

研磨对介孔分子筛 SBA-15 结构的影响

吕录萍, 丹丹, 杨 春

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 考察了研磨对经不同脱模方法得到的 SBA-15 介孔分子筛的结构的影响. 用 N_2 吸附-脱附、XRD、FT-IR、 ^{29}Si CP MAS NMR 等手段对样品的结构进行了表征, 发现研磨对 SBA-15 的孔结构有一定的破坏作用, 导致样品的长程有序性降低, 表面积、孔容下降, 孔径减小. 同时, 研磨增加了孔壁中的结构缺陷, 机械压力使孔壁发生了收缩, 壁中的小孔、微孔减少. 对不同方法脱模的介孔样品, 焙烧脱模样品的机械性能强于乙醇抽提脱模样品, 研磨对其结构的影响较小, 这是由于焙烧过程有利于孔壁缩合和紧固的缘故.

[关键词] 介孔分子筛, SBA-15, 研磨, 机械性能

[中图分类号] O643.3 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008)03-0071-05

The Influence of Mechanical Grinding on the Structure of Mesoporous Silica SBA-15

Lü Luping Ding Dandan Yang Chun

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Effects of grinding on the structure of mesoporous silica SBA-15 synthesized with different template removal methods were investigated. The samples were characterized by N_2 adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and solid-state ^{29}Si CP MAS NMR. It was found that the grinding partially destroyed the structure of mesoporous silica SBA-15, resulting in a decrease in long-range order, as well as lower surface area, smaller pore volume and diminishing pore diameter. Meanwhile, the grinding increased the structure defects in pore wall, and the mechanical pressure also caused the shrinkage of the unit cell and the decrease in micropore volume. For the SBA-15 synthesized using different template removal methods, the mechanical property of the calcined sample is superior to that of ethanol-extracted sample; a smaller influence on the former was observed upon grinding. This is because the calcination is favorable to the condensation and compaction of silica walls.

Key words mesoporous materials, SBA-15, grinding, mechanical property

自 1992 年 Mobile 公司成功合成 M41S 系列介孔分子筛^[1]以来, 有序介孔材料以其规整的纳米尺寸孔道、可调的孔径、以及大的比表面积等优点而倍受关注. 其中 SBA-15 型介孔分子筛是由 Zhao 等^[2]采用三嵌段共聚物 P123 为模板剂, 以正硅酸酯为硅源, 于酸性条件下合成出来的纯硅介孔材料. 合成得到的样品首先是一个无机物种与有机模板的复合物, 最后脱除有机模板得到具有无机介孔结构的分子筛. 模板的脱除方法一般有高温焙烧法和溶剂萃取法, 各有其优缺点. SBA-15 型介孔分子筛具有高度有序的六方孔道阵列, 孔径为 4.6~30 nm, 孔壁厚度为 3.1~6.0 nm, 孔壁上分布着一些与主孔道贯穿的孔径为 1~3 nm 的无序小孔、微孔^[3,4]. SBA-15 不仅具有大的比表面积 (一般在 $600\sim 1000\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 而且孔壁较厚, 结构比较稳定, 热稳定性和水热稳定性都较高 (在沸水中保持 24 h 或在 850℃ 下焙烧, 仍可保持较完整的孔结构), 因此有望在催化、吸附分离、纳米材料的组装等方面得到应用.

收稿日期: 2007-11-22

基金项目: 国家自然科学基金 (20473037)、江苏省教育厅自然科学基金 (04KJB150069)、国家人事部留学人员科技活动 (2005103SB9BH51) 资助项目.

通讯联系人: 杨 春, 研究员, 研究方向: 多相催化. E-mail: yangchun@njnu.edu.cn

在这些应用中,活性组分或被包封的物种往往需要通过各种途径引入到介孔分子筛的孔道中.研磨便是引入活性物种的一种重要途径,经常在实验室中被采用.这种方法不仅过程简单,而且省去了溶剂的使用和分离步骤^[5].但是研磨过程是否会影响介孔分子筛的结构完整性和有序的孔结构,即介孔分子筛的机械性能如何,还未见详细的研究报导.本文考察了研磨对介孔分子筛 SBA-15 结构的影响,研究了用不同脱模方法得到的 SBA-15 样品的机械性能.

