

苯基化纳米 MCM-41 材料的制备与表征

翟庆洲* 刘 磊 李晓东 胡伟华

(长春理工大学纳米技术研究中心, 长春 130022)

摘要: 以苯基三甲氧基硅烷为偶联剂对纳米 MCM-41 分子筛进行了有机改性, 制备了苯基改性的纳米 MCM-41 分子筛 MCM-41(m)。利用元素分析、粉末 XRD、傅里叶变换红外光谱、氮气吸附-解吸附、扫描电镜和差热-热重分析对制备产物进行了表征。粉末 XRD 结果表明, 改性过程中, 分子筛骨架未被破坏, 并且所制备 MCM-41(m) 分子筛结晶度依然很高; 傅里叶变换红外光谱表明苯官能团已经成功地接枝到了分子筛的孔道表面, 且所得产物的骨架依然完好; 低温氮气吸附-解吸附分析结果表明, MCM-41(m) 分子筛孔道具有高度有序性, 改性的纳米 MCM-41 分子筛孔道内的硅羟基与苯基三甲氧基硅烷发生了硅烷化反应, 苯基成功地接枝到了分子筛的孔道表面。扫描电镜结果表明, 制得的苯基改性纳米 MCM-41 平均尺寸为 110 nm。差热-热重分析结果说明了所制备的苯基化的纳米 MCM-41 样品具有良好的热稳定性, 骨架稳定温度为 823 °C。苯基化的纳米 MCM-41 材料具有作为催化剂材料的潜在应用前景。

关键词: 纳米 MCM-41 分子筛; 苯基三甲氧基硅烷; 苯基化; 表征

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2009)04-0679-06

Preparation and Characterization of Phenylated Nanometer MCM-41 Material

ZHAI Qing-Zhou* LIU Lei LI Xiao-Dong HU Wei-Hua

(Research Center for Nanotechnology, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

Abstract: Nanometer molecular sieve MCM-41 was modified by using phenyltrimethoxysilane as a coupling agent and phenylated nanometer molecular sieve MCM-41(m) was prepared. The prepared product was characterized by means of element analysis, powder X-ray diffraction(XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, low-temperature nitrogen adsorption-desorption technique, scanning electron microscopy(SEM) and thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) methods. The powder XRD results showed that during the process of modification the frameworks of the molecular sieve were not destroyed. The crystallinity of the prepared MCM-41 (m) is still very high. FTIR spectra showed that phenyl functional group was successfully grafted to the surface of channels of the molecular sieve and the framework of the obtained product is still full and good. The low-temperature nitrogen adsorption-desorption analytical results showed that the channels of the MCM-41 (m) has a high ordered property. The reaction of silanization between the silanols in the channels of the modified nanometer MCM-41 molecular sieve and the phenyltrimethoxysilane occurs. The phenyl group was successfully grafted to the surface of channels of the molecular sieve. The SEM results showed that the average size of the prepared phenyl group modified nanometer MCM-41 was 110 nm. The TG-DTA analytical results showed that the prepared phenylated nanometer MCM-41 sample has a good thermal stability. The stable temperature of the framework is 823 °C. The phenylated nanometer MCM-41 material has a potential application foreground as a catalyst.

Key words: nanometer MCM-41 molecular sieve; phenyltrimethoxysilane; phenylation; characterization

收稿日期: 2008-12-02。收修改稿日期: 2009-01-12。

吉林省教育厅资助项目(No.KB0405)。

*通讯联系人。E-mail: Zhaiqingzhou@163.com

第一作者: 翟庆洲, 男, 41 岁, 教授; 研究方向: 纳米材料。

无机-有机杂化材料是近年来功能材料研究领域中的一个新热点,对无机材料通过表面有机杂化使无机材料的表面具有功能化,不仅可得到高活性、高选择性的催化新材料,也为大量均相催化剂的固载化提供了广阔空间。无机-有机杂化材料兼具无机物和有机物的性质,其中,无机组分提供机械、结构、热稳定性,有机组分可以在骨架中引入柔性及活性基团。

