



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 33/18 (2021.08); B82B 3/00 (2021.08); C01B 33/12 (2021.08); B82Y 40/00 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2020140946, 11.12.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.12.2020

Дата регистрации:
01.11.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.12.2020

(45) Опубликовано: 01.11.2021 Бюл. № 31

Адрес для переписки:

121205, Россия, г. Москва, территория
инновационного центра "Сколково", ул.
Луговая, д. 4, ООО 'ЦИС Сколково'

(72) Автор(ы):

Бондарева Юлия Владимировна (RU),
Аслямов Тимур Флорович (RU),
Ахатов Искандер Шаукатович (RU),
Евлашин Станислав Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Автономная некоммерческая
образовательная организация высшего
образования "Сколковский институт науки
и технологий" (Сколковский институт науки
и технологий) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 107720760 A, 23.02.2018. CN
107285325 A, 24.10.2017. Pavlenko V. I. et al.
"Influence of Hydrothermal Treatment on
Crystalline Form of SiO₂ Synthesized by Sol-Gel
Method", IOP Conference Series: Materials
Science and Engineering, 2018, Vol. 327, P. 1-5.
RU 2372890 C2, 20.11.2009.
<http://www.hemi.nsu.ru/ucheb223.htm>, Wayback
Internet Archive (см. прод.)

(54) Экологически чистый способ переработки объемного кремния в наночастицы диоксида кремния в водном растворе

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу нисходящего одноэтапного синтеза наночастиц диоксида кремния из объемного кремния – HR-, N-, P-кремниевые пластины с переработкой при pH ≥ 5 водного раствора гидротермальным синтезом при температуре 297,15-453,15 К в течение 2-96

часов макрочастиц объемного кремния в монодисперсные наночастицы диоксида кремния с возможностью регулирования средних размеров наночастиц диоксида кремния. 3 з.п. ф-лы, 9 ил., 1 пр.

(56) (продолжение):

Machine, 31.08.2016.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01B 33/18 (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)*C01B 33/12* (2006.01)*B82Y 40/00* (2011.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01B 33/18 (2021.08); B82B 3/00 (2021.08); C01B 33/12 (2021.08); B82Y 40/00 (2021.08)(21)(22) Application: **2020140946**, 11.12.2020(24) Effective date for property rights:
11.12.2020Registration date:
01.11.2021

Priority:

(22) Date of filing: 11.12.2020

(45) Date of publication: 01.11.2021 Bull. № 31

Mail address:

121205, Rossiya, g. Moskva, territoriya
innovatsionnogo tsentra "Skolkovo", ul. Lugovaya,
d. 4, OOO 'TSIS Skolkovo'

(72) Inventor(s):

**Bondareva Yuliya Vladimirovna (RU),
Aslyamov Timur Flyurovich (RU),
Akhatov Iskander Shaukatovich (RU),
Evlashin Stanislav Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Avtonomnaya nekommercheskaya
obrazovatel'naya organizatsiya vysshego
obrazovaniya "Skolkovskij institut nauki i
tekhnologii" (Skolkovskij institut nauki i
tekhnologii) (RU)**(54) **ENVIRONMENTALLY SUSTAINABLE METHOD FOR PROCESSING BULK SILICON INTO SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES IN AN AQUEOUS SOLUTION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for top-down one-stage synthesis of silicon dioxide nanoparticles from bulk silicon – HR-, N-, P-silicon wafers with reprocessing at a pH $\geq$ 5 of an aqueous solution by hydrothermal synthesis at a temperature of 297.15 to 453.15 K for 2 to 96 hours of bulk silicon

macroparticles into monodisperse silicon dioxide nanoparticles with a possibility of adjusting the average size of the silicon dioxide nanoparticles.

EFFECT: ensured synthesis of silicon dioxide nanoparticles from bulk silicon.

4 cl, 9 dwg, 1 ex

RU 2 758 782 C1

RU 2 758 782 C1

Область техники

Изобретение относится к области производства наночастиц, а именно наночастиц диоксида кремния из одного из источников кремния - объемного кремния.

Уровень техники

5 В общем случае, все подходы синтеза наночастиц могут быть разделены на две группы - восходящие (снизу-вверх) (bottom-up) и нисходящие (сверху-вниз) (top-down), при этом методы «выращивания» наночастиц из отдельных атомов или молекул - конденсационные методы(технологии «*снизу-вверх*»); методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца - диспергационные методы(технологии
10 «*сверху-вниз*»).

Что касается наночастиц диоксида кремния (кремнезема, SiO_2 ; лат. silica - силика), существуют примеры их получения с помощью восходящего метода Штобера или с помощью альтернативного восходящего метода создания микроэмульсии, для которых тетраэтилортосиликат (тетраэтилсиликат, этилсиликат, тетраэтоксисилан ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$)
15 (сокращенно ТЭОС (TEOS)), тетраметоксисилан) и неорганические соли (силикат натрия) служат источниками кремния.

Многоступенчатый метод Штобера основан на гидролизе алкоксидов кремния в водно-спиртовом растворе в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора. Данный метод позволяет контролировать размер частиц. [Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E.
20 Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. Journal of Colloid and Interface Science 1968, 26, 62-69.] Алкоксиды кремния могут быть гидролизованы как в щелочной, так и в кислой среде, что приводит к поликонденсации и формированию силоксановых связей. В результате этой процедуры формируется коллоидный раствор наночастиц. Наночастицы, полученные с помощью метода Штобера, используют
25 раствор аммония в качестве катализатора. Использование аммония позволяет получить оптимальную скорость реакции, при которой сокращается время синтеза. Метод Штобера включает реакцию конденсации тетраэтилортосиликата в смеси этанола (этиловый спирт) и воды при комнатной температуре в щелочных условиях.

