

多面体倍半硅氧烷制备有序介孔氧化硅材料

赵春宝^{1,2} 杨绪杰^{*,1} 汪 信¹ 陆路德¹

(¹南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)

(²南京信息职业技术学院, 南京 210046)

关键词: 多面体倍半硅氧烷; 有序介孔氧化硅; 自组装

中图分类号: O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0545-05

Preparation of Ordered Mesoporous Silica from Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane

ZHAO Chun-Bao^{1,2} YANG Xu-Jie^{*,1} WANG Xin¹ LU Lu-De¹

(¹Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

(²Nanjing College of Information and Technology, Nanjing 210046)

Abstract: Octa(tetramethylammonium)-polyhedral oligomeric silsesquioxane(TMA-POSS) with cage-like structure was synthesized, the structure was characterized by NMR, FTIR and Elemental analyses. The mesoporous silica was prepared under alkaline condition using TMA-POSS as the silicon source and hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the template, the structures of these products were characterized by XRD, TEM and nitrogen adsorption and desorption methods. The results indicate that the synthesized silica exhibits a well-ordered hexagonal pore structure with larger specific surface area. With increasing of CTAB molar ratio, the spacing of the crystal plane d_{100} is increased. The effects of the pH values on the mesoporous structure in the reaction system with different molar ratio of $n_{\text{POSS}}/n_{\text{CTAB}}$ were investigated. The synthesis mechanism of mesoporous silica was also discussed.

Key words: polyhedral oligomeric silsesquioxane; ordered mesoporous silica; self-assembly

自 Kresge^[1]等成功制备 M41S 系列二氧化硅介孔材料以来,由于其具有较大比表面积、孔径可在 2~50 nm 范围内连续调变等特征,引起了极大关注。这些结构特点使介孔材料在催化、吸附、分子分离、药物传输、传感器等领域具有广泛的应用前景^[2]。

目前,介孔材料合成主要是以烷氧基硅烷或金属醇盐为原料,通过控制硅烷的水解与缩合反应来实现^[3],Loy 和 Moreau 等利用这种方法制备结构规则的微孔或介孔氧化硅材料,孔的比表面积达到 1000 m²·g⁻¹、孔体积为 0.6 mL·g⁻¹^[4]。但这些方法通

常需要较长反应时间和较高的反应温度,同时由于残留大量的羟基,使介孔材料呈现较强的亲水性,从而制约了介孔材料在一些领域的应用^[3]。

多面体倍半硅氧烷(POSS)的结构类似于常用的多孔沸石,因此人们希望直接从多面体倍半硅氧烷出发得到价格低廉的孔材料^[5]。由 POSS 所形成的介孔材料中其实存在着两种孔径,即多面体倍半硅氧烷立方体内的孔隙和立方体间的空隙,其中立方体的孔隙直径在 0.5 nm 左右,体间的孔径在 1~50 nm 之间^[6]。如果能够用这种具有规则孔结构的多面体

收稿日期:2006-10-16。收修改稿日期:2006-12-08。

江苏省自然科学基金(No.BK2003097)和江苏省高新技术(No.BG2006043)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yangx@mail.njust.edu.cn

第一作者: 赵春宝,男,33岁,博士研究生;研究方向:纳米杂化材料。

倍半硅氧烷来构筑介孔材料的孔壁,对于研究介孔材料的应用将具有一定的意义。近年来,有研究者试图以微孔沸石的晶种溶液为前驱物合成介孔材料,从而将沸石的一些基本结构单元引入介孔孔壁^[7],但这种方法很难得到高度有序的介孔结构^[8]。本工作采用八聚(四甲基铵)倍半硅氧烷(TMA-POSS)为硅源,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,在碱性条件下成功合成高度有序、六方结构介孔氧化硅材料,并通过 XRD、TEM 和低温氮气吸附/脱附等手段对产物结构进行了表征,研究了体系的 pH 值、POSS 与 CTAB 的物质的量的比等因素对介孔氧化硅结构的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

