

三维有序大孔-介孔二氧化硅的可控制备及表征

王有和^{1,2} 寇 龙² 孙洪满^{1,2} 历 阳² 邢 伟^{1,2} 阎子峰^{*,2}

(¹ 中国石油大学(华东)理学院, 青岛 266580)

(² 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 青岛 266580)

摘要: 以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)胶晶为大孔模板、嵌段共聚物 P123 为介孔模板, 利用双模板剂法进行了三维有序大孔-介孔二氧化硅材料的制备研究。采用 SEM、TEM、低角 XRD 以及 N₂ 吸脱附技术对样品进行了表征。结果表明, 通过简单的调控 PMMA 胶晶模板的组装过程, 就可以调变合成材料中的大孔结构, 从而轻松地实现可控的制备出具有网状或者层状结构的三维有序大孔-介孔二氧化硅材料, 并提出了其可能的形成机理。此外, 所制备的三维有序大孔-介孔二氧化硅样品均具有较大的 BET 比表面积(>550 m²·g⁻¹), 大孔孔径 200 nm 左右, 介孔孔径分布集中于 3.5 nm 左右。

关键词: 层状; 双模板剂; 有序大孔-介孔结构; 二氧化硅

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)05-0947-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.121

Controllable Preparation and Characterization of Three-Dimensionally Ordered Macro-Mesoporous Silica Monolith

WANG You-He^{1,2} KOU Long² SUN Hong-Man^{1,2} LI Yang² XING Wei^{1,2} YAN Zi-Feng^{*,2}

(¹School of Science, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266555, China)

(²State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, Key Laboratory of Catalysis, CNPC, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266555, China)

Abstract: Three-dimensionally (3D) ordered macro-mesoporous silica monolith was prepared via a facile dual-templating technique using self-made poly-(methyl methacrylate) (PMMA) colloidal crystal and triblockcopolymer P123 as templates. The pore structure, surface features of as-prepared samples were characterized by SEM, TEM, low-angle XRD and N₂ adsorption and desorption techniques. The results show that these highly ordered macro-mesoporous silica monoliths have a macropore of about 200 nm, narrowly distributed mesopores (3.5 nm), and high surface area (>550 m²·g⁻¹). These results also indicate that the 3D ordered macro-mesoporous silica monolith with network or layered structure can be prepared controllably by facilely tailoring and controlling the self-assembly process of PMMA colloidal crystal template. The formation mechanism of the 3D ordered macro-mesoporous composites was also proposed.

Key words: layered structure; dual-templating technique; ordered macro-mesoporous structure; silica monolith

当前多孔材料一直是全世界科研工作者关注和研究的重点, 根据国际纯粹和应用化学联合会

(IUPAC)的定义, 多孔材料按其孔径大小可分为微孔(<2 nm)、介孔(2~50 nm)和大孔(>50 nm)材料 3 类。目

收稿日期: 2014-12-05。收修改稿日期: 2015-02-15。

国家自然科学基金(No.U1362202)、山东省自然科学基金(No.ZR2011BQ014)、中央高校基本科研业务费专项资金(No.12CX04093A)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zfyancat@upc.edu.cn, Tel: 0532-86981296

前研究^[1-2]已表明,只要能够将其中任意 2 种或 2 种以上的单级孔材料通过合成的方法复合于 1 种材料中时,它们均可表现出良好的协同作用,避免单一孔结构的缺陷,将是新一代的多孔材料。最近几十年来,已有相当数量有关制备具有大孔-介孔双孔分布的多级孔氧化物材料的文献报道^[3-15]。毫无疑问,这种既包含介孔又包含大孔的多级孔材料在大分子催化^[11]、吸附分离技术^[15-16]、燃料电池电极材料^[17]、生物材料工程^[18]、药物控释系统设备^[19]以及膜反应器^[20]等领域有着巨大的潜在应用价值。

