

KIT-1 介孔分子筛的化学修饰及吸附性能

李惠云^{*1} 华伟明² 何其戈¹ 郭金福¹ 乐英红²

(¹安阳师范学院化学系, 安阳 455002)

(²复旦大学化学系, 上海 200433)

关键词: 介孔分子筛; KIT-1; 化学修饰; 吸附容量; 水热稳定性

中图分类号: O611.4 文章标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)06-1093-06

Chemical Modification and Adsorption of the Pure Silica Mesoporous Molecular Sieve KIT-1

LI Hui-Yun^{*1} HUA Wei-Ming² HE Qi-Ge¹ GUO Jin-Fu¹ YUE Ying-Hong²

(¹Department of Chemistry, Anyang Normal University, Anyang, Henan, 455000)

(²Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract: The pure silica mesoporous molecular sieve (KIT-1) was chemically modified using both organic and inorganic precursors and characterized using FTIR, XRD, MAS NMR, TG-DSC and physical adsorption-desorption of nitrogen. Experimental results showed that the original mesoporous structure of the samples remained after modification. The IR and MAS NMR spectra demonstrated that the organic groups (-Si(CH₃)₃ and -OCH₂CH₃) had successfully grafted onto the inter-surface of KIT-1 and inorganic atoms (Al, Si) attached at silicon atoms located in the hydrophobic part of the surface of KIT-1, but the grafted samples showed a lower BET surface area, pore volume and smaller pore size. Modification using trimethylchlorosilane (TMCS) and TEOS was found to result in a significant loss in porosity. The surface property of samples was measured through adsorption capacity for the vapour of water or toluene. The modification samples show a higher adsorption capacity to toluene as compared to the parent KIT-1. The hydrophobicity of the sample modified by TMCS is much higher than other modified samples. Chemical modifications can greatly improve the hydrothermal stability of KIT-1 material because of the changed surface property.

Key words: mesoporous molecular sieve; KIT-1; chemical modification; adsorption capacity; the hydrothermal stability

介孔分子筛 MCM-41 具有较大、可调的孔径和较高的比表面积,其骨架组成具有较强的可调变性,为该材料的应用提供了很大的空间。但全硅 MCM-41 分子筛在潮湿空气中,即使在室温条件下也会发生水解反应,使其介孔结构遭到破坏^[1]。前人已针对 MCM-41 分子筛稳定性不足的问题相继合成了稳定

性较高的介孔分子筛 KIT-1^[2]、MSU-Y^[3]和 JLU-20^[4]。在实际应用中,仅靠骨架二氧化硅的稳定性还远远不能满足要求。几年来,通过对介孔分子筛进行表面修饰来提高分子筛的水热稳定性已有较多报道^[5-8],而对稳定性较高且合成过程与 MCM-41 相似的 KIT-1 表面改性的报道较少。

收稿日期:2007-01-08。收修改稿日期:2007-03-26。

安阳市科技攻关计划(200504009)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:hyli@aynu.edu.cn

第一作者:李惠云,女,42岁,副教授;研究方向:介孔分子筛合成与催化。

本文利用合成后嫁接的方法将无机杂原子和有机基团引入分子筛内、外表面,制备出了无机和有机功能化介孔分子筛 KIT-1 材料,用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、热重 (TG) 与示差扫描量热 (DSC)、X 射线粉末衍射 (XRD)、固体核磁共振 (MASNMR)、低温 N_2 吸附-脱附等手段对样品进行了结构和热分析,并对分子筛材料吸附水和甲苯性能及其水热稳定性进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要化学试剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, A.R.) 与三甲氯硅烷 (TMCS, C.P.) 为上海化学试剂公司产品,硅酸四乙酯 (TEOS, A.R.) 为北京益利精细化学品有限公司产品,其他试剂均为分析纯试剂。

样品的 FTIR 分析在 Avatar360 型傅立叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司) 上进行。扫描范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。热重 (TG) 与示差扫描量热 (DSC) 测试在 NETZSCH STA 409 PC/PG 仪上进行, N_2 气氛, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。常规 XRD 测试在 Rigaku D/MAX-II A 型 X 射线粉末衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$, 管电压为 40 kV , 管电流为 20 mA , 扫描范围 $2\theta: 1.5^\circ\sim 8^\circ$, 扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品比表面、孔径和孔体积在 Micromeritics ASAP-2000 型物理吸附仪上测量得到, 吸附质为氮气, 吸附温度为液氮温度。固体核磁 $^{27}\text{Al}/\text{MAS NMR}$ 、 $^{13}\text{C CP}/\text{MAS NMR}$ 和 $^{29}\text{Si CP}/\text{MAS NMR}$ 在 Bruker DSX-300 型核磁共振仪上进行。

