

红外宽频吸收硅基复合气凝胶的制备及表征

韩朝江¹, 马拥军^{1,2}, 裴重华¹, 曾敏¹

(1. 西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 分析测试中心, 四川 绵阳 621010)

摘要: 以正硅酸乙酯为硅源, 采用酸碱两步催化法经过溶胶-凝胶和冷冻干燥制备出 SiO₂ 气凝胶基材, 并在凝胶老化过程中添加三乙胺盐酸盐得到兼具中远红外吸收特性的硅基复合气凝胶。利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、氮吸附-脱附和傅里叶红外吸收光谱对气凝胶的结构和性能进行了表征。结果表明: 胺盐在硅气凝胶网络结构中穿插结晶; 基材的比表面积、最大孔容和平均孔径分别为 524.5 m²/g、1.2 cm³/g 和 9.2 nm, 复合材料的比表面积、最大孔容和平均孔径分别为 37.93~138.7 m²/g、0.08~0.28 cm³/g 和 7.1~8.8 nm; 基材和复合气凝胶的表观密度分别为 0.25 g/cm³ 和 0.35~0.51 g/cm³; 复合气凝胶在中远红外窗口具有宽频吸收的特性, 且随着三乙胺盐酸盐含量的增加, 中红外相对吸收强度成比例增强。

关键词: 中远红外; 隐身; 气凝胶; 二氧化硅; 三乙胺盐酸盐

中图分类号: TJ765.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)08-1956-06

Preparation and characterization of silica composite aerogels with broadband IR absorption

Han Chaojiang¹, Ma Yongjun^{1,2}, Pei Chonghua¹, Zeng Min¹

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. Analytic and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The silicon aerogel substrate was prepared by a two-step base/acid catalyzed sol-gel process using tetraethoxysilane (TEOS) as silicon source and by freeze drying. By adding different content of triethylamine hydrochloride (TEAHCl) to the substrate during the aging process, composite aerogels with broadband absorption in mid-and far-infrared windows was prepared. The structure and property of composity aerogels were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), N₂ physisorption at 77 K and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). Results show that the triethylamine hydrochloride is crystallized adhering to the whole three-dimensional network of silicon aerogel. The silicon aerogel substrate has the specific surface area about 524.5 m²/g, total pore volume

收稿日期: 2012-12-03; 修订日期: 2013-01-10

基金项目: 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地开放基金(10zxfk25)

作者简介: 韩朝江(1986-), 男, 硕士生, 主要从事气凝胶和红外隐身方面的研究。Email: hanchaojiang2@yahoo.com.cn

导师简介: 马拥军(1972-), 男, 副研究员, 硕士生导师, 博士, 主要从事低维纳米材料方面的研究。Email: mayongjun@swust.edu.cn

about 1.2 cm³/g and average pore diameter about 9.2 nm. The composite aerogels have the specific surface area about 37.93–138.7 m²/g, total pore volume about 0.08–0.28 cm³/g and average pore diameter about 7.1–8.8 nm. The apparent density of silicon aerogel substrate and composite aerogels are 0.25 g/cm³ and 0.35–0.51 g/cm³ respectively. The composite aerogels have the characteristic of broadband absorption in mid-and far-infrared windows. The relative absorption intensity in mid-infrared window increased in proportion with the increase of TEAHCl.

Key words: mid and far-infrared; stealth; aerogel; SiO₂; triethylamine hydrochloride

0 引 言

随着红外探测和红外制导等技术广泛应用于现代军事,使得目标极容易被探测和精确打击。为了提高武器和军事目标在战场上的生存能力,红外隐身显得越来越重要。红外隐身主要是通过改变目标在大气窗口(近:1~3 μm;中:3~5 μm;远:8~14 μm)^[1]的红外辐射特征,达到目标与背景红外辐射不可区分而降低被探测器发现概率的一种伪装方法。常见的红外隐身方法有红外涂料、红外烟幕、红外诱饵以及红外迷彩等。现代隐身技术要求材料朝着薄、轻、宽、强方向发展^[2]。然而,现有的隐身涂料具有涂层厚、密度大,涂料受环境影响大,机械性能低以及不利于雷达兼容性隐身等缺点^[3];红外烟幕同样要求材料具有红外宽频吸收和低密度等特性。