三维有序大孔-介孔二氧化硅材料由于综合了有序介孔材料的高比表面积和大孔网络通道易扩散的优势,以及具有吸附性能好、热稳定性高和化学性质稳定等特点而在催化、吸附分离以及生物医药等领域有着广泛的应用^[15]。早已有相关文献^[13-15]报道制备出了网状(有序大孔与大孔之间相互通过小大孔直接连通)结构的三维有序大孔-介孔氧化硅材料,虽然其大孔连通性以及传质效果较好,但是由于其大孔孔径较大、孔壁较薄,因此导致该材料存在机械强度较差等缺点。除了本课题组之外,目前还未见合成出层状三维有序大孔-介孔硅基氧化物的相关文献报道。本课题组近期在以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)胶晶为大孔模板剂、嵌段共聚物 F127 或 P123 为介孔模板剂合成网状三维有序大孔-介孔氧化铝^[11]和硅铝复合氧化物^[21]的基础之上,通过简单调变 PMMA 胶晶模板的组装过程,首次利用一步法直接且可控的制备出了层状或网状三维有序大孔-介孔二氧化硅等产品,并提出了其形成机理。

1 实验部分

1.1 样品的制备

1.1.1 化学试剂

无水乙醇(AR),浓 HCl(38wt%,AR),过硫酸钾(AR),甲基丙烯酸甲酯(MMA,AR)以及正硅酸四乙酯(TEOS,AR)均购买自国药集团化学试剂有限公司,表面活性剂 Pluronic P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀,AR)购买自 Sigma-Aldrich 公司。蒸馏水为实验室自制。

1.1.2 样品的制备

PMMA 胶晶模板的制备采用文献^[11]报道的方法,唯一的不同之处就是在离心 5 h 的时候分别采取了两种不同的方式:(1)直接连续离心 5 h;(2)间隙式离心 5 h:离心 2 h,休息 2 h,再离心 2 h,再休息 2 h,最后再离心 1 h。制备有序大孔-介孔二氧化

硅的典型过程如下:首先将 1.0 g 的 P123 溶于 16 g 无水乙醇、0.9 g 蒸馏水和 0.1 g 2 mol·L⁻¹ 的 HCl 混合溶液中,密封条件下 40 ℃磁力搅拌 4 h。接着将 2.08 g 的正硅酸四乙酯逐滴滴加到上述溶液中,密封条件下继续搅拌 20 h。然后将 1.4 g 不同离心方式所得到的 PMMA 胶晶微球加入上述已制备的前驱液中,密封条件下 40 ℃继续水浴 10 h 以充分浸透 PMMA 胶晶模板。随后,在敞开条件下 50 ℃水浴继续干燥 24 h 以除去过量的液体。最后,将充分浸润前驱液的 PMMA 胶晶在马弗炉中 550 ℃空气气氛下焙烧 6 h 去除模板剂等,即可得到不同结构形貌的三维有序大孔-介孔二氧化硅材料。其中利用直接连续离心方式制备的 PMMA 做大孔模板剂的样品命名为 NOMMS-1,利用间隙式离心方式所得到的 PMMA 作模板的样品命名为 LOMMS-2。

1.2 样品的表征

采用日立 S4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观测待测样品的表面形貌和颗粒大小。样品经喷金处理后进行观测,采用钨灯丝,工作电压为 5.0 kV,200~7×10⁵ 倍的放大倍数。采用日本电子株式会社生产的 JEM-2100UHR 透射电子显微镜(TEM)观测样品的内部形貌和孔径大小。最高加速电压为 200 kV,放大倍数 2×10³~1.5×10⁶ 倍。样品的低角 X 射线衍射(XRD)分析采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert PRO MPD 衍射仪测定。测试条件为 Cu Kα 辐射(λ=0.154 18 nm),Ni 过滤片,操作电压和操作电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围为 0.5°~5°。N₂ 静态吸附-脱附实验在美国麦克(Micromeritics)公司的 Tristar 3000 型多功能吸附仪上进行。吸附介质为高纯氮气,以液氮为冷阱。比表面积由 BET 法测得,介孔孔径分布以及 1.7~300 nm 之间的累积孔容均采用脱附支利用 BJH 法计算。所有待测样品在测试之前必须经过 300 ℃预处理脱附。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

2.1.1 电子显微镜表征

PMMA 胶晶模板的 SEM 图片如图 1 所示。由图 1 可见,自制的 PMMA 微球颗粒大小均匀,平均尺寸集中在 250 nm 左右,与本课题组早期报道的结果一致^[11]。此外,可以清晰的看到,不管是连续离心还是间隙离心方式所得到的 PMMA 微球聚集体形态周期性都很高,表明通过上述 2 种离心方式均可以

