

文章编号: 1000-324X(2003)04-0855-06

以嵌段共聚物为结构导向剂的 SBA-15 和 SBA-16 的合成及表征

诸 荣^{1,2}, 陈航榕¹, 施剑林¹, 严东生¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 利用嵌段共聚物 P123 和 F127 分别在强酸性条件下合成了两种结构不同的介孔氧化硅材料: 一维直孔道六方相的 SBA-15 和三维立方相的 SBA-16, 并通过 XRD、N₂ 吸附-脱附、HTEM 等手段对材料进行了研究. 结果表明: 商品化的嵌段共聚物作为结构导向剂合成的介孔氧化硅材料 SBA-15 和 SBA-16 孔道规整有序, 比表面积分别达到 765m²·g⁻¹ 和 930m²·g⁻¹, 相应的最可几孔径分别为 6.46nm 和 3.92nm, 这有利于介孔材料向经济实用方向发展.

关键词: 合成; 嵌段共聚物; 介孔氧化硅

中图分类号: TB 32 **文献标识码:** A

1 引言

介孔氧化硅材料的报道始于 1992 年^[1,2], 其比表面积高、孔道结构规整有序、孔径分布狭窄且尺寸连续可调, 这些优异性能使各国兴起了研究介孔氧化硅材料的热潮, 其中以 MCM-41 材料的研究最为引人注目^[3,4]. MCM-41 一般以烷基铵类阳离子表面活性剂作为模板剂, 在碱性条件下水热合成^[5], 其主要结构参数为: 比表面积约 1000m²/g; 孔容约 0.8cm³/g; 孔径 2~3nm; 壁厚约 1nm. MCM-41 材料的高比表面积和大孔容在多相催化、吸附和分离等领域的应用有着重要意义, 但由于合成中使用的模板剂价格昂贵, 一定程度上限制了其应用. 商品化的嵌段共聚物价格低廉, 且无毒、可生物降解, 应用上满足了经济和环保的需要. 因而以嵌段共聚物作为结构导向剂合成介孔氧化硅材料是近年来的研究热点之一^[6,7].

与传统的烷基铵类阳离子表面活性剂相比, 嵌段共聚物会因自身的摩尔质量、各嵌段的尺寸、溶剂的组成及温度而形成不同的聚集体^[8], 依此可利用嵌段共聚物来合成多种有序介观结构的介孔氧化硅材料. 例如, 以 C₁₆EO₁₀ 为结构导向剂合成立方结构 (*Pm3m*) 的 SBA-11^[7]; 以 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ 为结构导向剂合成二维六方结构 (*P6mm*) 的 SBA-15^[6,7,9]; 以 EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆ 为结构导向剂合成三维六方结构 (*P6₃/mmc*) 的 SBA-12^[10,11], 还可以合成立方体心结构 (*Im3m*) 的 SBA-16^[7,12] 等. 使用不同的嵌段共聚物可得到不同结构特征的介孔材料, 本文主要比较了以两种摩尔质量不同的三嵌段共聚物 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ 和 EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆ 为结构导向剂分别合成的 SBA-15 与 SBA-16 介孔材料.

收稿日期: 2002-07-09, 收到修改稿日期: 2002-08-16

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (50232050)

作者简介: 诸 荣 (1978-), 女, 硕士研究生. E-mail: rong_zhur@hotmail.com

目前文献上报道较多的是具有一维直孔道的 SBA-15 材料, 而立方相的 SBA-16 材料则研究很少, 可能是 SBA-16 的合成对工艺过程要求更为严格的原因.

2 实验

原料: 三嵌段表面活性剂 F127($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$, $M_{\text{av}}=12700$), P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, $M_{\text{av}}=5800$) 由 BASF 公司提供, 正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯)、盐酸 (HCl, 化学纯) 均为国产试剂. 使用去离子水配制溶液或后处理.