1.2 样品的制备

KIT-1 参照文献^[2]制备: Na_2SiO_3 , CTAB, EDTA 和 H_2O 按 1:0.25:1:60 (物质的量) 的比例混合, 搅拌均匀后装釜, 在 373 K 下恒温 24 h ; 重复调节 $\text{pH}=10.5$, 恒温 2 次后, 取出产品, 用蒸馏水反复洗至 $\text{pH}=7$, 自然晾干得到的样品记作 A-KIT-1。样品 A-KIT-1 在 813 K 和 N_2 气氛中焙烧 1 h 后, 再在空气中焙烧 6 h 得到 NaKIT-1 粉体。将 NaKIT-1 粉体用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 进行酸洗, 控制固液比为 1:10, 室温搅拌 0.5 h , 过滤, 用蒸馏水洗涤至 $\text{pH}=7$, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干得基体分子筛记作 Parent KIT-1。

改性样品参照文献^[5,9]制备: 取 2.0 g Parent KIT-1 于干燥的三颈瓶中, 加入 30 mL TMCS 和 20 mL 甲苯, $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下回流 8 h 。产物冷却, 抽滤, 用 95% 乙醇洗至无 Cl^- (滤液用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 检测无沉淀)。 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 常压下大气环境中干燥 1 h 。得到硅烷化样

品, 记作 KIT-TMS。

将 1.0 g Parent KIT-1 与 50 mL 乙醇、苯的混合液 ($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{苯}}=1:2$ 体积比) 混合, 于干燥的圆底烧瓶中室温下搅拌 24 h 。抽滤, 用丙酮洗涤, 空气中干燥得样品, 记作 KIT-Et。

将 1.0 g Parent KIT-1 与 75 mL 浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 三氯化铝溶液混合, 于干燥的圆底烧瓶中在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌回流 6 h , 冷却, 抽滤, 用去离子水洗涤。 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥后, 在 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 6 h 得样品, 记作 KIT-Al。

取 1.0 g Parent KIT-1 放入干燥的三颈瓶中, 迅速与 10 mL 的 TEOS 混合后, 室温下强烈搅拌 24 h 后, 用 4 mL 去离子水慢慢加入混合物中, $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 0.5 h , 冷却抽滤, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥后, 在 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 6 h 得样品, 记作 KIT-Si。

1.3 样品吸附性能实验

在常压和 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温条件下, 将样品置于盛有一定量水或甲苯的干燥器中, 使样品在其饱和蒸气中平衡 4 h , 分析样品对水或有机物的吸附容量。

1.4 样品水热稳定性测试

参照文献^[10], 将样品在室温条件下放入盛有 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液的恒湿器中, 恒湿 48 h , 然后于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛下焙烧 4 h 。

2 结果与讨论

2.1 样品的 FTIR 分析

化学修饰前后样品的红外光谱图见图 1。从图 1 中可以看到, 样品 A-KIT-1 在 2851 cm^{-1} 和 2923 cm^{-1} 附近出现的吸收峰分别为 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的

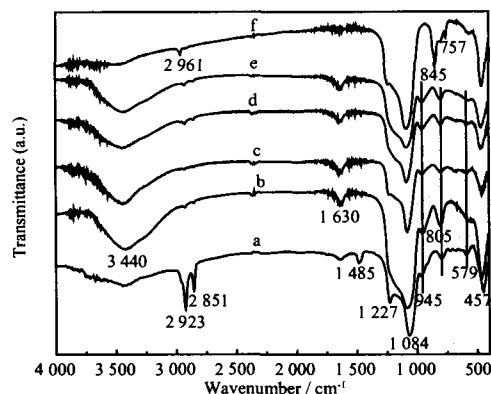


图 1 样品的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of samples of A-KIT-1(a); parent KIT-1(b); KIT-Al(c); KIT-Et(d); KIT-Si(e) and KIT-TMS(f)

