



不同后处理条件对 Stöber 二氧化硅样品表面基团的影响规律

李姗姗¹, 万泉², 覃宗华², 傅宇虹^{2,3}, 谷渊涛^{2,3}

- (1. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵州 贵阳 550001;
2. 中国科学院 地球化学研究所; 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081;
3. 中国科学院大学 地球科学学院, 北京 100049)

摘要:选择经典的 Stöber 二氧化硅为代表性样品, 采用热红联用技术(TG-DSC-FTIR)分析不同溶剂洗涤(水和乙醇)、不同温度干燥的 Stöber 二氧化硅样品, 探讨表面羟基、乙氧基随后处理条件的变化规律。结果表明:水洗能水解表面的乙氧基而形成羟基, 乙醇洗涤通过酯化作用使表面羟基转化为乙氧基; NH₃对 Stöber 二氧化硅孔内外乙醇与羟基的酯化过程具有显著的催化作用, NH₃存在时在 50 °C 较低温度下干燥也能促进乙氧基的形成。

关键词: Stöber 二氧化硅; 后处理; 酯化

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2018)05-0066-06

Effect of different post-treatment conditions on surface groups of Stöber silica samples

LI Shanshan¹, WAN Quan², QIN Zonghua²,
FU Yuhong^{2,3}, GU Yuantao^{2,3}

- (1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The classical Stöber silica was selected as representative samples, which were washed with different solvents (water and ethanol), dried at different temperatures and then analyzed systematically by TG-DSC-FTIR. The variation of surface

hydroxyl and ethoxyl groups with post-treatments were investigated. The results demonstrate that water washing can hydrolyze ethoxyl groups into hydroxyl groups and ethanol washing can convert surface hydroxyls into ethoxyl groups by esterification. Ammonia can remarkably catalyze the esterification between ethanol and surface hydroxyls inside and outside of Stöber silica pores. Even with the relatively low temperature of 50 °C drying, ammonia is still able to promote the formation of ethoxyl groups.

Keywords: Stöber silica; post-treatment; esterification

胶体二氧化硅在催化、吸附、药物输送等许多领域应用广泛^[1-2]。溶胶-凝胶法是制备胶体二氧化硅的重要方法, 通常是以硅醇盐为前驱物, 例如, 正硅酸四乙酯(Si(OC₂H₅)₄, TEOS), 通过水解、缩合, 再经过陈化、干燥得到二氧化硅颗粒。由于在制备过程中, 硅醇盐难以完全水解, 因此二氧化硅表面会残留部分烷氧基团(如乙氧基, OC₂H₅)^[3]。另一方面, 为拓展二氧化硅材料的应用, 常通过表面改性以改善其与有机相之间的相容性或使表面功能化等^[2,4-5]。其中, 通过醇与二氧化硅表面羟基发生酯化反应形成烷氧基($\equiv\text{Si}-\text{OH}+\text{R}-\text{OH}\rightleftharpoons\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{R}+\text{H}_2\text{O}$)是常用的表面改性方法^[4-5]。

有研究表明, 二氧化硅表面的烷氧基易于水解, 但耐热性不佳。这意味着, 制备或改性过程中涉及的洗涤、干燥、热处理等过程都可能会对表面烷氧基密度产生影响。例如, Vanblaaderen 等^[3]指出二氧化硅表面的乙氧基会在水洗过程中通过水解脱除; Bazula 等^[6]通过核磁共振与红外光谱研究表明, 水洗能基本去除二氧化硅表面的乙氧基; Jafarzadeh 等^[7]研究发现二氧化硅在加热干燥与冷冻干燥条件下表现出不同的表面羟基密度; Pierre 等^[8]采用传统的超临界干燥方式进行研究, 表明较高温度会使表面被烷氧基覆盖, 而较低温度会使表面显示出更加亲水的特性; Estella 等^[9]

收稿日期: 2018-01-23, 修回日期: 2018-05-25。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 41473064; 贵州师范大学 2016 年博士科研启动项目。

