

03

Определение пористости микрочастиц диоксида кремния с помощью метода соответствия показателей преломления

© А.А. Ахмадеев^{1,2}, А.Р. Гайнутдинов^{1,¶}, М.А. Хамадеев^{1,2}, М.Х. Салахов^{1,2}

¹ Казанский федеральный университет, Институт физики,
420008 Казань, Россия

² Академия наук Республики Татарстан,
420111 Казань, Россия

¶ e-mail: azatgainutdinov@gmail.com

Поступила в редакцию 20.12.2019 г.

В окончательной редакции 13.03.2020 г.

Принята к публикации 04.05.2020 г.

Методом соответствия показателей преломления была определена пористость микрочастиц диоксида кремния, синтезированных методом Штобера–Финка–Бона. Получены значения полной пористости частиц для разных длин волн просвечивающего излучения. Проанализированы пределы применимости метода, связанные с соотношением длины волны излучения и размера микрочастиц.

Ключевые слова: пористость, показатель преломления, микрочастицы, дисперсия, диоксид кремния.

DOI: 10.21883/OS.2020.09.49865.344-20

Введение

На сегодняшний день микро- и наночастицы находят широкое применение во множестве практических приложений [1–10]. Особый интерес представляют пористые частицы, поскольку они демонстрируют множество уникальных свойств, таких, например, как специфическая кинетика поглощения и высвобождения химических веществ, большая удельная площадь поверхности, низкая плотность и т.д. [11]. Пористость является важнейшим фактором, влияющим на свойства микрочастиц, поэтому необходимо ее определять и, при необходимости, регулировать [12,13]. Кроме того, пористость частиц оказывает влияние на свойства искусственных материалов, формируемых из них. Например, положение запрещенной зоны коллоидного фотонного кристалла будет зависеть от пористости микрочастиц, формирующих его, поскольку от нее зависит эффективный показатель преломления микрочастиц. Однако этот факт обычно игнорируется при анализе положения запрещенной зоны с помощью закона Брэгга–Вульфа, что приводит к ошибочным значениям при вычислении объемной доли заполнения фотонного кристалла [14].

На данный момент существуют несколько способов измерения пористости частиц. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Так, например, метод насыщения по Преображенскому [15] и метод адсорбции-десорбции азота [16] не позволяют учитывать закрытые поры. Кроме того, метод насыщения не подходит для определения пористости частиц субмикронного размера. Этим недостатком лишены оптические и фотометрические методы, в которых сигнал формируется всем объемом частицы, а основной измеряемой величиной является показатель преломления, из которого вычисляется пористость. Для вычисления показателя

преломления частиц используются, например, метод оптического улавливания [17,18], видеоголографическая микроскопия [19] и метод индикатрисы рассеяния света [20]. Недостатком этих методов являются высокие требования к аппаратной части эксперимента.

В настоящей работе предлагается простой фотометрический метод измерения полной пористости (открытая + закрытая пористость) микрочастиц, основанный на принципах иммерсионной рефрактометрии [21,22]. Открытая пористость — объем пор, доступных для жидкости при насыщении образца; закрытая пористость — объем изолированных пор. В основе фотометрического метода лежит построение зависимости коэффициента пропускания кюветы с суспензией, содержащей микрочастицы, от показателя преломления растворителя, который контролируется путем подбора концентраций его компонентов. Максимум этой зависимости соответствует показателю преломления частиц. В случае пористых частиц речь идет об эффективном показателе преломления, который связан с объемными долями пор и материала частицы. Из этой связи становится возможным вычисление полной пористости. В настоящей работе предложенный метод применен к микрочастицам диоксида кремния, синтезированным методом Штобера.

Тот факт, что компоненты, из которых состоят суспензия и микрочастицы, обладают собственной дисперсией, приводит к тому, что значение показателя преломления, получаемое с помощью метода сопоставления, также зависит от длины волны [23]. Вместе с тем очевидно, что пористость, как геометрический параметр, от нее зависеть не должна. Чтобы в этом убедиться, нами была построена зависимость измеренной пористости от длины волны, на основании чего были сделаны выводы о пределах применимости данного метода.

