

УДК 542.06

**С.Г. Седунов, М.П. Ступникова, О.М. Демидов,
К.А. Тараскин, А.В. Козырева, Е.В. Филатов**

*ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики»;
ул. 9 Мая, д. 7А, г. Дубна, Московская область, 141980; e-mail: kant1958@yandex.ru*

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ
КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ***Получена 2 декабря 2011 года**Опубликована 28 декабря 2011 года*

02.00.11 - Коллоидная химия

Проведено исследование по разработке методики получения ультрадисперсных золь и коллоидных систем на основе диоксида кремния. Установлен дисперсионный состав наночастиц диоксида кремния в составе коллоидной системы. Обоснована возможность использования полученных золь и коллоидных систем для создания нанокompозитных материалов, обладающих уникальными эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: коллоидные системы, диоксид кремния, наноразмерный силикагель, композиционные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Научный и практический интерес к изучению наноразмерных образований в настоящее время огромен. Наночастицы обладают уникальными механическими, электрохимическими, термическими, акустическими и трибологическими (поведение при истирании) свойствами. Благодаря этим свойствам, наночастицы являются перспективными компонентами для создания новых композитных материалов [1]. Специфика особых свойств неизвестных до настоящего времени типов материалов,

созданных на основе наночастиц, определяется значительной ролью поверхностных явлений, химическая природа которых радикально отличается от тривиальной химии объемного материала [2]. Уникальность свойств наноразмерных образований связана, главным образом, с большим влиянием оборванных молекулярных связей и наличием адсорбированных молекул [3]. Большая площадь активной поверхности, образуемая наночастицами, при их сверхмалых размерах, определяет ряд важных физических [4], оптических [5,6] и каталитических свойств материалов и их поверхностей. Значение рабочей площади поверхности катализатора для активизации химических реакций хорошо известно [7,8] и вполне адекватно описывается законами диффузионной кинетики [9,10]. Этот факт подтверждает тезис о том, что площадь структурированной поверхности является соответствующим параметром активности частиц, находящихся в зоне взаимодействующих поверхностей различных фаз [11,12].

Размеры частиц являются определяющим фактором в проявляемых нанообразованиями свойствах материалов [13]. Вместе с тем неоднородность размеров наночастиц влечёт за собой изменения различных физических свойств композитных материалов, полученных с их применением [14]. Поэтому разработка методов получения однородных составов на базе наночастиц, дисперсность которых существенным образом не различается, необходима для того, чтобы исследовать их физические свойства и обосновать характеристики фракций, включающих элементы близкого размера. На основании этого можно сделать вывод, что разработка методов получения наночастиц однородного состава является одной из приоритетных задач в процессах получения новых композитных материалов на основе

нанообразований.

Диоксид кремния относится к соединениям, получившим широкое распространение в самых различных областях техники. Во многом такое обширное использование определяется возможностью задания специфических свойств путем модификации структурного построения этого соединения [15]. Уникальные свойства разветвленной поверхности соединений диоксида кремния создают благоприятные условия для взаимодействия с различными биосредами [16]. Именно этим фактом могут в значительной степени объясняться широкие возможности применения диоксида кремния в различных областях медицины: диагностике заболеваний, гомеопатии, терапии, фармацевтике и других.

Разработка новых технологий получения кремнеземов с модифицированной поверхностью привела к возможности создания веществ с заданными свойствами и развитию нового научного направления в химии поверхности. Химическая модификация поверхности диоксида кремния приводит к образованию частиц, имеющих практически идеальную сферическую форму и чрезвычайно разветвленную поверхность – от 50 до 380 м² на 1 г вещества. Такие уникальные свойства объясняют достаточно широкие прикладные возможности использования этих материалов в качестве компонентов в процессах выпуска специальных стёкол, керамики, высокопрочных цементов, полимерных материалов [17].

Появление новых пьезоэлектрических монокристаллов с малым поглощением упругих волн и сильной электромеханической связью определяет прогресс в развитии современных направлений акустоэлектроники и акустооптики [18]. Использование структурированных

частиц диоксида кремния открывает возможности получения новых структур [19], имеющих особые кристаллографические ориентации с нулевым температурным коэффициентом частоты упругих колебаний или скорости объемных и поверхностных акустических волн.

Исследование различных структур, созданных на основе современных достижений в области нанотехнологий и обладающих нестандартными характеристиками поверхностей, открывает возможности получения материалов с уникальными свойствами. Технические возможности таких материалов и, в конечном итоге, их потребительские свойства во многом определяются параметрическими условиями создания нанокompозитных структур. Таким образом, разработка перспективных способов синтеза ультрадисперсных составов является актуальной научной и прикладной задачей.

