

阶层多孔二氧化硅块体材料的制备与表征

郭兴忠 单加琪 丁 力 于欢 章肖祺 杨 辉*

(浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘要: 以正硅酸甲酯(TMOS)为前驱体、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸为催化剂、聚环氧乙烷(PEO, 分子量为 10 000)为相分离剂、环氧丙烷(PO)为凝胶促进剂、十二烷基硫酸钠(SDS)为造孔剂, 采用溶胶-凝胶伴随相分离制备阶层多孔二氧化硅块体材料, 利用差热分析(DTA)、热重分析(TG)、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、 N_2 吸附/脱附装置等测试技术对所制得的阶层多孔块体进行了表征, 探究造孔剂 SDS 对大孔和介孔结构的影响机理。研究表明: SDS 在凝胶过程中以胶束的形式进入到骨架中形成介孔孔道; 当 SDS 为 0.21 g 时, 块体材料的阶层多孔结构最优, 大孔孔径为 $1\sim 3 \mu\text{m}$, 介孔孔径为 $4\sim 5 \text{ nm}$, 比表面积为 $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 800°C 热处理后, 大孔结构和骨架上的介孔基本保持, 比表面积仍能达到 $421 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 体现出良好的热稳定性。

关键词: 溶胶-凝胶; 相分离; 氧化硅; 多孔块体; 造孔剂

中图分类号: O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)04-0635-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.118

Preparation and Characterization of Hierarchically Porous Silica Monoliths

GUO Xing-Zhong SHAN Jia-Qi DING Li YU Huan ZHANG Xiao-Qi YANG Hui*

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Hierarchically porous SiO_2 monoliths were prepared via sol-gel process accompanied by phase separation with tetramethoxysilane (TMOS) as precursor, poly (ethylene oxide) (PEO) as phase separation inducer, propylene oxide (PO) as gelation agent, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hydrochloric acid as catalyst, and twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) as mesopore forming agent. The resultant monoliths were characterized by differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry (TG), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and nitrogen adsorption/desorption analysis, and the effects of SDS on the macroporous and mesoporous structure of the monoliths were investigated. The results show that the SDS uniformly distributes into the skeletons in the form of micelles, which leads to the formation of mesopores. When SDS is 0.21 g, the optimum hierarchically porous structure is obtained with macropore size of $1\sim 3 \mu\text{m}$, mesopore size of $4\sim 5 \text{ nm}$, and BET specific surface area as high as $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. After heat treatment at 800°C , macroporous structure and mesopores on the skeleton basically remain, and the BET specific surface area still maintains at $421 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, which indicates good thermal stability.

Key words: sol-gel; phase separation; silica; porous monolith; pore forming agent

0 引 言

阶层多孔材料(Hierarchically Porous Materials)

则是指一类同时分布有大孔、介孔和微孔的梯度多孔结构、外观呈块体状的固体材料^[1]。阶层多孔材料的大孔结构对其它物质或分子扩散到骨架活性点

收稿日期: 2014-10-07。收修改稿日期: 2015-01-19。

国家自然科学基金(No.51372225)和浙江省自然科学基金(No.LY13B010001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yanghui@zju.edu.cn. Tel: 0571-87951408

至关重要,而骨架上存在的介孔和微孔的尺寸和形状又对其他物质或分子的选择性及其相互反应起到关键作用。由于阶层多孔材料拥有优越的孔表面特性以及块体状的外观形貌,有望克服目前粉末、薄膜状多孔材料存在的孔径分布单一、物质快速输送与高表面活性不兼容、多孔材料使用不方便等诸多问题,在分离、吸附、过滤、催化等重要领域展现出广阔的应用前景,已成为多孔材料及块体材料的研究热点^[2-4]。

由于阶层多孔块体不仅具有三维贯通网状的大孔,而且,骨架上还拥有丰富的微孔和介孔,使阶层多孔块体具有相当高的比表面积,因此阶层多孔块体有望用于液相色谱和催化剂载体。特别是在液相色谱领域,阶层多孔块体制备的色谱柱相较普通颗粒色谱柱具有更高的宏孔体积分数,更高的渗透系数,因而具有更高的分离效率,在高速液相色谱(HPLC)和超高效液相色谱(UPLC)有重要的应用前景^[5]。

