

单分散球状纳米二氧化硅的可控制备方法与机理分析

王璐, 金永中, 陈建, 郑星龙, 唐春花

(四川理工学院材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:采用 Stöber 法,以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源、氨水为催化剂、乙醇为溶剂来制备粒径可控的纳米 SiO₂ 粒子。研究了催化剂氨水的添加方式、正硅酸乙酯浓度和反应温度对产物单分散球状纳米 SiO₂ 粒径的影响,采用扫描电镜,红外光谱等对产物的形貌和成分进行了表征分析。实验结果表明:在催化剂氨水总量不变的情况下,对其采用分段添加的方式会显著降低纳米 SiO₂ 粒子的粒径;纳米 SiO₂ 粒子的粒径随着 TEOS 用量的增加而逐渐增大,随着反应温度的升高而减小。在 70 °C 时可制得最小粒径的纳米 SiO₂ 粒子,粒径达 27 nm,颗粒与颗粒之间的界限明显,粒子呈单分散状态,球形形貌好,样品纯度高。

关键词:纳米 SiO₂ 粒子; Stöber 法; 粒径; 正硅酸乙酯; 氨水; 温度

中图分类号: TB115

文献标志码: A

引言

纳米 SiO₂ 粒子俗称白炭黑,是一种非常重要的超微无机新材料^[1-2],因其粒径很小,可以达到纳米级别,因此具有大比表面积^[3],强表面吸附力,高表面能,高化学纯度等特殊性质,以其优越的补强性^[4]、稳定性、增稠性^[5]和触变性^[6]等特性,在众多领域内独树一帜,有着不可取代的作用,因而被广泛用于医药^[7]、橡胶填料^[8-9]、文物保护^[10]、环保、化工^[11]等领域。特别是在补强橡胶体系方面,更是需要粒径小、粒径分布窄、单分散性好的纳米 SiO₂ 粒子。但是在一种简单的实验条件下合成粒径大小均一、可控、球形形貌较好的 SiO₂ 粒子向来是一个较难的问题。

Stöber 法^[12]是由 Werner Stöber 等人最先发现的一种合成纳米 SiO₂ 粒子的方法,该方法可操作性强,制备效率高。具体操作是将正硅酸乙酯(Tetraethyl Orthosilicate, TEOS)加入乙醇和氨水的混合溶液中,通过 TEOS 水解缩聚生成纳米 SiO₂ 粒子。赵立强等人^[13]在 60 °C 下制得了粒径约为 180 nm 的纳米 SiO₂ 粒子,赵丽等人^[14]在 80 °C 下制得了粒径约为 72 nm 的纳米 SiO₂ 粒子。这些研究均没有通过调控温度来控制纳米 SiO₂ 粒子的粒径变化,粒子团聚较为严重。如果继续升高温度, SiO₂ 粒子的粒径会进一步减小,但也会增加生产成本。因此,探索出一种在温度较低的情况下可控制备纳米 SiO₂ 粒子的方法显得十分必要。

本文在 Stöber 法的基础上,采用单因素变量控制

收稿日期:2018-07-13

基金项目:四川省应用基础研究(重大前沿)项目(2017JY0157)

作者简介:王璐(1994-),男,四川成都人,硕士生,主要从事纳米碳材料的制备方面的研究,(E-mail)852383003@qq.com;

金永中(1972-),男,四川眉山人,教授,博士,主要从事纳米碳及碳化物材料方面的研究,(E-mail)jyzcd@163.com

法,主要研究了催化剂的添加方式,TEOS 浓度和温度对纳米 SiO_2 粒子粒径和形貌的影响,找到了一种能控制粒径大小和粒径分布的方法,以满足多种场合下对不同纳米 SiO_2 粒子的需求,如核壳粒子^[15],各种缓释剂载体^[16]等,以期对纳米二氧化硅粒子的制备技术提供一定的基础实验数据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

