

微孔模拟物 Stöber 二氧化硅的制备及表征

李姗姗^{1,2,3}, 万泉^{1*}, 覃宗华¹, 傅宇虹^{1,2}, 谷渊涛^{1,2}

(1. 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 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵州 贵阳 550001)

纳米孔在岩石、土壤、矿物、生物体内普遍存在(Hochella, 2008; Wang et al., 2003; Xu et al., 2002, 2003; Loucks et al., 2009), 并且表现出异于常规物质的性质。例如, 在地球环境中, 水限制在纳米级别空间的情形极为常见, 如岩石、矿物孔内的水, 蛋白质结合水等; 而水在纳米孔内性质会发生变化, 如熔点、凝固点降低等(Denoyel and Pellenq, 2002)。由于纳米空间限制以及相互作用力, 纳米孔物质表现出特殊的吸附性质等。这些特殊性质势必对地球化学过程产生重要影响, 例如化学风化作用、离子富集、物质的迁移扩散、页岩气的赋存、有机碳的保存、碳的地质封存、矿物的溶解/沉淀及相关成矿过程等(Wang et al., 2003; Loucks et al., 2009; Hochella and Banfield, 1995; 陈骏, 2005; Hochella, 2002; Rother et al., 2012)。然而有关纳米孔的系统研究并不多, 并且主要集中在介孔(2~50 nm)及大孔(>50 nm)的研究, 微孔(<2 nm)的系统研究较少。

我们选择了经典的 Stöber 方法(Stober et al., 1968), 利用正硅酸乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS)在碱性条件(NH_3)下水解、缩合, 通过改变各反应条件可控合成了系列纳米孔二氧化硅作为微孔模拟物研究对象, 并对 Stöber 二氧化硅进行了煅烧、水化等处理。所得样品采用比表面仪

(Quantachrome, Autosorb iQ₂-MP)、傅里叶变换红外光谱(Bruker, Vertex 70)、同步热分析仪(Netzsch, STA449 F3)、透射电镜(JEM-2000FXII)、元素分析仪(Elementar, vario MACRO cube)、密度测试、热-红联用等分析手段进行了表征。研究目的在于揭示纳米孔二氧化硅孔与表面性质随影响因素的变化规律, 为解释自然界普遍存在的纳米孔现象和模拟相关地球化学过程提供重要的实验依据和理论基础。

研究结果表明:(1)通过调节反应物(TEOS、 NH_3 、 H_2O)浓度、反应时间、反应温度、洗涤方式等实验参数可控合成了不同粒径(30~600 nm), 单分散性较好(RSD: 4.7%~13.9%)的纳米孔二氧化硅球形颗粒, 并通过大量实验总结出二氧化硅粒径随各因素的变化规律;(2)采用比表面仪及密度测试对二氧化硅的孔性质(孔径、孔表面积、孔形貌、孔隙率等)进行了表征, 并对其成因机制和变化规律进行了研究;(3)确定了样品中物理吸附水与化学吸附水(孔表面OH基)的含量、脱除温度及相应的热化学变化, 小于200℃热处理脱除物理吸附水, 200℃后开始脱除孔表面OH基; 400℃煅烧后再水化基本恢复孔表面OH基, 煅烧温度越高, 水化后孔表面OH基的恢复程度越低, 较高的煅烧温度将造成孔的塌陷。

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目

作者简介: 李姗姗, 女, 1981年生, 博士研究生, 主要从事纳米地球科学的研究。

* 通讯作者, E-mail: wanquan@vip.gyg.ac.cn