

# 破解硅胶变黄之谜

——探究硅胶变黄的原因

初衷：实验中采用溶胶凝胶方法制备硅胶时，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。所以我们希望找到硅胶变黄的原因，并以此指导我们改进实验条件。

# 可能的原因有什么呢？

(1) 硅胶空间形态的影响

└─ 微观结构？  
└─ 折光？

(2) 有色物质的影响

└─ 硝酸根？  
└─ 铀离子？  
└─ 其他物质？

.....

# 解决方案



## 微观表征分析

红外光谱

XRD

XDF

SEM

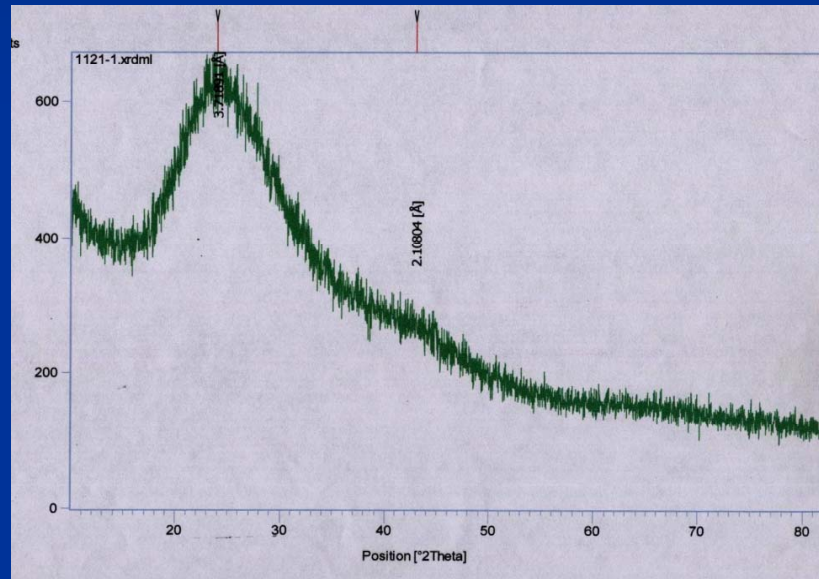
荧光光谱

# 主要可能原因推测对应的表征手段

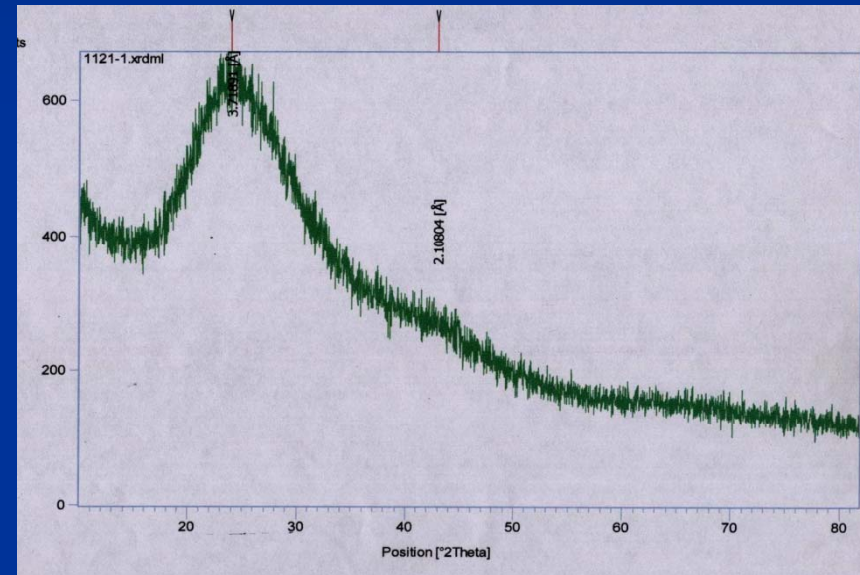
- 硅胶空间形态——X-rd及SEM
- 金属铈离子的影响——原子荧光及X射线荧光光谱
- 硝酸的影响——红外光谱

