

多孔二氧化硅干凝胶的制备及其性能研究

沈 军^{1,2}, 陈 睿^{1,2}, 倪星元^{1,2}, 王文琴^{1,2}

(1. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

摘要: 以氢氟酸(HF)为催化剂,采用直接常压干燥法制备比表面积为 $450\sim 800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的多孔 SiO_2 干凝胶.在此基础上研究了原料配比和热处理温度对干凝胶的影响,并对制得的 SiO_2 干凝胶的吸附性能进行了研究.研究表明, SiO_2 干凝胶具有良好的吸附性能以及循环性能,是一种良好的液相吸附材料.

关键词: 干凝胶; 溶胶-凝胶法; 液相吸附; 循环性能

中图分类号: O469

文献标志码: A

Preparation of SiO_2 Xerogels and Study of Their Absorption Properties in Solution

SHEN Jun^{1,2}, CHEN Rui^{1,2}, NI Xingyuan^{1,2},
WANG Wenqin^{1,2}

(1. College of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, Shanghai 200092, China)

Abstract: With HF as catalyst, nano-porous silica xerogels of high specific surface area ($450\sim 800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) was directly prepared at ambient pressure. Based on experiments, the influence of stuff proportion and heating temperature was investigated, and the adsorption capacities of the silica xerogels were studied by ultraviolet spectrophotometer. The results show that the silica xerogels with nano-porous structure have good adsorption properties and cycling performance, which are suitable for liquid absorption applications.

Key words: xerogels; sol-gel process; liquid absorption; cycling performance

接排入河流、湖泊,污染了可用的淡水资源,更加剧了全球水资源的危机.解决水资源短缺的一个有效途径是将废水经深度处理(吸附、过滤等)后循环利用,因而寻找新型的高效液相吸附材料成为重要的研究课题.

气凝胶(aerogels)是一种新型轻质纳米多孔非晶固态材料.自 1931 年 Kistler 首次合成气凝胶以来,气凝胶以其独特的性质受到广大科研工作者的重视,特别是其高达 99% 的孔洞率和 $1\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的比表面积成为气相和液相的理想吸附材料.气凝胶的制备主要经历溶胶-凝胶和干燥两个过程^[1].溶胶-凝胶过程主要影响最终材料的结构,而干燥过程对于最终能否得到轻质、高孔隙率、结构完整的材料至关重要,也是制约气凝胶应用的主要环节.目前获得完整结构气凝胶最有效的干燥方法是由 Kilstler 提出的超临界干燥法^[2].但从设备、费用和安全角度考虑,常压干燥法^[3]是研究者制备气凝胶追求的目标.通常进行常压干燥要进行溶剂替换和表面修饰,不仅操作麻烦、成本增加,而且会产生一定污染,因此在尽可能保存气凝胶优点的前提下,减少这些步骤也是大势所趋.而免去这些步骤直接常压干燥得到的产物结构上与气凝胶类似,只是在某些性能(如密度、比表面积、孔洞率)上要稍劣于气凝胶^[4],因此一般被称为干凝胶.综合考虑成本、工艺和性能,在某些用途上(如液相吸附)干凝胶也是一种良好的选择.

SiO_2 气凝胶的颗粒大小和孔隙分布是决定其各种性能的主要因素.制备气凝胶时的原料配比(主要是前驱体与溶剂的配比)对气凝胶的骨架结构有着很大影响;材料在不同的热处理温度下,颗粒和孔隙大小会发生不同程度的改变,因此热处理温度也是影响气凝胶性能的一个重要因素^[5].本文采取氢氟酸(HF)一步催化法和直接常压干燥法制备了 SiO_2

