

疏水介孔二氧化硅膜的制备与表征

于春晓 韦 奇* 王艳丽 李群艳 聂祚仁 邹景霞

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘要: 用甲基三乙氧基硅烷(MTES)代替部分正硅酸乙酯(TEOS)作为前驱体,以聚乙烯醚-聚丙烯醚-聚乙烯醚三嵌段共聚物(P123)作有机模板剂,通过共水解缩聚反应制备了甲基修饰的介孔 SiO₂ 膜。利用 N₂ 吸附、FTIR、²⁹Si MAS NMR 以及接触角测量仪对膜的孔结构和疏水性进行了表征。结果表明,修饰后的膜材料具有良好的介孔结构,最可几孔径为 4.65 nm,孔体积为 0.69 cm³·g⁻¹,比表面积为 938.4 m²·g⁻¹;同时疏水性明显提高,当 n_{MTES}/n_{TEOS} 达到 1.0 时,其对水的接触角达到 109° ± 1.1°。气体渗透实验表明气体通过膜孔的扩散由努森机制所控制。

关键词: 介孔氧化硅薄膜; 孔结构; 疏水性

中图分类号: O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-0957-06

Preparation and Characterizaion of Hydrophobic Mesoporous Silica Membranes

YU Chun-Xiao WEI Qi* WANG Yan-Li LI Qun-Yan NIE Zuo-Ren ZOU Jing-Xia

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

Abstract: Methyl-modified mesoporous silica membranes were prepared by acid catalyzed co-hydrolysis and condensation reaction of tetraethylorthosilicate (TEOS) and methyltriethoxysilane (MTES) in the presence of triblock copolymer poly (ethylene glycol)-B-poly (propylene glycol)-B-poly (ethylene glycol) (P123) in ethanol. The pore structure and hydrophobic property of the final materials were characterized by Nitrogen adsorption, FTIR, ²⁹Si MAS NMR and contact angle meter. The results show that modified silica membranes have a desirable pore structure, with a pore size of 4.65 nm, a pore volume of 0.69 cm³·g⁻¹ and a BET surface area of 938.4 m²·g⁻¹, and tend to be hydrophobic with a water contact angle of 109° ± 1.1°, as the molar ratio of MTES/TEOS increases to 1.0. Gas permeability test suggests that the gas transport into the membranes is governed by Knudsen diffusion mechanism.

Key words: mesoporous silica membrane; pore structure; hydrophobic property

0 引 言

介孔 SiO₂ 膜可使间隙进行的吸附分离过程连续化,同时在气体分离、传感器件、多相催化、低介电常数的微电子绝缘片等方面显示了其潜在的应用价值^[1-4]。在气体分离应用中,介孔 SiO₂ 膜可作为顶层微孔膜的支撑体,因而调节好孔结构并使其具有较高的渗透通量对于膜分离具有重要意义^[5]。2003 年, Kim 等^[6]在 α-Al₂O₃ 多孔载体上用三嵌段共

聚物 P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀)和 F127(EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆)作模板剂,成功地制备出一层厚度为 0.5~1.0 μm 的介孔 SiO₂ 膜,介孔膜的孔隙率为 50%~60%,孔径分布在 4~10 nm 之间,比表面积为 350~400 m²·g⁻¹,气体渗透效果较好。然而,由于 SiO₂ 膜的孔表面存在大量的表面羟基,它们极易通过氢键吸附水分子而在孔表面形成水分子膜, SiO₂ 膜与水之间的进一步反应最终导致孔结构的崩溃,从而影响其在工业上的应用。因此,提高 SiO₂ 膜的疏水性是提高其性能并推

收稿日期:2006-12-11。收修改稿日期:2007-04-01。

国家自然科学基金(No.50502002);国家杰出青年科学基金(No.50525413);北京市教委科技发展计划(No.KM200610005016)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: qiwei@bjut.edu.cn

