

二氧化硅中空微球的制备及结构调控

孟庆男, 王 凯, 汤玉斐, 赵 康

(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘要 在 Stöber 法制备间苯二酚甲醛树脂(RF)微球的过程中, 向体系中添加柠檬酸可以促进微球长大. 以 RF 微球为模板, 并结合酸洗除模板的方法, 制备了一系列表面具有树莓状结构的中空二氧化硅微球(h-SiO₂); 固定柠檬酸的浓度, 同时向体系中添加三氯化铁, 所得 h-SiO₂ 的尺寸随着三氯化铁加入量的增加而减小, 且微球表面逐渐变得光滑. 对比实验结果表明, 三氯化铁的加入有助于 RF 模板的去除, 有利于制备具有高比表面积的产物. 采用这种方法还可以制备金纳米粒子负载的中空二氧化硅微球(Au@h-SiO₂), 在硼氢化钠还原亚甲基蓝的反应中显示出良好的催化活性.

关键词 酚醛树脂; 二氧化硅; 中空微球; 结构调控; 模板法

中图分类号 O632.7⁺2; O648.1

文献标志码 A

中空二氧化硅微球(h-SiO₂)除了具有稳定性好、比表面积大及无毒价廉等特性外, 其内部的空腔还可以负载多种功能粒子和客体分子, 因此, 中空 SiO₂ 微球已广泛应用于催化、吸附和生物医药等领域^[1-3]. 目前, h-SiO₂ 的制备方法主要有软模板法和硬模板法^[4]. 其中, 软模板通常为表面活性剂团簇、液滴和聚合物组装体等. 软模板的制备和去除都非常方便, 但其结构受溶剂及浓度等因素影响较大, 而且软模板在溶液中的浓度通常较低, 不适合大量制备. 相反, 硬模板法是采用预制的刚性粒子诱导 SiO₂ 在其表面生长, 待壳层形成后, 通过煅烧、刻蚀或溶剂溶解等方法去除模板. 硬模板的尺寸和形貌可以提前设计且稳定性好, 能够有效控制 h-SiO₂ 的形貌及空腔体积大小^[5].

SiO₂ 微球的制备及壳层的包覆通常采用 Stöber 法, 该方法工艺简单, 产物均匀, 且分散性好^[6]. 最近, Liu 等^[7]利用 Stöber 法制备了具有良好分散性的间苯二酚-甲醛树脂(RF)微球. 将上述 2 种方法相结合, 人们制备了大量具有新颖结构和功能的 SiO₂ 中空材料^[2, 8-11].

通常, 在碱性条件下制备的 RF 微球具有三维交联结构, 作为模板时只能煅烧除去^[8, 12]. 但煅烧过程耗时, 还需要额外的煅烧设备, 并容易造成产物的烧结. 我们^[13]发现 Stöber 法制备的 RF 微球可以通过酸洗快速除去, 得到 h-SiO₂. 本文研究了柠檬酸和三氯化铁对 h-SiO₂ 结构的影响, 该方法能够方便地调控产物的尺寸(从百纳米级到微米级)和表面形貌(从光滑表面到树莓状表面). 此外, 利用该方法制备了金纳米粒子负载的 SiO₂ 中空微球(Au@h-SiO₂), 其表现出良好的催化性能. 本文方法灵活性强, 适用性强, 在催化、表面涂层和药物释放等领域具有潜在应用^[14-16].

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水三氯化铁、氯金酸、柠檬酸、盐酸(质量分数 36%)、正硅酸乙酯(TEOS)、间苯二酚、甲醛(质量分数 37%)、氨水(质量分数 25%)和无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 实验用水为去离子水.

JEOL JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社; JEOL-2010 型透射电子显微镜

收稿日期: 2018-06-13. 网络出版日期: 2018-09-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51502241)资助.