溶胶-凝胶伴随相分离是新兴的多孔块体制备技术,具有湿化学高纯制备、无模板制备大孔块体、可构造共连续、精细阶层多孔结构、高比表面积、化学成分及显微结构均匀等优点,已成为制备多孔块体材料最有效的方法之一^[6]。目前,该方法主要集中在大孔块体材料的制备上,在阶层多孔块体材料的制备上还未见报道。分析认为,要获得阶层多孔材料,有效途径是在凝胶体系中加入造孔剂,利用造孔剂在原有的大孔骨架上构造介孔结构,从而形成阶层多孔结构。因此,选用合适的造孔剂是阶层多孔块体材料的制备的关键。研究表明,表面活性剂 SDS 能够调节 ZnO 多孔纳米块体的孔径分布和比表面积,获得孔径均匀的 ZnO 多孔纳米块体材料^[7]。

因此,本文在溶胶-凝胶伴随相分离制备大孔块体材料的基础上,添加十二烷基硫酸钠(SDS)作为造孔剂,尝试制备了阶层多孔二氧化硅块体材料,测试了所制备的阶层多孔块体的宏观和微观结构特性,并探讨了十二烷基硫酸钠的作用机理。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

所用试剂都为分析纯试剂,正硅酸甲酯(tetramethoxysilane, TMOS, $\geq 98\%$)用作硅源,聚氧化乙烯(poly(ethylene oxide), PEO, 分子量为 10 000, $\geq 99\%$)用作相分离诱导剂,环氧丙烷(propylene oxide, PO, $\geq 99.5\%$)用作凝胶促进剂,十二烷基硫酸

钠(Sodium dodecyl sulfate, SDS, $\geq 98.5\%$)用作造孔剂。试剂均购于美国 Aldrich sigma 公司。标准盐酸溶液(hydrochloric acid, HCl, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)为催化剂,购于阿拉丁试剂(上海)有限公司,无水乙醇(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 阶层多孔氧化硅块体制备

按物质的量之比 $n_{\text{PEO}}/n_{\text{TMOS}}=0.0018$,将 0.363 g 聚氧化乙烯(PEO)、3.0 mL 正硅酸甲酯(TMOS)、0.18~0.25 g 十二烷基硫酸钠(SDS)分别加入到 7.2 mL 盐酸溶液中,磁力搅拌至溶液均匀;然后加入 1.375 mL 环氧丙烷搅拌后,置于 40 °C 烘箱中进行凝胶和陈化,陈化 3 d 后,对形成的凝胶用无水乙醇替换溶剂 3 次;然后将处理过的凝胶在烘箱中 60 °C 干燥,干燥后即可制得阶层多孔二氧化硅块体材料。

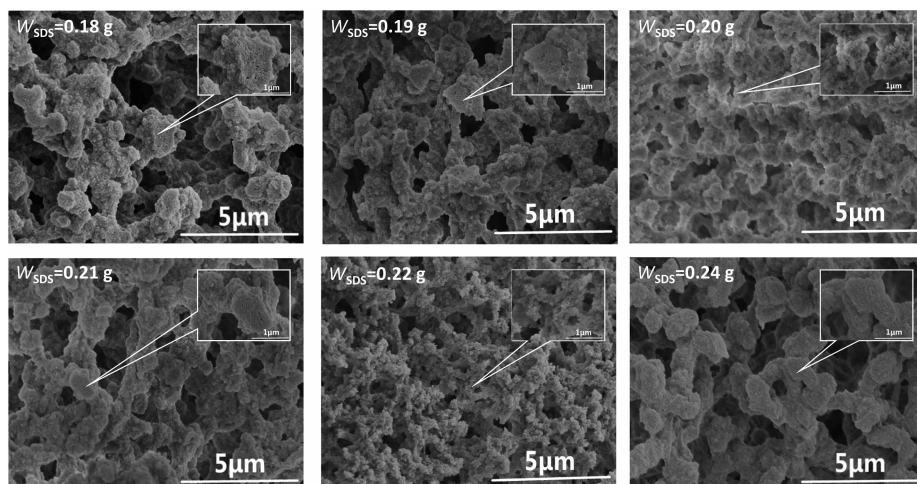
1.3 测试方法

采用扫描电子显微镜(SIRON-100, FEI 公司,美国)分析试样断面的微观形貌,采用氮吸附-脱附装置(AUTOSORB-1-C, Quantachrome 公司,美国)分析试样的吸附-脱附等温线,并通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)和 Barrett-oyner-Halenda(BJH)模型分别计算所测试样的比表面积和孔径分布,采用高温差热分析(CRY-2、CRY-2P)和高温微量热天平(WRT-3P)分析试样在升温过程中的吸放热过程和热失重过程,采用傅里叶变换红外光谱仪(VECTOR 22)分析试样的热处理前后的组成变化。

