

PMS 改性硅溶胶的制备及其在无机涂料中的应用研究

田振琨¹, 吕学森¹, 覃遥¹, 贺艳^{1,2}, 崔学民^{1,2*}

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004;

2. 广西大学广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西南宁 530004)

摘要:选择硅溶胶为研究对象,通过甲基硅酸钾(PMS)对其进行原位改性制得疏水改性硅溶胶,利用SEM、TEM、纳米粒度分析仪、FT-IR、XPS表征改性前后硅溶胶的微观形貌和化学结构,并探究了不同质量分数PMS改性硅溶胶对硅溶胶涂料疏水、耐水性能的影响。结果表明,PMS通过脱水缩合接枝到Si—O—Si网状涂膜结构中,促进硅溶胶成膜并显著提升了涂层的力学性能和疏水、耐水性能;当PMS质量分数为5%时,涂层表现出较好的性能,铅笔硬度达到6H,表面接触角为152°,吸水率仅为0.9%。

关键词:硅溶胶;改性;甲基硅酸钾;力学;疏水性;耐水性

中图分类号:TQ630

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0111-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.023

Preparation of PMS modified silica sol and its application in inorganic coatings

TIAN Zhen-kun¹, LV Xue-sen¹, QIN Yao¹, HE Yan^{1,2}, CUI Xue-min^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Key Lab of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, Nanning 530004, China)

Abstract: Silica sol is modified in situ by potassium methyl silicate (PMS) to obtain hydrophobic modified silica sol. SEM, TEM, nano-particle size analyzer, FT-IR and XPS are utilized to characterize the microscopic morphology and chemical structure of silica sol before and after modification. The influences of different PMS dosages on the hydrophobic and water-resistant properties of silica sol coating are investigated. Experimental results show that PMS has been grafted into Si—O—Si mesh coating structure through dehydration condensation, promoting silica sol to form film and improve significantly the mechanical, hydrophobic and water resistance properties of the coating. As the amount of PMS is 5wt%, the coating shows better performance with 6 H of pencil hardness, 152° of surface contact angle, and 0.9% of water absorbing rate.

Key words: silica sol; modification; potassium methylsilicate; mechanical; hydrophobic property; water resistance

无机涂料的成膜物质为无机矿物,不含有机溶剂,无(或极少)VOCs释放^[1-3],是目前涂料领域研究的热点内容。硅溶胶基无机涂料被称为第3代建筑涂料,其成膜机理为硅溶胶(Silica sol)在空气中失水,单体硅酸交联成长链,继而形成牢固的刚性Si—O—Si网状结构^[4]。因此,硅溶胶涂料具有超常的耐候性能、强度高、附着力强等优点^[4-6]。

硅溶胶(Silica sol)是纳米二氧化硅在水中均匀分散形成的胶体,通过离子交换、单质硅水解等方法制备,由于胶团表面携带大量的羟基^[7-8],且粒径非

常小(一般为5~100 nm),能够渗透进硅酸盐基底。以硅溶胶为单一成膜物质的涂料常温固化往往存在开裂和耐水差等问题,通过对硅溶胶改性来提升其性能。彭刚阳等^[9]用硅酸锂水玻璃与硅溶胶复合,制备得到稳定性良好、防腐蚀性能优异的富锌涂料。杨光等^[10]用KH560与苯丙乳液对硅溶胶进行表面改性,获得了综合性能良好的改性硅溶胶涂层。

甲基硅酸钾(PMS)是常用的有机硅防水剂,主要用于石材、混凝土、水泥砂浆、木材等的表面处理和作为水玻璃的添加剂。其与空气中的二氧化碳或

收稿日期:2020-09-04;修回日期:2021-06-07

基金项目:国家自然科学基金(21566006);广西自然科学基金创新项目(2016GXNSFGA380003)

作者简介:田振琨(1995-),男,硕士研究生,研究方向为无机涂料开发,tzk1240127171@163.com;崔学民(1971-),男,博士,教授,研究员,研究方向为地质聚合物制备表征和建筑装饰材料开发,通讯联系人,cui-xm@tsinghua.edu.cn。

其他酸性物质反应,在基材表面生成活性的聚甲基硅酸涂膜,具有非常好的防水抗渗性能。PMS 具有与硅溶胶相似的硅醇基,二者之间存在脱水缩合形成涂膜的可能性。

笔者以硅溶胶为原料,采用 PMS 对其进行原位疏水改性,探究了硅溶胶微观形貌和化学结构的变化。在此基础上添加填料,制备 PMS 改性硅溶胶(PMS-Si)无机涂料,并对其进行了疏水、耐水性能测试。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验所用原料和仪器分别如表 1、表 2 所示。

表 1 实验原料列表

原料	级别	来源
甲基硅酸钾	工业级	济南兴驰化工有限公司
碱性硅溶胶 JN-30	工业级	广东德欣化工有限公司
锐金石型钛白粉	超细	锦州钛业股份有限公司
滑石粉	超微细	辽宁海城
石英砂	混合	北海

