

纳米二氧化硅/凹凸土复合材料的制备 以及吸附性能

张国庆^{1,2}, 尹振燕³, 王丽¹, 赵彦军¹, 李秀娟¹, 姚超⁴

(1. 鲁南煤化工研究院, 山东 济宁 272000; 2. 济宁市产品质量监督检验所, 山东 济宁 272000;
3. 山东卡松科技有限公司, 山东 济宁 272005; 4. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以硅酸钠为主要原料,用硫酸调节 pH,通过液相沉淀法在凹凸土单晶表面原位生成纳米粒状二氧化硅,制备纳米二氧化硅/凹凸土复合粉体。利用 XRD、TEM、TG-DTG、氮气吸附脱附曲线等方法对复合粉体进行表征。XRD 表明,二氧化硅以非晶态的形式包覆在凹凸土表面,防止了凹凸土的团聚。TEM 照片显示,包覆后的纳米二氧化硅粒径减小,粒度分布均匀,表面光滑。

关键词:凹凸土;比表面;吸附-脱附曲线;孔径分布;表征

中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2012)01-0046-04

Preparation of SiO₂/attapulgite nanoparticles and their adsorption properties

ZHANG Guo-qing^{1,2}, YIN Zhen-yan³, WANG Li¹, ZHAO Yan-jun¹, LI Xiu-juan¹, YAO Chao⁴

(1. Lunan Research Institute of Coal Chemistry, Jining 272000, China; 2. Jining Product Quality Supervision and Inspection Institute, Jining 272000, China; 3. Shandong Kasong Science and Technology Co., Ltd., Jining 272005, China; 4. College of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Nanoparticles coated with silica were successfully synthesized via the liquid deposition method in which nanoparticles silica was produced on single crystal surface of attapulgite, using Na₂SiO₃ as the main raw material and sulfuric acid as the neutralization agent. The structures and properties of the prepared samples were studied by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), Thermogravimetry-Dispiay transmission generator (TG-DTG) and nitrogen adsorption-desorption isotherm. The XRD results show that there is non-crystal silica on the surface of nanoparticles, which prevents the nanoparticles from agglomerating. TEM images demonstrate that attapulgite coated with silica has smaller particle size, uniform size distribution and polished surface.

Key words: attapulgite; specific surface area; adsorption-desorption isotherm; pore size distribution; characterization

纳米粉体由于小尺寸效应和量子效应引起的特殊光、电、磁性能,在催化剂、磁流体、微波吸收材料、生物医学等方面具有广阔的应用前景。近年来,对具有包覆层的纳米粉体的研究越来越多,因为包覆层的存在能够阻止纳米粒子氧化、晶体长大、腐蚀和团聚,并赋予特殊的性能。用纳米二氧化硅包覆纳米材料制成的纳米复合材料,可以使其同时具有纳米二氧化硅和凹凸土的特点,在某些领域可以用来代替较为昂贵的纳米二氧化硅(白炭黑),提高经济效益;用于涂料行业可提高涂料的耐酸性能,并且在一定程度上提高涂膜的硬度、附着力、耐冲击性和耐老化性^[1]。

凹凸土是一种层链状结构的含水富镁铝的硅酸盐矿物,晶体结构呈棒状、纤维状,长 500 ~ 5 000 nm,直径为 20 ~ 40 nm,属于一种天然的一维纳米增强材料,在分子材料领域得到了广泛应用。它在我

国苏皖一带储量丰富、价格低廉、结构独特、性能优越,因此具有较高的经济价值和良好的应用开发前景^[2-8]。

笔者以硅酸钠为主要原料,采用液相沉淀法在凹凸棒石单晶表面中原位生成纳米粒状二氧化硅,制备纳米二氧化硅/凹凸土复合材料。并对这种复合粉体的结构、形貌和性能等进行研究,为凹凸土的深加工和综合利用,提高了凹凸土的附加值,增加经济效益提供一条新途径。

1 实验部分

1.1 实验原料

凹凸土悬浮液(南大紫金科技有限公司生产,固含量为 6.2%);九水硅酸钠(国药集团化学试剂有限公司生产,A. R.);浓硫酸(国药集团化学试剂有限公司生产,A. R.)。