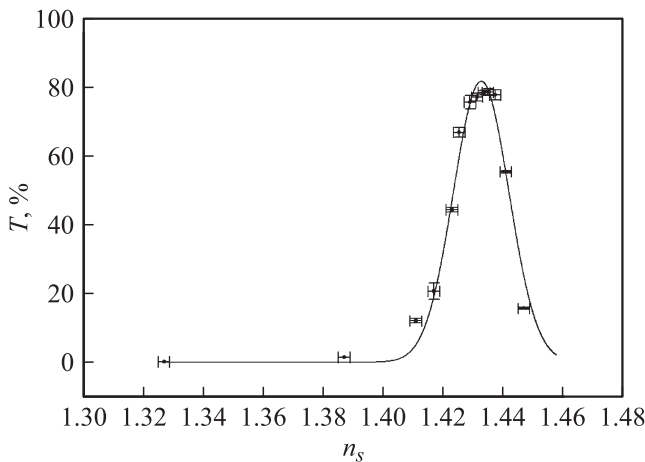


Рис. 1. График аппроксимации зависимости коэффициента пропускания от показателя преломления раствора n_s для $\lambda = 850$ nm и экспериментальные точки с погрешностями.

Методика эксперимента

Микрочастицы диоксида кремния SiO_2 были синтезированы методом В. Штобера, А. Финка и Е. Бона [24]. Данный метод основан на реакции гидролиза тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭОС) в водно-спиртовой среде. Этиловый спирт (651.2 ml) смешивался с дистиллированной водой (16 ml), затем был добавлен 25%-водный раствор аммиака (56 ml), служащий в качестве катализатора для реакций гидролиза и конденсации. Полученная смесь перемешивалась в круглодонной колбе (1000 ml) магнитной мешалкой в течение 5 min при температуре 22°C. После этого был добавлен ТЭОС (35.6 ml), и полученная смесь снова интенсивно перемешивалась магнитной мешалкой со скоростью 1200 rpm при температуре 60°C в течение 24 h.

В результате химической реакции образуются цепочки полисилоксанов, которые сворачиваются в глобулы. Размеры полученных частиц диоксида кремния были измерены с помощью спектрометра динамического рассеяния света PhotocorComplex (Photocor). Для этого раствор микрочастиц разбавлялся дистиллированной водой в пропорции 1 : 50. Диаметр частиц составил 616 ± 6 nm. Готовый раствор частиц диоксида кремния ставился на осаждение в двух пластмассовых стаканах (500 ml) в специальном сушильном шкафу SNOL 58/350 при температуре 60°C. В результате осаждения был получен порошок, содержащий микрочастицы диоксида кремния.

Были приготовлены два набора кювет с растворами глицерина в дистиллированной воде в различных концентрациях. В первом наборе был размешан порошок с частицами диоксида кремния (0.175 g порошка на одну кювету), второй набор использовался для сравнения. С помощью спектрофотометра Lambda35 фирмы PerkinElmer было проведено измерение пропускания света через кюветы с растворами, содержащими микро-

Измерения коэффициентов пропускания проводились в диапазоне длин волн от 400 до 1100 nm при температуре 25°C. Регистрировались спектры, соответствующие растворам с различной концентрацией глицерина, с помощью которых были построены зависимости коэффициентов пропускания от концентрации для некоторых избранных длин волн. Для того чтобы связать концентрации с показателями преломления, были построены градуировочные графики для каждой из выбранных длин волн. При их построении использовались литературные данные о дисперсии дистиллированной воды [25] и глицерина [26,27], а также соотношение, связывающее показатель преломления с концентрацией [28]. С помощью градуировочных графиков были построены зависимости коэффициентов пропускания T от показателей преломления растворов. На рис. 1 представлен график такой зависимости для длины волны $\lambda = 850$ nm. График имеет максимум при некотором показателе преломления раствора, который как раз и соответствует эффективно-му показателю преломления микрочастицы.

Аналогичные графики были построены для каждой из выбранных длин волн. Аппроксимация проводилась следующей формулой:

$$T = A \exp \left[-\alpha (n_s - n_p)^2 \right], \quad (1)$$

где A и α — подгоночные коэффициенты. Формула (1) следует из закона ослабления интенсивности света в результате рассеяния, $I = I_0 \exp(-kd)$, где d — толщина раствора, $k(\Delta n)$ — показатель рассеяния света раствором непоглощающих микрочастиц, зависящий от разности показателей преломления раствора n_s и эффективного показателя преломления микрочастиц n_p , $\Delta n = n_s - n_p$, а также от концентрации частиц. Вычисление точного вида зависимости $k(\Delta n)$ для микрочастиц, синтезированных по методу Штобера, представляется неподъемной задачей в силу сложности их внутренней структуры. Вместе с тем для случая, когда характерный размер пор много меньше длины волны, мы можем

