

疏水介孔 SiO_2 的制备与性能表征^①

张雨青 刘红霞 邵荣 董锐 贾铭琳^a 陈松^②

(盐城工学院化学与生物工程学院 江苏省盐城市迎宾大道 9 号 224003)

^a(上海丰慧节能环保科技有限公司 上海市 201204)

摘 要 以廉价的工业级正硅酸乙酯为原料, 经过酸碱两步催化制备二氧化硅凝胶, 以三甲基氯硅烷/六甲基二硅氧烷混合液对凝胶进行直接表面改性, 常压干燥下得到高比表面积疏水性二氧化硅气凝胶。用 SEM、IR、 N_2 吸脱附、TG-DTA、接触角的测定等分析方法对二氧化硅化学成分、结构形貌、比表面积、热稳定性和疏水性能进行了研究。结果表明, 经改性后的样品具有介孔结构, 平均孔径为 6 nm, 比表面积达到 $931 \text{ m}^2/\text{g}$ 。样品表面存在憎水性基团 ($-\text{CH}_3$), 具有良好的热稳定性和疏水性。

关键词 二氧化硅气凝胶; 表面改性; 常压干燥; 疏水

中图分类号: O657.61; O611

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)01-0055-04

1 引言

二氧化硅气凝胶是一种轻质纳米非晶态多孔材料, 具有连续无规则网络结构, 且具有比表面积大、孔隙率高、密度低、折射率和热导率低等特点, 在众多领域有着广泛的应用前景^[1-4]。目前, 国内外制备 SiO_2 气凝胶通常以硅酸酯或水玻璃为原料, 采用溶胶-凝胶法, 经超临界干燥制得。但超临界干燥设备要求很高, 存在不安全因素, 且所得气凝胶易吸收水分而大大影响其性能, 从而限制了气凝胶的使用^[5]。因此, 用常压干燥代替超临界干燥, 制备疏水型 SiO_2 气凝胶成为研究热点^[6-10]。疏水型的 SiO_2 气凝胶制备方法主要有原位法和表面后处理法, 原位法是指将含疏水有机基团的化合物和硅氧烷溶液混合后一起进行溶胶-凝胶过程, 使疏水基团与硅凝胶表面的羟基反应形成疏水的二氧化硅气凝胶^[6], 表面后处理法是指用疏水试剂的溶液浸泡经水解制得的硅氧烷醇凝胶, 再经干燥制得疏水二氧化硅气凝胶^[7]。一般而言, 表面后处理法需要经过溶剂交换法除去凝胶中包含的溶剂, 以保证改性剂对凝胶表面的硅羟基进行有效地改性, 但这样提高了操作的复杂性, 也提高了成本。目前, 不经过溶剂交换而直接对凝胶进行改性的研究比较少, 其中 Schwertfeger^[8] 通过采用三甲基氯硅烷 (Trimethylchlorosilane, TMCS)/六甲基二硅氧烷 (Hexamethyldisiloxane, HMDSO) 体系对水玻璃为原料的水凝胶直接改性, 其目的是利用 HMDSO 溶于 TMCS 而不溶于水的特征, 使得水和改性后的有机相中的凝胶能够很容易实现相分离, 从而不通过溶剂交换而直接实现表面改性和相分离。

本研究以廉价的工业级正硅酸乙酯为原料, 经过酸碱两步催化制备二氧化硅湿凝胶, 以工业级的三甲基氯硅烷 (TMCS)/六甲基二硅氧烷 (HMDSO) 体系对凝胶进行直接改性, 常压干燥下得到疏水型二氧化硅气凝胶。这一工作拓宽了 TMCS/HMDSO 体系直接改性的范围。

① 上海市南汇区产学研联合项目 (08NHCCXY017)

