

单分散性 SiO₂ 小球的制备及表征

王生朝

(湖南工业大学, 株洲 412000)

文 摘 以四乙氧基硅烷为原料,以氨水为催化剂,采用 Sol-gel 反应合成了单分散性 SiO₂ 小球。结果表明,通过控制原料及氨水的浓度,可以对小球的粒径(70~1 000 nm 可调)进行控制;采用红外光谱、固体核磁共振、X 射线衍射、扫描电镜及透射电镜等分析手段对小球的结构和形貌进行了表征,结果表明小球具有较为致密的实心结构,基本实现了无机化,并且具有较好的热稳定性能。

关键词 单分散性, SiO₂ 小球, Sol-gel 反应, 光子晶体

Preparation and Characterization of Mono-Dispersed Silica Spheres

Wang Shengzhao

(Hunan University of Industry, Zhuzhou 412000)

Abstract Mono-Dispersed silica spheres are prepared by using a Sol-gel technique with TEOS as the stuff and ammonia as the catalyst. The result shows that the silica spheres with the size of about 70~1 000 nm can be tailored by controlling the concentrations of the stuff and the catalyst used. IR, solid state NMR, XRD, SEM and TEM are used to characterize the structure and morphology of the spheres, which shows that the solid, amorphous and inorganic SiO₂ spheres are achieved. In addition, the prepared silica spheres exhibit good thermal stability.

Key words Mono-Dispersion, Silica sphere, Sol-Gel reaction, Photon crystal

1 前言

近年来,单分散性的纳米或亚微米实心或空心球由于其自身的诸多特性(如量子效应及特殊的光、电性能等)而在高技术领域里得到越来越多的应用,如它可以用于微型反应器中存储和释放器件^[1],药物、染料和化妆品的装载缓释工具^[2-3],生物活性大分子的保护器^[1-3],催化剂、废物的分离以及材料的填充^[2-3],单电子晶体管^[4]、量子器件^[5]、光学器件^[6]及磁记录介质^[7]等,三维有序排列的单分散性小球还是理想的三维有序多孔材料的模板材料^[8]。此外,单分散性小球三维有序排列以后还表现出特殊的光、声等性能,可作为光子声子晶体材料^[9]等。

目前,已经成功制备出了多种组成不同的纳米或亚微米空心球或实心球(主要是氧化物和金属球),采用的方法主要有喷嘴反应器法^[10]、乳液/相分离技术^[11]、乳液界面聚合法^[12]、自组装工艺^[13]、气溶胶裂解法^[14]及模板法^[15]等。

本文以四乙氧基硅烷为原料,以氨水为催化剂,

采用 Sol-gel 反应合成了单分散性 SiO₂ 小球,并采用红外光谱、固体核磁共振、X 射线衍射、扫描电镜及透射电镜等分析手段对小球的结构和形貌进行了表征。

2 实验

2.1 SiO₂ 小球的制备

采用 Sol-gel 法制备 SiO₂ 凝胶小球^[16]。先将无水乙醇(99.9%, Aldrich)与蒸馏水以一定比例混和,并加入适量氨水(25.0%~28.0%, Oriental Chem. Ind.),搅拌均匀后,将四乙氧基硅烷(TEOS, 98%, Aldrich)滴加到体系中,在室温下反应 6 h,制备出单分散性的 SiO₂ 凝胶小球。

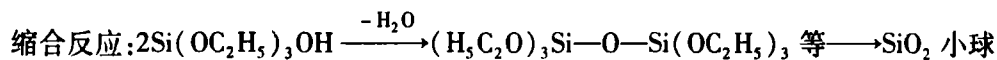
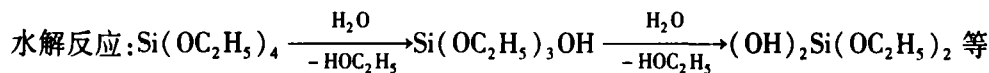
2.2 测试方法

