

以碳酸钙为模板制备不同形貌的 SiO₂ 中空粒子

姚礼峰^{*,1,2} 温丽丽¹ 石 燕¹ 李美娟^{1,2} 沈 强² 张联盟²

(武汉理工大学¹理学院化学系,²材料复合新技术国家重点实验室,武汉 430070)

摘要: 以粒径 1 μm 左右的球形和斜方碳酸钙为模板,制备了不同形貌的 SiO₂ 中空粒子。通过 SEM,TEM,XRD,BET,TGA 等对模板和中空粒子的结构和性能进行了表征,对包覆机理进行了探讨。结果表明:由于碳酸钙对壳层具有良好的物理支撑作用和化学亲和作用,SiO₂ 中空粒子不仅结构完整,孔径分布良好,而且准确地复制了模板表面的细微结构。该方法操作简便,成本低廉,适合于工业化生产。

关键词: 碳酸钙; SiO₂; 模板法; 中空粒子

中图分类号: O613.72; TQ127.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1463-04

Synthesis of SiO₂ Hollow Particles with Different Morphologies Using Calcium Carbonate Particles as Templates

YAO Li-Feng^{*,1,2} WEN Li-Li¹ SHI Yan¹ LI Mei-Juan^{1,2} SHEN Qiang² ZHANG Lian-Meng²

(¹Department of Chemistry, ²State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials

Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: Using the spherical and rhombohedral micrometer CaCO₃ as templates, SiO₂ hollow particles with different morphologies were obtained. SEM, TEM, XRD, BET and TGA were used to characterize the morphologies, crystal characterization and pore size distribution of templates and hollow particles, the preparation mechanism of hollow particles was discussed. Due to the physical supporting effect and chemical affinity interaction between CaCO₃ and SiO₂, hollow particles with uniform and intact shells replicated the fine structure of templates very well. This method is simple operation, low cost and suitable for industrial production.

Key words: calcium carbonate; silica; templating; hollow particles

0 引 言

中空粒子是一种具有特殊空腔结构的新型材料,在医药、催化、材料等领域具有良好的应用前景^[1-2]。模板法是制备中空粒子最简便有效的方法^[2-4],常用的模板有聚合物、无机氧化物、金属单质等各种硬模板和乳液滴、气泡、胶束等各种软模板。不同的模板具有不同的优缺点。硬模板(如聚苯乙烯微球、SiO₂ 球形粒子等)制备方法成熟、粒径均一、结构可

控,但是模板的去除相对麻烦,制备过程较复杂,成本较高;而软模板法在中空粒子的形貌控制等方面则略显不足,尤其是非球形中空粒子的制备存在一定困难。因此,探索简便可靠的模板对降低中空微球的制备成本,简化制备过程具有非常重要的意义。

碳酸钙原料价廉易得,制备方法简单,容易去除,而且可以得到方形、球形、片状以及花瓣形等多种形貌^[5-6]。因此,碳酸钙是一种极具潜力的模板材料。Zhang^[7]和 Chen^[8-10]等分别以球形和针状纳米级

收稿日期:2009-11-16。收修改稿日期:2010-05-10。

武汉理工大学研究生创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yaolf123@163.com

第一作者:姚礼峰,男,38岁,副教授;研究方向:无机非金属材料。

碳酸钙为模板制备了 SiO_2 中空粒子。Hou^[11]也以碳酸钙为模板制备了 TiO_2 纳米管。为了探讨其制备机理,提高中空粒子的完整性,简化制备过程,本文以微米级的球形和方形碳酸钙为模板,制备了不同形貌的 SiO_2 中空粒子。该方法条件简单,操作方便,适合大批量工业化制备。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CaCl_2 , Na_2CO_3 , 羧甲基纤维素 (CMC, 300~800 $\text{mPa}\cdot\text{s}$), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 硅酸四乙酯 (TEOS) 均购自国药集团上海化学试剂有限公司。