表 2 实验仪器列表

仪器	型号	供应商
纳米粒度分析仪	Nano-zs90x	英国马尔文仪器设备有限公司
接触角测定仪	JY-PHB	承德优特检测仪器有限公司
300 kV 场发射透射电镜	FEI TECNAI G2 F30	美国 FEI
场发射扫描电镜	Hitachi SU8220	日本日立公司
傅里叶变换红外光谱仪	IRTRACER-100	日本岛津公司
X 射线电子能谱仪	ESCALAB 250XI+	Thermo Fisher Scientific 公司

1.2 改性硅溶胶的制备

将 PMS 粉末溶于去离子水制备质量分数为 20% 的 PMS 溶液,超声分散 30 min。

PMS 质量分数为 0%~5% 的改性硅溶胶的制备:将碱性硅溶胶磁力搅拌均匀,向其中缓慢滴加上述 PMS 溶液,分散均匀,超声分散 30 min,控制水温为 50℃,得到改性硅溶胶样品。

1.3 涂料样板的制备

改性硅溶胶涂料实验配方如表 3 所示。

表 3 改性硅溶胶涂料实验配方

m(硅溶胶)/g	m(PMS)/%	m(滑石粉)/g	m(钛白粉)/g	m(石英砂)/g	m(去离子水)/g
40	0	20	20	40	10
40	1	20	20	40	10
40	2	20	20	40	10
40	3	20	20	40	10
40	4	20	20	40	10
40	5	20	20	40	10

按照表 3 所列配方制备无机涂料,用单相分散机以 200 r/min 转速分散 3 min,得到硅溶胶无机涂料。用刮刀刮涂在预处理过的硅酸钙板和马口铁板上,厚度控制在 1 mm,常温养护 168 h。

1.4 测试与表征

1.4.1 SEM-EDX 分析

将硅溶胶、PMS 和 PMS-Si 样品涂布于硅酸钙板表面,待表干后于 60℃ 烘干 3 h,利用场发射电子显微镜观察其表面微观形貌,并利用 EDX 对其进行面分布扫描。

1.4.2 TEM 分析

用去离子水将硅溶胶、PMS 和 PMS-Si 样品中 SiO₂ 的质量分数稀释至 1%,涂布在铜网上,待表干后于 60℃ 烘干 3 h,进行 TEM 分析。

1.4.3 粒径分布与 Zeta 电位分析

用去离子水将硅溶胶、PMS 和 PMS-Si 样品中 SiO₂ 的质量分数稀释至 0.5%,超声分散 30 min,用纳米粒径分析仪进行粒径分布、平均粒径和溶胶体系 Zeta 电位的测定。

1.4.4 FT-IR、XPS 分析

将硅溶胶、PMS 和 PMS-Si 样品涂布于硅酸钙板表面,待表干后将涂膜轻轻刮下,60℃ 烘干 3 h,磨成粉末再 120℃ 干燥 2 h,用 FT-IR 和 XPS 对样品进行测试。

1.4.5 表面接触角测试

采用接触角测定仪对养护 168 h 后的涂料样板进行表面接触角测试,滴液用量设定为 2 μL,每个样品选取不同位置测试 5 次,取平均值。

1.4.6 涂层 SEM 测试

将样板上养护 168 h 的涂层取下,喷金处理,进行 SEM 测试。

1.4.7 吸水率测试

按照漆膜耐水性测定法 GB/T 1733—1993^[11]

中所述的常温浸泡法的浸水操作对样板进行浸水,测得马口铁板质量为 m_0 , 涂料样板养护 168 h 后的样板质量为 m_1 , 浸水 48 h 后取出样板, 擦干表面水分称取质量记为 m_2 , 则涂层的吸水率为:

$$\text{吸水率} = (m_2 - m_1) / (m_1 - m_0) \quad (1)$$

1.4.8 耐水性测试

根据漆膜耐水性测定法 GB/T 1733—1993 中所述的常温浸泡法测试涂层的耐水性。

2 结果与分析

2.1 SEM 与 EDX 分析

涂膜的 SEM 与 EDX 分析结果如图 1 所示。

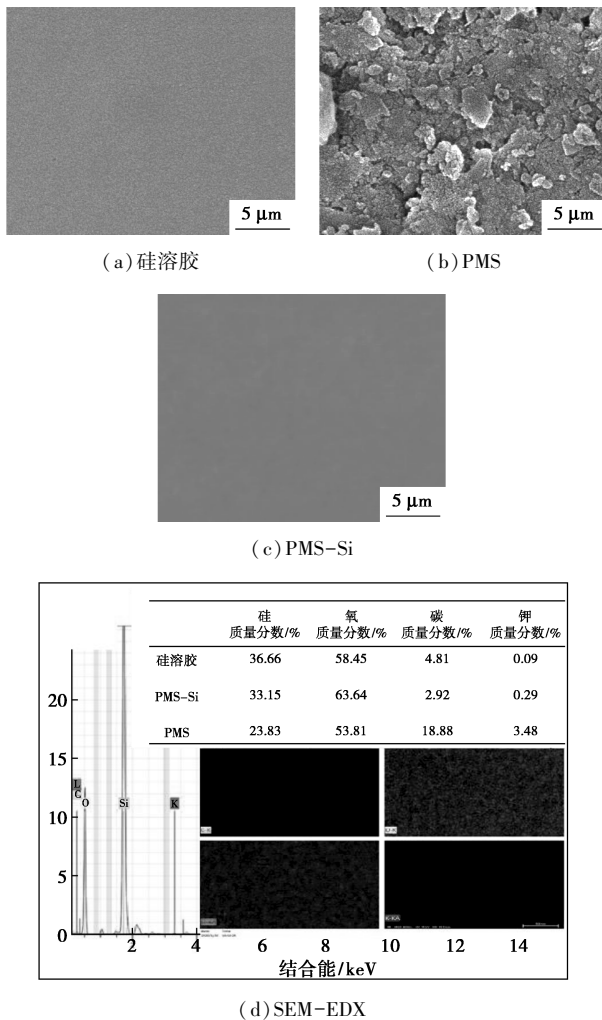


图 1 涂膜微观形貌与 EDX 分析

由图 1(b) 可知, PMS 涂膜是由片状 PMS 堆叠而成, 表面粗糙、结构松散。由图 1(a) 和图 1(c) 可知, 硅溶胶与 PMS-Si 涂膜均呈现出光滑平整的表面形貌, 在 PMS-Si 涂膜中未观察到片状的 PMS。由图 1(d) 中 EDX 元素分析可知, 硅溶胶、PMS-Si 和 PMS 样品的 Si:O 分别为 0.627、0.521 和 0.443,

PMS-Si 的 Si:O 介于 Silica sol 与 PMS 之间, 说明 PMS 在 PMS-Si 中分散均匀并参与形成了 Si—O—Si。PMS-Si 涂膜表面 C 元素质量分数为 2.92%, 由于甲基为疏水基团, 受分子间排斥力作用迁移至涂层表面, 所以 PMS-Si 样品中的 C 主要来源于 PMS 中—CH₃。

2.2 TEM 与粒径分析

硅溶胶、PMS、PMS-Si 的 TEM 图如图 2 所示。

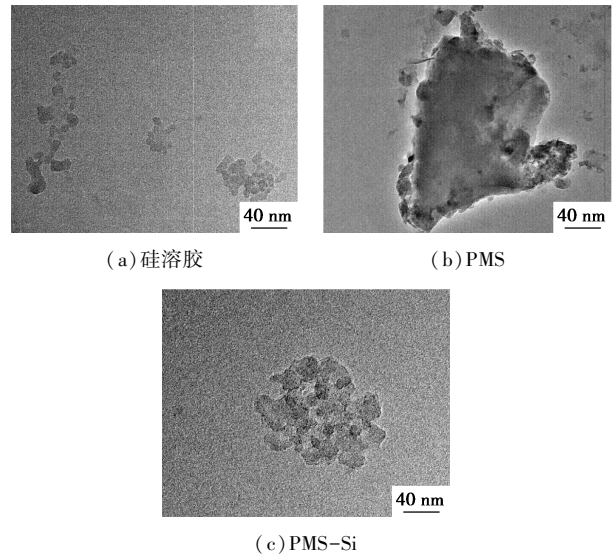
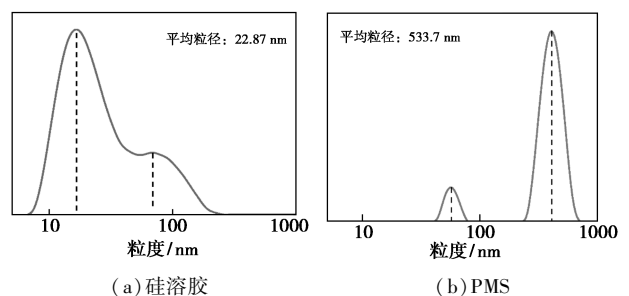


图 2 TEM 分析

由图 2(a) 可知, 硅溶胶中二氧化硅粒子清晰可见, 呈规则的球形, 单个粒子约为 8~10 nm, 团聚体粒径在 50~100 nm 左右。由图 2(b) 可知, PMS 呈形状不规则、大小不均一的片状结构, 单个粒子约为 10 nm, 团聚体粒径在 250 nm 左右。由图 2(c) 可知, PMS-Si 在透射电镜下可以清晰地观察到形状较为规则的球型二氧化硅粒子和不规则 PMS 粒子, 二者相互团聚, 团聚体粒径约在 100 nm。PMS 在硅溶胶中均匀分布在二氧化硅胶团表面。

