

1 前言

1.1 介孔材料的概念

中国著名科学家钱学森说,“纳米左右和纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的特点。”有序介孔材料是九十年代初迅速兴起的一类新型纳米结构材料,它利用高分子表面活性剂作为模板剂,与无机源进行界面反应,以某种协同或自组装方式形成由无机离子聚集体包裹的规则有序的胶束组装体,通过燃烧或萃取方式除去有机物质后,保留下无机骨架,从而形成多孔纳米结构材料。

纳米多孔材料是材料家族中的新成员,指在三维上高度有序的材料,上百万、上千万个孔的孔径均一,排列有序。有序孔材料是具有均一尺寸且在空间有序排列孔的系列材料,可为无机材料或有机高分子材料。设计和合成多孔材料是目前固态化学的挑战之一。精确控制孔尺寸成为许多应用的限制因素。比较优异的多孔材料应具备以下性质^[1]:

窄孔尺寸分布;

一定范围可调的孔尺寸。

另外,还需要具有高化学、热、水热以及机械稳定性和适当的颗粒尺寸、高比表面积和孔体积等优点。根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的规定^[2],按孔径大小可将这类材料分为三类:微孔材料(microporous materials)平均孔径在2 nm以下;介孔材料(mesoporous materials)平均孔径在2 nm和50 nm之间;大孔材料(macroporous materials)平均孔径在50 nm以上。

目前,由于宏孔化合物具有相对较低的表面积和大而不均匀的孔,其应用受到很大限制。相比较而言,微孔和介孔材料,一般称为纳米孔材料非常适合应用于孔尺寸要求均匀的催化和分离领域^[3]。

无机微孔材料孔径一般小于2 nm,包括硅钙石、活性炭、泡沸石等,其中最典型的代表是人工合成的沸石分子筛。它是一类以Si、Al等为基的硅铝酸盐,在合成高晶铝硅酸盐中自然生成的,其分子通式为 $[M_x/n(AlO_2)_x \cdot [SiO_2]_y \cdot mH_2O]$ ^[4]。它具有硅铝酸盐网状结构,比表面积大,热稳定性好,孔径尺寸均一,孔内化学环境可控等优点,能够提供极好的催化特性(活性、选择性、稳定性),在吸附、分离和催化领域乃至环境保护和生物技术、光电功能材料等相关方面都有重要的应用。但迄今为止,合成沸石分子筛的孔径尺寸一般在3-13 Å,它们过小的孔径也在某些方面限制了它的应用,如对有机大分子的催化与吸附作用^[5]。

目前, 如何加大孔径成为了沸石化学上的主要研究课题之一。在这一领域内, 有许多全新的问题还有待解决: 如将这些材料用于分子电子学、非线性光学能量储存和转换、化学传感器等方面制成实用的器件。

1992年, 美国Mobil公司的科学家Kresge和Beck首先^[6,7]报道了这一类结构新颖的硅铝酸盐纳米介孔材料。他们所采用的模板剂不再是单个有机分子或金属离子, 而是表面活性剂通过自组装形成的有序的液晶排列。这种新材料, 命名为M41S, 其孔径在1.5-10 nm范围内可调。孔尺寸分布和传统的硅酸盐型材料的孔尺寸分布一样很窄。500 °C 烧掉模板分子后, 得到的材料具有很高的比表面积。长链阳离子表面活性剂在水热溶胶-凝胶合成中^[8]起到模板和成孔剂的双重作用。根据起始材料和不同的合成条件, 可以得到不同的具有有序结构的介孔材料包括六方相的MCM-41^[7, 9-24], 立方相的MCM-48^[8-20]及层状结构的MCM-50^[20-23]三种类型 (见图1-1)。这类材料具有有序排列、形状规则、比表面高(一般大于700 m²/g)、水热稳定性高、孔径范围能在2-10 nm内可调等优点。

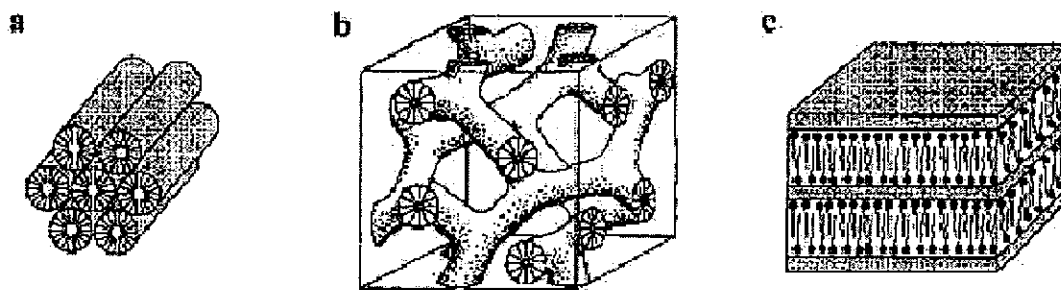


图1-1: 三种不同的二氧化硅-表面活性剂介相结构(a)MCM-41 (Hexagonal, 1-d); (b)MCM-48 (Cubic, bicontinuous, 3-d); (c) MCM-50 (Lamellar, 2-d)。孔(或层)均为周期有序排列, 但无机孔壁是无定形的。

Fig. 1-1: Three structure types observed for silica-surfactant mesophases: (a) MCM-41 (Hexagonal, 1-d); (b) MCM-48 (Cubic, bicontinuous, 3-d); (c) MCM-50 (Lamellar, 2-d).

介孔材料以表面活性剂形成的超分子结构为模板, 利用溶胶-凝胶工艺, 通过有机物和无机物之间的界面定向导引作用组装成一类孔径在2~30 nm之间、孔径分布窄且有规则孔道结构的无机多孔材料。介孔材料有着奇异的特性: ① 孔道成形良好, 孔径均一; ② 孔径尺寸一定范围内可以调控; ③ 具有较高的热稳定性和耐水解性; ④ 基于微观尺度上的高度有序性。有序介孔材料是当前具有广泛应用前景的一类功能材料, 它在光电器件、分离提纯、生物材料、催化以及新型复合材料等方面有着潜在用途, 在化学工业、信息通讯工程、生物技术、环境能源等诸多领域具有重要的应用价值。其孔径在很大范围内可调, 故不能为沸石分子筛所代替, 成为热门研究领域之一。

1.2 合成方法

介孔二氧化硅材料根据介相结构的有序性可以分为无序介孔二氧化硅和有序介孔二氧化硅两种类型。其相对应的制备方法为溶胶-凝胶法和模板法。这里的溶胶-凝胶法是指合成介孔材料的传统方法。以下对溶胶-凝胶法和模板法两种合成介孔二氧化硅的途径进行详细的比较说明。

1.2.1 溶胶—凝胶法

无序介孔固体的制备比较简单，最典型的方法是溶胶-凝胶法，即将前驱体水解，继之以胶凝、老化、干燥及热处理，如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 VO_2 等无序介孔固体均可采用此法制备，孔径和孔隙率可通过老化过程和热处理或加入一些改性剂来控制^[25-35]。

溶胶-凝胶法是无机材料比如高纯和匀质玻璃和陶瓷合成中最常用的方法之一。它包括体系从“溶胶”到“凝胶”相的转变。溶胶-凝胶过程一般分为以下步骤：形成溶液，凝胶化，老化，干燥和稠化过程。在制备二氧化硅玻璃时。一般先将适当的醇盐，正硅酸甲酯（TMOS）或正硅酸乙酯（TEOS），与水 and 互溶剂，如乙醇或甲醇，形成溶液，水解生成硅羟基 Si-OH 。然后进一步反应缩合生成 Si-O-Si 键。水解和缩合反应继续进行，粘度逐渐增大直到“溶胶”停止流动，形成“凝胶”。形成二氧化硅凝胶的所有反应从TMOS开始：

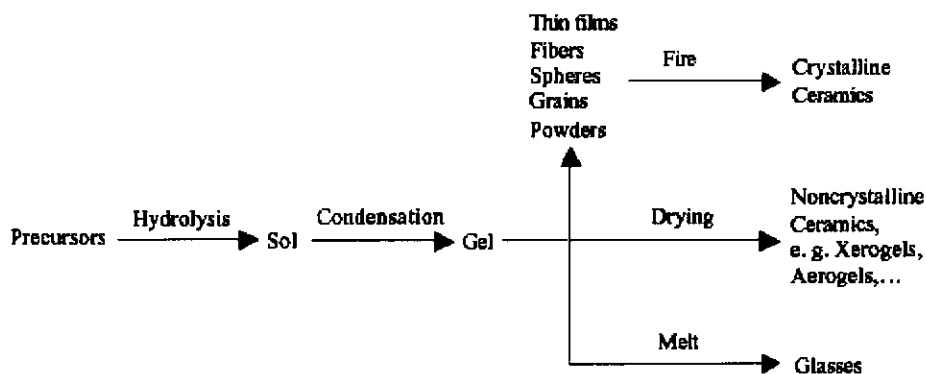
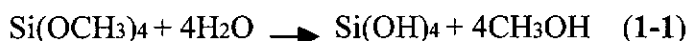


图1-2: 溶胶—凝胶合成陶瓷材料的一般过程。

Fig.1-2: General proceeding in the sol-gel synthesis of ceramic materials.

总体来说，溶胶-凝胶过程包括以下步骤（图1-2）：

1. 通过金属有机前驱体在易于和水混合的有机溶剂中水解，或通过无机盐溶解在水中形成均匀溶液。

2. 将均匀溶液通过合适的试剂处理（纯水或含HCl, NaOH 或NH₄OH的水）转化为溶胶。
3. 在老化过程中，溶胶通过自聚转化为凝胶。
4. 将凝胶塑成最终想要的形式（薄膜、纤维、球等等）。

影响溶胶-凝胶过程水解和缩合反应的参数有以下几个：金属醇盐的活性、水/醇盐比例、溶液pH值、温度、以及溶剂和添加剂的种类等。另外，还可以通过添加催化剂来控制水解的速率和程度。通过改变这些过程参数，可以得到具有不同微结构和表面化学的材料。进一步处理溶胶可以得到不同形式的陶瓷材料。通过旋转包覆或浸渍可以在基体上产生薄膜。当“溶胶”放在模子里时，湿的“凝胶”就得到了。进一步干燥和热处理，“凝胶”就会转化成陶瓷和玻璃颗粒。当湿“凝胶”中的液体在超临界条件下去除后，就会得到一种孔量很大，密度极低的材料——“气凝胶”。当“溶胶”的粘度调整到合适的粘度范围时，可以从“溶胶”中拉出陶瓷纤维。超细均匀的陶瓷粉末可以通过沉淀，溅射分解和乳化技术形成。详细的溶胶—凝胶过程，请参照图1-3。

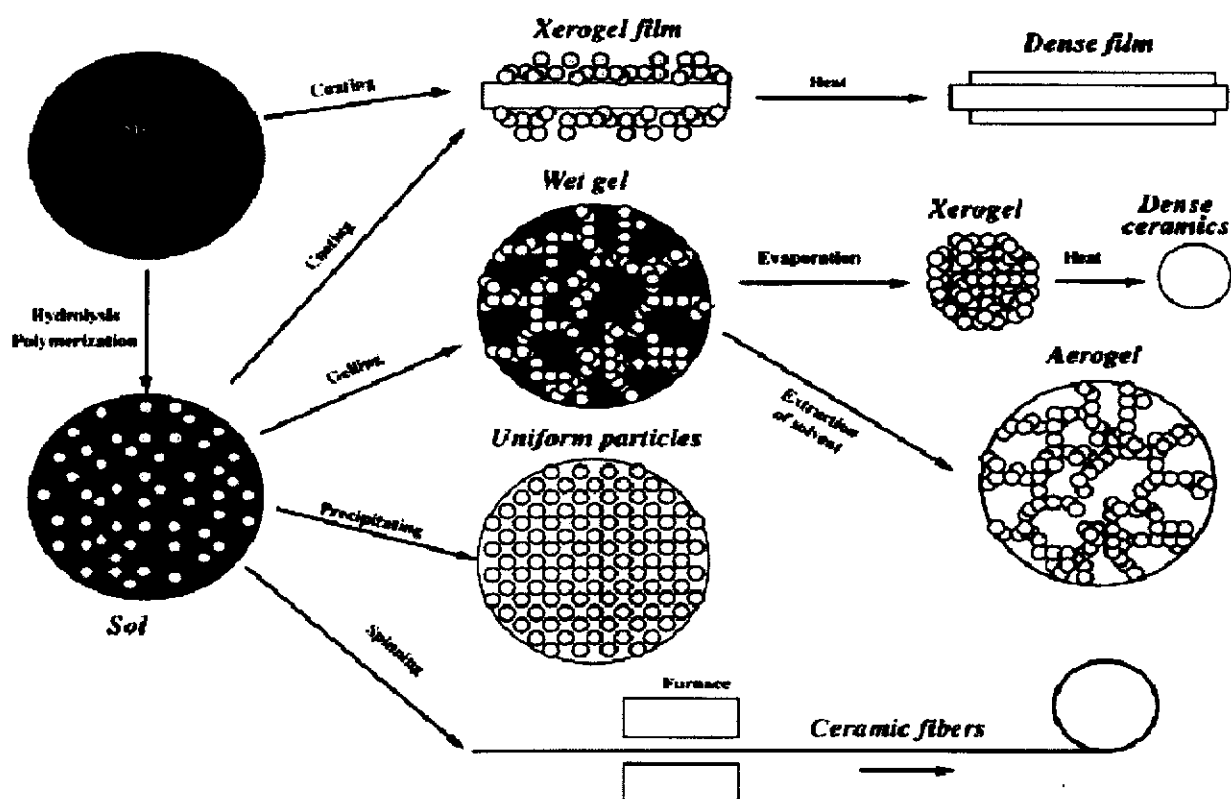


图1-3：溶胶—凝胶过程和它们的产品。

Fig. 1-3: Sol-gel process and their products.

溶胶-凝胶过程是陶瓷研究中最活跃和最有前途的领域之一。它的室温处理条件使得许多无机、有机金属和生物分子镶嵌到溶胶-凝胶法得到的无机基体材料中。由于它们可以和具有机械强度、可见光透明、多孔和表面积很高的氧化物结合，传感器技术可能是这些材

料最有商业化潜力的领域。溶胶-凝胶过程也是一种广泛用于设计和合成纳米结构的无机-有机杂化材料的有效方法。即使制备的杂化材料是由具有不同折射系数的组分组成，它们也会由于小尺度范围内存在的相分离而光学透明，而且这些杂化材料可以用于超越传统复合材料用途的许多领域^[1,11,16]。

1.2.2 模板法

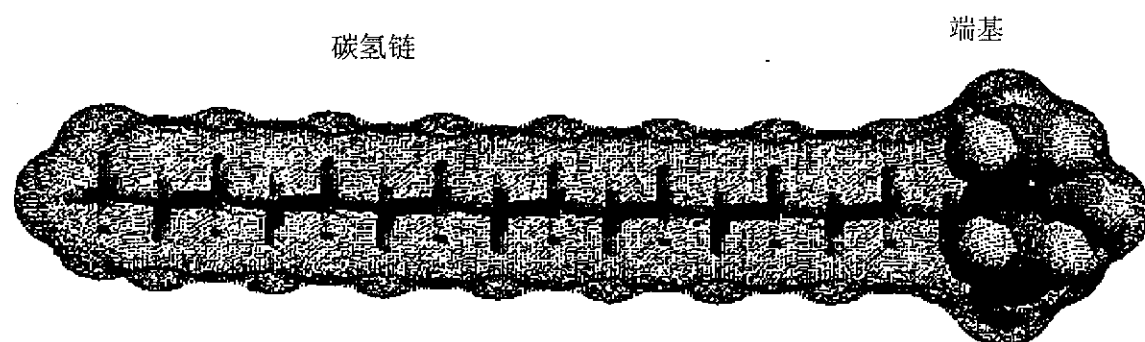


图 1-4：十六烷基三甲基溴化铵的 Cerius 示意图。

Fig. 1-4: Cerius[®] illustration of cetyltrimethylammonium surfactant.

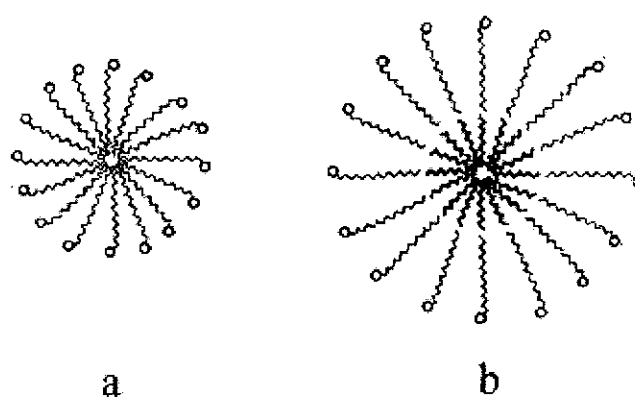


图 1-5：由表面活性剂形成胶束的示意图：（a）无加溶剂；（b）正-烷烃存在时。

Fig. 1-5: Schematic drawing of a micelle of surfactant molecules: (a) in the absence of a solubilizing agent and (b) in the presence of *n*-alkanes as solubilizing agents.

有序介孔固体是在传统的分子筛基础上发展起来的，传统分子筛属于微孔固体，孔径小于2 nm，由于孔尺寸太小，只能用来分离尺寸小于2 nm的分子，而较大的分子难以参与其中的选择过程，从而使其应用范围大受限制，因而迫切需要具有介观尺度孔径的分子筛（即介孔固体）。其中心思想就是采用所谓的模板机制（template mechanism），利用表面活性剂形成胶束作为模板，再进行干燥和焙烧而形成介孔固体，这是与传统溶胶-凝胶法区别最大的地方。表面活性剂分子，又称两性分子，一般包括两部分：一端是极性基团，为亲水基；另一端是长的疏水链，为亲油基。阳离子表面活性剂，例如十六烷基三甲基溴化铵，如图1-4所示（反离子没有画出）。当表面活性剂溶于溶剂之后，疏水烷基链倾向于聚集形

成核结构，而端基暴露于溶剂分子中。当表面活性剂溶于水之后，亲水基倾向于在水中，亲油基受水分子的排斥，所以当溶液中表面活性剂的浓度大到临界胶束浓度时，表面活性剂倾向于聚集形成胶束（如图1-5）以降低能量，胶束的心部为亲油基，外部为亲水基。从表面活性剂到液晶，存在着一些中间结构，可以是球状或柱状胶束、反胶束及囊以及易形成球形的中空两层组装。溶致液晶可以以层状、六方、立方或其它相存在^[36]。超分子可以形成这些表面活性剂组装中的一种，代表性的超分子结构如图1-6。当表面活性剂分子的浓度足够大时，由于系统能量的限制，各胶束将聚集并规则的排列在一起，如：柱状和层状的胶束将定向排列在一起，似液晶一般，而球状胶束则呈三维周期性排列。以这种胶束作为模板，聚集胶束之间的空隙为溶液所填充（以柱状胶束为例），然后进行干燥以去掉溶剂（水），再进行焙烧，烧去有机物，最后剩下与胶束大小类似的孔（或通道），并且定向排列，孔壁为无机材料。孔径尺寸的控制可通过选择不同表面活性剂和添加不同种类的有机物（如膨胀剂）以及控制高压釜中的加热时间来实现。除表面活性剂外，乳液、稳定剂、以及蛋白质在作介孔 SiO_2 模板时也很有效。

传统的溶胶—凝胶材料在合成过程中没有添加模板剂，当在空气中干燥后经常得到的是微孔材料（命名为干凝胶）^[38]。自从以M41系列有序介孔材料在1992年被发现以后^[6,7]，介孔二氧化硅由于本身所具有的优越性在催化方面具有潜在的应用前景，它可用于催化剂载体，分离介质以及含化合物的主体材料。从那以后，许多具有窄孔尺寸分布在2-50 nm范围的介孔或纳米孔硅酸盐和其它金属氧化物可以通过不同的合成路线和方法制备成具有不同化学组成和孔结构的不同材料^[7,9-24]。在大多数的研究中，一般采用带电荷（阳离子或阴离子）和中性表面活性剂为模板剂，它们分别通过静电相互作用^[15]和氢键相互作用^[9]引导介相的形成。人们广泛的研究了有序分子筛的合成、稳定、修饰、应用、结构性质、机理研究、结构模拟以及计算机模拟^[1,11,16]。模板法中常用的模板剂一般为离子和中性表面活性剂以及中性非表面活性剂，以下进行逐一介绍。

离子表面活性剂模板。这些离子表面活性剂根据它们端基和所带电荷的不同主要分为两类：

——阳离子表面活性剂：亲水基团带正电荷，如：四烷基胺盐 $((\text{C}_n\text{H}_{2n+1})(\text{CH}_3)_3\text{NX}, n = 6, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22; \text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{HSO}_4; \text{ 以及 } (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}, n = 12, 14, 16, 18)$ ^[39]。

——阴离子表面活性剂：亲水端基带负电荷，如硫酸盐 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3\text{Na} (n = 12, 14, 16, 18),$ 磺酸盐 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{H} \text{ 和 } \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$ 和磷酸盐 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OPO}_3\text{H}_2, \text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OPO}_3\text{K})$ ^[40,41]。

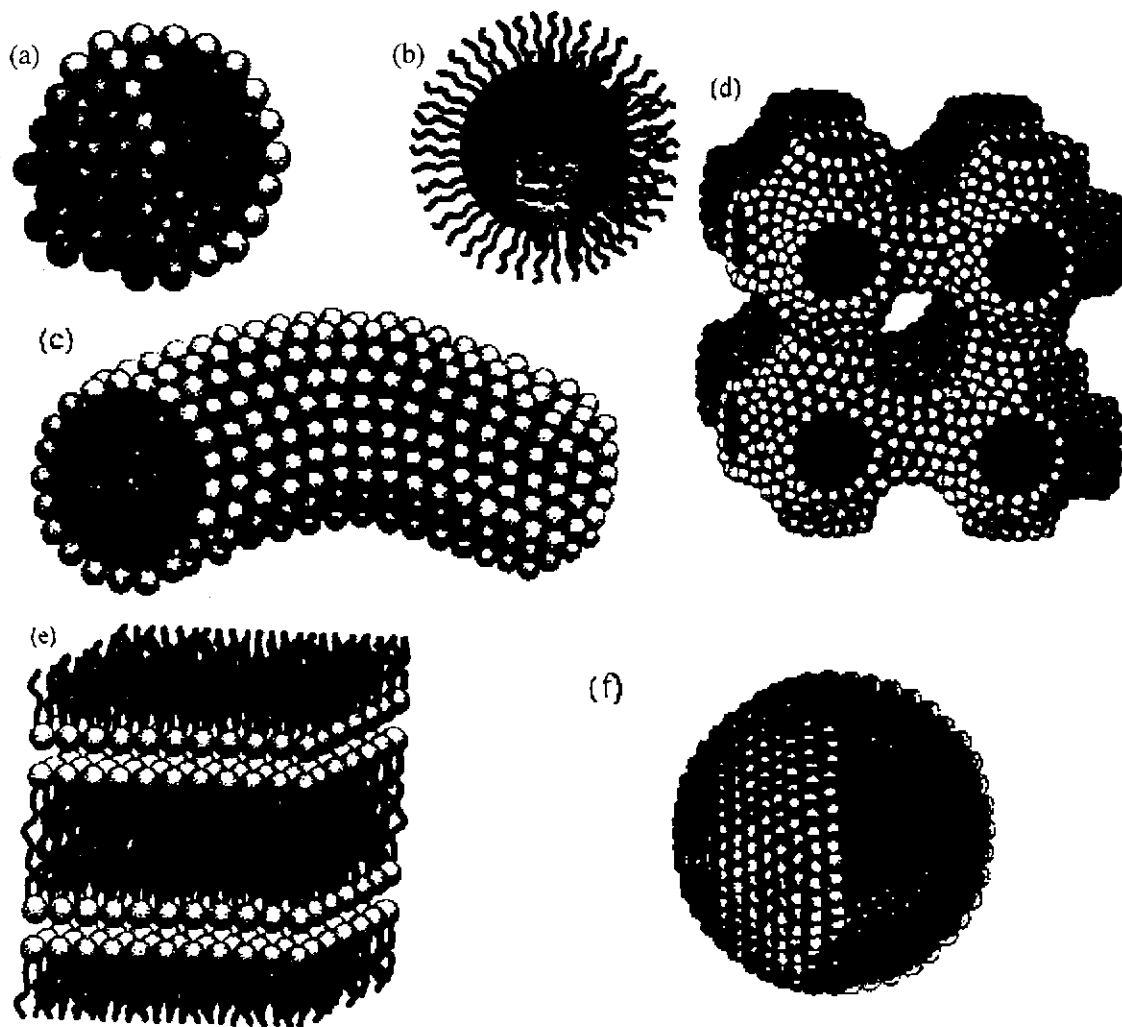


图 1-6: 表面活性剂的不同组装 (a) 球形胶束; (b) 反胶束; (c) 棒状胶束; (d) 立方相; (e) 层状相; (f) 胶囊^[37]。

Fig. 1-6: Illustration of different surfactant assemblies: (a) spherical micelles, (b) inverted micelles, (c) cylindrical micelles, (d) cubic phase, (e) lamellar phase, and (f) vesicle.

根据Mobil技术, 长链四价氨表面活性剂通过组装成胶束以降低它们在溶液中的能量。在一定的条件下, 这些胶束以棒状形态存在并按六方排列, 带电荷基团 (亲水基) 指向溶液而长碳氢链 (疏水基) 指向胶束的中心。在Luzzati等^[42,43]研究工作后, 人们已经熟知长链四价氨表面活性剂在水溶液中形成棒状胶束 (棒直径在2.0-4.0 nm介孔范围内) 和长程六方排列的能力。胶束棒和六方排列的形成主要依赖于表面活性剂的烷基链长、浓度、卤离子的性质以及溶液的温度 (见图1-7) ^[1,11,16]。加入硅酸盐前驱体例如硅酸钠后, 负电荷的二氧化硅分子 (Γ^-) 在带正电荷的胶束 (S^+) 表面进行缩聚反应, 形成相应的六方 $S^+\Gamma^-$ 无机有机复合物。将无机有机复合物煅烧后可得到具有六方固体结构的特殊介孔分子筛 (命名为MCM-41)。人们提出很多机理来解释在不同反应条件下不同起始材料形成的六方、立方或层状有序纳米相结构的形成机理。

合成有序介相结构的离子表面活性剂模板途径是利用作为模板剂的带电荷表面活性剂

离子 (S^+ 或 S^-) 和带电荷无机氧化物前驱体 (I^- 或 I^+) 的无机结构相互组装。这些带电荷模板一般价格较高, 与无机带电荷结构的相互作用力很强, 因此很难回收还原。

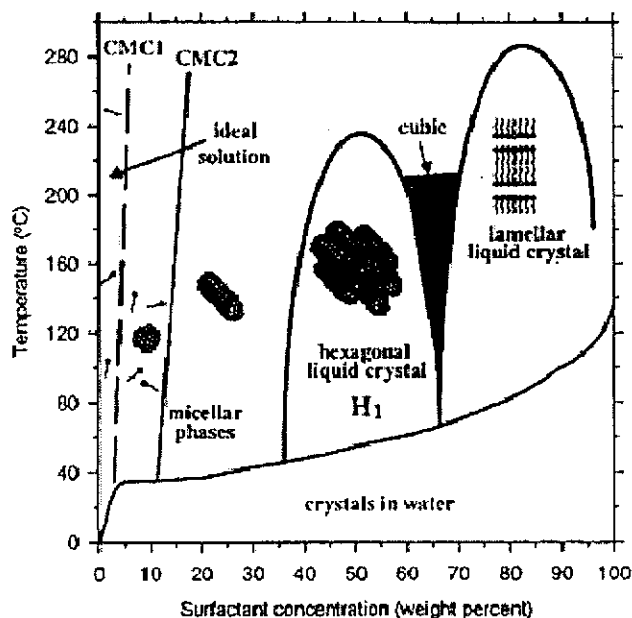


图1-7: 阳离子表面活性剂 $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3^+Br^-$ ($C_{16}TMABr$) 在水溶液中的相图。 $c < CMC1$, 表面活性剂以自由分子的形式溶解在水溶液中; $CMC1 < c < CMC2$, 表面活性剂以球形团聚体(胶束)形式存在; $CMC2 < c < LC$, 球形胶束结合形成拉伸的圆柱状胶束; $c = LC$, 液晶(LC)相形成。最初, 棒状胶束聚集成六方紧密LC排列, 然后是立方连续LC相, 接着是LC层状相。

Fig. 1-7. Schematic phase diagram for cationic surfactant, $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3^+Br^-$ ($C_{16}TMABr$) in water. $c < CMC1$, the surfactant is present as free molecules dissolved in solution; $CMC1 < c < CMC2$, surfactants in the form of spherical aggregates (micelles); $CMC2 < c < LC$, spherical micelles coalesce to form elongated cylindrical micelles; $c = LC$, liquid-crystalline (LC) phase form. Initially, rodlike micelles aggregate to form hexagonal close-packed LC arrays, then cubic bicontinuous LC phases form followed by LC lamellar phases.

一般来说, 静电相互作用模板剂通过煅烧过程或用离子溶液进行离子交换反应从 S^+T MCM-41材料中除去。另外, 静电相互作用模板使得合成MCM-41材料的骨架交联程度较低和较小的MCM-41孔壁厚度。这严重影响了这些介孔分子筛的热稳定性和水热稳定性。在煅烧中随硅羟基的进一步缩合易产生孔收缩甚至是结构的坍塌, 因此, 材料具有有限的热稳定和化学稳定性。这也说明MCM-41材料的壁厚从0.4 nm增加到1.6 nm时的热稳定性逐渐变好。但是, 由于具有较大的比表面积和孔体积, 以及远比沸石好得多的一维有序排列, 使MCM-41有很多的潜在用途。大孔的介孔材料即使不能消除, 也能降低基体中质量传输的内扩散限制, 并能提高反应速度。

中性表面活性剂模板。中性表面活性剂的亲水端基不带电荷, 常用的中性表面活性剂有伯胺 ($C_nH_{2n+1}NH_2$)^[16]和聚(氧乙烯) (PEO)^[18]等。以中性表面活性剂为模板合成介孔

二氧化硅能够提高材料的稳定性^[9]。使用烷基胺（ C_8 到 C_{18} 之间）为模板时，介孔材料的孔尺寸可以通过改变胺的疏水链的长度来进行调整。烷基胺胶束（ S^0 ）和中性无机前驱体（ I^0 ）之间的组装和氢键相互作用可以引导介相形成。模板可以通过溶剂抽取法去除。由于缺乏静电或电荷匹配效应，介孔材料具有较厚的孔壁（1.7-3.0 nm）以及比MCM-41好的热稳定性。但是，材料只具有短程有序排列。胺的高成本和有毒性限制了这种材料的大量生产。由于PEO型表面活性剂是一种中性、无毒以及可生物降解的聚合物，聚氧乙烯（PEO）类表面活性剂成为一种可取代烷基胺并能克服离子表面活性剂所存在的问题的替代品^[17-19]。值得注意的是中性表面活性剂模板体系中没有强的静电相互作用力，LCT机理在这里不适用于描述介相结构的形成。相反的，中性表面活性剂在溶液中具有较强的形成团聚体的趋势。在这种 S^0I^0 模板途径中，柔性棒状或蠕虫状胶束的亲水表面和中间水解产物之间的氢键相互作用是形成介相结构的驱动力。这些表面活性剂分子团聚体和氢键相互作用对使用中性表面活性剂为模板的体系中介相的形成具有重要的引导作用。材料的孔尺寸（命名为MSU）可以通过改变表面活性剂分子的长度和结构进行调整。这种方法可用于合成孔壁较厚、小颗粒尺寸的介孔材料。另外， S^0I^0 方法可以通过使用廉价试剂和温和反应条件降低成本，并具有良好的环境相容性和可重复使用性等优点。

但是，最终合成的MSU具有无序的孔道结构，这一点和MCM-41中长程有序的六方排列的介孔相反。最近，利用烷基PEO低聚的表面活性剂和聚（烷氧基）嵌段共聚物为模板，强酸为催化剂得到了具有较大孔壁厚度（3.1-6.4 nm）、高度有序的介孔（2-30 nm）二氧化硅。PEO嵌段共聚物模板的使用可以得到介孔直径从中孔拓展到宏孔范围的无机材料。

中性非表面活性剂为模板。上面提到的介孔固体是利用表面活性剂的组装为模板制备介孔固体。Wei等提出了一种新的、低成本、环境友好、生物相容性较好的非离子表面活性剂模板途径^[44-50]合成介孔二氧化硅材料。不像表面活性剂模板途径，这里使用的非表面活性剂有机化合物，例如D-葡萄糖、D-果糖、D-麦芽糖、联苯甲酰-L-酒石酸等用作硅酸盐凝胶过程中介孔结构形成的模板剂，通过温和的溶剂抽取法去除模板剂得到介孔材料。所合成的介孔二氧化硅材料具有较高的比表面积（ $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ），孔体积约为 $1.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以及较窄的孔直径分布约2.0-6.0 nm。这些孔参数可以通过改变模板剂的浓度来进行调整。不像M41S但很像MSU-1（PEO-模板）二氧化硅，孔道不具有高度有序性但是热稳定性很高。介孔材料的介孔相互连通呈蠕虫状结构。最初非表面活性剂模板途径合成介孔二氧化硅是在酸性条件下进行的。后来发现介孔二氧化硅的结构也可以在近中性或碱性条件下得到^[47,50]。直接将生物分子封装在这些模板中然后合成介孔二氧化硅材料，材料表现出很高的酶活性、

较高的热稳定性和操作稳定性^[51-54]。

然而非表面活性剂合成介相结构的机理仍然不是很清楚。以非表面活性剂为模板的溶胶-凝胶过程中,非表面活性剂进行聚集并且这些聚集体进行组装作为有机模板剂。有机模板剂和硅酸酯水解中间物之间的相互作用力,如氢键作用,可能在凝胶之前和/或期间的介相形成中起到了重要的作用。

通过非表面活性剂模板途径,成功的合成了介孔二氧化硅、氧化铝以及二氧化钛等介孔材料^[55,56]。介孔磷酸锌通过使用氨基葡萄糖分子为非表面活性剂为模板而得到^[57]。这种方法也可以延伸到合成不同的高级材料如有机-无机杂化材料^[58]以及含酶/蛋白质的介孔生物复合材料^[52,54]。

与表面活性剂模板途径合成的介孔材料相比,非表面活性剂模板方法条件温和、成本较低、环境友好以及具有较好的生物相容性。在这种方法中,模板剂可以通过溶剂抽取法很容易的将模板去除掉,避免了高温焙烧过程中结构的损坏。从非表面活性剂途径所得介孔二氧化硅的孔壁厚度(~ 4 nm)远比M41S材料(8-1.5 nm)大的多,这使得材料具有优越的热稳定性。并且非表面活性剂途径得到的介孔材料与中性表面活性剂相比几乎没有缺陷。另外,大量的不同有机化合物为合成肉眼可见的纳米结构的溶胶-凝胶材料提供了可能的合成方法。

1.3 介孔二氧化硅材料的合成过程及分类

介孔二氧化硅材料的合成需要表面活性剂、水、硅源、酸或碱等几种物质,如进行掺杂或负载等,还需要添加其它物质。表面活性剂主要有烷基铵类阳离子表面活性剂,中性长链有机胺及聚氧乙烯类非离子表面活性剂,其中以烷基铵类阳离子表面活性剂最为常用,如 $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$,在 $8 \leq n \leq 22$ 时均可以形成介孔氧化硅材料。硅源包括分子硅源和非分子硅源,前者如正硅酸乙酯,正硅酸甲酯等硅酸酯类;后者如发泡氧化硅,水玻璃及硅胶等。催化剂是酸或者是碱,用于调节溶液的pH值,促进水解和自组装作用的进行。其合成的一般过程为:首先将表面活性剂、酸或碱加入到水中组成混合溶液,然后向其中加入硅源或其它物质源,反应所得产物经水热处理或室温陈化后,进行洗涤、过滤等处理,最后经煅烧或化学处理除去有机物,得到介孔材料。

材料的合成过程虽基本一致,但因为各种因素,如表面活性剂、硅源、反应物浓度、反应值pH、反应时间及温度等的不同,可合成不同介相结构的介孔材料。介孔材料按其合成方法的不同,分为以下几类:M41S^[7-22,59-68],包括MCM-41^[7-22,59-64]、MCM-48^[65-68]以及

MCM-50^[19-22]; SBA系列, 包括SBA-1^[20,40,69-71]、SBA-2^[19]、SBA-6^[72]、SBA-8^[73-74]、SBA-11^[19]、SBA-12^[75]、SBA-15^[76-81]以及SBA-16^[19,82-83]; FSM^[84-86]; MSU, 包括MSU-1、MSU-2、MSU-3、MSU-4^[17,87-91]、MSU-V^[92]以及MSU-G^[93]; 以及KIT^[94]等几种类型, 各种介孔材料的详细情况如表1所示。

表1: 不同类型的介孔二氧化硅

分类	介相结构	空间群	模板剂	温度	合成条件
¹ *MCM-41	六方相	P6m	烷基胺盐	>100℃	碱性
MCM-48	立方相	Ia3d	烷基胺盐	>100℃	碱性
MCM-50	层状	/	烷基胺盐	>100℃	碱性
² *SBA-1	立方相	Pm3n	烷基胺盐	<100℃	酸性
SBA-2	三维六方	P6 ₃	双表面活性剂	<100℃	酸性
SBA-6	三维立方	Pm3n	⁶ *双表面活性剂18B ₄₋₃₋₁	<100℃	碱性
SBA-8	立方相	cm̄m	烷基胺盐	<100℃	碱性
SBA-11	立方相	Pm3m	C ₁₆ EO ₁₀	<100℃	酸性
SBA-12	六方相	P6 ₃ /mmc	C ₁₈ EO ₁₀ , Brij 76	<100℃	酸性
SBA-15	六方相	p6mm	P123	<100℃	酸性
SBA-16	立方相	Im3m	Pluronic F127 EO106PO70EO106	<100℃	酸性
³ *FSM-16	六方相	P6m	烷基胺盐	<100℃	碱性
⁴ *MSU-1	/	/	烷基-PEO	室温	近中性
MSU-2	/	/	烷基芳基-PEO	室温	近中性
MSU-3	/	/	PPO-PEO	室温	近中性
MSU-4	/	/	Tween-型非离子氧乙烯 山梨聚糖酯	室温	近中性
MSU-V	层状	/	1,12-二胺十二烷	室温	中性
MSU-G	六方相	P6m	C _n H _{2n+1} NH(CH ₂) ₂ NH ₂	室温	近中性
⁵ *KIT	无序	/	烷基胺盐	<100℃	碱性

¹*: MCM: Mobil Crystalline Material

²*: SBA: Santa Barbara

³*: FSM: folding sheet materials using C₁₆ surfactant

⁴*: MSU: Michigan State University

^{5*}: KIT: Korea Advanced Institute of Science and Technology.

^{6*}: $C_{18}H_{37}OC_6H_4OC_4H_8N(CH_3)_2C_3H_6N(CH_3)_3Br_2$.

材料合成过程中, 表面活性剂的选用是一个关键因素, 这是因为表面活性剂在合成过程中扮演模板剂 (Template) 的作用。研究发现, 表面活性剂的类型、浓度以及表面活性剂中疏水链段的长短直接影响到所合成介孔材料的介相结构。不同的表面活性剂 (S) 具有不同的结构和电荷性质, 随浓度的不同, 在水溶液中会形成不同的结构形态。按亲水基的带电性质分, 可分为带正电、负电和中性的表面活性剂。选用不同的表面活性剂, 可以有不同的合成路径。概括起来, 可以分为六种合成介孔氧化硅的方法:

- (1) $S^+ + I^-$ 型^[95,96]: 在碱性条件下, 使用阳离子表面活性剂离子 (S^+) 时, 带负电的无机硅酸根离子 (I^-) 可以直接和表面活性剂离子结合形成 $S^+ + I^-$ 形式的介孔中间相。
- (2) $S^+ + X^- + I^-$ 型^[95,96]: 在强酸性条件下, 无机硅酸根离子可能携带正电, 并通过中间过渡离子如 Cl^- 、 Br^- 等与亲水基头部带正电的表面活性剂结合为介孔中间材料。
- (3) $S^- + I^+$ 型^[95]: 阴离子表面活性剂 (S^-) 通过静电作用, 可以和带正电的无机离子 (I^+) 结合, 其形式如 $C_{16}H_{33}SO_3H$ 为表面活性剂合成 Pb 和 Fe 为基的介孔材料。
- (4) $S^- + M^+ + I^-$ 型^[95]: 在强碱性条件下, 带负电的表面活性剂离子可以通过金属阳离子 Na^+ 、 K^+ 等作为中间过渡离子, 与带负电的无机离子结合, 如用负离子 $CH_3(CH_2)_{16}COO^- M^+$ ($M^+ = Na^+ / K^+$) 在碱性条件下与 $Zn(OH)_4^{2-}$ 结合为层状的介孔材料。
- (5) $S^0 + I^0$ 型^[9]: 利用中性表面活性剂 S^0 通过氢键与中性无机离子 I^0 结合, 可以得到 $S^0 I^0$ 型的介孔氧化硅材料, 并且比 (1) 和 (2) 途径所得材料更具稳定性。如使用中性伯胺十二烷基胺等为表面活性剂, 与正硅酸乙酯 TEOS 合成的 HMS 介孔材料。
- (6) S-I 型^[97]: 由表面活性剂 S 和无机离子 I 还可以通过共价键直接结合得 S-I 型介孔材料。

表 2: 不同类型的硅物种与表面活性剂的相互作用方式

表面活性剂	物种	相互作用类型
S^+	$I^- - S^+ I^-$	静电作用
S^-	$I^+ - S^- I^+$	静电作用
S^+	$I^+ - S^+ X I^+$	静电作用
S^-	$I^- - S^- M I^-$	静电作用
S^0	$I^0 - S^0 I^0$	氢键作用
N^0	$I^0 - N^0 I^0$	氢键作用
S	I-SI	共价键

不同类型的硅物种与表面活性剂的相互作用方式归纳如表2, 不同的硅物种与表面活性

剂在不同体系中的相互作用方式主要有三种: 静电作用、氢键作用以及共价键。

1.4 介孔材料的应用

介孔氧化硅材料, 从首次报道至今, 虽只有短短十年多的时间, 但已引起了众多领域科研工作者的广泛关注, 并取得了较大的进展。除了有关介孔氧化硅材料的合成方法及合成机理方面的研究进展外, 目前的研究工作还包括介孔材料在以下领域的应用研究进展。

1.4.1 金属离子改性及在催化与吸附方面的研究

微孔的沸石分子筛应用于催化与吸附领域已众所周知, 但由于其孔径尺寸的局限性, 对于一些大分子反应, 就显得无能为力。而介孔氧化硅材料所具有的规则大孔道, 为某些较大烃类分子进行烷基化、异构化等催化反应提供了理想场所。纯硅的介孔 MCM-41 材料, 由于骨架网络中缺陷少, 催化活性不高, 当骨架进入了其它金属离子后, 骨架中的电子受阳离子作用而接近金属离子, 从而使骨架中羟基活化, 并产生较强 Bronsted 的酸性中心; 同时, 骨架中金属掺杂离子与硅的比例可以调节, 骨架阳离子之间具有可交换性, 从而可以人为控制介孔材料中酸性中心的多少及酸碱性能强弱, 达到有选择的吸附催化外来物质。

从 1992 年至今, 人们已报道了众多的经金属离子掺杂改性的 MCM-41 材料, 如掺杂 $\text{Al}^{[6,7,98-101]}$ 、 $\text{B}^{[102,103]}$ 、 $\text{Ti}^{[9,17,104,105]}$ 、 $\text{Co}^{[106]}$ 、 $\text{V}^{[107-109]}$ 、 $\text{Fe}^{[110,111]}$ 、 $\text{Ga}^{[112]}$ 、 $\text{La}^{[113]}$ 、 $\text{Mn}^{[114]}$ 等。经过改性后的介孔氧化硅材料, 因为掺杂离子的不同, 可以具有不同的结构与反应活性, 并用于不同的催化过程, 如酸性、碱性或氧化还原催化等。多种金属离子掺杂介孔硅材料的合成与研究, 为其在石油氢化裂解、烯类聚合、有机化合物合成的一系列酸性及氧化还原反应中发挥其作用提供了条件^[115,116], 但金属离子掺杂改性后带来的结构不稳定及催化剂使用时的再生性等问题, 还有待于进一步研究。

1.4.2 介孔薄膜材料的研究

以 MCM-41 为代表的介孔氧化硅材料, 虽然在催化与吸附方面具有重要的应用前景, 但材料是粉末颗粒状的, 吸附分离和催化过程需要间歇进行, 因此限制了其催化、分离的使用范围和效率。如将介孔材料作成连续膜状结构, 则可使间隙进行的吸附分离过程连续化, 简化操作过程并扩大应用范围。近两年来, 已有一些有关介孔薄膜材料的研究报道。

1996 年, Yang 等报道了一种可以在云母支持体上生长的定向排列介孔氧化硅薄膜材料

[117]。其合成过程与酸性合成介孔 MCM-41 的方式基本一致,只是在水热反应时,加入了新鲜的云母片作为生长点,他们提出的解释模型认为在开始成核阶段,表面活性剂胶束晶核首先在云母片上附着,这是因为新裂解云母的 Si-Al 六环位暴露在其表面,可以提供其在云母上 SiO_4 的附着点。随之,由于电价和结构配位的影响,介孔硅的生长点按照六方排列的云母的轴向生长,直至各个生长点之间连接成片,形成了连续生长的薄膜。不久他们又制备出不需支撑体而直接在水-空气界面上生长的定向介孔硅材料,并提出了在水-空气界面上生长的机理模型^[118]。随后又在石墨表面合成了介孔薄膜的报道^[119]。以上几种途径制备的薄膜介孔材料,虽然具有稳定性和一定的强度,但薄膜中介孔孔道的排布是与界面平行的,这对反应过程中,物质进入和输出孔道是非常困难的,因此具有较大的局限性。

Abe 等报道了一种孔道排布与界面垂直的新型薄膜材料^[120]。这种薄膜材料采用新型的双头基季胺为表面活性剂,可以在水-气或云母-水界面上合成,其定向的 C 轴与膜生长的界面垂直。然而,薄膜材料的孔道结构垂直与界面成长的机理,作者未能作出很好的解释。最近又有一些薄膜材料的研究报道^[121,122]。近年来,薄膜材料的研究已成为材料科学领域的一个研究热点。介孔薄膜材料能于介孔材料出现后迅速得以合成,的确令人鼓舞。虽然这些研究成果都是初步的(如对于介孔薄膜孔道结构的定向生长机理等还不甚了解),但这种薄膜所具有的、其它无机分离膜无法比拟的优越性,无疑向我们展示了诱人的应用前景。

1.4.3 纳米材料装载方面的研究应用

随着近年纳米材料科学的兴起,人们对超微离子的奇特性能产生了浓厚的兴趣。纳米尺寸的粒子由于受各种量子效应、表面效应、及小尺寸效应等的作用,常常显示出许多不同于块体材料的新颖物理化学性能,如光、电、热敏感等特性。但如何控制具有巨大表面能的颗粒尺寸大小,并使之均匀分布,仍是该领域的一大难题。介孔氧化硅所特有的、在纳米范围内规则排列、且可调节的孔道结构,为超离子的研究提供了良好的物质条件。通过离子交换或注入的方式,有可能在介孔孔道内装载,并形成均匀、稳定且温度可调的离子、原子或分子团簇,从而在微观角度研究低维材料(如量子点、量子线、超晶格等)的物理、化学特性提供有利工具。

