

УДК 546.05:54.057

## УВЕЛИЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА ПУТЕМ УМЕНЬШЕНИЯ ТОЛЩИНЫ СТенок НАНОКАНАЛОВ И ФОРМИРОВАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ МИКРОПОР

© 2022 г. Д. А. Еуров<sup>1, \*</sup>, Д. А. Кириленко<sup>1</sup>, М. В. Томкович<sup>1</sup>, М. А. Яговкина<sup>1</sup>, Д. А. Курдюков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: edan@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 21.09.2022 г.

Принята к публикации 25.09.2022 г.

Разработана методика получения субмикронных сферических микро-мезопористых частиц кремнезема методом основного гидролиза органосиланов в спирто-водно-аммиачной смеси в присутствии цилиндрических мицелл алкиламина. Показано, что при добавлении в реакционную смесь диэтокси(3-глицидилоксипропил)метилсилана синтезируемые частицы содержат цилиндрические наноканалы SiO<sub>2</sub> с внутренним диаметром 3 нм, характерные для наноструктурированных материалов типа M41S, но с меньшей толщиной стенок (0.5 вместо 0.7 нм). За счет этого удельные поверхность и объем пор увеличиваются с 750 до 1200 м<sup>2</sup>/г и с 0.5 до 0.7 см<sup>3</sup>/г соответственно. Добавление в реакционную смесь метакрилоксипропилтриметоксисилана приводит к дальнейшему росту параметров (до 1400 м<sup>2</sup>/г и 0.8 см<sup>3</sup>/г) за счет формирования микропор в стенках наноканалов.

**Ключевые слова:** сферические частицы, кремнезем, микропоры, мезопоры, удельная поверхность, объем пор

**DOI:** 10.31857/S0002337X22120077

### ВВЕДЕНИЕ

Мезопористый кремнезем (SiO<sub>2</sub>) со времен открытия в 1992 году [1] привлекает все большее внимание благодаря таким свойствам, как большая удельная поверхность, большой объем, управляемый размер и узкое распределение пор по размерам. Пористые частицы кремнезема применяются для очистки воды от тяжелых металлов или различных органических соединений [2, 3], как носители катализаторов [4, 5], в биокатализе [6, 7], а также в качестве адсорбентов [8, 9]. Отдельно можно выделить использование таких частиц в биомедицине для диагностики и доставки лекарств [10, 11].

Свойства и возможные области применения кремнезема в значительной степени определяются такими параметрами, как размер и морфология частиц, структура пор, а также состав и концентрация поверхностных функциональных групп [12, 13]. Так, например, с точки зрения биомедицины перспективны субмикронные сферические частицы кремнезема (СЧК), которые поглощаются клетками эффективнее, чем их цилиндрические аналоги [14, 15]. Кроме того, известна зависимость цитотоксичности частиц от их формы, сферические частицы менее токсичны по сравнению с частицами другой геометрии [16]. Характеристики по-

ристости частиц также важны для практического использования СЧК. Так, большая удельная поверхность содержит больше активных центров с требуемой функциональностью, большой объем пор позволяет загружать в частицы больше целевого вещества, а размеры пор обуславливают скорость массопереноса веществ.

Как правило, мезопористые СЧК типа M41S синтезируют посредством гидролиза кремнийсодержащих прекурсоров на поверхности цилиндрических мицелл, образованных молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ). Частицы формируются по агрегативному механизму. Мицеллы ПАВ покрываются в процессе гидролиза прекурсора слоем SiO<sub>2</sub>, затем организуются в реакционной смеси в кластеры, которые коагулируют, формируя сферические частицы [17]. Длина молекул используемого ПАВ определяет размер пор (наноканалов) в синтезируемых частицах. Обычно в качестве порообразующего вещества используют цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), в результате чего получаемые СЧК обладают цилиндрическими наноканалами со средним внутренним диаметром 3 нм.

Одним из способов увеличения объема пор является увеличение их диаметра. Для этого ис-

**Таблица 1.** Параметры пористости синтезированных частиц

Состав смеси органосиланов, мол. %	$V, \text{см}^3/\text{г}$ ( $p/p_0 \rightarrow 1$ )	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$C$	$R$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{mic}, \text{м}^2/\text{г}$	$V, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{mic}, \text{см}^3/\text{г}$
100% ТЭОС	0.49	764 ± 10	57	0.9996	712	56	0.44	0.02
80% ТЭОС + 20% ДЭГПМС	0.67	1019 ± 10	57	0.9998	1108	473	0.62	0.17
70% ТЭОС + 30% ДЭГПМС	0.74	1178 ± 11	53	0.9997	1231	520	0.67	0.20
60% ТЭОС + 40% ДЭГПМС	0.68	1043 ± 11	49	0.9997	1135	481	0.63	0.17
60% ТЭОС + 30% ДЭГПМС + 10% МПТМОС	0.81	1420 ± 27	29	0.9992	1369	662	0.73	0.25

Примечание.  $C$  – константа уравнения БЭТ, характеризующая отношение константы адсорбционного равновесия в первом слое к константе конденсации;  $R$  – коэффициент корреляции расчетных и экспериментальных данных;  $S$ ,  $V$  и  $S_{mic}$ ,  $V_{mic}$  – удельная поверхность и объем пор всех размеров и микропор (<2 нм) соответственно.

пользуют различные органические молекулы, которые могут встраиваться внутрь мицелл порообразующего агента [18, 19], либо ПАВ с более длинной гидрофобной частью [20]. Толщина стенок наноканалов при этом почти не меняется. Такой подход позволяет увеличить объем пор, однако ведет к снижению удельной поверхности в синтезируемых СЧК.

