

调控介孔硅分子筛的孔壁结构以提高吸附亚硝胺的效率

古芳娜, 杨佳园, 魏 峰, 朱建华

南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室, 江苏南京 210093

摘要: 针对高空速下捕获痕量毒物分子的环境净化要求, 尝试调控介孔材料孔壁结构以提高其吸附小分子环境污染物的效率. 通过调节合成体系的 pH 值、加入无机盐以及控制表面活性剂浓度等方法, 改变硅物种与模板剂胶束的组装速度或无机-有机液晶相的存在形态, 研制含有孔壁缺陷位的介孔分子筛新材料. 通过 X 射线衍射和低温氮气吸附研究了样品的结构特性, 并采用高分辨透射电镜和固体核磁技术证实了介孔材料孔壁缺陷位的形成. 以挥发性吡咯烷亚硝胺为靶标分子, 考察了所得材料的吸附性能. 结果表明, 大量缺陷空位的存在成倍地提高了介孔分子筛吸附挥发性亚硝胺的效率, 为设计研制环保新材料提供了新思路.

关键词: MCM-41 介孔分子筛; 孔壁结构; 缺陷位; 亚硝胺; 吸附

中图分类号: O643/X7 **文献标识码:** A

Modification of Structure of Pore Wall of Mesoporous Aluminosilicate to Increase Its Adsorptive Capability for Nitrosamine

GU Fangna, YANG Jiayuan, WEI Feng, ZHU Jianhua*

Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China

Abstract: A method to control the structure of the silica wall of mesoporous silica materials was proposed for trapping trace amounts of small pollutant molecules. The mesoporous silica materials containing pore wall defect voids were synthesized by controlling the pH of the synthesis system and the concentration of the organic surfactant and adding an inorganic salt to control the assembling rate of silica species on the surfactant micelle or change the form of the surfactant-aluminosilicate liquid crystal. X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, ²⁹Si MAS nuclear magnetic resonance, and transmission electron microscopy were used to characterize the pore structure of the samples. Volatile nitrosamine N-nitrosopyrrolidine (NPYR) was selected as the probe to assess the adsorptive capacity of the composites. The introduction of aluminum species and the creation of structural defects in the mesoporous silica wall greatly improved the adsorption of NPYR. The material is useful for environmental protection.

Key words: mesoporous MCM-41; pore wall's structure; structural defect; nitrosamine; adsorption

环境保护是分子筛应用的新领域^[1]. 然而, 去除环境中各种微量/痕量污染物的特殊条件 (如高速气流及其与沸石少于 0.1 s 的接触时间, 10⁻⁶ 级靶标物浓度同时伴有高浓度的其它气体) 都与通常的工业过程截然不同^[2], 使得分子筛吸附面临挑战. 沸石的微孔结构限制着气体的通过量, 高气阻造成的显著压降^[3]使之难以应用于通风系统. 介孔分子筛如

MCM-41 拥有的介孔提供了选择性吸附的基础, 规整孔结构起着疏导气流的作用, 因而最具竞争力. 但是它们的大孔径无法约束小分子, 同时又缺乏阳离子吸附位^[4]. 近年来, 有关介孔分子筛吸附亚硝胺及其改性研究较多, 但大多是通过引入不同的金属组分^[5,6]以及增加金属组分的负载量等途径来提高材料的吸附性能^[7]. 着重从改变引入的客体入手来提

收稿日期: 2009-09-02.

联系人: 朱建华. Tel: (025)83595848; Fax: (025)83317761; E-mail: jhzhu@netra.nju.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20873059, 20773061); 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2008AA06Z327); 南京大学分析测试基金.

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>)

高介孔分子筛的吸附效率,这往往需要较高的负载量,因而造成吸附材料成本上升,而且在液相中使用可能会由于金属组分的流失而引起新的污染.因此,必须尝试新途径来研制环境净化介孔材料.

