

# 单分散纳米二氧化硅的制备及影响因素分析

赵晓琴, 林敬东\*, 廖代伟, 张鸿斌

(厦门大学化学化工学院化学系, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:**以正硅酸四乙酯(TEOS)为原料采用 Stober 法制备了单分散、粒径分布均匀、平均直径范围在 250~800 nm 的纳米二氧化硅微球。通过 SEM 和 XRD 表征手段,探讨了水、TEOS 和氨水用量对  $\text{SiO}_2$  形貌和粒径的影响。结果表明,添加适量的水会得到粒径较大、均匀且分散性好的  $\text{SiO}_2$  微球;随氨水和 TEOS 用量增多,  $\text{SiO}_2$  粒径增加;若氨水用量太少,则得到粒径虽小但圆度差、表面不光滑的  $\text{SiO}_2$ 。

**关键词:**Stober 法;  $\text{SiO}_2$  微球; 单分散

**中图分类号:**TQ 127.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**0438-0479(2011)S-0038-03

纳米  $\text{SiO}_2$  为无定型白色粉末,是一种无毒、无污染的无机非金属材料。纳米  $\text{SiO}_2$  的用途非常广泛,广泛用于陶瓷、橡胶、塑料、涂料、颜料、催化剂载体等领域<sup>[1]</sup>。球形的纳米  $\text{SiO}_2$  广泛应用于剪切增稠流体、二维有序纳米颗粒自组装阵列、三维光子晶体等方面。在这些领域中要求纳米级  $\text{SiO}_2$  微球高圆度、单分散、粒径大小可控且分布窄<sup>[2]</sup>。

目前制备纳米  $\text{SiO}_2$  的方法主要有干法和湿法。干法包括气相法、电弧法等;湿法有溶胶-凝胶法、球磨法、微乳液法等<sup>[3]</sup>。Stober 法<sup>[4-5]</sup>是溶胶-凝胶法中的一种,该法在碱性环境下水解 TEOS,可得到结构均一的纳米  $\text{SiO}_2$  微球,但所得  $\text{SiO}_2$  的形貌和粒径易受水及氨水的用量、硅酸酯的类型、醇的类型、催化剂的种类及反应温度等的影响。本文以乙醇-水为混合溶剂,TEOS 为原料,氨水为水解催化剂制备了粒度均匀的球形纳米  $\text{SiO}_2$ ,旨在探讨制备条件对产品粒径和形貌的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

去离子水;正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS),  $\text{SiO}_2$  含量不低于 28%;无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ );质量分数为 25%~28%氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),以上均为分析纯试剂,由国药集团化学试剂有限公司提供。

### 1.2 纳米 $\text{SiO}_2$ 的合成

在 500 mL 三口烧瓶中,依次加入 100 mL 无水乙醇、去离子水、氨水,搅拌 5 min 使溶液均匀混合,然后匀速滴加 TEOS,在 30 °C 水浴中以恒定搅拌速度回流反应 6 h。反应完毕后高速离心分离出产品,用无水乙醇反复离心洗涤,直至上清液呈中性。将产品于 120 °C 下烘干得到  $\text{SiO}_2$  粉末。本文分别讨论了水、氨水与 TEOS 的用量对单分散纳米  $\text{SiO}_2$  样品的粒径和形貌的影响。样品制备条件和结果如表 1 所示。

表 1 不同条件下制备的二氧化硅微球

Tab. 1 Different sizes and morphology of  $\text{SiO}_2$  particles under different preparation conditions

| 序号 | TEOS<br>/mL | $\text{H}_2\text{O}$<br>/mL | $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>/mL | $D/\text{nm}$ | 分散性 |
|----|-------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|---------------|-----|
| 1  | 50          | 50                          | 10                                            | 600           | 好   |
| 2  | 50          | 30                          | 10                                            | 800           | 好   |
| 3  | 50          | 30                          | 1                                             | 250           | 差   |
| 4  | 25          | 30                          | 10                                            | 480           | 好   |
| 5  | 10          | 30                          | 10                                            | 320           | 好   |
| 6  | 50          | 30                          | 5                                             | 450           | 好   |
| 7  | 50          | 10                          | 10                                            | 400           | 较差  |

注:  $D$  表示  $\text{SiO}_2$  平均粒径

### 1.3 表征方法

$\text{SiO}_2$  的结构用 Panalytical X'pert PRO 型 X 射线

收稿日期:2011-05-23

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2011CBA00508)

\* 通信作者: jidlin@xmu.edu.cn

粉末衍射仪测定,测试参数为石墨单色器,Cu 靶, $\lambda$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ ) = 1.540 6 nm,电压 40 kV,电流 30 mA,使用步进扫描方式,速度 10 s/步,步长 0.016 7°,扫描范围:  $2\theta$  值 15°~80°;形貌用 HITACHI S-4800 型扫描电镜观察,具体做法是将制得的  $\text{SiO}_2$  粉末研磨细,用棉签涂在导电胶上,用 JFC-1600 溅射仪喷铂 30 s.

