

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C01B 33/18 (2006.01)  
B82B 3/00 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910027828.5

[43] 公开日 2009年10月21日

[11] 公开号 CN 101559951A

[22] 申请日 2009.5.15

[21] 申请号 200910027828.5

[71] 申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市学府路 301 号

[72] 发明人 殷恒波 葛晨 张东芝 薛金娟  
张运生 卢章准 陈维广 姜廷顺  
沈玉堂 江瑞生

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所  
代理人 汪旭东

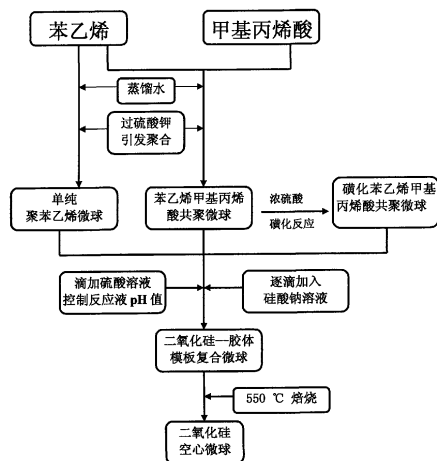
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

## [54] 发明名称

一种制备纳米级二氧化硅空心微球的方法

## [57] 摘要

本发明公开了一种制备纳米级二氧化硅空心微球的方法，即采用硅酸钠溶液为硅源，改性聚合物为模板，采用牺牲模板法制备纳米级二氧化硅空心微球，按照下述步骤进行：(1) 聚合物胶体模板微球的制备；(2) 二氧化硅-胶体模板复合微球的制备；(3) 对复合微球进行焙烧，即得到纳米级二氧化硅空心微球。本发明中制备得到纳米二氧化硅空心微球的尺寸及形貌均一、完整且产率较高。使用硅酸钠溶液作为硅源，成本较低且易于操作。使用 CTAB 作为球壳结构导向剂，能够控制二氧化硅在核心模板表面成膜。因而，本发明不仅操作简单，成本低廉，而且对今后二氧化硅空心微球的工业化生产具备一定的指导意义。



1、一种制备纳米级二氧化硅空心微球的方法，即采用硅酸钠溶液为硅源，改性聚合物为模板，采用牺牲模板法制备纳米级二氧化硅空心微球，其特征在于按照下述步骤进行：

(1) 聚合物胶体模板微球的制备；(2) 二氧化硅-胶体模板复合微球的制备；(3) 对复合微球进行焙烧，即得到纳米级二氧化硅空心微球。

2、根据权利要求 1 所述的一种制备纳米级二氧化硅空心微球的方法，其特征在于聚合物胶体模板微球的制备按照下述步骤进行：在 70 °C 水浴中，在四颈烧瓶中加入苯乙烯和蒸馏水，过硫酸钾 ( $K_2S_2O_8$ ) 用作聚合反应引发剂，反应 24 小时，制备得到单纯聚苯乙烯微球；或者在四颈烧瓶中加入苯乙烯，甲基丙烯酸和蒸馏水，过硫酸钾 ( $K_2S_2O_8$ ) 用作聚合反应引发剂，反应 24 小时，制备得到苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球，其中苯乙烯和甲基丙烯酸的体积比为 10:1~1:1，最优体积比为 10:1；或者用浓硫酸对苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球进行磺化处理，得到磺化苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球。

3、根据权利要求 1 所述的一种制备纳米级二氧化硅空心微球的方法，其特征在于二氧化硅-胶体模板复合微球的制备按照下述步骤进行：取一定量的模板微球，超声溶于蒸馏水中，在 80 °C 的水浴中，加入占模板微球质量 5% 的十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB)，并保持搅拌 3 小时；再逐滴加入定量的硅酸钠溶液到反应液中，使其反应水解生成的二氧化硅的量为胶体模板质量的 10%~100%；反应过程中控制反应液的 pH 值为 6~12；加入完毕后，陈化 3 小时；将悬浮液进行抽滤，洗涤，干燥；即得到二氧化硅-胶体模板复合微球；其中二氧化硅最优包覆量为 40%~80%，最优反应 pH 值为 9。

4、根据权利要求 1 所述的一种制备纳米级二氧化硅空心微球的方法，其特征在于对制备得到的二氧化硅-胶体模板复合微球空气环境下进行焙烧，焙烧温度为 550°C，焙烧时间为 4 小时，即得到纳米级二氧化硅空心微球。

