

• 研究论文 •

新型球形纳米空心 SiO₂ 的模板合成方法研究

王洁欣 文利雄 和 平 陈建峰*

(北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室 教育部超重力工程研究中心 北京 100029)

摘要 以纳米碳酸钙颗粒为新颖的无机模板剂, 硅酸钠为无机硅源, 通过溶胶-凝胶法形成 CaCO₃/SiO₂ 的核壳结构; 随后通过高温煅烧、酸溶和干燥处理, 合成出了具有高比表面积的球形纳米空心二氧化硅粒子. 然后, 分别采用 TEM, SEM, EDS, XRD, FTIR 和 TG 等测试手段对样品进行了分析和表征, 并考察了不同合成条件, 如反应温度、反应 pH 值、煅烧温度和包覆反应时 SiO₂/CaCO₃ 的配比对纳米空心二氧化硅粒子的比表面积变化. 实验结果表明: 较高的反应温度如 60~80 °C, pH 值 9 左右、SiO₂ 包覆量为碳酸钙质量的 10%, 以及煅烧温度为 700 °C, 有利于形成空心形貌较好、比表面较大的球形纳米空心二氧化硅.

关键词 溶胶-凝胶; 核壳结构; 空心二氧化硅; BET 面积

Study on a Novel Template Synthesis Method for Hollow Silica Nanospheres

WANG, Jie-Xin WEN, Li-Xiong HE, Ping CHEN, Jian-Feng*

(Key Lab for Nanomaterials, Ministry of Education, Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Hollow silica nanospheres with high specific surface area were prepared by a sol-gel route using CaCO₃ nanoparticles as novel templates and sodium silicate as the silica source, followed by calcination, washing in acidic solution and a drying treatment. The samples were characterized by TEM, SEM, BET, EDS, XRD, FTIR and TG. The morphology and the BET of the prepared hollow silica were influenced by the synthesis conditions such as reaction temperature, pH, calcination temperature and SiO₂/CaCO₃ ratio, and the results indicated that hollow silica nanospheres with good morphology and large BET could be obtained under the conditions of SiO₂/CaCO₃=10%, a reactive temperature of 60—80 °C, pH≈9 and a calcination temperature of 700 °C.

Keywords sol-gel; core/shell structure; hollow silica; BET surface area

近年来, 各种空心球(hollow spheres)材料由于本身具有特殊的形貌结构而得到了人们越来越多的关注. 空心球材料可作为载体广泛应用于药物的缓释和控释、生物活性大分子的保护、催化及废水处理^[1~3]. 合成空心球的方法有很多, 其中最常用的有喷嘴反应器法(喷雾干燥或高温分解)^[4]、乳液/相分离技术(通常与溶胶-凝胶

过程相结合)^[5]、乳液/界面聚合法^[6]以及自组装过程^[7]. 最近, 以胶体粒子为模板合成空心材料引起了人们的高度重视, 各种有机和无机模板层出不穷^[8~14]. 其中, 聚苯乙烯微球(PS)由于其形貌规整, 粒径均一而被广泛用作形成空心结构的有机模板^[15~17]. 但是, 这些模板方法一般都比较难获得纳米尺度的空心结构, 而且成本较

* E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn; Tel.: 010-64446466.

Received July 5, 2004; revised March 10, 2005; accepted March 28, 2005.

国家 863 计划 (No. 2003AA302620)、国家 973 计划(No. 2003CB615807)、国家自然科学基金 (Nos. 20325621, 20236020)、北京市科技新星计划 (No. H020821270120)和中石油天然气集团公司石油科技中青年创新基金资助项目.

高, 有的还不易获得。

本工作采用较廉价的自制纳米碳酸钙颗粒作为新颖的无机模板, 以硅酸钠为硅源, 通过溶胶-凝胶法, 成功地合成出了具有较高比面积的球形纳米空心二氧化硅材料, 这为空心材料的大规模生产和应用提供了可能。

1 实验部分

1.1 样品合成

作为无机模板剂的纳米 CaCO₃ 颗粒由北京化工大学教育部超重力工程研究中心用超重力法制备^[8]; 无水乙醇、盐酸、硅酸钠(Na₂SiO₃•9H₂O)、十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)均为分析纯。

