



模板剂结构和合成温度对两步法制备介孔硅结构的影响

金政伟, 王建清, 高文华

(天津科技大学包装与印刷工程学院, 天津 300222)

摘要: 以 F108 和 F127 为模板剂,在不添加无机盐或辅助剂情况下,采用两步法在弱酸性体系中分别制备了具有 $Im3m$ 结构的 SBA-16 及 $Fm3m$ 结构的 FDU-12 硅基介孔材料. 采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)及氮气吸附-脱附对其进行了表征,结果显示:在此条件下制备的两种不同结构的立方介孔硅均为典型的小孔(3.57~4.26 nm)厚壁(9.68~9.81 nm)型硅基介孔材料. 结合制备过程中反应物组成及合成温度对形成小孔厚壁型介孔材料的过程进行了讨论. 对体系合成温度变化的研究表明:温度的微小变化对最终产物有序性有着很大的影响,而最终产物的结构则是由所用的模板剂结构决定的.

关键词: 非离子模板剂; 介孔硅; 小孔厚壁; 两步法

中图分类号: TQ425.25

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2010)01-0035-04

Effects of Template and Synthetic Temperature on the Structure of Mesoporous Silica during a Two-Step Synthesis

JIN Zheng-wei, WNAG Jian-qing, GAO Wen-hua

(College of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Two kinds of well-ordered mesoporous silica materials with cubic mesostructures were synthesized by using triblock copolymer F108 and F127 as templates without the addition of inorganic salt via a novel two-step pathway under mildly acidic conditions. The prepared SBA-16-type having $Im3m$ cubic mesostructure and FDU-12-type having $Fm3m$ cubic mesostructure were proved by the well-defined X-ray diffraction patterns combined with transmission electron microscopy. The nitrogen adsorption-desorption analysis reveals that both types of the mesoporous materials have a uniform small-sized pore diameter(3.57~4.26 nm) and very thick pore wall(9.68~9.81 nm). Moreover, the mechanisms for the small pore thick-walled mesoporous silicas were discussed based on the composition of the reactant used. Evaluation on structure dependence of the synthetic conditions demonstrated that, for the samples synthesized through the two-step route, minor variation of the temperature has a significant effect on the ordering of the prepared materials, and that the structure of final products was determined the structure of nonionic triblock copolymer used.

Keywords: nonionic template; mesoporous silica; small pore thick-walled; two-step pathway

自 1998 年 Zhao 等^[1-2]使用商品化的 Pluronic 系列双亲非离子高分子表面活性剂 P123(PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀)为模板剂,在强酸性介质中合成出二维结构的 SBA-15 以来,以 Pluronic 系列双亲非离子模板剂来合成介孔材料迅速成为该领域中的研究热点

之一. 目前,采用不同亲水/疏水段长度的非离子模板剂,科学家已经制备了多种不同结构和性能的硅基和非硅基介孔材料^[3-6]. 在众多介孔材料中,以 F108(PEO₁₃₂-PPO₅₀-PEO₁₃₂)和 F127(PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆)为模板剂在强酸性介质中合成的三维立方结

收稿日期: 2009-05-26; 修回日期: 2009-07-04

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2006BAD30B02-3); 天津科技大学引进人才科研启动基金资助项目(20070444)

作者简介: 金政伟(1979—),男,河南洛阳人,讲师,博士, jzhengw@tust.edu.cn.

构的硅基介孔材料最受关注^[7-10]。由于影响介孔材料合成的因素很多,在合成的过程中通过合理地改变合成条件(如温度、pH)和组成来控制模板剂的分子堆积参数(g)就能够在同一体系中制备出不同结构的硅基介孔材料^[4]。与传统的强酸性合成体系相比,弱酸性合成介质比较温和,对操作人员和环境的影响较小,拓宽了介孔材料的合成范围。更为重要的是弱酸性合成环境有利于保存部分孔壁硅羟基,为进一步表面化学修饰带来方便。本文以非离子三嵌段共聚物 F127 及 F108 为模板剂,在不添加任何无机盐或辅助剂情况下,采用两步法在弱酸性环境中合成了小孔厚壁立方硅基介孔材料,同时探讨了合成温度对合成介孔材料结构的影响。

