

УДК 546.05: 54.057

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ МЕЗОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ КОМНАТНОЙ

© 2024 г. Е. Ю. Стовпяга<sup>1, \*</sup>, Д. А. Кириленко<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, Россия, 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

\*e-mail: kattrof@gvg.ioffe.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 14.02.2024 г.

Принята к публикации 15.02.2024 г.

Разработана методика управления параметрами внутренней структуры (удельная поверхность, объем, размер пор) сферических частиц аморфного кремнезема за счет варьирования температуры синтеза. Частицы получены гидролизом тетраэтоксисилана в спирто-водно-аммиачной смеси с добавлением цетилтриметиламмоний бромида при температурах от –20 до 50°C. Исследованы морфология и адсорбционно-структурные свойства синтезированных материалов, показано влияние температуры реакционной смеси на механизм формирования частиц. Синтезированные частицы диаметром 500 – 1100 нм имеют поры размером от 3 до 50 нм, объемом до 0.8 см<sup>3</sup>/г и удельной поверхностью до 1000 м<sup>2</sup>/г. При температурах ниже комнатной формируются частицы типа ядро/оболочка.

**Ключевые слова:** цетилтриметиламмоний бромид, тетраэтоксисилан, кремнезем, наноканалы, сферические частицы, удельная поверхность

**DOI:** 10.31857/S0002337X24020067, **EDN:** LIFEZY

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы на основе аморфного кремнезема ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) составляют основу многих адсорбентов, носителей катализаторов и лекарственных средств [1–3], что обусловлено такими уникальными характеристиками кремнезема, как высокая адсорбционная емкость, химическая инертность, термостойкость и низкая токсичность [4].

Классические методы получения мезопористых материалов типа МСМ-41 базируются на гидролизе органосиланов в присутствии катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) [5]. Длина углеводородной цепи КПАВ определяет конечный диаметр пор в синтезируемом кремнеземе. Наиболее часто используемым КПАВ является цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) ввиду своей коммерческой доступности [5]. Пористая структура сферических частиц кремнезема типа МСМ-41 представляет собой гексагональную упаковку цилиндрических наноканалов диаметром от 2 до 5 нм

[6]. Различные способы модификации состава реакционной смеси и условия синтеза позволяют получить частицы кремнезема с управляемыми свойствами поверхности, формой, размером как самих частиц, так и пор [7]. В ряде работ исследовано влияние повышения температуры реакционной смеси от комнатной до 80°C на структуру и размер получаемых частиц [8–10]. Также были исследованы особенности роста штоберовских («непористых») частиц кремнезема [11–13] при понижении температуры реакционной смеси. Показано [11], что изменение температуры с 32.5 до 1.5°C приводит к увеличению конечного диаметра частиц с 150 до 400 нм, что обусловлено разным количеством центров зародышеобразования (при 32.5°C их в ~20 раз больше, чем при 1.5°C). В то же время, влияние понижения температуры смеси ниже комнатной на механизм роста пористых частиц кремнезема не изучено.

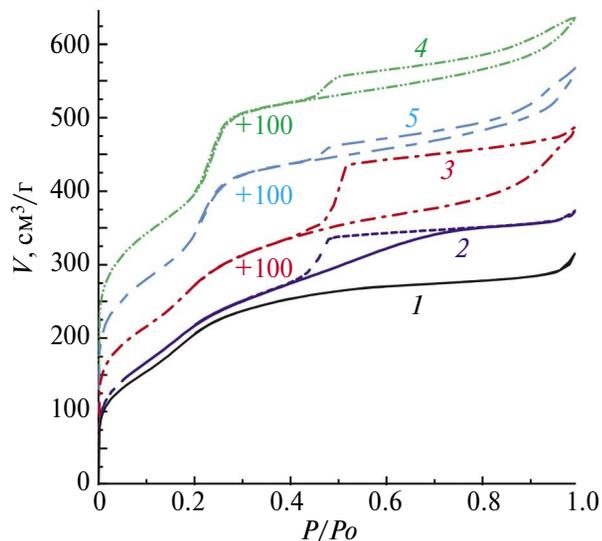


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 К для частиц кремнезема, синтезированных при температуре реакционной смеси 50 (1), 30 (2), 10 (3), 0 (4),  $-20^{\circ}\text{C}$  (5).

Модификация внутренней пористой структуры частиц кремнезема существенно расширяет их функциональные возможности. Так, частицы с комбинированной микро-мезопористой или мезо-макропористой структурой имеют повышенные удельную поверхность, объем пор и как следствие увеличенную адсорбционную способность [14,15]. Частицы с более крупными мезопорами (десятки нанометров) перспективны для применения в медицине в качестве наноконтейнеров [16].

В настоящей работе предложен подход, позволяющий формировать в реакционной смеси кластеры плотноупакованных цилиндрических мицелл ЦТАБ, покрытых слоем гидратированного  $\text{SiO}_2$ , варьировать размер кластеров и осуществлять их коагуляцию в сферические агрегаты. Управление размером кластеров достигалось за счет изменения температуры реакционной смеси в диапазоне от  $-20$  до  $50^{\circ}\text{C}$ . Установлено, что с понижением температуры размер кластеров увеличивается от  $\sim 10$  до  $\sim 100$  нм и формируются частицы со структурой типа ядро/оболочка. Варьирование температуры реакционной смеси позволило получить частицы, содержащие поры от 3 до 50 нм. Исследованы морфологические и адсорбционно-структурные свойства полученных материалов.

