

# О внутренней структуре сферических частиц опала

© И.А. Карпов, Э.Н. Самаров, В.М. Масалов, С.И. Божко, Г.А. Емельченко

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: emelch@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2004 г.)

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована внутренняя структура сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , синтезированных методом гидролиза тетраэтоксилана в спирто-водно-аммиачной среде. Установлено, что относительно крупные сферические частицы кремнезема являются „третичными“ образованиями и состоят из более мелких сферических частиц („вторичных“ частиц), которые в свою очередь состоят из еще более мелких первичных сферических частиц диаметром 5–10 nm. Показано, что в исследованных условиях крупные частицы  $\text{SiO}_2$  могут содержать центральное ядро, состоящее из первичных частиц и окруженное несколькими слоями вторичных частиц меньшего, чем ядро, размера.

Работа выполнена при поддержке ИНТАС (проект № 2002-796), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-02-97263) и Минпромнауки РФ (контракт № 40.012.1.1.11.54).

## 1. Введение

Исследования наноструктур, полученных матричным методом, основанным на заполнении теми или иными веществами правильных решеток пустот в синтетических опалах, в последние годы привлекают все больший интерес в связи с перспективами их использования в оптоэлектронике [1–3]. Монодисперсные сферические частицы аморфного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ), из которых формируется упорядоченная упаковка опала, сами обладают сложной внутренней структурой фрактального типа [4–6]. В настоящее время наиболее распространены два метода получения суспензий наночастиц кремнезема: из водного раствора силиката натрия, аналогично природному механизму роста опаловых частиц [7], и гидролизом тетраэтоксилана (ТЭОС) в спирто-водно-аммиачной среде [8]. В лабораторной практике чаще пользуются последним способом, так как он позволяет получать более однородные по размерам частицы  $\text{SiO}_2$ . Размер и полидисперсность частиц кремнезема зависят от условий синтеза, которые включают: концентрации компонентов (ТЭОС,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и порядок их смешивания, величину pH раствора, температуру протекания реакции и др. Сама реакция синтеза состоит из следующих стадий: гидролиз ТЭОС, полимеризация молекулярного кремнезема, конденсация полимерных кластеров и агрегация первичных наночастиц  $\text{SiO}_2$  в монодисперсные коллоидные частицы аморфного кремнезема [9–16]. Такое большое число факторов, определяющих условия синтеза коллоидных частиц, приводит к широкому разбросу получаемых результатов.

Большинство опубликованных результатов связаны с синтезом коллоидных частиц  $\text{SiO}_2$  при низких концентрациях воды (1–2 М). Высокая концентрация воды в растворе снижает размер первичных частиц-затравок, что приводит к сужению распределения частиц по размерам по мере их роста при многоступенчатом способе выращивания [9]. Концентрация воды влияет не только на

кинетику роста частиц [17], но может изменить характер внутренней структуры этих частиц. Имеется несколько работ по структуре природных образцов опала [4,18], где показано, что сферические частицы  $\text{SiO}_2$  диаметром около 250 nm состоят из более мелких образований размером от 10 до 20 nm. В ряде работ [5,19–21] проводится моделирование внутренней структуры частиц, а также процессов, происходящих при их образовании в результате химической реакции гидролиза ТЭОС; в [22,23] делаются вычисления размеров структурных единиц, слагающих сферическую частицу опала, обосновываются эти размеры с термодинамической точки зрения. Однако почти не приводятся экспериментальных результатов электронно-микроскопического наблюдения внутреннего устройства частиц опала, подтверждающих эти расчеты. Для частиц размером более 300 nm экспериментальные данные об их внутренней структуре в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — исследование внутренней структуры сферических опаловых частиц, синтезированных при высоких концентрациях воды (16–24 М), методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