SEM、TEM 分别用 JSM-5610LV 型扫描电镜(日本电子株式会社)和 JEM-100CXII 型电子透射电镜(日本电子株式会社)测定;XRD 用 Rigaku D/MAX-III X 射线衍射仪(日本 Rigaku 理学公司)测定(Cu 靶 $K\alpha$);用 Tristar 3000 型比表面仪(美国 Micromeritics 仪器公司)测量孔径分布和比表面积。差热分析用 TA-Q600 综合热分析仪(美国 TA 仪器公司)测量。

1.2 碳酸钙模板的制备

球形碳酸钙参考文献^[5-6]方法合成:50 mL 0.6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液预先和 100 mL 浓度为 1% 的 CMC 溶液混合均匀,然后在超声、搅拌下迅速加入与 CaCl_2 等体积、等浓度的 Na_2CO_3 溶液,10 min 后离心,依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤,干燥得球形碳酸钙。方形碳酸钙采用等浓度的 CaCl_2 和 Na_2CO_3 溶液机械搅拌下迅速混合反应制得。

1.3 SiO_2 中空粒子的制备

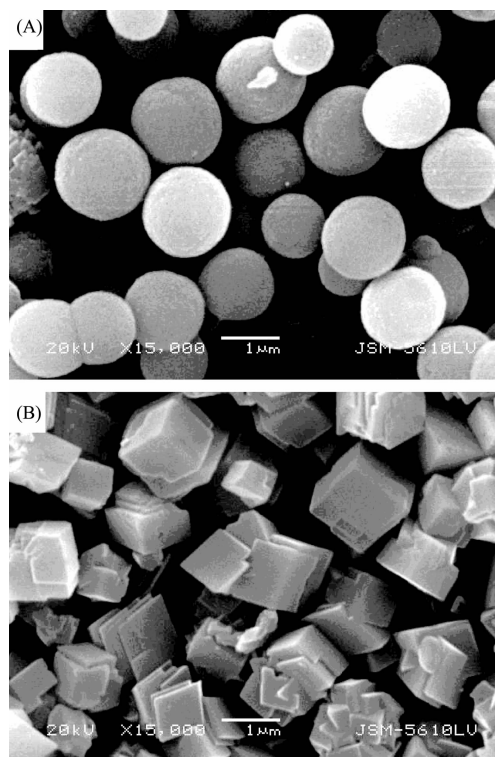
称取 1 g 碳酸钙加入到 100 mL 圆底烧瓶中,依次加入 30 mL 乙醇,20 mL 水,1.0 mL 氨水,0.10 g CTAB,1.0 mL TEOS,搅拌反应 4 h。离心,乙醇洗涤,初步干燥后在 200~300 $^{\circ}\text{C}$ 加热 2 h,冷却后用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 去除碳酸钙。然后在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 4 h,得 SiO_2 中空粒子。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钙模板的制备与表征

图 1 为碳酸钙模板的 SEM 图。加入 CMC 得到表面光滑、粒径 1 μm 左右的球形碳酸钙;未加入添加剂时得到边长约 1 μm 的斜方六面体碳酸钙。

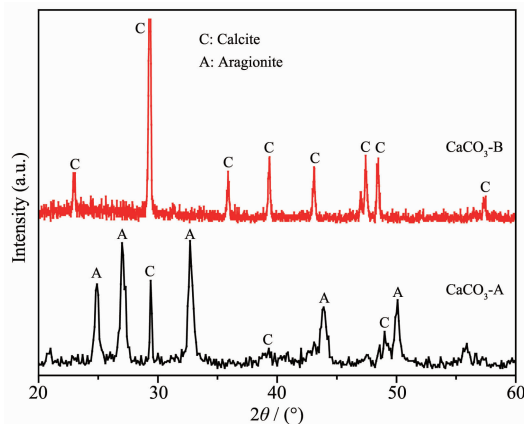
XRD 结果表明球形碳酸钙主要为球文石晶型,斜方碳酸钙为方解石晶型(见图 2)。由于球形模板中存在少量的非球形粒子(近似于椭圆形),因此其



