

杂化介孔二氧化硅溶胶的制备及表征

陈文静, 李文, 汤建新

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 在室温、不同 pH 值条件下合成出纳米球形介孔二氧化硅溶胶。通过研究得出当 pH=4 时为最佳生产工艺, 在 pH=4 条件下以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂, 利用正硅酸乙酯和硅烷偶联剂共水解制备了杂化介孔二氧化硅溶胶。运用激光纳米粒度仪、透射电镜、X 射线衍射等测试方法对材料进行表征。结果表明: 通过共水解溶胶-凝胶法成功合成了改性介孔二氧化硅溶胶, 其粒径约为 25 nm, 具有规则的介孔结构和良好的分散性。

关键词: 介孔二氧化硅; pH 值; 表面改性

中图分类号: TQ127.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)04-0023-04

Preparation and Characterization of Hybrid Mesoporous Silica Sol

Chen Wenjing, Li Wen, Tang Jianxin

(Key Laboratory of Green Packaging and Biological Nanotechnology,
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Nano spheric mesoporous silica sol is synthesized under the conditions of room temperature and different pH values. It is found that the best production technology is pH=4. With CTAB as a template, the hybrid mesoporous silica sol is prepared by cohydrolysis of TEOS and GPTMS at pH=4. The synthesized materials are characterized by XRD, TEM and Zetasizer Nano. The result indicates that the prepared mesoporous silica sol has good mesostructure and good dispersion with particle size about 25 nm.

Keywords: mesoporous silica; pH value; surface modification

0 引言

介孔材料是指孔径在 2~50 nm 的多空材料。1991 年首次报道了介孔二氧化硅的合成及特性^[1]。由于其比表面积高, 孔径可调, 热稳定性好等特点, 已成为研究热点。溶胶-凝胶法 (sol-gel method) 作为

一种纳米材料的制备方法被广泛用于纺织工业中。介孔二氧化硅溶胶是纳米二氧化硅微粒在水中均匀扩散形成的胶体溶液, 不仅具有纳米粒子自身的小尺寸效应和表面效应, 而且还有其他材料不具备的吸附能力强、成膜性能好等优点。硅溶胶可作为很多材料的载体, 进而吸附到纺织品上, 赋予纺织品

收稿日期: 2011-03-27

基金项目: 国家 863 高科技基金资助项目 (2006AA03Z357), 国家自然科学基金资助项目 (60571001, 60871007), 湖南省自然科学基金资助项目 (10JJ2049, 10JJ3083)

作者简介: 陈文静 (1985-), 女, 内蒙古包头人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为纳米功能材料,

E-mail: wenjing417612@yahoo.com.cn

通信作者: 李文 (1980-), 男, 湖南长沙人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为纳米材料及分子生物学,

E-mail: liwendream@163.com

抗菌、自清洁、防水、防静电等功能^[2-5]。但无机纳米硅溶胶因粒径小,具有亲水性而容易团聚,在聚合物中分散性差。为了改善此现象,近年来国内外学者对二氧化硅进行了改性研究^[6-8]。

硅醇盐是四面体型,不易发生水解,其水解与聚合反应通常要在酸性或碱性条件下进行。在酸性条件下的水解过程是整个反应的速控步骤,缩合反应聚合度较低;而在碱性条件下的水解反应则加速聚合反应。硅烷偶联剂 γ -缩水甘油醚基三甲氧基硅烷(γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane, GPTMS)分子一端为甲氧基,另一端为环氧基。甲氧基水解所产生的一OH可与 SiO_2 表面的一OH反应形成牢固的Si—O—Si—键;而另一端的环氧基具有疏水性,从而增加了 SiO_2 的空间位阻,改善了纳米 SiO_2 颗粒的团聚现象^[9]。

本文以十六烷基三甲基溴化铵(hexadecyltrimethylammonium bromide, CTAB)做模板,在不同pH值条件下制备了介孔二氧化硅溶胶,并研究了pH值对该溶胶凝胶时间及颗粒结构的影响,并对介孔二氧化硅溶胶改性工艺进行了优化,加入改性剂GPTMS,制备了改性纳米二氧化硅溶胶。

1 实验部分

1.1 实验材料

CTAB:分析纯,国药集团化学试剂有限公司再生产;无水乙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司生产;正硅酸乙酯:分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;GPTMS:湖北德邦化工新材料有限公司生产;硝酸:分析纯,湖南省株洲市化学工业研究所生产;水为去离子水。