第一作者:于春晓,女,26岁,硕士研究生;研究方向:无机陶瓷膜材料的制备及性能研究。

广泛应用的有效途径^[7]。目前提高 SiO₂ 膜的疏水性主要有两种方法:一是尽量消除孔表面的羟基团,将样品在 800 °C 以上的高温下处理,使得硅羟基相互缩聚而最终消失,但是高温煅烧会对网络结构造成很大的破坏,可能会导致膜材料的致密化。二是通过化学修饰,对孔道进行疏水处理,用含有疏水基团的硅烷前驱体与硅羟基进行反应,用疏水基团来取代 Si 原子上所连接的羟基,将孔道表面上的活性较高的 Si-OH 替换为惰性的疏水基团^[8,9]。文献已有报道对多孔薄膜表面进行化学修饰,如 Sah 等^[10]将 γ -Al₂O₃ 膜浸入三苯基氯硅烷、三甲基氯硅烷等有机氯硅烷溶液中 2~12 h 制备了疏水的 γ -Al₂O₃ 膜;王娟等^[11]采用在 N₂ 保护下通入三甲基氯硅烷(TMCS)蒸汽的方法制备了甲基修饰的 SiO₂ 膜,但相关文献对修饰后膜材料的孔结构、疏水性能研究得较少。本文采用溶胶修饰的方法,用甲基三乙氧基硅烷(MTES)代替部分正硅酸乙酯,通过共水解缩聚反应制备介孔 SiO₂ 膜,对修饰后膜材料的结构和性能进行探讨。

1 实验部分

1.1 SiO₂ 膜的制备

采用溶胶-凝胶工艺,用甲基三乙氧基硅烷(MTES)和正硅酸乙酯(TEOS)作为前驱体,以 P123 为模板剂,按下面的步骤进行实验:按 TEOS/MTES/EtOH/P123=1:1:18:0.14 的物质的量的比配制溶胶,首先将 P123 溶于乙醇并搅拌,然后向其中加入按 1:1 物质的量的比混合的 TEOS 和 MTES,室温下搅拌。30 min 后将 HNO₃、乙醇和水的混合溶液逐滴加入到上述溶液,最终混合物中 TEOS/MTES/EtOH/H₂O/HNO₃/P123 的物质的量的比为 1:1:20:30:0.04:0.14。最后将配好的溶液置入 80 °C 水浴中回流 2 h,室温下陈化 48 h,即得 SiO₂ 溶胶。

以上述溶胶为涂膜液,采用浸涂方法分别在清洗过的光滑玻璃片和多孔 α -Al₂O₃ 陶瓷载体(自制,平均孔径 0.1 μ m,孔隙率 33.6%)上涂覆 SiO₂ 薄膜。将一定量的涂膜液置于培养皿中,用于制备无支撑膜,供孔结构、红外光谱以及核磁共振分析。将制备的有支撑膜和无支撑膜在相同的条件下处理:首先在室温下自然干燥 24 h,然后移入 60 °C 烘箱至完全干燥,最后移入程序控温的管式炉(N₂ 气氛)中于 450 °C 下煅烧 2 h,升降温速率为 0.5 °C·min⁻¹。纯 SiO₂ 膜记为 SiO₂,修饰后的 SiO₂ 膜记为(1.0MTES)

SiO₂($n_{\text{MTES}}/n_{\text{TEOS}}=1.0$)。

1.2 表征

N₂ 吸附-脱附曲线采用美国麦克公司 ASAP-2020 型比表面和孔隙度测量仪测定,样品分析前在 250 °C 预先脱气处理 5 h,在 -196 °C 下测定样品的吸附-脱附等温线,比表面积采用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)方程计算,孔径分布根据 KJS(Kruk-Jaroniec-Sayari)修正的 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)公式计算。红外光谱图由美国热电公司 Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪得到,采用 KBr 压片法。为了避免多孔 α -Al₂O₃ 陶瓷载体的孔隙对接触角(CA)测量的影响,接触角的测量在以玻璃片为载体的膜材料上进行,采用德国 Dataphysics 公司 OCA 20 型视频光学接触角测量仪测定,水滴体积 2 μ L,注射速度 1 μ L·s⁻¹。样品的固体 ²⁹Si 魔角旋转核磁共振图利用德国 Bruker AV300 核磁共振仪测量,魔角角度为 54.7°,共振频率为 59.62 MHz,驰豫时间为 15 s,化学位移参比四甲基硅烷(TMS)。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 膜的孔结构分析