联系人简介: 孟庆男, 男, 博士, 讲师, 主要从事核壳、中空材料及无机有机复合材料方面的研究. E-mail: mengqn@xaut.edu.cn

(TEM), 日本电子株式会社; Nicolet Avatar 360 型红外光谱(FTIR)仪, 美国 PerkinElmer 公司; 7600MC 型紫外-可见光谱(UV-Vis)仪, 上海 BILON 公司; Siemens D-5005 型 X 射线衍射(XRD)仪, 德国 Bruker 公司; Micromeritics ASAP 2010M 型比表面积孔径分析仪, 美国 Micromeritics 公司; DTG-60AH 型热重分析(TGA)仪, 日本岛津公司。

1.2 实验过程

1.2.1 RF 微球的制备 将一定量的柠檬酸(0.17, 0.34 和 0.51 mmol)溶于 15 mL H₂O 和 12 mL 乙醇的混合液中, 用氨水调节溶液 pH 值至 10, 然后加入 0.2 g 间苯二酚和 0.28 mL 甲醛, 将混合物搅拌 10 h; 产物经离心分离、水洗, 即得 RF 微球。

1.2.2 h-SiO₂ 的制备 将一定量的柠檬酸(0.17, 0.34 和 0.51 mmol)溶于 15 mL H₂O 和 12 mL 乙醇的混合溶液中, 用氨水调节溶液 pH 值至 10, 然后加入 0.2 g 间苯二酚和 0.28 mL 甲醛, 搅拌 10 h; 继续在体系中加入 40 mL 无水乙醇、0.8 mL 氨水和 0.75 mL 正硅酸乙酯, 搅拌 10 h; 将产物离心、用 HCl 溶液(pH=1)洗涤产物 4 次, 然后水洗除酸, 得到不同柠檬酸投料量条件下制备的 h-SiO₂-*n*(其中 *n*=0.17, 0.34 和 0.51, 代表柠檬酸的摩尔数)。

1.2.3 在 FeCl₃ 存在下 h-SiO₂ 的制备 固定柠檬酸的量为 0.34 mmol, 同时加入一定量的 FeCl₃(0.1, 0.5 和 1.0 mmol), 溶于 15 mL H₂O 和 12 mL 无水乙醇混合溶液中, 用氨水调节溶液 pH 值至 10, 然后加入 0.2 g 间苯二酚和 0.28 mL 甲醛; 搅拌 10 h 后, 向体系中继续加入 40 mL 无水乙醇、0.8 mL 氨水和 0.75 mL 正硅酸乙酯, 搅拌 10 h; 将产物离心, 用 HCl 溶液(pH=1)洗涤产物 4 次, 水洗除酸, 得到不同 FeCl₃ 投料量的 h-SiO₂, 记作 h-SiO₂-0.34-*m*(其中 *m*=0.1, 0.5 和 1.0, 代表 FeCl₃ 的摩尔数)。

1.2.4 Au@h-SiO₂ 的制备及催化性能表征 将 25 mL 氯金酸溶液(1 mmol)加热至沸腾, 然后加入 5 mL 的柠檬酸钠溶液(38.8 mmol/L), 搅拌至溶液的颜色变为酒红色后, 自然冷却; 将制备好的 Au 纳米粒子离心, 重新分散到 RF 聚合体系中; 随后的 RF 聚合、SiO₂ 壳层包覆及酸洗等步骤与制备 h-SiO₂-0.34 时相同。

将 5 mg Au@h-SiO₂ 超声分散于 20 mL 亚甲基蓝溶液(0.025 mmol/L)中, 然后加入 1 mL 新配的 NaBH₄ 溶液(20 mg/mL), 通过亚甲基蓝最大吸收波长处(665 nm)吸收强度的变化计算亚甲基蓝的脱色率, 以此表征其催化性能。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸的影响

