

单分散 SiO₂ 体系制备中 TEOS 水解动力学研究 *

赵瑞玉 董 鹏 梁文杰
(石油大学炼制系, 山东东营市 257062)

摘要 采用一种与他人不同的萃取 - 冷冻分离 - 气相色谱法, 跟踪形成单分散二氧化硅体系条件下正硅酸乙酯 (TEOS) 的水解过程, 考察了温度 (25~45°C)、氨浓度 (0.5~0.2mol·L⁻¹)、水浓度 (6.0~15.0mol·L⁻¹) 等实验条件范围内, 以上实验参数对 TEOS 水解速度的影响; 并回归得到目前适用于在乙醇介质中氨催化下, 形成单分散二氧化硅微粒常用实验条件范围内, 唯一的较完整的水解动力学方程式。

关键词: 单分散二氧化硅微粒, 正硅酸乙酯, 正硅酸乙酯水解动力学

1968 年 Stober 等人报道一定条件下正硅酸乙酯 (TEOS) 于乙醇介质中氨催化下的水解和缩合反应可以制得单分散 SiO₂ 溶胶^[1]。这一过程称为 SFB 过程。形成单分散 SiO₂ 微粒条件下水解动力学的研究仅是近几年才开始的^[2~8], 其目的是试图通过水解和缩合动力学的研究为阐明单分散胶粒的形成机理提供信息, 同时为该颗粒材料的制备提供技术基础。研究多以 SFB 过程乙醇介质中的水解反应为对象。

迄今, 不同研究者研究的共同结论是: 正硅酸酯在氨催化下的水解反应是亲核取代反应, 过量水存在时, 水解反应对正硅酸酯是一级的。但由于不同研究者的实验方法不同, 实验条件不同, 报道的水解动力学数据也多为零散的实验点^[2,5,6,7,9], 因而无法比较也难以引用。已报道的仅有一两个水解动力学方程式中^[4,5,8], 关于 TEOS 水解速率对水浓度、氨浓度的反应级数说法不一。因而搞清 TEOS 的水解速率与水浓度、氨浓度的关系就是该反应动力学研究的核心。

1 实验

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯: (工艺超纯, 上海试剂总厂) 用之前减压蒸馏, 并经 0.5μm 微孔滤膜过滤; 无水乙醇: (分析纯, 天津化学试剂二厂) 用之前蒸馏, 并经 0.2μm 微孔滤膜过滤; 氨水: (分析纯, 北京化工厂) 用之前经 0.45μm 微孔滤膜过滤; 二次蒸馏水并经 0.2μm 微孔滤膜过滤。

GC:(SP-2305, 北京分析仪器厂, 固定相: 聚乙二醇 20m 柱) 用于 TEOS 的检测。

1.2 实验方法

采用 SFB 实验过程^[1], 无水乙醇作共溶剂, 氨作催化剂。TEOS 于一容量瓶中与无水乙醇混合; 另将水、氨、无水乙醇在另一容量瓶中混合。预热至反应温度后, 将两个容量瓶中的溶液在一带搅拌且可恒温的自制反应器中混合, 反应开始。实验条件选择: TEOS 的浓度均取 0.22mol·L⁻¹。温度: 25-45±0.1°C。氨浓度: 0.5-2.0mol·L⁻¹。水浓度: 6.0-15.0mol·L⁻¹。水解速率以 TEOS 的消失速率表示。随反应进行, 在反应的不同时刻取样, 采用溶剂萃取分相

1994-06-29 收到初稿, 1994-10-10 收到修改稿。 联系人: 赵瑞玉。 * 国家自然科学基金资助项目

并快速冷冻的分离方法,使反应快速中止,所取样品中 TEOS 的含量用 GC 法测定.内标法定量,内标物为溴苯.实验证明,该内标物不参与反应也不影响反应.