1 实验部分

1.1 SBA-15 介孔分子筛的合成

参照文献 [2] 进行.将 4 g 模板剂 P123 溶于 120 mL 2 mol/L 的 HCl 和 30 mL H₂O 的混合液中.在 40℃ 下,滴加正硅酸乙酯 (TEOS) 8.5 g 恒温搅拌 24 h 再在 80℃ 下静置老化 24 h 抽滤、洗涤、空气中晾干.用乙醇作溶剂,在 Soxhlet 抽提器中抽提 4 d 脱除模板剂 P123 样品记为 SBA-15-e 为了考察脱模方法的影响,同法又合成了一批 SBA-15 样品,采用焙烧法 (500℃ 下焙烧 6 h) 脱除模板剂,样品记为 SBA-15-c

1.2 研磨实验

称取一定质量的 SBA-15-e 及 SBA-15-c 样品于玛瑙研钵中,研磨一定时间.

1.3 样品表征

低温 N₂ 吸附-脱附数据在 Micromeritics ASAP 2020M 型吸附仪上获得,样品于 120℃ 下预脱气 6 h 总孔容为 $p/p_0 = 0.98$ 时的单点孔容、孔径和孔径分布用 BJH 法由等温线的吸附支数据计算 (用 Kruck-Jaroniec-Sayari 方法校正^[6],吸附层厚用 Harkins-Jura 方程计算);微孔孔容用 t_{pb} 法计算 (层厚计算用标准参数的 Harkins-Jura 方程).红外光谱在 Bruker Tensor-27 型 FT-IR 光谱仪上进行, KBr 压片.小角 XRD 分析在 X'TRA 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K α 射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $2\theta = 0.5^\circ \sim 6^\circ$.固体 ²⁹Si CP MAS NMR 在 Bruker AV 400 核共振仪上获得,共振频率为 79.45 MHz 魔角旋转频率为 5 kHz CP 接触时间 2 ms 重复延迟时间 5 s 化学位移用 (CH₃)₃Si(CH₂)₃SO₃Na (DSS) 作外标.

2 结果与讨论

介孔材料的孔结构可用 N₂ 吸附-脱附数据进行表征.图 1 图 2 分别示出了乙醇抽提脱模和焙烧脱模的 SBA-15 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线、孔径分布及研磨对其的影响.结果表明,不论以何种方法脱模,纯硅 SBA-15 都具有 IV 型吸附等温线和 H1 型滞后环,在 $p/p_0 = 0.5 \sim 0.7$ 区间显示一陡峭的介孔填充台阶,表明样品具有尺寸均匀的圆柱形介孔孔道^[7].孔径分布也显示样品的孔分布较窄,孔径较规整均一.与抽提脱模样品相比,焙烧脱模样品的表面积、孔容都较小,这是由于焙烧使样品孔壁发生收缩所致.另外,焙烧脱模样品的滞后环形状更规整,表明其圆柱形孔道的形状更规则.这一方面是由于焙烧脱模样

