

## 表面功能化的介孔分子筛 SBA-3 的表征

贾雪平 杨 春<sup>\*</sup>

(南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097)

**摘要** 采用  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (AM) 通过表面硅烷化反应, 对脱模板后的纯硅六方介孔分子筛 SBA-3 进行了表面功能化, 并通过 XRD, TEM, 低温  $N_2$  吸附, FTIR 和吸附染料分子的 UV-vis 漫反射光谱等对功能化样品的结构、孔性质和表面极性进行了详细表征。结果表明, 功能分子锚接后, 样品的六方结构基本保持。样品的表面硅羟基由于被消耗而明显减少, 导致表面极性降低。另外, 由于功能分子占据了部分孔道空间, 样品的孔容、表面积和孔径下降。

**关键词** 介孔分子筛, 纯硅六方介孔分子筛, 表面功能化, 表征

## Characterization of Surface Functionalised Mesoporous Molecular Sieve SBA-3

JIA, Xue-Ping YANG, Chun<sup>\*</sup>

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

**Abstract** The functionalised mesoporous molecular sieves were prepared by using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (AM) to react with calcined pure siliceous SBA-3. By means of XRD, TEM,  $N_2$  adsorption-desorption isotherms, FT-IR and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy of adsorbed Reichardt's dye, the structure, the pore properties and the polarity on surface of the functionalised samples were characterized. It is shown that the hexagonal structural character is mostly retained after the functionalization. The population of silanol groups on the surface greatly decreases due to being consumed in the reaction with organosilane, resulting in a reduction in surface polarity. In addition, the pore volumes, surface areas and pore diameters of the functionalised samples decrease since the space within channels are partially occupied by the functional molecules.

**Key words** mesoporous molecular sieve, SBA-3, surface functionalization, characterization

无机-有机杂化材料是近年来功能材料研究领域中的一个新热点。介孔分子筛由于具有宽大的孔道空间以及大量的表面硅羟基, 与微孔分子筛相比, 在通过表面功能化制备无机-有机杂化材料方面具有独特的优势<sup>[1~5]</sup>。通过表面功能化不仅可得到高活性、高选择性的催化新材料, 也为大量均相催化剂的固载化提供了广阔空间。采用有机硅烷偶联剂与表面硅羟基的反应共价锚接功能分子或功能基团是

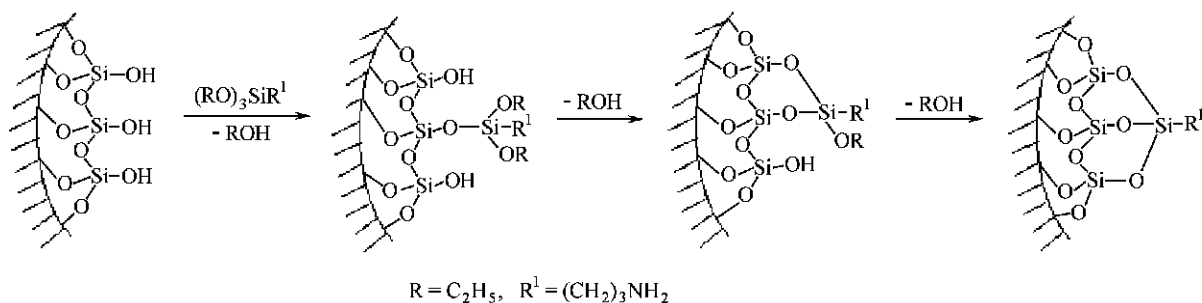
表面功能化的基本方法之一, 当硅烷偶联剂的一端连有碱性基团时, 上述反应便将其共价接于孔道内壁, 从而创造出新型固体碱催化剂。

介孔分子筛表面功能化后, 由于孔道内的部分空间被有机分子占据, 样品的物理、化学性质, 如孔径、孔容、表面积和表面极性等会发生变化, 本文采用具有含氮碱基的硅烷偶联剂—— $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (AM), 通过下列反应对六方纯硅介孔分子筛

<sup>\*</sup> E-mail: chyang@njnu.edu.cn

Received December 12, 2001; revised February 28, 2002; accepted May 24, 2002.

