

具有微孔、介孔结构 SiO_2 空心球的制备

许伟, 欧阳申坤, 王 驷, 王 晟

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 研究以碳球为模板,在包覆硅层过程中加入制孔剂,后经煅烧去除模板和制孔剂制备得到 SiO_2 空心球。尝试添加聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为制孔剂,通过改变其用量来研究孔径大小和比表面积的变化。采用 SEM、TEM 和比表面测试仪对其形貌和各项性能进行表征。结果表明:以 PVP 和 CTAB 为制孔剂所制得的 SiO_2 空心球均生成了一定大小的孔径,且拥有较大的比表面积。可以作为一种很好的纳米反应器,期望在化学合成中有广泛的应用前景。

关键词: SiO_2 ; 制孔剂; 纳米反应器; 比表面积; 空心球

中图分类号: O647.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 01-0022-07 **引用页码:** 010201

0 引 言

近年来,科学界致力于制备具有良好形貌的特殊功能材料的研究^[1-4]。纳米反应器^[5-7]就是其一,它能够同时具有中空和多孔结构,能够通过提供有效反应路径吸收/释放反应物,而被用作存储空间或者反应场所。对于在这一限域空间内部反应的特殊兴趣,不断引导研究者们进行了很多有意义的实验。空心纳米结构的纳米反应器,主要包括胶囊结构^[8],核/壳结构^[9-10]等,在催化、生物医药、气体存储以及吸附分离等领域都可以最大地发挥纳米活性组分的作用。多孔的壳可以防止内部活性纳米颗粒的聚集,保持其高的催化活性,又可允许反应物及产物的进出^[11]。因此,可控的均一的多孔性壳层对于纳米反应器而言是非常重要的。

目前为止, SiO_2 以其自身无毒、价廉且结构又较为稳定等特性,成为常见的纳米反应器主要的壳层材料。纳米 SiO_2 空心球因其独特的纳米结构,使其拥有很多突出的物理化学性质,如优异的吸附性^[12]、较高的存储性能^[13]和良好的渗透性^[14]等,使得 SiO_2 空心球的研究在同类材料的研究中占有重

大比例。曹新影^[15]通过制备多孔 SiO_2 空心微球,成功地将其应用到了生物亲和层析技术中;王志琰等^[16]制备出的磁性 SiO_2 空心球拥有很好的载药性能;张翠翠等^[17]通过将纳米 SiO_2 空心球与高分子材料的结合,显著地改善了高分子材料的力学性能。而对于拥有微孔、介孔结构的 SiO_2 空心球纳米材料来说,其内部有着相当大的空间体积和可供分子自由出入的孔道,可以作为一种很好的纳米反应器应用于化学当当中,与其优异的渗透性起协同作用,可以有利于提高化学反应速率^[18-22],已经成为 SiO_2 纳米材料未来的主要研究方向。

本实验以碳球作为制 SiO_2 空心球的模板,是因为以水热法制备的碳球,操作简单,所得碳球结构稳定,不易塌陷,碳球易于包硅,且更易除去(高温煅烧即可)。实验制备的 SiO_2 空心球纳米材料,期望拥有较广的孔径分布范围和较大的比表面积,为日后作为一种纳米反应器的研发提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

葡萄糖(DG, AR, 国药集团化学试剂有限公司

收稿日期: 2015-03-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51372227, 51471153); 浙江省自然科学基金项目(LY14E020011)

作者简介: 许 伟(1992-),男,安徽六安人,硕士研究生,主要从事纳米催化剂方面的研究。

通信作者: 王 晟, E-mail: wangsheng571@hotmail.com

司),无水乙醇(AR,杭州高晶精细化工有限公司),超纯水(H₂O MILLI-Q),正硅酸四乙酯(TEOS,国药集团化学试剂有限公司),氨水(AR,国药集团化学试剂有限公司),聚乙烯吡咯烷酮(PVP,阿拉丁试剂),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,上海伯奥生物科技有限公司)。

1.2 实验仪器

水热反应釜(山东龙兴集团),高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂),电热恒温鼓风干燥箱(上海精密实验设备有限公司),马弗炉(上海精密实验设备有限公司),微量注射泵(浙江史密斯医学仪器有限公司)。