Для увеличения внутренней поверхности частиц в реакционную смесь зачастую добавляют дополнительные порообразующие вещества для создания подсистемы микропор в кремнеземе. Так, добавление родамина 6Ж при синтезе мезопористых СЧК позволило получить микропоры, которые образовались при отжиге частиц в результате сгорания родамина, находящегося между внешними поверхностями наноканалов [21]. Добавление в реакционную смесь дополнительного кремнийсодержащего прекурсора – метакрилоксипропилтриметоксисилана (МПТМОС) – также приводит к появлению микропор [22]. Молекула МПТМОС содержит негидролизующуюся метакрилоксипропил-группу (МП-), которая встраивается в стенки наноканалов кремнезема, и на месте которой после отжига образуются микропоры. Такой подход позволил реализовать двукратный рост удельной поверхности полученных частиц, но из-за малого размера микропор объем пор увеличился на 17%. При этом наблюдалось уменьшение внутреннего диаметра наноканалов  $\text{SiO}_2$  на ~0.5 нм.

Целью данного исследования являлась разработка подхода к увеличению удельной поверхности и объема пор за счет снижения толщины стенок наноканалов  $\text{SiO}_2$  и создания дополнительной подсистемы микропор в наночастицах типа M41S [18] без изменения механизма их формирования. Данный подход реализован за счет дополнительного введения двух органосиланов: диэтокси(3-глицидилоксипропил)метилсилана (ДЭГПМС) и МПТМОС в реакционную смесь, используемую для синтеза СЧК типа M41S. В результате удалось увеличить удельную поверхность и объем пор в ча-

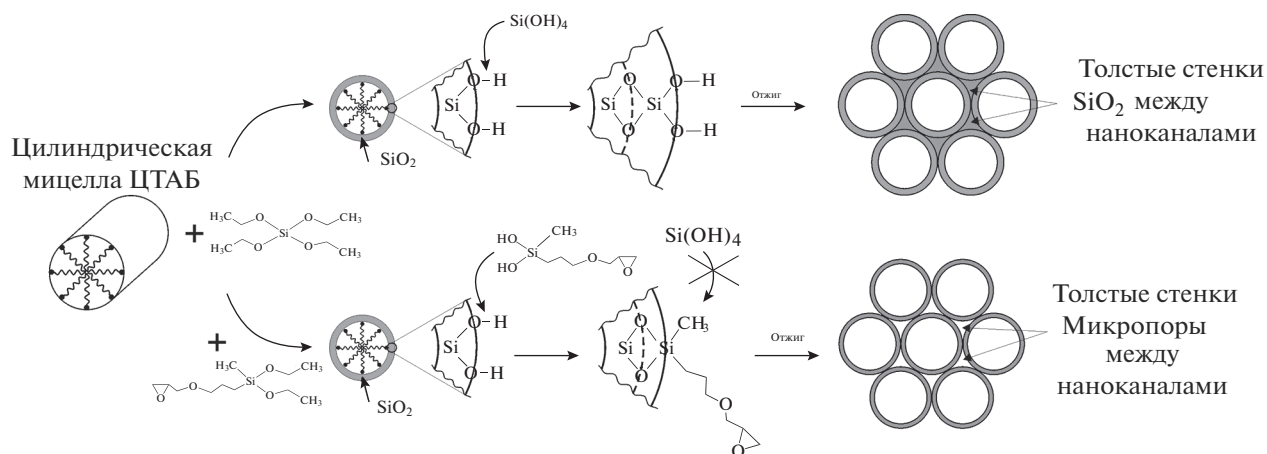
стицах с 750 до 1420  $\text{м}^2/\text{г}$  и с 0.5 до 0.8  $\text{см}^3/\text{г}$  соответственно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие вещества и реагенты: ЦТАБ  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , 99 + % (Acros); аммиак водный  $\text{NH}_3$ , 24 мас. %, ≥99.99%; этанол  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 95 мас. %; деионизованную воду  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 МОм; тетраэтоксисилан (ТЭОС)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 99 + % (Acros); ДЭГПМС, 97% (Aldrich); МПТМОС  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , 98% (Aldrich); соляную кислоту  $\text{HCl}$ , 37 мас. %, ≥99.99.

Частицы кремнезема синтезировали путем основного гидролиза органосиланов (ТЭОС, ДЭГПМС и МПТМОС) в смеси  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ЦТАБ}$ . Мольное соотношение реагентов (ТЭОС + ДЭГПМС + МПТМОС) :  $\text{NH}_3$  :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  : ЦТАБ составило 1 : 60 : 370 : 230 : 0.2 соответственно, масса раствора 1 кг. В реакционной смеси до 40 мол. % ТЭОС заменялось на ДЭГПМС и МПТМОС (табл. 1). Температура реакционной смеси составляла 40°C, продолжительность синтеза – 2 ч. Для удаления органических веществ синтезированные СЧК отмывали в спиртовом растворе  $\text{HCl}$  (0.01 М), затем отжигали в потоке  $\text{O}_2$  при температуре 400°C в течение 5 ч.

