

疏水型有機無機複合沸石之合成與介孔洞結構性質

杜昆家, 蔡振章*

Department of Applied Chemistry, National University of Kaohsiung, Kaohsiung, 81148, Taiwan

*Email: tctsai@nuk.edu.tw

摘要

由於擁有高水熱穩定性以及對低極性分子有高選擇率的特性，因此疏水型沸石近年來逐漸應用在VOC吸附上。因此本研究提出「疏水型有機無機複合沸石之合成與介孔洞結構性質」，利用有機官能化的疏水性矽源製備沸石MFI並且探討其親疏水性以及介孔性質。

本研究中首先利用市售經dimethyldichlorosilane (DMDCS)處理過的疏水性二氧化矽R972 silica做為矽源合成silicalite-1。為了探討其親疏水性質，吾人利用親水性的矽源fumed silica和TEOS與其比較。首先藉由IR鑑定其矽源上官能基證實其R972 silica上擁有甲基，再透過²⁹Si-NMR、XRD、BET、SEM等鑑定合成完的沸石silicalite-1。實驗結果顯示由親水性矽源或疏水性矽源合成的silicalite-1，兩者的孔洞性質及為相似。但從矽譜得知利用疏水性矽源所合成出來的silicalite-1結構較高交聯度並較少結構缺陷。同時利用動態吸附實驗吸附正己烷異構物發現疏水性矽源合成出的silicalite-1有較高的吸附量和脫附溫度，再利用靜態吸附測試對於低極性和高極性分子的選擇性。結果顯示利用R972 silica所合成出來的silicalite-1對於低極性分子有較高的選擇性，因此較為疏水性。

關鍵字：親疏水性、R972 silica、有機矽烷、silicalite-1

簡介

過去活性碳為VOC (volatile organic compounds)吸附的主要材料，但由於活性碳有可燃性、高沸點溶劑不易吸附、易吸水等缺點，因此疏水型沸石近年來逐漸受到重視^[1]。疏水型沸石因擁有高水熱穩定性以及對低極性分子有高選擇率的特性，因此在VOC的吸附上有極大的潛力。而過去製備疏水型沸石的方式有酸鹼、蒸氣脫鋁^[2]以及在沸石合成液中參雜氟離子^[3]。酸鹼、蒸氣脫鋁是將沸石結構中的鋁原子脫除因此提高矽鋁比而

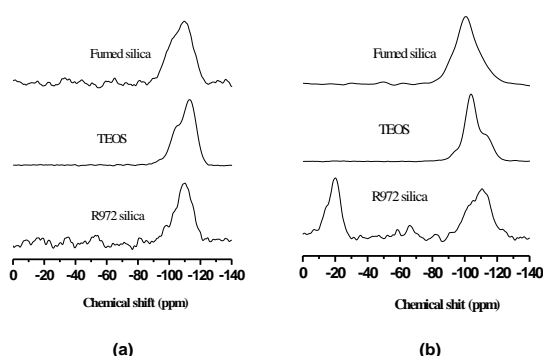
增加疏水性，但缺點是會破壞沸石結構。當沸石前驅液中加入氟離子時，氟離子會取代鋁的配位而穩定沸石結構。氟離子的參雜可以降低沸石前驅液的鹼度，因此可以避免沸石在結晶過程中過度的溶解再結晶，所以可以得到高固體產率以及低結構缺陷。但缺點在於常用氫氟酸作為氟離子的來源，因為氫氟酸有腐蝕性以及對人體和環境有害。

