

Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур

© В.М. Масалов, Н.С. Сухинина, Г.А. Емельченко

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: masalov@issp.ac.ru

Представлены исследования условий синтеза частиц диоксида кремния с высокой степенью монодисперсности как методом гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии *L*-аргинина, так и при сочетании данного метода с традиционным методом Штобера. Показано, что использование SiO_2 -частиц, полученных гетерогенным гидролизом тетраэтоксисилана в присутствии аминокислоты для дальнейшего их доращивания методом Штобера, позволяет получать частицы от 100 нм и выше с узким распределением по размеру ($< 3\%$ отклонения по диаметру), практически совершенной сферической формой и гладкой поверхностью.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (программа № 21 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“).

1. Введение

Для формирования опалоподобных структур (в виде пленок и объемных образцов) требуются структурные единицы в виде шаров регулярной формы с узким распределением их по диаметру ($< 5\%$). Наиболее распространенными структурными единицами для формирования опалоподобных структур являются сферические микрочастицы из полимеров и диоксида кремния.

Для получения монодисперсных коллоидных микрочастиц диоксида кремния в настоящее время широко используется метод Штобера [1]. Он основан на гидролизе алкоксидов кремния в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора. Получение сферических частиц диоксида кремния путем гидролиза тетраэтоксисилана (TEOS) в присутствии аммония первым описал Колбе [2]. Штобер с соавторами усовершенствовали этот метод для получения частиц SiO_2 практически идеальной сферической формы в широком диапазоне диаметров — от десятков нанометров до нескольких микрометров. Получение частиц различных размеров обеспечивают изменением концентрационных и температурных параметров системы.

Метод Штобера позволяет проводить синтез частиц заданного размера, используя многоступенчатое их выращивание [3]. При этом частицы, полученные в предыдущем цикле роста, используются в следующем цикле в качестве затравок. От монодисперсности „затравок“ зависит конечная однородность размеров получаемых частиц. Главной проблемой метода Штобера является сложность получения частиц менее 200 нм с узким распределением по размеру. Наименьшие по размеру частицы с диаметром 15–20 нм, получение которых было продемонстрировано, имеют очень высокую полидисперсность (более 20%) [4]. В результате получение частиц с монодисперсностью, лучшей чем 4–5%, является очень сложной задачей для размеров частиц менее 300 нм как для одностадийного, так и для многоступенчатого варианта метода Штобера.

В работе [5] была продемонстрирована возможность получения 12–23 нм сферических SiO_2 -частиц, которые

были упакованы в упорядоченные структуры, что характеризует их высокую монодисперсность. Создать структуры с высокой степенью упорядочения для частиц с размерами 100–120 нм, полученных методом Штобера, не удавалось до настоящего времени. Метод, описанный в работах [5,6], основан на гидролизе тетраэтоксисилана в присутствии аминокислот. Он позволяет получать частицы диаметром менее 50 нм с высокой степенью монодисперсности ($\sim 3\text{--}5\%$ отклонения по диаметру). Недостатком метода являются длительность процесса синтеза (5–7 суток) и „шероховатость“ поверхности получаемых частиц. Однако, при использовании этих частиц в качестве затравок при дальнейшем их доращивании методом Штобера последний недостаток может быть устранен. Таким образом появилась возможность сочетать оба метода для получения частиц 200–300 нм с высокой степенью монодисперсности ($< 3\%$ отклонения по диаметру). При этом на первом этапе получают монодисперсные затравки методом гидролиза в присутствии аминокислот, которые в дальнейшем доращивают до заданного размера многоступенчатым вариантом методом Штобера [6]. При добавлении на каждой ступени роста новых порций TEOS для доращивания частиц до нужного размера необходимо соблюсти условие: концентрация первичных частиц не должна превышать критическую, что может привести к бимодальности распределения частиц по размерам. Добавление новых количеств TEOS следует производить после завершения роста частиц на предыдущем этапе. Время завершения цикла роста частиц зависит от концентрационных и температурных параметров проведения процесса.

