

# 单分散二氧化硅形成过程中 TEM 观察和形成机理\*

陈胜利

(石油大学(华东), 重质油加工国家重点实验室 山东省东营市 257062)

董 贻 杨光华 杨九金

(石油大学(北京), 重质油加工国家重点实验室 北京市昌平 102200)

## 摘 要

利用透射电子显微镜(TEM)首次观察到了生长过程中的单分散二氧化硅颗粒内部结构. 在生长初期, 单分散二氧化硅由结构疏松的絮状 SiO<sub>2</sub> 组成; 而在生长过程的中后期由结构密实的 SiO<sub>2</sub> 组成. 基于 TEM 观察结果和生长过程中其它现象的研究, 提出了单分散二氧化硅形成机理, 利用该机理对一些实验现象进行了分析和讨论.

**关键词** TEM, 单分散, 二氧化硅, 正硅酸乙酯, 机理

**分类号** TQ 127

## 1 引言

单分散颗粒是指不但组成、形状相同, 而且尺寸大小分布十分狭窄的颗粒. 单分散颗粒为验证涉及颗粒粒径的理论提供了简单、数学处理方便的模型. 在工业中, 如防腐、催化剂、色谱填料、优质陶瓷等, 单分散颗粒也得到了广泛应用<sup>[1~4]</sup>. 单分散二氧化硅是单分散颗粒中的一种, 它由硅酸酯在碱催化下于醇溶液中水解-缩合反应合成, 其总化学反应方程式如下.



单分散二氧化硅的形成由 Kolbe 于 1956 年首先发现<sup>[5]</sup>. 1968 年 Stöber 和 Fink 重复了 Kolbe 的结果, 首次进行了较为系统的条件研究<sup>[6]</sup>. 后来有一些学者对单分散二氧化硅形成机理进行了研究<sup>[7~11]</sup>, 提出了不同的观点, 有些则是相互矛盾的. 我们在国家自然科学基金的资助下, 在单分散二氧化硅的基础理论研究方面作了大量的工作. 如碳在单分散二氧化硅中的化学形态研究<sup>[12]</sup>; 粒径的生长速度与粒径的相关性研究<sup>[13,14]</sup>; 播种生长过程中新核形成的规律研究<sup>[15]</sup>以及正硅酸乙酯水解缩合和生长动力学研究<sup>[16]</sup>. 对单分散二氧化硅形成过程的认识前进了一大步. 我们的研究工作认为, 在单分散二氧化硅形成和生长初期, 稳定新核是不稳定微晶核的团聚形成的, 生长主要由不稳定微晶核克服颗粒表面的静电斥力向颗粒扩散控制生长; 而在颗粒生长的中后期, 主要由硅酸可溶性缩合物在颗粒表面的反应控制生长. 本工作用 TEM 首次观察到颗粒内部的细微结构, 证实了我们以前对单

\* 1997-04-14 收到初稿, 1997-06-23 收到修改稿

国家自然科学基金资助项目(92170276)

分散二氧化硅形成机理的几点认识. 在此基础上, 提出了单分散二氧化硅形成机理, 并对机理作了详尽的讨论.

## 2 实验试剂及实验方法

实验试剂为正硅酸乙酯 (TEOS)(高纯)、浓氨水 (优级纯)、二次蒸馏水、无水乙醇 (分析纯)、TEOS 和无水乙醇经再蒸馏处理. 氨水的浓度由滴定法标定. 实验方法大致如下.

在含有一定浓度的氨及水的乙醇溶液中, 放入一定数量的单分散二氧化硅种子. 通过控制种子的播入量, 保证体积有新核形成. 一次性地加入一定量的 TEOS. 体系在种子生长的同时, 形成新核. 通过间断式取电镜样, 取得不同生长期 (特别是早期) 二氧化硅颗粒电镜样品, 用 TEM 进行观察. 单分散二氧化硅的种子用 Stöber 法合成.

