

文章编号: 1000-324X(2007)05-0949-05

乙烯基修饰的微孔二氧化硅膜孔结构与疏水性研究

王艳丽, 韦 奇, 于春晓, 李群艳, 聂祚仁

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘 要: 在溶胶 - 凝胶反应过程中, 用乙烯基三乙氧基硅烷 (TEVS) 代替部分正硅酸乙酯 (TEOS), 通过两者共水解缩合反应制备乙烯基修饰的 SiO_2 膜, 并通过 BET、TG、NMR、以及接触角测量仪对所制备的材料进行表征. 结果表明: 修饰后的二氧化硅膜仍保持微孔结构, 且孔径集中分布在 0.5~0.7nm 之间. 由于部分亲水表面羟基被疏水乙烯基团所代替, 乙烯基修饰的 SiO_2 膜疏水性能得到明显提高, 并且随着 TEVS 加入量的增加, 疏水性能逐渐增强.

关 键 词: 二氧化硅膜; 乙烯基; 孔结构; 疏水性能; 溶胶 - 凝胶法

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Pore Structure and Hydrophobic Property of Ethylene-modified Microporous Silica Membranes

WANG Yan-Li, WEI Qi, YU Chun-Xiao, LI Qun-Yan, NIE Zuo-Ren

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

Abstract: Ethylene-modified microporous silica membranes were prepared by acid catalysed cohydrolysis and condensation reaction of tetraethylorthosilicate(TEOS) and ethylenetriethoxysilane (TEVS) in ethanol and characterized by means of N_2 adsorption, TG, NMR and contact angle meter. The results show that the modified materials remain a desirable microporous structure with a pore width centered at 0.5–0.7nm, and that the hydrophobic property of modified silica membranes is considerably improved due to the gradual replacement of hydrophilic silanol by hydrophobic ethylene on the surface with increasing molar ratio of TEVS/TEOS.

Key words: silica membranes; ethylene; pore structure; hydrophobic property; sol-gel process

1 引言

氢气是一种清洁能源载体^[1], 到目前为止, 氢气主要来源于煤的汽化和甲烷的水汽重整, 上述化工过程的产物是 H_2 、 CO 、 CO_2 与水蒸汽的混合物. 要想得到洁净的氢气, 需要把氢气从混合气体中分离出来. 氢气分离方法主要有吸收 (化学吸收和物理吸收)、变压吸附以及膜分离等, 其中膜分离的生产效率高, 是极具前景的发展方向. 用于氢气分离的膜材料主要有碳分子筛膜、沸石膜、Pd 金属膜、致密钙钛矿型质子导体氧化物以及微孔

二氧化硅膜等^[2,3]. 气体分离膜要满足两个基本要求, 即高气体通量和高选择性^[4], 例如无定形微孔二氧化硅膜, 其孔径 $< 2\text{nm}$, 在气体分离中不受努森扩散的限制, 能够实现分子筛分, 具有很高的氢气分离系数^[5], 被认为是目前最有前景的透氢膜材料之一^[6]. 但是经进一步研究表明, 这种膜不能抵抗水蒸汽的侵蚀, 水热稳定性差^[7], 从而限制了其在水蒸气条件下的使用. 因此增强微孔 SiO_2 膜的疏水性, 提高其水热稳定性成为越来越多科研工作者的研究目标. 提高 SiO_2 膜疏水性最有效的办法就是尽量消除表面羟基基团. 高温煅烧是一种消除

收稿日期: 2006-09-12, 收到修改稿日期: 2006-10-30

基金项目: 国家自然科学基金 (50502002); 国家杰出青年科学基金 (50525413); 北京市教委科技项目 (KM200610005016)

作者简介: 王艳丽 (1980-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 韦 奇, 博士, 副教授. E-mail: qiwei@bjut.edu.cn

