第 48 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 1
2020 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190127

树枝状介孔氧化硅及其复合颗粒的制备和压缩弹性模量

陈爱莲[1,2]，马翔宇[3]，王婉莹[3]，蔡文杰[3]，陈　杨[3]

(1. 常州大学机械工程学院，江苏 常州 213164；2. 江苏省绿色过程装备重点实验室，江苏 常州 213164；
3. 常州大学材料科学与工程学院，江苏 常州 213164)

摘　要：以正己烷、三乙醇胺、正硅酸乙酯和十六烷基三甲基溴化铵等为主要原料，采用改进的油水两相反应体系制备树枝状介孔氧化硅(DMS)颗粒；再以硝酸亚铈为铈源、六亚甲基四胺为缓释沉淀剂，在 DMS 表面均匀包覆 CeO_2 纳米粒子，得到核壳结构 DMS/CeO_2 复合颗粒。利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、小角度 X 射线衍射仪、选区电子衍射和氮气吸附–脱附等手段对样品进行结构表征。借助原子力显微镜力曲线技术，评价单个颗粒与探针之间的弹性接触，结合 DMT 模型拟合计算被测样品的压缩弹性模量。结果表明：DMS 颗粒(约 92 nm)内部存在中心三维树枝状介孔孔道，平均孔径约 6.9 nm；复合颗粒的平均粒径约 106 nm，CeO_2 纳米粒子(5~8 nm)在内核表面均匀包覆形成薄层。DMS 颗粒的弹性模量为(3.7±1.2)GPa，对比发现增大孔径有助于介孔氧化硅弹性响应的提高。复合颗粒的模量(6.6±1.9)GPa 显著低于 CeO_2 块体材料，更接近于 DMS 内核，表明其弹性行为由内核所提供，壳层粒子可提高颗粒的整体表面硬度。

关键词：树枝状介孔氧化硅；复合颗粒；核壳结构；压缩弹性模量；原子力显微镜
中图分类号：TB383　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)01–0065–08
网络出版时间：2019–08–29



Preparation and Compressive Elastic Moduli of Dendritic Mesoporous Silica Particles and Their Composites

CHEN Ailian[1,2], *MA Xiangyu*[3], *WANG Wanying*[3], *CAI Wenjie*[3], *CHEN Yang*[3]
(1. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Green Process Equipment, Changzhou 213164, Jiangsu, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Dendritic-like mesoporous silica particles (DMS) were prepared *via* a developed oil-water biphase stratification approach using cetyltrimethylammonium bromide, tetraethoxysilane, triethanolamine, and *n*-hexane as starting materials. The ceria nanoparticles were grafted onto the DMS surfaces using cerium nitrate as a cerium source and hexamethylene tetramine as a precipitant, and core/shell structured DMS/CeO_2 composites were obtained. The samples were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, low-angle X-ray diffraction, selected area electron diffraction, and nitrogen adsorption–desorption analysis. The elastic contact between an individual particle and a probe was evaluated by atomic force microscopy. The compressive elastic moduli of the DMS particles before and after ceria coating were calculated by fitting the force curves based on the Derjaguin-Müller-Toporov model. The results show that the DMS samples (ca. 92 nm in particle size) have central-radial three-dimensional mesopores with an average pore size of 6.9 nm. The average particle size of DMS/CeO_2 is about 106 nm, and the thin layer of ceria nanoparticles (*i.e.*, 5–8 nm) is uniformly coated onto the cores. The compressive modulus of DMS particles is (3.7±1.2)GPa, further revealing that an enlarged pore size contributs to the elastic response enhancement for mesoporous

收稿日期：2019–02–28。　修订日期：2019–03–22。
基金项目：国家自然科学基金(51405038, 51575058, 51875052)。
第一作者：陈爱莲(1975—)，女，博士，副教授。
通信作者：陈　杨(1978—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–02–28.　**Revised date:** 2019–03–22.
First author: CHEN Ailian (1975–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: cy_cczu@126.com
Correspondent author: CHEN Yang (1978–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: cy.jpu@126.com

silica materials. The compressive modulus of DMS/CeO_2 [*i.e.*, (6.6±1.9)GPa] is much lower than that of bulk ceria materials, and much closed to that of DMS cores. The elastic response of DMS/CeO_2 derives from the cores, and the coated ceria nanoparticles contributed to the surface hardness enhancement.

Keywords: dendritic-like mesoporous silica; composite particle; core/shell structure; compressive elastic modulus; atomic force microscopy

超光滑表面在精密光学、航空航天和信息技术等军用/民用技术领域具有重要应用，通常要求具备原子级表面粗糙度、纳米级面型精度，此外对加工表面疵病、(亚)表层损伤、残余应力和晶格完整性等指标也有严格要求。抛光是一种重要的表面加工方法，在现阶段仍有极其重要和广泛的应用。在化学(或电化学)辅助作用的二体(或三体)摩擦磨损过程中，磨粒的本征结构特性(如种类与形貌、粒径及分布、表面化学性质、硬度和模量等力学性质等)，将显著影响磨粒与工件表面之间的接触状态和应力分布以及材料的去除方式。