## 3 实验条件及 TEM 观察结果

用同一种种子进行了两次实验, 种子制备条件见表 1, 生长条件见表 2.

表 1 种子制备条件

Table 1 Seeds and their synthesis conditions

No	$T/^{\circ}\text{C}$	$[\text{H}_2\text{O}]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{NH}_3]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{TEOS}]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$L/\mu\text{m}$	$\sigma/\%$
SN5-14	25	4.05	1.03	0.222	0.375	7.0

表 2 生长条件

Table 2 Growth conditions of seeds

No	$T/^{\circ}\text{C}$	$[\text{H}_2\text{O}]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{NH}_3]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{TEOS}]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Number density of seeds/ $\text{mL}^{-1}$
SN5-26-03	25	6.29	2.02	0.218	$2.20\times 10^9$
SN5-26-07	25	6.37	2.04	0.220	$5.12\times 10^9$

SN5-26-03 生长实验不同生长期 TEM 电镜照片见图 1.

TEM 观察发现, 当生长进行 1'05" 时, 体系由于种子量少, 已形成了不稳定微晶核 (见图 1(a)), 种子主要是由不稳定微晶核向颗粒表面聚结生长. 随着反应的进行, 不稳定微晶核浓度升高, 当反应进行到 1'59" 时, 不稳定微晶核相互团聚, 已形成稳定新核 (见图 1(b)). 随着反应的继续进行, 种子和稳定新核同时生长, 生长组份为微晶核. 这一点从 TEM 照片的新核内部组成和种子边沿组成看得十分清楚 (见图 1(c)). 当反应进行到 6min 时, 由于体系中二氧化硅量大, 不稳定微晶核浓度已降低, 不稳定微晶核和可溶性小分子缩合物同时在颗粒表面生长. 反应进行到 10min 时, 体系中不稳定微晶核浓度很少, 生长组份主要是可溶性小分子缩合物, 单分散二氧化硅颗粒表面十分光滑 (见图 1(d)).

对 SN5-26-07 生长实验 TEM 观察, 也得到与 SN5-26-03 生长实验相类似的结果, 在此不再赘述.

