文章编号:1000-5773(2012)06-0627-05

不同前驱体相对摩尔量对气相爆燃制备纳米 SiO_2 的影响*

闫鸿浩,席树雄,李晓杰,王小红,黄先超

(大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室,辽宁大连 116023)

摘要:以 $SiCl_4$ 为前驱体,以空气和氢气的混合气体为爆源,通过改变前驱体的相对摩尔量,考察前驱体的相对摩尔量对产物的影响。通过 X 射线荧光谱(XRF)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)等测试手段对纳米 SiO_2 粉体进行表征及分析。通过 XRF 对产物进行成分分析,测得实验所得产物主要由 SiO_2 组成,且纯度达到 99.9%以上;由 XRD 分析得知,生成的 SiO_2 产物属于典型的非晶态结构;由 TEM 图像可以看出,随着前驱体相对摩尔量的增加,所得到的产物粒子逐渐出现粘结,分散性下降,前驱体相对摩尔比应该控制在 1.5 以内。

关键词:纳米颗粒;气相爆燃;二氧化硅(SiO_2)

中图分类号:O521.2;O389 **文献标识码**:A

1 引 言

纳米二氧化硅(SiO_2)是纳米材料中的一员,表面结构存在不饱和的残键及不同键合状态的羟基,是一种非晶态的白色粉末,具有无毒、无污染、质轻等特点[1-2]。由于其比表面积大、分散性好、化学纯度高,具有许多优良的特性,如具有量子尺寸、量子隧道效应,具有特殊的光、电特性与高磁阻现象、非线性电阻现象,以及高温下仍具有高强度、高韧性、稳定性好等特性,因此在电子封装材料、高分子复合材料、塑料、涂料、橡胶、粘结剂及化妆品等产品中得到广泛应用[3-6]。

制备纳米 SiO_2 颗粒的方法可分为干法和湿法两大类。干法包括气相法和电弧法。用干法制备出的纳米 SiO_2 颗粒具有纯度高、性能好的特点,但其生产成本高,能耗大。湿法有沉淀法、凝胶法和微乳液法等,其中溶胶-凝胶法可在低温下制备,反应条件温和,但传统的方法成本较高,在干燥过程中,由于溶剂和水分挥发,导致材料产生收缩。而结合超临界流体技术,可以使产物的比表面积进一步提高,粒度更加均匀[7-8]。微乳液法易操作,容易实现连续化生产,制备出的纳米 SiO_2 颗粒呈球形,粒径在 15~35 nm 之间,且比表面积高,但成本高,产品中的有机成分难以去除,容易造成环境污染[9]。而沉淀法生产流程简单、能耗低,是目前主要的制备方法[10]。我们已经对气相爆轰制备纳米 SiO_2 颗粒的方法进行了研究,并成功地制备出了纳米 SiO_2 颗粒,初步探索研究了不同初始温度下对产物形貌、颗粒大小及分散性等的影响。因此,本研究在此基础上,进一步研究不同前驱体相对摩尔量对制备出的纳米颗粒的影响。

* **收稿日期**:2011-05-29;**修回日期**:2012-02-15

基金项目:国家自然科学基金(10872044,10972051,10902023);辽宁省自然科学基金(20082161)