Xu 等[1]曾利用自制 CeO_2 探针和 TI950 纳米压痕系统，模拟了单个 CeO_2 磨粒与铜层和氧化硅薄膜之间机械相互作用，发现接触载荷和磨粒尺寸变化两者之间存在弹塑性转变。并进一步指出，弹性接触条件下有利于将表面粗糙度降至亚纳米量级，弹塑性接触将获得高去除速率，为优化抛光工艺和改善表面质量提供了指导。最近，Wang 等[2]也通过类似方法研究了铝在滑动摩擦过程中的变形行为，同样发现弹性变形向弹塑性变形的转变现象，并提出了弹性变形条件下的原子去除猜测。与传统刚性无机磨粒(金刚石、氧化铝、碳化硅和碳化硼等)相比，多孔磨粒[3–4]和有机/无机复合磨粒[5]具有低硬度和低弹性模量的特点，易于实现与工件表面之间的弹性接触和优化应力分布，在改善加工表面质量方面的作用已得到充分肯定。文献[1–2, 6–7]的研究结果表明：特定条件下磨粒与工件表面之间可发生弹性接触，且更适用接触–压入–黏附机制(Contact–penetration–adhesion)去解释弹性变形条件下的材料去除方式，而非基于刚性磨粒和塑性变形假设建立的常规压入–滑动机制(Indentation–sliding)。然而，现阶段关于非刚性软质磨粒的研究多集中在设计合成和抛光性能评价方面，关于其确切材料去除机制和模型的研究尚不深入。

充分了解非刚性磨粒的结构力学特性和表面化学性质，有助于探索柔性磨粒与工件之间的真实接触状态和弹塑性转变的临界条件，这对于优化抛光工艺参数、揭示界面摩擦磨损行为与黏着机制以及阐明材料去除机理均具有重要意义。为了进一步研究多孔氧化硅及其复合磨粒，本工作首先利用油水两相分层体系[8]制备了单分散球形树枝状介孔氧化硅(Dendritic-like mesoporous silica, DMS)纳米颗粒；再通过化学手段在 DMS 表面包覆 CeO_2 纳米粒子，继续得到了具有完整核/壳结构的 DMS/CeO_2 复合颗粒。在原子力显微镜力曲线阵列(Force volume)模式下，评价针尖与被测样品之间接触过程中的弹性响应，并对被测样品的压缩弹性模量进行拟合计算。DMS/CeO_2 复合颗粒具备“内柔外硬”的非刚性力学性质，有望作为一种新型磨粒应用在碳化硅、光学玻璃和介电薄膜材料的超精密抛光和超光滑表面加工。

1 实验

1.1 样品制备

首先通过改进的油水两相分层反应体系[8]制备单分散 DMS 颗粒，过程如下：依次向 100 mL 烧杯中加入去 60 mL 离子水(DI-water)、1.0 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 0.2 g 三乙醇胺(TEA)，在磁力搅拌(150 r/min)条件下缓慢加热至 60 ℃保温 1 h。随后再向上述反应液中加入由 8 mL 正硅酸乙酯(TEOS)和 20 mL 正己烷(n-hexane)组成的混合液，并在 60 ℃持续搅拌反应 24 h。将所得沉淀物离心分离，反复水洗醇洗，经 80 ℃烘干研磨后再置于 550 ℃马弗炉中加热 2 h，以去除 CTAB 模板和残余有机相得到 DMS 颗粒。

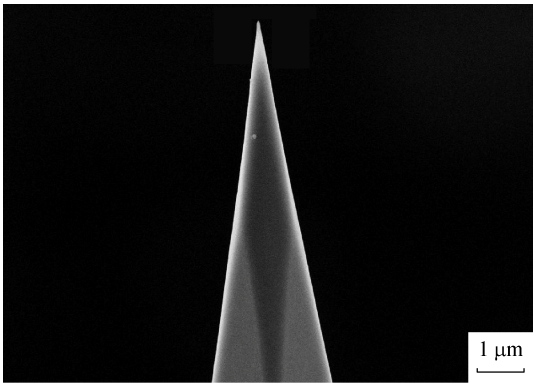
称取 0.1 g 上述 DMS 颗粒加入至 30 mL 无水乙醇中，超声处理 10 min 以强化分散稳定性，随后加入包含 0.2 g 六水硝酸亚铈($Ce(NO_3)_3·6H_2O$)、0.3 g 六亚甲基四胺(HMT)和 40.0 g 去离子的混合液。将反应液置于水浴锅内加热至 75 ℃，在磁力搅拌条件下持续反应 2 h。将分离后所得产物洗涤干燥后，再经 550 ℃煅烧 2 h，取出研磨后即可得到 DMS/CeO_2 复合颗粒。

