

气相 SiO₂ 在不同 pH 值介质中的分散特性

郑欧^{a,b,*} 万南红^a 周明明^b 周龙瑞^b 陈体街^b 刘孝伟^b

(^a福州大学化学化工学院化学系 福州 350108; ^b超威电源有限公司 新能源技术研究院 长兴 313100)

摘要 以激光动态光散射法考察了气相 SiO₂ 在不同 pH 值的 H₂SO₄ 和 NaOH 介质中的分散平均水化粒径与表面 Zeta 电位及二者间的关系。Zeta 电位数据表明,气相 SiO₂ 在水中分散的表面硅羟基的等电点(IEP)和滴定终点(TE)的 pH 值分别为 pH(IEP) = 2.09 和 pH(TE) = 7.47,利用滴定终点 pH(TE)给出了一种简单的气相 SiO₂ 表面 Si-OH 浓度的测定方法。分散相粒径数据显示,在等电点和滴定终点之间,气相 SiO₂ 在水中的分散粒子的粒径能够稳定在 230 nm 附近;在 H₂SO₄ 介质中,当 pH < pH(IEP)时,随着 H₂SO₄ 浓度的增大,体系中的分散粒子发生聚结而使表观粒径增大;在 NaOH 介质中,当 pH > pH(TE)时,随着 NaOH 浓度的增大,分散相的表观水化粒径降低,表明 NaOH 的加入有利于气相 SiO₂ 的分散。

关键词 气相 SiO₂, 激光动态光散射技术, Zeta 电位, 硅羟基浓度

中图分类号: O648

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)12-1448-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00761

气相二氧化硅(SiO₂)常在弹性体作为填料充当补强剂,在液体体系中作为增稠剂和触变剂,又可作为固体润滑剂,以及在医药和工业中作为吸附剂等而在工业生产中得以广泛应用^[1]。气相 SiO₂ 是利用氯硅烷经氢氧焰高温水解制得的一种精细、特殊的无定形和原生粒径分布窄的粉体材料,具有原生粒子粒径小(d 为 5 ~ 50 nm)、比表面积大(S 为 50 ~ 600)、表面活性高和纯度高特性^[2-4]。在制备的过程中,这些高表面能的原生粒子在高温下通过氢键和静电以及 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 桥联作用发生粘结、融合成稳定的聚集体,其粒径范围在 100 ~ 500 nm 之间,而这些高表面能的聚集体在常温下又会进一步发生团聚形成尺寸更大的附聚集体,使得其在介质中难以分散^[2],使用时需要借助机械力进行分散(例如:超声、高速剪切或者胶体磨等),得到以聚集体形式存在的多分散体系。此外,在生产过程中卤硅烷水解之后的缩聚是不完全的,在 SiO₂ 原生粒表面残留有许多硅羟基(Si-OH),在不同的介质中这些 Si-OH 会发生解离或吸附其它的离子而使得粒子表面带上一定的电荷,从而使得气相 SiO₂ 在分散体系中表现出一定的稳定性及在溶液中独特的流变性能^[2]。

气相 SiO₂ 在介质中的分散状态及表面 Si-OH 的形式直接影响到分散体系的性能,包括分散、流变和吸附等性能,因而关于气相 SiO₂ 分散体系研究一直得到广大科研工作者的关注^[1-2,5-8]。其中,分散介质的 pH 值是直接影响气相 SiO₂ 分散粒子表面的 Si-OH 的解离及吸附的重要因素^[1-2,5],Gun'ko 等^[5]发现 pH 值直接影响了气相 SiO₂ 在介质中的分散性,系统地研究了介质的 pH 值对气相 SiO₂ 分散体系分散粒子表面电荷及分散体系粒度分布的影响,深入认识二者之间的关系,对其实际应用具有重要的指导意义。然而,迄今未见关于 pH 值对气相 SiO₂ 分散体系影响的系统报道。

