

文章编号: 1000-324X(2003)02-0407-06

稻壳裂解制备 SiO_2 气凝胶的研究

侯贵华

(盐城工学院理化测试中心, 盐城 224003)

摘 要: 稻壳在稀盐酸中煮沸、干燥后, 于 540°C 裂解, 制得了一种 SiO_2 气凝胶. ICP-AES 测定结果表明了该气凝胶中 SiO_2 质量含量为 99.99%, 激光粒度仪测定其体积平均粒径为 $20.77\mu\text{m}$, BET 法研究表明了该气凝胶的比表面积为 $251\text{m}^2/\text{g}$. 并利用 XRD、IR 和 SEM 研究了稻壳在制备气凝胶过程中的结构变化.

关 键 词: 稻壳; 气凝胶; 裂解; 制备

中图分类号: TM 285 **文献标识码:** A

1 引言

气凝胶是一种轻质纳米级多孔非晶材料, 具有连续的网络结构, 在微观上具有纳米尺度的均匀性, 孔洞尺寸和颗粒直径范围均为纳米量级 ($1\sim 100\text{nm}$); 比表面积达 $200\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ ^[1]; 由于其独特的纳米结构, 在力学、声学、光学、热学等特性^[2] 明显不同于相应的宏观玻璃态材料, 如低热导率、低折射率、低弹性模量、低声阻抗、强吸附性能等, 这些性质引起了广大的物理学家、化学家及材料学家的浓厚兴趣; 由气凝胶组装成的介孔复合体系的研究, 已成为当今材料研究领域中的新热点^[3]. SiO_2 气凝胶大多由正硅酸乙(甲)酯的水解、缩聚而成, 最为常见的气凝胶的制备一般包括溶胶-凝胶和超临界干燥两个过程^[4]. 由于原料价格昂贵, 超临界干燥操作复杂, 且不易实现大规模生产, 这些缺点在很大程度上限制了 SiO_2 气凝胶的实际生产制备的发展及其应用. 因此寻找低廉的原料、开辟简易的且新的 SiO_2 气凝胶的合成途径是一项十分重要的研究领域.

稻壳为大宗农业废料, 我国年产稻谷约 2 亿吨, 稻壳约占稻谷质量的 30%, 按其计算, 我国稻谷加工厂年副产稻壳 6000 万吨, 因此, 开展稻壳的资源化研究, 变废为宝, 具有重要的经济和社会意义. 已有的研究表明了稻壳含有丰富的热源^[5], 并可制备出活性碳^[6]、较纯的 SiO_2 ^[7]、各种氮化硅^[8] 等有用材料, 但未见实际生产的报道. 稻壳为纤维和半纤维有机结构, 其中含有较为丰富的硅, 因此在理论上存在着去除稻壳的有机组分, 保存着硅的结构骨架, 从而制得高孔隙率、高比面积的 SiO_2 气凝胶的可能性. 正是本着这样的设想, 本文对稻壳制备 SiO_2 气凝胶过程进行了研究, 为制备价格低廉、生产工艺简单的 SiO_2 气凝胶开辟途径, 迄今为止, 尚未见该方面的研究报道.

收稿日期: 2002-11-21, 收到修改稿日期: 2002-11-29

作者简介: 侯贵华 (1963-), 男, 副教授, 博士研究生.

2 实验

2.1 原材料、试剂及试验方法

稻壳取自江苏盐城市城西米厂, HCl 为分析纯. 将稻壳用去离子水浸泡、洗净、干燥, 在干稻壳中加入 3%(ϕ)HCl, 于装有回凝冷却器的烧瓶中煮沸 12h 后, 过滤并用去离子水清洗, 再干燥, 制得予处理稻壳, 将该稻壳置于马弗炉中升温至 540°C 并保温 4h, 得到白色、粒状的 SiO₂ 气凝胶.

2.2 性能测定

SiO₂ 气凝胶化学成分测定: 用重量法测定气凝胶中 SiO₂ 含量, 用美国 PerkinEimer 公司的 Optima-4300DV 全谱直读等离子发射光谱仪 (ICP-AES) 测定气凝胶的杂质含量.

稻壳在制备气凝胶过程中的物性变化: 将原状稻壳、予处理后稻壳及热解后所得的 SiO₂, 分别用日本理学 D/MAXB-B 型 X 射线衍射仪测定试样的物相成份 (工作条件: CuK α , 管电压 40kV, 管电流 100mA). 用美国 NEXUS 公司的 670 型傅列叶变换红外光谱仪测定物相结构变化.