CaCO_3 with (A) and without (B) adding CMC

图 1 碳酸钙粒子的 SEM 图

Fig.1 SEM images of CaCO_3



CaCO_3 -A: spherical CaCO_3 ; CaCO_3 -B: rhombohedral CaCO_3

图 2 不同形貌碳酸钙的 XRD 比较

Fig.2 XRD patterns of CaCO_3 with different morphologies

XRD 结果中显示出较弱的方解石衍射峰,从 SEM 图也可以看出这些表面粗糙的非球形粒子由碳酸钙微晶堆积而成的。

2.2 中空粒子的制备与机理探讨

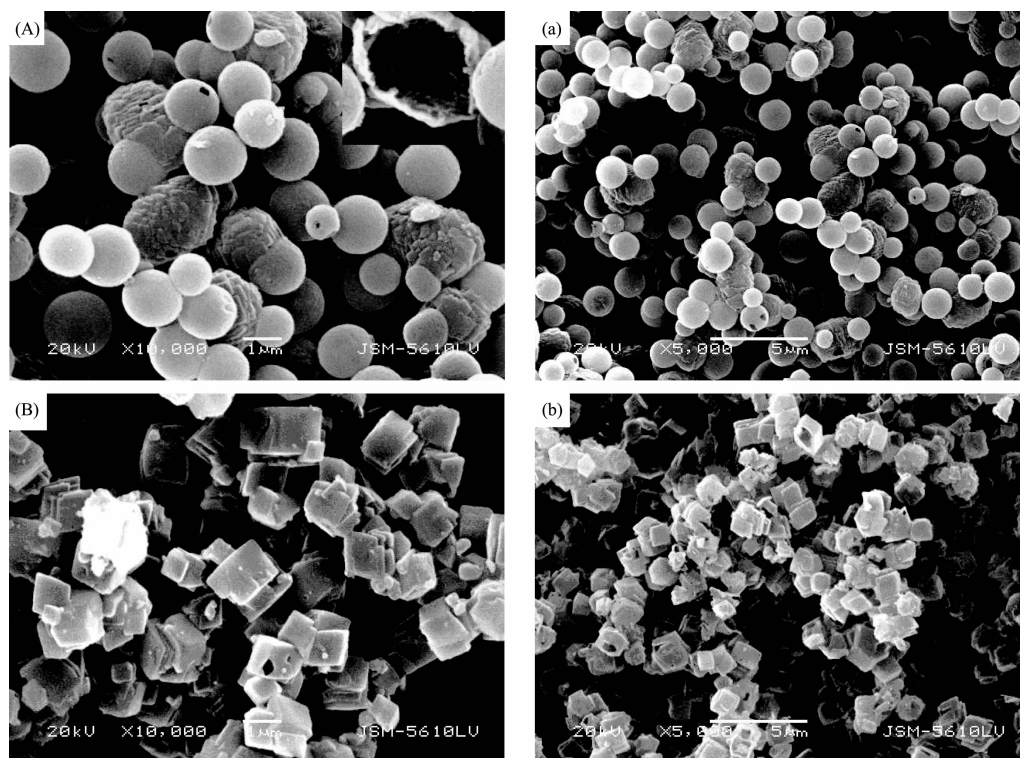
图 3 为以不同形貌的碳酸钙为模板制备的 SiO_2 中空粒子。在模板去除过程中,常常会因为壳层收缩、气体膨胀等因素导致粒子变形或者破裂。一般粒径越大、壳层越薄、形状越不规则,其完整性

越差。因此,和中空微球相比,非球形中空粒子的制备相对困难^[12-14]。但是从图 3 可以看出,不仅球形 SiO_2 中空粒子结构完整,而且椭圆形和方形中空粒子也具有非常好的完整性。

TEM 测试结果(图 4)进一步证实了其中空结构。从图中还可以看出(图 4B,C),模板的表面形貌得到了准确的复制,椭圆形模板的细微结构和方形模板的直角以及交错的晶面均得到完整保留。由于 CaCO_3 ($K_{\text{sp}}=2.80 \times 10^{-9}$) 和 CaSiO_3 ($K_{\text{sp}}=1.14 \times 10^{-8}$) 的离子积常数相近,碱性条件下 TEOS 水解产生的 SiO_3^{2-} 可

