



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112174148 B

(45) 授权公告日 2022.02.25

(21) 申请号 202011066989.8

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2020.10.04

B82Y 40/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112174148 A

(56) 对比文件

CN 1579934 A, 2005.02.16

CN 1579934 A, 2005.02.16

(43) 申请公布日 2021.01.05

CN 101704527 A, 2010.05.12

(73) 专利权人 贵州师范学院

CN 108190896 A, 2018.06.22

地址 550018 贵州省贵阳市乌当区高新路
115号

CN 107021493 A, 2017.08.08

专利权人 中国科学院地球化学研究所

CN 1792788 A, 2006.06.28

(72) 发明人 牛延慧 万泉 于文彬 杨曙光

CN 101475183 A, 2009.07.08

KR 20080013510 A, 2008.02.13

(74) 专利代理机构 贵阳易博皓专利代理事务所

审查员 杨坤

(普通合伙) 52116

代理人 田常娟

(51) Int. Cl.

C01B 33/18 (2006.01)

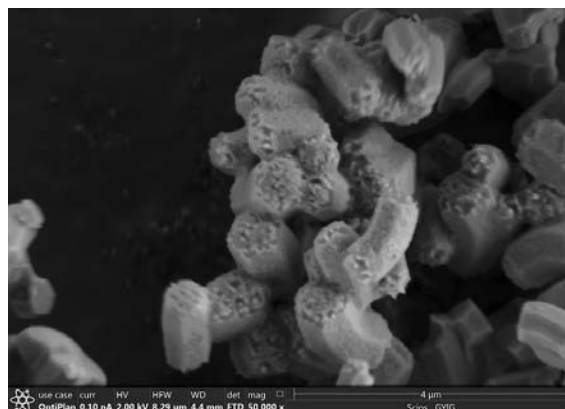
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种合成高纯度六方柱形二氧化硅纳米多孔材料的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种合成高纯度六方柱形二氧化硅纳米多孔材料的方法,包括将模板剂十四烷基三甲基溴化铵溶于27℃的去离子水中,搅拌至溶液澄清后加入质量分数25-28%的氨水溶液,继续搅拌10分钟后,逐滴加入正硅酸四乙酯,边加边搅拌,正硅酸四乙酯与模板剂的摩尔比为1:0.152,混合物在27℃下反应1h,混合物反应的pH值控制在10.6-10.8;将反应好的溶液放入水热反应釜,再将水热反应釜置于鼓风烘箱烘干,过滤、洗涤后得到固体粉末,烘干,将烘干后的样品放入管式炉煅烧除去模板剂,得到六方柱形的纳米多孔二氧化硅材料,均呈六方柱形,尺寸均匀。



1. 一种合成高纯度六方柱形二氧化硅纳米多孔材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:将模板剂溶于27℃的去离子水中,搅拌至溶液澄清后加入质量分数25%-28%的氨水溶液,继续搅拌10分钟后,逐滴加入99%纯度正硅酸四乙酯 $\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_4$,边加边搅拌,正硅酸四乙酯与模板剂的摩尔比为1:0.152,让混合物在27℃下反应1h;所述模板剂为99%纯度十四烷基三甲基溴化铵 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$;

步骤二:将步骤一中反应后的溶液放入水热反应釜,再将水热反应釜置于鼓风烘箱中105℃放置18天,冷却至室温得到母液与固体的混合物,过滤、洗涤后得到固体粉末,将固体粉末置于鼓风烘箱中烘干;

步骤三:将步骤二烘干后的样品放入管式炉煅烧除去模板剂,得到六方柱形的纳米多孔二氧化硅材料。

2. 根据权利要求1中的一种合成高纯度六方柱形二氧化硅纳米多孔材料的方法,其特征在于,步骤一中混合物反应的pH值控制在10.6-10.8。

3. 根据权利要求1中的一种合成高纯度六方柱形二氧化硅纳米多孔材料的方法,其特征在于,步骤三中煅烧工艺为在空气氛下以0.5-1℃/min的速率升温到550℃,煅烧6h。

一种合成高纯度六方柱形二氧化硅纳米多孔材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成高纯度六方柱形二氧化硅纳米多孔材料的方法,属于材料科学研究领域。

背景技术

[0002] 纳米多孔材料作为纳米材料的一员,有着大的比表面积结构和性质,因而在纳米科技领域占有独特的地位。可控外观形貌的纳米多孔二氧化硅在催化、药物输送及色谱材料领域有着广泛的应用。

