

极稀溶液体系中自组装合成纳米介孔氧化硅及其铝修饰材料

成红云^{1,2}, 史彦涛², 南海明², 耿怡², 陈保华¹, 蔡强²

(1. 兰州大学化学化工学院, 功能有机分子化学国家重点实验室, 兰州 730000;

2. 清华大学材料科学与工程系先进材料实验室, 北京 100084)

摘要 在极稀溶液中, 通过改变反应溶剂去离子水的量或原料中铝源的量, 可控合成了不同粒径(20 ~ 70 nm)、形貌和孔道结构的纳米介孔氧化硅颗粒和纳米介孔铝掺杂氧化硅材料. 这种材料具有高比表面积(BET 比表面积 1000 m²/g)和较大的孔容(1.1 ~ 1.8 cm³/g). 反应物浓度降低或反应物中添加铝源后, 介孔材料的有序性下降, 粒径减小, 孔容增大, 并产生大量的间隙孔. 通过小角 X 射线衍射(SAXRD)、透射电镜和氮气吸附-脱附实验表征了样品.

关键词 极稀溶液; 纳米介孔氧化硅; 自组装; 形貌控制; 铝掺杂

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)06-1055-05

1992年, 美国 Mobil 公司的研究人员以烷基季铵盐阳离子表面活性剂为模板, 在碱性条件下合成了 M41S 系列有序介孔氧化硅材料^[1]. 这一系列介孔材料包括孔道呈六方排列的 MCM-41、孔道呈立方排列的 MCM-48 以及层状结构的 MCM-50. 介孔材料具有高比表面积和规则可调的孔道结构, 在多相催化、生物固定、吸附分离和无机功能材料等多个领域^[2~7]均具有广泛应用, 并引起了人们的广泛关注.

目前, 对介孔材料的制备、反应机理和表征方法等都已进行了深入研究. 小尺寸, 特别是纳米尺寸的介孔材料在很多领域有良好的应用前景, 已经成为该领域的研究热点. 其中, 对小尺寸的介孔硅球的制备方法比较有代表性的有: Lu 等^[8]采用的“气凝胶法”, Lin 等^[9]采用的“共聚法”, Cai 等^[10,11]采用的“稀溶液法”和 Suzuki 等^[12]采用的“双表面活性剂法”等. 但在极稀溶液中合成不同形貌和不同小尺寸介孔材料的系统研究还较少. 相对于介孔氧化硅, 介孔金属氧化物的合成存在一定困难, 因此, 人们对金属掺杂的介孔氧化硅的研究逐渐增多, 如铝、钛、锆、铁或钴等掺杂的介孔氧化硅的研究^[13~17].

本文介绍在室温下极稀溶液中可控合成一系列不同粒径、不同形貌和不同孔道结构的介孔氧化硅的方法. 通过改变溶剂水的量来控制制备具有不同尺寸和孔结构的产物. 此外, 在原料中加入少量的铝源, 合成出具有不同尺寸和孔结构的纳米介孔分子筛 Al-SiO₂. 通过小角 X 射线衍射(SAXRD)、透射电镜和氮气吸附-脱附手段表征了各个样品的形态转变.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, A. R. 级, 北京化工公司), 正硅酸乙酯(TEOS, A. R. 级, 北京奥博兴生物技术有限公司), 六水合氯化铝(AlCl₃ · 6H₂O, A. R. 级, 北京化工公司), 氢氧化钠(A. R. 级, 北京现代东方精细化学品有限公司), 无水乙醇(A. R. 级, 北京现代东方精细化学品有限公司), 去离子水.

收稿日期: 2009-02-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50572046, 50573043)和教育部重点项目基金(批准号: 107108)资助.

联系人简介: 陈保华, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事有机化学研究. E-mail: chbh@lzu.edu.cn

小角 X 射线衍射 (SAXRD) 表征使用日本理学 (Rigaku) 公司的 DI/Max-RB X 射线粉末衍射仪 (XRD), Cu $K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 150 mA, 扫描速度 $0.02^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $0.7^\circ \sim 10^\circ$. 利用差热扫描量热计 (DSC-60) 对样品进行 TG 表征. 用透射电子显微镜 (TEM, JEM-2010 F, 日本) 观测样品的形貌. 氮气吸附-脱附实验的仪器为 ASAP 2010 (Micromeritics, 美国), 测试前样品在 573 K 下脱气 12 h, 实验温度为 77 K. 样品的比表面积由 BET 方法计算得到, 孔容和孔分布按 BJH 方程由脱附曲线计算得到.

