

综合性化学实验设计：中空介孔有机硅纳米材料制备与表征

佟宇婷¹, 代金玉², 赵剑英^{3,*}, 王润伟^{2,*}

¹ 四川大学化学工程学院, 成都 610065

² 吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012

³ 山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255049

摘要: 本实验围绕中空介孔有机硅纳米材料前沿制备方法, 采用逐层包覆与同步生长诱导腐蚀法相结合的方法, 设计了一个简单、有效和可控的PMO系列材料制备的综合性教学实验, 分别制备了单分散SiO₂纳米球和中空介孔有机硅纳米球(Et-HPMO), 并通过红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)及粉末X射线衍射(PXRD)表征纳米材料的化学组成、微观形貌及介孔结构。使学生学习PMO系列纳米材料的设计、制备及表征方法, 提高学生的综合性和系统性实验技能, 为学生从事先进材料制备打下基础。

关键词: 介孔有机硅; 纳米材料; 综合性实验

中图分类号: G64; O6

Design of Comprehensive Experiment: The Preparation and Characterization of Hollow Periodic Mesoporous Organosilica

Yuting Tong¹, Jinyu Dai², Jianying Zhao^{3,*}, Runwei Wang^{2,*}

¹ School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China.

² State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.

³ College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong Province, China.

Abstract: This paper introduced an integrated experiment focused on the preparation technology of mesoporous nanomaterials for the undergraduate laboratory. A simple, efficient and highly controllable method was designed for one-step preparation of the hollow-structured PMO materials via growth-induced etching and layer-by-layer coating procedure. We reported the synthesis of monodispersed SiO₂ nanospheres and Hollow Periodic Mesoporous Organosilica (Et-HPMO). The morphology, pore structure and chemical properties of the composite materials are characterized by Infrared spectrum (IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The students can improve the systematic and comprehensive experimental skills by learning the design, preparation and characterization of series of PMO nanomaterials, which aims at enabling students to lay a good foundation in the advanced materials research.

Key Words: Periodic mesoporous organosilica; Nanomaterials; Integrated experiment

收稿: 2020-04-27; 录用: 2020-05-25; 网络发表: 2020-06-08

*通讯作者, Emails: jyzhao@163.com (赵剑英); rwwang@jlu.edu.cn (王润伟).

基金资助: 山东省重点研发计划(公益类专项, 2017GGX202002); 淄博市校城融合发展计划项目(2017ZBXC206)

随着科技的进步和发展,经典的单元基础化学实验教学已经不能完全满足现代企业或研究院所以对毕业生有关先进材料研究的需求,有关材料制备及表征的学习和训练有利于学生更好地适应科研工作需要。近些年纳米科学技术的发展迅速,多功能化和微结构化新型纳米复合材料的设计合成与应用成为多孔材料的研究热点^[1,2],研究学者们在纳米尺度上,通过不同的方法手段,将不同的多孔材料与其他的功能纳米材料整合在一起,可以设计制备具有不同结构、种类、功能和应用的纳米功能材料^[3]。介孔有机硅(periodic mesoporous organosilica, PMO)是一种在分子尺度上的新型有机-无机杂化材料^[4-7],有着相似的有序介孔孔道,可以通过有机硅烷前驱体的桥连基团调控孔道表面的亲水/疏水性,这些特性使PMO材料在催化、色谱分离、传感、药物缓释、绝缘材料以及燃料电池等方面受到研究者的广泛关注^[8];中空结构的介孔有机硅(hollow periodic mesoporous organosilica, HPMO)^[9,10],相比于传统的介孔氧化硅MSN能吸附更多量的客体分子,能更好地应用于吸附和药物缓释领域。

本实验采用有机硅烷指导的一步生长诱导腐蚀法与采用逐层包覆法相结合,分别制备了单分散SiO₂纳米球,介孔有机硅中空(Et-HPMO)纳米球,并通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、红外光谱(IR)及粉末X射线衍射(XRD)表征纳米材料的分子结构、微观形貌和介孔结构。使学生系统学习HPMO纳米材料的形成机理、设计制备及表征方法,提高学生进行先进材料研究的综合实验技能。

1 实验目的

- (1) 学习单分散SiO₂纳米球,中空介孔有机硅(Et-HPMO)纳米材料的制备方法。
- (2) 学习红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、粉末X射线衍射(PXRD)等纳米材料的表征方法。
- (3) 研究中空结构纳米材料的基本形成原理和设计方法。