表 1 实验条件与水解速率常数

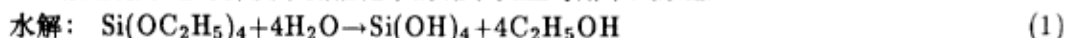
Table 1 Experimental conditions and pseudo-hydrolysis rate constant

$T/^{\circ}\text{C}$	$[\text{NH}_3]$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}]$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$10^2 k'_t$ min^{-1}	$10^2 k'_c$ min^{-1}	rel %
25.0	0.5216	6.0550	1.539	1.430	-6.8
25.0	0.9798	6.0196	2.859	2.700	-5.6
25.0	1.9887	6.0003	5.960	5.532	-7.2
25.0	1.9537	14.0562	17.566	8.198	3.6
25.0	0.8576	14.3921	8.744	8.126	-7.0
35.0	2.0120	10.0470	15.227	15.537	2.0
25.0	1.9940	12.0000	14.145	14.844	4.9
35.0	0.9760	5.9490	3.938	3.530	10.3
45.0	1.9143	6.0866	9.698	9.501	-2.0
25.0	1.9510	10.0458	10.575	1.278	-6.6
35.0	1.0116	14.0584	11.914	12.415	4.2
35.0	0.5042	10.0321	3.779	3.779	0.0
35.0	2.0058	6.0241	7.737	7.491	3.2
45.0	1.9995	10.0083	20.243	20.125	0.6
45.0	1.0153	6.0541	5.204	4.938	5.1
25.0	1.0003	10.0047	5.308	5.672	6.8
45.0	0.4957	14.0112	7.565	7.823	3.4
25.0	1.8050	15.4350	20.561	19.172	6.8

Linear correlated coefficient all over 0.99, k'_t -experimental data, k'_c -Calculated data, $\text{rel}-(k'_c - k'_t)/k'_t \times 100\%$

2 模型及其参数的确定与结果讨论

正硅酸乙酯于乙醇介质中氨催化下的化学反应可用下式示意:



因反应体系是液相,反应过程中体积的变化可忽略. $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]$ 约为 26~63,忽略反应过程中水浓度的变化, TEOS 的水解速率可表示为

$$-\frac{d[\text{TEOS}]}{dt} = k'[\text{TEOS}]^\gamma \quad (4)$$

图 1 是反应任意时刻 t 时 TEOS 浓度 c 与其初始浓度 c_0 的比值随时间的变化曲线,由图中曲线可见,该曲线符合一级反应曲线,亦即 $\gamma=1$,这样 (4) 式可表示如下:

$$-\frac{d[\text{TEOS}]}{dt} = k'[\text{TEOS}] \quad (5)$$

或 $\ln(c/c_0) = -k't \quad (6)$

因为水解速率与水浓度有关,因而 TEOS 的水解反应为准一级,这与近几年国外研究结果一致.

表 1 为公式 (6) 线性回归得到的十八组不同实验条件下的表观水解速率常数 k' 值。

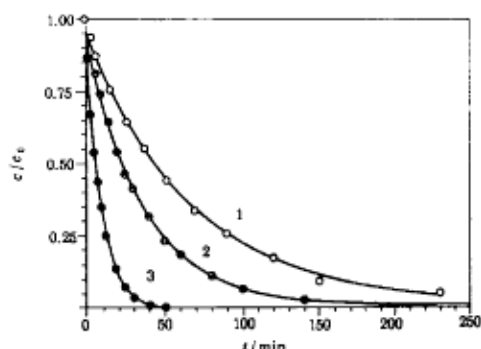


图 1 TEOS 的浓度随反应时间的变化

Fig.1 Concentration of TEOS as function of reaction time at 25°C
 1) 0.52 mol·L⁻¹ NH₃, 6.05 mol·L⁻¹ H₂O;
 2) 0.98 mol·L⁻¹ NH₃, 6.02 mol·L⁻¹ H₂O;
 3) 1.95 mol·L⁻¹ NH₃, 10.57 mol·L⁻¹ H₂O

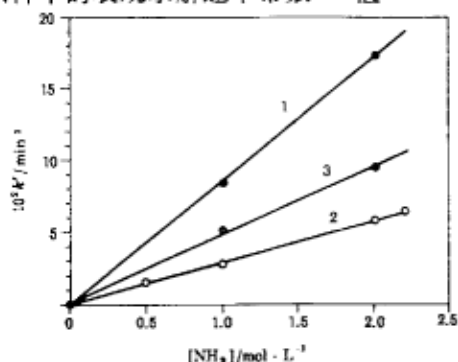


图 2 表观水解速率常数 k' 与氨浓度的关系 (25°C)

Fig.2 Dependence of pseudo-hydrolysis rate constant on ammonia concentration at 25.0°C
 1) 14.0 mol·L⁻¹ H₂O; 2) 6.0 mol·L⁻¹ H₂O; 3) at 45.0°C for 6.0 mol·L⁻¹ H₂O

