

纳米 SiO₂ 的制备及性能研究^x

李茂琼, 项金钟, 胡永茂, 方静华, 陈光学, 张桂琴, 吴兴惠

(云南大学材料科学与工程系, 云南昆明 650091)

摘要:用溶胶)凝胶法制备了纳米 SiO₂, 考察了溶胶的浓度和 pH 值对凝胶时间的影响, 并用 FT-IR, XRD 和 TEM 研究了其在热处理过程中的物相及显微结构. 结果表明: 溶胶浓度和溶胶 pH 值对凝胶时间影响较大. 在温度为 600 e 时, 经过烧结晶化, 可制得纳米二氧化硅, 其平均粒径 20 nm, 外观形状呈球形, 且热稳定性良好.

关键词:溶胶-凝胶法; 纳米 SiO₂; 正硅酸乙酯(Si(OC₂H₅)₄)

中图分类号: TB 321 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2002)06-0445-04

SiO₂ 作为典型的无序介孔材料, 由于其巨大的内表面积和均匀的孔尺寸, 使其在催化和分离科学方面有重要的应用. 介孔尺寸使处理更大的分子或基团成为可能, 并在电子、光学及微观力学等方面有着巨大的应用前景. 特别是近期介孔固体用作人工异质组装体系的载体, 即异质纳米颗粒(或分子)组装在介孔固体的孔内, 形成介孔复合体, 开发各种新型的功能和用途^[1].

纳米二氧化硅为无定型白色粉末, 是一种无毒、无味、无污染的非金属材料. 一般情况下呈絮状和网状的准颗粒结构, 为球形状^[2]. 二氧化硅既可作为载体, 又可作为填充物制得复合纳米材料. 纳米 SiO₂ 在生物医学领域有着广泛的应用, 如用溶胶-凝胶法制备的纳米微孔 SiO₂ 可用作微孔反应器、功能性分子吸附剂、生物酶催化剂及药物控释体系的载体等^[3]. 纳米 SiO₂ 具有高韧性、耐高温、耐腐蚀、耐磨等特性, 纳米 SiO₂ 作为补强剂, 少量添加到普通橡胶中, 使产品的强度、耐磨性和抗老化性得到很大的改善. 同时对普通塑料进行改性, 使塑料的透明性、强度、韧性、抗老化性明显提高. 随着红外隐身技术的发展, 红外吸波材料和红外低发射材料的理论研究和机理探讨在材料科学研究

领域日趋活跃, 纳米材料在隐身技术中的地位也日趋突出, 最近对纳米材料性能的诸多研究证实了纳米微粒在红外吸收方面的开发潜力^[1,4]. 因此, 如何利用简便易行的方法制备纳米尺寸的 SiO₂ 就成为目前面临的重要问题. 本文用溶胶)凝胶法制备了纳米 SiO₂, 考察了溶胶的 pH 值及浓度对凝胶时间的影响, 研究了不同热处理条件下纳米 SiO₂ 的红外吸收特性.

1 实验

1.1 纳米 SiO₂ 粉末的制备 实验所用试剂: 正硅酸乙酯、氨水、盐酸、无水乙醇均为分析纯. 首先将正硅酸乙酯与无水乙醇按一定的摩尔比混合, 经搅拌均匀的混合溶液, 在搅拌状态下缓慢加入适量的去离子水, 然后再滴加适量胶溶剂(如盐酸或氨水等)调节溶液的 pH 值, 将所得溶液搅拌 2 h 后在室温下陈化制得凝胶, 凝胶在 80 e 下干燥后放进马弗炉中以不同温度烧制得所需样品(SiO₂ 粉末).

1.2 样品的表征 采用日本理学公司 D/MAX-3DX 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析和纳米晶粒度计算; 用日本日立公司 H-800 型透射电子

^x 收稿日期: 2002-06-20

基金项目: 云南省自然科学基金重点项目(2001E0003Z).