目前,激光动态光散技术(DLS)是分析分散体系的粒度分布的有效手段,该方法由于具有测量速度快和精度高的特点,而得以广泛的应用^[9-14];而电泳法则是考察分散体系中分散粒子表面电荷的基本方法,将激光动态光散技术与电泳技术结合,能够快速准确地测定分散粒子的表面 Zeta 电位^[15-17]。本研究拟以激光动态光散射技术和电泳技术考察气相 SiO₂ 聚集体在不同的 pH 值介质中的分散与表面 Zeta 电位关系,旨在找出二者之间的内在关系,为其应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

气相 SiO₂(德固赛 A200),纯度 99.8%,BET 法测定其比表面积为 190 m²/g,H₂SO₄和 NaOH 均为分析纯。实验用水为 Milli-Q 去离子水。

Micromeritics Tristar 3000 型全自动物理吸附仪(美国 Micromeritics);高速分散乳化机(FLUKO FA25);Nano-ZS90 型分析仪(英国 Malvern);pH 计(上海雷磁),电极为 PHS-3C。

1.2 气相 SiO₂分散体的制备与表征

称取 10 g SiO₂与 190 g 水混合,用高速分散乳化机以 10 000 r/min 剪切 10 min 制得含 SiO₂固体质量分数为 5%分散体系待用。

再分别取 0.5 mL 的 5% SiO₂分散液,加入去离子水并以 H₂SO₄或 NaOH 溶液调节 pH 值,制成 5 mL SiO₂固定含量为 0.5% pH 值不同的系列待测液经混匀器混合均匀,测量之前置于 25 ℃恒温槽中恒温。

采用全自动物理吸附仪,在液氮温度下进行 N₂物理吸附,BET 法测定气相 SiO₂比表面积。SiO₂粉末样品经压片粉碎预处理,测定前经 300 ℃抽真空预处理 3 h。

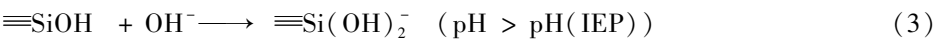
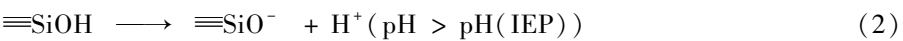
气相 SiO₂分散体系中的粒度及 Zeta 电位分析由 Nano-ZS90 分析仪进行,测量时分别选择可抛弃型聚苯乙烯样品池(DTS0012)和弯曲毛细管样品池(DTS1060),用针筒量取约 1 mL 的样品注入样品池,并将样品池插入样品架恒温 5 min 后进行测量,数据由马尔文仪器公司提供的基于光子相关光谱的散射技术软件(version 6.0)进行分析。其中,分散体系的分散粒子平均粒径由光强度分布求得,Zeta 电位的测定是通过使用激光多普勒测速法(LDV)对样品进行电泳迁移率实验,得到带电粒子电泳迁移率,并运用 Henry 方程计算求得。

气相 SiO₂分散体系的 pH 值由雷磁 pH 计测得,测定温度为 25 ℃。

2 结果与讨论

2.1 气相 SiO₂的表面 Zeta 电位及粒径分布

气相 SiO₂原生粒子表面残留有许多 Si-OH 基团,这些 Si-OH 在不同的 pH 值的介质中会发生不同程度的解离或吸附而使得粒子表面带上一定的电荷^[2],如下列公式所示:



在纯水中, SiO₂粒子表面上的 Si-OH 会发生解离,0.5% SiO₂在的分散体系测得 pH = 4.91,分别用 H₂SO₄或 NaOH 溶液调节分散体系的 pH 值。图 1 给出了固定 SiO₂含量为 0.5%的 SiO₂分散体系在不同 pH 值下的分散粒子的表面 Zeta 电位(ζ)和平均水化粒径随 pH 值变化关系曲线。其中与纵坐标平行的虚线对应的为 0.5%的气相 SiO₂在纯水中的分散体系,其连续相中测得 pH = 4.91,其分散粒子的表面电位为 -22 mV,平均水化粒径 d = 232 nm。在纯水中,如式(2)所示由于气相 SiO₂表面上的 Si-OH 在水中能够电离出 H⁺使得 SiO₂表面带上了负电荷,而使连续相呈现酸性,pH = 4.91。