无水乙醇、氨水、正硅酸已酯 (TEOS) 等,均为分析纯,购于成都市科隆化学品有限公司。

1.2 纳米 SiO_2 粒子的制备

将 150 mL 无水乙醇,4 mL 水和 12 mL 的氨水 (25%) 混合,超声震荡 15 min,记为 A 液;将一定体积的正硅酸已酯 (TEOS) 溶于 50 mL 无水乙醇,超声震荡 25 min,记为 B 液。将 A 液在一定温度下恒温搅拌 10 min 后,缓慢倒入 B 液,反应一定时间至溶液呈浑浊状态后进行收集,收集液经过滤、洗涤后得到滤渣,滤渣置于 100 °C 的真空干燥箱中干燥 2 h 以上,然后测试表征。在传统的 Stober 方法中,TEOS 未经稀释就直接加入无水乙醇和氨水的混合液中,而本实验预先将 TEOS 进行稀释,降低其浓度,由此可避免 TEOS 在高浓度条件下就被氨水催化生成容易团聚的纳米 SiO_2 粒子。

关于催化剂的选择,尚雪梅^[17]和刘羽^[18]分别使用了酸性催化剂盐酸和硝酸,但催化效率较低,会延长反应的时间,降低制备效率。王丽^[19]等人使用了有机催化剂 L-赖氨酸来进行催化反应,但是最终样品的球形度较低。而碱性催化剂氨水催化效率相对较高,制得的纳米 SiO_2 粒子的球形形貌好,且成本较低,因此本次实验选用氨水作为催化剂进行碱催化反应。

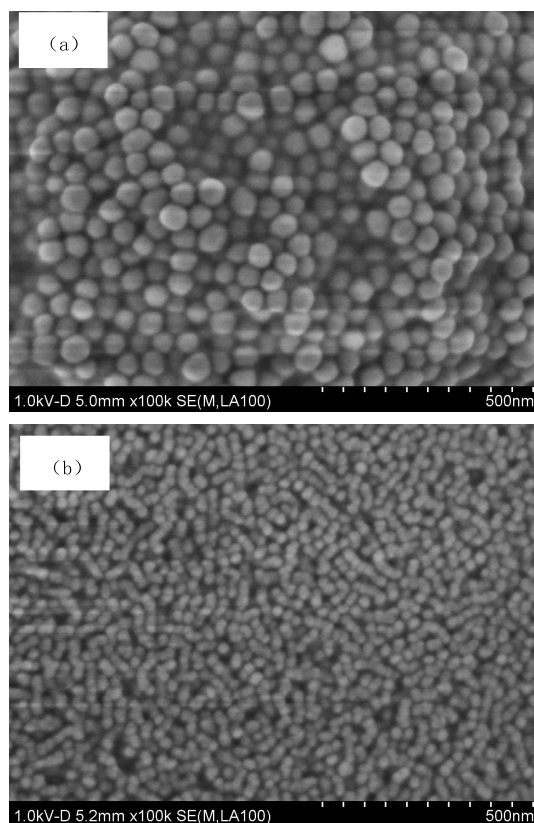
1.3 表征方法

采用 Hitachi S4800 型扫描电镜 (日立公司),EVO-18 型扫描电镜 (德国蔡司公司) 和 MIRA-3 型场发射扫描电镜 (捷克 TEACAN 公司) 对纳米二氧化硅的 SEM 形貌进行观察;采用 Tensor 27 傅里叶红外光谱仪 (德国 Bruker 制造公司) 对样品表面基团类型进行测试,波长为 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂添加方式对纳米 SiO_2 粒子粒径的影响

氨水不同添加方式下纳米 SiO_2 的 SEM 图如图 1 所示。图 1(a) 为制备体系中一次性加入 9 mL 氨水来进行反应所生成的纳米 SiO_2 粒子的 SEM 图,图 1(b) 为体系中先加入 6 mL 氨水,反应 2 h,然后再添加 3 mL 氨水,继续反应生成的纳米 SiO_2 粒子的 SEM 图。



