

表面活性剂对二氧化硅空心微球结构的影响

乐 园¹ 陈建峰¹ 汪文川²

(1.北京化工大学教育部超重力工程研究中心,北京 100029;
2.北京化工大学分子和材料模拟实验室,北京 100029)

摘要:分别在阳离子和阴离子两种不同类型表面活性剂的存在下,用正硅酸乙酯(TEOS)为硅源包覆纳米尺度的碳酸钙颗粒,去除表面活性剂和碳酸钙,得到了二氧化硅空心微球。用 TEM、XRD 及低温氮吸附等测试手段对这类材料进行了表征,研究了表面活性剂对样品结构的影响。结果表明,在合成中加入表面活性剂,使二氧化硅空心微球的球壳上出现了介孔相,改善了样品的孔结构。空心微球的 BET 比表面积为 399~898 m²/g,明显高于未加表面活性剂的样品。

关键词:表面活性剂;空心微球;介孔结构

中图分类号:TQ127.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)03-0043-03

Effect of surfactant on structure of silica hollow microspheres

LE Yuan¹, CHEN Jian-feng¹, WANG Wen-chuan²

(1. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Laboratory of Molecular and Materials Simulation, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The silica hollow microspheres was prepared by using CaCO₃ nanoparticles as core template and TEOS as silica source. Cationic surfactant and anionic surfactant were used in the synthesis. TEM, XRD and nitrogen adsorption were employed to characterize the prepared materials and the effects of the surfactants on the structure of the materials were analyzed. Experimental results indicated the walls of the as-prepared materials displayed mesopores characteristics, which meant both surfactants could improve the structure of the hollow microspheres. Meanwhile, the BET surface areas of the samples produced by using the surfactants were 399-898 m²/g, which were much higher than that of the sample without surfactant in it.

Key words: surfactant; hollow microspheres; meso-structure

近年各种特殊的纳米结构和特殊形貌的纳米材料,包括空心微球型(hollow microspheres)纳米结构材料引起了广泛关注。空心微球是由核/壳复合结构材料演变而来,可以通过调节异质核/壳复合粒子的结构、尺寸及成分达到对其性质的可控调节,从而实现对其光学、热学、电学、磁学以及催化性质的大范围裁剪^[1-2]。由于这类材料的空心部分可容纳大量的客体分子或大尺寸的客体,可以产生一些奇特的基于微观“包裹”(encapsulation)效应的性质,使得空心微球在医药、生化、材料等许多技术领域都有重要的作用^[3-4]。由于二氧化硅材料的无毒性和多孔性,对二氧化硅空心微球制备方法的研究日益增多^[5-6]。笔者则首次在合成中加入表面活性剂,用四乙氧基硅烷(TEOS)为硅源包覆 CaCO₃ 纳米粒子,

通过高温煅烧和化学反应去除有机物和 CaCO₃,合成出了具有高比表面积、壳壁上含有介孔的二氧化硅空心微球。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

具有立方晶相,粒度分布均匀,平均粒径为 45 nm 的 CaCO₃ 颗粒,北京化工大学教育部超重力中心用超重力法制备^[7];无水乙醇,氨水,TEOS,十六烷基三甲基溴化胺(CTAB),非离子型表面活性剂 Brij-56(鲸蜡醇聚氧乙烯醚),均为分析纯。

1.2 样品合成

以 CTAB 为例,将 CaCO₃ 加入到无水乙醇中,超声分散 30 min,形成悬浮液;配制 CTAB 质量分数为

收稿日期:2003-12-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.20236020),国家高新技术发展计划(863 计划)资助项目(No.2002AA327100)

作者简介:乐园(1967-),女,博士生;陈建峰(1965-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事超重力工程技术及应用、纳米材料科学与技术等方面的研究,通讯联系人,010-64434786,chenjf@mail.buct.edu.cn。

5%的水溶液。将溶液加入悬浮液中,搅拌 1 h,然后加入氨水调节 pH 值为 10,再加入 TEOS。混合体系的摩尔组成为 $n(\text{TEOS}):n(\text{CTAB}):n(\text{CaCO}_3):n(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{EtOH})=1:0.3:2.4:11:144:58$ 。将反应混合物继续搅拌一段时间后,在室温下陈化 24 h 得白色固体,过滤,洗涤并干燥。在空气气氛下,以 $1^\circ/\text{min}$ 的速率控制升温至 550°C ,加热 5 h 煅烧除去 CTAB,得到 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 核壳复合物。将此复合物在稀酸溶液中浸渍过夜,除去 CaCO_3 得到二氧化硅空心胶囊。