图 1 给出在制备过程中向体系中添加不同柠檬酸时所得 RF 微球的 SEM 照片。当柠檬酸的添加量为 0.17 mmol 时, 产物具有良好的分散性, 平均尺寸在 200 nm 左右[图 1(A)]。当柠檬酸的量增加到 0.34 mmol 时, 粒子尺寸急剧增加到 870 nm 左右[图 1(B)], 同时出现了一定的聚集。进一步增加柠檬酸的量到 0.51 mmol 时, RF 微球的尺寸达到 1.3 μm 左右[图 1(C)]。这种现象表明, 柠檬酸浓度越高, 所制备 RF 微球的尺寸越大。研究发现, 柠檬酸的羧基能够与酚醛树脂中的羟基反应形成共价键^[8]。由于柠檬酸含有 3 个羧基, 具有类似交联剂的作用, 可促进体系中酚醛树脂低聚物在 RF 微球表

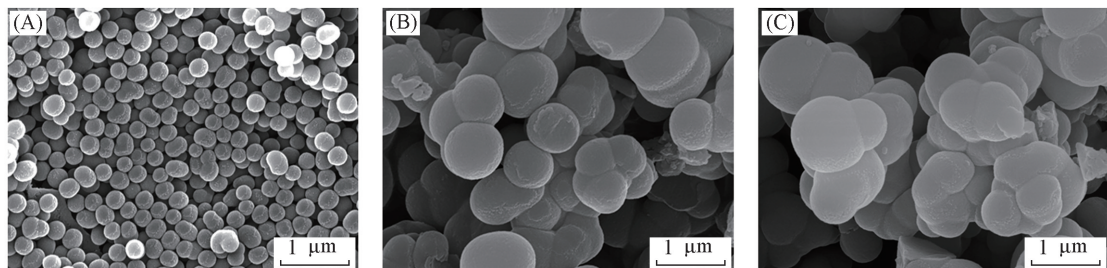


Fig.1 SEM images of RF particles prepared with citric acid

n(citric acid)/mmol: (A)0.17; (B)0.34; (C)0.51.

面聚集,从而形成更大的粒子^[17].

图2为不同柠檬酸包覆产物的TEM照片.可以看出,包覆产物中并没有明显的核壳结构,这是由于RF树脂和SiO₂有相似的衬度,界面不易区分.但产物表面呈现出明显的“树莓状”结构,与包覆前RF微球光滑的表面明显不同,表明SiO₂壳层的形成.Zhou等^[18]在苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸共聚微球的表面进行SiO₂包覆的过程中也观察到了类似的树莓状形貌.他们认为,微球表面的羧酸根可以吸附正硅酸乙酯水解过程中产生的小粒子,最终在聚合物微球外形成不规则SiO₂颗粒层.在本文体系中,由于柠檬酸可以通过共价键或者超分子相互作用进入RF微球中,在微球表面引入羧基,因此也可以起到类似的作用.

