

中空纳米二氧化硅微球的制备及表征

马雪慧^{1,2} 王乐善² 赵彦保^{*,1}

(¹ 河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475004)

(² 开封教育学院, 开封 475004)

摘要: 本文介绍了一种制备中空纳米二氧化硅微球的新方法。利用模板首先合成介孔纳米二氧化硅微球,再用水热反应法,成功制备了非功能化和巯基、氨基功能化中空纳米二氧化硅微球。利用透射电子显微镜,热重分析等手段对其形貌进行了表征。另外,对中空介孔纳米二氧化硅微球的形成机制进行了探讨。

关键词: 介孔二氧化硅微球; 中空二氧化硅微球; 功能化

中图分类号: O613.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-1091-06

Preparation and Characterization of Mesoporous Silica Hollow Spheres

MA Xue-Hui^{1,2} WANG Le-Shan² ZHAO Yan-Bao^{*,1}

(*Key Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng, Henan 475004*)

(*Kaifeng Institute of Education, Kaifeng, Henan 475004*)

Abstract: A new method of preparation of hollow mesoporous silica spheres was presented. Unfunctionalized, thiol-functionalized and amine-functionalized nanosized hollow silica spheres were prepared by hydrothermal route from mesoporous silica spheres and characterized with TEM, TG and DTA. Meanwhile, the formation mechanism of hollow silica spheres was also discussed.

Key words: mesoporous silica spheres; mesoporous silica hollow spheres; functionalization

1992 年 Mobil 公司 Kresge 等^[1]首次发现规则的介孔分子筛如具有六方排列的均匀介孔 M41S 系列材料以来,介孔分子筛的研究一直是催化材料研究的热门课题之一。有序介孔氧化硅的出现是分子筛与多孔物质发展史上的一次飞跃。介孔氧化硅材料因其具有大比表面积、高热稳定性和规则孔道结构等优点在催化吸附、分离提纯、生物材料、纳米材料、环境、能源等领域显示出广泛的应用前景^[2-4]。近年来,随着纳米技术的迅速发展,具有新颖拓扑结构的纳米粒子引起了人们的极大兴趣^[5-7],特别是无机氧化物(如 TiO₂、SiO₂、Fe₃O₄ 等)中空微球^[8-10],因密度低、热和力学稳定性高等特性,具有极为广阔的应用前

景。它们不仅可以作为微胶囊材料广泛应用于药物、染料、化妆品、敏感性试剂如酶和蛋白质等的可控运输和释放体系^[11-13],还可以用做轻质填料、高选择性催化剂或催化剂载体,而且在人造细胞、疾病诊断等方面也将具有极其重要的价值。目前,关于无机氧化物中空微球的研究无论在学术界还是在工业领域都掀起了很大的热潮。二氧化硅以其无毒无副作用的优良性能作为制备介孔分子筛和中空微球的首选被广泛研究。但在实际应用中,仅仅依靠介孔分子筛骨架二氧化硅的性能还远远不能满足要求,需要对介孔分子筛和中空微球的表面及孔道进行功能化处理^[14-16]。

合成纳米中空球的方法很多,如喷雾干燥法^[17]、

收稿日期:2008-10-28。收修改稿日期:2009-03-10。

国家自然科学基金资助项目(No.20671029),河南省杰出青年基金资助项目(No.0612002900)。

*通讯联系人。E-mail: zhaoyb902@henu.edu.cn; 会员登记号: S060017240M。

第一作者: 马雪慧, 女, 35 岁, 硕士, 讲师, 会员登记号: S060015649S; 研究方向: 纳米材料合成与性能。

微乳液法^[18]、模板合成法^[19,20]等。当前制备无机纳米中空球的方法主要集中在模板合成法。所用模板分软模板和硬模板。软模板法主要是利用表面活性剂形成的液晶、胶束、囊泡、气泡等为模板,控制中空颗粒大小和形状^[21,22]。硬模板法主要是以纳米粒子为模板,通过原料的填充、包裹等把模板的结构复制到产物中去,然后通过酸碱溶解、高温分解等去除模板得到产物^[23]。本文介绍了一种利用模板首先合成介孔纳米二氧化硅微球,再用水热法制备中空纳米二氧化硅微球的新方法,为中空纳米微球的制备提供了一种新思路。利用此方法,我们合成了非功能化中空纳米二氧化硅微球,巯基、氨基功能化中空纳米二氧化硅微球。并通过设计实验及表征,探讨了中空介孔纳米二氧化硅微球的形成机制。