2 试剂和仪器

2.1 试剂

正硅酸乙酯(TEOS, 98%)、浓氨水(NH₃·H₂O, 28%)、盐酸(2 mol·L⁻¹)和乙醇(无水)等购买于国药集团;1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTEE, 96%)购买于Sigma-Aldrich试剂公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99.0%)购买于惠世生物试剂公司,所用去离子水为二次蒸馏水,所有试剂都是买来直接使用。

2.2 仪器

50 mL圆底烧瓶,100 mL烧杯,磁子,试管,球形冷凝管,磁力加热搅拌器。Nicolet 5700傅立叶红外光谱仪(美国Thermo Electron公司);JSM-6700F型场发射电子显微镜(日本JEOL公司);Tecnai G2 F20s-twin D573型场发射透射显微镜(美国FEI公司);D/max-(日本Rigaku公司)。

3 实验原理

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的规定,孔径介于2–50 nm的多孔材料称为介孔材料^[11]。一般合成介孔二氧化硅材料需要硅源、水、表面活性剂以及酸或碱等物质。在本实验中,以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,并在氨水的催化作用下发生水解与缩聚反应,从而生成二氧化硅骨架结构,反应式如图1所示;以BTEE为原料制备介孔有机硅壳(Et-HPMO),原理如图2所示。

4 实验步骤

4.1 单分散SiO₂纳米球的制备

单分散SiO₂纳米球是通过典型的Stober法制备的。在100 mL烧杯中加入37.0 mL乙醇,5.0 mL H₂O和6.0 mL NH₃·H₂O搅拌均匀,将3.0 mL正硅酸乙酯快速加入到上述混合物中,在室温下搅拌2 h无色透明液体变为白色悬浊液,在12000 r高速离心3 min,将上清液倾去得到白色粉末SiO₂纳米球,再用

去离子水超声震荡分散后，离心分离，同样方法洗5次；最后用乙醇超声震荡分散，离心分离后，室温下干燥8 h以上，利用JEOL JSM-6700F型场发射电子显微镜检测纳米粒子微观形貌。

