

文章编号:0253-9950(2001)02-0102-06

SiO₂ 纳米干凝胶的合成和表征

张裕卿,王林双,姜云鹏,王榕树

(天津大学 化工学院,天津 300072)

摘要:以水玻璃和盐酸为原料,通过添加表面活性剂的方法制备 SiO₂ 纳米干凝胶,并对其制备条件进行了研究;用 BET,DTA-TGA,IR,XRD,TEM 等手段对样品的结构和性能进行了表征。结果表明,合成 SiO₂ 纳米干凝胶的最佳工艺条件为:水玻璃质量浓度,40 g/L;盐酸浓度,5 mol/L;表面活性剂质量浓度,50 g/L;老化时间,1 h;煅烧温度,600 。该样品的比表面积可达 998 m²/g,对锆的静态吸附容量为 0.344 mmol/g。

关 键 词: SiO₂ 纳米干凝胶; 比表面积; 吸附容量; 锆

中图分类号: O612.4 **文献标识码:** A

在动力堆乏燃料后处理流程的高放废液中含有大量的锆(浓度约 0.01 mmol/L),在用磷酸三丁酯为萃取剂的 PUREX 流程中,锆很容易与磷酸三丁酯的降解产物形成界面污物,使萃取困难,以至不能进行正常的操作。因此,在后处理流程的首端有必要除去锆。硅胶对裂片产物中的锆具有选择性很高的吸附性能,很多科学家对此进行了大量研究^[1,2]。随着现代科学技术的发展,通过“分子设计”和“化学剪裁”等手段制备和组装出各种纳米材料已经成为现实^[3]。90 年代以来,利用表面活性剂在溶液中形成的分子有序组合体的各种空间构像作为预组织模板,成功地合成出新一类结构可控的介孔材料^[4]。近年来,以聚乙二醇为改性剂,正硅酸乙酯为前驱体合成出了 SiO₂ 纳米干凝胶,但是这种方法存在着所用原料比较昂贵,反应周期长等缺点^[5,6]。本文通过非离子表面活性剂为模板剂,以盐酸和水玻璃为原料,制备时控制一次粒子的生长和堆积,以期制备出高比表面积、高吸附活性的 SiO₂ 纳米干凝胶,成为乏燃料后处理流程中首端除锆的新型材料。

1 实验部分

1.1 主要仪器

DT-30B 型热分析仪, XD-3A X 型射线衍射仪, JEOL-100CX 型透射电镜, 5DX FT-IR

收稿日期:2000-09-10; 修订日期:2001-01-12

基金项目:国家 863 计划新材料领域资助项目(863-715-004-220);国家自然科学基金资助项目(29971022)

作者简介:张裕卿(1963-),男,天津人,博士,讲师,化学工程专业

型红外光谱仪,均为日本岛津制作所产品;Chembet-3000 型 BET 吸附仪,美国 Quanchrome 公司产品;721 分光光度计,上海分析仪器厂生产。

1.2 SiO₂ 纳米干凝胶的制备

将适量水玻璃(模数为 3.3)放入到温度为 30 的反应釜中,用去离子水稀释到一定浓度,加入一定量的非离子表面活性剂(SA-20 或 O-9)。溶解后稳定 10 min,然后在强烈搅拌下滴加一定浓度的盐酸至 pH = 4.5(以酸度计指示),静置 1 d。将生成凝胶用蒸馏水洗涤,在 20 下老化一定时间,然后在 80 烘箱中烘干并在一定温度下煅烧 1 h。最后制备成 SiO₂ 纳米干凝胶。实验采用五因素四水平正交试验:水玻璃质量浓度为 10,25,40,60 g/L;盐酸浓度为 1,2,3,5 mol/L;表面活性剂质量浓度为 20,50,70,90 g/L;老化时间为 1,3,5,10 h;煅烧温度为 400,500,600,800 。

