

# 液相法制备二氧化硅非晶纳米颗粒研究进展

杨国强, 郭 谦, 寇昕莉, 魏彦平, 李建功

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

**摘要:** 液相法制备分散细小的球形二氧化硅非晶纳米颗粒在光电、生物医学等领域普遍应用, 引起了人们的广泛关注。本文主要综述了溶胶-凝胶法、微乳液法、沉淀法等典型液相法制备二氧化硅非晶纳米颗粒的研究进展, 总结了各个方法的优缺点, 并对液相法制备二氧化硅非晶纳米颗粒的发展趋势进行了展望。本文为分散细小的球形二氧化硅非晶纳米颗粒的制备和应用提供了参考价值。

**关键词:** 无机非金属材料; 二氧化硅非晶纳米颗粒; 综述; 液相法; 研究现状

中图分类号: O611 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2018)06-0537-07

## Research progress of synthesizing amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles by liquid-phase method

YANG Guoqiang, GUO Qian, KOU Xinli, WEI Yanping, LI Jianguo

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Well-dispersed fine spherical amorphous silica nanoparticles prepared by liquid-phase method are widely used in optoelectronics, biomedical and other fields, arousing widespread attention. In this paper, research progress of amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sol-gel, microemulsion and precipitation methods were reviewed, and the advantages and disadvantages of each method were summarized. Finally, the development trend of the preparation of amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles by liquid-phase method was prospected, This paper provided the reference value for preparation and application of well-dispersed fine spherical amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles.

**Key words:** inorganic nonmetallic materials; amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles; review; liquid-phase method; research progress

## 0 引言

二氧化硅非晶纳米颗粒呈白色粉末状, 无毒、无味、无污染, 同时因具有纳米材料所具有的优良化学和物理性质, 而被广泛应用于填料<sup>[1]</sup>、薄膜衬底<sup>[2]</sup>、光电<sup>[3]</sup>、生物医学<sup>[4]</sup>、清洁<sup>[5]</sup>和催化<sup>[6]</sup>等各个领域。21世纪初, GLEITER<sup>[7]</sup>提出了纳米玻璃的概念, 指出纳米玻璃是由玻璃/玻璃界面及其连接起来的纳米尺寸玻璃态区域组成的一种新型材料, 为解决玻璃韧性问题提供了可能。二氧化硅纳米玻璃可通过分散性好、球形度高的二氧化硅非晶纳米颗粒致密化压制得到。由此可见, 分散且细小的球形二氧化硅非晶纳米颗粒的制备是一项重要工作。但由于二氧化硅非晶纳米颗粒表面活性高, 表面存在着羟基(—OH)官能团, 小尺寸下极易造成颗粒团聚, 导致颗粒形貌不规则和尺寸不均一, 一定程度上限制了其性质和应用。因此, 制备分散性好、球形度高、尺寸均一细小的二氧化硅非晶纳米颗粒成为了学者们的研究目标。