图 1 中与纵坐标平行的虚线将图分成左右 2 个部分分别对应 H₂SO₄和 NaOH 介质,其分散粒子的表面 Zeta 电位及平均水化粒径在酸性和碱性介质中,随 pH 值变化情况将分别在 2.2 和 2.3 节中讨论。

2.2 气相 SiO₂在 H₂SO₄介质中分散的粒子表面 Zeta 电位和平均水化粒径

如图 1 所示,与纵坐标平行的虚线左边部分对应的是 0.5%气相 SiO₂在硫酸介质中 Zeta 电位(ζ)及粒径分布随 pH 值的变化情况。在硫酸介质中,ζ 值与 pH 值的关系曲线近似呈倒 S 型,当 pH > 3 时,ζ 随 pH 值减小,ζ 的绝对值快速减小;而 pH 值为 1~3 时,当 ζ 值接近 0 且变化很小;当 pH < 1 时,ζ > 0 且随 pH 值的减小而逐渐增大。已知在 H₂SO₄介质中,随 H₂SO₄浓度的增大,溶液中 H⁺浓度也随之增大,这将抑制 Si-OH 中的 H⁺电离出,反应式(2)将向左边进行,表现出 SiO₂表面的所带负电荷随 pH 值

减小逐渐减少,即 ζ 绝对值随 pH 值减小而逐渐减小;当 H_2SO_4 浓度增大至等电点时, Si-OH 中的 H^+ 电离受到完全的抑制,这时 SiO_2 表面净电荷为零,其 $\zeta = 0$;随着体系中的 H_2SO_4 浓度继续增大, Si-OH 则会结合 H^+ 离子而使 SiO_2 表面带上正电荷 ($\zeta > 0$),如式(1)所示,表现出当 $\text{pH} < \text{pH}(\text{IEP})$ 时, $\zeta > 0$ 并随着 pH 值降低而增大。现将 $\zeta \sim \text{pH}$ 的关系曲线进一步拟合求得到 $\zeta \sim \text{pH}$ 的微分关系曲线(图 1 中的虚线 *b*),微分关系曲线的 0 点值出现在 $\text{pH} = 2.09$ 位置,因此可以推断此为等电点,记为 $\text{pH}(\text{IEP}) = 2.09$,这与文献值 $\text{pH}(\text{IEP}) = 2.2$ 相吻合^[18]。

图 1 中与纵坐标平行的虚线左边区域的 SiO_2 分散粒子的水化粒径数据显示,当分散体系中 H_2SO_4 的浓度在等电点之前, SiO_2 分散粒子的粒径基本稳定在 232 nm 左右,虽然表面荷电数降低,但水化层的存在仍是分散粒子的稳定关键因素;当 H_2SO_4 浓度大于等电点时, SiO_2 分散粒子的粒径随 pH 值的降低显著上升,这可能与分散介质中的电解质浓度增大有关, SiO_2 分散粒子表面的水化层受到强电解质的压缩而使得 SiO_2 分散粒子发生聚结,表现出表观粒径随着 H_2SO_4 浓度的增大而增大;当 $\text{pH} < 0.2$ 时, SiO_2 分散粒子的粒径则随着 H_2SO_4 浓度的增大而急剧上升,这可能与溶液中存在大量的 SO_4^{2-} 离子有关,其在 SiO_2 分散粒子表面的 =SiOH_2^+ 基团之间充当桥联作用^[18]而使分散体系中的 SiO_2 聚集体发生交联,表现出表观水化粒径随着 pH 值降低而急剧上升。