例如, Wu 等将苯胺通过气相渗透到 MCM-41 材料的孔道中,然后在与过氧二硫化物反应,形成纳米孔道中的聚苯胺导电丝^[123]。随后,随后他们又在 MCM-41 孔道中成功装载了规则排列的碳丝^[124]。这类装载有电子传输丝或分子导线的介孔材料,有望为下一代微电子、光电器件的研究与发展奠定基础,并对 21 世纪的信息高科技领域产生深远影响。

另外,如果我们借助介孔孔道作为微小反应器,进行一些半导体,如 CdS、GaAs 等团

簇的装载或合成反应，则可能使材料具有光谱吸收边蓝移、发光及非线性光学等特性。并有可能在光学通讯、信息储存、数据处理等方面发挥重要作用。可以预测，作为低维材料反应载体介孔材料的研究进展，将直接关系到纳米材料科学的发展，并对社会进步产生影响。

1.4.4 环保方面的应用研究

随着人类文明的发展，人们已经认识到保护生态环境的重要性，并开始注重开发绿色催化工艺。借助分子筛材料的高吸附和催化性能，可以用于吸附及催化有害废气，诸如汽车尾气中的 CO、NO_x 等，达到环境保护的目的。例如 Beck 等利用 MCM-41 分子筛负载的 V₂O₅-TiO₂ 催化剂，可以有选择的吸附催化 NO、NH₃、O₂ 混合气体中的 NO 有害气体^[125]。Feng 等合成了包含有机官能团分子的介孔氧化硅材料，可以用来吸附并清除对环境污染严重的重金属 Hg 等^[126]。随着研究与发展的深入，介孔材料在今后的环境保护工程与实现可持续发展的过程中，将发挥越来越大的作用。

1.4.5 非硅体系介孔材料的研究

非硅体系介孔材料的合成，可以认为是金属离子掺杂改性介孔硅材料的延伸，其合成机理与硅基介孔材料基本类似。Huo 等利用带电表面活性剂合成了稳定性较差的各种金属离子，如 Zn、Pb、Mg、Fe、Co、Ni 等的氧化物介孔材料^[40]。随后，又有许多其他的非硅系统介孔材料的研究报道，如 Al^[127]、V^[128,129]、Ta^[130]、Ti^[131]、Zr^[132,133]等。但这些介孔材料由于组成骨架网络的无机盐离子均为无定形相，故都不同程度的存在材料稳定性差的问题。最近，Tian 等报道了一种具有晶态结构的介孔锰的氧化物（MOMS），具有优越的热稳定性（1000 °C），并具有一定的催化与电学特性^[134]。非硅体系介孔材料的合成，改善和弥补了介孔氧化硅材料某些性能的不足，并有可能具备新的物理、化学特性，这为具有新颖性能介孔材料的开发奠定了物质基础。

1.5 课题的提出与设想

目前人们对于介孔材料的制备已经有了比较深入的了解，通过使用不同的有机物质或控制不同的实验条件能够获得所需要的不同类型的介孔材料。但是，自1992年起，仅仅经过10多年的历史，介孔材料不可能得到充分的发展，很显然，介孔材料仍旧是一个充满机会的学科。而材料化学中主要的研究领域之一是合成具有高度可控形貌的介孔分子筛，以

用于催化、分离和吸附等工业领域。因此合成具有可控形貌的介孔材料成为快速发展的研究领域的热门之一。介孔二氧化硅的形貌和结构对工业应用具有很重要的影响^[135-153]。文献中已有报道介孔二氧化硅薄膜、球、中空球以及纤维等不同形貌的材料制备和研究。例如,赵东元等采用多相组装以及添加无机盐(如NaCl, LiCl)的方法得到了海绵状的介孔二氧化硅^[154]。Lin等采用丁醇作为共表面活性剂合成出中空的介孔硅酸盐球^[155,156]。最近,Shio等从完全溶解的硅酸钠金属盐和阳离子表面活性剂的水溶液得到了棒状的介孔二氧化硅粉末^[157]。Zhao等利用嵌段共聚物、共表面活性剂、共溶剂或添加强电解质的方法选择性的合成了微米级硬球状、纤维状、圆环状、绳状、螺旋形以及铁饼状的介孔二氧化硅球^[79]。具有不同形状如薄膜^[145,158]、块体^[159,160]、球^[79,161]、纤维^[79,151]、棒状^[161,162,163]以及晶体^[164]等介孔二氧化硅具有各自独特的用途,例如,介孔二氧化硅薄膜可以用于薄膜分离^[165]和气体传感器^[166]方面。对颗粒来说,介孔二氧化硅球可用作高效液相色谱中的固定相^[167],而棒状材料具有比传统材料更好的酶生物固定能力^[168]。设计介孔材料的形貌和介相结构对拓展介孔材料的应用具有重要的意义。

我们实验室具有成熟的合成微孔二氧化硅的技术,并且能够实现在形貌和尺寸上的可控。结合我们实验室所具有的长处和技术,我们在碱性条件下采用阳离子表面活性剂合成出具有不同形貌的介孔二氧化硅,并详细考察了合成条件如反应物浓度、碱性强度、离子强度以及温度等对介孔二氧化硅形貌的影响。在适当反应条件下得到了具有长程有序、六方介相结构的介孔二氧化硅,并解释了不同反应条件下介孔二氧化硅的形成。另外,在酸性条件下,我们采用混合模板如阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和聚合物等合成得到了微米级的球形介孔二氧化硅,并详细讨论了合成条件如模板剂的比例、搅拌速度等对介孔二氧化硅形貌的影响。更重要的是,我们采用了廉价的硅酸盐代替传统的正硅酸乙酯为硅源,有效的降低了合成成本,这为大量生成介孔二氧化硅材料以及拓展介孔二氧化硅的应用提供了良好的选择途径和方法。

在实现介孔材料形貌可控的同时,我们对含纳米金属Ag、Au颗粒的介孔复合材料进行了初步的研究。采用不同的合成方法,得到了宏观形貌规整的复合材料,并采用XRD、UV、N₂吸附-脱附等对材料的性质进行了研究。

参考文献

1. Sayari, A.; Liu, P. *Micropor. Mater.* **1997**, *12*, 149-177.
2. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
3. Ying, J. Y. *Mesoporous Molecular Sieves* **1998**, *117*, 85.
4. Interrante, L. V.; Hampden-Smith, M. J. *Chemistry of Advanced Materials, An Overview* **1998**, WILEY-VCH.
5. Behrens, P.; Stucky, G. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 696-699.
6. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *352*, 710-712.
7. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppaard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
8. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press: San Diego, **1990**.
9. Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, *267*, 865-867.
10. Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G. *Nature* **1995**, *378*, 366-368.
11. Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682-1701.
12. Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C.; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403-1419.
13. Morey, M. S.; Davidson, A.; Stucky, G. D. *J. Porous Mater.* **1998**, *5*, 195-205.
14. Alfredsson, V.; Anderson, M. W. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1141-1146.
15. Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firoouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Science* **1993**, *261*, 1299-1303.
16. Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 56-77.
17. Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, *269*, 1242-1244.
18. Bagshaw, S. A.; Pinnavaia, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1102-1105.
19. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024-6036.
20. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1996**, *8*(5), 1147-1160.
21. Chan, V. Z. H.; Hoffman, J.; Lee, V. Y.; Iatrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Miller, R. D.; Thomas, E. L. *Science* **1999**, *286*, 1716-1719.

22. Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; McCullen, S. B.; Beck, J. S.; Schmitt, K. D.; Leonowicz, M. E.; Lutner, J. D.; Sheppard, E. W. *Adv. Catal. Nanostruct. Mater.* **1996**, 1-19. 46.
23. Behrens, P. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 127-131. 47.
24. Ciesla, U.; Schuth, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 131-149. 48.
25. Segal, D. J. *Mater. Chem.* **1997**, 7, 1297-1305. 49.
26. Kim S. H., Liu B.Y. H., Zachariah M. R. *Langmuir* **2004**, 20 (7), 2523-2526. 50.
27. Job N., Pirard R., Marien J., Pirard J. P. *Carbon* **2004**, 42 (3), 619-628. 51.
28. Zhou Y., Schattka J. H., Antonietti M. *Nano. Lett.* **2004**, 4 (3), 477-481. 52.
29. Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33-72. 53.
30. Zhang, Q.; Ariga, K.; Okabe, A.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(4), 988-989. 54.
31. Cheng, S.; Wei, Y.; Feng, Q.; Qiu, K. Y.; Pang, J. B.; Jansen, S. A.; Yin, R.; Ong, K. *Chem. Mater.* **2003**, 15(7), 1560-1566. 55.
32. Corriu, R.; Leclercq, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1420-1436. 56.
33. Toupance, T.; Babot, O.; Jousseume, B.; Vilaca, G. *Chem. Mater.* **2003**, 15(24), 4691-4697. 57.
34. Adeogun, M. J.; Hay, J. N. *Chem. Mater.* **2000**, 12(3), 767-775. 58.
35. Phonthammachai N., Chairassameewong T., Gulari E., Jamieson A. M., Wongkasemjit S. *Micopor. Mesopor. Mater.* **2003**, 66 (2-3), 261-271. 59.
36. *Chemical Waves and Patterns*, Ed. R. Kapral and K. Showalter, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1995. 60.
37. P. Oswald, J. C. Géminard, L. Lejcek and L. Sallen, *J. Phys. II France*, **1996**, 6, 281-303. 61.
38. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press: San Diego, **1990**. 62.
39. Li X. F., Kunieda H. *Curr. Opin. Colloid In.* **2003**, 8 (4-5), 327-336. 64.
40. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176-1191. 65.
41. Antonelli, D. M.; Ying, j. Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2014-2017. 67.
42. Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc., Farady Trans.* **1976**, 72, 1527. 68.
43. Myers, D. *Surfactant Science and Technology*, 2nd ed.; VCH: New York, **1992**. 69.
44. Nowak I., Ziolek M., Jaroniec M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (12), 3722-3727. 70.
45. Wei, Y.; Jin, D.; Ding, T.; Shih, W. H.; Liu, X.; Cheng, S. Z. D.; Fu, Q. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 313-316. 70.

46. Wei, Y.; Xu, J.; Dong, H.; Dong, J. H.; Qiu, K. Y.; Jansen-Varnum, S. A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2023-2029.
47. Pang, J. B.; Qiu, K. Y.; Wei, Y.; Lei, X. J.; Liu, Z. F. *Chem. Commun.* **2000**, 477-478.
48. Liu, X.; Wei, Y.; Jin, D.; Shih, W. H. *Mater. Lett.* **2000**, *42*, 143-149.
49. Wei, Y.; Jin, D.; Ding, T. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 3318-3323.
50. Pang, J. B.; Qiu, K. Y.; Wei, Y. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2361-2365.
51. Tattershall C. E., Aslam S.J., Budd P. M. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (8), 2286-2291.
52. Wei, Y.; Xu, J.; Feng, Q.; Dong, H.; Lin, M. *Mater. Lett.* **2000**, *44*, 6-11.
53. Zheng J. Y., Pang J. B., Qiu K. Y., Wei Y. *J Sol-Gel Sci. Techn.* **2002**, *24* (1), 81-88.
54. Wei, Y.; Xu, J.; Feng, Q.; Lin, M.; Dong, H.; Zhang, W.; Wang, C. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2001**, *1*, 83-94.
55. Zheng, J. Y.; Pang, J. B.; Qiu, K.-Y.; Wei, Y. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3367-3372.
56. Zheng, J. Y.; Pang, J.-B.; Qiu, K.-Y.; Wei, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *49*, 189-195.
57. Nenoff, T. M.; Thoma, S. G.; Provencio, P.; Maxwell, R. S. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3077-3080.
58. Feng, Q. *Novel Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Materials and Nanocomposites*; Ph.D. Dissertation, Drexel University, **2001**.
59. Schweyer, F.; Braunstein, P.; Estourme's, C.; Guille, J.; Kessler, H.; Paillaud, H.-L.; Rose', J. *Chem. Commun.* **2000**, 1271-1272.
60. Yuan, Z. Y.; Liu, S. Q.; Chen, T. H.; Wang, J. Z.; Li, H. X. *Chem. Commun.* **1995**, 973-974.
61. Plyuto, Y.; Berquier, J.-M.; Jacquiod, C.; Ricolleau, C. *Chem. Commun.* **1999**, 1653-1654.
62. Mukherjee, P.; Patra, C. R.; Kumar, R.; Sastry, M. *Phys. Chem. Commun.* **2001**, 5-6.
63. Abe, T.; Tachibana, Y.; Uematsu, T.; Iwamoto, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1617-1618.
64. Mulukutla, R. S.; Asakura, K.; Namba, S.; Iwasawa, Y. *Chem. Commun.* **1998**, 1425-1426.
65. Zhao, W.; Li, Q. *Chem. Mater.* **2003**, *15*(22), 4160-4162.
66. Sayari, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(27), 6504-6505.
67. Widenmeyer, M.; Anwander, R.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*(4), 1827-1831.
68. Collart, O.; Van Der Voort, P.; Vansant, E. F.; Desplantier, D.; Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*(51), 12771-12777.
69. Che, S.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Tatsumi, T.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*(7), 2237-2239.
70. Che, S.; Sakamoto, Y.; Yoshitake, H.; Terasaki, O.; Tatsumi, T.; *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*(43),

10565-10572.

71. Vinu, A.; Murugesan, V.; Hartmann, M.; *Chem. Mater.* **2003**, 15(6), 1385-1393.
72. Sakamoto, Y.; Kaneda, M.; Terasaki, O.; Zhao, D.; Kim, J. M.; Stucky, G.; Shin, H. J.; Ryoo, R. *Nature* **2000**, 408, 449-453.
73. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Kim, J.; Han, Y.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2668.
74. Haskouri, J. E.; Cabrera, S.; Caldes, M.; Guillem, C.; Latorre, J.; Beltran, A.; Beltran, D.; Marcos, M. D.; Amoros, P.; *Chem. Mater.* **2002**, 14(6), 2637-2643.
75. Sakamoto, Y.; Diaz, I.; Terasaki, O.; Zhao, D.; Perez-Pariente, J.; Kim, J. M.; Stucky, G. D.; *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106(12), 3118-3123.
76. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1961-1968.
77. Impérator-Clerc, M.; Davidson, P.; Davidson, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11925-11933.
78. Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Langmuir* **2001**, 17, 8328-8335.
79. Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* **2000**, 12(2), 275-279.
80. Kosuge, K.; Sato, T.; Kikukawa, N.; Takemori, M.; *Chem. Mater.* **2004**, 16(5), 899-905.
81. Fan, J.; Yu, C.; Wang, L.; Tu, B.; Zhao, D.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(48), 12113-12114.
82. Morishige, K.; Tateishi, N.; Fukuma, S.; *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107(22), 5177-5181.
83. Van Der Voort, P.; Benjelloun, M.; Vansant, E. F.; *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106(35), 9027-9032.
84. Fukuoka, A.; Araki, H.; Sakamoto, Y.; Sugimoto, N.; Tsukoda, H.; Kumai, Y.; Akimoto, Y.; Ichikawa, M. *Nano Lett.* **2002**, 2, 793-795.
85. Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 680-681.
86. Perez-Romo, P.; de Lourdes Guzman-Castillo, M.; Armendariz-Herrera, H.; Navarrete, J.; Acosta, D. R.; Montoya, J. A.; *Langmuir* **2003**, 19(8), 3446-3452.
87. Boissiere, C.; Larbot, A.; Prouzet, E.; *Chem. Mater.* **2000**, 12(7), 1937-1940.
88. Boissiere, C.; Larbot, A.; Bourgaux, C.; Prouzet, E.; Bunton, C. A.; *Chem. Mater.* **2001**, 13(10), 3580-3586.
89. Boissiere, C.; Martinez, M. A. U.; Tokumoto, M.; Larbot, A.; Prouzet, E.; *Chem. Mater.* **2003**, 15(2), 509-515.
90. Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1997**, 36, 516-518.
91. Prouzet, E.; Cot, F.; Nabias, G.; Larbot, A.; Kooyman, P. J.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1999**, 11,

1498-1503.

92. Tanev, P.; T.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1996**, 271, 1267-1269.
93. Kim, S. S.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1998**, 282, 1302-1305.
94. Ryoo, R.; Kim, J. M.; Ko, C. H.; Shin, C. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17718-17721.
95. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Clesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schueth, F.; Stucky, G. D. *Nature* **1994**, 368, 317-321.
96. Yu, J.; Shi, J. L.; Wang, L. Z.; Yan, D. S. *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, 19, 1464-1469.
97. Behrens, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 515-518.
98. Khushalani, D.; Kuperman, A.; Ozin, G. A.; Tanaka, K.; Garcés, J.; Olken, M. M.; Coombs, N. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 842-846.
99. Corma, A.; Fornés, V.; Navarro, M. T.; Pérez-Pariente, J. *J. Catal.* **1994**, 148, 569-574.
100. Luan, Z. H.; Cheng, C. F.; Zhou, W. Z.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1018-1024.
101. Luan, Z.; Cheng, C. F.; He, H.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10590-10593.
102. Sayari, A.; Danumah, C.; Moudrakovski, I. L. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 813-815.
103. Sayari, A.; Moudrakovski, I.; Danuman, C.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A.; Preston, K. F. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16373-16379.
104. Alba, M. D.; Luan, Z. H.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2178-2182.
105. Kim, W. J.; Ahn, W. S. *Catal. Lett.* **2004**, 94 (3-4): 187-191.
106. Diaz, J. F.; Balkus, K. J.; Bedioui, F.; Kurshev, V.; Kevan, L. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 61-67.
107. Reddy, K. M.; Moudrakovski, I. L.; Sayari, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1059-1060.
108. Chenite, A.; Le, P. Y. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1015-1019.
109. Morey, M.; Davidson, A.; Eckert, H.; Stucky, G. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 486-492.
110. Echcaded, B.; Moen, A.; Nicholson, D.; Bonneviot, L. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1716-1719.
111. Samanta, S.; Giri, S.; Sastry, P. U.; Mal, N. K.; Manna, A.; Bhaumik, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 3012-3018.
112. Cheng, C. F.; He, H. Y.; Zhou, W. Z.; Klinowski, J.; Sousa, J. A.; Gonçalves, L. F. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 390-396.
113. Zhao, D. Y.; Goldfarb, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 875-876.
114. 何华跃, 鲍书林, 须沁华, 科学通报, **1997**, 2, 66-68.
115. Corma, A.; Fornés, V.; García, H.; Miranda, M. A.; Sabater, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116,

- 9767-9768.
116. Ravikovitch, P. I.; Wei, D.; Chueh, W. T.; Haller, G. L.; Neimark, A.V., Evaluation of Pore Structure Parameters of MCM-41 Catalysts and Catalysts by Means of Nitrogen and Argon Adsorption, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3671-3679.
117. Yang, H.; Kuperman, A.; Coombs, N.; Mamiche-Afara, S.; Ozin, G. A. *Nature* **1996**, 379, 703-705.
118. Yang, G. A.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Ozin, G. A. *Nature* **1996**, 381, 589-592.
119. Yang, H.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Ozin, G. A. Registered growth of mesoporous silica films on graphite. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1285-1290.
120. Tolbert, S. H.; Schäffer, T.E.; Feng, J.; Hansma, P. K.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1962-1967.
121. Lu, Y.; Ganguli, R.; Drewien, C. A.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J.; Gong, W.; Guo, Y.; Soye, H.; Dunn, B.; Huang, M. H.; Zink, J. I. *Nature* **1997**, 389, 364-368.
122. Yang, H.; Coombs, N.; Dag, Ö.; Sokolov, I.; Ozin, G.A., *J. Mater. Chem.* **1997**, 7(9), 1755-1761.
123. Wu, C.; Bein, T. *Science* **1994**, 264, 1757-1759.
124. Wu, C.; Bein, T. *Science* **1994**, 266, 1013-1015.
125. Beck, J. S.; Scocha, R. S.; Shihaabi, D. S. et al. *U. S. Patent*. **1993**, 5143707.
126. Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A.Y.; Liu, J. *Science* **1997**, 276, 923-926.
127. Vaudry, F.; Khodabandeh, S.; Davis, M. E. Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1451-1464.
128. Abe, T.; Taguchi, A.; Iwamoto, M. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1429-1430.
129. Luca, V.; MacLachlan, D. J.; Hook, J. M.; Withers, R. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2220-2223.
130. Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 874-881.
131. Putnam, R. L.; Nakagawa, N.; Mc Grath, K. M.; Yao, N.; Aksay, I. A.; Gruner, S. M.; Navrotsky, A. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2690-2693.
132. Kim, A.; Brinsma, P.; Chen, Y. et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 167-168.
133. Pacheco, G.; Zhao, E.; Garcia, A. et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 491-492.
134. Tian, Z. R.; Tong, W.; Wang, J. Y.; Duan, N.; Krishnan, V. V.; Suib, S. L. Manganese Oxide Mesoporous Structures : Mixed Valent Semiconducting Catalysts, *Science* **1997**, 276, 926-930.
135. Lee, T.; Yao, N.; Aksay, I. A. *Langmuir* **1997**, 13, 3866-3870.
136. Aksay, I. A.; Trau, M.; Manne, S.; Honma, I.; Yao, N.; Zhou, L.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Gruner, S. M. *Science* **1996**, 273, 892-898.

137. Schaicht, S.; Huo, Q.; Voigt-Martin, I. G.; Stucky, G. D.; Schüth, F. *Science* **1996**, *273*, 768-771.
138. Mann, S.; Ozin, G. A. *Nature* **1996**, *382*, 313-318.
139. Davis, S. A.; Burkett, S. L.; Mendelson, N. H.; Mann, S. *Nature* **1997**, *385*, 420-423.
140. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548-552.
141. Trau, M.; Yao, N.; Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M.; Aksay, I. A. *Nature* **1997**, *390*, 674-676.
142. Yang, H.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 811-814.
143. Tanev, P. T.; Liang, Y.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8616-8624.
144. Yang, P.; Deng, T.; Zhao, D.; Feng, P.; Pine, D. J.; Chmelka, B. F.; Whitesides, G. M.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *282*, 2244-2246.
145. Zhao, D.; Yang, P.; Melosh, N.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1380-1385.
146. Yang, S. M.; Yang, H.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Kresge, C. T.; Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 52-55.
147. Sokolov, I.; Yang, H.; Ozin, G. A.; Kresge, C. T. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 636-642.
148. Huo, Q.; Feng, J.; Schüth, F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 14-17.
149. Huo, Q.; Zhao, D.; Feng, J.; Weston, K.; Buratto, S. K.; Stucky, G. D.; Schacht, S.; Schüth, F. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 974-978.
150. Bruinsma, P. J.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Baskaran, S. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2507-2512.
151. Yang, P.; Zhao, D.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2033-2036.
152. Yang, H.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Nature* **1997**, *386*, 692-695.
153. Ozin, G. A.; Yang, H.; Sokolov, I.; Coombs, N. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 662-667.
154. Zhao, D.; Yang, P.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1174-1178.
155. Lin, H. P.; Mou, C.-Y. *Science* **1996**, *273*, 765-768.
156. Lin, H. P.; Cheng, Y. R.; Mou, C. Y. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3772-3776.
157. Shio, S.; Kimura, A.; Yamaguchi, M.; Yoshida, K.; Kuroda, K. *Chem. Commun.* **1998**, 742-744.
158. Miyata, H.; Noma, T.; Watanabe, M.; Kuroda, K. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 766-772.
159. Feng, P. Y.; Bu, X. H.; Stucky, G. D.; Pine, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 994-995.
160. Yang, H. F.; Shi, Q. H.; Tian, B. Z.; Xie, S. H.; Zhang, F. Q.; Yan, Y.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 536-541.
161. Boissiere, C.; Larbot, A.; van der Lee, A.; Kooyman, P. J.; Prouzet, E. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2902-

- 2913.
162. Schmidt-Winkel, P.; Yang, P. D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 303-307.
163. Yu, C. Z.; Fan, J.; Tian, B. Z.; Zhao, D. Y.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1742-1745.
164. Yu, C. Z.; Tian, B. Z.; Fan, J.; Stucky, G. D.; Zhao, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4556-4557.
165. Boissiere, C.; Martines, M. A. U.; Kooyman, P. J.; de Kruijff, T. R.; Larbot, A.; Prouzet, E. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 460-463.
166. Yamada, T.; Zhou, H. S.; Uchida, H.; Tomita, M.; Ueno, Y.; Ichino, T.; Honma, I.; Asai, K.; Katsube, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 812-815.
167. Boissiere, C.; Kummel, M.; Persin, M.; Larbot, A.; Prouzet, E. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 129-135.
168. Fan, J.; Lei, J.; Wang, L. M.; Yu, C. Z.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Chem. Commun.* **2003**, 2140-2141.

2 论文中所使用的实验原料和测试手段

2.1 实验原料及仪器

2.1.1 实验原料

实验用水：本所提供

乙醇：EtOH，分析纯，北京化工厂生产

正硅酸乙酯：TEOS，分析纯，北京化学试剂公司生产

硅酸钠： $\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，浙江省温州市东升化学试剂厂

十六烷基三甲基溴化铵：CTAB，分析纯，北京化学试剂公司

Triton X-100：辛基酚聚氧乙烯， $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10}\text{H}$ ，美国进口

聚氧乙烯-聚氧丙稀-聚氧乙烯：PEO-PPO-PEO (P123)，Aldrich Chem. Co.

聚氧乙烯十二烷基醚：Brij-35，Advance Technology & Industrial Co., LTD

浓盐酸(HCl)，浓硫酸(H_2SO_4)，浓硝酸(HNO_3)，氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)：北京化学试剂厂

硝酸银： AgNO_3 ，天津市化学试剂二厂

氨丙基三乙氧基硅烷：APS，Aldrich Chem. Co.

二苯基二氯硅烷： Ph_2SiCl_2 ，大连元永有机硅厂

2.1.2 实验仪器

搅拌及控制加热使用国华电器公司 85-2 型恒温磁力搅拌器；超声分散使用 KQ-200DB 型数控超声清洗器。离心分离使用北京医用离心机厂 LD4-2A 离心机。

2.2 测试手段

介孔二氧化硅材料的表征主要集中在介孔材料宏观形貌、尺寸、介孔结构、介孔尺寸以及介孔尺寸分布等。其常用的表征手段主要有以下几种：电镜分析(TEM, SEM, HRTEM)、 N_2 吸附-脱附等温线(Nitrogen sorption isotherms)、小角 X 射线衍射(Small angle X-Ray Diffraction)、红外光谱分析仪、紫外光谱分析仪以及粒度分析仪。

2.2.1 电镜(TEM, SEM 和 HRTEM)

TEM，倍数一般大于 10000-15000，是研究介孔固体最常用的方法之一。通过 TEM 照

片,可以描述介孔材料的尺寸,评估它们的尺寸,以及用设计软件处理 TEM 图片后得到的颗粒尺寸分布。可以得到更详细的关于介孔颗粒的介相结构信息。透射电镜 TEM 和扫描电镜 SEM 可以观察介孔二氧化硅以及其复合体的形态、颗粒尺寸、介孔孔径大小。

采用日本 JEM-100CX/200CX 型透射电镜观察样品的颗粒形貌,加速电压为 100 Kv(120 kV)。SEM 测试由 JSM-6301 扫描电子显微镜给出,加速电压 5 kV。HRTEM 在 Hitachi 9000 电镜观察合成分子筛的孔道特征。

2.2.2 N₂ 吸附-脱附等温线

用高速自动比表面和孔隙度分析仪 (NOVA4000) 测定在 -200℃ 下样品的 N₂ 吸附、脱附等温线,一般由 Brunauer Emmett Teller (BET) 方程计算样品的比表面积,基于 Kelvin 方程,用 Barrett Joyner halenda (BJH) 方法计算孔径分布曲线。测试前样品在 200℃ 预先脱气。

氮气吸附法是测试比表面积和孔体积最常用的方法。BET 法评估比表面积是建立在好几个假设上的,与真实表面吸附分子的行为有一定偏差。但这种方法仍用作测试比表面的标准和常用技术。介孔材料平均孔直径的计算方法是通过 BJH 方程进行的。N₂ 吸附-脱附等温线和滞后环的形状可以定性的提供微孔存在与否以及介孔类型的信息。

2.2.2.1 吸附等温线的分类

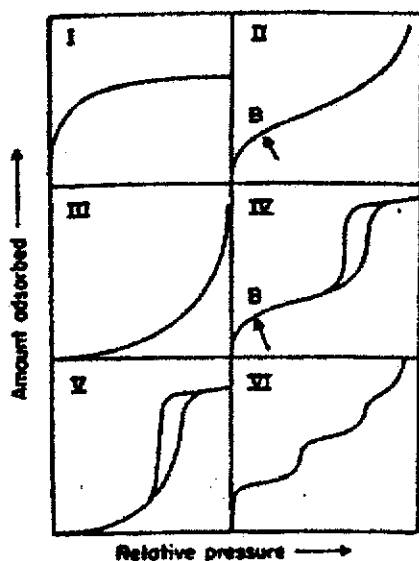


图2-1: IUPAC等温线分类图。

Fig. 2-1: IUPAC classification of physisorption isotherms.

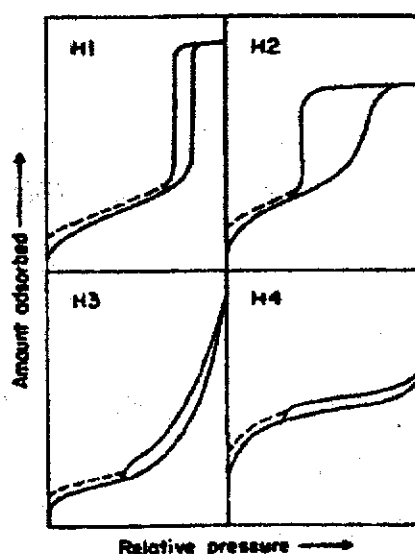


图2-2: IUPAC滞后环分类图。

Fig. 2-2: IUPAC classification of hysteresis loops.

氮气吸附脱附等温曲线及介孔尺寸分布图由NOVA4000 高速自动比表面和孔隙度分析仪测试得到。根据被吸附物分子和吸附剂结构之间相互作用的强度,吸附物-吸附介质

体系可以表现为单层吸附，多层吸附，毛细管收缩或混合吸附。等温线的形状说明了这种现象的发生，进一步显示了吸附剂的多孔性。根据IUPAC分类，吸附等温线可以分为以下六类（图2-1）^[1,2]。

第I类吸附等温线首先被朗缪尔称之为单分子吸附类型，因此又称之为朗缪尔型。除了单分子层吸附表现出第I类吸附等温线外，当吸附剂为仅有2-3 nm以下的微孔且外表面相对较小时，虽发生了多层吸附与毛细孔凝聚，其吸附等温线仍可表现为第I类型。

第II类：因等温线的形状称之为反S型吸附等温线。描述的是无孔或宏孔固体的可逆气体吸附。被吸附分子在固体中由于强相互作用而形成的多层吸附。

第III类等温线呈向上凹的形状。这种类型的等温线来源于无孔和微孔固体。这种等温线说明吸附物—吸附剂之间的相互作用力较弱。

第IV类等温线在高的相对压力时出现吸附饱和现象，等温线又平缓起来。在较高压力处有一滞后环。滞后环的存在与介孔固体中的毛细管收缩现象有关。

第V类与第III类等温线相对照，两种被吸附物—吸附剂逐渐的相互作用较弱。第V类一般是从微孔或介孔固体得到的。

第VI类呈阶梯状，它代表的是均匀的无孔表面的多层吸附。

大多数介孔二氧化硅材料的气体吸附测试呈现处第IV类等温线，在0.5 P/P_0 处有一特征滞后环，它与介孔结构的毛细管收缩有关。总之，滞后环可以表现出不同的介孔形状和尺寸，它受孔形状，网结构以及相互连接程度的影响。

2.2.2.2 吸附滞后曲线分类

脱附线总是在吸附线的左上方，由吸附线和脱附线构成的环通常叫做滞后环。根据IUPAC的分类，滞后环可以分为以下四种^[2]。如图2-2所示。

H1滞后环通常与具有规则形状和窄孔尺寸分布的孔有关。

H2滞后环一般由墨水瓶状孔所造成，孔具有很窄瓶颈和较宽的躯体。网络结构效应也会导致这种滞后环的形成。

H3滞后环是盘状颗粒聚集造成狭缝状孔增加所产生的。

H4滞后环反映的一种典型的孔结构是四面都开放的尖劈形毛细孔。由相互倾斜的片或膜堆积成的毛细孔强产生H4类滞后环。

2.2.3 XRD

XRD 测试于日本理学（Rigaku）公司 D/max-RB12kW 旋转阳极 X 射线衍射仪进行。

使用 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 辐射, 管压 40 kV, 管流 150 mA, 闪烁计数器记录强度。XRD 是表征介孔材料的介相结构最为简便方法之一。

2.2.4 红外光谱分析仪

用 FT/IR-6301 傅立叶转换红外光谱仪测定样品的 FT-IR 谱图, 采用 KBr 压片法。

2.2.5 紫外光谱分析仪

紫外光谱使用日立 U-2001 型以及 Jasco V-530 型紫外可见光谱仪, 样品分散在水中或乙醇中, 测其吸收光谱曲线。

参考文献

1. Kruk M., Jaroniec M. *Chem. Mater.* 2001, 13: 3169-3183.
2. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti, R. A., Rouquérol J., Siemieniowska T. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57: 603-619.

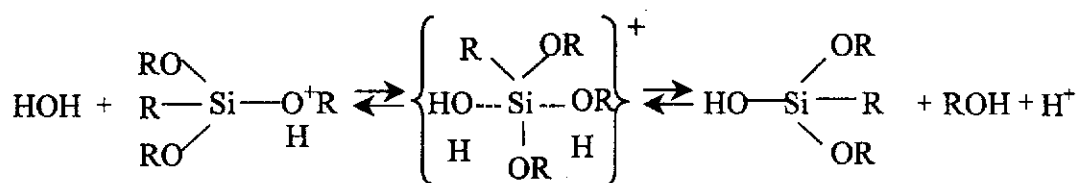
3 碱性条件下不同形貌介孔二氧化硅的合成与表征

3.1 前言

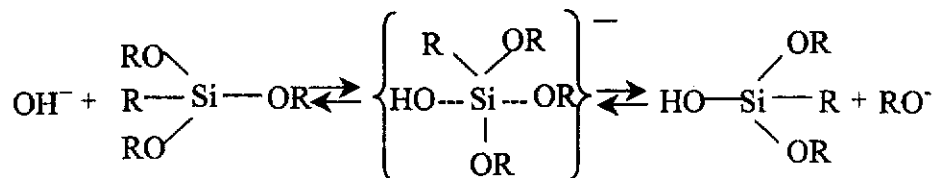
3.1.1 硅氧烷的水解和聚合机理

3.1.1.1 水解机理

在酸性条件下，硅氧烷的水解经历一个带正电荷的过渡态。 $-OR$ 首先被质子化，中心 Si 原子周围的电子云密度降低，使其亲电性增强，更容易被水分子进攻。



碱性条件下， OH^- 取代 $-OR$ 基的机理如下：

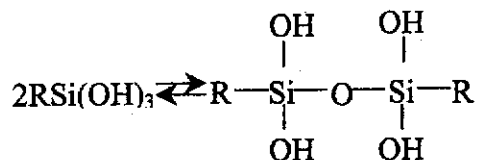


从该机理可以看出，水解过程包括一个带负电荷的中间体，反应速率也受空间效应和极化效应的影响，同时由于烷基 R 的给电子作用，使过渡态稳定性降低，减慢了水解反应速率。

根据这一反应机理，给电子的取代基（如甲基）能降低过渡态的正电荷而稳定过渡态，因而能提高水解反应的速率。

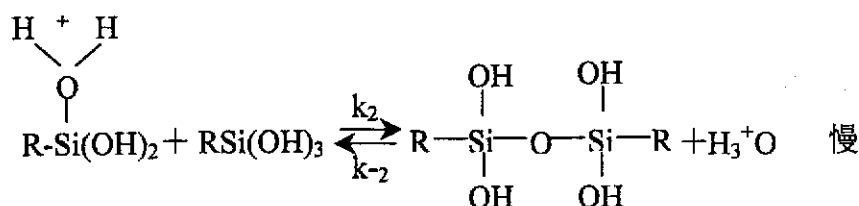
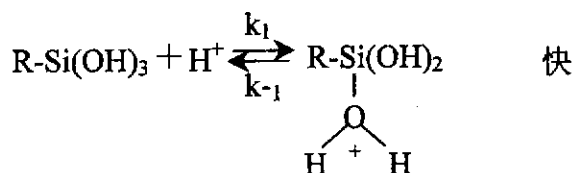
3.1.1.2 聚合机理

脱水和脱醇缩聚都能生成 $Si-O-Si$ 键而得聚合物。Engelhardt^[1] 利用 ^{29}Si NMR 研究了在较高 pH 值条件下硅酸盐的缩聚反应。结果表明聚合的顺序为单体-二聚体-线型三聚体-环状三聚体-环状四聚体-环状多聚体。这些环状结构组成胶体粒子的基本网络。Voronkov et al.^[2] 认为缩聚反应速率随着与 Si 原子相连的 $-OH$ 数目的增多而增加（Si 原子相连的 $-OH$ 数目越多，其酸性越强），三元硅烷醇 $RSi(OH)_3$ 中 R 增加了过渡态的空间阻碍效应而影响缩



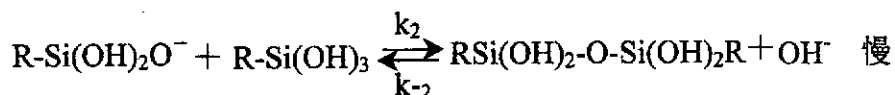
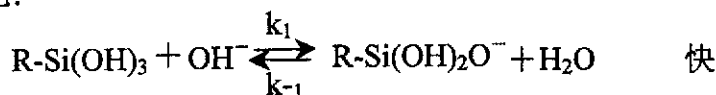
聚反应的速率。Pohl 和 Osterholtz^[3]用 ^{13}C 谱和 ^{29}Si NMR 研究了缩聚反应, 结果表明, 聚合反应也受酸或碱的影响。酸催化和碱催化的缩聚反应分别包括硅烷醇的质子化和去质子化过程。给电子的烷基 R 降低了相应 Si-OH 的酸性, 使等电点向 pH 值高的方向移动, 从而影响了缩聚反应对 pH 值的依赖关系。普遍认为酸催化和碱催化的聚合反应机理分别如下:

酸催化:



$$-d[\text{RSi}(\text{OH})_3]/dt = k_1 k_2 / k_{-1} [\text{RSi}(\text{OH})_3]^2 [\text{H}^+]$$

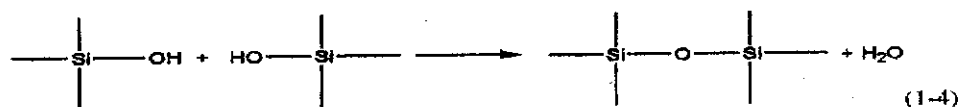
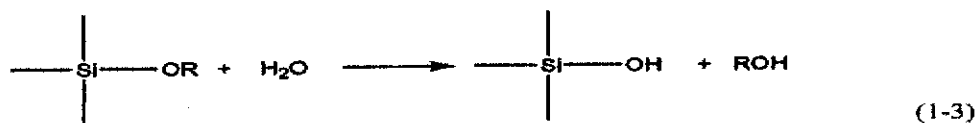
碱催化:



$$d[\text{R-Si}(\text{OH})_3]/dt = k_1 k_2 / k_{-2} [\text{R-Si}(\text{OH})_3]^2 [\text{OH}^-]$$

聚合成含有两个烷基的二聚体以后, 很难继续观察到进一步的缩聚反应。

无论是酸催化还是碱催化的反应, 其反应机理都包括五配位或六配位的过渡态, 所以受空间效应和诱导效应的影响, 吸电子的-OH 和-OSi 取代给电子的-OR 后, 稳定了碱催化反应的过渡态, 因而能促进反应的进行; 给电子的烷基恰相反, 而是阻碍了反应的进行。



烷氧基硅烷先水解生成硅酸，如(1-3)反应。硅酸然后自缩合，如反应(1-4)，或与烷氧基硅烷缩合，如反应(1-5)。由于具有可控的反应动力学，正硅酸乙酯（TEOS）和正硅酸甲酯（TMOS）是制备介孔二氧化硅最常用的醇盐前驱体。

3.1.2 碱性条件下介孔二氧化硅的合成机理

各类介孔分子筛虽然骨架结构彼此不同，合成条件各异，但晶相的形成都经历了模板剂胶束作用下的超分子组装过程。对此过程中模板剂与可溶性硅物种之间的作用模式，经过 Monnier^[4]的总结以及 Tanev^[5,6]和 Bagshaw^[7]等人的完善，已形成了比较统一的认识，但对该过程中不同分子筛晶相形成机理的认识，目前尚未统一。人们提出好多模型以解释介孔材料的形成并为不同合成路径提供一个合理的解释。这些模型认为是表面活性剂在溶液中的存在状态能引导溶解的无机前驱体形成无机介相结构（图 3-1）。表面活性剂包含亲水端基和长的疏水尾部基团，表面活性剂分子通过自组装来减少性质相反的头尾部基团的接触。但是无机前驱体和表面活性剂相互作用方式是这些模型的分歧点，无机前驱体和表面活性剂之间的相互作用类型是不同合成路线、模型以及最终介孔材料的类型中最重要的不同之处。自从以 MCM-41 为代表的介孔二氧化硅材料首次报道以来，人们对这种有机与无机离子在分子水平的自组装方式产生了浓厚的兴趣，并提出了一些合成机理来解释这种规则排布介孔结构的形成。其中，较有代表性的有以下几种。

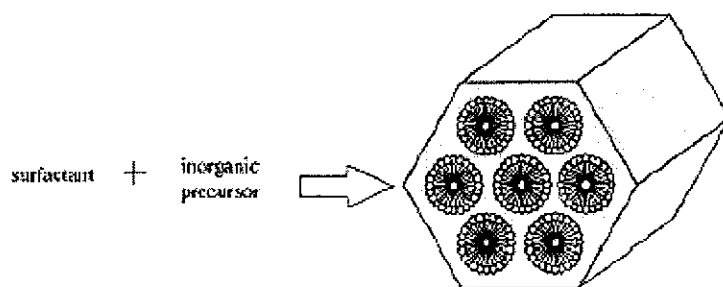


图3-1：MCM-41从无机前驱体和有机表面活性剂形成的一般示意图。

Fig. 3-1: Schematic representation of the general formation of MCM-41 from inorganic precursors and organic surfactants.

3.1.2.1 液晶模板机理

这是由 MCM-41 材料的发明者根据 MCM-41 的高分辨电子显微镜成像、XRD 结果提出的机理^[8,9]。在此模型中，他们认为具有双亲基团的表面活性剂，如 CTAB 在水中达到一定浓度时可形成棒状胶束，并规则排列形成所谓的“液晶”结构，其憎水基向里，带电的亲水基头部伸向水中。当硅源物质加入时，通过静电作用，硅酸根离子可以和表面活性剂

离子结合，并附着在有机表面活性剂胶束的外面，形成在有机圆柱体表面的无机墙，两者在溶液中同时沉淀下来，产物经水洗、干燥、煅烧，除去有机物质，只留下骨架状规则排列的硅酸盐网络，从而形成介孔 MCM-41 材料，其合成过程的示意图如图 3-2 所示。在模型中，他们又提出了两种可能的合成途径：一是六方有序排列的表面活性剂液晶结构在硅源物质添加之前首先形成，硅源物质进一步添充在胶束周围，如图 3-2 (1) 途径所示；二是由于硅源物质的加入导致了棒状胶束的形成，并经过自组装进行六方排列，然后与硅源物质结合，如图 3-2 (2) 途径所示。

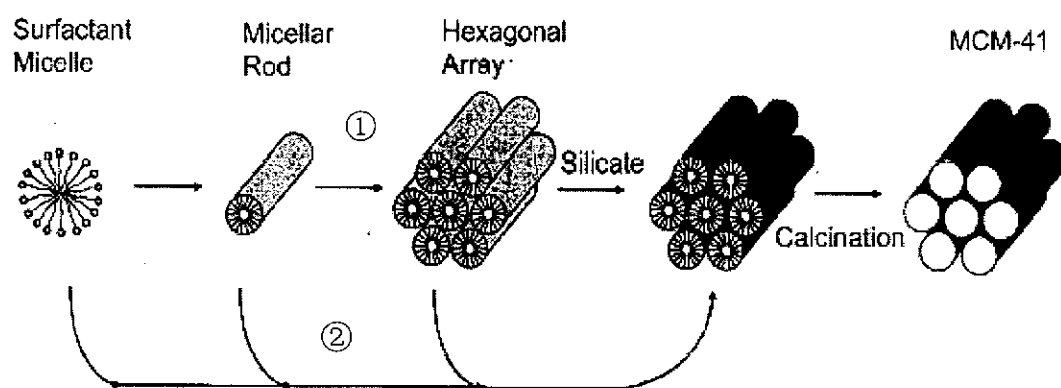


图 3-2: 液晶模板 (LCT) 机理的示意图

Fig. 3-2: Proposed schematics of the liquid-crystal templating (LCT) mechanism.

3.1.2.2 棒状自组装模型

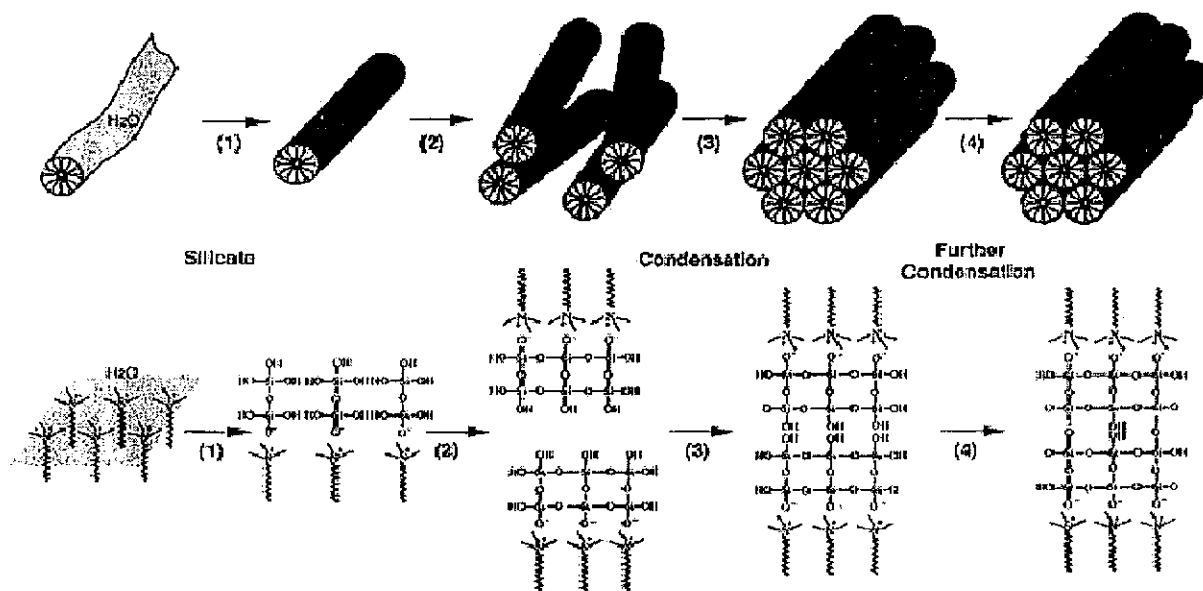


图 3-3: MCM-41 棒状自组装模型和形成机理

Fig. 3-3: Rod assembling model and mechanism for the formation of MCM-41.

