

孔结构梯度分布 SiO_2 膜的仿生合成

张金利^a 李 耕^{a*} 朱 丽^a 孟祥坤^b 杨文莉^a 王一平^a

(^a 天津大学化工学院 天津 300072)

(^b 中国石油化工总公司石油化工科学研究院 北京 100083)

摘要 以正硅酸乙酯为硅源,十六烷基三甲基溴化铵大分子的组装体为有机模板,研究在气-液界面仿生合成 SiO_2 膜的过程.考察了影响成膜的主要因素并优化了操作条件,进而仿生合成了孔结构梯度分布的无机膜. SEM 与孔径分布表征,表明所制备的 SiO_2 膜顶层孔径为 1.9 nm,底部的则为 25 nm,膜的比表面积为 $313.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词 仿生合成, SiO_2 膜,生物矿化,自组装

Biomimetic Synthesis of Hierarchical Silica Membrane

ZHANG Jin - Li^a LI Wei^{a*} ZHU Li^a

MENG Xiang - Kun^b YANG Wen - Li^a WANG Yi - Ping^a

(^a School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin, 300072)

(^b SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Beijing, 100083)

Abstracts Biomimetic synthesis of silica membrane was realized using tetraethylorthosilicate as the silicon source and macromolecule assemblies of cetyltrimethylammonium bromide as the organic template. Influencing factors of the biomimetic synthesis of the membrane were investigated. The operation conditions were optimized for producing a hierarchical silica membrane. The pore size of the membrane on the topside and bottom side was determined to be 1.9 nm and 25 nm, respectively, by using special techniques such as SEM and N_2 adsorption and desorption.

Keywords biomimetic, silica membrane, biomineralization, self - assembling

九十年代以来,出现了一种模仿生物矿化中无机物在有机物调制下形成过程的新合成方法——仿生合成(biomimetic synthesis)^[1].该方法的基本思路是:先形成有机物的自组装体,作为模板;无机前驱体在模板与溶液相的界面处发生化学反应,形成无机/有机复合体;将复合体中有机物模板去除后即得到具有一定形状与组织结构的无机材料.目前,有关

仿生合成的文献报道主要集中于三方面^[2~4]:(1)纳米微粒的仿生合成.(2)薄膜涂层的仿生合成.(3)复杂结构无机材料的仿生合成,例如多孔分子筛和用于骨组织移植的羟基磷灰石生物陶瓷等.仿生合成技术可以使材料具有独特精致的显微结构,进而改善无机材料的传递行为、催化活性、分离效率、储存和释放动力学等诸多特性.因此,它将是制备催化

* E-mail: liwei@tju.edu.cn

收稿日期:2001-03-27,修回日期:2001-05-24,定稿日期:2001-07-11,国家自然科学基金项目(29906006)和中国石油化工科技基金(X599011)资助项目

(Received March 27, 2001. Revised May 24, 2001. Accepted July 11, 2001)

剂、无机膜、多孔生物医用植入体、药物载体、微电子、化学传感器等材料的最有前途的方法。然而,仿生合成过程的研究尚处于初始阶段,例如对有机自组装模板的结构、形态的调控方法,有机模板调控前驱体水解缩聚的作用机理等诸多环节的研究还很欠缺^[5,6],并且,文献[7~10]报道的仿生合成材料的孔结构都是均匀一致的,关于孔结构梯度分布的高级有序无机膜的仿生合成研究尚未见报道。

本文采用两亲性有机大分子——十六烷基三甲基溴化铵(简称 CTAB)为原料,针对有机大分子的自组装及其调控硅源——正硅酸乙酯(简称 TEOS)的水解缩聚过程,以及仿生合成孔结构多级有序的 SiO₂ 无机膜的过程进行了研究。

1 实验部分

将一定摩尔配比的 CTAB、TEOS、蒸馏水混合,并进行搅拌,待溶液均匀后,用浓盐酸调节溶液 pH 值;然后,将溶液转移至恒温水浴中静置,水浴温度保持在 80℃,观测仿生合成膜在气液界面处的生长情况。

实验过程中,利用 pHs-25 型雷磁酸度计测定溶液 pH 值(测量精度为 ± 0.1),分别采用光学显微镜、日本产 JEM-100X II 透射电子显微镜和 PHILIPS XL30 ESEM 扫描电子显微镜对仿生合成膜的微观形貌进行表征。利用 N₂ 吸附-脱附法对仿生合成的 SiO₂ 膜进行比表面积与孔径分布的测定。

