

探究硅胶变黄的原因

王辰¹ 方海宇² 周颢³

1. PB06206303 中国科学技术大学化学与材料科学学院材料系

2. PB06206297 中国科学技术大学化学与材料科学学院材料系

3. PB06206231 中国科学技术大学化学与材料科学学院高分子系

【摘要】目的，寻找硅胶在成品之后变黄的原因，并试图改进制作条件降低变黄的可能性。结论，硅胶变黄主要是由于在加热烘干时其中的 NO_3^- 发生了分解，生成了黄色物质。同时，降低加热温度，缩短加热时间能有效降低硅胶变黄的可能性。

【关键词】硅胶变黄 加热

硅胶是一种广为使用的材料，故在新材料的研究上，也涉及很多硅胶的制备问题。同时，也有很多方法来制备所需要的硅胶。例如在本实验中采用溶胶凝胶方法，但在进行溶胶凝胶反应实验时，可以看到有很多同学的硅胶产品会呈黄色，影响产品的应用范围。由于变黄具体原因还不清楚，所以如何避免这样的问题也也无从谈起。本实验首先分析变黄样品与正常样品的表征结果，从可能的原因中尝试判断到底是什么原因导致硅胶变黄的，并进行理论上的说明和分析。并设法找出能够控制的因素来避免变黄，以期更好的指导溶胶凝胶法的使用。

1 实验部分

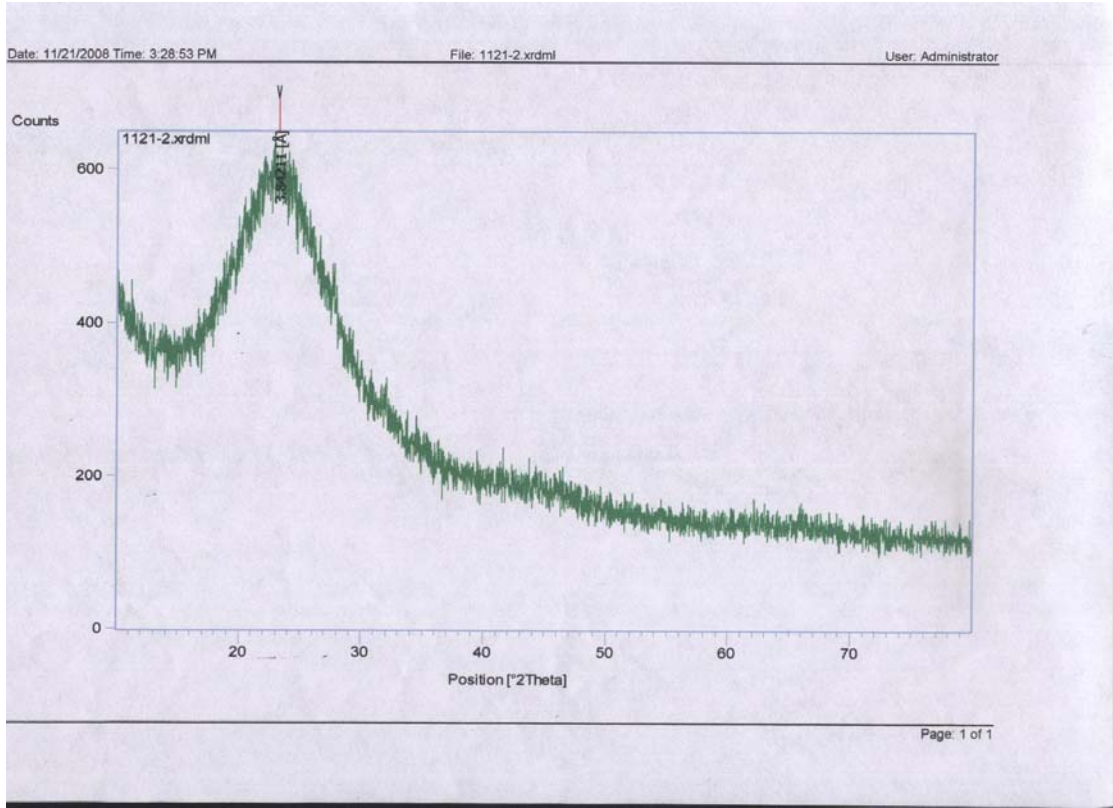
1.1 表征部分

造成硅胶呈现两种不同颜色的因素经推测有：硅胶空间形态、金属钨离子的影响、硝酸根的影响等，实验通过多种表征手段分别对两种样品（黄色及白色硅胶）进行测试，分析其可能因素。