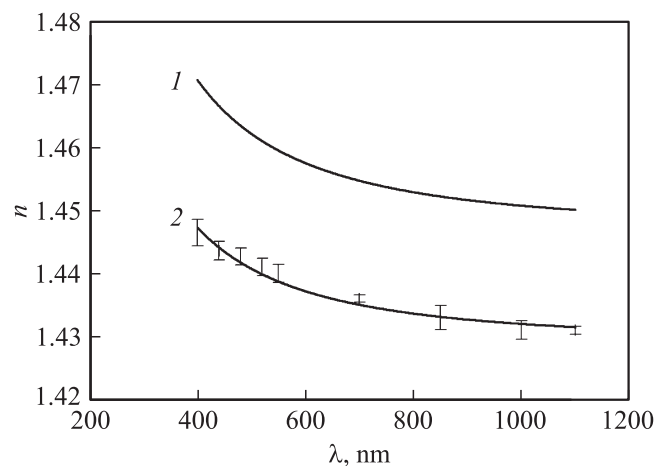


Рис. 2. Графики дисперсии для диоксида кремния (1) и микрочастиц (2).

воспользоваться приближением эффективной среды и представить частицы Штобера как однородные сферические частицы с показателем преломления n_p . Решение задачи о рассеянии электромагнитного излучения на однородной сферической частице (теория Ми) существует в аналитическом виде и подробно приведено в литературе [29–31]. В частности, из него следует, что при изменении показателя преломления окружения интенсивность рассеяния имеет ярко выраженный минимум (становится нулевым) при совпадении показателя преломления частицы и среды. Этот факт дает нам основания полагать, что при выполнении приближения эффективной среды интересующая нас зависимость $k(\Delta n)$ также обладает минимумом в точке $\Delta n = 0$, что и подтверждается в эксперименте. Раскладывая функцию $k(\Delta n)$ в ряд по Δn в окрестности точки 0 и пренебрегая старшими членами, получаем приближенное выражение для $k(\Delta n)$:

$$k(\Delta n) \approx k(0) + \frac{k^{(2)}(0)}{2!}(\Delta n)^2. \quad (2)$$

Подставляя приближенное выражение (2) для $k(\Delta n)$ в закон Бугера–Ламберта, получаем функцию, описывающую зависимость пропускания от показателя преломления:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp[-k(\Delta n)d] = A \exp[-\alpha \Delta n^2]. \quad (3)$$

Использованное разложение применимо во всем диапазоне аппроксимации, поскольку везде выполняется условие $\Delta n \ll n_p$. В результате аппроксимации экспериментальных точек с помощью формулы (1) были вычислены показатели преломления микрочастиц диоксида кремния SiO_2 для каждой из выбранных длин волн. Результаты этих вычислений представлены на рис. 2.

Результаты и обсуждение

Из рис. 2 видно, что показатели преломления микрочастиц диоксида кремния отличаются от показателя преломления сплошного аморфного кремния. Это однозначно свидетельствует о наличии пор в синтезированных микрогранулах. Поры заполнены преимущественно этанолом. В процессе осаждения поры не опустошаются, поскольку кальцинация синтезированных по методу Штобера частиц начинается при температуре свыше 600°C [32].

В литературе существует несколько моделей, описывающих связь эффективного показателя преломления среды с объемными долями компонент, образующих ее [33]. Каждая из них соответствует определенным физическим и геометрическим свойствам компонент. Для описания эффективного показателя преломления микрочастицы диоксида кремния мы будем использовать соотношение, которое часто используется для характеристики коллоидных фотонных кристаллов, состоящих из

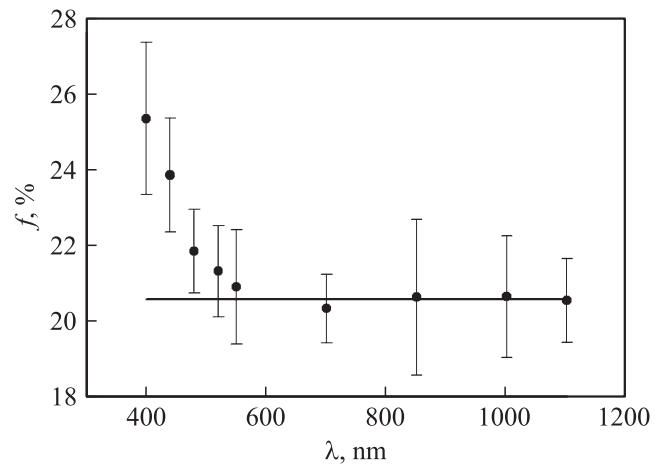


Рис. 3. График пористости f по отношению к длине волны λ .