获得均一且有序的高质量胶晶模板。不过,单纯的从 SEM 图片看不出连续离心和间隙离心 2 种方式分别所得到的 PMMA 胶晶模板有明显的区别(由于拍摄部位和角度不同看起来略有区别)。

2 种二氧化硅样品的 SEM 和 TEM 图片分别如图 2 和图 3 所示。从图 2(a)SEM 图片可以看出,样品

NOMMS-1 具有明显的三维网状有序大孔结构,图 2 (c)放大图片清晰显示三维有序大孔结构中的大孔呈现球形形状,并且尺寸介于 200 nm 左右,这与 PMMA 胶晶模板相对应^[11]。与此同时,可以清楚的看到大孔与大孔之间是通过 100 nm 左右的大孔相互联通的,表明 SiO_2 的前驱物进入到原 PMMA 微球的

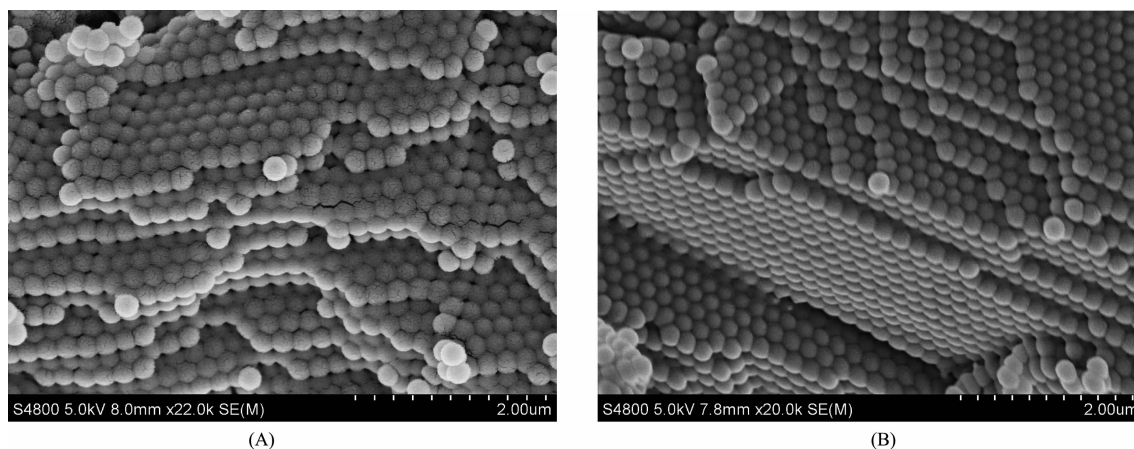


图 1 PMMA 胶晶模板的 SEM 图(A,连续离心;B,间隙离心)

Fig.1 SEM images of PMMA colloidal crystal (A, Continuous centrifugation; B, Intermittent centrifugation)

