



基于细菌纤维素模板制备二氧化硅纳米管

曾 威, 王俊影, 董 琳, 万 同
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料、细菌纤维素为模板制备了高产率、尺寸均匀、超大长径比、具有较稳定宏观形貌的二氧化硅纳米管。借助透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、热失重 (TGA) 等分析方法对样品进行表征, 探讨二氧化硅纳米管的形成机理, 并考察实验条件对二氧化硅纳米管的产率和形貌等的影响。结果表明: 低浓度的硅源、催化剂与较低的焙烧温度, 有利于得到分散性良好的 SiO_2 纳米管网络结构。

关键词: 二氧化硅; 纳米管; 细菌纤维素; 模板

中图分类号: TQ050.4⁺21 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2011)01-0031-05

Preparation of Silica Nanotubes Based on Bacterial Cellulose Template

ZENG Wei, WANG Jun-ying, DONG Lin, WAN Tong

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: Silica nanotubes with high yields, uniform size, ultra-large aspect ratio and stable macro appearances were synthesized from hydrolyzing tetraethylorthosilicate (TEOS) using bacteria cellulose as template. The prepared products were characterized with transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA). The formation mechanism of the silica nanotubes and the influence of synthesis conditions on the formation of the silica nanotubes were investigated. The results showed that the low concentration of TEOS and catalysis and the low calcination temperature were in favor of the dispersion of silica nanotube networks.

Keywords: silica; nanotube; bacterial cellulose; template

自从 1991 年碳纳米管问世以来^[1], 纳米管的合成与表征一直是科研人员的研究热点。在各类无机纳米管中, SiO_2 纳米管 (silica nanotube, SNT) 的制备尤为引人注目。 SiO_2 本身是在自然界和工业技术应用中普遍存在的氧化物, 应用范围极其广泛。 SiO_2 纳米管具有很好的亲水性, 易于形成悬浮分散液, 内外管壁都可以进行表面功能化处理。而且, 它具有优异的生物相容性, 室温下在可见光范围内能激发出 2.8 ~ 3.0 eV 的荧光, 可用于生物分析、分离的主体材料。另外, SiO_2 纳米管在光电纳米器件中有极大的应用潜力。

模板法制备的纳米管形貌完全由模板所控制, 若要制备具有宏观形貌的纳米管材料, 模板本身必须具

有纳米纤维网络。许多生物质就具备这样的特性, 如木纤维^[2-3]与蛋壳内层纤维^[4]已被用作模板, 通过前驱体的溶胶凝胶液与纳米晶的悬浮液制备大孔的二氧化硅、沸石以及二氧化钛等具有宏观外形的纳米管材料。然而, 这些材料只能在微米尺度上完成形貌的复制, 纳米级别的纤维结构细节没有得到体现。因此, 寻找合适生物质模板, 制备高产率、大长径比、具有宏观外形的二氧化硅纳米管, 并对其形成机理进行深入探讨, 对纳米管材料的应用具有重要的学术研究价值, 也为进一步开发纳米元器件提供理论与实验基础。

本文以正硅酸四乙酯 (TEOS) 作为硅前驱体, 借助细菌纤维素复杂网状结构作为模板, 制备出具有宏

收稿日期: 2010-08-27; 修回日期: 2010-09-28

基金项目: 天津科技大学科学研究基金资助项目 (20070434); 天津科技大学实验室开放基金重点资助项目 (0903A104)

作者简介: 曾 威 (1976—), 男, 湖南长沙人, 副研究员, zengstone@yahoo.com.cn.

观形貌的 SiO₂ 纳米管网络,并对其结构特性进行表征,探讨纳米管的形成机理,同时考察实验条件变化对 SiO₂ 纳米管形貌的影响.

1 材料与方 法

1.1 实验原料

细菌纤维素,自制;氢氧化钠、正硅酸四乙酯、无水乙醇,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;去离子水.

1.2 二氧化硅纳米管的制备

称取一定量的细菌纤维素模板置于无水乙醇中,然后在室温条件下加入 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液 20 mL,然后加入TEOS 1.07 g,搅拌5 min,静置 24 h,将混合液转入水热反应釜中,90 °C静置 24 h. 所得产物用去离子水反复洗涤后,80 °C干燥 4 h,置于 500 °C马弗炉中焙烧 6 h,去除纤维素模板,即得到二氧化硅纳米管.

