезема обеспечивается за счет влияния на размер первичного зародыша концентрации исходных компонентов системы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ проект № 05-05-65112 и НШ 5191.2006.5.

Литература

1. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы // Новосибирск: Наука. Сиб. отд. (Труды института геологии и геофизики). Вып. 693. 1987. 184с.
2. Камашев Д.В. Влияние скорости осаждения сферических частиц кремнезема на надмолекулярную структуру опаловой матрицы // Вестник Института геологии: Коми НЦ УрО РАН Сыктывкар: Геопринт, 2002. №.11. СС. 5–8.
3. Камашев Д.В. Влияние условий синтеза аморфного кремнезема на морфологию частиц // Материалы III Международного минералогического семинара «Новые идеи и концепции в минералогии». Сыктывкар: Геопринт. 2002. СС. 185–186.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/mineral-16.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна