

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.Р. Якубовський, В.О. Коцюбинський

## Атомна будова та морфологія наночастинок пірогенного кремнезему

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: [mvrif@rambler.ru](mailto:mvrif@rambler.ru)*

Використовуючи трансмісійну електронну мікроскопію, інфрачервону спектроскопію та метод низькотемпературної адсорбції-десорбції молекул азоту на поверхні дисперсного матеріалу досліджена атомна будова та морфологія наночастинок пірогенного кремнезему. З'ясувано, що структурними мотивами рентгеноаморфного  $\text{SiO}_2$  є короткі відкриторозгалужені ланцюжкові кластери довжиною 0.6-2,4 нм. В одному повторювальному фрагменті лінійної частини ланцюжкового кластера містяться два тетраедри  $\text{SiO}_4$ , які спрямовані вершинами по чергово вниз та вгору і з'єднані між собою через спільний атом кисню. Міжтетраедричний кут  $\text{SiOSi}$  вздовж ланцюжка близький до  $180^\circ$ .

Показано, що поруватість пірогенного кремнезему пов'язана з агрегатованістю первинних наночастинок. Об'єм мезопор у пірогенному матеріалі становить  $0.26 \div 0.6 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . Виявлено, що середній радіус мезопор із збільшенням дисперсності первинних наночастинок зменшується з 34 нм до 10 нм. Внесок мікропор у загальний об'єм пор матеріалу є малим і складає всього  $0.003 \div 0.029 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

**Ключові слова:** пірогенний кремнезем, кристалічні модифікації кремнезему, інфрачервона спектроскопія, силосановий зв'язок, тетраедри  $\text{SiO}_4$ , трансмісійна електронна мікроскопія, структурний мотив, поруватість, розподіл пор за розмірами.

*Стаття постуила до редакції 17.09.2009; прийнята до друку 15.03.2010.*

### Вступ

Окрім кристалічних модифікацій кремнезему, розповсюджених у природі переважно у формі кварцу, крестоаліту, досить поширені й аморфні різновиди  $\text{SiO}_2$ .

До них належать насамперед природні опали, кварцове скло, кремнезему біогенного походження, синтетичні форми діоксиду кремнію з розвинутою поверхнею – силікагель, сілохроми, аеросили, порувате скло на основі  $\text{SiO}_2$ , біла сажа та інші.

Характерним виявом аморфної будови кремнезему є відсутність дальнього порядку в розташуванні атомів кисню та силіцію, ізотропність фізико-хімічних властивостей, відмінність від нуля ентропії зазначених матеріалів при температурі 0 К [1-2].

Із аморфних кремнеземів найбільш детально досліджена структура кварцового скла [1-3]. Сучасні погляди на його будову значною мірою відповідають уявленню Захаріасена тридцятих років минулого століття [1]. Основу структури кварцового скла складають з'єднані вершинами тетраедри  $\text{SiO}_4$ , що утворюють трьохмірну неупорядковану сітку. Функція радіального розподілу (ФРП) атомів скла відображає ймовірність виявлення певного атома

стосовно іншого, містить набір максимумів із дедалі зростаючою із відстанню дифузністю [4].

Перший найбільш інтенсивний і розрізнений максимум, локалізований на відстані 0,162 нм, другий, менш інтенсивний, – на відстані 0,265 нм. Ці міжатомні відстані відповідають довжинам зв'язку  $\text{Si-O}$  і  $\text{O-O}$  в тетраедрах  $\text{SiO}_4$  і в цілому збігаються з аналогічними величинами для кристалічних модифікацій кремнезему з тетраедричною координацією атомів силіцію [5]. Наступні максимуми стають все більш розмитими. При значеннях більших від 0,6-0,7 нм на ФРП взагалі відсутні явно виражені максимуми. Така форма кривих ФРП свідчить про наявність ближнього порядку в структурі кварцового скла, а також інших аморфних різновидів  $\text{SiO}_2$  [6-7].

В останні роки стрімко зросла кількість робіт, присвячених математичному моделюванню структури аморфного кремнезему [5]. У більшості з них одержані додаткові аргументи, які підкріплюють обґрунтованість моделі неупорядкованої просторової сітки.

Однак рентгенографічні дані [5] стали основою для уявлень про мікротришні будову аморфного кремнезему, особливо кварцового скла. Кристалічна

модель, як виявилось, не менш переконливо описує його структуру.

Вона передбачає наявність у структурі кварцового скла впорядкованих областей – мікрокристалітів розміром  $\leq 0.8-1$  нм, розділених неупорядкованими ділянками [6,8]. За оцінками авторів [9,10] кристаліти містять декілька десятків тетраедрів  $\text{SiO}_4$ .

З позиції мікрокристалічної моделі аморфного кремнезему логічно виділити відповідні структурні мотиви кристалічних модифікацій  $\text{SiO}_2$ , що найбільш повно описують його структуру. Застосування правил послідовних шаблонів Оствальда [2] до процесів швидкого охолодження розплаву  $\text{SiO}_2$  дає підставу поставити у відповідність склоподібній аморфній структурі мотиви кварцу або кристобаліту.

Висновки про існування в аморфних зразках  $\text{SiO}_2$  (аерогелі і ксерогелі) кристалітів з будовою кварцу або тридиміту зроблено в роботі [11] на основі даних ІЧ спектроскопічного дослідження. В іншій роботі [12], осліджуючи силікагель цим же методом, автори роблять висновки про наявність у матеріалі також кристалітів із стрічковими мотивами, характерними для воластонітів. Суперечливі структурно-хімічні висновки авторів робіт [11,12] пов'язані, мабуть, з проблемами інтерпретації ІЧ спектрів дисперсних кремнеземів.

Значно інформативнішими виявились дослідження структури аморфних кремнеземів за допомогою ЯМР-спектроскопії на ядрах силіцію-29. Аналіз спектрів ЯМР  $^{29}\text{Si}$  високого розрізнення у твердій фазі дозволив ідентифікувати в силікагелі об'ємні структури з мотивами кристобаліту [13,14], а в пірогенному кремнеземі аеросилі – одночасно кварцу та кристобаліту [13].

Переважає більшість аморфних кремнеземів має глобулярну будову. Первинні частинки, що утворюють об'ємну ксерогелевидну структуру, як правило, є сферичними [3].

Особливістю пірогенного методу одержання наночастинок кремнезему являється те, що зародження та ріст глобул здійснюється в умовах розвиненої турбулентності реакційного середовища. Одночасно із утворенням первинних наночастинок  $\text{SiO}_2$  відбувається їх коагуляція та коалесценція, які забезпечують формування вторинних структур у вигляді агломератів різної конфігурації.

Оскільки відомі марки пірогенного  $\text{SiO}_2$ , що відрізняються за ступенем дисперсності первинних частинок, одержуються при різних температурі і швидкості реакційного потоку, тому будова і пористість вторинних структур буде у свою чергу залежати від розміру первинних частинок і умов їх синтезу.

Приведені вище результати досліджень засвідчують, що на сьогоднішній день не з'ясована будова аморфного кремнезему, не вивчений вплив умов одержання на морфологію наночастинок та їх пористість.

При дослідженні будови наночастинок  $\text{SiO}_2$  доцільно використовувати спектральні методи діагностики в поєднанні з сучасною трансмісійною

електронною мікроскопією. Наявність у структурі аморфних кремнеземів гетерогенних мікрокристалітів повинна проявлятися на зображенні первинних частинок у вигляді окремих доменів.

У даній роботі ставилось завдання дослідити атомну будову, морфологію та пористість наночастинок із різною дисперсністю та питомою поверхнею.

## I. Матеріали та методи їх дослідження

Дослідні зразки нанодисперсного діоксиду кремнію із питомою поверхнею 52; 150; 179; 270 і  $414 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  та відповідно із їх середнім розміром 50; 18; 15; 10 і 7 нм отримували методом спалювання пари тетрахлориду кремнію у воднево-повітряному полум'ї при температурі 1100-1400 °C [15].

Порошковий матеріал із найменшою питомою поверхнею зазначеного ряду одержували, використовуючи в якості прекурсора метилтрихлорсилан. Аналітичні характеристики дослідних зразків відповідали показникам технічних умов України для промислових марок кремнезему А-50; А-150; А-200; А-300 та А-380 (ТУ У 24.6-05540209:2007).

Досліджувані матеріали одержані на промисловій технологічній лінії Дослідно-експериментального виробництва Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України в м. Калуші.

Аналітичні характеристики наночастинок пірогенного кремнезему, що стосуються їх пористості, визначались за ізотермами низькотемпературної адсорбції-десорбції молекул азоту. Дослідження процесів адсорбції-десорбції азоту здійснювали з використанням аналізатора Micrometrics ASAP 2405N. Специфічну питому поверхню порошкового матеріалу ( $S_p$ ) вимірювали згідно загальноприйнятої методики [16].

Загальний об'єм пор  $V_p$  визначали за адсорбцією молекул азоту при  $p/p_0 = 0.98-0.99$ , де  $p$  і  $p_0$  відповідно рівноважний тиск і тиск насиченої пари азоту при температурі 77.4 К.

Розрахунок розподілу пор за розмірами  $f_v(R)$  здійснювали за результатами, одержаними при десорбції азоту, використовуючи рівняння Нгуена-До та метод регуляризації [17] при фіксованому параметру  $\alpha = 0.01$ . При цьому враховували, що пори в матеріалі сформовані переважно в результаті конденсації сферичних наночастинок.

Питому поверхню мезопор і відповідно їх об'єм ( $V_{\text{мез}}$ ) визначали за рівнянням Кисельова [18]. Внесок мікропор ( $V_{\text{мікр}}$ ) в загальному об'ємі пор матеріалу розраховували за рівнянням Дубініна-Астахова та Дубініна-Стоклі [19].

У розподілі пор за розмірами  $f_v(R)$  врахований внесок мікропор із радіусом  $R < 1$  нм, мезопор  $1 \text{ нм} \leq R \leq 25 \text{ нм}$  та макропор  $R > 25 \text{ нм}$ .

Морфологію наночастинок  $\text{SiO}_2$  та їх мікроструктуру досліджували з допомогою

трансмсійного електронного мікроскопа JEM 2100F. Зміна прискорюючої напруги від 80 кВ до 200 кВ дозволяє регулювати збільшення зображення досліджуваного об'єкту з кратністю від  $\times 50$  до  $\times 1500000$ . Роздільна здатність мікроскопа щодо крапок становила 0.19 нм, ліній – 0.1 нм.

Атомну структуру наночастинок пірогенного кремнезему різного ступеня дисперсності досліджували також методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ спектроскопії).

Спектри зазначених матеріалів записувалися з використанням Фур'є - спектрометра Thermo Nicolet та спектрометра SPECORD M80. Для запису спектра наважку дослідного зразка  $\text{SiO}_2$  (4 мг) змішували з сухим КВг у співвідношенні 1:100 і гомогенізували у вібраційному млині 5 хвилин. Із приготовленої суміші формували пластинки розміром  $8 \times 20$  мм і масою 20 мг.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

До недавнього часу вважалося, що наночастинок пірогенного кремнезему мають ідеальну сферичну форму і є неагрегованими [20].

Однак, розглядаючи їх зображення, які приведені на рис. 1, можна зауважити, що первинні наночастинок пірогенного продукту є зрощеними між собою і утворюють об'ємне мереживо взаємозв'язаних глобул.

Очевидно, що у полум'ї, під час синтезу наночастинок  $\text{SiO}_2$  в результаті їх коагуляції та коалесценції під впливом турбулентної дифузії, йде формування вторинних структур у вигляді агрегатів та асоціатів [15]. Упаковуючись із різною щільністю, первинні наночастинок у місцях контакту спікаються, утворюючи агрегати, які у свою чергу об'єднуються в асоціати.

На рис. 2 приведені ізотерми адсорбції-десорбції молекул азоту на поверхні наночастинок  $\text{SiO}_2$  різного ступеня дисперсності.

За формою графічна залежність  $a = f(p/p_0)$ , а також за наявною граничною адсорбцією при досягненні тиску насиченої пари  $p_0$  ізотерми можна віднести до п'ятого типу за класифікацією Брунауера. Специфічним є і те, що процес адсорбції азоту ускладнений капілярною конденсацією.

При його десорбції спостерігається явище сорбційного гістерезису. Ізотерми адсорбції та десорбції при наявності капілярної конденсації не співпадають, оскільки десорбція проходить при менших тисках порівняно з адсорбцією.

При розгляді графічних залежностей диференціального розподілу пор за розмірами різних марок пірогенного  $\text{SiO}_2$  (рис. 3) бачимо, що пориста структура аерогелевидного матеріалу сформована із макро-, мезо- та мікропор. Характерно, що із зростанням середнього діаметру  $d_c$  первинних частинок кремнезему, зростає радіус мезопор R.

