

二次催化溶胶-凝胶法制备多孔硅胶微球

赵贝贝¹, 许婵婵², 唐 涛^{1,3}, 李 彤³, 张维冰^{3,4}, 王风云¹

(1. 南京理工大学 工业化学研究所, 南京 210094; 2. 胜利石油管理局钻井工艺研究院, 东营 257017; 3. 大连依利特分析仪器有限公司, 大连 116023; 4. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘 要: 以四乙氧基硅烷(TEOS)为原料, N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为模板, 采用二次催化的溶胶-凝胶法制得微米级多孔性硅胶微球. 考察了一次催化水解缩聚过程中水量、乙醇量, 二次催化反应过程中电解质浓度、搅拌速度对微球粒径的影响, 并采用扫描电子显微镜(SEM)、激光粒度分布仪、比表面及孔径分析仪、显微镜-图像颗粒分析系统进行表征. 结果表明, 制得硅胶微球形规则且无团聚现象, 平均粒径(D_{50})为 $8.9\mu\text{m}$, 粒径呈典型高斯分布, 比表面积 $546.67\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积 $0.7142\text{m}^3/\text{g}$, 孔径主要分布在 $2\sim 8\text{nm}$ 之间, 分布范围窄; 硅胶微球粒径大小随一次催化过程中水量、乙醇量及二次催化过程中电解质浓度增加而增大, 随乳状液形成过程中搅拌速度加快而减小.

关 键 词: 硅胶微球; 二次催化; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TQ127

文献标识码: A

Preparation of SiO_2 Microspheres by Two-step Catalytic Sol-Gel Method

ZHAO Bei-Bei¹, XU Chan-Chan², TANG Tao^{1,3}, LI Tong³, ZHANG Wei-Bing^{3,4}, WANG Feng-Yun¹

(1. Institute of Industrial Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Research Institute of Drilling Technology, Shengli Petroleum Administration of Sinopec, Dongying 257017, China; 3. Dalian Elite Analytical Instruments Co., Ltd., Dalian 116023, China; 4. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Micrometer SiO_2 microspheres were prepared by two-step catalytic Sol-Gel method with tetraethoxysilane (TEOS) as starting material and N,N-Dimethylformamide (DMF) as template. The effects of some factors on the diameter and particle size distribution of the SiO_2 microspheres were discussed, such as H_2O quantity and ethanol quantity during the first catalytic process, the electrolyte concentration and stirring speed during the secondary catalytic process. SiO_2 microspheres were characterized by SEM, Zetasizer, BET measurements and microscope-particle image analysis system. Results show that SiO_2 microspheres are mostly regular-ball with no particle agglomeration. The mean particle size (D_{50}) is $8.9\mu\text{m}$, and the particle size distribution follows typical Gaussian distribution. The specific surface area is $546.67\text{m}^2/\text{g}$, and pore volume is $0.7142\text{m}^3/\text{g}$, with a narrow pore size varied from 2nm to 8nm . Also the particle size increases with water quantity, ethanol quantity and NaCl concentration increasing, but decreases with stirring speed acceleration.

Key words: SiO_2 microspheres; two-step catalysis; Sol-Gel method

硅胶是极其重要的高科技超微细无机材料之一, 大, 以及优越的稳定性、补强性、增稠性、触变性具有粒径小、比表面积大、表面吸附力强、表面能等, 在众多学科及领域内独具特性, 有着不可取代

收稿日期: 2010-11-25; 收到修改稿日期: 2011-01-17

基金项目: 江苏省科技支撑计划项目(BE2010731); 大连市科学技术基金(2009J22DW015)

Science and Technology Support Project of Jiangsu Province (BE2010731); Dalian Science and Technology Foundation (2009J22DW015)

