КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА

Д. В. Камашев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kamashev@geo.komisc.ru

Установлено, что в условиях, когда образование надмолекулярной структуры из сферических частиц кремнезема диаметром 220—320 нм лимитируется скоростью поступления частиц в зону формирования осадка (седиментационное осаждение в трубке постоянного сечения), скорость осаждения частиц, как и скорость образования слагаемой ими надмолекулярной структуры, строго линейна. В тоже время, в условиях избытка дисперсной фазы в зоне формирования надмолекулярной структуры (седиментационное осаждение в трубке с измененным сечением) скорость осаждения также линейна и имеется некоторая задержка процесса образования надмолекулярной структуры во времени, тем большая, чем меньше размер частиц дисперсной фазы. После окончания формирования надмолекулярной структуры над ней остается область с повышенной концентрацией дисперсной фазы, высота которой тем больше, чем меньше размер частиц.

Показано, что для начала образования надмолекулярной упорядоченной структуры необходима определенная концентрация дисперсной фазы в дисперсионной среде, ниже которой этот процесс не происходит. Значение концентрации дисперсной фазы, необходимой для начала образования надмолекулярной структуры, является величиной постоянной, не меняющейся со временем и зависит только от размера частиц.

Ключевые слова: надмолекулярные структуры, кинетика надмолекулярной кристаллизации, монодисперсные сферические частицы кремнезема, благородный опал.

KINETIC FEATURES OF FORMATION OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURES BASED ON SILICA MONODISPERSED SPHERICAL PARTICLES

D. V. Kamashev

Institute of Geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar

kamashev@geo.komisc.ru

We have established that when the formation of supramolecular structures of spherical silica particles with a diameter of 220—320 nm is limited by the rate of entering of the particles into the zone of sediment formation (sediment deposition in a tube of constant cross section), the rate of particles deposition, as well as the rate of formation of the supramolecular structure, composed of them, are strictly linear. At the same time, in conditions of an excessive disperse phase in the zone of formation of the supramolecular structure (sediment deposition in a tube with a modified crosssection) the rate of deposition is also linear, but the process of formation of the supramolecular structure is delayed. The smaller the size of the disperse phase particles, the greater this delay. After the end of formation of the supramolecular structure, an area with increased concentration of the dispersed phase remains over it, which height the greater, the smaller is the particle size.

We have showed that the beginning of the formation of a supramolecular structure requires a certain concentration of the disperse phase in the disperse environment, below which the formation of supramolecularly ordered structure does not occur. The value of the concentration of the dispersed phase, required to start formation of a supramolecular structure, is a constant, not changing with time; and it depends only on particle size.

Keywords: *asupramolecular structure, supramolecular crystallization kinetics, monodisperse spherical silica particles, a noble opal.*

Введение

Интерес к надмолекулярно упорядоченным структурам на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема первоначально возник относительно давно (еще в 70-е годы прошлого века) в связи с попытками синтеза на их основе искусственных аналогов благородного опала [1—3]. Подавляющее большинство исследований того времени было направлено на разработку условий синтеза сферических частиц кремнезема и надмолекулярных структур на их основе и закончилось разработкой методологических основ получения синтетических благородных опалов [4].

Однако, в настоящее время надмолекулярные структуры кремнезема все чаще рассматриваются как перспективные объекты для синтеза новых композиционных материалов, оптических фотонных кристаллов и наноструктурированных материалов на их основе. Упо-

рядоченная в трехмерном пространстве плотнейшая упаковка из монодисперсных сфер кремнезема представляет собой идеальную матрицу для создания на ее основе широкого класса новых структурированных материалов. И в этом случае требования к монодисперсности частиц, их размеру, а также дефектности полученных на их основе надмолекулярных структур гораздо выше, чем в случае синтеза искусственных аналогов благородного опала [5—7], что в свою очередь определяет актуальность решения задач получения на основе монодисперсных частиц кремнезема высокосоввершенных надмолекулярных матриц.

