

Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛的合成以及性能研究

李 良 褚宁杰 金红晓 葛洪良 王新庆*

(中国计量学院材料科学与工程学院, 浙江省磁学重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 在酸性溶液中利用溶胶凝胶-pH 值控制两步法直接合成 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛, 同时利用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、小角度 X 射线衍射 (Low-angle XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 以及振动样品磁强计 (VSM) 对制备的各种 SBA-15 介孔分子筛进行结构以及性能的测试、表征。结果显示 Fe_xO_y 均匀地分散在 SBA-15 的骨架中, 而且会对 SBA-15 介孔分子筛起钉扎作用。而后着重研究了 Fe_xO_y 的加入对 SBA-15 介孔分子筛的热稳定性、催化特性以及磁学性能的影响。Fe_xO_y 的引入可以增加制备的 SBA-15 介孔分子筛的热稳定性; Fe_xO_y 的引入可以改善 SBA-15 介孔分子筛的催化活性, 得到了开口的、石墨化程度较好的纳米碳管。Fe_xO_y 的引入使 SBA-15 介孔分子筛具有明显的铁磁性。

关键词: SBA-15 介孔分子筛; 热稳定性; 催化特性; 磁学性能

中图分类号: O648.10; O614.41*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1753-05

Synthesis and Performance of Fe_xO_y-doped SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves

LI Liang CHU Ning-Jie JIN Hong-Xiao GE Hong-Liang WANG Xin-Qing*

(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang Province Key Laboratory of Magnetism,
China Jiliang University, Hangzhou 310018)

Abstract: Fe_xO_y/SBA-15 mesoporous molecular sieves were prepared in acid solution with the sol-gel method and hydrothermal method. The microstructure and properties of the as-prepared Fe_xO_y/SBA-15 molecular sieves were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The effect of the calcination temperature on the stability of the Fe_xO_y/SBA-15 mesoporous molecular sieves was discussed, and the results show that the addition of Fe_xO_y could improve the thermal stability of the Fe_xO_y/SBA-15 mesoporous molecular sieves to some extent. All results suggest that the Fe_xO_y nanoparticles are well-dispersed in the frame of SBA-15 molecular sieves and act as the anchor, preventing the shrinkage of the mesopores. The influence of the addition of Fe_xO_y on the catalysis and the magnetic properties was also discussed. Opened multi-walled carbon nanotubes with well-graphitization were obtained using this material as catalyst by catalytic chemical vapor deposition method. Furthermore, the as-prepared Fe_xO_y/SBA-15 molecular sieves presented the ferromagnetic properties obviously.

Key words: SBA-15 mesoporous molecular sieve; thermal stability; catalysis; magnetic property

SBA-15 介孔分子筛具有较大的孔径、较厚的孔壁以及优异的水热稳定性, 为介孔材料的改性和应用提供了更广泛的空间, 又因为 SBA-15 具有可控制量的微孔, 使之具有一般材料不能取代的地位, 可

谓介孔材料合成的一个里程碑^[1-4]。目前, 以介孔分子筛为模板的介孔复合材料的相关研究已经成为另一种新型研究热点广泛地开展起来了。在介孔分子筛中引入其它金属或合金复合材料, 可以保证金属

收稿日期: 2007-07-18。收修改稿日期: 2007-09-14。

国家自然科学基金(No.10647149, 20571067)资助。

*通讯联系人。E-mail: wxqnano@cjlu.edu.cn

第一作者: 李 良, 26 岁, 硕士; 研究方向: 介孔分子筛功能材料。

材料良好的分散性,使晶粒尺寸在纳米量级,因此具有很高的催化活性,金属基介孔分子筛复合材料在催化领域具有很好的发展前景^[5]。同时,可以保证金属粒子之间的耦合作用较弱,粒子与介孔固体壁的界面有耦合效应等,使其呈现若干新的性能。

