

硅酸及其盐的研究

XVIII. 硅溶胶胶粒的生长速度

王金晞 陈荣三 郭腊梅

柳海澄 项小宇 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

为弄清各种影响因素对硅溶胶胶粒生长的作用, 实验测定了胶粒自发生长速度与温度、pH 和胶粒粒径等之间的关系, 得到了复杂的胶粒生长过程的一些信息。并根据本实验室提出的硅酸聚合理论推导了胶粒生长速度公式, 用该式推出的结果与实验所得结果基本符合, 说明该式能较正确地反映胶粒生长规律, 因而在硅溶胶实际生产中有一定的参考价值。

关键词: 硅酸 硅溶胶胶粒

硅溶胶是二氧化硅胶体水溶液的简称, 从它们的现状和发展看, 用途越来越广泛。例如: 硅溶胶可作为熔模精密铸造的成型剂和大型铸钢件涂料、高质量无机建筑涂料的粘结剂、催化剂的载体等。它在耐火材料、纺织工业、造纸工业和硅钢片的生产中也有广泛用途。不同用途必然对硅溶胶的特性指标的要求各异, 粒径是最重要的指标之一。为获得一定大小胶粒的硅溶胶, 在制备过程中必须控制胶粒的生长速度。关于硅溶胶粒子的生长速度, 已有过一些工作⁽¹⁾⁽²⁾, 但这些工作主要只研究了某些影响因素, 而未作进一步的理论探讨。本文是硅溶胶粒子自发生长速度与温度、pH、粒径等关系的研究报告, 并根据本实验室过去提出的“硅酸聚合理论”⁽³⁾推导了胶粒自发生长速度公式。

实 验 部 分

1. 仪器

orion research microprocessor ionalyzer/901;
orion research pH electrodes;
721 分光光度计 (上海第三分析仪器厂)

来稿于 85 年 1 月 29 日收到。

本课题为中国科学院科学基金资助项目。

2. 样品

不同摩尔比 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) 小粒径硅溶胶样品: 将水玻璃 (上海泡化碱厂) 通过 732 阳离子交换树脂后, 加氢氧化钠溶液和水配制而成, SiO_2 浓度均为 0.50M。其他试剂均为分析纯。

3. 测定方法和结果

把粒径小于 3nm 和 SiO_2 浓度为 0.50M 的不同摩尔比硅溶胶分别恒温于 70°C、90°C、130°C 和 170°C 四种温度。隔一定时间抽样测定每种试样中的单硅酸、pH 和粒径。测定方法如下:

(1) 单硅酸含量^[4] 25°C 测定 80 秒和 193 秒的硅钼黄消光值。根据单硅酸的消光公式: $\epsilon_0 = (2\epsilon_{80}'' - \epsilon_{193}'') \times 1.09$ 可求得硅溶胶的 ϵ_0 , 从而得到该硅溶胶的单硅酸浓度 C_M 。

(2) pH 值用玻璃电极测定。本实验所有 pH 值均在 25°C 时测定。

(3) 硅溶胶粒径: 用碱滴定二氧化硅胶粒的表面羟基, 从而求得比表面 S (单位 m^2/g)^[5], 根据下式计算胶粒的平均直径 D (单位 nm), $D = 2727/s$, 2727 是换算系数, 它是胶粒在均匀、球状、无孔和比重为 2.2 克/ cm^3 的条件下算得。

部分实验结果见图 1 和图 2。

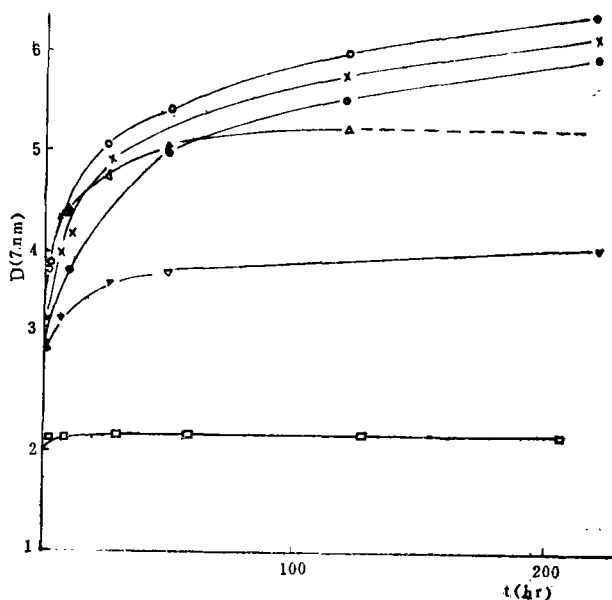


图1 不同摩尔比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)硅溶胶的粒径 D 与时间 t 的关系

Fig.1 Particle diameter D versus time of growth time

70°C,	摩尔比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)	283	120	65
26	9.0	4.5	x	o
▲	▼	■		