## 一种制备纳米级二氧化硅空心微球的方法

### 技术领域：

本发明涉及一种制备纳米级二氧化硅空心微球的方法，特指以聚合物为模板，采用牺牲模板法制备纳米级二氧化硅空心微球。

### 背景技术

近年来，各种具有特殊结构和特殊形貌的纳米材料引起了广泛的关注，其中之一是空心微球型纳米结构材料。由于球形空心材料具备高表面渗透性，高比表面积，高机械稳定性和低密度等优点，而且其空心部分可容纳大量的客体分子或大尺寸的客体，可以产生一些奇特的基于微观“包裹”效应的性质，在科学研究和工业技术应用方面具有很大潜力。目前，不同材料的空心微球已经成功制备出来，例如： $\text{TiO}_2$ ， $\text{ZnO}$ ， $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ， $\text{CdS}$ ， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ， $\text{SiO}_2$ 等。在众多的空心微球中，二氧化硅空心微球可以应用在药物输送，如可用做色谱分离的载体、控制药物缓释的载体及生化试剂或磁性物质的保护剂催化剂，同时可以应用于吸附剂和涂层等方向。二氧化硅空心微球的制备方法有很多种，例如：牺牲模板法，油/水/油相微乳液法，水/油相逆向乳液法和溶胶-凝胶/乳液技术。牺牲模板法因其操作简单，产品尺寸均一，而被广泛应用。利用牺牲模板法制备二氧化硅空心微球一般都需要球型模板，最常用的模板有：聚苯乙烯微球，壳聚糖-聚丙烯酸，碳酸钙纳米颗粒，四氧化三铁纳米颗粒等。同时，正硅烷四乙酯（TEOS），四甲氧基硅烷（TMOS），二氧化硅纳米颗粒和胶体二氧化硅可以用作硅源。

聚苯乙烯胶体颗粒是一种非常吸引人的模板，因为其具备尺寸均一，制备简单且价格便宜等优点。用聚苯乙烯模板法时，模板表面吸附了胺层并通过静电作用诱导二氧化硅层的生成。经过焙烧或溶解，聚苯乙烯微球模板和胺层被除去，从而得到具备中孔性球壳的二氧化硅空心微球。但是，使用聚苯乙烯微球模板来制备的过程中同样存在很多困难。胺类和聚苯乙烯微球的结合程度影响制备的空心微球的完整性。使用硅烷或二氧化硅纳米颗粒作为硅源成本过高且制备过程复杂。

### 发明内容

为了克服现有技术中的不足，提高聚苯乙烯模板和十六烷基三甲基溴化胺（CTAB）的结合程度，本发明中将模板微球进行了表面功能化。通过使用甲基丙烯酸和苯乙烯进行共聚或者使用硫酸进行磺化，从而得到了羧基功能化和磺酸基功能化的聚苯乙烯微球。同时，本发明使用环境友好和低成本的硅酸钠溶液作为制备二氧化硅空心微球的硅源替代了通常的硅烷。

公开了一种新型制备纳米级二氧化硅空心微球的方法，即采用硅酸钠溶液为硅源，改性聚合物为模板，采用牺牲模板法制备纳米级二氧化硅空心微球。

本发明所述牺牲模板法制备纳米级二氧化硅空心微球的方法包括下列步骤：

（1）聚合物胶体模板微球的制备：使用无皂乳液法，在70℃水浴中，在四颈烧瓶中加

入定量的苯乙烯和蒸馏水，并使用过硫酸钾 ( $K_2S_2O_8$ ) 用作聚合反应引发剂，反应 24 小时，制备了单纯聚苯乙烯微球。

使用同样的方法，在四颈烧瓶中加入定量的苯乙烯，甲基丙烯酸和蒸馏水。通过改变苯乙烯和甲基丙烯酸的体积比 10:1~1:1，制备了具备不同形貌和尺寸的苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球。通过比较制备的共聚微球的表面形貌以及尺寸大小，我们得出苯乙烯和甲基丙烯酸最优体积比为 10:1。

用浓硫酸对苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球进行磺化处理，得到磺化苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球。

