

## 由硅溶胶生长单分散颗粒的研究\*

董 鹏

(石油大学重质油加工国家重点实验室, 北京昌平 102200)

**摘要** 针对现行单分散二氧化硅颗粒制备方法的粒径预见性差、步骤繁琐、收率低等问题, 研究了一种用硅溶胶作为种子, 在氨、水和乙醇的混合溶液中通过水解正硅酸乙酯 (TEOS) 生长出单分散颗粒的简便方法。该方法仅在初始的悬浮液中滴加 TEOS 即可使种子正常生长, 无须补充氨水以修正体系浓度的变化。最终的分散相浓度可达 10% (质量分数), 可选择生长的粒径范围在 1 微米以内并可精确控制。所得颗粒粒径分布偏差优于 Stöber 方法。讨论了种子数密度、生长环境和 TEOS 滴加速度对生长最终颗粒粒径分布偏差的影响。

**关键词:** 硅溶胶, 二氧化硅, 单分散体系, 播种生长

Stöber 等人提出的在醇介质中氨催化水解正硅酸乙酯 (TEOS) 以制备单分散二氧化硅体系的方法<sup>[1]</sup>, 已成为人们研究单分散体系形成机制时普遍采用的实验模型。该法有两个特点, 一是借助它可以在一定范围内选择合成颗粒的粒径; 二是二氧化硅表面较易进行物理和化学改性, 通过包覆各种无机、有机和高分子材料使其表面功能化, 从而弥补了单一成分的不足, 大大扩充了应用领域。目前已被广泛应用于浓胶体系的光散射、吸附、浸透、新材料、催化、电流变体、粒度标准和色谱等科技领域。Stöber 方法虽然在广泛使用, 但是制备粒径的重复性很难掌握, 实际粒径与预计粒径的偏差有时甚至会超过 50%。另外分散相浓度过低 (质量分数仅为 1.5% 左右)、反应参数不易控制等问题也都妨碍了单分散二氧化硅的批量合成。

本文提出一种用硅溶胶作为种子, 用类似于 Stöber 的反应环境来控制种子的生长过程。商业硅溶胶多由硅酸钠水溶液经离子交换后浓缩而成, 廉价易得。尽管原料硅溶胶粒径并不均匀, 但在本文提出的适当条件下经过上千倍的生长之后可以得到高度单分散的颗粒。单分散体系的形成过程是一个对条件十分敏感而又受多种复杂因素制约的过程。本工作运用我们在单分散体系形成机理和动力学方面的一些研究成果, 力求克服通常在制备单分散体系方法中的不确定性等弊病。

### 1 原理部分

Stöber 方法所遵循的化学反应是 TEOS 的水解和硅酸的缩合。在缩合反应中又可分为核心形成和核心生长两个阶段。核心是在水解产物的缩合度和浓度达到某一临界值后自发产生的。在不同的反应环境下制备的 Stöber 颗粒粒径不同, 实际上是反映了在自发成核阶段体系所形成的稳定核心数密度不同。在相同的初始 TEOS 浓度下, 核心数密度低者生长后的粒径大, 数密度高者粒径小。成核过程十分短促, 且对反应条件非常敏感, 这是造成最终颗粒粒径不易重复的根本

1997-04-10 收到初稿, 1997-06-23 收到修改稿。联系人: 董 鹏。\* 国家自然科学基金和高校博士点基金资助项目

原因. 因此引入一种已知的外来核心作为种子, 来代替自发产生的核心进行生长, 是改善这一过程的合理途径.

关于核心生长机制已有不少文献报导, 但观点不一, 有的作者认为是表面反应控制生长, 有的则认为是扩散控制生长. 但无论是按何种理论, 在一定条件下都会导致本不均匀的核心粒径分布逐渐变窄, 最后成为单分散体系<sup>[2]</sup>. 使核心顺利生长成单分散颗粒的基本特征是体系之中的核心数始终不变, 即不产生新的独立核心, 也不发生原有核心的合并. 这时颗粒生长的最终平均粒径  $d_f$  与种子核心平均粒径  $d_0$  之间存在以下关系

$$d_f = d_0 x^{1/3}$$

式中  $x$  是生长倍数, 可用体系中的总二氧化硅质量与种子二氧化硅质量之比或用体系中总共消耗的 TEOS 质量与形成种子所相当的 TEOS 质量之比来表示. 因此在种子粒径已知情况下, 只要精确控制生长倍数即能准确得到所需要粒径的颗粒.

