

# 无有机模板剂的二氧化硅纳米纤维在铝膜腔内的合成\*

黄莉薇, 付文升

(重庆师范大学 化学学院, 重庆 401331)

**摘要:**【目的】在无有机模板剂条件下,采用溶胶凝胶法于阳极氧化铝膜腔体内进行二氧化硅纳米纤维材料的合成研究。【方法】合成采用压力诱导的方法,考察了水解时间、化学计量比对材料形貌的影响。实验制得的复合功能铝膜用于 $Fe^{2+}$ 的分离,同时考察了溶液的pH值、流速等因素对分离的影响。【结果】纳米纤维仅在铝膜腔体内生长,而在铝膜表面没有残留,制得的纳米纤维长 $60\mu m$ ,直径约为 $100\text{ nm}$ 。【结论】制得的纳米纤维高度有序,复合功能铝膜能成功应用于金属离子的吸附分离领域。

**关键词:**多孔阳极氧化铝膜;二氧化硅;纳米纤维;金属离子;分离

**中图分类号:**O613.72

**文献标志码:**A

**文章编号:**1672-6693(2017)02-0091-05

自从1970年Wood等人<sup>[1]</sup>对Keller<sup>[2]</sup>的多孔阳极氧化铝膜(Porous anodic alumina membrane,简称PAAM或PAA)的结构模型提出新的认识以来,人们基本认为多孔阳极氧化铝膜是由紧靠金属铝一侧的薄而致密的阻挡层(Barrier layer)和其上厚而疏松的多孔层(Porous layer)组成<sup>[3-4]</sup>。多孔层是由许多具有六面柱体状的元胞有序且紧密堆积起来,中心都有一个大小均一、相互平行的纳米级孔垂直于基体表面<sup>[5-6]</sup>,这使得人们可以利用PAA型氧化膜的结构特征制备尺寸、结构一致且规则排列的纳米材料。1995年,Masuda等人<sup>[7]</sup>首次利用二次氧化法,制备出孔道高度有序的阳极氧化铝膜,并以此为模板得到了金属纳米级阵列。随后发现,通过改变反应条件,可以实现孔洞的分布、大小以及间距的可调,这种特殊的结构使阳极氧化铝膜成为制备纳米材料的首选模板<sup>[8-12]</sup>。

2004年,杨振忠等人<sup>[13]</sup>最早使用溶胶-凝胶法,以三嵌段表面活性剂F127为模板,正硅酸乙酯为前驱物,在多孔阳极氧化铝中制备出一维纳米结构的二氧化硅纤维,实现了产物形貌和结构的可控调节。但此制备方法存在一定的缺陷,即二氧化硅材料不仅在多孔阳极氧化铝模板孔道中,而且在氧化铝膜表面也有残留,影响了复合功能铝膜的进一步应用。随后,Yamaguchi等人<sup>[14]</sup>以十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂,正硅酸乙酯为前驱体在PAA模板中合成了具有一维纳米通道的介孔二氧化硅,同时Yamaguchi也提出了一个新的实验方法,即通过压力诱导的合成方法,避免了二氧化硅在铝膜表面的残留<sup>[14-15]</sup>。2009年,付文升等人<sup>[16]</sup>以三嵌段聚合物F127为模板剂,采用压力诱导的方法,在铝膜腔体内制备出具有六方孔道结构的二氧化硅纳米纤维。

随着研究的不断深入,有学者发现用传统的表面活性剂合成出的纳米二氧化硅纤维具有表面活性剂不易除去、价格昂贵等缺点,而要想彻底除去表面活性剂,就必须采用灼烧法,但铝膜在煅烧过程中会发生收缩,出现一定的皱裂现象,这就在很大程度上影响了材料在实际生产和生活中的应用。因而使用一种合适的合成方法,且能在较为温和的环境下合成出形貌完好的纳米二氧化硅纤维就显得尤为重要。本文主要介绍了溶胶凝胶体系中,在无有机物作为模板剂条件下,采用压力诱导的合成方法,在阳极氧化铝膜腔体内制备出形貌可控且均一的二氧化硅纳米纤维,避免了去除有机模板剂繁琐的实验过程,同时比较了不同条件下获得的材料在形貌和结构上的差异。将制得的复合功能铝膜成功应用于金属离子的分离,取得较好的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验主要仪器有:DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司)、FA2004A电子天