Целью работы было исследование условий синтеза монодисперсных частиц диоксида кремния в присутствии аминокислот, условий доращивания их методом Штобера и получение из них опалоподобных структур.

2. Методика экспериментов

2.1. Гетерогенный синтез в присутствии аминокислот. В экспериментах были использованы

химреактивы: тетраэтоксисилан 98%, который подвергался предварительной очистке путем перегонки в ректификационной колонне, циклогексан 99.9%, *L*-аргинин 99% (Panreac), деионизованная вода ($\sim 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$).

Синтез SiO_2 -частиц проводили в конических колбах при общем объеме реакционной смеси 250 ml. В деионизованную воду добавляли *L*-аргинин (1.5–7.5 mM), тщательно перемешивали при помощи магнитной мешалки Elmi MS-01, совмещенной с водяным термостатом Elmi TW-2.02, при помощи которого температуру раствора доводили до температуры 30–60°C. После полного растворения *L*-аргинина к смеси добавляли раствор циклогексана (Ch) и тетраэтоксисилана в соотношении объемов $V_{\text{Ch}}/V_{\text{TEOS}} = 0\text{--}1.6$. Синтез проводили в закрытой колбе при постоянной температуре и постоянном вращении мешалки со скоростями, обеспечивающими три различных режима перемешивания: „ламинарный“, „турбулентный“ и „эмульсионный“. В ходе синтеза производили отборы проб суспензии для определения массовой концентрации в воде.

2.2. Синтез SiO_2 -частиц с использованием метода Штобера. Эксперименты проводили с водными растворами этилового спирта, содержащими от 16 и 25 M воды, 1–5 M аммиака и 0.14 M TEOS. Диапазон изменения температуры реакции гидролиза TEOS составлял 1.5–45°C. На первом этапе готовили водный раствор этилового спирта заданной концентрации. Далее осуществляли насыщение полученного раствора аммиаком. Типичный объем раствора, используемого в экспериментах, составлял 200 ml. Гомогенизацию реакционной смеси обеспечивали при помощи магнитной мешалки. После достижения заданной температуры в реакционную смесь подавали TEOS и через определенные промежутки времени отбирали пробу суспензии (около 0.1 ml), которую наносили на разогретую металлическую пластину. В результате практически мгновенного испарения раствора процесс роста частиц прерывался. Диаметр частиц измеряли с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 50 VP.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Выращивание затравок методом гетерогенного синтеза. На рис. 1 представлены зависимости увеличения массовой концентрации диоксида кремния в водной части системы, получаемого в ходе гидролиза тетраэтоксисилана, от времени проведения процесса при разной интенсивности перемешивания жидкости. Можно выделить следующие режимы перемешивания реакционной смеси: „ламинарный“ — когда граница раздела между водным раствором аминокислоты и раствором циклогексан/тетраэтоксисилан остается практически горизонтальной; „турбулентный“ — образуется „воронка“ жидкости; „эмульсионный“ — из двух несмешивающихся жидких фаз образуется эмульсия.

Как видно из графиков, представленных на рис. 1, масса получаемого диоксида кремния в единицу времени

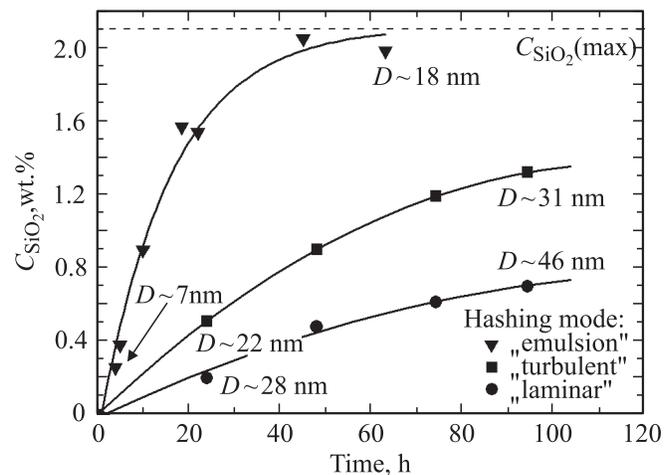


Рис. 1. Увеличение весовой концентрации наночастиц диоксида кремния в ходе их синтеза при различных режимах перемешивания реакционной смеси. $V_{\text{Ch}}/V_{\text{TEOS}} = 0.8$, $T = 60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, концентрация *L*-аргинина 7.5 mM. На кривых показаны текущие диаметры частиц в начальные и конечные периоды их роста.