气凝胶是一种胶体粒子或高聚物分子相互聚结、构成纳米多孔网络结构并在孔隙中充满气态分散介质的一种高分散固态材料。具有低密度(0.003~0.35 g/cm³)、低热传导(0.005 W/mk)和高强度(能承受 1 000 倍自身重量)等特性^[4]。大量研究文献表明二氧化硅气凝胶在远红外窗口有较强的吸收性能^[5-7],赵俊锋^[8]和戴松涛^[9]等研究了纳米材料红外吸收特性,指出:由于纳米材料的小尺寸效应和纳米尺寸的散射效果使得纳米材料在红外波段可以达到较好的隐身效果;多孔的纳米材料可以增宽固体反射光谱中剩余反射带纵频率以上频段的低反射率区,有利于红外吸收。通过结合气凝胶的轻质、多孔及小尺寸等优势和加入中红外吸收剂,并根据空间角发射、散射来削减探测器检测目标所发射的红外信号的能力制备复合气凝胶具有一定可行性和创新性。

文中提出了基于红外宽频吸收硅基复合气凝胶

的制备即通过 Sol-gel 工艺,采用酸碱两步法和冷冻干燥制备了 SiO₂ 气凝胶基材,并在老化过程中添加三乙胺盐酸盐^[10]制备宽频红外吸收硅基复合气凝胶,并对复合气凝胶的结构和性能进行了表征。

1 实 验

1.1 实验药品

正硅酸乙酯(TEOS),分析纯;无水乙醇(EtOH),分析纯;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯;以上试剂来自成都市科龙化工试剂厂。草酸(OA),分析纯,成都市联合化工研究所;三乙胺盐酸盐(TEAHCl),99%,阿拉丁试剂。

1.2 试样制备

将 TEOS、EtOH、H₂O、DMF、OA 按摩尔比 1:6:4:1:8×10⁻⁵ 混合进行预水解 12 h 形成 SiO₂ 溶胶。用 pH=12 的氨水将溶胶的 pH 调至 8 进行凝胶,加入一定量的 EtOH 在 50 °C 水浴中老化 24 h,并用去离子水置换出凝胶孔中的 EtOH,加入不同含量的 TEAHCl,静置 24 h 使 TEAHCl 充分附着于气凝胶骨架^[11-12],凝胶经过冷冻干燥得到 SiO₂ 复合气凝胶。

1.3 性能测试

采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪分析产物的物相和晶型,测试时采用 Cu 靶 K_α 射线(λ=1.540 598 Å)(1 Å=0.1 nm),扫描速度为 0.417 882 (°)/min,衍射角扫描范围为 2θ=3°~80°;采用德国蔡司公司生产的 ZEISS ULTRA55 型场发射扫描电子显微镜分析样品的形貌;采用美国康塔仪器公司生产的 Autosorb-1MP 型全自动物理吸附比表面仪分析样品在液氮温度下的 N₂ 吸附-脱附等温线,并根据 BET(Brunaure-Emmett-Teller)和 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 计算样品的比表面积和孔径分布;采用美国尼高力仪器公司 Nicolet-5700 傅

里叶红外吸收光谱仪对样品进行红外分析,扫描速度为 $0.1581\sim 3.1647\text{ cm/s}$,波数精度为 0.01 cm^{-1} ,最高分辨率为 0.4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 物相及成分分析

图 1 是硅气凝胶、TEAHCl 以及复合气凝胶的 XRD 图谱,由图 1 可知,硅气凝胶在 25° 有一个宽峰 a,其余没有明显的结晶峰出现,属于无定形。j 是纯的 TEAHCl 的衍射图谱(PDF 卡片号:38-1974),对比图 1c~j 可以看出, SiO_2 复合气凝胶在氮硅摩尔比大于 0.25 以后,衍射图谱中都具有 TEAHCl 的结晶峰,并且随着胺盐添加量的增加结晶性越来越好。氮硅摩尔比为 0.25 时没有明显的结晶峰,这可能是由于此时胺盐的质量分数约为 5%,没达到 XRD 检出限,或是胺盐含量过少、结晶程度低造成的。