用 Brij-56 及不加表面活性剂合成二氧化硅空心胶囊的实验步骤类似于以上所述。

1.3 表征方法

样品的物相和结构用 X 射线衍射仪(日本理学 D/max 2500 VB 2 + /PC 型)测定,光源采用 Cu 靶 K_α 辐射,管压 40 kV,管流 50 mA,接收狭缝 0.05 mm,发射和散射狭缝均为 0.167° ,扫描范围 2θ 为 $0.5^\circ \sim 10^\circ$ 。用多功能物理吸附仪(美国迈克公司 ASAP2010)采用氮气吸附容量法测定比表面积和孔结构,比表面积用 BET 法测算,孔径用 BJH 法测定。样品的形貌通过透射电镜(TEM,日本 HITACHI-800 型)拍摄获得。

2 结果和讨论

2.1 合成样品的结构和机理分析

图 1 为采用不同的表面活性剂制备的样品的 TEM 照片,图 1(a)、图 1(b)、图 1(c)分别是用 CTAB、Brij-56 制备的和不加表面活性剂合成出的样品。从图中可以看出黑色为球壳,白色为空心,所有样品都具有空心球状结构,球的内径为 $40 \sim 120 \text{ nm}$,球壳的厚度为 20 nm 左右,可见表面活性剂对样品的形貌影响不大。由于核模板是纳米尺度,纳米粒子的表面效应使其表面能和表面结合能都迅速增大,极易发生晶体团聚,分散性能差,此时 SiO_2 可能不是全部包覆于单个 CaCO_3 晶体上,而是有一些包覆在 CaCO_3 的聚集体上,使得球的内径增大。

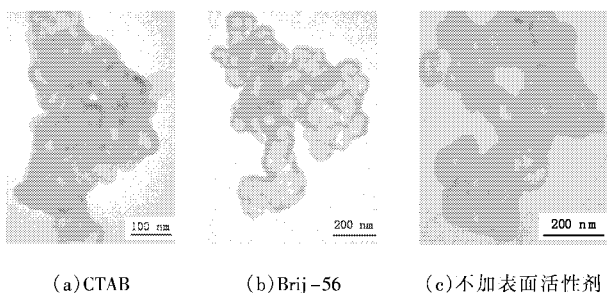


图 1 SiO_2 空心微球的 TEM 照片

图 2 是用不同的表面活性剂合成的二氧化硅空心微球的 XRD 谱图,用 CTAB 合成的空心球,其 XRD 谱在 $2\theta = 2.60^\circ$ 有一个明显的衍射峰,对应的 $d_{(100)}$ 值为 3.394 nm ;用 Brij-56 合成的样品在 $2\theta = 0.95^\circ$ 有一个衍射峰,其对应的 $d_{(100)}$ 值为 9.330 nm ;而不用表面活性剂的样品在衍射范围内没有衍射峰。样品的结构和表面活性剂有密切关系,在低角度范围出现衍射峰,说明材料中存在长程有序的孔结构。根据实验结果和胶束理论,可以认为表面活性剂作用在 CaCO_3 颗粒表面,形成了胶束,TEOS 水解后在这种胶束表面形成了聚合物,去除表面活性剂则形成介孔相,去除 CaCO_3 形成了空心球。此外,从图中还可看出样品(a)的衍射峰强度明显强于样品(b),表明 CTAB 形成的胶束要比 Brij-56 规整。

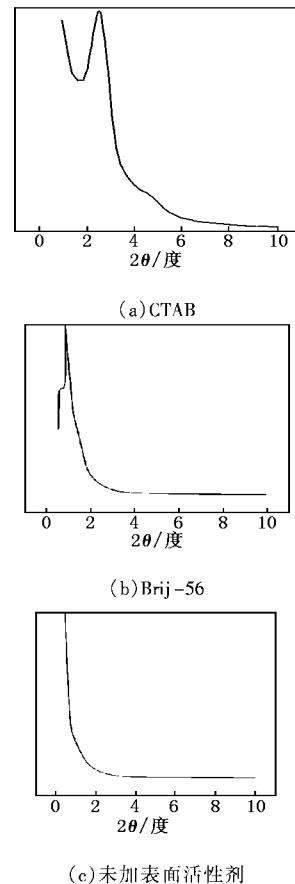
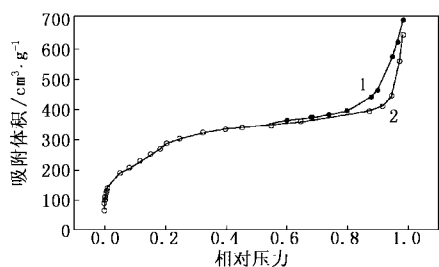


