2009 年第 67 卷
第 11 期, 1271～1275

化 学 学 报
ACTA CHIMICA SINICA

Vol. 67, 2009
No. 11, 1271～1275

• 研究简报 •

# 一种合成六方板状 Zr-Ce-SBA-15 介孔材料的新方法

袁金芳[a,b] 李健生[a] 顾 娟[a] 夏敏亚[a] 孙秀云[a]
韩卫清[a] 王连军*,[a]

([a] 南京理工大学环境科学与工程系 南京 210094)
([b] 河南大学精细化学与工程研究所 开封 475001)

**摘要** 以 P123 为模板剂, 正硅酸乙酯为硅源, 氯化氧锆和硝酸亚铈为无机前驱盐, 在不外加无机酸的条件下, 利用无机前驱盐自身水解产生的弱酸性环境, 通过水热合成路线一步合成了具有大的径轴比、短孔道、六方板状形貌的 Zr-Ce-SBA-15 介孔材料. 利用粉末 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和氮气吸附等手段对所合成的样品进行了表征. 结果表明, 合成的材料具有类似于 SBA-15 的二维六方介孔结构, 孔径、孔容和比表面积分别为 5.6 nm, 0.96 $cm^3/g$ 和 776 $m^2/g$. 与常规 SBA-15 相比, 这种短孔道、大径轴比的六方板状介孔材料在吸附、分离及催化等领域中能更有效地促进分子的扩散传递.

**关键词** Zr-Ce-SBA-15; 六方板状形貌; 制备; 介孔材料

# A Novel Method for Synthesis of Zr-Ce-SBA-15 Mesoporous Materials with Hexagonal-platelet Morphology

Yuan, Jinfang[a,b] Li, Jiansheng[a] Gu, Juan[a] Xia, Minya[a] Sun, Xiuyun[a]
Han, Weiqing[a] Wang, Lianjun*,[a]

([a] *Department of Environmental Science and Engineering*, *Nanjing University of Science and Technology*, *Nanjing 210094*)
([b] *Institute of Fine Chemicals and Engineering*, *Henan University*, *Kaifeng 475001*)

**Abstract** Highly ordered mesoporous Zr-Ce-SBA-15 silica with hexagonal-platelet morphology was synthesized through a hydrothermal route by using pluronic P123 as a template, tetraethyl orthosilicate as a silica source, zirconyl chloride and cerous nitrate as a precursor. The main strategy of this method was to utilize the acidity self-generated from the hydrolysis of inorganic salts in the aqueous solutions, where no addition of mineral acids was necessary. The as-synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and $N_2$ adsorption. Characterization reveals that the Zr-Ce-SBA-15 possesses a 2D hexagonal mesoporous structure similar to SBA-15. The average pore size, pore volume and specific surface area of the materials is 5.58 nm, 0.96 $cm^3/g$ and 776 $m^2/g$, respectively. The hexagonal-platelet Zr-Ce-SBA-15 materials were superior to the conventional SBA-15 of rod or fiber morphology in facilitating molecular diffusion when they were used in the adsorption, separation and catalysis processes.

**Keywords** Zr-Ce-SBA-15; hexagonal-platelet morphology; synthesis; mesoporous material

* E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn
Received October 31, 2008; revised December 25, 2008; accepted February 18, 2009.
高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(No. 708049)、高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20060288008)、江苏省自然科学基金(No. BK2006205)资助项目.

SBA-15 介孔材料因其具有较高的比表面积、较大的孔容、规则的孔道以及改善的机械和水热稳定性[1,2], 在催化、分离、生物及纳米材料等领域引起人们的广泛兴趣[3~6]. 特别是具有规整形貌的短孔道 SBA-15 介孔材料, 在吸附、催化、酶固定化和传感器等领域具有潜在的应用价值, 因而倍受关注[7~10].

