

甲基修饰二氧化硅气凝胶的红外光谱和热分析研究

杨靖^{1,2}, 陈杰璐¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 西安工程大学环境与化学工程学院, 710048, 西安)

摘要: 采用红外光谱(FTIR)和热重-微分热重(TG-DTG)法研究了甲基修饰二氧化硅气凝胶样品在空气环境中的热分解, 利用 Coats-Redfern 积分法和 Achar 微分法相结合的方法, 求出了甲基修饰二氧化硅气凝胶在热分解过程中的活化能和指前因子. 结果表明: Si—CH₃ 的热稳定温度在 450 °C 左右, 至 600 °C 时样品中的 —CH₃ 已完全分解; 在空气气氛下, —CH₃ 的热分解过程经历了 4 个阶段, 各阶段具有不同的热动力学机理函数, 其活化能分别为 60.36、191.25、77.34 和 203.53 kJ/mol, 指前因子分别为 7.71×10^7 、 6.02×10^{18} 、 2.49×10^3 和 $2.04 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

关键词: 二氧化硅气凝胶; 热分析; 红外光谱

中图分类号: O642.3; TQ383 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)01-0114-05

Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Thermal Analysis of Silica Aerogel Modified by Methyl Groups

Yang Jing^{1,2}, Chen Jierong¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Environment and Chemistry Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The thermal decomposition of silica aerogel modified by methyl groups in air is investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry(TG)-differential thermogravimetry(DTG). The activation energy and frequency factor are obtained with Coats-Redfern integral method and Achar differential method. The results show that the thermal stable temperature of Si—CH₃ is about 450 °C and the —CH₃ groups are decomposed entirely as heated to 600 °C. There are four steps in the —CH₃ group thermal decomposition, with different mechanism functions. The activation energy is 60.36, 191.25, 77.34 and 203.53 kJ · mol⁻¹, and the frequency factor is 7.71×10^7 , 6.02×10^{18} , 2.49×10^3 and $2.04 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ for the four steps, respectively.

Keywords: silica aerogel; thermal analysis; Fourier transform infrared spectroscopy

二氧化硅气凝胶是一种轻质纳米多孔非晶材料, 其特有的纳米尺寸颗粒与纳米孔洞结构使之具有许多独特的性质, 如高孔隙率(>99%)、极低的体积密度(~3 kg/m³)、巨大的比表面积(600~1 600 m²/g)、低折射率(1.01~1.10)、低声速(<100 m/s)以及低导热性(<0.02 W/mK)等^[1-2]. 这些优异

的特性使其广泛用于催化剂的载体, 宽带减反射膜, 各种材料表面的防腐、阻燃、绝热涂层, 微孔过滤器, 吸附剂以及复合材料和生物材料的填料等, 在光学、热学、声学、电学和化学等领域倍受关注^[2-3]. 但是, 普通纳米二氧化硅气凝胶颗粒由于具有较多的表面活性羟基和较大的表面能, 容易团聚, 并且极易吸

附环境中的水气,导致 Si—O—Si 键开裂和孔结构崩溃,从而使其应用受到一定的限制^[1,4]。因此,设法提高二氧化硅的疏水性成为研究的热点。大量研究表明,溶胶修饰法是消除二氧化硅气凝胶表面羟基的一种有效方法。不少研究者用这种方法制备了甲基修饰的二氧化硅气凝胶^[5-7],并研究了其热稳定性,但对相关的热解机理和动力学研究尚未见文献报道。甲基修饰二氧化硅气凝胶的高温氧化是一个较复杂的氧化动力学过程,而活化能又是一个关键的动力学参数。本研究采用红外光谱(FTIR)、热重-微分热重(TG-DTG)法研究甲基修饰二氧化硅气凝胶受热缩聚、分解的过程,结合 Coast-Redfern 积分方程和 Achar 微分方程,参照 41 种常见固相热分解机理函数^[8],研究热处理至甲基分解过程中的反应机理及其动力学行为,同时求出反应活化能和指前因子,为进一步深入了解和掌握甲基修饰二氧化硅气凝胶热处理时的规律提供基础数据。