2 结果与讨论

2.1 阶层多孔块体的显微结构

图 1 是不同十二烷基硫酸钠(SDS)添加量下 SiO_2 凝胶干燥后的微观形貌。从图 1 看出,随着 SDS 添加量的增加, SiO_2 块体的大孔孔径也没有发生特别明显的改变,基本都在 1~3 μm 左右。这说明加入的 SDS 不会影响二氧化硅凝胶的相分离过程,也不会使二氧化硅凝胶产生二次分相,进一步证明二氧化硅凝胶的相分离作用主要来自聚氧化乙烯。但可以看出,SDS 加入使得骨架变得粗糙,其原因可能是 SDS 形成胶束进入骨架导致出现了一定的介孔结构。图 1 右上角插图是对应 SDS 添加量下 SiO_2 多孔块体骨架的微观结构。从插图中可以看出,加入 SDS 后, SiO_2 多孔块体骨架上产生了介孔结构;随着 SDS 添加量的变化, SiO_2 多孔块体骨架上的介孔结构的变化规律不明显,其中 SDS 为 0.21 g 的介孔数量较其他样品多一些,且分布较均匀。

图1 不同 SDS 添加量下 SiO₂ 多孔块体的 SEM 照片Fig.1 SEM images of porous SiO₂ monoliths with different SDS contents

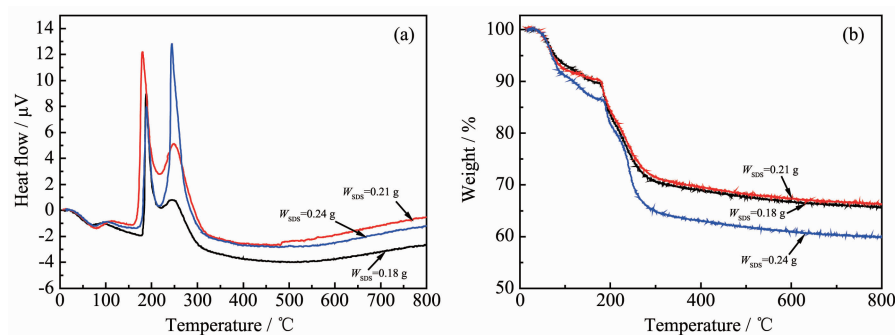
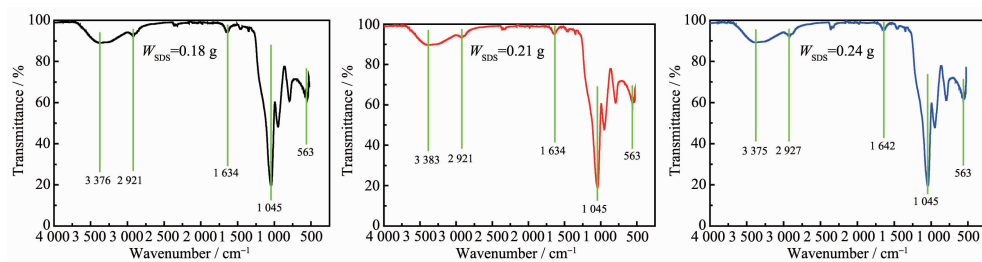
2.2 阶层多孔块体的 DTA 分析

图2是不同 SDS 添加量下 SiO₂ 多孔块体的差热曲线和热失重曲线。从图2中看出,在 80 °C 附近有一个小的吸热峰,同时失重曲线明显下降,主要是吸附水的挥发所致。在 200 °C 附近,有一个大而尖锐的放热峰,失重曲线也出现明显下降,这主要是由 PEO 及 PO 开环产物的分解放热所致,表明 PEO 进入到了凝胶网络的骨架中;而且,该特征峰并未随 SDS 添加量的增加而明显改变,这是因为体系中 PEO 和 PO 的用量是恒定的。在 250 °C 附近,也有一