作者简介:闫鸿浩(1975—),男,博士,副研究员,博士生导师,主要从事爆炸加工、工程爆破、气相爆轰合成研究. E-mail:yanhh@dlut.edu.cn

2 实 验

2.1 实验试剂及仪器

实验试剂为 $SiCl_4$ 溶液(纯度 99%)。实验仪器包括:电热恒温干燥箱、真空泵、温控气相爆轰管、加热制冷循环器及起爆器等。

2.2 实验过程

将温控气相爆轰管(见图 1)密封,用加热制冷循环器将爆轰管加热至 120 ℃($SiCl_4$ 沸点为 57.6 ℃),在该温度下能保证 $SiCl_4$ 完全汽化。加热完毕后用真空泵将气相爆轰管内抽成真空,再将 $SiCl_4$ 溶液注入到爆轰管内,静置几分钟待其汽化完全后,通过观察爆轰管上真空表的指针变化,可以得知汽化是否完全,若汽化完全或基本汽化,则打开阀门迅速通入一定量的氢气(氢气的通入量可由真空表上数值换算得到),通完氢气之后,阀门继续打开,利用爆轰管内的负压,把空气吸进爆轰管直至真空表读数为零,关闭阀门。静置 5 min 左右,待爆轰管内的气体完全混合后,用起爆器点火起爆。爆轰结束后,收集管内的爆轰产物,该产物经水洗、过滤、烘干后收集。然后对该产物进行进一步检测,通过 CSS-2205型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测试出,所得产物的主要成分为 SiO_2;通过 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析所得产物的晶型,测定参数为:Cu 靶(K_α,$\lambda=0.15406$ nm),管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 5°/min,扫描范围:10°~90°;通过 Tecnai $G^2$20 S-Twin 型透射电镜对产物的粒径大小、形貌及分散性进行表征。

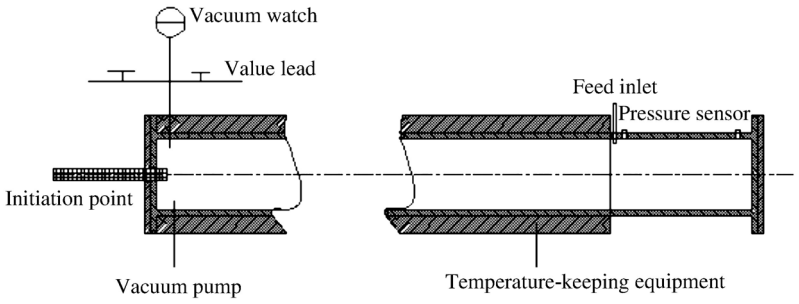


图 1 爆轰管简图

Fig. 1 Schematic of explosion tube

2.3 合成原理及实验参数

本实验以 H_2 与空气为爆源,以 $SiCl_4$ 为前驱体,二者混合后通过加热到 120 ℃,在爆轰管内引爆,生成白色棉絮状的 SiO_2 纳米颗粒。其反应方程式为

$$SiCl_4(g)+O_2(g)+2H_2(g)\longrightarrow SiO_2(s)+4HCl(g)$$

在实验中,初始温度保持不变(120 ℃),改变前驱体的相对摩尔量,根据空气、H_2 及 $SiCl_4$ 的不同摩尔比,共做了 5 发实验,对应的产物分别为产物 1~产物 5。实验的主要参数见表 1。

表 1 主要实验参数

Table 1 Main experimental parameters

Sample No.	$M_{Air}:M_{H_2}:M_{SiCl_4}$ (Mole ratio)	Initial temperature/(℃)
1	5:2:0.5	120
2	5:2:1.0	120
3	5:2:1.5	120
4	5:2:2.0	120
5	5:2:2.5	120

3　结果与讨论

3.1　成分分析

由于前期对产物 2 已经进行过成分分析,因此本组实验通过 XRF 对产物 1 作成分分析,以便对比,其结果见表 2。

表 2　产物 1 和产物 2 的成分分析

Table 2　Component analysis of Product 1 and Product 2

Product	Mass fraction/(%)			
	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	O
Product 1	99.912	0.053	0.028	0.007
Product 2	99.928	0.046	0.024	0.002

由表 2 可知,在合成所得的产物 1 和产物 2 中,SiO_2 的质量分数均达到了 99.9%,可以确定 SiO_2 为主产物,且这两个产物的成分基本一致,并无太大变化,说明用该方法制得的产物成分比较稳定。而两种产物中都含有 Fe_2O_3 和 CaO,但 Fe_2O_3 和 CaO 所占的质量分数非常少。因反应物中并无 Fe 和 Ca 元素,分析认为,可能是实验过程中,在管壁内及起爆端处含有 Fe 和 Ca 元素,或者可能是后续处理致使 SiO_2 中含有些微杂质。

3.2　X 射线衍射分析

图 2 为 5 种产物中的纳米 SiO_2 粉末的 X 射线衍射图。

从图 2 可以看出,在 5 种产物样品的图谱中,在 22°衍射角附近都出现了一个典型的弥散峰,因此可以判定此组产物均为非晶态结构;随前驱体相对摩尔量的变化,衍射图谱并没有太大改变。

