

MCM-41 型介孔分子筛的合成及其化学修饰

霍涌前, 李 珺, 李 菲, 李恒欣, 张逢星

(西北大学 化学系/陕西省物理无机化学重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要:按照文献合成了 MCM-41 型介孔分子筛材料, 在材料孔隙中引入了有机官能团进行化学修饰, 通过 X 射线粉末衍射(XRD)、热分析、扫描电镜、红外光谱(IR)及元素分析等手段对材料进行了表征。结果表明:通过氯丙基使 MCM-41 介孔分子筛有机功能化, 并与二乙撑三胺-水杨醛 Schiff 键发生了键合。

关键词:介孔分子筛; 催化剂; 席夫碱; 化学修饰

中图分类号:O614 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274 X (2003)01-0057-04

新型 MCM-41 介孔分子筛由 Mobil 公司于 1992 年首次合成^[1,2], 这种介孔分子筛具有六角形孔径、较高的比表面积及均匀的孔径分布。其规整的大孔特征可望应用于石油精细化工中大分子的吸附、分离和催化转化, 已成为沸石催化界最热门的课题^[3]。

MCM-41 表面有许多端羟基, 可用来固定活性基团, 从而赋予介孔分子筛新的催化性能, 使其在吸附、分离、催化、主客体化学等方面具有广泛的潜在应用价值。其中, 过渡金属配合物由于与有机化学反应的联系而引起人们的广泛兴趣^[4]。由于锰(Ⅱ)的席夫碱配合物在氧给体(如 NaClO, H₂O₂, PhIO)存在下可将烯烃环氧化, 具有均相催化活性和选择性, 故将锰(Ⅱ)的席夫碱配合物通过共价键连接于分子筛的硅表面, 可望为催化剂的催化提供有效的途径。本文采用水热法合成了 MCM-41 介孔分子筛, 在其空腔内锚固 3-氯丙基三乙氧基硅烷进行表面功能化, 然后引入 N,N'-双水杨醛缩二乙撑三胺希夫碱配体, 并通过 X 射线粉末衍射(XRD)、热分析、扫描电镜、红外光谱(IR)及元素分析等手段对材料进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂: 十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)、正硅酸

乙酯(TEOS)、二乙撑三胺、氢溴酸(西安化学试剂厂); 硅酸钠(Na₂SiO₃ · 9H₂O)(凤凰山福利化工厂); 水杨醛(上海化学试剂厂); 醋酸锰(Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O)(上海竞进化工厂)均系国产 AR 级; 3-氯丙基三乙氧基硅烷(工业级, 南京曙光化工总厂)。

仪器: 日本理学 D/max-3C X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、EQUINOX55 型红外光谱仪、PE-2400 型元素分析仪、德国 NETZSCH 公司 STA449C 型热分析仪。

1.2 合成

1.2.1 硅源型 MCM-41 型介孔分子筛的合成

1) 碱性条件下的合成(硅酸钠作硅源)^[1,2]。将 25 g 硅酸钠(Na₂SiO₃ · 9H₂O, Na₂O/SiO₂=1.03±0.03)加热溶解于 50 mL 蒸馏水中, 用 5 mol/L H₂SO₄ 溶液调节 pH 在 8~9 之间, 搅拌 10 min, 使溶液变为粘稠的透明凝胶状。引入十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)6.4 g, 使合成物体系中各物质的摩尔比为 SiO₂:CTAB:H₂O=1:0.2:40, 室温下搅拌 0.5 h, 形成白色凝胶状。将混合物放于反应釜中, 130℃左右晶化 72 h, 冷却至室温后, 布氏漏斗抽滤, 蒸馏水洗去大量表面活性剂泡沫, 烘干。由此得到的分子筛原粉在空气中于 260℃焙烧 2 h, 后在 540℃焙烧 6 h, 以除去表面活性剂。