目前,为了进一步提高介孔分子筛的各种性能,已有大量的实验研究工作,其中包括在 SBA-15 的孔壁上引入 Al、Ti、V 等掺杂原子以及在介孔中引入 ZnO、Fe₂O₃、ZnS 以及其它稀有金属氧化物等^[7-13]。一般情况下在介孔材料的孔壁上引入其它原子或者杂质可以有效的改变 SBA-15 介孔分子筛的水热稳定性^[7-9],而在介孔中引入某些金属氧化物,可以获得孔径较大的介孔分子筛材料^[10-13]。另外还可以通过在介孔材料中引入 Co、Ni 等来提高 SBA-15 介孔分子筛的催化活性^[14,15]或利用 SBA-15 为模板制备纳米线、纳米管等一维纳米材料,目前已经在 SBA-15 的介孔中合成了 Pt、Ag、Au、Pd、Cu、Ni 等金属纳米材料^[16-19]、以及非金属的纳米管等^[6]。在作者们以前的工作中^[6],曾将 Fe 纳米颗粒引入 SBA-15 中来提高介孔分子筛的催化活性,并以此材料为催化剂用化学气相沉积法制备了开口的纳米碳管。

国内外关于 SBA-15 介孔分子筛材料的物理性能方面的研究相对较少,尤其磁学性能方面的研究就显得更加滞后。本工作首先利用和前面相似的方法^[6],以正硅酸乙酯及嵌段式聚合物为原料利用溶胶凝胶法及水热法合成了 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛。同时利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、小角度 X 射线衍射 (Low-angle XRD)、透射电子显微镜(TEM)以及振动样品磁强计(VSM)等对 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛的结构及性能进行了表征。结果表明,Fe_xO_y 的加入可以在一定程度上改善 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛的热稳定性,同时提高 SBA-15 介孔分子筛材料的催化特性及磁学性能。

1 实验部分

1.1 介孔材料的制备

Fe_xO_y/SBA-15 的合成:将 2 g 嵌段聚合物(P123 (EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀)溶解在 60 mL 2 mol·L⁻¹ 的 HCl 与 15 mL H₂O 中,在 38 °C 恒温搅拌 5 h;然后滴加 4.5 mL 的正硅酸乙酯 (TEOS),在 38 °C 继续搅拌约 4 h,加入适量的硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O),Fe/Si 物质质量的比分别为 0%、3%、6%,继续搅拌 16 h。然后将反应产物及母液转移至聚四氟乙烯的不锈钢水热釜

中,并在 100 °C 水热 24 h;之后,取出反应釜,冷却至室温后,用氨水调节 pH 值在 7~8 之间,重新装釜 100 °C 水热 48 h。待反应完毕,产物 60 °C 烘干后在空气中 550 °C 煅烧 6 h,除去模板剂。为了进一步研究制备的不同的 Fe_xO_y/SBA-15 的热稳定性,在空气中对制备的样品分别在 750 °C、950 °C 煅烧 6 h,并进行充分研磨,置入干燥箱。

1.2 纳米碳管的制备

制备的纳米碳管的设备为传统的管式电炉,采用程序控温(5 °C·min⁻¹)。将制备的 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛均匀平铺在石英舟内,将舟推至石英管中部恒温区,控制温度稳定在 800 °C。再控制氢气的流量在 200 mL min⁻¹,并通入乙炔气体 50 mL min⁻¹,反应时间 60 min,最后取出石英舟得到刚直开口的纳米碳管。

1.3 测试与表征

取少量制备的 Fe_xO_y/SBA-15 及纳米碳管溶于乙醇溶液(分析纯),利用超声波充分振荡,然后将少量溶液滴于带有碳膜的铜网上,利用 TEM(JEM-1200EX,加速电压为 150 kV)观测纳米碳管的结构特点;刮取少量的制备的纳米碳管,粘于导电碳膜胶带纸上对制备的样品进行镀金,再放入 FESEM(JSM-5510LV,加速电压为 5kV)下观测纳米碳管的形貌特点。用 XRD(SIEMENS D5005,Cu Kα 辐射、波长为 0.154 18 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA;扫描步长 0.02°,小角度扫描速率(5 s·step⁻¹);高角度扫描速率(0.1 s·step⁻¹)对煅烧后的不同的 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛进行结构表征,研究 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛的热稳定性。利用 VSM(LakeShore-7407 型,2T,常温)研究了 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛材料的磁学性能。