有機無機複合材料屬於Si-C化學，其結構主要利用無機物與有機物透過共價鍵鍵結而成，常見的無機物如：SiO₂，有機物如：奈米碳管、奈米碳纖維等等。此種材料特點在於保留了無機物的熱穩定性以及有機物的官能基特性，因此彌補了原先無機材料或是有機材料的不足。過去有機無機複合材料主要是應用在中孔洞的MCM-41和SBA-15，鮮少用於微孔材料。原因在於微孔材料表面的Si-OH數量相對於中孔材料來得少，且孔徑較小不適合嫁接。因此過去有機官能基應用在微孔材料主要利用有機官能基阻斷沸石結晶成長來製備高表面積沸石，如Serrano等人在沸石前驅液中添加有機官能基矽烷phenylaminopropyltrimethoxysilane (PHAPTMS)阻斷沸石晶粒成長，因此得到奈米晶粒沸石並且由於高介孔表面積使得在聚丙烯裂解反應有高轉化率^[4]。Do等人的沸石結晶環境為油水兩相，在合成過程中添加長碳量有機矽烷，藉此阻礙沸石產生聚集效應，因此製備出20-30 nm大小以及純Q₄結構的沸石^[5]。利用有機官能基使沸石更加疏水化的團隊有Yamamoto和Mintova，Yamamoto團隊利用有機矽烷作為矽源，合成出沸石晶格中含有methylene基，如此一來可降低沸石堵孔的問題並且因為結構中含有疏水官能基methylene基而比一般的沸石來得更為疏水^[6]。Mintova等人利用雙矽源mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS)和膠體矽源進行合成有機官能基沸石，並且製備出來的silicalite-1較一般silicalite-1疏水^[7]。

因此本研究透過較簡易合成的方式合成疏水性沸石，吾人透過利用官能化的固體疏水矽源R972 silica製備silicalite-1並與一般親水性矽源做為比較。

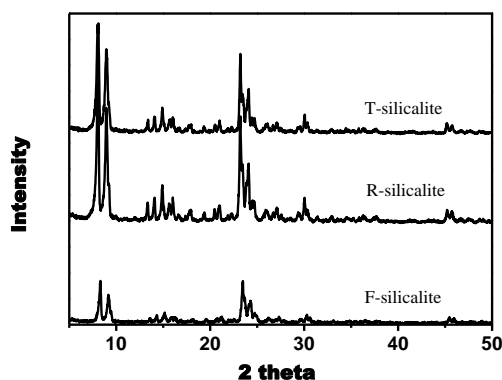
結果與討論

吾人比較三種矽源：親水性矽源 Fumed silica、TEOS 和疏水性矽源 R972 silica 對於 silicalite-1 的親疏水性影響。由圖一(a) ^{29}Si MAS NMR 和表一比較 R972 silica 因為經過 dimethyldichlorosilane 修飾因此有較多的 Q_4 結構。由於 R972 silica 其含碳量為 0.6%，因此 ^{29}Si MAS NMR 並不易觀察到 dimethyldichlorosilane 的特徵峰。在文獻中 dimethyldichlorosilane 的特徵峰於 ^{29}Si CP NMR 的 -20 ppm 位置上⁵²，由圖一(b) ^{29}Si CP NMR 可觀察到 -20 ppm 位置上的特徵峰，因此可證明 R972 silica 的骨架結構上擁有 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OSi})_2$ 結構。



圖一 不同矽源之(a) ^{29}Si MAS NMR；(b) ^{29}Si CP NMR

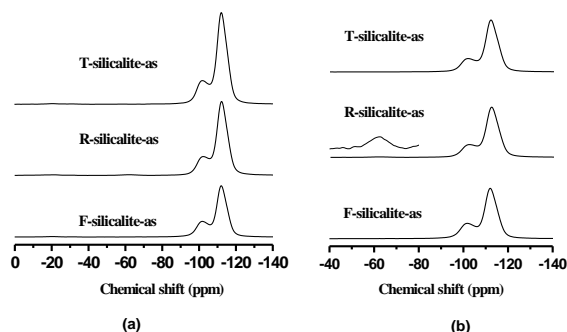
圖二XRD中藉由三種不同的矽源皆可合成出MFI沸石結構並且無雜晶出現。在 $2\theta = 20-30^\circ$ 沒有非晶相的二氧化矽寬峰出現，代表三個silicalite樣品皆為高結晶度。