Основными недостатками метода Штобера являются невозможность создания
30 наночастиц SiO_2 с узким распределением по размерам не превышающим 100 нм, использование большого количества этанола и длительное время синтеза. Богуш и Зукоски уменьшили средний размер частиц до 40 нм, внося изменения в условия синтеза: концентрацию аммония, температуру реакции и выбор растворителя [Bogush, G.H.;
35 Tracy, M.A.; Zukoski, C.F., IV Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction. Journal of Non-Crystalline Solids 1988, 104, 95-106.]. Т. Йокой и его команда разработала метод синтеза сферических частиц среднего размера 12-23 нм с помощью гидролиза ТЭОС в растворе циклогексана в присутствии аминокислот [Yokoi, T.;
40 Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Kubota, Y.; Okubo, T.; Tatsumi, T. Periodic Arrangement of Silica Nanospheres Assisted by Amino Acids. Journal of American Chemical Society 2006, 128, 13664-13665.]. Использование аминокислот позволяет контролировать размер частиц и получать частицы размером менее 50 нм с высокой степенью монодисперсности.

Альтернативой методу Штобера является метод микроэмульсии. В этом подходе молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) растворяются в органических
45 растворителях и формируют сферические мицеллы [Wang, W.; Fu, X. an.; Tang, J. an.; Jiang, L. Preparation of Submicron Spherical Particles of Silica by the Water-in-Oil Microemulsion Method. Colloids and Surfaces A, 1993, 81, 177-180. Chang, C.L.; Fogler, H.S. Controlled Formation of Silica Particles from Tetraethyl Orthosilicate in Nonionic Water-in-Oil

Microemulsions. Langmuir 1997, 13, 3295-3307]. В водных растворах полярные группы формируют полости, в которых происходит синтез наночастиц при определенных соотношениях кремниевого прекурсора (предшественника) к катализатору. При использовании метода обратной микроэмульсии, капли воды в масляной фазе являются

нанореактором для последующего синтеза наночастиц диоксида кремния. Однако, в способе обращенной микроэмульсии используется большое количество ПАВ, удаление которых из системы может быть затруднительно. Кроме того, синтез наночастиц диоксида кремния в больших количествах затруднен из-за природы метода обращенной микроэмульсии. Основным недостатком подобного подхода является

высокая стоимость, сложность и неэкологичность процесса, связанная с очищением финального продукта от ПАВ. Ряд усовершенствований этих двух базовых методов с использованием гидролиза в водных, водно-аммиачных растворах были запатентованы в указанных ниже патентах Китая и Кореи

В трех незначительно отличающихся друг от друга (с единым базовым принципом) изобретениях в патентах Китая одного заявителя-патентообладателя и одного коллектива авторов CN 107720760 (A), CN 107285325 (A), CN 108751208 (A) рассмотрены схожие модификации ТЭОС, достоинствами которых авторы отмечают экологичность и простоту. Метод прост в эксплуатации, дешев и экологичен. Приготовленные наночастицы SiO_2 имеют однородную сферическую морфологию и однородный размер частиц, а также универсальную применимость и ценность для крупномасштабного производства. Изобретения относятся к способам получения монодисперсных наночастиц диоксида кремния, получаемых с помощью разных типов микроэмульсии, не содержащих ПАВ. Систематически изучено формирование наночастиц SiO_2 в системе микроэмульсии без ПАВ. Формируется новый тип микроэмульсионной системы без ПАВ. Принцип изобретений состоит в том, чтобы сначала подготовить шаблон микроэмульсии, не содержащей ПАВ, с использованием воды и других исходных веществ, а затем добавить реагент в систему, использовать ультразвук или перемешивание для полного растворения реагента в масляной фазе микроэмульсионной системы без ПАВ.

Наиболее близким к предлагаемому в данном патенте изобретению относится способ формирования наночастиц, описанный в изобретении CN 107720760 (A) - 2018-02-23 Method for preparing different sizes of silicon dioxide nano-particles by regulating and controlling adding amount of ammonium hydroxide and silicate ester, в котором отмечена возможность регулирования размера наночастиц путем регулирования и контроля добавляемого количества гидроксида аммония и сложных эфиров кремниевой кислоты. В патенте используется дихлорметан в качестве масляной фазы и этанол в качестве растворителя для создания системы микроэмульсии вода/этанол/дихлорметан, не содержащей ПАВ. Различные объемы силиката (метилортосиликат, этилортосиликат или пропилортосиликат) полностью растворяются в сферическом «масляном ядре» приготовленной микроэмульсии без ПАВ, под действием ультразвукового или магнитного перемешивания, а затем катализируются различными количествами аммиачной воды. Условия гидролиза и поликонденсации силиката: выдержка 1-24 часа на водяной бане при 25-35°C. После завершения реакции белый осадок на дне собирают разделением на центрифуге и несколько раз промывают полярным растворителем для получения монодисперсных наночастиц SiO_2 . Аммиак также медленно добавляют к системе микроэмульсии с растворенным в нем силикатом, и после завершения

добавления перемешивание продолжают в течение определенного периода времени, а затем переносят в водяную баню с температурой 25°C для отстаивания более 24 часов. Этанол и метиленхлорид, содержащиеся в жидком компоненте после разделения на центрифуге по настоящему изобретению, могут быть извлечены перегонкой. Размер наночастиц однороден и может контролироваться в широком диапазоне. Метод имеет универсальную применимость и ценность для крупномасштабного производства. При этом размеры получающихся наночастиц SiO₂ составляет 35-420 нм (заметно больше, чем в новом предлагаемом способе).

В близком с предыдущим изобретении по патенту CN 107285325 (A) - 2017-10-24 Novel green single-dispersed silica nanoparticle preparation method способ также включает: приготовление микроэмульсии вода/этанол/дихлорметан, не содержащей ПАВ, полное растворение ТЭОС в масляной фазе микроэмульсии, приготовленной на первом этапе, под действием ультразвука и перемешивания, подвергая ТЭОС гидролитической поликонденсации и центробежному разделению после реакции; многократная промывка твердых компонентов полярным растворителем для получения монодисперсных наночастиц SiO₂ и перегонка оставшихся жидких компонентов для сбора этанола и дихлорметана. Этанол используется как растворитель, а дихлорметан используется как масляная фаза. Эти два растворителя не только дешевы, но и из-за их низкой температуры кипения могут быть получены простой дистилляцией после приготовления наночастиц SiO₂. Его можно перерабатывать для достижения цели переработки. Условия гидролиза и поликонденсации следующие: выдержка 1-24 часа на водяной бане при 25-35°C. Размер частиц наносфер из диоксида кремния составляет 275-785 нм.

