以自發性溶解–再成長製程建構中空形態二氧化矽膠體

Formation of Hollow Silica Colloid Through a Spontaneous Dissolution-Regrowth Process

梁凱玲

國立成功大學(National Cheng Kung University) 化學系

本文主要說明非晶態SiO_2膠體水溶液分散液，自發性地由實心球體形態轉變為中空球體的形態，實心-中空的轉換速率隨著溫度上升而上升，較高的反應溫度會使SiO_2殼層變得較粗糙，可以藉由反應溫度來控制殼層的孔隙性。SiO_2膠體以不同濃度的$NaBH_4$反應，會有不同的SiO_2中空結構形成，$NaBH_4$濃度愈高，實心-中空轉換速率愈快，亦可利用此方法製造中空奈米結構，或以SiO_2膠體包覆不同奈米粒子。

This article describes the amorphous silica colloids dispersed in an aqueous solution of $NaBH_4$ that undergoes a spontaneous morphology change from solid to hollow spheres. The rates of the solid-to-hollow conversion increase with the reaction temperature. A higher reaction temperature also increases the roughness of silica shells. The shell porosity can be tuned by controlling the reaction temperature. The rates of the solid-to-hollow conversion increase with the $NaBH_4$ concentration. Some hollow structures transformed with a various concentrations and others allow transformation particles into yolk-shell structures, which have potential for use as nano-scale reactors and controlled-release vehicles.

關鍵字/Key words

矽二氧化矽膠體(silica colloid)、實心–中空結構轉換 (solid-to-hollow structure conversion)、核–殼結構(core-shell structure)

一、前言

二氧化矽(silica)的奈米膠體可應用在許多領域，如生化學、地質學、醫療科學等[1]。工業上在純化、吸附、分離、光學裝置及催化等也需應用此技術[1,2,3]。因此二氧化矽在水溶液的化學變化探討，是大家極感興趣探討的主題，因為二氧化矽的多樣性及其化學交互反應，使其溶解與成長相關的探討更加複雜且具挑戰性。這些複雜的反應中，包含了發展新功能結構奈米材料的機會，例如：系統化研究二氧化矽膠體粒子的溶解與再成長，已經可以控制成核與長晶，並能更進一步地控制晶體大小與形狀。

非晶態二氧化矽膠體(amorphous silica colloid)經水溶液分散後，可自發性地由實心固態球體形態轉變為中空球體形態。中空二氧化矽的奈米膠體粒子，可以應用於控制催化和藥物傳輸[3]，例如：包覆具磁性的氧化鐵或螢光材料CdSe製成的核-殼粒子(core-shell particle)[4,5]，放入生物體作為追蹤之用。奈米級的中空球體亦可以用來作為奈米級的反應槽與控制釋放等應用，可控制物質釋放時間，在生醫材料與工業用途上具有實際應用的功能。此技術提供一種有效製備奈米中空二氧化矽結構的自身模板途徑[6]，相較於廣泛使用乳化聚合方式或乳化液滴作為模板包覆的方法，其具有製程簡單、易控制、有效、可放大(scalable)及粒徑分佈窄等優點。

二、實心-中空結構轉換機制

非晶態二氧化矽膠體在水溶液中的結構改變機制[3](圖一a)，係經由非晶態二氧化矽膠體先溶解，擴散至外圍與溶劑接觸，經$NaBH_4$幫助溶解後再重新成長，形成一層薄球殼後，其餘已溶解的SiO_2膠體再慢慢吸附於球殼上，使球殼逐漸增厚而內部核逐漸減小，最後形成一中空球體結構。實驗詳細步驟為先利用Stober Process[1]：TEOS (tetraethoxysilane)的水解及縮合反應，製備SiO_2奈米粒子(粒徑控制在200~400nm)(圖一b)，再混入適當濃度的$NaBH_4$，於51℃反應6小時後，由TEM可以看到所有SiO_2實心球體粒子都轉換成中空的奈米粒子(圖一c)，而56℃的殼層厚度增加且依稀可見孔隙(圖一d)。通常在這反應過程會加入poly(vinylpyrrolidone) (PVP)當作分散劑，以防止中空球體粒子之間的聚集。

