НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА

Д. В. Камашев, А. А. Кряжев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kamashev@geo.komisc.ru

Исследована скорость осаждения монодисперсных сферических частиц кремнезема и объем сформированной ими надмолекулярной структуры, что в совокупности с данными по размерам частиц и количеству исходного кремнезема в системе позволило рассчитать реальную плотность сферических частиц. Полученные данные свидетельствуют о значительном содержании пустот внутри частиц, объемные значения которых составляют более 30 %.

Методом сорбции азота определена удельная площадь поверхности надмолекулярных структур, состоящих из сферических частиц кремнезема разного диаметра, затем рассчитаны предполагаемые размеры частиц. Сравнение полученных результатов с данными, определенными методами растровой электронной, атомно-силовой микроскопии и динамического светорассеяния, показывает наличие у сферических частиц площади поверхности на 30 % выше расчетной, что свидетельствует о сложной структуре частиц кремнезема и наличии в ней системы скрытых пор и пустот. Полученные данные трактуются нами в рамках предположения об иерархическом характере структуры сферических частиц кремнезема.

Ключевые слова: надмолекулярные структуры, монодисперсные сферические частицы кремнезема, плотность частиц кремнезема.

SOME FEATURES OF INTERNAL STRUCTURE OF MONODISPERSE SPHERICAL SILICA PARTICLES

D. V. Kamashev, A. A. Kryazhev

Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktывkar

kamashev@geo.komisc.ru

We studied the deposition rate of monodisperse spherical silica particles and the volume of the supramolecular structure formed by them, which, together with the data on particle sizes and the amount of initial silica in the system, allowed calculating the real density of spherical particles. The obtained data indicated a significant number of voids in the structure of the particle, the volumetric values of which are within 30 %.

The nitrogen surface sorption method determined the specific surface area for supramolecular structures consisting of spherical silica particles of different sizes, from which the estimated particle sizes were calculated. The comparison of the obtained results with data determined by scanning electron, atomic force microscopy and dynamic light scattering showed that spherical particles had a surface area 30 % higher than the calculated one, which indicated the complex structure of silica particles and the presence of a system of hidden pores and voids. We interpreted the data taking into account the assumption of the hierarchical nature of the structure of spherical silica particles.

Keywords: supramolecular structures, monodisperse spherical silica particles, silica particle density.

Введение

В связи с высокими перспективами применения надмолекулярных матриц кремнезема для создания широкого спектра новых нанокompозитных материалов на их основе [3, 12, 13] все больший интерес вызывают вопросы внутреннего строения сферических частиц кремнезема в качестве слагающих единиц надмолекулярной структуры. Действительно, если в отношении тетраэдрических и октаэдрических пустот самой упорядоченной матрицы, представляющей собой плотнейшую упаковку шаров, все достаточно ясно, то сведения о внутренней структуре самой частицы несколько противоречивы [7, 10, 13, 14]. В последнее время нами предпринимались попытки взглянуть на эту проблему с точки зрения особенностей кинетики роста. С этой целью были поставлены эксперименты по динамике изменения размеров частиц в реальном времени, во всем временном интервале их образования, с использованием динамического светорассеяния в проточной кювете, что позволило предположить одновременное наличие по меньшей мере трех размеров частиц кремнезема в процессе их зарождения и роста [8]. Однако до сих пор остаются неясными вопросы, связанные с реальной плотностью частиц, их внутренней структурой, наличием в них пор, их размерами и объемом. Отсутствие в настоящее время данных

по прямому наблюдению за внутренней структурой частиц кремнезема имеющимися инструментальными методами (рентгеновская нанотомография, высоко-разрешающая просвечивающая электронная микроскопия и малоугловое рассеяние) оставляет эти вопросы открытыми, несмотря на их большое значение как для расшифровки механизма формирования самой сферической частицы, так и для возможного использования ее внутренней структуры с целью создания новых нанокompозитных материалов.

