

以单分散多级孔聚苯乙烯微球为模板 合成多级孔 Silicalite-1

杨晓媛, 王竹倩, 阚秋斌, 管景奇

(吉林大学化学学院, 长春 130021)

摘要: 采用聚苯乙烯交联二乙烯苯[poly(styrene-co-divinylbenzene), PSD]这种具有多级孔结构的聚苯乙烯微球为模板, 合成具有多级孔结构的 Silicalite-1 微球。扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 表征证明, 这种复合材料保持了原模板的外貌形状特点, 并且通过 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和红外光谱 (infrared spectroscopy, IR) 观察到其具有晶化度较好的全硅 MFI 型结构, 氮气吸附-脱附测试结果说明复合材料拥有较大的孔体积。

关键词: 物理化学; 多级孔材料; 聚苯乙烯微球; Silicalite-1

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2015)03-0258-06

Synthesis and characterization of Silicalite-1 with hierarchical porosity using monodisperse porous polystyrene microspheres as template

YANG Xiaoyuan, WANG Zhuqian, KAN Qiubin, GUAN Jingqi

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: The hierarchical Silicalite-1 was prepared by a template of poly(styrene-co-divinylbenzene) (PSD) microsphere with pore structure. The hierarchical porous Silicalite-1 were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and nitrogen adsorption-desorption techniques. SEM proved that this kind of composite materials kept the original appearance shape characteristic of the template. XRD and infrared spectroscopy (IR) showed that it had a good MFI structure. Nitrogen adsorption-desorption isotherms demonstrated that the composite material had large pore volume.

Key words: physical chemistry; hierarchial porous material; polystyrene microspheres; Silicalite-1

0 引言

纯硅 Silicalite-1 沸石是一种具有良好热稳定性、特殊十元环孔道结构、憎水和亲油等特性行为的 MFI 结构分子筛^[1], 一般以四丙基铵根离子为模板剂在水热条件下合成^[2-5]。Silicalite-1 在催化、气体分离、污水处理和精细化工等领域已经得到广泛应用^[6]。然而, Silicalite-1 较小的孔径 (直径 < 2 nm) 限制了其在大分子反应方面的应用^[7]。将其单一的微孔结构拓展成同时含有微孔、介孔及大孔的多级孔结构成为现今大分子催化的迫切需要。众所周知, 这种多级孔沸石能够解决微孔的扩散极限和积碳量在大分子反应中所导致的孔堵塞和催化剂钝化问题。目前, 已经发展出许多成功制备多级孔沸

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (20100061120083)

作者简介: 杨晓媛 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 多相催化与催化材料

通信联系人: 管景奇, 副教授, 主要研究方向: 多相催化与催化材料. E-mail: guanjq@jlu.edu.cn

石的方法。HOLLAND 等^[8]首次利用聚苯乙烯微球合成复合材料，他们将聚苯乙烯微球用离心法离心使其密堆积形成胶晶模板，然后用硅源和微孔结构导向剂浸泡胶晶模板，最后将干燥固化的胶晶模板放入反应釜中晶化，使加入的硅源和微孔结构导向剂在微球之间晶化形成 Silicalite-1，最后除去聚苯乙烯微球和其他有机物就得到了一种具有大孔蜂巢结构、Silicalite-1 孔壁的沸石。样品的表征结果证明其为典型的 MFI 结构。这类材料对解决扩散阻力可能会有明显效果，而且因为其孔壁为 Silicalite-1 沸石，所以有很好的热稳定性。DANUMAH 等^[9]是在聚苯乙烯微球之间加入合成 MCM-48 介孔结构的硅源和模板剂，得到了一种介孔一大孔复合结构，并通过调整硅源、介孔模板剂和聚苯乙烯微球的加入顺序，考察得到的不同结果。OH 等^[10]也用类似的方法合成出了孔壁为 MCM-41 介孔结构的复合材料。

基于以上原因，这里以一种具有多级孔结构的 PSD 微球为模板，合成具有多级孔结构的 Silicalite-1 沸石。通过 XRD, IR, 氮气吸附-脱附, SEM 等对所合成的多级孔 Silicalite-1 进行表征。

1 实验

合成球形 Silicalite-1 的方法如下：

第 1 步：合成聚苯乙烯 PSD 多级孔微球作为合成沸石 Silicalite-1 的硬模板。以分散聚合法制备单分散聚苯乙烯种子微球，再通过经典的苯乙烯、二乙烯基苯体系的两步种子溶胀聚合法合成聚苯乙烯 PSD 微球。