1.2 实验过程

典型纳米介孔氧化硅 (SiO_2) 和铝掺杂介孔氧化硅 (Al-SiO_2) 样品的合成步骤如下: 首先将 3.5 mL NaOH 溶液 (2 mol/L) 和 1 g CTAB 加入到一定量的去离子水中, 在磁力搅拌下加热到 343 K 使之溶解. 然后, 将溶解在少量乙醇 (乙醇用量 $< 5 \text{ mL}$) 中的一定量的铝源和 5 mL 硅源 (TEOS) 的混合溶液滴加到 CTAB 水溶液中 (去离子水用量固定为 500 mL), 继续反应 2 h (去离子水和铝源的添加量见表 1). 产物经过滤、水洗和干燥, 最后对样品进行后处理, 即在 200 $^\circ\text{C}$ 下对样品预热 12 h 后在马弗炉中于 500 $^\circ\text{C}$ 下继续焙烧 4 h.

Table 1 Amount of deionized water in the synthesis of SiO_2 samples

Sample number	1	2	3	4	5	6	7
$V(\text{Deionized water})/\text{mL}$	500	800	1200	500	500	500	500
$m(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	0	0	0.06	0.12	0.24	0.39

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(A) 和 (B) 分别为焙烧前的典型纳米介孔氧化硅 (SiO_2) 和铝掺杂介孔氧化硅 (Al-SiO_2) 的 SAXRD 图.

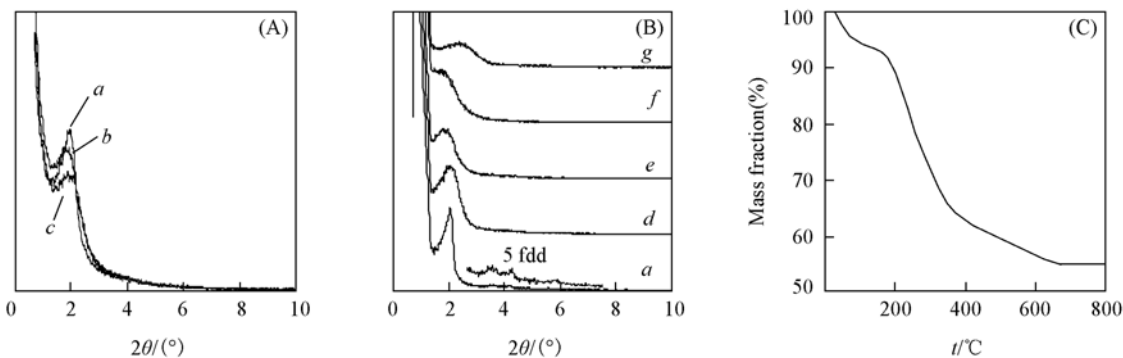


Fig. 1 SAXRD patterns of samples 1[#]—7[#] as-synthesized (A, B) and TG curve of sample 6[#]

Patterns a—g correspond to samples 1[#]—7[#], separately. Samples 1[#]—3[#] were nanometer-sized mesoporous SiO_2 , and samples 4[#]—7[#] were nanometer-sized mesoporous Al-SiO_2 .

从图 1(A) 可以看出, SiO_2 样品的一级衍射峰基本相同, 约在 $2\theta = 2^\circ$ 处, 对应于 MCM-41 的 (100) 晶面衍射峰. 而且随着溶液中反应物浓度的降低, 即去离子水量的增加 (从样品 1[#] 到 3[#]), 样品的一级衍射峰峰宽增加, 峰强降低. 样品 1[#] 的多级衍射峰比较弱, 对应于图 1(A) 和 (B) 中的曲线 a, 在放大 5 倍后可明显看到 (110) 和 (200)^[18] 衍射峰, 然而其它样品 (2[#], 3[#]) 的高级衍射峰并不明显. 焙烧后样品的一级衍射峰的位置没有变化, 说明样品的热稳定性比较好. 通过考察这 3 种样品的峰宽和高级衍射峰可以看出, 样品 1[#] 的孔结构长程有序性最好, 并且随着反应物浓度的降低, 样品的有序性降低. 根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta = \lambda$, 当 $\theta = 1^\circ$, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ 时, $d = 4.4 \text{ nm}$, 即颗粒的晶面间距为 4.4 nm.

