

中空介孔二氧化硅微球的制备及研究进展

高 朋 余传柏* 杜琳琳 罗海强 李忆秋 韦 春

(桂林理工大学有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

摘 要 中空介孔二氧化硅微球具有较大的中空空腔、可控外层介孔结构、大比表面积、良好的生物相容性等特性,因而被广泛应用于药物储存与释放、纳米反应器、催化、吸附等领域。对中空介孔二氧化硅微球的制备方法进行介绍,综述和评价了模板法、选择性刻蚀法、喷雾干燥法等三类制备方法的研究进展及其优缺点,并对其应用前景进行了展望。

关键词 中空介孔二氧化硅微球,制备方法,模板,刻蚀

Preparation and research progress of hollow mesoporous silica microsphere

Gao Peng Yu Chuanbai Du Linlin Luo Haiqiang Li Yiqiu Wei Chun

(Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

Abstract Hollow mesoporous silica microspheres (HMSMs), possessing remarkable structural characteristics such as large pore volume, controlled outer mesoporous structure, high specific surface area, good biocompatibility and so on, are widely used in many fields, such as drug storage and release, nano-reactor, catalysis, adsorption, etc. A variety of methods have been reported to prepare successfully HMSMs. Various preparation methods of HMSMs were reviewed, including template method, selective etching method and spray drying method. Meanwhile, the advantages and limitations of these methods were discussed, and the application prospect of HMSMs was also prospected.

Key words HMSMs, preparation method, template, etching

中空介孔二氧化硅微球(HMSMs)因具有较大的内芯和互穿介孔孔道结构而备受关注。与传统的硅基微球相比, HMSMs 具有密度、热膨胀系数、折射率更低,比表面积更大,并且外层介孔孔壁可控的结构优势,具有广阔的应用前景^[1-5]。SiO₂ 被证明是一种无毒、有良好生物相容性,且有较好机械稳定性的材料^[6],所以 HMSMs 可广泛应用于药物储存与释放^[7-13]、纳米反应器^[14]、催化^[15-17]、吸附^[7,18-22]、传感器^[23]等领域。

随着中空介孔材料的发展,人们尝试着采用不同方法制备 HMSMs。目前制备 HMSMs 的方法主要有模板法、选择性刻蚀法和喷雾干燥法等。HMSMs 通常具有 2 种结构形式:一种是内部完全中空、外壳介孔结构;另外一种为核-壳中空介孔结构,即中空空腔内部含有 1 个实心核,该结构材料一般通过选择性刻蚀法制备。

1 HMSMs 制备方法

1.1 模板法

模板法是目前制备 HMSMs 的主要方法,根据使用模板的种类可以分为软模板法、硬模板法和自模板法。使用硬模板或软模板来引导形成空心内腔,再利用介孔结构导向剂,通过静电作用、氢键等分子间作用力,诱导包覆材料共组装形成介孔外壳。模板法具有简便和可控的优点,使用模板法制备 HMSMs 一般分为三步:(1)模板的选择或制备;(2)自组装形成壳层材料;(3)焙烧或提取脱除模板。

1.1.1 软模板法

软模板法主要利用微乳液、囊泡、气泡、胶束等较为柔性的分子或聚集体作为模板,根据模板的不同可分为微乳液法^[24-26]、囊泡法^[27]、气泡法^[28]、胶束法^[29-30]等。

基金项目:国家自然科学基金(51563004);广西自然科学基金(2014GXNSFAA0118313)

作者简介:高朋(1991-),男,硕士,研究方向为介孔材料的合成及应用。

联系人:余传柏(1978-),男,博士,教授,研究方向为聚合物基复合材料制备。

(1)微乳液法。由 2 种互不相容的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液,一般可分为 W/O 型和 O/W 型。以微乳液为软模板制备 HMSMs 主要分为两步:首先,包覆材料吸附在微乳液滴表面,形成凝胶/乳液复合材料;其次,通过溶剂提取或干燥等方法脱除乳液滴,形成中空结构^[24]。Wu 等^[26]以环己烷与聚氧乙烯-5-壬基苯基醚(NP-5)为溶剂,形成 W/O 型微乳液体系,使用正硅酸四乙酯(TEOS)为硅源在微乳液表面发生溶胶-凝胶反应,制备出粒径均一的 HMSMs。与其他方法相比,微乳液法具有操作简便且粒径均一等特点,但合成的 HMSMs 分散性较难控制。