1.3 对锆的静态吸附

将 SiO₂ 纳米干凝胶研磨成粒径为 0.15 ~ 0.25 mm 的颗粒后,用 95 %盐酸浸泡活化 48 h。离心甩干后称取 0.1 g 放入锥形瓶中,并加入 20 mL 模拟高放废液(介质为 3 mol/L HNO₃,废液中 Zr, Cr, Fe, Ni, Mo, Cd, Cs, Sr, Ba, Na, Nd 的质量浓度分别为 0.744, 0.117, 1.025, 0.260, 0.209, 0.483, 0.371, 0.119, 0.392, 1.471, 1.839 g/L)。然后放在康式振荡器上振荡吸附,定时取样并测定溶液中锆含量,直至溶液中锆离子浓度不变,平衡时间为 48 h。样品溶液中锆及其它元素的含量用分光光度法测定。

2 结果和讨论

应用正交试验制备的纳米硅胶对锆的静态吸附结果列入表 1。从表 1 看出,在水玻璃质量浓度为 40 g/L,盐酸浓度为 5 mol/L,表面活性剂质量浓度为 50 g/L (SA-20),陈化时间为 1 h,煅烧温度为 600 时制备的 SiO₂ 纳米干凝胶对锆的静态吸附容量最大,为 0.344 mmol/g。

2.1 水玻璃浓度的影响

水玻璃浓度对纳米硅胶的结构影响很大。水玻璃浓度高时,溶胶会形成大量较小的胶粒,经干燥后形成凝胶时,小球形粒子的堆积紧密,生成的样品孔容小,比表面积大。在样品的表面存在大量具有吸附活性的羟基,从而使纳米硅胶对锆有较大的吸附容量。当水玻璃浓度较小时,则与上面的情况相反。但水玻璃浓度太大时,会很快形成大量很小的二氧化硅溶胶粒子,它们很容易堆积在一起,并且紧密结合,造成二氧化硅干凝胶的表面积减小,比表面积下降。因此,水玻璃质量浓度为 40 g/L 比较适宜。

2.2 盐酸浓度的影响

盐酸与水玻璃发生反应时,盐酸浓度越高反应越快,纳米硅胶的凝胶速度也越快,形成的一次胶球粒子就越小。当较小的一次粒子堆积时,形成的纳米硅胶孔容小、比表面积大,纳米硅胶的活性就强,对锆的吸附容量就高。但是当盐酸浓度太高时,也会形成大量较小的二氧化硅溶胶粒子,它们很容易堆积在一起,并且紧密结合,造成样品的比表面积较小,吸附性能降低。本实验中选用盐酸浓度为 5 mol/L。

表 1 正交实验表

Table 1 Table of orthogonal experiment

No.	$\rho(\text{water glass})$ / (g L ⁻¹)	$c(\text{HCl})$ / (mol L ⁻¹)	$\rho(\text{SA-20})$ / (g L ⁻¹)	t_{agin}/h	$t_{\text{calcining}}/$	$Q(\text{Zr})$ / (mmol g ⁻¹)
1	10	1	20	1	400	0.041
2	10	2	50	3	500	0.121
3	10	3	70	5	600	0.106
4	10	5	90	10	800	0.098
5	25	1	50	5	800	0.095
6	25	2	20	10	600	0.204
7	25	3	90	1	500	0.101
8	25	5	70	3	400	0.069
9	40	1	70	10	500	0.136
10	40	2	90	5	400	0.095
11	40	3	20	3	800	0.119
12	40	5	50	1	600	0.344
13	60	1	90	3	600	0.213
14	60	2	70	1	800	0.104
15	60	3	50	10	400	0.074
16	60	5	20	5	500	0.118
17 ¹⁾						0.044
18 ²⁾	40	5	50	1	600	0.128

注 (notes) :1) 市售硅胶的吸附容量 (the adsorption capacity of market-saled silica gel) ;2) 使用 O-9 表面活性剂时, 纳米硅胶的吸附容量 (the adsorption capacity of nano-sized silica gel with O-9 surfactant)