Исследования пористой структуры СЧК проводили на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics при температуре 77 К с применением азота в качестве адсорбата. Размер пор  $d$ , а также их удельные поверхность (общую при  $d \geq 0.8$  нм, микропор  $d \leq 2$  нм) и объем (общий при  $d \leq 38$  нм, микропор  $d \leq 2$  нм) рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения с использованием нелокальной теории функционала плотности (НТФП). Также значение удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ, объем пор определяли при относительном давлении  $p/p_0 = 0.994$ . Исследования методом рентгеновской дифракции (РД) в области малых углов ( $2\theta = 1.5^\circ - 7^\circ$ ) проводи-



**Рис. 1.** Схематичное изображение процесса образования наноканалов кремнезема из мицелл ЦТАБ и ТЭОС (ТЭОС + ДЭГПМС).

лись на установке D2 Phaser, Bruker ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по точкам 0.19 нм), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Гидродинамический диаметр наночастиц регистрировали методом динамического светорассеяния (ДСР) на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS при температуре 25°C.

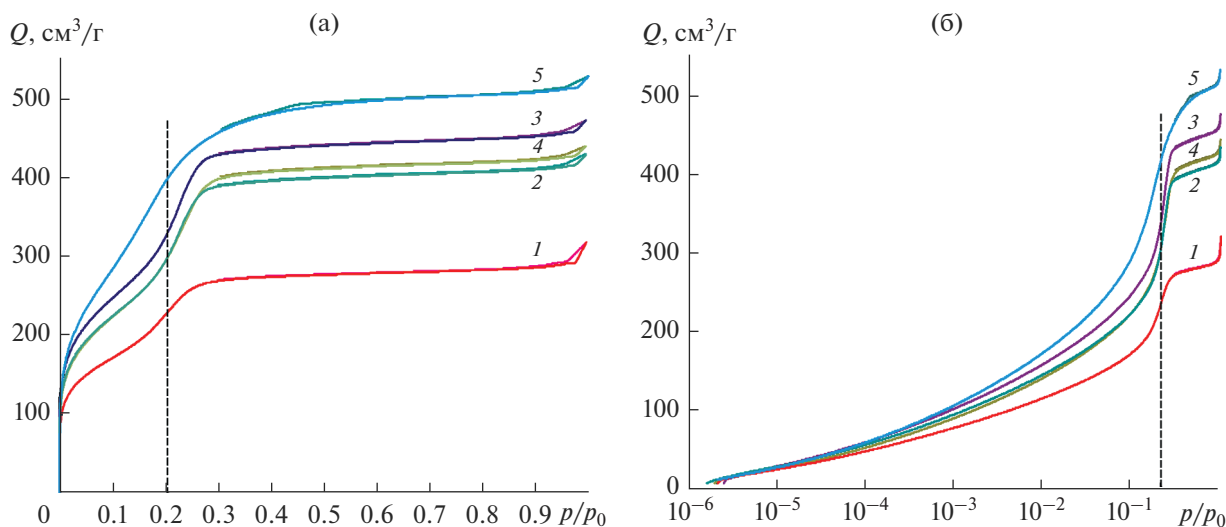
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 схематично представлен процесс формирования цилиндрических наноканалов кремнезема. В результате гидролиза ТЭОС формируемые в реакционной смеси цилиндрические мицеллы ЦТАБ покрываются слоем гидратированного  $\text{SiO}_2$  [17]. По мере гидролиза ТЭОС и образования силоксановых связей толщина слоя кремнезема растет. Затем покрытые кремнеземом мицеллы собираются в кластеры. В процессе гидролиза ТЭОС поры между внешними поверхностями наноканалов и поры между кластерами могут “зарастать”  $\text{SiO}_2$ . В результате, после удаления органических веществ в процессе отжига синтезированные частицы содержат только цилиндрические мезопоры размером 3.1 нм (см. далее), соответствующим диаметру мицелл ЦТАБ [17]. При добавлении в реакционную смесь ТЭОС + ДЭГПМС (рис. 1) формирование наноканалов, вероятно, начинается аналогичным образом. На первом этапе мицеллы ЦТАБ покрываются слоем  $\text{SiO}_2$  в процессе гидролиза ТЭОС, поскольку он, по-видимому, гидролизует быстрее ДЭГПМС. Последний помимо двух этоксигрупп содержит глицидил-

оксипропиловую (ГП) и метиловую группы, т.е. атом кремния в молекуле ДЭГПМС связан с двумя атомами кислорода и двумя атомами углерода. Это приводит к повышенному эффективному заряду на атомах кислорода этоксигрупп, по сравнению с молекулой ТЭОС, в которой электронная плотность равномерно распределена между атомом кремния и четырьмя атомами кислорода. Смещение электронной плотности в случае ДЭГПМС обусловлено различной электроотрицательностью углерода и кислорода: 5.2 и 8.1 соответственно. Повышенный заряд на атомах кислорода, вероятно, замедляет гидролиз этоксигрупп в ДЭГПМС по сравнению с ТЭОС. Подробно механизм образования частиц  $\text{SiO}_2$  из смеси органосилонов (ТЭОС и МПТМОС) рассмотрен в работе [23].

На втором этапе по мере снижения концентрации ТЭОС в реакционной смеси мицеллы ЦТАБ с  $\text{SiO}_2$  на поверхности покрываются, вследствие гидролиза ДЭГПМС, слоем кремнезема, содержащим на внешней поверхности метиловые и ГП-группы (рис. 1). Наличие этих неполярных групп препятствует дальнейшему образованию силоксановых связей и росту слоя  $\text{SiO}_2$ , в результате чего, вероятно, толщина слоя кремнезема на поверхности мицелл ЦТАБ оказывается меньше, чем в случае, когда прекурсором является только ТЭОС. При этом наличие ГП- и метиловых групп на внешней поверхности наноканалов способствует сохранению пространства между ними при формировании кластеров, а также препятствует их “зарастанию” кремнеземом в процессе формирования частиц. Это приводит, как будет показано далее, к формированию на месте этих групп после отжига дополнительной подсистемы микропор.

