

# 碳酸镉@二氧化硅菱形体核壳结构以及 二氧化硅菱形体空心结构微粒的制备

韩 坤, 赵志慧, 相 铮, 王燕萍, 张俊虎, 杨 柏  
(吉林大学超分子结构与材料教育部重点分子实验室, 长春 130023)

**摘要** 利用 Stöber 种子生长法, 第一次在尺寸为 2  $\mu\text{m}$  左右的碳酸镉菱形微粒表面直接包覆二氧化硅层, 得到碳酸镉@二氧化硅核壳结构的胶体粒子. 作为核壳结构的壳层部分, 二氧化硅层的厚度可以通过加入体系中的正硅酸乙酯的量来控制. 作为核层的碳酸镉胶体部分可以被盐酸刻蚀掉, 进而得到具有菱形体空心结构的二氧化硅微粒.

**关键词** 碳酸镉菱形体微粒; 核壳结构; 二氧化硅; 空心菱形体微粒

**中图分类号** O631      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2006)06-1149-04

核壳型复合粒子具有很好的稳定性并可赋予多功能性, 一方面, 核壳型粒子在化工和医学上具有十分重要的应用前景; 另一方面, 在合成与制备这些核壳粒子的过程中, 人们对微观粒子的界面行为有了更深入的理解和认识. 在众多的核壳型粒子中, 以二氧化硅为壳层材料的核壳微粒格外引人注目, 这是因为二氧化硅具有十分优越的化学稳定性及无毒性等优点. 当核壳粒子的核层被刻蚀掉以后, 可以得到具有空心结构的二氧化硅粒子. 由于空心的二氧化硅粒子内部可以承载生物活性分子和药物分子, 使得其在药物释放以及生物化学等方面具有潜在应用价值<sup>[1~3]</sup>.

在构造以二氧化硅为壳层材料的核壳微粒的过程中, 人们已经找到了许多方法和策略<sup>[4~11]</sup>. 如在微粒表面修饰上带有 Si—OH 官能团的分子; 在体系中引入辅助分子如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等. 在这些方法中, 利用被包覆胶体表面和二氧化硅表面的良好界面相容性直接进行包覆是最简单和实用的方法. 到目前为止, 人们已经发现在赤铁矿微粒<sup>[12]</sup>、ZnS 微球<sup>[13]</sup>、二氧化锆和二氧化钛微粒<sup>[14]</sup>等胶体表面直接利用 Stöber 种子法<sup>[15]</sup>进行二氧化硅的包覆. 对这些胶体微粒的研究无论在理论上还是在实际应用中都具有十分重要的意义.

碳酸镉作为一种重要的化工原料而被广泛应用于玻璃色素的助熔剂、有机反应的催化剂、塑料增塑剂和稳定剂中. 具有化学性质稳定的二氧化硅壳层必然对碳酸镉性质的延伸和扩展起到积极作用. 本文报道在碳酸镉菱形体胶体表面直接进行二氧化硅的包覆生长, 从而得到碳酸镉@二氧化硅菱形体核壳结构, 在此基础上又进一步得到了高容量的空心二氧化硅菱形体微粒.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

无水乙醇为分析纯, 氨水为分析纯(体积分数 25% ~ 28%), 正硅酸乙酯为分析纯, 盐酸为分析纯, 尿素为分析纯, 氯化镉( $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ )为分析纯, 以上试剂均购自北京化工厂.

JEOL-2010 Electron Microscope 透射电子显微镜, 工作电压为 200 kV; JEOL JSM-6700F 扫描电子显微镜.

### 1.2 实验过程

1.2.1 碳酸镉菱形体胶体微粒的制备 参照文献[16]方法制备 2  $\mu\text{m}$  的菱形体  $\text{CdCO}_3$  微粒. 将

收稿日期: 2005-09-06.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 90401020)和长江学者和创新团队发展计划(批准号: IRT0422)资助.