Проблемы расширения интервала размеров получаемых сферических частиц кремнезема и повышения степени их монодисперсности практически решены и достаточно подробно представлены в литературе [8]. В настоя-

щее время размер (диаметр) получаемых монодисперсных сферических частиц кремнезема может изменяться от первых десятков до сотен нанометров [9, 10], что значительно превышает тот интервал размеров частиц кремнезема, который необходим для синтеза искусственных аналогов благородного опала. Гораздо больше вопросов возникает при рассмотрении процессов формирования самой надмолекулярной матрицы. С одной стороны предполагается, что образование надмолекулярной структуры происходит в результате случайного распределения монодисперсных частиц в пространстве при их падении на подложку, которые вследствие своей монодисперсности формируют упорядоченные мотивы. С другой стороны есть предположение, что образование надмолекулярной структуры из монодисперсных частиц является результатом самоорганизации или своего рода фазового перехода второго рода, и сравнивают этот процесс с кристаллизацией, называя его надмолекулярной кристаллизацией [11–12]. В данной работе, с целью уточнения механизма формирования надмолекулярной структуры, проведены экспериментальные исследования скорости осаждения частиц кремнезема и образования надмолекулярной структуры на их основе в различных условиях (режимах роста).

Результаты исследований и их обсуждение

Монодисперсные сферические частицы кремнезема радиусом 109, 138 и 158 нм были синтезированы по методике Стобера-Финка [3], основанной на гидролизе тетраэтоксисилана в органическом растворителе в присутствии аммиака в качестве стабилизатора. Размеры полученных частиц были определены с использованием спектрометра динамического светорассеяния «PhotocorComplex» (табл. 1) при длине волны лазера 661 нм, угле рассеяния 90° и времени накопления корреляционной функции 20 мин. Начальная концентрация частиц дисперсной фазы составила около 2 % масс.

Измерение скорости осаждения частиц кремнезема было проведено в стеклянных трубках 750 мм высотой, и диаметром 20 мм, с контролем продвижения границы осаждения каждые 30 дней с точностью 0.5 мм. Также учитывалась среднесуточная температура для расчета температурной поправки, связанной с расширением жидкости (дисперсионной среды), изменением ее кинематической вязкости и плотности. Для частиц кремнезема различного радиуса были получены следующие значения (табл. 2).

Для измерения скорости образования надмолекулярной структуры осаждение частиц было проведено в стеклянных трубках с внутренним сечением 27 мм, к нижней части которых были припаяны трубки диаметром 3 и высотой 200 мм. При таком осаждении частиц происходит уменьшение площади (концентрирование суспензии) примерно в 80 раз. В этом случае скорость роста зоны с повышенным содержанием дисперсной фазы в области

формирования надмолекулярной структуры велика даже в начале процесса (экспериментально определенная скорость составляет более 100 мм/сут). Подобный режим образования надмолекулярной структуры характеризуется постоянным повышенным содержанием дисперсной фазы, в отличие от осаждения в трубках с постоянным сечением, где формирование области с повышенным содержанием частиц лимитируется их скоростью осаждения. В данном случае фиксировалась не скорость осаждения частиц, а с относительно высокой точностью была измерена скорость формирования надмолекулярно упорядоченной структуры (табл. 2). При такой скорости один монослой из частиц кремнезема радиусом 158 нм формируется примерно за 90 секунд. Схемы обоих экспериментов представлены на рис. 1.

По результатам замеров были построены зависимости скорости осаждения частиц и роста надмолекулярной структуры от времени (рис. 2, 3).

Из полученных данных следует, что скорость осаждения частиц (рис. 2) линейна и выходит из начала координат. То есть скорость осаждения частиц на протяжении всего времени строго подчиняется уравнению Стокса.

В свою очередь, анализ данных по скорости формирования надмолекулярной структуры (рис. 3) показывает, что скорость образования упорядоченной структуры линейна с высокой достоверностью. Однако процесс надмолекулярной кристаллизации и самоорганизации начинается не сразу, а через некоторое время, связанное с созданием «пересыщения» или повышенной концентрации частиц дисперсной фазы в придонной области. Это время зависит от размера частиц и возрастает с их уменьшением (табл. 3).