Chen 等研究了表面活性剂浓度大于形成棒状胶束临界浓度时所合成的 MCM-41 材料^[10]，通过在位 ^{14}N NMR，认为在形成 MCM-41 的体系中不存在液晶相，并对液晶模板机理中的第

一可能途径提出了疑问，认为液晶的形成应起源于硅酸根离子，提出了棒状自组装模型（图 3-3）。模型假定自由随机排列的棒状胶团首先形成，并与硅源根离子结合而附着 2~3 层硅酸根离子，这些棒状胶团接着通过自组装结合成为长程有序的六方排列结构。表面活性剂表面的硅酸根离子随着时间的延长和温度的升高继续缩聚重组，形成表面活性剂棒状胶团之间的无机网络添充物，除去有机物后得到无机介孔结构。

3.1.2.3 电荷密度匹配机理

Monnier 等在液晶模板模型基础上，对表面活性剂浓度较低的反应体系进行研究，又提出了一种更详细的合成介孔材料模型^[11-17]，即有机-无机离子在界面处的电荷密度匹配模型（图 3-4）。在模型中，虽然表面活性剂的使用量小于棒状胶束，即液晶形成的临界胶束浓度，但介孔结构仍然可以生成。作者认为整个过程可以分为三个步骤：硅酸酯低聚物和阳离子表面活性剂的多齿键合作用、界面区域硅酸酯优先聚合反应以及表面活性剂和硅酸酯之间的电荷密度匹配。进一步地，他们认为在这个模型中，体系的性质和结构不是由具有长程有序性的有机排列决定的，而是依赖于有机和无机分子离子对之间相互影响，因此通过很小的改变合成参数包括混合物组成以及温度等可以得到不同的相结构。在使用带电的表面活性剂时，表面活性剂的配位反离子首先与多电荷的聚硅酸根离子进行离子交换。这些多配位的硅酸根离子可以

与几个表面活性剂离子键合。但随着硅酸根聚集体进一步聚合，聚合体的电荷密度降低，为了保持电荷密度平衡，因而导致硅氧层起皱以增大界面面积来匹配表面活性剂的电荷密度，从而使有机-无机的层状中间相向六方结构转变。这一结果可对介孔材料合成过程中不同晶相的转化给予较合理的解释。

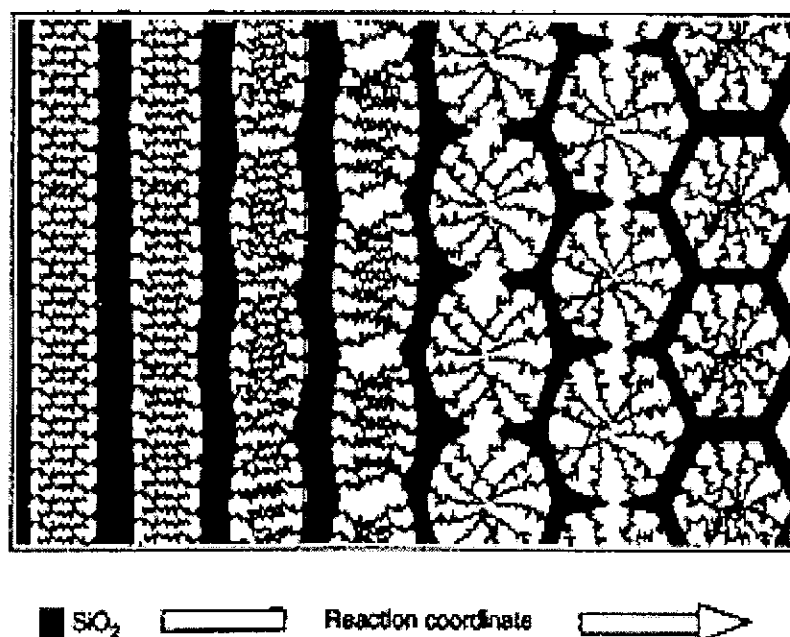


图 3-4：电荷密度匹配所导致的弯曲。

Fig. 3-4: Curvature induced by charge density matching.

3.1.2.4 层状折皱模型

由层状物质合成具有介孔结构的材料在 1990 年就有报道^[18]。Yanagisawa 等用一种命名为 Kanemite 的层状硅酸盐和长链季胺盐通过层状折皱作用合成了三维介孔材料^[19]，命名为 FSM-16，并提出了折叠层状机理的模型（如图 3-5），但当时并没有引起人们的关注。Steel 等在总结液晶模板机理和棒状自组装模型的基础上，提出了调整后的层状折皱模型^[20]：当硅源物质加入反应溶液中时，它可以溶解在表面活性剂胶束周围的多水区，并促成其作六方结构排列。当硅酸根离子与表面活性剂的比例较低时，硅酸根离子首先排布成层状夹在表面活性剂六方相之间，接着层状的硅酸根离子开始发生折皱，直至逐渐将六方相包裹在其中，形成有机-无机复合的六方介孔结构。这与匹配机理中层状向六方结构的转化过程类似。而当反应溶液中硅酸根离子与表面活性剂的比例较高时，这种状态下硅酸根离子层较厚，不易产生折皱，硅酸根离子仍会保持六方排列的表面活性剂之间的层状结构，故最终产物将是层状介孔结构。

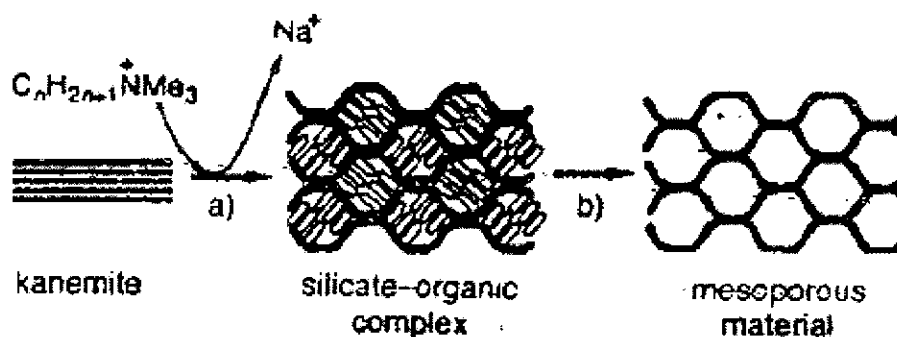


图 3-5: Inagaki 等提出的层状折叠模型示意图。(a) 离子交换; (b) 煅烧后。

Fig. 3-5: Folding sheets mechanism proposed by Inagaki et al. a) Ion exchange, b) calcinations.

3.1.2.5 广义液晶模板机理

合成介孔材料过程中，用作模板的表面活性剂不同或无机物种不同时，则表面活性剂分子和无机物种间的相互作用不同，作用方式有很多种类型^[21]，如图 3-6 所示。

Huo 等^[22,23]研究了表面活性剂和无机物种间的多种类型的相互作用，并在路线2的基础上，逐渐发展起来的一种广泛接受的介孔材料形成机理—广义液晶模板机理（generalized liquid crystal templating mechanism），如图3-7所示。他们认为：硅酸根多聚体首先同表面活性剂通过电荷匹配作用，在表面活性剂胶束表面协同成核，形成无机-有机胶束聚集体。协同模板主要包括3种类型：1. 靠静电相互作用的电荷匹配模板（cooperative charge matched templating）；2. 靠共价键相互作用的配位体辅助模板（ligand-assisted templating）；3. 靠氢键相互作用的中性模板（neutral templating），将液晶模板机理推广到非硅组成的介孔材料

的合成中。介孔材料生成机理合成所使用的表面活性剂通常有一个或多个极性头和一个长尾巴，有机和无机物种之间的电荷匹配是关键^[8]，在整个形成过程中任何形式的无机和有机组合都是可能的。调整表面活性剂头的化学性质以适合无机组分可以生成新的介孔材料。Antonelli和Ying等人利用改进的溶胶-凝胶工艺合成了具有六方结构的介孔TiO₂^[24]。这种机理有助于解释介孔分子筛合成中的诸多实验现象，具有一定的普遍性，因此成为一种较为广泛接受的介孔材料的形成机理。

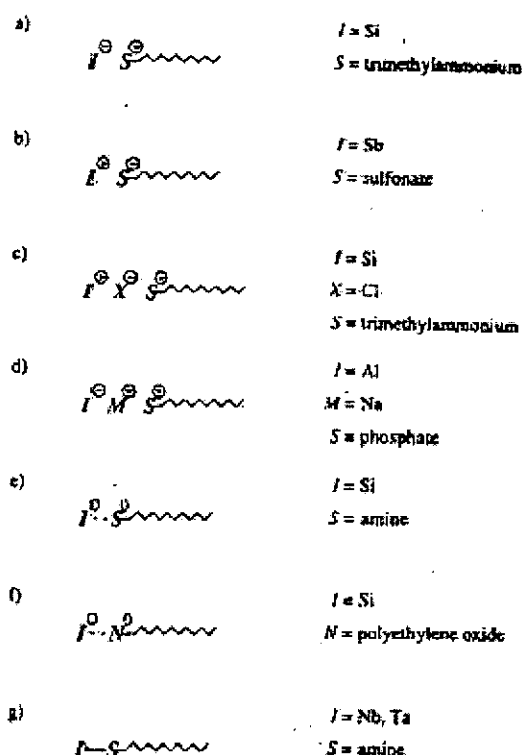


图 3-6: 代表性的不同类型的无机-表面活性剂头基相互作用: 静电作用: (a) S^+T^- , (b) ST^+ , (c) S^+XT^- 和 (d) SMT^+ ; 氢键相互作用: (e) S^0T^0 和 (f) N^0T^0 ; 以及共价键相互作用: (g) $S-I$ 。

Fig.3-6: Representation of the various types of inorganic-surfactant head group interactions [11]: electrostatic: (a) S^+T^- , (b) ST^+ , (c) S^+XT^- and (d) SMT^+ hydrogen bonding: (e) S^0T^0 and (f) N^0T^0 ; and covalent bonding: (g) $S-I$.

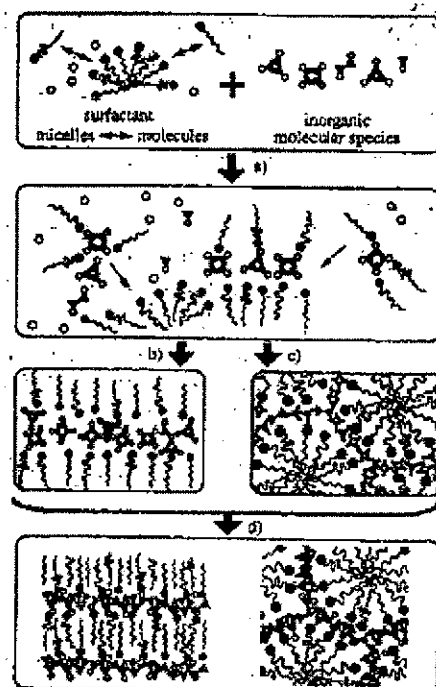


图3-7: 扩展的LCT机理, (a) 配位成核; (b) (c) 与无机化合物形成液晶; (d) 无机聚合和缩合。

Fig. 3-7: Generalized LCT mechanism (a) Cooperative nucleation; (b)(c) liquid crystal formation with molecular inorganic compounds; (d) inorganic polymerization and condensation.

由以上机理的解释可以看出，由于模型建立的前提不同（如表面活性剂浓度不同），故解释合成机理时各有侧重点，但有一点是共同的：即都是基于有机-无机离子之间通过水中静电作用而完成自组装过程的原理。Fyfe et al.在研究多聚硅酸根离子 $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ 与 CTAB 的结构组装过程中，发现可以发生层状过渡相 (L_0) $\rightarrow$ 立方相 (V_I) $\rightarrow$ 层状相 ($L1$) $\rightarrow$ 六方相 ($H1$) 的转变^[25]，并认为无论棒状自组装机理，还是层状折皱转变过程，在材料合成过程

中都有可能存在,但每一个又无法充分解释各个相之间的转变过程。因此,这几个机理需要互相补充,来解释不同实验现象。另外,这些机理也不适应于解释使用中性表面活性剂合成介孔材料的情况^[26]。但是,以上合成机理可以推广应用于指导非硅组成的介孔材料的合成,例如早期的研究工作者通过静电作用的电荷匹配模板机理合成出有介孔相结构的过渡金属氧化物 Sb_2O_3 、 FeO 、 PbO 、 WO_3 等^[27,28]。

3.1.3 课题的提出

MCM-41为代表的介孔二氧化硅材料首次发现引起了人们对介孔二氧化硅广泛的研究兴趣,但起初对介孔材料的研究主要集中在介孔结构、介孔尺寸以及介孔有序性等微观性能的研究,对介孔材料宏观形貌的研究较少。采用离子表面活性剂和中性表面活性剂为模板得到的介孔材料在宏观范围内常表现为不规则形貌^[29]。近年来,通过控制合成条件,可以得到不同形貌的介孔材料,如棒状^[30-32]、球形^[33,34]、纤维状^[35]介孔粉末、介孔薄膜^[36,37]以及晶体介孔材料^[38]等等。不同形貌的介孔材料具有其不同的应用领域^[39-42]。尤其是在分离、催化和传感器等应用领域,对介孔分子筛材料的形态结构有一定的具体要求。因此,在制备介孔结构材料过程中,控制其形态结构,逐渐成为目前该领域的一个主要研究方向,研究规则形貌的介孔二氧化硅和研究介孔二氧化硅其它性质(如孔尺寸分布、比表面、孔径有序性等)均具有同样的意义。介孔材料是通过有机一无机的界面作用在一定条件下自组装形成的,其基本原理类似于仿生矿物的合成过程^[43]。一般认为,介孔材料丰富的形貌结构与其形成的动力学过程密切相关,Yang等^[44]从动力学角度出发分析了影响形成特定形貌介孔二氧化硅材料的因素,并给出了螺旋形貌介孔二氧化硅的形成过程。

文献中,Li等^[45]采用混合模板剂得到棒状介孔二氧化硅,但由于采用的是混合模板,所以介孔二氧化硅的棒状并不规则,弯曲和直棒颗粒并存。程虎民等^[46]采用嵌段共聚物和阳离子表面活性剂为模板得到微米级长的棒状介孔二氧化硅,但孔结构的有序度降低。Cai等^[47]在氢氧化钠溶液中合成了棒状、类球形及球形等不同形貌的介孔二氧化硅。但文献对具有形貌和尺寸的可控的MCM-41介孔二氧化硅的系统性研究很少。

合成条件如温度、共溶剂、离子强度、酸度以及反应物的浓度对介孔材料的介相结构和宏观形貌均有不同程度的影响。在实验中,我们考察了不同的反应条件对介孔材料形貌和介相结构的影响,并在合适的实验条件下得到了具有长程有序结构的介孔二氧化硅材料。具体内容将在第二节和第三节中详细阐述。

3.2 反应条件对介孔二氧化硅形貌和介相结构的影响

MCM-41 介孔分子筛自 1992 年由美国 Mobil 石油公司合成以来，许多有关 MCM-41 合成的研究相继报道^[8,48,49]。MCM-41 因具有孔径分布狭窄、比表面积大和吸附能力强等特点，且其孔径在 1.6~10nm 范围内可随意调节，所以其在催化、离子交换、吸附分离以及高等无机材料等领域有着广泛的应用前景和学术研究价值^[50]。而 MCM-41 的热和水热稳定性差是其在应用过程中的主要限制因素。近年来，人们采用各种不同的合成方式使 MCM-41 中孔分子筛的稳定性得到了相应的改善^[51,52]，但仍不能满足工业催化的需求。

介孔二氧化硅的合成步骤如下：将一定量的十六烷基三甲基溴化铵溶于氨水溶液中，溶至澄清后，将适量的正硅酸乙酯 TEOS 滴加到溶液中，再继续搅拌一段时间后，离心，洗涤，干燥。将所得的介孔二氧化硅材料在 550℃ 高温下焙烧 5 小时去除模板剂。

具体不同的反应条件如反应物浓度、pH 值以及无机盐对介孔二氧化硅的宏观形貌和介相结构有着重要的影响。具体情况如下。

3.2.1 不同比例混合溶剂下

表 3-1：不同共溶剂条件下介孔二氧化硅的合成

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8
H ₂ O	70	65	60	50	40	35	20	10
EtOH	0	5	10	20	30	35	40	60

*注：TEOS: CTAB: NH₃=1: 0.2: 20，反应温度：RT

当不同比例的乙醇作为共溶剂添加到反应体系中时，介孔二氧化硅的形貌有着明显的变化（表3-1）。不同共溶剂/水体积比条件下得到的介孔二氧化硅的SEM照片如图3-8可以看出。图3-8a为水溶液中得到的介孔二氧化硅颗粒的SEM图片，由图可以看出介孔材料为单头陀螺状颗粒，颗粒的尺寸约为250-400 nm之间。随着共溶剂乙醇比例的增加，介孔二氧化硅变为棒状形貌，棒长约600-750 nm，直径约200-300 nm（图3-8b, c）。随着乙醇的比例进一步增大，依次可以得到类球形、球形的介孔二氧化硅颗粒（图3-8d, e, f）。球形颗粒的尺寸在350-750 nm之间，大小极不均匀。在本实验反应体系中，添加适当量的乙醇，尤其是当乙醇和水的含量相当时更有利于球形颗粒的形成。但是当乙醇的体积大于水的含量时，球形介孔二氧化硅颗粒消失，得到的介孔二氧化硅的宏观形貌表现逐渐变得不规则，甚至呈现为纳米级的碎片状颗粒（图3-8g, h）。总的来说，添加极性的共溶剂有利于形成曲率更高的介孔材料。

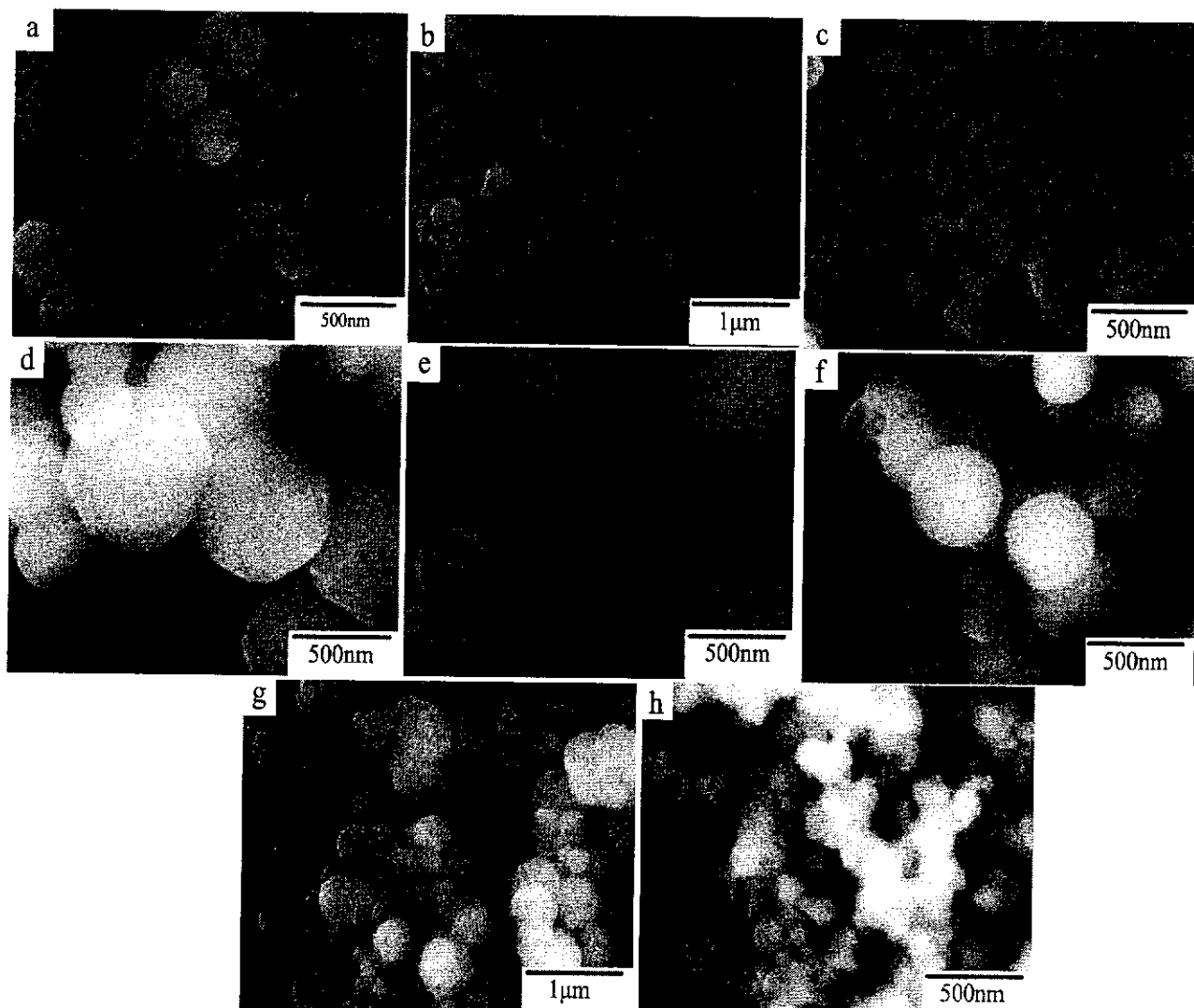


图3-8: 不同共溶剂/水体积比下介孔二氧化硅的SEM照片。

Fig. 3-8: SEM images of mesoporous silica synthesized in different volume ratios of cosolvent/water.

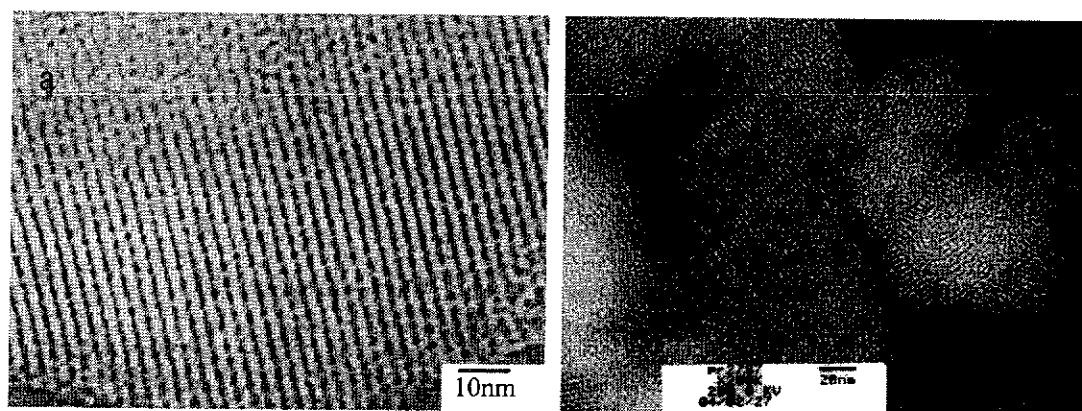


图3-9: 样品1和样品3的HRTEM照片。

Fig. 3-9: HRTEM images of Sample 1 and Sample 3.

在水溶液中得到的介孔二氧化硅的HRTEM如图3-9a所示, 介孔二氧化硅的介孔结构表现出较高的长程有序性。所得的介孔二氧化硅的介孔孔径约为2.25 nm。但当有共溶剂乙醇

加入后，介孔二氧化硅的长程有序性遭到破坏，部分介孔结构表现出无序性（图3-9b）。

3.2.2 不同 pH 值下

表 3-2：水溶液中不同碱性条件下介孔二氧化硅的合成

Sample	9	10	11	12
NH ₃	10	20	30	40

*注：TEOS: CTAB: H₂O=1: 0.2: 800，反应温度：RT

在水溶液中，不同碱性强度下介孔二氧化硅的合成条件如表3-2所示。由图3-10可以看出，碱性的强弱对介孔二氧化硅的形貌有着一定的影响。在碱性强度较弱条件下得到的介孔二氧化硅为棒状颗粒，棒长约为270-350 nm，直径约150-170 nm（图3-10a）。随着碱性强度的增加，介孔二氧化硅的宏观形貌变为陀螺状或类球形（图3-10b,c,d），颗粒的大小均在亚微米级。

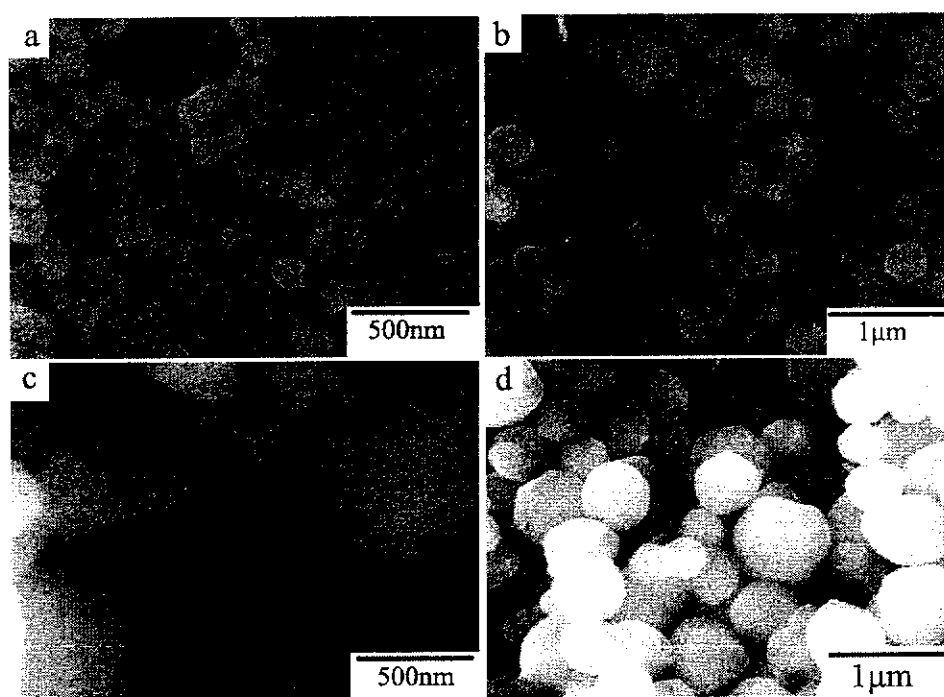


图3-10：水体系中不同碱性强度下不同形貌介孔二氧化硅的SEM照片

Fig. 3-10: SEM images of mesoporous silica synthesized under different pH value in water

表3-3：醇水混合溶液中不同碱性强度下介孔二氧化硅的合成

Sample	13	14	15	16
NH ₃	20	26	32	40

*注：TEOS: CTAB: H₂O: EtOH=1: 0.2: 20: 680，反应温度：RT

但在醇水溶液中不同的碱性强度下合成介孔二氧化硅时（表3-3），碱性强度对介孔二氧化硅的形貌和尺寸有着明显的影响。图3-11, 3-12分别为不同碱性强度下介孔二氧化硅的SEM和TEM照片。在碱性相对较弱的条件下，介孔二氧化硅为棒状形貌，长约350-700 nm，

直径约170-350 nm，长径比为2: 1（图3-11a, 3-12a）。随着碱性强度的增加，棒的长度有所降低，棒长约为370-650 nm，直径约240-370 nm，长径比约为1.75:1（图3-11b, 3-12b）。当碱性强度进一步增大时，得到的介孔二氧化硅为双头陀螺状颗粒（图3-11c, d, 3-12c, d）。陀螺状介孔二氧化硅颗粒的长和直径分别为460-600 nm，300-450 nm以及370-460 nm，350-400 nm。长径比分别为1.4:1，1.2:1。总的趋势为介孔二氧化硅的形貌逐渐从棒状形貌转为陀螺状形貌，长径比逐渐降低。

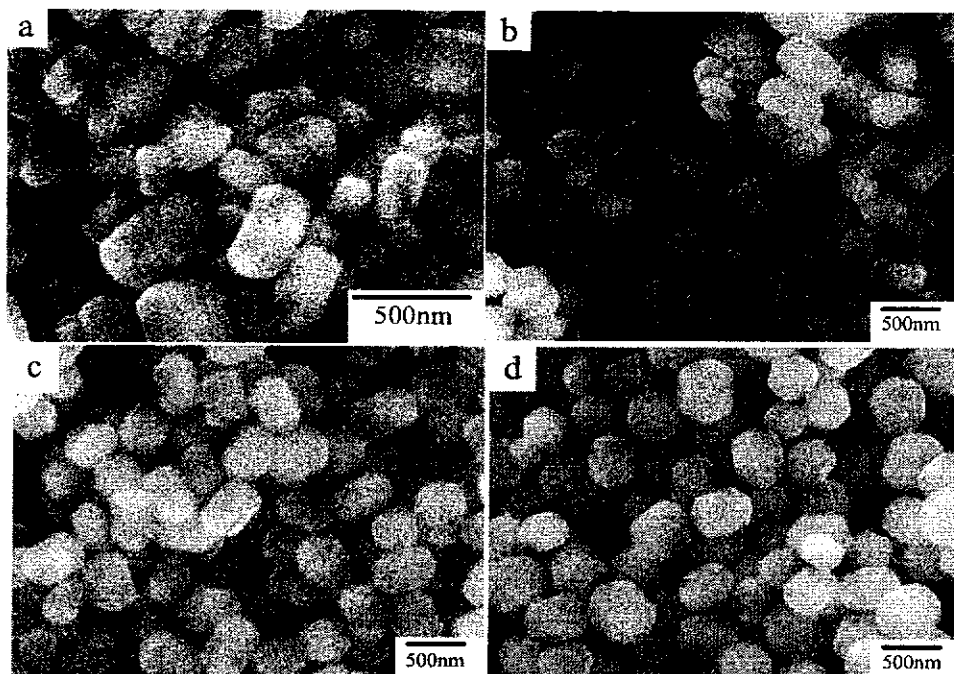


图3-11：在共溶剂/水反应体系中不同碱性强度下介孔二氧化硅的SEM照片

Fig. 3-11: SEM images of mesoporous silica synthesized under different pH value in cosolvent/water system.

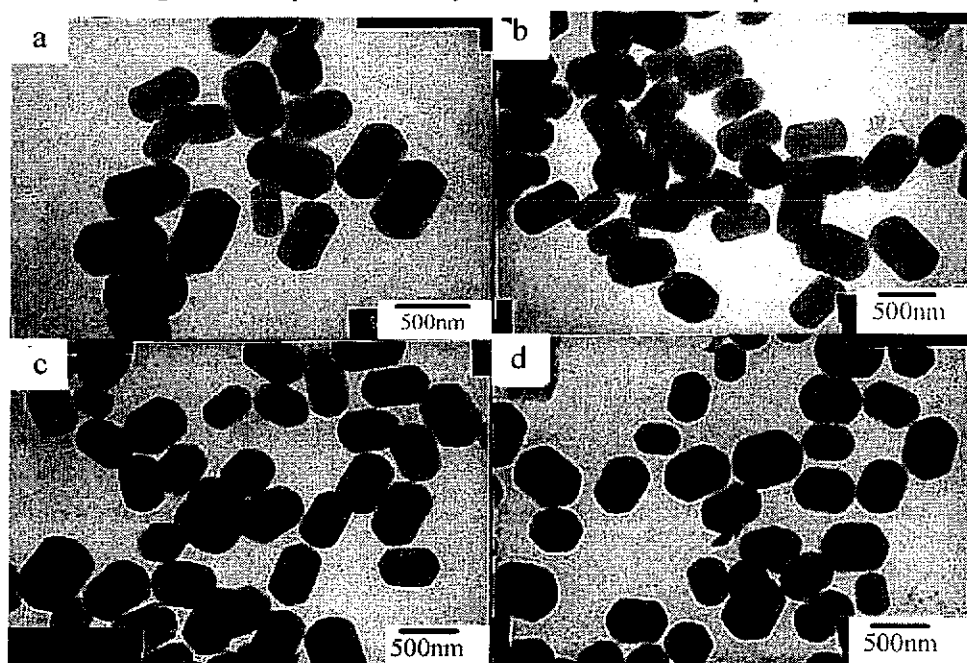


图 3-12：在共溶剂/水反应体系中不同碱性强度下介孔二氧化硅的 TEM 照片

Fig. 3-12: TEM images of mesoporous silicas synthesized as the concentration of ammonium increasing.

3.2.3 不同正硅酸乙酯 TEOS 浓度下

表3-4：水溶液中不同TEOS浓度下介孔二氧化硅的合成

Sample	17	18	19	20
TEOS	0.2	0.5	1.5	2

*注：CTAB: NH₃: H₂O=0.2: 20: 800，反应温度：RT

水体系中不同正硅酸乙酯浓度对介孔二氧化硅的形貌有着重要的影响（图3-13）。在正硅酸乙酯TEOS浓度较低时，得到的介孔二氧化硅为类球形和短棒状颗粒以及一些小颗粒的混合物，棒长约为100-200 nm（图3-13a）。随着TEOS浓度的增加，介孔二氧化硅全部为棒状颗粒，棒长约为200-400 nm，直径约为80-150 nm（图3-13b）。随着TEOS继续增加，介孔二氧化硅尺寸变得更大，棒长约为400-500 nm，直径为200-300 nm（图3-13c）当TEOS浓度再增加时，出现形貌变得不规则颗粒（图3-13d）。

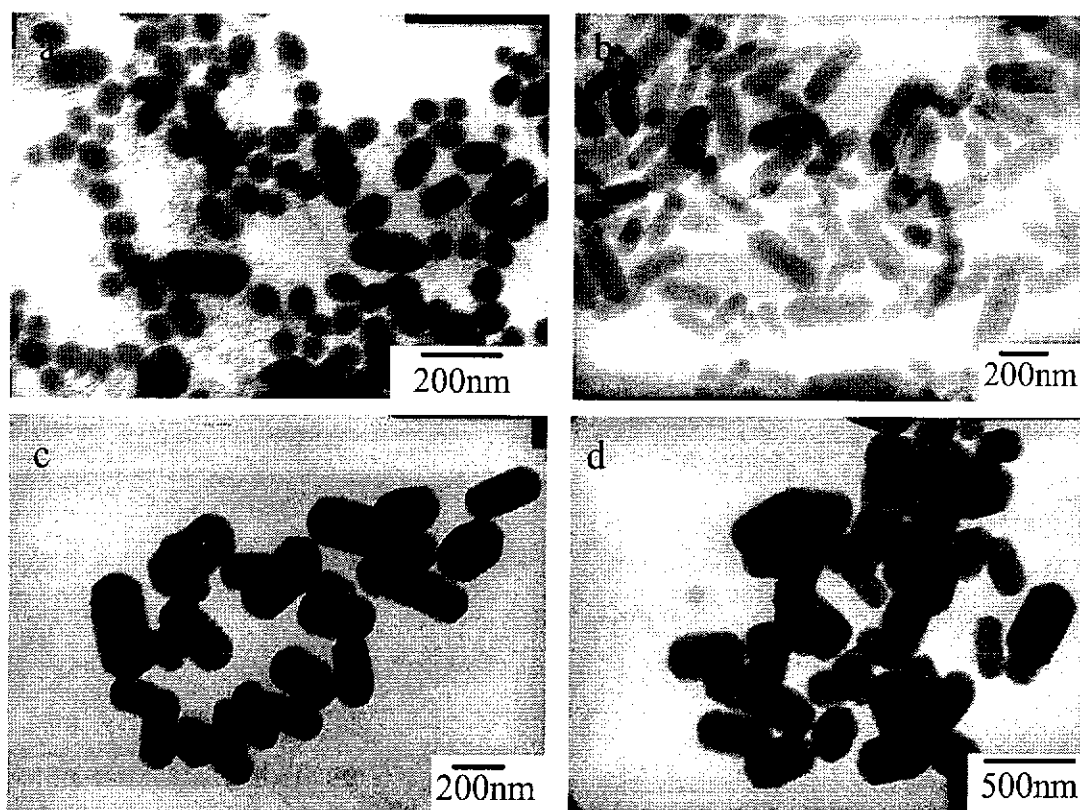


图 3-13：在水反应体系中不同 TEOS 浓度下介孔二氧化硅的 TEM 照片

Fig. 3-13: TEM images of mesoporous silica synthesized at different TEOS concentrations in water system.

3.2.4 不同离子强度对介孔二氧化硅形貌的影响

表3-5：不同离子强度下介孔二氧化硅的合成

Sample	21	22	23
KCl	0.28	0.84	1.40

*注：TEOS: CTAB: NH₃: H₂O=1: 0.2: 20: 800，反应温度：RT

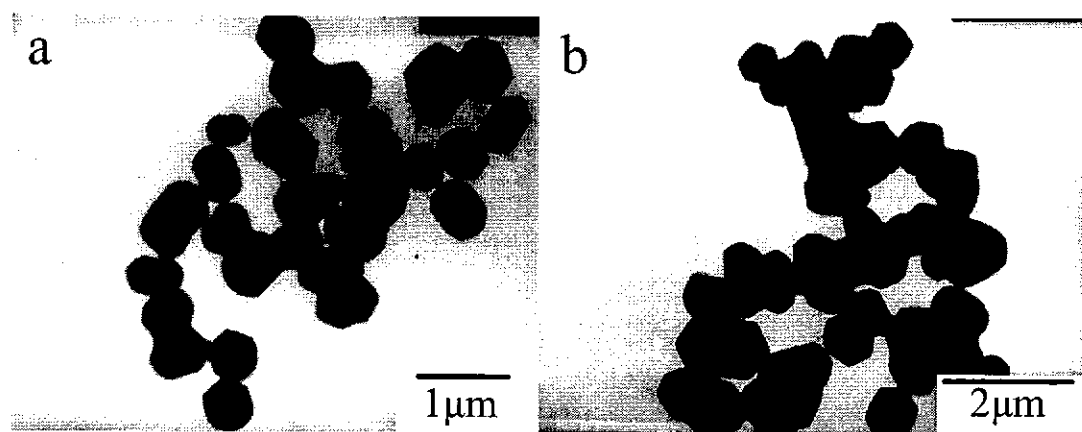
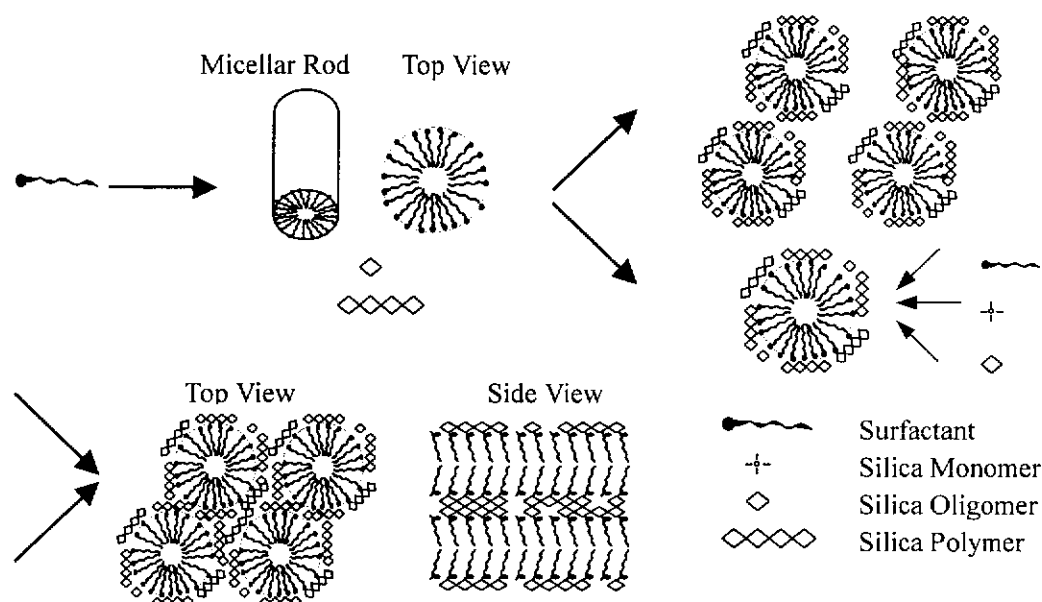


图 3-14: 不同离子强度下得到的介孔二氧化硅的TEM照片(a) Sample 21; (b) Sample 23。

Fig. 3-14: TEM images of mesoporous silica synthesized under different ionic strength.

图3-14为不同离子强度下介孔二氧化硅的TEM照片。从图中可以看出，加入盐后不利于单一形貌介孔二氧化硅的得到，介孔二氧化硅的形貌比较复杂，但是可以明显的看出所得颗粒的棱角分明，这有可能是由于无机盐的加入有利于形成长程有序的介相结构^[53]。

3.2.5 介孔二氧化硅形成的机理解释不同形貌的形成



前面提到在碱性条件下介孔二氧化硅的形成机理较多，有液晶模板机理、棒状自组装模型、电荷密度匹配机理以及层状褶皱模型等等。在本实验中，根据实验现象我们提出形貌的控制是通过棒状硅酸根-CTAB胶束的自组装形成的。这个模型首先由Chen等^[10]提出并被用于解释NaOH碱性条件下介孔二氧化硅形貌的形成^[47]。形成的机理如示意图所示。介孔二氧化硅的形成首先从阳离子表面活性剂形成的胶束开始。然后低聚和聚合二氧化硅在

胶束表面组装并相互结合形成初级粒子。颗粒的生长可能会通过一种或两种不同的反应机理进行：(1) 单体二氧化硅和表面活性剂离子在已经存在的初级粒子上继续沉积生长；(2) 初级粒子按有序方式有方向的聚集^[54]。利用La Mer方法得到的单分散微孔二氧化硅是通过在二氧化硅成核点上不断包覆单体二氧化硅而得到的^[55]。利用CTAB为模板合成介孔二氧化硅的机理可能形成机理(2)，初级颗粒—硅酸根/表面活性剂棒状胶束首先形成然后再相互有序组装形成介孔颗粒。硅酸根棒状胶束的长度可以通过反应条件例如溶剂的比例、碱性的强度以及离子强度等进行控制。

3.2.5.1 不同溶剂比例下介孔二氧化硅的形成

一般表面活性剂在10倍于CMC或更大浓度的溶液中，胶束一般是非球形的。Debye根据光散射实验结果，提出了棒状胶束的模型^[56]。这种模型使大量的表面活性剂分子碳氢链与水的接触面积缩小，具有更高的热力学稳定性。由于本实验中CTAB的浓度远远大于CTAB的临界胶束浓度CMC (9.2×10^{-4} M)，阳离子表面活性剂在碱性条件下更容易形成棒状胶束而不是球形胶束。棒状硅酸根-表面活性剂胶束之间的静电作用力以及缩合作用促进了胶束的沉淀。所以，在水溶液中，较长的棒状胶束有利于形成亚微米级的棒、六棱柱或类球形等。随着极性共溶剂乙醇的加入，阳离子表面活性剂溶液的加溶程度会大大增加，棒状胶束逐渐变短，所以，随着共溶剂乙醇含量的增加，介孔二氧化硅的形貌逐渐从棒状—类球形—球形转变。当乙醇的含量很高时，阳离子表面活性剂形成的胶束会遭到破坏，所得的材料呈现为不规则碎片状颗粒。

3.2.5.2 不同碱性强度下介孔二氧化硅的形成

TEOS在不同碱性强度下的水解缩合速率不同，在碱性较弱的环境中，TEOS的水解缩合速率较慢，而随着碱性强度的增加，TEOS水解缩合速率增加，使得棒状的硅酸根—表面活性剂胶束的相互作用加强，并很快沉降下来。故随着碱性强度的增加，棒状介孔二氧化硅的长度逐渐降低。

3.2.5.3 不同 TEOS 浓度下介孔二氧化硅的形成

在正硅酸乙酯浓度较低的情况下，形成的棒状硅酸根—表面活性剂胶束的浓度也较小，所以较易形成小六棱柱、细棒状颗粒（图3-13a, b）。随着TEOS浓度的增加，棒状硅酸根—表面活性剂胶束的浓度增大，所形成的颗粒也逐渐变大（图3-13c）。当TEOS浓度在增加时，则会出现不规则颗粒（图3-13d）。

总之,从图3-13a也可以看出,除棒状和类球形颗粒外,还有一些未反应的细丝状物,这是未长成大颗粒的细颗粒,同时说明了介孔二氧化硅的形成是由硅酸根—棒状表面活性剂胶束的沉积而不是硅酸根和表面活性剂一步组装形成的。

3.3 不同反应温度对介孔二氧化硅形貌和介相结构的影响

3.3.1 实验

把所需量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氨水依次溶于水中。在不同温度并剧烈搅拌该溶液的过程中缓慢滴入TEOS。搅拌4 h,然后过滤、水洗。干燥,再在600 °C空气中煅烧6 h,去除表面活性剂。

3.3.2 结果与讨论

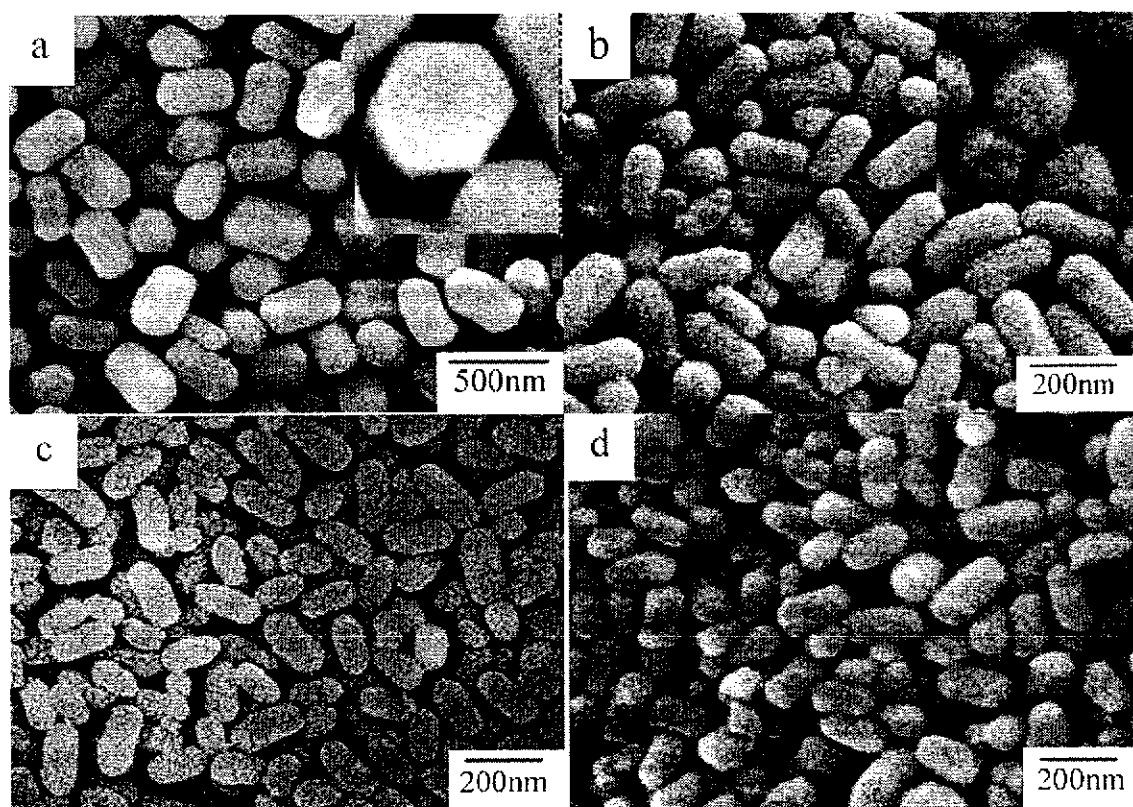


图 3-15: 不同温度下介孔二氧化硅的 SEM 图 (a)25°C; (b)40°C; (c)50°C; (d)55°C。

Fig. 3-15: SEM images of mesoporous silica synthesized under different temperature.