1.2 介孔二氧化硅溶胶的制备

1) 介孔二氧化硅溶胶的制备。取1.64 g CTAB与40 mL无水乙醇置于250 mL圆底烧瓶中充分混合,在磁力搅拌的条件下加入20 mL正硅酸乙酯搅拌均匀。逐滴加入30 mL硝酸水溶液,调节pH值至4,30℃恒温搅拌4 h。

2) 改性介孔二氧化硅溶胶的制备。取上述样品加入0.4 mL硅烷偶联剂搅拌均匀,30℃恒温搅拌4 h。

1.3 介孔二氧化硅溶胶表征

用激光纳米粒度分析仪(ZEN3600,德国布鲁克AXS有限公司)检测介孔二氧化硅溶胶的粒径大小和分布;用透射电子显微镜(F20 S-TWIN,美国FEI公司)检测介孔二氧化硅溶胶的形貌特征;用X射线衍射仪(Bruker Advanced-D8 X,英国马尔仪器有

限公司)检测介孔二氧化硅溶胶的结构特征。

2 结果与讨论

2.1 pH值对介孔二氧化硅溶胶凝胶时间的影响

在温度为25℃,不同pH值的条件下,制备介孔二氧化硅溶胶,凝胶时间见表1。

表1 不同pH值下的凝胶时间
Table 1 The gel time at different pH values

pH	3.5	4.0	4.5	5.0
凝胶时间/d	27	75	120	320

由表可知,随着pH值的增加,制备介孔二氧化硅溶胶时间增加,当pH=5时,所制备溶胶较稳定,凝胶时间为320 d。这是因为酸是水解反应的催化剂,水解过程是通过 H^+ 的亲电进攻进行的, H^+ 使带部分负电荷的烷氧基质子化,容易脱离硅原子。水解反应是整个反应的速控步骤。缩合反应在有机硅水解前就已经开始进行,是由未水解的烷氧基和水解后的基团进行聚合。随着酸用量的减少,正硅酸乙酯水解反应的速度减慢,从而相应地减少了 SiO_2 的缩合反应速度,使所得溶胶的纳米粒子减少,聚合度降低。

2.2 pH值对介孔二氧化硅溶胶颗粒结构的影响

不同pH值的条件下,介孔二氧化硅溶胶的小角度X衍射图谱见图1。

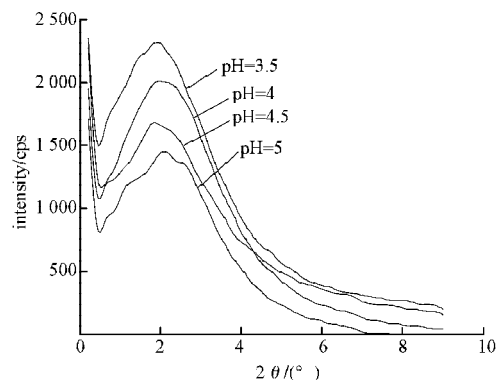


图1 介孔二氧化硅溶胶的小角度XRD图

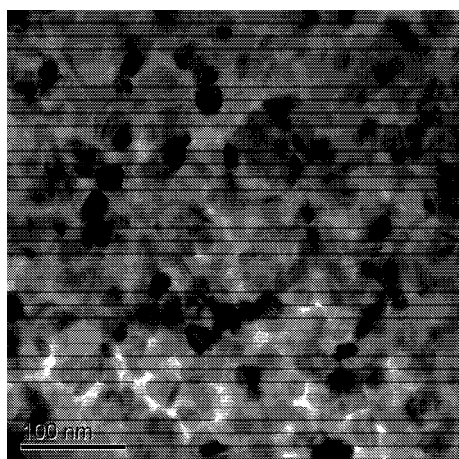
Fig. 1 The XRD patterns of mesoporous silica

由图可知,在 $2\theta=2.2^\circ$ 附近均有有序介孔氧化硅材料的特征衍射峰,制备的介孔二氧化硅其孔道为有序排列。在pH=5时,在小角度范围内出现了明显鼓包峰且衍射强度较低,制备的样品有序性低。随着pH值的降低,衍射峰的强度不断增强,有序性也有所增强。当pH=3.5时,衍射峰强度最强,制备的介孔二氧化硅溶胶骨架更稳定,有序性更高。随着pH值的增加,制备的介孔二氧化硅溶胶黏度降低,孔道结构有序性降低,从而影响了该溶胶的负载、催化等应用性能。二氧化硅溶胶在低的pH值下,硅骨

