

Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния

© Т.Н. Василевская, Т.В. Антропова

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tvasilevskaya@yandex.ru, antropova@isc.nw.ru

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2008 г.

В окончательной редакции 1 апреля 2009 г.)

Методом рентгеновского малоуглового рассеяния исследована структура стеклообразных высококремнеземных нанопористых матриц, полученных из двухфазных стекол. Определены параметры: плотность, пористость, удельная площадь поверхности, величины среднего радиуса нанопор и рассеивающих частиц, заполняющих поровое пространство, а также их фрактальные размерности. Установлена зависимость полученных структурных параметров от условий химической обработки стекла. Показано, что полученные результаты хорошо согласуются с данными порометрии и электронной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-08-00733а, программы ФИ ОХНМ РАН (проект № 02.1.29); программы СПбНЦ РАН 2008 г. (раздел 1).

PACS: 61.05.cf, 61.43.Fs, 61.43.Gt, 61.43.Hv

1. Введение

В настоящее время актуальной является проблема создания новых функциональных материалов с регулируемыми оптическими свойствами, применяемых в мембранных технологиях, оптике, квантовой электронике, аналитическом приборостроении. Перспективными базовыми матрицами для такого рода материалов являются так называемые пористые стекла (ПС) благодаря уникальному комплексу их адсорбционных, электроповерхностных, диффузионных, оптических и других характеристик в сочетании с регулируемыми структурными параметрами наноразмерного диапазона [1,2]. Пористые стекла получают в результате сквозного химического травления щелочно-боросиликатных (ЩБС) стекол с двумя взаимопроникающими фазами, сформированными в процессе спинодального фазового разделения. Структуру таких двухфазных стекол (характеристику гетерогенной структуры, относительные объемы и размеры сосуществующих фаз) традиционно исследуют с помощью электронно-микроскопических (ЭМ) и рентгеновских методов [1,3]. Для определения параметров пор ПС (пористости, размеров и удельной поверхности пор) обычно используют адсорбционные методы [4]. В последнее время получило развитие применение коллоидно-химических методов (измерение электропроводности и фильтрации жидкости [5]) для оценки коэффициентов структурного сопротивления и извилистости пор, а также величин средних радиусов пор ПС [6]. Однако перечисленные методы изучения порового пространства ПС являются разрушающими. Несомненно, что это может являться серьезным недостатком, поскольку при травлении двухфазного ЩБС-стекла в освобождающихся макроканалах получающегося ПС остается так называемый вторичный тонкодисперсный (2–5 nm) аморфный кремнезем, от размера и

плотности упаковки глобул которого зависят параметры структуры ПС (рис. 1) [7].

Большие возможности для исследования структуры ПС заключаются в неразрушающем методе рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУР), который успешно используется для изучения пористой структуры различных материалов [8–14], для выявления микрокристаллических фаз в образцах ПС [15,16], для изучения структуры композиционных материалов, представляющих собой ПС с внедренными в поры веществами различной природы [17]. Возможность сочетания методов РМУР и ЭМ для исследования структуры ПС продемонстрирована в работе [9], не содержащей, к сожалению, необходимой конкретизации режимов получения ПС.

Метод РМУР позволяет получить информацию о линейных размерах (1–100 nm) и форме частиц, их распределении по размерам, удельной поверхности, пористости, радиусах пор [18]. РМУР дает возможность определения относительного расположения частиц в агрегатах и является удобным инструментом измерения фрактальной размерности [19].

Ранее было показано, что оптические свойства ПС существенным образом зависят от условий химического травления исходного двухфазного стекла, в частности от концентрации C_{acid} раствора минеральных кислот [20], главным образом вследствие влияния этого фактора на структуру пор ПС. Например, при прочих равных условиях уменьшение C_{acid} в интервале 0.1–3.0 mol/l (M) приводит к уменьшению коэффициентов светопропускания ПС в видимой области спектра. Аномальное светорассеяние ПС при $C_{acid} \leq 1$ M, особенно при малых углах падения светового пучка к нормали к волновому фронту, может быть связано с формированием кремнеземных неоднородностей, ориентированных внутри порового пространства определенным образом [21,22].

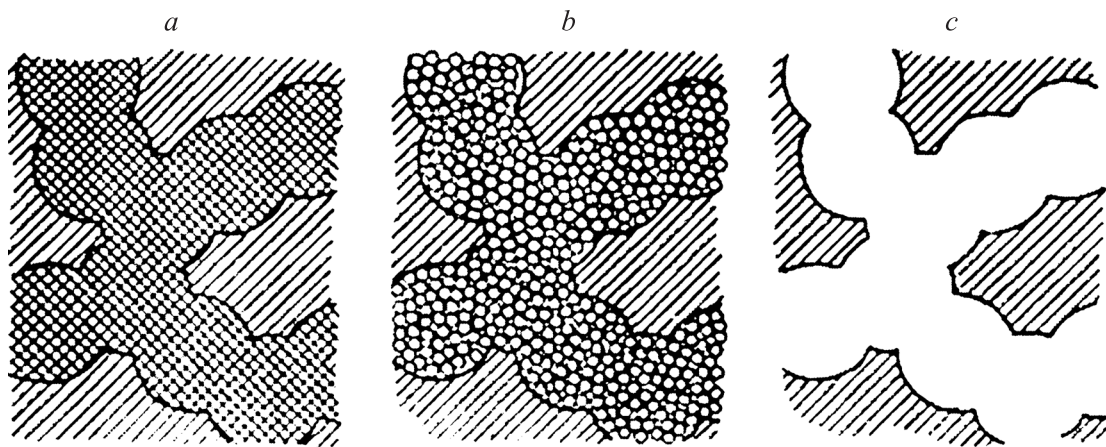


Рис. 1. Схема строения пористых стекол. *a* — исходное двухфазное стекло, густо заштрихованы области ХНФ; *b* — МИП-стекло, полученное в результате травления исходного стекла раствором кислоты, внутри разрушенных областей ХНФ видны сферические частицы тонкодисперсного (2–5 nm) кремнезема; *c* — МАП-стекло, полученное в результате травления МИП-стекла раствором щелочи [7].

