

文章编号: 1000-324X(2000)05-0844-05

温和条件下介孔分子筛 MCM-41 的修饰与表征

郑 珊, 高 廉, 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 在温和条件下, 以 3- 氨丙基三乙氧基硅烷为偶联剂, 修饰介孔分子筛 MCM-41($\text{Si}/\text{Al} = 35$), 成功地将有机官能团引入到介孔分子筛孔道中, 制备了一种无机-有机复合材料 MCM- $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$. 以 XRD、FTIR、DTA-TGA、 N_2 吸附-脱附和 HREM 表征了复合材料, 结果表明: 有机基团 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 不仅进入孔道, 修饰了 MCM-41 的孔壁, 而且使介孔分子筛 MCM-41 保持了有序的孔道结构.

关 键 词: MCM-41; 修饰; 3- 氨丙基三乙氧基硅烷; MCM- $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

自 1992 年新型介孔分子筛 M41S 介孔材料问世以来, 开创了介孔分子筛材料合成与应用的先河^[1,2]. 作为成员之一的 MCM-41 介孔分子筛, 以其孔道排列规则, 孔径分布窄, 孔径在 2.0~10.0nm 之间由合成条件任意调节等独特的结构特征而被广泛地应用于多相催化, 吸附与分离等多个领域^[3]. 此外与经典的微孔分子筛相比, 介孔分子筛 MCM-41 的高比表面积(一般 $>1000\text{m}^2/\text{g}$), 大孔道容量($>0.8\text{cm}^3/\text{g}$)赋予了 MCM-41 许多独特的性能^[1,4]. 不仅有利于半导体化合物, 金属氧化物, 金属团簇, 金属配合物等大体积的客体分子的组装, 而且有利于有机官能团分子在其孔道内表面上的负载^[1].

六方相的介孔分子筛 MCM-41 具有较高有序性的一维线性孔道, 其内表面是具有化学反应活性的内表面. 组成 MCM-41 内表面的硅中有 8%~27% 含有孤立的羟基基团 $\text{Si}-\text{OH}$ ^[5], 平均 $\text{Si}(\text{OH})-\text{Si}(\text{OH})$ 距离为 7Å 左右^[1,6]. 处于 MCM-41 内表面的 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 基团与硅烷偶联剂 $(\text{OR})_3\text{Si}-\text{R}'$ 发生缩合反应生成稳定的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 从而使有机官能团 R' 负载于介孔分子筛的内表面上. 负载于 MCM-41 内表面的有机基团 R' 不仅可以有效的, 可控制的缩小介孔分子筛的自由孔道孔径和孔容, 以提高介孔分子筛在催化反应中的选择性, 而且这种复合材料可以大大提高介孔分子筛的水热稳定性^[7]. Pinnavaia, et al^[8] 以 $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ 为偶联剂前驱体在介孔分子筛 MCM-41 的内表面修饰了有机基团 $-(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ 和 $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$. Balkus et al^[9] 以 $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\text{R}$ (R 分别为 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) 为偶联剂与介孔分子筛 MCM-41 在溶剂甲苯中 120°C 蒸发回流, 将有机基团 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 负载于 MCM-41 的内孔壁上. Brunel et al^[10] 采用溶剂回流, 通过 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 成键的方法将基团 $-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ 和 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 修饰于 MCM-41 的孔道内表面.

收稿日期: 1999-09-03, 收到修改稿日期: 1999-09-29

作者简介: 郑 珊 (1972-), 女, 博士研究生.

本文尝试在温和的室温条件下, 以极性小的正己烷为溶剂减少溶剂对介孔分子筛 MCM-41 骨架的破坏作用, 以 $(\text{OEt})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 为偶联剂, 修饰 MCM-41 的内表面, 并运用多种表征手段对合成的复合材料进行了系统的表征.

2 实验方法

2.1 介孔分子筛 MCM-41 的合成

以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, USA 进口分装) 表面活性剂为模板剂, 以铝酸钠 (NaAlO_2 , AR) 为铝源, 以白炭黑 (气相法制 SiO_2) 为硅源. 按反应物摩尔配比为: $1\text{CTAB}:4\text{SiO}_2:0.1\text{NaAlO}_2:1.9\text{NaOH}:200\text{H}_2\text{O}$ 搅拌 2h 成均匀凝胶, 装入带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 置于 100°C 恒温烘箱中, 利用水热条件下的自生压力静置晶化数日. 待晶化完全时, 取出反应釜, 产物过滤, 经蒸馏水多次洗涤除去杂质离子, 室温干燥. 于 600°C 空气中煅烧 6h 除去作为模板剂的表面活性剂 CTAB, 即得介孔分子筛 MCM-41, 经 X 射线荧光半定量分析得合成的 MCM-41 的骨架中 $\text{Si}/\text{Al}=35$.

