

УДК 544.23

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ОБОЛОЧЕК ПОЛЫХ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ SiO_2 В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

© 2023 г. Н. С. Сухинина^{1, *}, В. М. Масалов¹, И. И. Ходос², А. А. Жохов¹, Г. А. Емельченко¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
Черноголовка, Россия

*E-mail: suhinina@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Синтезированы полые частицы SiO_2 субмикронных размеров и исследованы изменения структуры и морфологии их оболочек в процессе термообработки. Изучены зависимости усадки кремнеземных оболочек от температуры отжига частиц. Установлено, что после отжига при 600°C оболочки полых частиц становятся беспористыми и непроницаемыми для жидких сред.

DOI: 10.31857/S0367676523702514, EDN: DEZEMF

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к полым сферическим частицам субмикронных размеров из органических и неорганических материалов, в частности, из аморфного диоксида кремния [1–3]. Полые SiO_2 -частицы обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств, таких как химическая инертность, термостойкость, большая сорбционная емкость, низкие значения плотности и теплопроводности, биосовместимость. Это делает их перспективными для многих применений: разработки новых композиционных материалов с повышенной термостойкостью, пониженной плотностью и теплопроводностью [4, 5], создания контейнеров для адресной доставки лекарств в медицине [6, 7], производства новых видов пигментов [8], в качестве компонентов перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [9, 10].

Для формирования полых частиц диоксида кремния наибольшее распространение получил двухстадийный процесс, включающий синтез гибридных частиц типа “ядро–оболочка” темплатным методом с последующим удалением ядер-темплатов [11–13]. В качестве шаблонов обычно используют полимерные сферические частицы из полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и других полимеров [14, 15]. Для нанесения кремнеземных оболочек обычно применяют золь-гель метод, в котором в качестве прекурсора диоксида кремния используют тетраметоксисилан (ТМОС) [12, 16], тетраэтоксисилан (ТЭОС) [17, 18] винилтриметоксисилан (ВТМС) [19, 20] и другие алкоксисиланы. Кремнеземные оболочки при этом получаются пористыми, что позволяет в дальнейшем удалить полимерный шаблон прокаливанием при повышенных температурах или селективным травлением в растворителях. Размер и однородность получаемых полых частиц диоксида кремния зависят от диаметра и монодисперсности полимерных шаблонов. При использовании термообработки для удаления полимерных шаблонов следует учитывать, что структура кремнеземных оболочек меняется в ходе отжига. При этом происходят химические превращения с потерей функциональных групп, а в результате термической усадки уменьшаются диаметр полых частиц, толщина оболочек и их пористость. Авторы [21] показали, что при температуре более 800°C кремнеземная оболочка полых частиц, синтезированная гидролизом ТЭОС, становится водонепроницаемой. Для сохранения пористости полых кремнеземных частиц на стадии синтеза оболочек в них внедряют различные органические порогены (бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), 3-аминопропилтриметоксисилан (АПТМС)) [2, 22, 23], коллоидные частицы металлов [24] и прочие материалы с последующим их удалением [25].

Полые частицы кремнезема с мезопористыми оболочками подходят для создания каталитических нанореакторов и систем адресной доставки

лекарств, а частицы с плотными, водонепроницаемыми оболочками — для создания теплоизоляционных композитов и пигментов. Исследования полых полимерных частиц с непроницаемой оболочкой показали перспективность использования их для замены TiO_2 в качестве белого пигмента [26–28]. Из-за заметной разницы величин в показателях преломления воздуха внутри частиц и внешней жидкой среды белизна и кроющая способность (укрывистость) составов с такими пигментами могут быть сопоставимы с составами на основе TiO_2 . Преимуществами полых частиц из полимеров при использовании их в качестве белого пигмента являются низкая плотность, устойчивость к коагуляции, стойкость к ультрафиолетовому облучению и высокая монодисперсность [26]. Полые частицы из диоксида кремния имеют дополнительное преимущество: высокую термостойкость. Кроме того, имеется возможность управлять их эффективной плотностью, регулируя в ходе синтеза диаметр и толщину оболочки, что позволяет создавать белые пигменты, наиболее полно отвечающие свойствам окрашиваемых композиций с учетом их плотности и вязкости.