1 基本理论

1.1 热分析动力学的基本方程

根据非等温反应动力学理论,线性升温条件下固体非均相反应动力学方程为

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{-E/RT} f(\alpha) \quad (1)$$

式中: α 为转化率, $\alpha = (m_0 - m_T)/(m_0 - m_F)$, 其中 m_0 为初始时刻的样品质量, m_T 为温度 T 时的样品质量, m_F 为反应终止时的样品质量; T 为热力学温度, K; β 为线性升温速率, K/min; A 为指前因子, min^{-1} ; E 为反应活化能, J/mol; R 为普适气体常数, 8.314 J/mol; $f(\alpha)$ 为反应机理函数的微分形式。本文采用将积分法和微分法相结合的方法对非等温动力学数据进行分析,所采用的积分和微分计算方法分别为 Coast-Redfern 积分法和 Achar 微分法。

1.1.1 Coast-Redfern 积分法 Coast-Redfern 方程为

$$\ln[G(\alpha)/T^2] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中: $G(\alpha)$ 为反应机理函数的积分形式。如果以 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,应为一一直线,由直线的斜率 $-E/R$ 可求得活化能 E ,由直线的截距 $\ln(AR/\beta E)$ 可求得指前因子 A ,用最小二乘法可求得线性相关系数 r 。

1.1.2 Achar 微分法 Achar 方程为

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{f(\alpha)dT}\right] = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

以 $\ln[d\alpha/f(\alpha)dT]$ 对 $1/T$ 作图,用最小二乘法拟合数据,得出线性相关系数 r ,从直线的斜率 $-E/R$ 和截距 $\ln(A/\beta)$ 可求出活化能 E 和指前因子 A 。

1.2 机理函数的判断及参数确定

将实验数据 α 、 T 、 $d\alpha/dT$ 代入相应的 Coast-Redfern 方程和 Achar 方程,结合 41 种机理函数(见文献[8]),分别进行多元线性回归,计算出 E 、 A 和 r ,并取 2 种方法中 E 、 A 值接近且 r 均较大的 $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$,作为该反应可能的机理函数的积分形式和微分形式。 E 、 A 值分别取 Coast-Redfern 方程和 Achar 方程计算结果的平均值。

2 实验部分

2.1 甲基修饰二氧化硅气凝胶的制备

取正硅酸乙酯(TEOS)、甲基三乙氧基硅烷(MTES)、无水乙醇、硝酸和水的摩尔比为 1 : 0.5 : 7.6 : 7.2 : 0.085,将 TEOS、MTES 与无水乙醇按比例充分混合成为均相溶液,在磁力搅拌器强烈搅拌下逐滴加入硝酸和水的混合物,滴加完毕后将反应混合物在 70 °C 下搅拌回流 3 h,得到甲基修饰的二氧化硅溶胶。将该二氧化硅溶胶置于容器中,待其在 50 °C 下凝胶,然后在 40 °C 常压下干燥 24 h,即得甲基修饰的二氧化硅气凝胶。

2.2 分析设备

红外光谱分析采用美国 Thermo Electron 公司生产的 Nicolet 5700 型红外光谱分析仪。试样的 TG-DTG 测定仪器为瑞士 Mettler-Toledo 公司生产的 TGA/SDTA851° 型热重同步差热分析仪,样品质量为 14.643 2 g,升温速率为 4 °C/min,测定气氛为空气。

3 结果与分析

3.1 不同温度热处理的甲基修饰二氧化硅气凝胶的红外光谱

取不同温度热处理的二氧化硅气凝胶样品进行红外光谱分析,结果如图 1 所示。

在图 1 中,1 051 和 796.5 cm^{-1} 附近出现的峰分别代表 Si—O—Si 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动,948.9 cm^{-1} 附近的吸收峰代表 Si—OH 的伸缩振动,1 272.8 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—CH₃ 的特征吸收峰^[9-11]。从图 1 还可以看出, Si—O—Si 峰 的强度明显比其他峰的强度大,这是因为二氧化硅材料中的网络骨架结构是 Si—O—Si,该基团的含量较高。随着热处理温度的升高,1 272.8 cm^{-1} 附近

