

单分散二氧化硅超细颗粒的制备

王玲玲¹, 方小龙¹, 唐芳琼², 杨传芳¹, 刘会洲¹

(1. 中国科学院化工冶金研究所分离科学与工程青年实验室, 北京 100080; 2. 中国科学院感光所, 北京 100101)

摘要:利用3种不同类型的表面活性剂反胶团体系制备 SiO₂ 超细颗粒, 并与传统的 Stober 制备方法进行了对比. 在阴离子表面活性剂 AOT 和非离子表面活性剂 TritonX-100 两类体系中, 得到了单分散的 SiO₂ 超细颗粒. 在 AOT 体系中颗粒粒径随体系水含量 w_0 的增大而增大, 而在 TritonX-100 体系中, 颗粒粒径随 w_0 的增大而减小; 在阳离子表面活性剂(如 CTAB, TOMAC)体系中无法得到 SiO₂ 超细颗粒. 对不同体系所得颗粒的粒径标准偏差及粒度分布进行了对比, 结果表明制备粒径小于 100 nm 的 SiO₂ 颗粒, 反胶团法明显优于 Stober 方法, 粒径相对标准偏差较低, 而对粒径大于 100 nm 的颗粒, Stober 方法仍不失为一种很好的制备途径.

关键词: 二氧化硅; 反胶团; 超细颗粒; 正硅酸乙酯; Stober 方法; 单分散

中图分类号: TQ127.2 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)02-0167-06

1 前言

单分散 SiO₂ 超细颗粒在涂料、催化剂、色谱填料及高性能陶瓷等方面都有广泛应用. Kolbe^[1] 于 1956 年制备了单分散 SiO₂ 颗粒. Stober 等^[2]重复了其结果, 首次进行了较为系统的条件实验研究, 由于成核过程十分迅速且对反应条件非常敏感, 使得 Stober 法难以控制最终颗粒粒径. 近年来发展起来的反胶团法在控制超细颗粒形貌和粒径方面具有较大的优越性. 用反胶团法制备 SiO₂ 颗粒的研究在非离子表面活性剂体系(如 NP-5^[3], TritonX 系列^[4])中有较为详尽的报道, 而对于离子表面活性剂体系研究较少. 本文用 3 种不同类型的表面活性剂形成的反胶团体系制备单分散 SiO₂ 颗粒, 确定了颗粒粒径及粒度分布与制备条件的相关性, 并与传统的 Stober 方法进行了对比.

2 实验

2.1 试剂

正硅酸乙酯(TEOS), C₈H₂₀O₄Si, 工业纯, 蒸馏后使用; 无水乙醇, 分析纯, 蒸馏后使用; 氨水(25%), 分析纯; 正己醇, 化学纯; 环己烷(C₆H₁₂), 分析纯; 二(2-乙基己基)丁二酸磺酸钠(AOT), 分析纯; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 分析纯; 三辛基甲基氯化铵(TOMAC), 分析纯; 聚氧乙烯(9.5)辛基苯基醚(TritonX-100), 分析纯.

2.2 实验过程

2.2.1 在反胶团体系中制备 SiO₂ 纳米颗粒

在 0.1 mol/L 表面活性剂(AOT, Tritonx-100, CTAB 及 TOMAC)的环己烷溶液中, 室温下依次加入氨水及蒸馏水, 同时进行磁力搅拌. 约 30 min 后将 TEOS 缓缓加入, 磁力搅拌持续 20 h (TOMAC 体系搅拌 60 h). 其中在配制 TritonX-100、CTAB 及 TOMAC 溶液时均需加 5%(体积比)的助剂正己醇.

收稿日期: 1999-12-22, 修回日期: 2000-03-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 29776046)

作者简介: 王玲玲(1974-), 女, 黑龙江省大庆市人, 硕士, 化学工程专业.

2.2.2 利用 Stober 方法制备 SiO_2 纳米粒子

以无水乙醇为共溶剂,氨为催化剂,于三角瓶中将 TEOS 与无水乙醇混合;另将水、氨、无水乙醇在另 1 个三角瓶中混合.当预热至反应温度(21°C)后,将两个三角瓶中的溶液在一恒温磁力搅拌器中混合,搅拌 20 h.

2.3 结果表征

用镀膜铜网取样,室温下在滤纸上晾干后,做透射电镜分析.从电镜照片上测定颗粒粒径,每次分析 100~150 个颗粒,取平均粒径并计算标准偏差.

