УДК 544.2

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ПОЛЫХ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ SiO_2

© 2021 г. В. М. Масалов[a, *], Н. С. Сухинина[a], И. И. Ходос[b], И. И. Зверькова[a], А. А. Жохов[a], Г. А. Емельченко[a]

[a] *Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия*

[b] *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия*

**e-mail: masalov@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 10.04.2021 г.
После доработки 20.06.2021 г.
Принята к публикации 25.06.2021 г.

Темплатным методом с использованием предварительно синтезированных частиц полиметилметакрилата были получены полые частицы диоксида кремния. Установлено влияние типа катализатора (гидроксида аммония и L-аргинина) на величину усадки и механическую прочность кремнеземных оболочек при термообработке. Проведена оценка их исходной пористости. Показана зависимость величины усадки полых частиц от температуры отжига в диапазоне 100–900°C. Установлено, что частицы, полученные с использованием гидроксида аммония в качестве катализатора, имеют большую механическую прочность и менее подвержены деформации в процессе отжига.

Ключевые слова: частицы “ядро–оболочка”, полые частицы, диоксид кремния, темплатный синтез, нанокапсулирование, пористость.

DOI: 10.31857/S1028096021110133

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия полые нано- и субмикронные частицы диоксида кремния привлекают повышенное внимание исследователей-материаловедов ввиду уникального сочетания их свойств. Кремнезем отличается термической стабильностью, химической инертностью и биосовместимостью. В дополнение к этому полые частицы диоксида кремния обладают низкой плотностью и теплопроводностью, высокой удельной поверхностью, адсорбционной емкостью. Кроме того, имеется возможность получения частиц с высокой степенью монодисперсности [1]. Сочетание в себе таких структурных особенностей, как пористая оболочка и внутренняя полость, предопределяют широкий круг перспективных применений в катализе и адсорбции [2, 3], а высокая биосовместимость открывает возможности для биомедицинских применений: для загрузки и контроля систем высвобождения специальных материалов, таких как лекарства, гены, пептиды [4–6]. Полые сферические нано/микрочастицы кремнезема могут стать основой для разработки теплоизолирующих материалов новых типов благодаря имеющейся возможности регулирования теплофизических свойств путем модификации их размеров и пористости [7]. Большие перспективы имеет использование полых частиц кремнезема в качестве компонентов новых композиционных материалов для повышения их термостойкости, понижения плотности и теплопроводности.

Основным методом получения полых частиц является двухстадийный процесс, включающий синтез гибридных частиц типа “ядро–оболочка” темплатным способом с последующим удалением ядер-темплатов физическими или химическими методами [8, 9]. В качестве темплатов могут быть использованы различные твердые неорганические и органические частицы, а также капли жидкостей и пузырьки воздуха в жидких средах [10]. Из-за плохой монодисперсности и деформируемости мягких шаблонов для получения полых частиц с высокой однородностью предпочтительно использование твердых шаблонов, таких как полимерные монодисперсные частицы [11–15].

Для извлечения полимерных ядер-темплатов чаще всего используют термообработку гибридных частиц. Естественно предположить, что в зависимости от температурных и временных параметров обработки начальные гибридные и конечные полые частицы должны претерпевать геометрические и структурные трансформации. Однако в многочисленных публикациях, посвященных синтезу полых частиц диоксида кремния, в том числе с ис-

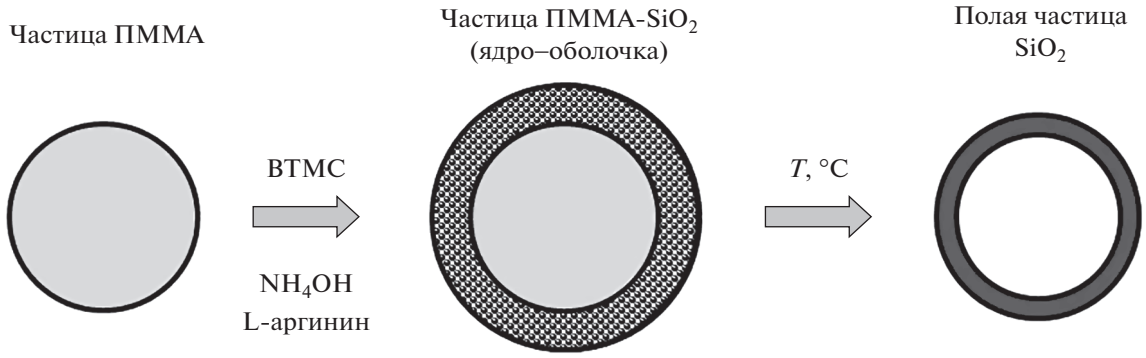

Рис. 1. Схема получения полых сферических частиц SiO_2.

