

微-介孔复合孔结构二氧化硅干凝胶的制备及其物理化学性能的研究

孙思源, 葛一瑶, 田兆波, 张 杰, 谢志鹏

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用改进的 Stober 法制备得到纳米二氧化硅溶胶颗粒, 并在空气中对其干燥得到了具有微-介孔复合孔结构的二氧化硅干凝胶。通过粒度测试、TEM、SEM、XRD、FT-IR、PL 光谱、N₂ 吸附-脱附等手段对产物进行全面分析, 发现制备的二氧化硅溶胶颗粒平均粒度约 23 nm, 在乙醇溶液中具有良好的分散性; 干燥后的二氧化硅干凝胶呈非晶状态, 其表面存在着 Si-OH 和 Si-OR 基团。同时, 在二氧化硅干凝胶的表面及内部存在着大量的缺陷, 因此表现出光致发光性能: 在 $\lambda_{ex}=300$ nm 的激光的激发下, 二氧化硅干凝胶发出紫外 ($\lambda_{em}=355$ nm) 的荧光; 在 $\lambda_{ex}=380$ nm 的光的激发下则发出可见光范围 ($\lambda_{em}=430$ nm) 的磷光。N₂ 吸附-脱附等温线的计算结果表明, 二氧化硅干凝胶的比表面积 $S_{BET}=559$ m²/g, 孔容 0.62 cm³/g, 产物内部同时存在大量微孔和介孔, 是作为催化剂载体的理想替代材料。

关键词: 二氧化硅干凝胶; Stober 法; 光致发光; 催化剂载体

中图分类号: TG174.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-010-04

相比于介孔, 催化剂载体材料中的微孔具有孔壁厚, 强度高, 结构不易坍塌等特点, 同时可提高催化活性微粒在载体的分散程度, 从而令固-液反应的相互作用大大增强^[1]。因此, 微孔材料作为催化剂载体, 在石油化工、催化剂制备、分离纯化、离子交换剂和微电子材料中具有广泛的应用前景^[2-4]。但在微孔材料中, 物料与催化剂接触点较少并且反应物质在孔道中的扩散速度较慢, 从而延长了总反应时间^[5, 6]。因此, 同时具有微孔和介孔结构的微-介孔材料的研究, 逐渐引起了人们的关注^[7-11]。已有相关测试表明, 微-介孔材料的反应速率要快于仅有微孔存在的材料^[7]。

在最近报道中, 涉及的微-介孔材料主要 3 类。第 1 类是包括二氧化硅在内的沸石类材料, L. Emdadi 和 Y. Wu 等均报道了用双模板法一步合成的可调节的微孔-介孔比例的沸石类催化材料, 并介绍了其对催化甲烷芳构化反应的明显效果^[7, 9]。第 2 类是金属-有机组织的复合材料。第 3 类是新型碳材料, 2014 年 J. Zhang 合成了具有核壳结构的碳材料, 在核壳的内部加入硫化物, 用于制备锂-硫电池, 紧接着 2015 年 H. Wang 合成了可储氮的碳纤维材料, 在超级电容器领域有着较好的应用前景^[10, 11]。

多孔二氧化硅材料, 由于具有良好的生物相容性

和物理化学稳定性, 成为理想的催化载体材料之一^[12, 13]。常用的合成多孔二氧化硅材料的方法有: 水热法, 溶胶凝胶法, 喷雾法等^[14-16]。其中, 溶胶凝胶法简单易行, 制备的二氧化硅干凝胶纯度高, 并且其多孔结构可以通过调控反应参数实现精确控制, 具有其他方法不可替代的优点。

然而, 目前所制备的多孔二氧化硅干凝胶多为介孔材料, 孔径尺寸较大, 催化反应速率受限^[16, 17]。本实验采用改进的溶胶凝胶法, 创新性的合成了含有微孔-介孔复合孔结构的二氧化硅干凝胶, 可同时提高反应物在载体中的扩散速率和催化剂在载体中的分散性, 是作为催化剂载体的理想材料。

