

硅基微/介孔材料吸附二硫化碳(CS_2)的性能*

谢遵园^{1,2} 谢 倩³ 李军平¹ 王 峰¹ 彭伟才¹
赵 宁¹ 肖福魁¹ 魏 伟^{1**} 孙予罕¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室,太原,030001;
2. 中国科学院研究生院,北京,100049; 3. 聊城大学材料科学与工程学院,聊城,252059)

摘 要 以聚甲基含氢硅氧烷(PMHS)和正硅酸乙酯(TEOS)为原料,在不同的 PMHS:TEOS 质量比条件下合成了一系列具有微/介孔硅基材料。 N_2 吸/脱附表征显示该材料具有微/介孔双孔分布的结构特征和较高的比表面积,并且随着 PMHS:TEOS 质量比的变化而变化。其中,当 PMHS:TEOS 质量比为 1:3 时硅基微/介孔材料具有最大的比表面积,达到 $783 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。XRD 表征结果显示,该材料是无定形材料。材料对二硫化碳(CS_2)的吸附性能的研究结果表明,PMHS:TEOS 质量比为 1:3 合成的硅基微/介孔材料对 CS_2 的吸附量最大,静态吸附量达到 $762.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,动态吸附穿透时间达到 35 min。再生实验表明材料再生性良好,可重复使用。

关键词 微/介孔硅基材料,双孔分布,吸附,二硫化碳。

二硫化碳(Carbon Disulfide- CS_2)是一种有毒恶臭易挥发的有机溶剂。 CS_2 的大量使用,引起了严重的环境污染,因此 CS_2 的处理也引起了广泛的重视。 CS_2 的处理方法主要有冷凝法、吸收法、吸附法、湿式氧化、催化氧化、生物降解法,其中,吸附法因其操作性和有效性而受到广泛的关注。吸附法处理有机废气污染物的关键是吸附材料,有报道的 CS_2 吸附材料主要有炭基材料、沸石和树脂材料^[1-3]。从现有的研究看,炭基的吸附材料较为成熟,但受水的影响较大,当相对湿度大于 50% 时,吸附量会急剧下降^[4]。沸石扩散限制效应明显,吸/脱附速率慢,对浓度较高的 VOCs 吸附效果差^[5]。树脂材料以大孔为主,吸附能力较弱^[6]。

MCM-41 等介孔材料在吸附、分离和催化方面已有大量报道^[7-12]。Max 等^[4]对比了介孔材料 MCM-41 与疏水沸石、活性炭材料对 VOCs 的吸/脱附行为,结果发现介孔材料比沸石在吸附高浓度、高湿度的 VOCs 方面具有明显优势。Serrano 等^[13]研究结果进一步表明介孔材料在高湿度情况下去除 VOCs 的优势。最近,韩国学者 Moon 等^[14-15]考察了 VOCs 在介孔材料上的动力学行为。目前以硅基材料为吸附剂吸附 CS_2 的研究较少。本课题组 Yang 等以聚甲基含氢硅氧烷(PMHS)和正硅酸乙酯(TEOS)为原料合成了一种新型的硅基微/介孔材料,该材料具有比表面大、双孔分布的特点,并具有很高的疏水性能且合成方法简单,成本低廉^[16],但是目前对于该材料的应用研究还未深入,只有常文明等^[17]研究该材料对典型 VOCs 的吸附能力的文献见诸报道。

本文工作针对硅基微/介孔材料的高比表面和孔容,以及其作为吸附材料的巨大应用前景,针对 CS_2 的污染治理,合成了一系列的硅基微/介孔材料,并对其吸附 CS_2 的性能与其它吸附材料进行了对比。

1 实验部分

1.1 材料的合成^[16]

分别将 60g、40g、30g 和 20g PMHS 缓慢滴加到 500ml 乙醇中,加入少量的 NaOH,搅拌 24h;再分别加入适量的去离子水,继续搅拌 1h 后再分别缓慢滴加 60g、80g、90g 和 120g 的 TEOS,继续搅拌,待烧杯内溶液出现乳白色后静置;将静置得到的凝胶在 80℃ 条件下干燥 24h,得到白色或透明状的固体,再用