[0003] 孔径在2-50nm内的纳米孔二氧化硅的典型代表MCM-41的合成最早始于Mobil公司。MCM-41纳米孔二氧化硅颗粒可以表现出不同的形貌,或合成可以被控制生成特殊形体的材料。主要原因是在这些条件下,纳米孔生成的速率太快,按较低能量的方向快速生长,并由于无机部分的固化而将这些形状保存下来,到目前为止,MCM-41纳米孔二氧化硅的外观形貌有球形、纤维形、薄膜形、螺旋形及棒形等,但六方柱形的纳米多孔二氧化硅很少见报告。目前得到的六方柱形的纳米多孔二氧化硅一般和其他的外观形貌混合在一起,六方柱形的占比很少,只是看到了六方颗粒,粒径在2 μm 以上,颗粒高度未测出。

[0004] 虽然从MCM-41的发现到现在已经有三十多年的时间了,但对于纳米孔形成的机理仍存在争论,达到完全理解MCM-41纳米孔结构的生成还相差甚远。关于MCM-41纳米孔二氧化硅的合成机理的观点目前有很多种;Beck等提出的液晶模板机理;Monnier等提出的电荷密度匹配机理;Stucky等依据表面活性剂和无机物种间的各种相互作用提出的广义液晶模板机理以及Attard和Antonietti等提出的真正液晶模板机理。本专利六方柱形纳米多孔二氧化硅的合成体系并非真正的液晶模板合成,主要原因之一是表面活性剂的浓度太低,检测不出液晶相的存在,而真正的液晶模板合成是在表面活性剂浓度极高的体系中进行的,因此本专利合成体系更加符合最新的“协同自组装形成机理”。协同自组装过程可以从热力学和动力学角度去认识,纳米孔材料形成的超分子结构为模板的界面组装过程,该过程受无机物种的缩聚动力学过程和不同缩聚单元的热力学分布以及有机相的堆积几何因素等的影响,合成体系存在超分子的自组装,以及无机物种与模板剂之间的相互作用(包括静电作用、氢键作用等),产物所具有的最终结构是该合成条件下体系的吉布斯自由能减小的结果,即朝着热力学有力的方向进行。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种合成高纯度六方柱形二氧化硅纳米多孔材料的方法,以解决现有技术合成的纳米多孔二氧化硅材料,六方柱形貌一般和其他的外观形貌混合在一起,六方柱形的占比很少,且只是看到了六方颗粒,粒径在2 μm 以上,颗粒高度未测出的问题。

[0006] 本发明的技术方案是:一种合成高纯度六方柱形二氧化硅纳米多孔材料的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一:将模板剂溶于27℃的去离子水中,搅拌至溶液澄清后加入质量分数25%-28%的氨水溶液,继续搅拌10分钟后,逐滴加入99%纯度正硅酸四乙酯 $\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_4$,边加边搅拌,正硅酸四乙酯与模板剂的摩尔比为1:0.152,让混合物在27℃下反应1h;

[0008] 步骤二:将步骤一中反应后的溶液放入水热反应釜,再将水热反应釜置于鼓风烘箱中105℃放置18天,冷却至室温得到母液与固体的混合物,过滤、洗涤后得到固体粉末,将固体粉末置于鼓风烘箱中烘干;

[0009] 步骤三:将步骤二烘干后的样品放入管式炉煅烧除去模板剂,得到六方柱形的纳米多孔二氧化硅材料。

[0010] 进一步的,步骤一中的模板剂为99%纯度十四烷基三甲基溴化铵 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ 。

[0011] 进一步的,步骤一中混合物反应的pH值控制在10.6-10.8。

[0012] 进一步的,步骤三中煅烧工艺为在空气氛下以0.5-1℃/min的速率升温到550℃,煅烧6h。

[0013] 本发明的有益效果是:

[0014] 采用本发明的技术方案得到的六方柱形二氧化硅纳米多孔材料全部为六方柱形的纳米多孔二氧化硅,无其它形貌纳米孔,无杂质相,尺寸大小为 $0.5\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ (宽×高),孔径为3.7nm左右的六方柱形二氧化硅纳米多孔二氧化硅材料,尺寸大小均匀,为理解MCM-41纳米孔结构的协同自组装形成机理提供了基础研究材料。该六方柱形纳米孔的协同自组装过程可以从热力学和动力学角度去认识,为纳米孔材料形成的超分子结构为模板的界面组装过程的研究提供依据。

附图说明

[0015] 图1为本发明技术方案制备的六方柱形纳米多孔二氧化硅扫描电镜图;

[0016] 图2为本发明技术方案制备的六方柱形纳米多孔二氧化硅透射电镜图;

[0017] 图3为本发明技术方案制备的六方柱形纳米多孔二氧化硅的孔径尺寸分布图。

具体实施方式

[0018] 参考图1-3,一种合成高纯度六方柱形二氧化硅纳米多孔材料的方法,包括以下步骤:

[0019] 步骤一:将模板剂99%纯度的十四烷基三甲基溴化铵 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ 溶于27℃的去离子水中,搅拌至溶液澄清后加入质量分数25%-28%的氨水溶液,继续搅拌10分钟后,逐滴加入99%纯度的正硅酸四乙酯 $\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_4$,边加边搅拌,正硅酸四乙酯与模板剂的摩尔比为1:0.152,让混合物在27℃下反应1h,混合物反应的pH值控制在10.6-10.8;十四烷基三甲基溴化铵模板剂的选择有助于形成六方柱形,pH值范围的选择有助于有序性纳米孔道的形成。

[0020] 步骤二:将步骤一中反应后的溶液放入水热反应釜,再将水热反应釜置于鼓风烘箱中105℃放置18天,冷却至室温得到母液与固体的混合物,过滤、洗涤后得到固体粉末,将固体粉末置于鼓风烘箱中烘干;洗涤过程中除去了大部分的氨水溶液,但还有少量的氨水溶液附着于多孔材料的孔壁中。

[0021] 步骤三:将步骤二烘干后的样品放入管式炉煅烧除去模板剂,得到六方柱形的纳米多孔二氧化硅材料。煅烧工艺为在空气氛下以 $0.5-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 550°C ,煅烧6h。煅烧也可以除去液附着于多孔材料的孔壁中的少量的氨水溶液。升温速率选择 $0.5-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 而不选择更高的升温速率,是为了避免纳米孔的塌陷。煅烧温度不能低于 550°C ,低于 550°C ,模板剂不易完全去除,温度过高纳米孔道易塌陷。得到六方柱形的纳米多孔二氧化硅材料的扫描电镜图见图1,纳米多孔二氧化硅材料均呈六方柱形,尺寸均匀,尺寸约为 $0.5\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ (宽 \times 高);图2为六方柱形纳米多孔二氧化硅透射电镜图,可以看出二氧化硅材料的多空结构很均匀,用气体吸附仪测量的孔径尺寸分布图见图3,也可看出纳米多孔二氧化硅材料孔径尺寸均匀,孔径为 3.7nm 左右。

[0022] 在相同pH值,相同物料比的情况下,选择模板剂十二烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵合成的纳米孔二氧化硅,其外观形貌分别为球形、弯曲棒状及无规则形貌的微米颗粒,孔径分别为 3.2nm 、 4.1nm 和 4.5nm 。由此可看出模板剂不仅可以影响纳米孔的尺寸,也会影响到颗粒的外观形貌。