10%四甲基氢氧化铵水溶液(A.R.级),正硅酸乙酯(TEOS,A.R.级),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,A.R.级),以上试剂均购自国药集团上海医药公司。

1.2 TMA-POSS 和介孔材料的制备

TMA-POSS 根据参考文献^[9]的方法合成。介孔氧化硅的主要制备步骤:将准确称取的 CTAB 溶于 34 mL 去离子水中,待 CTAB 完全溶解后,缓慢滴加到 30 mL 含 2 g TMA-POSS 的水溶液中,用 10%NaOH 水溶液调节 pH 值,随即有白色沉淀产生,继续搅拌 2 h,室温下静置 24 h,经 40 °C 温水多次离心洗涤后,60 °C 真空干燥,得白色粉末。产物中的模板剂在索氏提取器中经盐酸乙醇溶液(浓度为 0.45 mol·L⁻¹)萃取 48 h 脱除。

1.3 产物表征

¹H、¹³C、²⁹Si NMR 采用德国 Bruker DRX300MHz 超导核磁共振仪测定,其中 ²⁹Si NMR 以六甲基二硅醚为内标,氘代甲醇为溶剂,¹H、¹³C NMR 以 DSS 为内标,氘水为溶剂;傅立叶红外(FTIR)光谱用 Bomem MB-154S 型 FTIR 光谱仪测定,KBr 压片法;元素分析用 PE2400 型元素分析仪(美国 PE 公司)测定;X 射线衍射(XRD)采用德国 BRUKER 公司 AXS D8 型 X 射线衍射仪测定 (Cu K α 靶, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$,40 kV,200 mA);透射电镜照片用日本电子 JEOL 公司 JEM2100 型高分辨透射电子显微镜拍摄 (加速电压 200 kV);氮气吸附/脱附实验采用 ASAP2020 V3.00E 物理吸附仪在液氮温度(77 K)下进行,测试前样品在 200 °C 下真空脱气处理 6 h,比表面积由

BET 方法求得,孔容和孔径分布按照 BJH 模型计算。

2 结果与讨论

2.1 TMA-POSS 的结构表征

TMA-POSS 的 FTIR 结果表明:产物中含有四甲基铵根离子、Si-O 键、水羟基等基团,其中 1 488、1 404、946 cm⁻¹ 等处为四甲基铵根离子的吸收峰,1 454、669、454 cm⁻¹ 等处为 Si-O 键的吸收峰,1 020 cm⁻¹ 处出现 Si-O-Si 键反对称伸缩振动吸收峰。图 1、图 2、图 3 分别是 TMA-POSS 的 ²⁹Si、¹H、¹³C NMR 谱图,图 1 中 $\delta=-99.2$ 处有一单峰,是笼型骨架上 ²⁹Si 的化学位移, $\delta=-110$ 附近有一个宽大的背景峰,这是由核磁玻璃管引起的,一般在 ²⁹Si NMR 测试中都会出现;图 2 中仅出现 2 个单峰, $\delta=3.16$ 为 Me₄N