1.3 表征方法

采用透射电子显微镜(JEM-2010(HR),日本电子公司)对 SiO₂ 空心球粒子内部空间进行勘测;用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800, Hitachi)对 SiO₂ 空心球粒子的表面形貌进行观察;样品的比表面积及孔径采用 3H-2000PSI 型静态容量法比表面积及孔结构分析仪(贝士德仪器科技公司)来测定。

1.4 SiO₂ 空心球的制备

碳(C)球的制备:配制 2 mol/L 的 DG 溶液 500 mL,取 50 mL 于水热釜中,在 180 °C 下反应 24 h,之后冷却至室温。分别经过数次醇洗水洗后,至于 80 °C 烘箱干燥 12h。

SiO₂ 包裹 C(C@SiO₂)的制备:将一定量的碳球分散于 50 mL 乙醇中,超声 0.5 h,之后加入 8.0 mL 氨水和 30 mL 水。最后缓慢加入一定量的 TEOS 与乙醇(体积比为 1 : 3, 12 mL 的混合溶液)。待反应完全结束后,对样品收集,分别用水、醇数次洗涤。之后至于 80 °C 烘箱干燥 12 h,得到 C@SiO₂ 样品。

SiO₂ 空心球的制备:将上述 C@SiO₂ 样品在 500 °C 下煅烧 2 h,最终得到 SiO₂ 空心球。

添加制孔剂制备 SiO₂ 空心球:将一定量的碳球分散于 50 mL 乙醇中,超声 0.5 h。然后将溶解于 30 mL 水中的一定量的制孔剂加入到上述体系中,搅拌 2 h,加入 8.0 mL 氨水。之后进行常规包硅反应。其他条件与上述 SiO₂ 空心球的制备方法相同。

制孔剂添加量为:以制孔剂分别占总体系质量的 0.1%、0.5%以及 1.0%的量进行添加。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 空心球的形貌表征

图 1(a)(b)为水热法制备碳球的扫描电镜图,从

图中可以看出,碳球大小约为 400 nm,形貌均一,分布均匀。图 1(c)(d)为 SiO₂ 空心球的扫描电镜图,从图中可以看出,空心球大小为 460 nm, SiO₂ 壳层厚度约为 60 nm。实验显示, SiO₂ 空心球强度较高,结构不易坍塌,稳定性比较高,能很好地分散在溶液中。从图 2(c)中可以看出, SiO₂ 空心球无明显团聚现象,分散性较好,这将会更好地提高其实际应用效果。

图 2 为添加不同剂量的制孔剂 PVP(图 2(a)(c))和 CTAB(图 2(d)(f))之后,获得的 SiO₂ 空心球的 SEM 图。图 2 可以看出, PVP 组整体表面粗糙,而 CTAB 组随着添加量的增加,表面变得圆滑而又光洁。可见不同的制孔剂对 SiO₂ 空心球表面形貌的影响是有很大差异。