图 1 为修饰前后 SiO₂ 膜的 N₂ 吸附-脱附等温线,可见膜材料都呈现出 IUPAC 分类中的 IV 型吸附等温线以及 H1 型滞后环,在相对压力 0.43~0.67 之间存在明显的台阶,为典型的介孔结构吸附特征,从图中还可以看出修饰后 SiO₂ 膜的吸附量明显增大。图 2 为修饰前后 SiO₂ 膜的孔径分布曲线,修饰前后 SiO₂ 膜的孔径分布都较窄,最可几孔径分别为 4.27 nm 和 4.65 nm。表 1 为修饰前后 SiO₂ 膜的孔结构参数,可以看到修饰后的 SiO₂ 膜的比表面积和孔

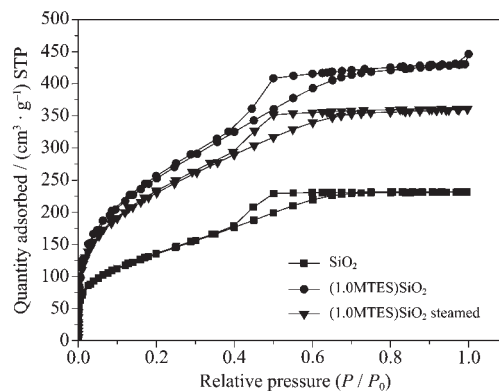


图 1 修饰前后以及水蒸气处理的 SiO₂ 膜的 N₂ 吸附-脱附等温曲线

Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms of unsupported pure, modified and steamed silica membranes

表 1 修饰前后 SiO₂ 膜的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of pure and modified silica membranes

Sample	BET surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Most probable pore size / nm
SiO ₂	495.1	0.36	4.27
(1.0MTES)SiO ₂	938.4	0.69	4.65

体积显著增大, 孔径也有所增大, 这说明疏水基团的引入对介孔薄膜的孔结构产生一定的影响。从图 3 所示的 SiO₂ 膜的 *t*-曲线上可以看出, 纯 SiO₂ 膜含有极少量的微孔, 微孔含量为 0.013 cm³·g⁻¹, 占总孔体积的百分比是 3.63%, 这些微孔是由嵌段共聚物 P123 中亲水的环氧乙烷插入到 SiO₂ 墙中所致^[12,13]。修饰后 SiO₂ 膜的微孔含量增大到 0.064 cm³·g⁻¹, 占总孔体积的百分比是 9.28%。这是由于在 MTES 与 TEOS 发生共水解缩合反应时, 由于水解缩合反应的速率不同, 可能会导致 MTES 未完全缩聚, 未缩聚的 MTES 产生悬键, 使得硅氧碳网络受到破坏, 其不连续性导致孔壁上出现空隙, 这些空隙形成微孔, 并且使得材料结合较松弛, 导致孔体积变大, 从

而引起比表面积和吸附量的增大, 这种孔结构的变化是有利于气体渗透的。同时未缩聚的 MTES 中的甲基具有疏水性, 易于插入 P123 的疏水部分 PPO 形成的内核, 与之相互作用形成非极性微区, 可能撑大胶束的内核, 导致孔体积和孔径变大。

2.2 SiO₂ 膜的疏水性能

图 4 是水滴在光滑玻璃片支撑的 SiO₂ 膜表面的视频截图。从图中可以清晰看出, 水滴铺展在纯 SiO₂ 膜上(图 4a), 但在修饰后的 SiO₂ 膜上隆起(图 4b), 修饰前后 SiO₂ 膜对水的接触角分别为 46.5° ± 1.2° 以及 109° ± 1.1°。从图中还可以看出, 纯 SiO₂ 膜具有很强的亲水性, 水滴在其表面铺展, 这是由于修饰前膜孔表面含有大量的羟基基团, 由于氢键的作用, 它们与水分子容易润湿; 修饰后 SiO₂ 膜具有较好的疏水性, 这是由于膜孔表面的羟基基团可能