表面羟基的方法,但是高温可能会引起膜的致密化而影响分离效果,同时在降温的过程中 SiO_2 膜表面可能重新发生羟基化. 另一种方法是通过表面修饰用疏水基团代替表面的羟基^[8],从而提高疏水性能. 由于微孔 SiO_2 膜特殊的微孔结构——孔径只有几个埃,普通的孔道接枝很难实现^[9],故有人提出用含有疏水基团的硅醇盐代替部分正硅酸乙酯,让两者发生共水解缩合反应,由此过程实现疏水基团取代部分羟基,从而提高疏水性能,这种方法已经应用于疏水 SiO_2 气凝胶的制备. Rao 等人分别采用甲基三甲氧基硅烷 (MTMS), 甲基三乙氧基硅烷 (MTES), 三甲基氯硅烷 (TMCS), 三甲基乙氧基硅烷 (TMES), 乙基三乙氧基硅烷 (ETES) 和苯基三乙氧基硅烷 (PTES) 等不同的有机硅烷与 TEOS 共水解缩合反应制备了性能良好的疏水 SiO_2 气凝胶材料^[10]. 但是对于 SiO_2 膜来说,用这种溶胶修饰的方法来提高膜材料的疏水性,目前仍鲜有报道,疏水基团的选择仅局限于甲基^[11]. 本工作通过溶胶修饰的方法,用乙烯基三乙氧基硅烷 (TEVS) 代替部分正硅酸乙酯做为共前驱体,经过共水解缩合反应制备微孔 SiO_2 膜,并运用 N_2 吸附、接触角测量仪、热分析、固体 ^{29}Si 魔角旋转核磁共振等测试来研究乙烯基修饰的微孔二氧化硅膜孔结构和疏水性能,并初步探讨了其疏水机理.

2 实验部分

2.1 原材料

正硅酸乙酯 (TEOS), $\text{SiO}_2 \geq 28\%$, 西陇化工厂生产; 乙烯基三乙氧基硅烷 (TEVS), $\geq 98\%$, 武大有机硅新材料有限公司生产; 硝酸, $65\% \sim 68\%$, 西陇化工厂生产; 无水乙醇 (EtOH), 分析纯, $\geq 99.7\%$, 北京化工厂生产.

2.2 无支撑二氧化硅膜的制备

二氧化硅溶胶利用溶胶-凝胶法制备,正硅酸乙酯在酸性条件下发生水解缩合反应,反应一段时间后加入 TEVS,继续反应得到结构均一的 SiO_2 溶胶,为了研究 TEVS 添加量的影响,TEVS 与 TEOS 的摩尔比分别为 0.2、0.4、0.8 和 1.0. 具体步骤是:按照 TEOS/EtOH/ H_2O / HNO_3 为 1:3.8:6.4:0.085 的比例,首先将 TEVS 和 EtOH 在冰水浴条件下充分混合,逐滴滴加硝酸水溶液,混合均匀后于 60°C 恒温水浴在回流条件下水解 2.5h. 按 TEVS/ETOH 为 (0.2~1.0):3.8 的摩尔比例,将 TEVS 和 EtOH 充分混合所得到的混合溶液加入上述溶液中继续水解

0.5h,最终混合物的摩尔比是 TEOS/TEVS/ETOH/ H_2O / HNO_3 为 1:(0.2~1.0):7.6:6.4:0.085. 水解反应结束后将得到的 SiO_2 溶胶倒入培养皿中,室温下干燥过夜,得到 SiO_2 凝胶,凝胶在 400°C 、 N_2 吹扫的条件下煅烧 5h,升降温速度为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$,最终得到无支撑 (x TEVS) SiO_2 膜 ($x=0.2$ 、0.4、0.8、1.0).

2.3 微孔 SiO_2 膜的表面

膜材料的孔结构用比表面与孔隙度测量仪 (Micromeritics ASAP2020M) 表征. 样品分析前先在 300°C 脱气处理 12h,孔径分布用 Horvath-Kawazoe^[12] 模型计算.

SiO_2 膜的疏水性主要通过接触角测量仪 (Dada-physics, OCA 20) 来表征. 水滴体积 $2\mu\text{L}$,注射速度 $1\mu\text{L}/\text{s}$. 为了测量膜材料对水的接触角,要先将 SiO_2 膜负载在玻璃表面,具体步骤是: SiO_2 溶胶和乙醇按 4:57 稀释,稀释后的溶胶用浸涂的方法涂在经磷酸浸泡 1h 的普通载波片上,室温下干燥若干小时, 400°C 、 N_2 吹扫条件下煅烧 5h,升降温速度为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$,上述涂膜、煅烧过程重复 5 次,以消除膜表面缺陷.