\* 收稿日期:2016-03-20 修回日期:2016-11-24 网络出版时间:2016-05-03 20:07

资助项目:国家自然科学基金(No. 21271192);重庆市国际合作项目(No. cstc2014jhz20002)

第一作者简介:黄莉薇,女,研究方向为纳米物理与化学,E-mail:huang-liwei@qq.com;通信作者:付文升,教授,E-mail:fuwensheng@hotmail.com

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.n.20160503.2007.002.html

平(上海精天电子仪器)、47 mm/50MM 聚碳酸酯过滤器(Sartorius 公司)、3H-2000PS1 型静态容量法比表面积及孔径分析仪(中国贝士德仪器科技(北京)有限公司)、UV-2550 分光光度计(日本岛津)、Helios NanoLab 600i Dual Beam System(美国 FEI Company)、Tecnai G2 S-Twin microscope(美国 FEI Company)。

实验主要试剂为:正硅酸乙酯(国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇(重庆川东化工有限公司)、浓盐酸(重庆北碚化学试剂厂)、硫酸亚铁铵(川东化工)、邻二氮菲(东升化工试剂厂)、盐酸羟胺(川东化工)、醋酸铵(川东化工)、氢氧化钠(川东化工)、多孔阳极氧化铝膜(Whatman)。

## 1.2 实验过程

1.2.1 前驱液的制备 依次将 1.2 g 浓盐酸,17.7 g 无水乙醇和 2.1 g 正硅酸乙酯加入至三颈瓶中,置于 30 °C 水浴锅中恒温晶化。

1.2.2 二氧化硅纳米纤维的制备 将直径为 47 mm,厚度为 60  $\mu\text{m}$  的阳极氧化铝膜(微孔直径约为 100 nm)放置在真空抽滤装置上,移取 6 mL 前驱液于阳极氧化铝膜上方,使用真空泵抽滤 20 min,直至前驱液完全抽干后,停止抽滤,于室温下干燥 72 h,得到用于重金属离子分离的复合功能铝膜。将实验制得的复合功能铝膜溶解于质量分数为 30% 的磷酸溶液中,并用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 2~3 次,即得到二氧化硅纳米纤维。

1.2.3 复合功能铝膜对  $\text{Fe}^{2+}$  的吸附分离 复合功能铝膜对  $\text{Fe}^{2+}$  的吸附分离研究。将制得的复合功能铝膜置于真空抽滤装置上,依次取 pH 值为 1.0~7.0 的  $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Fe}^{2+}$  溶液于复合功能铝膜上方,抽滤得到的溶液置于比色皿中,于 551 nm 处测定其吸光度,绘制 pH-吸光度曲线;控制流速从 0.5~3.0  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,测定获得溶液的吸光度;控制试样体积分别为 1,2,3,4 mL,测定获得溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二氧化硅纳米纤维的形貌及特征

制得的二氧化硅纳米纤维扫描电子显微镜(SEM)照片如图 1 所示。从图 1a 和图 1b 可以看出通过压力诱导方法合成出的二氧化硅纳米纤维沿着铝膜腔体有序生长,而表面没有残留前驱液;图 1c 显示用磷酸溶液完全溶解复合功能铝膜后,二氧化硅呈现纤维状,且尺寸均一,长度约为 60  $\mu\text{m}$ ,这与阳极氧化铝膜的厚度一致,进一步证明了二氧化硅完全植入进铝膜腔体内,且填充效果良好。

二氧化硅纳米纤维的透射电子显微镜(TEM)如图 2 所示。可以看出,实验制得的二氧化硅直径约为 100 nm,由图 2a 可以清楚的看到,在纤维的表面上,形成了排列较为有序的微孔,这是正硅酸乙酯在酸性条件下水解所得。由图 2b 可知,形成的纤维长程有序,形貌均一;因而它特殊的结构在材料方面的应用,特别是在离子分离上有很好的应用前景。

