

功能化 SiO₂ 复合微纳米材料研究进展

贾万宝*, 酒红芳, 黄长水, 焦红倩, 常建霞

(中北大学理学院, 山西 太原 030051)

摘要:综述了近几年国内外获得的一些用于药物负载、工业催化、环境保护、能源存储等新型的复合微纳米材料研究进展, 分析了现阶段复合微纳米材料的研究难点, 并对未来研究方向予以展望。

关键词:功能化 SiO₂; 微纳米材料; 药物载体; 工业催化

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0060-05

Research progress of functional SiO₂ composite micro-nanomaterials

JIA Wan-bao*, JIU Hong-fang, HUANG Chang-shui, JIAO Hong-qian, CHANG Jian-xia

(College of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Some novel composite micro/nano materials applied in drug delivery systems, industrial catalysis, environmental protection and energy storage have been summarized. The research difficulties in micro or nano composite materials at present are analyzed. The research directions in the future are also prospected.

Key words: functionalized SiO₂; micro-nanomaterials; drug delivery systems; industrial catalysis

近年来,材料科学不断朝着交叉领域方向发展,研究不再局限于以往传统化合物,而转向有机、无机、高分子以及生物材料的复合。设计和合成可控的结构有序性纳米复合粒子成为人们致力研究的热点。为获得结构与组成良好的微纳米复合材料,满足纳米技术在纳米复合材料合成和工业生产方面的要求,寻找与开发有效的制备方法成为纳米复合粒子研究与开发的关键所在。同样,在基础研究和学术领域,特别是胶体与表面化学,复合微纳米粒子因其组成、尺寸和结构的不同而具有光、电和化学等特性,已经受到研究人员的广泛关注。自1968年Stöber等^[1]成功地合成二氧化硅的球形粒子以来,纳米到微米尺度的SiO₂球形粒子的合成、表征及应用受到极大的关注。由于SiO₂具有化学惰性、较高的热稳定性、生物相容性等特性,一般用于壳层材料,对不稳定的0维或1维纳米材料表面包覆,提高其稳定性,增加其应用范围。例如,将SiO₂包覆在金颗粒表面,不但起到稳定作用,而且可以调控光学性质^[2],包覆在磁性颗粒表面提高磁流体的稳定性^[3],包覆在TiO₂催化剂表面阻止其发生团聚^[4],包覆在CdS表面起到光解保护作用^[5],包覆在羟基磷灰石(HAp)表面提高其生物相容性^[6]。

通过各种途径合成的SiO₂复合微纳米材料已成为材料化学研究的前沿和热点。与普通纳米颗粒相比,复合微纳米材料的化学性能、电学性能、光学性能、力学性能、磁性能等可以通过改变功能组起来

进行预测和调节,复合微纳米材料中具有特殊形貌结构的微纳米材料不断涌现,使功能材料的发展更加迅速,同时存在着巨大的应用潜力,比如在催化、磁性材料、传感器、工程、电子材料、光学材料以及高强、高密度材料的烧结、催化、传感等方面,还用于智能材料、功能涂层材料等。制备技术含量高、附加值高的SiO₂复合微纳米材料,关键就是精确控制其尺寸、形貌和组织结构,从而提升产品的价值^[7-8]。本文中结合最新文献,着重对药物载体、催化领域和新能源中功能SiO₂复合微纳米材料的制备和应用进行了概述。

1 药物载体中的应用

在医药卫生方面,单一材料往往不能满足应用的需求,因此通过将几种功能材料组合在一起,使几种功能同时发挥效用。药物载体是微纳米材料应用的一个重要方向,许多非水溶性和稳定性差的药物都可以通过微纳米材料包覆的方式进入人体病灶。通过控制微纳米载体的孔径、表面性质等可以实现药物的缓释、定点释放和条件响应释放。Xu等^[9]利用近球形磁性Fe₃O₄作为模板,采用改进的Stöber法将有序介孔SiO₂包覆在磁性粒子表面,经表面氨基改性后,金纳米胶体粒子通过较强的配位作用和静电引力修饰在SiO₂壳层表面(如图1),制备出粒径在300 nm左右的Fe₃O₄@SiO₂@Au复合微球。具有对模型药物IBU良好的负载与缓释能力,以及