2 结果与讨论

2.1 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛结构形貌表征

图 1a 为 SBA-15 介孔分子筛的沿 (100) 方向 HRTEM 照片,从图中可以明显看出 SBA-15 介孔分子筛的介孔呈周期性规则排列,介孔的直径大约在 10 nm 左右,孔间距亦在 10 nm 左右。图 1b 是在 550 °C 煅烧之后的 SBA-15 以及 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛的 Low-angle XRD 图。无论是 SBA-15 还是 Fe_xO_y/SBA-15 介孔材料(原子比为 Fe:Si=3:100 及 6:100)都具有明显地有 3 个晶相峰(100)、(110)、(200),表明制备的样品具有六方相结构(其中所有晶相峰

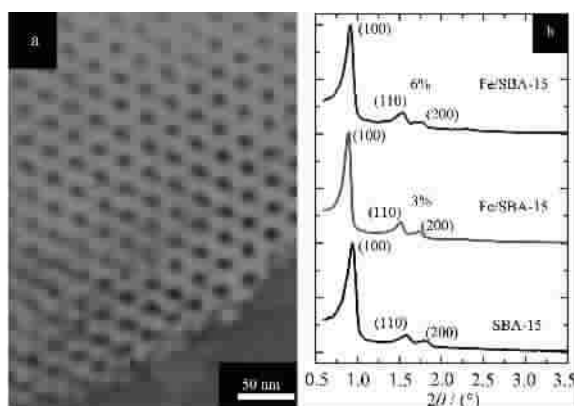


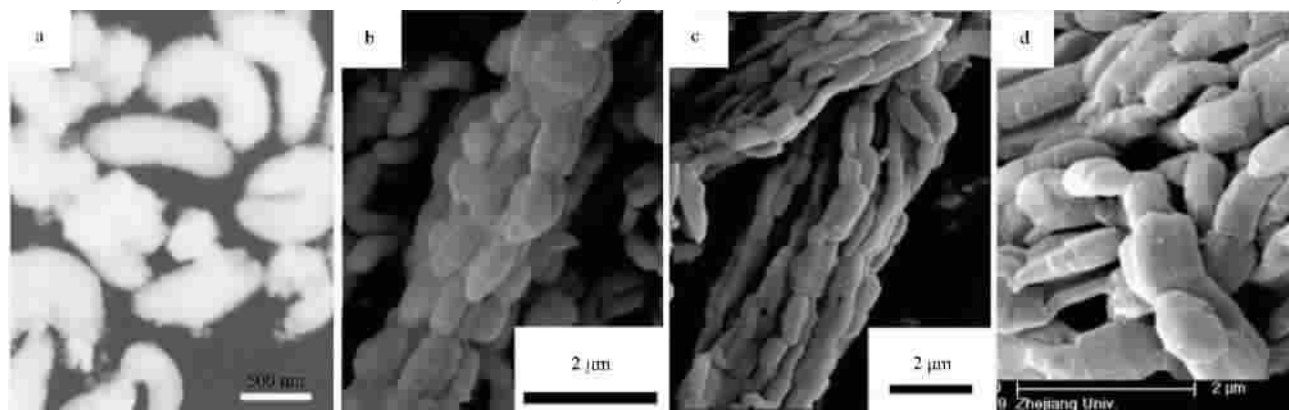
图 1 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛(a) HRTEM 照片及 (b)XRD 图

Fig.1 HRTEM photo (a) and XRD patterns (b) for Fe_xO_y/SBA-15 mesoporous molecular sieves

都相对于(100)峰归一化)。对于含有 Fe_xO_y 的样品也可以清晰的看到 SBA-15 的 3 个特征晶相峰,则说明 SBA-15 原有的六方相介孔孔道结构在负载过程中并没有被明显的破坏,Fe_xO_y/SBA-15 保持了高度有序的孔道排列结构。然而从图中也可以看出 Fe_xO_y/SBA-15 的 2 个特征峰(110)及(200)的强度较 SBA-15 有所增加,说明 Fe_xO_y 的存在增加了 SBA-15 分子筛介孔的有序性,表现在 XRD 图上就是在一定程度上使衍射强度略有增加。而且 XRD 图显示在 8~18°及 20~30°存在 2 个较宽的衍射峰,说明 Fe_xO_y

