



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102633265 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 15

(21) 申请号 201210087816. 3

(22) 申请日 2012. 03. 29

(71) 申请人 中国科学院山西煤炭化学研究所
地址 030001 山西省太原市桃园南路 27 号

(72) 发明人 孙予罕 张明伟 房克功 林明桂
魏伟

(74) 专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司 14101

代理人 刘宝贤

(51) Int. Cl.

C01B 33/12 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

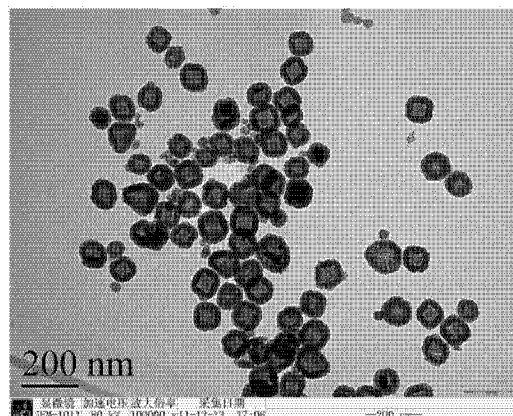
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种可控中空介孔二氧化硅纳米球的制备方法

(57) 摘要

一种可控中空介孔二氧化硅纳米球的制备方法是：将铁盐、乙酸和聚乙烯吡咯烷酮溶于乙醇中搅拌混合均匀，然后将溶液移入聚四氟乙烯反应釜中，加热反应，得到铁氧化物纳米粒子悬浮液；向铁氧化物纳米粒子悬浮液中加入乙醇、去离子水、十六烷基三甲基溴化铵、加入碱调节 pH 值在 7-12，在搅拌的条件下缓慢加入正硅酸乙酯反应 12-72 小时，过滤干燥，经 400-600℃ 焙烧后得到介孔二氧化硅包覆铁氧化物纳米核壳结构材料；将得到的介孔二氧化硅包覆铁氧化物核壳结构材料完全浸入配好的酸性刻蚀溶液中，溶掉作为硬模板的铁氧化物，用去离子水和乙醇洗涤，过滤干燥后得到中空介孔二氧化硅纳米球。本发明具有合成工艺简单、操作条件温和、原料便宜易得，易于放大合成的优点。



1. 一种可控中空介孔二氧化硅纳米球的制备方法,其特征在于包括如下步骤;

(1) 硬模板-铁氧化物纳米粒子的制备:将铁盐、乙酸和聚乙烯吡咯烷酮溶于乙醇中搅拌混合均匀,铁盐在溶液中摩尔浓度为 0.01-0.1mol/L,乙酸与乙醇的用量体积比 0.002-1:1,聚乙烯吡咯烷酮在溶液中的质量浓度为 1.5-20g/L;然后将溶液移入聚四氟乙烯反应釜中,在加热温度 160-220℃,搅拌转速 10-100 转/分,加热时间 3-48 小时进行加热反应,得到铁氧化物纳米粒子悬浮液;

(2) 核壳结构的形成:向步骤(1)铁氧化物纳米粒子悬浮液中加入乙醇、去离子水、十六烷基三甲基溴化铵、使铁氧化物纳米粒子的浓度 0.1-8g/L,体系中醇与水的体积比 0.5-10:1,加入碱调节 pH 值在 7-12,在搅拌的条件下缓慢加入正硅酸乙酯反应 12-72 小时,过滤干燥,经 400-600℃焙烧后得到介孔二氧化硅包覆铁氧化物纳米核壳结构材料;其中正硅酸乙酯:十六烷基三甲基溴化铵:铁氧化物纳米粒子的质量比为 1:0.5-10:1-40;

(3) 除去硬模板得到中空介孔二氧化硅纳米球:将步骤(2)得到的介孔二氧化硅包覆铁氧化物核壳结构材料完全浸入配好的酸性刻蚀溶液中,溶掉作为硬模板的铁氧化物,用去离子水和乙醇洗涤,过滤干燥后得到中空介孔二氧化硅纳米球,其中酸的质量分数为 5-30%,其刻蚀时间为 10-100min。

