

PACS numbers: 61.46.Bc, 81.07.Wx, 81.16.Be, 81.20.Rg, 82.33.Ln, 82.70.Rr, 82.80.Pv

## Синтеза порожнинних сферичних наночастинок діоксиду кремнію

П. П. Горбик, І. В. Дубровін, Ю. О. Демченко, М. М. Філоненко

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

Розглянуто основні принципи і методи одержання порожнинних неорганічних наносфер. Синтезу здійснювали безпосередньо на поверхні частинок аерозолу розчину тетрахлорсилану у чотирьохлористому вуглеці. Визначено умови для формування частинок із заданою структурою і морфологією. Виконано дослідження фазового, елементного складу і морфології одержаних частинок за допомогою метод Рентгенової фазової аналізи, Оже-спектроскопії, растрової електронної мікроскопії.

The main principles of hollow inorganic nanospheres fabrication are studied. The synthesis is carried out on the surface of aerosol particles of tetrachlorosilane in  $\text{CCl}_4$  solution. Investigations of phase and element compositions and morphology of fabricated particles using X-ray analysis, Auger-spectroscopy, and scanning electron microscopy are carried out.

Рассмотрены основные принципы и методы получения полых неорганических наносфер. Синтез осуществляли непосредственно на поверхности частиц аэрозоля раствора тетрахлорсилана в четырёххлористом углероде. Проведено исследование фазового, элементного состава и морфологии полученных частиц с помощью методов рентгеновского фазового анализа, оже-спектроскопии, растровой электронной микроскопии.

**Ключові слова:** оксид кремнію, наночастинки, синтез, тетрахлорсилан, пористість.

*(Отримано 18 грудня 2008 р.)*

### 1. ВСТУП

Здатність різних сполук металів у присутності води розкладатися з утворенням високодисперсних оксидних препаратів є основою вико-

ристання їхньої гідролізи для синтези нано- і мікропористих матеріалів, сферичних мікро- і субмікрочастинок, та інших практично важливих матеріалів. Такі матеріали широко використовують як каталізатори, носії каталізаторів, та медичних препаратів, наповнювачів при виробництві паперу і гуми, тепло- та електроізоляторів тощо. До нових типів наповнювачів відносяться: порожнинні сфери одержані зі скла, вуглецю, полімерів та ін.; скляні лусочки й гранули різної форми, гранульовані полімери тощо. Розміри таких частинок можуть змінюватися в широких межах: від 100 нм до 500 мкм. Наповнювачі цього типу надають матеріалам корозійну стійкість, змінюють їх оптичні характеристики та регулюють коефіцієнт тертя. При використанні порожнинних сфер зменшується щільність матеріалів, покращується теплоізоляційні властивості.

Розроблення нових метод одержання наноматеріалів є сучасним пріоритетним напрямком розвитку хемії. Актуальність досліджень у цій області пов'язана, насамперед, з тим, що формування наноб'єктів відбувається, як правило, в рамках специфічних закономірностей, що не досліджувалися раніше у класичних розділах хемічної науки. Зокрема, одним з основних принципів одержання наноструктурованих матеріалів є самоорганізація в складних відкритих системах з ієрархічними взаємодіями на різних структурних рівнях, або реалізація керованого самозбирання з існуючих у системі елементів — будівельних блоків. В обох випадках формування впорядкованих структур можна реалізувати, наприклад, з використанням спеціально введених темплатів, що сприяють формуванню необхідних взаємодій між елементами системи.

«Темплатні методи» формування наноструктур полягають в осадженні наночастинок на поверхні твердих речовин, що задають певну форму й розмір нанопродукту, при цьому роль геометричного темплату (частини системи, що сприяє формуванню структур із заданим типом упорядкування складових їх елементів) відіграють молекули органічних речовин, поверхня сферичних крапель аерозолі та емульсій. При хемічній синтезі утворення порожнинних сферичних частинок оксиду кремнію відбувається в результаті взаємодії пари води і тетрахлориду кремнію присутнього в краплях аерозолі розчину  $\text{SiCl}_4$  в  $\text{CCl}_4$ . Після закінчення реакції органічний темплат випаровується, і залишаються неорганічні тонкі порожнинні наносфери.