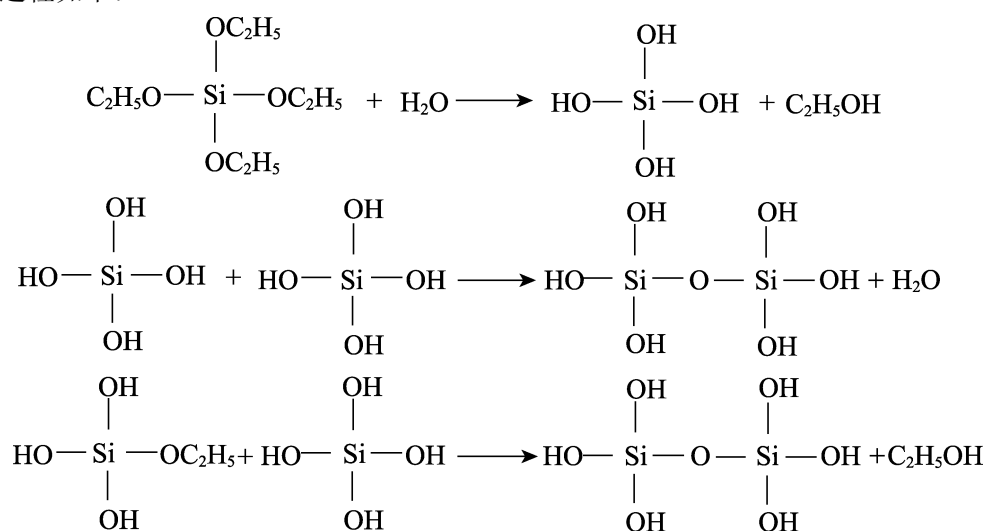
液相法由于操作简单, 实验成本低, 易添加微量的改性剂成分, 反应条件温和, 颗粒形貌和尺寸容易控制, 合成的纳米颗粒表面活性高, 已成为实验室和工业上制备二氧化硅非晶纳米颗粒主要采用的方法<sup>[8]</sup>。

**作者简介:** 杨国强(1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 二氧化硅非晶纳米颗粒及纳米玻璃制备  
**通信联系人:** 李建功, 教授, 主要研究方向: 纳米晶陶瓷及纳米玻璃. E-mail: lijg@lzu.edu.cn

本文综述通过溶胶-凝胶法、微乳液法、沉淀法这三种液相法制备二氧化硅非晶纳米颗粒的研究现状,并总结各方法的优缺点。最后,展望液相法制备分散细小的球形二氧化硅非晶纳米颗粒的发展趋势,为今后实现工业化生产和应用提供理论基础和指导。

## 1 溶胶-凝胶法制备二氧化硅非晶纳米颗粒研究进展

溶胶-凝胶法是将硅源、催化剂、溶剂均匀混合,发生水解缩聚反应,在溶液中形成稳定透明的溶胶体系,溶胶经陈化初级颗粒间缓慢聚合,形成三维空间网络结构的凝胶,凝胶网络间充满溶剂,再将凝胶经过干燥、煅烧制备出二氧化硅非晶纳米颗粒的方法<sup>[8]</sup>。以常用的正硅酸四乙酯(TEOS)作为硅源,其基本反应过程如下:



最早, STÖBER 等<sup>[9]</sup>以 TEOS 为硅源、氨水为催化剂,分别以甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇为溶剂研究水解缩聚反应速率,用溶胶-凝胶法制备出尺寸分布为 50~2 000 nm 的单分散球形二氧化硅非晶颗粒。BOGUSH 等<sup>[10]</sup>对“Stöber 法”进一步探索,研究了各反应物浓度[TEOS(0.1~0.5 mol/L)、氨水(0.5~3 mol/L)等]对制备二氧化硅颗粒的影响,并探讨了反应温度对颗粒尺寸分布的影响,在 25℃下制备出尺寸小于 800 nm、单分散性较差的二氧化硅非晶纳米颗粒。PARK 等<sup>[11]</sup>控制 H<sub>2</sub>O:TEOS 物质的量比为 30~55、氨水的浓度为 0.20~0.35 mol/L、TEOS-乙醇溶液的滴加速率为 13~17 cm<sup>3</sup>/min、反应温度为 55~65℃,制备出尺寸分布为 10~350 nm 的单分散二氧化硅非晶纳米颗粒。KIM 等<sup>[12]</sup>通过溶胶-凝胶法,研究了一价电解质对二氧化硅非晶纳米颗粒尺寸的影响,发现碘化钠是减小颗粒尺寸最有效的电解质,当添加少量电解质时,颗粒尺寸可减小至 17.5 nm;而当添加量过多时,反而促使颗粒发生团聚而长大。TABATABAEI 等<sup>[13]</sup>研究了在 H<sub>2</sub>O:TEOS:氨水:乙醇物质的量比分别为 1:4:6:6 和 1:4:6:24 时发生的水解缩聚反应,结果表明溶剂的量对二氧化硅非晶纳米颗粒的形貌和尺寸的影响尤为重要,溶剂的物质的量比越小,制备的颗粒尺寸越小且分布范围越窄。RAHMAN 等<sup>[14-16]</sup>控制 TEOS:NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 物质的量比≥0.6,当加入阴离子电解质时,得到尺寸分布为 20~34 nm 的单分散二氧化硅非晶纳米颗粒,相比未加电解质时颗粒尺寸减小 73%~78%;通过改变 TEOS 浓度、氨水滴加速率、温度以及混合方式,可制备出均质稳定的平均颗粒尺寸为(7.1±1.9) nm 的二氧化硅非晶纳米颗粒;用不同方式对溶胶-凝胶法合成的二氧化硅非晶纳米颗粒进行干燥,发现用酒精溶解后的脱水干燥是减小颗粒团聚最有效的方式,而普通烘干容易使颗粒发生团聚。RAO 等<sup>[17]</sup>在超声波作用下,使 TEOS 在乙醇介质中发生溶胶-凝胶过程,控制反应物的浓度:氨水(2.8~28 mol/L)、乙醇(1~8 mol/L)、水(3~14 mol/L)、TEOS(0.012~0.12 mol/L),