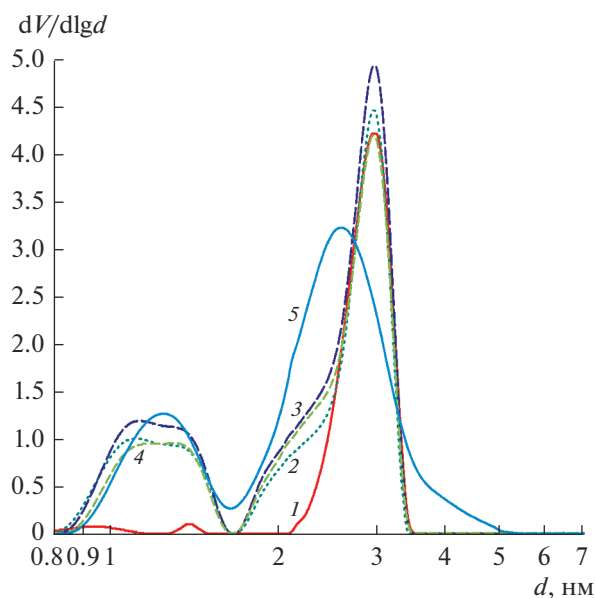
Для анализа внутренней структуры и пористости синтезированных частиц использовались ме-



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции азота при 77 К в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах на частицах кремнезема, синтезированных с различным содержанием ДЭГПМС (мол. %): 1 – 0, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 30 (+10% МПТМОС) (пунктирной линией обозначено относительное давление, при котором на изотермах 1–4 наблюдается перегиб, соответствующий максимуму в распределении мезопор по размерам (см. рис. 3)).

тоды адсорбционной порометрии, ПЭМ и порошковой РД в области малых углов. На рис. 2 представлены изотермы адсорбции азота при 77 К для синтезированных частиц. Все изотермы имеют ступенчатую форму (тип IV [24]), обусловленную капиллярной конденсацией азота в мезопорах. Положение точки перегиба на изотермах при увеличении количества ДЭГПМС в реакционной

смеси от 0 до 40 мол. % (кривые 1–4) не изменяется. В распределении пор частиц по размерам (рис. 3, кривые 1–4), полученном с использованием НТФП, наблюдается узкий пик с максимумом при 3.1 нм, характерный для материалов семейства M41S [18], синтезируемых с использованием мицелл ЦТАБ. Ширина данного пика на полувысоте также не изменяется и составляет 0.8 нм.



**Рис. 3.** Распределение пор по размерам в частицах кремнезема, синтезированных с различным содержанием ДЭГПМС (мол. %): 1 – 0, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 30 (+10% МПТМОС).

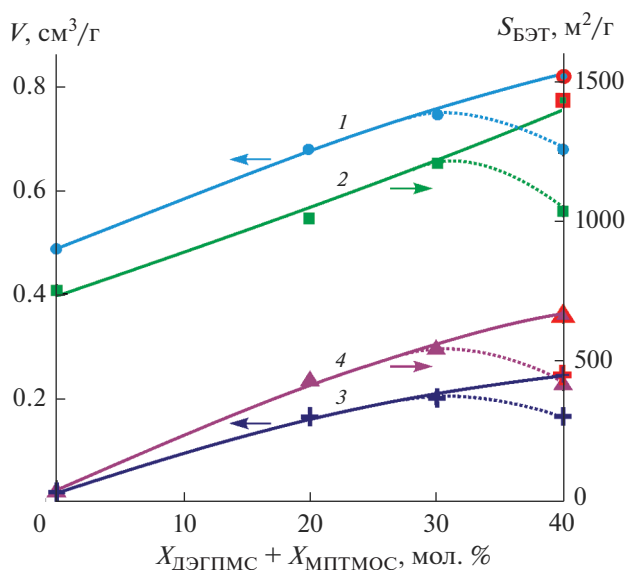
Несмотря на то что размер мезопор в данной серии частиц одинаков, видно, что количество адсорбированного одним граммом частиц газа (определяющее объем пор), полученных с добавлением ДЭГПМС, значительно больше, чем при синтезе только с добавлением ТЭОС (рис. 2). Максимальные значения удельной поверхности и объема пор достигнуты при замене 30 мол. % ТЭОС на ДЭГПМС (1180 м<sup>2</sup>/г, 0.74 см<sup>3</sup>/г), при увеличении содержания ДЭГПМС в реакционной смеси до 40 мол. % характеристики пористости частиц несколько ухудшаются (рис. 4, табл. 1). Пятидесятипроцентное увеличение удельной поверхности и объема пор достигнуто, во-первых, за счет утоньшения стенок пор (рис. 1), что приводит к увеличению количества мезопор на единицу массы SiO<sub>2</sub>, и, во-вторых, – формирования микропор внутри частиц (рис. 3). Вероятно, поры размерами 0.8–1.6 нм располагаются между внешними поверхностями наноканалов SiO<sub>2</sub> (рис. 1) и между кластерами, состоящими из наноканалов, из которых в свою очередь сформированы сферические частицы [17, 22]. По-видимому, наличие неполярных ГП- и метиловых групп на внешней поверхности наноканалов препятствует спеканию кремнезема во время отжига. Данные группы предот-

вращают образование силоксановых связей из силанольных групп из-за стерического фактора, а молекулы продуктов терморазложения органических групп, диффундируя к внешней поверхности частиц, способствуют тому, чтобы микропоры оставались открытыми [20].