увеличивается с увеличением интенсивности перемешивания реакционной смеси. Это связано с тем, что с ростом интенсивности перемешивания увеличивается площадь поверхности раздела двух взаимодействующих жидких фаз, что приводит к увеличению производительности процесса по диоксиду кремния.

Замедление скорости реакции гидролиза во времени (пологие участки кривых на рис. 1) происходит вследствие понижения концентрации тетраэтоксисилана в смеси с циклогексаном за счет его расхода в ходе реакции, а также с поступлением этилового спирта (продукта реакции гидролиза) в раствор циклогексан/тетраэтоксисилан. Этиловый спирт имеет неограниченную растворимость во всех жидкостях, присутствующих в зоне реакции (в воде, циклогексане и тетраэтоксисилане). Поэтому он распределяется между двумя несмешивающимися жидкими фазами пропорционально их объему. Кроме влияния на производительность метода по диоксиду кремния интенсивность перемешивания реакционной смеси определяет также размер и однородность получаемых частиц. С ростом интенсивности перемешивания средний размер частиц уменьшается, а их однородность увеличивается. Изменение температуры оказывает меньшее влияние на производительность синтеза по диоксиду кремния, так как лимитирующей стадией процесса синтеза является массоперенос через поверхность раздела двух жидких фаз.

В результате исследований влияния гидродинамики реакционной смеси, температурных и концентрационных параметров реакции гидролиза на размер и однородность получаемых наночастиц в качестве оптимальных были выбраны: „турбулентный“ режим перемешивания смеси, соотношение объемов циклогексан/TEOS составляет 0.8, концентрация *L*-аргинина — 7–7.5 mM,

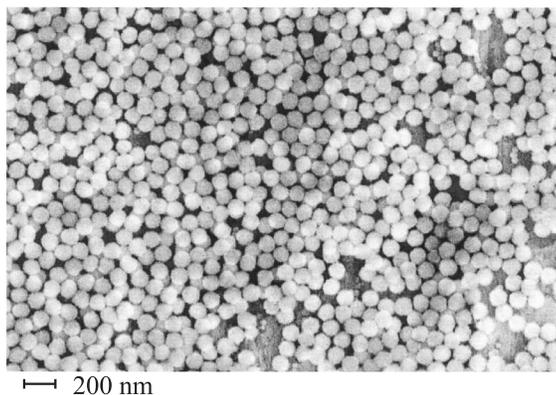


Рис. 2. Микрофотография частиц диоксида кремния диаметром $D = 103 \pm 2$ nm, полученных гетерогенным гидролизом TEOS.

концентрация TEOS — 0.3–0.4 M, температура синтеза 50–60°C. Полученные SiO₂-частицы имели развитую поверхность (рис. 2) и неидеальную шарообразную форму. Типичные величины отклонения диаметра частиц от среднего значения составляют ~ 5%.

3.2. Выращивание частиц по методу Штобера. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости изменения диаметра частиц SiO₂ от времени синтеза при концентрациях [TEOS] = 0.14 M, [H₂O] = 25 M, [NH₃] = 1 M и различных температурах. Как видно из рисунка, время завершения процесса роста частиц с повышением температуры от 1.5 до 32.5°C сокращается от 60 до 15 min.