图3-15是不同合成温度下不同形貌和尺寸大小的介孔二氧化硅的SEM照片,可以看出,在碱性较弱的反应溶液中,室温时介孔二氧化硅较容易形成六棱柱状颗粒(如图3-15a),图3-15a中的插入图说明六棱柱状介孔二氧化硅颗粒的顶端具有规则的棱角,呈现为六方棱柱状结构。柱状颗粒的长约400 nm,棱边约170 nm。随着温度的升高($T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$),柱状

介孔二氧化硅逐渐变为棒状，六棱形变得明显，长约280 nm，直径约100 nm（图3-15b），长径比约为2.8: 1。随着温度的继续升高，棒状颗粒逐渐变短，棒长约190 nm，直径约80 nm，长径比为2.4: 1（图3-15c）。反应温度55 °C时，介孔二氧化硅棒长约170 nm，直径约76 nm，长径比约2.2: 1（图3-15d）。可以看出随着温度的升高棒状介孔材料的棒长和直径逐渐变小，长径比随之降低。不同合成温度下不同形貌和尺寸大小的介孔二氧化硅的TEM照片如图3-16所示。但是当温度升高至65 °C以上时，合成的介孔二氧化硅变为球形颗粒，粒径约50-100 nm左右（图3-17）。而在碱性较强的反应溶液中，室温时介孔二氧化硅比较容易形成陀螺状材料（图3-8a）。随着温度的升高，陀螺状介孔二氧化硅转为棒状颗粒，而且棒状颗粒的长径比逐渐降低，与碱性较弱的反应体系的规律相似。但是，在碱性较强反应体系中得到球形介孔二氧化硅的温度较高，只有当反应体系在70°C以上时才可得球形颗粒。

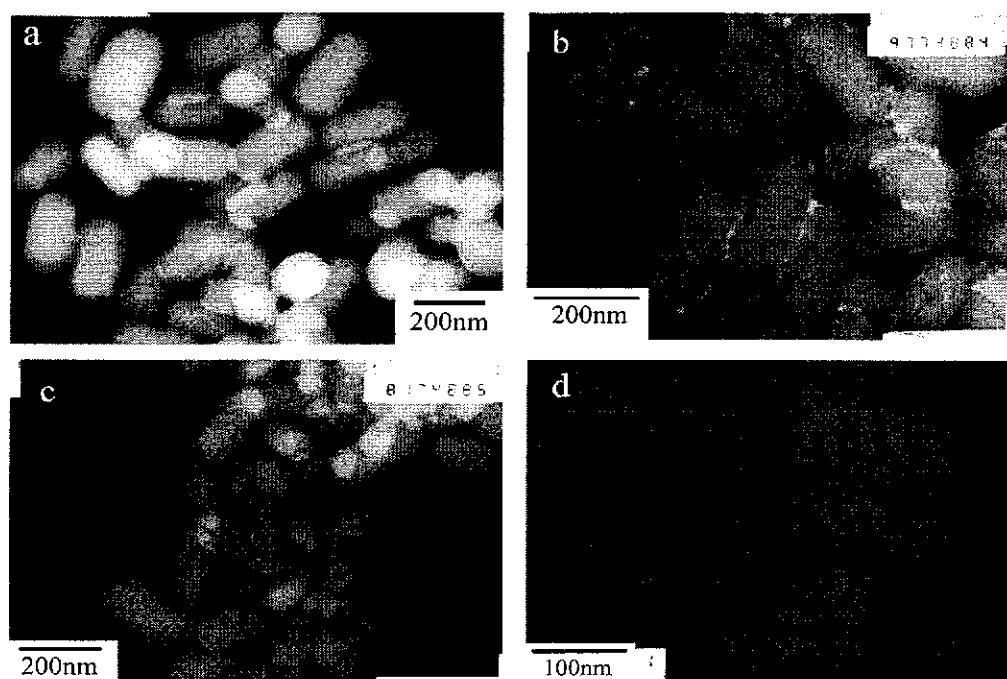


图 3-16：不同温度下介孔二氧化硅的 TEM 图 (a)25°C；(b)40°C；(c)50°C；(d)55°C。

Fig. 3-16: TEM images of mesoporous silica synthesized under different temperature.

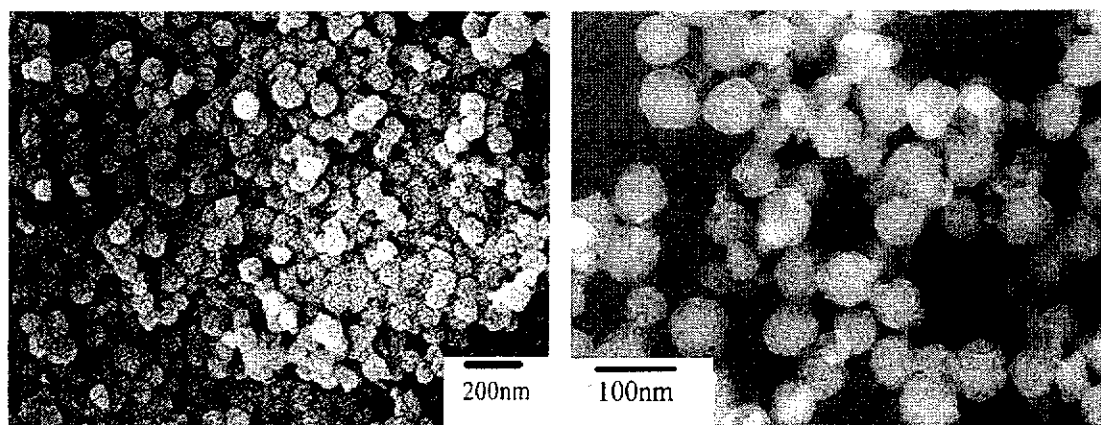


图 3-17：65°C下合成介孔二氧化硅的 SEM 和 TEM 图。

Fig. 3-17: SEM and TEM image of mesoporous silica synthesized under 65

图3-18为弱碱性条件不同温度下介孔二氧化硅的HRTEM照片,从图中可以看出在室温下合成的介孔二氧化硅的介孔具有较好的长程有序性,排列较好(见图3-18a)介孔的孔直径约为2.3 nm,孔壁为1.0 nm,与Chen等得到的孔壁厚度相同^[10]。但随着温度的升高,介孔材料的长程有序性有所降低,部分区域介孔排列趋于无序,但仍有部分区域排列较为有序(见图3-18b)。介孔材料的孔直径约为2.0 nm,孔壁为1.2 nm。反应温度在65℃时,介孔二氧化硅的介孔结构较为有序,但仍存在局域性的缺陷(见图3-18c)。材料的孔直径约2.0 nm,孔壁1.8 nm。

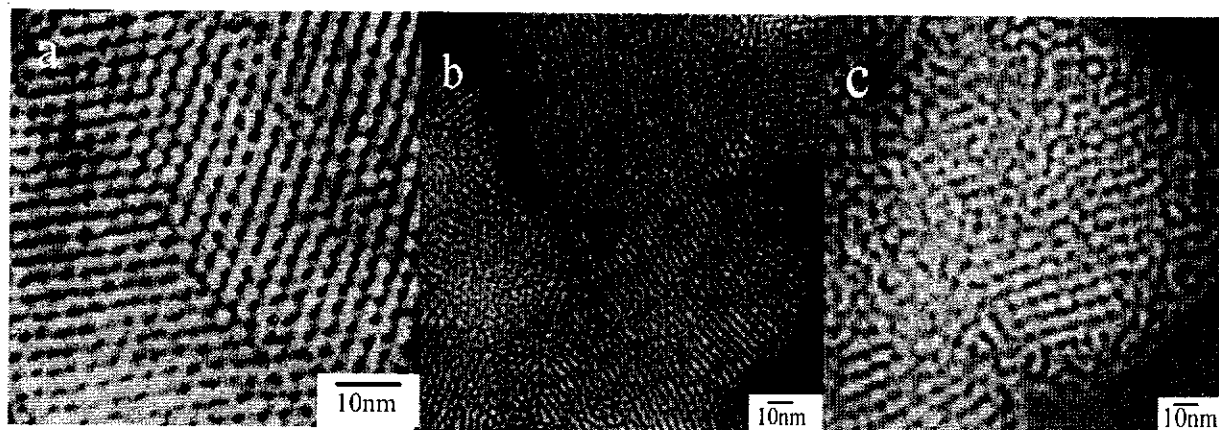


图 3-18: 不同温度下介孔二氧化硅的 HRTEM 照片 (a)25 °C; (b) 50 °C; (c) 65 °C。

Fig. 3-18: HRTEM images of mesoporous silica synthesized under different temperature (a) 25 °C; (b) 50 °C; (c) 65 °C.

图3-19是不同温度下合成的样品的XRD衍射结果。可以看出在室温下合成的样品在 $1^{\circ}\sim 3^{\circ}$ (2θ) 之间有一较强的衍射峰(见图3-19a), 这是对应MCM-41材料的特征(100)峰, 衍射峰的强度很高, 说明材料的长程有序性较好, 与介孔材料图3-18a的HRTEM照片的结果相吻合。另外, 在 $3^{\circ}\sim 6^{\circ}$ 间出现的三个弱衍射峰, 对应着材料的(110)、(200)及(210)峰^[8]。由XRD煅烧后的 d_{100} 值为2.80 nm, 由此计算得介孔二氧化硅的孔直径约为2.23 nm, 与HRTEM照片所得的数据相比较为接近。随着温度的升高, MCM-41材料的衍射峰逐渐变弱, 在40 °C或50 °C时介孔材料只有三个衍射峰, 衍射峰与室温下得到的介孔二氧化硅的特征峰相比(见图3-19b), 没有高有序衍射峰的存在, 说明材料的介孔结构不具有长程有序性, 这与图3-18b的HRTEM的结果相符, 材料介相结构的长程有序性变差。但在高温65℃时在 2.3° 左右出现了(100)特征峰, 但并不明显, 这与介孔结构中存在的一些缺陷是分不开的, 但由于颗粒均在纳米级范围, 相比较40℃或50℃的棒状颗粒来说, 有序性好的多。

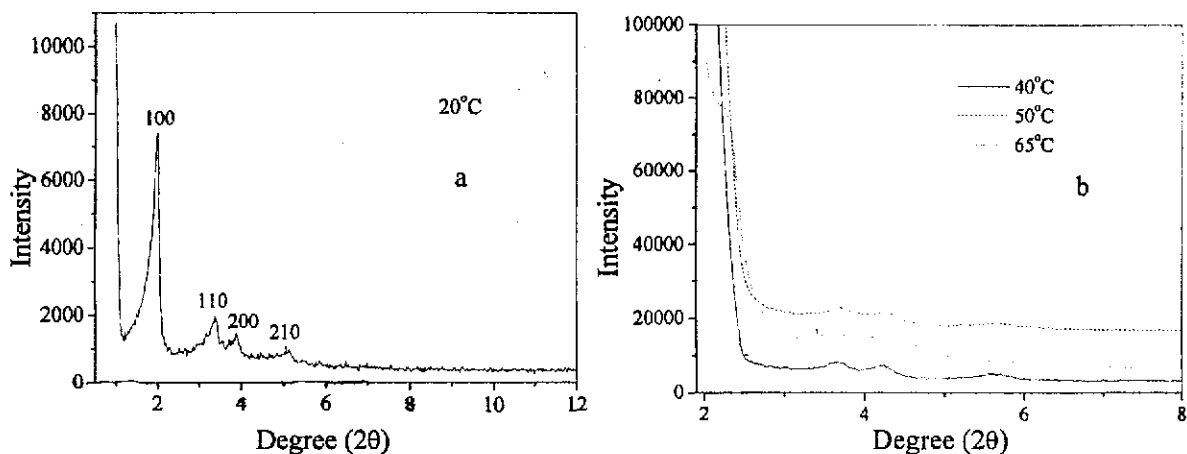


图 3-19: 不同温度下合成样品的 XRD 图谱。

Fig. 3-19: XRD patterns of mesoporous silica particles synthesized under different temperature.

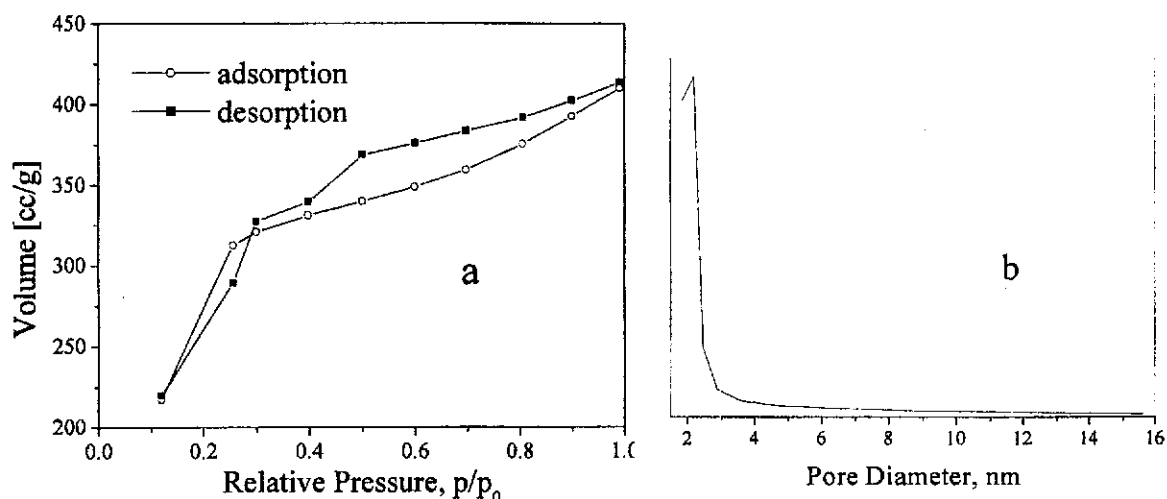


图 3-20: 样品的氮气吸附脱附等温线以及用 BJH 公式计算得到的孔径分布曲线。

Fig. 3-20: Nitrogen sorption isotherm (a) and the corresponding BJH pore size distribution curve (b) of mesoporous silica particles.

图3-20是室温条件下合成样品的氮气吸附-脱附等温曲线图以及相对应的介孔二氧化硅的孔尺寸分布图。由图可以看出：氮吸附脱附曲线为Langmuir IV型^[58]，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。在 P/P_0 值0.3到1.0之间， N_2 吸附量随分压的升高而增加，在0.3到1.0之间存在一个滞后环，属于H4型滞后^[59]。根据此区间 N_2 吸附脱附曲线计算材料的 S_{BET} 值为 $1091 \text{ m}^2/\text{g}$ ，具有较高的比表面，显示了介孔材料的特征。介孔材料总的孔体积为 $0.630 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，测得的平均孔直径为 2.31 nm ，与由BJH方程计算值 2.19 nm 相近，并且与HRTEM图以及XRD所得的数据 2.3 nm 吻合较好。随着温度的升高，介孔二氧化硅的比表面积没有明显的变化规律，但介孔二氧化硅的比表面积均很高， 25°C ， 45°C ， 55°C ， 65°C 不同温度下得到的比表面积分别为 1118 ， 1100 ， 1110 以及 $1105 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

不同温度下介孔二氧化硅形貌和介相结构有序性的变化主要归因于表面活性剂与硅酸低聚物的组装与硅酸根离子的水解缩合过程。表面活性剂在水溶液中与硅酸低聚物相互作用形成棒状或球形胶束,在低温时表面活性剂易形成棒状胶束,然后进一步吸附表面活性剂、低聚物、硅酸根离子等逐渐生长形成有机/无机复合体。由于TEOS的水解和缩聚速率受很大因素的影响,如反应溶液的酸碱度、温度等,因而其产物也有所不同。TEOS在低温条件下水解和缩聚速率都较低,此时易生成缩聚程度小,电荷密度高的硅酸根离子。所以,按照协同电荷作用机理,反应混合物中无机带电离子与带相反电荷的表面活性剂离子之间的静电作用力等占据主导地位,有机/无机离子之间的高电荷密度形成强静电作用,可以导致具有较低曲率的界面结构产生。也就是说,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,由于正硅酸乙酯水解缩合的速率较慢,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,最终形成在宏观形貌上具有六方棱柱结构的形貌。因而在低温时,介孔二氧化硅的形貌为长柱状,并且介孔结构的长程有序性较好。随着温度的升高,TEOS的水解和硅酸根离子的缩合速率加快,离子的聚集数增加,电荷密度逐渐降低,无机/有机离子之间的界面作用已大为减弱,表面活性剂胶束的聚集状态为保持界面电荷的匹配而重新调整,更利于形成界面曲率较高的短柱体。这时表面活性剂的空间和时间定向排列不充分,所以最终介孔材料在宏观形貌上的六方棱柱状变得不明显,表现为棒状形貌,并且介孔二氧化硅棒的长和直径逐渐降低。当温度高到一定程度时,硅酸根离子的缩聚作用加剧,表面活性剂与低聚物形成的棒状胶束进一步变短,形成球状胶束,更利于形成界面曲率较高球形无机/有机复合体。

小结

1. 在碱性条件下采用阳离子表面活性剂为模板在不同条件下合成了介孔二氧化硅。
2. 添加极性共溶剂对介孔二氧化硅的形貌有重要的影响,介孔二氧化硅的形貌从棒状-类球形-球形-无规则发生转变。
3. 碱性强度对棒状介孔二氧化硅的尺寸影响较大,随着碱性强度的增加,棒状介孔二氧化硅的棒长和长径比均逐渐变小。
4. 不同TEOS浓度下介孔二氧化硅的形貌和尺寸有明显的变化,随着TEOS浓度的增加,棒状介孔二氧化硅的颗粒变大,在浓度小于一定程度下,形状变得更为规则。
5. 温度对介孔二氧化硅的形貌和尺寸均有一定的影响,随温度的升高,先是棒状介孔二

氧化硅的棒长和长径比逐渐降低。当温度升高到一定程度下, 介孔二氧化硅转变为球形颗粒。

6. 在低温水体系中更容易得到长程有序的介相结构, 添加共溶剂或升高温度都不利于长程有序的介相结构的生成。
7. 介孔二氧化硅的比表面积较高, 所测试比表面积均大于 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, 且相对应的孔尺寸分布较窄。
8. 采用棒状自组装机理解释了不同反应条件下不同形貌介孔二氧化硅的形成过程。

参考文献

1. Engelhardt V G, Altenburg W, Hoebbel D, Wicker W Z, *Anorg. Allg. Chem.* 1977, 418, 43.
2. Voronkov M G, Mileshekevich V P, Yuzhelevski Y A, *The Siloxane Bond* (Consultants Bureau, New YORK, 1978).
3. Pohl E R and Osterholtz F D in *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, eds. H. Ishida and G. Kumar (Plenum, New York, 1985), p.157.
4. Monnier A, Schuth F, Huo Q S, Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Science* 1993, 261, 1299-1303.
5. Tanev P T, Pinnavaia T J, *Science* 1995, 267, 865-867.
6. Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J, *Nature*, 1994, 368, 321-323.
7. Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J, *Science* 1995, 268, 1242-1244.
8. Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, 1992, 359, 710-712.
9. Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834-10843.
10. Chen C Y, Burkeet S L, Li H X, Davis, M. E. *Micropor. Mater.* 1993, 2, 27-34.
11. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Nature* 1994, 368, 317-321.
12. Stucky, G. D.; Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Margolese, D. I.; Kumar, D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994, 240, 187.
13. Ciesla, U.; Demuth, D.; León, R.; Petroff, P.; Stucky, G.; Unger, K.; Schuth, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 1387-1388.
14. Bull, L. M.; Kumar, D.; Millar, S. P.; Besier, T.; Janicke, M.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84, 429-434.

15. Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolesse, D.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Science* **1995**, *267*, 1138-1143.
16. Huo, Q.; León, R.; Petroff, P. M.; Stucky, G. D. *Science* **1995**, *268*, 1324-1327.
17. Stucky, G. D.; Huo, Q.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schacht, S.; Voigt-Martin, I. G.; Schüth, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 3.
18. Yanagisawa, T.; Shimozu, T.; Shimozu, T.; Kuroda, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988-992.
19. Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda K. *Chem. Commun.* **1993**, 680-682.
20. Steel, A.; Carr, S. W.; Anderson, M. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1571-1572.
21. Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 56-77.
22. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Clesia, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Nature*, **1994**, *368*, 317-321.
23. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176-1191.
24. Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014-2017.
25. Fyfe, C. A.; Fu G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9709-9714.
26. Tanev, P. T.; Pinnavaia T. J. *Science* **1995**, *267*, 865-867.
27. Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10639-10649.
28. Melezhyk O.V., Prudius S. V., Brei V. V. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, *49* (1-3), 39-44.
29. Tanev P. T., Pinnavaia T. J., *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2068-2079.
30. Wang, L. Z.; Shi, J. L.; Tang, F. Q.; Yu, J.; Ruan, M. L.; Yan, D. S. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 643-645.
31. Schmidt-Winkel, P.; Yang, P. D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 303-307.
32. Yu, C. Z.; Fan, J.; Tian, B. Z.; Zhao, D. Y.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1742-1745.
33. Zhao, D. Y.; Sun, J. Y.; Li, Q. Z.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 275-279.
34. Boissiere, C.; Larbot, A.; van der Lee, A.; Kooyman, P. J.; Prouzet, E. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2902-2913.
35. Yang, P. D.; Zhao, D. Y.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2033-2036.
36. Zhao, D.; Yang, P.; Melosh, N.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1380-1385.
37. Miyata, H.; Noma, T.; Watanabe, M.; Kuroda, K. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 766-772.
38. Yu, C. Z.; Tian, B. Z.; Fan, J.; Stucky, G. D.; Zhao, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4556-4557.
39. Boissiere, C.; Martines, M. A. U.; Kooyman, P. J.; de Kruijff, T. R.; Larbot, A.; Prouzet, E. *Chem. Mater.*

- 2003, 15, 460-463.
40. Yamada, T.; Zhou, H. S.; Uchida, H.; Tomita, M.; Ueno, Y.; Ichino, T.; Honma, I.; Asai, K.; Katsube, T. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 812-815.
 41. Boissiere, C.; Kummel, M.; Persin, M.; Larbot, A.; Prouzet, E. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 129-135.
 42. Fan, J.; Lei, J.; Wang, L. M.; Yu, C. Z.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Chem. Commun.* **2003**, 2140-2141.
 43. Yang, H.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Nature* **1997**, 386, 692-695.
 44. Yang, S. M.; Yang, H.; Coombs, N.; Solov, I.; Kresge, C.T.; Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 52-55.
 45. Han, S. H.; Hou, W. G.; Dang, W. X.; Xu, J.; Hu, J. F.; Li, D. Q. *Mater. Lett.* **2003**, 57, 4520-4524.
 46. 马玉荣, 齐利民, 马季铭, 程虎民, 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2003**, 61, 1675-1678.
 47. Cai, Q.; Luo, Z.; Pang, W.; Fan, Y.; Chen, X.; Cui, F. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 258.
 48. Nicole Coustel et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 8, 967-968.
 49. 陈晓银, 丁国忠, 陈海鹰, 李全芝, 高等学校化学学报, **1997**, 18(2), 186-189.
 50. Yang, H.; Kuperman, A.; Coombs, N.; Mamiche-Afara, S.; Ozin, G. A. *Nature* **1996**, 379, 703-705.
 51. Tanaka, S.; Nishiyama, N.; Oku, Y.; Egashira, Y.; Ueyama, K. *Micopor. Mesopor. Mater.* **2003**, 63 (1-3), 105-112.
 52. Chen, L. Y.; Horiuchi, T.; Mori, T.; Maeda, K.; *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 1216-1222.
 53. Yu, C. Z.; Fan, J.; Tian, B. Z.; Zhao, D. Y. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 889-898.
 54. Ocana, M.; Rodriguez-Clemente, R.; Serna, C. J. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 212.
 55. La Mer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1950**, 72, 4847.
 56. 梁梦兰编著, 表面活性剂和洗涤剂—制备 性质 应用, 科学技术文献出版社, 1992, p305.
 57. 王连洲, 施剑林, 张文华, 禹剑, 阮美玲, 严东生, 硅酸盐学报, **1999**, 27, 685-692.
 58. IUPAC, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl. Chem.* **1957**, 87, 603
 59. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.

4 酸性条件下利用阳离子和非离子表面活性剂为混合模板合成介孔二氧化硅

4.1 CTAB 和 Triton X-100 为混合模板以正硅酸乙酯为硅源

4.1.1 引言

介孔氧化硅材料自 1992 年首次合成出来,已经成为众多领域的一个研究重点。无机多孔材料,因为具有较大的比表面积和吸附容量,而被广泛应用于催化剂载体中。介孔二氧化硅是孔尺寸在 2~50 nm 的多孔结构。介孔固体中的孔是互相连通并与周围环境接触,其孔的数量可高达 10^{19} 个/g,比表面积一般在 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上,高的甚至达到 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$,所以表面效应十分显著,介孔的尺寸效应也是通过表面效应来体现的(在一定的孔隙率下),根据孔的排列(分布),介孔固体可分为有序和无序两种,前者的孔在空间呈规则分布,由于无序介孔固体中的孔形状复杂、不规则并且互为连通,孔形常常采用圆柱形,平行板及细颈瓶状(或墨水瓶状,细颈处相当于孔间通道)来近似。

控制介孔二氧化硅的形貌和尺寸可以拓展介孔二氧化硅的应用,尤其是开发介孔二氧化硅在色谱以及便于操控的催化材料等方面的用途^[1,2]。而现在合成产物的外形常为不规则的粉末状或块体材料,不利于实际应用,因此合成具有规则外形的介孔材料也就得到了重视。具有一定形状的介孔材料是一个等级规则结构体,可看作是介孔结构单元(纳米尺寸)在微米尺度内的有序组装体。目前已成功的合成了许多不同形状的介孔材料,如膜、纤维、球形、片层状以及壳型等其它形状的介孔材料^[3]。由于介孔材料的孔径可调性,骨架表面易功能化,使其成为疏水和亲水环境,是填充材料的理想候选材料之一。而填充材料是柱层析及高效液相色谱中最重要的环节之一。介孔纳米结构材料的形貌控制,产生大小均匀的球形、豆瓣形分子筛可以直接用做色谱柱填充材料以用于色谱分离。最近,有人曾尝试利用孔径 6.0 nm 介孔分子筛对小牛血清蛋白进行了分离,取得了良好的效果,并发现介孔材料用于色谱分离具有高效并保持生理活性的优点^[4]。不同形貌的新材料有望在微加工、催化、分离、电子器件、生物矿化、色谱载体等方面得到应用。

介孔球形颗粒具有比表面大、吸附性强及表面反应能力强等优异性质,在许多领域里有着广阔的应用前景,其主要用途有^[5-7]:

- (1) 单分散、大粒径介孔球形颗粒可用作标准计量的基准物,可用作电镜、光学显微

镜及粒径测试仪等仪器的标准粒子, 可用于胶体体系的研究以及半透明膜孔径的测定, 还可在电子工业检测仪器中作标准物质。

- (2) 介孔球形颗粒在医学和生物化学领域中应用日益广泛, 它可用于临床检验、药物释放、癌症和肝炎的诊断、细胞的标记、识别、分离和培养、放射性免疫固相载体及免疫吸收等方面, 若在介孔球形颗粒内部引入染料、荧光物质或放射性标记物质, 可使球形颗粒易于用光学显微镜进行观察及便于放射自显影检测, 若在合成球形颗粒时在反应体系中有磁流体存在, 则可以制成磁响应性球形颗粒, 这样可使被标记的细胞很方便的在磁场中进行分离。
- (3) 在分析化学中可以作高效液相色谱填料, 适当粒径的单分散微球可大大提高分离效果及检测精确度, 并可改善流动性。新近开发的新型快速蛋白液相色谱以介孔球形颗粒为填料, 可实现蛋白质、肽及核苷酸的快速而精密的分离。介孔二氧化硅表面的硅羟基可以和许多化合物形成键合相, 从而顺利完成大分子或生物分子的分离, 拓展了微孔分子筛的分离范围和应用领域。
- (4) 在化学工业中大粒径、单分散并具有介孔结构的氧化物微球可用作催化剂载体, 其催化活性高, 副反应少, 反复利用率和选择性高, 并且催化剂易于回收。
- (5) 可作液晶片直径的间隙保持剂, 将其施加在晶片之间, 可准确控制和保持间距, 这样就大大提高了液晶显示的清晰度。

但是, 目前合成的这些大微米级的球形颗粒都是采用两相体系 (如添加辅助有机试剂等) 合成的^[8-13], 所得到的介孔二氧化硅球的平均直径大多小于 $5\mu\text{m}$, 合成条件比较复杂, 合成时间较长, 或需要水热条件。有些合成出的介孔二氧化硅球平均粒径大于 1mm 或得到的为中空球且由于机械强度较差限制了应用。研究规则形貌的介孔二氧化硅和研究介孔二氧化硅其它性质 (如孔尺寸分布、比表面、孔径有序性等) 均具有同样的意义。

最近, 在酸性静置条件下得到了具有不同形状和表面形貌的介孔二氧化硅, 主要包括环形的、盘状的、螺旋形的以及类球形等多种形状^[14]。这个结果说明在酸性静置条件下具有合成球形介孔二氧化硅的可能性。另外, 阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂在水溶液中相互作用形成的混合胶束团聚体^[15], 具有不同性质的介孔二氧化硅具有形态、大小及表面电荷等方面的可调性, 因而通过使用阳离子-非离子混合表面活性剂为混合模板可以实现对介孔氧化硅孔径、壁厚以及介孔相结构的有效调控^[16,17]。Han等利用十六烷基三甲基溴化铵和十六烷基三甲基氯化铵为混合模板得到了棒状的介孔二氧化硅^[18], 但得到的短棒状的介孔二氧化硅形貌并不均一。因此, 采用阳离子-非离子表面活性剂胶束为模板在酸性静

置条件下将有可能得到宏观形貌可控的介孔二氧化硅材料。

4.1.2 实验方法

介孔二氧化硅是由正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源、阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂为混合模板在酸性水溶液中水解缩合而成。将一定量的非离子表面活性剂 Triton X-100 和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 溶解于 HCl 溶液，至表面活性剂全部溶解，溶液变澄清后，在搅拌下加入 TEOS 溶液，使合成体系中各物质的配比为 TEOS: Triton X-100: CTAB: HCl: H₂O = 1: 0.217: 0.4: 29.16: 481。再搅拌 30 min，室温下静置陈化 10 h。

采用高温焙烧法除去样品中的模板剂，样品在空气中 600 °C 焙烧 5 h。

4.1.3 结果与讨论

4.1.3.1 SEM

图 4-1 为介孔二氧化硅球不同放大倍数的 SEM 照片。由图可以看出，所得到的介孔二氧化硅几乎全部为球形颗粒，只有很少的团聚。二氧化硅颗粒的直径在 1-4 μm 之间。介孔二氧化硅球的表面非常光滑，与 Qi 等在混合模板条件下得到的介孔二氧化硅的光滑表面非常类似^[11]，而与采用阳离子表面活性剂模板在酸性静置条件下得到的粗糙表面相反^[14]。

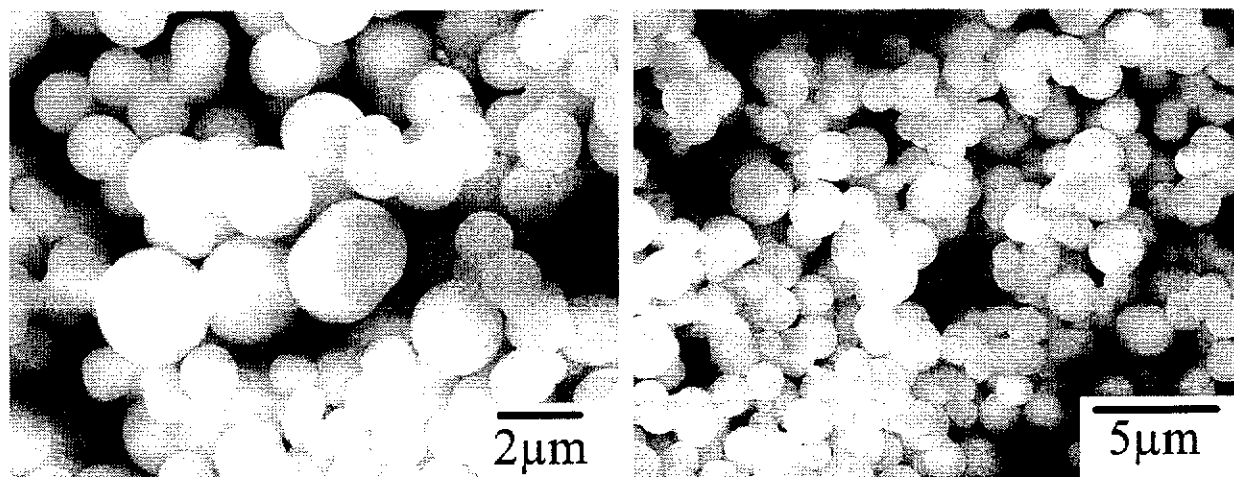


图 4-1：盐酸条件下所合成的介孔二氧化硅球的 SEM 照片。

Fig. 4-1: SEM micrograph of as-synthesized mesoporous silica prepared in HCl condition.

4.1.3.2 XRD

介孔二氧化硅的 XRD 图谱图 4-2 所示。从介孔二氧化硅的 XRD 图谱可以看到，以 Triton X-100 和 CTAB 为混合模板条件下得到的介孔材料均只有一个衍射峰，并且强度很低，根据文献报道，这对应于六方长程有序结构较差的或长程无序的介孔结构^[19,20]。说明中性表

面活性剂的加入破坏了阳离子表面活性剂 CTAB 的六方有序排列, 材料的介相结构长程无序。XRD 图谱中介孔材料在高角没有明显的衍射, 只在 20° 附近有个较宽的衍射峰, 这证明介孔材料的孔壁是无定形的。

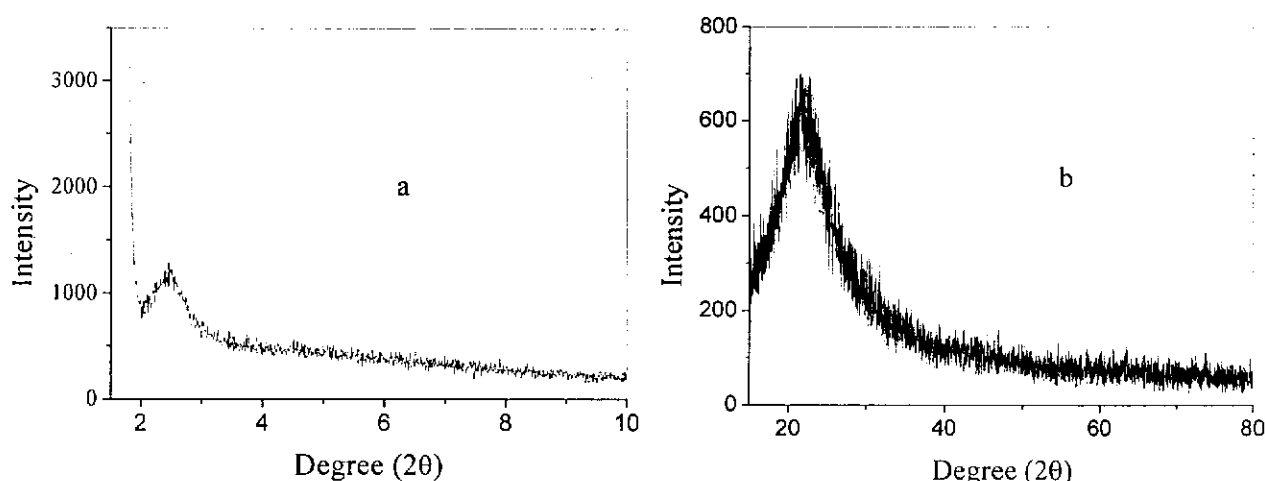


图 4-2: 焙烧后介孔二氧化硅的 XRD 图谱, (a) 小角, (b) 高角度。

Fig. 4-2. Powder XRD pattern for calcined mesoporous silica.

4.1.3.3 N_2 吸附等温线

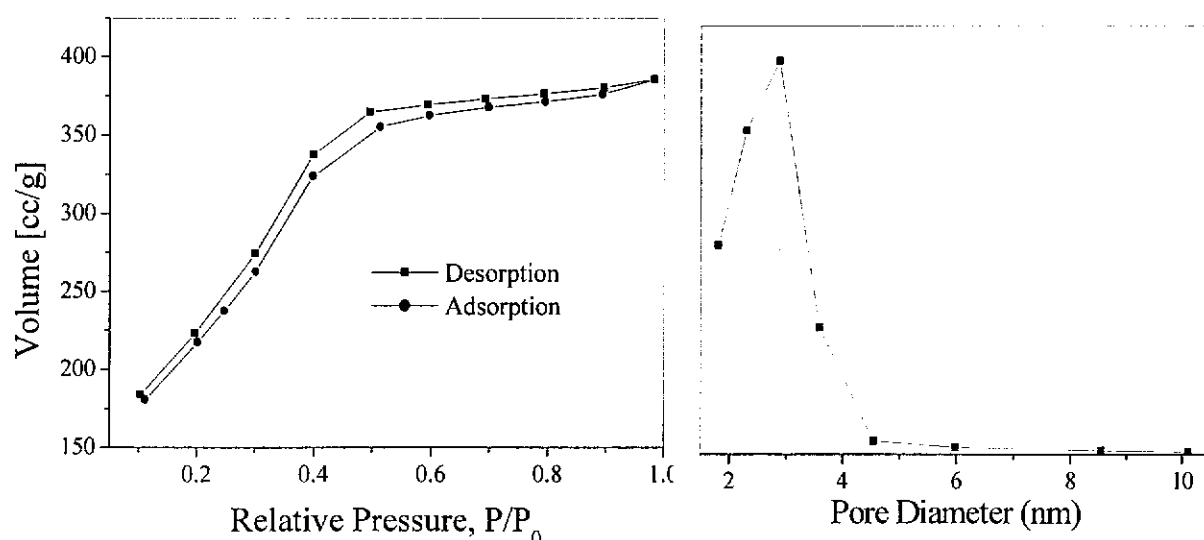


图 4-3: 600°C 焙烧后介孔二氧化硅的 N_2 吸附-脱附等温线以及相应的 BJH 方程得到的孔尺寸分布图。

Fig. 4-3: Nitrogen adsorption isotherm of mesoporous silica calcined at 600°C for 3h and the corresponding pore radius distribution determined using BJH equation.

图4-3为以TEOS为硅源所得介孔二氧化硅的 N_2 吸附-脱附等温线以及由吸附分支所得BJH(Barrett-Joyner-Halenda)孔尺寸分布曲线。根据IUPAC分类, 等温线属于第V类等温线, 对应中孔材料的孔结构特征。中等 P/P_0 时曲线的上升是由毛细凝结造成的结果。发生第V类等温线的吸附剂中其大空的孔径范围有一个尽头, 即没有10 nm孔径以上的孔, 因此在高的相对压力时出现吸附饱和现象, 吸附等温线又平缓起来。由 N_2 吸附-脱附等温线得到的

介孔二氧化硅球的BET (Brunauer-Emmett-Teller)比表面积为 $847.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而BJH方法得到的累积吸附和脱附表面积分别为 823.3 和 $865.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，与BET法得到的数据较为一致。在压力 P/P_0 为 0.9847 处得到的总的孔体积为 $0.593 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，BJH方法得到孔体积为 $0.583 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。测得的平均孔直径为 2.80 nm ，与BJH方法得到的孔直径 2.89 nm 吻合较好。

4.1.3.4 混合表面活性剂不同摩尔比条件下介孔二氧化硅的形貌

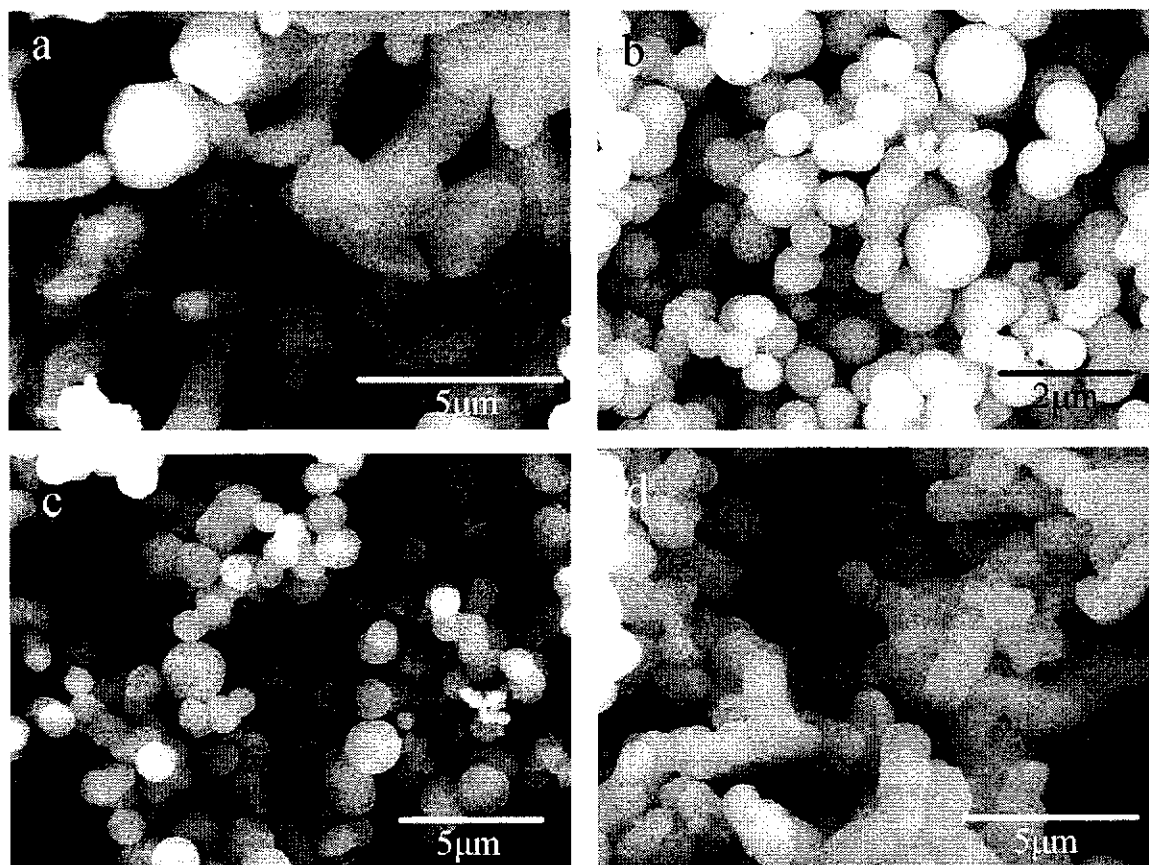


图 4-4：不同 Triton X-100/ CTAB 摩尔比条件下介孔二氧化硅的形貌，(a) 1:3; (b) 1:1.5; (c) 4:3; (d) 1.5:1。

Fig. 4-4: SEM micrographs of as-synthesized mesoporous silica prepared in different molar ratios of Triton X-100/ CTAB.

在本实验条件下，不同Triton X-100/CTAB摩尔比例对介孔二氧化硅形貌的形成有着重要的影响，如图4-4所示。当Triton X-100/CTAB的摩尔比很低时，合成的介孔二氧化硅为球形和棒状形貌的混合物（图4-4a），颗粒均在微米级以上。保持CTAB的量不变，随着Triton X-100的浓度增加，棒状介孔材料逐渐消失，球形颗粒增加。当Triton X-100的浓度足够高时，介孔二氧化硅几乎全部为球形颗粒，而且团聚现象很少（图4-4b）。随着Triton X-100/CTAB的摩尔比进一步增大，介孔二氧化硅仍为球形颗粒，但球形颗粒的团聚现象变得逐渐严重，出现一些花生状颗粒（图4-4c）。随着Triton X-100/CTAB摩尔比的进一步增大，

具有弯曲棒状结构的介孔二氧化硅出现 (图4-4d)。

单利用阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂在同样的条件下合成介孔二氧化硅, 所得的产物的宏观形貌一般是不规则的, 如图4-5所示。利用阳离子表面活性剂 CTAB 为模板所合成的介孔二氧化硅在宏观形貌上表现出多种形貌, 包括棒状、多面体、陀螺状以及细小颗粒的团聚体等, 颗粒的尺寸在微米级以上 (如图4-5)。利用 Triton X-100 为模板得到的介孔材料的形貌为不规则形状的颗粒。

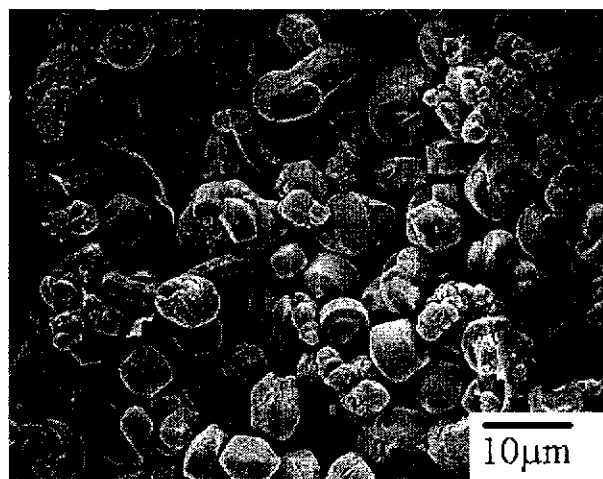


图 4-5: 阳离子表面活性剂 CTAB 为模板合成的介孔二氧化硅的 SEM 照片。

Fig. 4-5: SEM micrographs of mesoporous silica prepared by using CTAB as template.