Разнообразие сфер использования коллоидного диоксида кремния предопределило необходимость разработки методов синтеза его ультрадисперсных модификаций. Реализованные в промышленных масштабах технологии наработки аэросилов заключаются в высокотемпературном гидролизе четыреххлористого диоксида кремния в водородно-кислородном пламени. Образующиеся в результате реакции наноразмерные первичные частицы диоксида кремния при столкновении, слипании и спекании друг с другом в условиях высоких температур образуют разветвленные цепные агрегаты с длиной ветвей 150...200 нм. Охлаждение агрегатов ведет к существенному замедлению спекания, и дальнейшие столкновения агрегатов ведут к увеличению их размеров за счет слабых водородных связей между отдельными ветвями, причем размер

образующихся агломератов может достигать нескольких микрометров. Поэтому для получения из товарных аэросилов ультрадисперсных фракций требуется дополнительная механическая обработка, приводящая к образованию трудно стабилизируемых субстанций с размером частиц, соответствующих размерам промежуточных агрегатов (150...200 нм).

В лабораторных исследованиях по разработке новых нанокompозитных материалов востребованы в качестве исходных ингредиентов стабильные полупродукты наноразмерного диапазона. Промышленная технология получения коллоидного диоксида кремния трудно реализуема в лабораторных условиях. В связи с этим актуальной представляется разработка простых и доступных лабораторных методик получения наноразмерных субстанций диоксида кремния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При организации исследований использовалось стандартное лабораторное оборудование, материалы и реактивы.

Для синтеза диоксида кремния использовали следующие исходные вещества: тетраэтоксисилан (ТЭТС) торговой марки «Acros», соляную кислоту и гидроксид натрия производства фирмы «Aldrich».

Перемешивание, гомогенизацию и эмульгирование реакционных смесей осуществляли с использованием лабораторной магнитной мешалки «Ret Basik» производства фирмы «IKA».

Электронно-микроскопические исследования полученных образцов диоксида кремния проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе S-2600N производства фирмы «НИТАСНИ», Япония.

Измерение размеров образующихся структур и дисперсного состава частиц диоксида кремния наноразмерного диапазона проведено с использованием анализатора размера субмикронных частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Great Britain). Измерения дзета-потенциала суспензии диоксида кремния в этаноле проводили на анализаторе размеров субмикронных частиц Zetasizer Nano ZS с использованием универсальной капиллярной U-образной кюветы (DTS1060).

При проведении настоящего исследования для получения наноматериала на основе оксида кремния использовали химическое превращение ТЭТС при воздействии водного раствора гидроксида натрия. Взаимодействие проводили по следующей методике.

На первом этапе в стеклянном стакане готовили раствор, состоящий из 25 мл дистиллированной воды и 0,35 мл 17 % раствора соляной кислоты. К полученному составу добавляли по каплям при перемешивании 6 мл ТЭТС. Полученную смесь перемешивали в течение 5 мин. до полного растворения компонентов. Затем добавляли 35 мл дистиллированной воды и 40 мл ТЭТС и перемешивали в течение 5 мин. Затем доводили общий объём раствора до 160 мл, добавляя дистиллированную воду.

На втором этапе полученный раствор доводили до кипения и добавляли к нему 70 мл 10% водного раствора гидроксида натрия. Добавление раствора гидроксида натрия производили небольшими порциями в течение 15 минут при перемешивании. Образовавшуюся смесь упаривали до объёма 110 мл, охлаждали, фильтровали через бумажный обеззоленный фильтр. Полученный состав сушили в токе инертного газа до достижения стабилизации веса образца. Масса золя диоксида кремния, полученного в

процессе одного синтеза, составляла $0,35 \pm 0,02$ г.

Суспензия диоксида кремния в этиловом спирте была получена по следующей методике. Навеску 0,2 г золя диоксида кремния помещали в химический стакан и добавляли 3,5 мл абсолютного этилового спирта. Полученную смесь интенсивно перемешивали при температуре $60,0 \pm 0,2$ °С в течение 40 мин. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры. Получали однородную смесь – прозрачный состав, не содержащий посторонних примесей или взвесей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы наноразмерного золя диоксида кремния были исследованы электронно-микроскопическим методом на приборе СЭМ. На рисунке 1 представлены микрофотографии экспериментальных образцов золя диоксида кремния.

