

研究简报

以廉价国产化试剂合成大孔径高度有序介孔氧化硅分子筛

王丽敏 范杰 屠波* 赵东元

(复旦大学化学系, 上海 200433)

关键词: 介孔分子筛 国产嵌段共聚物 硅酸钠 合成
 分类号: O611.4

新一代大孔径 (1~30nm) 介孔分子筛在大分子转化、吸附、生物大分子分离以及电磁、传感器、光电子等领域均具有广泛的应用前景^[1~4]。由昂贵的长链有机季铵盐阳离子表面活性剂为模板合成的 MCM-41 介孔分子筛, 由于其孔径小, 水热稳定性差, 受到了较大的限制。与其相比, 以嵌段高分子共聚物为模板剂合成的介孔分子筛 SBA-15 具有孔径均一, 有序度高, 并且其孔径大以及水热性能良好等优点, 近年来得到了广泛的研究^[5~9]。其骨架上修饰有机硅烷, 可用于重金属的分离、回收, 以及蛋白质的控释与分离。利用主-客体方法在 SBA-15 载体上已成功地制备了碳以及金属的纳米线、纳米球。最近, 又有报道 SBA-15 作为吸附剂可以很好地进行原油中轻油的分离, 将低碳烷烃选择性地分开^[10]。研究表明, 以嵌段高分子共聚物导向的 SBA-15 介孔分子筛具有很高的实用价值, 同时, 也为介孔分子筛材料的工业化奠定了基础。尽管如此, SBA-15 介孔材料的工业化生产还存在许多问题, 如所采用的有机硅源(正硅酸乙酯)价格较高, 另外, 进口的聚乙烯醚-聚丙烯醚-聚乙醚醚价格不菲 (12 万元/吨), 因此探索一条经济, 廉价的介孔分子筛合成路线, 对早日实现介孔分子筛的工业化和大规模生产具有重要的实用意义。

本文首次报道一条廉价国产化合成大孔径高有序度的介孔氧化硅分子筛的新路线。它是以国产的便宜的工业化嵌段高分子共聚物 AucP(1.8 万元/

吨) 取代进口的 P123, 以无机硅源——硅酸钠取代 TEOS 为基本原料, 合成介孔分子筛。实验结果表明由此合成的产物为二维六角孔道 (p6mm), 同样具有孔径均一, 有序度高, 壁厚等优点, 由于其具有低廉的合成成本的优势, 可能会极大地促进介孔材料在大规模工业化生产中的应用, 同时推动这种新型纳米孔材料在各个领域的基础研究。

1 实验部分

国产嵌段高分子共聚物 AucP(辽阳奥克公司) ($\text{EO}_{16}\text{PO}_{58}\text{EO}_{16}$, 分子量约为 4700), 硅酸钠 (上海试剂四厂), TEOS (上海试剂公司)。

典型的合成程序如下: 在 40℃, 将 1.0g Auc123 溶于 31.25mL 蒸馏水中, 搅拌半小时后, 加入 3.0g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 待其完全溶解后, 在强烈搅拌下, 迅速倒入 6.25mL 浓盐酸。在 40℃ 继续搅拌 24h 后, 在 100℃ 水热处理一天, 然后过滤分离得到白色沉淀, 空气中干燥, 在 550℃ 焙烧 6h 后得到白色产物。当以 TEOS 为硅源时, 样品 (S1) 的合成采用文献^[14]的方法。对比样品 SBA-15 用德国 BASF 公司进口 P123 为模板剂按文献方法合成。

TEM 照片由日本产 JEOL JEM 2010 高分辨电子透射电镜测得。XRD 谱图由德国产 Bruker D4 X-射线衍射仪测得。氮气吸附等温线由美国产 Micromeritics Tristar 3000 物理吸附仪在 77K 测得, 孔径分布由 BdB 模型计算得到^[11]。

收稿日期: 2002-06-04。收修改稿日期: 2002-07-22。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29925309)。

* 通讯联系人。E-mail: botu@fudan.edu.cn

第一作者: 王丽敏, 女, 24 岁, 在读研究生; 研究方向: 非离子表面活性剂合成高度有序介孔分子筛。

2 结果与讨论

图 1 是以国产嵌段高分子共聚物 AucP 为模板, 分别以硅酸钠和 TEOS 为硅源合成的介孔氧化硅的 XRD 谱图。采用无机硅源时, 介孔二氧化硅 FDU-7 的谱图在 $2\theta = 1.32^\circ$, 2.26° , 2.56° 处有三个明显的衍射峰, 可分别归属为二维六角结构 ($p6mm$) 的 $[100]$ 、 $[110]$ 和 $[200]$ 晶面衍射, 其晶胞参数 $a = 8.0\text{nm}$ 。而以 TEOS 为硅源合成样品 S1 的 XRD 谱图只有一个较宽的单峰, 说明其有序度要比 FDU-7 低。高分辨电镜照片 (图 2) 显示样品 FDU-7 的孔道具有很好的二维六角排列, 由电镜照片确定的晶胞参数与由 XRD 谱图计算的结果相吻合。而由有机硅源 TEOS 合成的样品 S1 却呈现无序的虫洞状孔道。透射电镜结果表明 FDU-7 与 SBA-15 具有相同

