

Sol-gel 法介孔 SiO₂ 膜的制备工艺研究

熊蓉春 曹 朋 王连盛 魏 刚*
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 以正硅酸乙酯为硅源, 氨水为催化剂, 研究了 sol-gel 法介孔 SiO₂ 膜的制备工艺, 得到了制备 SiO₂ 溶胶的优化工艺条件。发现催化剂氨的浓度是影响 SiO₂ 溶胶质量的关键因素, 在影响 SiO₂ 膜制备的众多因素中, 溶胶 pH 值、溶胶浓度和成膜助剂是影响膜制备的关键因素。实验发现, 在适宜的条件例如合适的 pH 值下, 溶胶-凝胶-干燥过程具有自适应性, 能够自动调节凝胶和干燥速度, 从而使凝胶干燥过程中存在的收缩在很大程度上得到减少甚至避免。采用液-液排除法对优化条件下制备的 SiO₂ 膜的孔径分布进行了表征, 结果表明, 在实验条件下所获得的 SiO₂ 膜的孔径分布在 8.8 ~ 14.4 nm。

关键词: sol-gel 法; 介孔 SiO₂ 膜; 制备工艺

中图分类号: TQ127.2

自 1992 年 Mobil 石油公司的科学家首次合成了 M41S 纳米结构介孔材料^[1]以来, 介孔材料已成为化学、物理、材料、生物及信息等学科的研究热点, 对其合成技术、形成机理、功能材料制备和催化应用等进行了大量探索^[2-4]。现有的研究多集中于分子筛类材料, 关于在各种基材表面上制备介孔膜的研究还很少^[5]。本文以普通陶瓷为基材, 研究了采用 sol-gel 法在其表面上制备介孔 SiO₂ 膜的方法。

目前 SiO₂ 多孔膜的制备仍然是一种经验性很强的技术^[6], 影响膜性能的因素非常多, 且大部分因素又互相影响、制约, 这也正是无机膜制备过程的难点所在^[7]。文献[8]报道的方法可有效控制 -Al₂O₃ 纳滤膜的质量, 但对 SiO₂ 膜的制备仅有一定参考作用。因此, 本文的重点是通过影响膜性能的众多因素的研究, 查明影响 SiO₂ 膜制备及膜质量的关键因素。

1 实验部分

1.1 实验药剂

正硅酸乙酯, 氨水, 丁醇, 硝酸, 羧甲基纤维素 (CMC), 分析纯; 罗丹明 B, 德国产工业品。

1.2 SiO₂ 溶胶的制备

以 NH₄OH 为催化剂, 采用两相水解法制备 SiO₂ 溶胶。在蒸馏水中加入氨水配制成碱性水溶液。将该碱性溶液与正硅酸乙酯混合, 在室温下剧烈搅拌, 直到该混合物由最初的两相溶液变成均一的溶胶。将反应物转移至渗析装置, 用蒸馏水进行渗析, 定时换水, 以去除多余的氨水和反应副产物乙醇。当溶胶的 pH 值达到预定值时停止渗析, 用滤纸过滤后就可以得到均一透明的 SiO₂ 溶胶。

1.3 SiO₂ 膜的制备

将 SiO₂ 溶胶用滤纸过滤后, 加入 0.1 mol/L 硝酸溶液调节其 pH 值, 然后加入成膜助剂, 在缓慢搅拌下混合均匀。取适量的溶胶倒入塑料培养皿中, 自然蒸发干燥。将干燥后的凝胶置于马弗炉内程序升温, 在指定温度下焙烧 2 h, 即获得非支撑多孔 SiO₂ 膜。

以多孔陶瓷为基体, 采用浸涂法制备支撑的多孔 SiO₂ 膜: 将陶瓷片的一侧浸入制得的 SiO₂ 溶胶中, 使之在上面形成凝胶层。自然干燥后, 置于马弗炉中程序升温, 在指定温度下焙烧 2 h, 即获得支撑的多孔 SiO₂ 膜。

1.4 性能测试

采用乌氏黏度计测定溶胶的黏度。参照文献[9]提供的液-液排除法的原理、方法和装置测定膜孔径。

对于新膜, 通常是采用纯水通量为标准来说明其渗透性能。水通量随膜孔径的增大而增大。在静

收稿日期: 2004-05-09

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (2002BA313B05)

第一作者: 女, 1944 年生, 研究员

*通讯联系人

E-mail: weigangmail @263.net

压平膜装置中,在一定时间内连续收集通过膜的蒸馏水体积。按照式(1)计算水通量

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中, V 为液体透过体积(L); A 为膜的有效面积(m^2); t 为时间(h)。