非晶態SiO_2膠體結構是由Si與不同比例的O和OH相連結而成(圖二)，其化學組成通式為：$SiO_{n/2}(OH)_{4-n}$; n=1~4

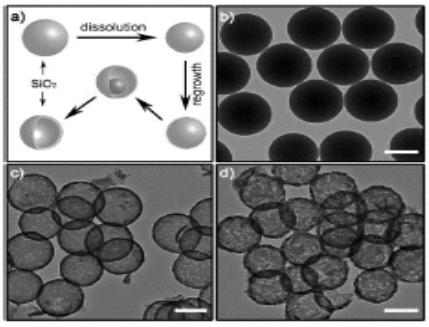
Q1：$(Si–O)–Si(OH)_3$

Q2：$(Si–O)_2–Si(OH)_2$

Q3：$(Si–O)_3–SiOH$

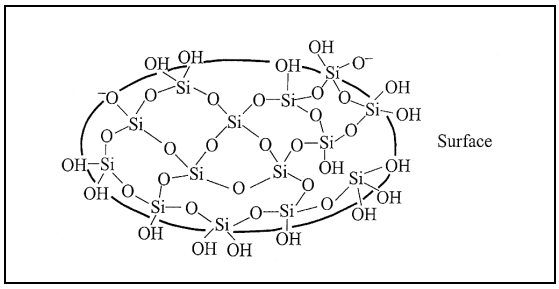
Q4：$(Si–O)_3–SiO–$

$NaBH_4$水溶液會將Q3、Q4還原成Q1、Q2結構，使Si-O鍵結斷裂而幫助其溶解。一開始由Stober Process製成的SiO_2奈米粒子直

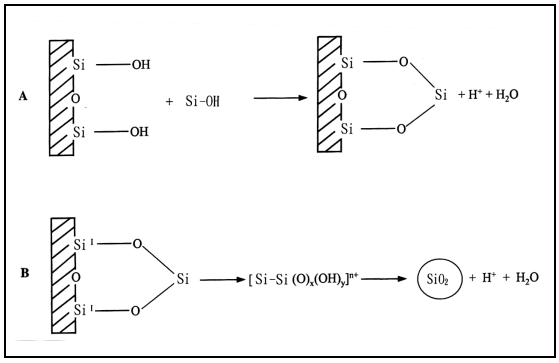


(a) 玻璃態SiO_2膠體以自發性溶解-再成長製程建構中空SiO_2膠體之機制示意圖；
(b) 剛製備的SiO_2球體TEM；
(c) 與0.06g/ml $NaBH_4$於51℃反應6小時之TEM；
(d) 於56℃反應5小時之TEM

▲圖一　非晶態二氧化矽膠體在水溶液中的結構改變機制(scale bar=200nm)



▲圖二　非晶態SiO_2膠體結構



▲圖三　(a) Si-OH反應為Si-O之示意圖；(b)通式

徑約200~400nm，因為顆粒逐漸變小而使表面能上升，同時也增加其與溶液接觸的面積，進而使結構轉換過程更容易進行。溶解後因外圍向外擴散，接觸$NaBH_4$分解成的$NaBO_2$幫助其溶解-重組，因Q1、Q2的結構較Q3、Q4不穩定，故藉由$NaBH_4$的幫助，最後在外圍會重新鍵結為Q3、Q4而形成球殼。由動力學的觀點來看，再成長後的自由度增加(圖三)，Si-OH反應由一個自由度變為H^++H_2O兩個自由度，$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$；亂度增加代表其$\Delta S$增加，使自由能變化$\Delta G$偏負，故反應趨向自發現象。

