

研究简报

# 含有球状和柱状超微孔 SiO<sub>2</sub> 的 一步合成与表征

胡文斌<sup>1</sup>, 崔英德<sup>1</sup>, 尹国强<sup>1</sup>, Duncan J Macquarrie<sup>2</sup>, 廖列文<sup>1</sup>, 陈循军<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup> 仲恺农业工程学院绿色化工研究所, 广东 广州 510225; <sup>2</sup> Centre of Excellence in Green Chemistry,  
Department of Chemistry, University of York, York, YO10 5DD, UK)

关键词: 超微孔 SiO<sub>2</sub>; 球状和柱状; 硅烷

中图分类号: O 614

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 08-2137-04

## Direct synthesis and characterization of super-microporous SiO<sub>2</sub> with spherical and cylindrical shapes

HU Wenbin<sup>1</sup>, CUI Yingde<sup>1</sup>, YIN Guoqiang<sup>1</sup>, Duncan J Macquarrie<sup>2</sup>, LIAO Liewen<sup>1</sup>, CHEN Xunjun<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Green Chemistry Research Institute, Zhongkai University of Agriculture and Technology,  
Guangzhou 510225, Guangdong, China; <sup>2</sup> Centre of Excellence in Green Chemistry, Department of  
Chemistry, University of York, York, YO10 5DD, UK)

**Abstract:** The direct synthesis of templated super-microporous silica with spherical and cylindrical shapes was achieved in a water/acetonitrile/*n*-dodecylamine system, using 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and 3-trifluoromethyltrimethylsilane as co-template. The benefits of this system to prepare such silicas were high surface area, much enhanced wall thickness, and consequently to greater structural stability. The particles obtained from this route were spherical and cylindrical. The sample was characterized by using N<sub>2</sub> adsorption /desorption, XRD, FTIR, SEM, TG-DSC and <sup>13</sup>C CP MAS NMR methods, and the process of the direct preparation was given.

**Key words:** super-microporous SiO<sub>2</sub>; spherical and cylindrical; silane

### 引 言

超微孔 (super-microporous) 分子筛一般是指其孔径介于微孔 (孔径 < 1 nm) 和介孔 (孔径 2~50 nm) 临界区间, 即在 1.0~2.0 nm 范围内的分子筛材料<sup>[1-2]</sup>。尽管超微孔分子筛的研究尚处于起步阶段, 国内外对于此类分子筛的研究报道相对较少<sup>[3-7]</sup>, 但它在科学研究和工业应用方面具有重要

的潜在意义, 与微孔、介孔分子筛相比, 它更适用于分子择性催化<sup>[8]</sup>、分子分离<sup>[9]</sup>、药物传递<sup>[10-11]</sup>、气体吸附<sup>[12]</sup> 和色谱、传感器、化妆品、光子液晶制造及医学诊断等领域<sup>[13-14]</sup>。

有机硅烷化试剂应用于合成具有特殊形貌的分子筛是近年来一个热门研究课题<sup>[15-16]</sup>, 如 Castricum 等<sup>[17]</sup> 以二甲基二氯硅烷等对 SiO<sub>2</sub> 进行改性, 得到了疏水性、热稳定性较高的超微孔分子

2009-01-20 收到初稿, 2009-05-18 收到修改稿。

联系人: 崔英德。第一作者: 胡文斌 (1963—), 男, 博士, 副教授。

基金项目: 教育部回国留学人员启动基金项目 (教外留司 [2008] 890 号); 江西省教育厅科技项目 (赣教技字 [2005] 95 号)。

Received date: 2009-01-20.

Corresponding author: Prof. CUI Yingde, cuigdut @ yahoo. com. cn

筛。本文以常用的十二烷基胺为模板剂，以 3-巯丙基-三甲氧基硅烷和三氟甲基三甲基硅烷为共模板剂，在乙氰-水溶剂中，合成了高比面积、高热稳定性、具有球状和柱状形貌的超微孔分子筛，并用氮气吸附脱附、XRD、FTIR、SEM 和 TG-DSC 等对其结构进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

3-巯丙基-三甲氧基硅烷 (MPTMS, AR 级, Aldrich); 三氟甲基三甲基硅烷 (TFTS, AR 级, Aldrich); 十二烷基胺 (DDA, AR 级, Aldrich); 绝对无水乙醇 (Aldrich); 乙氰 (AR 级, Aldrich); 正硅酸乙酯 (TEOS, AR 级, Aldrich); 去离子水。

