
УДК 544.2:544.7:548.3:661.682

ПОЛУЧЕНИЕ α -КРИСТОБАЛИТА СУШКОЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

©2018 г. ¹А.А. Дышин*, ²Г.В. Бондаренко, ¹М.Г. Киселев

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

² Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия

*aad@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 05.10.2018 г.

Описан способ получения опаловых матриц золь-гель методом, их сушка в среде сверхкритического диоксида углерода и получение из них α -кристобалита высокотемпературным отжигом. Приведены условия получения матриц синтетических опалов и концентрации реагентов для данного процесса, предложен режим сверхкритической (СК) сушки ксерогеля диоксида кремния с получением пористых матриц. Показан переход SiO_2 из аморфного в кристаллическое состояние в результате СК сушки и отжига. Все процессы контролировали методами электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: золь-гель метод, сверхкритический диоксид углерода, синтетические опалы, α -кристобалит, сверхкритическая сушка, электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастает потребность получения новейших материалов с заранее заданными свойствами. На протяжении последних десятилетий усилия исследователей всего мира направлены на создание и изучение материалов, структура которых определяется пространственным упорядочением элементов на субмикронном уровне. Это связано с проявлением в рассматриваемых материалах уникальных электронных свойств, вызванных дифракционными явлениями на высокоупорядоченной структуре при воздействии электромагнитного излучения. Фотонные кристаллы — одни из наиболее перспективных материалов для создания новых приборов квантовой электроники. Использование фотонных кристаллов при создании телекоммуникационных систем нового поколения способствует уменьшению коэффициента затухания в оптических волокнах, созданию низкопороговых лазерных излучателей видимого и ближнего ИК-диапазонов, сверхбыстрых оптических переключателей, усилителей, фильтров, высокоэффективных излучателей и т. д.

Одними из первых материалов, которые стали рассматриваться в качестве фотонных кристаллов, были синтетические опалы [1], являющиеся разновидностямиnanoструктур, состоящих из диоксида кремния. Они характеризуются периодической модуляцией диэлектрической проницаемости в пространстве, имеющей характерную длину, сравнимую с длиной электромагнитных волн. В опаловых

Получение α -кристобалита сушкой синтетических опаловых матриц, синтезированных золь-гель методом, в сверхкритическом диоксиде углерода

матрицах близкие по диаметру (порядка нескольких сотен нанометров) сферы SiO_2 упакованы в плотную гранецентрированную решетку. Упорядоченная структура из сфер, размеры которых сопоставимы с длиной волны видимого света, придает таким матрицам свойства фотонных кристаллов [2]. Пустоты между сферами образуют систему взаимосвязанных макропор. В идеальном случае, если шары не деформированы, объемная доля пор составляет 26 %.

В последние годы в производстве материалов нового поколения широкое развитие получили методы «мягкой химии», которые включают в себя химическое восстановление, гидролиз и др. Эти методы синтеза позволяют создать наноматериалы из растворов, контролируя процессы фазообразования. Они позволяет получать продукты с новыми заданными свойствами, контролировать размер составляющих частиц и т.д. Золь-гель метод получил широкое распространение при получении аморфных синтетических опаловых матриц, которые в дальнейшем могут использоваться как основа для получения различных композитов и сенсоров. Композиционные материалы могут быть получены как непосредственно в процессе золь-гель синтеза, так и методами инфильтрации готовых опаловых матриц различными прекурсорами [3—5]. Причем, если из обработанных опаловых матриц удалить диоксид кремния, то в большинстве случаев сохраняется инвертированная структура на основе пропитывающих компонентов [6]. Следует отметить, что золь-гель метод позволяет контролировать как состав, так и диаметр сферических наночастиц оксида кремния [7]. Самым распространенным способом получения монодисперсных частиц SiO_2 определенного размера является гидролиз тетраалкилсиликатов в присутствии катализатора. Этот метод был впервые предложен Колбе [8] и в дальнейшем развит Штобером, Финком и Боном [9]. Микроструктура, полученных данным способом опаловых матриц, представляет собой плотную упаковку монодисперсных шаров аморфного диоксида кремния.