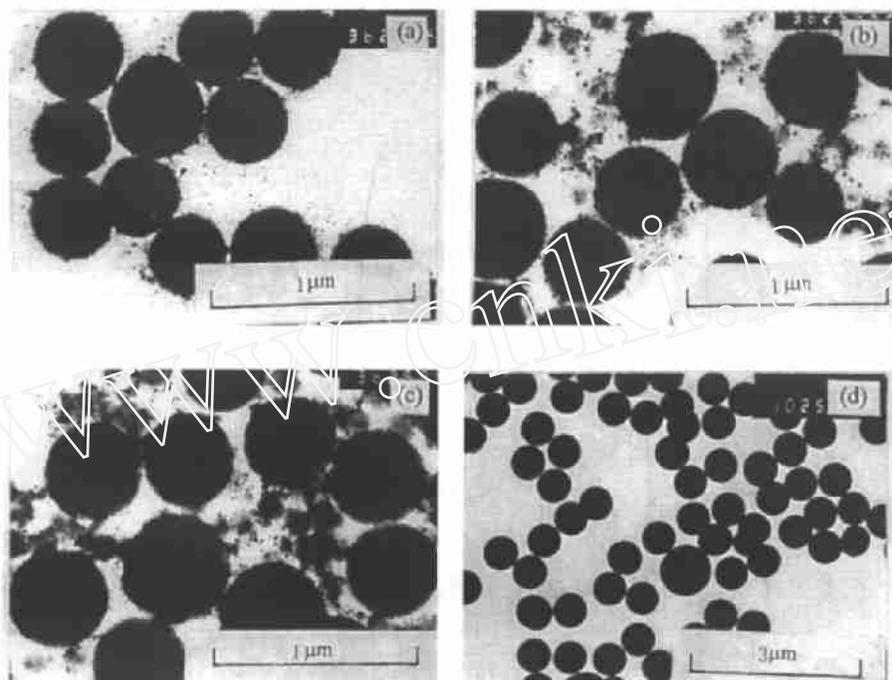


图 1 SN5-26-03 生长过程中 TEM 照片

Fig.1 TEM of the growing  $\text{SiO}_2$  in SN5-26-03 solution

(a) at 1'05" after the reaction started; (b) 1'59" after reaction started; (c) at 2'24" after the reaction started; (d) at 2.5h after the reaction started (the end of the reaction)

## 4 单分散二氧化硅形成机制

### 4.1 物理模型

根据 TEM 观察结果和其他方面广泛深入的研究结果, 提出以下单分散二氧化硅形成机理物理模型 (如图 2 所示):

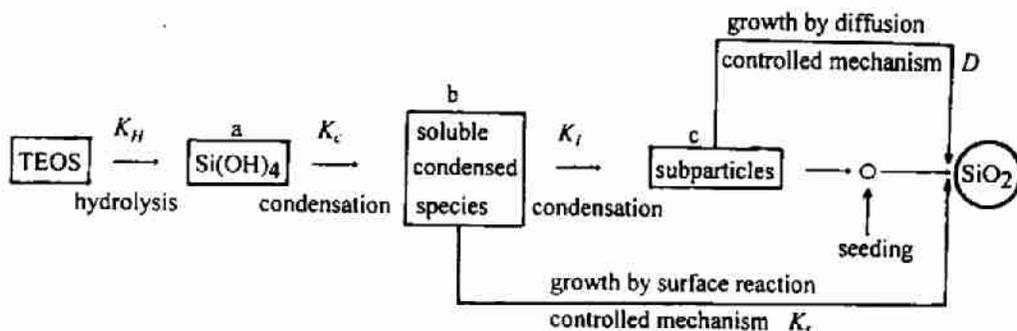


图 2 单分散二氧化硅形成机制

Fig.2 Schematic diagram of the mechanism of monosize silica particle formation

$K_H$ : the rate constant of TEOS hydrolysis;  $K_c$ : the rate constant of  $\text{Si}(\text{OH})_4$  condensation;  $K_l$ : the condensation rate constant of soluble condensed species;  $K_s$ : surface reaction rate constant;  $D$ : diffusional coefficient

首先 TEOS 水解生成  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , 然后  $\text{Si}(\text{OH})_4$  缩合生成可溶性缩合物. 由于可溶性缩合物扩散系数大, 且带负电荷又少, 它通过表面反应控制在颗粒上生长. 可溶性缩合物也可进一步缩合形成不稳定微晶核. 因体积大, 扩散系数小, 且带负电荷又多, 不稳定微晶核必须克服颗粒对其静电排斥力, 扩散至颗粒表面上生长. 当不稳定微晶核浓度较高时, 不稳定微晶核会相互团聚形成稳定的新核. 此时颗粒的生长主要由不稳定微晶核向颗粒表面的扩散控制生长. 反应体系中的颗粒可以由体系自然形成, 也可从外界播入. 当体系中颗粒量足够大时, 不稳定微晶核浓度很低, 体系中不会产生新核, 现有的颗粒主要通过可溶性缩合物在表面上反应控制生长, 最后形成单分散二氧化硅颗粒.

## 4.2 模型的讨论

### 4.2.1 $\text{NaCl}$ 对粒径及新核数密度的影响

大量的实验证明,  $\text{NaCl}$  可以增加 Stöber 过程单分散二氧化硅颗粒粒径<sup>[8,11]</sup>, 减少播种生长过程中新核数密度<sup>[15]</sup>. 这些实验事实可以从单分散二氧化硅形成机制中得到解释.