В настоящей работе методом РМУР исследуется изменение структуры порового пространства образцов ПС в зависимости от условий химического травления исходного двухфазного ЩБС-стекла.

2. Объекты исследования

Объектами исследования являлись прозрачные образцы (в форме плоскопараллельных полированных пластин с размерами $10 \times 10 \times 0.5\text{--}1\text{ mm}$) исходного двухфазного ЩБС-стекла и пористых стекол. В исходном стекле состава $7.6\text{Na}_2\text{O}\text{--}20.4\text{B}_2\text{O}_3\text{--}71.9\text{SiO}_2\text{--}0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ (по анализу, mol.%) в результате спинодального фазового разделения при 550°C была сформирована структура с взаимопроникающими равновесными фазами (рис. 1, *a*). Составы сосуществующих фаз исходного двухфазного ЩБС-стекла (по диаграмме состояния [3], wt.%): кремнеземная фаза (КФ) $\sim 1.5\text{Na}_2\text{O}\text{--}8\text{B}_2\text{O}_3\text{--}90.5\text{SiO}_2$, химически нестойкая фаза (ХНФ) $\sim 14.5\text{Na}_2\text{O}\text{--}44.1\text{B}_2\text{O}_3\text{--}41.4\text{SiO}_2$. Согласно

расчету по диаграмме состояния, относительный объем ХНФ $\sim 55\%$. ПС получены в результате селективного сквозного травления ХНФ двухфазного стекла в деци-, одно- и трехмолярных растворах HCl при 100°C (ПС-0.1М, ПС-1М и ПС-3М). Выщелоченные образцы промывали в дистиллированной воде в течение 5 суток и затем сушили при 120°C в течение 1 h. Исследуемые ПС представляют собой остов КФ, макроканалы внутри которого заполнены наночастицами вторичного кремнезема (рис. 1, *b*). В соответствии с терминологией Жданова [7] такие ПС называют микропористыми (МИП). ПС, полученные в результате щелочного травления МИП-образцов в 0.5 М растворе КОН при 25°C , в результате которого вторичный кремнезем извлекается из пор, называются макропористыми (МАП) (рис. 1, *c*). Составы ПС представлены в табл. 1. Следует отметить, что по классификации IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) исследуемые нами ПС относятся к мезопористым структурам (диаметр пор от 2 до 50 nm).

Таблица 1. Составы исследованных пористых стекол и условия их получения

| Обозначение стекла | Условия химического травления ХНФ | Состав пористых стекол (по анализу, wt.%) | | |
|--------------------|-----------------------------------|---|-------------------------------|------------------|
| | | Na ₂ O | B ₂ O ₃ | SiO ₂ |
| ПС-0.1 М | 0.1 М HCl | 0.2 | 3.6 | 96.2 |
| ПС-1 М | 1 М HCl | 0.2 | 2.6 | 97.2 |
| ПС-3 М | 3 М HCl | 0.2 | 4.3 | 95.5 |
| МАП* | 3 М HCl + 0.5 М КОН | 0.3 | 3.5 | 96 |

* В изученных пористых стеклах возможно присутствие $\leq 0.2\text{ wt.}\%$ Al₂O₃.

3. Экспериментальная часть

РМУР-исследование ПС проводилось на излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в интервале изменения модуля волновых векторов рассеяния $s = 8.3 \cdot 10^{-3} - 0.65 \text{ \AA}^{-1}$, где $s = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$ и 2θ — угол рассеяния. Для того чтобы получить информацию о неоднородностях в объекте с линейным размером δ , согласно формуле Брегга–Вульфа $\delta \cdot s = 2\pi$, необходимо измерить интенсивность $I(s)$ в области рассеяния $s < 2\pi/\delta$. Это важнейшее соотношение связывает линейные характеристики прямого и обратного пространств и служит критерием пределов разрешения любого дифракцион-

Таблица 2. Сравнительные данные РМУР, ТЕМ и порометрии для исходного ЩБС-стекла и пористых стекол