## 2. Методика эксперимента

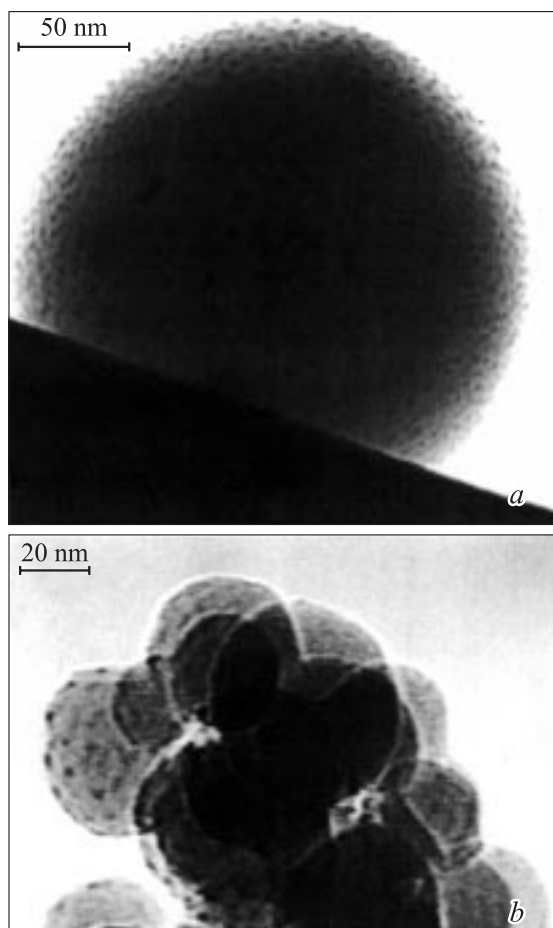
Частицы  $\text{SiO}_2$  были синтезированы гидролизом ТЭОС в водных растворах этилового спирта при концентрациях воды 16–24 М, аммиака 1–5 М, ТЭОС 0.14 М при температуре 22°C.

Структура полученных частиц исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100CX. Суспензия частиц кремнезема наносилась на медную сетку и после сушки при комнатной температуре вводилась в колонну микроскопа. Для наблюдения внутренней структуры крупных частиц  $\text{SiO}_2$  (порядка 1000 nm в диаметре) образцы готовились путем травления опаловых наносфер в 1% растворе плавиковой

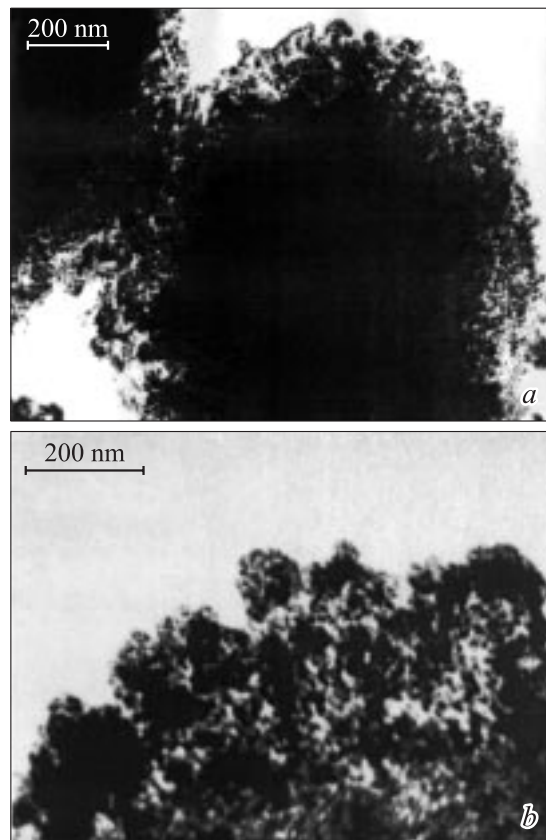
кислоты в течение 20–30 секунд с последующей нейтрализацией получившегося раствора 3% раствором едкого кали и многократной промывкой образовавшегося осадка дистиллированной водой.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены изображения частиц  $\text{SiO}_2$ , которые были нанесены на медную сетку из суспензии и введены в колонну просвечивающего электронного микроскопа без дополнительной обработки. Изображения отдельной сферической частицы диаметром 225 нм (рис. 1, *a*) и друзы частиц размером 20–40 нм (рис. 1, *b*) демонстрируют внутреннюю субструктуру этих частиц с периодом 7–10 нм, что согласуется с моделью составной (вторичной) частицы, образованной более мелкими первичными частицами  $\text{SiO}_2$ , предложенной исследователями структуры природных опалов [4,18]. Аналогичные результаты получены и на образцах синтетического опала [5]. Размер первичных частиц зависит от условий синтеза, изменяясь в интервале 5–20 нм [4,21,24].



