

## 六方棱柱结构介孔氧化硅材料的合成及其机制探讨<sup>\*</sup>

王连洲 施剑林 禹 剑 阮美玲 严东生

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室 上海 200050)

### 摘 要

在强酸性条件下合成了具有六方棱柱结构的介孔氧化硅 MCM-41 材料, 并通过 XRD、氮气吸附、SEM、HRTEM 等手段对材料性能进行了表征. 结果表明: 在微米尺度上具有六方棱柱结构的 MCM-41 材料, 是由定向规则排列的纳米孔道组成. 表面附着硅酸根离子的表面活性剂胶束按照液晶几何构造定向聚集生长, 是导致六方棱柱结构介孔材料形貌生成的主要原因.

关键词 介孔氧化硅, 六方棱柱, 形貌生成

分类号 TB 32

## 1 引言

仿生矿物 (Biomaterial) 是近年来涌现的崭新材料体系<sup>[1~4]</sup>. 它们可以在纳米尺寸到宏观范围内结合组装成为形状复杂的结构, 诸如螺旋形、盘状、球形或骨架状等, 但做为其结构单元的无机组成部分却并不按照其晶体的几何构造规律生长, 而往往形成一种所谓超分子 (Supramolecular) 结构. 它的出现, 向无机固体大多限于“致密结构”的传统观念发出了挑战, 并提出了诸如自组装、自我复制、生物模拟、形貌生成等一系列新概念<sup>[5]</sup>. 由此类技术合成的新型无机材料, 往往具有一般材料所不具备的特殊结构及性能, 并可能在大分子择形催化、合成纳米结构半导体、生物分子分离、生物医学及形态形貌学研究等方面广泛应用.

仿生矿物合成的本质是利用有机超分子体系来控制无机材料的合成过程, 借助有机/无机的界面作用达到调控无机材料结构形貌的目的. 具有规则孔道结构的介孔氧化硅 MCM-41 材料, 是应用这一技术的典型. 有关介孔氧化硅材料的合成已有诸多报道<sup>[6~8]</sup>, 但大多研究都限于不规则颗粒基础上. 1996 年, Lin et al. 报道了一种具有高阶中空筒状结构 (Tubules-within-tubule) 的介孔材料, 并提出了介孔材料由层状结构通过卷曲作用转化成管状结构的机理模型<sup>[9]</sup>; Yang et al. 则借助 SEM、HREM 等观察到具有螺旋形、圆盘形、贝壳形等各种复杂形状的介孔材料<sup>[10]</sup>; 最近又有球形介孔氧化硅材料的研究报道<sup>[11, 12]</sup>. 但迄今为止, 能够严格按照液晶几何构造, 通过表面活性剂胶束的六方堆积过程, 在特定方向对称生长的介孔材

<sup>\*</sup> 1998-08-20 收到初稿, 1998-09-14 收到修改稿

高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室资助项目

料还未见报道. 本实验在强酸性条件下, 合成了在微米尺度上具有六方棱柱结构的介孔氧化硅材料, 借助 SEM、HREM 观察其形貌特征, 并探讨了其可能的生长机制.

## 2 实验

实验原料为: 十六烷基三甲基溴化铵 ( $C_{16}$  TMAB, 美国进口分装), NaOH (AR.), HCl (AR), 正硅酸乙酯 (TEOS, AR.).

样品制备步骤如下:

a: 强酸性条件下, 按照常规工艺制备普通介孔 MCM-41 粉料如文献 [7]. 反应物摩尔配比为:  $0.12 C_{16} \text{ TMAB} : 1 \text{ TEOS} : 12.3 \text{ HCl} : 123 \text{ H}_2\text{O}$ .

b: 强酸性条件下六方棱柱状介孔 MCM-41 粉料的制备: 将 TEOS 缓慢滴加到搅拌的  $C_{16}$  TMAB 和 HCl 的水溶液中, 反应物摩尔配比为:  $0.12 C_{16} \text{ TMAB} : 0.12 \text{ TEOS} : 14.6 \text{ HCl} : 100 \text{ H}_2\text{O}$ . 反应物搅拌一定时间后, 移入  $80^\circ\text{C}$  烘箱保温一定时间.