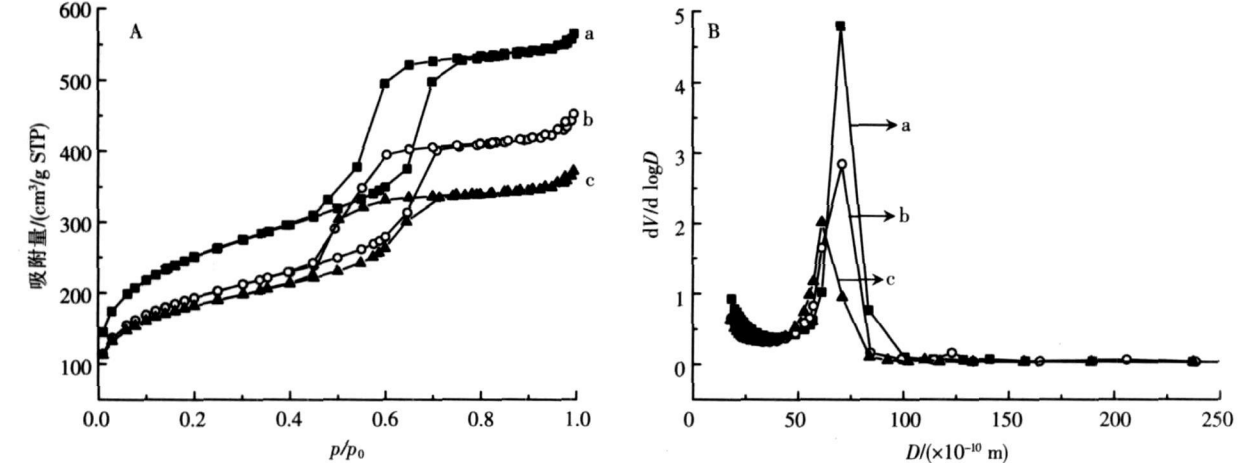


图 1 SBA-15-e 的 N₂ 吸附-脱附等温线(A)和孔径分布(B):(a)未研磨,(b)研磨 10 min,(c)研磨 20 min

Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution (B) of SBA-15-e (a) before ground, (b) ground for 10 minutes and (c) ground for 20 minutes

品中模板剂脱除得更彻底, 孔道被完全空出; 另一方面是由于焙烧脱模样品的孔壁中结构缺陷较少, 使得孔阵排列更有序^[8]. 由图也可看出, 样品被研磨后, 吸附量下降, 孔径减小; 研磨时间越长, 这种变化越明显, 表明研磨使得部分孔道的孔结构受到破坏.

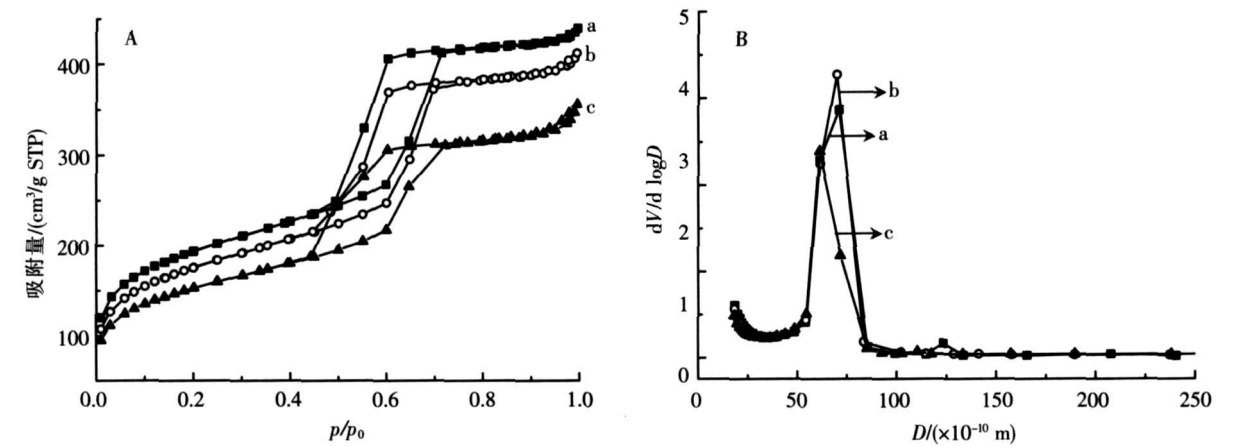


图 2 SBA-15-c 的 N₂ 吸附-脱附等温线(A)和孔径分布(B): (a)未研磨,(b)研磨 15 min,(c)研磨 45 min

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution (B) of SBA-15-c (a) before ground, (b) ground for 15 minutes and (c) ground for 45 minutes