| Свойство, параметр | Метод | Литературная ссылка | ЩБС-стекло | Пористое стекло | | | |
|---|-------------------|---------------------|------------|---------------------------|---|----------------------------|-------------|
| | | | | ПС-0.1 М | ПС-1 М | ПС-3 М | МАП |
| Плотность, g/cm^3 $d_{H_2O}^{20^\circ C}, g/cm^3$ | РМУР | – | 2.24 | 1.57 | 1.44 | 1.49 | 0.77 |
| | Весовой метод | – | 2.26 | 1.58 | 1.61 | 1.60 | 0.80 |
| Пористость ($1 - w$), % | РМУР | – | – | 29 | 35 | 32 | 58 |
| | Порометрия | [24] [25] | – – | 28(H ₂ O) – | 25(H ₂ O) 28(N ₂) | 27(H ₂ O) – | 53(Hg) – |
| Удельная поверхность $S/V, m^2/cm^3$ | РМУР | – | 139 | 431 | 428 | 410 | 60 |
| | Порометрия | [24] [25] | – | 439(H ₂ O) | – 434(N ₂) | 420(H ₂ O) | 62(Hg) |
| Удельная поверхность $S/Vd, m^2/g$ | РМУР | – | 62 | 275 | 232 | 275 | 78 |
| | Порометрия | [24] [25] | – | 280(H ₂ O) | – 269(N ₂) | 260(H ₂ O) | 60(Hg) |
| Средний радиус „микропор“ R_{micro}, nm | РМУР (R_p) | – | – | 0.85 | 1.9 | 1.7 | – |
| | Порометрия | [24] | – | 1.8(H ₂ O) | – | – | – |
| | | [25] | – | – | 2.5(H ₂ O) | 1.7–3.3 (H ₂ O) | – |
| | | [26] [27] | – – | – – | 1.7(N ₂) | – 2.4(N ₂) | – – |
| Размер частиц вторичного кремнезема $2R_{particle}, nm$ | РМУР | – | – | 1.9 | 3.1 | 4.3 | – |
| | РМУР(L_{cor}) | – | – | 6.6 | 8.8 | 6.6 | – |
| Размер агрегатов частиц вторичного кремнезема $2R_{agg}, nm$ | ЭМ | [25] | – | 5–8 | 5–8 | 5–8 | – |
| | РМУР($2R_g$) | – | 29 | 25 | 21 | 24 | 25 |
| Средний диаметр „макропор“ $2R_{macro}, nm$ | РМУР($2R_m$) | – | – | – | – | – | 25.3 |
| | ЭМ | [28] | 20–60 | 25–30 | 25–30 | 30–35 | 20–50 |
| | Порометрия | [24] | – | – | – | – | 24(Hg) |
| Средняя длина „цилиндра“, nm | РМУР | – | – | – | 74 | 102 | – |
| | ЭМ | [28] | – | 50–70 | 50–100 | 100–150 | 120–150 |

ного эксперимента. В нашем эксперименте диапазон фиксируемых размеров δ от 75 до 1 nm.

Экспериментальные кривые получены при использовании рентгеновской малоугловой установки с коллимационной системой по Кратки [23]. Введены коллимационные поправки на высоту и ширину пучка. Интенсивность выражена в абсолютных электронных единицах (e.u.), т.е. по отношению к интенсивности рассеяния одним свободным электроном. В качестве эталона использовалось особо чистое кварцевое стекло, для которого интенсивность рассеяния тепловыми флуктуациями плотности $I_p(0)$ равна 0.552 e.u./\AA^3 . Измерения интенсивности РМУР осуществлялись с точностью $\pm 1\%$.

4. Результаты и их обсуждение

Одной из практически важных задач при использовании пористых материалов является определение значения удельной поверхности раздела фаз S/V , объемной доли твердой фазы w и пористости ($1 - w$). Так как после выщелачивания мы имеем дело практически с чистым SiO₂, по коэффициентам поглощения рентгеновских лучей можно определить как плотность d и объемную долю твердой фазы w , так и пористость образца ($1 - w$). Полученные данные приведены в табл. 2.

Удельная поверхность раздела фаз S/V в твердотельной системе, содержащей несколько типов рассе-

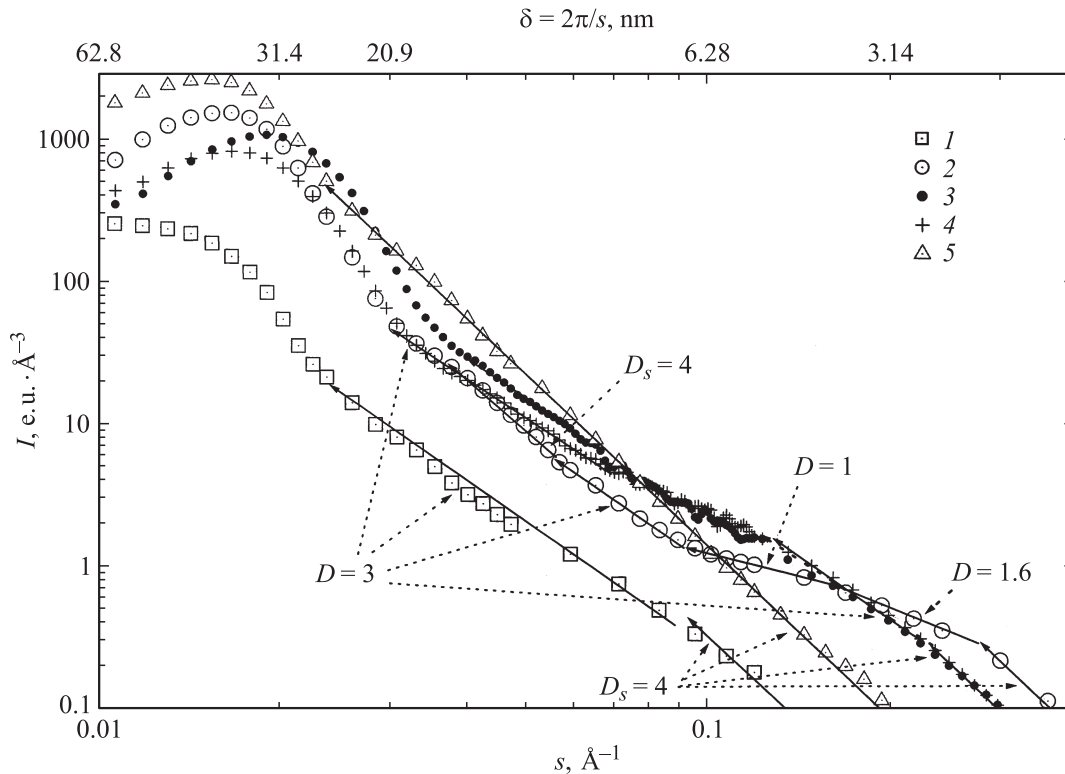


Рис. 2. Зависимости интенсивности рассеяния I от волнового вектора s в двойных логарифмических координатах для различных образцов. 1 — исходное ЩБС-стекло, 2 — ПС-0.1 М, 3 — ПС-1 М, 4 — ПС-3 М, 5 — МАП-стекло. Указаны значения фрактальной размерности D и D_s .

