

氰基功能化介孔二氧化硅的制备与表征

郭 风, 朱桂茹, 高从塔

(中国海洋大学 化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 以 2-氰乙基三乙氧基硅烷(CTES)和正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烷三嵌段共聚物(P123)为模板剂, 采用共缩聚法在酸性条件下合成了氰基功能化的介孔二氧化硅。通过 XRD、SEM、氮气吸附-脱附、FT-IR 和元素分析等技术对样品的结构、形貌、孔性质和官能团等进行了表征。研究表明, 硅源的混合方式对氰基的引入量和分布有一定影响, 其中以直接混合方式所得样品中基团含量最高, 其分布也最均匀。另外, 随着氰基引入量的增加, 样品的形貌与孔结构略有变化。当 CTES 加入量超过 20mol%时, 材料的介孔由圆柱形的直孔道向瓶颈型的孔道结构发生转变。同时随着材料中氰基含量增大, 样品的孔容由 $0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降到 $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、表面积从 $666 \text{ m}^2/\text{g}$ 降到 $312 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径由 4.2 nm 减小到 2.7 nm , 表明氰基分子占据了部分孔道空间。

关键词: 介孔材料; 二氧化硅; 功能化; 氰基
中图分类号: O613; TB332 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Cyano-functionalized Mesoporous Silica

GUO Feng, ZHU Gui-Ru, GAO Cong-Jie

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Cyano-functionalized mesoporous silicas were synthesized by one-pot co-condensation of tetraethoxysilane (TEOS) and 2-cyanoethyltriethoxysilane (CTES), using Pluronic P123 triblock copolymer as the structure-directing agent under strongly acidic conditions. The physicochemical properties, such as structure, morphology, pore property and cyano content were characterized by XRD, SEM, N_2 adsorption-desorption isotherm, FT-IR and elemental analysis, respectively. It was found that the order for adding the two silicon sources, namely CTES and TEOS has a profound influence on the content and distribution of cyano group. Within three mixture orders, the sample synthesized with pre-mixed TEOS and CTES as silica sources is best, with highest cyano content and uniform distribution. As cyano content increasing, surface morphology and pore properties are changed. The straight cylindrical pore structure is transformed into bottle-neck-like structure with up to 20mol% CTES loading in the synthesis mixture. Pore volume, surface area and pore size decrease from $0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ to $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$, $666 \text{ m}^2/\text{g}$ to $312 \text{ m}^2/\text{g}$, 4.2 nm to 2.7 nm , respectively when cyano content is increased, which maybe result from that cyano group occupies part of pore channel.

Key words: mesoporous; silica; functionalization; cyano

目前有机-无机杂化介孔二氧化硅已成为材料科学、化学、环境等学科的研究热点。采用后嫁接或共缩聚法可以在二氧化硅材料的表面或孔道中引

入各类有机官能团, 从而实现在催化、吸附分离、生物分子的固定、化学传感、药物缓释、色谱固定相^[1-2]等领域的应用。

收稿日期: 2011-02-10; 收到修改稿日期: 2011-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(20803068) National Natural Science Foundation of China (20803068)