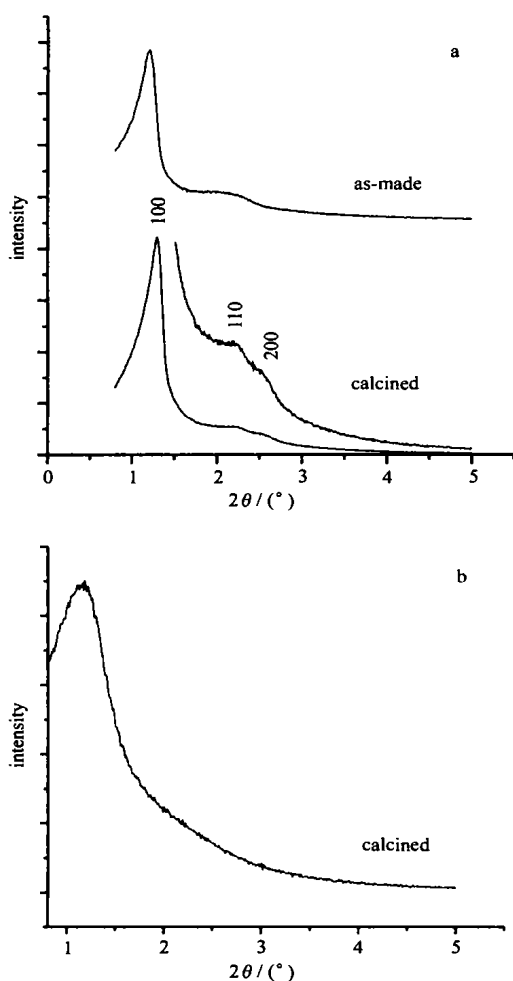


图 1 样品 FDU-7 和 S1 的 XRD 衍射谱图

Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of mesoporous silica (a) FDU-7 and (b) S1

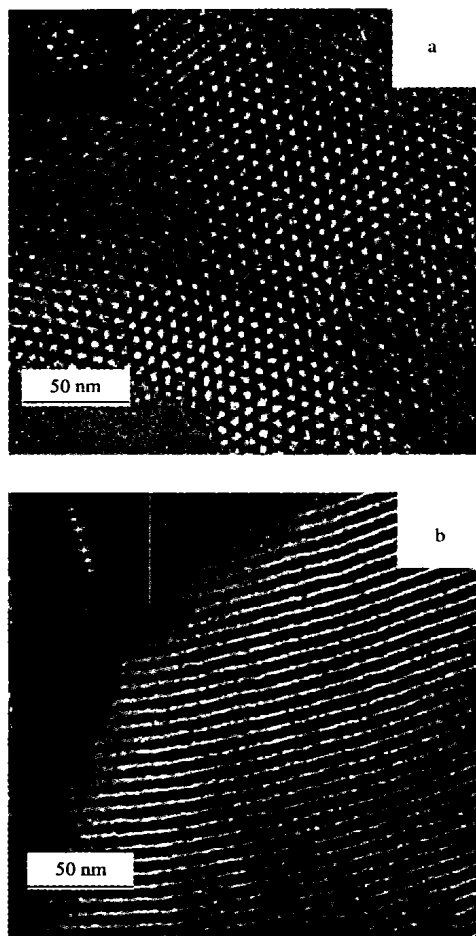


图 2 FDU-7 的 $[100]$ 和 $[110]$ 方向的电镜照片及傅立叶变换图谱

Fig. 2 Transmission electron microscopy and corresponding fourier diffractograms (inset) for FDU-7 along (a) $[100]$ and (b) $[110]$ directions

的二维六角结构, 我们将相关合成条件及参数做了对比 (表 1), 发现 FDU-7 的孔径 (4.6nm) 低于 SBA-15 的孔径 (8.0nm), 这可能是由于国产 AucP 的分子量小造成的。氮气吸附脱附等温线 (图 3) 显示产物具有典型的介孔吸附, 由 BdB 模型计算得到的吸附和脱附孔径一致, 说明样品具有尺寸均一的一维孔道结构。FDU-7 的墙壁厚度为 3.4nm , 略大于 SBA-15 的壁厚 3.1nm 。FDU-7 的 BET 比表面和孔体积分别为 $535\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.68\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

在酸性条件下采用无机硅源合成介孔分子筛的报道认为, 无机硅源对介孔的有序结构没有影响^[12]。但我们的实验结果却表明, 由于采用无机硅源替代 TEOS, 原来无序的虫洞状孔道转变成为有序的二维六角排列。为考察是否是由于硅酸钠中钠离

表 1 样品的合成条件和物理参数对比

Table 1 Synthesis Condition and Physical Parameters of Different Samples

samples	silica sources	BET surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	pore size/nm	pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	wall thickness/nm
S1	TEOS	635.0	4.2	0.55	4.4
FDU-7	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	534.8	4.6	0.68	3.4
SBA-15	TEOS	680.0	7.8	1.04	3.1

The wall thicknesses were calculated as : a_0 : pore size ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$).