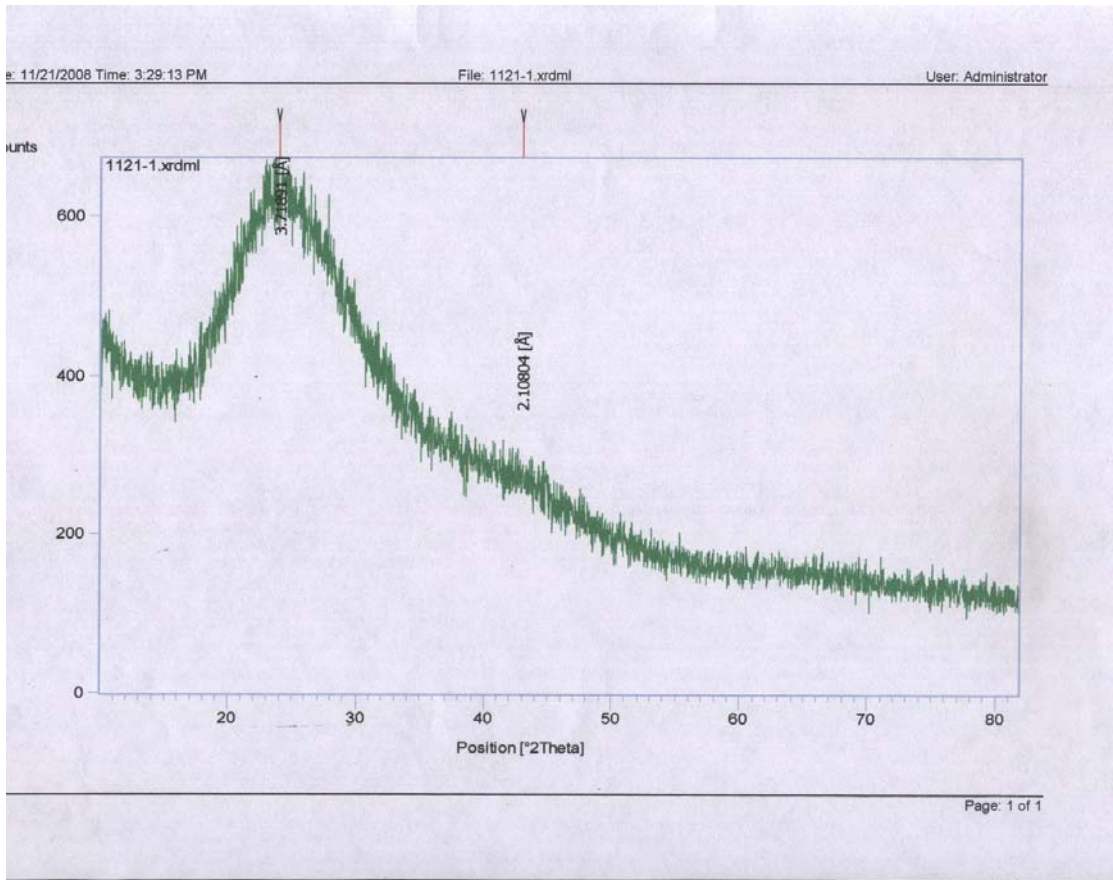
1.1.1 硅胶空间结构——X-RD 及 SEM

(1) X-RD (X 射线衍射法)

白色硅胶：



黄色硅胶:



从而得知, 硅胶为非晶态结构, 经比较得知, 白色和黄色样品在非晶混合方式上无明显

区别。

(2) SEM (扫描隧道显微镜)

白色硅胶



黄色硅胶



经比较得，两样的空间结构类似，黄色硅胶相比较致密一些，而白色硅胶晶粒性质更明显，但是由于实验采用粉末样品测试，考虑研磨对硅胶空间结构可能造成的破坏，实验结果可能有较大偏差。

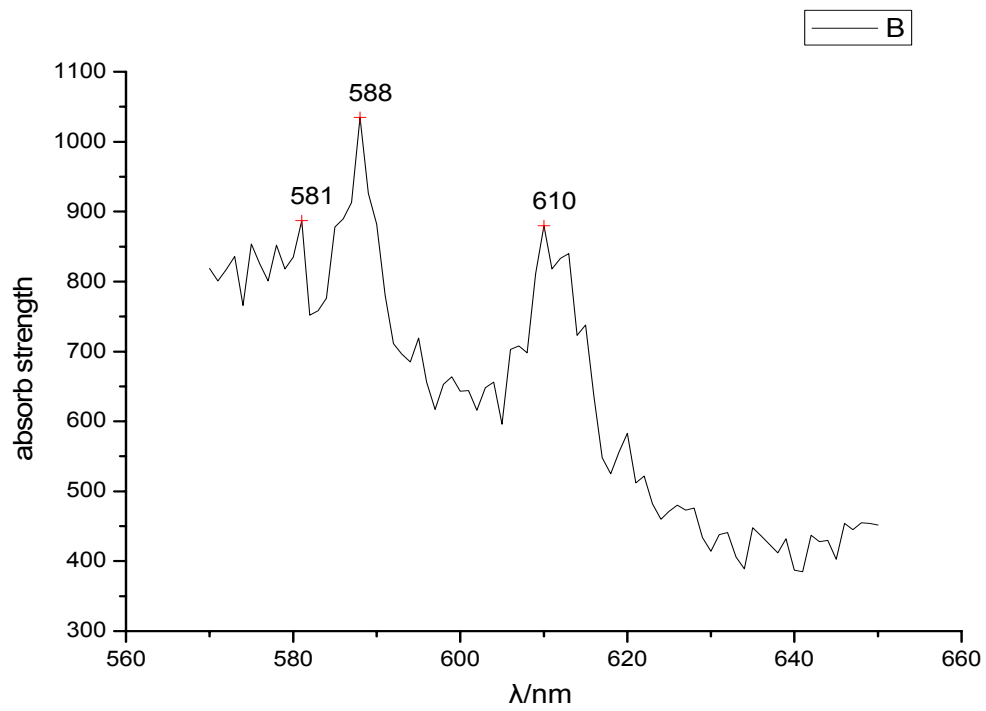
由此，由(1)(2)可基本排除硅胶空间结构对颜色的影响。

1.1.2 金属钕离子的影响——荧光分析

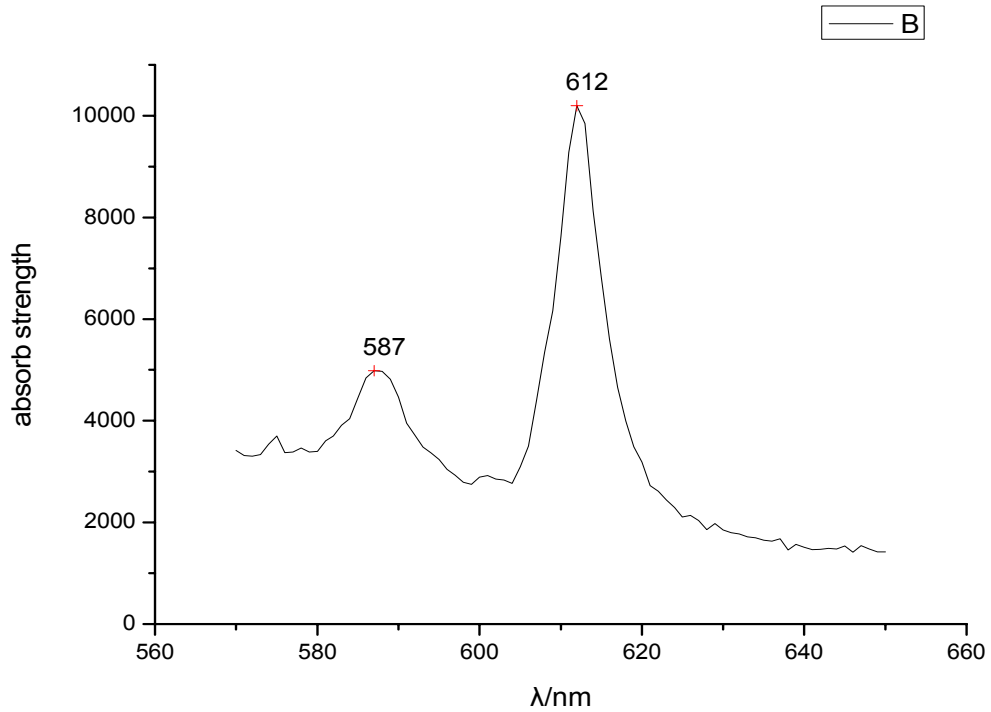
(1) 原子荧光光谱分析

当自由原子吸收特征波长的辐射之后被激发到较高能态，接着又以辐射形式去活化，就可以观察到原子荧光。当原子周围的配位环境改变是时，金属原子的外层电子云会改变形状，从而影响荧光的位置。反之，从荧光光谱也可以判断原子的配位情况是否相同。