收稿日期:2011-08-31

基金项目:山东省优秀中青年科学家奖励基金计划(BS2010CL013);江苏省高校自然科学研究重大项目(09KJA430002);江苏省自然科学基金资助项目(BK2009748);江苏省科技支撑计划项目(BE2009099);2010年度高校科研成果产业化推进工程(JH10-53);江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2010123)

作者简介:张国庆(1981-),男,硕士,助理工程师,研究方向为化工检测与材料制备,通讯联系人, liaodazgq@163.com。

1.2 实验方法

在不断搅拌的同时向凹凸土悬浮液中加入硅酸钠溶液,维持反应温度 50 ~ 95℃,滴加 1 mol/L 硫酸溶液至 pH = 7.5 ~ 10.0,硅酸钠与凹凸土的质量比为 $m(\text{SiO}_2):m(\text{凹凸土}) = (0.5 \sim 3.0):1$,熟化 0.5 ~ 2.0 h,然后用硫酸溶液调节体系 pH = 5.0 ~ 7.0,继续搅拌,陈化 12 h,将所得的纳米二氧化硅/凹凸土复合材料过滤,用去离子水反复洗涤去除可溶性盐,干燥、粉碎,即得纳米二氧化硅/凹凸土复合材料。

1.3 分析表征与测试

采用 ASAP2010MC 氮吸附仪(美国 Micromeritics 公司生产)测定纳米材料的比表面积、吸附-脱附等温线和孔径分布。比表面积用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法计算,孔径分布采用 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法计算;利用美国 Nicolet 型傅里叶红外光谱仪(KBr 压片法)表征纳米材料表面的红外光谱的变化;采用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(日本 JEOL 公司生产)观察纳米材料的原始粒径和形貌;通过 SDT Q600 热分析仪(美国 TA 公司生产)测得热失重曲线(TG),样品在空气气氛中升温至 800℃,升温速度为 20℃/min。

2 结果与讨论

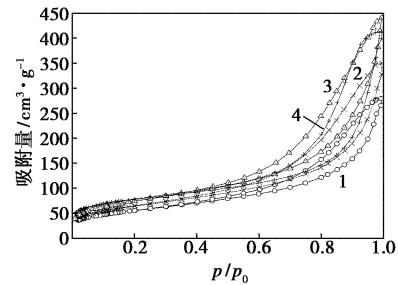
2.1 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线分析

2.1.1 不同投料量下的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

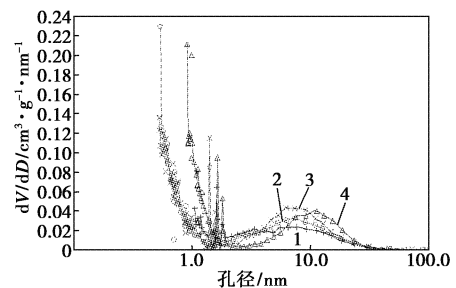
在 70℃、不同投料量下复合粉体的 N₂ 吸附脱附等温曲线和孔径分布曲线如图 1 所示。根据 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)分类,复合粉体的吸附等温线属于典型的 Langmuir IV 等温线,即在较低的压力下发生的吸附为单分子层吸附,然后是多层吸附,至压力足以发生毛细管凝聚时,吸附等温线上表现为一个突越,最后是外表面吸附^[9]。

由图 1(a)可见,复合粉体具有介孔物质的特性吸附曲线,其脱附曲线按 IUPAC 以滞后环的形状分类属于 H3 型,表明样品为狭缝状孔道,具有均匀性,吸附特点主要表现在毛细管凝聚,具有完好的介孔特征,即孔径在 1 ~ 50 nm,见图 1(b)。不同投料量对复合粉体的吸附脱附有一定影响,在投料量为 25% 时,出现 H1 和 H3 的混合类型,随着投料量增加,H3 型消失,在投料量为 200% 时变为典型的 H1 型。随着投料量增加,滞后环不断增加,同时孔径分布变宽,这说明二氧化硅聚集体增加,粒子孔径变大