Другой путь использования опаловых матриц — получение из них высокочистого α -кристобалита, который является сырьем для кварцевых стекол и оптических волокон, а также в качестве муки, используемой в ряде химических производств. Это применение обусловлено тем, что α -кристобалит имеет хорошие оптические характеристики, высокую твердость (около 6,5 ед.) и УФ-стойкость. Кристобалит может также применяться в качестве наполнителя для производства различных пластмасс, искусственного камня на основе полиэфирных и акриловых смол, в кабельной промышленности, служить сырьем для производства кварцевых стекол и использоваться в керамике.

Цель работы — синтез искусственных опалов, их сушка в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СO_2) с получением пористых матриц, из которых в дальнейшем возможно изготовление композитных материалов и сенсоров различного назначения, а также получение α -кристобалита методом высокотемпературного отжига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

При проведении синтеза опаловых матриц были использованы следующие реагенты: этанол — фирмы «Fluka» марки «purum, fine spirit» с содержанием основного вещества 96 %, тетраэтоксисилан (ТЭОС) производства «Aldrich» с содержанием основного вещества $\geq 99,0\%$ и водный раствор аммиака — производства ООО «Сигма Тек» марки «ос. ч 25-5» с содержанием основного вещества 25 %.

Этанол первоначально сушили кипячением с обратным холодильником в течение трех часов с безводным оксидом кальция и перегоняли в «сухой» атмосфере [10, 11]. Предварительно оксид кальция прокаливали в течение 8 ч при 1100 °C. Далее среднюю фракцию этилового спирта перегоняли в «сухой» атмосфере с предварительным 2-х часовым кипячением со стружкой металлического магния и дальнейшим отбором средней фракции с температурой паров 78,3°C. Содержание воды в осушенном этаноле определяли на установке амперометрического титрования реактивом Фишера, которое не превышало 0,002 мас. %.

ТЭОС и водный раствор аммиака использовали без дополнительной очистки.

Для осушки синтезированных матриц применяли диоксид углерода марки ОСЧ, ГОСТ 8050-85 (содержание основного вещества — 99,995 %, H₂O — <0,001 %) производства ОАО БКЗ (г. Балашиха, Московская обл., ОАО «Линде Газ Рус», the Linde Group) без дополнительной очистки.

Методы

Микроструктуру золя и полученных опаловых матриц изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 (ускоряющее напряжение 10 и 20 кВ, в зависимости от образца). При этом суспензию частиц диоксида кремния наносили на алюминиевую подложку и после сушки при комнатной температуре вводили в колонку электронного микроскопа. При получении СЭМ-изображения для улучшения визуализации структуры частиц на образцы напыляли тонкий слой углерода. Анализ электронно-микроскопических изображений позволяет оценить средние размеры и дисперсность первичных частиц SiO₂, конгломерат которых представляет собой отдельную сферу.

Рентгенограммы образцов получали с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Bruker D2 PHASER с использованием CoK_{α₁}-излучения ($\alpha = 1,78892 \text{ \AA}$), монохроматизированного, по рентгенооптической схеме Брегга—Брентано, циркониевым β -фильтром, в диапазоне углов 6°—60° (2 Θ) с шагом 0,020° (2 Θ). Интенсивность рассеяния рентгеновского излучения регистрировали позиционно-чувствительным высокоеффективным полупроводниковым линейным детектором LYNXEYE.

Спектры комбинационного рассеяния получали с помощью спектрометра Renishaw inVia RM1000 (возбуждение: лазер с длинной волны 532 нм; регистрация: CCD-детектор, охлаждение модулем Пельтье), оснащенного 250-миллиметровым стигматическим короткофокусным монохроматором, оптическим микроскопом Leica (кратностью $\times 1000$) и трехкоординатным держателем образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза опаловых матриц была выбрана четырехкомпонентная система исходных веществ ТЭОС—вода—этанол—аммиак. Поскольку тетраэтоксисилан не смешивается с водой, при синтезе в качестве растворителя использовали безводный этанол. Раствор аммиака выступает в этой реакции в качестве катализатора. Размеры получающихся частиц зависят от условий проведения гидролиза [12]. Большое значение имеют также скорость перемешивания, температура, состав и порядок добавления реагентов. Ранее [13] было показано, что наиболее близкие по размеру частицы получаются, если при перемешивании использовать турбулентный режим.