Таким образом, несмотря на значительную скорость образования повышенной концентрации дисперсной фазы в трубках с уменьшающимся сечением, образование надмолекулярной структуры происходит не хаотично, как следовало бы ожидать в случае, если бы этот процесс представлял собой случайное распределение монодисперсных частиц в пространстве при падении на подложку. Наоборот, в начале в придонной области формируется некоторая зона, где концентрация дисперсной фазы достигает определенного порогового значения (пересыщения), после чего начинается формирование надмолекулярной структуры в результате самоорганизации или фазового перехода второго рода. И этот процесс продолжается линейно, вплоть до его окончания.

Границы зоны с повышенной концентрацией дисперсной фазы четко выражены, она обладает постоянной высотой, как в процессе осаждения частиц, так и после его

Таблица 2. Скорость осаждения сферических частиц кремнезема $V_{\text{сп. ос.}}$ и образования надмолекулярной структуры $V_{\text{сп. обр.}}$ в зависимости от размера дисперсных частиц

Table 2. Rates of deposition of spherical silica particles $V_{\text{сп. ос.}}$ and formation of supramolecular structure $V_{\text{сп. обр.}}$ depending on the size of disperse particles

№	1	2	3
Радиус частиц, нм Radius of particles, nm	158.3	138.0	109.4
$V_{\text{сп. ос.}}$, мм/сут.мм/day	2.018	1.687	1.490
$V_{\text{сп. обр.}}$, мм/сут.мм/day	0.281	0.229	0.201

Таблица 1. Размеры монодисперсных сферических частиц кремнезема, определенные методом динамического рассеяния света

Table 1. Dimensions of monodisperse spherical silica particles determined by dynamic light scattering

№	1	2	3
Радиус частиц, нм Radius of particles, nm	158.3 ± 9.283	138.0 ± 10.15	109.4 ± 4.749

Рис. 1. Схема проведения эксперимента по осаждению частиц кремнезема в трубках постоянного и переменного сечения

Fig. 1. Scheme of experiment on silica particles sedimentation in uniform and variable pipes

Рис. 2. Зависимость высоты осаждения частиц кремнезема разного размера от времени. Коэффициент перед x (0.201805, 0.168749 и 0.149001) в уравнении аппроксимирующей кривой представляет собой скорость осаждения частиц, см/сут. Данные представлены с учетом температурной поправки связанной с расширением и сжатием столба жидкости при колебаниях температуры в процессе осаждения.

Fig. 2. Dependence of height of deposition of silica particles of different sizes over time. The coefficient before x (0.201805, 0.168749 and 0.149001) in the equation of approximating curve represents the rate of particle deposition, cm/day. The data are presented with allowance for the temperature correction related to the expansion and contraction of fluid column during temperature fluctuations at deposition

Рис. 3. Зависимость высоты сформированной надмолекулярной структуры из частиц кремнезема разного размера от времени. Коэффициент перед x (0.28115, 0.22990 и 0.20110) в уравнении аппроксимирующей кривой представляет собой скорость роста надмолекулярной структуры в условиях высокой концентрации (избытка) дисперсной фазы

Fig. 3. Dependence of height of a supramolecular structure formed from silica particles of different size over time. The coefficient before x (0.28115, 0.22990 and 0.20110) in the equation of approximating curve is a growth rate of the supramolecular structure in conditions of high concentration (excess) of the dispersed phase

Таблица 3. Временная задержка начала образования надмолекулярной структуры для частиц кремнезема разного размера

Table 3. Time delay of start of formation of a supramolecular structure for silica particles of different sizes

№	1	2	3
Радиус частиц, нм Radius of particles, nm	158.3	138.0	109.4
Временная задержка, сутки Timedelay, days	1.2	3.6	4.5