圖二 不同矽源之 silicalite-1 XRD 圖

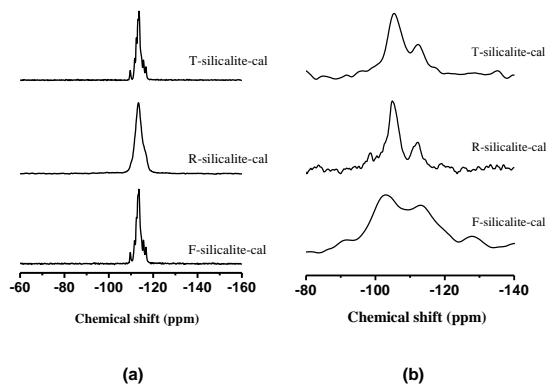
透過圖三(a) ^{29}Si MAS NMR和表二觀察其as-synthesized silicalite-1矽譜結構，在含有有機模板的情況下三種不同矽源的silicalite-1皆含有 $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ， Q_3 和 $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ，

Q_4 結構。矽譜中顯示 Q_3 結構主要座落於-102或-103 ppm的位置上，代表沸石的結晶內部或是表面擁有結構缺陷^[8]。在Davis等人的研究中亦探討MIF結構中含有金屬陽離子對於 Q_3 結構含量的影響，他們發現當沸石結構含有Na離子時會造成沸石結構的 Q_3 含量增加^[8]。圖三(b)透過 ^{29}Si CP NMR中R-silicalite在-60 ppm位置擁有Si-C的T type鍵結。

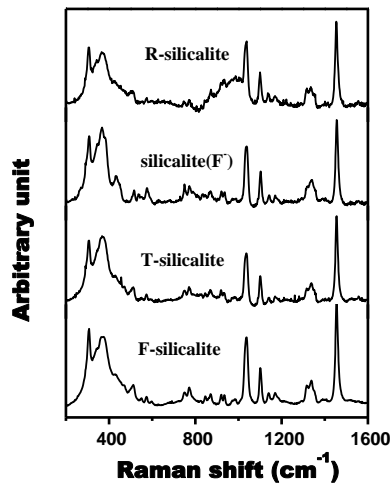


圖三 不同矽源之 as-synthesized silicalite (a) ^{29}Si MAS NMR (b) ^{29}Si CP NMR 圖

由圖四(a) ^{29}Si MAS NMR 透過鍛燒後 silicalite 的矽譜特徵峰主要在-109 至-116 ppm 的 Q_4 結構範圍間。藉由矽源 Fumed silica 和 TEOS 所合成的 silicalite-1，矽譜結構分佈為-109.7、-111.6、-112.4、-113、-113.6、-114.6、-115.7、-116 ppm；而利用 R972 silica 合成的 silicalite-1 透過鍛燒後矽譜分佈主要分佈為-110、-113、-116 ppm。在文獻中，利用 F 做為成礦劑合成的 silicalite-1 結構最為完整，其矽譜結構分佈為 16 根峰，代表在結構中存在著 24 不等價結晶位(crystallographically inequivalent sites)的矽；而利用 OH 做為成礦劑則容易出現不規則結構^[9]。圖四(b) ^{29}Si CP NMR 圖中顯示三種 silicalite-1 經過鍛燒後在-102 ppm 位置上有訊號，代表結構中仍存在著少量結構缺陷的 Q_3 結構。由圖五拉曼光譜圖觀察各 silicalite-1 的振動模式，首先 TPA^+ 的振動範圍主要在 1034、1106、1319-1343、1446-1462 cm^{-1} 。1034 cm^{-1} 為 TPA 陽離子上 C-C 伸縮振動模式；1106 cm^{-1} 為 TPA 陽離子上 C-C 扭曲振動模式；1319-1343 cm^{-1} 為 TPA 陽離子上 C-C 搖擺振動模式；而 1446-1462 cm^{-1} 為 TPA 陽離子產生形變的特徵峰。文獻指出當 1319-1343 cm^{-1} 的峰型改變時代表 TPA 陽離子不再維持理想的 S_4 Symmetry 結構，相對地因為滯留於 MFI 的孔道內而產生形變扭曲^[10]。