随着世界人口的迅速增长,人们对淡水的需求日益增加,水资源的供需矛盾将变得更为突出.同时,大量的生活污水和工业废水,未经充分处理而直

干凝胶,研究了原料配比和热处理温度对干凝胶的影响以及干凝胶对有机染料(亚甲基蓝)的吸附性能,并采用不同模型对干凝胶液相吸附机理进行了研究和解释。

1 实验

实验所用化学药品为:正硅酸乙酯(TEOS)、去离子水、无水乙醇、氢氟酸^[6]。其中作为溶剂的无水乙醇与作为硅源的正硅酸乙酯(TEOS)的体积比对干凝胶性能的影响是本实验的研究对象之一,实验中取其为1:1,2:1,3:1,4:1和5:1。其他反应物的体积比固定为:正硅酸乙酯(TEOS):去离子水:氢氟酸=1:0.25:0.04。首先将TEOS,去离子水、无水乙醇按体积比混合搅拌均匀,然后加入催化剂氢氟酸,凝胶时间随着硅源与溶剂的配比不同而变化,凝胶之后将湿凝胶置入无水乙醇中浸泡老化3 d。待湿凝胶充分老化之后,将其置入干燥箱中进行常压干燥,采用不同的热处理温度,干燥时间为5~8 h,干燥完成得到大颗粒状的SiO₂干凝胶。

配制质量浓度为100 mg·L⁻¹的亚甲基蓝溶液作为原始溶液,其他质量浓度的溶液均由此溶液稀释而得。亚甲基蓝溶液质量浓度采用上海752型紫外-可见分光光度计测定,吸收波长为664 nm,测定质量浓度为5~20 mg·L⁻¹的亚甲基蓝溶液的吸光度,将吸光度对质量浓度作图,得到亚甲基蓝溶液的吸光度 A_{664} —质量浓度 c 曲线的线性拟合方程为 $A_{664}=0.1859c+0.0424$,线性相关系数为0.99857,由此方程可以通过测定吸光度计算得到溶液质量浓度。由吸附前后溶液质量浓度变化测定单位质量SiO₂干凝胶对亚甲基蓝的吸附量。平衡吸附量由下式计算: $q_e=(\rho_0-\rho_e)V/m$ 。其中: q_e 是平衡吸附量; ρ_0 是亚甲基蓝溶液起始质量浓度; ρ_e 是平衡质量浓度; V 是亚甲基蓝溶液的体积; m 是SiO₂干凝胶的质量^[7]。

2 结果与讨论

2.1 不同条件制备SiO₂干凝胶的吸附能力

表1为2 g不同制备条件下的干凝胶对200 mL 100 mg·L⁻¹的亚甲基蓝溶液达到吸附平衡时的去除率。从表1可以看出,热处理温度越高,干凝胶对亚甲基蓝的吸附效果有所下降,这是因为热处理温度过高会导致材料结构的致密化甚至纳米孔洞的坍塌;

而溶剂与硅源体积比存在一个最佳比值,这是因为当溶剂与硅源体积比过大时,形成的湿凝胶网络结构较疏松,干燥过程中容易引起较大收缩甚至材料骨架的坍塌,而当溶剂与硅源体积比过小时,形成的湿凝胶网络结构较致密,干燥时引起的收缩较小,但是由于原本孔洞就较少导致干凝胶的比表面积较低从而吸附效果降低。

表1 SiO₂干凝胶对亚甲基蓝的去除率

热处理温度/℃	溶剂与硅源体积比					/%
	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	
100	77	69	87	70	71	
150	63	66	64	67	69	
200	53	66	61	65	69	

2.2 干凝胶的比表面积测试

选取吸附效果最差的溶剂与硅源体积比1:1,200℃的干凝胶和吸附效果最好的溶剂与硅源体积比3:1,100℃的干凝胶,测试比较其在不同相对压力 p/p_0 (p 为压强, p_0 为标准大气压)下的比表面积,测量仪器为TriStar 3000比表面积与孔径分布分析仪。得到的结果如图1和图2所示。