伸缩振动。 1485 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{CH}_2$ 的面内弯曲振动, 1227 cm^{-1} 附近的吸收峰为 $\text{Si}-\text{C}$ 键的振动谱带。样品 Parent KIT-1 中, 以上有机物的吸收峰消失, 而 1084 cm^{-1} 处的硅氧四面体中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键反对称伸缩振动峰、 457 cm^{-1} 附近硅氧四面体中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键弯曲伸缩振动峰以及 $945, 805, 579\text{ cm}^{-1}$ 附近 $\text{Si}-\text{O}$ 键弱的吸收带得以保留。这说明样品经焙烧后有机物被除去, 无机物骨架结构保留完好且稳定性较好。同时该样品在 3440 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 附近有强的吸收, 这是因为分子筛的孔道表面存在大量亲水性硅羟基的缘故。

KIT-Al, KIT-Et 和 KIT-Si 3 种样品的 IR 谱图均与 Parent KIT-1 相似, 而样品 KIT-TMS 除保留 Parent KIT-1 骨架结构特征峰外, 在 2961 cm^{-1} 处出现了新的归属于 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基团伸缩振动峰^[11]和 845 cm^{-1} 与 757 cm^{-1} 处新的归属于 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基团伸缩振动峰^[12], 而这些吸收峰在 Parent KIT-1 中并没有出现, 表明硅烷基团已顺利地接枝于分子筛孔道表面。在 3440 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 附近只观察到强度很弱的吸收峰, 这是由于氯硅烷与分子筛表面的硅羟基发生缩合反应, 分子筛表面亲水性的硅羟基转变为疏水性的 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 键, 即分子筛表面羟基浓度降低的同时, 分子筛吸水强度减弱, 所以在 3440 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处的吸收峰强度变弱。

2.2 样品热分析结果

样品 A-KIT-1 和 KIT-TMS 的 DSC-TG 曲线见图 2。从图 2a 样品 A-KIT-1 的 DSC 曲线可看出, $30\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 间有一较小的吸热峰, 这是分子筛表面物理吸附水脱出引起的, 伴随较缓慢的失重, 失重约 1.38%; 在峰温为 $314.3\text{ }^\circ\text{C}$ 处有一窄的吸热峰, 同时在 TG 曲线上对应非常迅速的失重, 失重约为 35.7%, 表明从 $166.4\text{ }^\circ\text{C}$ 开始表面活性剂发生了 Hoffmann 分解反应 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\rightarrow\text{C}_{16}\text{H}_{32}+\text{N}(\text{CH}_3)_3+\text{H}^+$, 到 $314.3\text{ }^\circ\text{C}$ 时热分解速率最快; 在 $330\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 间有 2 个较窄的放热峰, 失重约为 2.31%, 这可能是残留在系统中碳碎片的燃烧引起的^[13]; 图 2b 为样品 KIT-TMS 热分析结果, 从 DSC 基线走势上可判断样品在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 间有一温度范围较宽的吸热峰(峰温为 $497.1\text{ }^\circ\text{C}$), 对应接枝基团 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 的热分解, 总失重为 6.09%, 远远小于样品 A-KIT-1 的失重率, 说明在 Parent KIT-1 表面接枝的硅烷基团浓度不大。同时也可看出样品 Parent KIT-1 表面接枝了硅烷基团后, 热分解温度升高了。

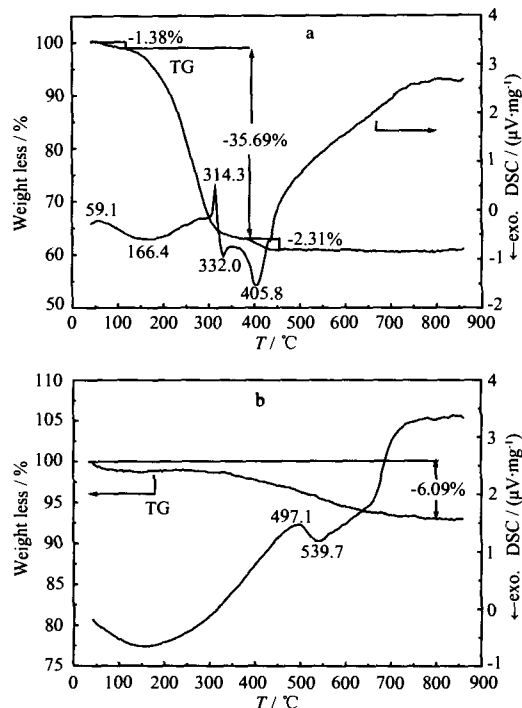


图 2 样品 A-KIT-1(a)和 KIT-TMS(b)的 DSC-TG 曲线

Fig.2 Curves of DSC-TG of A-KIT-1(a) and KIT-TMS (b)