联系人简介: 杨 柏(1962 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子化学与物理研究. E-mail: yangbai@jlu.edu.cn

250 mL 10 mol/L 尿素水溶液在 80 °C 水浴中陈化 24 h, 然后快速倒入到 250 mL 2 mmol/L 氯化镉水溶液中, 搅拌 10 s 后静置过夜. 将所得白色沉淀用去离子水洗涤 3 次, 置于 70 °C 烘箱中 24 h. 得到平均尺寸为 2  $\mu\text{m}$  的碳酸镉胶体微粒, 标记为样品 A. 为了得到其它尺寸的微粒, 我们在陈化的尿素溶液中加入 500 mL 3 mmol/L 氯化镉水溶液, 其它条件同上, 得到平均尺寸为 1.5  $\mu\text{m}$  的胶体粒子, 标记为样品 B.

1.2.2 碳酸镉@二氧化硅核壳结构的制备 称取  $\text{CdCO}_3$  微粒约 95 mg, 加入到 12 mL 乙醇、5.3 mL 水和 0.3 mL 氨水的混合溶液中. 在超声条件下加入 0.15 mL (样品 B 为 0.35 mL) 正硅酸乙酯, 并在超声和室温条件下反应 1 h (由于碳酸镉颗粒较重, 反应须在超声下进行). 将所得白色产物离心, 用乙醇或水洗涤 3 次, 得到菱形体的  $\text{CdCO}_3@ \text{SiO}_2$  核壳结构.

1.2.3 空心二氧化硅菱形体微粒的制备 为了得到菱形体的空心二氧化硅结构, 将所得的  $\text{CdCO}_3@ \text{SiO}_2$  复合微粒分散到 200 mL 0.1 mol/L 的盐酸溶液中, 在搅拌下过夜, 当混合物由浑浊的乳白色转变为半透明时 (由于核壳微粒的体形较大而呈白色, 当核层部分被刻蚀掉后, 只剩下很薄的二氧化硅壳层呈半透明状, 使得透光率较高), 表示反应完成. 将所得混合物离心, 并用去离子水洗至离心清液呈中性, 所得产物即为空心二氧化硅菱形体微粒.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同反应条件下的碳酸镉菱形体的大小和形貌

图 1(A) 和 (C) 为样品 A 的扫描电镜照片, 图 1(B) 和 (D) 为样品 B 的扫描电镜照片. 从图 1(A) 可以看到, 样品 A 的尺寸在 2  $\mu\text{m}$  左右, 且分布较宽. 图 1(C) 为单个菱形体的 SEM 照片, 可以看出碳酸镉微粒有着比较光滑的表面; 而样品 B 的大小在 1.5  $\mu\text{m}$  左右, 有着较窄的尺寸分布. 同时从图 1(D) 还可看到, 其表面不光滑, 呈现出类似页岩的形貌, 而这一现象尚未见文献报道. 这是由于改变了碳酸镉与尿素的相对浓度而造成的. 样品 A 是在两个溶液混合后大约 20 min 后开始生成的 (较低的尿素浓度), 而样品 B 则是在混合后几分钟就开始沉淀出来 (较高的尿素浓度), 较短的沉淀时间可能导致了碳酸镉结晶的不完全和相对粗糙的“页岩”表面的生成.