2009 年 11 月 18 日收稿。

* 国家青年自然科学基金(20803089)资助项目;太原市科技项目创业创新专项(09122060)。

** 通讯联系人, Tel: 0351-4041153; E-mail: weiwei@sxicc.ac.cn

去离子水洗涤 3 次, 80°C 干燥 24 h 后备用. 根据 PMHS 与 TEOS 的质量比分别为 1:1、1:2、1:3、1:6, 将制得的样品命名为 M1、M2、M3 和 M6.

1.2 材料的表征

样品的吸附、脱附等温线由 Tristar 3000 型自动吸附仪测得, 氮气为吸附质, 吸附温度为 -196°C , 测定前样品先在 150°C 下至少脱附 10 h. 用 DFT 方法计算孔径分布, 微孔孔容由 t-Plot 法计算, 介孔孔容为相对压力 $P/P_0 = 0.99$ 时的总孔容与微孔孔容之差.

X 射线衍射(XRD) 测试在日本理学 Rigaku Dmax- τ A 型 X 射线衍射仪上进行. 使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\text{nm}$), 金属 Ni 滤波, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 闪烁计数器记录强度. 扫描速率 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 $10^\circ\text{--}90^\circ$.

1.3 吸附性能评价

等温吸附曲线 将材料置于真空系统的石英弹簧的吊篮中, 在 200°C 的条件下抽真空处理 3 h, 冷却后在 20°C 恒温条件下通入 CS_2 气体, 吸附 30min 后由弹簧伸长量换算出, 得到压力与吸附量的静态吸附曲线^[3, 18].

动态吸附穿透曲线 以 N_2 为载气, 鼓泡法带出 CS_2 , 再与另外一路 N_2 混合均匀, 配成浓度为 $11.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的吸附气. 在流速为 $0.5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度 30°C 的吸附条件下, 装填材料 10g 到固定床进行吸附. GCTCD 检测器在线检测 CS_2 流出浓度随吸附时间的变化情况, 得到穿透曲线.

材料的再生实验 静态吸附饱和后, 抽真空处理 1h, 然后再在 200°C 下抽真空处理 3 h, 通入 CS_2 气体, 测得饱和和吸附量.

2 结果与讨论

2.1 不同硅基材料的 N_2 吸脱附曲线

图 1a 是三种微/介孔硅基材料 M1、M2、M3 和 MCM-41、SBA-15 的 N_2 吸/脱附曲线, 所有曲线都是 IV 型曲线. M3 和 SBA-15 的曲线有明显的回滞环, 表明 M3 和 SBA-15 相似, 具有明显的介孔结构. M3 出现回滞环的位置为 P/P_0 为 0.4—0.8 的区域, 而 SBA-15 的回滞环则出现 P/P_0 为 0.6—0.9 的区域, 这是 M3 的平均孔径远小于 SBA-15 的平均孔径的原因. M1、M2 的吸脱附曲线和 MCM-41 的相似, 介孔特征不如 M3 明显.