是由于二氧化硅聚集体变大,吸附能力发生变化。由图 1(b)的孔径分布曲线也可知,复合粉体的孔径分布较宽,主要分布在 1 ~ 100 nm,相对压力(p/p_0)在 0.1 ~ 0.3 出现了阶跃,这是中孔材料的特征之一;在相对压力(p/p_0)为 0.6 左右吸附曲线有一个明显的突越,且在吸附分支与脱附分支之间有一个明显的 H1 型滞后环,这是由孔道中产生的毛细凝聚现象引起的,证实了所合成的材料是具有中孔孔道的固体,而且中孔孔道分布均一,进一步证明了材料的有序性。等温线给出复合材料的 BET 面积为 223 m²/g,而凹凸土的 BET 面积仅为 107 m²/g。比表面积上的显著差异可以解释为凹凸土包覆二氧化硅的聚集体,使样品具有了介孔结构的特征之一,即具有较大的比表面积。



(a) 吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布曲线

1—25%; 2—50%; 3—100%; 4—200%

图 1 不同投料量的复合粉体的氮气吸附-脱附和孔径分布曲线

2.1.2 不同反应温度下的吸附等温曲线和孔径分布

不同反应温度下复合粉体的 N₂ 吸附-脱附等温曲线如图 2 所示。从图 2(a)中可以看到等温线表现为典型的 Langmuir IV 形曲线。当 N₂ 分压 $p/p_0 < 0.4$ 时,吸附量随 p/p_0 的升高而缓慢增加,此时 N₂ 分子以单层或多层吸附在孔的内表面;当 $p/p_0 = 0.4 \sim 0.9$ 时有一明显的滞后环,这是由于 N₂ 在孔道中的毛细凝结作用所致,说明吸附和脱附不可逆过程十分显著。随着反应温度的增加,复合粉体的

吸附量不断减小,孔分布变宽,比表面积先增加后减小,孔容却先降低后增加,在70℃时达最大孔容。这说明,在低温下,二氧化硅的粒径较小,且孔分布较窄,很容易形成二氧化硅的聚集体;在高温下,二氧化硅的粒径较大,均相成核起作用。由图2(a)可见,随着反应温度的增加,吸附量减小,滞后曲线相对变小,这可能是由于温度升高导致分子活跃度增加,凹土表面较易形成大的二氧化硅粒子以及相对较大的聚集体二氧化硅。

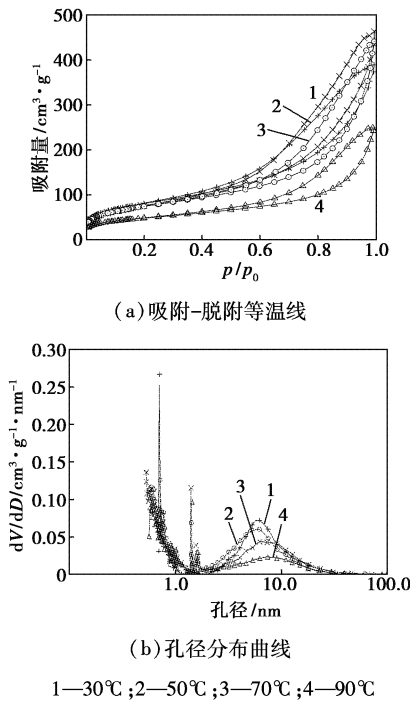


图2 不同反应温度下复合粉体的氮气吸附脱附曲线

图3为反应温度为60℃时,不同投料量下的复合材料的比表面积。从图3可见,随着硅酸钠投料量的增加,比表面积逐渐增大。这是由于硅酸钠用量较少量,二氧化硅主要沉积在凹土的表面,使凹土粒径分布变宽,相应的BJH平均孔径变大,当继续增加投料量时,比表面积逐渐增大,这说明凹土经用SiO₂负载后,表面形成高度缩聚的三维空间网络结构,即形成较长的带支链的—Si—O—Si—链,这种