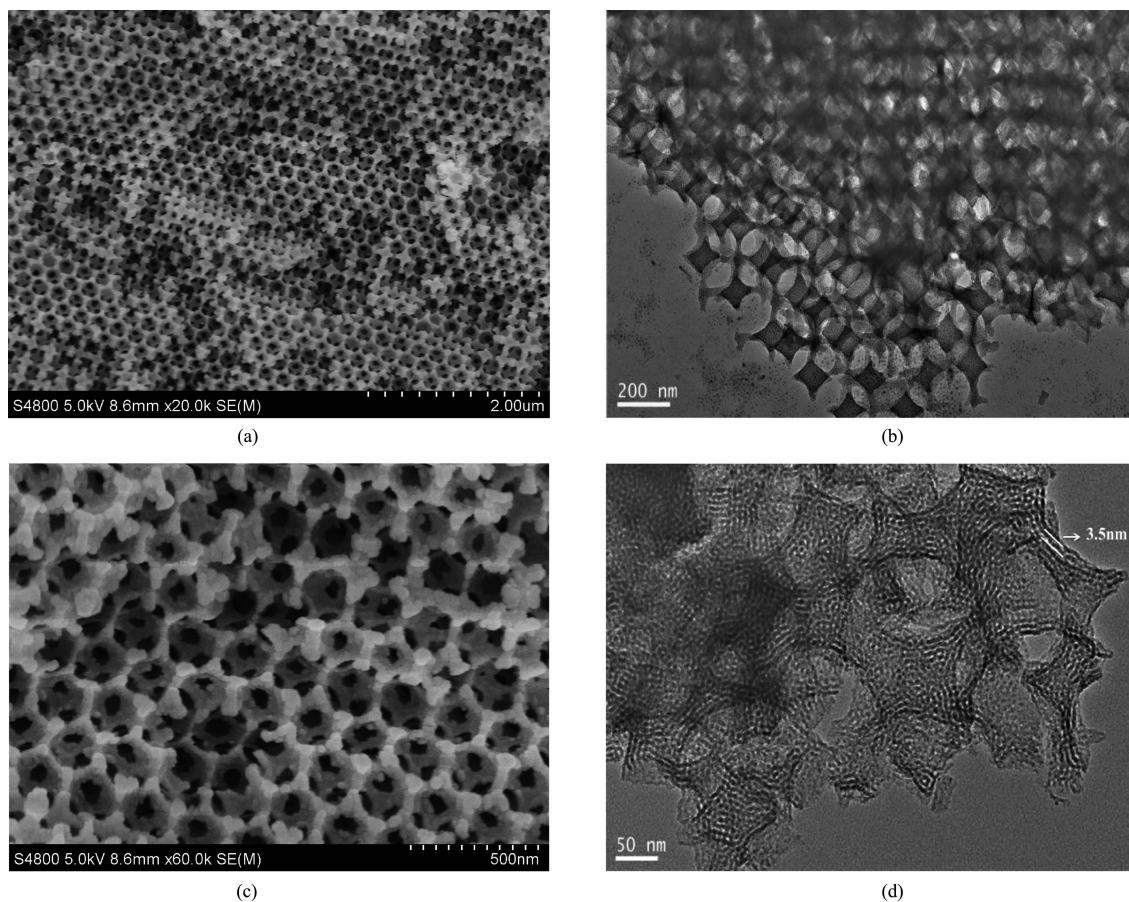


图 2 样品 NOMMS-1 的 SEM 和 TEM 图

Fig.2 SEM and TEM images of NOMMS-1

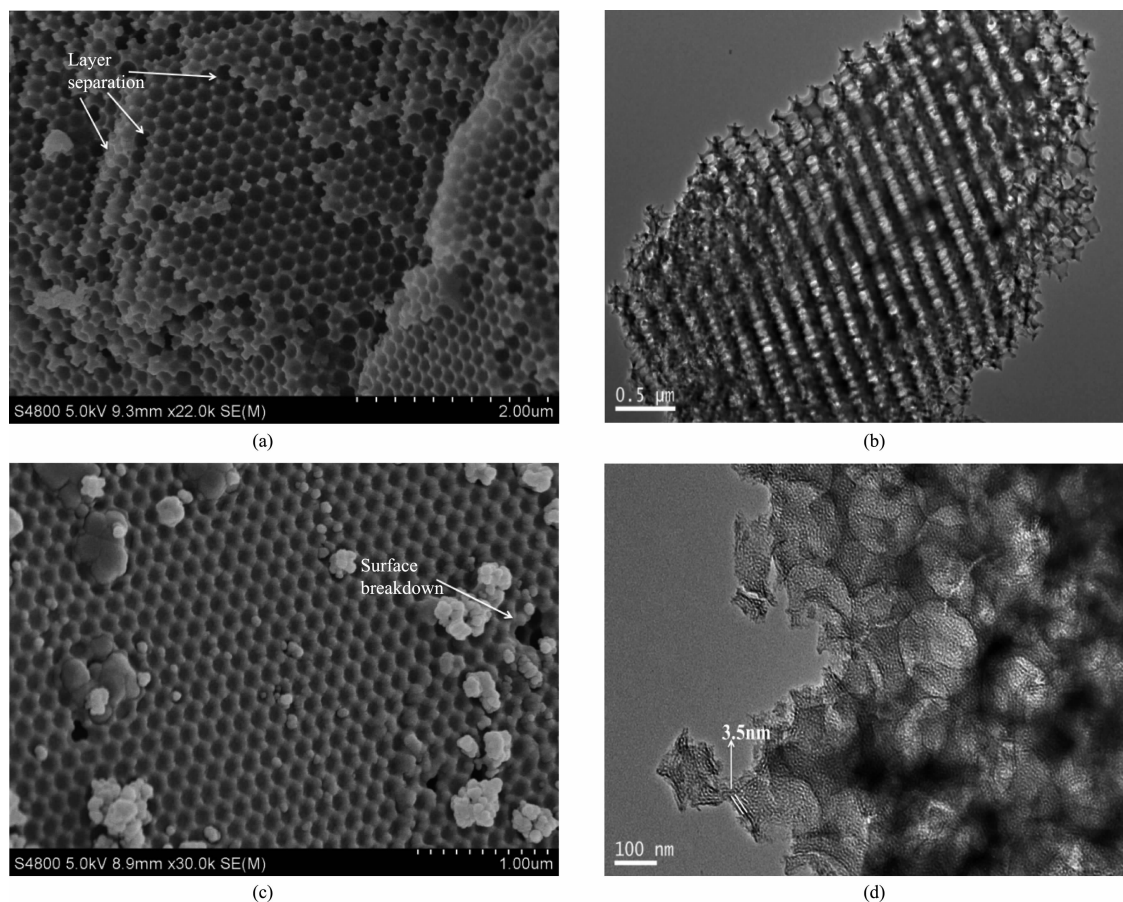


图 3 样品 LOMMS-2 的 SEM 和 TEM 图

Fig.3 SEM and TEM images of LOMMS-2

空隙中,然后水解形成骨架,最终形成这种与大多数文献报道^[11-15]类似的网状结构。图 2(b)TEM 图片则进一步清楚的看到样品 NOMMS-1 中的三维有序大孔结构,这与 SEM 图片相一致。而图 2(d)中的放大图片进一步显示该大孔孔壁由较为规整有序的柱状介孔孔道构成,并且介孔孔径大约为 3.5 nm 左右,这主要是由于嵌段共聚物 P123 的加入构造出了孔径均一的柱状介孔结构。