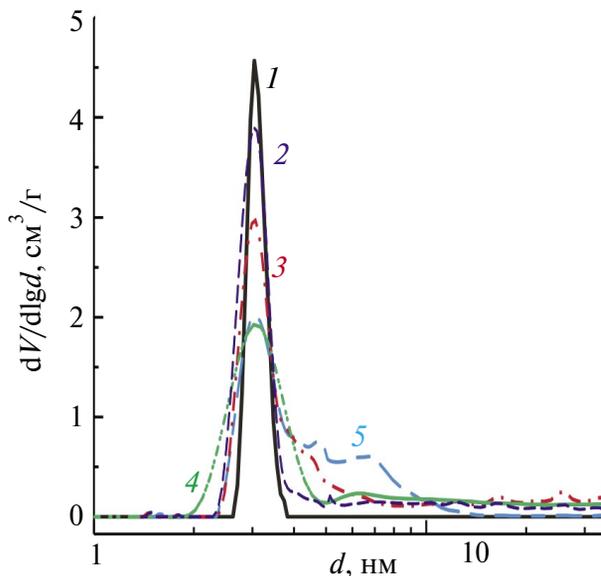


Рис. 2. Распределение пор по размерам для синтезированных частиц кремнезема, 1–5 – см. подпись к рис.1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы 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.%,  $\geq 99.99\%$ ; этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 95 мас.%; деионизованная вода  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 МОм; тетраэтоксисилан (ТЭОС)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 99+% (Acros).

Мезопористые сферические частицы кремнезема синтезированы путем щелочного гидролиза ТЭОС в спирто-водно-аммиачной среде в присутствии ЦТАБ. Мольное соотношение реагентов ТЭОС :  $\text{NH}_3$  :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  : ЦТАБ составило 1 : 19 : 370 : 230 : 0.2 соответственно, объем раствора 0.5 л. Реакционная смесь (без ТЭОС) при перемешивании (200 об./мин) охлаждалась или нагревалась до заданной температуры в криостате LOIP FT-205-25, затем в смесь вливали ТЭОС, термостатированный при той же температуре. Температура смеси поддерживалась на протяжении всего синтеза; использованы следующие температуры:  $-20$ , 0, 10, 30 и  $50^{\circ}\text{C}$ , время синтеза частиц составило 24 ч. Для удаления органических веществ полученные частицы отжигались на воздухе при температуре  $550^{\circ}\text{C}$  в течение 5 ч.

Исследования методом азотной адсорбционной порометрии выполнены с по-

Таблица 1. Параметры синтезированных частиц кремнезема

$t, ^\circ\text{C}$	Время до начала реакции*, мин	$D$ , нм (ПЭМ)	$D$ , нм (ДСР)	$V_{\text{уд}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}} (d > 3 \text{ (ТФП)})$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
50	1	$500 \pm 15$	$530 \pm 15$	0.49	0.12 (25%)	760
30	3	$1050 \pm 30$	$1070 \pm 35$	0.58	0.19 (33%)	808
10	7	$1080 \pm 20$	$1100 \pm 40$	0.68	0.27 (40%)	818
0	15	$750 \pm 55$	$790 \pm 85$	0.81	0.2 (25%)	982
-20	50	$660 \pm 50$	$700 \pm 80$	0.76	0.23 (30%)	923

\* Время начала реакции определялось по возникновению эффекта Тиндаля в реакционной смеси.

