

一种新型纳米二氧化硅微囊的制备

李筱晗¹, 朱晓莲¹, 王帅兵¹, 孟昭辉², 李春明¹, 刘巍^{1*}

(1.天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387; 2.天津科瑞达涂料化工有限公司, 天津 300387)

摘要:以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ 碱性缓冲溶液为催化剂, 采用溶胶-凝胶法制备纳米级单分散的 SiO_2 微囊。通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜和傅里叶红外光谱仪等分析手段对所制备的纳米 SiO_2 微囊进行表征。结果表明, 所制得的纳米 SiO_2 微囊形貌规整, 具有较大的空腔结构, 微囊的直径大小为 250~400 nm, 囊壁厚度为 15~35 nm, 分散性良好, 具有单分散或窄分散性。

关键词:溶胶-凝胶法; SiO_2 微囊; 纳米级微囊

中图分类号: TQ316.343

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)06-0126-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.06.026

A novel method for preparing nanometer silicon dioxide microcapsules

LI Xiao-han¹, ZHU Xiao-lian¹, WANG Shuai-bing¹, MENG Zhao-hui², LI Chun-ming¹, LIU Wei^{1*}

(1.School of Environment and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

2.Tianjin Colouroad Coatings & Chemicals Co., Ltd., Tianjin 300387, China)

Abstract: Nano-scale mono-dispersed SiO_2 microcapsules are synthesized by the sol-gel method with $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ alkaline buffer solution as catalyst, ethyl orthosilicate (TEOS) as silicon source. The as-synthesized SiO_2 microcapsules are characterized and analyzed by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). The results indicate that the as-prepared SiO_2 microcapsules are in good dispersion, uniform size and have the regular structures with a large cavity. The diameter of the microcapsules can be controlled ranging from 250 nm to 400 nm, and the thickness of the capsule shell ranging from 15 nm to 35 nm.

Key words: sol-gel method; SiO_2 microcapsule; nano-scale microcapsule

纳米二氧化硅微囊是一种具有球形形貌的空心球壳类纳米级材料, 又称二氧化硅空心微球。因其尺寸小、比表面积大、具有量子效应和表面效应等特点^[1], 以及优越的稳定性、补强性、触变性和优良的光学及机械性能, 可用作药物载体^[2]、隔热材料^[3]、催化剂载体^[4]、气体分离^[5]、复合材料^[6]等。纳米二氧化硅微囊的制备已成为材料学领域的研究热点之一。目前制备 SiO_2 微囊的方法有硬模板法^[7]、软模板法^[8]、喷雾反应法^[9]等。但大部分实验过程复杂且存在许多局限性, 如 Cong Hailin 等^[10]利用超声波产生的局部高温高压环境和具有强烈冲击力的微射流, 从而驱动化学反应的发生。该方法制备空心材料具有反应时间短, 室温下可进行, 对反应体系有较强的通用性, 但得到的空心微球尺寸、形状、壁厚、均一性都不易控制。付鑫等^[11]利用反相微乳法结合共沸精馏的方法制备空心 SiO_2 球, 但得到的空心微球平均粒径为 1.06 μm , 尺寸较大。

笔者主要结合经典 Stöber 法^[12], 通过改变反应的催化剂来研制一种新型的 SiO_2 微囊制备方法。以碱性更温和的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ 缓冲液代替了传统的氨水催化剂, 并观察不同质量分数 NaOH 、不同质量分数缓冲液下对 SiO_2 微囊粒径、囊壁厚度、微囊分散性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

无水乙醇 (分析纯), 天津市光复科技发展有限公司生产; 正硅酸乙酯 (分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; NaOH (分析纯), 天津市北方天医化学试剂生产; Na_2HPO_4 (分析纯), 天津市北方天医化学试剂厂生产。

磁力搅拌器 (RG-18 型), 巩义市予华仪器有限责任公司生产; 高速离心机 (TG16G 型), 湖南凯达科学仪器有限公司生产; SEM (Phenom ProX),

收稿日期: 2018-10-05; 修回日期: 2019-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21504063); 天津市高等学校大学生创新训练计划项目 (201710058052); 天津市企业科技特派员项目 (18JCTJC61100); 天津市教委科研计划项目 (2018KJ200)

作者简介: 李筱晗 (1996-), 女, 本科生, 主要从事纳米材料的研究及应用, 719468271@qq.com; 刘巍 (1981-), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事纳米材料的研究, 通讯联系人, liuhuiwen217@yahoo.com。