样品表征测试设备包括：透射电镜(TEM, JEM-2100 型，日本电子株式会社生产)、扫描电镜

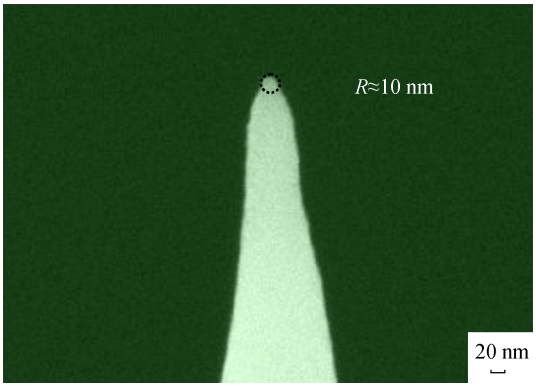
(SEM, SUPRA-55 型，德国 Zeiss 公司生产)、X 射线衍射仪(XRD，D/Max 2500 PC 型，日本 Shimadzu 公司生产)、全自动吸附仪(ASAP2020 型，加拿大 Micrometrics 公司生产)和纳米粒度分布仪(Nano ZS 型，英国 Malvern 公司生产)。

1.2　力曲线测量和数据拟合

选用抛光氧化硅片(氧化层厚度约 1 μm)作为刚性衬底，再用浓硫酸和双氧水进行亲水处理以改善其表面润湿性。用旋涂的方法分别将 DMS 和 DMS/CeO_2 颗粒分散在氧化硅片上，待测。在环境温度 25 ℃、相对湿度 40%的 1000 级超净间内，用美国 DI 公司生产的 Nanoman VS 型原子力显微镜(AFM, 配备 Dimension V 控制器)在 Tapping 模式下对衬底表面颗粒样品进行定位扫描，再利用 Force volume 模式开展力曲线测试。配合使用俄罗斯 DT-MDT 公司产 NSG10 型单晶硅探针，厂家给出的探针共振频率在 140~390 kHz，弹性系数在 3.1~37.6 N/m，针尖曲率半径在 6~10 nm，针尖圆锥半角在(18°±2°)。测试前用用热调制法确定探针具体的共振频率、弹性系数和偏转敏感度，用 SEM 确定针尖曲率半径 R (如图 1 所示)。



(a) Low resolution



(b) High resolution

图 1　探针针尖的 SEM 照片

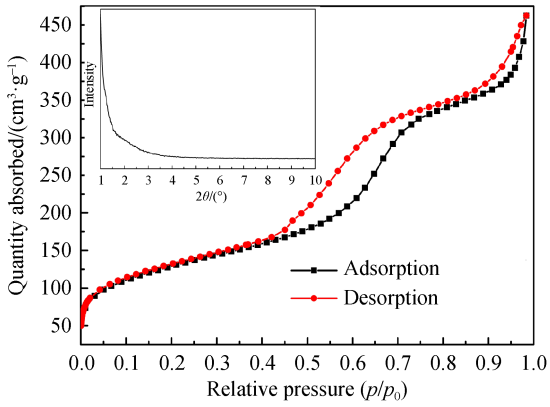
Fig. 1　SEM images of probe tip

首先对所记录的力曲线进行筛选，有 2 类力曲线被忽略：1) 表现出异常高的刚度，通常是探针直接作用在单晶硅刚性衬底上所致；2) 表现出异常低的刚度，这可能是由于针尖未准确作用在颗粒顶端，使得颗粒产生侧滑所致。用美国 Bruker 公司开发的 NanoScope Analysis 系统分析软件(1.4 版本)处理所选取的有效力曲线，并根据 Derjaguin-Müller-Toporov (DMT)模型对被测样品的压缩弹性模量进行拟合计算。拟合计算所用参数包括：悬臂梁偏转灵敏度为 49.10 nm/V，弹性系数为 21.12 N/m，针尖曲率半径取值 10 nm，圆锥半角取值 18°。由于无法准确获知被测样品的 Poisson 比，故用介孔氧化硅材料的 Poisson 比(ν=0.2)代替。