В данной работе нами получены новые экспериментальные данные о вероятной структуре сферических частиц кремнезема за счет измерения их реальной плотности и площади поверхности. С этой целью по сорбции азота была определена площадь поверхности и размер пор монодисперсных сферических частиц, исходя из чего рассчитаны соответствующие им размеры частиц кремнезема. Полученные данные сопоставлены со значениями размеров, определенными методами динамического рассеяния света, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Проведены эксперименты по измерению объема сформированной надмолекулярной структуры при известном (заданном) количестве вещества, что позволило с учетом типа упаковки получить представление о реальной плотности частиц кремнезема и, как следствие,

об их предполагаемой структуре. Вычисления скорости осаждения частиц кремнезема в заданных условиях, в совокупности с определенными по данным атомно-силовой микроскопии размерами и с учетом уравнения Стокса позволили также рассчитать реальную плотность частиц кремнезема. Как и в случае плотности, определенной по измерению объема, плотность составляет $1.5\text{--}1.7\text{ г/см}^3$, что позволило сделать предположение о наличии значительного количества пустот в структуре частиц кремнезема (более 30 %).

Проблема строения сферических частиц кремнезема

Имеющиеся в настоящее время представления о внутреннем строении частиц кремнезема доста-

точно разнообразны (рис. 1), однако все они сходятся на том, что сферическая частица кремнезема не является сплошным образованием с плотностью, близкой к аморфному кремнезему ($\rho \approx 2.1\text{--}2.3\text{ г/см}^3$ [8]), а содержит некоторое количество пустот. Попытки решить вопрос о структуре рентгеноаморфных сферических частиц кремнезема предпринимались неоднократно [1, 2, 4, 5, 9]. Неоднородность строения глобул хорошо выявляется после их травления разбавленными растворами фтористо-водородной кислоты (рис. 2, а) [15], а также по данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2, б). При этом размер субструктурных единиц оценивается в интервале от 5 до 20 нм [16]. Таким образом, все, что находится между двумя размерами (первичные частицы диаметром 2.4 нм и конечные сферы кремнезема диаметром

Рис. 1. Существующие представления о вероятном строении сферических частиц и механизме их образования: а — послойный рост вокруг группы агрегированных первичных частиц, б — агрегация первичных частиц вокруг большого ядра [14], с — иерархический механизм образования [7], д — агрегация первичных частиц с формированием упорядоченных полигонов (глобул)

Fig. 1. Existing assumptions about the probable structure of the spherical particles and their formation mechanism: а — layer growth around a group of aggregated primary particles, б — aggregation of primary particles around a large nucleus [14], с — hierarchical formation mechanism [7], д — aggregation of primary particles with formation of ordered polygons (globules)

Рис. 2. а — СЭМ-изображение поверхности опаловой матрицы, состоящей из 220 нм сферических частиц кремнезема, после травления HF [15], б — глобулярная структура частиц кремнезема по данным высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии

Fig. 2. а — SEM-image of the opal matrix surface consisting of 220 nm spherical silica particles after HF etching [15], б — globular structure of the silica particles according to the high-resolution transmission electron microscopy

150—700 нм), до сих пор остается предметом дискуссий. В то же время нам не известны эксперименты по количественному определению реальной плотности частиц и оценке размеров и объема внутренних полостей в самой частице, которые могут свидетельствовать в пользу того или иного предположения о ее реальной структуре.

Для решения этих задач нами были проведены следующие эксперименты:

1) определение плотности частиц кремнезема измерением объема сформировавшейся надмолекулярной структуры;

2) определение плотности частиц кремнезема исходя из сравнения экспериментально полученной скорости осаждения частиц и их размеров;

3) оценка пористости частиц исходя из сопоставления их значений удельной площади поверхности с размерами, полученными методом атомно-силовой микроскопии.

Определение плотности частиц кремнезема измерением объема сформировавшейся надмолекулярной структуры

Образование частиц кремнезема по методу Стобера — Финка [16] происходит в результате реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) с последующей конденсацией согласно следующей схеме [10]:

и так далее, с образованием разветвленных полимерных цепочек.

Так как воды для гидролиза в нашем случае всегда в избытке, а продукты реакции вступают в последующую конденсацию, то равновесие реакции максимально смещено вправо. Это позволяет нам допустить, что практически весь тетраэтоксисилан расходуется с образованием сферических частиц. С учетом этого сравнение объема сформированной надмолекулярной структуры с исходным количеством использованного тетраэтоксисилана представляется нам правомерным.

