

新型介孔二氧化硅囊泡结构的调变

伍宏玉¹ 赖彩浪¹ 李海涛^{*,1,2} 张友玉^{*,1}

(¹ 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

(² 湖南安全技术职业学院, 长沙 410151)

摘要: 本文采用水热合成法, 利用非离子表面活性剂聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(P123)对有机溶剂均三甲苯(TMB)的增容作用, 合成了大孔径介孔二氧化硅囊泡材料, 首次通过控制有机溶剂 TMB 与无机硅源正硅酸四乙酯(TEOS)的投料时间间隔 t , 实现对介孔二氧化硅囊泡材料结构的调变。通过小角 X 射线衍射和高分辨透射电镜(HTEM)检测技术对酸性 P123 模板体系中的材料结构转变过程进行了表征。结果表明, 改变 TMB 与 TEOS 的投料时间间隔, 能够实现介孔囊泡结构的调变, 同时提出“协同囊泡模板”(cooperative vesicle templating, CVT)和“协同作用机制”(cooperative formation mechanism, FM)共存。通过简单合理的设计合成不同结构的介孔材料, 以期开拓其在催化、分离以及医学等领域的潜在应用, 也为合成其他介孔材料提供简单合理的设计思路。

关键词: 增容作用; 介孔二氧化硅囊泡材料; 协同囊泡模板; 协同作用机制

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0257-06

Structure Modulation of New Mesoporous Silica Vesicles

WU Hong-Yu¹ LAI Cai-Lang¹ LI Hai-Tao^{*,1,2} ZHANG You-Yu^{*,1}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

(² Hunan Vocational Institute of Safety Technology, Changsha 410151, China)

Abstract: Large pore size mesoporous silica vesicles were prepared by hydrothermal synthesis, utilizing the compatibilizing effects of block copolymer EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123) on trimethylbenzene (TMB). The vesicular or ordered *meso*-structured silica vesicles can be obtained firstly by changing the time interval between adding TMB and tetrathoxysilane (TEOS). The changes in the material structures were monitored by XRD and TEM technology. The experiment results showed that the time interval between adding TMB and TEOS can be rationally designed to prepare different structural mesoporous materials, and a reasonable explanation with the help of “cooperative vesicle templating” (CVT) and “cooperative self-assembly mechanism” (CFM) are proposed to explain the formation of vesicular or ordered *meso*-structured mesoporous silica. Such materials with different structures have potential applications in catalysis, separation and medical fields. The simple and rational design idea may provide a reference for the synthesis of other mesoporous materials.

Key words: compatibilizing effects; mesoporous silica vesicles; cooperative vesicle templating; cooperative formation mechanism

自组装有机囊泡因其具有形状多样的特殊结构, 能够包容多种溶质, 尤其是能够同时包容水溶性和非水溶性的物质^[1-2], 在药物控释、基因转染和

大分子包裹等方面具有良好的应用价值^[3-5]。而相对有机囊泡的不稳定性而言, 无机二氧化硅囊泡材料具有如较大的内部空腔、可调的结构形貌、较高的

收稿日期: 2011-06-27。收修改稿日期: 2011-09-19。

国家自然科学基金(No.20975037, 21075037)及湖南省自然科学基金(No.09JJ3019, 07JJ3024)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: haitao-li@hunnu.edu.cn, pjbllht@yahoo.com.cn, zhangyu0101@126.com

热稳定性和机械强度等优势,在药物控释、分子包埋等方面具有更大的优势^[6-8],同时对其进一步修饰,可获得功能性的介孔二氧化硅材料^[9-10],预期在催化、色谱、光学器件、生物分析等领域会具有更为广阔的应用前景。