用热分析作为表征疏水性的辅助手段,采用德国耐驰 STA449C/1/G 型热分析仪来测量样品的热重曲线. 把纯 SiO_2 样品和 (0.8TEVS) SiO_2 样品放入温度为 40°C ,相对湿度为 $75\% \sim 80\%$ 的湿热箱中陈化一段时间后进行热重分析,测试温度从室温到 670°C ,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 作为吹扫气,流量为 $30\text{mL}/\text{min}$.

利用德国 Bruker AV300 核磁共振仪对纯 SiO_2 和 (0.8TEVS) SiO_2 两种样品进行固体 ^{29}Si 魔角旋转核磁共振 (^{29}Si MAS NMR) 测试,化学位移参比四甲基硅烷 (TMS).

3 结果和讨论

3.1 微孔 SiO_2 膜的孔径控制

考虑到要把动力直径为几个埃的气体分子分离开,必须要求经过乙烯基修饰的 SiO_2 膜为微孔结构,并且孔尺寸应该跟气体分子的动力直径在同一数量级. 图 1 为纯 SiO_2 以及 (x TEVS) SiO_2 膜的 N_2 吸附等温线,如图所示,修饰后样品的吸附等温线与纯 SiO_2 的吸附等温线形状基本一致,在低分压段 (相对压力 p/p_0 趋于 0), N_2 吸附量随 p/p_0 增大迅速增加,此时 N_2 分子以单层吸附的方式吸附于孔表面,随着相对压力逐渐增大, N_2 吸附量

的增加逐渐平缓, 吸附曲线趋于水平, 说明已经达到吸附饱和, 符合单分子层吸附特性, 属于典型的第 I 类等温线, 说明无论是修饰前还是修饰后的样品其孔结构都是典型的微孔结构. 图 2 是修饰前后样品的孔径分布图, 由图可以看出, 修饰前后样品的孔径范围没有发生太大改变, 孔径集中分布在 $0.5\sim 0.7\text{nm}$ 之间, 说明乙烯基团的引入并没有对孔径产生很大影响. 发现用乙烯基修饰后的样品孔径分布更加狭窄, 孔容和比表面积在不同程度上有所减小 (表 1), 其原因可能是由于乙烯基团接枝在孔表面, 占据部分微孔空间, 在孔径不变的情况下必然导致孔容和比表面积减小, 相应的 N_2 吸附量也会随之减小, 这与吸附等温线的结果也是一致的. 然而 (0.4TEVS) SiO_2 样品的 N_2 吸附量大于 (0.2TEVS) SiO_2 样品的 N_2 吸附量, 相应的 (0.4TEVS) SiO_2 样品的孔径分布 (图 2) 更窄, 孔容稍大 (表 1), 究其原因, 可能是在修饰过程中乙烯基团部分修饰到孔道内表面, 也有部分修饰到孔道

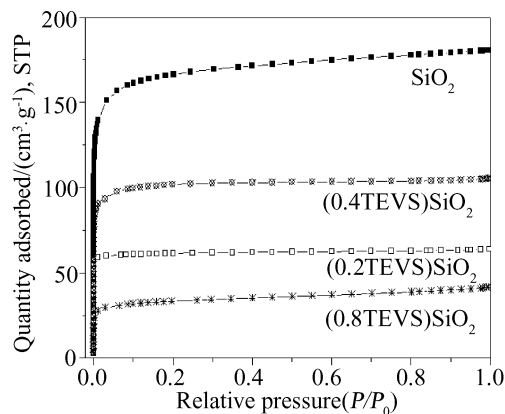


图 1 无支撑纯 SiO_2 膜和修饰后 SiO_2 膜的 N_2 吸附等温线

Fig. 1 N_2 adsorption isotherm of unsupported pure and modified silica membranes

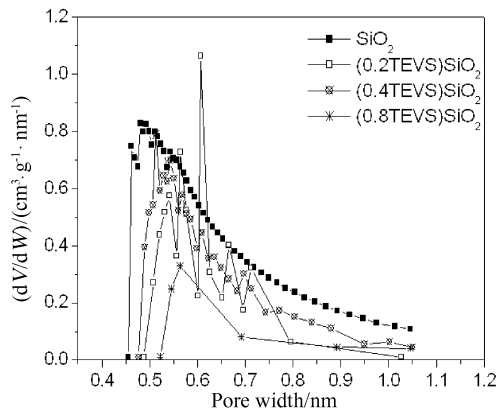


图 2 无支撑纯 SiO_2 膜和修饰后 SiO_2 膜的孔分布图

Fig. 2 Pore size distributions of unsupported pure and modified silica membranes

表 1 纯 SiO_2 与修饰后 SiO_2 样品的孔结构参数对比

Table 1 Pore structure parameters of unsupported pure silica and modified silica materials