пользованием полимерных частиц в качестве темплатов, как правило, отсутствуют экспериментальные данные о влиянии термообработки на размеры частиц и их морфологию.

Целью работы было исследование трансформации частиц типа "ядро–оболочка" и полых частиц из диоксида кремния в ходе их термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема получения полых сферических частиц диоксида кремния представлена на рис. 1. На первой стадии эмульсионным методом [16] были синтезированы монодисперсные сферические частицы полиметилметакрилата (ПММА) диаметром ~440 нм. В качестве инициаторов полимеризации использовали растворимый в воде персульфат калия (0.2 мас. %) и растворимый в мономере (метилметакрилате – ММА) азобисизобутиронитрил (0.2 мас. %).

Затем на втором этапе получали гибридные частицы ПММА–SiO_2 типа "ядро–оболочка", используя синтезированные микросферы ПММА в качестве темплата. Кремнеземные оболочки формировали в ходе гидролиза винилтриметоксисилана (ВТМС) с использованием двух различных катализаторов: гидроксида аммония [17] (частицы типа I) и аминокислоты L-аргинина (частицы типа II). Концентрации катализаторов в водном растворе составляли 0.8 М NH_3 и 2 мМ L-аргинина соответственно. Расчетное количество ВТМС добавляли в раствор и проводили синтез при непрерывном перемешивании реакционной смеси с помощью магнитной мешалки. Количество ВТМС рассчитывали, исходя из требуемой толщины SiO_2-оболочки, размера сферических ПММА-частиц и концентрации суспензии ПММА. Например, для получения на частицах ПММА диаметром ~440 нм

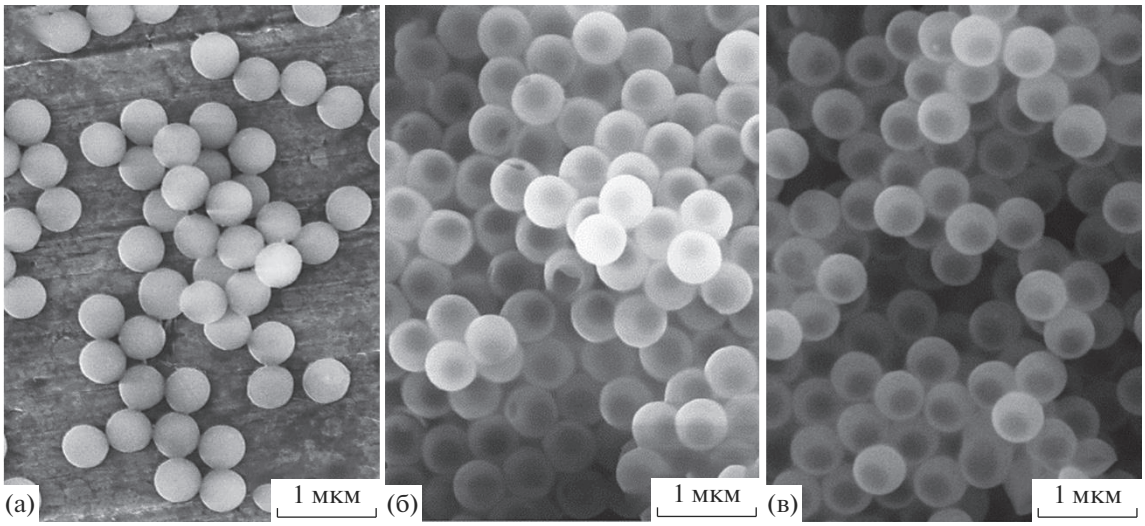

Рис. 2. РЭМ-изображения частиц ПММА размером ~440 нм (а) и полученных на их основе гибридных частиц ПММА–SiO_2 диаметром ~500 нм с использованием в качестве катализаторов гидролиза ВТМС NH_4OH (б) и L-аргинина (в).