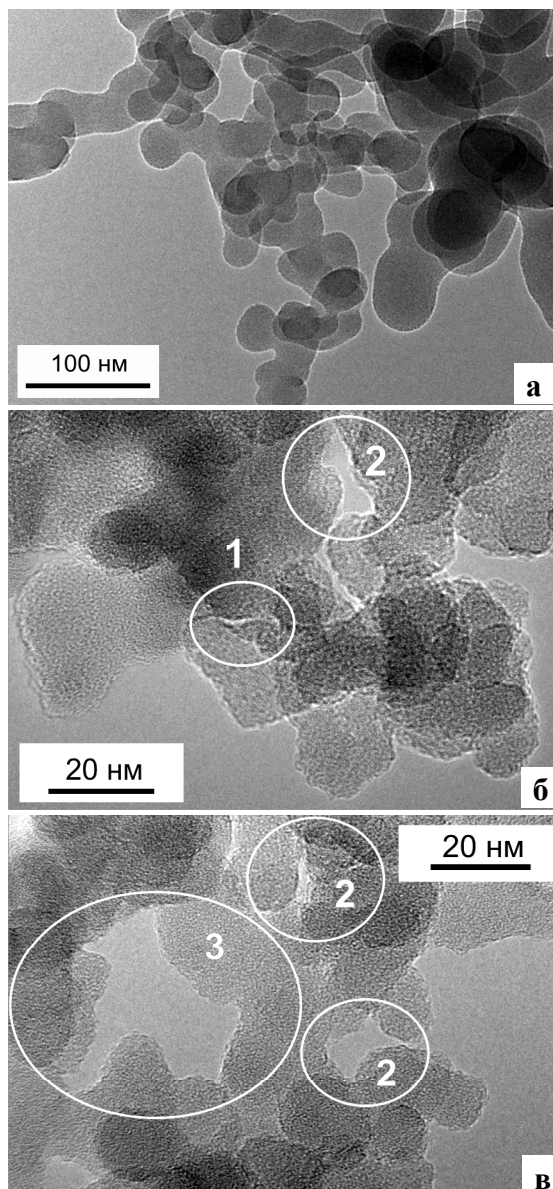


Рис. 1. Зображення наночастинок пірогенного кремнезему з питомою поверхнею  $52 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (а) та  $179 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (б, в). Кільцями обведені мікро- (1), мезо- (2) та макропори (3).

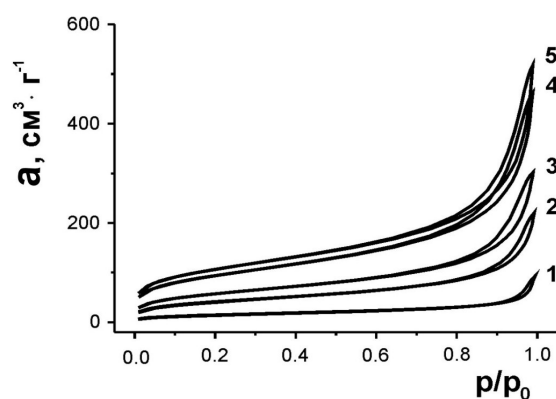
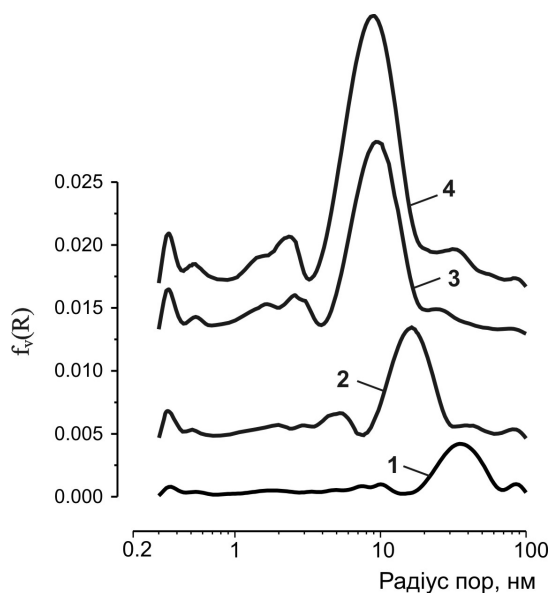


Рис. 2. Ізотерми адсорбції-десорбції молекул азоту на поверхні наночастинок кремнезему з питомою поверхнею 52(1), 150(2), 179(3), 270(4) та  $414 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (5).



**Рис. 3.** Залежності диференціального розподілу пор за розмірами різних марок пірогенного SiO<sub>2</sub>: A-50(1), A-150(2), A-300(3) та A-380 (4).

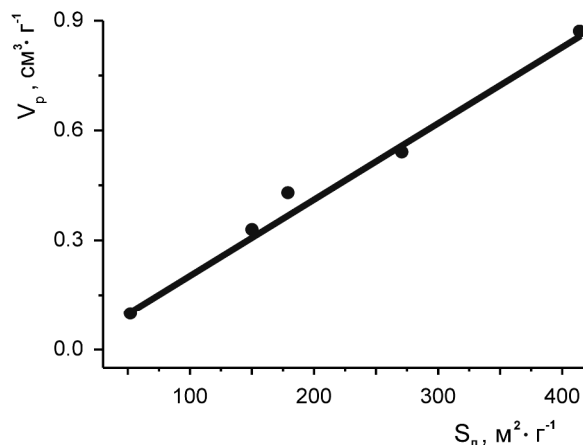
Аналізуючи наведені в таблиці 1 дані щодо об'єму макро-, мезо- та мікропор, а також показані на рис. 3 графічні залежності диференціального розподілу пор за розмірами різних марок пірогенного SiO<sub>2</sub>, можна виявити, що найбільший об'єм в аерогелевидному матеріалі займають мезопори. Причому із зростанням середнього діаметру наночастинок d<sub>c</sub> збільшується радіус мезопор. Так для кремнезему з d<sub>c</sub> рівному 7; 10; 15 та 50 нм середній радіус мезопор відповідно становить 6; 8.5; 10.5 та 34 нм.

Приведені зображення агрегованих наночастинок та результати адсорбційних досліджень дозволяють зробити висновок, що мезопори в пірогенному продукті є пустотами, які сформувались між наночастинками в результаті їх конденсації і часткового спікання у полум'ї.

Внесок мікропор у загальний об'єм пор матеріалу є малим і складає всього 0,003-0,029 см<sup>3</sup> · г<sup>-1</sup>. Визначений за ізотермами адсорбції-десорбції азоту розмір мікропор становить 0,6-1,0 нм. Однак, на фотографіях глобул кремнезему, одержаних з допомогою трансмісійного електронного мікроскопу вдається виявити в об'ємі наночастинок мікропори розміром ~ 0,3 нм. Вони переважно локалізованні в

атомних рядах, що зв'язують основні ланцюжкові структурні мотиви. Розмір мікропор співрозмірний з розміром тетраедру SiO<sub>4</sub>. Це свідчить про те, що мікропори в об'ємі глобул SiO<sub>2</sub> є структурними дефектами. Із зменшенням розміру наночастинок кількість мікропор зростає. Деяко більші мікропори розміщені в місцях зрощення глобул.

Загалом простежується лінійна залежність зростання загального об'єму пор із збільшенням питомої поверхні наночастинок пірогенного кремнезему (рис. 4).



**Рис. 4.** Залежність загального об'єму пор від питомої поверхні наночастинок кремнезему.

В основі кристалічних структур кремнезему та силікатів лежить тетраедр SiO<sub>4</sub>, утворений внаслідок sp<sup>3</sup>-гібридації валентних електронів силіцію.

