

文章编号: 1006-9941(2013)02-0257-05

高氯酸铵脱除介孔氧化硅有机模板剂

杨荣极¹, 蔡华强², 田 莉², 姜 凯², 黄 辉²

(1. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用 AP-HNO₃ 组成的体系在低温(100 °C左右)下快速完全地分解介孔氧化硅材料(SBA-15)的模板剂, 得到开放孔道的SBA-15(N-SBA-15)。透射电镜(TEM)照片显示, N-SBA-15 具有高度有序的二维六方结构(*p6mm*)。与焙烧产物(C-SBA-15)的孔容(1.03 cm³ · g⁻¹)和孔径(6.5 nm)相比, N-SBA-15 具有较大的孔容(1.40 cm³ · g⁻¹)和孔径(10.4 nm)。小角 XRD 谱图表明 N-SBA-15 没有明显的骨架收缩, 红外光谱(FT-IR)显示其孔道表面存在大量硅羟基。与 C-SBA-15 相比, N-SBA-15 只有很少的微孔孔容。因此, AP 氧化是一种条件温和的获取高质量多孔氧化硅阵列材料的有效手段, 它也适用于多种具有不同对称性介孔氧化硅(如 *Fm3m*, *Im3m*, *Ia3d* 等结构)模板剂的脱除。

关键词: 物理化学; 高氯酸铵(AP); 氧化; 介孔氧化硅; 模板剂**中图分类号:** TJ55; O64**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.021

1 引言

介孔氧化硅是最先报道, 也是研究最为广泛的有序介孔材料。经过 20 年的发展, 已经在众多领域显示了广泛的应用前景。介孔氧化硅的骨架结构通常是在有机模板剂作用下形成有机-无机复合材料(软模板法), 模板剂脱除之后得到开放性孔洞结构。模板剂的不同脱除方法对介孔氧化硅的性质有重要影响。焙烧法是最早采用也是目前最为常用的脱除方法^[1-3], 产物与原来的复合材料相比, 骨架有较大的收缩或塌陷, 孔径较小, 孔道表面羟基数量明显减少, 严重影响它在吸附和催化等方面的应用^[4]。萃取是另一种重要方法^[3,5-6], 但通常不能彻底除去有机模板剂。除此之外还有微波消解等一些特殊方法^[7-11], 这些方法虽然偶有报道, 但局限性都很明显, 难以推广。因此, 需要开发一种新的模板剂脱除方法, 该方法最好能同时具备以下几个特点: 采用廉价的商业试剂、易于操作、条件温和、不破坏骨架结构等。

高氯酸铵(NH₄ClO₄, AP)是固体火箭推进剂的主要组分之一^[12-13]。它在高温下(300 °C以上)是一种

强氧化剂, 最终分解产物是 O₂、Cl₂、N₂、H₂O 等小分子产物, 很容易通过挥发或简单水洗而除去, 如果能用来脱除介孔材料的模板剂, 它将是一种理想的“干净”试剂。室温下, AP 在中性溶液中非常稳定, 但随着 H⁺ 浓度的增加和温度的升高, AP 的氧化能力逐渐增强, 即具有“连续可调”的特点, 有可能在相对温和的条件下分解有机组分。SBA-15 是一种代表性的介孔氧化硅材料, 具有二维六方(*p6mm*)的直型孔道结构, 通常由模板剂嵌段共聚物聚醚(P123)与氧化硅前驱体在酸性条件下合成。本研究将 AP 应用于多孔纳米材料的制备, 主要考察 AP 脱除 P123 的实验条件和影响因素, 对产物的孔结构进行表征, 探讨该策略在脱除介孔氧化硅和其它多孔材料模板剂中应用的可能性。

2 实验

2.1 仪器和试剂

嵌段共聚物 Pluronic P123 ($M_w = 5800$, EO20PO70EO20) 和 Pluronic F127 ($M_w = 12600$, EO106PO70EO106) 从 Aldrich 公司购买, 其余试剂从上海化学试剂有限公司购买, 所有试剂在使用前未经任何其他处理。实验中用的水均为去离子水。

