

水-乙醚二元溶剂体系中制备放射虫状介孔氧化硅

赵翔, 林浩祥, 崔凯, 姚有为, 蔡强, 冯庆玲, 李恒德
(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要 在水-乙醚双溶剂体系中合成了一种新型的放射虫状介孔氧化硅微球. 通过 SEM、TEM、XRD 以及孔分布测试技术对其进行了表征. 分析结果表明, 这种氧化硅产物反映了在不稳定的水-油界面合成的形貌特征, 具有多级孔结构和空的内腔以及两种类型径向取向的介孔结构外壳.

关键词 介孔氧化硅; 放射虫状; 表面活性剂; 孔结构

中图分类号 O614 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)03-0419-03

近年来, 多级结构介孔材料由于在吸附^[1]、催化^[2,3]、药物缓释^[4]等研究领域中的潜在应用前景而引起了广泛的关注. 目前, 采用微乳^[5]和囊泡^[6]等为模板, 通过多硅酸根在相对稳定的弯曲界面上的缩和反应已经制备出具有海绵^[7]和囊泡等^[8~10]多种形貌和结构的介孔氧化硅. 然而, 目前有关油-水体系中不稳定界面的自组装研究报道较少^[11], Oliver 等^[12]采用三缩四乙二醇作为“共表面活性剂”制备了具有放射虫外形的层状磷酸铝, 这种磷酸铝在弯曲界面上发生微相分离生成特殊的形貌和结构. 考虑到低沸点乙醚在自组装过程中发生汽化, 进而形成特殊的不稳定界面, 产生“共表面活性剂”作用, 我们选用水-乙醚体系制备多级结构介孔二氧化硅. 本文报道在水-乙醚二元体系中制备一种具有放射虫状骨架形貌的介孔氧化硅球及其结构和形貌表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯), 北京化学试剂公司; 正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯, 摩尔分数 28.5%), 氨水(分析纯, 摩尔分数 25%), 无水乙醚($C_2H_5OC_2H_5$, 分析纯), 北京益利化学试剂公司; 去离子水(电阻大于 7 M Ω). 日本 D/max-rA Rigaku X 射线衍射仪(Cu K α , $\lambda = 0.15418$ nm), 40 kV, 扫描速度 1 $^\circ$ /min, 步长 0.01 $^\circ$ /min; JOEL-200CX 透射电子显微镜(加速电压 200 kV); JSM-6301F 扫描电子显微镜(加速电压 5 kV); 美国 ASAP 2010 N₂ 吸附仪(Micromeritics), 实验温度为 77 K, 测试前将样品在 573 K 下脱气 12 h, 样品的比表面积通过吸附-脱附曲线由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算得到; 孔分布数据由 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算得到.

1.2 实验过程

在强烈搅拌下, 向 278 mL 去离子水中依次加入 2 mL 氨水和 2 g CTAB, 并缓慢加热至 323 K 形成透明溶液. 将溶液冷却至室温(293 K)后, 向反应体系中加入 200 mL 乙醚, 再缓慢加入 10 g TEOS. 伴随 TEOS 的加入过程, 反应体系中有大量气泡产生. 持续强烈搅拌 24 h. 沉淀经过滤、去离子水洗涤和室温干燥后, 在 823 K 的高温下灼烧 5 h, 获得产物.

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜 SEM

图 1 是灼烧之后样品的 SEM 照片. 低倍 SEM[图 1(A)]表明样品为球状颗粒. 颗粒平均直径约为

收稿日期: 2006-03-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50572046)资助.

联系人简介: 蔡强(1963年出生), 男, 博士, 副教授, 主要从事仿生自组装及介孔材料研究. E-mail: caiqiang@tsinghua.edu.cn

0.7 μm ; 高倍 SEM [图 1(B)] 展示一个球状颗粒的形貌, 其外壳具有多孔结构, 这与右上角的放射虫状骨架非常相似. 壳上孔洞的直径约为 50 nm.

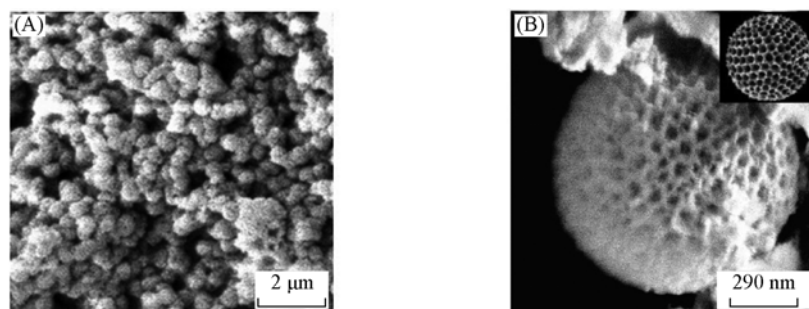


Fig. 1 SEM images of the calcined sample showing the morphology of spherulite

(A) Overview morphology of the bulky spherulite silica; (B) high magnification SEM image of one spherulite exhibiting radiolarian-like morphology. The inset is silica minerals of radiolarian skeletal architecture.

