第30卷 第4期

2011年8月

硅 酸 盐 通 报

BULLETIN OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 30 No. 4 August 2011

八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究

陈和生 孙振亚 邵景昌

(武汉理工大学材料研究与测试中心,武汉 430070)

摘要:本文采用傅里叶变换红外光谱法,比较分析了八种不同来源二氧化硅红外特征谱的异同。结果显示,八种不同来源二氧化硅的红外光谱相似,但由于形成机理或合成方法不同,因而具有一些各自的红外特征谱。根据这些红外光谱特征峰,可以区分不同来源的二氧化硅,为二氧化硅开发、研究及选用提供了科学依据。

关键词:二氧化硅: 不同来源: 傅里叶变换红外光谱

中图分类号:TQ314 文献标识码:A 文章编号:1001-4625(2011)04-0934-04

Investigation on FT-IR Spectroscopy for Eight Different Sources of SiO₂

CHEN He-sheng SUN Zhen-ya SHAO Jing-chang

(Center for Materials Research and Analysis ,Wuhan University of Technology ,Wuhan 430070 ,China)

Abstract: Eight different sources of SiO_2 was distinguished by Fourier transform infrared spectroscopy in the paper. Although they are similar in infrared spectrum there are differences in the characteristic peaks of infrared spectrum caused by difference of forming mechanism or composite method. According to the the characteristic peaks of infrared spectrum, different sources of SiO_2 can be easily identified. The results will provide scientific proof for the exploitation, study and application of SiO_2 .

Key words: SiO₂; different source; Fourier transform infrared spectroscopy

1 引 言

二氧化硅是建筑材料的基石,化学式为 SiO₂,在自然界分布很广,种类繁多,如石英、石英砂、水晶、玛瑙、蛋白石、白炭黑等。随着科学技术不断发展,现在出现了很多人工合成的二氧化硅,如纳米二氧化硅、二氧化硅乳液、介孔二氧化硅等。而且不同的二氧化硅具有不同的作用,如石英和石英砂,用来制造石英玻璃;纳米二氧化硅用来制造陶瓷材料、涂料、粘接剂、防水材料等[1]。

红外光谱的产生源于物质分子的振动,不同的物质分子具有不同的振动频率可形成不同的红外光谱图,故红外光谱又被称为物质分子的"指纹图谱"。根据被测样品红外光谱的特征峰进行对比分析,可以作为物质识别和比较的重要依据。傅里叶变换红外(FT-IR)光谱法具有操作简单、快速灵敏、重复性好和成本低等优点,可作为二氧化硅的一种定性、快速的检测技术。本文研究了八种不同来源的二氧化硅样品,寻找二氧化硅在其红外特征谱中的反映,比较其红外光谱的异同,提供最直接有效的鉴别方法,为人们在建筑材料上开发、研究及选用合适的二氧化硅提供理论指导。

作者简介: 陈和生(1964-) ,男 副教授. 主要从事无机材料制备与表征的研究. E-mail: chenwl420wh@ sina. com

2 实验

2.1 实验仪器

红外光谱在 Nexus 型傅立叶变换显微红外光谱仪上进行。KBr 压片法制样 KBr 分束器 DTGS KBr 检测器 $分辨率: 4~cm^{-1}$ 扫描次数: 64~测试范围 $4000~400~cm^{-1}$ 。

2.2 样 品

不同来源二氧化硅样品八个: 石英、石英砂、水晶(均来源于湖北神龙架)、玛瑙(本实验室红外制样的玛瑙研钵)、蛋白石(由我校资源学院一老师提供)、白炭黑(自制)、纳米二氧化硅粉末(为浙江舟山明日纳米材料有限公司产品)、二氧化硅乳液(自制)。