的颗粒呈纳米量级,且均匀地分散在介孔材料中,图不再给出。

在实验中,采取和以前相似的溶胶凝胶结合水热法制备 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛^[6],唯一的不同在于实验中调节 pH 值的步骤。与前面的实验不同,在水热的过程中将 pH 值调节至中性。通过 TEM 和 FESEM 的观察,发现通过不同步骤对 pH 值的调节可以得到不同形貌的在 550°C 煅烧的 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛,具体如图 2 所示。其中图 2a 是 3.5% Fe_xO_y/SBA-15 的 TEM 的形貌照片^[6],而图 2b、2c 以及 2d 分别是 SBA-15、3% Fe_xO_y/SBA-15 以及 6% Fe_xO_y/SBA-15 的 FESEM 的形貌照片。图 2a 显示的用以前的方法制备的 3.5% Fe_xO_y/SBA-15 一般形状呈腰果状,而本次实验得到的 SBA-15、3% Fe_xO_y/SBA-15 以及 6% Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛如图 2b 所示的麦穗形。从图 2b、2c 以及 2d 的不同介孔分子筛样品的 FESEM 中,可以看出 3 个样品的形貌非常相似,均显示为麦穗状形貌;而且穗状形貌介孔分子筛实际上是有一些棒状的小单元连接而成。但是每个小单元的尺度是大小相近的,基本成柱状,高约为 1 μm,直径约为 500 nm。通过上述实验的对比可以认为控制合成条件可以在一定程度上控制 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛材料的形貌。



a:3.5%Fe_xO_y/SBA-15^[6], b: SBA-15, c: 3% Fe_xO_y/SBA-15, d: 6% Fe_xO_y/SBA-15

图 2 550 °C煅烧后 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛的 TEM 以及 FESEM 照片

Fig.2 TEM and FESEM images Fe_xO_y/SBA-15 mesoporous molecular sieves calcined at 550 °C for 6 h

2.2 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛催化性能

为了进一步研究 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛的催化特性,利用化学气相沉积法在 800 °C催化裂解乙炔氢气混合气体制备多壁纳米碳管。图 3 是以 3% Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛为催化剂制备的纳米碳管 TEM 照片。和前面的工作结果相似^[6],制备的材料确

实是准一维中空管状物,外径在 30~40 nm 之间,内径为 15~20 nm,但是碳管直径要远大于所制备的 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛的孔径,因此认为纳米碳管是生长于介孔分子筛的表面。另外,制备的纳米碳管较为刚直,部分碳管具有开口的特征(见插图),这是由纳米碳管的“底端”生长机制有关。众所周知

