

有机-无机杂化介孔二氧化硅的合成与表征

李俊宁¹ 胡子君¹ 齐涛² 孙陈诚¹ 吴文军¹

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 中国科学院过程工程研究所,北京 100190)

文 摘 以正硅酸乙酯和含有亚脲基的桥联硅烷为前驱体,以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,在碱性条件下制备了具有“蠕虫状”双介孔孔道结构和高比表面积的杂化介孔二氧化硅材料,并采用 XRD、FTIR、NMR、TEM、SEM 等手段对制备的材料进行表征。研究发现,亚脲基均匀地嵌入到介孔孔壁中,随孔壁中亚脲基基团含量的增加,介孔二氧化硅的有序性下降,比表面积减小。

关键词 二氧化硅,介孔结构,模板

Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica

Li Junning¹ Hu Zijun¹ Qi Tao² Sun Chencheng¹ Wu Wenjun¹

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Hybrid mesoporous silica with wormlike porous structure and large surface area was prepared by using TEOS and bridged silsequioxanes as silica precursors and CTAB as a template in base conditions. The synthesized materials were characterized by XRD, FTIR, NMR, TEM and SEM. It was found that the ureylene moieties were immobilized in the silica network uniformly. With the increasing of the incorporated ureylene group, the orderness of the mesoporous silica lowered and the surface area decreased.

Key words Silica, Mesoporous, Template

1 引言

多孔二氧化硅是一种重要的无机材料,广泛应用于吸附剂、催化剂载体、化妆品等领域,二氧化硅气凝胶还是重要的隔热材料。多孔二氧化硅材料的功能依赖它所具有的多孔结构,因此对二氧化硅材料孔结构的控制是重要的研究领域之一。20 世纪 90 年代初期,介孔二氧化硅的出现,被认为是二氧化硅材料发展的突破之一^[1~5]。介孔二氧化硅具有比表面积高、孔径均匀有序且大小可以调控,表面富含羟基等特点。将有机基团嵌入到介孔二氧化硅的孔壁中可以得到周期性介孔有机氧化硅(PMOs)材料,不仅实现了有机无机组分在分子尺度上的杂化,而且可以通过改变有机基团的性质来调节 PMOs 材料的亲水和亲油性能、热稳定性、折射率、光学透明度、耐化学性和介电常数等^[6~8]。有机-无机介孔材料化学及物理性能上的灵活可调性,使得此类材料在陶瓷前驱

体、光学器件制造以及催化剂载体等应用领域显示出诱人的应用前景^[9~10]。本文研究了一种将多种有机官能团嵌入到介孔二氧化硅骨架中制备具有介孔结构的二氧化硅的方法。

2 实验

2.1 材料

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氨水(NH₃H₂O, 25%),北京化工厂;正硅酸乙酯(TEOS):北京益利精细化学品有限公司;对苯二胺:天津市福晨化学试剂厂;γ-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷:TCI-EP;盐酸(37%)、无水乙醇,北京化工厂。实验中所用材料均为分析纯。

2.2 试样制备

2.2.1 前驱体的合成

在三口烧瓶中加入 40 mL 乙腈,0.56 g 对苯二胺,搅拌溶解后,缓慢加入 2.69 mL γ-异氰酸酯基

收稿日期:2008-10-08

作者简介:李俊宁,1980 年出生,博士,主要从事高效隔热材料研究工作

丙基三乙氧基硅烷。在 85°C 下搅拌 8 h, 将得到白色固体粉末洗涤干燥后, 备用。反应在氮气气氛下进行。将制备的桥联硅烷前驱体标记为 DUB。

2.2.2 PMOs 的合成

将十六烷基三甲基溴化铵、氨水、去离子水、无水乙醇和硅源按比例混合, CTAB/NH₃H₂O/H₂O/C₂H₅OH/TEOS/DUB = 0.12/8.0/114/8/(1-x)/x, x 为与有机基团相连的硅原子占总硅原子数的比例(有机硅原子的摩尔分数)分别为: x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5。将溶液搅拌均匀后转移至聚四氟内衬水热釜中, 晶化, 洗涤, 过滤, 干燥。用无水乙醇和盐酸的混合溶液萃取, 除去 PMOs 中的模板剂。所得 PMOs 分别标记为: PMO₀、PMO_{0.05}、PMO_{0.1}、PMO_{0.2}、PMO_{0.3}、PMO_{0.4}、PMO_{0.5}。

