



# 综合化学实验

## 溶胶凝胶法制备超细二氧化硅粉末

浙江大学化学系

指导教师 李宁

# 实验前阅读

1. Stober,W.,Fink,A., Bohn,E.J. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range[J]. Colloid Interface Sci. 1968,26:62
2. Beek,S. J., Vartuli, J.C., Roth, W.J.etal. Synthesis of nanosize silica [J]. J.Am Chem Soc, 1 992, 114:10834
3. Quan zhang , Jack Miller , ZrO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub>mixed oxides as catalyst s for alcohol dehydration.Applied. Catalyst s A : General ,2001 ,209 :L1~L6
4. Thomas J . Pullukat , Raymond E. hoff ,Silica - based Ziegler - Natta Catalyst s :A Patent, Review. Catalysis Reviews. 1999 ,41 :390
5. 马勇, 陈宏书, 张五龙等, 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅微球[J], 化学通报, 2013, 76 (4) : 364
6. 容智敏,章明秋, 郑永祥等,纳米增韧增强聚丙烯的界面效应与逾渗[J]复合 材料学报, 2002, 19 (1) : 1

# 背景

纳米  $\text{SiO}_2$  为无定型白色粉末，是一种无毒、无味、无污染的无机非金属材料。具有粒径小、纯度高、密度低、比表面积大、分散性能好的特点。



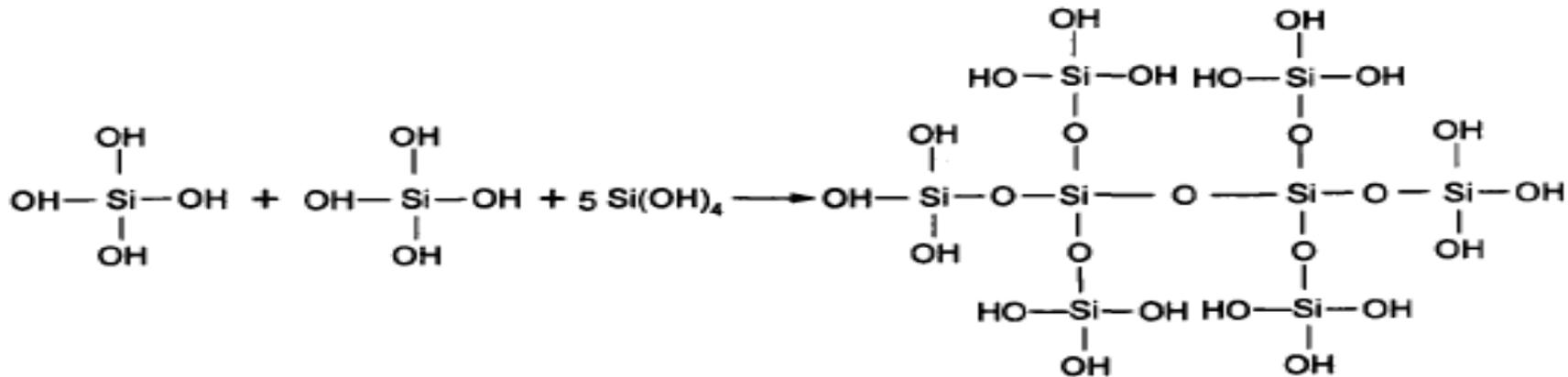
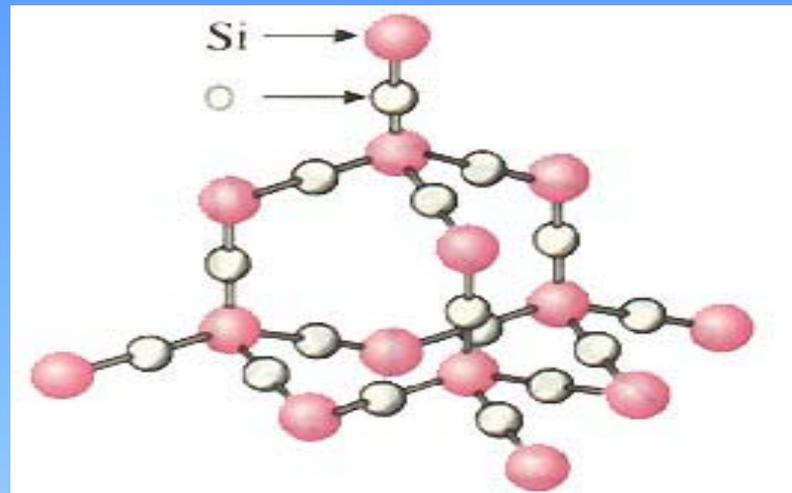
广泛用于陶瓷、橡胶、塑料、涂料、颜料及催化剂载体等领域。光子晶体