3 结果与讨论

3.1 粒子形貌与粒径分布

在非离子表面活性剂体系 TritonX-100/乙醇/环己烷/ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中制备的 SiO_2 颗粒(图 1a, $w_0=8.3$, w_0 为体系水含量,即水与表面活性剂的摩尔浓度比)形貌最好,基本呈球形,粒度分布均匀,平均粒径约为 57 nm,并且由于 TritonX-100 为非离子表面活性剂,使得颗粒表面不带净电荷,排列整齐有序.而阴离子表面活性剂体系 AOT/环己烷/ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中制备的 SiO_2 颗粒(图 1b, $w_0=13.3$)有一定的粒度分布,平均粒径为 90 nm,单分散性明显不如前者,这可能是因为 AOT 所形成的反胶团本身大小不均所致^[5],而非离子表面活性剂形成的反胶团尺寸均一^[3].实验中用阳离子表面活性剂(如 CTAB, TOMAC)形成的反胶团体系没有得到 SiO_2 颗粒,在 TOMAC 体系中生成了一些类似颗粒的不稳定物质,在电子束照射下迅速消失;当继续延长搅拌时间至 60 h 时,发现这些不稳定体已不存在.在 CTAB 体系中用透射电镜观察不到任何生成固体颗粒的迹象.

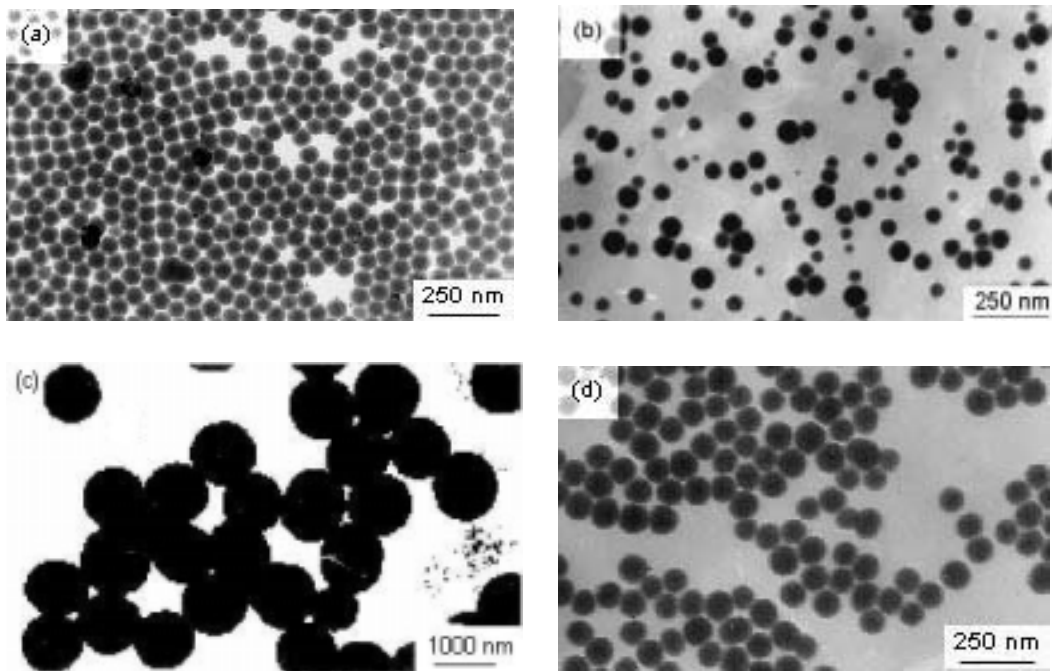


图 1 二氧化硅颗粒透射电镜照片

Fig.1 TEM micrographs of SiO_2 particles

利用 Stober 方法制备的 SiO_2 颗粒(图 1c, $[\text{NH}_3] = 3.25 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 12.70 \text{ mol/L}$, $[\text{TEOS}] = 0.26 \text{ mol/L}$; 图 1d, $[\text{NH}_3] = 0.8 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 3.13 \text{ mol/L}$, $[\text{TEOS}] = 0.1 \text{ mol/L}$)基本上是球形的,单分散性较好,平均粒径分别为 $1 \mu\text{m}$ 和 90 nm . 对反胶团法及 Stober 方法制备的颗粒粒径标准偏差进行对比(图 2)发现,反胶团法中标推偏差随粒径的增大而增大,其中 TritonX-100 体系的偏差略小于相同 w_0 值时 AOT 体系的偏差;而 Stober 方法中标推偏差随粒径的增大而减小. 这说明在制备小于 100 nm 的 SiO_2 颗粒时,反胶团法具有较大的优势;而制备亚微米或者更大颗粒时,Stober 法提供了一种更好的方法.