4.1.3.5 搅拌对介孔二氧化硅形貌的影响

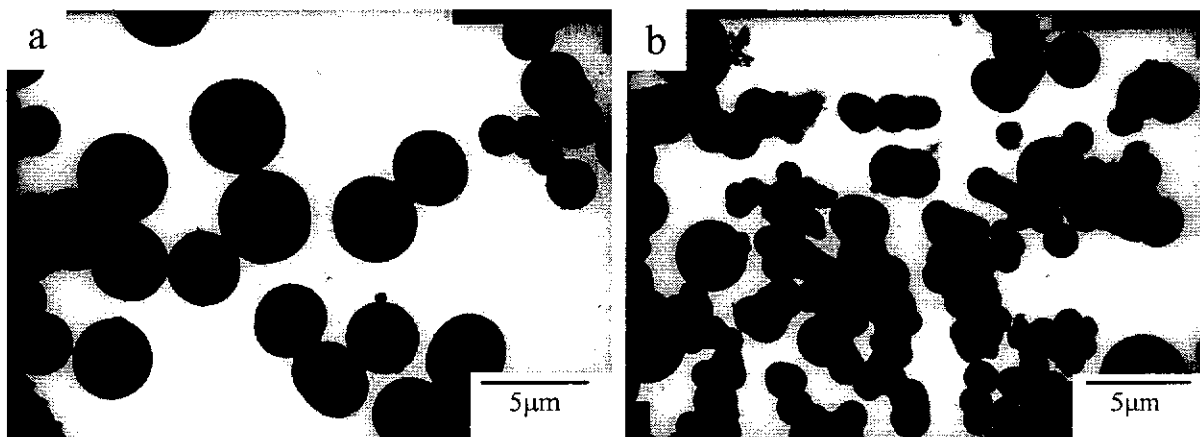


图 4-6: 不同搅拌时间下合成的介孔二氧化硅的 TEM 照片, (a) 15min; (b) 50min。

Fig. 4-6: TEM micrographs of mesoporous silica stirred for (a) 15min and (b) 50min.

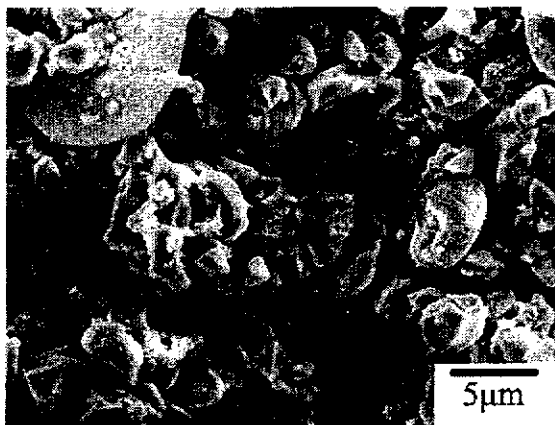


图 4-7: 不断搅拌时间下合成的介孔二氧化硅的 SEM 照片。

Fig. 4-7: SEM micrographs of mesoporous silica prepared under continuous stirring condition.

为了考察搅拌条件对产物形貌的影响，在相同的反应物浓度下，滴加完TEOS后，搅拌不同的时间，观察介孔二氧化硅的形貌。随着搅拌时间较短时，介孔二氧化硅颗粒几乎全为球形(图4-6a)。随着搅拌时间的延长，球形颗粒的团聚现象变得严重(图4-6b)。最终，颗粒变为大的具有无规则形状块状物(图4-7)。这说明搅拌条件不利于球形颗粒的形成。

4.1.4 从混合模板机理看不同形貌介孔二氧化硅的形成

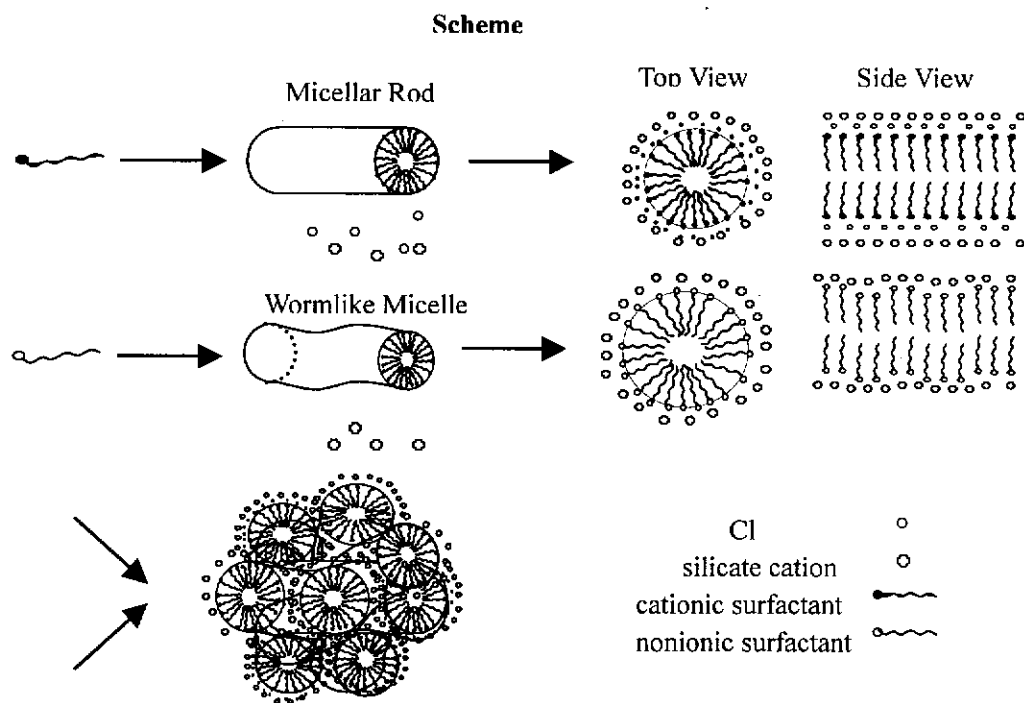


图 4-8：介孔二氧化硅球的合成机理示意图。

Fig. 4-8: Scheme for the morphogenesis mechanism of mesoporous silica

关于介孔分子筛的合成机理，尤其是碱性条件下的合成机理，文献上已做了很多研究，先后提出了液晶模板、协同模板等机理^[21-24]。然而不论哪种机理，在碱性合成中，表面活性剂阳离子和带负电荷的硅物种间的静电引力是促进有机-无机界面组装的关键因素。至于酸性合成，其机理研究很少。首先采用这一路径的 Huo 等^[23,25]认为，强酸性介质中进行组装的主要驱动力也是静电作用。阳离子表面活性剂(S^+)与酸性介质中带正电荷的硅物种(I^+ ，如 $Si(OH_2)^+$)以卤负离子(X^-)作为中介而相互联系。他们将其机理描述如下：在 HX 浓溶液中，阳离子表面活性剂的亲水头基被 X^- 包围，形成 S^+X^- 双电层，且在带负电荷的表层中存在着过量的 X^- 离子，这些 X^- 吸引溶液中带正电荷的低聚硅物种沿模板剂排列，形成三电层。随着组装和缩合的进行，低聚态硅物种上的质子和双电层中过量的 X^- 离子逐渐减少，直至形成中性无机骨架。由此可见，尽管双电层中过量的 X^- 靠静电作用吸引带正电荷的硅物种接近，形成有机-无机界面，但无机物种与表面活性剂之间的相互作用

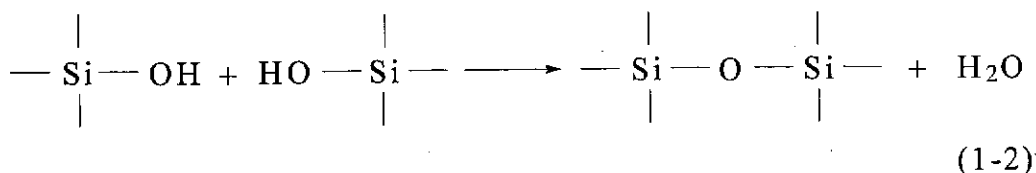
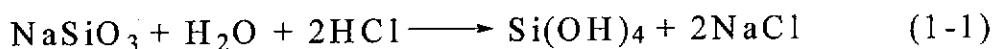
和联系不是碱性合成中的静电作用。Stucky 和 Huo 等进一步指出这种作用是 X^- 与质子化的硅羟基间的氢键等弱相互作用。

在中性条件下, 以非离子聚氧乙烯基 (PEO) 表面活性剂 (N^0) 为模板的介孔二氧化硅是通过 N^0I^0 模板途径得到的^[19]。中性二氧化硅前驱体 (I^0) 在非离子表面活性剂形成的蠕虫状的胶束界面上通过氢键相互作用组装, 最终形成无序介相结构。以此推论, 在酸性条件下, 以非离子表面活性剂为模板合成的介孔二氧化硅, 其介相结构也是无序的, 可能是通过 N^0 和 I^+ 在蠕虫状胶束界面处形成 N^0I^+ 模板途径而得到的。由此可以认为, 酸性条件下, 以阳离子—非离子表面活性剂为混合模板得到的介孔二氧化硅, 其模板途径是在混合胶束界面处包括 S^+XI^+ 和 N^0I^+ 两种组装的混合模板途径, 最终也将得到无序的介相结构。值得注意的是以阳离子表面活性剂为模板在酸性静置条件下得到的介孔二氧化硅常呈现出多面或粗糙的表面形貌, 说明是由表面活性剂—硅酸酯 (盐) 胶束在六方柱状表面活性剂—硅酸酯 (盐) 初聚体上有方向增长形成的^[14]。当非离子表面活性剂与阳离子表面活性剂一起为模板制备介孔二氧化硅时, 得到的介相结构应该是无序的, 而不是有序的。在较低的非离子/阳离子表面活性剂摩尔比下, 随着摩尔比的增加, 六方状的混合胶束逐渐减少, 更多的无序介相结构增多, 伴随着球形颗粒的增多。当非离子/阳离子表面活性剂摩尔比足够高时, 具有光滑表面的球形颗粒是主要的形貌。由于吸附在球形颗粒表面的阳离子表面活性剂由于静电排斥可以防止球形颗粒的聚集。随着非离子/阳离子表面活性剂摩尔比的进一步增加, 球形颗粒团聚变得严重。而主要由非离子表面活性剂决定的介孔二氧化硅的形貌变为弯曲棒状形貌。由此可以证实混合阳离子—非离子表面活性剂模板途径提供了一种很好的合成团聚现象很少的介孔二氧化硅球形颗粒的方法。

4.2 CTAB 和 Triton X-100 为混合模板以廉价无机硅酸钠为硅源

4.2.1 引言

水溶性硅酸盐在酸性条件下水解经过以下两种反应: 硅酸钠在盐酸存在下水解成单体 $Si(OH)_4$ (反应1-1), 然后是硅酸的缩聚反应 (反应1-2)



带电荷表面活性剂与无机盐的作用方式有以下四种途径（图4-9）。从图4-9可以看出，以阳离子表面活性剂为模板采用无机硅酸盐为硅源合成介孔二氧化硅的模板途径为 S^+T^- ，这与采用TEOS为硅源合成介孔二氧化硅的模板途径 S^+XT^- 是不同的。

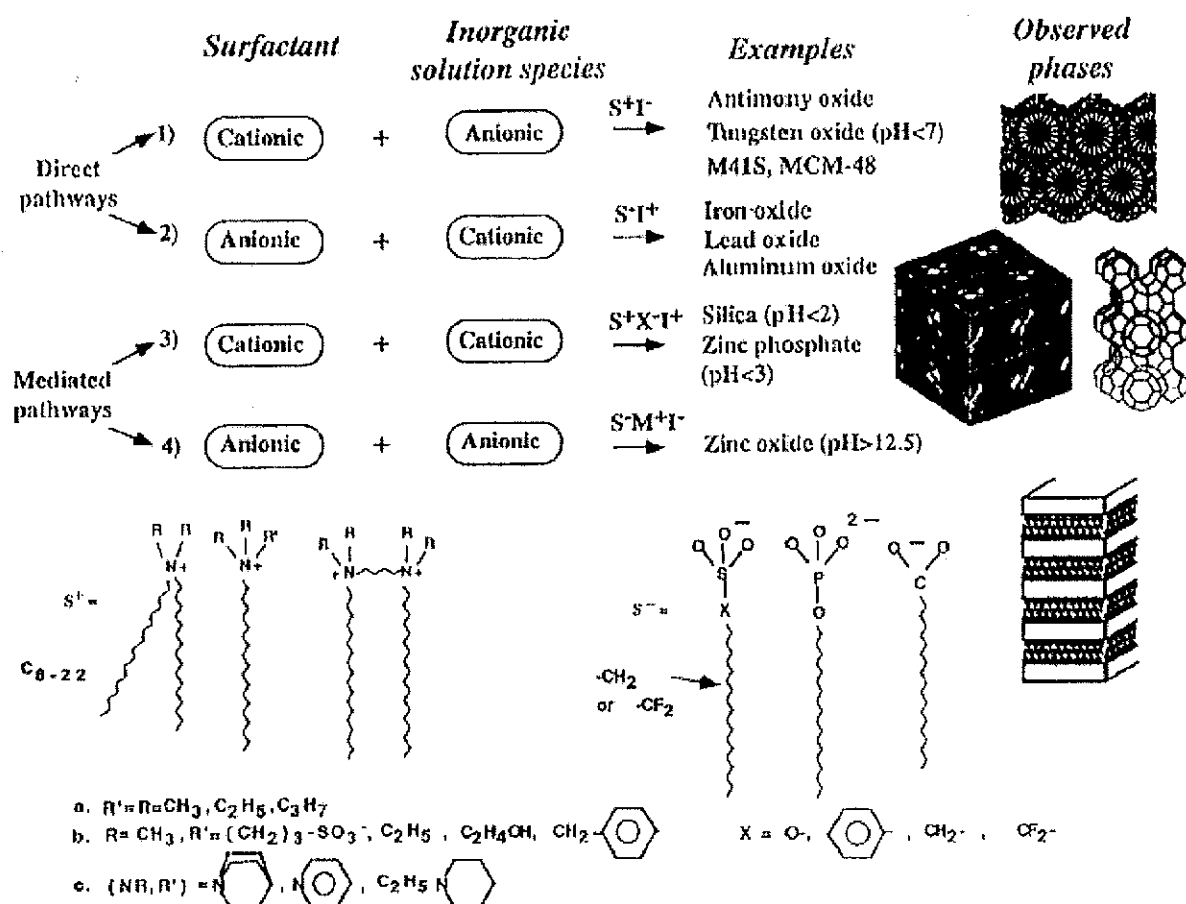


图 3-9：不同无机盐与表面活性剂自组装反应示意图

Fig. 3-9: A general scheme for the self-assembly reaction of different surfactant and inorganic species.

目前，人们在继续致力于调节介孔氧化硅内部结构^[26]的同时，也日益关注介孔氧化硅外观形貌的有效调控^[27]，例如，微米级球形介孔氧化硅其在色谱分离等方面的潜在应用价值引起了人们的广泛关注^[8,9,11,28,29]。最近的研究表明，由于阳离子表面活性剂与非离子表面活性剂在水溶液中所形成的混合胶束具有形态、大小及表面电荷等方面的可调性，因而通过使用阳离子-非离子混合表面活性剂模板可以实现对介孔氧化硅孔径、壁厚以及介孔相结构的有效调控。Zhao等曾报道在以三嵌段共聚物为模板合成介孔氧化硅时，若添加阳离子表面活性剂作为助表面活性剂，可以得到介孔氧化硅微米球^[30]。马玉荣等较系统地研究了阳离子表面活性剂与三嵌段共聚物混合模板作用下介孔氧化硅的合成，并在优化条件下制得了形貌完好、表面光滑的介孔氧化硅微米球^[31]。上一节的实验也证明以阳离子-非离子混合表面活性剂为混合模板可以得到微米级球形介孔二氧化硅。

但是，以往介孔二氧化硅合成中最大的缺点是采用硅酸酯（一般为正硅酸乙酯，TEOS）

为硅源制备介孔材料,这使得介孔二氧化硅的合成成本较高,限制了介孔二氧化硅的工业应用。文献中, Boissière C.等利用水溶性的硅酸盐为二氧化硅硅源通过非离子^[32-34]或阳离子表面活性剂^[35]为模板合成了介孔二氧化硅材料,但是,这些介孔二氧化硅材料的形貌往往是不规则的。Eric Prouzet等^[36]采用廉价的胶体二氧化硅为硅源得到了微米级的介孔二氧化硅球,但是需要添加氟化物作为催化剂,而且为两步反应,反应时间较长,需要2-3天。用廉价的硅酸钠代替正硅酸乙酯为硅源能有效的降低合成介孔二氧化硅的成本,对介孔二氧化硅的工业生产和应用具有重要的意义。

4.2.2 实验部分

将一定量的非离子表面活性剂Triton X-100(美国进口)和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶解于HCl溶液,至表面活性剂全部溶解,溶液变澄清后,在搅拌条件下加入20 wt%的硅酸盐溶液,使合成体系中各物质的配比为 Na_2SiO_3 : CTAB: Triton X-100: HCl: H_2O = 1: 0.11: 0.2: 14.67: 262。再搅拌30 min,室温下静置陈化10 h。然后将温度升高至80 °C热处理4 h,再降至室温,过滤,干燥。采用高温焙烧法除去样品中的模板剂,样品在空气中600 °C焙烧5 h。

4.2.3 性能表征

4.2.3.1 XRD

合成介孔二氧化硅球的XRD图谱如图4-10所示。从XRD图谱可以看到,介孔二氧化硅只具有一个较宽的(100)小角衍射峰,并且强度很低,它与前面采用TEOS为硅源得到的XRD图谱相似。根据文献报道,这对应于六方长程有序结构较差的或长程无序的介孔结构^[19,20]。这与Tao等采用阳离子表面活性剂和聚电解质为混合模板得到的介孔二氧化硅的小角XRD图谱非常相近,说明材料具有蠕虫状介孔结构^[37]。XRD图谱中介孔材料在高角没有明显的衍射,这证明介孔材料的孔壁是无定形的。

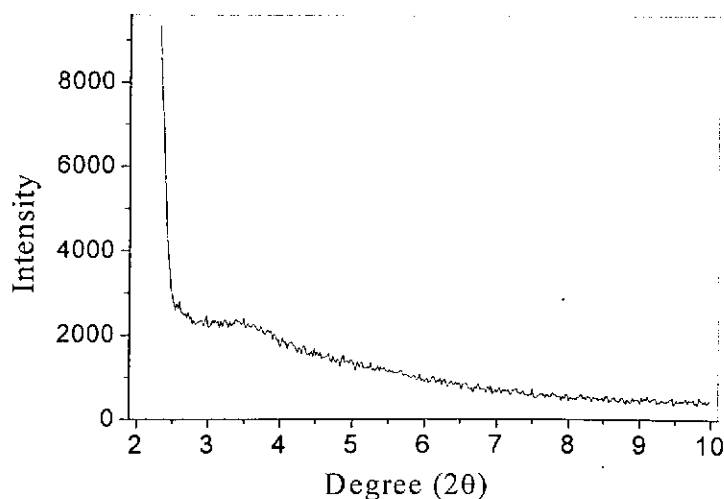


图 4-10: 介孔二氧化硅球的 XRD 图谱。

Fig. 4-10: XRD pattern of mesoporous silica spheres.

4.2.3.2 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布图

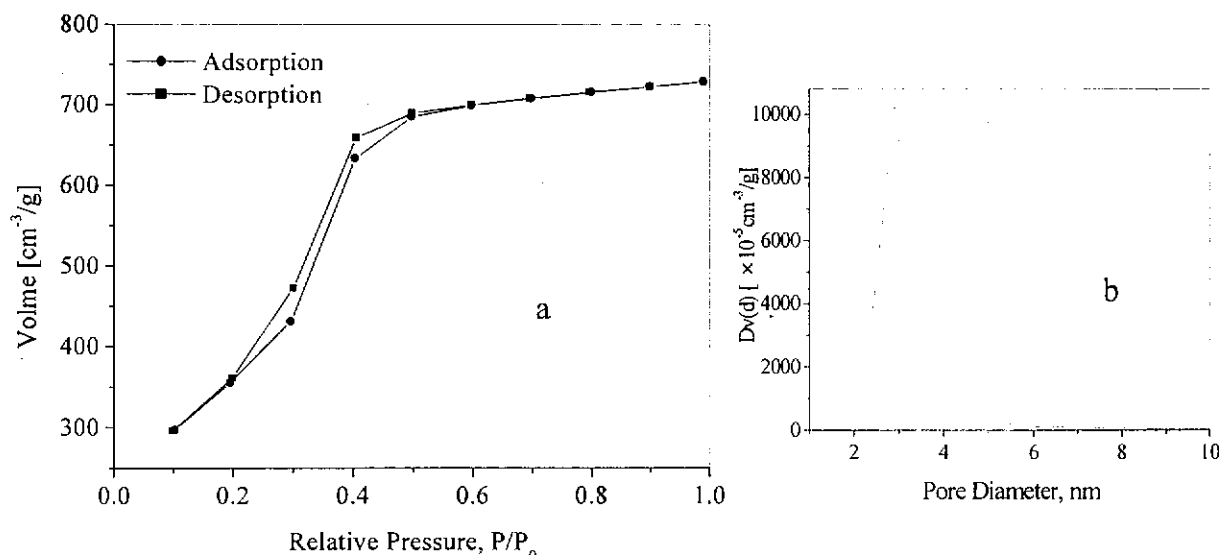


图 4-11: Na₂SiO₃ 为硅源条件下所得介孔二氧化硅的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 以及利用 BJH 方程得到的孔尺寸分布图 (b)。

Fig. 4-11: Nitrogen adsorption isotherms of mesoporous silica using Na₂SiO₃ as silica source (a) and the corresponding pore radius distribution determined using BJH equation (b) .

图4-11给出了Na₂SiO₃为硅源所得介孔二氧化硅的N₂吸附-脱附等温线及其相应的BJH (Barrett- Joyner- Halenda)孔径分布。由图4-11a可见,在P/P₀=0.1—0.4区间有一明显的突跃,表明样品具有孔径均匀的骨架中孔,这一突跃是N₂分子在这一中孔中发生凝聚产生的。吸附等温线在P/P₀=0.2—0.5区间存在滞后环。曲线为典型的H2型滞后(根据IUPAC分类)^[38],是蠕虫状介孔结构材料的标志。所得介孔二氧化硅具有很高的比表面(1379 m²/g),以及较大的孔体积(1.12 cm³/g)。经BJH方程得到的介孔二氧化硅的孔尺寸分布较为狭窄单一(2-3.5 nm之间),表明材料介孔尺寸均匀,平均孔直径为2.89 nm。

4.2.3.3 SEM

以等摩尔的正硅酸乙酯为硅源,其它条件不变的情况下合成介孔材料。比较在两种硅源条件下得到的介孔二氧化硅(见图4-12)。由SEM图可以看出,在两种不同硅源条件下得到介孔二氧化硅材料所呈现形貌类似,均为表面光滑的微米级介孔二氧化硅颗粒,团聚颗粒很少。在硅酸盐条件下得到的介孔二氧化硅的颗粒尺寸为1-3.5 μm。而以TEOS为硅源合成得到的介孔二氧化硅颗粒尺寸为2-9 μm。以TEOS为硅源比硅酸盐条件下得到的介孔二氧化硅的平均颗粒直径要大,这是因为在相同的条件下,TEOS的水解缩合速度比硅酸钠要快,在沉降过程中初级颗粒(TEOS水解的低聚物与表面活性剂形成的胶束相互作用形成的亚单元)可以较快的团聚沉积所造成的。

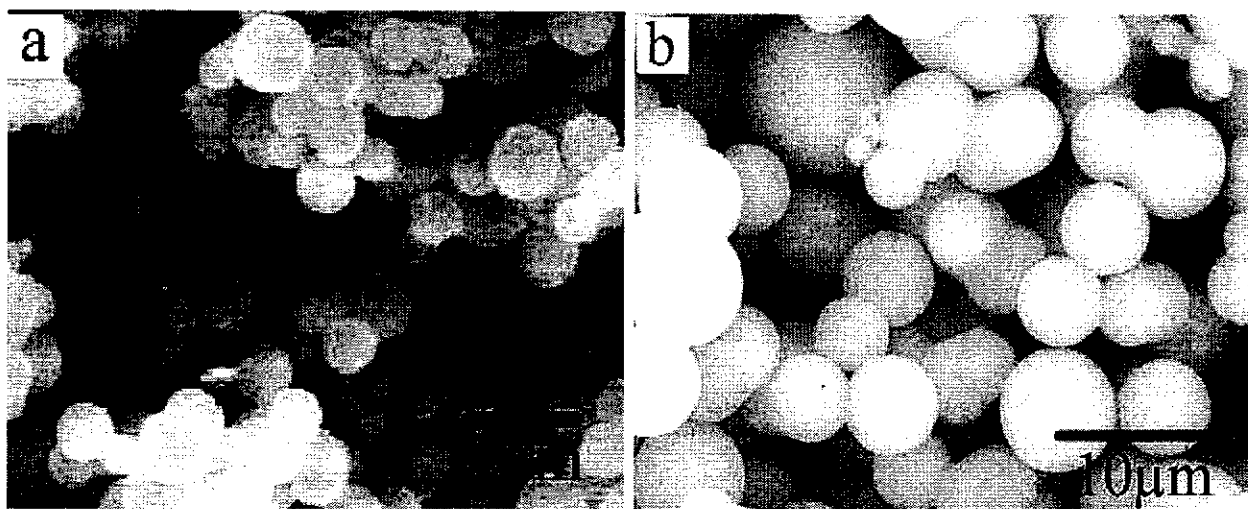


图 4-12: 以硅酸钠(a)和 TEOS (b)为硅源时得到的介孔二氧化硅 SEM 照片。

Fig. 4-12: SEM micrographs of as-synthesized mesoporous silica by using sodium silicate (a) and TEOS (b) as silica precursors.

4.2.3.4 不同非离子/阳离子表面活性剂摩尔比对介孔二氧化硅形貌的影响

表 1: 介孔二氧化硅的反应条件以及不同摩尔比的 Triton X-100/CTAB。^a

Table 1. Synthesis conditions of the mesoporous silica and different molar ratios of Triton X-100/CTAB.^a

Sample	Molar ratios of the reactants Na_2SiO_3 : Triton X-100: CTAB: HCl: H_2O	$n_{\text{Triton X-100}}/n_{\text{CTAB}}$	Product
1	1: 0.067: 0.2: 14.67: 262	0.335	Micrometer rod
2	1: 0.12: 0.2: 14.67: 262	0.6	Micrometer sphere
3	1: 0.26: 0.2: 14.67: 262	1.3	Tortuous rod, "s" shape particle
4	1: 0.47: 0.2: 14.67: 262	2.35	Complicated shapes

^a Reaction temperature: RT. Age time: 8h.

保持其它条件不变, 改变 $n_{\text{Triton X-100}}/n_{\text{CTAB}}$ 的摩尔比, 可以得到具有不同形貌的介孔二氧化硅颗粒。表1为不同 $n_{\text{Triton X-100}}/n_{\text{CTAB}}$ 比值下介孔二氧化硅的合成条件以及产物的形貌。随着 $n_{\text{Triton X-100}}/n_{\text{CTAB}}$ 比值的升高, 介孔材料的形貌从棒状—球形—弯曲棒状—复杂形状混合物逐渐转变。图4-13为不同Triton X-100/CTAB的摩尔比条件下得到的介孔二氧化硅材料的SEM照片。可以看出, 当摩尔比为0.335时产物为微米级的棒状介孔二氧化硅(见图4-13a), 当摩尔比为0.6时, 所得产物均为表面光滑的介孔氧化硅微米球(平均直径约为 $2.5 \mu\text{m}$)(见图4-13b)。而当摩尔比大于1.3时, 产物则为弯曲棒状粒子与“S”状粒子的混合物(见图4-13c)。当Triton X-100/CTAB的摩尔比继续增加达到2.35时, 得到的介孔二氧化硅颗粒形貌比较复杂(见图4-13d)。这说明控制Triton X-100/CTAB不同的摩尔比对介孔二氧化硅颗粒的形貌影响较大。当控制Triton X-100和CTAB摩尔比为1: 1.5左右时可以得到较为理想的

介孔氧化硅微米球，其平均孔径为3.25 nm（由NOVA4000 高速自动比表面和孔隙度分析仪测得），较之文献^[30]得到的较大孔径介孔氧化硅微米球，这里得到的氧化硅微米球呈现为更为完好的球形，且具有较高的比表面积和较大的孔体积。

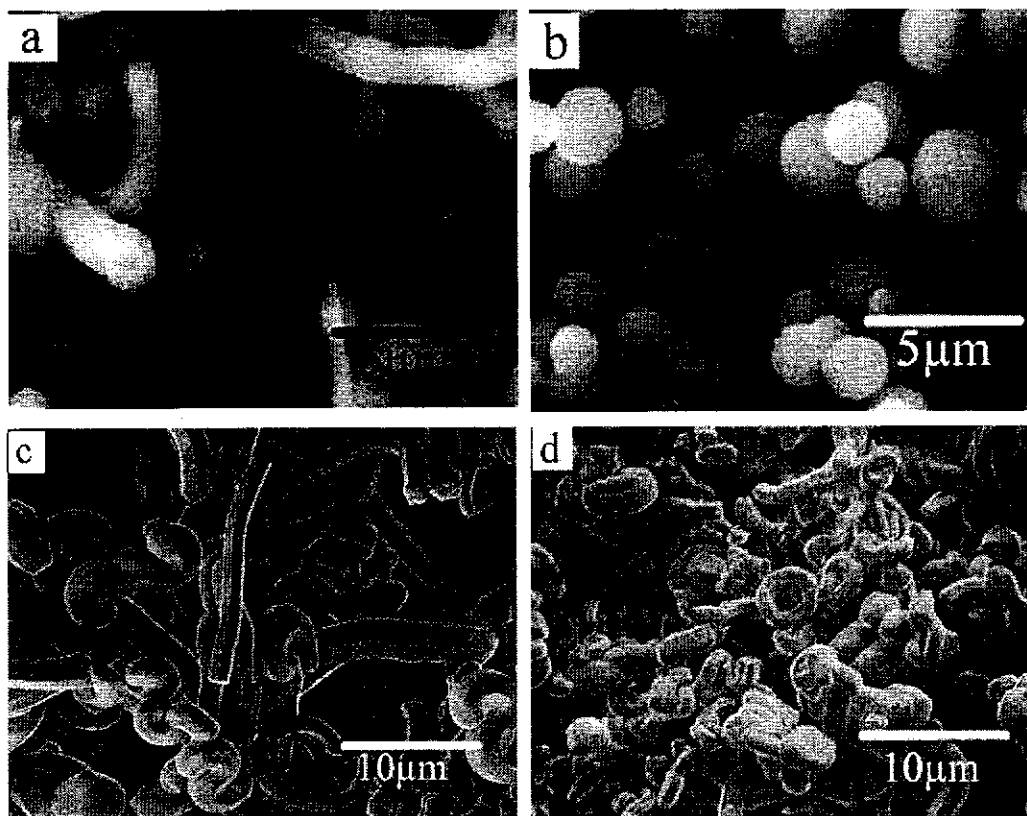


图 4-13: 不同的 Triton X-100/CTAB 摩尔比条件下得到的介孔二氧化硅材料的 SEM 照片. (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4

Fig. 4-13: SEM images of as-synthesized mesoporous silica prepared in different molar ratios of Triton X-100/CTAB.

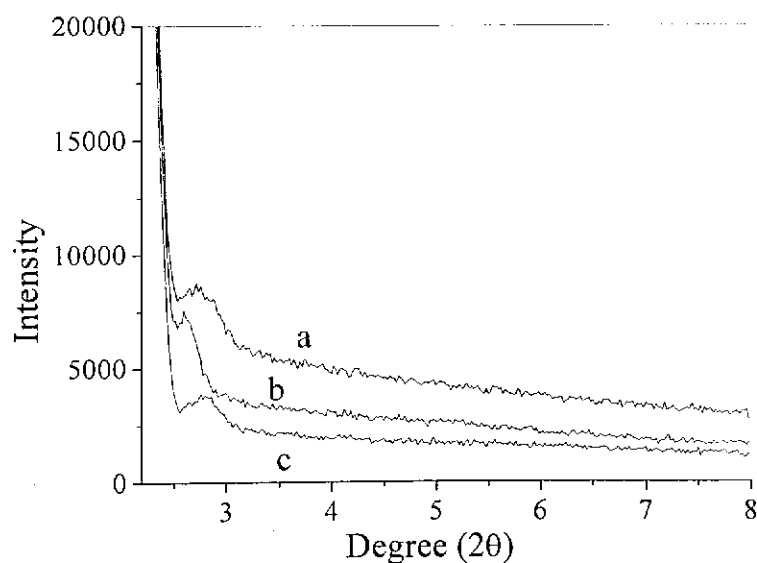


图 4-14: 不同的 Triton X-100/CTAB 摩尔比条件下得到的介孔二氧化硅的 XRD 图谱, (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 4。

Fig. 4-14: XRD pattern for mesoporous silica prepared in different molar ratios of Triton X-100/CTAB.

不同的Triton X-100/CTAB摩尔比条件下得到的介孔二氧化硅的XRD图谱图4-14所示。从介孔二氧化硅的XRD图谱可以看到, 不同的Triton X-100/CTAB摩尔比条件下的介孔材料均只有一个衍射峰, 并且强度很低, 均为六方长程有序结构较差的或长程无序的介孔结构。说明中性表面活性剂的加入破坏了阳离子表面活性剂CTAB的六方有序排列。XRD图谱中所有介孔材料在高角均没有明显的衍射, 这证明介孔材料的孔壁是无定形的。

4.2.3.5 热处理对介孔二氧化硅孔径的影响

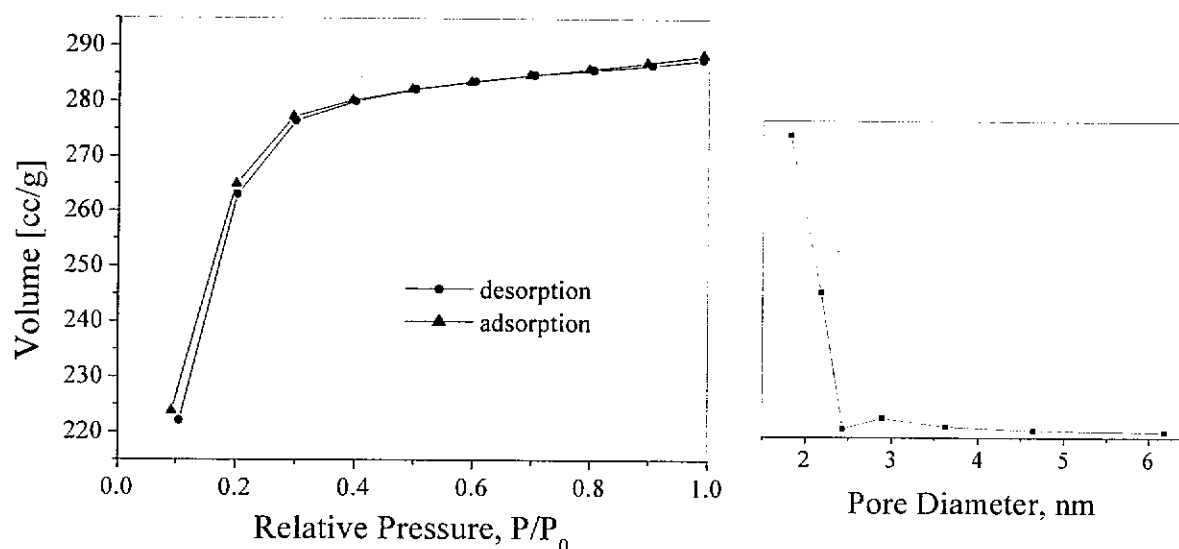


图 4-15: 未经热处理所得介孔二氧化硅的 N_2 吸附-脱附等温线以及利用 BJH 方程得到的孔尺寸分布图。

Fig. 4-15: Nitrogen adsorption isotherms of mesoporous silica without heat treatment and the corresponding pore radius distribution determined using BJH equation.

Khushalani et al.的研究结果表明, 在碱性溶液中, 反应产物在升高温度进行分段热处理时, 可导致介孔材料在墙厚和稳定性不变的前提下, 其孔径增大(从 3 nm 到 7 nm)^[39]。严冬生等在研究中发现, 水热碱性条件比室温碱性条件下合成的介孔二氧化硅材料具有更大的孔径尺寸和更小的孔径分布范围, 他们认为这是由于温度的升高导致碳链伸展膨胀引起胶束尺寸增大所造成的^[40]。在本实验工作中, 为了考察反应完后热处理对介孔二氧化硅比表面和孔径的影响, 我们将合成介孔二氧化硅的陈化后, 直接干燥进行煅烧(其它条件不变)。所测得的介孔材料的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图如图 4-15 所示。由图 4-15 的等温线测得未经热处理的介孔二氧化硅的比表面为 $850 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.442 \text{ m}^3/\text{g}$ 。样品在 $P/P_0=0.1-0.3$ 区间也有一明显的突跃, 是 N_2 分子在中孔中发生凝聚产生的; 脱附等温线与吸附等温线基本重复, 没有明显的滞后现象发生, 这与文献报导的当孔径较小(半径 $<18\text{\AA}$) 时没有滞后环出现的现象是吻合的^[41]。由仪器所测得介孔材料的平均孔直径为 2.08

nm，而由 BJH 方程计算所得的平均孔直径为 1.82 nm。这比经热处理后的介孔二氧化硅的比表面，孔体积以及平均孔直径小很多。这主要是因为陈化后介孔材料再经热处理后，介孔二氧化硅材料的骨架变得更加稳定，最后再经高温焙烧时，骨架收缩很少。而未经热处理的介孔材料在高温煅烧时骨架收缩很大，从而造成孔尺寸降低。

4.2.3.6 搅拌对介孔二氧化硅形貌的影响

为了考察搅拌条件对介孔二氧化硅形貌的影响，在加完硅酸钠的水溶液后，继续搅拌不同的时间，再将反应物静置陈化，得到的介孔二氧化硅的 TEM 照片如图 4-16 所示。搅拌时间较短时得到的介孔二氧化硅材料的形貌主要为棒状颗粒（图 4-16a, b），棒长分别为 10 μm 和 15 μm ，直径分别为 1.3 μm 和 4.4 μm 。将反应物搅拌 30 min 后，再陈化所得到的介孔二氧化硅主要为球形颗粒，且颗粒分散性较好，团聚现象很少（图 4-16c）。但当进一步延长搅拌时间后，介孔材料的团聚现象变得严重，球形颗粒互相粘接（图 4-16d），团聚现象严重。当整个反应时间一直在搅拌时，得到的介孔材料为不规则的块状物，这与采用 TEOS 为硅源时得到的介孔材料比较相似（图 4-17）。这些说明搅拌时间过长不利于形成具有规则形状的介孔二氧化硅材料。

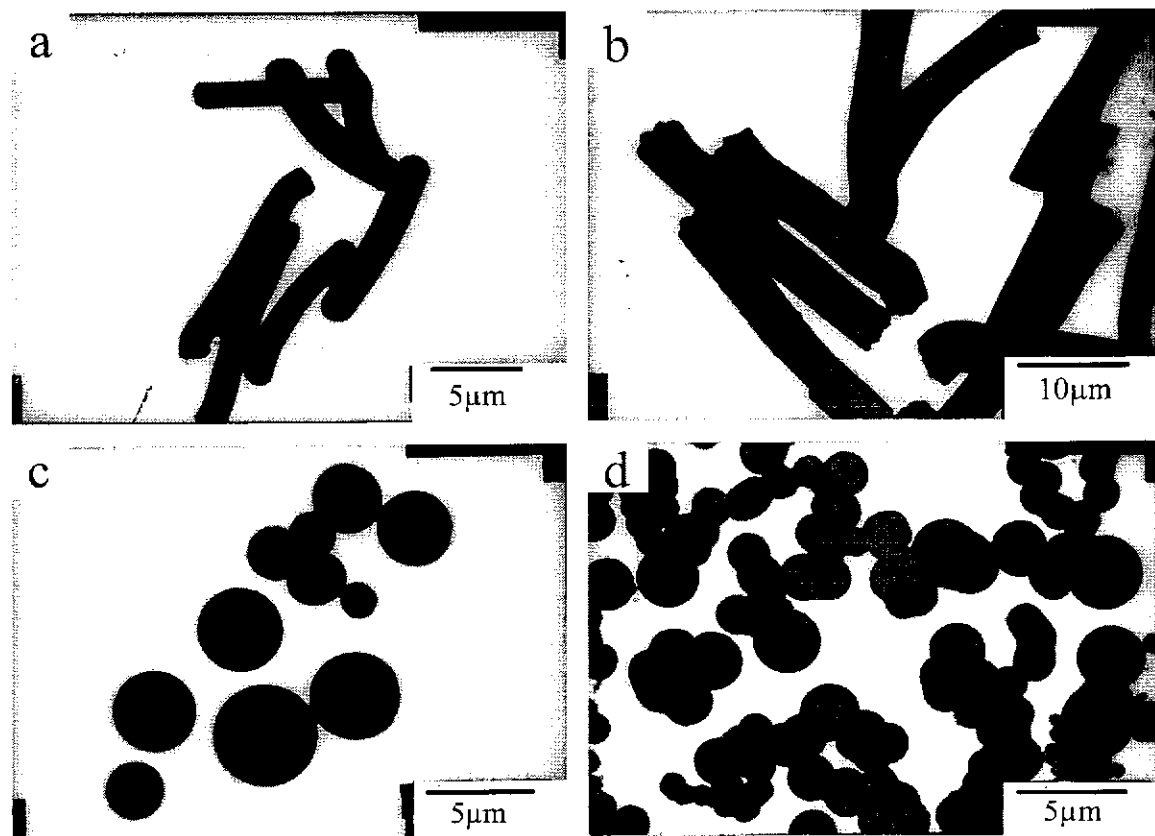


图 4-16: 不同搅拌时间下介孔二氧化硅的 TEM, (a) 10min; (b) 20min; (c) 30min; (d) 40min。

Fig. 4-16: TEM images of mesoporous silica stirred for (a) 10min; (b) 20min; (c) 30min; (d) 40min.

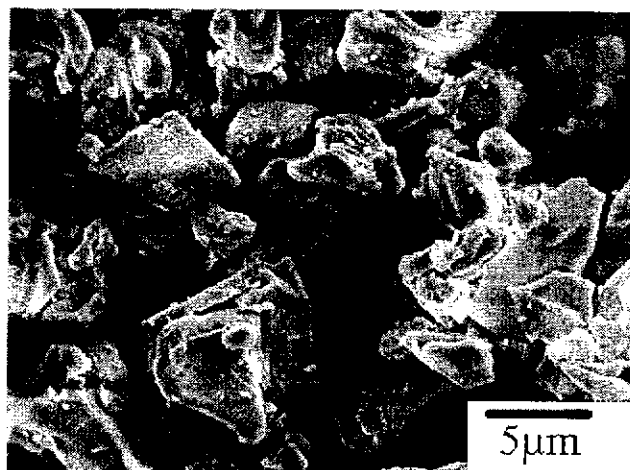


图 4-17: 不停搅拌下得到的介孔二氧化硅的 SEM 照片。

Fig. 4-17: SEM images of mesoporous silica synthesized under continuous stirring.

4.3 以 CTAB 和 Brij-35 为混合模板

前两节我们讨论了在酸性条件下采用阳离子表面活性剂CTAB和非离子表面活性剂Triton X-100为混合模板合成了不同形貌的介孔二氧化硅。本节中, 我们采用阳离子表面活性剂CTAB和非离子表面活性剂Brij-35为混合模板同样在酸性条件下得到了球形的介孔二氧化硅。但本节中与前采用相似的实验条件时得到的介孔二氧化硅的形貌有些不同, 详细情况见讨论部分。

4.3.1 实验部分

- (a) 以硅酸钠为硅源合成介孔二氧化硅: 将一定量的非离子表面活性剂BRIJ-35和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 北京化学试剂厂) 溶解于HCl溶液, 至表面活性剂全部溶解, 溶液变澄清后, 在搅拌下加入20 wt%的硅酸盐溶液, 使合成体系中各物质的配比为 Na_2SiO_3 : Brij-35: CTAB: HCl: H_2O = 1: 0.11: 0.2: 14.67: 262。再搅拌30 min, 室温下静置陈化10h。然后将温度升高至80℃热处理4 h, 再降至室温, 过滤, 干燥。
- (b) 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源合成介孔二氧化硅: 将一定量的非离子表面活性剂BRIJ-35和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 溶解于HCl溶液, 至表面活性剂全部溶解, 溶液变澄清后, 在搅拌下加入正硅酸乙酯, 使合成体系中各物质的配比为TEOS: Brij-35: CTAB: HCl: H_2O = 1: 0.217: 0.4: 29.16: 481。再搅拌30 min, 室温下静置陈化10h。然后将温度升高至80℃热处理4 h, 再降至室温, 过滤, 干燥。

采用高温焙烧法除去样品中的模板剂, 样品在空气中600℃焙烧5小时。

4.3.2 性能表征

4.3.2.1 XRD

合成介孔二氧化硅球的XRD图谱如图4-18所示。从XRD图谱可以看到，介孔二氧化硅只具有一个较宽的小角衍射峰，并且强度很低，根据文献报道，这对应于六方长程有序结构较差的或长程无序的介孔结构^[19,20]。XRD图谱中介孔材料在高角没有明显的衍射，这证明介孔材料的孔壁是无定形的。其它样品具有类似的衍射图谱。

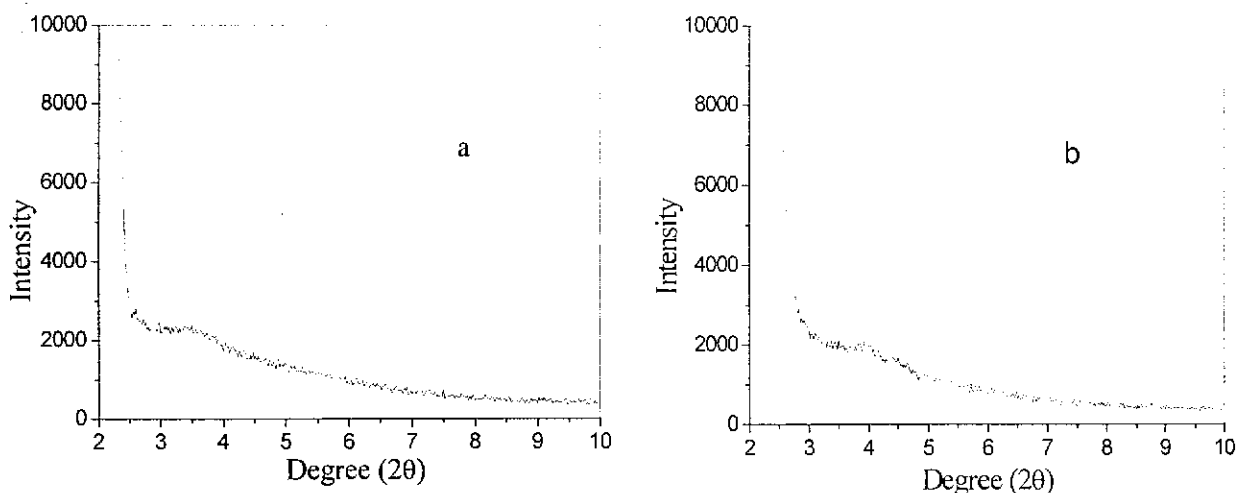


图 4-18: 不同硅源条件下得到的介孔二氧化硅的 XRD 图谱, (a) NaSiO₃, (b) TEOS.

Fig. 4-18: Powder XRD pattern for calcined mesoporous silica prepared using (a) NaSiO₃, and (b) TEOS as silica source.