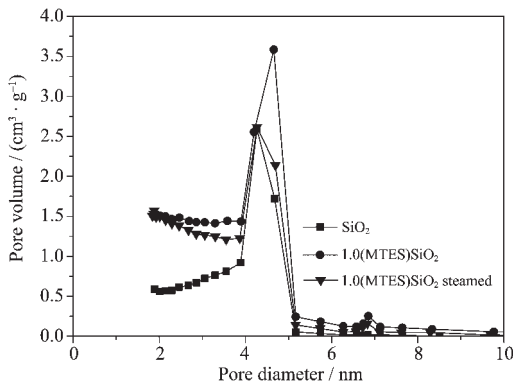


图 2 修饰前后以及水蒸气处理的 SiO₂ 膜的孔径分布曲线

Fig.2 Pore size distribution of unsupported pure, modified and steamed silica membranes

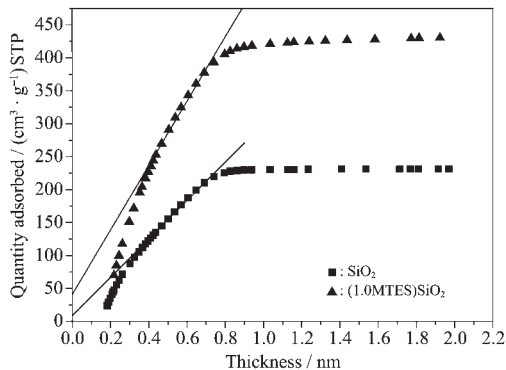
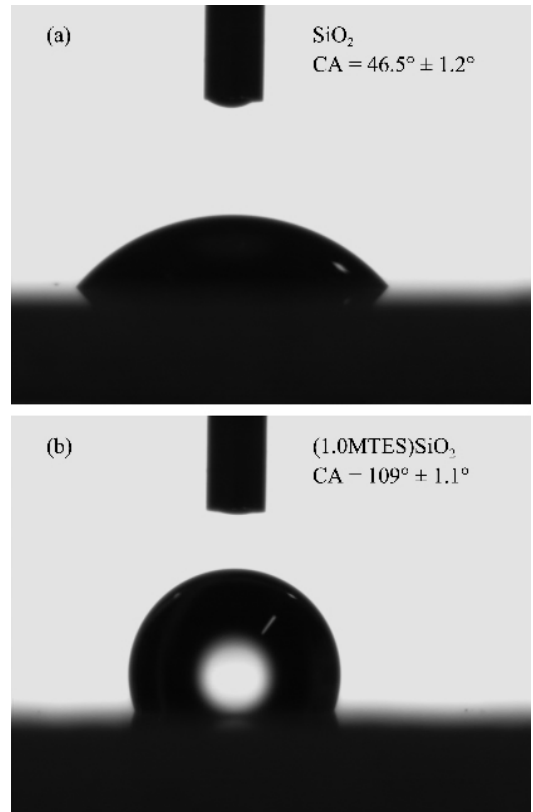


图 3 修饰前后 SiO₂ 膜的 *t*-曲线

Fig.3 *t*-plots for unsupported and modified silica membranes



(a) SiO₂, (b) (1.0MTES) SiO₂

图 4 水滴在修饰前后 SiO₂ 膜表面的视频截图

Fig.4 Water drop profile of silica membrane

被甲基基团所取代,从而导致膜材料的表面自由能降低。

一般认为 SiO_2 膜亲水的主要原因是其表面羟基的存在^[14], 尽量消除表面羟基是增强其疏水性的主要途径。从以上实验结果我们可以肯定, 甲基修饰后的介孔 SiO_2 膜疏水性确实得到了提高。我们利用红外光谱以及固体核磁共振技术, 分别定性和定量研究孔表面官能基团的分布情况, 从而揭示孔表面的结构与材料亲/疏水性能之间的关系。

修饰前后 SiO_2 膜的 FTIR 谱图见图 5。从图中可以看到, 1067 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si-O-Si 反对称伸缩振动特征峰, 781 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 Si-O-Si 对称伸缩振动与摇摆振动特征峰, 3400 cm^{-1} 为吸附水的吸收峰, 1645 cm^{-1} 对应于表面羟基 Si-OH。对于修饰后的样品, 在 1276 cm^{-1} 处有一个明显的 Si-CH₃ 吸收峰^[7,11], 说明甲基已经成功接枝到孔道表面, 同时 Si-OH 以及吸附水吸收峰减弱, 表明薄膜中的 Si-OH 浓度降低, 所以薄膜可能具有疏水性。