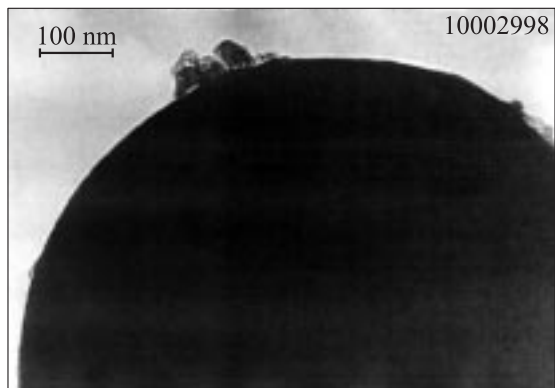
**Рис. 1.** Изображения (ПЭМ) отдельной сферической частицы  $\text{SiO}_2$  диаметром 225 нм (*a*) и друзы частиц размером 20–40 нм (*b*).



**Рис. 2.** *a* — изображение (ПЭМ) крупной частицы  $\text{SiO}_2$  диаметром около 1000 нм после травления в растворе HF; *b* — участок этой же частицы при большем увеличении, показывающий внутреннюю структуру как „третичной“, так и вторичной частицы. Размер первичных частиц 7–10 нм, размер вторичных частиц около 100 нм.

С термодинамической точки зрения, как указано в [23], первичные частицы диоксида кремния не могут иметь диаметр более 20 нм, а сферические частицы кремнезема с диаметром более 20 нм являются составными и состоят из частиц диаметром от 5 до 20 нм в зависимости от условий их синтеза. Те же авторы отмечали [25], что вторичные частицы, сложенные из первичных, также имеют верхний граничный размер (их максимальный диаметр около 350 нм). Это побудило нас предположить, что получаемые нами сферические частицы диоксида кремния большого диаметра (от 500 до 1500 нм) являются „третичными“ и состоят из вторичных частиц диаметром не более 350 нм, которые в свою очередь состоят из еще более мелких первичных частиц диаметром не более 20 нм.

На полученных нами методом ПЭМ снимках более крупных частиц с диаметром порядка 1000 нм достаточно отчетливо видно, что поверхность этих частиц состоит из сферических частиц, диаметр которых на порядок меньше диаметра слагаемой ими частицы. Такие крупные частицы внешне отдаленно напоминают по своей форме ягоду малины. Подобные результаты уже



**Рис. 3.** Сферическая частица опала с гладкой поверхностью: ее внутренняя структура замаскирована аморфной массой гидрогеля кремнезема.

были опубликованы в работах [5,20,26]. Однако там на электронно-микроскопических снимках показаны только вторичные частицы, состоящие из первичных. Нам же удалось наблюдать „третичные“ частицы, состоящие из вторичных, каждая из которых представляла собой подобие ягоды малины, слагаясь из первичных частиц (рис. 2). При этом размеры первичных и вторичных частиц укладываются в рамки размеров, обоснованных с термодинамической точки зрения в работах [22,23].