取 500 mL 浓度为 90 g/L 的碳酸钙悬浮液放入四口烧瓶, 然后加入 0.9 g 的 CTAB, 加热并恒温在 80 °C; 准确配制当量含 SiO₂ 浓度为 2% 的硅酸钠溶液, 按 SiO₂/CaCO₃ 的比例为 10% (质量比), 在 2 h 内用蠕动泵均匀地将硅酸钠溶液加入到碳酸钙悬浮液中, 同时用稀盐酸调节溶液的 pH 值到 9 或 10; 然后陈化 3 h, 随后将其过滤、洗涤, 并用乙醇冲洗, 在温度为 100~110 °C 下干燥, 筛分(250 目); 最后, 将其在 700 °C 下焙烧 5 h, 用稀盐酸将模板碳酸钙溶掉, 过滤, 洗涤, 干燥即得球形纳米空心二氧化硅材料。示意图如图 1 所示。

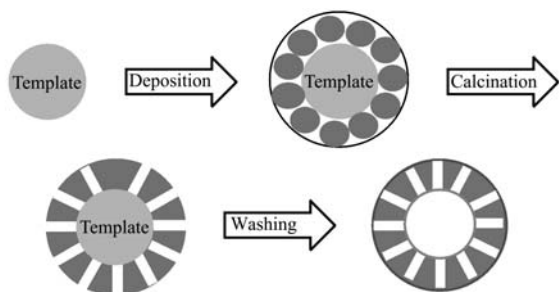


图 1 球形纳米空心二氧化硅的模板合成示意图

Figure 1 Scheme of a template synthesis method for hollow silica nanospheres

为了更好的对比, 我们在未添加 CTAB 的条件下也进行了合成实验, 发现同样能获得相同形貌的球形二氧化硅空心粒子, 但空心壳上的孔道结构会有所变化。

1.2 样品表征

用 HITACHI 的 H-800 型透射电镜对样品进行 TEM 测试; 用 JEOL-6301F 型场发射扫描电镜对样品进行 SEM 测试; 用 ASAP2010 多功能物理吸附仪来测定样品的 BET 面积; 样品的组成分析分别用日本的 LINKISIS-300 能谱仪和美国的 NEXUS-470 型 FTIR 红外光谱仪测定; 样品的结构用日本 SHIMADZU 公司的

XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行分析; TG 在德国的 STA 449C 型综合热分析仪上进行。

2 结果与讨论

图 1 中二氧化硅在碳酸钙表面的沉积包覆是合成的关键步骤。由于碳酸钙在碱性条件下(pH>8)一般都带负电, 而作为阳离子表面活性剂的 CTAB 在其临界胶束浓度(cmc=9.2×10⁻⁴ mol/L)下会形成胶束; 实验添加的 CTAB 浓度约为 4.9×10⁻³ mol/L, 可以形成胶束。它们通过静电吸引作用就能吸附到碳酸钙的表面; 而硅酸钠水解后在包覆到碳酸钙表面时, 会与胶束发生自组装作用, 这样 CTAB 胶束就充当了表面孔道的导向剂, 它能使所获得的空心粒子的壳层孔道变得相对有序, 并起到适当扩大孔径和提高空心粒子比表面的作用, 但对粒子的空心结构影响不大。

2.1 样品的形貌和成分表征

图 2(a)为作为空心模板剂的纳米 CaCO₃ 粒子的 TEM 图, 粒径大约在 50~60 nm 左右; 图 2(b)为合成的球形纳米空心 SiO₂ 的透射电镜照片, 其中箭头所指为铜网本身的支承栅栏。从图中可见, 空心结构的直径与模板的粒径相当, 空心壁厚大约在 10 nm 左右; 图 2(c)是相应的 SEM 图, 图中箭头所指处的开口表明合成的样品确为空心结构, 这与图 2(b)的结果是一致的; 图 2(d)是样品的 EDS 图谱, 显示除了在制样过程中引入的 C 元素外, 只存在 Si 和 O 元素, 这表明作为模板的 CaCO₃ 已被去除干净。而由于核模板是纳米粒子, 纳米表面效应使其表面能和表面结合能都迅速增大, 极易发生颗粒