2 结果与讨论

2.1 成膜的影响因素

2.1.1 pH 值 实验发现溶液 pH 值与膜的生长密切相关,表 1 列举了在恒定 CTAB/TEOS 配比和 CTAB 浓度的前提下,恒温 1 h 时所观察到的不同 pH 值条件时膜生长的情况。对比表明,在强酸性条件(pH = 0)下生成的膜完整;且当 CTAB 浓度较高(0.037 mol·L⁻¹)时,膜的强度好,不易破裂。

表 1 pH 值对成膜形态的影响

Table 1 Influences of pH values on membranes configuration

$n(\text{CTAB}):n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O})$	$c(\text{CTAB})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	pH 值	生成膜的形态
0.04:0.035:120	0.019	2	成膜不完整
		1	膜薄,有少量裂纹
		0	膜薄、完整、易破裂
0.08:0.07:120	0.037	2	成膜不完整
		1	膜薄,表面有少量皱褶
		0.5	膜完整,强度较好
		0	膜完整,强度好、不易破裂

2.1.2 CTAB 初始浓度 在相同的 pH 值条件下,不同 CTAB 初始浓度时,成膜时间也随之相应变化,可以是短到几分钟或者长至几天。表 2 列举了在恒定 CTAB/TEOS 配比和 pH = 0 的前提下,几组不同 CTAB 初始浓度时所对应的成膜时间和成膜形态。分析表明,在 80℃ 恒温条件下静止,随着时间的延长,溶液中水分不断蒸发,CTAB 浓度逐渐增大;因此,无论 CTAB 初始浓度的高或低,达到一定恒温时间后都可以成膜。但是当 CTAB 初始浓度较低时,形成的膜很薄,易破裂。所以,实验优选出的 CTAB 初始浓度为 0.037 mol·L⁻¹,并且 pH = 0。

表 2 CTAB 初始浓度对成膜形态的影响

Table 2 Influences of initial concentrations of CTAB on membranes configuration

$n(\text{CTAB}):n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O})$	$c(\text{CTAB})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	pH 值	生成膜的形态
0.004:0.0035:200	1.1×10^{-3}	0	膜薄、易裂(4 h 后取膜样)
0.008:0.007:200	2.2×10^{-3}	0	膜薄、易裂(3 h 后取膜样)
0.04:0.035:120	0.019	0	膜完整,表面有皱褶(70 min 后取膜样)
0.08:0.07:120	0.037	0	膜完整、强度好(45 min 后取膜样)

2.1.3 CTAB/TEOS 配比 在上述优选出的 CTAB 初始浓度和 pH 值的基础上,实验对比了不同 CTAB/TEOS 配比条件下的成膜情况。表 3 所列实验结果说明,在前述实验基础上进一步增加溶液中

TEOS 的量,在气液界面处参与成膜的 TEOS 量并无明显增加,反而有过量的 TEOS 在溶液内发生水解,水解生成的白色颗粒附着于仿生合成膜底部,影响仿生合成膜的质量。因此,在实验范围内优选出的

$$n(\text{CTAB}):n(\text{TEOS}) = 8:7 = 1.14.$$

表 3 CTAB/TEOS 对比对成膜形态的影响

Table 3 Influences of CTAB/TEOS ratio on membrane configuration

恒定条件	$n(\text{CTAB}):n(\text{TEOS})$	生成膜的形态
$c(\text{CTAB}) = 0.037 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.14	膜完整,强度好,厚度均匀
$\text{pH} = 0$	0.910	膜面下方附着有白色絮状沉淀,膜完整但表面有皱褶
45 min 后取膜样	0.230	膜面下方附着有较多白色絮状沉淀,膜较厚且厚薄不均匀

2.2 CTAB 的组装形态

CTAB 是季铵盐型阳离子表面活性剂,溶于水呈透明状,分子中具有亲油基和亲水基,为两亲性大分子,其临界胶束浓度为 $\text{cmc} = 9.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.初步实验考察的结果表明,没有 CTAB 引导时,TEOS 水解形成的颗粒悬浮于溶液中,在气液界面处不能形成膜.在较低的 CTAB 浓度(高于临界胶束浓度)下,成膜缓慢,且形成的膜质地疏松、极易破裂.当 CTAB 浓度达到 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,能够在 1 h 内成膜.对 CTAB 浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 0$ 的溶液体系分析表明,此时 CTAB 有机大分子在溶液中聚集组装成圆柱状胶束,并呈规则排列,其 TEM 图如图 1 所示.