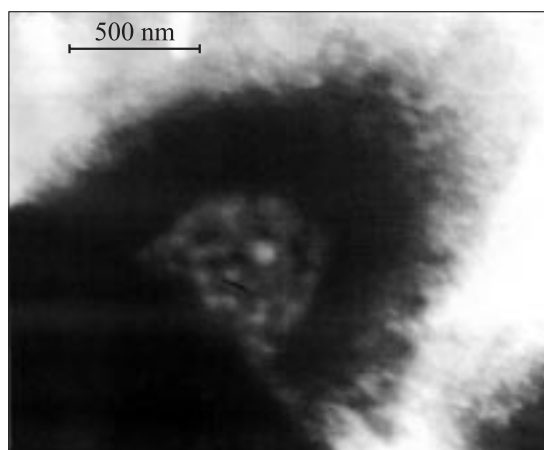
Следует отметить, что сферические частицы кремнезема не всегда проявляют свою внутреннюю структуру при электронно-микроскопическом исследовании. Иногда поверхность крупных частиц выглядит практически гладкой и однородной (рис. 3). Очевидно, это возможно по двум причинам. Во-первых, при синтезе крупных частиц в растворе могут содержаться обрывки полимерных силоксановых цепей, которые при своей агрегации образуют гелеобразную массу, часто наблюдаемую нами при электронной микроскопии вместе со сферическими частицами  $\text{SiO}_2$ . Эта масса, осаждающаяся на поверхности крупной сферической частицы при ее росте, „замазывает“ все неровности поверхности, маскируя таким образом реальную структуру большой частицы, делая ее поверхность гладкой. Такой механизм формирования частиц с гладкой поверхностью предлагался в работе [27]. Во-вторых, можно предположить, что при некоторых условиях синтеза крупные частицы могут не иметь сложной внутренней структуры, т.е. такие крупные частицы будут являться монолитными, первичными, несмотря на свой гигантский для первичных частиц размер. Однако такое положение дел кажется нам менее вероятным. Скорее всего, крупные сферические частицы кремнезема могут иметь гладкую поверхность именно за счет налипания на них геля кремниевой кислоты.

Для проверки этого предположения при приготовлении для ПЭМ образцов сферических частиц диаметром 1000 нм эти частицы кратковременно обрабатывались разбавленным раствором плавиковой кислоты, чтобы

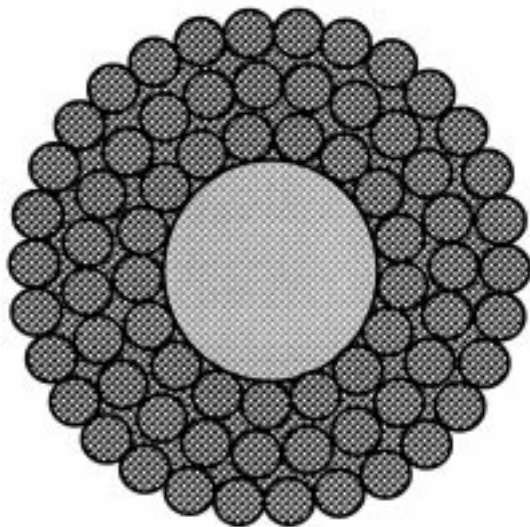
сравнить верхний налипший слой гидрогеля кремнезема. После такой обработки обнажилась реальная структура поверхности крупной частицы, что и удалось зафиксировать на снимке, полученном при электронно-микроскопическом исследовании предварительно протравленных в плавиковой кислоте сферических частиц диоксида кремния (рис. 2). Таким образом, по крайней мере при наших условиях синтеза частицы диаметром около 1000 нм имели гладкую поверхность именно за счет налипания на них геля кремниевой кислоты, а не ввиду их монолитности.

