

中空二氧化硅纳米球的制备与应用研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.01.010

陈景华 方应大为

高 畅 张海玲

高 彤

上海理工大学

出版印刷与艺术设计学院

上海 200093

摘 要: 中空二氧化硅纳米球是一种具有单个空腔或多个空腔, 直径在纳米级的新型结构材料。目前已开发出多种中空二氧化硅纳米球的制备方法, 不同制备方法各具差异性。中空二氧化硅纳米球在医学、保温隔热和光学等多领域中有广泛应用。对模板法、喷雾干燥法、选择性刻蚀法等多种中空二氧化硅纳米球的制备方法及其特点进行了梳理和分析, 评价了其优缺点, 并探讨了中空二氧化硅纳米球的应用进展。

关键词: 中空二氧化硅纳米球; 制备方法; 多领域应用

中图分类号: TQ127.2 O613.72

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)01-0010-11

引文格式: 陈景华, 方应大为, 高 畅, 等. 中空二氧化硅纳米球的制备与应用研究进展 [J]. 包装学报, 2024, 16(1): 86-96.

1 研究背景

中空二氧化硅 (SiO_2) 纳米材料拥有诸多特殊性质, 在各类药物的包覆与缓释、涂层隔热和光学涂层等领域得到广泛应用^[1]。因此, 中空二氧化硅纳米球的制备方法倍受学者们关注。

制备中空 SiO_2 纳米球主要步骤包括制备模板、制备 SiO_2 纳米颗粒、包覆模板和去除模板。其中 SiO_2 纳米颗粒采用溶胶-凝胶法^[2]制备, 通常以正硅酸乙酯 (tetraethyl orthosilicate, TEOS) 作为硅源, 无水乙醇作为溶剂, 在酸性或碱性催化的条件下生成大量硅酸分子, 经过水解和缩合化学反应形成 Si-O-Si 缩合物, 其浓度达到一定饱和程度后形成 SiO_2 。包覆模板是对模板进行电荷效应或表面修饰再与溶胶-凝胶法获得的 SiO_2 纳米颗粒形成核壳结构。去除模板通常是根据模板特性选择以物理煅烧或溶液蚀刻等方式将模板去除, 从而获得中空 SiO_2 纳

球。现有中空 SiO_2 纳米球制备技术的投资成本高、设备生产率低、控制难度大, 无法在工业规模上对其特有的纳米结构进行精准调控, 严重限制了其在工业中的应用。目前是基于中空结构导向, 在间歇反应釜中通过溶胶-凝胶法和沉淀法的工艺实现高密度和大批量生产。

目前主要用于实验制备中空 SiO_2 纳米球的方法包括硬模板法、软模板法、自模板法、生物基模板法、喷雾干燥法和选择性蚀刻法等。其中硬模板法是先合成模板, 再采用溶胶-凝胶法制备出 SiO_2 纳米球包覆模板, 最后去除模板得到中空结构。软模板法所合成的模板在形状上具有可变形性, 通过在球体表面包覆 SiO_2 纳米球后, 再以蚀刻或煅烧的方式去除模板^[3]。自模板法通过对自身的蚀刻而直接得到中空 SiO_2 纳米球^[4]。生物基模板法通过引入生物质模板来降低去除有毒性模板不完全而导致其残留在球内的可能性^[1]。喷雾干燥法是将溶液、乳浊液经溶剂

收稿日期: 2023-12-13

基金项目: 智能与绿色柔板印刷重点实验室基金资助项目 (ZBKT202305)

作者简介: 陈景华 (1970-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 上海理工大学副教授, 主要研究方向为功能性包装材料

E-mail: cjhshl@163.com

稀释后, 在干燥室中分散成雾状微粒, 与热空气接触过程中, 溶剂迅速蒸发而形成中空 SiO_2 纳米球^[4]。选择性蚀刻法通过利用不同的 SiO_2 层蚀刻速率不同, 在多层不同结构的 SiO_2 层中进行选择性蚀刻, 形成中空结构^[4]。

本文将综述中空 SiO_2 纳米球的特点和制备方法及其在多领域中的应用。

2 中空 SiO_2 纳米球特点

中空 SiO_2 纳米球具有无毒、热稳定性好、比表面积高、孔隙结构有序、易于表面功能化和生物相容性好等优点^[3,5]。中空 SiO_2 纳米球作为纳米级粉体, 小尺寸效应和量子隧道效应使其产生渗透作用, 可以深入物质的内部, 从而提高材料的力学强度、韧性、耐磨性和耐老化性等性能。

中空 SiO_2 纳米球内部中空和比表面积高的特性, 使其具有更高的载药量。不同尺寸的模板可以改变中空 SiO_2 纳米球的内径尺寸, 或控制 SiO_2 纳米颗粒的生长和沉积, 调节其外壳厚度。中空 SiO_2 纳米球结构的可控性, 可以改变热量在固体和气体中的传播距离, 从而达到保温材料所需的隔热效果。中空 SiO_2 纳米球具有介孔结构, 在光学抗反射 (anti-reflection, AR) 涂层上也有应用。在衬底上涂布含有中空 SiO_2 纳米球的 AR 层后, 可获得更好的折射率和透射率。

制得中空 SiO_2 纳米球的中空结构方法不同, 导致其表面硅羟基含量不同。溶液蚀刻法比高温煅烧法获得的中空 SiO_2 纳米球表面硅羟基含量多。硅羟基失去氢原子后易于和氨基、羧基或巯基等基团化学反应, 因而中空 SiO_2 纳米球具有易于表面功能化的特性, 通过表面疏水改性能增加 AR 涂层的耐水性。因此, 中空 SiO_2 纳米球在医学、隔热和光学等领域的应用和发展前景广阔。

3 中空 SiO_2 纳米球制备方法

3.1 溶胶-凝胶法

在模板法、喷雾干燥法和选择性蚀刻法制备中空 SiO_2 纳米球的过程中, 均通过溶胶-凝胶法获得 SiO_2 。典型的溶胶-凝胶法是 TEOS 在无水乙醇和氨水的环境中发生水解和缩聚反应, 经过一段时间后形成凝胶状态, 其中 TEOS 的水解和缩合反应分为 3 步。