样品 KIT-Al, KIT-Et 和 KIT-Si 的 DSC 曲线与样品 KIT-TMS 有相同的趋势, 但在 $100\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内没有吸热或放热峰, 而在 TG 曲线上有较少的失重, 3 样品的失重率分别为 6.40%、5.65% 和 3.22%。

2.3 样品核磁共振谱图分析

化学改性样品 KIT-TMS, KIT-Al, KIT-Et, KIT-Si 和 Parent KIT-1 的 MAS NMR 谱见图 3。从图 3(1)可以看出, 样品 KIT-TMS 在化学位移 $\delta=14\text{ ppm}$ 处出现一个新的归属于 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 中 ^{29}Si 的响应峰^[13], 表明 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基团已经成功地接枝到了 Parent KIT-1 的表面。这与红外光谱的分析结果是一致的。 ^{27}Al NMR 图谱于图 3(2)中, 核磁共振谱出现 2 个响应峰, 分别为 54 ppm 归属于骨架铝四面体结构, 0 ppm 归属于非骨架铝八面体结构。而在 54 ppm 处的响应峰明显强于 0 ppm 响应峰, 由此可见样品 KIT-Al 中的 Al 的存在形式多为骨架铝四面体结构, 说明铝已大多进入介孔分子筛的骨架。乙醇改性的样品和 Parent KIT-1 的 ^{13}C CP MAS NMR 谱图见图 3(3), 在 15 ppm 和 59 ppm 处有 2 个明显的响应峰, 分别归属于 $-\text{OC}(\text{H}_2)\text{C}(\text{H}_3)$ 中的 C^1 和 C^2 ^[14], 说明 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 已接枝于基体 KIT-1 表面。图 3(4)是硅酸

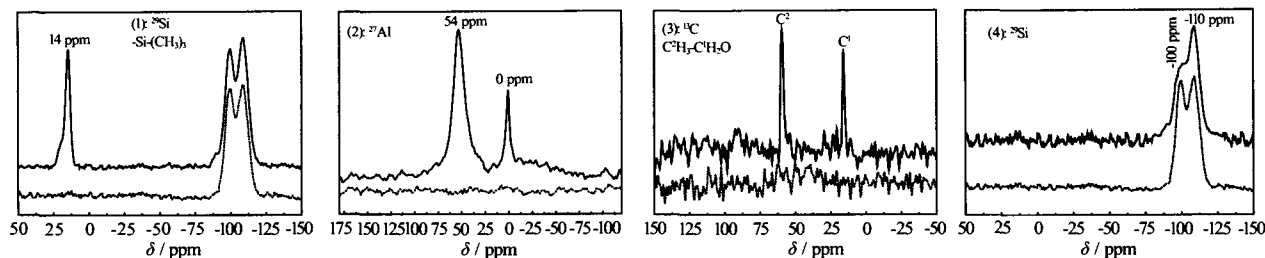


图 3 样品的 MAS NMR 图谱

Fig.3 MAS NMR spectra of the chemically modified KIT-1 samples (-) of KIT-TMS(1); KIT-Al(2); KIT-Et(3); KIT-Si (4) and the parent KIT-1 sample(···)

乙酯改性样品 KIT-Si 和 Parent KIT-1 的 ^{29}Si MAS NMR 谱, Parent KIT-1 中 2 个主峰中心在 -110 和 -100 ppm 分别是四配位 $\text{Si}(\text{OSi})_4(\text{Q}^4)$ 和三配位 $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{Q}^3)$ 硅的响应峰, 而用硅酸乙酯改性后所得样品 Q^4 峰的强度基本不变, 但 Q^3 峰强度明显降低, 表明分子筛表面与 Q^3 相连的硅羟基($-\text{Si}-\text{OH}$)被 TEOS 所取代^[15]。