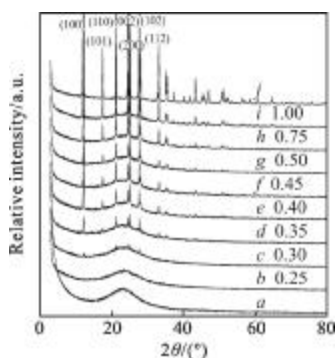


图 1 硅气凝胶基材(a)、复合气凝胶(b-i)和 TEAHCl(j)的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of silicon aerogel substrate(a), composite aerogels(b-i), TEAHCl(j)

2.2 微观形貌分析

图 2 为硅气凝胶及不同氮硅摩尔比 ($b=0.25$, $c=0.30$, $d=1.00$)的复合气凝胶的 SEM 图。从图 2(a)可知:硅气凝胶是由纳米颗粒相连的纳米链相互交叉形成的三维网络状结构;图 2(b)是氮硅摩尔比为 0.25 的复合气凝胶,在其右侧只能观察到少量胺盐的形态,可能是因为胺盐添加量过少,但是硅气凝胶纳米颗粒粒径变大,颗粒表面形态比较圆。由图 2(c)、2(d)(图 2(c)、2(d)氮硅摩尔比分别为 0.30、1.00)可以看出,复合气凝胶中的胺盐形成纳米束状或纳米片状结构,硅气凝胶中的纳米颗粒则紧紧地包裹在

胺盐外面,在形貌观察过程中,也明显看到随着胺盐添加量的增加,这种束状或片状晶体结构所占比例越来越大,束状结构之间有硅气凝胶连在一起。

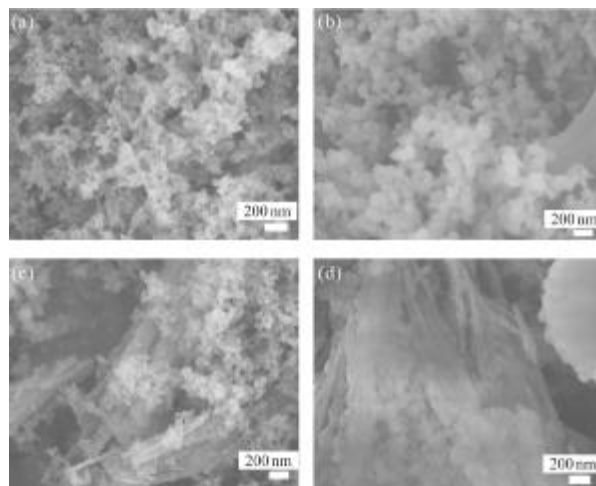


图 2 硅气凝胶基材和复合气凝胶的 SEM 图

Fig.2 SEM images of silica aerogel substrate and composite aerogels

2.3 比表面积及孔结构分析

图 3 是硅气凝胶及其不同添加量胺盐复合气凝胶的吸附-脱附等温线以及孔径分布曲线。按照 BDDT(Brunauer-Deming-Deming-Reller)分类^[13],曲线 S 属于 IV 型等温线,表明硅气凝胶基材是介孔材料,其余曲线逐渐过渡到 II 型等温线,表明胺盐不断填充硅气凝胶基材的孔体积使得复合气凝胶在本身介孔基础上表现为非多孔类型,这与 SEM 的观察分析结果是相一致的。由于在吸附-脱附过程中,介孔材料会出现毛细凝聚现象,所以在样品的等温线中出现了滞回环。从图中滞回环的形状可以明显看出:硅气凝胶经添加后滞回环从 H_1 型转变为 H_2 型^[14],说明硅气凝胶内部为均匀孔模型,可视为直筒孔;而复合气凝胶内部呈现墨水瓶状的孔分布,使得小孔径瓶颈中的液氮脱附后,束缚于瓶中的液氮体会骤然逸出形成这种滞回环,可能是由于多孔吸附质或均匀粒子堆积孔造成的。从孔径分布图可以看出:样品孔径分布都在 $2\sim 30\text{ nm}$ 范围内,添加胺盐后孔径分布的峰值变小,原因可能是胺盐吸附到孔中使得其孔容减小。经 BET、BJH 分析所得结果如表 1 所示。

