

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

酸诱导介观相转变硅基介孔材料的合成机理及其改性

金政伟^{1,*} 汪晓东²¹天津科技大学包装与印刷工程学院, 天津 300222; ²北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

摘要: 采用两步法以三嵌段共聚物 P104(PEO₂₇-PPO₆₁-PEO₂₇)为模板剂合成介孔材料, 研究了介孔材料结构随体系 pH 值的变化, 探讨了体系中介观相转变的机理. 研究表明, 随着 pH 的升高, 发现体系中无机物种和模板剂所组成的介观相发生了转变, 由 P6mm 的 SBA-15(pH=1.51–2.67)2D 六角孔道结构转变为 3D 蠕虫状孔道的 MSU-X(pH=3.93–4.56)结构. 对所得的两种不同种类的硅基材料以 γ -胺丙基三乙氧基硅烷(APTES: NH₂(CH₂)₃Si(C₂H₅O)₃)进行表面烷基化改性结果表明, 在同样的条件下, 经过改性后 MSU-X 类介孔材料孔壁上接枝的烷基数目要远超过 SBA-15 类介孔材料.

关键词: 硅基介孔材料; 酸诱导; 介观相转变; 表面改性
中图分类号: O647

Mechanism of Acidity-Induced Mesostructure Transformation for Highly Ordered Mesoporous Silica Materials and Their Functionalizations

JIN Zheng-Wei^{1,*} WANG Xiao-Dong²¹School of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, P. R. China;
²School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China

Abstract: Highly ordered mesoporous silica materials were synthesized by templating with a nonionic triblock copolymer (Pluronic P104(PEO₂₇-PPO₆₁-PEO₂₇)) via a two-step pathway in mildly acidic conditions. The mechanism of this transformation was also investigated. It was found that a mesostructure transformation could be induced by adjusting acidity from the SBA-15 type 2-dimensional hexagonal channel mesostructure (pH=1.51–2.67) to the MSU-X type with 3-dimensional worm-like mesostructure (pH=3.93–4.56) in the same synthetic system. After modified by γ -(aminopropyl) triethoxysilane (APTES) under the same condition, it was indicated that the MSU-X type was more easily modified by APTES than SBA-15 type.

Key Words: Mesoporous silica material; Acidity-induced; Mesostructure transformation; Surface modification

有序介孔材料由于具有较大的比表面积、均一可调的孔径(2–50 nm)、规则可控的形貌、较高的热稳定性和耐水解性等性能, 而在催化、生物分离、医药、功能材料等领域有着广泛的应用潜力^[1–6]. 近年来, 采用不同类型的表面活性剂和合成途径, 人们相继合成了多种不同结构的硅基介孔材料(如 SBA、MSU、FDU、JLU、FSM、KIT 等)^[7–10]. 在众多的介孔材

料中, 以 P123 为模板剂在强酸性条件下合成一维孔道的 SBA-15 是研究的热点. MSU-X 类介孔材料是一类具有三维立体交叉排列的蠕虫状孔道结构, 该孔道有利于较大尺寸客体分子在其孔道内扩散, 在许多应用中均显出独特优势, 从而引起越来越多的关注^[10–12]. 关于 MSU 的合成, 目前报道较多的是以高浓度(50.0%(w))的非离子聚氧乙烯醚为模

Received: February 21, 2008; Revised: April 14, 2008; Published on Web: June 5, 2008.

*Corresponding author. Email: jzhengw@tust.edu.cn; Tel: +8622-60274480.

天津科技大学引进人才启动基金(20070444)及国家自然科学基金(50573006)资助项目

板剂,合成可以在很宽的 pH 范围(如中性、酸性、碱性)里进行^[13-15].

本文采用两步法,尝试在很低的模板剂浓度(1.0%(w))下以 P104(PEO₂₇-PPO₆₁-PEO₂₇)为模板剂进行 MSU-X 类介孔材料的合成,通过改变和控制溶液的 pH,研究在同样的条件下由于 pH 改变而引起的体系中介观相的转变;并探讨了所得介孔材料的孔道结构对表面烷基化效果的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

三嵌段共聚物 P104 (PEO₂₇-PPO₆₁-PEO₂₇, 由 BASF 公司提供), 正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯, 等电点 pH≈2), 氟化钠(NaF, 分析纯), 盐酸(HCl, 分析纯), γ -胺丙基三乙氧基硅烷(APTES: NH₂(CH₂)₃Si(C₂H₅O)₃, 化学纯).

