

[通 讯]

有机官能化 MSU- x 介孔分子筛的界面特征*

巩雁军 李志宏 吴 东 孙子罕

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

关键词: 介孔分子筛, 有机官能化 MSU- x , 界面特征, 表征

MSU- x 是自 M41S 系列介孔分子筛问世以来所合成的另一类新型介孔分子筛材料, 它具有三维立体交叉排列的“worm-like”孔道结构特征及采用中性模板剂、廉价无毒等诸多合成优点^[1-4], 有着潜在的应用价值。为了改善纯硅的介孔材料的表面和孔道性质, 扩大其应用领域, 除了在骨架引入金属离子或在其孔道中负载催化活性物质外, 对介孔材料进行有机官能化制备无机-有机杂化材料改善其骨架和孔道性质是当前研究的热点之一^[5]。正是由于活性有机基团的存在, 使得这些材料可直接用于催化反应, 或作为中介介质成为其它络合离子的主体。由于有机基团的种类及其在孔道的存在方式对分子筛的表面性质和织构有着重要的影响, 因此有必要研究有机-无机杂化体表面结构及由于有机官能团的存在对分子筛骨架和表面的影响特征, 从而进一步理解其形成机制, 为分子筛表面和结构改性提供依据。

本文以一种或两种有机官能团有机硅氧烷在中性表面活性剂的作用下直接与正硅酸乙酯 (TEOS) 共水解缩聚合成有机官能化 MSU- x 及双官能化 MSU- x 硅基介孔分子筛。应用 XRD、FT-IR、²⁹Si CPMAS NMR、¹³C CPMAS NMR、HRTEM 及 N₂ 吸/脱附等现代物理表征方法对合成材料进行了研究, 尤其是结合 SAXS 表征结果初步研究了分子筛界面特征及其分形特征, 这方面工作未见文献报导。

1 实验部分

1.1 有机官能化 MSU-1 的合成

本文选择苯基三乙氧基硅烷 (PhTES)、脲丙基三乙氧基硅烷 (UPTES)、甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 为有机硅源, 以中性非离子表面活性剂 C₁₁₋₁₅H₂₂₋₃₀(CH₂CH₂O)₉H (简称 AEO₉) 为模板剂, 通过 PhTES、UPTES (占总硅量的 20%, 以摩尔计, 下同) 分别与正硅酸乙酯 (TEOS) 于中性条件在模板剂的作用下共水解缩聚合成苯基官能化 MSU-1 (简称 Ph-MSU-1) 和脲丙基官能化 MSU-1 (简称 U-MSU- x); 占总硅量的 10% PhTES 和 10% MTES 共同与 TEOS 作用合成苯基-甲基双官能化 MSU-1 (简称 Ph-M-MSU-1)。

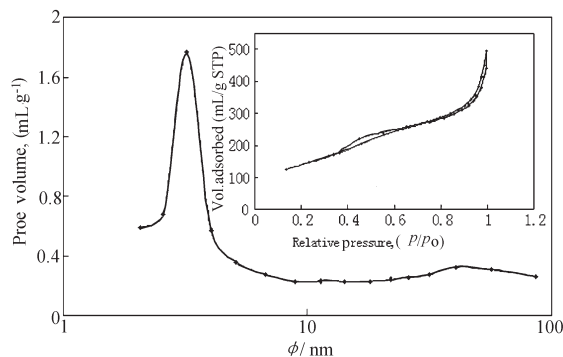
典型的合成步骤如下述。将一定量的 AEO₉ 溶于去离子水中, 搅拌下按一定配比加入 TEOS 和有机硅氧烷 RSi(OEt)₃ 的混合物, 而后加入 2 mL 乙醇, 反应约 1 h 后, 向体系中加入一定量的 KF。体系中主要组成 (摩尔比) 为 (1- x)TEOS: x RSi(OEt)₃: 0.08AEO₉: 146H₂O: 0.02KF, $x=0.2$ 。室温下继续搅拌 2 h 后, 将其置入有聚四氟乙烯衬底的高压釜中在 100℃ 下晶化 72 h。产物经过滤、水洗、干燥, 再经乙醇溶剂索氏提取除去模板剂, 所制样品制备参数列入表 1。

1.2 表征

样品 (含 20% PhTES) 经日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪测其 XRD 谱 (40 kV, 40 mA, Cu K α 靶, 扫描区间 0.2-8°, 扫速 0.5°·min⁻¹); 比表面积和孔结构分析用美国 ASP 2000 自动物理吸附仪

表 1 有机官能化 MSU-*x* 介孔分子筛的制备参数Table 1 Preparing parameters of organo-MSU-*x*

Sample	R groups in the organosiloxane	Percentage organosiloxane (%)	Synthesis temperature (°C)
a	Phenyl	20	100
b	Ureidopropyl	20	100
c	Phenyl + Methyl	10 + 10	100