取代 CO_3^{2-} 进入碳酸钙晶格生成硅酸钙。根据晶体生长理论,硅酸钙将优先吸附溶液中的硅酸根离子,进一步通过晶粒生长形成 SiO_2 包覆层。这种良好的化学亲和性将有助于提高包覆层的均匀性。

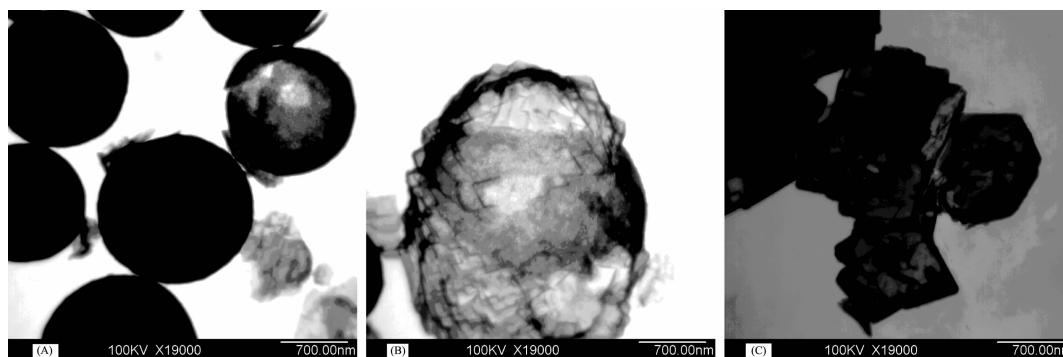
同时,碳酸钙具有较好的热稳定性和一定的机械强度,加热不会软化变形,其良好的物理支撑作用也有助于形貌的保持和完整性的提高。图 5 为直接酸溶去核得到的中空粒子。由于壳层未经过加热强化,部分中空微球萎缩成中空胶囊,其完整性也相对较差。



A, a: spherical SiO_2 ; Inset: Inner surface of a cracked oval hollow spheres; B, b: rhombohedral SiO_2

图 3 不同形貌中空粒子的 SEM 图

Fig.3 SEM images of Hollow SiO_2 particles with different morphologies



(A) Spherical SiO_2 ; (B) Oval SiO_2 ; (C) Rhombohedral SiO_2

图 4 不同形貌中空粒子的 TEM 图

Fig.4 TEM images of Hollow SiO_2 particles with different morphologies

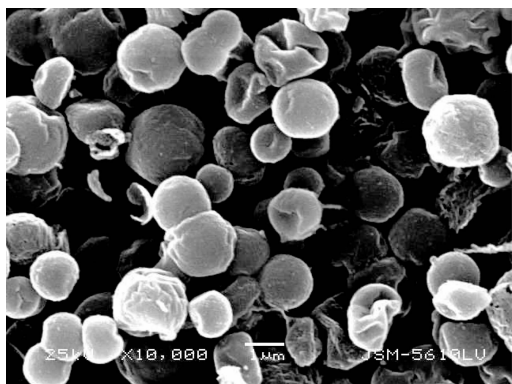


图 5 壳层未经加热强化得到的 SiO_2 中空胶囊
Fig.5 SEM image of SiO_2 capsules without heating before removing of templates

2.3 模板去除条件研究

差热分析显示碳酸钙微球开始分解的温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，由于 CaCO_3 在加热时可与 SiO_2 反应生成 CaSiO_3 ，有机物的燃烧放热则进一步降低了其反应温度^[7]，因此 $\text{CaCO}_3@\text{SiO}_2$ 核壳微球在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 就有了较明显的失重(见图 6)。 CaSiO_3 的生成将降低壳层机械强度和对酸的稳定性。为此，实验中采取了预先在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热，然后去除模板，最后再高温灼烧的办法。由于 SiO_2 壳层在此温度下已脱水强化，因此去除模板不会破坏中空粒子的完整性和表面形貌。