3 结果与讨论

3.1 石英的红外光谱

图 1 为石英(由二氧化硅组成的矿物 ,半透明或不透明的晶体) 的红外光谱 ,由图 1 可见 , 1086 cm^{-1} 、 1168 cm^{-1} 强而宽的吸收带是 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰 , 798 cm^{-1} 、 779 cm^{-1} 、 695 cm^{-1} 、 515 cm^{-1} 和 462 cm^{-1} 处的峰为 Si-O 键对称伸缩振动峰 ,这些峰与石英的标准图谱一致^[2]。

3.2 石英砂的红外光谱

图 2 为石英砂(指含二氧化硅较多的河砂、海砂、风化砂等) 的红外光谱,由图 2 可见, 1083 cm^4 、 1167 cm^4 强而宽的吸收带是 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰, 795 cm^4 、 779 cm^4 、 692 cm^4 和 461 cm^4 处的峰为 Si-O 键对称伸缩振动峰,石英有 515 cm^4 处的峰,石英砂此处的峰不明显。总体来说,与石英的图谱基本一致。

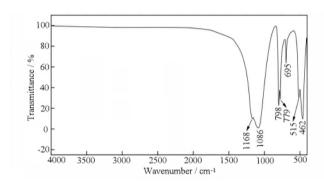


图 1 石英的红外光谱 Fig. 1 FT-IR of quartz

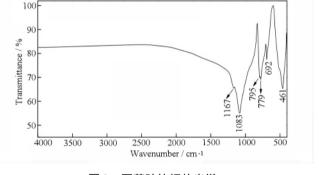


图 2 石英砂的红外光谱

Fig. 2 FT-IR of quartz sand

3.3 水晶的红外光谱

图 3 为水晶(大而透明棱柱状的石英为水晶) 的红外光谱 ,由图 3 可见 , $1085~\mathrm{cm}^4$ 、 $1170~\mathrm{cm}^4$ 强而宽的吸收带是 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰 , $798~\mathrm{cm}^4$ 、 $779~\mathrm{cm}^4$ 、 $695~\mathrm{cm}^4$ 、 $519~\mathrm{cm}^4$ 和 $462~\mathrm{cm}^4$ 处的峰为 Si-O 键对称伸缩振动峰 ,与石英的图谱一致。

3.4 玛瑙的红外光谱

图 4 为玛瑙(玛瑙是玉髓类矿物的一种 ,经常是混有蛋白石和隐晶质石英的纹带状块体) 的红外光谱 ,由图 4 可见 , $1087 \text{ cm}^{-1} \sqrt{1166} \text{ cm}^{-1}$ 强而宽的吸收带是 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰 , $798 \text{ cm}^{-1} \sqrt{781} \text{ cm}^{-1} \sqrt{694} \text{ cm}^{-1} \sqrt{512} \text{ cm}^{-1}$ 和 464 cm $^{-1}$ 处的峰为 Si-O 键对称伸缩振动峰 ,与石英的图谱一致。

3.5 蛋白石的红外光谱

蛋白石(蛋白石是天然硬化的二氧化硅胶凝体 $ext{含} 5\% \sim 10\%$ 的水分) 是二氧化硅的水合物 成分为 $ext{SiO}_2$ • $n\text{H}_2\text{O}$ 是非晶质结构 无一定的外形。图 5 为蛋白石的红外光谱 ,由图 5 可见 , 1095 cm^4 吸收带是 $ext{Si-O-Si}$

反对称伸缩振动 794 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 处的峰为 Si-O 键对称伸缩振动峰 1640 cm^{-1} 的峰是水的 H-OH 弯曲振动峰 3411 cm^{-1} 附近的宽峰是结构水-OH 反对称伸缩振动峰 与蛋白石的标准谱图一致^[3]。