1 实验部分

1.1 实验原料

正硅酸乙酯(TEOS, 98%天津市科密欧化学试剂开发中心),十六烷基三甲基氯化胺(CTAC, 上海山浦化工有限公司),无水乙醇(安徽安特生物化学有限公司),三乙醇胺(TEA, 天津市科密欧化学试剂有限公司),巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTES, 85%, 北京百灵威化学技术有限公司),氨丙基甲基二乙氧基硅烷(APTS, 武大有机硅新材料股份有限公司),均为分析纯,去离子水自制。

1.2 实验方案

1.2.1 中空纳米二氧化硅微球的制备

在 50 mL 三颈瓶中分别加入 17 mL H₂O, 2.8 mL 无水乙醇, 0.035 5 g CTAC, 搅拌 10 min, 再逐滴滴入 1.1 mL TEA, 室温下搅拌 20 min, 然后控温 60 °C, 在剧烈搅拌下, 逐滴滴入 1.4 mL TEOS, 搅拌反应 3 h。得到非功能化介孔二氧化硅微球样品, 将样品转移至 50 mL 高压反应釜中, 控温 110 °C 反应 48 h, 自然冷却至室温, 得到非功能化中空纳米二氧化硅样品。

在制备过程中, 将逐滴滴入 1.4 mL TEOS 替换为 1.4 mL TEOS 与 0.14 mL MPTES(或 APTS)混合并超声 5 min 后, 再在剧烈搅拌下逐滴滴入反应体系中, 制得的样品即为巯基(或氨基)功能化纳米二氧化硅样品。

所有样品均分散到无水乙醇中, 在 3 000 r·min⁻¹ 下离心 2 min, 弃去上层清液, 用 15 mL 盐酸溶到 120 mL 乙醇中做成提取液, 将醇洗后的样品超

声 30 min 分散到少量提取液中, 离心过滤, 重复 2 次以除去模板, 最后将样品超声分散到无水乙醇中, 离心过滤, 重复洗涤 2 次, 在 40 °C 烘干即可。

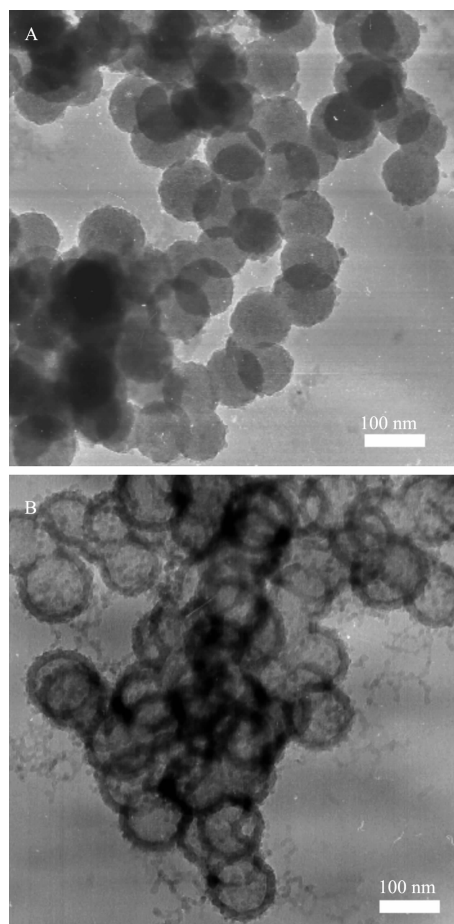
1.3 样品表征

取少许样品分散在无水乙醇中, 经超声波振荡分散后, 滴加在铜网上, 放在日本电子株式会社(JEOL Ltd.)生产的 JEM100CX-Ⅱ型透射电子显微镜下观察样品形貌; 利用日本 Seiko Instruments Inc. 生产的 EXSTAR 6000 型热重分析仪在升温速度为 10 °C·min⁻¹, 氮气气氛下得到 TG 和 DTG 数据。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 是样品的透射电子显微镜照片。水热反应前合成的是巯基功能化介孔纳米二氧化硅微球 (图