以上两种反应产物经洗涤、干燥处理后, 于  $540^\circ\text{C}$  在空气中煅烧 6h, 得到介孔氧化硅 MCM-41 样品, 分别命名为 S1 (常规工艺) 和 T1.

由低角度 XRD 分析介孔材料的周期性排列特征 (日本理学 D-MAX- 型 X 射线衍射仪), Cu 靶,  $\lambda = 1.54187\text{\AA}$ , 扫描角度:  $1.5^\circ \sim 10^\circ$  ( $2\theta$ ), 并根据布拉格公式  $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$  计算样品的晶面间距  $d_{100}$  值; 以  $\text{N}_2$  为吸附气,  $\text{H}_2$  为吸附载气, 用多点 BET 法测定不同氮气相对分压  $P/P_0$  值 (标准状况下  $\text{N}_2$  占  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  混合气体的比例) 对应的  $\text{N}_2$  吸附量, 得到比表面值 SBET 及氮气吸附曲线 (SF-03A 型). 利用 SEM 观察 MCM-41 粉料的颗粒形貌 (日本岛津 EP-MA-8705QH II 型); 借助 HRTEM 技术观察材料的介孔结构高分辨相 (JEOL-200CX 型), 并根据  $d_{100} = L/R$  计算  $d_{100}$  值 ( $L$  为相机常数).

## 3 结果和讨论

图 1 是 T1 样品煅烧后的 XRD 衍射结果. 可以看出样品在  $2^\circ \sim 3^\circ$  ( $2\theta$ ) 有一个较强的峰, 这对应着 MCM-41 材料的特征 (100) 峰<sup>[6]</sup>, 另外, 在  $4^\circ$  左右出现的弱衍射峰, 对应着材料

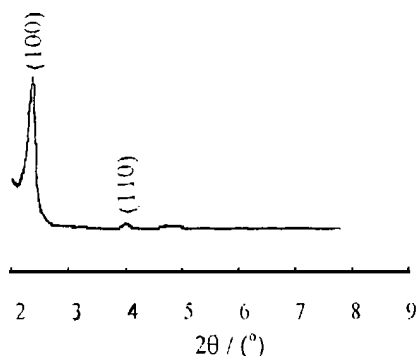


图 1 T1 样品煅烧后的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of T1 sample

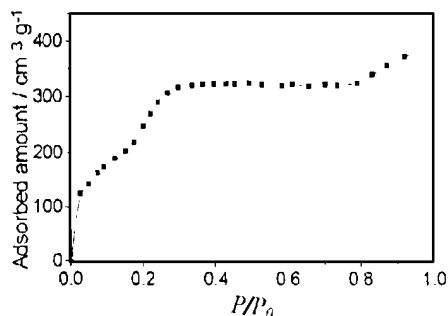


图 2 T1 样品的氮气吸附等温线

Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherm of T1 sample

的 (110) 峰. 由 XRD 实验结果计算得到煅烧后的  $d_{100}$  值为 3.84nm. 图 2 是 T1 样品的氮气吸附曲线图. 由图可以看出: 氮吸附曲线为 Langmuir IV 型, 属于典型的中孔物质的吸附特征曲线. 在  $P/P_0$  值较小 ( $<0.2$ ) 时,  $N_2$  吸附量随分压的升高近似线性增加, 这是  $N_2$  在孔表面的单分子与多分子吸附造成的. 根据此区间  $N_2$  吸附曲线计算材料的  $S_{BET}$  值为  $851\text{m}^2/\text{g}$ , 显示了介孔材料的特征.