ивателей, вычисляется из экспериментальной зависимости $I(s)$ по соотношению, предложенному Породом: $S/V = 4w/L_{cor}$, где L_{cor} — корреляционная длина — определяется следующим выражением:

$$L_{cor} = \pi \left\{ \int_0^\infty s I(s) ds \right\} / \left\{ \int_0^\infty s^2 I(s) ds \right\}. \quad (1)$$

Радиус Порода R_P , характеризующий радиус микропор, определяется соотношением

$$R_P = 4 \left\{ \int_0^\infty s^2 I(s) ds \right\} / \{ \pi C_4 \}, \quad (2)$$

где $C_4 = \lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)]$ — так называемая константа Порода, пропорциональная суммарной поверхности рассеивающих частиц S . Расчет L_{cor} и R_P связан с численным интегрированием функций $sI(s)$ и $s^2I(s)$ в пределах от нуля до бесконечности, в то время как эксперимент позволяет определить зависимость $I(s)$ в ограниченной области $s_{min} < s < s_{max}$. По этой причине выполнение закона Порода, согласно которому для достаточно больших s имеет место соотношение

$$I(s) = I_\rho + C_4/(s^4), \quad (3)$$

является необходимым для расчета интегральных характеристик и определения L_{cor} и R_P [3,18]. Методика

определения I_ρ и C_4 основана на построении зависимости $s^4 I$ от s^4 . При больших s наблюдается линейная зависимость (или осцилляции вокруг прямой), по тангенсу угла которой определяется I_ρ и значение C_4 при $s = 0$. Обозначим $s_{min} \equiv a$, $s_{max} \equiv b$ [29]. Полагая, что $I(s) = I(a)$ при $s < a$, имеем

$$\int_0^\infty s I(s) ds = \int_a^b s I(s) ds + [I(a)a^2]/2 - I_\rho b^2/2 + C_4/(2b^2), \quad (4)$$

$$\int_0^\infty s^2 I(s) ds = \int_a^b s^2 I(s) ds + [I(a)a^3]/3 - I_\rho b^3/3 + C_4/b. \quad (5)$$

При выполнении условия (3) интегральные характеристики системы определяются достаточно надежно.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости коллимированных по высоте и ширине пучка интенсивностей рассеяния I в зависимости от s в двойных логарифмических координатах. Высокие значения интенсивности рассеяния обусловлены резким контрастом, вызванным большой разницей между плотностью кремнезема (SiO_2) и порами, что позволило фиксировать значения интенсивности рассеяния узкой щелью во всем диапазоне изменения s . Для удобства восприятия

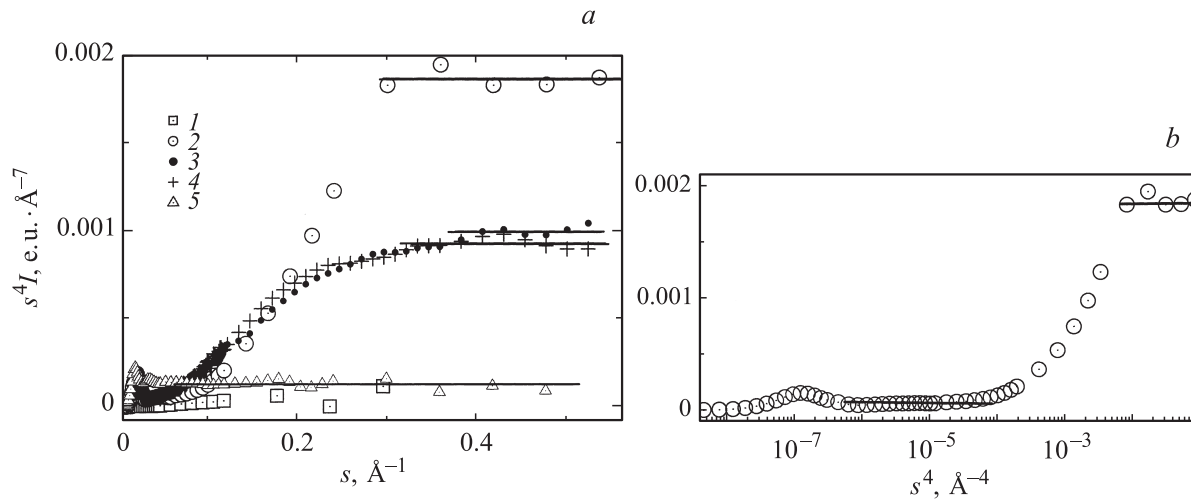


Рис. 3. *a)* Зависимости $s^4 I$ от волнового вектора s для различных образцов. 1 — исходное ЩБС-стекло, 2 — ПС-0.1 М, 3 — ПС-1 М, 4 — ПС-3 М, 5 — МАП-стекло. *b)* Зависимость $s^4 I$ от s^4 для образца ПС-0.1 М.