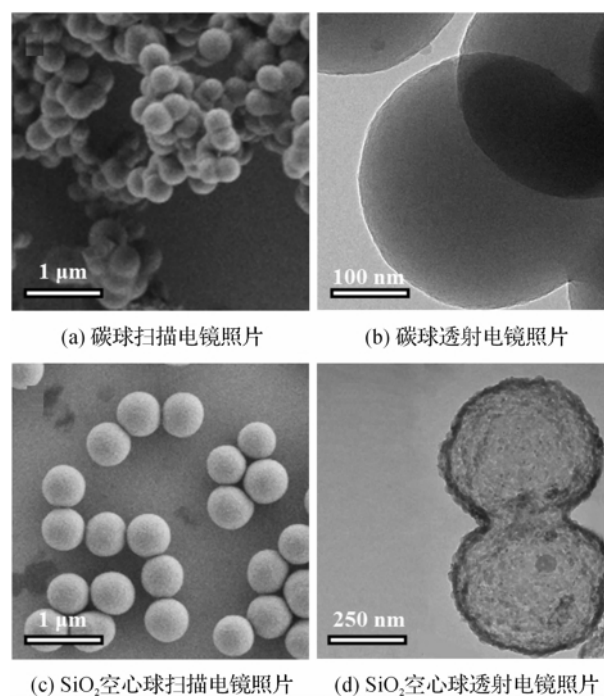


图 1 碳球及 SiO₂ 空心球的电镜照片

图 2 (a) — (c) 为加入 PVP 所制得的 SiO₂ 空心球,用量分别为 0.1、0.5、1.0 g。图中可见,随着制孔剂 PVP 用量的增加, SiO₂ 空心球表面的二氧化硅粒子堆积越来越明显,并伴有少量的大孔出现。这表明 PVP 能够显著地影响到 SiO₂ 空心球表面的形貌,同时也可以影响其孔径大小。图 2(d) — (f) 为加入 CTAB 所制得的 SiO₂ 空心球,用量分别为 0.1、0.5、1.0 g。图中可以看出,当 CTAB 用量较少时(如图 2(d)),所得 SiO₂ 空心球表面仍能观察到有明显的二氧化硅粒子堆积现象,但随着 CTAB 用量的增加, SiO₂ 空心球的表面变得逐渐光滑,粒子堆积现象趋于消失,显示出了与 PVP 不同的作用效果。

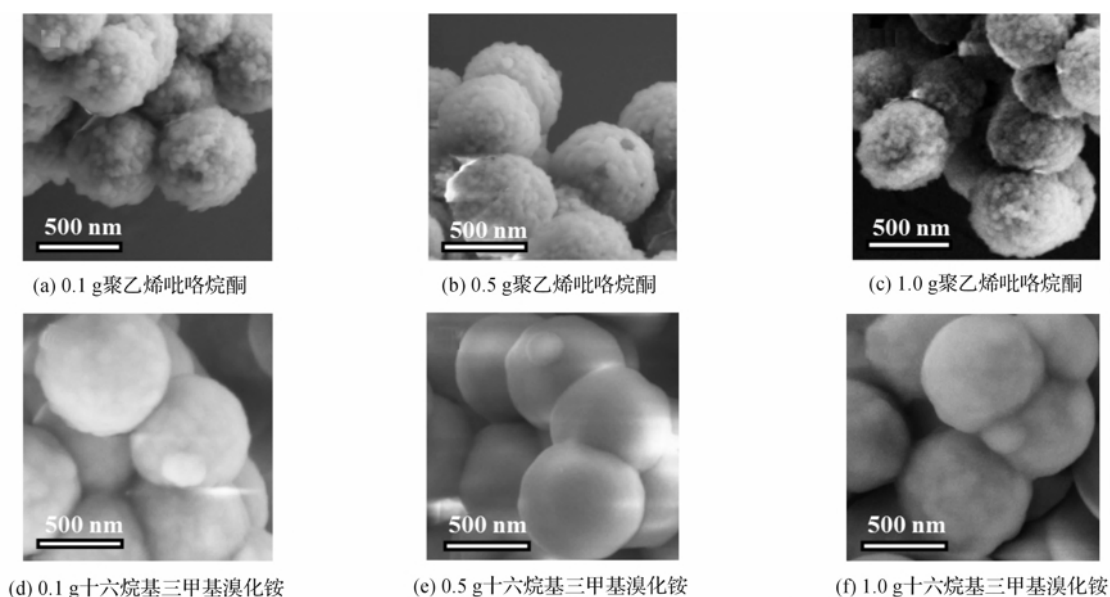


图2 不同制孔剂制备的 SiO_2 空心球扫描电镜照片

图3是上述各组样品相对应的TEM图。为了便于更清楚地说明 SiO_2 空心球表面所发生的变化,将其部分边缘进行了放大显示。从 SiO_2 空心球的透射图(图3)可以看出,其壳表面有明显的明暗界线,这表明实验所制得的 SiO_2 空心球壳层生成了一定的孔道。然而,两组样品在 SiO_2 空心球壳层的形

貌上又有明显差异。如PVP组(图3(a)–(c))的粗糙度较大,能够明显看到表面堆积 SiO_2 粒子的高低起伏现象;而图3(d)–(f)CTAB组却显示出光滑的外表面,且随着CTAB添加量的增加,在 SiO_2 空心球壳层之间出现了大量对比度鲜明的细小孔道。