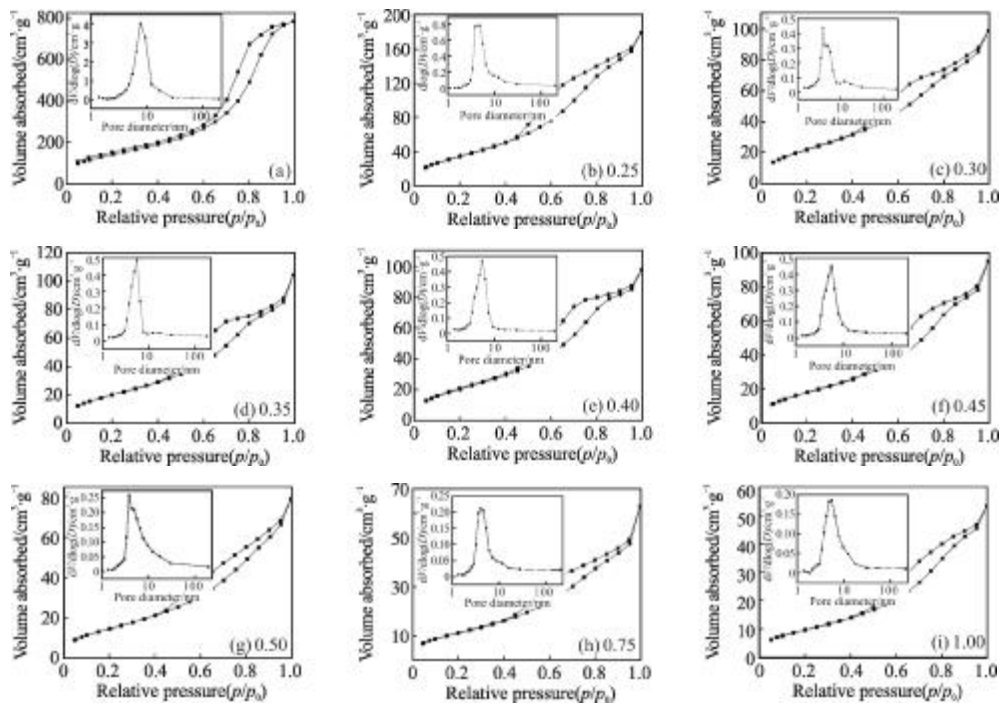


图 3 硅气凝胶基材和复合气凝胶的 N₂ 吸附-脱附等温线曲线以及孔径分布曲线

Fig.3 Nitrogen absorption-desorption isotherms of silica aerogel substrate and composite aerogels, the insets are the corresponding BJH pore size distribution

表 1 硅气凝胶基材和复合气凝胶的孔结构

Tab.1 Pore structure of silica aerogel substrate and composite aerogels

γ	0	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.75	1.00
S_{BET}	524.5	138.7	85.86	78.92	80.82	83.13	57.55	44.14	37.93
$n_{average}$	9.2	8.0	7.1	8.2	7.5	8.3	8.5	8.8	8.7
V_{total}	1.21	0.28	0.15	0.16	0.15	0.17	0.12	0.10	0.08

γ : N/Si mol ratio; S_{BET} : specific surface area calculated by BET(m²/g); $n_{average}$: average pore diameter(nm); V_{total} : total pore volume(cm³/g)

由表 1 可知, 样品的比表面积和最大孔容都很有规律地随添加量的增加而递减, 在添加胺盐前后变化很大, 基材的平均孔径为 9.2 nm, 复合材料平均孔径为 7.1-8.8 nm。这种复合材料的纳米属性和孔结构符合赵俊锋^[8]和戴松涛^[9]等提出的纳米材料红外隐身机制。

