

# 有序介孔 $\text{SiO}_2$ 的制备及其在 色谱填料方面的应用<sup>①</sup>

李江涛<sup>②</sup> 杨晓慧 张常虎 马明阳 朱刚 曹春利

(西安文理学院化学与化学工程学院 西安市太白南路 168 号 710065)

**摘要** 利用水热合成方法,在低浓度盐酸下用三嵌段共聚物  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$  (F127) 作为模板剂,在  $100^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$  和  $150^\circ\text{C}$  的条件下,制备了 3 种笼型介孔二氧化硅。通过粉末  $\text{N}_2$  气吸附-脱附实验表征其孔径 (PD) 及比表面积 (BET)、扫描电镜 (SEM) 观察其表面形貌、透射电子显微镜 (TEM) 分析其微观结构;通过表征结果分析,该材料具有笼型介孔结构。同时,将该介孔材料应用在色谱分离方面,对氯苯,苯乙烯,1,2-二苯乙烯,联苯 4 种物质混合物进行分离,与其他多种二氧化硅材料比较,  $150^\circ\text{C}$  的条件下合成的 KIT-5-150 分离效果最好。

**关键词** 有序介孔材料; 二氧化硅; 制备; 色谱填料

**中图分类号:** O657.61

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-8138(2013)05-2441-03

## 1 引言

有序介孔  $\text{SiO}_2$  作为重要的硅基介孔材料,具有结构可控、热稳定性好等优点,在催化、生物材料、传感器、吸附材料、发光材料等领域均有很大的应用价值,因此这方面的研究也越来越受到科学家的重视<sup>[1]</sup>。而  $\text{SiO}_2$  还可以作为色谱分离的填料,在以前的文献中几乎未见报道。本论文以三嵌段共聚物 F127 ( $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ ) 为模板剂,以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源合成有序介孔材料,并考察了其在对有机混合物的分离效果。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

仪器: D/Max 2550VB+ /PC 型全自动 X 射线衍射仪 (日本理学公司); WFH-203B 型三用紫外分析仪 (上海精科实业有限公司); JEM-2010 型透射电镜 (日本电子公司); JSM-6700 型 SEM 扫描电镜 (日本电子公司)。

试剂: 正硅酸乙酯 (TEOS, 天津市科密欧化学试剂有限公司, AR 级); 三嵌段共聚物 F127 (北京中西远大科技有限公司, AR 级); HCl (西安市国药集团化学试剂有限公司, AR 级); 薄层层析硅胶 (青岛胜海化工有限公司 AR 级); 氯苯, 苯乙烯, 1,2-二苯乙烯, 联苯, 甲醇均为分析纯 (西安市国药集团化学试剂有限公司, AR 级)。实验用水为自制超纯水。

### 2.2 有序介孔 $\text{SiO}_2$ 的制备色谱分离实验

合成过程如下: 15g F127 被溶解在 720g 超纯水中中和 31.5g 的浓盐酸 (35wt% HCl)。快速加入

① 西安市科技计划项目 (CX12189WL14); 西安文理学院分析化学重点学科资助

② 联系人, 电话: (029) 88258553; E-mail: lijiaogao-968@126.com

作者简介: 李江涛 (1974—), 男, 陕西省咸阳市人, 副教授, 博士, 主要从事介孔材料的制备、表征及应用研究。

收稿日期: 2013-04-10; 接受日期: 2013-04-16

72g TEOS 在 45℃ 下搅拌 24h, 混合物的物质量比 1 TEOS : 0.0035 F127 : 0.88 HCl : 119 H<sub>2</sub>O。随后, 反应混合物分别在 100℃, 130℃, 150℃ 水热反应 24h, 固体样品过滤洗涤在 100℃ 下烘干, 样本被标记 KIT-5-(T)T 是合成的温度。最后, 样品在 550℃ 焙烧脱去模板<sup>[2]</sup>得到样品。选择氯苯, 苯乙烯, 1,2-二苯乙烯, 联苯 4 种有机物混合作为应用分离的混合标准品储备液。精确称取一定量的 4 种标准品, 用分析纯甲醇定容至 10mL 容量瓶中, 充分溶解、摇匀, 作为混合标准品储备液, 分为 5 份备用。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 有序介孔二氧化硅的 TEM 微观结构

透射电镜照片进一步证明 KIT-5-x 具有介孔结构。并且在适当的低角度做了相对应的傅里叶转换图片如图 1(B) 显示, 图 1(A) 是实际的 KIT-5-100 TEM 图片。首先, 排除了“孪生”六方紧密堆积结构的存在, 因为傅里叶衍射图片沿着 [110] 方向显示没有差层堆错和条纹效应<sup>[2,3]</sup>。应该注意该照片沿 [110] 方向没有观察到内部生长的三维六方相存在, 这和最近报道的其他的笼型材料 (SBA-2, SBA-12, FDU-1)<sup>[2-4]</sup> 一致, 更进一步地证明了该材料为一种面心立方 Fm3m 结构。本文制备材料的 TEM 照片显示与 Fan et al.<sup>[5]</sup> 所报道的相反, 对这种材料进行研究发现, 通过 TEM 照片观察没有显示出 (111) 投影的存在。显而易见得到期望的密堆积的 Fm3m 笼型结构。(111) 衍射峰是 Fm3m 晶格的一个特征衍射峰, 但是在文献 Fan et al.<sup>[5]</sup> 所报道的笼型晶格衍射峰中没有包括 (111) 或者 (200)。可以表明 Fan et al. 所观察的是一个不同的笼型材料。图 1(A) 是 KIT-5 TEM 图片, 从照片的标尺可以估计出每一个孔径的尺寸大约为 5nm 左右, 与物理吸附获得的孔径一致。

