

# 碱溶法制备高孔隙度多孔微球

赵 睿, 李新会, 刘国诠

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080)

**摘要** 提出并研究了以碱溶侵蚀提高多孔硅球孔隙度的新方法, 研究了碱液浓度、处理温度、反应时间与洗除量的关系。结果表明, 随着 NaOH 浓度的提高, 不仅洗除量加大, 而且硅胶的溶解速度亦少许增大, 其主要原因是由于某些孔结构的塌陷导致了细屑的脱除。温度升高和处理时间延长会导致洗除量增大。随着洗除量的增加, 硅胶的比孔容呈线性增大, 但其外观仍为均匀的球形, 且直径亦未见明显变化。选用粒径 4 ~ 5  $\mu\text{m}$ 、孔径 8 nm、比孔容 1.4  $\text{cm}^3/\text{g}$  的多孔硅胶, 采用 1.25 mol/L NaOH 水溶液、室温 (25  $^{\circ}\text{C}$ ) 处理 3.0 h, 制备了粒径 4 ~ 5  $\mu\text{m}$ 、孔径 14 nm、比孔容 3.2  $\text{cm}^3/\text{g}$  的高孔隙度多孔硅胶, 其孔隙度从 75% 增加到 88%。

**关键词** 碱溶法; 多孔硅胶; 高孔隙度

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2005)06-0616-03

## Preparation of Porous Silica Microspheres with High Porosity Using Base-Dissolving Method

ZHAO Rui, LI Xinhui, LIU Guoquan

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** : A novel method was proposed and studied for the preparation of porous silica with high porosity using base-dissolving technology. The relationships between the removal of silica and the base concentration, the reaction temperature as well as the reaction time were evaluated. The amount of silica removed from silica spheres was increased and silica-dissolving rate was also accelerated along with the increase of NaOH concentration. This was due to the damage of some inner walls of the porous silica and the dissolution of small fragments into the base solution. The amount of silica removed was in direct proportion to the reaction temperature and reaction time. Moreover, the specific pore volumes were linearly increased along with the increase of the amount of silica removed. The treated silica particles remained as homogeneous spheres and the changes of the particle diameter were not observed. Under the optimized conditions with the NaOH solution of 1.25 mol/L, the reaction temperature of 25  $^{\circ}\text{C}$  and the reaction time of 3.0 h, the original silica spheres with the diameter of 4 ~ 5  $\mu\text{m}$ , the pore size of 8 nm and the specific pore volume ( $V_p$ ) of 1.4  $\text{cm}^3/\text{g}$  were modified to the high-porosity silica with the diameter of 4 ~ 5  $\mu\text{m}$ , the pore size of 14 nm and the  $V_p$  of 3.2  $\text{cm}^3/\text{g}$ . The porosity of the silica microspheres was changed from 75% to 88%. This high-porosity silica was suitable for the preparation of high performance gel filtration packings.

**Key words** : base-dissolving method; porous silica; high porosity

体积排阻色谱 (SEC)<sup>[1]</sup> 是一种重要的色谱分离模式, 用于水溶性物质特别是生物大分子分离、分析的体积排阻色谱又称为凝胶过滤色谱 (GFC), 有时亦称为亲水凝胶色谱或凝胶色谱。凝胶色谱始于 1959 年<sup>[2]</sup>。早期用于凝胶色谱的填料是以天然或合成高分子制备的, 尽管它具有很好的生物相容性且制备方便, 但由于其机械强度低, 很难进行高速分

离, 更难达到高分辨率, 因此应用受到了限制。随着生命科学、生物技术的飞速发展, 高效凝胶色谱填料也得到了发展<sup>[3,4]</sup>。除交联高分子型高效凝胶填料外, 以硅胶为基质的填料以其高机械强度、高流速、高分辨率的特点而备受重视<sup>[5]</sup>。作为凝胶色谱的填料, 必须具有适宜的粒度、粒度分布、孔径、孔径分布和足够大的孔容。粒径和粒径分布影响柱效; 孔