1 实 验

本实验采用改进的 Stober 法制备二氧化硅, 以正硅酸乙酯 (TEOS) 作为硅源, 以氨水碱催化的方法合成二氧化硅干凝胶。在实验中, 加入极少的水, 以控制二氧化硅的水解速率以及最终形成颗粒粒度的大小。首先, 将 100 mL 乙醇 (纯度 > 99.5%), 5 mL TEOS (纯度 > 99.9%), 2.5 mL 氨水 (纯度 > 99.9%) 和 0.5 mL 的去离子水加入烧瓶中, 在恒温水浴锅中以 45 °C 搅拌 5 h, 得到二氧化硅溶胶。将溶胶在 50 °C 烘箱烘干

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) (2015AA034601)

作者简介: 孙思源, 女, 1993 年生, 博士, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62772548, E-mail: ssys14@mails.tsinghua.edu.cn

10 h, 即得到干燥的二氧化硅干凝胶。

制备完成后, 采用激光粒度分析仪 (Nano ZS90, Zetasizer, 英国) 对样品进行粒度分析; 采用透射电镜 (HT7700, Hitachi, 日本) 和扫描电镜 (FESEM, JSM-7001F, JEOL, Japan) 对样品进行形貌分析; 采用 X 射线衍射仪 (D8 Advance X, Bruker, 德国) 对样品进行物相分析; 采用傅里叶变换红外光谱仪 (VERTEX 70V, Bruker, 德国) 对样品进行红外吸收 (FT-IR) 测试分析; 采用荧光光谱仪 (PL, LabRAM HR Evolution, Horiba, 日本) 对样品的光致发光特性进行分析; 采用全自动比表面与孔隙度分析仪 (Autosorb IQZ, Quantachrome, 美国) 在 77 K 用标准 N_2 吸附-脱附的方法对样品进行比表面积测试和孔结构的分析, 用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算样品的比表面积, 用 Barrette-Joynere-Halenda (BJH) 法分析样品介孔的孔径分布, 用 Saito-Foley (SF) 法计算样品的微孔孔径分布。

2 分析与讨论

制备的二氧化硅溶胶颗粒的粒度分布如图 1 所示。平均粒度为 23.16 nm, 粒度分布在 10~50 nm 的范围内。同时, 没有发现其他粒度的二氧化硅颗粒的团聚体, 说明纳米二氧化硅溶胶颗粒在乙醇溶液中具有较好的分散性。

二氧化硅溶胶颗粒及干燥后干凝胶的形貌分别如图 2a、2b 所示。由图 2a 进一步证明了纳米二氧化硅溶胶颗粒在乙醇体系中具有较好的分散性, 粒度在 20 nm 左右, 且颗粒大小均匀。二氧化硅干凝胶的形貌如图 2b 所示, 可以看出在二氧化硅干凝胶表面存在明显的介孔, 尺寸在几纳米到十几纳米的范围内。

二氧化硅干凝胶的 XRD 图如图 3 所示。样品在 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ 范围内出现馒头峰, 说明干燥后的二氧化硅

干凝胶呈非晶无定形态。

图 4 给出了二氧化硅干凝胶的 FT-IR 图谱。二氧化硅干凝胶在 462、796、958、1089、1631、2914、3431 cm^{-1} 处均有红外吸收峰。462 和 796 cm^{-1} 处的吸收峰是由 Si-O-Si 键振动引起的, 958 cm^{-1} 处的吸收峰来源于 Si-O(H/R) 的弯曲振动, 1089 cm^{-1} 处的强吸收峰来源于 Si-O-Si 键的非对称伸缩振动, 1631 cm^{-1} 处的吸收峰来源于吸附水中 O-H 的弯曲振动, 2914 cm^{-1} 处的红外吸收峰源自于 C-H 的伸缩振动, 3431 cm^{-1} 处的宽吸收峰与 Si-OH 中 O-H 伸缩振动有关。红外吸收光谱的结果说明了二氧化硅干凝胶表面存在着较多的 Si-OH 和 Si-OR (Si-OC₂H₅), 这是因为反应加入的水量不足,