白色硅胶



黄色硅胶

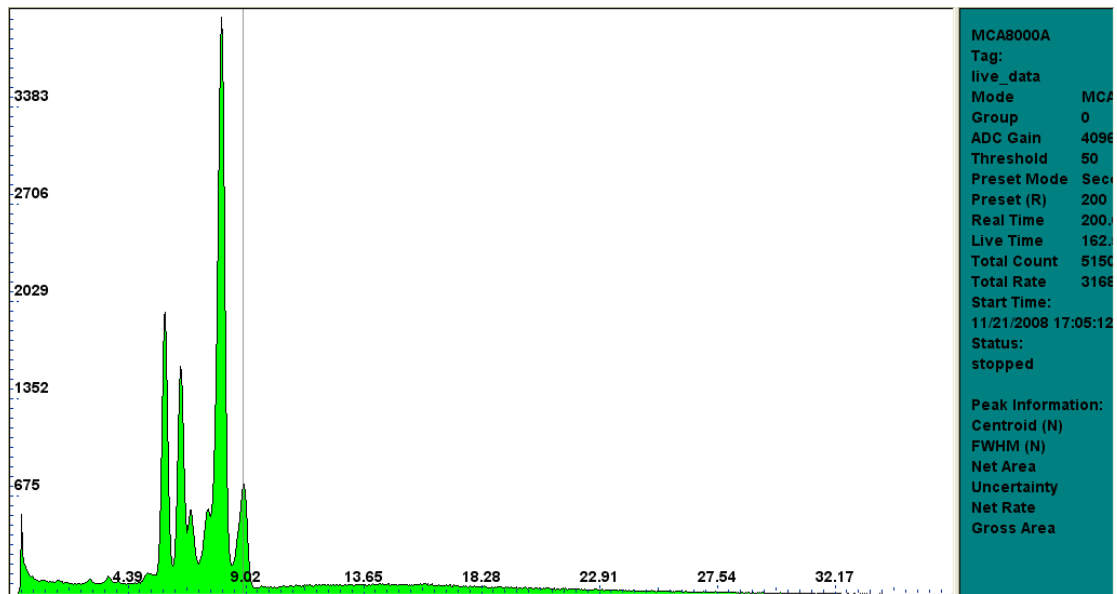


由图上信息得，铈离子的荧光特征峰有少许位移，这说明铈离子所处化学环境有些许不同。

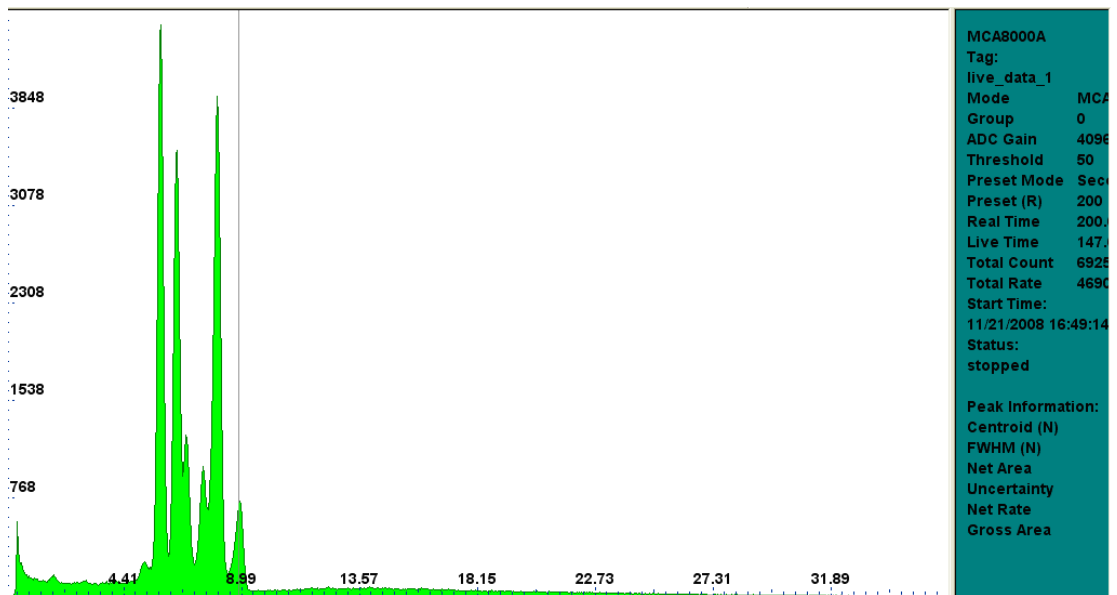
1. 1. 3X 射线荧光光谱分析

由于测试时只有铜靶，未能到达铈的特征峰值，故该项表征无法提供有用信息。

白色硅胶



黄色硅胶



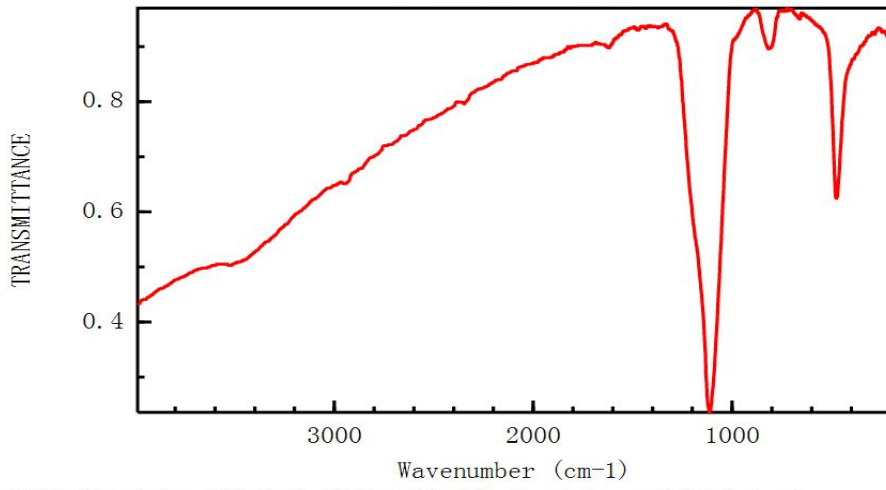
分析：单从样品表征很难判定铈离子对硅胶颜色的影响，故将设计不添加氧化铈的实验对照组以探究其影响。