第一作者简介: 李姗姗(1981—), 女, 博士, 讲师, 研究方向为纳米材料的制备及表征。E-mail: lss8132@163.com。

通信作者简介: 万泉(1971—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为纳米地球科学。E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn。

采用红外光谱研究表明,二氧化硅凝胶在干燥过程中会发生酯化反应形成烷氧基。可见,常用的后处理过程会对二氧化硅表面基团产生影响,从而改变其亲疏水性及反应活性等^[10],进而影响在众多领域的应用。揭示后处理条件对二氧化硅表面基团的影响规律对其制备、改性及应用均具有重要意义。

前人围绕后处理条件如何影响二氧化硅表面性质进行的系统研究还比较缺乏,许多研究仍局限于定性的现象描述,缺乏具体的微观机制解释。鉴于此,我们选择溶胶-凝胶法中经典的 Stöber 二氧化硅作为代表性样品,采用热红联用技术(TG-DSC-FTIR)结合元素分析,系统研究其表面基团随不同后处理条件的变化。Stöber 二氧化硅是以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,在氨水的催化作用下通过水解、缩合得到^[11],具有规则的球形颗粒及良好的单分散性,在核-壳结构、光子晶体、复合材料、催化等领域得到广泛重视^[12-14]。在二氧化硅制备或改性的后处理过程中,水与乙醇是常采用的洗涤溶剂,因此我们主要探讨水与乙醇对 Stöber 二氧化硅表面羟基、乙氧基密度的影响。

已有的研究表明,较高温度干燥条件对表面基团的影响较大,本研究侧重讨论较低的干燥温度(室温及 50 °C)对表面基团的影响。采用热分析与红外联用技术,能够有效地探测样品加热过程中的失重量、逸出气体种类及其对应的温度及热效应等,从而查明不同后处理条件对 Stöber 二氧化硅表面基团含量的影响以及其表面基团在热处理过程中的变化情况。本研究有助于揭示后处理条件影响 Stöber 二氧化硅表面性质的微观机制,并为类似二氧化硅样品的制备、酯化改性及应用的相关工艺条件提供实验参考。

1 实验

1.1 试剂及仪器

正硅酸乙酯(TEOS,纯度 $\geq 96\%$,质量分数,下同),梯希爱(上海)化成工业发展股份有限公司;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,纯度 25%~28%,分析纯),重庆川江化学试剂厂;无水乙醇(纯度 $\geq 99.7\%$,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;超纯水(18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$),法国 Millipore 超纯水系统。

Tecna G2 F20 透射电子显微镜(FEI),捷克有限公司;STA 449F3 同步热分析仪,德国 NETZSCH 公司;Vertex 70 傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;Vario MACRO cube 有机元素分析仪,德国 Elementar 公司。

1.2 Stöber 二氧化硅的制备

量取 26 mL 超纯水、191 mL 无水乙醇与 8.5 mL 氨

水于具塞三角烧瓶中,置于磁力搅拌器上(20 °C,恒温水浴控制)预搅拌 45 min。之后迅速加入 14 mL TEOS,继续搅拌 80 min。将所得白色悬浊液进行离心分离(转速为 10 000 r/min),倾倒入上层清液,收集白色产物即为 Stöber 二氧化硅。

1.3 Stöber 二氧化硅的后处理

Stöber 二氧化硅不同后处理流程示意图如图 1 所示。具体而言,样品首先经历 3 种不同的洗涤处理,即不洗涤、乙醇洗涤和纯水洗涤。不洗涤的样品是将 40 mL 反应液离心后的产物(约 0.35 g 固体)直接在室温(15 °C)干燥 20 h 及 50 °C 下干燥 2 h,获得的样品分别标记为 N-RT 及 N-50。乙醇洗涤过程:将 40 mL 反应液离心分离所得固体产物加入 10 mL 乙醇,于混匀仪上剧烈振荡 2 min,然后离心倾倒入上清液,如此反复 4 次。最后离心所得产物分别在室温干燥 20 h 以及 50 °C 干燥 2 h,将所得样品分别标记为 E-RT 及 E-50。剩余样品(160 mL)首先采用纯水洗涤 4 次(每 40 mL 反应液所得样品加入 10 mL 洗涤溶剂),洗涤过程同上,50 °C 干燥 2 h 的样品标记为 W-50,随后 200 °C 再次干燥 2 h 的样品标记为 W-50+200。

