

文章编号: 1000-324X(2003)05-1102-05

# 碱性条件下二氧化硅介孔颗粒的形态控制

李中凯, 席红安, 钱雪峰, 印 杰, 朱子康

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

**摘 要:** 在碱性条件下, 以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂, 制备出二氧化硅介孔颗粒材料. 本文应用 TEM 和 XRD 等测试手段研究了 pH 值、反应温度、前驱体及共溶剂浓度等因素对 SiO<sub>2</sub> 介孔颗粒形态的影响. 结果证明, 在适当的湿度下, 通过适当降低前驱体的浓度可以制备出粒径为 30~50nm, 孔道分布均匀, 结构稳定的介孔材料.

**关 键 词:** 二氧化硅; 介孔颗粒; 形态控制

**中图分类号:** O611 **文献标识码:** A

## 1 引言

九十年代初, Mobil 公司研发中心的 Kresge 和 Beck 等人用十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 作为模板剂, 成功制备出了 M41S 系列二氧化硅介孔材料<sup>[1,2]</sup>. 这一类材料具有较高的 BET 表面积、均一的孔径分布及较大的孔道直径 (相对于微孔分子筛). 通过加入适量的添加剂, 材料的孔径尺寸可以在 1.5~10.0nm 范围内连续地变化. 这些特性使得 M41S 系列介孔材料能够在催化、传感器、光器件及生物医药领域具有广阔的应用前景<sup>[3~5]</sup>. 因此, 这类材料的制备及应用引起了人们的广泛兴趣. 其中, 形貌具有可控制性的介孔材料的制备就是一个研究热点<sup>[6,7]</sup>.

本文采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 作为模板剂, 硅酸四乙酯 (TEOS) 为前驱体, 通过 XRD 和 TEM 等表征手段考察了 pH 值、反应温度、前驱体及作为共溶剂的乙醇的浓度对介孔二氧化硅颗粒形貌的影响, 并制备出了现有文献报道的直径最小的二氧化硅介孔颗粒材料.

## 2 实验

### 2.1 试剂

硅酸四乙酯 (AR 级, 简称 TEOS), 无水乙醇 (AR 级), 十六烷基三甲基溴化铵 (AR 级, 简称 CTAB), 氢氧化钠 (AR 级).

### 2.2 制备方法

所需试剂的加入量配比 (摩尔量) 如表 1 所示. 典型的制备过程如下: 把准确称量的十六烷基三甲基溴化铵溶于一定量的去离子水中, 然后加入 NaOH 和乙醇等试剂, 在所需温度的水浴中搅拌 30min, 然后加入硅酸四乙酯, 搅拌 2.0h. 所得溶液经真空抽滤可得白色粉末, 室温下真空干燥, 干燥后的试样在马弗炉中于 550°C 煅烧 5.0h.

收稿日期: 2002-07-31, 收到修改稿日期: 2002-10-14

作者简介: 李中凯 (1974-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 钱雪峰. E-mail: xfqian@sjtu.edu.cn

表 1 制备条件及其对产物形态的影响  
Table 1 Starting composition and morphologies of products

Sample	Composition/mol H <sub>2</sub> O:CTAB:TEOS:NaOH:EtOH	T/K	$t_c^a/s$	Rate/ r·min <sup>-1</sup>	Morphologies of products
SI01	1987:0.123:1:0.63:0	353	550	220	300~900nm, irregular MCM-41
SI02	1987:0.123:1:0.63:0	353	90	450	70~110nm, regular, sphere-like MCM-41
SI03	1987:0.123:1:0.63:0	353	45	650	—
SI04	1987:0.123:1:0.63:0	373	45	650	—
SI05	2484:0.123:1:0.63:0	353	90	450	50~90nm, regular, sphere-like MCM-41
SI06	1242:0.123:1:0.32:0	353	80	450	70~90nm, sphere-like MCM-41
SI07	621:0.123:1:0.16:0	353	65	450	100nm, sphere-like MCM-41
SI08	4124:0.123:1:1.05:0	353	—	450	—
SI09	3959:0.123:1:1.05:30.7	353	—	450	—
SI10	2484:0.123:1:0.63:0	373	60	450	60~100nm, sphere-like MCM-41
SI11	2484:0.123:1:0.63:0	313	160	450	40~60nm, irregular MCM-41
SI12	1987:0.123:1:0.63:0	293	150	450	30~50nm, irregular MCM-41
SI13	3105:0.123:1:0.11:0	373	90	450	50nm MCM-41 and amorphous flake
SI14	2484:0.123:1:0:0	353	—	450	—
SI15	2484:0.123:1:3.15:0	353	—	450	—
SI16	1987:0.123:1:0.63:153.3	353	90	450	250~300nm, sphere-like, non-mesoporous particles
SI17	2384:0.123:1:0.63:30.7	373	60	450	60~90nm, sphere-like MCM-41
SI18	1987:0.123:1:0.63:153.3	373	55	450	200~300nm, sphere-like, non-mesoporous particles