首先, 如图 1 所示, TEOS 发生水解反应, 生成硅酸和乙醇; 与此同时, 如图 2 和图 3 所示, 水解生成的硅酸和硅酸之间发生脱水缩合反应, 或硅酸与未反应完的 TEOS 发生脱醇缩合反应, 形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键; 如图 4 所示, 基于前两步反应生成的聚合度较低的产物之间发生聚合反应, 进一步形成长链的高聚物, 从而向三维空间扩展成为凝胶状。



图 1 正硅酸乙酯水解反应方程式

Fig. 1 TEOS hydrolysis reaction equation

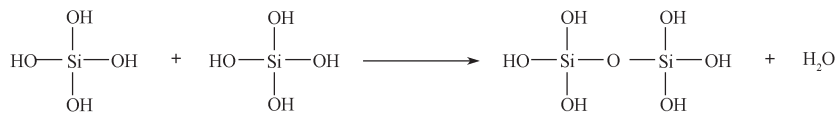


图 2 硅酸分子间脱水反应方程式

Fig. 2 Silicic acid intermolecular dehydration reaction equation



图 3 硅酸和正硅酸乙酯之间脱醇反应方程式

Fig. 3 Silicic acid and TEOS dealcoholization reaction equation



图 4 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键聚合反应

Fig. 4 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ bonding polymerization reaction

3.2 模板法

模板在控制中空 SiO_2 纳米球的形状和空腔体积方面起决定性作用。根据物理性质，模板可以分为硬模板和软模板^[6]。硬模板通常具有明确的形状和结构刚度，而软模板在硅层包覆的过程中容易发生变形。此外，自模板和生物基模板是近年研究出的模板制备方法。自模板法具有无需额外模板的优势；生物基模板法的出现为中空 SiO_2 纳米球应用于食品接触材料方面提供了可能。

3.2.1 硬模板法

硬模板^[7-13]法中常用的模板材料为无机化合物、碳纳米和高分子聚合物等。硬模板法制备中空 SiO_2 纳米球的主要流程为：合成硬模板，并对硬模板表面进行官能化或使用引发剂等修饰，再通过溶胶-凝胶法制备 SiO_2 纳米颗粒包覆在硬模板表面，最后去除模板。硬模板法可以制备形貌和大小可控、粒度分布较窄且具有较高稳定性的中空 SiO_2 纳米球。该制备方法相对成熟，具有一定规律性。

Y. Nakashima 等^[7]利用无定形碳酸钙 (amorphous calcium carbonate, ACC) 颗粒作为模板，采用碳化法制备中空 SiO_2 纳米球，制备流程如图 5 所示。在甲醇 (CH_3OH) 溶液中加入氯化钙 (CaCl_2) 以提供钙离子，并通入二氧化碳 (CO_2) 气体，生成碳酸并分解提供碳酸根离子，从而获得 ACC 颗粒。然后在混合溶液中加入 TEOS，利用电荷效应将溶胶-凝胶法制备出的 SiO_2 直接在 ACC 颗粒表面包覆，合成出 ACC- SiO_2 核壳颗粒。通过改变 CH_3OH 含量和 pH 值，调节中空 SiO_2 纳米球的大小。最后使用盐酸 (HCl) 酸洗去除 ACC 获得中空结构。该方法的优点是无需在模板的表面进行修饰；缺点是制备的中空 SiO_2 纳米球不具备良好的分散性，团聚现象严重。

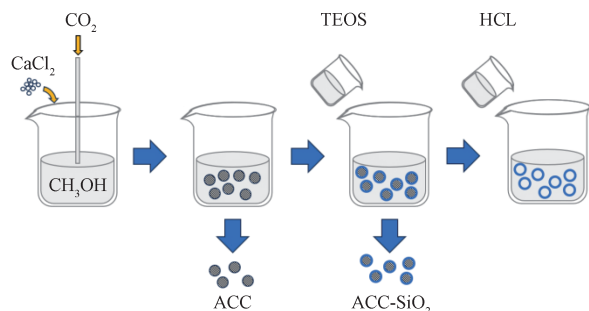


图 5 以无定型碳酸钙为模板制备中空 SiO_2 纳米球流程
Fig. 5 Process for the preparation of hollow silica nanospheres using ACC as a template

Chen J. J. 等^[8]使用胶体碳球 (colloidal carbon spheres, CCSs) 为模板，制备中空 SiO_2 纳米球，制备流程如图 6 所示。其中胶体碳球是通过对 D-葡萄糖 (D-glucose) 进行水热法，将 D-glucose 分子间脱水分解成小分子单体，并由水解生成的小分子单体经过一系列聚合反应，生成带负电和表面富羟基的 CCSs。使用十六烷基三甲基溴化铵 (cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB) 在 CCSs 表面修饰使其附带正电荷，为 SiO_2 的沉积提供有利的环境，通过煅烧除去 CCSs 和 CTAB，最终得到中空 SiO_2 纳米球。CTAB 的存在使生产中空 SiO_2 纳米球更高效，该方法保留了硬模板法中纳米球内径可控的优点，但是同样存在团聚严重的现象。

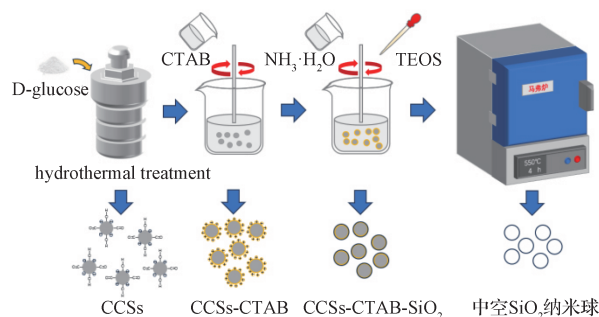


图 6 以胶体碳球为模板制备中空 SiO_2 纳米球流程
Fig. 6 Process for the preparation of hollow silica nanospheres using CCSs as a template