В изобретении по патенту CN 108751208 (A) - 2018-11-06 Monodisperse silicon dioxide nanosphere prepared by surfactant-free microemulsion and preparation method thereof создана система микроэмульсии без ПАВ, приготовленная из этилацетата, изопропиловых спиртов и воды; этилацетат в качестве масляной фазы в системе, а изопропиловые спирты используются в качестве растворителей. Способ характеризуется получением наносфер диоксида кремния с однородным и также регулируемым размером путем регулирования содержания этилацетата. Размер частиц диоксида кремния лежит в диапазоне 200-246 нм, при этом обладают хорошей морфологией и чистой поверхностью.

Можно отметить, что в сравнении с новым предлагаемым способом получения наночастиц диоксида кремния, в описаниях указанных китайских изобретений существенный для нового способа параметр pH водного раствора не упоминается.

Также для характеристики уровня техники важны описания изобретений в двух корейских патентных заявках: KR 20140098625 (A) и KR 20080063007 (A).

В изобретении KR 20140098625 (A) - 2014-08-08 PROCESS FOR PREPARING WATER DISPERSIBLE SILICA NANOPARTICLE (WO 2014119913 (A1) - 2014-08-07) METHOD FOR MANUFACTURING SILICA NANOPARTICLES WITH EXCELLENT WATER DISPERSION PROPERTIES). WO 2014119913 (A1) используется ТЭОС метод, включающий стадию взаимодействия основных материалов и предшественника (прекурсора) диоксида кремния с получением раствора с поливинилпирролидоном (ПВП) в смеси C1-C5 спирта и воды. C1-C5 спирт выбран из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанола, изобутанола, пентанола и изопентанола. Основной материал выбирают из группы, состоящей из аммиака, гидроксида натрия и гидроксида калия. Предшественник диоксида кремния выбран из группы, состоящей из тетраэтилортосиликата (ТЭОС), тетраметилортосиликата, тетрабутилортосиликата, тетрахлорсилана и силиката натрия. С помощью простого

одностадийного процесса синтеза полученные наночастицы диоксида кремния имеют размер от 20 до 100 нм, хорошо диспергированы в воде и сохраняют диспергируемость в воде без агломерации в течение длительного периода времени без модификации поверхности приготовленных наночастиц диоксида кремния.

- 5 В изобретении по KR 20080063007 (A) - 2008-07-03 A SILICA NANO PARTICLE AND METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF модифицируют самый популярный метод Штобера, предлагая использовать новый раствор. Предлагается способ получения наночастиц диоксида кремния, позволяющий легко получить большое количество наночастиц диоксида кремния при комнатной температуре за счет улучшения
- 10 существующего метода Штобера, с добавлением анионного полимера. Способ получения наночастиц диоксида кремния включает: стадию (S10) смешивания и перемешивания анионного полимера с дистиллированной водой или буферным раствором; этап (S20) добавления спирта к перемешанному раствору для смешивания спирта со смешанным раствором; стадию (S30) смешивания аммиака и ТЕОС со
- 15 смешанным раствором с добавлением спирта; и стадия (S40) взаимодействия смешанного раствора с аммиаком и ТЕОС посредством процесса перемешивания с образованием наночастиц диоксида кремния и очистки наночастиц диоксида кремния спиртом. Анионный полимер представляет собой водорастворимый полимер с анионной функциональной группой на основе полиакриловой кислоты, полиметакриловой
- 20 кислоты, политриофенуксусной кислоты, полисульфонатстирола или их комбинации. После добавления анионного полимера к дистиллированной воде или буферному раствору с отрегулированным рН (прим.: конкретная величина рН в изобретении не указана, но есть ссылка в уровне техники на американский патент US 5597512, где описан процесс смешивания водного раствора, содержащего активный раствор
- 25 кремниевой кислоты, в котором рН доведен до 2-5) анионный полимер перемешивают и перемешивают в заранее определенных условиях. Перемешивание предпочтительно проводят при 500-1500 об/мин в течение 10-60 минут. После добавления анионного полимера к дистиллированной воде или буферному раствору с установленным рН и перемешивания к перемешиваемому смешанному раствору добавляют спирты, такие
- 30 как этанол или метанол, и перемешивают (S20). Наночастицы имеют размер от 90 нм до 350 нм (прим.: в новом предлагаемом изобретении размеры наночастиц еще меньше). Температура реакции в процессе перемешивания составляет от 40°C до 80°C. (прим.: в новом предлагаемом изобретении значения температуры могут быть немного выше). После смешивания аммиака и ТЭОС в растворе, к которому добавлены спирты, смесь
- 35 подвергается взаимодействию посредством процесса перемешивания с образованием наночастиц диоксида кремния различной формы. В этом случае время перемешивания составляет 10 часов. Предпочтительно работать при 1500~2500 об /мин в течение ~15 часов. Наночастицы диоксида кремния, образованные промывкой, могут быть измерены по размеру и проверены на однородность с помощью анализатора размера частиц
- 40 Otsuka Electronics и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Когда наночастицы диоксида кремния образуются после смешивания дистиллированной воды и анионного полимера в подходящем массовом соотношении, распределение частиц по размерам является однородным независимо от количества анионного полимера.

- Общей особенностью всех вышеуказанных изобретений способов является то, что
- 45 принципиально все эти способы получения наночастиц диоксида кремния являются восходящими (подход «bottom-up»), а не нисходящими (подход «top-down»), и не используют объемный кремний (например, кремниевые панели солнечных батарей) в качестве источника кремния для синтеза наночастиц SiO₂.