图 3 (a) 是 T1 样品的 SEM 照片, 可以看出, 视野中颗粒的形状呈弯曲柱状结构. 图 3 (b) 的高倍照片显示这些颗粒的端面具有规则的棱角, 呈现六方棱柱状结构. 按照常规工艺, 在同样强酸性条件下合成的介孔氧化硅 S1 样品, 如图 3 (c) 显示为普通的粉料状颗粒.

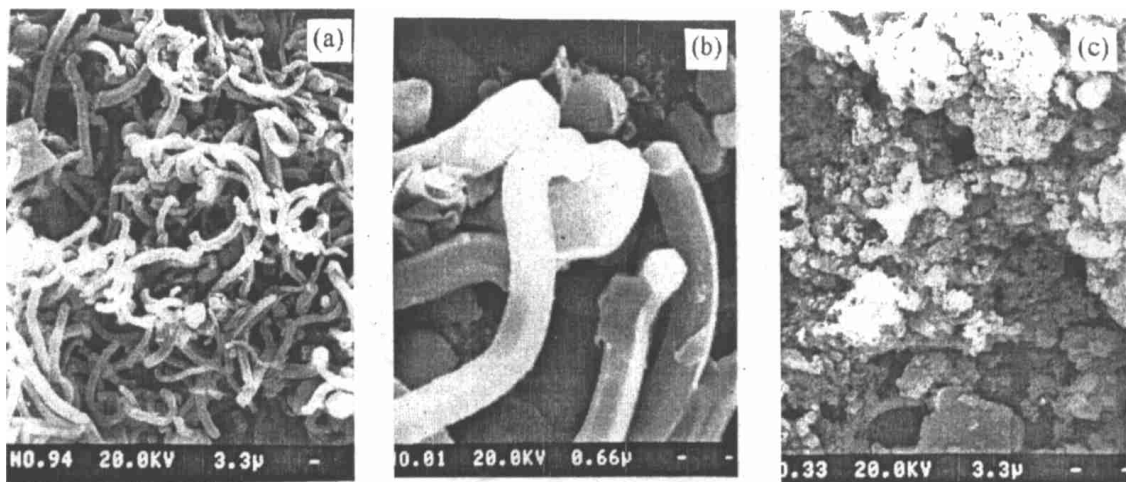


图 3 样品的 SEM 照片

Fig. 3 Scan electron micrographs of MCM-41 samples

(a) (b) : T1; (c) : S1

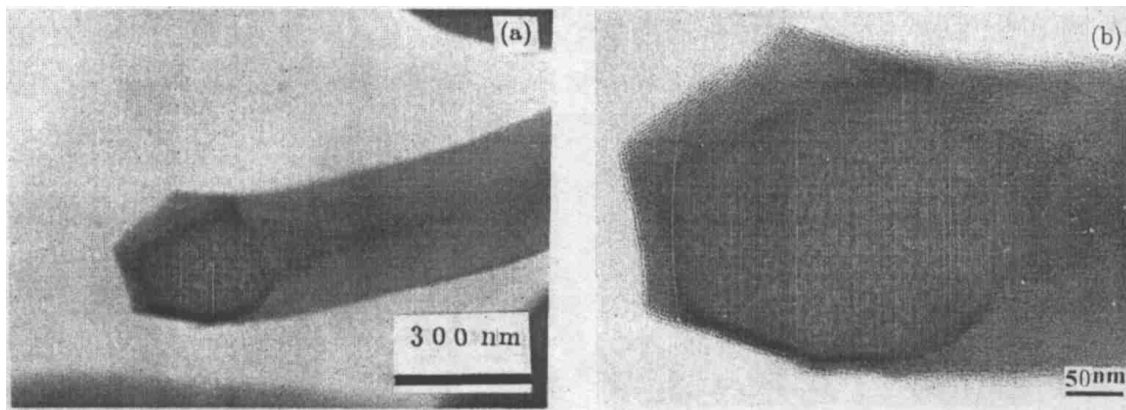


图 4 T1 样品的 TEM 照片

Fig. 4 Transmission electron micrographs of T1 sample

图 4 (a) 是具有六方棱柱状的 T1 样品的 TEM 照片, 图 4 (b) 为图 4 (a) 的局部放大照片. 由图 4 (b) 可以看到样品的头部区域呈六方形结构, 其中规则排布的小黑点 (暗场像) 为介孔孔道; 样品后部区域中可以看到一排排平行的黑线, 这是电子束平行于孔道拍摄的结果. 由电子衍射花样计算材料的  $d_{100}$  值为 3.71nm, 与 XRD 的计算结果基本吻合. 由此可以看

出, 在微米尺寸上具有六方棱柱结构的介孔材料, 实际上是由千万个纳米尺寸上的孔道规则定向排列组成的. 这与 Lin et al. 报道的具有高阶次中空结构的筒状介孔材料<sup>[8]</sup>不同, 因此, 他们提出的由层状结构通过卷曲成为筒状结构的生长模型在本研究中不适用.

