

铝膜腔体内高度有序的介孔硅 SBA-16 的合成

付文升, 李祖林, 周小敏, 张训燕, 胡佳佳, 牛玉玲
(重庆师范大学化学学院, 重庆 400047)

摘要 在阳极铝膜腔体内, 以三嵌段聚合物 F127 为表面活性剂合成出一维纳米介孔二氧化硅材料. 采用压力诱导合成方法能使纳米纤维沿着铝膜腔体有序生长排列, 并且只存在于铝膜的腔体内, 在铝膜表面没有残留. 在纳米纤维的两侧可以清楚地观察到具有六边形结构的孔道, 直径为 12 nm. 考察了正硅酸乙酯的水解时间以及化合物的不同配比对材料形貌的影响.

关键词 阳极氧化铝膜; 介孔硅; SBA-16 的合成; 表面活性剂

中图分类号 O613 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)11-2119-04

近些年来, 介孔二氧化硅材料以其独特的性质, 如结构可控, 较大的比表面积, 孔径分布窄以及在很多领域中的潜在应用引起了化学家们的极大兴趣^[1-6]. 1992年, Mobile 公司最先报道了有序介孔二氧化硅材料的合成, 通过调节表面活性剂的浓度, 分别得到了具有二维六方结构的 MCM-41^[7]、具有立方结构的 MCM-48 和具有层状结构的 MCM-50. 而后, 赵东元等^[8]及 Winkel 等^[9]通过三嵌段表面活性剂以及膨化试剂的选取, 分别合成出了 SBA 和 MCF 型介孔材料. 然而, 由于材料形貌的可控性差, 使得这类材料的进一步应用受到限制. 因此制备出形貌可控的介孔二氧化硅是目前科学家们亟待解决的问题.

2004年, 杨振忠等^[10]首先提出以多孔阳极氧化铝膜为模板, 结合无机物的溶胶/凝胶和三嵌段表面活性剂的自组装过程, 制备出一维纳米孔结构的二氧化硅纤维和管及其阵列体系, 实现了产物形貌和纳米孔结构的可控调节. Teramae 等^[11]以 CTAB 为表面活性剂, 通过压力诱导的方法在铝膜的腔体内合成了具有一维纳米通道的介孔硅 MCM-41. Stucky 等^[12]系统地介绍了复合硅材料在不同孔道半径的铝膜中的自组装过程. 此后, 一系列的介孔硅材料在铝膜的腔体内被合成出来^[13-19].

本文以三嵌段聚合物 F127 为表面活性剂, 采用压力诱导的方法, 在有序的铝膜腔体内制备出具有六方结构的二氧化硅纳米纤维. 研究了纳米二氧化硅形貌及对产物结构形成的影响因素. 压力诱导的优势在于前驱液流经铝膜后, 在铝膜表面没有残留, 介孔硅材料完全生长在铝膜的腔体内, 且制备出来的纳米纤维在形貌和尺寸方面具有良好的均一性. 实验制得的功能性复合铝膜在生物酶催化和流动分离等体系有着广阔的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯(Aldrich 公司), 乙醇(Aldrich 公司), 三嵌段表面活性剂 F127(Fluca 公司), 盐酸(Fluca 公司), 铝膜(Whatman 公司), 水为去离子水.

ASAP2010 型快速比表面孔径分析仪, Hitachi S-4300 型扫描电子显微镜, JEM-200EX 型透射电子显微镜.

1.2 实验过程

1.2.1 前驱液的制备 将 0.92 g 表面活性剂 F127 溶解于 17.66 g 乙醇溶液中, 再向溶液中依次加入

收稿日期: 2009-03-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20801062, 20971132)和重庆市自然科学基金(批准号: CSTC2009BB4055)资助.

联系人简介: 付文升, 男, 博士, 教授, 主要从事无机合成化学研究. E-mail: fuwensheng@hotmail.com

0.2 g 1 mol/L 的盐酸和 1.38 g 去离子水, 将混合溶液转移至两颈瓶中, 于 30 °C 油浴下搅拌混匀 1 h; 然后向混合溶液中缓慢滴加 2.0 g 正硅酸乙酯, 继续在 30 °C 油浴下搅拌 2.5 h, 将前驱液置入内衬聚四氟乙烯瓶中, 于室温下晶化 10 min.