实验方法: SBA-15 的合成方法是将 P123 溶于适量去离子水, 加入 HCl 溶液, 搅拌均匀, 在 38°C 的条件下, 向其中逐滴滴加 TEOS, 持续剧烈地搅拌 20h 以上, 装入聚四氟乙烯为内衬的高压釜水热处理 48h, 过滤、洗涤并干燥, 最后在 550°C 煅烧 5h 以上, 得到的白色粉末即为 SBA-15. 实验所用各原料的摩尔比为 $1\text{TEOS}:0.017\text{P123}:5.88\text{HCl}:136\text{H}_2\text{O}$.

SBA-16 的合成方法与 SBA-15 基本相同, 实验所用各原料的摩尔比为 $1\text{TEOS}:0.004\text{F127}:0.75\text{HCl}:88\text{H}_2\text{O}$.

表征: 小角度 X 射线衍射谱采用日本理学 Rigaku D/Max-II 型衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 测定, 管电压 40kV, 管电流 100mA. N_2 吸附 - 脱附曲线在美国 Micromeritics Tristar-3000 型比表面仪上分析, 样品经 300°C 氮气气氛保护下热处理 4h 以上, 比表面积按照 Barrett-Emmett-Teller (BET) 方法计算, 孔容及孔径分布按照 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算. 孔道结构和电子衍射斑点由日本电子 JEOL JEM-2010CX 型透射电镜观察, 工作电压 200kV.

3 结果和讨论

图 1 是 SBA-15 煅烧前后的 XRD 衍射图谱, 可以看出样品在 $0.8^{\circ}(2\theta)$ 附近有一个很强的衍射峰, 对应着 SBA-15 的 (100) 峰, 在 1.6 和 $1.7^{\circ}(2\theta)$ 附近出现两个较小的衍射峰, 分别对应着 SBA-15 的 (110) 和 (200) 衍射峰, 这是典型的二维六方孔道结构的特征衍射峰. 由图 1 可以看出样品煅烧前后的孔道保持着良好的有序度, 且煅烧后 (110) 和 (200) 衍射峰强度提高, 说明热处理提高了 SBA-15 的骨架完整性, 煅烧后其 (100) 面间距值有所减小, 这与结构导向剂的脱除及相应的硅羟基缩合引起的骨架收缩有关. 样品煅烧前后的晶胞参数分别为 12.74 和 12.15nm, 煅烧收缩率为 4.6%.

图 2 是 SBA-16 煅烧前后的 XRD 衍射图谱, 可以看出经过煅烧后, 除了 (110) 峰外, 在高角度出现了几个强度较小的衍射峰. 分别对应着 (200)、(211)、(310)、(222), 这是立方体心 $Im\bar{3}m$ 结构的特征衍射峰. 说明经过热处理的 SBA-16 试样的骨架结构更趋于完整. 样品煅烧前后的晶胞参数分别为 17.33 和 16.03nm, 煅烧收缩率为 7.5%.

比较图 1、2, 可以看出热处理对于 SBA-16 的有序度提高比 SBA-15 更为重要, 这与材料本身结构特征有关. 另外, SBA-15 壁厚比 SBA-16 大, 具有更好的热稳定性, 这可能是 SBA-15 煅烧收缩率比 SBA-16 小的原因.

在液氮温度下测量的 N_2 吸附 - 脱附曲线和孔径分布是表征孔材料孔道信息的有效手段. 图 3(a)、(b) 分别是 SBA-15 的 N_2 吸附 - 脱附曲线以及由脱附曲线得到的孔径分布图, 从图 3(a) 可以看出 SBA-15 的 N_2 吸附 - 脱附等温线属于 Langmuir IV 型等温线, 并且出现 H_1 型滞后环, 这是典型的一维圆柱形孔道介孔材料的特征^[13]. 从吸附、脱附两个分支上来

看,在相对分压为0.6~0.8附近的 N_2 吸附/脱附量变化非常陡峭,说明其孔道非常规整^[14]。从图3(b)可以看出合成的SBA-15材料具有很窄的孔径分布,表明材料介孔尺寸均匀,其平均孔径为6.56nm,最可几孔径为6.46nm,由材料的(100)面间距和平均孔径估算出的壁厚为3.96nm,可得知SBA-15材料的孔径和壁厚均较一般MCM-41材料大得多。