При гидролизе ТЭОС в присутствии катализатора происходит быстрое зарождение и равномерный рост коллоидных частиц размером 8—10 нм. Далее идет

Получение α -кристобалита сушкой синтетических опаловых матриц, синтезированных золь-гель методом, в сверхкритическом диоксиде углерода

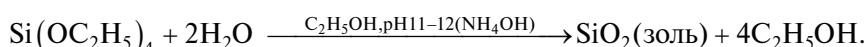


Рис. 1. Схема образования наночастиц SiO_2

процесс агрегации и рост частиц аморфного кремнезема. Схематично схема роста частиц представлена на рис. 1.

Окончательный размер выращенных частиц определяется концентрацией реагентов и кинетикой прямой и обратной реакций [14].

Исследуемые опаловые матрицы были получены модифицированным методом Штобера—Финка—Бона [9]. Этот метод, как указывалось ранее, основан на реакции гидролиза аллоксидов кремния в водно-спиртовом растворе в присутствии аммиака в качестве катализатора. Этот процесс является многостадийным. Совокупность процессов происходящих в растворе, можно представить в виде:



На первом этапе проводили гидролиз ТЭОС. В водный раствор этанола (16–20 М воды) добавляли в качестве катализатора водный раствор аммиака (1–5 М) и далее — ТЭОС (0,14 М). Содержание этанола составляло ~ 50 % смеси. Процесс проводили при 50 °C при постоянном перемешивании в турбулентном режиме в течение 2 ч. Добавление ТЭОС в смесь проводили многоступенчато. Синтез осуществляли на магнитной мешалке с нагреванием. Частицы размерами от 80 нм до 2 мкм получали многоступенчатым дорашиванием до требуемых размеров. Полученный на предыдущей стадии синтеза аморфный диоксид кремния, использовали в качестве затравок на следующей стадии. Для этого в реакционный сосуд добавляли дополнительные порции тетраэтоксисилана [15–17].

Из фотографий, полученных методом СЭМ, видно, что золь состоит из неупорядоченных сферических частиц диоксида кремния (рис. 2).

После завершения гелеобразования суспензию оставляли на естественную седиментацию полученных частиц диоксида кремния, из которых в дальнейшем формировались опаловые матрицы.

Основное время в ходе синтеза опалоподобных матриц занимает процесс сушки. Для получения опаловых матриц различного назначения, а также высокочистого α -кристобалита или кварцевого стекла выбор режима сушки и отжига является ключевым. На практике наиболее распространенными способами сушки опаловых матриц является высокотемпературный отжиг матриц. Реже применяется сушка в среде СК флюидов. Иногда используют комбинацию этих способов.

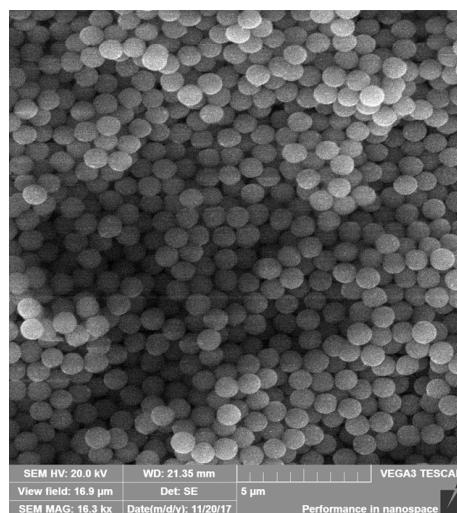


Рис. 2. Микрофотография (СЭМ) золя SiO_2

Сушка опаловых матриц при СК параметрах состояния имеет ряд преимуществ:

- экологическая чистота процесса — СК флюид и экстрагированный растворитель можно применять повторно, используя рециркуляцию и сепарирование диоксида углерода;
- меньшая энергоемкость процесса;
- существенная экономия времени проведения процессов сушки.

Основные недостатки проведения процессов сверхкритической сушки — высокие требования к изготовлению оборудования, сложность масштабирования и дороговизна установок.