2) 酸性条件下的合成(正硅酸乙酯作硅源)^[5]。

收稿日期: 2001-08-27

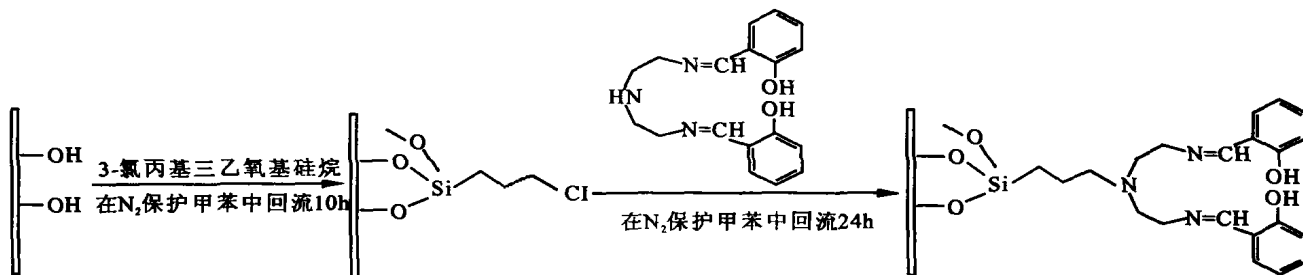
基金项目: 陕西省教育厅专项科研基金(02JK078)

作者简介: 霍涌前(1964-), 女, 陕西延安人, 西北大学硕士生, 从事物理无机化学研究。

在 50℃ 恒温下将 CTAB 8 g 溶于 24 mL 水中,加入氢溴酸溶液,调至 pH=1.05 左右,在强力搅拌下再加入 40 g HBr 液,并缓慢滴入正硅酸乙酯 15 mL,再加入 40 mL 蒸馏水,使合成体系中各物质摩尔比为 TEOS : C₁₆H₃₃NBr : HBr : H₂O=1 : 0.3 : 2.5 : 70,在该温度下恒温搅拌 30 h(晶化)后,50℃ 恒

温静置 6 h(老化),冷却至室温,抽滤,洗涤,烘干。最后将分子筛原粉在空气中,于 260℃ 焙烧 2 h,540℃ 焙烧 6 h。

1.2.2 硅源型 MCM-41 型介孔分子筛的化学修饰
为了改善硅源型 MCM-41 型介孔分子筛的功能,采用如下化学修饰过程



化学修饰过程包括:①在 MCM-41 型介孔分子筛空腔面上锚固氯丙基硅氧集团,作为偶联有机功能基团的锚抓;②合成功能配体 N,N'-双水杨醛缩二乙撑三胺(C₁₈H₂₁O₂N₃);③席夫碱配体与 MCM-ap 的偶联等 3 步。

1) 3-氯丙基三乙氧基硅烷修饰 MCM-41。笔者选择两种有机溶剂探讨了在 MCM-41 型介孔分子筛空腔面上锚固氯丙基硅氧集团,使其作为偶联有机功能基团的锚抓。

甲苯作溶剂下的合成。将已焙烧过的 MCM-41 分子筛原料在 150℃ 活化 2 h,取其量 1.089 1 g 加入到 20 g 3-氯丙基三乙氧基硅烷的 80 mL 甲苯溶液中,N₂ 保护下搅拌回流 10 h。随回流进行,溶液颜色由无色变为淡黄色。反应完毕后让溶液冷却至室温,过滤,过滤物在索氏提取器中用乙醚-二氯甲烷液洗涤,烘干,得淡灰白色粉状物 1.459 0 g,较分子筛原粉投料增重 34%。产物记作 MCM-ap。

无水乙醇作溶剂下的合成。将 1.500 7 g 煅烧过的 MCM-41 原料,100 mL 无水乙醇,30 mL 3-丙基三乙氧基硅烷混合于 250 mL 三颈瓶中,N₂ 保护下于 70℃ 搅拌回流 12 h,以无水乙醇多次洗涤产物,过滤,干燥,得白色粉状物 1.754 1 g,较原料粉增重 16.90%。