2.3 样品表征

X 射线粉末衍射测试采用帕纳科公司(PANalytical, 荷兰) X Pert MPD Pro 射线衍射仪, 使用 Cu K α 靶($\lambda = 0.15604$ nm), 电压 40 kV, 电流 30 mA。氮气吸附/脱附表征是在 QUANTACHROM 公司 Autosorb-1 型物理吸附仪上完成, 由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理论从吸附等温线计算材料的比表面积。材料的形貌观测是在日本电子 JSM-6700F 型场发射扫描电镜上完成; 透射电镜是在 Philips Tecnai20 型上完成。¹³C 和 ²⁹Si 固体核磁共振是在 INOVA 300 型(VARIAN spectrometer, 美国)上完成的。傅里叶红外光谱是在美国 Perkin-Elmer 公司 Spectrum GX 型号上获得的。

3 结果与讨论

图 1 是制备的 PMOs 的 XRD 谱图。

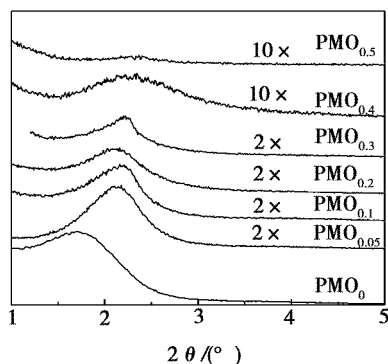


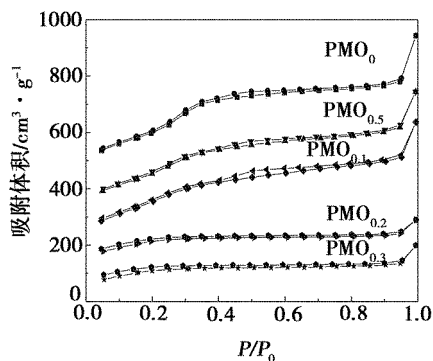
图 1 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of PMOs

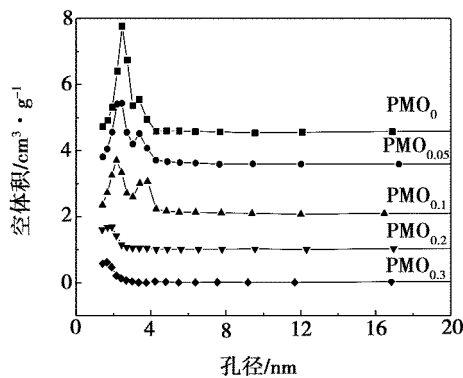
可以看到, PMOs 在小角范围内仅出现一个明显的鼓包峰, 且衍射峰强度较低, 说明 PMOs 的有序性较低, 有序结构不如酸性条件下制备的 PMOs 完整。当硅源前驱体中不含桥联硅烷时, PMO₀ 在 2 θ 为

1.80°附近出现明显的包峰; 随着前驱体中桥联硅烷的加入, 衍射峰的强度不断下降, 有序性也逐渐下降; 但是衍射峰位置随着前驱体中桥联硅烷含量的加入而向大角方向位移。PMO₀ 的衍射峰在 2 θ 为 1.7°附近, PMO_{0.05} 的衍射峰在 2 θ 为 2.13°附近, PMO_{0.1}、PMO_{0.2} 和 PMO_{0.3} 的衍射峰位置在 2 θ 为 2.25°附近。加入桥联硅烷后, PMO₀ 与 PMO_{0.05} 相比, 衍射峰位置明显向大角方向移动, 说明孔壁中有机基团的嵌入对 PMOs 材料的结构具有重要影响。PMO_{0.4} 和 PMO_{0.5} 的衍射峰强度已经非常弱。说明随着前驱体中桥联硅烷含量的增加, PMOs 材料的结构有序度下降, 直至基本变为无序状态。