Раскрытие изобретения

В отличие от всех известных методов в уровне техники предлагается одноэтапный метод нисходящего (подход «top-down») преобразования объемного кремния (в качестве источника) в наночастицы диоксида кремния. Выбор объемного кремния в качестве сырья для создания наночастиц оксида кремния объясняется его доступностью и широкой распространенностью в производстве полупроводниковых материалов и солнечных батарей. Преобразование кремния в наночастицы оксида кремния является важной экологической задачей, поскольку это способ для вторичного использования кремниевых отходов. Предлагаемый способ синтеза обладает огромным потенциалом для переработки и утилизации кремниевых отходов, которые трансформируются в наночастицы, пригодные для повторного использования. Способ является масштабируемым и не использует токсичные реагенты. Эффективный способ преобразования объемного кремния, например, утилизации объемных кремниевых отходов, в том числе деградировавших кремниевых пластин солнечных батарей, в наночастицы диоксида кремния позволит дать вторую жизнь кремниевым отходам в областях обработки материалов, оптики, фотоники, фармацевтических и косметических применениях, производстве резиновых и пластмассовых изделий.

Помимо экологического и преобразовательного потенциала предлагаемого способа, он также является простым в использовании, надежным, масштабируемым, а также позволяет контролировать размер наночастиц диоксида кремния. Контролируя температуру и время гидролиза можно изменять как средний размер наночастиц, так и ширину распределения.

Наночастицы силики (диоксида кремния) получают благодаря растворению объемных пластинок кремния в водных растворах с pH не менее 5 (гидролиз и гидротермальный синтез). Вариации температуры (от 20°C до 300°C) и времени (от 2 ч до 96 ч) синтеза позволяют контролировать средний размер частиц в границах от 8 до 50 нм.

Таким образом, предлагается способ нисходящего одноэтапного синтеза наночастиц диоксида кремния, перерабатывающий гидролизом или гидротермальным синтезом при $\text{pH} \geq 5$ водного раствора макрочастицы объемного кремния в монодисперсные наночастицы диоксида кремния и обеспечивающий регулирование средних размеров наночастиц в диапазоне от 8 до 50 нм при температурах от 20°C до 300°C (от 300 до 453 К) и временах синтеза от 2 ч до 96 ч (в среднем 10 ч).

Способ может использовать в качестве дополнительных катализаторов гидроксид аммония (водный раствор) или органические основания (CH_3NH_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, N_2H_4 , $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ и др.), неорганические щелочи (LiOH , NaOH , KOH и др.), неорганические соли (K_2CO_3 , NaNO_2 , NaCl , NaHCO_3 и др.) в качестве растворов.

Способ преимущественно использует реактор и нагревательный элемент для регулирования температуры выше 20°C и времени гидротермального синтеза наночастиц диоксида кремния из объемного кремния; в качестве реактора используют автоклав или контейнер или сосуд, изготовленный из металла, тефлона, керамики.

Перечень рисунков

Фиг. 1. Фото блок-схема процесса переработки объемной пластины кремния в наночастицы диоксида кремния.

Фиг. 2. Компьютерная изобразительная блок-схема процесса переработки объемной пластины кремния в наночастицы диоксида кремния.

Фиг. 3. Зависимости времени реакции (времени растворения 0.3 г объемного кремния) от значения pH при отсутствии или наличии различных катализаторов.

Фиг. 4. Зависимость среднего размера наночастиц SiO_2 от: а) времени гидролиза (при $T = 453.15 \text{ K}$); б) температуры (при концентрации аммония $C_{\text{ammonia}} = \text{const} = 1\%$).

Фиг. 5. СЭМ изображение наночастиц диоксида кремния SiO_2 , полученных в растворе дистиллированной воды, в течение недели

Фиг. 6. СЭМ изображения наночастиц SiO_2 , полученных в течение разного времени.

Фиг. 7. СЭМ изображения наночастиц SiO_2 , полученных при разных температурах.

Фиг. 8. СЭМ изображения наночастиц SiO_2 и гистограммы распределения частиц по размерам: при условиях 48 часов синтеза и 453.15 K для (а),(с); 96 часов и 453.15 K для (б),(д).

Фиг. 9. ПЭМ (трансмиссионный электронный микроскоп) изображения наночастиц оксида кремния SiO_2 , синтезированных при различных температурах: а) 353.15 K б) 453.15 K . Вкладки показывают рассеянные кольцевые снимки электронной дифракции. СЭМ снимки высокого разрешения показаны для температур: с) 353.15 K д) 453.15 K .

Осуществление изобретения

На Фиг. 1 и 2 представлены наглядные фотосхема и компьютерная изобразительная схема процесса переработки объемной пластины кремния в наночастицы диоксида кремния.

Позициями на Фиг. 1,2 обозначены в последовательности технологических приемов способа: 1 - травление (очистка) исходной макрочастицы 6 объемного кремния, 2 - загрузка очищенной макрочастицы 7 в герметичный автоклав 8; 3 - гидротермальный синтез наночастиц 9 диоксида кремния в автоклаве 8; 4 - выгрузка наночастиц 9 диоксида кремния из автоклава 8; 5 - визуализация полученных наночастиц 9 для исследований их свойств. Гидротермальный синтез проводится с учетом значений pH по шкале 10 и температуры 11.

Пластины кремния (в примере на Фиг. 1 размером 3 см), с предварительно очищенной поверхностью травлением, далее помещенные в автоклав в водном растворе или в растворе с аммонием, превращаются в наночастицы диоксида кремния при разных температурах и временах синтеза (гидротермальный синтез или декомпозиция).

Синтезированные частицы оксида кремния являются сферическими и имеют одинаковый порядок размера. Наночастицы диоксида кремния могут быть получены без использования аммония, в чистой воде. Наночастицы силики были получены благодаря растворению пластинок кремния в водных растворах с pH не менее 5 (на Фиг. 3 представлены зависимости времени реакции (времени растворения 0.3 г макрочастиц объемного кремния) от значения pH при отсутствии или наличии различных катализаторов: позиции 12 - в чистой воде с pH=5, 13 - в чистой воде с pH=6, 14 - в сырой проточной воде из-под крана (водопроводной воде) с pH=7; 15 - в водном растворе NaCl с pH=8; 16 - в водном растворе K_2CO_3 и/или Na_2NO_2 с pH=9; 17 - в водном растворе аммония и/или гидразина с pH=10; 18 - в водном растворе LiOH и/или KOH и/или CH_3NH_2 с pH=11.