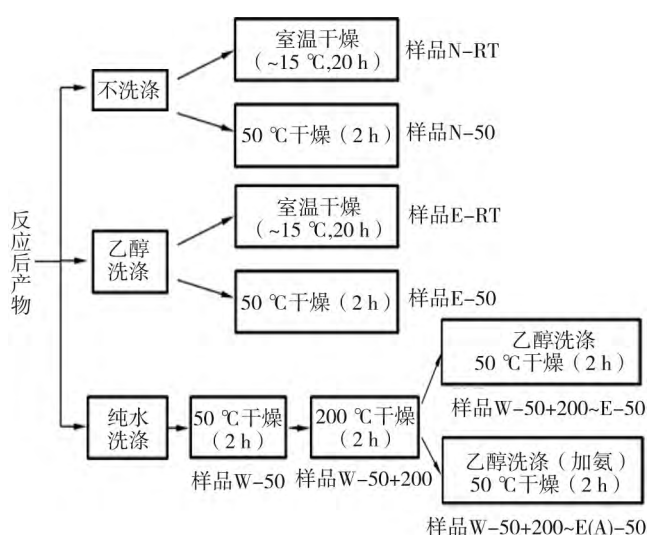


图 1 Stöber 二氧化硅不同后处理流程示意图

Fig. 1 Flow chart for Stöber silica samples prepared with different post-treatment processes

为验证催化剂 NH_3 对酯化过程的影响,将样品 W-50+200 分别在不加氨及加氨的条件下采用乙醇洗涤,随后 50 °C 干燥 2 h,将所获样品分别标记为 W-50+200~E-50 和 W-50+200~E(A)-50。参考文献[15]研究,加氨的量根据 1.5%(质量分数)的 N 含量计算,即 0.3 g 粉末样品加入约 20 μL 的氨水进行洗涤。

1.4 Stöber 二氧化硅样品的表征

采用透射电镜对 Stöber 二氧化硅样品的形貌进行观测,并使用 Image J 软件统计颗粒尺寸。采用同步热分析仪对所得样品的热失重与热效应进行测试,分别采用空气或氩气气氛,样品质量为 20~30 mg,升温速率为 10 °C/min,温度范围在 50~1 200 °C。热分析测试过程中逸出的气体采用傅里叶变换红外光谱仪进行实时监测,测试波数范围为 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描 16 次。采用有机元素分析仪对样品中的 C、N 元素含量进行分析,样品量 20~40 mg,测试数据为 2 次测量的平均值。

2 结果与讨论

2.1 Stöber 二氧化硅的表征

代表性样品 W-50 的透射电镜图像如图 2 所示。可以看出,合成的 Stöber 二氧化硅为单分散性较好的规则球形颗粒。根据 Image J 统计(至少 200 个颗粒),颗粒的平均粒径约为 165 nm。通过对不同后处理的样品进行比较,发现在我们的实验条件下后处理过程(包括不同溶剂洗涤、不同温度干燥)对颗粒的形貌和尺寸没有明显影响。