Ввиду широкого спектра применений полых частиц из диоксида кремния и предполагаемых новых перспективных направлений их использования исследования в области получения частиц с требуемыми геометрическими характеристиками и внутренней структурой остаются актуальными. При этом вопросы трансформации структуры оболочек частиц в процессе их термообработки требуют более детального изучения.

Целью данной работы было исследование эволюции структуры оболочек полых сферических частиц диоксида кремния субмикронных размеров в процессе их термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез частиц “ядро–оболочка” ПММА- SiO_2 и полых частиц SiO_2 проводили по методике, описанной в работе [29]. Сначала темплатным методом получали частицы “ядро–оболочка” ПММА- SiO_2 . Для этого на поверхности синтезированных эмульсионным методом монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата (ПММА) формировали кремнийорганические оболочки в ходе гидролиза винилтриметоксисилана (ВТМС) с использованием двух различных катализаторов: гидроксида аммония (частицы типа I) и аминокислоты *L*-аргинина (частицы типа II). После сушки на воздухе при 60°C гибридные частицы отжигали при различных температурах в интервале 100–900°C в течение 24 ч. Для исходных и отожженных образцов контролировали изменение морфологии, размеров и тол-

щин оболочек частиц методом электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Supra 50 VP и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения JEM-2100. Диаметры и толщины оболочек частиц измеряли методом линейных отрезков по СЭМ- и ПЭМ-изображениям, используя маркер на снимке в качестве масштабной линейки. Измерение значения белизны (светлоты) образцов в цветовой системе CIE $L^*a^*b^*$ производили с помощью колориметра 3nhNR-20XE.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлено СЭМ-изображение частиц ПММА, служивших шаблоном для получения гибридных частиц ПММА- SiO_2 . Частицы имеют правильную сферическую форму и высокую однородность по размерам. Для определения их среднего размера было сделано ~100 измерений диаметров частиц по изображениям, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа при режимах съемки, обеспечивающих минимальную усадку частиц ПММА под действием пучка электронов [29, 30]. Рассчитанный с помощью нормального распределения (Гаусса) средний диаметр полимерных частиц составил 437.7 ± 21.7 нм со стандартным отклонением менее 5%. На их основе были синтезированы гибридные частицы ПММА- SiO_2 двух типов. Кремнийорганические оболочки частиц типа I получали в ходе гидролиза ВТМС с использованием в качестве катализатора гидроксида аммония (рис. 1б), а частиц типа II — *L*-аргинина (рис. 1в). Средний диаметр гибридных частиц также определяли статистической обработкой СЭМ-изображений. Частицы “ядро–оболочка” обоих типов имели средний размер 505.3 ± 18.5 нм. Для оценки толщин оболочек использовали ПЭМ-изображения гибридных частиц. Толщины оболочек, рассчитанные на основе ~50 измерений для каждого типа частиц, составили 33.7 ± 2.0 нм и 33.2 ± 4.9 нм для частиц типа I и II соответственно. Расчет количества добавляемого в реакционную смесь ВТМС, исходя из массовой концентрации и диаметра частиц ПММА, позволял получать требуемую толщину оболочки с точностью ~2 нм. На рис. 1г показано ПЭМ-изображение полых частиц диоксида кремния типа I. После удаления полимерных шаблонов частицы сохраняли практически идеальную сферическую форму несмотря на то, что частицы в процессе термообработки претерпевали усадку до ~25% по диаметру [29]. Полые частицы типа II уменьшали свой диаметр на ~30%. Причем, как было оценено по изображениям, полученным с помощью сканирующего и просвечивающего микроскопов, приблизительно четверть от общего количества ча-