(2) 使用这三种模板微球制备二氧化硅-胶体模板复合微球。取定量的模板微球，分散到蒸馏水中，并置于 80 °C 的水浴中。然后加入定量的十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 水溶液 (其中 CTAB 占模板微球质量的 5%) 并保持搅拌 3 小时。逐滴加入定量的硅酸钠溶液到反应液中，使其反应水解生成的二氧化硅的量为胶体模板质量的 10%~100%。反应过程中控制反应液的 pH 值为 6~12。加入完毕后，陈化 3 小时。将悬浮液进行抽滤，洗涤，干燥。得到具有不同球壳厚度的二氧化硅-胶体模板复合微球的样品。随着二氧化硅包覆量的增加，二氧化硅球壳的厚度明显增加。通过比较制备的复合微球的形貌及尺寸，我们得出最优二氧化硅包覆量为 40%~80%，最优反应 pH 值为 9。

(3) 将干燥处理过的复合微球样品在空气环境下进行焙烧，除去胶体模板核心和 CTAB，得到纳米级二氧化硅空心微球。

本发明的显著特点是：1) 纳米二氧化硅空心微球的尺寸及形貌均一，得到的空心微球完整且产率较高。2) 使用硅酸钠溶液作为硅源，成本较低且易于操作。3) 使用 CTAB 作为球壳结构导向剂，能够控制二氧化硅在核心模板表面成膜。因而，我们的制备方法不仅操作简单，成本低廉，而且对今后二氧化硅空心微球的工业化生产具备一定的指导意义。

#### 附图说明

其中图 1、图 2、图 3 分别为制备的苯乙烯-甲基丙烯酸共聚模板微球，二氧化硅和该胶体模板的复合微球，焙烧后得到的二氧化硅空心微球形貌的扫描电镜图；

图 4、图 5、图 6 分别为制备的单纯聚苯乙烯模板微球，二氧化硅和该胶体模板的复合微球，焙烧后二氧化硅空心微球形貌的扫描电镜图；

图 7、图 8、图 9 分别为制备的磺化苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球，二氧化硅和该胶体模板的复合微球，焙烧后得到的二氧化硅空心微球形貌的扫描电镜图；

图 10、图 11、图 12 分别为以磺化苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球作为胶体模板，二氧化硅包覆量依次为 40%、60%、80% 的二氧化硅空心微球的透射电镜图；

图 13 为本发明的反应流程图。

#### 具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明做进一步说明：

### 实施例 1

在 70℃ 的水浴环境中，将 50ml 苯乙烯，5ml 甲基丙烯酸，450ml 蒸馏水加入到 1000 ml 的四颈烧瓶中（苯乙烯与甲基丙烯酸体积比为 10:1），进行机械搅拌，将 10 ml 25g/L 的  $K_2S_2O_8$  水溶液加入引发反应。反应 24 小时后得到苯乙烯-甲基丙烯酸共聚微球乳液。将乳液进行离心分离，洗涤，得到直径约为 380 nm 左右的苯乙烯-甲基丙烯酸共聚胶体模板。

将 5 g 制备的模板微球加入到 150 ml 蒸馏水中，超声分散 20 分钟得到稳定分散的悬浮液。将悬浮液转移到 1000 ml 大烧杯中，并置于 80℃ 的水浴中。然后加入 5 ml CTAB 水溶液（50 g/L）并保持搅拌 1 小时。

利用恒流泵在 3 小时内将 300 ml 硅酸钠溶液（0.1 mol/L）逐滴加入到反应液中，二氧化硅包覆量为 40%。并且通过改变硫酸溶液的滴入速度控制反应液的 pH 值为 9，滴加完成后继续搅拌 3 小时进行陈化。将悬浮液进行抽滤，并用蒸馏水洗涤至滤液的电导率低于 20 mS/m。滤饼至于 120℃ 烘箱中干燥 4 小时。将制备的样品在空气环境下进行焙烧，焙烧温度为 550℃，焙烧时间为 4 小时，用以除去胶体模板核心和 CTAB。得到二氧化硅空心微球。

对制备的苯乙烯-甲基丙烯酸共聚模板微球，二氧化硅和该胶体模板的复合微球，焙烧后得到的二氧化硅空心微球进行扫描电子显微镜（SEM）分析。

扫描结果见附图，依次为图 1，2，3。

### 实施例 2

在 70℃ 的水浴环境中，将 50ml 苯乙烯，450ml 蒸馏水加入到 1000 ml 的四颈烧瓶中，进行机械搅拌，将 10 ml 20g/L 的  $K_2S_2O_8$  水溶液加入引发反应。反应 12 小时后得到单纯聚苯乙烯微球乳液。乳液进行离心分离，洗涤，得到直径约为 650 nm 的单纯聚苯乙烯胶体模板。