1 实验

1.1 样品合成

分别以 Pluronic F108 和 F127 为模板剂,以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,采用两步法,在弱酸性条件下进行立方硅基介孔材料的合成,所有合成反应每次均为两组平行实验。

以 F108 为模板剂时,合成步骤如下:35 °C 条件下,将 0.5 g 的 F108 溶解到 50.0 g 去离子水中,形成模板溶液;同时,在另一个反应器中加入 5.0 g 准确配制的盐酸溶液(pH=1.50)和 5.0 g 正硅酸乙酯,形成前驱体溶液,体系的温度为 35 °C,搅拌至溶液透明均一。将该透明溶液加入到含有 F108 的水溶液中继续反应 24 h 后,转移到高压釜中于 100 °C 放置 24 h 后取出,测得其上层清液 pH = 2.45。冷却后将所得白色沉淀用去离子水洗涤,室温干燥后,将所得样品置于 400 °C 马弗炉中焙烧,焙烧后所得样品即为 SBA-16 介孔材料。

以 F127 为模板剂时,合成步骤如下:20 °C 条件下,将 0.5 g 的 F127 溶解到 40.0 g 的去离子水中形成模板溶液;同时,在另一个反应器中加入 5.0 g 准确配制的盐酸溶液(pH=1.50)和 5.0 g 正硅酸乙酯,形成前驱体溶液,搅拌直至溶液透明均一,将该透明溶液加入到含有 F127 的水溶液中继续反应 48 h 后,转移到高压釜中于 100 °C 放置 24 h 后取出,测得其上层清液 pH = 2.40。冷却后将所得白色沉淀用去离子水洗涤,室温干燥后,将所得样品置于 400 °C 马弗炉中焙烧,焙烧后所得样品即为 FDU-12 介孔材料。

1.2 样品表征

X 射线测试(XRD)采用日本理学 D/max-r C 型

X 射线衍射仪,Cu 靶, $K\alpha$ 线,管电压 40 kV,管电流 50 mA。透射电子显微镜(TEM)观察采用日本日立公司 H-600 型透射电子显微镜,电压 100 kV。氮气吸附-脱附由 Nova 4200e 型比表面仪测得,比表面积按照 BET 方法计算,孔径分布按照 BJH 模型计算,总孔容通过 $p/p_0 = 0.98$ 处氮气吸附-脱附曲线上吸附分支计算得到。

2 结果与讨论

图 1 是分别以两种聚合物为模板剂在弱酸性条件下制备的样品经过焙烧后的 XRD 曲线。可以看出,以 F108 为模板剂时,在 $2\theta = 0.82^\circ$ 、 1.16° 、 1.42° 和 1.63° 有 4 个较强的衍射峰,其相应的晶面间距比值为 $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4}$,这与文献报道的以 F108 为模板剂在强酸性条件下合成的具有体心立方($Im3m$)的 SBA-16 结构完全一致^[2,9],这 4 个衍射峰依次为(110)、(200)、(211)和(220)。以 F127 为模板剂时,在 $2\theta = 0.5 \sim 2.5^\circ$ 之间有 5 个衍射峰出现,其相应的晶面间距比值为 $\sqrt{3} : \sqrt{8} : \sqrt{11} : \sqrt{19} : \sqrt{24}$,这与文献报道的以 F127 为模板剂在强酸性条件下制备的具有面心立方($Fm3m$)的 FDU-12 结构完全一致^[6],5 个衍射峰依次为(111)、(220)、(311)、(331)和(422)。