1.2.2 二氧化硅纳米纤维的制备 选取的多孔阳极氧化铝膜直径为 47 mm, 微孔的直径约为 100 nm, 铝膜的厚度为 60 μm . 将铝膜放在真空抽滤的装置上, 用移液器移取 4 mL 前驱液于铝膜表面上方, 然后用真空泵抽滤, 使前驱液渗入到铝膜的微孔内, 至前驱液完全抽干, 停止抽滤, 将铝膜从装置上取下, 于室温下干燥.

将得到的功能性复合铝膜从室温程序升温至 600 °C, 将表面活性剂完全除去, 然后缓慢冷却至室温, 再用 10% 的磷酸溶液将铝膜溶解, 最后得到具有六方结构的介孔二氧化硅纤维.

2 结果与讨论

2.1 纳米二氧化硅的形貌及特征

通过扫描电子显微镜(SEM)观测实验制得的介孔硅的形貌, 结果如图 1 所示. 图 1(A) 示出了二氧化硅纳米纤维沿着铝膜腔体有序的生长排列. 文献[13, 16]报道的其它一些制备方法是把铝膜浸泡在前驱液中, 溶胶凝胶缓慢地渗透到铝膜的腔体内, 在加热或真空条件下使溶胶固化, 这样得到的介孔二氧化硅既有生长在铝膜表面的, 又有在铝膜腔体内形成的, 这就使得材料的均一性受到了破坏. 而本实验是采用压力诱导的合成方法, 将介孔二氧化硅纤维植入铝膜有序的孔道内, 在二氧化硅的前驱液流过之后铝膜表面没有残留[图 1(B)], 这使材料的下一步应用成为可能. 用 10% 的磷酸溶液将铝膜完全溶解, 得到的纳米纤维的长度约为 50 μm , 直径在 200 nm 左右[图 1(C)和(D)].

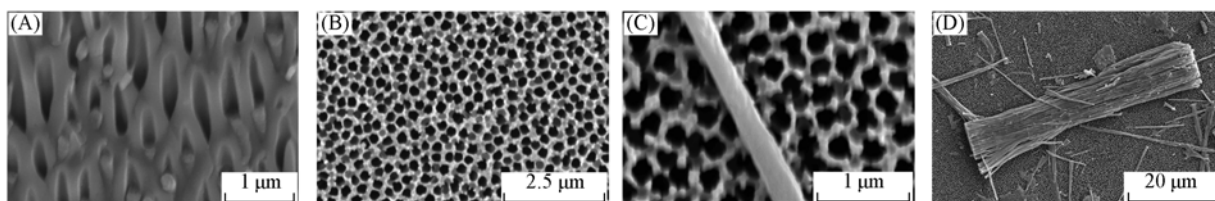


Fig. 1 SEM images of alumina membrane with columnar structures inside alumina pores

(A) Columnar structures formed in the alumina pore; (B) top view of the alumina membrane after treatment with the precursor solution; (C), (D) columnar structures formed in the alumina pore.

从透射电子显微(TEM)照片可以看出, 以 F127 为表面活性剂制备的 SBA-16 具有六方的介孔结构. 在纳米纤维的边缘两侧可以清楚地观察到六边形孔道结构, 且长程有序[图 2(A)], 而纤维的中间部分颜色较深, 这是由于在轴向上有多个六边形结构重叠, 以至于不能清楚地观测到有序的介孔结构. 通过标尺测量出六边形孔道的直径约为 12 nm. 这种压力诱导法制备的二氧化硅均为一维的纳米纤维[图 2(B)].

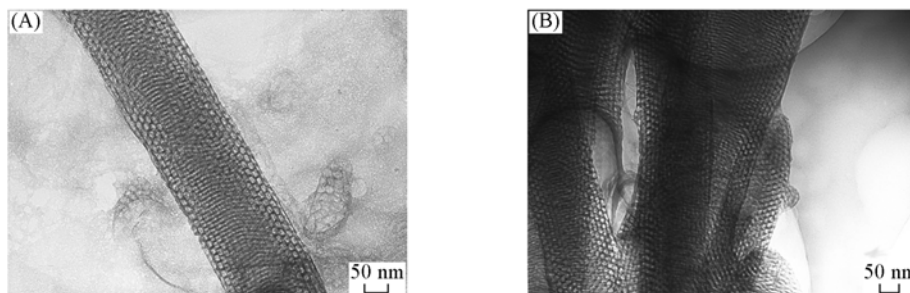


Fig. 2 TEM images of mesostructured silica materials after being calcined

(A) and (B) side views of the mesostructured silica prepared using alumina membrane.