2) 席夫碱配体 N,N'-双水杨醛缩二乙撑三胺(C₁₈H₂₁O₂N₃)的合成。在 250 mL 三颈瓶中加入 40 mL (0.370 0 mol) 水杨醛溶液和 30 mL 无水乙醇,再慢慢滴加溶有 20 mL (0.185 0 mol) 二乙撑三胺的 10 mL 无水乙醇液,80℃ 下搅拌回流 1 h,溶液变为酒红色。冷却至室温,冰水浴下结晶,抽滤,得黄色粉状粗产品。在无水乙醇中重结晶,得亮黄色片状产

物,熔点 121.3~122.4℃。

3) 席夫碱配体与 MCM-ap 的偶联。将 0.956 0 g MCM-ap 加入溶有过量席夫碱配体 3 g 的甲苯溶液 80 mL 中,此时溶液颜色为亮黄色,N₂ 保护下搅拌回流 24 h,溶液颜色变为橙黄色,冷却至室温,过滤,红外灯下烘干,得土黄色细粉状物,作元素分析,产物记作 MCM-Slapr。

2 结果与讨论

2.1 MCM-41 型分子筛合成及其化学修饰方法

1) 在文献[1~2,5~6]基础上进行了一些改进,得到了大孔径 MCM-41 型分子筛。

碱性合成中调节 pH 值采用硫酸的浓度对产物有影响,我们将文献[1]中使用浓硫酸,改变为 5~8 mol/L H₂SO₄,得到的溶胶有利于形成分子筛的长程有序结构。另外,根据晶化温度对 MCM-41 结构转变的影响因素,将晶化温度升至 130℃ 左右放置反应 3 d,比原先^[1~2]100℃ 反应 6 d 缩短一半时间。

在酸性条件下的合成中,笔者发现恒温的控制是合成的关键,应始终维持在 50℃ 上下。晶化温度的升高(如达到 90℃ 时),参与介孔相合成的表面活性剂将减少,模板利用率降低^[6]。另外,焙烧除去表面活性剂时,将低温(260℃)下的时间从原来的 1.5 h^[3]延长到 2~2.5 h,表面活性剂除去率较高。

对比两种合成方法,碱性合成机理为 S⁺I⁻,酸性条件则为 S⁺X⁻I⁺ 机理。酸性合成所需温度低且晶化时间短,分子筛的收率高,合成方法较为简单方便;碱性合成则利用高温,长时间反应。将二者合成的样品相比较,酸性下的合成具有较小的孔径和较

厚的孔壁。

2) 三氯丙基嫁接 MCM-41。用甲苯作溶剂和用无水乙醇作溶剂, 均可将 3-氯丙基三乙氧基硅烷嫁接到分子筛上, 质量增重分别为 34% 和 16.90%。

2.2 MCM-41 型介孔分子筛的表征

2.2.1 原粉的 XRD 合成的 MCM-41 硅基分子筛焙烧前的 XRD 图谱见图 1。由图 1 可见: 在 $2\theta = 2.28^\circ$ 左右显示强的 (100) 衍射峰, 对应的面间距 d_{100} 值为 3.8716 nm, 此外还有 $2\theta = 3.9^\circ$ 的小峰为样品的 (110) 峰, d_{110} 值为 2.2637 nm, 此峰显示样品的孔道具有六方对称性。这两个峰为典型的 MCM-41 的标志峰; $2\theta = 3 \sim 7^\circ$ 区域有两个小峰 (3.28° , $d_{200} = 2.6915$ nm; 6.86° , $d_{210} = 1.2875$ nm), 为模板剂的衍射峰。将合成样品焙烧后的 XRD 图 (见图 2) 与焙烧前的 XRD 图谱相比, 模板剂的衍射峰消失, 并且 (100) 和 (110) 峰的强度大大增强, 可以确定酸性和碱性介质两种方法均可合成得到 MCM-41 型分子筛。