# X射线衍射

白色硅胶



黄色硅胶



经比较得：硅胶为非晶态结构，白色和黄色样品在空间结构上无明显区别



# 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。



# 主要原因推测及表征手段

- 硅胶空间形态——X-rd及SEM



基本排除硅胶空间结构对颜色的影响

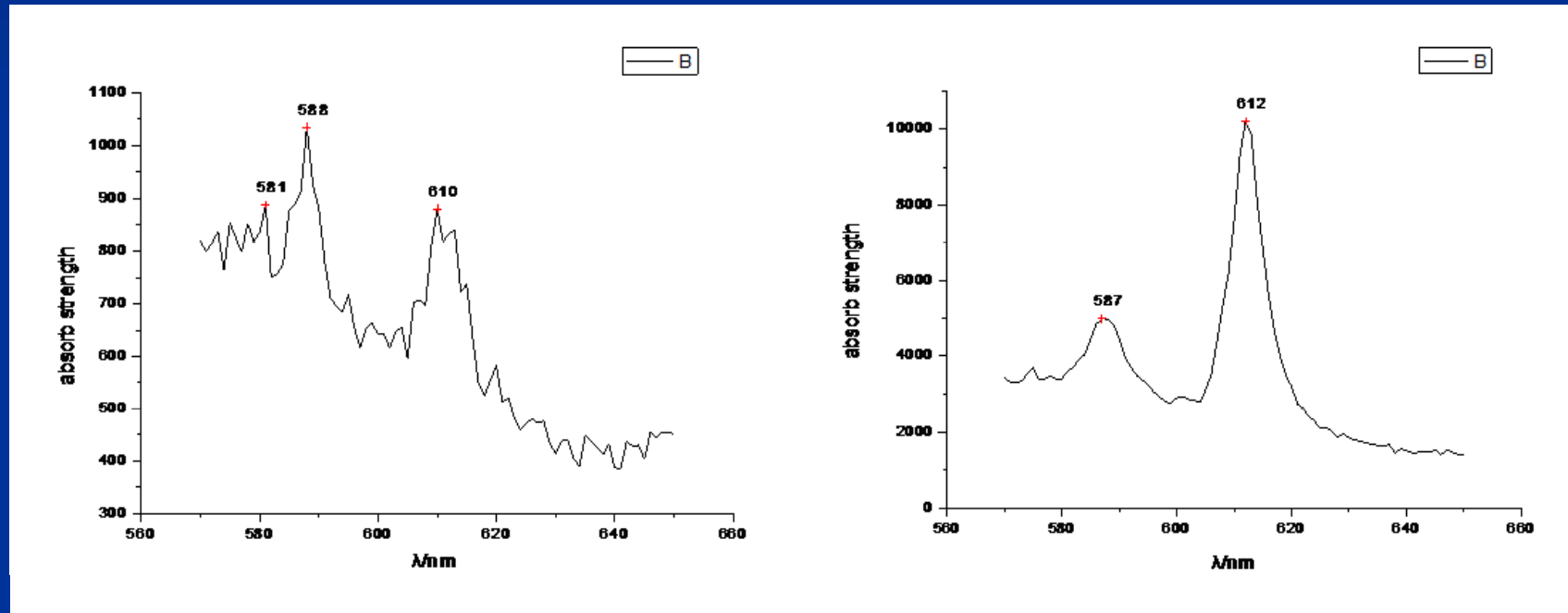
- 金属铈离子的影响——原子荧光及X射线荧光光谱
- 硝酸的影响——红外光谱



# 原子荧光光谱

白色硅胶

黄色硅胶

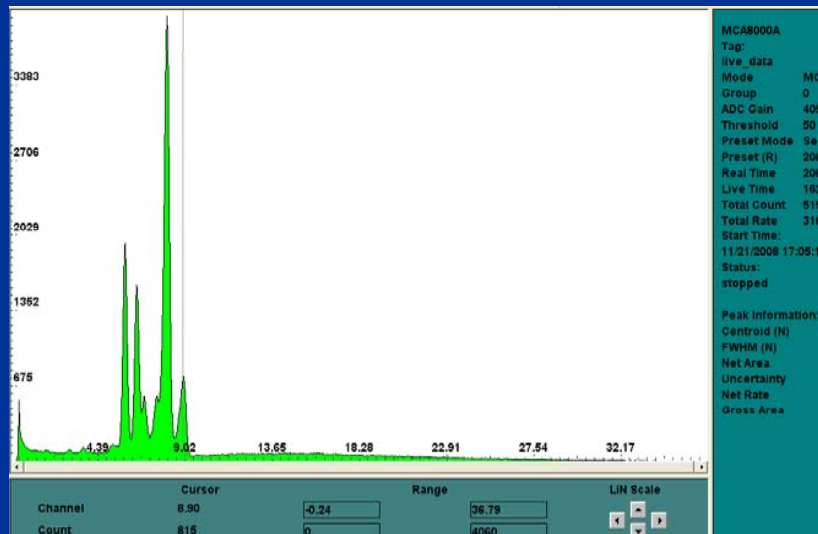


由图上信息得，铈离子的荧光特征峰有少许位移，这说明铈离子所处化学环境有些许不同。

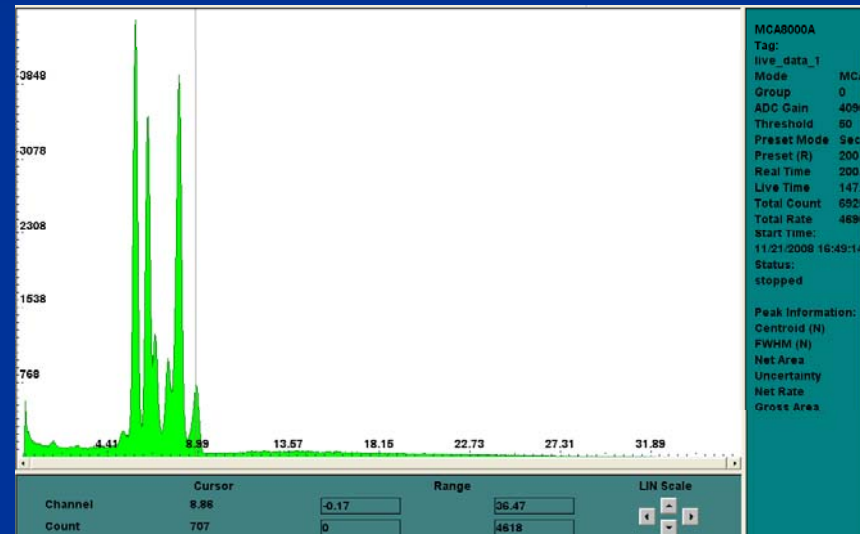


# X射线荧光光谱

## 白色硅胶



## 黄色硅胶



由于测试时只有铜靶，未能到达钨的特征峰值，故该项表征无法提供有用信息。