图 2 给出了 PMO₀、PMO_{0.05}、PMO_{0.1}、PMO_{0.2} 和 PMO_{0.3} 的 N₂ 吸附/脱附等温线和孔径分布图。



(a) 吸附/脱附等温线



(b) 孔径分布

图 2 N₂ 吸附/脱附等温线和孔径分布

Fig. 2 N₂ adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of PMOs

可以看出, PMO₀、PMO_{0.05}、PMO_{0.1} 的吸附/脱附等温线都属于 IV 型, 曲线中均出现迟滞环, 是介孔材料的特征, 且迟滞环的类型更接近于 H4 型, 说明实验制备的 PMOs 具有“狭缝状”孔道, 而且比较均匀。从等温线的形状和迟滞环的大小判断, PMO₀、PMO_{0.05} 和 PMO_{0.1} 具有相对较小的介孔孔径。从图 2 PMOs 孔径分布图上可以看出, PMO₀、PMO_{0.05} 和 PMO_{0.1} 的

孔径均小于 4 nm。特别是 PMO_0 、 $\text{PMO}_{0.05}$ 和 $\text{PMO}_{0.1}$ 都具有“阶梯状”双介孔孔道结构,孔径大小分别集中在 2.5 和 3.4 nm 处。随着孔壁中对苯二亚胺基含量的增加,PMOs 的孔径分布有移动的趋势:较小的“介孔”趋于孔径减小,而较大的“介孔”则趋于孔径增大。PMOs 的比表面积则从 $954 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $843 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积从 $0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降到 $0.74 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。这也说明了随嵌入孔壁中有机基团量的增加,有序度会降低,并对介孔二氧化硅的结构产生一定影响。

从图 2 中还可以发现, $\text{PMO}_{0.2}$ 和 $\text{PMO}_{0.3}$ 的吸附/脱附等温线与其他三个样品明显不同。 $\text{PMO}_{0.2}$ 和 $\text{PMO}_{0.3}$ 的氮气吸附/脱附等温线呈 I 型,属于微孔材料的吸附平衡等温线,迟滞环已经基本消失。说明当介孔二氧化硅骨架中有机硅原子的摩尔分数大于 20% 时,所得 PMOs 材料的介孔结构已经消失,而是呈现微孔结构。 $\text{PMO}_{0.2}$ 和 $\text{PMO}_{0.3}$ 的孔径分布曲线也证实了存在微孔结构。 $\text{PMO}_{0.2}$ 和 $\text{PMO}_{0.3}$ 的孔径分别集中在 1.9 和 1.6 nm。虽然 $\text{PMO}_{0.2}$ 和 $\text{PMO}_{0.3}$ 分别在 3.8 和 4.2 nm 处有吸附,但是非常微弱。 $\text{PMO}_{0.3}$ 的氮气吸附/脱附曲线,在低压范围内,吸附支和脱附支不封闭,与文献中报道的具有微孔结构的聚合物相似。说明随孔壁中桥联有机基团含量增加,有机基团对 PMOs 结构的影响越来越大。从表 1 中可知, $\text{PMO}_{0.2}$ 和 $\text{PMO}_{0.3}$ 的比表面积分别仅为 367 和 $340 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

g,孔体积分别为为 0.30 和 $0.31 \text{ cm}^3/\text{g}$,均远小于相对应的 PMO_0 、 $\text{PMO}_{0.05}$ 和 $\text{PMO}_{0.1}$ 。这是由于随着孔壁中有机基团含量的增加,PMOs 的有序度下降,介孔结构坍塌造成的。

表 1 PMOs 材料的结构参数

Tab.1 Structure parameters of PMOs materials

PMOs	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d/nm	$2\theta_{100}/(^{\circ})$	d_{100}/nm
PMO_0	954	0.85	2.5/3.3	1.80	4.9
$\text{PMO}_{0.05}$	868	0.76	2.5/3.4	2.13	4.2
$\text{PMO}_{0.1}$	843	0.74	2.1/3.7	2.25	3.9
$\text{PMO}_{0.2}$	367	0.30	1.9/3.8	2.20	4.0
$\text{PMO}_{0.3}$	340	0.31	1.6/4.2	2.25	3.9

图 3 是 PMOs 材料的扫描电镜照片。可以看出,PMOs 都呈现不规则形貌,由很多颗粒聚集在一起。虽然图中部分 PMOs 呈球状,但整体上仍不具有规则的形貌。说明 PMOs 骨架中有机基团含量的变化,对 PMOs 材料的形貌并没有很大的影响。虽然氮气吸附/脱附等温线表征表明 $\text{PMO}_{0.2}$ 和 $\text{PMO}_{0.3}$ 具有微孔结构的特征,然而从它们的扫描电镜照片看, $\text{PMO}_{0.2}$ 和 $\text{PMO}_{0.3}$ 的形貌与有机基团含量低的 PMOs 相比,形貌并没有发生很明显的变化。