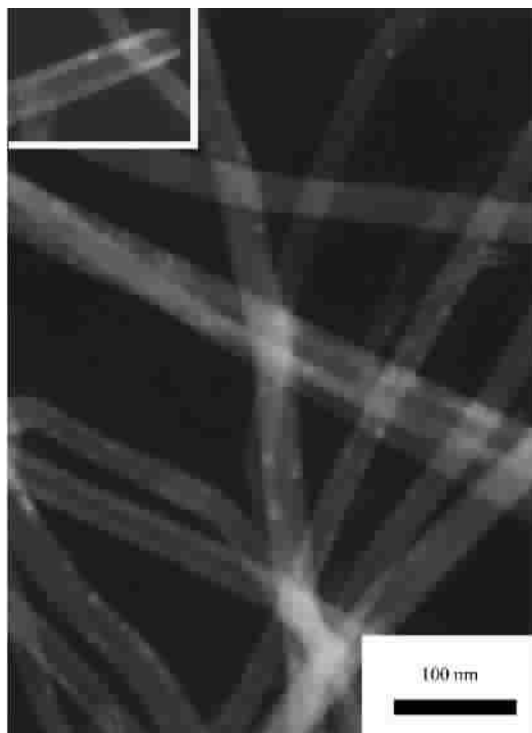


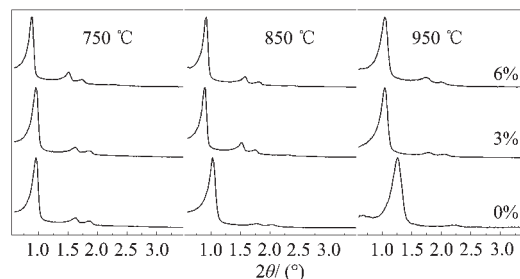
图 3 纳米碳管的 TEM 照片

Fig.3 TEM image of carbon nanotubes prepared with 3 % $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$

Fe、Co 及 Ni 等金属为亲碳金属,碳离子可以在这些熔融金属中传递,并在“形核”位置析出,形成碳团簇。本工作中在 SBA-15 介孔分子筛中引入 Fe 不仅可以有效的提高介孔材料的有序度,同时介孔材料也可以防止还原后的 Fe 纳米颗粒发生团聚,保证了 Fe 纳米颗粒的催化活性,可以作为化学气相沉积法制备纳米碳管的良好催化剂,得到了刚直、开口的纳米碳管。当纳米碳管以还原得到的纳米 Fe 粒子为核不断吸附碳离子,使之不断生长,形成最终的纳米碳管。由于纳米碳管与纳米 Fe 粒子的结合力比较弱,在超声处理过程中就会发生断裂,最终形成开口的纳米碳管。

2.3 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ 介孔分子筛热稳定性

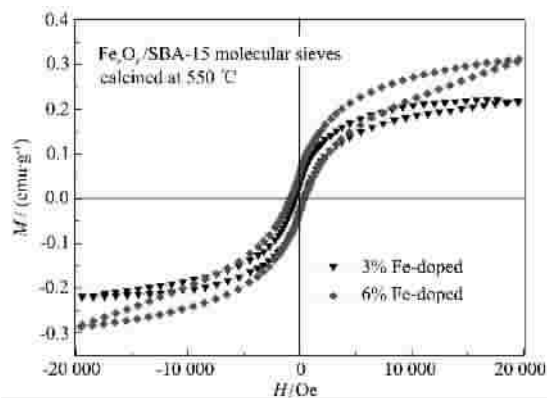
由于合成的样品主要用于纳米碳管的生长,其生长条件在 600~1000 $^{\circ}\text{C}$, 本文研究了合成材料的热稳定性。图 4 分别给出了在不同温度下煅烧过的介孔分子筛样品的 Low-angle XRD 图。在低于 950 $^{\circ}\text{C}$ 温度下煅烧,对于没有掺杂的 SBA-15 样品的 (100) 衍射峰变化很小,而 (110) 和 (200) 的峰值则有明显下降,说明煅烧温度的提高会在一定程度上破坏介孔材料的有序程度。但是对于低于 950 $^{\circ}\text{C}$ 掺杂 Fe_xO_y 的 SBA-15 介孔分子筛来说, (110) 和 (200) 的峰

图 4 不同温度煅烧下的 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ 介孔分子筛的 XRD 图Fig.4 XRD patterns for the $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ molecular sieves at the different calcination temperature

值的强度基本上没有变化,进一步说明 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ 的热稳定性随着 Fe_xO_y 的加入有所提高。同样,在 950 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧之后,对于纯 SBA-15 样品来说, (100) 衍射峰发生了很大的位移,而且 (110) 和 (200) 的峰基本上消失,说明超过 950 $^{\circ}\text{C}$ 以上煅烧对介孔分子筛的结构影响很大,造成部分微孔坍塌。但是对于 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ 来说, (100) 衍射峰相对于 SBA-15 样品发生的位移较小,同样 (110) 和 (200) 的峰值的强度也变化较小。由此可见,在介孔分子筛的孔壁上引入其它杂质元素可以在一定程度上对介孔产生钉扎作用,从而提高介孔分子筛的热稳定性。