实验制得的 SBA-16 纳米纤维呈现标准的 IV 型吸附等温线(如图 3 所示), 表明它们都是具有均一孔道的介孔材料. 根据吸附等温线数据, 由 BJH 方法计算得到 SBA-16 的孔径最可几分布在 12 nm, 这

与 TEM 观测到的结果相同; 孔容为 $0.033 \text{ cm}^3/\text{g}$; 比表面积为 $19.79 \text{ m}^2/\text{g}$.

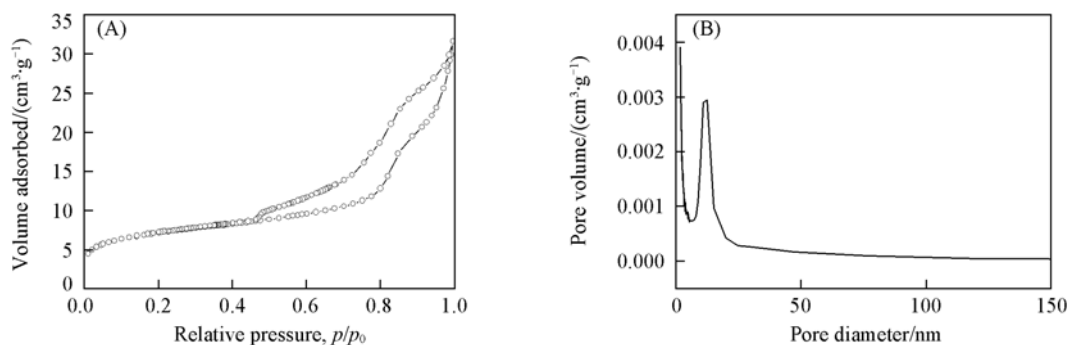


Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution plots (B) obtained using the calculated BJH model for the adsorption branch isotherm

2.2 反应条件的影响

2.2.1 正硅酸乙酯水解时间对产物的影响 当反应时间很短(在 0.5 和 1 h)时,正硅酸乙酯水解不完全,实验中得到的是无序的介孔结构. 而反应时间为 2.5 h 最为理想,可以制得形貌均一的一维介孔材料. 当延长反应时间分别至 5 和 16 h 时,产物的形貌和微结构没有明显区别,在吸附等温线上略有不同,水解 16 h,吸附等温线产生明显的延迟现象(如图 4 所示),这种现象可能是由于反应时间的延长使孔壁厚度增加,而孔分布、比表面积和孔容变化不大所致. 以上结果表明,在反应时间为 2.5 h 后正硅酸乙酯基本完全水解,所形成的溶胶为高分散的均相体系. 延长水解时间对产物的形貌及孔容等物理性质无明显影响.

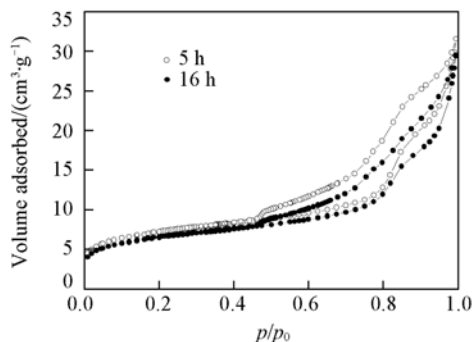


Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms

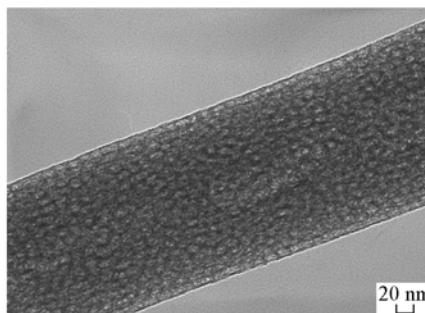


Fig. 5 TEM images of mesostructured silica materials

2.2.2 表面活性剂的使用量对产物结构的影响 当将 F127 的用量减少一半时,在相同的反应条件下得到的二氧化硅纤维的孔道直径减小至 10 nm 左右(如图 5 所示),产物仍然是具有六方结构的一维纳米纤维.