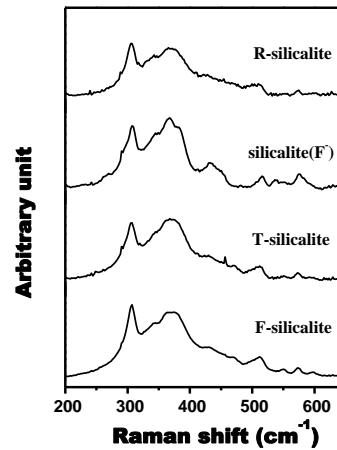


圖四 不同矽源合成之 silicalite-1(去模板) (a) ^{29}Si MAS NMR (b) ^{29}Si CP NMR 圖



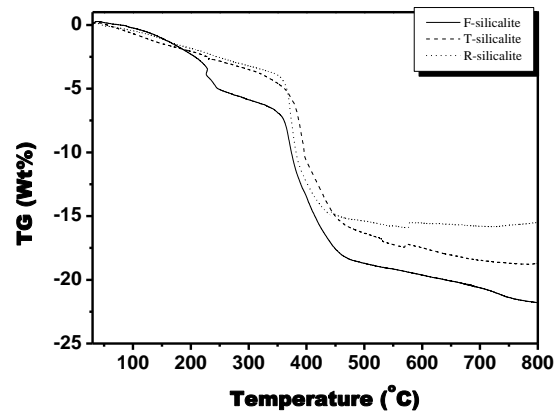
圖五 不同 silicaite-1 拉曼光譜圖

圖六為各個silicalite-1的Si-O拉曼振動光譜圖，其中300-600 cm^{-1} 區間為沸石結構中的Si-O圓環振動，不同的區段對應的是 SiO_4 四面體組成的環數，而峰寬則與結構的不規則度有關。在光譜中300-400 cm^{-1} 屬於五圓環、400-450 cm^{-1} 屬於六圓環、450-550 cm^{-1} 屬於四圓環，最後600 cm^{-1} 附近為三圓環結構^[10]。圖中可顯示所有樣品在305 cm^{-1} 和375 cm^{-1} 皆有訊號，這兩根訊號為MFI的主要特徵峰。在512 cm^{-1} 的位置上的小峰為MFI四圓環結構，有趣地是silicalite(F)其六圓環結構訊號峰強度與R-silicalite、T-silicalite和F-silicalite相比之下強了許多。

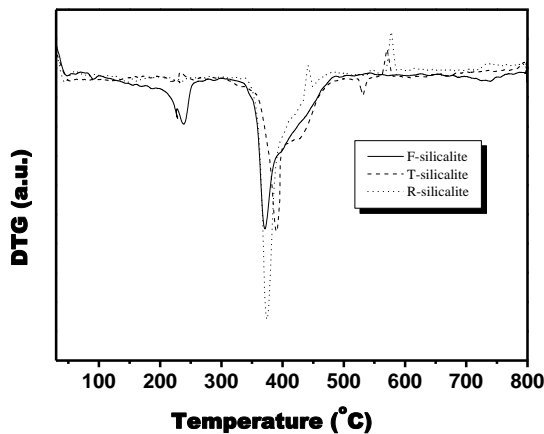


圖六 不同 silicaite-1 拉曼光譜圖

透過圖七和圖八各樣品的熱重分析(TGA/DTG)，F-silicalite、T-silicalite和R-silicalite的總損失重分別為21.7、18.8和15.4%。在250°C以前的損失重主要來自水的脫附，而F-silicalite、R-silicalite和T-silicalite的TPA⁺分解溫度分別為369、373和390°C。