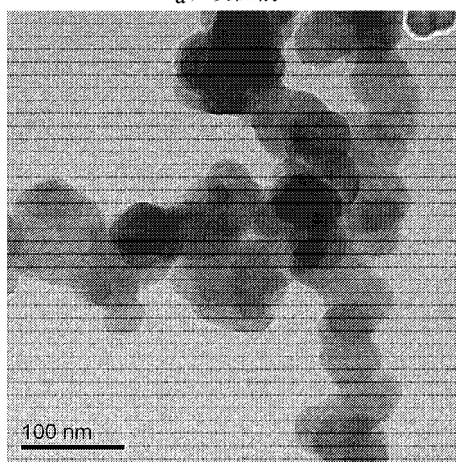
架的分支比高 pH 时少, 易于进行自组装, 易形成有序的介孔二氧化硅材料^[10]。当 pH=4 时, 该溶胶孔道结构相对稳定且凝胶时间较长。因此, 本文采用 pH=4 制备改性介孔二氧化硅溶胶, 保证了溶胶存放时间, 而且不影响其应用性能。

2.3 介孔二氧化硅溶胶的改性研究

改性前后介孔二氧化硅溶胶的透射电镜图像见图 2。



a) 改性前



b) 改性后

图 2 介孔二氧化硅溶胶的 TEM 图

Fig. 2 TEM photographs of mesoporous silica

由图 2 的 a) 可知, 制备的介孔二氧化硅溶胶颗粒呈球形, 其粒径为 30 nm 左右, 颗粒之间团聚较严重, 且呈网状结构。这是由于其表面存在孤立羟基、连生羟基和双生羟基, 其中连生羟基容易形成氢键缔合羟基, 使二氧化硅粒子连接在一起, 形成了团聚体。由图 2 的 b) 可知, 制备的介孔二氧化硅溶胶用 GPTMS 改性后, 粒径为 25 nm 左右, 较改性前粒径有所减小且粒径分布均匀, 团聚现象有所改善, 呈链状。将 GPTMS 和正硅酸乙酯共同水解, 带有一 OH 的 GPTMS 修饰立即与产生的介孔二氧化硅溶胶颗粒

反应, 增加了二氧化硅空间位阻, 从而有效地控制了颗粒间的团聚现象。GPTMS 已成功接枝在纳米二氧化硅上^[11]。

介孔二氧化硅与改性后的介孔二氧化硅粉末的 X 射线衍射图谱见图 3。

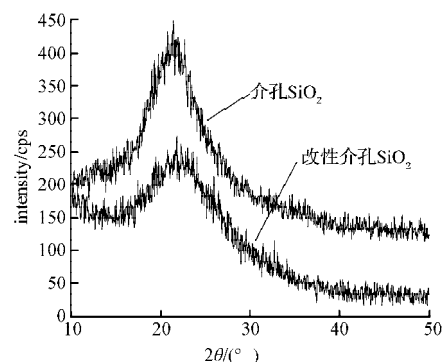


图 3 介孔二氧化硅溶胶的 XRD 图

Fig. 3 The XRD patterns of mesoporous silica sol

由图 3 可知, 制备的介孔二氧化硅与改性后的介孔二氧化硅均在低衍射角区 (约 22°) 均有一个非晶衍射峰, 2 种二氧化硅粉末均为无定形结构。介孔二氧化硅经改性后, 衍射峰强度有所降低, 表明在改性后的二氧化硅溶胶中介孔二氧化硅的相对含量降低, GPTMS 和介孔二氧化硅已经发生交联。

介孔二氧化硅与改性后的介孔二氧化硅溶胶的纳米粒度分布见图 4。

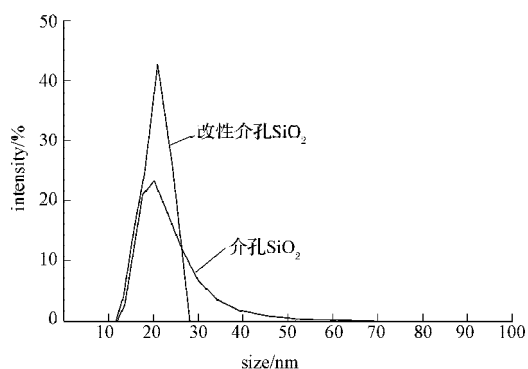


图 4 SiO_2 颗粒的大小分布

Fig. 4 SiO_2 particle size distribution

从图中可以看出, 纳米二氧化硅溶胶改性前粒径为 30 nm 左右, 粒径分布曲线较宽, 表明未改性的介孔二氧化硅粒径分布不均匀; 改性后的介孔二氧化硅颗粒粒径为 25 nm 左右, 其粒径分布曲线较窄, 粒径分布较均匀。这与图 2 透射电镜结果一致。