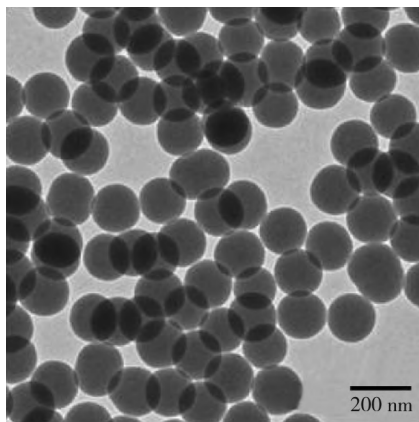
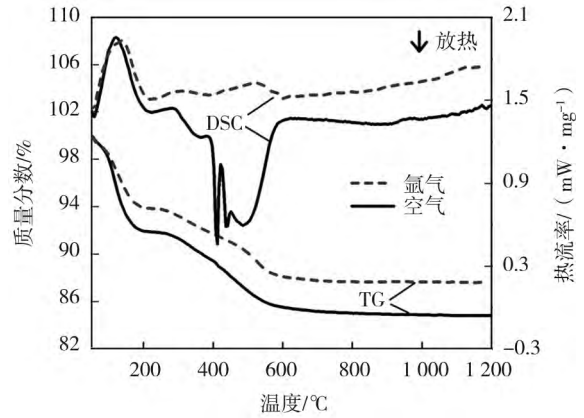
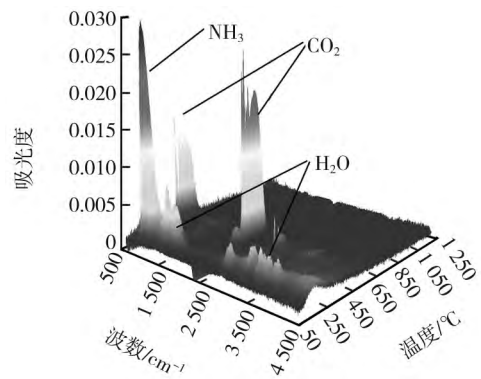


图 2 样品 W-50 的透射电镜图像
Fig. 2 TEM image of sample W-50

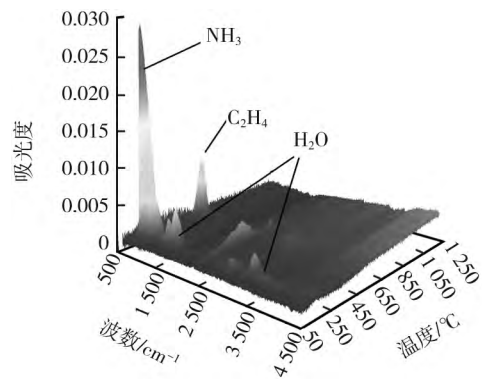
Stöber 二氧化硅典型的热分析(TG-DSC)曲线及逸出气体的 3D 红外谱图如图 3 所示(以样品 E-50 为例)。普遍认同无定形二氧化硅在 180~200 °C 之前脱除的是物理吸附水,之后脱除的是表面羟基^[6]。相应地,图 3a 的 TG 曲线在 200 °C 左右出现一平台。从图 3b、3c 的逸出气体谱图可以证实,约 200 °C 之前的逸出气体包括水蒸气以及样品中残留的 NH_3 (作为催化剂加入反应体系)。样品中 C、N 元素含量如表 1 所示,表中元素的分析结果也可印证样品中 NH_3 的存在(E-50 的 N 为 1.47%,质量分数,下同)。由于 H_2O 和 NH_3 的挥发,因此 DSC 曲线在 200 °C 之前出现明显的吸热峰。



a TG-DSC 曲线



b 逸出气体 3D 红外谱图(空气)



c 逸出气体 3D 红外谱图(氩气)

图 3 样品 E-50 的热红联用测试结果

Fig. 3 TG-DSC-FTIR results for sample E-50

空气与氩气气氛下 200~600 °C 之间的 DSC 曲线差异明显。样品 E-50 为乙醇洗涤,但残留的乙醇溶剂在干燥过程中基本挥发(3D 谱图中未发现乙醇吸收峰),所以样品中的 C(1.81%,见表 1)源于表面的乙氧基。乙氧基在空气中燃烧生成 CO_2 (见图 3b)是强放热过程。虽然表面羟基会在 200~1 200 °C 脱除^[6],但该过程的热效应较弱(见图 4 中的样品 W-50),因此 DSC 曲线(空气)在 200~600 °C 之间存在的较强放热峰是由表面乙氧基燃烧导致。在氩气气氛中乙氧基主要分解为乙烯(C_2H_4 ,见图 3c),相应的 DSC 曲线表现出较

弱的吸热效应。600 °C 之后,由于失质量较小且表面乙氧基已基本脱除,DSC 曲线没有表现出明显的热效应。800 °C 以后失质量不再明显,表明此时表面基团已绝大部分脱除。由于空气气氛下的 DSC 曲线能更明确反映表面乙氧基的变化,因此后续主要讨论空气气氛下的热分析结果。