这与后面的 N_2 吸脱附曲线(图 4)以及低角 XRD 表征结果相吻合(图 5)。

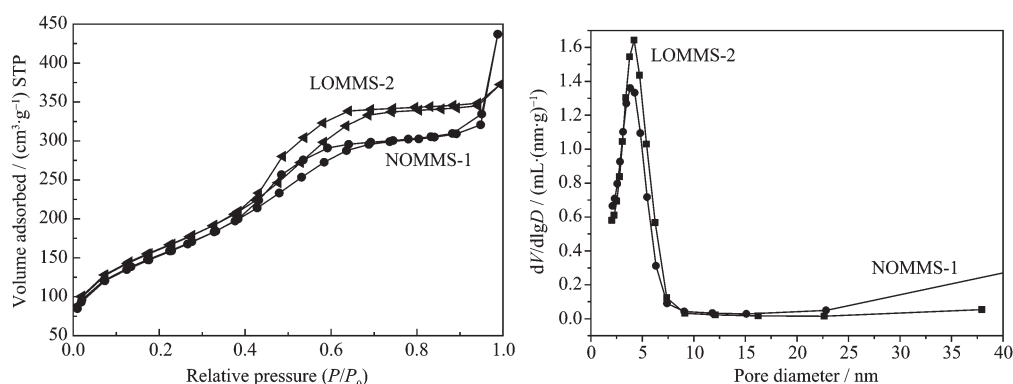
从图 3(a) SEM 图片中可以清楚的看到,与 NOMMS-1 样品中的网状结构明显不同的是,LOMMS-2 样品整体呈现一层接一层类似梯田的层状结构,上层平坦表面则具有类似“鸡蛋托盘”状^[10]的有序大孔结构。图 3(c)放大图片清晰显示三维层状有序大孔结构中的大孔呈现球形形状,并且孔径单一,尺寸 200 nm 左右,这与 PMMA 胶晶模板中的微球尺寸相对应^[11]。与此同时,可以清楚的看到每一层中的大孔与大孔之间并没有像样品 NOMMS-1 那样具有小的大孔相互联通(部分空隙点是表面局部