прозрачных в интересующем диапазоне микросфер [34]:

$$n_p = \sqrt{n_E^2 f + n_{\text{SiO}_2}^2 (1 - f)}, \quad (4)$$

где f — искомая величина пористости, n_p — показатель преломления микрочастиц, n_E — показатель преломления этанола, находящегося в порах, n_{SiO_2} — показатель преломления диоксида кремния. Используя соотношение (4), а также дисперсию микрочастиц и компонент, из которых они состоят, мы рассчитали значения пористости для нескольких длин волн (рис. 3).

Построенная зависимость демонстрирует, что при длинах волн более 550 nm значения пористостей совпадают в пределах погрешностей. Следовательно, среднее значение пористости микрочастиц диоксида кремния составляет $21 \pm 2\%$. На более же коротких длинах волн метод не применим. Это связано с тем, что при достаточно короткой длине волны (в нашем случае выполняется неравенство $D/\lambda \gtrsim 1$, где D — диаметр микрочастицы) излучение перестает взаимодействовать с композитной частицей как с эффективной средой и начинает рассеиваться на ее субмикронной структуре. Для микрочастиц, синтезируемых по методу Штобера, характерные масштабы такой структуры на порядок меньше, чем размеры самих частиц [35–37]. Построение же более точной модели взаимодействия излучения с субмикронной структурой сталкивается с трудностью, связанной с тем, что неизвестно, по какому из механизмов протекает формирование микрочастиц [35,37–42].

Таким образом, нами был предложен и реализован метод измерения полной пористости прозрачных микрочастиц. Метод был применен к определению пористости микрочастиц диоксида кремния, синтезированных путем гидролиза тетраэтоксисилана в водно-спиртовой среде. Была исследована зависимость полученных данным методом значений от длины волны просвечивающего излучения и показано ограничение на соотношение