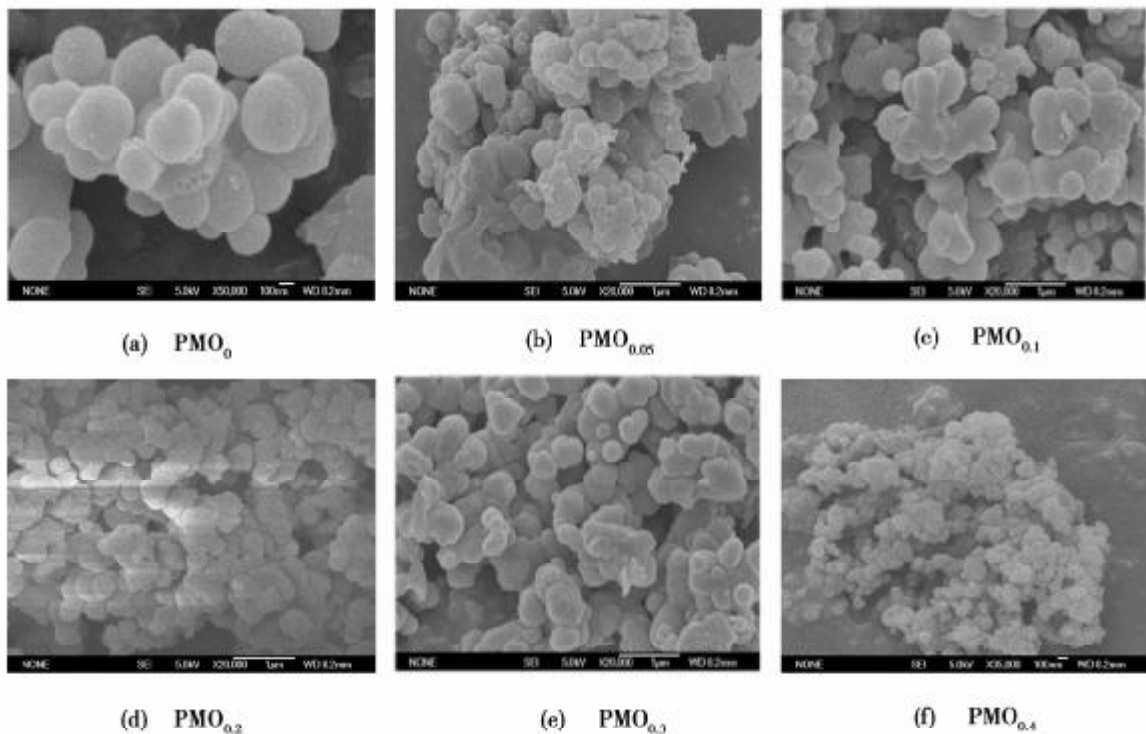


图 3 PMOs 扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of PMOs

图4是碱性条件下制备的PMOs的透射电镜照片。可以看出,孔壁中不含有有机基团PMO₀呈现明显的“蠕虫状”孔道结构。在介孔孔壁中嵌入对苯二亚胺基后,当有机基团的含量较低时(PMO_{0.05}),所得PMOs的结构与PMO₀相比,变化不明显,具有与PMO₀非常相似的“蠕虫状”孔道特征。当孔壁中对苯二亚胺基的含量增加到5%时(PMO_{0.1})、PMO_{0.1}与PMO_{0.05}相比,介孔结构变化明显。虽然仍具有“蠕虫状”的孔道结构,但是由于孔壁中有机基团含量的增加,已经影响到介孔结构的完整性,孔道结构的有序

性要明显比PMO₀和PMO_{0.05}低。当二氧化硅骨架中对苯二亚胺基的含量进一步增加时,虽然PMO_{0.2}和PMO_{0.3}的XRD谱图在小角范围仍然出现一个衍射峰,但这些样品在透射电镜下,观察不到介孔孔道结构存在。PMO_{0.2}的透射电镜照片也证实了PMO_{0.2}不存在介孔结构,而是有微孔存在。PMO_{0.4}和PMO_{0.5}在透射电镜下观察不到任何孔结构的特征,说明随着二氧化硅骨架中有机基团的增加,在自组装过程中,会不可避免的出现孔结构的坍塌。