分子筛具有作为吸附剂、催化剂等功能材料的实用前景。介孔分子筛表面功能化后,由于孔道内的部分空间被有机分子占据,样品的物理、化学性质,如孔径、孔容、表面积和表面极性 etc 会发生变化。介孔分子筛改性后,在大量的催化反应及吸附过程中表现出了更好的活性、选择性及稳定性,改性后的介孔分子筛除了在传统的催化领域中具有有良好的应用前景外,在光学、生物等领域中,也展示了潜在的应用前景^[1-3]。

以 MCM-41 为代表的 M41S 系列介孔分子筛,自问世以来,受到了人们的广泛重视^[4]。但由于对分子筛材料的应用领域及要求不同,研究人员在硅基分子筛基础上,合成了各种杂原子分子筛、金属氧化物分子筛及有机官能化的分子筛^[5],以满足不同的需求。介孔分子筛 MCM-41 具有均一且可调的介孔孔径、稳定的骨架结构、一定壁厚且易于掺杂的骨架组成和比表面积大且可修饰的内表面等优越的性质,使得 MCM-41 本身即可作为催化剂、吸附剂和催化剂载体等。然而在实际应用中,仅仅依靠 MCM-41 骨架二氧化硅的性能还远远不能满足要求,除了合成优化和探索新形式的有关材料外,利用化学修饰法引入有机基团使有机硅烷与 MCM-41 表面的硅羟基发生硅烷化作用,形成新的无机-有机杂化材料是开发具有特殊功能材料的重要途径。

纳米 MCM-41 是近年来合成的较为新颖的分子筛^[6],具有比表面大等系列优点。由于纳米材料具有许多奇特的性质,预期纳米 MCM-41 及其改性材料也将呈现某些新的性质与特点。

硅烷偶联剂是能同时与极性物质和非极性物质产生一定结合力的化合物,其特点是分子中同时具有极性和非极性部分,可用通式表示为 $Y(CH_2)_nSiX_3$,其中 Y 表示烷基、苯基以及乙烯基、环氧基、氨基、巯基等有机官能团;X 表示氯基、甲氧基、乙氧基等,这些基团易水解成硅醇而无机物质(玻璃、硅石、金属、粘土等)表面的氧化物或羟基反应,生成

稳定的硅氧键。苯基三甲氧基硅烷是无色透明液体,分子式是 $C_6H_5Si(OCH_3CH_3)_3$,结构式如图 1。

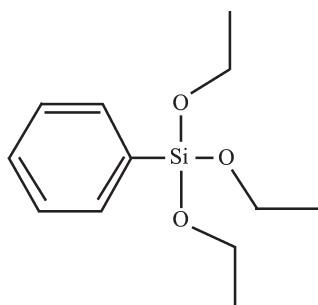


图 1 苯基三甲氧基硅烷结构式

Fig.1 Structure of phenyltrimethoxysilane

本研究以苯基三甲氧基硅烷为偶联剂对纳米 MCM-41 分子筛进行有机改性,制备苯基化纳米 MCM-41 杂化材料。作者采用元素分析、粉末 XRD、傅里叶变换红外光谱、扫描电镜和差热-热重分析对所制备的产物进行了表征。结果表明,纳米分子筛 MCM-41 上成功地引入了苯官能团并且制备的苯基化纳米 MCM-41 材料具有良好的孔道结构及热稳定性,该材料具有作为催化剂的应用前景。所研究的材料具有有机疏水的内外表面,将成为很好的有机分子吸附剂。

1 实验部分

1.1 试剂

正硅酸乙酯(TEOS, A.R., Fluka);十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB, A.R., 常州新华试剂研究所);氢氧化钠(A.R., 开原市康原化学试剂厂);苯基三甲氧基硅烷(浙江化工科技集团有限公司精细厂);苯(G.R., 天津市光复精细化工研究所);无水乙醇(A.R., 天津市医药技术研究所);去离子水。

