

非水体系合成蜂窝状金属氧化物介孔材料^{*}

胡立, 俞秋, 邓斌, 余瑞金, 宋瑞琦, 徐安武

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 以无水金属氯化物为前驱体, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$ 为模板剂, 在无水乙醇体系中合成出三维蜂窝状金属氧化物介孔材料。利用 XRD、BET、TEM 等手段对其进行了表征。经过 400 °C 焙烧除去表面活性剂后, 得到高质量的蜂窝状金属氧化物介孔分子筛。热稳定性好、比表面积高、孔壁晶化较好的蜂窝状金属氧化物介孔材料在催化、吸附与分离、传感器等领域有着潜在的应用价值。

关键词: 蜂窝状介孔材料; 金属氧化物; 表面活性剂; 自组装; 非水体系

中图分类号: O613.72; O743.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 06-0128-03

自从 1992 年美孚 (Mobil) 公司首次报道 M41S 系列介孔氧化硅分子筛以来, 介孔材料就成为国际上跨学科的研究热点^[1,2]。其中人们对介孔氧化硅作了大量研究, 并发展了多条路径成功合成出不同孔径、结构、比表面积的介孔氧化硅材料^[3-5]。与氧化硅相比, 非硅组成介孔分子筛特别是金属氧化物在光、电、磁、传感器、催化等众多领域有着潜在的应用价值^[6]。Yang 等^[7]首先报道了在非水体系合成出系列金属氧化物有序介孔材料。由于一维有序介孔材料不利于分子的扩散和传输, 其应用受到限制。而三维蜂窝状金属氧化物介孔材料更有利于分子的扩散和传输^[8]。Pinnavaia 等^[4]首先利用非离子表面活性剂(如 C_{12}EO_m) 在水溶液及中性条件下合成出蜂窝状氧化硅介孔分子筛(MSU-1)。有关蜂窝状金属氧化物介孔分子筛的研究报道不多。

本文以无水金属氯化物为前驱体, 非离子表面活性剂 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$ 为模板剂, 在无水乙醇溶液中合成出三维蜂窝状金属氧化物介孔分子筛。

1 实验部分

1.1 样品合成

1 g $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$ 溶于 10 g 无水乙醇中, 称取 0.01 mol 无水氯化物, 在剧烈搅拌下缓慢滴加到上述溶液中, 搅拌 0.5 h 后, 倒入直径为 10 cm 的表面皿中, 在 40 °C 反应 4~7 d。将得到的产物在 400 °C 下焙烧 5 h, 升温速度为 1 °C/min。

1.2 样品表征

小角和宽角粉末衍射在 Rigaku D/max 3A 型 X 射线衍射仪上测定, $\text{CuK}\alpha$; 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速度 0.02 (°)/s, 扫描范围 0.6~5°。利用动态比表面积分析仪 (Micromeritics ASAP 2010) 在 77 K 通过 N_2 吸附测定样品比表面积和孔径分布。测定前样品在 170 °C 真空活化数小时至真空度达 0.666 45 Pa 以上。用透射电镜 JEOL 100CX II (日本电子) 观察样品的孔径大小与分布, 加速电压 100 keV。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示的是 TiO_2 样品的 XRD 分析结果。从图 1a 可以看出, 未经焙烧的 TiO_2 原样在低角度有一衍射单峰 ($d_{100}=6.7$ nm), 这是蜂窝状或无序介孔分子筛的典型特征^[4,9]。样品经过 400 °C 煅烧后, 小角衍射单峰仍然存在 (图 1b), 而且衍射强度明显提高, 说明蜂窝状 TiO_2 介孔分子筛具有良好的热稳定性。热处理过的样品其衍射峰的角度变大 ($d_{100}=5.9$ nm), 这是由于孔壁部分晶化导致孔径收缩变小的结果。图 1c 所示的是经过焙烧 TiO_2 样品的宽角 XRD 衍射图。可以看出, 介孔 TiO_2 分子筛的孔壁属于晶化较好的锐钛矿晶体^[10]。