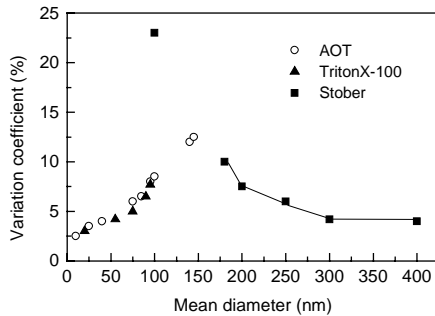


图 2 反胶团法和 Stober 法制备的 SiO_2 颗粒粒径相对标准偏差的对比

Fig.2 Mean size and standard deviation of particles prepared by the reverse micelles and the Stober methods

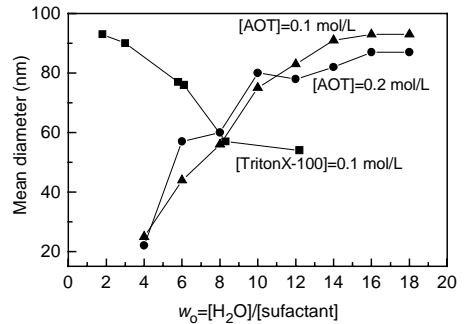


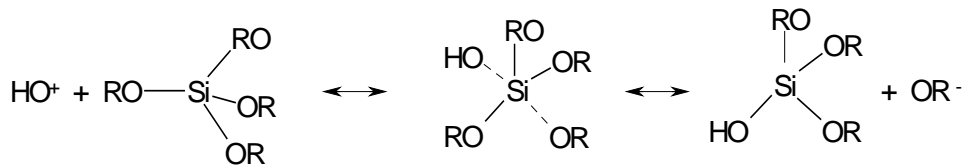
图 3 SiO_2 颗粒粒径与水含量的关系

Fig.3 Effect of w_0 on the size of SiO_2 particles

3.2 反胶团体系中水含量对 SiO_2 粒径的影响

实验结果表明,无论是反胶团法还是 Stober 法,体系水含量 w_0 都是影响颗粒粒径的一个至关重要的因素.其中在非离子表面活性剂(TritonX-100)和阴离子表面活性剂(AOT)形成的两种反胶团体系中,水含量对粒径的影响呈现相反的趋势.前者粒径随 w_0 的增大而减小,而后者随 w_0 的增大而增大.这种现象可以从水含量对 TEOS 水解-缩合反应的影响得到解释.

TEOS 在碱性条件下发生水解反应,其中 OH^- 对硅原子进行攻击,发生亲核取代,如下面方程所示:



存在于溶液中的反胶团粒径基本不受 TEOS 加入及后续反应的影响^[8],仅为表面活性剂浓度和水含量的函数.而实验体系中水含量大大超过了完全转化 TEOS 所需水量,故 w_0 (控制表面活性剂聚集情况)基本是一个常数. TEOS 的水解反应是一个胶团内过程,而硅烷醇基团的缩合反应(成核及颗粒生长阶段)可能发生在反胶团内部,也可能通过胶团间的相互接触完成.同时 TEOS 水解程度越高,分子中存在极性的硅烷醇基团越多,其亲水性就越强. TEOS 的部分水解产物还具有一定的表面活性,因此它们一旦形成就会与表面活性剂聚集体相连^[6,7]. 在 TEOS 分子与表面活性剂聚集体相互作用下,水解程度及速率、起始缩合过程(成核阶段)和解聚过程可能依赖于以下几个因

素: (1)溶解水分子在反胶团中的状态, 即水的反应性能; (2)反胶团的结构, 即是否具备较好的水环境; (3)与某给定反胶团相连的 TEOS 分子数(即部分水解的 TEOS 数) χ (4)在水核内 OH^- 的离子浓度.

在 TritonX-100 反胶团体系中, 当 w_0 值较小时, 每个胶束所含有的自由水分子数(N_w)和所接触的 TEOS 分子数(N_t)都很少, 这不利于反胶团中的水解反应和成核作用. 因为大部分水束缚在表面活性剂分子处, 使得 OH^- 离子流动性大大降低, 水解反应也受到抑制, 过小的 N_t 值又使胶团间的成核几率变得很低. 另外, 低 w_0 值下水解反应也会受到空间效应的限制, 高度水解单体的形成将受到表面活性剂尾链的空间排挤抑制, 致使 TEOS 分子流动性下降, 进而降低了其释放所有乙氧基的能力. 上述原因使得较低 w_0 值下, TEOS 的水解反应和 SiO_2 的成核作用均受到抑制, 仅生成少量核心, 最终长成较大的颗粒. 相反地, 当 w_0 值较高时, 大部分水分子是自由的, 良好的水环境有利于生成高水解度的 TEOS 产物, 已水解的 TEOS 物种及 OH^- 离子的流动性大大提高, 碱催化作用增强. 另外, 高 w_0 值下, N_t 值增加, 邻近硅烷醇基团相互作用形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键(成核过程)几率提高, 每个反胶团都可能产生一个核心, 导致大量核心生成, 最终长成较小的颗粒.