研究表明,苯的粘附几率取决于苯分子在沸石表面碰撞时发生有利于吸附方位上的碰撞次数^[8].由于三维结构的吸附剂表面能使靶标分子在吸附时可以保留较高的自由度^[9],不难想象,提高吸附剂内表面的粗糙度或产生缺陷空位,将有助于增加靶标分子与吸附材料在有利于吸附方位上的碰撞次数,从而增强吸附材料对靶标分子的捕获能力.鉴于此,本文尝试改变介孔材料孔壁结构以提高其吸附小分子环境污染物的效率.主要通过调变合成体系 pH 值、加入无机盐以及控制表面活性剂浓度,制备含有孔壁缺陷位的介孔材料,并选择挥发性亚硝酸胺为靶标分子评价新材料的吸附性能.

1 实验部分

1.1 样品的制备

MCM-41 的制备见文献[4].取 3 g 硅胶(CP, 青岛海洋化工厂)和 1 g NaOH (AR, 上海凌峰化学试剂有限公司)加入到 45 g 水中,加热搅拌得到溶液 A.另取十六烷基三甲基溴化铵 CTAB (AR, 上海化学试剂公司)4.5 g 加入到 25 g 水中得到溶液 B.室温下将溶液 B 滴加到溶液 A 中,然后用 2 mol/L 盐酸溶液将溶液 pH 值调到 11,体系摩尔组成为 $4.2\text{SiO}_2:1.6\text{Na}_2\text{O}:2\text{HCl}:1\text{CTAB}:360\text{H}_2\text{O}$.室温下继续搅拌 6 h,然后在 373 K 静置 72 h,冷却、过滤、洗涤、晾干,再在 823 K 焙烧 5 h 得到 MCM-41.

AMx-y 样品制备步骤与 MCM-41 相同,只是以一定量 AlCl_3 溶液代替部分盐酸溶液调节溶液 pH 值,其中 x 和 y 分别为合成体系中 Si/Al 摩尔比和 pH 值.另外,向合成 AM50-11 样品的体系中加入一定量的 NaCl,所得样品记为 AM50-11-z,其中 z 为 NaCl/SiO_2 摩尔比.合成 AM50-11 样品时调变 CTAB 的用量,所得样品标记为 T-m (m 为 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比).

1.2 样品的表征和吸附性能

使用小角 ($0.5^\circ\sim 6^\circ$) 粉末 X 射线衍射 (XRD) 分析样品的介观有序性,实验在瑞士 ARL XTRA 型 X 射线衍射仪上进行^[6]. N_2 吸附-脱附实验在 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪上进行,样品预先在

573 K 下抽真空活化 4 h,再进行实验.用 BET 法计算样品比表面积,分别用 *t*-plot 方法和 BJH 法计算微孔体积和孔径分布.样品的扫描电镜 (SEM)、高分辨透射电镜 (TEM)、 ^{29}Si MAS NMR 测试和吡咯烷亚硝酸胺 (NPYR) 气相吸附测定参见文献[5,6,10].

2 结果与讨论

2.1 pH 的调变

一般以阳离子表面活性剂为模板的合成体系(如 MCM-41)中,至少存在三类带电荷的物种:硅物种 (I^- 或 I^+)、阳离子模板剂 (S^+) 和补偿离子 (X^-).这三种物种之间的相互作用往往取决于硅水解缩合所形成的低聚物,因为自组装界面上的电荷密度是由硅的聚合度决定的.在强相互作用下,硅酸盐阳离子会交换到胶束界面上,当阳离子浓度增加到一定程度后就会发生硅物种的缩合.对于硅物种本身而言,硅的水解缩合是一个酸度控制 (pH-dependent) 过程^[11].当 pH 值低于硅的等电点时 (isoelectric point, $\text{pH} = 2$),硅物种的缩合受酸催化,且随着 pH 的减小而不断加快.当 $\text{pH} > 2$ 且不断增加的情况下,硅的缩合速度会一直增加,直到 $\text{pH} = 8$ 后减小.如图 1(a) 所示,当合成体系 $\text{pH} = 11$ 时,溶液中的硅物种带有较多的负电荷,使得它们之间的缩合速度变慢,从而有利于在表面活性剂胶束表面沉积和组装,得到有序性很好的介孔材料 AM50-11.样品 AM50-11 的小角 XRD 谱呈现出 (100), (110) 和 (200) 晶面的特征衍射峰,说明样品具有六方对称性 (空间点群 p6mm) 的 MCM-41 结构.另外,衍射峰强度高且较窄,表明该样品具有很好的长程有序性.当合成体系 pH 值降到 9 或 8 时,得到的样品仍具有六方对称性,只是 (100) 衍射峰的半峰宽增加,而且向小角度偏移,这说明与样品 AM50-11 相比,样品 AM50-9 和 AM50-8 的晶胞参数增大.