图 2 SiO_2 空心微球的 XRD 谱图

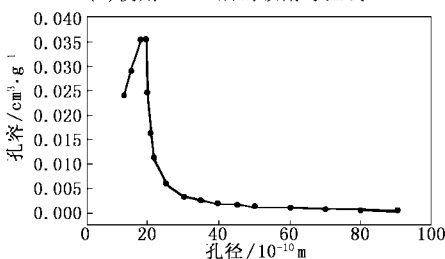
2.2 氮气吸附和孔分布

图 3 给出了 3 个试样的 N_2 吸附等温线(吸附体积为标准状况下)和 BJH 法孔径分布曲线,从 3 条吸附曲线可以看出,使用 CTAB 后的样品的吸附曲线为朗格缪尔 IV 型,有一个小回滞环,在低压区(相对压力 $p/p_0 = 0.10 \sim 0.30$)存在一个小的阶跃吸附,说明在空心球的球壁上有介孔结构,BJH 法测定出的

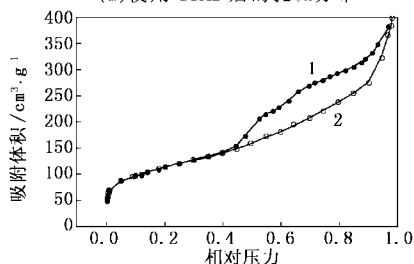


1—脱附;2—吸附

(a) 使用 CTAB 后的吸附等温线

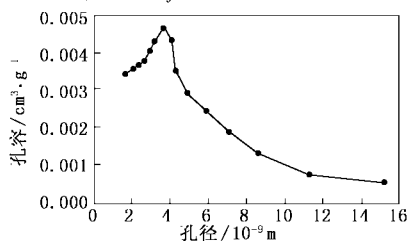


(b) 使用 CTAB 后的孔径分布

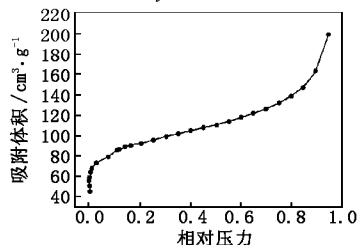


1—脱附;2—吸附

(c) 使用 Brij-56 后的吸附等温线



(d) 使用 Brij-56 后的孔径分布



(e) 未加表面活性剂的吸附等温线

图3 SiO₂ 空心微球的 N₂ 吸附等温线和 BJH 法孔径分布曲线

最可几孔径为 1.8 nm。使用 Brij-56 后的样品的吸附等温线属于朗格缪尔 II 型,有明显的回滞环,说明球壳上孔的孔径较大,孔径分布要比使用 CTAB 后的样品的孔分布宽,最可几孔径是 3.8 nm。未用表面活性剂样品的吸附曲线为典型的 I 类,用 BJH 法未测出孔径分布,说明这种空心球壁面上的孔主要是微孔。3 种样品的比表面积、孔径和孔容分别列于表 1,可看出用 CTAB 制备的样品的比表面积最大,吸附量最大,因而孔容最大;而不加表面活性剂的样品的比表面积最小,吸附量最小,孔容也最小。说明在合成过程中加入表面活性剂可改变胶束结构,提高聚合体的规整程度,从而改善孔的结构,提高样品的比表面积,其中阳离子表面活性剂的作用最为明显。

表 1 SiO₂ 空心微球的孔结构参数

样品	表面积(BET)/ m ² ·g ⁻¹	最可几孔径/ nm	孔容/ cm ³ ·g ⁻¹
使用 CTAB	898	1.8	0.93
使用 Brij-56	399	3.8	0.51
未加表面活性剂	280	—	0.15

3 结语

利用表面活性剂、TEOS 和纳米 CaCO₃ 制备二氧化硅空心微球,用 TEM、XRD 和 N₂ 吸附等测试手段表征了材料的形貌和结构。实验结果表明,在合成中加入阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂,可以提高球壳上孔结构的规整性,使空心球的球壳上产生了介孔结构,同时还显著地提高材料的比表面积。实验结果还表明阳离子表面活性剂更适用于制备高比表面、大孔容的二氧化硅空心微球。

参考文献

- [1] Caruso F. [J]. Chem Eur J, 2000, 6: 413 - 419.
- [2] Eiden S, Maret G. [J]. J Colloid Interface Sci, 2002, 250: 281 - 284.
- [3] Zhu J J, Xu S, Wang H, *et al.* [J]. Adv Mater, 2003, 15: 156 - 159.
- [4] Tartaj P, Gonzalez-Carreno T, Serna C J. [J]. Adv Mater, 2001, 13: 1620 - 1624.
- [5] Bamnolker H, Nitzan B, Gura S. [J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16: 1412 - 1415.
- [6] Caruso F, Caruso R A, Mohwald F. [J]. Chem Mater, 1999, 11: 3309 - 3314.
- [7] Cheng J F, Wang Y H, Guo F, *et al.* [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 3: 948 - 954. ■

欢迎订阅 2004 年《现代化工》月刊,全年 12 期,定价 120 元。全国各地邮局均可订阅,邮发代号 82-67。读者也可直接向编辑部订阅。