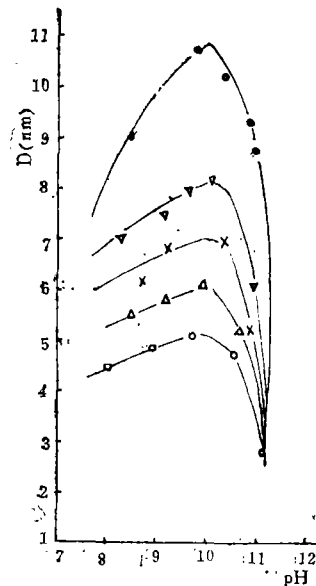


图2 在不同温度不同时间时, 粒径 D 与 pH 的关系

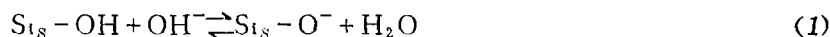
Fig.23 Particle diameter D versus pH at various temperatures and times

温度(°C)	170	130	90	70	70
时间(hr)	11.5	11.5	75	120	25
	▲	x	▲	o	

结 果 处 理 与 讨 论

硅溶胶在放置过程中,其胶粒会自发生长,开始生长速度较快,以后随粒径增大,速度逐渐减慢。从图 1 可以看出硅溶胶粒径生长速度随摩尔比不同而不同。从图 2 可以看出:在 $\text{pH} < 10$ 时,粒径生长速度随 pH 升高而加快;在 $\text{pH} = 10$ 时,生长速度最快; pH 再升高,生长速度又急剧下降;在 $\text{pH} > 11.2$ 时,就难以形成大粒子胶体。从图 2 还可以看出温度越高生长速度也越快。

硅溶胶中胶粒表面为硅羟基所复盖,在碱性条件下,表面硅羟基部分离解:

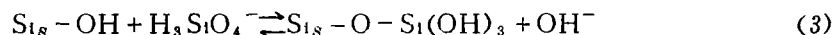


故这时硅溶胶表面硅羟基有中性和带负电荷两种状态。(Si_s 为胶粒表面硅原子)。同样单硅酸也发生部分离解:



因此单硅酸也存在中性分子和负离子两种状态。

根据“硅酸聚合理论”,硅酸有两种聚合机制。在碱性方面,主要是中性硅酸分子和硅酸根负离子间进行的四配位氧联反应。同样,在碱性条件下,二氧化硅胶粒的长大也进行着相似的反应,即中性的胶粒表面硅羟基和硅酸根离子反应:



以及表面酸离解后的带负电荷的硅羟基和中性硅酸分子反应:



因此单硅酸在硅溶胶粒子表面聚合的速度为:

$$V_{\text{聚}} = k_1 \{ \text{Si}_s - \text{OH} \} [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + k_2 \{ \text{Si}_s - \text{O}^- \} [\text{H}_4\text{SiO}_4] \quad (5)$$

式中 $\{ \}$ 表示表面浓度, $[\quad]$ 表示摩尔浓度。

单硅酸在硅溶胶粒子表面聚合的同时,胶粒表面也会发生聚硅酸的解聚。在碱性条件下,解聚速度随加入的 $[\text{OH}^-]$ 或表面 $\{ \text{Si}_s - \text{O}^- \}$ 的增加而加速。因此,胶粒的净增长速度是聚合速度和解聚速度相互抵消的结果。假设胶粒的净增长速度与聚合速度成正比,与 $\{ \text{Si}_s - \text{O}^- \}$ 成反比,即

$$\begin{aligned} \frac{dw}{dt} = V &= \frac{k_1 \{ \text{Si}_s - \text{OH} \} [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + k_2 \{ \text{Si}_s - \text{O}^- \} [\text{H}_4\text{SiO}_4]}{k_3 \{ \text{Si}_s - \text{O}^- \}} \\ V &= k'_1 \frac{\{ \text{Si}_s - \text{OH} \}}{\{ \text{Si}_s - \text{O}^- \}} [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + k'_2 [\text{H}_4\text{SiO}_4] \end{aligned} \quad (6)$$

硅溶胶粒子表面总硅羟基数为

$$A \cdot \frac{10^{18}}{6.02 \times 10^{23}} \cdot \frac{2727}{D} \cdot 60 \cdot 0.50 = 0.136A/D (\text{mol/l}) \quad (7)$$