江苏省教育厅自然科学基金 (No. 2000HXX000053) 和教育部高等学校国家重点实验室访问学者基金资助项目。



Scheme 1

SBA-3 进行了表面功能化,并对功能化样品的结构和理化性质进行了详细表征。

## 1 实验

### 1.1 介孔分子筛的合成和功能化

SBA-3 的合成详见文献[6]。合成温度 30 ℃, 晶化 30 h 后,静置老化 6 h。550 ℃ 焙烧脱模板。该样品的 BET 表面积为 1276 m<sup>2</sup>/g,孔径为 2.12 nm。

焙烧后的 SBA-3 经或不经活化处理(150 ℃, 20 Pa 抽空一定时间),与一定浓度的  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(AM)的甲苯溶液混合成悬浊液(固液比 = 1 g/50 mL),搅拌下于一定温度反应数小时。反应结束后,将样品滤出,在索氏抽提器中用二氯甲烷于回流温度下抽提(固液比 = 1 g/80 mL),除去未反应的偶联剂。抽提 10 h 后换等量的二氯甲烷再抽提 10 h,直至抽提液中检测不出硅烷偶联剂(GC 检测)。取出样品,于 100 ℃ 烘 30 min,真空保存。

根据 C, N 元素分析,可以求出功能化样品中有机组分的百分含量,进而求得每克 SBA-3 母体所含  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷的量(即功能分子负载量)。通过调节功能化反应中硅烷偶联剂的用量、母体样品活化与否以及反应的温度和时间,可以控制功能分子的负载量。本文中功能化样品记为  $x$ AM-SBA-3,其中  $x$  为 AM 的负载量(mmol/g SBA-3)。

### 1.2 样品表征

XRD 在日本理学 D/max-rC 型 X 射线衍射仪上进行。Cu K $\alpha$ ,管电压 40 kV,管电流 100 mA,发射狭缝 1/6°,防散射狭缝 1/6°,接收狭缝 0.3 mm,扫描范围 1°~10°。

TEM 照片在 Joel 200 CX 透射电镜仪上拍摄。少量样品置于无水乙醇中超声分散,然后吸取少许置于铜网上,干燥后拍摄照片。电压 200 kV,放大 1.2  $\times 10^6$  倍。

红外测试在 Bruker IFS-48 型傅立叶变换红外光

谱仪上进行。将一定量的样品压成直径为 1.3 cm 的薄片,置于红外池中,抽真空下缓慢升温至 400 ℃,在该温度下继续真空( $5.33 \times 10^{-2}$  Pa)处理 2 h,然后降至室温,拍摄羟基区的红外谱图。

低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线在 Micromeritics ASAP 2000 型吸附仪上,以 N<sub>2</sub> 为吸附质,在液氮温度下测得。测定前样品于 300 ℃ (母体 SBA-3) 或 100 ℃ (功能化样品) 真空活化数小时至真空度达  $6.67 \times 10^{-1}$  Pa 以上。

表面极性的测定:将 Reichardt 染料溶解于二氯甲烷中,配成浓度为 0.5 mmol/L 的溶液,取此溶液与少量样品混合,待染料吸附于样品后,90 ℃ 蒸干溶剂,然后在 Hitachi U-3400 UV-vis 光谱仪上拍摄紫外-可见漫反射光谱。根据吸附于样品上的染料的最大吸收波长计算样品的表面极性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 和 TEM

图 1 示出了 SBA-3 功能化前后的 XRD 谱。可见,样品具有六方对称性,但长程有序度不高。功能化后样品的六方结构基本保持,但(100)峰强度下降且向低角度方向宽化,表明功能化后,样品的结晶度和孔结构的有序性均有所降低。当然,功能化后,由于孔道中填入了有机物,也会导致峰强度的降低。

图 2 是功能化样品的 TEM 照片。此图也显示功能化后样品仍然保持一定的六方有序性。

### 2.2 羟基区 IR 光谱

图 3 示出了 SBA-3 母体以及不同氨基负载量的功能化样品于 400 ℃ 活化处理后在 2400~4000 cm<sup>-1</sup> 区的红外光谱。由于纯硅介孔分子筛的孔壁由无定型二氧化硅构成,其内、外表面存在大量硅羟基<sup>[7,8]</sup>,故除去表面吸附水后,可以看到 3740 cm<sup>-1</sup> 处清晰的硅羟基的 O—H 伸缩振动带(图 3a),但功能化后 3740 cm<sup>-1</sup> 带的强度大大减弱(图 3b~3e),负