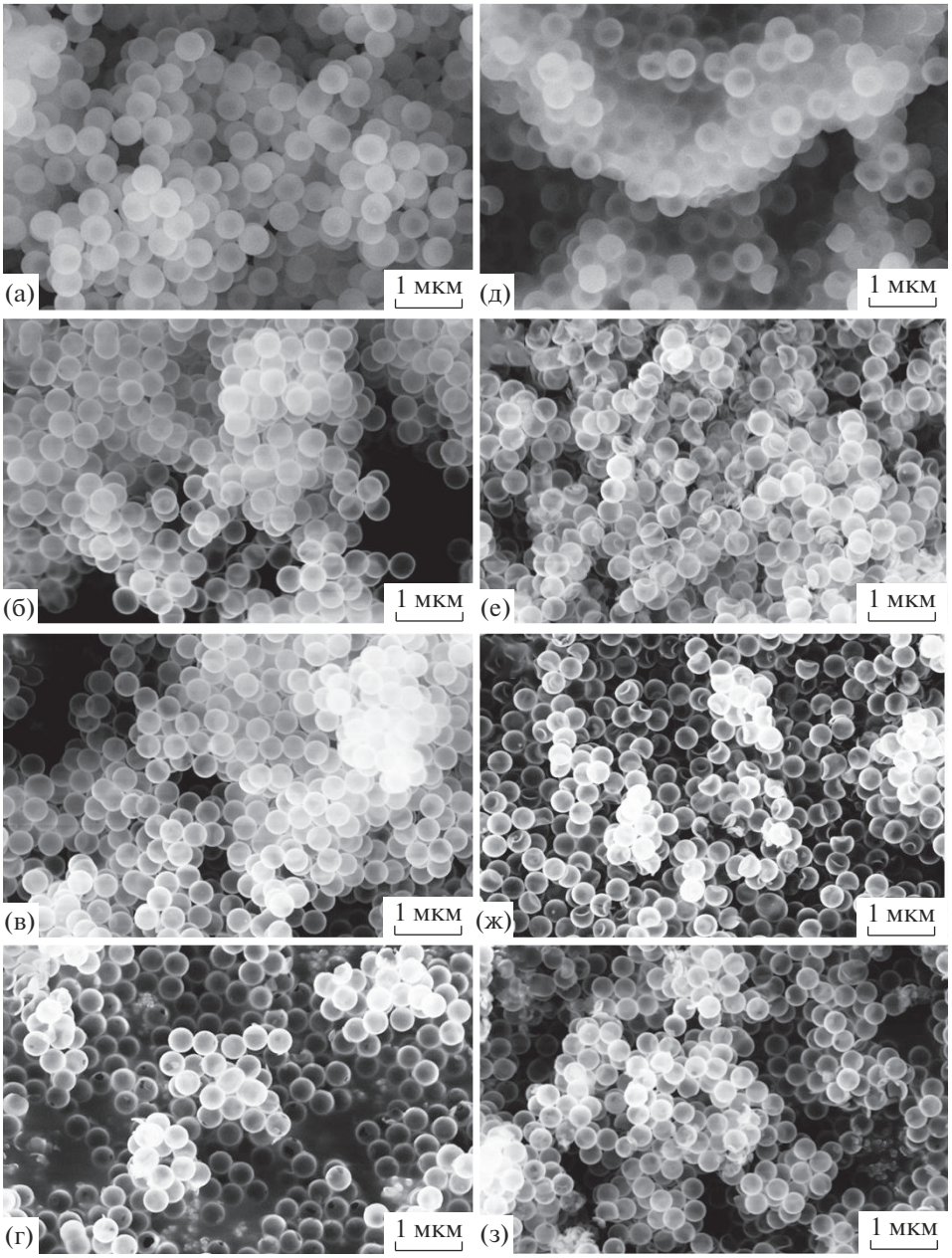

Рис. 3. РЭМ-изображения частиц ПММА–SiO_2 типа “ядро–оболочка”, полученных при использовании в качестве катализатора гидролиза ВТМС NH_4OH (а–г) и L-аргинина (д–з), после термообработки в течение 24 ч при температуре: 150 (а, д), 400 (б, е), 800 (в, ж), 900°C (г, з).

оболочек SiO_2 толщиной ~30 нм к 134 г 4 мас. % суспензии ПММА добавляли 6 г ВТМС. Синтез проводили при комнатной температуре в течение 2 ч (частицы типа I) и около 7 ч (частицы типа II). Полученные частицы ПММА–SiO_2 сушили и подвергали термообработке в течение 24 ч при различных температурах в интервале 100–1000°C.