1. 1. 4 硝酸的影响（IR——红外光谱法）

红外光谱是分子振动光谱，不同化学键的不同振动类型具有特征红外吸收，将白色和黄色样品的红外谱图与硅胶的标准谱图相对照，发现主要区别就在于两样品都多了波数为1384左右的一个吸收峰，而且该峰在白色样中较强，在黄色样中较弱。

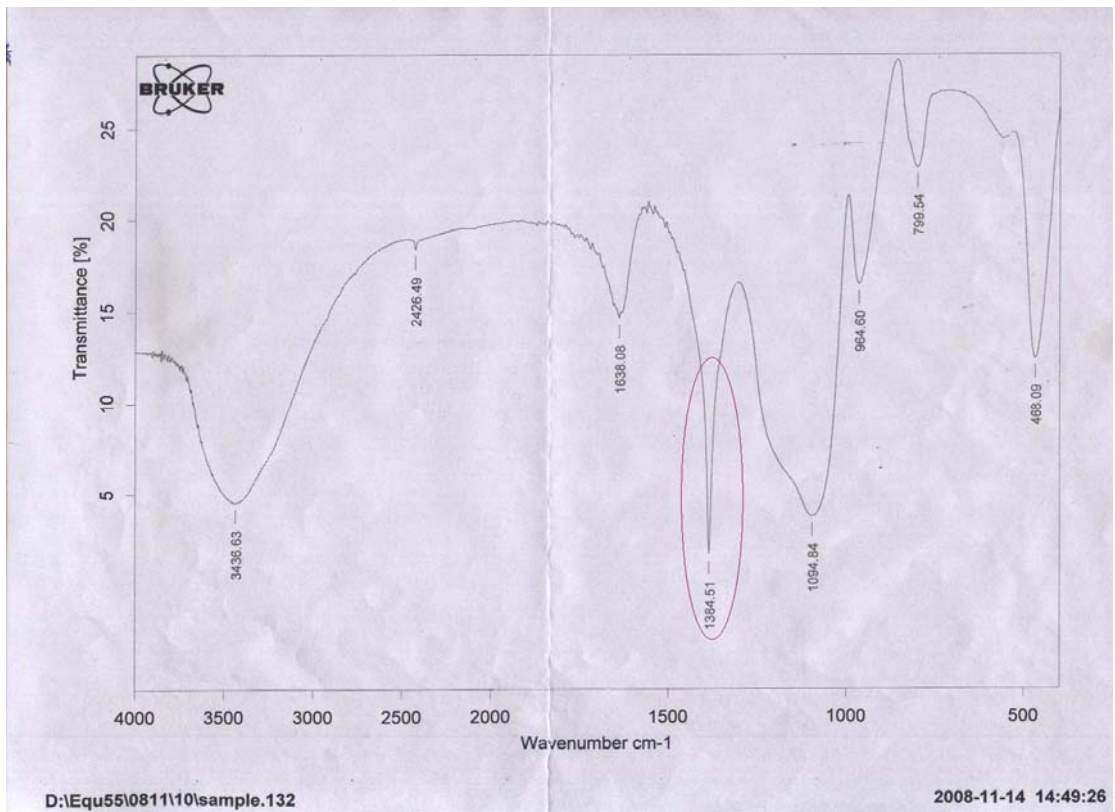
硅胶标准红外谱图

HYDROLYZED SILICA (Cab-O-Sil)
INFRARED SPECTRUM

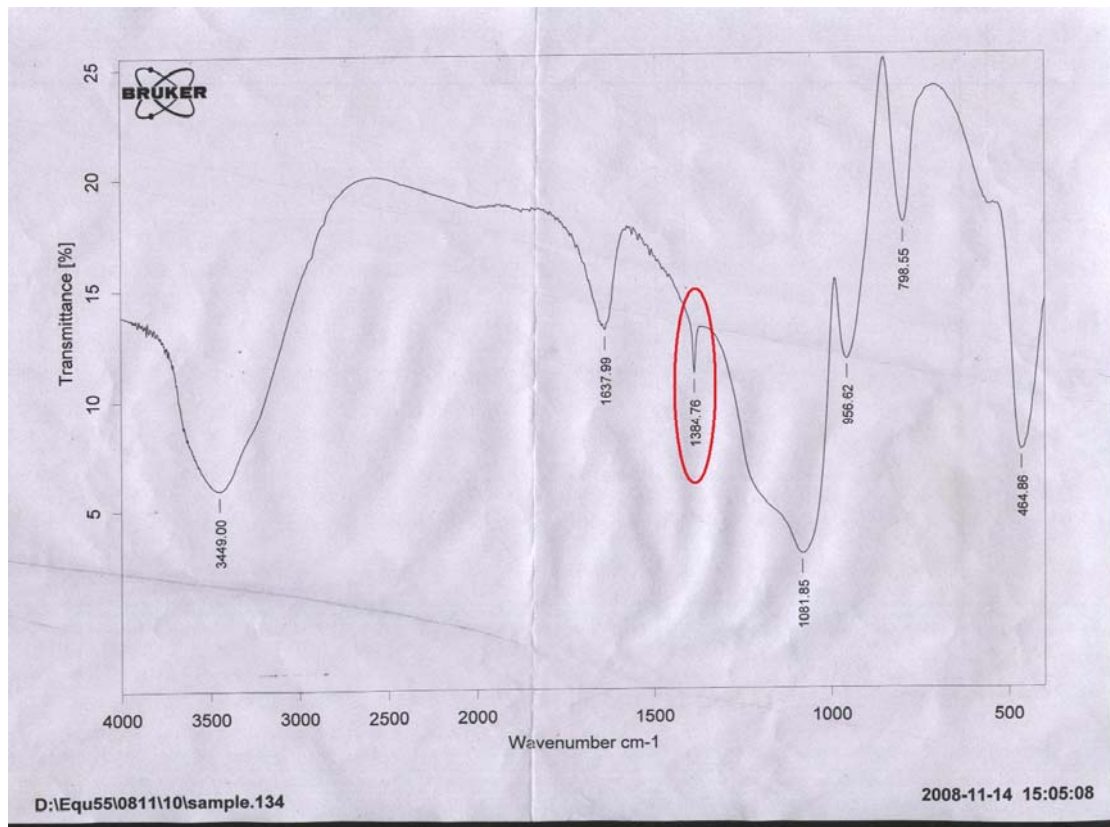


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

白色样品谱图

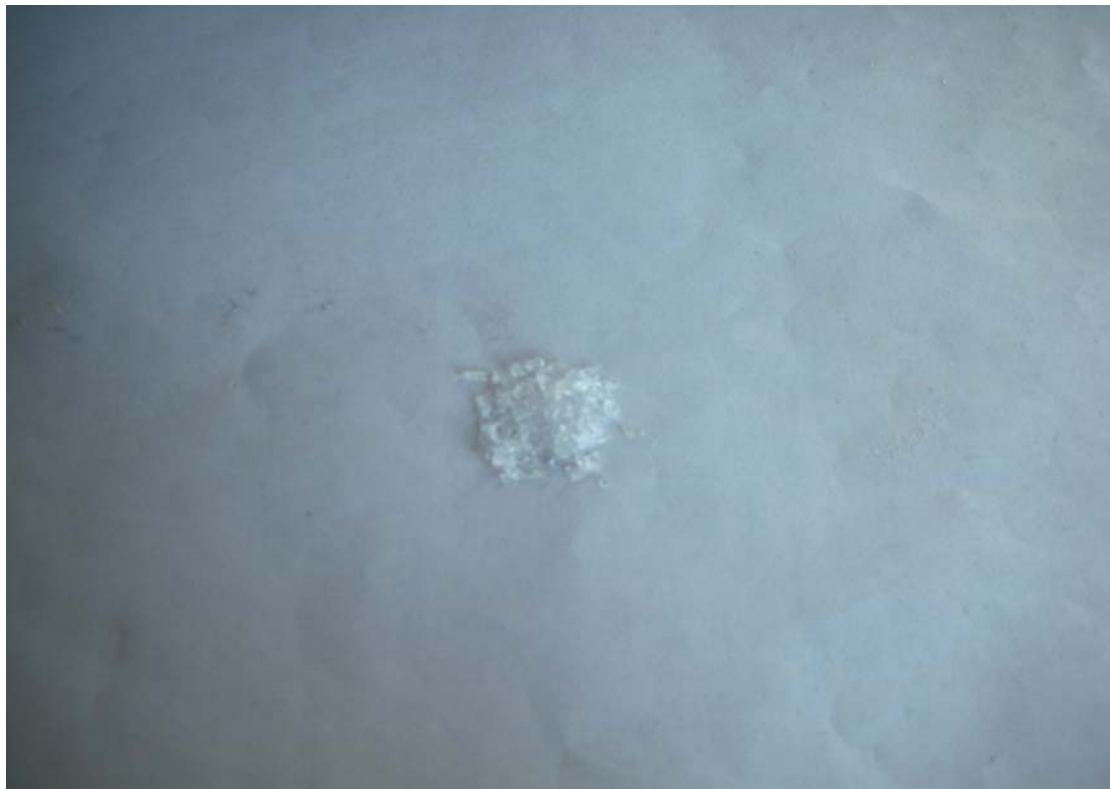


黄色样品谱图

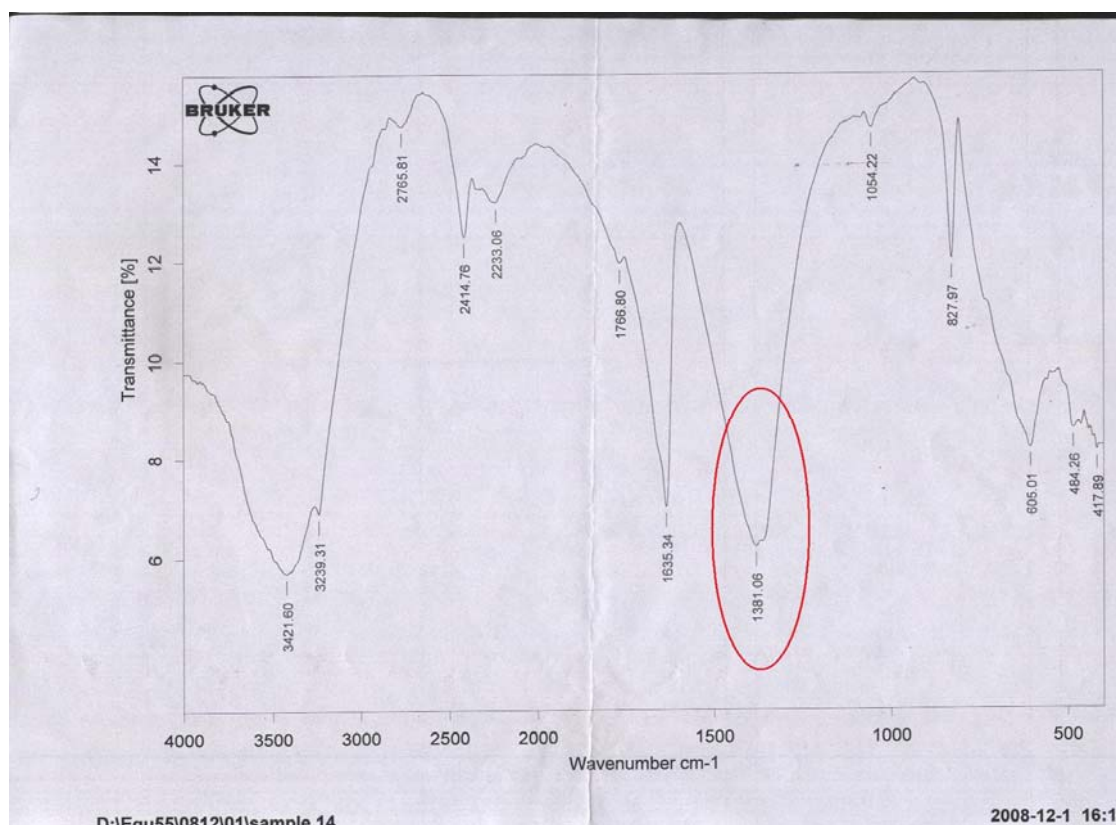


经查阅“常见官能团红外吸收的特征频率表”（《仪器分析》 清华大学出版社 2002），1384 的峰归属为 ν O—N₂（NO₃ 结构中 N—O 键的面外弯曲振动）为验证上述推断，测定分析纯的 Mg（NO₃）₂ · 6H₂O。

分析纯的 Mg（NO₃）₂ · 6H₂O，如图



红外谱图如下：



从图中可得，除去水峰及二氧化碳峰等的影响， NO_3^- 的特征吸收峰为 1635 ($\nu \text{N}=\text{O}$) 及 1381，故有此可确定能用 1384 处的峰强大小来表征 NO_3^- 的含量。

几点说明：

1) 硅胶谱图中的其他各特征峰归属如下：3400—3500： $\nu \text{O}-\text{H}$ (H_2O)
1080—1095： $\nu \text{Si}-\text{O}$

2) 由于 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为纯粹无机体系，而硅胶样品的组成则较复杂，故红外吸收中几个波数的偏差并不影响特征峰的归属。