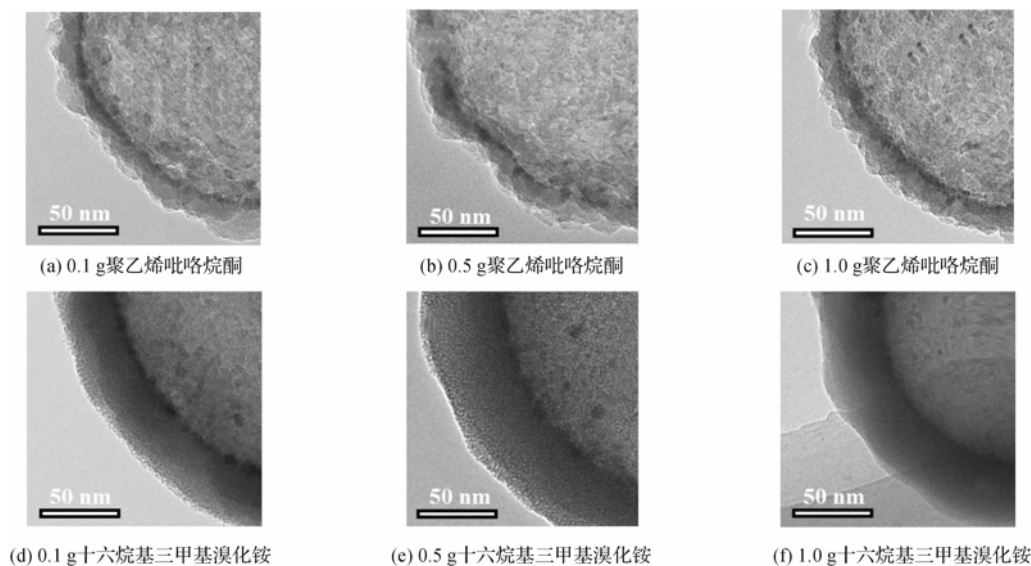


图3 不同制孔剂制备的 SiO_2 空心球透射电镜照片

由上述分析可知,不同制孔剂对 SiO_2 空心球壳层上的孔道形成是有一定区别的。PVP是一种高分子化合物,具有较长的分子链和较高的相对分子质量,属于非离子表面活性剂。在碳球包硅过程中,较长分子链的PVP虽然能够吸附到带有负电性的 SiO_2 粒子表面,但由于其本身不带电荷且会有自身团聚发生,所以会造成吸附不均一性。随着PVP添

加量的增加,这种不均一性会表现得更加明显,因此在后续煅烧被去除之后,会在原位留下孔径大小不一的孔道,直接造成介孔孔径分布范围变大。而CTAB由于其相对分子质量远远小于PVP,且属于阳离子表面活性剂,能够有效吸附于带有负电性的 SiO_2 粒子表面,均匀阻隔和分离吸附在碳球上的二氧化硅粒子,所以形成的孔道较小且孔径分布均一。

所以,最终在 PVP 体系中能够观测到 SiO_2 空心球表面有很明显的二氧化硅粒子堆积现象,也能观察到少量的大径孔道,但是以 CTAB 为制孔剂获得的 SiO_2 空心球表面却较为光滑,孔道小而致密。

2.2 SiO_2 空心球成孔机理

对于制孔剂制备 SiO_2 空心球的机理进行分析,认为在制孔剂的辅助下,孔道和空心结构的形成遵循如图 4 过程。

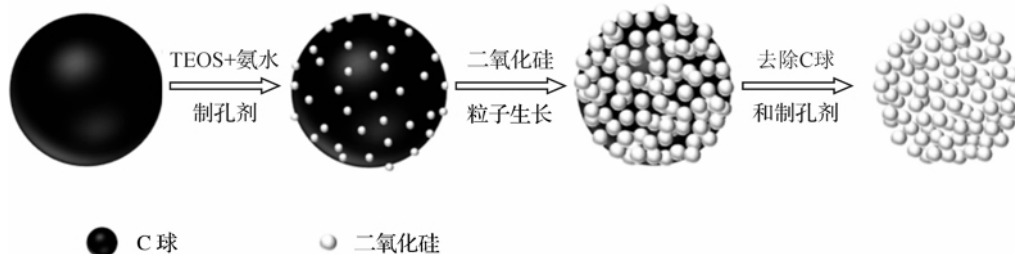


图 4 SiO_2 空心球生长机理

以水热法制备的碳球结构稳定,且具有良好的吸附性能,能很好地吸附分散在溶液中的制孔剂,而吸附在其上的制孔剂又能够阻隔吸附在碳球上的 SiO_2 粒子,使 SiO_2 粒子与粒子之间存有间隙,在煅烧后去除碳球和制孔剂,最终得到拥有一定孔道的 SiO_2 空心球。