4.3.2.2 N₂ 吸附-脱附等温线

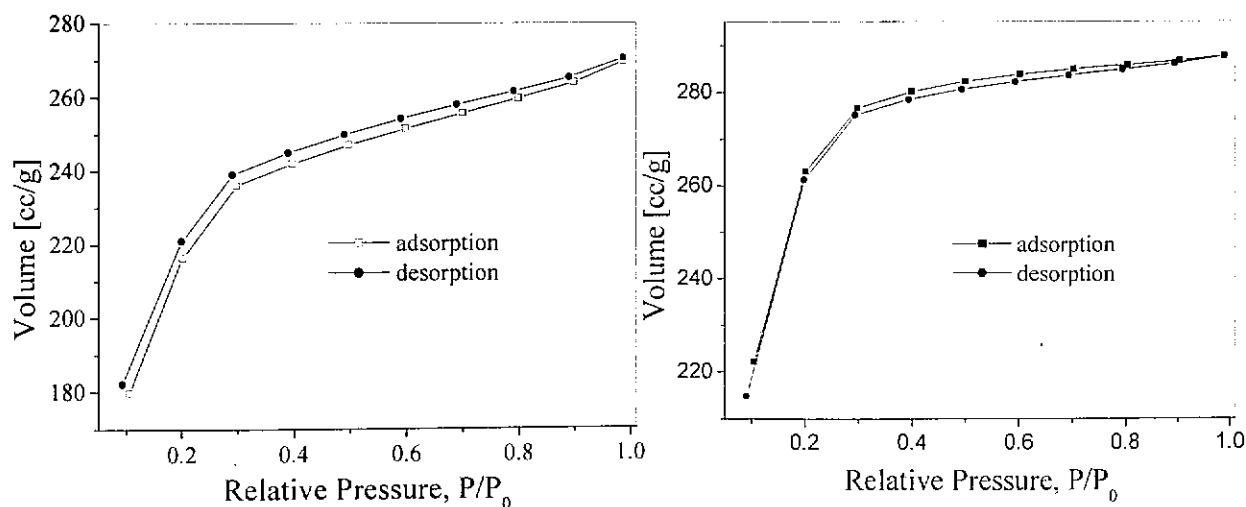


图 4-19: Na₂SiO₃ (a) 和 TEOS (b) 为硅源条件下所得介孔二氧化硅的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 4-19: Nitrogen sorption isotherms of mesoporous silica using Na₂SiO₃ (a) and TEOS (b) as silica sources.

图4-19给出了以 Na_2SiO_3 和TEOS为硅源所得介孔二氧化硅的 N_2 吸附-脱附等温线。由 Na_2SiO_3 为硅源所得介孔二氧化硅的比表面为 $S_{\text{BET}}=743 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 $V_{\text{BJH}}=0.415 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，测试得到的介孔二氧化硅的平均孔直径为2.23 nm，而BJH方程计算得到的介孔二氧化硅的孔尺寸为1.82 nm。以TEOS为硅源得到的介孔二氧化硅的比表面积为 $850 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 $0.442 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，所测的平均孔尺寸为2.08 nm，由BJH方程计算得到的孔尺寸为1.83 nm。测试数据和BJH方程得到的值的差别有可能是由后处理不当如干燥不完全、煅烧过程中介孔骨架的收缩引起的。

4.3.2.3 SEM

比较在两种不同硅源（ Na_2SiO_3 和TEOS）条件下得到的介孔二氧化硅（见图4-20）。由SEM图可以看出，在两种不同硅源条件下得到介孔二氧化硅材料所呈现形貌类似，均为表面光滑的微米级介孔二氧化硅球颗粒。但是采用 Na_2SiO_3 作硅源得到的介孔二氧化硅材料的团聚现象很少，而以TEOS为硅源所得的介孔材料的团聚现象相对比较严重，出现了比较明显的牵连现象。在硅酸盐条件下得到的介孔二氧化硅的颗粒尺寸为1-5 μm 。所得到的介孔二氧化硅的材料与前两节采用CTAB和Triton X-100为混合模板以及文献中采用阳离子和非离子表面活性剂^[1]得到的介孔二氧化硅比较相似。

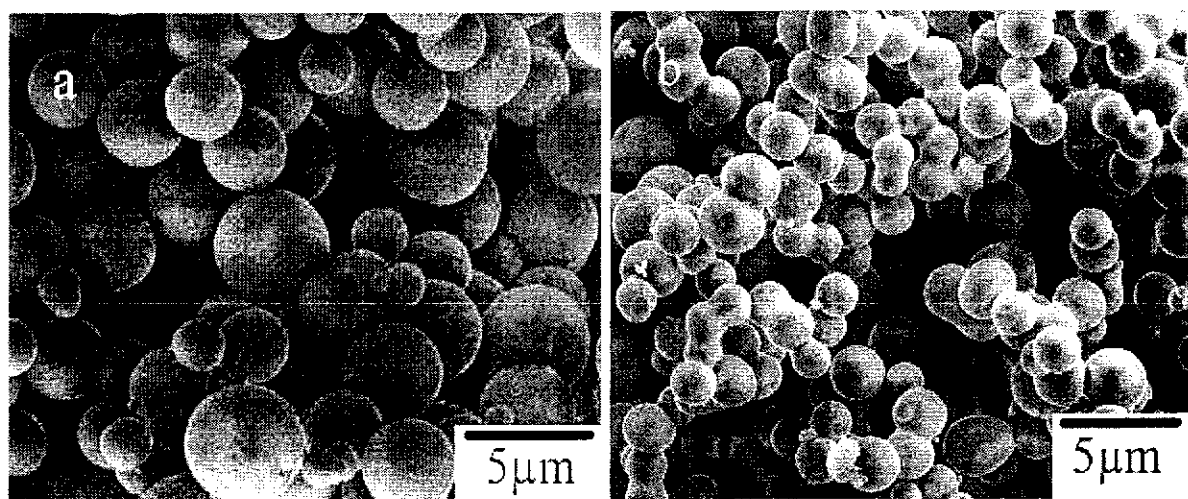


图 4-20：以硅酸钠（a）和 TEOS（b）为硅源时得到的介孔二氧化硅 SEM 照片。

Fig. 4-20: SEM micrographs of as-synthesized mesoporous silica by using sodium silicate (a) and TEOS (b) as silica precursors.

保持其它条件不变，改变Brij-35/CTAB的摩尔比，对介孔二氧化硅的形貌影响并不大。图4-21为不同Brij-35/CTAB的摩尔比条件下得到的介孔二氧化硅材料的SEM照片。可以看出，当摩尔比为0.04: 0.2时产物为微米级的球形介孔二氧化硅（见图4-21a），介孔二氧化硅

的颗粒尺寸约在2-5 μm 之间，颗粒大小极不均匀。球形颗粒并不是十分圆滑，颗粒上有稍微的突起。当摩尔比为0.11: 0.2时，所得产物均为表面光滑的介孔氧化硅微米球（平均直径约为2.5 μm ）（见图4-21b）。介孔二氧化硅的颗粒尺寸约在2-5 μm 之间，颗粒大小极不均匀并且存在有极少量的团聚。而当摩尔比大于0.22: 0.2时，产物中有细小颗粒团聚体和不规则物以及明显可见的球形团聚体出现（见图4-21c）。当Brij-35/CTAB的摩尔比继续增加达到0.30: 0.2时，得到的介孔二氧化硅颗粒形貌变得比较复杂（见图4-21d），细小颗粒和球形颗粒团聚体明显增多，分散的球形颗粒减少。这说明控制Brij-35/CTAB不同的摩尔比对介孔二氧化硅颗粒的形貌影响不是很大。但适当控制Brij-35和CTAB摩尔比为0.11: 0.2左右时可以得到较为理想的介孔氧化硅微米球。

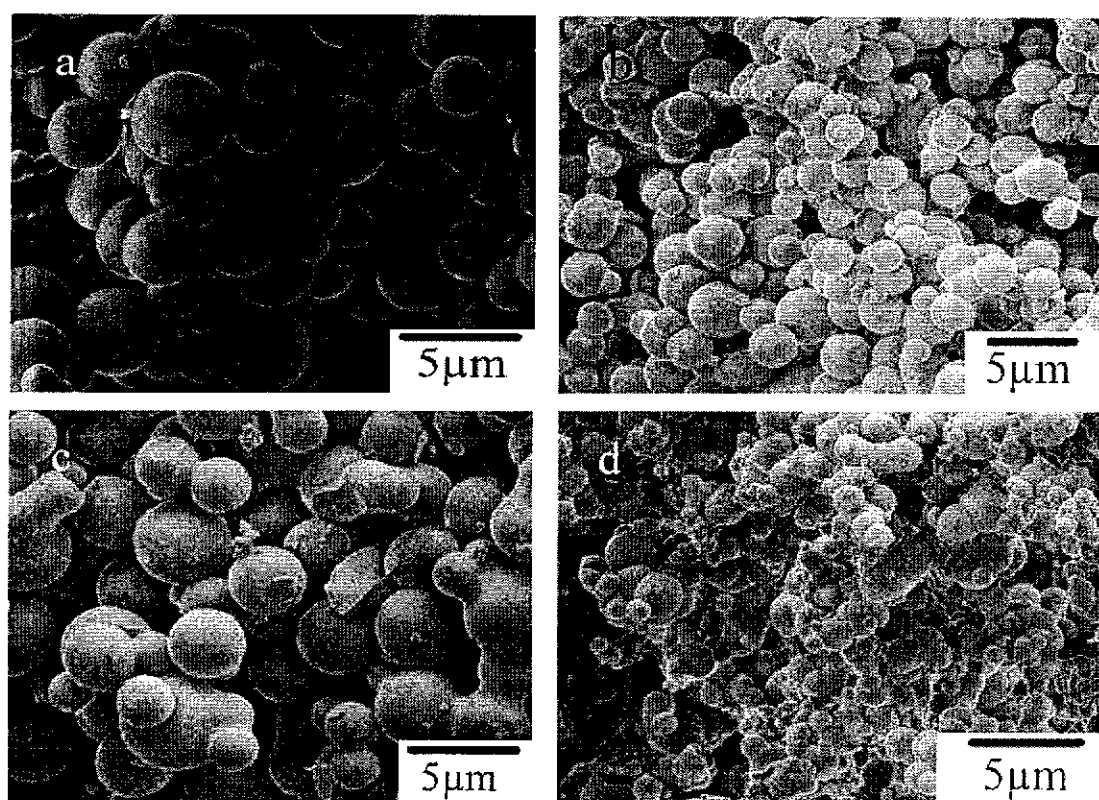


图 4-21: 不同 Brij-35/CTAB 摩尔比条件下得到的介孔二氧化硅的 SEM 照片, (a) 0.04: 0.2; (b) 0.11: 0.2; (c) 0.22: 0.2; (d) 0.30: 0.2.

Fig. 4-21: SEM images of as-synthesized mesoporous silica prepared in different molar ratios of Brij-35/CTAB.

单独采用 CTAB 或 Brij-35 为模板剂得到的介孔二氧化硅的 SEM 图片如图 4-22 所示。从中可以看出，由 CTAB 为单独模板得到的介孔二氧化硅的形貌比较复杂，包括棒状、弯曲“S”型、螺旋形以及不规则形貌。而由 Brij-35 为模板得到的介孔二氧化硅材料中的细小颗粒很多，同时存在球形颗粒以及球形颗粒的团聚体。说明本实验条件下单独阳离子和非离子表面活性剂为模板均不利于分散性较好的球形颗粒的形成。

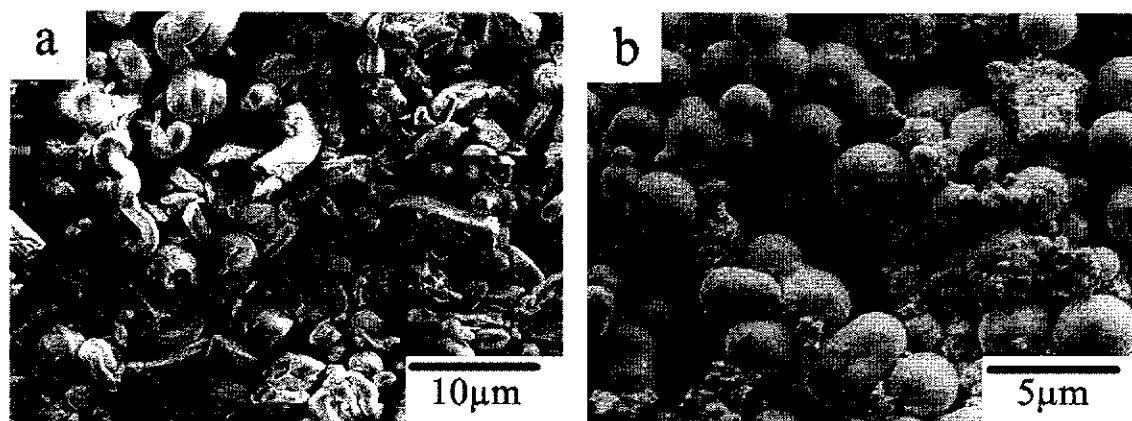


图 4-22: 单独利用 CTAB (a)和 Brij-35 (b)为模板时得到的介孔二氧化硅的 SEM 照片。

Fig.4-22: SEM images of as-synthesized mesoporous silica prepared using CTAB (a) and Brij-35 (b) separately as templates.

1. 酸性条件下采用硅酸钠和传统正硅酸乙酯为硅源、以阳离子表面活性剂 CTAB 和非离子表面活性剂 Triton X-100 或 Brij-35 为混合模板剂合成了微米级球形介孔二氧化硅。
2. 以 CTAB 和 Triton X-100 为混合模板剂、两种不同硅源条件下合成介孔二氧化硅时，Triton X-100/CTAB 的摩尔比对介孔二氧化硅形貌的影响很大。控制适当的 Triton X-100/CTAB 的摩尔比可以得到表面光滑、分散性较好的介孔二氧化硅球。
3. 以 CTAB 和 Brij-35 为混合模板剂合成介孔二氧化硅时，Brij-35/CTAB 的摩尔比对介孔二氧化硅形貌的影响不是很大。在适量的 Brij-35/CTAB 的摩尔比时可以得到团聚现象较少的球形介孔二氧化硅颗粒。
4. 采用混合模板得到的介孔二氧化硅的介相结构都表现为长程无序性。
5. 实验中以 CTAB 和 Triton X-100 为混合模板剂得到的介孔二氧化硅的比表面积和孔体积较高，介孔尺寸分布较窄。
6. 在酸性条件下，采用阳离子和非离子表面活性剂为混合模板合成介孔二氧化硅材料中，搅拌时间过长不利于球形介孔材料的形成。
7. 采用廉价硅酸钠为硅源合成介孔二氧化硅的方法有效的降低了合成成本，为介孔二氧化硅的工业化生产和应用提供了良好的选择途径。
8. 单独使用阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂在本实验条件下均不易得到球形介孔二氧化硅。
9. 结合本实验的实验现象，提出了混合模板机理来解释不同形貌介孔二氧化硅颗粒的形成原因。

参考文献

1. Joo S. H., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4640-4646.
2. Yamada T., Zhou H., Hiroishi D., Tomita M., et al. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 511.
3. 陈逢喜、黄茜丹、李全芝, 中孔分子筛研究进展, 科学通报, **1999**, 44(18), 1905-1920.
4. 赵东元、余承忠, 功能分子筛的合成设计与生命科学, 化学世界, **2000**, 增刊, 10-14.
5. Ugelstad J. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1985**, 72, 225-227.
6. Nustad K., Johansen L., Schmid R., Ugestad J., Ellingsen T., Berge A. *Agent Action Supl.* **1983**, 9, 207-210.
7. Gallis K. W., Araujo J. T., Duff K. J., Moore J. G., Landry C. C., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1452-1455.
8. Caldararu H., Caragheorgheopol A., Savonea F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6032-6038.
9. Yang H., Vovk G., Coombs N., Sokolov I., Ozin G. A., *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 743-750.
10. Huo Q., Feng J., Schuth F., Stucky G. D. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 14-17.
11. Qi L., Ma J., Cheng H., Zhao Z. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1623-1626.
12. Lin H. P., Cheng Y. R., Mou C. Y. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3772-3776.
13. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834-10843.
14. Yang H., Coombs N., Ozin G. A. *Nature* **1997**, 386, 692-695.
15. Holland P. M., Rubingh D. N. *Surfactant Sci. Ser.* **1991**, 37, 141.
16. Huo Q., Margolese D. I., Stucky G. D. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147-1160.
17. Khushalani D., Kuperman A., Coombs N., Ozin G. A. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2188-2193.
18. Han S. H., Hou W. G., Dang W. X., Xu J., Hu J. F., Li D. Q., *Mater. Lett.* **2003**, 57, 4520-4524.
19. Bagshaw S. A., Prouzet E., Pinnavaia T. J., *Science* **1995**, 269, 1242-1244.
20. Ryoo R., Kim J. M., Ko C. H., et al. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17718-17721.
21. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 352, 710-712.
22. Chen C. Y., Burkett S. L., Li H. X., Davis M. E. *Microporous Mater.* **1993**, 2, 27-34.
23. Huo Q. S., Margolese D. I., Ciesla U., Demuth D. G., Feng P. Y., Gier T. E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B. F., Schuth F., Stucky G. D. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176-1191.
24. Stucky G. D., Monnier A., Schuth F., Huo Q., Margolese D., Kumar D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B. F. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 240, 187.
25. Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Feng P., Gier T. E., Sieger P., Leon R., Petroff P. M., Schuth F.,

- Stucky G. D. *Nature* **1994**, 368, 317-321.
26. 沈绍典, 李裕琦, 武芳卉, 赵东元, 高等学校化学学报, **2002**, 23, 358-360.
27. Schüth F., Schmidt W. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 629-638.
28. Pauwels B., Van Tendeloo G., Thoelen C., Van Rhijn W., Jacobs P. A. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1317-1320.
29. Boissière C., Kümmer M., Persin M., Larbot A., Prouzet E. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 129-135.
30. Zhao, D. Y.; Sun, J. H.; Li, Q. Z.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 275-279.
31. 马玉荣, 齐利民, 马季铭, 程虎民, 化学学报, **2003**, 61(10), 1675-1678.
32. Kim S. S., Pauly T. R., Pinnavaia T. J. *Chem. Commun.* **2000**, 17, 1661-1662.
33. Kim S. S., Pauly T. R., Pinnavaia T. J. *Chem. Commun.* **2000**, 10, 835-836.
34. Kim S. S., Pauly T. R., Pinnavaia T. J., Kruk M., Jaroniec M. *J Phys. Chem.* **2001**, 105, 7663-7670.
35. Liu Y., Karkamkar A., Pinnavaia T. J., *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1822-1823.
36. Boissière C., Larbot A., Prouzet E. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1937-1940.
37. Tao C., Li, J. *Langmuir* **2003**, 19(24), 10353-10356.
38. Sing K. S.W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pietotti R. A., Rouquerol J., Siemienieska T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.
39. Kushalani D., Kuperman A., Ozin G. A., Tanaka K., Garces J., Olken M., Combs N. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 842-846.
40. 王连洲, 施剑林, 禹剑等, *无机材料学报* **1999**, 14(3), 333-342.
41. Rathousky J., Zukal A. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 2821-2826.

5 酸性条件下以阳离子表面活性剂和聚合物为混合模板合成介孔二氧化硅球

5.1 引言

1998年 Wei 等^[1]首次以非表面活性剂有机小分子化合物,如葡萄糖、麦芽糖、二苯甲酰酒石酸等为模板(或称孔促进剂),在酸催化条件下由正硅酸乙酯(TEOS)的溶胶-凝胶反应合成出具有高比表面积($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$)和大的孔体积($\sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$)的介孔二氧化硅材料,孔径(2-6 nm)的大小可以通过改变模板浓度调节。这种合成方法是用有机小分子模板的良溶剂将其抽提掉,从而得到介孔材料;而使用离子型表面活性剂作模板,通常要在高温下烧灼除去模板。与用季铵盐等表面活性剂为模板合成介孔材料的方法相比,这一方法具有环境友好、简单易行、反应条件温和、模板选择范围广、成本低等优点。Wei 等在碱性或中性条件^[2]下,也合成得到了介孔二氧化硅材料。非表面活性剂模板法制备介孔材料的机理,目前还没有完全研究清楚。

Pang 等^[3,4]在模板的选择方面作了许多工作,发现羟基酸类化合物(如柠檬酸、苹果酸、酒石酸、乳酸、羟基乙酸、2-羟基异丁酸)均可成功地用作模板制备介孔二氧化硅材料。以柠檬酸、苹果酸、酒石酸、乳酸为例,通过 TEOS 的溶胶-凝胶过程制备得到的介孔二氧化硅材料的比表面积可达 $900 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积达 $1.40 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔径达 6 nm,孔体积和孔径随着凝胶中羟基酸化合物浓度的增大而增大。所得介孔材料具有互相贯穿的无规则排列的虫状孔结构,具有比较好的热稳定性。采用这四种羟基酸化合物为模板剂,还可制备得到尺寸在 2-3 mm 的透明的介孔二氧化硅块状材料^[3],用 AFM 可以直接观察到材料表面的介孔结构。

Pang 等用非表面活性剂化合物尿素^[5]或抗坏血酸^[6]为模板,也合成得到介孔二氧化硅材料,比表面积可达 600 或 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积达 $0.80 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔径为 2-6 nm。孔体积和孔径随凝胶中模板浓度的增大而增大。合成出的介孔材料具有互相贯穿的无规则排列的虫状孔。

Pang 等^[7,8]以酒石酸或苹果酸结合金属氯化物 MgCl_2 或 AlCl_3 为模板,通过 HCl 催化的 TEOS 溶胶-凝胶过程,合成得到了具有无规则排列虫状孔结构的介孔二氧化硅材料。研究发现酒石酸或苹果酸的加入量一定时,添加金属氯化物的量越大,所得材料的孔体积、平均孔径越大,这就提供了一种增加孔体积和孔径尺寸的新途径。通过 X 射线荧光(XRF)

及傅立叶变换红外 (FT-IR) 测试, 证明 Mg 和 Al 原子均可与羟基酸化合物分子中的羧酸基团发生配位络合, 从而与酒石酸或苹果酸一起作为模板剂。

但以上采用非表面活性剂得到的介孔二氧化硅的宏观形貌并不规整。阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂在水溶液中相互作用能够形成混合胶束团聚体, 并且具有形态、大小及表面电荷等方面的可调性, 通过使用阳离子-非离子混合表面活性剂为混合模板可以实现对介孔氧化硅孔径、壁厚以及介孔相结构的有效调控^[9,10]。上一章我们利用这一性质采用不同硅源成功的合成了微米级球形介孔二氧化硅。这一章中, 我们采用阳离子表面活性剂和聚合物共同作为模板剂, 同样得到了微米级的球形介孔二氧化硅, 但与前一章不同的是, 所得到的介孔二氧化硅的表面形貌因为所使用酸的不同而不同。具体实验与结果在后两节中详细介绍。

5.2 实验部分

- (1) 盐酸溶液中合成介孔二氧化硅: 室温下, 将定量的模板剂一十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)、聚乙烯醇 (PVA)、聚氧乙烯-聚氧丙稀-聚氧乙烯 (P123) 溶于 HCl 水溶液中, 并在搅拌下引入正硅酸乙酯 (TEOS), 使合成物系中各物质的配比为: 1TEOS: 0.1CTMAB: 0.06PVA: 0.025P123: 6.1H₂O : 0.86 HCl, 在该温度搅拌一段时间后, 再静置一段时间进行样品老化, 然后离心、洗涤、烘干。
- (2) 硫酸溶液中合成介孔二氧化硅: 室温下, 将定量的模板剂一十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)、聚乙烯醇 (PVA)、聚氧乙烯-聚氧丙稀-聚氧乙烯 (P123) 溶于 H₂SO₄ 的水溶液中, 并在搅拌下引入正硅酸乙酯 (TEOS), 使合成物系中各物质的配比为: 1TEOS: 0.1CTMAB: 0.06PVA: 0.025P123: 6.1H₂O : 0.61H₂SO₄, 在该温度搅拌一段时间后, 再静置一段时间进行样品老化, 然后离心、洗涤、烘干。
- (3) 硝酸溶液中合成介孔二氧化硅: 室温下, 将定量的模板剂一十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)、聚乙烯醇 (PVA)、聚氧乙烯-聚氧丙稀-聚氧乙烯 (P123) 溶于 HNO₃ 水溶液中, 并在搅拌下引入正硅酸乙酯 (TEOS), 使合成物系中各物质的配比为: 1TEOS: 0.1CTMAB: 0.06PVA: 0.025P123: 6.1H₂O : 0.5 HNO₃, 在该温度搅拌一段时间后, 再静置一段时间进行样品老化, 然后离心、洗涤、烘干。样品分别命名为 SC (盐酸条件), SS (硫酸条件), SN (硝酸条件)。

采用高温焙烧法除去样品中的模板剂, 样品在空气中 600℃焙烧 5 小时。

5.3 结果与讨论

5.3.1 SEM

5.3.1.1 盐酸条件下

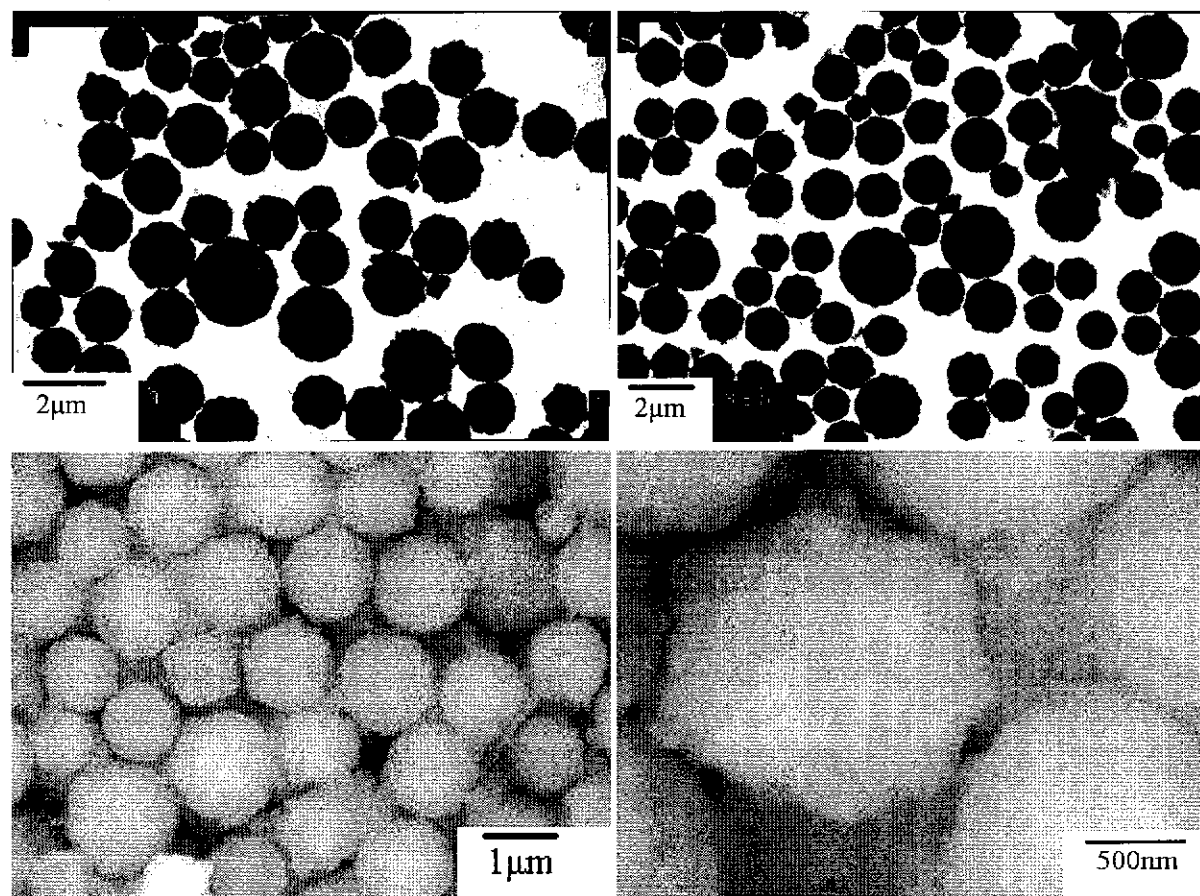


图 5-1: 盐酸条件下介孔二氧化硅的 TEM 和 SEM 照片。

Fig. 5-1: TEM and SEM images of mesoporous silica synthesized under HCl condition.

图 5-1 为盐酸条件下合成的球形介孔二氧化硅 SC 的 SEM 照片。由图可以看出介孔二氧化硅球的直径在 $1.0 - 2.1 \mu\text{m}$ 之间，平均直径为 $1.6 \mu\text{m}$ ，从介孔二氧化硅球的放大图可以看出，球的表面比较粗糙。

5.3.1.2 硫酸条件下

图 5-2 为硫酸条件下合成的介孔二氧化硅的 TEM 和 SEM 图像，球的大小极不均匀，在 $4 - 10 \mu\text{m}$ 之间，平均直径为 $7.2 \mu\text{m}$ ，但是球面比较光滑，而且分散性较好，团聚现象很少。

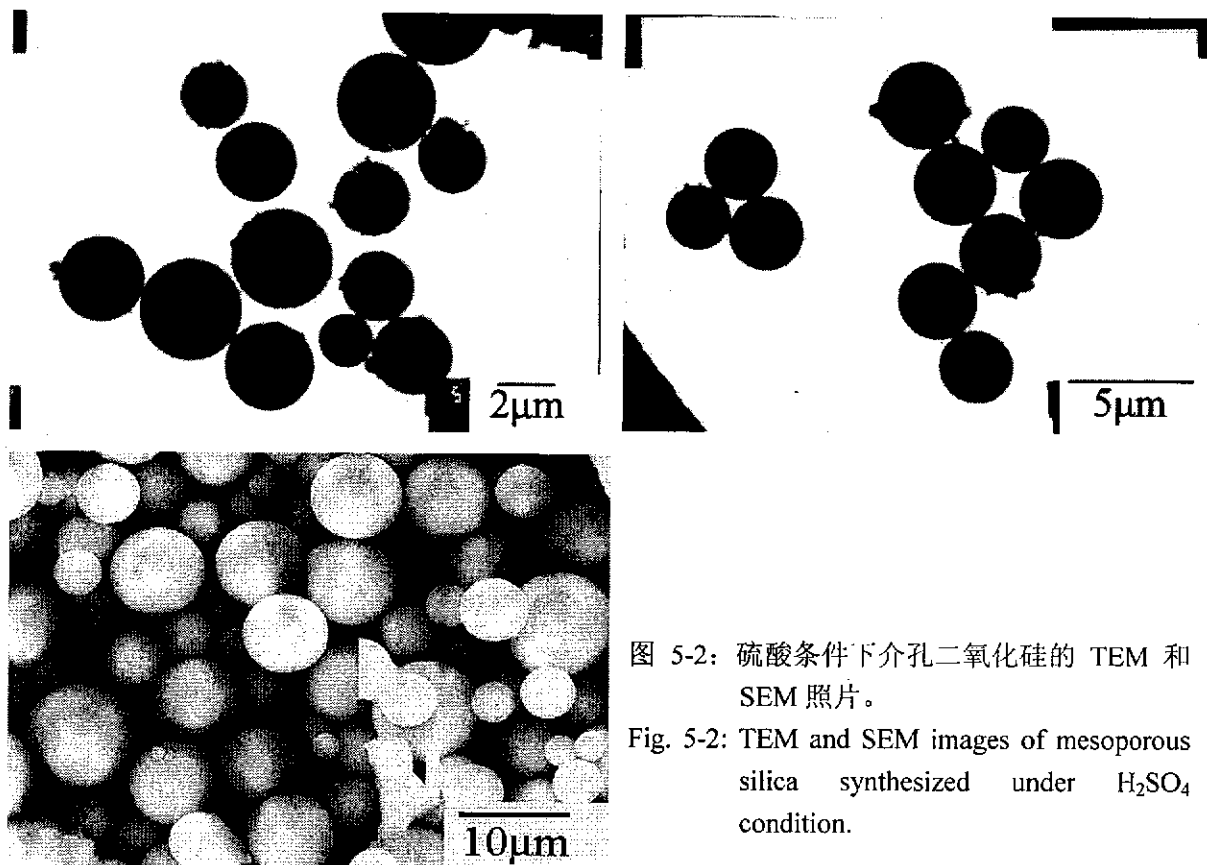


图 5-2: 硫酸条件下介孔二氧化硅的 TEM 和 SEM 照片。

Fig. 5-2: TEM and SEM images of mesoporous silica synthesized under H_2SO_4 condition.

5.3.1.3 硝酸条件下

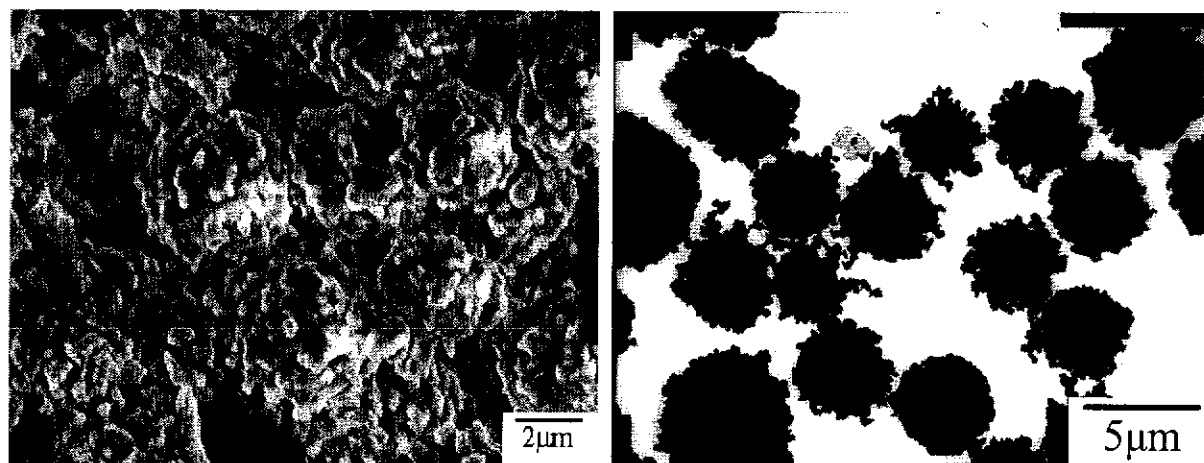


图 5-3: 硝酸条件下合成的介孔二氧化硅的 SEM 和 TEM 照片。

Fig. 5-3: SEM and TEM micrographs of mesoporous silica prepared under HNO_3 condition.

图 5-3 为硝酸条件下合成的介孔二氧化硅的 SEM 和 TEM 图。由图可以看出，硝酸条件下得到的介孔二氧化硅球的表面的最为粗糙，有一些须状物。颗粒的直径在 $3.7\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ 之间，平均直径为 $3.9\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.3.2 N₂ 吸附等温线

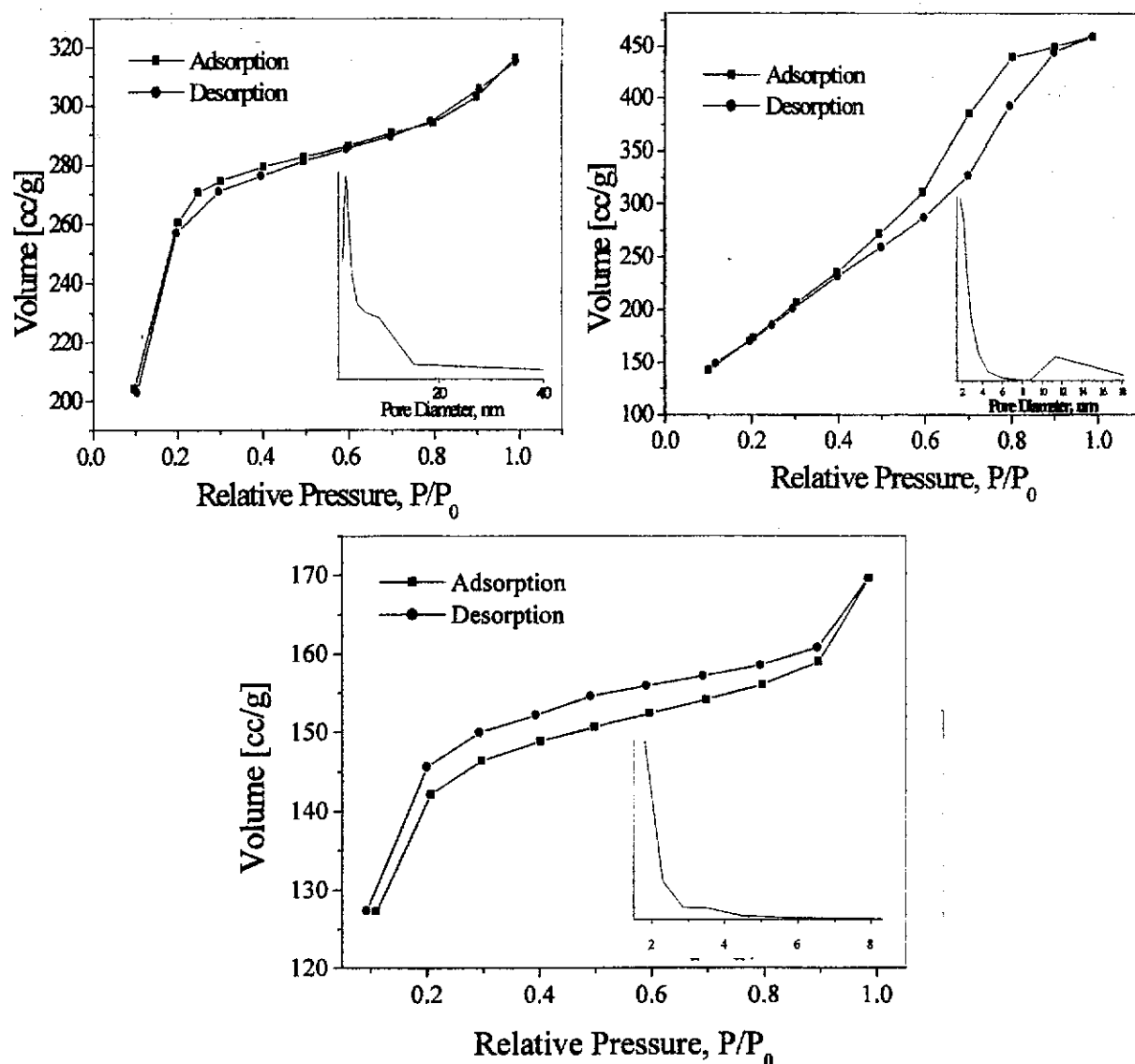


图 5-4: (a) SC, (b) SS, (c) SN 三试样的氮气吸附-脱附等温线及用 BJH 公式计算得到的孔径分布曲线。

Fig. 5-4: Nitrogen sorption isotherms of mesoporous silica of samples and pore size distribution curves determined using BJH equation (a) SC; (b) SS; (c) SN.

图 5-4 给出 SC, SS 和 SN 三试样的 N₂ 吸附-脱附等温线及其相应的孔径分布。三种试样的吸附-脱附等温线均为典型的介孔物质吸附曲线。SC, SN 吸附等温线为 Langmuir II 型, SC 吸附等温线在低压区 (0.1—0.5) 存在一个阶跃吸附, 这是由于介孔内部的毛细管收缩引起的^[11]。SS 吸附等温线为 Langmuir V 型。SC、SN 试样的等温线分别在 $0.8 < P/P_0 < 1.0$ 和 $0.1 < P/P_0 < 1.0$ 之间存在一个滞后环而 SS 试样则没有滞后环的出现。SC, SS 和 SN 三试样的比表面积分别为 $865.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $637.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以及 $438.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在相对压力 $0.98 P/P_0$ 处试样的孔体积分别为 $0.706 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0.486 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $0.260 \text{ cm}^3/\text{g}$, 由此测试所得到的 SC, SS 和 SN 三个试样的平均孔直径分别为 2.89 nm, 4.43 nm 和 2.38 nm, 相对应的根据 BJH 方程计算

出的数值为 1.82 nm, 2.42 nm 以及 1.85 nm。可以看出测试值与计算值相差较大, 这主要是由于合成介孔二氧化硅材料过程中采用多种模板剂以及样品干燥、焙烧等处理时造成的。

5.3.3 XRD

图 5-5 为 SC, SS, SN 三试样的小角 XRD 谱图。由图可以看出, SS 试样的谱图 (见图 5-5a) 只存在一个较宽的衍射峰, 这种谱图是介孔材料的介相结构缺乏长程有序性的标志。采用非离子表面活性剂和在有有机盐存在下采用阳离子表面活性剂为模板所制备的介孔二氧化硅的 XRD 谱图与之非常类似^[12]。SC 则存在较弱的立方结构的衍射峰 (见图 5-5b) 而 SN 样品的谱图 (见图 5-5c) 中还存在三个立方结构的衍射峰, 但长程有序性较差。产生这种现象的原因后面进行介绍。

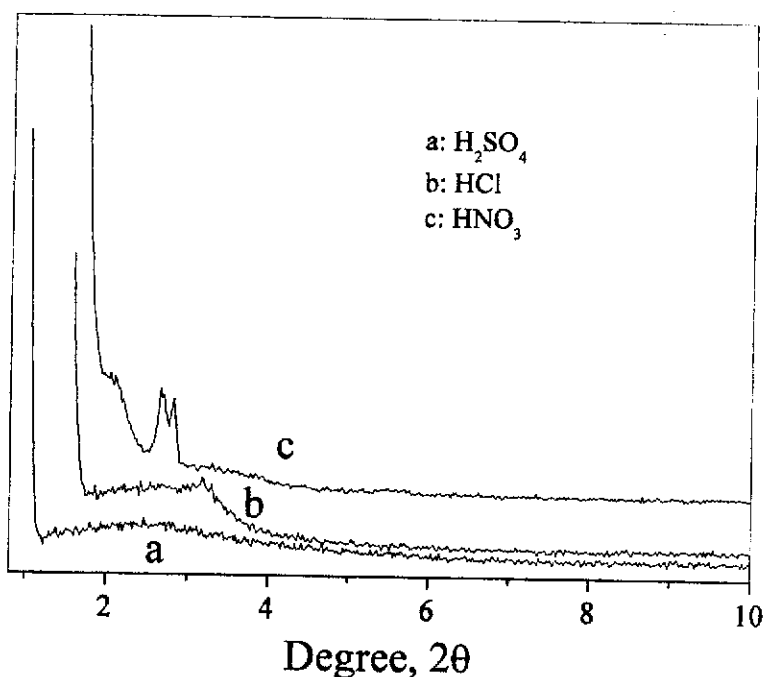


图 5-5: 合成原粉小角 XRD 谱图, (a) H_2SO_4 , (b) HCl , (c) HNO_3 。

Fig. 5-5: Powder XRD pattern for calcined mesoporous silica synthesized under static (a) HCl , (b) H_2SO_4 and (c) HNO_3 conditions.

5.3.4 反应机理

从图 5-1、5-2 以及 5-3 介孔材料的 SEM 图片可以看出采用不同酸得到的介孔二氧化硅表面的粗糙程度不同。本工作在三种不同酸条件下制备的介孔二氧化硅表面的光滑度顺序为硫酸>盐酸>硝酸。

由于聚乙烯醇可以视为中性表面活性剂, 所以本工作中介孔二氧化硅的介孔结构是由阳离子和中性表面活性剂为模板形成的。酸性条件下介孔分子筛的合成机理研究的较少, Huo 等认为, 强酸介质中进行组装的主要驱动力是静电作用^[13]。阳离子表面活性剂 (S^+)

与酸性介质中带电荷的硅物种 (I^+ , 如 $RR_1R_2Si(OH_2)^+$) 以酸根负离子 (X^-) 作为中介而相互联系。机理如下：在 HX 浓溶液中，阳离子表面活性剂的亲水基团被 X^- 包围，形成 S^+X^- 双电层，且在带负电荷的表层中存在过量的 X^- 离子，这些 X^- 吸引溶液中带正电荷的低聚态硅物种沿模板剂排列，形成三电层。无机物种与表面活性剂之间的直接作用和联系不是碱性合成中静电作用，而是 X^- 与质子化的硅羟基间的氢键等弱相互作用。但如果采用非离子聚氧乙烯类表面活性剂 (N^0) 为模板剂时，在中性条件下，介孔二氧化硅可以通过 N^0I^0 模板途径合成，中性的 I^0 在柔软蠕虫状胶束上通过氢键相互作用，最后形成无序介孔结构^[4]。由此推论，非离子表面活性剂在强酸条件下， N^0 可以通过氢键与 I^+ 形成 N^0I^+ 模板途径。因此我们提出本工作中介孔二氧化硅的合成机理为无序生长机理。在静止情况下，采用阳离子表面活性剂为模板所得到的介孔二氧化硅一般为具有粗糙表面形貌的不规则物，由表面活性剂—硅酸酯胶束在六方柱状表面活性剂—硅酸盐前驱体上有序生长而成。但随着非离子表面活性剂的加入，无序的介孔结构就会逐步取代有序的、六方结构，因为采用非离子表面活性剂的介孔生长是无序的、团聚过程，而不是有序生长过程。六方有序性结构越来

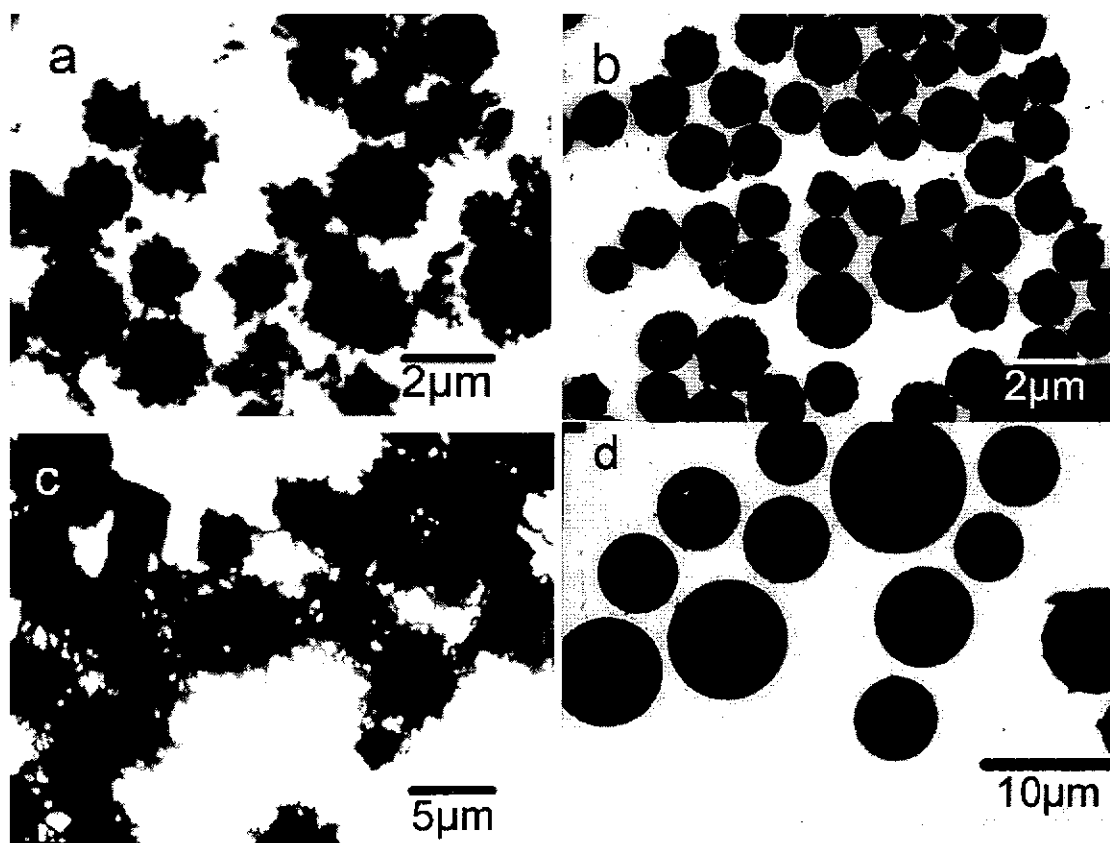


图 5-6: 盐酸、硫酸条件下不同反应阶段形成的介孔二氧化硅 TEM 照片。(a) HCl, 6h; (b) HCl, 12h; (c) H_2SO_4 , 6h; (d) H_2SO_4 , 12h。

Fig. 5-6: TEM micrographs of mesoporous silica aged under static HCl (a, b) and H_2SO_4 condition for (a, c) 6 and (b, d) 12h.