2.2 介孔分子筛 MCM-41 与 $(\text{OEt})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (APTES) 的偶联反应

先将 APTES(AR) 溶解在无水正己烷 (AR) 中制成体积比为 1:1 的混合溶液, 取 1.0g 煅烧过的 MCM-41 于 100ml 圆底烧瓶中, 加入混合溶液 30mL, 在磁力搅拌器上连续搅拌 28~60h. 反应结束后, 用转速为 5000rpm 的高速离心机分离固体和溶液, 分别用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤, 除去未反应吸附在介孔分子筛孔道中的 APTES, 80°C 干燥 12h, 即得白色产物 $\text{MCM}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 记作 MCM-A1(反应 28h), MCM-A2(反应 60h).

2.3 表征技术

利用日本理学 Rigaku D/max rB 型 X 射线多晶衍射仪 (电压 40kV, 电流 60mA, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418\text{\AA}$, 扫描范围 $2\theta=1.8^\circ\sim10^\circ$) 分析样品的介孔结构; 利用美国 Nicolet 7900 型付立叶变换红外光谱仪 (KBr 压片) 测定样品的骨架振动; 利用德国 Elementar Varioel 型仪器测定有机物 C、H、N 的含量; 利用德国 Netzsch STA-429 综合热分析仪测定样品的差热和热失重曲线 (空气气氛, $25\sim800^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$); 利用美国 Micromeritics ASAP 2010 型自动吸附比表面仪测定样品在液氮温度下的氮气吸附-脱附曲线、比表面积及以 BJH 法计算孔径分布; 利用 JEOL-2010CX 型透射电镜观察样品的有序孔道、介孔结构和电子衍射花样.

3 结果和讨论

图 1 表示了偶联剂 APTES 与介孔分子筛 MCM-41 之间的反应过程. MCM-41 内表面的 Si-OH 基团与 APTES 中的 EtO-Si 基团缩合, 生成 Si-O-Si 键, 从而使 APTES 基团修饰了 MCM-41 的内表面. 待反应恒定后, 有机物分析结果: N:2.84%, C:6.85%, H:1.78%, 则复合物 MCM-A₂ 中约含 11.4% 有机物.

图 2 是各样品的小角 X 射线多晶衍射图谱 (XRD). XRD 的衍射峰对应着介孔材料的结构特征: 对应较低的角度 (2θ) 有较强的衍射峰. 图 2(a) 是所合成的介孔分子筛 MCM-41. 在 2θ 角为 2.1° 有强衍射峰. 根据布拉格公式 $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$ ($n=1$) 换算, 该衍射峰对应的 $d=42.0$, 其相应的衍射面为 (100). 此外, 在 2θ 为 3.7° 和 4.2° 时, 有两个较弱的衍射峰, 该衍射峰对应的 d 值分别为 23.7 和 21.0, 其相应的衍射面为 (110)、(200). 这与以往 MCM-41

的合成文献报道的一致^[11]. 经过 600°C 煅烧除掉模板剂之后, 最强衍射峰的 $d=40.4$, 比未煅烧的 (a) 的 d 值略有降低, 但是衍射峰强度大大提高. 这是因为介孔分子筛在高温煅烧过程中分子筛骨架在热振动作用下, 不断弥补其在合成过程中出现的晶格缺陷, 而使介孔分

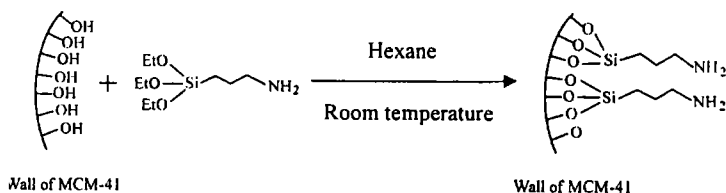


图 1 介孔分子筛 MCM-41 与 APTES 反应简图

Fig. 1 Schematic representation of the reaction between mesoporous molecular sieve MCM-41 and APTES