高分子聚合物颗粒具有相对统一的尺寸，且表面性能易于调整。Hu P. 等^[10]先以分散聚合将苯乙烯 (styrene, St) 生成聚苯乙烯 (polystyrene, PS)；然后加入阳离子自由基引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐 (2, 2'-azobis[2-methylpropionamidine] dihydrochloride, AIBA) 并水浴加热搅拌，使 PS 表面附带正电荷；之后通过在水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 中加入氨水 ($\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$) 和附带正电荷的 PS，将溶胶-凝胶法合成的 SiO_2 包覆在 PS 的表面；最后经过煅烧得到中空 SiO_2 纳米球。具体制备流程如图 7 所示。该方法的制备过程相对简单，且中空 SiO_2 纳米球的尺寸易于控制。图 7 的制备流程中，聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP) 的加入为 PS 提供了空间位阻作用及静电稳定作用，从而为获得具有良好形貌和尺寸分布的中空 SiO_2 纳米球提供了前提条件；但制备过程中需要使用有机溶剂，对环境有一定的污染。

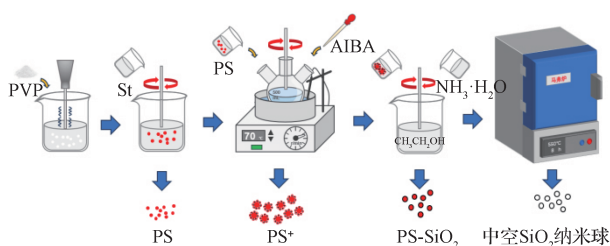


图7 以聚苯乙烯为模板制备中空 SiO₂ 纳米球流程

Fig. 7 Process for the preparation of hollow silica nanospheres using PS as a template

3.2.2 软模板法

软模板^[14-19]主要是指分子间或分子内的弱相互作用维持其特定结构的模板,如胶束、囊泡等。软模板法是当模板剂的浓度达到一定值后,可以在溶液中形成胶束结构,从而引导硅源前驱体的生长,最终生成具有一定形状的纳米结构材料。然而软模板的可变形性会导致中空 SiO₂ 纳米球形态不均匀、粒径分布较宽和壳厚较大,从而限制所制备的中空 SiO₂ 纳米球在诸多领域的应用。经过许多研究者的不断努力,其中部分缺陷已经被克服。

以软模板制备中空 SiO₂ 纳米球的主要步骤有:制备软模板、包覆模板和去除模板,如图8所示。

利用N-十二基-N-甲基麻黄碱溴化物((-)-N-dodecyl-N-methylephedrinium bromide, DMEB)在低温下形成胶束聚集,通过羧乙基硅三醇钠盐(carboxyethylsilanetriol sodium salt, CSS)与DMEB之间静电相互作用稳定胶束聚集体的软模板结构。此软模板制备法可以通过调节溶液pH值来控制内径大小和壳层厚度^[14]。通过静电协同作用使阳离子酯功能化吗啉基表面活性剂[C8EMorph][Br]和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, NADS)自发形成软模板囊泡,改善了中空 SiO₂ 纳米球粒径分布较宽的问题^[15]。使用三嵌段共聚物F127和氟碳表面活性剂FC4组成软模板囊泡,可以制备多壳层的中空 SiO₂ 纳米球^[16]。利用可逆和可回收的热敏性聚n-异丙基丙烯酰胺(poly(N-isopropylacrylamide), PNIPAm)为软模板,通过改变初始软模板溶液浓度控制中空 SiO₂ 纳米球的形貌和尺寸^[17]。

包覆软模板的硅层制备形式有3种,分别是通过TEOS在碱溶液氢氧化钠(NaOH)控制下水解和缩聚获得SiO₂;以溶胶-凝胶法制备SiO₂并沉积在软模板表面形成壳层;预水解TEOS后,将SiO₂包覆

在软模板的表面。

去除软模板的方法大多为高温煅烧。图8中的调节温度去除模板仅适用于热敏性软模板,可以避免对球体的损伤,但制备出的中空 SiO₂ 纳米球的外壳具有不对称和不均匀性。

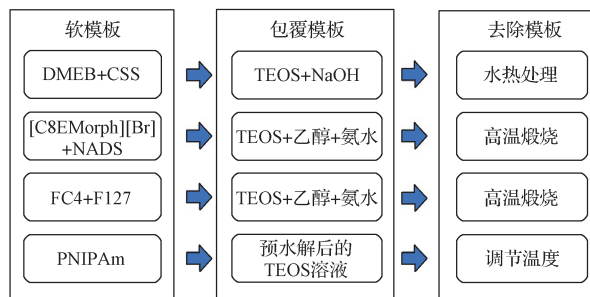


图8 软模板法制备中空 SiO₂ 纳米球

Fig. 8 Preparation of hollow silica nanospheres by the soft template method

3.2.3 自模板法

自模板法^[20-24]制备中空 SiO₂ 纳米球是通过直接合成纳米尺度的模板,再将其转变成中空结构。相较于硬模板和软模板的不同之处,自模板中的模板不仅起到框架作用,还直接参与到壳层的形成过程。自模板法所获得的中空结构来源于模板本身,简化了合成的过程。

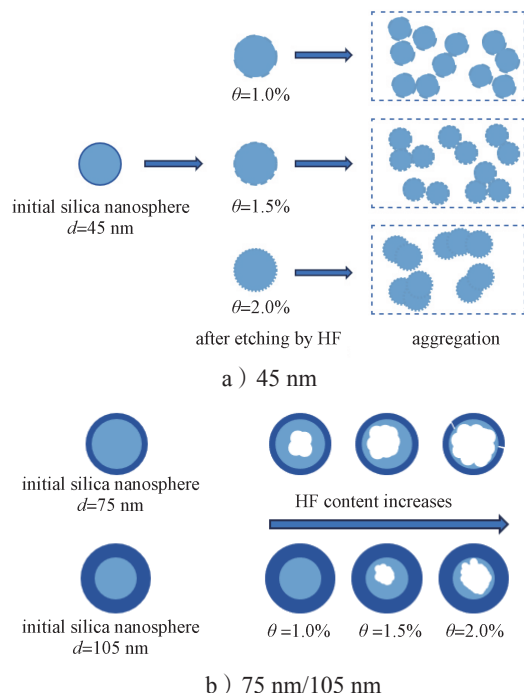
He M. Y. 等^[21]通过溶胶-凝胶法获得实心硅球,并选择改变氨水浓度来控制其粒径大小,然后加入氢氟酸(HF)蚀刻实心硅球,获得中空 SiO₂ 纳米球,如图9所示。