越少,而蠕虫状胶束增多,从而产生更多的无序结构,而由于蠕虫状胶束是柔软的,所以可以和阳离子表面活性剂-硅酸酯胶束相互缠绕,形成球形颗粒。当非离子表面活性剂的量足够高时,得到的介孔二氧化硅几乎全为球颗粒。阳离子表面活性剂同时可通过静电斥力防止球形颗粒团聚,因此非离子表面活性剂浓度太高会使团聚现象加重不利于分散球形颗粒的形成。

为证明我们所提出的合成机理,我们用 TEM 跟踪不同反应时间介孔二氧化硅球的形成(以 SC, SS 两样品为例)。图 5-6 为盐酸和硫酸条件下介孔二氧化硅不同反应时间的 TEM 照片。反应进行到一半时取样得到的 TEM 照片见图 5-6a, 5-6c, 由此可以看出介孔二氧化硅球是由表面活性剂与硅酸根形成的胶束相互作用缠绕而成,颗粒的表面还有未反应的棒状或蠕虫状胶束(由表面活性剂和硅酸根形成的初级粒子或亚单元)。图 5-7 为硫酸条件下静置 7 小时后材料的 SEM 照片,由图可以看出,已经有一些光滑的球完全形成,但仍有一些球的表面存在毛绒绒状物。另外,图 5-6a, 5-6c 比较可以看出,在相同的反应时间内,盐酸条件比硫酸条件成球速率快的多。

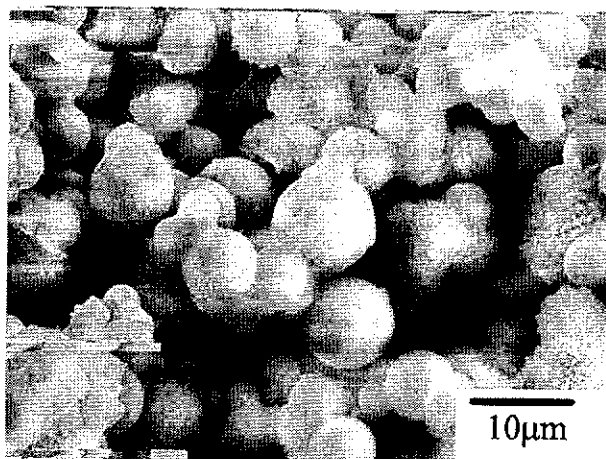


图 5-7: 硫酸条件下 TEOS 滴加完 7 小时后介孔二氧化硅 SEM 照片。

Fig. 5-7: SEM image of mesoporous silica 7 h after the addition of TEOS.

5.3.5 酸对介孔二氧化硅表面形貌以及介相结构的影响

不同酸对介孔二氧化硅表面形貌的影响主要取决于硅酸酯的缩合速率。由 TEM 和 SEM 图可以看出, SC, SS 和 SN 三个样品中, SS 颗粒的表面最为光滑, SC 次之, SN 最粗糙。在酸性条件下,带正电荷的硅酸根离子不能直接与阳离子表面活性剂直接作用。为了保证电荷平衡,在硅酸根和表面活性剂的界面处必须存在酸根负离子桥。根据 Mou 等提出的动态模型,酸根负离子与硅酸根和表面活性剂的结合能力进一步影响带正电荷硅酸根的缩合能力,它们的顺序符合 Hofmeister 序列: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ [15]。即 NO_3^- 与硅酸根和表面活性剂的结合能力最强, SO_4^{2-} 与硅酸根和表面活性剂的结合能力最弱。因此, HNO_3 条件下硅酸酯的水解和缩合速率最高, HCl , H_2SO_4 依次降低。换言之,硅酸根离子与模板剂结合形成的初级粒子(亚单元)在硝酸条件下缩合速率最快,盐酸次之,硫酸最慢。这也可以由实验现象和图 5-6 证明。同时,由于硝酸条件下 NO_3^- 离子与表面活性剂形成的胶束最长,

因而在颗粒的形成速率很高的情况下颗粒的表面最为粗糙，而硫酸条件下，由于 SO_4^{2-} 离子与表面活性剂形成的胶束最短，在缩合速率相对较慢的情况下生成颗粒的表面最光滑。盐酸条件下介于两者之间。

不同酸对介孔二氧化硅的介相结构的影响可以用表面活性剂的堆积参数 g 来说明， $g = V/la$ ，其中， V 是表面活性剂链的体积， a 是疏水/亲水界面面积， l 是表面活性剂链的长度^[10]。酸根离子在表面活性剂溶液中会或多或少发生水化。一般来说，水化程度越低，离子半径越小，与表面活性剂靠的越近，结合能力就越强。小半径的阴离子可以部分降低带正电荷端基的表面活性剂之间的静电斥力并降低表面活性剂的有效面积 a ，从而 g 值升高。离子半径按以下顺序降低： $1/2\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ^[16]。所以在采用单一阳离子表面活性剂时，硝酸条件下 g 值较高，有利于形成立方介相结构。而硫酸条件下 g 值相对较小有利于形成六方介相结构。但是，由于体系采用混合模板剂，非离子表面活性剂形成的是柔软蠕虫状胶束，所以硝酸条件下形成的立方介相结构不完整，部分立方介相结构的形成是由缩合速率很快导致部分内部结构来不及调整所造成的。硫酸条件下由于缩合速率相对较慢，在材料形成过程中内部结构可以充分调整，整个材料介相结构长程无序只表现出一较宽的衍射峰。

5.4 不同合成条件对介孔二氧化硅形貌的影响

以上我们在室温条件下采用混合模板剂合成了球形介孔二氧化硅。通过不同酸的使用，改变了 TEOS 的水解缩合速率，可得到具有粗糙和光滑表面形貌的二氧化硅球。而且不同酸的采用对有效表面活性剂堆积参数 g 有影响，从而介相结构也发生一定的变化。根据 TEM 观察球的生长，提出了介孔二氧化硅的混合模板机理。另外，改变合成条件会对介孔二氧化硅的形貌产生一定的影响。

1. 硫酸条件下

在碱性条件下合成介孔二氧化硅时，添加乙醇有利于球形介孔二氧化硅的形成。但在酸性条件下，特别是本实验体系中添加一定量的乙醇也会有助于形成表面光滑、形貌较好的球形介孔二氧化硅颗粒，如图 5-8 所示。

2. 盐酸条件下

在盐酸条件下，与图 5-1 介孔二氧化硅所用 TEOS 的量相比，降低 TEOS 的量会使得介孔二氧化硅的形貌遭到破坏，如图 5-9 所示。

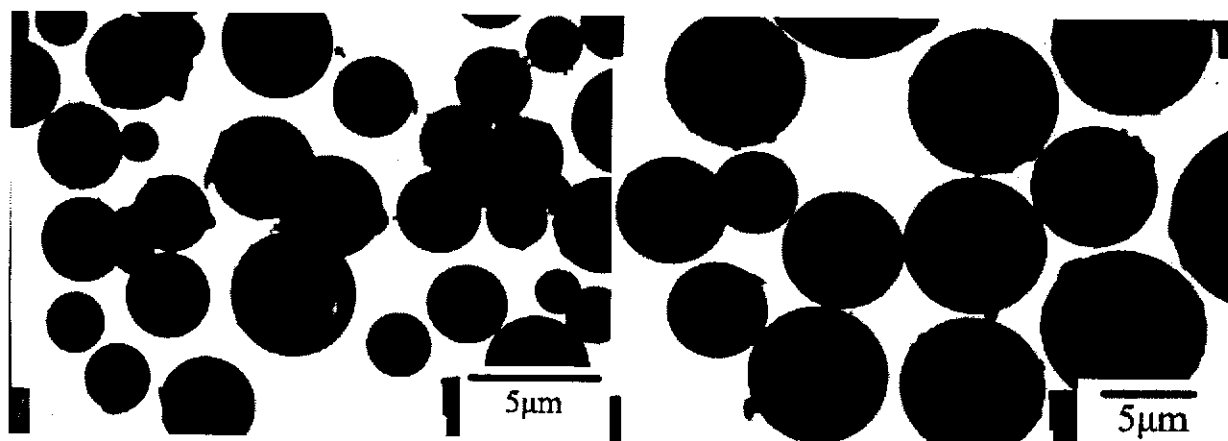


图 5-8: 体系添加乙醇后得到的介孔二氧化硅的 TEM 照片。

Fig. 5-8: TEM images of mesoporous silica during the existing of ethanol.

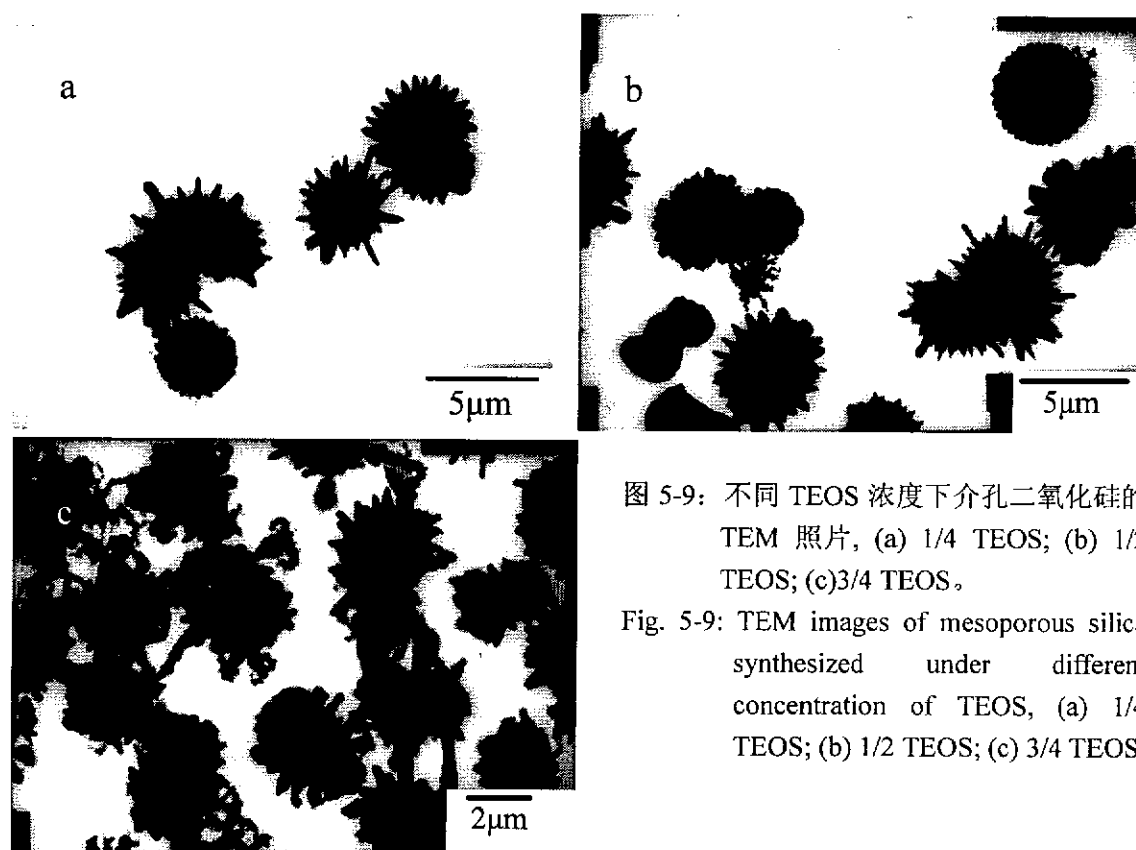


图 5-9: 不同 TEOS 浓度下介孔二氧化硅的 TEM 照片, (a) 1/4 TEOS; (b) 1/2 TEOS; (c) 3/4 TEOS。

Fig. 5-9: TEM images of mesoporous silica synthesized under different concentration of TEOS, (a) 1/4 TEOS; (b) 1/2 TEOS; (c) 3/4 TEOS.

3. 硝酸条件下

图 5-10 为不同硝酸酸度条件下得到的介孔二氧化硅的 SEM 照片。在酸性较弱的情况下得到的介孔二氧化硅的表面为毛绒绒状, 只有部分成球, 光滑的球很少。在酸性较强的条件下得到的介孔二氧化硅的成球性较好, 存在着少量的光滑球, 大多数仍为具有极粗糙表面的介孔二氧化硅颗粒。

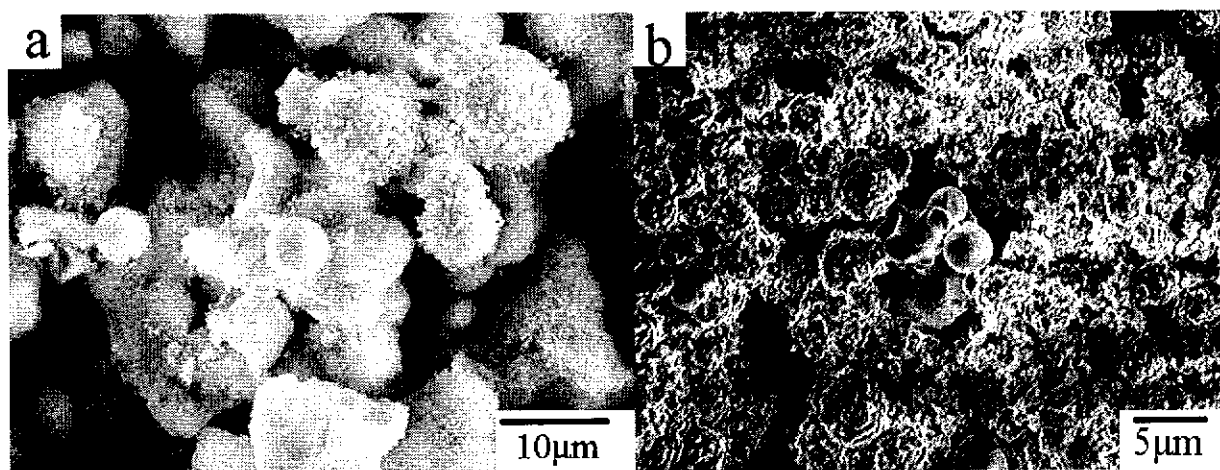


图 5-10: 不同酸度条件下得到的介孔二氧化硅的 SEM 照片。

Fig.5-10: SEM images of mesoporous silica synthesized under different acidity.

小结

1. 在不同的酸性条件下合成了微米级的介孔二氧化硅球。
2. 不同酸性条件下得到的介孔二氧化硅球具有不同的表面形貌, 由 $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{SO}_4$ 介孔二氧化硅表面形貌的变化趋势为很粗糙—粗糙—光滑。
3. 不同的酸对介孔二氧化硅材料的介相结构有一定的影响。
4. 提出了无序生长机理来解释介孔二氧化硅球的形成。
5. 利用表面堆积参数 g 以及正硅酸乙酯的水解缩合速率解释了介孔二氧化硅不同表面形貌的形成原因。
6. 合成条件的变化对介孔二氧化硅材料的形貌有着一定的影响。

参考文献

1. Wei, Y.; Jin, D.; Ding, T.; Shih, W. H.; Liu, X.; Cheng, S. Z. D.; Fu, Q. *Adv. Mater.* 1998, 3(4): 313-316.
2. Wei, Y.; Xu, J.; Dong, H.; Dong, J. H.; Qiu, K. Y.; Jansen-Varnum S A. *Chem. Mater.* 1999, 11: 2023-2029.
3. Pang J. B.; Qiu K. Y.; Wei Y.; Lei X. J.; Liu Z. F. *Chem. Commun.* 2000: 477-478.
4. Zheng, J. Y.; Pang, J. B.; Qiu, K. Y.; Wei, Y. *J. Inorg. Organometallic Polymers* 2000, 10(3), 103-113.
5. Pang, J. B.; Qiu, K. Y.; Xu, J.; Wei, Y.; Chen, J. *J. Inorg. Organometallic Polymers*, 2000, 10(1): 39-49.
6. Pang, J. B.; Qiu, K. Y.; Wei, Y. *Chinese J. Chem.*, 2000, 18(5): 693-697.
7. Pang, J. B.; Qiu, K. Y.; Wei, Y. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000, 40: 299-304.

8. Pang, J. B.; Qiu, K. Y.; Wei, Y. *Chem. Mater.* 2001, 14, 2361-2365.
9. Lee, J. S.; Joo, S. H.; Ryoo, R. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124: 1156-1157.
10. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* 1996, 8: 1147-1160
11. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603-619.
12. Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavania, T. J. *Science* 1995, 269, 1242-1245.
13. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Nature* 1994, 368, 317-321.
14. Yang, H.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Nature* 1997, 386, 692-695.
15. Lin, H. P.; Mou, C. Y. *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 927-935.
16. Ray, A.; Nemethy, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 6787-6793.

6 含金属纳米颗粒的介孔二氧化硅复合体的初步研究

6.1 引言

介孔复合体 (mesoporous composite) 是将纳米尺度的金属或非金属超微粒 (或分子) 用物理或化学的方法引入到介孔固体的孔 (或笼) 内复合而成的固体, 是纳米颗粒和介孔固体二者的组装体系或联合体, 其中的颗粒彼此互不接触, 呈高度分散, 故介孔复合体将兼有纳米颗粒和介孔固体的某些独特性质。又因介孔固体中的孔是开放的, 互相连通并与环境接触, 孔内的复合颗粒也与大气接触, 因此, 除了颗粒与孔壁间的相互作用外, 还不可避免的存在颗粒与环境间的相互作用, 尤其是金属颗粒, 从而使介孔复合体具有纳米颗粒、介孔固体所不具备的, 更使对应的体相材料所不具备的一系列特殊性能。

自1992年^[1,2]起, 人们对于介孔材料的制备已经有了比较深入的了解, 通过使用不同的有机物质或控制不同的实验条件能够获得所需要的不同类型的介孔材料。目前介孔材料的发展已经逐步转变到材料的应用方面。介孔材料的纳米组装科学、催化应用以及分离应用等方面仅仅处于起步阶段。尤其是纳米组装科学, 由于难度高, 涉及知识面广, 同时又具有新颖的物理性质, 是一个非常具有挑战和发展前途的方向。我们选择了介孔材料在光学和纳米材料组装上的应用作为科研课题, 同时涉及纳米科学以及介孔材料科学几大热点领域, 具有一定的理论和现实意义。

6.1.1 介孔材料的表面化学性质

介孔材料在结构上具有一系列优点, 在分离、催化及纳米组装等方面具有极大的潜在应用价值, 但是, 由于它们化学反应活性不高等内在的缺点, 大大限制了介孔材料的实际应用范围。为实现介孔材料的潜在应用价值, 提高介孔材料的水热稳定性和化学反应活性成为介孔材料的研究课题之一。为此, 必须首先了解介孔材料的表面化学性质。硅基介孔材料的骨架主要是由无定型 SiO_2 组成的, 因此, 介孔材料的表面化学性质与非晶态的硅胶比较接近, 表面具有相当数量的硅醇键 (Si-OH)。Zhao 等^[3]对此作了较详细的研究, 发现在 FT-IR 吸收谱中, 在 3740 cm^{-1} 附近有自由的硅醇键的共振吸收, 3220 cm^{-1} 附近则有非常宽化的水合硅醇键的强吸收存在。随着脱气温度的升高, 后者的强度越来越低, 而前者的强度越来越强, 这说明了部分水合硅醇键在高温下脱水而转化成自由硅醇键。在经过三甲基氯硅烷处理的 MCM-41 材料的 FT-IR 吸收光谱中, 自由硅醇键的吸收几乎消失, 而在 3700 cm^{-1} 处显示出一弱的吸收, 该处吸收被认为是双羟基硅醇键 (Si-(OH)_2) 中的一个未被硅烷

化的硅醇键。而在 3430 cm^{-1} 附近有一非常宽化的吸收, 仍然起源于水合硅醇键。所以, 介孔二氧化硅材料的表面含有三种硅醇键, 即自由硅醇键、双羟基硅醇键和缔合硅醇键。其中前两者具有高的化学反应活性, 而水合硅醇键则没有化学活性, 不能发生化学反应。 ^{29}Si CP/MAS NMR 实验也证实了上述观点。

6.1.2 介孔材料的化学改性

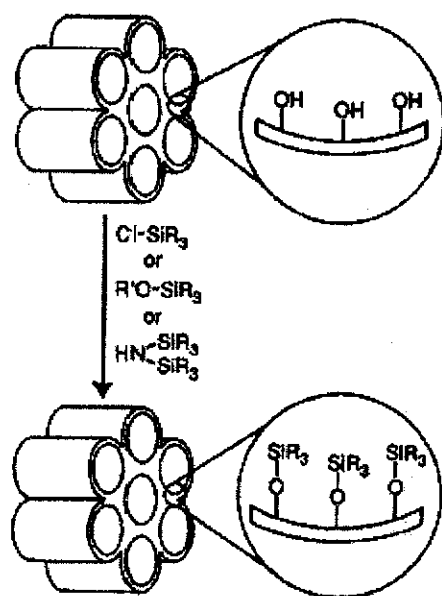


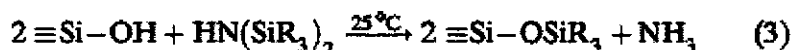
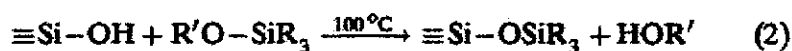
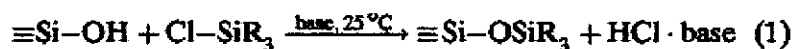
图 6-1: 介孔二氧化硅表面通过链接进行功能化反应。

Fig.6-1: Functionalization of mesoporous silica by grating.

介孔材料的化学改性包括对材料骨架的修饰以及对孔道表面的功能化。通过有意识的对介孔材料的内外表面进行不同的修饰, 可以实现介孔材料在各个领域的潜在应用价值。利用疏水性的物质进行改性, 可以提高介孔二氧化硅材料的水热稳定性, 而且可以改变材料对气体的吸附性能; 利用具有催化性能的物质进行改性, 比如对介孔材料进行离子或金属掺杂, 能够提高材料对特定化学反应的催化活性, 开发介孔材料在催化领域中的应用; 利用具有特定官能团的硅烷偶联剂进行改性, 则能够实现特殊的目的, 如经过巯基表面改性后的介孔材料, 由于巯基与重金属离子具有很强的亲合性, 是一种具有重要应用价值的潜在环境材料^[4]。同样还可以利用这种改性方法, 将介孔材料设计为纳米反应器, 实现了纳米材料在介孔孔道中的合成。

虽然硅羟基的改性有可能会和乙醇等发生酯化反应^[5-7], 有机基团的表面改性最常用的是硅烷化反应。

典型的硅烷化反应如下所示:



硅烷化反应通常发生在自由硅羟基和双硅羟基基团上, 但是缩合硅羟基由于它们之间形成了亲水网络一般很少参与改性^[8]。介孔二氧化硅的原有结构在键接改性后仍然可以保留。

如果希望有机官能团的表面覆盖率比较高的话, 在表面活性剂去除后保留表面硅羟基的数量将变得非常重要。表面活性剂的去除一般通过煅烧或适当的抽取方法去除。煅烧加速了未反应的硅羟基的缩合反应速度, 因此许多表面基团在煅烧过程(400-550 °C)中消失了。但是通过将煅烧后的二氧化硅分散到水中煮沸可以重新得到表面的硅羟基。

6.1.3 含金属纳米颗粒的介孔复合体材料的合成方法

目前, 负载纳米颗粒的介孔复合材料主要应用在三个方面: 催化^[9-11]、磁性材料^[12,13]以及光学材料^[14-16]。对于催化应用来说, 最重要的性质是介孔固体要有互相贯穿的孔结构并且纳米颗粒要在孔内形成。这种颗粒具有巨大的比表面积并在许多催化反应中具有优异的催化性能。然而, 位于孔内的颗粒会导致自身稳定性和性质的改变。对于光学材料来说, 颗粒尺寸、颗粒尺寸分布以及规则的颗粒分布都很重要, 因而有序介孔氧化物是将具有光学性质颗粒引入1D, 2D以及3D结构中的理想主体。对于磁性材料来说, 颗粒尺寸和颗粒尺寸分布是决定磁性性质的最关键的参数。考虑到不同的应用目的, 可选择不同的合成方法。目前, 文献中报道的合成方法主要有以下几种:

(1) 将金属化合物加到溶胶-凝胶混合物中

合成负载纳米颗粒的介孔复合材料的最简单的方法就是将无机化合物(金属盐或醇盐)直接加到溶胶-凝胶混合物中。在这种合成方法中, 改性的金属被引入到介孔材料的基体中(但不一定在孔内), 颗粒的形成通过煅烧得到^[17-20]。一般, 为了避免添加物对介孔氧化物有序性造成负面影响, 金属化合物的负载量很低。

如果复合材料用作磁性方面的用途, 纳米颗粒嵌在介孔材料墙内没有关系, 不会对磁性性质产生影响, 但是颗粒的尺寸分布要窄, 否则颗粒的性质就会发生变化。如果用于光学性质, 颗粒表面与介孔氧化物主体的相互作用会影响性质。决定纳米颗粒表面与介孔固体接触面积的颗粒位置也会很重要。如果用于催化用途, 嵌入二氧化硅或其它介孔氧化物的纳米颗粒会降低纳米颗粒的部分活性, 因为, 颗粒的部分表面会被反应分子所遮蔽。所以与其它方法相比, 此方法对合成用于催化方面的材料有诸多的不利。但是这种方法对合成

改性或掺杂某种离子的介孔氧化物但不进行离子还原来说是很完美的方法^[21,22]。

(2) 注入金属化合物后还原、热处理或其它处理

这种方法一般将制备好的介孔固体直接放入到含有金属化合物的溶液中,然后还原、热分解、UV照射或超声处理含金属化合物的材料^[23-27]。这种途径是合成负载纳米颗粒介孔固体使用最为广泛的方法。金属化合物的引入主要靠毛细管作用力。金属化合物或形成的金属与介孔固体孔道之间没有明显的作用力,颗粒的控制可以通过孔结构得到限制。在这种方法中,浸泡和进一步处理的条件对合成材料的结构至关重要。这里所说的“质量”,应具备以下几个特征:(i)介孔材料的有序性结构保持较好;(ii)在孔内的颗粒分布要均匀;(iii)颗粒尺寸分布要窄以及(iv)颗粒的尺寸与孔直径吻合要好。为了控制纳米颗粒在湿化学方法中的形成,文献报道可采用将干燥好的材料惊醒连续浸泡(四到五次)以保证介孔内完全充满金属前驱体^[28]。这中情况下,前驱体的量可以通过孔尺寸和孔体积进行确定,实验的重复性较好。

(3) 金属化合物与官能化的介孔固体通过化学键相互作用

如果介孔固体的孔道进行官能团化反应以后,将金属种类引入孔内的驱动力就是孔道上官能团与金属化合物的相互作用力。有机官能团可以在溶胶-凝胶反应中使二氧化硅的前驱体带上此官能团^[29],或在后处理中通过不同化合物与硅羟基相互反应得到^[30-32]。如果介孔固体中有机模板的去除在温和条件下进行,则孔壁上的硅羟基几乎可以全部保留以保证二氧化硅孔壁上的官能团化成功进行^[33-35]。

与无机化合物进一步相互作用的官能团,巯基和氨基是最常用的官能团^[36,37]。官能团具有双重作用:(i)与金属化合物作用的键接点以及/或(ii)与生长纳米颗粒的表面相互作用点。

(4) CVD(化学气相沉积法)将金属化合物引入到介孔氧化物中

化学气相沉积法CVD与浸泡法相比可以更好的控制纳米颗粒的生长和颗粒的分散,但是仅限于用于二氧化硅薄膜或二氧化硅颗粒(不包括块体样品)以防止金属颗粒在材料中的不均匀分布^[38-40]。CVD方法的另外一种限制就是为了防止大颗粒或不均匀颗粒的形成,必须使用一些额外的限制条件。例如,此方法不能得到均匀分布Pd颗粒,为了降低负载量和增加金属的表面,需要对孔表面进行化学改性^[39]。这些附件限制可以保证Pd颗粒在二氧化硅孔内均匀分布。

模板剂与过渡金属阳离子进行离子交换

另一种引入无机金属的方法就是利用过渡金属阳离子取代表面活性剂。在这种情况下，金属阳离子 (Mn^{3+} ^[41], $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ^[42], Cd^{2+} ^[43], Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} ^[44]等) 在内孔表面取代阳离子表面活性剂。离子交换反应通常由二价 (或三价) 金属阳离子对单价阳离子 (表面活性剂) 取代产生驱动力，因此熵是决定有效离子交换的参数。这种离子交换的独特性在于金属离子只存在于孔内，外表面可以通过惰性的疏水苯基基团进行屏蔽^[43]。这就保证了金属或金属化合物纳米颗粒只在 (通过与 H_2S 处理后) 孔内形成，如图6-2。

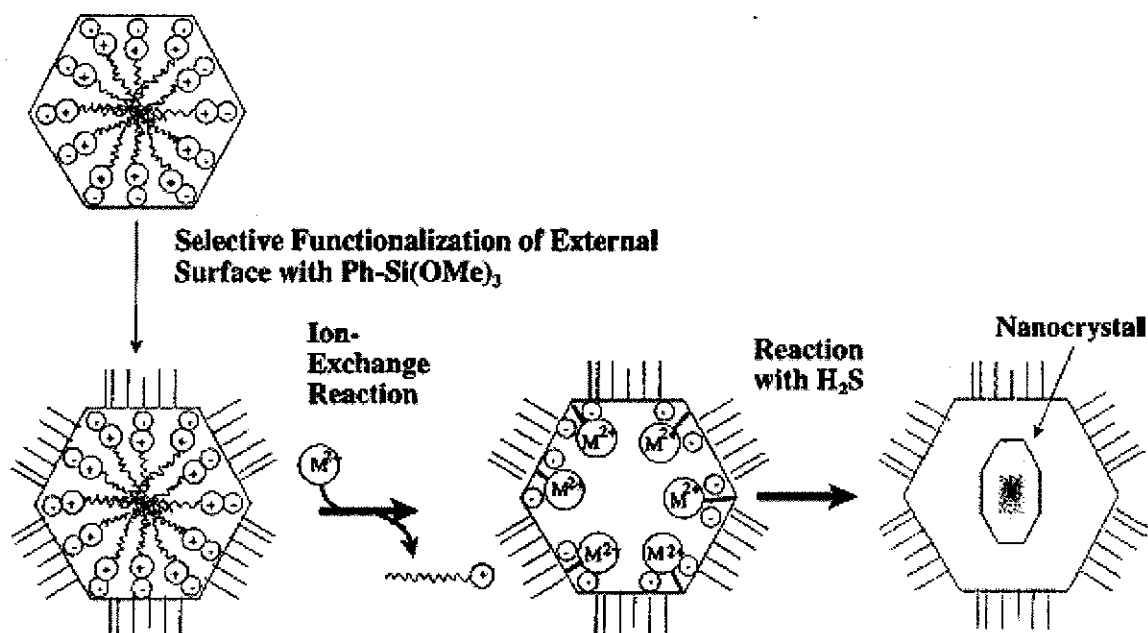


图 6-2: 金属离子进入介孔可空间限制纳米晶的生长示意图

Fig. 6-2: Schematic diagram of transportation of metal ions into a mesopore and space confined growth of nanocrystals.

(6) 将预制的纳米颗粒引入到介孔固体中

预制纳米颗粒的好处在于可以使用很好的方法控制颗粒尺寸和颗粒尺寸分布以及有多种手段来表征颗粒性质。预制好的颗粒可以通过两种途径引入到介孔材料中。一种方法是将合成的颗粒直接加到溶胶-凝胶混合物中^[45]。第二种方法是将CdS或Au (Ag) 颗粒先在反胶束中合成然后引入到巯基改性的介孔二氧化硅MCM-41或MCM-48中^[46-48]。作者在此类实验中可以观察到筛选效应，比如颗粒尺寸有差别^[47]：(i) 只有具有一定尺寸 (小于孔直径) 的颗粒才可以被引入并且 (ii) 颗粒的尺寸越小，越容易进入到介孔的孔道中。

(7) 以含金属的模板剂为模板

这种方法首先在文献中有描述^[49,50]。当金属纳米颗粒位于嵌段共聚物胶束核心或在微凝胶中时，这些聚合物体系可以作为二氧化硅合成中的模板，孔尺寸和金属颗粒生长控制都由模板控制。一般采用的聚合物模板剂有聚氧乙烯-共-聚丁二烯共聚物^[49]、聚乙烯醇

[51]、以及聚丙烯亚胺枝聚物 (DAB-Am-64) [52] 等。但采用这些聚合物往往得到的介孔材料颗粒分布不均匀、介孔有序性不好或孔隙率很低。Han 等 [53] 通过使用环糊精解决了以上存在的问题。因为环糊精在浓溶液中可以自组装成有序结构 [54]。最近, Zhu 等嵌段共聚物聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯 (PEO-PPO-PEO) 为模板合成了负载金属纳米颗粒的复合材料且结构有序性很好 [55]。当用作介孔二氧化硅的模板剂时, 它们可以形成蠕虫状互相贯穿的孔结构。

制备含金属纳米颗粒的介孔材料的方法很多, 根据不同的应用目的, 可以选择不同的合成方法。

6.1.4 课题的提出与设想

以介孔 SiO_2 为载体把粒径为 1~10 nm 的金属粒子分散到多孔的衬底上, 用途比较广泛, 介孔复合体在结构上突出的特点是, 带有介观尺度孔隙的介孔固体为异质组装和填充提供一个三维的有序或无序的空间。由于量子尺寸效应、小尺寸限域效应和截面耦合作用, 使它具有纳米颗粒和介孔固体不具备的特殊性能, 纳米颗粒的某些效应在组装体系中将变得更加显著。金属为导体, 而 SiO_2 为绝缘体, 二者组装起来将是一个全新的研究对象, 这在研究思路、技术上乃至研究内容均又开拓性。根据介孔复合体的结构特点, 可以设想, 在一定的环境气氛中, 孔内金属颗粒表面会产生气相吸附, 从而会引起这种复合体系 (或组装体系) 在诸如光学、电学等方面性能的改变。不同的环境气氛将对应组装体系不同的光、电现象或信号。若胶体变换环境气氛, 由于颗粒表面产生吸附和脱附过程, 可以预期会引起光、电等现象的可逆变化, 即开关效应, 等等。对环境的敏感性正是这种复合体系的一个重要特点。这种组装体系一旦研究成功, 可望用作新型敏感材料, 特别是气敏元件、光开关元件等, 所以在探测、报警、传感等领域有着重要的应用前景。

以前对含金属介孔复合材料的研究主要集中在材料的光学、催化等性质以及纳米金属颗粒在介孔固体中的形成和分布情况, 对介孔材料的宏观形貌的研究较少。具有可控形貌的含金属介孔材料可以拓宽金属/介孔复合材料的应用范围, 使材料具有更好的应用前景。我们选择具有规则形状、长程有序的介孔二氧化硅作为基体, 采用湿化学方法将引入金属纳米颗粒, 所得到的介孔复合材料的宏观形貌上仍具有规整的形貌, 同时研究纳米颗粒在介孔固体中的形成以及所得新型复合体的性质。另外, 将预制好的金属纳米颗粒 (Ag、Au) 添加到介孔二氧化硅的前驱体溶液中, 得到掺杂金属纳米颗粒的介孔复合材料, 且材料具有规整的宏观形貌, 并对复合材料进行了初步的研究。详细内容见后三节。

6.2 湿化学方法制备银/二氧化硅介孔复合材料

由于具有较好的光学性质, Au和Ag纳米颗粒引起了广泛的研究兴趣^[56]。起初, 为了迎合基础和应用研究, 分散溶液中和镶嵌在玻璃或聚合物基体中纳米颗粒的研究较多。但是, 随着介孔固体的研制成功, 金属颗粒分散在介孔固体孔道的研究逐渐增多。分散在介孔固体纳米颗粒不仅和孔壁相接触, 而且因介孔相互连接并且是开放的而具有一定与空气相接的自由表面。这种结构特性由于金属颗粒的化学活性表面将会产生很多纳米颗粒完全埋入的复合体所不具有的新的物理和化学性质^[57-63]。尤其是可以引入具有化学活性的金属颗粒。最近, Chen等将Ag纳米颗粒通过浸泡和热分解方法引入到块体介孔二氧化硅中, 这类复合体的光学吸收随Ag掺杂量的增加而增加^[64]。介孔复合体还有许多奇异的物理特性。美国科学家在介孔二氧化硅与纳米银的组装体系中观察到了高介电效应, 复合体系的介电常数比常规氧化硅提高了10倍左右。我国的科技工作者在高孔隙率的纳米银的复合体系中观察到了很有实用价值的光“开关”效应。这些现象在氧化硅与纯纳米银的机械复合材料中均不出现。

贵金属纳米颗粒, 由于它们显著的物理化学性质, 已经引起了许多领域的广泛关注^[65]。为了得到高性能的材料, 控制颗粒的尺寸和结构变得极为重要。一个重要方法就是在固体基体存在下合成它们。介孔固体, 由于具有相互连接的孔, 大的内表面以及小的孔尺寸, 所以成为理想的负载纳米金属颗粒的基体材料^[66]。在本节实验中我们采用第三章的合成方法首先制备了具有长程有序结构的介孔二氧化硅材料, 然后对介孔材料进行改性, 填充金属纳米颗粒, 并考察了介孔复合材料的性质。

6.2.1 实验方法

- (i) 介孔二氧化硅的制备: 按第三章在碱性条件下合成长程有序的介孔二氧化硅。
- (ii) 去除表面活性剂: 采用温和方法去除模板剂以保持内外表面的硅羟基量^[34,35, 67]。
- (iii) 介孔二氧化硅的改性: a: 介孔二氧化硅外表面的改性: 改性目的是惰化介孔二氧化硅外表面的硅羟基, 以防止这部分硅羟基参与以后和金属化合物的任何反应。将一定量的介孔二氧化硅分散在甲苯中, 超声分散, 加入定量的苯基硅烷, 充分反应 8 h, 离心, 洗涤, 干燥。b: 介孔二氧化硅内表面的改性: 在介孔二氧化硅的孔壁上进行官能团化反应, 键接上易于金属离子相互作用的基团。将外表面改性后的介孔二氧化硅分散在甲苯溶液中, 加入适量的氨丙基硅烷, 充分反应后, 离心, 洗涤, 干燥。
- (iv) 银离子/介孔二氧化硅复合体: 采用湿化学方法将改性好的介孔二氧化硅浸泡到含有

银离子的溶液中, 足够长的时间后, 离心, 洗涤。

(v) 银/二氧化硅介孔复合体: 将从得到的银离子/介孔二氧化硅复合材料分散到水溶液中, 用水合肼进行还原, 得到含银的介孔复合材料。

6.2.2 结果与表征

6.2.2.1 FT-IR

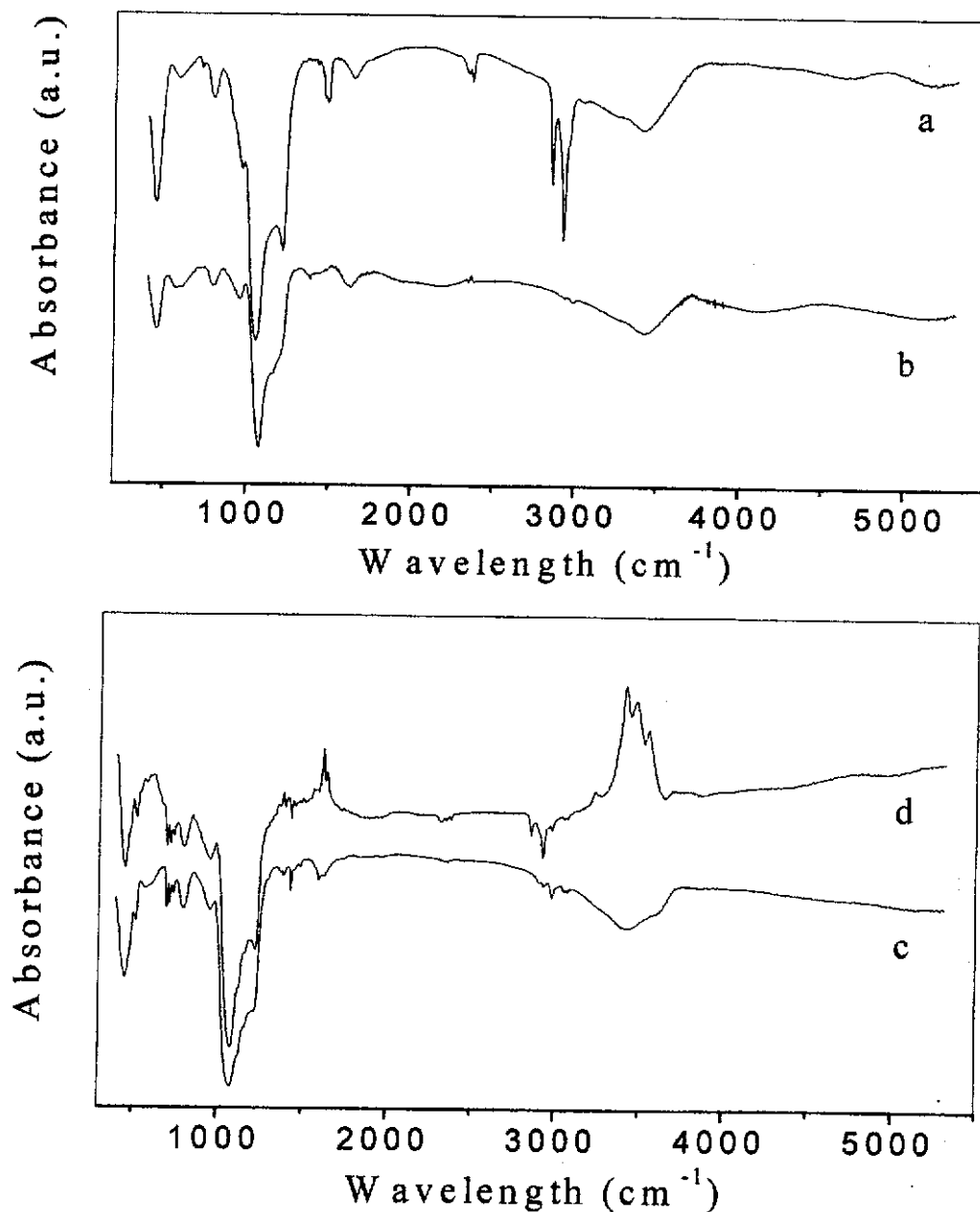


图 6-3: 不同阶段的介孔二氧化硅的 FT-IR 红外光谱。a: 合成的介孔二氧化硅; b: 去除模板剂后的介孔二氧化硅; c, d: 分别为外表面和内表面改性的介孔二氧化硅。

Fig. 6-3: FT-IR spectra of mesoporous silica materials at different stages.

图 6-3 为介孔二氧化硅和改性不同阶段的 FT-IR 光谱图。图 6-3a 为合成的介孔二氧化

硅的红外谱图，从图中可以看出，在 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 分别为模板剂的 CH_3 和 CH_2 的非对称伸缩振动 (ν_{as}) 和对称伸缩振动 (ν_{s})， 3420 cm^{-1} 为介孔二氧化硅水合硅醇键和硅醇键的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰。 1100 cm^{-1} 应该为硅羟基的 $-\text{OH}$ 伸缩振动以及 Si-O-Si 的伸缩振动。图 6-3b 为去除表面活性剂后的介孔二氧化硅的红外谱图，与图 6-3a 相比，模板剂的 CH_3 和 CH_2 的非对称伸缩振动 (ν_{as}) 和对称伸缩振动 (ν_{s}) 完全消失，但介孔二氧化硅的硅羟基峰几乎没有明显的变化，说明硅羟基峰几乎全部保留下来了。 $\text{Ph}_2\text{Cl}_2\text{Si}$ 改性后的介孔二氧化硅的红外谱图 (图 6-3c) 没有明显的变化，这有可能是由于外表面的硅羟基含量比较少所造成的。经 APS 改性后的介孔二氧化硅在红外谱图上表现为硅羟基的振动峰消失，但在 2920 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 出现了氨基中的 CH_2 的称伸缩振动 (ν_{as}) 和对称伸缩振动 (ν_{s})，说明 APS 与介孔二氧化硅发生发应。

与采用煅烧方法去除表面活性剂后得到的介孔二氧化硅的 FT-IR 谱图 (见图 6-4) 相比，可以发现，经煅烧后，介孔二氧化硅表面的硅羟基很弱，说明表面的硅羟基峰含量很少，原来的硅羟基在煅烧过程中可能会进一步发生缩合。

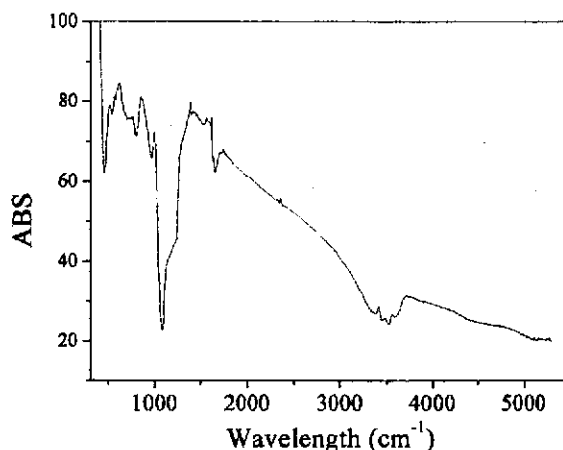


图 6-4: 煅烧后的介孔二氧化硅的 FT-IR 红外光谱。
Fig. 6-4: FT-IR spectra of the calcined mesoporous silica.