破损点形成的),表明 SiO_2 的前驱物不但进入到原 PMMA 微球的空隙中,而且将相互接触并不是十分紧密的 PMMA 微球完全隔离开,然后水解形成骨架,最终形成这种新型的层状三维有序大孔结构。图 3(b) TEM 照片进一步证实 LOMMS-2 样品具有三维规整有序的大孔结构,放大图片图 3(d)则进一步证实三维层状有序大孔结构中的大孔孔壁是由孔径为 3.5 nm 左右的柱状介孔孔道所构成,这也与后面的 N_2 吸脱附曲线(图 4)以及低角 XRD 表征结果相一致(图 5)。

2.1.2 N_2 吸脱附表征

样品的低温 N_2 吸脱附曲线和 BJH 孔径分布分别如图 4 所示。

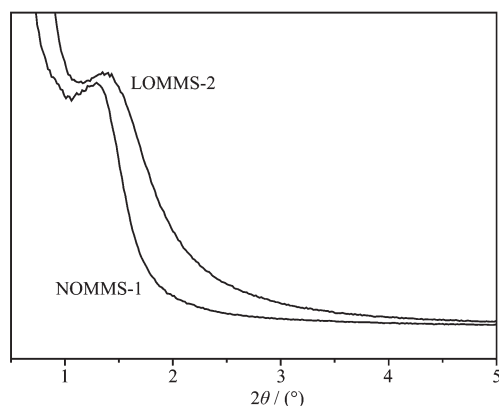
从图 4 可以看出,2 种样品的吸脱附曲线均属于 IV 型等温线,并且在相对压力 $P/P_0=0.4\sim 0.8$ 之间具有明显的 H2 型滞后回环,说明所制备样品都具有相对集中分布的介孔结构。结合孔径分布图(图 4 右)可以看出,2 种样品的介孔孔径分布都集中分布在 3.5 nm 左右。此外,在较高的相对压力下($P/P_0>$

图4 样品的 N_2 吸脱附曲线(左)及其孔径分布(右)图Fig.4 N_2 adsorption/desorption isotherms (Left) and pore size distribution (Right) of samples

0.9), 2种样品的吸附曲线都具有较为明显往上扬起的趋势, 这表明所制备的样品中具有大孔结构, 说明材料具有大孔-介孔复合孔道结构。这与前述 SEM 和 TEM 分析结果相一致。此外, NOMMS-1 和 LOMMS-2 样品的 BET 比表面积分别达到了 552 和 $584 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $1.7 \sim 300 \text{ nm}$ 之间的累积孔容分别高达 0.721 和 $0.621 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.1.3 低角 XRD 表征

样品的低角 XRD 图如图 5 所示。从图 5 可以看到, 2 种样品均在 $2\theta=1.45^\circ$ 左右有一比较矮的宽峰, 这说明样品中的介孔属于柱状孔道, 介孔较为有序且孔径分布比较集中。这与前述 TEM 和低温 N_2 吸脱附数据中所得数据相一致。

图5 大孔-介孔 SiO_2 样品的低角 XRD 图Fig.5 Low Angle XRD patterns of macro-mesoporous SiO_2

从上述实验结果可知, 利用 PMMA 胶晶以及嵌段共聚物 P123 双模板法可以轻松制备三维有序的大孔-介孔二氧化硅材料。并且, 通过简单调变 PMMA 胶晶模板的组装过程, 就可以调变材料中的大孔结构, 从而实现可控的制备具有网状或者层状

结构三维有序大孔-介孔二氧化硅材料。

2.2 有序大孔-介孔二氧化硅的形成机理

本工作利用双模板法一步法直接制备出了系列三维有序大孔-介孔二氧化硅材料。结果表明, 所制备的材料具有非常规整有序的大孔排列结构, 而大孔孔壁上则充满了柱状有序的介孔孔道, 并且首次发现通过简单的调变大孔模板剂 PMMA 胶晶的自组装过程, 就可以轻松地控制三维有序大孔-介孔二氧化硅材料中的大孔形成网状或层状结构。其可能的形成机理见图 6 所示。