Певний інтерес становить вивчення властивостей продуктів гідролізи галогенідів металів, з'ясування причин часто спостережуваної анізотропії форм частинок, яка виникає при гідролізі в ізотропних умовах. Особливий інтерес являє вибір умов, при яких можлива керована зміна форми, розміру і деяких інших властивостей частинок одержаних матеріалів. Тетрахлорид кремнію, що широко використовується у хемічному виробництві, є хорошим прикладом речовини, яка характеризується низькою температурою кипіння ( $57^\circ\text{C}$ ) і легко взаємодіє з водою з утворенням оксохлоридних фаз. Проміжні фази перетворюються у високодисперсний діоксид крем-

нію, що є коштовним з практичної точки зору. У зв'язку з цим є актуальним вивчення гідролізи та термогідролізи галогеніду кремнію, який часто використовується як прекурсор при одержанні дисперсних оксидних матеріалів.

Існуючі методики [1–10] формування порожнинних сфер не дозволяють вести постійний контроль та регулювати товщину і пористість оболонки, що обмежує практичне використання вказаних матеріалів. В [1] описано спосіб одержання мікросферичних частинок діоксиду кремнію при диспергуванні вихідного діоксиду кремнію у вигляді золя, гелю або суспензії на краплі з наступним обкатуванням їх у суміші гідрофобного і гідрофільного діоксиду кремнію з питомою поверхнею 20–400 м<sup>2</sup>/г, взятого в кількості 0,02–2,50 мас.% відносно дисперсії до загущення поверхні крапель. Так вдалося одержати порожнинні мікросфери діаметром > 1,2 мкм.

У [1, 2] розглянуто основні принципи та методи одержання порожнинних неорганічних наносфер. Синтеза порожнинних сферичних частинок оксиду кремнію реалізована при гідролізі диметилдихлорсилану (ДМХС) на сферичній поверхні крапель аерозолу розчину ДМХС у неполярних розчинниках. Визначено оптимальні умови для формування частинок із заданою структурою та морфологією. Однак продуктивність даної методики є занадто низькою.

Метою даної роботи є розроблення методики синтези порожнинних сфер методом пульверизації, встановлення особливостей будови та властивостей твердого продукту, що утворюється при гідролізі, від умов проведення експерименту.

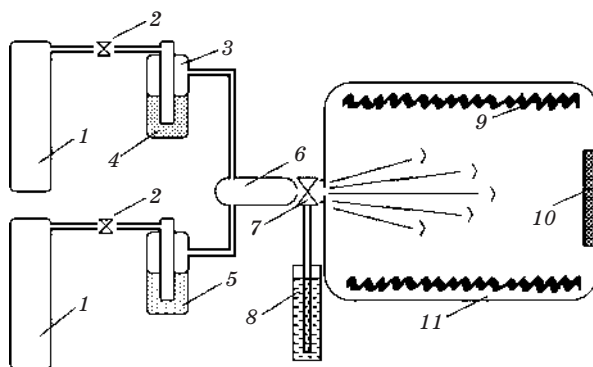
## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Блок-схема установки для синтези порожнинних сфер наведена на рис. 1. Диспергування розчину диметилдихлорсилану в органічних розчинниках проводилося за допомогою спеціально розробленої форсунки. Дисперсія розмірів частинок аерозолу становила 0,1–50 мкм. Транспорт аерозолу здійснювався потоком сухого повітря при  $T = 293$  К.

Потік газу носія регулювали за допомогою ротаметрів. Температура водяного розчину аміаку і води в промивалках підтримувалася в інтервалі 293–300 К. Парціальний тиск водяної пари відповідав заданій температурі.

Хемічний склад наносфер, одержаних при випаровуванні низькоконцентрованої суспензії частинок діоксиду кремнію (на полірованій поверхні монокристалічного кремнію) аналізували методом електронної Оже-спектроскопії за допомогою мікросонду марки JAMP-10S фірми JEOL. Морфологію зразків досліджували методами електронної растрової мікроскопії та атомової силової наноскопії.

Для синтези порожнинних сфер використовували тетрахлорси-



**Рис. 1.** Схема устатку для вивчення гідролізу пари хлориду кремнію на поверхні аерозолі: 1 — джерела газу-носія (повітря, аргон); 2 — ротаметри; 3 — промивалки; 4 — 25% водяний розчин аміаку; 5 — вода; 6 — змішувач; 7 — форсунка; 8 — розчин  $\text{SiCl}_4$  у  $\text{CCl}_4$ ; 9 — продукт синтезу; 10 — фільтр; 11 — камера-уловлювач (реактор).