(2)囊泡法。囊泡是由表面活性剂和不能简单缔合成胶团的磷脂分散于溶剂中自组装形成的一种具有双层结构的封闭有序组合体。与其他微结构相比,囊泡由双层膜组成,不仅存在亲水微区同时也存在疏水微区,由于其独特的结构特性,囊泡被用作中空材料合成的软模板。根据囊泡双层结构的特点,合成路线是目标材料直接进入双层膜之间,通过干燥除去模板,形成中空结构。Liu 等^[27]使用 FC-4 氟碳表面活性剂形成核芯,通过静电作用和协同效应与聚氧乙烯聚氧丙烯(F127)形成囊泡模板,以 TEOS 为硅源,通过溶胶-凝胶过程使 SiO_2 沉积在囊泡表面,最后通过焙烧处理除去囊泡模板,形成中空介孔结构。采用该方法的自组装体系较稳定,易形成中空结构。

(3)气泡法。气泡法是在反应体系中加入结构导向剂和硅源,通过超声、搅拌或化学反应等作用方式,利用自组装形成微小中空球,晶化重排制得有序中空球,再通过干燥或萃取形成中空介孔球。Jin 等^[28]以十二烷基肌氨酸钠(Sar-Na)与 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APMS)为结构导向剂、TEOS 为硅源,通过超声振荡在溶液中产生气泡,通过自组装形成空心结构,最后通过焙烧去除结构导向剂形成介孔结构,制备出有序 HMSMs,并研究 HMSMs 在药物存储释放方面的应用。结果表明空心球比介孔 SBA-15 具有更大的存储容量。气泡法工艺绿色环保,但合成的 HMSMs 均匀性和有序性不理想。

(4)胶束法。胶束法是制备 HMSMs 较常采用的方法,主要分为以下几个步骤:先使用一种或几种表面活性剂作为软模板和制孔剂,使一种或多种表面活性剂分散于溶液中形成胶束;再加入硅源使硅源在模板表面发生水解、脱水缩合等化学反应;最后,通过分离、干燥,再刻蚀或焙烧脱除模板,形成中

空结构。Zhu 等^[30]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为共模板剂合成中空介孔材料,在室温下成功合成尺寸为 300nm、壳厚为 50nm 的 HMSMs,并在药物存储方面开展了研究。结果表明,中空介孔材料比传统的介孔材料具有更高的存储容量。

软模板法的优点是制备条件简单,可选择的模板较多,但是该法制备的 HMSMs 粒径与介孔壳的厚度难以控制,介孔结构的有序性有待提高,并且在脱除模板剂时容易引起 HMSMs 坍塌。

1.1.2 硬模板法

硬模板与软模板协同作用是制备粒径与介孔外壳厚度可控的 HMSMs 的主要方法,主要分为以下几个步骤:(1)使用刚性粒子为硬模板引导形成中空结构;(2)利用静电吸引及范德华效应等使软模板剂吸附在硬模板表面形成复合模板;(3)通过自组装过程使 SiO_2 包覆在复合模板表面,形成核-壳结构;(4)通过萃取或焙烧除去模板形成 HMSMs。根据硬模板的种类可以分为聚合物微球^[31-32](如聚苯乙烯微球、酚醛树脂球等)、金属球^[33](如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 球等)、无机微球^[6,34-35](羟基磷灰石、碳酸钙等)。

Wang 等^[31]使用聚苯乙烯微球-聚乙烯吡啶嵌段共聚物(PS-co-P4VP)核壳微球为硬模板,以 CTAB 为介孔结构导向剂,TEOS 为硅源,通过焙烧制备 HMSMs,通过改变 PS-co-P4VP 与 TEOS 的含量制备出介孔壳厚度为 13~39nm 的 HMSMs。Jiao 等^[33]使用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为硬模板,以 1,4-二(三乙氧基甲硅烷基)苯(BTEB)为硅源、CTAB 为介孔导向剂,通过萃取制备 HMSMs,在功能化 HMSMs 表面负载催化剂,并对其催化性能进行研究。研究表明负载催化剂具有较高的催化效率。Liu 等^[35]以 CaCO_3 为硬模板,以 4,4'-二羟基二苯砜、三乙胺、六氯环三磷腈为导向剂,最后使用稀盐酸刻蚀模板形成 HMSMs。