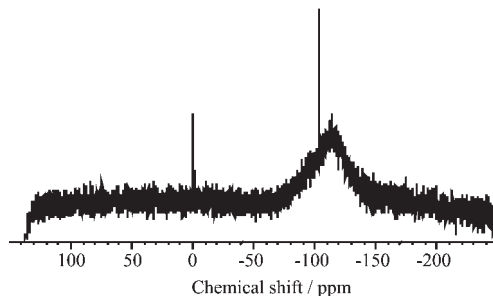


图 1 TMA-POSS 的 ²⁹Si NMR 谱图

Fig.1 ²⁹Si NMR spectrum of the TMA-POSS

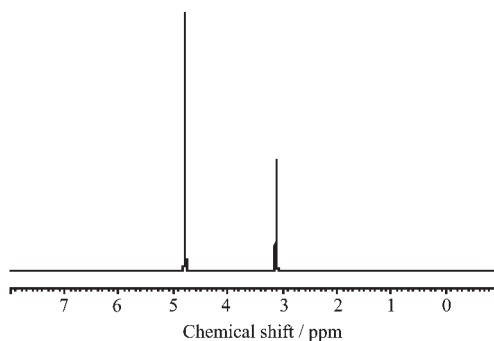


图 2 TMA-POSS 的 ¹H NMR 谱图

Fig.2 ¹H NMR spectrum of the TMA-POSS

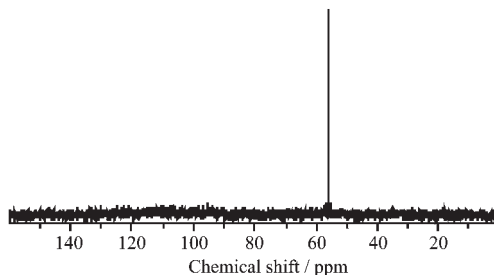


图 3 TMA-POSS 的 ¹³C NMR 谱图

Fig.3 ¹³C NMR spectrum of the TMA-POSS

基团的甲基峰, $\delta=4.80$ 为水峰; 图3中 $\delta=55.9$ 为 Me_4N 基团中的甲基峰。元素分析结果: $\text{C}\%=23.12$, $\text{H}\%=9.53$, $\text{N}\%=6.38$ 由元素分析结果可知该化合物带有 36 分子结晶水, 分子式为: $[(\text{Me}_4\text{NO})\text{SiO}_{1.5}]_8 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$, 与文献^[9]报道的结果一致。

2.2 介孔氧化硅结构表征

图4给出了不同 $n_{\text{POSS}}/n_{\text{CTAB}}$ 物质的量的比条件下 ($\text{pH}=12$) 制备的介孔氧化硅 XRD 图, 结果表明: POSS 与 CTAB 的物质的量的比从 1:1 到 1:8 条件下所得样品在 $2^\circ\sim 3^\circ(2\theta)$ 均有一个很强的衍射峰, 这对应着介孔材料的 (100) 特征峰, 在 $3.5^\circ\sim 5.5^\circ$ 还有 2 个小的衍射峰出现, 是典型的六方介孔材料的特征峰 (空间群为 $P6mm$)。图5是 1:1 条件下萃取后样品的 HRTEM 图, 六方结构清晰可见, (a, b) 分别为电子束垂直和平行于介孔孔道方向的 HRTEM 图。从 XRD 和 HRTEM 图均可证明以八聚(四甲基铵)倍半硅氧烷为硅源制得的样品是一种具有高度有序六方结构的介孔材料。从 XRD 图可以看出: 随着反应体系中 CTAB 物质的量的比增大, 介孔材料 (100) 面

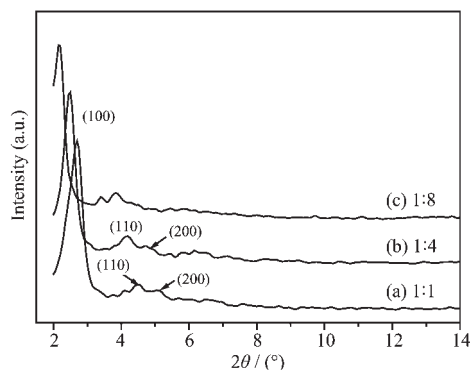


图4 POSS与CTAB不同物质的量的比条件下样品XRD图

Fig.4 XRD patterns of some samples with different molar ratios of POSS and CTAB

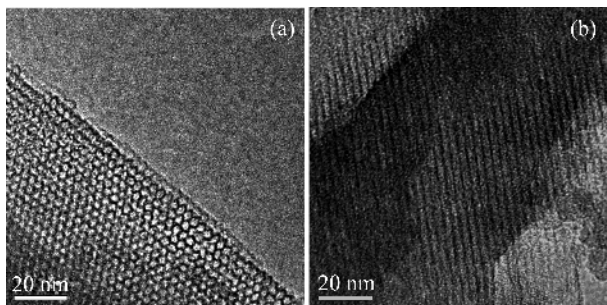


图5 样品的HRTEM图(a, b)中的电子束分别垂直和平行于孔道方向

Fig.5 HRTEM images of the sample taken perpendicular to (a) and along (b) the channel