1.2 苯基化纳米 MCM-41 的制备

取 480 mL 去离子水,80 °C 时强烈搅拌下加入 1.0 g CTMAB,待溶液成均相后,加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 3.5 mL,搅拌均匀后,缓慢滴加 5 mL TEOS,保持 80 °C 反应 2 h,然后过滤,用去离子水洗涤产品,室温干燥,得样品原粉;将样品原粉放入马弗炉中在 500 °C 温度下灼烧 4 h,得纳米 MCM-41 样品。

将 1.0 g 已煅烧的纳米 MCM-41 分子筛置于 10 mL 的苯与 10 mL 的苯基三甲氧基硅烷的混合溶液中,室温搅拌 72 h。将所得产物过滤后,用无水乙醇洗涤 2 次后,室温干燥。然后在 300 °C 下煅烧 6 h 获

得目标产物,记为 MCM-41(m)。

1.3 样品的表征

采用硅钼蓝光度法进行硅含量的分析^[7],仪器为 722S 型分光光度计(上海棱光技术有限公司)。XRD 图用 D5005 衍射仪(德国 Siemens 公司)测定, Cu K α 靶, X-射线波长 0.154 18 nm, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 2θ 值从 $0^\circ \sim 10^\circ$, 步长为 0.02° 。傅立叶变换红外光谱在 Nicolet 5DX-FTIR 光谱仪(美国 Mike 公司)上记录,以 KBr 压片。样品的比表面积和孔体积在 Micromeritics ASAP2010M 型(美国 Mike 公司)吸附仪上于 77 K 测定,样品先在 573 K 下抽真空活化 12 h,数据按 BdB(Broekhoff and de Boer)模型计算^[8]。BET 法测得样品的比表面积^[9],BJH 法分析其孔结构^[10]。扫描电子显微镜(SEM)照片是在日本 JEOL JSM-5600L 扫描电子显微镜上测定的。差热-热重分析(TG-DTA)曲线在美国 TA 公司产的 SDT2960 型分析仪上测定,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 氮气流速为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

用元素分析仪测定了 MCM-41(m)样品中的 C 元素和 H 元素的百分含量,硅含量采用硅钼蓝光度法测定,测得 C 元素的含量为 8.47%;H 元素的含量为 1.05%;Si 元素的含量为 23.44%;O 元素的含量为 67.04%。根据各元素的百分含量,得出 MCM-41(m)的化学式为 $\text{Si}_{1376}\text{O}_{2127}\text{C}_{411}\text{H}_{505}$ 。

2.2 粉末 XRD 结果分析

图 2 所示为纳米 MCM-41 及 MCM-41(m)的 XRD 衍射图。从 XRD 图谱可以看出:纳米 MCM-41 在低角度 $2^\circ \sim 10^\circ$ 范围内存在 4 个衍射峰,分别对应于(100),(110),(210),(220)晶面^[6]。MCM-41(m)样品在

低角度 $2^\circ \sim 10^\circ$ 范围内存在 3 个衍射峰,分别对应于(100),(110),(210)晶面。这些特征吸收是基质纳米 MCM-41 介孔分子筛内在结构的表现,可以认为,在其表面的键合并没有改变基质的特有结构,即有机功能化后的 MCM-41 仍然保持其原有的特征结构。苯基化的 MCM-41 分子筛的(220)衍射峰消失,表明 MCM-41(m)材料的结晶度下降。还可以看出,随着苯基的引入,MCM-41(m)的 XRD 衍射峰强度降低(图 2b),而且衍射峰的位置有向低角度迁移的趋势。这一结果表明纳米 MCM-41 分子筛功能化之后材料的典型六方介孔结构依然保持着,但材料的结晶度和有序度有所降低。