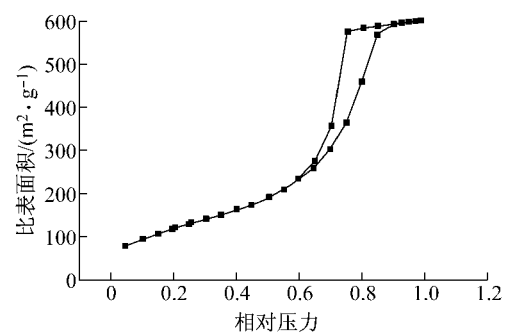


图1 吸附效果最差的干凝胶的氮气吸脱附等温线图

Fig.1 N₂ absorption and desorption isothermal chart of SiO₂ xerogels

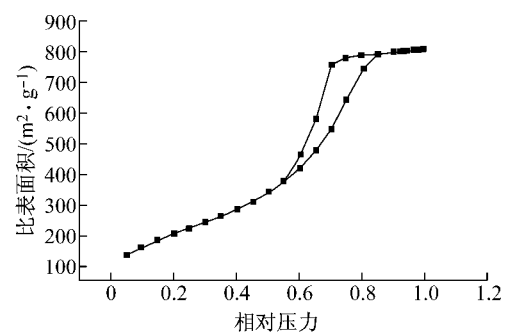


图2 吸附效果最好的干凝胶的氮气吸脱附等温线图

Fig.2 N₂ absorption and desorption isothermal chart of SiO₂ xerogels

由图可见,虽然样品的制备条件不同,但是两条曲线都是吸附分支变化缓慢,而脱附分支在中等大小相对压力处有一陡峭变化,可见两种干凝胶都是口窄腹宽的毛细孔结构^[8]. 1:1,200℃下制备的干凝胶比表面积为 $450.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而 3:1,100℃下制备的干凝胶比表面积达到 $780.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 因此在孔结构相同的条件下,比表面积越大,吸附效果也更好.

图 3 为两种干凝胶的孔径分布,可见,3:1,100℃条件下制备的干凝胶孔径普遍较小(平均孔径 6.384 nm ,孔容 $1.246 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),但是孔体积更大,说明孔的数量比 1:1,200℃条件下制备的干凝胶(平均孔径 8.270 nm ,孔容 $0.931 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)要多.

2.3 SiO_2 干凝胶对亚甲基蓝的吸附机理研究

向不同初始质量浓度的亚甲基蓝溶液中加入

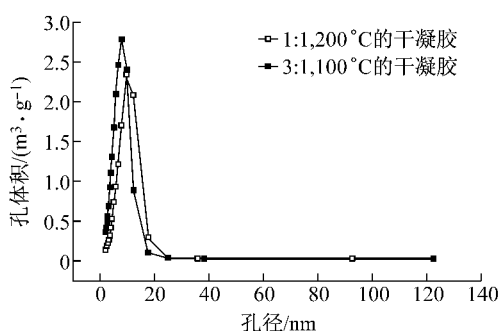


图 3 两种干凝胶的孔径分布图

Fig.3 The pore size distribution of two kinds of xerogels

SiO_2 干凝胶,测量达到吸附平衡时单位干凝胶的吸附容量及平衡质量浓度,见表 2.

表 2 单位 SiO_2 干凝胶的吸附容量及平衡质量浓度

Tab.2 The absorption capacity of SiO_2 xerogels and balance concentration

吸附容量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1.22	2.12	3.88	3.72	5.14	5.33	6.00	6.72
平衡质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3.9	9.4	10.6	21.4	24.3	26.7	30.0	32.8

Langmuir 模型是理想的单分子层吸附模型. 单分子吸附公式为^[9]

$$q_e = ab\rho_e / (1 + a\rho_e) \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; ρ_e 为吸附平衡时的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; a, b 为常数.