A: before the hydrothermal reaction;

B: after the hydrothermal reaction

图 1 巯基功能化介孔纳米二氧化硅微球的透射电子显微镜照片

Fig.1 TEM of thiol-functionalized mesoporous silica spheres

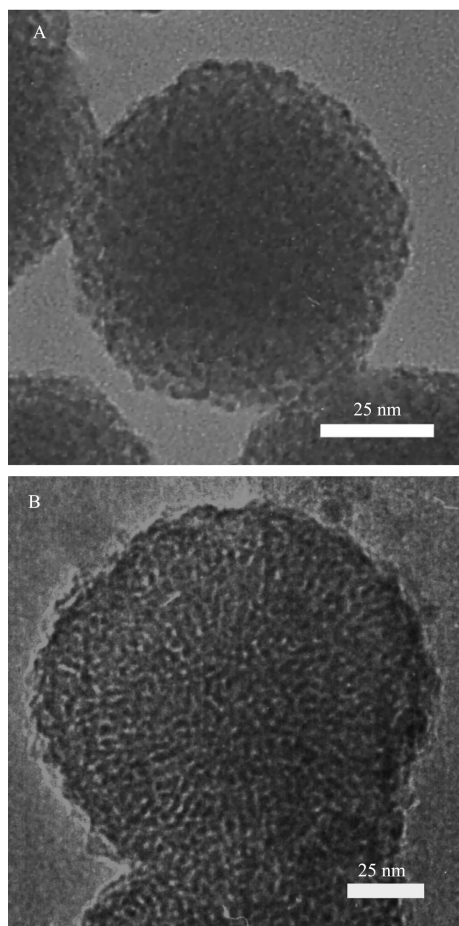
1A), 粒径均一, 为 70~90 nm, 而水热反应后介孔微球变成了中空球(图 1B), 且粒径有所增大, 外径为 110~120 nm, 球壁均匀, 壁厚约 20 nm。很明显介孔微球在水热处理过程中, 其结构发生了很大的变化。

我们认为导致形成中空球的可能原因: 一是水热条件促使微球的介孔结构变化为中空结构; 二是表面活性剂模板在水热条件下发生变化而引起介孔微球结构的改变; 三是功能化试剂改变了硅骨架与模板间的相互作用。因此, 我们设计了 4 个实验来进一步分析中空球形成的原因。

实验一, 为了确定水热条件和非水热条件对样品的影响, 我们做了保温 60 °C 的对比实验。具体方法为: 在逐滴滴入 1.4 mL TEOS 和 0.14 mL MP TES 的混合液, 搅拌反应 3 h 后, 不放入高压反应釜, 改为在三颈瓶中保温 60 °C, 48 h, 观察样品形貌。如图 2B 所示, 与水热反应前巯基功能化样品的放大透射

电子显微镜照片(图 2A)相比, 保温 60 °C, 48 h 后并没有形成中空结构, 只是介孔的孔径和粒径均有所增大。由此可知, 相同时间内, 保温 60 °C, 孔洞内产生了向外扩张的驱动力, 使孔洞和粒径均有所增大, 但驱动力较小, 并没有形成中空结构。

