

## 合成过程中添加无机盐对中孔氧化硅结构的影响

刘献斌<sup>1,2</sup>,刘中民<sup>1</sup>,常福祥<sup>1,2</sup>,曲丽红<sup>1,2</sup>,杨越<sup>1</sup>,何艳丽<sup>1</sup>

(1.中国科学院大连化学物理研究所天然气化工与应用催化研究室,辽宁大连116023;

2.中国科学院研究生院,北京100039)

[摘要] 研究了在强酸性条件和以十六烷基三甲基溴化铵作结构导向剂的体系中,不同价态的阴离子对中孔结构的影响。并使用XRD、 $N_2$ 物理吸附和TEM对其结构和性能进行了表征。实验结果表明,一价阴离子对中孔氧化硅的结构影响较小,其影响程度取决于它的浓度和离子强度;对于二价、三价阴离子而言,其对中孔结构的影响程度取决于其水合程度。水合程度越大,对中孔结构的影响越大,反之亦然。对于二价阴离子(如 $SO_4^{2-}$ ),它能引起产品的结构发生从六方结构-立方结构-层状结构相的转变。对于三价阴离子(如 $PO_4^{3-}$ ),它能引起从六方结构-较差的立方结构-较好的立方结构-无定形的结构相的转变。但无机盐的加入在不同程度上影响到产品的结构有序度。

[关键词] 无机阴离子;中孔氧化硅;中孔结构

[中图分类号] TQ 426.6 [文献标识码] A

中孔氧化硅的合成可以经过碱性途径和酸性途径来实现<sup>[1,2]</sup>。在酸性合成过程中(通常 $pH < 2$ ),首先,酸催化加速了有机硅物种的水解;其次,在水溶液中,硅物种是呈正电性的( $I^+$ );再次,在表面活性剂胶束表面附近,硅氧键的缩聚速率被加速<sup>[3]</sup>。Huo等<sup>[2]</sup>认为,在酸性合成途径中,反离子是作为一种媒介,例如溴离子,被吸附在显正电的表面活性剂上,中孔材料是通过表面活性剂/反离子的自组装( $S^+I^-$ )和硅物种( $I^+$ )的组合来合成的。因此,影响表面活性剂/反离子的缔合( $S^+I^-$ )的因素就必然影响到硅物种的缩聚和最终产品的结构。

在本工作主要考察在强酸性合成的条件下(氢离子浓度为 $4 \text{ mol/L}$ ),反离子( $X^-$ )和阳离子表面活性剂( $S^+$ )之间的相互作用对硅物种( $I^+$ )缩聚的影响,以及反离子的价态和浓度对产品中孔氧化硅结构的影响。

## 1 实验部分

## 1.1 材料制备

将十六烷基三甲基溴化铵溶于计量的无机盐与去离子水的溶液中,在搅拌的条件下,加入计量的浓硫酸,然后继续搅拌,直至溶液澄清,冷至室温,随后加入原硅酸四乙酯,加样完毕后,保持搅拌 $15 \text{ min}$ ,混合物的最终摩尔比为 $1\text{TEOS} : 0.2\text{CTAB} : 3\text{H}_2\text{SO}_4 : 125\text{H}_2\text{O} : x\text{NaCl}(x\text{Na}_2\text{SO}_4, x\text{Na}_3\text{PO}_4)$ ,氢离子浓度为 $4 \text{ mol/L}$ ,然后在室温下晶化 $48 \text{ h}$ ,取出后倒除上层清液,对白色固体进行去离子水洗涤,洗至中性后,置于烘箱中烘干备用。

## 1.2 表征

XRD测试采用日本理学D/max-rb型X射线

衍射仪上进行,测试条件:Cu靶, $K_\alpha$ 辐射源,管电压 $30 \sim 40 \text{ kV}$ ,管电流 $40 \sim 50 \text{ mA}$ 。比表面和孔分布的测定在Micromeritics ASAP2010物理吸附仪上进行,试样先行在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下预处理 $6 \text{ h}$ ,以脱除物理吸附的水和有机物,然后以氮气作为吸附气体,在液氮温度( $77 \text{ K}$ )下进行物理吸附测定。比表面通过BET法计算,中孔孔体积的计算使用吸附等温线的脱附分支,采用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法测定,中孔孔径的计算使用Jaroniec的方法<sup>[4,5]</sup>。TEM测试在JEOL2011电子显微镜上测定,粉末试样超声分散于乙醇中,滴在铜网上烘干观测,电镜的加速电压为 $200 \text{ kV}$ 。