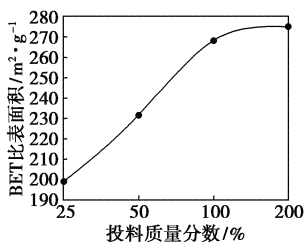


图3 不同投料量下复合粉体的比表面积

长链进而形成网状结构,使得比表面积增大。但当投料量大于100%后,凹土颗粒之间的二氧化硅聚集体大量增加,导致了孔容降低。

由图4可以看出,随着酸化温度的升高,总体上比表面积是呈现下降趋势。随着温度的增加,动力学参数增大,聚集速率增加,小粒子消失速率加快,小粒子的数量迅速降低使得粒径上升很快达到极大值;另外酸化温度的升高,使单体溶解度增加,导致单体沉积效应增强,部分抵消了小粒子的粘附效应,使极大值不是很明显。随时间增加,高温造成的热扰动对粒子结构的破坏作用更加显著,使粒子结构部分坍塌,造成粒子的重排,增加粒子间的连接,最终使粒径增大,从而出现温度升高,最终粒径增大,比表面积降低。从曲线上看,60~70℃的温度范围得到的复合材料的比表面积较大^[10]。

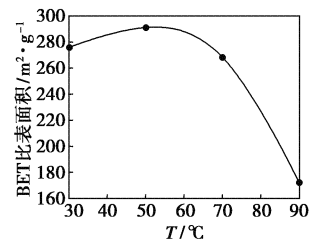


图4 不同反应温度下复合粉体的比表面积

2.2 TEM分析

凹土和复合粉体的TEM图如图5所示。

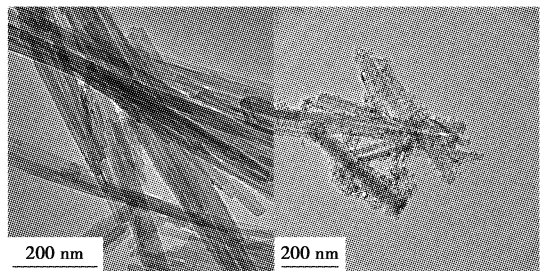


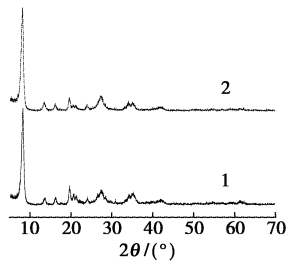
图5 凹土和复合粉体的TEM

从图5可以看出,在温度较低时,凹土团聚现象严重,表面包覆的二氧化硅粒径较小;随着温度的升高,二氧化硅的粒径增大,在90℃,二氧化硅的粒径较大,并有部分二氧化硅粒子的聚集体存在,并没有包覆在凹土表面,凹土团聚现象减轻。这可能是因为在低温下,晶粒的长大主要是小晶粒的相互粘结引起的,此过程是简单的物理过程,所以晶粒的生长速率不大。而在高温下,小晶粒要逐渐长大,这种晶粒长大是一部分晶粒生长,也是另一部分晶粒缩小或消失的过程,是晶界移动的结果^[11]。这一结果与氮气吸附-脱附等温曲线所得的BJH分析结果相一

致。从照片中还可以看出,经过包覆改性后的纳米二氧化硅,粒度均匀,表面光滑,团聚度大大降低。这是因为凹凸粒子之间由于纳米二氧化硅包覆层的存在,降低了粒子的表面能,从而稍微抑制了粒子之间的团聚。

2.3 XRD 分析

凹凸和纳米二氧化硅/凹凸复合材料的 XRD 图如图 6 所示。由图 6 可以看出,凹凸和纳米二氧化硅/凹凸复合材料的衍射峰基本一致。经纳米二氧化硅包覆后粉体的晶型和结构并未发生变化,没有出现硅的氧化物的相关衍射峰,表明纳米二氧化硅以非晶态的形式存在。