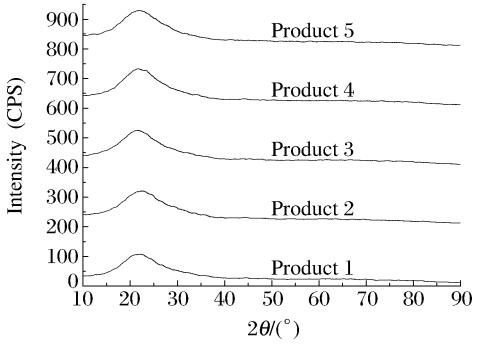


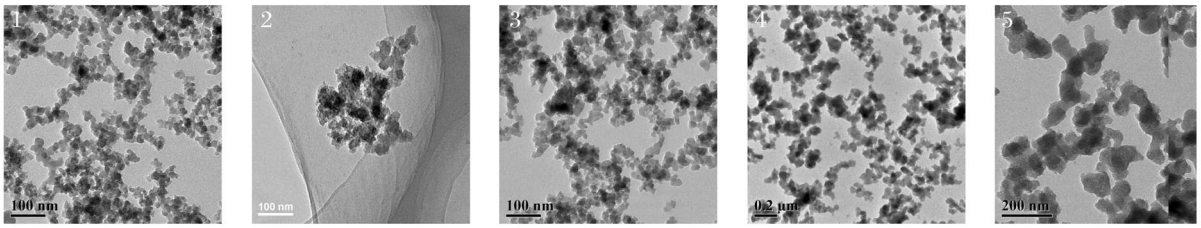
图 2　5 种产物的 X 射线衍射图

Fig. 2　X-ray diffraction patterns of five kinds of product

3.3　纳米 SiO_2 形貌及尺寸分析

图 3 为 5 种产物的透射电子显微镜(TEM)形貌图。其中产物 1、产物 2 和产物 3 的 TEM 图的标尺均为 100 nm,产物 4 和产物 5 的标尺为 200 nm。

由前期改变初始温度的实验中,知道起爆前的初始温度越高,爆燃后生成的产物分散性越好,这从图 3 中也可以看出,产物 1 和产物 3 的 TEM 图尤为明显。



Product 1　　Product 2　　Product 3　　Product 4　　Product 5

图 3　纳米 SiO_2 的 TEM 图

Fig. 3　TEM images of nano-SiO_2

从实验产物的 TEM 图中可以看出，生成的产物颗粒大多呈不规则的片状，且随着前驱体相对含量的增多，爆燃后生成的纳米 SiO_2 颗粒间逐渐出现粘结，颗粒团聚现象逐渐加重，分散性变差，颗粒的粒径也逐渐增大。从产物 1 的 TEM 图可以看出，产物 1 的颗粒分散性较好，大多数颗粒尺寸在 10 nm 左右，个别粒子有聚集现象，但并不明显。而从产物 2 和产物 3 的 TEM 图可以看出，颗粒大小有变大的趋势，粒径大小在 10 nm 左右的颗粒变少，分散性也有所下降，部分颗粒粘接在一起。从产物 4 和产物 5 的 TEM 图中可以看出，由于 $SiCl_4$ 的浓度增大，在单位体积中其颗粒增多，致使产物颗粒的团聚和粘结速度加快，导致很多 SiO_2 颗粒都粘接在一起，分散性下降较为严重，SiO_2 颗粒的粒径也是呈现进一步的增大趋势，部分颗粒达到了 200 nm 以上，当前驱体的相对摩尔量大于 1.5 时，不宜制备分散性好的纳米 SiO_2 颗粒。比较产物 2 和产物 1 的 TEM 图可知，当前驱体的相对摩尔量在 0.5 时，由于单位体积内，$SiCl_4$ 的浓度较小，所以其产物颗粒更加细小，颗粒也不易聚集和粘接，分散性也相对较好。随着前驱体相对含量的增多，爆燃后生成的纳米 SiO_2 颗粒间逐渐出现粘结，颗粒团聚现象逐渐加重，可看作是颗粒长大过程，其中一个原因就是，依据化学反应原理，随前驱体摩尔浓度的增加，整个化学反应向右进行的趋势增强，所以粒径也逐渐增大。当然还有一个原因是，随前驱体浓度的增加，有效爆源含量比相对降低，爆燃波压力峰持续时间延长，颗粒在相对长时间内又有进一步长大的趋势。