Температура и время реакции являются основными параметрами, влияющими на размер и форму распределения наночастиц по размерам. Описанный метод позволяет синтезировать частицы с контролируемым средним размером в диапазоне от 8 нм до 50 нм.

Поскольку получающиеся наночастицы имеют тенденцию к образованию агрегатов, то увеличение времени синтеза приводит к увеличению среднего размера частиц и проявлению бимодальной формы распределения частиц по размерам.

Примеры осуществления изобретения

В качестве источника объемного кремния были использованы HR-, N- и P-кремниевые пластины.

Синтез наночастиц оксида кремния был проведен в водном растворе без добавления солей или оснований. Но поскольку процесс в дистиллированной воде идет довольно медленно, то в систему также преимущественно добавляют основания, выступающие в роли катализаторов. Основания в качестве катализатора: гидроксид аммония (25% водный раствор производства компании SigmaTek), деионизованная вода (≥ 18 кОм см⁻¹) для создания реакционной среды.

Водный раствор аммония был использован для ускорения процесса создания частиц. Кремний погружался в раствор аммония объемом 57 мл, с концентрацией в границах от 0.53 М до 13.16 М. Эти растворы переносили в герметичные автоклавы из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и выдерживали при различных температурах в диапазоне от 297.15 К до 453.15 К при разных временах синтеза от 2 до 96 часов при аутогенном давлении. После термической обработки, автоклав извлекался из термического шкафа и остывал при комнатной температуре. Внутреннее давление автоклава также варьировалось в зависимости от температуры и наполнения автоклава (57, 47, 37 и 27 мл).

Влияние концентрации аммония не имело существенного влияния на процесс, для пяти разных концентраций размер частиц оставался примерно 40 нм. Уменьшение количества аммония приводило к тому, что распределение частиц по размерам становилось более острым, пики в области 80-140 нм отсутствовали, что говорит о высокой монодисперсности полученных наночастиц.

Аналогичная процедура проводилась для синтеза наночастиц диоксида кремния в альтернативных органических и неорганических основаниях и солях, концентрация альтернативных растворителей варьировалась от 0.1 М до 1 М. Были использованы органические основания (метиламин, триэтиламин, гидразин, гидроксид тетраметиламмония), неорганические щелочи (LiOH, NaOH, KOH), неорганические соли (K₂CO₃, NaNO₂, NaCl, NaHCO₃), кислоты (соляная кислота и плавиковая кислота).

На Фиг. 3 представлена информация по параметру pH раствора при использовании альтернативных оснований, с помощью которых были получены частицы диоксида кремния. Можно получить наночастицы диоксида кремния, используя различные органические и неорганические основания со значениями pH больше 9, а также водные растворы неорганических солей, которые дают слабую щелочную реакцию.

Морфология и размер частиц оксида кремния были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss Supra 40 system и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100F (UHR/Cs) с ускоряющим напряжением в 200 кВ.

Статистика размера частиц была получена после обработки СЭМ-изображений частиц в программном обеспечении LabView, которое позволяет накапливать статистику по размеру и распределению частиц для набора изображений. Количество частиц, использованное для формирования статистики, достигает 500. Форма распределения и средний размер частиц для одного процесса были получены для каждого набора экспериментальных параметров процесса.

Инфракрасная спектроскопия на основе преобразования Фурье в пределах 1500-400 см⁻¹, была записана с помощью спектрофотометра Bruker Vertex 70V. Спектры с точностью в 0.5 см⁻¹ были получены в результате просвечивания пленок осажденных на кремнии, который является прозрачным в инфракрасном диапазоне. Кристаллические

структуры были проанализированы с помощью дифрактометра Huber G670 с $\text{CoK}\alpha$ излучением (длина волны = 1.78892 Å).

Для теоретического подтверждения полученных физико-химических результатов также применялось имитационное компьютерное моделирование процессов способа. Из результатов моделирования можно увидеть наличие поверхностных Si-H связей. Подобная атомная конфигурация популярна для изучений окисления кристаллов кремния, первоначально подвергнутых кислотному травлению с образованием связей Si-H на поверхности кремния. Предполагается, что концентрация OH значительна и определяется pH, формирование OH-связей может удалять мономеры Si ($\text{SiH}_x(\text{OH})_y$, где $x+y=4$) с поверхности. Эти кремниевые мономеры инициируют самоорганизацию оксида кремния в наночастицы. Таким образом, значение pH в значительной мере влияет на скорость формирования наночастиц, что совпадает с практическими экспериментальными данными. Также, примеси Р (фосфора), В (бора) и молекулярные дефекты на поверхности кремния ведут к ускорению скорости реакции.

Время реакции влияет на размер частиц. Числовая зависимость (график (19)) среднего размера частиц от времени реакции приведена на Фиг. 4а. Средний размер частиц изначально резко увеличивается, а затем становится постоянным. Таким образом, процесс формирования частиц демонстрирует характерное время насыщения порядка 24 часов. На Фиг. 4b представлен график (20) изменений средних размеров наночастиц, полученные на временах насыщения (24 и более часов) при различных температурах из диапазона 323-453 К. Анализ размера частиц по СЭМ изображениям (Фиг. 5 - СЭМ изображение наночастиц диоксида кремния SiO_2 , полученных в растворе дистиллированной воды, в течение недели; Фиг. 6 - СЭМ изображения наночастиц SiO_2 , полученных в течение разного времени; Фиг. 7 - СЭМ изображения наночастиц SiO_2 , полученных при разных температурах) демонстрирует, что средний размер частиц монотонно увеличивается с ростом температуры (Фиг. 7 и Фиг. 4b). Такой экспериментальный результат согласуется с законом Аррениуса.