将 5 g 制备的模板微球加入到 150 ml 蒸馏水中，超声分散 20 分钟得到稳定分散的悬浮液。将悬浮液转移到 1000 ml 大烧杯中，并置于 80℃ 的水浴中。然后加入 5 ml CTAB 水溶液（50 g/L）并保持搅拌 1 小时。

利用恒流泵在 3 小时内将 600 ml 硅酸钠溶液（0.1 mol/L）逐滴加入到反应液中，二氧化硅包覆量为 40%。并且通过改变硫酸溶液的滴入速度控制反应液的 pH 值为 9，滴加完成后继续搅拌 3 小时进行陈化。将悬浮液进行抽滤，并用蒸馏水洗涤至滤液的电导率低于 20 mS/m。滤饼至于 120℃ 烘箱中干燥 4 小时。

将制备的样品在空气环境下进行焙烧，焙烧温度为 550℃，焙烧时间为 4 小时，用以除去胶体模板核心和 CTAB。

对制备的单纯聚苯乙烯模板微球，二氧化硅和该胶体模板的复合微球，焙烧后得到的样品进行扫描电子显微镜（SEM）分析。采用该方法能得到二氧化硅-胶体模板复合微球，但得不到完整稳定的二氧化硅空心微球。

扫描结果见附图，依次为图 4，5，6。

### 实施例 3

在 70℃ 的水浴环境中，将 50ml 苯乙烯，5ml 甲基丙烯酸，450ml 蒸馏水加入到 1000 ml 的四颈烧瓶中，进行机械搅拌，将 10 ml 20g/L 的  $K_2S_2O_8$  水溶液加入引发反应。反应 12 小时后得到苯乙烯-甲基丙烯酸共聚微球乳液。将制备的苯乙烯-甲基丙烯酸共聚微球乳液加入到 500 ml 烧杯中并置于 40℃ 的水浴中，然后逐滴加入 200 ml 浓硫酸（98 wt%）并保持搅拌，得到磺化处理的聚苯乙烯微球。将乳液进行离心分离，洗涤，得到直径约为 440 nm 左右的磺化聚苯乙烯胶体模板。

将 5 g 制备的磺化聚苯乙烯模板微球加入到 150 ml 蒸馏水中，超声分散 20 分钟得到稳定分散的悬浮液。将悬浮液转移到 1000 ml 大烧杯中，并置于 80℃ 的水浴中。然后加入 5 ml CTAB 水溶液（50 g/L）并保持搅拌 1 小时。

利用恒流泵在 3 小时内将 300 ml 硅酸钠溶液（0.1 mol/L）逐滴加入到反应液中，二氧化硅包覆量为 40%。并且通过改变硫酸溶液的滴入速度控制反应液的 pH 值为 9，滴加完成后继续搅拌 3 小时进行陈化。将悬浮液进行抽滤，并用蒸馏水洗涤至滤液的电导率低于 20 mS/m。滤饼至于 120℃ 烘箱中干燥 4 小时。将制备的样品在空气环境下进行焙烧，焙烧温度为 550℃，焙烧时间为 4 小时，用以除去胶体模板核心和 CTAB。得到二氧化硅空心微球。

对制备的磺化苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球，二氧化硅和该胶体模板的复合微球，焙烧后得到的二氧化硅空心微球进行扫描电子显微镜（SEM）分析。同时对得到的二氧化硅空心微球进行透射电子显微镜（TEM）分析。

扫描结果见附图，依次为图 7，8，9。

透射结果见附图 10。

### 实施例 4

采用例 3 中所使用的实验方法制备直径约为 440 nm 的磺化苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球。

将 5 g 制备的磺化聚苯乙烯模板微球加入到 150 ml 蒸馏水中，超声分散 20 分钟得到稳定分散的悬浮液。将悬浮液转移到 1000 ml 大烧杯中，并置于 80℃ 的水浴中。然后加入 5 ml CTAB 水溶液（50 g/L）并保持搅拌 1 小时。

利用恒流泵在 3 小时内将 450 ml 硅酸钠溶液（0.1 mol/L）逐滴加入到反应液中，二氧化硅包覆量为 40%。并且通过改变硫酸溶液的滴入速度控制反应液的 pH 值为 6，滴加完成后继续搅拌 3 小时进行陈化。将悬浮液进行抽滤，并用蒸馏水洗涤至滤液的电导率低于 20 mS/m。滤饼至于 120℃ 烘箱中干燥 4 小时。将制备的样品在空气环境下进行焙烧，焙烧温度为 550℃，焙烧时间为 4 小时，用以除去胶体模板核心和 CTAB。不能得到尺寸均一的二氧化硅空心微球。