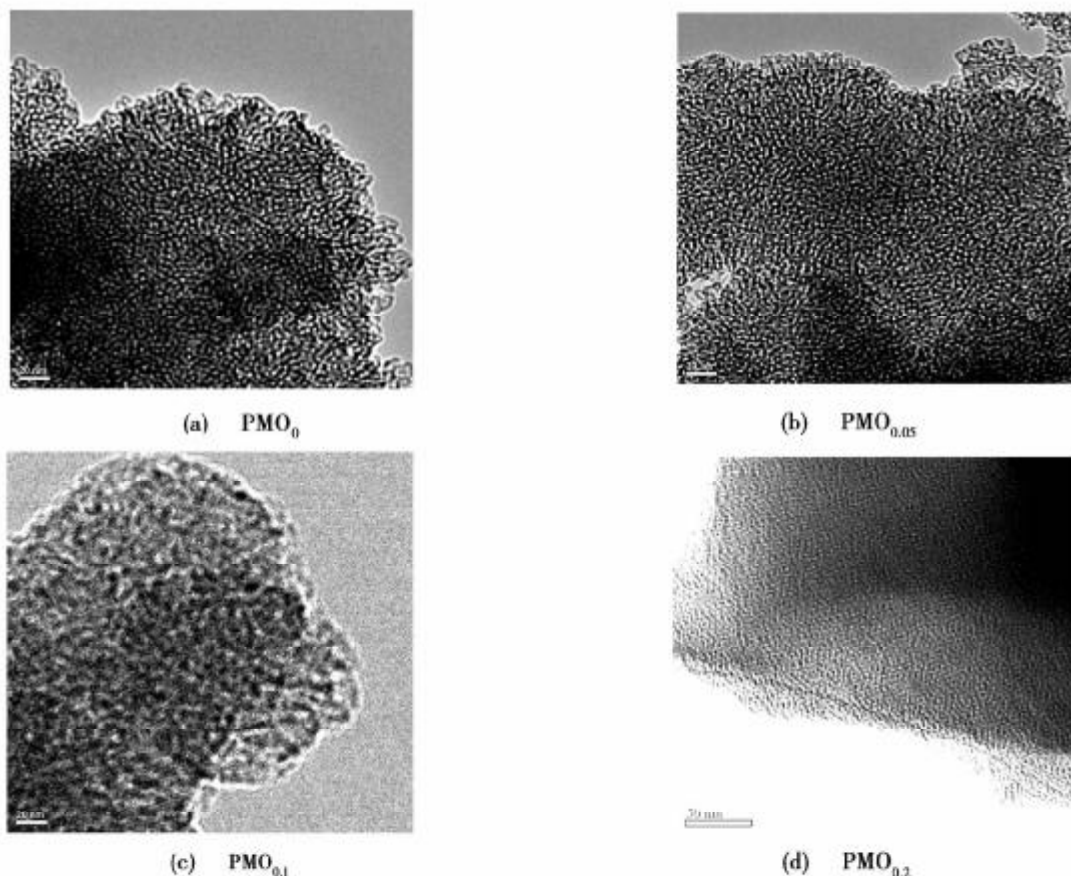


图4 PMOs透射电镜照片

Fig.4 TEM images of PMOs

图5给出了PMO_{0.1}的¹³C核磁共振谱图。159处的信号归属于羰基碳原子;22.8、30.6和42.3处的是丙基三个碳原子的信号;133.8和120.6处的信号归属于苯环上2个不同化学环境的碳原子。¹³C核磁共振谱图表明对苯二亚胺基成功的掺杂在介孔二氧化硅骨架中。对苯二亚胺基在前驱体的水解/缩聚以及PMOs材料的晶化过程中,化学结构保持完整。在PMO_{0.1}¹³C核磁共振谱图中,没有观察到属于模板剂CTAB的明显特征碳信号,说明通过萃取法,可以将CTAB完全除去。在PMO_{0.1}的¹³C NMR谱图中,还可以观察到微弱的乙氧基的振动信号,这是由于存在微