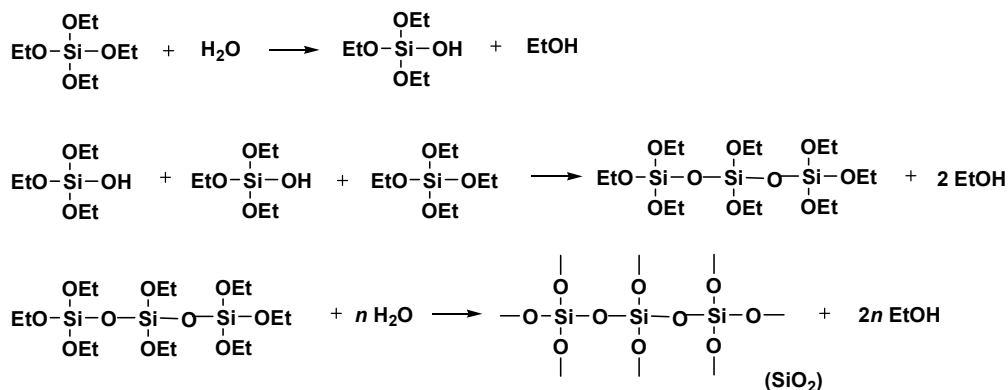


图1 以TEOS为硅原制备单分散SiO₂纳米球模板原理

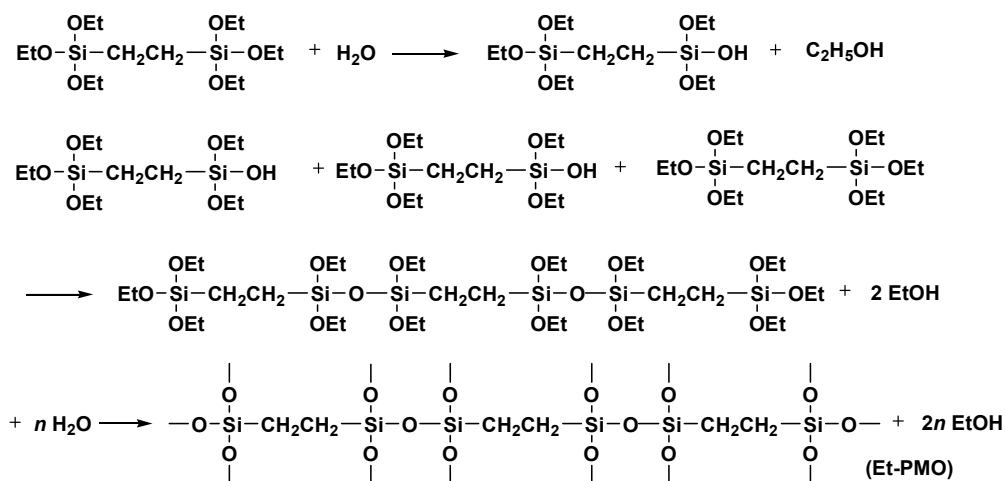


图2 BTEE制备介孔有机硅壳(Et-HPMO)原理

4.2 介孔有机硅中空纳米球(Et-HPMO)的制备

介孔有机硅中空纳米球是使用单分散SiO₂纳米球作为硬模板，通过一步生长诱导腐蚀法合成的，其具体的合成步骤如下：

将0.20 g实验4.1节所制备的SiO₂纳米球通过超声30 min均匀分散于44.0 mL 乙醇和22.0 mL H₂O的混合物中，再加入0.24 g十六烷基三甲基溴化铵和4.0 mL NH₃·H₂O，室温下搅拌30 min，再逐滴滴加0.44 mL的1,2-双(三乙氧基甲基硅烷基)乙烷，室温下搅拌2 h后装入100 mL高压釜中，再于100 °C下水热静置24 h后，冷却至室温，离心分离，得到带有模板剂CTAB的白色粉末Et-HPMO纳米球，再用去离子水超声震荡分散后，离心分离，共洗5次；最后用乙醇超声震荡分散，离心分离后，80 °C下干燥得到白色粉末。

通过乙醇和浓盐酸的混合液萃取方法去除表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵：称取200.0 mL乙醇，2.5 mL盐酸加入到250.0 mL圆底烧瓶中，加入白色粉末状产物Et-HPMO纳米球1.0 g，磁力搅拌分散，60 °C加热回流2 h，冷却至室温，在12000 r高速离心3 min，将上清液倾去，得到去除模板剂CTAB的白色粉末Et-HPMO纳米球，再用去离子水超声震荡分散后，离心分离，多次洗涤洗至中性；最后用乙醇超声震荡分散，离心分离后，室温下干燥8 h以上。

4.3 材料表征

(1) 红外谱图(IR): Thermo Electron Nicolet 5700傅立叶红外光谱仪，溴化钾(KBr)压片，测量范

围400–4000 cm^{-1} ;

(2) 扫描电子显微镜(SEM)照片: 采用JEOL JSM-6700F型场发射电子显微镜;

(3) 透射电子显微镜(TEM)照片: FEI Tecnai G2 F20s-twin D573型场发射透射显微镜, 加速电压200 kV;

(4) X射线衍射谱图(XRD): 利用Rigaku 2550型粉末X射线衍射仪(PXRD), 测试Et-HPMO粉末的小角XRD谱图: 铜靶($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 加速电压为50 kV, 加速电流为200 mA。扫描范围(2θ): 0° – 80° 。

5 结果与讨论

5.1 红外光谱(IR)表征

红外光谱图3表征的是Et-HPMO (b)和 SiO_2 纳米球模板(a)的化学组成, 从中可以看出, 纳米 SiO_2 和Et-HPMO谱图中均在 3425 cm^{-1} 处出现硅—OH的反对称伸缩振动峰, 1623.8 cm^{-1} 附近的峰是水的H—O—H弯曲振动峰; 纳米 SiO_2 的Si—O的反对称伸缩振动吸收峰出现在 1172 cm^{-1} , 硅—OH的弯曲振动吸收峰出现在 964 cm^{-1} , 包覆BTEE后该处的峰消失, 说明BTEE在诱导生长腐蚀过程中, 纳米 SiO_2 的Si—OH与BTEE缩合成Si—O—Si键, Si—O对称伸缩振动吸收峰出现在 791 cm^{-1} ; Et-HPMO谱图中 1060 cm^{-1} 为Si—C反对称伸缩振动吸收峰, 790 cm^{-1} 为Si—C对称伸缩振动吸收峰; 在 2923 和 2852 cm^{-1} 处为亚甲基和甲基的伸缩振动峰, 1407 和 1274 cm^{-1} 为亚甲基和甲基弯曲振动峰, 这些结果说明Et-HPMO样品中包含桥连基团—Et—的存在。