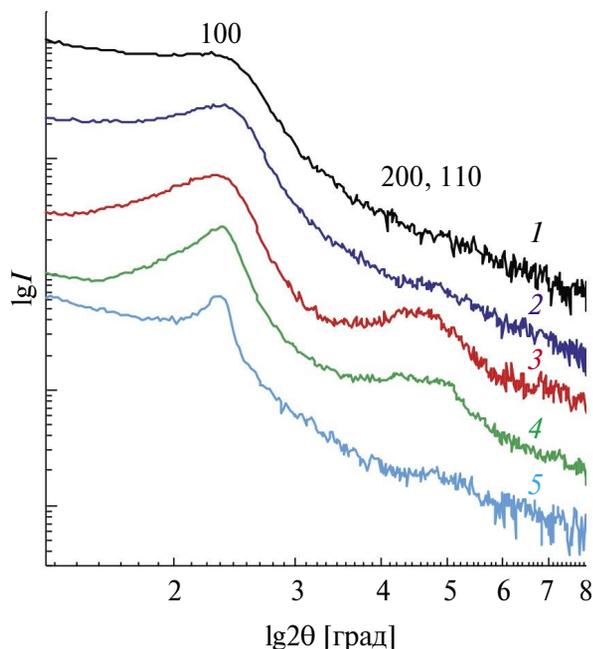
мощью порозиметра Micromeritics 3FLEX при температуре 77 К. Значения удельной поверхности рассчитывались методом Брунауэра–Эммета–Теллера ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) в области относительных давлений  $0.05 < p/p_0 < 0.3$ . Распределение пор по размерам рассчитывалось с применением теории функционала плотности (ТФП) для оксидных поверхностей в предположении применимости модели цилиндрических пор, удельный объем пор ( $V_{\text{уд}}$ ) рассчитывался при  $p/p_0 = 0.994$ . Исследования внутренней структуры частиц проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0.19 нм), оборудованном рентгеновским энергодисперсионным (EDX) спектрометром Bruker XFlash 6 T-30. Гидродинамический диаметр полученных частиц регистрировали методом динамического светорассеяния (ДСР) на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS при температуре 25°C. Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции в области малых углов ( $2\theta = 1^\circ\text{--}8^\circ$ ) проводились на установке D2 Phaser, Bruker ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Порошки частиц помещали в бесфоновую кремниевую кювету диаметром 20 и глубиной 0.1 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции азота при 77 К для синтезированных частиц. Все изотермы имеют точку перегиба при  $p/p_0 \approx 0.3$  (тип IV [17]), обусловленную капиллярной конденсацией азота в мезопорах размером 3 нм. Наличие гистерезиса в области  $0.4 < p/p_0 < 0.99$  (рис.1, кривые 2–5) связано с капиллярной конденсацией азота в мезопорах размером от 4 до 50 нм («круп-

ных» мезопорах). В распределении пор по размерам для всех частиц (рис.2 кривые 1–5) наблюдается выраженный пик с максимумом при 3.1 нм, характерный для материалов типа MCM-41 [5], синтезируемых с использованием цилиндрических мицелл ЦТАБ в качестве порообразующего вещества. Для частиц, полученных при 50°C (рис.2, кривая 1), ширина данного пика на полувысоте является наименьшей и составляет 0.8 нм. По мере снижения температуры синтеза среднеквадратичное отклонение размеров пор растет, что обусловлено вкладом пор свыше 3 нм в их распределение по размерам, при этом общий объем пор также увеличивается (табл. 1). Частицы, синтезированные при 0°C, имеют наибольший объем пор (0.81  $\text{см}^3/\text{г}$ ). Значения удельной поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$ , полного объема пор  $V_{\text{уд}}$  и объема пор размером свыше 3 нм сведены в табл. 1.

Результаты исследования частиц методом порошковой рентгеновской дифракции в области малых углов представлены на рис. 3. Для всех образцов на дифракционных кривых имеется интенсивный пик брэгговского отражения ( $2\theta \approx 2.4^\circ$ ), идентичный пику, получаемому для материалов типа MCM-41 [6]. Положение данного рефлекса для всех дифракционных кривых одинаково и соответствует межплоскостному расстоянию  $d_{100} \approx 3.8$  нм в системе плотноупакованных наноканалов с внешним диаметром 4.3 нм [10]. Ширины данных дифракционных пиков уменьшаются по мере уменьшения температуры синтеза, что свидетельствует об увеличении размера области когерентного рассеяния (ОКР). Кроме того, на дифракционных кривых частиц, синтезированных при температурах от -20 до 30°C, при больших углах  $2\theta$  присутствует широкая полоса,

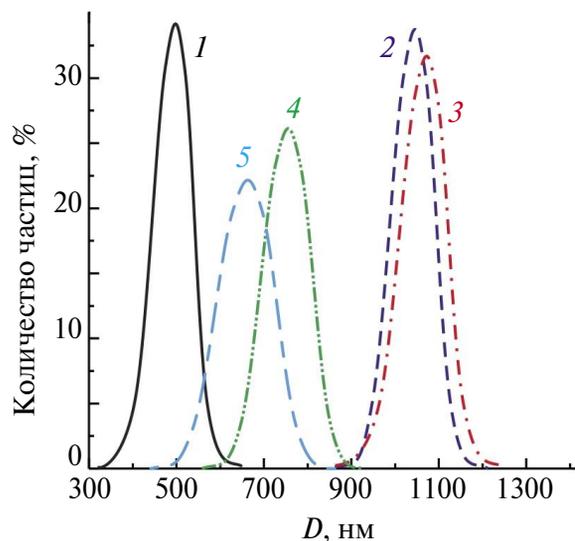


**Рис. 3.** Дифракционные кривые для синтезированных частиц кремнезема, 1–5 – см. подпись к рис.1 (обозначены индексы Миллера наблюдаемых дифракционных рефлексов; для удобства кривые сдвинуты вдоль оси ординат).

которая, предположительно, соответствует отражению от плоскостей (110) и (200) [6,10], что также обусловлено ростом ОКР.

Распределение синтезированных частиц по размерам, измеренное методом ДСР, представлено на рис. 4. Видно, что при увеличении температуры реакционной смеси от 10 до 50°C средний диаметр частиц уменьшается с 1100 до 530 нм, что соответствует данным [10, 18]. При понижении температуры реакционной смеси от 10 до –20°C наблюдается также уменьшение гидродинамического диаметра частиц до ~700 нм и увеличение среднеквадратичного отклонения размеров частиц.