2 结果与讨论

2.1 影响 SiO_2 溶胶制备的关键因素

影响溶胶制备的可能因素有催化剂 NH_4OH 的浓度、水与正硅酸乙酯摩尔比、反应温度、搅拌剧烈程度、渗析后溶胶的 pH 值等。

2.1.1 催化剂浓度对溶胶制备的影响 实验中采用氨水作为催化剂制备溶胶,考察了加入不同量的氨水对溶胶制备过程及结果的影响,发现当去离子水中催化剂氨浓度不同的条件下,制备溶胶的反应过程有着明显不同(表 1)。因此,本实验选用催化剂浓度 0.46 mol/L 为制备溶胶的最佳条件。

表 1 催化剂浓度对溶胶制备的影响

Table 1 Influence of catalyst concentrations on preparation of sol

氨浓度/ (mol/L)	两相消失 时间/min	氨浓度/ (mol/L)	两相消失 时间/min
0.046	> 300	0.46	40
0.37	50	0.55	40

2.1.2 水与正硅酸乙酯摩尔比对 SiO_2 溶胶制备的影响 制备过程中,改变水(含有 0.46 mol/L NH_3 的去离子水)与正硅酸乙酯摩尔比,保持其他条件不变,制备出一系列 SiO_2 溶胶,实验结果见表 2。

表 2 水与正硅酸乙酯摩尔比对溶胶质量的影响

Table 2 Influence of ratio of H_2O /TEOS on quality of sol

$n_{\text{水}}/n_{\text{正硅酸乙酯}}$	溶胶黏度/(mPa·s)	溶胶稳定性/月
97	1.056	> 10
83	1.098	> 10
69	1.296	> 10
55	1.349	> 10

文献[10]认为,由于水本身是一种反应物,水的加入量对溶胶的制备影响很大。但从表 2 数据可以看出,随着加水量的增加,溶胶的黏度逐渐减小,经长期存放而不发生凝胶。因此,在本实验条件下,水与正硅酸乙酯物质的量比对溶胶质量实际上没有影响。考虑到后续工艺中需要将水蒸发而凝胶,实验中选用水与正硅酸乙酯摩尔比为 83。

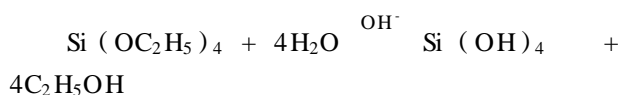
2.1.3 反应温度对溶胶的影响 提高反应温度对提高醇盐的水解速率有利。实验中采用不同的反应温度制备 SiO_2 溶胶,发现温度越高,生成的沉淀量越大,但经剧烈搅拌后均能生成稳定的溶胶(表 3)。

表 3 反应温度对溶胶质量的影响

Table 3 Influence of temperature on quality of sol

反应温度/	生成沉淀质量浓度/(g/L)	溶胶稳定性/月
20	1.684	> 10
30	1.686	> 10
40	1.857	> 10
60	2.887	> 10

可以认为,沉淀生成的原因是:在碱性条件下, OH^- 使 TEOS 迅速发生水解,产生大量的硅酸而沉淀。



提高反应温度,水解速率相应加快,促进沉淀的生成。本实验选择在 20 下进行溶胶的制备。

此外还研究了搅拌剧烈程度、渗析后溶胶的 pH 值等对溶胶制备的影响,结果表明,搅拌只要达到湍流的程度即可,渗析后溶胶的 pH 值在 9 左右为宜。

综上所述,经过优化的制备 SiO_2 溶胶的工艺条件如下:于 $1 \text{ mol H}_2\text{O}$ 中加入 0.12 mol NH_3 ,搅拌均匀,加入 $0.012 \text{ mol Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,在室温(20°C)下剧烈搅拌直到两相溶液变成均一的溶胶,用去离子水渗析直至溶胶的 pH 值达到 9 左右。其中,催化剂氨的浓度是影响 SiO_2 溶胶制备的关键因素。

2.2 影响 SiO_2 膜制备的关键因素

在溶胶质量合格的条件下,影响 SiO_2 膜制备的可能因素有溶胶 pH 值、溶胶浓度、成膜助剂、支撑体性质、陈化条件、涂膜方式和环境以及干燥和烧结工艺等。

2.2.1 溶胶 pH 值对成膜的影响 将 pH 值为 9 的 SiO_2 溶胶用滤纸过滤后,加入 0.1 mol/L HNO_3 溶液调节其 pH 值,观测不同 pH 值溶胶的成膜情况,结果如表 4。