Метод СК сушки применяется в тех случаях, когда необходимо избежать повреждения поверхностей исследуемых объектов за счет капиллярных эффектов [18, 19]. При обычном высушивании на воздухе или в вакууме в порах образцов за счет уменьшения расклинивающего давления возникает декомпенсация стягивающих сил. Действие этих сил в процессе сушки приводит к деформации полостей, и, как следствие, к разрушению опалоподобных структур. Чтобы этого избежать, можно проводить сушку в СК средах, что дает возможность сохранить баланс между расклинивающим давлением и стягивающими силами. Метод СК сушки применяется в тех случаях, когда необходимо избежать повреждения исследуемых объектов за счет капиллярных эффектов и сократить время сушки.

Известно, что теплота испарения этанола меньше, чем воды. Поэтому, если предварительно заменить водно-этанольный растворитель, оставшийся в капиллярах опаловой матрицы после синтеза, на этанол, то процесс сушки будет более эффективным. Этого можно добиться замачиванием матрицы в этаноле с его многократной заменой.

На первой стадии сушку проводили при комнатной температуре в эксикаторе под давлением насыщенных паров этанола, которые компенсируют гидростатическое давление растворителя в капиллярах матрицы, вследствие чего предохраняют ее от разрушения. Продолжительность этой стадии достигает до полугода в зависимости от геометрических размеров образца.

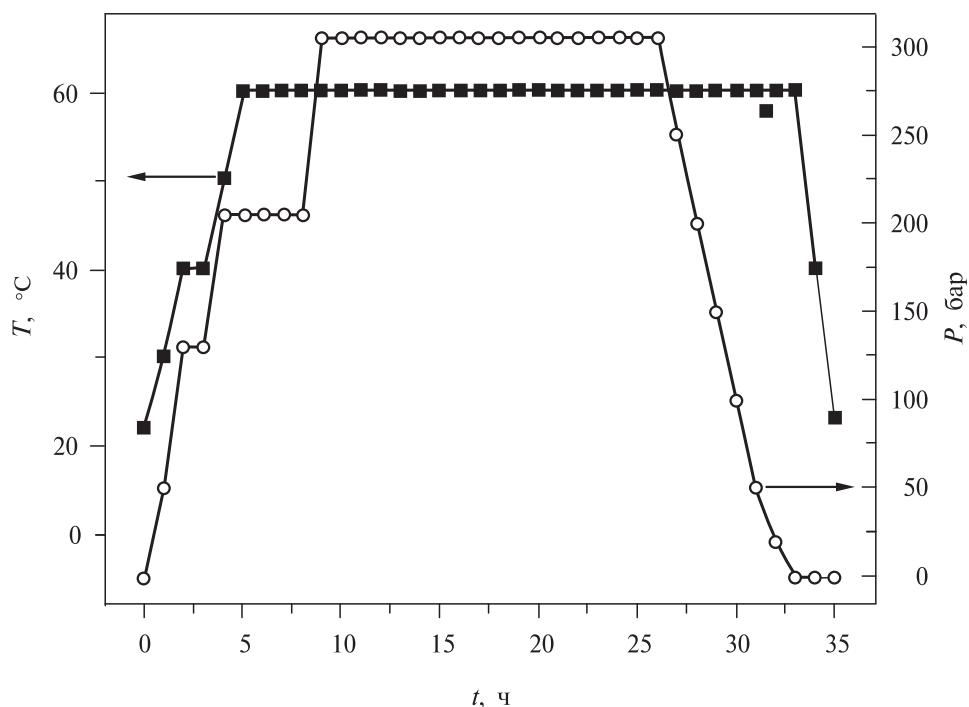


Рис. 3. Режим сушки опаловых матриц в сверхкритическом диоксиде углерода

Следующую стадию сушки можно проводить несколькими способами: классическим (многостадийное нагревание) или с использованием СК флюидных технологий. Для этого в первом случае предварительно подсушенный образец помещали в высокотемпературную печь, во втором — в СК-реактор. Высокотемпературная сушка подробно была описана ранее [20].

