

## 科研与开发

# W/O 微乳体系酸催化水解硅酸乙酯合成单分散酸性超微二氧化硅

陈小泉 古国榜

(华南理工大学化工学院, 广州 510641)

**摘要:** 研究不同亲水亲油平衡值(HLB)的 Span80-Tween60 表面活性剂复配体系对酸性水溶液微乳增溶力的影响, 最佳 HLB 值在 13 左右, 该体系用作超微或纳米粒子的微乳法合成体系。在水(HNO<sub>3</sub>)/Span80-Tween60/环己烷体系中水解硅酸乙酯(TEOS)合成了 110~550 nm 的单分散酸性超微二氧化硅粒子, 研究了  $R(n_w/n_s)$  和  $H(n_w/n_{TEOS})$  对粒径的影响, 随着  $R$  的增大, 粒径越小, 达到最小值再增大;  $H$  越高, 粒径越大。提出了 W/O 微乳体系酸催化水解 TEOS 合成二氧化硅粒子的过程模型, 指出酸催化过程中缩聚凝缩是晶核长大的重要方式。

**关键词:** W/O 微乳体系; 单分散酸性二氧化硅; TEOS; 酸催化

中图分类号: O647.2; TQ127.2

文献标识码: A

## Synthesis of monodisperse superfine silica with acid-catalytic hydrolysis of TEOS in W/O microemulsion

CHEN Xiao-quan, GU Guo-bang

(College of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** Effects of surfactant Span80-Tween60 mixtures with different HLB on the solubilization of acid water microemulsion are studied. The most efficient HLB is about 13. Monodisperse superfine silica particles of 110~550 nm size were synthesized in water (HNO<sub>3</sub>)/Span80-Tween60/cyclohexane with hydrolysis of tetraethyl orthosilicate(TEOS). Effects of  $R(n_w/n_s)$  and  $H(n_w/n_{TEOS})$  on particle size are studied. Results show that as  $R$  increases the size becomes smaller and then get larger again after reaching the minimum, and the bigger the  $H$  number, the larger the particle size. A process model of monodisperse acid silica particle with acid-catalytic hydrolysis of TEOS in W/O microemulsion is proposed. It is also pointed out that polycondensation is an important way of crystal nucleus growth in the process.

**Key words:** W/O microemulsion; monodisperse acid superfine silica; TEOS; acid catalysis

单分散二氧化硅球形粒子粉体或溶胶在高科技工业和科学研究中都有非常重要的应用。工业领域主要包括精细陶瓷、催化剂、色谱分离、高分子材料改性剂、乳化助剂和颜料等; 涉及到分散体粒子稳定性和相互作用的理论研究中, 常常用球形的二氧化硅粒子作为模型体系; 单分散二氧化硅也用于近几年发展的多组分复合粒子的研究中。

制备高纯度二氧化硅的主要原料是硅酸乙酯(TEOS), 1968 年 Stöber 等人<sup>[1]</sup>首次报道了催化 TEOS

水解制备纳米二氧化硅粒子的方法, 多年来这一方法得到了较为详尽的研究<sup>[2,3]</sup>, 该法制得的二氧化硅粒径在几十到几百纳米。微乳法<sup>[4~8]</sup>是单分散二氧化硅粒子的另一个制备方法, 能形成没有粘连单分散性好的二氧化硅球形粒子。Arriagada 等人<sup>[4,5]</sup>和 Kust 等人<sup>[6]</sup>用氨作为碱性催化剂在反胶束中水解 TEOS 合成了从几十纳米到一千纳米的二氧化硅粒子, 研究了水与表面活性剂的摩尔比、水与 TEOS 的摩尔比、氨的浓度和有机相的类型对二氧化硅粒

收稿日期: 2001-12-06

作者简介: 陈小泉, 男, 1963 年生, 博士生, 副教授; 古国榜, 男, 1937 年生, 大学, 教授, 博导, 主要从事纳米材料的制备及光催化降解环境有机污染物的研究。

径的影响。

不同的合成方法制得的二氧化硅的表面特性也会有所不同,在低碳醇体系中 TEOS 的酸催化水解只能形成条形二氧化硅,但是在微乳体系中可形成球形二氧化硅粒子。Esquena 等人在反胶束中合成了 2~1 000 μm 的二氧化硅球形粒子<sup>[7]</sup>,并证实酸催化得到的二氧化硅较氨水催化的产物在某些方面表现出更为优越的性质,Jafelicci Jr. 等人合成了 1~10 μm 的二氧化硅<sup>[8]</sup>。在复合表面活性剂反胶束微乳体系中,数百纳米酸性二氧化硅粒子的合成尚未见报道。