可以看出,溶胶的凝胶速率及成膜情况与溶胶的 pH 值密切相关。在溶胶 pH 值为 9~3.2 范围,凝胶速率较快,湿凝胶干燥时表现上表现为硬化、体积收缩、产生应力并导致凝胶开裂形成碎片。在 pH 值为 3.0 和 2.8 时,凝胶速率慢,溶胶在转变成凝胶

直至最后干燥后,体积没有明显的收缩,所成膜比较完整。因此,若无特别指明,本实验均是用硝酸溶液调节 SiO₂ 溶胶的 pH 值为 3.0 来进行成膜。

表 4 SiO₂ 溶胶 pH 值对成膜的影响
Table 4 Influence of pH of SiO₂ sol on filming

pH 值	凝胶时间/h	成膜情况
9.0		体积明显收缩,不透明
7.5	41	两片碎片,体积明显收缩,不透明
6.7	22	碎片较多,体积收缩,半透明
5.8	9	碎片较多,体积收缩,不透明
4.1	64.5	约 20 片小裂片,半透明
3.2	62.5	较多裂片,透明
3.0	140	膜完整,透明
2.8	140	膜完整,透明

一般认为,为了获得有一定厚度的完整凝胶,需要严格控制干燥条件(温度、环境相对湿度等),以使缓慢干燥,避免开裂^[7]。本实验发现,在适宜的条件例如合适的 pH 值下,溶胶-凝胶-干燥过程具有自适应性,能够自动调节凝胶和干燥速度,从而使凝胶干燥过程中存在的收缩在很大程度上得到减少甚至避免。即只要条件适宜,就不需要人为地严格控制干燥条件,至少在本实验条件下如此。

2.2.2 溶胶浓度及成膜助剂的影响 在 SiO₂ 溶胶的浓度为 0.5 mol/L 的条件下,加入微量的浓 HNO₃ 调节溶胶的 pH 值为 3.0,采用不同种类的有机黏合剂、增塑剂及表面活性剂,如聚乙烯醇(PVA),羧甲基纤维素(CMC),聚乙二醇(PEG200, PEG300, PEG400, PEG2000, PEG10000)以及表面活性剂 OP-10 作为成膜助剂,进行成膜试验,结果显示,所加入的成膜助剂或者沉淀或者浮在溶胶的表面,最后均不能形成完整均匀的非支撑膜。实验结果还说明,在这个浓度下的 SiO₂ 溶胶难以获得完整的非支撑膜。

当改变 SiO₂ 溶胶浓度为 0.45 ~ 0.3 mol/L 时,试验结果表明,加入 CMC 作为成膜助剂,可形成完整均匀透明的 SiO₂ 无机膜。而采用其他助剂时仍不能形成透明均匀的膜。这可能是因为,一方面 CMC 的表面张力小于水,它的加入可以降低 SiO₂ 溶胶的表面张力;另一方面,CMC 能使 SiO₂ 溶胶具有网络结构,易于成膜。

考察了 CMC 浓度 c 对成膜结果的影响(表 5),结果显示,随着 CMC 加入量的增加,所成膜裂片面积逐渐增加,当 CMC 达到 0.105 mol/L,可以形成完整、均匀光滑的非支撑的 SiO₂ 无机膜。但是,由

于在后续的焙烧过程中 CMC 将被烧除,进而会留下孔洞,如果加入过多的 CMC 将会影响膜的微观结构^[11]。

综上所述,实验中采用 SiO₂ 溶胶浓度为 0.45 mol/L, pH 值为 3.0,加入 0.105 mol/L CMC 作为成膜助剂,采用浸涂的方法制备了多孔 SiO₂ 支撑膜。

表 5 不同溶胶浓度及成膜助剂时的成膜情况
Table 5 Filming with different concentrations of sol and template agents

$c/$ (mol/L)	成膜情况			
	0.5 mol/L	0.45 mol/L	0.4 mol/L	0.3 mol/L
0.035	白色粉末	透明小碎片	透明小碎片	透明小碎片
0.070	白色粉末	较大透明裂片	较大透明裂片	较大透明裂片
0.105	白色粉末、有结块	连续完整透明膜	连续完整透明膜	连续完整透明膜
0.140	白色粉末、有结块	连续完整透明膜	连续完整透明膜	连续完整透明膜

2.2.3 焙烧温度对膜性能的影响 将上述条件下制得的膜置于马弗炉中,以 1 / min 程序升温,在不同温度下焙烧 2 h,即制得介孔 SiO₂ 膜。对膜的渗透性能的测试结果(图 1)表明,两种温度下焙烧的膜的水通量没有明显的不同。即在 500 ~ 700 实验温度范围内,焙烧温度的变化对膜的孔径影响不大。