由图9a可知,45 nm的硅球通过HF蚀刻后未出现空心结构,但纳米球聚集现象明显,并随着HF的浓度的增加而加剧聚集程度。这种现象归因于在低NH₃·H₂O浓度下制备的45 nm实心硅球的成核生长和单体加成二个阶段同时进行,形成了结构相似的核壳,外层壳优先被蚀刻,导致球体之间的粘附。

由图9b可知,与直径为105 nm的实心硅球相比,75 nm实心硅球对HF更加敏感,可以在低浓度HF下蚀刻为空心结构。这是由于高NH₃·H₂O浓度下制备的75 nm和105 nm实心硅球成核生长和单体加成二个阶段先后独立进行,核与壳的结构有显著差异,凝结程度较低的核会优先蚀刻,形成空心结构。

整个中空 SiO₂ 纳米球的制备过程在胶体中进行,不需要添加模板或保护剂,也不需要长期老化、离心和再分散,显著提高了中空 SiO₂ 纳米球的合成效率。

和规模。但 HF 是一种非常危险的蚀刻剂，对其浓度的控制相对困难。



注： θ 为 HF 的质量分数。

图 9 不同浓度 HF 蚀刻不同直径中空 SiO₂ 纳米球的结构变化示意图

Fig. 9 Schematic representation of structural changes of hollow silica nanospheres of different diameters etched by different concentrations of HF

Ma N. 等^[22]通过溶胶-凝胶法，采用 CTAB 制备出介孔纳米硅球（mesoporous silica spheres, MSS）；接着使用不同量的扩孔剂 1, 3, 5-三甲苯（1, 3, 5-trimethylbenzene, TMB）渗透到介孔内 CTAB 胶束棒的疏水部分，使介孔发生不同程度的膨胀，从而控制 MSS 的孔径大小；最后在水热条件下将 MSS 球转化为中空 SiO₂ 纳米球。研究发现，使用扩孔剂不仅可以增加介孔的孔径和孔体积，还能保持良好的球形形貌、均匀的粒径和有序的介孔结构。但是扩孔的过程缓慢，到达所需孔径的时间成本较高。

3.2.4 生物基模板法

生物基模板法^[25-26]是指采用生物基材料作为模板制备中空 SiO₂ 纳米球。在中空 SiO₂ 纳米球制备过程中，生物基模板可以被完全去除。其中生物基材料通常为自然界天然存在的物质，如纤维素、胶原蛋白等，这些原材料具有无毒和生物可降解性。这种生物可降解性使得中空 SiO₂ 纳米球在食品包装和生物医学领域具有潜在应用前景。

Li Y. Y. 等^[25]以纳米纤维素（nanocellulose）为生物基模板，制备表面富羟基的中空 SiO₂ 纳米球，具体流程如图 10a 所示。首先对纳米纤维素进行超声分散并加入 CTAB 对纳米纤维素进行表面修饰；加入 NaOH 使得含纳米纤维素溶液处于碱性环境；加入 TEOS 和扩孔剂，以溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 并包覆在纳米纤维素表面；最后煅烧去除纳米纤维素。因为纳米纤维素表面有丰富的羟基，此羟基与 SiO₂ 的羟基相互作用形成一个大的通道；随后纳米纤维素的热解使 SiO₂ 的羟基在球体表面暴露出来。球体具有粗糙表面和介孔结构，且表面有大量硅烷醇基团，所以具备一定的抗氧化性、物理和化学吸附性能。优异的物理吸附性能是由于其比表面积大、孔洞开阔；化学吸附性能则是由于硅烷醇基团容易通过羟基与油的羰基反应被氧化，可以降低油中的羰基含量，从而延缓油的氧化；而且富羟基中空 SiO₂ 纳米球具有较高的稳定性，可以重复使用。

Qiang T. T. 等^[26]以鱼皮胶原蛋白（fish skin collagen）为生物基模板，制备中空 SiO₂ 纳米球。溶解后的鱼皮胶原蛋白在溶液中形成胶束结构，使用溶胶-凝胶法在鱼皮胶原蛋白表面包覆 SiO₂，煅烧去除生物基模板获得中空 SiO₂ 纳米球，具体流程如图 10b 所示。鱼皮胶原蛋白具有更高的生物安全性，具有更广泛的材料来源和更低的成本。其本身含有大量的氨基、羧基和羟基基团，所以鱼皮胶原蛋白不需要进行表面修饰就可以被 SiO₂ 包覆，且鱼皮胶原蛋白可以减缓 TEOS 的水解速率并形成规整球体结构。但是鱼皮胶原蛋白过多会导致球形坍塌和出现团聚现象，这是由于过量的鱼皮胶原蛋白使得大量的活性基团未能与 TEOS 相结合。此方式制备出的中空 SiO₂ 纳米球具有较强的吸附性和重复使用性能。

3.3 喷雾干燥法

喷雾干燥法^[27-30]的主要制备流程是：先将溶液、乳浊液经溶剂稀释，再在干燥室中分散成雾状微粒；最后与热空气接触，溶剂迅速蒸发并形成粉末状样品。制备所使用的喷雾干燥机主要由喷嘴、干燥室和样品收集室组成，具体结构如图 11 所示。首先，液滴原料送入雾化喷嘴，在干燥室内蒸发液滴中的溶剂，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，并且样品的分散性相对较好；但所得产物大多含有非挥发性成分，且对设备及工艺要求较高。