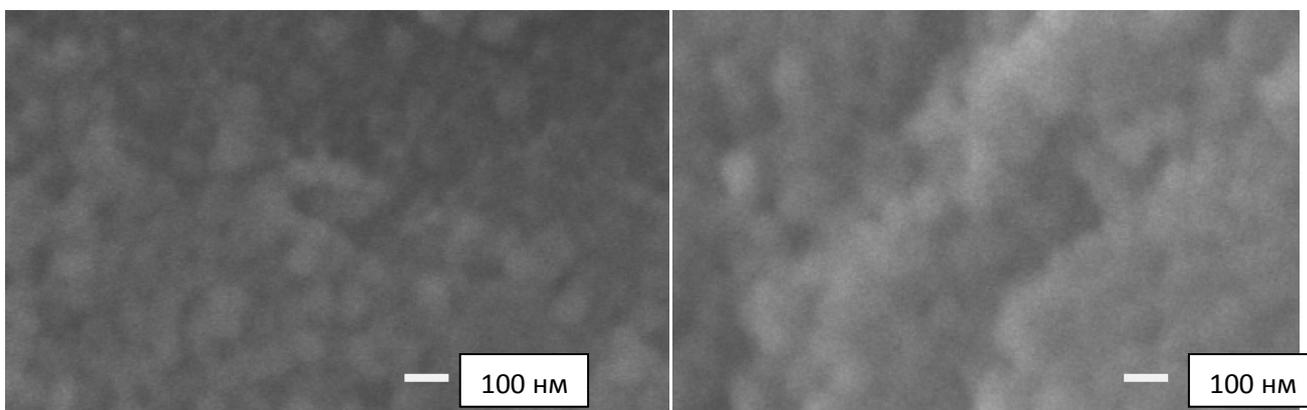


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц диоксида кремния

Изображение, представленное на микрофотографиях, позволяет идентифицировать однородные агрегаты с размерами частиц менее 100 нм. Вместе с тем, необходимо констатировать, что определить точные размеры частиц в диапазоне менее 100 нм, используя исключительно метод СЭМ, не

представляется возможным. Поэтому были проведены дополнительные исследования и на основании полученных данных разработана методика детектирования частиц диоксида кремния наноразмерного диапазона с использованием анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS.

Измерения частиц производили в суспензии заданной концентрации, обеспечивающей надежное получение достоверных результатов на указанном приборе. В процессе исследований было установлено, что наноразмерный диоксид кремния образует наиболее устойчивые суспензии в абсолютном этиловом спирте.

Графически дисперсность частиц диоксида кремния в абсолютном этиловом спирте представлена на рисунке 2.