1.2 材料合成

采用文献报道的两步法^[16,17]进行介孔材料的合成. 35 °C 条件下, 将 0.50 g 的 P104 和 0.02 g NaF 溶解到 50.0 g 的去离子水中搅拌, 得到模板溶液(称为溶液 A); 同时在另一个反应器中加入 3.0–5.0 g 准确配制的盐酸溶液(pH<3)和 5.0 g 正硅酸乙酯(TEOS)形成前驱体溶液(称为溶液 B), 体系的温度为 35 °C, 搅拌直到溶液呈现透明均一, 立刻停止搅拌. 第二步中, 将溶液 B 加入到溶液 A 中继续反应 24 h 后转移到高压釜中于 100–140 °C 放置 24 h, 溶液冷却后用酸度计测定上层透明溶液的 pH 值以确定最终溶液的 pH, 并将所得沉淀用去离子水洗涤, 室温干燥 7–10 天后将所得样品放置在 400 °C 马弗炉中焙烧 4 h.

孔壁烷基化硅基介孔材料的制备方法: 室温下, 取 0.4 g 焙烧过的硅基介孔材料分散在 15 mL APTES 的氯仿溶液中(溶液浓度为 0.12 mol·L⁻¹), 搅拌 12 h 后, 抽滤, 用氯仿洗去表面吸附的硅烷基化

试剂, 最后将所得固体粉末在室温下于真空烘箱中进行干燥, 即得到表面烷基化的硅基介孔材料.

1.3 性能表征

透射电子显微镜(TEM)观察采用日本 Hitachi 公司 H-800 型透射电子显微镜, 电压 200 kV; 制样前, 先将样品研细, 分散在乙醇溶液中, 接着超声处理后将悬浊液滴到镀有碳膜的铜网上干燥. 傅立叶红外(FT-IR)图在美国 Perkin-Elmer 公司 FT-IR1730 型光谱分析仪上采用溴化钾(KBr)压片法获得(测试温度为 25 °C). 热失重曲线(TGA)在美国 Perkin-Elmer 公司 TGA 7 型仪器上测试, 温度范围为 40–650 °C, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 测试气氛为氮气.

2 结果与讨论

2.1 TEM 表征与分析

图 1 为体系在 pH=1.51–2.67(反应结束溶液冷却后上层透明溶液的 pH)时采用两步法制备样品的透射电镜照片. 从图 1(a, b, c)可以明显看出, 在此 pH 范围内制备的样品呈现出互相平行的圆柱形孔道且非常有序, 这种孔道结构是典型的 SBA-15 类介孔材料的结构特征. 在 pH 为 3.93、4.56 时, 图 1(d, e)则清晰地呈现出 MSU-X 特有的蠕虫状孔道. 这些结果表明, 在酸诱导下, 所得的介孔材料确实发生了由 SBA-15 到 MSU-X 类介孔材料的转变. 随着 pH 值的进一步升高, 在 pH 为 5.13 时, 制备的样品呈现出有序和无序状掺杂的织态结构(图未示出), 表明在此时制备的介孔材料有序度下降.

2.2 介观相转变机理分析

采用模板法, 以 EO/PO 比(Pluronic 三嵌段共聚物中亲水的乙二醇段和疏水的丙二醇段的长度比)较低的非离子型高分子表面活性剂, 在强酸(pH≪1)介质中很容易制备 P6mm 结构的有序介孔二氧化硅. 模板法合成介孔材料的过程中, 有机模板剂和无机硅源之间的界面作用力对介孔材料最终的结构会