作者简介: 郭 风(1986-), 女, 硕士研究生. E-mail: hanxu30@163.com

通讯作者: 朱桂茹, 副教授. E-mail: zhugr@ouc.edu.cn; 高从塔, 院士. E-mail: gaocjie@mail.hz.zj.cn

氰基官能团 C-(N)具有较高的反应活性, 它不仅络合多种金属离子, 还能通过进一步反应, 衍生出新的活性中心. 例如被选择性地还原成醛, 或是与格氏试剂反应转化成酮、水解转化成羧基、胺肟化反应转化为偕胺肟基等. 因此将氰基引入到介孔二氧化硅中已成为研究热点. Macquarrie 等^[3]在碱性条件下, 共缩聚合成了氰乙基功能化 MCM-41 粉末材料. 之后研究人员又在酸性条件下, 采用共缩聚法合成了氰基功能化 SBA-15, 并通过硫酸水解制备了羧酸功能化 SBA-15^[4-9]. Kao 等^[10-11]以十六烷基三乙基溴化铵(CTEABr)为模板剂, 在强酸性条件下, 通过共缩聚反应合成了氰基与羧基双功能化的有序 SBA-1. Brinker 等^[12]以 Brij56 为模板剂, 利用蒸发诱导自组装(EISA)法制备了氰基、羧基功能化的介孔二氧化硅膜. 研究发现, 所制备的羧酸功能化介孔材料在药物缓释^[7,13]、催化剂^[14]和金属超分子的主体^[6]等方面表现出优异的性能. 这表明氰基功能化介孔二氧化硅具有广泛的应用前景.

本工作在酸性条件下采用共缩聚法制备了氰基功能化介孔二氧化硅, 并分别采用 XRD、SEM、N₂ 吸附-脱附、FT-IR 和元素分析等技术对产物的晶相、形貌、比表面积、孔径分布, 以及官能团及其含量进行了表征.

1 实验部分

1.1 实验试剂

聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, P123, 相对分子质量 5800) 购于美国 Sigma-Aldrich 公司, 2-氰乙基三乙氧基硅烷 ((CH₃CH₂O)₃SiCH₂CH₂CN, CTES, 96%) 购于 Alfa Aesar 化学有限公司, 正硅酸乙酯 (TEOS) 购于国药集团化学试剂有限公司.

1.2 材料的合成

采用共缩聚法合成氰基功能化介孔二氧化硅, 具体合成步骤如下: 将表面活性剂 P123(1.0 g)、去离子水(7.5 g)、2 mol/L 盐酸(30 mL)混合, 在室温下搅至澄清, 然后加入混合硅酯 (TEOS 和 CTES), 于 40℃ 下搅拌 22 h, 将反应液转移至带聚四氟乙烯的反应釜中, 70℃ 下静置陈化 24 h, 然后冷却、过滤、干燥. 实验所用配比为 $n(\text{P123}): n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{HCl}): n(\text{CTES}): n(\text{TEOS}) = 0.017: 193.3: 5.9: x: (1-x)$, 其中 $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. 由于材料中含有氰乙基官能团, 为了避免 Si-C 键的断裂, 实验采用溶剂萃

取法脱除模板剂. 具体操作如下: 将 1.0 g 干燥的样品分散于含 2.0 g 浓盐酸(36wt%~38wt%)的 150 mL 无水乙醇中, 50℃ 下搅拌 6 h, 然后过滤, 用无水乙醇洗涤, 并重复上述操作, 干燥, 即可得到氰基功能化介孔二氧化硅样品.

按照上述操作, 先加入 TEOS, 剧烈搅拌 1 h 后, 再加入 CTES, 或先加入 CTES, 搅拌 1 h 后再加入 TEOS, 可以得到不同混合方式的功能化材料. 实验所得样品根据不同混合方式记为 C(T/M)-x/CN, 其中 C、T、M 代表不同的硅源混合方式, 分别为先加入 CTES 后再加 TEOS、先加入 TEOS 后再加 CTES, 将 TEOS 和 CTES 直接混合后加入.

1.3 样品表征

样品形貌分析用日本日立公司的 S-4800 型扫描电镜. 样品物相和结构分析采用日本理学公司 D/Max-rB 型 X 射线衍射仪, CuK α 辐射 ($\lambda = 0.15406$ nm), 扫描速度 1°/min, 扫描范围 0.5°~8.0°. 样品的比表面积和孔径分布采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020 型表面积和孔径分布仪进行测定, 测试时以 N₂ 为吸附质, 在液氮温度(77K)下进行. 比表面积采用 BET 法计算, 孔径分布和孔体积采用 BJH 法计算. FT-IR 光谱由美国 Nicolet 公司 Impact 750 型傅立叶红外 (FT-IR) 光谱仪分析测定. 氰基含量的测定由 Elementar Vario PE2400 元素分析仪完成.

