

Preparation and Characterization of Hydrophobic Mesoporous SiO₂ Aerogel at Low Cost

Hong-xia Liu¹, Fan Tang¹, Rong Shao¹, Rui Dong¹, Ming-lin Jia², Song Chen^{1*},

¹ Chemical and Biological Engineering College, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, China, 224003

² Shanghai Fenghui Saving Energy and Protecting Environment Co. Ltd., Shanghai, 201204

Email: ²jsyccs@163.com, ¹hongxia_1982@tom.com

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 using trimethylchlorosilane hexa methyl disiloxane (TMCS/HMDSO) mixed solution, the obtained modified gel was then dried at ambient atmosphere to prepare hydrophobic SiO₂ aerogel with a high specific surface area. The chemical compositions, hydrophobic property of the modified silica aerogel had been studied by the IR, N₂ physical absorption and the determination of contact angle. The results showed that the modified samples had a good hydrophobic property because of the hydrophilic group (-CH₃) that was linked to the aerogel's surface. The specific surface area of the sample with high thermal stability was up to 931 m²/g.

Keywords: silica aerogel; surface modification; ambient pressure drying; superhydrophobic

疏水介孔 SiO₂ 气凝胶的低成本制备与性能表征

刘红霞¹, 唐帆¹, 邵荣¹, 董锐¹, 贾铭琳², 陈松^{1*}

¹ 盐城工学院化生学院, 江苏, 盐城, 224003

² 上海丰慧节能环保科技有限公司, 上海, 201204

Email: ²jsyccs@163.com, ¹hongxia_1982@tom.com

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 IR、N₂ 吸附、接触角的测定等分析方法对二氧化硅化学成分、比表面积和疏水性能进行了研究。结果表明, 经改性后的样品表面存在憎水性基团(-CH₃), 具有良好的疏水性能, 比表面积达到 931 m²/g

关键词: 二氧化硅气凝胶; 表面改性; 常压干燥; 疏水

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 SiO₂ 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 SiO₂ 气凝胶成为研究热点^[6-10]。疏水型的 SiO₂ 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

基金资助: 上海市南汇区产学研联合项目 08NHCXY017

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

2 实验

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; 水(H₂O)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)进行, 扫描范围为 4000-400cm⁻¹, KBr 压片。氮气吸附-脱附实验采用美国 SA3100 型比表面积及孔径分析仪, 样品在测定前于 300℃ 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。采用美国 FEI 公司的 QUANTA200 型扫描电子显微镜 SEM 观察形貌。

2.2 疏水型SiO₂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 (TEOS: C₂H₅OH: H₂O=1: 3: 6), 50℃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2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℃常压干燥, 即得二氧化硅气凝胶。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

图 1 为样品改性前后的红外图谱, 对于未改性样品, 3447cm⁻¹、1633 cm⁻¹附近的峰为吸附水的不对称伸缩振动和弯曲振动; 952 cm⁻¹附近的吸收峰为 Si-OH 的伸缩振动; 1079 cm⁻¹、795 cm⁻¹、456 cm⁻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, 由图可见, 样品的 Si-O-Si 骨架振动基本不变, 3447 cm⁻¹、1633 cm⁻¹、952 cm⁻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 cm⁻¹、1258 cm⁻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 SiO₂ 气凝胶表面的羟基被甲基取代, 从而使 SiO₂ 气凝胶呈现出疏水性。

