

·研究简报·

非表面活性剂模板法合成甲基丙烯酰氧丙基修饰的 有机/无机杂化中孔材料*

吴庆华 逢杰斌 丘坤元**

危岩***

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

(爵硕大学化学系 费城 PA19104)

关键词 有机/无机杂化中孔材料, 非表面活性剂模板, 柠檬酸, 溶胶-凝胶过程

1992年具六角规则孔道及窄孔径分布的MCM-41中孔分子筛合成的报道^[1,2]激起了中孔材料的研究热潮.近3年来,用巯基^[3,4],苯基^[5],氨基^[6],烯丙基^[7]和乙烯基^[8]等有机基团修饰的有机/无机杂化中孔材料的研究倍受瞩目.这些杂化中孔材料兼有无机相的光学特性、热稳定性和有机相的韧性、反应性,可以进一步功能化应用于催化、金属离子提取^[9]及涂料^[10]等领域.1998年,Wei等^[11]首次采用葡萄糖、麦芽糖等非表面活性剂有机分子为模板(或成孔剂),通过溶胶-凝胶过程合成出高比表面积、孔径可调且孔径分布窄的二氧化硅中孔分子筛,这为中孔材料的制备提供了一种新方法.近来,Wei等^[12],Pang等^[13]首次采用非表面活性剂有机分子为模板结合溶胶-凝胶方法合成了有机聚合物/二氧化硅杂化中孔材料.本文以非表面活性剂小分子柠檬酸为模板,采用溶胶-凝胶方法合成出高比表面积和孔体积的甲基丙烯酰氧丙基修饰的有机/无机杂化中孔材料.无机骨架中有机官能团的引入为材料的进一步修饰提供了可能.

1 原料

甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅基)丙酯(MSMA)购自Aldrich公司,原硅酸乙酯(TEOS)购自Acros公司,37%盐酸(HCl),无水乙醇(EtOH)和柠檬酸(CA)均为国内产品.

2 合成

将MSMA、TEOS、EtOH和0.14 mol·L⁻¹的HCl按摩尔比1:19:57:0.19的比例,依次加入三颈烧瓶中,60℃下搅拌水解5 h后冷至室温,剧烈搅拌下加入定量的模板溶液,封口静置3个月.以MSMA-5-50的制备为例,向10.9 mL预水解液中

加入3.5 mL 0.45 g·mL⁻¹的CA水溶液,封口静置3个月.待凝胶干燥后用真空烘箱70℃干燥5 h,研磨后用水抽提3天.

3 表征

采用Bruker Vector 22红外光谱仪检测模板除去情况.比表面积和孔参数用Micromeritics ASAP-2010比表面积及孔径分析仪测定.样品在473 K、低于1.33 Pa下脱气处理5 h以上,然后在77 K进行全分析.采用日本Rigaku DMAX2400 X射线衍射分析仪检测孔结构的周期性,使用Cu靶K α 射线($\lambda = 0.15418$ nm, 40 kV, 100 mA).扫描范围0.6°~8°时的扫描速度为1(°)/min, 8°~40°时的扫描速度为8(°)/min.

4 结果与讨论

溶胶-凝胶过程中,由于模板与硅骨架的羟基存在氢键作用,体系始终保持透明未发生相分离;抽提除去模板后即可得到中孔材料.图1表明抽提后1735 cm⁻¹处柠檬酸的羧基特征吸收峰完全消失,而1700 cm⁻¹处仍存在甲基丙烯酰氧丙基的羰基特征吸收峰.

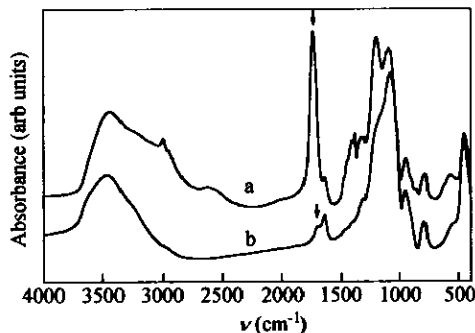


Fig. 1 FT-IR spectra of the sample MSMA-5-50 (a) before and (b) after water extraction

* 2001-01-02 收稿, 2001-01-06 修稿; 国家杰出青年基金(基金号 29825504)和国家自然科学基金(基金号 29874002)资助项目; ** 通讯联系人; *** 北京大学客座教授