注:(a)一次性加入 9 mL;(b)分 2 次依次加入 6 mL 与 3 mL

图 1 氨水不同添加方式下纳米 SiO_2 的 SEM 图

从图 1(a) 和 1(b) 可知,一次性加入 9 mL 氨水所制备的纳米 SiO_2 粒径约为 60 nm,单分散性好;而分 2 次依次加入 6 mL 与 3 mL 氨水所制备的纳米 SiO_2 粒径约为 20 nm,但出现了较为轻微的团聚。由此可见在氨水总量相同的情况下,分段添加与一次性添加相比,前者生成的纳米 SiO_2 粒子的粒径可减小至后者的 1/3 左右。这是因为在碱性环境中,正硅酸已酯 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 的水解反应是 OH^- 亲核进攻 Si 原子, OH^- 起催化作用,先只加入 6 mL 氨水,氨水的量较少,电子云不易向乙氧基偏移而脱去,使 TEOS 水解速率减小,生成的水解产物羟基

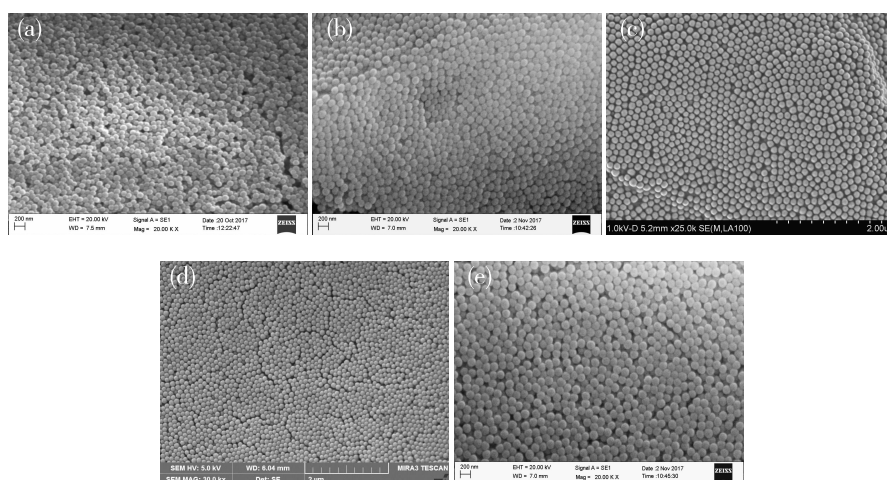
化物 $\text{SiR}_{4-x}(\text{OH})_x$ ($1 \leq x \leq 4$, R 为乙氧基) 的量不足以快速地引发脱水缩聚反应生成纳米 SiO_2 粒子, 但另一方面所生成的羟基化物 $\text{SiR}_{4-x}(\text{OH})_x$ 相互间进行了不完全的缩合反应, 形成 SiO_2 粒子形核生长前的核心, 这也是为什么先加入 6 mL 的氨水, 反应相当长一段时间后整个溶液体系仍然呈现透明澄清状态的原因。反应 2 h 后继续加入 3 mL 的氨水, 羟基化物 $\text{SiR}_{4-x}(\text{OH})_x$ 得以水解完全, 以之前形成的核心为生长点, 生成 SiO_2 粒子, 由于预先添加氨水之后, 生成的 SiO_2 粒子生长核心数目较多, 又因为添加的 TEOS 的量是有限的, 所以分段添加氨水能使得粒子粒径显著降低。

从反应体系的宏观变化来看: 第一次添加 6 mL 氨

水时, 整个体系在很长时间内保持无色透明的状态, 继续添加 3 mL 氨水后, 溶液逐渐变为较澄清的乳白色状态并一直维持下去, 说明体系中生成了小粒径的纳米 SiO_2 粒子; 而直接一次性加入 9 mL 的氨水, 整个溶液体系在 15 min 左右以后开始出现乳白色, 30 min 后出现较为浓厚的乳白色, 说明生成的 SiO_2 粒子的粒径较大。由此也说明分段添加氨水的方式会使得生成的 SiO_2 粒子粒径显著减小。

