

文章编号: 1001-1455(2012)06-0581-04

前驱体相对物质的量的变化对氢氧气相爆燃 制备纳米 SiO₂ 颗粒的影响*

闫鸿浩, 吴林松, 李晓杰, 王小红, 王胜杰

(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 116024)

摘要: 以 SiCl₄ 为前驱体, 以 H₂ 和 O₂ 的混合气体为爆源, 通过改变前驱体的相对物质的量, 考察前驱体的相对物质的量对产物的影响。并通过 XRF、TEM 和 XRD 等测量手段对纳米 SiO₂ 粉体进行测试分析: 通过 XRF 对产物进行成分分析, 测得所得产物主要由 SiO₂ 组成, 且纯度达到 99.9% 以上; 由 XRD 结果得出, 生成的 SiO₂ 产物属于典型的不定形结构; 由 TEM 图片可以得出, 生成的产物粒径大小大部分在 50~100 nm 之间, 且呈圆球状。随着前驱体相对物质的量的增加, 所得到的产物粒子逐渐出现粘结, 分散性下降, 前驱体相对物质的量应该控制在 1.25 以内。

关键词: 爆炸力学; SiO₂; XRF; 气相爆燃; 纳米颗粒

中图分类号: O389

国标学科代码: 1303520

文献标志码: A

纳米 SiO₂ 是最早诞生的纳米材料之一, 也是现在世界上大范围生产的一种纳米粉体材料。纳米 SiO₂ 是一种非晶态的白色粉末, 具有颗粒粒径小、无毒、无污染以及质轻等特点^[1-3]。由于纳米 SiO₂ 比表面积大, 分散性好, 密度高, 化学纯度高, 并且在表面存在不饱和的双键以及不同键合状态的羟基, 因此具有许多奇异的特性, 如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸、量子隧道效应, 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的高强、高韧、稳定性好等。因此纳米 SiO₂ 经常被用于高档涂料的填料、催化剂载体、电子封装材料、高分子复合材料、塑料、橡胶、粘结剂及化妆品、医药等产品^[4-6]。

制备纳米 SiO₂ 颗粒的方法可分为干法和湿法 2 大类。干法包括气相法和电弧法, 干法制备出的纳米 SiO₂ 颗粒纯度高、性能好, 但其生产成本低, 生产过程能耗大; 湿法有化学沉淀法、气相沉淀法、溶胶-凝胶法和微乳液法等, 湿法所用的原料容易得到, 且较便宜, 但产物纯度不高^[7-8]。爆燃法/爆轰法制备纳米颗粒一般是以固体炸药或者可爆气体为爆源, 通过将目标产物的前驱体与爆源混合, 利用爆源爆炸时产生的能量合成出纳米颗粒的一种方法^[9]。相对于其他制备纳米 SiO₂ 颗粒的工艺, 气相爆燃制备纳米 SiO₂ 颗粒具有周期短、产物纯度高、粒径小以及操作简单等特点^[10]。YAN Hong-hao 等^[11] 以 H₂ 和空气的混合气体作为爆源, 通过气相爆燃的方法制备出了纳米 SiO₂ 颗粒, 并探讨了不同初始温度和不同前驱体相对物质的量对产物形貌、颗粒大小及分散性等的影响。本文中在文献^[11]的基础上, 进一步研究以 H₂ 和 O₂ 的混合气体作为爆源, 不同前驱体的相对物质的量对制备出的纳米 SiO₂ 颗粒的影响。