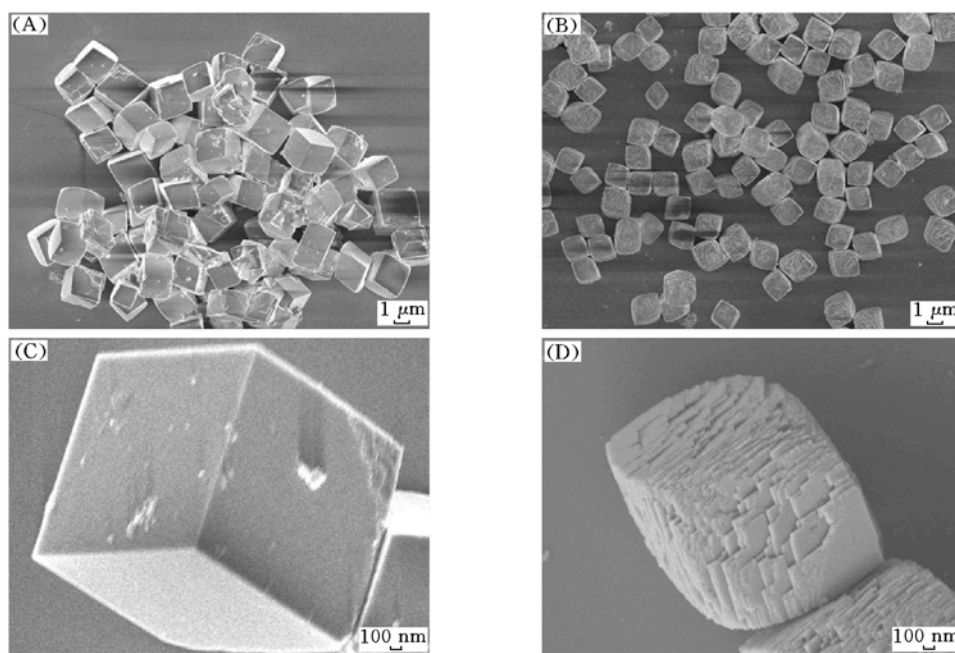


Fig. 1 SEM images of  $\text{CdCO}_3$  rhombohedral particles of samples A(A, C) and B(B, D)

### 2.2 碳酸镉@二氧化硅核壳结构

图 2(A) 为由样品 A 制得的碳酸镉@二氧化硅核壳结构微粒的透射电镜照片, 可以看到, 包裹二

氧化硅后其胶体表面仍然很光滑. 图 2(B) 是图 2(A) 的局部放大照片, 可以清楚地看到核壳部分. 二氧化硅层均匀而致密地包覆在碳酸镉胶体表面, 其厚度大约为 40 nm. 由于胶体的外表面被二氧化硅层所包覆, 导致其表面性质发生了很大的变化, 如核壳粒子在水或乙醇中的分散性相对原来的碳酸镉粒子要好得多. 二氧化硅层的保护和表面性质的优化为碳酸镉的应用扩展提供了可能.

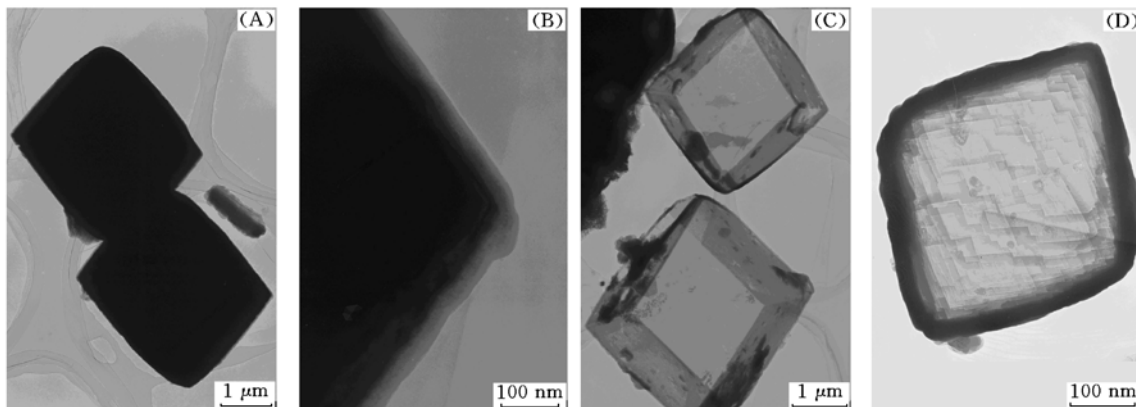


Fig. 2 TEM images of  $\text{CdCO}_3@ \text{SiO}_2$  core-shell rhombohedral particles prepared with sample A(A, B) and hollow  $\text{SiO}_2$  particles prepared with sample A(C) and sample B(D) respectively