在高度有序的铝膜腔体内,以 F127 为表面活性剂合成出具有一维纳米孔结构的二氧化硅. 与其它的合成方法不同,本实验采用的是压力诱导的合成方法,制备的二氧化硅只存在于铝膜的腔体内,且高度有序. 这种功能性复合铝膜有着广阔的应用前景,如在生物催化领域中,这种复合铝膜是生物酶分子的良好载体. 在分离领域中,复合材料的孔径分布均一,可用于小分子的分离. 因此,功能性复合铝膜在基础研究和实际应用中都具有较大的开发价值.

参 考 文 献

- [1] Doadrio A. L., Sousa E. M. B., Doadrio J. C., *et al.*. J. Controlled Release[J], 2004, **97**(1): 125—132
- [2] TONG Wei-Yi(童伟益), LIU Zhi-Cheng(刘志成), KONG De-Jin(孔德金), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, **30**(5): 959—964
- [3] De Theije F. K., Balkenende A. R., Verheijen M. A., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 2003, **107**: 4280—4289
- [4] Buranda T., Huang J., Ramarao G. V., *et al.*. Langmuir[J], 2003, **19**: 1654—1663
- [5] Konya Z., Puentes V. F., Kiricsi I., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2003, **15**: 1242—1248
- [6] Arbiol J., Cabot A., Morante J. R., *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 2002, **81**: 3449—3451

- [7] Kresge C. T. , Leonowicz M. E. , Roth W. J. , *et al.* . Nature[J], 1992, **359**: 710—712
- [8] Zhao D. , Huo Q. , Feng J. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 6024—6036
- [9] Winkel S. P. , Lukens W. W. , Zhao D. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**: 254—255
- [10] Yang Z. , Niu Z. , Cao X. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2003, **42**: 4201—4203
- [11] Yamaguchi A. , Uejo F. , Yoda T. , *et al.* . Nat. Mater. [J], 2004, **3**: 337—341
- [12] Wu Y. , Cheng G. , Katsov K. , *et al.* . Nat. Mater. [J], 2004, **3**: 816—822
- [13] Jin K. , Yao B. , Wang N. . Chem. Phys. Lett. [J], 2005, **409**: 172—176
- [14] Wang D. , Kou R. , Yang Z. , *et al.* . Chem. Commun. [J], 2005: 166—167
- [15] Lu Q. , Gao F. , Komarneni S. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 8650—8651
- [16] Yao B. , Fleming D. , Morris M. A. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2004, **16**: 4851—4855
- [17] Platschek B. , Petkov N. , Bein T. . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2006, **45**: 1134—1138
- [18] Petkov N. , Platschek B. , Morris M. A. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2007, **19**: 1376—1381
- [19] Wu Y. , Livneh T. , Zhang Y. X. , *et al.* . Nano Lett. [J], 2004, **4**: 2337—2342

Synthesis of High Ordered Mesoporous Silica SBA-16 Within Columnar Alumina Pores

FU Wen-Sheng* , LI Zu-Lin, ZHOU Xiao-Min, ZHANG Xun-Yan, HU Jia-Jia, NIU Yu-Ling
(College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract One-dimensional nano-scaled mesoporous silica was synthesized within anodic alumina membrane pores surfactant by Pluronic F127. In contrast to soaking the AAM into the precursor solution way, we use pressure-induced infiltration approach and it has advantages that mesoporous silica hardly forms on the surface of AAM. Nano-fiber with highly uniform structure was arranged along anodic alumina cavity. The hexagonal pore structure is visible on both fiber edges with the diameters of the pores being about 12 nm. The effects of the ratio of chemical reagent and the reaction time on the mesostructure was also investigated. The resulting hybrid mesoporous membrane could be used for enzyme catalytic and nanofluidic systems.

Keywords Anodic alumina membrane; Mesoporous silica; Synthesis of SBA-16; Surfactant

(Ed. : M, G)