1 实 验

1.1 实验试剂及仪器

以纯度为 99% 的 SiCl₄ 溶液为实验试剂, 实验仪器有加热制冷循环器、真空泵、温控气相爆轰管、电热恒温干燥箱及起爆器等。

1.2 实验过程

如图 1 所示, 将温控气相爆轰管密封, 通过加热制冷循环器加热至 120 °C, 由于 SiCl₄ 液体的沸点为

* 收稿日期: 2011-10-24; 修回日期: 2012-01-28

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

作者简介: 闫鸿浩(1975—), 男, 博士, 副教授, 博士生导师。

57.6 °C,故在该温度下能保证 SiCl_4 气化完全。加热完毕用真空泵对系统抽真空,观察爆轰管的密封情况。再将 SiCl_4 溶液注入爆轰管,静置几分钟,观察爆轰管上真空表的指针变化,可以得知气化是否完全。若气化完全或基本气化,则打开阀门通过通气孔快速地依次通入适量的 H_2 和 O_2 (通入量可以由真空表上数值换算得到),通完氢氧关闭阀门。静置 5 min 左右,待爆轰管内气体完全混合均匀,用起爆器引爆混合气体。爆燃结束,静置 2~3 h,待管内温度恢复常温,产物沉积到管底,收集管内的爆燃产物,经水洗、过滤、烘干后收集最终产物。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)测得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, $K\alpha$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$;管电压,40 kV;管电流,30 mA;扫描速度, $5^\circ/\text{min}$;扫描范围, $10^\circ\sim 90^\circ$ 。通过 Tecnai G²20 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。

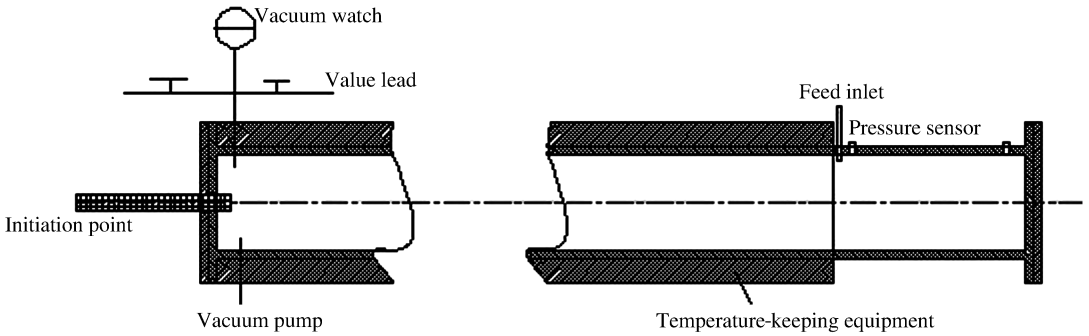
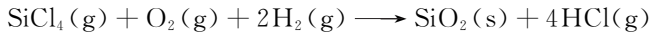


图 1 爆轰管简图

Fig. 1 Schematic of explosion tube

1.3 合成原理及实验参数

以 H_2 和 O_2 的混合气体为爆源,以 SiCl_4 为前驱体,混合后通过加热到 120 °C,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



本实验中,初始温度保持不变(120 °C),而改变了前驱体的相对物质的量,根据 O_2 、 H_2 及 SiCl_4 的不同物质的量的比,共做了 5 组实验,对应的物质的量的比 $n(\text{O}_2) : n(\text{H}_2) : n(\text{SiCl}_4)$ 分别为 1.00 : 2.00 : 1.00、1.00 : 2.00 : 1.25、1.00 : 2.00 : 1.50、1.00 : 2.00 : 1.75 和 1.00 : 2.00 : 2.00,对生成的产物进行了编号,分别为 1[#]~5[#]。

2 结果与讨论

2.1 成分分析

通过 XRF 对 2[#] 产物进行成分分析,得知爆燃所得 2[#] 产物中的 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 和游离态的 O 的质量分数分别为 99.933%、0.041%、0.023% 和 0.003%。可以肯定 SiO_2 为主产物,说明该方法制得的产物纯度高。产物中含有少量的 Fe_2O_3 和 CaO ,但反应物中并没有 Fe 和 Ca 元素,这可能是在实验过程中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。

2.2 X 射线衍射分析

图 2 中从下到上依次为 1[#]~5[#] 纳米 SiO_2 粉末的 X 射线衍射图。从图中可以看出,这 5 个样品的图谱中,衍射角为 22°附近都出现了一个典型的弥散峰,因此可以知道,此组产物均为非晶态结构,并且前驱体相对物质的量的改变对非晶态结构并没有过大影响。