лан марки «Ч», що здатний швидко реагувати з паром води з утворенням діоксиду кремнію:

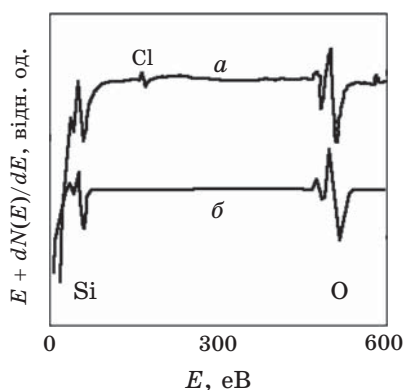


Ця сполука зручна тим, що при температурі 300 К існує у рідкому стані, отже дозволяє одержати аерозоль, що має помірний тиск насичуючої пари, добре розчиняється в неполярних (гідрофобних) розчинниках. Ці обставини, на наш погляд, повинні виключати можливість створення значних перенасичень компонент у паровій фазі, що здатні викликати утворення зародків поза поверхнею аерозолі [1]. Як вихідний розчинник ми використовували гептан і чотирихлористий вуглець. Концентрацію розчину змінювали в інтервалі 0–50 об.% (через 10%).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Газ-носії при пропусканні через промивалку насичується водою (5) або вологим аміаком (4) (для нейтралізації соляної кислоти, що утворюється в результаті реакції). Під тиском  $p \sim 1-2$  Бар, відбувається диспергування розчину  $\text{SiCl}_4$  в  $\text{CCl}_4$  форсункою (7). При цьому вже при диспергуванні відбувається омивання частинок аерозолі парами води, що призводить до утворення продуктів гідролізу  $\text{SiCl}_4$  на поверхні частинок.

В результаті гідролізу утворюється продукт, що складається з однієї морфологічної форми речовини — утворень сферичної форми, які, як показали електронно-мікроскопічні дослідження, є сферич-



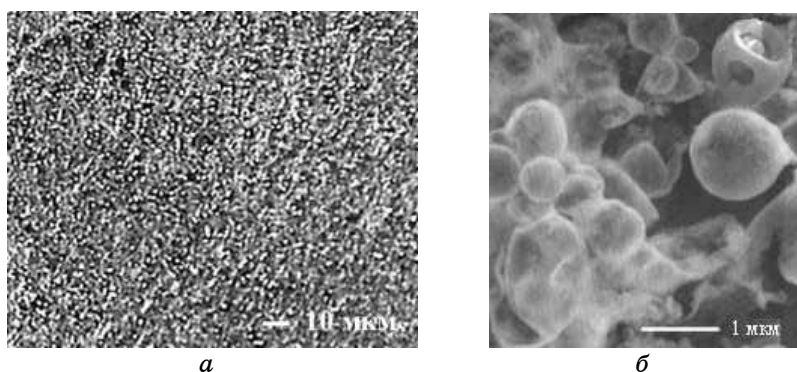
**Рис. 2.** Диференціальні Оже-спектри: *a* — плівка з наночастинок SiO<sub>2</sub>; *б* — після відпалу в атмосфері кисню.

**ТАБЛИЦЯ.** Умови проведення експериментів з вивчення газофазової гідролізи.

№ дослідю	Надлишковий тиск газу-носія ( <i>p</i> , ат.)	Склад газової фази	Концентрація розчину ( <i>C</i> , % SiCl <sub>4</sub> )
1		NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	10
2		H <sub>2</sub> O	20
3	1,0	H <sub>2</sub> O	30
4		NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	40
5		H <sub>2</sub> O	50
6		NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	10
7		NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	20
8	2,0	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	30
9		NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	40
10		NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	50
11		H <sub>2</sub> O	10
12		H <sub>2</sub> O	20
13	2,0	H <sub>2</sub> O	30
14		H <sub>2</sub> O	40
15		H <sub>2</sub> O	50

ними порожнинними частинками з діаметром від декількох сотень нанометрів до десятків мікрометрів. Товщина стінок порожнинних частинок становила ~ 10–20% від їхнього зовнішнього діаметру і корелювала з заданою концентрацією розчину, що розпоршується.

Відбір проб аерозолі, що утворюється через взаємодію реагентів, виконували при варіюванні тиску газу-носія, складу парової фази газу-носія і концентрації реагентів у диспергувальному розчині (дивись



**Рис. 3.** РЕМ-знімок тонкої плівки з порожнинних сферичних частинок діоксиду кремнію.

табл.).