实验首先合成出了单分散的 PMMA 微球, 并通过高速离心使其堆积紧密形成胶晶模板。通过探索发现, 改变离心方式可以得到排列紧密性不同的胶晶模板。途径一: 选用直接连续离心 5 h 的 PMMA 胶晶作为大孔模板时, 由于 PMMA 微球为非刚性球体, 在形成六方密堆积的时候甚至可以发生一定程度的塑性变形, 使微球与微球之间堆积得非常紧密, 每一层或者层与层之间的微球作用力较强, 当加入混有 P123 的 SiO_2 前驱体时, 前驱体溶液只能进入到微球与微球之间的空隙处, 很难进入到微球与微球之间的紧密接触点, 这样得到的最终产物为网状有序的大孔结构, 而大孔孔壁为 P123 胶束形成的柱状介孔结构。随后在高温煅烧下, 模板剂 PMMA 和 P123 都被除去, 形成了大孔与大孔之间通过小的大孔相互连接的网状结构的三维有序大孔-介孔二氧化硅材料。途径二: 选用间隙式离心 5 h (先离心 2 h, 停留 2 h, 再离心 2 h, 再停留 2 h, 最后再离心 1 h) 的 PMMA 胶晶为模板时, 在 PMMA 微球在形成六方密堆积的时候, 一方面由于离心时间较短, PMMA 初始胶晶微球本身堆积得就不是十分紧密, 相互作用力较弱; 另一方面, 由于 PMMA 微球为有机高聚

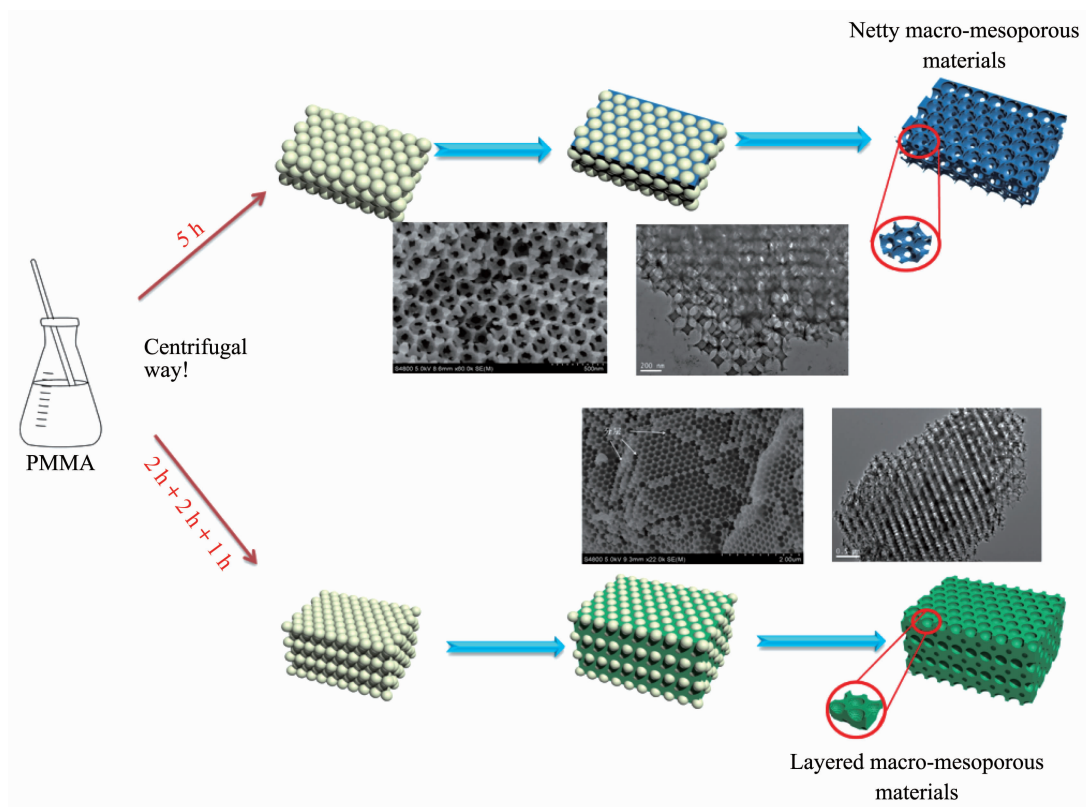


图 6 双模板法可控制备有序大孔-介孔二氧化硅的机理示意图

Fig.6 Schematic illustration of the procedure for the preparation of the ordered macro-mesoporous composites using dual-templating method