第 2 步：合成球形 Silicalite-1. 将上一步得到的 1.5 g 聚苯乙烯 PSD 多孔微球加入至 30 g 的正硅酸乙酯中，强力搅拌 24 h，快速抽滤，得到的固体在室温下放置晾干，得到 2.36 g 固体。

第 3 步：晶化。上一步得到的固体加入四丙基氢氧化铵溶液（质量分数 20%，2.36 mL）混合均匀，然后在室温下将四丙基氢氧化铵溶液中的水分晾干，最后装釜，在 130℃ 水蒸气条件下晶化 10 h。抽滤，洗涤，干燥，在 550℃ 空气氛围焙烧 6 h 除去聚苯乙烯 PSD 微球和其他有机物质，得到球形 Silicalite-1 材料。

2 实验结果与讨论

2.1 PSD 模板的表征

图 1 为多孔 PSD 的 SEM 图。可以看到，PSD 微球为直径约 4.5 μm 的球体，其表面凹凸不平，有许多大小不一的孔洞分布其上。

对聚苯乙烯 PSD 进行氮气吸附-脱附测试（如图 2a 所示）发现，样品在相对压力为 0.2~1.0 之间有一狭长的滞后环，说明样品内部存在大量介孔或大孔。图 2b 即样品的孔径分布图证实了这一点，样品在 20~100 nm 区间内有一较宽分布。

2.2 多级孔 Silicalite-1 微球表征

图 3 为合成 Silicalite-1 的 XRD 图。可以看出，Silicalite-1 材料为结晶度较好的 MFI 类结构。这与文献^[11]所报道的 MFI 结构沸石的主要 XRD 衍射峰相吻合。

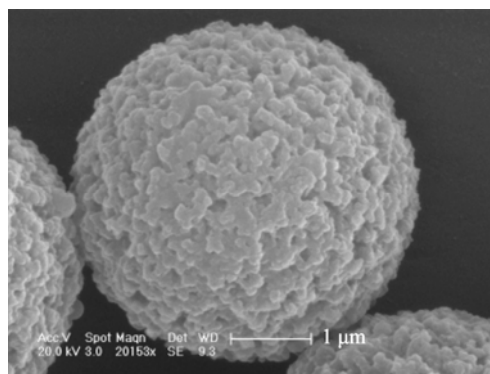


图 1 聚苯乙烯 PSD 微球的 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of PSD microspheres

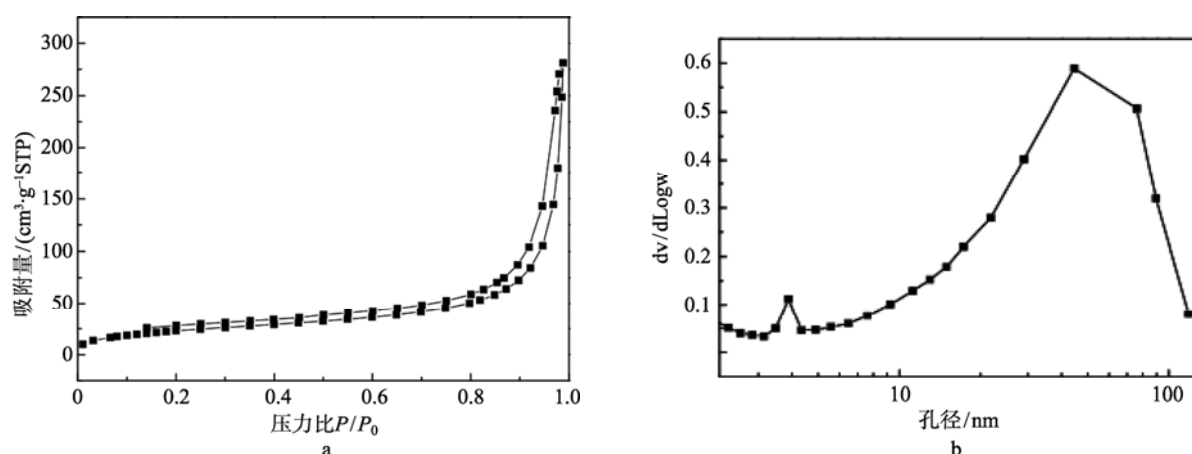


图2 聚苯乙烯 PSD 微球的氮气吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and the pore size distribution of PSD microspheres (b)