图 2 为不同样品的 TEM 照片.由图可见,样品 AM50-11 孔道的连续性很好,几乎没有缺陷空位,而 AM50-9 样品中却含有较多的缺陷空位 (即箭头所指的白色区域).

进一步通过 ^{29}Si NMR 实验表征样品中 Si-OH 的相对含量,结果见图 3,可以看出,所有样品都于 -108, -100 和 -90 处呈现 3 个信号峰,分别归属于 $\text{Si}(4\text{Si}) (\text{Q}_4)$, $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH} (\text{Q}_3)$ 和 $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH}) (\text{Q}_2)$ ^[12].

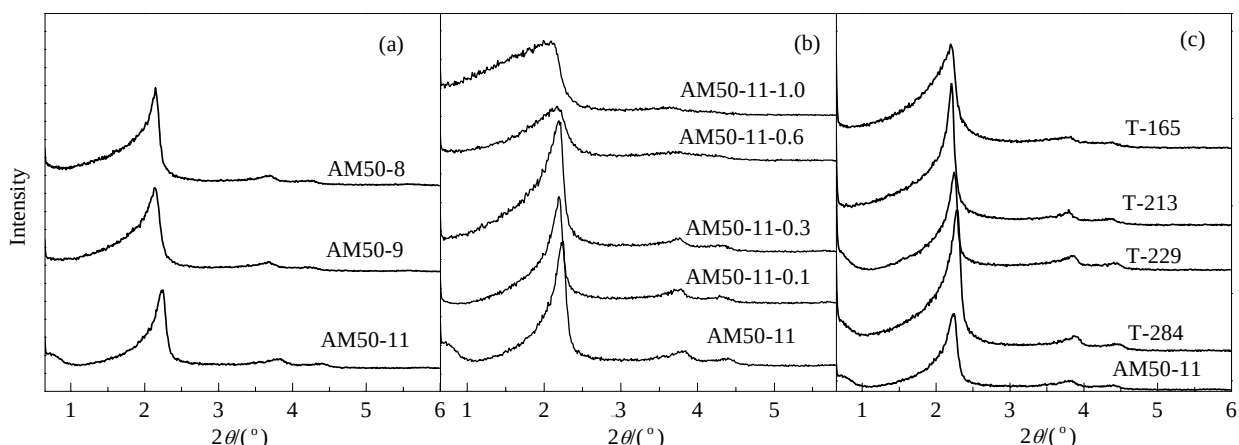


图 1 不同 MCM-41 介孔分子筛样品的小角 XRD 谱

Fig. 1. Low-angle XRD patterns of different MCM-41 samples. AM x - y samples are MCM-41 synthesized using AlCl_3 solution instead of HCl to adjust the pH value, where x and y represent the Si/Al molar ratio and pH of the reaction system, respectively. AM50-11- z samples are AM50-11 synthesized by adding NaCl, where z is the NaCl/SiO $_2$ molar ratio. T- m samples are AM50-11 synthesized with different concentration of CTAB solution, where m is the H $_2$ O/CTAB molar ratio.