② 联系人, 电话: (0515) 88298190; E-mail: jsyccs@163.com

作者简介: 张雨清 (1963—), 男, 江苏省盐城市人, 讲师, 主要从事化学工程领域教学与科研工作。

收稿日期: 2010-03-22; 接受日期: 2010-05-05

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

正硅酸乙酯(TEOS)、三甲基氯硅烷(TMCS)、六甲基二硅氧烷(HMDSO)均为工业级;乙醇(EtOH)、盐酸、氨水均为分析纯。实验用水为超纯二次蒸馏水。

红外光谱(IR)测量采用Nexus670型FTIR光谱仪(美国Nicolet公司)进行,扫描范围为 $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$,KBr压片。氮气吸附-脱附实验采用SA3100型比表面积及孔径分析仪(美国贝克曼库尔特公司),样品在测定前于 300°C 下预脱气1h。由BET法计算样品的比表面积,由BJH模型根据脱附等温线计算孔径分布。孔容为 $P/P_0=0.98$ 时的单点总孔容。采用QUANTA200型扫描电子显微镜(SEM)(美国FEI公司)观察形貌;热重(TG)和差热分析(DTA)在STA 449C型TG-DSC同步热分析仪(德国耐驰公司)上进行,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,终温 1200°C 。

2.2 疏水型 SiO_2 气凝胶的制备

以正硅酸乙酯为原料,按一定摩尔比加入水和乙醇($\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:3:6$), 50°C 恒温磁力搅拌15min,滴加 0.1mol/L 的HCl调pH值为3—4,水解反应3h后,滴加 0.1mol/L 的氨水调pH值为7—8,数分钟后即得到凝胶。凝胶形成后,加入适量水和乙醇(等体积混合)溶液于室温下老化两天。

将老化后的凝胶浸入TMCS/HMDSO混合液中,凝胶体积与HMDSO体积比为1:4, TMCS与TEOS的摩尔比为0.1:1,于室温下改性24h。改性结束,用乙醇充分洗涤凝胶,于 60°C 常压干燥,即得二氧化硅气凝胶。

3 结果与讨论

3.1 组成与结构分析

图1为样品改性前后的红外图谱,对于未改性样品, 3447 、 1633cm^{-1} 附近的峰为吸附水的不对称伸缩振动和弯曲振动; 952cm^{-1} 附近的吸收峰为 Si—OH 的伸缩振动; 1079 、 795 、 456cm^{-1} 附近的峰分别对应 Si—O—Si 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动以及弯曲振动。从峰强度可以看出,样品中水含量较大,气凝胶呈现亲水性。对于改性后样品,由图1可见,样品的 Si—O—Si 骨架振动基本不变, 3447 、 1633 、 952cm^{-1} 附近的峰强度明显降低,说明改性后样品表面残留的 Si—OH 减少, Si—OH 是亲水性的主要来源, Si—OH 残留量越少,改性后样品的疏水性越好;而在 2964 、 1258cm^{-1} 出现了 C—H 的吸收峰, 848cm^{-1} 附近出现的峰为 Si—C 的吸收峰,说明 SiO_2 气凝胶表面的羟基氢被硅甲基取代,从而使 SiO_2 气凝胶呈现出疏水性。

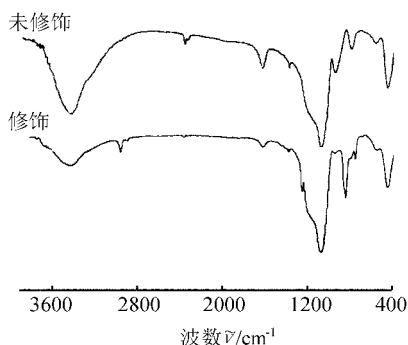


图 1 样品的 IR 光谱

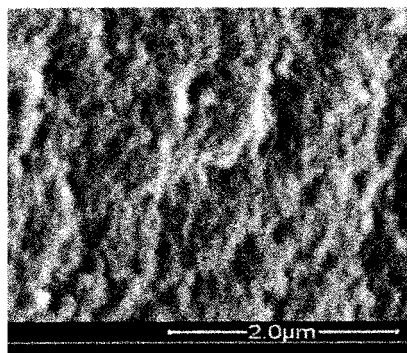


图 2 样品的 SEM 照片

图 2 为疏水 SiO₂ 气凝胶的 SEM 照片, 从图中看出: 所得的 SiO₂ 气凝胶具有连续网络结构的材料。

图 3 为样品的吸附-脱附等温线, 从图可以看出, 样品显示出典型的 IUPAC 定义的 IV 型吸附曲线, 表明样品具有介孔结构^[11]。样品在相对压力 P/P_0 为 0.4—0.9 之间存在明显的台阶, 出现由毛细管凝聚现象引起的滞后环, 滞后环近 H1 型, 表明样品具有比较均匀的近圆柱形的介孔, 图 4 为样品的孔径分布图, 从图可以看出, 样品孔径分布在 4—10nm, 平均孔径为 6nm, 孔径分布较窄(即孔径较均一), 是典型的介孔材料。样品的比表面积为 $931\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 1.64mL/g 。