окончания. Высота подобной, оставшейся после осаждения частиц, зоны стуженной суспензии стабильна. Она не изменяется с течением времени (проверено на протяжении 6 месяцев после окончания формирования надмолекулярной структуры) и зависит только от размера дисперсных частиц. В случае осаждения частиц кремнезема в трубках с сужающимся диаметром отследить зону стуженной суспензии невозможно из-за быстрого концентрирования дисперсной фазы в придонной области, однако она остается после завершения процесса осаждения и формирования надмолекулярной структуры и по высоте соответствует зоне, сформированной в трубках осаждения постоянного диаметра. Таким образом, высота зоны с повышенным содержанием дисперсной фазы не зависит от концентрационных условий осаждения, а является функцией размера дисперсных частиц (рис. 4). Для исследованных нами размеров частиц эта зависимость линейна за исключением частиц радиусом менее 50 нм. В этом случае подобная зона с четко выделенными границами не

образуется, и формирования надмолекулярной структуры не происходит.

В построении зависимости, представленной на рис. 4 для более точного ее определения, использованы имеющиеся у нас данные зависимости высоты стуженной суспензии от размера частиц.

Выводы

На основании полученных экспериментальных данных по исследованию скорости осаждения монодисперсных сферических частиц кремнезема показано, что образование надмолекулярной структуры является результатом своего рода фазового перехода второго рода (самоорганизации частиц). Этот переход связан с достижением в области формирования осадка некоторой пороговой концентрации, ниже которой образования надмолекулярной структуры из частиц дисперсной фазы не происходит. При превышении порогового значения начинается процесс формирования надмолекулярной структуры, при этом скорость ее образования строго линейна не зависимо от концентрации дисперсной фазы. После формирования надмолекулярной структуры зона повышенной концентрации частиц остается над ней, несмотря на то, что состоит она из частиц значительного (более 100 нм) диаметра. Если по каким-то причинам пороговая концентрация частиц не достигается (например, вследствие очень маленьких размеров, низкой плотности частиц или высокой вязкости дисперсионной среды), то структурирования не происходит.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программ РАН № 15-18-5-44 и №15-11-5-33, РФФИ № 14-05-00592а.

Рис. 4. Зависимость высоты сгущенной суспензии от размера частиц дисперсной фазы после завершения процесса осаждения
Fig. 4. Dependence of thickened suspension height on the particle size of the disperse phase after completion of deposition

Литература

1. Asker E. G., Winyall M. E. Method of preparing loosely aggregated 200—500 millimicron silica. US Patent. N. 4049.781. 1977.
2. Darragh P. J., Gaskin A. J., Sanders J. V. Opals // Sci. Amer, 1976. V. 234, N. 4. P. 84—95.
3. 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. P. 62—69.
4. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы / Новосибирск: Наука, Сиб. отд. (Труды института геологии и геофизики). Вып. 693. 1987. 184 с.
5. Арутюнян Л. И., Богомолов В. Н., Картенко Н. Ф., Курдюков Д. А., Попов В. В., Прокофьев А. В., Смирнов И. А., Шаренкова Н. В. Теплопроводность нового типа сред — нанокомпозитов с правильной структурой PbSe в порах опала // ФТТ, 1997. Т. 39. Вып. 3.
6. Назаров В. В., Каграмаков Г. Г., Медведкова Н. Г. Получение и свойства керамических мембран с селективными слоями на основе зольей SiO₂, ZrO₂ и TiO₂ для ультра- и нанофильтрации // Материалы конф.
7. Davydov V. Y., Golubev V. G., Kartenko N. F., Kurdyukov D. A., Pevtsov A. B., Sharenkova N. V., Brogueira P., Schwarz R. Fabrication and structural studies of opal-III nitride nanocomposites // Nanotechnology, 2000. N. 11. P. 291—294.
8. Камашев Д. В., Асхабов А. М. Синтез ультрадисперсных опаловых матриц с заданными размерами частиц // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2000. № 12. С. 7—9.
9. Kamashev D. V. The influence of synthesis conditions on the packing of the spherical particles of silica in a supramolecular structure // Acta Cryst. (2011). A67. C. 575—576.
10. Камашев Д. В. Синтез, свойства и модель образования надмолекулярных структур кремнезема // Физика и химия стекла, 2012. Т. 38. № 3. С. 69—80.
11. Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Роль силы тя- жести в надмолекулярной кристаллизации при образова-

нии благородного опала // Геология и геофизика, 2001. Т. 42. № 9. С. 1348—1353.

12. Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика над- молекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика, 2000. Т. 41. № 2. С. 188—193.

References

1. Asker E. G., Winyall M. E. Method of preparing loosely aggregated 200—500 millimicron silica. US Patent. N. 4049.781. 1977.
2. Darragh P. J., Gaskin A. J., Sanders J. V. Opals In: Sci. Amer, 1976, V. 234, N. 4, pp. 84—95.
3. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of mon- odisperse silica spheres in the micron size range In: J. Colloid and Interface Sci., 1968. V. 26, pp. 62—69.
4. Deniskina N. D., Kalinin D. V., Kazantseva L.K. *Blagorodnye opaly* (Noble opals). Novosibirsk, Nauka, Sib. отд. (Trudy instituta geologi i igeofiziki). N. 693, 1987, 184 pp.
5. Arutyunyan L. I., Bogomolov V. N., Kartenko N. F., Kurdyukov D. A., Popov V. V., Prokofev A. V., Smirnov I. A., Sharenkova N. V. *Teploprovodnost novogo tipa sred — nanokom- pozitov s pravilnoi strukturoi PbSe v porah opala* (Thermal con- ductivity of new type of environment — nanocomposites with regular PbSe structure in opal pores). FTT, 1997, V. 39, N. 3.
6. Nazarov V. V., Kagramakov G. G., Medvedkova N. G. *Poluchenie i svoistva keramicheskikh membran s selektivnymi sloya- mi na osnove zolei SiO₂, ZrO₂ i TiO₂ dlya ultra- i nanofiltratsii* (Fab- rication and features of ceramic membranes with selective lay- ers on the basis of SiO₂, ZrO₂ and TiO₂ salts for ultra- and na- nofiltration. Proceedings of conference.
7. Davydov V. Y., Golubev V. G., Kartenko N. F., Kurdy- ukov D. A., Pevtsov A. B., Sharenkova N. V., Brogueira P., Schwarz R. Fabrication and structural studies of opal-III nitride nano- composites. Nanotechnology, 2000, N. 11, pp. 291—294.
8. Kamashev D. V., Ashabov A. M. *Sintez ultradispersnyh opalovykh matrits s zadannymi razmerami chastits* (Synthesis of ultradisperse opal matrixes with specified particle sizes). Vest-

nik of Institute of geology of Komi SC, UB RAS, Syktyvkar, 2000, No. 12, pp. 7—9.

9. Kamashev D. V. The influence of synthesis conditions on the packing of the spherical particles of silica in a supramolecular structure. In: Acta Cryst. (2011). A67, pp. 575—576.

10. Kamashev D. V. *Sintez, svoistvai model obrazovaniya nadmolekulyarnykh struktur kremnezema* (Synthesis, features and model of formation of supramolecular silica structures). In: Fizika i himiya stekla (Physics and chemistry of glass), 2012, V. 38, No. 3, pp. 69—80.

11. Serdobintseva V. V., Kalinin D. V. *Rol sily tyazhesti v nadmolekulyarnoi kristallizatsii pri obrazovanii blagorodnogo opala* (Role of gravity in supramolecular crystallization at formation of noble opal). Geologiya i geofizika, 2001, V. 42, No. 9, pp. 1348—1353.

12. Serdobintseva V. V., Kalinin D. V. *Kinetika nadmolekulyarnoi kristallizatsii pri obrazovanii struktur blagorodnogo opala* (Kinetics of supramolecular crystallization at formation of structures of noble opal). Geologiya i geofizika, 2000, V. 41, No. 2, pp. 188—193.