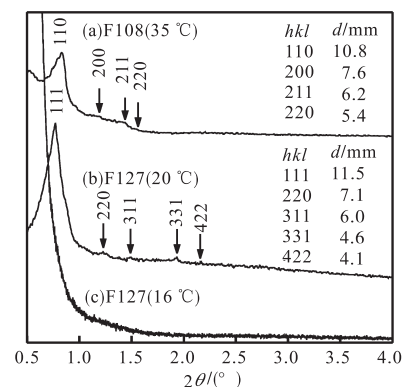
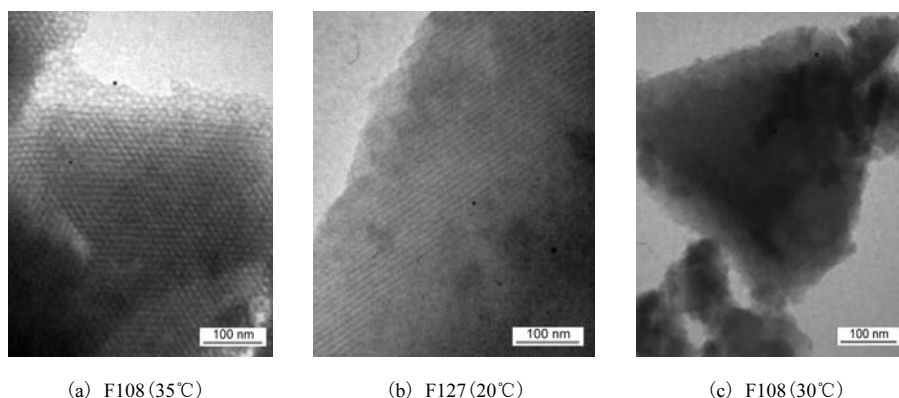


图 1 焙烧后介孔硅 XRD 曲线

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the calcined cubic mesoporous silica

图 2 为采用不同模板剂制备的样品焙烧后沿不同方向的透射电镜照片。由图中可以看出,以 F108 为模板剂在 35 °C 及以 F127 为模板剂在 20 °C 时所得样品具有比较规整有序孔道结构,这与 XRD 的测试结果完全吻合;而以 F108 为模板剂,合成温度为 30 °C 所得样品呈现出无序结构(XRD 未给出)。



(a) F108 (35°C)

(b) F127 (20°C)

(c) F108 (30°C)

图2 焙烧后硅基介孔材料 TEM 照片

Fig.2 TEM micrographs of the calcined cubic mesoporous silica

图3为制备的介孔材料焙烧后的氮气吸附-脱附曲线.图4为通过吸附曲线获得的硅基介孔材料的BJH孔径分布.表1为通过氮气吸附-脱附测试所得的介孔材料的结构参数.

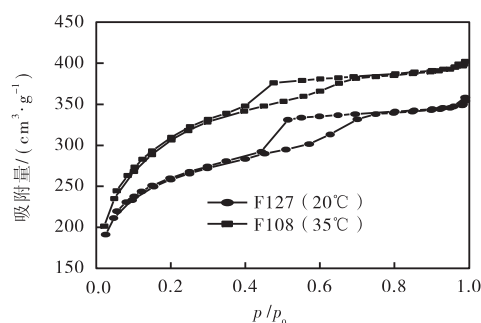


图3 焙烧后硅基介孔材料的氮气吸附-脱附曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm plots of the calcined samples

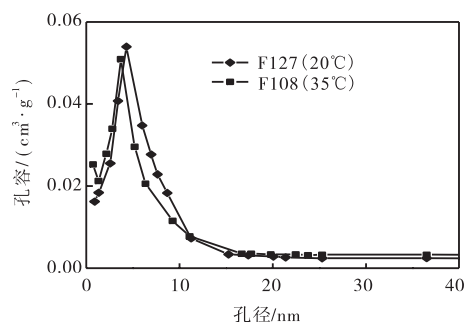


图4 焙烧后硅基介孔材料的孔径分布

Fig.4 Pore size distribution plots of the calcined samples

表1 制备硅基介孔材料的结构参数

Tab.1 Physical properties of the calcined cubic mesoporous silica

模板剂	a_0/nm	总孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	壁厚/ nm
F127	19.9 ^a	0.58	824	4.26	9.81 ^c
F108	15.3 ^b	0.41	630	3.57	9.68 ^d

注:a 根据 $a_0 = d_{(111)} \times \sqrt{2}$ 计算; b 根据 $a_0 = d_{(110)} \times \sqrt{3}$ 计算; c 根据 $d_w = \sqrt{2} a_0 / 2 - d_{\text{pore}}$ 计算; d 根据 $d_w = \sqrt{3} a_0 / 2 - d_{\text{pore}}$ 计算, 其中 d_w 是壁厚, d_{pore} 是孔径.