图 1 样品 c 的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size (ϕ) distribution of sample c

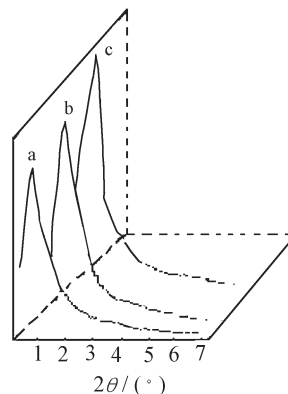
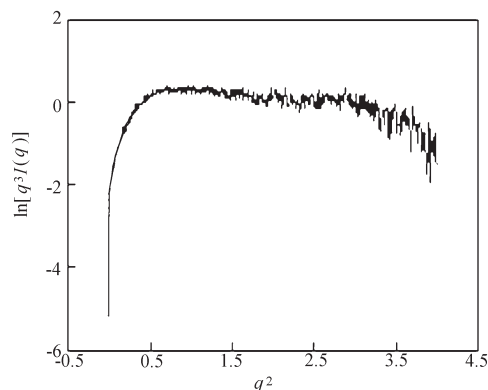
测定在 -196°C 下样品的 N₂ 吸附等温线, 得到 BET 比表面积和 BJH 孔径分布. 固体 ¹³C CPMAS NMR 和 ²⁹Si CPMAS NMR 分析在 MSL-400Bruker 超导核磁谱仪上进行. 用美国 DIGILAB 公司 FTS-25PC 付利叶红外光谱仪测定样品的 FT-IR 谱图 (KBr 压片法). HRTEM 在 HITACHI-9000 谱仪上完成.

应用同步辐射 X 射线源进行样品的 SAXS 测试, 长狭缝准直系统, 入射 X 射线波长为 0.154 nm, 采用成像板法检测散射强度, 散射角度 2θ 约为 $0 \sim 3^{\circ}$. 散射强度进行空白和样品吸收的校正. 数据处理采用自编程序, 应用模糊数据处理方法进行结构解析.

2 结果和讨论

2.1 合成分子筛的表面和结构性质

N₂ 吸附脱附实验测得 MSU-*x* 具有一定的比表面和多分散的纳米尺度的孔分布, 图 1 示出了样品 c (样品分类见表 1) 的结果, 证明它们为多孔性材料. 去除模板剂样品的 XRD 图谱 (见图 2) 只有一个尖锐的主峰, 其峰型与文献报导的纯硅 MSU-*x* 分子筛的峰型相同^[4], 表明在此合成条件下含 20% 有机官能团的无机-有机杂化材料的介孔相已经形成. 而且所合成的有机官能化 MSU-1 分子筛样品

图 2 有机官能化 MSU-*x* (a、b 和 c) XRD 图谱Fig. 2 XRD pattern of organo-MSU-*x* sample a, b and c图 3 样品 c 的 $\ln[q^3 I(q)] \sim q^2$ 曲线Fig. 3 $\ln[q^3 I(q)] \sim q^2$ curve of organo-MSU-*x* sample c

经过模板剂的去除过程, 其 XRD 的峰形更加尖锐 (未除模板剂的样品的 XRD 图未给出), 因此模板剂的去除过程不但没有破坏其骨架结构, 而且有助于中孔结构的形成和进一步稳定. SAXS 实验测得较强的散射强度分布, 也表明 MSU-*x* 为多孔性材料, 多分散的纳米尺度的孔存在正是产生小角散射的主要原因. 对于具有明锐界面的理想的两相体系 (比如电子密度为零的孔和电子密度为某一定值的基体骨架), 其小角 X 射线散射应遵守 Porod 定理^[7]. 长狭缝准直条件下, 散射强度 $I(q) = K' q^{-3}$ (q 为散射矢量, $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ 为散射角度, λ 为入射 X 射线波长, K' 为 Porod 常数), 即 $\ln[q^3 I(q)] \sim q^2$ 曲线在高角区应趋于某一定值 $\ln K'$ ^[8]. 然而, 本文三个有机官能化分子筛样品的小角 X 射线散射均不遵守 Porod 定理, 而是发生了一定的负偏离. 图 3

表 2 有机官能化 MSU-*x* 分子筛样品的
²⁹Si CPMAS NMR 数据

Table 2 ²⁹Si CPMAS NMR data of organo-MSU-*x*

Sample	Si unit% (-δ)					T/Q	T ₃ +Q ₄
	T ₂	T ₃	Q ₂	Q ₃	Q ₄		
a	6.4 (69.2)	18.6 (78.07)	1.6 (89.98)	16.2 (98.99)	57.2 (109.84)	25/75	75.8
b		27.2 (65.54)	4.4 (93.63)	17.5 (100.04)	50.9 (109.256)	27/73	78.1
c	15 (63.8)	17.7 (78.08)	3.3 (89.98)	17.5 (100.39)	46.5 (109.56)	33/67	64.2

Note: the data in brackets are the NMR peak position/(chemical shift, δ).