重新鍵結一球殼後，內部持續溶解的小分子因有較大的表面能會吸附於球殼上，造成內核持續萎縮而殼層逐漸增厚，此為熟化現象(ostwald ripening)[7]，最後形成中空球殼。於自發條件中的轉換過程，實心-中空的轉換可於室溫自發，也可以不使用分散劑PVP，不過需要較長的反應時間。圖四(a)~(f)顯示，加入0.06g/ml $NaBH_4$後於室溫反應10天的變化。在反應過程中前兩天，膠體粒子維持原本的球狀，只有粒徑改變 (平均粒徑約400~292nm)(圖四a,b)。樣品沉浸於$NaBH_4$更多天後，球體的粒徑減小，然後發現每個球體外圍，有一薄殼層圍繞著球體。在TEM圖中，發現有崩解的現象，可能是因為乾燥過程中使薄殼層崩解於碳的網格上，可推測此時的殼層還很軟且脆弱(圖四c)，此時球殼的平均半徑約為360nm，實際上可能更小一些，因為TEM於網格的乾燥過程中，影響了它的形狀。當反應繼續進行，核的半徑持續縮小，由第5天的147nm到第6天的127nm；而球殼則逐漸增厚，變得比較堅硬，經過TEM乾燥後仍可維持其立體的球體形狀(圖四d,e)。反應到第10天時，SiO_2核完全消失而留下中空且完好的球形殼，平均半徑約為353nm。繼續延長反應時間到第14天，則無再觀察到中空結構的幾何變化和厚度變化。

三、溫度的影響

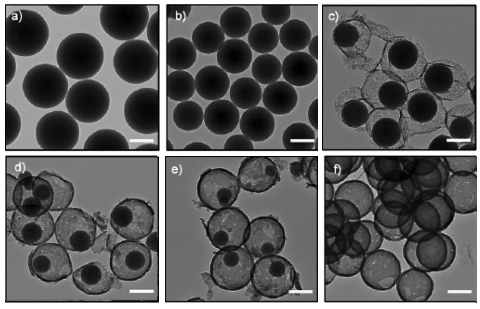
實心-中空的轉換速率隨溫度上升而上升，T. Zhang, J.P. Ge[1]的實驗數據顯示，在51℃完成轉換需反應6小時，而在61℃則只需3小時；因此可推測反應為吸熱反應，雖然是自發但仍需克服活化能。實驗也顯示較高的反應溫度會使SiO_2膠體殼層變得較粗糙，51℃的殼層較為平滑(圖一c)，而56℃的殼層厚度增加且依稀可見孔隙(圖一d)。因此可藉由反應溫度來控制殼層的孔隙及滲透性，而具有作為分子篩應用的潛力，對分子穿過殼層的大小具有選擇性。由圖一(c,d)中可見當反應溫度上升，SiO_2膠體殼層變得較厚且更粗糙，過程中常加入PVP當分散劑，以防止中空SiO_2膠體聚集。

四、$NaBH_4$濃度的影響

SiO_2膠體和不同濃度的$NaBH_4$反應，會形成不同的SiO_2中空結構(**圖五**)。室溫下將濃度為0.03g/mL SiO_2膠體溶液，分別加入0.03g/mL、0.045g/mL、0.05g/mL及0.06g/mL的$NaBH_4$溶液反應6天。在低濃度的$NaBH_4$(0.03g/mL)中，SiO_2膠體反應6天後仍然為實心球體，但是平均粒徑由原始的416nm縮小了9nm。以濃度0.045g/mL的$NaBH_4$溶液反應6天，在SiO_2核的表面有一層薄殼層形成。當$NaBH_4$濃度提升至0.05g/mL及0.06g/mL，SiO_2的核/殼直徑降至約230/393nm及127/354nm，而且核-殼之結構變得更加規律且易辨認。若反應時間夠久，且$NaBH_4$的濃度維持在0.045g/mL以上，則SiO_2膠體最後會轉變成中空結構。