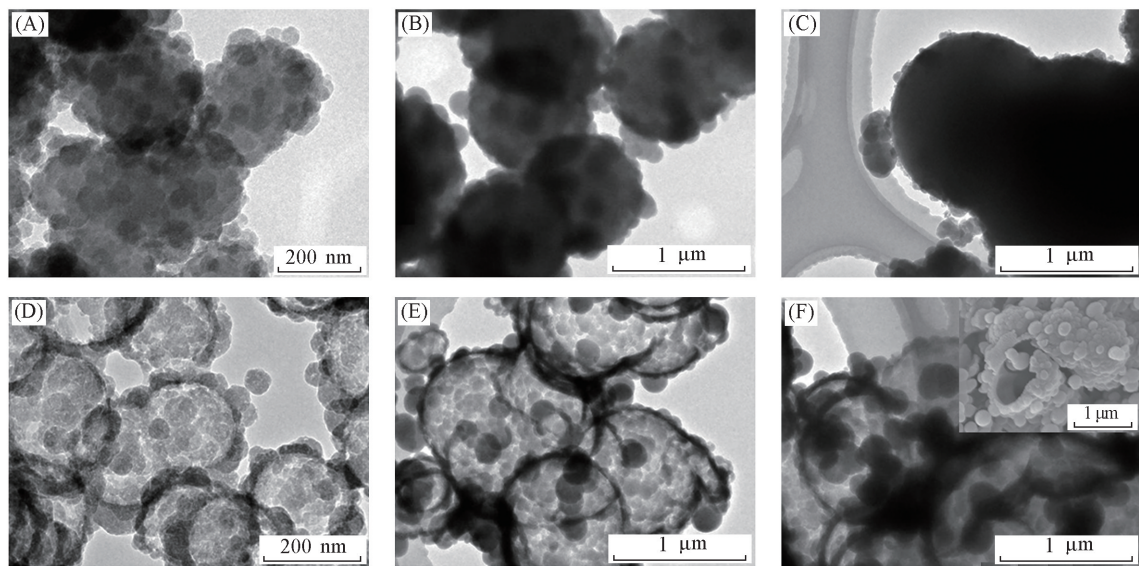


Fig.2 TEM images of the silica coated RF particles with different amounts of citric acid (A—C) and the corresponding hollow silica particles (D—F)

$n(\text{citric acid})/\text{mmol}$: (A, D) 0.17; (B, E) 0.34; (C, F) 0.51. Inset: a broken particle can be clearly seen.

由 Stöber 法制备的 RF 微球,由于其交联度较低,且分子中存在大量可水解基团,因此可以通过简单酸洗的方法除去.利用该方法制备 h-SiO₂,比传统煅烧的方法耗时更短,也更方便.将 SiO₂ 包覆后的产物[图 2(A~C)]进行酸洗,同样能够观察到中空结构的形成[图 2(D~F)].与刻蚀前的包覆产物类似,h-SiO₂ 的表面也具有明显的树莓状结构^[19].对于 h-SiO₂-0.17, h-SiO₂-0.34 和 h-SiO₂-0.51,壳层的厚度分别为 20, 50 和 55 nm.此外,随着柠檬酸量的添加,h-SiO₂ 尺寸不断增大,与 RF 模板尺寸的变化趋势一致.由此可见,通过在 RF 微球制备体系中添加柠檬酸,可以有效调控 RF 微球的尺寸,进而控制 h-SiO₂ 的大小.所制备的产物表面具有独特的树莓状结构,在表面疏水涂层的构建,油水分离等领域具有潜在应用^[14].

2.2 FeCl₃的影响

为了研究 Fe³⁺浓度的影响,首先将柠檬酸的添加量固定为 0.34 mmol.三氯化铁的加入并不会产生沉淀(体系 pH 值始终保持在 10, FeCl₃添加最多为 1.0 mmol).由图 3(A)可见,当向 RF 微球的制备体系中加入 0.1 mmol FeCl₃时,最终产物 h-SiO₂-0.34-0.1 依然为中空结构,其表面仍可以观察到少量 SiO₂ 实心粒子.但与 h-SiO₂-0.34[图 2(E)]相比,中空微球的尺寸减小到 550 nm 左右.当 FeCl₃的加入量增加到 0.5 和 1.0 mmol 时, h-SiO₂-0.34-0.5 和 h-SiO₂-0.34-1.0 的尺寸急剧减小至 200 和 70 nm [图 3(B)和(C)].在这 2 种条件下,中空微球表面从“树莓状”结构转变为光滑结构.这主要是由于溶液中 Fe³⁺离子与柠檬酸的羧基发生强烈的配位作用,从而降低后者对酚醛树脂低聚物的影响,因此导致 RF 微球尺寸的下降,最终得到更小尺寸的 h-SiO₂.此外,Fe³⁺离子与羧酸根形成稳定结合,也将导致其对二氧化硅小颗粒的吸附作用减弱,因此树莓状结构最终消失^[19].由此可见,在本体系中通过调控 Fe³⁺的浓度也可以有效调控 h-SiO₂ 的形貌和尺寸.