2.2 氮气吸附-脱附和孔分布曲线

图 2 是灼烧后样品的 N_2 等温吸附-脱附曲线和对应的 BJH 孔分布曲线^[13]. 吸附曲线在中比压区 ($p/p_0 = 0.63$ 附近) 存在一个明显的转折点, 而在高压区 ($p/p_0 > 0.85$) 曲线发生突跃. 属于不太典型的 IV 型吸附-脱附等温线^[10,14,15]. 样品的比表面积为 $803 \text{ m}^2/\text{g}$. BJH 曲线在 3 nm 处的尖峰和 34 nm 处的宽峰表明产物中存在两种不同孔径的孔道. 为便于讨论, 分别将两种孔道标识为 T-I 和 T-II.

相比于典型的 IV 型曲线在中比压区即发生突跃, 该吸附曲线的突跃区较为靠近饱和吸附区, 这是由于该样品中存在大量的较大尺寸 (T-II 孔道) 的孔, 因而需要在更高比压下才能发生毛细管凝聚的缘故; 而 T-I 型孔道的毛细管凝聚过程由于相对孔体积小, 该过程在曲线中表现得并不明显, 仅在中比压区出现转折点 ($p/p_0 = 0.63$). 回滞环从相对较低的比压 ($p/p_0 = 0.45$) 处开始, 一直到饱和压力都没有闭合, 这种效应很可能是由于囊泡结构的非刚性造成的^[15].

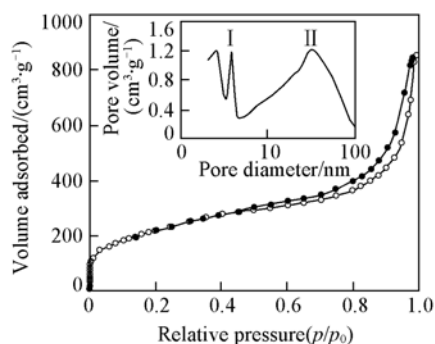


Fig. 2 N_2 sorption isotherms collected at 77 K for a calcined sample

The inset shows the BJH pore size distribution curve calculated from the adsorption branch. The pore volume is determined from the data of $dV/d\lg D$.

● Adsorption; ○ desorption.

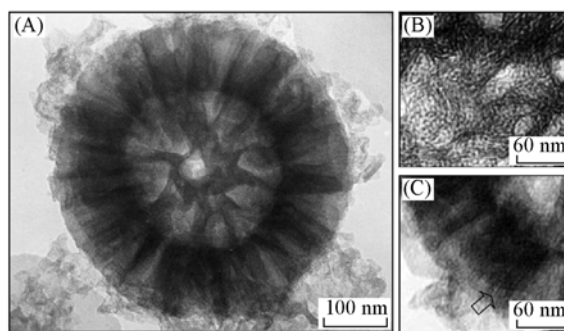


Fig. 3 TEM images of the calcined silica spherulite

(A) The circle-shaped projection of one spherulite; (B) HRTEM reveals the radially oriented bundle-like pattern is composed of radial streaks with the periodic distance of 4 nm; (C) the selective district HRTEM on the center of circle-shaped projection of spherulite in (A).

2.3 透射电子显微镜 (TEM)

图 3 是灼烧后样品的 TEM 照片. 图 3(A) 展示一个球状颗粒的圆形投影. 根据衬度, 该投影由两个区域构成: 一个较暗的环形区域和一个较明亮的圆形区域. 后者被前者包围. 两个区域在衬度上的差别对应着一种空心的结构, 否则对于实心结构, 中间区域的衍衬相对较暗. 环带与圆形区域有着清晰的分界线. 环带宽度约为 120 nm. 环形区域的高倍 TEM 照片 [图 3(B)] 展示出球壳的放射状的条纹相; 条纹间距约为 3~4 nm, 该尺度对应着 N_2 吸附-脱附试验表征的 T-I 型孔道直径 (3 nm). 图 3(C) 是图 3(A) 圆形投影中心的高倍 TEM 照片, 呈现出无序的条纹图案.