2.2 TEM 分析

图 2a 是焙烧后 TiO_2 样品的透射电镜图。可以

* 收稿日期: 2004-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20371053); 广东省自然科学基金资助项目 (031574)

作者简介: 胡立 (1979 年生), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 徐安武; E-mail: cedc17@zsu.edu.cn

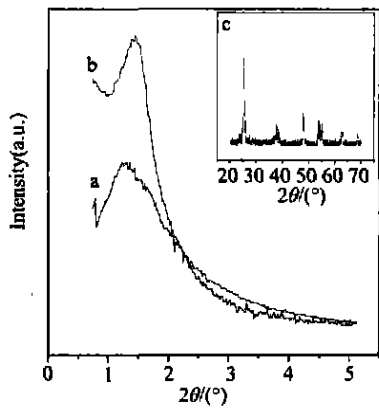


图 1 蜂窝状中孔 TiO₂ 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns for worm-like mesoporous TiO₂

(a) 合成的无机/有机复合结构的低角 XRD 图;
(b) 和 (c) 分别为焙烧样品的低角和宽角 XRD 图

看出, 所合成的 TiO₂ 介孔分子筛属于蜂窝状孔。孔径约为 3.9 nm, 与 XRD 的分析结果一致。利用同样合成方法, 还可以合成出其它金属氧化物的无序介孔分子筛, 如 SnO₂ 和 Al₂O₃ 等。图 2b 和 2c 分别是经过焙烧 SnO₂ 和 Al₂O₃ 介孔分子筛的透射电镜图。显然, SnO₂ 和 Al₂O₃ 样品同样属于蜂窝状的介孔材料。从透射电镜图可以看出 SnO₂ 和 Al₂O₃ 的孔径分别约为 3.7、4.3 nm。

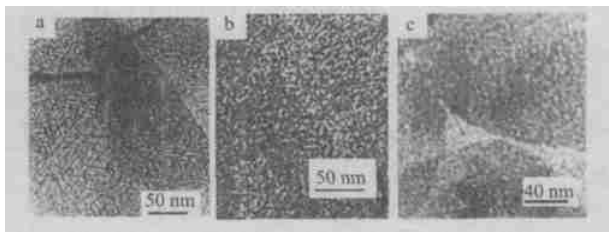


图 2 焙烧的蜂窝状中孔 TiO₂(a)、SnO₂(b) 和 Al₂O₃ (c) 的透射电镜照片

Fig. 2 TEM images of the calcined TiO₂(a), SnO₂(b) and Al₂O₃(c) materials with worm-like (disorder) mesopores at 400 °C for 5 h in air

2.3 BET 分析

图 3a 和 b 分别为焙烧 TiO₂ 介孔分子筛的 N₂ 吸附—脱附等温线及 BJH (Barret Joyner Halenda) 孔径分布曲线。从图 3a 可以看出, 焙烧 TiO₂ 介孔分子筛的吸附—脱附等温线表现为很大的滞后环, 其形状处于 H₁ 型及 H₂ 型之间^[11]。BJH 吸附平均孔径为 3.8 nm, 与透射电镜观察结果基本一致。BET 比表面积为 305 m²/g, 显然, 其比表面积大大高于文献^[7]的报道值 200 m²/g。主要原因是, 本方法合成的 TiO₂ 介孔分子筛的孔径较小, 再加上三维蜂窝状