### 实施例 5

采用例 3 中所使用的实验方法制备直径约为 440 nm 的磺化苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球。

将 5 g 制备的磺化聚苯乙烯模板微球加入到 150 ml 蒸馏水中，超声分散 20 分钟得到稳定分散的悬浮液。将悬浮液转移到 1000 ml 大烧杯中，并置于 80℃ 的水浴中。然后加入 5 ml CTAB 水溶液（50 g/L）并保持搅拌 1 小时。

利用恒流泵在 3 小时内将 450 ml 硅酸钠溶液（0.1 mol/L）逐滴加入到反应液中，二氧化硅包覆量为 40%。并且通过改变硫酸溶液的滴入速度控制反应液的 pH 值为 12，滴加完成后继续搅拌 3 小时进行陈化。将悬浮液进行抽滤，并用蒸馏水洗涤至滤液的电导率低于 20 mS/m。滤饼至于 120℃ 烘箱中干燥 4 小时。将制备的样品在空气环境下进行焙烧，焙烧温度为 550℃，焙烧时间为 4 小时，用以除去胶体模板核心和 CTAB。不能得到尺寸均一的二氧化硅空心微球。

#### 实施例 6

采用例 3 中所使用的实验方法制备直径约为 440 nm 的磺化苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球。

将 5 g 制备的磺化聚苯乙烯模板微球加入到 150 ml 蒸馏水中，超声分散 20 分钟得到稳定分散的悬浮液。将悬浮液转移到 1000 ml 大烧杯中，并置于 80℃ 的水浴中。然后加入 5 ml CTAB 水溶液（50 g/L）并保持搅拌 1 小时。

利用恒流泵在 3 小时内将 450 ml 硅酸钠溶液（0.1 mol/L）逐滴加入到反应液中，二氧化硅包覆量为 60%。并且通过改变硫酸溶液的滴入速度控制反应液的 pH 值为 9，滴加完成后继续搅拌 3 小时进行陈化。将悬浮液进行抽滤，并用蒸馏水洗涤至滤液的电导率低于 20 mS/m。滤饼至于 120℃ 烘箱中干燥 4 小时。将制备的样品在空气环境下进行焙烧，焙烧温度为 550℃，焙烧时间为 4 小时，用以除去胶体模板核心和 CTAB。得到二氧化硅空心微球。

焙烧后得到的二氧化硅空心微球进行透射电子显微镜（TEM）分析，观察其二氧化硅球壳的厚度。

透射结果见附图 11。

#### 实施例 7

采用例 3 中所使用的实验方法制备直径约为 440 nm 的磺化苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球。

将 5 g 制备的磺化聚苯乙烯模板微球加入到 150 ml 蒸馏水中，超声分散 20 分钟得到稳定分散的悬浮液。将悬浮液转移到 1000 ml 大烧杯中，并置于 80℃ 的水浴中。然后加入 5 ml CTAB 水溶液（50 g/L）并保持搅拌 1 小时。

利用恒流泵在 3 小时内将 600 ml 硅酸钠溶液（0.1 mol/L）逐滴加入到反应液中，二氧化硅包覆量为 80%。并且通过改变硫酸溶液的滴入速度控制反应液的 pH 值为 9，滴加完成后继续搅拌 3 小时进行陈化。将悬浮液进行抽滤，并用蒸馏水洗涤至滤液的电导率低于 20 mS/m。滤饼至于 120℃ 烘箱中干燥 4 小时。将制备的样品在空气环境下进行焙烧，焙烧温度为 550℃，焙烧时间为 4 小时，用以除去胶体模板核心和 CTAB。得到二氧化硅空心微球。

焙烧后得到的二氧化硅空心微球进行透射电子显微镜（TEM）分析，观察其二氧化硅球壳的厚度。

透射结果见附图 12。

#### 实施例 8

采用例 3 中所使用的实验方法制备直径约为 440 nm 的磺化苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球。

将 5 g 制备的磺化聚苯乙烯模板微球加入到 150 ml 蒸馏水中，超声分散 20 分钟得到稳定分散的悬浮液。将悬浮液转移到 1000 ml 大烧杯中，并置于 80℃ 的水浴中。然后加入 5 ml CTAB 水溶液（50 g/L）并保持搅拌 1 小时。