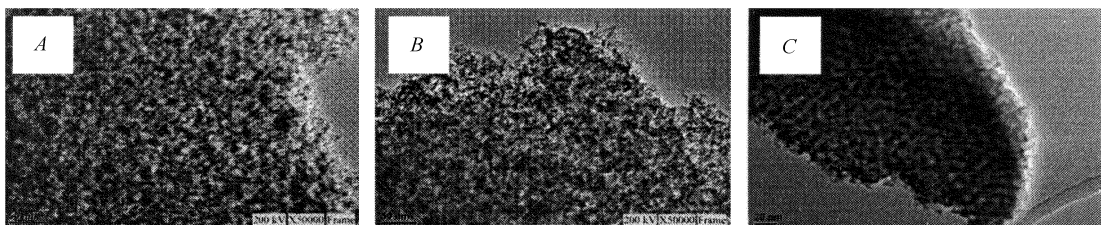


图 1 (A) KIT-5-100, (B) KIT-5-130, (C) KIT-5-150 的透射电镜照片

#### 3.2 有序介孔 SiO<sub>2</sub> 在色谱填料方面的应用

实验采用干法装柱。将 KIT-5-100, KIT-5-130, KIT-5-150 和硅胶 G, 硅胶 H 分别装入色谱柱, 用真空泵将上述 5 种材料抽实, 固定相的高度 30cm。将储备液 (含有氯苯, 苯乙烯, 1,2-二苯乙烯, 联苯) 分别移取 3mL 至色谱柱中, 加入展开剂 (乙酸乙酯和石油醚 1 : 1), 5 个色谱柱流动相的速度顺序依次为 KIT-5-100, KIT-5-130, KIT-5-150, 硅胶 G 速度最慢, 4 种有机化合物的混合物充分从色谱柱填料中充分冲洗完全。硅胶 G 由于流速过慢最终没有分离效果; KIT-5-100, KIT-5-130, 硅胶 H 分离的液体通过 TLC 法检测每一瓶几种物质共存; 仅 KIT-5-150 能将 4 种物质分离开。上述实验结果表明: 所制出来的 3 种 KIT-5-T 中, 分离效果最好的是 KIT-5-150。KIT-5-150 的结构稳定, 能有效的将混合物分离得到 4 种单体。

### 4 结论

在不同的水热反应温度下制备的介孔二氧化硅, 在 150℃ 的水热反应温度下, 得到的介孔二氧化硅材料结构稳定且具有有序结构。通过对同种混合物的分离, 不同硅胶材料色谱分离效果的对

比, KIT-5-150 的分离效果最好。

## 参考文献

- [1] Wang G, Otuonye A N, Blair E A *et al.* Functionalized Mesoporous Materials for Adsorption and Release of Different Drug Molecules: A Comparative Study[J]. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(7): 1649—1660.
- [2] Matos J R, Kruk M, Mercuri L P *et al.* Ordered Mesoporous Silica with Large Cage-like Pores: Structural Identification and Pore Connectivity Design by Controlling the Synthesis Temperature and Time[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(3): 821—829.
- [3] Sakamoto Y, Díaz I, Terasaki O *et al.* Three-dimensional Cubic Mesoporous Structures of SBA-12 and Related Materials by Electron Crystallography[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106**(12): 3118—3123.
- [4] Zhou W, Hunter H M A, Wright P A *et al.* Imaging the Pore Structure and Polytypic Intergrowths in Mesoporous Silica[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**(36): 6933—6936.
- [5] Fan J, Yu C, Gao F *et al.* Cubic Mesoporous Silica with Large Controllable Entrance Sizes and Advanced Adsorption Properties[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **115**(27): 3254—3258.

## Preparation of Ordered Mesoporous Silica and Its Application in Chromatographic Packing

LI Jiang-Tao YANG Xiao-Hui ZHANG Chang-Hu MA Ming-Yang ZHU Gang CAO Chun-Li  
(Xi'an University of Arts and Science, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an, Shaanxi 710065, P. R. China)

**Abstract** Exploited the hydrothermal synthesis method, in the low concentration of hydrochloric acid by the triblock copolymer EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>(F127) as the templating agent was prepared at 100 °C, 130 °C and 150 °C conditions, cage type mesoporous silica. By powder N<sub>2</sub> gas adsorption-desorption experiments to characterize the pore diameter (PD) and the specific surface area (BET), Scanning electron microscopy (SEM) to observe the surface morphology, Transmission electron microscopy (TEM) analysis of the microstructure; characterization results of analysis, and the mesoporous material having a cage structure. While the mesoporous material used in the chromatographic separation, chlorobenzene, styrene, 1, 2-stilbene, biphenyl four substances mixture separation, compared with many other silica material, 150 °C the KIT-5-150 synthesized under the best separation effect.

**Key words** Ordered Mesoporous; Silica; Preparation; Chromatographic Packing

### 投稿请另投他刊的通知

致本刊投稿者:

我年龄已 70 有余,患脑血栓和冠心病,实在无精力再继续办《光谱实验室》杂志,同时,又找不到一心喜欢这杂志编辑工作的人士接班,只好放弃开办了 30 年、每期 500 页以上的《光谱实验室》,并令人遗憾地决定:2014 年停刊。从即日起,您的佳作,请另投他刊。

衷心感谢您对本刊的信任、支持和理解。

《光谱实验室》主编 周开亿

谨启

2013 年 7 月 25 日