Note: "a" The time means the interval from the starting reaction white deposition in the to producing solution

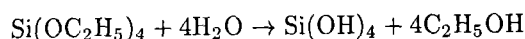
### 2.3 表征

XRD 测试在 Rigaku D/max  $\gamma$ A 型 X 射线粉末衍射仪上进行, X 光波长为 CuK $\alpha$ , 管电压 40kV, 管电流 20mA. TEM 测试在 Philips CM120 电子显微镜上测得, 粉末样品用乙醇分散, 滴于铜网上烘干观测, 电镜加速电压为 80kV.

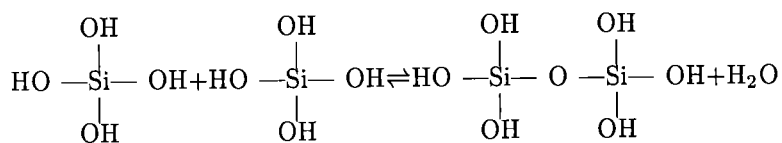
## 3 结果和讨论

以硅酸四乙酯为前驱体制备介孔材料的简单反应历程如下:

硅酸四乙酯在适当的条件下发生水解生成正硅酸单体和乙醇,



当溶液中正硅酸单体浓度处于过饱和状态时, 单体之间就发生缩聚, 生成二聚体、多聚体, 整个溶液成为了溶胶.



当缩聚过程继续进行, 缩聚物就形成了空间网络结构. 此时, 如果酸碱度合适, 同时又存在十六烷基三甲基溴化铵之类表面活性剂形成的胶束, 溶胶颗粒及低聚态硅胶微粒会由于静电力及范德华力作用而吸附于胶束的表面, 形成沉积核. 随后, 表面吸附有硅胶微粒的复合胶束会进行自组装排列, 最终形成一定形态的二氧化硅介孔颗粒材料.

### 3.1 搅拌速度的影响

从表 1 可以看出 SI01 和 SI02 形态有明显差别, 这说明搅拌速度对介孔颗粒材料的形态具有较大的影响.

与较高转速条件下的沉积过程相比, 缓慢搅拌降低了胶束之间的接触几率, 水解生成的正硅酸单体可能达到过高的饱和状态, 溶液中区域浓度也存在着较大程度的不均匀性. 当缩聚发生时, 最初的反应速度很快. 这些原因造成了在低转速条件下生成的颗粒材料粒径分布趋于分散. 而较高的搅拌速度则有利于形成更多的沉积核, 也有利于溶液中单体浓度分布的均匀性, 进而有利于形成形态均一的颗粒. 但是, 当搅拌速度过快时, 由于溶液中胶束所承受的剪切力过大, 胶束可能会发生变形, 难以形成孔道排列规整的介孔材料<sup>[8]</sup>, 这一点可以从 SI03 和 SI04 两个样品看出.

### 3.2 表面活性剂浓度的影响

SI02、SI05、SI06 和 SI07 四个样品在较高转速的条件下 (450r/min) 都形成了近球形的介孔颗粒材料. 从粒径分布来看, 大致符合前驱体浓度较低的溶液生成较小直径介孔颗粒的规律. 但是, 当 CTAB 的浓度接近临界胶束浓度 ( $\text{CMC}=0.9\times 10^{-3}\text{mol/L}$ )<sup>[9]</sup> 时, 颗粒的直径变化就不明显. 当浓度更低时, 就没有沉淀生成, 如 SI08、SI09 两个样品.