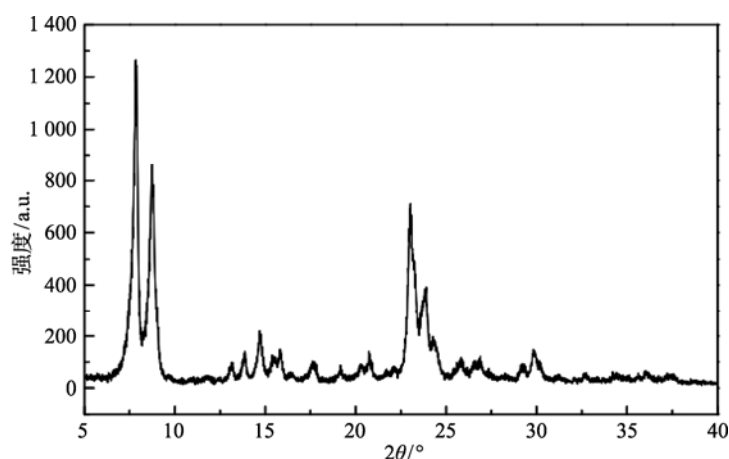


图3 Silicalite-1 微球的 XRD

Fig. 3 XRD patterns of Silicalite-1 microsphere

进一步用 IR 对样品进行表征。IR 不仅能给出特征官能团的信息,也能反映出某些特征官能团间相互作用。图 4 为合成的球形 Silicalite-1 的 IR 图,如图 4 所示, 460 cm^{-1} 归属于 Si—O 弯曲振动, 804 cm^{-1} 归属于 Si—O 对称伸缩振动, 1092 cm^{-1} 归属于 Si—O 非对称伸缩振动,对于纯硅分子筛材料, 960 cm^{-1} 处的吸收对应的是骨架表面 Si—OH 的伸缩振动^[12],球形 Silicalite-1 在此处的吸收峰不是特别明显,表明其表面 Si—OH 较少。对球形 Silicalite-1 来说,最重要的是在 550 cm^{-1} 处的吸收峰,可归属为 MFI 类沸石的结构五元环的特征振动吸收峰,说明样品中已经形成沸石分子筛的基本结构单元。

图 5 为浸渍了正硅酸乙酯后的微球和晶化生成的球形 Silicalite-1 的 SEM 图。由图 5a 可以清晰地看到,当 PSD 微球浸渍了正硅酸乙酯之后,仍保持了原模板聚苯乙烯 PSD 微球的球状,且样品的分散性也很好,但其直径由之前的平均 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右增大至 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 左右。由图 5 还可以明显看出原聚苯乙烯 PSD 微球表面上的大量孔洞已经被正硅酸乙酯水解后形成的 SiO_2 填平。将被 SiO_2 浸渍的微球水蒸气晶化,再除去聚苯乙烯 PSD 模板之后,由图 5b 和 5c 可以看出样品很好地保持了模板的球形形状和单分散性,球形表面与模板聚苯乙烯 PSD 一样粗糙不平,布满了许多孔洞。另外,最后得到的 Silicalite-1 微球的直径由晶化前的 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 左右缩小至 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右,其原因可能是最后除去模板剂是在 500°C 进行,并且脱除后形成很大的空间,在这 2 个条件同时作用下 Silicalite-1 微球发生收缩,使球形粒径变小。

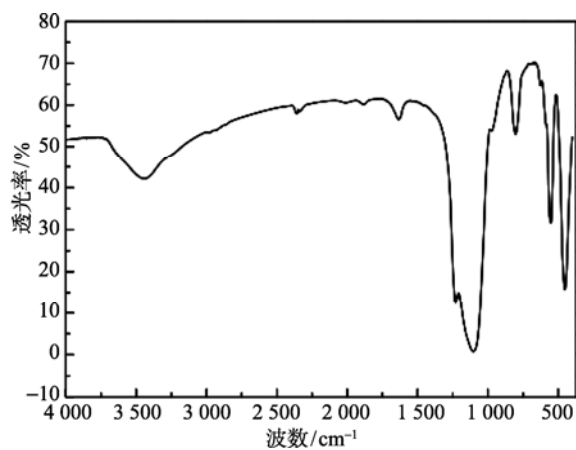
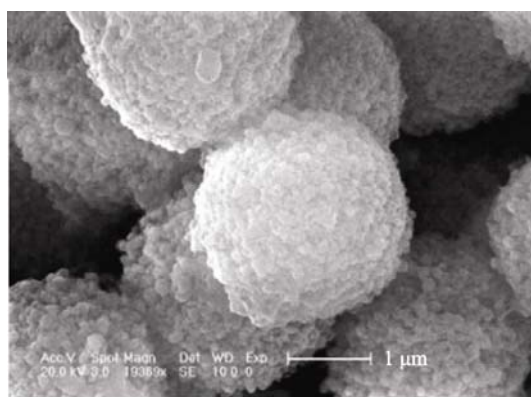