# 表1 纳米SiO<sub>2</sub> 的各项技术指标

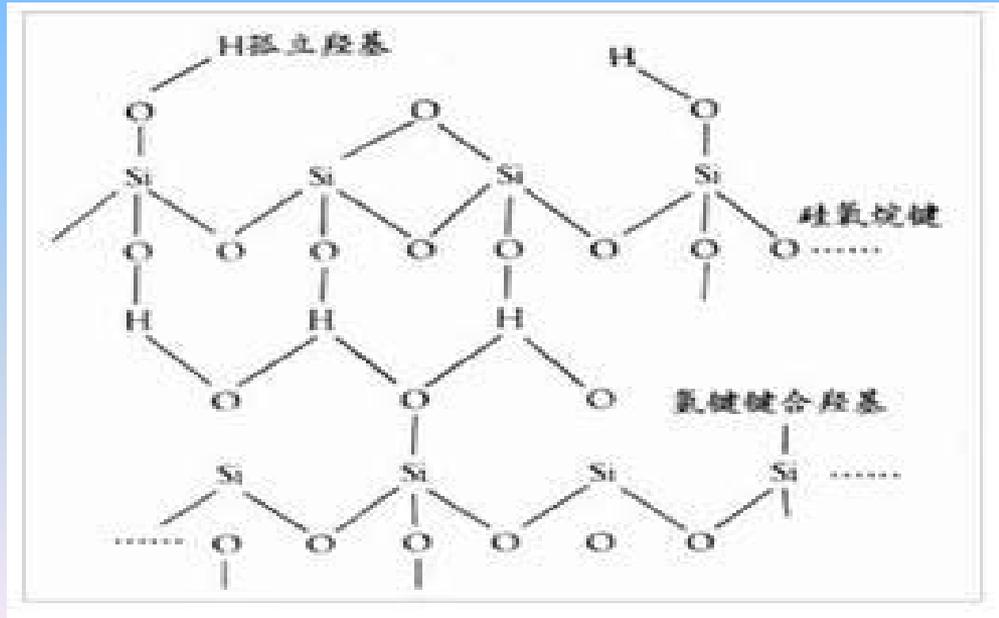
品名	比表面积(m/g)	表面羟基(%)	平均粒径 (nm)	纯度 (%)
S-SiO <sub>2</sub>	160+-5	36	15	>99.9
P-SiO <sub>2</sub>	640+-5	48	20	>99.9

