

文章编号: 1008-1542(2011)02-0124-04

模板法制备二氧化硅纳米管放大实验的研究

韩卫荣, 吕立强, 于宏伟, 周二鹏, 刘会茹

(石家庄学院化工学院, 河北石家庄 050035)

摘要:以 *D, L*-酒石酸铵为模板剂, 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料, 在碱性介质的催化下进行水解、缩合, 经过滤、洗涤、干燥制备出了高产率、尺寸均匀、大长径比的二氧化硅纳米管, 并进行了 1 L 放大实验。借助扫描电子显微 (SEM)、透射电子显微 (TEM) 等分析方法对所制备的二氧化硅纳米管进行了表征。

关键词: 水解; 模板; 二氧化硅纳米管

中图分类号: O645 **文献标志码:** A

Study on amplification experiment of synthesized SiO₂ nanotubes by template method

HAN Wei-rong, LV Li-qiang, YU Hong-wei, ZHOU Er-peng, LIU Hui-ru

(School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang Hebei 050035, China)

Abstract: Utilizing *D, L*-tartrate ammonium as the templating agent, and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the material, through hydrolysis and condensation, washing, filtering and drying processes in basic circumstance, SiO₂ nanotubes were obtained with high yield, uniform size and large aspect ratio. The 1 L amplification experiment was carried out. The products were characterized with scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

Key words: hydrolysis; template; SiO₂ nanotubes

随着纳米技术的日趋成熟, 人们已成功合成了多种准一维纳米材料, 如 Si 纳米线、ZnO 纳米线和纳米带等。自从发现碳纳米管以来, 人们就开始重视一维管状纳米材料的研究, 但关于二氧化硅纳米管的研究报道相对较少, 一些学者初步探讨了二氧化硅纳米管对聚合物体的力学和电学性能的影响, 显示了二氧化硅纳米管在复合材料方面的应用前景^[1-2]。

二氧化硅纳米管可通过多种方法合成, 如激光烧蚀法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法、气-液-固法等^[3]。目前广泛报道的主要是利用模板法和溶胶-凝胶法来制备二氧化硅纳米管, 如以酒石酸铵为原料, 以正硅酸乙酯为模板剂制备的二氧化硅纳米管^[4-5], 但其产品中颗粒较多, 管径分布不均匀, 长径比较小, 这就大大限制了二氧化硅纳米管的应用。如何制备出管径分布均匀、长径比较大的产品, 是解决制约二氧化硅纳米管应用的关键。而目前的文献报道中, 二氧化硅纳米管制备的放大实验也较少, 这是阻碍其工业化生产的主要因素之一。

笔者以无水乙醇为溶剂, *D, L*-酒石酸铵为模板剂, 在搅拌状态下缓慢滴加正硅酸乙酯 (TEOS)^[4-6], 制备出了高产率、大长径比、尺寸均匀的二氧化硅纳米管, 并进行了实验室的 1 L 放大实验。实验中对产品结构进行了表征, 考察了不同实验条件对二氧化硅纳米管产率、形貌等的影响。

收稿日期: 2010-10-09; 修改日期: 2011-01-08; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 韩卫荣 (1968-), 女, 河北正定人, 副教授, 博士研究生, 主要从事有机合成方面的研究。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

原料: 正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯); *D, L*-酒石酸铵(分析纯)。

仪器: S-3000N 型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司提供; H-800 型透射电子显微镜(TEM)。

1.2 制备方法

1.2.1 模板剂的制备

将 2.50 g *D, L*-酒石酸铵加入到 237.5 mL 无水乙醇中, 超声至完全溶解, 室温条件下加入 267.5 mL 的浓氨水, 超声至体系透明澄清。

1.2.2 二氧化硅纳米管的制备

将模板剂置于 1 000 mL 三口烧瓶中, 保持 8~13 °C, 在机械搅拌下, 于 8.5 h 内缓慢滴加 87.5 mL 正硅酸乙酯, 滴加完毕后, 于 25 °C 老化 10 h。所得白色凝胶经过滤、去离子水洗涤、80 °C 干燥 2 h 后, 即得二氧化硅纳米管。