Полученные предварительно монодисперсные сферические частицы кремнезема диаметром около 350 нм по методике Стобера — Финка [6] для более точного определения объема сформировавшейся структуры осаждались в трубках с сужением (расположенным в нижней части капилляром). Объем суспензии, содержащей частицы, составил 50 мл, высота трубки — 220 мм, диаметр в нижней части — 3 мм. Параллельно было проведено 3 эксперимента. Высота осадка после его сушки (при содержании ТЭОС 2.75 мл) составила 93, 93, 94 мм, что соответствует 0.65705, 0.65705, 0.66411 см³. При плотности ТЭОС 0.9335 г/см³ и объеме 2.75 мл его масса составляет: 2.567125 г (молекулярная масса ТЭОС 208.327 г/моль), а количе-

ство вещества 0.012322 моль. Соответственно, такое же количество вещества SiO₂ мы получаем в результате гидролиза, что составит по массе SiO₂ (молекулярная масса 60.0843 г/моль) 0.740393 г. При плотности SiO₂ 2.1 г/см³ [11] объем такого количества SiO₂ должен занимать 0.352568 см³. Так как частицы кремнезема упакованы в структуре по принципу плотнейшей упаковки с коэффициентом заполнения пространства 0.7405, то 0.352568 см³ компактного SiO₂ в случае надмолекулярной структуры будут занимать 0.476121 см³, а в реальности занимают (в среднем по трем измерениям) 0.65940 см³. Таким образом, в нашем случае надмолекулярная структура занимает на 38.49 % больший объем, чем рассчитанная исходя из количества вещества SiO₂. Полученный результат свидетельствует о том, что реальная частица обладает гораздо более низкой плотностью, и связано это, по нашему мнению, с наличием в ней значительного количества пустот. Чтобы соответствовать реальным результатам, плотность частицы должна быть равна 1.5163 г/см³ вместо табличного значения 2.1 г/см³ [11]. Представленный расчет предварительный: если плотность дисперсионной среды в нашем случае около 0.8 г/дм³, то объемная доля пустот в сферической частице, с учетом ее определенной плотности, составляет значения около 30 %.

Необходимо также иметь в виду, что незначительное количество мелких частиц (100 нм и меньше) кремнезема остается в дисперсионной среде и не оседает, тем самым выводя некоторое количество вещества из расчета. Для учета массы этих частиц нами был проведен эксперимент, согласно которому 12 мл суспензии были отцентрифугированы в течение 30 мин. при 14000 об/мин, после чего получившиеся осадки высушены при температуре 120 °С в течение 1 часа. Полнота осаждения частиц контролировалась по интенсивности светорассеяния с помощью спектрометра Photocor Complex. Масса полученного осадка составила менее 0.001 г, то есть не более 0.01 мас. %. Таким образом, количество частиц (их масса), оставшееся в дисперсионной среде после осаждения, незначительно и не оказывает влияния на полученные результаты.

Определение плотности частиц кремнезема исходя из сравнения экспериментально полученной скорости осаждения частиц и их размеров

Осаждение частиц в интервале размеров от 100 до 1000 нм подчиняется уравнению Стокса (1), которое основано на учете гравитационных сил, оставляя без внимания взаимодействие частиц друг с другом.

$$W_{\text{ос}} = \frac{d^2 g (\rho_t - \rho)}{18\mu}, \quad (1)$$

где d — диаметр частицы (м), g — ускорение свободного падения (м/с²), ρ_t — плотность твердой частицы (кг/м³), ρ — плотность среды (кг/м³), μ — вязкость среды (н·с/м²).

Имея экспериментально полученные значения скорости осаждения частиц, их размеры, плотности дисперсионной среды и ее вязкости, можно рассчитать реальную плотность частиц.

Измерение скорости осаждения частиц кремнезема было проведено в стеклянных трубках высотой 2000 мм и диаметром 40 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), измерением ее кинематической вязкости и плотности. Более подробно методика проведения экспериментов по определению скорости осаждения частиц кремнезема и формирования надмолекулярных структур на их основе представлена нами ранее [6]. Ниже, на рисунке 3, приведен пример определения скорости осаждения частиц кремнезема в зависимости от их размеров и соответствующие им коэффициенты корреляции.