从图 1(B) 可以看出, 各样品 (Al-SiO_2) 的一级衍射峰基本一致, 并且与样品 1[#] 的一级衍射峰相同, 在 $2\theta = 2^\circ$ 附近. 随着铝掺杂量的增加, 样品的一级衍射峰峰宽增加, 衍射强度降低, 而且各样品的高级衍射峰并不明显, 说明 Al-SiO_2 样品的有序性随着铝掺杂量的增加而降低.

图 1(C) 为样品 6[#] 的 TG 曲线, 可见室温 $\sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$ 为水分等易挥发物质的失重, 失重小于 8%;

160 ~ 500 °C 为模板剂的氧化失重, 失重约 37%. 因此, 在合成的铝掺杂氧化硅样品 6[#] 中, 模板剂质量分数为 37%. 其它氧化硅样品以及掺杂的氧化硅样品中模板剂的含量与样品 6[#] 基本相同.

2.2 TEM 分析

图 2 为各样品焙烧前的透射电镜 (TEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像. 从图 2 (A) 可以看出, 样品 1[#] 的颗粒均一, 粒径为 70 ~ 80 nm, 且具有规则的六方孔道结构和条纹结构, 条纹间距在 4 ~ 5 nm 之间, 这与由该样品的 SAXRD 一级衍射峰位置 ($2\theta = 2^\circ$) 计算出的晶面间距 ($d = 4.4$ nm) 一致, 表明样品具有典型的 MCM-41 结构. 3 种样品反应物的浓度从高到低排序为 1[#] > 2[#] > 3[#]. 图 2 (B) 和 (C) 中样品 2[#] 和 3[#] 的粒径分别为 40 和 20 nm, 明显比图 2 (A) 中样品的粒径小, 而且结构的有序性呈下降趋势, 尤其是图 2 (C) 中的样品 3[#], 孔结构为蠕虫状, 并且颗粒间发生交联, 形成双连续相的网状结构.

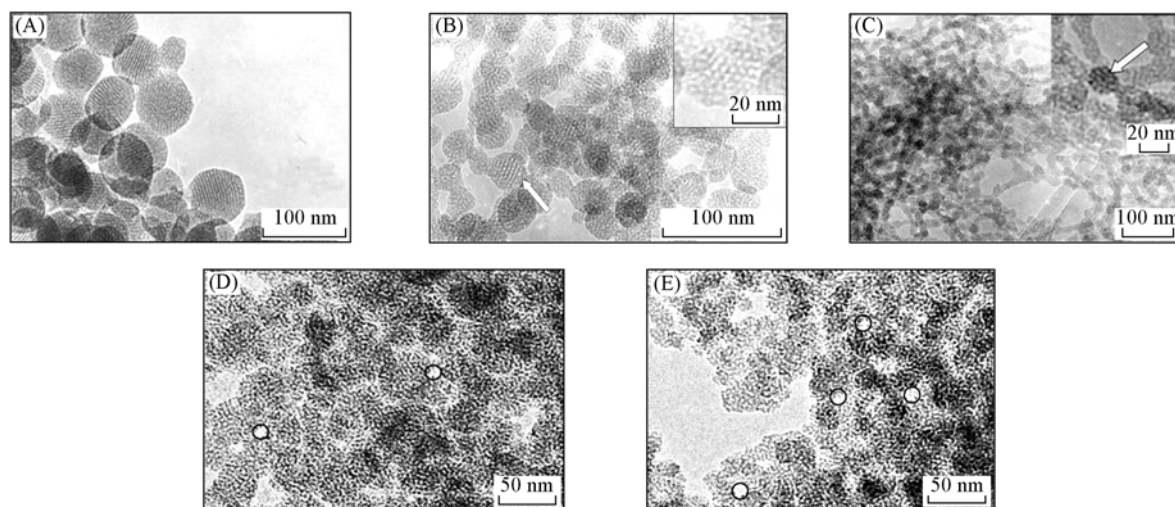


Fig. 2 TEM and HRTEM (the inset) images of samples 1[#]—3[#] (A—C), 5[#] (D), and 6[#] (E) as-synthesized

Samples 1[#]—3[#] were nanometer-sized mesoporous SiO₂, and samples 5[#] and 6[#] were nanometer-sized mesoporous Al-SiO₂.