Морфологию и размеры частиц контролировали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Zeiss Supra 50 VP и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения JEM-2100. Рентгенофазовый анализ образцов, отожженных при высоких температурах (900–1100°C), проводили с помощью дифрактометра Rigaku (Cu$K_{\alpha 1}$-излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения сферических частиц ПММА диаметром ~440 нм (рис. 2а) и полученных на их основе гибридных частиц ПММА–SiO_2 типа “ядро–оболочка” диа-

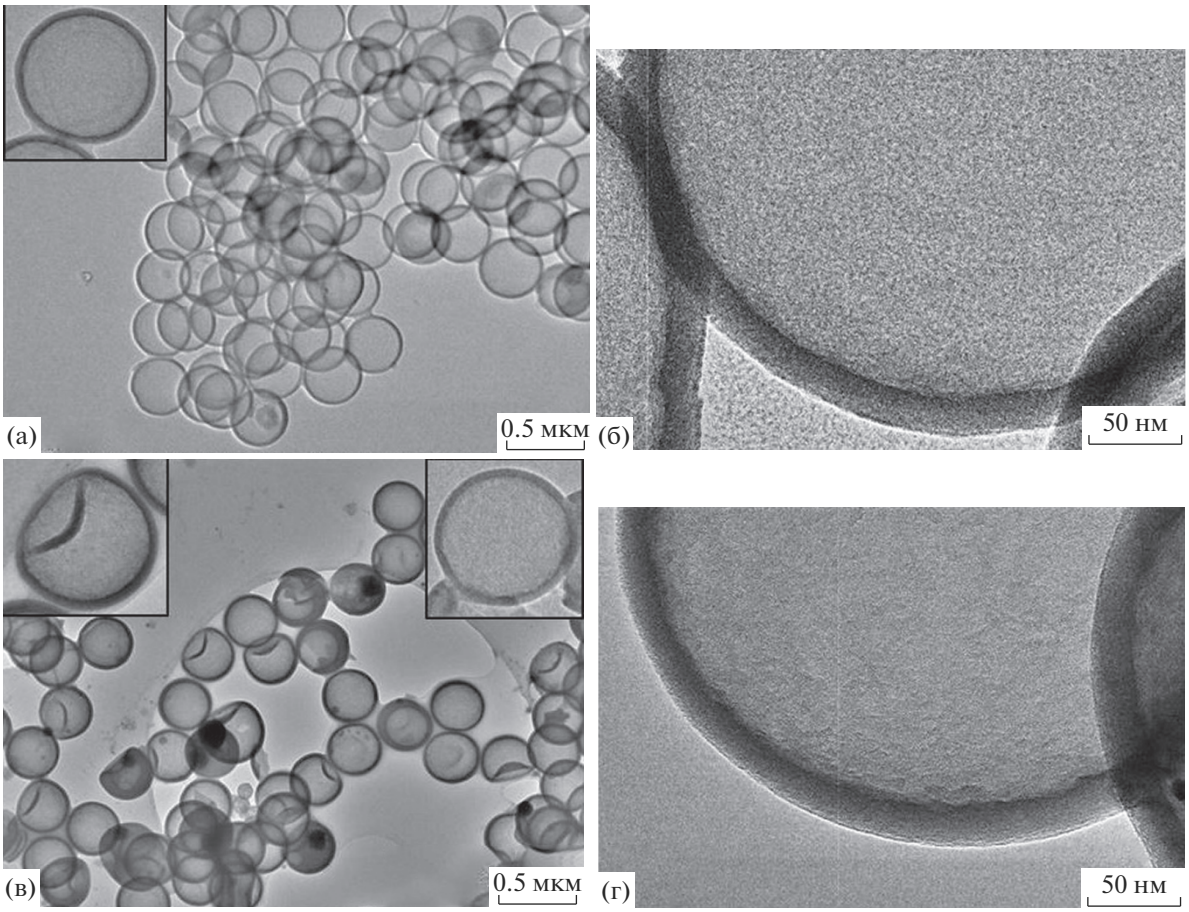

Рис. 4. ПЭМ-изображения полых частиц диоксида кремния типа I (а, б) и типа II (в, г) после отжига при температуре 600°C в течение 24 ч.