При этом объем загрузки/давления внутри сосуда автоклава практически не влияет на средний размер формируемых частиц. Для трех разных значений загрузок в автоклав размер частиц оставался примерно 30 нм. Таким образом температура и время реакции являются основными параметрами, характеризующими размер формируемых частиц. Подбор времени реакции и температуры позволяет получить самые маленькие из возможных частиц с равномерным монодисперсным распределением по размерам (Фиг. 8 - СЭМ изображения наночастиц SiO_2 и гистограммы (21,22) достаточно

монодисперсного распределения частиц по размерам: при условиях 48 часов синтеза и 453.15 К для (а),(с - гистограмма (21)); 96 часов и 453.15 К для (b),(d - гистограмма (22)).

Для более полной визуализации полученных частиц, были проведены исследования с использованием ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия). Комбинация СЭМ и ПЭМ позволяет понять размер и форму индивидуальных частиц, морфологию агрегаций частиц, а также полную внутреннюю структуру частиц. Синтезированные частицы оксида кремния являются сферическими и имеют одинаковый порядок размера. На Фиг. 9 представлены ПЭМ (трансмиссионный электронный микроскоп) изображения наночастиц оксида кремния SiO_2 , синтезированных при различных температурах: а) 353.15 К б) 453.15 К. Вкладки показывают рассеянные кольцевые снимки электронной дифракции. ПЭМ снимки высокого разрешения также показаны для условий температур: с) 353.15 К d) 453.15 К. Из ПЭМ изображений можно заключить, что наночастицы имеют тенденцию к образованию агрегатов.

Таким образом разработан и апробирован нисходящий способ гидротермального синтеза наночастиц оксида кремния. Описанный подход позволяет перерабатывать пластины кремния, помещенные в автоклав с водным раствором в наночастицы диоксида кремния при разных температурах и временах синтеза. Анализ показал, что температура и время реакции являются основными параметрами, влияющими на размер и форму распределения частиц по размерам. Описанный способ позволяет синтезировать частицы с контролируемыми средними размерами в диапазоне от 8 нм до 50 нм. Наночастицы диоксида кремния могут быть получены в чистой воде, без использования аммония в качестве катализатора. Продемонстрированный способ синтеза обладает огромным потенциалом для переработки кремниевых отходов, которые трансформируются в наночастицы, пригодные для повторного использования. Способ является масштабируемым и не использует токсичные реагенты. Помимо экспериментальной важности способа, он может послужить основанием для формирования дальнейших исследований по переработке объемного кремния.

(57) Формула изобретения

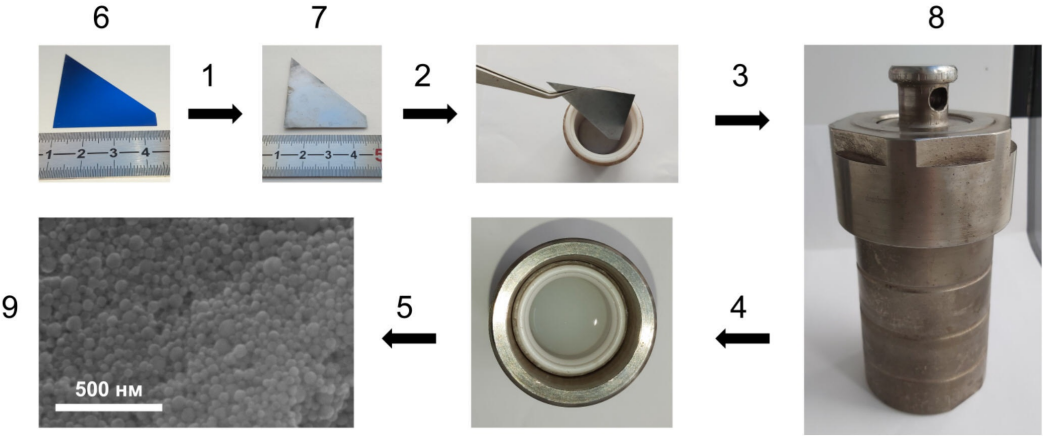
1. Способ нисходящего одноэтапного синтеза наночастиц диоксида кремния из объемного кремния – HR-, N-, P-кремниевые пластины с переработкой при $\text{pH} \geq 5$ водного раствора гидротермальным синтезом при температуре 297,15-453,15 К в течение 2-96 часов макрочастиц объемного кремния в монодисперсные наночастицы диоксида кремния с возможностью регулирования средних размеров наночастиц диоксида кремния.

2. Способ по п.1, использующий в качестве катализаторов гидроксид аммония (водный раствор) или органические основания (CH_3NH_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, N_2H_4 , $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ и др.), неорганические щелочи (LiOH , NaOH , KOH и др.), неорганические соли (K_2CO_3 , NaNO_2 , NaCl , NaHCO_3 и др.) в качестве растворов.

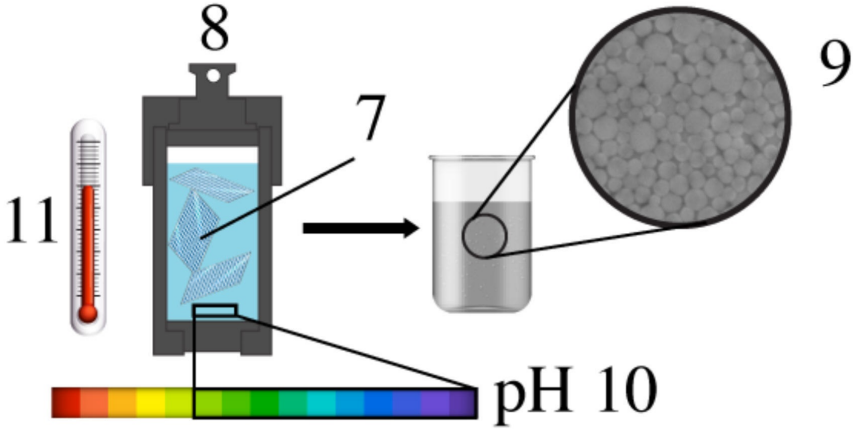
3. Способ по п.1 или 2, использующий реактор и нагревательный элемент для регулирования температуры выше 20°C гидротермального синтеза наночастиц диоксида кремния из объемного кремния; в качестве реактора используют автоклав, или контейнер, или сосуд, изготовленный из металла, тефлона, керамики.