其倒数式为^[9]

$$q_e^{-1} = (1/ab)\rho_e^{-1} + 1/b \quad (2)$$

根据 Freundlich 经验修正公式^[9]

$$q_e = K\rho_e^{1/n} \quad (3)$$

式中 K 为常数. 其方程式的线性形式为^[9]

$$\lg q_e = \lg K + (1/n)\lg \rho_e \quad (4)$$

分别用 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合 SiO_2 干凝胶对亚甲基蓝的吸附等温线. 结果如图 4 和图 5 所示. 模拟相关系数见表 3. 可见 SiO_2 干凝胶对亚甲基蓝的吸附更符合 Langmuir 模型, 即单分子层吸附

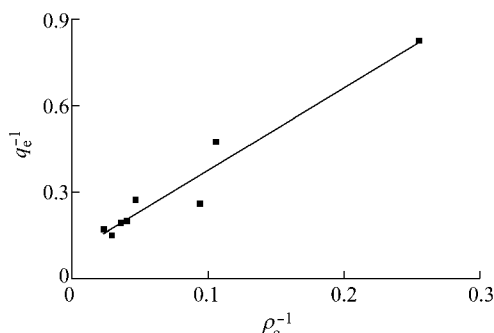


图 5 Langmuir 吸附等温式

Fig.5 Langmuir adsorption isotherm formula

表 3 两种吸附模型的模拟相关系数

Tab.3 Correlation coefficients of two absorption models

吸附模型	线性回归方程	R^2	吸附等温常数
Freundlich	$y=0.7483\ 8x-0.332\ 9$	0.899 32	$K=0.464\ 6, n=1.336$
Langmuir	$y=2.867\ 81x+0.087\ 35$	0.937 97	$a=3.992, b=11.450$

模型,这意味着只有直接与 SiO_2 干凝胶表面接触的分子才能被吸附,说明要提高直接常压干燥制备的 SiO_2 干凝胶的吸附效率,就必须设法提高其比表面积.

2.4 温度对干凝胶吸附能力的影响^[10]

取 5 份 $100 \text{ mL } 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液,各自加入 1 g 干凝胶,分别置于 $30, 40, 50, 60, 70^\circ\text{C}$ 下进行吸附,测得溶液质量浓度趋于稳定,即达到吸附平衡之后取出,测得各个温度下的亚甲基蓝去除率如表 4.

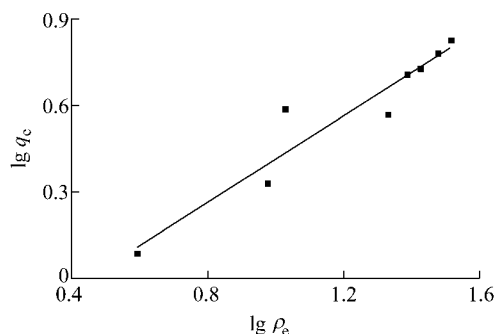


图 4 Freundlich 吸附等温式

Fig.4 Freundlich adsorption isotherm formula

表4 不同温度下干凝胶的吸附能力

Tab.4 The absorption ability of SiO₂ xerogels at different temperatures

温度/℃	30	40	50	60	70
去除率/%	63.5	80.2	42.4	45.7	64.5

由表4可知,当温度为40℃时去除率最大,但是温度继续上升,去除率反而有较大下降,当温度为70℃时去除率与30℃时相当。由此可见,温度在一定范围内对吸附起正相关作用。当超过限定值解吸将大于吸附,因此去除率随温度先增后降;另一方面随着温度的升高吸附剂的空隙结构溶解性增大,这在一定程度上影响到去除率的提高。

2.5 循环吸附能力的测试

为了测试干凝胶的再生能力,选取1份100 mL 100 mg·L⁻¹的亚甲基蓝溶液,加入2 g 3:1,100℃下制备的干凝胶,吸附完成后放入马弗炉中在500℃下进行脱附,再将脱附完成后的干凝胶放入1份100 mL 100 mg·L⁻¹的亚甲基蓝溶液中,如此反复进行5次,每次的去除率如表5。

表5 不同脱附次数后的干凝胶的吸附能力

Tab.5 The absorption ability of SiO₂ xerogels after different times of desorption