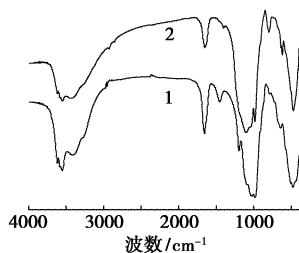


1—纳米凹凸;2—复合材料

图 6 凹凸和纳米二氧化硅/凹凸复合材料的 XRD 图谱

2.4 IR 分析

反应温度为 70℃, 纳米凹凸和硅酸钠用量为 $m(\text{SiO}_2):m(\text{凹凸})=1:1$ 下制备的复合材料的 IR 图如图 7 所示。



1—纳米凹凸;2—复合材料

图 7 凹凸棒土和复合材料的红外光谱图

由图 7 可见, 纳米凹凸在 $1\ 652$ 、 $3\ 433\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰, 分别为 H—O—H 的弯曲振动和 —OH 的反对称伸缩振动。在 $1\ 456\ \text{cm}^{-1}$ 表现为羧酸根特征峰, 说明凹凸存在部分碳酸盐。而在复合材料中消失了, 这可能是由于复合材料制备中所加酸使碳酸盐溶解所致。复合材料出现 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ (O—H 伸缩振动二级倍频) 左右的峰, 这说明表面羟基增加, 导致比表面积增加。相比于凹凸, 复合材料在 473 、 798 、 $1\ 104\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰明显加强, $985\ \text{cm}^{-1}$ 出现

新的吸收峰, 其中 473 、 $798\ \text{cm}^{-1}$ 分别为 Si—O—Si 的弯曲振动、对称伸缩振动, 说明骨架结构的基本单元是 Si—O 四面体; $1\ 104\ \text{cm}^{-1}$ 为高聚态 Si—O—Si 反对称伸缩振动; $985\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰对应 Si—OH 弯曲振动, SiO_2 的特征吸收峰^[12]。这说明凹凸表面存在 SiO_2 , 存在形式为 Si—O 四面体。由此可得, 复合材料表面可能负载有 SiO_2 的聚集体。

3 结论

(1) 投料量、反应温度对复合材料的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线影响较大, 在投料量为 100%, $60\sim 70^\circ\text{C}$ 得到的 SiO_2 复合材料的比表面积较大。

(2) 二氧化硅以非晶态的形式包覆在凹凸表面, 防止了凹凸的团聚。TEM 照片显示, 包覆后的纳米二氧化硅粒径减小, 粒度分布均匀。凹凸粒子之间由于二氧化硅包覆层的存在, 降低了粒子的表面能, 从而稍微抑制了粒子之间的团聚。

参考文献

- [1] 吴玉程, 李广海, 张立德. 纳米镍/介孔二氧化硅复合材料的组装及结构和性: I. 纳米镍/介孔二氧化硅复合材料的制备及结构表征[J]. 复合材料学报, 2005, 6(22): 21-26.
- [2] 肖春金, 田明, 张立群. 硅酸盐纳米纤维增强橡胶复合材料的结构与性能[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 50-54.
- [3] Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Adão Benvindo da Luz, Leila Magalhães Baltar, et al. Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid[J]. Applied Clay Science, 2009, 42(3/4): 597-600.
- [4] Wang L P, Wang Y P, Wang R M, et al. Preparation of polymer brushes on palygorskite surfaces via RAFT polymerization[J]. Reactive and Functional Polymers, 2008, 68(2): 643-648.
- [5] Wang L H, Jing S. Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgite nano-composites [J]. Polymer, 2005, 46(16, 25): 6243-6249.
- [6] 吴季怀, 魏从容, 沈振, 等. 作为硅橡胶增强填料的超细改性矿物粉体研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 413-418.
- [7] 姚超, 曾永斌, 丁永红, 等. 聚苯胺/无机纳米复合材料的研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(12): 1945-1951.
- [8] 王平华, 徐国永, 宋功品. PP/纳米凹凸棒土复合材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(12): 12-15.
- [9] 格雷格 S J, 辛等 K S W 著. 吸附、比表面与孔隙率[M]. 高敬琮等译. 北京: 化学工业出版社, 1982: 119.
- [10] 黄健花, 刘元法, 金青哲, 等. 加热影响凹凸棒土结构的光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2): 408-410.
- [11] 王国光, 水森, 岳林海. X 射线衍射分析非晶二氧化硅结构及其物化性质的研究[J]. 无机化学学报, 2002, 18(10): 991-995.
- [12] 贾宏, 郭楷, 郭奋, 等. 用超重力法制备纳米二氧化硅[J]. 材料研究学报, 2001, 15(1): 120-124. ■