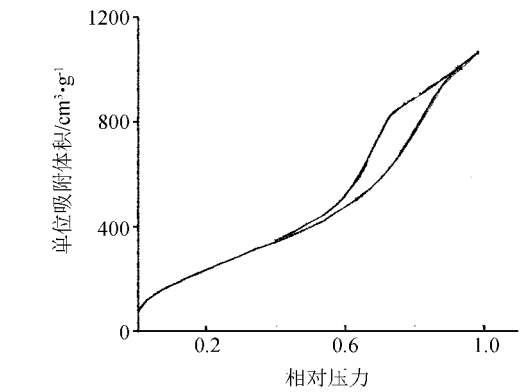


图 3 样品的 N₂ 吸附-脱附等温曲线

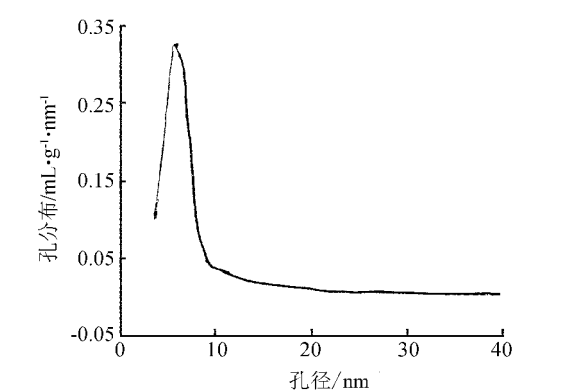


图 4 样品的孔径分布图

3.2 热分析

图 5 为样品的差热-热重(DTA-TG) 曲线。由图可见, TG 曲线上出现两个失重阶段, 一个在 200℃之前, 失重约 3%, 这主要是由样品孔隙及表面残存的少量乙醇和水蒸发所致; 另一个在 300—800℃之间, 对应于 DTA 曲线上的一个较大的放热峰(其中峰顶温度为 379℃) 是疏水基团—CH₃ 的氧化放热所致^[12], 失重约为 7%, 随后继续加热, TG 曲线基本不再变化, 说明样品基本无失重, 但对于 DTA 曲线, 在 1164℃出现明显的吸热峰, 对应于 SiO₂ 由非晶态向晶态的相变过程^[12]。本实验所得的疏水性 SiO₂ 气凝胶具有良好的热稳定性, 可承受 1160℃的高温, 足以满足航空、航天以及民用工业中对超级隔热保温材料的要求。

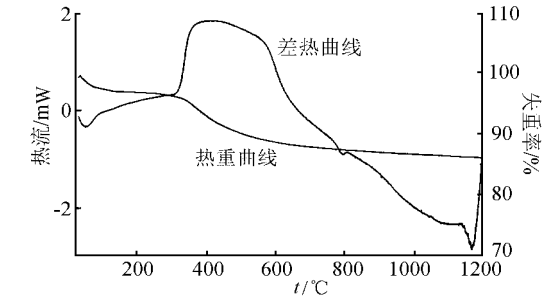


图 5 样品的差热-热重(DTA-TG) 曲线

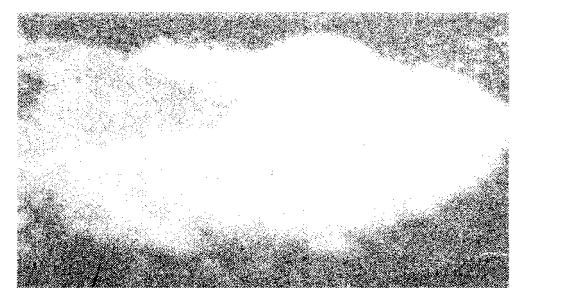


图 6 样品表面的水珠照片

3.3 疏水性能分析

图 6 是样品表面的水珠照片。由图可见: 样品表面的水珠呈球形、不润湿、接触角 155°左右, 是典型的疏水性气凝胶, 而在亲水性气凝胶的表面, 水与气凝胶表面完全润湿且水会渗入凝胶内部而导致凝胶破裂。这是因为改性后的二氧化硅气凝胶表面的羟基氢被有机基团硅甲基取代, 产生