6.2.2.2 XRD 分析

图 6-5 是样品的 X 射线衍射图，可以看到比较明显的立方银相 (PDF: 4-783) 的衍射峰，但是衍射峰形状不是十分尖锐，说明介孔二氧化硅内引入的银，但主要是由无定型态或是晶粒比较小的银晶组成。在 2θ 角为 22° 处存在一个非常弱的特征衍射峰，表明所得的介孔二氧化硅材料具有无定形的结构。

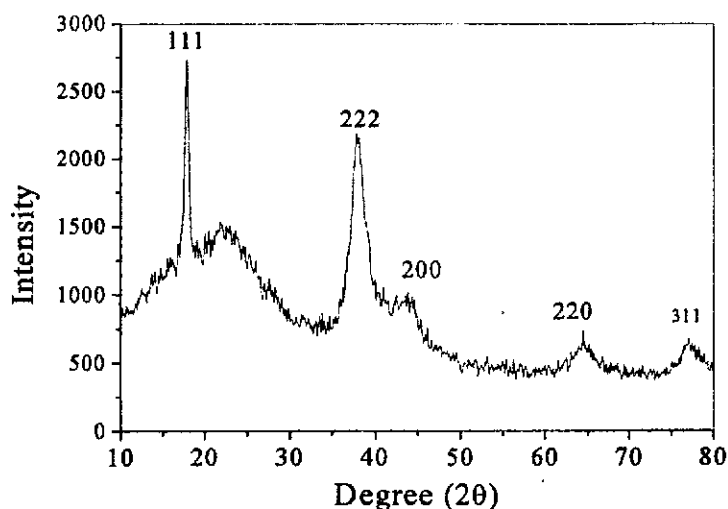


图 6-5: Ag/介孔复合体的 XRD 衍射图。
Fig. 6-5: XRD patterns of mesoporous composite containing Ag nanoparticles.

6.2.2.3 紫外光谱分析

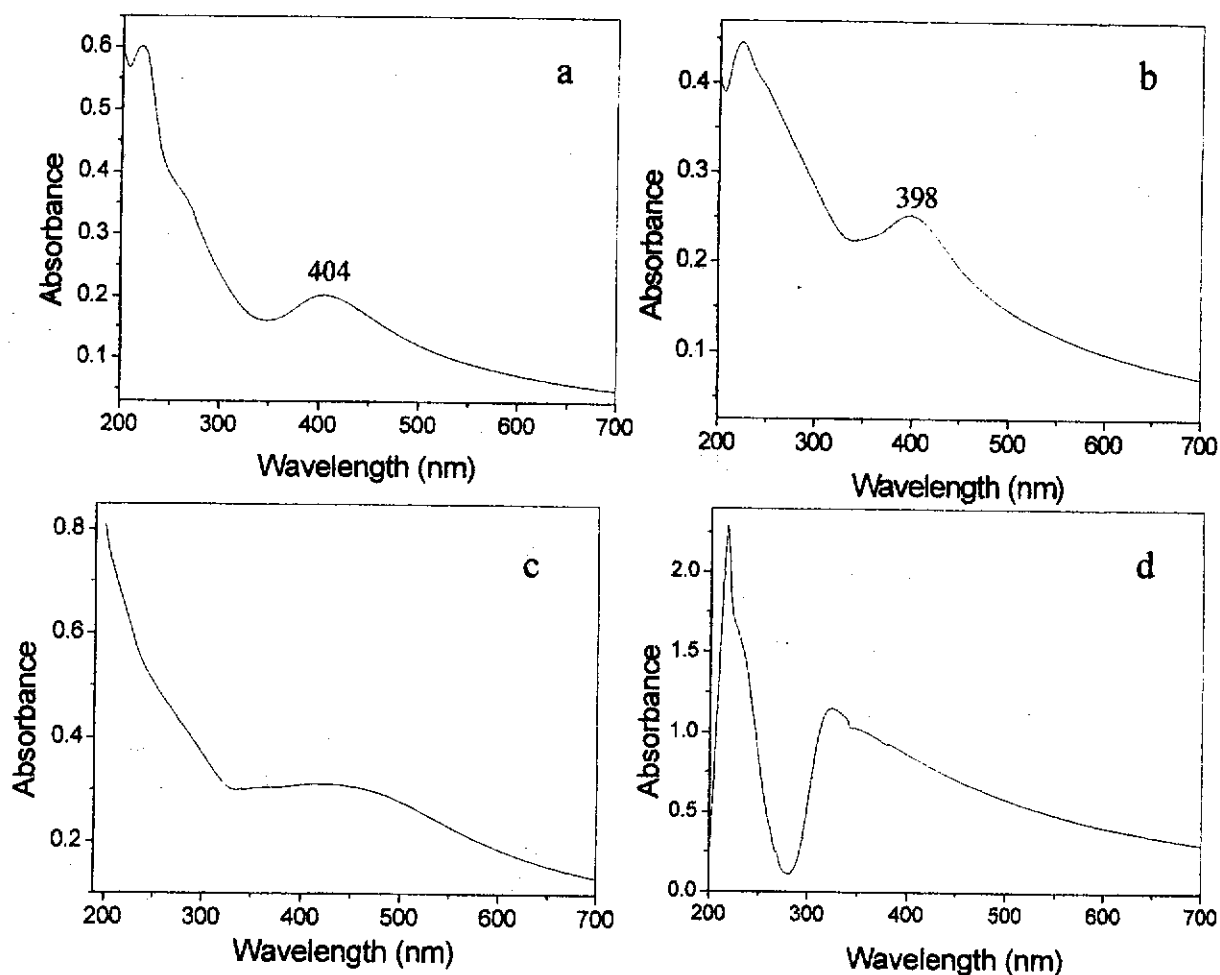


图 6-6: Ag/介孔二氧化硅复合体的 UV 光谱图, (a) 吸附一次; (b) 吸附二次; (c) 吸附三次; (d) 介孔二氧化硅

Fig. 6-6: UV spectra of Ag/mesoporous composites.

图 6-6 是吸附不同次数的介孔复合材料和介孔二氧化硅的紫外光谱图。纳米尺寸的金属簇经常会呈现出自己独特的光学性质^[68]。与未掺杂金属溶胶的介孔二氧化硅的紫外吸收光谱(图 6-6d)相比, 纳米 Ag 颗粒的吸收都很明显。图 6-10a 为吸附一次得到的 Ag/介孔二氧化硅复合体的光学吸收光谱, 在 427 nm 左右有一个明显的纳米颗粒的吸收峰, 这在 Ag-二氧化硅的体系中有较多的报道^[69,70]。吸附两次后得到的紫外吸收光谱(图 6-6b)在 398 nm 处有一明显的吸收峰。但和图 6-10a 相比, 吸收峰的位置发生蓝移, 这说明吸附两次再还原得到的纳米银颗粒的尺寸变小所造成的。吸附三次后得到的介孔复合材料的吸收峰在 450 nm 左右有一较宽的峰, 说明介孔复合材料中 Ag 的颗粒尺寸分布较宽(图 6-6c)。

6.3 将预制好的金属 Ag 纳米颗粒引入到介孔固体中

直接将合成好的纳米颗粒引入到固体基体中由于实际应用和合成具有挑战性逐渐引起了广泛的兴趣。预制纳米颗粒的好处在于可以使用很好的方法控制颗粒尺寸和颗粒尺寸分布以及有多种手段来表征颗粒性质。我们将预制好的金属 Ag 纳米溶胶直接添加到介孔二氧化硅前驱体的混合溶液中，合成了具有规整形貌的复合材料，并对材料的形貌进行了初步的研究。

6.3.1 实验方法

(i) 金属溶胶的制备：采用或没有高分子作为保护剂的情况下，以 NaBH_4 为还原剂，直接还原金属化合物，得到纳米级金属溶胶。

(ii) 含金属纳米颗粒的介孔二氧化硅的制备：将合成的金属溶胶加到含 CTMAB 的氨水溶液中，搅拌半小时后，加入 TEOS，充分反应 4h，离心，洗涤，干燥。

6.3.2 结果与表征

6.3.2.1 粒度分析

不同体系合成的纳米银颗粒的粒度分析图和 TEM 照片如图 6-7 所示。在水体系中没有直接合成得到的 Ag 溶胶的颗粒尺寸在 8-20 nm 之间，分布相对较窄（图 6-7a）。在有高分子存在的情况下，得到的 Ag 溶胶的颗粒尺寸为 4-10 nm，颗粒相对比较均匀（图 6-7b）。

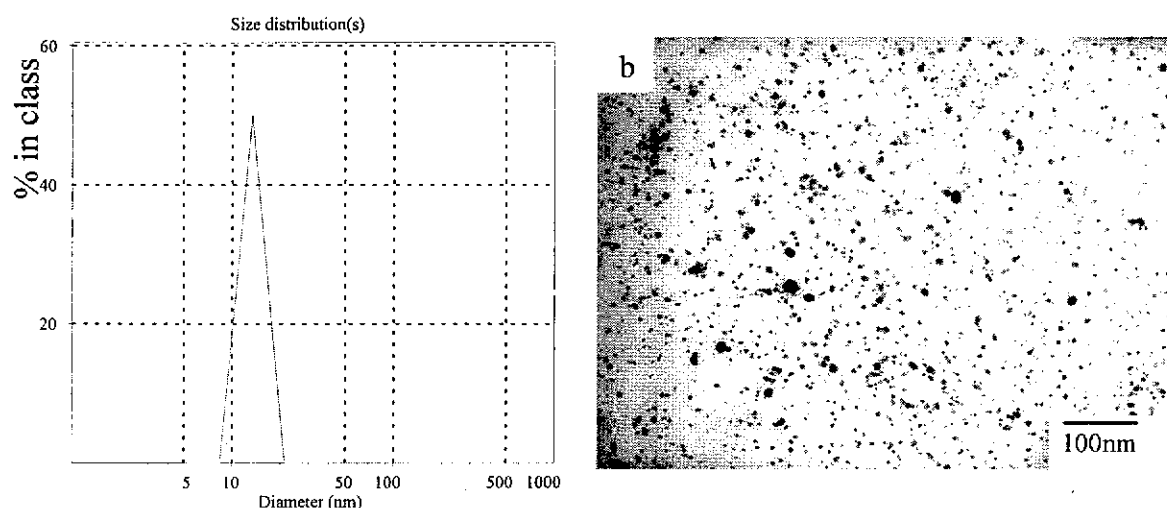


图 6-7：不同体系得到 Ag 溶胶的粒度分布图和 TEM 照片，水体系 (a)，高分子保护 (b)。

Fig.6-7: Size distribution and TEM image of Ag sols prepared in different systems.

6.3.2.2 SEM

不同的银溶胶在相同的反应条件下得到的 Ag/二氧化硅介孔复合材料的宏观形貌很不相同 (如图 6-8 所示)。由水体系 Ag 溶胶得到的介孔二氧化硅的宏观形貌为细的棒状物, 长约为 $3\ \mu\text{m}$, 直径约为 $150\ \text{nm}$, 长径比为 20: 1。而由高分子保护的 Ag 溶胶得到的介孔复合材料的宏观形貌为短粗棒状物, 以及一些小的不规则颗粒, 短棒的长约 $2\ \mu\text{m}$, 直径约为 $1\ \mu\text{m}$, 长径比为 2: 1。两种体系中形成的 Ag/二氧化硅介孔复合材料的形貌的差别有可能是由于体系中含有不同的离子、高分子等造成的。

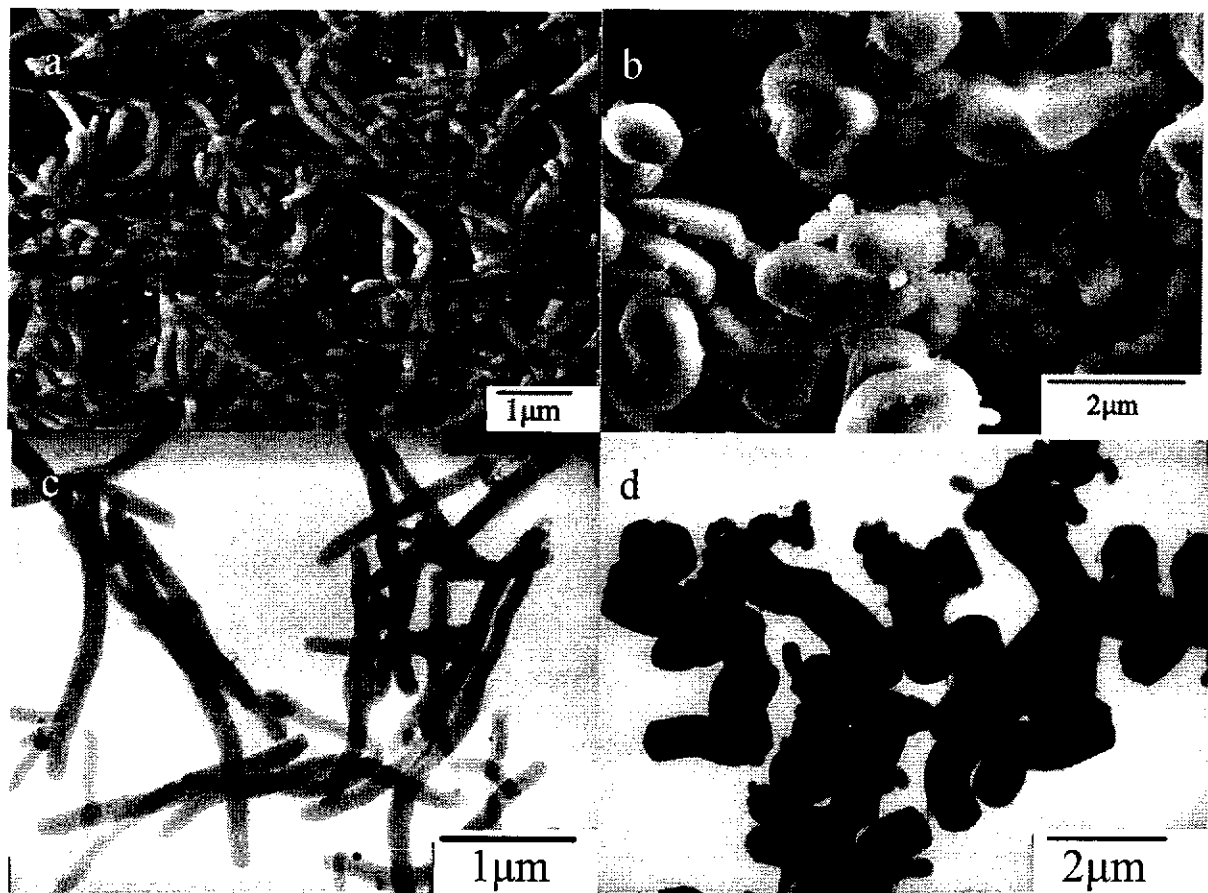


图 6-8: 由水体系以及高分子保护 Ag 溶胶得到的 Ag/二氧化硅介孔复合体的 SEM 和 TEM 图, (a) (c) 水体系中 Ag 溶胶; (b) (d) 高分子保护 Ag 溶胶。

Fig. 6-8: SEM and TEM images of Ag/mesoporous composites synthesized from different Ag sols.

6.3.2.3 XRD

图 6-9 为两种 Ag/二氧化硅介孔复合体的 X 射线衍射图。图 6-9a 可以看到比较明显的立方银相 (PDF: 4-783) 的衍射峰, 但是衍射峰形状不十分尖锐, 说明介孔二氧化硅内引入的银, 但主要是由无定型态或是晶粒比较小的银晶组成。图 6-9b 立方银相的衍射峰很不明显, 这是由合成过程中掺杂银的量太低或金属纳米颗粒的晶粒太小所造成的。两种复合材

料都在 2θ 角为 22° 处存在一个宽的特征衍射峰，表明所得的 Ag/二氧化硅介孔复合材料的二氧化硅的骨架具有无定形的结构。

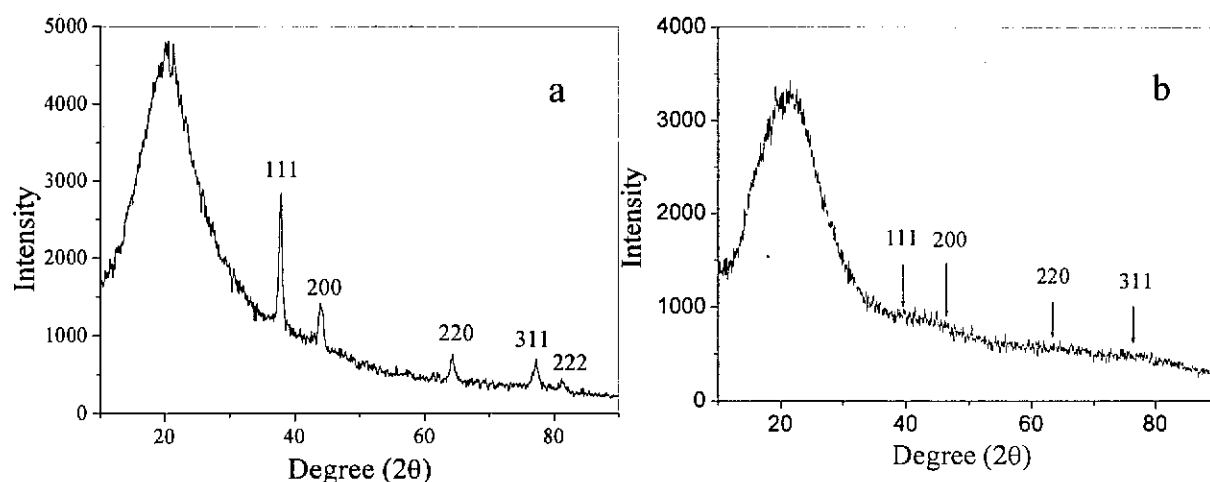


图 6-9: 在水体系(a)以及高分子保护(b)的 Ag 溶胶得到的 Ag/二氧化硅介孔复合体的 XRD 图。

Fig.6-9: XRD patterns of Ag/mesoporous composites prepared from different Ag sols.

6.3.2.4 紫外光谱分析

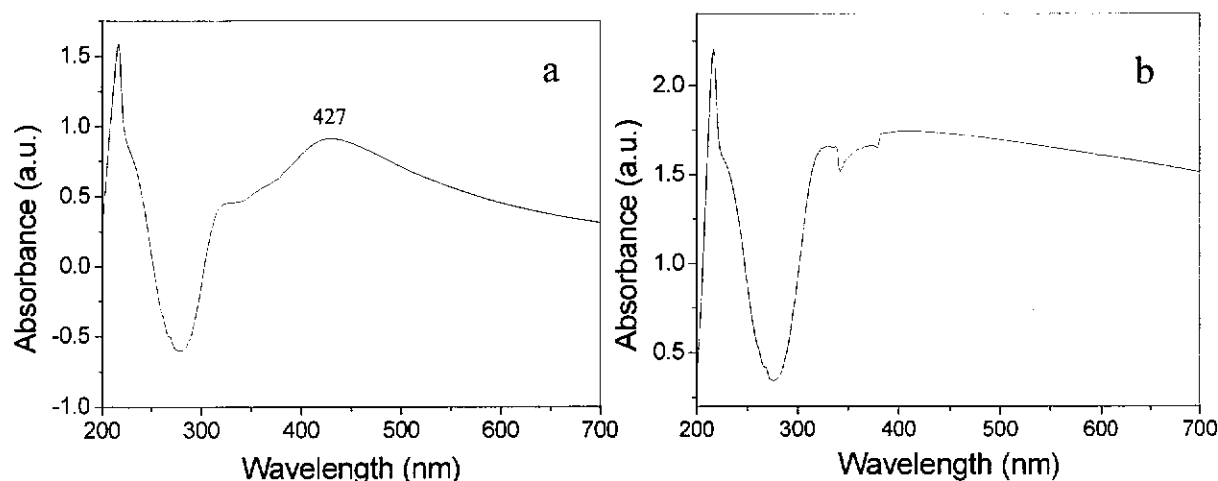


图 6-10: 利用不同 Ag 溶胶合成的 Ag/二氧化硅介孔复合体 UV 图，(a) 无高分子保护；(b) 高分子保护。

Fig.6-10: UV spectra of Ag/mesoporous composites synthesized from different Ag sol.

纳米尺寸的金属簇经常会呈现出自己独特的光学性质^[68]。图6-10为两不同Ag/介孔二氧化硅复合体的光学吸收光谱。图6-10a在427 nm左右有一个明显的纳米颗粒的吸收峰，与第二节中图6-6吸附一次和两次后得到的介孔复合材料相比，Ag纳米颗粒的吸收位置向长波发生偏移，这说明由水体系得到的纳米Ag溶胶的颗粒相对较大，而第二节中湿化学方法得到的Ag纳米颗粒由于介孔二氧化硅介孔孔径的限制造成颗粒的尺寸较小。图6-10b的紫外吸收光谱与未掺杂金属溶胶的介孔二氧化硅的紫外吸收光谱（图6-6d）相比，纳米Ag颗粒的吸收并不明显，这有可能是由于介孔复合体中Ag的含量较低所造成的，这与文献报道的小尺

寸的颗粒会宽化并降低等离子体共振峰的说法一致^[71,72]。

6.4 将预制好的金属 Au 纳米颗粒引入到介孔二氧化硅固体中

我们对将纳米尺寸的贵金属 (Au或Ag) 颗粒分散在介孔材料中非常感兴趣。介孔的孔尺寸在2-50 nm, 介孔可以引入不能进入微孔材料的分子和客体并能为传感和催化提供较高的比表面积。相比宏孔材料, 孔尺寸较小又可限制活性种类 (例如纳米颗粒) 从基体材料中漏泄出来。Haruta等已经证实2-5 nm的Au纳米颗粒室温下在许多催化反应中具有很高的催化活性^[73]。一般高度分散的Au纳米颗粒通过液相方法得到, 然后在通过湿化学注入方法引入到基体材料中^[74,75]。我们将不同尺寸的金溶胶掺杂到介孔二氧化硅的前驱体中, 得到了具有规整宏观形貌的复合材料, 并对材料的性质进行了初步的研究。

6.4.1 实验方法

(i) 金属 Au 溶胶的制备: 在分子存在条件下, 利用还原剂还原金属化合物得到不同尺寸的金溶胶。

(ii) 含金属纳米颗粒的介孔二氧化硅的制备: 将合成的不同尺寸金属 Au 溶胶加到含CTMAB的氨水溶液中, 搅拌半小时后, 加入TEOS, 充分反应4h, 离心, 洗涤, 干燥。

6.4.2 结果与表征

6.4.2.1 TEM 和 SEM

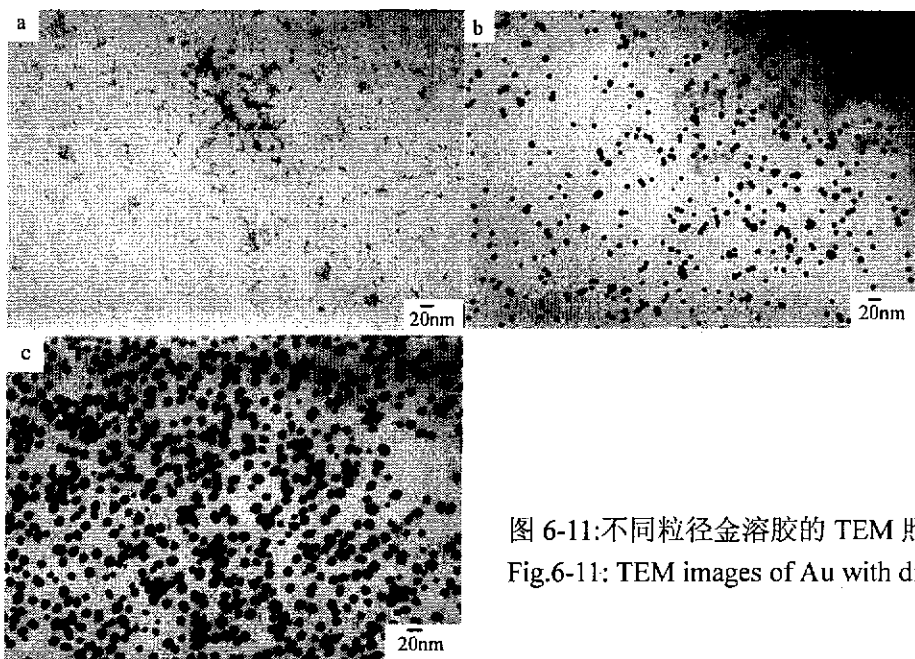


图 6-11: 不同粒径金溶胶的 TEM 照片。

Fig.6-11: TEM images of Au with different sizes.

不同尺寸的金溶胶的 TEM 照片如图 6-11 所示, 所得到的金溶胶的颗粒尺寸分别为 4nm, 9 nm 和 11 nm。在相同的反应条件下得到的 Au/介孔二氧化硅复合体的 SEM 照片如图 6-12 所示。由 4 nm 金溶胶得到的介孔复合体的宏观形貌为大米粒状, 长约 500 nm-1 μ m, 直径约 250 nm-800 nm, 长径比约为 1.1-2: 1 (图 6-12a)。随着金溶胶尺寸的增加, 介孔复合材料的尺寸逐渐降低。由 9 nm 金溶胶得到的介孔复合体为短棒状颗粒, 长约 250 nm-500 nm, 直径约为 80 nm-250 nm, 长径比约为 2-3: 1 (图 6-12b)。由 16 nm 金溶胶得到的介孔复合体材料的棒长约为 250-300 nm, 直径约为 110-170 nm, 长径比约为 2-2.3: 1。随着金属 Au 纳米颗粒的增加, 得到的介孔复合材料的棒长和棒的直径有逐渐降低的趋势。

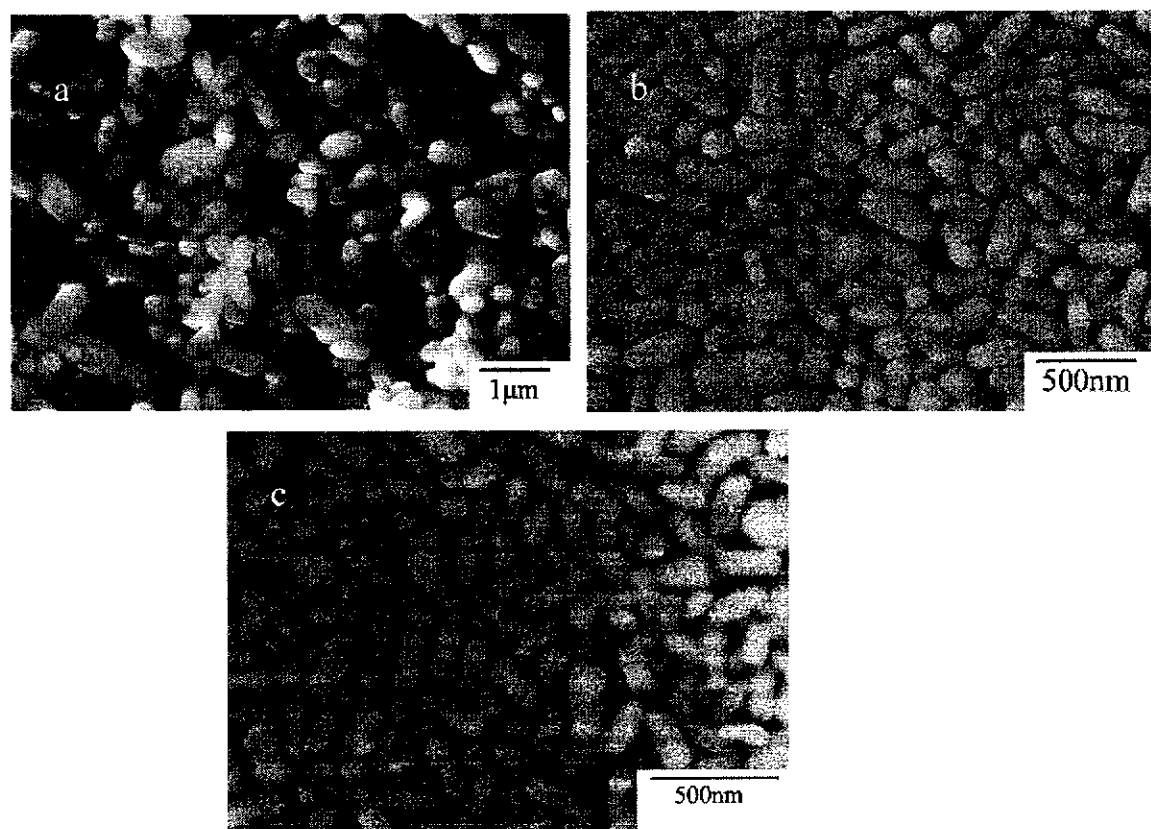


图 6-12: 不同粒径 Au 掺杂的二氧化硅介孔复合体的 SEM 照片, (a) 4nm; (b) 9nm; (c) 16nm。

Fig.6-12: SEM micrographs of mesoporous composites containing different sizes of Au nanoparticles.

6.4.2.2 XRD

图 6-13 为 Au/介孔二氧化硅复合体的 X 射线衍射图。由图可以看出, 含不同粒径的介孔复合体中立方金相的衍射峰都很不明显, 这是由掺杂金的量太低或纳米金颗粒的晶粒太小所造成的。含不同粒径的 Au 颗粒的介孔复合材料均在 2θ 角为 22° 处存在一个非常弱的特征衍射峰, 表明所得的介孔复合材料的二氧化硅骨架具有无定形的结构。

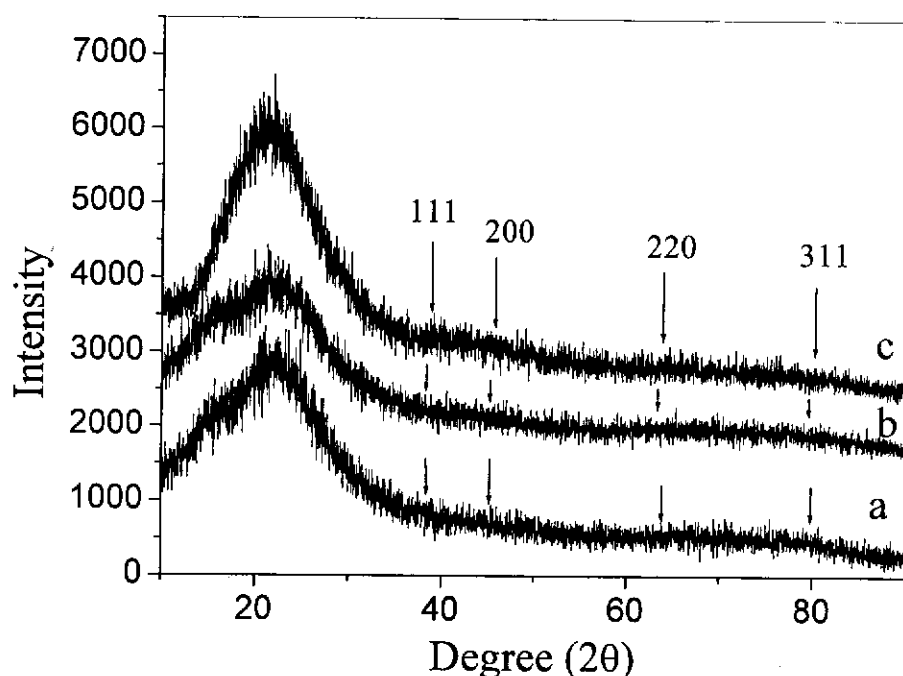


图 6-13: 不同粒径 Au 掺杂的介孔二氧化硅复合体的 SEM 照片, (a) 4nm; (b) 9nm; (c) 16nm。

Fig.6-13: SEM micrographs of mesoporous silica containing different sizes of Au nanoparticles.

6.4.2.3 N₂ 吸附-脱附等温线

图 6-14 为掺杂 4 nm Au 的介孔二氧化硅复合体的 N₂ 等温线和相应的孔尺寸分布图。由 N₂ 等温线得到的介孔复合材料的比表面积为 1613 m²/g, 总的孔体积为 0.9067 cm³/g。由孔尺寸分布图可以看出介孔复合体的孔尺寸分布较窄, 孔直径在 2-3 nm 之间, 所得到的平均孔直径为 2.25 nm, 由 BJH 方程得到的孔尺寸为 2.31 nm, 二者吻合较好。

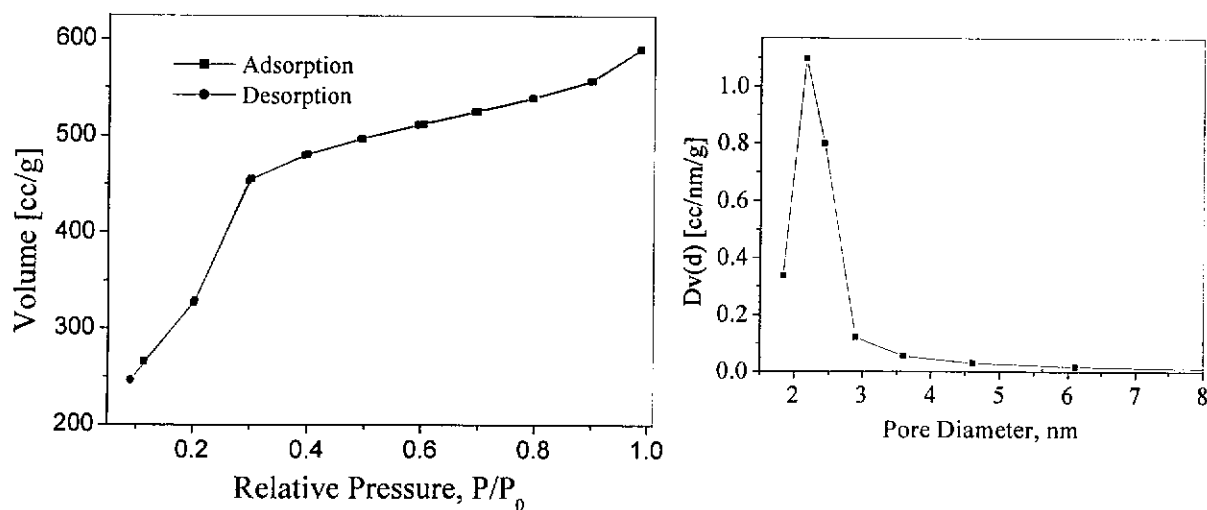


图 6-14: 掺杂 4 nm Au 的介孔二氧化硅复合体的 N₂ 等温线和相应的孔尺寸分布图。

Fig.6-14: N₂ isotherm and the corresponding pore size distribution of mesoporous silica containing 4nm Au nanoparticles.

6.4.2.4 紫外光谱分析

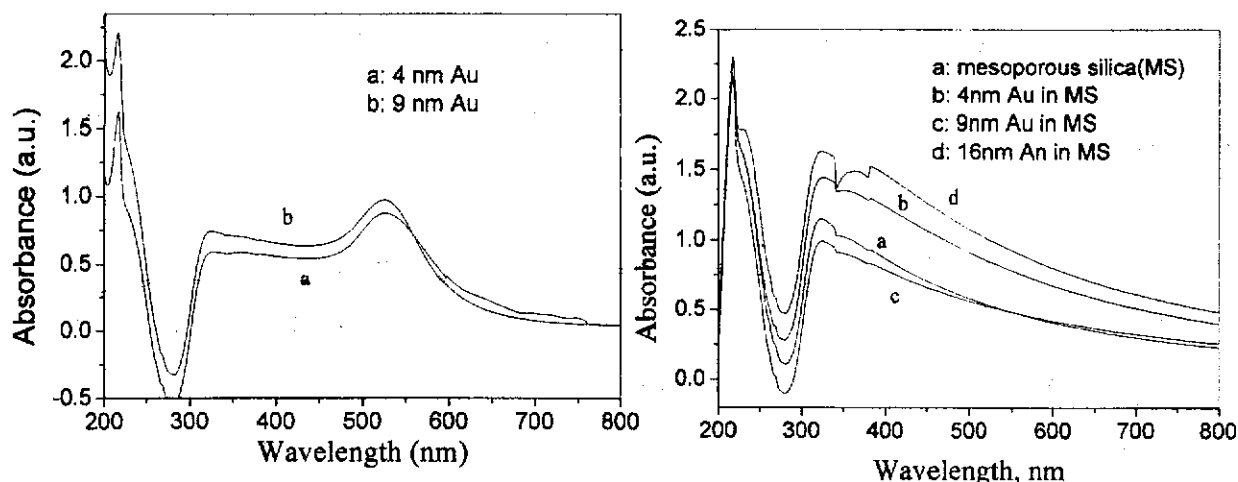


图 6-15: Au 纳米颗粒以及未掺杂和掺杂不同粒径 Au 的二氧化硅介孔复合体的紫外吸收光谱图。

Fig.6-15: UV spectra of Au nanoparticles and mesoporous composites undoped and doped with different sizes of Au nanoparticles.

图6-15为Au纳米颗粒以及不同Au/介孔二氧化硅复合体的光学吸收光谱。由Au纳米颗粒的紫外吸收可以看出,纳米Au在520 nm左右有一特征吸收峰。而掺杂不同粒径Au纳米颗粒的介孔复合材料的紫外吸收光谱与未掺杂金属溶胶的介孔二氧化硅的紫外吸收光谱相比,纳米Au颗粒的吸收并不明显,这有可能是由于介孔复合体中Au的含量较低。

我们对金属/二氧化硅介孔复合体进行了初步的研究,还有很多工作仍待进一步完善如提高金属颗粒在介孔二氧化硅材料中的含量、提高介孔复合材料的介孔结构的长程有序性、进一步完善材料的表征以及寻求材料合适的应用领域等。

小结

1. 采用湿化学方法初步合成了 Ag/二氧化硅介孔复合材料,并对复合材料进行了红外光谱、紫外光谱以及 XRD 的分析和表征。所得到的介孔复合材料在 400 nm 左右具有纳米金属 Ag 颗粒的特征吸收峰,并随着金属 Ag 颗粒的大小和尺寸分布稍有差别。XRD 测试显示复合材料中的 Ag 纳米颗粒为立方相。
2. 将在不同体系中预制好的银溶胶掺杂到介孔二氧化硅中,并对得到的掺杂材料进行了 SEM、TEM、紫外光谱以及 XRD 的分析和表征。两种体系得到的复合材料的性能测试说明银溶胶掺杂量对复合材料的性能研究非常重要。
3. 将预制好的不同尺寸的金溶胶掺杂到介孔二氧化硅中,并对得到的掺杂材料进行了 SEM、TEM、紫外光谱、N₂ 吸附-脱附以及 XRD 的分析和表征。掺杂金溶胶的复合材

料具有规则的宏观形貌,但是由于掺杂量相对较低,所以复合材料的在紫外光谱中的吸收峰并不明显。但是所得复合材料具有较高的比表面积 ($1613 \text{ m}^2/\text{g}$)、较大的孔体积 ($0.9067 \text{ cm}^3/\text{g}$) 以及较窄的介孔尺寸分布 (2-3 nm)。

参考文献

1. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. *Nature* 1992, 359, 710-712.
2. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834-10843.
3. Zhao X. L., Lu G. Q., Whittaker A. K., Miller G. H., Zhu H. Y. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 6525-6531.
4. Feng X., Fryell G. E., Wang L. Q., Kim A. Y., Liu J., Kemmer K. M. *Science* 1997, 276, 942-945.
5. Murata S., Hata H., Kimura T., Sugahara Y., Kuroda K. *Langmuir* 2000, 16 (18), 7106-7108.
6. Kimura T., Kuroda K., Sugahara Y., Kuroda K., *J. Porous Mater.* 1998, 5, 127-132.
7. Yuan X. D., Shen J., Li G. H., Zhou J. L., Kim J. M., Sang-Eon P. *Chem. J. Chinese U.* 2002, 23, 2332-2335.
8. Zhao X. S., Lu G. Q. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 1556-1561.
9. Ying J. Y., Mehert C. P., Wong M. S. *Angew Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 56-77.
10. Morey M. S., Bryan J. D., Schartz S., Stucky G. D. *Chem. Mater.* 2000, 12, 3435-3444.
11. Liu J., Feng X., Fryxel G. E., Wang L.-Q., Kim A. Y., Gong M. *Adv. Mater.* 1998, 10, 161-165.
12. Schnider J. J., Czap N., Hagen J., Engstler J., Ensling J., Gütlich P., Reinoehl U., Bertagnolli H., Luis F., de Jongh L. J., Wark M., Grubert G., Hornyak G. L., Zannoni R. *Chem. Eur. J.* 2000, 6, 4305-4321.
13. Jung J. S., Chae W. S., McIntyre R. A., Seip C. T., Wiley J. B., O'Connor C. J. *Mater. Res. Bull.* 1999, 34, 1353-1360.
14. Moller K., Bein T. *Chem. Mater.* 1998, 10, 2950-2963.
15. Shi H., Zhang L., Cai W. *J. Appl. Phys.* 2000, 87, 1572-1574.
16. Fu G. H., Cai W. P., Gan Y. J., Ha J. H. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 385 (1-2), 15-19.
17. Wu Y., Zhang L., Li G., Jiang C., Huang X., Zhang Y., Song G., Jia J., Zhixiang C. *Mater. Res. Bull.* 2001, 36, 253-263.
18. Mulukutla R. S., Asakura K., Kogure T., Namba S., Iwasawa Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, 2027-2032.

19. Mulukutla R. S., Shido T., Asakura K., Iwasawa Y. *Scripta Mater.* 2001, 44, 1695-1698.
20. Mulukutla R. S., Asakura K., Namba S., Iwasawa Y. *Chem. Commun.* 1998, 1425-1426.
21. Sun T., Ying J. Y. *Nature* 1997, 389, 704-706.
22. Ying J. Y., Mehert C. P., Wong M. S. *Angew Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 56-77.
23. Plyuto Y., Berquer J. M., Jacquiod C., Ricolleau C. *Chem. Commun.* 1999, 1653-1654.
24. Fröba M., Köhn R., Bouffaud G. *Chem. Mater.* 1999, 11, 2858-2865.
25. Weiping C., Lide Z. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997, 9, 7257-7267.
26. Chen W., Cai W., Zhang L., Wang G., Zhang L. *J. Colloid. Interface Sci.* 2001, 238, 291-295.
27. Kan C. X., Cai W. P., Fu G. H., Li C. C., Zhang L. D. *Appl. Phys. A-Mater.* 2004, 78 (8), 1187-1191.
28. Besson S., Gacoin T., Ricolleau C., Jacquiod C., Boilot J. P. *Nano. Lett.* 2002, 409-414.
29. Moller K., Bein T. *Chem. Mater.* 1998, 10, 2950-2963.
30. Zhang W. H., Shi J. L., Wang L. Z., Yan D. S. *Chem. Mater.* 2000, 12, 1408-1413.
31. Lebeau B., Fowler C. E., Mann S., Farcet C., Charleux B., Sanchez C. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 2105.
32. Zhang L., Sun T., Ying J. Y. *Chem. Commun.* 1999, 1103-1104.
33. Hua Z. L., Shi J. L., Wang L., Zhang W. H. *J. Non-Cryst. Solids* 2001, 292, 177-183.
34. Antochshuk V., Jaroniec M. *Chem. Commun.* 1999, 2373-2374.
35. Tanev P. T., Pinnavaia T. J. *Chem. Mater.* 1996, 8, 2068-2079.
36. Wellmann H., Rathousky J., Wark M., Zukal A., Schulz-Ekloff G. *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 44/45, 419-425.
37. Guari Y., Thieuleux C., Mehdi A., Reye C., Corriu R. J. P., Gomez-Gallardo S., Phillipot K., Chaudret B., Dutartre R. *Chem. Commun.* 2001, 1374-1375.
38. Dag O., Ozin G. A., Yang H., Reber C., Bussiere G. *Adv. Mater.* 1999, 11, 474-480.
39. Mehnert C. P., Weaver D. W., Ying J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12289-12296.
40. Zhang L., Papaefthymiou C., Ying J. Y. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 7414-7423.
41. Yonemitsu M., Tanaka Y., Ywamoto M. *Chem. Mater.* 1997, 9, 2679-2681.
42. Badiei A. R., Bonneviot L. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 4142-4145.
43. Zhang Z., Dai S., Fan X., Blom D. A., Pennycook S. J., Wei Y. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 6755-6758.
- Wu S., Han Y., Zou Y. C., Song J. W., Zhao L., Di Y., Liu S. Z., Xiao F. S. *Chem. Mater.* 2004, 16, 486-492.
44. Khushalani, D., Hasenzahl, S., Mann, S. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2001, 1, 129-132.
45. Mukherjee P., Sustray M., Kumar R. *Phys. Chem. Comm.* 2000, 3-4.
46. Hirai T., Okubo H., Komasaawa I. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 4228-4230.

47. Hirai T., Okubo H., Komasaawa I. *J. Colloid. Interface Sci.* 2001, 235, 358-364.
48. Bronstein L., Kräer E., Berton B., Burger C., Föster S., Antonietti M. *Chem. Mater.* 1999, 11, 1402-1405.
49. Whilton N. T., Berton B., Bronstein L., Hentze H. P., Antonietti M. *Adv. Mater.* 1999, 11, 1014-1018.
50. Eliseev A. A., Lukashin A. V., Vertegel A. A., Heifets L. I., Zhirov A. I., Tretyakov Y. D. *Mat. Res. Innovat.* 2000, 3, 308-312.
51. Velarde-Ortiz R., Larsen G. *Chem. Mater.* 2002, 14, 858. Zhao M., Sun L., Crooks R. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 7355-7356.
52. Han B. H., Polarz S., Antonietti M. *Chem. Mater.* 2001, 13, 3915-3919.
53. Polarz S., Smarsly B., Bronstein L., Antonietti M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 4417-4421.
54. Zhu J., Konya Z., Puentes V. F., Kiricsi I., Miao C. X., Ager J. W., Alivisatos A. P., Somorjai G. A. *Langmuir* 2003, 19 (10), 4396-4401.
55. Haperin W. P. 'Quantum size effects in metal particles' *Rev. Mod. Phys.* 1986, 58, 533-606.
56. Yasuda T., Komiyama H., Tanaka K. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987, 26, 818-824.
57. Cai W., Zhang L. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 2709-2711.
58. Zhou H., Cai W., Zhang L. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 495-497.
59. Tanev P. T., Malama C., Pinnavaia T. J. *Nature* 1994, 368, 321-323.
60. Wu C. G., Thomas B. *Science* 1994, 264, 1758.
61. Wilkinson N. J., Alam M. A., Clayton J. M., Evans R., Fretwell H. M., Usmar S. G., *Phys. Rev. Lett.* 1992, 69 (24), 3535-3538.
62. Tanahashi I., Mitsuyu T. *J. Non-Cryst. Solids* 1995, 181, 77-82.
63. Chen W., Zhang J. Y. *Scripta Mater.* 2003, 49, 321-325.
64. Suryanarayana C. *Int. Mater. Rev.* 1995, 40 (2), 41-64.
65. Monnier A. *Science* 1993, 261, 1299-1303.
66. Priyabrata Mukherjee, Murali Sastry, Rajiv Kumar *Phys. Chem. Comm.* 2000, 4, 15-17.
67. Creighton J. A., Eadon D. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991, 87, 3881-3891.
68. Creighton J. A., Eadon D. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991, 37, 3537-3547.
69. Cohen R. W., Cody G. D., Countts M. D., Abeles B. *Phys. Rev. B* 1973, 8, 3689-3701.
70. Mennig M., Spanhel J., Schmidt H. Betzholz S. *J. Non-Cryst. Solids* 1992, 147/148, 326.
71. Cai W., Zhang L., *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997, 9, 7257-7267.
72. Somorjai G. A., Borodko Y. G. *Catal. Lett.* 2001, 76, 1-5.

73. Kan C. X., Cai W. P., Li Z. S., Fu G. H., Zhang L. D. *Chem. Phys. Lett.* 2003, 382, 318-324
74. Oh H. S., Yang J. H., Costello C. K., Wang Y. M., Bare S. R., Kung H. H., Kung M. C. *J. Catal.* 2002, 210, 375-386.
75. Zhu H. G., Lee B., Dai S., Overbury S. H. *Langmuir* 2003, 19, 3974-3980.