2. 如权利要求 1 所述的一种可控中空介孔二氧化硅纳米球的制备方法,其特征在于步骤(1)所述的铁盐为硝酸铁、氯化铁、氯化亚铁中的一种或它们的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的一种可控中空介孔二氧化硅纳米球的制备方法,其特征在于步骤(2)所述的碱氨水、氢氧化钠或三乙醇胺。

4. 如权利要求 1 所述的一种可控中空介孔二氧化硅纳米球的制备方法,其特征在于步骤(3)所述的酸是盐酸、硝酸或硫酸。

一种可控中空介孔二氧化硅纳米球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可控中空介孔二氧化硅纳米球的制备方法。

背景技术

[0002] 中空二氧化硅微球,因其无毒无副作用、密度低、热和力学稳定性高等特性,具有极为广阔的应用前景。它们不仅可以作为微胶囊材料广泛应用于药物、染料、化妆品、敏感性试剂如酶、蛋白质等的可控运输和释放体系,还可以用做轻质填料、高选择性催化剂或催化剂载体,而且在人造细胞、疾病诊断等方面也将具有极其重要的价值,另外通过调整微球尺寸以及空腔和壁厚可以有效实现对物理和化学性能的设计,在工业上有广泛的应用前景。

[0003] 合成纳米中空球的方法很多,如喷雾干燥法、微乳液法、模板合成法等,当前制备纳米中空球的方法主要集中在模板合成法,所用模板分软模板和硬模板。软模板法主要是利用表面活性剂形成的液晶、胶束、囊泡、气泡等为模板,控制中空颗粒大小和形状。硬模板法主要是以纳米粒子为模板,通过原料的填充、包裹等把模板的结构复制到产物中去,然后通过酸碱溶解、高温分解等去除模板得到产物。目前,对于中空二氧化硅的制备,如何克服制备过程复杂、工艺条件要求严格、成本较高的缺点并且精确控制中空球的尺寸、几何均匀性和壳层厚度等参数仍然是人们面临的主要问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种合成工艺简单、操作条件温和、原料便宜易得,易于放大合成的可控中空介孔二氧化硅纳米球的制备方法。

[0005] 本发明提出的一种可控中空介孔二氧化硅纳米球的制备方法是以铁氧化物为硬模板,正硅酸乙酯为硅源,通过形成介孔二氧化硅包覆铁氧化物的核壳结构,经酸刻蚀去除硬模板,得到中空纳米球,其内部空腔直径为 5-80nm,内部空腔形貌为球型或立方形;外部介孔二氧化硅球壳厚度可通过正硅酸乙酯的量与硬模板的比例进行调控。

[0006] 本发明一种可控中空介孔二氧化硅纳米球的制备方法,其包括下列步骤:

(1) 硬模板-铁氧化物纳米粒子的制备:将铁盐、乙酸和聚乙烯吡咯烷酮溶于乙醇中搅拌均匀,然后将溶液移入聚四氟乙烯反应釜中,加热反应,得到铁氧化物纳米粒子悬浮液;

(2) 核壳结构的形成:向步骤(1)铁氧化物纳米粒子悬浮液中加入乙醇、去离子水、十六烷基三甲基溴化铵、加入碱调节 pH 值在 7-12,在搅拌的条件下缓慢加入正硅酸乙酯反应 12-72 小时,过滤干燥,经 400-600℃焙烧后得到介孔二氧化硅包覆铁氧化物纳米核壳结构材料;

(3) 除去硬模板得到中空介孔二氧化硅纳米球:将步骤(2)得到的介孔二氧化硅包覆铁氧化物核壳结构材料完全浸入配好的酸性刻蚀溶液中,溶掉作为硬模板的铁氧化物,用去离子水和乙醇洗涤,过滤干燥后得到中空介孔二氧化硅纳米球。

[0007] 如上所述步骤(1)铁盐为硝酸铁、氯化铁、氯化亚铁中的一种或它们的混合物,铁盐在溶液中摩尔浓度为 0.01-0.1mol/L,乙酸与乙醇的用量体积比 0.002-1:1,聚乙烯吡咯烷酮在溶液中的质量浓度为 1.5-20g/L;加热反应条件:加热温度 160-220℃,搅拌转速 10-100 转/分,加热时间 3-48 小时。控制反应条件可得不同粒径及形貌的铁氧化物。