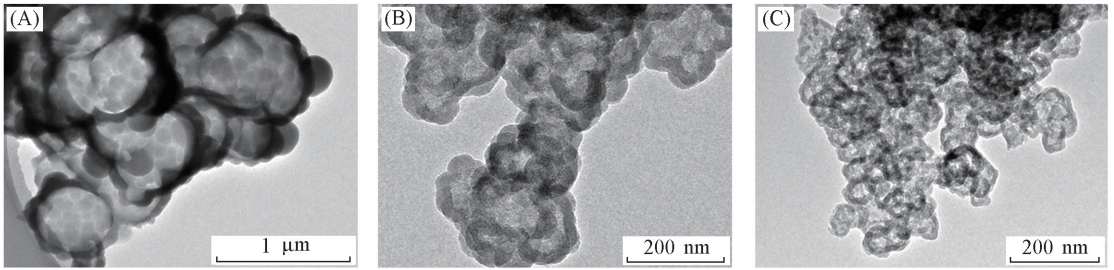


Fig.3 TEM images of h-SiO₂-0.34-0.1(A), h-SiO₂-0.34-0.5(B) and h-SiO₂-0.34-1.0(C)

2.3 2种中空SiO₂微球的比较

为了比较2种小分子的添加对中空SiO₂微球的影响,选取h-SiO₂-0.34和h-SiO₂-0.34-0.1样品,首先进行红外光谱表征.由图4(A)可以看出,2种样品具有相似的红外特征峰.其中,3000~3600 cm⁻¹之间的宽峰来自于—OH基团;463,795,948和1079 cm⁻¹处的吸收峰分别对应于Si—O弯曲振动、Si—O伸缩振动、Si—OH弯曲振动和Si—O反对称伸缩振动;1619 cm⁻¹处的吸收峰归因于苯环的伸缩振动,1443和1398 cm⁻¹处的吸收峰分别为—CH₂—弯曲振动和C—O伸缩振动.由此可见,2种产物中均存在大量的归属于有机基团的吸收峰,说明通过酸洗并不能把RF模板完全除去^[1,8].

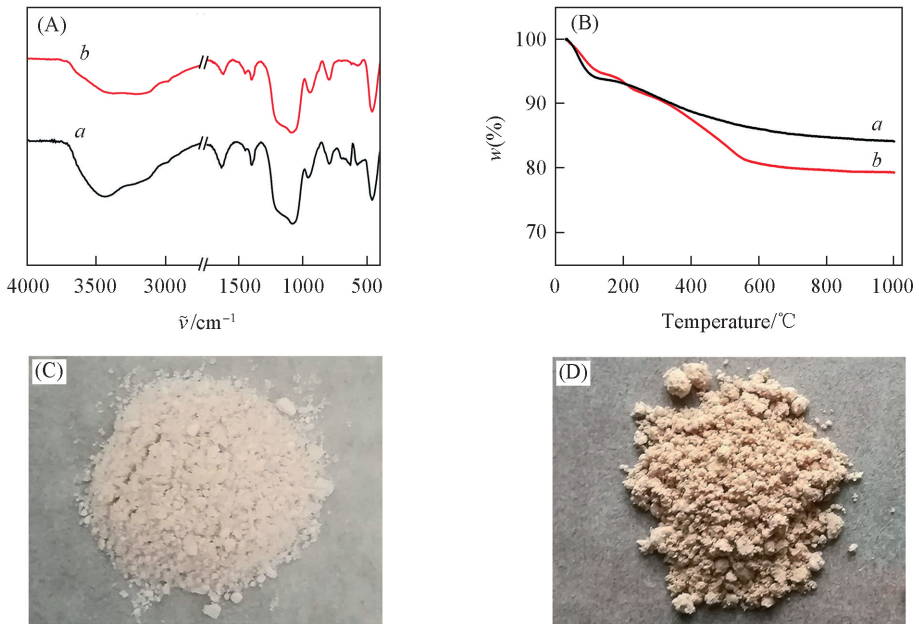


Fig.4 FTIR spectra(A), TGA curves(B) and photographs of h-SiO₂-0.34-1.0(a, C) and h-SiO₂-0.34(b, D)