### 2.3 空心二氧化硅菱形体微粒

当碳酸镉@二氧化硅核壳微粒被盐酸刻蚀后, 就得到了空心的菱形体二氧化硅微粒. 图 2(C) 和 (D) 分别显示了由样品 A 和样品 B 制备的空心二氧化硅胶体的 TEM 照片. 从图 2(C) 可以清楚地看到, 菱形体的空心二氧化硅结构(加入 0.15 mL 正硅酸乙酯). 空心胶体不但内外表面仍然光滑, 而且很好地保持了菱形体的形貌, 说明即使没有内部碳酸镉微粒的支撑, 空心的二氧化硅微粒仍然能稳定地保持其形貌. 这些空心二氧化硅微粒的容积平均约为  $8 \mu\text{m}^3$ , 而其壁厚又仅为 40 nm, 这些性质为其在药物传递与释放及微反应器等方面的应用提供了可能.

图 2(D) 是用表面页岩形貌的碳酸镉胶体制备的空心二氧化硅结构(加入 0.35 mL 正硅酸乙酯). 由于二氧化硅与碳酸镉外表面近乎完美的贴合, 使得空心结构的内表面显示了与碳酸镉胶体外表面相对应的类似页岩结构, 这再次证明了二氧化硅在碳酸镉胶体表面的生长是均匀的, 致密的.

图 2(C) 和 (D) 显示的两组样品的壳层厚度分别约为 40 和 100 nm, 说明二氧化硅壳层的厚度可以通过加入正硅酸乙酯的量来控制.

图 3 显示了空心结构微粒的扫描电子显微镜照片[(A) 和 (B) 为由样品 A 制备得空心微粒, (C) 为由样品 B 制备的空心微粒], 可见其外表面是光滑的. 只有少部分空心胶体有破损的地方, 这可能是由于在用盐酸刻蚀时产生的气态二氧化碳冲破二氧化硅壳层所致. 图 3(B) 为破损处的放大照片, 空心的内部结构清晰可见. 由于  $1.5 \mu\text{m}$  的样品具有较窄的尺寸分布, 所以将空心二氧化硅胶体乳液滴在玻璃片上, 待溶剂挥发后, 空心二氧化硅胶体在玻璃片上自组装成了具有局部有序结构的单层膜, 图 3(C) 显示了这一现象.

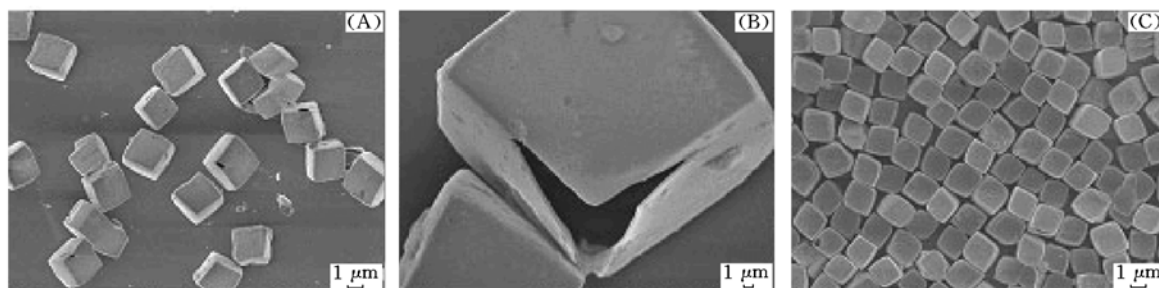


Fig. 3 SEM images of hollow rhombohedral  $\text{SiO}_2$  particles which were prepared with sample A(A, B) and sample B(C)