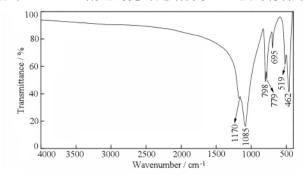


图 3 水晶的红外光谱

Fig. 3 FT-IR of quartz crystal

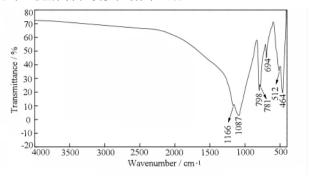


图 4 玛瑙的红外光谱

Fig. 4 FT-IR of carnelian

3.6 白炭黑的红外光谱

白炭黑是白色粉末状 X 射线无定形硅酸和硅酸盐产品的总称 ,主要是指沉淀二氧化硅、气相二氧化硅、超细二氧化硅凝胶和气凝胶 ,也包括粉末状合成硅酸铝和硅酸钙等。白炭黑化学式 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 即水合二氧化硅。图 6 为白炭黑(由稻壳 ,按文献 [4] 方法制备) 的红外光谱 ,由图 6 可见 ,1095 cm 4 强而宽的吸收带是 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰 ,798 cm 4 、466 cm 4 处的峰为 Si-O 键对称伸缩振动峰 ,3450 cm 4 处的宽峰是结构水-OH 反对称伸缩振动峰 ,1638 cm 4 附近的峰是水的 H-O-H 弯曲振动峰 ,955 cm 4 处的峰属于 Si-OH 的弯曲振动吸收峰。其红外光谱图与文献 [4] 报导一致。

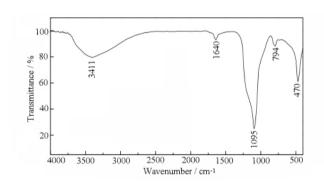


图 5 蛋白石的红外光谱

Fig. 5 FT-IR of opal

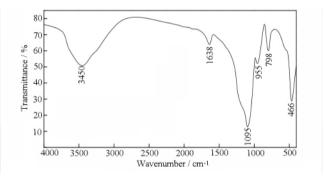


图 6 白炭黑的红外光谱

Fig. 6 FT-IR of white carbon black

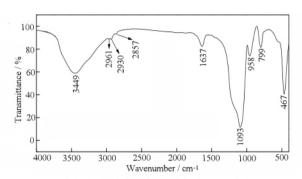
3.7 纳米二氧化硅粉末的红外光谱

所用纳米二氧化硅粉末(为浙江舟山明日纳米材料有限公司产品) 未煅烧样品的 KBr 压片红外谱图见图 7 所示。由图 7 中可以看出样品吸收峰与二氧化硅凝胶标准谱图吻合 $^{[5]}$,均为 $\mathrm{SiO_2} \cdot x\mathrm{H_2O}$ 的特征峰。 $1093~\mathrm{cm}^4$ 强而宽的吸收带是 $\mathrm{Si-O-Si}$ 反对称伸缩振动 $,799~\mathrm{cm}^4$ 、 $,467~\mathrm{cm}^4$ 处的峰为 $\mathrm{Si-O}$ 键对称伸缩振动和弯曲振动 $,3449~\mathrm{cm}^4$ 处的宽峰是结构水-OH 反对称伸缩振动峰 $,1637~\mathrm{cm}^4$ 附近的峰是水的 H-O-H 弯曲振动峰 $,958~\mathrm{cm}^4$ 处的峰属于 $\mathrm{Si-OH}$ 的弯曲振动吸收峰 $,550~\mathrm{C}$ 煅烧后该处的峰消失(红外谱图见图 8 所示),说明煅烧过程中 $\mathrm{Si-OH}$ 完全缩合成 $\mathrm{Si-O-Si}$ 键。此外 $,2961~\mathrm{cm}^4$ $,2930~\mathrm{cm}^4$ $,2857~\mathrm{cm}^4$ 等吸收峰经煅烧后也消失,这主要是由煅烧除去了有机物所致 $,550~\mathrm{C}$ 煅烧

3.8 二氧化硅乳液的红外光谱

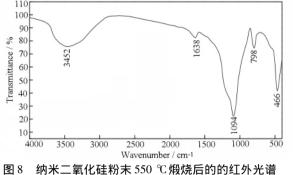
按文献 [8] 方法制备二氧化硅乳液 经洗涤、离心分离后于 110 ℃ 干燥 4 h ,所得白色疏松粉末经 KBr 压