为了证实这一结论,对h-SiO₂-0.34和h-SiO₂-0.34-0.1进行了TGA表征.由图4(B)可见,200℃以下的失重是由于吸附水的蒸发所致^[1];样品的主要失重阶段发生在200~600℃区间,主要是由于残留有机模板的分解所致^[8];根据TGA的结果估算,h-SiO₂-0.34和h-SiO₂-0.34-0.1中有机残留含量分别为13.97%和8.86%.从图4(C)和(D)的实物照片可以发现,h-SiO₂-0.34-0.1的颜色与纯二氧化硅颜色相似.但h-SiO₂-0.34的颜色较深,更接近RF树脂的颜色.表明Fe³⁺离子的加入有利于RF树脂的去除^[8,20].此外,ICP测定结果表明,在h-SiO₂-0.34-0.1中,Fe质量分数约为0.2%,而酸洗前的核壳粒子中的Fe含量约为10.3%,由此可见,大多数Fe已随着模板一同去除.

图5(A)和(B)分别给出h-SiO₂-0.34-0.1和h-SiO₂-0.34的N₂吸附-解吸附等温线及相应的孔分布曲线.可见等温线均为IV型,表明2种微球均存在介孔结构^[8].h-SiO₂-0.34-0.1和h-SiO₂-0.34的比表面积分别为553.2 m²/g和63.13 m²/g,而孔体积分别为0.81 cm³/g和0.08 cm³/g.表明添加Fe³⁺离子

可以获得更大比表面积和孔容的 h-SiO_2 ，这可能由于 $\text{h-SiO}_2\text{-0.34-0.1}$ 中聚合物模板去除得更彻底，使更多的孔暴露出来；此外， $\text{h-SiO}_2\text{-0.34-0.1}$ 具有更小的粒子尺寸，也有利于比表面积的提升^[4]。

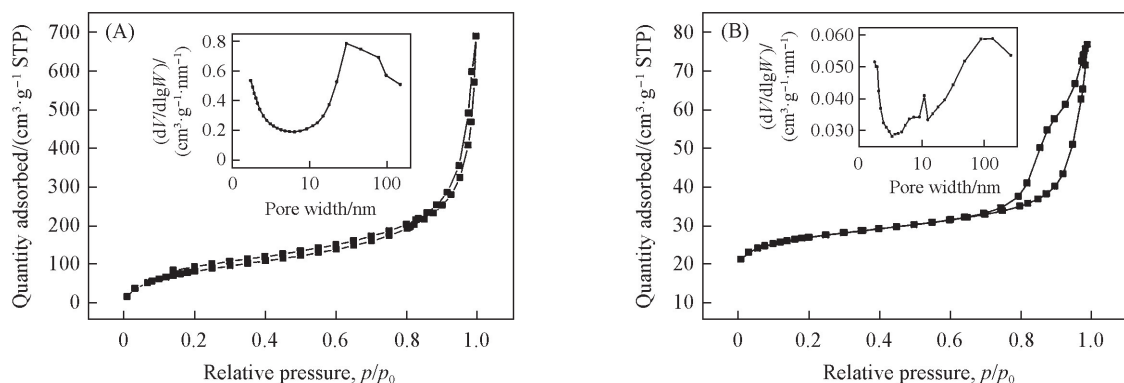


Fig.5 N_2 adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore size distribution curves of the $\text{h-SiO}_2\text{-0.34-0.1}$ (A) and $\text{h-SiO}_2\text{-0.34}$ (B), respectively