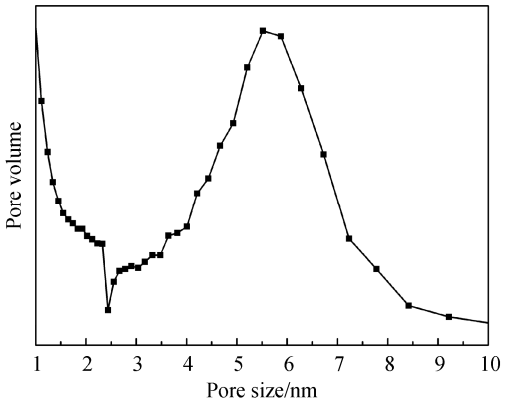
2　结果与讨论

2.1　样品结构表征

DMS 样品颗粒具有 Langmuir-Ⅳ型吸附–脱附等温线(图 2a)，在高相对压力区(p/p_0=0.90~0.99)出



(a) Isotherms



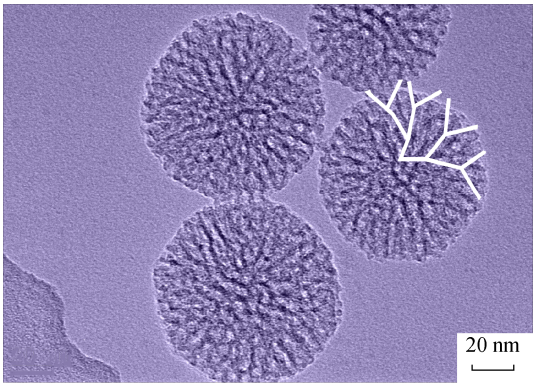
(b) Pore distribution

图 2　DMS 样品的氮气吸脱附等温线和孔分布曲线

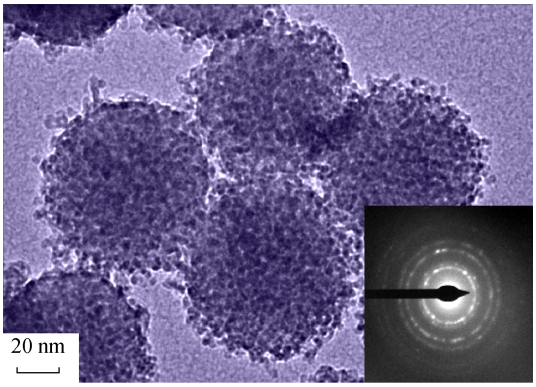
Fig. 2　Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of dendritic-like mesoporous silica (DMS) samples

现的回滞环对应的是颗粒之间的堆积孔。在中相对压力区(p/p_0=0.45~0.80)则出现了明显的 H2 型滞后环，且在 p/p_0=0.40~0.50 处出现明显突跃，表明样品中存在具有丰富的圆筒形狭长结构的介孔孔道[9]。在图 2a 插入的小角 XRD 谱中未观察到高角度衍射特征峰，说明该介孔结构不具备长程有序性[10]，这与油水两相反应体系中树枝状孔道的形成机制和生长随机性有关。通过 Brunauer-Emmett-Teller 模型计算出的比表面积为 450.3 m^2/g，单点吸附法确定的孔体积为 0.72 m^3/g。相应的孔径分布曲线(图 2b)显示孔道尺寸较为均匀，利用吸附支数据结合 Barrett-Joyner-Halenda 模型计算得出的平均孔径为 6.9 nm。

由 DMS 样品的 TEM 照片(图 3a)可见，颗粒的电子衬底较低、整体结构疏松，内部存在大量由中心向表面辐射生长的三维树枝状开放孔道。DMS/CeO_2 复合颗粒样品(图 3b)的表面粗糙，DMS 内核被大量纳米粒子(5~8 nm)均匀包覆，形成草莓状核壳结构。图 3b 中插入的选区电子衍射花样可观察到清晰的多晶衍射环，说明壳层中纳米粒子的晶体取向随机分布，由内到外的 4 个衍射环依次对应立方相 CeO_2 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面[11]。



(a) DMS



(b) DMS/CeO_2

图 3 样品的 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of samples

复合颗粒的 XRD 谱如图 4 所示。在 2θ=20°~25°范围内出现了非晶衍射峰，说明经 550 ℃煅烧后 DMS 内核仍是无定形态。此外，样品的特征衍射峰与 CeO_2 的 JCPDS 34-0394 标准卡相一致，证实煅烧后壳层中的纳米粒子即为结晶完整的 CeO_2，与上述选区电子衍射分析结果一致。

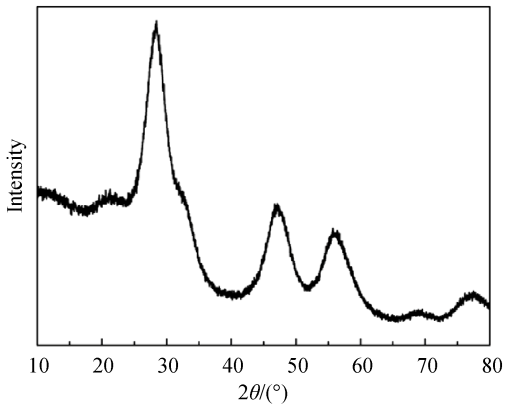
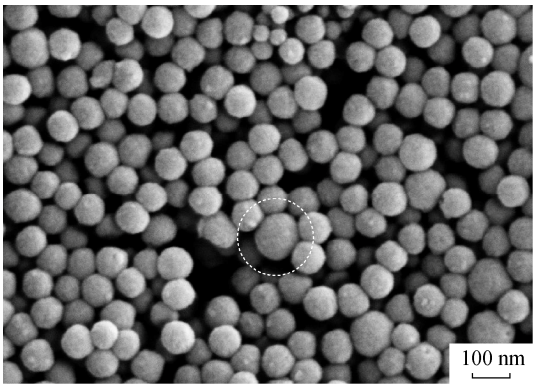


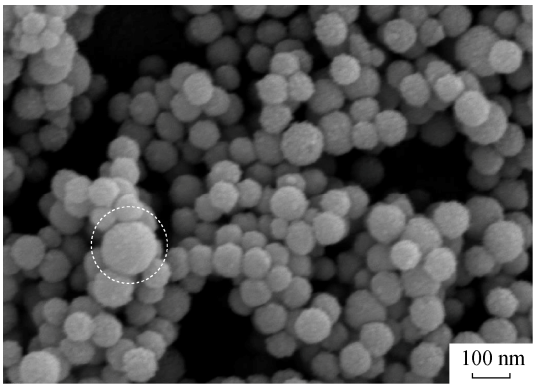
图 4 DMS/CeO_2 复合颗粒样品的 XRD 谱
Fig. 4 XRD pattern of DMS/CeO_2 sample