Згідно правила Магнуса, вид координаційного поліедра в оксидному матеріалі залежить від відношення радіуса катіона r<sub>к</sub> до радіуса аніона r<sub>а</sub>. Чим менший катіон, тим менше його координаційне число по відношенню до аніона. У межах 0,225 < r<sub>к</sub>/r<sub>а</sub> < 0,414 забезпечується структурнохімічна стабільність тетраедричної координації катіону. Практично у кремнеземах та силікатах силіцій зберігає тетраедричну координацію щодо кисню, оскільки відношення r<sub>к</sub>/r<sub>а</sub> = 0.39.

У зазначених матеріалах тетраедри SiO<sub>4</sub> з'єднуються між собою переважно через спільні атоми кисню. Загальних ребер та граней тетраедри SiO<sub>4</sub> не мають, оскільки згідно правила Полінга такі структури є малостійкими.

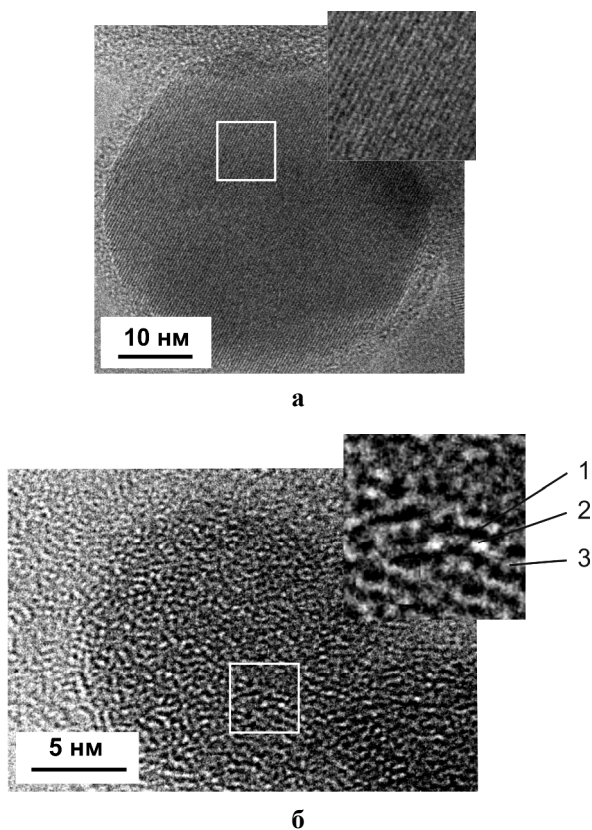
**Таблиця 1**

Питома поверхня та об'єм пор різних марок пірогенного кремнезему

Характеристики матеріалу	A-50	A-150	A-200	A-300	A-380
S <sub>п</sub> , м <sup>2</sup> · г	52	150	179	270	414
d <sub>с</sub> , нм	50	18	15	10	7
V <sub>мік</sub> , см <sup>3</sup> · г <sup>-1</sup>	0.003	0.007	0.011	0.023	0.029
V <sub>мез</sub> , см <sup>3</sup> · г <sup>-1</sup>	0.047	0.263	0.301	0.513	0.597
V <sub>мак</sub> , см <sup>3</sup> · г <sup>-1</sup>	0.076	0.159	0.114	0.008	0.378
V <sub>р</sub> , см <sup>3</sup> · г <sup>-1</sup>	0.1	0.338	0.426	0.544	0.829

Висока роздільна здатність використаного для проведення досліджень трансмісійного електронного мікроскопа дозволяє розрізнити впорядковані групування атомів в кристалічних та аморфних матеріалах.

На рис. 5, а показана фотографія наночастинки пірогенного діоксиду титану анатазної модифікації. Зображення глобули  $\text{TiO}_2$  дозволяє розрізнити атомні ряди в матеріалі і за відстанню між ними можна навіть визначити кристалографічну орієнтацію кристалу.



**Рис. 5.** Зображення наночастинок пірогенного  $\text{TiO}_2$  (а) та пірогенного  $\text{SiO}_2$  (б). Цифрами показані темні (1) та світлі (3) домени, а також структурні дефекти матеріалу (2).

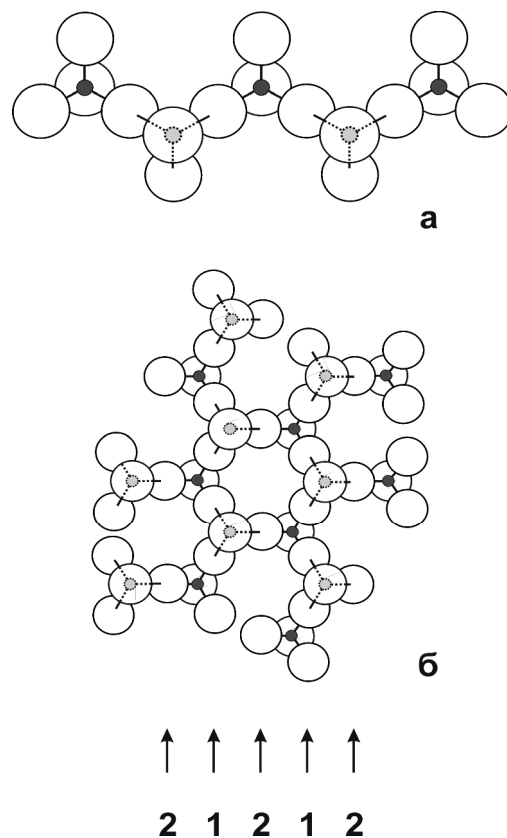
Розглядаючи зображення наночастинки пірогенного  $\text{SiO}_2$  (рис. 5, б), бачимо нитковидні домени довжиною 0.6-2.4 нм і шириною 0.26-0.28 нм. Темні за світловим відтінком домени межують із світлими доменами такої ж ширини.

У різних кристалічних модифікаціях кремнезему довжина ребра тетраедра  $\text{SiO}_4$  рівна 0.297-0.298 нм.

Вказана ширина доменів співрозмірна з середньою висотою грані тетраедра, тому короткі нитковидні домени є ланцюжковими кластерами, сформованими із тетрадрів  $\text{SiO}_4$ . Причому в ланцюжковому кластері кількість тетрадрів  $\text{SiO}_4$  переважно відповідає магічним числам 2,4 або 8.

Слід відзначити, що при абляції в промені ексимерного лазера пористих кремнеземних матеріалів утворюються стабільні кластери  $[(\text{SiO}_2)_n\text{O}_2\text{H}_3]$ , які містять молекули  $\text{SiO}_2$ , кількості яких теж співпадає з магічними числами 4 та 8 [21].

З'ясуємо алгоритм об'єднання тетрадрів  $\text{SiO}_4$  у ланцюжкових кластерах. Із загальних міркувань лінійна конденсація тетрадрів  $\text{SiO}_4$  повинна забезпечити можливість формування за участю ланцюжкових кластерів трьохмірної структури наночастинок  $\text{SiO}_2$ . Таку можливість має лише відкриторозгалужений ланцюжок із періодом у два тетраедри (рис. 6, а). Періодичність ізольованого ланцюжка визначається як кількість поліедрів в одному повторюваному фрагменті лінійної частини ланцюжка [4].