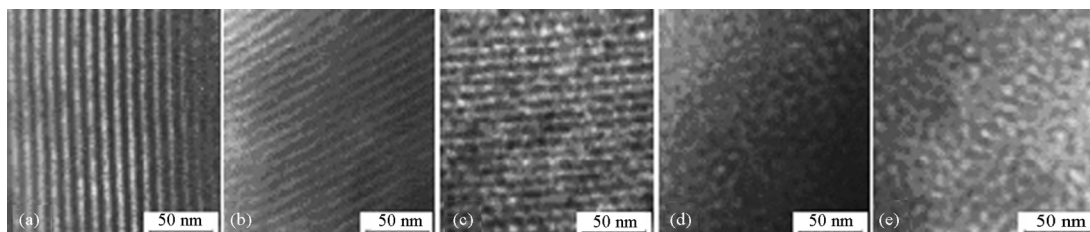


图 1 采用两步法在不同 pH 条件下制备介孔材料焙烧后的 TEM 图

Fig.1 TEM images of the calcined mesoporous silica materials synthesized at various pHs via the two-step route

(a) pH=1.51, (b) pH=2.06, (c) pH=2.67, (d) pH=3.93, (e) pH=4.56

产生很大的影响. 以非离子型高分子表面活性剂为模板剂时, 在强酸介质中, 模板剂和硅源之间的界面作用力为 $(S^0H^+)(X^-I^+)$ (其中, S^0 为非离子型高分子表面活性剂, X^- 为 Cl^- 等卤素离子, I^+ 是在酸性溶液中带正电荷的氧化硅物种), 硅源的水解和缩聚反应速率都较快, 几乎同时发生. 本研究中, 硅源的水解和缩聚反应分别被控制在两个酸性较弱的独立体系中进行, 由于在第一步的模板溶液中加入 NaF , 当它和水解完全的无机硅源混和后, 由于 F^- 的催化作用, 体系只能在很短的时间(几分钟)内保持稳定. 在每个反应中, 采用相同的原料配比而仅改变溶液的 pH 值, 在溶液中却发生了由二维(2D)的 SBA-15 向三维(3D)的 MSU-X 类介观结构的转变. 这一转变是一个复杂过程, 包括硅源的反应、模板剂和硅源之间的组装以及介观相的转变. 通常, MSU-X 类介孔材料是采用非离子型聚烷氧乙基醚在酸性、碱性或中性溶液中分别通过 (S^0I^+) 、 $[S^0(S^+)X^-I^+]$ 、 $(S^0M^+I^-)$ 组装而得到的, 其中 M^+ 为碱金属阳离子. 在文献 [13-15]合成条件下, 为了补偿模板剂和硅源之间弱的相互作用力, 需要模板剂的浓度很高. 据此, 我们推断本研究中发生相转变的原因是体系中模板剂和硅源之间界面作用力变化的结果. 众所周知, 采用 P104 为模板剂时, 模板剂和硅源之间的作用力为 $(S^0H^+)(X^-I^+)$, 在低的 pH 时, 溶液中 $[H^+]$ 高, 有机/无机(OI, 模板剂和无机物种)之间界面作用力大于有机/有机(OO, 模板剂和模板剂)之间的界面作用力. 随着 pH 值的升高, $[H^+]$ 浓度降低导致 $(S^0H^+)(X^-I^+)$ 作用力下降很多, 体系中有有机/有机之间作用力大于有机/无机之间界面作用力, 此时体系中产生了合成蠕虫状 MSU-X 类介孔材料所需要的三层杂化胶束^[18], 最终在酸的诱导下发生了二维 $P6mm$ 向三维蠕虫状结构的转变. 图 2 给出了随着体系中 pH 变化模板剂和无机物种所形成的介观相转变示意图.

为了进一步明确这种相转变发生的原因, 我们

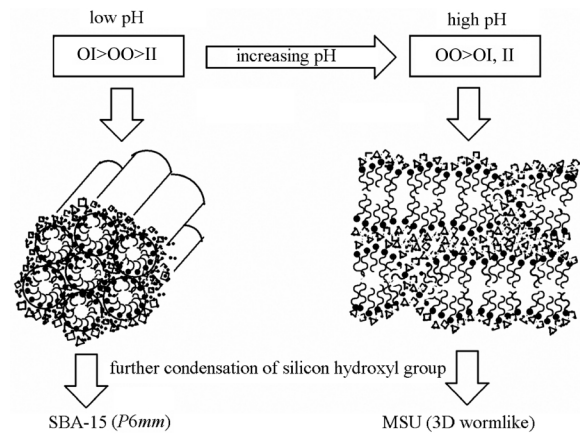


图 2 体系中介观相转变随 pH 变化示意图
Fig.2 Schematic representation of the mesophase transformation with increasing pH

‡ template micelles, ◻ silica oligomer; “O” denotes template, “I” denotes silica oligomer.