2.3 表面活性剂的影响

表面活性剂对溶胶粒子的交联起着导向作用, 促使溶胶粒子形成有序的网络结构, 以及比较规整的孔穴和孔道。表面活性剂对纳米硅胶制备过程中孔结构的形成和比表面积的大小起着重要的作用, 而且不同的表面活性剂所起的作用也不同。由实验结果看出, 在上述最佳工艺条件下选用 SA-20 和 O-9 两种表面活性剂制备的纳米硅胶对锆的静态吸附容量分别为 0.344 mmol/g 和 0.128 mmol/g。因此, SA-20 表面活性剂比 O-9 更适合制备高吸附活性纳米硅胶的预组织模板剂。非离子表面活性剂是由亲水的聚环氧乙烷和憎水的脂肪醇链组成, 聚环氧乙烷链在无水状况下呈锯齿状, 溶于水后呈扭曲形状^[7]。水玻璃和盐酸发生反应时, 非离子表面活性剂包覆了二氧化硅溶胶的一次粒子, 限制了一次粒子的生长; 另一方面也使一次粒子堆积时接触面减小, 从而制备出比表面积较高的硅胶。随着表面活性剂的亲水链的增长, 其扭曲程度就越强, 加剧了对一次粒子的包覆作用, 限制了一次粒子的生长。在结构上看, SA-20 型表面活性剂的亲水链长, 扭曲程度强, 而 O-9 型的亲水链短, 扭曲程度弱。所以 SA-20 对硅溶胶的一次粒子的包覆较强, 在硅胶的制备中起到了很好的作用。当表面活性剂的浓度较低时, 不能将纳米硅胶的一次粒子完全包住, 因此不能有效地阻止一次粒子的生长, 堆积时也比较紧密, 造成纳米硅胶的比表面小, 对锆的吸附量低。而当表面活性剂的浓度较大时, 一次粒子周围包覆的表面活性剂太多, 促进了一次粒子堆积和再连接, 形成了比较大的簇团结构, 同时在煅烧时表面活性剂的去除也困难, 制得的纳米硅胶比表面较低, 吸附量小。因此表面活性剂的质量浓度为 50 g/L 较好。

2.4 老化时间的影响

老化时间的不同对纳米硅胶的孔结构也会产生影响。这是因为老化过程中胶球的粒子会发生紧密的堆积,粒子之间的介质被挤出,使粒子之间的联接加强。在相同温度下,老化时间越长,纳米硅胶的孔径越大,比表面越小。相反老化时间太短不能形成二氧化硅凝胶。

2.5 煅烧温度的影响

纳米硅胶的煅烧活化对保持纳米硅胶的活性至关重要。干燥后的纳米硅胶含有一些水分和别的杂质,还包裹着大量的表面活性剂,煅烧可以将它们以水蒸气和二氧化碳的形式除去,使纳米硅胶的孔道全部形成。纳米硅胶的差热-热重实验的 DTA 曲线及 TGA 曲线示于图 1。由图 1 的 DTA 曲线看出,72 时的小吸收峰是纳米硅胶的吸附水蒸发引起的,228 和 355 的两个放热峰为除去不同大小孔内的表面活性剂引起的。由 TGA 曲线看出,纳米硅胶煅烧时在 110 左右重量就开始减轻,说明表面活性剂开始燃烧,到 190 时开始大量燃烧,纳米硅胶质量急剧下降,到 600 时质量基本不变,说明表面活性剂已得到充分燃烧。由正交试验看出,在 600 时煅烧的样品对铅的吸附量均较大。因此,较合适的煅烧温度为 600。若煅烧的温度低,则不能很好地除去表面活性剂和杂质;若煅烧的温度偏高,就会使纳米硅胶表面的羟基以脱水形式失去,从而使纳米硅胶丧失吸附活性。