作者简介: 赵贝贝(1985-), 女, 博士研究生. E-mail: gentlebeibei@163.com

通讯作者: 王风云, 教授. E-mail: wangfywater@yahoo.com.cn

的作用. 其中, 硅胶微球是开发最早、研究最深入、应用最广泛的高效液相色谱固定相基质^[1]. 此外, 多孔性硅胶微球还广泛应用于催化剂、化妆品和油墨添加剂等领域^[2-4]. 溶胶-凝胶法是制备硅胶微球的常用方法, 通常在酸性或碱性条件下使硅源水解缩聚得到硅胶微球^[5]. 酸性条件下, 硅源水解速率大于其缩聚速率, 易形成多孔性结构; 而在 pH 值 7~9 的弱碱性条件下, 硅源缩聚速率大于其水解速率, 并最终形成无孔的凝胶状结构^[6]. 传统溶胶-凝胶法制得微球通常为微米级或亚微米级的无孔硅胶微球^[7]. Unger 等^[8]首次采用二次催化的溶胶-凝胶法, 先在酸性条件下将正硅酸乙酯催化水解得到一定分子量的交联溶胶, 再在碱性条件下将溶胶凝胶、老化, 得到硅胶微球粒度范围为 2~25 μm . 催化过程中反应物浓度、温度、pH 值以及硅源种类等条件对硅胶粒度、结构的影响, 也得到了详细的探讨^[9-11]. 为研究二次催化溶胶-凝胶法制备硅胶微球的反应机理, Bernards 等^[12-13]将四乙氧基锆烷 (TEOG) 引入反应, 研究其对 TEOS 水解、缩聚过程的影响. 此外, 在二次催化水解过程中加入模板物质, 有助于调控硅胶孔结构, 制得粒度均匀、孔结构均一的硅胶微球^[14-15]. Choi 等^[16]以正硅酸甲酯为硅源, 以聚环氧乙烷、聚环氧丙烷为模板, 制得孔结构规整的硅胶. Hohenesche 等^[17]以硅酸乙酯 40 为硅源、DMF 为模板, 两步水解缩聚制得平均粒径为 6 μm 的硅胶微球, 并用作液相色谱固定相基质. 二次催化水解过程中加入模板形成乳状液后, 硅胶微球的粒径主要由乳状液中的分散液滴粒径决定. 在乳状液中加入微量电解质, 通过对乳状液的形成、分散液滴粒径的影响调整硅胶微球粒径, 而有关此方面的研究尚未有报道.

本工作采用二次催化溶胶-凝胶法, 以 TEOS 为硅源, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为模板, 制备硅胶微球, 并研究了一次催化水解过程中水量、乙醇量, 二次催化水解过程中电解质浓度、搅拌速度对微球粒径的影响.

1 实验

1.1 制备方法

多孔硅胶微球的制备主要分为两步: 先在酸性条件下使 TEOS 水解缩聚生成聚乙氧基硅烷 (PES); 再在碱性条件下使 PES 完全水解, 静置老化形成二氧化硅凝胶球. 在 250mL 三口烧瓶中加入 25mL TEOS、一定量乙醇溶剂、盐酸催化剂, 不断搅拌并

以 0.5mL/min 的速度向三口烧瓶中逐滴加入水, 滴加完毕后继续搅拌 1h 使反应完全, 旋蒸除去乙醇、盐酸等物质. 然后向旋蒸后 PES 中加入 50mL 水、30mL 异丙醇、1.2mL DMF, 高速搅拌以形成 O/W 型乳状液, 加入 1mL 氨水催化剂引发二次水解缩聚反应, 以 1700r/min 搅拌反应 30min, 静置 24h, 将下层白色沉淀抽滤、洗涤, 150 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 5h, 650 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 6h, 得到多孔硅胶微球.

1.2 表征

以日本 GEOL 公司的 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜观察硅胶微球的大小及形貌, 以 XSZ-HS3 型显微镜-图像颗粒分析系统观察硅胶微球的大小及分散状况. 硅胶微球粒径分布采用丹东百特公司生产 BT-9300H 激光粒度分析仪测试. 以 D_{50} 表示微球平均粒径, D_{90}/D_{10} 表示粒径分布宽度, 统计颗粒数目不少于 100 个. 比表面积及孔径测试在北京金埃谱科技有限公司的 V-Sorb 2800P 比表面积及孔径分析仪上进行, 测试前经 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 2h, 液氮温度下测量样品在不同氮气分压下的氮气饱和吸附量, 由 BET 公式计算得到样品的比表面积.