3 结语

25 $^\circ\text{C}$ 条件下, 采用 CTAB 做模板制备了具有介孔结构的纳米二氧化硅溶胶。通过调节不同 pH 值, 制

备了介孔二氧化硅溶胶,改变了样品凝胶时间和介孔结构的有序性。在最佳工艺($\text{pH}=4$)时,以正硅酸乙酯和GPTMS共水解法制备了改性二氧化硅溶胶,所得溶胶颗粒呈球形,粒径为25 nm左右,样品成功接枝了KH560,团聚现象有明显改善。

参考文献:

- [1] Beck J S, Princeton N J. Method for Synthesizing Mesoporous Crystalline Material: US, 5057296[P]. 1991-10-15.
- [2] 徐光年, 乔学亮, 邱小林, 等. 单分散球形纳米银的制备新方法及其抗菌性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(9): 1669-1672.
Xu Guangnian, Qiao Xueliang, Qiu Xiaolin, et al. New Method about Preparation of Single Dispersion Spheric Nanoparticles and Antibacterial Property[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(9): 1669-1672.
- [3] Llic Vesna, Saponjic Zoran, Vodnik Vesna, et al. Bactericidal Efficiency of Silver Nanoparticles Deposited onto Radio Frequency Plasma Pretreated Polyester Fabrics [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(16): 7287-7293.
- [4] 王淑花, 魏丽乔, 贾虎生, 等. 纳米抗菌羊毛纤维的结构及性能[J]. 毛纺科技, 2010, 38(9): 18-21.
Wang Shuhua, Wei Liqiao, Jia Husheng, et al. Structure and Properties of Nano-Antibacterial Wool Fibers[J]. Wool Textile Journal, 2010, 38(9): 18-21.
- [5] Carneiro J O, Teixeira V, Portinha A, et al. Iron-Doped Photocatalytic TiO_2 Sputtered Coatings on Plastics for Self-Cleaning Applications[J]. Materials Science & Engineering: B, 2007, 138(2): 144-150.
- [6] Shen Shukun, Sun Peipei, Li Wei, et al. Substituent-Dominated Structure Evolution during Sol-Gel Synthesis: A Comparative Study of Sol-Gel Processing of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane and Methacryloxypropyltrimethoxysilane[J]. Langmuir, 2010, 26(11): 7708-7716.
- [7] Innocenzi Plinio, Brusatin Giovanna, Guglielmi Massimo, et al. New Synthetic Route to (3-Glycidoxypropyl) Trimethoxysilane-Based Hybrid Organic-Inorganic Materials [J]. Chemistry of Materials, 1999, 11(7): 1672-1679.
- [8] Zheng Chan, Lin Aimei, Zhen Xiao, et al. Microstructures and Properties of ORMOSIL Comprising Methyl, Vinyl, and γ -Glycidoxypropyl-Substitued Silica[J]. Optical Materials, 2007, 29(11): 1543-1547.
- [9] 王云芳, 郭增昌, 王汝敏. 纳米二氧化硅的表面改性研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(4): 382-385.
Wang Yunfang, Guo Zengchang, Wang Rumin. Study on Nano-Silica Colloidal Particles Surface Modification[J]. Chemical Research and Application, 2007, 19(4): 382-385.
- [10] 李俊宁, 胡子君, 齐涛, 等. 有机-无机杂化介孔二氧化硅的合成与表征[J]. 宇航材料工艺, 2009(5): 39-43.
Li Junning, Hu Zijun, Qi Tao, et al. Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica[J]. Aerospace Material and Technology, 2009(5): 39-43.
- [11] 束华东, 李小红, 张治军, 等. 表面修饰纳米二氧化硅及其与聚合物的作用[J]. 化学进展, 2008, 20(10): 1009-1014.
Shu Huadong, Li Xiaohong, Zhang Zhijun, et al. Surface Modified Nano-Silica and Its Action on Polymer[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(10): 1009-1014.

(责任编辑: 邓光辉)