实验制得样品的吸附等温线如图 3 所示,表明材料存在一定的孔道。根据吸附等温线的数据,由 BJH 方法计算得到材料的最可几孔径分布在 3~4 nm,孔容为  $0.049 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ;比表面积为  $9.0627 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这一方面是由于正硅酸乙酯水解形成的孔道,另一方面是因为在抽滤过程,外力作用使孔道进一步增大。

### 2.2 反应结果的影响

2.2.1 正硅酸乙酯水解时间对产物的影响 实验进行了水解时间分别为 12,24,36,48 h 的研究,经吸附等温线(图 4)可以看出,水解时间为 48 h 为最佳反应时间,在这个水解时间孔径最大。当水解时间延长至 60,72 h 时,

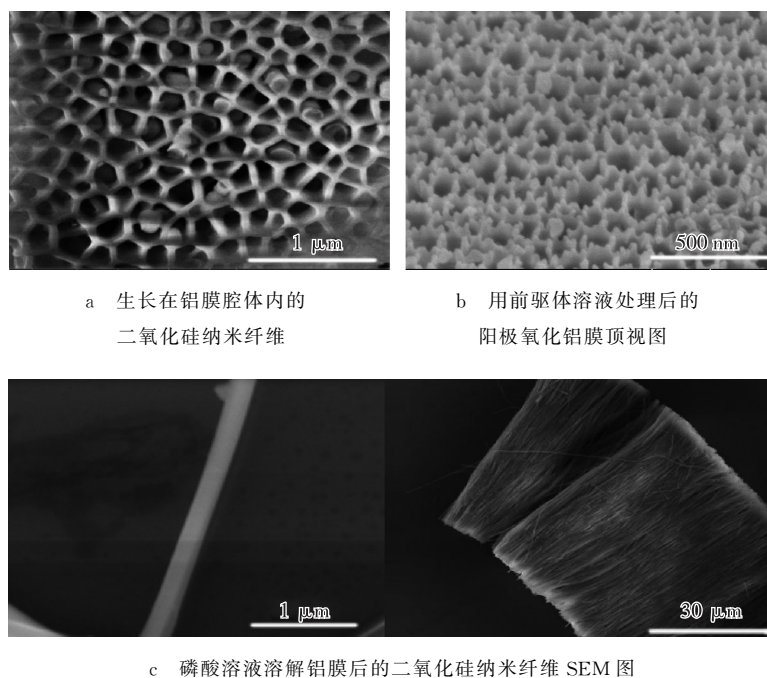


图 1 在阳极氧化铝膜腔体内合成出的二氧化硅纳米纤维的扫描电子显微镜图像

Fig. 1 SEM images of nano-fiber silica materials inside the alumina pores

制得的二氧化硅纳米纤维的孔径开始减小,这是因为形成的溶胶凝胶更加稳定,抽滤过程中靠外力增大孔径变得困难。

2.2.2 正硅酸乙酯浓度对产物形貌的影响 实验考察了不同浓度对产物形貌的影响(图 5)。当正硅酸乙酯的浓度为  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,得到产物形貌最佳;当它的浓度减为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,所得产品的 TEM 如图 5a 所示,此时得到的产物材料形貌不均匀;当它的浓度增大到  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,产品形貌如图 5b 所示,产物形貌不规则,副产物较多,对材料的进一步应用产生影响。