表 1 样品中 C、N 元素含量
Tab. 1 Carbon and nitrogen contents of all samples

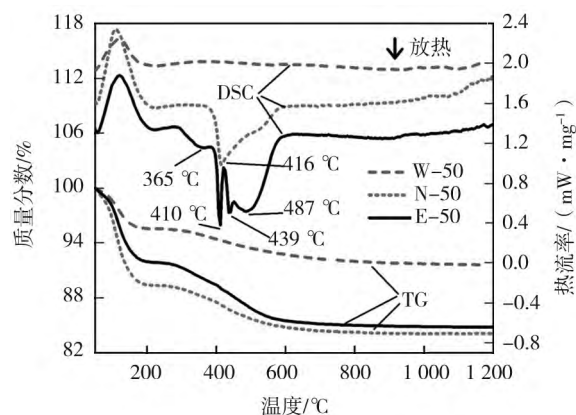
样品	质量分数/%	
	C	N
N-RT	0.15	2.21
N-50	0.71	1.89
E-RT	0.40	2.05
E-50	1.81	1.47
W-50	0.04	1.11
W-50+200	0.04	0.03
W-50+200~E-50	1.97, 0.28*	0.03, 0.04*
W-50+200~E(A)-50	2.16, 0.88*	0.20, 0.03*

注:* 为样品在 200 °C 干燥 2 h 后的测试结果。

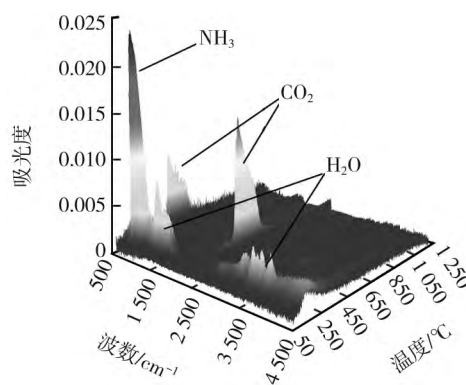
2.2 洗涤溶剂的影响

为考察洗涤溶剂对表面基团的影响,我们采用热红联用研究去离子水(W-50)与无水乙醇(E-50)洗涤的样品,并与不洗涤的样品(N-50)进行比较,结果见图 4。如图 4a 所示,水洗样品(W-50)的 DSC 曲线在 200 °C 之后没有表现出明显的热效应。从元素分析结果来看,样品中的 C 含量很低(0.04%),表明水洗过程基本脱除了残留的乙氧基,因此在 3D 红外谱图中(图 4c)几乎看不到 CO₂ 的存在。样品 N-50 在 416 °C 存在明显的放热峰,与之对应的红外 3D 谱图(图 4b)中出现明显的 CO₂ 吸收峰,元素分析结果显示 C 为 0.71%,表明样品中存在一定量的乙氧基。经过乙醇洗涤的样品(E-50)在 300~600 °C 表现出较强的放热峰,说明乙醇洗涤使表面乙氧基增多,相应的 C 含量为 1.81%。样品 E-50 的 DSC 曲线存在多个位置的放热峰(图 4a 中的 365、410、439、487 °C),410 °C 的峰与样品 N-50 中 416 °C 的峰基本对应,说明 365、439、487 °C 的放热峰很可能是在乙醇洗涤或干燥过程中形成。其中较低温度(365 °C)的放热峰应为颗粒外表面的乙氧基燃烧所致,而高温段的放热峰(包括 410、439、487 °C)则是孔内乙氧基燃烧所致。Stöber 二氧化硅内部较小的孔径(0.8 nm)、复杂不均匀且容易造成一定程度封堵的孔道是出现多个放热峰位置可能的原因^[17]。可见乙氧基含量的多少与洗涤过程明显相关,同时也影响样品在 200 °C 之