Micromeritics ASAP2010 型自动物理吸附仪; Siemens D5005 型 X 射线衍射仪 [40 kV, 30 mV,  $\text{CuK}_\alpha$ , 以  $0.02^\circ$  间隔阶梯扫描, 扫描速率  $1.20 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ ]; Bruker Equinox 55 IR 红外光谱仪 (样品与 KBr 粉末研细压制成膜); Netzsch 409STA 热重分析仪 ( $25 \sim 1000^\circ\text{C}$ , TG-DSC, 升温速率为  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  气氛, 流量  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )。

### 1.2 实验过程

在  $20^\circ\text{C}$  磁力搅拌条件下, 将 5.1 g DDA 溶于 50 g 乙氰和 50 g 水中, 待完全溶解后, 同时快速加入 20.80 g TEOS, 0.98 g MPTMS 和 0.71 g TFTS, 继续搅拌 18 h, 过滤, 将固体在  $80^\circ\text{C}$  干燥 2 h, 然后用绝对无水乙醇经索氏萃取 8 h, 于  $100^\circ\text{C}$  干燥 16 h 得到样品, 此外 DDA 可回收 99.5%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氮气吸附分析

图 1 是样品的吸附/脱附等温线。由图 1 可以看出, 该曲线属于典型的 Langmuir I 型吸附曲线, 即微孔材料 (一般孔尺寸  $\leq 2 \text{ nm}$ ) 所具有的典型曲线, 与文献 [3-5] 报道一致。图 1 中的孔径分布也证实了合成材料孔径主要处于  $1 \sim 2 \text{ nm}$ 。详细孔结构数据见表 1。由表 1 可知, 3 种方法 (BJH、Ads、HK) 表达的孔径均处于超微孔区域。究其原因, 主要是 TEOS 水解生成的  $\text{SiO}_2$  内表面的  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  与 3-巯丙基-三甲氧基硅烷和三氟甲基三甲基硅烷发生缩合反应生成稳定的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键, 从而使巯丙基和甲基均负载于  $\text{SiO}_2$  分子筛的内表

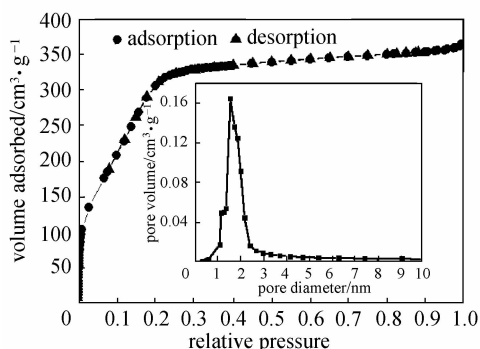


图 1 样品的低温  $\text{N}_2$  等温线及孔径分布  
Fig. 1  $\text{N}_2$  adsorption /desorption isotherms and pore size distribution

表 1 合成样品的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of sample

Surface area $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore diameter $/\text{nm}$			Pore volume $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
	BJH	Ads	HK	Total
1237	1.75	1.57	1.45	0.65

面, 缩小了分子筛的自由孔道孔径, 此外, 中型胺的存在会促进硅烷的缩合, 这种无机-有机杂化材料大大提高了分子筛的热稳定性及水热稳定性<sup>[18]</sup>。

### 2.2 X 射线衍射分析

图 2 是样品的 XRD 图。由图可知, 样品在  $2\theta = 2.6^\circ$  附近出现特征衍射峰, 对应于 (100) 晶面, 晶面间距为 3.43 nm, 由此推算晶胞参数  $a = 3.96 \text{ nm}$ , 孔壁大约为 2.58 nm<sup>[19]</sup>, 大于一般介孔  $\text{SiO}_2$  的壁厚 (壁厚一般为  $0.5 \sim 1.5 \text{ nm}$ <sup>[20-21]</sup>)。表明合成的超微孔材料热稳定性更高, 这一点与样品热分析结果相一致。

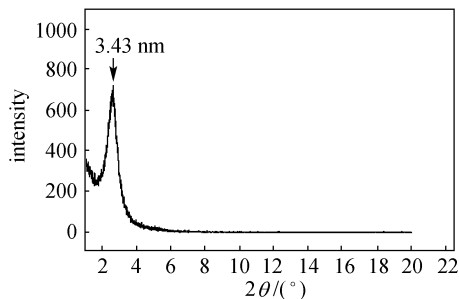


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of sample

### 2.3 红外光谱分析

样品在  $800, 1080 \text{ cm}^{-1}$  均有吸收峰, 对应于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的伸缩振动, 在  $960 \text{ cm}^{-1}$  对应于  $\text{Si}-\text{OH}$