传统的 SBA-15 呈棒状或纤维状[11], 其作为载体材料应用于吸附、分离和催化领域时, 因为微米范围内的孔道较长而不利于物质在孔道内的扩散和传输[9]. 因此, 合成具有短孔道 SBA-15 型介孔材料已成为人们关注的焦点. 例如: Han 等[12]用复合模板剂合成了孔道长度在 50～300 nm 范围的 SBA-15; Cui 等[13]在强酸条件下用 P104 作模板剂, 合成了均一的、六方片状形貌的 SBA-15; Sujandi 等[14]在强酸条件下用 P123 作结构导向剂, 通过共缩聚合成了六方片状形貌氨基功能化的 SBA-15; 最近, Chen 等[15,16]在强酸条件下用 P123 作模板剂加入微量 Zr(IV)合成了有机功能化的短孔道板状 SBA-15, 对于有机大分子的吸附, 短孔道板状 SBA-15 比传统的 SBA-15 显示出更好的传输能力. 然而, 现有文献报道的短孔道 SBA-15 型介孔材料的合成均是在外加强酸条件及单一离子存在下进行的. 关于在不外加无机强酸及两种或多种金属离子共存下具有六方板状形貌、短孔道 SBA-15 型介孔材料的合成还未见报导.

本文报道在不外加任何无机酸的条件下, 利用无机前驱盐自身水解产生的弱酸性环境直接合成具有规整六方板状形貌的 Zr-Ce-SBA-15 介孔材料, 并对其结构进行研究.

## 1 实验部分

### 1.1 Zr-Ce-SBA-15 的合成

将一定量的 Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, $M_{av}$＝5800, BASF)溶解于去离子水于 35 ℃下搅拌形成胶束溶液, 然后加入正硅酸乙酯(TEOS, Aldrich)及一定量的氯化氧锆($ZrOCl_2$•$8H_2O$)和硝酸亚铈[$Ce(NO_3)_3$•$6H_2O$]. 所加物料的物质的量比为 $n$(P123)∶$n$(TEOS)∶$n(H_2O)$∶$n(ZrOCl_2$•$8H_2O)$ ∶ $n(Ce(NO_3)_3$•$6H_2O)$ ＝ 0.01015 ∶ 1 ∶ 170∶$X$∶$X$ ($X$＝0.03, 0.05, 0.1). 此混合物继续在 35 ℃下恒温搅拌 20 h 后, 转入聚四氟乙烯作内衬的晶化釜中, 于 100 ℃下晶化 24 h, 晶化后的产物经冷却、过滤、洗涤、60 ℃隔夜干燥, 然后在 550 ℃空气气氛下焙烧 6 h 除去模板剂, 控制升温速率 1 ℃/min, 得白色粉末状固体样品 Zr-Ce-SBA-15.

### 1.2 样品表征

小角 X 射线谱(LXRD)由 Bruker D8 粉末衍射仪(Cu Kα)测定, 采用 Ni 滤光片, 在管压 40 kV, 管流 40 mA 的情况下扫描; $N_2$ 吸附−脱附等温线用 Micromeritics ASAP 2000 装置在液氮 77 K 测定, 比表面积按照 Barrett-Emmett-Teller (BET)方法计算, 孔容以及孔径分布采用脱附支曲线通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型计算; 透射电镜(TEM)测试在日本 JEOL 公司 JEM-2010 型透射电镜上进行, 扫描电镜(SEM)分析由日本 JEOL 公司 JSM-6380LV 扫描电镜完成. 样品的元素组成分析采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, 美国热电公司 IR-IS Interpid 11)测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM

图 1 是不同条件下得到的 Zr-Ce-SBA-15 的 SEM 照片. 由图 1a～1c 可以看出, 当 $n$(Ce)/$n$(Zr)＝1∶1, $n$(Zr)/$n$(Si)分别为 0.03, 0.05, 0.1 时所得样品的形貌差异较大. 1a, 1c 呈不规则形态, 而 1b 则呈规则的六方板状形貌结构, 且在此条件下合成的介孔材料颗粒均匀, 形状规则, 颗粒的径向长度约为 1.5～1.7 μm, 轴向长度约为 0.4～0.5 μm. 当固定 $n$(Zr)/$n$(Si)＝0.05, 改变 $n$(Ce)/$n$(Zr)分别为 1, 0.5, 0.2, 0 时, 如图 1b, 1d～1f 所示, 可以看到, 随着 Ce 的量的减少 Zr-Ce-SBA-15 的形貌发生很大变化, 从六方板状形貌转变成圆柱状或竹节状. Chen 等[16]曾认为以 $ZrOCl_2$•$8H_2O$ 为前驱体, 当 $n$(Zr)/$n$(Si)＝0.05 时, 必须在 2 mol•$L^{-1}$ HCl 的环境下才能形成六方形貌的介孔材料, 而本研究在不外加无机酸的条件下, 通过加入一定量的 $Ce(NO_3)_3$•$6H_2O$ 合成了具有六方板状形貌的 Zr-Ce-SBA-15 介孔材料. 从 SEM 的结果中不难看出, 在控制 $n$(Zr)/$n$(Si)＝0.05 条件下, $n$(Ce)/$n$(Zr)＝0.5～1.0 的范围内均可合成六方板状形貌的介孔材料.

以上结果说明, 在该实验条件下, 合成体系中添加的 Ce(III), Zr(IV)离子参与了 P123 与 TEOS 之间的自组装过程, 反应液中所加入金属盐的浓度对 Zr-Ce-SBA-15 形貌形成产生较大影响. 一方面, 在自组装过程的初期, P123 模板剂首先形成的是蠕虫状或棒状胶束, 随着反应时间的延长, 胶束和硅物种之间复杂的相互作用(如静电吸引力、氢键作用或配位作用等), 以及 Ce(III), Zr(IV)离子的协同作用而产生盐效应, 溶液中一定量的溶解离子降低了 P123 的临界胶束浓度(CMC), 增加了 P123 胶束周围的 TEOS 局部浓度, 从而加快了 TEOS 在 P123 胶束周围的水解缩合速度. 另外, 由于添加的 Ce(III), Zr(IV)离子可以与 P123 亲水段 PEO 链通过配价键相互作用, 这种相互作用也能促使 P123-