4 结 论

(1) 通过成分分析发现，所得产物的成分比较稳定，且纯度可达 99.9%以上。

(2) 通过 XRD 检测发现，改变前驱体的相对摩尔量，对产物的晶型并无太大影响，所生成的产物仍然为不定形结构，且对其 XRD 图谱无明显影响。

(3) 初始温度为 120 ℃时，由于前驱体相对摩尔量的增加使得颗粒分散性变差，因此将其相对摩尔量控制在 1.5 以内为宜。如果氢气与空气适当过量，可使制备出的产物的分散性更佳。

References:

[1] Pan Z R. Polymer Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 14-23. (in Chinese)
潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 14-23.

[2] Shi F, Wang L J, Liu J X. Preparation and characterization of nano-mesoporous SiO_2 aero gel via ambient pressure drying [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(8): 964-967. (in Chinese)
史 非, 王立久, 刘敬肖. 纳米介孔 SiO_2 气凝胶的常压干燥制备及表征 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 964-967.

[3] Cai L Z, Yang T. Application of nano SiO_2 in polymer [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2002, 14(6): 20-23. (in Chinese)
蔡亮珍, 杨 挺. 纳米二氧化硅在高分子领域中的应用 [J]. 现代塑料加工应用, 2002, 14(6): 20-23.

[4] Cullum B M, Griffin G D, Miller G H, et al. Intracellular measurements in mammary carcinoma cells using fiber-optic nanosensors [J]. Anal Biochem, 2000, 277: 25-32.

[5] Stöckle R, Fokas L, Deckert V, et al. High-quality near-field optical by tube etching [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(2): 160-162.

[6] Bui J D, Zelles T, Lou H J, et al. Probing intracellular dynamics with near-field optics [J]. J Neurosci Methods, 1999, 89(1): 9-15.

[7] Yang R, Zhang G Y, Li M, et al. Preparation and properties of nano-SiO_2 powder by supercritical drying [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(3): 281-286. (in Chinese)
杨 儒, 张广延, 李 敏, 等. 超临界干燥制备纳米 SiO_2 粉体及其性质 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(3): 281-286.

[8] Yin M Z, Yao X, Wu X Q, et al. Microporous silica films derived by sol-gel granular silica sol [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(6): 766-770. (in Chinese)
殷明志, 姚 熹, 吴小倩, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅和多孔二氧化硅膜 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(6): 766-770.

[9] Luo F, Ruan J M, Wan Q. Nano-sized SiO_2 particles prepared with micoemulsion method as DNA carriers for gene delivery [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(9): 1098-1102. (in Chinese)
骆　峰,阮建明,万　千. 微乳液法制备纳米二氧化硅基因传递复合载体 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(9): 1098-1102.

[10] Cao S C, Wu L, Yi D L, et al. Progress in preparation of nano-silica [J]. Chemistry & Bioengineering, 2005, 22(9): 1-3. (in Chinese)
曹淑超,伍　林,易德莲,等. 纳米二氧化硅的制备工艺及其进展 [J]. 化学与生物工程, 2005, 22(9): 1-3.

Study on the Influence of Gaseous Deflagration Preparing Nano-SiO_2 with Different Relative Mole Amounts of Precursor

YAN Hong-Hao, XI Shu-Xiong, LI Xiao-Jie,
WANG Xiao-Hong, HUANG Xian-Chao

(*State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian* 116023, *China*)

Abstract: Taking $SiCl_4$ as the precursor and the mixtures of hydrogen and oxygen as the explosion source, the influence on the product was investigated by changing the relative molecular mass of precursor. Through X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), the structure, composition and size distribution of the detonation product were characterized and analyzed. The XRF characterization shows that the obtained product is mainly SiO_2 and this product purity is above 99.9%. The XRD characterization indicateds that the nano-SiO_2 powder belongs to the typical amorphous structure. The TEM images show that with the increasing of the relative molecular mass of precursor, the product were bonding gradually and its dispersion was reduced. The relative mole ratio of precursors should be controlled within 1.5.

Key words: nano particles; gaseous deflagration; silicon dioxide(SiO_2)