Для сушки синтезированных опаловых матриц был использован СК-реактор полупериодического действия, в который помещали предварительно подсушенную опаловую матрицу, промытую несколько раз жидким диоксидом углерода для первоначального устранения оставшегося растворителя из пор образца. После этого реактор заполняли диоксидом углерода и медленно нагревали до 60 °C при давлении до 300 бар. В этих условиях образец выдерживали в течение 18 ч, периодически удаляя из реактора диоксид углерода с растворенным в нем этанолом при одновременном добавлении новых порций углекислого газа без изменения температуры и давления внутри реактора.

Давление и температуру в реакторе контролировали согласно кривой, показанной на рис. 3. Затем медленно сбрасывали давление, охлаждали реактор и извлекали полученный образец.

Следующим этапом сушки был упрочняющий отжиг. Для придания максимальной прочности образцы нагревали до температуры начала спекания. При нагреве до ~950 °C наблюдается упрочнение матрицы с одновременным незначительным увеличением ее плотности. После 5 часовой выдержки при 950 °C получали упрочненную матрицу синтетических опалов. Данные матрицы белого цвета состоят из аморфного SiO₂, обладают открытой сеткой взаимосвязанных пор, которые позволяют проводить их инфильтрацию суспензиями, содержащими одностенные углеродные нанотрубки [21—23] с целью получения различных компо-

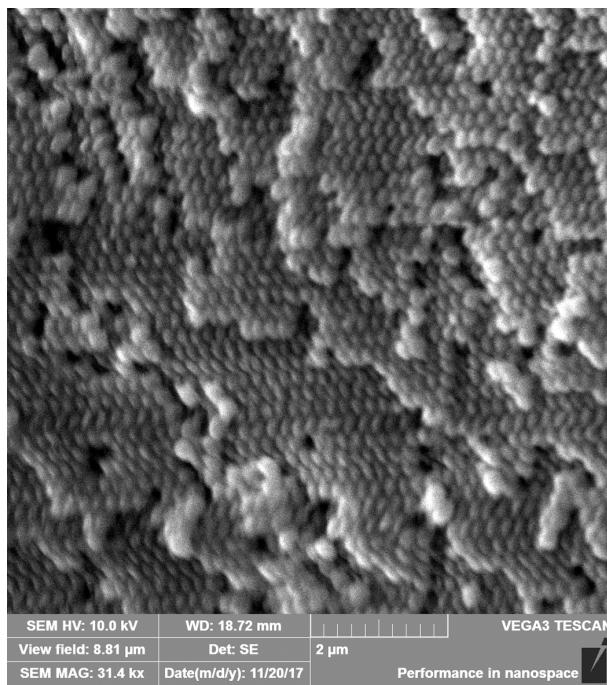


Рис. 4. Микрофотография (СЭМ) синтезированных опаловых матриц

зитных материалов. Из приведенной фотографии видно, что спеченная матрица (рис. 4) состоит из упорядоченных сферических частиц диоксида кремния.

В зависимости от температуры отжига опаловой матрицы можно получить как аморфный диоксид кремния, так и кристаллическую форму SiO_2 — α -кристобалит.

Как видно из рентгенограммы (рис. 5), при отжиге опалоподобной матрицы в течение 5 ч при 950°C образец остается полностью аморфным, т.к. на аморфном