Phenom-World 生产;TEM (Hitachi H-7650), 日本 Hitachi High-Technologies 公司生产;傅里叶红外光谱仪 (Nicolet 6700), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产。

1.2 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ 缓冲液下 SiO_2 微囊的制备

称取 2 份 0.89 g 的 Na_2HPO_4 , 分别与 0.02、0.04 g 的 NaOH 溶解于 6 mL 去离子水中, 制得 2 种不同 NaOH 质量分数的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ 缓冲溶液, 量取这 2 种不同 NaOH 质量分数的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ 缓冲溶液各 3、6 mL, 分别与 50 mL 无水乙醇一同加入到 100 mL 圆底烧瓶中, 磁力搅拌 20 min。向上述溶液中加入 1 mL 正硅酸乙酯, 调节磁力搅拌器转速至 1 200 r/min 左右, 搅拌 3 min, 恢复正常搅拌速度, 搅拌 5 h 之后反应完成, 停止搅拌。将反应完成的溶液倒入离心管中, 于 10 000 r/min 的转速下离心 15 min, 去除上清液, 加水超声, 重复数次, 水洗至 $\text{pH}=7$, 得到 SiO_2 纳米微囊。将去除上清液后的 SiO_2 微囊分散在 30 mL 无水乙醇中, 密封保存。

1.3 微囊表征

利用扫描电子显微镜 (SEM) 在电压为 5.0 kV、image 模式下对制备的材料进行表征, 观察 SiO_2 微囊的粒径大小及其分布状况。

利用透射电子显微镜 (TEM) 在电压为 100 kV、电流为 10 μA 操作条件下对制备的材料进行表征, 观察 SiO_2 微囊的囊壁厚度及其均一程度。

利用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 分析 SiO_2 微囊的分子结构和化学基团, 分辨率为 4 cm^{-1} , transmission 模式, 用 KBr 以 100:1 的质量比稀释样品, 压片测定。

1.4 微囊粒径及囊壁厚度的计算

根据扫描电子显微镜的表征结果, 统计 SiO_2 微囊的粒径。测量大于 50 个粒子的粒径, 计算微囊粒径及分布:

$$D_w = \frac{\sum_{i=1}^k n_i D_i^4}{\sum_{i=1}^k n_i D_i^3}$$

$$D_n = \frac{\sum_{i=1}^k n_i D_i}{\sum_{i=1}^k n_i}$$

$$U = D_w / D_n$$

其中: D_w 为微囊的重均粒径; D_n 为微囊的数均粒径; n 为所测量的微囊数; U 为微囊粒径的分散度, 其值越小, 粒径分散越小, 一般 $U < 1.05$ 的微囊为单分散。

根据透射电子显微镜的表征结果统计 SiO_2 微囊的囊壁厚度。测量大于 50 个粒子的囊壁厚度, 采用上述公式计算微囊的囊壁厚度及厚度分散度 U_t 。

2 结果与讨论

采用 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ 缓冲液代替经典 Stöber 法中的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂, 通过搅拌使 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ 缓冲液成为分散于乙醇相中极小的纳米分散相。由于碱性组分会集中于这些纳米微相中, 当硅源 (TEOS) 加入此体系后, TEOS 的缩合反应将围绕这些小颗粒进行。于是在碱性条件下微相的外层最终形成 SiO_2 外壳, 洗去 Na_2HPO_4 组分后制得 SiO_2 微囊。

由于不同质量分数 NaOH 、不同质量分数缓冲液对二氧化硅微囊的囊壁厚度、粒径及分散情况有影响, 在相同实验环境和步骤下改变 NaOH 质量分数以及缓冲液质量分数, 对制得的 SiO_2 微囊进行 SEM、TEM、FT-IR 表征及分析。

2.1 SiO_2 微囊的表征

2.1.1 SiO_2 微囊的 SEM 分析

分别选取不同单因素组分中样品进行扫描电镜表征, 结果如图 1 所示。由于 SEM 电子探测器所收集的是背散射电子 (BSE), BSE 发射于样品表面较深处, 因为所制得的 SiO_2 微囊壁很薄, 所以从 SiO_2 微囊的 SEM 图也能直接看出 SiO_2 微囊的空腔结构。从图 1 可以看出, 所制备的 SiO_2 微囊颗粒分布