在阴离子表面活性剂 AOT 形成的反胶团体系中, 因朝向内水核的极性头带有负电荷, 阻碍了水核内 OH^- 离子进攻 TEOS 分子, 使得 TEOS 的水解反应和 SiO_2 的成核过程受到抑制, 难以生成临界晶核. 要使 TEOS 的水解反应能够进行, 就必须提高 AOT 体系中的水含量. 在较高 w_0 值范围内, OH^- 离子流动性增强, 但同时胶团间相互作用也大大加强, 彼此物质交换速率增大, 致使 V_E (胶团交换速率) $> V_G$ (晶核成长速率) $> V_F$ (晶核形成速率), 同时由于水核之间交换物质变得容易, 使颗粒易于团聚, 最终生成较大的颗粒.

实验中用阳离子表面活性剂形成的反胶团体系没有得到 SiO_2 颗粒, 其原因可能是阳离子表面活性剂破坏了 TEOS 正常水解过程. CTAB 有可能与部分水解的 TEOS 发生强化学作用形成结合产物, 从而阻止其进一步水解甚至完全阻止了缩合反应, 导致得不到 SiO_2 晶体颗粒.

3.3 氨浓度对颗粒粒径的影响

用反胶团法制备 SiO_2 颗粒过程中, 氨作为催化剂, 为 TEOS 的水解缩合反应提供了一种碱性环境, 使 TEOS 能够迅速发生水解反应, 产生硅酸沉淀. 另外, 碱性条件也有利于硅酸单体之间的缩聚反应及其本身的脱水反应.

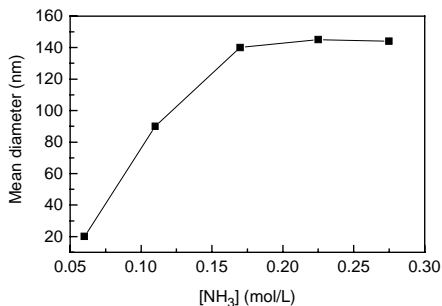


图 4 AOT / 环己烷/ $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中颗粒粒径与氨浓度的关系

Fig.4 Effect of the concentration of NH_3 on the size of SiO_2 particles

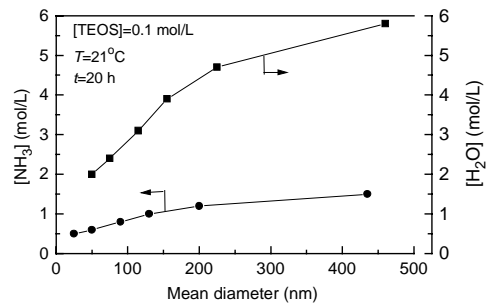


图 5 Stober 法制备过程中颗粒粒径与氨及水浓度的关系

Fig.5 Effect of the concentrations of NH_3 and H_2O on the size of particles made by the Stober method

AOT 体系中 w_0 值相对较高. 固定某一 w_0 值, 发现颗粒粒径随氨浓度的增加而增大(图 4), 这可能是由于碱催化的缩聚反应加剧, 使得稳定核心数密度下降, 导致最终生成较大颗粒. 因为在

高碱溶液中硅氧烷键的断裂比较容易发生。另外,氨浓度的增加也会使胶团间交换速率增大,这将促进各反胶团内已生成的临界晶核聚集在一起生成较大颗粒。

在 Stober 过程中,一般情形下 SiO_2 颗粒粒径随氨及水浓度的增加而逐渐增大(图 5),但有一个限度,当水及氨浓度分别超过 8 和 2 mol/L 时,情况则相反。从试剂浓度对 TEOS 水解缩合相对速率的影响进行考虑,颗粒生长是通过已水解的 TEOS 单体向缩合物(晶种)上聚集完成的,缩合反应速率的提高必然会导致生成更少核心。这样,粒径随氨浓度的增加而增大就可归因于较快的缩合速率,即粒子表面的硅烷醇基团去质子作用加快的结果。另外,高水含量和高氨浓度也会促进颗粒团聚现象的发生^[9]。