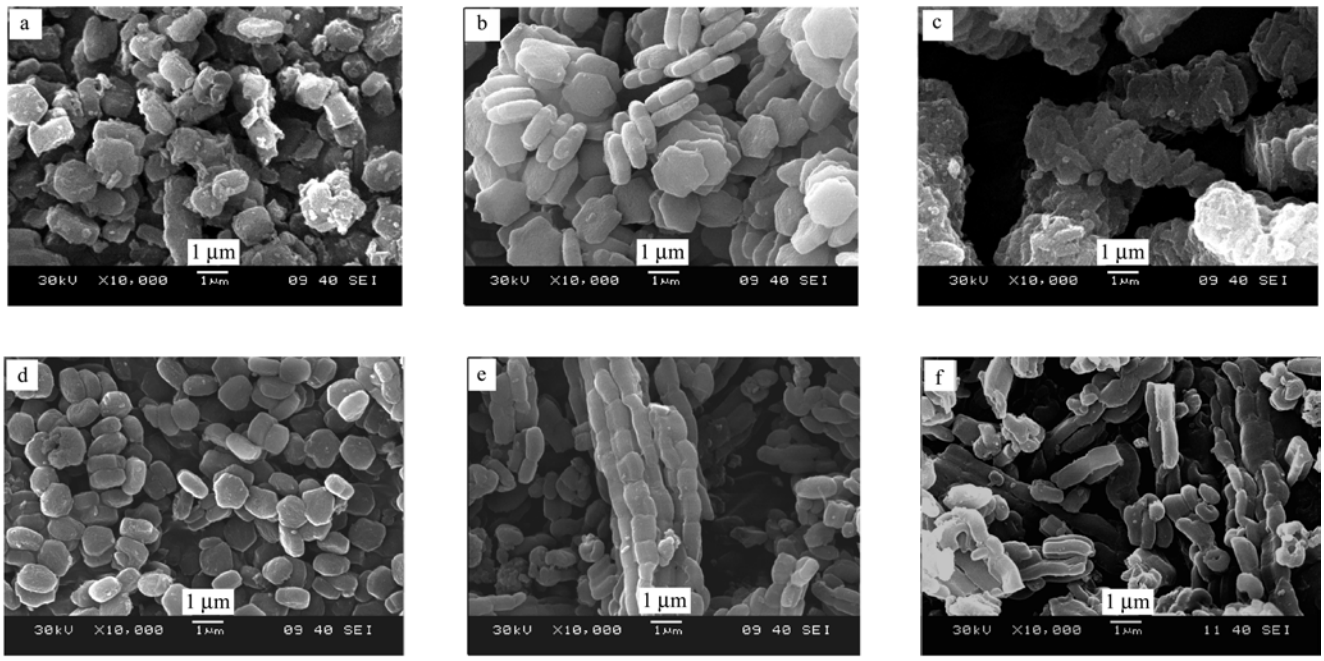


**图 1** 焙烧样品 Zr-Ce-SBA-15 的 SEM 照片

**Figure 1** SEM images of calcined samples of Zr-Ce-SBA-15 for the $n$(Ce)/$n$(Zr)＝1 at $n$(Zr)/$n$(Si)＝0.03 (a), 0.05 (b), 0.1 (c); and for the $n$(Zr)/$n$(Si)＝0.05 at $n$(Ce)/$n$(Zr)＝0.5 (d), 0.2 (e), 0 (f)

TEOS 复合胶束延伸、扩展, 最终形成六方板状形貌, 这与 Chen 等[16]的研究结果相类似. 另一方面, 控制 Zr/Si 比为 0.05, 而相应减少 Ce(III)离子的加入量, 介孔材料的形貌从六方板状转变为圆柱状或竹节状. 这可能是由于 Ce(III)离子在溶液中不仅产生盐效应促进 TEOS 的水解缩合, 同时 Ce(III)的水解也提供了形成 Zr-Ce-SBA-15 所必须的酸度. 若减少 Ce(III)离子的引入, 则相应减弱了溶液中的盐效应, 同时溶液酸度也随之降低, 结果导致 P123 胶束周围 TEOS 的水解缩合速度降低, 棒状胶束侧面作用力变弱, 增加了 P123-TEOS 复合胶束粒子两端之间内部结合的可能性, 使得介孔材料的形貌从而由六方板状逐渐转变成圆柱状(或竹节状).

## 2.2 LXRD 和 $N_2$ 吸附-脱附

图 2a 为 550 ℃焙烧处理 6 h 后六方板状 Zr-Ce-SBA-15 [$n$(Ce)/$n$(Zr)＝1, $n$(Zr)/$n$(Si)＝0.05]样品的小角 XRD 衍射谱图. 从图可以看到, 样品在 $2\theta$＝0.88°, 1.51°, 1.73°附近有 3 个衍射峰, 分别对应于(100), (110)和(200)晶面的特征衍射峰, 这是六方相介孔结构的典型特征衍射峰[17]. 与衍射峰相应 $d$ 值的相对比例约为 1∶(1/$\sqrt{3}$)∶(1/2), 说明合成的材料具有与 SBA-15 类似的二维六方介观结构(空间群为 $P6mm$)的特征.

图 2b, 2c 分别为脱除模板剂后六方板状 Zr-Ce-SBA-15 [$n$(Ce)/$n$(Zr)＝1, $n$(Zr)/$n$(Si)＝0.05]样品的 $N_2$-吸附/脱附等温线和孔径分布曲线. 六方板状 Zr-Ce-SBA-15 的吸附曲线具有典型的 IUPAC 分类中Ⅳ型特征, 说明材料具有与 SBA-15 类似的介孔结构[18]. 在相对压力为 $0.5<p/p_0<0.9$ 之间等温线有明显突变, 呈现 H1 型滞后环, 这是 $N_2$ 分子在介孔中发生毛细凝聚所致, 表明样品的孔径分布窄且分布均一. Zr, Ce 离子的引入对孔径单一分布的影响不大, 这一点可以从孔径分布图(图 2c)得到验证. 这说明介孔结构没有随合成体系中金属离子的引入而发生变化, 这与 LXRD 结果相吻合. 采用 BET 计算得到材料的比表面积为 776 $m^2 \cdot g^{-1}$, 平均孔径为 5.6 nm, 孔容为 0.96 $cm^3 \cdot g^{-1}$. 可见, 合成的新材料具有较高的比表面积和较大的孔容.