脱附次数	0	1	2	3	4	5
去除率/%	87	77	72	69	65	63

由表5可见,除了刚开始几次脱附导致的去除率下降较大外,之后几次脱附后的去除率逐渐趋于稳定且都在60%以上,说明干凝胶有着很好的循环吸附能力。

3 结论

(1)通过直接常压干燥制备了多孔SiO₂干凝胶。其比表面积为450~800 m²·g⁻¹,平均孔径为6~9 nm,孔容为0.9~1.3 cm³·g⁻¹,具有较高的比表面积和吸附特性。对亚甲基蓝具有较好的吸附能力。

(2)直接常压干燥制备的SiO₂干凝胶对亚甲基蓝的吸附比较符合Langmuir模型,即单分子层吸附模型。在40℃环境下吸附效果最佳。

(3)SiO₂干凝胶具有较好的循环吸附能力,可以重复多次使用,工艺简单,成本低廉,是比较良好的液相吸附材料,可以应用于废水处理,从而有效利用

水资源。

参考文献:

- [1] 邓忠生,王珏,陈玲燕.气凝胶应用研究进展[J].材料导报,1999,13(6):47.
DENG Zhongsheng, WANG Jue, CHEN Lingyan. The progress on the research of aerogels' application[J]. Materials Review, 1999,13(6):47.
- [2] Hrubesh L W. Aerogel applications[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225(1): 335.
- [3] Prakash S S, Brinker C J, Hurd A J, et al. Silica aerogel films prepared at ambient pressure by using surface derivatization to induce reversible drying shrinkage[J]. Nature, 1995, 374: 439.
- [4] 陈明华,王黔平.溶胶-凝胶法制备干凝胶的干燥技术探讨[J].陶瓷,2008(3):31.
CHEN Minghua, WANG Qianping. Discussion of drying technology of xerogels prepared by sol-gel method[J]. Ceramics, 2008(3):31.
- [5] 秦国彤,李文翠,郭树才.气凝胶结构控制[J].功能材料,2000,31(1):26.
QIN Guotong, LI Wencui, GUO Shucui. The structure control of aerogels[J]. Journal of Functional Materials, 2000,31(1):26.
- [6] 邓忠生,王珏,沈军,等. HF催化快速制备SiO₂气凝胶[J].无机材料学报,1999,14(4):87.
DENG Zhongsheng, WANG Jue, SHEN Jun, et al. Preparation of SiO₂ aerogel derived from TEOS catalyzed by HF[J]. Journal of Inorganic Materials, 1999,14(4):87.
- [7] 王博,倪星元,张志华,等.纳米多孔二氧化硅气凝胶的表面结构调控及液相吸附特性研究[J].材料保护,2008,41:168.
WANG Bo, NI Xingyuan, ZHANG Zhihua, et al. The surface structure control and liquid absorption properties of nanoporous silica aerogels[J]. Material Protection, 2008,41:168.
- [8] 张志华,倪星元,陈世文,等.SiO₂气凝胶的常压制备、表面结构与吸附性质[J].原子能科学技术,2005,39(6):498.
ZHANG Zhihua, NI Xinghua, CHEN Shiwen, et al. Ambient pressure preparation, surface structure and adsorption properties of silica aerogels[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2005, 39(6):498.
- [9] 张志华.纳米多孔SiO₂气凝胶的常压制备及其吸附特性研究[D].上海:同济大学物理系,2006.
ZHANG Zhihua. Nano porous silica aerogels prepared with ambient pressure drying and the adsorption properties. [D]. Shanghai: Department of Physics of Tongji University, 2006.
- [10] 张昱,李小明,郑伟.碳羟磷灰石对废水中Zn²⁺的去除及机理探讨[J].工业用水与废水,2008,39(4):69.
ZHANG Yu, LI Xiaoming, ZHENG Wei. Discussion on Zn²⁺ removal from wastewater by carbonate hydroxylapatite and mechanism thereof[J]. Industrial Water & Wastewater, 2008, 39(4):69.