2.6 纳米硅胶的表征

2.6.1 纳米硅胶的比表面积和孔径分布 由吸氮法测得吸附容量为 0.344 mmol/g 的纳米硅胶样品的比表面积为 998 m^2/g ,孔径分布曲线如图 2 所示。由图 2 看出,该样品的孔径大部分分布在 2.5 nm 左右。由此说明,该纳米硅胶具有较小孔径和较大的比表面积,从而使其表面拥有大量的活性羟基,因此对铅具有较大的吸附容量。

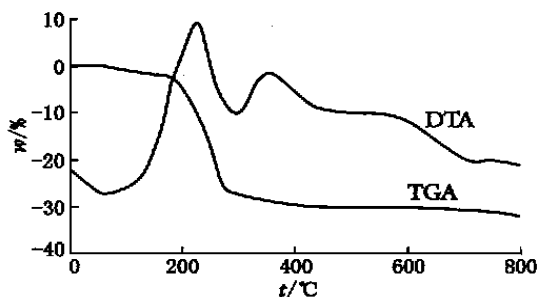


图 1 纳米硅胶的 DTA 和 TGA 曲线

Fig. 1 DTA and TGA curves of nano-sized silica gel

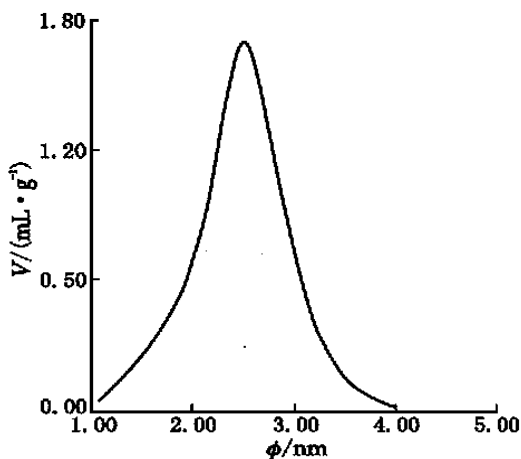


图 2 纳米硅胶样品的孔径分布曲线

Fig. 2 Pore diameter distribution curve of nano-sized silica gel

2.6.2 X-ray 射线衍射分析 该纳米硅胶样品的 X-ray 射线衍射图示于图 3。由图 3 看出,该纳米硅胶在结构上大部分属于无定形二氧化硅。随着温度升高,晶化结构趋势加强(如图中的尖峰部分),这说明硅胶在 600 煅烧时已有部分晶化趋势出现。这可能是无定形物熔结后发

生重排的结果。同时在 600 以上的温度煅烧时,表面羟基以水的形式脱去,使样品失去活性。因此,纳米硅胶的煅烧温度不得超过 600 。

2.6.3 IR 红外光谱分析 在不同温度下煅烧的纳米硅胶红外光谱图示于图 4。由图 4 看出, $3\,750\text{ cm}^{-1}$ 处的尖峰是纳米硅胶表面的自由 —OH 吸收峰, $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰是纳米硅胶表面的缔合 —OH 吸收峰。随着温度的上升,缔合 —OH 吸收峰逐渐降低,说明它容易脱水除掉。而自由 —OH 吸收峰几乎没有变化,说明比较稳定。纳米硅胶表面起吸附作用的是自由 —OH ,在 600 煅烧对它的吸附性能没有太大的影响。

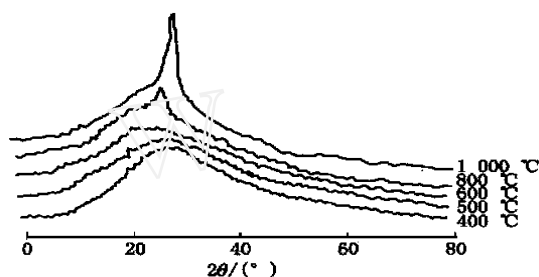


图 3 纳米硅胶样品的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray patterns of nano-sized silica gel