**Рис. 6.** Ланцюжковий мотив у структурі аморфного  $\text{SiO}_2$ , утворений лінійною конденсацією тетрадрів  $\text{SiO}_4$  (а) та фрагмент структури кремнезему (б). Цифрами показані ряди атомів кисню із великою (1) та малою (2) їх щільністю на одиницю довжини.

Для формування трьохмірної структури за участю ланцюжкових кластерів тетраедри  $\text{SiO}_4$  вздовж ланцюжка повинні бути спрямовані вершинами почергово вниз та вверх. При такому об'єднанні тетрадрів кут  $\varphi_{\text{SiOSi}}$  вздовж лінійного ланцюжка становить  $180^\circ$ . На рисунку із зображенням лінійних ланцюжків, об'єднаних мітками  $\text{Si-O-Si}$ , можна виявити ізольовані шестичленні кільця, які утворені ребрами тетрадрів  $\text{SiO}_4$  (рис. 6, б).

В атомній структурі аморфного  $\text{SiO}_2$  ряд сформований із атомів кисню, розміщених на відстані рівній довжині ребра тетраедра  $\text{SiO}_4$ , оточений чотирма рядами кисню, в яких міститься у

два рази менше атомів кисню. У площині, перпендикулярній ланцюжковим кластерам, ряди із атомів кисню будуть виглядати як крапчасті плями. Такі плями ми спостерігаємо на фотографіях мікроструктури кремнезему.

Таким чином, трьохмірна атомна структура наночастинок пірогенного SiO<sub>2</sub> сформована із структурних мотивів у вигляді коротких і відкритих ланцюжкових кластерів із періодом у два тетраедри SiO<sub>4</sub>. Однак просторова розорієнтованість ланцюжкових кластерів, їх різна довжина, створюють структурну невпорядкованість і роблять наночастинок кремнезему рентгеноаморфними.

У ІЧ спектрах наночастинок пірогенного кремнезему валентним симетричним та асиметричним коливанням тетраедрів SiO<sub>4</sub> належить відповідно середня за інтенсивністю смуга при 808-810 см<sup>-1</sup> та широка інтенсивна смуга 1400-900 см<sup>-1</sup> (рис. 7). Деформаційним коливанням силосанового остова відповідає смуга з максимумом при 480-471 см<sup>-1</sup>.

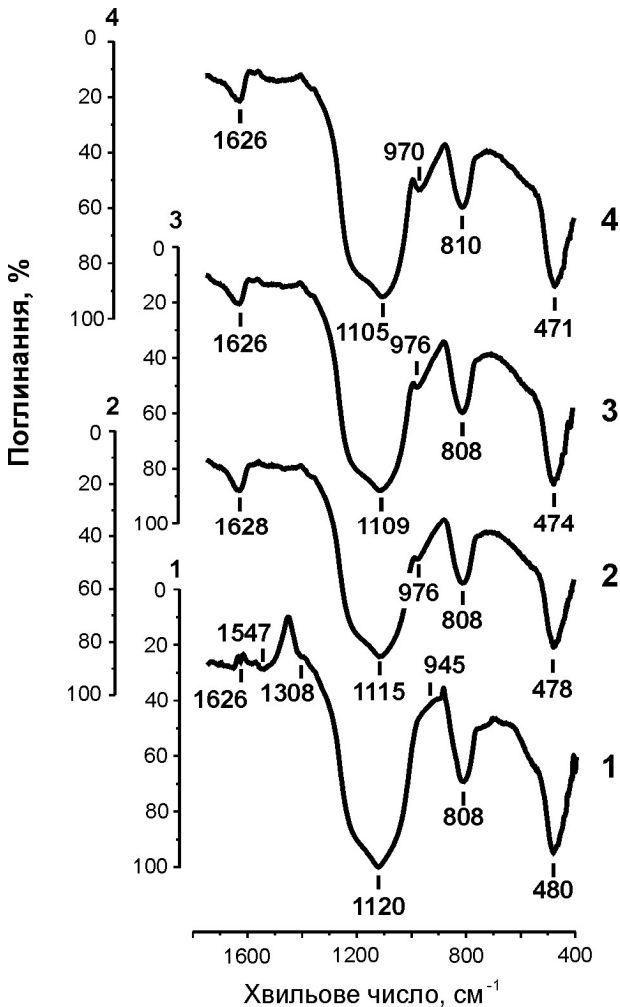


Рис. 7. ІЧ спектри пірогенного кремнезему А-50 (1), А-150 (2), А-300 (3) та А-380 (4).

Для збільшення інформативності спектру ми широку смугу 1400-900 см<sup>-1</sup> (рис. 8). розклали на парціальні складові з допомогою комп'ютерної

програми [22]. Форма спектральної лінії задавалася функцією псевдо-Фойгта, в якій коефіцієнт Лоренца-Гауса приймався рівним нулю. Також використовувався градієнтний метод мінімізації середньо-квадратичних відхилень розрахованих даних від експериментальних.

Частотні характеристики шістьох спектральних ліній, виявлених у результаті розкладу вказаної смуги у спектрах кремнезему різного ступеня дисперсності, приведені в табл. 2. При суперпозиції парціальних смуг повністю відтворюється загальний контур вихідної смуги поглинання.

Таблиця 2

Частотна характеристика парціальних складових смуги 1400-900 см<sup>-1</sup> в ІЧ спектрі різних марок пірогенного кремнезему

№ лінії	Хвильове число, см <sup>-1</sup>			
	А-50	А-150	А-300	А-380
1	1308	-	-	-
2	1240	1238	1236	1234
3	1182	1178	1174	1172
4	1118	1111	1107	1101
5	1047	1043	1041	1040
6	-	968	968	968
7	945	939	939	941

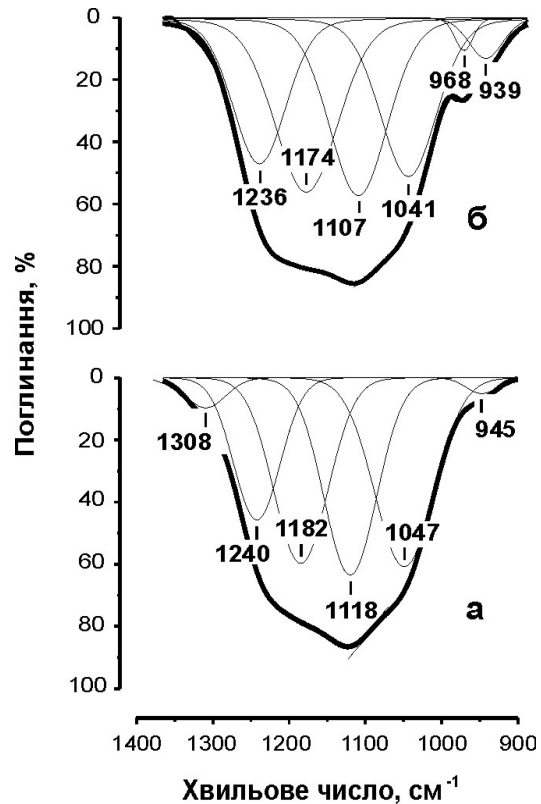


Рис. 8. Парціальні компоненти смуги асиметричних коливань 1400-900 см<sup>-1</sup> у ІЧ спектрі наночастинок з питомою поверхнею 52 м<sup>2</sup> · г<sup>-1</sup> (а) та 414 м<sup>2</sup> · г<sup>-1</sup> (б).