采用 Nicolet-360 型红外光谱仪对样品进行定性和定量的分析, KBr 压片法,扫描 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹。采用 Bruker DSX 600 MHz 核磁共振谱仪,以 TMS 为化学位移标准测定样品的硅谱。采用德国 Siemens D-500 型 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分

收稿日期:2006-03-06;修回日期:2006-04-24

作者简介:王生朝,1970 年出生,硕士,主要从事材料加工领域的教学与科研工作

析,扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$, Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ 辐射。用日本日立公司 X-650 扫描电镜对小球表面的微观形貌进行观察分析,样品表面经喷金处理,加速电压为 20 kV。用日本 JEM-2010 型透射电镜对样品进行分析,加速电压为 200 kV,点分辨率为 0.19 nm。



在 SiO_2 凝胶小球形成的过程中,各组分的浓度、反应时间、反应温度甚至容器材料都对微小球的直径及其分散性产生很大影响。由于影响凝胶小球形成的因素较多,且实验的最终目的是合成不同直径的凝胶小球,因此实验中只调节合成体系中各组分的浓度来达到控制小球粒径的目的,而其他条件则全部固定(本实验反应温度均为室温,反应时间为 6 h,搅拌速度为 800 r/min,反应容器为 1 000 mL 的圆底玻璃烧瓶)。体系中各组分的浓度对 SiO_2 凝胶小球粒径的影响如图 1 所示。

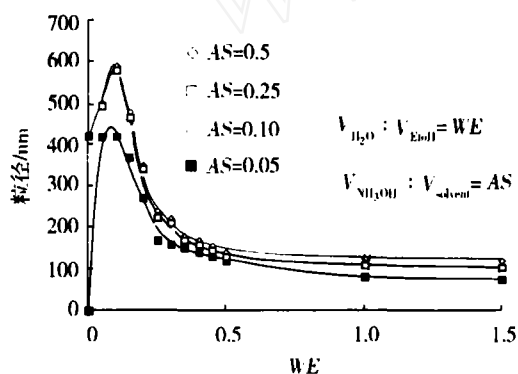


图 1 体系中组分浓度对 SiO_2 凝胶小球粒径的影响

Fig. 1 Dependence of reagents concentration on SiO_2 sphere size

可以看出,在其他条件一定时, SiO_2 凝胶小球的粒径随着水量增多先增大后减小;同时随着氨水加入

3 结果与讨论

3.1 SiO_2 凝胶小球的制备

以 TEOS 为起始原料,无水乙醇和去离子水为混和溶剂,氨水为引发剂,通过水解和缩聚反应制备 SiO_2 凝胶小球,反应机理如下所示^[16]:

量的增多,小球的粒径迅速增大。但当氨水的量达到一定值后,氨水量的继续增大对凝胶小球粒径没有太大的影响。当 WE 为 0.1 时,氨水浓度与小球粒径的关系如图 2 所示。实验还发现,TEOS 的浓度对微小球粒径有很大影响,在其他条件不变的情况下,TEOS 的浓度越高,微小球的直径越大。

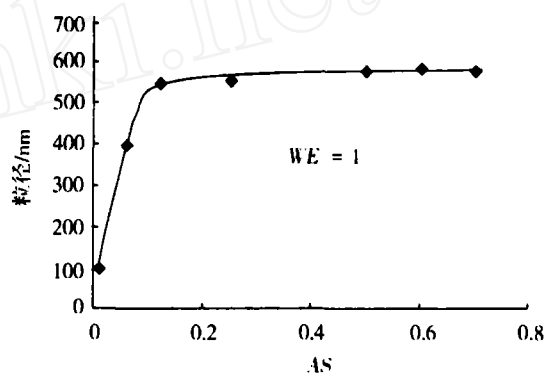


图 2 体系中氨水浓度对 SiO_2 凝胶小球粒径的影响

Fig. 2 Dependence of ammonium hydroxide concentration on SiO_2 sphere size

3.2 SiO_2 凝胶小球的表征

图 3 是所制备的不同粒径 SiO_2 凝胶小球的扫描电镜照片。可以看出,制备出的凝胶小球都有很好的均匀性,形状规则,粒径分布集中。从相关的透射电镜照片(图 4)可以看出,不同粒径的凝胶小球均为实心结构,有很好的致密性。