六方棱柱状颗粒形貌的形成, 首先应从介孔材料的合成机理来探讨. 本实验条件下的合成工艺与常规制备工艺相比, 同为极强酸性条件 ( $\text{pH}$  值  $< 1$ )、稀表面活性剂溶液 (浓度  $< 2\text{wt}\%$ ), 其最显著的区别在于硅源物质 TEOS 的使用量显著减小, 仅为前者的  $1/8$  左右. 按照协同作用合成机理<sup>[7]</sup>, 当 TEOS 加入到强酸性介质中, 它可以在很短的时间内发生水解及缩聚反应, 并形成硅酸根离子的单聚和多聚体. 由于带多电荷的硅酸根离子在溶液中可通过静电作用与表面活性剂离子结合, 并显著改变溶液中表面活性剂的荷电及聚集状态, 使其在较低浓度下即可达到临界胶束浓度, 表面附着有硅酸根离子的胶束在静电作用下, 通过硅酸根离子之间的缩聚作用进行聚集沉淀, 最终形成介孔材料的前驱体.

常规制备方法中, 得到的产物之所以呈颗粒状, 是因为溶液中 TEOS 水解后生成的硅酸根离子浓度高, 可以很快与有机表面活性剂通过静电作用结合, 并形成表面附着无机硅酸根离子的表面活性剂胶束. 邻近胶束由于高浓度的硅酸根离子之间的相互作用强烈, 可以很快发生聚集并均匀沉淀下来, 因此胶束按照液晶的几何构造定向生长的趋向, 因混乱度大而受到干扰, 造成所得的颗粒不能表现出特征形貌. 在本实验中, 由于 TEOS 的加入量较少, 在溶液中水解形成硅酸根离子后, 其浓度相对较低. 但由于浓度的波动, 可以局部形成表面附着有硅酸根离子的表面活性剂胶束, 即形成无机/有机离子组成的结构单元. 当无机/有机、无机/无机界面之间的相互作用达到一定程度, 液晶模板可以生成. 在液晶模板生成的过程中, 相邻的有机/无机结构单元可以通过无机硅酸根离子的缩聚作用进行自组装; 同时, 由于溶液中硅酸根离子浓度较低, 表面活性剂在自组装过程中, 可以有较充分的空间和时间定向排列, 并按照液晶结构的六方对称性不断聚集生长, 最终形成在微米尺寸上具有六方棱柱结构的形貌, 经过煅烧, 除去表面活性剂, 只留下具有规则孔道结构的介孔材料. 其可能的形成示意图如图 5.