3) 1637 左右的峰虽然同为 NO_3^- 的特征峰，但由 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 红外谱图可得该峰只有 1384 的峰的一半强，而且 NO_2 等其他含氮结构中也会有 $\text{N}=\text{O}$ 键，故侧重分析两样品 1384 处的峰差异。

假设推断成立，则两样品的 NO_3^- 等含氮化合物含量不同，这也很好地解释了为什么原子荧光光谱中铈的由于化学环境的不同峰值发生了位移。(因为可能发生了这样的反应， $4\text{Eu}(\text{NO}_3)_3=2\text{Eu}_2\text{O}_3+12\text{NO}_2\uparrow+3\text{O}_2\uparrow$)

综上所述，由于相较于白色样品，黄色样品的 1384 处峰强明显变小，说明 NO_3^- 大部分分解，而且 1637 处峰强基本不变，推断为 NO_3^- 分解为 NO_2 等含氮结构，这也可能是硅胶变黄的最重要原因。

1.2 改进部分

基本实验步骤：

(1) 称量 0.0265g 氧化铈于 50ml 的三口烧瓶中，再向其中加入 1.5mol/L 硝酸 5ml，剧烈搅拌，充分溶解。

(2) 待氧化铈完全溶解后(溶液澄清)，再向烧瓶中依次加入正硅酸已酯 5ml、无水乙醇 5ml、

水 5ml, 于 80°C 水浴反应, 成溶胶。

(3) 将溶胶倾入培养皿于干燥箱与一定温度下烘烤若干小时, 成干凝胶。

基本实验仪器:

搅拌器, 三口烧瓶, 磁力搅拌集热式加热器, 恒温烘箱

如图:





1. 2. 1 反应温度对产品颜色的影响。

1. 2. 1. 1 原理：

温度升高，水解速率相应增大，胶粒分子动能增加，碰撞几率也增大，聚合速率快，从而导致溶胶时间缩短；另一方面，较高温度下溶剂醇的挥发也加快，相当于增加了反应物浓度，也在一定程度上加快了溶胶速率，但温度升高也会导致生成的溶胶相对不稳定，且易生成多种产物的水解产物聚合。考虑到反应温度对实验产物也有可能会有影响，就是说在不同的温度下，反应的具体过程发生了改变或者是产生了某种副产物（可能是新产生的产物也可能是原产品变性了）。所以反应温度有可能对最终产品的颜色会有一些的影响。

又因为在平时实验的过程中，同学们在做实验时温度一般都控制在 85℃左右，并且温度太低实验的耗费时间太长，所以反应的温度变量控制为 85℃，90℃，95℃四组。

1. 2. 1. 2 操作过程：

基本操作过程与上面的基本操作步骤一样，只是把水浴温度分别调到三个值。

1. 2. 1. 3 实验结果：

在烘箱中烘烤 16h 之后比较四组产品的颜色。其实际的情况如下面的照片：



有上面的照片可见，三组样品都变黄了，并且变黄的程度差不多，这说明水浴反应温度对产品的颜色影响不大，这个因素可以被排除。

1.2.2 烘烤时间对产品颜色的影响。

1.2.2.1 原理：

在烘烤的过程中，硅胶中的一些物质仍然可以反应，比如，在实验的表征阶段，已经可以初步判断是 N 元素的某些化合价的变化导致产品颜色的变化。如果此反应是在烘烤的温度下可以进行但反应速度较慢，则烘烤时间对产品的颜色变化就会有有很大的影响。所以在实验过程中选择不同的烘烤时间。三组烘烤时间分别为 5 小时，16h，30h。

1.2.2.2 操作过程：

基本操作过程一样，只是分别控制烘烤时间。

1.2.2.3 实验结果：

取出烘烤后的三组样品，其照片分别如下：



由上面的照片可以看出，烘烤 5 小时的样品基本上是无色透明的，而后面两组都有变黄现象，并且随着烘烤时间的加长其变黄程度加大。所以烘烤时间对产品颜色有很大的影响。

1. 2. 3 烘烤温度对产品的影响

1. 2. 3. 1 原理：

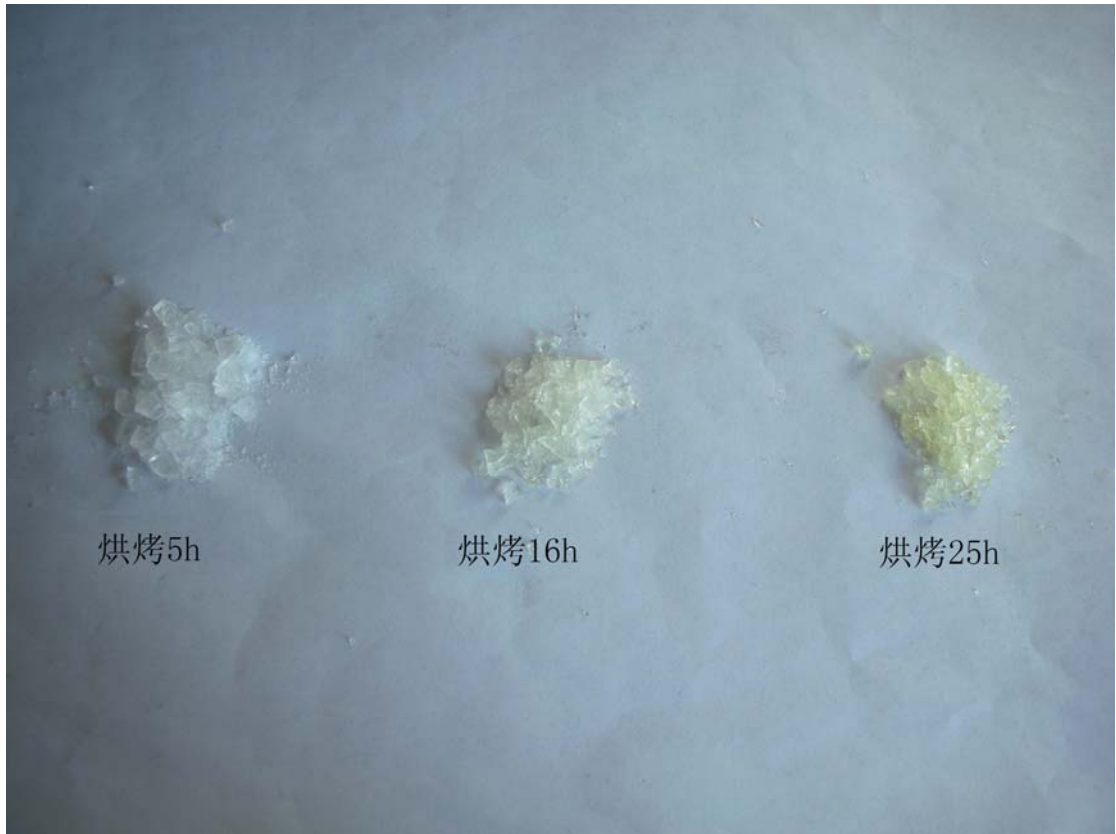
在烘烤的过程中硅胶中的一些物质仍然可以反应，而一方面在化学反应的过程中温度可以决定反应的 ΔG 的正负，即可决定反应是否可以发生，所以控制不同的温度，可能发生不同的反应或者可以控制某些反应的发生。另一方面，由于温度可以影响化学反应的速度，在有副反应的情况下，可以决定样品变黄的时间。所以烘烤温度也是实验中要控制的变量之一。其三组烘烤温度分别是 80°C ， 100°C ， 120°C 。并且分别在 5 小时和一天后取两次产品，5 小时取出的样品可以观察是否变黄，而 16h，25h 后取出的样品可以观察变黄的程度。