# 主要原因推测及表征手段

- 硅胶空间形态——X-rd及SEM



基本排除硅胶空间结构对颜色的影响

- 金属铈离子的影响——原子荧光及X射线荧光光谱

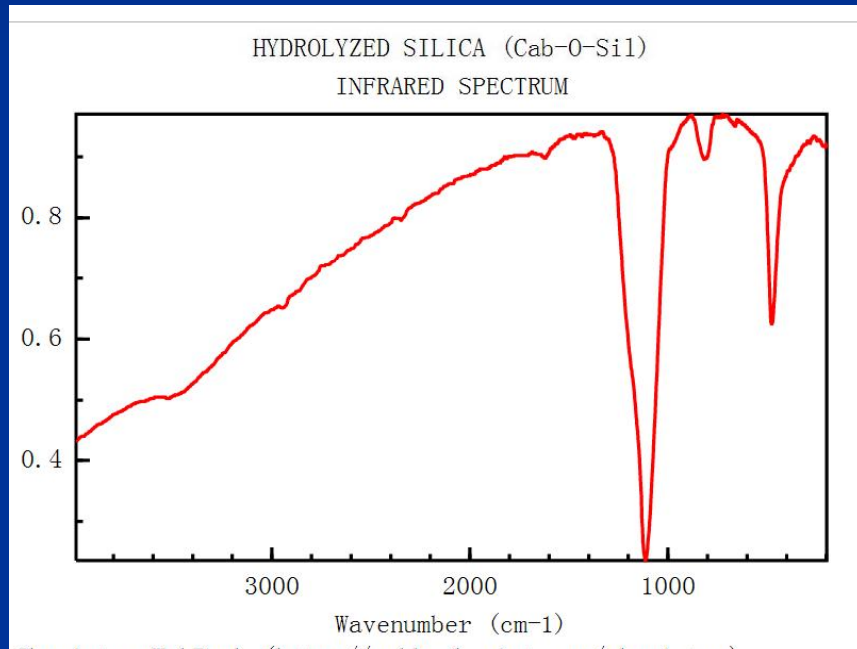


单从样品表征很难判定铈离子对硅胶颜色的影响，故将设计不添加氧化铈的实验对照组以探究其影响。

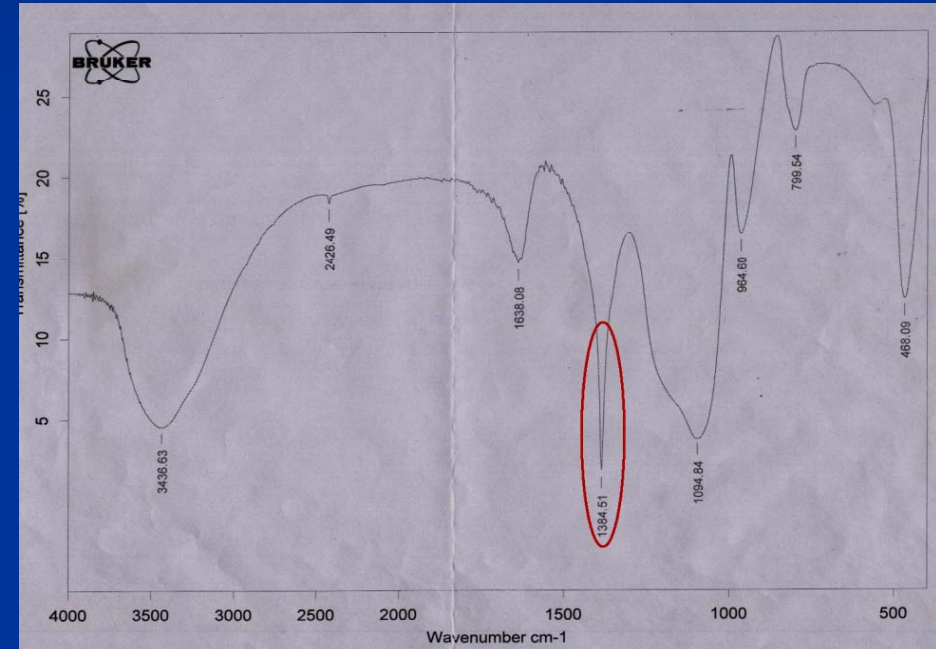
- 硝酸的影响——红外光谱

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左右和1637的吸收峰（水峰差异除外）

## 红外标准谱图

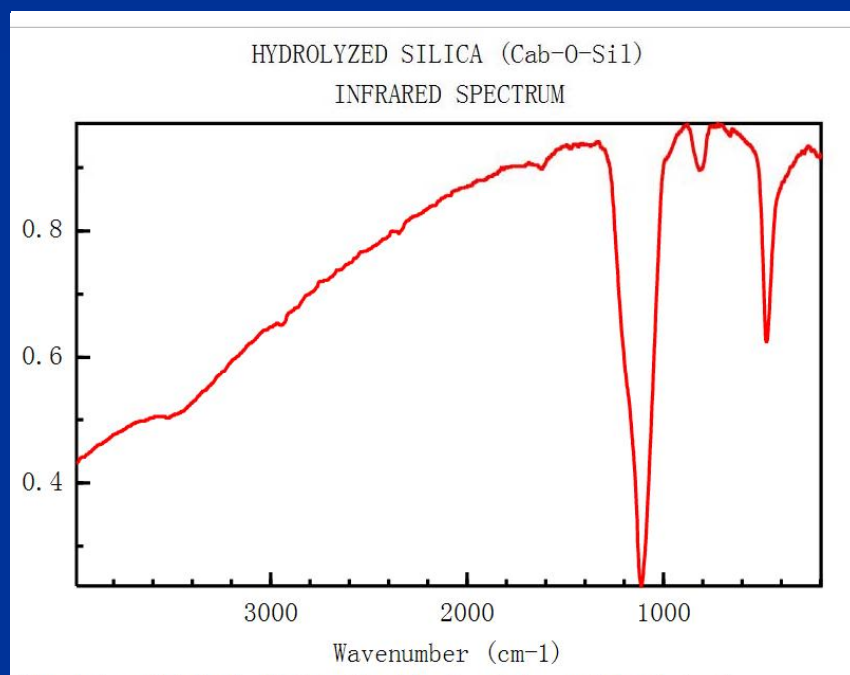


## 白色硅胶

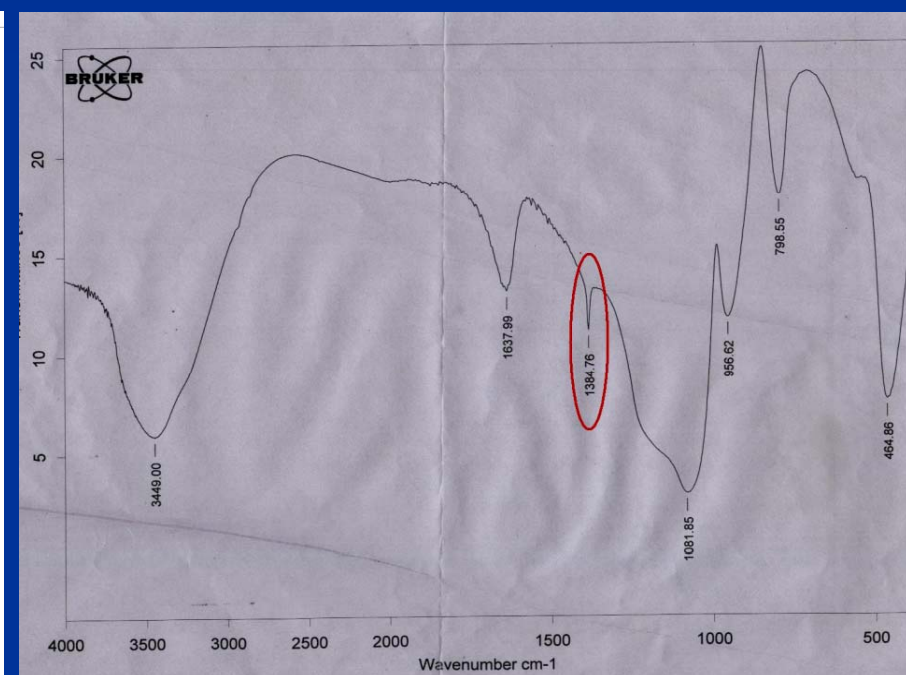


红外光谱是分子振动光谱，不同化学键的不同振动类型具有特征红外吸收，将白色和黄色样品的红外谱图与硅胶的标准谱图相对照，发现主要区别就在于两样品都多了波数为1384左右和1637的吸收峰（水峰差异除外）