生长后颗粒粒径分布的相对标准偏差  $\sigma$  可通过以下理论式预计<sup>[2]</sup>

$$\sigma = (d_0/d_f)^{\lambda+1} \sigma_0$$

式中  $\sigma_0$  为种子粒径的相对标准偏差,  $\lambda$  为系数. 对于表面反应控制生长过程  $\lambda=0$ ; 对于扩散控制生长过程  $\lambda=1$ ; 对于聚集生长过程  $1 > \lambda > 0$ . 我们大量的实验表明, 当  $\lambda$  取值为零时, 偏差的预计值与实际值符合较好.

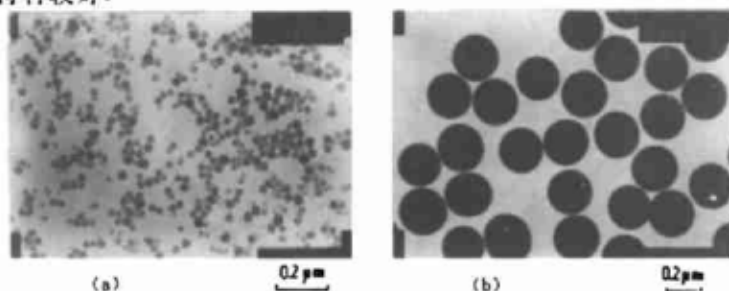


图 1 (a) 种子的 TEM 照片; (b) 生长后的单分散二氧化硅颗粒的 TEM 照片  
Fig.1 (a) TEM of commercial silica sol particles; (b) TEM of monodisperse silica spheres grown from the silica sol particles

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料与设备

将一种胶型硅溶胶作为种子 (南京大学配位化学研究所提供), 其平均粒径为 29.4nm. 粒径分布的相对标准偏差为 27.4%. 浓度为 41.8% (质量分数). 用做生长种子的水解原料 TEOS (上海试剂二厂, 工艺超纯) 在使用前经过减压蒸馏. 起催化作用的氨水 (上海化学试剂总厂, 优级纯), 在使用前准确测定氨浓度. 使用二次蒸馏水. 反应在带有电磁搅拌的恒温反应器中进行. TEOS 用一台注射泵 (ZSB-1A) 连续滴加到反应器中.

### 2.2 表征方法

采用透射电镜 (JEM-100CX II) 拍摄颗粒照片, 并通过图象分析求得颗粒平均粒径和粒径分布偏差, 统计颗粒数不少于 100 个. 本文以不大于 5% 的粒径分布相对标准偏差作为判定单分散性良好的标准.

为了表征方便, 采用由面心立方模型计算的核心间平均距离  $\delta_c$  来代替数密度  $N$ , 他们之间的关系是

$$\delta_c \propto N^{-1/3}$$

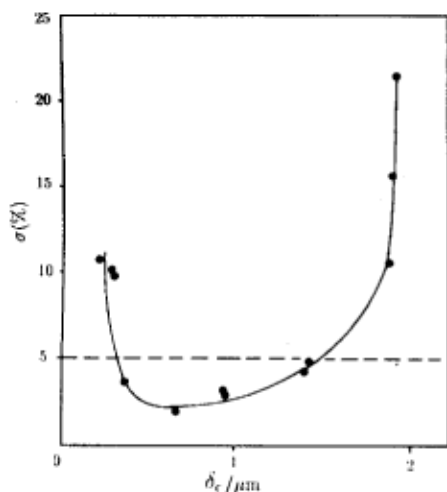


图 2 生长后的二氧化硅颗粒尺寸分布偏差与作为种子的硅溶胶粒子间平均距离的关系

Fig.2 Standard deviation  $\sigma(\%)$  in the size of  $\text{SiO}_2$  particles after growth as a function of average distance ( $\delta_c$ ) between sol particles as seeds in the initial suspension