(A 为每 nm^2 硅胶表面的硅羟基数; $10^{18}/6.02 \times 10^{23}$ 是换算因子,将 A 的单位化为 mol/m^2 ;

$2727/D$ 是硅溶胶粒径为 D 时的比表面, 单位是 m^2/g ; 60 是 SiO_2 的式量; 0.50 是以 SiO_2 计的摩尔浓度。)

由(1)式可知, 硅溶胶中带负电荷的表面硅羟基浓度 $\{\text{Si}-\text{O}^-\}$ 约等于加入的 $[\text{OH}^-]$, 而加入的 $[\text{OH}^-]$ 可从二氧化硅浓度 (0.50M) 和摩尔比 (γ) 求得:

$$\{\text{Si}-\text{O}^-\} = 2 \cdot 0.50 / \gamma = 1 / \gamma \quad (8)$$

$$\text{因而} \quad \{\text{Si}-\text{OH}\} = 0.136A/D - 1/\gamma \quad (9)$$

单硅酸的一级电离常数 $pK_1 = 9.8^{(6)}$, 因此

$$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = \frac{10^{-9.8}}{[\text{H}^+] + 10^{-9.8}} C_M \quad (10)$$

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + 10^{-9.8}} C_M \quad (11)$$

(C_M 为硅溶胶中单硅酸浓度)

实验结果表明: 硅溶胶的 pH 值随摩尔比 γ 的降低和粒径 D 的增大而升高, 它们的关系可近似用下式表示:

$$\text{pH} = 11.9 + 2 \lg \left(\frac{D}{\gamma} \right) \quad (12)$$

$$\text{或} \quad [\text{H}^+] = \left(\frac{D}{\gamma} \right)^2 \times 10^{-11.9} \quad (13)$$

这样硅溶胶中 $[\text{H}^+]$ 可从摩尔比和粒径求得。将 (13) 式代入 (10)、(11) 两式得:

$$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = [126D^2 / (\gamma^2 + 126D^2)] C_M \quad (14)$$

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = [\gamma^2 / (\gamma^2 + 126D^2)] C_M \quad (15)$$

将 (8)、(9)、(14)、(15) 四式代入 (6) 式得:

$$V = \frac{k'_1(17.1A\gamma D - 126D^2) + k'_2\gamma^2}{\gamma^2 + 126D^2} C_M \quad (16)$$

二氧化硅胶粒和钼酸反应的速度常数随胶粒的增大而减小^{〔7〕}, 二氧化硅胶粒的溶解速度也随粒径的增大而减小^{〔1(b)〕}。这些速度常数的变化约与粒径的三次方成反比。因而我们可以认为单硅酸在胶粒表面的聚合速度常数也与粒径的三次方成反比。如考虑粒径对速度常数的影响, 并假设 k'_1 和 k'_2 相等, 则有 $k'_1 = k'_2 = k/D^3$ 。这样 (16) 式变为

$$V = k \frac{\gamma^2 + 17.1A\gamma D - 126D^2}{D^3(\gamma^2 + 126D^2)} C_M \quad (17)$$

在硅溶胶中, 单硅酸在胶粒表面的溶解和聚合是同时进行的, 当液相中单硅酸浓度达饱和时, 溶解和聚合的速度相等。由于硅溶胶粒子的大小有一定的分布, 较大的粒子具有较小的溶解度, 而较小的粒子具有较大的溶解度。硅溶胶中单硅酸浓度是平均粒径胶粒的溶解度, 它小于较小粒子的溶解度, 而大于较大粒子的溶解度。在这种情况下, 小粒子溶解, 大粒子生长。但大粒子生长速度并不直接依赖于硅溶胶中单硅酸总浓度, 而仅依赖于单硅酸浓度与较大粒子的溶解度之差。硅溶胶的溶解度符合表达式 $S_D = S_1 \cdot 10^{\frac{1}{D}}$ (S_D 粒径为 D 的胶粒的溶解度, S_1 为平面二氧化硅的溶解度)。假如硅溶胶在自发生长过程中粒径分布主要在

$\pm 10\% D$ 的范围内。粒径为 $D + 10\% D$ 粒子的溶解度与平均粒径 (D) 胶粒的溶解度 (硅溶胶中单硅酸浓度) 之差为 $C_M - S_I \cdot 10^{1-\frac{1}{\alpha} D} = S_I \cdot 10^{\frac{1}{D}} - S_I \cdot 10^{1-\frac{1}{1.1D}} \approx 0.23 \frac{C_M}{D}$ 。