2 结果与讨论

2.1 微球形貌结构分析

图 1(a) 为硅胶微球表面形态的扫描电镜照片, 微球球形规则且表面光滑, 无团聚现象, 由扫描电镜图得到微球平均粒径为 5.8 μm , 粒径分布宽度为 2.50. 经激光粒度分析仪测试, 硅胶微球的粒径呈典型高斯分布, 如图 1(b) 所示. 由此可见, 硅胶微球粒径分布宽度较窄, 单分散性较好.

硅胶的吸附脱附等温线如图 2(a) 所示, 吸附分支和脱附分支比较靠近, 为第四类吸附等温线, 表明孔结构为近似圆筒状结构. 基于硅胶的吸附脱附等温线计算得到硅胶的孔径分布图, 如图 2(b) 所示, 孔径主要分布在 2~8nm 之间, 孔径分布窄. 经 BET 法计算得到, 硅胶微球比表面积达 546.67 m^2/g , 孔体积 0.7142 m^3/g , 与部分商品化的高比表面积硅胶相关数据接近.

2.2 一次催化过程对硅胶微球粒径的影响

2.2.1 水量影响

在一次催化水解缩聚过程中, 保持恒定的水滴加速度, 改变滴加时间, 得到硅胶微球粒径随水量变化如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 随着水量的增加, 硅胶微球平均粒径及粒径分布宽度均增大, 单分散性变差.

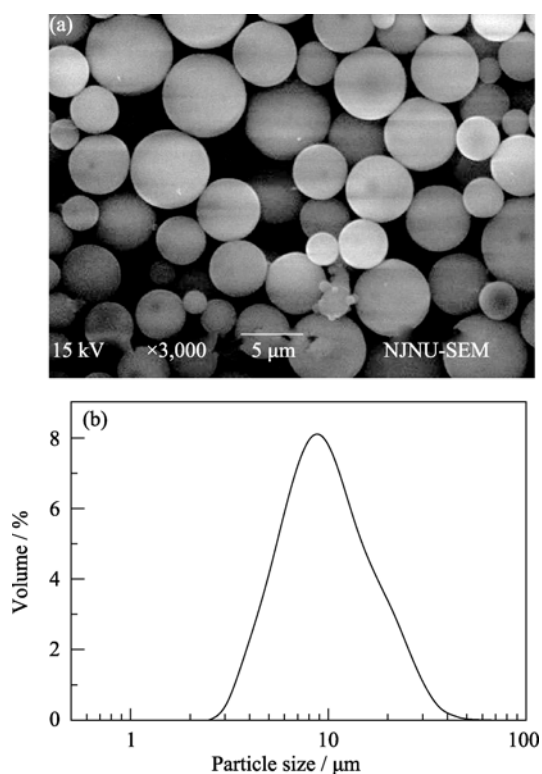


图 1 硅胶微球的扫描电镜照片(a)和粒度分布图(b)
Fig. 1 SEM image (a) and particle size distribution (b) of SiO₂ microspheres

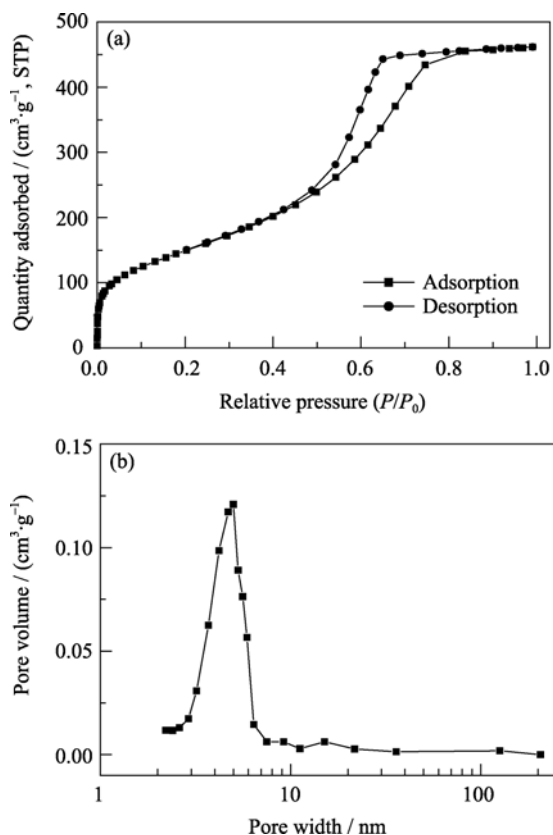


图 2 硅胶微球的吸附脱附等温线图(a)和孔径分布图(b)
Fig. 2 N₂ adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution curve (b) of SiO₂ microspheres