结构, 因此, 表现为较大的比表面积。

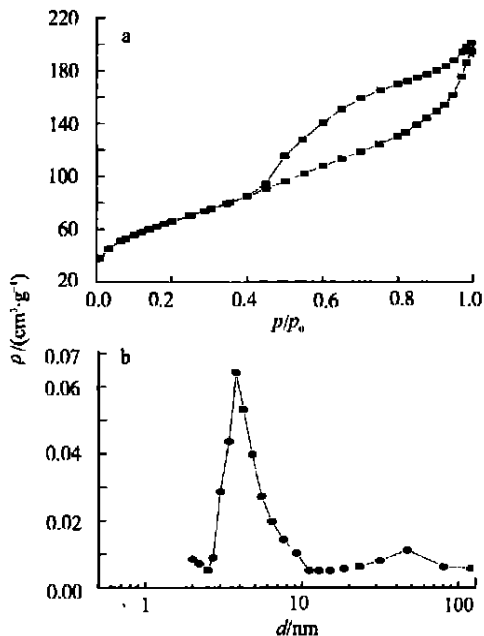


图 3 焙烧的蜂窝状中孔 TiO₂ 的 N₂ 吸附—脱附等温线(a) 和 BJH 孔径分布曲线(b)

Fig. 3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms(a) and pore size distribution(b) plots obtained using a calculated BJH model for the adsorption branch isotherm for the calcined TiO₂ with worm-like mesopores

综上所述, 利用非离子表面活性剂在无水溶液中成功地合成出 3 个金属氧化物介孔分子筛, 我们相信, 利用本方法应可以合成出其它金属氧化物及混合金属氧化物介孔分子筛。无序金属氧化物介孔分子筛的形成是表面活性剂分子与无机金属离子共组装而作用的结果。事实上, 聚氧乙烯醚链段(聚环氧乙烷)与无机金属离子可以通过弱相互作用可以形成冠醚状配合物^[12], 通过在空气中水解, 所形成的配合物由于表面活性剂分子的微观相分离而进行自组装, 随着无机体的聚合和交连, 最终形成无序的有机/无机复合材料。总之, 金属氧化物介孔材料的形成是通过表面活性剂分子与无机金属离子之间的弱相互作用, 如氢键、范德华力等而自组装成金属氧化物介孔分子筛^[7]。

参考文献:

[1] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, 359: 710—712.
[2] BECK J S, VARTULI J C, ROTH W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. J Am Chem Soc, 1992, 114: 10834—

- 10843.
- [3] ZHAO D Y, FENG J, HUO Q S, et al. Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279: 548—552.
- [4] BAGSHAW S A, PROUZET E, PINNAVAIA T J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants[J]. Science, 1995, 269: 1242—1244.
- [5] HUO Q S, MARGOLESE D I, CIESLA U, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials[J]. Nature, 1994, 368: 317—320.
- [6] SUIB S L. Zeolitic and layered materials[J]. Chem Rev, 1993, 93: 803—826.
- [7] YANG P D, ZHAO D Y, MARGOLESE D I, et al. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks[J]. Nature, 1998, 396: 152—155.
- [8] FAN J, YU C Z, WANG L M, et al. Mesotunnels on the silica wall of ordered SBA-15 to generate three-dimensional large-pore mesoporous networks[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123: 12113—12114.
- [9] BAGSHAW S A, PINNAVAIA T J. Mesoporous alumina molecular sieves[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1996, 35: 1102—1105.
- [10] XU A W, GAO Y, LIU H Q. Iron-doped titania nanoparticles for the photocatalytic oxidative degradation of nitrite[J]. Chem Res in Chinese Uni, 2001, 17(3): 281—286.
- [11] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure & Appl Chem, 1985, 57: 603—619.
- [12] BAILEY F E Jr, KOLESKE J V. Alkylene oxides and their polymers[M]. New York: Marcel Dekker, 1990.

Preparation of Worm-Like Mesoporous Metal Oxides in Non Aqueous Solutions

HU Li, YU Qiu, DENG Bin, YU Rui jin, SONG Rui qi, XU An wu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Disorder (worm-like) mesoporous metal oxides were prepared using $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$ as a template in non aqueous solutions, for which inorganic salts serve as precursors. These mesoporous materials were characterized by XRD, TEM and BET analyses. High quality mesoporous metal oxides were obtained through calcinations removal of surfactant at 400 °C. Worm-like mesoporous metal oxides with thermal stability, large surface areas and semicrystalline frameworks have a prospect for using in catalysis, sensors, adsorption and separation, etc.

Key words: worm-like mesoporous materials; metal oxides; surfactants; self assembly; non aqueous systems