为了书写方便, 用  $a$  表示  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $b$  代表可溶性缩合物,  $c$  表示不稳定微晶核. 设二氧化硅颗粒粒径为  $L$ , 不稳定微晶核的粒径与  $L$  相比可以忽略不计. 设距离颗粒球心点  $r$  ( $r \geq L/2$ ) 处  $c$  的浓度为  $C_c(r)$ , 根据 Boltzmann 定律有:

$$C_c(r) = C_{c\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

$E$  为  $c$  与颗粒作用位能.  $k$  为 Boltzmann 常数,  $C_{c\infty}$  为无穷远处  $c$  的浓度. 对 (3) 式进行微分可得:

$$\frac{dC_c(r)}{dr} = \frac{C_c(r)}{kT} \frac{dE}{dr} \quad (4)$$

式 (4) 为由于  $c$  与颗粒之间存在静电作用而产生的浓度梯度. 导致  $c$  向颗粒表面扩散的浓度梯度, 应等于实际浓度梯度减去由于静电作用而产生的浓度梯度. 根据 Fick 定律有以下一线性微分方程:

$$\frac{dC_c(r)}{dr} + \frac{C_c(r)}{kT} \frac{dE}{dr} = \frac{J}{4\pi r^2 D} \quad (5)$$

结合边界条件: 当  $r=\infty$  时,  $E=0$ ;  $C_c(L/2)=0$ , 式 (5) 有解:

$$J = 2\pi D I L C_c(\infty) = 2\pi D' L C_c(\infty) \quad (6)$$

$$\text{其中 } D' = DI, I^{-1} = \frac{L}{2} \int_{L/2}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{E}{kT}\right)}{r^2} dr$$

(6) 式说明, 带电物质向带电颗粒的扩散受静电的影响. 当  $E=0$  时,  $I=1$ , 两物质间不受静电作用. 当  $E > 0$  时,  $I < 1$ , 两物质带同种电荷, 扩散受到阻缓. 当  $E < 0$  时,  $I > 1$ , 两物质带相反电荷, 扩散得到加速.

由于二氧化硅颗粒和不稳定微晶核在  $\text{NH}_3$  存在下都带负电荷, 所以  $E > 0$ ,  $I < 1$ , 扩散受到阻缓. 当向体系中加入盐后, Zeta 电位降低,  $E$  变小,  $D'$  因  $I$  增大而增大. 根据定态法 (quasi-steady state) 可知,  $c$  的浓度与  $D'$  成反比, 因而导致体系中新核数目下降, 粒径增加.

### 4.2.2 生长速度与粒径的相关性

实验表明<sup>[14]</sup>,在不同的生长条件下,颗粒的生长速度( $dL/dt$ )与粒径的关系不尽相同.当体系无新核形成时,颗粒生长速度与粒径无关,而在体系出现新核的前后较短时间内,小颗粒比大颗粒生长快.这一生长规律可从生长机理得到完满解释.

由于反应液为乙醇,加之 $NH_3$ 的电离度又小,球形双电层中的电位( $\Phi$ )可近似地表示为<sup>[17]</sup>: $\Phi = \Phi_0 \frac{L}{2r}$ , $\Phi_0$ 为球表面电位.因而带电粒子 $c$ 在颗粒周围的位能 $E$ 为:

$$E = q_c \Phi_0 \frac{L}{2r} \quad (7)$$

$q_c$ 为 $c$ 的带电量.

把(7)式代入 $I^{-1}$ 中便可求出 $I$ .

$$I = \frac{q_c \Phi_0}{kT} \frac{1}{\exp(\frac{q_c \Phi_0}{kT}) - 1} \quad (8)$$

$\Phi_0$ 是颗粒性质及介质性质的函数,与颗粒大小无关,因而 $I$ 与 $L$ 无关,故微晶核向任一粒径颗粒扩散系数 $D' (= D \cdot I)$ 相等.