笔者研究了微乳化酸性水溶液非离子表面活性剂 Span80-Tween60 双组分体系的配比选择,在水(HNO<sub>3</sub>)/Span80-Tween60/环己烷体系中水解 TEOS 合成 110~550 nm 的无钠离子单分散酸性超微二氧化硅粒子,提出微乳反胶束酸催化水解 TEOS 合成二氧化硅粒子的过程模型,并讨论  $n_{水}/n_{表}(R)$  和  $n_{水}/n_{TEOS}(H)$  对二氧化硅粒径的影响。

## 1 实验过程

### 1.1 实验材料

硝酸和环己烷,分析纯;TEOS,化学纯;Span80 和 Tween60,进口分装,纯度大于 98%,125℃ 烘干 2 h,置于干燥器中备用。

### 1.2 Span80-Tween60 复配体系对酸性水微乳化力的测定

称取不同量的 Span80 和 Tween60,溶于环己烷,得到不同 HLB 值的表面活性剂溶液。混合表面活性剂的 HLB,按  $HLB = HLB_S \cdot w_S + HLB_T \cdot w_T$  计算。式中,HLB 为 Span80-Tween60 混合体系亲水亲油平衡值,HLB<sub>S</sub> 和 HLB<sub>T</sub> 为 Span80 和 Tween60 的亲水亲油平衡值, $w_S$  和  $w_T$  为 Span80 和 Tween60 的质量分数。

在(25±1)℃ 恒温下,向上述不同 HLB 值的表面活性剂环己烷溶液中滴加 2.4 mol/L 的硝酸溶液,每分钟 1 滴,固定磁力搅拌速率,记录溶液由浊变清和由清变浊所用的酸性水体积。

### 1.3 微乳溶液的配制

按 Span80-Tween60 复配体系 HLB 值为 13 称取一定量的 Span80 和 Tween60,溶于环己烷,得到一定浓度的表面活性剂溶液。Span80-Tween60 复配表面活性剂平均分子量按下式计算:

$$M_{\Psi均} = M_S \cdot M_T / (w_S \cdot M_S + w_T \cdot M_T)$$

式中: $M_{\Psi均}$  为 Span80-Tween60 复配体系平均相对分

子质量, $M_S$  和  $M_T$  为 Span80 和 Tween60 的相对分子质量。

当 HLB 为 13 时,Span80-Tween60 复配表面活性剂平均相对分子质量为 954.3。在高速磁力搅拌下,滴加硝酸水溶液,继续搅拌 15 min,得到透明的微乳反胶束溶液。

### 1.4 二氧化硅粒子的制备和粒径测定

将上述微乳溶液 25 ml 加入带螺旋盖的玻璃瓶中,搅拌滴入 TEOS,旋紧瓶盖,室温下反应 12 h,铜网滴样,用显微电镜(日本产 JEM-100CX II 型)观察粒径形貌,选取 100 粒计算平均粒径。反应产物经回旋分离,洗涤干燥后可得二氧化硅粉体。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 不同 HLB 值的 Span80-Tween60 复配体系对酸性水的乳化力

在反胶束微乳法制备单分散二氧化硅的方法中,表面活性剂的选用非常重要,一定 HLB 值的 Span80 和 Tween60 复配体系的某些性质存在正协同作用,对酸性水溶液有良好的乳化作用和增溶力。图 1 是不同 HLB 值的 Span80-Tween60 复配物、环己烷和酸性水溶液的相图,a 线和 b 线之间是透明的均相区,a 线上方和 b 线下方均为不透明的多相区。

