

SiO₂ 空心球的制备与表面形貌调控

都奎山^{1,2} 杨兵权^{2,3} 宋 恺² 王 鉴^{1*}

(1.东北石油大学化学化工学院,大庆 163318;

2.中国科学院理化技术研究所,仿生材料与界面科学重点实验室,北京 100190;

3.郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450001)

摘 要 以聚苯乙烯(PS)微球为模板,通过水解正硅酸乙酯来包裹 PS 微球,制备了 PS/SiO₂ 核壳结构微球,然后通过高温煅烧得到 SiO₂ 空心球。利用纳米粒度仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜分析 SiO₂ 空心球的粒径和表面形貌。采用控制变量法分别研究了 PS 微球表面电荷、pH、水和正硅酸乙酯的用量对 SiO₂ 空心球表面形貌的影响。实验证明,以表面带正电荷的 PS 微球为模板,反应体系 pH=11.0,正硅酸乙酯注入速度为 100 μL/min 时,制备的 SiO₂ 空心球表面最光滑。

关键词 聚苯乙烯微球,空心球,核壳结构,表面形貌,调控

Synthesis and surface morphology control of hollow silica sphere

Du Kuishan^{1,2} Yang Bingquan^{2,3} Song Kai² Wang Jian¹

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering,Northeast Petroleum University, Daqing 163318;2.Key Laboratory of Bio-inspired Materials and Interface Science,Technical Institute of Physics and Chemistry,CAS,Beijing 100190;3.School of Materials Science & Engineering,Zhengzhou University,Zhengzhou 450001)

Abstract Polystyrene/silica core-shell microspheres were fabricated for polystyrene microsphere as template and tetraethoxysilane as silica source through sol-gel method,and hollow silica spheres were obtained by calcining at high temperature.The size and surface morphology of spheres were analyzed by Zeta potential analyzer,SEM and TEM. The surface morphology of spheres was regulated by the surface charge of PS microspheres,pH value,the amounts of water and TEOS.The experiment proved that the outer silica layer appeared smooth when the surface positively charged PS microspheres was used as template,the reaction system pH=11.0 and the injection velocity of TEOS was 100 μL/min.

Key words PS microsphere,hollow sphere,core-shell structure,surface morphology,regulation

近年来,二氧化硅(SiO₂)空心球在生物、化学和材料科学等领域的应用得到了极大的推广,主要因为 SiO₂ 空心球易于调控组成、结构、表面形貌以及能够包裹不同的客体分子^[1-2]。单分散 SiO₂ 空心球具有很多独特的优点,包括比表面积大、密度小、吸附性能强、表面有反应基等^[3],因而被广泛应用于光子晶体防伪、药物输送、超声成像、气体吸附剂、分离和催化等领域^[4-8]。

单分散 SiO₂ 空心球由于表面形貌可被调控而被广泛研究,例如,Zhong 等^[9]利用致密壳结构的

SiO₂ 空心球组装光子晶体膜,增强了液相中的荧光发射强度,实现了 DNA 液相超灵敏检测;Kamp 等^[10]通过调控 SiO₂ 微球的表面粗糙度,降低了胶粒间的排空作用;Yin 等^[11]通过调控反应体系柠檬酸三钠的浓度,制备了具有不同表面粗糙度的 ZnO 空心球,表面粗糙的空心球具有更强的气体响应,实现了更低浓度乙醇气体响应;Esteves 等^[12]利用 SiO₂ 空心球表面粗糙度,微调控膜的润湿性。总之,研究者在微球的自我组装、表面形貌变化和粒子的尺寸方面进行了诸多有效调控研究。

基金项目:国家自然科学基金(21773276)