Конечный средний диаметр частиц уменьшается при этом от 400 до 150 nm. Это означает, что при разных температурах из одного и того же количества TEOS образуется разное количество частиц SiO₂ (при температуре 32.5°C их в ~ 20 раз больше, чем при температуре 1.5°C). Это связано с тем, что первая ступень в многоступенчатом выращивании частиц состоит из двух стадий: индукционного периода формирования зародышей и их дальнейшего роста. В течение индукционного периода (менее 1 min) происходит нарастание концентрации и полимеризация молекулярного SiO₂ в микрочастицы. Концентрация молекулярного SiO₂ и количество образовавшихся микрочастиц в течение индукционного периода зависят от температуры реакции. Так как скорость реакции гидролиза (а следовательно, и нарастание концентрации молекулярного SiO₂) увеличивается с ростом температуры, то и количество микрочастиц, образовавшихся в течение индукционного периода, растет. Высокие концентрации микрочастиц и повышенная температура, увеличивающая число активных соударений при их агрегации, обеспечивают формирование большого количества зародышей в течение индукционного периода. Молекулярный диоксид кремния и образованные из него микрочастицы, поступающие в систему в ходе продолжающейся реакции, идут на увеличение размеров зародышей, сформированных в течение индукционного периода, и новых зародышей не образуют.

На рис. 4 представлены зависимости времени достижения частицами окончательных размеров от температуры для различных концентраций воды и аммиака в реакционной системе. Увеличение концентрации воды в

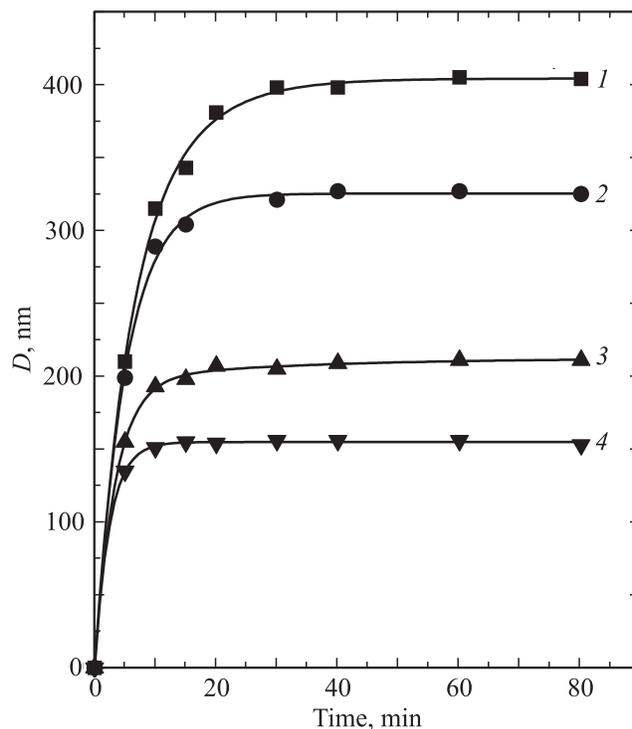


Рис. 3. Зависимости диаметра частиц SiO₂ от времени синтеза при концентрациях TEOS, H₂O и NH₃, равных 0.14, 25 и 1 M соответственно, и температурах реакции 1.5 (1), 11.0 (2), 23.0 (3) и 32.5°C (4).