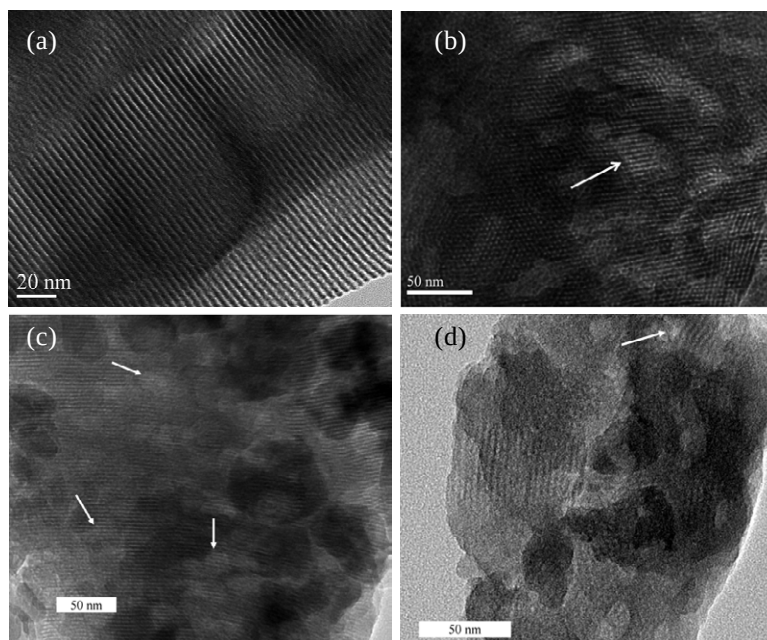


图 2 不同样品的高分辨 TEM 照片

Fig. 2. HRTEM images of AM50-11 (a), AM50-9 (b), AM50-11-0.3 (c), and T-165 (d).

样品 AM50-11 和 AM50-9 中 Q_3/Q_4 分别为 0.17 和 0.32, 这说明随着合成体系 pH 值降低, 所得样品中 Si-OH 的含量逐渐增加, 即缺陷位增加, 这与 TEM 结果一致. pH = 9 时硅物种的缩合速度较快, 形成较大的交联簇状聚合物, 而这样的硅物种在模板剂表面的沉积与组装倾向于形成较厚的孔壁, 同时介孔孔壁中会形成一些缩合不完全的缺陷位^[13].

2.2 盐效应

在合成体系中加入无机盐, 能够增加溶液的离

子强度, 增强硅物种和表面活性剂的静电作用, 从而增加介孔的壁厚, 改变孔壁的缩合程度^[14]. 加入少量 NaCl 时, 所得样品的 XRD 谱仍呈现出六方对称性的特征衍射峰 (见图 1(b)), 但 (100) 衍射峰的位置随 NaCl 量的增加而逐渐向小角偏移. 计算表明, 当 NaCl/SiO $_2$ 摩尔比由零增加到 0.3 时, 对应样品晶胞参数由 4.5 nm 增加到 4.7 nm. 继续增加 NaCl/SiO $_2$ 摩尔比到 0.6 或 1.0 时, 发现样品的 (100) 衍射峰变宽、变弱, (110) 和 (200) 晶面的特征衍射峰变得几乎看不

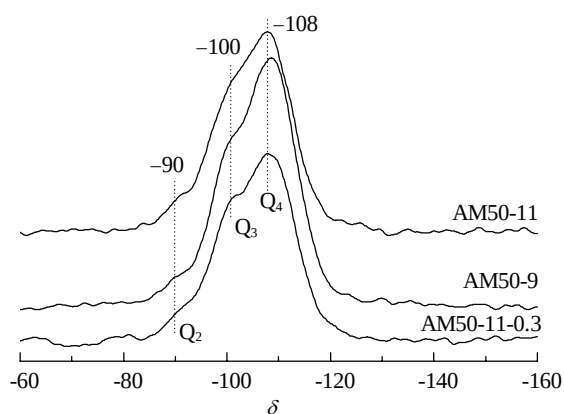


图3 样品的 ^{29}Si NMR 谱

Fig. 3. ^{29}Si NMR spectra of AM50-11, AM50-9, and AM50-11-0.3.

见(见图1(b)). TEM结果(图2(c))表明,加入无机盐制得的介孔材料AM50-11-0.3中含有明显的缺陷位.