Использование в качестве кремниевого прекурсора смеси 60% ТЭОС + 30% ДЭГПМС + 10% МПТМОС приводит к дальнейшему увеличению пористости частиц ( $1420 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $0.81 \text{ см}^3/\text{г}$ ), вероятно, за счет формирования дополнительной подсистемы микропор в стенках наноканалов [22]. При этом наблюдается уменьшение среднего диаметра мезопор благодаря взаимодействию между МПТМОС и мицеллами ЦТАБ [22, 25]. На изотерме адсорбции для данных частиц (рис. 2, кривая 5) “ступенька” смещается в сторону меньших относительных давлений  $p/p_0$  и становится менее выраженной, по-видимому, дисперсия размеров мезопор увеличивается (рис. 3). Отметим, что дальнейшее увеличение концентрации МПТМОС в реакционной смеси не приводит к увеличению пористости частиц. В частности, частицы, синтезированные с использованием в качестве прекурсора смеси 50% ТЭОС + 30% ДЭГПМС + 20% МПТМОС, имеют меньшую удельную поверхность ( $1350 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и объем пор ( $0.76 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Результаты ПЭМ коррелируют с данными азотной адсорбционной порометрии. Мезопоры отчетливо видны на ПЭМ-изображениях СЧК, полученных с использованием ТЭОС и ТЭОС + ДЭГПМС в качестве прекурсоров (рис. 5а, 5б). На изображении частиц, полученных с добавлением ДЭГПМС и МПТМОС (рис. 5в), также присутствуют мезопоры, но их размер меньше и они видны менее отчетливо. По-видимому, из-за наличия микропор в стенках наноканалов контраст между стенками и порами снижается [22]. Отметим, что, по данным ДСР (рис. 6), диаметры всех синтезированных частиц находятся в диапазоне 500–550 нм, среднеквадратичное отклонение диаметров не превышает 10%. Введение ДЭГПМС и МПТМОС в реакционную смесь почти не влияет на размер, форму и структуру пор образующихся частиц кремнезема, а значит, вероятно, и на механизм их формирования.

В частицах, полученных с добавлением 30 мол. % ДЭГПМС, ярко выражена однородность пор по размеру – их диаметр составляет приблизительно 3 нм (рис. 7). На левой вставке на рис. 7 представлена картина, полученная двумерным фурье-преобразованием изображения. Четкое кольцо на фурье-образе свидетельствует о наличии на ПЭМ-изображении одинаковых объектов размером  $\sim 3$  нм и об отсутствии дальнего порядка. Ширина кольца соответствует размеру области когерентного рассеяния (ОКР) около 10 нм. Действительно, на снимках наблюдаются упорядоченные фрагменты структу-