两种介孔材料的氮气吸附-脱附等温线属于 Langmuir IV 型,脱附分支在相对分压为 0.40 ~ 0.50 处发生突变且变化非常陡峭,可将其归属为 H2 类迟滞环,是典型的笼型结构介孔材料的吸附-脱附曲线,且其孔径分布也比较均一.以 F127 为模板剂在 20 °C 制备的 $Fm3m$ 结构的立方介孔材料的 BET 比表面积、孔容、平均孔径及孔壁厚度分别为 824 m^2/g 、0.58 cm^3/g 、4.26 nm 和 9.81 nm. 这些数据均比以 F108 为模板剂制备的 $Im3m$ 结构的立方介孔材料大.与典型的立方硅基介孔材料的孔径 (4.5 ~ 12.4 nm) 和文献[11]中报道过的小孔厚壁的立方介孔硅材料(孔径为 2.6 ~ 4.0 nm,壁厚为 6.3 ~ 7.8 nm) 进行比较,可以发现,本研究中制备的立方硅基介孔材料属于典型的小孔厚壁型介孔硅材料.

在强酸性环境中,当以 EO/PO 比较大的 F108 为模板剂时,很容易制备具有 $Im3m$ 结构的 SBA-16;当以 F127 为模板剂时,所制备的介孔材料既有 $Im3m$ 结构的 SBA-16,也有 $Fm3m$ 结构的 FDU-12^[12-16].在介孔材料合成的过程中影响介观相的因素比较复杂,通过加入能诱导介观相转变的辅助试剂或改变合成条件,能在同一体系中得到不同结构的介孔材料^[4].在之前的研究中,以 F127 为模板剂在 25 °C 时成功制备了具有 $Fm3m$ 结构的 FDU-12.在本研究中,以 F127 为模板剂时体系的温度较低 (20 °C),与 F108 体系 (35 °C) 相比,分子链中亲水段 EO 的亲水性能上升,这相当于增大了模板剂分子中 EO 段的长度(即相当于增大了分子中 EO/PO 比),理论上当温度降低到一定程度时,其他条件不变,会因为温度的诱导致使体系中的介观相发生转变(由 $Fm3m$ 变为 $Im3m$) 得到具有 $Im3m$ 结构的 SBA-16.但研究发现,低于 16 °C 时,由于在弱酸性介质中,有机模板剂和无机硅物种之间的组装作用力较弱,得到的硅基材料呈现出无序结构(见图 1(c) 曲线).相反,在 F108 体系中,随着

温度的升高或降低,理论上也能得到不同结构的硅基介孔材料,但实验证明,仅在很小的范围内改变温度($\pm 5^\circ\text{C}$),所得介孔材料的 XRD 曲线在小角度区也没有衍射峰出现(与图 1(c)曲线一样).这表明,与强酸性合成环境相比,采用两步法弱酸性合成介孔材料的过程中,温度对最终产物有序性有很大影响,而最终产物的结构则由所用模板剂的结构决定.原因是在弱酸性环境中, H^+ 浓度较低,相对于强酸性环境中模板剂和无机物种之间的作用力(S^0H^+) X^+T^- 较弱,温度的微小变化容易影响到介孔材料的结构.