[0008] 如上所述步骤(2)包覆体系中铁氧化物纳米粒子的浓度 0.1-8g/L,体系中醇与水的体积比 0.5-10:1,体系中反应物的质量比:正硅酸乙酯:十六烷基三甲基溴化铵:铁氧化物纳米粒子 = 1 : 0.5-10 : 1-40,碱可用氨水、氢氧化钠、三乙醇胺。

[0009] 如上所述步骤(3)除去硬模板得到中空介孔二氧化硅纳米球的过程所用的酸可以是盐酸、硝酸、硫酸等,其质量分数为 5-30%,其刻蚀时间为 10-100min,根据二氧化硅的厚度及硬模板的粒径选择刻蚀体系及刻蚀时间。

[0010] 本发明的优点:

可以通过调整模板的尺寸和前驱体的量简便的实现中空二氧化硅空腔尺寸、壁厚及织构参数的控制,所制备的中空介孔二氧化硅纳米球粒径均匀、形貌完整、分散性好,该合成工艺简单、操作条件温和、原料便宜易得,易于放大合成。

附图说明

[0011] 图 1 是本发明按实施例制备的中空介孔二氧化硅纳米球的透射电镜照片。

[0012] 从附图中可以看到介孔二氧化硅球内部出现明显的中空,且纳米球粒径均匀、分散性好。

具体实施方式

[0013] 下面对本发明的实施例作详细说明:本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0014] 实施例 1

1、铁氧化物纳米粒子的制备:将 1.01g 硝酸铁、0.5ml 乙酸和 5g 聚乙烯吡咯烷酮溶于 250ml 乙醇溶剂中搅拌混合均匀,然后将溶液移入聚四氟乙烯反应釜中加热至 200℃反应,搅拌转速 100r/min,反应 3 小时后得到 6nm 铁氧化物纳米粒子悬浮液。

[0015] 2、核壳结构的制备:向上述铁氧化物纳米粒子悬浮液中加入 520ml 乙醇、200ml 去离子水、0.8g 十六烷基三甲基溴化铵、用三乙醇胺调节 pH 值在 8,在搅拌的条件下缓慢加入 2.5g 正硅酸乙酯反应 12 小时,过滤干燥,经 450℃焙烧后得到包覆层为 5nm 介孔二氧化硅的核壳结构。

[0016] 3、硬模板的刻蚀:将上述得到的核壳结构材料浸入 10% 的 HCl 溶液中刻蚀 15min,溶掉模板,用去离子水和乙醇洗涤,过滤干燥后得到中空介孔二氧化硅纳米球。

[0017] 实施例 2

1、铁氧化物纳米粒子的制备:将 0.5g 氯化亚铁、0.5ml 乙酸和 2.02g 聚乙烯吡咯烷酮溶于 200ml 乙醇溶剂中搅拌混合均匀,然后将液移入聚四氟乙烯反应釜中加热至 180℃反应,搅拌转速 80r/min,反应后 48 小时得到 12nm 纳米铁氧化物粒子悬浮液。

[0018] 2、核壳结构的制备:向上述铁氧化物纳米粒子悬浮液中加入 200ml 乙醇、200ml 去离子水、0.8g 十六烷基三甲基溴化铵、用氨水调节 pH 值在 9,在搅拌的条件下缓慢加入 2.5g

正硅酸乙酯反应 24 小时,过滤干燥,经 500℃焙烧后得到包覆层为 6.5nm 二氧化硅的核壳结构。

[0019] 3、硬模板的刻蚀:将上述得到的核壳结构材料浸入 15% 的 HCl 溶液中刻蚀 20min,溶掉模板,用去离子水和乙醇洗涤,过滤干燥后得到中空介孔二氧化硅纳米球。

[0020] 实施例 3

1、铁氧化物纳米粒子的制备:将 1.01g 硝酸铁、2ml 乙酸和 0.5g 聚乙烯吡咯烷酮溶于 100ml 乙醇溶剂中搅拌混合均匀,然后将溶液移入聚四氟乙烯反应釜中加热至 160℃反应,搅拌转速 40r/min,反应后 24 小时得到 60nm 立方铁氧化物粒子悬浮液。