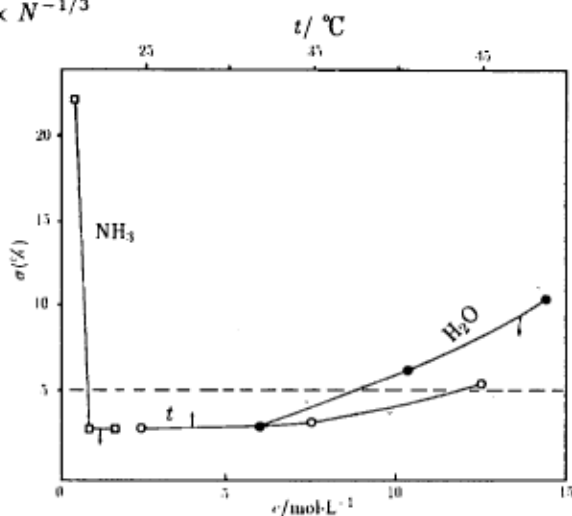


图 3 在相同的 TEOS 水解速度下, 生长后的二氧化硅颗粒尺寸分布偏差与反应参数的关系

Fig.3 Standard deviation in the size of  $\text{SiO}_2$  particles after growth as the function of reaction temperature and reactants ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) concentration at the same hydrolysis rate of TEOS ( $0.01\text{mol}/\text{min}\cdot\text{L}$ )

### 2.3 单分散颗粒的合成

合成方法用以下示例说明. 将 31.7 克稀释了的硅溶胶, 23.4 克氨水, 5.4 克水与无水乙醇混合成 250 毫升悬浮液. 然后在 25 °C 恒温下以 0.43 克 / 分的速度将 47.3 克 TEOS 滴入混合液中. 在滴加结束后再反应 2 小时, 最后用离心法去除反应液, 并用二次蒸馏水将沉淀洗涤几遍即可得到 13.6 克单分散二氧化硅颗粒.

## 3 实验结果和讨论

图 1 为示例中硅溶胶生长前后种子和最终颗粒的透射电镜照片. 最终粒径为 253nm, 粒径分布的标准偏差已降低到 2.4%. 实际粒径与预计粒径的偏差仅为 0.2%. 在这个生长倍数尚不够高的示例中最终的分散相浓度已达 7.3%. 比 Stöber 方法提高了 4.6 倍, 如果继续添加 TEOS 还可望提高到 10% 以上.

### 3.1 种子间距 (数密度)

图 2 曲线表示了在一定种子粒径和反应环境下, 当改变种子间平均距离时生长后粒径分布偏差所发生的变化. 由曲线可见, 使偏差保持低水平的两个界限. 上限是由于种子间距过大致使体系产生新核造成的. 我们曾报导了种子粒径和数密度对体系产生新核的影响和规律<sup>[3]</sup>, 尽管由无机路线制备的硅溶胶的骨架结构与 Stöber 颗粒的有所区别<sup>[4]</sup>, 但研究发现二者的生长行为仍然

是相似的。下限是由于种子间距过小使种子间发生粘连造成的。在上下限之间存在一个可使种子顺利生长的较宽的数密度范围，在这个范围内调整不同的种子数密度，可以在不改变最终分散相浓度的情况下选择颗粒生长的最终粒径。

### 3.2 生长环境

这里的生长环境主要是指氨和水的浓度及反应温度。这三个因素对 TEOS 的水解速度都有明显的影响<sup>[5]</sup>。然而当我们用不同的氨、水浓度和温度组合成相同水解初速度环境来进行自发生核的 Stöber 反应时，所得颗粒的粒径大不相同。这不仅说明反应环境对成核数密度有着非常灵敏的影响，而且这种影响并不是单纯改变了 TEOS 水解速度的结果。为此，在考察以上参数对播种生长影响的敏感程度时，我们试图在尽可能相同的水解速度下进行，并将种子数密度选择在靠近容易产生新核的灵敏区附近。正硅酸乙酯水解动力学方程式可以表示为

$$-\frac{d[\text{TEOS}]}{dt} = A \exp(-E_a/RT) [\text{NH}_3]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta [\text{TEOS}]$$