由于在TEM制样过程中很难得到单层分散的样品,因此,TEM照片中可能会出现多层相叠加的区域. ^{29}Si NMR结果进一步证明缺陷位的存在(见图3),与AM50-11相比,样品AM50-11-0.3的 Q_3/Q_4 从0.17增加到0.41,这说明加入无机盐后所得样品中Si-OH数目逐渐增加,即缺陷位增多.当加到含有表面活性剂的球状胶束体系中,盐浓度较小时,阴离子的屏蔽作用能够降低表面活性剂头基之间的相互排斥,导致球状胶束转变为一维棒状胶束.继续增加盐的添加量促使表面活性剂胶束变为相互交联的有分枝的胶束,最终得到多重交联的网状胶束^[15]. NaCl加入量的改变使得样品结构从规整的六方排列转向类似KIT-1的结构;由于较多无机盐的引入会影响硅物种与表面活性剂头基的相互作用,从而影响硅物种的沉积及介孔的组装^[16],导致样品中形成大量的缺陷位.虽然KIT-1型分子筛的介孔孔道排列有

序性较低,但它的一维孔道彼此交叉形成的三维通道有利于物质的传输,大量的缺陷空位也有利于增加气流中的靶标分子在介孔材料孔壁上的粘附几率,从而提高材料的吸附效率.

2.3 表面活性剂浓度的影响

通过调变体系中水含量可以改变模板剂胶束的组装形式,最终影响所得介孔材料的形貌及孔壁性质^[17].当 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比从360降到165时,都能得到较好的六方排列的介孔结构(见图1(c)),只是T-213和T-165样品的(100)衍射峰向低角度偏移.

SEM结果表明(见图4),采用常规的模板剂浓度($\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB} = 360$)时所得AM50-11样品为不规则的块状物,而在较高的模板剂浓度($\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB} = 165$)下所得到的T-165样品则出现了网状形貌,而且含有较多的管状结构(见图4(a)).

N_2 吸附-脱附等温线能够很好地反映样品的孔结构特征.如图5所示,AM50-11样品具有IV型等温线,在 $p/p_0 = 0.3$ 时有一明显的吸附台阶,归因于介孔的毛细凝聚现象,在 $p/p_0 = 0.5 \sim 1.0$ 时,出现了一个特殊的很大的滞后环,这是由于铝物种的引入促进了一些缺陷位的形成^[18].AM50-9样品吸附-脱附等温线形状与AM50-11样品的相似,只是样品比表面积和孔体积有所下降(见表1).加入一定量NaCl后,所得样品的吸附台阶向相对压力较高处偏移,相应样品的最可几孔径也增加到2.9 nm(见图5).由于盐效应的作用,介孔材料从规整的六方排列结构转变为类似KIT-1的结构^[15](见图1(b)).AM50-11-0.3样品的比表面积和孔体积都有所下降(见表1).T-165样品在 $p/p_0 = 0.8$ 时又出现一个吸附突越,相应地在孔径分布曲线上出现了峰值在25 nm处的较大介孔.

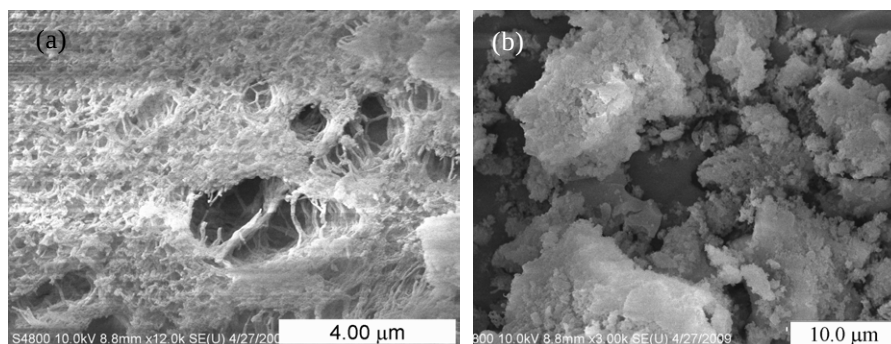


图4 不同模板剂浓度下所得样品的SEM照片

Fig. 4. SEM images of T-165 (a) and AM50-11 (b).