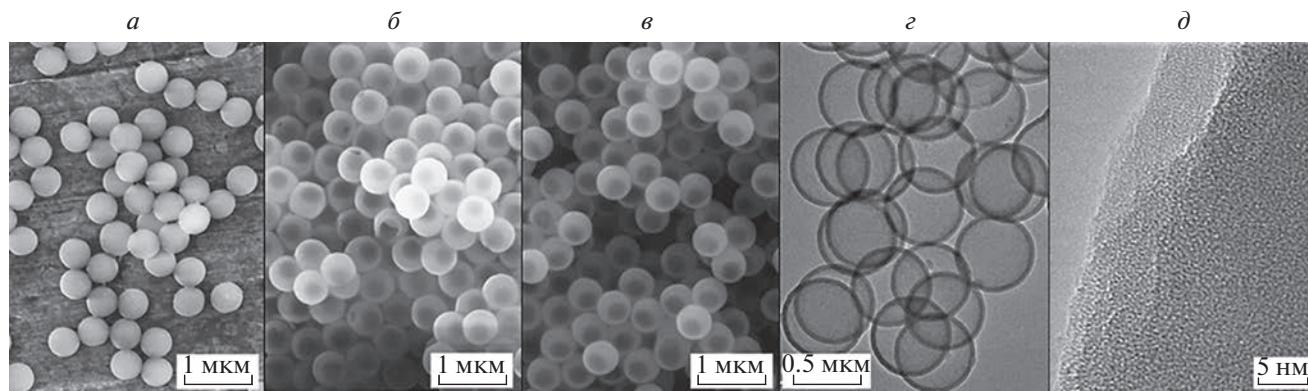


Рис. 1. СЭМ-изображения сферических частиц ПММА (а), полученных на их основе частиц “ядро–оболочка” с использованием катализаторов гидролиза BTMC NH_4OH (б) и *L*-аргинина (в), ПЭМ-изображения полых частиц SiO_2 типа I (г) и поверхности полых частиц типа II (д).

стиц (~25%) оказывались деформированными (имели прогибы в оболочке). На рис. 1д представлено изображение оболочки полых частиц типа II, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. Кремнеземная оболочка демонстрирует однородность структуры и наноразмерную шероховатость поверхности. Однородность микроstructures оболочек подтверждает характер зависимости измеренных методами ИК-спектроскопии частот колебаний моды TO_3 (валентные асимметричные колебания связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) в кремнеземных оболочках [30]. Оба образца демонстрируют плавное повышение частоты колебаний этой моды с ростом температуры отжига, обусловленное уплотнением структуры кремнеземной оболочки.

Изменение толщины оболочек гибридных частиц ПММА- SiO_2 типа I и типа II в процессе термообработки исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Частицы выдерживали в течение 24 ч при температурах 200, 300, 400, 600, 800 и 900°C (тип I) и 150, 300, 400, 600°C (тип II). По полученным с помощью ПЭМ изображениям для каждого образца гибридных, а затем полых частиц было сделано по ~50 измерений толщин оболочек, рассчитано среднее значение и среднее квадратичное отклонение от среднего значения. Изменения средних значений толщин кремнеземных оболочек от температуры отжига математически хорошо описываются убывающей логистической функцией. Графики зависимостей толщины оболочки от температуры термообработки имеют одинаковый вид для частиц обоих типов (рис. 2). После выдержки гибридных частиц в течение суток при 200°C толщины оболочек уменьшаются на ~10%. По данным ИК-спектроскопии [30] в кремний-органических оболочках обоих типов частиц при 150–200°C происходит потеря винильных групп, что приводит к образованию в оболочках допол-

нительной пористости. При температуре 300°C в течение 24 ч толщины оболочек уменьшаются еще на ~10%. Отжиг при более высоких температурах не приводит к заметному изменению толщины кремнеземных оболочек, но при температурах выше 600°C оболочки становятся непроницаемыми для жидких сред.