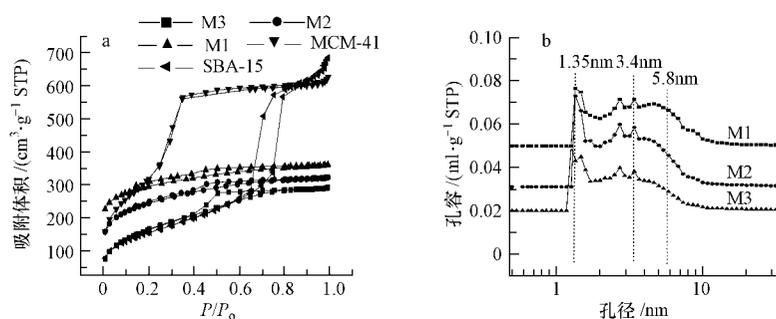


图 1 硅基微/介孔材料和 MCM-41、SBA-15 的 N_2 吸脱附曲线及 DFT 孔径分布

Fig. 1 N_2 adsorption/desorption isotherms and DFT pore distribution

由图 1b DFT 计算后的孔径分布可知三种样品均含有微孔和介孔的双孔分布结构, 详细的结构信息见表 1. 由表 1 可见样品随着 TEOS 量的增加, 微/介孔材料的平均孔径逐渐变大, 孔的分布向介孔方向移动, 当 PMHS:TEOS 为 1:3 时介孔特征已经非常明显. 两种孔吸附量的变化显示随着 TEOS 量的增加微孔比例逐渐变小, 介孔的比例逐渐增大, 当 PMHS:TEOS 为 1:6 时, 微孔极少, 孔径以大于 15nm 的介孔为主. 当 PMHS:TEOS 为 1:3 时微/介孔的比表面最大, 达到 $783\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 这与文献报道^[16-17] 稍有不同.

表 1 比表面和孔径大小

Table 1 The surface area and pore parameters

样品	BET 比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	BJH 孔径 /nm	DFT 孔径 /nm	总孔容 $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	微孔孔容 $/(cm^3 \cdot g^{-1})$
M1	503	2.68	~1.4, ~3.4	0.36	
M2	705	2.82	~1.4, ~3.4	0.89	0.04
M3	783	4.00	~1.5, ~5.5	0.93	0.11
M6	475	13.44	~1.8, >15	0.45	
MCM-41	1166	3.33	0.96	0.63	0.51
SBA-15	779			0.66	

图 2 是不同 PMHS/TEOS 质量比下制备得到的硅基微/介孔材料的 XRD 谱图. 谱图显示所有的微孔/介孔硅基有机-无机杂化体为无定型材料. Yang 等^[16]也曾报道指出该材料的介孔孔道的规整度相对较差,在小角区域样品仅仅具有(100)衍射峰,而且峰形呈宽包状. 这种特殊结构的 XRD 谱图 Pinnavaia 等^[19]和 Wei 等^[20-21]都曾作过报道. 之所以出现这种结果,可能的原因有以下两点: (1) 样品中介孔相与局部层状微孔结构的共同存在导致材料的孔道特征无序化; (2) 该微/介孔材料是有机-无机杂化的多孔材料,大量甲基的引入会破坏材料的规整性.

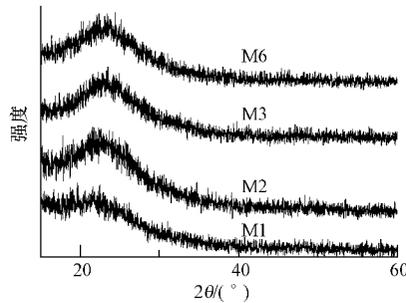


图 2 硅基微/介孔材料的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD diffraction patterns of SiO₂-based micro/mesoporous materials

2.2 静态吸附性能对比

静态吸附性能的对比如图 3. 硅基材料的饱和吸附量在 20℃ 条件下测得,并与 MCM-41、SBA-15 及传统吸附材料沸石和活性炭的吸附性能做了对比(图 3a). 结果显示, M3 的饱和吸附量最大,达到 762.76 mg·g⁻¹. 四种微/介孔材料中,比表面积 M3 > M2 > M1 > M6,因此,饱和吸附量 M3 最大, M2 次之. 表 1 数据显示比表面积 MCM-41 远大于 M3 和 M2, SBA-15 的比表面积 779 m²·g⁻¹与 M3 相当,但是 M3、M2 的吸附量却大于 MCM-41 和 SBA-15,并且大于传统的吸附材料沸石和活性炭的饱和吸附量(图 3b). 这是由于 M3 总孔容较大的原因. 由表征可知, M3 与 M2 比表面积和孔容相近,但 M3 吸附量明显高于 M2 的 608.8 mg·g⁻¹. 这是由于 M3 的微孔容积明显大于 M2 的微孔容积, M3 的微/介孔的协同作用强于 M2^[22]. 根据上述分析,可知微/介孔材料有着较大的比表面积,同时孔容较大,静态吸附容量较大.