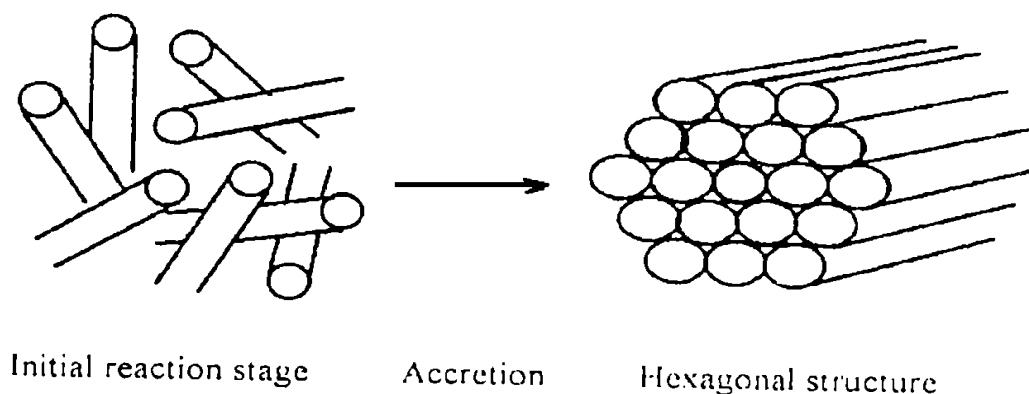


图 5 六方棱柱结构介孔氧化硅材料可能的形成过程示意图

Fig. 5 A proposed model for the morphogenesis of the mesoporous silica material with hexastyle structure

## 4 结论

1. 在强酸性条件下合成了具有六方棱柱状的介孔氧化硅 MCM-41 材料.
2. 在微米尺寸上具有六方棱柱结构的介孔材料, 是由纳米孔道规则排列形成的.
3. 有机/无机体系在溶液中较低浓度硅酸根离子条件下, 按照几何构造定向生长是形成六方棱柱结构的主要原因.

## 参 考 文 献

- 1 Stupp S I, Lebonheur V, Walker K, *et al.* *Science*, 1997, **276**: 384-389
- 2 Mann S, Burkett S L, Davis S A, *et al.* *Chem. Mater.*, 1997, **9**: 2300-2310
- 3 Stupp S I, Braun P V. *Science*, 1997, **277**: 1242-1248
- 4 Mann Stephen. *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**: 935-946
- 5 Mann S, Ozin G A. *Nature*, 1996, **382**: 313-318
- 6 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* *Nature*, 1992, **359**: 710
- 7 (a): Huo Q, Margolese D I, Ciesla U, *et al.* *Chem. Mater.*, 1994, **6** (8): 1176 (b): Huo Q, Margolese D I, Ciesla U, *et al.* *Nature*, 1994, **368**: 317
- 8 Chen C Y, Li H X, Davis M E. *Micropor. Mater.* 1993, **2**: 17-26
- 9 Lin H P, Mou C Y. *Science*, 1996, **273**: 765-768
- 10 Yang H, Coombs N, Ozin G A. *Nature*, 1997, **386**: 692-695
- 11 Huo Q S, Feng J L, Schuth F, *et al.* *Chem. Mater.*, 1997, **9**: 14-17
- 12 Yang H, Vork G, Coombs N, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**: 743-750

## Study on the Synthesis and Mechanism of Mesoporous Silica with Hexastyle Structure

WANG Lian-Zhou    SHI Jian-Lin    YU Jian    RUAN Mei-Ling    YAN Dong-Sheng

( State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of  
Ceramics, Chinese Academy of Sciences    Shanghai 200050    China)

### Abstract

The mesoporous silica MCM-41 materials with hexastyle structure were synthesized under strongly acidic condition. The characteristics of samples were investigated by using XRD, N<sub>2</sub> adsorption, HREM, and SEM techniques. The results show that MCM-41 powder with hexastyle structure, which is wormlike in micrometer scale, consists of thousands of mesoporous channels in nano-scale. The morphogenesis of hexastyle mesoporous silica is due to the accretion of surfactant micella combined with silica oligmers in the low concentration of TEOS.

**Key words** mesoporous silica MCM-41, hexastyle, morphogenesis