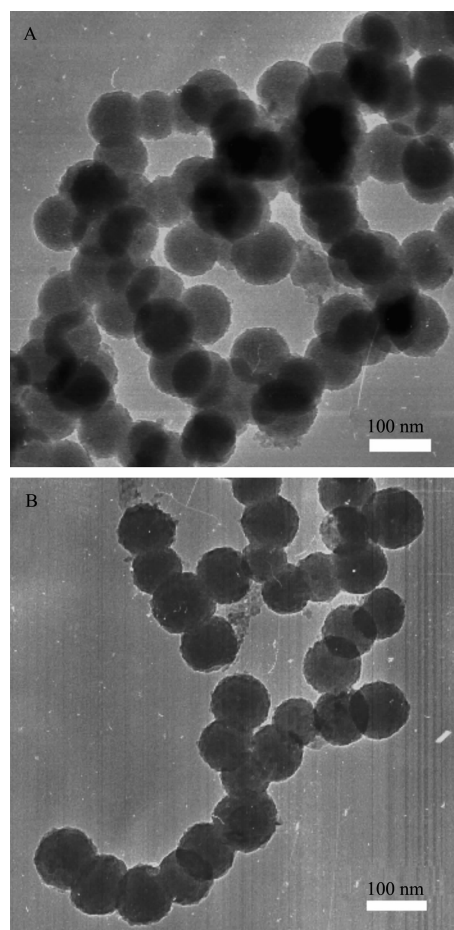
实验二, 为了考察表面活性剂模板对中空结构形成的影响, 我们将巯基功能化介孔二氧化硅微球先除去模板, 然后进行水热处理。如图 3 所示, 水热反应前, 去除模板剂的介孔微球(图 3A)较未去除模板剂的样品(图 1A), 介孔孔洞明显, 但水热反应后并没有形成空心球结构(图 3B), 粒径变化不明显。这一实验说明没有表面活性剂模板, 就不会形成中空微球。



A: before the hydrothermal reaction; B: after keep at 60 °C 48 h

图 2 巯基功能化介孔纳米二氧化硅微球的透射电子显微镜照片

Fig.2 TEM of thiol-functionalized mesoporous silica spheres



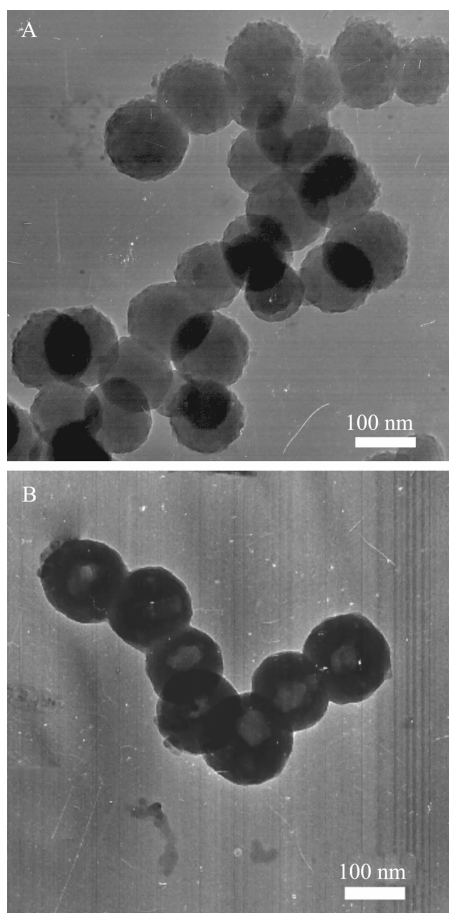
A: before the hydrothermal reactivity;