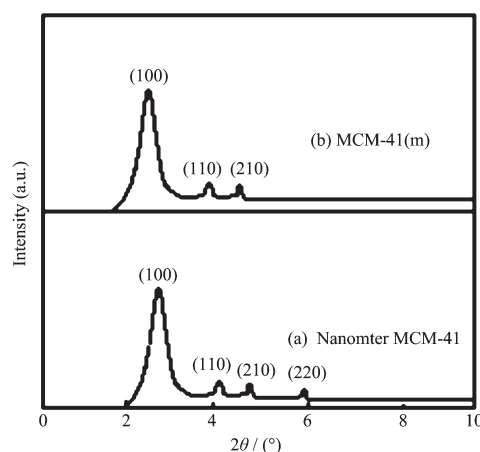


图 2 MCM-41 及 MCM-41(m)的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of samples

表 1 列出了由图 2 中得出的面间距 d_{100} 值和晶胞参数的计算结果。这些结果显示了苯基三甲氧基硅烷对 MCM-41 分子筛改性后对介孔结构产生的影响。由公式 $a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$ 算出晶胞参数, θ 与 d 之间的关系由布拉格公式 $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ 算得。

表 1 样品孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of the sample

Sample	Crystal face spacing, d_{100} / nm	Cell parameters, a_0 ⁱ / nm	BET surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume ⁱⁱ / ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore size ⁱⁱⁱ / nm	Wall thickness ^{iv} / nm
Nanometer MCM-41	3.34	3.85	960.9	0.566	2.29	1.56
MCM-41(m)	3.55	4.09	910.6	0.512	2.02	2.07

ⁱ $a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$; ⁱⁱ BJH adsorption cumulative volume of pores; ⁱⁱⁱ Pore size calculated from the adsorption branch;

^{iv} Wall thickness calculated by (a_0 ; pore size).

2.3 傅里叶变换红外光谱

图 3 所示为所制备样品的傅里叶变换红外光

谱。图中在波数为 $1400 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内,对纳米 MCM-41 分子筛和 MCM-41(m)的傅里叶变换红外光

谱情况进行了比较。图中谱线(a)为未改性的纳米 MCM-41 样品的红外光谱图。 1080 cm^{-1} 处的强吸收峰和 806 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 MCM-41 骨架的 Si-O-Si 键的伸缩振动引起的, 446 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 Si-O-Si 键的弯曲振动。谱线(b)为 MCM-41(m)样品的傅立叶红外光谱图。在 1080 cm^{-1} 处的吸收峰和 $806, 446\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰依然存在。但是在 815 cm^{-1} 处的吸收峰的强度却有所降低。 970 cm^{-1} 的峰是 MCM-41 介孔分子筛的特征吸收峰,是由端基 Si-OH 的对称伸缩振动引起的。但 MCM-41(m)样品的 970 cm^{-1} 处的 Si-OH 的弯曲振动形成的特征峰已经消失了。这是由于苯基三甲氧基硅烷与 MCM-41 表面的硅羟基发生了如下反应(如图 4 所示),从而使硅羟基的数量大大减少所造成的。本研究中苯基三甲氧基硅烷与 MCM-41 发生了如图 4 所示的改性反应后,苯基化的纳米 MCM-41 样品的红外光谱峰位,相对于 MCM-41 基本上都发生了一定程度的位移,这是由于在改性纳米 MCM-41 材料中受-Si-O-Si-, O-Si-C₆H₅ 新键生成的影响,所导致的结果。介孔氧化硅材料的表面含有 3 种硅醇键,即自由硅醇键、双羟基硅醇键和缔合硅醇键。不同类型的硅羟基与硅烷化试剂的反应活性有差别。一般说来自由硅羟基和硅双羟基具有较高的化学反应活性,而氢键键合的硅羟基活性较低一般不参加反