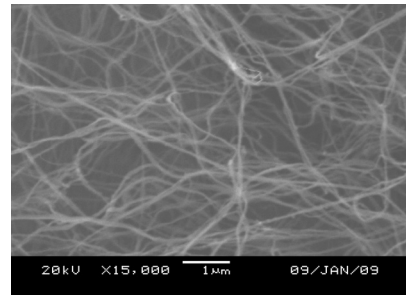
1.3 表征与测试

实验过程中,通过 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-1400 型透射电子显微镜(TEM)观测 SiO₂ 纳米管的结构与形貌;采用 TA-TGA7 型热失重分析仪考察模板的热稳定性,氮气气氛,升温速率 20 °C/min.

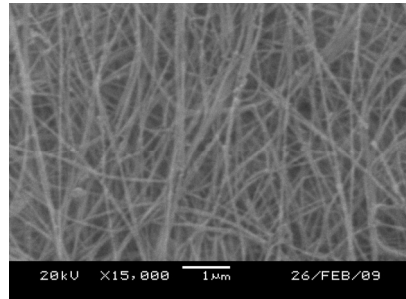
2 结果与讨论

2.1 表征结果

液相模板法制备纳米管过程中的关键因素之一为模板的形貌,因为模板的形貌将直接影响到最终纳米管的构型,图 1(a)为 SiO₂/细菌纤维素复合材料形貌,图 1(b)为模板经高温焙烧去除后的 SiO₂ 纳米管的形貌. 由图可知:焙烧前, SiO₂ 前驱体均匀地依附在模板表面进行水解,完成了自组装过程,在细菌纤维素表面形成了一层均匀 SiO₂ 层;焙烧之后,纤维素模板去除,其表面的 SiO₂ 形成纳米管结构,将细菌纤维素的形状保留了下来. 仔细比较可以发现,高温焙烧后, SiO₂ 纳米管的表面变得相对粗糙,可能是在高温下,有新的二氧化硅纳米粒子生成,并在纳米管的表面附着. 图 2 为 SiO₂ 纳米管的透射电镜照片. 可以清晰地观察到管状结构,管径 70 nm 左右,壁厚约 20 nm. 由图中还可以发现,管内壁基本平滑,外壁较粗糙,并有纳米粒子吸附,与扫描电镜观测的结果一致.



(a) 焙烧前



(b) 焙烧后

图 1 SiO₂ 纳米管的扫描电镜照片
Fig.1 SEM of silica nanotube

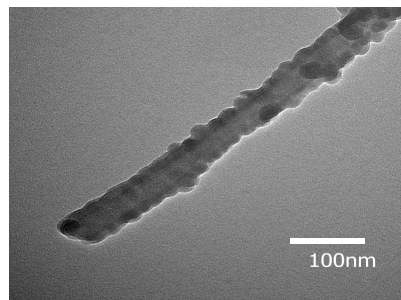


图 2 SiO₂ 纳米管的透射电镜照片
Fig.2 TEM of silica nanotube

细菌纤维素的分解温度约为 240 °C,由于采用的是氮气气氛,因此有残留的碳化物. 细菌纤维素在被 SiO₂ 包覆之后,热稳定性有了一定的提高,分解会发生在 300 °C,实验中的焙烧温度为 500 °C. 从 TG 图(图 3)中可以发现,300 °C左右没有明显的失重,表明模板已经被完全分解. 400 °C以上的失重现象是由于 SiO₂ 纳米管内外表面未完全反应的硅醇键在高温下继续进行缩合反应,脱出小分子水造成的.

硅源水解之后不仅通过在纤维素表面的沉积将纳米纤维的形状复制下来,而且将纤维素宏观的纤维网状结构同样复制下来,所制备的 SiO₂ 纳米管具有与模板相似的稳定的宏观形貌. 这是以往模板法制备纳米管材料所不具备的. 究其原因,在于以往所采用的模板,不论无机模板(如碳酸钙)还是有机模板(如胆固醇、酒石酸铵、多肽等),本身就不具备宏观形

貌. 而细菌纤维素由纳米纤丝构成复杂的织状网络, 在硅源复形的过程中并没有被破坏, 因此可以在整个硅源自组装过程中保留下来. 即便在高温去除模板之后, 由于超长的 SiO₂ 纳米管相互支撑, 最终将宏观形貌完整地保留下来(图 4).