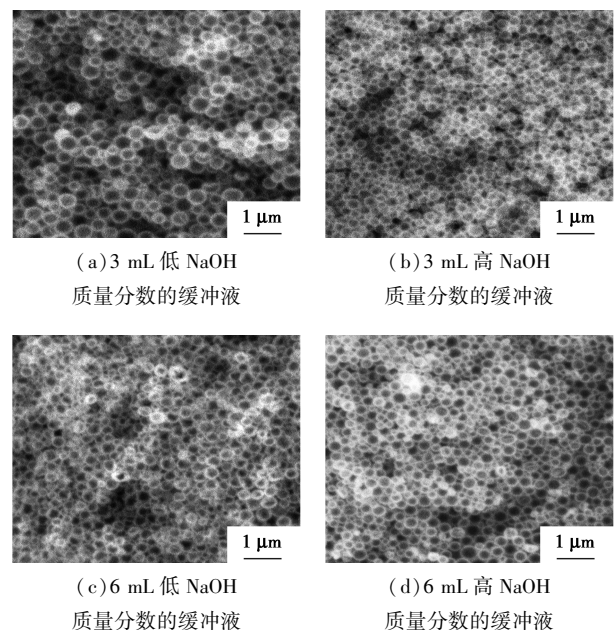


图 1 不同质量分数 NaOH 、不同用量缓冲液制得的 SiO_2 微囊 SEM 图

较均匀,粒径尺寸大约在 300~400 nm。同时, SiO_2 微囊规则排列,具有很好的球形结构。其中 3 mL 低 NaOH 质量分数的缓冲液下所制得的 SiO_2 微囊单分散性较差,这是由于在粒子增大过程中,还有部分小粒子未能完全聚合成较大的粒子,导致粒子不够均匀。3 mL 高 NaOH 质量分数的缓冲液下所制得的 SiO_2 微囊单分散性较好、粒径均一度高。

2.1.2 SiO_2 微囊的 TEM 分析

由于 SiO_2 微囊粒径很小,采用 TEM 进一步观测 SiO_2 微囊的内部结构,以便得到更精确的囊壁尺寸。分别选取不同单因素组中样品进行透射电镜表征,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,在不同缓冲液配比及用量下,所制得的 SiO_2 微囊球形规整、壁厚均一且薄,囊壁厚度约为 15~35 nm。通过透射电子显微镜可以明显看出,低用量、低 NaOH 质量分数缓冲液下所制得的 SiO_2 微囊粒径较大且均一度低,这是由于在低碱性环境下,体系的聚合度增大,聚合速率小,导致粒径越大。高用量、高浓度的缓冲液下所制得的 SiO_2 微囊壁较厚,同样,高浓度、低用量缓冲液下制得的 SiO_2 微囊壁却较薄,这是由于碱性缓冲液用量影响体系的聚合速率或聚合度。

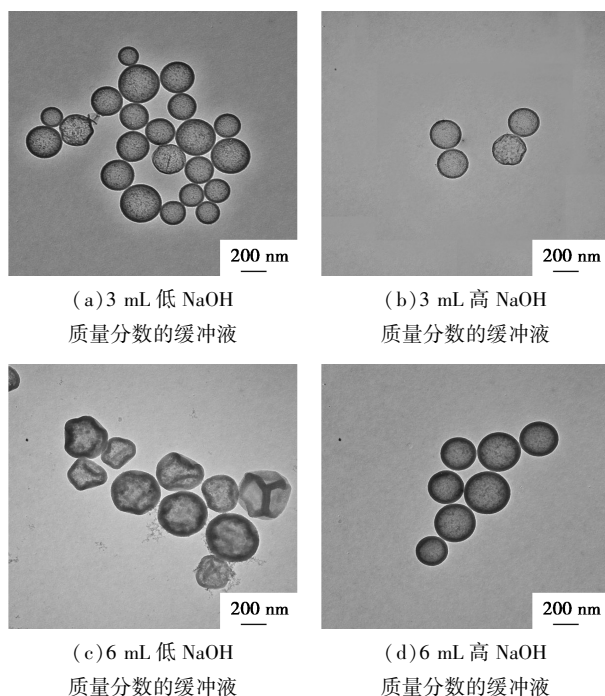
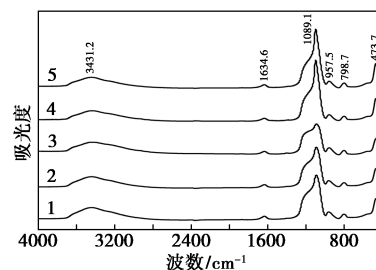