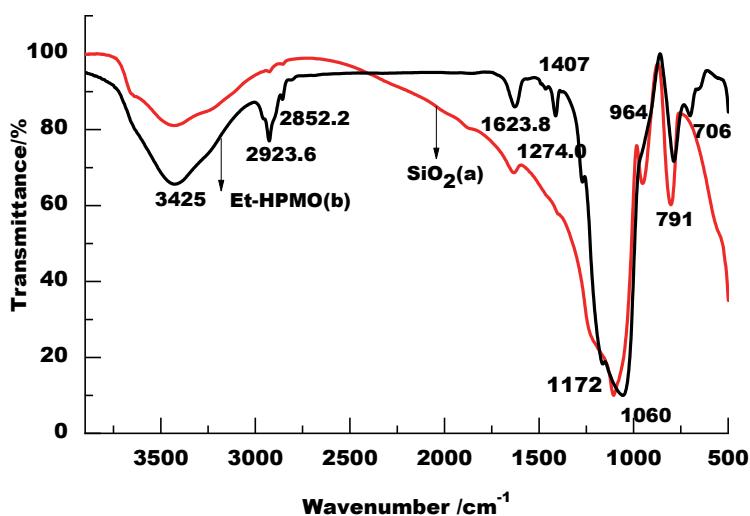


图3 SiO_2 纳米球(a)和Et-HPMO中空纳米球(b)的红外光谱

5.2 扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)照片表征纳米粒子微观形貌

Et-HPMO的合成是使用单分散的 SiO_2 纳米球作为硬模板, 通过一个简单有效的一步路线而实现的。首先, 通过典型的Stober法制备单分散的 SiO_2 纳米球, 图4(a)清楚的表明其形貌和尺寸分布都非常均一, 平均尺寸约为230 nm。图4(b)SEM照片表明Et-HPMO纳米球分散性依然很好, 甚至可以观察到一些破碎的纳米球(黑色箭头所指), 这进一步证明了所得到的Et-HPMO材料是中空结构的, 平均尺寸为285 nm, 比纳米 SiO_2 模板尺寸增加了约50 nm。从图5(a)中我们可以清楚的观察到 SiO_2 纳米球的TEM尺寸也约为230 nm左右, 从图5(b)可以看出每个Et-HPMO球都是中空的, 其平均尺寸约为300 nm, 同时, 每个中空球都包含一个均一的70 nm Et-PMO壳, 其中空空腔为230 nm, 大小正好接近于 SiO_2 纳米球的粒径。另外, 与通过传统的包覆-腐蚀法制备的其他中空介孔材料不同, 所得的Et-HPMO纳米球的空腔都是非常干净的, 没有残留任何碎片。同时, 从图5(c)高倍TEM照片中可以看到

Et-PMO的介孔孔道是高度有序的，并且垂直于球的表面，类似于MCM-41的六方孔道阵列，这种有序发散式介孔孔道能够为客体分子提供快速的传质速率，将会在吸附和催化上有着很大的应用前景。

5.3 粉末X-射线衍射(PXRD)谱图表征

从图6(a)的SiO₂纳米球广角XRD谱图中，可以看出在 2θ 为 22° 有一个明显的非晶二氧化硅衍射峰。从Et-PMO小角XRD图谱图6(b)中可以看出在 2θ 为 2.2° 左右有明显尖锐的衍射峰，是二维六方介观结构的(100)面衍射峰，与介孔材料MCM-41的衍射峰一致；在 4.4° 处衍射峰可以归属于二维六方介观结构的(200)衍射，衍射峰的相对强度有所减弱甚至消失，说明样品中六方介孔的有序性降低，证明Et-PMO的介孔结构是部分有序的。

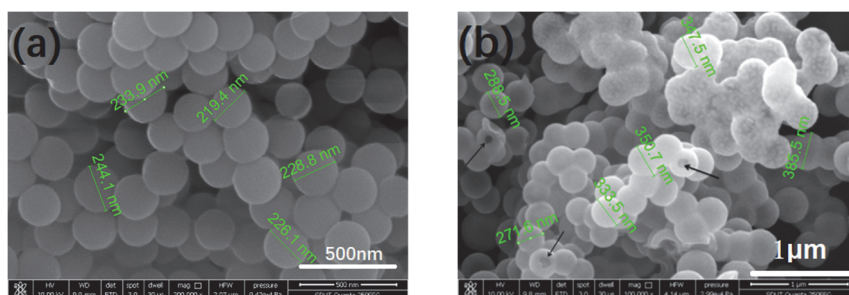


图4 SiO₂纳米球(a)；Et-HPMO中空纳米球(b)的扫描电镜图片(SEM)