2.2 新制备的 SBA-15(A-SBA-15)

将 1.0 g P123 加入 7.5 mL 水和 30 g(2.0 mol/L) 盐酸的混合液中, 在 38 °C 搅拌 1 h 后, 加入 2.1 g 四乙氧基硅烷(TEOS), 继续搅拌 24 h, 过滤后得到白色

收稿日期: 2012-04-18; 修回日期: 2012-05-21

基金项目: 国家自然科学基金资助(11172275)

作者简介: 杨荣极(1986-), 男, 硕士研究生, 从事含能材料的吸附研究。

通讯联系人: 黄辉(1961-), 男, 研究员, 博士, 从事含能材料及精密装药技术研究。e-mail: hhlcm2010@hotmail.com

粉末状产物,命名为 A-SBA-15。

2.3 AP 脱除 A-SBA-15 模板剂制备开放孔道产物 (N-SBA-15)

在水热釜中,分别加入 2.0 g A-SBA-15、2.0 g AP 和 30 mL $10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$,在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下处理 12 h,冷却到室温后,经过滤和干燥得到白色粉末状产物,命名为 N-SBA-15。

2.4 焙烧脱除 A-SBA-15 的模板剂

马弗炉中放入干燥好的 A-SBA-15,以 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度从室温升至 $550 \text{ }^\circ\text{C}$,保温 6 h,冷却后得到产物,命名为 C-SBA-15。

2.5 结构表征

X 射线衍射谱(XRD)由 Bruker D4 粉末衍射仪测定,使用 $\text{Cu K}\alpha$ 线,在管压 40 kV,管流 40 mA 下扫描。氮气吸附等温线在 Micromeritics Tristar 3000 分析仪上, 77 K 条件下测定。样品首先在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h。比表面根据 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法计算得到,孔径分布采用 KJS (Kruk-Jaroniec-Sayari) 模型计算,孔容 (V_p) 根据相对分压在 0.98 时的吸附量计算得到。微孔孔容根据公式 $V_m = I \times 0.001547 \text{ cm}^3$, I 为 $V-t$ 曲线的纵坐标截距。透射电镜(TEM)照片在 JEOL 2011 型电镜上完成,工作电压为 200 kV。FTIR 谱在 Nicolet Fourier Spectrophotometer 上测试得到,利用 KBr 压片进行测试。热失重曲线(TG)在 Mettler Toledo TGA/SDTA851 型分析仪上测试,氮气气氛, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热到 $900 \text{ }^\circ\text{C}$,氮气流量 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速度为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。C, H, O 元素含量分析在 Vario EL III 型元素分析仪上完成。

3 结果与讨论

由于介孔氧化硅为稳定性极高的无机材料,AP 对其骨架及组分基本无影响,但对孔结构和孔道表面性质有较大影响。本文以 SBA-15 为实例来展示该方法在脱除介孔氧化硅模板剂中的应用。实验表明,AP 单独使用无法有效分解 P123,它必须与酸助剂一起使用才能起到脱除效果。当采用 HNO_3 为助剂酸时,处理温度在 $80 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间时效果最好,下面主要以 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的处理样品为例来进行讨论。

图 1 显示的是未除模板剂(A-SBA-15)、经焙烧(C-SBA-15)和经 AP 氧化(N-SBA-15)样品的小角 XRD 图谱。可以看出,三个样品的 XRD 图谱中都至少可辨认出三个衍射峰,分别可指标为 $[100]$, $[110]$

和 $[200]$ 面,证明均为高度有序的二维六方结构材料。三种材料的 d_{100} 面间距分别为 10.4 nm (A-SBA-15), 9.6 nm (C-SBA-15) 和 10.5 nm (N-SBA-15)。说明与焙烧法相比,AP 氧化脱除模板剂时 SBA-15 骨架的收缩较小。其它介孔材料,例如 KIT-6^[14],也可以方便地通过 AP 处理来脱除模板剂,脱除后材料的结构有序性依然保持良好。