## 2.3 TEM

图 3 是沿着(110)方向观察到六方板状形貌 Zr-Ce-SBA-15 [$n$(Ce)/$n$(Zr)＝1, $n$(Zr)/$n$(Si)＝0.05]样品的 TEM 照片. 如图 3a 可见, 合成的六方板状形貌 Zr-Ce-SBA-15 样品具有二维六方介观结构(空间群为 $P6mm$)的特征[3,4], 并具有排列规则且长程有序的孔道, 这说明 Zr, Ce 的引入并没有破坏材料的有序介孔结构, 而且有序度仍然很高. 由 TEM 图可得孔径大小约为 7 nm 左右, 这与小角 X 射线粉末衍射及 $N_2$ 吸附结果一致. 且如图所示孔道中并没有出现纳米颗粒及团簇, 说明了金属氧化物在介孔骨架中分散得很好.

## 2.4 元素含量分析

合成样品的元素组成采用 ICP-AES 进行测定, 分析结果见表 1. 样品的预处理采用混合酸($w$＝65% $HNO_3$

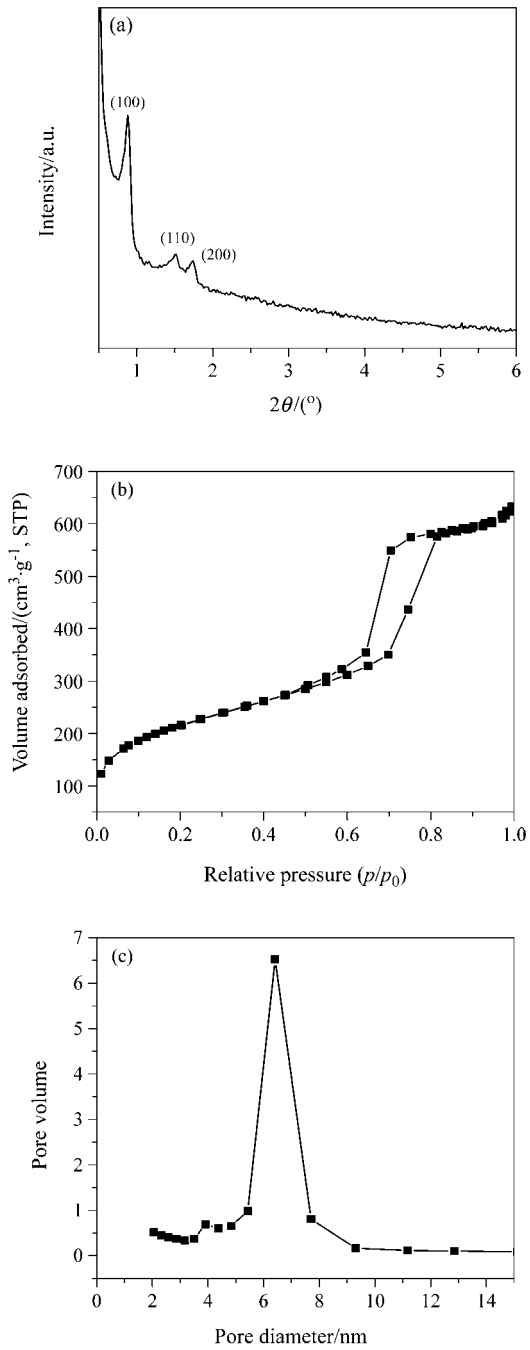


**图 2** 焙烧样品 Zr-Ce-SBA-15 的小角 XRD 谱图(a)、$N_2$-吸附/脱附等温线(b)和孔径分布(c)

**Figure 2** (a) Low-angle XRD patterns, (b) nitrogen adsorption/desorption isotherms, and (c) pore size distribution of calcined samples of Zr-Ce-SBA-15