示出了样品 c 的 $\ln[q^3 I(q)] \sim q^2$ 曲线. 这种负偏离表明在合成分子筛的两相(孔和骨架)间存在一定的电子密度过渡层, 即界面层^[8,9]. 这种界面层的存在减弱了散射体孔的散射, 尤其是对高角区散射的影响较大, 从而造成对 Porod 定理的负偏离. 这种界面层是通过将分子筛进行有机官能化而在 MSU-*x* 中孔结构的孔壁上结合的一层有机基团. 这可从 FT-IR、²⁹Si CPMAS NMR、¹³C CPMAS NMR 光谱上得到证实. 由去除模板剂后样品的 FT-IR 图谱可知, 3055、3076 cm^{-1} 为苯环 C-H 振动; 1431 及 797、739、698 cm^{-1} 分别为苯环的骨架振动(C=C)和苯环指纹区振动峰; 1646 cm^{-1} (C=O), 1603、1545 cm^{-1} (N-H, N-H₂)及 2979 cm^{-1} (CH₂)分别为脲丙基(H₂NCONH(CH₂)₃-)的特征振动峰; 而 2979、1281 cm^{-1} 为甲基及 Si-CH₃ 中 Si-C 特征振动峰, 这些定性表明了在所合成的分子筛骨架上存在着有机官能团. 由于前驱物 PhTES、UPTES、MTES 中 Si-C 键不水解, 所以通过有机硅氧烷和 TEOS 共水解缩聚的方法所得到的产物中, 有机基团直接与骨架硅形成共价 Si-C 键, 由 ²⁹Si CPMAS NMR 分析证实, ²⁹Si CPMAS NMR 图谱给出 T 和 Q 两类不同硅环境的振动峰($T_m = \text{RSi}(\text{OSi})_m(\text{OH})_{3-m}$, $m = 1-3$, $Q_n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$, $n = 2-4$), 其相对峰面积数据见表 2. 去除模板剂的苯基-MSU-*x* 样品的 ¹³C CPMAS NMR 图谱中化学位移 $\delta = 128$ 、134 强的振动峰为苯环的特征振动(图未给出). 以上结果定性表明所合成的分子筛骨架都存在相应的有机官能团. HRTEM 照片(图 4 为样品 a 的高分辨电镜照片)显示所制备的有机官能化分子筛有大量的孔存在, 而且孔道排列具有高度无序、多维的

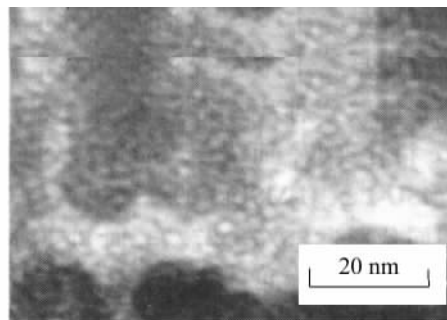


图 4 样品 a 的 HRTEM 照片

Fig. 4 HRTEM photo of sample a

“worm-like”性质^[1-4]. 有机界面层的几何厚度 E 可直接由 SAXS 负偏离而求出^[8,9]:

$$\ln[q^3 I(q)] = \ln K' - \sigma^2 q^2 \quad (1)$$

$$E = (2\pi)^{1/2} \sigma \quad (2)$$

其中 σ 为界面厚度参数. 由此而计算出的样品 a、b、c 的界面厚度分别为 0.97、1.08 和 0.95 nm. 结合这三个分子筛样品的制备条件可粗略地看出, 在本文实验条件下, 对于不同的有机官能团物质, 其添加量相同(20%), 所形成的有机界面层也具有大致相同的厚度(~ 1 nm). 关于界面层厚度与有机官能团物质种类及其添加量的本质关系正在进一步研究之中.