片后进行红外光谱测试,结果如图 9 所示,1113 cm⁻¹ 附近强而宽的吸收带是 Si-O-Si 反对称伸缩振动,800 cm⁻¹、473 cm⁻¹处的峰为 Si-O 键对称伸缩振动峰 ,3455 cm⁻¹处的宽峰是结构水-OH 反对称伸缩振动峰 ,1635 cm^{-1} 附近的峰是水的 $\mathrm{H}\text{-}\mathrm{O}\text{-}\mathrm{H}$ 弯曲振动峰 972 cm^{-1} 处的峰属于 $\mathrm{Si}\text{-}\mathrm{OH}$ 的弯曲振动吸收峰 ,700 $^{\circ}$ 煅烧后该处 的峰消失(红外谱图见图 10 所示),说明煅烧过程中 Si-OH 完全缩合成 Si-O-Si 键。此外 2923 cm⁻¹、2852 cm⁻¹等吸收峰经煅烧后也消失,这主要是由于煅烧除去了有机物所致[5-7 9]。

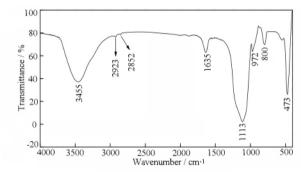


未煅烧的纳米二氧化硅粉末的红外光谱

FT-IR of unburned nanometer silica powder

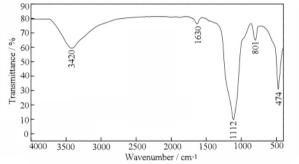


FT-IR of nanometer silica powder burned at 550 °C



二氧化硅乳液 110 ℃干燥 4 h 后红外光谱

Fig. 9 FT-IR of silica latex of dring for 4 h at 110 °C



二氧化硅乳液 700 ℃ 煅烧后的红外光谱

Fig. 10 FT-IR of silica latex burned at 700 °C

结 4 论

上述八种不同来源的二氧化硅中,每种均具有 1090 cm 1 附近的 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰 800 cm 1 附 近的 Si-O 键对称伸缩振动峰 470 cm^{-1} 附近的 Si-O 键对称伸缩振动峰 ,但不同来源的二氧化硅,又有各自的 特征峰 这些特征峰可以很好地将它们区别开来。因此,傅里叶变换红外光谱是快速、准确鉴别建筑材料基 石二氧化硅的一种有效手段, 也是鉴别其它建筑材料不可缺的一种手段。

文 献

- [1] 芳明. 纳米二氧化硅的制备、表面改性和应用前景[J]. 精细化工原料及中间体 2011 (1): 19-23.
- 曹颖春 李 萧 邢玉屏. 矿物红外光谱图谱前言与索引[M]. 沈阳: 辽宁省地质局中心实验室 ,1982 ,NO. 2. 10.
- [3] 曹颖春 孝 萧 邢玉屏. 矿物红外光谱图谱前言与索引[M]. 沈阳: 辽宁省地质局中心实验室 1982 NO. 2. 36.
- [4] 郭树军 周新木 刘厚凡. 稻壳制备高纯白炭黑的工艺研究[J]. 粮油食品科技 2010 18(5):13-16.
- [5] 徐子颉 ,吕泽霖 ,甘礼华. SiO₂ 气凝胶小球热处理过程中的相变研究[J]. 人工晶体学报 2006 35(6):1176-1179.
- [6] 韩静香 佘利娟 濯立新. 化学沉淀法制备纳米二氧化硅[J]. 硅酸盐通报 2010 29(3):681-685.
- [7] 杨 儒 涨广延 李 敏. 超临界干燥制备纳米 SiO₂ 粉体及其性质[J]. 硅酸盐学报 2005 33(3):281-286.
- 章浩龙. 一种二氧化硅乳液及其制造方法和用途 [P]中国 Ø3109915.7.2004-40-43.
- [9] 朱振峰 李 晖 朱 敏. 微乳液法制备无定形纳米二氧化硅[J]. 无机盐工业 2006 38(6):14-16.