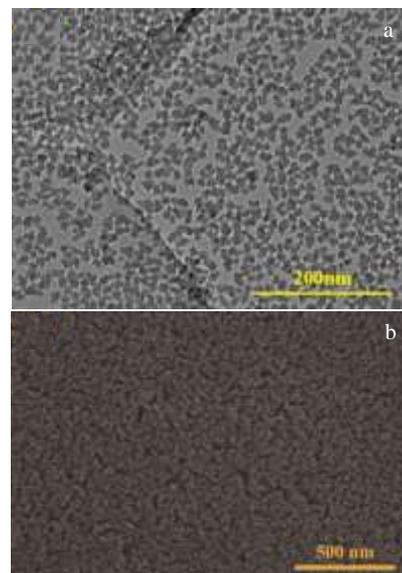


图 2 二氧化硅溶胶颗粒的 TEM 和 SEM 照片

Fig.2 TEM (a) and SEM (b) images of the as-obtained SiO₂ particles

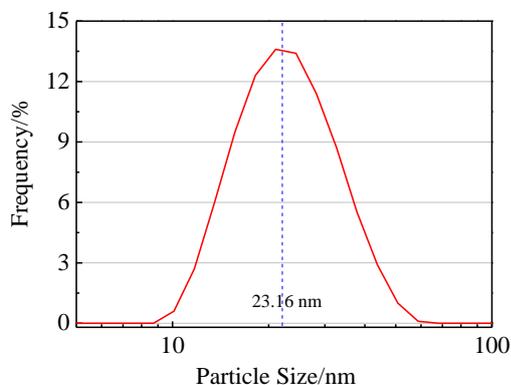


图 1 二氧化硅溶胶颗粒的粒度分布图

Fig.1 Particle size distribution of the as-obtained SiO₂ particles

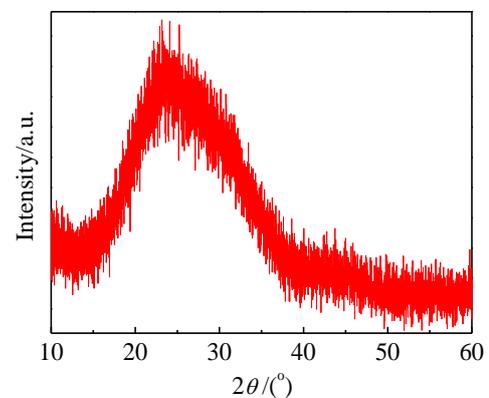


图 3 二氧化硅干凝胶的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of the as-obtained SiO₂ xerogels

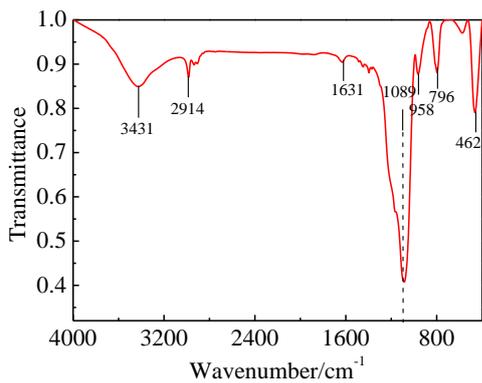


图 4 二氧化硅干凝胶的FT-IR图谱

Fig.4 FT-IR spectrum of the as-obtained SiO₂ xerogels

不能使 TEOS 充分进行水解和缩聚反应。表面存在的 Si-OH 和 Si-OR 基团分别形成空间电荷效应和空间位阻效应,防止了二氧化硅在干燥过程中的进一步交联,与二氧化硅干凝胶多孔结构的形成有重要关系。

图 5 为二氧化硅干凝胶在不同波长的光激发下的发光光谱。以 $\lambda_{ex}=300\text{ nm}$ 激发,可以得到的发射峰在 355 nm 左右的荧光,如图 5a 所示。以 $\lambda_{ex}=380\text{ nm}$ 激发,则得到发射峰在 430 nm 左右的磷光,如图 5b 所示。这 2 种发光来源于 2 个相邻 Si-OH 基团的缺陷反应而生成的缺陷中心。这种缺陷同时存在于二氧化硅干凝胶的表面及其内部,与二氧化硅干凝胶的微孔和介孔结构有重要关联,但二者的具体关系尚无准确结论。

二氧化硅干凝胶的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 6a 所示。样品总体表现为 IV 型 IUPAC 等温线,特征是在中压段 ($P/P_0=0.4\sim 0.8$) 出现了回滞环,回滞环的出现说明了二氧化硅干凝胶中存在着孔径大于 4 nm 的