并对反应温度进行研究,制备出尺寸分布为 20~460 nm 的单分散二氧化硅非晶纳米颗粒。DAS 等<sup>[18]</sup>在超声波的作用下,以 TEOS 为硅源、酸或碱为催化剂,用溶胶-凝胶法制备出了尺寸分布为 75~95 nm、形貌均一、单分散的二氧化硅非晶纳米颗粒。GUO 等<sup>[19]</sup>以 TEOS 为硅源、氨水为催化剂,调整表面活性剂聚乙二醇-1000 的量为 0.025 g 时,将溶胶-凝胶法得到的前驱体在 800℃ 下煅烧 10 h,得到了尺寸分布为 4~18 nm、平均颗粒尺寸为 9 nm 的完全分散的等轴二氧化硅非晶纳米颗粒。

后来,人们开始使用类“Stöber 法”,即以氨基酸为微弱的碱性催化剂制备二氧化硅非晶纳米颗粒。YOKOI 等<sup>[20]</sup>在 pH 值为 9.2、温度为 60℃、原料物质的量比 TEOS:L-lysine:辛烷:H<sub>2</sub>O 为 1:0.02:1.3:154.4 的条件下,使 TEOS 水解缩聚反应 20 h,产物经 100℃ 干燥 20 h,随后在 600℃ 下煅烧除去有机物,得到颗粒尺寸分布为 12~23 nm 的球形二氧化硅非晶纳米颗粒且颗粒有序排列。YOKOI 等<sup>[21]</sup>又在弱碱性条件下,以 TEOS 为硅源、氨基酸为催化剂,通过溶剂蒸发合成了排列有序、平均颗粒尺寸为 12 nm 的球形二氧化硅非晶纳米颗粒。在此类反应过程中,氨基酸既控制 TEOS 缓慢水解,同时起到缓冲作用,保持反应过程中 Zeta 电位和 pH 值不变。

目前,以 TEOS 为硅源、氨水或氨基酸为催化剂,通过添加改性剂、优化实验工艺或控制反应条件,可制备出平均颗粒尺寸细小、单分散的二氧化硅非晶纳米颗粒。溶胶-凝胶法反应条件温和,其产物纯度高、比表面积较大、颗粒尺寸分布窄,反应易控制且副反应较少。其缺点是成本较高,制备过程中易造成颗粒团聚及形貌不规则。