个放热峰,且该放热峰随 SDS 加入量的增加而变得尖锐,同时失重曲线的降幅也随着 SDS 加入量的增加而增加,这主要是 SDS 中的十二烷基分解放热所致。同时,进一步说明在相分离区域中,SDS 也主要进入凝胶网络结构的骨架(固相)中,而没有进行溶剂相(水相)中。从图2中还可以看出,进入骨架中的 PEO、SDS 需要在 400 °C 热处理才能完全去除。

2.3 阶层多孔块体的 IR 分析

图3是不同 SDS 添加量下 SiO₂ 多孔块体的红外吸收谱。从图3中可以看出,在 470 和 1 110 cm⁻¹

图2 不同 SDS 添加量下 SiO₂ 多孔块体的差热(a)、热失重(b)曲线Fig.2 DTA (a), TG (b) curves of porous SiO₂ monoliths with different SDS contents图3 不同 SDS 添加量下 SiO₂ 多孔块体的红外吸收谱Fig.3 Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy spectra of porous SiO₂ monoliths with different SDS contents

附近的吸收峰是 SiO_2 的 Si-O 特征峰, 1 630 和 3 435 cm^{-1} 的吸收峰是 O-H 弯曲振动特征峰。在 2 838~2 971 cm^{-1} 有一个小的吸收峰, 主要是 PEO 和 SDS 的 C-H 不对称和对称伸缩振动特征峰。这进一步说明 PEO 吸附进入在 SiO_2 多孔块体的骨架中。不同 SDS 添加量的 SiO_2 多孔块体的红外图谱上的吸收峰基本没有变化, 说明 SDS 的量对块体的组成和 PEO 在 SiO_2 表面吸附行为基本没有影响, 即 SDS 不与基体发生反应, 这与 SEM 分析相一致。

2.4 阶层多孔块体的 BET 分析

从图 1 中看出, SDS 添加量为 0.21 g 时多孔块体的阶层多孔结构较为明显, 为了比较研究, 我们分析了 0.18、0.19、0.20、0.21 和 0.24 g 5 个样品的 N_2 吸附-脱附特性。图 4 是不同 SDS 添加量多孔块体的氮吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布。从图 4 中看出, 根据 IUPAC 定义, 由于图中等温线在分压接近于 0 处没有出现较高吸附同时在分压 0.2~0.5 附近也没有出现陡然上升的趋势, 因此添加 SDS 样品的等温线既非典型的 IV 型等温线, 也非典型的 I 型等温线, 但图中等温线存在 H4 型迟滞环, 表明多孔块体的骨架中存在微孔的同时也存在一定量的介孔^[8]。相对而言, SDS 添加量为 0.21 g 的样品更接

近 IV 型, 而 SDS 添加量为 0.18 和 0.24 g 的 2 个样品更接近 I 型。

从 BJH 曲线发现, 块体材料的介孔尺寸主要在 4~5 nm 之间, 这主要是 SDS 以胶束的形式进入到孔骨架所致。同时结合图 4 和表 1 发现, 随着 SDS 添加量增加, 块体材料的比表面积先增加后减小, SDS 添加量为 0.21 g 时达到最大值, 这应该是与不同添加量下 SDS 所产生的胶束形状有关。当 SDS 添加量为 0.18 g 时, SDS 在溶液中形成的胶束形状主要呈粗短的棒状或者球型, 进入骨架多形成封闭介孔, SDS 添加量增至 0.21 g 左右时, 溶液中形成的胶束形状主要呈弯曲变形的蠕虫状, 有利于共连续介孔形成, 而当 SDS 添加量继续增至 0.24 g 时, 溶液中形成的胶束形状很可能主要呈层状, 不利于共连续介孔形成。

2.5 阶层多孔块体的热处理

图 5 是 SDS 添加量为 0.21 g 经 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的 SEM 照片及 IR 图谱。从图 5 中 IR 图谱看出, 热处理后 3 356、1 644 cm^{-1} 附近的 O-H 弯曲振动特征峰和 2 921 cm^{-1} 附近 C-H 不对称和对称伸缩振动特征峰基本消失, 应该由于吸附在 SiO_2 表面的 PEO 和作为胶束进入骨架的 SDS 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处