2 结果与讨论

2.1 结果表征

用 S-3000N 型扫描电子显微镜(SEM) 和 H-800 型透射电子显微镜(TEM), 对样品的尺寸及微观形貌进行了检测, 结果见图 1 和图 2。



图 1 二氧化硅纳米管的 SEM 图

Fig. 1 SEM picture of SiO₂ nanotubes

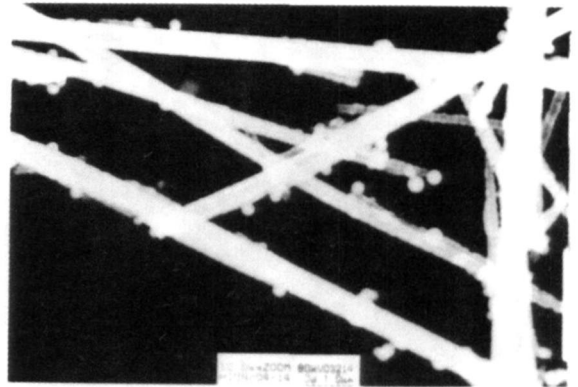


图 2 二氧化硅纳米管的 TEM 图

Fig. 2 TEM picture of SiO₂ nanotubes

由二氧化硅纳米管的扫描电子显微镜照片可知, 纳米管尺寸均匀, 直径为 200~300 nm, 管壁较为光滑。

2.2 分析与讨论

2.2.1 TEOS 滴加速率的影响

在 TEOS 的加入量及其他实验条件不变的情况下, 调节 TEOS 的滴加速率, 得到样品的 SEM 照片, 如图 3 和图 4 所示。

由图 3 可知, 当 TEOS 快速滴加时, 所得二氧化硅纳米管的产率较低, 管径较小。由图 4 可知, 当 TEOS 的滴加速率较慢时, 所得二氧化硅纳米管的产率提高, 但管径较大。TEOS 滴加速率对纳米管生长的影响主要是 TEOS 的水解速率^[6], 当 TEOS 的滴加速率过快时, TEOS 急剧水解生成的大量中间产物来不及与模板上的基团反应, 而是相互聚合生成二氧化硅颗粒。调节 TEOS 的滴加速率, 延长滴加时间的同时, *D, L*-酒石酸铵模板也在继续增长, 最后生成较多的纳米管。经实验摸索可知, 滴加速率为 15 mL/h 时, 二氧化硅纳米管的生长形貌最佳。



图3 二氧化硅纳米管的 SEM 图(快速滴加)

Fig. 3 SEM picture of SiO₂ nanotubes
(quick addition speed)

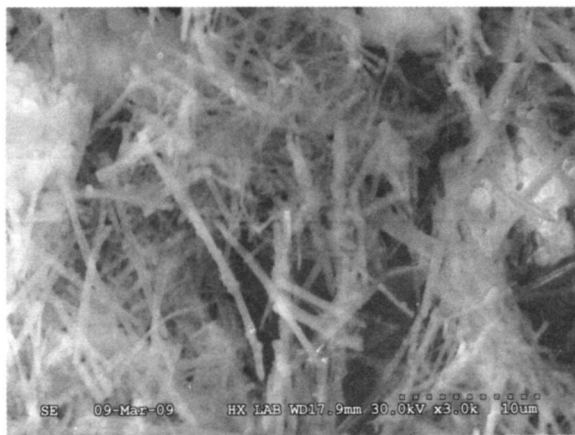


图4 二氧化硅纳米管的 SEM 图(慢速滴加)

Fig. 4 SEM picture of SiO₂ nanotubes
(slow addition speed)