У спектрі наночастинок кремнезему із питомою поверхнею  $52 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  містяться слабкі за інтенсивністю смуги при  $1308 \text{ см}^{-1}$  та  $945 \text{ см}^{-1}$ . При збільшенні  $S_p$  матеріалу смуга при  $1308 \text{ см}^{-1}$  зникає, а інша смуга при  $945 \text{ см}^{-1}$  зростає за інтенсивністю і розщеплюється на дві смуги з максимумами при  $968 \text{ см}^{-1}$  і  $939\text{-}941 \text{ см}^{-1}$  (рис. 8, б). Чотири інші інтенсивні смуги при  $1240$ ;  $1182$ ;  $1118$  та  $1047 \text{ см}^{-1}$  при зростанні дисперсності наночастинок кремнезему зменшують свої частотні характеристики. Зміщення частоти коливних мод кремнезему в довгохвильову область при зменшенні розміру наночастинок є проявом розмірного ефекту, пов'язаного із впливом Лапласового тиску [23].

Тепер проаналізуємо ІЧ спектри кристалічних модифікацій  $\text{SiO}_2$  кварцу, кристобаліту, коеситу та тридиміту (рис. 9) із врахуванням структурних особливостей кожного матеріалу. Використавши дані про просторову групу симетрії, параметри комірки кристалічних модифікацій кремнезему, ми розрахували довжину силосаного зв'язку  $\text{Si-O}$  в тетраедрах  $\text{SiO}_4$  і міжтетраедричний кут  $\phi_{\text{SiOSi}}$  (таблиця 3).

На основі даних, отриманих унаслідок рентгеноструктурних та нейтронографічних досліджень силікатів, Лібау [4] дійшов висновку, що довжина силосаного зв'язку  $\text{Si-O}$  ( $l_{\text{Si-O}}$ ) і валентні кути  $\phi_{\text{SiOSi}}$  та  $\phi_{\text{OSiO}}$  можуть змінюватися в межах:

$$\begin{aligned} 0.157 \text{ нм} < l_{\text{Si-O}} < 0.172 \text{ нм}, \\ 98^\circ < \phi_{\text{OSiO}} < 122^\circ, \\ 120^\circ < \phi_{\text{SiOSi}} < 180^\circ. \end{aligned}$$

У кристалічних модифікаціях  $\text{SiO}_2$  ряд значень  $l_{\text{Si-O}}$  є вужчим –  $0.1594 \text{ нм} < l_{\text{Si-O}} < 0.1621 \text{ нм}$ , а

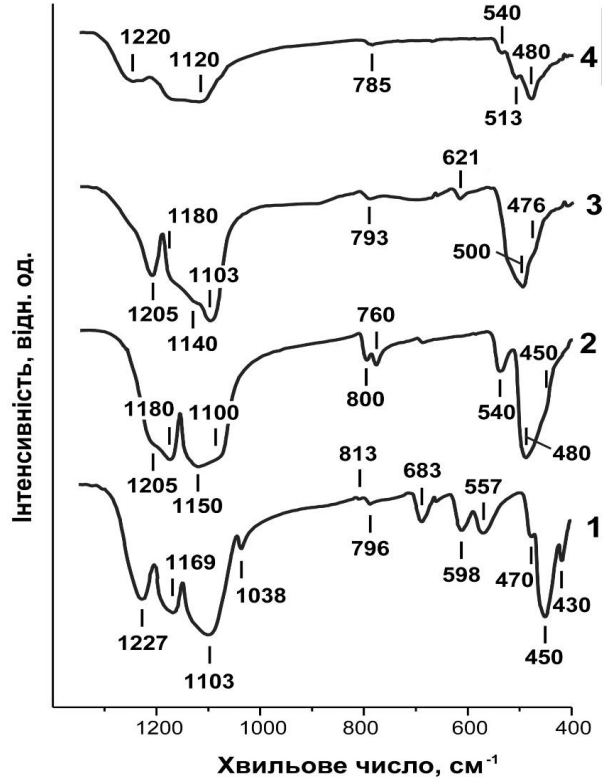


Рис. 9. ІЧ спектри кристалічних модифікацій кремнезему: коеситу (1), кварцу (2), кристобаліту (3) та тридиміту (4) [28].

тетраедри  $\text{SiO}_4$  об'єднуються під кутами  $137^\circ < \phi_{\text{SiOSi}} \leq 180^\circ$ .

Особливість кристалічної структури кремнеземів та силікатів проявляється в тому, що довжина

Таблиця 3

Параметри комірки, довжина силосанових зв'язків у тетраедрі  $\text{SiO}_4$  та міжтетраедричні кути  $\text{Si-O-Si}$  кристалічних модифікацій кремнезему

Структурні характеристики		Найменування матеріалу				
		кварц [24]	кристобаліт [25]	тридиміт [26]	коесит [27]	
Просторова група симетрії		ромбоедрична P31/21	тетрагональна P41/21/2	моноклінна C1c1	моноклінна C12/c1	
Параметри комірки,	нм	a	0.49141	0.49091	0.50057	0.7135
		b	0.49141	0.497091	0.8599	1.2372
		c	0.54060	0.692782	0.82149	0.7173
	град	$\alpha$	90	90	90	90
		$\beta$	90	90	91.502	120.36
$\gamma$		120	90	90	90	
Довжина зв'язку, нм	$\text{Si-O}^1$	0.1609	0.1606	0.1560	0.1594	
	$\text{Si-O}^2$	0.1609	0.1606	0.1574	0.1610	
	$\text{Si-O}^3$	0.1611	0.1598	0.1587	0.1613	
	$\text{Si-O}^4$	0.1611	0.1598	0.1589	0.1621	
Міжтетраедричний кут, град.	$\text{Si-O}^1\text{-Si}$	143.460	146.711	175.429	180.000	
	$\text{Si-O}^2\text{-Si}$	143.460	146.711	155.471	144.384	
	$\text{Si-O}^3\text{-Si}$	143.453	146.711	149.802	142.507	
	$\text{Si-O}^4\text{-Si}$	143.453	146.711	149.062	137.299	

силоксанового зв'язку в тетрадрах  $\text{SiO}_4$  корелює з величиною валентного кута  $\varphi_{\text{SiOSi}}$ . Середні значення  $I_{\text{Si-O}}$  збільшується із зменшенням міжтетрадричного кута.