作者简介: 李茂琼(1964-), 女, 大理学院讲师, 现在云南大学进修. 主要从事材料科学研究

显微镜观察样品形貌,用美国 BIO- RAD 公司 FTS- 40 型红外光谱仪对样品红外吸收特性进行研究.

2 实验结果与讨论

2.1 凝胶形态 就凝胶的表观形态而言,碱催化时所得凝胶疏松、质软,总体呈乳白色,带有少量淡兰色.而酸催化时所得凝胶为透明、坚硬、质脆的玻璃状.因为凝胶的结构主要取决于水解反应速率和缩聚反应速率^[5].溶液中存在 H_3O^+ 会增加水解反

应速率;而 OH^- 存在,则会增大缩合反应的速率.所以在酸性条件下,硅酸单体的慢缩聚反应将形成直线形、分枝少的硅氧键,最后得到弱交联、低密度网络凝胶;而在碱性条件下,硅酸单体在水解后迅速缩合成高度枝化、相对致密的胶体颗粒.

2.2 pH 值对凝胶时间的影响 从表 1 可看出:凝胶时间随溶胶浓度的减小而增加,随溶胶 pH 值的增加而减小.溶胶浓度低也就是先驱物的离子浓度低,水解速度慢.

表 1 样品的制备条件及凝胶时间

Tab. 1 Preparation conditions of the samples

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Si(O_2H_5)_4BCH_3CH_2OH$ 摩尔比	1B10	1B20	1B30	1B40	1B20	1B20	1B20	1B20	1B20	1B20
pH 值	3.6	3.6	3.6	3.6	1	2	4	5	6	10.9
凝胶时间/d	7	10	14	17	11	10	9	8	6.5	6
$Si(O_2H_5)_4BH_2O$ 摩尔比	1B4									

2.3 样品的 X 射线衍射分析 图 1 为在不同温度下烧结的 SiO_2 的 X 射线衍射图.结果表明,用正硅酸乙酯水解所制备的 SiO_2 在 400 e 以下总体表现为非晶状态;但在 600 e 时非晶 SiO_2 开始晶化,且烧结温度再升高,直到 1 100 e 其谱峰变化并不大,这说明该方法制得 SiO_2 在 600 e 晶化为纳米晶后,热稳定性较好.

2.4 红外图谱分析 图 2 为在不同温度下烧结所得样品的红外透射光谱图.在 $1\ 106.3\ cm^{-1}$, $970.4\ cm^{-1}$, $808.4\ cm^{-1}$, $667.9\ cm^{-1}$, $462.5\ cm^{-1}$ 处的吸收峰的峰值与二氧化硅的标准图谱基本一致.说明样品为纯的二氧化硅.其中 $1\ 106.3\ cm^{-1}$ 峰对应于 $S\ Si-O-Si\ S$ 的非对称性伸缩振动吸收峰, $970.4\ cm^{-1}$ 峰对应于 $S\ Si-OH$ 的弯曲振动吸收峰, $808.4\ cm^{-1}$ 峰对应于 $S\ Si-OH$ 的伸缩振动吸收峰, $667.9\ cm^{-1}$ 峰对应于 $Si-O$ 的伸缩振动吸收峰, $462.5\ cm^{-1}$ 峰对应于 $S\ Si-O-Si\ S$ 的弯曲振动吸收峰,在烧结温度大于等于在 800 e 以上时, $970.4\ cm^{-1}$ 处的红外吸收峰消失,这可能是残余的硅羟基 ($Si-OH$) 进一步脱水缩聚所致 ($Si-OH + HO- \rightarrow S\ Si-O-Si\ S + H_2O$). 从图中可看

出: 纳米 SiO_2 在 $1\ 106.3\ cm^{-1}$, $462.5\ cm^{-1}$ 处的透过率很低即有较好的吸收.由此可预见把纳米 SiO_2 与其它纳米材料复合(如三氧化二铝等)在中红外波段将会表现出好的吸收效果.