图4 Silicalite-1 微球的 IR 图

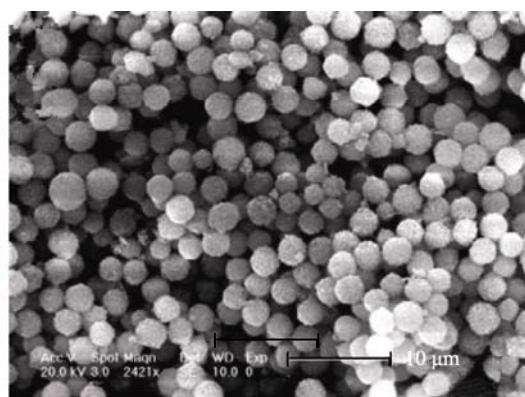
Fig. 4 IR spectrum of Silicalite-1 microsphere



a



b



c

图5 微球的 SEM 图

Fig. 5 SEM micrographs of microspheres

a—浸渍正硅酸乙酯后 PSD 微球的 SEM 图； b—Silicalite-1 微球的 SEM 图；

c—Silicalite-1 微球的 SEM 图

a-SEM micrographs of PSD microspheres after impregnation; b-SEM micrographs of Silicalite-1 microspheres;

c-SEM micrographs of Silicalite-1 microspheres

Silicalite-1 微球样品的氮气吸附-脱附测试表明样品中存在大量的多级孔。图 6a 所示的吸附-脱附等温线为微孔 I 型吸附等温曲线。等温线的起始非常陡,表明样品里存在微孔,在相对压力非常低的情况下,微孔就会被氮气充满,这就出现了等温线从一开始就急剧上升的现象。样品的吸附-脱附等温线在高相对压力为 0.9~1.0 处,存在一个明显滞后环,文献[13]显示其为 H_3 型滞后环,这说明合成的样品中存在大量不规则的狭缝状堆积孔道。图 6b 为球形 Silicalite-1 的孔径分布图,可以清楚看出样品中存在一个较集中的孔径范围为 40~120 nm 的孔分布,说明样品中有大量的介孔和大孔存在。此外,由图 6a 还可以看出在相对压力为 0.2~0.8 的范围有一不太明显的滞后环,其对应于图 6b 中 2.8 nm 左右的孔径分布。由聚苯乙烯 PSD 微球的孔径分布图(如图 2b 所示)中能明显看出在 3.8 nm 左右有一个孔分布,这可能是球形 Silicalite-1 复制的聚苯乙烯 PSD 微球在 3.8 nm 左右的孔分布。

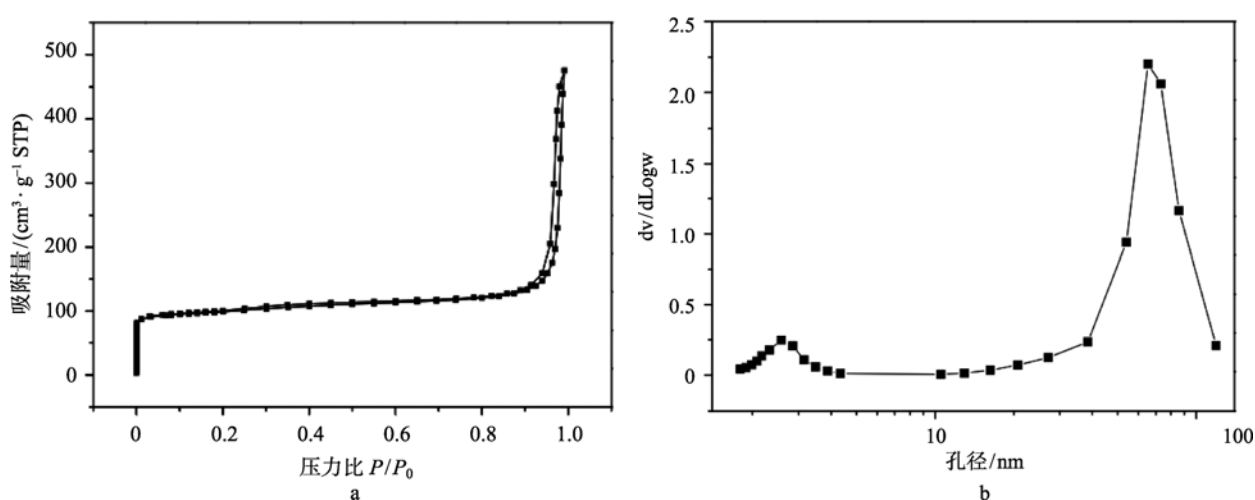


图 6 Silicalite-1 微球的吸附-脱附等温线 (a) 与孔径分布图 (b)

Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and the pore size distribution (b) of Silicalite-1 microspheres

由表 1 可以看出,样品的 BET 比表面积为 $332 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,说明样品晶化度较高。此外,样品的总孔体积达到了 $0.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,远远大于一般 Silicalite-1 的总孔体积,说明样品中含有大量的次级孔。文献[14]表明因为微孔材料的小孔径限制了其在反应中的应用,WEN 等[15]发现如果合成颗粒较小的 Silicalite-1,因为其短的传质通道和大的比表面积就可以提高反应活性,然而这种材料的缺点是回收利用比较困难。而这里合成的球形 Silicalite-1 材料具有多级孔结构和大的体积恰好解决了这些问题,相信其将在大分子的催化反应方面有广泛的应用。

表 1 Silicalite-1 微球的结构参数

Tab. 1 Texture parameters of Silicalite-1 microsphere

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{tot}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_{sp}/nm
Silicalite-1	332	239	0.70	0.11	65.3

注: S_{BET} 为由 BET 方法计算得到的总比表面积; S_{mic} 为微孔表面积; V_{tot} 为总孔体积; V_{mic} 为微孔体积; D_{sp} 为 Silicalite-1 微球内的次级孔径

3 结论

采用一种具有多级孔结构的聚苯乙烯微球为模板合成多级孔 Silicalite-1 微球。通过 SEM 表征证明,

这种复合材料保持了原模板的外貌形状特点, 并且用 XRD 和 IR 观察到其具有晶化度较好的 MFI 结构, 氮气吸附-脱附等温线说明复合材料拥有较大的孔体积, 这对 Silicalite-1 的应用起了到很大的帮助。

[参考文献] (References)

- [1] FIANIGEN E M, BENNETT J M, GROSE R W, et al. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve[J]. *Nature*, 1978, 271(5645): 512-516.
- [2] KATH H, GLASER R, WEITKAMP J. Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime on MFI-type zeolites[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2001, 24(2): 150-153.
- [3] LARLUS O, VALTCHEV V, PATARIN J, et al. Preparation of Silicalite-1/glass fiber composites by one- and two-step hydrothermal synthesis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 56(2): 175-184.
- [4] KO Y S, AHN W S. Synthesis and characterization of tantalum silicalite molecular sieves with MFI structure[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 30(2-3): 283-291.
- [5] PETKOVSKA M, DO D D. Nonlinear frequency response of adsorption systems: isothermal batch and continuous flow adsorbers[J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(17): 3081-3097.
- [6] den EXTER M J, van BEKKUM H, RIJN C J M, et al. Stability of oriented Silicalite-1 films in view of zeolite membrane preparation[J]. *Zeolites*, 1997, 19(1): 13-20.
- [7] CHRISTENSEN C H, JOHANNSEN K, SCHMIDT I, et al. Catalytic benzene alkylation over mesoporous zeolite single crystal: improving activity and selectivity with a new family of porous materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(44): 13370-13371.
- [8] HOLLAND B T, ABRAMS L, STEIN A. Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(17): 4308-4309.
- [9] DANUMAH C, VAUDREUIL S, BONNEVIOT L, et al. Synthesis of macrostructured MCM-48 molecular sieves[J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2001, 44-45: 241-247.
- [10] OH C G, BEAK Y, IHM S K. Synthesis of skeletal-structured biporous silicate powders through microcolloidal crystal templating[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(3): 270-273.
- [11] TAO Y S, KANO H, KANEKO K. ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channel[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(20): 6044-6045.
- [12] JACOBS P A, BEYER H K, VALYON J. Properties of the end members in the pentasil-family of zeolites: characterization as adsorbents[J]. *Zeolites*, 1981, 1(3): 161-168.
- [13] KENNETH S W, RUTH T W. Physisorption hysteresis loops and the characterization of the nanoporous materials[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2004, 22(10): 773-782.
- [14] XU L, WU S J, GUAN J Q, et al. Synthesis, characterization of hierarchical ZSM-5 zeolite catalyst and its catalytic performance for phenol tert-butylation reaction[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(6): 1271-1276.
- [15] WEN C L, AN H L, REGINA P, et al. Hierarchically structured monolithic Silicalite-1 consisting of crystallized nanoparticle and its performance in Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(36): 12595-12600.