2.4 样品结构表征

改性前后样品介孔结构特征用 XRD 表征, 结果见图 4。样品的结构参数列于表 1, 而样品的 N_2 吸

附-脱附等温线和孔径分布见图 5 和图 6。

从图 4 可以看出, 改性样品 KIT-TMS、KIT-Al 和 KIT-Et 与 Parent KIT-1 的 XRD 图非常相似, 只是晶面(100)衍射峰在位置上向小角方向移动但变化不大(见表 1), 而强度上有所加强, (110)和(200)晶面衍射峰强度也有所加强, 说明这些样品保持了 Parent KIT-1 完整的介孔结构和孔道的长程有序性; 而样品 KIT-Si 的(100)、(110)和(200)3 个晶面的衍射峰强度明显变弱, 这可能与改性前躯体硅酸乙酯粘度较大, 在制备该样品时硅酸乙酯填充了分子筛部分孔道且在随后的焙烧过程中受热分解而在分子筛孔道内积炭有关(由表 1 比表面积孔容可知)。

由表 1 结构参数可以看出: 相对于 Parent KIT-1 来说, 改性样品的 BET 比表面积、孔容、孔径均有所减少, 但样品 KIT-Al 和 KIT-Et 变化不大。比表面积和孔容减少较多的是样品 KIT-TMS 和 KIT-Si, 特别是用三甲基氯硅烷改性所得样品 KIT-TMS 的比表面积、孔容、孔径减小最多, 比 Parent KIT-1 分别下降了 $243.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.273 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 0.30 nm 。这是由于 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基团体积较大, 接枝于介孔孔道表面后占据更多的空间而引起的。样品 KIT-Si 的比表面积和孔容下降得也较多, 但其孔径没有变化, 这可能是样品孔壁增厚的缘故。

如图 5a 所示, 样品 Parent KIT-1 的 N_2 吸附等温线呈 IV 类等温线的特征, 在相对压力 $p/p_0=0.3\sim 0.4$

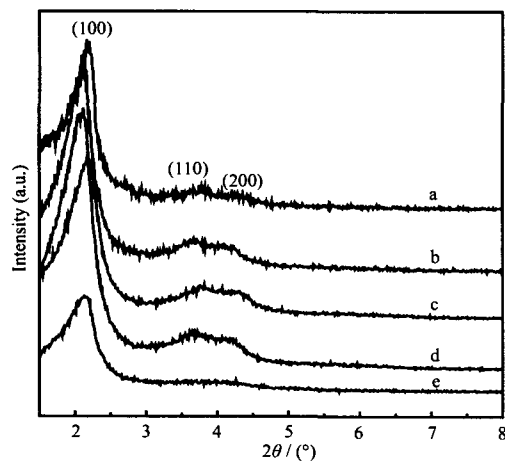


图 4 样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of parent KIT-1(a); KIT-TMS(b); KIT-Al(c); KIT-Et(d) and KIT-Si(e)

表 1 样品的结构参数

Table 1 Structural parameters of the parent KIT-1 and modified KIT-1

| Samples | $2\theta_{(100)} / (^\circ)$ | $d_{(100)} / \text{nm}$ | $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $V_{\text{pore}} / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | D / nm |
|--------------|------------------------------|-------------------------|---|--|-----------------|
| Parent KIT-1 | 2.21 | 4.44 | 932.0 | 0.854 | 3.67 |
| KIT-TMS | 2.09 | 4.69 | 688.5 | 0.581 | 3.37 |
| KIT-Al | 2.17 | 4.52 | 910.9 | 0.814 | 3.58 |
| KIT-Et | 2.12 | 4.63 | 910.8 | 0.839 | 3.63 |
| KIT-Si | 2.13 | 4.61 | 731.1 | 0.537 | 3.67 |

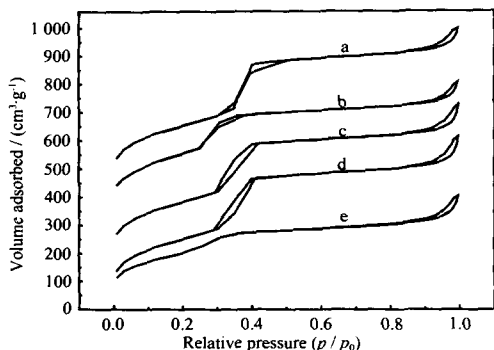
图 5 样品 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of parent KIT-1(a); KIT-TMS(b); KIT-Al(c); KIT-Et(d) and KIT-Si(e)