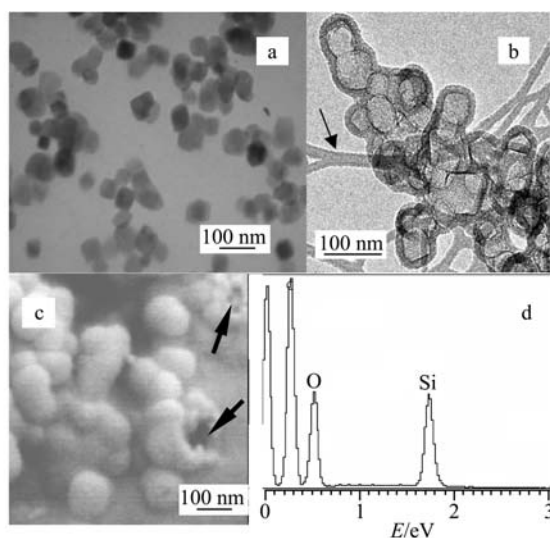


图 2 CaCO₃ 的透射电镜照片(a)和空心二氧化硅的透射电镜照片(b)、扫描电镜照片(c)以及能谱图(d)

Figure 2 TEM images of CaCO₃ (a) and TEM (b), SEM (c) images and EDS (d) of hollow silica

团聚, 分散性较差, 此时 SiO_2 可能不是全部包覆于单个 CaCO_3 颗粒上, 而是有部分包覆在 CaCO_3 的聚集体上, 这使得球的内径增大, 或形成如图 2(b)所示的“双黄”结构.

2.2 样品合成过程的研究

图 3 是模板碳酸钙和包覆了 SiO_2 的碳酸钙的 TG 分析. 从图 3 曲线 a 可见, 在氧气气氛下, 碳酸钙在大约 650°C 处开始大量分解, 到 800°C 后还没有分解完全. 而曲线 b 第一个失重段(500°C 以前)可能是由于少量水和 CTAB 的去除, 第二个失重段($500\sim 650^\circ\text{C}$)可能是由于表面包覆的 SiO_2 结构发生变化引起质量变化. 随后碳酸钙开始大量的分解. 由图可见, 包覆后的产品在 700°C 煅烧 5 h 后, 部分碳酸钙分解为氧化钙, 释放出二氧化碳, 形成一股气流对二氧化硅壳层造成冲击; 此外, 在去除碳酸钙的过程中, 也会产生大量的二氧化碳, 这都可能导致部分破损空心的出现, 这在扫描电镜图(图 2C)中可以清楚地观察到.

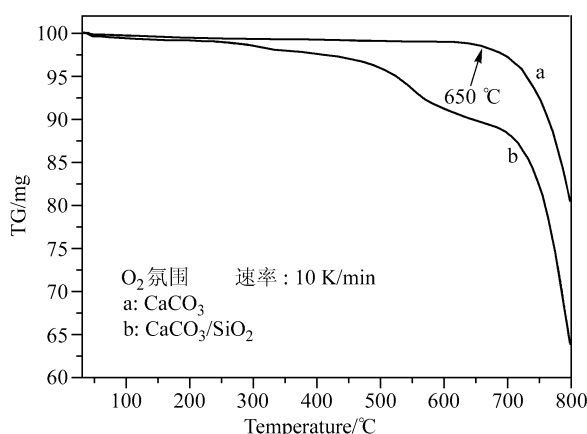


图 3 CaCO_3 (a), $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ (b) 的热重分析

Figure 3 TG curves of CaCO_3 (a) and $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ (b)

将模板材料、包覆反应完后的复合粒子、煅烧后粒子以及脱除碳酸钙后的空心二氧化硅分别进行 XRD 表征, 结果如图 4. 比较图 4(b)和图 4(a), 两种样品的峰位置和峰强度几乎没有差别, 也没有二氧化硅的 X 衍射峰, 两种样品的图谱与碳酸钙方解石标准谱图一致. 而图 4(b)中碳酸钙晶体的衍射峰依然明显, 只是略微变弱, 这是由于包覆的二氧化硅是无定型的, 量又明显少于模板碳酸钙. 在煅烧后, 由于煅烧温度在 700°C , 部分纳米碳酸钙将会分解成氧化钙, 这从图 4(c)中出现 CaO 衍射峰可以得到证明, 而 CaCO_3 峰依然存在, 只是由于部分分解而明显减弱. 图 4(d)是用稀盐酸溶掉碳酸钙后形成的空心二氧化硅纳米粒子的 XRD 图, 图中只在 23° 左右出现了一个宽峰, 表明生成的空心二氧化硅是无定型的.