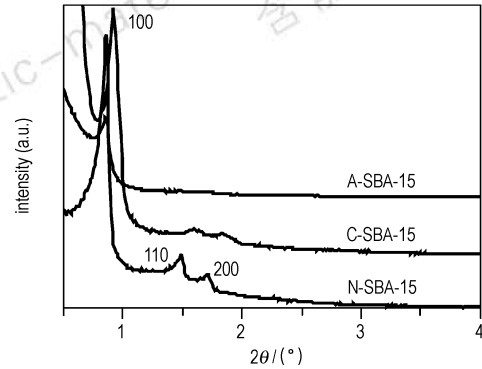


图 1 A-SBA-15, C-SBA-15 和 N-SBA-15 的小角 XRD 衍射图
Fig. 1 Small-angle XRD patterns of A-SBA-15, C-SBA-15, and N-SBA-15

通过 N_2 吸脱附等温线,考察了材料的孔性质(图 2)。N-SBA-15 呈现典型的 IV 型吸脱附等温线,是典型的介孔物质的吸附类型,在相对压力 $p/p_0 = 0.65 \sim 0.85$ (毛细管凝结段)之间有一个陡峭的吸附值突跃,明显比 C-SBA-15 吸附曲线的毛细管凝结段 ($0.55 \sim 0.75$) 偏向高压区,说明 N-SBA-15 具有更大的最可及孔径分布(图 2a)。等温线的吸附与脱附分支在毛细管凝结段形成了典型的 H1 型迟滞环,表明 AP 氧化没有影响孔道内部的拓扑,即仍然为管状结构。N-SBA-15 的 BET 比表面积为 $594 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,微孔比表面积为 $47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,均比 C-SBA-15 ($712, 135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 低。两者比较可以看出 N-SBA-15 的比表面积主要是由介孔产生的,更接近于一种“纯”的介孔材料。N-SBA-15 的总孔容和介孔孔径分别为 $1.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 10.4 nm ,均比 C-SBA-15 大 ($1.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 6.5 nm),说明与 C-SBA-15 相比,N-SBA-15 的骨架未发生明显收缩。

进一步实验发现,AP 氧化处理时,温度越高,材料的孔径越大。可能是因为温度升高会导致 P123 发生膨胀,体积变大,完全分解后形成较大的孔径。酸助剂对模板剂脱除有较大影响,通常酸的浓度越高,量越大,体系的氧化能力越强,P123 的分解速度越快,处理时间也

就越短。除 P123 外,该策略也适用于脱除其它聚醚模板剂,如 F127 等,同样产生骨架收缩较小的介孔材料。

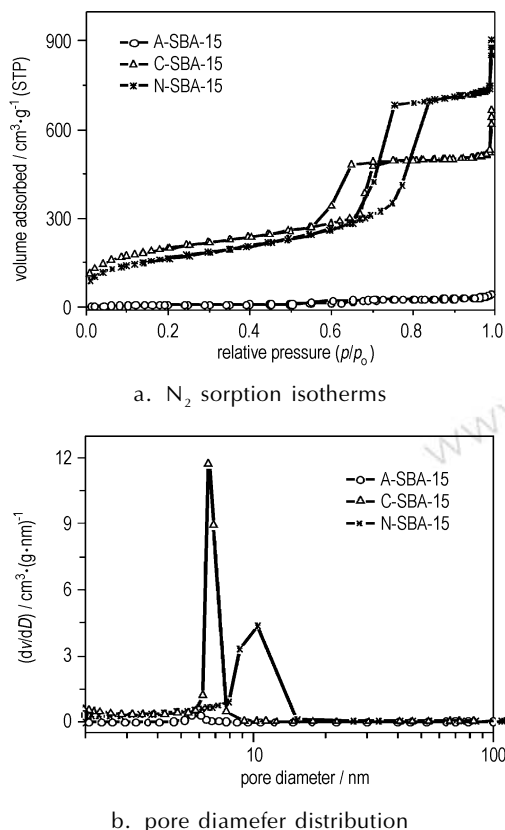


图2 A-SBA-15, C-SBA-15 和 N-SBA-15 的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布

Fig.2 N_2 sorption isotherms and pore diameter distribution of A-SBA-15, C-SBA-15, and N-SBA-15