用 Israelachvili 等^[19]提出的表面活性剂的分子堆积参数 $g = V/(a_0l)$ (式中, V 为表面活性剂分子链及链间助溶剂所占的总体积, a_0 为表面活性剂极性头所占的有效面积, l 为表面活性剂长链的有效长度)来解释. 在介孔材料合成过程中, 作为模板剂的表面活性剂最初形成的是球形胶束(球形结构曲率最大), 无机硅源加入后, 在模板剂与无机硅源之间界面力的作用下胶束的表面曲率将变小; 而且界面作用力越强, 胶束的表面曲率减小的就越多^[20,21]. 与强酸体系相比, 本研究中模板剂和 $[H^+]$ 浓度均较低, 模板剂与无机硅源之间无论是利用氢键还是 $(S^0H^+)(X^-I^+)$ 相结合的作用力都相对较小, 随着 pH 由 1.51 增加至 4.56 的过程中, 胶束的表面曲率降低较少, 即 a_0 减小较少, 相对低的 pH 体系中 a_0 较大(相当于增加了模板剂中极性头的面积), 根据上面公式可知, 此时 g 较小, 当 g 减小到一定程度时就得到了三维蠕虫状结构的 MSU-X 介孔材料.

2.3 孔壁烷基化分析

硅基介孔材料许多应用(如吸附、离子交换、催

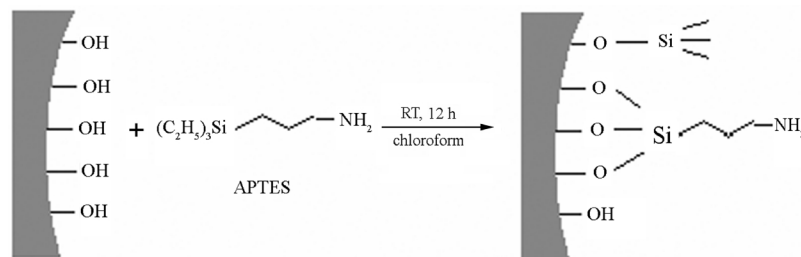


图 3 硅基介孔材料的硅烷基化示意图
Fig.3 Schematic APTES surface modified mesoporous silica materials

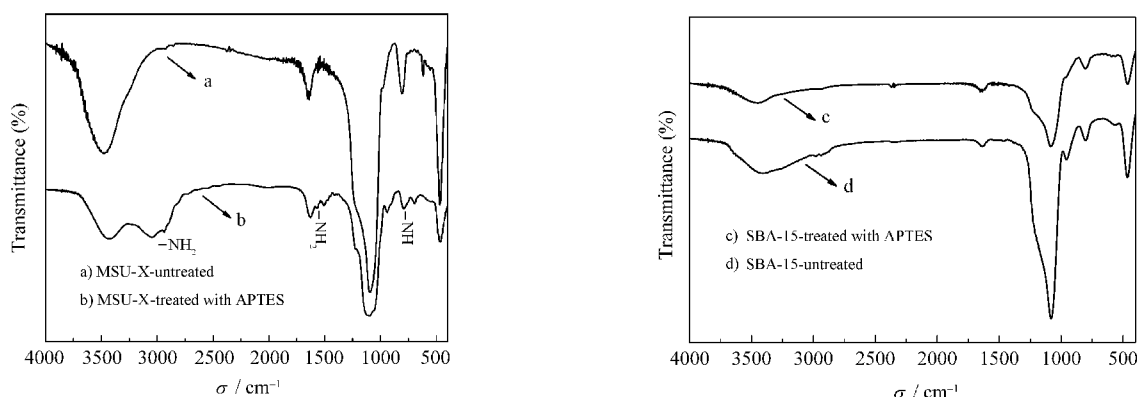


图4 APTES 改性前后的硅基介孔材料的红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of the un-treated and treated mesoporous materials with APTES

化、化学探针等)中,要求这些材料有某些特殊的表面性能,因此有必要对硅基介孔材料进行官能化,以扩大其应用范围^[22,23].表面改性的方法很多^[24],在本研究中,我们采用后处理的方法,用 γ -胺丙基三乙氧基硅烷对合成的硅基介孔材料进行表面修饰改性.图3为硅基介孔材料的硅烷化示意图.