4. Способ по п.1 или 2 с размерами синтезируемых наночастиц диоксида кремния в диапазоне от 8 нм до 50 нм.

1

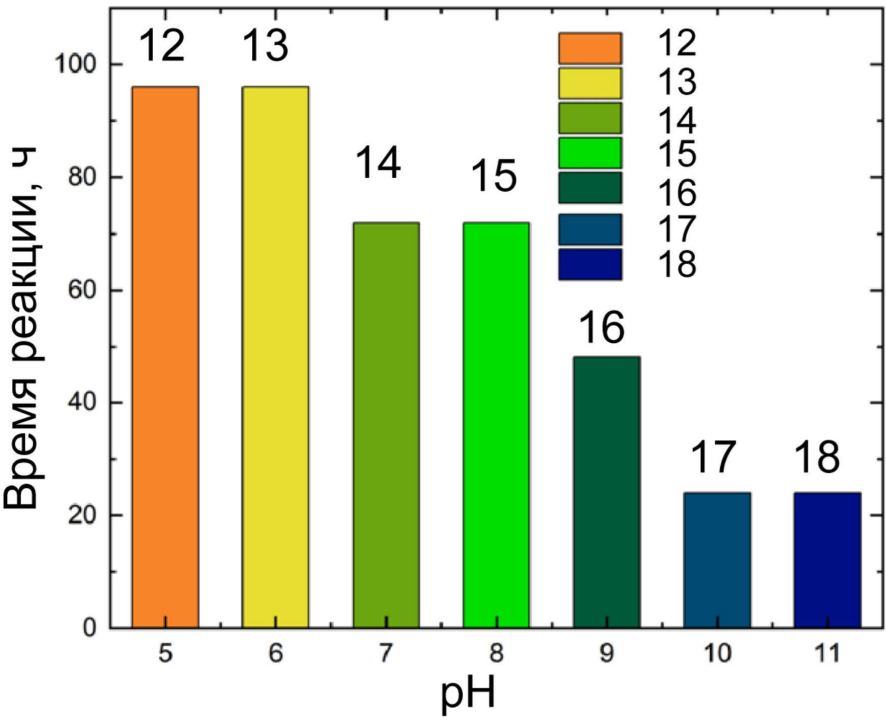


Фиг.1

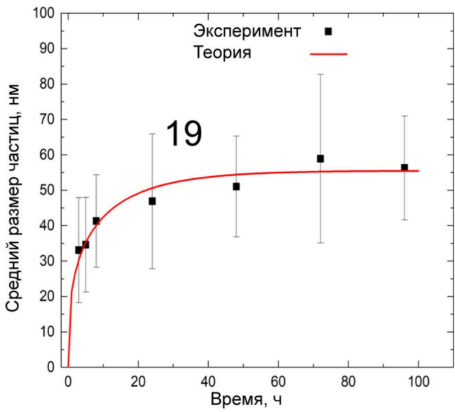


Фиг.2

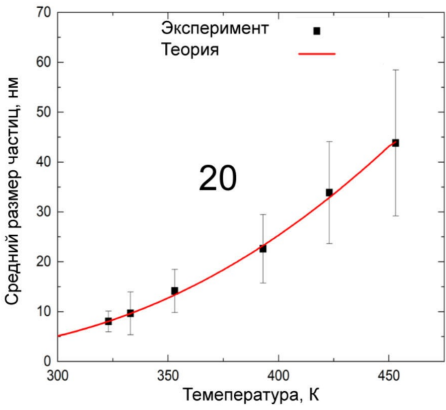
2



Фиг.3