TEVS/TEOS	BET surface area $/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Pore volume $/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
0	560.90	0.22
0.2	204.58	0.09
0.4	343.25	0.14
0.8	113.29	0.04

外, 对于 (0.4TEVS) SiO_2 样品可能修饰到孔道外的乙烯基团比较多, 导致修饰到其孔道内表面的乙烯基团要比修饰到 (0.2TEVS) SiO_2 样品孔道内表面的乙烯基团少, 最终导致 (0.4TEVS) SiO_2 样品比 (0.2TEVS) SiO_2 样品有更大的孔容和 N_2 吸附量.

3.2 SiO_2 膜的疏水性能

图 3 是水滴滴到膜材料表面的照片, 由图可以看到, 水滴在无修饰 SiO_2 膜表面 (图 3(a)) 逐渐铺展, 接触角只有 $(27.3\pm 1.0)^\circ$, 说明膜材料是亲水的. 而随着 TEVS 添加量的增加, 水滴在膜表面渐渐鼓起, 接触角逐渐增大 (图 4), 说明疏水性逐渐提高. 当 TEVS/TEOS 的摩尔比增加到 0.8 时, 接触角高于 80° , 如图 3(b) 所示, 摩尔比增加到 1.0 时, 接触

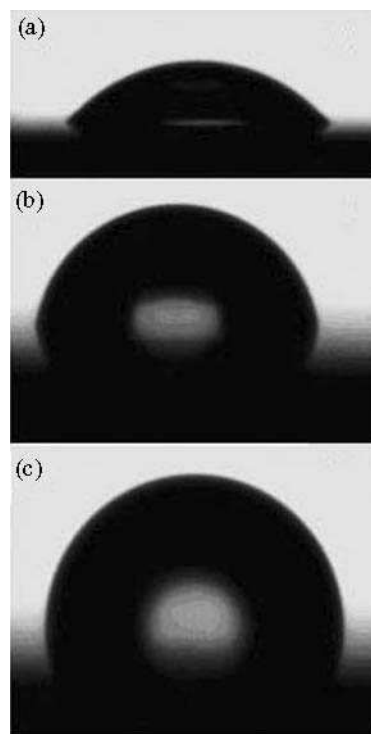


图 3 水滴滴到 SiO_2 膜表面的照片

Fig. 3 Water drop profiles of silica membranes

(a) Pure silica; (b) 0.8TEVS silica; (c) 1.0TEVS silica

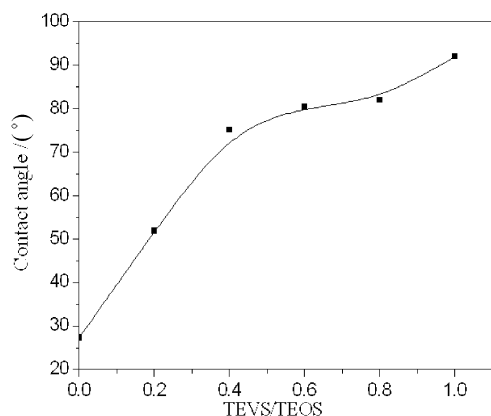


图 4 SiO_2 膜对水的接触角随 TEVS/TEOS 变化曲线

Fig. 4 Water contact angles of silica membranes

角已经超过 90° (图 3(c)), 说明乙烯基团的修饰使膜材料由亲水变成了疏水. 目前还没有用接触角来表征 SiO_2 膜疏水性的文献报道, Renate M. de Vos 等的文章里曾给出过水滴滴在甲基修饰的 SiO_2 和无修饰 SiO_2 膜表面的照片, 但并没有给出具体接触角值 [11].