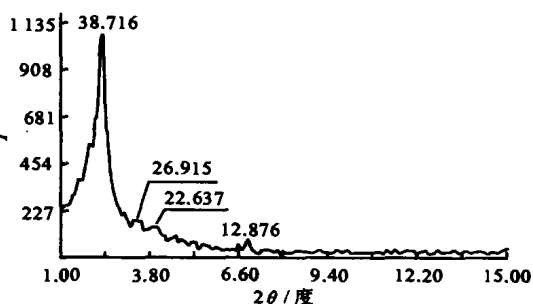


图 1 分子筛 XRD 图 (焙烧前)

Fig. 1 The XRD of the synthesized MCM-41 (before calcined)

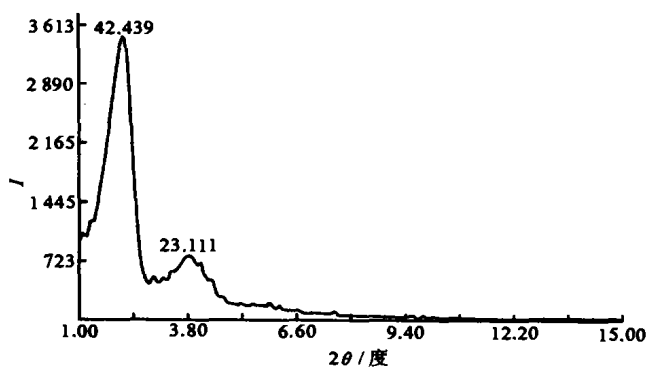


图 2 分子筛 XRD 图 (焙烧后)

Fig. 2 The XRD of the synthesized MCM-41 (calcined)

2.2.2 TG-DSC 热分析 图 3 是分子筛原粉的 TG-DSC 热分析图谱。从图 3 可见: 样品在 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 发生表面活性剂的脱除, 模板剂在样品中含量

为 50.74%, 相应 DSC 曲线有一强的放热峰; $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 区间 TG 和 DSC 曲线均趋于平直, 559.8°C 为最稳定温度, 质量残余 41.71%, 直至 933°C 还余 40.37%, 失重仅为 1.4%, 表明构成分子筛的骨架在此条件下具有较好的稳定性; $700 \sim 940^\circ\text{C}$ 为骨架倒塌, DSC 有一个大的放热过程, 峰温为 933°C 。据此结果, 笔者对分子筛原粉的焙烧过程进行控制升温, 先升温至 260°C , 保持 2 h 除去模板剂, 后升温至 540°C 停留 6 h。

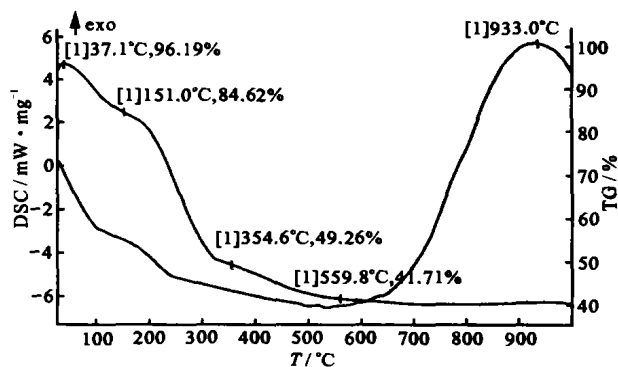


图 3 分子筛 TG-DSC 图

Fig. 3 TG-DSC curves of the synthesized MCM-41

2.2.3 扫描电镜分析 合成样品的扫描电镜图 (见图 4) 显示, 晶粒分布均匀。此外, 从苯蒸气的吸附测定, 粗略评价了分子筛的孔洞吸附性质, 焙烧后 MCM-41 分子筛吸附苯后可增重 82%, 表明其具有很好的吸附性能, 也证明了其中孔道的存在。