Вязкость дисперсионной среды была измерена с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра

Таблица 1. Экспериментально определенные значения скорости осаждения сферических частиц кремнезема, их размеры, вязкость и плотность среды осаждения, а также рассчитанная в соответствии с этими данными реальная плотность частицы

Table 1. Experimental values of the deposition rate of spherical silica particles, their size, viscosity and density of the deposition environment, as well as the actual particle density calculated in accordance with these data

Номер образца Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
Средняя скорость осаждения, мм/сут* Average sedimentation rate, mm/day*	0.4395	0.7419	1.1859	1.6860	1.7192	1.9781	2.5873
Кинематическая вязкость, м²/с (при 25 °С) Kinematic viscosity, m²/s (at 25 °C)	1.80487	1.82224	1.72099	1.74195	1.72115	1.71833	1.73979
Плотность среды, г/см³ (при 25) Medium density, g/cm³ (at 25 °C)	0.81443	0.81797	0.81595	0.81493	0.81493	0.81595	0.81392
Динамическая вязкость, н·сек/м² (при 25 °С) Dynamic viscosity, n·s/m² (at 25 °C)	1.46994	1.49055	1.40424	1.41958	1.40263	1.40207	1.41606
Радиус частиц по данным АСМ, нм Particle radius according to AFM, nm	62	80	106	123	152	160	200
Плотность частицы, г/см³ Particle density, g/cm³	1.57192	1.63901	1.6892	1.6486	1.5432	1.4826	1.56893

* — скорость осаждения отнормирована к средней температуре в процессе осаждения.

** — значения гидродинамического радиуса получены методом динамического светорассеяния.

* — deposition rate is normalized to the average temperature in the deposition process.

** — values of the hydrodynamic radius are made by the method of dynamic light scattering.

(ВПЖ-1), плотность определена ареометром (АОН-1). Все измерения проведены при температурах 20, 25 и 30 °С. Для определения характеристик дисперсионной среды она была предварительно отделена от содержащихся в ней частиц кремнезема посредством центрифугирования системы при 12000 об/мин в течение 60 мин. Полнота отделения частиц фиксировалась интенсивностью рассеянного света на спектрометре динамического светорассеяния Photocor Complex. Для расчета реальной плотности частиц использовался размер частиц кремнезема, определенный с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Полученные данные приведены в таблице 1.

Видно, что интервал значений плотности частиц, полученных исходя из скорости их осаждения, находится в пределах от 1.4826 до 1.6892 г/см³. Среднее значение — 1.5914 г/см³, что сопоставимо со значениями, полученными по объему сформированной надмолекулярной структуры (1.5163 г/см³), и определяет объем возможных пустот в сферической частице значениями, близкими к 30 %.

Рис. 3. 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

Fig. 3. Dependence of height of deposition of silica particles of different sizes on time. The coefficient near x (0.201805, 0.168749 and 0.149001) in the equation of the approximating curve represents the sedimentation rate of particles, cm/day

Оценка пористости частиц исходя из сопоставления их значений удельной площади поверхности с размерами, полученными методом атомно-силовой микроскопии

Удельную поверхность (S , м^{-1}) для монодисперсных сферических частиц известного размера можно рассчитать теоретически (2):

$$S = \frac{S_{\text{частиц}}}{V_{\text{частиц}}} * (1 - m) = \frac{n4\pi r^2}{n\frac{4}{3}\pi r^3} * (1 - m) = \frac{3}{r} * (1 - m), \quad (2)$$

где n — число частиц, r — радиус частиц, m — пористость в долях единицы (для плотнейшей упаковки пористость 0.2595).

Следовательно, для нашей плотнейшей упаковки из монодисперсных сферических частиц кремнезема с предполагаемой плотностью 2.1 г/см^3 зависимость размера частиц ($d_{\text{частиц}}$, нм) от удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) будет подчиняться уравнению, приведенному ниже (3):

$$d_{\text{частиц}} = 2115.7 S_{\text{уд}}^{-1}. \quad (3)$$

Таким образом, зная удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$), мы можем рассчитать размер частиц, при условии, что

они являются монодисперсными, их поверхность ровная и в них отсутствует открытая система пор и пустот. Для определения удельной поверхности частиц кремнезема нами была использована установка определения удельной поверхности и размера пор NOVA 1200 (оператор Е. М. Тропников), на базе которой были определены значения площади поверхности и рассчитаны соответствующие данным значениям размеры частиц (табл. 2). Для сравнительного анализа в таблице также представлены данные по экспериментальным определенным размерам частиц с использованием методов динамического рассеяния света (Photocor Complex), растровой электронной (Vega-3, оператор А. А. Кряжев) и атомно-силовой микроскопии (Ntegra Prima, оператор В. А. Радаев). На рисунке 4 эти же данные представлены графически.