[0021] 2、核壳结构的制备:向上述铁氧化物纳米粒子悬浮液中加入 320ml 乙醇、400ml 去离子水、0.2g 十六烷基三甲基溴化铵、用氨水调节 pH 值在 10,在搅拌的条件下缓慢加入 0.625g 正硅酸乙酯反应 72 小时,过滤干燥,经 550℃焙烧后得到包覆层为 20nm 介孔二氧化硅的核壳结构。

[0022] 3、硬模板的刻蚀:将上述得到的核壳结构材料浸入 15% 的 HNO₃ 溶液中刻蚀 80min,溶掉模板,用去离子水和乙醇洗涤,过滤干燥后得到中空介孔二氧化硅纳米球。

[0023] 实施例 4

1、铁氧化物纳米粒子的制备:将 0.675g 氯化铁、3ml 乙酸和 0.25g 聚乙烯吡咯烷酮溶于 100ml 乙醇溶剂中搅拌混合均匀,将溶液移入聚四氟乙烯反应釜中加热至 200℃反应,搅拌转速 20r/min,反应后 24 小时得到 60nm 球形铁氧化物粒子纳米粒子悬浮液。

[0024] 2、核壳结构的制备:向上述铁氧化物纳米粒子悬浮液中加入 160ml 乙醇、200ml 去离子水、1.5g 十六烷基三甲基溴化铵、用氢氧化钠调节 pH 值在 11,在搅拌的条件下缓慢加入 2.5g 正硅酸乙酯反应 48 小时,过滤干燥,经 500℃焙烧后得到包覆层为 60nm 介孔二氧化硅的核壳结构。

[0025] 3、硬模板的刻蚀:将上述得到的核壳结构材料浸入 25% 的 HCl 溶液中刻蚀 40min,溶掉模板,用去离子水和乙醇洗涤,过滤干燥后得到中空介孔二氧化硅纳米球。

[0026] 实施例 5

1、铁氧化物纳米粒子的制备:将 4.04g 硝酸铁、12ml 乙酸和 0.15g 聚乙烯吡咯烷酮溶于 100ml 乙醇溶剂中搅拌混合均匀,将溶液移入聚四氟乙烯反应釜中加热至 180℃反应,搅拌转速 10r/min,反应后 36 小时得到 76nm 铁氧化物粒子悬浮液。

[0027] 2、核壳结构的制备:向上述铁氧化物纳米粒子悬浮液中加入 80ml 乙醇、200ml 去离子水、3.2g 十六烷基三甲基溴化铵、用氨水调节 pH 值在 8,在搅拌的条件下缓慢加入 10g 正硅酸乙酯反应 48 小时,过滤干燥,经 500℃焙烧后得到包覆层为 72nm 介孔二氧化硅的核壳结构。

[0028] 3、硬模板的刻蚀:将上述得到的核壳结构材料浸入 30% 的 HNO₃ 溶液中刻蚀 40min,溶掉模板,用去离子水和乙醇洗涤,过滤干燥后得到中空介孔二氧化硅纳米球。

[0029] 实施例 6

1、铁氧化物纳米粒子的制备:将 1.01g 硝酸铁、50ml 乙酸和 1.01g 聚乙烯吡咯烷酮溶于 50ml 乙醇溶剂中搅拌混合均匀,将溶液移入聚四氟乙烯反应釜中加热至 220℃反应,搅拌转速 10r/min,反应后 12 小时得到 32nm 铁氧化物粒子悬浮液。

[0030] 2、核壳结构的制备:向上述铁氧化物纳米粒子悬浮液中加入 100ml 乙醇、300ml 去

离子水、0.2g 十六烷基三甲基溴化铵、用氨水调节 pH 值在 7.5, 在搅拌的条件下缓慢加入 0.625g 正硅酸乙酯反应 60 小时, 过滤干燥, 经 550℃ 焙烧后得到包覆层为 26nm 介孔二氧化硅的核壳结构。

[0031] 3、硬模板的刻蚀: 将上述得到的核壳结构材料浸入 20% 的 H_2SO_4 溶液中刻蚀 30min, 溶掉模板, 用去离子水和乙醇洗涤, 过滤干燥后得到中空介孔二氧化硅纳米球。