## 红外标准谱图

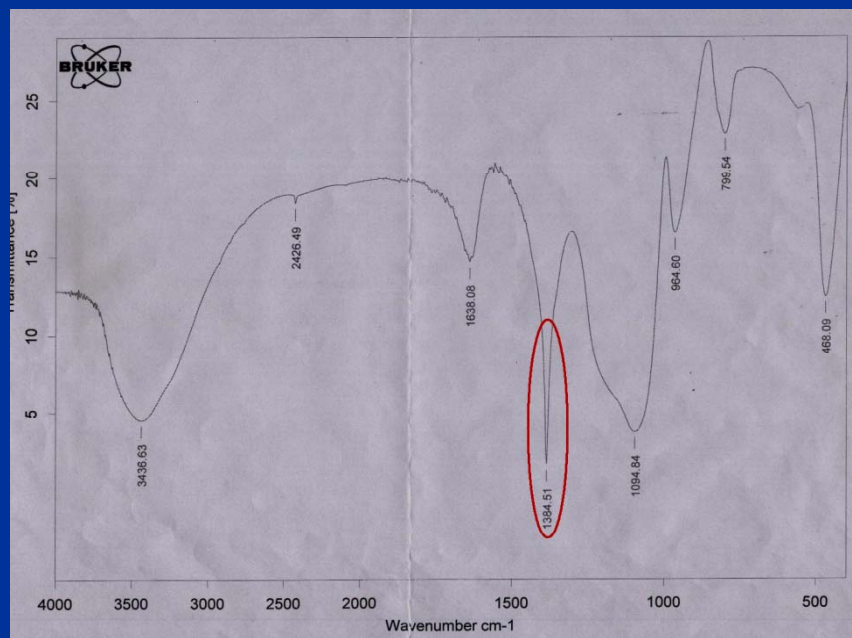


## 黄色硅胶

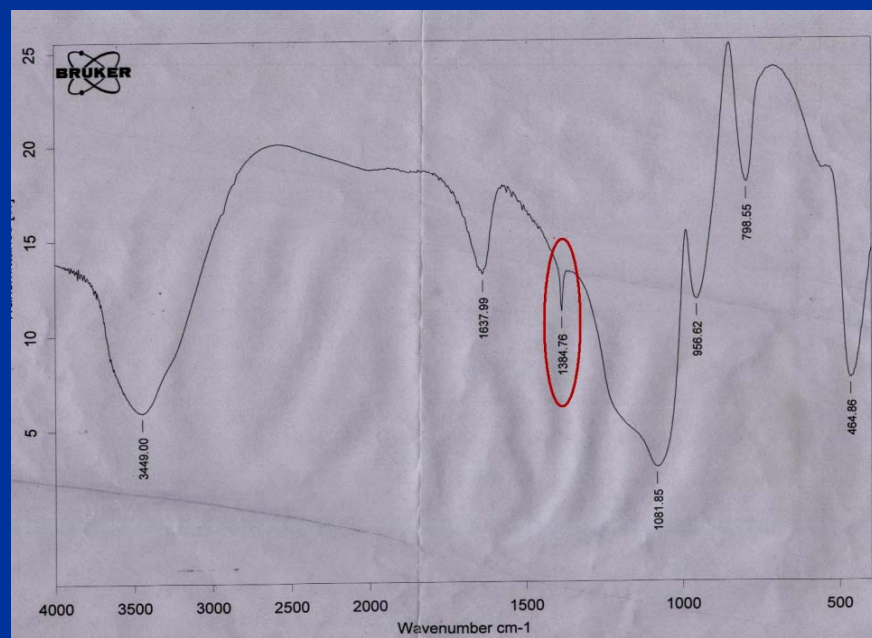


再比较两样品的谱图，发现主要区别在 $1384\text{CM}^{-1}$ 处的峰，该峰在白色样中较强，在黄色样中较弱

### 白色硅胶



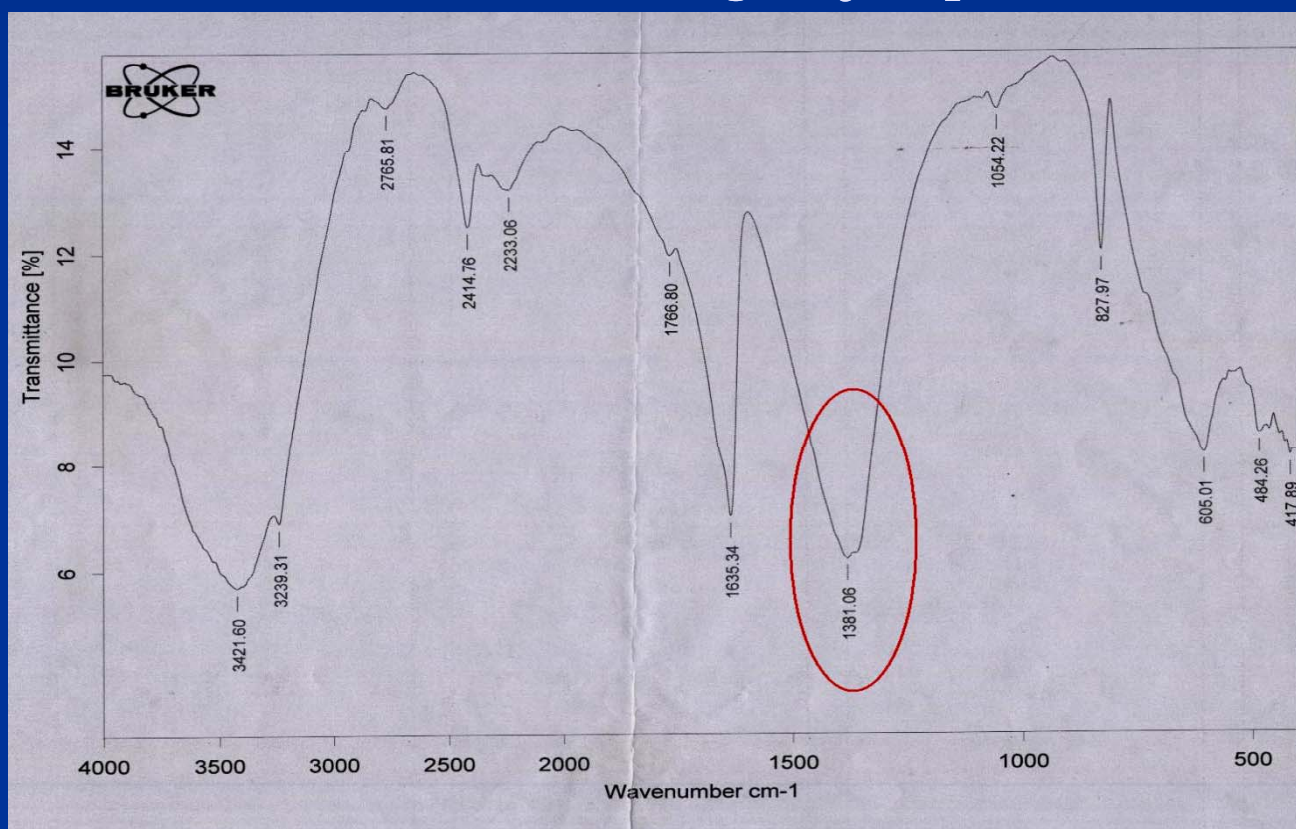
### 黄色硅胶

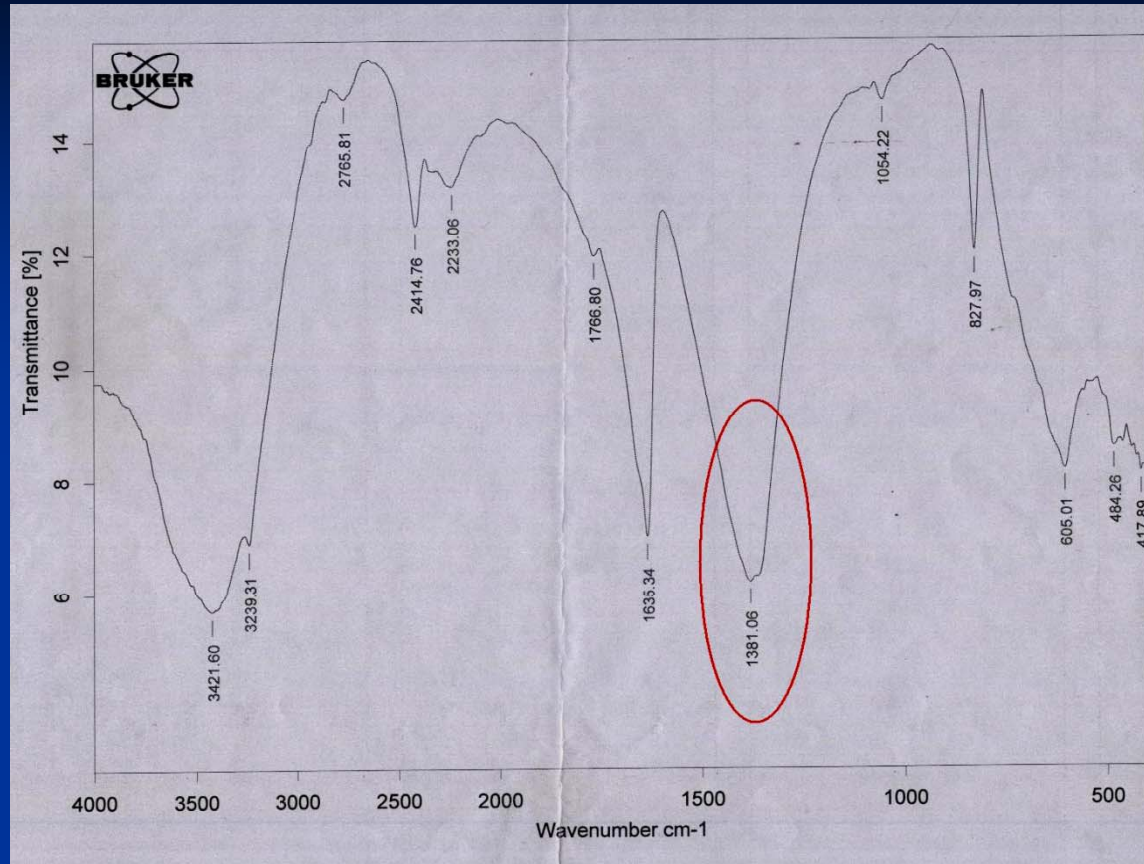




经查阅“常见官能团红外吸收的特征频率表”（《仪器分析》清华大学出版社2002），1384的峰归属为 $\gamma$ O—NO<sub>2</sub>（NO<sub>3</sub>结构中N—O键的面外弯曲振动）

为验证上述推断，测得分析纯的MgNO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 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， $\text{NO}_3^-$ 的特征吸收峰为1635 ( $\gamma_{\text{N=O}}$ )及1381，故有此可确定能用1384处的峰强大小来表征 $\text{NO}_3^-$ 的含量