2 结果与讨论

2.1 硅源混合方式

表 1 是不同混合方式所得材料的元素分析结果, 从表得知, 硅源的不同混合方式中, 以直接混合方式最好, 所得样品中氰基含量最高, 分布也较均匀. 其次为先加入 CTES 再加 TEOS 方式较好. 但是实验结果显示先加入 CTES 所得样品中氰基的分布极不均匀, 材料中氮元素的含量在 17.6~42.8 mg/g 间波动. 这是由于 CTES 中的氰基由于具有强烈的吸电子效应使得 CTES 的水解速度明显快于 TEOS, 这种水解速率的不同会破坏硅物种与模板剂之间的相互作用, 进而影响材料的性能^[4]. 因此, 混合方式对材料性能的影响, 就是由于两种硅源的水解、缩聚速度之间的差异造成的. 在之后的制备过程中, 均采用直接混合方式进行.

2.2 不同 CTES 用量

图 1 是纯的介孔二氧化硅 (M-0/CN) 和不同 CTES 加入量所得样品的 FT-IR 图谱. 从图 1 中可以

表 1 硅酯不同添加方式所制备氰基功能化介孔二氧化硅样品的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis of cyano-functionalized silica samples prepared by different addition way of silanes

Samples	C content/(mg·g ⁻¹)	N content/(mg·g ⁻¹)	CN content/(mmol·g ⁻¹)	Average CN content/(mmol·g ⁻¹)
M-20/CN	133.7	30.5	2.18	2.19
	124.5	31.3	2.23	
	124.9	30.2	2.16	
C-20/CN	197.4	42.8	3.06	2.09
	83.8	17.6	1.26	
	122.9	27.4	1.96	
T-20/CN	144.8	26.2	1.87	1.95
	131.3	27.3	1.95	
	123.0	28.3	2.02	

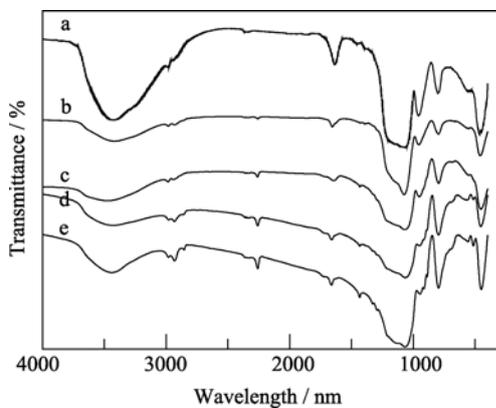


图 1 不同氰基含量功能化介孔二氧化硅的 FT-IR 图谱
Fig. 1 FT-IR spectra of cyano-functionalized mesoporous silicas
(a) M-0/CN; (b) M-10/CN; (c) M-20/CN; (d) M-30/CN; (e) M-40/CN

看出, 随着 CTES 用量的增大, 曲线 b~e 在 2256 cm^{-1} 处 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的吸收峰, 以及 2980 、 2930 、 1430 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{H}$ 的吸收峰强度明显提高, 表明氰基已成功引入到材料中, 而且氰基含量随 CTES 用量的增大而增

加。

图 2 给出了样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线. 从图 2(A)中可以看到, 当有机官能团引入量较低时, 样品的 N_2 吸附-脱附等温线呈现典型的 Langmuir IV型, 并且伴有 H_1 型滞后环, 说明材料具有介孔结构. 此外, 在 N_2 相对压力 P/P_0 为 $0.4\sim 0.5$ 处出现了一明显突跃, 这些都是具有圆柱形细长孔道结构介孔二氧化硅材料典型的 N_2 吸附-脱附曲线. 但是随着氰基引入量的继续增加, 对于样品 M-20/CN、M-30/CN 和 M-40/CN, 吸附-脱附等温线已经明显偏离 H_1 型, 介孔类型也由圆柱形的直孔道向具有 H_2 型滞后环的瓶颈型孔道结构发生转变, 这与吴宝虎等^[15]、Yang 等^[4]的发现类似. 但与 Yang 等^[4]在 90°C 所得 $10\text{mol}\%$ 的样品即呈现 H_2 型滞后环不同, 本实验所得 M-10/CN 仍呈现 H_1 型滞后环, 这很有可能是陈化温度不同造成的. 另外, 从吸附-脱附曲线上还可以看出, 随着材料中氰基含量的增大, 出现突跃的相对压力稍向减小的方向移动, 说明随着氰基引入量的增加, 材料的孔径和