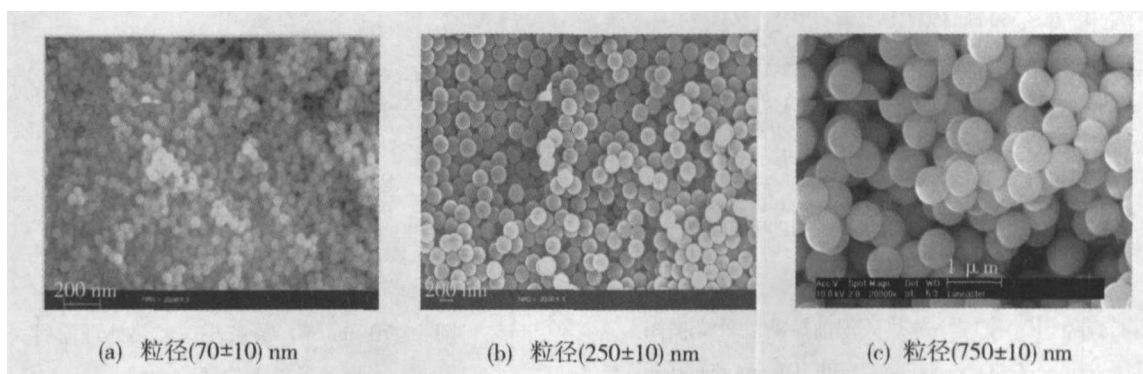


图 3 不同粒径 SiO_2 凝胶小球的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of achieved SiO_2 nanospheres with different diameters

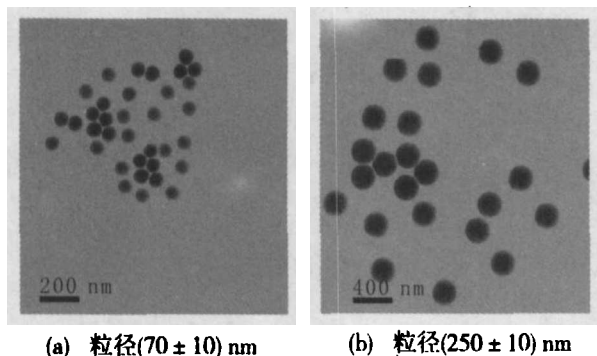


图4 不同粒径 SiO₂ 凝胶小球的透射电镜照片

Fig.4 TEM images of SiO₂ nanospheres with different diameters

3.3 SiO₂ 凝胶小球的性能

图5 是不同粒径 SiO₂ 凝胶小球热处理前后的红外光谱图。图中 3 200 ~ 3 500 cm⁻¹ 处大的吸收峰以及 1 650 cm⁻¹ 小的吸收峰归属于微小球表面的 Si—OH 及吸附的乙醇或水的一 OH 伸缩振动; SiO₂ 的结构决定了低波数区域的光谱形状, 1 094 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 Si—O 键沿 Si—Si 轴向的反对称伸缩振动并伴有硅原子的流动^[17-18]; 801 cm⁻¹ 处的吸收峰来源于体系中三元环或四元环中 Si—O—Si 的环形振动^[19-20], 而 470 cm⁻¹ 和 570 cm⁻¹ 处的吸收则归属于 Si—O 的弯曲振动。—OH 峰的存在主要是由于 SiO₂ 凝胶小球表面的 Si—OH 及吸附了水或微量的乙醇溶剂。值得注意的是, 凝胶小球表面—OH 的存在对于其功能性应用存在不利影响, 必须尽可能除去。高温热处理是净化、干燥微小球表面较为有效的方法。从红外谱图(图5)不难看出, 经过 550℃ 热处理后, 归属于—OH 伸缩振动的 3 200 ~ 3 500 cm⁻¹ 处大的吸收峰以及 1 650 cm⁻¹ 处小的吸收峰都明显降低, 而 SiO₂ 凝胶小球的形状也并没有因为高温处理而有太多改变, 也从侧面说明了它的热稳定性好。