应,具有化学活性的 Si-OH 是介孔分子筛表面化学改性的基础,其作为反应基团与硅烷偶联剂发生硅烷化反应。在 $698, 739$ 和 1135 cm^{-1} 处出现了 3 个新的特征峰。 698 和 739 cm^{-1} 是单取代苯上 C-H 键的弯曲振动峰^[11]。 1135 cm^{-1} 是苯环与硅的 Si-C 键的伸缩振动峰。傅里叶变换红外光谱图显示苯基已经被结合进了分子筛之中,特别是在 1135 cm^{-1} 处的 Si-C 键的伸缩振动峰更是苯基杂合进了硅分子筛的特征之一^[12]。

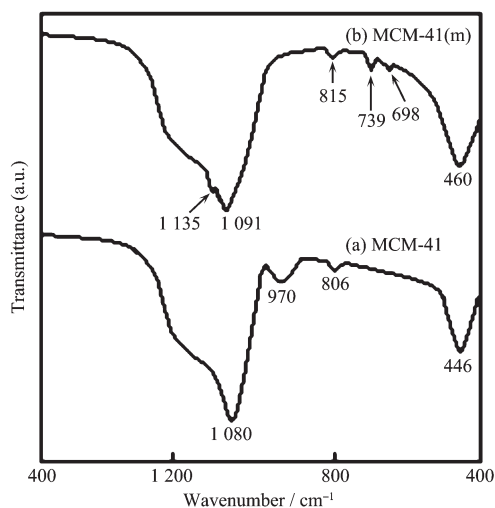


图 3 样品的红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of samples

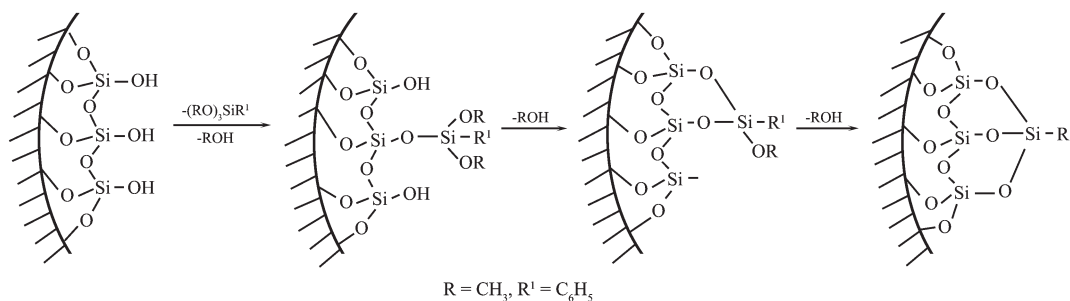


图 4 苯基三甲氧基硅烷与纳米 MCM-41 的反应示意图

Fig.4 Reaction schematic of nanometer MCM-41 and phenyltriethoxysilane

2.4 低温氮气吸附-解吸附研究

图 5 为样品的低温氮气吸附-解吸附曲线及孔径分布图。从吸附、脱附 2 个分支上看,曲线(a)在相对分压为 P/P_0 在 $0.25 \sim 0.3$ 之间吸附量激增,这是由于吸附质的毛细管凝聚作用所致。在 $0.3 < P/P_0 < 0.9$ 时,a 曲线出现较长的吸附平台,由于孔道内分布均匀,且孔径分布较窄,b 曲线也出现较长的吸附平台,这是因为 N_2 在孔道表面的吸附达到平衡。说明孔道非常规整;同时,在该区间内,曲线(b)相对于

曲线(a)出现突跃的压力有所减小,表明改性后样品的孔道尺寸有所减小。在 $0.9 < P/P_0 < 1.0$ 时,a、b 曲线均又出现明显的突跃现象,这是由于 N_2 在分子筛外表面大颗粒之间吸附所致。