метром ~500 нм, синтезированных с использованием разных катализаторов при гидролизе ВТМС (рис. 2б, 2в). Внешне гибридные частицы практически не отличаются друг от друга.

Для преобразования частиц “ядро–оболочка” ПММА–SiO_2 в полые сферические частицы диоксида кремния полимерные ядра удаляли в ходе термообработки. При температурах выше 200°C полимер разлагался до мономера ММА и испарялся. Полученные полые частицы демонстрировали практически идеальную сферическую форму (рис. 3). Однако наблюдалось различие в морфологии термообработанных частиц разных типов.

Для оценки влияния температуры отжига на морфологию и размеры частиц была проведена обработка частиц типа I и II при 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 900 и 1000°C в течение 24 ч при каждой температуре. Исследования отожженных частиц с помощью РЭМ показали, что с ростом температуры отжига диаметр и толщина оболочек полых частиц обоих типов уменьшаются. Частицы типа I сохраняют целостность и сферичность оболочек в интервале 100–900°C (рис. 3а–3г). Полые частицы II типа демонстрируют иное поведение при термообработке (рис. 3д–3з). Они сохраняют сферическую форму до температуры нагрева 100°C. При 150°C у некоторых частиц появляются прогибы оболочки (рис. 3д). С повышением температуры отжига до 500°C доля деформированных частиц увеличивается, и при дальнейшем увеличении температуры практически не меняется (рис. 3ж, 3з).

На вставках на рис. 4в показаны деформированные (слева) и недеформированные (справа) частицы типа II в увеличенном масштабе. Микроструктура оболочки частицы типа I (рис. 4б) выглядит более однородной по сравнению с микроструктурой оболочки частицы типа II (рис. 4г). Размеры областей с разной плотностью в частицах II типа достигают 5–8 нм. Возможно, более однородная структура оболочки частиц типа I является причиной ее более высокой механической прочности и объясняет отсутствие деформаций.

На графиках изменения диаметров частиц I и II типов от температуры в интервале 20–200°C (рис. 5а) показаны пунктирными линиями, так как в этом интервале температур невозможно указать причину изменения диаметра частиц:

тепловое влияние пучка электронов микроскопа или предварительная термообработка. В интервале 100–500°C происходит резкое уменьшение диаметров частиц, после чего вплоть до температуры 900°C диаметры частиц изменяются незначительно. Частицы II типа претерпевают несколько большую усадку. В исследуемом интервале температур общее уменьшение диаметров частиц II типа составляет ~30%, а частиц I типа – ~25%. В [17] авторы также отмечают усадку частиц "ядро–оболочка" полистирол–SiO_2 в среднем на 18% при нагреве до 450°C. Это хорошо согласуется с данными для частиц типа I. В [18] показано, что после отжига при температуре 500°C полые частицы, оболочки которых были синтезированы с использованием аминокислоты (L-лизин) в качестве катализатора, уменьшили свой размер на ~12%. В настоящих экспериментах частицы, оболочки которых синтезировали с использованием L-аргинина (тип II), при температурах выше 500°C претерпевали усадку ~30%. Такую разницу можно объяснить использованием различных прекурсоров диоксида кремния. Авторы [18] для получения кремнеземной оболочки использовали тетраэтилортосиликат (ТЭОС). Как показали авторы [19], SiO_2-оболочки на полистироловых темплатах, полученные из ТЭОС, были более плотными в сравнении с оболочками, полученными из смеси ТЭОС–винилтриэтоксисилан (ВТЭС). Авторы объясняют это тем, что все четыре группы, присоединенные к атому Si в молекуле ТЭОС, гидролизуемые. В молекуле ВТЭС могут гидролизоваться только три этоксигруппы, связанные с атомом Si. Винильная группа в реакцию гидролиза не вступает и, по мнению авторов, при дальнейшей термообработке может быть причиной дополнительной пористости кремнеземной оболочки. Таким образом, молекула ВТЭС выступает не только как прекурсор кремнезема, но и как пороген. Наличие винильной группы в структуре ВТМС, используемого в синтезе, может быть причиной формирования менее плотной оболочки из диоксида кремния, чем при использовании ТЭОС в качестве прекурсора кремнезема.