衍射峰向低角度方向移动, 其对应的晶面间距 d_{100} 从 3.29 nm 增大到 4.08 nm, 这主要是由于溶液中 CTAB 的浓度增大, 参与形成胶束的 CTAB 分子数增多, 胶束的直径增大导致。

图6为 $n_{\text{POSS}}/n_{\text{CTAB}}=1:1$ 时, 不同 pH 值条件下样品的 XRD 图, 此时溶液中 CTAB 浓度仅为 0.57% (质量分数), 远小于 CTAB 在水溶液中形成棒状胶束的临界浓度值 $c.m.c$ (质量分数大于 10%)^[10], 当溶液中 OH⁻ 增加时, 一方面降低 CTAB 聚集成束的 $c.m.c$ 值, 使得参与形成胶束的 CTAB 的分子数减少; 同时它使胶团双电层压缩, 减小了表面活性剂离子头部亲水基之间的相互排斥作用, 从而使表面活性剂排列更加紧密^[11]。因此, 当溶液 pH 值从 9 增大到 13.5 时, d_{100} 出现不明显的减小趋势。但是, 当 $n_{\text{POSS}}/n_{\text{CTAB}}=1:8$ 时, d_{100} 随着溶液 pH 值的增大而增大 (见图7), 与 Wongkasemjit 等^[12]在制备 MCM-41 介孔材料时所得结果相似, 此时由于体系中 CTAB 浓度

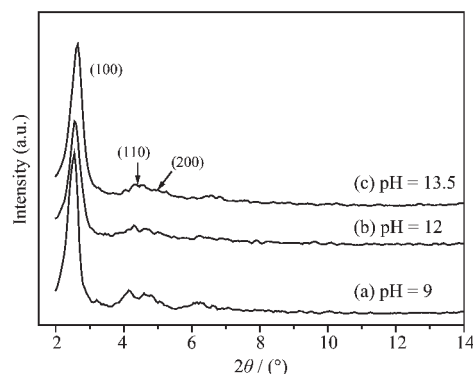


图6 不同 pH 值条件(物质的量的比为 1:1)下样品 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of some samples with different pH values

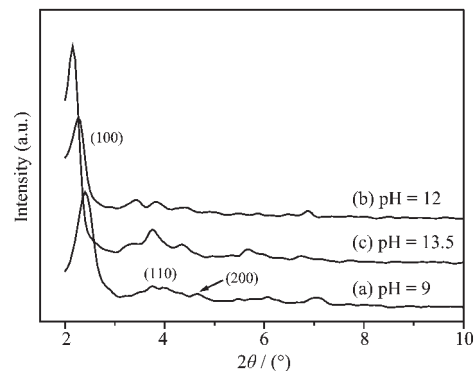


图7 不同 pH 值条件(物质的量的比为 1:8)下样品的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of some samples with different pH values

较大,所形成的胶束也更加致密,双电层压缩效应不再起主要作用,随着体系的 pH 增大,可能更有利于胶束的体积膨胀,并且在 pH=13.5 时 XRD 峰比较强,说明在强碱性条件下六方结构更容易形成。