用(6)式,可导出微晶核向颗粒表面扩散所产生的颗粒的生长速度 $\frac{dL}{dt} |_{\text{diffusion}}$ .

$$\frac{dL}{dt} |_{\text{diffusion}} = \frac{4D'}{L} C_c V_c \quad (9)$$

其中 $V_c$ 为一摩尔 $c$ 在形成二氧化硅固体后的体积.可溶性缩合物 $b$ 在颗粒表面缩合反应控制生长所带来的颗粒生长速度 $\frac{dL}{dt} |_{\text{reaction}}$ (假定饱和浓度可以忽略):

$$\frac{dL}{dt} |_{\text{reaction}} = 2K_s V_b C_b \quad (10)$$

其中 $V_b$ 为一摩尔 $b$ 在形成二氧化硅固体后的体积; $K_s$ 为 $b$ 在二氧化颗粒表面的反应速度常数.总生长速度为:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{dL}{dt} |_{\text{diffusion}} + \frac{dL}{dt} |_{\text{reaction}} = \frac{4D'}{L} C_c V_c + 2K_s V_b C_b \quad (11)$$

利用定态法,将 $C_c$ 表示成 $C_b$ 的函数后,代入(11)可得:

$$\frac{dL}{dt} = 2K_s V_b C_b \left[ \frac{\alpha}{L \sum N_i L_i} + 1 \right] \quad (12)$$

其中 $\alpha = \frac{K_1 V_c}{\pi K_s V_b}$ , $K_1$ 为 $b$ 的缩合速度常数.式(12)即为生长动力学方程式.

将式(12)应用于SN10-26和SN10-110生长实验<sup>[14]</sup>,以考察(12)式是否与实验相符.为此,用 $L_1$ , $L_2$ 和 $L_3$ 分别表示大种子、小种子和新核粒径. $L_2$ 、 $L_3$ 计算值与实验值比较见图3、4.

从图3、4可见,计算值与实验值吻合很好.说明生长动力学方程式(12)反映了生长过程的内在规律,从而进一步说明了所提出的单分散二氧化硅形成机制的正确性.

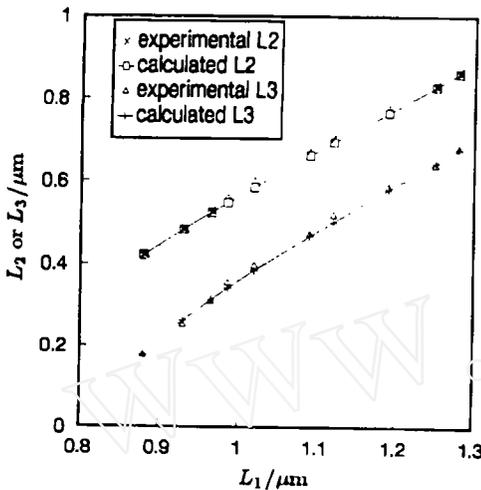


图 3 生长动力学方程对 SN10-26 生长实验三种颗粒竞争生长的模拟结果

Fig.3 The competitive growth of different size  $\text{SiO}_2$  particles in SN10-26 growth solution

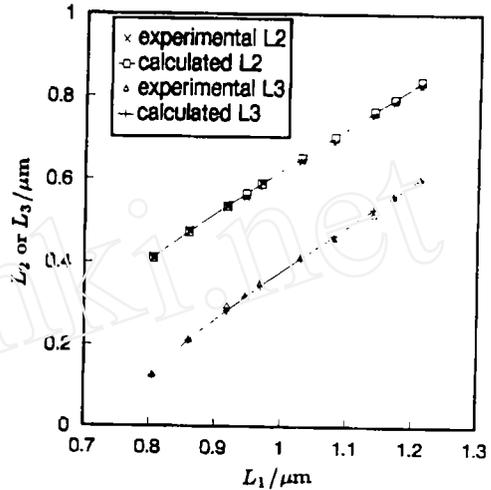


图 4 生长动力学方程对 SN10-110 生长实验三种颗粒竞争生长的模拟结果

Fig.4 The competitive growth of different size  $\text{SiO}_2$  particles in SN10-110 growth solution