由图 2 中曲线可发现, k' 与氨浓度成线性关系, 且水浓度、温度不同, 直线的斜率也不同, 水浓度越大, 反应温度越高, 直线的斜率越大。

由图 3 中曲线可以发现, k' 随水浓度的增大而迅速增大, 表观水解速率常数 k' 与水浓度呈幂指数关系, 将图 3 中曲线形状与典型的幂指数函数比较可以看出, 水浓度的幂指数大于 1。

图 4 是实验温度与表观水解速率常数 k' 的 Arrhenius 关系曲线, 由图中曲线发现, k' 随温度的升高而增大, 且在不同氨浓度、水浓度的实验条件下, 温度对 k' 的影响是一致的。

由以上实验结果讨论发现, 影响水解反应的因素有温度、氨浓度、水浓度, 即表观水解速率常数 k' 是温度、氨浓度、水浓度的函数, 即

$$k' = F(T, [\text{NH}_3], [\text{H}_2\text{O}]) \quad (7)$$

基于以上讨论, 假设表观速率常数 k' 与温度、氨浓度、水浓度的关系为

$$k' = A \exp(-E_a/RT) [\text{NH}_3]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta \quad (8)$$

用十八组不同反应条件下的实验数据 (见表 1) 对 (8) 式进行三元非线性回归得

$$k' = 15.75 \exp(-22053.9/RT) [\text{NH}_3]^{1.02} [\text{H}_2\text{O}]^{1.42} \quad (9)$$

回归式 (9) 中氨浓度的指数为 1.02, 与实验结果相吻合, 水浓度的指数为 1.42, 与实验结果吻合, 表 1 列出了用公式 (9) 计算的 k' 值与实验值及相对偏差, 从表中数据可以看出, 一般偏差在 0-7% 之间, 最大偏差 10.3% 仅有一个。

从 (9) 式可以得到一个完整的水解动力学方程式:

$$-\frac{d[\text{TEOS}]}{dt} = 15.75 \exp(-22053.9/RT) [\text{NH}_3]^{1.02} [\text{H}_2\text{O}]^{1.42} [\text{TEOS}] \quad (10)$$

式 (10) 是迄今为止该研究领域唯一的由实验数据回归得到的较为完整的水解动力学方程式, 该方程式的意义在于: (1) 可为设计和控制单分散微粒的制备条件提供依据. 它即可在已知反应条件下计算水解速率, 也可在要求的水解速率和部分反应条件下计算得其它反应参数; (2) 通过该方程式可用文献上不同研究者给出的实验参数算出水解速度常数 k' , 并与文献给出的实验值对照, 从而可对不同研究者的零散的研究结果作出评价和分析; (3) 验证由理论推导出的水解动力学方程式.

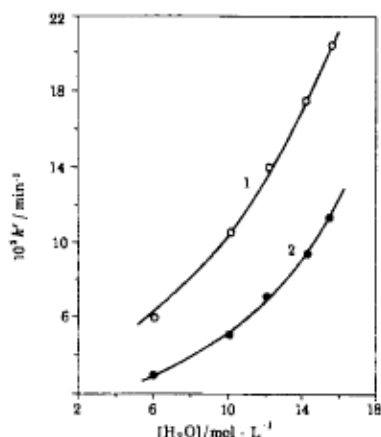


图 3 表现水解速率常数 k' 与水浓度的关系 (25.0°C)

Fig.3 Dependence of pseudo-hydrolysis rate constant on water concentration at 25.0°C

1) $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$; 2) $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$

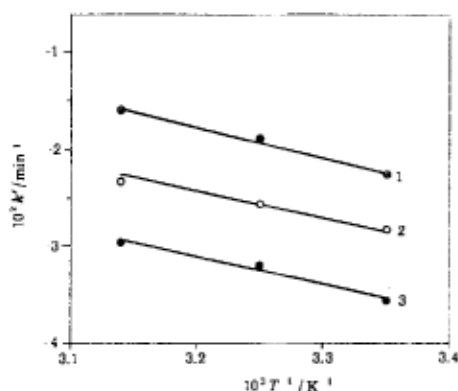


图 4 水解速率常数 k' 与温度 T 的关系

Fig.4 Dependence of pseudo-hydrolysis rate constant k' on temperature

1) $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3, 10.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}$;
2) $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3, 6.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}$;
3) $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3, 6.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}$