SiO₂ 气凝胶粒度及比面积测定: 用英国 MasterSize-2000 粒度分析仪测定气凝胶粒度分布, 用美国 Nova-3000 型孔径分布测定仪测定气凝胶的孔径分布及比表面积.

SiO₂ 气凝胶显微形貌分析: 用日本电子的 JSM-5900 型扫描电镜观察裂解后稻壳的微观形貌及孔型结构.

3 结果和讨论

3.1 SiO₂ 气凝胶的纯度

经重量法测定, 气凝胶中 SiO₂ 质量含量为 99.99%, 经 ICP-AES 测定, 其杂质总量为 3.95×10^{-4} (见表 1). 该测定结果表明了稻壳裂解所制得的 SiO₂ 气凝胶具有很高的纯度, 从纯度的角度来考虑, 该 SiO₂ 可作为分析纯化学试剂使用, 亦可作为太阳能电池的原料来使用^[5]. 未经予处理的稻壳在较低的温度下裂解, 不能得到杂质含量低的 SiO₂, 典型稻壳灰的化学组成^[6]如表 2, 由表 2 可知, 原状稻壳裂解后含有较多的杂质组分, 因此本研究在低温条件下裂解所得的 SiO₂ 具有低杂质含量的特点, 无疑是由于稻壳中的无机杂质在稀 HCl 溶液中被溶解掉的结果.

表 1 SiO₂ 气凝胶中杂质的含量
Table 1 Impurity content of SiO₂ aerogel ($\times 10^{-4}$)

Ca	Al	Fe	Mg	Na	K	Mn	Cu	As	Sr	Ni	Co	Cd	Cr	Zn	Σ
0.89	0.83	0.15	0.37	0.45	0.59	0.061	0.61	-	-	-	-	-	-	-	3.95

表 2 稻壳灰的化学组成^[6]
Table 2 Typical chemical composition of rice husks ash^[6]

Component	SiO ₂	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
Weight/%	93.1	2.3	0.5	0.4	0.4	0.2	0.1

Note: Ignition loss 2.77%; density 2290/kg·m⁻³

3.2 稻壳在制备气凝胶过程中的物性变化

在研究制备 SiO₂ 气凝胶的过程中, 稻壳的组织结构, 尤其是 Si 的存在形式的变化是十分有用的信息, 它对于弄清稻壳制备 SiO₂ 气凝胶的机理是十分重要的。

XRD 分析: 原状稻壳、酸处理稻壳及裂解后稻壳灰 (SiO₂ 气凝胶) 的 X-ray 衍射图如图 1 所示。由该图可知, 原状稻壳在 2θ 为 $30(^{\circ})$ 左右有一弥散峰, 经酸处理后的稻壳及经裂解后的稻壳 (SiO₂ 气凝胶) 在 $23(^{\circ})$ 左右有一弥散峰。这表明上述三种稻壳中的 SiO₂ 均呈非晶状态; 而酸处理稻壳的衍射峰位置与原状稻壳的不同, 说明了在稀 HCl 煮沸后, SiO₂ 的结构发生了变化, 这可能说明了稻壳的有机组织结构也会因此而变化; 而酸处理稻壳及裂解后稻壳灰 (SiO₂) 的衍射峰位置与形状的相近, 说明了稻壳的裂解过程未引起 SiO₂ 的结构的变化, 因此, 本文稻壳的裂解所得的 SiO₂ 具有多孔、高比表面积的性质。

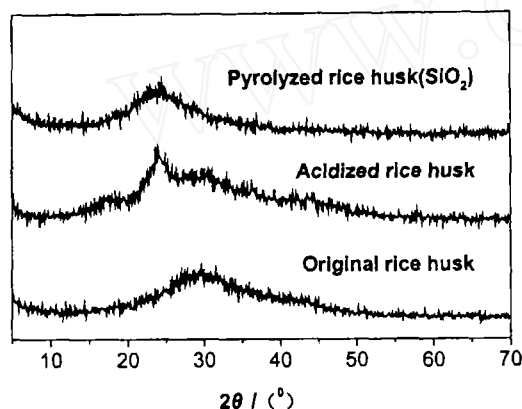


图 1 不同状态下稻壳的 X-ray 衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of rice husk at different conditions