近年来,介孔二氧化硅囊泡材料结构参数的调变引起了人们的兴趣。Yu 等^[11]利用嵌段表面活性剂 P123 在近中性的 NaAc-HAc 缓冲体系中实现介孔囊泡材料的结构调变,同时还通过调节复配表面活性剂的比例制备了各种形貌的二氧化硅囊泡材料^[12]。Yang 等^[13]利用复配表面活性剂制备出了具有分级结构的介孔二氧化硅囊泡材料。Yang 等^[14]使用 P123 做模板剂,通过添加疏水溶剂 TIPB 实现多层介孔二氧化硅囊泡结构的调变。Zhang 等^[15]用有机硅源替代无机硅源在 P85 表面活性剂体系中通过调节体系 pH 制备不同结构的介孔囊泡材料。Chen 等^[16]用一种手性双亲型化合物为模版剂,合成了具有分级结构的空腔纳米球形材料。以上方法有利有弊,如复配表面活性剂的使用大大增加了成本;而体系的 pH 也不易控制且操作麻烦,主要因为在介孔材料的形成过程中体系 pH 会发生变化。为了解释无机囊泡的形成,Wang 等^[17]提出了“协同囊泡模板机制”(cooperative vesicle templating,CVT),其与有序介孔材料的“协同作用机理”(cooperative formation mechanism,CFM)基本相同,不同之处在于非离子表面活性剂在作用过程中不是以有序排列的液晶相参与自组装过程,而是在一定条件下以表面活性剂生成的有机囊泡^[18]与无机硅源为自组装结构单元,通过协同作用进一步融合生成有序大孔径囊泡结构。总体来说,所有这些调变方法都是基于试图改变表面活性剂在溶液中形成的有机囊泡模板结构或者改变有机囊泡与无机硅源(或有机硅源)之间的协同作用,实现介孔囊泡结构的制备及调变。

值得注意的是,疏水溶剂引入体系的时间可能会对介孔结构产生巨大的影响。如 Fan 等^[19]预合成了 SBA-15,在 65 min 时再重新分散预合成的 SBA-15 后加入均三甲苯(TMB),两步合成二维六方有序排列三维孔道连通的 3D-SBA-15,但时间对最终介孔结构的影响未见报道。而在实验室前期工作的基础上,我们发现疏水溶剂 TMB 能够被表面活性剂 P123 增容,进一步与无机硅源作用制得大孔径介孔二氧化硅囊泡材料。因此本文首次通过简单的改变投料时间间隔,研究了反应原料 TMB 与正硅酸四

乙酯(TEOS)在加入体系中的时间间隔对介孔囊泡材料结构的影响,以为无机囊泡材料的理论研究和实际应用提供进一步的参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

恒温数显搅拌器(DF-101S, 巩义予华仪器有限公司),增力电动搅拌器(D-840WZ 型,江苏恒丰仪器厂),真空干燥箱(DP201,重庆万达仪器有限公司),马弗炉,透射电镜(JEOL 3010,日本 JEOL 公司),X 射线衍射仪(X' PERT-Pro-MPD, Philips 公司),低温氮气吸附仪(TriStar 3000, Micromeritics 仪器公司)等。

聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(PPO-PEO-PPO, P123, $M_w=5\ 800$),正硅酸四乙酯(TEOS, 98%)均购于 Sigma-Aldrich 试剂公司,均三甲苯(TMB, CP)购于国药,浓盐酸、无水乙醇均属分析纯,分别购于湖南株洲化工研究所和天津市进丰化工有限公司。实验用水均为去离子水。

1.2 合成方法

在 250 mL 三口圆底烧瓶中分别加入 4.0 g P123 和 150 mL $1.6\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液,内部温度设在 $35\ ^\circ\text{C}$, $350\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 电动搅拌 8 h 后,加入 1.0 g 均三甲苯,计时 $t(5、10、15、20、30、60\ \text{min})$ 后,恒压滴入 8.5 g 正硅酸四乙酯。反应 20 h 后,将反应器置于 $130\ ^\circ\text{C}$ 陈化一段时间,冷却过夜。抽滤,并用大量蒸馏水和无水乙醇洗至滤液为无色为止,得到白色产物, $550\ ^\circ\text{C}$ 高温煅烧 6 h, 所得样品分别标记为 a~f。