## 2 微乳液法制备二氧化硅非晶纳米颗粒研究进展

微乳液法是水和油在表面活性剂、助表面活性剂的相互作用下形成油包水(W/O)型的微乳液,然后硅源进入微乳液中的“微泡”发生水解缩聚反应,形成溶解于水相并被油相包围的二氧化硅非晶纳米颗粒前驱体,再经离心洗涤、干燥煅烧制备出单分散二氧化硅非晶纳米颗粒的方法<sup>[8]</sup>。以 TEOS 为硅源,其反应机理如图 1 所示,反应过程与溶胶-凝胶法相同。

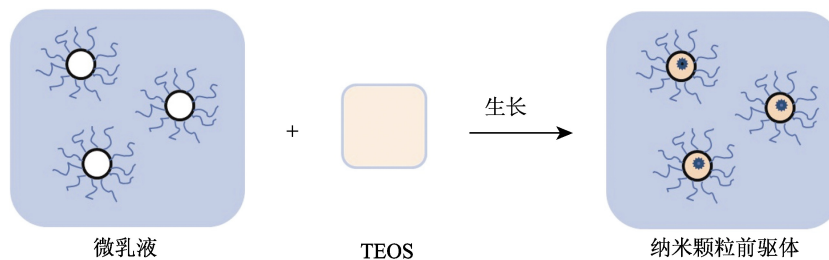


图 1 微乳液法制备二氧化硅纳米颗粒的反应机理

Fig. 1 Reaction principle of synthesizing SiO<sub>2</sub> nanoparticles by microemulsion method

ARRIAGADA 等<sup>[22]</sup>在辛基苯基聚氧乙烯醚(TX-100)/环己烷/氨水的 W/O 型微乳液体系中,通过 TEOS 的水解缩聚反应得到了尺寸分布为 30~70 nm、单分散的二氧化硅非晶纳米颗粒,研究表明氨水的存在可降低微乳液稳定区域的尺寸,而纳米颗粒的尺寸主要取决于水:表面活性剂的物质的量比和氨水浓度。YAO 等<sup>[23]</sup>在 TX-100/环己烷/氨水的反式微乳液中,研究了水:TX-100 的物质的量比( $R$ )及氨水浓度对 TEOS 水解缩聚制备的球形二氧化硅非晶纳米颗粒尺寸和形貌的影响,当  $R$  和氨水浓度较高时,球形二氧化硅的圆滑程度和分散性好,但均一性不好,而在不搅拌的条件下通过控制  $R$  和氨水浓度可得到纤维状二氧化硅。ZHAO 等<sup>[24]</sup>用 TX-100/1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BmimBF<sub>4</sub>)/苯/TEOS 的微乳液体系,在酸性条件下合成了椭球形二氧化硅非晶纳米颗粒,而在碱性条件下合成了中空球形纳米颗粒。NAKA 等<sup>[25]</sup>在 TEOS、有机硅烷和壬基酚聚氧乙烯醚(NP-5)/环己烷/氨水的 W/O 型微乳液中,利用 TEOS

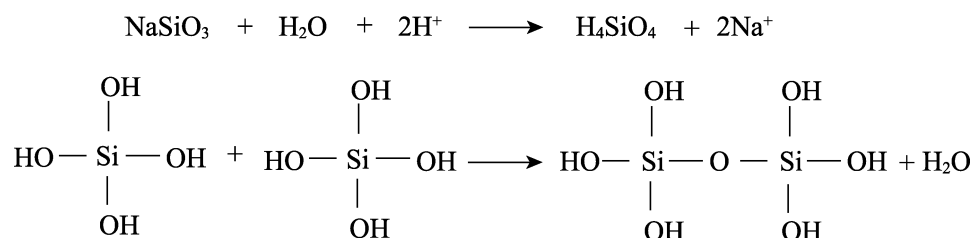
水解缩聚并通过改变有机硅烷和 TEOS 的比例, 得到了尺寸范围在 23~200 nm 的单分散、功能化的二氧化硅非晶纳米颗粒。黄丹椿<sup>[26]</sup>以 TEOS 为硅源、正己醇为表面活性剂、环己烷为溶剂、氨水为催化剂, 研究了各反应物的量对二氧化硅非晶纳米颗粒尺寸和形貌的影响, 结果表明在鲸蜡醇聚氧乙烯醚 (Brij-58)/环己烷/氨水的反式微乳液中, 当 TEOS、Brij-58、正己醇、氨水的物质的量分别为 4.5, 3, 0, 30 mmol 时, 得到了尺寸分布为 15~26 nm、平均颗粒尺寸为 21 nm 的单分散球形二氧化硅非晶纳米颗粒。