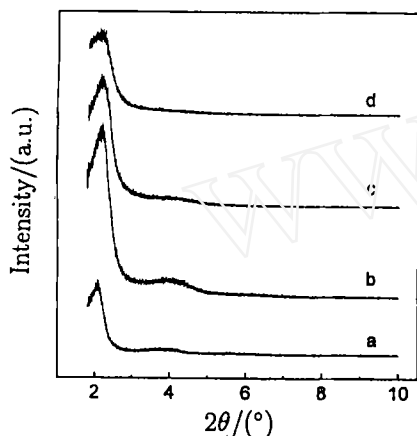


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

a: As-synthesized MCM-41; b: Calcined MCM-41;
c: MCM-A₁; d: MCM-A₂

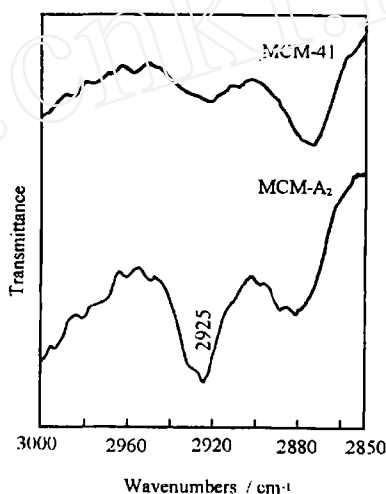


图 3 MCM-41 与 MCM-A₂ 的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of MCM-41 and MCM-A₂

子筛 MCM 骨架晶格更整齐, 从而提高了衍射峰强度. 随着 APTES 与 MCM-41 反应时间的增加, 产物的 XRD 衍射峰虽然出现的位置一致, 但强度降低越来越明显. 这一结果表明: 随着 APTES 在 MCM-41 孔道中负载量的增加, APTES 对 MCM-41 的有序孔道有一定的破坏作用, 此外 APTES 与 MCM-41 内表面反应, 覆盖在孔道内壁, 引起晶格缺陷的增多而导致了衍射峰强度的降低.

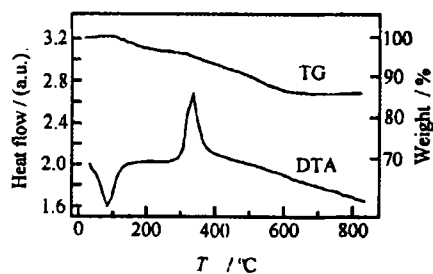


图 4 MCM-A₂ 的差热-失重曲线

Fig. 4 DTA-TG curves of MCM-A₂

在 MCM-41 的红外振动光谱 (图 3) 中, 在 1080 cm^{-1} 有一个极强的宽吸收峰, 此峰对应 MCM-41 骨架中 Si-O-Si 振动峰. 在波数为 810 cm^{-1} 和 456 cm^{-1} 的振动峰也归属为 Si-O-Si 键的弱振动峰^[12]. APTES 与 MCM-41 中的 $\equiv\text{Si-OH}$ 反应, 在 MCM-41 骨架中引入了有机

基团, 放大波数为 $2850\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 这一区域, 则在 2925cm^{-1} 出现新的振动峰, 此峰归属为 CH_2 基团的 ν_{as} 振动^[13].

图 4 是 MCM-A₂ 在空气气氛中的差热-失重曲线. 温度从室温升至 150°C , 孔道中自由吸附的水分子逐渐脱出, 使 DTA 曲线上出现了一个吸热峰, 在对应的 TG 曲线上出现了大约为 2.8% 的失重. 随着温度的升高, 在 $300\sim 500^\circ\text{C}$, MCM-A₂ 中的有机基团逐渐断裂, 从 MCM-41 孔壁上脱出并在空气中氧化释放出热量, 因此 DTA 曲线上在此温度区间出现了一个较强的放热峰, 对应此温度区间的 TG 曲线则失重达 11.28%. 温度继续升高 $>600^\circ\text{C}$, 则超过了 MCM-41 骨架所承受的最高温度, 骨架结构逐渐被破坏, 吸收的热量都被用于 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 键的断裂, 因此在对应的温度区间不再有热失重.

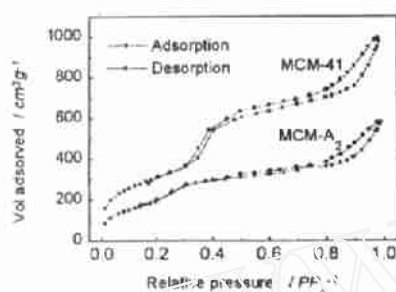


图 5 MCM-41 与 MCM-A₂ 的 N_2 吸附-脱附等温曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption of MCM-41 and MCM-A₂ at 77K

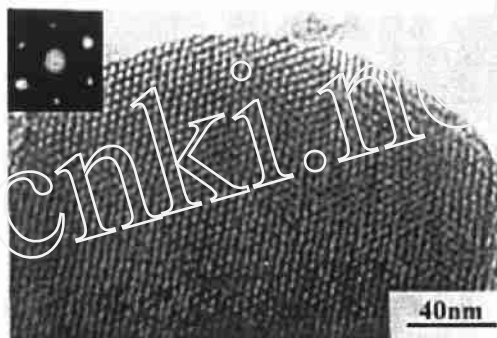


图 6 MCM-A₂ 的 HREM 照片及电子衍射斑点

Fig. 6 High resolution transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of MCM-A₂