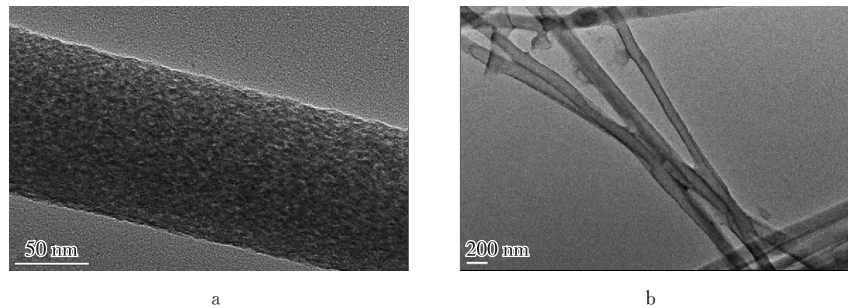


图 2 纳米二氧化硅纤维的透射电子显微镜图像

Fig. 2 Transmission electron micrographs of nano-fiber silica materials

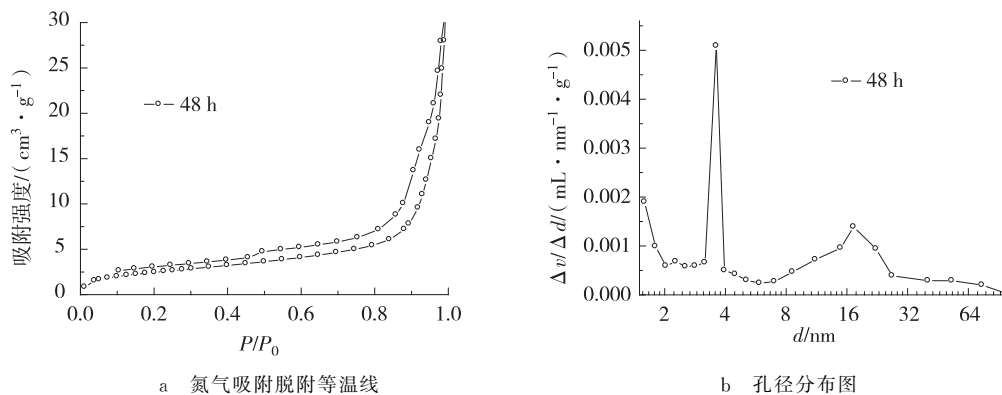


图 3 样品的氮气吸附脱附等温线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms

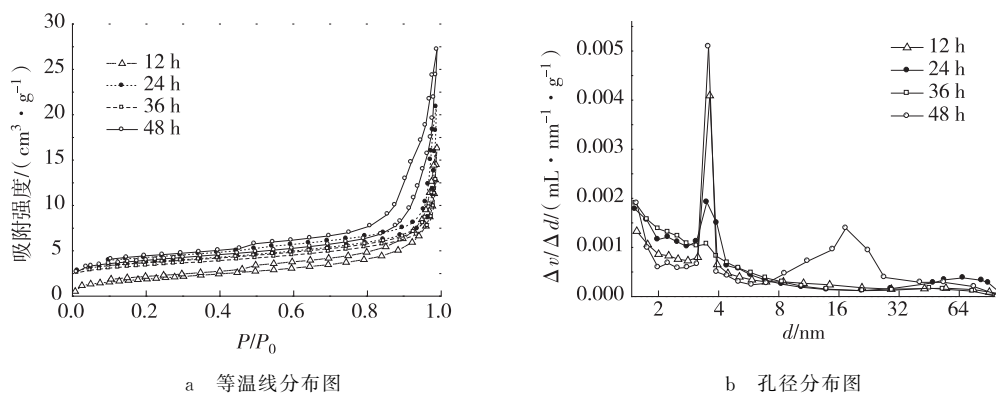


图 4 样品的氮气吸附脱附等温线和孔径分布图

Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms and pore-size distributions

### 3 纳米二氧化硅纤维对金属离子( $\text{Fe}^{2+}$ )的吸附分离研究

实验将制得的复合功能铝膜用于重金属离子( $\text{Fe}^{2+}$ )的吸附分离探究,制备条件为将前驱液(正硅酸乙酯浓度为  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )于  $30^\circ\text{C}$  恒温水浴中水解 48 h,并移取 6 mL 前驱液于抽滤装置中进行抽滤,再放于室温下干燥 72 h,即得到复合功能铝膜。

### 3.1 pH 对吸附分离的影响

按静态实验方法,考察 pH 值为 1.0~7.0 时对吸附分离的影响。实验发现当溶液浓度为  $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时 pH 值与吸附率成线性关系,结果如图 6 所示, $\text{Fe}^{2+}$  在 pH 4.0~7.0 的范围内有较好的吸附分离效果。为了避免高 pH 值条件下  $\text{Fe}^{2+}$  发生水解,因此,本实验选择 pH 值 5.0 作为吸附介质的酸度。

实验发现,在 pH 值为 5.0 的条件下, $\text{Fe}^{2+}$  的吸附率均在 95% 以上,说明铝膜腔体内纳米  $\text{SiO}_2$  能快速、定量地吸附  $\text{Fe}^{2+}$ 。