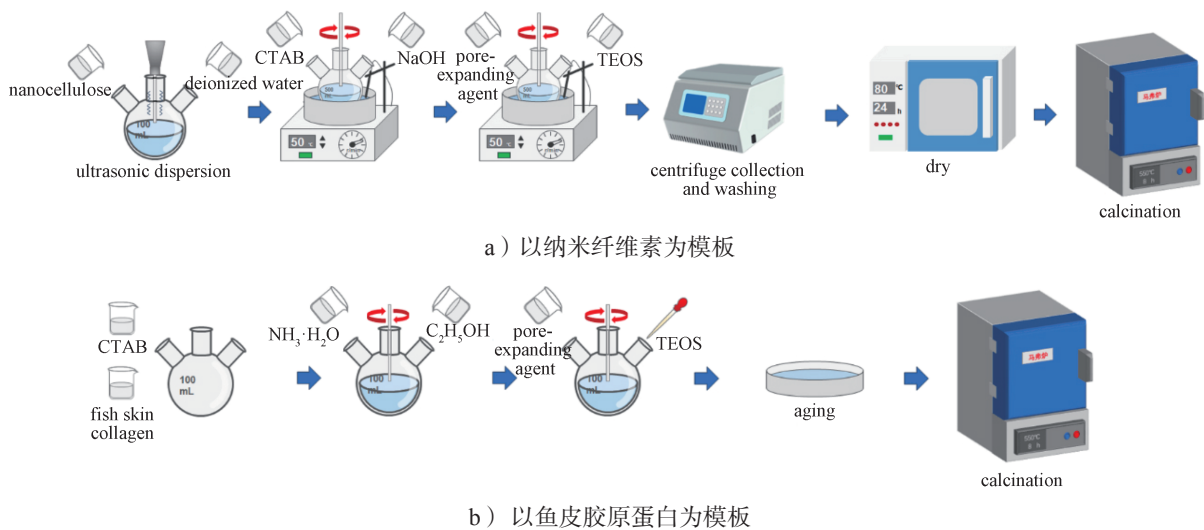


图 10 生物基模板法制备中空 SiO_2 纳米球流程

Fig. 10 Process for the preparation of hollow silica nanospheres by bio-based template method

目前,除喷雾干燥法以外的其他制备方法在处理团聚现象方面都存在一定不足,需要经过复杂和耗时的处理过程。A. Suhendi 等^[28-29]使用电喷雾沉积方法去除模板并制备出中空 SiO_2 纳米球。以 PS 和 SiO_2 分别作为模板和主体材料,将 PS、 SiO_2 纳米颗粒、水和乙醇混合的悬浮溶液从带有针头的注射器中喷射产生液滴,液滴被电喷到舱内的收集电极上。在气溶胶传播过程中,溶剂被蒸发,PS 和 SiO_2 在电荷效应下发生自组装。经过模板工艺后,获得了中空 SiO_2 纳米球。通过改变注射器喷射的流速和硅源前驱体的浓度,可以有效改变中空 SiO_2 纳米球的粒径并改善团聚效应。

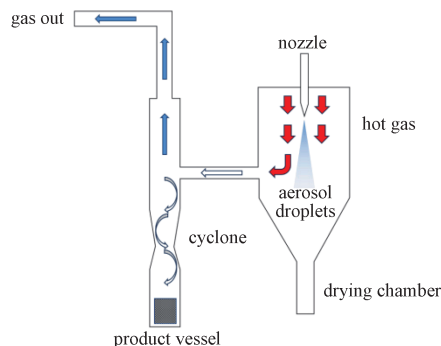


图 11 喷雾干燥机结构示意图

Fig. 11 Spray dryer structure schematic diagram

3.4 选择性蚀刻法

选择性蚀刻法^[31-36]是利用不同结构的 SiO_2 层蚀刻速率不同的原理,选择性蚀刻去除蚀刻速率较快的部分从而制备出中空 SiO_2 纳米球。

如图 12a 所示, Liu X. W. 等^[32]通过 TEOS 水解和缩聚生成实心 SiO_2 纳米颗粒内层;中间层通过 TEOS 和 N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺 (N-[3-(trimethoxysilyl)propyl] ethylenediamine, TSD) 反应,并沉积为杂化 SiO_2 层包覆在实心 SiO_2 纳米颗粒表面;外层是由 TEOS 和 CTAB 的自组装而成。由于杂化 SiO_2 层中 TSD 的衍生有机基团可以形成密度低且不紧凑的结构,导致不同硅层之间的溶解度差异,从而会优先去除密度低、不紧凑和易于被水分子攻击的中间层。这种制备方式没有使用任何蚀刻剂,通过表面活性剂 CTAB 的用量控制辅助蚀刻。

如图 12b 所示, Tan L. F. 等^[33]的内层与中间层制备方法与文献 [32] 相同,不同之处是其外层的 SiO_2 层结构与内层一致。因中间层的 SiO_2 耐酸碱具有差异性,通过酸性溶液 HF 蚀刻可以获得摇铃状单层中空 SiO_2 纳米球;或再经过 CTAB 和碳酸钠 (Na_2CO_3) 碱性溶液的蚀刻,得到双层中空 SiO_2 纳米球。在整个合成过程中,可以改变制备每一层试剂的用量来调整壳层之间的空隙间距,以此改变中空 SiO_2 纳米球的内部结构。

如图 12c 所示, Wang Y. 等^[34]采用有机硅烷辅助选择性蚀刻的方法,分别制备出中空 SiO_2 纳米球和摇铃状中空 SiO_2 纳米球。不同的有机硅烷的耐碱性不同;乙烯基三乙氧基硅烷 (vinyltriethoxysilane, VTES) 形成的硅层或硅球耐碱性差,易于被碱性溶液蚀刻去除;3-硫氰基丙基三乙氧基硅烷