Порівнюючи структурні характеристики кристалічних модифікацій  $\text{SiO}_2$  бачимо, що тільки в коеситі один із чотирьох валентних кутів  $\varphi_{\text{SiOSi}}$  рівний  $180^\circ$ , а інший валентний кут є досить малим і становить  $137^\circ$ . Дані кути обумовлюють відповідну довжину зв'язків  $\text{Si-O}$  в тетрадрах  $\text{SiO}_4$  коеситу рівну  $0.1594$  нм та  $0.1621$  нм.

Відмінність у атомній будові кварцу, кристобаліту, коеситу та тримітиту певним чином проявляється у їх коливних спектрах.

Так у спектрі коеситу смуги з частотою  $1227$   $\text{cm}^{-1}$  та  $1038$   $\text{cm}^{-1}$  є характерними тільки для даного матеріалу (рис. 9). Можна зауважити, що частотний спектр асиметричних коливань аморфного матеріалу є ширшим за спектр асиметричних коливань кристалічних модифікацій  $\text{SiO}_2$ . У спектрі аморфного кремнезему теж присутня височастотна смуга асиметричних коливань при  $1240$ - $1236$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 8). Це пов'язано з наявністю в матеріалі коротких силоксанових зв'язків  $\text{Si-O}$ , обумовлених валентним кутом  $\varphi_{\text{SiOSi}}$ , близьким до  $180^\circ$ . Отже, спектральні дослідження підтверджують наявність в наночастинках пірогенного кремнезему структурних мотивів ланцюжкової будови.

Мала за інтенсивністю смуга асиметричних коливань при  $1038$   $\text{cm}^{-1}$  є характерною лише для коеситу, оскільки в матеріалі містяться найдовші, у порівнянні з іншими модифікаціями  $\text{SiO}_2$ , силоксанові зв'язки. Присутність у спектрі аморфного кремнезему смуг  $1047$ - $1040$   $\text{cm}^{-1}$  та  $1182$ - $1100$   $\text{cm}^{-1}$  вказує на те, що в аморфному  $\text{SiO}_2$  містяться також містки  $\text{Si-O-Si}$  з валентними кутами  $\sim 137$ - $147^\circ$ .

Різна довжина та просторова розорієнтація ланцюжкових структурних мотивів у об'ємі глобул, ймовірно, й обумовлює широкий набір валентних кутів об'єднання тетрадрів  $\text{SiO}_4$  в аморфному кремнеземі.

Смуги  $968$ - $939$   $\text{cm}^{-1}$  у спектрах малих наночастинок  $\text{SiO}_2$  засвідчують утворення в об'ємі глобул незначної кількості ізольованих ланцюжків, в яких тетрадри  $\text{SiO}_4$  з'єднані ребрами. За даними авторів [29] в ІЧ спектрах кластерів на основі ланок  $\text{Si}_2\text{O}_2$  є дві смуги в інтервалі частот  $950$ - $980$   $\text{cm}^{-1}$  та  $1030$ - $1050$   $\text{cm}^{-1}$ .

На початковому етапі пірогенного синтезу реакційна взаємодія  $\text{SiCl}_4$  із молекулами води приводить до утворення молекул ортокремнієвої кислоти  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Їх конденсація в турболентному реакційному середовищі обумовлює утворення дуже дрібних глобул  $\text{SiO}_2$ . Ріст глобул в результаті їх коалесценції обмежується лише температурою полум'я і часом їх перебування у ньому [30].

При конденсації молекул  $\text{Si}(\text{OH})_4$  у полум'ї не всі силанольні групи приймають участь у формуванні трьохмірної структури  $\text{SiO}_2$ . Незначна кількість незадіяних  $\text{SiOH}$  групуювань ресструються в ІЧ спектрах наночастинок пірогенного кремнезему.

Деформаційним коливанням  $\text{O-H}$  зв'язку в силанольних групах належить смуга смугою при  $1628$ - $1626$   $\text{cm}^{-1}$ .

## Висновки

Дослідження атомної будови наночастинок пірогенного кремнезему з використанням трансмісійної електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії та низькотемпературної адсорбцій-десорбції молекул азоту дозволили з'ясувати, що структурними мотивами рентгеноаморфного  $\text{SiO}_2$  є короткі відкриторозгалужені ланцюжкові кластери довжиною  $0.6$ - $2.4$  нм. В одному повторювальному фрагменті лінійної частини ланцюжкового кластера містяться два тетрадри  $\text{SiO}_4$ , які спрямовані вершинами почергово вниз та вверху і з'єднані між собою через спільний атом кисню. Міжтетрадричний кут  $\text{SiOSi}$  вздовж ланцюжка близький до  $180^\circ$ . Валентні кути у містках  $\text{Si-O-Si}$ , що з'єднують між собою ланцюжкові кластери складають  $\sim 137$ - $147^\circ$ .

Присутність в ІЧ спектрах малих наночастинок  $\text{SiO}_2$  слабкої за інтенсивністю смуги  $968$ - $939$   $\text{cm}^{-1}$  засвідчує наявність в об'ємі глобул незначної кількості ізольованих ланцюжків, в яких тетрадри  $\text{SiO}_4$  з'єднані спільними ребрами.

Мала довжина та просторова розорієнтованість ланцюжкових кластерів створюють структурну невпорядкованість і роблять наночастинок кремнезему рентгеноаморфними.

Поруватість пірогенного кремнезему пов'язана з агрегативністю первинних наночастинок.

Об'єм мезопор у пірогенному матеріалі становить  $0.26 \div 0.6$   $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Середній радіус мезопор із збільшенням дисперсності первинних наночастинок зменшується з  $34$  нм до  $10$  нм. Внесок мікропор у загальний об'єм пор матеріалу є малим і складає всього  $0.003 \div 0.029$   $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

На фотографіях глобул  $\text{SiO}_2$ , одержаних при максимальному розрізненні мікроскопа, виявлені мікропори із середнім розміром  $0.3$  нм, які співрозмірні з тетрадром  $\text{SiO}_4$  і являються структурними дефектами рентгеноаморфного матеріалу.

Простежується лінійне зростання загального об'єму пор із збільшенням питомої поверхні наночастинок пірогенного кремнезему.