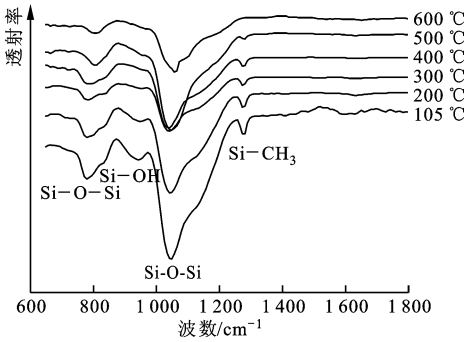


图 1 不同温度热处理的甲基修饰二氧化硅气凝胶的红外光谱图

的 Si—CH₃ 特征吸收峰呈现减弱的趋势. 在 400 ℃ 以前, Si—CH₃ 特征吸收峰的强度变化较小, 当热处理温度达到 500 ℃ 时, Si—CH₃ 的特征吸收峰变得比较微弱, 到 600 ℃ 时已不存在. 另外, 随着热处理温度的升高, 由于 Si—OH 发生缩聚反应生成 Si—O—Si, 因此 950 cm⁻¹ 附近的 Si—OH 吸收峰的强度不断减弱. 由此可见, —CH₃ 的完全分解温度约为 600 ℃.

3.2 甲基修饰二氧化硅气凝胶的 TG-DTG 测定结果及分析

试样的 TG-DTG 曲线如图 2 所示.

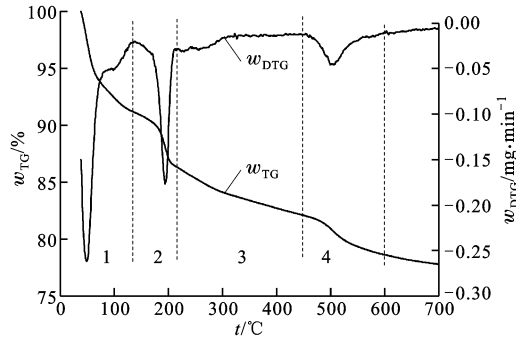


图 2 甲基修饰二氧化硅气凝胶的 TG-DTG 曲线

由 TG-DTG 曲线可知, 二氧化硅气凝胶中甲基完全分解的整个过程经历了 4 个阶段. 第 1 阶段的质量损失约为 8.8%, 这部分损失主要是由于气凝胶中的水和乙醇脱除所致. 第 2 阶段的质量损失约为 4.8%, 主要是由于气凝胶中未反应完全的有机物挥发、分解所致. 前 2 个阶段的质量损失构成样品总质量损失的主要部分. 215 ℃ 以后质量损失相对较缓慢, 其中样品在 300~450 ℃ 范围内的质量损失速率比较稳定, 这一阶段的质量损失主要是样品中的反应物继续缩聚所致. 450 ℃ 后样品的质量损失速率增加, 主要由二氧化硅网络中的一—CH₃ 发生氧化分解所致, 这个阶段的质量损失约为 3.5%. 在 600 ℃ 以后, 样品的质量损失量极少. 由此可见,

Si—CH₃ 的热稳定温度在 450 ℃ 左右, 至 600 ℃ 时样品中的一—CH₃ 已完全分解. 因此, 本文只对热处理至 600 ℃ 过程中的反应机理及其动力学行为进行研究.

3.3 反应机理函数的判定

将实验数据代入 Coast-Redfern 方程和 Achar 方程, 分别对甲基修饰二氧化硅气凝胶的热分解反应参数进行计算. 限于篇幅, 仅在表 1、表 2 中列出了第 4 阶段(即—CH₃ 分解阶段)的结果.