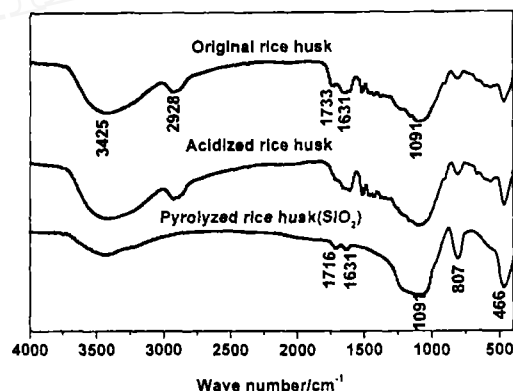


图 2 不同状态下稻壳的红外吸收光谱

Fig. 2 IR spectra of rice husk at different condition

IR 分析: 原状稻壳、酸处理稻壳及裂解后稻壳灰 (SiO₂ 气凝胶) 的红外吸收光谱如图 2 所示。图中 3425 和 1716 cm^{-1} 是与 OH 基团伸缩振动有关的吸收谱带, 1631 cm^{-1} 是与 H-O-H 弯曲振动有关的吸收谱带, 2928 cm^{-1} 为 C-H 基团伸缩振动有关的吸收谱带, 1733 cm^{-1} 可能是少量的酯 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{(-C-O)} \end{array}$ 所形成的吸收谱带, 该谱带仅在原稻壳中出现, 在酸处理后的稻壳中未见该谱带。而 1901 cm^{-1} 则为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动引起的强吸收带, 807 和 466 cm^{-1} 处的吸收谱带则都与 Si-O 的弯曲振动或摇摆振动有关。

由原状稻壳与酸处理稻壳的图谱对比可知, 原状稻壳在 1733 cm^{-1} 处的酯吸收谱带经酸处理后消失了, 除此之外, 这两种样品的谱带形状和位置没有明显的变化。而酸处理稻壳热解后样品的 IR 谱, 在 780 和 690 cm^{-1} 处无晶体 SiO₂ 应有的吸收谱^[9], 在 1901 、 807 和 466 cm^{-1} 处的吸收谱带则明显地显示为非晶态 SiO₂ 谱图的特征。该谱线在 3425 、 1716 和 1631 cm^{-1} 处的吸收谱带, 应该被视为是由于 SiO₂ 气凝胶的吸水和 KBr 压片引入的水分子造成的。

由上述可知, 稻壳经稀酸处理过程后, 能在较低温度下 (540°C) 裂解, 并充分脱除有机组分。若稻壳不经处理而直接焙烧裂解, 则不可能在该温度下充分去除有机组分的^[10]。稻壳中有机组分被脱除后, 由于脱除温度为 540°C , 它低于 SiO₂ 的结晶温度 -575°C , 这样稻壳

中的硅必定保持有原有结构中非晶状态,这预示着所制得的 SiO_2 会呈多孔状态.

稻壳的 ^{29}Si MAS NMR 图^[11]在化学位移 δ 分别为 -90、-100 及 -110 附近有三个峰值,它们分别代表 Q_2 、 Q_3 和 Q_4 三种形式的硅-氧结构单元,分别对应于 $[(\text{OH})_2\text{Si}(\text{OSi})_2]$ 、 $[(\text{OH})\text{Si}(\text{OSi})_3]$ 和 $[(\text{Si}(\text{OSi})_4)]$,其对应的质量百分数分别为 8.9%、60.3% 和 30.8%. 因此可以认为,稻壳的裂解过程就是上述硅-氧结构单元中 OH 基的脱除和占稻壳主体的纤维质物质的分解. 迄今为止,未见到稻壳整体结构的研究报道,这是令人遗憾的事实. 如果能开展稻壳结构的研究,将为有效利用稻壳技术途径的确定提供有益的理论基础.

3.3 SiO_2 气凝胶的物性特征

3.3.1 粒径及粒度分布

SiO_2 气凝胶的粒度分布如图 3 所示,由该图可知,该气凝胶的粒度尺寸在 $0.6\sim 100\mu\text{m}$ 之间,由累积分布曲线可知, $<20\mu\text{m}$ 的粒子约占总体积的 63%, $<50\mu\text{m}$ 的粒子占 90%,因此该气凝胶主要为 $<50\mu\text{m}$ 的粒子,粒度分布相对较窄,经计算,其体积平均粒径为 $20.77\mu\text{m}$.