表 1 给出了由 N₂ 吸附-脱附实验得到的孔结构参数. 可见, 研磨后样品的表面积 (S_{BET}) 和总孔容 (V_t) 均减小; 且随研磨时间延长, 减小的幅度增大. 孔径 (D) 在短时间内 (10 min) 研磨没有什么变化, 但随时间延长, 也明显减小. 显然这是部分孔道结构受到破坏、无定形物增加所致. 无定形物沉积在孔道中, 导致孔径减小. 另外, SBA-15 的孔壁上分布着一些与主孔道贯穿的无序小孔 (微孔), 根据合成条件, 其孔容可高达总孔容的 30%^[9], 并可用 t -plot 方法计算. 图 3 示出了焙烧脱模样品的 t -plot 曲线 (抽提脱模样品的 t -plot 曲线与此相似, 略), 该曲线在 $t = 0.35 \sim 0.7$ nm 区间呈线性, 外推该直线至纵轴, 由其在纵轴上的截距可估算微孔孔容 (见表 1). 从表 1 所示的微孔孔容数据看, 研磨前微孔约占总孔容的 16~18%, 研磨后微孔孔容下降, 说明研磨也使孔壁结构发生了变化, 孔壁中的小孔 (微孔) 数量减少. 然而比较焙烧脱模和抽提脱模样品的孔参数可知, 前者孔参数的下降幅度远没有后者的大: 焙烧样品研磨 45 min, 表面积和总孔容下降约 21~22%; 而抽提脱模样品研磨仅 20 min, 表面积却下降 28%, 总孔容下降 35%. 说明焙烧脱模样品较抽提脱模样品具有更高的机械强度, 这是由于焙烧脱模过程有利于孔壁中 SiOH 的缩合, 减少了孔壁中的结构缺陷, 使孔壁更加密实、坚固的缘故. 这也可以由焙烧脱模和抽提脱模样品的 R 谱 (图 4) 得到证明: 在图 4 中, $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带为硅氧四面体的伸缩振动带, 而 $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ 带为孔壁缺陷处 Si-OH 的吸收带^[10]. 可见, 焙烧脱模样品 (图 4a) 的 960 cm^{-1} 吸收带的强度明显小于抽提脱模样品 (图 4d), 说明焙烧脱模样品中的结构缺陷较少, 孔壁较为牢固.

表 1 样品的结构参数

Table 1 Structural parameters of samples

样品	t (min)	D / ($\times 10^{-10}$ m)	S_{BET} / (m^2/g)	V_t / (cm^3/g)	V_{mi} / (cm^3/g)	V_{mi}/V_t
SBA-15- e	0	70	895	0.85	0.137	0.16
	10	70	689	0.67	0.098	0.15
	20	61	644	0.55	0.107	0.19
SBA-15- c	0	71	687	0.67	0.125	0.19
	15	70	625	0.62	0.102	0.16
	45	61	543	0.52	0.090	0.17

t : 研磨时间 (grinding time), D : BJH 法计算得到的吸附孔径 (pore diameter determined by BJH method from the adsorption branches of isotherms), S_{BET} : BET 表面积 (BET surface area), V_t : 单点总孔容 (single point total pore volume at $P/P_0 = 0.98$), V_{mi} : t -plot 法计算得到的微孔孔容 (micropore volume evaluated using t -plot method).

图 5 示出了研磨前、后抽提脱模样品的 XRD 谱. 研磨前的样品在 $2\theta = 0.5^\circ \sim 5^\circ$ 的区域内显示强的 (100) 衍射峰和弱的 (110)、(200) 衍射峰, 表明样品具有有序六方介孔阵列. 研磨 20 min 后, (100) 衍射峰强度降低, (110)、(200) 峰几乎消失, 说明六方介孔结构虽然保持, 但孔阵列的长程有序度降低. 从图中还

可看出, 研磨后 (100) 峰向高角度方向移动, 即样品的晶胞参数减小, 孔与孔之间的距离拉近, 这可能是研磨将孔壁压缩所致, 正是这种压缩使得孔壁中的小孔、微孔减少.