2 结果与讨论

2.1 XRD 衍射表征

图 1a~f 是所获囊泡材料(实验选择 TMB 与 TEOS 的投料时间间隔 t 依次为 5、10、15、20、30、60 min 的条件合成)的 XRD 小角衍射图。结果显示,在反应过程中加入 TMB 后较短的时间里加入 TEOS, 所得材料的 XRD 分析没有显示出任何衍射峰,表明此时材料的结构是无序的,如图 1 中的 a 和 b($t=5、10\ \text{min}$)。当 $t\geq 15\ \text{min}$ 时(如图 1 中 b~d), XRD 分析显示在 $1.2^\circ<2\theta<1.5^\circ$ 有一个很小的衍射峰出现,这说明材料在某一程度出现了结构的转变,但具体还不能说明转变的程度。当 t 达到 30 min(如图 1 所示的 e)时,从衍射谱图上可以看到 $0.5^\circ<2\theta<1^\circ$ 和 $1^\circ<2\theta<1.5^\circ$ 至少出现了 2 个不太明显的峰(100 和 110),这是典型的层状囊泡结构^[18],更进一步说明了

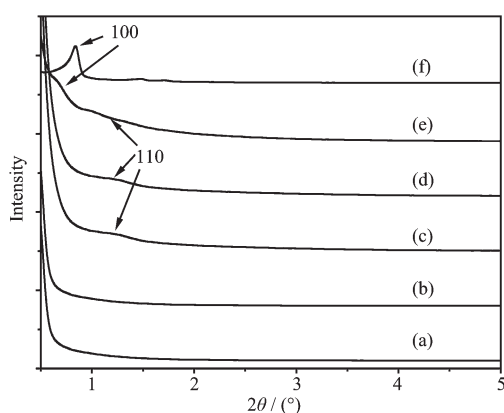


图1 介孔二氧化硅囊泡材料样品 a~f 的 XRD 图

Fig.1 Low-angle XRD patterns of mesoporous silica vesicle sample a~f

材料结构的转变。当 t 延长至 60 min(图 1f)时介孔二氧化硅囊泡材料至少出现了一个比较明显的特征 d_{100} 衍射峰, 这表明了介孔囊泡材料在一定程度上具有有序结构。从 XRD 衍射测试结果可以看出, 随着投料时间间隔的延长, 介孔结构逐渐由无序向局部有序转变。

2.2 TEM 表征

图 2 显示的是对应 XRD 图中的 a~f 各样品的

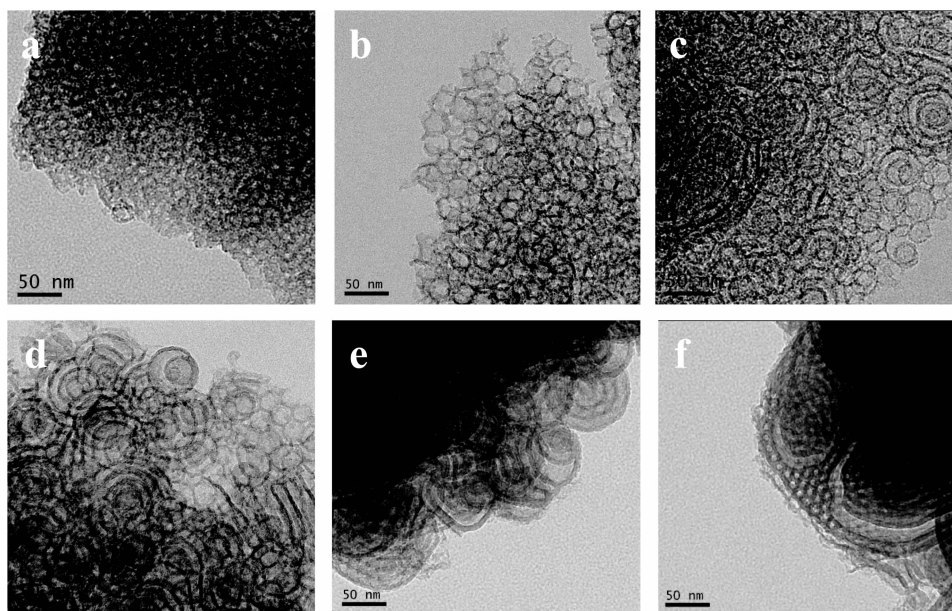


图2 介孔二氧化硅囊泡材料样品 a~f 的 TEM 图

Fig.2 TEM images of mesoporous silica vesicle sample a~f

2.3 N₂ 吸附/脱附表征

不同结构的二氧化硅囊泡材料的孔结构参数分析如图 3 所示, 这是根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型^[21]计算分析的结果, 各样品的比表面积、孔径和孔容也列于表 1。从图 3 N₂ 吸附/脱附曲线形