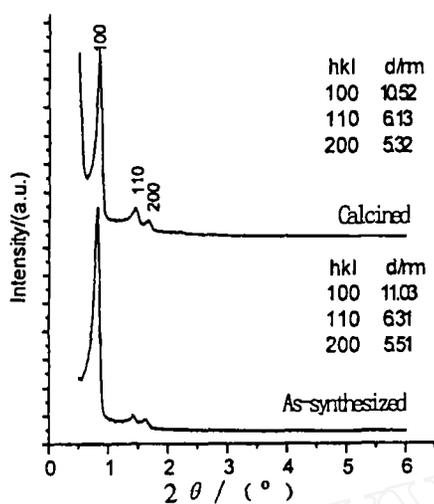


图1 SBA-15的XRD衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of SBA-15

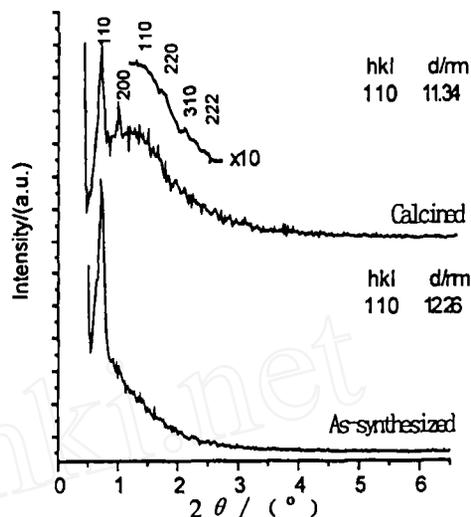


图2 SBA-16的XRD衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of SBA-16

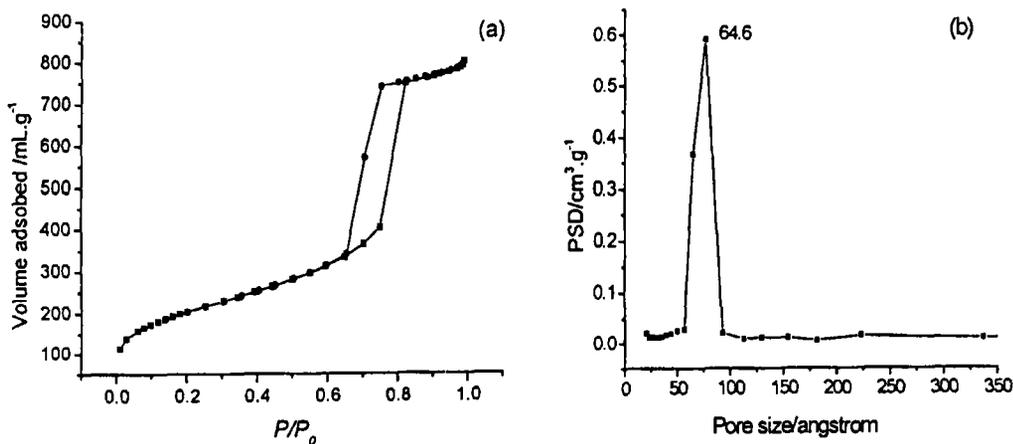


图3 SBA-15的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig. 3 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b) pore diameter distribution of SBA-15

图4(a)、(b)分别是SBA-16的 N_2 吸附-脱附曲线以及由脱附曲线得到的孔径分布图,从图4(a)可以看出SBA-16的 N_2 吸附-脱附等温线也属于Langmuir IV型,但与图3(a)相比有明显的不同,它在相对分压为0.4~0.5之间的脱附分支表明SBA-16具有三维笼状的孔结构^[15]。从图4(b)可以看出合成的SBA-16材料具有极窄的孔径分布,表明材料孔道尺寸非常均匀。

表1总结了SBA-15和SBA-16样品由氮气脱附曲线计算所得的孔道结构参数,包括比

表面积、孔容、平均孔径和最可几孔径等,并与一般的MCM-41材料的结构参数作了比较.