2.4 表观密度的测定

参照 GB/T1636-2008 测定添加不同量 TEAHCl 时样品的表观密度, 结果如表 2 所示。

表 2 硅气凝胶基材和复合气凝胶的表观密度

Tab.2 Apparent density of silica aerogel substrate and composite aerogels

γ	0	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.75	1.00
ρ	0.25	0.51	0.44	0.43	0.43	0.48	0.43	0.35	0.42

γ : N/Si mol ratio; ρ : apparent density (g/cm³); The density was calculated from $\rho = m/V$; Porosity(%) = 100% (1 - $\rho/\rho(\text{SiO}_2)$); $\rho(\text{SiO}_2) = 2.19 \text{ g/cm}^3$ ^[15]. Porosity(%)_{SiO₂} = 88.63

由表 2 可知, 实验所制备的 SiO₂ 基材的表观密度为 0.25 g/cm³, 其孔隙率为 88.63%; 所制备的复合气凝胶的密度为 0.35-0.51 g/cm³。理论上胺盐添加量越大, 复合气凝胶的密度越大; 然而由于干燥出来的粉体虽然都能通过 GB/T1636-2008 规定的孔径, 但是本身的粒径大小不一, 所以没有呈现理论密度的变化趋势。

2.5 傅里叶红外光谱分析

图 4 中 a 是 SiO₂ 气凝胶基材的红外图谱, 其中 9.22 μm (1 804.1 cm⁻¹) 和 12.53 μm (797.9 cm⁻¹) 分别是 Si-O-Si 反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 10.43 μm (959.1 cm⁻¹) 是 Si-OH 弯曲振动^[5-7]。b 是 TEAHCl 的红外图谱, 其中 3.36 μm (2 975.3 cm⁻¹) 和

3.47 μm (2879.3 cm^{-1})分别是 $-\text{CH}_3$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 3.40 μm (2939.2 cm^{-1})和 3.57 μm (2801.1 cm^{-1})分别是 $-\text{CH}_2$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动^[16]。三乙胺在中红外窗口只存在上述四种

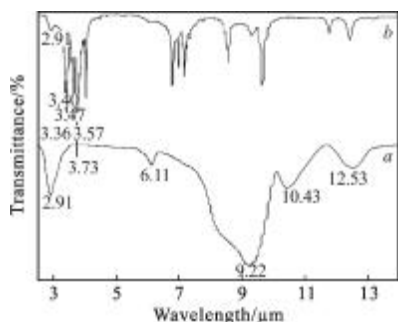


图 4 硅气凝胶基材和 TEAHCl 的 IR 图
Fig.4 IR spectra of silica aerogel substrate and TEAHCl

振动方式, 当三乙胺形成叔胺盐后, 由于形成了 $-\text{NH}^+$ 基团, 在 $2700\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ 有较强的吸收^[17]。这可能是由于氮原子上孤对电子对 HCl 中的质子产生很强的吸引形成氢键使得其甲基亚甲基的伸缩振动红移, 另一方面氮原子孤对电子吸附氢, 孤对电子对各项的排斥减弱, 空间角减小也会使分子振动朝着低频方向移动, 这就有利于中红外窗口的吸收^[16], 证明用硅气凝胶和 TEAHCl 复合可以达到宽频吸收的效果。

图 5 为添加不同含量 TEAHCl 对硅气凝胶红外吸收的影响。从图可知, 复合材料拓展了红外吸收频带, 且随着胺盐添加量的增加相对吸收强度不断增强。

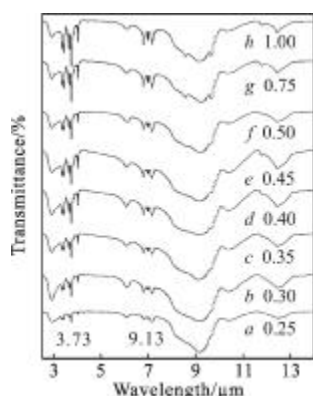


图 5 复合气凝胶的 IR 图
Fig.5 IR spectra of composite aerogels

根据红外定量分析可知, 所测样品中某个物质或基团所含量可以根据吸光度的定义和朗伯-比尔定律来计算, 如公式(1)和公式(2)^[18]:

$$A=abc \tag{1}$$

$$A=\lg(I_0/I)=-\lg(T) \tag{2}$$

式中: A 为吸光度, 量纲为 1; a 为吸收系数, $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; b 为光在样本中经过的距离, cm ; c 为样本中该物质或基团的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; I_0 为入射光强度; I 为出射光强度; T 为透过率。

所以文中分别计算出复合气凝胶中 TEAHCl 的最强峰约在 $3.73\ \mu\text{m}$ (2678.2 cm^{-1})和 Si-O 特征振动峰约在 $9.13\ \mu\text{m}$ (1095.1 cm^{-1})的浓度 C_a 、 C_b , 并用两峰相对浓度 C 来表征复合材料的红外吸收效果, 由公式(1)、(2)得公式(3)~(5):

$$C_a=-\lg(T_T)/(a_T\cdot b) \tag{3}$$

$$C_b=-\lg(T_S)/(a_S\cdot b) \tag{4}$$

$$C=C_a/C_b=[\lg(T_T)\cdot a_S]/[\lg(T_S)\cdot a_T]=\varepsilon[\lg(T_T)]/[\lg(T_S)] \tag{5}$$

式中: C_a 、 C_b 、 C 分别表示 TEAHCl、Si-O 和两者的相对吸收浓度; T_T 表示 TEAHCl 最强峰的透过率; T_S 表示 Si-O 特征振动峰的透过率; a_T 、 a_S 、 ε 分别为 TEAHCl 最强峰、Si-O 特征振动峰的吸收系数以及他们的相对吸收系数; b 为光在样本中经过的距离。

为了避免测试的偶然性, 对每个配方样品测试三次并求其平均所得结果, 如表 3 所示。

由表 3 可知, 复合气凝胶的相对红外吸收强度与 TEAHCl 含量基本成比例增加, 可以推测 TEAHCl 与硅气凝胶复合较为完全和均一。这可能是由于硅气凝胶具有多孔的网络结构和较大的比表面对 TEAHCl 有很强的吸附作用, 使得胺盐穿插于硅气凝胶网络结构之中而依附于气凝胶骨架形成较为均匀的复合气凝胶^[19]。也有可能是因为气凝胶表面存在有大量的硅羟基, 在固气界面硅羟基与三乙胺分子形成氢键^[20-21], 在固液界面硅羟基失去质子然后吸收三乙胺阳离子基团^[22]而附着于气凝胶骨架之中而逐步结晶。

表 3 不同含量 TEAHCl 复合气凝胶的相对红外吸收
Tab.3 Relative infrared absorption of silicon composite aerogels with different content of TEAHCl

	γ	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.75	1.00
C1(ε)	0.35	0.41	0.51	0.53	0.59	0.75	1.00	1.02	
C2(ε)	0.37	0.55	0.57	0.56	0.57	0.65	0.93	1.08	
C3(ε)	0.26	0.50	0.51	0.54	0.60	0.62	0.89	1.19	
$\bar{C}(\varepsilon)$	0.33	0.49	0.53	0.54	0.59	0.67	0.94	1.09	

3 结论

通过上述分析, 得出以下结论。

(1) 采用 Sol-gel 工艺和酸碱两步催化制备了三乙胺盐酸盐和 SiO_2 复合气凝胶。

(2) 复合气凝胶表观密度为 $0.35\sim 0.51\text{ g/cm}^3$; 胺盐是以结晶的方式穿插于气凝胶网络; 添加胺盐后复合材料不断向介孔、非多孔材料过渡, 比表面积、最大孔容和平均孔径分别为 $37.93\sim 138.7\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.08\sim 0.28\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $7.1\sim 8.8\text{ nm}$ 。

