

文章编号: 1000-324X(2002)01-0175-05

气 - 液界面非担载 SiO_2 无机膜的仿生制备

王一平, 朱 丽, 李 桦, 郭翠梨

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘 要: 利用有机大分子 CTAB 的自组装体为模板来调制正硅酸乙酯 (TEOS) 的水解缩聚, 于气 - 液界面上制备出非担载的 SiO_2 无机膜. 对取膜时间进行了选择, 考察了仿生制备 SiO_2 膜过程中物料对比对成膜质量的影响, 对其进行了优化. 由 CTAB 极性头基排列而成的六边形区域聚集于溶液表面, TEOS 在其内部的水解缩聚及随后的层层复制过程形成了仿生合成膜的空间网络结构.

关 键 词: 仿生合成; SiO_2 膜; 无机膜; 复制

中图分类号: Q 811 **文献标识码:** A

1 引言

早在几百万年前自然界就已形成了结构高度有序的无机 - 有机复合材料, 如牙床、骨骼、贝壳等, 直到上世纪中期人们才注意到生物矿化物质的特殊性能并利用生物矿化的机理来指导各种新型材料的合成, 由此仿生合成技术 (Biomimetic Synthesis) 应运而生. 仿生合成技术又称有机模板技术, 它模仿了生物矿化进程中, 蛋白质有机大分子通过分子自组装、分子识别 (有机大分子和无机物离子在界面处的各种相互作用如离子键、共价键或范德华力) 和分子复制的途径, 从分子水平控制无机矿物相的析出以调制出具有特殊多级结构和组装方式的各种无机矿物. 仿生合成技术的出现为具有特殊显微结构特点的无机复合材料的合成开辟了新途径.

仿生合成概念提出不久, 科学家们就发现无机中孔膜的制备过程中也可以引入各种形式的有机模板 (表面活性剂、生物大分子或生物有机质). 合成过程中充分利用有机大分子的自组装体对无机物的成核及生长方式进行调制, 可得到不同结构特性的无机 / 有机复合体, 再将有机物模板去除 (萃取或灼烧) 即可复制出相似于有机模板的膜孔结构及膜孔尺寸, 模板的千变万化, 为性能迥异的各种无机多孔膜的仿生制备提供了条件. 利用仿生合成技术制备 SiO_2 无机多孔膜是近几年来该领域的新研究热点, 国外已报道了相关的研究成果^[1~3]. Yang 等人在新解离的云母表面上以十六烷基三甲基氯化胺 (CTAC) 的自组装体为模板调制正硅酸乙酯 (TEOS) 的水解缩聚, 在酸性条件下制备出了具有取向生长的 SiO_2 薄膜, 并由此提出表面胶团模板理论. 随后, 他们又于气 - 液界面上以此法制备出了非担载的 SiO_2 薄膜, 该膜可转移到不同形状的基底上而不受损坏. 与此同时, Aksay 等人报道了在憎水的

收稿日期: 2000-12-28, 收到修改稿日期: 2001-03-19

基金项目: 国家自然科学基金 (29906006); 中石化基金 (x599011)

作者简介: 王一平 (1956-), 学士, 研究员.

石墨表面和无定型的石英表面可分别仿生合成出连续的 SiO_2 薄膜和具有等级结构的 SiO_2 薄膜. 仿生制备出的多孔无机膜不仅具有高渗透性、高选择性、耐高温、可以进行组分的高效清晰切割分离等优点, 而且将是催化分离膜、生物活性膜等的理想基体, 因此就应用前景来说, 仿生合成的各种 SiO_2 膜有望被广泛用于诸如催化和分离等许多领域. 而我国在这方面的相关研究尚未见报道.

在利用仿生合成技术制备非担载 SiO_2 无机膜的过程中, 物料配比起着关键的作用, 因为根据经典成核理论^[4], 它的选择是否合适决定着能否成膜、成膜质量的好坏和制膜过程是否经济合理等诸多因素. 因此本文对以 TEOS 为硅源, CTAB 自组装体为模板, 利用仿生合成技术在气-液界面上制备非担载 SiO_2 膜的过程进行了以下研究, 首先对实验条件进行选择, 在所得条件下, 对成膜过程中的物料配比进行优化.