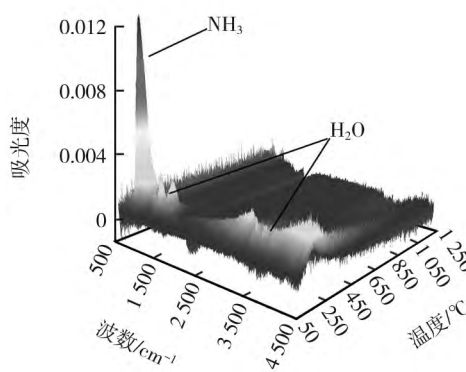
后的失质量,分别为 W-50(3.97%)<N-50(5.29%)<E-50(7.16%)。



a TG-DSC 曲线



b 样品 N-50 的逸出气体 3D 红外谱图



c 样品 W-50 的逸出气体 3D 红外谱图

图 4 样品 W-50、N-50、E-50 的热红联用结果
Fig. 4 TG-DSC-FTIR results for samples W-50, N-50, and E-50

除了物理吸附水及 CO₂ 以外,3D 图中最为明显的就是 NH₃ 的吸收峰(见图 3b 与图 4b、c)。从元素分析结果可知,残留的 NH₃ 在洗涤过程中由于溶解和干燥能被部分去除,因此样品 W-50 与 E-50 的 N 分别为 1.11% 与 1.47%,均小于样品 N-50 的 N 含量(1.89%)。

2.3 干燥条件的影响

从 2.2 的讨论可知，醇洗过程能在二氧化硅表面形成较多的乙氧基。有文献表明^[18]，乙醇与二氧化硅表面羟基的酯化反应需在加热条件下才能进行。为验证酯化作用是否在较低温度下即可发生，我们对不洗涤样品及醇洗样品还进行了室温(15 ℃)干燥的处理(分别为样品 N-RT 与 E-RT)，并与 50 ℃干燥样品(N-50 与 E-50)进行比较。

图 5 为室温与 50 ℃干燥条件下不洗涤与醇洗样品的 DSC 曲线，图 5 显示干燥条件对样品酯化作用有明显影响。样品 N-RT 在 530 ℃存在较弱的放热峰，而样品 N-50 放热效应明显增强，除了存在 530 ℃左右的放热峰以外，416 ℃出现了较强的放热峰。这说明在 50 ℃干燥明显促进了酯化作用而使乙氧基增多。样品 E-50 的放热效应也远强于 E-RT，说明乙醇洗涤结合干燥对酯化的促进作用非常显著，这与表 1 中样品 E-50 的 C 含量高于 E-RT 一致。比较样品 N-RT 与 E-RT 可以看出，醇洗确实能在二氧化硅表面形成更多的乙氧基，当然并不排除乙氧基在较长的(20 h)室温干燥过程中形成。可以肯定的是，即便在较低的温度范围，干燥温度的选择对酯化作用的影响仍非常突出。

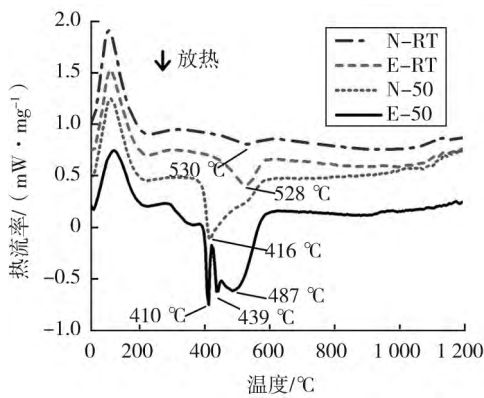


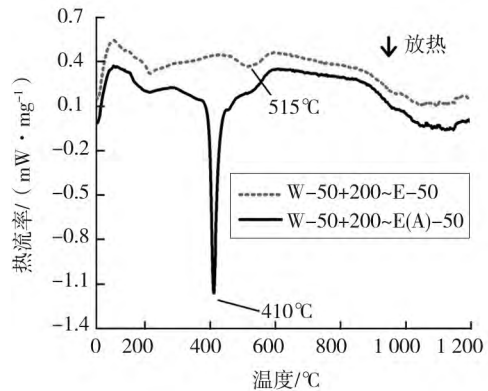
图 5 室温与 50 ℃干燥条件下不洗涤与醇洗样品的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of samples (without wash or with ethanol wash) dried at room temperature and 50 ℃