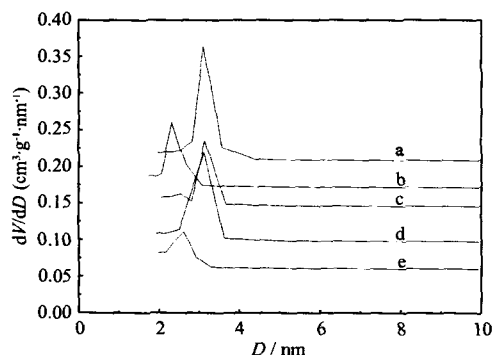


图 6 样品孔径分布

Fig.6 Pore size distribution of parent KIT-1(a); KIT-TMS(b); KIT-Al(c); KIT-Et(d) and KIT-Si(e)

的毛细管凝聚段出现一个明显的转折,且吸附等温线和脱附等温线基本重合,表明样品具有规则的孔道结构。如图 5(b、c、d、e)所示,改性样品仍保持了 Parent KIT-1 典型 IV 类等温线的特征,但样品毛细管凝聚阶段移向低分压。样品 KIT-TMS 和 KIT-Si 等温线吸附突越变得平缓些,这是由于孔径收缩引起的。而样品 KIT-TMS、KIT-Al 和 KIT-Et 在此阶段表现出

明显的滞后环,这可能是改性样品孔道结构不规整引起的。所有样品在相对分压 $p/p_0=0.98$ 出现另一转折点,说明在样品颗粒外表面产生了凝聚。从孔径分布(如图 6)来看,改性样品与 Parent KIT-1 有相似的孔径分布,均呈单峰分布,说明改性样品均保持了 Parent KIT-1 的孔径大小较均一的特征。但样品 KIT-TMS 和 KIT-Si 半峰高度明显降低,这是样品的孔容收缩引起的。

2.5 样品吸附性能

在常压和 30 °C 恒温条件下,将样品置于盛有一定量水或甲苯的容器中,使样品在水或甲苯的饱和蒸气中平衡 4 h,分析样品对水或甲苯的吸附容量,结果列于表 2 中。

从表 2 数据可知,改性样品 KIT-Si 与 Parent KIT-1 对水和甲苯的吸附性能有相同的规律,这是因为样品 KIT-Si 的表面性质与 Parent KIT-1 相似,但样品 KIT-Si 吸附水的能力明显低于 Parent KIT-1,而吸附甲苯的能力与基体相近,这可能是样品 KIT-Si 有较小孔容的缘故。

表 2 中样品 KIT-TMS 吸附甲苯的能力要远远大于吸附水的能力,其 $\chi_{\text{toluene}}/\chi_{\text{water}}$ 值明显高于样品 KIT-Al 和 KIT-Et。相对于 Parent KIT-1 来说,样品 KIT-TMS 的 $\chi_{\text{toluene}}/\chi_{\text{water}}$ 值是 Parent KIT-1 的近 26 倍,这是因为分子筛表面嫁接了有机硅烷基团,分子筛表面的亲水性硅羟基已转变为疏水性的 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 键,使表面硅羟基的浓度减少,表现出较好的疏水性能。这与红外光谱的分析是一致的。而样品 KIT-Al 和 KIT-Et 的 $\chi_{\text{toluene}}/\chi_{\text{water}}$ 值是 Parent KIT-1 的 2.1 和 2.4 倍,因为在介孔分子筛内外表面引入 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 基团或杂原子 Al,所得样品对甲苯的吸附量虽然比吸附水的高,但远比 KIT-TMS 的 $\chi_{\text{toluene}}/\chi_{\text{water}}$ 小,这可能是因为这些基团或原子具有一定亲水性的缘故。总之,由于改性前躯体的性质以及与介孔分子筛表面硅羟基相互作用不同,导致它们对水和对有机物

表 2 样品对水和甲苯的吸附性能

Table 2 Adsorption capacity of samples for the vapour of water and toluene

| Sample | Adsorption capacity / (mg·g ⁻¹ dried sample) | | $\chi_{\text{toluene}} / \chi_{\text{water}}$ |
|--------------|---|-------------------------|---|
| | χ_{water} | χ_{toluene} | |
| Parent KIT-1 | 556.6 | 313.9 | 0.564 |
| KIT-TMS | 37.3 | 537.2 | 14.40 |
| KIT-Al | 586.4 | 709.4 | 1.210 |
| KIT-Et | 556.9 | 755.7 | 1.357 |
| KIT-Si | 447.5 | 315.0 | 0.704 |