图 1 溶液中 CTAB 大分子聚集形态的 TEM 图

Fig.1 TEM image for assembling forms of macromolecule CTAB

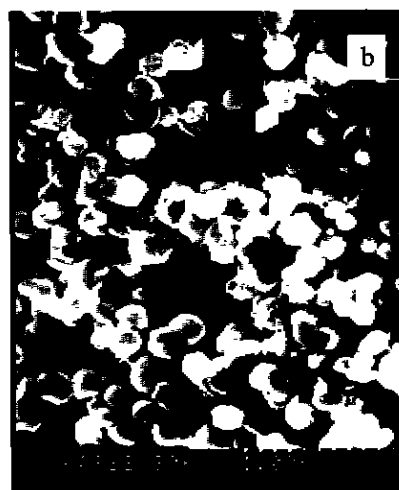
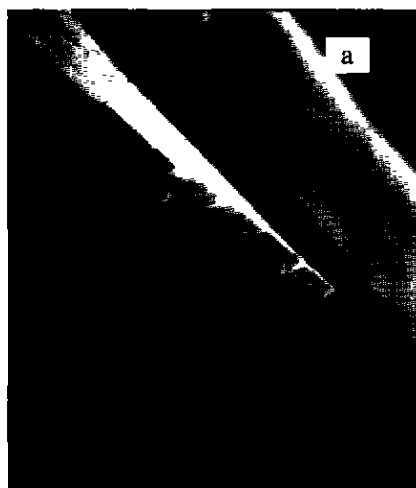


图 2 仿生合成膜的 SEM 图

a—膜的横截面;b—膜的底部

Fig.2 SEM images for biomimetic synthesized membrane

a—the cross sections of the membrane;b—the downside of the membrane

2.3 孔结构表征

对在上述优化的条件下仿生合成的 SiO_2 膜进行形貌与孔结构的表征.图 2a 所示为仿生合成膜的横截剖面的 SEM 图,图中前面的制样显示出从膜顶部向底部逐渐过渡的有序孔结构特征,同时由后面

的制样可以看到膜表面是完整、光滑的.图 2b 说明膜的反面是由较大粒径的颗粒构成的.

将仿生合成的 SiO_2 膜在 550°C 下焙烧 2 h 以除去有机物模板,再对其进行比表面积与孔径分布测定,比表面积为 $313.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径分布如图 3 所

示.对比图 2 所示的 SEM 表明,仿生合成 SiO_2 膜的孔结构呈现梯度分布的特征,即膜顶层孔径主要集中在 1.9 nm,而膜底层则主要是 25 nm 的孔,从膜顶层到底层之间则存在一个过渡层.

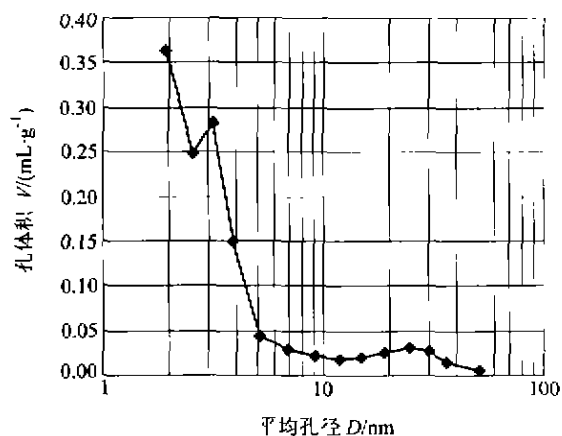


图 3 焙烧后二氧化硅膜的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of the sintered silica membranes

3 结论

以十六烷基三甲基溴化铵大分子的组装体为有机模板,仿生合成了孔结构梯度分布的 SiO_2 无机

膜,其顶层膜与底层膜的最可几孔径分别为 1.9 nm 和 25 nm,膜的比表面积为 $313.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 实验范围内,优选的过程操作条件为: $n(\text{CTAB}):n(\text{TEOS}) = 1.14$, CTAB 初始浓度 $c(\text{CTAB}) = 0.037 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 0$.

References

- 1 Mao, C. - B.; Li, H. - D.; Cui, F. - Z. *Progress in Chemistry*, **1998**, *10*, 246 (in Chinese).
- 2 Yang, H.; Kuperman, A.; Coombs, N.; Afara, S. M.; Ozin, G. A. *Nature*, **1996**, *379*, 703.
- 3 Aksay, A.; Trau, M.; Manne, S.; Honma, I. *Science*, **1996**, *273*, 892.
- 4 Yang, H.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Ozin, G. A. *Nature*, **1996**, *381*, 589.
- 5 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, *359*, 710.
- 6 Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Science*, **1996**, *271*, 1267.
- 7 Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, **1990**, Chapter X IV.
- 8 Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 56.
- 9 Manne, S.; Ozin, G. A. *Nature*, **1996**, *382*, 313.
- 10 Sun, J. - H.; Zhang, Y.; Fan, W. - H.; Wu, D.; Sun, Y. - H. *Progress in Chemistry*, **1999**, *11*, 80 (in Chinese).

(Ed. XIE Hui - Qun)

(DONG Hua - Zhen)