综上所述,我们在碳酸镉胶体的表面直接包覆上二氧化硅层,而不需要进行任何修饰.所制备的菱形体的碳酸镉@二氧化硅核壳结构微粒,经刻蚀掉碳酸镉壳层之后,得到了稳定的空心二氧化硅胶体.为探讨胶体的界面性质提供了实验数据,也为制备非球形的核壳型胶体,以及制备药物释放载体提供了一种新的方法和结构.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Mal N. K. , Fujiwara M. , Tanaka Y. . Nature[J] , 2003 , **421** : 350—353  
[ 2 ] Zhu Y. F. , Shi J. L. , Shen W. H. *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2005 , **44** : 5083—5087  
[ 3 ] Li Z. Z. , Wen L. X. , Shao L. *et al.* . Journal of Controlled Release[J] , 2004 , **98** : 245—254  
[ 4 ] Correa-Duarte M. A. , Giersig M. , Liz-Marzan L. M. . Chem. Phys. Lett. [J] , 1998 , **286** : 497—501  
[ 5 ] Iler R. K. . U. S. Patent , 2885366[P] , 1959  
[ 6 ] Ohmori M. , Matijevic E. . J. Colloid Interface Sci. [J] , 1993 , **160** : 288—292  
[ 7 ] Liz-Marzan L. M. , Philipse A. P. . J. Colloid Interface Sci. [J] , 1995 , **176** : 459—463  
[ 8 ] Alejandro-Arellano M. , Ung T. , Blanco A. *et al.* . Pure Appl. Chem. [J] , 2000 , **72** : 257—267  
[ 9 ] Mulvaney P. , Liz-Marzan L. M. , Giersig M. *et al.* . J. Mater. Chem. [J] , 2000 , **10** : 1259—1269  
[ 10 ] Yang C. S. , Liu Q. , Kautzarich S. M. *et al.* . Chem. Mater. [J] , 2000 , **12** : 983—988  
[ 11 ] Hardikar V. V. , Matijevic E. . J. Colloid Interface Sci. [J] , 2000 , **221** : 133—136  
[ 12 ] Ohmori M. , Matijevic E. . J. Colloid Interface Sci. [J] , 1992 , **150**(2) : 594—598  
[ 13 ] Krassimir P. V. , Blaaderen A. van. Langmuir[J] , 2001 , **17** : 4779—4786  
[ 14 ] Ryan J. N. , Elimelech M. , Baeseman J. L. *et al.* . Environ. Sci. Technol. [J] , 2000 , **34** : 2000—2005  
[ 15 ] Stöber W. , Fink A. , Bohn E. . J. Colloid Interface Sci. [J] , 1968 , **26** : 62—69  
[ 16 ] August Janeković , Egon Matijević. Journal of Colloid and Interface Science[J] , 1985 , **103**(2) : 436—447

## Preparation of Rhombohedral CdCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> Core-shell Particles and Hollow Rhombohedral SiO<sub>2</sub> Particles

HAN Kun, ZHAO Zhi-Hui, XIANG Zheng, WANG Yan-Ping, ZHANG Jun-Hu, YANG Bai\*

(Key Laboratory for Supramolecular Structure & Materials, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** We report a facile method to coat rhombohedra CdCO<sub>3</sub> microparticles with SiO<sub>2</sub> directly by Stöber seed growth method. CdCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell colloid particles were obtained, and the thickness of the SiO<sub>2</sub> shell can be modulated in a certain range by adjusting the amount of tetraethyl orthosilicate (TEOS) which was added into the system. As a result, a new species was found which can be coated with SiO<sub>2</sub> without surface modification. Furthermore, after removal CdCO<sub>3</sub> particles with hydrochloric acid, hollow rhombohedra SiO<sub>2</sub> particles were obtained which can be further used as microreactors and so on.

**Keywords** Rhombohedral CdCO<sub>3</sub> particle; Core-shell structure; SiO<sub>2</sub>; Hollow rhombohedral particle

(Ed. : Y, Z)