图4是焙烧后的硅基介孔材料和硅烷化后的硅基介孔材料的红外光谱图.两者对比(图4(a,b))可以看出,经过改性的MSU-X介孔材料比焙烧后的MSU-X多出了三个峰:2700–3200 cm^{-1} 为 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰,1530–1650 cm^{-1} 为 $-\text{NH}_2$ 的对称伸缩振动峰,692 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}$ 的弯曲振动峰,表明硅烷化后的MSU-X表面有胺基存在.对比还可以发现940 cm^{-1} 处 $\text{Si}-\text{OH}$ 键的峰在硅烷化后强度减弱很多,表明孔壁表面羟基的减少.造成这种现象的原因是硅烷化试剂和表面的羟基发生了作用,硅烷化试剂中的硅原子与硅墙壁上的三个(或两个)氧原子进行键合,因此羟基数量减少.观察SBA-15介孔材料改性前后的FT-IR图(图4(c,d))发现,采用同样的条件,其改性的效果并不明显.出现这种差别的原因有以下两点:其一是在采用后嫁接处理法对介孔硅基材料进行表面有机官能化时,由于有机硅烷进入材料孔道所面临的位阻远大于其到材料颗粒表面的位阻,相对于材料介孔道内表面的硅羟基,存在于材料颗粒外表面和接近孔道口的硅羟基更容易发生硅烷化反应^[25].在本研究中合成的MSU-X类介孔材料为三维蠕虫状孔道结构,与SBA-15类介孔材料相比,MSU-X类介孔材料更有利于物质在其内部进行扩散和传输.其二是相对于弱酸性环境中合成的硅基介孔材料,强酸性环境中合成的硅基介孔材料表面的羟基($-\text{OH}$)含量较少,

在后嫁接处理时有机硅烷的接枝量就相对较少.因此当以 γ -胺丙基三乙氧基硅烷分别对这两种材料进行表面改性时就表现出很大差别.

图5是经过表面烷基化改性的介孔材料热失重(TGA)曲线.由图分析可知,经过表面改性,SBA-15和MSU-X介孔材料均显示为三步热失重过程.对于经过修饰的SBA-15,总失重率为45.6%(w),在105和205 $^{\circ}\text{C}$ 的失重(约失重2.5%(w))是由于介孔中吸附的水和部分APTES的脱附造成的,在400 $^{\circ}\text{C}$ 的失重(约失重43.1%(w))为孔道中吸附APTES的分解造成.对于经过修饰的MSU-X,总失重率为58.5%(w),在105和205 $^{\circ}\text{C}$ 的失重(约失重3.3%(w))是由于介孔中吸附的水和APTES的脱附造成的,在400 $^{\circ}\text{C}$ 的失重(约失重55.2%(w))为APTES的分解造成.当温度升至610 $^{\circ}\text{C}$,表面接枝的APTES已基本完全分解了,所留下的无机二氧化硅材料呈现出很好的热稳定性.在氮气保护的条件下,当温度低于205 $^{\circ}\text{C}$ 时,烷基化的介孔材料可以稳定存

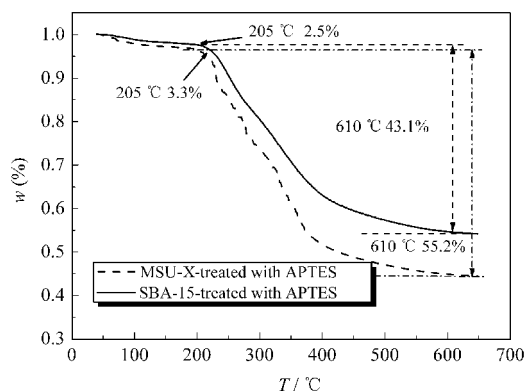


图5 修饰后样品在氮气环境中的TGA曲线

Fig.5 Thermogravimetric analysis (TGA) thermograms of the modified samples in nitrogen gas