注:S - SiO<sub>2</sub> 是一种球状粒子;  
P - SiO<sub>2</sub>是一种多孔状粒子

纳米二氧化硅具有三维网状结构，拥有庞大的比表面积，表现出极大的活性。



纯粹的纳米二氧化硅, 表面上存在着大量的 羟基基团, 亲水性强, 众多的颗粒相互联结成链状链状结构彼此又以氢键相互作用, 形成由聚集体组成的立体网状结构



缺点：在这种立体网状结构中分子间作用力很强, 应用过程中很难均匀分散在有机聚合物中, 颗粒的纳米效应很难发挥出来

表面改性是提高纳米二氧化硅在复合材料中的分散及应用性能的一种常用而有效的方法

优点：其表面硅羟基能作为改性的桥梁, 使 $\text{SiO}_2$ 粒子实现功能化

制备出多种性能优良、能在纳米材料中应用的功能材料

# 制备方法

- 物理法

机械粉碎法

- 化学法

化学气相沉积(CVD)法、

水热法、

离子交换法、

沉淀

微乳法

溶胶凝胶(Sol-Gel)法

溶胶—凝胶工艺是制备单分散  $\text{SiO}_2$  球形颗粒的一种重要方法。该方法以金属醇盐或无机盐为前驱物，经水解缩聚反应过程逐渐凝胶化，最后经过一定的后处理(陈化、干燥)得到所需的材料。Stober等发现用氨作正硅酸乙酯(TEOS)水解反应的催化剂可以形成单分散的二氧化硅球形纳米颗粒

Stober,W.,Fink,A., Bohn,E.J. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range[J]. Colloid Interface Sci. 1968,26:62

Beek,S. J., Vartuli, J.C., Roth, W.J.etal. Syntbesis of nanosize silica [J]. J.Am Chem Soc,1 992,114:10834



$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (左侧烧杯)和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (右侧烧杯) 溶胶

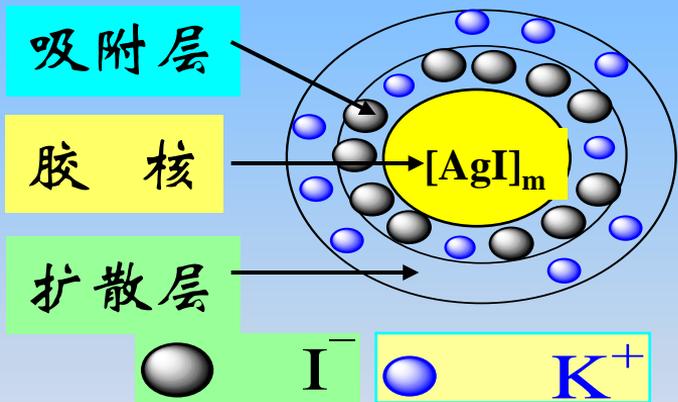
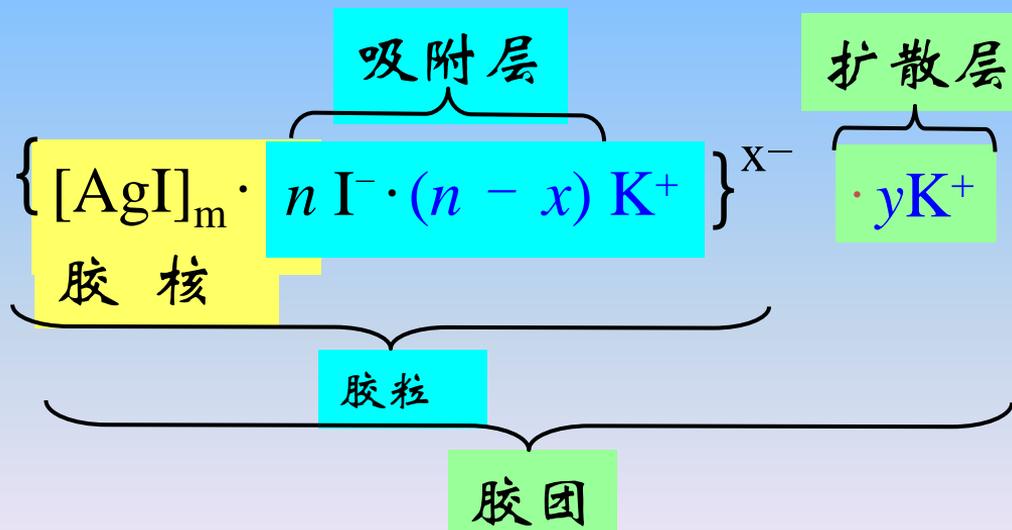
Tyndall phenomenon