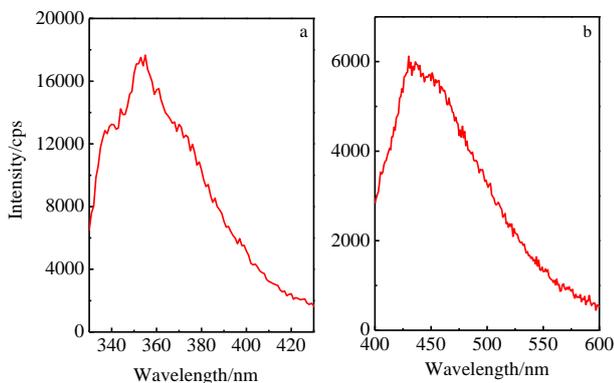


图 5 二氧化硅干凝胶的光致发光光谱

Fig.5 Photoluminescence spectra of the as-obtained SiO₂ xerogels with the excitation of different wavelength lasers: (a) $\lambda_{ex}=300\text{ nm}$ and (b) $\lambda_{ex}=380\text{ nm}$

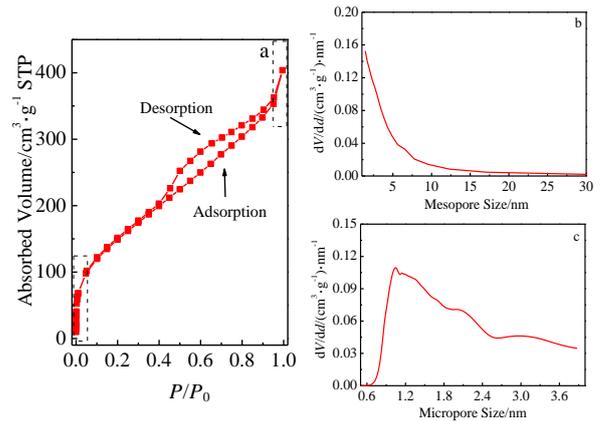


图 6 二氧化硅干凝胶的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and the corresponding pore size distribution curves: (a) nitrogen adsorption-desorption isotherm, (b) mesopore size distribution curve, and (c) micropore size distribution curve

介孔,吸附质在这些孔道中发生了凝聚。回滞环表现为 H₄ 型,说明二氧化硅干凝胶中的介孔为狭缝状。另外,如图中黑框内所示,在低压段 ($P/P_0=10^{-7}\sim 10^{-2}$) 吸附量急剧上升,这是因为在二氧化硅中存在着狭窄的微孔,使得吸附剂-吸附质的相互作用增强,从而导致在极低相对压力下的微孔填充。当达到饱和和压力时 ($P/P_0>0.99$),出现吸附质在微孔中的凝聚,导致曲线上扬。

图 6b 显示了 BJH 法处理后得到的二氧化硅干凝胶的介孔孔径分布图。可以发现在介孔尺寸大部分在 2~10 nm 范围内,这些介孔大部分是二氧化硅颗粒间的相互团聚而形成的。图 6c 为 SF 法处理后得到的二氧化硅微孔孔径分布图,微孔在孔径 0.5~1.2 nm 范围内都有大量分布,大部分是存在于二氧化硅颗粒内部的孔隙。

经计算,二氧化硅干凝胶孔结构参数列于表 1。二氧化硅干凝胶样品的比表面积 $S_{BET}=559\text{ m}^2/\text{g}$,孔容和孔径分别为 $0.62\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 4.47 nm ,其中微孔的孔容和孔径分别为 $0.23\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 0.59 nm ,微孔孔容占总孔容比例较大,这说明二氧化硅干凝胶中存在着大量的微孔,且微孔的半径在 0.6 nm 左右分布。

表 1 二氧化硅干凝胶的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of the SiO ₂ xerogels				
Specific surface area, $S_{BET}/\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	Pore volume, $V_p/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	Pore diameter, d_p/nm	Micro-pore volume, $V_{\text{micro}}/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	Micro-pore diameter, $d_{\text{micro}}/\text{nm}$
559	0.62	4.47	0.23	0.59

3 结 论

1) 通过改进的Stober法制备出了平均粒度在23 nm左右的二氧化硅溶胶颗粒, 在空气中干燥后形成二氧化硅干凝胶。

2) 由于水解和缩聚过程的不完全, 在最终制得的二氧化硅干凝胶的表面存在着大量的Si-OH和Si-OR基团, 这与干凝胶多孔结构的形成有重要关联。

3) 二氧化硅干凝胶表现出良好的光致发光性能, 用 $\lambda_{\text{ex}}=300$ nm激发, 可以得到的发射峰在355 nm左右的荧光; 以 $\lambda_{\text{ex}}=380$ nm激发, 则得到发射峰在430 nm的磷光。这种发光与干凝胶表面及内部存在的缺陷有关。

