

[研究简报]

氧化处理去除介孔材料模板的研究

蔡晓慧^{1,2}, 朱广山², 辛明红², 王春雷², 张大梁²,
魏玉红², 张维维², 裘式纶², 王 策¹

(1. 吉林大学麦克德尔米德实验室, 2. 化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

关键词 介孔材料; 除模板; 氧化处理

中图分类号 O614; O643.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)07-1214-03

介孔材料 M41S 和 SBA 系列由于其具有较大的比表面积和可控的孔径分布而被广泛研究^[1]. 其中二维六方介孔结构的 MCM-41 和 SBA-15 由于其在催化、吸附和分离上具有应用前景而备受关注. 将模板剂和无机骨架分离开来是获得其多孔结构的一个必不可少的步骤^[2]. 新制备的 SBA-15 和 MCM-41 中的模板剂通常采用高温下焙烧的方法除去. 这种方法虽然能较好地除掉模板剂, 但会不可避免地引起孔道的收缩, 而且除掉模板后孔壁表面硅羟基的数量也明显减少. 另外, 还采用如微波消解^[3]、溶剂萃取^[4]、超临界 CO₂ 萃取^[5]、臭氧处理^[6]以及先用硫酸处理后再于低温下焙烧的两步法^[7]等方法除去模板剂. 这些方法中有的除模板的效果虽然很好, 但是由于需要特殊的仪器或设备^[1,6]或者实验条件苛刻^[5]而难以得到广泛应用, 还有些方法本身较为烦琐^[7]或者需要重复几次操作^[4]才能获得较高的模板剂去除率. 本文采用低廉的高锰酸钾和硝酸的混合溶液通过氧化处理去除 SBA-15 和 MCM-41 的模板剂. 此方法不仅完好地保留了无机骨架的结构和表面性质, 而且模板剂的去除率分别可达到 98% 和 88%. 由于其实验操作简单, 所用试剂都是实验室常备试剂, 实验条件也与合成介孔材料的条件相近, 因而容易得到广泛应用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 P123 购于 Aldrich 公司, 其余试剂均购于北京化工厂 (A. R. 级), 使用前未作进一步纯化, 去离子水.

Siemens D5005 型 X 射线衍射仪 (Cu K α , 40 kV, 30 mA); Perkin-Elmer TGA7 型热失重分析仪 (升温速度 20 K/min); ASAP 2010M 型自动比表面积及孔隙度分析仪 [样品在 300 °C 脱气 2 h, 孔分布统计使用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模式]; Bruker 66V FTIR 光谱仪 (KBr 压片, 测试范围 400 ~ 4 000 cm⁻¹); JEM-3010 透射电子显微镜.

1.2 样品的制备 所用的 SBA-15 和 MCM-41 按文献[8,9]方法制备. 氧化处理除模板: 将 0.4 g 高锰酸钾溶于 18 mL 水中, 加入 4 mL 硝酸溶液 (2 mol/L), 搅匀后加入 0.4 g 新制备的 SBA-15 或 MCM-41, 混合均匀后装入反应釜中, 于 100 °C 烘箱中放置 12 h. 将样品取出后抽滤, 用酒石酸溶液和水反复洗涤得到白色固体, 烘干后备用. 焙烧处理: 将新制备的 SBA-15 或 MCM-41 在空气氛围下于 550 °C 焙烧 5 h. 萃取处理: 按文献[4]的操作方法, 于 80 °C 回流 2 h.

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射分析 图 1 为经过不同手段处理后的 SBA-15 和 MCM-41 的 XRD 谱. 由图 1 可见, 所有的样品均出现 3 个清晰的布拉格衍射峰, 可分别归属为高度有序的二维六方介孔结构的

收稿日期: 2005-06-06.

基金项目: 国家“九七三”计划 (批准号: 2001CB610505, G2000077507) 和国家自然科学基金 (批准号: 50473008, 20320120169, 29873017, 20101004) 资助.

联系人简介: 王 策 (1958 年出生), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事有机/无机纳米杂化材料研究.

E-mail: cwang@jlu.edu.cn

[100], [110]和[200]面. 从图1还可看出, 氧化处理后的样品各衍射峰的位置与新制样品基本一致, 而焙烧处理后的样品衍射峰的位置明显向高角度偏移, 说明经氧化处理样品的 d 值与新制样品的基本相同, 这与焙烧处理引起孔道收缩明显不同. 从图1插图内经氧化处理样品的透射电镜照片上也可以直接观察到, 氧化处理模板剂之后介孔材料的原有结构得以完整保持.