样品 1[#], 5[#] 和 6[#] 的反应条件只有铝掺杂的量不同, 反应的铝源量是逐渐增加的. 从图 2 (D) 和 (E) 可以看出, 样品 5[#] 和 6[#] 的颗粒粒径分别为 50 和 30 nm, 比不掺杂铝的样品 1[#] 的粒径小得多. 铝掺杂样品孔结构的有序性下降, 构成了蠕虫状孔道, 并且球形度下降, 由规则的球体变为椭球体, 颗粒间发生交联, 产生了大量的间隙孔 [如图 2 (D) 和 (E) 中圆圈所示], 这与 XRD 图中样品的一级衍射峰的程度降低峰宽增加相对应.

2.3 氮气吸附等温线

样品焙烧后进行氮气等温吸附实验, 以样品 1[#], 3[#] 和 6[#] 为例说明样品的氮气吸附情况和孔分布情况. 样品 2[#] 的氮气吸附情况和孔分布情况与样品 3[#] 相同, 其它铝掺杂样品的氮气吸附和孔分布情况与样品 6[#] 一致.

图 3 (A) 为样品 1[#], 3[#] 和 6[#] 的氮气吸附平衡等温线, 各介孔材料的氮气吸附平衡等温线属于 IV 型吸附平衡等温线. 图 3 (B) 是为样品 1[#], 3[#] 和 6[#] 的孔分布曲线. 按孔穴的几何效应, 国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 按形状将迟滞环分为 4 类, 分别为 H1, H2, H3 和 H4^[19]. 从图 3 (A) 可以看出, 样品 1[#] 的迟滞环形状属于 H4 型迟滞环, 而样品 3[#] 和 6[#] 的迟滞环很陡 (几乎直立), 并且 (直立部分) 几乎平行, 属于 H1 型迟滞环. 图 3 (C) 为样品 6[#] 的 t -plot 曲线图, 图中的折线描述了样品 6[#] 的 t -plot 曲线趋势.

由图 3 (A) 中样品 1[#] 的氮气吸附平衡等温线 (曲线 a) 可以看出, 当相对压力较低, 即 $p/p_0 < 0.1$ 时, 样品首先发生单层吸附; 当 $0.1 < p/p_0 < 0.3$ 时, 样品发生多层吸附; 当 $0.3 < p/p_0 < 0.4$ 时, 吸附曲线表现为一个明显突跃, 表明发生了第一次毛细凝聚现象, 此时迟滞环不太明显; 当 $0.4 < p/p_0 < 0.8$ 时, 吸附曲线表现为一个平台, 表明发生了外表面吸附; 当 $p/p_0 > 0.8$ 时, 吸附曲线又出现一次突跃, 表明发生了第二次毛细管凝聚现象. 样品 1[#] 的迟滞环很小, 形状属于 H4 型迟滞环. 由图 3 (B) 中

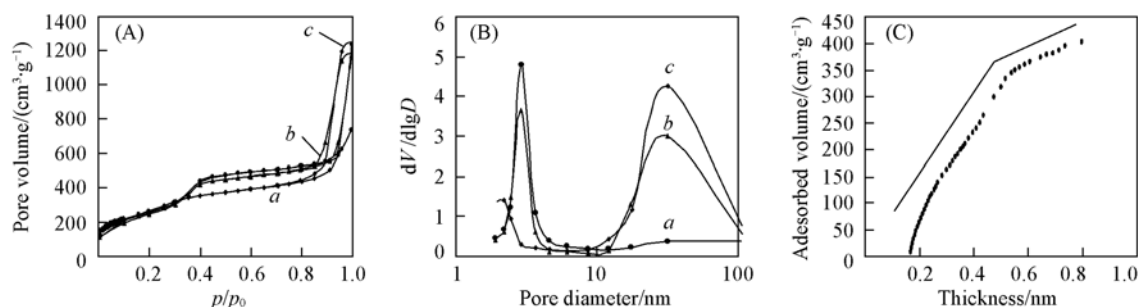


Fig. 3 Nitrogen sorption isotherms(A), pore size distribution curves(B) of samples 1[#], 3[#] and 6[#] and *t*-plot of sample 6[#](C)

Curve *a*, *b*, and *c* in (A) and (B) correspond to samples 1[#], 3[#] and 6[#], separately.