**Миرونюк І.Ф.** – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

**Челядин В.Л.** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Якубовський Р.Р.** – інженер-технолог Калуського дослідно-експериментального заводу ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України;

**Коцюбинський В.О.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.



- [1] А. Вест. *Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 ч.* Мир, М., 555 с. (1988).
- [2] К. Мейер. *Физико-химическая кристаллография.* Metallurgia, М. 480 с. (1972).
- [3] Р. Айлер. *Химия кремнезёма: В 2ч. Пер. с англ.* Мир, М. ч.1,2. 1127 с. (1982).
- [4] Ф.Либау. *Структурная химия силикатов.* Мир, М. 412 с. (1988).
- [5] А. Уэллс. *Структурная неорганическая химия: В 3т. Т.3.* Мир, М. 563 с. (1987).
- [6] В.Е. Warren, Н. Krutter, О. Morningstar. Fourier Analysis of X-ray Patterns of Vitreous SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Amer. Ceram. Soc.*, **19** (1), pp. 202-206 (1936).
- [7] F. Oberlies, A. Dietzel. Über die Struktur des Quarzglass // *Glastechn.*, **30** (1), pp. 37-42 (1957).
- [8] W.O. Milligan, H.A. Levy, S.W. Peterson. Neutron Diffraction Studies on Vitreous Silica // *Phys. Rev.*, **83** (1), pp. 226-227 (1951).
- [9] J.T. Randall, H.P. Rouksby, B.S. Cooper. X-ray diffraction and the structure of vitreous solids // *Z. Kryst*, **75** (3,4), ss. 196-214 (1930).
- [10] R.L. Mozzi, В.Е. Warren. The structure of vitreous silica // *J. Appl. Cryst.*, **2** (4), pp. 164-172 (1969).
- [11] J. Fraissard, В. Imelik. La Structure et le Frittage des Gel de Silice // *J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol.*, **59** (4), pp. 415-418 (2002).
- [12] Г.Д. Чукин, В.И. Малевич. Структура кремнезема // *Журнал структурной химии*, **18** (1), сс. 97-106 (2003).
- [13] Э.Т. Липпмаа, А.В. Самосон, В.В. Брей, Ю.И. Горлов. Исследование структуры поверхности высокодисперсного кремнезема методами ЯМР высокого разрешения в твердой фазе // *Докл. АН СССР*. **259** (2), сс. 403-408 (1981).
- [14] G.E. Maciel, D.W. Sendorf. Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Study of the Surface of Silica Gel by Cross-Polarization and Magic-Angle Spinning // *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (25), pp. 1706-1707 (1980).
- [15] V.M. Gun'ko, J.P. Blitz, V.I. Zarko et al. Structural and adsorption characteristics and catalytic activity of titania and titania-containing nanomaterials // *J. Coll. Interface Sci.*, **330**, pp. 125-137 (2009).
- [16] S.J. Gregg, K.W.S. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, second ed. Academic Press, London, 303 p. (1982).
- [17] D.D. Do, С. Nguyen, H.D. Do. Characterization of Micro-mesoporous Carbon Media // *Colloids and Surfaces A*, **187-188**, pp. 51-71 (2001).
- [18] С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость.* Мир, М. 407с. (1970).
- [19] В.Б. Фенелонов. *Пористый углерод.* ИК СО РАН. Новосибирск, 518 с. (1995).
- [20] Е.Ф. Шека, И.В. Маркевич. Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнезёмов: неупругое рассеяние нейтронов на колеблющихся атомах и компьютерное моделирование // *Физика элементарных частиц и атомного ядра.*, **27** (2), сс. 493-560 (1996).
- [21] P.E. Lafargue, J.J Gaumet, J.F. Muller, A. Labrosse. Laser ablation of silica: Study of induced clusters by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *J. Mass. Spectrom.*, **31** (6), pp. 623-632 (1996).
- [22] *Програма Univem MS версия 2.07. Інструкція користувача.* Научно-исследовательский институт Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, 31 с. (2000).
- [23] І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, Т.В. Гергель. Розмірні ефекти в наночастинках пірогенного діоксиду кремнію // *ФХТТ*, **6**(1), сс. 34-38 (2005).
- [24] G.A. Lager, J.D. Jorgensen, F.J. Rotella. Crystal Structure and Thermal Expansion of Alpha-quartz SiO<sub>2</sub> at low temperatures // *Journal of Applied Physics*, **53**, pp. 6751-6756 (1982).
- [25] J.J. Pluth, J.V. Smith, J. Faber. Crystal Structure of Low Cristobalite at 10, 293 and 473 K. Variation of Framework Geometry with Temperature // *Journal of Applied Physics*, **57**, pp. 1045-1049 (1985).
- [26] H.A. Graetsch. Rietveld Refinement of Incommensurate Low Tridymite // *Acta Crystallographica C*, **218**, pp. 531-535 (2003).
- [27] G.V. Gibbs, С.Т. Prewitt, K.J. Baldwin. A Study of the Structural Chemistry of Coesite // *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **145**, pp. 108-123 (1977).
- [28] J.R. Michalski, M.D. Kraft, T. Diedrich, T.G. Sharp, P.R. Christensen. Thermal Emission Spectroscopy of the Silica Polymorphs and Considerations for remote sensing of Mars // *Geophys. Res. Lett.*, **30** (19), pp. PLA2-1-PLA2-4 (1997).
- [29] D. Zhang, M. Zhao, R.Q. Zhang. Two- and Three-membered-ring Hybrid Structures of Silica Nanoclusters // *J. Phys. Chem. B.*, **108** (48), pp. 18451-18454 (2004).
- [30] І.Ф. Миронюк, Б.М. Яремчук, Т.В. Гергель, В.І. Мандзюк. Закономірності росту частинок пірогенного кремнезему за умов турбулентності реакційного середовища // *ФХТТ*, **7** (4), сс. 731-740 (2006).

I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, R.R. Yakubovskyi, V.O. Kotsyubynsky

## Atomic Structure and Morphology of Fumed Silica Nanoparticles

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57 Shevchenko Vul., Ivano-Frankivsk, e-mail: [myrif@rambler.ru](mailto:myrif@rambler.ru)*

With the help of transmission electronic microscopy, infra-red spectroscopy, and method of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen molecules on the surface of dispersed material, the atomic structure and morphology of fumed silica nanoparticles are studied. It is disclosed that the structural motives of X-ray amorphous  $\text{SiO}_2$  are short open-branched chain clusters with the length of 0.6-2.4 nm. In one repetitive fragment of the linear part of the chained cluster, there are two  $\text{SiO}_4$  tetrahedrons the vertexes of which go up and down in turn and which are connected with each other through the common oxygen atom. The intertetrahedral angle  $\text{SiOSi}$  along the chain is about  $180^\circ$ .

It is shown that porosity of fumed silica is connected with aggregation of initial nanoparticles. The volume of mesopores in pyrogenic material is  $0.26 \div 0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . It is found out that the mean radius of mesopores decreases from 34 nm to 10 nm if dispersion of initial nanoparticles increases. The contribution of micropores to the total volume of material pores is small and is only  $0.003 \div 0.029 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Key words:** fumed silicon oxide, silica crystal modification, infra-red spectroscopy, siloxane bond,  $\text{SiO}_4$  tetrahedron, transmission electronic microscopy, structural motive, porosity, pores size distribution.