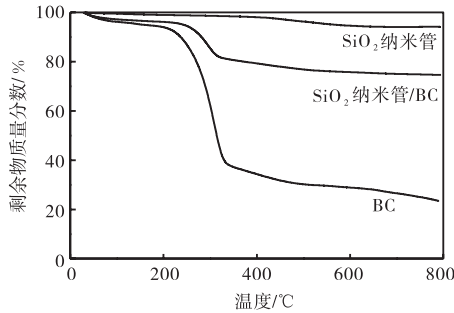


图 3 不同样品的热失重曲线

Fig.3 TGA curves of the different sample



(a) 细菌纤维素



(b) SiO₂ 纳米管

图 4 细菌纤维素与 SiO₂ 纳米管的宏观形貌

Fig.4 Macro appearances of BC and silica nanotube

2.2 SiO₂ 纳米管的形成机理

细菌纤维素结构如图 5 所示.

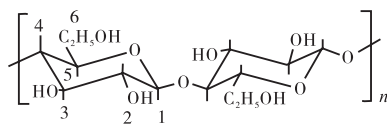


图 5 细菌纤维素的结构式

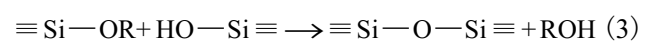
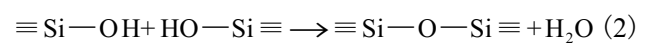
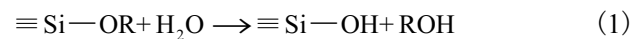
Fig.5 Structural formula of BC

从化学结构上看, 纤维素是由 D-吡喃式葡萄糖(即脱水葡萄糖)通过 β-1,4-糖苷键相互连接起来的

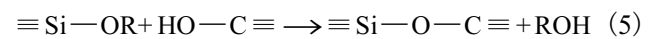
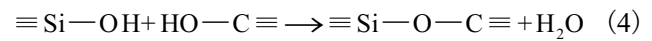
高度取向、高度结晶的线性聚合物, 其结构单元分子式为 C₆H₁₀O₅.

从空间构象上看, 纤维素的 D-吡喃式葡萄糖基为椅式构象. 在这种结构中, β-D-葡萄糖环中的所有取代基均处于平伏位置, 这样使得纤维素成线型, 具有很好的拉伸为纤维的性能. 并且, 功能基—OH 在纤维素链上成平伏状态, 它们沿着纤维素分子平伏着向外伸出, 易于反应.

SiO₂ 纳米管网络的形成就是利用硅源与细菌纤维素上的—OH 相互作用的结果. 首先, 硅源通过介质均匀地分散在模板的纤丝之间, 在碱性条件下进行水解反应.



然后, 纤维素上的—OH 与硅羟基或硅氧烷发生如下反应:



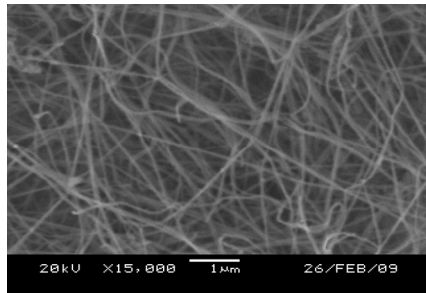
实际反应过程中, 式(2)一式(5)可能会同时进行, 形成竞争反应. 式(2)、式(3)所生成的硅氧链没有与模板相连, 如果链与链之间直接进一步水解聚合, 就会生成二氧化硅纳米颗粒; 而式(4)、式(5)生成的硅氧链与模板相连, 链与链之间进一步水解聚合, 则会生成二氧化硅纳米管, 因此在反应产物中存在纳米管与纳米颗粒共存的现象^[5].