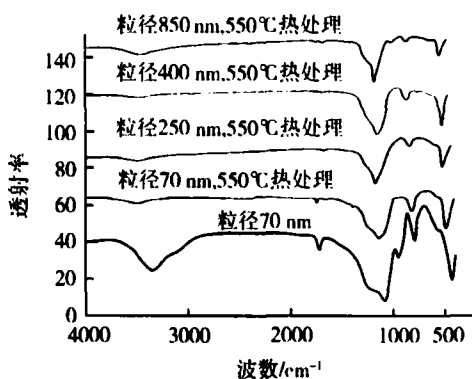


图5 不同粒径 SiO₂ 凝胶小球热处理前后的红外光谱图

Fig.5 IR spectrum of SiO₂ nanospheres with different diameters

图6 是 70 nm SiO₂ 凝胶小球经 550℃ 热处理前

后的²⁹Si 固体核磁共振谱图。图中位于 -105 和 -95 附近的吸收峰分别归属于 Si(OSi)₃OH 和 Si(OSi)₂(OH)₂ 结构中 Si 的共振吸收^[19], 热处理前后峰形和峰位并没有改变, 说明其化学结构的热稳定性。XRD 曲线中(图7), 2θ 角位于 10° ~ 25° 处的宽峰说明 SiO₂ 凝胶小球主要以不定型态存在^[20-21], 而 550℃ 热处理对其无机形态并没有太多影响, 进一步说明 SiO₂ 凝胶小球的热稳定性好。

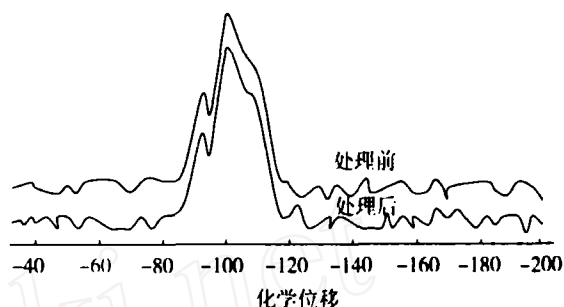


图6 70 nm SiO₂ 凝胶小球经处理前后的²⁹Si 固体核磁共振谱图

Fig.6 ²⁹Si MAS NMR spectrums of achieved 70 nm SiO₂ nanospheres

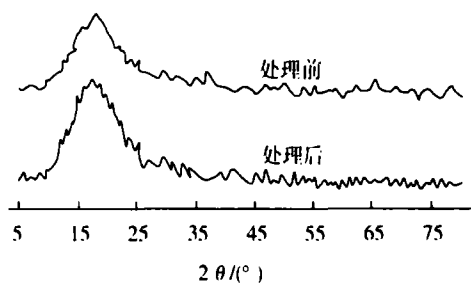


图7 70 nm SiO₂ 凝胶小球经处理前后的 XRD 谱图

Fig.7 XRD patterns of achieved 70 nm SiO₂ spheres

图8 为 70 nm SiO₂ 凝胶小球热处理前后氮气中的热重曲线。

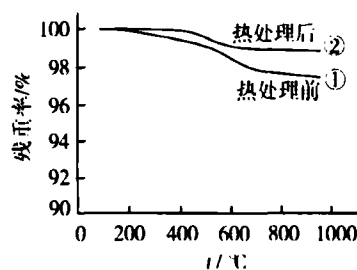


图8 70 nm SiO₂ 凝胶小球经热处理前后氮气条件下的热重曲线

Fig.8 TGA curves of achieved 70 nm SiO₂ nanospheres

可以看出未经热处理的 SiO₂ 凝胶小球的热失重

分为两个阶段(图8曲线①),起点分别在100℃和400℃左右,总失重率约为3%,前者主要是因为小球表面吸附的水或乙醇溶剂的挥发,后者可能因为小球的继续凝胶化放出小分子所致。和热处理前相比,热处理后的热失重率降低了约为1%(图8曲线②),失重起始于400℃左右,说明热处理可以较为有效地去除小球表面的水或溶剂分子。