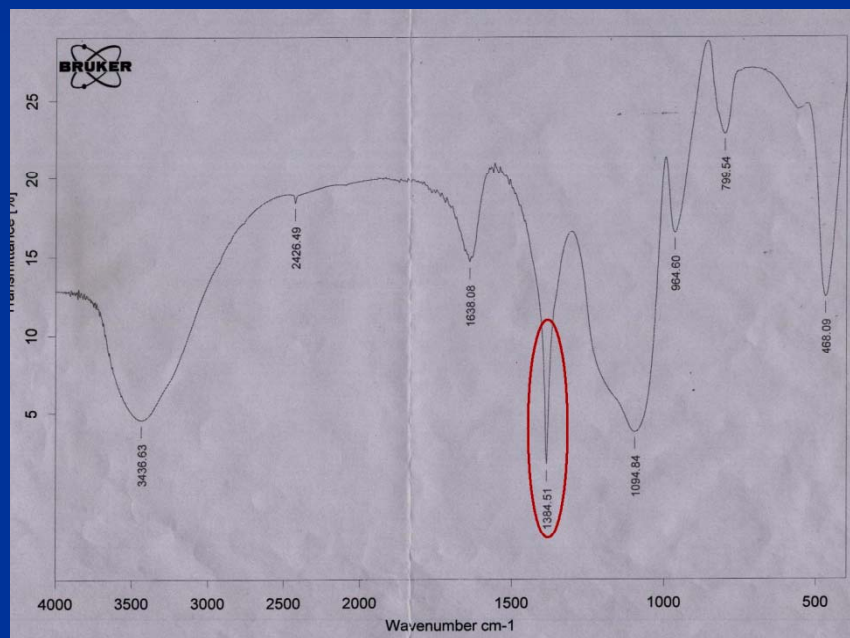


## 几点说明：

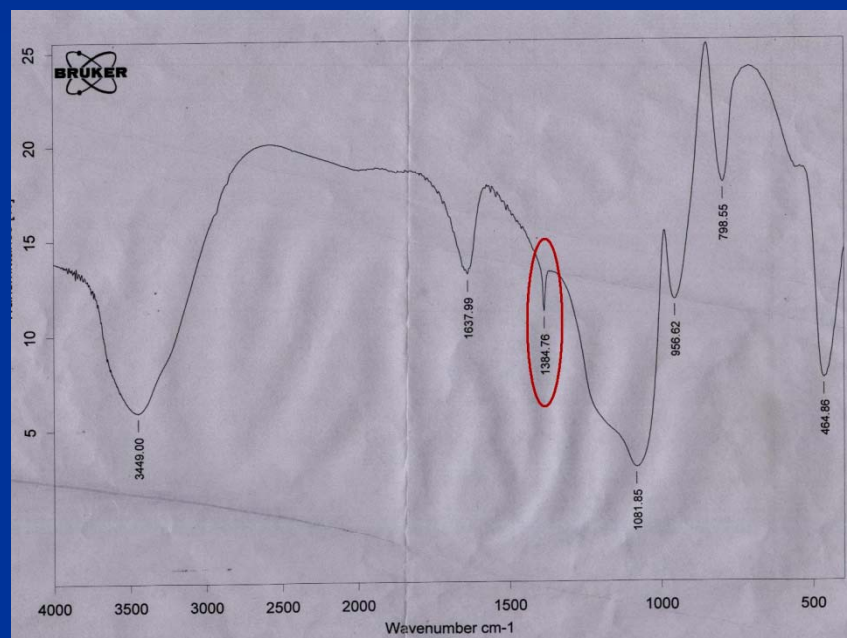
1. 硅胶谱图中的其他各特征峰归属如下：  
3400—3500:  $\nu_{\text{O—H}}(\text{H}_2\text{O})$   
1080—1095:  $\nu_{\text{Si—O}}$
2. 由于 $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为纯粹无机体系，而硅胶样品的组成则较复杂，故红外吸收中几个波数的偏差并不影响特征峰的归属。
3. 1637左右的峰虽然同为 $\text{NO}_3^-$ 的特征峰，但由 $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 红外谱图可得该峰只有1384的峰的一半强，而且 $\text{NO}_2$ 等其他含氮结构中也会有 $\text{N=O}$ 键，故侧重分析两样品1384处的峰差异。
4. 假设推断成立，则两样品的 $\text{NO}_3^-$ 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。