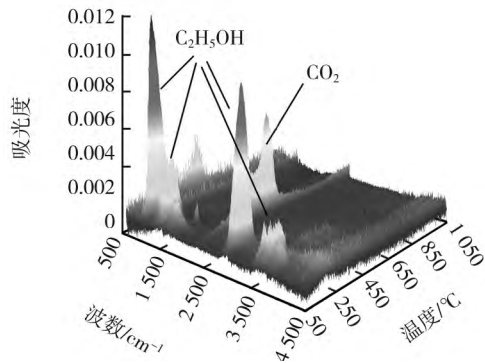
2.4 催化剂的影响

低温干燥对酯化作用影响非常明显，但需要注意样品中存在部分残留的 NH₃。为验证 NH₃ 在酯化过程中可能的催化作用，对有氨及无氨条件下乙醇洗涤的影响进行了比较。为避免样品残留乙氧基的干扰，首先水洗获得样品 W-50 与 W-50+200，其 C 含量很低(0.04%)说明乙氧基已基本去除。随后的干燥((50+200) ℃)除掉残留的 NH₃，N 含量(0.03%)

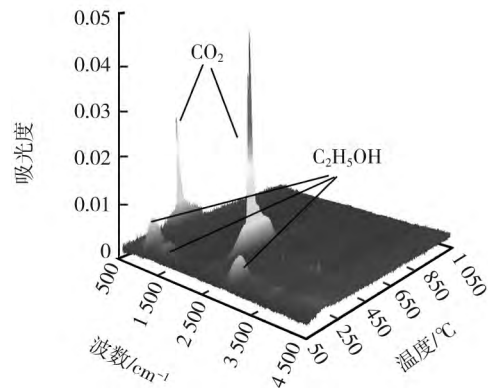
很低表明 NH₃ 已基本去除。水洗后(50+200) ℃的干燥方式能够有效清除孔封堵，并除掉孔内残留的挥发分，使得在醇洗过程中乙醇易于进入孔内。然后分别在不加氨与加氨的条件下采用乙醇洗涤，即样品 W-50+200~E-50 与样品 W-50+200~E(A)-50。图 6 为样品 W-50+200~E-50 与 W-50+200~E(A)-50 的热红联用测试结果。



a DSC 曲线



b 样品 W-50+200~E-50 的逸出气体 3D 红外谱图



c 样品 W-50+200~E(A)-50 的逸出气体 3D 红外谱图

图 6 样品 W-50+200~E-50 与 W-50+200~E(A)-50 的热红联用结果

Fig. 6 TG-DSC-FTIR results for samples W-50+200~E-50 and W-50+200~E(A)-50

从图 6a 可知,与不加氨洗涤的样品(W-50+200~E-50)相比,样品 W-50+200~E(A)-50 的 DSC 曲线的放热峰(410 °C)明显较强,表明 NH₃ 的催化作用非常显著,从而形成了更多的乙氧基。从 3D 谱图可知,除了明显的 CO₂ 峰以外,还在较高温度有乙醇逸出(红外峰值温度约为 160 °C;乙醇沸点为 78 °C),我们认为这是由于乙醇局限于微孔内所致。

在无氨存在时,酯化作用较弱,乙醇分子更容易在孔内稳定存在。样品 W-50+200~E-50 与样品 W-50+200~E(A)-50 的 C 含量(分别为 1.97%、2.16%)均较高。但是,样品 W-50+200~E-50 仅表现出较弱的放热峰,这是由于其较高的 C 含量主要为孔内的游离乙醇,即使在 50 °C 干燥时也不容易逸出,在热分析过程中会在约 160 °C 时逸出,因此不会出现放热峰。为了证实这一点,将上述 2 个样品在 200 °C 干燥后再进行 C 含量测试,发现样品 W-50+200~E-50 与 W-50+200~E(A)-50 的 C 含量分别减少至 0.28% 与 0.88%(见表 1),即 200 °C 干燥后孔内游离的乙醇被除掉,此时的 C 含量则对应于表面的乙氧基。