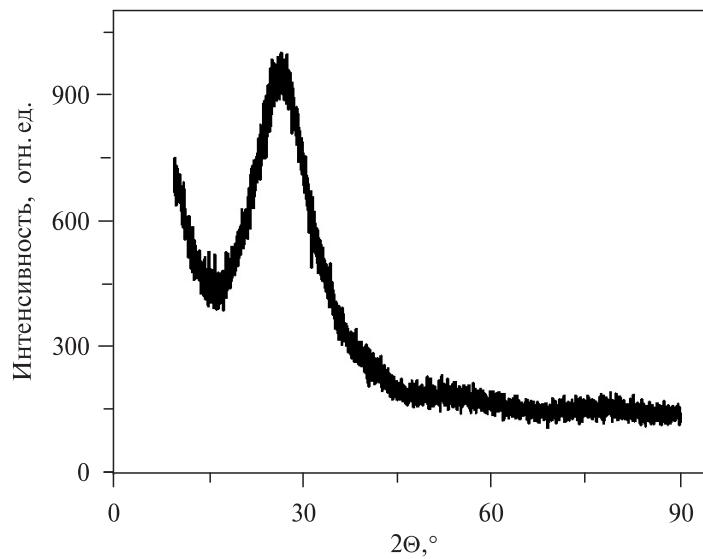


Рис. 5. Рентгенограмма опаловой матрицы, выдержанной 4 ч при 950°C

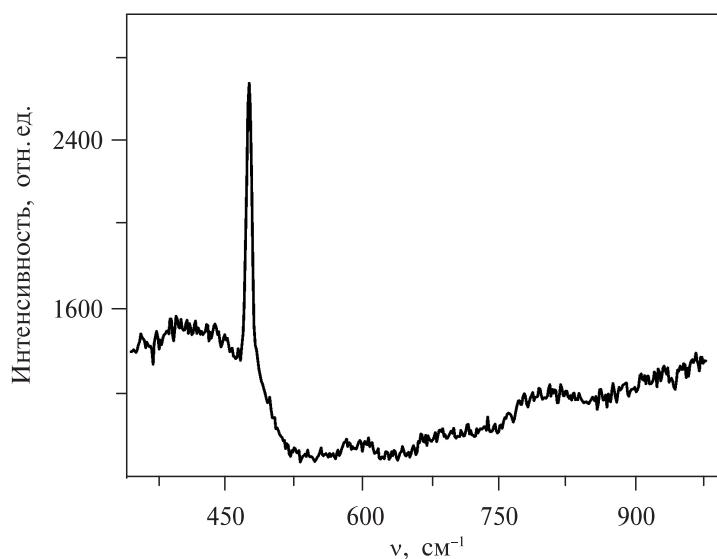


Рис. 6. КР-спектр опаловой матрицы, выдержанной 4 ч при 950 °C

гало отсутствует пик кристалличности ($2\Theta \approx 36^\circ$), появляющийся при начале образования кристобалита, что находится в согласии с работой [24]. По данным [25], порошок частиц диоксида кремния остается рентгеноаморфным даже после отжига при 1100 °C в течение нескольких суток.

Спектроскопия комбинационного рассеяния также подтверждает аморфность образца SiO_2 (рис. 6). Частоты и форма полос с максимумом интенсивности на 406, 480, 600 и 807 см^{-1} совпадают со спектром аморфного кремнезема, приведенного в работе [26].

Дальнейшее повышение температуры сопровождается схлопыванием микропор и полным спеканием структурных единиц матрицы. В результате опаловая матрица теряет признаки упорядочения и превращается в кварцевое стекло. В области температур 1250–1300 °C происходит переход аморфного кварца в β -кристобалит, который при последующем охлаждении переходит в α -кристобалит, что подтверждается температурной диаграммой фазовых переходов, приведенной в работе [27]. Результатом отжига высущенной опаловой матрицы в течение 24 ч при 1300 °C является образец молочно-белого цвета — низкотемпературный α -кристобалит с незначительной примесью α -тридимита (рефлексы 23,170 и 29,511° (2Θ) с интенсивностью 0,4 % и 24,264° (2Θ) с интенсивностью 0,8 %, рис. 7).

Вид рентгенограммы совпадает с рентгенограммой синтетического α -кристобалита, приведенной в работе [24].

После отжига при 1300 °C на спектре комбинационного рассеяния появляются полосы с максимумом интенсивности при 228, 416, 480, 780, 1073, 1461 и 1525 см^{-1} , относящиеся к кристаллическому диоксиду кремния (рис. 8).

Как было показано ранее [20], дальнейший отжиг при 1650 °C в течение суток приводит к исчезновению фазы α -тридимита с одновременным уплотнением структуры SiO_2 , что приводит к получению прозрачного непористого образца α -кристобалита (тетрагональной сингонии, пространственной группы $P4(1)2(1)2$).