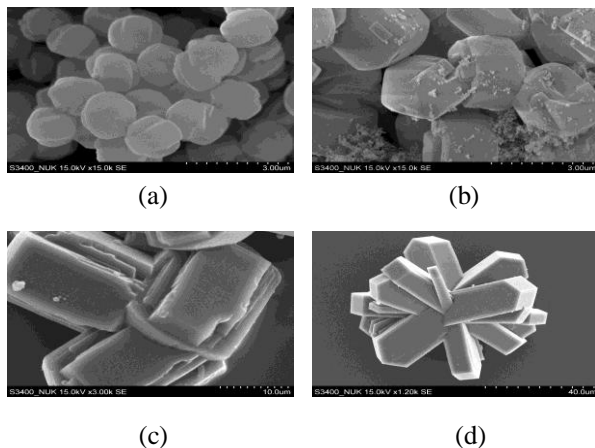


圖七 不同矽源製備的 silicalite-1 TGA 圖



圖八不同矽源製備的 silicalite-1 DTGA 圖

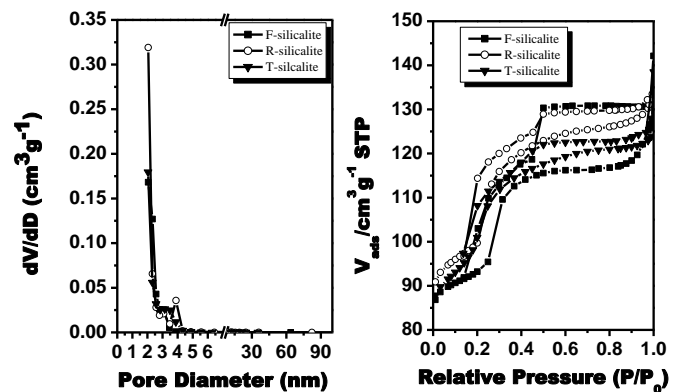
由圖九 SEM 圖觀察藉由不同矽源對於 silicalite-1 結晶形貌的影響，圖九(a) F-silicalite 形貌較趨近於球形，顆粒大小為 1.5 μm ；圖九(b) R-silicalite 形貌為六角形，顆粒大小為 2.7 μm ；圖九(c) T-silicalite 形貌亦為六角形，顆粒大小為 10 μm ；圖九(d) silicalite(F)形貌六角柱相互交錯樣；晶粒大小為 40 μm 。



圖九 各silicalite-1的SEM圖(a) F-silicalite; (b) R-silicalite; (c) T-silicalite; (d) silicalite(F)

透過圖十氮氣吸脫附觀看 silicalite-1 物理孔洞性質，三種矽源所合成的 silicalite-1 吸附類型皆為 Type IV 而遲滯曲線為 H_4 。由於所合成的 silicalite-1 皆存有介孔洞，因此在 $0.4 < P/P_0 < 0.9$ 擁有毛細冷凝的現象。由孔徑分佈圖可以觀察到 R-silicalite、F-silicalite 和 T-silicalite 孔徑大小皆分佈在 2 nm 左右。藉由表一靜態吸附測試各樣品的親疏水性，由於 TEOS 和 Fumed silica 的總孔體積比 R972 silica 來的大，因此有較大的 hexane 和 water 吸附量。但因 R972 silica 為 dimethyldichlorosilane 修飾過的疏水性

矽源因此較其他兩者矽源來說較有非極性分子選擇性以及疏水性。silicalite 各樣品中由於 silicalite(F) 藉由氟離子做為成礦劑因此幾乎沒有結晶缺陷，並且由 SEM 圖九(d) 中得知其顆粒大小為 40 μm ，所以其擁有高疏水特性。



圖十 各樣品之氮氣吸脫附圖

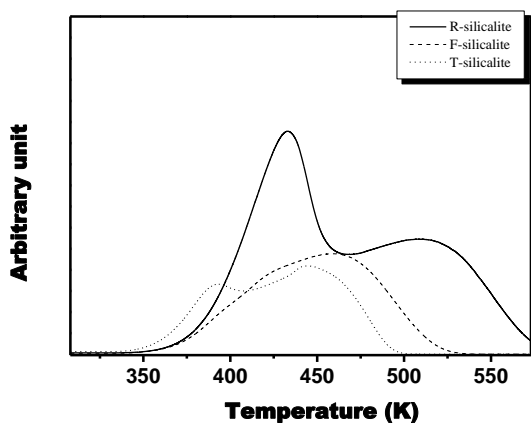
表一 各樣品靜態吸附以及物理孔徑性質

	S_{BET} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{tot} (cm^3/g)	D_{mp} (nm)	靜態吸附 (wt%)		Hexane/water
							hexane	water	
R972 silica	135.1	-	135.1	0.22	0.22	8.3	6.1	1.6	3.8
Fumed silica	436.7	-	436.7	0.81	0.81	6.7	6.6	7.2	0.92
TEOS	352.5	-	352.5	0.48	0.48	4.5	8.7	9.7	0.90
Silicalite(F)							10.9	N.D.	-
F-silicalite	311.6	245.0	66.6	0.08	0.20	2.9	10.8	2.1	5.1
R-silicalite	334.8	144.1	190.7	0.12	0.20	2.4	15.1	0.7	21.6
T-silicalite	341.6	137.6	204.0	0.12	0.19	2.5	8.1	4.0	2.0
Silicalite-1	355.2	133.1	222.1	0.14	0.20	3.2	9.2	2.7	3.4