表 1 MCM-41 和 MCM-A₂ 的吸附结果比较

Table 1 Results of N_2 adsorption compared between MCM-41 and MCM-A₂

	BET surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Pore volume/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Main pore diameter(BJH)/nm
MCM-41	1128	1.45	4.14
MCM-A ₂	735	0.97	3.98

从样品在 77K 时的氮气吸附-脱附等温曲线上 (图 5), 得知 MCM-41 和 MCM-A₂ 的吸附均属于 Langmuir IV 型. 当 N_2 分压 $P/P_0 < 0.2$ 时, N_2 的吸附量随 P/P_0 的升高呈线性增加, 这是由于 N_2 在分压较低时在孔表面单层分散. P/P_0 在 0.3 和 0.4 之间, N_2 的吸附量快速增加, 使曲线上出现吸附突跃, MCM-A₂ 的曲线的突跃明显小于 MCM-41 曲线, MCM-A₂ 曲线更加平缓. $P/P_0 > 0.4$ 之后, 吸附量没有明显的增加, N_2 在孔道表面的吸附达到平衡, 出现了较长的吸附平台. 随后出现的吸附量的增加是由于 N_2 在大颗粒之间的凝结造成的. 从 MCM-A₂ 的比表面, 孔容和最可几孔径的缩小也再次证明了 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 基团修饰了 MCM-41 的内表面.

从 MCM-A₂ 的高分辨电镜照片 (图 6) 上可以清晰地看到被修饰后的介孔材料仍保持着较规整的介孔结构. 极性较小的溶剂正己烷对 MCM-41 的孔道结构几乎没有破坏作用.

4 结论

1. 在室温条件下, 在溶剂正己烷中, 以偶联剂 APTES 修饰了介孔分子筛 MCM-41 的内表面, 合成了一种无机-有机复合材料 MCM-(CH₂)₃NH₂.

2. XRD 和 HREM 结果表明表面被修饰了的 MCM-41 仍能保持其孔道的有序性. 由于有机基团 -(CH₂)₃NH₂ 的引入, 使红外光谱中出现了归属为 CH₂ 的 ν_{as} 振动峰. 从氮气吸附-脱附结果: MCM-(CH₂)₃NH₂ 的比表面积, 孔容和最可几孔径的降低, 也证明了 -(CH₂)₃NH₂ 修饰了 MCM-41 孔道的内表面.

参考文献:

- [1] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10834-10843.
- [2] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* *Nature*, 1992, **355**: 710-712.
- [3] Janicke M T, Landry C C, Christiansen S C, *et al.* *Chem. Mater.*, 1999, **11**: 1342-1351.
- [4] 何 静, 段 雪, Howe R F. 化学学报, 1999, **57**: 125-131.
- [5] Ishikawa T, Matsuda M, Yasukawa A, *et al.* *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996, **92**: 1985-1989.
- [6] Chen C Y, Burkett S L, Davis M E, *et al.* *Microporous Mater.* 1993, **2**: 1-17.
- [7] Mokaya R, Jones W. *Chem. Commun.* 1998. 1839-1840.
- [8] Van Rhijn W M, De Vos D E, Sels B F, *et al.* *Chem. Commun.* 1998. 317-318.
- [9] Diaz J F, Balkus Jr K J. *Chem. Mater.*, 1997, **9**: 61-67.
- [10] Cauvel A, Renard G, Brunel D. *J. Org. Chem.*, 1997, **62**: 749-753.
- [11] Scgaght S, Janicke M, Schuth F. *Micro. Meso. Mater.*, 1998, **22**: 485-493.
- [12] 王连洲, 施剑林, 禹 剑 (WANG Lian-Zhou, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14**: 49-54.
- [13] Macquarrie D J. *Chem. Commun.* 1996. 1961-1962.

Synthesis and Characterization of 3-aminopropyl Modified Mesoporous Silica MCM-41 at Room Temperature

ZHENG Shan, GAO Lian, GUO Jing-Kun

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Under mild experimental conditions, with 3-aminopropyltriethoxysilane as the coupling agent, mesoporous molecular sieve MCM-41(Si/Al=35) was modified, and -(CH₂)₃NH₂ organic functional group was successfully introduced into the pore of the mesoporous sieve, the organic/inorganic complex material MCM-(CH₂)₃NH₂ was synthesized, and characterized by XRD, FTIR, DTA-TG, nitrogen adsorption-desorption at 77K and HREM. The results of the characterization show that -(CH₂)₃NH₂ not only gets into the modified inner wall of mesoporous MCM-41, but also makes MCM-41 remain its ordered pore structure.

Key words MCM-41; modified; 3-aminopropyltriethoxysilane; MCM-(CH₂)₃NH₂