和有机荧光染料异硫氰酸荧光素将二氧化硅纳米壳层功能化,这样就分别获得了具有疏水能力和具有荧光标识能力的 SiO_2 微球。对于荧光标识,由于有机荧光染料容易发生光降解和荧光猝灭,而量子点具有生物毒性^[15],这些不利因素限制了功能化材料的应用范围。Ren 等^[16]在 CoFe_2O_4 铁氧体表面选择修饰了稀土发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$,并且利用添加 SiO_2 过渡层,有效地阻止了磁性核对稀土荧光层的荧光猝灭作用,制备出具有磁性核、多孔 SiO_2 壳层和修饰了稀土荧光材料的复合微球,可以按照需要在外加磁场的作用下引导至指定地点进行药物释放或者进行荧光标识。

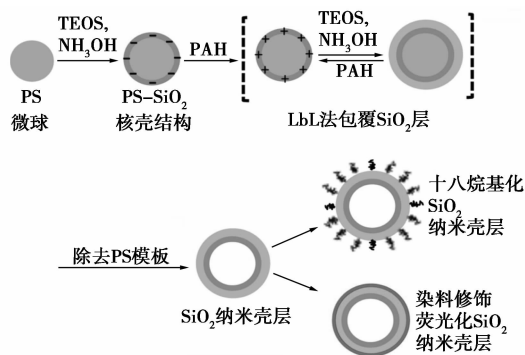


图 2 以 PS 微球为模板, LbL 法制备中空 SiO_2 及其表面的功能化机理示意图

2 催化与环境保护中的应用

在催化应用方面,组装获取所需要的多功能微纳米材料是实际应用的研究热点之一。Xu 等^[17]通过两步法在 SiO_2 基质上沉积贵金属纳米催化剂的方式,得到了 $\text{Pt-Co}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Au-Co}/\text{SiO}_2$ 2 种催化剂。经过一系列的比较研究,发现贵金属纳米粒子与钴氧化物之间的紧密接触,对 CO 的氧化活性有着很大的影响,而且催化剂的氧化处理对 $\text{Pt-Co}/\text{SiO}_2$ 的影响较大,是一种用于费托合成理想的催化体系。Sun 等^[18]使用 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 为模板,利用 SiO_2 表面容易被修饰的特性,通过共价键将乙酰丙酮 $\text{Cu}(\text{Co})$ 配合物锚固在模板表面,组成了能催化苯乙烯氧化并且可回收重复利用的纳米催化剂,表现出对苯乙烯良好的催化转化能力,而且相比均相催化剂有更好的氧化选择性。可以利用磁性将纳米催化剂用不影响催化活性的方式从反应体系中分离出来重复使用,催化剂回收操作优于耗时耗能的过滤和离心,符合绿色化学和可持续发展的要求,是现代精细化工产业发展的一个主要方向。在环境保

护与污染处理方面, SiO_2 由于其出色的稳定性和容易功能化的特性,得到研究者的青睐。Pinho 等^[19]使用商品 P25 催化剂和乙氧基硅烷低聚物 TES40 在非离子表面活性剂正辛胺存在的情况下,通过控制物料配比的方式,在室温条件下制备了 2D 和 3D 的具有介孔的 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 复合催化剂。研究了复合催化剂对目标染料甲基蓝的紫外光降解效率和在暗室环境下的吸附能力,结果表明,在介孔 SiO_2 对有机染料吸附和 TiO_2 对染料的紫外光降解的协同作用下,复合催化剂对有机染料表现出快速清除的能力。Srivastava 等^[20]从稻壳中获得的 SiO_2 结合磁性的 Fe_3O_4 粒子形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 复合粒子,利用 SiO_2 的吸附性能,将其用于对含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 废水的处理。既利用了农业废弃物有效处理了重金属废水,做到了一举两得的效果,而且还可以利用磁性能进一步分离载体。