利用恒流泵在 3 小时内将 75 ml 硅酸钠溶液（0.1 mol/L）逐滴加入到反应液中，二氧化硅包覆量为 10%。并且通过改变硫酸溶液的滴入速度控制反应液的 pH 值为 9，滴加完成后继续搅拌 3 小时进行陈化。将悬浮液进行抽滤，并用蒸馏水洗涤至滤液的电导率低于 20 mS/m。滤饼至于 120℃ 烘箱中干燥 4 小时。将制备的样品在空气环境下进行焙烧，焙烧温度为 550℃，焙烧时间为 4 小时，用以除去胶体模板核心和 CTAB。得到二氧化硅空心微球。不能得到尺寸均一的二氧化硅空心微球。

#### 实施例 9

采用例 2 中所使用的实验方法制备直径约为 440 nm 的磺化苯乙烯甲基丙烯酸共聚微球。

将 5 g 制备的磺化聚苯乙烯模板微球加入到 150 ml 蒸馏水中，超声分散 20 分钟得到稳定分散的悬浮液。将悬浮液转移到 1000 ml 大烧杯中，并置于 80℃ 的水浴中。然后加入 5 ml CTAB 水溶液（50 g/L）并保持搅拌 1 小时。

利用恒流泵在 3 小时内将 750 ml 硅酸钠溶液（0.1 mol/L）逐滴加入到反应液中，二氧化硅包覆量为 100%。并且通过改变硫酸溶液的滴入速度控制反应液的 pH 值为 9，滴加完成后继续搅拌 3 小时进行陈化。将悬浮液进行抽滤，并用蒸馏水洗涤至滤液的电导率低于 20 mS/m。滤饼至于 120℃ 烘箱中干燥 4 小时。将制备的样品在空气环境下进行焙烧，焙烧温度为 550℃，焙烧时间为 4 小时，用以除去胶体模板核心和 CTAB。得到二氧化硅空心微球。不能得到尺寸均一的二氧化硅空心微球。