(3) 复合气凝胶具有中远红外宽频吸收特性, 且中红外相对吸收强度随着 TEAHCl 含量的增加成比例增强。

参考文献:

- [1] Chen Xiuhong, Wei Heli, Xu Qingshan. Infrared atmospheric transmittance calculation model [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(5): 811-816. (in Chinese)
- [2] Fu Wei. Principle and application technology of IR stealth [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2002, 31 (1): 88-93. (in Chinese)
- [3] Bao Shi, Gu Wenhui, Zhang Xiaoguang. Infrared and radar composite stealth technology [J]. *Electro-optic Technology Application*, 2009, 24(4): 29-31. (in Chinese)
- [4] Patel Rakesh P, Purohit Nirav S, Suthar Ajay M. An overview of silica aerogels [J]. *Int J Chem Tech Res*, 2009, 1(4): 1052-1057.
- [5] Vincent Rocher, Kelly Stephen M, Hector Andrew L. Silicon imidonitride aerogel exhibiting macro-and meso-dual porosity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 156: 196-201.
- [6] Prakash Sai S, Brinker C Jeffrey, Hurd Alan J. Silica aerogel films at ambient pressure [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 190(3): 264-275.
- [7] Yokogawa H, Yokoyama M. Hydrophobic silica aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 186: 23-29.
- [8] Zhao Junfeng, Chen Jianhua. Research progress of the infrared absorbing nano-materials [J]. *New Chemical Materials*, 2009, 37(7): 8-9. (in Chinese)
- [9] Dai Songtao, Zhang Guangyan, Zhang Cunzhou. Hole digging mechanism of solid reflection spectrum-exploration of mechanisms for infrared wave-absorbing materials(III) [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 1997, 16(2): 46-49. (in Chinese)
- [10] Child M J, Heywood M J, Pulton S K, et al. Infrared studies of the adsorption of triethylamine on silica at the solid/vapor and solid/liquid interfaces [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1982, 89(1): 202-208.
- [11] Ryan Joseph V, Berry Alan D, Anderson Michele L, et al. Electronic connection to the interior of a mesoporous insulator with nanowires of crystalline RuO_2 [J]. *Nature*, 2000, 406: 169-172.
- [12] Morris Catherine A, Anderson Michele L, Stroud Rhonda M, et al. Silica sol as a nanogluue: flexible synthesis of composite aerogels [J]. *Science*, 1999, 284: 622-624.
- [13] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, et al. On a theory of the van der waals adsorption of gases [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(7): 1723-1732.
- [14] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems [J]. *Pure & Appl Chem*, 1982, 54: 2201-2218.
- [15] Fei Shi, Wang Lijiu, Jing Xiaoliu. Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(29-30): 3718-3722
- [16] Deng Qinying, Liu Lan, Deng Huimin. The Tutorial of Spectrum Analysis [M]. Beijing: Science Press, 2007. (in Chinese)
- [17] Nakanishi K, Solomon Philippa H. Infrared Absorption Spectroscopy [M]. 2nd ed. US: Emerson-Adams Press, 1977.
- [18] Bao Lixia, Qiao Xiaojing, Li Wangchang, et al. IR interference performance of carbon/ferromagnet composite materials [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2001, 40(8): 1416-1419. (in Chinese)
- [19] Young Geunkwon, Se Youngchoi, Eul Sonkang. et al. Ambient-dried silica aerogel doped with TiO_2 powder for thermal insulation [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 6075-6079.
- [20] Basila Michael R. Hydrogen bonding interaction between adsorbate molecules and surface hydroxyl groups on silica [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1961, 35: 1151-1158.
- [21] Vancauwelaert F H, Vermoortele F, Uytterhoeven J B. Infrared spectroscopic study of the adsorption of amines on the a-type and b-type hydroxyls of an aerosil silica gel [J]. *Discussions of the Faraday Society*, 1971, 52: 66-76.
- [22] Rochester Colin H, Geok Huayong. Infrared study of the adsorption of amines on silica immersed in carbon tetrachloride [J]. *J Chem Soc Faraday Transl*, 1980, 76: 1158-116.