## 2 结果与讨论

对于NaCl添加的体系,在酸性条件下,NaCl的少量添加对中孔氧化硅的六方结构没有太大影响,但产品的XRD衍射峰强度和峰形却略有改变。当略微增加NaCl后,其XRD衍射峰强度变弱,峰形发生宽化。但令人奇怪的是,继续添加NaCl,当 $x$ 增至 $3.0$ 时,能够得到XRD衍射峰形最佳的产品,此后,随NaCl的继续增加,XRD峰形再次变宽,强度再次变弱,并逐渐趋于无定形化。

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 加入体系后,其情况与NaCl添加时截然不同。在加入少量 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 时,产品能保持较好的六方结构;但随 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 添加量的增加,XRD衍射峰的峰宽与峰强逐渐宽化和减弱,暗示产品有序度

[作者简介] 刘献斌(1973-),男,博士生,电邮 liu\_xb@dicp.ac.cn。联系人:刘中民,电话 0411-84685510,电邮 liuzm@dicp.ac.cn。

的降低。当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  与 TEOS 摩尔为 4.5 时, 产品的结构发生转变, 从六方结构变为立方结构。当继续添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  时,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  与 TEOS 摩尔为 5.0, 产品的结构再次发生转变, 从立方结构变为层状结构。在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的整个添加过程中, 存在下列相的转变过程: 六方结构 - 立方结构 - 层状结构。

对于  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  加入体系。当少量添加  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  时, 所得产品的 XRD 峰形和峰强虽略有宽化和减弱, 但依旧保持着较好的六方结构; 但当  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的量略有增加时, 产品的结构就发生转变, 先是较差的立方结构, 然后逐渐转变为较好的立方结构; 继续增加  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的量时, 所得产品的形态则转变为无定形态。在  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的整个添加过程中, 存在下列相的转变过程: 六方结构 - 较差的立方结构 - 较好的立方结构 - 无定形的结构。

对比这 3 个体系可发现, 随阴离子价态的升高, 对产品的 XRD 衍射峰形和峰宽的影响加剧, 可以得到不同结构的中孔氧化硅。换一句话说, 在相同浓度下,  $\text{Cl}^-$  对十六烷基三甲基溴化铵这种阳离子表面活性剂胶束形态的影响最小,  $\text{PO}_4^{3-}$  阴离子对其胶束的影响最大; 或者说, 中孔氧化硅的合成对低价态的阴离子  $\text{Cl}^-$  是不敏感的; 而对高价态的阴离子较敏感, 尤其以  $\text{PO}_4^{3-}$  阴离子对中孔氧化硅的合成影响最大。从上述的分析可看出, 在强酸性条件下, 在合成体系中加入无机盐, 对中孔氧化硅的结构的影响程度在很大程度上取决于阴离子的价态和离子

强度。

图 1 为加入不同阴离子后的吸附等温线。4 者的等温线均属 IV 型, 是典型的中孔材料的吸附曲线, 但吸附曲线中无吸附滞后环, 这表明氮气的毛细凝聚发生在一个相对狭窄的 3 ~ 4 nm 的管状孔中<sup>[6]</sup>。从图 1 可看出, 加入无机盐后产品的最大吸附量有不同程度的减小。这一点在表 1 中有很好的反映。同时从表 1 可看出, 添加阴离子后, 中孔氧化硅的比表面积和中孔孔体积均比未加无机盐时要小, 其减小的顺序为: 无 >  $\text{PO}_4^{3-}$  >  $\text{Cl}^-$  >  $\text{SO}_4^{2-}$ , 孔径减小的顺序与上一顺序相同; 而壁厚增加的顺序正好相反:  $\text{SO}_4^{2-}$  >  $\text{Cl}^-$  >  $\text{PO}_4^{3-}$  > 无, 这一点与 Ryoo<sup>[7]</sup> 等的研究相似, 即在合成过程中加入无机盐, 有利于增加中孔氧化硅的壁厚。