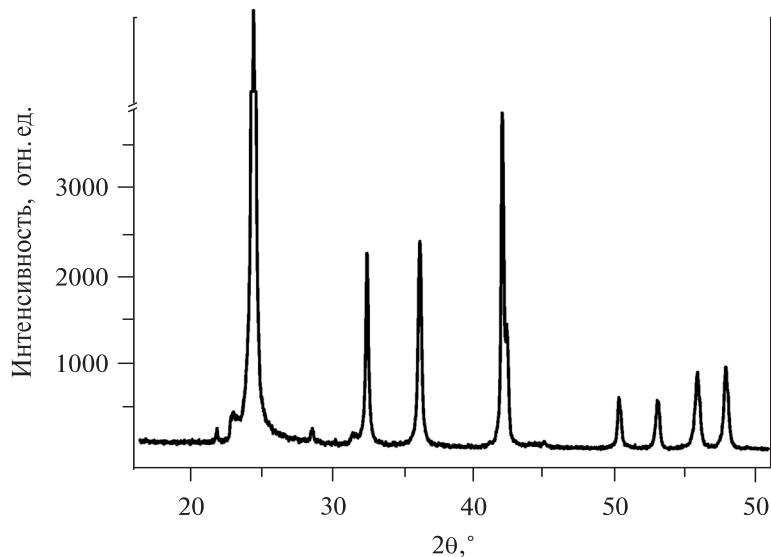


Рис. 7. Рентгенограмма опалоподобной матрицы, отожженной при 1300 °C

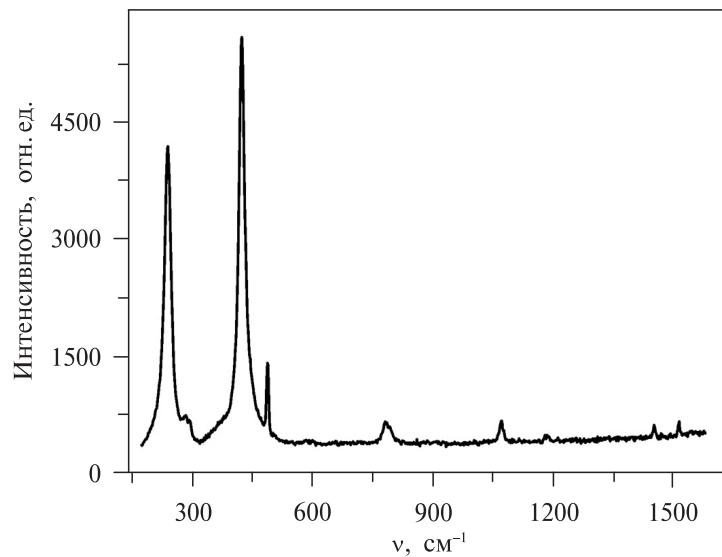


Рис. 8. КР-спектр опалоподобной матрицы, отожженной при 1300 °C

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы выбран оптимальный режим и концентрации исходных веществ для получения синтетических опаловых матриц. Разработан и успешно опробован режим сушки в среде СК диоксида углерода и последующего отжига синтезированных опаловых матриц. Полученный материал в дальнейшем можно использовать для получения различных композитов и в качестве сырья для оптического производства.

В результате синтеза и сушки из опаловых матриц был получен α -кристобалит высокой степени чистоты.

БЛАГОДАРНОСТИ

КР-спектроскопические и рентгенографические исследования выполнены на оборудовании Института экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка). Авторы выражают благодарность за помощь в проведении и интерпретации рентгенографических исследований инженеру-исследователю института Т.Н. Докиной.

Электронная микроскопия выполнена на оборудовании Центра коллективного обслуживания научных исследований Ивановского химико-технологического университета (ЦКП ИГХТУ), г. Иваново.

Авторы выражают искреннюю благодарность ст.н.с. Института физики твердого тела (ИФФТ) РАН (Черноголовка), к.т.н. В.М. Масалову за доброжелательное отношение и неоценимую помощь в вопросах синтеза опаловых матриц.