2.2.2 氨水用量的影响

氨水用量对纳米管生长的影响主要是氢氧根离子对 TEOS 水解速率的影响。氨水用量减少, pH 值小, TEOS 水解速率减慢, 水解中间产物沉积的同时, 模板也在增长, 所得纳米管的管径较大且粗细不均。增加氨水用量, TEOS 在较强的碱性条件下水解速率加快, 短时间内会生成大量中间产物, 沉积在模板上, 阻止了模板的继续增长, 最后形成管径较小、长度较短的纳米管, 如图 5 和图 6 所示。由实验可知, pH 值为 9.2~9.4 时对纳米管的生成较为有利。



图5 二氧化硅纳米管的 SEM 图(267.5 mL 氨水)

Fig. 5 SEM picture of SiO₂ nanotubes
(267.5 mL of ammonia water)

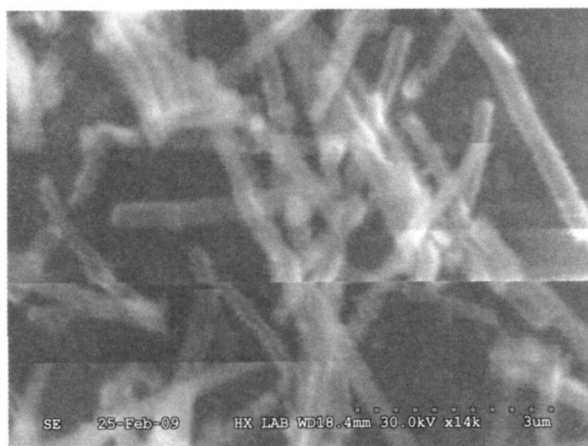


图6 二氧化硅纳米管的 SEM 图(288 mL 氨水)

Fig. 6 SEM picture of SiO₂ nanotubes
(288 mL of ammonia water)

2.2.3 反应温度及老化温度的影响

不同的反应温度条件下, 二氧化硅纳米管的形貌有着很大差别。反应温度对纳米管生长影响的机理比较复杂, 有待进一步深入研究。其可能是因为在不同的反应温度下, 外界提供给体系的能量不同, 影响正硅酸乙酯水解的中间产物与模板上的基团进行反应时的断键或成键。经过实验摸索, 发现反应在 10 °C 左右进行时, 可得到较高的纳米管产率。图 7、图 8 显示了不同的反应温度下纳米管的生长情况。

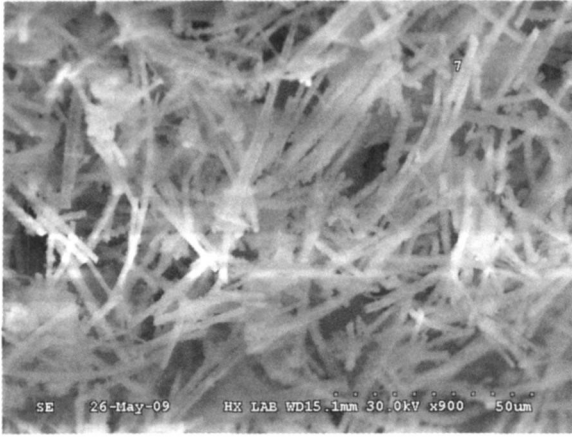


图 7 二氧化硅纳米管的 SEM 图(反应温度:8~10 °C)

图 8 二氧化硅纳米管的 SEM 图(反应温度:25~28 °C)

Fig. 7 SEM picture of SiO₂ nanotubes (reaction temperature:8~10 °C)

Fig. 8 SEM picture of SiO₂ nanotubes (reaction temperature:25~28 °C)

由于 TEOS 在滴加过程中不能完全水解生成二氧化硅, 因此需要一定时间的老化, 使之反应完全。然而目前老化温度对纳米管生长影响的机理尚未清楚, 相关文献认为随着温度的升高, 硅溶胶胶团粒子表面活性变大, 聚集速度增大, 粒子增长较快, 导致结构致密化, 粒径变大, 不易生成纳米管^[6], 如图 9 所示。经实验探索发现, 25 °C 时生成的纳米管效果最佳, 如图 10 所示。