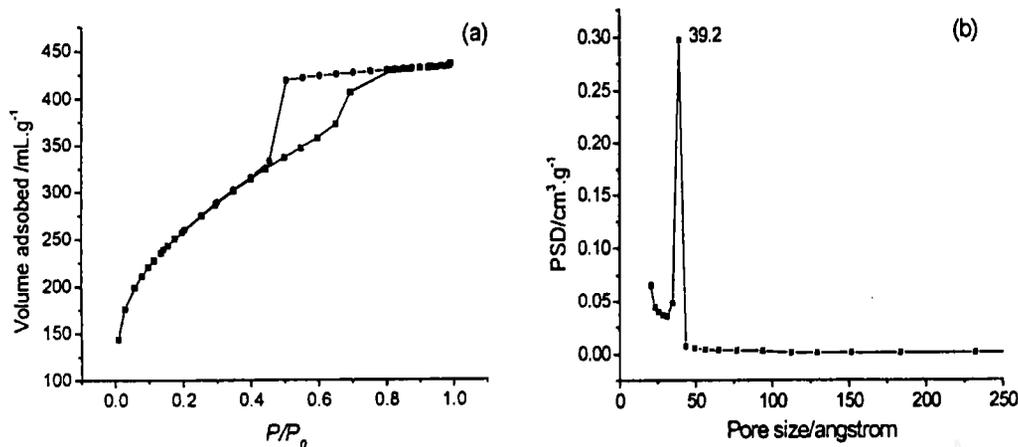


图 4 SBA-16 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig. 4 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b) pore diameter distribution of SBA-16

表 1 由 N_2 脱附曲线计算得到的样品的孔道结构参数

Table 1 Pore structure parameters of samples calculated from the desorption branch of N_2 adsorption-desorption isotherms

Sample	BET surface areas $/m^2 \cdot g^{-1}$	Pore volume $/cm^3 \cdot g^{-1}$	Average pore diameter/nm	Peak pore diameter/nm
MCM-41 ^[16]	1048	1.15	3.18	2.74
SBA-15	765	1.26	6.56	6.46
SBA-16	930	0.60	3.26	3.92

从表 1 可以看出, SBA-15 和 SBA-16 均具有与 MCM-41 可比的高比表面积和大的孔容,而 SBA-15 的孔径比 MCM-41 大得多,有利于在其孔道内实现异质组装,且壁厚较大,因而有好的热稳定性和水热稳定性.

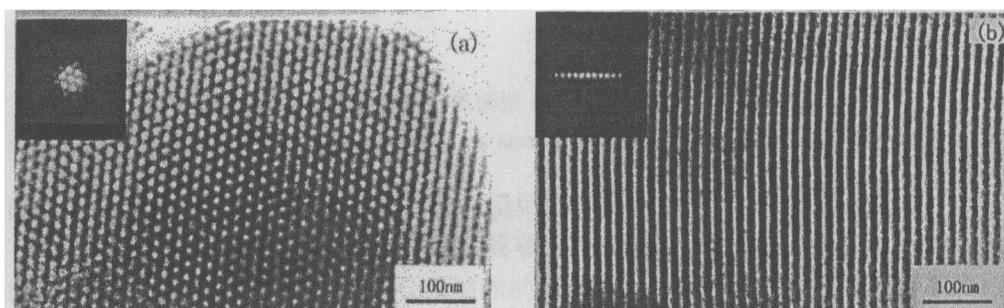


图 5 SBA-15 的透射电镜照片及选区电子衍射图

Fig. 5 HRTEM images and selected-area electron diffraction patterns of SBA-15

(a) (100) crystal face; (b) (110) crystal face

透射电镜照片直观地表示了 SBA-15 和 SBA-16 的孔道结构. 图 5 是 SBA-15 的高分辨透射电镜照片, 可以看出, 在 (110) 方向, 一维的直孔道排列紧密; 在 (100) 方向, 每个孔道周围有六个孔道包围而形成六方相结构, 因此通过透射电镜分析可以看出, SBA-15 具有六方排列的一维线形直孔道. 图 6 是 SBA-16(111) 晶面的高分辨透射电镜照片, SBA-16 具有三维立方孔道, 其孔道三维相通, 这有利于反应物质在其孔道内部进行传输.