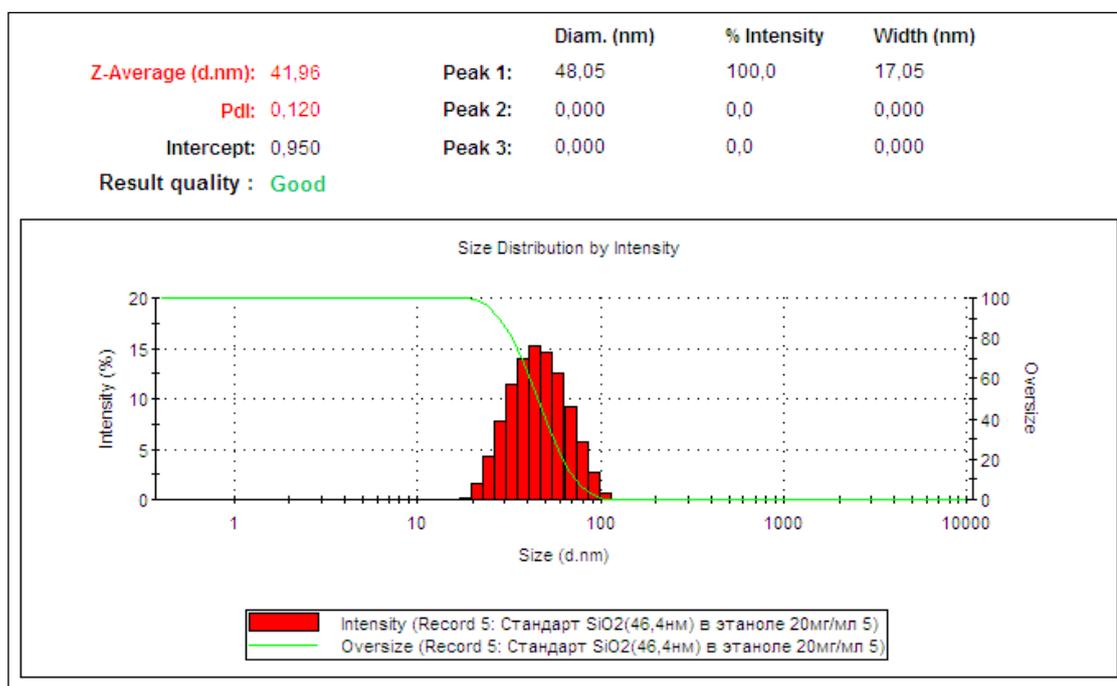


Рис. 2. Дисперсный состав частиц диоксида кремния в этаноле

На основании представленных экспериментальных данных установлено, что средний размер частиц диоксида кремния составил 46,4 нм. Представленные данные свидетельствуют о том, что разброс полученных значений по дисперсности частиц диоксида кремния минимальный и находится в пределах от 40 нм до 100 нм.

Таким образом, в процессе проведенных исследований получены результаты измерений размеров частиц двумя различными методами. Это позволило подтвердить факт синтеза частиц диоксида кремния однородного состава в заданном наноразмерном диапазоне.

Нами также была исследована одна из важнейших характеристик активности наноразмерных коллоидных систем – дзета-потенциал. При контакте двух фаз (диспергированной частицы и растворителя) возникает двойной электрический слой, состоящий из нескольких подслоев [20]. Первый подслой – ионы, адсорбирующиеся на поверхности частицы и придающие ей заряд, называются потенциалобразующими; второй – адсорбционный слой противоионов; третий – диффузный слой тех же противоионов. Эти три слоя образуют электронейтральную мицеллу, которая при движении теряет наиболее удаленную часть диффузного слоя. Поэтому появляется нескомпенсированность поверхностного заряда частицы и становятся возможными электрокинетические явления, которые и характеризует дзета-потенциал, существующий между фракцией ионов адсорбционного слоя и диффузного слоя [21]. Полученное значение дзета-потенциала частиц позволяет сделать заключение об их потенциальной активности и сорбционной способности.

Измерения дзета-потенциала суспензии диоксида кремния в этаноле

проводили при температуре 25 °С. Для контроля воспроизводимости результатов, на каждом из исследуемых образцов было выполнено не менее десяти повторных измерений. Полученные результаты представлены на рисунке 3.