2.2 TEOS 用量对纳米 SiO_2 形貌的影响

不同 TEOS 用量下纳米 SiO_2 粒子的 SEM 图和粒径大小分别如图 2、图 3 所示。



注: (a) 3 mL; (b) 6 mL; (c) 9 mL; (d) 12 mL; (e) 15 mL

图 2 不同 TEOS 用量下纳米 SiO_2 的 SEM 图

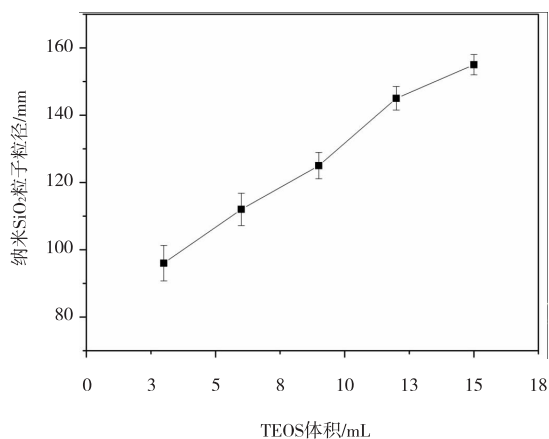


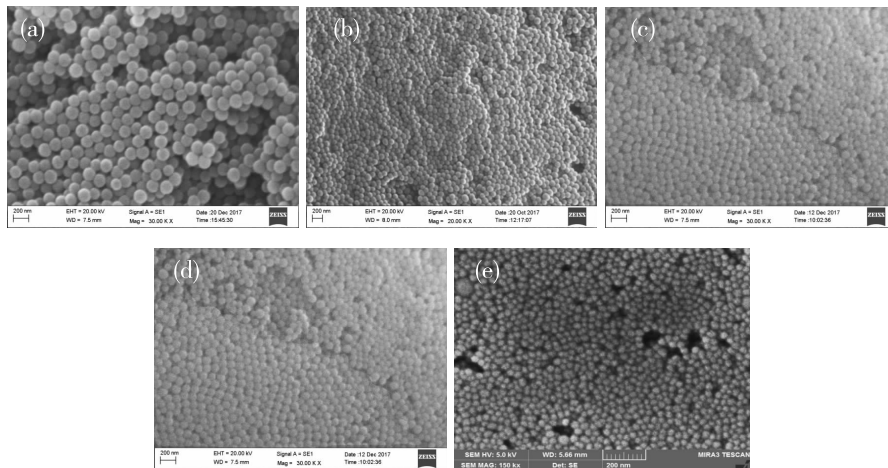
图 3 纳米 SiO_2 的粒径随 TEOS 用量的变化

从图 2(a)~2(e) 可知, 随着 TEOS 用量的增加, 整个体系反应物的浓度增大, 但纳米 SiO_2 粒子的球形形貌一直保持良好的, 颗粒与颗粒之间界限明显, 单分散性好。

由此说明对于制备单分散性好的纳米 SiO_2 粒子来说, 预先将 TEOS 稀释后再进行反应是十分必要的。从图 3 可知, TEOS 用量为 3 mL~15 mL 时, 纳米 SiO_2 粒子粒径从 90 nm 增至 160 nm, 即 TEOS 每增加 3 mL, 粒径增幅约为 20 nm, 表明随着 TEOS 用量的增加, SiO_2 粒子粒径逐渐变大。这可能是因为 TEOS 用量的增加使得水解产物羟基化物 $\text{SiR}_{4-x}(\text{OH})_x$ 的浓度也会增大, 因此, 基团与基团之间相互碰撞的几率增大, 使得较多的水解产物发生缩聚反应, 因此生成的纳米 SiO_2 粒子粒径也随着增大。