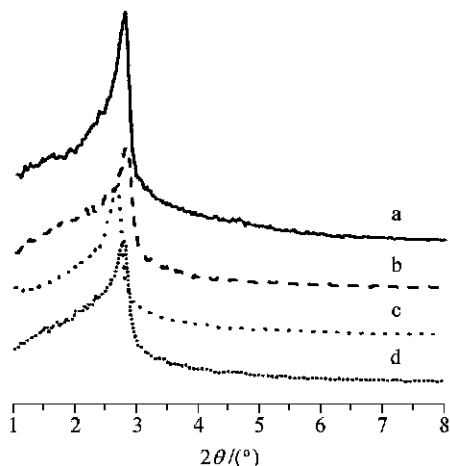


图1 功能化前后样品的 XRD 谱

**Figure 1** XRD patterns of samples before and after functionalization

(a) SBA-3; (b) 1.08 AM-SBA-3; (c) 1.76 AM-SBA-3; (d) 2.43 AM-SBA-3



图2 功能化样品的 TEM 照片

**Figure 2** TEM image of functionalised sample  
(amplified by 1.2 million times)

载量越大,带强度越小(图 3b, 3c),这显然是 SiOH 与硅烷偶联剂发生反应被消耗掉的结果.而功能化样品上的  $3422\text{ cm}^{-1}$  带和  $2870\text{ cm}^{-1}$ ,  $2934\text{ cm}^{-1}$  带则分别归属于有机分子中含氨基团的 N—H 伸缩振动和甲基、亚甲基的 C—H 伸缩振动.

由图 3 还可以看到,功能化后样品上仍然残存硅羟基,且几个高负载量样品上残余硅羟基的量相差不大.对此我们认为,随着功能化反应的进行,分子筛表面的硅羟基逐渐被消耗,剩余的少量硅羟基要么不在介孔表面,要么形成了较强的氢键,不能与偶联剂分子反应.所以当改变反应条件提高负载量时,新的偶联剂分子只能与表面上已有的功能分子缩合、相联(见图式 2),这样,尽管负载量增加,硅羟基却不再减少.