图 6 为纯 SiO_2 和 $(1.0\text{MTES})\text{SiO}_2$ 的固体 ^{29}Si MAS NMR 分析结果, 谱图作了去卷积积分峰处理。从纯 SiO_2 的 NMR 图 (图 6a) 上我们可以看到在 -92 、 -101 、 -110 ppm 处有 3 个特征共振峰, 分别代表 Q^2 (i.e. $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$)、 Q^3 (i.e. $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$) 和 Q^4 (i.e.

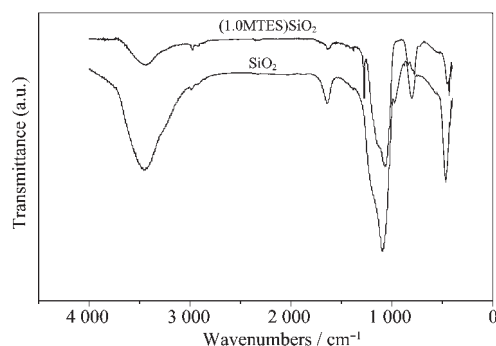


图 5 修饰前后 SiO_2 膜的 IR 谱图

Fig.5 IR spectra of pure and modified silica materials

$\text{Si}(\text{OSi})_4$) 的硅原子。 $(1.0\text{MTES})\text{SiO}_2$ NMR 图 (图 6b) 与纯 SiO_2 相比, Q^2 、 Q^3 硅原子共振峰减弱 (如表 2), 说明与纯 SiO_2 膜相比修饰后 SiO_2 膜表面羟基数目有所减少。同时在图 6b 上发现 -54 和 -65 ppm 处有 2 个特征共振峰, 分别代表 T^2 (i.e. $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})\text{R}$, $\text{R} = -\text{CH}_3$) 和 T^3 (i.e. $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{R}$, $\text{R} = -\text{CH}_3$) 的硅原子^[15,16], T 峰的出现说明有新基团 R 即甲基基团 ($-\text{CH}_3$) 的引入, 这与 IR 的分析结果是一致的。设定样品为 1 mol , 从表 2 给出的数据, 修饰前后样品中的 c_{OH} 分别通过下列公式计算:

$$c_{\text{OH}_{\text{SiO}_2}} = \frac{I_{\text{Q}^3} + 2I_{\text{Q}^2}}{60I_{\text{Q}^4} + 69I_{\text{Q}^3} + 78I_{\text{Q}^2}}$$

$$c_{\text{OH}_{(1.0\text{MTES})\text{SiO}_2}} = \frac{I_{\text{Q}^3} + 2I_{\text{Q}^2} + I_{\text{T}^2}}{60I_{\text{Q}^4} + 69I_{\text{Q}^3} + 78I_{\text{Q}^2} + 67I_{\text{T}^3} + 76I_{\text{T}^2}}$$