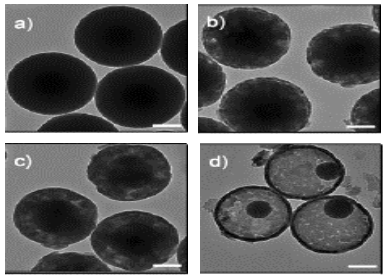
在低濃度$NaBH_4$(0.03g/mL)中，SiO_2膠體的核徑沒有明顯的變化(**圖六a**)。當$NaBH_4$濃度在0.045g/mL以上，核徑隨著反應時間呈線性下降，且濃度越高者，下降速率越快。在0.045g/mL $NaBH_4$溶液中反應約21天後，原始的實心球體完全轉變成中空殼層；而在0.06g/mL $NaBH_4$溶液中，只需反應6天，原始的實心球體即可完全轉變成中空殼層。由核徑(**圖六a**)與殼徑(**圖六b**)比對，反應開始後核徑與殼徑都呈下降趨勢，在第一、兩天各$NaBH_4$濃度的殼與核有相同的直徑，顯示尚未有殼層形成的趨勢。2天後殼徑開始上升而核徑仍持續下降，顯示薄層開始在核的表面形成，殼徑成長到第3天後約維持定值呈動態平衡。

濃度0.03g/mL以上之$NaBH_4$溶液，隨著核慢慢分解，殼的厚度漸漸增加。$NaBH_4$濃度越高者，所得之殼層厚度越小。此原因係SiO_2在自發性地進行溶解-重組過程中，由反

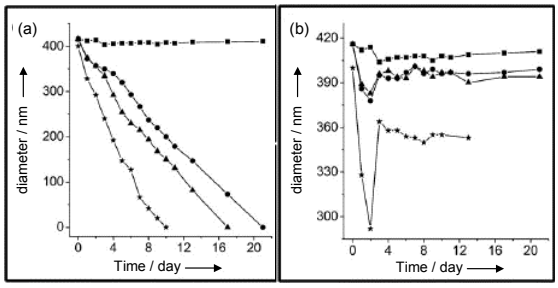


(a) 剛製備；
(b) 經2天殼徑：292~400nm；
(c) 經3天殼徑：360nm TEM圖，乾燥過程崩解於網格上，足見殼很軟；
(d) 經5天核徑：147nm；
(e) 經6天核徑：127nm；
(f) 經10天殼徑：353nm，殼夠硬夠足以厚維持3D的立體球狀

▲圖四　於室溫未使用PVP分散劑玻璃態SiO_2自發性溶解-再成長建構中空SiO_2膠體

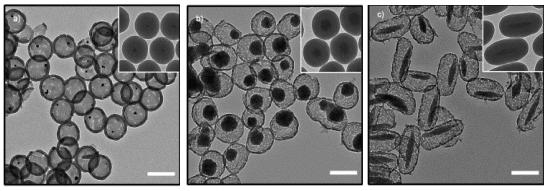


▲圖五　SiO_2膠體分別和不同濃度的$NaBH_4$在室溫下反應6天後的TEM
(a)0.03g/mL；(b)0.045g/mL；
(c)0.05g/mL；(d)0.06g/mL $NaBH_4$



不同濃度的$NaBH_4$(■ 0.03g/mL ● 0.045g/mL ▲ 0.05g/mL ★0.06g/mL $NaBH_4$)

▲圖六　SiO_2膠體分別和不同濃度的$NaBH_4$，在室溫下反應6天後與反應時間之變化圖
(a)核直徑；(b)殼直徑



▲圖七　在51℃下$NaBH_4$溶液中反應10h、6h、10h所形成的核-殼結構的TEM
(a) Au@SiO_2球體；(b) Fe3O_4@SiO_2球體；
(c) α- Fe_2O_3@SiO_2橢圓狀