径及孔径分布影响分子的尺寸排阻特性;而孔容则影响其峰容量。孔容是凝胶色谱填料的一个非常重要的特性参数。一般的多孔硅胶,如以堆砌硅珠法制成的多孔硅胶<sup>[6]</sup>,比孔容均比较低,约为 $1.3 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,难以用作制备性能优良的凝胶色谱填料。为此,必须发展高孔隙度(即高比孔容)的多孔硅胶的制备方法。例如无机盐扩孔法<sup>[7]</sup>、使用水玻璃及正硅酸酯为原料的溶胶-凝胶法等均可制备出孔隙度较高的多孔硅球<sup>[6,8]</sup>。但是,这些方法的工艺复杂,成本较高,限制了高效凝胶过滤色谱更广泛的应用。本文利用弱酸性的硅胶可被碱性物质溶解的特点,提出了一种简便的方法以制备高孔隙度且粒径均匀的多孔硅胶。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

压汞仪,Model 4000 Porosimeter (Carlo Erba 公司,意大利);扫描电镜,Hitachi S570 型(日立公司,日本);光学显微镜,Olympus BH-2 型(奥林巴斯公司,日本)。硅胶,孔径 $8 \text{ nm}$ ,粒径 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ ,比孔容 $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ (自制);NaOH、HCl、 $\text{Na}_8\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 、Hg 和喹啉均为国产分析纯。

### 1.2 硅胶碱溶

称取一定量的硅胶,置于 $250 \text{ mL}$ 三颈瓶中,抽真空至 $0.133 \sim 1.33 \text{ kPa}$ ( $1 \sim 10 \text{ mmHg}$ ),在真空状态下保持 $1 \text{ h}$ ,然后通过分液漏斗加入一定浓度的碱液,在常压和给定温度下搅拌反应一定时间,过滤并洗至中性,以 $1 \text{ mol/L}$  HCl 酸化,再洗涤至中性,烘干备用。上述滤液供洗除量测定之用。

### 1.3 洗除量测定

以钼黄滴定法<sup>[9]</sup>测定滤液中硅酸根和单硅酸的含量并计算洗除量。滤液中硅酸根离子和单硅酸可与钼酸反应形成硅钼酸,硅钼酸与喹啉反应生成黄色沉淀,这种沉淀可通过氢氧化钠滴定进行定量反应,所消耗氢氧化钠的量由标定浓度的盐酸反滴定得出。 $1 \text{ mol NaOH}$ 可洗除 $2.504 \text{ g}$ 硅胶。硅胶的洗除量 $M(\%)$ 由被洗除的硅胶质量占被处理的硅胶总质量的百分数表示。

### 1.4 硅胶孔特性及形态观察

以压汞法测定硅胶孔径、孔径分布及比孔容;以显微镜( $\times 400$ )观察硅胶粒子直径及外观;以扫描电镜观测外观形态及表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱溶法的原理

硅胶表面的硅醇基不管以何种形式存在均能与

水发生作用,导致硅胶的部分溶解。无定型硅胶室温下在纯水中的溶解度约为 $100 \text{ mg/kg}$ , $\text{pH} > 9$ 时溶解度急剧加大。本文使用的硅胶系以堆砌硅珠法制成的球形多孔硅胶,粒径分布均匀,但比孔容小。这种硅胶的孔是尺寸为纳米级的硅珠在堆砌过程中形成的间隙,孔壁则为硅珠堆砌层或单一的硅珠。碱与硅胶相作用,使固体二氧化硅成为偏硅酸钠进入液相进而被抽提掉,造成了孔壁减薄、孔径及孔体积增大的效果,从而使孔隙度得以提高。

### 2.2 硅胶的洗除量与碱浓度的关系

在一定的浓度范围内,硅胶的洗除量随碱浓度的增加而加大。图1给出了室温下处理硅胶时洗除量 $M$ 与NaOH浓度之间的关系。可以看出,随着碱浓度的提高,不仅洗除量加大,而且硅胶的溶解速度亦少许增大。考虑到工艺控制等多方面的因素,碱浓度不宜太高,一般以 $2.5 \text{ mol/L}$ 以下为宜。