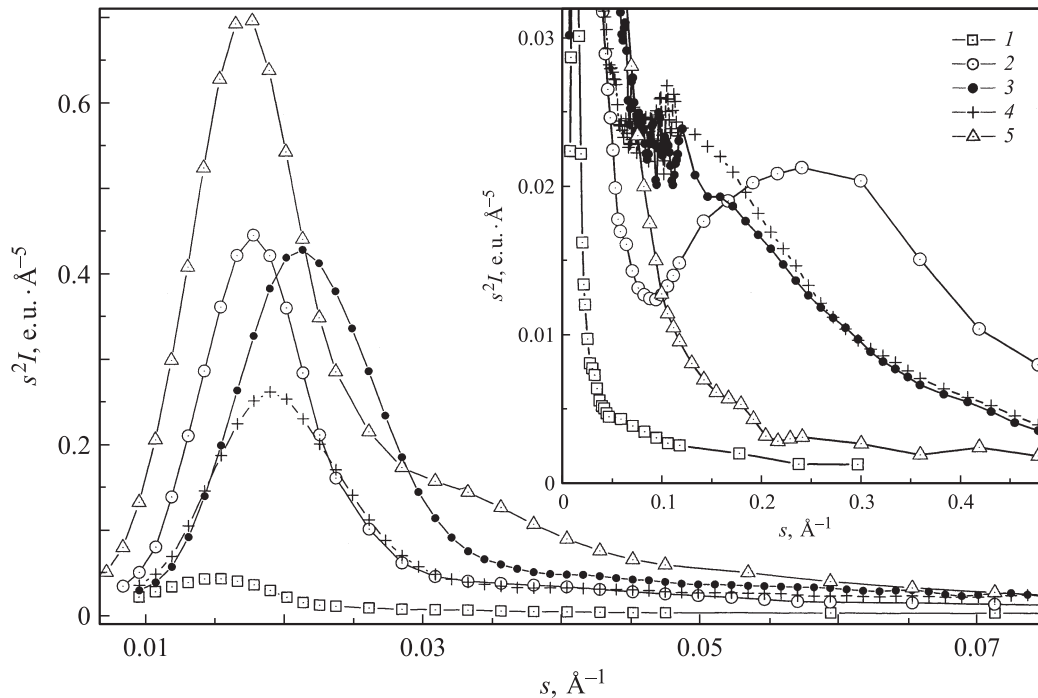


Рис. 4. Зависимости $s^2 I$ от волнового вектора s для различных образцов. 1 — исходное ЩБС-стекло, 2 — ПС-0.1 М, 3 — ПС-1 М, 4 — ПС-3 М, 5 — МАП-стекло. На вставке — те же данные в другом масштабе: ось абсцисс сжата, ось ординат растянута.

сверху приведена ось с соответствующими линейными размерами $\delta = 2\pi/s$.

Прежде всего отметим, что при больших s условие (3) выполняется для всех исследованных образцов (рис. 3, *a*). Кроме того, наблюдается куполообразная форма зависимостей sI и $s^2 I$ от s (рис. 4), что позволяет определить значения L_{cor} и R_P численным интегрированием по соотношениям (1), (2). Полученные значения R_P , характеризующие радиусы микропор, приведены в табл. 2.

Используя определенные по коэффициентам поглощения величины средней плотности d , относительной доли объема занятого веществом w и вычисленные значения L_{cor} , получаем значения удельной поверхности S/V (табл. 2). Видно, что при повышении концентрации выщелачивающего раствора от 0.1 до 3 М HCl пористость незначительно повышается и соответственно изменяется плотность. После дополнительной обработки в растворе КОН основные макроканалы почти полностью освобождаются от тонкодисперсного вторичного SiO₂

(рис. 1, с), что приводит к увеличению пористости почти вдвое, уменьшению плотности и удельной поверхности раздела. В табл. 2 для сравнения приведены полученные нами ранее результаты исследования ПС порометрическими (по адсорбции паров воды (H_2O) либо по тепловой десорбции азота (N_2), либо методом ртутной порометрии (Hg)) и ЭМ-методами [24–28], а также значения плотности $d_{\text{H}_2\text{O}}^{20^\circ\text{C}}$, определенные методом гидростатического взвешивания в воде при 20°C . Некоторые различия обсуждаемых величин обусловлены особенностями подготовки образцов для измерения разными методами и различной толщиной изучаемых образцов. Тем не менее полученные данные находятся в хорошем соответствии с весовыми, порометрическими и ЭМ-данными.

Метод РМУР представляет уникальную возможность для определения фрактальной размерности D агрегатов (распределение массы в пространстве) [19]. Для плотно расположенных сфер в d -мерном евклидовом пространстве $D = d$. Обычно для агрегатов, построенных из цепочек сфер, фрактальная размерность $1 < D < d$ — нецелое число и лежит между 1 и 3. Для выстроенных в линию сфер в любом пространстве размерности $d > 1$, $D = 1$. Фрактальную размерность определяют в промежуточном интервале значений s между областью определения радиуса инерции R_g и областью выполнения закона Порода, когда падающий поток начинает взаимодействовать с отдельными частицами агрегата и обычно рассеивается их поверхностью с $D_s = 4$. В этом интервале фрактальная размерность может быть оценена из наклона графика I от s в логарифмических координатах, поскольку $I(s) = \text{const} \cdot s^{-D}$.

Большинство шероховатых и пористых объектов с нерегулярной поверхностью в широком интервале длин локально имеют вид фрактала. Однако маловероятно, чтобы они характеризовались такой же макроскопической симметрией. Поэтому для описания реальных структур концепция фрактала была обобщена на случай несамоповторяющихся структур. Было введено понятие самоаффинного фрактала (структуры, инвариантной после одновременного, но количественно разного изменения масштаба вдоль разных направлений в пространстве). Существует столько фрактальных размерностей, сколько есть независимых направлений в пространстве [19].