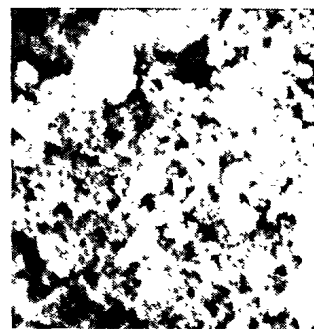


图 4 合成样品的扫描电镜图

Fig. 4 The SEM of the synthesized MCM-41

2.3 MCM-41 的 IR 光谱

MCM-41 分子筛材料锚固上氯丙基硅氧基团后的红外光谱主要吸收列在表 1 中。由表 1 化学修饰后的 MCM-41 型分析筛材料的 IR 吸收带可见, 修饰基团“ $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ”的特征吸收均已显示出来, 说明 3-氯丙基硅氧已以键合的形式与 MCM-41 分子筛上 Si-OH 连接。合成反应前后分

子筛质量增重 34%，也说明二者锚固成功。

表 1 表面功能化的 MCM-41 分子筛材料的特征 IR 吸收带

Tab. 1 The IR of chemical modified MCM-41 mesoporous sieve

IR 指派	吸收峰/cm ⁻¹
Si-O 反对称伸缩振动	1 230
环状四聚体 Si-O 的对称伸缩振动	1 082
Si-O-Si 弯曲振动	456. 8
ν-OH 或水分子的伸缩振动	3 416. 5
氯丙基的 -CH ₂ 不对称和对称伸缩以及弯曲振动吸收峰	2 825. 7, 1 463. 0
Si-O-Si 振动吸收	1 646. 9
Si-C 振动	804. 7
C-Cl 伸缩振动	1 514. 0, 721

2.4 MCM-SIAPR 的鉴定

席夫碱与 MCM-41-三氯丙基反应后,产物比原料增重 23.2%,作元素分析后结果为:C 13.50%,H 2.45%,N 0.30%。显然,二者之间的连接是存在的,但由于原分子筛嫁接三乙氧基时增重仅为 34%,据此嫁接席夫碱后计算含氮量亦仅 1%。实验测得其含氮量 0.30%,足以证明席夫碱已连接到 MCM-41 上,但连接程度仅 30%左右。因此,在 MCM-41 上不论是连接氯丙基,还是随后进一步连接席夫碱,在合成技术上均需要进一步探讨嫁接程度的提高。

参考文献:

[1] BECK J S, VARTULI J C, ROTHW J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieve prepared with liquid crystal templates[J]. *J Am Chem Soc*, 1992,

114:10 834-10 845.

- [2] KRESGE C T, LENOWICZ M E, ROTH W J, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieve synthesized by liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359:710-712.
- [3] AVELINO C. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. *J Chem Rev*, 1997, 97:2 373-2 419.
- [4] 郑珊,高濂,郭景坤. 配合物[M(phen)₂]²⁺修饰的 MCM-41 的合成与表征[J]. *无机材料学报*, 2001, 16(3):459-464.
- [5] 贾雪平,杨春,何农跃,等. 酸性条件下纯硅六方介孔分子筛合成. (1)样品表征及酸介质的影响[J]. *无机化学学报*, 2001, 17(2):249-255.
- [6] 贾雪平,杨春,何农跃,等. 酸性条件下纯硅六方介孔分子筛合成. (2)合成温度、时间的影响及其与碱性合成的比较[J]. *无机化学学报*, 2001, 17(2):256-262.

(编辑 张银玲)

Synthesis and chemical modifies of MCM -41 mesoporous molecular sieve

HUO Yong-qian, LI Jun, LI Fei, LI Heng-xin, ZHANG Feng-xing

(Department of Chemistry/ Shaanxi Province Key Laboratory of Physicoinorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The silica MCM-41 mesoporous molecular sieve was synthesized according to literatures, and some organic function groups have been introduced to their channels and cavities as its chemical modifies of MCM-41 mesoporous sieve. The orgno-functionalized Si-MCM-41 was materials which have been characterized by means of XRD, TG-DSC, SEL, FTIR, UV-VIS and EA.

Key words: mesoporous sieve; catalysts; schiff base; chemical modifies