2.3 气相 SiO_2 在 NaOH 介质中分散的粒子表面 Zeta 电位和平均水化粒径

图 1 中与纵坐标平行的虚线右边区域为气相 SiO_2 在 NaOH 介质中的分散行为。从图 1 可看出,气相 SiO_2 在 NaOH 分散介质中,随 NaOH 浓度增大,当 $\text{pH} < 7.47$ 时,分散粒子的 ζ 电位绝对值快速增大;当 $\text{pH} > 7.47$ 之后, $\zeta \sim \text{pH}$ 关系出现了平台。当 $\text{pH} < 7.47$ 时,随 NaOH 的加入,连续相中的 H^+ 被消耗掉而促使反应式(2)和(3)向右进行,从而 SiO_2 分散粒子表面所带的负电荷增大,因此, ζ 的绝对值随 pH 值的增大而增大。当 $\text{pH} = 7.47$ 时,气相 SiO_2 表面上的硅羟基 (Si-OH) 能电离出的 H^+ 完全被消耗,而继续增大 NaOH 浓度, SiO_2 分散粒子表面的电荷几乎不变,因此表现出当 $\text{pH} > 7.47$ 之后, ζ 值出现了平台。可判断 $\text{pH} = 7.47$ 为气相 SiO_2 在水中分散时表面硅羟基的滴定终点 (TE),记为 $\text{pH}(\text{TE}) = 7.47$ 。

粒径数据显示,在 NaOH 分散介质中,当 $4.91 < \text{pH} < 7.47$ 时,分散粒子的半径不随着 pH 值的改变而改变;当 $\text{pH} > 7.47$ 后,继续增加的 OH^- 离子可能使聚集体内原生粒之间的 =Si-O-Si= 发生水解而断开,从而使得聚集体的粒径降低,因此表现出当 $\text{pH} > 7.47$ 时,分散粒子的表观粒径随着 pH 值的增大而减小。上述数据表明,添加适量的 NaOH 能够促使气相 SiO_2 在水中分散和稳定。

2.4 利用滴定终点测定气相 SiO_2 粒子的表面硅羟基浓度

图 2 为以 NaOH 滴定 5% 和 10% SiO_2 分散液的 pH 值与 NaOH 浓度的关系曲线。由图 2 中曲线的

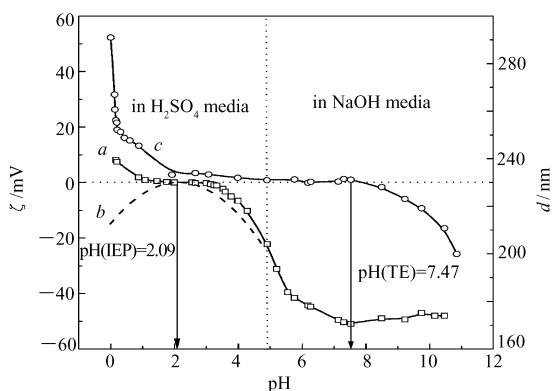


图 1 气相 SiO_2 在水中分散的粒子表面 Zeta 电位和平均水化粒径与 pH 值关系

Fig. 1 Variation of Zeta potential (ζ) and average hydration size (d) of fumed silica particle as a function of pH in the water dispersion

a. measurement of ζ ; b. differentiate line of ζ ; c. d of SiO_2

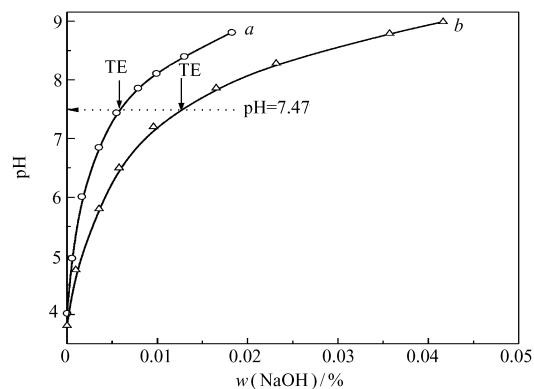


图 2 SiO_2 分散液的 pH 值与 NaOH 浓度的关系曲线

Fig. 2 Variation of pH of fumed silica aqueous dispersion as a function of NaOH concentration