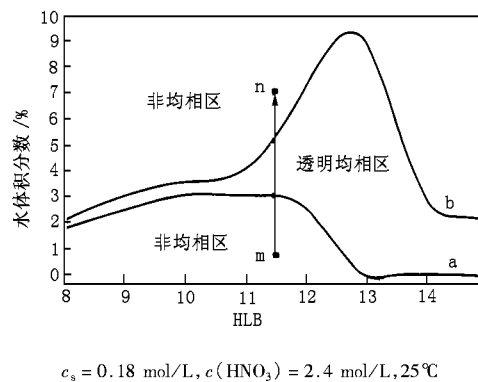


图 1 Span80-Tween60 复配物、环己烷和酸性水在不同 HLB 值下的相图

图 1 表明 Span80-Tween60 复配物微乳化酸性水溶液的最佳 HLB 值在 13 左右。一般情况下,低的 HLB 值时有利于形成 W/O 型乳液,最适宜的 HLB 值范围是 4~7<sup>[9]</sup>。Span80-Tween60 复配体系在高的 HLB 值时更有利于形成 W/O 型微乳液,并且表现出一个最佳的 HLB 值,这是该复配体系特别的地方。这一现象可以从微乳液形成机理之一的几何排列模型加以解释<sup>[10]</sup>,Span80 和 Tween60 的结构式如图 2

中的 a 和 b, Tween60 的结构式中存在聚氧乙烯链段, 对水有好的亲和力, HLB 值为 14.9, 但是亲水头太大不利于形成疏水端凸向油相的 W/O 型胶束。当一定量的 Span80 (HLB 为 4.3) 加入后, 表面活性剂膜的结构发生了变化, 由于 Span80 存在双键, 其分子成折线形, 这一折线形状分子插入 Tween60 的膜层, 使亲油端体积增大, 从几何形状来看, 有利于形成亲油基凸向油相的膜层, 得到 W/O 型微乳液, 但是加入太多的 Span80, 会形成局部的有序排列, 失去了使混合膜疏水基增大的效应。因此, 只有当掺入少量的 Span80, HLB 值在 13 左右时, 体系表现出优良的酸性水微乳化增溶力, 再加入更多的 Span80、HLB 变小时, 体系乳化力将减弱。

不同浓度的表面活性剂环己烷溶液对酸性水溶液的增溶量不同, 在一定浓度范围内, 表面活性剂的浓度越高, 增溶量越大, 因为表面活性剂浓度越大, 体系中含亲水的羟基和聚氧乙烯链段的质量比越高, 溶水量越大。

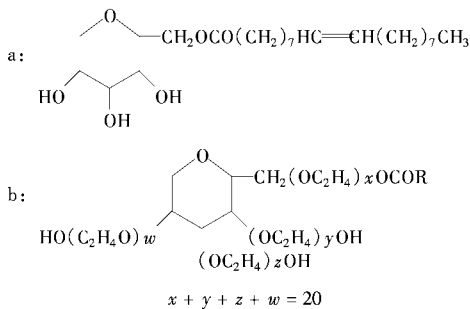
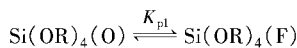


图 2 Span80 and Tween60 的结构

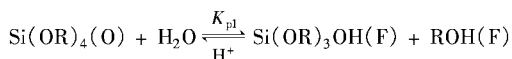
## 2.2 W/O 微乳体系酸催化水解 TEOS 形成二氧化硅粒子的一般过程

把 TEOS 加入 W/O 微乳体系形成二氧化硅粒子过程主要分为如下步骤。

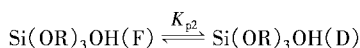
① TEOS 渗入表面膜层:



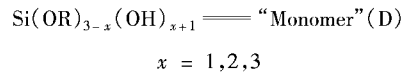
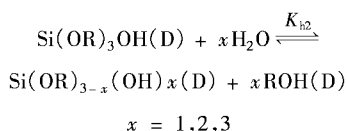
② 在膜层中发生部分水解:



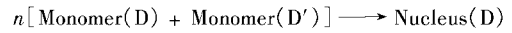
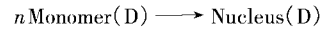
③ 水解单体分配进行水核:



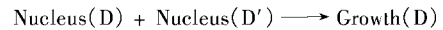
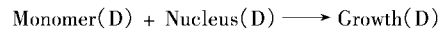
④ 水核中的水解反应:



⑤ 晶核的形成:



⑥ 晶核的生长:



TEOS 分子是疏水性分子, 并不能直接进入反胶束水核发生水解反应, 但是由于反胶束表面活性剂层存在间隙, 而且胶束之间以及胶束油相之间都存在快速的分子交换(纳秒数量级的时间内)<sup>[10]</sup>, 因此 TEOS 分子将从油相渗入胶束的膜层, 并在膜层中发生部分水解, 形成单羟基硅酸酯单体, 分配进入水核。单羟基硅酸酯能够分配进入水核可以从中碳醇类化合物在反胶束中的分配<sup>[11]</sup>得到间接的证明, 因为它们的极性有一定相似性。进入水核的单体进一步发生水解, 生成多羟基硅酸酯或硅酸分子, 这些水解产物都被称为单体。当水解单体达到一定数目, 会缩聚形成晶核(Si—O—Si 键形成)。

水解初期就形成晶核, 在 Artaki 等人<sup>[12]</sup>对 TEOS 水解过程的研究中证明了这一点。由于不同胶束内核中物质分子的快速交换, 形成晶核的单体可以属于同一胶束内核, 也可以存在于不同的内核。水解前期形成晶核的数目是影响粒径的重要因素, 对于一定量的 TEOS, 形成晶核数越多, 最后得到的二氧化硅粒径越小, 反之则越大。随着水解的进行, 形成的晶核逐渐长大成稳定的二氧化硅粒子, 晶核长大的方式可以分为两种, 一种是其表面吸附单体发生缩聚长大, 这是一连续过程, 使粒子粒径分布窄; 另一种方式是晶核之间缩聚凝结长大, 形成的粒子粒径分布较宽。碱催化下晶核的长大主要是前一种方式<sup>[13]</sup>; 酸催化下晶核的长大常常主要以缩聚凝结的方式进行, 这是因为酸性环境中, 晶核表面的部分羟基质子化而带上正电性, 在晶核的碰撞中吸引另一晶核的 Si—OH 或 Si—OR, 发生电子迁移, 导致脱水或脱醇聚合<sup>[14]</sup>, 使晶核凝结形成更大的晶核或稳定的二氧化硅粒子, 晶核以凝结的方式长大不能均匀地进行, 因此酸催化得到的二氧化硅粒子大小有时并不十分统一(见图 3)。

反胶束微乳体系水核中的物质在发生快速交换时, 晶核进行吸附长大和凝结长大的过程可以用胶束的碰撞合并和再分裂模型说明, 并且假设每一次再分离后的胶核数目要小于合并前的数目, 也就是

胶束内核有所增大,这一过程随着稳定二氧化硅粒子的形成而减弱和停止。由于反应体系最后得到的粒子数目比胶束的数目小4~6个数量级<sup>[15]</sup>,上面的假设应该是合理的。也可以认为再分裂胶束的长大,是由于单体的形成、晶核的形成和生长使水核与表面活性剂界面张力逐渐发生变化的结果。图3-b中有的团聚粒子保留了合并或再分裂过程的中间状态。

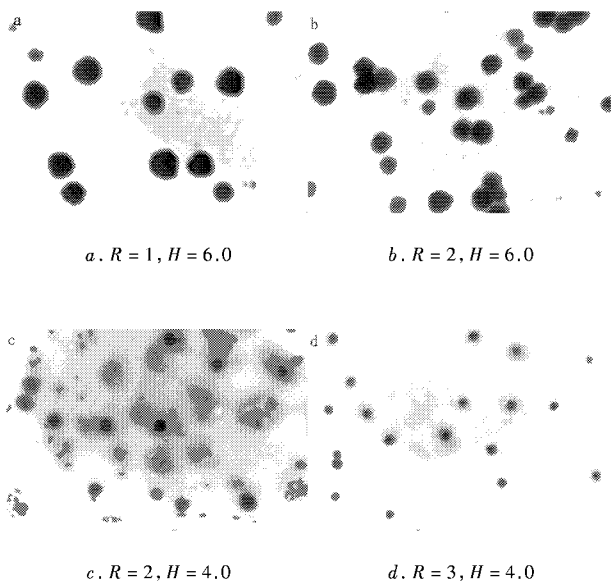
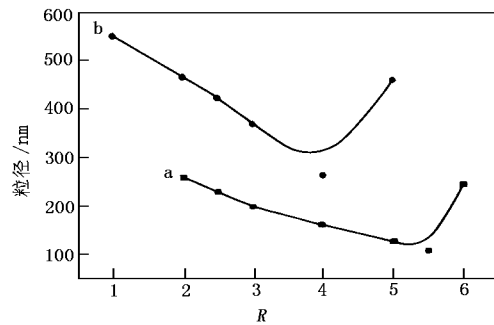