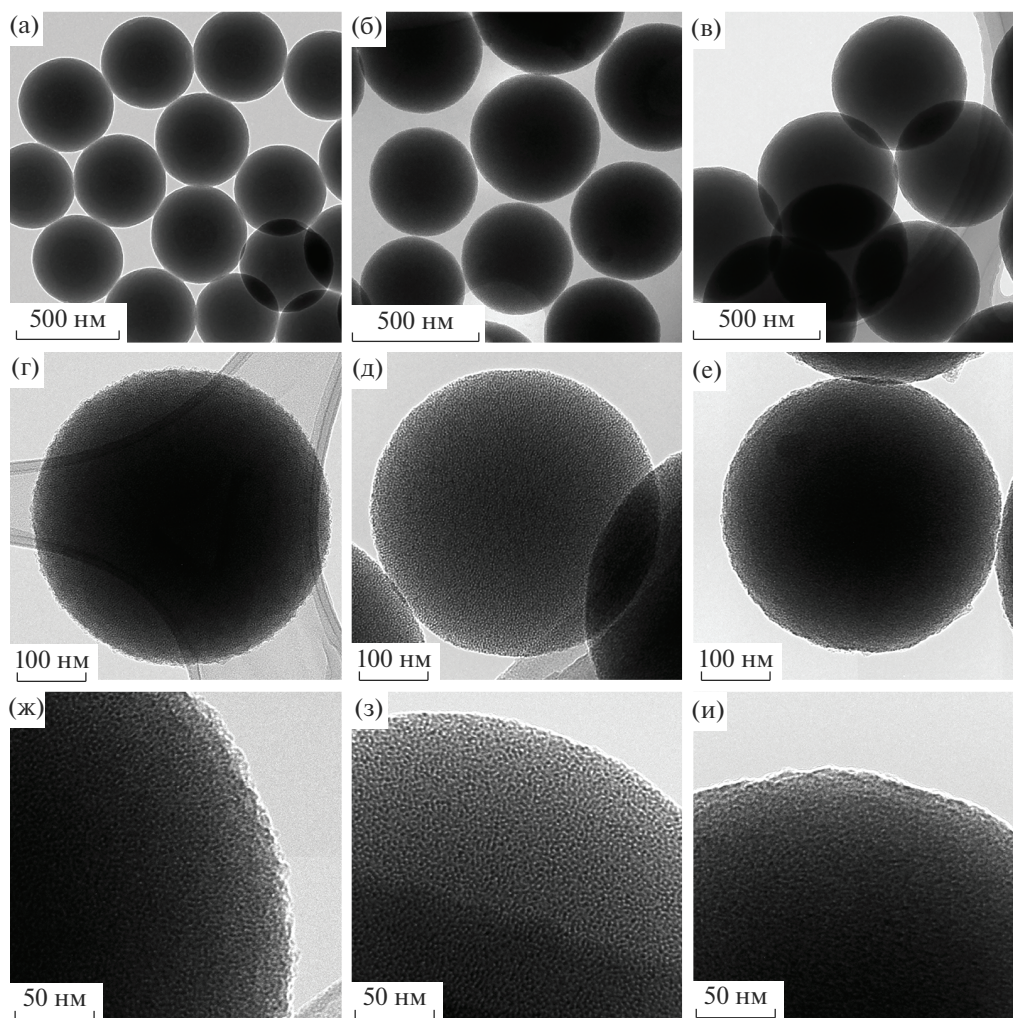


**Рис. 4.** Зависимости удельного объема пор (при  $p/p_0 = 0.994$ ) (1), поверхности (БЭТ) (2), объема (3) и поверхности микропор (НТФП) (4) синтезированных частиц кремнезема от концентрации ДЭГПМС и МПТМОС в реакционной смеси (“красные” символы соответствуют частицам, полученным с добавлением МПТМОС).

ры размером до 15 нм (рис. 7, правая вставка), которые можно ассоциировать с кластерами плотноупакованных наноканалов, из которых формируются частицы [17].

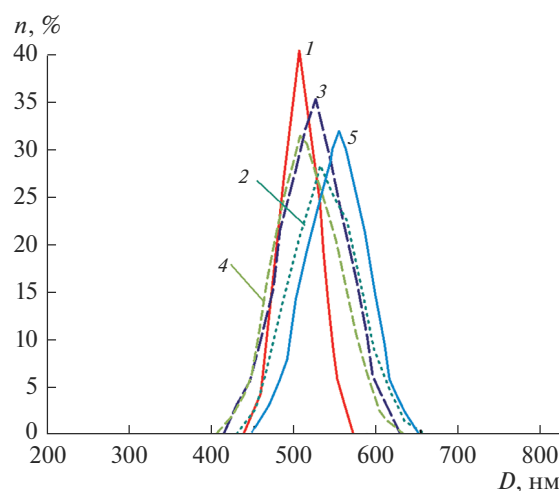
Результаты исследования частиц методом порошковой РД в области малых углов представлены на рис. 8. Дифракционные кривые имеют интенсивный пик брэгговского отражения, идентичный пику, получаемому для материалов семейства M41S [17, 18, 22]. Данный пик соответствует отражению от плоскостей (100) плотноупакованных наноканалов кремнезема. При больших углах  $\theta$  на кривых присутствует широкий максимум, который может соответствовать отражению от плоскостей (110) и (200) [18]. Поскольку в кластерах присутствует только ближняя упорядоченность наноканалов  $\text{SiO}_2$  и размеры ОКР малы (рис. 7), то отражения от плоскостей (110) маловероятны и, по-видимому, наблюдаемый широкий рефлекс является отражением второго порядка от семейства плоскостей (100). Ширины дифракционных линий для частиц, синтезированных из смеси органосиланов различного состава, близки, по-видимому, СЧК состоят из кластеров примерно одинакового размера.

Пики на дифракционной кривой частиц, синтезированных с добавлением 30 мол. % ДЭГПМС, смещены в сторону больших углов  $\theta$  (рис. 8, кривая 2) в сравнении с дифракционными пиками материала, полученного гидролизом ТЭОС (рис. 8,

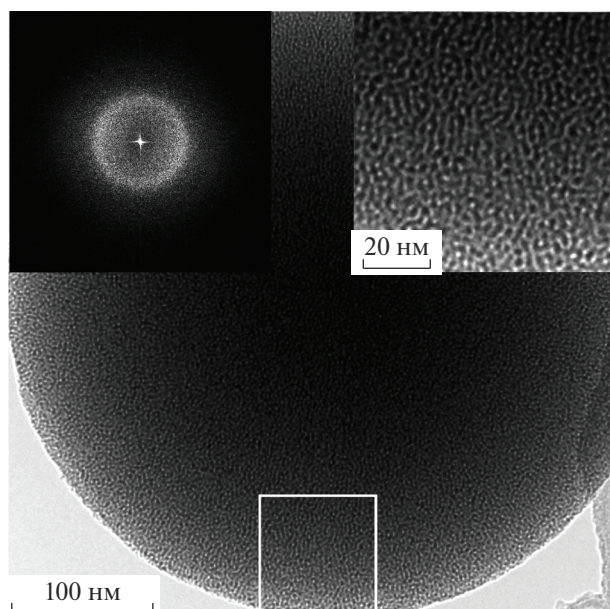


**Рис. 5.** ПЭМ-изображения частиц кремнезема, синтезированных с различным содержанием ДЭГПМС (мол. %): 0 (а, г, ж), 30 (б, д, з), 30 (+10% МПТМОС) (в, е, и).