應開始到核的消耗，SiO_2膠體以適當的速度進行溶解，而SiO_2重組成長則較慢才開始進行；反應剛開始時溶液pH值很高，Si-O鍵被分解導致玻璃態SiO_2表面被破壞。SiO_2在$NaBH_4$溶液中反應兩天後，才有重組成長之現象，導致薄層的直徑慢慢地比萎縮中的核直徑大。高pH值的$NaBH_4$溶液很易於初始階段就溶解膠體表層，釋放出monosilicate 和polysilicate，使溶液呈過飽和狀態造就非均態晶體成核環境，同時$NaBH_4$分解成$NaBO_2$的濃度增加，促成重組，提供中空殼層成長之良好環境，導致在SiO_2核的表面重組。

五、核-殼結構

除了純固態SiO_2膠體，SiO_2膠體包覆不同奈米粒子亦可利用此簡單方法製造核-殼奈米結構。SiO_2膠體包覆於膠體結構上，使其形成核-殼結構。在Au-SiO_2核-殼粒子藉著和$NaBH_4$反應可以形成核-殼奈米結構(**圖七a**)。金奈米粒子不在中空SiO_2球體的中心位置，是因為原始SiO_2殼層的消耗被較薄的殼層圍繞空隙所取代。在催化應用上，多孔性殼層所包覆的金屬奈米粒其觸媒活性和選擇性都大有改善[8]。

研究顯示，被SiO_2膠體薄層包覆的Fe_3O_4膠體可以被轉換成核-殼結構(**圖七b**)。因為Fe_3O_4具磁性，故運用外磁場可以有效地操作這樣的核-殼複合奈米結構微粒[9]。因具有此特性，此複合材料微粒是生物醫學應用上的最佳選擇，例如目標藥物的傳遞。

不僅球體粒子的SiO_2膠體殼層可以自發性成長，非球體粒子亦可，橢圓狀的α-Fe_2O_3@SiO_2核-殼結構粒子已被合成出來(**圖七c**)，並且和$NaBH_4$溶液反應而成功地轉換成核-殼結構，此複合材料還可應用在光旋轉漫射的研究上。

六、結語

SiO_2膠體在$NaBH_4$水溶液中自發性地由實心球體形態轉變成中空殼層形態，在轉變後，中空殼層依然由SiO_2所構成。殼層之多孔性可依反應溫度而調控，故可根據其多孔大小，控制通過殼層之分子的擴散，溶液的高pH值及$NaBH_4$的分解促進中空殼層的形成。

參考文獻

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide
2. Colloidal Silica Fundamentals and Applications edited by Horacio E. Bergna 2005
3. T. Zhang, J.P. Ge, “Formation of Hollow Silica Colloids through a Spontaneous Dissolution-Regrowth Process”, 2008
4. http://www.cycu.edu.tw/~nanotech/file/092302.pdf
5. Chen-Sheng Yeh, C. H. Su, H. S. Sheu, C. Y. Lin, Y. W. Lo, Y. C. Pu, J. C. Weng, D. B. Shieh, J. H. Chen, C. S. Yeh,"Nanoshell Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents", J. Am. Chem. Soc., 2007 , 129, 2139-2146 .
6. Chang-Lin Chen, Soofin Cheng, Hong-Ping Lin, She-Tin Wong, and Chung-Yuan. Mou, 2001, “Sulfated Zirconia catalyst supported on MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve” Applied Catalyst. A, 215, 21-30.
7. "The theory of Ostwald ripening" Journal of Statistical Physics, 1985 – Springer
8. P. M. Arnal, M. Comotti, F. Schuth, “High-Temperature-Stable Catalysts by Hollow Sphere Encapsulation” Angew. Chem. 2006, 118, 8404
9. P. M. Arnal, M. Comotti, F. Schuth,” High-Temperature-Stable Catalysts by Hollow Sphere EncapsulationAngew”. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 8224
10. J. Ge, Y. Hu, Yin,” Formation of Hollow Silica Colloids through a Spontaneous Dissolution-Regrowth Process”Angew. Chem. 2007,119, 7572