SEM 分析进一步表明所得样品颗粒呈规则球形，除存在极个别大尺寸颗粒之外，包覆前后样品的粒径较为均匀。利用 SEM 照片中的标尺可计算出 DMS 颗粒(图 5a)和 DMS/CeO_2 复合颗粒(图 5b)的平均粒径为 92 和 106 nm，由此估算 CeO_2 包覆层厚度约 7 nm。综合 SEM 和 TEM 观察结果可进一步确定，复合颗粒壳层 CeO_2 纳米粒子在 DMS 内核表面分布均匀，且包覆层较薄。

相对于电镜观察，利用动态光散射(DLS)分析粒度分布能更加全面地反映样品的尺寸均匀性和颗粒间团聚情况，其结果更具有统计学意义。如图 6 所示，2 组样品在水相环境中的粒度分布均较窄，测得 DMS 和 DMS/CeO_2 样品的平均粒径分别为 112.7 和 135.5 nm。由于 DLS 实际测量的是颗粒的水合动力学尺寸，在水相环境中颗粒之间也难免存在不同程度的团聚，故导致 DLS 均粒径往往大于电镜观察结果。DMS/CeO_2 颗粒在测试过程中的多分散指数(Polydispersity index, PDI=0.335) 高于 DMS (PDI=0.211)，说明复合颗粒间的团聚现象更加明显。这可能是由于 CeO_2 的等电点在 6.8 附近[12]，在中性水溶液中的分散稳定性较差，更易导致颗粒软团聚从而造成测定出的平均粒径结果偏大。



(a) DMS



(b) DMS/CeO_2

图 5　样品的 SEM 照片

Fig. 5　SEM images of samples

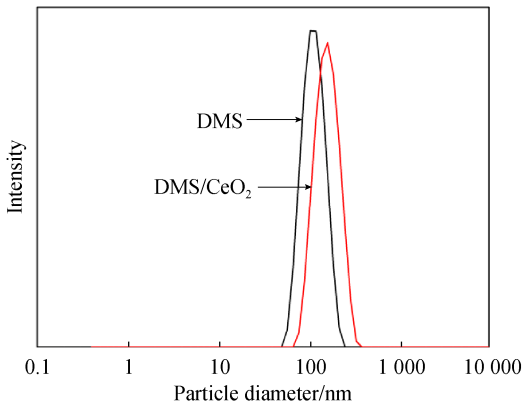


图 6　样品的 DLS 粒度分布曲线

Fig. 6　Dynamic light scattering particle size distributions of samples

2.2　力曲线分析与压缩弹性模量

AFM 的工作原理与力曲线的解析方法详见文献[13]。在利用 AFM 纳米压痕技术测定压缩弹性模量时，首先需选择合适的接触模型去描述探针针尖与样品之间的弹性接触。Hertz 接触[14]是描述球形压头与平面之间接触的经典模型，如式(1)所示：

$$F = 4E^{*}\delta^{3/2}R^{1/2} / 3 \tag{1}$$

式中：F 为载荷；δ 为压痕深度；R 为压头(AFM 探针针尖)的曲率半径；E*则为压头与样品间等效弹性模量，可由式(2)计算得到：

$$1 / E^{*} = (1-\nu^{2}) / E + (1-\nu_t^{2}) / E_t \tag{2}$$

式中：E 和 E_t 分别为被测样品和探针的弹性模量，ν 和 ν_t 则分别为样品和探针的 Poisson 比。本工作中所选取的探针材质为单晶硅，故 E_t>>E。

在经典 Hertz 模型的基础上，Sneddon[15]提出了用于描述圆锥形压头(α 为圆锥半角)与平面间的接触模型，如式(3)所示：

$$F = 2E^{*}\delta^{2}\tan\alpha / \pi \tag{3}$$

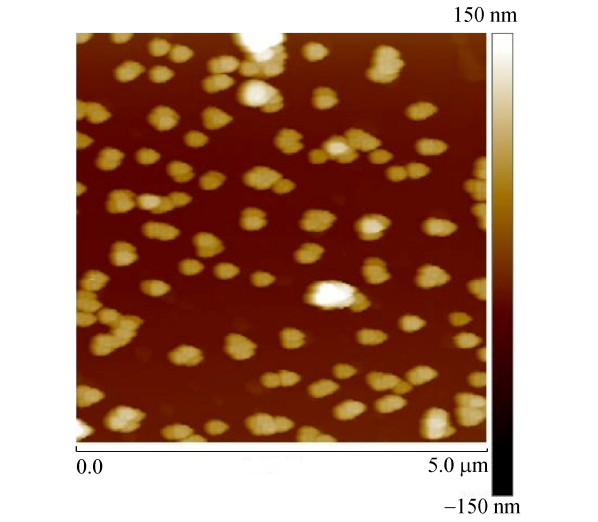
值得注意的是，Hertz 模型和 Sneddon 模型中均忽略了接触界面黏附力对样品变形的影响，通常会对拟合计算结果造成影响。图 7a 为 DMS 颗粒在刚性衬底上的 AFM 二维形貌图(Tapping 模式下获得)，可见被测样品在衬底上分散较为均匀，未出现严重团聚现象。图 7b 为探针与颗粒接触时所记录的典型力曲线，插图则为探针直接作用在刚性衬底上的力曲线。对比可知，图 7b 中 Approach 和 Withdraw 2 条曲线未完全重合，这表明探针针尖与被测样品接触过程中的确存在黏附现象。