图 2 不同质量分数 NaOH、不同用量缓冲液制得的 SiO_2 微囊 TEM 图

2.1.3 SiO_2 微囊的 FT-IR 分析

不同质量分数 NaOH、不同质量分数的缓冲液制备的 SiO_2 微囊的红外光谱如图 3 所示。为了便于比较,对氨水条件下制备的 SiO_2 微球也进行了分

析,并对数据以波长为 787.7 cm^{-1} 处 Si-O-Si 对称伸缩吸收峰为基准峰,进行峰面积归一化处理。由图 3 可以看出,改变催化剂,不改变特征峰。 3431.2 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 反对称伸缩振动; 1634.6 cm^{-1} 处为 H-O-H 弯曲振动吸收峰; 1089.1 cm^{-1} 处强而宽的吸收带是 Si-O-Si 的横向和纵向对称伸缩吸收峰; 957.5 cm^{-1} 处为 Si-OH 对称伸缩振动吸收峰; 798.7 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 对称伸缩吸收峰; 473.7 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 的弯曲振动峰。通过对波长为 950 cm^{-1} 的 Si-OH 对称伸缩振动吸收峰进行峰面积计算,得到在该处各谱线峰面积大小顺序为:谱线 3>谱线 2>谱线 4>谱线 5。根据聚合机理的推测, SiO_2 微囊粒径越小、囊壁越薄,其表面 $-\text{OH}$ 应越多。谱线 3 中 SiO_2 微囊粒径最小,囊壁较薄,所以其表面 $-\text{OH}$ 最多;谱线 2 的粒径虽较大,但囊壁最薄,故其表面 $-\text{OH}$ 较多;谱线 5 虽然粒径较小,但囊壁最厚,使得表面 $-\text{OH}$ 变少。



1—氨水;2—低 NaOH 质量分数、低质量分数缓冲液;
3—高 NaOH 质量分数、低质量分数缓冲液;
4—低 NaOH 质量分数、高质量分数缓冲液;
5—高 NaOH 质量分数、高质量分数缓冲液

图 3 氨水条件下制备的 SiO_2 微球及不同质量分数 NaOH、不同质量分数的缓冲液制备的 SiO_2 微囊 FT-IR 图

2.2 实验结果分析

用 NaOH 质量与 Na_2HPO_4 和 NaOH 总质量之比来表示 NaOH 的质量分数;以缓冲溶液质量与总溶液质量之比表示缓冲液质量分数。观察在制备二氧化硅微囊的反应体系中,加入不同质量分数 NaOH、不同质量分数的缓冲液时,粒径、壁厚度和分布系数的变化情况如表 1 所示。

由表 1 可以看出,所制得的 SiO_2 微囊粒径呈单分散,囊壁厚度呈单分散或窄分散。其中低质量分数 NaOH、低质量分数缓冲液下制得的 SiO_2 微囊粒径最大,囊壁厚度最薄,但是微囊粒径及囊壁厚度单分散性较差。随着碱性缓冲液质量分数的增加, SiO_2 微囊囊壁厚度明显变厚。

表1 NaOH质量分数及缓冲液质量分数对SiO₂微囊制备的影响

样品	NaOH质量分数/%	缓冲液质量分数/%	囊壁厚度/nm	U_t	D_n /nm	D_w /nm	$U_{\text{粒径}}$
1	1.80	5.88	15.17	1.17	397.92	387.23	1.03
2	4.72	5.88	18.13	1.01	303.36	298.96	1.01
3	1.80	11.76	25.66	1.10	344.46	334.28	1.03
4	4.72	11.76	33.32	1.14	311.50	305.42	1.02