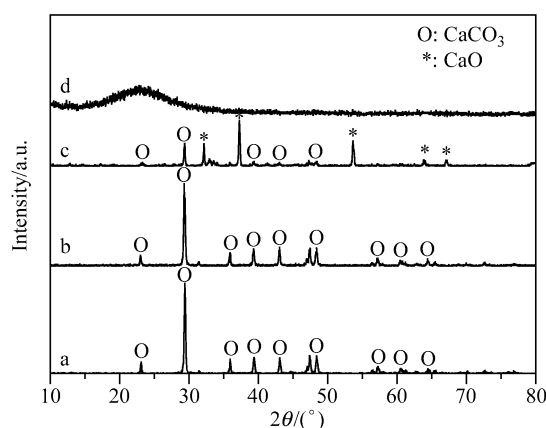


图 4 CaCO_3 (a), $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 煅烧前(b)后(c)以及空心二氧化硅(d)的 XRD 图谱

Figure 4 XRD patterns of CaCO_3 (a), $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ before (b) and after (c) calcinations, and hollow silica nanoparticles (d)

图 5 是与图 4 相对应的样品的红外光谱图. 从图 5(a)可知, 纳米碳酸钙主要峰位置为 ν_2 面外弯曲振动峰, 其波数为 874.91 cm^{-1} , ν_3 面不对称伸缩振动峰, 此峰为强宽峰, 波数在 1463.50 cm^{-1} , ν_4 面内弯曲振动峰, 波数为 713.17 cm^{-1} , ν_2 和 ν_4 均未出现分裂现象, 据手册 Sadtler Commercial Spectra IR Grating Inorganics Vo.1 No.y41k 碳酸钙红外标准谱图可知纳米碳酸钙为方解石结构, 与 XRD 结果相符. 而将图 5(b)与图 5(a)比较可知, 在保持方解石碳酸钙原有的特征峰外, 在 1085.62 , 464.05 和 797.60 cm^{-1} 处还出现了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动峰、弯曲振动峰和较弱的对称伸缩振动峰, 这表明在碳酸钙表面已包覆了一层二氧化硅. 图 5(c)是复合粒子煅烧后的红外光谱图. 由于碳酸钙的部分分解, 曲线 c 在 3642.02 cm^{-1} 处出现了 CaO 的特征峰, 而 1463.50 cm^{-1} 处的峰发生了微小的蓝移, 变为 1440.35 cm^{-1} , 但此处

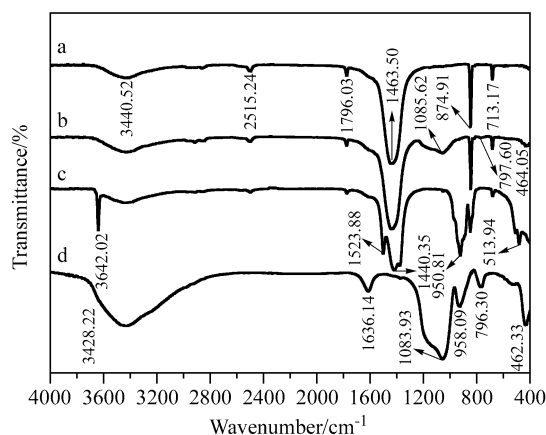


图 5 CaCO_3 (a), $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 煅烧前(b)后(c)以及空心二氧化硅(d)的红外图谱

Figure 5 FTIR patterns of CaCO_3 (a), $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ before (b) and after (c) calcinations, and hollow silica nanoparticles (d)

仍应是碳酸钙的特征峰；而在 1523.88 cm⁻¹ 处多出了一小峰，这应该也与碳酸钙的部分分解有关，其余碳酸钙的特征峰都相应的变小，而 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰和弯曲振动峰消失，但在 950.81 cm⁻¹ 处出现了一较大的峰，可能是由 Si—OH 键的伸缩振动引起的。在除去碳酸钙模板后，出现了如图 5(d) 的二氧化硅标准红外谱图。1083.93, 796.30, 462.33 cm⁻¹ 处的峰值分别是由 Si—O—Si 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动引起的，958.09 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 Si—OH 键的伸缩振动，1636.14, 3428.22 cm⁻¹ 则对应于结构水的吸收峰。