3 能源存储与转化中的应用

在能源存储与转化方面, SiO_2 复合微纳米材料同样有广泛的应用。Favors 等^[21]使用商业购买的 AAO(多孔阳极氧化铝)作为模板,在真空条件下热分解聚二甲基硅烷(PDMS)经气相沉积的方式将 SiO_2 沉积在 AAO 模板上,通过精确控制气相沉积的条件,使 SiO_2 相形成均匀连续的管状网络,之后用磷酸除去 AAO 模板就得到了聚集成束状的 SiO_2 管,经过超声分散处理后,形成便于使用的分散 SiO_2 纳米管,管壁厚度约为 20 nm,管径 200 nm(见图 3、图 4)。以 SiO_2 纳米管为阳极,锂片作为对电极组装成 2032 纽扣电池后,经过电化学性能测试,在 100 次循环后, SiO_2 纳米管表现出高度稳定的可逆容量达到 1 266 mAh/g,而且几乎没有容量损失。对经过横流充放电循环测试后的 SiO_2 纳米管做了形貌和组成分析, SiO_2 纳米管除了由于锂单质导致生成的 Si 组分使管壁厚度有所增加,形成了复合中空管,而且结构没有破碎,说明管装中空结构的存在有效地抑制了充放电循环过程中电极材料的体积效应^[22]。另外, Xiao 等^[23]将 SiO_2 与 P(VDF-HFP) 聚合物复合到一起作为纳米复合聚电解质隔膜,并在 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池中进行了测试,表现出较高的热稳定性和循环性能。此外 Hwang 等^[24]使用 Ag 纳米粒子修饰 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合中空球,将其作为燃料敏化太阳能电池(DSSCs)的光阳极材料,由于纳米银的局域型表面等离子体共振效应(LSPR)^[25]和中空腔的光散射效应,复合中空球表现出增强的光吸收

能力,与单组成的光阳极材料相比有效地提高了光电转换效率(PCE),同时也为钙钛矿型、有机和混合型太阳能电池的电极材料的设计与合成提供了极有价值的参考。

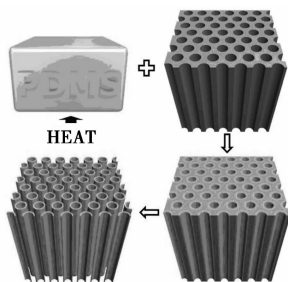


图3 SiO₂ 纳米管合成机理示意图

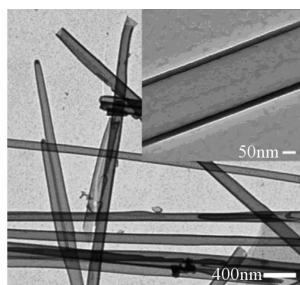


图4 SiO₂ 纳米管的 TEM 照片

4 研究难点

与微纳米复合材料出色的表现形成鲜明对比的是,其制备或生产工艺比较繁复,不利于降低生产成本,成为其走向大规模应用的瓶颈。另外,如何有效地通过控制微纳米材料的形貌、尺寸,以便获得期望的性能,在这方面仍有很大的技术难题和理论问题。Zoldesi 等^[26]报道通过溶胶-凝胶包覆不同反应时段的聚二甲基硅氧烷(PDMS)液核,形成了中空 SiO₂ 微球(a和b)、微胶囊(c和d)和微孔毡(e和f)产物的 TEM 图,如图5。形成3种中空形貌最可能的原因是由于壳层的收缩和液核共同作用导致的。除了加料时间不同会影响产品形貌外,温度升高到50℃时,可以把这个过程缩短到40 h之内。中空微球的壳厚度约为20 nm,粒径为200 nm。包封在乳液中的单体水解缩合是使壳层加厚的主要原因,也使得壳层表现出交联多孔的网络结构。溶胶-凝胶包覆乳液模板同样也可以用来合成其他金属氧化物中空微球,比如 TiO₂、Al₂O₃ 和铝硅酸盐。除了溶胶-凝胶包覆乳液模板法,界面聚合、溶剂热反应或者其他沉淀反应法也可以被用来合成具有中空微结构或用来进行复合其他功能材料。Goethals 等^[27]则