# 胶团结构

胶体的性质与其结构有关，目前人们普通认同的胶团结构为双电层结构。



过量的 KI 作稳定剂



AgI 溶胶的胶团结构示意图

# 溶胶的稳定性和聚沉

## 1. 溶胶的稳定性

动力学稳定性：布朗运动

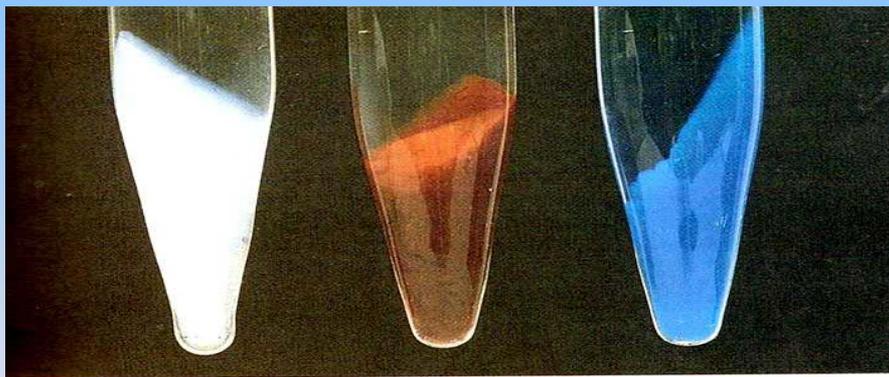
聚结稳定性： 胶粒的双电层结构  
溶剂化膜

## 2. 溶胶的聚沉

聚沉(coagulation)：胶体分散系中的分散质从分散剂中分离出来的过程。

影响溶胶聚沉的因素主要有：

- (1) 电解质对溶胶的聚沉作用
- (2) 溶胶的互聚
- (3) 长时间加热



•三种溶胶聚沉. (左) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; (中) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  
(右) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

## 溶胶的互聚

两种带有相反电荷的溶胶按适当比例相互混合，溶胶同样会发生聚沉。

例：明矾净水作用。

天然水中胶态的悬浮物大多带负电，明矾在水中水解产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶带正电，它们相互聚沉而使水净化。

# 实验目的

1. 掌握溶胶-凝胶(sol-gel)法制备SiO<sub>2</sub>颗粒
2. 利用粉末X射线衍射仪、粒度分析仪对超细颗粒物相分析和粒径测定
3. 掌握热重分析仪的使用
4. 通过本实验，学习独立制定实验方案，培养提出问题解决问题的能力
5. 通过本实验促使从追求结果向追求“Idea”的观念转变

# 实验原理

## 第一步 水解



## 第二步 缩合



## 总反应





Sol-Gel 技术制备的单分散  $\text{SiO}_2$  最终粒径受:

**反应物**—水和 $\text{NH}_3$ 的量,

硅酸酯的类型(如 TMOS, TEOS, TPOS等)