Дополнительно была оценена кинетика процесса усадки частиц обоих видов от времени отжига при температуре 500°C (рис. 5б). Из графика видно, что процесс уменьшения диаметра частиц обоих типов завершается примерно через 3 ч. Исходя из вышеизложенного и учитывая практически равную толщину оболочек исследованных частиц типов I и II (~30 нм), можно предположить, что начальная плотность оболочек частиц типа II меньше, чем частиц типа I. Так как при температурах отжига выше 500°C дальнейшая усадка частиц не наблюдается, можно предположить, что плотность аморфного кремнезема достигает своего максимального значения (2.22 г/см^3). Расчеты, произведенные с учетом этого предположения,

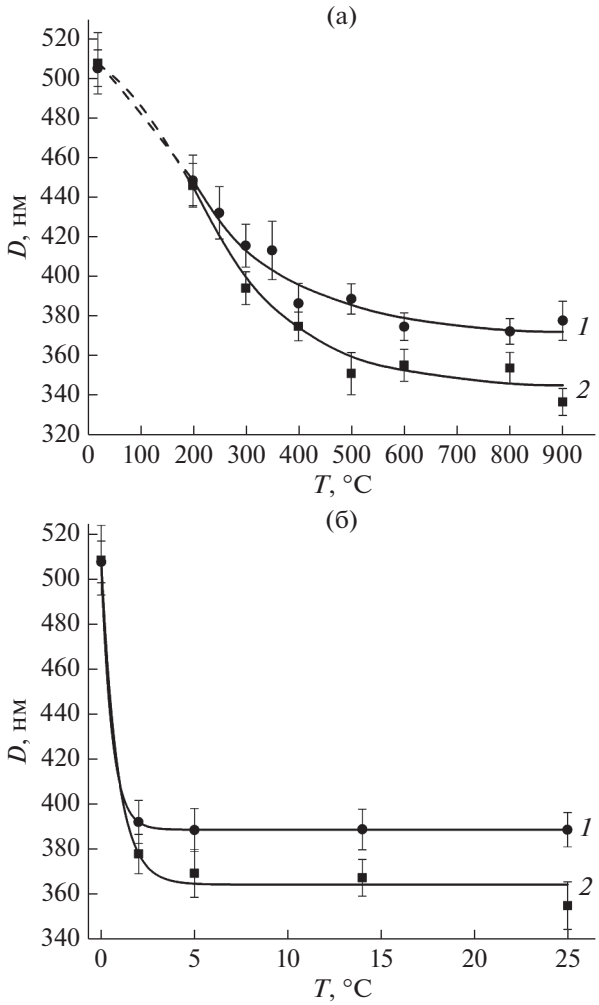

Рис. 5. Зависимость диаметра частиц типа I (*1*) и II (*2*) от температуры отжига в течение 24 ч (а) и от продолжительности отжига при температуре 500°C (б).

показывают, что плотность оболочек исходных частиц типа I составляла 0.91 г/см^3, а типа II – 0.76 г/см^3. Соответственно, величина исходной пористости оболочек может достигать значений ~59% для частиц типа I и ~67.5% для частиц типа II. Большую усадку (большую расчетную исходную пористость) частиц II типа можно объяснить тем, что L-аргинин в ходе синтеза адсорбируется кремнеземной оболочкой и является причиной дополнительной пористости оболочки после его удаления (температура разложения L-аргинина ~240°C).

При температуре отжига ~1000°C происходит потеря сферической формы и спекание частиц обоих типов (рис. 6а, 6в). Исследования с помощью рентгеновской дифракции показывают, что частицы типа I при 1000°C переходят в кристаллическую фазу (α-кристобалит SiO_2) (рис. 6б), а