2.4 Au@h-SiO_2 的制备及催化性能

为了进一步验证本文方法的通用性，向柠檬酸-RF 体系中加入预先制备的 Au 纳米粒子。图 6(A) 为 Au 纳米粒子的 TEM 照片，其平均粒径为 12 nm，具有良好的分散性。该纳米金溶液 530 nm 附近有一个明显的吸收峰，是金纳米粒子典型的表面等离子体共振峰 [图 6(B)]^[1]。图 7(A) 给出 Au@h-SiO_2 的 TEM 照片。可以发现，Au 纳米粒子完全位于 SiO_2 微球中，且没有产生明显聚集，说明本文的方法同样适合“铃铛型”纳米材料的制备^[4,5]。亚甲基蓝 (MB) 的催化还原反应常用于评价 Au 纳米材料的催化性能。图 7(B) 给出利用本方法所制备的 Au@h-SiO_2 的催化效果曲线。加入 NaBH_4 后，该粒子在 20 s 内可还原 70% 以上的 MB，而 1.5 min 后 MB 的褪色率达到了 91.3%，显示出了良好的催化活性。说明 SiO_2 壳层内部的 Au 纳米粒子可以有效的接触反应物^[1]。

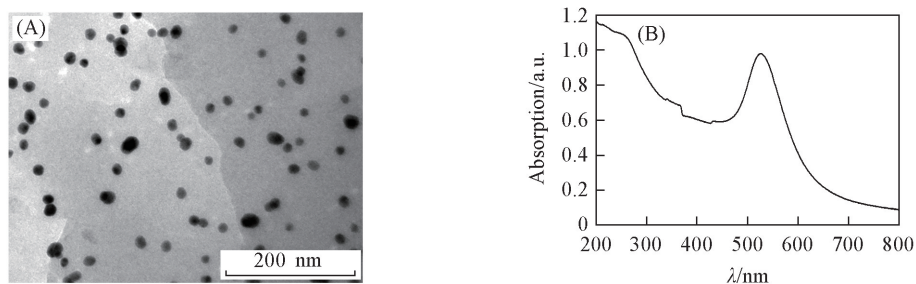


Fig.6 TEM image (A) and UV-Vis spectrum (B) of the Au nanoparticles

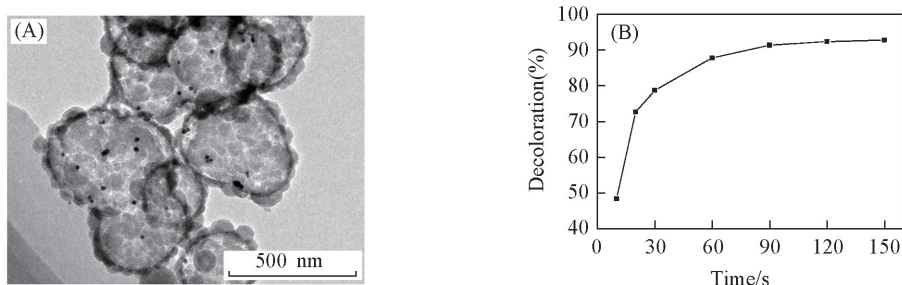


Fig.7 TEM image of Au@h-SiO_2 (A) and catalytic performance of Au@h-SiO_2 for MB decoloration (B)

综上所述，通过向 Stöber 法制备的 RF 微球体系中添加不同浓度的柠檬酸，实现了对 RF 微球尺寸的有效调控。以所得微球为模板，结合酸洗除模板的方法，制备了一系列表面具有树莓状结构的中空二氧化硅微球；在此基础上，通过向 RF 微球制备体系中继续添加 FeCl_3 ，可以进一步制备表面光滑的，尺寸较小的中空二氧化硅微球。此外，对比实验结果表明， FeCl_3 的加入有助于 RF 模板的去除，有利于

得到具有更大比表面积的产物. 基于类似的方法制备了 Au@h-SiO₂, 也显示出较好的催化活性.