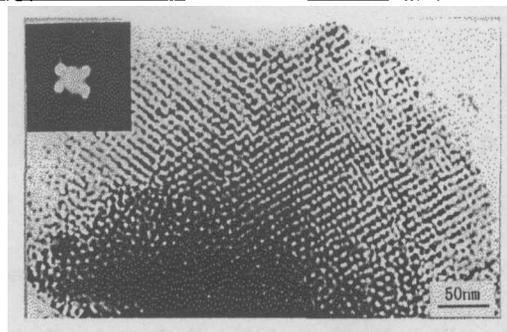


图 6 SBA-16 的透射电镜照片 (111) 晶面及选区电子衍射图

Fig. 6 HRTEM image and selected-area electron diffraction pattern of (111) crystal face of SBA-16

4 结论

以三嵌段共聚物为结构导向剂在强酸性条件下合成了高度有序的 SBA-15 和 SBA-16 介孔材料, 它们分别具有二维六方和三维立方孔道结构, 均具有较高的比表面积和孔道尺寸, 有望在催化、吸附、分离、电子器件和组装化学等领域展现更为广阔的应用前景.

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] Huo Q, Margolese D I, Clesla U, et al. *Nature*, 1994, **378**: 317-321.
- [4] Behrens P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**: 515-518.
- [5] 张文华. 半导体团簇在介孔材料中的制备和性能研究, 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2000. 32-38.
- [6] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. *Science*, 1998, **279**: 548-552.
- [7] Zhao D, Huo Q, Feng J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: 6024-6036.
- [8] Desai P R, Jain N J, Sharma R K, et al. *Colloids and Surfaces*, 2001, **178**: 57-69.
- [9] Kim J, Stucky G D. *Chem. Commun.*, 2000. 1159-1160.
- [10] Zhao D, Yang P, Melosh N, et al. *Adv. Mater.*, 1998, **10**: 1380.
- [11] Yang P, Zhao D, Chmelka B F, et al. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 2033.
- [12] 余承忠. 嵌段共聚物导向下新型介孔分子筛材料的合成与表征, 复旦大学博士学位论文, 2002. 76-79.
- [13] Zhao D, Sun J, Li Q, Stucky G D. *Chem. Mater.*, 2000, **12**: 275-279.
- [14] Llewellyn P L, Grillet Y, Schuth F, et al. *Micropor. Mater.*, 1994, **3**: 345.
- [15] Huo Q, Leon R, Petroff P M, et al. *Science*, 1995, **268**: 1324.
- [16] 郑 珊. 介孔分子筛 MCM-41 的孔道修饰、结构表征及性能研究, 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2001. 40.

Synthesis and Characterization of SBA-15 and SBA-16 Templated by Block Copolymers

ZHU Rong^{1,2}, CHEN Hang-Rong¹, SHI Jian-Lin¹, YAN Dong-Sheng¹

(1 . State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2 . Department of Materials Sciences & Engineering, University of Sciences and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Two different structures of mesoporous silica materials SBA-15 ($P6mm$) and SBA-16 ($Im3m$) were synthesized by using commercial block copolymers P123 and F127 as structure-directing agents correspondingly under acidic conditions. The characteristics of samples were investigated by using XRD, N_2 adsorption-desorption, and HTEM techniques. The results show that the resulted mesoporous materials SBA-15 and SBA-16 are highly ordered materials. Their highest BET surface areas are respectively around $765m^2 \cdot g^{-1}$ and $930m^2 \cdot g^{-1}$. The pore diameters are 6.46nm and 3.92nm correspondingly. This means the synthesized mesoporous materials have potential applications in functional and economic materials.

Key words synthesis; block copolymers; mesoporous silica materials