不同样品的粒径分布与 Zeta 电位测试结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 硅溶胶的粒径分布主要在 7~200 nm 之间, 平均粒径为 22.87 nm; PMS 粒径分布主要在 300~800 nm 之间, 平均粒径为 533.7 nm;



(a) 硅溶胶

(b) PMS

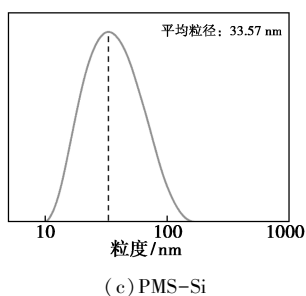


图 3 粒径及 Zeta 电位分析

PMS-Si 的粒径分布在 10~110 nm 之间,平均粒径为 33.57 nm。在 PMS-Si 测试结果中未发现 110~200 nm 和 300~800 nm 处存在粒径分布峰,改性前后硅溶胶的最小粒径从 7 nm 增大到 10 nm,平均粒径从 22.87 nm 增大到 33.57 nm。这归因于 PMS 的加入带入了大量羟基,由于羟基之间的斥力大于胶核对外层胶粒的范德华力,粒径较大硅溶胶胶团和 PMS 胶团的外层胶粒脱离胶核束缚进入水相,小胶粒之间相互吸引团聚,造成 PMS-Si 粒径增大。

PMS 在二氧化硅粒子表面修饰的反应模型如图 4 所示。

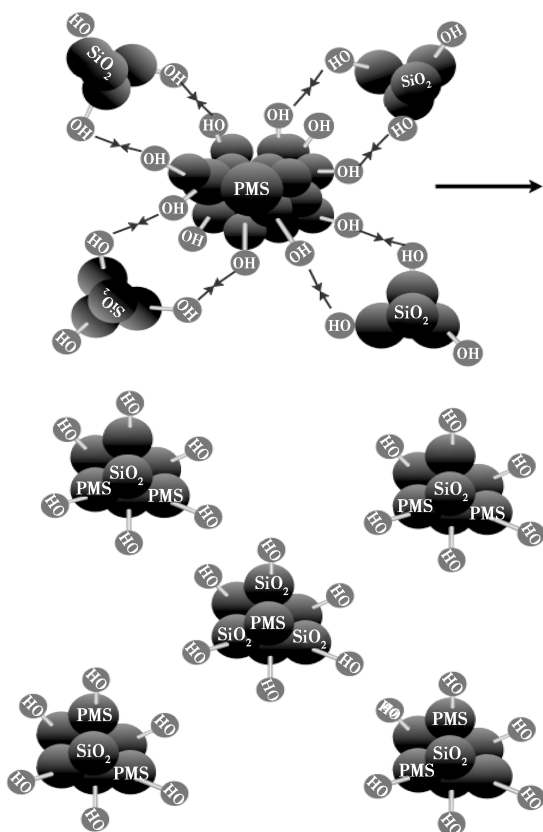
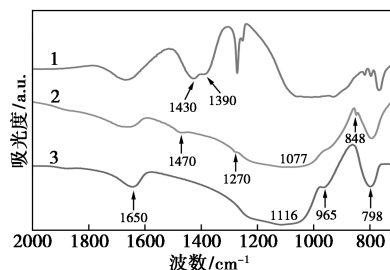


图 4 PMS 在二氧化硅粒子表面修饰反应模型

2.3 红外光谱分析

PMS、PMS-Si 和硅溶胶的红外分析谱图如图 5

所示。



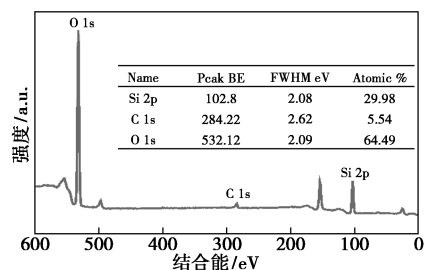
1—PMS;2—PMS-Si;3—硅溶胶

图 5 红外光谱分析

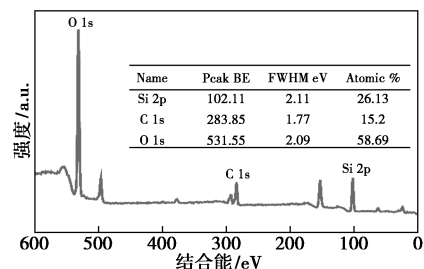
从图 5 中可以看出,在 2 000~700 cm^{-1} 范围内,硅溶胶在 1 116 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 键的对称伸缩振动吸收峰^[12],在 965 cm^{-1} 处为 Si—OH 的拉伸振动吸收峰^[13-14];改性剂 PMS 在 1 430、1 390 cm^{-1} 处分别为甲基中 C—H 面内弯曲振动峰^[15]和甲基中 C—H 的伸缩振动峰^[16],在 1 270 cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 的伸缩吸收振动峰^[17];PMS-Si 在 1 470 cm^{-1} 处出现 C—H 面内伸缩振动峰,848 cm^{-1} 处的特征峰对应于 Si—CH₃^[18],说明 PMS 参与了硅溶胶的成膜过程,硅溶胶涂膜表面成功修饰了—CH₃。