3.4 TEOS 浓度对颗粒粒径的影响

对于反胶团法,增大 TEOS 浓度将不利于大颗粒的生成。图 6 表明,在 AOT 体系中颗粒粒径随 TEOS 浓度的增大而逐渐减小,这与醇介质中 TEOS 浓度效应^[7]类似,过高的 TEOS 浓度使水核中瞬间形成的晶核数目大增,导致最终粒径降低。

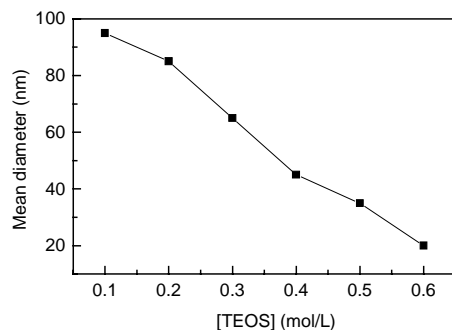


图 6 AOT/环己烷/ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系中 TEOS 浓度对颗粒粒径的影响

Fig.6 Effect of [TEOS] on the particle size of SiO_2 in AOT/cyclohexane/ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ system

4 结 论

(1) 在阴离子表面活性剂 AOT 反胶团体系中, SiO_2 颗粒平均粒径随水含量的增大而增大,且粒度分布较宽。

(2) 在非离子表面活性剂 Tritonx-100 反胶团体系中, SiO_2 颗粒平均粒径随水含量的增大而减小,粒度分布窄,排列整齐有序。

(3) 利用阳离子表面活性剂(CTAB, TOMAC)形成的反胶团体系,难以获得单分散的 SiO_2 颗粒。

(4) 为获得较低标准偏差的 SiO_2 颗粒,在粒径小于 100 nm 时,可采用反胶团法制备,尤其是非离子表面活性剂体系,效果更好。对于大于 100 nm 的 SiO_2 粒子,用 Stober 方法较好。

参考文献:

- [1] Kolbe G. Das Komplexchemische Verhalten der Kieselsaure [M]. Dissertation Jena, 1956.
- [2] Stobe W, Fink A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range[J]. J. Colloid Interface Sci., 1968, 26: 62-69.
- [3] Osses-Asare K, Arriagada F J. Preparation of SiO_2 Nanoparticles in a Non-ionic Reverse Micellar System[J]. Colloids Surfaces, 1990, 50: 321-339.
- [4] CHEN Z J, OU X M, TANG F Q. Effect of Nanometer Particles on the Adsorbability and Enzymatic Activity of Glucose Oxidase [J]. Colloids Surfaces B: Biointerfaces, 1996, 7: 173-179.
- [5] Friberg S E, Yang C C, Raghavan. Innovations in Materials Processing Using Aqueous Solution [A]. The Minerals, Metals and Materials Society Warrendale, 1988. 165-181.
- [6] CHEN Sheng-li, DONG Peng, YANG Guang-hua. Characteristic Aspects of Formation of New Particles during the Growth of Nonosize Silica Seeds [J]. J. Colloid Interface Sci., 1996, 180: 237-241.
- [7] Van Helden A K, Jansen J W, Vliet A. Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersions in Nonaqueous Solvents[J]. J. Colloid Interface Sci., 1981, 81(2): 354-368.

- [8] Arriagada F J, Osseo-Asare K. Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-oil Microemulsion: Effects of the water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 211: 210–220.
- [9] Bogush G H, Zukoski C F. Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, 142(1): 1–18.

Preparation of Monodisperse Silica Ultramicrons

WANG Ling-ling¹, FANG Xiao-long¹, TANG Fang-qiong², YANG Chuan-fang¹, LIU Hui-Zhou¹

(1. *Youth Lab. Sep. Sci. and Eng., Inst. Chem. Metall., Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;*

2. *Inst. Photographic Chem., Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)*

Abstract: Preparation of silica ultramicrons was reported by using three different surfactants in reverse micellar systems and by using the conventional Stober method. It was found that in the anionic surfactant-based system (AOT/cyclohexane/ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reverse micelles) the particle size increases as the water to surfactant molar ratio (w_o) is increased. While in the non-ionic surfactant-based system (TritonX-100/hexano1/cyclohexane/ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reverse micelles) the particle size decreases as w_o is increased. It seems impossible to prepare SiO_2 in cationic surfactant-based reverse micelles, such as CTAB and TOMAC systems. Effects of different system conditions on particle size and shape were studied. The particle size distribution and standard deviation were also compared among different methods. It indicates that the reverse micellar method is more suitable for synthesis of silica particles of diameter below 100 nm with lower standard deviation than the Stober method. But the latter is still a good method for preparing larger silica particles (>100nm).

Key words: silica; reverse micelles; ultramicron; TEOS(tetraethylorthosilicate); Stober method; monodisperse particles