表 1 第 4 阶段相关的 α 、 T 及 $d\alpha/dT$ 值

数据点	α	T/K	$d\alpha \cdot (dT)^{-1}/K^{-1}$
1	0.100 33	746.327	0.005 48
2	0.151 87	754.663	0.007 40
3	0.201 11	760.619	0.009 08
4	0.249 53	765.409	0.010 43
5	0.292 50	769.801	0.011 90
6	0.348 28	773.783	0.012 95
7	0.399 63	777.719	0.013 01
8	0.450 57	781.616	0.012 59
9	0.497 86	785.490	0.011 88
10	0.550 26	790.141	0.010 77
11	0.601 57	795.202	0.009 28
12	0.651 15	801.046	0.007 98
13	0.700 32	807.707	0.006 82
14	0.748 06	815.178	0.005 99
15	0.800 13	824.286	0.005 38
16	0.849 45	834.669	0.004 43
17	0.898 80	845.987	0.004 40

根据 Coast-Redfern 方程, 4 个阶段拟合的直线如图 3 所示.

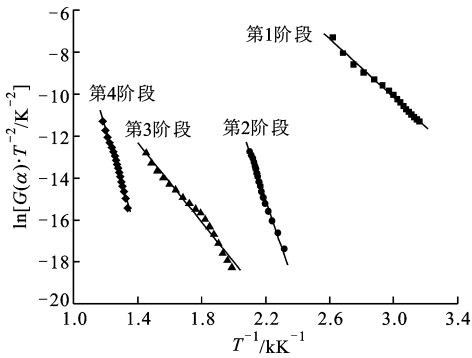


图 3 4 个阶段 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 的拟合直线

取 2 种方法中 E 、 A 值接近且 r 较大的 $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 为该反应可能的机理函数的积分形式和微分形式. 这样, 第 1 阶段的热动力学规律服从第 41 号函数, 其机理函数为

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^3/2 \quad \text{或} \quad G(\alpha) = (1-\alpha)^{-2}$$