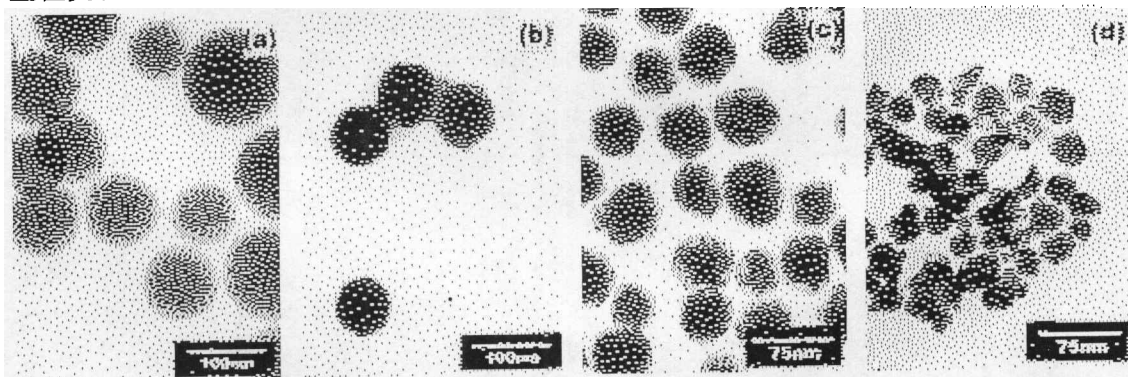


图 1 四种样品的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of the four samples

(a) SI10; (b) SI05; (c) SI11; (d) SI12

### 3.3 反应温度的影响

当反应温度升高时, 正硅酸四乙酯水解速度会明显加快<sup>[10]</sup>. 从  $t_c$  的长短可以看出形态与反应速度的关系. 我们认为, 材料的颗粒粒径大小取决于胶束表面吸附低聚态硅胶颗粒的速度与这种复合胶束沉积成介孔颗粒速度的平衡关系. 当吸附速度较快时, 容易形成较多的沉积核, 就趋向于形成粒径小的颗粒. 反之, 就趋向于形成较大的颗粒材料.

TEM 照片 (图 1) 显示了 SI10、SI05 和 SI11 三种样品的颗粒大小排列为 SI11 < SI05 < SI10. 这说明, 降低反应溶液的温度有利于生成颗粒直径较小的介孔材料. 我们制备出了直径为 30~50nm 的 SI12 也进一步证实了这一观点. 另外, 三种材料的 TEM 照片却显示了另外一些差别: SI10 颗粒中孔的分布多呈现放射性, 介孔颗粒球面上分布着一些垂直于表面的孔道, 而 SI05 和 SI11 的孔道呈现明显的六方排列.

图 2 给出了 SI05、SI10 和 SI11 三种样品的 XRD 图谱, 显示出和 TEM 相对应的信息. 首先, SI11 和 SI05 两个样品的 XRD 图中清楚地显示了四个衍射峰, 四个峰的  $d$  值之比为  $1:1/\sqrt{3}:1/2:1/\sqrt{7}$ , 对应于 p6mm 结构的 (100)、(110)、(200) 和 (210) 四个面, 反映了这两种颗粒材料具有长程有序的孔排列. 而 SI10 的 XRD 曲线的 (110) 和 (200) 两个衍射峰不太明显. 在 TEM 照片中, 我们可以看到, SI10 的中心部分排列着不太规则的亮点, 表明了颗粒表面介孔相的排列情况, 边缘部分的图像反映了颗粒中介孔相呈放射性分布, 这就造成了 (110) 和 (200) 这两个衍射峰的变宽和强度降低.

### 3.4 pH 值的影响

文献提出<sup>[10]</sup>: 正硅酸四乙酯的水解过程可以被  $H^+$  和  $OH^-$  催化, 在 pH 处于 10.9~13.5 范围时, 最稳定的阴离子是  $Si_2O_5^{2-}$ , 即硅胶微粒以二聚体形式存在最稳定. 当 pH 低于 10.9 时, 缩合反应才开始发生.

在我们的实验中, SI05 初始溶液的 pH 值为 12.1, 却制备出了介孔颗粒. 我们认为原因是硅胶微粒吸附了溶液中的  $OH^-$  而带有了负电荷, 与 CTAB 形成的带正电荷的胶束通过静电力及范德华力作用发生了沉积反应, 从而使复合胶束缩聚成核的反应可以进行. 而 SI13 的初始反应溶液 pH 值为 11.6, 最终反应溶液呈现淡蓝色, 样品产率较低, TEM 显示多为一些粘附在无定型薄片上的 40~60nm 的介孔颗粒, 这说明在较弱的碱环境中, 水解形成的硅胶颗粒难以和胶束结合, 而形成了大量无定型的二氧化硅薄片.

SI14 反应 30min 无白色沉淀出现, 同样现象也发生于 SI15, 但两者的原因有所不同. 后者是由于在强碱性条件下, 硅酸四乙酯发生水解却不能缩聚成长链的低聚态硅胶粒子引起的, 前者的原因是硅酸四乙酯在中性环境中水解缓慢, 正硅酸单体和低聚态硅胶颗粒浓度不能达到复合胶束生成的条件.