2.3 温度对纳米 SiO_2 形貌的影响

在 TEOS 用量为 6 mL 的条件下, 研究反应温度对纳米 SiO_2 的 SEM 图和粒径大小的影响, 结果分别如图 4、图 5 所示。



注:(a)30 °C;(b)40 °C;(c)50 °C;(d)60 °C;(e)70 °C

图 4 不同反应温度下纳米 SiO₂ 的 SEM 图

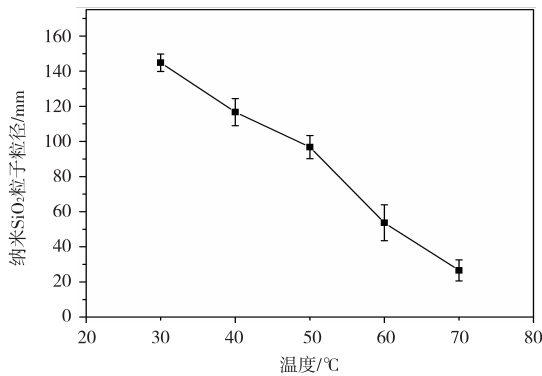
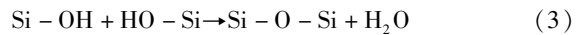
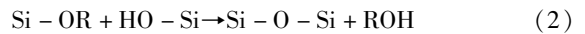


图 5 纳米 SiO₂ 的粒径随反应温度的变化

从图 4 和图 5 可知,当温度逐渐上升时,纳米 SiO₂ 的粒径逐渐下降,当温度为 30 °C、40 °C、50 °C 时,二氧化硅微球具有非常好的球形形貌,粒径大小均一,颗粒与颗粒之间有着明确的轮廓界限,平均粒径分别约为 145 nm、117 nm、97 nm。当温度上升至 60 °C 和 70 °C 时,颗粒平均粒径分别约为 54 nm、27 nm,60 °C 时颗粒与颗粒之间形成较为轻微的团聚;70 °C 时,SiO₂ 粒子大小几乎一致,未出现极大或者极小的颗粒,表明粒径分布窄,颗粒与颗粒之间的界限十分明显,几乎没有团聚,样品稳定性好,将其放置较长一段时间后也没有出现严重的团聚。

Stöber 法制备纳米 SiO₂ 粒子的过程中,主要涉及三种类型的反应^[20]:(1)生成硅羟基(Si-OH)的水解反应;(2)生成水的缩合反应;(3)生成醇的缩合反应。以上反应的表达式分别为:



式中,R = C₂H₅。

TEOS 的水解反应(1)是四个乙氧基逐步被羟基取代的过程,期间需要的活化能逐渐增多使得取代的难度增加,而提高反应温度可为此提供更多的能量,使水解反应进行得更彻底。TEOS 完全水解生成的中间产物是形成形貌规整、粒径均一的 SiO₂ 粒子的关键,因此适当升高反应温度是有必要的。反应(2)和反应(3)总的来讲都是形成 Si-O-Si 键的缩合反应,这是形成纳米 SiO₂ 粒子的核心所在,这两个反应的速率常数都随着反应温度的升高而减小,纳米 SiO₂ 的粒径大小可以通过控制其缩合反应的速率来决定。升高温度也有利于小颗粒从其它颗粒表面脱附,使得被覆盖的活性基团能够继续参与反应^[13]。从实验结果来看,通过 30 °C ~ 70 °C 的温度调节使 SiO₂ 粒子粒径在 25 nm ~ 145 nm 范围内波动,反应温度每增加 10 °C,粒径减幅 30 nm 左右,由此实现了通过调节反应温度来调控粒径。

2.4 纳米 SiO₂ 的傅里叶变换红外光谱分析

不同反应温度下所生成的纳米 SiO₂ 的傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared, FTIR)图如图 6 所示。

从图 6 可知,不同反应温度下纳米 SiO₂ 的红外光谱图均一致,在 460 cm⁻¹ ~ 470 cm⁻¹ 处,有一个较强的吸收峰,此为 Si-O-Si 键的弯曲振动峰;在 800 cm⁻¹ 处为 O-Si-O