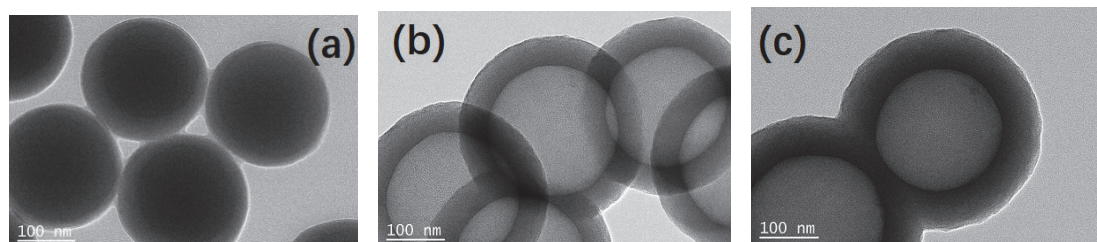


图5 SiO₂纳米球(a)；Et-HPMO中空纳米球(b)；Et-HPMO中空纳米球的高倍透射电镜图(TEM) (c)

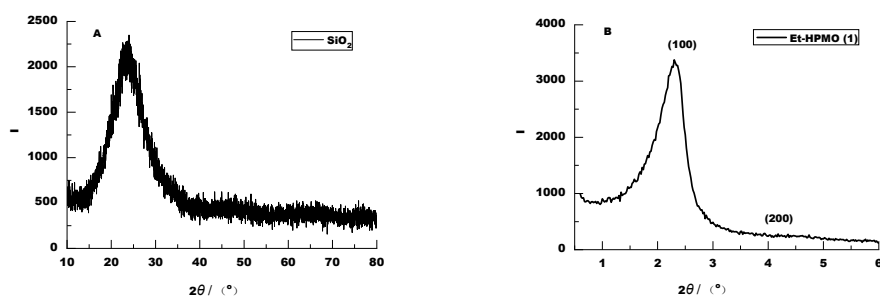


图6 (a) SiO₂纳米球的广角XRD谱图；(b)中空结构Et-HPMO纳米球的小角XRD图谱

6 结语

本实验采用SiO₂胶体纳米球作为硬模板，结合逐层包覆和生长诱导腐蚀法，可通过一步转变过程形成具有垂直发散式介孔孔道的中空结构有机硅纳米球，其中，介孔有机硅材料的生长促进了SiO₂球的溶解，并且溶解所生成的硅物种通过共缩聚进一步植入到介孔有机硅材料的骨架中。这种生长诱导腐蚀法简单，有效并高度可控，由于具有独特的中空结构，双亲性骨架和尺寸可控的介孔孔道，这些纳米结构的介孔有机硅功能材料在吸附和催化方面表现出了优越的性能^[12]。本实验通过介孔有机硅功能材料的制备及表征方法的实验，不仅可以提高学生的基本实验操作技术，而且可以加深学生对有机硅化学与仪器分析等课程相关内容的理解，激发其对科学研究的兴趣。

本实验作为化学或材料类专业的综合性实验开设；分为单分散SiO₂纳米球的制备、介孔有机硅

中空纳米球(Et-HPMO)的制备和Et-HPMO表面活性剂去除三次实验完成, 每个实验4学时; 测试表征部分可作为仪器分析的开放实验完成; 学生拿到测试表征结果后, 进行分析整理成综合实验报告, 提升了学生的综合实验技能, 专业素养和科研能力。将HPMO纳米材料的制备和表征引入到本科生专业选修课实验课程教学之中, 有助于促进学生的基础理论学习与科研实践的衔接, 提高学生的学习主动性和对科研的兴趣。本实验内容操作简单、现象明显, 易于学生掌握和理解, 可作为综合化学实验内容向化工、环境、生物等多个专业的本科生开设, 具有较好的教学推广价值。

参 考 文 献

- [1] Caruso, F.; Caruso, R. A.; Mohwald, H. *Science* **1998**, 282, 1111.
- [2] Zhao, Y.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3621.
- [3] 孙根班, 林浩, 李雅静, 廖庆亮, 张跃. 化学教育, **2018**, 39 (24), 49.
- [4] 袁宁, 杨玉立, 王彩红. 化学教育, **2018**, 39 (22), 42.
- [5] Wang, Y.; Wang, K.; Zhao, J.; Liu, X.; Bu, J.; Yan, X.; Huang, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4799.
- [6] Shang, L.; Bian, T.; Zhang, B.; Zhang, D.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; Yin, Y.; Zhang, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 250.
- [7] Wang, Y.; Song, H.; Yu, C.; Gu, H. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 936.
- [8] Peng, H.; Xu, L.; Wu, H.; Zhang, K.; Wu, P. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2709.
- [9] Li, X.; Yang, Y.; Yang, Q. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (5), 1525.
- [10] Li, Y.; Shi, J. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3176.
- [11] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87 (9/10), 1051.
- [12] 邹后兵. 多孔纳米结构功能材料的设计合成及其吸附催化性能研究(博士学位论文). 长春: 吉林大学, 2016.