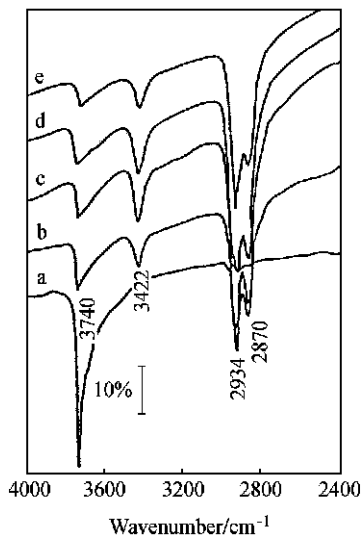


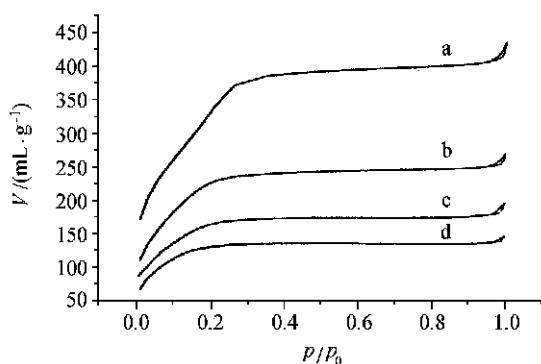
图3 样品的红外光谱

**Figure 3** FT-IR spectra of samples

(a) SBA-3; (b) 1.68AM-SBA-3; (c) 1.80AM-SBA-3; (d) 1.96AM-SBA-3; (e) 2.08AM-SBA-3

### 2.3 样品的孔结构

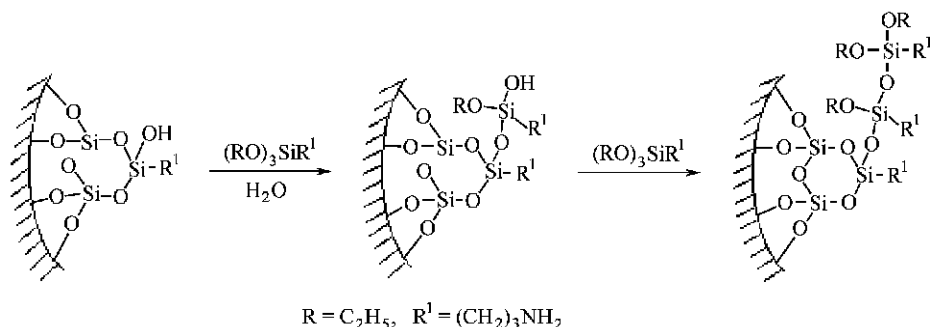
图 4 示出了功能化前后样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线.由图可见,母体 SBA-3 在  $p/p_0 = 0.1 \sim 0.3$  区域有一突跃,表明母体样品具有孔径规则的骨架介孔,这一突跃便是  $\text{N}_2$  分子在介孔中发生毛细凝聚产生的.功能化后,这一突跃消失,吸附量下降;功能分子的负载量越高,吸附量越低.这意味着功能化后介孔减少,孔容降低.

图4 样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

**Figure 4**  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of samples

(a) SBA-3; (b) 1.08AM-SBA-3; (c) 1.68AM-SBA-3; (d) 2.43AM-SBA-3

表 1 给出了功能化前后样品的表面积和孔容等数据,图 5 则是各样品在介孔区的孔径分布.可见,功能化后,样品的表面积、总孔容 ( $V_T$ ) 和介孔孔容



Scheme 2

( $V_M$ )均下降,且负载量越高,下降得越多.图5则更直观地反映出介孔在功能化后逐渐减少.这些均表明功能分子的引入使得样品的孔道被部分填充、堵塞.这一填堵导致样品的孔径减小,部分介孔向微孔转化.功能化后 BET 方程中  $C$  值的增大(见表1)也说明了这一点.如2.4节所述,功能化后样品的表面极性下降,即与  $N_2$  分子的相互作用减弱.在这种情况下  $C$  值仍然增大,只能归咎于样品的孔径减小,因为微孔可使吸附剂-吸附质间的相互作用增强<sup>[9]</sup>.

表1  $N_2$  吸附-脱附实验数据

Table 1 The experimental of  $N_2$  adsorption-desorption

样品	$S_{BET}/$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_T^a/$ ( $mL \cdot g^{-1}$ )	$V_M^b/$ ( $mL \cdot g^{-1}$ )	$C$ 值
SBA-3	1276	0.66	0.57	43
1.08 AM-SBA-3	867	0.40	0.23	47
1.68 AM-SBA-3	622	0.30	0.14	62
1.76 AM-SBA-3	593	0.29	0.12	86
2.43 AM-SBA-3	479	0.22	0.08	106

<sup>a</sup> 总孔容; <sup>b</sup> 介孔孔容. 由 BJH 模型从脱附等温线求得.

## 2.4 样品的极性

固体的表面极性测定可以通过在表面上吸附 Relchardt 染料来进行<sup>[10,11]</sup>. Tavener 等已将此法用于化学修饰和热处理的二氧化硅的表面极性的测定<sup>[11]</sup>.具体做法是,将该染料配成一定浓度的二氯甲烷溶液,吸附于待测样品,通过紫外-可见漫反射光谱测定其最大吸收波长,然后换算成能量  $E_T$  ( $E_T = N_0 hc/$ ) 代入下式,用能量的归一化值  $E_T^N$  作为溶剂极性的衡量:

$$E_T^N = \frac{E_{T(\text{surface})} - E_{T(\text{TMS})}}{E_{T(\text{water})} - E_{T(\text{TMS})}} \quad (1)$$