参 考 文 献

- [1] Meng Q. N., Wang K., Tang Y. F., Zhao K., Xiang S. Y., Zhang K., Zhao L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(3), 503—508 (孟庆男, 王凯, 汤玉斐, 赵康, 相思源, 张恺, 赵朗. 高等学校化学学报, **2017**, 38(3), 503—508)
- [2] Wang D., Wang J., Hu Y., *Mater. Lett.*, **2017**, 208(1), 50—53
- [3] Li X., Shi Z., Cui Z., Zhu S., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2018**, 34(3), 7297—7304
- [4] Lou X. W., Lynden L. A., Yang Z., *Adv. Mater.*, **2008**, 20(21), 3987—4019
- [5] Zhang Q., Wang W., James G., Yin Y., *Nano Today*, **2009**, 4(6), 2421—2426
- [6] Stöber W., Fink A., *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26(1), 62—69
- [7] Liu J., Qiao S. Z., Liu H., Chen J., Orpe A., Zhao D., Lu G. Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(26), 5947—5951
- [8] Meng Q. N., Wang K., Tang Y. F., Zhao K., Zhang G. J., Zhao L., *J. Alloy. Compd.*, **2017**, 722(25), 8—16
- [9] Chen A., Yu Y., Lv H., Zhang Y., Xing T., Yu Y., *Mater. Lett.*, **2014**, 135(10), 43—46
- [10] Song J. C., Xue F. F., Lu Z. Y., Sun Z. Y., *Chem. Commun.*, **2015**, 51(52), 10517—10520
- [11] Zhu K., Jin C., Klencsár Z., Wang J., *Catal. Lett.*, **2017**, 147(7), 1—12
- [12] Hedao R. K., Mahulikar P. P., Gite V. V., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2013**, 52(3), 243—249
- [13] Meng Q. N., Wang K., Xu X., Ji Y., Tang Y. F., Han Z. H., Zhao K., Zhang G. J., *Chemistry Select*, **2018**, 3(31), 8819—8925
- [14] Xing Z., Tay S. W., Ng Y. H., Hong L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(17), 15103—15113
- [15] Geng H., Zhao Y., Liu J., Cui Y., Wang Y., Zhao Q., Wang S., *Int. J. Pharm.*, **2016**, 510(1), 878—7885
- [16] Dai R., Zheng Z., Sun C., Li X., Wang S., Wu X., An X., Xie X., *Fuel*, **2018**, 214(15), 88—97
- [17] Silva N. F. N., Casanova F., Gaucheron F., Teixeira A. V. N. C., Silva G. M., Minin L. A., Carvalho, A. F., *Food Hydrocolloids*, **2018**, 82, 304—311
- [18] Zhou X., Shao H., Liu H., *Colloid Polym. Sci.*, **2013**, 291(5), 1181—1190
- [19] Huang Z., Wu P., Zhang X., Zhu N., Wu J., Li P., *Appl. Clay Sci.*, **2012**, 65/66(9), 87—94
- [20] Zuo W., Chen G., Chen F., Li S., Wang B., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1980**, 18(12), 3447—3454

Facile Synthesis of Hollow Silica Particles and Fine Tuning Their Structures[†]

MENG Qingnan^{*}, WANG Kai, TANG Yufei, ZHAO Kang

(School of Material Science & Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract First, by adjusting the dosages of citric acid, resorcinol formaldehyde resin (RF) particles with different sizes were prepared. Then, hollow silica particles (h-SiO₂) with raspberry-like morphologies were synthesized using the RF particles as acid-dissolvable templates. If the citric acid concentration was fixed, smaller h-SiO₂ with smoother surface were produced as more FeCl₃ was added. In addition, the Fe ions also facilitated the removal of the RF templates, leading to formation of the h-SiO₂ with larger surface areas. Along this way, Au nanoparticles loaded h-SiO₂ (Au@h-SiO₂) had also been produced, which showed good catalytic performance in MB reduction. Therefore, a facile and flexible method was provided here to construct the h-SiO₂ with different structures, which may find potential applications in many fields.

Keywords Resorcinol-formaldehyde resin; Silica; Hollow particle; Structure control; Template synthesis (Ed.: W, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.51502241).