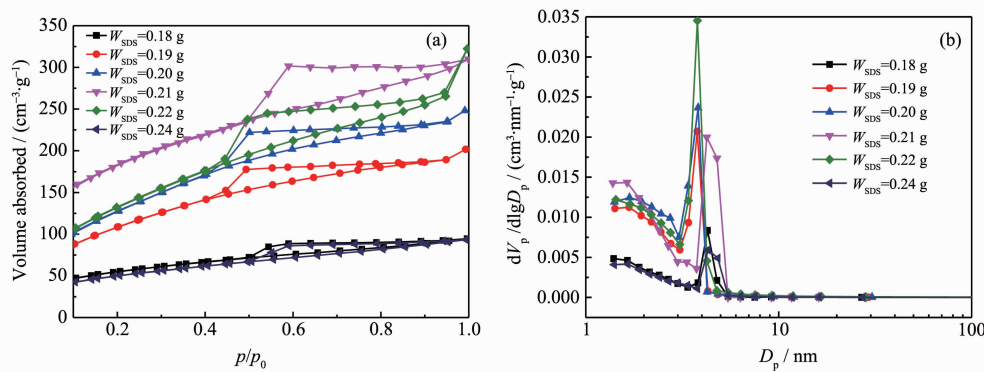


图 4 不同 SDS 加入量下 SiO_2 多孔块体的氮吸附等温线(a)和 BJH 孔径分布(b)

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and BJH pore size distribution (b) of porous SiO_2 monoliths with different SDS contents

表 1 不同 SDS 加入量 SiO_2 块体材料孔结构特征

Table 1 Pore structures of SiO_2 bulk materials with different SDS contents

$W_{\text{SDS}} / \text{g}$	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm	Microporous volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Specific surface area of micropore / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
0.18	196	0.146 4	3.0	0.032 4	54
0.19	398	0.312 1	3.1	0.024 9	27
0.20	471	0.383 8	3.3	0.000 0	0
0.21	650	0.479 1	2.9	0.127 3	192
0.22	491	0.498 5	4.0	0.015 8	9
0.24	179	0.144 6	3.2	0.025 8	32

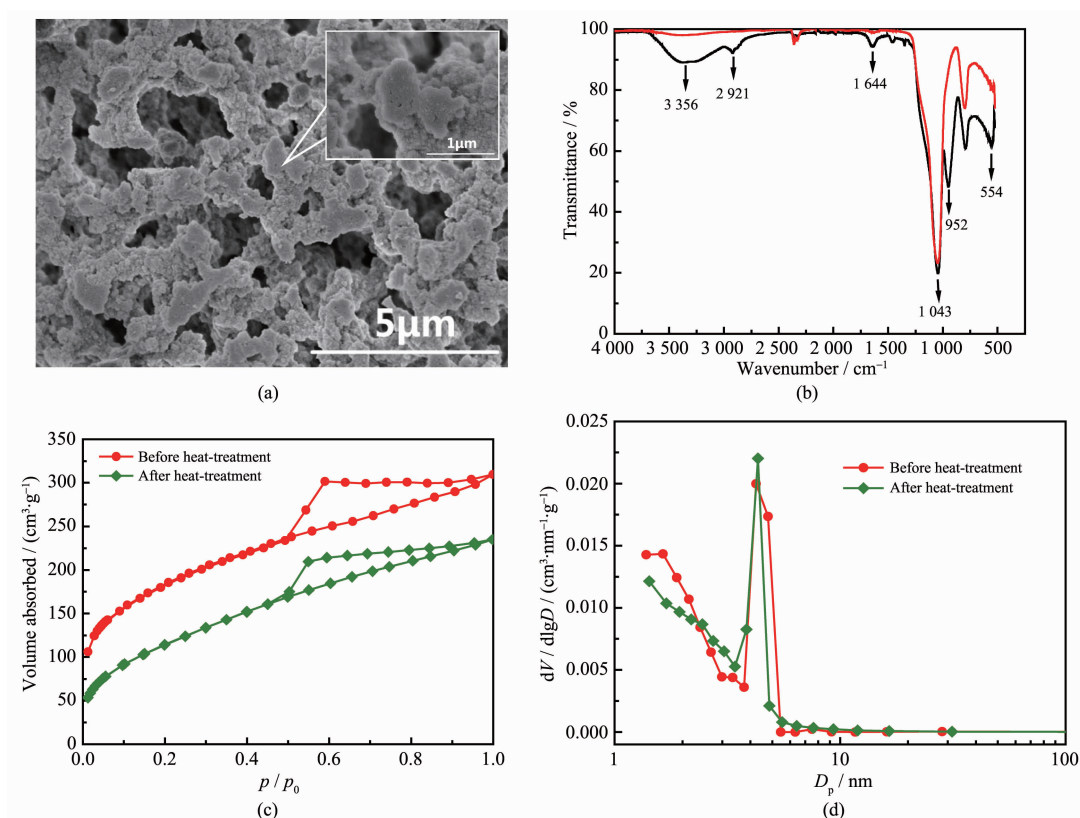


图5 SDS添加量为0.21 g下多孔SiO₂多孔块体800 °C热处理后的SEM照片(a)和IR图谱(b)以及SiO₂多孔块体的氮吸附等温线(c)和BJH孔径分布(d)