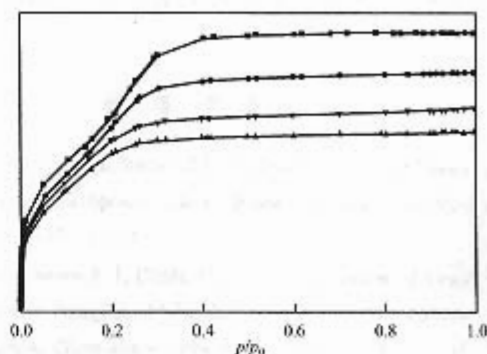


图 1 加入不同无机盐阴离子时中孔氧化硅的氮气吸附等温线

■ 不加盐; ●  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $x=1.5$ );  
▲  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $x=1.5$ ); ▼  $\text{NaCl}$  ( $x=3.0$ )

表 1 加入不同阴离子制备的中孔氧化硅的物理特性

试样	$d/\text{nm}$	$a/\text{nm}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$W_d/\text{nm}$	$b/\text{nm}$
不加盐	4.06	4.69	1 482	0.98	4.07	0.62
$\text{PO}_4^{3-}$	3.86	4.46	1 397	0.65	3.59	0.77
$\text{Cl}^-$	4.02	4.64	1 197	0.40	3.34	1.3
$\text{SO}_4^{2-}$	3.76	4.34	1 083	0.29	2.85	1.49

TEM 图表明, 不加无机盐时, 试样的孔道排列呈现蜂窝状, 表现出非常好的六方结构, 表明试样具有较好的中孔有序性的特性, 孔心与邻近孔心的距离约为 4 ~ 5 nm, 与 XRD 的表征数据基本一致。加入  $\text{SO}_4^{2-}$  阴离子后, 产品的中孔结构虽然依旧保持着, 但在与孔道平行方向, 有一些间断的条纹的出现, 表明产品的有序度被有所破坏。

Monnier 等<sup>[8]</sup> 认为, 中孔材料的合成需经过 3 步: 硅物种的低聚体与阳离子表面活性剂的键合; 在硅物种的低聚体与阳离子表面活性剂的界面上, 硅物种的优先缩聚; 表面活性剂与硅物种之间的电荷匹配。同时为解释上述现象, 还必须引入表面活性

剂堆积常数<sup>[11]</sup>这个概念:

$$g = v/al$$

其中,  $v$  为表面活性剂烷基链的体积;  $a$  为表面活性剂胶束头部的有效表面积;  $l$  为疏水链的长度。无机盐加入合成体系后, 首先, 增加了硅物种的聚合程度; 即无机盐的加入改变了阳离子表面活性剂胶束与其周围硅物种的相互作用力, 在表面活性剂 - 硅物种形成中孔结构时, 无机盐的加入削弱了二者之间的静电作用力, 从而使硅物种的聚合程度加大<sup>[7]</sup>; 其次, 无机盐的阴离子在表面活性剂的水溶液中或多或少会发生水合, 同时阴离子可以屏蔽表面活性剂头部之间的静电作用力, 水合程度越小的

阴离子,其对表面活性剂头部之间的静电作用力屏蔽越大,从而减小表面活性剂头部的有效表面积 $a$ ,进而增大 $g$ 值<sup>[9]</sup>。

同时在合成体系中加入各种不同价态的无机盐阴离子,在不同程度上降低了产品的中孔有序度。对产品结构的影响程度亦可使用下述的观点来解释。如图2所示,Leontidis<sup>[13]</sup>根据阴离子对阳离子表面活性剂胶束的影响,将阴离子分为3类:完全水合的(A)、部分水合(B)的和根本不水合的(C)。 $\text{PO}_4^{3-}$ 在表面活性剂的水溶液中会完全水合形成 $\text{HPO}_4^{2-}$ 离子,类似于图3中的A类离子,同时又由于其离子半径较大,则其不能有效地屏蔽表面活性剂头部之间的静电作用力,对表面活性剂胶束的 $g$ 值影响不大。 $\text{SO}_4^{2-}$ 在表面活性剂的水溶液中会完全不水合,类似于图3中的C类离子,但其离子半径较小,能有效地楔入表面活性剂的栅层中,屏蔽表面活性剂头部之间的静电作用力,极大地增大表面活性剂胶束的 $g$ 值。