图3所示为 N-SBA-15 的 TEM 照片,从中可见沿着[110]和[001]方向的投影图,这是典型的二维六方结构。此外,除在材料颗粒边缘存在部分孔道的破裂情况外,大量区域观察没有发现内部有任何严重破损和变形的痕迹。这说明 AP 氧化处理并没有导致材料介观有序度的下降,与 XRD 的结果一致。

AP 氧化能够制备开放孔道的 N-SBA-15,但 P123 能否完全脱除还需要验证。图4为样品的红外光谱 (FTIR),对比后可以发现:(1) P123 在 $2850 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 及 $1350 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 附近的 C-H 伸缩及弯曲振动峰几乎消失,表明 AP 氧化和焙烧都能有效的脱除 P123。(2) N-SBA-15 的 IR 谱图在 960 cm^{-1} 附近的 Si—OH 弯曲振动峰和 A-SBA-15 的相对强度差不多,而比 C-SBA-15 明显强很多,表明 AP 氧化比焙烧可更好地保留表面硅羟基,这可能主要是因为 AP 氧化法的处理温度 ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右) 远低于焙烧温度

($>500 \text{ }^\circ\text{C}$)。而温度高于 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,硅羟基会不断发生进一步的缩水交联反应,元素分析数据表明, N-SBA-15 中的 C 含量已经低于检测下限(质量分数 0.3%),进一步说明该方法可使 P123 完全脱除。

热失重(TG)曲线表明(图5), N-SBA-15 在 $150 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的失重率接近 C-SBA-15 的三倍,显然这也是由于前者的硅羟基更为丰富所致,而 A-SBA-15 失重最多,主要是升温过程中表面活性剂脱失所致。

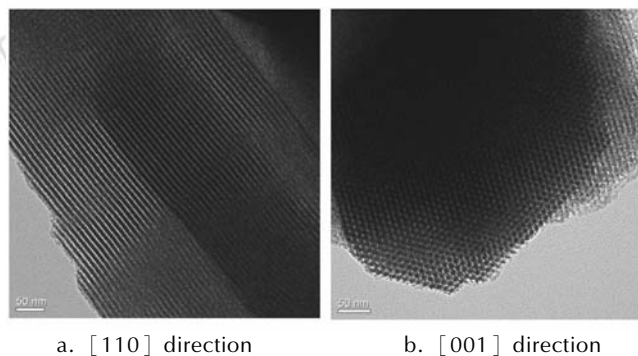


图3 N-SBA-15 的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of N-SBA-15 along [110] and [001] directions