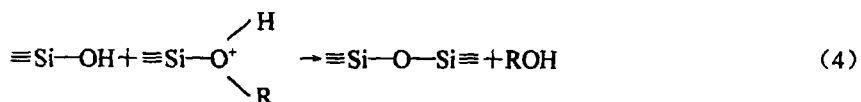
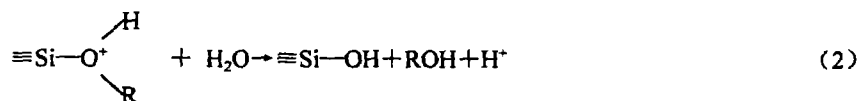
2 实验部分

2.1 实验所用试剂

正硅酸乙酯 (TEOS): 化学纯, 购于天津市化学试剂批发公司. 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB): 分析纯, 天津市大港一中化工厂生产. 盐酸: 分析纯, 购于河北省沧州化学试剂厂. 二次蒸馏水自制.

2.2 SiO_2 膜的制备

根据文献报道^[5], TEOS 在以酸或碱为催化剂的条件下, 均可进行水解、缩聚和脱水反应, 但初步研究证明, 只有在酸性条件下才可以形成多孔膜, TEOS 在酸性条件下的水解缩聚反应过程如下:



为此, 试验过程中 pH 值的调节控制在酸性范围内.

初步研究结果表明 CTAB 胶束溶液的界面层与底部溶液处于平衡状态, 其溶液表面是由表面活性剂的半胶束形成的波纹状结构, 胶束形状最终为六边形排列的棒状结构^[6~9], 为得到中孔的 SiO_2 无机膜, 本文选取双亲性有机大分子 CTAB 为模板剂来调控膜孔径的大小, 实验研究过程中 CTAB 的初始浓度 $> C_{mc}(9.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L})$ 是成膜的必要条件.

试验过程中先用光电天平称取定量 CTAB 于烧杯中, 在其中加入定量盐酸后, 置于磁力

搅拌装置中, 转速固定为 320rpm, 室温下搅拌 10min 后滴加定量 TEOS, 继续搅拌 5min 后, 停止搅拌并转移到 80°C 恒温水浴中, 静止一定时间后取出。

3 结果和讨论

3.1 取样时间的确定

根据文献报道, 恒温制膜过程可以持续几分钟到几天, 为进一步明确适当的取膜制样时间, 进行以下实验。物料摩尔比为 $100\text{H}_2\text{O}:7\text{HCl}:0.11\text{CTAB}:0.10\text{TEOS}$, 静置温度选取 80°C ^[1]。

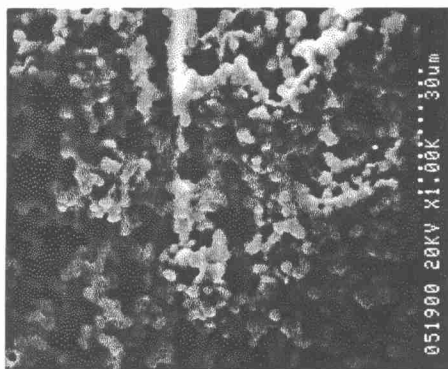


图 1 1h 膜样的 SEM 表征图

Fig. 1 SEM image of 1h membrane

Using the material molar ratio of

$100\text{H}_2\text{O}:7\text{HCl}:0.11\text{CTAB}:0.10\text{TEOS}$

实验过程中所选取样时间分别为: 1h、2h、3h、12h 和 24h(随时补充蒸馏水以保持气-液界面)。实验过程发现, 1h 所成膜完整平滑; 静置到 2h 后, 膜有少量细小裂纹; 继续成膜至 3h 后取样, 发现膜薄厚不一且下表面附着较多气泡和白色碎屑, 12 和 24h 的膜样, 其厚度不均的状况更为明显。