表 2 表现水解速率常数 k' 的计算值与文献值的比较

Table 2 Calculated data and literature data of pseudo-hydrolysis rate constant

T $^{\circ}\text{C}$	$[\text{NH}_3]$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}]$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{TEOS}]$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$10^2 k'_L$ min^{-1}	$10^2 k'_c$ min^{-1}	TM	L
25.0	1.6	3.2	0.0087	1.7	1.8	Raman spectrum measure [TEOS]	[7]
25.0	1.0	3.8	0.17	0.84~1.08	1.43	1. ²⁹ Si NMR measure [TEOS] 2.Spectrophotometry measure soluble silica concentration 3.TEM measure particle diameter 4.Conductivity 5.Volume changes	[6]
25.0	1.8	7.6	0.1	6.8	7.0	Colorimetry with molybdic acid	[5]
25.0	1.0	5.0	0.1	2.4	2.1		
20.0	1.2	2.98	0.0016	1.08	1.05	¹³ C NMR measure [TEOS]	[2]
25.0	1.7	7.0	—	6.2	5.8		[9]

k'_L —Literature data, k'_c —Calculated data, TM—Experimental method, L—Literature

表 2 列出了近年来文献发表的实验数据和用文献给出的各实验条件下的实验数据代入回归式 (9) 中的计算值. 从表 2 文献值与计算值的对比可以看出, 除 Bogush 等发表的数据 [6]

普遍偏低外, 计算值与多数文献值较接近. 值得注意的是, 有的研究者采用的 TEOS 浓度仅为 $0.0016\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 比本文的 $0.22\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 低了两个数量级. 采用的水浓度最低为 $3.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 也明显低于本文水浓度的最低值 $6.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 这说明所回归的水解动力学方程式 (10) 具有更宽的适用范围.

3 结论

(1) TEOS 的水解反应在过量水存在时, 对于 TEOS 是表现一级的.

(2) 氨浓度、水浓度对 TEOS 的水解速度有显著的影响. 氨浓度、水浓度越大, 水解速率越快, 且水对水解速率的影响比氨大.

(3) 得到目前适用于乙醇介质中氨催化下 TEOS 水解制备单分散二氧化硅微粒常用条件范围内较完整的水解动力学方程式.

鸣谢 衷心感谢石油大学 (华东) 炼制系汤定国副教授, 山东大学艾子萍副教授给予的热情帮助.

参 考 文 献

- 1 Stober W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, **26**:62
- 2 van Blaaderen A, van Geest J, Vrij A. *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, **154**:481
- 3 Baily J K, Mecartney M L. *Colloids and Surface*, **1992**, **63**:151
- 4 Harris M T, Brunson R R, Byers C H. *J. Non-Crystalline Solids*, **1990**, **121**:397
- 5 Sada E, Kumazawa H, Koresawa E. *The Chemical Engineering J.*, **1990**, **44**:133
- 6 Bogush G H, Zokoski IV F. *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, **142**:1
- 7 Motsoukas T, Gulari E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, **124**:252
- 8 Byers C H, Harris M T, Williams D F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, **26**:1916
- 9 Jelinek L, Dong P, Rojas-Pazos C, et al. *Langmuir*, **1992**, **8**:2152
- 10 Lamer V K, Dineyar R H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, **72**:4847

Study of the Hydrolysis Kinetics of Tetraethyl Orthosilicate in the Preparation of Monodisperse Silica System

Zhao Ruiyu Dong Peng Liang Wengjie
(University of Petroleum, Shandong Dongying 257062)

Abstract The hydrolysis of tetraethyl orthosilicate in the preparation of monodisperse silica particles was studied by means of extract-freeze separate-GC analysis. The effect of the parameters on the hydrolysis rate was investigated in the temperature range: 25–45°C; ammonia concentration: $0.5\text{--}0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; water concentration: $6.0\text{--}15.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A kinetics equation of hydrolysis was obtained by the which could be used under experimental conditions most in use in the preparation of monodisperse particles in ethanol with ammonia as catalyst.

Keywords: Monodisperse silica particles, Tetraethyl orthosilicate, Tetraethyl orthosilicate hydrolysis