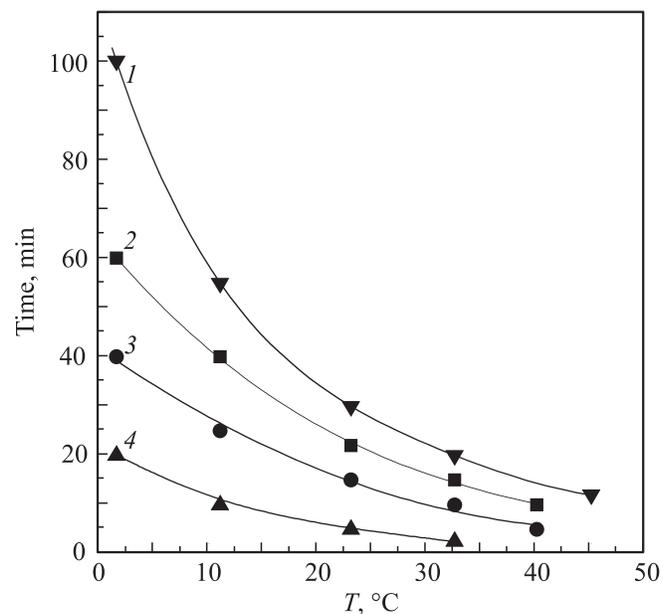


Рис. 4. Зависимости времени завершения роста частиц SiO₂ от температуры реакции при концентрации TEOS 0.14 M и различных концентрациях H₂O и NH₃, M: 1 — 16 и 1, 2 — 25 и 1, 3 — 25 и 3, 4 — 25 и 5.

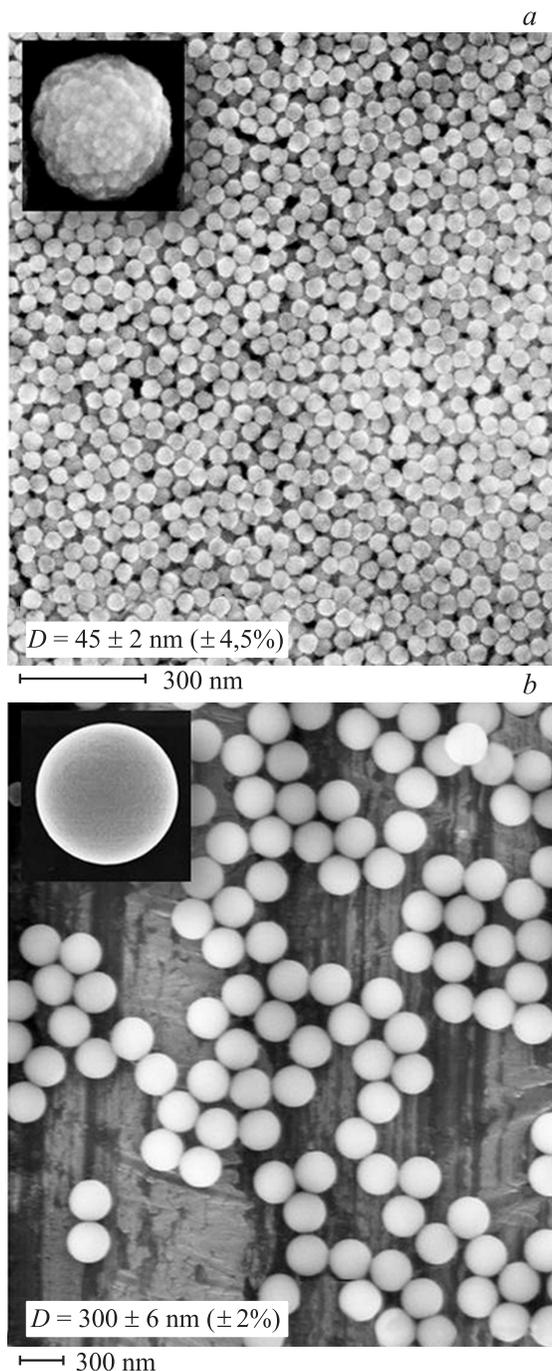


Рис. 5. Микрофотографии „затравок“ (а) и конечных частиц (b), полученных методом гетерогенного гидролиза TEOS и методом Штобера соответственно. На вставках показана морфология „затравок“ и конечных частиц.

системе приводит к уменьшению времени роста частиц и их окончательных размеров. Это объясняется тем, что увеличение концентрации воды в системе ускоряет реакцию гидролиза и, следовательно, увеличивает количество зародышей, образующихся в течение индукционного периода. Рост концентрации гидроксида аммония, с одной стороны, приводит к сокращению времени роста

частиц, а с другой — к увеличению их окончательных размеров. Это связано с двоякой ролью гидроксида аммония в процессах формирования частиц SiO_2 . В качестве катализатора он ускоряет реакцию гидролиза TEOS, но при этом сообщает микрочастицам отрицательный заряд путем адсорбции ими ионов гидроксила, что затрудняет агрегацию микрочастиц в зародыши.