高分辨透射电镜图。通过 TEM 测试可以直观的观察到样品结构发生的巨大变化, 由无序结构(a 和 b)→单层囊泡结构(b)→单层和多层囊泡结构(d)→多层囊泡结构(e), 到投料时间间隔延长至 60 min 时出现了部分有序的结构, 这与 XRD 所得结果基本吻合。从图 2 可以看出在 t 为 10 min 左右大孔径单层囊泡结构就已经形成, 说明有机溶剂 TMB 的扩孔作用很快, 可能与其用量少也有关系。随着 t 的延长, 逐渐形成单层和多层囊泡结构的混合物 (c 和 d), 出现的多层囊泡其层间距相对较均匀, 在 15 nm 左右。而当 $t \geq 30$ min 时单个小囊泡消失了, 逐渐融合形成直径在 500 nm~1 μ m 甚至更大的多层囊泡结构, 如图 2e, 最后这些囊泡结构之间进一步作用形成了部分有序的大块结构, 如图 2f 所示。TEM 结果进一步表明, 随着投料时间间隔的延长, 无序的介孔结构逐渐被诱导形成局部有序的多层囊泡结构。通常在合成二氧化硅时, 不可避免的会发生聚合现象导致材料团聚, 这主要是因为二氧化硅表面的硅羟基之间的作用^[20]。而 Zhou 等^[14]提出的囊泡结构之间的融合作用似乎更能解释这一实验现象。