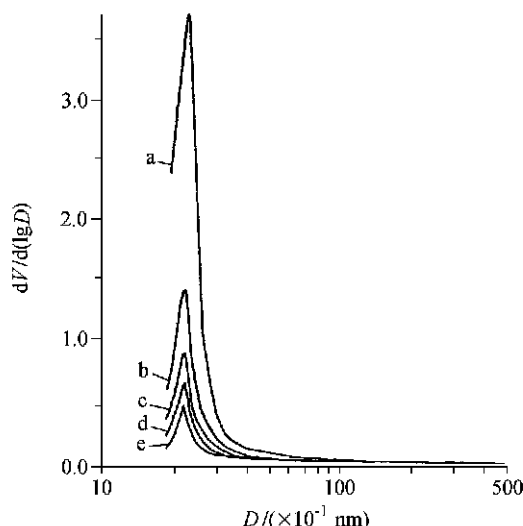


图5 样品在介孔区的孔径分布

Figure 5 Mesopore distribution of samples

(a) SBA-3; (b) 1.08AM-SBA-3; (c) 1.68AM-SBA-3; (d) 1.76AM-SBA-3; (e) 2.43AM-SBA-3

其中,  $E_{T(\text{TMS})} = 129 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_{T(\text{water})} = 264 \text{ kJ/mol}$ . Macquarrie 等<sup>[12]</sup>也用此法对一次合成得到的功能化介孔分子筛做过表面极性测定,其样品的  $E_T^N$  在 0.86~0.90 之间.

我们选取了不同负载量的功能化样品,用 Tavener 等的方法吸附了 Relchardt 染料,并测定了其紫外-可见漫反射光谱.各样品在 450~600 nm 区有一染料吸收峰,由其最大吸收波长计算出的样品的极性示于图6.由图可见,几个功能化样品的  $E_T^N$  值在 0.76~0.91 之间,且随负载量增加,  $E_T^N$  值基本呈线性下降.这是由于纯硅介孔分子筛的表面极性主要起源于表面吸附水和表面自由硅羟基.功能化后,功能分子将取代部分水,消耗并覆盖部分硅羟基(如 IR 谱所示),从而使表面极性下降.负载量越高,极性下降得越多.

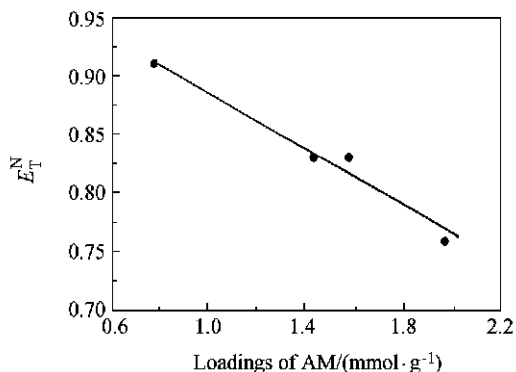


图6 表面极性与功能分子负载量的关系

Figure 6 Surface polarity changed as a function of loadings of functional molecule

### 3 结论

功能分子负载后,样品的六方结构特征基本保持,但结晶度和有序性有所降低.由于一部分孔道空间被功能分子占据,样品中部分介孔转变为微孔,孔径、表面积和孔径下降.功能基团的负载量越高,孔径、表面积下降得越多.

功能化后样品表面的硅羟基明显减少.由于有机功能分子的极性小于吸附水和表面硅羟基的极性,因此表面被功能分子覆盖后,样品的表面极性下降,且负载量越高,极性越低.