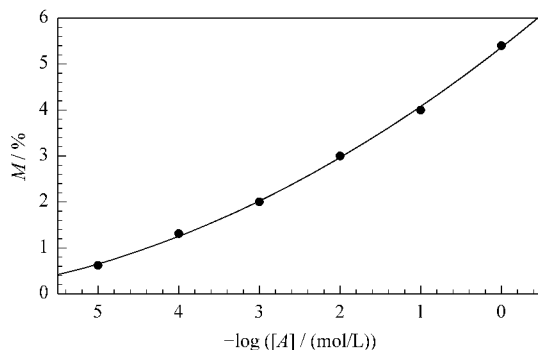


图1 硅胶洗除量( $M$ )与碱浓度( $\log [A] / (\text{mol/L})$ )的关系  
Fig.1 Relationship of the removal of silica ( $M$ ) and the concentration of NaOH ( $\log [A] / (\text{mol/L})$ )  
Reaction temperature: room temperature.

### 2.3 硅胶的洗除量与反应时间的关系

图2给出了硅胶洗除量在碱浓度不变的条件下随反应时间变化的情况,从中可看出洗除量 $M$ 随反应时间的延长而增加。还可以观察到:在NaOH浓度为 $1 \text{ mol/L}$ 时,随着洗除量的增加,有洗除加速的现象产生。一方面,这可能与“孔壁”过薄后造成局部孔结构被破坏或部分小粒子从整体上脱落并随碱液流失有关;另一方面,伴随着洗除量的加大,某些部分曲率变小也有一定的关系<sup>[10]</sup>。但主要的原因应是某些孔结构的塌陷,导致了细屑的脱除,从而产生了附加的洗脱所致。

### 2.4 硅胶的洗除量与温度的关系

图3给出了在碱浓度和反应时间固定时硅胶的洗除量与温度的关系。在 $\text{pH} 11$ ,反应时间为 $1 \text{ h}$ 的条件下,温度升高,洗除量增大,它们符合温度( $T, \text{K}$ )与溶解度( $C, \text{mg/kg}$ )之间的关系式<sup>[10]</sup>。 $\log C = -731/T + 4.52$ 。

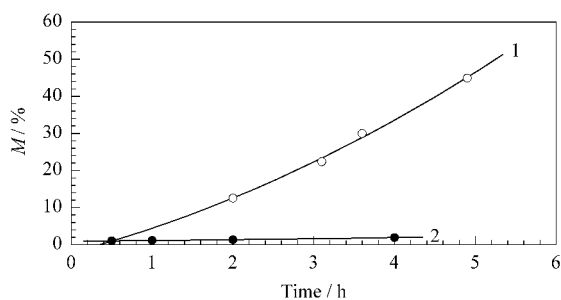


图 2 反应时间对硅胶洗除量的影响

Fig.2 Effect of the reaction time on the removal of silica

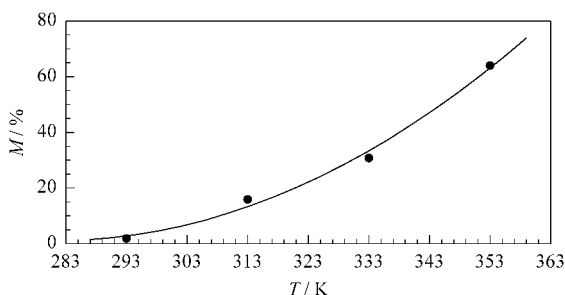
Concentration of NaOH : 1. 1.0 mol/L , 2.  $10^{-3}$  mol/L.

图 3 硅胶洗除量与反应温度的相关性

Fig.3 Relationship of the removal of silica and the reaction temperature

## 2.5 硅胶的洗除量与孔结构参数的关系

硅胶以碱处理的目的是提高其比孔容,以制备高性能的凝胶色谱填料。比孔容  $V_p$  被定义为每克硅胶中所具有的孔的总体积,它可由压汞仪或其他吸附仪测得。图 4 给出了洗除量  $M$  与比孔容  $V_p$  的关系。由图 4 可知,它们之间呈直线关系。硅胶未经化学处理时,比孔容仅为  $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;当经过洗除量为 59% 的处理以后,比孔容可高达  $3.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。根据孔隙度  $\varepsilon_p$  与比孔容  $V_p$  的关系:  $\varepsilon_p = (V_p \times \rho_{si}) / (1 + V_p \times \rho_{si})$ ,  $\rho_{si}$  为硅胶的骨架密度,即  $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。通过计算可知,其孔隙度亦从 75% 提高至 88%。