2.4 X 射线光电子能谱测试

改性前后硅溶胶的 XPS 全谱图如图 6 所示。



(a) 硅溶胶



(b) PMS-Si

图 6 改性前后硅溶胶 XPS 全谱分析

由图 6 (a) 中可以看出,硅溶胶在结合能为 102.8、284.22、532.12 eV 处分别出现 O1s、C1s、Si2p 的峰。由图 6 (b) 中可以看出,PMS-Si 在结合能为 102.11、283.85、531.55 eV 处分别出现 O1s、C1s、Si2p 的峰,其中在 283.85 eV 处,PMS-Si 在半

定量分析中的C原子质量分数较硅溶胶多9.66%,这与PMS中的甲基相对应。

对XPS数据进行分峰拟合后的硅溶胶高分辨谱图如图7所示。

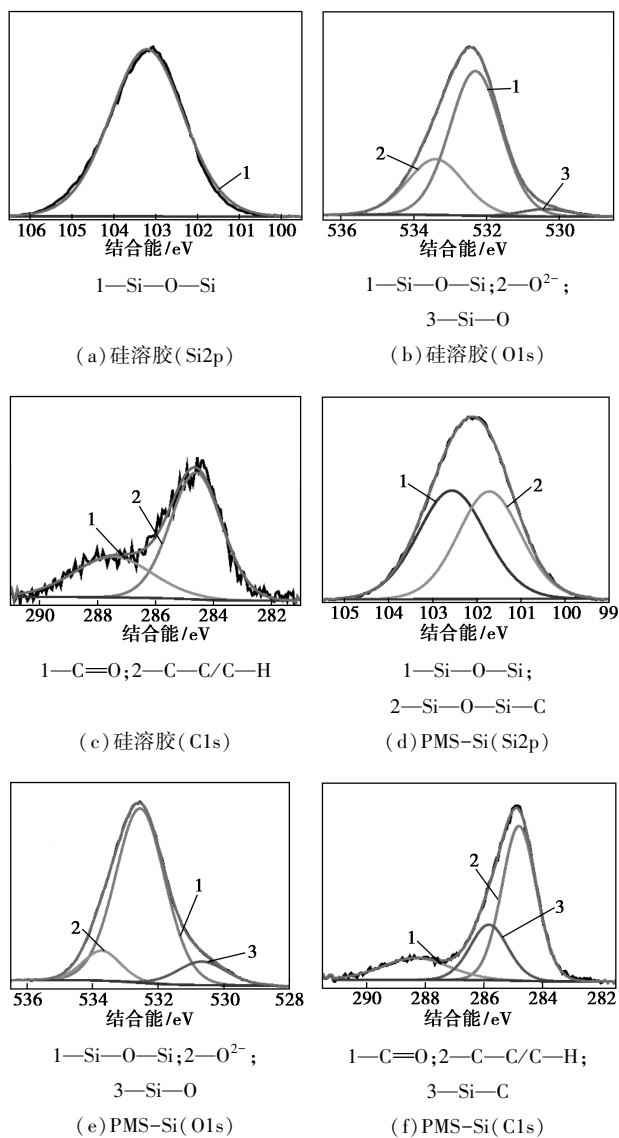


图7 改性前后硅溶胶高分辨Si2p、O1s、C1s分峰拟合分析

由图7(d)中可以看出,PMS-Si在102.55、101.74 eV处观察到2个峰,依次对应于O—Si—O与Si—C中Si原子的结合能^[12,19-20]。由图7(f)中可以看出,在284.8、288.32、285.5 eV处观察到3个峰,分别对应于C—C/C—H、C=O、Si—C中C的结合能^[21-22]。由图7(e)中可以看出,在530.67、533.73(±0.1)、532.56(±0.1) eV处观察到3个峰,分别对应于Si—O、Si—O—Si、O²⁻中O原子的结合能^[13,15]。在O1s对比中,改性后的硅溶胶Si—O—Si所占的比例更高,归因于PMS通过硅羟基之