Наиболее достоверными результатами следует считать данные, полученные методом атомно-силовой микроскопии. Метод динамического рассеяния света дает нам значения гидродинамического размера частиц, и его отличие от размеров частиц, определенных с использованием атомно-силовой микроскопии, свидетельствует о значительном содержании пустот в сферических частицах. В то же время несоответствие размеров, определенных по площади поверхности частиц, размерам, полученным по данным атомно-силовой микроскопии, свидетельствует о том, что части-

Таблица 2. Соответствие удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$) значениям размеров сферических частиц кремнезема, полученных по данным динамического рассеяния света (d_{DLS}), растровой электронной микроскопии (d_{REM}), атомно-силовой микроскопии (d_{AFM}) и теоретически рассчитанных исходя из значений их удельной площади поверхности (d_s)

Table 2. Correspondence of the specific surface area ($S_{\text{уд}}$) to the sizes of spherical silica particles obtained from dynamic light scattering (d_{DLS}), scanning electron microscopy (d_{REM}), atomic force microscopy (d_{AFM}) and theoretically calculated based on the specific surface area (d_s)

Номер образца Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8
$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ m^2/g	32.213	20.481	17.036	12.531	10.98	8.878	6.466	5.096
d_s , нм nm	65.68	103.30	124.19	168.84	192.69	238.31	327.21	415.17
d_{DLS} , нм nm	90	125	140	175	195	220	340	380
d_{REM} , нм nm	200	250	270	340	370	390	570	620
d_{AFM} , нм nm	160	212	226	243	304	320	546	623

Рис. 4. Сравнение значений размеров сферических частиц кремнезема, полученных по данным динамического рассеяния света, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, и рассчитанных в соответствии со значением удельной площади поверхности, определенной экспериментально

Fig. 4. Comparison of values of size of spherical silica particles obtained according to the dynamic light scattering, scanning electron and atomic force microscopy and calculated in accordance with the value of the specific surface area determined experimentally

Таблица 3. Сравнение экспериментально полученных ($S_{уд. \text{эксперим.}}$) и теоретически рассчитанных значений ($S_{уд. \text{теорет.}}$) удельной площади поверхности с соответствующими им размерами частиц ($d_{\text{частиц}}$), определенными методом атомно-силовой микроскопии

Table 3. Comparison of experimentally obtained ($S_{уд. \text{эксперим.}}$) and theoretically calculated values ($S_{уд. \text{теорет.}}$) Specific surface area with the corresponding particle sizes ($d_{\text{частиц}}$) determined by atomic force microscopy

$d_{\text{частиц}}, \text{ нм nm}$	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
$S_{уд. \text{эксперим.}}, \text{ м}^2/\text{см}^3$	28.57	19.05	14.29	11.43	9.52	8.16	7.14	6.35	5.71	5.20	4.76
$S_{уд. \text{теорет.}}, \text{ м}^2/\text{см}^3$	21.16	14.10	10.58	8.46	7.05	6.04	5.29	4.40	4.23	3.85	3.53

цы в реальности имеют несколько большую площадь, нежели рассчитанная экспериментально, (табл. 3) в среднем на 30 %, что также возможно лишь в случае некоторой «шероховатости» сферических частиц или вследствие наличия в них различных пор и дополнительных пустот. Однако попытка рассчитать размер пор с помощью встроенного в установку по измерению пор программного обеспечения по методам БЭТ, Ленгмюра и ВЖ не дала положительного результата. Согласно полученным изотермам сорбции-десорбции азота, какие-либо значимые поры отсутствуют, что свидетельствует, по нашему мнению, о закрытом характере этих пустот, по крайней мере для азота.