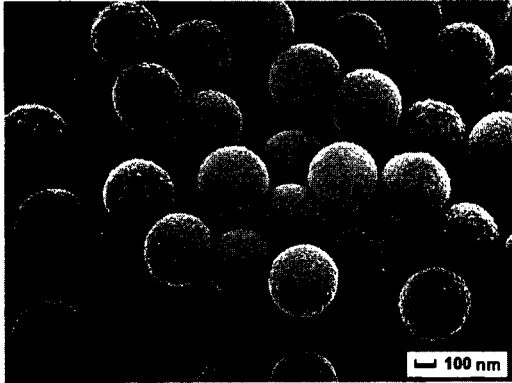


图 1

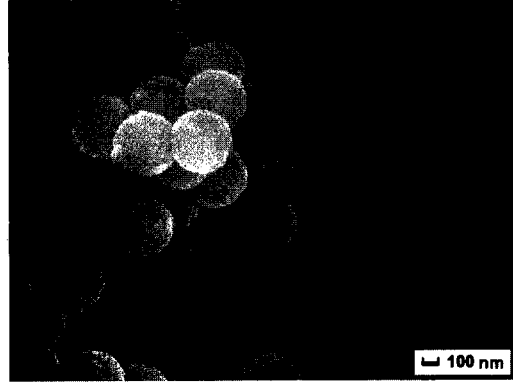


图 2

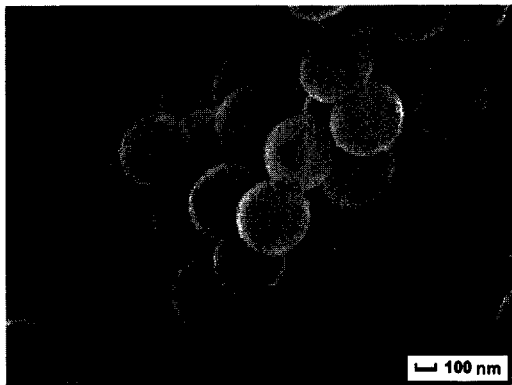


图 3

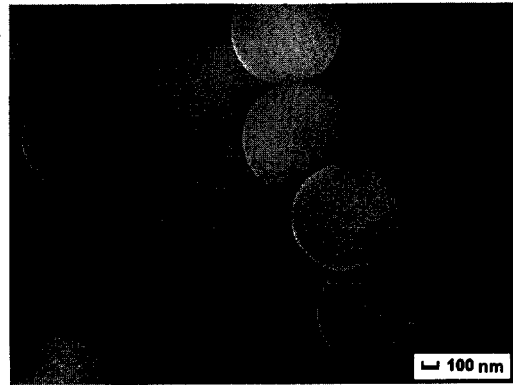


图 4



图 5



图 6

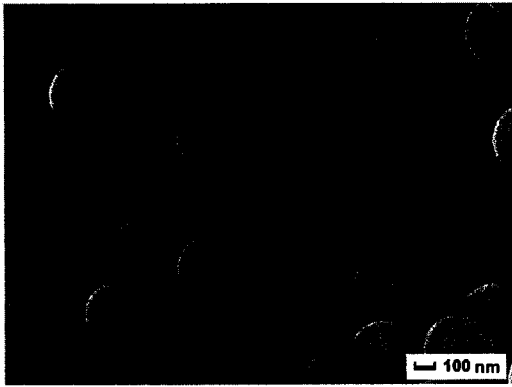