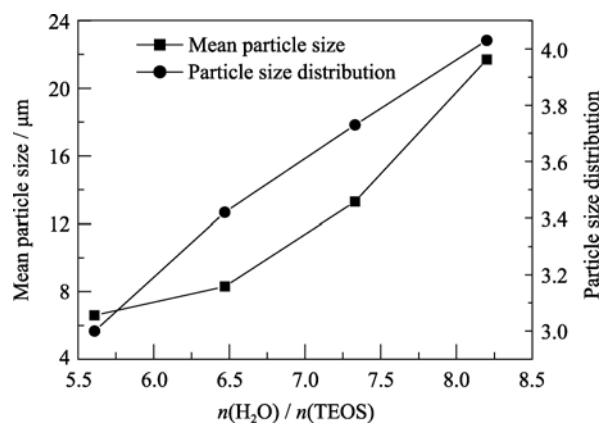


图 3 水量对硅胶微球粒径的影响
Fig. 3 Influence of H₂O quantity on SiO₂ particle size

酸性条件下, TEOS 与水发生水解缩聚生成 PES. 首先, H⁺亲电进攻 TEOS 分子中一个-OC₂H₅ 基团使之质子化, 电子云向该-OC₂H₅ 基团偏移, 造成硅原子另一侧表面空隙加大并呈亲电性, 易于阴离子进攻, 反应速率加快. 同时, 由于位阻及中间体稳定性等原因, TEOS 已有一个-OC₂H₅ 水解为-OH, 其余-OC₂H₅ 基团反应活性降低, 继续发生-OH 取代的可能性减小, 水量不足时首先生成最低水解产物 (C₂H₅OH)₃Si-OH, 然后脱水缩合为 (C₂H₅OH)₃Si-O-Si(C₂H₅OH)₃, 最后得到链状聚合物^[18]. 反应式如下:



由反应式可知, 1mol TEOS 完全水解需要 2mol 水. 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS}) < 2$ 时, TEOS 不能完全水解, 需要初期生成的硅羟基脱水缩合产生水以继续水解, 水成为水解缩聚反应的制约因素. 实验过程中发现, 缩聚产物 PES 的粘度随水量增加而增大, 说明水量增多时水解缩聚速率加快, 有更多高分子聚合物生成. Hohenesche 等^[17]经过多次实验, 认为成球好坏的决定性因素是 PES 粘度大小. 因此, 精确控制水量是整个实验的关键. $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})$ 为 5.60 时, 硅胶微球平均粒径 6.6μm, 粒径分布宽度为 3.00; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})$ 为 8.20 时, 硅胶微球粒径增至 21.7μm, 同时粒径分布范围宽度增至 4.03; 若 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})$ 进一步增大, 聚合产物易形成三维短链交联结构的凝胶^[18], 导致旋蒸时出现“果冻”现象, 不利于后续二次催化水解过程的顺利进行.

2.2.2 乙醇量的影响

保持其它反应条件不变, 一次催化过程中乙醇量与硅胶微球粒径的关系如图 4 所示, 硅胶微球粒径随乙醇量的增加而增大. 乙醇与 TEOS 摩尔比从 3.38 增至 8.44 时, 制得硅胶微球平均粒径从 6.9μm