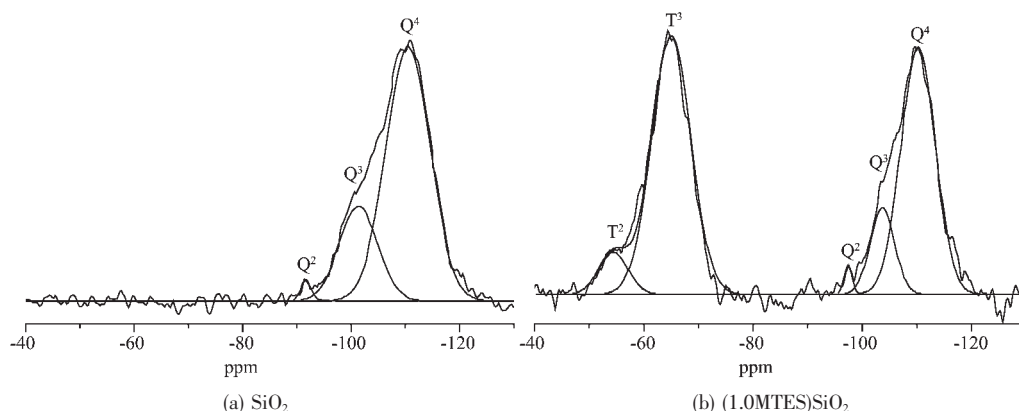


图 6 修饰前后 SiO_2 膜固体 ^{29}Si 魔角旋转核磁共振图谱

Fig.6 Solid state ^{29}Si MAS NMR spectra of silica membrane

表 2 修饰前后 SiO_2 膜固体 ^{29}Si 魔角旋转核磁共振结果

Table 2 Solid state ^{29}Si MAS NMR results of pure and modified silica membranes

Sample	Q^4 / mol%	Q^3 / mol%	Q^2 / mol%	T^3 / mol%	T^2 / mol%	c_{OH} / (mmol·g ⁻¹)	c_{CH_3} / (mmol·g ⁻¹)
SiO_2	74.1	24.4	1.48	—	—	4.39	—
$(1.0\text{MTES})\text{SiO}_2$	38.3	9.58	1.15	45.6	5.36	2.65	7.82

修饰后样品中的 c_{CH_3} 通过下列公式计算:

$$c_{\text{CH}_3} = \frac{I_{\text{T}}^3 + I_{\text{Q}}^3}{60I_{\text{Q}}^3 + 69I_{\text{Q}}^3 + 78I_{\text{Q}}^3 + 67I_{\text{T}}^3 + 76I_{\text{T}}^3}$$

I_i 代表不同硅原子的物质的量分数, 公式中的分母为 1 mol 样品的质量。

从表 2 中看出纯 SiO_2 羟基浓度为 $4.39 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 甲基修饰后羟基浓度减少到 $2.42 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明由于甲基基团的引入, 部分羟基基团被甲基基团所取代, 从而使材料表面羟基的数目减少。同时结合接触角的测量结果, 不难证明材料的亲/疏水性与表面羟基以及疏水甲基基团的浓度存在着直接的关系。因而, 用疏水基团取代 SiO_2 表面羟基从而提高材料的疏水性能是完全可行的。

疏水修饰过的介孔 SiO_2 膜应有抵抗水蒸气的能力, 为了证明膜的水热稳定性, 我们将膜放在 100°C 水蒸气中处理 120 h, 对处理过的膜材料进行孔结构的测试, 得到的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布曲线分别如图 1 和图 2 所示, 从图中可以看出, 水蒸气处理后的膜材料仍能保持典型的 IV 型吸附等温线、H1 型滞后环以及狭窄的孔径分布, 比表面积为 $850.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 最可几孔径为 4.38 nm 。与处理前的膜相比, 其比表面积、孔体积的变化并不大, 没有出现孔结构崩塌的现象, 这说明疏水修饰后的 SiO_2 膜有较好的水热稳定性。比表面积、孔体积以及孔径发生的微小变化可能是由膜孔表面少量未被替代的 Si-OH 所造成的。

2.3 多孔载体支撑的 SiO_2 膜气体渗透性能

图 7 为不同平均压力下氢气、二氧化碳两种气体在多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷载体支撑的介孔 SiO_2 膜中的

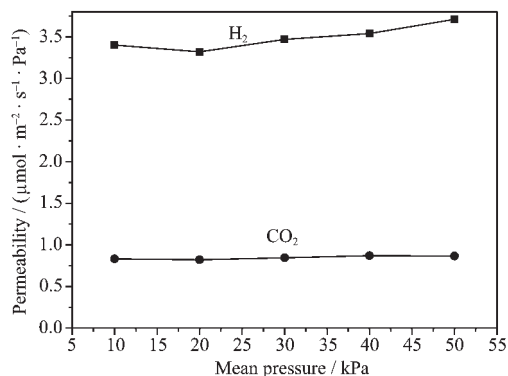


图 7 修饰后介孔 SiO_2 膜在不同膜压下时对 H_2 、 CO_2 的渗透率

Fig.7 H_2 and CO_2 permeations of the modified mesoporous silica membranes at different mean relative pressure