[0023] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

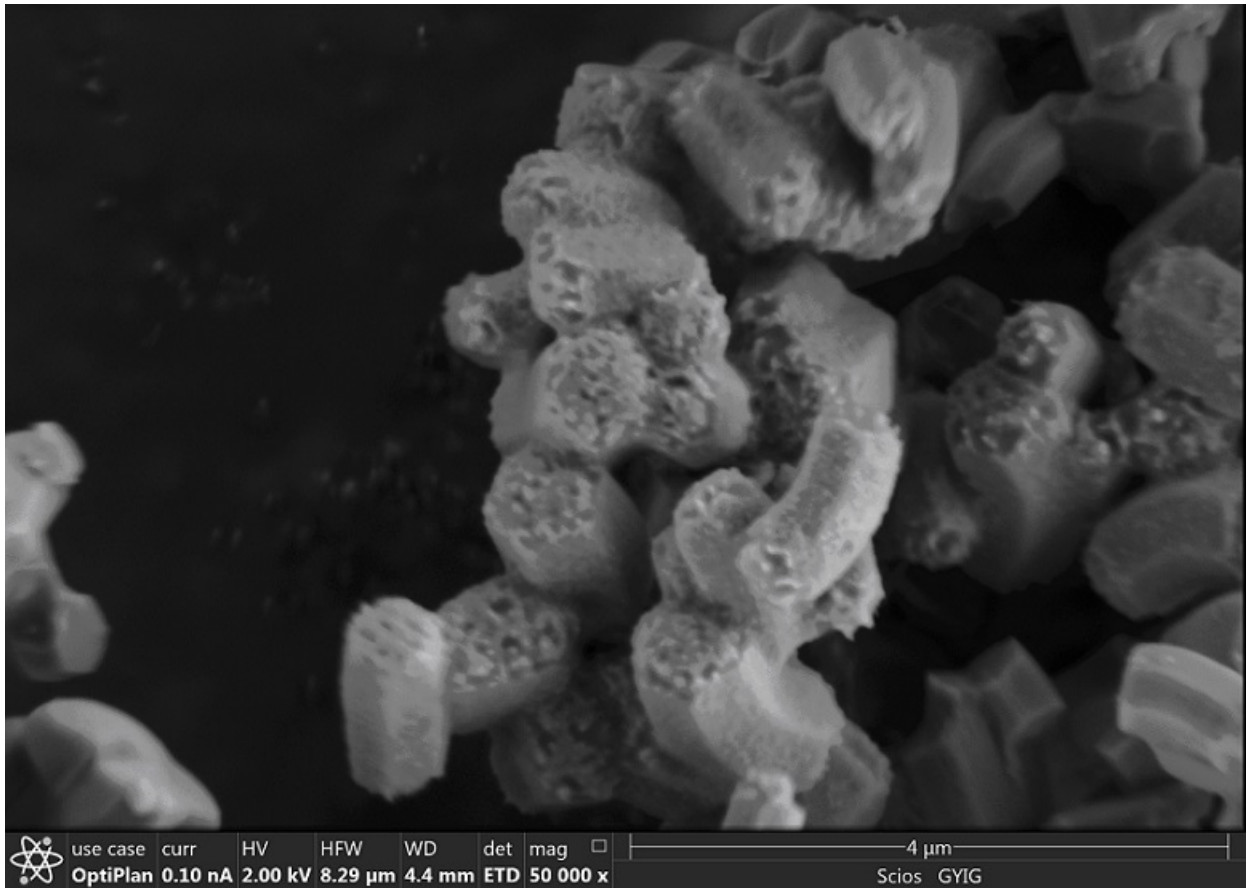


图 1

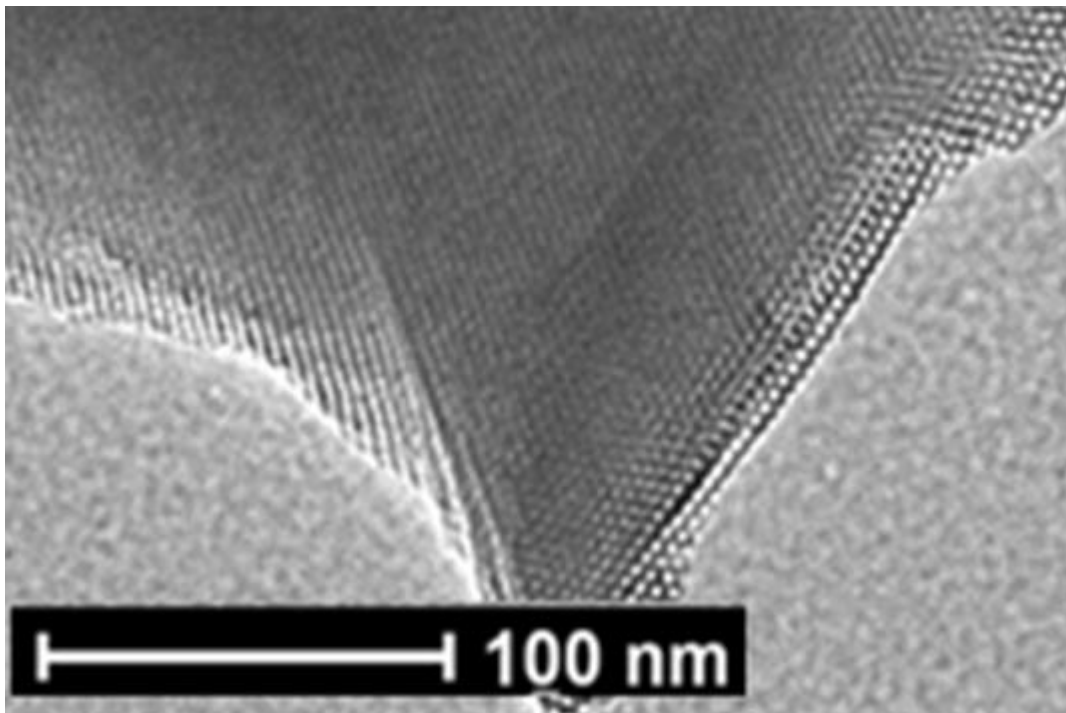


图 2

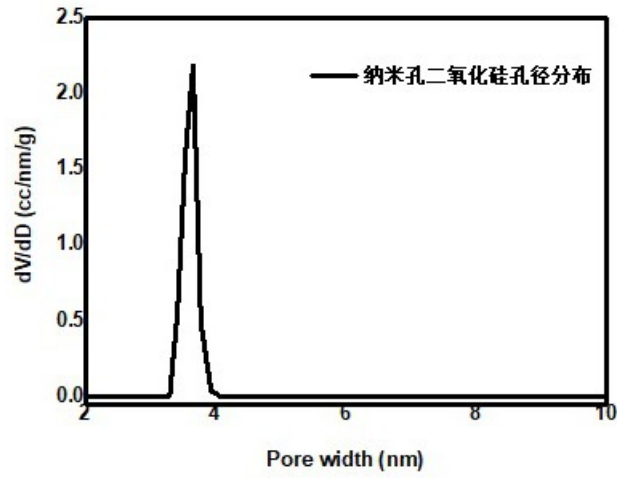


图 3