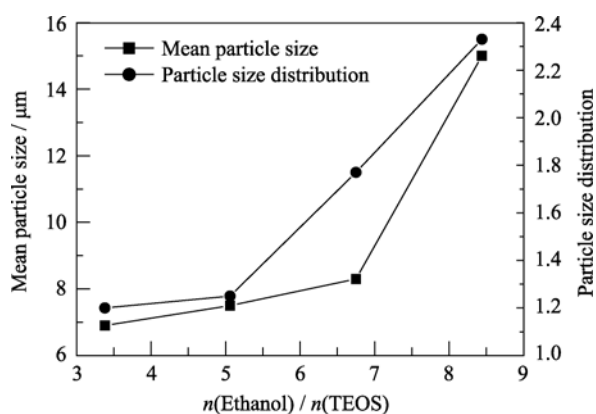


图 4 乙醇量对硅胶微球粒径的影响

Fig. 4 Effect of ethanol quantity on SiO_2 particle size

增至 $15.0\mu\text{m}$, 同时粒径分布宽度也有所增加. 从反应平衡角度来讲, 乙醇在水解缩聚反应中承担双重角色: 一方面, 乙醇是 TEOS、PES 的良好溶剂, 在反应过程中充当分散剂, 起着稀释反应物、降低反应速率的作用; 另外乙醇还是水解缩聚反应的产物, 一定程度上抑制水解缩聚反应向脱醇方向进行. 另一方面, 反应体系中加入适量乙醇可以促进 TEOS 溶解, 使反应更加均匀, 并且乙醇粘度比较小, 可以降低反应体系粘度, 减小传质扩散阻力, 促进反应进行. 两方面共同作用影响着硅胶微球粒径, 在本实验中, 乙醇主要起促进水解缩聚反应的作用, 乙醇量增加而微球粒径增大^[19].

2.3 二次催化过程对硅胶微球粒径的影响

2.3.1 搅拌速率的影响

在加入氨水催化剂之前, 高速搅拌 PES、水、异丙醇混合物得到乳白色 O/W 型乳状液^[17], 然后加入氨水以引发二次水解缩聚反应, 氨水催化剂与水分子透过相膜进入分散相 PES 液滴内, PES 继续水解为硅溶胶, 并缓慢变成二氧化硅凝胶. 因此, 乳状液中分散相液滴大小初步决定了硅胶微球粒径. 随着搅拌速度的增加, 乳状液在大的搅拌机械力作用下分散为小液滴, 经后续二次水解缩聚反应, 最终制得小粒径硅胶微球. 经显微镜-图像颗粒分析系统测试, 乳状液形成过程中搅拌速度为 1700r/min 时, 微球平均粒径为 $5.8\mu\text{m}$; 搅拌速度降至 1500r/min 时, 微球平均粒径增大至 $10.2\mu\text{m}$, 同时粒径分布宽度也有所增大.

2.3.2 NaCl 浓度的影响

保持其它反应条件不变, 在乳状液形成过程中加入微量 NaCl 电解质, 发现 NaCl 有增大硅胶微球粒径的作用. 如图 5 所示, NaCl 浓度从 0 增至 5mmol/L 时, 微球平均粒径从 $5.8\mu\text{m}$ 增至 $11.7\mu\text{m}$.

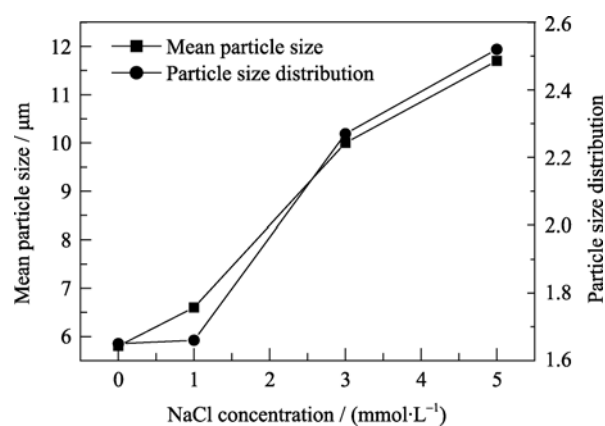


图 5 NaCl 浓度对硅胶微球粒径的影响

Fig. 5 Effect of NaCl concentration on SiO_2 particle size

加入少量电解质, 乳状液带电荷形成双电层而变得比较稳定. 电解质含量增大时, 由于压缩双电层亲水头变小, 不利于形成 O/W 型乳状液, 而有利于形成 W/O 型乳状液体系. 根据乳状液稳定性理论, O/W 型乳状液中分散相液滴尺寸会随着电解质浓度增加而增大, 若体系中油相与水相体积相近, 电解质浓度进一步增加导致 O/W 体系经过双连续相后变成 W/O 型乳状液, 继而液滴尺寸又随着电解质浓度增加由大变小. 由于该实验水相的量占绝对优势, 这种趋向仅表现为随电解质浓度增加, 分散相液滴由小变大. 因此, 硅胶微球粒径也随着乳状液形成过程中 NaCl 浓度增加而变大.