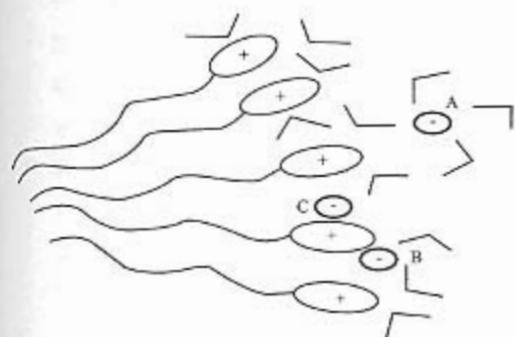


图2 在阳离子表面活性剂胶束的栅层中,阴离子水合作用的示意图。

$\text{Cl}^-$ 根据 Hofmeister 阴离子序列,将其归入图2中的B类离子,其对表面活性剂胶束的 $g$ 值的影响取决于其离子强度。较低浓度时基本对 $g$ 值没有影响,在高浓度时则有影响。无机盐阴离子干扰了阳离子表面活性剂胶束的双电层电势,这很大程度上取决于无机盐的浓度和离子强度<sup>[8]</sup>。因此,无机盐阴离子的加入对阳离子表面活性剂胶束的影响是双向的,一方面它可能改变胶束的聚集状态,从而影响产品的中孔结构;另一方面当无机盐阴离子的浓度或离子强度过大时,它将导致中孔材料有序度的降低。

## 5 结论

(1)对于一价阴离子而言,其对中孔氧化硅结构的影响取决于其浓度和离子强度,在高浓度和离

子强度时,对中孔氧化硅的结构有较大的影响。

(2)对于二价、三价阴离子而言,其对中孔氧化硅结构的影响很大程度取决于其水合程度。

当水合程度较大时(如 $\text{PO}_4^{3-}$ ),则其离子半径便较大,其对中孔氧化硅的结构的影响较大,表现为较低的浓度或离子强度便能导致产品结构发生相的转变,从六方结构-立方结构-层状结构转变,但对中孔氧化硅的壁厚增加不明显。

当阴离子完全不水合时(如 $\text{SO}_4^{2-}$ ),它对中孔氧化硅结构的影响在很大程度上取决于其离子强度,随其离子强度的增加使晶相发生转变,发生从六方结构-较差的立方结构-较好的立方结构-无定形的结构的转变,同时使中孔氧化硅壁厚有明显的增大。

(3)无机盐的加入在不同程度上降低了产品的中孔有序度。

## 参 考 文 献

- Huo Q, Margolese S I, Stucky G D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chem Mater*, 1996, 8(5): 1147-1160
- Huo Q, Margolese S I, Ciesla U, et al. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem Mater*, 1994, 6(8): 1176-1191
- Lin H P, Kao C P, Mou C Y, et al. Counterion Effect in Acid Synthesis of Mesoporous Silica Materials. *J Phys Chem B*, 2000, 104(33): 7885-7894
- Sayari A, Liu P, Kruk M, et al. Characterization of Large-Pore MCM-41 Molecular Sieves Obtained via Hydrothermal Restructuring. *Chem Mater*, 1997, 9(11): 2499-2506
- Kruk M, Jaroniec M, Ryoo R, et al. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chem Mater*, 2000, 12(7): 1961-1968
- Branton P J, Hall P G, Sing K S W, et al. Physisorption of Argon, Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Modal Mesoporous Adsorbent. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1994, 90(19): 2965-2967
- Ryoo R, Jun S. Improvement of Hydrothermal Stability of MCM-41 Using Salt Effects During the Crystallization Process. *J Phys Chem B*, 1997, 101(3): 317-320
- Monnier A, Schuth F, Huo Q, et al. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesoporous Structures. *Science*, 1993, 261: 1299-1303
- Kim J M, Jun S, Ryoo R. Improvement of Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica Using Salts: Reinvestigation for Time-Dependent Effects. *J Phys Chem B*, 1999, 103(30): 6200-6205
- Leontidis E. Hofmeister Anion Effects on Surfactant Self-assembly and the Formation of Mesoporous Solids. *Curr Opin Colloid Int Sci*, 2002, 7(1-2): 81-91