作者简介:都奎山(1991-),男,硕士,主要研究方向为空心球光子晶体液相中荧光增强。

联系人:王鉴(1960-),男,教授,博士生导师,主要研究方向为聚烯烃材料的性能调控。

目前核壳结构复合微球主流制备方法是模板法。通过溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 空心球是目前最常用的制备方法,此方法以表面带氨基的聚苯乙烯(PS)微球为模板,氨水催化正硅酸乙酯(TEOS)水解获得硅溶胶,硅溶胶带负电荷的羟基和 PS 微球表面带正电荷的氨基通过静电吸附获得 PS/SiO₂ 核壳结构微球,然后通过高温煅烧和溶剂溶解法获得 SiO₂ 空心球。以上制备方法很好地解决了 SiO₂ 的包裹和微球粒径的单分散性问题,但是由于影响成核速率和 SiO₂ 核生长速率的因素较多,制备的空心球表面形貌差异较大,目前关于空心球表面形貌调控规律的报道较少。

实验发现,通过控制反应体系的条件可以制备出表面形貌不同的 SiO₂ 空心球。在这些工作的基础上,本实验利用改进的 Stöber 溶胶-凝胶法通过调控反应体系中 PS 微球的表面电荷、pH、水和 TEOS 含量,获得了表面形貌粗糙度可控的 SiO₂ 空心球。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

苯乙烯(St, 99.5%),北京百灵威科技有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分子量为 40000)、偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA, 97%),均购于 Sigma-Aldrich 公司;TEOS(98%)、氨水(质量分数为 25%~28%),均购于 Alfa Aesar 公司;去离子水,利用美国 Millipore 公司的 Super-Q Plus 超纯水器制得;乙醇(优级纯),北京化工有限公司。

带能谱的场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本电子公司;透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型),日本电子公司;纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(NZS),英国马尔文公司;加热磁力搅拌器,德国 IKA;马弗炉,天津中环实验电炉公司;高速冷冻离心机(Centrifuge Z366 型),德国 Hermle 公司;注射泵(LSP02-1B 型),保定兰格恒流泵公司。

1.2 PS/SiO₂ 核壳结构复合微球的制备

PS 微球的制备利用了本课题组前期制备的方法,其中表面带正电荷的 PS 微球通过乳液聚合法制备,表面带负电荷的 PS 微球通过分散聚合法制备^[13]。先将 0.3g PS 微球分散于 45mL 的乙醇中;超声处理 30min 后,水浴加热到 50℃,同时磁力搅拌;然后加入 10mL 的去离子水和 5mL 的氨水,磁力搅拌 5min 确保混合均匀;然后将 5mL TEOS 与 5mL 乙醇的混合液通过注射泵注入混合液中,注入

速度为 100μL/min;反应 5h 后得到 PS/SiO₂ 核壳结构微球,离心洗涤 3 次,保存在乙醇溶液中待用。

1.3 SiO₂ 空心球的制备

先将 PS/SiO₂ 核壳结构微球分散液离心分离,在 50℃下干燥 1d 后,研磨获得 PS/SiO₂ 核壳结构微球粉末;然后将其盛于陶制坩锅中,置于马弗炉内在 500℃下煅烧 5h,确保 PS 核燃烧分解,得到 SiO₂ 空心球。PS/SiO₂ 核壳结构复合微球和 SiO₂ 空心球制备的流程如图 1 所示。

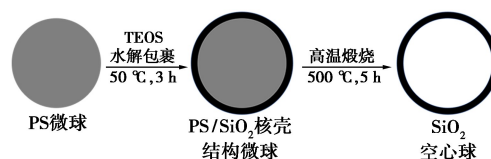


图1 SiO₂ 空心球的制备流程图

2 结果与讨论

2.1 PS 微球表面电荷对形貌的影响分析

PS/SiO₂ 核壳结构复合微球是通过静电吸附力形成的,所以实验过程受 PS 微球表面电荷的影响较大。为探究 PS 微球表面电荷对包裹过程的影响,本课题组准备了两组表面分别带正、负电荷的 PS 微球,通过 ZETA 电位分析,测得带正电荷的 PS 微球表面电位(ζ)为+48mV,带负电荷的 PS 微球表面电位为-37mV。分别利用相同质量的 TEOS 水解包裹 PS 微球,通过扫描电子显微镜观察发现,表面带负电荷的 PS 微球未被 SiO₂ 完全包裹;表面带正电荷的 PS 微球被 SiO₂ 完全包裹。