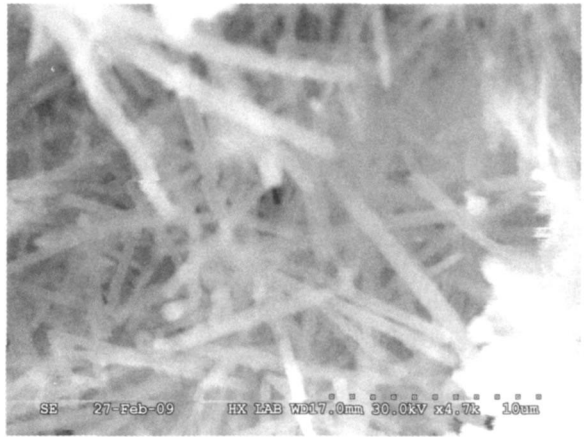
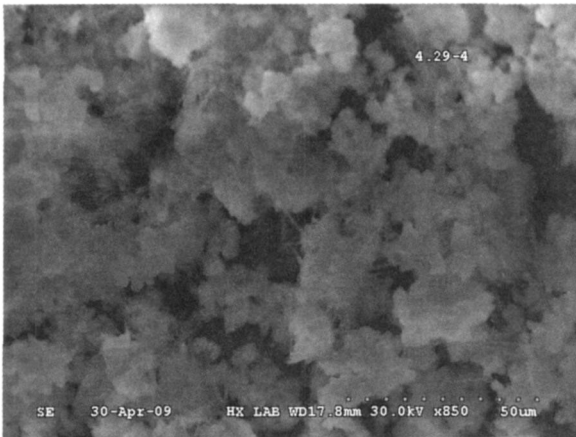


图 9 二氧化硅纳米管的 SEM 图(老化温度:30~35 °C)

图 10 二氧化硅纳米管的 SEM 图(老化温度:25 °C)

Fig. 9 SEM picture of SiO₂ nanotubes (ageing at 30~35 °C)

Fig. 10 SEM picture of SiO₂ nanotubes (ageing at 25 °C)

3 结 语

- 1) TEOS 滴加速率过快时, TEOS 急剧水解生成的大量中间产物易相互聚合生成较大颗粒; 滴加速率过慢时, 易生成短而粗的纳米管; 滴加速率为 15 mL/h 时, 二氧化硅纳米管的生长形貌最佳。
- 2) 氨水用量对纳米管生长的影响主要体现在 pH 值对 TEOS 水解速率的影响, pH 值为 9.2~9.4 时对纳米管的生长较为有利。
- 3) 根据实验结果可知, 反应温度为 8~10 °C、老化温度为 25 °C, 生成的二氧化硅纳米管形貌最好。

参考文献:

[1] 马雪慧, 张晓锋, 赵彦保, 等. 束状纳米二氧化硅的快速制备[J]. 化学研究(Chemical Research), 2008, 19(3): 14-16.
 [2] 郑 斌, 李元庆, 朱路平, 等. 模板法制备二氧化硅纳米管及其表征[J]. 化工学报(Journal of Chemical Industry and Engineering), 2007, 58(10): 2641-2646.

(下转第 156 页)

集参数为 22 050 Hz, Stereo, MPEG Layer-3 filter 采用速率 56 Kbit/s 压缩, 在 Celeron CPU 2.4 GHz, 512MB 内存的机器上, 音视频同时发送时, 发送端平均 CPU 占用率仅为 36%, 而接收端的平均 CPU 占用率为 15%, 图像和声音清晰连贯。

在网络中存在其他干扰流量(5 Mbit/s)时, 在发送视频为 H.264 编码 YUY2, 尺寸 720*576 的图像, 音频为 MPEG Layer-3 Filter 压缩 56 Kbit/s 流, 接收端会有 1% 左右丢包, 并能够通过 RTCP 的 RR 包反馈给发送端。这种情况下, 可以实现服务器和客户端协调是否能够降低音视频编码率重新传输。