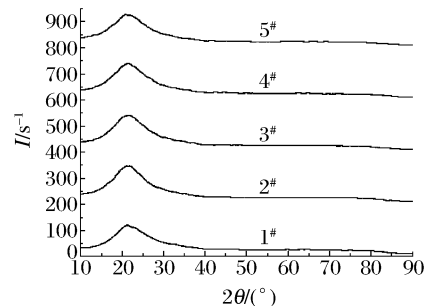


图 2 产物的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction diagrams of products

2.3 纳米 SiO₂ 形貌及尺寸分析

图3为1[#]~5[#]产物的TEM形貌图。其中TEM图的标尺均为200 nm。从1[#]和2[#]产物的TEM图中可以看出,颗粒呈球形,分散性相对较好,只有个别粒子粘结,但颗粒大小不均匀。从3[#]和4[#]产物的TEM图可以看出,颗粒开始出现团聚的情况,分散性也有所降低,4[#]产物比3[#]产物表现得更明显。

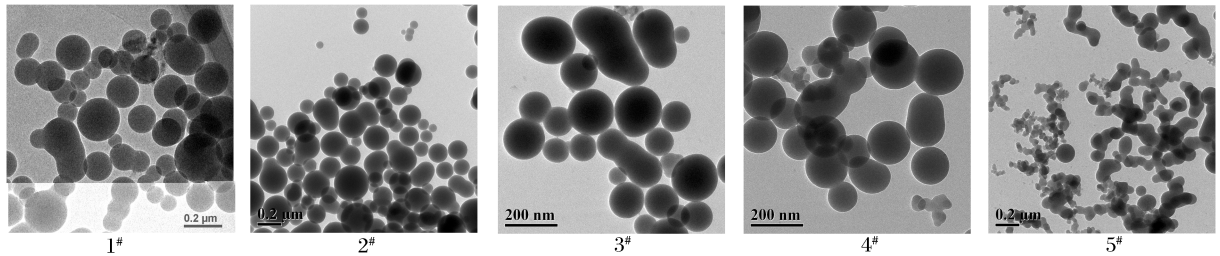


图3 纳米 SiO₂ 的 TEM 图

Fig. 3 TEM figures of nano-SiO₂

从图3可以看出,在爆燃前管内温度为120℃时,随着前驱体的相对量的增加,氢氧爆燃合成出的纳米SiO₂颗粒间粘结也逐渐增多,5[#]产物表现得尤为明显。从前面所述实验参数中可知,5[#]产物是按照O₂、H₂和SiCl₄的物质的量的比为1.00:2.00:2.00制备出的,所以SiCl₄过量造成在点火爆燃后,单位体积内纳米SiO₂颗粒密度高,使得在生长过程中相互粘结在一起。颗粒大小在50~150 nm之间,大部分在100 nm以内,颗粒的粒径分布跨度较大。随着SiCl₄的量的增多,团聚越易产生,而分散性也变差。与H₂与空气作为爆源、相对过量SiCl₄的实验相似,即随着SiCl₄前驱体含量增加,团聚更明显。

3 结 论

(1)以SiCl₄为前驱体,以O₂和H₂的混合气体为爆源,以点火爆燃为手段,所制备出的纳米SiO₂颗粒的纯度可达99.9%以上。

(2)通过XRD检测发现,改变前驱体的相对物质的量,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,前驱体的相对物质的量的增加使颗粒的分散性变差,前驱体的相对物质的量不超过1.25时,所制备出的纳米SiO₂颗粒分散性较好,且颗粒形貌呈球形,粒径为50~100 nm的颗粒居多。

(4)相比于空气和H₂混合而成的爆源,O₂和H₂的混合气体爆燃所制备出的纳米SiO₂分散性更好,且大部分颗粒都为规则的圆球状,但制备出的颗粒粒径较大,粒径大小分布不均。

参考文献:

- [1] 许石豪,刘丰,李小红,等. 纳米二氧化硅的结构及表面改性对橡胶复合材料性能影响的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(6): 522-526.
XU Shi-hao, LIU Feng, LI Xiao-hong, et al. Research progress in effect of structure and surface modification of nanosilica on properties of rubber composites[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2009, 32(6): 522-526.
- [2] Arrighi V, Meewen I J, Qian H, et al. The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller[J]. Polymer, 2003, 44(20): 6259-6266.
- [3] 高慧,杨俊玲. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅[J]. 化工时刊, 2010, 24(4): 16-18.
GAO Hui, YANG Jun-ling. The sol-gel process of preparing nano-silica[J]. Chemical Industry Times, 2010, 24(4): 16-18.
- [4] 芳明. 纳米二氧化硅的制备、表面改性和应用前景[J]. 精细化工原料及中间体, 2011(1): 19-23.
FANG Ming. Preparation of nano-SiO₂, surface modification and application prospect[J]. Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates, 2011(1): 19-23.
- [5] Bui J D, Zelles T, Lou H J, et al. Probing intracellular dynamics in living cells with near-field optics [J]. Journal

of Neuroscience Methods, 1999,89(1):9-15.

- [6] Johnson J H, McFarlane A J, Borrmann T, et al. Nano-structured silicas and silicates new materials and their applications in paper[J]. Current Applied Physics, 2004,4(2/3/4):411-414.
- [7] 李曦,刘连利,王莉丽. 沉淀-超声法制备纳米二氧化硅[J]. 化学世界, 2007,48(12):705-708.
LI Xi, LIU Lian-li, WANG Li-li. Sedimentation-ultrasonic method for preparation of nanometer silicon dioxide[J]. Chemical World, 2007,48(12):705-708.
- [8] 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(9):1-3.
CAO Shu-chao, WU Lin, YI De-lian, et al. Progress in preparation of nano-silica[J]. Chemistry & Bioengineering, 2005(9):1-3.
- [9] 李晓杰,王小红,闫鸿浩,等. 爆轰法制备纳米颗粒的探索[J]. 材料导报, 2007,21(IX):170-172.
LI Xiao-jie, WANG Xiao-hong, YAN Hong-hao, et al. The exploration of nano-powders preparation via detonation method[J]. Materials Review, 2007,21(IX):170-172.
- [10] 王小红,李晓杰,张越举,等. 爆轰法制备纳米 $MnFe_2O_4$ 粉体的实验研究[J]. 高压物理学报, 2007,21(2):173-177.
WANG Xiao-hong, LI Xiao-jie, ZHANG Yue-ju, et al. Experiment research of nano manganese ferrite powders prepared by detonation method[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007,21(2):173-177.
- [11] YAN Hong-hao, XI Shu-xiong, HUANG Xian-chao. Study on nano SiO_2 synthesized by gaseous detonation under different initial temperature[J]. Materials Science Forum, 2011,694:180-183.

Influences of relative amount of substance of precursor on nano- SiO_2 particles prepared by oxy-hydrogen gaseous deflagration *

YAN Hong-hao, WU Lin-song, LI Xiao-jie,
WANG Xiao-hong, WANG Sheng-jie

(State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: In the experiments, the $SiCl_4$ liquid with the purity of 99 percent was chosen as a precursor and the gas mixtures of H_2 and O_2 as explosion sources. The relative molar quantity of the precursor was changed and its influences on the products were explored. And the nano- SiO_2 powders were characterized with X-ray fluorescence (XRF) spectrometry, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The XRF measurement shows that the obtained product is mainly SiO_2 and its purity is above 99.9 percent. There lie typical halo patterns in the XRD spectra of the products near the diffraction angle of 22 degrees, indicating that the obtained products have amorphous structures. The TEM images display that the obtained main SiO_2 powders have particle sizes of 50–100 nm and are spherical. With the increase of the relative molar quantity of the precursor, the products are gradually apt to bonding and their dispersion decreases. So the molar ratio of the precursor should be controlled below 1.25.

Key words: mechanics of explosion; nano- SiO_2 ; X-ray fluorescence spectrometry; gaseous deflagration; nano-particle

* Received 24 October 2011; Revised 28 January 2012

Supported by the National Natural Science Foundation of China (10872044,10972051,10902023)

Corresponding author: YAN Hong-hao, honghaoyan@vip.sina.com