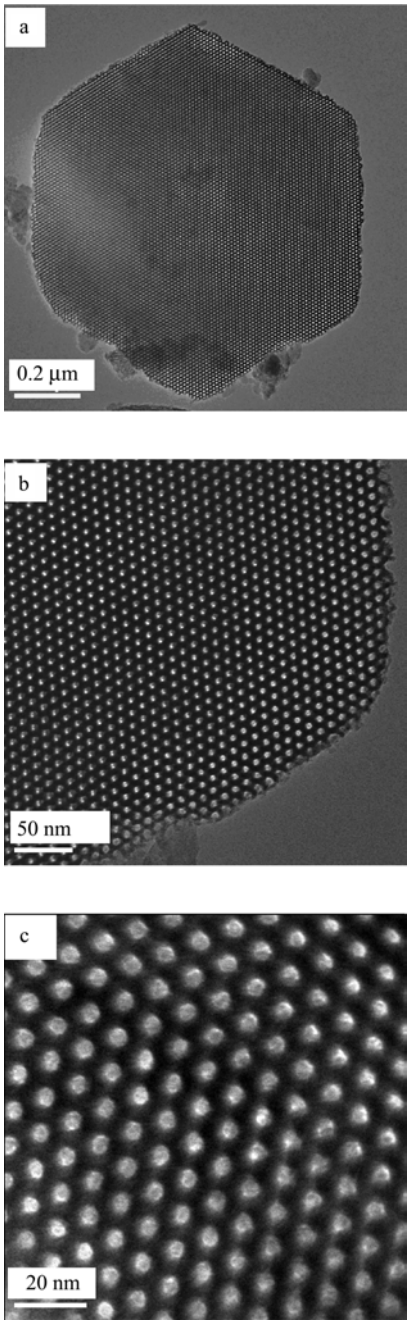


**图 3** 六方板状 Zr-Ce-SBA-15 的 HRTEM 照片

**Figure 3** TEM images of Zr-Ce-SBA-15 sample with hexagonal-platelet morphology

和 $w$=40% HF)在微波消解器中将固体样品完全溶解. 合成样品中的 $n$(Si)/$n$(Zr)=23 与最初凝胶中的 $n$(Si)/$n$(Zr)=20 几乎一致, 而合成样品中的 $n$(Si)/$n$(Ce)=900, 远大于最初凝胶中的 $n$(Si)/$n$(Ce), 说明 Zr(IV)离子已经完全进入到 SBA-15 的骨架中, 而 Ce(III)离子只有少部分进入 SBA-15 的骨架. 这可能是由于 Zr(IV)的离子半径(0.084 nm)小于 Ce(III)离子半径(0.092 nm)引起的. 一方面, 在自组装过程中, Zr(IV)离子与 P123 中的氧原子有较强的配位络合作用, TEOS 的水解缩合速度与 Zr(IV)离子水解速度相匹配, 从而进入 SBA-15 的骨架; 另一方面, 在 Ce(III), Zr(IV)离子共存的反应体系中, Ce(III)离子在盐析效应中起主导作用, 因而与氧原子的配位络合能力相对较差. 同时, 无机前驱盐水解产生的酸性, 使得 Ce(III)比 Zr(IV)离子更难于形成 M(金属)—O—Si 键. 因此, 当 Ce(III), Zr(IV)离子共存时, 主要是 Zr(IV)进入 SBA-15 的骨架.

**表 1** 六方板状 Zr-Ce-SBA-15 介孔材料的结构参数

**Table 1** Structural parameters and textural properties of Zr-Ce-SBA-15 samples

| Sample | $n$(Zr)/$n$(Si) | $n$(Ce)/$n$(Si) | $d_{100}$/nm | $a_0$[a]/nm | $S_{BET}$/(m$^2$•g$^{-1}$) | $V_{Total}$/(cm$^3$•g$^{-1}$) | $\Phi_p$/nm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gel product | Gel product | | | | | |
| Zr-Ce-SBA-15 | 20/23 | 20/900 | 9.84 | 11.4 | 776 | 0.96 | 5.6 |

