

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПРИМЕРЕ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Камашев Д.В.

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
 kamashev@geo.komisc.ru факс: (8212) 24-53-46; тел.: (8212) 24-53-53

Ключевые слова: наноструктуры, надмолекулярная кристаллизация, монодисперсные частицы

В настоящее время в связи с резко возросшим интересом к надмолекулярным структурам, особого внимания заслуживают процессы синтеза материалов, структурными единицами которых являются образования размерами больше чем молекулы. Наиболее изученными представителями подобных структурных единиц являются сферические частицы кремнезема, интенсивное исследование механизмов образования которых, было связано в первую очередь с их применением в синтезе искусственных аналогов благородного опала. Причем, значительное внимание, наряду с изучением термодинамических и кинетических параметров образования, уделяется и практическим рекомендациям по их синтезу.

В связи с этим нами был проведен ряд экспериментов по синтезу частиц кремнезема в различных условиях. Монодисперсные сферические частицы кремнезема (МСЧК) размерами в интервале 235-765 нм получали по методу В.Стебера и А.Финка [1], усовершенствованному нами [2,3], что позволили значительно расширить диапазон размеров получаемых монодисперсных сферических частиц. Первая серия была проведена при температуре 18°C, вся подготовка тетраэтоксисилана сводилась к предварительной отчистке перегонкой (166-170)°C. Вторая серия проводилась аналогично первой только при температуре 8°C. Третья серия была проведена с использованием тетраэтоксисилана обработанного по комбинированной методике [2,3], в интервале концентраций (0.04÷4.75) моль/дм³ для NH₃ и (1.5÷31.8) моль/дм³ для H₂O, при постоянной концентрации тетраэтоксисилана 0.28 моль/дм³ (рис. 1). Именно в этой серии удалось получить монодисперсные сферические частицы кремнезема (рис. 2) в широкой области соотношения компонентов системы: (0.2÷0.8) моль/дм³ для NH₃ и (2.75÷6.4) моль/дм³ для H₂O и как следствие в широком интервале размеров: 235-765 нм.

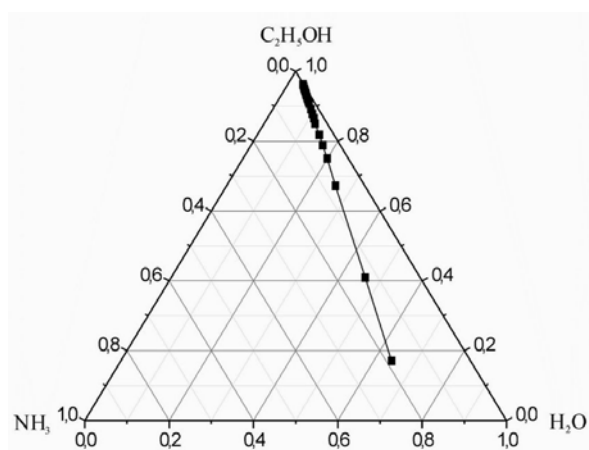


Рис. 1. Область синтеза монодисперсных сферических частиц кремнезема при $C(\text{ТЭОС}) = 0.280$ моль/дм³ на тройной диаграмме Гиббса-Розебома.

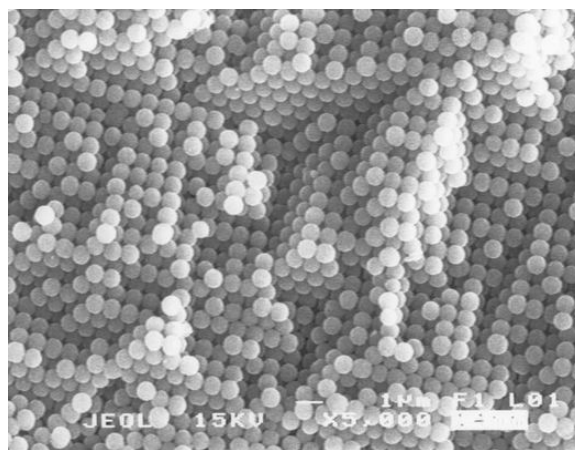


Рис. 2. Фрагмент матрицы SiO₂, образованной в результате седиментационного осаждения полученных монодисперсных сферических частиц кремнезема.

Абсолютные размеры частиц определялись на электронном сканирующем микроскопе JSM-6400, однако при концентрации H₂O и NH₃ ниже 0.190 и 2.50 моль/л. соответственно, образовались устойчивые золи, для измерения относительных значений размеров которых был использован метод светорассеяния.

В результате были получены зависимости размеров образующихся сферических частиц от концентрации NH_3 и H_2O в системе. Обращает на себя внимание колебательный характер данной зависимости, которая проявляется, не зависимо от условий получения.