1. 2. 3. 2 操作过程：

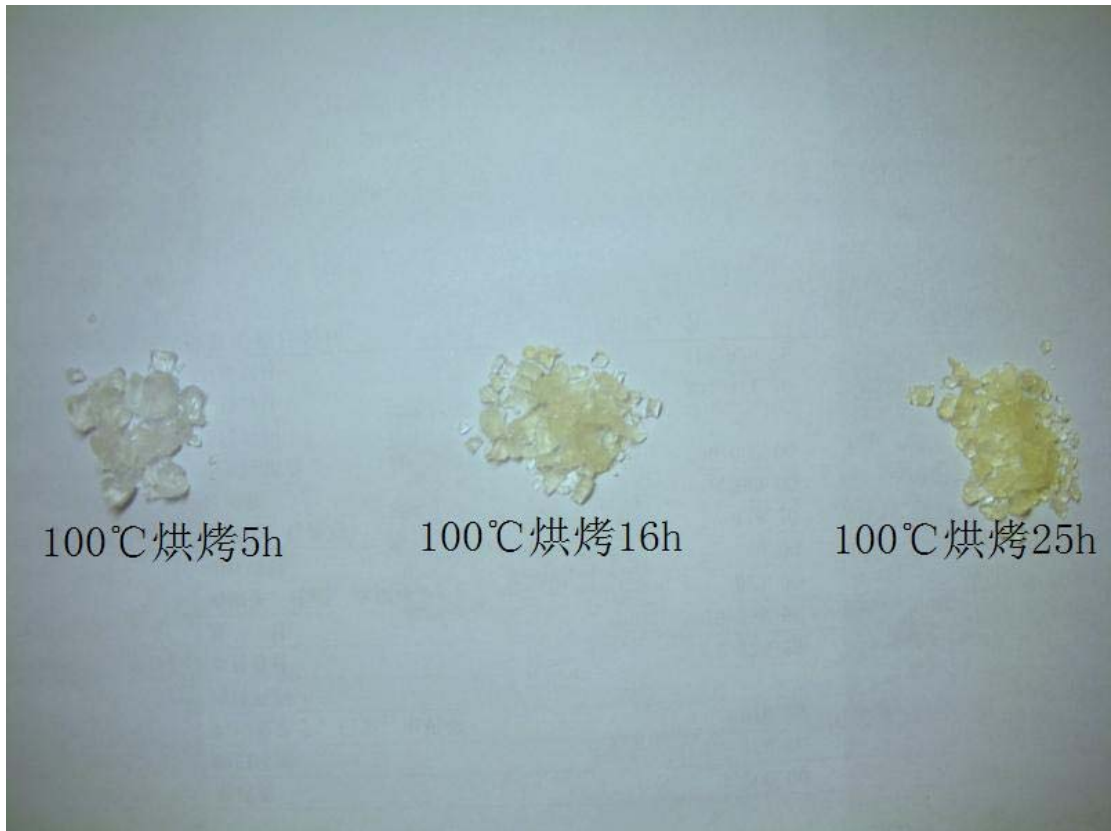
基本操作一样，只是在烘烤时，控制三组温度变量，在烘烤后 5 小时，16 小时，25 小时分别取出样品比较颜色。

1. 2. 3. 3 试验结果：

80 $^{\circ}\text{C}$ 结果



100°C结果



120℃烘烤结果



由上面可以看出烘烤时间越长，烘烤温度越高，产物变黄越多。但在 120℃连续烘烤超过 100h 后，硅胶的性状发生了巨大变化，包括变硬，变白，致密等，这说明在 120℃长时间烘烤，可能会改变硅胶的结构，即使不变黄，也是不可取的。

1.2.4 反应酸对产品颜色的影响：

1.2.4.1 原理：

在实验的表征部分实际上已经初步确定了产品变黄是因为 N 元素的价态的变化，所以在这一组实验中，直接将反应酸 HNO_3 换成 HCl ，如果样品仍然变黄，那么就可彻底排除实验 N 元素的影响，如果样品在各种实验条件下均不变黄，那么就可确定是因为 N 元素的影响而使样品变黄。