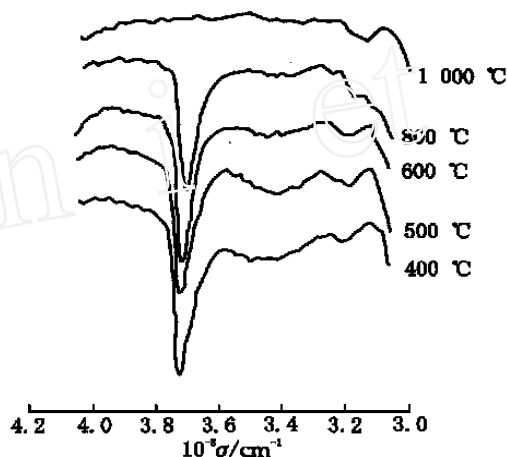


图 4 纳米硅胶样品的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of nano-sized silica gel

2.6.4 纳米硅胶的 TEM 分析 从纳米硅胶的透射电镜照片(放大 14 万倍)可以看出,硅胶粒子是多孔状的三维网状结构,这保证硅胶具有较高的比表面积。

3 结 论

(1)通过正交试验制备具有高吸附活性的纳米硅胶的最佳工艺条件为:水玻璃质量浓度 40 g/L,盐酸浓度 5 mol/L,表面活性剂质量浓度 50 g/L (SA-20),陈化时间 1 h,煅烧温度 600 。

(2)该硅胶的最大比表面积为 $998\text{ m}^2/\text{g}$ 。在 3 mol/L HNO_3 体系中,锆的最大静态吸附容量为 0.344 mmol/g (硅胶粒径为 0.15 ~ 0.25 mm)。

(3)在 600 煅烧时,硅胶主要由无定形二氧化硅构成,但有晶化趋势出现。

参考文献:

- [1] MILONJIC S K, BOSKOVIC M R, STEVANOVIC R V. Dynamic Adsorption of Uranium () and Zirconium () on Silica Gel[J]. J Radioanal Nucl Chem (Articles), 1992, 158(1): 79 ~ 90.
- [2] MILONJIC S K, BOSKOVIC M R. Adsorption of Uranium () and Zirconium () From Acid Solutions on Silica Gel[J]. Sep Sci Technol, 1992, 27(12): 1 643 ~ 1 653.
- [3] BECK J S, VARTULI J C, ROTH W J, et al. A New Family Mesoporous Molecular Sieves Prepared With Liquid Crystal Templates[J]. J Am Chem Soc, 1992, 114: 10 834 ~ 10 843.

- [4] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by A Liquid-Crystal Template Mechanism[J]. Nature, 1992, 359: 710~712.
- [5] NAKANISHI K, SOGA N. Gel Formation Behavior and Effect of Solvent Composition [J]. J Non-Cryst Solids, 1992, 139: 1.
- [6] NAKANISHI K, SOGA N. Effect of Chemical Additives[J]. J Non-Cryst Solids, 1992, 142: 45.
- [7] 沈 钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990. 316.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANO-SIZED SILICA GELS

ZHANG Yu-qing, WANG Lin-shuang, JIANG Yun-peng, WANG Rong-shu

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Silica gels with the high specific surface area and the high adsorption activity have been prepared from water-glass and HCl through the process of adding surfactant. DTA-TGA, BET, XRD, IR, TEM and some other methods are used to characterize the structure and performance of silica gels. The optimum technical conditions are as follows: water-glass content, 40 g/L; HCl concentration, 5 mol/L; surfactant content, 50 g/L; calcining temperature, 600 °C; aging time, 1 h. The specific surface area of the silica gel is found to be 998 m²/g; The static sorption capacity for zirconium reaches 0.344 mmol/g.

Key words: silica-gel; high specific surface; high adsorption amount; zirconium