Для подтверждения непроницаемости оболочек полых частиц диоксида кремния мы измерили показатели белизны суспензий таких частиц (1 мас. %), отожженных при 600°C 4 ч, в растворе глицерин-вода в широком диапазоне концентраций глицерина (рис. 3). Высота слоя суспензии при измерении составляла 5 мм для всех образцов. Показатель преломления среды при этом

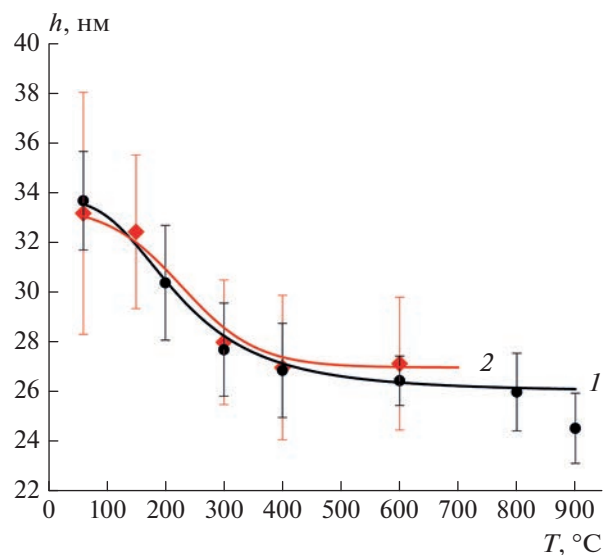


Рис. 2. Изменение толщин кремнеземных оболочек гибридных микрочастиц ПММА- SiO_2 типа I (1) и типа II (2) от температуры отжига. Длительность отжига при каждой температуре составляла 24 ч.

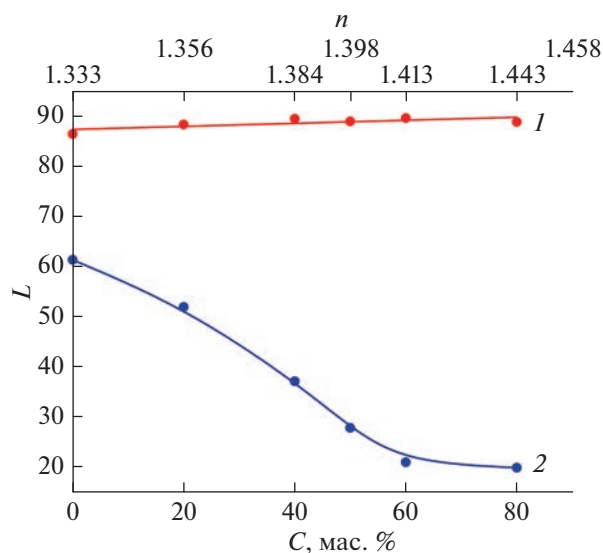


Рис. 3. Зависимости величины белизны суспензий L полых (1) и сплошных пористых (2) частиц диоксида кремния от концентрации глицирина. Концентрация частиц составляла 1 мас. %, высота слоя суспензий 5 мм.

изменяется в диапазоне 1.33–1.44. Эффективный показатель преломления полых частиц диоксида кремния рассчитывается по формуле:

$$n_{\text{эф}}^2 = f n_1^2 + (1 - f) n_2^2, \quad (1)$$

где n_1 , n_2 — показатели преломления кремнезема и воздуха соответственно, f — объемная доля кремнеземной оболочки. Он зависит от соотношения объемных долей кремнеземной оболочки и воздуха, заключенного внутри частицы. Поэтому, изменяя диаметр частиц и толщину оболочки, можно управлять эффективным показателем преломления полых частиц. При диаметре полых частиц ~350 нм и толщине оболочки ~25 нм их эффективный показатель преломления равен 1.19, и разница между величинами эффективного показателя преломления полых частиц и показателя преломления среды увеличивается с ростом концентрации глицирина в диапазоне 0.14–0.27. Как видно из графика величина белизны суспензии полых частиц остается практически постоянной (с тенденцией к небольшому увеличению). Это означает, что оболочки не пропускают молекулы среды внутрь, и эффективный показатель преломления частиц не меняется. В случае оболочек, проницаемых для жидкости, величина белизны суспензии полых частиц будет уменьшаться вследствие уменьшения разницы между показателями преломления частиц и среды.

Для сравнения в качестве пористых кремнеземных частиц нами были использованы частицы SiO_2 диаметром 260 нм, синтезированные моди-

фицированным методом Штобера [31, 32]. Пороговое пространство таких частиц, не подвергнутых термообработке, составляет 15–20 об. % и доступно для воды, оставаясь недоступным для более крупномолекулярных жидкостей [33]. На рис. 3 приведена зависимость величины белизны этих частиц с такой же концентрацией кремнезема, как и в случае полых частиц (1 мас. %) от концентрации глицирина в воде. Показатель преломления частиц SiO_2 , наполненных водой из водного раствора глицирина, составлял ~1.43 [34]. По мере роста показателя преломления жидкой среды разница между ним и величиной эффективного показателя преломления частиц уменьшается, и величина белизны (L) суспензии падает.

Различие хода зависимостей (1) и (2), представленных на рис. 3, доказывает непроницаемость для водных растворов полых частиц диоксида кремния, отожженных при 600°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы изменения структуры и морфологии кремнеземных оболочек гибридных частиц ПММА- SiO_2 в процессе термообработки. Толщины оболочек, синтезированных с использованием двух типов катализаторов гидролиза, при отжиге 300°C в течение 24 ч уменьшаются на ~20%. При более высоких температурах отжига кремнеземные оболочки практически не изменяют свою толщину. Установлено, что поверхность полых частиц имеет шероховатость нанометрового масштаба и однородна по своей структуре, что подтверждается методами электронной микроскопии высокого разрешения и ИК-спектроскопии. Измерены показатели белизны суспензий полых частиц диоксида кремния в растворах глицерин-вода. Во всем диапазоне концентраций раствора суспензии отожженных при 600°C полых частиц кремнезема (1 мас. %, $h = 5$ мм) показывают практически постоянную высокую степень белизны (>86), что доказывает непроницаемость для жидких сред их оболочек.

Работа выполнена в рамках тем государственного задания ИФТТ РАН и ИПТМ РАН с использованием оборудования ЦКП ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu J., Chen M., Fang X. et al. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5472.
2. Bao Y., Shi C., Wang T. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 227. P. 121.
3. Sharma J., Polizos G. // Nanomaterials. 2020. V. 10. No. 8. P. 1599.
4. Spence D., Cullen D.A., Polizos G. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 1627.
5. Sharma J., Polizos G., Jafra C.J. et al. // RSC Advances. 2022. V. 12. P. 15373.