状和特征可以看出, 各曲线均呈现 IV 型特点并带有典型 H1 型迟滞环, 这些说明材料具有介孔固体的特征。

通常我们说孔径大小实际是孔径分布曲线的最可几孔径 (孔径分布的峰值, 出现概率最多的孔

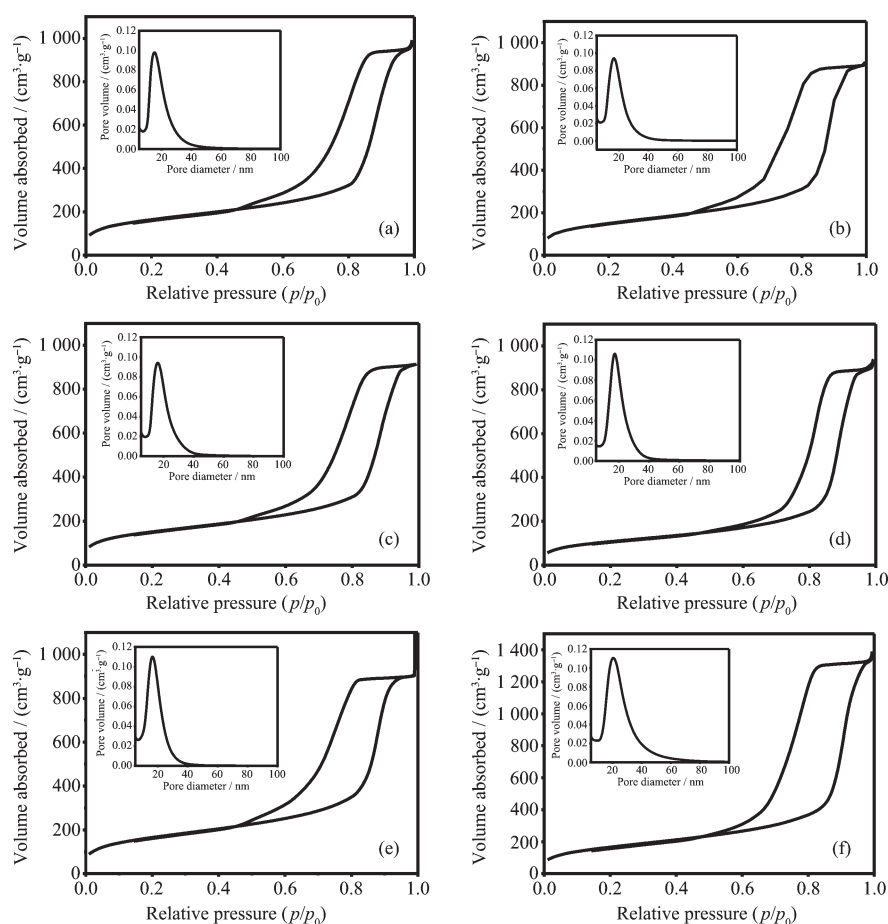
图 3 样品 a~f 的 N_2 吸附/脱附等温线和 BJH 孔径分布图

Fig.3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and the BJH pore size distributions (insets) of a~f samples

表 1 介孔二氧化硅样品 a~f 的结构参数

Table 1 Structural parameters of mesoporous silica sample a~f

Sample	t / min	D_p / nm	d_{100} / nm	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
a	5	15.1	—	564	1.52
b	10	16.6	—	524	1.43
c	15	16.1	—	527	1.44
d	20	17.3	—	477	1.46
e	30	16.3	13.4	576	1.43
f	60	19.6	10.5	592	2.17

径), 从图 3 可以看到各样品的孔径分布相对比较窄, 从 TEM 也可以看到各样品的孔结构分布基本较均匀。BJH 法计算出 a 样品的平均孔径大约有 15 nm, 但是 TEM 显示 a 与 b~f 不一样是无序的多孔结构, 可能是体系中还未来得及被表面活性剂增溶的 TMB 影响了 TEOS 在表面活性剂表面的水解缩聚导致的。从图 3f 可以看出等温吸附线的迟滞环相对其他各样品的要宽一些, 这可能与形成的多级结构有关, 同时根据 XRD 数据计算 $t=30 \text{ min}$ 延

长至 60 min 时, 多层结构的层间距($2d/1.732$)由 15 nm 降为 12 nm 左右, 这与 TEM 测量结果基本吻合。我们推测可能是在实验中 TMB/P123 的比例较小(质量比为 0.25), 经过 60 min 左右的反应 TMB 基本被完全增溶, 此时表面活性剂胶束外层的 PPO 亲水端与内层形成的二氧化硅层存在一个作用, 大量的表面活性剂胶束又聚集在二氧化硅囊泡层的外围, 同时体相的无机硅源再水解聚合形成了外围硅壁, 经煅烧得到了如图 3f 的结构。需要指出的是, 根

据 BJH 计算出的 f 样品的孔径大小与 TEM 测试出的结果有出入,这可能是 BJH 算法本身的局限所致。

2.4 结构转变机制探讨

实验结果表明,TMB 与 TEOS 的投料时间间隔对介孔二氧化硅材料结构的转变产生至关重要的影响,根据本实验结果推测材料结构转变按示意图 4 的方式进行。在二氧化硅材料形成过程中表面活性剂与无机硅源的协同作用是形成不同结构介孔二氧化硅材料的关键,当 TMB 与 TEOS 的投料时间间隔 $t \leq 10$ min 时,TMB 被增溶的时间较短,加入无机硅源与表面活性剂之间遵从 CVT 机制快速水解

聚合生成单层囊泡结构,由于二氧化硅表面的硅羟基作用,这些单层囊泡结构会进一步融合聚沉形成多层囊泡结构,期间可能有单层与多层囊泡共存的过渡态,从 TEM 测试结果也可以证明这个过渡态的存在。而在 TMB 用量有限的体系中,随着 TMB 被表面活性剂完全增溶,表面活性剂胶束的亲水端又会聚集在内层形成二氧化硅层,从而形成有序结构与囊泡结构共存的状态,主要是 CVT 与 CFM 作用机制共存的结果,这一共存状态虽在早期研究中也曾被提到^[22-23],但作用途径大不相同,所得材料结构也大不相同。这一实验结果也表明,投料时间间隔的改变最终也会影响介孔结构的形成机理。