微乳液法除了用于制备纯的二氧化硅非晶纳米颗粒外, 还用于制备二氧化硅核壳结构的纳米复合体。蒲玉英等<sup>[27]</sup>在 TX-100/环己烷/氨水的反式微乳液中, 通过 TEOS 水解缩聚反应合成了纳米级尺寸的 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 颗粒, 当 SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> 的物质的量比为 7:1 时, 在紫外光的辐射下 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 对甲基橙光催化降解的活性最高。WANG 等<sup>[28]</sup>以 TEOS 为硅源, 通过 Brij-58/环己烷/水的反式微乳液体系, 合成了尺寸细小、单分散的 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米复合体, 其结构为 (1.0±0.2) nm 的 MoO<sub>3</sub> 均质分散在 (23±2) nm 的球形二氧化硅非晶纳米颗粒中, 由于独特的结构和极细的尺寸, 其复合体具有较高的催化活性和可重用性。

微乳液法制备二氧化硅非晶纳米颗粒时, 固相的成核、长大及团聚反应都发生在“微泡”中, 因而生成的纳米颗粒近乎球形, 且阻止了颗粒之间的进一步团聚。因此, 微乳液法更容易得到分散性好、球形度高、尺寸分布较窄的二氧化硅非晶纳米颗粒, 且反应容易控制。但这种方法易受实验条件等因素影响, 且高度依赖于表面活性剂, 成本较高。同时, 微泡的尺寸决定颗粒的大小, 较难得到极小的颗粒。

### 3 沉淀法制备二氧化硅非晶纳米颗粒研究进展

沉淀法是在无机硅酸盐的原溶液中滴加适量的酸沉淀剂, 产生原硅酸的前驱体沉淀, 经离心洗涤, 最后将前驱体进行干燥及煅烧, 从而制得二氧化硅非晶纳米颗粒的方法。其沉淀物的粒径取决于晶核形成与晶核成长的相对速度, 通过控制反应条件, 使晶核形成速度大于晶核成长速度, 可生成粒径小的纳米颗粒<sup>[8]</sup>。除此之外, 可在原溶液中添加表面活性剂或分散剂等物质来控制生成的二氧化硅纳米颗粒的尺寸和形貌。以硅酸钠为硅源, 沉淀法的基本反应如下:



SIERRA 等<sup>[29]</sup>提出了表面活性剂与无机离子相结合的 4 种路径, 并分析了不同 pH 值、硅酸钠浓度、反应温度、陈化时间对聚合速率及产物形貌的影响, 以廉价的硅酸钠为硅源、TritonX-100 或聚乙二醇为非离子型表面活性剂合成了介孔二氧化硅非晶纳米颗粒。JAL 等<sup>[30]</sup>通过沉淀法制备得到了近似球形、平均颗粒尺寸为 50 nm、比表面积为 560 m<sup>2</sup>/g 的二氧化硅非晶纳米颗粒, 并通过热重分析提出了两层水合模型, 在二氧化硅中单位面积 (nm<sup>2</sup>) 的硅醇数为 7.68, 活性硅醇与水分子结合形成氢键中两者的物质的量比为 2.48。SCHLOMACH 等<sup>[31]</sup>在 83℃ 下, 将 50% 的硫酸缓慢滴加到硅酸钠溶液中, 进行磁力搅拌, 经过 90 min 后溶液 pH 值调至 3, 得到二氧化硅前驱体溶液, 经离心洗涤、120℃ 干燥 18 h, 制备出平均尺寸为 22.7 nm 的非晶二氧化硅初级颗粒。TSAI 等<sup>[32]</sup>以硅酸钠为硅源, 向其中添加 Al<sup>3+</sup> 来抑制胶体二氧化硅的长大, 结果表明被修饰的胶粒尺寸随溶液中胶体二氧化硅质量分数的增加而减小, 但当其质量分数达到 30% 时胶粒的颗粒尺寸略有增加, 且在 Al<sup>3+</sup> 存在的条件下, 胶状二氧化硅的等电位点发生变化, 可得到单分散的二氧化硅非晶纳米颗粒。