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 $\text{NO}_3^-$ 大部分分解，而且1637处峰强基本不变，推断为 $\text{NO}_3^-$ 分解为 $\text{NO}_2$ 等含氮结构，这也可能是硅胶变黄的最重要原因。

## 白色硅胶



## 黄色硅胶



# 主要原因推测及表征手段

- 硅胶空间形态——X-rd及SEM



基本排除硅胶空间结构对颜色的影响

- 金属铈离子的影响——原子荧光及X射线荧光光谱



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。

- 硝酸的影响——红外光谱



$\text{NO}_3^-$ 分解为 $\text{NO}_2$ 等含氮结构

由此，IR谱图证明变黄硅胶中 $\text{NO}_3^-$ 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 $\text{NO}_3^-$ 分解产生黄色物质产生的。为了证明我们的猜测，于是设计了如下实验来证明我们的猜测，同时希望找到可以控制的因素以降低产品变黄的数量。

# 实验设计思路

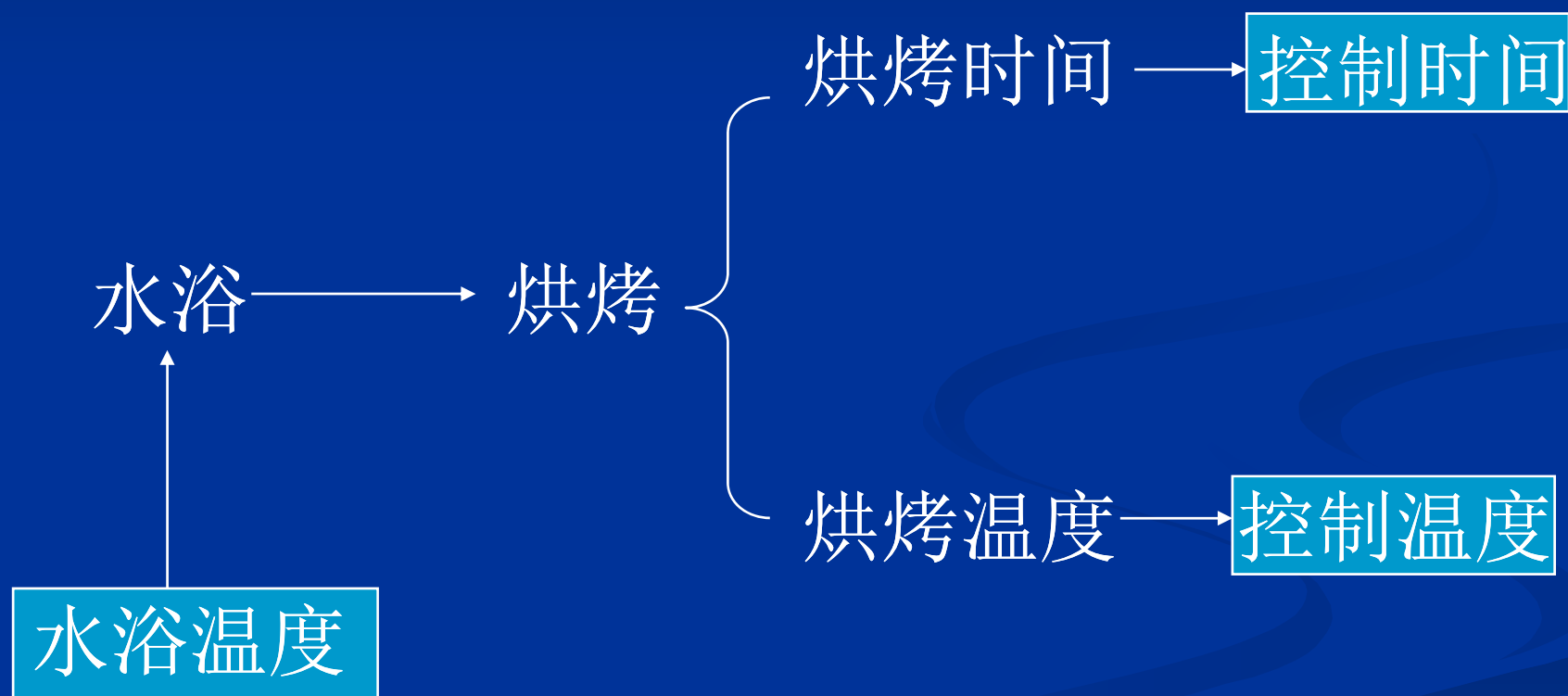
验证猜测：①  $\text{Eu}^{3+}$  对颜色的影响

→ 对比掺  $\text{Eu}^{3+}$  与不掺  $\text{Eu}^{3+}$  的结果

② 是否由于  $\text{NO}_3^-$  的分解导致变黄

→ 换用  $\text{HCl}$  调至同  $\text{pH}$ ，观察试验结果，并与  $\text{HNO}_3$  组同条件对比试验结果

# 从实验过程寻找控制因素



# 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；

橡胶塞，量筒，安全管等。

实验过程中的组装图





# 恒温烘箱



# 涉及到的基本操作步骤

- (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。

# 铈离子对颜色的影响

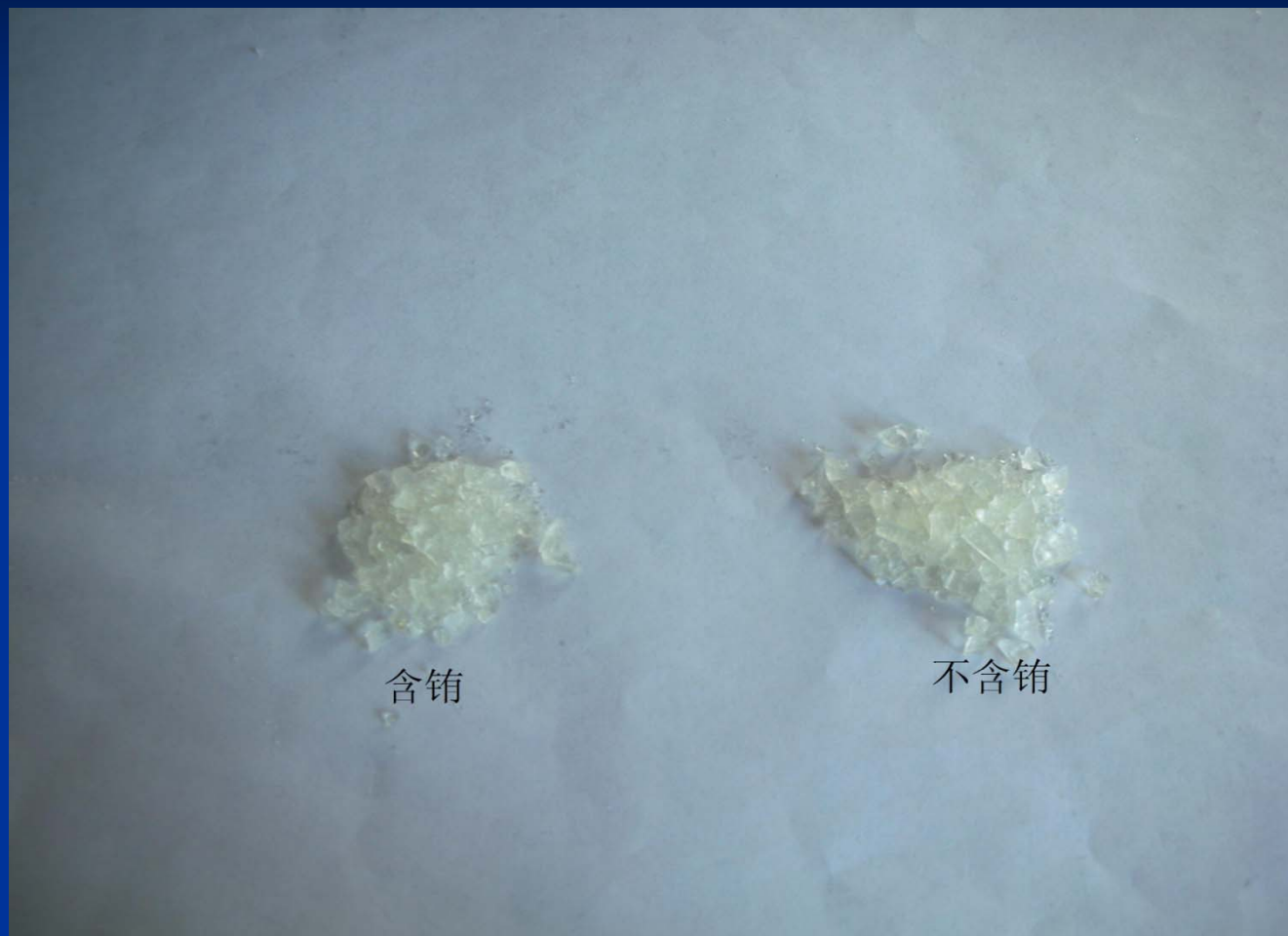
## 实验目的：

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，但这并不能完全判定铈离子在硅胶中也无色。为了证明铈离子与黄色无关，于是设计了以下实验。

## 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 $100^{\circ}\text{C}$ 烘烤16h。

试验结果，如图：



可见，二者情况相同，都略有微黄，证明铊离子不是影响因素。

# HNO<sub>3</sub>对产品颜色的影响

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元素的价态的变化产生有色新物质所致，所以在这组实验中，直接将反应酸HNO<sub>3</sub>换成HCl，如果样品不变黄，那么就可基本确定N元素的是一个重要的影响因素，如果样品在同种实验条件下变黄，那么可能就是其他因素使样品变黄。

## 操作过程:

基本操作一样，只是在加酸时应加入同等摩尔的HCl。含HCl的硅胶样品在100°C下分别烘烤5h，25h。

试验结果，如图：



由上面的照片可以看出，在100°C下烘25h之久，样品依然是无色透明的。因此，换成HCl以后产品不会变黄（至少保证在<100°C时），可以确定产品的变黄是由于N元素的某些变化造成的。



# 水浴温度对产品颜色的影响。

原理：

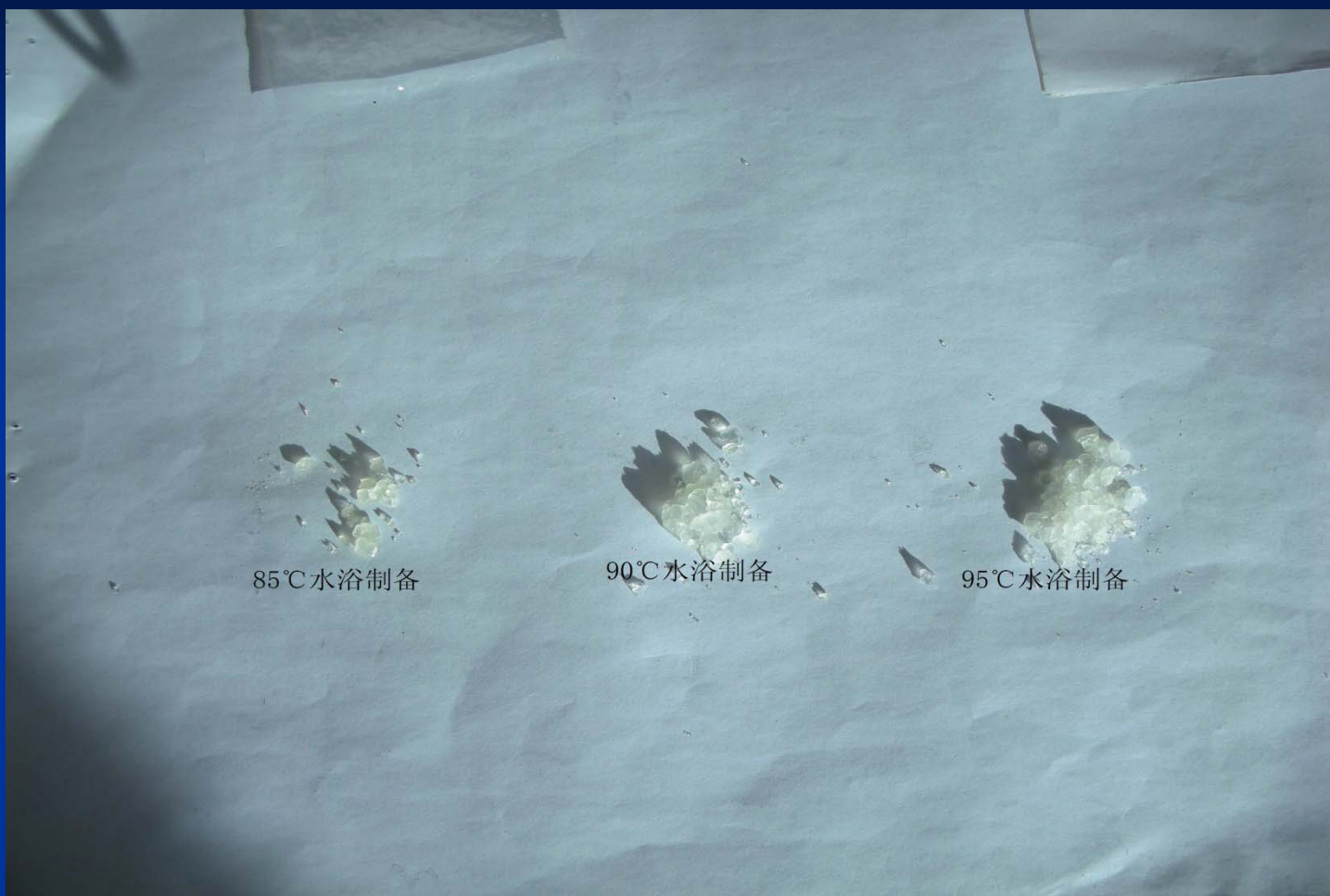
温度升高，胶粒分子动能增加，基团活化，碰撞几率也增大，聚合速率快，从而导致溶胶时间缩短；另一方面，在不同的温度下，反应的具体过程发生了改变或者是产生了某种副反应（可能是新产生的产物也可能是原产品变性了）。所以水浴温度有可能对最终产物的颜色会有一定的影响。