硬模板法可以通过调节硬模板的大小来调控中空介孔球空腔的大小,控制硅源的浓度从而调节介孔壳层厚度,同时微球具有大小均匀可控、单分散性较好等优点,但也存在产率低、制备过程繁琐且介孔外壳易破碎等缺点。

1.1.3 自模板法

近年来,自模板法已广泛应用于中空纳米材料合成,自模板法合成中空纳米材料分为 2 个步骤:(1)先合成纳米模板材料;(2)再将模板转化为空心结构。在此过程中模板不仅可以构建中空结构,还

可以通过控制合成条件(如 pH、模板剂浓度、反应温度等)形成介孔壳层结构。因 SiO_2 微球具有容易制备、形貌均一、尺寸可控、成本较低,且不需要专门脱除模板剂等特点,所以 SiO_2 微球常被用作模板,首先将 SiO_2 微球颗粒溶解为硅酸盐,然后通过自组装形成 HMSMs。

Fang 等^[36]使用固体 SiO_2 微球为模板,通过阳离子表面活性剂(CTAB)与 Na_2CO_3 溶液刻蚀,获得粒径分布均匀、分散性好的 HMSMs。研究表明,单独用 Na_2CO_3 溶液对 SiO_2 微球刻蚀的程度非常微弱,通过增加 CTAB 浓度,逐渐显现出中空结构,且介孔外壳的厚度逐渐增大,可达到 40nm, SiO_2 内核可以被完全刻蚀掉。在 HMSMs 形成的过程中,CTAB 有 3 个重要的作用:(1) SiO_2 微球在碱性溶液中溶解形成可溶性硅酸盐,CTAB 与可溶性硅酸盐共同组装形成介观结构,CTAB 在共组装的过程中作为软模板;(2) 加快 SiO_2 溶解;(3) 作为稳定剂,保护壳层介孔的形成。

1.2 选择性刻蚀法

选择性刻蚀法是利用不同结构 SiO_2 层刻蚀速率的差异产生的。有机-无机杂化的 SiO_2 与纯 SiO_2 层具有不同的组成结构,纯 SiO_2 层结构更致密。它们在不同的温度及 pH 条件下具有不同的刻蚀速率和稳定性,在多层不同结构的 SiO_2 材料中进行选择性刻蚀,为形成中空结构提供了可能^[37]。

Liu 等^[38]制备了一种具有不同结构的 3 层 SiO_2 微球,以 SiO_2 微球为核,中间层通过 TEOS 与双[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺(TSD)共组装形成,外壳由 TEOS 与 CTAB 自组装形成,利用不同层的结构与溶解性差异,将中间层优先溶解于水中,再通过焙烧形成实核 HMSMs。Tan 等^[39]通过选择性刻蚀法制备了一种双层 HMSMs。制备过程如下:以 SiO_2 微球为核,中间层由 TSD 与 TEOS 共组装形成,壳层由 TEOS 水解形成,利用不同层的溶解性差异,采用氢氟酸(HF)进行刻蚀处理,中间层溶解性较大,从而形成环状介孔结构,再使用 Na_2CO_3 与 CTAB 共同作用对微球核进行刻蚀,最终形成大小均一、单分散的双壳空心介孔 SiO_2 微球。将该微球应用于载药研究,研究表明双壳空心介孔 SiO_2 微球具有较高的载药与释放能力。

选择性刻蚀法具有操作简单、有效、成本低等优点,但是刻蚀剂一般会有残留,影响其在生物医药中的应用。

1.3 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将溶液、乳浊液经溶剂稀释后,在干燥室中分散成雾状微粒,与热空气接触过程中,溶剂迅速蒸发形成粉末样品。喷雾干燥机主要由喷嘴、干燥室和样品收集室组成。首先,液滴原料送入雾化喷嘴,在干燥室蒸发液滴中的溶剂,形成的粉末保存在样品收集室中。喷雾干燥法能直接制备出粉末样品,可以省去过滤、干燥等工序,并且样品的分散性也相对较好,但所得产物大多含有非挥发成分,如无机盐、乳化剂等,且对设备及工艺要求较高,因此制约了其发展。Cho^[40]利用喷雾干燥法,使含有 SiO_2 纳米颗粒的液滴在高温下快速蒸发,制备出分散性较好的中空 SiO_2 颗粒。研究表明,通过改变干燥的温度可以调节颗粒的孔径与相貌。