Полученные значения гидродинамических диаметров частиц (рис.4) согласуются с данными ПЭМ. На микрофотографиях (рис. 5, 6) видно, что внутренняя структура частиц, синтезированных при разных температурах, различна. Так, при  $t = 50^\circ\text{C}$  получены частицы, имеющие одинаковую структуру вблизи поверхности и в объеме частицы, с порами размером, не превышающим 3 нм (рис. 5а–5в). Частицы, синтезированные при температурах 10 и



**Рис. 4.** Распределение гидродинамических диаметров частиц кремнезема, измеренное методом ДСР, 1–5 – см. подпись к рис.1.

30°C, представляют собой «рыхлое» ядро, содержащее крупные мезопоры (размером 4–40 нм) и более плотную оболочку с порами размером 3 нм (рис.5г–5и). Частицы, полученные при температурах 0 и –20°C, имеют более «плотное ядро» и оболочку с, по-видимому, меньшей кажущейся плотностью (меньшим поглощением электронов), в которой есть как поры размером 3 нм, так и до 50 нм (рис. 6). Отметим, что структура частиц, полученных из данной реакционной смеси при 50°C, коррелирует с результатами, опубликованными ранее [10, 18]. Таким образом, наблюдаемые морфологические особенности обусловлены в первую очередь температурой синтеза частиц.

Рассмотрим различные механизмы образования частиц при i) 50°C, ii) при 10 и 30°C, iii) при 0 и –20°C. Сферические частицы кремнезема (как мезопористые [10,18], так и «непористые»-штоберовские [19–21]) формируются по агрегативному механизму. Сначала в реакционной смеси посредством гидролиза ТЭОС и последующей поликонденсации его продуктов возникают первичные наночастицы SiO<sub>2</sub> [20] или SiO<sub>2</sub>/ЦТАБ [10] соответственно. Затем происходит коагуляция первичных наночастиц в сферические агрегаты. Температура реакционной смеси влияет на: 1) скорости ги-

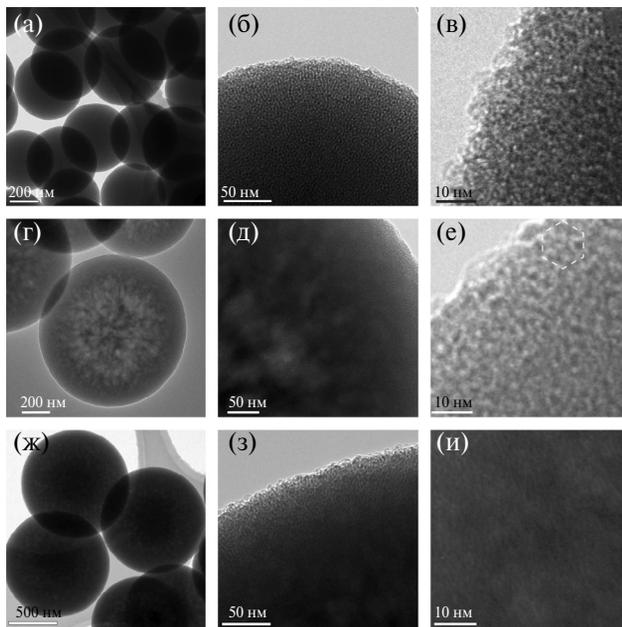
дроза ТЭОС и поликонденсации продуктов [21,22], 2) процесс мицеллообразования ЦТАБ [23,24], 3) агрегативную устойчивость первичных наночастиц и их агрегатов [25].

Скорости реакций гидролиза и поликонденсации экспоненциально уменьшаются с понижением температуры [21,22]. Процессы мицеллообразования определяются соотношением концентрации ЦТАБ ( $C_{\text{ЦТАБ}}$ ) в реакционной смеси и критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ЦТАБ. В смеси в термодинамическом равновесии находятся цилиндрические мицеллы, сферические мицеллы, премицеллярные ассоциаты, а также индивидуальные молекулы ЦТАБ [26]. Чем больше отношение  $C_{\text{ЦТАБ}}/\text{ККМ}_{\text{ЦТАБ}}$ , тем больше размер цилиндрических мицелл в смеси. В настоящей работе реакционная смесь была аналогична описанной в работе [10],  $C_{\text{ЦТАБ}}$  в реакционной смеси в 10 раз превышала  $\text{ККМ}_{\text{ЦТАБ}}$  при 25°C. По данным [23,24], в диапазоне температур от 20 до 40°C, при увеличении температуры на 20°C, значение ККМ увеличивается в ~1.5 раза [23,24]. Аппроксимируя эти данные линейной зависимостью и экстраполируя в область более низких температур (вплоть до -20 С), получим, что при  $t = -20^\circ\text{C}$   $\text{ККМ}_{\text{ЦТАБ}}$  будет от 4 [24] до 9 [23] раз меньше, чем при 50°C. Наконец, агрегативная устойчивость дисперсных систем увеличивается с понижением температуры и возрастанием вязкости дисперсионной среды [25].