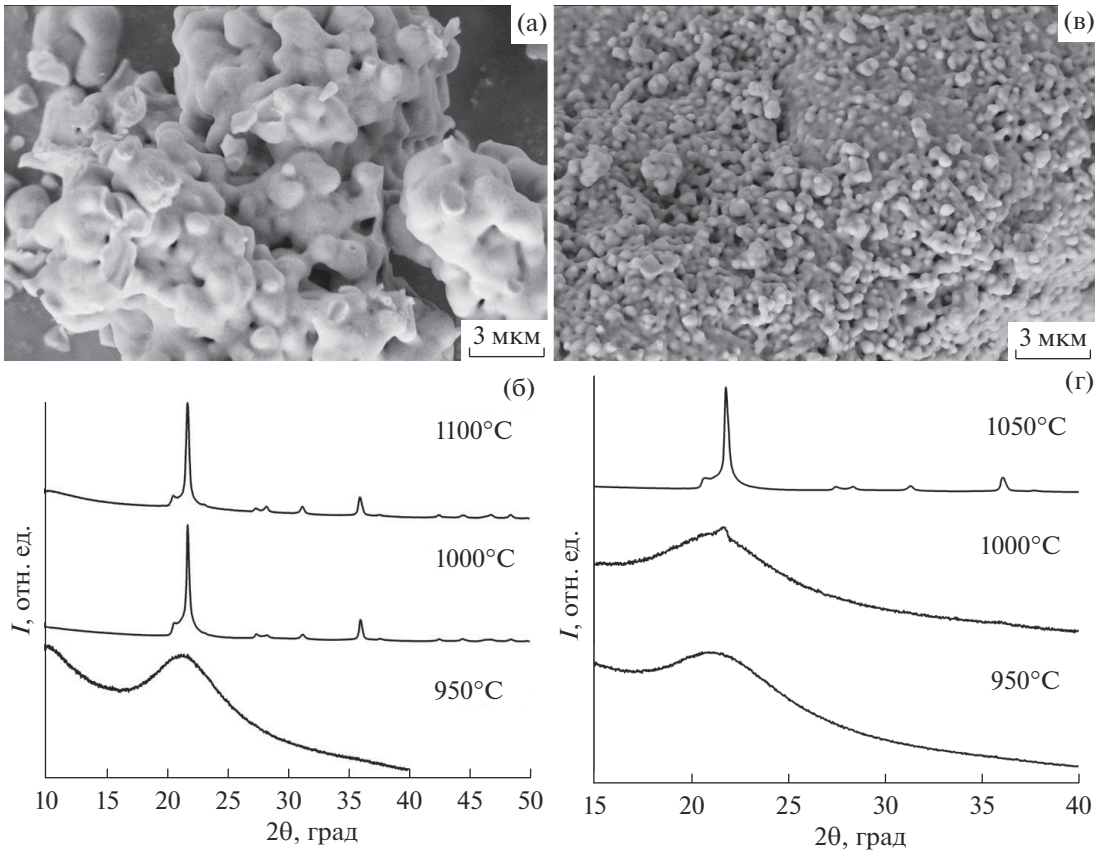

Рис. 6. РЭМ-изображения отожженных при температуре 1000°C (24 ч) полых частиц SiO_2 типа I (а) и II (в) и дифрактограммы частиц типа I (б) и II (г), отожженных в диапазоне 950–1100 и 950–1050°C соответственно.

частицы типа II при этой температуре остаются преимущественно аморфными (рис. 6г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы полые частицы диоксида кремния темплатным методом на основе сферических частиц ПММА в качестве шаблона с использованием двух катализаторов: гидроксида аммония (тип I) и L-аргинина (тип II). Сферические частицы ПММА диаметром ~440 нм были синтезированы эмульсионным способом. На их поверхностях в ходе гидролиза ВТМС были сформированы оболочки диоксида кремния толщиной ~30 нм. Удаление полимерных ядер осуществляли путем термического разложения ПММА до мономера при температурах выше 200°C. Установлено, что оболочки диоксида кремния, синтезированные с использованием гидроксида аммония в качестве катализатора, имеют большую плотность и механическую прочность, чем оболочки, полученные с использованием L-аргинина. Сферическая форма SiO_2-оболочек частиц, синтезированных с использованием гидроксида аммония, сохраняется при отжигах в температурном диапазоне 100–900°C. Для части полых SiO_2-частиц, синтезированных с использованием L-аргинина, при нагреве выше 150°C наблюдается деформация в виде вмятин. Частицы двух типов демонстрируют различную усадку при термообработке. В ходе обработки при температуре 900°C в течение 24 ч диаметр полых SiO_2-частиц типа I уменьшается на 25%, а частиц типа II – на 30%. На основании полученных данных была проведена оценка исходной пористости оболочек для частиц двух типов, которая составила ~59% (частицы типа I) и ~67.5% (частицы типа II). Выявленные особенности уплотнения кремнеземной оболочки в процессе термообработки позволяют регулировать пористость оболочки полой частицы в широком диапазоне, что открывает дополнительные возможности в областях создания микрокапсул для биомедицинских применений, нанореакторов для катализа и при разработке новых композиционных материалов с улучшенными механическими и теплоизолирующими свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзаданий ИФТТ РАН (№ 0032-2017-0001) и ИПТМ РАН (№ 075-00355-