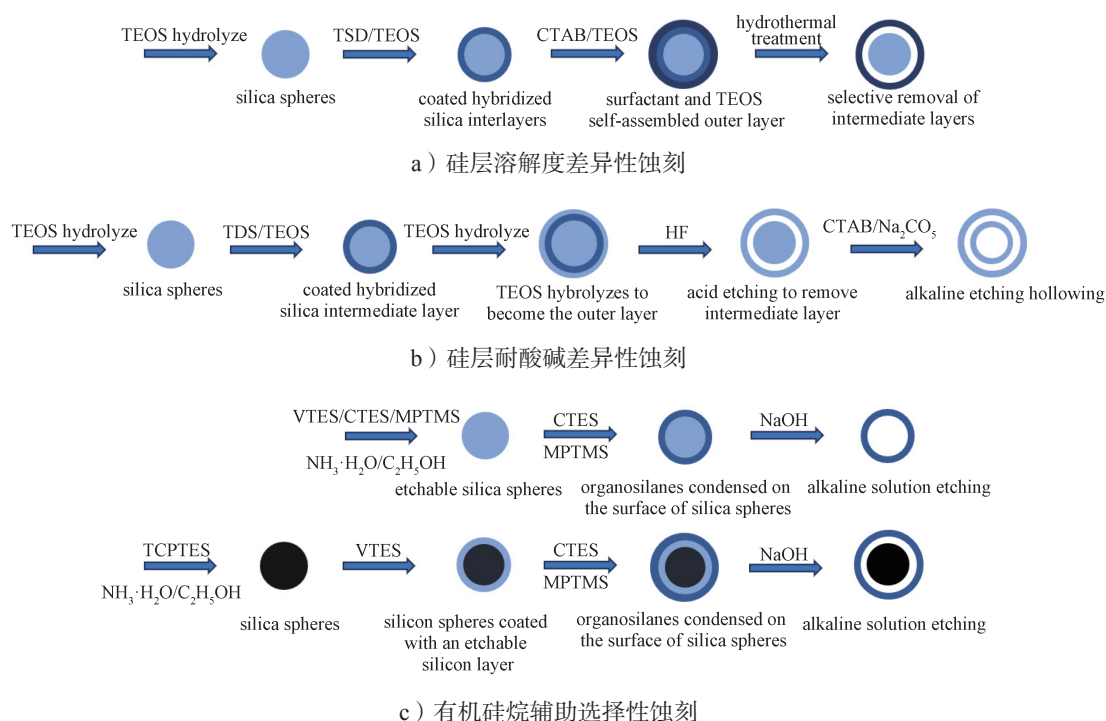


图 12 选择性蚀刻法制备中空 SiO_2 纳米球

Fig. 12 Preparation of hollow silica nanospheres by selective etching method

(3-thiocyanato propyltriethoxysilane, TCPTES)、氰乙基三乙氧基硅烷 (cyanoethyltriethoxysilane, CTES) /3- 巯丙基三乙氧基硅烷 (3-mercaptopropyltriethoxysilane, MPTMS) 形成的硅层或硅球, 在碱性溶液中无法被蚀刻。根据需要可选用不同原料制备出不同结构的中空 SiO_2 纳米球。此方法可以制备出单分散性较强的中空 SiO_2 纳米球, 但在制备摇铃状中空 SiO_2 纳米球时, 内部的硅球大小不易控制。

4 中空 SiO_2 纳米球的应用

4.1 药物递送与缓释中的应用

在诸多用于递送药物的纳米载体材料中, SiO_2 具有良好的生物相容性。以 SiO_2 为主体的中空 SiO_2 纳米球具有中空结构、介孔外壳, 且密度低、比表面积大, 因而具有较高的载药量^[37-38]。药物通常吸附在空心核内, 通过以可控的方式释放出来。Chen Y. Q. 等^[39] 制备了负载盐酸阿霉素和吲哚菁绿的中空 SiO_2 纳米球, 并在其表面包覆壳聚糖和双醛透明质酸, 将其用于化疗与光动力联合的双应答靶向给药。在正常的生理环境下, 负载药物的中空 SiO_2 纳米球具有精准缓释药物的功能。

Z. U. Rahman 等^[40] 以布洛芬为模型, 研究不

同类型模板制备的中空 SiO_2 纳米球对药物吸附行为和缓释性能。表 1 所示的 4 种不同模板制备的中空 SiO_2 纳米球均能吸附并装载药物, 且在模拟体液中均表现出缓释行为。通过对比缓释前后中空 SiO_2 纳米球的吸附-解吸曲线, 发现孔径并未发生变化, 说明药物分子吸附和释放后, 中空 SiO_2 纳米球的介孔结构没有受到影响, 可以继续作为药物递送与缓释载体。

4.2 隔热层中的应用

目前, 传统的保温材料如珍珠棉、矿棉等一般是通过增加厚度来达到保温效果; 气凝胶保温材料因含有多级分形孔道微结构而具有较低的导热系数, 但易于老化^[41]。若将中空 SiO_2 纳米球加入保温涂层中, 利用克努曾效应可将导热系数降到最低^[42], 无需增加厚度就可以达到相同的保温效果, 且性能稳定不易老化。

Hu P. 等^[10] 在玻璃板上涂布含中空 SiO_2 纳米球的保温涂层, 通过红外灯的照射证明涂层的保温性能随着中空 SiO_2 纳米球的含量的增加而提高。M. Grandcolas 等^[43] 制备了疏水改性的中空 SiO_2 纳米球并且应用于保温材料中。实验结果表明, 未疏水的改性中空 SiO_2 纳米球的导热系数明显高疏水改性后的,

表 1 不同模板制备的中空 SiO₂ 纳米球的样品参数

Table 1 Sample parameters of hollow silica nanospheres prepared from different templates

样品编号	模板	比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	孔体积 /(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径 /nm	布洛芬吸附量 /(mg·g ⁻¹)
1	Fe ₃ O ₄	1129.8	1.05	2.50	1012
2	Fe ₂ O ₃	410.5	0.95	2.40	952
3	PS	396.5	0.33	2.05	462
4	RF 树脂	344.6	0.29	2.06	605

这表明疏水官能团的加入可以降低保温材料的导热系数。S. A. Mofid 等^[44]研究发现, 中空 SiO₂ 纳米球的壳厚与内孔径同样会影响涂层的隔热性能, 减小球壳厚度或内孔径可以有效降低固相热传导的贡献, 从而降低涂层的导热系数。

4.3 抗反射涂层中的应用

抗反射 (anti-reflection, AR) 涂层^[19, 45-47]的原理是基于不同涂层界面之间反射波的相消干涉。对于理想的抗反射表面, 涂层的折射率应该在 1.22 左右, 但实际中不存在具有如此低折射率的材料。为了获得较低的折射率, 必须通过产生气孔将空气作为第二相引入涂层中。

Zhang J. 等^[47]成功制备出单层和三层含酸催化 SiO₂ 杂化的空心 SiO₂ 纳米球的光学涂层。其中单层光学涂层在 600 nm 的单波长处具有接近完美的透过率和反射率, 分别为 99.16% 和 0.42%; 三层光学涂层的平均透过率为 97.94%。由于三层 AR 涂层具有致密的酸催化 SiO₂ 层, 可以防止水对玻璃的侵蚀和由此产生的腐蚀。单层 AR 和三层 AR 在高加速应力试验和湿磨擦洗试验中, 均展示出了良好的耐用性。Tao C. Y. 等^[45]通过改变 TEOS 和三乙氧基甲基硅烷 (methyltriethoxysilane, MTES) 两种不同硅源的比例, 制备了具有低折射率和耐湿性的 AR 涂层, 再经过中空 SiO₂ 纳米球溶胶浸涂后, 展现出优异的透射率。疏水甲基与 SiO₂ 结构网络紧密相连, 可以有效地防止环境中水分子的吸附, 且 MTES 在硅源中占比越高, AR 涂层的耐湿性越好。