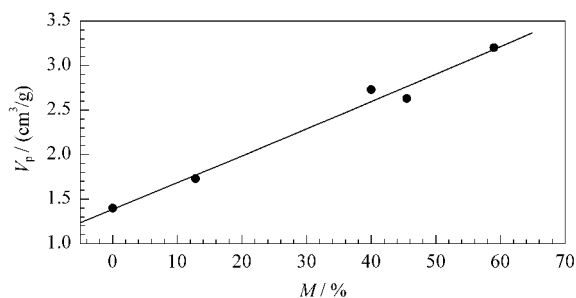


图 4 硅胶的洗除量与比孔容的关系

Fig.4 Relationship of the specific pore volume ( $V_p$ ) and the removal of silica

## 2.6 化学侵蚀对硅胶形态的影响

化学侵蚀(如碱溶)可发生于硅胶与碱接触的所有表面上,包括硅胶的内孔表面及硅球的外表面,这种侵蚀当然会使硅胶的粒径及孔径发生变化。原料硅胶孔径为 8 nm 时,若洗除量为 59%,则可使孔径达 14 nm。但是对硅胶粒径的影响不是很大,以扫描电镜观察了洗除量分别为 0, 12%, 45% 及 59% 的硅胶,结果表明碱处理后其外观仍为均匀的球形,且粒径亦未见明显变化。这是因为 1 g 直径  $5 \mu\text{m}$  的硅球的总比表面可达数百平方米,而其外表面仅约  $1 \text{ m}^2$ 。碱溶对所有的表面的减薄作用仅约几至十几纳米,因此,与直径  $4 \sim 5 \mu\text{m}$  相比,直径的减少仅占约 0.2%,难以见到明显的变化。曾有报道<sup>[10]</sup>,硅胶粒子的溶解速度与曲率半径关系很大。曲率半径越小则溶解速度越快。可以认为,硅球内孔因曲率半径小,是发生碱溶的主要场所。因此,碱溶不会造成球径的明显变化。

## 3 结论

以碱溶液对多孔硅胶进行侵蚀,可以使其表面层逐次洗除,从而达到增加比孔容、提高孔隙度的目的。硅胶的洗除量与碱液浓度、温度及反应时间成正比。随着洗除量的增加,硅胶的比孔容呈线性增加,孔径增大。在一定范围内,粒径及外形变化很小。以此碱溶法,本文选用粒径  $4 \sim 5 \mu\text{m}$ ,孔径 8 nm、比孔容  $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$  的多孔硅胶,采用 1.25 mol/L 氢氧化钠水溶液、室温( $25^\circ\text{C}$ )处理 3.0 h,制备了粒径  $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 、孔径 14 nm、比孔容  $3.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  的高孔隙度多孔硅胶,该多孔硅胶适用于制备高效亲水凝胶色谱填料。

## 参考文献:

- [1] Kostanski L K, Keller D M, Hamielec A E. J Biochem Biophys Methods, 2004, 58(2): 159
- [2] Porath J, Flodin P. Nature, 1959, 183: 1657
- [3] Liu M, Xie C, Xu W, Lu W Y. J Chromatogr A, 2004, 1046: 121
- [4] Barth H G, Boyes B E, Jackson C. Anal Chem, 1999, 68(12): 445R
- [5] Eksteen R, Pardue K J. Chromatogr Sci Ser, 1995, 69: 47
- [6] Kirkland J J. US Pat, No. 3782075. 1974
- [7] Chai Zhikuan, Chen Yihong, Jiang Wenhui, Shi Lianghe, Xiao Chuancheng, Chang Qing, Sun Yueming. Chinese Chemical Bulletin (柴志宽, 陈一泓, 蒋文辉, 施良和, 肖传成, 常青, 孙曰明. 化学通报), 1978, 5: 20
- [8] Bergna H E. US Pat, No. 3301635. 1967
- [9] Unger K K. J Chromatogr Lib, 1979, 16: 12
- [10] Fournier R O, Rowe J J. Am Mineral, 1977, 62: 1052