The fine line in (C) represents the trend of the *t*-plot curve.

的曲线 *a* 可以看出, 样品 1[#] 的孔径分布在 3 nm 附近, 间隙孔分布不明显。

样品 3[#] 的氮气吸附平衡等温线[图 3(A) 中曲线 *b*] 与 1[#] 样品的吸附平衡等温线相似: 在 $0.3 < p/p_0 < 0.4$ 时, 吸附曲线也出现一个明显突跃, 但此时几乎没有出现迟滞环; 当 $p/p_0 > 0.8$ 时, 吸附曲线又出现一次突跃, 发生第二次毛细管凝聚现象。然而样品 3[#] 的迟滞环要比样品 1[#] 的大很多, 这是由间隙孔的存在引起的, 该环属于 H1 型迟滞环。从图 3(B) 中曲线 *b* 可以看出, 样品的孔径主要有平均孔径为 2.9 nm 的小孔和 31 nm 的间隙孔两种, 并且从分布图中看出, 两种孔吸附氮气的的能力基本相当, 其中小孔径的孔分布范围比较窄, 为 2~3.5 nm; 而大孔的孔径分布范围在 17~100 nm。

样品 6[#] 的氮气吸附平衡等温线与样品 1[#] 和 3[#] 的等温线不同。从图 3(A) 曲线 *c* 中可以看出, 样品 6[#] 在较低压力下发生单层吸附, 然后是多层吸附和外表面吸附。与样品 1[#] 不同的是, 当样品 6[#] 相对压力范围为 $0.1 < p/p_0 < 0.3$ 时, 没有迟滞环, 没有发生毛细管凝聚现象, 并且曲线在这个范围内发生的突跃并不明显, 这是由于样品的孔径很小, 约 2 nm(由孔分布曲线图上可以看出); 当 $p/p_0 > 0.8$ 时, 氮气吸脱曲线与样品 3[#] 的氮气吸附曲线相似, 出现了很大的突跃, 产生明显的毛细管凝聚现象, 而且迟滞环很大, 氮气吸附量随相对压力增大而明显增加, 当相对压力从 0.8 增加到 1.0 时, 氮气吸附量从 480 cm³/g 增加到 1250 cm³/g, 提高了 770 cm³/g(而样品 1[#] 的吸附量在这一阶段仅提高了 180 cm³/g), 说明间隙孔的吸附能力较强。迟滞环类型符合 H1 迟滞环的特点。从样品 6[#] 的孔分布曲线图中可以看出, 样品结构中存在大孔和小孔, 平均孔径分别为 2.0 和 31 nm。小孔孔径(分布在 1.9~2.5 nm)比样品 1[#] 和 3[#] 的小, 而间隙孔(大孔)孔径分布在 20~45 nm 范围内, 两种孔径的分布都比较窄, 表明孔道结构的相对均一性。在对氮气的吸附作用中, 由于 Al 掺杂使自组装过程中的环境发生变化而引起间隙孔占主要优势。图 3(C) 中的 *t*-plot 曲线也证实了样品 6[#] 中存在大量的微孔, 这与样品 6[#] 的孔分布结果一致^[15,20]。

各样品具有较大的比表面积(BET 表面积约 1000 m²/g)和较大孔容(大于 1.13 cm³/g)。例如, 基于 BET 的多层吸附理论及其公式计算 1[#], 2[#], 3[#] 和 6[#] 样品的比表面积分别为 952, 927, 964 和 985 m²/g; 测得 1[#], 2[#], 3[#] 和 6[#] 的 BJH 脱附孔容分别为 1.13, 1.63, 1.80 和 1.74 cm³/g。

3 结 论

利用自组装方法在极稀溶液中合成了纳米介孔材料, 包括纳米介孔结构的氧化硅以及硅铝酸盐的材料。实验重复性好, 样品的颗粒大小及其形貌和孔结构具有可控性。极稀溶液中自组装合成的氧化硅以及硅铝酸盐样品具有高比表面(接近 1000 m²/g)和较大孔容。反应物浓度相对较高, 而且原料中不加入铝源时, 能够得到颗粒粒径比较大(70~80 nm)、形貌好、孔结构有序排列的 MCM-41 的样品。降低反应物浓度或在原料中加入铝源时, 反应产物颗粒粒径小, 孔容相对较大, 孔结构有序性差, 为蠕虫状, 并且样品的颗粒间发生连生, 甚至形成网状结构。