第 2 阶段的热动力学规律服从第 2 号函数, 其

表 2 第 4 阶段 2 种不同方法求得的 E 、 A 和 r 值

序号	Coast-Redfern 方程			Achar 方程		
	r	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	r	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}
1	-0.927 5	208.08	2.88×10^{10}	-0.591 8	71.32	6.17
2	-0.943 3	234.35	1.12×10^{12}	-0.794 8	119.57	2.83×10^4
3	-0.934 2	52.98	1.10	0.815 1	-47.33	3.08×10^{-7}
4	-0.952 7	251.50	9.34×10^{12}	-0.870 2	151.19	2.19×10^6
5	-0.945 3	57.12	1.89	0.707 6	-32.09	2.86×10^{-6}
6	-0.960 1	268.08	6.31×10^{13}	-0.910 1	178.86	8.14×10^7
7	-0.949 5	245.43	1.54×10^{12}	-0.947 6	140.09	1.66×10^5
8	-0.917 6	185.60	7.06×10^7	-0.390 7	39.38	1.41×10^{-2}
9	-0.982 7	345.62	1.95×10^{19}	-0.977 6	295.17	9.59×10^{15}
10	-0.944 0	26.52	1.73×10^{-2}	0.845 6	-42.17	7.45×10^{-7}
11	-0.955 4	39.77	0.19	0.727 3	-28.93	7.19×10^{-6}
12	-0.960 0	50.36	1.16	0.547 0	-18.34	4.20×10^{-5}
13	-0.963 9	66.25	16.30	0.082 7	-2.45	5.64×10^{-4}
14	-0.967 2	92.73	1.20×10^3	-0.591 6	24.03	3.94×10^{-2}
15	-0.968 3	105.97	9.90×10^3	-0.732 5	37.27	0.57
16	-0.970 2	145.69	5.15×10^6	-0.882 1	77.00	1.62×10^2
17	-0.972 0	225.14	1.14×10^{12}	-0.941 1	156.44	3.48×10^7
18	-0.972 8	304.58	2.22×10^{17}	-0.955 6	235.89	6.66×10^{12}
19	-0.973 6	463.47	6.93×10^{27}	-0.965 0	394.78	2.05×10^{23}
20	-0.976 3	614.69	6.02×10^{37}	-0.968 4	553.67	5.63×10^{33}
21				0.776 3	-33.64	1.80×10^{-5}
22	-0.804 1	14.46	1.36×10^{-3}	0.967 1	-122.30	2.10×10^{-12}
23	-0.858 0	23.68	8.47×10^{-3}	0.956 5	-113.08	1.06×10^{-11}
24	-0.893 7	42.12	0.22	0.922 1	-94.64	2.30×10^{-10}
25	-0.918 1	97.44	1.50×10^3	0.563 4	-39.32	1.38×10^{-6}
26	-0.924 5	152.76	7.07×10^6	-0.203 2	16.00	6.18×10^{-3}
27	-0.927 5	208.08	2.88×10^{10}	-0.591 8	71.32	6.17
28	-0.959 7	131.79	1.26×10^5	-0.729 6	47.92	0.39
29	-0.955 9	127.44	8.11×10^4	-0.637 1	38.22	0.11
30	-0.955 9	127.44	2.43×10^5	-0.637 1	38.22	0.33
31	-0.947 5	119.15	3.01×10^4	-0.359 0	18.84	7.46×10^{-3}
32	-0.947 5	119.15	6.02×10^4	-0.359 0	18.84	1.49×10^{-2}
33	-0.846 6	65.95	12.40	0.897 9	-155.63	2.34×10^{-14}
34	-0.767 4	45.54	0.45	0.943 1	-271.94	2.98×10^{-22}
35	-0.684 1	31.82	4.24×10^{-2}	0.958 2	-388.25	3.37×10^{-30}
36	-0.980 6	103.11	2.09×10^4	-0.987 9	193.31	1.91×10^{10}
37	-0.994 4	213.75	3.88×10^{11}	-0.987 9	193.31	1.91×10^{10}
38	-0.975 3	44.96	0.84	-0.968 7	135.15	8.78×10^5
39				0.984 6	-149.95	1.53×10^{-13}
40				0.984 6	-149.95	3.06×10^{-13}
41	-0.982 7	219.43	5.23×10^{12}	-0.994 7	309.62	4.49×10^{18}

机理函数为

$$f(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$$

或

$$G(\alpha) = \alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$$

第 3 阶段的热动力学规律服从第 9 号函数,其机理函数为

$$f(\alpha) = 3(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}/2$$

或

$$G(\alpha) = [(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$$

第 4 阶段的热动力学规律服从第 37 号函数,其机理函数为

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^2 \quad \text{或} \quad G(\alpha) = (1-\alpha)^{-1}-1$$

3.4 活化能和指前因子的计算

取 Coast-Redfern 积分法和 Achar 微分法所得出的 E 、 A 平均值作为所求活化能和指前因子的值。4 个阶段的活化能和指前因子如表 3 所示。

表 3 甲基氧化过程 4 个阶段的活化能和指前因子

阶段	$t/^\circ\text{C}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}
1	室温~138	60.36	7.71×10^7
2	138~215	191.25	6.02×10^{18}
3	215~450	77.34	2.49×10^3
4	450~600	203.53	2.04×10^{11}

从表 3 可以看出,甲基修饰二氧化硅气凝胶在空气气氛中氧化时,第 4 阶段的活化能最大,说明在 $-\text{CH}_3$ 热分解阶段分子受到更强烈的束缚,热处理过程中的活化能和动力学机理随着热反应的进行而发生变化。

由于不同热分析方法的研究切入点和条件不同,其计算结果往往差别较大。在本研究中,在 4 个不同阶段以 Coast-Redfern 积分法和 Achar 微分法所得 E 、 A 值接近且线性良好作为判断依据,较易对分解机理函数作出判定。需要说明的是,采用 Achar 微分法需要通过计算 $d\alpha/dT$ 来求解,为了减小由于计算 $d\alpha/dT$ 带来的误差,获得精确的微分实验数据是关键。此外,由于实验条件对各种不同热分析方法均有或多或少的影 响,因此在不同的实验条件(如升温速率、样品用量)下,所得的结果可能有些差异。