2.3 SiO_2 空心球的 BET 测试

由 SiO_2 空心球的电镜图片可以很清楚地观察到,实验所制得的 SiO_2 空心球是有明显的孔道存在,为了确定其孔径的分布和比表面积随制孔剂用量的变化,采用静态容量法比表面及孔结构分析仪来测定。样品取样为 400 mg,脱气温度 120 $^{\circ}\text{C}$,脱气时间 120 min,吸附质为 N_2 。

图 5 为不同制孔剂制备 SiO_2 空心球的吸脱附等温曲线。从图 5 可以看出,无论是加入了 PVP (图 5

(a)–(c))或者是 CTAB (图 5(d)–(f))作为制孔剂,都可以使 SiO_2 空心球壳层生成一定的孔道,且都有一定的孔径分布范围。但是从图 5 分析又可知,不同制孔剂对所制得 SiO_2 空心球的比表面积是有很大差别的。随着 PVP 用量的增加, SiO_2 空心球的比表面积变化幅度较小;然而 CTAB 的用量却对其比表面积产生了很大的影响(如表 1)。这主要是因为 CTAB 分子链较小,在其阻隔作用下原位生成的二氧化硅粒子更小,其以更小的形态堆积在一起,从而增大了其比表面积。但是也要注意,粒子的比表面积并不是始终与制孔剂的用量呈线性关系的,在制孔剂用量较小时,二者之间有一定的递增关系,但是当制孔剂用量过多时,其比表面积反而降低,这就意味着日后将能获得最佳比表面积的 SiO_2 空心球。