2.4 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ 介孔分子筛磁学性能

另外,利用 VSM 研究在 850 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ 介孔分子筛的磁学性能,具体结果见图 5 中的磁滞回线。 Fe_xO_y 的掺杂可以在一定程度上改变 SBA-15 介孔分子筛的磁学性能,从磁滞回线中可以明显看出制备的 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ 介孔分子筛复合材料具有明显的铁磁性能。3% $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ 介孔分子筛的矫顽力大约在 400 Oe, 远大于纯 Fe_xO_y 的矫顽力

图 5 850 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ 介孔分子筛磁滞回线
Fig.5 Hysteresis loops properties of $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ molecular sieves calcined at 850 $^{\circ}\text{C}$

1 Oe;比饱和磁化强度在 0.22 emu·g⁻¹ 左右。矫顽力较大的原因在于 Fe_xO_y 纳米颗粒的粒径大于铁的超顺磁临界尺寸,而低于磁畴尺寸^[9]。且随着 Fe_xO_y 含量的增加,Fe_xO_y 纳米颗粒的粒径增加(仍小于磁畴尺寸),致使 6% Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛的矫顽力(690 Oe)增加;其比饱和磁化强度也随着磁性材料(Fe_xO_y)密度增加而增大(0.32 emu·g⁻¹)。

3 结 论

利用溶胶凝胶法结合水热法直接合成 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛材料,同时研究了 Fe_xO_y 的加入对 SBA-15 介孔分子筛的热稳定性、催化性能以及磁学性能的影响,XRD 的结果表明 Fe_xO_y 的植入可以明显地提高 SBA-15 介孔分子筛的热稳定性。Fe_xO_y 可以均匀地分散在 SBA-15 的骨架中,对 SBA-15 介孔分子筛起钉轧作用。多壁纳米碳管的制备工作说明 Fe_xO_y 可以改善 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛的催化特性,开口的多壁纳米碳管生长于 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛表面,证明 Fe_xO_y 处于 SBA-15 介孔分子筛的骨架中。Fe_xO_y 的掺杂可以在一定程度上改变 SBA-15 介孔分子筛的磁学性能,从磁滞回线中可以明显看出制备的 Fe_xO_y/SBA-15 介孔分子筛复合材料具有明显的铁磁性能。

参考文献:

- [1] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. *Science*, **1998**,**279**:548~552.
- [2] HanY F, Chen F X, Zhong Z Y, et al. *Catal. Commun.*, **2006**,**7**:739~744
- [3] Ryoo R, Ko C H, Kruk M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:11465~11471
- [4] Zhang D, Zhang S, Ma D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**89**: 2311121~2311123
- [5] Zhu S, Zhou Z, Zhang D, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**,**95**:257~264
- [6] Wang X Q, Wang M, Jin H X, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **243**:151~157
- [7] Shah P, Ramaswamy A V, Lazar K, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2007**,**100**:210~226
- [8] MIAO Jian-Wen(缪建文), ZHOU Jing(周 静), SONG Guo-Hua(宋国华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(10):1541~1545
- [9] CHEN Feng-Tai(陈凤太), JIN Guo-Xin(金国新). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(11):1933~1940
- [10] Segura Y, Cool P, Kustrowski P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:12071~12079
- [11] Kus'htrowski P, Chmielarz L, Dziembaj R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:11552~11558
- [12] Paul C B, Emmanuel B, Laurent S, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2006**,**300**:91~99
- [13] Sauer J, Marlow F, Spliethoff B, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:217~224
- [14] Burri D R, Shaikh I R, Choi K M, et al. *Catal. Commun.*, **2007**,**8**:731~735
- [15] Falcaro P, Costacurta S, Mattei G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**127**:3838~3846
- [16] Dai Q, Wang X, Chen G, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2007**,**100**:268~275
- [17] Krawiec P, Weidenthaler C, Kaskel S. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**:2869~2880
- [18] Asefa T, Lennox R B. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:2481~2483
- [19] Wei Q, Chen H Q, Nie Z R, et al. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**: 1469~1473