2.5 TEM 测定 从不同温度下烧结所得样品经放大 3 万倍(a)和 10 万倍(b, c)后的 TEM 照片(如图 3)中可看出,在 300 e 时呈凝胶网络状,在 600 e 烧结时,碱催化所得样品的颗粒极小,粒径分布均匀,约 20 nm,有部分团聚,其中的团状结构是由许多小晶粒组成.而酸催化时所得样品,凝胶逐渐转变为颗粒状,大部分颗粒聚集在一起,只有少量游离的单个颗粒.这是因为:在酸性条件下硅氧烷的水解和缩聚反应以亲电取代反应机理为主,容易形成线性或长链聚合物似的水解产物,从而在反应体系中形成高密度、低维数结构^[2];在碱性条件下,硅氧烷的水解和缩聚反应以亲核取代反应机理进行,缩聚反应速度较快,易导致产生团簇而形成胶团粒子化结构,甚至造成粒子的聚沉.在 1 100 e 烧结时,颗粒变大,颗粒间相互连接长大,另一方面,当溶胶的 pH 值较小时,根据 DLVD 理论^[6],颗粒表面电位减小,表面排斥能也减小,这样,将使得

颗粒间的双电层排斥力小于静电引力和范德化瓦尔斯力等的合力, 使颗粒间易团聚, 二次颗粒增大. 而且当 pH 值过小时, 由于溶液中配位羟基数目较少, 水解不充分, 聚合反应发生后, 沉淀物结构中含有较多的结构水, 其多余的自由水将与胶体颗粒表

面的自由羟基- OH 以氢键相互作用. 当颗粒接触时, 颗粒间由这种水分子和相邻 2 个颗粒表面上的羟基氢键发生作用而产生桥接, 更易产生团聚. 所以在相同温度条件下, 就其分散性而言, 10 号样品的分散性比 6 号样品的好.

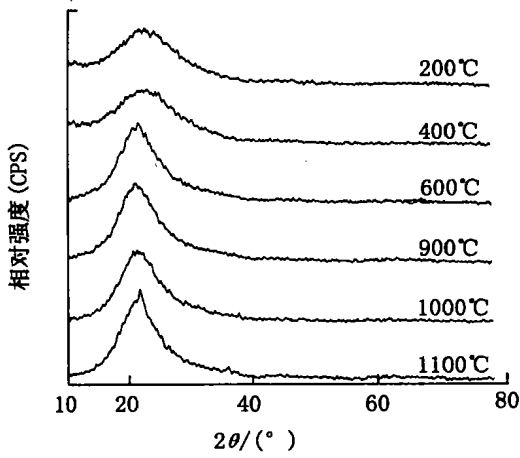


图 1 样品在不同温度下烧结后的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the samples under different temperatures

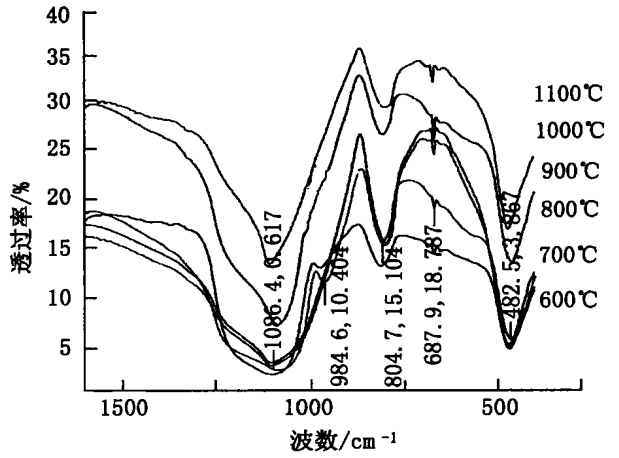


图 2 样品在不同温度下烧结后的红外光谱图
Fig. 2 IR spectra of the samples under different temperatures