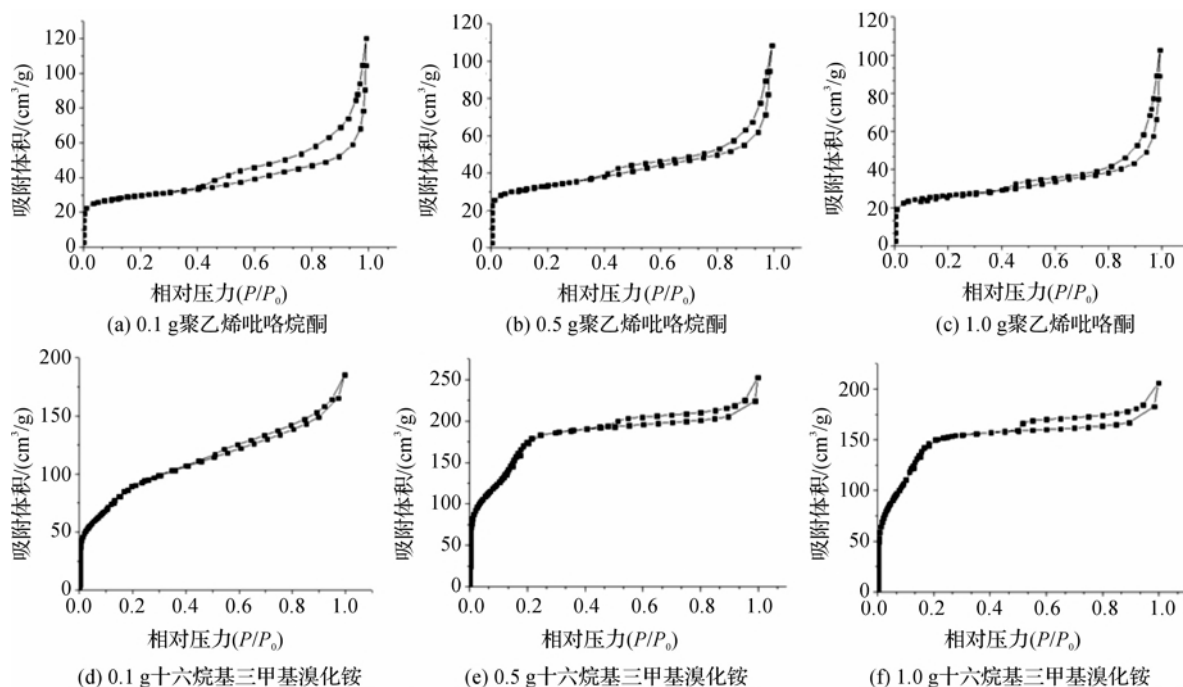


图 5 不同制孔剂制备 SiO_2 空心球的吸脱附等温曲线

表1 使用不同量的制孔剂下的比表面积

聚乙烯吡咯 烷酮用量/g	比表面积/ (m^2/g)	十六烷基三甲 基溴化铵用量/g	比表面积 /(m^2/g)
0.1	95.5	0.1	320.9
0.5	107.8	0.5	616.5
1.0	84.1	1.0	518.0

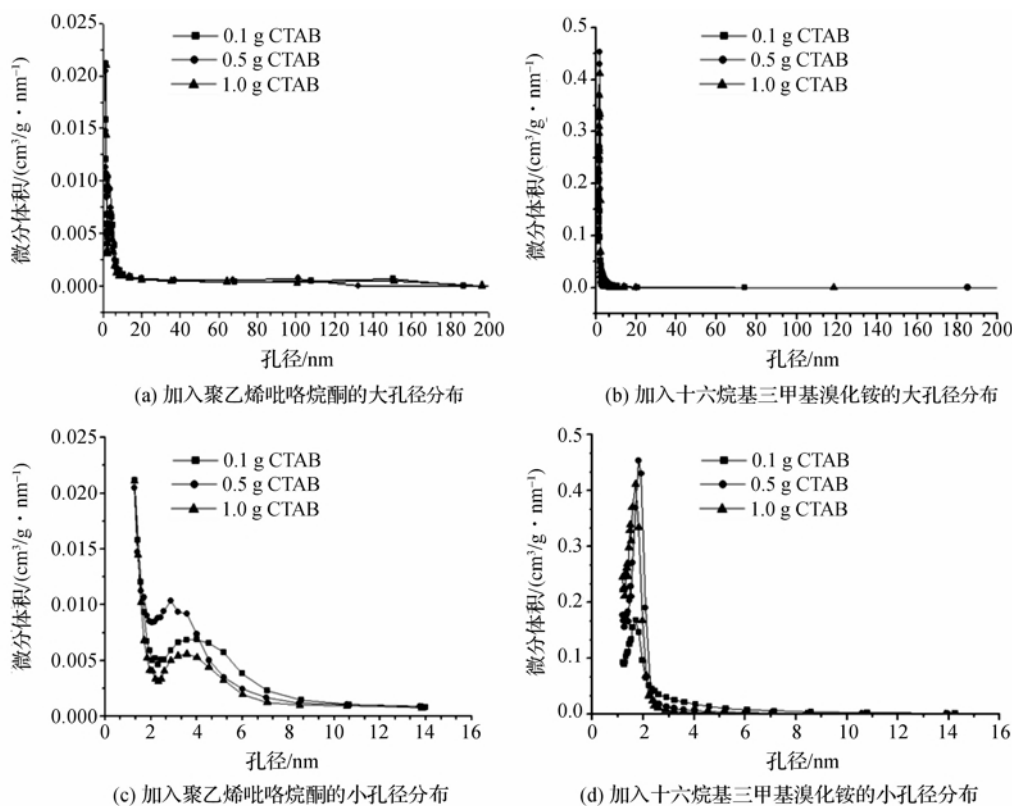
注:本表采用的是 BET 多点法($P/P_0=0.04\sim 0.32$)得到的比表面积数据,因采用多点法数据更为精准。

从吸脱附等温线类型分类上来看,它们都属于Ⅳ型,在中压阶段($P/P_0=0.3\sim 0.8$)有明显的滞后环,且滞后环类型属于H1型。由此可知,实验所制备的 SiO_2 空心球壳层有介孔生成。在对比PVP和CTAB这两种制孔剂时,可以发现使用PVP作为制孔剂,能够得到更大的孔径分布范围,而且在高压段($P/P_0=0.9\sim 1.0$)无滞后环的存在,表明 SiO_2 空心球粒子之间没有明显的堆积现象,其粒子与粒子之间分散较为均匀,这将为日后开发其作为纳米反应器,提供了有利的条件。而在使用CTAB作为制孔剂时,从高压段存在滞后环可以判断出其粒子之间是有一定的堆积现象发生的,造成了粒子与粒子之间存在间隙,以至于在高压段发生了 N_2 吸附。