4) 二氧化硅干凝胶中比表面积 $S_{\text{BET}} = 559 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容和孔径分别为 $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 4.47 nm 。在样品中同时存在着微孔与介孔, 微孔尺寸在 $0.5\sim 1.2 \text{ nm}$ 范围内, 介孔的尺寸在 $2\sim 10 \text{ nm}$ 范围内。具有微-介孔复合孔结构的二氧化硅干凝胶在作为催化剂载体材料领域具有广泛的应用前景。

参考文献 References

- [1] Marsh H, Reinoso F. *Activated Carbon*[M]. London: Elsevier Ltd, 2006
- [2] Zhu Wenxia(朱文霞), Wang Shuiju(王水菊), Zhang Qihe(张

棋河). *Journal of Xiamen University*(厦门大学学报)[J], 2004, 43(1): 77

- [3] Kowalczyk P, Balzer C, Reichenauer G. *Carbon*[J], 2016, 103: 263
- [4] Yang Z, Xia Y, Mokaya R. *J Am Chem Soc*[J], 2007, 129: 1673
- [5] Sun Y, Prins R. *Appl Catal A*[J], 2008, 336: 11
- [6] Li X, Prins R, Bokhoven J. *J Catal*[J], 2009, 262: 257
- [7] Emdadi L. *J Catal*[J], 2016, 335: 165
- [8] Li Y, Sun H, Wang Y. *Prog Chem*[J], 2015, 27: 503
- [9] Wu Y, Emdadi L, Oh S. *J Catal*[J], 2015, 323: 100
- [10] Zhang J, Ye H, Yin Y. *J Energy Chem*[J], 2014, 23: 308
- [11] Wang H, Liu J, Zhang K. *Syn Metals*[J], 2015, 203: 149
- [12] Sadasivan S, Fowler C, Khushalani D. *Angew Chem Int Ed*[J], 2002, 41: 2151
- [13] Cai Q, Luo Z, Pang W. *Chem Mater*[J], 2001, 13: 258
- [14] Rahman I, Vejayakumaran P, Sipaut C. *Mater Chem Phys*[J], 2009, 114: 328
- [15] Lu Y, Fan H, Stump A. *Nature*[J], 1999, 398, 223
- [16] Feng, Wei(冯伟), Xing Wei(邢伟), Zhuo Shuping(褚淑萍). *Journal of Shandong University of Technology*(山东理工大学学报)[J], 2012, 26: 2
- [17] Huang Y, Gao X, Gu Z *et al.* *J Non-Cryst Solids*[J], 2016, 443: 39

Synthesis of the Micro-meso Porous SiO₂ Xerogel and Its Physicochemical Properties

Sun Siyuan, Ge Yiyao, Tian Zhaobo, Zhang Jie, Xie Zhipeng

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Monodisperse nano-SiO₂ particles were obtained via a novel improved Stober method, and the micro-meso porous SiO₂ xerogels were further obtained after drying in air. The nano-SiO₂ particles with the average size of 23 nm, exhibit good dispersibility in alcohol. The as-obtained amorphous SiO₂ xerogels are featured with Si-OH and Si-OR groups on the surface, implying an incomplete hydrolysis and condensation process. Meanwhile, a large number of defects are remained inside and on the surface of the SiO₂ xerogels, thus displaying good photoluminescence behaviors. The ultraviolet ($\lambda_{\text{em}}=355 \text{ nm}$) fluorescence under $\lambda_{\text{ex}}=300 \text{ nm}$ excitation as well as the visible light ($\lambda_{\text{em}}=430 \text{ nm}$) phosphorescent under $\lambda_{\text{ex}}=380 \text{ nm}$ excitation is observed in the as-obtained SiO₂ xerogels. The calculated results according to N₂ sorption isotherms demonstrate that specific surface area of the SiO₂ xerogels is $559 \text{ m}^2/\text{g}$, the pore volume is $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$ and a large number of micropores and mesopores exist in the SiO₂ xerogels.

Key words: SiO₂ xerogels; Stober method; photoluminescence; catalyst carrier

Corresponding author: Xie Zhipeng, Ph. D., Professor, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62772548, E-mail: xzp@mail.tsinghua.edu.cn