В реакционной смеси, нагретой до 50°C,  $C_{\text{ЦТАБ}}$  в ~7 раз больше ККМ, поэтому в ней преимущественно присутствуют цилиндрические мицеллы ЦТАБ. В результате гидролиза ТЭОС формируемые в реакционной смеси мицеллы ЦТАБ покрываются слоем гидратированного  $\text{SiO}_2$ , затем покрытые кремнеземом мицеллы собираются в кластеры ( $\text{SiO}_2/\text{ЦТАБ}$ ) [10,18]. Коагуляция кластеров протекает достаточно быстро, частицы возникают в смеси спустя 1 мин после добавления ТЭОС (табл. 1). На рис. 5а–5в приведены увеличенные фрагменты мезопористых частиц кремнезема, на которых видна шероховатость поверхности частицы ~10 нм, данное значение, по-видимому, соответствует размеру кластера плотноупако-

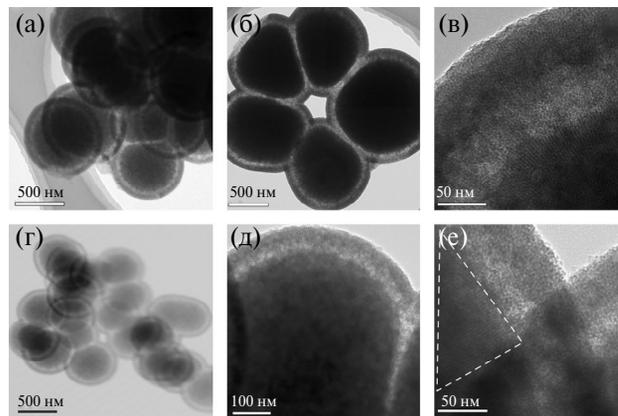
ванных наноканалов  $\text{SiO}_2$ . Один из кластеров, состоящий из семи наноканалов  $\text{SiO}_2$ , выделен на рис. 5е белым шестиугольником. По данным ПЭМ, размер пор составляет ~3 нм (рис. 5а–5в). По данным адсорбционной порометрии, частицы содержат только цилиндрические мезопоры размером 3 нм (рис. 1, кривая 1; рис. 2, кривая 1). Это также свидетельствует о том, что размер кластера мал (поры между кластерами в 10 нм, вероятно, тоже имеют размер ~3 нм). Наличие только одного рефлекса 100 на дифракционной кривой частиц, синтезированных при 50°C (рис.3, кривая 1), также подтверждает, что размер кластеров мал.

При температурах реакционной смеси 30 и 10°C  $C_{\text{ЦТАБ}}$  больше ККМ примерно в 10 и 15 раз соответственно, поэтому в смеси формируются кластеры ( $\text{SiO}_2/\text{ЦТАБ}$ ) [10,18], возможно, несколько большего размера, чем при 50°C. На дифракционных кривых данных частиц (рис. 3, кривые 2, 3) имеется полоса, соответствующая отражению от плоскостей (110) и отражению второго порядка от семейства плоскостей (100) [6,10], что свидетельствует об увеличенном размере кластеров по сравнению с частицами, синтезированными при 50°C. Процесс формирования частиц идет медленнее, чем при  $t = 50^\circ\text{C}$ , частицы появляются в смеси, находящейся при 30 и 10°C, спустя 3 и 7 мин после добавления ТЭОС соответственно (табл. 1). При более низкой температуре вследствие большей агрегативной устойчивости системы не каждое соударение кластеров приводит к их коагуляции, т.к. не у всех кластеров (броуновских частиц) хватает кинетической энергии для преодоления потенциального барьера, обусловленного электростатическим отталкиванием их двойных электрических слоев. В то же время вследствие большого количества кластеров в смеси (при объеме кластера мицелл ЦТАБ 1000 нм<sup>3</sup> в 1 л смеси из 1 г ЦТАБ образуется ~10<sup>18</sup> кластеров) можно допустить одновременное столкновение нескольких кластеров, часть из которых скоагулирует, а часть – нет. Это приводит к тому, что кластеры при температурах синтеза 10 и 30°C собираются в более «рыхлые» сферические агрегаты, чем при 50°C.



**Рис. 5.** ПЭМ-изображения частиц кремнезема, синтезированных при 50 (а–в), 30 (г–е), 10°C (ж–и) (белым шестиугольником обозначен кластер плотноупакованных наноканалов кремнезема).

Наличие оболочки у частиц, синтезированных при 30 и 10°C, можно объяснить следующим образом. После того как большинство кластеров скоагулирует, система становится еще более устойчивой, вследствие уменьшения концентрации дисперсной фазы [25]. Поэтому в смеси прекращается коагуляция кластеров друг с другом. Согласно расчетам, приведенным в работе [27], коэффициент коагуляции маленькой частицы с большой в разы выше, чем с частицей сопоставимого размера. Вследствие этого оставшиеся в смеси кластеры и ассоциаты  $\text{SiO}_2/\text{ЦТАБ}$  коагулируют только с поверхностью агрегатов микронного размера. Аналогичным образом формируется более плотный приповерхностный слой у штоберовских сферических частиц кремнезема [20]. В результате получаются сферические частицы кремнезема типа ядро/оболочка, в которых в центральной части имеются крупные мезопоры размером до ~40 нм, которые видны на ПЭМ-изображениях в виде областей светлого контраста (рис. 5г–5и). При этом ближе к поверхности частиц имеется более плотная оболочка, содержащая поры размером в единицы нанометров (рис. 5г–5и). Наличие крупных мезопор в ядре частиц



**Рис. 6.** ПЭМ-изображения частиц кремнезема, синтезированных при 0 (а–в), –20°C (г–е) (белым треугольником обозначен кластер плотноупакованных наноканалов кремнезема).