Возникает вопрос: сложена ли большая „третичная“ частица диаметром  $\sim 1000$  нм по всему объему из вторичных сфер с диаметром  $\sim 100$  нм или же такая большая „третичная“ частица содержит состоящее из первичных частиц ядро диаметром  $\sim 350$  нм, с которым агрегировали вторичные сферы диаметром  $\sim 100$  нм. Вероятность такого строения частиц кремнезема следует также из анализа электронно-микроскопических изображений, приведенных в работе [4], хотя ее авторы не обратили внимания на этот факт. При электронно-микроскопическом исследовании протравленных в разбавленной плавиковой кислоте крупных сферических частиц диоксида кремния иногда удавалось наблюдать такую картину: под тонким сферическим слоем-оболочкой из вторичных частиц диаметром  $\sim 100$  нм находилась частично заполненная гелеобразной массой полость диаметром  $\sim 500$  нм (рис. 4). Следует отметить, что частицы диаметром более 200 нм без обработки в растворе плавиковой кислоты непрозрачны для электронов с ускоряющим напряжением 100 кВ. Однако после обработки в плавиковой кислоте даже крупные частицы диаметром 1100 нм становятся в некоторой степени прозрачными (рис. 4). Подобную картину мы наблюдали неоднократно.

Можно предположить, что в частицах диаметром  $\sim 1000$  нм (или по крайней мере в некоторых из них) имеется состоящее из первичных частиц ядро диаметром



**Рис. 4.** Изображение (ПЭМ) внутренней полости в частице  $\text{SiO}_2$  после обработки этой частицы в растворе плавиковой кислоты.



**Рис. 5.** Схема строения крупной частицы с ядром. В центре — большое ядро, состоящее из первичных частиц; ядро покрыто несколькими слоями меньших, чем ядро, вторичных частиц.

~ 500 nm, т.е. равное диаметру наблюдавшейся сферической полости. При обработке крупных „третичных“ частиц в растворе плавиковой кислоты травитель проникал в узкие поры ядра между первичными частицами. После кратковременного травления в течение 30 с травитель был нейтрализован, а сферы многократно промыты дистиллированной водой. Однако из узких каналов между первичными частицами крупного ядра вымыть травитель достаточно трудно. Поэтому продолжающееся там травление приводит к превращению ядра в гелеобразную массу, которая частично заполняет образовавшуюся полость. В крупных же каналах между вторичными частицами, образующими внешнюю сферическую оболочку полости, травитель нейтрализуется быстро. Поэтому здесь не происходит такого катастрофического растравливания структуры.

Следует отметить, что не все „третичные“ частицы имели сферические полости. Причинами этого могут быть как пространственные неоднородности травления, так и различия в структуре частиц, обусловленные условиями синтеза. Можно предположить, что наличие или отсутствие ядра в крупных „третичных“ частицах объясняется величиной вероятности, с которой вторичные частицы начинают агломерировать между собой с образованием „третичной“ частицы. Если такая вероятность велика, то практически не остается шанса для роста отдельных вторичных частиц диаметром 100–150 nm до крупных ядер диаметром 500–600 nm и последующей агломерации на них обычных вторичных частиц, как на центр роста. В противном случае среди „третичных“ частиц будет увеличиваться процент частиц с большим ядром внутри. Величина такой вероятности агломерации, видимо, зависит от условий, в которых протекает синтез частиц.

Таким образом, экспериментальные наблюдения позволяют предложить модель структуры крупных сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , которые содержат центральное ядро, состоящее из первичных частиц и окруженное несколькими слоями вторичных частиц меньшего, чем ядро, размера. Схема строения такой частицы показана на рис. 5.

Существование вторичных частиц размером 1000 nm кажется маловероятным. Еще менее вероятным кажется существование монолитных, первичных частиц такого диаметра, хотя, пожалуй, и не стоит полностью исключать такой возможности. В экспериментах нам не удалось наблюдать такие частицы.

#### 4. Выводы

С помощью просвечивающей электронной микроскопии впервые удалось показать, что относительно крупные сферические частицы кремнезема (диаметром около 1000 nm) состоят из более мелких сферических частиц диаметром ~ 100 nm (вторичные частицы), которые в свою очередь состоят из еще более мелких первичных сферических частиц диаметром 5–10 nm.