Заключение

Исследована скорость осаждения монодисперсных сферических частиц кремнезема и объем сформированной ими надмолекулярной структуры, что в совокупности с данными по размерам частиц и количеству исходного кремнезема в системе позволили рассчитать реальную плотность сферических частиц. Полученные данные свидетельствуют о значительном содержании пустот в структуре частицы, объемные значения которых находятся в пределах 30 %.

Методом сорбции азота определена удельная площадь поверхности для надмолекулярных структур, состоящих из сферических частиц кремнезема разного размера, из которой рассчитаны предполагаемые размеры частиц. Сравнение полученных результатов с данными по размерам, определенным методами атомно-силовой микроскопии и динамического светорассеяния, свидетельствуют о наличии у сферических частиц площади поверхности на 30 % выше расчетной, что может быть связано как со «сложной» поверхностью частиц кремнезема, так и с наличием в них системы скрытых пор и пустот.

Полученные данные могут трактоваться в рамках предположения об иерархическом характере структуры сферических частиц кремнезема.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований УрО РАН № 18-5-5-44 и гранта РФФИ 19-05-00460а.

Литература

1. Асхабов А. М. Агрегация кватеронов как механизм формирования аморфных частиц сферической формы // ДАН. 2005. Т. 400. № 2. С. 224—227.
2. Берестнева З. Я., Картин В. А. О механизме образования коллоидных частиц // Успехи химии. 1951. Т. 24. Вып. 3. С. 249—259.

3. Горелик В. С., Ивичева С. Н., Лепнев Л. С., Литвинова А. О., Моисеенко В. Н. Вторичное излучение в глобулярных фотонных кристаллах на основе опаловых матриц, заполненных европием и тербием // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 583.

4. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы (природные и синтетические) / Ред. Н. В. Соболев. Новосибирск: Наука, 1987. 184 с.

5. Калинин Д. В., Сердобинцева В. В. Надмолекулярная кристаллизация в процессах минералообразования // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 7. С. 41—55.

6. Камашев Д. В. Кинетические особенности образования надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 6. С. 18—23.

7. Камашев Д. В. Синтез, свойства и модель образования надмолекулярных структур кремнезема // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 3. С. 69—80.

8. Камашев Д. В., Асхабов А. М. Динамика формирования глобулярных частиц кремнезема по данным динамического светорассеяния // ДАН. 2018. № 2. Т. 480. С. 200—203.

9. Камашев Д. В., Асхабов А. М. Кинетика роста и строение монодисперсных сферических частиц кремнезема по данным динамического светорассеяния // Зап. РМО. Ч. CXLVI. 2017. № 2. С. 46—57.

10. Камашев Д. В., Асхабов А. М., Кряжев А. А. Механизм формирования сферических частиц кремнезема по данным динамического рассеяния света // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 2 (34). С. 49—55.

11. Краткий справочник по химии / Под ред. О. Д. Куриленко. 4-е изд. Киев: Наукова думка, 1974. 967 с.

12. Ринкевич А. Б., Бурханов А. М., Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Клещева С. М., Кузнецов Е. А. 3D-нанокompозитные металлодиэлектрические материалы на основе опаловых матриц // Российский химический журнал. 2012. Т. 56. № 1—2. С. 26—35.

13. Самойлович С. М. Синтез и свойства материалов со структурой благородного опала (природных аналогов и 3D-нанокompозитов): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 1999. 28 с.

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

15. 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.

16. Pontoni D., Narayanan N., and Rennie A. R. Time-Resolved SAXS Study of Nucleation and Growth of Silica Colloids. Langmuir. 2002. No. 18. p. 56—59.