图 2 为 PS/SiO₂ 核壳结构复合微球的 SEM 图。由图 2(a)可知,当 PS 微球的表面带负电荷时,由于 TEOS 水解产生的 Si—OH 显弱负电性,产生的静电斥力使得 PS 微球不能捕获 SiO₂ 溶胶,因而未能获得 PS/SiO₂ 核壳结构复合微球。而当 PS 微球表面带有正电荷,静电引力的作用使得 PS 微球能快速捕获 SiO₂ 溶胶,硅溶胶核进一步生长形成 PS/SiO₂ 核壳结构复合微球[图 2(b)]。

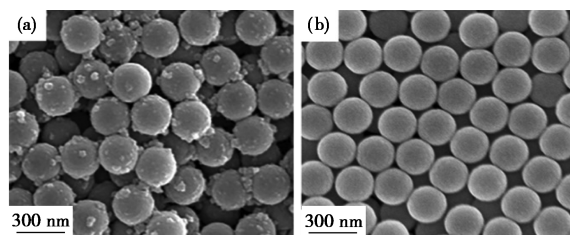


图2 PS/SiO₂ 核壳结构复合微球的 SEM 图

[(a)表面带负电荷;(b)表面带正电荷]

2.2 反应体系 pH 对形貌的影响

反应体系的 pH 是调控 SiO_2 空心球壳表面形貌的重要影响因素之一。通过实验分析知,当 $\text{pH} < 10.0$ 时,由于反应体系氨水的含量太低,氨水催化 TEOS 的水解速率缓慢,使 SiO_2 未能完全包裹在 PS 微球表面;当 $\text{pH} > 11$ 时,反应体系中氨水的含量增加,氨水催化 TEOS 的水解速率加快,从而使 SiO_2 完全包裹在 PS 微球表面。为了验证 pH 对 SiO_2 壳表面形貌的影响,课题组设计了反应体系 pH 分别为 11.0、11.5 和 12.0 的 3 组对比实验,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,当 $\text{pH} = 11.0$ 时,氨水催化 TEOS 水解成核速率与 SiO_2 核生长速率为最佳平衡条件,获得的 PS/ SiO_2 核壳结构复合微球表面光滑,厚度为 25nm[图 3(b)]。然而,随着 pH 的增大, SiO_2 空心球表面变得越来越粗糙,这是因为包裹平衡体系破坏,TEOS 的水解速率过快,导致 SiO_2 核生长速度超过了成核速度,生成较大的微球沉积在 PS 球表面造成了粗糙表面。由此证明,pH 是影响 TEOS 的水解和 SiO_2 的生长、成核速率的重要因素,当 $\text{pH} = 11.0$ 时,为最佳包覆条件。

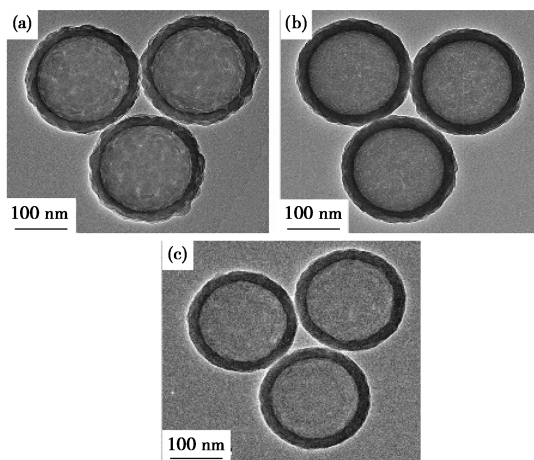


图 3 不同 pH 下制备的 PS/ SiO_2 空心球 TEM 图
[pH 分别为 12.0(a)、11.5(b)、11.0(c)]

2.3 反应体系中水含量对形貌的影响分析

SiO_2 壳的包裹过程是通过 TEOS 水解形成硅溶胶,再通过静电引力吸附在 PS 微球上。因此体系中水的含量是影响包裹过程的重要因素。本课题组分别做了两组实验:加入 10mL 去离子水和未加入去离子水的对比实验,结果见图 4。由图可见,额外加入 10mL 水的 SiO_2 空心球壳表面粗糙[图 4(b)],而未加水的 SiO_2 空心球的壳表面更加光滑[图 4(a)]。实验中所用的氨水浓度为 28%,其中含有的水足够 TEOS 水解成核与核生长包裹 PS 微