2.3 实验条件对纳米管形貌的影响

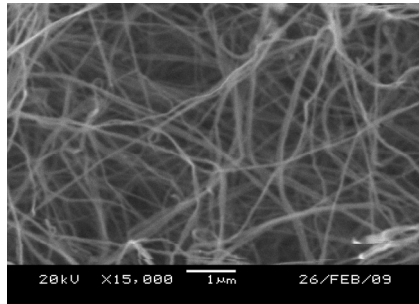
在不改变其他实验条件, 单纯改变硅源 TEOS 浓度的情况下, 所制备的 SiO₂ 纳米管的形貌如图 6 所示. 随前驱物浓度的增大, 纳米管直径有增大的趋势, 管外壁粗糙度逐步增加, 管间聚并程度也不断增大, 在纳米管之间沉积生成的 SiO₂ 粒子不断增多, 形貌不均一, 纳米管的纯度下降. 模板单位面积中的反应点数目是固定不变的, TEOS 浓度升高, 其水解产物多, 除与模板表面的羟基发生反应, 相互反应生成纳米颗粒的反应增加, 也就意味着会有更多的(2)、(3)反应发生, 在纳米管径变粗的同时, 就伴随着越来越多的 SiO₂ 颗粒的形成. 实验结果表明, TEOS 的浓度控制在 1 mmol/L 以下对纳米管结构的生成比较有利.

氢氧化钠作为 TEOS 水解的催化剂, 其浓度对 SiO₂ 纳米管的最终形貌同样有影响(图 7). 由图可见, 随 NaOH 浓度从 0.01 mol/L 增加到 0.025 mol/L 时, SiO₂ 纳米管的聚并现象逐渐增加. 当 NaOH 浓度

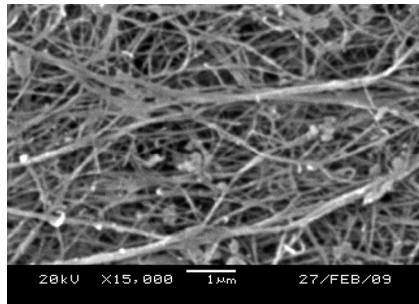
为 0.015 mol/L 时,部分纳米管已经发生相互粘连现象,继续增加碱的浓度,粘连现象逐步加深,并形成层片状的二级结构. 碱作为催化剂,可以加速反应进程,对反应(2)一(5)并没有选择性,因此,硅源在模板表面沉积加速的同时,纳米管间发生反应的概率与速度也同时增加,造成了聚并现象的加剧. 因此,NaOH 的浓度控制在 0.01 mol/L,可以得到合适的反应速度,有利于生成分散性良好的纳米管网络.



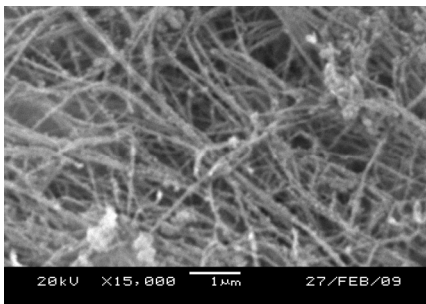
(a) 0.5 mmol/L



(b) 1.0 mmol/L

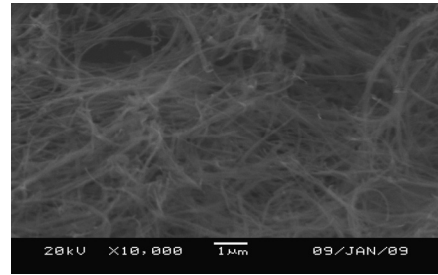


(c) 1.5 mmol/L

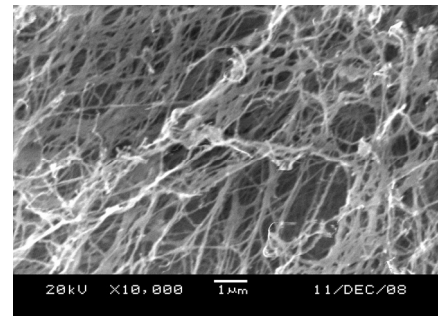


(d) 2.0 mmol/L

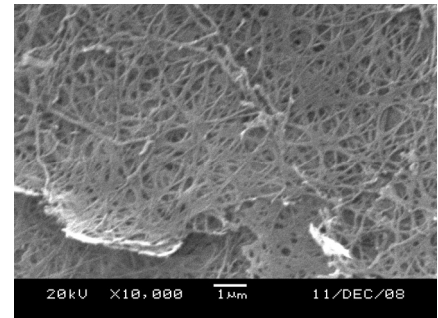
图 6 不同 TEOS 浓度下的 SiO₂ 纳米管的形貌
Fig.6 Morphology of silica nanotube with different TEOS concentration