Zhao 等^[15]报道过采用分子中亲水段较长的 Brij 700 为模板剂时,在强酸性体系条件下可以得到具有小孔(约为 2.6 nm)厚壁(约为 7.7 nm)结构的 SBA-16 硅基介孔材料.在本研究中使用两种模板剂所得到的均为典型的小孔(孔径为 3.57~4.26 nm)厚壁(壁厚为 9.68~9.81 nm)结构的立方硅基介孔材料.与传统的强酸性体系相比,在两步法合成过程中,无机硅源和模板剂之间的摩尔比较高,溶液中有着较多自由形式的无机低聚物(一些 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 缩聚形成的三聚体或四聚体)及已水解的硅源单体($\equiv\text{Si}-\text{OH}$),在组装的过程中,这些自由的低聚物和无机单体开始缩聚形成介孔孔壁,随着反应的进行就得到了具有小孔厚壁结构的立方介孔硅材料.图 5 给出了形成小孔厚壁介孔材料的示意图.此外,对于 F127 体系而言,与之前的研究相比,由于合成温度较低,致使分子结构中 EO 段亲水性增强,整个胶束体积减小,结果就得到了小孔厚壁结构立方硅基介孔材料.

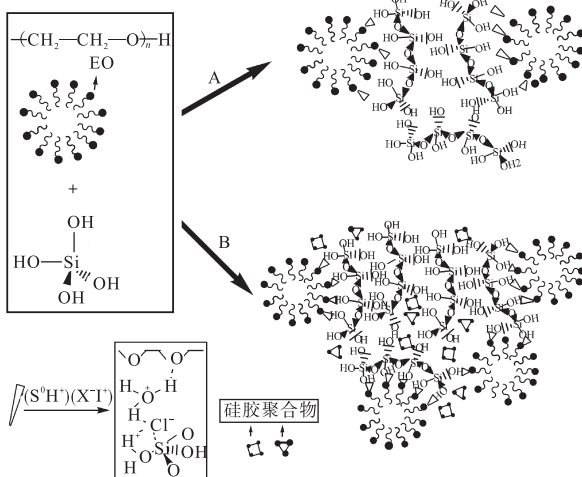


图 5 小孔厚壁型介孔硅合成示意图(A:低无机硅源/模板剂摩尔比;B:高无机硅源/模板剂摩尔比)

Fig.5 Schematic representation for the synthesis small-pored and thick-walled mesoporous materials(A : low molar ratio of silica/surfactant ; B : high molar ratio of silica/surfactant)

3 结 论

以 F108 和 F127 为模板剂,在体系中不添加无机盐或辅助剂情况下,采用两步法在弱酸性体系中可以分别得到 $Im3m$ 结构的 SBA-16 及 $Fm3m$ 结构的 FDU-12 硅基介孔材料.以 F127 为模板剂制备的 $Fm3m$ 结构的立方介孔材料的 BET 比表面积、孔容、平均孔径及孔壁厚度分别为 $824\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.58\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 4.26 nm 和 9.81 nm ,这些数据均比以 F108 为模板剂制备的 $Im3m$ 结构的立方介孔材料大.与文献中报道的同类介孔材料相比,可确定这两种介孔材料均为典型的小孔厚壁型立方硅基介孔材料.与强酸性中合成硅基介孔材料相比,采用两步法弱酸性合成介孔材料的过程中,温度对最终产物有序性有很大影响,而最终产物的结构由所用模板剂的结构决定.

参考文献:

- [1] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. Science, 1998, 279: 548-552.
- [2] Zhao D, Huo Q, Feng J, et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures [J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120 (24) : 6024-6036.
- [3] Zhai S, Zheng J, Li J, et al. Treatment of calcined MSU-S with NaAlO_2 solution in the presence of CTAB: Change of acidic and catalytic properties [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 83 (1/2/3) : 10-18.
- [4] Chen D, Li Z, Wan Y, et al. Anionic surfactant induced mesophase transformation to synthesize highly ordered large-pore mesoporous silica structures [J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16: 1511-1519.
- [5] Andersson N, Kronberg B, Corkery R, et al. Combined emulsion and solvent evaporation (ESE) synthesis route to well-ordered mesoporous materials [J]. Langmuir, 2007, 23 (3) : 1459-1464.
- [6] Wang Z, Stein A. Morphology control of carbon, silica, and carbon/silica nanocomposites : from 3D ordered macro-/mesoporous monoliths to shaped mesoporous particles [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20 (3) : 1029-1040.

(下转第 72 页)