图 5 为样品的热重分析结果, 由 (a) 图看出样品在低温时均有一定失重, 失重起始温度为 40°C 左右, 这正是物理吸附水脱附而引起的失重, 150°C 左右这一阶段的失重基本完成. 比较两种样品的热重曲线不难发现, 用 TEVS 修饰过的 SiO_2 膜经陈化 10、19、29d 后, 在低温阶段的失重量几乎相同, 可以认为修饰后的样品达到吸附饱和时的失重量为 $2.6\%\sim 2.8\%$. 而对于纯的 SiO_2 膜, 发现陈化 10d 的样品失重量为 6.4% 左右, 陈化 19d 的样品失重量增加到 10% , 继续陈化到 29d 的样品的失重量和陈化 19d 的样品的失重量非常接近, 此时样品已经达到吸附饱和, 其失重量远远大于修饰后样品的失重量, 说明修饰后样品吸附水的能力极大降低, 疏水性能显著增强. 同时对比两种样品分别陈化 10 和 19d 的 DTG 图 (图 5(b)), 发现修饰后的样品除了在 100°C 左右的失重峰减弱外, 在大约 550°C 处还出现一个明显的失重峰, 而未修饰的样品没有出现此峰, 这是乙烯基团分解而引起的失重. 此温度下的失重在一定程度上说明乙烯基团已经成功添加到 SiO_2 孔道表面, 这可能是修饰后的样品疏水性得到提高的原因. 曾有文献报道, 甲基修饰的 SiO_2 样品对水的吸附量很小, (0.5%), 并且在高温 (450°C) 处有明显的失重现象 [7], 其规律性与本文是一致的.

3.3 疏水机理的初步探讨

微孔 SiO_2 膜亲水的主要原因是其表面羟基的

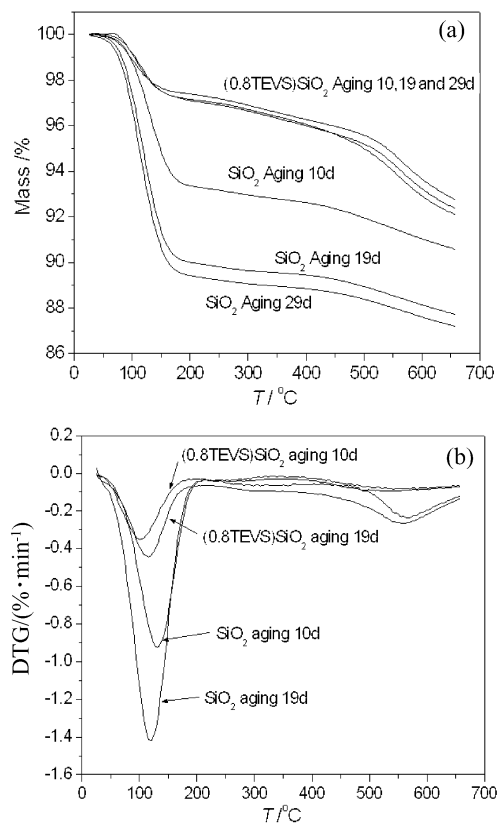


图 5 SiO_2 膜在潮湿环境下陈化不同时间的热重及其一阶微分图

Fig. 5 TG and DTG curves of silica membranes aging at humid atmosphere for different time

存在 [13], 尽量消除表面羟基的数目是增强其疏水性的主要途径. 而且由以上实验结果我们可以肯定修饰后的微孔 SiO_2 膜疏水性确实得到了增强. 为了探究其疏水机理, 分别对纯 SiO_2 和 $(0.8\text{TEVS})\text{SiO}_2$ 做固体 ^{29}Si MAS NMR 分析, 结果如图 6 所示. 从纯 SiO_2 的 NMR 图 (图 6(a)) 上可以看到在 -92 、 -100 、 -111ppm 处有三个特征共振峰, 分别代表 $\text{Q}^2(\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_2(\text{OH})_2)$ 、 $\text{Q}^3(\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_3(\text{OH}))$ 、 $\text{Q}^4(\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_4)$ 的硅原子. TEVS/TEOS 摩尔比为 0.8 的样品与纯 SiO_2 相比, 其 NMR 图 (图 6(b)) 上出现 Q^3 、 Q^4 共振峰, 但在 -92ppm 处没有出现 Q^2 硅原子共振峰, 而且 Q^3 硅原子共振峰明显减弱, 这说明与纯 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 6(b) 上发现 -65 和 -79ppm 处有两个特征共振峰, 分别代表 $\text{T}^2(\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})\text{R}, \text{R}=\text{CH}=\text{CH}_2)$ 和 $\text{T}^3(\text{Si}(\text{OSi})_3\text{R}, \text{R}=\text{CH}=\text{CH}_2)$ 的硅原子, T 峰的出现说明有新基团 R 即乙烯基团的引入. 这也证明了正是由于乙烯基团的引入, 部分羟基基团被乙烯基团所取代, 从而使材料表面羟基的数目减少. 同时结合接触角以及热重分析的结果, 不难证明材料的亲/疏水性和表面羟基的数目存