2 结语

HMSMs 不但具有中空空腔和介孔外壳结构特征,而且中空空腔的尺寸、介孔孔道的结构及孔径大小可调,在功能材料领域有潜在的应用前景,因此其合成及应用成为近年来的研究热点。目前,合成 HMSMs 的方法很多,但合成均匀、单分散、空腔大小和介孔壳厚度可控的 HMSMs,仍是一个重大的挑战。模板法是当前研究较多的方法,具有制备过程简便、模板易脱除、对材料的适应性较强等特点,但制得的 HMSMs 的粒径大小和分散性、外层介孔结构和厚度的控制尚需进一步提高。选择性刻蚀法具有操作简单、有效、成本低等优点,但产物中会残留少许刻蚀剂,影响其生物应用。喷雾干燥法过程高效,但对设备和工艺要求较高,适用材料较少。在探索新的 HMSMs 合成体系,更好地调控其结构特性的同时,研究 HMSMs 的内外表面有机化修饰,开发和完善 HMSMs 在不同领域中的应用将是未来发展方向。

参考文献

- [1] Hu J, Chen M, Fang X, et al. Fabrication and application of inorganic hollow spheres[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(11): 5472-5491.
- [2] Li Y, Shi J. Hollow-structured mesoporous materials: chemical synthesis, functionalization and applications[J]. Advanced Materials, 2014, 26(20): 3176-3205.
- [3] Popat A, Hartono S B, Stahr F, et al. Mesoporous silica nanoparticles for bioadsorption, enzyme immobilisation, and delivery carriers[J]. Nanoscale, 2011, 3(7): 2801-2818.
- [4] 许俊强, 张川, 郭芳, 等. MCM-41 介孔壳层包覆的核壳结构复