催化剂的存在对羟基的酯化过程影响非常重要。结合前面两节的讨论可知正是因为 NH₃ 的存在使得洗涤及干燥过程的酯化作用非常显著,这是在对二氧化硅进行处理时必须考虑的因素。

3 结论

1) 后处理过程中的洗涤、干燥对 Stöber 二氧化硅表面性质影响显著。水洗能有效地水解表面乙氧基而形成羟基,而乙醇洗涤的样品表面乙氧基化程度与干燥和催化条件密切相关。有 NH₃ 催化时,即使 50 °C 干燥也能促进乙醇洗涤样品表面酯化作用,而在无 NH₃ 条件下,即使孔内存在大量乙醇,表面乙氧基化程度也相对较小。

2) 常规的洗涤、干燥等处理方法能够改变二氧化硅表面基团和表面性质,为二氧化硅的制备、酯化改性及应用过程中后处理条件的选择提供了实验依据。

参考文献(References):

[1] XIA Y N, GATES B, YIN Y D, et al. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications[J]. *Adv Mater*, 2000,

12(10): 693-713.

- [2] 何淑婷, 刘宝春. 纳米二氧化硅改性及其应用研究进展[J]. 2016, 10(2): 71-74+80.
- [3] VANBLAADEREN A, KENTGENS A P M. Particle morphology and chemical microstructure of colloidal silica spheres made from alkoxysilanes[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1992, 149(3): 161-178.
- [4] 吴昊天, 郭小川, 蒋明俊, 等. 表面修饰纳米二氧化硅润滑脂的性能研究[J]. 2016, 47(4): 80-85.
- [5] 陈博, 陈学琴, 任军, 等. 纳米二氧化硅表面改性研究进展[J]. 2017, 31(5): 396-400.
- [6] BAZULA P A, ARNAL P M, GALEANO C, et al. Highly microporous monodisperse silica spheres synthesized by the Stöber process[J]. *Microporous Mesoporous Mat*, 2014, 200: 317-325.
- [7] JAFARZADEH M, RAHMAN I A, SIPAUT C S. Synthesis of silica nanoparticles by modified sol-gel process: the effect of mixing modes of the reactants and drying techniques [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2009, 50(3): 328-336.
- [8] PIERRE A C, PAJONK G M. Chemistry of aerogels and their applications[J]. *Chem Rev*, 2002, 102(11): 4243-4266.
- [9] ESTELLA J, ECHEVERRIA J C, LAGUNA M, et al. Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels[J]. *Microporous Mesoporous Mat*, 2007, 102(1/2/3): 274-282.
- [10] ARKHIREEVA A, HAY J N, OWARE W. A versatile route to silsesquioxane nanoparticles from organically modified silane precursors[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351(19): 1688-1695.
- [11] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26(1): 62-69.
- [12] YU M H, NIU Y T, ZHANG J, et al. Size-dependent gene delivery of amine-modified silica nanoparticles [J]. *Nano Res*, 2016, 9(2): 291-305.
- [13] ZHOKHOV A A, MASALOV V M, SUKHININA N S, et al. Photonic crystal microspheres[J]. *Opt Mater*, 2015, 49: 208-212.
- [14] YANG M, WU H, WU H, et al. Preparation and characterization of a highly dispersed and stable Ni catalyst with a microporous nanosilica support[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(84): 81237-81244.
- [15] LI S, WAN Q, QIN Z, et al. Understanding Stöber silica's pore characteristics measured by gas adsorption[J]. *Langmuir*, 2015, 31(2): 824-832.
- [16] ZHURAVLEV L T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model[J]. *Colloids Surf A*, 2000, 173(1/2/3): 1-38.
- [17] LI S, WAN Q, QIN Z, et al. Unraveling the mystery of Stöber silica's microporosity[J]. *Langmuir*, 2016, 32(36): 9180-9187.
- [18] YARIV S, CROSS H. Geochemistry of colloid systems for earth scientists[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1979:256.