间的脱水缩合参与Si—O—Si的形成过程,部分羟基被消耗,且表面羟基部分被甲基取代。

2.5 不同质量分数PMS对硅溶胶成膜性能的影响

不同质量分数PMS的无机涂层的SEM图如图8所示。由图8(a)可知,涂层表面填料结构松散,填料之间留存较大空隙,硅溶胶聚合形成片状结构镶嵌在涂膜表面。由图8(b)~图8(f)中可以看出,添加了不同质量分数的PMS涂层中,填料之间充满凝胶结构,此凝胶随PMS质量分数的增大而增多,涂层填料结构致密,这种致密结构对力学性能与耐水性能的提升具有潜在作用。由于PMS的封端作用降低了硅溶胶的聚合程度,使其在涂层中均匀分散,形成凝胶;受分子间力的影响,携带有较多甲基的PMS-Si会自发的迁移到涂层表面,与填料结合形成致密的涂膜,提升硅溶胶涂料的成膜性能。

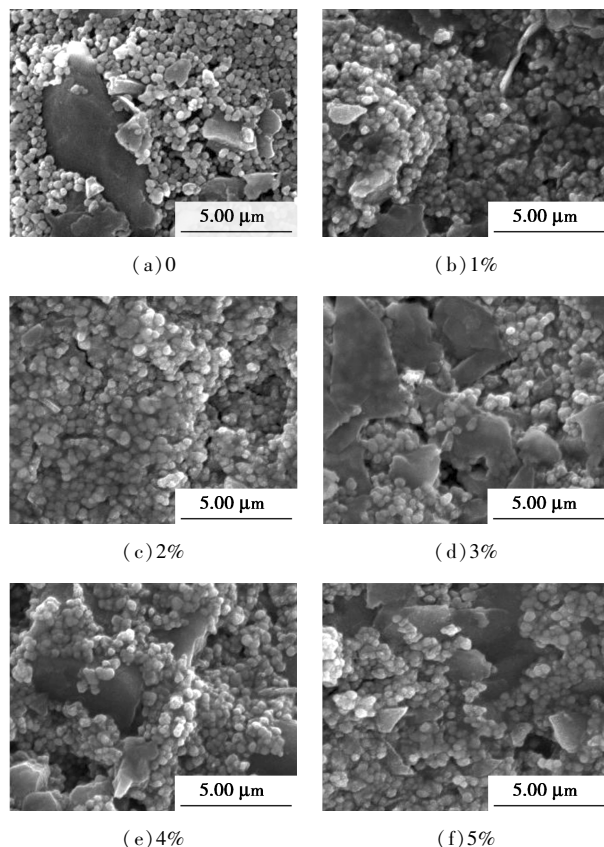


图8 不同质量分数PMS的无机涂层的SEM图

2.6 不同质量分数PMS对改性硅溶胶无机涂层疏水性能的影响

PMS质量分数对PMS-Si无机涂层疏水性能的影响如图9所示。

由图9可知,随着PMS质量分数的增加,无机涂层的接触角增加,当PMS质量分数由2%增大到3%时,涂层接触角由88°增大到115°,亲水涂层转

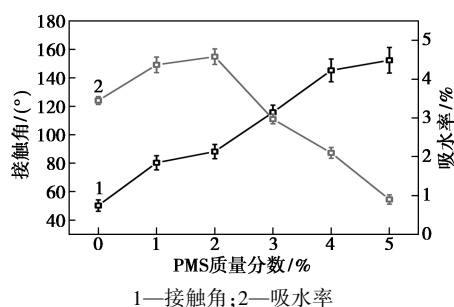


图 9 PMS 质量分数对无机涂层疏水性能的影响

变为疏水涂层;当 PMS 质量分数达到 5% 时,涂层接触角达到 152° 。当涂层转变为疏水涂层时,其吸水率随 PMS 质量分数的增加而降低。甲基可以降低涂层表面能,甲基越多,涂层表面能越低,水分子不能有效浸润涂层,造成表面接触角增大。PMS 使涂层变得致密,减少了水渗透的通道。

2.7 不同 PMS 质量分数对于改性硅溶胶无机涂层耐水性能的影响

泡水 48 h 后不同 PMS 质量分数涂层的接触角、铅笔硬度和漆膜状态如表 4 所示。

表 4 泡水 48 h 后不同 PMS 质量分数下的涂层硬度与表面状态

PMS 质量分数/%	接触角/ (°)	铅笔 硬度	是否 变黄	是否 开裂	是否 掉粉
0	43	H	轻微	轻微	掉粉
1	69	2H	轻微	轻微	轻微
2	72	3H	否	否	轻微
3	89	4H	否	否	否
4	99	6H	否	否	否
5	119	6H	否	否	否

由表 4 可知,泡水 48 h 后涂层的接触角普遍降低,PMS 质量分数为 4% 时,涂层接触角为 99° ;当 PMS 质量分数为 5% 时,涂层的接触角为 119° 。PMS 质量分数为 0%~2% 的涂层泡水 48 h 后,漆膜出现不同程度的变黄、开裂和掉粉,而 3%~5% 的涂层则无明显异常。原因是—OH 在促进硅酸聚合的同时也促进其水解和解聚,所以生成 Si—O—Si 的聚合过程是可逆的,Si—O—Si 网状薄膜在涂层吸水后会部分解聚,—CH₃ 流失导致接触角下降。由于涂层致密程度低、吸水率高,泡水 48 h 后 PMS 质量分数较低的涂层出现变黄、开裂、掉粉等问题。