3 结 语

讨论了基于 Direct Show 多媒体框架的音视频传输的敏捷设计。面向下一代互连网络, 满足了一些必要的音视频传输需求, 其优势是达到了 IP 层协议无关以及服务质量控制, 支持 IPv6 和组播传输, 而且在 UDP 传输中加入 RTP/RTCP 模块以增加服务质量控制。本设计力求有效性和实用性, 整个工作填补了 Direct Show 多媒体网络传输功能上的一个空白。但本设计现阶段还是 Filter 到 Filter 的形式, 也即点到点相应请求, 把它部署在 P2P 环境还需一些研究工作。同时, 为了达到完美级别, 在未来的工作中可以引入 RTSP 支持, 使得网络间的 Filter 可以方便地感知播放和停止等操作, 从而进一步增加其实用性。

当然本设计所达到敏捷性开发是基于 Windows 的 Direct Show 平台, 但笔者提到的 3 种多媒体框架具有非常相似的架构, 特别是 GStreamer 的 Pipe 类似于 Direct Show Filter 有向图, 甚至同样支持 RTP 传输^[7], 因此设计思想是有可能推广到其他多媒体框架中使用。

参考文献:

- [1] HINDEN R M. IP next generation overview[J]. Communications of the ACM, 1996, 39(6): 61-71.
- [2] 林 闯, 雷 蕾. 下一代互联网体系结构研究[J]. 计算机学报(Computer Journal), 2007(5): 59-64.
- [3] WADDINGTON D G, CHANG F. Realizing the transition to IPv6[J]. IEEE Communications Magazine, 2002(40): 138-147.
- [4] TATIPAMULA M, GROSSETTE P, ESAKI H. IPv6 integration and coexistence strategies for next-generation networks[J]. IEEE Communications Magazine, 2004(1): 88-96.
- [5] ZEADALLY S, RAICU L. Evaluating IPv6 on windows and solaris[J]. IEEE Internet Computing, 2003(3): 51-57.
- [6] 任志考, 魏志强. 实时视频传输系统的设计与实现[J]. 计算机工程与设计(Computer Engineering and Design), 2007(11): 69-73.
- [7] TURCAN P, WASSON M. Fundamentals of Audio and Video Programming for Games[M]. [s. l.]: [s. n.], 2004.
- [8] 孟军英, 刘教民, 王震洲. 对 IPv4/IPv6 隧道机制的研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2005, 26(4): 312-315.
- [9] 王 冰, 王红胜, 张剑炜, 等. 异构网络环境中点对点通信架构研究[J]. 河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology), 2009, 26(5): 321-324.

(上接第 127 页)

- [3] 王 哲, 黄玉东, 白续铎. Fe/SiO₂ 催化剂的快速制备及催化生长碳纳米管[J]. 黑龙江大学学报(Journal of Heilongjiang University), 2007, 24(1): 93-96.
- [4] NAKAMURA H. Silica gel nanotubes obtained by the gel-metal method[J]. Am Chem Soc, 1995, 117(9): 2651-2652.
- [5] FUMIYAKI M, DAVIS S A, CHARMANT J, et al. Mannose-templated organic crystal templating of hollow silica fibers[J]. Chem Mater, 1999, 11: 3021-3024.
- [6] LIM A R, SCHUENEMAN G M, NOVAK T B. Solid state NMR of SiO₂ nanotube coated ammonium tartrate crystal[J]. Solid State Communications, 1999, 110: 333-338.
- [7] 张惠敏. PVC/超细 SiO₂ 复合材料的制备与加工对其性能的影响[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2005, 26(4): 292-294.
- [8] 庞雪蕾, 唐芳琼. 利用廉价硅酸盐为硅源合成微米级球形介孔二氧化硅[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2010, 31(1): 9-13.