2.3 反应条件对空心粒子 BET 面积的影响

对一般的纳米材料而言，产品粒子比表面的大小是考察合成条件优劣的一个重要依据。而对于我们的球形纳米空心二氧化硅材料，空心结构、比表面和表面的平均孔径对其作为载体在缓释方面的应用影响很大。前者的大小可以通过模板碳酸钙的大小来调节，而后两者的适当增加可以通过改变反应条件来实现，因此，确定较优的合成条件也就显得尤为重要。

2.3.1 反应温度及 pH 值的影响

实验先确定反应时 SiO₂/CaCO₃ 的配比为 10%，添加 CTAB 的量为 CaCO₃ 质量的 2% (0.9 g)，煅烧温度选择 700 °C，然后在 pH=9 和 10，温度分别为 80, 60, 50, 25 °C 下进行包覆反应。从表 1 可以发现，在实验条件下，都可以获得高比表面的空心纳米粒子，但随着反应温度的升高，在不同 pH 值下，空心纳米粒子的比表面都显著增加。在 pH=9，常温 25 和 50 °C 比表面变化不明显。但在常温下合成的空心材料，形貌较差，这可能是由于常温下硅酸钠的水解很慢，在碳酸钙表面的包覆不理想造成的。而随着反应温度的增加，硅酸钠水解速度明显增加，再通过控制硅酸钠的滴加量，就可以实现较好的包覆，从而得到较理想的空心二氧化硅。而崔爱莉等^[18]关于硅酸凝胶速度随 pH 变化关系的研究结果表明，在 pH=9~10 时，硅酸凝胶速度最慢，而在 pH=6~8 时，硅酸凝胶速度最快，此外，考虑到实验用的纳米碳

酸钙在碱性条件下较稳定，因此实验主要在 pH=9~10 下进行，这样有利于二氧化硅的异相成核，从而形成较好的二氧化硅包覆层。从表 1 可见，不管在 60 还是 80 °C 下，pH=9 的条件下合成的空心材料的比表面要明显大于 pH=10，特别是在 80 °C 下更显著。这可能是由于 pH=10 时，硅酸凝胶速度太慢，导致在相同反应时间内，部分碳酸钙包覆不完全而使得比表面减小。根据表 1 结果，实验基本确定反应在 pH=9~10，温度在 60~80 °C 下进行，尤以 pH=9，温度 80 °C 较佳。

表 1 比表面随反应温度及 pH 值的变化关系

Table 1 Influence of reaction temperature and pH on BET

pH 值	温度/℃	BET/(m ² ·g ⁻¹)	pH 值	温度/℃	BET/(m ² ·g ⁻¹)
9	80	830.43	9	80	830.43
	60	644.73	10		655.88
	50	574.61	9	60	644.73
	25	560.35	10		586.07

2.3.2 包覆反应时 SiO₂/CaCO₃ 的配比、煅烧温度和是否添加 CTAB 的影响

由于在反应温度为 80 °C，pH 值为 9 条件下制得的空心二氧化硅形貌较好，比表面较大。以下实验在这两个反应条件下进行。实验通过改变包覆反应时 SiO₂/CaCO₃ 的配比、煅烧温度和是否添加 CTAB 来考察这些因素对 BET 的影响。

实验选择包覆反应时 SiO₂/CaCO₃ 的配比为 10%，20% 和 30%。从表 2 可以发现，随着 SiO₂/CaCO₃ 的增加，比表面逐渐变小，这是由于包覆量增加，壁厚也会相应的增加，导致空心颗粒的粒径变大；另一方面，硅酸钠用量的增加，在相同实验条件下，形成硅酸的速度加快，硅酸的凝胶速度也相应加快，导致包覆效果变差，可能出现均相成核，形成成核包覆。这都会造成空心二氧化硅材料比表面的下降，颗粒形貌变差。

实验中一般加入少量的 CTAB，约为碳酸钙质量的 2%。如果不加 CTAB，比表面从 840 m²/g 下降到了 734

表 2 比表面随包覆反应时 SiO₂/CaCO₃ 的配比、煅烧温度和是否加 CTAB 的变化关系

Table 2 Influence of SiO₂/CaCO₃, calcination temperature and the addition of CTAB on BET