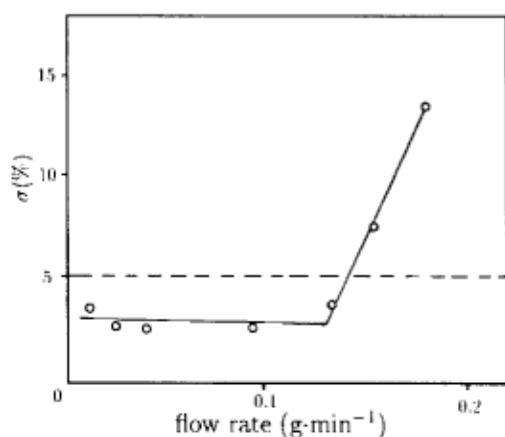


图 4 生长后的二氧化硅粒子尺寸分布偏差与 TEOS 加料速度的关系

Fig.4 Standard deviation in the size of  $\text{SiO}_2$  particles after growth as a function of the flow rate of TEOS

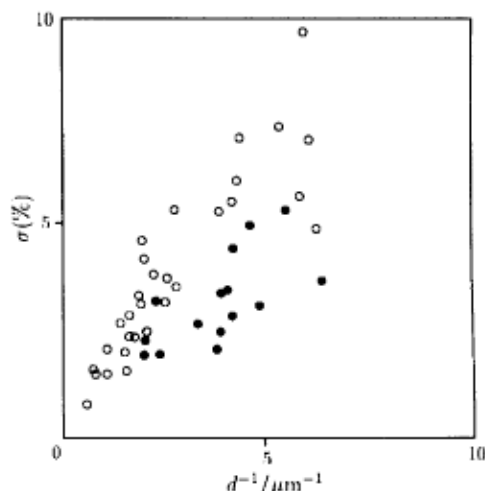


图 5 由本方法 (●) 和 Stöber 方法 (○) 制备的二氧化硅颗粒尺寸分布偏差与其粒径倒数的关系

Fig.5 Standard deviation in the size of  $\text{SiO}_2$  particles as the function of the diameter of particles prepared from the present method (●) and the Stöber method (○)

从方程式可以看出，为了维持 TEOS 水解速度大体相同情况下来考察分别改变反应温度和氨、水浓度对溶胶生长的影响，可以通过调整 TEOS 浓度（即进料速度）来补偿另一个参数的变化。当然这种设计很难使水解速度恒定，因为水在反应中不断被消耗，且体系有所膨胀。但是这些变化在不同条件的实验中对水解速度的影响基本上是等效的，所以仍可以认为是在大致相同的水解速度下进行考察。图 3 是在计算初始水解速度均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$  条件下氨、水浓度和反应温度对生长后颗粒粒径分布偏差的影响（种子数密度和滴加 TEOS 总量亦相同）。由图看出除了氨的浓度存在一个明显的下限外，其它因素的影响并不十分明显。这说明在单分散体系形成的成核阶段，环境是决定颗粒最终粒径的关键因素，但对生长阶段来说，环境的影响并不是那么敏感。可以说只要存在能维持颗粒成型的最低的氨浓度，并能提供水解反应所必要的水，种子就能生长。因

此通过播种生长制备单分散二氧化硅对反应条件的要求要比自发成核的 Stöber 方法宽容得多, 不过环境对体系稳定性的影响不容忽视, 而这种影响和颗粒粒径密切相关.

### 3.3 TEOS 滴加速度

允许的 TEOS 滴加速度是由体系的初始水解能力决定的. 图 4 是在保持相同种子数密度、反应环境和 TEOS 添加总量条件下, 考察改变滴加速度对生长后颗粒粒径偏差的影响. 提高滴加速度实际上是增加水解速度, 在一定限度内这不会对生长过程产生不良影响, 但当速度超过体系的水解能力时, TEOS 的积累将导致体系单分散性的破坏. 实际上, 在本方法中体系的水解能力随着 TEOS 的滴入在不断下降. 我们和其他作者都曾报导过为了保持初始的水解能力, 在滴加 TEOS 的同时还要连续补充氨和水的繁琐步骤<sup>[6]</sup>. 然而实验表明, 在一个高水硅比的体系中, 只要水解后的二氧化硅浓度不要太高 (一般质量分数在 10% 左右), 单纯依靠初始体系中的水和氨来生长颗粒是完全可能的.

综合水消耗和最低生长数密度的限制, 本方法可以生长的颗粒最大粒径约 1 微米, 这已是多数模型体系最常用的粒径范围. 更大的生长粒径需考虑补充额外的水或氨水.