2.2.1 不同NaOH质量分数的缓冲液对SiO₂微囊制备的影响

缓冲液中NaOH的质量分数主要影响所制得的SiO₂微囊的粒径大小。3 mL低NaOH质量分数缓冲液下制得的SiO₂微囊为单分散、窄分布,但分布不均。3 mL高NaOH质量分数缓冲液下制得的SiO₂微囊分布较均匀,粒径明显变小。6 mL低NaOH质量分数的缓冲液下制得的SiO₂微囊整齐均一分布,但没有达到均一分布的程度。6 mL高NaOH质量分数的缓冲液下制得的SiO₂微囊排布较为整齐。图1(a)~图1(d)中微囊平均粒径分别为387、299、334、305 nm。由表1可以看出,制得的SiO₂微囊呈单分散。在相同条件下,随着NaOH质量分数的增大,所制得的样品粒径逐渐减小,且分散度越来越好。这是因为随着NaOH质量分数的增大,聚合速率增大,使得粒径变小。

2.2.2 不同质量分数缓冲液对SiO₂微囊制备的影响

缓冲液的质量分数主要影响所制得的SiO₂微囊的囊壁厚度。低质量分数缓冲液下制得的SiO₂微囊的囊壁极薄;高质量分数缓冲液制得的SiO₂微囊明显变厚。图2(a)~图2(d)中微囊囊壁厚度分别为15、18、26、33 nm。由图2(d)中可以看出,微囊球形完整、表面光滑且微囊大小均一。由图2可以看出,随着缓冲溶液质量分数的增加,制得的SiO₂微囊囊壁厚度越来越大。

3 结论

采用溶胶-凝胶法,以Na₂HPO₄·12H₂O-NaOH缓冲溶液为催化剂,一步法制得纳米SiO₂微囊。所得纳米二氧化硅微囊直径在250~400 nm之间,囊壁厚度为15~35 nm,微囊形态可控,呈单分散分布,囊壁均匀且薄,具有较大的空腔结构,且分散性好。

相同实验环境和步骤下改变NaOH质量分数以及Na₂HPO₄·12H₂O-NaOH缓冲溶液质量分数,观察在制备二氧化硅微囊的反应体系中加入不同质量分数NaOH、不同质量分数缓冲液时,SiO₂微囊粒径、囊壁厚度的变化。结果表明,随着NaOH质量分数的增加,制得的SiO₂微囊粒径变小。随着缓冲溶液质量分数的减少,制得的SiO₂微囊囊壁厚度变薄。

参考文献

- [1] 张斯,黄海亮,易国斌,等.PMMA-b-PHEMA/纳米SiO₂复合材料的制备与性能[J].现代化工,2013,33(7):63-64.
- [2] Chen J F, Ding H M, Wang J X, et al. Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application[J]. Biomaterials, 2004, 25(4): 723-727.
- [3] Gao T, Jelle B P, Sandberg I I C, et al. Monodisperse hollow silica nanospheres for nano insulation materials: Synthesis, characterization, and life cycle assessment [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(3): 761-767.
- [4] Yadav M, Akita T, Tsymori N, et al. Strong metal-molecular support interaction (SMMSI): Amine-functionalized gold nanoparticles encapsulated in silica nanospheres highly active for catalytic decomposition of formic acid[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(25): 12582-12586.
- [5] Peters T A, Fontalvo J, Vorstman M A G, et al. Hollow fibre microporous silica membranes for gas separation and pervaporation: Synthesis, performance and stability[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 248(1): 73-80.
- [6] 解林艳,李群艳,王志宏,等.介孔SiO₂/Fe₃O₄中空磁性复合微球的制备与表征[J].无机化学学报,2010,26(10):1756-1760.
- [7] Deng Tiansong, Marlow Frank. Synthesis of monodisperse polystyrene@ vinyl-SiO₂ core-shell particles and hollow SiO₂ spheres[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(3): 536-542.
- [8] Hah Hoe Jin, Kim Jung Soo, Jeon Byung Jun, et al. Simple preparation of monodisperse hollow silica particles without using templates [J]. Chemical Communications, 2003, (14): 1712-1713.
- [9] Tartaj Pedro, Gonzalez Carreno Teresita, Serna Carlos J. Single step nanoengineering of silica coated maghemite hollow spheres with tunable magnetic properties [J]. Advanced Materials, 2001, 13(21): 1620-1624.
- [10] Cong Hailin, Wang Jilei, Yu Bing, et al. Fabrication of monodisperse anisotropic silica hollow microspheres using polymeric cave particles as templates[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 411: 41-46.
- [11] 付鑫,张震威,姜兴茂.一步法制备单分散空心SiO₂及其应用研究[J].化工新型材料,2016,44(5):212-214.
- [12] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range[J]. J Colloid Interface Sci, 1968, 26: 62-69. ■