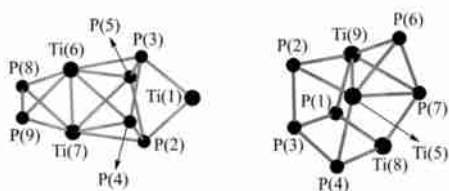
### References

- 1 Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L.-O.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M. *Science* **1997**, 276, 923.
- 2 Diaz, I.; Marquez-Alvarez, C.; Mohino, F.; Perez-Pariente, J.; Sastre, E. *J. Catal.* **2000**, 193, 283.
- 3 Brunel, D. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 329.
- 4 Carvalho, W. A.; Wallau, M.; Schuchardt, U. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 144, 91.
- 5 Jaenicke, S.; Chuah, G.-K.; Lin, X.-H.; Hu, X.-C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 35 ~ 36, 143.
- 6 Jia, X.-P.; Yang, C.; He, N.-Y.; Lu, Z.-H. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2001**, 17, 256 (in Chinese).  
(贾雪平, 杨春, 何农跃, 陆祖宏, 无机化学学报, **2001**, 17, 256.)
- 7 Chen, C.-Y.; Li, H.-X.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17.
- 8 Feuston, B. P.; Higgins, J. B. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4459.
- 9 Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Edn, Academic Press, London, **1982**, p. 211; 261.
- 10 Michels, J. J.; Dorsey, J. G. *Langmuir* **1990**, 6, 414.
- 11 Tavener, S. J.; Clark, J. H.; Gray, G. W.; Heath, P. A.; Macquarrie, D. J. *Chem. Commun.* **1997**, 1147.
- 12 Macquarrie, D. J.; Jackson, D. B. *Chem. Commun.* **1997**, 1781.

(A0112202 SHEN, H.; HUANG, W. Q.)

### Theoretical Studies on the Structures of $\text{Ti}_3\text{P}_6^+$ Cluster

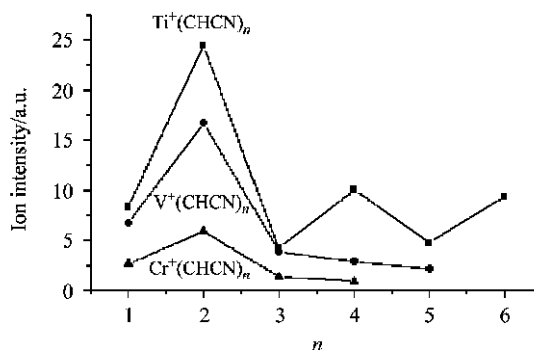
PAN, Ge-Bo; FENG, Ji-Kang; REN, Ai-Min;  
HAN, Chun-Ying; GAO, Zhen  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(9), 1586



The possible geometrical structures and relative stability of  $\text{Ti}_3\text{P}_6^+$  cluster are explored by DFT calculations. The most stable structure of  $\text{Ti}_3\text{P}_6^+$  belongs to the  $C_s$  point group. The properties of  $\text{Ti}_3\text{P}_6^+$  is in good agreement with the experimental results.

### Reactions of Transition Metals with Acetonitrile Clusters

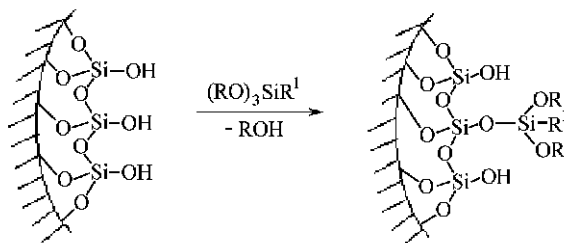
WANG, Jin; WANG, Juan; GAO, Hui;  
ZHANG, Yun-Wu; SHENG, Liu-Si  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(9), 1591



Reactions of transition metals with acetonitrile clusters in the gas phase are studied using laser ablation-molecule beam technique. Differently sized cluster ions for different transition metals are observed in reflectron time-of-flight mass spectrum.

### Characterization of Surface Functionalised Mesoporous Molecular Sieve SBA-3

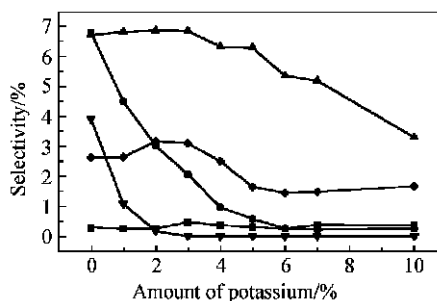
JIA, Xue-Ping; YANG, Chun  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(9), 1596



The functionalised mesoporous molecular sieves were prepared by using 3-aminopropyltriethoxysilane to react with pure siliceous SBA-3. By means of XRD, TEM,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms, FTIR and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy of adsorbed Reichardt's dye, the structure, the pore properties and the polarity on surface of the functionalised samples were characterized.

### Effect of Potassium on the $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Hydrogenation of Methyl Benzoate

CHEN, Geng; SHEN, Wei; XU, Hua-Long  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(9), 1601



The  $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts modified by potassium effectively inhibit the formation of toluene and benzyl methylether, the selectivity of benzaldehyde is significantly improved.