用 $\frac{0.23}{D} C_M$ 代替 (17) 式中的 C_M 得到

$$V = 0.23k \frac{\gamma^2 + 17.1A\gamma D - 126D^2}{D^4(\gamma^2 + 126D^2)} C_M \quad (18)$$

二氧化硅胶粒的溶解度随胶粒的粒径增大而减小, 随 pH 的升高而增大。在胶粒生长过程中, 粒径增大, pH 升高, 这两个因素同时影响溶解度, 但方向相反。实验结果表明 pH 的影响大于粒径的影响, 摩尔比小时更甚。同时温度升高溶解度增大。硅溶胶在不同条件下的溶解度可近似地用下式表示:

$$C_M = 10^{-\frac{865}{T}} \cdot \left(1 + \frac{30 + 5D}{\gamma} \right) \quad (M) \quad (19)$$

(T 为绝对温度)

将 (19) 式代入 (18) 式得到:

$$V = 0.23 \cdot 10^{-\frac{865}{T}} \cdot k \frac{(\gamma^2 + 17.1A\gamma D - 126D^2)(\gamma + 30 + 5D)}{D^4(\gamma^2 + 126D^2)\gamma} \quad (20)$$

(20) 式是胶粒质量增长公式。若为粒径增长公式, 则

$$W = 2.2 \cdot \frac{\pi}{6} D^3 \quad (W \text{ 是胶粒质量, } 2.2 \text{ 是胶粒的比重})$$

$$V = \frac{dW}{dt} = \frac{d(2.2 \frac{\pi}{6} D^3)}{dt} = 1.1\pi D^2 \frac{dD}{dt}$$

$$V_D = \frac{dD}{dt} = \frac{V}{1.1\pi D^2} \quad (V_D \text{ 是粒径生长速度})$$

$$V_D = \frac{0.21}{\pi} \cdot 10^{-\frac{865}{T}} \cdot k \frac{(\gamma^2 + 17.1A\gamma D - 126D^2)(\gamma + 30 + 5D)}{D^6 \gamma (\gamma^2 + 126D^2)} \quad (21)$$

从图 1 可以看出, 在低摩尔比硅溶胶中, 粒径长到一定数值后就不再生长。实验结果还说明低摩尔比硅溶胶的最大粒径和它的摩尔比之间有一线性关系, 可用下式表示:

$$D = 0.47\gamma \quad (22)$$

当粒径生长达到 $D = 0.47\gamma$ 时不再生长, 这时 $V_D = 0$, 即

$$\gamma^2 + 17.1A\gamma D - 126D^2 = 0 \quad (23)$$

将 (22) 式代入 (23) 式, 解得每 nm^2 的硅羟基基数 $A = 3.3$ 。

过去我们曾用滴定法求得硅胶表面总硅羟基基数为 4.7^[8], 此值是在饱和氯化钠溶液中测得。在硅溶胶中盐浓度很低, 故实际起作用的硅羟基基数应该少些。

将 $A = 3.3$ 代入 (21) 式并将所有常数并入 k_D 得

$$V_D = k_D \cdot 10^{-\frac{865}{T}} \cdot \frac{(\gamma^2 + 56.4\gamma D - 126D^2)(\gamma + 30 + 5D)}{D^8 \gamma (\gamma^2 + 126D^2)} \quad (24)$$

当 $\left(\frac{\partial V_D}{\partial \gamma} \right)_D = 0$ 时, V_D 达极大值, 这时胶粒生长速度最快。

$$\left(\frac{\partial V_D}{\partial \gamma} \right)_D = k_D \cdot 10^{-\frac{8.65}{T}}$$

$$\cdot \frac{56.4(-\gamma^4 - 60\gamma^3 - 5.57D\gamma^3 + 200D\gamma^2 + 159D\gamma^2 + 8.40 \times 10^3 D^3 + 1.40 \times 10^3 D^4)}{D^{1.2} \gamma^2 (\gamma^2 + 126D^2)^2} = 0$$

用尝试法解得

$$\begin{cases} D = 5 \\ \gamma = 45 \end{cases} \quad \begin{cases} D = 6 \\ \gamma = 55 \end{cases} \quad \begin{cases} D = 8 \\ \gamma = 75 \end{cases} \quad \begin{cases} D = 10 \\ \gamma = 96 \end{cases}$$

将各组数据代入 (12) 式得 $\text{pH} \approx 10$ 。这表示 $\text{pH}10$ 时胶粒生长速度最快, 和图 2 实验结果所示完全一致。