图6显示相应样品的孔径分布曲线。由TEM

及SEM的结果可知,PVP分子由于是高分子链段,考虑到其吸附以及分子链自身缠绕等特性,以PVP做制孔剂会造成不均匀的孔径分布。图6(a)和6(c)是以PVP为制孔剂所得到的孔径分布,从图中可以看出,该制孔剂制得的 SiO_2 空心球,除了在小尺寸范围内有明显的孔径分布之外(图6(c)),在大尺寸处依然有少量的孔径分布存在(图6(a)),这个结果与电镜结果具有良好的一致性。相对于PVP,CTAB属于小分子有机化合物,其分子链大小规整,其分子吸附均匀,以它为制孔剂制得的 SiO_2 空心球,其壳层上的孔致密均一。图6(b)和6(d)是以CTAB为制孔剂所得到的介孔 SiO_2 空心球的孔径分布,可以明显看出其整体孔径分布均一,并且主要集中于小尺寸区域($< 4\text{ nm}$),并主要以微孔形式存在,且不存在大孔(图6(b))。这个结论也与电镜的观察结果一致。

另一方面,从孔径分布图中还可以看出,以PVP制孔剂制得的 SiO_2 空心球有明显的介孔生成,而以CTAB为制孔剂时所得多为微孔,介孔相对较少,但是两种方法所制得的 SiO_2 空心球都含有较多的孔道,是一种微、介孔共存的纳米材料,其壳层上的孔道为体系内的物质进出 SiO_2 空心球提供了途径。

图6 介孔 SiO_2 空心球的孔径分布

3 结 论

本实验所制得的 SiO₂ 空心球,其形貌良好,粒径分布均一,结构不易坍塌,性能较为稳定,是一种很好的单分散性纳米空心球。通过尝试添加不同种类 PVP 和 CTAB 制孔剂所制得的 SiO₂ 空心球,都拥有较大的比表面积,使其具备良好的吸附性,有利于与体系中的物质发生作用。添加 PVP 获得的主要是以 2~10 nm 的介孔结构为主的空心球,而添加 CTAB 获得的是以 2 nm 左右的大小均一的微孔为主的空心球。不同制孔剂对 SiO₂ 空心球孔径具有不同的影响,可对应不同的应用目标。孔径不同的空心球可作为纳米反应容器,这为后期的实际应用研究奠定了基础。

参考文献:

- [1] 赵丽丽,王榕树. 用于筛膜反应器的 γ -MnO₂ 纳米粉的合成[J]. 物理化学学报, 2002, 18(3): 197-200.
- [2] 朱信华,孟中岩. 梯度功能材料的研究现状与展望[J]. 功能材料, 1998, 29(2): 121-127.
- [3] 贾宏,郭锴,郭奋,等. 用超重力法制备纳米二氧化硅[J]. 材料研究学报, 2009, 15(1): 120-124.
- [4] ATLURI R, HEDIN N, GARCIA-BENNETT A E. Nonsurfactant supramolecular synthesis of ordered mesoporous silica[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(9): 3189-3191.
- [5] 魏刚,黄海燕. 微反应器法纳米颗粒制备技术[J]. 功能材料, 2002, 33(5): 471-472.
- [6] 孙涛,郝爱友,申健. 环糊精作为纳米反应器催化的有机反应[J]. 有机化学, 2009, 29(5): 681-688.
- [7] 吴忠杰,张国庆,傅李鹏,等. 镍网负载纳米 TiO₂ 光催化反应器对酸性品红脱色效果实验研究[J]. 环境工程学报, 2010 (2): 342-346.
- [8] 梁振鹏,王朝阳,孙启龙,等. LbL 层层纳米自组装法制备新型微胶囊[J]. 化学进展, 2004, 16(4): 485-490.
- [9] ZHANG M, FANG K, LIN M, et al. Controlled fabrication of iron oxide/mesoporous silica core-shell nanostructures[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(41): 21529-21538.
- [10] HENTZE H P, RAGHAVAN S R, MCKELVEY C A, et al. Silica hollow spheres by templating of catanionic vesicles[J]. Langmuir, 2003, 19(4): 1069-1074.
- [11] ZHU G, QIU S, TERASAKI O, et al. Polystyrene bead-assisted self-assembly of microstructured silica hollow spheres in highly alkaline media [J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(31): 7723-7724.
- [12] 吉小利,王君,李爱元,等. 纳米二氧化硅粉体的表面改性研究[J]. 安徽理工大学学报: 自然科学版, 2004, 24(B05): 83-87.
- [13] 毋伟,陈建峰,李永生,等. 溶胶-凝胶法纳米二氧化硅原位改性研究[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(1): 41-44.
- [14] 殷明志,姚熹. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅溶胶和多孔二氧化硅薄膜[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(6): 766-770.
- [15] 曹新影. 多孔二氧化硅空心微球的制备及其在生物亲和层析中的应用[D]. 汕头: 汕头大学, 2007.
- [16] 王志琰,毋伟,张魁,等. Pickering 乳液法原位制备载药磁性 SiO₂ 空心球及缓释性能[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2010, 37(3): 110-114.
- [17] 张翠翠,周宏,朱君. 环氧树脂/SiO₂ 空心球低介电常数材料的制备与性能研究[J]. 绝缘材料, 2011, 44(3): 1-9.
- [18] 张咏春,田明. 二氧化硅制备,改性,应用进展[J]. 现代化工, 1998, 18(4): 11-13.
- [19] 邱春阳,张克铮. 二氧化硅溶胶稳定性的研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2005, 25(2): 1-4.
- [20] 宁延生,张岩峰. 沉淀法白炭黑与纳米级二氧化硅[J]. 无机盐工业, 2002, 34(1): 18-20.
- [21] 李海涛,朱锡,石勇,等. 多孔性吸声材料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 22(6): 934-938.
- [22] 戴劲草,肖子敬. 纳米多孔性材料的现状与展望[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 284-294.

Preparation of SiO₂ Hollow Spheres with Micropore and Mesopore Structures

XU Wei, OUYANG Shenshen, WANG Tao, WANG Sheng

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, carbon spheres were used as the template, and pore forming agent was added in silicon layer coating process. Then, SiO₂ hollow spheres were gained after template and pore forming agent were removed through calcining. Polyvinylpyrrolidone (PVP) and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) were added as the pore forming agent. The changes in pore size and specific surface area were researched through changing the dosage of PVP and CTAB. SEM, TEM and specific surface tester were used to characterize the morphology and various properties. The results show that SiO₂ hollow spheres prepared with PVP and CTAB generate pores with certain size of pore diameter and large specific surface area. Thus, it can serve as an excellent nano reactor, and hopes extensive application prospect in chemical synthesis.

Key words: silica; pore forming agent ; nano reactor; specific surface area; hollow sphere

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 16 页)

Study on Fleixble Polymerization System of Blue Light Curing Ink for Textile Digital Inkjet Printing

HUANG Yi^a, ZHANG Haidong^a, MENG Yiding^a, XU Chenying^a, SHAO Jianzhong^{a,b}

(a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education; b. Key Laboratory of Advanced Textile Material and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In view of the problems existing in textile pigment digital printing, a new textile printing technology which combines pigment digital printing technology and blue light curing technology was proposed to achieve safety, efficiency environmental protection and extensive fabric adaptability. To meet the requirements of ink immobilizing membrane of pigment digital printing for flexibility, elasticity and strength, structure-function relationship between the structure of oligomer and monomer in ink and physical & mechanical properties of blue light curing copolymerization membrane was studied to establish and optimize the composition of three-component polymerization system of pigment digital printing ink applicable to blue light curing technology (mass fraction of SM 6202/ isobornyl acrylate/ hydroxyethyl acrylate is 60:30:10). The simulation experiment of blue light curing and pigment digital printing shows inkjetting process is smooth; painted pattern on the fabric has fine line, clear outline, bright color and soft hand feeling; the dry and wet rubbing fastness can reach Level 4 and Level 4-5.

Key words: textile; pigment digital inkjet printing; blue light curing; oligomer; monomer

(责任编辑: 许惠儿)