球;额外加水使得 TEOS 水解速率过快,导致核生长速度大于成核速度,进而使得包裹 PS 微球表面的 SiO_2 小球较大,壳表面呈现粗糙状态。

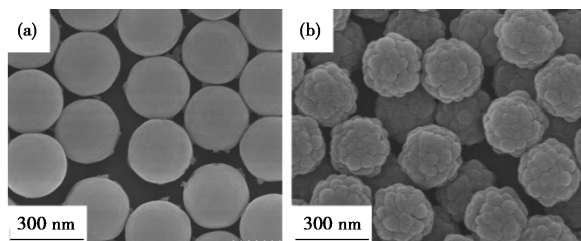


图 4 反应体系未额外加水(a)和额外加水(b)时
 SiO_2 空心球的 SEM 图

2.4 SiO_2 壳厚度的调控实验

影响 PS/ SiO_2 核壳结构复合微球的壳厚度的主要因素是 TEOS 用量,通过调节 TEOS 用量,获得了不同厚度的 PS/ SiO_2 核壳结构复合微球。通过理论计算得:当包覆 PS 微球(直径为 210nm)厚度为 25nm 时,需要的 TEOS 量为 1.5mL。据此结果设计了 3 组实验:TEOS 的用量分别为 1.5mL、2mL 和 3mL,分别得到的 SiO_2 空心球的 SEM 图(图 5)。

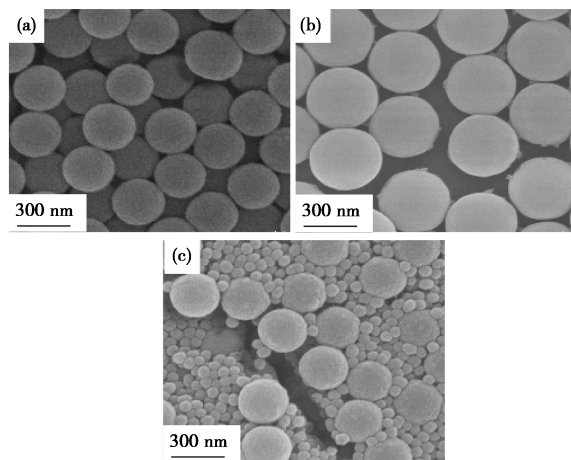


图 5 加入不同 TEOS 量时 SiO_2 空心球的 SEM 图
[TEOS 用量分别为 1.5mL(a)、2mL(b)、3mL(c)]

由图 5(a)可见,当加入 1.5mL 的 TEOS 时, SiO_2 壳的厚度为 25nm,表面光滑,包覆均匀;当 TEOS 的量为 2mL 时[图 5(b)], SiO_2 壳厚度为 33nm,空心球壳表面光滑;然而当 TEOS 的量增加到 3mL 时[图 5(c)], SiO_2 壳厚度为 40nm,表面变粗糙,且混有单独成核的 SiO_2 微球(粒径为 50nm)。主要原因在于,在包裹过程中,随着 TEOS 浓度增加, SiO_2 溶胶成核速率增加,当成核速率远大于吸附速率时,会使 SiO_2 胶束过剩,部分剩余的 SiO_2 胶束单独生长形成 SiO_2 微球。因此,在包裹