3 结语

(1)SEM-EDX 和 TEM 分析表明,PMS 在硅溶胶中未发生自聚反应,而是均匀分布在二氧化硅胶团表面。

(2)FT-IR 和 XPS 分析表明,PMS 通过硅羟基之间的脱水缩合参与 Si—O—Si 的形成过程,硅溶胶涂膜表面被—CH₃ 修饰,碳化能力降低。

(3)PMS 提升了硅溶胶涂膜的成膜性能。PMS 封端作用促进了凝胶结构的形成,PMS-Si 受分子之间力的作用,自发迁移到涂层表面,与填料结合形成致密的涂膜。

(4)PMS 对于硅溶胶无机涂层的疏水、耐水性能增强明显。PMS 质量分数由 2% 提升到 3% 时,硅溶胶涂料转变为疏水涂层;当 PMS 质量分数达到 5% 时,涂层的接触角达到 152° ,涂层吸水率降低为未改性前的四分之一,经过 48 h 泡水实验后虽然表面接触角下降到 119° ,但是对铅笔硬度及涂膜状态并未产生不良影响。

参考文献

- [1] 庄瑞杰,于庆君,唐晓龙,等.介孔硅基分子筛吸附去除挥发性有机化合物的研究进展[J].材料导报,2020,(15):1-8.
- [2] 崔燕妮.VOCs 来源及治理技术综述[J].环境与发展,2020,32(5):88,90.
- [3] 杨淑义.挥发性有机废气(VOCs)防治思路及方法[J].科技经济导刊,2020,28(15):87-87.
- [4] 刘见祥.疏水改性硅溶胶的制备及应用[C].中国无机盐工业协会无机硅化物分会.2016 年全国无机硅化物行业年会暨创新发展研讨会论文集.中国无机盐工业协会无机硅化物分会:中国无机盐工业协会无机硅化物分会,2016:269-272.
- [5] 马纯超,郑典模.硅溶胶的制备与应用[J].山东化工,2008,(5):26-29,34.
- [6] Divya K, Wu X, Fu Q, et al. Development of durable self-cleaning coatings using organic-inorganic hybrid sol-gel method[J]. Applied Surface Science, 2015, 344: 205-212.
- [7] 许云祥.硅溶胶的胶团结构和干燥凝胶过程——对硅溶胶型壳的几点认识之一[C].中国无机盐工业协会无机硅化物分会.2015 年全国无机硅化物行业年会暨新常态行业发展研讨会论文集.中国无机盐工业协会无机硅化物分会:中国无机盐工业协会无机硅化物分会,2015:135-137.
- [8] 周楠,戴雷,史述宾,等.改性硅溶胶的研究现状及进展[J].中国胶粘剂,2016,25(11):54-59.
- [9] 彭刚阳.硅酸钾/硅溶胶基水性无机涂料的制备与性能[D].广州:华南理工大学,2012.
- [10] 杨光,邓安仲,陈静波.KH560 改性纳米硅溶胶对苯丙涂层性能的影响[J].表面技术,2017,46(8):49-54.
- [11] 国家技术监督局.GB/T 1733—1993 漆膜耐水性测定法[S].北京:中国标准出版社,1993-03-20.
- [12] Vanichvattanadecha C S, Wadwan J, Angkhana J, et al. Different sources of silicon precursors influencing on surface characteristics and pore morphologies of mesoporous silica nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2020, 513: 1455-1468.
- [13] Sawyer R, Nesbitt H W, Secco R A. High resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study of K₂O-SiO₂ glasses: Evidence for three types of O and at least two types of Si [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(2): 290-302.

(下转第 121 页)