分别对 1h 和 3h 的膜样进行 SEM 观察, 情况如图 1 和 2 所示, 可以看出随着成膜时间的延长, 水份不断蒸发, TEOS 不断水解缩聚, 于气-液界面仿生合成的 SiO_2 膜的下表面与溶液内部 TEOS 的水解交联产物连成了一体。故而, 随着时间的增长, 顶层膜底部的多孔网络结构会逐渐增厚, 因此, 实验研究过程中将成膜时间定为 1h。

机理表明仿生制膜过程中, 表面活性剂 CTAB 在气-液界面自组装形成半胶束结构, TEOS 在其极性头基排列而成的六边形区域内水解缩聚于胶束表面, 随着聚合的进行, 更多的表面活性剂被吸附到新形成的无机表面上, 如此层层复制直至溶液内部^[1]。非担载 SiO_2



图 2 3h 膜样的 SEM 表征图

Fig. 2 SEM image of 3h membrane

Using the material molar ratio of

$100\text{H}_2\text{O}:7\text{HCl}:0.11\text{CTAB}:0.10\text{TEOS}$

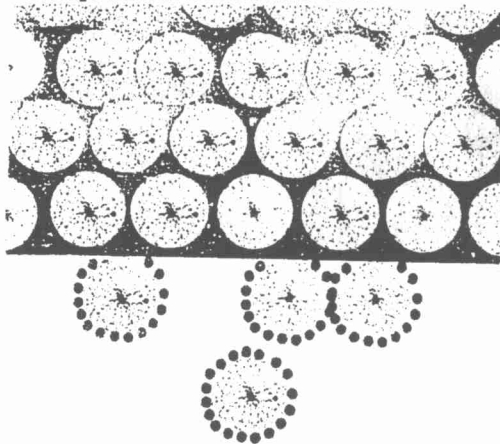


图 3 于气-液界面上仿生制备非担载定向 SiO_2 膜的建议模型

Fig. 3 Graphical illustration of the proposed model for the formation of a free-standing oriented silica membrane at the air-water interface

无机膜的形成机理被提议为图 3 所示模型.

因此,理论上于气-液界面制备出的 SiO_2 膜的厚度应该是均一的,但在此实验研究过程中,因物料配比的选择不当,引起 TEOS 在不同区域水解缩聚机率大小的不同和交联程度高低的不同,致使在交联强度低的区域出现裂痕,随着时间的延续,这些裂痕又被新的沉积层补充,最终导致了所得 SiO_2 膜的薄厚不均,为提高膜的完整性,须进行物料配比的优化.

3.2 物料配比的优化

在上述物料摩尔比的基础上,扩大试验范围,进行 $L_9(3^4)$ 正交实验,水平与因素的选取见表 1.

表 1 正交实验水平与因素列表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

Levels	Factors			
	CTAB	TEOS	HCl	H_2O
1	0.10	0.08	5.5	80
2	0.11	0.10	7.0	100
3	0.12	0.12	8.5	120

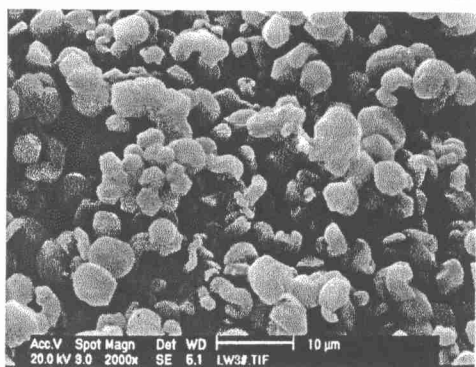


图 4 CTAB/TEOS 摩尔比为 0.12/0.12 时膜的 SEM 图

Fig. 4 SEM image of membrane synthesized using the CTAB/TEOS molar ratio of 0.12/0.12