**共溶剂**—不同的醇(甲醇,乙醇,丙醇,戊醇等);

**催化剂**—酸或碱

**温度**

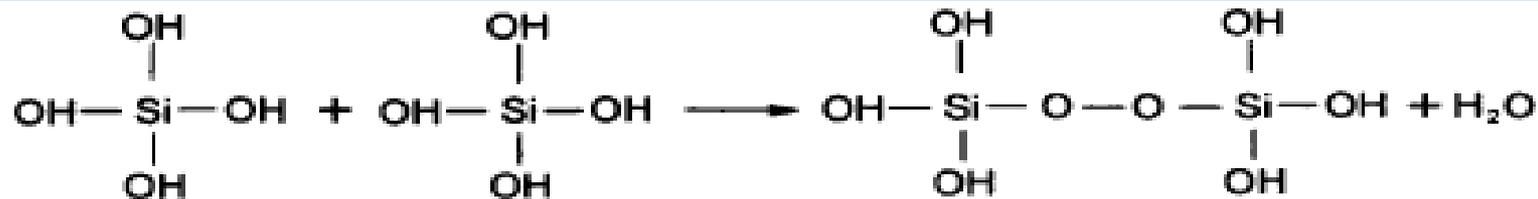
通过对这些影响因素的调控,可以获得各类结构的纳米材料

# 水量的影响

硅酸酯：水的物质质量之比？

4-8

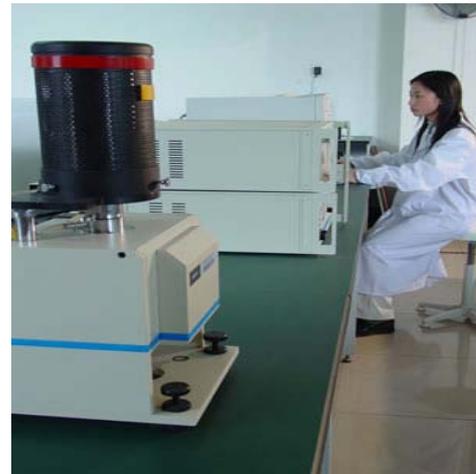
# 催化剂的用量



低交联度  $\longrightarrow$  粒径小  
高交联度  $\longrightarrow$  粒径大

# 煅烧温度

TG线分析和DTA线分析确定煅烧温度



# 实验材料与装置

## ● 试剂:

四乙氧基硅烷（也称硅酸乙酯，TEOS）

无水乙醇、丙醇、异丙醇、等、HCl溶液、NaOH溶液、氨水、

## ● 仪器:

坩埚、研钵、水浴锅、机械搅拌器、烘箱、电阻炉

热重分析仪，红外光谱仪，粉末X射线衍射仪、粒度分析仪。

# 实验示例

1. 取75 mL 无水乙醇于烧杯中，加入25mL 去离子水，搅拌使其均匀。
2. 向上述溶剂中加入10 mL TEOS，同时搅拌。
3. 用1 M NaOH溶液调节硅烷溶液的pH值至7.5，搅拌10 min。
4. 将上述硅烷溶液放入水浴锅中，水温35℃，等其呈果冻状，取出。
5. 将所得的果冻状凝胶放入烘箱中，烘箱温度为100℃，烘干，即得SiO<sub>2</sub>前躯体粉末，将粉末碾碎后在300℃煅烧20min即可得SiO<sub>2</sub>粉末。

# 定性分析



利用粉末X射线衍射仪、粒度分析仪，红外光谱仪  
对二氧化硅颗粒进行物相分析和粒径测定

# 实验条件的优化

实验编号	1	2	3	4
pH				
醇水比				
反应温度				
共溶剂				
搅拌时间				
陈化时间				
实验现象				
粒径分布				
分散性				
吸附性（后期）				

# 实验结果处理

- 1.列表不同的实验条件下 $\text{SiO}_2$ 粉末的产率，粒径大小
- 2.对所制备的 $\text{SiO}_2$ 粉末进行红外分析和SEM分析结果；
- 3.根据不同的实验条件总结规律，给出结论

# 拓展试验

1. 溶胶凝胶法制备超细二氧化钛粉末
2. 对所制备的二氧化硅粉末进行无机重金属离子的吸附实验
3. 探索加入高分子化合物对溶胶凝胶过程的影响及二氧化硅粉末粒径的影响

# 思考题

1. 如何确定煅烧温度
2. 如何减少二氧化硅颗粒的团聚
3. 团聚与凝胶的区别
4. 纳米颗粒表面修饰改性的基本类型
5. 请设计制备纳米二氧化钛的实验方案