Рассмотрим более детально зависимости $\log I$ от $\log s$ (рис. 2). Из сравнения исходного невывяченного ЩБС-стекла и МАП (каналы без вторичного кремнезема) видна симбатность этих зависимостей в малых углах до значения $s = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, обусловленная структурой кремнеземного каркаса. Далее в МАП-стекле наблюдается рассеяние только поверхностью раздела ($D_s = 4$) со средним размером каналов 13–24 nm. В то же время в образце исходного стекла кроме рассеяния поверхностью раздела с $D_s = 4$ наблюдается участок с $D \approx 3$ в интервале изменения s от $2.6 \cdot 10^{-2}$ до 0.1 \AA^{-1} , обусловленный структурными неоднородностями областей ХНФ.

С другой стороны, МИП-образцы, как видно из рис. 2, демонстрируют разнообразие структурных особенностей. Так, при обработке в 0.1 М HCl наблюдаются как структуры из вытянутых в линию сфер с $D = 1$ (рис. 5, тип I), цепочек из сфер с $D = 1.6$ (рис. 5, тип II) и „розочек“ с $D = 3$ (рис. 5, тип III), так и два участка с $D_s = 4$. На рис. 3, а представлены зависимости $s^4 I$ от s (так называемый закон Порода). Кроме того, что самое высокое значение C_4 , а следовательно, и самое высокое значение удельной поверхности S/V наблюдаются в случае образца ПС, полученного в 0.1 М растворе HCl, в данном случае присутствуют два плато Порода (рис. 3, б). Подобные особенности встречаются при рассеянии частицами типа „матрешки“ [30] либо бидисперсной системой из крупных и мелких частиц. Если мы имеем частицы с двумя характерными размерами $r_1 > r_2$, первое плато появляется, когда значение s достаточно велико, чтобы можно было увидеть скачок плотности на границе большой частицы, но недостаточно велико, чтобы разрешить более мелкую структуру, т.е. при $\pi/r_1 < s < \pi/r_2$. Как только $s \approx \pi/r_2$, соответствующая флуктуация плотности становится наблюдаемой, и первое плато исчезает. Однако когда структура мелких частиц разрешена, при $s > \pi/r_2$ появляется второе плато. Нам удастся наблюдать этот особый случай благодаря значительному различию размеров этих рассеивающих частиц и высокому контрасту между частицами и пора-ми. Подобная зависимость наблюдалась нами ранее при изучении пористого оксида алюминия [11,12].

В данном случае $2r_1 \approx 15 \text{ nm}$, а $2r_2 \approx 2 \text{ nm}$. Высота первого плато со значением $s^4 I(s) = 6.1 \cdot 10^{-5} \text{ e.u.} \cdot \text{ \AA}^{-7}$ остается неизменной от $s = 4.27 \cdot 10^{-2}$ до $5.9 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Максимум перед первым плато Порода свидетельствует о том, что более крупные рассеивающие частицы имеют форму, близкую к сферической, что и наблюдается на электронных микрофотографиях для всех ПС (рис. 6). При дальнейшем увеличении значений s зависимость изменяется, так как возникает возможность для разрешения более мелких структурных деталей. Второй линейный участок охватывает интервал изменения s от 0.3 до 0.54 \AA^{-1} со значением $s^4 I(s) = 1.9 \cdot 10^{-2} \text{ e.u.} \cdot \text{ \AA}^{-7}$.

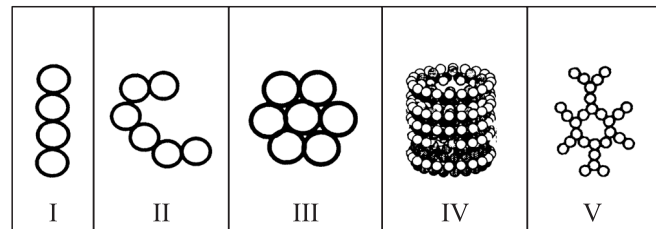


Рис. 5. Схемы структур из частиц вторичного кремнезема. Тип I — линейная цепочка из отдельных частиц, тип II — изогнутая цепочка из отдельных частиц, тип III — агрегат („розочка“) из отдельных частиц, тип IV — линейный агрегат („цилиндр“), тип V — трехмерная структура по Айлеру [31].

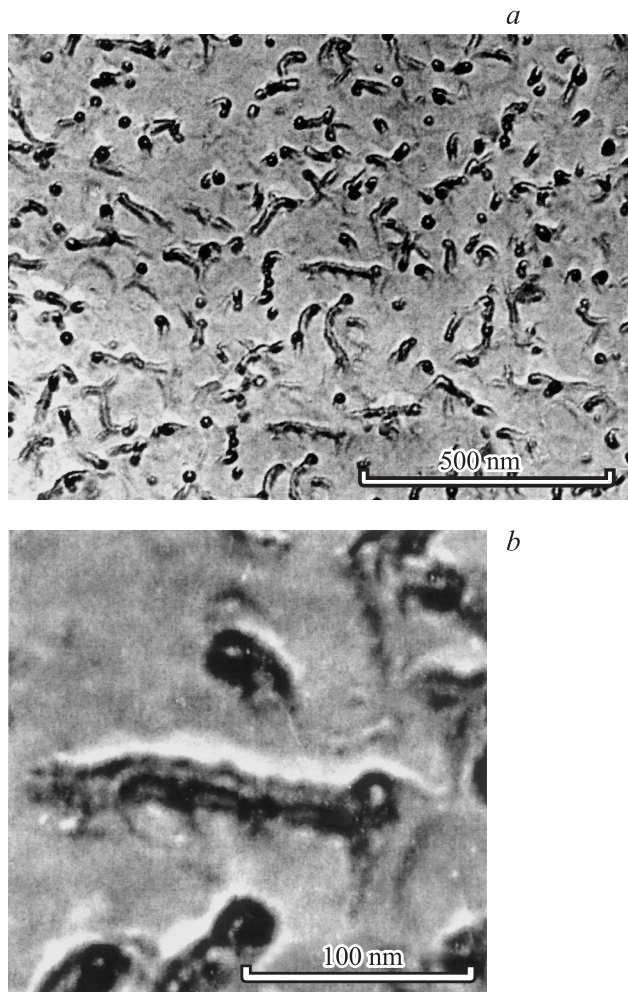


Рис. 6. ЭМ-фотография пористого стекла PC-3M (a) и увеличенный фрагмент структуры (b) (по данным [25]).