a. 5% A200; b. 10% A200

滴定终点 pH(TE) = 7.47 可知,当 pH = 7.47 时,5% 和 10% 的 SiO₂ 分散液中加入的(即消耗的)NaOH 的质量分数($w_{\text{NaOH}}^{\text{TE}}$)分别为 0.005 8% 和 0.012%,将二者的 $w_{\text{NaOH}}^{\text{TE}}$ 值代入下式:

$$c(\text{OH}) = \frac{(w_{\text{NaOH}}^{\text{TE}}/m_{\text{NaOH}}) \cdot N}{w(\text{SiO}_2) \times S_{\text{SiO}_2}} \quad (4)$$

式中, N 、 m_{NaOH} 、 $w(\text{SiO}_2)$ 、 S_{SiO_2} 分别为阿伏加德罗常数、NaOH 的摩尔质量、分散液中 SiO₂ 的含量和 SiO₂ 的比表面积,分别求得 5% 和 10% 的 SiO₂ 表面的 Si-OH 浓度(c_{OH})为 0.092 和 0.096 OH/nm²,与文献值 0.1 OH/nm² 接近^[1-2,5]。由此表明,通过滴定法可以方便地测定气相 SiO₂ 粒子的 Si-OH 浓度。

3 结 论

气相 SiO₂ 在水中分散的表面硅羟基的等电点和滴定终点 pH 值分别为 pH(IEP) = 2.09 和 pH(TE) = 7.47。在等电点和滴定终点之间,气相 SiO₂ 在水中的分散粒子的粒径能够稳定在 230 nm 附近;当 pH 值小于等电点时,随着 H₂SO₄ 浓度的增大,体系中的分散粒子发生聚结而使表观粒径增大;当 pH 值大于滴定终点时,随着 NaOH 浓度的增大,将使聚集体间的 ≡Si—O—Si≡ 发生断开从而使得分散相的表观粒径降低,因此,添加适量的 NaOH 能够促使气相 SiO₂ 在水中的分散和稳定。此外,利用滴定终点通过滴定法可以方便快速地测定气相 SiO₂ 表面的 Si-OH 浓度。