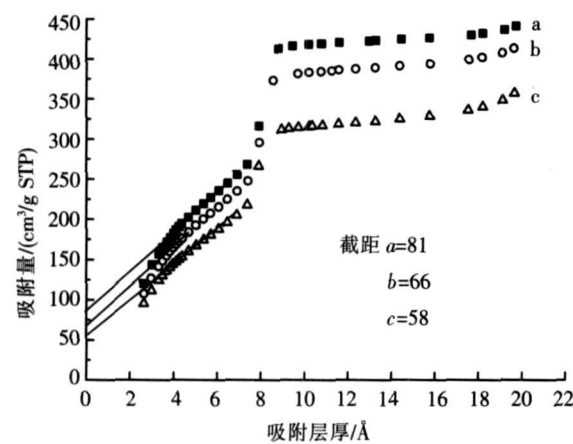


图 3 SBA-15-c 的 t -plot: (a) 研磨前, (b) 研磨 15 min, (c) 研磨 45 min

Fig.3 t -plot of SBA-15-c (a) before ground, (b) ground for 15 minutes and (c) ground for 45 minutes

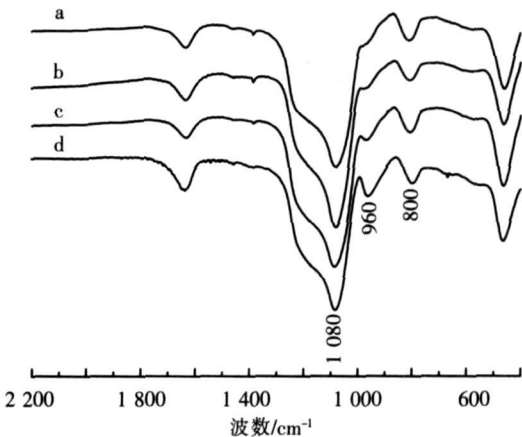


图 4 样品的 IR 谱: (a) SBA-15-c 研磨前, (b) SBA-15-c 研磨 15 min, (c) SBA-15-c 研磨 45 min, (d) SBA-15-e 研磨前

Fig.4 IR spectra of (a) SBA-15-c before ground, (b) SBA-15-c ground for 15 minutes, (c) SBA-15-c ground for 45 minutes and (d) SBA-15-e before ground

图 6 示出了研磨前、后抽提脱模样品的 ^{29}Si CP MAS NMR 谱. 不同微环境中硅原子的共振信号清楚地显示在谱图中. Q^4 信号位于 -111 ppm , Q^3 位于 -102 ppm , Q^2 位于 -93 ppm ($Q^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$, $n = 2-4$), 与文献报导值^[2]完全吻合. 研磨前 3 个 S 物种的信号清晰可见; 然而研磨 20 min 后 Q^4 信号明显减弱, $Q^3(Q^2)/Q^4$ 比增大, 表明有相当量的 Q^4 转化为 Q^3 、 Q^2 , 即有相当量的 Si-O-Si 键发生断裂形成 SDH, 也表明研磨能使孔壁中的 Si-O-Si 键被破坏, 形成结构缺陷. 这一点也可从研磨前、后样品的 IR 谱 (图 4 a b c) 看出. 由图 4 可见, 研磨后焙烧脱模样品的 $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ 处吸收带增大, 研磨时间越长, 强度越大, 表明研磨导致孔壁中的 SDH (结构缺陷) 增加. 显然, 研磨造成的孔结构的破坏就是从这种结构缺陷的增加开始的. 而原本结构缺陷就较多的抽提脱模样品, 研磨更容易破坏其结构.