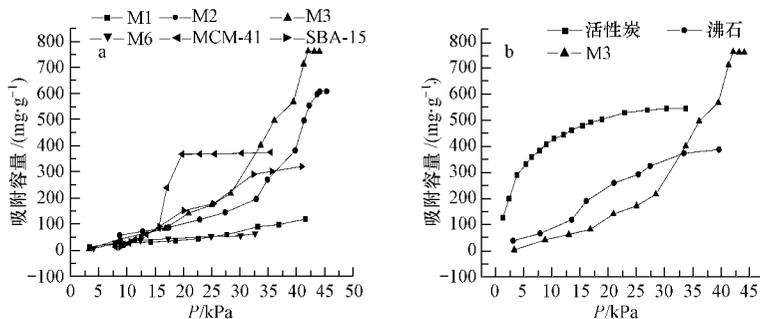


图 3 硅基微/孔材料和 MCM-41、SBA-15 及沸石、活性炭的等温吸附线

Fig. 3 Adsorption isotherm curves of the micro/mesoporous materials, MCM-41, SBA-15, zeolites and activated carbon

由吸附曲线可以看到, MCM-41、SBA-15、沸石属于 V 型吸附曲线, MCM-41 与沸石以微孔为主, 在压力较低时便很快发生毛细管填充作用, 同时由于材料存在着部分介孔, 导致吸附类型发生改变, 因此前段出现较为平缓, 以微孔填充为主, 后段吸附量上升较快, 是微孔填充与多分子层吸附的共同作用^[23]. 活性炭的吸附曲线为典型的 I 型曲线, 活性炭吸附起主要作用的为微孔, I 型曲线说明活性炭微孔孔径分布比较均匀. 四种硅基微/介孔材料均为 III 型吸附曲线, 表征结果显示, M2 与 M3 同时存在微孔结构与介孔结构, 并且微孔比例小于介孔, 因此, 吸附开始阶段以单分子层和多分子层吸附为主, 随着压力的上升开始发生毛细凝聚填充.

2.3 动态吸附性能对比

图 4 是硅基微/介孔材料与沸石、活性炭的穿透曲线. 由图 4a 可以看出, 硅基微/孔材料材料 M1、M2、M6 的穿透都较快, 在 20min 左右就达到了完全穿透. M3 的穿透时间较长, C/C_0 穿透点达到 35min, 表现出较好的动态吸附性能.

由表 1 可以看出, M3 的比表面积最大, 这是其穿透时间比 M1、M2 和 M6 长的主要原因, 此外, M3 的微孔比例最大, 使得吸附更快, 这也是 M3 动态吸附性能明显优于其它三种材料的原因. 由图 4 b 可以看到 M3 的动态吸附性能明显不如沸石和活性炭. 沸石比表面积为 $383\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[24], 小于 M3, 但是动态吸附性能远好于 M3, 穿透时间达到 92min, 这是由于沸石是以孔径 0.2—1.2nm 的微孔为主的吸附材料, 微孔孔容要大于 M3, 在吸附过程中以微孔填充的方式吸附 CS_2 , 吸附的速度和吸附量都要优于 M3. 活性炭的比表面积为 $792\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[24], 稍高于 M3, 但其动态吸附能高于 M3 和沸石, 这是由于其微孔孔容远大于 M3 和沸石. 以上结果和分析也证明了物理吸附过程中, 起主要作用的是微孔填充, 微孔孔容是影响材料吸附性能的最主要因素.