过程中,要控制 TEOS 的用量,使成核速率与吸附速率匹配,就能获得合适壳厚度和表面结构的空心球。

2.5 SiO₂ 光子晶体膜的组装

本实验通过垂直对流自组装法制备了具有三维有序结构的空心球光子晶体膜。SiO₂ 空心球光子晶体膜组装方法通常有两种:第一种,先将 PS/SiO₂ 核壳结构复合微球高温煅烧去除 PS 模板,然后将 SiO₂ 空心球分散到乙醇溶液中,利用垂直对流自组装法制备 SiO₂ 空心球光子晶体膜。第二种,将 PS/SiO₂ 核壳结构复合微球分散于乙醇溶液中,通过垂直对流自组装法得到 PS/SiO₂ 核壳结构复合微球光子晶体膜;然后再通过高温煅烧,获得 SiO₂ 空心球光子晶体膜。通过测定两种方法制得的 SiO₂ 空心微球光子晶体膜的反射光谱(图 6)可见,两种 SiO₂ 空心微球光子晶体膜都具有有序的三维结构,但先煅烧后成膜的空心微球光子晶体膜的反射率更大,表明这种方法制得的 SiO₂ 空心微球光子晶体膜的有序性更高。这是由于高温煅烧会使得玻璃基底的热胀冷缩大于微球阵列的体积变化,成膜后再煅烧会破坏 SiO₂ 空心微球光子晶体的部分微球的有序阵列。

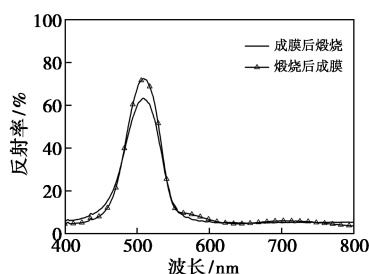


图6 两种方法制备的 SiO₂ 空心球光子晶体膜的反射光谱对比图

3 结论

以 PS 微球为模板,采用改进 Stöber 溶胶-凝胶法制备 PS/SiO₂ 核壳结构复合微球,通过高温煅烧获得 SiO₂ 空心球,实验发现:

(1)通过调节 TEOS 用量,可制备厚度可控的 SiO₂ 空心球。

(2)通过调控 PS 微球表面电荷、体系的 pH、水和 TEOS 的用量,可制备表面粗糙度规律变化的 SiO₂ 空心球。

(3)利用垂直对流自组装法,可获得三维有序的 SiO₂ 空心球光子晶体膜。

参考文献

- [1] Meier W. Polymer nanocapsules[J]. Chemical Society Reviews, 2000, 29(5): 295-303.
- [2] McDonald C J, Devon M J. Hollow latex particles: synthesis and applications[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2002, 99(3): 181-213.
- [3] 董殿权, 房超. PMMA 纳米微球的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2017, 45(9): 68-70.
- [4] Tian H, Saunders M, Dodd A, et al. Triconstituent co-assembly synthesis of N, S-doped carbon-silica nanospheres with smooth and rough surfaces[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(10): 3721-3727.
- [5] Zhu Y, Shi J, Shen W, et al. Stimuli-responsive controlled drug release from a hollow mesoporous silica sphere/polyelectrolyte multilayer core-shell structure[J]. Angewandte Chemie, 2005, 117(32): 5213-5217.
- [6] Hu H, Zhou H, Du J, et al. Biocompatible hollow silica microspheres as novel ultrasound contrast agents for in vivo imaging[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(18): 6576-6583.
- [7] Ma Y, Qi L, Ma J, et al. Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 229(1): 1-8.
- [8] Bae E, Chah S, Yi J. Preparation and characterization of ceramic hollow microspheres for heavy metal ion removal in wastewater[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 230(2): 367-376.
- [9] Zhong K, Khorshid M, Li J, et al. Fabrication of optomicrofluidics for real-time bioassays based on hollow sphere colloidal photonic crystals with wettability patterns[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(33): 7853-7858.
- [10] Kamp M, Hermes M, Van Kats C M, et al. Selective depletion interactions in mixtures of rough and smooth silica spheres[J]. Langmuir, 2016, 32(5): 1233-1240.
- [11] Yin M, Liu S. Preparation of ZnO hollow spheres with different surface roughness and their enhanced gas sensing property[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 197: 58-65.
- [12] Carcouët C C M C, Esteves A, Hendrix M M R M, et al. Fine-tuning of superhydrophobicity based on monolayers of well-defined raspberry nanoparticles with variable dual-roughness size and ratio[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(36): 5745-5752.
- [13] Liu Z F, Ding T, Zhang G, et al. Ternary inverse opal system for convenient and reversible photonic bandgap tuning[J]. Langmuir, 2008, 24(18): 10519-10522.

收稿日期: 2018-02-05