的亲合力不同,使基体样品的表面性质发生了改变。以 $\chi_{\text{toluene}}/\chi_{\text{water}}$ 值来看,样品KIT-TMS疏水性能最好,KIT-Al和KIT-Et次之,而KIT-Si表现出与Parent KIT-1基本一样的亲水性。改性样品的疏水性能增加,提高了样品的抗水解能力^[9],对加强分子筛孔壁内无定形氧化硅网络结构的稳定性有一定积极影响。

2.6 样品的水热稳定性

5种样品经水热处理后的XRD结果见图7。由图7可以看出所有样品均保留了介孔分子筛(100)晶面衍射峰,但样品Parent KIT-1的(100)晶面衍射峰明显宽化并且强度变弱,晶面(110)、(200)衍射峰消失,说明Parent KIT-1经水热处理后介孔结构虽然有所保留,但孔道的长程有序性遭到严重破坏。而化学修饰样品KIT-TMS和KIT-Si的XRD图与水热处理前基本一样。在样品KIT-Al和KIT-Et的XRD图中,虽然晶面(110)、(200)衍射峰较水热处理前有所宽化,但(100)晶面衍射峰强度基本不变,介孔结构保持完好。样品的XRD图说明ParentKIT-1经化学修饰后,其水热稳定性增加了,同时也可以看出,样品的水热稳定性与样品吸附实验的结果是一致的。

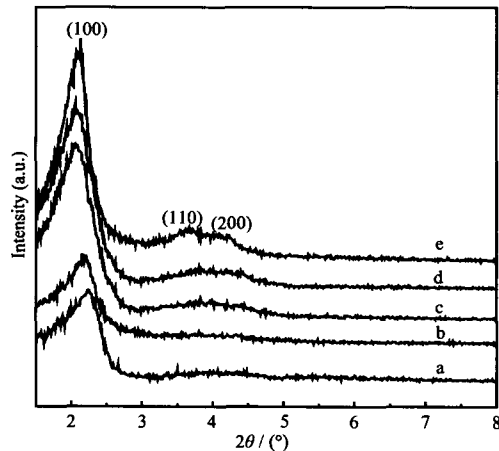


图7 水热处理后样品的XRD图

Fig.7 XRD patterns of parent KIT-1(a); KIT-Si (b); KIT-Al (c); KIT-Et (d) and KIT-TMS (e) after hydrothermal treatment

3 结论

(1) 用合成后嫁接的方法将有机基团或无机原子接枝到介孔分子筛内外表面,在保持基体完整介

孔结构的基础上使分子筛的表面性质发生了变化,即亲水性减弱,疏水性增加,提高了介孔分子筛的水热稳定性。

(2) 改性样品比基体KIT-1具有较好的吸附甲苯蒸气的的能力,其大小顺序为KIT-TMS>KIT-Et>KIT-Al>KIT-Si>Parent KIT-1。

参考文献:

- [1] LI Hui-Yun(李惠云), SUN Yu(孙渝), YUE Ying-Hong(乐英红), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univer.)*, **1999**,**20**(2):272-276
- [2] Ryoo R, Kim J M, Shin C H, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**,**105**:45-52
- [3] Liu Y, Zhang W Z, Thomas J P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:8791-8792
- [4] Li D F, Han Y, Song J W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**,**10**: 5911-5922
- [5] Zhao X S, Lu G Q, Hu X. *Microporous and Mesoporous Materials.*, **2000**,**41**:37-47
- [6] Yamashita H, Maekawa K. *Applied Surface Science*, **2004**, **237**:393-397
- [7] Yang H Q, Zhang G Y, Hong X L, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**,**68**:119-125
- [8] RUN Ming-Tao(闰明涛), ZHANG Da-Yu(张大余), WU Gang(吴刚). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(8):1165-1169
- [9] LI Hui-Yun(李惠云), HUA Wei-Ming(华伟明), WANG Shao-Mei(王绍梅), et al. *Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2006**,**23**(10):1124-1128
- [10] Zhao X S, Audsleg F, Lu G Q. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**: 4143-4148
- [11] Chen J, Li Q, Xu R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**,**34**:2694-2696
- [12] Williams D H, Translated by WANG Jian-Bo(王剑波), SHI Wei-Feng(施卫峰). *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry(有机化学中的光谱方法)*. Beijing: Peking University Press, **2001**.42
- [13] Zhao X S, Lu G Q, Millar G. J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997**,**101**:6525-6531
- [14] Kimura T, Kuroda K, Sugahara Y, et al. *J. Por. Mater.* **1998**, **5**:127-132
- [15] Zhao X S, Lu G Q. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**:1556-1561