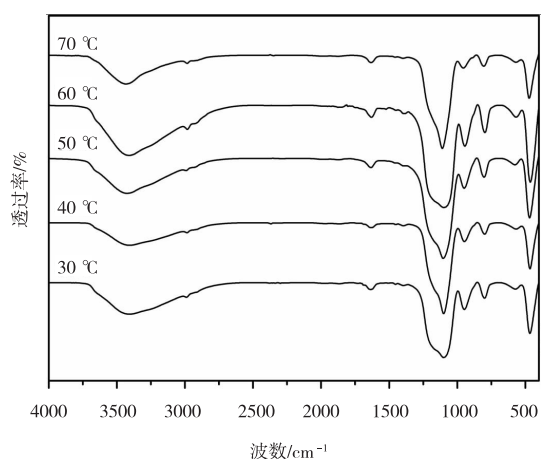


图6 不同反应温度下纳米 SiO₂ 的 FTIR 图

弯曲振动吸收峰;940 cm⁻¹ ~ 950 cm⁻¹ 处为 Si - OH 伸缩振动吸收峰;1100 cm⁻¹ ~ 1110 cm⁻¹ 处为 Si - O - Si 伸缩振动吸收峰;1630 cm⁻¹ 处为 N - H 伯胺伸缩振动吸收峰,这可能是体系中少量的氨水吸附在了二氧化硅表面所致;3400 cm⁻¹ ~ 3450 cm⁻¹ 处为二氧化硅表面的吸附水引起的 H - O - H 伸缩振动吸收峰。由此可知 1100 cm⁻¹ ~ 1110 cm⁻¹ 处的 Si - O - Si 伸缩振动吸收峰最强,460 cm⁻¹ ~ 470 cm⁻¹ 处 Si - O - Si 键的弯曲振动峰次之,这两处强峰表明了样品中有大量的桥氧键存在^[21-22],证明了正硅酸已酯在水解之后缩聚生成了纳米 SiO₂ 粒子。从图 6 还可知样品不含有除 SiO₂ 特征官能团外的其他的官能团,说明样品纯度高。

3 结 论

(1) 在催化剂氨水总量不变的情况下,分 2 次依次添加 6 mL 与 3 mL 与一次性添加 9 mL 相比,前者生成的纳米 SiO₂ 粒子的粒径可减小至后者的 1/3 左右,其主要原因在于前期添加适量的氨水使得 TEOS 水解不完全,但又能形成大量 SiO₂ 粒子的形核核心。

(2) TEOS 用量为 3 mL ~ 15 mL 时,纳米 SiO₂ 粒子粒径从 90 nm 增至 160 nm,即 TEOS 每增加 3 mL,粒径增幅约为 20 nm,表明随着正硅酸已酯用量的增加,纳米 SiO₂ 粒子的粒径逐渐增大。

(3) 反应温度在 30 °C ~ 70 °C 时,纳米 SiO₂ 粒子的粒径从 145 nm 降至 27 nm,即温度每增加 10 °C,粒径减小约 30 nm,说明在一定温度范围内,可以通过调控温度来实现对纳米 SiO₂ 粒子粒径的控制。反应温度为 70 °C

时,制得的纳米 SiO₂ 粒子粒径分布窄,球形形貌和单分散状态好,纯度高,稳定性好。

综上所述,从粒径可调节范围,产物最终形貌和单分散状态来看,改变温度是调节纳米 SiO₂ 粒子粒径的最有效方式。

参 考 文 献:

- [1] 徐国园,宗传晖,孙熠昂,等.小粒径分散性良好的纳米二氧化硅的制备[J].山东理工大学学报:自然科学版,2018,32(1):35-38.
- [2] CHU H, NI Z B, LIU J G, et al. Study on hydrophobic modification and property of spherical silicon dioxide particle[J]. China Plastics Industry, 2007, 111(29): 6789-97.
- [3] CHITHRA S, SENTHIL KUMAR S R R, CHINNARAJU K. The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of high performance concrete with copper slag as partial fine aggregate[J]. Construction & Building Materials, 2016, 113: 794-804.
- [4] ASSAEDI H, SHAIKH F U A, LOW I M. Influence of mixing methods of nano silica on the microstructural and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites[J]. Construction & Building Materials, 2016, 123: 541-552.
- [5] 苏小莉,蔡天聪,杨继朋,等.纳米二氧化硅的制备及其超声分散行为研究[J].无机盐工业,2016,48(7):44-47.
- [6] 戴长浩,王周福,李越,等.纳米 SiO₂ 对可水合氧化铝水化行为及流变性的影响[J].人工晶体学报,2016,45(4):1059-1063.
- [7] 何淑婷,刘宝春.纳米二氧化硅改性及其应用研究进展[J].材料研究与应用,2016,10(2):71-74.
- [8] 黄田富.纳米二氧化硅和炭黑增强环氧化天然橡胶的研究[D].海口:海南大学,2011.
- [9] 胡小龙.二氧化硅/硅烷填充橡胶体系的交联和增强[J].橡塑资源利用,2004(s1):35-43.