- 筛的制备及其吸附脱硫性能[J].石油化工,2020,49(2):119-125.
- [3] Bu J, Loh G, Gwie C G, *et al.* Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(1): 207-217.
- [4] Huo Q, Li J, Liu G, *et al.* Adsorption desulfurization performances of Zn/Co porous carbons derived from bimetal-organic frameworks[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 362: 287-297.
- [5] 杨静, 明阳, 孙宇, 等. Cu- β /SBA-15 的制备及吸附脱硫性能[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(5): 919-926.
- [6] Schwiager W, Machoke A G, Weissenberger T, *et al.* Hierarchy concepts: Classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(12): 3353-3376.
- [7] Yang X Y, Chen L H, Li Y, *et al.* Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(2): 481-558.
- [8] 余文婷, 罗明标, 杨亚宣, 等. 金属有机框架材料 HKUST-1 吸附水中砷(V)的研究[J]. 现代化工, 2019, 39(6): 107-110.
- [9] Peralta D, Chaplais G, Simon-masseron A, *et al.* Metal-organic framework materials for desulfurization by adsorption[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 4953-4960.
- [10] Cao Y, Lu S, Cui W, *et al.* Adsorption desulfurization via π -complexation with Ag⁺-exchanged anionic metal-organic framework[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(16): 6704-6711.
- [11] Gentile F S, Pannico M, Causa M, *et al.* Metal defects in HKUST-1 MOF revealed by vibrational spectroscopy: A combined quantum mechanical and experimental study[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(21): 10796-10812.
- [12] Xia B Y, Yan Y, Li N, *et al.* A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst[J]. Nature Energy, 2016, 1(1): 15006.
- [13] Su J, Hu T H, Murase R, *et al.* Redox activities of metal-organic frameworks incorporating rare-earth metal chains and tetrathiafulvalene linkers[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(6): 3698-3706.
- [14] Cychosz K A, Wongfroy A G, Matzger A J, *et al.* Liquid phase adsorption by microporous coordination polymers: Removal of organo-sulfur compounds[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(22): 6938-6939.
- [15] Peralta D, Chaplais G, Simonmasseron A, Peralta D, *et al.* Metal-organic framework materials for desulfurization by adsorption[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 4953-4960.
- [16] Chui S S, Lo S M, Charmant J P, *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material (Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃)_n[J]. Science, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [17] Bordiga S, Regli L, Bonino F, *et al.* Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9(21): 2676-2685.
- [18] Bordiga S, Regli L, Bonino F, *et al.* Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9(21): 2676-2685.
- [19] Qin L, Zhou Y, Li D, *et al.* Highly dispersed HKUST-1 on millimeter-sized mesoporous γ -Al₂O₃ beads for highly effective adsorptive desulfurization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(27): 7249-7258.
- [20] Zhao L, Azhar M R, Li X, *et al.* Adsorption of cerium(III) by HKUST-1 metal-organic framework from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 542: 421-428.
- [21] Tian N, Gao Y, Wu J F, *et al.* Water-resistant HKUST-1 functionalized with polydimethylsiloxane for efficient rubidium ion capture[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 43(39): 15539-15547.
- [22] Bhorina N, Basina G, Pokhrel J, *et al.* Functionalization effects on HKUST-1 and HKUST-1/graphene oxide hybrid adsorbents for hydrogen sulfide removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 394: 122565-122575.
- [23] Cychosz K A, Wongfroy A G, Matzger A J. Enabling cleaner fuels: Desulfurization by adsorption to microporous coordination polymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(11): 14538-14543.
- [24] Khan N A, Jun J W, Jeong J H, *et al.* Remarkable adsorptive performance of a metal-organic framework, vanadium-benzenedicarboxylate (MIL-47), for benzothiophene[J]. Chemical Communications, 2011, 4(47): 1306-1308. ■
-
- (上接第 116 页)
- [14] Liao W B, Teng H P, Qu J Q, *et al.* Fabrication of chemically bonded polyacrylate/silica hybrid films with high silicon contents by the sol-gel method[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(4): 376-383.
- [15] Nsanamahoro S, Félicité P M, Han Y X, *et al.* Highly selective and sensitive detection of catechol by one step synthesized highly fluorescent and water-soluble silicon nanoparticles[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 281: 849-856.
- [16] 何岩, 郝博, 李国军, 等. 溶剂型有机硅改性硅溶胶的合成与性能研究[J]. 有机硅材料, 2014, 28(3): 149-152.
- [17] 崔学军, 李国军, 任瑞铭. 甲基三甲氧基硅烷改性工业硅溶胶的工艺及其机理[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(4): 528-532.
- [18] 何益飞, 李临生, 兰云军, 等. 梯形苯基倍半硅氧烷共聚物的制备[J]. 化学与黏合, 2006, (5): 302-306.
- [19] Dietrich P M., Glamsch S G, Christopher L, *et al.* Synchrotron-radiation XPS analysis of ultra-thin silane films: Specifying the organic silicon[J]. Applied Surface Science, 2016, 363: 406-411.
- [20] Inoubli R, Sylvie D, Abdel K, *et al.* 'Graft from' polymerization on colloidal silica particles: Elaboration of alkoxyamine grafted surface by in situ trapping of carbon radicals[J]. Polymer, 2005, 46(8): 2486-2496.
- [21] Chen G M, Ni Z F, Xu L J, *et al.* Performance of colloidal silica and ceria based slurries on CMP of Si-face 6H-SiC substrates[J]. Applied Surface Science, 2015, 359: 664-668.
- [22] Ball A S, Ivan C. Interfacial separation of concentrated dye mixtures from solution with environmentally compatible nitrogenous-silane nanoparticles modified with helianthus annuus husk extract[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 560: 825-837. ■