Si—O—Si—(CH₃)₃ 结构,并在表面形成致密的网络覆盖,因此表现出良好的疏水性。

4 结论

(1) 以廉价的工业级正硅酸乙酯为原料,经过酸碱两步催化制备二氧化硅凝胶,以三甲基氯硅烷/六甲基二硅氧烷混合液对凝胶进行直接改性,常压干燥下制备了 SiO₂ 气凝胶,与水的接触角为 155°,表现出超疏水性。

(2) 改性后的二氧化硅气凝胶具有较大的比表面积,可达 931 m²/g,气凝胶表面存在憎水性基团(Si—CH₃),具有良好的疏水性能,具有良好的热稳定性,可承受 1160℃ 的高温。

参考文献

- [1] 吴志坚. 无机气凝胶研究进展[J]. 材料导报, 2001, 15(11): 38—40.
- [2] 秦国彤, 李文翠, 郭树才. 气凝胶结构控制[J]. 功能材料, 2000, 31(1): 26—28.
- [3] 姚连增, 李小毛, 蔡维理等. SiO₂ 气凝胶的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(3): 319—323.
- [4] 蒲敏, 周树根, 郑茂盛等. 硅气凝胶功能材料的制备与应用[J]. 化工进展, 1997, 16(6): 60—63.
- [5] Rao A V, Nilsen E, Einarsrud M A. Effect of Precursors, Methylation Agents and Solvents on the Physicochemical Properties of Silica Aerogels Prepared by Atmospheric Drying Method[J]. *J. Non-Cryst Solids*, 2001, 296(2): 165—171.
- [6] 李贵安, 朱庭良, 叶录元等. 原位法常压干燥制备疏水气凝胶及其热稳定性[J]. 物理化学学报, 2009, 25(9): 1811—1815.
- [7] 朱建军, 姚晶, 吕晓梦等. 超疏水介孔二氧化硅气凝胶的常压制备与性能表征[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(4): 512—515.
- [8] Schwertfeger F, Frank D, Schmidt M. Hydrophobic Water Glass Based Aerogels Without Solvent Exchange or Supercritical Drying[J]. *J. Non-Cryst Solids*, 1998, 225(11): 24—29.
- [9] 赵大方, 陈一民, 洪晓斌等. 疏水 SiO₂ 气凝胶的低成本制备[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(5): 548—552.
- [10] 李云辉, 张文娟, 张伟娜等. 疏水性二氧化硅气凝胶性能表征[J]. 材料科学与工艺, 2007, 15(3): 358—361, 365.
- [11] Feng P Y, Bu X H, Pine D J. Control of Pore Sizes in Mesoporous Silica Templated by Liquid Crystals in Block Copolymer-Cosurfactant-Water Systems[J]. *Langmuir*, 2000, 16(12): 5304—5310.
- [12] 张伟娜, 李云辉, 王庆伟等. 二氧化硅气凝胶的表面改性及热稳定性的研究[J]. 吉林师范大学学报, 2009, 5(2): 67—69.

Preparation and Characterization of Hydrophobic Mesoporous SiO₂

ZHANG Yu-Qing LIU Hong-Xia SHAO Rong DONG Rui JIA Ming-Lin^a CHEN Song
(College of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224003, P. R. China)
^a(Shanghai Fenghui Saving Energy and Protecting Environment Co. Ltd., Shanghai 201204, P. R. China)

Abstract Silica gel was prepared by acid-base two step catalysis using cheap industrial tetraethyl orthosilicate(TEOS) as precursor. The obtained silica gel was directly modified by trimethylchlorosilane/hexamethyldisiloxane(TMCS/HMDSO) mixed solution, and then dried at ambient atmosphere to prepare hydrophobic SiO₂ aerogel with a high specific surface area. The chemical composites, thermal stability, hydrophobic property of the modified silica aerogel were studied by IR, N₂ desorption and adsorption, DTA-TG spectrogram and the determination of contact angle. The results showed that the modified samples had a mesoporous structure with 6nm of pore diameter and 931 m²/g of specific surface area. It had good hydrophobic property for the hydrophilic group (—CH₃) linked to the aerogel's surface and high thermal stability.

Key words Silica Aerogel; Surface Modification; Ambient Pressure Drying; Hydrophobic