B: after the hydrothermal reactivity

图 3 去除模板剂CTAC 后的巯基功能化样品的透射电子显微镜照片

Fig.3 TEM of thiol-functionalized samples extracting templates CTAC

实验三, 为了考察功能化试剂对中空结构形成的影响, 我们制备了非功能化介孔微球, 然后在保留表面活性剂模板条件下进行水热处理, 如图 4 所示。



A: before the hydrothermal reaction;
B: after the hydrothermal reaction

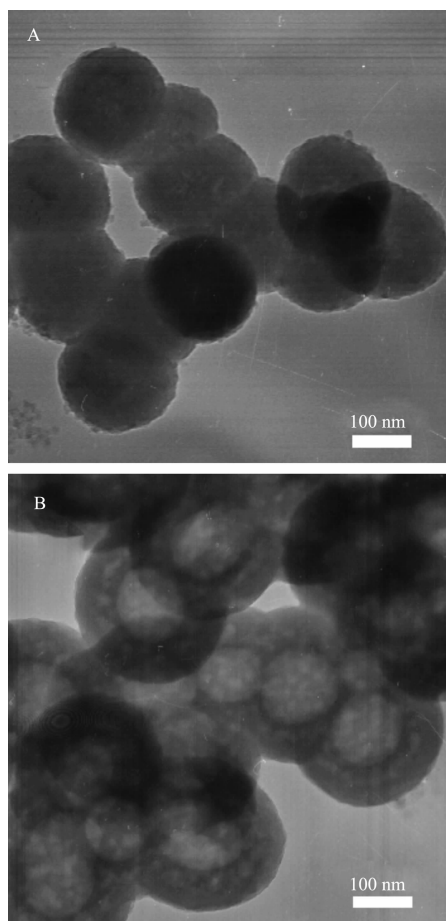
图 4 非功能化介孔纳米二氧化硅微球的透射电子显微镜照片

Fig.4 TEM of unfunctionalized mesoporous silica spheres

水热反应前,非功能化介孔二氧化硅微球(图 4A),粒径均匀为 140 nm,而水热反应后(图 4B)介孔微球变成了中空球,且粒径有所增大但不明显,约为 150 nm,孔壁较厚且厚薄不均,厚度在 18~68 nm 之间。这一实验说明功能化试剂对中空球的形成有影响,但不是介孔微球向中空微球转变的关键因素。

为了进一步探讨功能化试剂对中空球形貌的影响,我们又设计了实验四,制备了氨基功能化介孔纳米二氧化硅微球,在保留模板的条件下水热处理。水热反应前,氨基功能化介孔二氧化硅是球形结构(图 5A),粒径均匀约为 200 nm,而水热处理后介孔微球同样变成了中空球(图 5B),粒径增大,外径为 260 nm,球壁均匀,壁厚为 75 nm,从图中可以明显地看到球壁的介孔结构。这一实验进一步说明功能化试剂对中空球结构有影响。

由以上对比实验可以看出模板剂在形成空心球

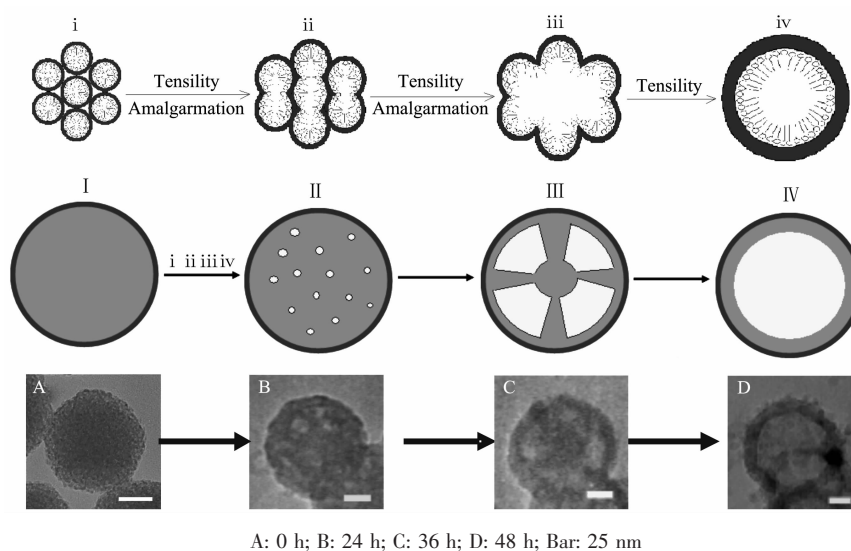


A: before the hydrothermal reaction;
B: after the hydrothermal reaction

图 5 氨基功能化介孔纳米二氧化硅微球的透射电子显微镜照片

Fig.5 TEM of amine-functionalized mesoporous silica spheres

的过程中起着决定性作用,同时功能化试剂对中空微球的结构有重要影响。中空微球的形成与水热条件下存在于介孔样品内部和外部的蒸汽化后形成的压力有关。其形成机理可能如下(图解 1):首先,反应 3 h 后形成了介孔纳米二氧化硅微球,这种微球内部存在许多孔洞,在模板存在下孔洞内表面吸附了模板剂分子,使孔内水份与外环境隔离,形成封闭体系。在 110 °C 水热条件下,孔洞内部的水被汽化产生了向外扩张的压力,这种压力促使模板和介孔骨架协同向外扩张,并导致邻近孔洞间的融合(图解 1(i~iv))。根据奥斯特瓦尔德熟化机制(Ostwald Ripening),在微球内的各个空隙处,小空隙处曲率半径小,其对应的吉布斯自由能相对高于曲率半径大的地方(即大空隙处),使小空隙周围物质不断和邻近空隙合并,融合,在现象上表现为小空隙逐渐变大,变成