4 结 论

本文以 TEOS 和 MTES 为前驱物,以 HNO_3 为催化剂,用溶胶-凝胶法制备了甲基修饰的二氧化硅气凝胶。样品中 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的热稳定温度在 450°C 左右,至 600°C 时 $-\text{CH}_3$ 已完全分解。在空气气氛下, $-\text{CH}_3$ 的热分解过程经历了 4 个阶段:第 1 阶段的热动力学规律服从第 41 号机理函数,即 $f(\alpha) = (1-\alpha)^3/2$ 或 $G(\alpha) = (1-\alpha)^{-2}$;第 2 阶段的热动力学规律服从第 2 号机理函数,即 $f(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ 或 $G(\alpha) = \alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$;第 3 阶段的热动力学规律服从第 9 号机理函数,即 $f(\alpha) = 3(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}/2$ 或 $G(\alpha) = [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^2$;第 4 阶段的热动力学规律服从第 37 号机理函数,即 $f(\alpha) = (1-\alpha)^2$ 或 $G(\alpha) = (1-\alpha)^{-1} - 1$ 。4 个阶段的活化能分别为 60.36、191.25、77.34 和 203.53 kJ/mol,指前因子分别为 7.71×10^7 、 6.02×10^{18} 、 2.49×10^3 和 $2.04\times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] HEGDE N D, RAO A V. Organic modification of TEOS based silica aerogels using hexadecyltrimethoxysilane as a hydrophobic reagent [J]. Applied Surface Sci, 2006, 253(3): 1566-1572.
- [2] PRAKASH S S, JEFFREY B C, HURD A J. Silica aerogel films at ambient pressure [J]. J Non-Crystalline Solids, 1995, 190(3): 264-275.
- [3] SHYLESH S, SINGH A P. Heterogenized vanadyl cations over modified silica surface: a comprehensive understanding toward the structural property and catalytic activity difference over mesoporous and amorphous silica supports [J]. J Catalysis, 2006, 244(1): 52-64.
- [4] RAO A V, KULKARNI M M. Effect of glycerol additive on physical properties of hydrophobic silica aerogels [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77(3): 819-825.
- [5] DE VOS R M, MAIER W F, VERWEIJ H. Hydrophobic silica membranes for gas separation [J]. J Membr Sci, 1999, 158(1/2): 277-288.
- [6] ŠTANDEKER S, NOVAK Z, KNEZ Ž. Adsorption of toxic organic compounds from water with hydrophobic silica aerogels [J]. J Coll Interf Sci, 2007, 310(2): 362-368.
- [7] 韦奇,李健林,宋春林,等.憎水二氧化硅膜的制备、表征及水热稳定性研究[J].无机材料学报,2004,19(2):417-423.
- WEI Qi, LI Jianlin, SONG Chunlin, et al. Preparation, characterization and hydrothermal stability of hydrophobic methyl-modified silica membranes [J]. Journal of Inorganic Material, 2004, 19(2): 417-423.
- [8] 胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001:127-131.
- [9] RAO A V, HEGDE N D, SHEWALE P M. Imperviousness of the hydrophobic silica aerogels against various solvents and acids [J]. Appl Surf Sci, 2007, 253(9): 4137-4141.
- [10] BHAGAT S D, KIM Y H, AHN Y S. Room temperature synthesis of water repellent silica coatings by the dip coat technique [J]. Appl Surf Sci, 2006, 253(4): 2217-2221.
- [11] LEE S, CHA Y C, HWANG H J, et al. The effect of pH on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by an ambient pressure drying method [J]. Mater Lett, 2007, 61 (14/15): 3130-3133.

(编辑 葛赵青 荆树蓉)