### 3.2 流速和体积对吸附分离的影响

实验考察了样品流速从  $0.5 \sim 3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  变化时对金属离子分离的影响。测定结果(见图 7)表明:流速越低,复合功能铝膜对  $\text{Fe}^{2+}$  的吸附效果越好,当流速大于  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时待测元素的回收率开始下降,考虑到材料的现实应用,因此本文选择样品的流速为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

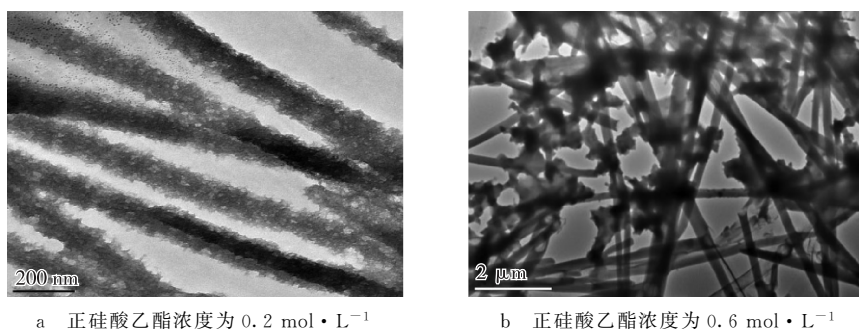


图 5 不同浓度正硅酸乙酯浓度制备得到的纳米二氧化硅纤维的 TEM 图

Fig. 5 Transmission electron micrographs of the nano-fiber silica materials under different concentration of TEOS

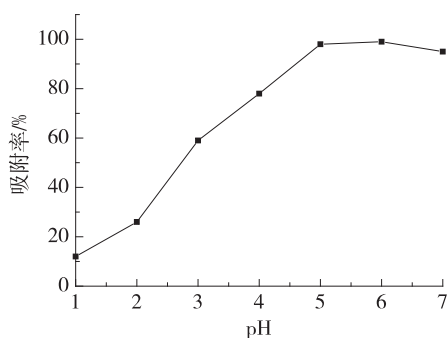


图 6 pH 对  $\text{Fe}^{2+}$  吸附率的影响

Fig. 6 Effect of pH on separation efficiency.

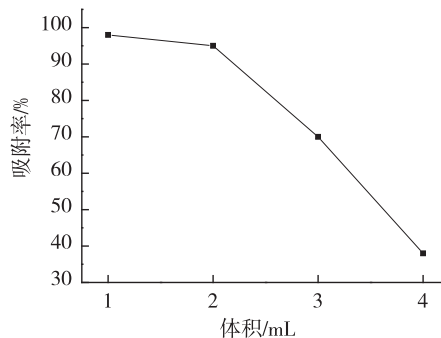


图 7 流速对  $\text{Fe}^{2+}$  吸附率的影响

Fig. 7 Effect of flow rate on separation efficiency

固定  $\text{Fe}^{2+}$  的质量浓度为  $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 在 pH 值为 5.0、流速为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的条件下,考察了复合功能铝膜对  $\text{Fe}^{2+}$  的最大吸附体积。按照动态法分析程序,控制试样体积为 1, 2, 3, 4 mL, 测定结果见图 8。可以看出:当试样体积小于 2 mL 时, $\text{Fe}^{2+}$  的吸附率在 95% 以上;当溶液体积进一步增大时,分离效果下降明显。因此,复合功能铝膜最大富集  $\text{Fe}^{2+}$  试样体积为 2 mL。

## 4 结论

本文介绍了一种在无有机模板剂情况下,采用溶胶凝胶法于铝膜腔体内合成纳米二氧化硅纤维的新方法。通过压力诱导的方法,制备的二氧化硅纳米纤维仅存在于铝膜的腔体内且高度有序。实验制得的功能复合铝膜成功用于金属离子( $\text{Fe}^{2+}$ )的吸附和分离领域,使得该材料在分离领域有着广阔的应用前景。