图 5B 是样品的孔径分布曲线,可以看出纳米 MCM-41 分子筛和 MCM-41(m)均具有规整的一维孔道结构,孔道均一性好,孔径分布窄。

根据图 5A 结合样品的 XRD 结果,得到样品的结构性质见表 1。由表 1 的分析结果得出改性后的

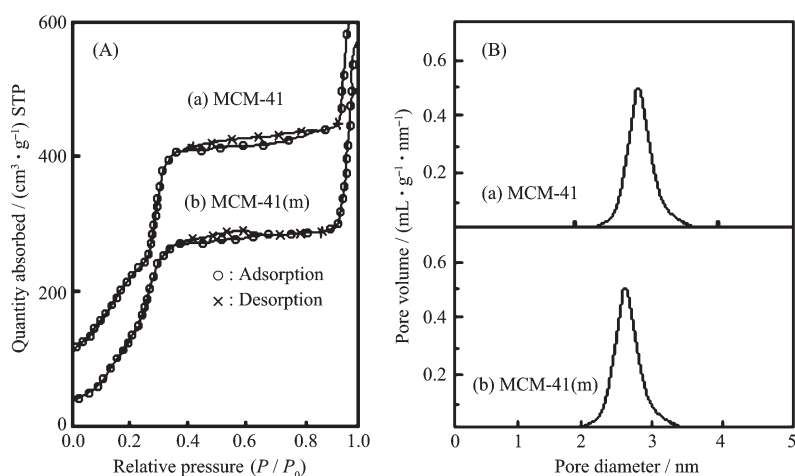
图5 样品低温 N_2 吸附-解吸附曲线(A)和孔径分布曲线(B)图

Fig.5 Low temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution patterns (B) of the samples

分子筛的晶胞参数、晶面间距、和孔壁厚较未组装的 MCM-41 分子筛都略有增加,而 BET 比表面积、孔道体积和孔尺寸较未组装的 MCM-41 都有所降低,认为是由于发生了如图 4 所示的反应,苯环成功地接枝到了孔道的表面从而使孔径减小,壁厚增加。但是改性后的分子筛依然保持了材料的介孔特性。

2.5 扫描电子显微镜结果分析

图 6A,B 分别呈现的是实验所制备的样品纳米

MCM-41 及苯基化的纳米 MCM-41 样品的扫描电子显微镜(SEM)照片。从样品的这些扫描电镜照片可以看到,所制备样品的晶粒形状主要呈现球状。未改性的纳米 MCM-41 及苯基化的纳米 MCM-41 晶粒平均尺寸均约 110 nm。从这些实验结果可以看出,苯基化的纳米 MCM-41 分子筛,其晶粒直径未改变。而且,其原始的球状晶粒得以维持。

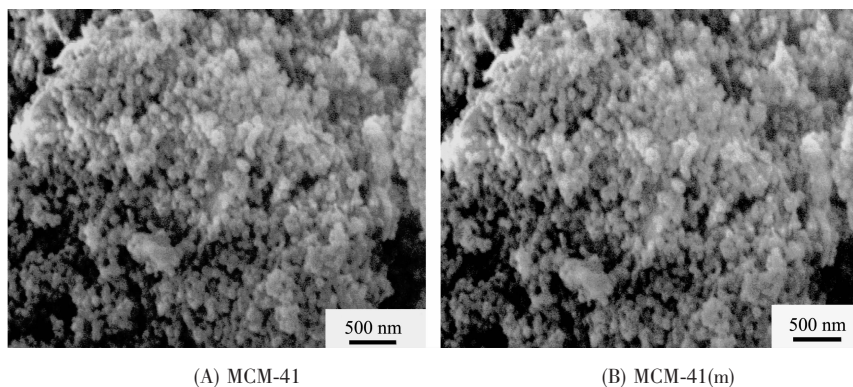


图6 纳米 MCM-41 及苯基化的纳米 MCM-41 样品的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of nanometer MCM-41 and phenylated nanometer MCM-41 samples