и их отсутствие в оболочке подтверждается результатами адсорбционной порометрии. Так, на изотерме адсорбции частиц, синтезированных при 10°C (рис. 1, кривая 3), наблюдается резкий подъем в области относительных давлений  $p/p_0 > 0.8–0.95$ , обусловленный капиллярной конденсацией азота в крупных мезопорах внутри ядра ( $d \sim 10–40$  нм, расчет по уравнению Кельвина при  $0.8 < p/p_0 < 0.95$ ), размер которых коррелирует с данными ПЭМ. При этом между изотермой адсорбции и изотермой десорбции имеется широкий гистерезис вплоть до  $p/p_0 \sim 0.4$ . Вероятно, это вызвано тем, что при в диапазоне  $0.4 < p/p_0 < 1.0$  мезопоры размером ~3 нм в оболочке полностью заполнены азотом, что затрудняет его десорбцию из крупных пор ядра частиц при понижении давления.

При температуре –20°C концентрация ЦТАБ в реакционной смеси в ~50 раз превышает ККМ. Равновесие между молекулами, ассоциатами и мицеллами смещено в сторону образования более длинных цилиндрических мицелл ЦТАБ по сравнению с положительными температурами. Кроме того, при –20°C замедляется броуновское движение, что дополнительно способствует образованию длинных мицелл и их плотноупакованных кластеров большего размера.

Время, через которое в смеси при  $t = -20^\circ\text{C}$  появляются частицы, на два порядка больше времени их возникновения при 50°C (табл. 1). По-видимому, процесс роста частиц лимитирован скоростью ги-

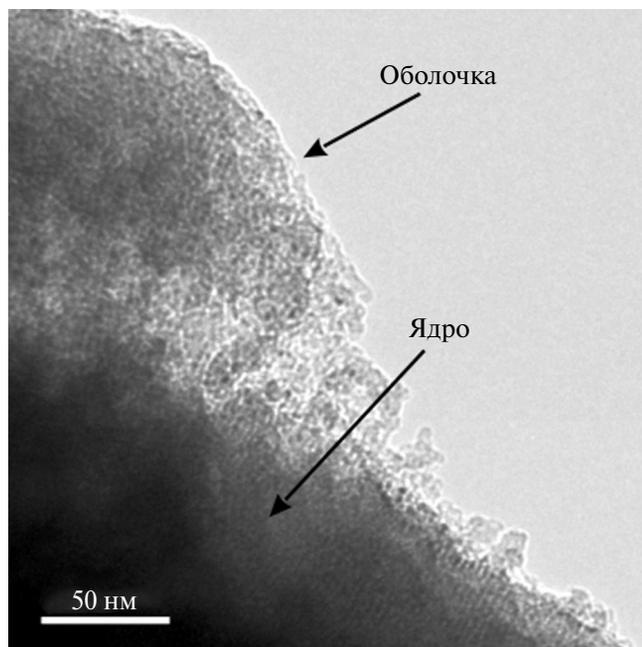


Рис. 7. Увеличенное ПЭМ-изображение частицы (температура синтеза – 0°C).

дроза ТЭОС, экспоненциально зависящей от температуры. Длинные мицеллы ЦТАБ и кластеры плотноупакованных мицелл ЦТАБ достаточно медленно (в течение часа) покрываются продуктами гидролиза ТЭОС. Находясь при столь низкой температуре, реакционная смесь становится более агрегативно устойчива, и коагуляция кластеров происходит значительно медленнее по сравнению с вышеописанными синтезами. В результате формируются частицы, состоящие из кластеров  $\text{SiO}_2$ /ЦТАБ размером до 100 нм. Типичный крупный кластер плотноупакованных наноканалов  $\text{SiO}_2$  выделен белым треугольником (рис. 6е). На ПЭМ-изображениях видно, что некоторые частицы имеют несферическую форму (рис. 6), вероятно, их ядро состоит из нескольких крупных несферических кластеров. Покрытие образовавшихся частиц оболочкой, по-видимому, осуществляется так же, как в случае температур синтеза 10 и 30°C. Частицы, синтезированные при 0°C, вероятно, имеют схожий механизм формирования с частицами, полученными при  $t = -20^\circ\text{C}$ , поскольку их морфология идентична (рис. 6). На дифрактограммах (рис. 3, кривые 4, 5) частиц, синтезированных при 0 и  $-20^\circ\text{C}$ , наблюдается дальнейшее сужение пика 100 по сравнению с дифрактограммами частиц,

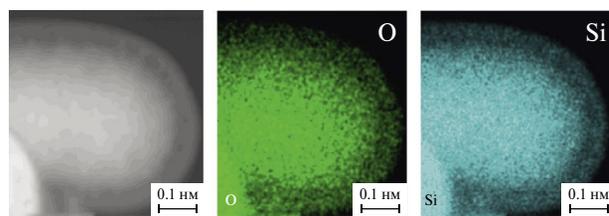


Рис. 8. EDX-поэлементные карты O и Si для частиц, синтезированных при  $-20^\circ\text{C}$ .