3.2 形貌分析

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

3.3 孔结构分析

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931m²/g, 孔体积为1.64ml/g。

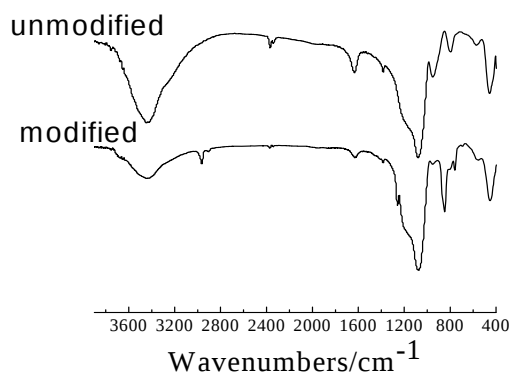


figure 1 FTIR spectrum of the sample

图 1 样品的 IR 光谱

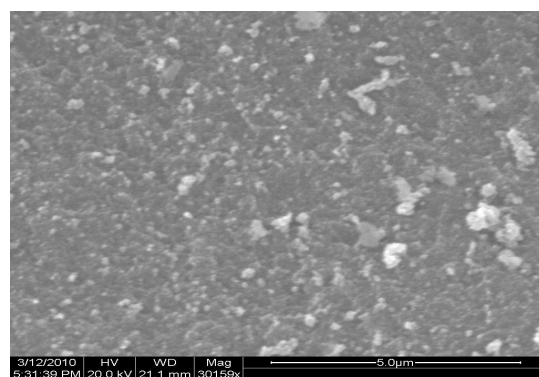


Figure 2 SEM photograph of the sample

图 2 样品的 SEM 照片

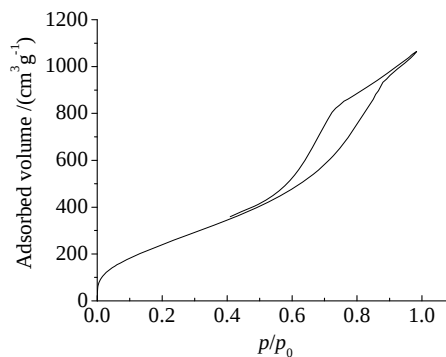


Figure 3 N₂ absorption-desorption isotherms of the sample

图 3 样品的 N₂ 吸-脱附等温曲线

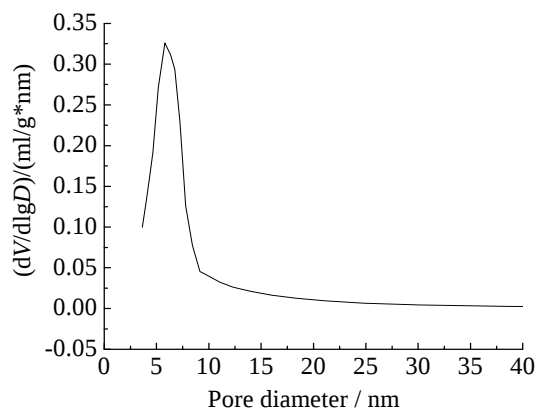


Figure 4 Pore size distribution of the sample

图4 样品的孔径分布图



Figure 5 Photograph of water droplet on the surface
of the sample

图5 样品表面的水珠照片

3.4 疏水性能分析

改性后的二氧化硅气凝胶表面的羟基被有机基团甲基取代, 因此表现出疏水性。图 5 是样品表面的水珠照片。由图 5 可见: 样品表面的水呈球形、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。

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醇凝胶进行直接改性, 常压干燥下制备了疏水型 SiO_2 气凝胶。

(2) 改性后的二氧化硅气凝胶具有较大的比表面

积, 可达 $931\text{m}^2/\text{g}$, 孔径分布较窄, 平均孔径为 6nm , 孔体积为 1.64ml/g , 是典型的介孔材料。气凝胶表面存在憎水性基团($\text{Si}-\text{CH}_3$), 具有良好的疏水性能。

References (参考文献)

- [1] L.W. Hrubesh. Aerogel applications [J]. Non-Cryst. Solids, 1998, 225(1):335-342.
- [2] L. Kocon and F. Depetis, Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying [J]. Non-Cryst. Solids, 1998, 225 (1), 96-100.
- [3] Michael R. Ayers and Arlon J. Hunt, Synthesis and properties of chitosan-silica hybrid aerogels [J]. Non-Cryst. Solids, 2001, 285(1-3):123-127.
- [4] A. Venkateswara Rao and Sharad D. Bhagat, Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid-base) sol-gel process[J]. Solid State Sci, 2004, 6 (9):945-952.
- [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: 165-171.
- [6] Gui-an Li, Ting liang Zhu, Luyuan Ye. Hydrophobic silica aerogel prepared In-situ by ambient pressuredrying and its thermal stability[J]. Acta Phys.-Chim. Sin, 2009, 25(9): 1811-1815.
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] Jianjun Zhu, Jing Yao, Xiaomeng Lü. Synthesis and characterization of super hydrophobic mesoporous silica aerogels by ambient pressure drying [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37 (4): 512-515.
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] SCHWERTFEGGER F, FRANK D, SCHMIDT M. Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying [J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 225: 24-29.
- [9] Dafang Zhao, Yiming Chen, Xiaobin Hong. Preparation of hydrophobic SiO_2 aerogel at lower cost [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(5): 548-552.
赵大方, 陈一民, 洪晓斌, 等. 疏水 SiO_2 气凝胶的低成本制备 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(5): 548-552.
- [10] Yunfang Wang, Zengchang Guo, Ru-min Wang. Study on nano-silica colloidal particles surface modification[J]. Chemical Research and Application, 2007, 19 (4): 382~385.
王云芳,郭增昌,王汝敏. 纳米二氧化硅的表面改性研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 19 (4): 382~385.
- [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.