由表 1 可见,BET 比表面积、平均孔径和孔体积随模板含量的增加而增加,但当模板含量达到 50 wt% 时,BET 比表面积和孔体积有所减少.由微孔参数可以看出,随着模板含量的增加,微孔对杂化材料的比表面积和孔体积的贡献减少.抽提后

的样品 MSMA-5-30、MSMA-5-40、MSMA-5-50 具有大的比表面积($\sim 900\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、孔体积($\sim 0.5\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)和平均孔径($2.2\sim 2.4\text{ nm}$),表明其中孔特性.此外,BET 结果表明样品的脱气处理温度对杂化材料的孔参数几乎没有影响.

Table 1 Properties of the porous hybrid materials prepared after the removal of citric acid (CA) by extraction with water

Sample code ^a	CA content (wt %)	BET surface area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Total pore volume ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	BET average pore diameter (nm)	Micropore ^b	
					Surface area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume ($10^{-3}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
MSMA-5-0 ^c	0	332	0.161	1.95	276	128
MSMA-5-20	20	808	0.396	1.96	307	132
MSMA-5-30	30	892	0.494	2.22	81.2	24.5
MSMA-5-40	40	971	0.550	2.27	—	—
MSMA-5-50	50	866	0.520	2.40	—	—
MSMA-5-40 ^d	40	965	0.549	2.27	41.7	3.42

^aThe first numerical part of sample codes denotes the molar percentage of the modified Si atoms in the hybrid porous materials; the second numerical part denotes the designed content (wt %) of CA before the solvent extraction. All the contents are calculated with the assumption of the complete hydrolysis and condensation of TEOS and MSMA.

^b The surface area and pore volume of micropores were obtained by the *t*-plot analysis, part of the automatic BET full analysis;

^c Control sample prepared in the absence of CA;

^d Degassed at 120 °C before BET measurement

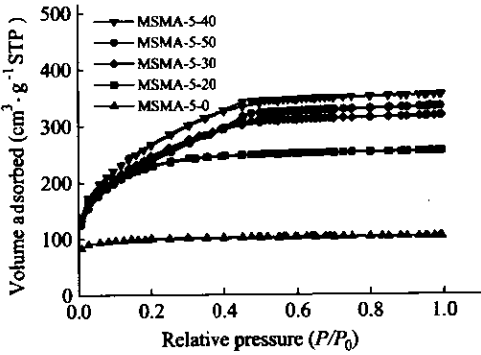


Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms for the water-extracted porous hybrid materials

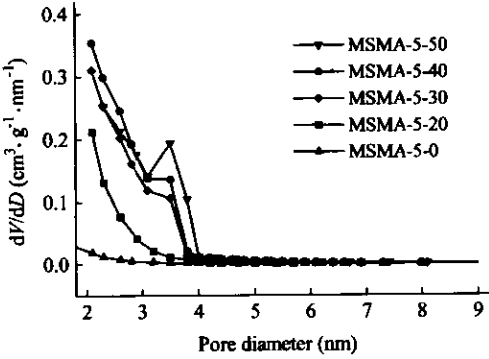


Fig. 3 BJH pore size distributions of the water-extracted porous hybrid materials