弯曲振动, 1620、3400 cm<sup>-1</sup> 分别归属于水的弯曲振动和物理吸附。

## 2.4 热分析

样品的热分析结果如图 3 所示, 由图可知, 样品在 20~1000℃ 范围内失重仅为 16%, 其中在 20~400℃ 范围内失重仅为 4%, 显示合成的超微孔材料具有较好的热稳定性。

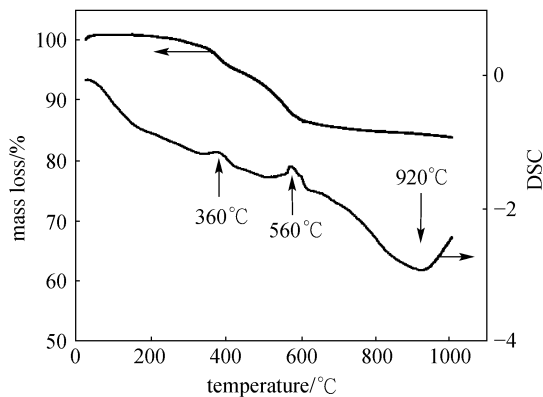


图 3 样品的热分析

Fig. 3 Thermal analysis of sample

## 2.5 扫描电镜观测样品形貌

图 4 为样品的 SEM 照片。从图中可以看出, 利用本方法合成的超微孔 SiO<sub>2</sub> 比较规整, 以球状为主, 微球尺寸大约为 1.7 μm, 柱状部分则呈现细长, 且比较均一, 直径约为 0.5 μm, 长约 8 μm。文献中尚未见到用 DDA 作为表面活性剂合成具有此结构的超微孔二氧化硅, 本文方法是绿色的一步合成, 无须高温焙烧, 昂贵的模板剂 99.5% 可以回收。

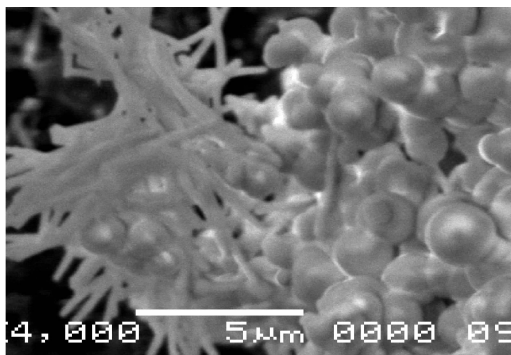


图 4 样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of sample

## 2.6 固体核磁检测

图 5 为样品的固体核磁谱图。由图可知, 化学位移位于 0 左右归属于 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si—基团, 而位于 10、28 左右归属于硫丙基基团, 表明两种硅烷的

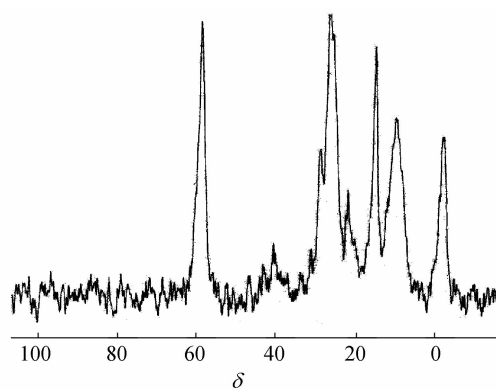
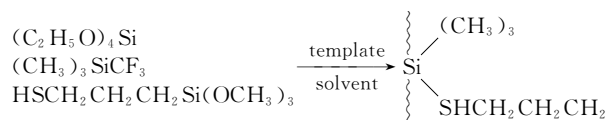


图 5 超微孔材料的固体核磁图

Fig. 5 <sup>13</sup>C CP MAS NMR spectra of sample

基团进入 SiO<sub>2</sub> 的骨架。据此, 可认为合成超微孔 SiO<sub>2</sub> 的过程为



## 3 结 论

以常用的十二烷基胺为模板剂, 以 3-硫丙基三甲氧基硅烷和 3-氟丙基三甲氧基硅烷为共模板剂, 在乙醚-水溶剂中, 合成了高比表面积、高热稳定性、具有球状和柱状形貌的超微孔分子筛, 并用氮气吸附脱附、XRD、FTIR、SEM 和 TG-DSC 等对其结构进行了表征, 推测了合成过程。