В связи с широким применением наноструктурированных материалов, а также отсутствием единой гипотезы образования ультрадисперсных минералов, изучение структуры и механизмов образования монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК), являющихся наиболее подходящим примером упорядоченных структур, представляет определенный интерес. В настоящее время наиболее распространено представление об образовании регулярных структур как разновидности надмолекулярной кристаллизации, иначе фазовом переходе первого рода в неупорядоченной суспензии взаимодействующих коллоидных частиц [4], согласно которому, сферические частицы неоднородны и сложены глобулами, размеры которых составляют значения порядка 10 нм. Экспериментальные данные по строению структурных единиц благородных опалов, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии, также свидетельствуют в пользу этой гипотезы. Однако в настоящее время вопрос о внутренней природе сферической частицы и механизме надмолекулярной кристаллизации до сих пор остается открытым, оставаясь в большей степени на эмпирическом уровне.

На базе имеющихся литературных и полученных нами экспериментальных данных нами был предложен следующий механизм образования надмолекулярных структур. Согласно идеям кластерной самоорганизации вещества на наноуровне [5], ультрадисперсные частицы размерами, характерными для опаловых шариков, скорее всего, должны быть построены из гораздо более мелких, чем указанные выше 10 нм, частиц. Размеры этих частиц зависят от пресыщения раствора и в аморфном состоянии могут достигать значений примерно 2.4 нм. Соответственно все компактные аморфные образования могут быть сформированы в результате их иерархической агрегации. В первом случае, при расположении кластеров вокруг центрального, образуется кластерный агрегат 1-го иерархического уровня. Аналогичным образом строится кластер 2-го уровня и т. д. (рис. 3).

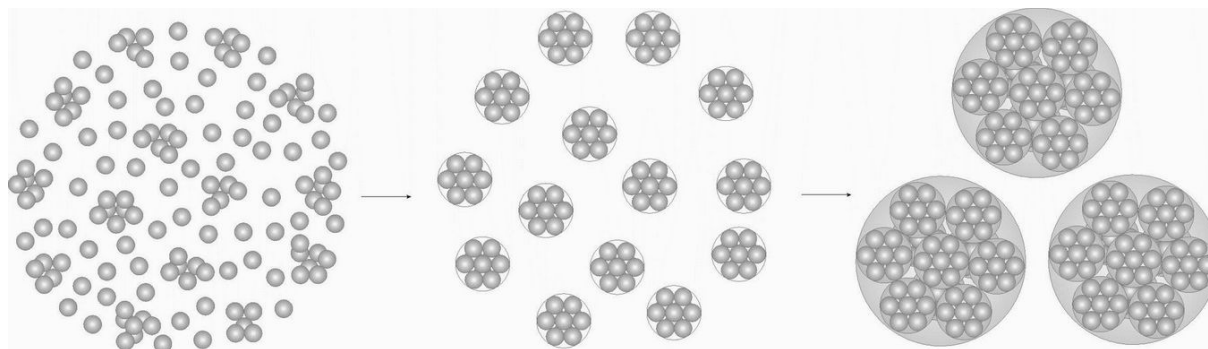


Рис. 3. Механизм образования сферических частиц кремнезема, по принципу иерархической агрегации

Поскольку в полученных нами опаловых матрицах отсутствуют признаки кристалличности, естественно предположить, что диаметр исходного кластера меньше 8δ (2.4 нм). В результате наблюдаемый в экспериментах интервал размеров монодисперсных сферических частиц кремнезема достигается для МСЧК уже на 6 иерархическом уровне.

Таким образом, обнаруженный колебательный характер зависимости диаметра сферических частиц от концентрации аммиака и воды в системе, наряду с дискретностью размеров образующихся сферических частиц позволяет нам интерпретировать механизм их образования как процесс иерархической самоорганизации вещества на наноуровне.

Литература

1. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci., 1968. V.26. PP. 62-69.
2. Камашев Д.В., Асхабов А.М. Синтез ультрадисперсных опаловых матриц с заданными размерами частиц // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2000. №.12. СС. 7-9.
3. Камашев Д.В. Синтез и структура сферических частиц кремнезема. // Тезисы докладов X национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2002. С. 586.
4. Калинин Д.В., Воссель С.В., Сердобинцева В.В. Новая интерпретация структуры благородного опала и энергетический анализ взаимодействия сферических частиц кремнезема при его образовании // Геология и геофизика, 1998. Т.39. №.7. СС. 1013-1016.
5. Асхабов А.М., Рязанов М.А. Кластеры «скрытой» фазы – кватароны и зародышеобразование // Докл. АН, 1998. Т. 362. №.5. СС. 630-633.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

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

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-22.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г.

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004*

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