- 合分子筛研究进展[J].硅酸盐学报,2017,45(4):592-600.
- [5] 刘慧,李洪亮,朱伶俐,等.硅源对介孔 SiO_2 空心球结构的影响[J].化工新型材料,2016,44(8):135-137.
- [6] 郑昆,杨红,温刚,等.中空介孔二氧化硅纳米材料 HMSNs 的合成及其生物相容性[J].吉林大学学报,2016,56(1):148-151.
- [7] Chen F, Hong H, Shi S, et al. Engineering of hollow mesoporous silica nanoparticles for remarkably enhanced tumor active targeting efficacy[J]. Scientific Reports, 2014, 4(3): 5080.
- [8] Luo Z, Hu Y, Cai K, et al. Intracellular redox-activated anticancer drug delivery by functionalized hollow mesoporous silica nanoreservoirs with tumor specificity[J]. Biomaterials, 2014, 35(27): 7951-7962.
- [9] Knezevic N Z, Durand J O. Large pore mesoporous silica nanomaterials for application in delivery of biomolecules[J]. Nanoscale, 2015, 7(6): 2199-2209.
- [10] 王海媛,周芳,于蒙蒙,等.冰片-中空介孔二氧化硅球载药体系的制备及对冰片挥发性影响的研究[J].中国中药杂志,2016,41(15):2809-2813.
- [11] 梁樱,马莹,陈霞.高负载中空介孔二氧化硅微粒的可控药物释放[J].东华大学学报,2017,43(1):64-70.
- [12] 葛金龙,秦英月,王传虎,等. SiO_2 微球的制备及药物溶出性能研究[J].化工新型材料,2014,42(2):53-55.
- [13] 桂万元,王文谦,焦翔宇,等.基于中空介孔二氧化硅小球的 pH 响应性控制释放系统[J].中国科学,2015,45(7):703-709.
- [14] Li D, Shijun L, Hussam A K, et al. Controlled-access hollow mechanized silica nanocontainers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(42): 15136-15142.
- [15] Luo X W, Archer L A, Yang Z C. Hollow micro-/nanostructures: synthesis and applications[J]. Advanced Materials, 2008, 20(21): 3987-4019.
- [16] Yasutaka K, Yuki S, Kensei F, et al. Facile synthesis of yolk-shell nanostructured photocatalyst with improved adsorption properties and molecular-sieving properties[J]. Chem Cat Chem, 2016, 8(17): 2781-2788.
- [17] Jiao J, Wang H, Guo W, et al. In situ confined growth based on a self-templating reduction strategy of highly dispersed Ni nanoparticles in hierarchical yolk-shell Fe@SiO_2 structures as efficient catalysts[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2016, 11(24): 3534-3540.
- [18] Kuwahara Y, Sumida Y, Fujiwara K, et al. Facile synthesis of yolk-shell nanostructured photocatalyst with improved adsorption properties and molecular-sieving properties[J]. Chem Cat Chem, 2016, 8(17): 2781-2788.
- [19] Chew T L, Ahmad A L, Bhatia S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO_2) [J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2010, 153(1-2): 43-57.
- [20] 邵艳秋,赵婷婷,付文婷,等.氨基改性 SBA-15 介孔材料的制备及对 Pb(II) 的吸附性能研究[J].硅酸盐通报,2016,35(2):587-592.
- [21] 唐振平,唐海琼,刘迎九,等.疏水性 MCM-41 分子模板剂对水中 U(VI) 的吸附性能试验研究[J].硅酸盐通报,2017,36(6):1868-1874.
- [22] 李苗苗,宫玉梅,郭静,等.中空介孔二氧化硅锚固聚脲胺吸附 Cr(VI) [J].高等学校化学学报,2017,38(1):159-164.
- [23] Tsou C J, Hung Y, Mou C Y. Hollow mesoporous silica nanoparticles with tunable shell thickness and pore size distribution for application as broad-ranging pH nanosensor[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2014, 190(190): 181-188.
- [24] Imhof A, Pine D J. Ordered macroporous materials by emulsion templating[J]. Nature, 1997, 389(6654): 948-951.
- [25] Botterhuis N E, Sun Q, Magusin P C, et al. Hollow silica spheres with an ordered pore structure and their application in controlled release studies[J]. Chemistry, 2006, 12(5): 1448-14456.
- [26] Wu S H, Tseng C T, Lin Y S, et al. Catalytic nano-rattle of Au @ hollow silica: towards a poison-resistant nanocatalyst[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(3): 789-794.
- [27] Liu J, Qiao S Z, Budi H S, et al. Monodisperse yolk-shell nanoparticles with a hierarchical porous structure for delivery vehicles and nanoreactors[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(29): 4981-4985.
- [28] Jin G W, Feng L, Hui J Z, et al. Silica hollow spheres with ordered and radially oriented amino-functionalized mesochannels[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(4): 612-620.
- [29] Kruk M. Access to ultralarge-pore ordered mesoporous materials through selection of surfactant/swelling-agent micellar templates[J]. Accounts of Chemical Research, 2012, 45(10): 1678-1687.
- [30] Zhu Y F, Shi J L, Chen H R, et al. A facile method to synthesize novel hollow mesoporous silica spheres and advanced storage property[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 84(2005): 218-222.
- [31] Wang S N, Zhang M C, Wang D, et al. Synthesis of hollow mesoporous silica microspheres through surface sol-gel process on polystyrene-co-poly(4-vinylpyridine) core-shell microspheres[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 139(1-3): 1-7.
- [32] 张发谦,金效齐,张燕娜,等. N,N -二甲基甲酰胺对介孔二氧化硅空心球结构参数和形貌的影响[J].应用化工,2015,44(7):1180-1184.
- [33] Jiao Y S, Chang A W, Zhi J L, et al. Heterogeneous organocatalysis at work: functionalization of hollow periodic mesoporous organosilica spheres with MacMillan catalyst[J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17(22): 6206-6213.
- [34] Williamson P A, Blower P J, Green M A. Synthesis of porous hollow silica nanostructures using hydroxyapatite nanoparticle templates[J]. Chemical Communications, 2011, 47(5): 1568-1570.