当描述包含黏附力(F_{Ahesion})的弹性接触时，通常使用假设压头(或针尖)形状均为球形的 Johnson-Kendall-Roberts (JKR)模型[16]和 Derjaguin-Muller-Toporov (DMT)模型[17]。此外，通常把接触过程中的分离力(Pull-off force)定义为黏附力 F_{Ahesion}[18]。JKR 模型通常适用于大针尖和高黏附的情况，与本实验条件不符。在小针尖和低黏附条件下，DMT 模型则更加适用，如式(4)所示。

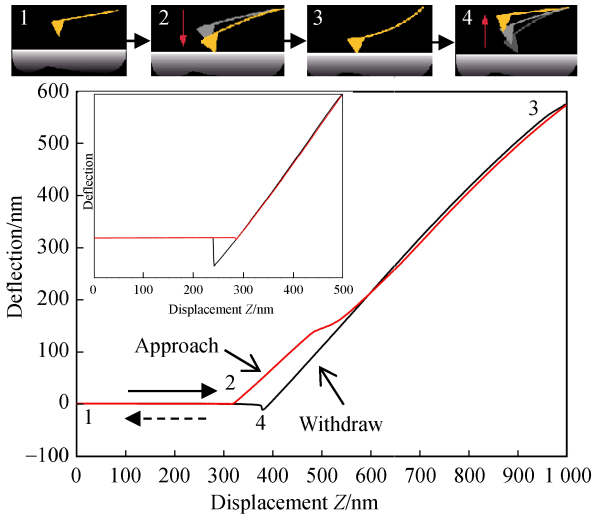
$$F+F_{\mathrm{Adhesion}} = 4E^{*}\delta^{3/2}R^{1/2} / 3 \tag{4}$$

本工作中，首先通过 AFM 系统分析软件(NanoScope Analysis 1.4)将原始力曲线(Deflection-displacement 曲线)转化成 Force-displacement 和 Force-separation 曲线。利用系统软件所包含的力曲线分析模块，通过内置的 DMT 接触模型对力曲线中 Approach 部分(如图 6b 中 2~3 段)进行拟合，使用文中 1.2 部分给出的各参数拟合计算样品的压缩弹性模量。数据处理和分析过程中，将获得最大拟合优度(R)和可决系数(R^2)为目标，选取合适的最大力与最小力拟合边界，本实验的 2 组样品均各自选取了 8~10 条有效力曲线进行分析。表 1 给出了 4 组典型的拟合计算结果。DMS 被测样品的拟合优度 R 在 0.925 2~0.994 1，其压缩弹性模量 E 计算值为(3.7±1.2)GPa；DMS/CeO_2 复合颗粒样品的拟合优度

R 则在 0.941 2-0.993 3，其压缩弹性模量 E 拟合值为(6.6±1.9)GPa。



(a) AFM image



(b) Force curve

图 7　附着在衬底表面 DMS 颗粒的 AFM 形貌图和所记录的力曲线

Fig. 7　AFM image of DMS particles and the recorded force curves on an individual particle

对比文献[19–20]后发现，本实验所测定 DMS 颗粒的 E 计算值(3.7±1.2) GPa 明显低于无孔氧化硅实心材料(71~76 GPa)，且与文献[21]报道的无序介孔氧化硅薄膜的 E 值(3~4 GPa)基本吻合。值得注意的是，多孔氧化硅的弹性模量受多种因素的影响：1) 合成条件，通常煅烧温度的升高易导致 E 增大；2) 内部孔道结构、有序化程度、孔容、孔径大小及分布等，增大孔径和孔体积、降低孔道有序性均易使得 E 降低；3) 测试手段，如纳米压痕仪和 AFM 力曲线等，以及数据处理和模型建立的方法。需要指出，现有文献多集中在利用纳米压痕仪测定多孔氧化硅薄膜等块体材料的弹性模量，仅少量文献报道了大尺寸多孔氧化硅球形颗粒力学性能的研究工作。例如，Qi 等[20]利用 Hysitron T750 型纳米压痕仪，测定出粒径为 3 mm 的微孔氧化硅(孔径在 0.6~1.7 nm)小球的 E 值约为 9.0 GPa。类似的，李娃等[22]利用纳米压痕仪，测定出直径约 1.4 mm 的分级多孔氧化硅(孔径在 2~14 nm)微球的 E 值约为 9.2 GPa。