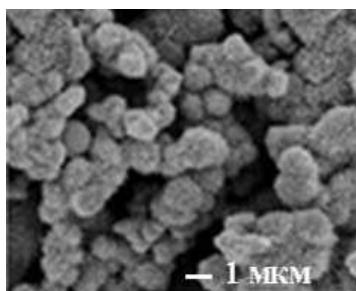
За даними рентгенофазової аналізи — матеріал частинок аморфний. Крім утворення  $\text{SiO}_2$ , при протіканні реакції (1) за невисоких температур може відбуватися утворення різних оксо- і гідроксоформ типу  $\text{SiO}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z$ . Гідроксоформи кремнію аморфні і термічно нестійкі. Можливо, що матеріал порожнинних сфер містить невелику домішку таких гідроксоформ. Це підтверджують результати локальної Оже-аналізи. Вони вказують на те (див. рис. 2, а), що в складі матеріалу частинок, крім кремнію і кисню, постійно присутні 3–5 ат. % хльору.

Відпал зразків у струмені кисню при температурі  $500^\circ\text{C}$  призводить до практично повного зникнення хльору (див. рис. 2, б). Дані про те, що групи ОН присутні в матеріалі порожнинних сфер, одержані з використанням ІЧ-спектроскопії. Те, що кількість ОН-груп у матеріалі сферичних частинок незначна, впливає з дослідження поведінки сфер при нагріванні до  $600^\circ\text{C}$  і  $900^\circ\text{C}$ : після відпалу ні зовнішній вигляд, ні механічна міцність сфер не змінилися, не спостерігалось розтріскування матеріалу сфер на дрібні фрагменти (див. рис. 3).

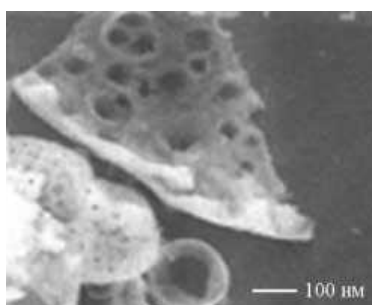
Таким чином, одержані дані дозволяють стверджувати, що сферичні частинки складаються з аморфного оксиду кремнію, у складі якого є невеликі домішки атомів хльору і ОН-груп. Склад сфер відповідає брутто-формулі  $\text{H}_4\text{Si}_7\text{ClO}_{12}$ .

В зразках (1, 4, 6–10), де як складову газу-носія використовували аміак для нейтралізації соляної кислоти за реакцією (1), значну частину синтезованого матеріалу становив хлорид амонію. Він покривав поверхню сферичних частинок, формуючи частинки неправильної форми, що бачимо на рис. 4.

Термогравіметрична аналіза матеріалу з якого складаються сферичні частинки показала, що при нагріванні протікають послі-



**Рис. 4.** Знімок частинок діоксиду кремнію, одержаних з використанням аміяку як компоненту газу-носія.

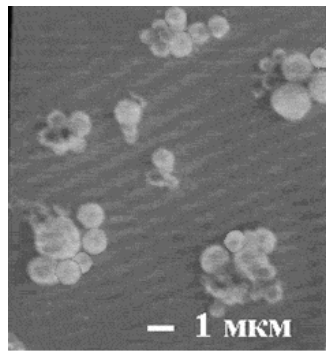


**Рис. 5.** Нанопори на поверхні сфер і фрагменти стінки великої порожнинної сфери з діоксиду кремнію.

довні процеси пов'язані з видаленням із нього адсорбованої та хемічно зв'язаної води 378–395 К і сублімації  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (610 К). При цьому, до 1100 К триває пов'язане із цим істотне (до 40%) зменшення маси зразків.

Аналізуючи одержані дані можна припустити, що формування сферичних частинок в атмосфері аміяку відбувається згідно наступного моделю.

Інтенсивний потік повітря, утримуючи пари води і аміяку, диспергує розчин  $\text{SiCl}_4$  у  $\text{CCl}_4$  заданого складу. При цьому в поверхневому шарі аерозольної частинки протікає як гідроліза  $\text{SiCl}_4$ , так і утворення  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Оскільки хлорид амонію є нерозчинним у чотиріххлористому вуглеці, формується поверхневий шар, що містить, крім  $\text{SiO}_2$ , оксидні і гідроксохлоридні форми, а також фаза хлориду амонію. Можливо, поверхня твердих частинок вкрита тонкою плівкою насиченого розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При наступному нагріванні зразка поверхнева вода швидко випаровується і матеріал покриває щільна кірка, що складається з оксидних, гідроксидних і гідроксохлоридних форм. З ростом температури зростає тиск пари води. Одночасно із цим збільшується і тиск пари хлориду амонію. Пари



**Рис. 6.** Агломерація сферичних частинок  $\text{SiO}_2$  у гідрофільних розчинниках.

$\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  через канали в шарі  $\text{SiO}_2$  виходять до поверхні і при досягненні певного тиску проривають поверхневу кірку. У результаті видалення хлориду амонію повинні формуватися нанорозмірні пори в тонких стінках сферичних частинок. Певно саме в такий спосіб виникли пори, які ми можемо спостерігати на рис. 5.