图3 不同R值下的SiO<sub>2</sub>粒子的TEM照片

### 2.2.1 水与表面活性剂的摩尔比对粒径的影响

在微乳反应体系中,决定胶束和水核大小的直接因素是水和表面活性剂的摩尔比(R)值<sup>[15]</sup>,胶束的内核作为微反应器,它的大小和产物的粒径密切相关,因此微乳法制备二氧化硅过程中,R是影响粒径的主要因素。图4是2个不同H(水与TEOS的摩尔比)值下R值与粒径的关系,随着R值的增大粒径减小,达到最小值以后再增大。碱催化反应中也有相似的变化趋势<sup>[16]</sup>。二氧化硅随R的变化与内核中水的形态和胶束的结构有关。微乳反胶束中的水分子有不同的形态<sup>[15,17]</sup>,可以分为结合水、自由水和半自由水,低R值时,大部分水与表面活性剂的羟基通过氢键结合,H<sup>+</sup>有助于这种结合,自由水的减少不利于TEOS的水解;另一方面在低R时微乳胶束膜层的表面活性剂密度增大,变形性减小,不利于TEOS的渗入和部分水解,在水核中也存在立体限制因素,在自由水少的情况下,酸性环境中羟基硅酸酯更容易与表面活性剂的羟基和烷氧基形成氢键,变形性减弱,影响水解。因此,R越小,水核中单

体数目有限,具有形成晶核所需最小单体数的水核数目越少,晶核的形成主要通过水核之间单体的交换,这种方式成核总数目较水核内部单体结合成核数目小,得到的二氧化硅粒径大。而且酸催化下,自由水越少,越有利于缩聚<sup>[14]</sup>,晶核通过多核缩聚凝结生长的几率越大,粒径越大,而且粒子的大小差别越大。随着R的增大,水核中的自由水增多,TEOS的水解环境得以改善,单个水核中单体数目增多更有利于水核内部成核,总的晶核数目增多,二氧化硅粒径减少。如图3中a、b、c、d所示,在2种不同的H值下,R越小粒子越大,粒径大小差别也越大。图3c中仍然存在凝结过程的中间态。



1— $c_s = 0.25 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{HNO}_3) = 2.4 \text{ mol/L}$ ,  $H = 4.0$ ;  
2— $c_s = 0.25 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{HNO}_3) = 2.4 \text{ mol/L}$ ,  $H = 6.0$

图4 不同H值下R值与粒径的关系

但是二氧化硅的粒径并没有单调地减小,当R超过一定值,粒径从减小变为增大,因此R对粒径的影响必然会有两个相反的因素,这两个因素在不同的情况下分别起主导作用。R越大反胶束内核自由水越多,有利于TEOS的水解,形成的晶核数目增多,使粒径减小;另一方面,随着R的增大,胶束间物质的交换速率增大<sup>[18]</sup>,晶核碰撞凝结的机会增多,粒径增大。当R值达到一定值,后者的影响更为突出,使粒径随R的增大而增大。

### 2.3 水与TEOS的摩尔比对二氧化硅粒径的影响

图5是H(水与TEOS的摩尔比)的变化对二氧化硅粒径的影响。实验过程中,R不变,减小TEOS的量,得到不同H值下的二氧化硅,粒径随H的增大而增大。在胶束结构数目相同的情况下,H增大,TEOS对应的水分子增多,水解越充分,晶核表面有更多的羟基,在酸性条件下有利于它们之间的缩聚凝结;另一方面,TEOS的浓度减小,水解前期形成的晶核数目越小。因此缩聚凝结核生长增多,晶核数目减少都使粒径随H的增大而增大。

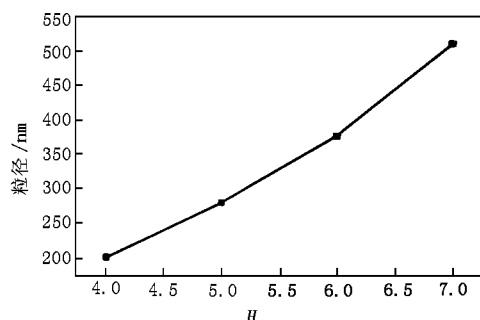


图 5  $H$  的变化对二氧化硅  
粒径的影响

### 3 结论

(1) 一般情况下, 相对低的 HLB 值有利于形成 W/O 乳化液, 但是对于 Span80-Tween60 表面活性剂复配体系, 却在高的 HLB 值下表现出对酸性水溶液有好的微乳化增溶力, 最佳 HLB 值在 13 左右, 这种情况可能与 Span80 分子中的双键有关。