表 1　压缩弹性模量拟合计算结果

Table 1　Fitted and calculated data of compressive elastic moduli

Sample	E^*/GPa	E/GPa	R
DMS particles	2.26	2.45	0.994 1
DMS particles	3.32	3.19	0.978 9
DMS particles	4.23	4.06	0.957 7
DMS particles	5.43	5.21	0.925 2
DMS/CeO_2 composites	4.86	4.67	0.993 3
DMS/CeO_2 composites	5.85	5.61	0.986 2
DMS/CeO_2 composites	7.32	7.03	0.966 7
DMS/CeO_2 composites	9.31	8.94	0.941 2

针对纳米或亚微米尺寸的颗粒样品，在力学性能测试之前则需要实时成像和准确定位，无法使用常规的纳米压痕仪完成此类工作。除了先进 SEM/TEM 原位测试技术[19]之外，AFM 力曲线技术则是一种相对简单的方法，已被广泛应用于细胞[23]、聚合物微球[24]和核壳结构有机/无机复合颗粒[25]等材料的压缩弹性模量的测定和计算。文献[24]还较为详细地讨论了测试过程和拟合计算误差分析。本课题组在前期工作中[26]，利用 AFM 力曲线技术计算出放射状介孔氧化硅微球(粒径约 316 nm，孔径约 2.5 nm)的弹性模量平均值为 5.3 GPa。本工作所得树枝状介孔氧化硅(孔径约 6.9 nm)的平均 E 值为 3.7 GPa，可见增大孔径有助于介孔氧化硅颗粒弹性响应的增强和压缩模量的降低，此规律与文献[27]报道相一致。

经 CeO_2 纳米粒子包覆后，DMS/CeO_2 复合颗粒的压缩弹性模量 E 增大至(6.6±1.9)GPa，更接近与 DMS 内核(E=(3.7±1.2) GPa)，但显著低于纯 CeO_2 块体材料的密度泛函理论计算 E 值(约 249 GPa)和实测值

(约 264 GPa) [28–29]。这说明该复合颗粒的弹性由树枝状氧化硅内核所提供，可忽略接触过程中壳层 CeO_2 纳米粒子的自身弹性变形。预期与常规刚性 CeO_2 磨粒相比，本实验设计合成的 DMS/CeO_2 复合磨粒在与工件接触时，可借助弹性树枝状介孔氧化硅内核发生微量变形，为界面接触摩擦磨损过程提供必要的缓冲保护，将有利于避免磨料的硬冲击带来的(亚)表层机械损伤、降低表面粗糙度。考虑到通常使用弹性抛光垫(多孔聚氨酯等)，工件表面压强呈 U 型分布，易造成抛光工件塌边。该复合磨粒与工件之间的弹性接触还将有助于改善接触应力分布状态，有望消除或减轻塌边现象，从而提高加工面形精度。本课题组将继续进行关于 DMS/CeO_2 复合磨粒的超精密抛光试验及去除机理的研究工作。

3　结论

以正己烷为上层油相、三乙醇胺为催化剂，通过改进的油水两相反应体系制备了具有中心三维辐射树枝状孔道的介孔氧化硅(DMS)颗粒，平均粒径和平均孔径分别约 92 和 6.9 nm，孔体积为 0.72 m^3/g。在此基础上利用正负电荷作用下的原位形核技术，实现 CeO_2 纳米粒子(5~8 nm)在 DMS 内核表面的均匀包覆，进一步得到了具有核壳包覆结构的 DMS/CeO_2 复合颗粒，平均粒径约 106 nm。

利用原子力显微镜测定样品颗粒的力曲线，结合 Derjaguin-Muller-Toporov 模型对力曲线 Approach 部分进行拟合，计算得出 DMS 和 DMS/CeO_2 颗粒的压缩弹性模量分别为(3.7±1.2)和(6.6±1.9) GPa。与前期工作对比发现，增大平均孔径有助于介孔氧化硅颗粒弹性模量的降低。经 CeO_2 纳米粒子包覆后，复合颗粒的模量更接近于介孔氧化硅内核，且显著低于纯 CeO_2 块体材料。这表明复合颗粒的弹性行为由内核所决定，壳层纳米粒子的作用则在于增大内核的表面硬度。预期具有“内柔外硬”非刚性力学性质的 DMS/CeO_2 磨粒有利于优化摩擦磨损过程中的接触状态和应力分布，有望在改善超精密抛光质量方面发挥积极作用。

参考文献:

[1] XU N, HAN W, WANG Y, et al. Nanoscratching of copper surface by CeO_2[J]. Acta Mater, 2017, 124: 343–350.

[2] WANG Y, ZHU Y, ZHAO D, et al. Nanoscratch of aluminum in dry, water and aqueous H_2O_2 conditions[J]. Appl Surf Sci, 2019, 464: 229–235.

[3] 陈爱莲, 秦佳伟, 陈杨. 介孔氧化硅微球的合成及其在化学机械抛光中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(9): 1357–1364.
CHEN Ailian, QIN Jiawei, CHEN Yang. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(9): 1357–1364.

[4] RYU J, KIM W, YUN J, et al. Fabrication of uniform wrinkled silica nanoparticles and their application to abrasives in chemical mechanical planarization[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10: 11843–11851.

[5] CHEN Y, LI Z N, MIAO N M. Polymethylmethacrylate (PMMA)/CeO_2 hybrid particles for enhanced chemical mechanical polishing performance[J]. Tribol Int, 2015, 82: 211–217.