- [10] LANGROUDI A E, RAHIMI A. Synthesis and characterisation of nano silica-based coatings for protection of antique articles [J]. *International Journal of Nanotechnology*, 2009, 6 (10-11): 915-925. DOI: 10.1504/IJNT.2009.027555.
- [11] 苏小莉, 杨继朋, 蔡天聪. 高吸油量纳米二氧化硅的制备及其性能研究[J]. *无机盐工业*, 2017, 49(4): 29-32.
- [12] STÖBER W, FINK A, ERNST B. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1968, 26(1): 62-69.
- [13] 赵立强, 南泉, 金花子. 单分散纳米二氧化硅的可控制备以及高浓度正硅酸乙酯条件下的反应机理[J]. *化学工程师*, 2016, 30(7): 1-5.
- [14] 赵丽, 余家国, 程蓓, 等. 单分散二氧化硅球形颗粒的制备与形成机理[J]. *化学学报*, 2003, 61(4): 562-566.
- [15] 吕晗笑. 纳米 SiO₂ 核壳粒子改性聚乳酸的研究[J]. *塑料工业*, 2016, 44(4): 36-36.
- [16] 蒋炜. pH 敏感型磁性二氧化硅纳米材料的制备及其性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
- [17] 尚雪梅. 纳米 SiO₂ 类流体的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [18] 刘羽, 张建民, 牛志睿. Sol-Gel 法二氧化硅溶胶的制备及性能影响研究[J]. *过滤与分离*, 2008, 18(3): 21-23.
- [19] 王丽, 周宏伟, 蒋文远, 等. 纳米二氧化硅的疏水改性及其对 Pickering 乳液的稳定作用[J]. *精细化工*, 2016, 33(3): 252-258.
- [20] 余锡宾, 吴虹. 正硅酸乙酯的水解、缩合过程研究[J]. *无机材料学报*, 1996, 11(4): 703-707.
- [21] 钱俊臻, 万巧铃, 黄红稷. 磁性纳米粒子的制备及其在分离检测上的应用[J]. *四川理工学院学报: 自然科学版*, 2007, 20(3): 51-55.
- [22] 段涛, 彭同江, 马国华. 二氧化硅微球的制备与形成机理[J]. *中国粉体技术*, 2007, 13(3): 7-10.

Controllable Preparation Method and Mechanism Analysis of Monodisperse Spherical SiO₂ Nanoparticles

WANG Lu, JIN Yongzhong, CHEN Jian, ZHENG Xinglong, TANG Chunhua

(School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silicon source, ammonia as catalyst and ethanol as solvent, nanometer SiO₂ particles with controllable particle size are prepared by Stöber method. The addition mode of the catalyst ammonia, the concentration of TEOS and the reaction temperature on the formation of monodisperse spherical SiO₂ nanoparticles size were studied. The morphology and composition of the products were characterized by SEM and FT-IR. The experimental results show that the particle size of SiO₂ nanoparticles will be significantly reduced by means of subsection addition of catalyst. The particle size of SiO₂ nanoparticles increases with the raise of TEOS dosage, and decreases with the increase of reaction temperature. The minimum particle size 27 nm of SiO₂ nanoparticles can be obtained at 70 °C. The boundary between particles is still very obvious. The particles are monodisperse, with good spherical shape and high purity.

Key words: SiO₂ nanoparticles; Stöber's method; particle size; tetraethyl orthosilicate; ammonia; temperature