Fig.5 SEM image (a) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy spectra (b) of porous SiO₂ monoliths with 0.21 g SDS after 800 °C heat treatment and N₂ adsorption-desorption isotherms (c) and BJH pore size distribution (d) of porous SiO₂ monoliths with different SDS contents after 800 °C heat treatment

表2 800 °C热处理前后SiO₂块体材料孔结构特征

Table 2 Pore structures of SiO₂ bulk materials before and after 800 °C heat treatment

	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (mL·g ⁻¹)	Average pore diameter / nm	Microporous volume / (mL·g ⁻¹)	Specific surface area of micropore / (m ² ·g ⁻¹)
Before heat treatment	650	0.479 1	2.9	0.127 3	192
After heat treatment	421	0.363 5	3.4	0	0

理以后分解导致的,从而得到更纯的SiO₂多孔块体。将图5(a)中的SEM照片和图1(b)中的SEM照片对比,发现SDS添加量0.21 g样品经过热处理后大孔的孔道没有明显的变化,而介孔的孔道变得更加明显,介孔的数量较热处理前减少。同时分析图5(c)、(d)发现0.21 g样品热处理前后比表面积减小,中孔孔径基本不变,很大程度上是由于热处理温度较高,骨架收缩变得更加致密。因此800 °C热处理之后,SDS添加量为0.21 g的样品大孔结构和骨架上的介孔能基本保持,而微孔基本消失,比表面积仍保持在421 m²·g⁻¹(见表2),介孔尺寸基本不变,保持在4~5 nm左右,表现出良好的热稳定性。

图6是热处理前后阶层多孔块体的XRD谱图,从图6中看出,对比800 °C热处理前后样品的XRD曲线发现,两者的衍射峰宽度都较宽,说明800 °C热处理后的氧化硅块体是无定形或纳米晶结构。

2.6 十二烷基硫酸钠的作用机理

十二烷基硫酸钠(Sodium dodecyl sulfate)是一种阴离子表面活性剂,属于硫酸酯类表面活性剂的典型代表,简称SDS,由憎水的直链十二烷基基团和亲水的硫酸钠基团构成,随着SDS添加量的增加,溶液内部表面张力增加,SDS分子聚集形成胶束,同时SDS胶束的形状也会发生不同程度的变化,如图7所示^[9]。陈宗淇等提到当表面活性剂浓度大于

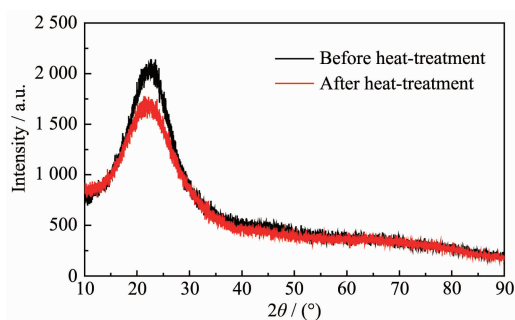


图 6 800 °C 热处理前后 SiO₂ 块体材料 XRD 图

Fig.6 X-ray diffraction patterns of SiO₂ monoliths before and after 800 °C heat-treatment

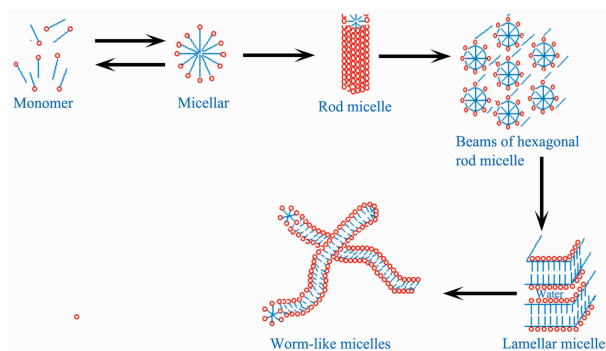


图 7 十二烷基硫酸钠形成胶束示意图^[9]