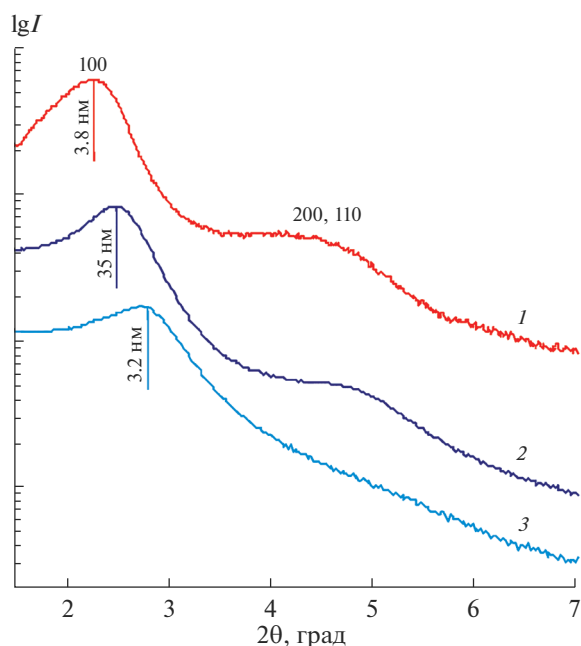
кривая 1). Из положений дифракционных максимумов определены межплоскостные расстояния ( $d_{100}$ ), из которых, в свою очередь, рассчитаны внешние диаметры наноканалов  $\text{SiO}_2$  по формуле  $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$  [18]. Внешний диаметр наноканалов  $a$  в СЧК, синтезированных с добавлением ДЭГПМС, составил 4.0 нм, тогда как для частиц, полученных с использованием только ТЭОС, он равен 4.4 нм. Поскольку внутренний диаметр этих наноканалов одинаков (3.1 нм), толщина их стенок составляет соответственно  $\sim 0.5$  и  $\sim 0.7$  нм. Геометрические расчеты для кластера, состоящего из семи плотноупакованных цилиндрических наноканалов, показывают, что при снижении толщины стенок, обусловленном добавлением ДЭГПМС, объем, занимаемый кластером, должен снизиться на  $\sim 15\%$ , а объем пор внутри кластера (за счет микропор между наноканалами) – увеличиться на  $\sim 8\%$ . При этом масса кластера уменьшится на  $\sim 31\%$ ,



**Рис. 6.** Распределение по размерам, определенное методом ДСР, для частиц кремнезема, синтезированных с различным содержанием ДЭГПМС (мол. %): 1 – 0, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 30 (+10% МПТМОС).



**Рис. 7.** ПЭМ-изображение частиц кремнезема, синтезированных с добавлением 30 мол. % ДЭГПМС; левая вставка — фурье-образ изображения, правая вставка — увеличенная область.



**Рис. 8.** Дифракционные кривые для частиц кремнезема, синтезированных с различным содержанием ДЭГПМС (мол. %): 1 — 0, 2 — 30, 3 — 30 (+10% МПТМОС) (обозначены индексы Миллера наблюдаемых дифракционных рефлексов и межплоскостные расстояния  $d_{100}$ ; для удобства кривые сдвинуты вдоль оси ординат).

что вкупе с изменением объема должно привести к общему увеличению удельного объема пор в частицах на 54%. Отметим, что полученные значения согласуются с экспериментальными данными

(табл. 1). В частицах, синтезированных с использованием смеси ТЭОС + ДЭГПМС + МПТМОС, межплоскостное расстояние  $d_{100}$ , рассчитанное исходя из положения соответствующего пика (рис. 8, кривая 3), и внешний диаметр наноканалов составили 3.2 и 3.7 нм. Учитывая, что диаметр мезопор в этих СЧК равен  $\sim 2.7$  нм, толщина стенок также составляет  $\sim 0.5$  нм. Таким образом, добавление 10 мол. % МПТМОС не влияет на толщину стенок наноканалов, в то же время увеличивая, за счет формирования дополнительной системы микропор в стенках [22], удельные поверхность и объем пор частиц до 80 и 60% (табл. 1) соответственно (по сравнению с частицами, полученными из ТЭОС).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения субмикронных сферических микро-мезопористых частиц кремнезема методом основного гидролиза смеси органосиланов (ТЭОС и ДЭГПМС) в присутствии цилиндрических мицелл ЦТАБ. Частицы содержат цилиндрические мезопоры диаметром  $3.1 \pm 0.4$  нм, характерные для частиц, получаемых гидролизом ТЭОС в смеси аналогичного состава, однако толщина стенок наноканалов при добавлении 30 мол. % ДЭГПМС в реакцию смесь снижается на 30% (с 0.7 до 0.5 нм). Уменьшение толщины стенок наноканалов  $\text{SiO}_2$  приводит к увеличению пористости частиц за счет увеличения количества мезопор на единицу массы  $\text{SiO}_2$ , а также за счет формирования микропор. Удельные поверхность и объем пор частиц, синтезированных с добавлением ДЭГПМС, увеличиваются на 50% и составляют  $1180 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.74 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно.

Предложен механизм формирования наноканалов с более тонкими стенками при добавлении ДЭГПМС в реакцию смесь за счет образования в результате его гидролиза на внешней поверхности наноканалов слоя  $\text{SiO}_2$ , покрытого неполярными группами, препятствующими дальнейшему образованию силоксановых связей и утолщению стенок. Добавление 10 мол. % МПТМОС в реакцию смесь, не влияя на толщину стенок наноканалов кремнезема, в то же время увеличивает за счет формирования дополнительной системы микропор в стенках удельные поверхность и объем пор частиц на 80 и 60% соответственно (до  $1420 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.81 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 22-23-20104 и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 14.04.2022 г. № 27/2022.