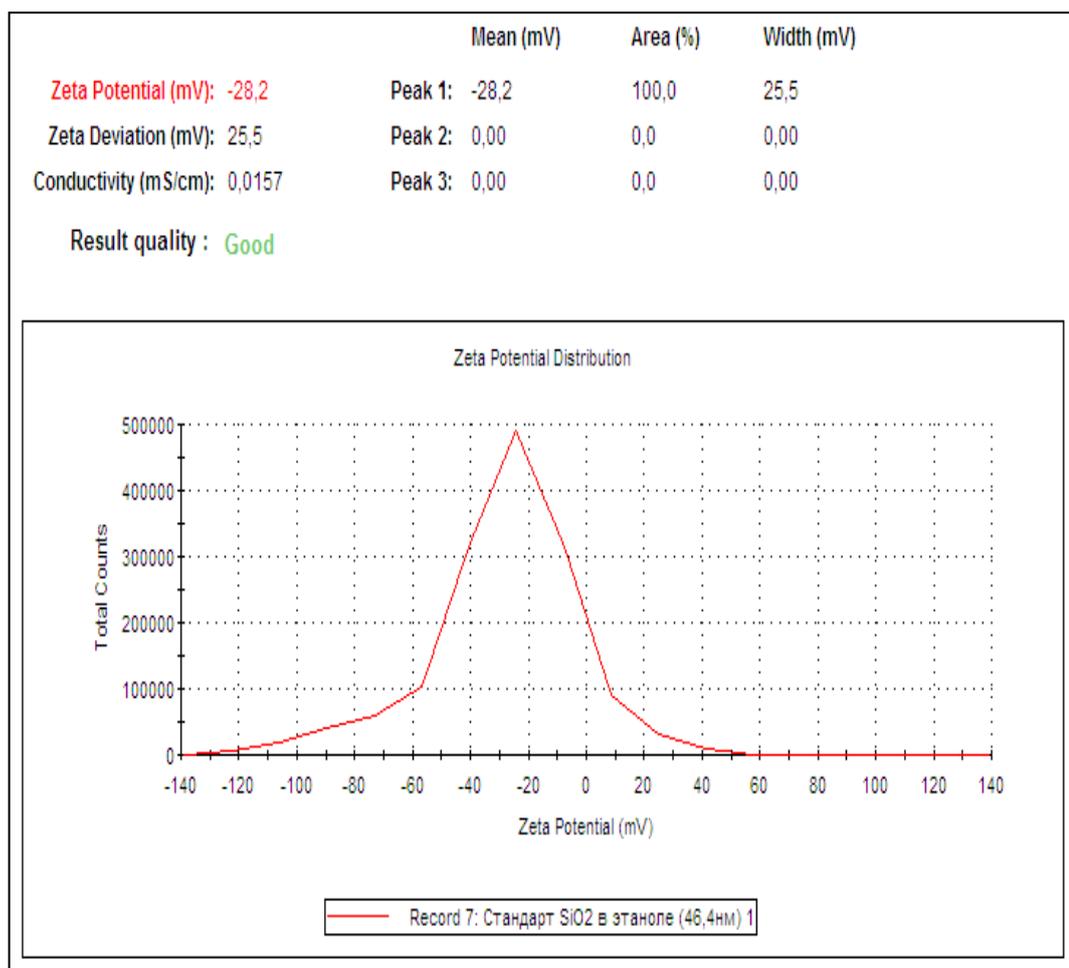


Рис. 3. Дзета-потенциал частиц диоксида кремния

Значение дзета-потенциала для частиц диоксида кремния составляет 28,2 mV, что свидетельствует о нескомпенсированности поверхностного заряда частиц и, соответственно, потенциально высокой активности

поверхности.

Поскольку известно, что активная поверхность материалов является уникальной особенностью веществ в наносостоянии, целесообразно предположить, что полученные предлагаемым способом частицы диоксида кремния могут являться основой для создания нанокompозитных материалов с уникальными эксплуатационными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют оценить возможность создания золей и коллоидных систем, состоящих из наночастиц диоксида кремния заданного размерного диапазона.

Характеристики полученных составов установлены при реализации двух различных подходов с привлечением современного аналитического оборудования.

Полученные результаты могут являться основой для оптимизации условий создания новых материалов на основе наноструктурных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. / М. : Физматлит, 2009. 415 с.
2. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника. Мировые достижения – 2008 год. / М. : Техносфера. 2008. 432 с.
3. Холоденко В.П., Чугунов В.А., Кобзев Е.Н. Биобезопасность наноматериалов и нанотехнологий: доклад / ФГУН «Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии», Оболенск, МО, 2006. 3 с.

4. Grabiec P., Domanski K., Janus P., Zaborowski M., Jaroszewicz B. Microsystem technology as a road from macro to nanoworld // Bioelectrochemistry. 2005. Vol. 66, № 1-2. P. 23 - 28.
5. Kasai Hitoshi // J. Jap. Soc. Colour Mater. 2004. 77, № 3. P. 128 - 132.
6. Qiu Feng-xian, Zhou Yu-ming, Liu Ju-sheng, Zhang Xu-ping. Ganguang kexue yu guanghua xue // Photogr. Sci. and Photochem. 2005. Vol. 23, № 2. P. 136 - 143.
7. Мухленов, И.П. Технология катализаторов. / Л. : Химия, 1989. 272 с.
8. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. / М. : Издательский центр «Академия», 2003. 256 с.
9. Быков, Моделирование критических явлений в химической кинетике. / М. : КомКнига, 2006. 323 с.
10. Скатецкий В.Г., Свиридов Д.В., Яшкин В.И. Математические методы в химии. / Минск : ТетраСистемс, 2006. 368 с.
11. Воронков Г.Я. Феномен поверхности – мир межфазной границы. / М. : Поколение, 2009. 208 с.
12. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина А.Е. Коллоидная химия. / М.: Высш. школа, 2007. 444 с.
13. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. / М. : Техносфера, 2009. 336 с.
14. Суздальев И.П., Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. / М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 592 с.
15. Савченко Н.С. Синтез и исследование свойств конструктивных и функциональных материалов на основе оксида кремния IV. Автореферат диссертации канд. хим. наук. / Томск, 2008 г.
16. Международная научная конференция «Химия, химическая технология и

биотехнология на рубеже тысячелетий»: материалы. / Томск, 2006.

17. Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: материалы Всероссийской конференции. / Под общ ред. В.В.Стацурь; ГАЦМиЗ, Красноярск, 2003. 234 с.

18. Speciality inorganic chemicals: the proceeding of a Symposium, University of Salford, September 10–12, 1980. / London : The Royal Society of Chemistry, 1981.

19. Андреев И.А. Монокристаллы с умеренной и сильной электромеханической связью для акустоэлектроники и акустооптики. Диссертация доктора физико-математических наук / Санкт–Петербург, 2008.

20. Дубровский, В.Г. Теория формирования эпитаксильных наноструктур. / М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009. - 352 с.

21. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. / М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.