2.2 有机官能化 MSU-*x* 分形特征

SAXS 是测定分形维数的一种有力工具^[9,10]. 图 5 为样品 c 的 $\ln[I(q)] \sim \ln q$ 曲线, 线性关系几乎贯穿整个波矢范围, 证明所测样品具有分形特征. 定量分析得知其为质量分形. 样品 a 和 b 也具有相似的结果. 这表明本文样品的质量或密度分

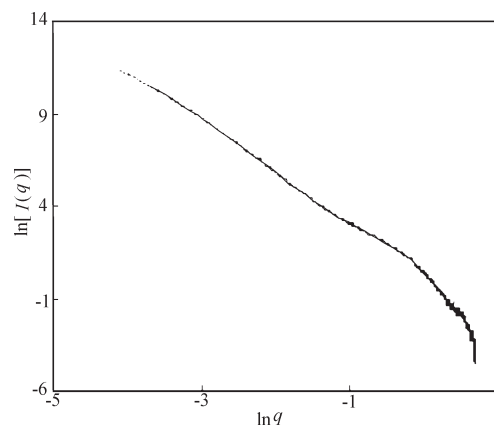


图 5 样品 c 的 $\ln[I(q)] \sim \ln q$ 曲线

Fig. 5 $\ln[I(q)] \sim \ln q$ curve of sample c

布是不均匀的. 这种不均匀性同样反映了 MSU-*x* 骨架上附着了有机官能化界面层, 而且说明孔道中的有机基团呈统计意义上的不均匀分布. a、b、c 的质量分形维数分别为 2.88、2.90 和 2.60. a 和 b 接近, 而 c 相对较小. 而结合 ^{29}Si CP MAS NMR 测试中 Ph-MSU-1 及 U-MSU-1 的峰面积 T 与 Q 的比例大致相同分别为 25/75, 27/73, 而 Ph-M-MSU-1 的比为 33/67(表 2). 可能是由于空间位阻小的甲基基团比苯基更容易进入 SiO_2 骨架而由此造成界面电子密度的差异.

3 结论

以一种或两种有机官能团有机硅氧烷在中性表面活性剂的作用下直接与正硅酸乙酯 (TEOS) 共水解缩聚可以成功地合成有机官能化 MSU-*x* 及双官能化 MSU-*x* 硅基介孔分子筛. 与骨架相连有机官能化的有机基团在孔道均匀分布并形成界面层. 这种分子筛呈质量分形特征. SAXS 是研究 MSU-*x*

界面特征的有力工具.

References

- 1 Bagshaw S A, Kemmitt T, Milestone N B. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **1998**, **22**: 419
- 2 Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, **1995**, **267**: 865
- 3 Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. *Science*, **1995**, **269**: 1242
- 4 Bagshaw S A. *Chem. Commun.*, **1999**: 271
- 5 Babonneau F, Leite L, Fontlup S. *J. Mater. Chem.*, **1999**, **9**: 175
- 6 Richer R, Mercier L. *Chem. Commun.*, **1998**: 1775
- 7 Porod G. *Kolloid-Z*, **1951**, **124**: 83
- 8 Zhu YP. *Journal of Chinese User of the Rigaku X-ray Diffractometer*, **1995**, **8**(2): 149 (in Chinese)
[朱育平, 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集, **1995**, **8**(2): 149]
- 9 Li ZH, Sun JH, Zhao JP, *et al.* *Acta Physica Sinica*, **2000**, **49**(4): 775 [李志红, 孙继红, 赵军平等. 物理学报 (Wuli Xuebao), **2000**, **49**(4): 775]
- 10 McMahon P, Snook L. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**(6): 2223

Interface Characteristics of Organo-MSU-*x* Silica

Gong Yan-Jun Li Zhi-Hong Wu Dong Sun Yu-Han

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract Organically modified MSU-*x* mesophases containing phenyl, ureidopropyl and methyl along with phenyl two moieties were directly prepared by one-pot synthesis method. Their texture and surface properties were characterized by means of XRD, HRTEM, FT-IR, N_2 adsorption/desorption, ^{29}Si CPMAS NMR, ^{13}C CPMAS NMR and the microscopic structure was also characterized by small angle X-ray scattering (SAXS) using synchrotron radiation as X-ray source. The results showed that SAXS profiles were hardly constant with Porod's law showing a negative slope, *i. e.* negative deviations (see fig. 3). This suggested that the organic groups covalently linked with the matrix of mesoporous silica formed an interfacial layers, which led to the scattering of the pore distortion and gave a negative deviation from Porod's law. The average thickness of the interfacial layer in each sample was further obtained by analyzing this deviation. SAXS analysis also showed that the organically functionalized MSU-X displayed mass fractal and the uniform distribution of the organic groups within the mesoporous channels, implying that its formation was a non-equilibrium and non-linear process.

Keywords: Mesoporous molecular sieves, Organo-MSU-*x*, Interface characteristic, Characterization

Received July 20, 2000; Revised October 25, 2000. Correspondent: Sun Yu-Han (E-mail: SKLCC@public.ty.sx.cn).
ed by NSFC (29625307)

*The Project Support-