对比了层层自组装(LbL)方法和直接核壳法制备的 SiO₂ 复合高分子壳聚糖微胶囊,通过对2种产品性能上的比较发现,使用较简单的直接核壳法制备的微纳米胶囊,测试结果重复性好;而用比较烦琐的LbL法则受到条件和操作等的多种因素影响。说明从理论上精确控制复合微纳米材料的结构与功能仍有相当长的路要走。

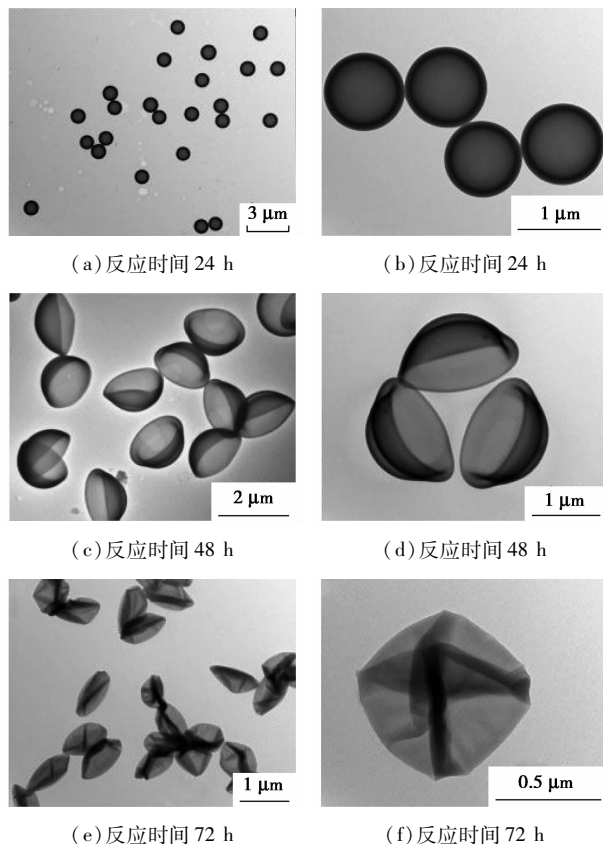


图5 中空 SiO₂ 微球的 TEM 照片、

5 结语

由于 SiO₂ 组分在功能复合微纳米材料中优异的表现效果,结合不同的功能材料形成具有特定用途的新型材料拥有潜在应用价值,依然是当前研究的热点,但是对于设计合成具有新型结构和功能的复合微纳米材料具有很大挑战性。尽管有大量报道这方面的文献,但是对于大规模的合成与应用依然面临巨大的挑战,合成功能化复合微纳米材料的工艺方法也局限在有限的范围内。目前研究获得的有关 SiO₂ 的功能结构类型也只有一般的球状、管状和层装结构,类型不够丰富,特殊形貌或结构的 SiO₂ 功能复合微纳米的开发更是少数,因此在 SiO₂ 复合功能材料的研究方向上,开发新的合成方法和设计新颖的结构依然是今后研究工作的热点。