表 2 SBA-15 与 FDU-7 的合成成本对比

Table 2 Price Comparison of SBA-15 and FDU-7

mesoporous silica	raw materials of synthesis	the price of raw materials (10,000yuan/t)	the cost price of the product (10,000yuan/t)
SBA-15	import triblock copolymer(PI23)	12	44
	organic silica source(TEOS)	7.2	
FDU-7	domestic triblock copolymer(AucP)	1.8	11
	inorganic silica source (sodium silicate)	1.8	

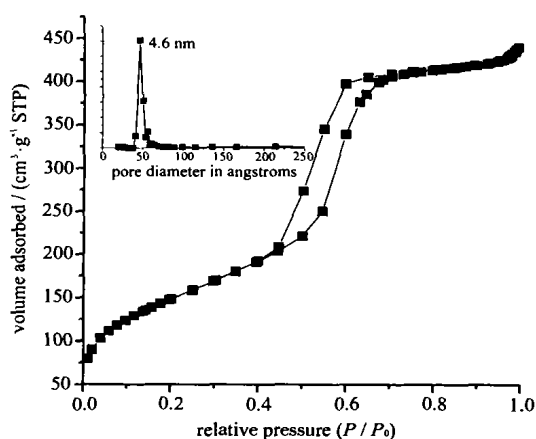


图 3 FDU-7 的氮气吸附曲线及孔径分布图

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm plot and pore size distribution curve (inset) of mesoporous silica FDU-7

子的引入而增强了有机-无机相互作用,而使产物的有序度得到提高,我们在以 TEOS 为硅源的体系中加入与硅酸钠相当量的无机盐 $\text{NaCl}^{[13]}$,实验结果显示,产物的有序度并没有明显的改变。由此推测 FDU-7 所具有的较高的有序度很可能是由于合成体系中直接引入硅酸根阴离子而造成的。

对比 FDU-7 和 SBA-15 的合成成本(表 2),可以发现前者的成本价只是后者的 25%,非常有利于介孔分子筛的工业化生产与应用。

综上所述,本文报道了一条用国产的非离子嵌段共聚物为模板剂,以硅酸钠为硅源的廉价国产化合成大孔径高度有序介孔氧化硅分子筛的合成路线。实验结果表明产物具有高的比表面($\sim 534.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),大的孔径($\sim 4.6 \text{ nm}$)和孔容($0.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),其有序度与 SBA-15 相当,但其合成成本大大低于 SBA-15(约为其 25%),这将大大缩短介孔分子筛工业化的进程,推动这一领域的基础研究。

参 考 文 献

- [1] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J. et al *Nature*, **1992**, **359**, 710.
- [2] Kim S. W., Son S. U., Lee S. L., Hyeon T., Chung Y. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 1550.
- [3] Kim S. S., Zhang W. Z., Pinnavaia T. J. *Science*, **1998**, **282**, 1302.
- [4] Liu J., Feng X., Fryxel G. E. L., Wang L. Q., Kim A. Y., Gong M. L. *Adv. Mater.*, **1998**, **10**, 161.
- [5] Luan Z., Maes E. M., Zhao D. et al *Chem. Mater.*, **1999**, **11**, 3680.
- [6] Han Y. J., Stucky G. D., Butler A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 9897.
- [7] Marko-witz M. A., Klaehn J., Hendet R. A. et al *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**, 10820.
- [8] Shinae Jun S., Joo S. H., Ryoo R., Kruk M. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 10712.
- [9] Joo S. H., Choi S. J., Oh I., Kwak J., Liu Z., Terasaki O., Ryoo R. *Nature*, **2001**, **412**, 169.
- [10] Bharat L. N., Nettem V. C., Prakash K. et al *Chem. Mater.*, **2002**, **14**, 304.
- [11] Broekhoff J. C. P., Bore J. H. de, *J. Catal.*, **1967**, **9**, 8.
- [12] Kim M., Stucky G. D. *Chem. Commun.*, **2000**, 1159.
- [13] Kim S. S., Pauly T. R., Pinnavaia T. J. *Chem. Commun.*, **2000**, 835.
- [14] Zhao D., Feng J., Huo Q. *Science*, **1998**, **279**, 548.

The Synthesis of Large Pore Size and Highly Ordered Silica Mesoporous Material with Cheap Domestic Reagent

WANG Li-Min FAN Jie TU Bo* ZHAO Dong-Yuan

(*Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433*)

In this paper, we have reported the synthesis of highly-ordered mesoporous material with domestic AucP as templating agent. The product has a BET surface area of $534.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pore size of 4.6 nm and pore volume of $0.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. The synthesis cost of FDU-7 is much lower than that of SBA-15 (just 25% of SBA-15), which will be much helpful to the industrialization of such mesoporous materials.

Keywords: mesoporous molecular sieve domestic block copolymer sodium silicate synthesis