Экспериментально установлено, что в исследованном диапазоне концентраций (воды от 16 до 25 М, аммиака от 1 до 5 М при постоянной концентрации TEOS 0.14 М) и температур (от 1.5 до 45°C) время окончания ростового цикла частиц составляет от нескольких минут до ~ 2 h. Установлено, что при увеличении концентрации воды от 16 до 25 М размер частиц уменьшается, при увеличении концентрации аммиака от 1 до 5 М размер частиц увеличивается при прочих равных условиях. Увеличение температуры реакции гидролиза от 1.5 до 45°C приводит к уменьшению конечного размера частиц. Частицы, получаемые методом Штобера, имеют практически идеальную шарообразную форму и гладкую поверхность.

3.3. Комбинированный метод синтеза частиц диоксида кремния. Используя частицы диоксида кремния, полученные гетерогенным методом, в качестве затравок для дальнейшего доращивания их методом Штобера, можно использовать преимущества обеих методик. Гетерогенный метод гидролиза обеспечивает исходное узкое распределение по диаметру частиц-затравок, а метод Штобера — регулярную форму и гладкую поверхность конечных частиц.

На рис. 5,а показаны частицы-затравки диаметром 45 nm, полученные методом гетерогенного гидролиза TEOS. На рис. 5, b представлены выращенные из них методом Штобера частицы диоксида кремния диаметром 300 nm. Как видно из рисунка, сочетание двух описанных методов позволяет получать конечные частицы диоксида кремния с узким (< 3% отклонения по диаметру) распределением по размеру, совершенной формой и гладкой поверхностью.

На рис. 6 представлена микрофотография упаковки таких частиц в опалоподобную структуру.

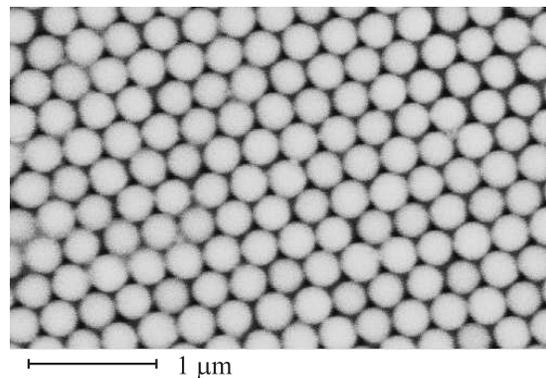


Рис. 6. СЭМ-изображение пленки из упакованных SiO_2 -частиц диаметром 290 nm. Частицы получены комбинацией метода гетерогенного гидролиза TEOS и метода Штобера.

4. Заключение

В работе представлены результаты исследований синтеза монодисперсных коллоидных частиц диоксида кремния комбинированным методом: гетерогенного гидролиза TEOS в присутствии аминокислоты и метода Штобера. Определены гидродинамические, температурные и концентрационные параметры получения SiO₂-частиц в диапазоне размеров 20–100 nm с отклонением по размеру ~ 5%. Определены условия дальнейшего доращивания этих частиц многоступенчатым методом Штобера. Получены частицы диоксида кремния с величинами средних диаметров 200–300 nm, практически совершенной сферической формы и гладкой поверхностью.

Список литературы

- [1] W. Stober, A. Fink, E.J. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [2] G. Kolbe. *Das komplexchemische Verhalten der Kieselsaure*. Dissertation, Friedrich-Schiller Universitat, Jena (1956).
- [3] G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski. *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 95 (1988).
- [4] H. Giesche. *J. Eur. Ceram. Soc.* **14**, 205 (1994).
- [5] T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13 664 (2006).
- [6] K.D. Hartlen, A.P.T. Athanasopoulos, V. Kitaev. *Langmuir* **24**, 1714 (2008).