Сферичні частинки можуть агломерувати, що призводить до формування в розчинах більших частинок і ланцюгоподібних агрегатів. Вони також можуть осаджуватися на поверхні підкладок. Відповідно до результатів електронно-мікроскопічної аналізи для продукту гідролізу  $\text{SiCl}_4$  на міжфазовій границі, — сферичних частинок, — притаманний ізотропний тип агрегування при їх диспергуванні в метилізобутилкетоні або спиртових розчинах (див. рис. 6).

Розмір сферичних частинок коливається від 200 нм до 20 мкм. Площа поверхні синтезованого матеріалу визначена за адсорбцією аргону становила  $\sim 40 \text{ м}^2/\text{г}$ . Оцінка розміру порожнин в мікрочастинках зроблена на підставі мікроскопічних досліджень становила  $\sim 70\text{--}40\%$  об'єму і регулювалася заданою концентрацією розчину, що розпорощувався. Насипна, дійсна та уявна густина, відповідно, становили: 0,27, 2,25 та 2,20  $\text{г}/\text{см}^3$ .

#### 4. ВИСНОВКИ

Розроблено методику керованої синтези дисперсного оксидного матеріалу. Одержано і охарактеризовано новий матеріал, що складається з механічностійких при нормальних умовах порожнинних сферичних частинок на основі оксиду кремнію. Синтезу здійснювали безпосередньо на поверхні аерозолі розчину тетрахлорсилану у чотирьоххлористому вуглеці. Перевагами запропонованої технології, при відносно високій продуктивності, є можливість її здійснен-



ня з використанням недорогої вітчизняної сировини і у технічній простоті її реалізації. Ще одна перевага обумовлена тим, що синтеза матеріалу і наповнення внутрішньої порожнини, можуть бути з успіхом поєднані в одному процесі шляхом введення необхідного реактиву (наприклад, лікарняного засобу) у диспергувальну рідину.

Порожнини та пори частинок мають субмікронний розмір, що може бути з успіхом використано при застосуванні порожнинних сфер як носіїв лікарських засобів при створенні препаратів пролонгованої дії. Розглядається також питання про застосування порожнинних сфер як носіїв для компонент каталітичних систем, як тепло- і електроізоляційний матеріал у мініатюрних пристроях.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. И. В. Миронюк, В. М. Огенько, А. А. Чуйко, В. А. Сушко, *Способ получения микросферических частиц двуокиси кремния* (А. с. SU № 1331826 А1. Опубл. 23.08.85. Бюл. №31).
2. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, О. А. Співак, М. М. Філоненко, О. О. Чуйко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 3, вип. 3: 653 (2005).
3. Matsubara, Toshiya, Tanaka et al., *Hollow Glass Microspheres and Process for Their Production* (United States Patent No. 20020004111, January 10, 2002).
4. Y. Aoi, H. Kambayashi, E. Kamijo, S. Deki et al., *Journal of Materials Research*, 18, No. 12: 2832-6 (2003).
5. Nakajima and Takayuki, *Expanded Hollow Micro Sphere Composite Beads and Method for Their Production* (United States Patent No. 6, 225, 361, May 1, 2001).
6. H. Strohm and P. Löbmann, *J. Mater. Chem.*, 14: 138 (2004).
7. Kimura, Kunio, Shin et al., *Method for the Preparation of Fine Hollow Glass Spheres Coated with Titanium Oxide* (United States Patent No. 6, 110, 528, August 29, 2000).
8. T. Chen, P. J. Colver, and S. A. F. Bon, *Advanced Materials*, 19, No. 17: 2286 (2007).
9. J. G. Yu, H. Guo, S. A. Davis, and S. Mann, *Advanced Functional Materials*, 16, No. 15: 2035 (2006).
10. H. Strohm and P. Löbmann, *Journal of Materials Chemistry*, 14: 2667 (2004).