Для уточнения размера рассеивающих частиц определим их радиусы инерции R_g по зависимости $s^2 I$ от s (рис. 4). Используя соотношение Гинье $I(s) = I(0) \exp[-(sR_g)^2/3]$, можно показать, что величина R_g связана со значением s_m , при котором расположен максимум функции $y = s^2 I(s)$, соотношением $R_g = \sqrt{3}/s_m$ (для однородной сферы радиуса R : $3R^2 = 5R_g^2$).

Хорошо видно, что в отличие от обычной куполообразной формы, как у исходного ЩБС-образца, в случае PC-0.1M мы наблюдаем суперпозицию двух куполообразных зависимостей (рис. 4, вставка). Эти особенности свидетельствуют о существовании как минимум двух систем достаточно однородных рассеивающих частиц. Первая имеет максимум при $s = 1.78 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует $2R_g = 19.4 \text{ nm}$ ($2R = 25.2 \text{ nm}$). Второму максимуму наблюдается при $s = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ и соответствует $2R_g = 1.4 \text{ nm}$ ($2R = 1.8 \text{ nm}$). Следует отметить, что линейные размеры для неоднородной сферы могут быть несколько больше. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с данными, полученными другими методами (табл. 2).

Таким образом, основные рассеивающие частицы с $2R = 1.8 \text{ nm}$ образуют структуры из цепочек сфер ($D = 1.6$), вытянутых в линию сфер ($D = 1$), и формируют кластеры типа „розочек“ ($D = 3$) среднего размера $2R \approx 25 \text{ nm}$, что характерно для структур с разной пористостью, образующихся в ходе полимеризации частиц коллоидного кремнезема [31, с. 238, 660]. При значениях $s > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует нижней границе фрактального режима $2R \approx 2 \text{ nm}$, выполняется закон Порода, при котором $D_s = 4$.

В случае образцов PC-1M и PC-3M эти две куполообразные зависимости (рис. 4) наблюдаются менее отчетливо. Первый максимум находится при $s = 2.13 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ для $2R_g = 16.2 \text{ nm}$ ($2R = 21 \text{ nm}$) и при $s = 1.90 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ для $2R_g = 18.2 \text{ nm}$ ($2R = 23.6 \text{ nm}$) соответственно. Второй максимум располагается при $s \approx 0.144 \text{ \AA}^{-1}$, т.е. для $2R_g = 2.4 \text{ nm}$ ($2R = 3.1 \text{ nm}$) и при $s \approx 0.105 \text{ \AA}^{-1}$ для $2R_g = 3.3 \text{ nm}$ ($2R = 4.3 \text{ nm}$) соответственно.

В образцах PC-1M и PC-3M крупные частицы с размерами $2R_g = 16.2$ и 18.2 nm соответственно организованы в „розочки“ с фрактальной размерностью $D = 3$. Далее с $D \approx 2$ наблюдаются отчетливые осцилляции в интервале $s = 7.1 \cdot 10^{-2} - 0.122 \text{ \AA}^{-1}$ со средним периодом $\Delta s = 8.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ для PC-1M и интервале $5.9 \cdot 10^{-2} - 0.147 \text{ \AA}^{-1}$ с $\Delta s = 6.2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ для PC-3M. Эта периодичность может быть обусловлена рассеянием цилиндрическими структурами с линейными размерами 74.2 и 102 nm соответственно (рис. 5, тип IV). Подобные осцилляции практически с той же периодичностью $\Delta s = 6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ и линейными размерами $\delta \approx 101 - 112 \text{ nm}$ наблюдались нами ранее при изучении структур пленок аморфного гидрированного углерода, легированного медью [32]. Можно предположить, что в макроканалах образуются достаточно протяженные цилиндрические структуры из частиц вторичного кремнезема SiO_2 с $2R_g \approx 2.4 - 3.3 \text{ nm}$ (для сферы $2R \approx 3.1 - 4.3 \text{ nm}$). Кроме этого, эти частицы SiO_2 образуют кластеры типа „розочек“. Далее наблюдаются значения $D = 3$. В завершение, начиная с $s = 0.272$ и 0.222 \AA^{-1} соответственно, выполняется закон Порода, при котором $D_s = 4$.

В целом, зависимости для PC-1M и PC-3M симпатны, что свидетельствует о небольшом различии в формировании рассеивающих структур при обработке стекла растворами HCl с этими концентрациями.

Следует отметить, что на ЭМ-снимках отчетливо фиксируются „бусы“ макропор с цепочками глобул по центру (рис. 6). Кроме этого, в случае PC-0.1M наблюдается заметное чередование направленных структур макропор и зон между порами [29]. Как видно из фотографий, представленных на рис. 6, установленные типы упаковки частиц вторичного кремнезема реализуются также в структуре типа V (рис. 5).