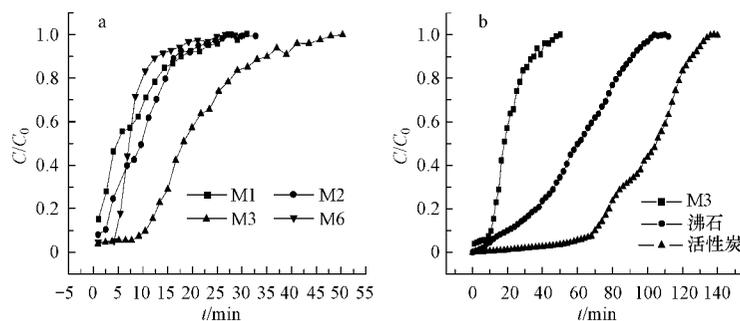


图 4 不同硅基微/孔材料动态吸附性能对比及硅基材料与沸石、活性炭的穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curves of the micro/mesoporous materials zeolites and activated carbon

2.4 材料再生性能

图 5 是 M3 反复吸附、脱附 5 次静态吸附性能的变化情况. 在吸/脱附 5 次后, M3 的饱和吸附量仍然高达 $687.7\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 这说明 M3 具有较好的重复使用性. 每次吸/脱附后材料的饱和吸附量均略有减少, 这可能部分是由于脱附加热时, CS_2 在材料的孔道微环境中与吸附环境中存在的少量氧气发生反应, 生成单质硫造成孔道堵塞而致.

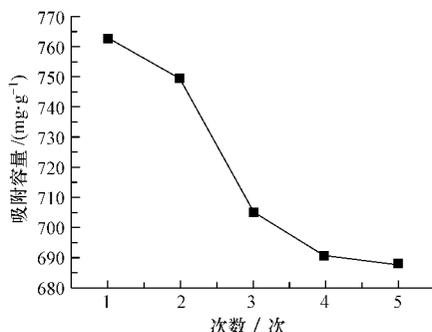


图 5 重复使用对 M3 静态吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of M3 reuse on equilibrium adsorption capacity

3 结论

(1) 采用聚甲基含氢硅氧烷 (PMHS) 和正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料在不同的 PMHS/TEOS 质量比条件下合成了一系列的硅基微/介孔材料。BET 表征显示材料具有较大的比表面积和孔容, 并且具有微/介孔双孔分布的特征。其中, 当 PMHS:TEOS 为 1:3 时合成的材料具有最大的比表面积和总孔容, 达到 $783 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径大小分布在 1.5 nm 和 5.5 nm 左右, 微/介孔双孔分布特征明显。

(2) 等温吸附线显示硅基微/介孔材料对 CS_2 有很高的静态吸附量, 其中 M3 的静态饱和吸附量最大, 达到 $762.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于 M1、M2、M6 和 MCM-41、SBA-15 的静态饱和吸附量, 并且高于传统材料沸石和活性炭的静态饱和吸附量。动态吸附穿透曲线显示四种硅基微/介孔材料中 M3 对 CS_2 的动态吸附性能最好, 穿透时间达到 35 min。