Scheme 1 Schematic representation showing proposed mechanism and TEM images at different time for mesoporous silica hollow spheres

较大空隙(图解 1(I~IV))。如此往复,最终使微球形成中空结构^[24]。而除去模板的介孔二氧化硅微球,介孔之间相互贯通形成通道,变为开放体系,在水热条件下水蒸气可以顺着通道向微球外部扩散,邻近孔洞间的蒸汽压力相同,不能形成孔洞的融合,因此不能形成中空结构。

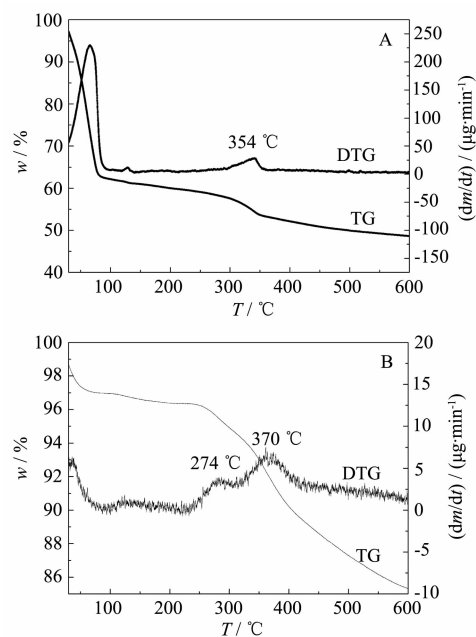
另外,在介孔二氧化硅微球形成过程中,功能化试剂键合在介孔硅的网状骨架上,对中空微球的结构形成存在一定影响。非功能化介孔硅表面存在大量的硅羟基,在水醇体系中易形成氢键,导致介孔硅表面之间相互作用较强,网状骨架不易变形、移动,形成的中空球壁较厚;巯基功能化后,介孔硅表面的部分羟基被巯丙基所取代,而巯基在水醇体系中不易形成氢键,削弱了介孔硅表面之间的相互作用,使网状骨架较为容易变形、移动,在孔内水蒸气的张力作用下,形成的中空球壁较薄;氨基功能化后,介孔硅表面的部分羟基被氨基所取代,在水醇体系中氨基更易形成氢键,增强了介孔硅表面之间的相互作用,使网状骨架变形、移动更加困难,形成的中空球壁较厚,但由于氨基官能团均匀分布硅表面,对网状骨架的变形存在调制作用,使得变形后的中空球壁非常匀称。

以上机理分析可以通过分时间段实验证明。图解 1A,B,C,D 分别为在高压反应釜中反应 0,24,36,48 h 的透射电子显微镜照片,其形貌分别对应于图解 1(I~IV)。在高压反应 24 h 时,可以看到部分介孔融和为大孔,同时伴随粒径增大,反应

36 h 时,大孔继续合并,微球内部只余下数个空穴,反应 48 h 时即形成中空结构,且粒径增大较为明显。

2.2 二氧化硅微球的热重分析

热分析是一种分析中空微球结构的间接手段。图 6A 为去除模板后的巯基功能化介孔微球的热重图。微球在室温~600 °C 间呈现 2 个连续失重的区



A: thiol-functionalized mesoporous silica spheres;
B: thiol-functionalized silica hollow spheres

图 6 去除模板剂后的介孔二氧化硅微球的热重图
Fig.6 TG/DTG curves of mesoporous silica spheres after extracting template