5. Заключение

В настоящей работе методом РМУР установлено, что параметры структуры образцов ПС (морфология поверхности, форма и геометрические характеристики наноразмерных кластеров — агрегатов частиц вторичного кремнезема и пор) существенно зависят от условий химической обработки исходного двухфазного ШБС-стекла. Показано, что степень заполнения макроканалов вторичным кремнеземом, а также количество и плотность упаковок структур, которые формируются за счет процессов гелеобразования и коалесценции частиц вторичного кремнезема внутри макроканалов, определяются концентрацией кислоты в выщелачивающем растворе.

Показано, что при травлении растворами с малыми концентрациями ($C_{\text{acid}} \leq 1 \text{ M HCl}$) кроме стандартных „розочек“ с $D = 3$ более характерны линейные и изогнутые цепочки из сферических частиц SiO_2 , что проявляется фрактальными размерностями $D = 1$ и 1.6 на кривых рассеяния. Можно предположить, что наблюдавшийся в работах [20–22] эффект аномального светорассеяния обусловлен наличием цепочек и вытянутых в линию сферических частиц тонкодисперсного (2 nm) кремнезема, ориентированных определенным образом. Однако при более высоких концентрациях ($C_{\text{acid}} \approx 1–3 \text{ M HCl}$) наблюдаются как „розочки“, так и отчетливые осцилляции на кривых рассеяния (со средними фрактальными размерностями $D \approx 2$), что свидетельствует о формировании протяженных цилиндрических структур из частиц вторичного кремнезема SiO_2 .

Таким образом, полученные результаты позволяют осуществлять выбор условий получения ПС с определенным содержанием и упаковкой частиц вторичного кремнезема внутри порового пространства, которые в свою очередь обуславливают уникальные адсорбционные, оптические и электрофизические свойства стеклообразных матриц из ПС.

Список литературы

- [1] О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Наука, Л. (1991). 276 с.
- [2] Т.В. Антропова. Автореф. докт. дис. ИХС РАН, Санкт-Петербург (2005). 45 с.
- [3] Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц, Г.П. Роскова, В.Н. Филиппович. Явления ликвации в стеклах. Наука, Л. (1974). 219 с.
- [4] С. Грег, К. Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Мир, М. (1984). 310 с.
- [5] О.Н. Григоров, З.П. Козьмина, А.В. Маркович, Д.А. Фридрихсберг. Электрокинетические свойства капиллярных систем. Изд-во АН СССР, М.–Л. (1956). 352 с.
- [6] L. Ermakova, M. Sidorova, T. Antropova, N. Jura, S. Lurie. Colloids. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **282–283**, 279 (2006).
- [7] S.P. Zhdanov. Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ., Jena. Math-Naturwiss. Reihe **36**, 817 (1987).
- [8] G.W. Longman, G.D. Wignall, M. Hemming, J.V. Dawkins. Colloid Polymer Sci. **252**, 298 (1974).
- [9] Ф.М. Алиев, К.С. Поживилко. ФТТ **30**, 2343 (1988).
- [10] J. Zarzycki. J. Non-Cryst. Solids **121**, 110 (1990).
- [11] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. Неорган. материалы **31**, 754 (1995).
- [12] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. ФТТ **38**, 3129 (1996).
- [13] Г.М. Плавник, Т.П. Пуряева. Коллоид. журн. **63**, 5, 657 (2001).
- [14] Л.Ф. Чепик, Е.П. Трошина, В.В. Голубков. ЖПХ **78**, 9, 1542 (2005).
- [15] A.L. Dawidowicz, S. Pikus. Appl. Surf. Sci. **17**, 45 (1983).
- [16] S. Pikus, A.L. Dawidowicz. Appl. Surf. Sci. **24**, 274 (1985).
- [17] A.Ch. Mitropoulos, J.M. Haynes, R.M. Richardson, N.K. Kanellopoulos. Phys. Rev. B **52**, 10035 (1995).
- [18] Д.И. Свергун, Л.Ф. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 280 с.
- [19] Р. Жюльен. УФН **157**, 339 (1989).
- [20] Т. Антропова, Г. Роскова. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **68 C1**, 490 (1995).
- [21] G.B. Altshuler, V.A. Bakhanov, E.G. Dulneva, G.P. Roskova. J. Non-Cryst. Solids **123**, 266 (1990).
- [22] Т.В. Антропова, Н.Л. Крылова. ФХС **18**, 113 (1992).
- [23] В.В. Голубков, А.П. Титов, Е.А. Порай-Кошиц. ПТЭ **1**, 215 (1975).
- [24] T.V. Antropova, S.V. Medvedeva, L.E. Ermakova, M.P. Sidorova. Proc. Int. 6th ESG Conf. on Glass Odyssey. Book of Abstr. Montpellier, France (2002). P. 185.
- [25] I. Drozdova, T. Vasilevskya, T. Antropova. Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B **48**, 142 (2007).
- [26] В.А. Крейсберг, В.П. Ракчеев, Т.В. Антропова. ФХС **29**, 753 (2003).
- [27] В.А. Крейсберг, В.П. Ракчеев, Т.В. Антропова. ФХС **32**, 843 (2006).
- [28] Т.В. Антропова, И.А. Дроздова. ФХС **21**, 199 (1995).
- [29] Н.С. Андреев, Г.Г. Бойко. ФХС **10**, 492 (1984).
- [30] S. Ciccariello, J. Goodisman, H. Brumberger. J. Appl. Cryst. **21**, 117 (1988).
- [31] Р. Айлер. Химия кремнезема. Мир, М. (1982). Т. 1, 2. 1127 с.
- [32] Т.Н. Василевская, С.Г. Ястребов, Н.С. Андреев, И.А. Дроздова, Т.К. Звонарева, В.Н. Филиппович. ФТТ **41**, 2088 (1999).