6. *Nguyen-Thi N.-T., Pham Tran L.P., Le N.T.T. et al.* // *Process*. 2019. V. 7. No. 11. P. 805.
7. *Nguyen N.H., Tran D.L., Truong-Thi N.-H. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. No. 45. Art. No. e53126.
8. *Fuji M., Iida T., Takai C. et al.* // *J. Soc. Powder Technol. Japan*. 2019. V. 56. P. 505.
9. *Liu X., Chen Y., Liu H. et al.* // *J. Mater. Sci. Tech.* 2017. V. 33. No. 3. P. 239.
10. *Cao X., Chuan X., Li Sh. et al.* // *Part. Part. Syst. Charact.* 2016. V. 33. P. 110.
11. *Cao S., Zhao Z., Jin X. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 19124.
12. *Yamada Y., Mizutani M., Nakamura T. et al.* // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 1695.
13. *Castillo S.I.R., Ouhajji S., Fokker S. et al.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. V. 195. P. 75.
14. *Liu H., Li H., Ding Z. et al.* // *J. Cluster Sci.* 2012. V. 23. P. 273.
15. *Huang Z.F., Qu X.Y., Chen Zh.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. No. 19. Art. No. 41919.
16. *Ernawati L., Ogi T., Balgis R. et al.* // *Langmuir*. 2016. V. 32. P. 338.
17. *Meng Q., Xiang S., Zhang K. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 384. No. 1. P. 22.
18. *Sun G., Chen Zh., Wang Sh. et al.* // *Colloid Polym. Sci.* 2011. V. 289. P. 1397.
19. *Chu L., Zhang X., Niu W. et al.* // *J. Mater. Chem. C*. 2019. V. 7. P. 7411.
20. *Yu Sh.-Zh., Niu W.-B., Wu S.-L. et al.* // *J. Mater. Chem. C*. 2018. V. 6. P. 12814.
21. *Arai Y., Matsubara T., Kim H. et al.* // *AGC Research Report*. 2021. V. 71. P. 7.
22. *Wang J., Xiao W., Wang J. et al.* // *Materials Lett.* 2015. V. 142. P. 269.
23. *Winkelmann F., Albert R., Felderhoff M.* // *Energy Technol.* 2021. V. 9. Art. No. 2001048.
24. *Landon P.B., Mo A.H., Zhang. C. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. P. 9937.
25. *Liu N., Zhao S., Yang Z. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. No. 50. P. 47008.
26. *Nuasaen S., Tangboriboonrat P.* // *Prog. Org. Coat.* 2015. V. 79. P. 83.
27. *Rennel C., Rigdahl M.* // *Colloid Polym. Sci.* 1994. V. 272. P. 1111.
28. *McDonald C.J., Devon M.J.* // *Adv. Colloid Interface*. 2002. V. 99. P. 181.
29. *Масалов В.М., Сухинина Н.С., Ходос И.И. и др.* // *Поверхн. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл.* 2021. № 11. С. 68; *Masalov V.M., Sukhinina N.S., Khodos I.I. et al.* // *J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2021. V. 15. No. 6. P. 1174.
30. *Sukhinina N.S., Masalov V.M., Fursova T.N. et al.* // *Crystals*. 2022. V. 12. No. 7. Art. No. 883.
31. *Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А.* // *ФТТ*. 2011. Т. 53. № 6. С. 1072; *Masalov V.M., Sukhinina N.S., Emel'chenko G.A.* // *Phys. Solid State*. 2011. V. 53. No. 6. P. 1135.
32. *Masalov V.M., Sukhinina N.S., Kudrenko E.A. et al.* // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. No. 27. Art. No. 275718.
33. *Самаров Э.Н., Мокрушин А.Д., Масалов В.М. и др.* // *ФТТ*. 2006. Т. 48. № 7. С. 1212; *Samarov É.N., Mokru-shin A.D., Masalov V.M. et al.* // *Phys. Solid State*. 2006. V. 48. No. 7. P. 1280.
34. *García-Santamaría F., Míguez H., Ibisate M. et al.* // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 1942.

Evolution of the structure of shells of hollow submicron SiO₂ particles during heat treatment

N. S. Sukhinina^{a,*}, V. M. Masalov^a, I. I. Khodos^b, A. A. Zhokhov^a, G. A. Emel'chenko^a

^a*Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^b*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

Hollow SiO₂ particles of submicron size were synthesized and changes in the structures and morphology of their shells during heat treatment were investigated. The dependences of the shrinkage of silica shells on the annealing temperature of the particles were studied. It has been found that after annealing at 600°C, shells of hollow particles become non-porous and impermeable to liquid media.