## 操作过程：

基本操作过程参照“基本操作步骤”，只是把水浴温度分别调到85℃，90℃，95℃。把产品在烘箱中烘烤16h并比较三组产品的颜色。

试验结果，如图：



由上面的照片可见，三组样品都略有变黄，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。

# 烘烤时间对产品颜色的影响。

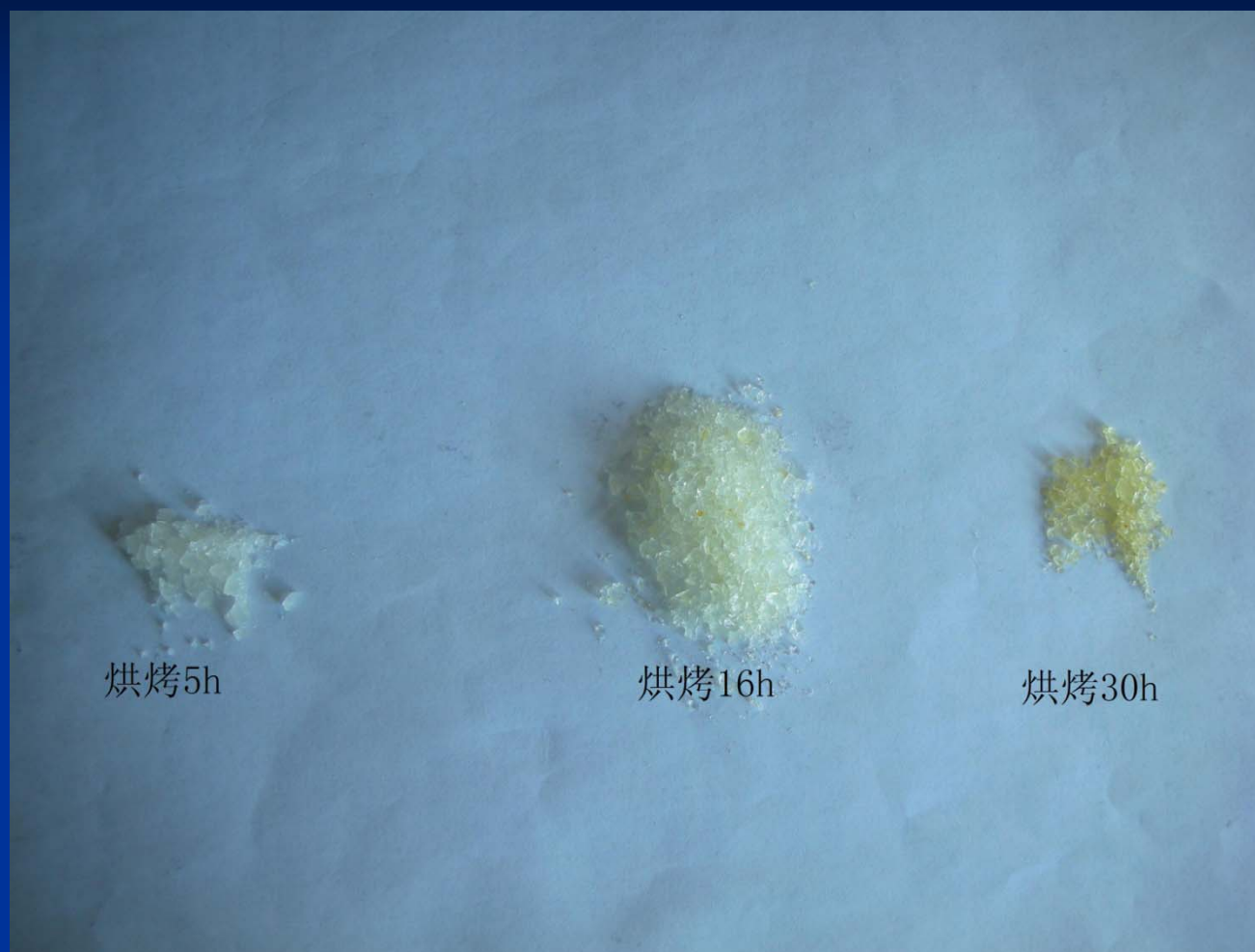
原理：

在烘烤的过程中，硅胶中的一些物质仍然可以反应。例如，在实验的表征阶段中已经初步判断是 $\text{NO}_3^-$ 的分解导致硅胶变黄。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很大的影响。所以在实验过程中选择不同的烘烤时间可能决定了产品的变黄程度。

## 操作过程:

基本操作过程一样，分别三组烘烤时间分别为5h，16h，30h。取出烘烤后的三组样品进行比较。

试验结果，如图：



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。

# 烘烤温度对产品的影响

原理：

在烘烤的过程中硅胶中的一些物质仍然可以反应。一方面在化学反应的过程中温度可以决定反应的 $\Delta G$ 的正负，即可决定反应是否可以发生以及反应趋势的大小，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及程度；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，控制温度可以决定样品变黄的程度。所以烘烤温度也是实验中要控制的变量之一。

## 操作过程:

基本操作一样，只是在烘烤时，控制三组温度分别为 $80^{\circ}\text{C}$ ， $100^{\circ}\text{C}$ ， $120^{\circ}\text{C}$ ，在烘烤后5小时，16小时，25小时分别取出样品比较颜色。

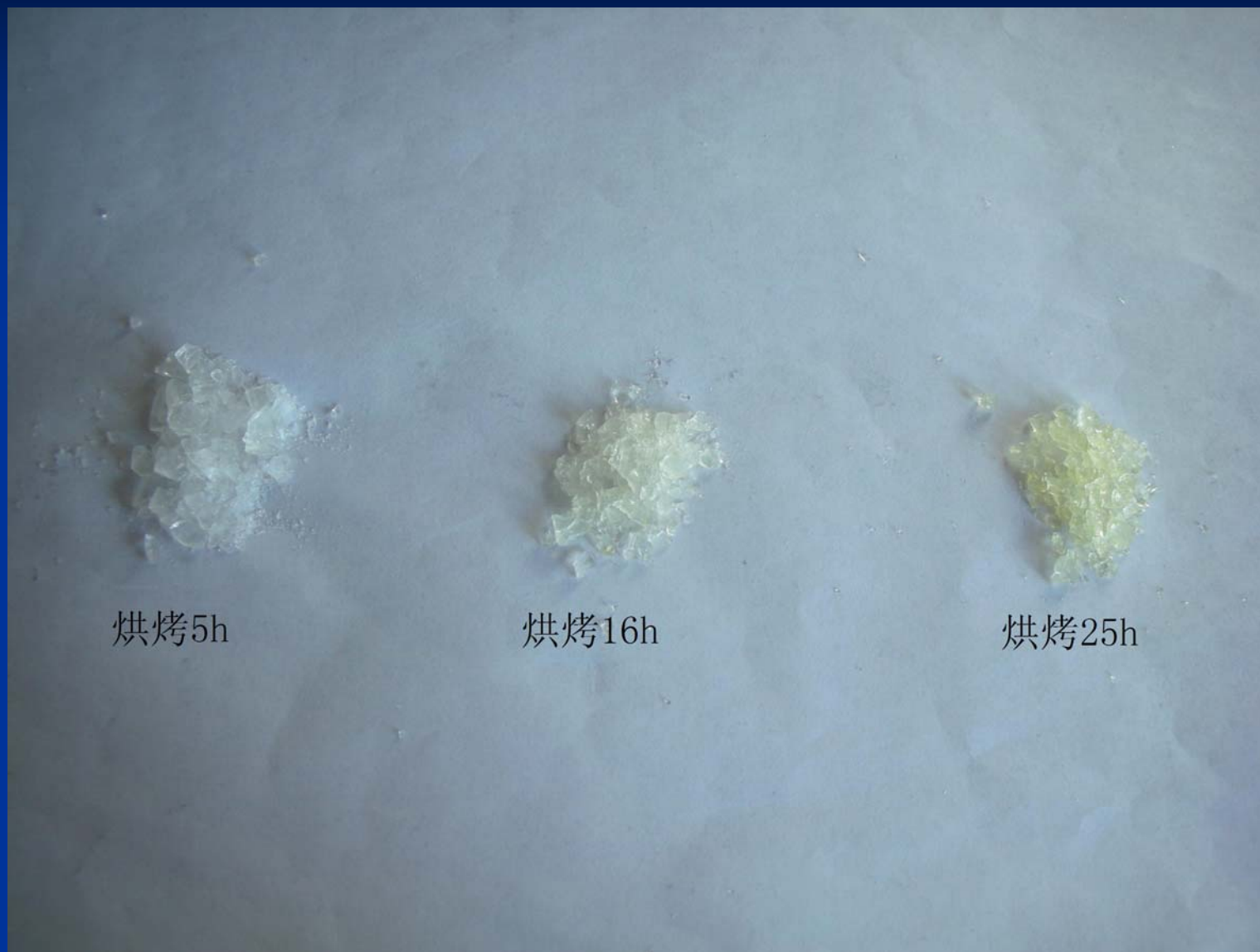
对下面三张图，进行横向与纵向比较。一方面可以说明温度确实有影响，同时也可以佐证烘烤时间确实对颜色有影响。

## 试验结果:

下面分别是 $80^{\circ}\text{C}$ ， $100^{\circ}\text{C}$ ， $120^{\circ}\text{C}$ 结果:



试验结果，如图：







100°C 烘烤5h



100°C 烘烤16h



100°C 烘烤25h



120°C 烘烤5h



120°C 烘烤50h



120°C 烘烤>100h

分析：

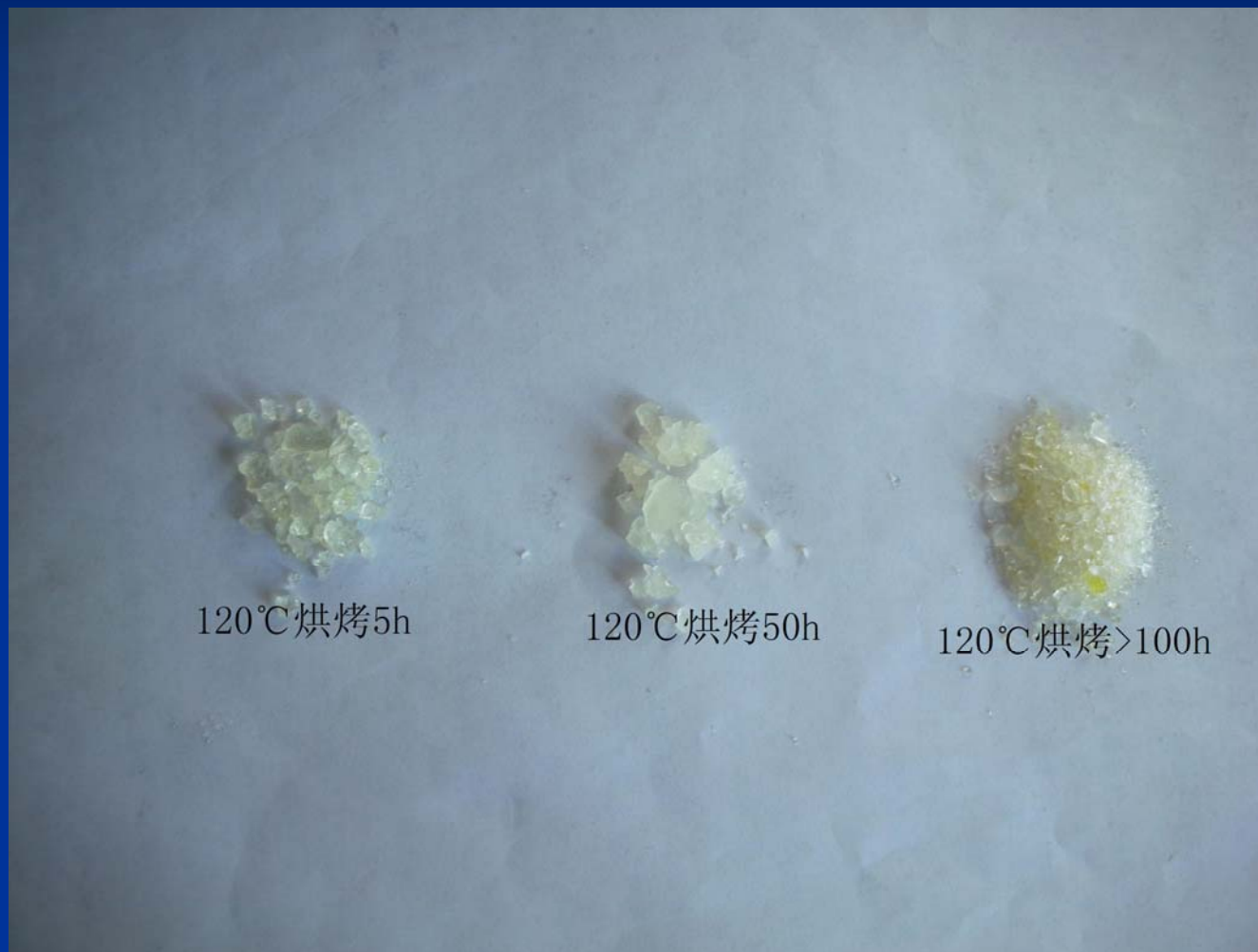
从上面可以看出烘烤时间越长，烘烤温度越高，产物变黄程度越深。但在120℃连续烘烤超过100h后，硅胶的性状发生了巨大变化，包括变硬，变白，致密等，这说明在120℃长时间烘烤，可能会改变硅胶的结构，即使不变黄，也是不可取的。为了证明120℃下的确有新的因素导致变黄，设计了以下实验。

# 较高温度下的情况

操作过程:

基本操作一样，酸换为等摩尔量的HCl，  
控制温度控制在120 °C，烘烤5h，50h，  
>100h后取出样品比较颜色。

试验结果，如图：



# 结果分析

由上面可以看出，在120°C下烘烤过长时间（>100h），样品开始略微变黄，但是同120°C加入硝酸的样品相比，变黄的程度很小，这可能是在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。然而至少在100 °C以下HCl样品不变黄，且试验结果与推测自洽，所以低温在短时间烘烤中，这里的新因素产生的影响显然不起主要作用。

# 对实验的总结

- ①钨离子对黄色没有影响，硝酸根对黄色有决定性影响。
- ②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，说明是烘烤的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。

结论：① $\text{Eu}^{3+}$ 对颜色的影响



对比掺 $\text{Eu}^{3+}$ 与不掺 $\text{Eu}^{3+}$ 的结果



无影响

②是否由于 $\text{NO}_3^-$ 的分解导致变黄



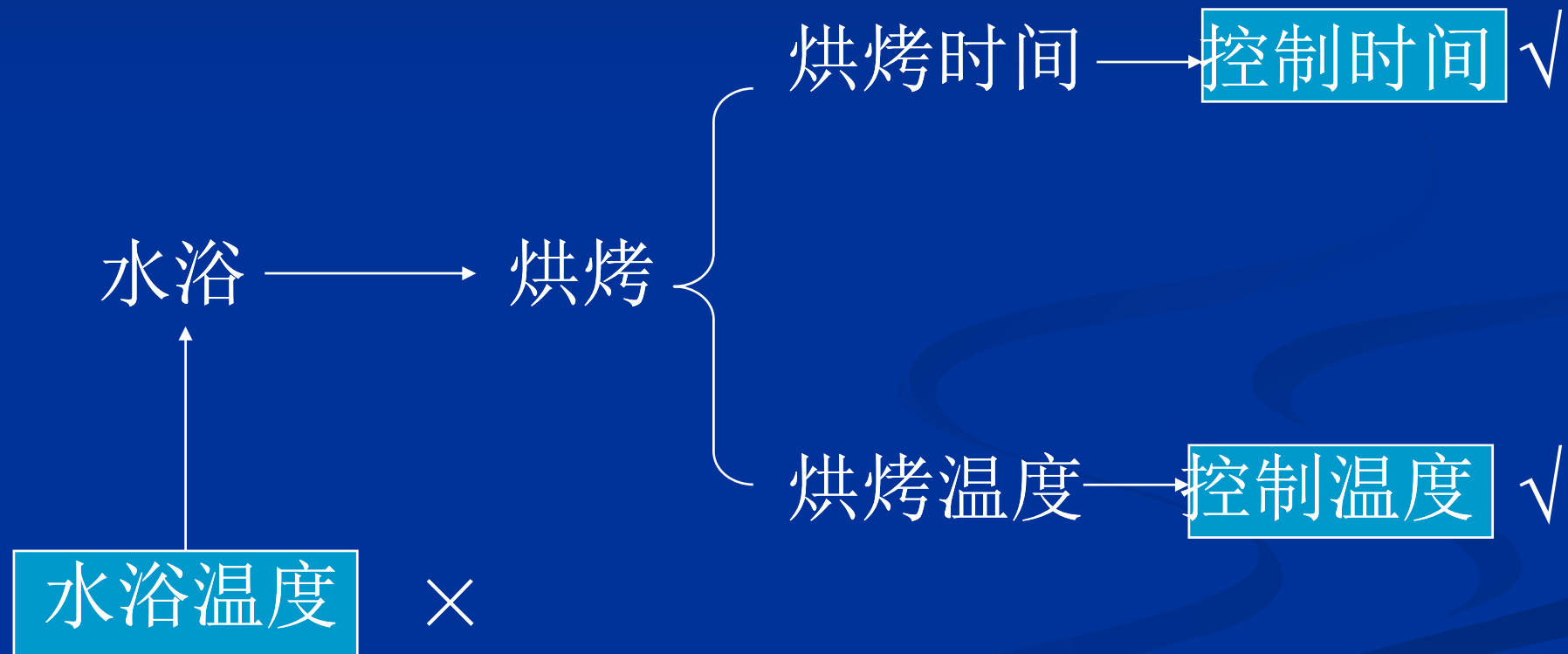
换用 $\text{HCl}$ 调至同 $\text{pH}$ ，观察试验结果，并与 $\text{HNO}_3$ 组同条件对比试验结果



决定性



# 实验过程中的控制因素



# 最终结论

硅胶变黄很大一部分因素是由于硅胶中的  $\text{NO}_3^-$  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。

谢谢！