参 考 文 献

- [1] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., *et al.*. Nature[J], 1992, **359**(6397): 710—712
- [2] Hoppe R., Ortlam A., Rathousk J., *et al.*. Microporous Mater. [J], 1997, **8**: 267—273
- [3] Huo Q. S., Margolese D. I., Ciesla U., *et al.*. Chem. Mater. [J], 1994, **6**(8): 1176—1191
- [4] Vallet-Regi M., Rámila A., Real R. P., J., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2001, **13**(2): 308—311
- [5] Muñoz B., Rámila A., Pérez-Pariente J., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2003, **15**(2): 500—503
- [6] Rámila A., Muñoz B., Pérez-Pariente J., *et al.*. Sol-Gel Sci. Technol. [J], 2003, **26**(1/3): 1199—1202
- [7] Grün M., Kurganov A. A., Schacht S., *et al.*. J. Chromatogr. A[J], 1996, **740**(1): 1—9
- [8] Lu Y. F., Fan H. Y., Stump A., *et al.*. Nature[J], 1999, **398**(6724): 223—226
- [9] Lin Y. S., Tsai C. P., Huang H. Y., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2005, **17**(18): 4570—4573
- [10] Cai Q., Cui F. Z., Chen X. H., *et al.*. Chem. Lett. [J], 2000, **29**(9): 1044—1045
- [11] Cai Q., Luo Z. S., Pang W. Q., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2001, **13**(2): 258—263
- [12] Suzuki K., Ikari K., Imai H. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**(2): 462—463
- [13] JIANG Yan-Qiu(姜艳秋), LIU Yan-Hua(刘艳华), ZHAO Xu(赵旭), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(6): 1018—1020
- [14] Chao M. C., Lin H. P., Mou C. Y., *et al.*. Catalysis Today[J], 2004, **97**(1): 81—87
- [15] ZOU Yong-Cun(邹永存), WEI Shi-Gang(魏士刚), QU Xue-Jian(屈学俭). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2008, **29**(10): 19266—19291
- [16] CHU Bin(储彬), WANG Run-Wei(王润伟), SHEN Qi-Hui(沈启慧), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(8): 1428—1430
- [17] LIU Cai-Hua(刘彩华), WANG Wen-Juan(王雯娟), CHENG Wen-Ping(程文萍), *et al.*. J. Inorganic Chemistry(无机化学学报) [J], 2008, **23**(1): 171—174
- [18] Cai Q., Lin W. Y., Xiao F. S., *et al.*. Microporous and Mesoporous Mater. [J], 1999, **32**(1/2): 1—15
- [19] Kruk M., Jaroniec M. Chem. Mater. [J], 2001, **13**(10): 3169—3183
- [20] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), YU Ji-Hong(于吉红), *et al.*. Molecular Sieve and Materials Porous Chemistry(分子筛与多孔材料化学)[M], Beijing: Science Press, 2004

Preparation of Nano-sized Mesoporous Silica Dioxide and Al-doped Silica Dioxide at Extremely Low Reactant Concentration

CHENG Hong-Yun^{1,2}, SHI Yan-Tao², NAN Hai-Ming², GENG Yi², CHEN Bao-Hua^{1*}, CAI Qiang²

(1. State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Department of Chemistry & Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Laboratory of Advanced Materials, Department of Materials Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Syntheses of nano-sized mesoporous silica dioxide and that with Al doped were preformed at extremely low reactant concentration, and the products were controllable in size(20—70 nm), morphology and pore structure by changing the amount of deionized water or Al source in the reaction. The samples were of high BET surface area(more than 1000 m²/g) and pore volume(1.1—1.8 cm³/g). The pore structure became less ordered, the particle size decreased, the pore volume increased and a certain accumulation of holes appeared when decreasing reactants concentration or introducing Al source in the reaction. The nano-sized mesoporous samples were characterized by transmission electron microscopy(TEM), small-angle X-ray diffraction, and nitrogen adsorption/desorption techniques.

Keywords Extremely low reactant concentration; Nano-sized mesoporous silica dioxide; Self-assembly; Morphology control; Al-doped

(Ed.: M, G)