Fig.7 Image of the formation of Sodium dodecyl sulfate micellar^[9]

临界胶束浓度 CMC 值时, 表面活性剂自发聚集成胶束。如果体系中不含添加剂, 表面活性剂浓度大于第一 CMC 浓度不多时, 一般为球型; 表面活性剂浓度大于 10 倍 CMC (即第二 CMC) 时, 往往有棒状、盘状、绕性的蠕虫状胶束等不规则胶束形成。若体系中存在添加剂, 如无机盐等, 即使表面活性剂浓度小于第二 CMC 也有可能形成不对称胶束^[9-10]。

在本实验中, SDS 添加量为 0.21 g 时, 体系溶液体积为 10.2 mL, 物质的量浓度约为 0.071 4 mol·L⁻¹, 已知 SDS 的 CMC 为 0.008 mol·L⁻¹^[11], 因此本实验的 SDS 浓度大约为 9 倍 CMC, 又由于溶液中加入的 HCl 和 SDS 作用导致溶液中存在 Na⁺和 Cl⁻, 即存在少量无机盐, 虽然 SDS 浓度只是 9 倍 CMC 也形成了弯曲交错的蠕虫状胶束, 而这些蠕虫状胶束在反应过程中进入到骨架中, 形成了共连续的介孔。

3 结 论

(1) 造孔剂十二烷基硫酸钠(SDS)对二氧化硅多

孔块体的大孔结构没有明显的变化, 但骨架变得更加粗糙, 说明是 SDS 形成胶束进入骨架导致出现了一定的介孔结构。

(2) 随着 SDS 添加量增加, 块体材料的比表面积出现先增大后减小的现象, 当 SDS 添加量为 0.21 g 时, 块体材料比表面积最大, 中孔孔径分布最集中, 介孔分布最均匀, 介孔极有可能形成共连续孔道, 可以在常温常压下制备出具有高比表面积的阶层多孔氧化硅块体, 其比表面积为 650 m²·g⁻¹, 大孔孔径为 1~3 μm, 介孔孔径为 4~5 nm。

(3) 对 SDS 添加量为 0.21 g 的多孔块体样品进行 800 °C 热处理发现, 样品大孔结构和骨架上的介孔基本保持, 比表面积仍保持在 421.1 m²·g⁻¹, 介孔尺寸基本不变, 保持在 4~5 nm 左右, 表现出良好的热稳定性。

参考文献:

- [1] Amatani T, Nakanishi K, Hirao K, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*:2114-2119
- [2] Nakanishi K, Tanaka N. *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*:863-873
- [3] Svec F, Huber C G. *Anal. Chem.*, **2006**, *78*:2100-2107
- [4] LI Wen-Yan (李文彦). *Thesis for the Doctorate of Zhejiang University* (浙江大学博士论文), **2013**.
- [5] BAO Xiao-Ling (鲍笑岭), XU Xu (许旭). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2005**, *33*(11):1653-1658
- [6] GUO Xing-Zhong (郭兴忠), LI Wen-Yan (李文彦), ZHU Yang (朱阳), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2013**, *29*(3):646-652
- [7] LI Mei (李梅), SUN Hai-Yan (孙海燕), LIU Xiu-Ling (刘秀琳), et al. *J. Shandong Univ.* (山东大学学报), **2007**, *42*(3):47-51
- [8] XU Ru-Ren (徐如人), PANG Wen-Qin (庞文琴), YU Ji-Hong (于吉红), et al. *Molecular Sieve and Porous Material Chemistry* (分子筛与多孔材料化学). Beijing: Science press, **2004**.
- [9] CHEN Zong-Qi (陈宗淇), WANG Guang-Xin (王光信), XU Gui-Ying (徐桂英). *Colloid and Interface Chemistry* (胶体与界面化学). Beijing: Higher Education Press, **2001**.
- [10] LI Zhong-Chun (李中春), ZHOU Quan-Fa (周全法). *Rare Metal. Mat. Eng.* (稀有金属材料与工程), **2010**, *39*(6):1050-1053
- [11] SONG Gen-Ping (宋根萍), GUO Rong (郭荣). *J. Yangzhou Teach. Coll.* (扬州师院学报), **1995**, *15*(4):31-36