#### 4.2.3 单分散二氧化硅中碳的化学性态

利用  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR 研究了在不同溶剂中形成的单分散二氧化硅, 结果发现,  $\text{SiO}_2$  中残存的少量碳并非是前人所认为的、以未水解的硅酸酯的形式存在, 而是包封在  $\text{SiO}_2$  中的溶剂<sup>[12]</sup>. 在  $\text{SiO}_2$  生长初期, 主要是以不稳定微晶核向  $\text{SiO}_2$  表面扩散控制生长. 微晶核之间形成的空隙存有溶剂. 生长中后期主要由可溶性硅酸缩合物在  $\text{SiO}_2$  颗粒表面缩合反应控制生长,  $\text{SiO}_2$  颗粒外层逐渐变得密实, 结果溶剂被包封在颗粒中 (见图 5).

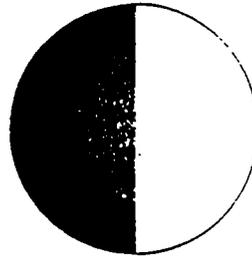


图 5 单分散二氧化硅颗粒结构示意图

Fig.5 Schematic diagram of the monosize silica structure

#### 参 考 文 献

- 1 Overbeek J Th C. *Advance in Colloid & Inteerface Sci.*, 1982, **15**: 251-277
- 2 Unger K. *J. Chromatogr.*, 1986, **359**: 61-72
- 3 Sacks M D, Tseng T-Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67**: 526-532; 532-537
- 4 Wiese G R, Healy T W. *Trans. Faraday Soc.*, 1970, **66**: 490-499
- 5 Kolbe G. "Das Komplexchemische Verhalten der Kieselsaure", Dissertation Jena (1956)
- 6 Stöber W, Fink A. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1968, **26**: 62-69
- 7 Philipse A P. *Colloid & Polymer Science*, 1988, **266**: 1174-1180

- 8 Bogush G H, Zukoski IV C F. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1991, **142**: 1-18; 19-34
- 9 Matsoukas T, Gulari E. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1989, **132**: 13-21
- 10 Harris M T, Brunson R R, Byers C H. *J. Non-Crystalline Solids*, 1990, **121**: 379-403
- 11 Van Blaaderen A, Van Geest J, Vrij A. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1992, **154**: 481-501
- 12 陈胜利, 董 鹏等. 物理化学学报, 1995, **11**: 646-649
- 13 陈胜利, 董 鹏等. 石油大学学报, 1994, **18**: 121-124
- 14 陈胜利, 董 鹏等. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1997, **189**: 258-272
- 15 陈胜利, 董 鹏等. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1996, **180**: 237-241
- 16 陈胜利, 董 鹏等. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**: 4487-4494
- 17 Kitahara A. *Electrical Phenomena at Interfaces*, Marcel Dekker Inc., 1984

## TEM Examination and Mechanism of the Formation of Monosize Colloidal Silica Spheres

CHEN Sheng-Li

(National Laboratory of Heavy Oil Research, University of Petroleum,  
Dongying Shandong 257062 China)

DONG Peng YANG Guang-Hua YANG JIU-Jin

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

### Abstract

The silica particles were examined by means of transmission electro-microscope (TEM) during the course of growing. It was observed that at the initial stage, the silica particles consist of floc, with the density being low, while after the initial stage, the silica particles became condenser, the growing elements are small condensed species. On the bases of the TEM examination and experimental results made early, a mechanism of formation of monodisperse silica particles was put forward and a detail discussion was made on the mechanism.

**Key words** TEM, monodisperse, silica particles, mechanism, tetraethylorthosilicate