[a] $a_0=(2/\sqrt{3})d_{100}$

## 3 结论

利用无机前驱盐自身水解产生的弱酸促进TEOS水解, 在不外加无机酸的条件下通过水热合成路线一步合成了六方板状形貌、高度有序的二维六方介孔材料 Zr-Ce-SBA-15. 合成六方板状 Zr-Ce-SBA-15 介孔材料适宜的物质的量比是: $n$(Zr)/$n$(Si)＝0.05, $n$(Ce)/$n$(Zr)＝1.0. 在此条件下合成的介孔材料颗粒均匀, 形状规则, 颗粒的径向长度约为 1.5～1.7 μm, 轴向长度约为 0.4～0.5 μm. 这种具有六方板状形貌、金属取代的短孔道氧化硅介孔材料与传统 SBA-15 相比, 有望在催化、吸附、大分子分离等方面得到广泛应用.

## References


1 Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548.

2 Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.

3 Yan, J. N.; Shi, J. L.; Chen, H. R.; Zhang, L. X.; Li, L. *J. Inorg. Mater.* **2003**, *18*, 725 (in Chinese).
(闫继娜, 施剑林, 陈航榕, 张玲霞, 李蕾, 无机材料学报, **2003**, *18*, 725.)

4 Zhu, J. H.; Shen, W.; Xu, H. L.; Zhou, Y. M.; Yu, C. Z.; Zhao, D. Y. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 202 (in Chinese).
(朱金华, 沈伟, 徐华龙, 周亚明, 余承忠, 赵东元, 化学学报, **2003**, *61*, 202.)

5 Xu, W. J.; Gao, Q.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. H. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1658 (in Chinese).
(徐武军, 高强, 徐耀, 吴东, 孙予罕, 化学学报, **2008**, *66*, 1658.)

6 Yuan, X.; Liu, Y. Y.; Zhuo, S. P.; Xing, W.; Sun, Y. Q.; Dai, X. D.; Liu, X. M.; Yan, Z. F. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1814 (in Chinese).
(袁勋, 柳玉英, 禚淑萍, 邢伟, 孙运泉, 代晓东, 刘欣梅, 阎子峰, 化学学报, **2007**, *65*, 1814.)

7 Zhang, Y. H.; Gao, F.; Wan, H. Q.; Wu, C.; Kong, Y.; Wu, X. C.; Zhao, B.; Dong, L.; Chen, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 393.

8 Zhao, H. L.; Hu, J.; Wang, J. J.; Zhou, L. H.; Liu, H. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2007**, *23*, 801 (in Chinese).
(赵会玲, 胡军, 汪建军, 周丽绘, 刘洪来, 物理化学学报, **2007**, *23*, 801.)

9 Sun, J. M.; Zhang, H.; Tian, R. J.; Ma, D.; Bao, X. H.; Su, D. S.; Zou, H. F. *Chem. Commun.* **2006**, 1322.

10 Nasongkla, N.; Bey, E.; Ren, J.; Ai, H.; Khemtong, C.; Guthi, J. S.; Chin, S. F.; Sherry, A. D.; Boothman, D. A.; Gao, J. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2427.

11 Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 275.

12 Han, Y.; Ying, J. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 288.

13 Cui, X.; Moon, S. W.; Zin, W. C. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 3857.

14 Sujandi, S. E.; Park, S. E.; Han, D. S.; Han, S. C.; Jin, M. J.; Ohsuna, T. *Chem. Commun.* **2006**, 4131.

15 Chen, S. Y.; Jang, L. Y.; Cheng, S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4174.

16 Chen, S. Y.; Tang, C. Y.; Chuang, W. T.; Lee, J. J.; Tsai, Y. L.; Chan, J. C. C.; Lin, C. Y.; Cheng, S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3906.

17 Yan, J. N.; Shi, J. L.; Hua, Z. L.; Chen, H. R.; Ruan, M. L.; Li, L. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1841 (in Chinese).
(闫继娜, 施剑林, 华子乐, 陈航榕, 阮美玲, 李蕾, 化学学报, **2004**, *62*, 1841.)

18 Luo, Y. M.; Hou, S. Y.; Zheng, X. M. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1481 (in Chinese).
(罗永明, 侯昭胤, 郑小明, 化学学报, **2007**, *65*, 1481.)


(A0810313 Ding, W.; Fan, Y.)