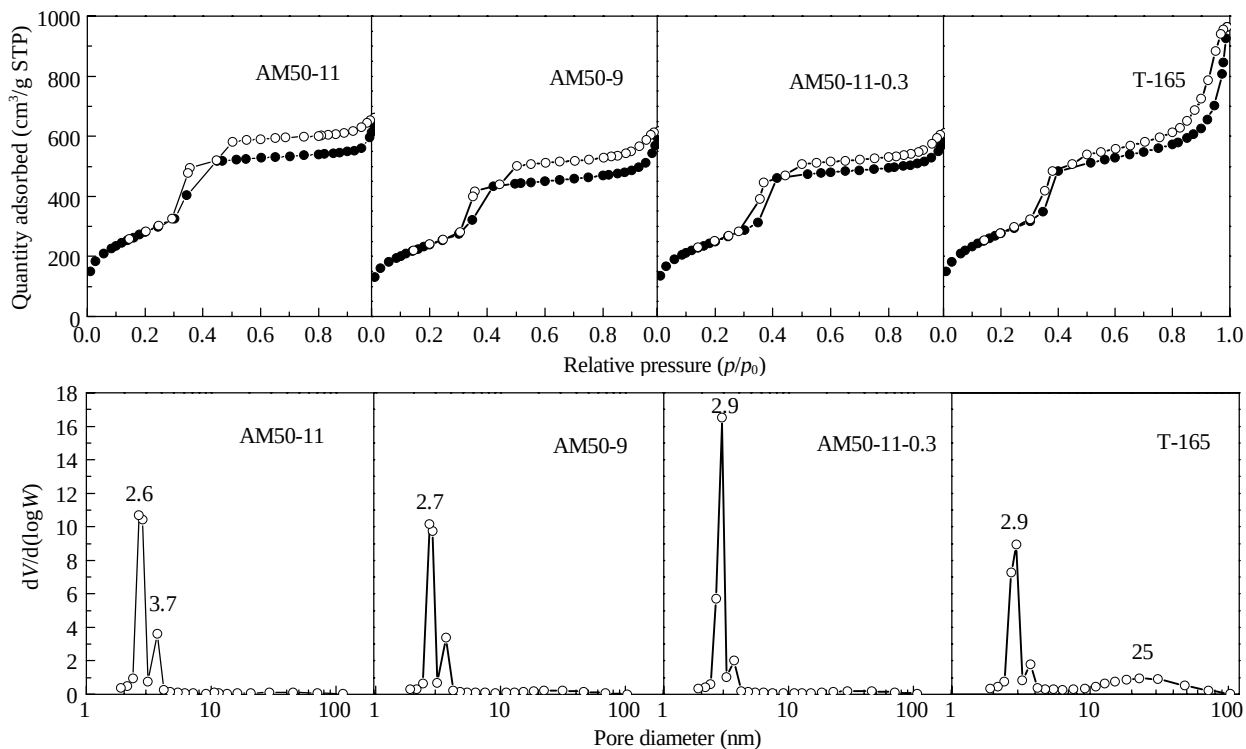


图 5 不同样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔分布曲线

Fig. 5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore distribution curves of different samples.

表 1 不同样品的结构性质和吸附性能

Table 1 Textural properties and adsorption capability of different samples

Sample	a_0/nm	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$A_{\text{micro}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	Adsorbed NPYR ^a (mmol/g)
AM50-11	4.51	1022	0	0.92	0	0.31
AM50-9	4.77	868	41	0.84	0.008	0.30
AM50-11-0.3	4.72	909	38	0.85	0.006	0.42
T-165	4.70	1004	46	1.25	0.008	0.60

^aThe total amount of *N*-nitrosopyrrolidine (NPYR) passed on sample was 1.30 mmol/g.