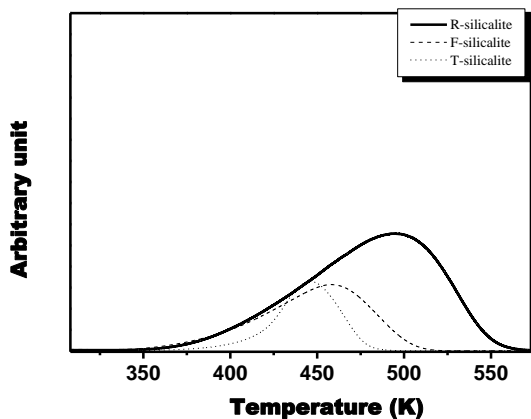
藉由圖十一 hexane 異構物吸附實驗探討各樣品之吸附量和脫附溫度，R-silicalite 對於 hexane 和 3-methylpentane 有最高吸附量，並且脫附溫度皆比其他兩者矽源合成的 silicalite 來的高。

參考文獻

- [1] S. W. Blocki, "Hydrophobic Zeolite Adsorbent: A Proven Advancement in Solvent Separation Technology", *Enviro. Prog.*, **12**, 226-230, 1993.
- [2] N. Y. Chen, "Hydrophobic Properties of Zeolites", *J. Phys. Chem.*, **80**, 60-64, 1976.
- [3] J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp, "Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta", *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 1-8, 1998.
- [4] D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, A. Peral, "Hierarchical Zeolites with Enhanced Textural and Catalytic Properties Synthesized from Organofunctionalized Seeds", *Chem. Mater.*, **18**, 2462-2464, 2006.
- [5] G. T. Vuong, T. O. Do, "A New Route for the Synthesis of Uniform Nanozeolites with Hydrophobic External Surface in Organic Solvent Medium", *J. AM. CHEM. SOC.* **129**, 3810-3811, 2007.
- [6] K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, Y. Tatsumi, "Organic-Inorganic Hybrid Zeolites Containing Organic Frameworks" *Science*, **300**, 470-472, 2003.
- [7] K. L. Wong, M. E. Roz, L. Tosheva, J. M. Goupil, S. Mintova, "MFI-type materials prepared by co-condensation synthesis approach", *Catal. Today*, **204**, 66-72, 2013.
- [8] S. L. Burkett, M. E. Davis, "Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5: An Investigation by Intermolecular ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR", *J. Phys. Chem.*, **99**, 12588-12596, 1995.
- [9] H. Koller, R. F. Lobo, S. L. Burkett, M. E. Davis, "SiO $^-\cdots$ HOSi Hydrogen Bonds in As-Synthesized High-Silica Zeolites", *J. Phys. Chem.* **99**, 12588-12596, 2005.
- [10] M. Trzpit, M. Souillard, J. Patarin, N. Desbiers, F. Cailliez, A. Boutin, I. Demachy, A. H. Fuchs, "The Effect of Local Defects on Water Adsorption in Silicalite-1 Zeolite: A Joint Experimental and Molecular Simulation Study", *Langmuir* **23**, 10131-10139, 2007.



(a)



(b)

圖十一 n-hexane異構物動態吸附圖(a) hexane吸附;
(b) 3-methylpentane吸附

結論

透過有機矽烷修飾過的二氧化矽以及結晶化的 silicalite-1 顯示對於低極性分子有較高的選擇性吸附，並且在 hexane 異構物動態吸附上有高脫附溫度。因此有機矽烷修飾過的二氧化矽轉晶為 silicalite-1，提供較簡易的合成方式並且提供高疏水性的性質。

Acknowledgments

The authors thank Prof. Shang-Bin Liu (Chemistry Dept., Sinica, Taiwan) for his kind helps in ^{29}Si NMR measurements