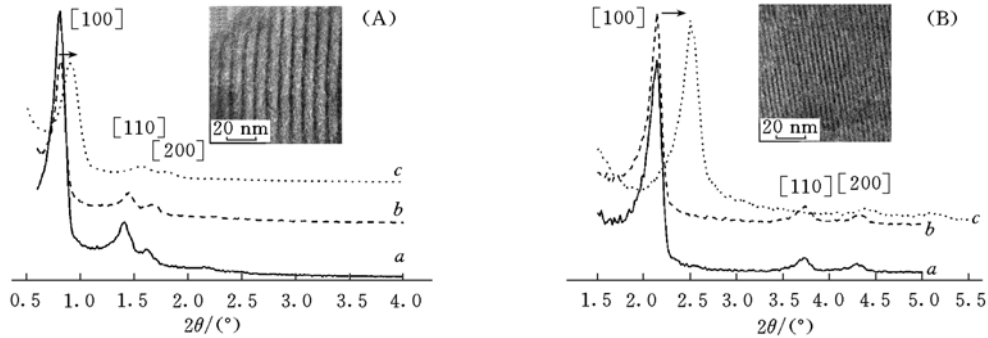


Fig. 1 Low angle XRD patterns and corresponding TEM photographs (insets) of SBA-15 (A) and MCM-41 (B)

Samples: a. As-synthesized; b. oxidated; c. calcined.

2.2 N_2 吸附分析 图2为经焙烧处理和氧化处理后的 SBA-15 和 MCM-41 的 N_2 吸附等温线和孔分布 [图2(A)插图]. 在图2(A)中, 经氧化处理后的样品与焙烧后的样品相比, 吸附分支在较高的相对压力 (p/p_0) 处陡增, 说明前者比后者的孔径大, 这与图2(A)插图的孔分布图完全相符, 经氧化处理的 SBA-15 孔径比焙烧后的样品大 2.33 nm. 而在图2(B)中, 两种处理方法所得 MCM-41 的孔径 [图2(B)插图] 相差仅 0.2 nm, 其吸附等温线中吸附分支陡增的相对压力也非常相近. 经氧化和焙烧处理后的 SBA-15 t -plot 分析可证明其微孔的存在, 说明该方法不仅能去除 SBA-15 介孔中的模板剂, 也能去除其微孔中的模板剂.

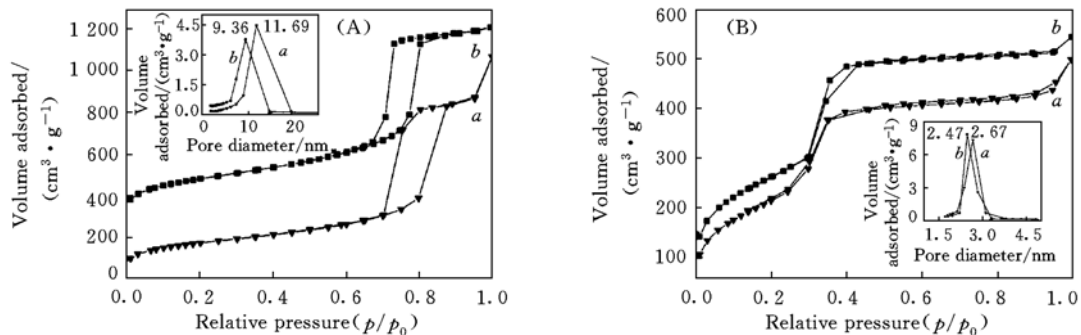


Fig. 2 N_2 absorption/desorption isotherms and the pore size distributions (insets) of SBA-15 (A) and MCM-41 (B)

Samples: a. Oxidated; b. calcined.

2.3 红外光谱 图3是经过不同方法处理后的 SBA-15 和 MCM-41 的红外光谱图. 图3中的所有样品在 3400 cm^{-1} 处均有一个较宽的吸收峰, 可归属为样品吸附水分子的 O—H 伸缩振动, 同时还可在

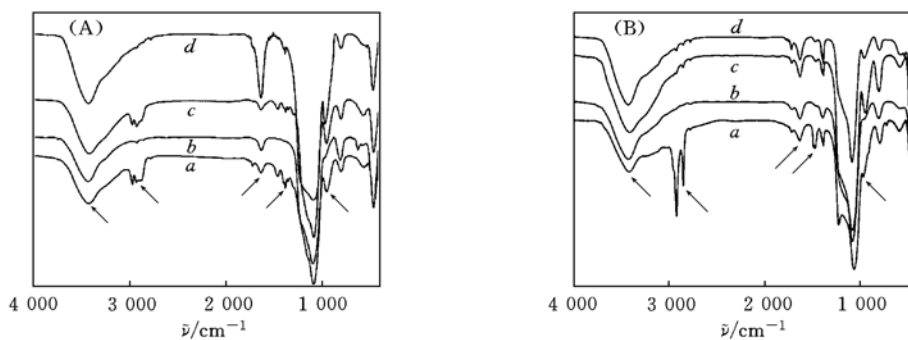


Fig. 3 FTIR spectra of SBA-15 (A) and MCM-41 (B)

Samples: a. As-synthesized; b. calcined; c. extracted; d. oxidated.