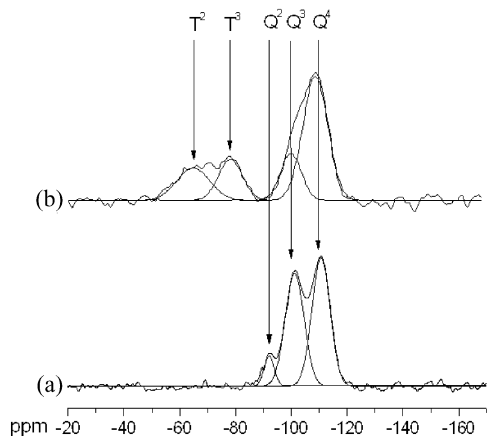


图6 纯 SiO_2 (a) 和 $(0.8\text{TEVS})\text{SiO}_2$ 膜(b) 的固态 ^{29}Si 魔角旋转核磁共振图

Fig. 6 Solid state ^{29}Si MASNMR spectra of pure (a) and $(0.8\text{TEVS})\text{SiO}_2$ membranes (b)

在着直接的关系, 羟基数目越多材料越亲水, 反之, 羟基数目越少材料越疏水.

4 结论

用乙烯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 膜材料仍然保持良好的微孔结构, 乙烯基团的引入不会撑大孔径, 孔径继续保持在 $0.5\sim 0.7\text{nm}$ 之间, 基本上符合氢气分离的要求. 乙烯基团修饰的 SiO_2 膜材料疏水性明显优于未修饰的 SiO_2 膜材料, 疏水性随着乙烯基团含量的增加而逐渐增强. 修饰后材料疏水性提高的主要原因是乙烯基团取代部分羟基基团接枝到孔道

表面, 用疏水基团取代表面羟基是增强材料疏水性行之有效的方法之一.

参考文献

- [1] Nathaniel L Rosi, Juergen Eckert, *et al.* *Science*, 2003, **300**: 1127–1129.
- [2] Zaman J, Chakma A. *J. Membr. Sci.*, 1994, **92** (1): 1–28.
- [3] Armor J N. *Catal. Today*, 1995, **25**: 199–207.
- [4] 黄仲涛, 曾少槐, 等. 无机膜技术及其应用. 北京: 中国石化出版社, 1998. 162–164.
- [5] Renate M de Vos, Henk Verweij. *Science*, 1998, **279**: 1710–1711
- [6] Van Veen H M, Bracht M, *et al.* Feasibility of the application of porous inorganic gas separation membranes in some large-scale chemical processes. In: Burggraaf A J, Cot L. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, vol. 4 of *Membrane Science and Technology Series*. Amsterdam: Elsevier, 1996. 641–676.
- [7] 韦奇, 李健林, 宋春林, 等 (WEI Qi, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2004. **19** (1): 133–139.
- [8] Volpe C Della, Dirè S, Pagani E. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **209** (1–2): 51–60.
- [9] Daniel Brunel, Nathalie Belloq, Pierre Sutra, *et al.* *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178-180** (2): 1085–1108.
- [10] Venkateswara Rao A, Ravindra R Kalesh. *Sci. Techn. Adv. Mater.*, 2003, **4** (6): 509–515.
- [11] Renate M de Vos, Wilhelm F Maier, Henk Verweij. *J. Membr. Sci.*, 1999, **158** (1–2): 277–288.
- [12] Horvath G, Kawazoe K J. *Chem. Eng. Japan*, 1983, **16** (8): 470–475.
- [13] Turov V V, Mironyuk I F. *Colloids. Surf. A*, 1998, **134** (3): 257–263.