在,通过计算可知 MSU-X 的烷基化接枝量(=反应中 APTES 物质的量 \times 失重量/反应中 MSU-X 的质量)为 $2.50 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. 同理,求得 SBA-15 的烷基化接枝量为 $1.93 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

3 结 论

以 P104 为模板剂,采用两步法在高于硅源等电点条件下合成了高度有序的 SBA-15 硅基介孔材料,在同样的体系中,随着 pH 的升高(pH=1.51–4.56),体系的介观相发生了转变,最终所得到的介孔材料由 2D $P6mm$ 六角孔道结构的 SBA-15(pH=1.51–2.67)转变为 3D 蠕虫状结构的 MSU-X 类(pH=3.93–4.56),成功开辟了一条在低模板剂浓度下制备 MSU 类介孔材料的途径.对所合成的硅基材料进行了表面烷基化改性,结果表明,在同样的条件下,经过改性后 MSU-X 类介孔材料孔壁上接枝的烷基数目要远超过 SBA-15 类介孔材料.这是由于 MSU-X 类特有的蠕虫状孔道结构所导致的.

References

- Kageyama, K.; Tamazawa, J.; Aida, T. *Science*, **1999**, **285**: 2113
- Baskaran, S.; Liu, J.; Domansky, K.; Kohler, N.; Li, X. H.; Coyle, C.; Fryxell, G. E.; Thevuthasan, S.; Williford, R. E. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**: 291
- Zhu, G.; Jiang, D.; Yang, Q.; Yang, J.; Li, C. *J. Chromatogr. A*, **2007**, **1149**: 219
- Che, S.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Sakamoto, K.; Terasak, O.; Tatsumi, T. *Nature*, **2004**, **429**: 281
- Lin, J.; Wang, X. *Polymer*, **2007**, **48**: 318
- Ma, N.; Ji, S. F.; Wu, P. Y.; Hu, L. H.; Nie, P. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2007**, **23**(8): 1189 [马娜, 季生福, 吴平易, 胡林华, 聂平英. 物理化学学报, **2007**, **23**(8): 1189]
- Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science*, **1998**, **279**: 548
- Yang, X.; Zhang, S.; Qiu, Z.; Tian, G.; Feng, Y.; Xiao, F. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 4696
- Ryoo, R.; Kim, J. M.; Ko, C. H.; Shin, C. H. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 17718
- Casagrande, M.; Moretti, E.; Storaro, L.; Lenarda, M.; Gersich, J.; Stievano, L.; Wagner, E. F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, **91**: 261
- Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Science*, **1995**, **269**: 1242
- Prouzet, E.; Cot, F.; Boissiere, C.; Kooyman, P. J.; Larbot, A. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**: 1553
- Kim, S. S.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Commun.*, **2000**: 835
- Zhang, W.; Glomski, B.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Commun.*, **1999**: 1803
- Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1997**, **36**: 516
- Jin, Z.; Wang, X.; Cui, X. *J. Non-Cryst. Solids*, **2007**, **353**: 2507
- Jin, Z.; Wang, X.; Cui, X. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, **108**: 183
- Boissiere, C.; Larbot, A.; Bourgaux, C.; Prouzet, E.; Bunton, C. A. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 3580
- Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, **1976**, **72**: 1525
- Zhai, S. R.; Zhang, Y.; Wu, D.; Sun, Y. H. *Acta Chimica Sinica*, **2003**, **61**(3): 345 [翟尚儒, 张晔, 吴东, 孙予罕. 化学学报, **2003**, **61**(3): 345]
- Park, I.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**: 383
- Ji, X.; Hu, Q.; Hampsey, J. E.; Qiu, X.; Gao, L.; He, J.; Lu, Y. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**: 2265
- Yang, D.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 999
- Ma, X. H.; Zhao, Y. B.; Xiao, G. F.; Wu, Z. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2008**, **24**(3): 492 [马雪慧, 赵彦保, 肖高峰, 吴志申. 物理化学学报, **2008**, **24**(3): 492]
- Lim, M. H.; Stein, A. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**: 3285