[6] CHEN R, WU Y, LEI H, et al. Study of material removal processes of the crystal silicon substrate covered by an oxide film under a silica cluster impact: Molecular dynamics simulation[J]. Appl Surf Sci, 2014, 305: 609–616.

[7] WANG L, ZHOU P, YAN Y, et al. Chemical–mechanical wear of monocrystalline silicon by a single pad asperity[J]. Int J Mach Tool Manu, 2017, 120: 61–71.

[8] SHEN D, YANG J, LI X, et al. Biphase stratification approach to three-dimensional dendritic biodegradable mesoporous silica nanospheres[J]. Nano Lett, 2014, 14: 923–932.

[9] XUE X, LANG W, YAN X, et al. Dispersed vanadium in three-dimensional dendritic mesoporous silica nanospheres: Active and stable catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane in the presence of CO_2[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9: 15408–15423.

[10] 郭风, 朱桂茹, 高从堦. 氰基功能化介孔二氧化硅的制备与表征[J]. 无机材料学报, 2012, 27(2): 134–138.
GUO Feng, ZHU Guiru, GAO Congjie. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2012, 27(2): 134–138.

[11] 陈杨, 隆仁伟, 陈志刚. CeO_2纳米中空球的制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(2): 265–270.
CHEN Yang, LONG Renwei, CHEN Zhigang. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(2): 265–270.

[12] SONG X L, JIANG N, LI Y K, et al. Synthesis of CeO_2-coated SiO_2 nanoparticles and dispersion stability of their suspension[J]. Mater Chem Phys, 2008, 110: 128–135.

[13] BUTTA H, CAPPELLA B, KAPPL M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications[J]. Surf Sci Rep, 2005, 59: 1–152.

[14] HERTZ H. On the contact of elastic solids[J]. J Reine Angew Math, 1881, 92: 156–171.

[15] SNEDDON I N. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile[J]. Int J Eng Sci, 1965, 3: 47–57.

[16] JOHNSON K L, KENDALL K, ROBERTS A D. Surface energy and the contact of elastic solids[J]. Proc Roy Soci London, 1971, 324: 301–313.

[17] DERJAGUIN B V, MULLER V M, TOPOROV Y P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles[J]. J Colloid Interf Sci, 1975, 53: 314–326.

[18] SURIANO R, CREDI C, LEVI M, et al. AFM nanoscale indentation in air of polymeric and hybrid materials with highly different stiffness[J]. Appl Surf Sci, 2014, 311: 558–566.

[19] ROMEIS S, PAUL J, HERRE P, et al. Local densification of a single micron sized silica sphere by uniaxial compression[J]. Scripta Mater, 2015, 108: 84–87.

[20] QI Y, CHEN L, JIANG S, et al. Investigation of silicon wear against non-porous and micro-porous SiO_2 spheres in water and in humid air[J]. RSC Adv, 2016, 6: 89627–89634.

[21] WILLIFORD R E, LI X S, ADDLEMAN R S, et al. Mechanical

stability of template mesoporous silica thin films[J]. Micropor Mesopor Mat, 2005, 85: 260–266.

[22] 李娃, 李凤云, 史志胜, 等. 毫米级轻质高强度多孔二氧化硅球的制备与表征[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(9): 1655–1660.
LI Wa, LI Fengyun, SHI Zhishen, et al. Chem J Chin Univ (in Chinese), 2015, 36(9): 1655–1660.

[23] DEMICHELIS A, DIVIETO C, MORTATI L, et al. Toward the realization of reproducible atomic force microscopy measurements of elastic modulus in biological samples[J]. J Biomech, 2015, 48: 1099–1104.

[24] GUO D, LI J, XIE G X, et al. Elastic properties of polystyrene nanospheres evaluated with atomic force microscopy: Size effect and error analysis[J]. Langmuir, 2014, 30: 7206–7212.

[25] CAO X, PAN G, HUANG P, et al. Silica-coated core–shell structured polystyrene nanospheres and their size-dependent mechanical properties[J]. Langmuir, 2017, 33: 8225–8232.

[26] 陈杨, 陈爱莲, 秦佳伟, 等. 亚微米介孔二氧化硅微球的制备及其弹性模量的拟合计算[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(6): 1228–1235.
CHEN Yang, CHEN Ailian, QIN Jiawei, et al. Chin J Nonferr Metal (in Chinese), 2017, 27(6): 1228–1235.

[27] JAUFFRÈS D, YACOU C, VERDIER M, et al. Mechanical properties of hierarchical porous silica thin films: Experimental characterization by nanoindentation and finite element modeling[J]. Micropor Mesopor Mat, 2011, 140: 120–129.

[28] WACHTEL E, LUBOMIRSKY I. The elastic modulus of pure and doped ceria[J]. Scripta Mater, 2011, 65: 112–117.

[29] YAVO N, NOIMAN D, WACHTEL E, et al. Elastic moduli of pure and gadolinium doped ceria revisited: Sound velocity measurements[J]. Scripta Mater, 2016, 123: 86–89.