## References

- [1] Bagshaw S A, Hayman A R. Novel super-microporous silicate templating by ω-hydroxyalkylammonium halide bolaform surfactants. *Chem. Commun.*, 2000 (7): 533-534
- [2] McInall M D, Scott J, Mercier L, Patricia J Kooymn. Super-microporous organic-integrated silica prepared by non-electrostatic surfactant assembly. *Chem. Commun.*, 2001 (21): 2282-2283
- [3] Guo X J, Hou W H, Ding W P, Fan Y I, Yan Q J, Chen Yi. Synthesis of a novel super-microporous layered material and its catalytic application in the vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime. *Micropor. Mesopo. Mater.*, 2005, **80** (1/2/3): 269-274
- [4] Lin Y S, Lin H P, Mou C Y. A simple synthesis of well-ordered super-microporous aluminosilicate. *Micropor. Mesopo. Mater.*, 2004, **76** (1/2/3): 203-208
- [5] Zhang Zhenrong (张珍容), Wan Long (万隆), Zhang Shiyong (张世英), Shi Qi (石棋), Wei Kun (魏坤). Structures and surface properties of ceria and alumina incorporated into microporous silica materials. *China*

- Ceramics (中国陶瓷), 2005, **41** (2): 21-24
- [6] Yano K, Fukushima Y. Synthesis of hexagonally ordered super-microporous silicas, using conventional alkyltrimethylammonium bromide, as adsorbents for water adsorption heat-pump systems. *Bull. Chem. Soc. Jan.*, 2003, **76** (11): 2103-2109
- [7] Zhou Y, Antonietti M. A series of highly ordered, super-microporous, lamellar silicas prepared by nanocasting with ionic liquids. *Chem. Mater.*, 2004, **16** (3): 544-550
- [8] Thomas F, Degnan Jr. The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries. *J. Catal.*, 2003, **216**: 32-46
- [9] Newalkar B L, Choudary N V, Turaga U T, Vijayalakshmi R P, Kumar P, Komarneni S, Bhat T S G. Potential adsorbent for light hydrocarbon separation; role of SBA-15 framework porosity. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 1474-1479
- [10] Mal N K, Fujiwara M, Tanaka Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica. *Nature*, 2003, **421**: 350-353
- [11] Horcajada P, Rámila A, Pariente J P, Regí M V. Influence of pore size of MCM-41 matrices on drug delivery rate. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, **68**: 105-109
- [12] Guo Wanping, Goh Dah Ching, Zhao X S. Synthesis of super-microporous organosilica microspheres through *in situ* self-assembly of nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**: 4112-4114
- [13] Robert I N, Dhan T, Agnes E O, Chen Yimei, Josephs Robert. Self-assembly of supermicro-and meso-porous silica and silica/gold nanoparticles using double-chained surfactants. *Micropor. Mesopo. Mater.*, 2004, **75** (3): 183-193
- [14] Kato M, Shigeno T, Kimura T. Synthesis of thermally stable and 2-D hexagonal super-microporous silica from hydrated alpha-sodium disilicate. *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 6416-6421
- [15] Qu Fengyu (曲凤玉), Zhu Guangshan (朱广山), Lin Huiming (林惠明), Zhang Weiwei (张维维), Li Shougui (李守贵), Qiu Shilun (裘式纶). Synthesis of mesoporous silica with spiral morphology by using chiral anionic surfactant. *Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2006, **27** (4): 602-604
- [16] Shen Shaodian (沈绍典), Li Yuqi (李裕绮), Wu Fanghui (武芳卉), Fan Jie (范杰), Tu Bo (屠波), Tao Fenggang (陶凤岗), Zhao Dongyuan (赵东元). Synthesis of a novel cubic highly ordered mesoporous silica templated with tri-headgroup quaternary ammonium surfactant. *Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2002, **23** (4): 358-360
- [17] Castricum H L, Mittelmeijer-Hazeleger M C, Sah A, Elshof Johan Eten. Increasing the hydrothermal stability of mesoporous SiO<sub>2</sub> with methylchlorosilanes—a ‘structural’ study. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, **88**: 63-71
- [18] Mokaya R, Jones W. Aluminosilicate mesoporous molecular sieves with enhanced stability obtained by reacting MCM-41 with aluminium chlorohydrate. *Chem. Commun.*, 1998 (17): 1839-1840
- [19] Tanev P T, Pinnavaia T J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*, 1995, **267**: 865-867
- [20] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C T W, Olson D H, Sheppard E W, McCullen S B, Higgins J B, Schlenker J L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10834-10843
- [21] Tanev P T, Pinnavaia T J. Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies. *Science*, 1996, **271**: 1267-1269