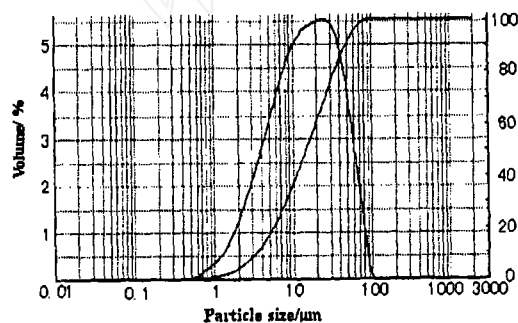


图 3 SiO_2 气凝胶的粒度分布

Fig. 3 Particle size distribution of SiO_2 aerogel

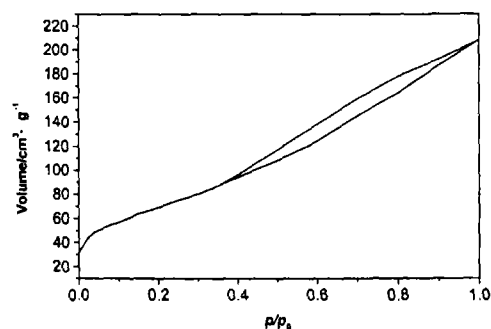


图 4 SiO_2 气凝胶的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of silica aerogel

3.3.2 比表面积

图 4 是 SiO_2 气凝胶的等温吸附线,由图 4 可见,该体系属第二类吸附线的起始部分较缓慢上升,以及整个曲线的前半段上升较缓慢并呈向上凸的状态,这些都是吸附质在吸附剂上吸附时,第一层的吸附热比吸附质之间的凝聚热大时所具有的特征,所有这些都可由多分子层吸附的 BET 公式得到很好的解释. 当比压 $(P/P_0) > 0.347$ 时,毛细凝聚现象变得显著起来,由于多层物理吸附平衡遭到破坏而导致吸附量急剧增加,吸附曲线和脱附曲线不重合的吸附滞后现象. 计算表明,当比压在 $0.02\sim 0.347$ 范围内时,由 BET 公式计算的该样品的比表面积为 $251\text{m}^2/\text{g}$.

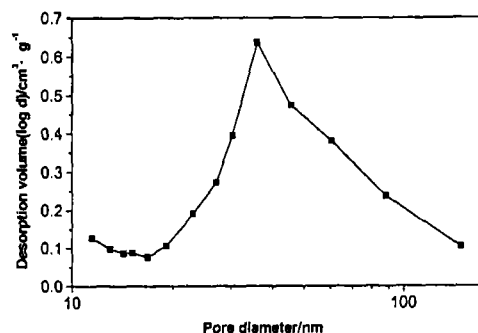


图 5 SiO_2 气凝胶的孔径分布

Fig. 5 Distribution of pore diameter silica aerogel

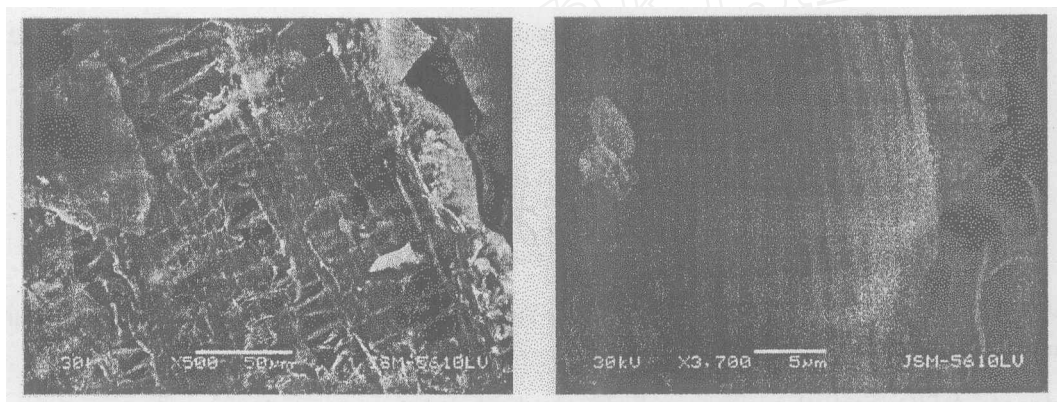
3.3.3 孔径分布

SiO_2 气凝胶的孔径分布如图 5 所示. 由图 5 可知,稻壳裂解所制得的气凝胶含有中孔、

微孔和少量的大孔. 孔径范围相对较窄. 根据计算该气凝胶的平均孔径为 5.13nm, 该特性与其具有高的比表面积特性是相联系的.