2.6 差热-热重结果分析

图 7 为改性后的纳米 MCM-41 的 TG-DTA 曲线,温度从室温开始以 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。考察了样品的热稳定性,样品的总的失重量为 13.61%,样品的热重曲线经历了失重过程后达到衡重状态。改性后的纳米 MCM-41 从室温升温至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,有 0.76% 的失重,是因为纳米 MCM-41 的外表面吸附水失去,对应于 DTA 曲线在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有吸热峰。在 $100\sim 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有 11.26% 的失重。对应吸附水

即分子筛骨架上的硅羟基失水。在 DTA 曲线上对应位于 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的吸热峰。随温度的升高, $480\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度区间,键和至介孔表面的苯基开始氧化,释放出热量,因而 DTA 曲线上在 $580.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现显著的放热峰,对应失重达 13.61%。从 $600\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 样品重量不再有变化,在 $823\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处在 DTA 有吸热峰,是由于骨架的坍塌引起的。苯基化的纳米 MCM-41 样品具有良好的热稳定性,骨架稳定温度可达 $823\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

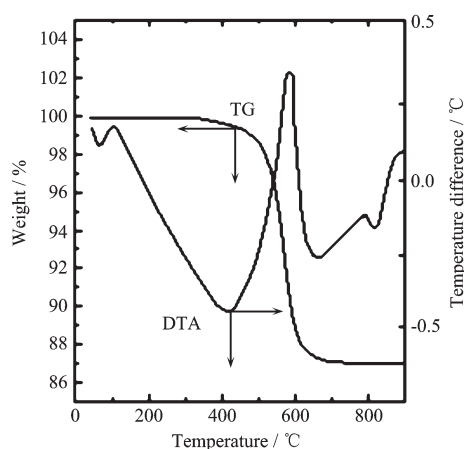


图 7 MCM-41(m)样品 TG-DTA 曲线图

Fig.7 TG-DTA curves of MCM-41(m) sample

3 结 论

以苯基三甲氧基硅烷为偶联剂对纳米分子筛 MCM-41 进行了改性, 制备了苯基化的纳米分子筛 MCM-41(m), 以元素分析、粉末 XRD、傅里叶变换红外光谱、扫描电镜、低温 N_2 吸附-解吸附技术和差热-热重分析方法表征了制备产物。结果表明, 纳米分子筛 MCM-41 上成功地引入了苯官能团并且制备的改性分子筛具有良好的孔道结构及热稳定性, 骨架稳定温度为 823 $^{\circ}C$ 。苯基改性的纳米 MCM-41 分子筛具有作为催化剂材料的潜在应用前景, 所研究的材料具有有机疏水的内外表面, 将成为很好的

有机分子吸附剂。

参考文献:

- [1] Wight A P, Davis M E. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**(10):3589~3614
- [2] Sayari A, Hamoudi S. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**(10):3151~3168
- [3] Corriu R J P, Mehdi A, Reye C, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**(1):159~166
- [4] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**:710~712
- [5] Davis E D. *Nature*, **2002**, **417**(20):813~821
- [6] Cai Q, Luo Z S, Pang W Q, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**(2):258~263
- [7] ZHAI Qing-Zhou(翟庆洲), KIM Yong-Chel(金永哲). *Chinese J. Spectr. Lab.(Guangpu Shiyanshi)*, **1998**, **15**(3):82~84
- [8] Broekhoff J C P, Deboer J H. *J. Catal.*, **1968**, **10**(4):368~376
- [9] Brumauer S, Emmett P H, Teller E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, **60**(2):309~319
- [10] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, **73**(1):373~380
- [11] LU Yong-Quan (鲁勇泉), DENG Zhen-Hua (邓振华). *Practical Infrared Spectra Analysis*(实用红外光谱解析). Beijing: Electronic Industry Press, **1989**.239
- [12] Carrado K A, Xu L, Csencsits R, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**(10):3766~3773