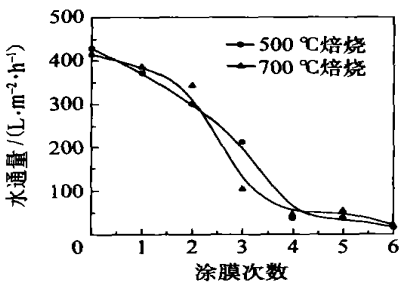


图 1 不同焙烧温度下水通量与涂膜次数的关系
Fig. 1 Water flux as function of coating times at different calcination temperatures

通过以上试验,可得出 sol-gel 法制备介孔 SiO₂ 膜的优化工艺条件:用稀硝酸将 SiO₂ 溶胶的 pH 值调至 3.0 ~ 2.8,控制溶胶浓度为 0.45 ~ 0.3 mol/L,加入成膜助剂 CMC 0.105 ~ 0.14 mol/L,搅拌均匀后用之涂膜,自调节凝结干燥后,置于马弗炉中以 1 / min 程序升温,在 500 ~ 700 下焙烧 2 h。

2.3 膜的孔径及其分布

以丁醇-蒸馏水体系(表面张力 $\gamma = 1.8 \text{ mN/m}$)测定了优化条件下 SiO_2 多孔膜的孔径分布。流量-压力曲线如图 2 所示,孔径分布如图 3 所示。

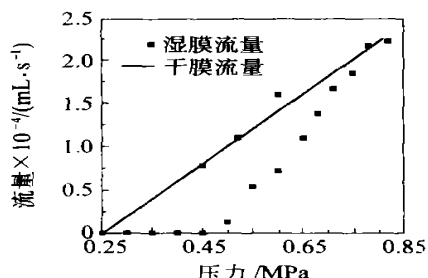


图 2 SiO_2 膜流量-压力关系曲线

Fig. 2 Flow-pressure curve for SiO_2 membrane

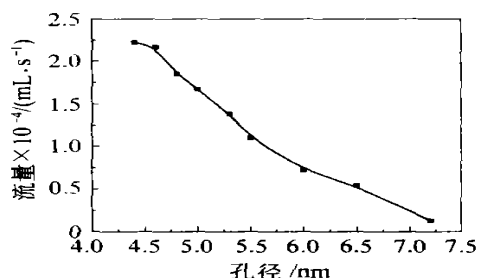


图 3 流量与孔径关系曲线

Fig. 3 Flow-pore diameter curve for SiO_2 membrane

从图 2 中可以看到,当在 SiO_2 膜上所施加的压力差达到约 0.5 MPa 时开始有流量产生,根据式(2),并假设膜被完全浸润,即 $\cos \theta = 1$ (θ 为接触角),可计算得到 SiO_2 膜的最大孔径 $d_{\max} = 14.4 \text{ nm}$ 。图 3 为 SiO_2 膜的孔径分布,从结果可以看出所获得的膜孔径分布在 8.8 ~ 14.4 nm 之间。

3 结论

(1) 以氨为催化剂,正硅酸乙酯为硅源,采用水解-乳化法可制得透明、稳定的 SiO_2 溶胶。在众多的影响溶胶质量的因素例如催化剂浓度、水与正硅酸乙酯比、反应温度、搅拌剧烈程度、渗析后溶胶的 pH 值等因素中,催化剂氨的浓度是影响 SiO_2 溶胶质量的关键因素。

(2) 制备 SiO_2 溶胶的优化工艺条件为:向 1 mol H_2O 中加入 0.12 mol NH_3 ,搅拌均匀,加入 0.012 mol $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,在室温(20 $^{\circ}\text{C}$)下剧烈搅拌直到两相溶液变成均一溶胶,用去离子水渗析直至溶胶的 pH 值达到约 9。

(3) 以正硅酸乙酯为硅源,采用 sol-gel 法可制得介孔 SiO_2 膜。在众多的影响 SiO_2 膜制备的因素例如溶胶 pH 值、溶胶浓度、成膜助剂、支撑体性质、陈化条件、涂膜方式和环境以及干燥和烧结工艺等因素中,溶胶 pH 值、溶胶浓度和成膜助剂是影响膜制备的关键因素。

(4) 实验发现,在适宜的条件例如合适的 pH 值下,溶胶-凝胶-干燥过程具有自适应性,能够自动调节凝胶和干燥速度,从而使凝胶干燥过程中存在的收缩在很大程度上得到减少甚至避免。