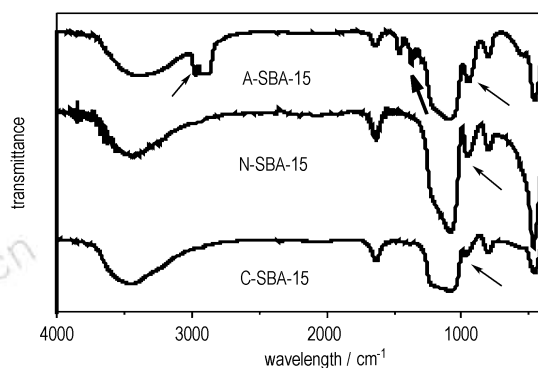


图4 A-SBA-15, N-SBA-15 和 C-SBA-15 的红外光谱

Fig.4 IR spectrums of A-SBA-15, N-SBA-15, and C-SBA-15

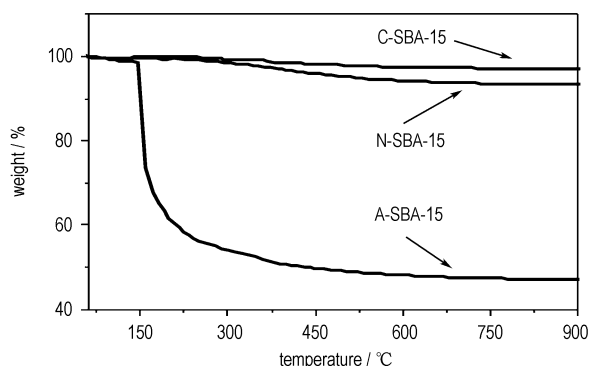


图5 A-SBA-15, N-SBA-15 和 C-SBA-15 的热失重曲线

Fig.5 TG curves of A-SBA-15, N-SBA-15, and C-SBA-15

实验中^[15]采用的酸助剂主要是具有氧化性的 HNO₃, 其它无机或有机酸, 如 HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH, HCOOH 等也能和 AP 组成氧化体系脱除 A-SBA-15 中的 P123, 然而效果都不如 AP-HNO₃ 组合。虽然也可以制备出高质量的产物, 但需要更长的处理时间, 或者需要选用更高的酸浓度。除 AP 外, 其它的高氯酸盐, 如 NaClO₄, MgClO₄, LiClO₄ 等, 也能在酸性条件下脱除 P123, 但效果普遍不如 AP, 且会产生金属离子, 给后续处理增加麻烦。

除了具有 *p6mm* 对称性的 SBA-15 之外, 我们也选用了具有其它空间对称性, 如面心立方 (*Fm3m*), 三维体心立方 (*Im3m*), 双连续孔道三维立方 (*la3d*) 结构的介孔氧化硅^[16-18], 进行脱除实验。结果表明, 当

采用 AP-HNO₃ 氧化时, 在与 SBA-15 相同的处理条件下, 嵌段共聚物模板剂都可以完全脱除, 结构有序性得以保持。表 1 列出了 AP 氧化处理后材料的结构数据, 为了便于对比, 同时也列出了焙烧材料的结构数据。从表 1 可以看出, 这些介孔氧化硅结构的变化规律与 SBA-15 基本一致: AP 处理产物的比表面积比焙烧产物的低; AP 处理产物的微孔很少甚至无法测出; AP 处理产物的总孔容和孔径均比焙烧产物的相应值大。除氧化硅材料外, 该方法也有望推广到其它对 AP 稳定的多孔材料。特别是在需要快速获得开放孔道材料, 且又不引起骨架结构明显收缩时, 可以优先考虑选择该方法。

表 1 经 AP 处理不同结构介孔氧化硅的孔结构数据

Table 1 Porosity data of mesoporous silicas after AP-HNO₃ treatment

mesoporous silica	BET surface area /m ² · g ⁻¹	micropore surface area /m ² · g ⁻¹	total pore volume /cm ³ · g ⁻¹	pore size /nm	micropore volume /cm ³ · g ⁻¹
<i>p6mm</i>	594 (712)	47 (135)	1.40 (1.03)	10.4 (6.5)	0.01 (0.05)
<i>Fm3m</i>	494 (500)	0 (267)	0.59 (0.30)	7.3 (4.3)	0.00 (0.11)
<i>Im3m</i>	419 (607)	0 (196)	0.71 (0.41)	7.8 (4.8)	0.00 (0.08)
<i>la3d</i>	476 (690)	67 (127)	1.30 (0.88)	11.9 (6.8)	0.02 (0.05)

Note: The corresponding calcined sample data in parentheses.

4 结论

研究了 AP 低温 (100 °C 左右) 氧化脱除 SBA-15 模板剂 P123 的新方法。该方法也适用于多种具有不同对称性介孔氧化硅模板剂的脱除。

(1) AP 氧化 P123 不仅可以快速完全地分解有机模板剂, 还可以减少常规方法脱除模板时引起的无机骨架收缩, 孔道表面的大量硅羟基得以保留。许多酸都能调节 AP 的氧化能力, 但是 HNO₃ 的效果最好。

(2) 与焙烧产物相比, P123 经 AP 氧化后产物基本不产生或很少产生微孔, 可以看作是一种“纯”介孔材料, 有望作为硬模板材料制备高质量的纳米线、纳米棒或纳米管, 或者作为载体材料应用于催化、气体吸附、色谱分离、传感器研究等领域。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.