Было установлено также, что крупные частицы  $\text{SiO}_2$  могут содержать центральное ядро, состоящее из первичных частиц и окруженное несколькими слоями вторичных частиц меньшего, чем ядро, размера.

Существование крупных вторичных и первичных частиц размером ~ 1000 nm кажется маловероятным, хотя и нельзя полностью исключать возможности образования таких частиц при синтезе в условиях, отличающихся от исследованных в настоящей работе.

#### Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов. УФН **24**, 171 (1987).
- [2] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskiy, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. *Il Nuovo Cimento* **17D**, 1349 (1995).
- [3] T.F. Kraus, R.M. De La Rue. *Progress in Quant. Elec.* **23**, 51 (1999).
- [4] P.J. Darragh, A.J. Gaskin, B.C. Terrell, J.V. Sanders. *Nature* **209**, 5018, 13 (1966).
- [5] Н.Д. Денискина, Д.В. Калинин, Е.И. Сысоева. *Геология и геофизика* **28**, 7, 87 (1987).
- [6] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньев, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, С.М. Самойлович, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. *ФТТ* **37**, 11, 3411 (1995).
- [7] A.J. Gaskin, P.J. Darragh. *US Patent*, 3 497, 367 (1970).
- [8] W. Stober, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [9] G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski. *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 95 (1988).
- [10] G.H. Bogush, C.F. Zukoski. *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 19 (1991).
- [11] J.K. Bailey, M.L. Mecartney. *Colloids Surf.* **63**, 151 (1992).
- [12] K. Lee, J.-L. Look, M.T. Harris, A.V. McCormick. *J. Colloid Interface Sci.* **194**, 78 (1997).

- [13] A.K. Van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij. *J. Colloid Interface Sci.* **81**, 354 (1981).
- [14] T. Shimohira, N. Tomuro. *J. Japan Soc. Powder. Mat.* **23**, 4, 137 (1976).
- [15] H. Boukari, J.S. Lin, M.T. Harris. *J. Colloid Interface Sci.* **194**, 311 (1997).
- [16] D. Pontoni, T. Narayanan, A.R. Rennie. *Langmuir* **18**, 1, 56 (2002).
- [17] V.M. Masalov, E.N. Samarov, I.A. Karpov, G.A. Emelchenko. *Proc. of ICSMC-2002. Moldavia, Chishineu* (2002). Vol. 1. P. 50.
- [18] J.B. Jones, E.R. Segnit. *Mineral. Magazine* **37**, 287, 357 (1969).
- [19] Л.К. Казанцева, Н.Д. Денискина, Д.В. Калинин, Н.Г. Васильева. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук* **6**, 14, 104 (1983).
- [20] Л.К. Казанцева, Д.В. Калинин, Г.П. Панасюк. *Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук* **6**, 19, 124 (1987).
- [21] В.В. Сердобинцева, Д.В. Калинин, С.В. Восель. *Геология и геофизика* **39**, 8, 1116 (1998).
- [22] С.В. Восель, Д.В. Калинин. *Геология и геофизика* **40**, 4, 606 (1999).
- [23] С.В. Восель, Д.В. Калинин, Н.А. Рудина, П.А. Пургов. *Геология и геофизика* **40**, 6, 926 (1999).
- [24] Р. Айлер. *Химия кремнезема*. Мир, М. (1982). Т. 1. С. 416.
- [25] Д.В. Калинин, С.В. Восель, В.В. Сердобинцева. *X нац. конф. по росту кристаллов (НКРК-2002)*. М. (2002). С. 571.
- [26] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami. *Chem. Mater.* **14**, 5, 2354 (2002).
- [27] M.T. Harris, R.R. Brunson, C.H. Byers. *J. Non-Cryst. Solids* **121**, 397 (1990).