1 630 cm^{-1} 处观察到其弯曲振动的吸收峰. 图3谱线 *a* (新制样品) 在 2 850 ~ 3 000 和 1 350 ~ 1 500 cm^{-1} 区域内有明显吸收峰, 分别归属为模板剂 P123 和 CTAB 的 C—H 的伸缩和弯曲振动. 在图3(A)中除了谱线 *c* (萃取处理的样品) 在此区域表现出明显的吸收峰, 图3谱线 *b* (焙烧处理的样品) 和谱线 *d* (氧化处理的样品) 均显示出去除模板剂比较彻底. 而图3(B)中谱线 *d* (氧化处理的样品) 和谱线 *c* (萃取处理的样品) 在此区域有微弱的吸收峰, 说明该方法对模板剂 CTAB 的去除效率比 P123 的低. 此外, Si—OH 在 960 cm^{-1} 的弯曲振动在图3(B)谱线 *b* (焙烧处理的样品) 中几乎观察不到, 而萃取和氧化处理的样品则有明显的吸收峰, 说明经萃取和氧化处理的样品都能保留较多的孔壁表面的硅羟基, 而经焙烧处理的样品则难以保留.

2.4 热分析 从样品的热重分析中可以发现经氧化处理后的 SBA-15 在 100 °C 至 400 °C 之间失重约 2%, 以新制样品含模板剂约 50% 计算, 得 P123 的去除率为 98%. 而经氧化处理的 MCM-41 在 100 ~ 700 °C 之间失重约为 10.7%, 经计算可得 CTAB 的去除率约为 88%.

2.5 反应机理 以 Pluronic 系列的嵌段共聚物为模板剂合成的介孔材料如 SBA-15, 在与具有强氧化性的酸性高锰酸钾溶液接触时, PEO 和 PPO 链段容易被氧化为小分子物质(如甲醛、甲酸、乙醛、乙酸和二氧化碳等)通过开放式的孔道离开, 而高价锰被还原成其低价氧化物, 通过酒石酸溶液洗涤以离子形式离开. 而以季铵盐为模板剂合成的介孔材料如 MCM-41, 与这种强氧化剂接触后, CTAB 也可能被氧化成小分子的醇、醛、酸以及溴单质, 但具体产物难以确定. 由于反应时间短且条件温和, 多孔的 SiO_2 骨架与氧化剂没有作用使得其原有结构得以保持. 此方法可扩展应用于其它以还原性的物质为模板剂合成的介孔材料, 但由于其孔道结构的不同, 模板剂的去除效率会有所差别, 同理, 以其它氧化剂去除模板剂时也会因为氧化剂的强弱而使去除效率有所差异.

参 考 文 献

- [1] QU Feng-Yu(曲凤玉), ZHU Guang-Shan(朱广山), HUANG Shi-Ying(黄世英) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(12): 2195—2198
- [2] Joël Patarin. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2004, **43**: 3878—3880
- [3] Tian Bo-Zhi, Liu Xiao-Ying, Yu Cheng-Zhong *et al.*. Chem. Commun. [J], 2002, **11**: 1186—1187
- [4] Hitz S., Prins R. J. Catal. [J], 1997, **168**: 194—206
- [5] van Grieken R., Calleja G., Stucky G. D. *et al.*. Langmuir[J], 2003, **19**: 3966—3973
- [6] Bichel G., Denoyel R., Lewellyn P. L. *et al.*. J. Mater. Chem. [J], 2001, **11**: 589—593
- [7] Yang C. M., Zibrowius B., Schmidt W. *et al.*. Chem. Mater. [J], 2004, **16**: 2918—2925
- [8] Zhao D., Huo Q., Feng J. *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 6024—6036
- [9] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J. *et al.*. Nature[J], 1992, **359**: 710—712

Studies on Removing Template from Mesoporous Materials by Oxidation Treatment

CAI Xiao-Hui^{1,2}, ZHU Guang-Shan², XIN Ming-Hong², WANG Chun-Lei², ZHANG Da-Liang², WEI Yu-Hong², ZHANG Wei-Wei², QIU Shi-Lun², WANG Ce^{1*}

(1. Alan G. MacDiarmid Laboratory, 2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Organic templates of as-synthesized siliceous, MCM-41 and SBA-15 can be effectively removed by oxidation treatment. The highly ordered mesostructures and surface properties of inorganic frameworks were retained after the template being removed. MCM-41 and SBA-15 obtained after oxidation treatment showed larger pores and richer silanol groups compared with those obtained by conventional calcinations at 550 °C in air. The removing ratios of templates of MCM-41 and SBA-15 were respectively 88% and 98%.

Keywords Mesoporous material; Removing template; Oxidation treatment

(Ed.: S, I)