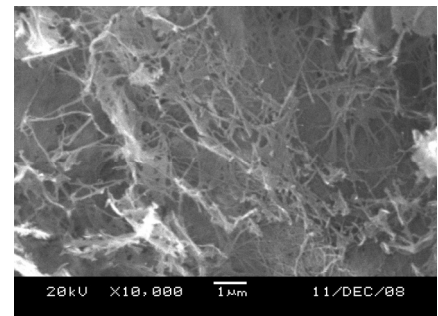
(a) 0.010 mol/L



(b) 0.015 mol/L



(c) 0.020 mol/L

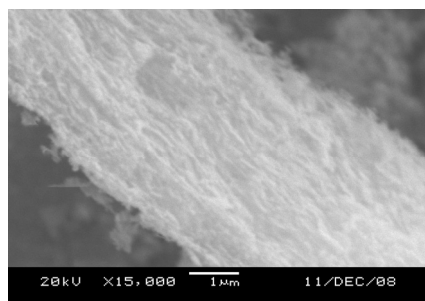


(c) 0.025 mol/L

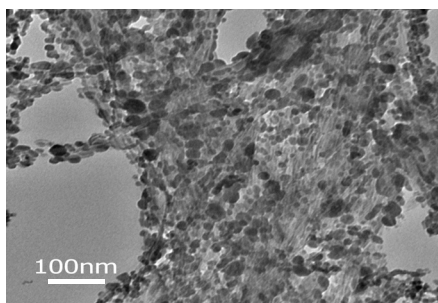
图 7 NaOH 浓度对 SiO₂ 纳米管形貌的影响
Fig.7 Effects of the concentration of NaOH on the morphology of silica nanotube

除了反应条件的调控之外,热降解温度对最终的 SiO₂ 纳米管的形貌也会有影响. 图 8 为 600 °C 处理后的 SiO₂ 纳米管的扫描电镜照片与透射电镜照片. 高温处理后的纳米管在扫描电镜照片中管状外形已经模糊,无法轻易辨别;在透射电镜照片中可以清楚地发现, SiO₂ 纳米管已经完全连到一起,并有许多纳米颗粒附着在表面. 热失重分析表明,在高温下

未反应完全的硅醇键会继续进行缩合反应,温度越高,这种反应进行得越多。 SiO_2/BC 复合材料表面有大量未反应的硅醇键存在,纤维素降解温度越高,越会促使纳米管外壁的硅醇键进行缩合,结果就是聚并现象严重。所以,在保证纤维素降解的前提下,处理温度低有利于保持纳米管结构的分散状态。



(a) 扫描电镜照片



(b) 透射电镜照片

图8 600 °C处理后的 SiO_2 纳米管的扫描电镜与透射电镜照片

Fig.8 SEM and TEM of silica nanotube with the degradation temperature of 600 °C

3 结论

(1) 以正硅酸乙酯为硅源,细菌纤维素为模板,在碱性条件下进行水解与自组装,成功制备出高得率的 SiO_2 纳米管,纳米管尺寸均匀且具有宏观形貌。

(2) 合成条件与降解温度对纳米管的形貌影响较大。硅源浓度低、催化剂浓度低、降解温度低均有利于形成分散度高的纳米管状网络结构,有效地减少聚并现象的发生。

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [2] Shin Y, Liu J, Chang J H, et al. Hierarchically ordered ceramics through surfactant-templated sol-gel mineralization of biological cellular structures [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(10): 728-732.
- [3] Dong A, Wang Y, Tang Y, et al. Zeolitic tissue through wood cell templating [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(12): 926-929.
- [4] Yang D, Qi L, Ma J. Eggshell membrane templating of hierarchically ordered macroporous networks composed of TiO_2 tubes [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(21): 1543-1546.
- [5] 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*, 2007, 58(10): 2641-2646.