5 结语

随着制备方法的发展和完善, 以及工艺流程的优化, 可制备出孔隙结构有序、比表面积高、无毒性、热稳定性好、表面功能化容易、生物相容性好的中空 SiO₂ 纳米球。中空 SiO₂ 纳米球具有中空结构, 可以在空心核中吸附药物, 再通过额外的包覆可以在特定环境下缓释, 因而可较好地应用于医药领域。含中空

SiO₂ 纳米球的隔热材料, 通过增加其含量或减小其内径、孔隙率, 均能获得较低的导热系数, 因而中空 SiO₂ 纳米球可较好地应用于隔热材料中。中空 SiO₂ 纳米球具有介孔结构, 应用于光学 AR 涂层时可以获得较低的折射率, 通过对其改性可以增强 AR 涂层的耐湿性和使用的耐久性。

中空 SiO₂ 纳米球具有一些优异的性能和较好的应用, 但对其性能的提高和应用领域的开拓还需要做更多的工作。

参考文献:

- [1] 王 鼎, 朱晶心, 陈 松, 等. 以丝素蛋白微球为模板制备介孔 SiO₂ 空心微球 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(12): 216-220.
WANG Ding, ZHU Jingxin, CHEN Song, et al. Preparation of Mesoporous Hollow Silica Microsphere Using Silk Fibroin Microsphere as Template[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(12): 216-220.
- [2] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1): 62-69.
- [3] 王 帅, 宋方祥, 张 黎, 等. 不同形貌介孔二氧化硅纳米材料控制制备及应用研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(7): 2109-2117.
WANG Shuai, SONG Fangxiang, ZHANG Li, et al. Research Progress on Controlled Preparation of Mesoporous Silica Nanomaterials with Different Morphologies and Its Application[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(7): 2109-2117.
- [4] 高 朋, 余传柏, 杜琳琳, 等. 中空介孔二氧化硅微球的制备及研究进展 [J]. 化工新型材料, 2019, 47(3): 31-34, 38.
GAO Peng, YU Chuanbai, DU Linlin, et al. Preparation and Research Progress of Hollow Mesoporous Silica Microsphere[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(3): 31-34, 38.
- [5] BAO Y, SHI C H, WANG T, et al. Recent Progress

- in Hollow Silica: Template Synthesis, Morphologies and Applications[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 227: 121–136.
- [6] 霍宇平, 杨旭东, 李忠平, 等. 二氧化硅中空微球的制备及吸附染料研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(12): 3780–3787.
- HUO Yuping, YANG Xudong, LI Zhongping, et al. Preparation of Silica Hollow Microspheres and Its Adsorption of Dyes[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(12): 3780–3787.
- [7] NAKASHIMA Y, TAKAI C K, RAZAVI-KHOSROSHAHI H, et al. Synthesis of Ultra-Small Hollow Silica Nanoparticles Using the Prepared Amorphous Calcium Carbonate in One-Pot Process[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(4): 904–908.
- [8] CHEN J J, LI H J, ZHOU X H, et al. Efficient Synthesis of Hollow Silica Microspheres Useful for Porous Silica Ceramics[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(16): 13907–13912.
- [9] GHASEMI S, FARSANGI Z J, BEITOLLAHI A, et al. Synthesis of Hollow Mesoporous Silica (HMS) Nanoparticles as a Candidate for Sulfasalazine Drug Loading[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(14): 11225–11232.
- [10] HU P, AI D, JIANG X, et al. Fabrication of Hollow Silica Nanosphere and Its Application for Thermal Insulation Coating[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2020, 33(2): 198–213.
- [11] TAN M N, PARK Y S. Synthesis of Stable Hollow Silica Nanospheres[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15(3): 365–369.
- [12] VU K B, PHUNG T K, TRAN T T T, et al. Polystyrene Nanoparticles Prepared by Nanoprecipitation: A Recyclable Template for Fabricating Hollow Silica[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 97: 307–315.
- [13] WANG D, WANG J, HU Y. Low-Cost Synthesis of Hollow Mesoporous Silica Spheres and Its Application in the Removal of Aromatic Volatiles[J]. *Materials Letters*, 2017, 208: 50–53.
- [14] FENG Z G, LI Y S, NIU D C, et al. A Facile Route to Hollow Nanospheres of Mesoporous Silica with Tunable Size[J]. *Chemical Communications*, 2008(23): 2629–2631.
- [15] RAJPUT S M, KUDDUSHI M, SHAH A, et al. Functionalized Surfactant Based Catanionic Vesicles as the Soft Template for the Synthesis of Hollow Silica Nanospheres as New Age Drug Carrier[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 20: 100596.
- [16] LIU J, HARTONO S B, JIN Y G, et al. A Facile Vesicle Template Route to Multi-Shelled Mesoporous Silica Hollow Nanospheres[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(22): 4595–4601.
- [17] DU B Y, CAO Z, LI Z B, et al. One-Pot Preparation of Hollow Silica Spheres by Using Thermosensitive Poly(N-Isopropylacrylamide) as a Reversible Template[J]. *Langmuir*, 2009, 25(20): 12367–12373.
- [18] WU X J, XU D S. Soft Template Synthesis of Yolk/Silica Shell Particles[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(13): 1516–1520.
- [19] ZHANG X P, LAN P J, LU Y H, et al. Multifunctional Antireflection Coatings Based on Novel Hollow Silica-Silica Nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(3): 1415–1423.
- [20] AKHTAR S, GUNDAY S T, ALQOSAIBI A I, et al. Template-Free Preparation of Iron Oxide Loaded Hollow Silica Spheres and Their Anticancer Proliferation Capabilities[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(11), 6791–6802.
- [21] HE M Y, WANG P M, XIAO P W, et al. Hollow Silica Nanospheres Synthesized by One-Step Etching Method to Construct Optical Coatings with Controllable Ultra-Low Refractive Index[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 670: 131433.
- [22] MAN N, ZHANG Y, YANG J L, et al. Facile Preparation of Hollow-Structured Mesoporous Silica Spheres with Large and Ordered Mesochannels[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, 14(5): 915–920.
- [23] ZHANG Q, WANG W S, GOEBL J, et al. Self-Templated Synthesis of Hollow Nanostructures[J]. *Nano Today*, 2009, 4(6): 494–507.
- [24] YE L Q, LI L L, WANG X C, et al. Template-Free Synthesis of Uniform Hollow Silica Nanoparticles for Controllable Antireflection Coatings[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(6): 7453–7458.
- [25] LI Y Y, YU C, SUN L P, et al. Rough-Surface Hydroxyl-Group-Rich Hollow Mesoporous Silica Nanospheres with Nanocellulose as a Template to Improve the Oxidation Stability of Bio-Oil[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2021, 154: 106243.
- [26] QIANG T T, ZHU R T. Bio-Templated Synthesis of Porous Silica Nano Adsorbents to Wastewater Treatment