- [3] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, 279: 548 - 552.
- [4] Kumar R, Chen H T, Chen T, et al. Template removal and thermal stability of organically functionalized mesoporous silica nanoparticles [J]. *Chem Mater*, 2006, 18: 4319 - 4327.
- [5] Grosso D, Balkenende A R, Albouy P A, et al. Two-dimensional hexagonal mesoporous silica thin films prepared from block copolymers: detailed characterization and formation mechanism [J]. *Chem Mater*, 2001, 13: 1848 - 1856.
- [6] Margolese D, Melero J A, Christiansen S C, et al. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups [J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 2448 - 2459.
- [7] Keene M T J, Denoyel R, Llewellyn P L. Ozone treatment for the removal of surfactant to form MCM-41 type materials [J]. *Chem Commun*, 1998: 2203 - 2204.
- [8] Hozumi A, Yokogawa Y, Kameyama T, et al. Photocalcination of mesoporous silica films using vacuum ultraviolet light [J]. *Adv Mater*, 2000, 12: 985 - 987.
- [9] Tian B, Liu X, Yu C, et al. Microwave assisted template removal of siliceous porous materials [J]. *Chem Commun*, 2002 (11): 1186 - 1187.
- [10] Kawi S, Lai M W. Supercritical fluid extraction of surfactant template from MCM-41 [J]. *Chem Commun*, 1998: 1407 - 1408.
- [11] Lu A, Li W, Schmidt W, et al. Low temperature oxidative template removal from SBA-15 using MnO₄⁻ solution and carbon rep-

- lication of the mesoporous silica product [J]. *J Mater Chem*, 2006, 16: 3396–3401.
- [12] Jacobs P W, Whithead H M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate[J]. *Chem Rev*, 1969, 69: 551–590.
- [13] Boldyrev, V. V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochim Acta*, 2006, 443: 1–36.
- [14] Kim J Y, Yoon S B, Yu J S. Template synthesis of a new mesostructured silica from highly ordered mesoporous carbon molecular sieves[J]. *Chem Mater*, 2003, 15: 1932–1934.
- [15] YANG Rong-ji, GAO Da-yuan, HUANG Hui, et al. Mesoporous silicas prepared by ammonium perchlorate oxidation and their application in the selective adsorption of high explosives[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 168: 46–50.
- [16] Kleitz F, Liu D, Anilkumar G M, et al. Large Cage Face-Centered-Cubic Fm3m mesoporous silica: synthesis and structure [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 14296–14300.
- [17] Kleitz F, Solovyov L A, Anilkumar G M, et al. Transformation of highly ordered large pore silica mesophases (*Fm3m*, *Im3m* and *p6mm*) in a ternary triblock copolymer-butanol-water system [J]. *Chem Commun*, 2004: 1536–1537.
- [18] Kim T, Kleitz F, Paul B, et al. MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7601–7610.

Ammonium Perchlorate Oxidation for Removal of Organic Templates to form SBA-15 Type Material

YANG Rong-ji¹, CAI Hua-qiang², TIAN Li², JIANG Kai², HUANG Hui²

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Oxidation of ammonium perchlorate (AP) was used to remove organic templates of ordered mesoporous materials at relatively low temperature (100 °C). SBA-15 prepared by using triblock copolymers P123 as a template was chosen as an example to demonstrate the AP-HNO₃ treatment method. The resultant template-free product (N-SBA-15) had a larger pore size (10.4 nm) and volume (1.40 cm³ · g⁻¹) compared to the calcined sample (6.5 nm and 1.03 cm³ · g⁻¹). The IR spectrums show that N-SBA-15 has a high concentration of surface silanol groups. No framework shrinkage is observed based on XRD results. TEM images show that N-SBA-15 has a highly ordered two-dimensional hexagonal structure (*p6mm*). Moreover, N-SBA-15 shows almost no micropore volumes. Therefore, high quality N-SBA-15 can easily be obtained under mild conditions. This strategy can also be extended to prepare other template-free mesoporous silicas, such as those with space groups of *Fm3m*, *Im3m*, and *Ia3d*.

Key words: physical chemistry; ammonium perchlorate; oxidation; mesoporous silicas; organic templates

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.021