синтезированных при более высоких температурах. Это свидетельствует о наибольшем размере кластеров (размере ОКР) в данных частицах, что коррелирует с данными ПЭМ (рис. 6). Вторая полоса в области  $4^\circ < 2\theta < 6^\circ$  также наблюдается на дифракционных кривых, но ее интенсивность ниже для частиц, синтезированных при  $-20^\circ\text{C}$ , что, вероятно, обусловлено дефектностью крупных кластеров в них. Так, на ПЭМ изображениях частиц видно (рис. 6г–6е), что наноканалы преимущественно ориентированы от центра частицы к ее внешней поверхности.

На увеличенном фрагменте ПЭМ-изображения частиц, синтезированных при 0°C (рис. 7), видно, что ядро состоит из крупных кластеров с регулярно расположенными каналами, в оболочке размер структурных элементов значительно меньше (единицы нанометров). Видно, что между ядром и оболочкой имеются светлые области, вероятно, обусловленные наличием пор. На EDX-картах распределения Si, O в частицах, полученных при  $-20^\circ\text{C}$  (рис. 8), также видно, что между оболочкой и ядром имеются более темные области размером в десятки нанометров. По-видимому, в данных областях находятся крупные мезопоры и вследствие этого содержание Si и O в них меньше, чем в ядре и оболочке. Возможно, данные поры есть и внутри ядра, но они на ПЭМ-изображениях (рис. 5, 6) не видны, поскольку упорядоченные наноканалы внутри ядра обладают большим контрастом и светлые области (поры) на фоне таких наноканалов видны хуже, чем в неупорядоченном ядре частиц, полученных при 10°C.

Толщина оболочки частиц, синтезированных при 0 и  $-20^\circ\text{C}$ , составляет  $\sim 100$  нм. Некоторое отличие морфологии оболочек частиц, полученных в интервалах 10–30°C и от 0 до  $-20^\circ\text{C}$  (рис. 5, 6), вероятно, обусловлено

различным размером, формой и количеством структурных элементов, формирующих оболочку. Чем ниже температура синтеза, тем, по-видимому, больше в оболочке кластеров и меньше премицеллярных ассоциатов вследствие большего отношения  $S_{\text{ЦТАБ}}/\text{ККМ}_{\text{ЦТАБ}}$ . Наличие крупных мезопор в ядре частиц подтверждается результатами порометрии. На изотермах адсорбции частиц, синтезированных при 0 и  $-20^\circ\text{C}$  (рис. 1, кривые 4, 5) наблюдается подъем в области  $p/p_0 > 0.9-0.96$ , обусловленный капиллярной конденсацией азота в порах размером 20–50 нм, а между изотермами адсорбции и десорбции имеется гистерезис до  $p/p_0 \sim 0.4$  (рис. 1). Следовательно, доступ в крупные мезопоры ядра осуществляется через поры оболочки, имеющие меньший размер.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализована методика контролируемой модификации пористой структуры кремнезема за счет изменения температуры синтеза частиц от  $-20^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$ . При температуре  $50^\circ\text{C}$  получают сферические частицы, содержащие только поры размером 3 нм. В интервале температур от  $-20^\circ\text{C}$  до  $30^\circ\text{C}$  образуются частицы со структурой ядро/оболочка. Мы полагаем, что формирование ядра происходит благодаря коагуляции кластеров  $\text{SiO}_2/\text{ЦТАБ}$  размером от 10 до 100 нм в зависимости от температуры синтеза. Далее рост оболочки осуществляется за счет коагуляции сформированных микронных сферических агрегатов с оставшимися в смеси нанометровыми кластерами и ассоциатами продуктов гидролиза ТЭОС с молекулами ЦТАБ. В результате в ядре формируются мезопоры размером до 50 нм, при этом в оболочке размер пор составляет в основном  $\sim 3$  нм. Удельная поверхность и объем пор синтезированных частиц достигают  $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $\sim 0.8 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно. Полученная структура и адсорбционные характеристики частиц делают синтезированные материалы перспективными в качестве адсорбентов.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и просвечиваю-

щей электронной микроскопии выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях».

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием средств госбюджета по теме госзадания FFUG-2024-0017.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coasne B., Galarneau A., Pellenq R.J.M., Renzoa F.Di. Adsorption, Intrusion and Freezing in Porous Silica: The View from the Nanoscale // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 4141-4171. <https://doi.org/10.1039/C2CS35384A>
2. Castillo R.R., Vallet-Regí M. Functional Mesoporous Silica Nanocomposites: Biomedical Applications and Biosafety // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 929. <https://doi.org/10.3390/ijms20040929>
3. Matter F., Niederberger M. The Importance of the Macroscopic Geometry in Gas-phase Photocatalysis // Adv. Sci. 2022. P. 2105363. <https://doi.org/10.1002/advs.202105363>
4. Mehmood A., Ghafar H., Yaqoob S., Gohar U. F., Ahmad B. Mesoporous Silica Nanoparticles: A Review // J. Develop. Drugs. 2017. V. 6. P. 1000174. <https://doi.org/10.4172/2329-6631.1000174>
5. 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>
6. 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>
7. Shinde P.S., Suryawanshi P.S., Patil K.K., Belekar V.M., Sankpal S.A., Delekar S.D., Jadhav S.A.