渗透情况, 从图中可以看出, 两种气体的渗透率受平均压力的影响比较小, 根据惰性气体在多孔陶瓷膜中的输运理论, 当气体的渗透率不受平均压力的影响时, 表明膜材料的孔尺寸至少小于气体分子的平均自由程, 这时膜被认为是无缺陷的^[7], 气体通过膜孔的扩散由努森机制所控制。此种情况下, 理论渗透选择性因子 α 与被分离气体分子质量的平方根成反比, 对于 H_2/CO_2 , $\alpha = (44/2)^{1/2} = 4.69$ 。在室温, 平均压力为 50 kPa 的条件下, $(1.0\text{MTES})\text{SiO}_2$ 膜对 H_2 和 CO_2 的渗透率分别为 3.71 和 $0.867 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, H_2/CO_2 的渗透选择性因子为 4.28 , 膜的实际渗透选择性因子接近努森扩散的理论渗透选择性因子。

3 结 论

采用溶胶-凝胶工艺, 用甲基三乙氧基硅烷与正硅酸乙酯发生共水解缩合反应制备的 SiO_2 膜材料保持了良好的介孔结构, 最可几孔径为 4.65 nm , 孔体积为 $0.69 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积为 $938.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。当 $n_{\text{MTES}}/n_{\text{TEOS}}$ 达到 1.0 时, SiO_2 膜对水的接触角达到 $109^\circ \pm 1.1^\circ$, 说明其疏水性能得到了很大的改善, 这归因于疏水甲基基团成功地部分代替了膜孔表面的亲水羟基基团。气体渗透实验表明气体通过膜孔的扩散由努森机制所控制。

参考文献:

- [1] Gulians V V, Carreon M A, Lin Y S. *J. Membr. Sci.*, **2004**, **235**:53~72
- [2] Liu Chunyan, Wang Jinqu, Li Bangming. *J. Non-Crys. Solid.*, **2005**, **351**:409~412
- [3] Scott H, Raymond K, Nathan H, et al. *J. Membr. Sci.*, **2006**, **279**:669~674
- [4] Sankhanilay R C, Alisia M P, Dave H A, et al. *J. Membr. Sci.*, **2006**, **279**:276~281
- [5] LI Jian-Sheng(李健生), ZHANG Yan(张彦), WANG Lian-Jun(王连军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(3):443~446
- [6] Kim Y S, Kusakabe K, Yang S M. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:612~615
- [7] WEI Qi(韦奇), LI Jan-Lin(李健林), SONG Chun-Lin(宋春林), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(J. Inorg. Mater.)*, **2004**, **19**(1):133~139
- [8] Daniel B, Nathalie B, Pierre S, et al. *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, **178~180**(2):1085~1108

- [9] YAO Lan-Fang(姚兰芳), XIE De-Bin(解德滨), XIAO Yi-Qun(肖轶群), et al. *Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao(J. Mater. Sci. Eng.)*, **2004**,**22**(4):502~504
- [10] Sah A, Castricum H L, Blik A. *J. Membr. Sci.*, **2004**,**243**: 125~132
- [11] WANG Juan(王娟), ZHANG Chang-Rui(张长瑞), FENG Jian(冯坚). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2004**,**20**(12):1399~1403
- [12] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Molecular Sieve and Porous Materials Chemistry(分子筛与多孔材料化学)*. Beijing: Science Press, **2004**.
- [13] Kohji M, Shinji I. *Chem. Commun.*, **2000**:2121~2122
- [14] Turov V V, Mironyuk I F. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1998**,**134**(3):257~263
- [15] Da Costa J C D, Lu G Q, Rudolph V. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**,**179**: 243~251
- [16] Zhang Ye, Wu Dong, Sun Yuhan, et al. *J. Sol-gel. Sci. Tech.*, **2005**,**33**:19~24
- [17] ZHAO Hong-Bin(赵宏宾), LI An-Wu(李安武), GU Jing-Hua(谷景华), et al. *Shiyou Huagong(Petrochemical Technology)*, **1997**,**26**(12):804~808