当体系中表面活性剂浓度在特定范围内时可能形成六方和层状相共存的有机-无机液晶膜,膜与膜之间填充有水层,并通过静电以及熵波动的排斥力维持平衡^[18].当膜与膜之间填充有足够多的水时,液晶膜变软容易发生卷曲;随着硅物种水解缩合的进行,夹层中的水会被排挤出来而留下一些空隙,致使最终材料中含有较多的结构缺陷位^[18],TEM 结果也证实了这一点(见图 2(d)).因此在 N₂ 吸附-脱附实验中,样品在 $p/p_0=0.5\sim1.0$ 之间呈现出尺寸较大的滞后环.由表 1 可见,无论是降低 pH 值还是加入 NaCl,所得样品的比表面积和孔体积都有所下降,同时产生少量微孔;而在较高表面活性剂浓度下合成的 T-165 样品却具有较大比表面积,孔体积比 AM50-11 增加了 36%.

2.4 样品的吸附性能

图 6 是 453 K 时样品吸附气相中挥发性环境致癌物吡咯烷亚硝胺 NPYR 的性能.在相对较高的温度下,NPYR 分子在多孔材料上的吸附量足以反映该材料的选择性吸附能力.由图可见,由于缺少阳离子^[4],单纯 MCM-41 捕获亚硝胺分子的能力很弱. NPYR 累计进样量为 1.0 mmol/g 时,它只能吸附 4%.介孔材料中引入铝物种能够显著提高其吸附性能,含有 0.5 mmol/g Al 的 AM50-11 样品,在相同条件下能够捕获 30% 的 NPYR,因为阳离子提供静电场来吸引亚硝胺分子中具有负电荷的 N-NO 基团,可以提高捕获挥发性亚硝胺的效率^[7].通过调变合成条件(如调节 pH 或加入少量盐)所得样品含铝量与 AM50-11 相同,但吸附能力却都明显提高,例如

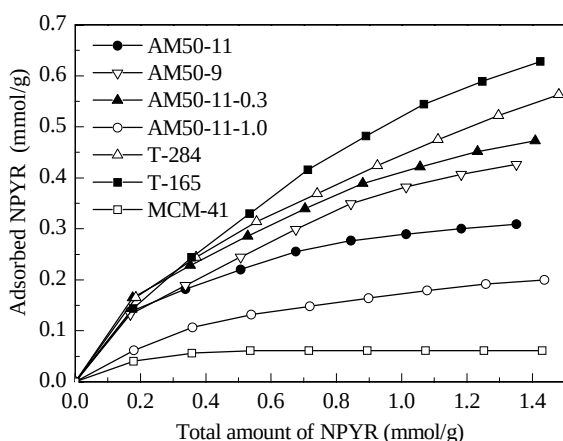


图 6 453 K 下 NPYR 在不同介孔材料上的瞬时吸附

Fig. 6. Adsorption of NPYR by various porous samples at 453 K.

T-165 样品对 NPYR 的吸附量就提高了一倍,这归因于样品中缺陷位的形成. 这些缺陷不仅增强了孔道之间的连通性,而且改变了孔壁表面曲率. 当 NPYR 分子经过这些三维结构的吸附剂表面时,它们与吸附材料在有利于吸附方位上的碰撞次数增加,更易于被位于缺陷中的吸附位吸附捕获. 这些缺陷和/或孔壁上的微孔在低浓度吸附质的扩散控制中起着重要的作用^[19]. 通常那些富含微孔或者小介孔的分级结构材料擅长吸附挥发性亚硝胺,具有三维结构的材料也比一维孔道材料拥有更强的吸附能力,就是由于这些结构提高了毒物分子与吸附位碰撞、接触和被捕获的几率^[20]. 此外,通过调变合成体系 pH 值以及加入盐,可以调控硅物种的缩合和无机-有机液晶相的组装,在特定条件下得到较短的纳米棒,再进一步组装成含有较多缺陷位的介孔骨架^[18];这些特殊结构增加了 NPYR 分子与孔道内活性位的接触几率,从而提高了介孔材料对 NPYR 的捕获效率.