参考文献

- [1] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62 – 69.
- [2] Sun Y, Sai H, von Stein F, *et al.* Water-based synthesis of ultrasmall PEGylated gold-silica core-shell nanoparticles with long-term stability [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(18): 5201 – 5207.
- [3] Mero O, Sougrati M T, Jumas J C, *et al.* Engineered magnetic core-shell SiO₂/Fe microspheres and “medusa-like” microspheres of SiO₂/Iron oxide/carbon nanofibers or nanotubes [J]. *Langmuir*, 2014, 30(32): 9850 – 9858.
- [4] Shafi K V P M, Ulman A, Yan X, *et al.* Sonochemical preparation of silane-coated titania particles [J]. *Langmuir*, 2001, 17(5): 1726 – 1730.
- [5] Gupta N, Pal B. Superior photoactivity and stability of movable CdS (core)-CdO (shell) nanostructures formed in tubular SiO₂ by laser etching of SiO₂@CdS nanorod [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 260 – 267.
- [6] Borum L, Wilson Jr O C. Surface modification of hydroxyapatite. Part II. Silica [J]. *Biomaterials*, 2003, 24(21): 3681 – 3688.
- [7] 陈立波. 多功能聚合物药物载体的制备及应用 [D]. 天津: 复旦大学, 2009.
- [8] 庞欢. 功能性微纳米材料的控制合成及其性能研究 [D]. 南京: 南京大学, 2011.
- [9] Xu Z, Li C, Kang X, *et al.* Synthesis of a multifunctional nanocomposite with magnetic, mesoporous, and near-IR absorption properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39): 16343 – 16350.
- [10] Yang P, Quan Z, Hou Z, *et al.* A magnetic, luminescent and mesoporous core-shell structured composite material as drug carrier [J]. *Biomaterials*, 2009, 30(27): 4786 – 4795.
- [11] Yang P, Gai S, Qu F, *et al.* SiO₂@YBO₃:Eu³⁺ hollow mesoporous spheres for drug delivery vehicle [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(12): 5788 – 5796.
- [12] Whitaker K A, Furst E M. Layer-by-Layer synthesis of mechanically robust solvent-permeable silica nanoshells [J]. *Langmuir*, 2013, 30(2): 584 – 591.
- [13] Graf C, Vossen D L J, Imhof A, *et al.* A general method to coat colloidal particles with silica [J]. *Langmuir*, 2003, 19(17): 6693 – 6700.
- [14] Otsuka H, Ring T A, Li J T, *et al.* Simultaneous adsorption of poly(vinylpyrrolidone) and anionic hydrocarbon/fluorocarbon surfactant from their binary mixtures on polystyrene latex [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(36): 7665 – 7670.
- [15] Fischer H C, Liu L, Pang K S, *et al.* Pharmacokinetics of nanoscale quantum dots: In vivo distribution, sequestration, and clearance in the rat [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(10): 1299 – 1305.
- [16] Ren X, Tong L, Chen X, *et al.* Deposition of luminescent Y₂O₃:Eu³⁺ on ferromagnetic mesoporous CoFe₂O₄@mSiO₂ nanocomposites [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(22): 10539 – 10547.
- [17] Xu X, Fu Q, Wei M, *et al.* Comparative studies in redox behaviors of Pt-Co/SiO₂ and Au-Co/SiO₂ catalysts and their activities in CO oxidation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4: 3151 – 3158.
- [18] Sun J, Yu G, Liu L, *et al.* Core-shell structured Fe₃O₄@SiO₂ supported cobalt (II) or copper (II) acetylacetonate complexes: Magnetically recoverable nanocatalysts for aerobic epoxidation of styrene [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(5): 1246 – 1252.
- [19] Pinho L, Hernández-Garrido J C, Calvino J J, *et al.* 2D and 3D characterization of a surfactant-synthesized TiO₂-SiO₂ mesoporous photocatalyst obtained at ambient temperature [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(8): 2800 – 2808.
- [20] Srivastava V, Sharma Y C. Synthesis and characterization of Fe₃O₄@n-SiO₂ nanoparticles from an agrowaste material and its application for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, 225(1): 1 – 16.
- [21] Favors Z, Wang W, Bay H H, *et al.* Stable cycling of SiO₂ nanotubes as high-performance anodes for lithium-ion batteries [J]. *Scientific Reports*, 2014, (4). DOI:10.1038/srep0460.
- [22] Wu H, Chan G, Choi J W, *et al.* Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(5): 310 – 315.
- [23] Xiao Q C, Liu H Y, Xia Q L, *et al.* A Nanocomposite polymer electrolyte with high-temperature stability for rechargeable lithium batteries [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2014, 39(9): 6651 – 6657.
- [24] Hwang S H, Shin D H, Yun J, *et al.* SiO₂/TiO₂ hollow nanoparticles decorated with Ag nanoparticles: Enhanced visible light absorption and improved light scattering in dye-sensitized solar cells [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(15): 4439 – 4446.
- [25] Peng S, McMahon J M, Schatz G C, *et al.* Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(33): 14530 – 14534.
- [26] Zoldesi C I, Imhof A. Synthesis of monodisperse colloidal spheres, capsules, and microballoons by emulsion templating [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(7): 924 – 928.
- [27] Goethals E C, Shukla R, Mistry V, *et al.* Role of the templating approach in influencing the suitability of polymeric nanocapsules for drug delivery: LbL vs SC/MS [J]. *Langmuir*, 2013, 29(39): 12212 – 12219. ■