间,其中 100 ℃以下失重 38%,这是介孔粒子所吸附的大量水脱附所致;在 300~400 ℃区间样品失重 5%,是疏丙基官能团分解所致。在 250 ℃左右没有出现模板分子分解的失重峰^[25,26],证明模板剂已经被完全除去。图 6B 是去除模板后疏基功能化中空球的热重图。可以看出中空球在室温~600 ℃区间呈现 3 个连续失重,其中 100 ℃以下失重 3%,这是中空球吸附水脱附所致;250~350 ℃区间,样品失重 3%,这是 CTAC 分子分解所致。350~400 ℃区间是疏丙基官能团分解阶段,与介孔微球相比,其分解温度向高温方向移动了 16 ℃。由此可以证明:通过酸醇提取法可以有效地去除介孔样品的模板剂分子,但介孔球转变为中空球以后,球壁比较致密,模板剂存在于中空球内部不易去除,致使残余少量模板剂分子,同样由于球壁的保护,使官能团的分解温度升高。

3 结 论

本文介绍了一种通过水热处理介孔二氧化硅微球来制备中空二氧化硅微球的新方法,为中空纳米微球的制备提供了一种新思路,成功制备了非功能化和疏基、氨基功能化介孔中空纳米二氧化硅微球。这些多功能中空微球在选择性吸附、药物载体和生物标签等领域有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**:710~712
- [2] Joo S H, Ryoo R, Kruk M, et al. *J. Phys. Chem.*, **2002**, **106**: 4640~4646
- [3] Yamada T, Zhou H S, Hiroishi D, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**:511~513
- [4] Yonezawa T, Matsune H, Kimizuka N. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**:499~503
- [5] Nanguo L, Bradley S P, Victor I K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:15362~15363
- [6] Li X L, Liu Y Q, Fu L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 7661~7665
- [7] Han J, Song G P, Guo R. *Chem. Mater.* **2007**, **19**:973~975
- [8] Feng X M, Mao C J, Yang G, et al. *Langmuir*, **2006**, **22**:4384~4389
- [9] Li L L, Chu Y, Liu Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 2123~2127
- [10] Masahiro F, Kumi S, Ikuko S, et al. *Nano Lett.*, **2006**, **6**(12): 2925~2928
- [11] Huang H Y, Edward E R, Tomasz K, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, **121**:3805~3086
- [12] Makarova O V, Ostafin A E, Miyoshi H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:9080~9084
- [13] Ostafin A E, Siegel M, Wang Q, et al. *Micro. and Meso. Mater.*, **2003**, **57**:47~55
- [14] Melero J A, Rafael G, Gabriel M, et al. *Energy & Fuels*, **2007**, **21**:1782~1791
- [15] Ji X, Hu Q, Hampsey J E, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**: 2265~2274
- [16] Yang D, Xu Y, Wu D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 999~1004
- [17] Masaki I, Takayoshi S, Mamoru W. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**: 3780~3782
- [18] Ren T Z, Yuan Z Y, Su B L. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **374**: 170~175
- [19] Caruso F, Spasova M, Susha A, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**:109~116
- [20] Caruso R A, Susha A, Caruso F. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 400~409
- [21] XU Chao(许超), WANG Ling(王玲), LUO Hao(骆浩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(11):1941~1946
- [22] DING Shai-Xia(丁筛霞), ZHANG Wei-Xin(张卫新), XU Jun(许俊). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(11):2003~2006
- [23] PEI Ai-Hua(裴爱华), YANG Gui-Sheng(杨桂生), SHEN Zheng-Wu(沈征物). *Chinese Poly. Bull. (Gaofenzi Tongbao)*, **2005**, **4**:1~6
- [24] YU Hai-Yun(俞海云), CHEN Guo-Zhu(陈国柱), SUN Si-Xiu(孙思修), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(12):2115~2118
- [25] MA Xue-Hui(马雪慧), ZHAO Yan-Bao(赵彦保), XIAO Gao-Feng(肖高峰), et al. *Chinese J. Phys. Chem. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(3):492~496
- [26] Diaz I, Marquez A C, Mohino F, et al. *J. Catal.*, **2002**, **193**: 283~294