4 结论

(1)采用Sol-gel反应合成了粒径为70~1000 nm单分散性SiO₂小球;原料及氨水的浓度对于小球的粒径有明显的影晌。

(2)SiO₂凝胶小球具有很好的均匀性,形状规则,粒径分布集中,且均为实心结构,有很好的致密性。

(3)红外光谱、固体核磁共振、X射线衍射等分析表明,小球实现了无机化,具有较好的热稳定性能。

参考文献

1 Jain R A, Rhodes C T, Railkar A M et al. Controlled release of drugs from injectable in situ formed biodegradable PLGA microspheres; effect of various formulation variables. *Euro. J. Pharm. Biopharm.*, 2000; 50: 257~262

2 Hart P W, Sommerfeld J T. Fluid discharge resulting from puncture of spherical process vessels. *J. Hazard. Mater.*, 1993; 33: 295~305

3 Huang H, Remsen E E, Kowalewski T et al. Nanocages derived from shell cross-linked micelle templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999; 121: 3805~3806

4 Klein D L, Roth R, Lim A K L et al. A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal. *Nature*, 1997; 389: 699~701

5 Hu Q, Verghese S, Wyss R A et al. High-frequency (f) 1 THz studies of quantum-effect devices. *Semicond. Sci. Technol.*, 1996; 11: 1888~1894

6 Blanton S A, Dehestani A, Lin P C et al. Photoluminescence of single semi-conductor nanocrystallites by two-photon excitation microscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 1994; 229: 317~322

7 Majetich S A, Jin Y. Magnetization directions of individual nanoparticles. *Science*, 1999; 284: 470~473

8 Zakhidov A A, Baughman R H, Iqbal Z. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. *Science*, 1998; 282: 897~901

9 Yang S M, Miguez H, Ozin G A. Opal circuits of light-planarized microphotonic crystal chips. *Adv. Funct. Mater.*,

2002; 12: 425~431

10 Lu Y, Fan F, Stump A et al. Aerosol assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature*, 1999; 398: 223~226

11 Schacht S, Huo Q, Voigt-Martin I G et al. Oil-Water interface templating of mesoporous macroscale structures. *Science*, 1996; 273: 768~771

12 Hotz J, Meier W. Vesicle-Templated polymer hollow spheres. *Langmuir*, 1998; 14: 1031~1036

13 Discher B M, Won Y Y, Ege D S et al. Polymersomes: tough vesicles made from diblock copolymers. *Science*, 1999; 284: 1143~1146

14 Tartaj P, González-Carreño T, Serna C J. From hollow to dense spheres: control of dipolar interactions by tailoring the architecture in colloidal aggregates of superparamagnetic iron oxide nanocrystals. *Adv. Mater.*, 2004; 16: 529~533

15 Schmidt H T, Ostafin A E. Liposome directed growth of calcium phosphate nanoshells. *Adv. Mater.*, 2002; 14: 532~535

16 Buining P A, Liz-Marzan L M, Philipse A P. A simple preparation of small, smooth silica spheres in a seed alcohol for stber synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996; 179: 318~322

17 McDonald R S. Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 1958; 59: 1168~1178

18 Lopez T, Sanchez E, Poulain E et al. Experimental and theoretical studies of tetraethoxysilane gelation doped with Mn (II). *Mater. Chem. Phys.*, 1992; 32: 286~294

19 Areán C O, Delgado M R, Montouillout V et al. NMR and FTIR spectroscopic studies on the acidity of gallia silica prepared by a Sol gel route. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2004; 67: 259~264

20 Khalil K M S, Elsamahy A A, Elanany M S. Formation and characterization of high surface area thermally stabilized titania/silica composite materials via hydrolysis of titanium (IV) tetra-isopropoxide in sols of spherical silica particles. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2002; 249: 359~365

21 Herdianita N R, Rodgers K A, Browne P R L. Routine instrumental procedures to characterize the mineralogy of modern and ancient silica sinters. *Geothermics*, 2000; 29: 65~81

(编辑 李洪泉)