размера частиц к длине волны. Для микрочастиц диоксида кремния, обладающих разветвленной субмикронной структурой, граница применимости метода находится в окрестности значения $D/\lambda \sim 1$. Данное ограничение распространяется на все методы определения пористости таких частиц, основанные на измерении эффективного показателя преломления.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Постнов В.Н., Наумышева Е.Б., Королев Д.В., Галагуза М.М. // Биозлектроника и биосенсорика. 2013. № 6 (30). С. 16.
- [2] Kettman J.R., Davies T., Chandler D., Oliver K.G., Fulton R.J. // Cytometry. 1998. V. 33. P. 234. doi 10.1002/(SICI)1097-0320(19981001)33:2<234::AID-CYTO19>3.0.CO;2-V
- [3] Du Y., Hu X.H., Cariveau M., Ma X., Kalmus G.W., Lu J.Q. // Phys. Med. Biol. 2001. V. 46. P. 167. doi 10.1088/0031-9155/46/1/312
- [4] Козубова М. А., Балаиов В.Б., Юрченко В.И. // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 8/2. С. 132.
- [5] Kalkman J., Polman A., Kippenberg T.J., Vahala K.J., Brongersma M.L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2006. V. 242. P. 182. doi org/10.1016/j.nimb.2005.08.160
- [6] Vahala K.J. // Nature. 2003. V. 424. P. 839. doi 10.1038/nature01939
- [7] Еуров Д.А., Курдюков Д.А., Трофимова Е.Ю., Яковлев С.А., Шаронова Л.В., Швидченко А.В., Голубев В.Г. // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 8. С. 1605; Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Trofimova E.Y., Yakovlev S.A., Sharonova L.V., Shvidchenko A.V., Golubev V.G. // Physics of the Solid State. 2013. V. 55. N 8. P. 1718. doi 10.1134/S1063783413080106
- [8] Xia Y., Gates B., Yin Y., Lu Y. // Adv. Mater. 2000. V. 12. N 10. P. 693. doi 10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:10<693::AID-ADMA693>3.0.CO;2-J
- [9] Tarhan I.I., Zinkin M.P., Watson G.H. // Optics Lett. 1995. V. 20. N 14. P. 1571. doi org/10.1364/OL.20.001571
- [10] Tarhan I.I., Watson G.H. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. N 2. P. 315. doi 10.1103/PhysRevLett.76.315
- [11] Cai Y., Chen Y., Hong X., Liu Z., Yuan W. // Int. J. Nanomedicine. 2013. V. 8. P. 1111. doi org/10.2147/IJN.S41271
- [12] Орловская С.Г., Калинин В.В., Зуй О.Н., Рябчук Л.И. // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2011. № 2 (7). С. 71.
- [13] Crofts G., Park T.G. // J. Control Release. 1995. V. 35. I. 2–3. P. 91. doi org/10.1016/0168-3659(95)00010-6
- [14] Белотелов В.И., Звездин А.К. Фотонные кристаллы и другие метаматериалы. М.: Бюро Квантум, 2006. 144 с.
- [15] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://studopedia.info/5-118004.html>
- [16] Si T.B., Wang Y.X., Wei W., Lv P., Ma G., Su Z. // React. Funct. Polym. 2011. V. 71 (7). P. 728. doi 10.1016/j.reactfunctpolym.2011.04.003
- [17] Knöner G., Parkin S., Nieminen T.A., Heckenberg N.R., Rubinsztein-Dunlop H. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97 (15). P. 157402. doi 10.1103/PhysRevLett.97.157402
- [18] Zijlstra P., Molen K.L.v.d., Mosk A.P. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. N 16. P. 161101. doi org/10.1063/1.2722695
- [19] Lee S.-H., Roichman Y., Yi G.-R., Kim S.-H., Yang S.-M., Blaaderen A.V., Oostrum P.V., Grier D.G. // Opt. Express. 2007. V. 15. I. 2. P. 18275. doi org/10.1364/OE.15.018275
- [20] Maltsev V.P., Chernyshev A.V., Sem'yanov K.A., Soini E. // Meas. Sci. Technol. 1997. V. 8. N 9. P. 1023. doi org/10.1088/0957-0233/8/9/011
- [21] Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. М.: Недра, 1965. 306 с.
- [22] Niskanen I., Hibino K., Rätty J. // Talanta. 2016. V. 149. P. 225. doi 10.1016/j.talanta.2015.11.051
- [23] Stöhr M., Roth K., Jähne B. // Experiments in Fluids. 2003. V. 35. N 2. P. 159. doi 10.1007/s00348-003-0641-x
- [24] Stober W., Fink A., Bohn E. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. I. 1. P. 62. doi 10.1016/0021-9797(68)90272-5
- [25] Hale G.M., Querry M.R. // Appl. Optics. 1973. V. 12. I. 3. P. 555. doi org/10.1364/AO.12.000555
- [26] Birkhoff R.D., Painter L.R., Heller J.M. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 4185. doi org/10.1063/1.437098
- [27] Rheims J., Köser J., Wriedt T. // Meas. Sci. Technol. 1997. V. 8. P. 601. doi org/10.1088/0957-0233/8/6/003
- [28] Garcídoi org/10.1364/OE.15.018275a—Santamaría F. Photonic Crystals Based on Silica Microspheres. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://luxrerum.icmm.csic.es/pdfs/Theses/ThesisFloren.pdf>
- [29] Van de Hulst H. Light Scattering by Small Particles. NY.: Dover Publications, 1981. 470 p.
- [30] Wildner W., Drummer D. // J. Composite Materials. 2018. V. 52. I. 30. P. 4231. doi 10.1177/0021998318778889
- [31] Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Weinheim: A Wiley-Interscience Publication, 1983. 530 p.
- [32] García-Santamaría F., Míguez H., Ibasate M., Meseguer F., López C. // Langmuir. 2002. V. 18 (5). P. 1942. doi 10.1021/la010813g
- [33] Wiederseiner S., Andreini N., Epely-Chauvin G., Ancey C. // Exp. Fluids. 2011. V. 50. P. 1183. doi 10.1007/s00348-010-0996-8
- [34] An N., Zhuang B., Li M., Lu Y., Wang Z.G. // J. Phys. Chem. 2015. V. 119. P. 1. doi 10.1021/acs.jpcc.5b05433
- [35] Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. // Институт физики твердого тела РАН. 2011. Т. 2. № 4. С. 376; Masalov V.M., Sukhinina N.S., Emel'chenko G.A. // Physics of the Solid State. 2011. V. 53. N 6. P. 1135. doi 10.1134/S1063783411060229
- [36] Камашев Д.В. // Вестник Отделения наук о Земле РАН. 2006. № 1. С. 24.
- [37] Карпов И.А. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 2. С. 335.
- [38] LaMer V.K., Dinegar R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72 (11). P. 4847. doi 10.1021/ja01167a001
- [39] Bogush G.H., Zukoski C.F. // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 142. I. 1. P. 19. doi org/10.1016/0021-9797(91)90030-C
- [40] Philipse A.P. // Colloid Polym. Sci. 1988. V. 266. P. 1174. doi org/10.1007/BF01414407
- [41] Keefer K.D., Schaefer D.W. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 20. P. 2199. doi org/10.1103/PhysRevLett.56.2199
- [42] Van Blaaderen A., Vrij A.S. // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 156. I. 1. P. 1. doi org/10.1006/jcis.1993.1073