参 考 文 献

- [1] Gun'ko V M, Zarko V I, Leboda R, *et al.* Aqueous Suspension of Fumed Oxides: Particle Size Distribution and Zeta Potential [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2001, **91**(1): 1-112.
- [2] Bode R, Ferch H, Fratzscher H. Basic Characteristics and Applications of AEROSIL® Fumed Silica. Technical Bulletin Fine Particles, Company Publication, Degussa AG, Frankfurt, 1997: 11.
- [3] Herbert B, Mario H, Michael S, *et al.* Particle Sizes of Fumed Silica [J]. *Part Part Syst Charact*, 1999, **16**: 169-176.
- [4] Herbert B, Mario H, Michael S, *et al.* Particle Sizes of Fumed Silica [J]. *Chem Eng Technol*, 1998, **21**: 745-752.
- [5] Gun'ko V M, Zarko V I, Turov V V, *et al.* Aqueous Suspensions of Highly Disperse Silica and Germania/Silica [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1998, **205**(1): 106-120.
- [6] Bogillo V I, Gun'ko V M. Connection Between Chemisorption Kinetics and Adsorption Equilibria of Organic Compounds on Oxide Surfaces [J]. *Langmuir*, 1996, **12**(1): 115-124.
- [7] Gun'ko V M, Turov V V, Zarko V I, *et al.* Aqueous Suspensions of Fumed Silica and Adsorption of Proteins [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1997, **192**(1): 166-178.
- [8] Liu Peng, Wang Qisui, Li Xi, *et al.* Investigation of the States of Water and OH Groups on the Surface of Silica [J]. *Colloids Surf A*, 2009, **334**(1/3): 112-115.
- [9] Khlebtsov N G, Melnikov A G, Bogatyrev V A. Relaxation Optic Phenomena in Polydisperse Suspensions and Determination of Particle Sizes Using Transmitted Light Parameters [J]. *Colloids Surf A*, 1999, **148**(1/2): 17-28.
- [10] Franks G V, Lange F F. Mechanical Behavior of Saturated, Consolidated, Alumina Powder Compacts: Effect of Particle Size and Morphology on the Plastic-to-brittle Transition [J]. *Colloids Surf A*, 1999, **146**(1/3): 5-17.
- [11] Gun'ko V M, Klyueva A V, Levchuk Y N, *et al.* Photon Correlation Spectroscopy Investigations of Proteins [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, **105**(1/3): 201-328.
- [12] Andreozzi P, Pons R, Perez L, *et al.* Gemini Surfactant Binding onto Hydrophobically Modified Silica Nanoparticles [J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(32): 12142-12148.
- [13] Uwe K, Rainer B, Michael S, *et al.* Dynamic Light Scattering for the Characterization of Polydisperse Fractal Systems: I. Simulation of the Diffusional Behavior [J]. *Part Part Syst Charact*, 2008, **25**: 9-18.
- [14] Wang W, Gu B, Liang L, *et al.* Adsorption and Structural Arrangement of Cetyltrimethylammonium Cations at the Silica Nanoparticle Water Interface [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(45): 17477-17483.
- [15] Adamczyk Z, Zembala M, Warszynski P, *et al.* Characterization of Polyelectrolyte Multilayers by the Streaming Potential Method [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(24): 10517-10525.
- [16] Lo C, Zhang J S, Somasundaran P, *et al.* Adsorption of Surfactants on Two Different Hydrates [J]. *Langmuir*, 2008, **24**

(22);12723-12726.

- [17] Serizawa T, Hirai Y, Aizawa M. Novel Synthetic Route to Peptide-Capped Gold Nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2009, **25** (20);12229-12234.
- [18] Raghavan S R, Walls H J, Khan S A. Rheology of Silica Dispersions in Organic Liquids; New Evidence for Solvation Forces Dictated by Hydrogen Bonding[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(21);7920-7930.

Effect of pH on the Dispersion Characteristics of Fumed Silica

ZHENG Ou^{a,b*}, WAN Nanhong^a, ZHOU Mingming^b, ZHOU Longrui^b, CHEN Tixian^b, LIU Xiaowei^b

(^aDepartment of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,

Fuzhou University, Fuzhou 350002;

^bNew Energy Technology Research Institute, Zhejiang Chaowei Power Co., Ltd, Changxing 313100)

Abstract The effect of pH on the particle distribution and zeta potential of the fumed silica(SiO_2) suspended in H_2SO_4 or NaOH aqueous solution and their relationship were investigated with laser dynamic light scattering (DSL). The experiment showed that the isoelectric point (IEP) and titration end (TE) of silanol were at $\text{pH}(\text{IEP}) = 2.09$ and $\text{pH}(\text{TE}) = 7.47$, respectively, and a simple method was given for the determination of Si-OH concentration on SiO_2 particle surface based on $\text{pH}(\text{TE})$. The dispersed phase particle size measurement showed that between IEP and TE, the hydration radius of SiO_2 was stabilized near 230 nm; in H_2SO_4 medium, when $\text{pH} < \text{pH}(\text{IEP})$, the apparent hydration radius of SiO_2 increased with the increased H_2SO_4 concentration due to the coalescence of dispersed SiO_2 aggregates; in NaOH medium, when $\text{pH} > \text{pH}(\text{TE})$, the SiO_2 aggregates decomposed and the apparent size of the dispersed phase decreased with increasing the NaOH concentration, which showed that NaOH can promote the dispersion stability of fumed silica in aqueous.

Keywords fumed silica, laser dynamic light scattering, zeta potential, Si-OH concentration