1.2.4.2 操作过程：

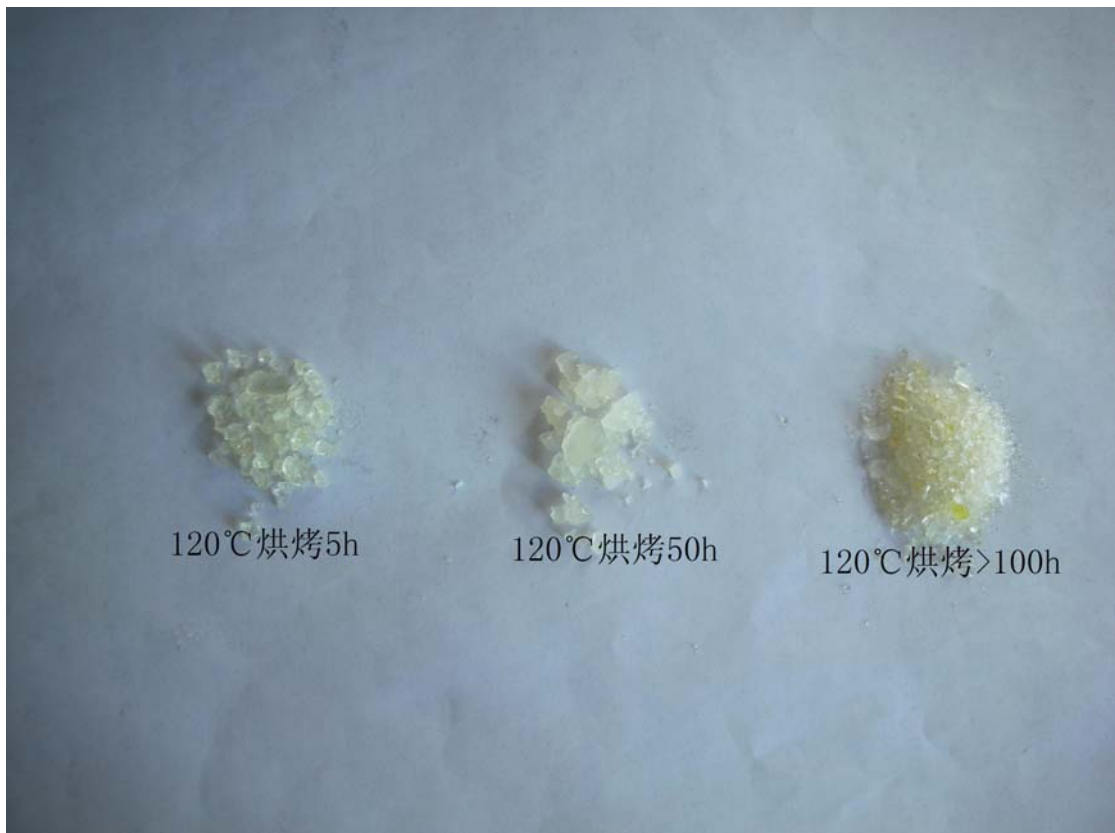
基本操作一样，只是在加酸时应加入同等摩尔量的 HCl 。

1.2.4.3 实验结果：

取出 HCl 样品在 100℃下烘烤 5h，25h 的样品照片如下：



由上面的照片可以看出，无论在 80°C 下烘多久，样品依然是无色透明的。
取出在 120°C 下烘烤 5h, 50h, >100h 的样品照片如下：



由上面可以看出，在 120°C 下烘烤过长时间，样品开始略微变黄，但是同 120°C 加入硝酸的样品相比，变黄的速度很慢，这可能是 120°C 的温度下，已经开始有别的因素（包括结

构改变等)导致硅胶变黄了,但显然不是主要因素。

由上面的试验结果可以看出,换成 HCl 以后产品不会变黄 (<100℃),可以确定产品的变黄是由于 N 元素的某些变化造成的。

1.2.5 铈离子对颜色的影响

1.2.5.1 原理:

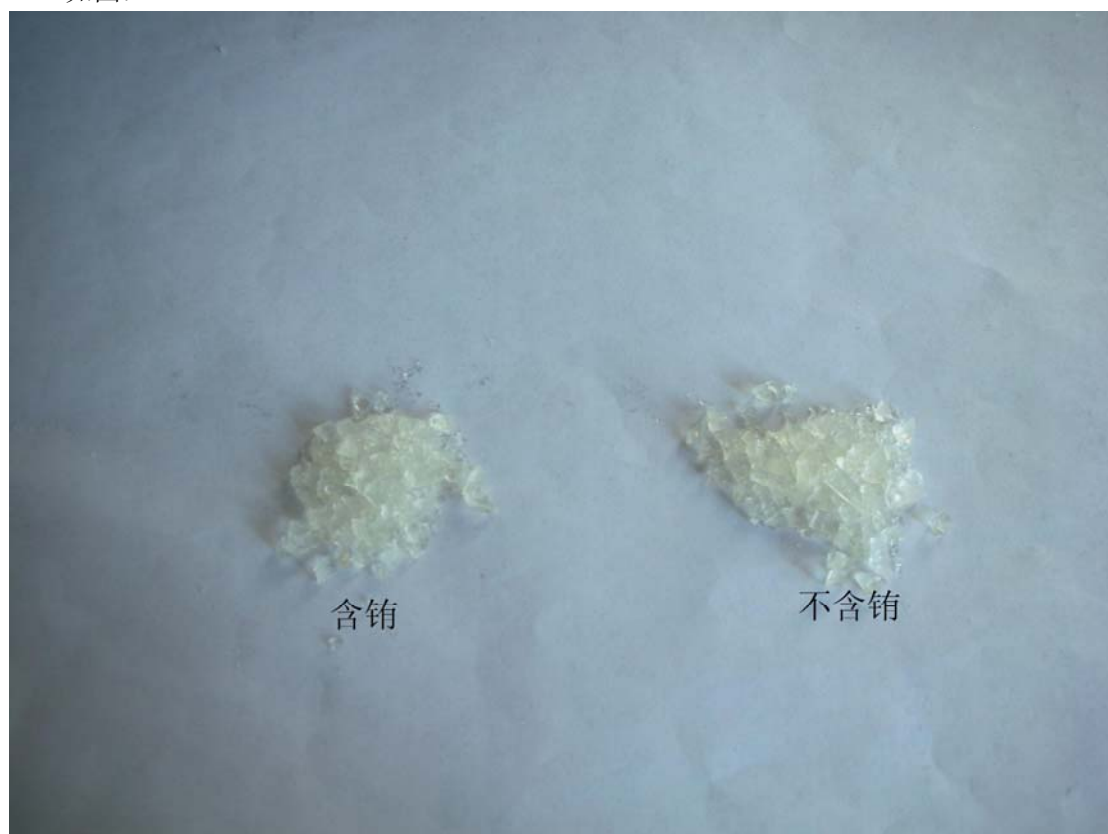
首先查资料,发现水溶液中铈离子是无色的,在阴离子无色的简单晶体中,其也是无色的,但这并不能完全排除铈离子的可能性。于是设计了以下对照实验:

1.2.5.2 操作过程:

基本操作一样,只是在两组中有一组不加铈离子,其他条件为 100℃ 烘烤 16h。

1.2.5.3 试验结果:

如图:



可见,二者情况相同,都略有微黄,证明铈离子不是影响因素。

2 结果与讨论。

2.1 实验表征部分

总结: IR 谱图证明变黄硅胶中 NO_3^- 含量较少,通过 XRD 与 SEM 图看以证明无色硅胶与黄色硅胶的结构是相同的,这样否定了由于围观晶体结构不同导致的颜色不同。故黄色很有可能是由于 NO_3^- 分解产生黄色物质产生的。

2.2 实验改进部分

总结: 由于控制水浴生成溶胶的过程生成物没有变黄,但是在控制烘烤过程(包括时间和温度)后产品变黄,说明是在烘烤过程中产品发生了变化。故烘烤温度和烘烤时间是我们应主要控制的两个变量。

3 结论

硅胶变黄很大一部分因素是由于硅胶中的 NO_3^- 分解为有色物质导致的, 可以通过减少烘烤时间和烘烤温度降低变黄的可能性。