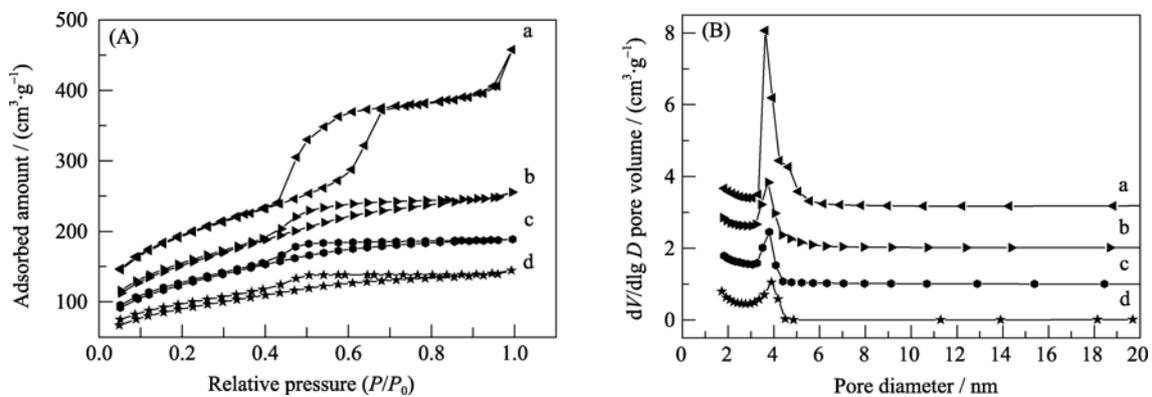


图 2 不同氰基含量功能化介孔二氧化硅的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms at 77K (A) and pore size distributions curves (B) of cyano-functionalized mesoporous silicas
(a) M-10/CN; (b) M-20/CN; (c) M-30/CN; (d) M-40/CN

孔体积均有所减小, 这一点也可从孔径分布曲线得到验证. 从孔径分布曲线(图 2(B))可以看出, 所得氰基功能化介孔硅材料均具有较窄的孔径分布, 相关的物理化学参数列于表 2. 从孔径分布曲线可以看出, 与 Yang 等^[4]在相近条件下制备的介孔硅 CN/SBA-15 一致, M-10/CN 具有双介孔孔道结构, 但是与之相比, 本实验所得材料的孔径较小, 孔径分布范围较窄. 由表 2 数据可知, 随着有机官能团引入量的增加, 材料的孔容、孔径和比表面积均有一定程度的降低, 表明功能化基团占据了部分孔道空间, 这是材料比表面积下降的主要原因. 另外, 合成过程中有机基团中烷基链的存在引起的扰动会导致胶束结构出现收缩, 同时有机基团引起的位阻效应将迫使表面活性剂的头部离开胶束, 从而导致胶束曲率增大, 降低了孔径^[11].

从图 3 可以看出, 当氰基含量较低时, 材料在 0.8° , 1.75° 附近出现 2 个衍射峰, 分别属于(100)和

(200)晶面的衍射峰. 随着样品中氰基含量的提高, (100)面的衍射峰的强度有所变弱, 当合成液中 CTES 用量超过 20mol%时, 材料基本不再出现任何衍射峰, 此时所得材料的孔分布为无序结构. 这是由于两种硅源的水解缩聚速度不同, 以及氰基在介孔孔道中, 降低了结构的有序度导致的. 这也与 Yang 等^[4]的报道一致, 即直接将硅源 CTES 与 TEOS 混合所得材料具有无序的孔结构.