21-00) с использованием оборудования ЦКП ИФТТ РАН и ЦКП в г. Черноголовке.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bao Y., Shi C., Wang T., Li X., Ma J.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 227. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.040
2. *Kubota Y., Yamaguchi H., Yamada T., Inagaki S., Sugi Y., Tatsumi T.* // Top Catal. 2010. V. 53. № 7–10. P. 492. https://doi.org/10.1007/s11244-010-9477-9
3. *Liu N., Zhao S., Yang Z., Liu B.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 50. P. 47008. https://doi.org/10.1021/acsami.9b18355
4. *Zhu Y., Shi J., Shen W., Dong X., Feng J., Ruan M., Li Y.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 5083. https://doi.org/10.1002/anie.200501500
5. *Hu. J., Chen M., Fang X., Wu L.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5472. https://doi.org/10.1039/c1cs15103g
6. *Liu J., Liu F., Gao K., Wu J., Xue D.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 6073. https://doi.org/10.1039/b900116f
7. *Gao T., Sandberg L.I.C., Jelle B.P., Gustavsen A.* // Fuelling the Future: Advances in Science and Technologies for Energy Generation, Transmission and Storage / Ed. Mendez-Vilas A.A. Boca Raton: Brown Walker Press, 2012. P. 535.
8. *Yamada Y., Mizutani M., Nakamura T., Yano K.* // Chem. Mater. 2010 V. 22. P. 1695. https://doi.org/10.1021/cm9031072
9. *Castillo S.I.R., Ouhajji S., Fokker S., Erné B.H., Schneijdenberg C.T.W.M., Thies-Weesie D.M.E., Philipse A.P.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2014. V. 195. P. 75. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.047
10. *Ghosh Ch.R., Paria S.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 2373. https://doi.org/10.1021/cr100449n
11. *Zhu A., Shi Zh., Cai A., Zhao F., Liao T.* // Polymer Testing. 2008. V. 27. P. 540. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.11.005
12. *Choi W.S., Koo H.Y., Kim D.-Y.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 4633. https://doi.org/10.1021/la703955g
13. *Liu H., Li H., Ding Z., Fu A., Wang H., Guo P., Yu J., Wang C., Zhao X.* // J. Cluster Sci. 2012. V. 23. P. 273. https://doi.org/10.1007/s10876-011-0427-x
14. *Huang Z.F., Qu X.Y., Chen Zh.* // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 19. P. 41919. https://doi.org/10.1002/APP.41919
15. *Mostafa H.Y., Hussain A.I., EL-Masry A.M., Maher A.* // Polymer-Plastics Technol. Eng. 2017. V. 56. № 4. P. 411. https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1227842
16. *Troitskii B.B., Lokteva A.A., Denisova V.N., Novikova M.A., Konev A.N., Fedyushkin I.L.* // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. P. 1132. https://doi.org/10.1134/S1070427216070132
17. *Chu L., Zhang X., Niu W., Wu S., Ma W., Tang B., Zhang Sh.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 7411. https://doi.org/10.1039/c9tc01992h
18. *Nandiyanto A.B.D., Akane Y., Ogi T., Okuyama K.* // Langmuir. 2012. V. 28. P. 8616. https://doi.org/10.1021/la301457v
19. *Bao Y., Yang Y., Shi C., Ma J.* // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 8215. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8530-7

Effect of Heat Treatment on Physical Properties and Morphology of Hollow Submicron SiO_2 Particles

V. M. Masalov[1, *], N. S. Sukhinina[1], I. I. Khodos[2], I. I. Zverkova[1], A. A. Zhokhov[1], and G. A. Emelchenko[1]

[1]*Ossipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

[2]*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**e-mail: masalov@issp.ac.ru*

Hollow silicon dioxide particles were obtained by the template method using previously synthesized particles of polymethyl methacrylate. The effect of the type of catalyst (ammonium hydroxide and L-arginine) on the shrinkage and mechanical strength of silicon dioxide shells during heat treatment was established. Their initial porosity was assessed. The dependence of the shrinkage value of hollow particles on the annealing temperature in the range 100–900°C was shown. It was found that particles obtained using ammonium hydroxide as a catalyst had a higher mechanical strength and were less susceptible to deformation during annealing.

Keywords: core–shell particles, hollow particles, silicon dioxide, template synthesis, nanocapsulation, porosity.