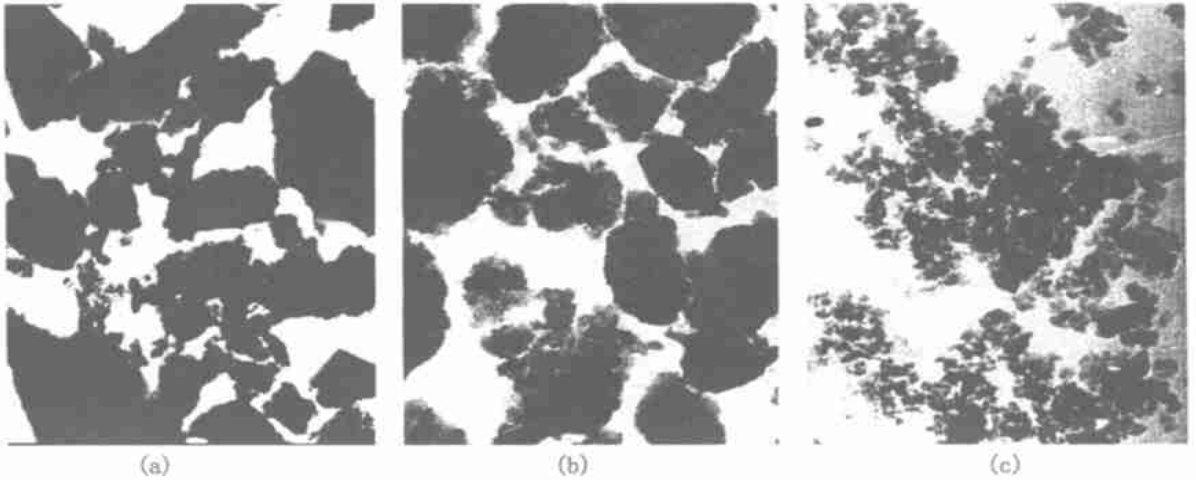


图 3 样品 6 焙烧温度分别为 300 e (a) 和 600 e (b) 时, 样品 10 焙烧温度为 600 e (c) 的 TEM 照片
Fig. 3 TEM photographs of the samples with 300 e and 600 e sintering respectively

3 结 论

(1) 通过调整水解时溶液的 pH 值及浓度, 可控制凝胶时间.

(2) 溶液的 pH 值对产物的粒径大小没有明显的影响.

(3) 利用正硅酸乙酯水解方法在 600 e 焙烧下可制备纳米 SiO₂, 其平均粒径约 20 nm, 在 1 000 e

热处理时,产物的粒径大小没有明显的变化,其热稳定性良好.但由于纳米微粒的表面活性很大,温度越高,团聚越严重.

参考文献:

- [1] 张立德. 纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 黄渝鸿, 许映霞, 万昌秀, 等. 纳米材料在生物医学中的应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(2): 9-12.
- [4] 康青. 红外辐射材料的研究现状与发展趋势[J]. 材料导报, 1996(2): 46-47.
- [5] 吴人洁. 复合材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [6] 曹茂盛, 关长斌, 徐甲强, 等. 纳米材料导论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001.

Synthesis and characterization of Nanoscale- SiO₂

LI Ma₂qiong, XIANG Jin₂zhong, HU Yong₂mao, FANG Jing₂hua,
CHEN Gaung₂xue, ZHANG Gu₂qin, WU Xing₂hui

(The Material Science and Engineering Department of Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Nanoscale₂silica were prepared by the Sol₂Gel method with CH₃CH₂OH and Si(OC₂H₅)₄. Under different heat-treatment temperatures, the phase and microstructure of the nanoscale₂silica were studied with FT-IR, XRD and TEM. It is resulted that sol₂concentration and its pH value are the important factor which determine the gelation time. Nanoscale₂SiO₂ the average diameter is about 20 nm and which have a₂ceptable thermal stability were obtained with 600 e₂ sintering.

Key words: Sol₂Gel method; nanoscale₂silica; Si(OC₂H₅)₄