- A Brief Overview of Recent Progress in Porous Silica as Catalyst Supports // *J. Compos. Sci.* 2021. V. 5. P. 75.  
<https://doi.org/10.3390/jcs5030075>
8. *Sajjadi S.A., Izadbakhsh A., Niknam K.* Effect of Synthesis Conditions on Textural Properties of Silica MCM-41 // *J. Petrol. Technol.* 2016. V. 3. № 1. P. 59-82. <https://doi.org/10.22034/jogpt.2016.43249>
  9. *Borowka A., Skrzypiec K.* Effects of Temperature on the Structure of Mesoporous Silica Materials Templated with Cationic Surfactants in a Nonhydrothermal Short-term Synthesis Route // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 299. P. 122183. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122183>
  10. *Trofimova E.Yu., Kurdyukov D.A., Yakovlev S.A., Kirilenko D.A., Kukushkina Y.A., Nashchekin A.V., Sitnikova 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>
  11. *Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А.* Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // *ФТТ.* 2011. Т. 53. № 5. С. 1072-1076.
  12. *Liang X., Lian L., Liu Y., Kong Q., Wang L.* Controlled Synthesis of Monodisperse Silica Particles // *Micro Nano Lett.* 2016. V. 11. P. 532-534.  
<https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0189>
  13. *Zárate-Reyes J.-M., Flores-Romero E., Cheang-Wong J.-C.* Systematic Preparation of High-Quality Colloidal Silica Particles by Sol-Gel Synthesis Using Reagents at Low Temperature // *Int. J. Appl. Glass. Sci.* 2021. P. 1-9. <https://doi.org/10.1111/ijag.16108>
  14. *Dou B., Li J., Hu Q., Ma C., He C., Li P., Hu Q., Hao Z., Qiao S.* Hydrophobic Micro/Mesoporous Silica Spheres Assembled from Zeolite Precursors in Acidic Media for Aromatics Adsorption // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. V. 133. P. 115-123.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.04.023>
  15. *Kim K.-D., Cho Y.K., Han S.W., Park E.J., Kim D.H., Jeong M.-G., Kim Y.D., Hong J.M.E., Lim D.C.* Porous Silica Particles as Oil Absorbents: Comparison of Meso-, Macro-, and Meso/Macro-Structures // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2015. V. 36. P. 1751-1757. <https://doi.org/10.1002/bkcs.10330>
  16. *Carrozza D., Malavasi G., Ferrari E.* Very Large Pores Mesoporous Silica as New Candidate for Delivery of Big Therapeutics Molecules, Such as Pharmaceutical Peptides // *Materials.* 2023. V. 16. P. 4151.  
<https://doi.org/10.3390/ma16114151>
  17. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
  18. *Трофимова Е.Ю., Курдюков Д.А., Кукушкина Ю.А., Яговкина М.А., Голубев В.Г.* Синтез монодисперсных мезопористых сфер аморфного кремнезема субмикронного размера // *Физика и химия стекла.* 2011. Т. 37. № 4. С. 510-517.
  19. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // *J. Colloid Interface Sci.* 1968. V. 26. P. 62-69.
  20. *Карпов И.А., Самаров Э.Н., Масалов В.М., Божко С.И., Емельченко Г.А.* О внутренней структуре сферических частиц опала // *ФТТ.* 2005. Т. 47. № 2. С. 334-338.
  21. *Bogush G.H., Zukoski C.F.* Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 142. № 1. P. 1-16.
  22. *Chen S.-L., Dong P., Yang G.-H., Yang J.-J.* Kinetics of Formation of Monodisperse Colloidal Silica Particles Through the Hydrolysis and Condensation of Tetraethylorthosilicate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. P. 4487-4493.
  23. *Basnet N.* Cetrimonium Bromide: The Micellization Behaviors and Applications // *Damak Campus J.* 2020. V. 8. P. 47-55.
  24. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под. ред. Абрамзона А.А. и Гаевого Г. М. Л.: Химия, 1979. 376 с.
  25. *Adair J.H., Suvaci E., Sindel J.* Surface and Colloid Chemistry // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition).* 2001.

- P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01622-3>
26. *Stovpiaga E.Yu., Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Glebova N.V., Kirilenko D.A., Tomkovich M.V., Golubev V.G.* Formation of Spherical Microporous Silica Particles from Organosilane and Quat Molecules // *Colloids Surf. A.* 2022. V. 650. P. 129633. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129633>
27. *Kürten A., Williamson C., Almeida J., Kirkby J., Curtius J.* On the Derivation of Particle Nucleation Rates from Experimental Formation Rates // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 4063–4075. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4063-2015>