(2) W/O 微乳酸催化水解 TEOS 合成二氧化硅的过程中, 晶核之间缩聚凝结是晶核长大的重要方式, 这种方式得到的粒子大小难以统一。

(3) W/O 微乳酸催化水解 TEOS 合成二氧化硅时,  $R$  对粒径的影响与碱催化有相似的规律, 随着  $R$  的增大粒径减小, 达到一最小值再增大;  $H$  也影响二氧化硅的粒径,  $H$  越高, 粒径越大。

(4) 在 2.4 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液/0.25 mol/L Span80-Tween60/环己烷微乳体系中, 不同的  $R$  和  $H$  值下, 酸催化水解 TEOS 可以得到 110 ~ 550 nm 的单分散酸性二氧化硅。

### 参考文献

[1] Fu X, Qutubuddin S. Synthesis of titania-coated silica nanoparticles using ono-ionic water-in-oil[J]. Colloids and Surfaces, 2001, 178: 151 ~ 156

[2] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of mono-disperse silica spheres in the micron size range[J]. J Colloid Int Sci, 1968, 26: 62 ~ 69

[3] Sadasivan S, Dubey A K, Li Y, et al. Alcoholic solvent effect on silica synthesis: NMR and DLS investigation[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 1998,

12: 5 ~ 14

[4] Chen S L. Preparation of monosize silica spheres and their crystalline stack[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 142: 59 ~ 63

[5] Arriagada F J, Osseo-Asare K. Controlled hydrolysis tetraethoxysilane in a nonionic water-in-oil microemulsion: A statistical model of silica nucleation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 154: 311 ~ 326

[6] Arriagada F J, Osseo-Asare K. Synthesis of nanosize silica in nonionic water-in-oil microemulsion: effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration[J]. J Colloid Interface Sci, 1999, 211: 210 ~ 220

[7] Kust P R, Hendel R A, Markowitz M A, et al. Effect of surfactant and oil type on the solution synthesis of nanosized silica[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 168: 207 ~ 214

[8] Esquena J, Pons R, Azemar N, et al. Preparation of monodisperse silica in emulsion media[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 123 ~ 124: 575 ~ 586

[9] Jafelicci M Jr, Davolos M R, dos Santos F J, et al. Hollow silica particles from microemulsion[J]. J Non-Crystalline Solids, 1999, 247: 98 ~ 102

[10] 崔正刚, 殷福珊. 微乳化技术及应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1999. 19, 89

[11] Zana R. Microemulsions: Structure and dynamics[M]. in: Friberg S E, Bothorel P. CRC Press, Boca Roton, Fla., 1987, 153

[12] Kumar C, Balasubramanian D. Studies on the triton X-100: alcohol: water reverse micelles in cyclohexane[J]. J Colloid and Interface Sci, 1979, 69(2): 271 ~ 279

[13] Artaki I, Bradley M, Zerda T W, et al. NMR and Raman study of the hydrolysis reaction in Sol-Gel processes[J]. J Phys Chem, 1985, 89: 4399 ~ 4404

[14] Chang C L, Fogler H S. Kinetics of silica particle formation in nonionic W/O microemulsion from TEOS[J]. AIChE J, 1996, 42(11): 3153 ~ 3163

[15] Thomas F, Abd K L. Kinetics and mechanism of formation of quantum-sized cadmium sulphide particles in water-aerosol-OT-oil microemulsions[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1990, 86: 3757 ~ 3762

[16] 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 ~ 369

[17] 马刚, 翁诗甫, 吴瑾光. KDEHP-HDEHP 微乳体系中水结构的 FTIR 研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(2): 168 ~ 171

[18] Jain T K, Varshney M. Structural studies of serosol OT reverse micellar aggregates by FT-IR spectroscopy[J]. J Phys Chem, 1989, 93: 7409 ~ 7416 ■

欢迎订阅 2002 年《现代化工》, 错过邮局订阅者, 可与编辑部直接  
联系补订。