## 2 结果与讨论

图 1 为  $\text{SiO}_2$  微球的 XRD 谱,所得产品只在  $2\theta = 22^\circ$  位置出现一个宽化的衍射峰,表明按上述方法制得的  $\text{SiO}_2$  呈非晶态.

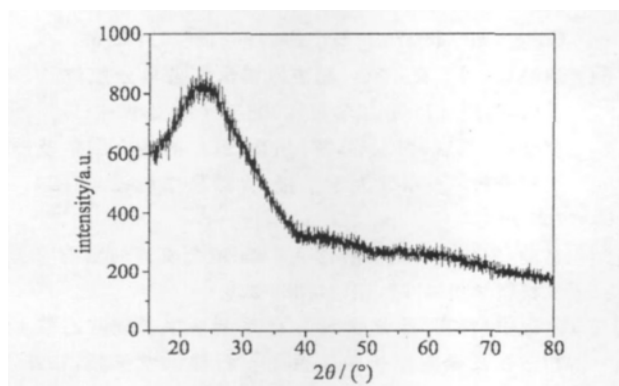


图 1 纳米  $\text{SiO}_2$  微球 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of  $\text{SiO}_2$

### 2.1 氨水量的影响

当固定 TEOS、水的用量分别为 50 和 30 mL,添加氨水量依次为 1, 5 和 10 mL 时,得到的  $\text{SiO}_2$  微球平均粒径分别为 250, 450 和 800 nm,如图 2 中的 3, 6 和 2 所示. 随着氨水量的增加,反应混合液由透明无色液体变浑浊的过程缩短,所得  $\text{SiO}_2$  微球的圆度逐渐均

匀规则、粒径增加,且外表的光滑程度和分散性变好,这与申晓毅等<sup>[6-7]</sup>报道一致. 根据碱催化原理<sup>[8]</sup>,半径小、亲核性强的  $\text{OH}^-$ ,容易进攻 TEOS 中的硅原子使  $\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$  键削弱以至断裂,最终  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  的位置被  $-\text{OH}$  取代并脱出乙醇完成水解反应. 水解产物  $\text{Si}(\text{OH})_4$  在碱性条件下发生脱水或脱醇的聚合反应形成  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  链的交联结构,交联不断加强形成球形粒子. 可见,随氨水用量的增加, $\text{OH}^-$  离子浓度随之增大,促使水解反应正向进行,水解速率加快,产生大量  $\text{Si}(\text{OH})_4$  并很快过饱和,有利于  $\text{Si}(\text{OH})_4$  聚合形成  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  链交联结构,成核数目大量增加;同时氨水浓度的增大,也显著地促进了核的聚集生长,平均聚集度增长较快,所以生成的  $\text{SiO}_2$  颗粒的粒径也逐渐增大<sup>[9]</sup>. 因此随着氨水浓度的增大, $\text{SiO}_2$  微球的粒径增加. 但另一方面,氨水量太少将导致 TEOS、 $\text{H}_2\text{O}$  与 EtOH 三者之间的互溶性较差,水解反应进行缓慢,得到的产品表面粗糙、圆度差.

### 2.2 水量的影响

从图 2 中的 7, 2, 1 可以看出,当固定 TEOS、氨水用量分别为 50 和 10 mL,添加水的量依次为 10, 30, 50 mL 时,得到的  $\text{SiO}_2$  微球均形状规则、表面光滑、分散性好,其平均粒径分别为 400, 800 和 600 nm. TEOS 要充分水解, $\text{H}_2\text{O}$  与 TEOS 的摩尔比需大于 4. 可见若水太少达不到反应所需计量比,导致 TEOS 不能完全水解,缩合产生的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  链交联度较低,最终形成的产物粒径较小;若水过量太多时,虽然 TEOS 能完全水解,但由于缩合过程会产生水,使水解产物  $\text{Si}(\text{OH})_4$  浓度变小同样形成低交联度  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  链,得到的  $\text{SiO}_2$  粒径较小. 若添加适量的水,既能保证产生的大量的  $\text{Si}(\text{OH})_4$  又不使其浓度降低,得到的  $\text{SiO}_2$  微球粒径较大、分布均匀且分散性好.