[0032] 按本发明实施例得到的中空介孔二氧化硅纳米球的参数列于表 1。

样品名称	中空腔直径 nm/TEM	SiO ₂ 壳厚度 nm/TEM	比表面 m ² /g	孔容 cm ³ /g	孔径 nm
实施例 1	6	5	980	0.89	3.2
实施例 2	12	6.5	1020	0.91	2.9
实施例 3	60	20	252	0.4	2.3
实施例 4	60	60	878	0.73	2.5
实施例 5	76	72	920	0.75	2.6
实施例 6	32	26	357	0.52	2.4

[0033] 由表 1 可以发现通过合成条件的调变, 可以合成出不同空腔大小, 不同厚度二氧化硅壳层的中空介孔二氧化硅纳米球材料。

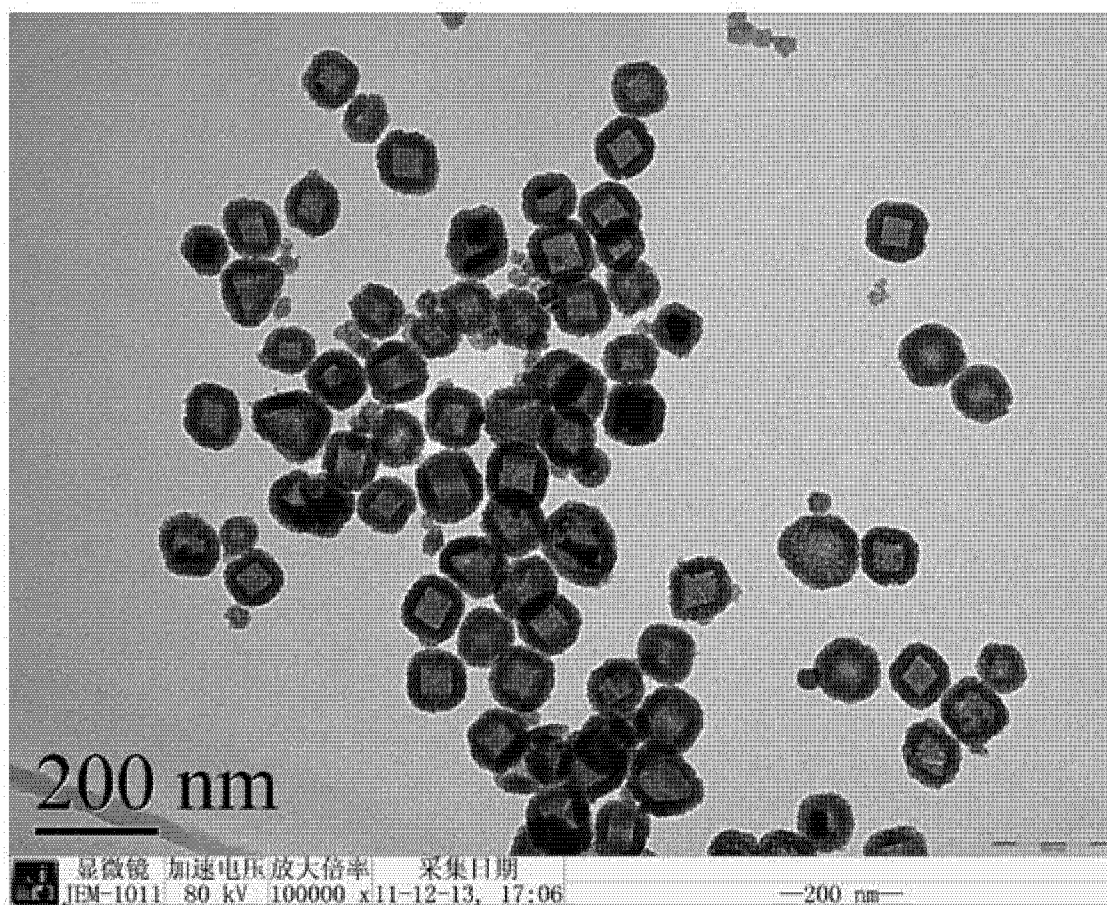


图 1