图 8 是介孔氧化硅萃取前后的红外谱图,图 8(a)是萃取前样品的 FTIR 谱图,在 2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 与 1489 cm^{-1} 处有吸收,这是由 CTAB 分子中 C-H 键伸缩振动和变形振动所引起;图 8(b)是样品在盐酸乙醇溶液中萃取 48 h 后的 FTIR 谱图,与图 8(a)相比,CTAB 分子对应的特征吸收峰已经消失,其他峰位没有明显变化,表明模板剂 CTAB 已经去除。

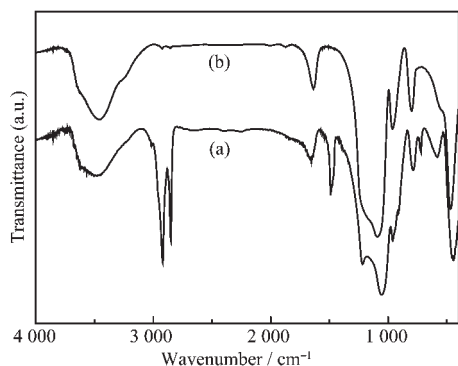


图 8 样品萃取前(a)及萃取后(b)的 FTIR 谱图

Fig.8 FTIR spectra of as-deposit sample (a) and after extraction in ethanol solution (b)

图 9 是在 $n_{\text{POSS}}/n_{\text{CTAB}}=1:8$ 、pH=12 条件下所得样品(萃取后)的 N_2 吸附-脱附等温曲线,内嵌图为其孔径分布曲线。 N_2 吸附-脱附曲线表明:样品的曲线是典型的 IUPAC 分类中第 IV 类吸附-脱附曲线,并且具有 H1 型滞后环^[13]。样品的比表面积为 $1143\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔容为 $1.37\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,从孔径分布曲线可以看出:样品的孔径主要分布在 $2.5\sim 4.0\text{ nm}$ 之间,最可几孔径分布在 2.9 nm 。

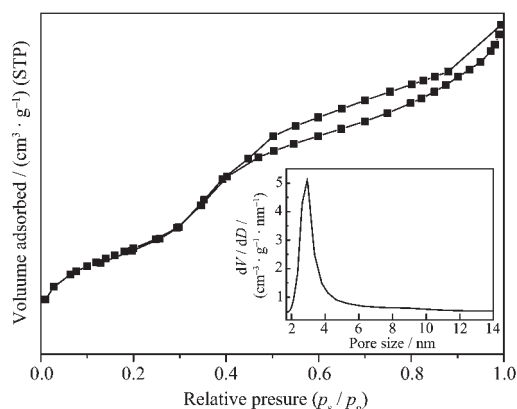


图 9 样品的 N_2 吸附脱附等温曲线及孔径分布曲线

Fig.9 Nitrogen adsorption and desorption isotherms and pore size distribution (inset)

2.3 介孔氧化硅的形成机理探讨

目前,有关介孔氧化硅的形成机理已有多种模型^[14],但在有序介孔材料形成过程中,几乎都经历了硅物种的缩合反应。本文以离子型 TMA-POSS 为硅源,在碱性条件下制备介孔氧化硅时,主要是通过离子交换自组装形成,不存在硅物种的缩合。即使表面活性剂的使用量远小于棒状胶束形成的临界浓度,有序介孔结构仍然可以形成,这是因为 CTAB 阳离子与 TMA-POSS 阴离子之间存在强烈的静电作用力。当 CTAB 加入 TMA-POSS 溶液时,二者立即进行离子交换反应,一个 TMA-POSS 负离子可以与多个(最大为八)CTAB 阳离子键合,并屏蔽了表面活性剂亲水基之间的斥力,即使在原溶液中形成了 CTAB 胶束,也会因这种强烈的静电作用存在而破坏,然后在表面活性剂分子的导向作用下,以电荷密度匹配为前提,通过带多个负电荷的 TMA-POSS 阴离子与单电荷 CTAB 阳离子间的静电作用,将有机-无机杂化的模板剂分子组织起来,并逐步堆积成六方介孔结构。形成过程如图 10 所示。