3.3.4 SEM 分析

SiO_2 气凝胶的 SEM 照片如图 6 所示. 由图 6A 可知, 稻壳所制得的气凝胶具有骨架状结构, 其中分布有不规则形状的孔, 也可见到少量的小粒子. 在较高的放大倍数下, 可见到许多孔径在纳米级、孔长度为几十微米的平行孔 (见图 6B), 这种形貌可能预示着用稻壳可制备介孔 (中孔), 该方面尚待深入研究, 由于介孔材料是多个领域的研究热点, 因此稻壳经不同预处理下, 且裂解后的产物结构研究值得人们的重视.



6A: Skeletal structure

6B: Parallel pores

图 6 稻壳灰的 SEM 照片

Fig. 6 SEM image of rice husk ash

4 结论

用稻壳作为原料, 经在稀盐酸中煮沸、干燥和裂解, 成功地制得了一种 SiO_2 气凝胶. 该气凝胶中 SiO_2 质量含量为 99.99%, 其体积平均粒径为 $20.77\mu\text{m}$, 比表面积为 $251\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 5.13nm, 孔为不规则的形状, 存在着孔径在纳米级、孔长度为几十微米的平行孔.

致谢 感谢中国科学院上海硅酸盐研究所施剑林研究员对本研究工作的指点, 正是他无私的帮助和指导, 使得本研究得以顺利进行并完成此文.

参考文献

- [1] 邓忠生, 魏建东, 吴爱梅, 等 (DENG Zhong-Sheng, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, 15 (2): 381-384.
- [2] 姚连增, 李小毛, 蔡维理, 等 (YAO Lian-Zeng, *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1998, 26 (3): 319-323.
- [3] 冯 端, 金国钧 (FEN Duan, *et al*). 物理学进展 (Progress in Physics), 1991, 11 (2): 127-213.
- [4] 陈龙武, 甘礼华 (CHEN Long-Wu, *et al*). 化学通报 (Chemistry Bulletin), 1997, (8): 21-27.
- [5] MANSARAY K G, GHALY A G. *Biomass and Bioenergy*, 1999, 17: 19-31.

- [6] GUO Yupeng, YANG Shaofeng, YU Kaifeng, *et al.* *Materials chemistry and physics*, 2002, **74**: 320-323.
- [7] RRVEROS H, GARZA C. *J. Crystal Growth*. 1986, **75**: 126-131.
- [8] 王 华, 戴永年 (WANG Hua, *et al.*). 用稻壳制备氮化硅超微粉的研究 [M]. 云南科技出版社. 1997.
- [9] 杨南如, 钟白茜 (YANG Nan-Ru, *et al.*). 无机非金属材料测试方法 (Testing Technique of Inorganic Metalloid Materials). 武汉: 武汉工业大学出版社 (Wuhan: Wuhan Univrsity of Technology Press), 1989. 242-243.
- [10] Abd-Ei Rhaman Khane. Rice-Husk Ash Cements: their development and aplications [M], Australian Government Publisihing Service: Canberra, 1984. 11-14.
- [11] Kazuhiro Mochidzuki, Akiyoshi Sakoda, Motoyuki Suzuki. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40** (24): 5705-5709.

Preparation of SiO₂ Aerogel by Rice Husk

HOU Gui-Hua

(Center of Physical Testing and Chemical Analysis, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003, China)

Abstract: A SiO₂ aerogel was prepared with rice husk, being cooked in boiling solution of diluent hydrochloric acid, then dried, and then pyrolyzed. The results show that the SiO₂ mass content in aerogel is 99.99%, the average particle size is 20.77 μ m, and the specific surface area is 251m²/g determined by ICP-AES, particle size analyzer and surface area & pore size analyzer respectively. The structure transformation of rice husk during the aerogel preparation was investigated by XRD, IR and SEM.

Key words rice husk; SiO₂ aerogel; pyrolysate; preparation