在一定温度下, 胶粒达某一粒径的时间 t_D 与反应速度 V_D 成反比, 因此

$$t_D = \frac{k'}{V_D} = k_t \frac{D^6 \gamma (\gamma^2 + 126D^2)}{10^{-\frac{8.65}{T}} (\gamma^2 + 56.4\gamma D - 126D^2) (\gamma + 30 + 5D)} \quad (25)$$

将各实验点的 γ 、 D 、 t_D 和 T 代入 (25) 式求得 $k_t = 10^{1.88 - 0.0186T}$ 。将此值代入 (25) 式得

$$t_D = 10^{1.88 + \frac{8.65}{T} - 0.0186T} \cdot \frac{D^6 \gamma (\gamma^2 + 126D^2)}{(\gamma^2 + 56.4\gamma D - 126D^2) (\gamma + 30 + 5D)} \quad (26)$$

按 (26) 式对不同摩尔比、不同温度条件下, 粒径随时间长大作图得图 3, 并将本文相应的实验点画在图上, 可见公式推导和实验结果一致。并且前已述及 (26) 式能指明粒径增长速度在 $\text{pH}10$ 最快以及低摩尔比硅溶胶粒径自发长大有一极限值也和实验吻合。

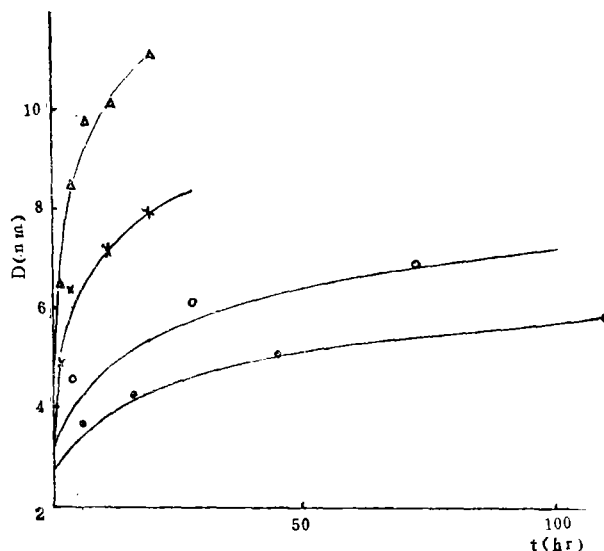


图3 不同温度时, 硅溶胶粒径与时间的关系

Fig.3 Particle diameter versus time at various temperatures

温度(°C)	70	90	130	170
摩尔比	143	138	144	144
	.	o	x	Δ

实线是按 (26) 式画的。

参 考 文 献

- [1] Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, JOHN WILEY & SONS (a) PP.239—243, (b) P.67 (1979)。
- [2] Goto, K., *J. Phys. Chem.*, **60**, 1007 (1956)。
- [3] 戴安邦、陈荣三,《自然科学1979年鉴》,上海科学技术出版社 1.82—89(1980)。
- [4] 朱屯,钱保华,陈荣三,戴安邦,化学学报 **39**(1), 1 (1981)。
- [5] Sears, G. W., *J. Anal. Chem.*, **28**, 1981 (1956)。
- [6] Rollast, R. and Ervin, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 461 (1940)。
- [7] Iler, R. K., *J. Colloid. Interface Sci.*, **75**, 138 (1980)。
- [8] 陈荣三、王金晞、柳海澄、戴安邦,化学学报 **40** (11), 1084 (1982); 南京大学学报(自然科学版) (1) 73 (1983)

STUDIES ON SILICIC ACID AND ITS SALTS

XVIII. RATE OF GROWTH OF COLLOIDAL PARTICLES OF SILICASOLS

Wang Jinxi Chen Rongsan Guo Lamei Liu Haicheng Xiang Xianyu Dai Anbang

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing)

In order to find out the effect of various factors on growth of the particles of silica sols, the relationship of the rate of spontaneous increase in size of colloidal particles with temperature, pH and particle size has been determined and the information of complicated process of growth of colloidal particle has also been obtained. According to the theory of polymerization of silicic acid proposed previously, an equation has been derived to express the rate of growth of the colloidal particles. It may be written as

$$V_D = k_D \cdot 10^{-\frac{865}{T}} \cdot \frac{(\gamma^2 + 56.4\gamma D - 126D^2)(\gamma + 30 + 5D)}{D^6 \gamma (\gamma^2 + 126D^2)}$$

in which V_D is the rate of growth of particle; k_D , the rate constant; D , diameter of colloidal particle; γ , $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mol ratio and T , the absolute temperature.

It is found that this equation may serve as a reference in the process of practical production of silica sols.

Keywords Silicic acid particles of Silica sol