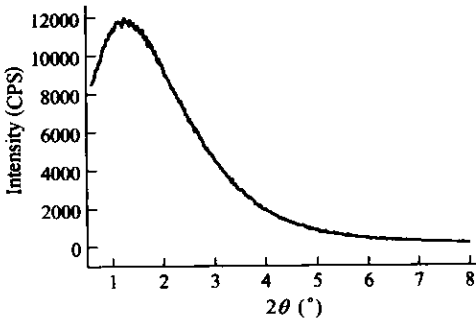


Fig. 4 Powder X-ray diffraction pattern of MSMA-5-50

图 4 是样品 MSMA-5-50 的粉末 X 射线衍射图,在 2 θ 角为 1.26° 处出现衍射峰,表明该中孔材料的结构存在等同周期,由布拉格方程可计算出

图 2 是以 CA 为模板,在不同的模板含量下测得样品的 N₂ 吸附-脱附等温线.从图 2 可以看出,未加模板得到的凝胶 MSMA-5-0 表现为典型的 I 类等温线,其 N₂ 吸附体积低于 $100\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,是典型的微孔材料.随着模板浓度的增加,N₂ 吸附体积增加. MSMA-5-30、MSMA-5-40 和 MSMA-5-50 的等温线在 0.4 ~ 0.6 的相对压力下出现微弱的 H2 型滞后圈,这是毛细管凝聚现象造成的,表明中孔的形成.由 CA 系列样品的孔径分布曲线(图 3)可见,当不加模板时,材料是微孔结构;模板浓度为 30 wt% 和 40 wt% 时,开始有中孔出现,但在中孔范围内无最可几分布;当模板浓度为 50 wt% 时,孔径在 3.5 nm 处出现最可几分布.

等同周期约为 7.0 nm. 在 2θ 角约为 22.2° 处存在一个特征的衍射峰, 表明采用溶胶-凝胶方法制得的中孔二氧化硅基体具有无定型的结构^[9].

实验结果表明, 以 CA 为模板, 采用酸催化的溶胶-凝胶方法可合成出甲基丙烯酸氧丙基修饰

的有机/无机杂化中孔材料, 被修饰的硅原子的摩尔百分含量为 5%. 所得的材料具有高的比表面积 ($\sim 900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和大的孔体积 ($\sim 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). 所得杂化材料的比表面积、孔体积和平均孔径随着模板含量的增加而增加.

REFERENCES

- 1 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S. *Nature*, 1992, 359: 710 ~ 712
- 2 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. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10834 ~ 10843
- 3 Mercier L, Pinnavaia T J. *Adv Mater*, 1997, 9(6): 500 ~ 503
- 4 Liu J, Feng X, Fryxell G E, Wang L Q, Kim A Y. *Adv Mater*, 1998, 10(2): 161 ~ 165
- 5 Burkett S L, Sims S D, Mann S. *Chem Commun*, 1996, (11): 1367 ~ 1368
- 6 Macquarrie D J. *Chem Commun*, 1996, (16): 1961 ~ 1962
- 7 Fowler C E, Burkett S L, Mann S. *Chem Commun*, 1997, (18): 1769 ~ 1770
- 8 Lim M H, Blanford C F, Stein A. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(17): 4090 ~ 4091
- 9 Feng X, Fryxell G E, Wang L Q, Kim A Y, Liu J, Kemner K M. *Science*, 1997, 276(5314): 923 ~ 926
- 10 Wen J, Wilkes G L. *J Inorg Organomet Polym*, 1995, 5(4): 343 ~ 375
- 11 Wei Y, Jin D L, Ding T Z, Shih W H, Liu X H, Cheng S Z D, Fu Q. *Adv Mater*, 1998, 10(4): 313 ~ 316
- 12 Wei Y, Feng Q W, Xu J G, Dong H, Qiu K Y, Jansen S A, Yin R, Ong K K. *Adv Mater*, 2000, 12(19): 1448 ~ 1450
- 13 Pang J B, Qiu K Y, Wei Y. *Chinese J Polym Sci*, 2000, 18(5): 469 ~ 472

SYNTHESIS OF METHACRYLYLOXYPROPYL-MODIFIED INORGANIC/ORGANIC HYBRID MESOPOROUS MATERIALS VIA A NONSURFACTANT-TEMPLATED SOL-GEL PROCESS

WU Qinghua, PANG Jiebin, QIU Kunyuan

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

WEI Yen

(Department of Chemistry, Drexel University, Philadelphia PA19104)

Abstract Methacrylyloxypropyl-modified inorganic/organic hybrid mesoporous materials have been synthesized via an HCl-catalyzed sol-gel process in the presence of citric acid (CA) as a nonsurfactant template, which involves a combination of 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MSMA) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursor species. The CA nonsurfactant is removed by extraction with water, resulting in inorganic/organic hybrid mesoporous materials with high surface area (e.g. $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and large pore volume (e.g. $0.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). The surface area, pore volume and pore diameter increase slightly with increasing the content of CA. The products were characterized by XRD, N_2 adsorption-desorption and FT-IR.

Key words Inorganic/organic hybrid mesoporous materials, Nonsurfactant template, Citric acid, Sol-gel process