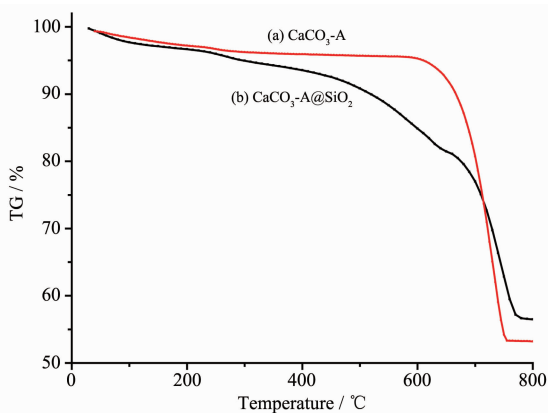


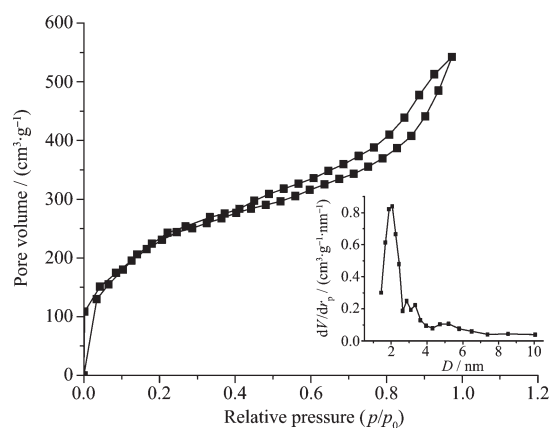
图 6 $\text{CaCO}_3\text{-A}$ (a) 和 $\text{CaCO}_3\text{-A}@\text{SiO}_2$ 核壳微球(b) 的差热分析图

Fig.6 TGA curves of $\text{CaCO}_3\text{-A}$ spheres (a) and $\text{CaCO}_3\text{-A}@\text{SiO}_2$ core shell spheres (b)

2.4 SiO_2 中空微球的孔径分布

图 7 为 SiO_2 中空微球的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图， SiO_2 中空微球的比表面积为 $794\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，最可几孔径为 1.8 nm 。该结果表明壳层具有介孔结构，同时也表明上述去核方式不会影响壳层孔

径的调控。



Inset: the pore size distributions of SiO_2 hollow spheres

图 7 SiO_2 中空微球的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherms of SiO_2 hollow spheres

参考文献:

- [1] Son S J, Bai X, Lee S B. *Drug Discovery Today*, **2007**,**12**:650-656
- [2] Lou X W, Archer L A, Yang Z C. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**:3987-4019
- [3] Ma Y R, Qi L M. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**,**335**:1-10
- [4] Zhang Q, Wang W S, Goebler J, et al. *Nano Today*, **2009**,**4**:494-507
- [5] Zhao Q H, Zhang S, Tong W J, et al. *J. Eur. Polym.*, **2006**, **42**:3341-3351
- [6] Wei W, Ma G H, Hu G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130** (47):15808-15810
- [7] Zhang S C, Li X G. *Powder Technol.*, **2004**,**141**:75-79
- [8] WANG Jie-Xin(王洁欣), WEN Li-Xiong(文利雄), HE Ping (和平), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2005**,**63**:1298-1302
- [9] Chen J F, Wang J X, Liu R J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**7**:447-449
- [10] Xiao Q G, Tao X, Chen J F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**,**46**:459-463
- [11] Hou Q, Tao X, Yang Y J, et al. *Powder Technol.*, **2010**,**198**:429-434
- [12] Lu C H, Qi L M, Yang J H, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**:2562-2567
- [13] Zhao M W, Kang W P, Zheng L Q, et al. *Mater. Lett.*, **2010**, **64**:990-992
- [14] Han Y S, Jeong G Y, Lee S Y, et al. *Mater. Lett.*, **2009**,**63**:1278-1280