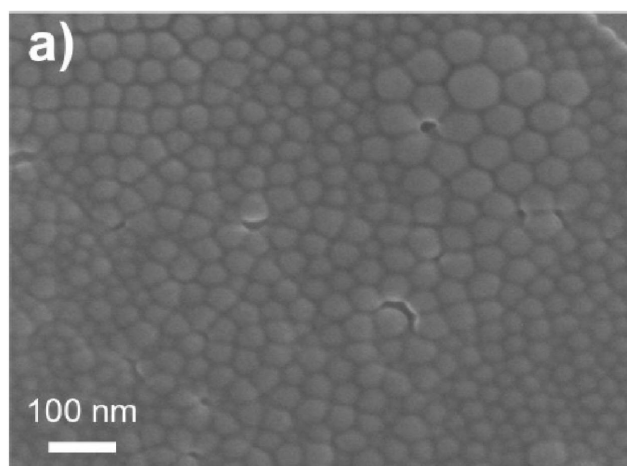


Фиг.4а

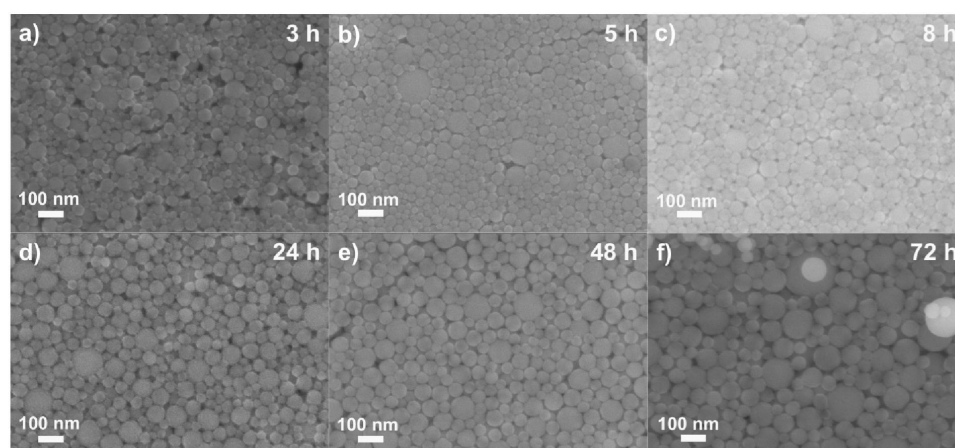


Фиг.4б

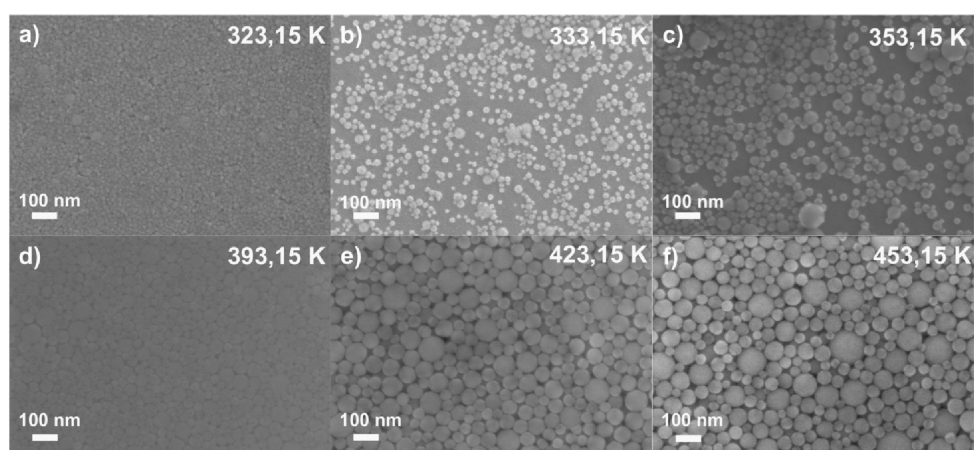
Фиг.4



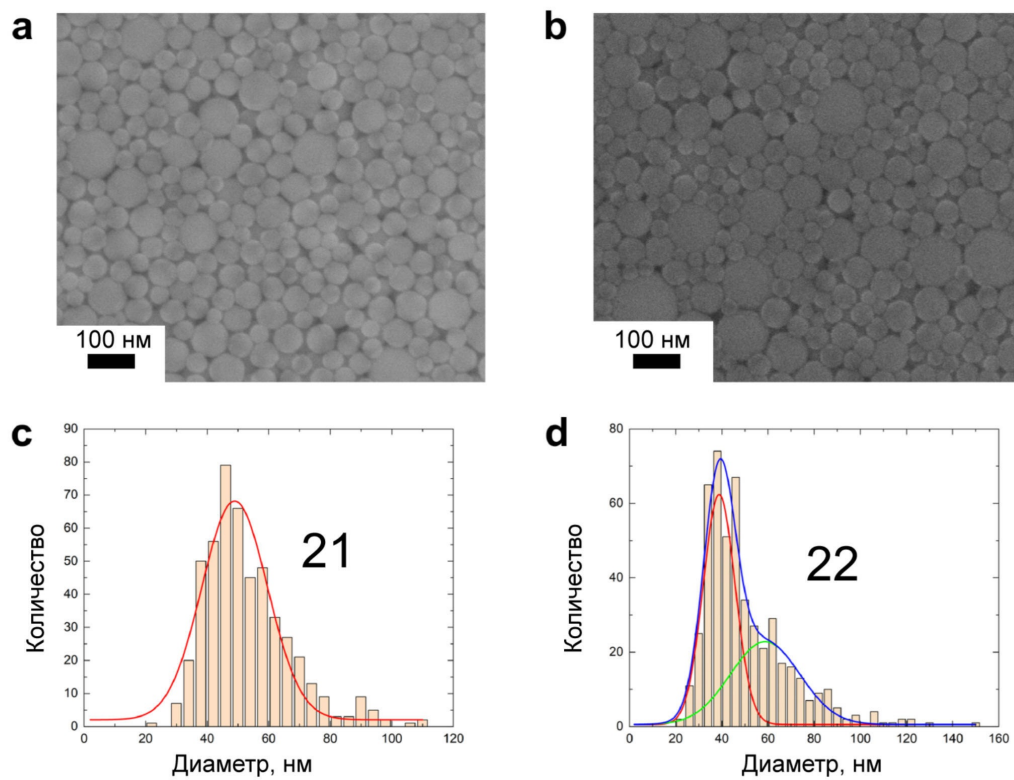
Фиг.5



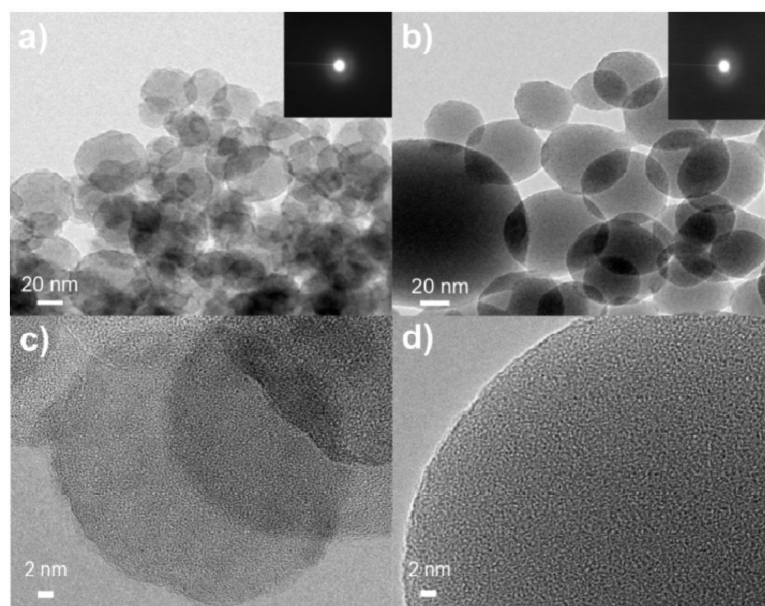
Фиг.6



Фиг.7



Фиг.8



Фиг.9