近年来的研究表明,可将稻秆浸洗焚烧、碱液分离提取出的硅酸钠作为原料,用沉淀法制备二氧化硅非晶纳米颗粒。LIU<sup>[33]</sup>在加热速率为 5 K/min 时,通过非等温分解稻秆得到硅酸钠,随后用沉淀法制备出平均颗粒尺寸为 60 nm、比表面积为 235 m<sup>2</sup>/g 的二氧化硅非晶纳米颗粒。ZAKY 等<sup>[34]</sup>以天然气生产单位提供的半烧制稻秆灰为原料,所得硅酸钠溶液用 12% 的硫酸滴定至 pH 值为 10,制备得到尺寸分布为 50~70 nm、部分团聚的球形二氧化硅非晶纳米颗粒。LIU 等<sup>[35]</sup>用稻秆作为原材料,研究了酸处理条件、硅酸钠浓度、凝胶时 pH 值等反应参数对制备二氧化硅非晶纳米颗粒的影响,用盐酸制备出了颗粒尺寸分布为 5~30 nm、最大比表面积为 634 m<sup>2</sup>/g 的二氧化硅非晶纳米颗粒。LE 等<sup>[36]</sup>将稻秆灰中提取的硅酸钠溶解于水/丁醇溶剂及 2% 的十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 中,用硫酸溶液得到前驱体沉淀,60℃ 陈化 8 h,经离心洗涤,随后 600℃ 煅烧 4 h,得到比表面积为 340 m<sup>2</sup>/g、平均颗粒尺寸为 3 nm 的单分散二氧化硅非晶纳米颗粒。YUVAKKUMAR 等<sup>[37]</sup>从稻秆中利用碱液提取、酸沉淀的方法制备二氧化硅非晶纳米颗粒,研究表明用 2.5 mol/L 的氢氧化钠纯化处理可得到纯度为 99.9% 的二氧化硅粉体,其平均颗粒尺寸为 25 nm,比表面积为 274 m<sup>2</sup>/g。MOR 等<sup>[38]</sup>用农业残渣稻秆灰为原料,盐酸沉淀得到尺寸分布为 10~30 nm 的球形、少量团聚的二氧化硅非晶纳米颗粒,其纯度可达到 98.9%。

目前,沉淀法制备二氧化硅非晶纳米颗粒除了直接用工业硅酸钠为硅源外,还可用稻秆灰中提取的硅酸钠。沉淀法原料来源广、价廉,反应能耗小,工艺简单,可制备球形、介孔二氧化硅非晶纳米颗粒,易于工业化。但颗粒尺寸分布较宽,实验结果稳定性差。同时,相比溶胶-凝胶法、微乳液法,沉淀法制备的颗粒团聚更为严重。因此,解决颗粒的团聚和尺寸的细化是沉淀法制备分散细小的球形二氧化硅非晶纳米颗粒的主要任务。