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S.* Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism // *Nature*. 1992. V. 359. P. 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
2. *Walcarius A., Mercier L.* Mesoporous Organosilica Adsorbents: Nanoengineered Materials for Removal of Organic and Inorganic Pollutants // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 4478–4511. <https://doi.org/10.1039/B924316J>
3. *Qiang T., Zhu R.* Bio-Templated Synthesis of Porous Silica Nano Adsorbents to Wastewater Treatment Inspired by a Circular Economy // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 819. P. 152929. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152929>
4. *Huirache-Acuña R., Nava R., Peza-Ledesma C.L., Lara-Romero J., Alonso-Núñez G., Pawelec B., Rivera-Muñoz E.M.* SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts – Review // *Materials*. 2013. V. 6. P. 4139–4167. <https://doi.org/10.3390/ma6094139>
5. *Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H.* Functionalized Mesoporous SBA-15 Silica: Recent Trends and Catalytic Applications // *Nanoscale*. 2020. V. 12. P. 11333–11363. <https://doi.org/10.1039/D0NR00732C>
6. *Majeed S., Nawaz R., Rasheed T., Bilal M.* Micro and Nano Technologies, Nanomaterials for Biocatalysis, Chapter 6 – Silica-Based Nanomaterials in Biocatalysis. N. Y.: Elsevier, 2022. P. 171–188.
7. *Muñoz-Pina S., Amorós P., El Haskouri J., Andrés A., Ros-Lis J.V.* Use of Silica Based Materials as Modulators of The Lipase Catalyzed Hydrolysis of Fats Under Simulated Duodenal Conditions // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 1927. <https://doi.org/10.3390/nano10101927>
8. *Kumar A., Madden D.G., Lusi M., Chen K.-J., Daniels E.A., Curtin T., Perry 4th J.J., Zaworotko M.J.* Direct air Capture of CO<sub>2</sub> by Physisorbent Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 14372–14377. <https://doi.org/10.1002/anie.201506952>
9. *Zhao D., Wan Y., Zhou W.* Ordered Mesoporous Materials. N. Y.: Wiley, 2013. 523 p.
10. *He Q., Shi J.* MSN Anti-Cancer Nanomedicines: Chemotherapy Enhancement, Overcoming of Drug Resistance, and Metastasis Inhibition // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 391–411. <https://doi.org/10.1002/adma.201303123>
11. *Gisbert-Garzarán M., Lozano D., Matsumoto K., Komatsu A., Manzano M., Tamanoi F., Vallet-Regí M.* Designing Mesoporous Silica Nanoparticles to Overcome Biological Barriers by Incorporating Targeting and Endosomal Escape // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. P. 9656–9666. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21507>
12. *Du X., He J.H.* Hierarchically Mesoporous Silica Nanoparticles: Extraction, Amino-Functionalization, and Their Multipurpose Potentials // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 2972–2979. <https://doi.org/10.1021/la200014w>
13. *Wu S.-H., Mou C.-Y., Lin H.-P.* Synthesis of Mesoporous Silica Nanoparticles // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 3862–3875. <https://doi.org/10.1039/C3CS35405A>
14. *Zhang K., Fang H., Chen Z., Taylor J.-S.A., Wooley K.L.* Shape Effects of Nanoparticles Conjugated with Cell-Penetrating Peptides (HIV Tat PTD) on CHO Cell Uptake // *Bioconjug. Chem.* 2008. V. 19. P. 1880–1887. <https://doi.org/10.1021/bc800160b>
15. *Foroozandeh P., Aziz A.A.* Insight into Cellular Uptake and Intracellular Trafficking of Nanoparticles // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. V. 13. P. 339. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2728-6>
16. *Lee Y.J., Ahn E.-Y., Park Y.* Shape-Dependent Cytotoxicity and Cellular Uptake of Gold Nanoparticles Synthesized Using Green Tea Extract // *Nanoscale Res. Lett.* 2019. V. 14. P. 129. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2967-1>
17. *Trofimova E.Yu., Kurdyukov D.A., Yakovlev S.A., Kirilenko D.A., Kukushkina Y.A., Nashchekin A.V., Sitenikova A.A., Yagovkina M.A., Golubev V.G.* Monodisperse Spherical Mesoporous Silica Particles: Fast Synthesis Procedure and Fabrication of Photonic-Crystal Films // *Nanotechnology*. 2013. V. 24. P. 155601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/155601>
18. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu T.W.C., Olson D.H., Sheppard E.W.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 10834. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
19. *Jana S.K., Mochizuki A., Namba S.* Progress in Pore-Size Control of Mesoporous MCM-41 Molecular Sieve Using Surfactant Having Different Alkyl Chain Lengths and Various Organic Auxiliary Chemicals // *Catal. Surv.* 2004. V. 8. P. 1–13. <https://doi.org/10.1023/B:CATS.0000015110.85694.d9>
20. *Knežević N.Ž., Durand J.-O.* Large Pore Mesoporous Silica Nanomaterials for Application in Delivery of Biomolecules // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 2199–2209. <https://doi.org/10.1039/C4NR06114D>
21. *Трофимова Е.Ю., Грудинкин С.А., Кукушкина Ю.А., Курдюков Д.А., Медведев А.В., Яговкина М.А., Голубев В.Г.* Флюоресцентные монодисперсные сферические частицы на основе мезопористого кремнезема и родамина 6Ж // *ФТТ*. 2012. Т. 54. № 6. С. 1220–1227.
22. *Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Kirilenko D.A., Kukushkina J.A., Sokolov V.V., Yagovkina M.A., Golubev V.G.*



- High-Surface Area Spherical Micro-Mesoporous Silica Particles // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 223. P. 225–229.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.018>
23. *Еуров Д.А., Кириленко Д.А., Курдюков Д.А.* Зародышеобразование штоберовских частиц кремнезема в присутствии метакрилоксипропилтриметоксисилана // *Коллоидный журн.* 2017. № 1. Т. 79. С. 38–43.  
<https://doi.org/10.7868/S0023291217010049>
24. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
25. *Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Medvedev A.V., Kirilenko D.A., Tomkovich M.V., Golubev V.G.* Micro-Mesoporous Submicron Silica Particles with Pore Size Tunable in a Wide Range: Synthesis, Properties and Prospects for LED Manufacturing // *Nanotechnology.* 2021. V. 32. P. 215604.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/abe66e>