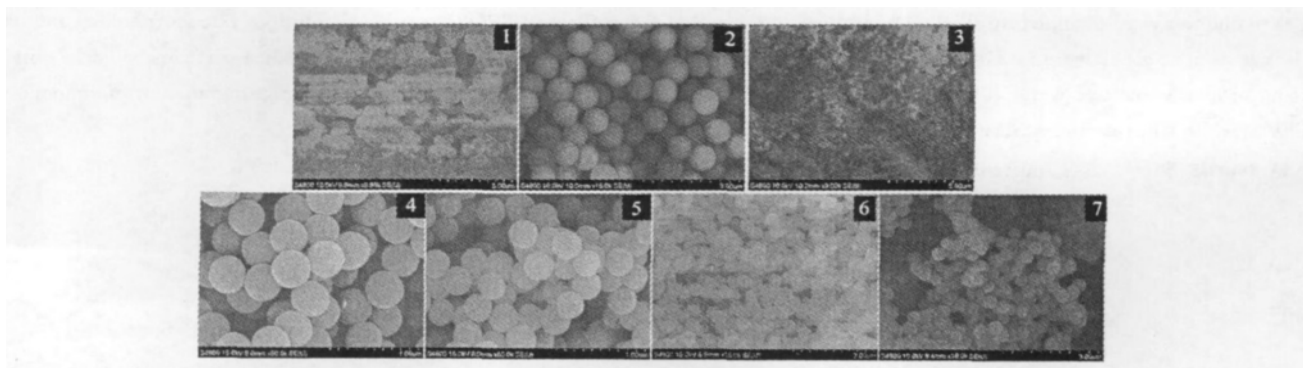


图 2 不同制备条件下制得的  $\text{SiO}_2$  样品的 SEM 图;序号与表 1 样品编号相同

Fig. 2 SEM images of  $\text{SiO}_2$  microspheres under different conditions

### 2.3 TEOS 量的影响

当固定氨水和水的用量分别为 10 和 30 mL, 添加 TEOS 的量依次为 10, 25 和 50 mL 时, 得到的  $\text{SiO}_2$  微球平均粒径分别为 320, 480 和 800 nm, 这说明, 随着反应物 TEOS 浓度的增加, 所制得的  $\text{SiO}_2$  微球粒径增加. 如图 2 中的 5, 4, 2 所示, 整体看来颗粒圆度好、表面光滑. 减少反应物浓度, 会降低 TEOS 水解反应速率和  $\text{Si}(\text{OH})_4$  的聚合速率, 从而形成低交联度的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  链; 而且 TEOS 的水解缩合为一释放出乙醇的动态平衡反应, 减少 TEOS 的量相当于增加了乙醇的量, 有效抑制了水解缩合的正向进行, 从而阻止了颗粒迅速长大.

## 3 结 论

(1) 体系中添加适量的水得到的  $\text{SiO}_2$  微球颗粒较大.

(2) 氨水浓度对合成样品的粒径和形貌影响较大, 氨水浓度增加, 有利于加快水解聚合速率同时也加快了成核和生长速率, 得到的  $\text{SiO}_2$  微球圆度好、粒径增大.

(3) TEOS 浓度同样影响到水解聚合速率和水解产物  $\text{Si}(\text{OH})_4$  的浓度, 进而影响到成核和生长速率,

TEOS 浓度越小得到的  $\text{SiO}_2$  颗粒越小.

### 参考文献:

- [1] 郭亚军, 武光, 刘仁光. 醇盐水解法制备纳米  $\text{SiO}_2$  粉体的研究及其应用[J]. 化学与粘合, 2003, 6: 309-311.
- [2] 赵存挺, 冯新星, 吴芳, 等. 单分散纳米  $\text{SiO}_2$  微球的制备及羧基化改性[J]. 功能材料, 2009, 11(40): 1942-1945.
- [3] 李东平. 纳米  $\text{SiO}_2$  的制备与表征[J]. 化学工程师, 2007, 8: 63-64.
- [4] 赵丽, 余家国, 程蓓. 单分散  $\text{SiO}_2$  球形颗粒的制备与形成机理[J]. 化学学报, 2003, 61(4): 562-566.
- [5] Stober W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(5): 62-69.
- [6] 申晓毅, 翟玉春, 刘岩. 超声水热法制备单分散球形  $\text{SiO}_2$  及因素分析[J]. 化工学报, 2008, 59(9): 2407-2411.
- [7] 申晓毅, 刘岩, 翟玉春, 等. 超微  $\text{SiO}_2$  的超声制备及影响因素分析[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2008, 29(5): 705-708.
- [8] 林健. 催化剂对正硅酸乙酯水解-聚合机理的影响[J]. 无机材料学报, 1997, 12(3): 363-366.
- [9] 赵瑞玉, 董鹏. 单分散  $\text{SiO}_2$  体系制备中正硅酸乙酯水解与成核及颗粒生长的关系[J]. 石油大学学报, 1995, 19(5): 89-92.

## Preparation of Monodisperse Nano-silica Microspheres

ZHAO Xiao-qin, LIN Jing-dong\*, LIAO Dai-wei, ZHANG Hong-bin

(National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters,  
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Monodisperse nano-silica microspheres were prepared by conventional Stober method. Silica particles with sizes between 100 to 800 nm were obtained by alkaline hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS) in ethanol solution. The morphology and particle size of nano-silica were investigated using SEM and XRD. The results showed that monodisperse silica particles could be obtained using proper amount of water. The results also showed that the silica particle sizes decreased with increasing amount of ammonia and TEOS, while silica particles obtained using low concentration of ammonia appeared rough surface.

**Key words:** Stober;  $\text{SiO}_2$  microspheres; monodisperse