量未完全水解的或者由于模板剂脱除过程中再生的乙氧基所致。

图6是PMO_{0.1}的²⁹Si核磁共振谱图。可以看出,有三个明显的信号:Q⁴、Q³和T³,其中Qⁿ = Si(OSi)_n(OH)_{4-n}, n = 2~4, T^m = RSi(OSi)_m(OEt)_{3-m}。Q⁴, δ = -110; Q³, δ = -100; T³ = -65。Q³信号说明,在PMO_{0.1}表面存在羟基;T³信号说明,桥联硅烷两端的大部分乙氧基发生水解,而且在PMOs材料的制备过程中Si—C键不会断裂,这也进一步证实了对苯二亚胺基完整的嵌入到介孔二氧化硅骨架中。

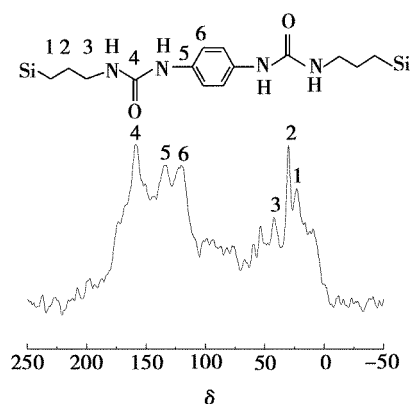


图5 PMO_{0.1} ¹³C 核磁共振谱图
Fig. 5 ¹³C NMR spectrum of PMO_{0.1}

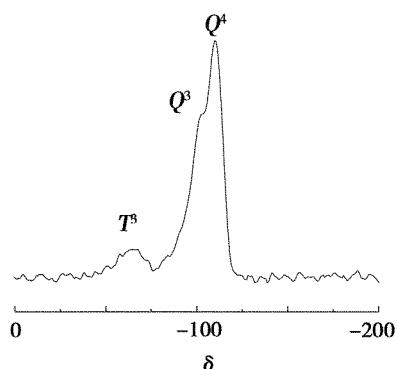


图6 PMO_{0.1} ²⁹Si 核磁共振谱图
Fig. 6 ²⁹Si NMR spectrum of PMO_{0.1}

4 结论

采用“软模板”技术制备了具有介孔结构的杂化二氧化硅,这种杂化二氧化硅具有孔径分布窄的“蠕虫状”介孔孔道,且比表面积高,孔体积大。在前驱体中引入含有有机官能团的桥联硅烷,能够成功的将不同含量的有机官能团嵌入到介孔二氧化硅的骨架中并且保持完整。随孔壁中有机基团含量的增加,介孔二氧化硅的有序性逐渐下降,并且过多的有机基团

会使介孔二氧化硅的孔结构坍塌。

参考文献

- 1 徐如人,庞文琴. 分子筛与多孔材料化学. 北京:科学出版社,2003
- 2 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992;359(6397): 710 ~ 712
- 3 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992;114(27): 10 834 ~ 10 843
- 4 Zhao D, Feng J, Huo Q et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 1998;279(5 350):548 ~ 552
- 5 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. Am. Chem. Soc.*, 1998;120(24):6 024 ~ 6 036
- 6 Inagaki S, Guan S, Fukushima Y et al. Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and Inorganic oxide in their frameworks. *J. Am. Soc. Chem.*, 1999;121(41): 9 611 ~ 9 614
- 7 Asefa T, MacLachlan M J, Coombs N et al. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature*, 1999;402(6 464):867 ~ 871
- 8 Melde B J, Holland B T, Banford C F et al. Mesoporous sieves with unified hybrid Inorganic/organic frameworks. *Chem. Mater.*, 1999;11(11):3 302 ~ 3 308
- 9 Hatton B, Landskron K, Whitall W. Past, present, and future of periodic mesoporous organosilicas-the PMOs. *Acc. Chem. Res.*, 2005;38(4):305 ~ 312
- 10 Hunk W J, Ozin G A. Challenges and advances in the chemistry of periodic mesoporous organosilicas (PMOs). *J. Mater. Chem.*, 2005;15(35 ~ 36):3716 ~ 3724

(编辑 任涛)

重要启事

本刊经过调查研究,慎重考虑决定建立自己的独立网站,目前正在建设中,预计在2009年11月开始可以实行在线投稿、在线查稿、在线审稿、在线订阅等业务,在建设初期可能会给广大作者和读者朋友带来不便,敬请谅解!感谢您的合作与支持!

• 本刊编辑部 •