### 3.5 共溶剂的影响

正硅酸四乙酯在纯水中水解极其缓慢, 加入乙醇可以促进水解反应的进行<sup>[10]</sup>. SI16、SI17 和 SI18 三个样品证实, 乙醇的加入对  $t_c$  几乎没有太大的影响. 但是, 加入量较大的 SI16 和 SI18 的样品形态却与没有加入乙醇的 SI02、SI05 有很大的差别. TEM 显示这两个样品都形成了直径为 200~300nm 的球形颗粒, 没有介孔相存在. 我们认为, 乙醇的双亲性对快速水解的溶胶微粒有一定的增溶作用, 破坏了胶束的形态. 所以, 大量的乙醇在减缓溶胶微粒缩聚速度的同时, 也破坏了介孔相的形成. 而加入乙醇量较少的 SI17 却生成了

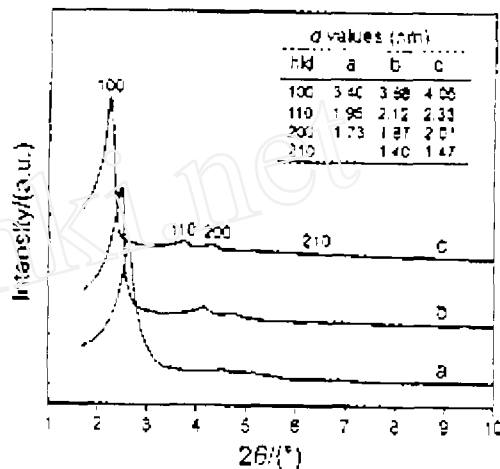


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

(a) SI10; (b) SI11; (c) SI05

直径为 200~300nm 的介孔球形颗粒, 其介孔相分布与 SI10 相似.

#### 4 结论

在适当的温度下, 通过降低前驱体的浓度, 制备出了粒径为 30~50nm, 孔道分布均匀, 结构稳定的介孔材料. 这是迄今为止有文献报道的粒径最小的二氧化硅介孔颗粒材料. 同时, 也发现了二氧化硅介孔颗粒形貌与反应条件变量之间的一些规律:

(1) 适当的搅拌速度有利于形成孔道规则、外形均一的介孔二氧化硅颗粒材料.

(2) 当表面活性剂浓度接近其临界胶束浓度时, 介孔材料只能在 pH 值适当的条件下生成.

(3) 适当的碱性条件下, 降低表面活性剂和前驱剂的浓度、降低反应温度有利于生成颗粒较小的介孔材料. 相比之下, 低温反应生成的颗粒具有更好的长程有序性.

(4) 少量加入乙醇, 会促使介孔颗粒粒径变大. 但当加入量过大时, 就难以生成介孔相.

#### 参考文献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* *Nature*, 1992, **359**: 710-712.
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10834-10843.
- [3] 王连洲, 施剑林, 禹 剑, 等 (WANG Lian-Zhou, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1999, **14** (3): 333-342.
- [4] Bleloch A, Steven V, Thomas A W, *et al.* *Chem. Comm.*, 1999 (18): 1907-1908.
- [5] Koh C A, Montanari T, Westacott R E, *et al.* *Langmuir*, 1999, **15**: 6043-6049.
- [6] Cai Q, Pang W Q, Cui F Z, *et al.* *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 258-263.
- [7] Zhao D Y, Sun J Y, Stucky G D, *et al.* *Chem. Mater.*, 2000, **12**: 275-279.
- [8] Yang H, Ozin G A, Kresge C T. *Adv. Mater.*, 1998, **10**: 883-887.
- [9] Alessi D, Li H H, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**: 3713-3717.
- [10] 郝润蓉, 方锡义, 钮少冲. 无机化学丛书. 北京: 科学出版社, 1998. 225-229.

### Morphological Control of Mesoporous Silica in a Base Condition

LI Zhong-Kai, XI Hong-An, QIAN Xue-Feng, YIN Jie, ZHU Zi-Kang

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Mesoporous silica with different morphologies was synthesized in a base medium. The effects of factors such as pH, reaction temperature, concentration of CTAB and EtOH on morphologies of mesoporous silica were studied by means of TEM and XRD. The silica particles with 30~50nm in diameter and well-ordered were synthesized.

**Key words** silica; mesoporous particles; morphological control