由此可见,控制介孔孔道内表面形貌有望提高吸附剂本身的效率,这不仅具有直接的应用前景,而且对于制备高性能吸附材料有指导意义. 孔壁的凹点化增加了靶标分子与吸附剂的碰撞几率,促使吸附发生的同时还降低了冲刷脱附的几率. 实质上,孔壁凹点相当于局部无序的多级结构,还可以通过碱洗、固相反应-碱蚀、酸洗去孔壁内的铝组分等措施而实现. 这将促进在亚纳米范围内对分子筛孔道表面进行凹化造孔,从而推动环境净化高效新材料的设计和研制.

3 结论

在不同条件下均可制得 MCM-41 结构的介孔分子筛,但材料的微观形貌及孔结构差别较大. 合成体系的酸度及表面活性剂浓度的调变、盐的引入导致缩合过程中孔壁缺陷位的形成,使得样品的微孔比例增加,孔壁表面粗糙度发生变化. 气相吸附实验证明了这种特殊孔壁结构确实能够明显提高介孔分子筛样品吸附小分子的性能. 引入铝离子以及构造缺陷位提高了介孔材料吸附挥发性亚硝胺的效率,比常规含铝 MCM-41 介孔材料提高约一倍,比 MCM-41 本身提高 5~7 倍.

参 考 文 献

- 1 Tao Y, Kanoh H, Abrams L, Kaneko K. *Chem Rev*, 2006, **106**: 896
- 2 Liu K S, Alevantis L E, Offermann F J. *Indoor Air*, 2001, **11**: 26
- 3 陈松, 许杰, 阳永荣, 王靖岱, 张晓萍, 张奎喜. 催化学报 (Chen S, Xu J, Yang Y R, Wang J D, Zhang X P, Zhang K X. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 255
- 4 Xu J H, Zhuang T T, Cao Y, Yang J, Wen J J, Wu Z Y, Zhou C F, Huang L, Wang Y, Yue M B, Zhu J H. *Chem Asian J*, 2007, **2**: 996
- 5 Zhou C F, Wang Y M, Cao Y, Zhuang T T, Huang W, Chun Y, Zhu J H. *J Mater Chem*, 2006, **16**: 1520
- 6 Wu Z Y, Wang H J, Zhuang T T, Sun L B, Wang Y M, Zhu J H. *Adv Funct Mater*, 2008, **18**: 82
- 7 Cao Y, Shi L Y, Zhou C F, Yun Z Y, Wang Y, Zhu J H. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 7254
- 8 Bhat Y S, Das J, Rao K V, Halgeri A B. *J Catal*, 1996, **159**: 368
- 9 Reitmeyer S J, Gobin O C, Jentys A, Lercher J A. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 533
- 10 Wei F, Yang J Y, Gao L, Gu F N, Zhu J H. *J Hazard Mater*, 2009, **172**: 1482
- 11 Lin H P, Mou C Y. *Acc Chem Res*, 2002, **35**: 927
- 12 Chen L Y, Horiuchi T, Mori T, Maeda K. *J Phys Chem B*, 1999, **103**: 1216
- 13 Davidson A. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2002, **7**: 92
- 14 Kleitz F, Liu D, Anilkumar G M, Park I S, Solovyov L A, Shmakov A N, Ryoo R. *J Phys Chem B*, 2003, **107**: 14296
- 15 Kim J M, Jun S, Ryoo R. *J Phys Chem B*, 1999, **103**: 6200
- 16 Yang Y X, Qu X P, Chen Y R, Jia X C, Zhang J B, Liu X N. *J Am Ceram Soc*, 2007, **90**: 2050
- 17 Zheng J L, Zhai S R, Zhang Y, Wu D, Sun Y H, Yang Y X, Chen L, Deng F. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 529
- 18 Lin H P, Wong S T, Mou C Y, Tang C Y. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 8967
- 19 Armatas G S, Pomonis P J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, **67**: 167
- 20 Zhu J H, Zhou S L, Xu Y, Cao Y, Wei Y L. *Chem Lett*, 2003, **32**: 338