物,具有一定的弹性,再加上每一步离心过程中都有较长的停留时间,这样已形成的胶晶在溶液中可能会在三维方向一定程度上自动松散开(非完全分离开),进一步减弱微球与微球之间的作用力,导致最终胶晶模板中每一层以及层与层之间的微球作用力都很弱。当加入混有 P123 的 SiO_2 前驱体时,前驱体溶液不但能够进入到微球与微球之间的空隙处,而且还能够渗入到微球与微球之间的接触点,并且随着前驱液的增多,逐渐将微球分离开,这样得到的最终产物主要为层状有序的大孔结构,而大孔孔壁为柱状介孔结构的新型层状三维有序大孔-介孔二氧化硅材料。

3 结 论

通过调控 PMMA 胶晶模板的自组装过程,利用双模板法可控的制备出具有网状或者层状结构的三维有序大孔-介孔二氧化硅材料。其可能的形成机理如下:利用连续离心方式所获得 PMMA 胶晶模板由于微球与微球之间作用力强,包含 P123 胶束的 SiO_2 前驱体溶液只能进入到微球与微球之间的空隙

处,因此只能获得具有大孔与大孔相互连通(通过小的大孔直接连通)的三维网状有序大孔-介孔二氧化硅材料;利用间隙式离心方式所获得的 PMMA 胶晶模板由于微球与微球之间作用力弱,包含 P123 胶束的 SiO_2 前驱体溶液不但能够进入到微球与微球之间的空隙处,而且还能够渗入到微球与微球之间的接触点,并且逐渐将微球分离开,因此能够获得大孔与大孔之间互不直接连通(通过柱状介孔相连通)的三维层状有序大孔-介孔二氧化硅材料。该方法同样可以用来可控的制备其他类似结构的三维有序大孔-介孔氧化物材料。

参考文献:

- [1] Yuan Z Y, Su B L. *J. Mater. Chem.*, **2006**,**16**:663-677
- [2] Vantomme A, Léonard A, Su B L, et al. *Colloids Surf. A*, **2007**,**300**:70-78
- [3] Holland B T, Blanford C F, Do T, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**(3):795-805
- [4] Smtt J H, Schunk S, Lindén M. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**(12): 2354-2361

- [5] Yuan Z Y, Ren T Z, Vantomme A, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**(24):5096-5106
- [6] Amatani T, Nakanishi K, Hirao K, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(8):2114-2119
- [7] Oh C G, Baek Y, Ihm S K. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**:270-273
- [8] YANG Hong-Bin(杨洪斌), LI Jing(李静), CHEN Qi(陈奇), et al. *J. Chinese Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2006**, **34**(01): 21-15
- [9] Li F, Wang Z, Ergang N S, et al. *Langmuir*, **2007**, **23**(7):3996-4004
- [10] Cai T, Wang Y, Dong Y, et al. *Mater. Lett.*, **2013**, **111**:173-176
- [11] Han D, Li X, Zhang L, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, **158**:1-6
- [12] Guo A R, Liu J C, Dong X, et al. *Mater. Lett.*, **2013**, **95**:74-77
- [13] Luo Q, Li L, Zhao D. *Chem. Lett.*, **2000**, **05**:378-379
- [14] YANG Zhen-Zhong(杨振忠), QI Kai(齐凯), RONG Jian-Hua(容建华), et al. *Chinese. Sci. Bull.*(科学通报), **2001**, **46**(16): 1349-1353
- [15] Sun Z, Deng Y, Wei J, et al. *Chem. Mater.*, **2011**, **23**(8):2176-2184
- [16] Ishizuka N, Minakuchi H, Nakanishi K. *Colloids Surf. A*, **2001**, **187-188**:273-279
- [17] Fang B Z, Kim J H, Lee C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(2):639-645
- [18] Kitamura M, Ohtsuki C, Ogata S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **88**(4):822-826
- [19] Tortajada M, Ramón D, Beltrán D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**(35/36):3859-3868
- [20] Gulians V V, Carreon M A, Lin Y S. *J. Membrane Sci.*, **2004**, **235**:53-72
- [21] Kou L, Wang Y, Dong Y, et al. *Mater. Lett.*, **2014**, **121**:212-214