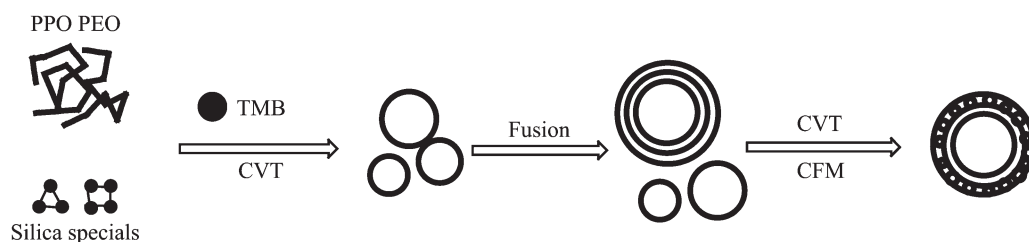


图4 多室二氧化硅囊泡材料可能的形成示意图

Fig.4 Schematic diagram of the proposed mechanism for the formation of multilamellar vesicle silica or multilamellar vesicle-like silica

3 结 论

本文所涉及的材料合成基本是按照 SBA-15 的合成步骤进行,唯一不同的是加入了 TMB 并控制了投料的时间间隔,最终实现介孔二氧化硅材料结构的调变。研究结果证明 TMB 在二氧化硅材料的合成过程中不仅起到了扩孔的作用,也会导致相转变,通过对材料结构转变机理的简单探讨,得出大孔径囊泡结构的 CVT 机制与介孔有序结构的 CFM 机制在同一体系中是可以共存的,简单地改变投料时间间隔也会影响介孔结构的形成机理。该研究为合成具有分级结构的介孔材料提供了新思路。

参考文献:

- [1] YU Wang-Lin(于网林), ZHAO Guo-Xi(赵国玺). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **1996**,**6**:21-25
- [2] Sujatha J, Mishra A K. *J. Photochem. Photobio. A*, **1997**, **104**:173-178
- [3] Merdan T, Kopecek J, Kissel T. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2002**,**54**:715-758
- [4] Segota S, Tezak D. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**,**121**(1/2/3):51-75
- [5] Antonietti M, Forster S. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(16):1323-1333
- [6] Singh K P, Panwar P, Kohli P, et al. *J. Biomed. Nanotechnol.*, **2011**,**7**:60-62
- [7] Liu F, Yuan P, Wan J J, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2011**,**11**:5215-5222
- [8] Valérie Lebre, Laurence Raehm, et al. *J. Biomed. Nanotechnol.*, **2010**,**6**:176-180
- [9] XIE Lin-Yan(解林燕), LI Qun-Yan(李群艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(10):1756-1760
- [10] LI Wen-Li(李文丽), ZHANG Rui-Feng(张瑞丰), WANG Wen-Qin(王文钦), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(8):503-1506
- [11] Wang H N, Zhou X F, Yu M H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(50):15992-15993
- [12] Yu M H, Zhang J, Yuan P, et al. *Chem. Lett.*, **2009**,**38**(5):442-443
- [13] Yang B, Edler K, Guo C, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**,**131**:21-27
- [14] Zhou G W, Chen Y J, Yang J H, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**:2839-2844
- [15] Zhang Y, Yu M H, Zhou L, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:6238-6243

- [16]Chen Y L, Chen Y X, Li Y, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2011**,**11**:4073-4078
- [17]Wang H N, Wang Y H, Zhou L, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**(4):613-617
- [18]ZHOU Wen-Ting(周文婷). *Thesis for the Master of Xiamen University*(厦门大学硕士论文). **2007**.
- [19]Fan J, Yu C Z, Wang L M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:12113-12114
- [20]Huang L, Wang Z, Sun J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:3530-3531
- [21]Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**,**73**:373-380
- [22]YU Mei-Hua(余美花). *Thesis for the Master of Fudan University*(复旦大学硕士论文). **2008**.
- [23]Gu X, Li C L, Liu X H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**: 6472-6479