## 4 结论与展望

液相法制备二氧化硅非晶纳米颗粒虽然取得了重大进展,但仍存在一些问题。溶胶-凝胶法制备的纳米颗粒易团聚,球形度低;微乳液法易受实验条件等因素影响,成本较高,较难得到极小的纳米颗粒;沉淀法制备的颗粒团聚更严重,形貌不规则,颗粒尺寸分布较宽。因此,针对不同用途的二氧化硅非晶纳米颗粒以及对颗粒的要求,结合各合成方法的优缺点,进行综合分析和评估,选择合理的方法进行不同用途、不同要求的纳米颗粒的制备尤为重要。

目前,人们主要致力于制备分散性好、球形度高、尺寸细小的二氧化硅非晶纳米颗粒,进而改变纳米颗粒的物理特性和化学活性,这无疑对其用途起到了重要的推动作用。今后,对分散细小的球形二氧化硅非晶纳米颗粒的制备应从以下两个方面深入研究:

1) 制备方法方面,以稻秆热分解、酸洗碱液提纯得到的硅酸钠为原料,用酸沉淀法制备分散细小的球形二氧化硅非晶纳米颗粒,以减小其成本和节约资源。

2) 制备工艺方面,通过改变反应物的物质的量比、pH 值、溶剂种类,添加表面活性剂、电解质等来制备分散性好、球形度高、尺寸细小的二氧化硅非晶纳米颗粒。

### [参考文献] (References)

- [1] WANG H Y, BAI Y L, LIU S, et al. Combined effects of silica filler and its interface in epoxy[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(17): 4369-4377.
- [2] JIANG L Z, WANG W C, WU D Z, et al. Preparation of silver quantum dots embedded water-soluble silica/PAAc hybrid nanoparticles and their bactericidal activity[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 104(2-3): 230-234.
- [3] CHIAPPINI A, ARMELLINI C, CHIASERA A, et al. Design of photonic structures by sol-gel-derived silica nanospheres[J].

- Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(5-7): 674-678.
- [4] ALSHATWI A A, ATHINARAYANAN J, PERIASAMY V S. Biocompatibility assessment of rice husk-derived biogenic silica nanoparticles for biomedical applications[J]. *Materials Science Engineering C*, 2015, 47: 8-16.
- [5] YANG K J, CHEN B L, ZHU L Z. Graphene-coated materials using silica particles as a framework for highly efficient removal of aromatic pollutants in water[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11641.
- [6] ZOU J, PENG Y G, TANG Y Y. A facile bi-phase synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  core-shell nanoparticles with tunable film thicknesses[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(19): 9693-9700.
- [7] GLEITER H. Our thoughts are ours, their ends none of our own: are there ways to synthesize materials beyond the limitations of today?[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(19): 5875-5893.
- [8] 林志东. 纳米材料基础与应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 2010.  
LIN Z D. Nanomaterials foundation and application[M]. Beijing: Peking University Press, 2010. (in Chinese)
- [9] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62-69.
- [10] BOGUSH G H, TRACY M A, ZUKOSKI IV C F. Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, 104(1): 95-106.
- [11] PARK S K, KIM K D, KIM H T. Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 197(1-3): 7-17.
- [12] KIM S S, KIM H S, KIM S G, et al. Effect of electrolyte additives on sol-precipitated nanosilica particles[J]. *Ceramics International*, 2004, 30(2): 171-175.
- [13] TABATABAEI S, SHUKOHFAR A, AGHABABAZADEH R, et al. Experimental study of the synthesis and characterisation of silica nanoparticles via the sol-gel method[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, 26(1): 371-374.
- [14] RAHMAN I A, VEJAYAKUMARAN P, SIPAUT C S, et al. Effect of anion electrolytes on the formation of silica nanoparticles via the sol-gel process[J]. *Ceramics International*, 2006, 32(6): 691-699.
- [15] RAHMAN I A, VEJAYAKUMARAN P, SIPAUT C S, et al. An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 294(1-3): 102-110.
- [16] RAHMAN I A, VEJAYAKUMARAN P, SIPAUT C S, et al. Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol-gel process[J]. *Ceramics International*, 2008, 34(8): 2059-2066.
- [17] RAO K S, HAMI K E, KODAKI T, et al. A novel method for synthesis of silica nanoparticles[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2005, 289(1): 125-131.
- [18] DAS R K, DAS M. Catalytic activity of acid and base with different concentration on sol-gel kinetics of silica by ultrasonic method[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 26: 210-217.
- [19] GUO Q, HUANG D C, KOU X L, et al. Synthesis of disperse amorphous  $\text{SiO}_2$  nanoparticles via sol-gel process[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(1): 192-196.
- [20] YOKOI T, SAKAMOTO Y, TERASAKI O, et al. Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2006, 128(42): 13664-13665.
- [21] YOKOI T, WAKABAYASHI J, OTSUKA Y, et al. Mechanism of formation of uniform-sized silica nanospheres catalyzed by basic amino acids[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(15): 3719-3729.
- [22] ARRIAGADA F J, ASARE K O. Synthesis of nanosize silica in a nonionic water-in-oil microemulsion: effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 211(2): 210-220.
- [23] YAO L, XU G Y, DOU W L, et al. The control of size and morphology of nanosized silica in Triton X-100 based reverse micelle[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 316(1-3): 8-14.
- [24] ZHAO M W, ZHENG L Q, BAI X T, et al. Fabrication of silica nanoparticles and hollow spheres using ionic liquid microemulsion droplets as templates[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 346(1-3):