(5) sol-gel 法制备介孔 SiO_2 膜的优化工艺条件为:用稀硝酸将 SiO_2 溶胶的 pH 值调至 3.0 ~ 2.8,控制溶胶浓度为 0.45 ~ 0.3 mol/L,加入成膜助剂 CMC 0.105 ~ 0.14 mol/L,搅拌均匀后用之涂膜,自调节凝结干燥后,置于马弗炉中以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温,在 500 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 2 h。在此条件下制得的介孔 SiO_2 膜的最大孔径 14.4 nm,孔径分布为 8.8 ~ 14.4 nm。

参 考 文 献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 710 - 712
- [2] Tomoyuki Fujii, Toshimasa Yano, Kozo Nakamura, *et al.* The sol-gel preparation and characterization of nanoporous silica membrane with controlled pore size [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 187(1 - 2): 171 - 180
- [3] Sekuli C J, Luiten M W J, Elshof J E, *et al.* Microporous silica and doped silica membrane for alcohol dehydration by pervaporation [J]. *Desalination*, 2002, 148(1 - 3): 19 - 23
- [4] Rouessac V, Ferreira P, Durand J. Preparation of silica membranes inside macroporous alumina tubes by PECVD for hydrogen selectivity [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 32(1 - 3): 37 - 43
- [5] 闫继娜,施剑林,陈航榕,等. 纳米介孔材料的催化应用前景[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(4): 725 - 730
- [6] 王 丽,高振楠. Sol-gel 法制备微孔 SiO_2 分离膜的研究进展[J]. *天津化工*, 2003, 17(5): 10 - 13
- [7] 黄仲涛,曾昭槐,钟邦克,等. 无机膜技术及其应用[M]. 北京:中国石化出版社,1999,34 - 58
- [8] 熊蓉春,雷晓东,魏 刚. $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳滤膜的特性参数及工作曲线[J]. *科学通报*, 2003, 48(7): 665 - 667

- [9] Egbert Jakobs, Koros W J. Ceramic membrane characterization via the bubble point technique [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 124(2): 149 - 159
- [10] 余桂郁, 杨南如. 溶胶-凝胶法简介: 第三讲溶胶-凝胶法工艺过程[J]. 硅酸盐通报, 1993, 12(6): 60 - 66
- [11] Chu L, Anderson M A. Microporous silica membranes deposited on porous supports by filtration [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 110(2): 141 - 149

Preparation of mesoporous SiO_2 membrane by sol-gel method

XIONG Rong-chun CAO Peng WANG Lian-sheng WEI Gang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: TEOS was used as the source of silicon, ammonia as the catalyst, and mesoporous SiO_2 membrane by sol-gel was prepared and the optimized technology of the preparation of SiO_2 sol was obtained. It is found that the concentration of the catalyst NH_3 is the critical factor; and among various factors which influence the preparation of SiO_2 membrane, the pH value and the concentration of sol and template agents are the critical factors. Under suitable conditions, such as proper pH, the sol-gel-dry process is self-adaptive and can adjust the speeds of gel and drying automatically. For this reason, shrinkage during the drying of gel was weakened to great extent, even avoided. A liquid-liquid displacement method was used for the characterization of SiO_2 membrane obtained under the optimizing conditions. Result shows that the pore size distribution of SiO_2 membrane is from 8.8 nm to 14.4 nm.

Key words: sol-gel method; mesoporous SiO_2 membrane; preparation technology

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 60 页)

Preparation of compound emulsion of high SiO_2 sol/ polyacrylate

CHEN Shi JI Jing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The compound emulsion of SiO_2 sol/ polyacrylate was synthesized by in-site emulsion polymerization using SiO_2 sol and acrylate monomer. Some factors affecting the stability of the compound emulsion were discussed. It shows that the better reaction temperature is 75 °C and the anionic sodium dodecyl sulfate (SDS) was the more effective emulsifier. When w_{SDS} was between 0.45 % ~ 0.7 % and the weight ratio of the monomer to SiO_2 is 3, the compound emulsion of high SiO_2 sol/ acrylic resin with 10 % of SiO_2 was synthesized and its stability is good for use. The transmission electron micrographs (TEM) of the compound emulsion shows that the silica particles in the compound emulsion are dispersed more homogeneously than that in the blend emulsion of polyacrylate emulsion and silica-sol. The films of the compound emulsion show an excellent waterproof compared with those of the pure polyacrylate emulsion and the blend of polyacrylate emulsion and silica-sol.

Key words: SiO_2 sol; polyacrylate; emulsion polymerization; compound emulsion

(责任编辑 朱晓群)