3 结论

以 TEOS 为原料, 采用二次催化的溶胶-凝胶法, 先在酸性条件下使 TEOS 水解缩聚生成 PES, 再在碱性条件下将 PES 完全水解, 经凝胶、老化、煅烧生成多孔性硅胶微球, 最终制得硅胶微球形规则, 且粒径呈高斯分布. 考察了一次催化水解过程中水量、乙醇量, 二次催化过程中电解质浓度、搅拌速度对硅胶微球粒径的影响. 在一定范围内, 硅胶微球粒径随一次催化水解过程中水量、乙醇量, 乳状液形成过程中 NaCl 浓度的增加而增大, 随乳状液形成过程中搅拌速度的增大而减小.

参考文献:

- [1] Unger K K, Skudas R, Schulte M M. Particle packed columns and monolithic columns in high-performance liquid chromatography-comparison and critical appraisal. *J. Chromatogr. A*, 2008, **1184**(1/2): 393-415.
- [2] Tian Y M, Zhou W H, Yu L X, et al. Self-assembly of monodis-

- perse SiO₂-zinc borate core-shell nanospheres for lubrication. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(2): 506–510.
- [3] Thomas J K. Compaction of porous silica—a photophysical study. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **115**(3): 399–404.
- [4] Yoshiumi K, Shunsuke T, Yoshinori S, *et al.* Enhancement of the photostability of flavylum dye adsorbed on mesoporous silicate. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **116**(1/2/3): 70–76.
- [5] Unger K K, Lork K D. Impact of acidic/hydrothermal treatment on pore structural and chromatographic properties of porous silicas. *J. Chromatogr.*, 1991, **556**(1/2): 395–406.
- [6] Titulaer M K, Jansen J B H, Geus J W. The preparation and characterization of Sol-Gel silica spheres. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **168**(1/2): 1–13.
- [7] Chen S L, Dong P, Yang G H, *et al.* Characteristic aspects of formation of new particles during the growth of monosize silica seeds. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **180**(1): 237–241.
- [8] Unger K, Jurgen S K, Krebs K F. Preparation of porous silica spheres for column liquid. *J. Chromatogr.*, 1973, **83**: 5–9.
- [9] Wu Y J, Ren X Q, Wang J. Facile synthesis and morphology control of zeolite MCM-22 via a two-step sol-gel route with tetraethyl orthosilicate as silica source. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **113**(2/3): 773–779.
- [10] Bhagat S D, Rao A V. Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid-base) Sol-Gel processes. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**(12): 4289–4297.
- [11] Rao A V, Bhagat S D. Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid-base) Sol-Gel processes. *Solid State Sci.*, 2004, **6**(9): 945–952.
- [12] Bernards T N M, Oomen E W J L, Bommel M J, *et al.* The effect of TEOG on the hydrolysis-condensation mechanism of a two-step Sol-Gel process of TEOS. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **142**: 215–224.
- [13] Bernards T N M, Bommel M J, Oomen E W J L, *et al.* Hydrolysis-condensation mechanism of a two-step Sol-Gel process of mixtures of TEOS and TEOG. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **147-148**: 13–17.
- [14] Alexandridis P, Hatton T A. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamic, and modeling. *Colloids Surf. A*, 1995, **96**(1/2): 1–46.
- [15] Holmqvist P, Alexandridis P, Lindman B. Modification of the microstructure in poloxamer block copolymer-water-“oil” systems by varying the “oil” type. *Micromolecules*, 1997, **30**(22): 6788–6797.
- [16] Choi D G, Yang S M. Effect of two-step Sol-Gel reaction on the mesoporous silica structure. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2003, **261**(1): 127–132.
- [17] Hohenesche C F, Ehwald V, Unger K K. Development of standard operation procedures for the manufacture of n-octadecyl bonded silicas as packing material in certified reference columns for reversed-phase liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2004, **1025**(2): 177–187.
- [18] 林 健(LIN Jian). 催化剂对正硅酸乙酯水解-缩合机理的影响. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12**(3): 363–369.
- [19] Zhang Z, Tanigami Y, Terai R, *et al.* Preparation of transparent methyl-modified silica gel. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **189**(3): 212–217.