研究表明, 颗粒粒径的相对标准偏差与粒径倒数大体上呈线性关系, 说明具有表面反应控制生长特征. 图 5 标出了用不同方法合成的单分散二氧化硅颗粒粒径与相对偏差关系的实验点. 从图看出无论那种方法, 随颗粒粒径增加粒径分布偏差变小. 对于相同粒径的颗粒, 生长硅溶胶的方法优于 Stöber 方法. 制备的粒径越小, 这种优势越明显. 就本文所采用的硅溶胶种子而言, 能得到的标准偏差小于 5% 的单分散颗粒的最低粒径约为 150nm.

除本文所用的硅溶胶外, 我们还曾使用过市售 Ludox 硅溶胶和 Nilco 硅溶胶作为种子进行生长, 同样获得了满意的结果.

## 4 结论

用硅溶胶作为种子, 借助于 Stöber 反应环境, 单纯依靠添加正硅酸乙酯可以生长出高度单分散的二氧化硅颗粒. 其粒径可以精确控制, 在可生长到 1 微米的粒径范围内, 分散相对浓度可达 10%. 反应体系对反应条件较不敏感, 实验简便易行.

致谢: 对参与过本工作的姬晓冬、郭敬助同学和大力支持过本工作的南京大学陈荣三教授和山东大学艾子萍老师表示衷心感谢.

### 参 考 文 献

- 1 Stöber W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 26:62
- 2 Bogush G H, Zukoski IV C F. *J. Colloid Interface Sci.* 1991, 142:1
- 3 Chen Shengli, DongPeng, Yang Guanghua, Yang Jinjin. *J. Colloid Interface Sci.* 1996, 180:237
- 4 Van Blaaderen A, Kentgens APM. *J. Non-Crystalline Solids.* 1992, 149:161
- 5 Zhao Ruiyun(赵瑞玉), Dong Peng(董 鹏), Liang Wenjie(梁文杰). *Wuli Huaxue Xuebao(物理化学学报)*. 1995, 11(7): 612
- 6 Jelinek L, Dong Peng, Rojas-Pazos C, et al. *Langmuir.* 1992, 8:2152

## Preparation of Monodisperse Silica Spheres by Growth of Silica Sol Particles\*

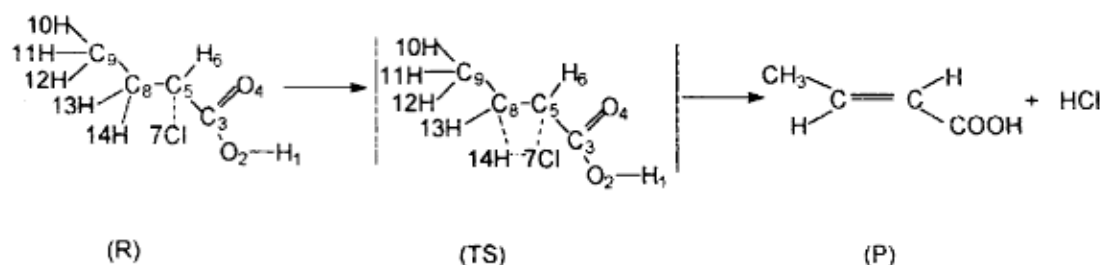
Dong Peng

(National Heavy Oil Research Laboratory, University of Petroleum, Beijing 102200)

**Abstract** A new process for preparing monodisperse silica spheres was developed to improve the accuracy of predictable diameter of particle and simplify the experimental procedure. It involves growth of commercial silica sol particle in an original mixture solution of ammonia, water and ethanol with continuous introduction of tetraethoxysilane and without compensation for the decrement of water and ammonia concentrations during the formation of monodisperse spheres. The final concentration of silica can reach about 10% by weight in the reaction mixture. The desired diameter of the particles up to 1 $\mu$ m at choice can be controlled accurately. The deviation of particle size distribution was less than that of the Stöber spheres. The influence of the number density of reactants, temperature and the flow rate of tetraethoxy silane on the deviation of the size distribution of final particles was investigated.

**Keywords:** Silica sol. Monodisperse system, Uniform particle, Seeded growth

[更正] 本刊第 13 卷第 10 期 914 页图 4 的反应式, 应为下式:



Received 1997-04-10, revised 1997-06-23. Correspondent: Dong Peng. The Project Supported by NSFC