- Inspired by a Circular Economy[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 819: 152929.
- [27] CHO Y S. Fabrication of Hollow or Macroporous Silica Particles by Spray Drying of Colloidal Dispersion[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, 37(1): 23–33.
- [28] SUHENDI A, NANDIYANTO A B, MUNIR M M, et al. Preparation of Agglomeration-Free Spherical Hollow Silica Particles Using an Electrospray Method with Colloidal Templating[J]. *Materials Letters*, 2013, 106: 432–435.
- [29] SUHENDI A, NANDIYANTO A B D, OGI T, et al. Agglomeration-Free Core-Shell Polystyrene/Silica Particles Preparation Using an Electrospray Method and Additive-Free Cationic Polystyrene Core[J]. *Materials Letters*, 2013, 91: 161–164.
- [30] FATNASSI M, TOURNÉ-PÉTEILH C, MINEVA T, et al. Drug Nano-Domains in Spray-Dried Ibuprofen-Silica Microspheres[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(35): 12285–12294.
- [31] LI J, CHEN L X, LI X, et al. Hollow Organosilica Nanospheres Prepared through Surface Hydrophobic Layer Protected Selective Etching[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 340: 126–131.
- [32] LIU X W, JIAO Z, SONG T T, et al. Surfactant-Assisted Selective Etching Strategy for Generation of Rattle-Like Mesoporous Silica Nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 490: 497–504.
- [33] TAN L F, LIU T L, LI L L, et al. Uniform Double-Shelled Silica Hollow Spheres: Acid/Base Selective-Etching Synthesis and Their Drug Delivery Application[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(16): 5649–5655.
- [34] WANG Y, WANG P P, CHEN L X, et al. Organosilane-Assisted Selective Etching Strategy for Fabrication of Hollow/Rattle-Type Mesoporous Organosilica Nanospheres[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 266: 279–285.
- [35] YILDIRIM A, BAYINDIR M. A Porosity Difference Based Selective Dissolution Strategy to Prepare Shape-Tailored Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3839–3846.
- [36] ZHANG J, LIU J, LU S F, et al. Ion-Exchange-Induced Selective Etching for the Synthesis of Amino-Functionalized Hollow Mesoporous Silica for Elevated-High-Temperature Fuel Cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(37): 31922–31930.
- [37] FAN H T, LEI Z B, PAN J H, et al. Sol-Gel Synthesis, Microstructure and Adsorption Properties of Hollow Silica Spheres[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(12): 1811–1814.
- [38] SHI G Y, LI Z T, ZHANG Z C, et al. Functionalized Europium-Doped Hollow Mesoporous Silica Nanospheres as a Cell Imaging and Drug Delivery Agents[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2023, 674: 1–9.
- [39] CHEN Y Q, WANG X L, LU Z H, et al. Dual-Responsive Targeted Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles for Cancer Photodynamic Therapy and Chemotherapy[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2023, 60(7): 474–483.
- [40] RAHMAN Z U, WEI N, LI Z X, et al. Preparation of Hollow Mesoporous Silica Nanospheres: Controllable Template Synthesis and Their Application in Drug Delivery[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(23): 14122–14129.
- [41] NG S, JELLE B P, SANDBERG L I, et al. Hollow Silica Nanospheres as Thermal Insulation Materials for Construction: Impact of Their Morphologies as a Function of Synthesis Pathways and Starting Materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 166: 72–80.
- [42] SANDBERG L I C, GAO T, JELLE B P, et al. Synthesis of Hollow Silica Nanospheres by Sacrificial Polystyrene Templates for Thermal Insulation Applications[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 2013: 483651.
- [43] GRANDCOLAS M, JASINSKI E, GAO T, et al. Preparation of Low Density Organosilica Monoliths Containing Hollow Silica Nanospheres as Thermal Insulation Materials[J]. *Materials Letters*, 2019, 250: 151–154.
- [44] MOFID S A, JELLE B P, ZHAO X P, et al. Utilization of Size-Tunable Hollow Silica Nanospheres for Building Thermal Insulation Applications[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 31: 101336.
- [45] TAO C Y, YAN H W, YUAN X D, et al. Sol-Gel Preparation of Moisture-Resistant Antireflective Coatings from Novel Hollow Silica Nanoparticles[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, 80(2): 538–547.
- [46] ZHANG J, AI L, LIN S H, et al. Preparation of Humidity, Abrasion, and Dust Resistant Antireflection Coatings for Photovoltaic Modules via Dual Precursor

Modification and Hybridization of Hollow Silica Nanospheres[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 192: 188–196.

[47] ZHANG J, LAN P J, LI J, et al. Sol-Gel Derived Near-UV and Visible Antireflection Coatings from Hybridized

Hollow Silica Nanospheres[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014, 71(2): 267–275.

(责任编辑: 邓光辉)

Research on the Preparation Methods and Application of Hollow Silica Nanospheres

CHEN Jinghua, FANG Yingdawei, GAO Chang, ZHANG Hailing, GAO Tong

(College of Communication and Art Design, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Hollow silica nanospheres are a new type of structural material with a single cavity or multiple cavities with diameters within the nanometer range. Currently, hollow silica nanospheres have been developed with various preparation methods which are different. Hollow silica nanospheres have a wide range of applications in multi-disciplinary such as medicine, thermal insulation, and optics. Various preparation methods of hollow silica nanospheres and their characteristics were sorted and analyzed, such as template method, selective etching method, and spray drying method, and their advantages and disadvantages were evaluated, while the progress of the application of hollow silica nanospheres was discussed.

Keywords: hollow silica nanospheres; preparation methods; multi-disciplinary applications