References

1. Askhabov A. M. *Agregatsiya kvataronov kak mehanizm formirovaniya amorfnykh chastits sfericheskoi formy* (Aggregation of quaterons as a mechanism for the formation of amorphous spherical particles). *Doklady Earth Sciences*, 2005, V. 400, No. 2, pp. 224–227.
2. Berestneva Z. Ya., Kargin V. A. *O mekhanizme obrazovaniya kolloidnykh chastits* (On the mechanism of the formation of colloidal particles). *Uspehi himii*, 1951, V. 24, 3, pp. 249–259.
3. Gorelik V. S., Ivicheva S. N., Lepnev L. S., Litvinova A. O., Moiseenko V. N. *Vtorichnoe izluchenie v globulyarnykh fotonnykh kristallakh na osnove opalovykh matrits, zapolnennykh evropiem i terbiem* (Secondary radiation in globular photonic crystals based on opal matrices filled with europium and terbium). *Neorganicheskie materialy*, 2015, V. 51, No. 6, pp. 583.
4. Deniskina N. D., Kalinin D. V., Kazantseva L. K. *Blagorodnye opaly (prirodnye i sinteticheskie)* (Noble Opals (Natural and Synthetic)). Ed. N. V. Sobolev, Novosibirsk: Nauka, 1987, 184 p.
5. Kalinin D. V., Serdobintseva V. V. *Nadmolekulyarnaya kristallizatsiya v protsessakh mineraloobrazovaniya* (Supramolecular crystallization in the processes of mineral formation). *Geologiya i geofizika*, 2000, V. 41, No. 7, pp. 41–55.
6. Kamashev D. V. *Kineticheskie osobennosti obrazovaniya nadmolekulyarnykh struktur na osnove monodispersnykh sfericheskikh chastits kremnezema* (Kinetic features of the formation of supramolecular structures based on monodisperse spherical silica particles). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*. Syktyvkar: Geoprint, 2016, No.6, pp. 18–23.
7. Kamashev D. V. *Sintez, svoistva i model' obrazovaniya nadmolekulyarnykh struktur kremnezema* (Synthesis, properties and model of formation of supramolecular structures of silica). *Fizika i himiya stekla*, 2012, V. 38, No. 3, pp. 69–80.
8. Kamashev D. V., Askhabov A. M. *Dinamika formirovaniya globulyarnykh chastits kremnezema po dannym dinamicheskogo svetorasseyaniya* (Dynamics of the formation of globular silica particles according to dynamic light scattering). *Doklady Earth Sciences*, 2018, No.2, V.480, pp. 200–203.
9. Kamashev D. V., Askhabov A. M. *Kinetika rosta i stroenie monodispersnykh sfericheskikh chastits kremnezema po dannym dinamicheskogo svetorasseyaniya* (Growth kinetics and structure of monodisperse spherical silica particles according to dynamic light scattering data). *Proceedings of RMS. Ch. CXLVI*, 2017, No. 2, pp. 46–57.
10. Kamashev D. V., Askhabov A. M., Kryazhev A. A. *Mekhanizm formirovaniya sfericheskikh chastits kremnezema po dannym dinamicheskogo rasseyaniya sveta* (The mechanism of the formation of spherical silica particles according to the data of dynamic light scattering). *Proceedings of Komi SC UB RAS*, 2018, No.2 (34), pp.49–55.
11. *Kratkii spravochnik po himii* (Quick reference in chemistry). 4th edition, ed. O. D. Kurilenko, Kiev: Naukova dumka, 1974, 967 pp.
12. Rinkevich A. B., Burhanov A. M., Samoilovich M. I., Belyanin A. F., Klescheva S. M., Kuznetsov E. A. *3D-Nanokompozitnye metallodielektricheskie materialy na osnove opalovykh matrits* (3D Nanocomposite Metal-Dielectric Materials Based on Opal Matrices). *Rossiiskii himicheskii zhurnal*, 2012, V. 56, No. 1–2, pp. 26–35.
13. Samoilovich S. M. *Sintez i svoistva materialov so strukturoi blagorodnogo opala (prirodnykh analogov i 3D-nanokompozitov)* (Synthesis and properties of materials with the structure of noble opal (natural analogs and 3D nanocomposites)). Extended PhD abstract. Moscow: MSU, 1999, 28 pp.
14. Serdobintseva V. V., Kalinin D. V. *Kinetika nadmolekulyarnoi kristallizatsii pri obrazovanii struktur blagorodnogo opala* (The kinetics of supramolecular crystallization in the formation of structures of noble opal). *Geologiya i geofizika*, 2000, V. 41, No. 2, pp. 188–193.
15. 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, No. 11, pp. 291–294.
16. Pontoni D., Narayanan N., and Rennie A. R. Time-Resolved SAXS Study of Nucleation and Growth of Silica Colloids. *Langmuir*, 2002, No. 18, pp. 56–59.