Авторы выражают искреннюю благодарность ст.н.с. Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново) к.х.н. Елисеевой О.В. за проведение синтеза опаловых матриц и плодотворные дискуссии на всех этапах выполнения работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер регистрации 01201260481) и при поддержке гранта РФФИ 18-29-06008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zakhidov A.A., Baughman R.H., Iqbal Z., Cui C., Khayrullin I., Dantas S.O., Marti J., Ralchenko V.G. // Science. 1998. Vol. 282. No 10. P. 897.
2. Lopez C. // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. No 20. P. 1679.
3. Rybaltovskii A.O., Zavorotnyi Yu.S., Minaev N.V., Samoilovich M.I., Timashev P.S., Tsvetkov M.Yu., Bagratashvili V.N. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 3. Is. 7. P. 1106.
4. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Юмашев К.В., Золотовская С.А., Жавнерко Г.А., Судник Л.В. // Перспективные материалы. 2004. Т. 1. С. 27.
5. Kon'kova T.V., Katalevich A.M., Gurikov P.A., Rysev A.P., Men'shutina N.V. // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2014, Vol. 8, Is. 8, P. 999.
6. Емельченко Г.А., Масалов В.М., Жохов А.А. Всероссийская научная школа-семинар «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- иnanoструктурами, метаматериалами и биообъектами» (под ред. Д.А. Усанова), Саратов. 14–15 мая 2014 г. Саратовский источник. Саратов. 2014. 13 с.
7. Moon S., Lee K.J. // Adv. Powder Technol. 2017. Vol. 28. No 11. P. 2914.
8. Kolbe G. // PhD Thesis. Jena. Friedrich-Schiller Universitat. 1956.
9. Stober W., Fink A., Bohn E.J. // J. Colloid Interface Sci. 1968. Vol. 26. No 1. P. 62.
10. Дышин А.А., Елисеева О.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 642.
11. Дышин А.А., Елисеева О.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 2. С. 344.
12. Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Kirilenko D.A., Sokolov V.V., Golubev V.G. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. Vol. 258. P. 205.
13. Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 6. С. 1072.
14. Сердобинцева В.В., Калинин Д.В., Воссель С.В. // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 8. С. 1116.
15. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. Vol. 104. No 1. P. 95.
16. Bardyshev I.I., Mokrushin A.D., Pribylov A.A., Samarov E.N., Masalov V.M., Karrov I.A., Emel'chenko G.A. // Colloid J. 2006. Vol. 68. No 1. P. 20.

17. Bailey J.K., Mecartney M.L. // Colloids and Surfaces. 1992. Vol. 63. No 1. P. 151.
 18. Puzynin A.I. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2014, Vol. 8, Is. 7/ P. 944.
 19. Men'shutina N.V., Katalevich A.M., Smirnova I. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2014. Vol. 8. Is. 7. P. 973.
 20. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. // Перспективные материалы. 2018. Т. 7. С. 67.
 21. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 1847.
 22. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. С. 1415.
 23. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Захаров А.Г., Федоров М.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 12. С. 2110.
 24. Jones J.B., Sanders J.V., Segnit E.R. // Nature. 1964. Vol. 204. No. 12. P. 990
 25. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Ермолаева Ю.В., Масалов В.М., Матвеевская Н.А., Толмачев А.В. // Материалы для нанофотоники: формирование и свойства наночастиц и наноструктур. ИСМА: Харьков, 2010. 400 с.
 26. Ivanda M., Clasen R., Hornfeck M., Kiefer W. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. Vol. 322. No 1–3. P. 46.
 27. Presser V., Nickel K.G. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2008. Vol. 33. No 1. P. 1.
-

α-CRYSTOBALITE PREPARATION FROM SYNTHETIC OPAL MATRIXES OF SYNTHESIZED BY ZOL-GEL METHOD BY DRYING IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

¹A.A. Dyshin, ²G.V. Bondarenko, ¹M.G. Kiselev

¹G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo, Russia

²Institute of Experimental Mineralogy of the RAS, Chernogolovka, Russia

The article describes the method of obtaining opal matrix by the sol-gel method, their drying in supercritical carbon dioxide and the preparation of α-cristobalite by high temperature annealing. The conditions for preparation of synthetic opals matrices and the concentration of reagents for this process are described. A supercritical drying regime of a silica xerogel with the production of porous matrices for further use and subsequent annealing to obtain high-purity α-cristobalite is proposed. The transition of a silica xerogel from an amorphous to a crystalline state as a result of supercritical drying and annealing is shown. All processes were carried out under the control of electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis.

К e y w o r d s: sol-gel method, supercritical carbon dioxide, synthetic opals, α-cristobalite, supercritical drying, electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, Raman spectroscopy.