2.4 小角 XRD

灼烧样品的小角 XRD 谱(图 4)在 2.2° 有一个宽衍射峰,表明样品结构缺乏长程有序性. 这种有序性可能与图 3(C)中无序的介孔孔道结构相关.

2.5 球形颗粒放射状孔壁结构的可能成因

TEOS 水解形成硅酸根-CTAB 聚集体. 由于乙醚的存在,有机-无机碎片自组装聚集体形成具有硅酸盐外壳、内核含有乙醚的微乳. TEOS 在体系中的水解放热反应导致内核中的乙醚(沸点为 307 K)汽化. 这两个过程协同进行,因而形成一种不稳定的微乳. 微乳内核中的乙醚汽化流体向外逃逸穿过硅酸盐外壳形成乙醚流体逃逸的通道,进而形成 T-II 型孔道. 若乙醚流体按照最短路径逃逸,则 T-II 型孔道具有辐射取向. 灼烧样品和微乳内核中残留的乙醚继续挥发,形成球形中空结构. 同时,氧化硅骨架中的表面活性剂分解,形成空心的 T-I 型孔道. T-I 型孔道在结构尺度上对应着 TEM 放射状环带中的条纹相,这可能是由表面活性剂与硅酸根自组装形成的介孔结构. 目前,还不能对 T-I 孔道的取向成因进行说明.

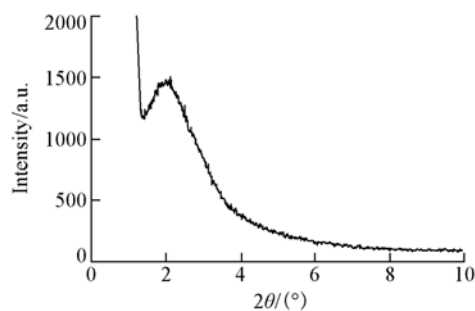


Fig. 4 Small-angle XRD patterns of calcined sample

参 考 文 献

- [1] Dabrowski A. . Adv. Colloid Interface[J], 2001, **93**(1—3): 135—224
- [2] Hoppe R. , Ortlam A. , Rathousky J. , *et al.* . Microporous Materials[J], 1997, **8**(5/6): 267—273
- [3] Corma A. . Chem. Rev. [J], 1997, **97**(6): 2373—2419
- [4] Munoz B. , Ramila A. , Perez-Pariente J. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2003, **15**(2): 500—503
- [5] Walsh D. , Hopwood J. D. , Mann S. . Science[J], 1994, **264**(5165): 1576—1578
- [6] Kim S. S. , Zhang W. Z. , Pinnavaia T. J. . Science[J], 1998, **282**(5392): 1302—1305
- [7] Bagshaw S. A. . Chem. Commun. [J], 1999, **3**: 767—768
- [8] Sun Q. Y. , Kooyman P. J. , Grossmann J. G. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2003, **15**(13): 1097—1100
- [9] Muthusamy E. , Walsh D. , Mann S. . Adv. Mater. [J], 2002, **14**(13/14): 969—972
- [10] Tanev P. T. , Liang Y. , Pinnavaia T. J. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1997, **119**(37): 8616—8624
- [11] Lin H. P. , Cheng Y. , Mou C. Y. . Chem. Mater. [J], 1998, **10**(12): 3772—3776
- [12] Oliver S. , Kuperman A. , Coombs N. , *et al.* . Nature[J], 1995, **378**(6552): 47—50
- [13] Greg S. J. , Sing K. S. W. . Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed. [M], London: Academic Press, 1982: 42—237
- [14] Sing K. S. W. , Everett D. H. , Haul R. A. W. , *et al.* . Pure Appl. Chem. [J], 1985, **57**: 603—619
- [15] Lind A. , Spliethoff B. , Linden M. . Chem. Mater. [J], 2003, **15**(3): 813—818

Preparation of Radiolarian-like Mesoporous Silica from Water-diethyl Ether Binary Solvent System

ZHAO Xiang, LIN Hao-Xiang, CUI Kai, YAO You-Wei, CAI Qiang*, FENG Qing-Ling, LI Heng-De
(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract An interesting radiolarian-like silica spherulite was prepared from a water-diethyl ether binary solvent system, which is characterized by SEM, TEM, XRD, and adsorption experiments. The results indicate that the silica have a particular morphology and hierarchical structure, *i. e.*, hollow interior and a crust wherein two types of mesopores with radiate orientation are located. This silica product embodies a novel morphosynthesis involving unstable water-oil interface.

Keywords Mesoporous silica; Radiolarian-like shape; Surfactant; Pore structure

(Ed.: M, G)