温度/°C	pH 值	包覆反应时 SiO ₂ /CaCO ₃ 的配比	有无加 CTAB	煅烧温度/°C	BET/(m ² ·g ⁻¹)
1	80	10%	有	700	830.43
2		20%	有	700	553.72
3		30%	有	700	467.30
4		10%	无	700	734.13
5		10%	无	500	550.99
6		10%	无	350	280.71

m²/g, 下降了 12.6%, 可见是否添加 CTAB 对产品的比表面影响较大. 由于 CTAB 是一种阳离子表面活性剂, 在实验的 pH 值下, 碳酸钙表面带负电, CTAB 就可能以离子或胶束的形式吸附到碳酸钙表面, 作为有机模板形成相对较大和有序的孔道, 这就使得空心粒子的比表面变大, 孔径也比没有添加 CTAB 时要大. 一般情况下, 不添加 CTAB 形成的空心粒子表面孔道的平均孔径为 1 nm, 而加入 CTAB 后能增大到 1.8 nm 左右. 由此可见, CTAB 起到了扩孔和提高空心粒子比表面的作用, 而且只要用量适当, 并不影响空心粒子的空心形貌.

在不加 CTAB 的情况下, 考察了煅烧温度对空心粒子比表面的影响, 见表 2. 从表中可发现, 随着煅烧温度从 700 °C 降到 350 °C, 空心粒子的比表面大幅下降. 这可能是因为随着煅烧温度的升高, 无定型二氧化硅能在碳酸钙表面更好地形成结实而致密的包覆层, 同时, 这也使二氧化硅表面的孔道发生一定的收缩, 从而造成比表面的增加.

3 结论

将纳米碳酸钙作为无机模板用于制备具有高比表面的球形纳米空心二氧化硅是可行而有效的, 这为空心材料的合成提供了一条新的思路, 可以通过改变碳酸钙的形貌和大小来获得不同的空心结构. 合成条件对空心粒子的结构、比表面和形貌影响很大, 较适宜的条件为: 温度 60~80 °C, pH 值 9 左右, 包覆量可以随应用的需要而改变, 一般采用 SiO₂/CaCO₃ 为 10%, 以及煅烧温度为 700 °C. 实验还表明: 是否添加 CTAB, 并不影响二氧化硅空心结构的形成, 它只起到了提高空心粒子比表面和适当增加孔径的作用, 真正的模板还是碳酸钙.

References

- 1 Huang, H.; Remsen, E. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3805.
- 2 Caruso, F. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 413.
- 3 Chen, J. F.; Ding, H. M.; Wang, J. X.; Shao, L. *Biomaterials* **2004**, *25*, 723.
- 4 Iida, M.; Sasaki, T.; Watanabe, M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3780.
- 5 Liu, J. G.; Wilcox, D. L. *J. Mater. Res.* **1994**, *10*, 84.
- 6 Hotz, J.; Meier, W. *Langmuir* **1998**, *14*, 1031.
- 7 Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877.
- 8 Caruso, F.; Shi, X. Y.; Caruso, R. A.; Susha, A. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 740.
- 9 Bourlinos, A. B.; Karakassides, M. A.; Petridis, D. *Chem. Commun.* **2001**, *16*, 1518.
- 10 Fowler, C. E.; Khushalani, D. D.; Mann, S. *Chem. Commun.* **2001**, *19*, 2028.
- 11 Schmidt, H. T.; Ostafin, A. E. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 532.
- 12 Huang, J. X.; Xie, Y.; Li, B.; Liu, Y.; Qian, Y. T.; Zhang, S. Y. *Adv. Mater.* **2000**, *11*, 808.
- 13 Kim, S. W.; Kim, M.; Lee, W. Y.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7642.
- 14 Wang, H. G.; Chen, P.; Zheng, X. M. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1704 (in Chinese).
(王惠钢, 陈平, 郑小明, 化学学报, **2003**, *61*, 1704.)
- 15 Velev, O. D.; Kaler, E. W. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 531.
- 16 Wijnhoven, J. E. G.; Vos, W. L. *Science* **1998**, *281*, 802.
- 17 Xia, Y.; Gates, B.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 206.
- 18 Cui, A. L.; Wang, T. J.; Jin, Y.; Xiao, S. G.; Ge, X. D. *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, *19*, 1727 (in Chinese).
(崔爱莉, 王亭杰, 金涌, 肖帅刚, 盖旭东, 高等学校化学学报, **1998**, *19*, 1727.)

(A0407057 LU, Y. J.; ZHENG, G. C.)