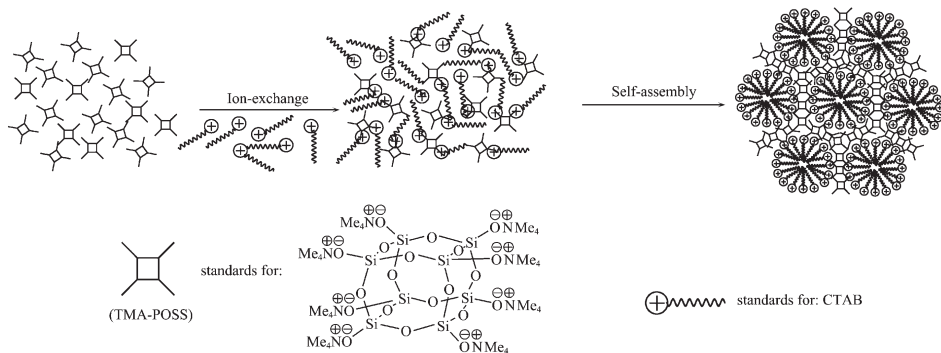


图 10 介孔氧化硅自组装过程示意图

Fig.10 Patterns of self-assembly of mesoporous silica

3 结 论

在碱性条件下,以多面体倍半硅氧烷 TMA-POSS 为硅源,CTAB 为模板剂,通过离子交换自组装方式合成具有高度有序、六方结构介孔氧化硅材料。溶液中 POSS 与 CTAB 的物质的量的比、溶液的 pH 值等对介孔材料结构均有一定的影响,模板剂 CTAB 物质的量的比较大时所形成介孔材料具有更大的晶面间距 d_{100} , $n_{\text{POSS}}/n_{\text{CTAB}}=1:8$ 时,产物的比表面积为 $1143 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在不同 $n_{\text{POSS}}/n_{\text{CTAB}}$ 物质的量的比反应体系中 pH 值对介孔结构影响不同。

参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**:710~712
- [2] Zhao J W, Gao F, Fu Y L, et al. *Chem. Commun.*, **2002**, **2**(7): 752~753
- [3] Mackenzie J D. *In Sol-Gel Science and Technology*. American Ceramic Society: Ohio, **1997**.25
- [4] (a) Loy D A, Shea K J. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**:1431~1442
(b) Loy D A, Russick E M, Yamanaka S A, et al. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**:2264~2268
(c) Corriu R J P, Moreau J J E, Thepot P, et al. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**:100~106
- [5] Hoebbel D, Endres K, Reinert T, et al. *J. Non-Crystal. Solids*, **1994**, **176**:179~188
- [6] Zhang C X, Babonneau F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120** (33):8380~8391
- [7] (a) Zhang Z, Han Y, Zhu L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**:1258~1262
(b) Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:8791~8792
- [8] Han Y, Li N, Zhao L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:7551~7556
- [9] (a) Hasegawa I, Sakka S, Sugahara Y, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, **4**:208~210
(b) HU Chun-Ye(胡春野), TAN Yan(覃 燕), YUAN Chang-You(袁长友). *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, **1999**, **44**(17):1817~1820
- [10] Raman N K, Adderson M T, Bricker C J. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**(8):1682~1701
- [11] Drew Mgers. *Surfactant Science and Technology*. New York: VCH Publisher, Inc, **1988**.94
- [12] Wongkasemjit, Thanabodeekij N, Sathayanon S, et al. *Mat. Chem. & Phys.*, **2006**, **98**:131~137
- [13] Maria Chong A S, Zhao X S. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 12650~12657
- [14] (a) Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**:10834~10843
(b) Firouzi A, Kumar D, Bull L M, et al. *Science*, **1995**, **267**: 1138~1143
(c) Frasc J, Lebeau B, Soulard M, et al. *Langmuir*, **2000**, **16**: 9049~9057