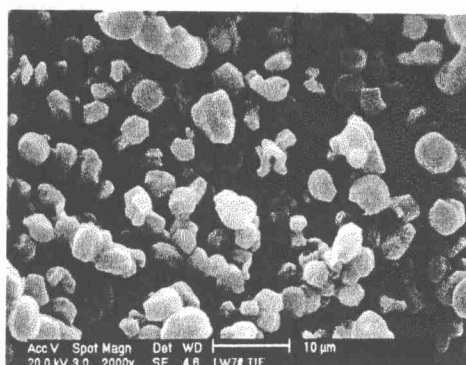


图 5 CTAB/TEOS 摩尔比为 0.10/0.08 时膜的 SEM 图

Fig. 5 SEM image of membrane synthesized using the CTAB/TEOS molar ratio of 0.10/0.08

实验结果的量化分析表明, HCl 的量对膜的完整性影响很大,太多的 HCl 会导致膜裂痕的产生,这应是由于 HCl 的量直接影响着溶液 pH 值的高低,太低的 pH 值会致使 TEOS 水解交联速度太快而导致交联所得空间结构不均匀. TEOS 的量对膜的整体质量影响最大,太高的 TEOS 初始浓度会使很多的 TEOS 用于溶液内部水解交联,膜下表面也易附着溶液内部交联物,导致膜表面的不平整. CTAB/TEOS 摩尔比的大小对膜的优劣度也有很大影响,合适的 TEOS 初始浓度和 CTAB/TEOS 摩尔比的选取可制备出完整平滑、无气泡与碎屑的 SiO_2 膜,这一点也可以从 CTAB/TEOS 摩尔比为 0.12/0.12 和 0.10/0.08 条件下所得膜的反面 SEM 表征图上看出,如图 4 和 5 所示.

综合上述分析, 在实验所研究的范围内, 经过正交优化后的最佳物料摩尔比为 0.10CTAB:0.08TEOS:5.5HCl:120H₂O.

上述试验过程中发现底液中存在大量的絮状沉淀, 根据实验现象和影响因素图, 可预知在较低 TEOS 浓度下, 所得 SiO₂ 膜会更好. 另外, 考虑到这组实验中 CTAB 的浓度均远远大于其临界胶束浓度, 以及 TEOS 在弱酸性条件下也可发生水解缩聚成膜, 所以制膜物料配比还有待进一步优化.

4 结论

对利用仿生合成技术制备 SiO₂ 无机膜所需的基本实验条件及物料配比进行了探讨, 取膜时间确定为 1h, 物料摩尔比初步定为 0.10CTAB:0.08TEOS:5.5HCl:120H₂O, 在此条件下, 基本可重复制备出完整平滑的 SiO₂ 无机膜.

参考文献

- [1] Yang H, Coombs N, Sokolov I, *et al.* *Nature*, 1996, **381** (6583): 589-592.
- [2] Aksay A, Trau M, Manne S, *et al.* *Science*, 1996, **273** (5277): 892-898.
- [3] Yang H, Kuperman A, Coombs N, *et al.* *Nature*, 1996, **379** (6567): 703-705.
- [4] Adamson A W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th, New York: Wiley, 1990. 365-371.
- [5] Uhlhorn R J R, Keizer K, Burggraaf A J. *Journal of Membrane Science*, 1992, **66** (2-3): 271-287.
- [6] Bocker J, Schlenkrich M, Bopp P, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1992, **96** (23-24): 9915-9922.
- [7] Lu J R, Li Z X, Smallwood J, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1995, **99** (20): 8233-8243.
- [8] Thomas R K, Penfold J. *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.*, 1996, **1** (13): 23-33.
- [9] Braun C, Lang P, Findenegg G H. *Langmuir*. 1995, **11** (3-4): 764-766.

Biomimetic Synthesis of Free-standing Silica Membranes at the Air-Water Interface

WANG Yi-Ping, ZHU Li, LI Wei, GUO Cui-Li

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Free-standing silica membranes were prepared at the air-water interface by biomimetic synthesis technology from the hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) under the templating of assemblies of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Time was chosen, the material ratio used in the membrane-growing process that determined the qualities of membranes was optimized. Membrane formation can be considered to involve polymerization of silicates in surfactant head group regions of a hexagonal mesophase that is concentrated at the liquid surface overstructure.

Key words biomimetic synthesis; silica membrane; inorganic membrane; replicate