229-236.

- [25] NAKA Y, KOMORI Y, YOSHITAKE H. One-pot synthesis of organo-functionalized monodisperse silica particles in W/O microemulsion and the effect of functional groups on addition into polystyrene[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 361(1-3): 162-168.
- [26] 黄丹椿. 二氧化硅非晶纳米颗粒的制备与表征[D]. 兰州: 兰州大学, 2017.  
HUANG D C. Preparation and characterizations of amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2017. (in Chinese)
- [27] 蒲玉英, 方建章, 彭峰, 等. 微乳法合成纳米 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 及其光催化性能[J]. *催化学报*, 2007, 28 (3) : 251-256.  
PU Y Y, FANG J Z, PENG F, et al. Microemulsion synthesis of nanosized SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles and their photocatalytic activity[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28(3): 251-256. (in Chinese)
- [28] WANG J, LI X, ZHANG S, et al. Facile synthesis of ultrasmall monodisperse “raisin-bun”-type MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced catalytic properties[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(11): 4823-4828.
- [29] SIERRA L, LOPEZ B, GIL H, et al. Synthesis of mesoporous silica from sodium silica solutions and a poly(ethylene oxide)-based surfactant[J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(4): 307-311.
- [30] JAL P K, SUDARSHAN M, SAHA A, et al. Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 240(1-3): 173-178.
- [31] SCHLOMACH J, KIND M. Investigations on the semi-batch precipitation of silica[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2004, 277(2): 316-326.
- [32] TSAI M S, WU W C. Aluminum modified colloidal silica via sodium silicate[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(12-13): 1881-1884.
- [33] LIOU T H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 364(1-2): 313-323.
- [34] ZAKY R R, HESSIEN M M, EL-MIDANY A A, et al. Preparation of silica nanoparticles from semi-burned rice straw ash[J]. *Powder Technology*, 2008, 185(1): 31-35.
- [35] LIOU T H, YANG C C. Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2011, 176(7): 521-529.
- [36] LE V H, THUC C N H, THUC H H. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 58.
- [37] YUVAKKUMAR R, ELANGO V, RAJENDRANA V, et al. High-purity nanosilica powder from rice husk using a simple chemical method[J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2014, 9(3): 272-281.
- [38] MOR S, MANCHANDA C K, KANSAL S K, et al. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 143: 1284-1290.