图7

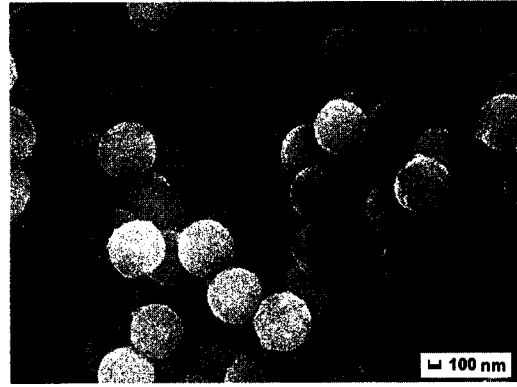


图8

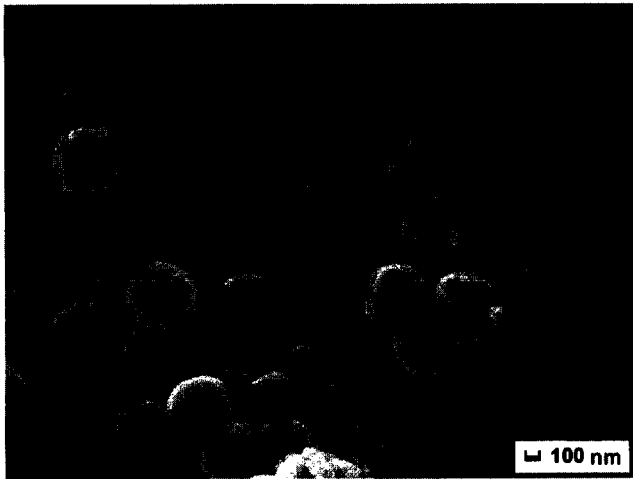


图9

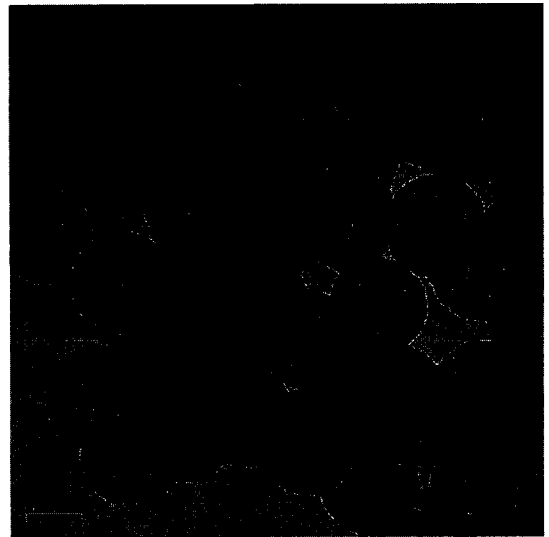


图10



图11

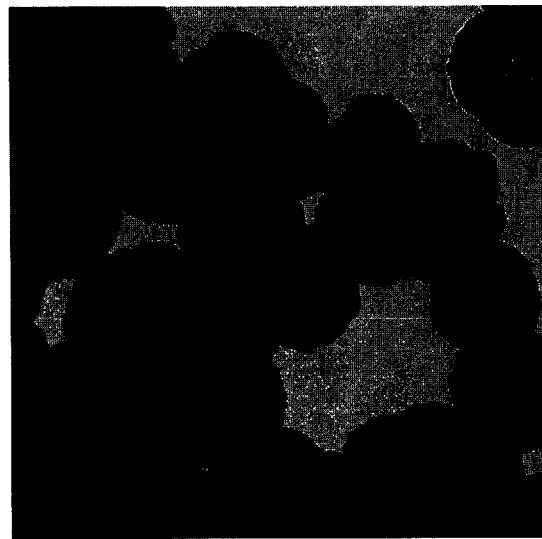


图12

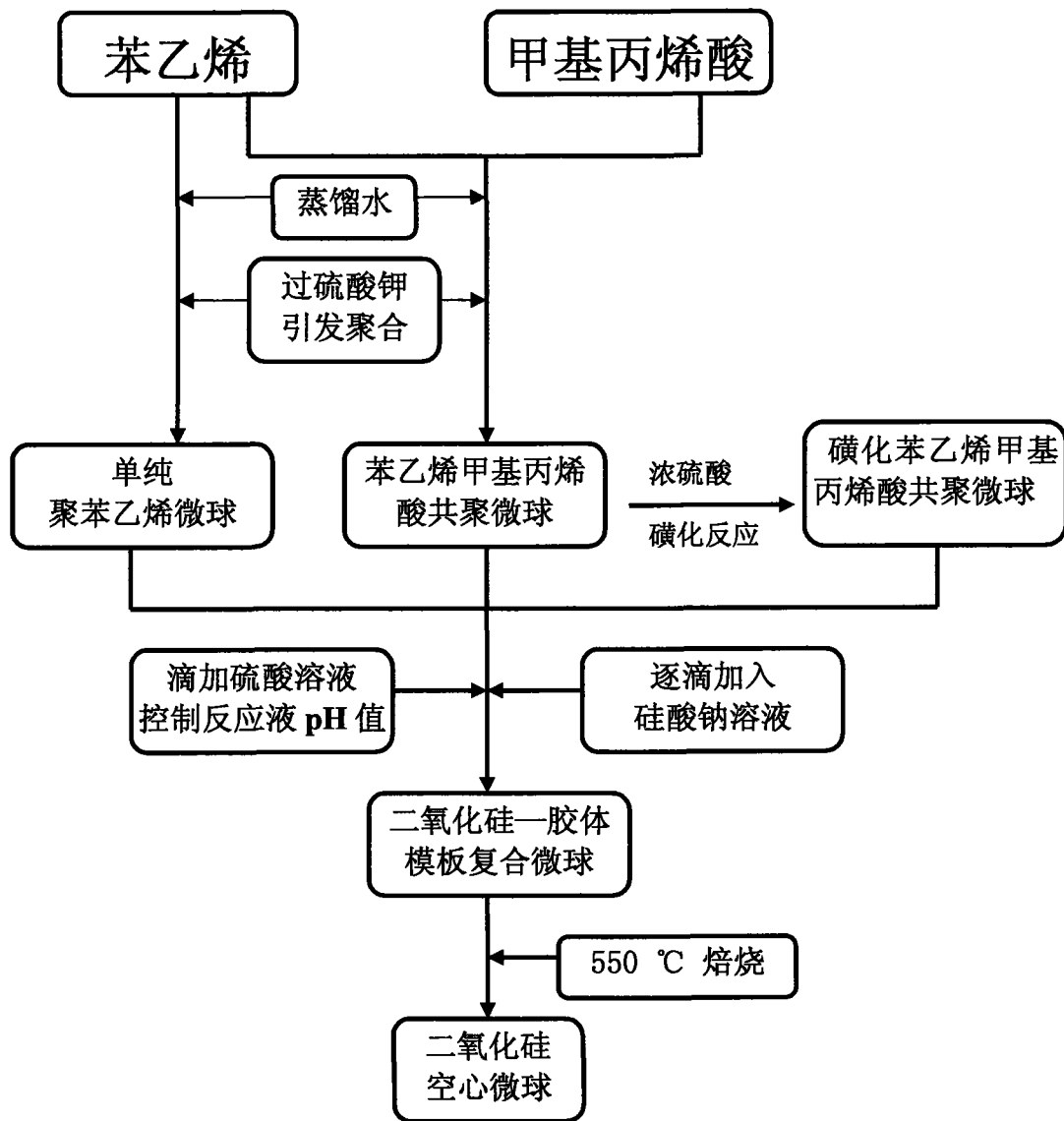


图 13