从图 4 的 SEM 照片上可以看出, 氰基官能团含量对材料形貌有一定的影响. 当 CTES 含量较低 ($\sim 10\text{mol}\%$)时, 官能团对材料的形貌影响较小, 此时材料基本上呈分散的棒状, 粒径约为 $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$, 与文献[9]相似. 随着 CTES 含量的增加, 材料的粒径不断增大, 不再呈分散的棒状, 而是团聚成块状. 氰基含量对样品形貌的影响, 究其原因, 可能是由于两种硅源水解速度的不同导致的. 与甲基等基团相比, 氰基由于强烈的吸电子效应使得 CTES 的水

表 2 氰基功能化介孔二氧化硅样品的物化参数

Table 2 Physicochemical properties of cyano-functionalized mesoporous silicas

Samples	S_{BET} /($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [*]	V_{p} /($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	D_{BJH} /nm ^{**}	C /($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	CN content/($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	CN /($\text{groups}\cdot\text{nm}^{-2}$)
M-10/CN	666	0.70	4.22	8.5	1.16	1.05
M-20/CN	533	0.39	3.00	10.7	2.33	2.63
M-30/CN	436	0.29	2.79	13.7	3.34	4.61
M-40/CN	312	0.22	2.68	16.0	4.30	8.30

* BET surface area is obtained by adsorption branch of N_2 adsorption-desorption isotherms

** Pore size is obtained according to BJH method by desorption branch of N_2 adsorption-desorption isotherms

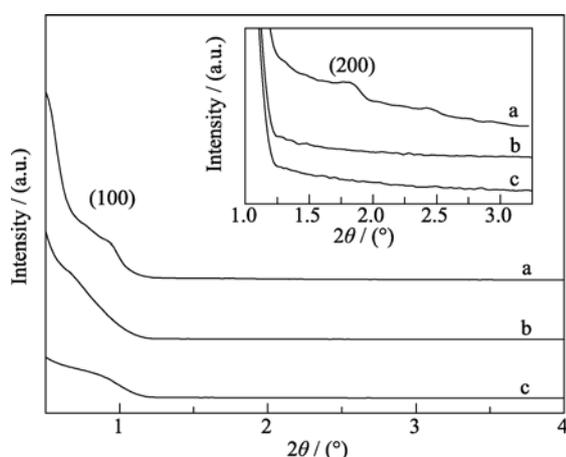


图 3 不同氰基含量功能化介孔二氧化硅的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of cyano-functionalized mesoporous silicas

(a) M-10/CN; (b) M-20/CN; (c) M-30/CN

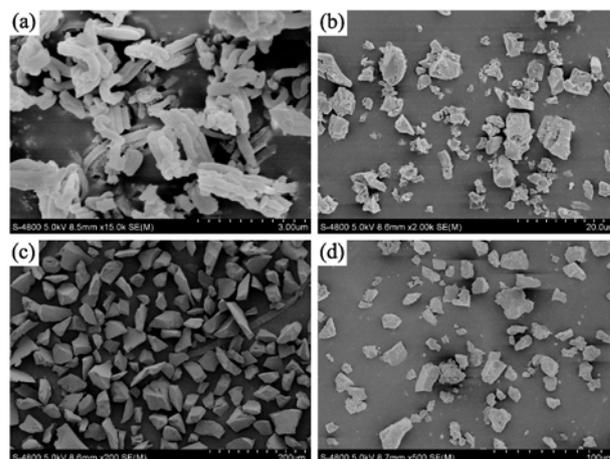


图 4 不同氰基含量功能化介孔二氧化硅的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of mesoporous silica modified with different concentrations of cyano groups

(a) M-10/CN; (b) M-20/CN; (c) M-30/CN; (d) M-40/CN

解速度明显快于 TEOS^[4].