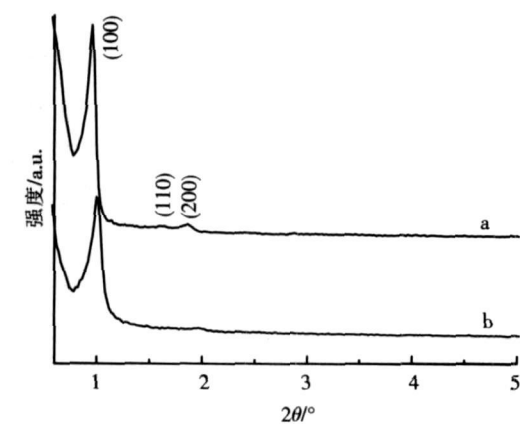


图 5 SBA-15-e 的 XRD 谱: (a) 未研磨, (b) 研磨 20 min

Fig.5 XRD patterns of SBA-15-e (a) before ground and (b) ground for 20 minutes

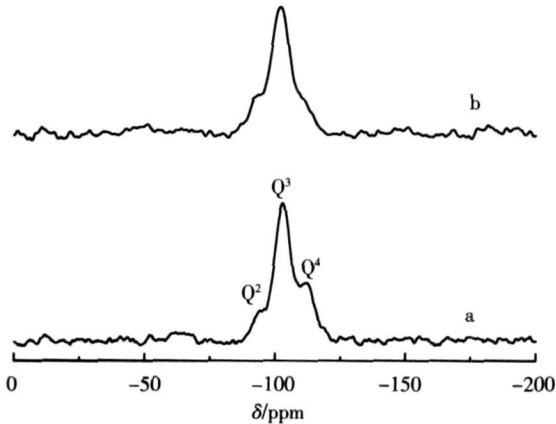


图 6 SBA-15-e 的 ^{29}Si CP MAS NMR 谱: (a) 未研磨, (b) 研磨 20 min

Fig.6 ^{29}Si CP MAS NMR spectra of SBA-15-e (a) before ground and (b) ground for 20 minutes

总之, 研磨使纯硅介孔分子筛 SBA-15 孔阵的长程有序性降低, 孔结构被部分破坏, 表面积、孔容下降, 孔径减小. 同时研磨增加了孔壁中的结构缺陷, 机械压力也使孔壁发生了收缩, 壁中小孔、微孔的数量减少. 对不同方法脱模的介孔样品, 焙烧脱模样品的机械性能强于乙醇抽提脱模样品, 因为焙烧过程有利于孔壁的缩合和紧固.

[参考文献]

- [1] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. J Am Chem Soc 1992, 114(27): 10834-10843.
- [2] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, et al. Nonionic triblock and diblock copolymer and oligomeric mesoporous silica structures [J]. J Am Chem Soc 1998, 120(24): 6024-6036.
- [3] Ryoo R, Ko C H, Kruk M, et al. Block copolymer templated ordered mesoporous silica: array of uniform mesopores or mesopore micropore network [J]. J Phys Chem B 2000, 104(48): 11465-11471.
- [4] Voor P V D, Ravikovitch P I, Jong K P D, et al. A new templated ordered structure with combined micro and mesopores and internal silica nanocapsules [J]. J Phys Chem B 2002, 106(23): 5873-5877.
- [5] Wang Y M, Wu Z Y, Zhu J H. Surface functionalization of SBA-15 by the solvent free method [J]. Journal of Solid State Chemistry 2004, 177(10): 3815-3823.
- [6] Kruk M, Jaroniec M, Sayari A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements [J]. Langmuir 1997, 13(23): 6267-6273.
- [7] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 147.
- [8] Zhao X S, Lu G Q, Whittaker A K, et al. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA [J]. J Phys Chem B 1997, 101(33): 6525-6531.
- [9] Galameau A, Cambon H, Renzo F D, et al. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis [J]. New J Chem 2003, 27(1): 73-79.
- [10] Grieken R V, Guillemo C, Sucky G D, et al. Supercritical fluid extraction of a nonionic surfactant template from SBA-15 materials and consequences on the porous structure [J]. Langmuir 2003, 19(9): 3966-3973.

[责任编辑: 顾晓天]