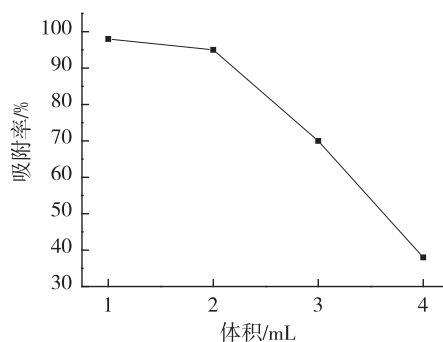


图 8 体积对  $\text{Fe}^{2+}$  吸附率的影响

Fig. 8 Effect of the sample volume on separation efficiency

## 参考文献:

- [1] O'SULLIVAN J P, WOOD G C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum[J]. Proceedings of the Royal Society A, 1970, 317(1531): 511-543.
- [2] KELLER F, HUNTER M S, ROBINSON D L. Structural features of oxide coatings on aluminum[J]. Journal of Electrochemical Society, 1953, 100: 411-419.
- [3] THOMPSON G E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications [J]. Thin Solid Films, 1997, 297(1): 192-201.
- [4] DESPIĆ A, PARKHUTIK V P. Electrochemistry of aluminum in aqueous solutions and physics of its anodic oxide [M]//Bokris J O, White R E, Conway B E. Modern Aspects of Electrochemistry No. 20. U. S. A. : Springer US, 1989: 401-503.
- [5] MASUDA H, HASEGAWA F, ONO S. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution[J]. Journal of Electrochemical Society, 1997, 144: L127-L129.
- [6] LI F, ZHANG L, METZGER R M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(9): 2470-2480.
- [7] MASUDA H, FUKUDA K. Ordered metal Nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina[J]. Science, 1995, 268(5216): 1466-1468.
- [8] DAS B, MCGINNIS S P. Novel template-based semiconductor nanostructures and their application [J]. Applied Physics A, 2000, 71(6): 681-688.
- [9] HUCZKO A. Template-based synthesis of nanomaterials [J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2000, 70(4): 365-376.
- [10] BAO J C, TIE C Y, XU Z, et al. Template synthesis of an array of nickel nanotubules and its magnetic behavior[J]. Advanced Materials, 2001, 13(21): 1631-1633.
- [11] WANG Z, CHEN M, LI H L. Preparation and characterization of uniform polyaniline nano-fibrils using the anodic aluminum oxide template[J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 328(1): 33-38.
- [12] YANAGISHITA T, NISHIO K, MASUDA H. Fabrication of metal nanohole arrays with high aspect ratios using two-step replication of anodic porous alumina [J]. Advanced Materials, 2005, 17: 2241-2243.
- [13] YANG Z L, NIU Z W, CAO X Y, et al. Template synthesis of uniform 1D mesostructured silica materials and their arrays in anodic alumina membranes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(35): 4201-4203.
- [14] YAMAGUCHI A, UEJO F, YODA T, et al. Self-assembly of a silica-surfactant nanocomposite in a porous alumina membrane[J]. Nature Materials, 2004, 3(5): 337-341.
- [15] YAMAGUCHI A, KANEDA H, FU W S, et al. Structural control of surfactant-templated mesoporous silica formed inside columnar alumina pores [J]. Advanced Materials, 2008, 20(5): 1034-1037.
- [16] 付文升, 李祖林, 周小敏, 等. 铝膜腔体内高度有序的介孔硅 SBA-16 的合成[J]. 高等化学报, 2009, 30: 2119-2122.
- FU W S, LI Z L, ZHOU X M, et al. Synthesis of high ordered mesoporous silica SBA-16 within columnar alumina pores[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(11): 2119-2122.

## The Synthesis of the Non-surfactant Templating Silica Nano-fiber within Anodic Alumina Membrane

HUANG Liwei, FU Wensheng

(College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

**Abstract:** [Purposes] One-dimensional nano-scaled silica was synthesized inside anodic alumina membrane pores under non-surfactant conditions. [Methods] A pressure-induced infiltration approach is used during synthesis process and it has advantages that silica hardly forms on the surface of AAM. The length of the nano-fiber is about 60  $\mu\text{m}$  with the diameters being about 100 nm. The effect of the ratio of chemical reagent and the hydrolysis time on the morphology was also investigated. [Findings] The resulting hybrid membrane could be used for separation of metal ions Fe (II) and effect on pH and the flow speed of aqueous solution was also detected.

**Keywords:** porous anodic alumina membrane; silica; nano-fiber; metal ions; separation

(责任编辑 许 甲)