3 结论

1) 在酸性条件下, 通过共缩聚法制备了氰基功能化介孔二氧化硅. 通过元素分析表征发现硅源混合方式影响氰基含量及分布, 其中直接混合方式的效果最好, 所得样品中氰基含量最高, 且分布均匀.

2) 合成液中 CTES 的加入量对所得材料的孔结构有着明显影响, 当 CTES 加入量超过 20mol% 时, 所得材料的介孔类型会由圆柱形的直孔道向瓶颈型的孔道结构发生转变. 同时材料的有序性下降. 此外, CTES 的用量对材料的形貌具有重要影响.

3) 通过表征得知, 所制备的氰基功能化介孔二氧化硅具有高的比表面积(666 m²/g)、较大的孔体积(0.70 cm³/g)和孔径(4.2 nm).

参考文献:

- [1] Zhu G, Yang Q, Jiang D, *et al.* Synthesis of bifunctionalized mesoporous organosilica spheres for high-performance liquid chromatography. *Chromatogr. A*, 2006, **1103**(2): 257–264.
- [2] Zhu G, Jiang D, Yang Q, *et al.* trans-(1R,2R)-Diaminocyclohexane-functionalized mesoporous organosilica spheres as chiral stationary phase. *Chromatogr. A*, 2007, **1149**(2): 219–227.
- [3] Macquarrie D J. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM. *Chem. Commun.*, 1996, (16): 1961–1962.
- [4] Yang C, Wang Y, Zibrowius B, *et al.* Formation of cyanide-functionalized SBA-15 and its transformation to carboxylate-functionalized SBA-15. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**(9): 2461–2467.
- [5] Fiorilli S, Onida B, Bonelli B, *et al.* *In situ* infrared study of SBA-15 functionalized with carboxylic groups incorporated by a co-condensation route. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(35): 16725–16729.
- [6] Akcakayiran D, Mauder D, Hess C, *et al.* Carboxylic acid-doped SBA-15 silica as a host for metallo-supramolecular coordination polymers. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**(46): 14637–14647.
- [7] Xu W, Gao Q, Xu Y, *et al.* Controlled drug release from bifunctionalized mesoporous silica. *J. Solid. State. Chem.*, 2008, **181**(10): 2837–2844.
- [8] Yang C, Zibrowius B, Schüth F. A novel synthetic route for negatively charged ordered mesoporous silica SBA-15. *Chem. Commun.*, 2003(14): 1772–1773.
- [9] Shen S, Chow P S, Kim S, *et al.* Synthesis of carboxyl-modified rod-like SBA-15 by rapid co-condensation. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2008, **321**(2): 365–372.
- [10] Tsai H-H G, Jheng G L, Kao H M. Direct evidence for interactions between acidic functional groups and silanols in cubic mesoporous organosilicas. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(35): 11566–11567.
- [11] Pan Y C, Wu H Y, Lee L P, *et al.* Cyanide- and carboxylate-functionalized cubic mesoporous silicas SBA-1: synthesis, characterization and reactivity of organic functional groups. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2009, **123**(1/2/3): 78–90.
- [12] Liu N, Assink R A, Brinker C J. Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous thin films with –COOH terminated pore surfaces. *Chem. Commun.*, 2003(3): 370–371.
- [13] Tang Q, Xu Y, Wu D, *et al.* A study of carboxylic-modified mesoporous silica in controlled delivery for drug famotidine. *J. Solid. State. Chem.*, 2006, **179**(5): 1513–1520.
- [14] Elings J A, Ait-Meddour R, Clark J H, *et al.* Preparation of a silica-supported peroxycarboxylic acid and its use in the epoxidation of alkenes. *Chem. Commun.*, 1998(24): 2707–2708.
- [15] 吴宝虎, 张书翠, 唐涛, 等(WU Bao-Hu, *et al.*) 羧基官能化 SBA-15 型介孔分子筛的小角 X 射线散射研究. *物理化学学报* (*Acta Phys. Chim. Sin.*), 2010, **26**(8): 2217–2223.