(3) 反复吸/脱附 5 次后, M3 对 CS_2 的静态饱和吸附量没有明显下降, 具有较好的再生性能。

参 考 文 献

- [1] Yegiazarov Yu, Clark J, Potapova L, et al. Adsorption-catalytic process for carbon disulfide removal from air[J]. Catal Today, 2005, 102: 242-247
- [2] Guo Bo, Chang Liping, Xie Kechang. Study of the behavior of adsorbing CS_2 by activated carbon[J]. Fuel Process Technol, 2006, 87: 873-881
- [3] Yang Ji, Juan Peng, Shen Zhemin. Removal of carbon disulfide (CS_2) from water via adsorption on active carbon fiber (ACF) [J]. Carbon, 2006, 44(8): 1367-1375
- [4] Zhao X S, Ma Q, (Max) Lu G Q. VOC removal: comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon[J]. Energy & Fuels, 1998, 12: 1051-1054
- [5] Chu Y H, Kim H J, Keun Young Song, et al. Preparation of mesoporous silica fiber matrix for VOC removal[J]. Catalysis Today, 2002, 74: 249-256
- [6] 王亚宁, 熊春华, 王槐三. 树脂吸附法取出水及空气中的 CS_2 [J]. 化工环保, 2006, 26(3): 174-177
- [7] Davis M E. Ordered porous materials for emerging applications[J]. Nature, 2002 (417): 813-821
- [8] 王连洲, 施剑林, 禹剑, 等. 介孔氧化硅材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 1999, 14: 333-342
- [9] 雷杰, 余承忠, 范杰, 等. 色谱固定相的介孔氧化硅球材料的合成[J]. 化学学报, 2005, 63: 739-744
- [10] 赵东元, 余承忠. 功能分子筛的合成设计与生命科学[J]. 浙江化工, 2001, 32: 109-113
- [11] 陈逢喜, 黄茜丹, 李全芝. 中孔分子筛研究进展[J]. 科学通报, 1999, 44: 1905-1911
- [12] 张兆荣, 索继栓, 张小明, 等. 介孔硅基分子筛研究新进展[J]. 化学进展, 1999, 58: 11-20
- [13] Serrano D P, Calleja G, Botas J A, et al. Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 7010-7018
- [14] Shim W G, Lee J W, Moon H. Adsorption equilibrium and column dynamics of VOCs on MCM-48 depending on pelletizing pressure[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 88: 112-125
- [15] Lee J W, Shim W G, Moon H. Adsorption equilibrium and kinetics for capillary condensation of trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 73: 109-119
- [16] Yang Dongjiang, Li Junping, Xu Yao, et al. Direct formation of hydrophobic silica-based micro/mesoporous hybrids from polymethylhydrosiloxane and tetraethoxysilane[J]. Microporous and Mesoporous Mater, 2006, 95: 180-186
- [17] 常文明, 李军平, 赵宁, 等. 新型 SiO_2 基微/介孔材料的合成及其对集成电路生产中 VOCs 废气的吸附研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(2): 26-28
- [18] Lee Jae Wook, Lee Joog Won, Shim Wang Geun, et al. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on MCM-48[J]. J Chem Eng Date, 2003, 48(2): 381-387
- [19] Tanev P T, Chlbe M, Pinnavaia T J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds [J]. Nature, 1994, 368: 321-323
- [20] Wei Y, Jin D L, Ding T Z, et al, A non-surfactant templating route to mesoporous silica materials[J]. Adv Mater, 1998, 10(4): 313-316
- [21] Cheng S, Wei Y, Feng Q W, et al, Synthesis of nanocomposite materials and their biological applications [J]. Chem Mater, 2003, 15, 1560-1566
- [22] Katsunori Kosuge, Shiori Kubo, Nobuyuki Kikukawa. Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance[J]. Langmuir, 2007, 23(6): 3095-3102
- [23] Serrano D P, Calleja G, Abotas J, et al. Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for

volatile organic compound removal[J]. *Ind Eng Chem Res* ,2004 ,43: 7010-7018

[24] 谢遵园, 李军平, 赵宁, 等. 活性炭纤维(ACF) 吸附二硫化碳(CS₂) 的研究[J]. *新型炭材料* ,2009 ,24(3) : 260-264

THE ADSORPTION PROPERTY OF CARBON DISULFIDENE (CS₂) ONTO SiO₂-BASED MICRO/MESOPOROUS MATERIALS

XIE Zunyuan^{1 2} XIE Qian³ LI Junping¹ WANG Feng¹ PENG Weicai¹ ZHAO Ning¹
XIAO Fukui¹ WEI Wei¹ SUN Yuhan¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, 030001, China,

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China

3. College of Materials Science and Engineering, Liaocheng Univeisity, Liaocheng, 252059, China)

ABSTRACT

Micro/mesoporous SiO₂-based materials were synthesized with polymethylhydrosiloxane (PMHS) and tetraethoxysilane (TEOS) with different PMHS/TEOS mass ratios. The materials were characterized by N₂ adsorption/desorption. The micropore volume was calculated by t-Plot method, and the miropore size distributions was calculated by DFT method. The characterization revealed that the synthesized materials had large specific surface area. The specific surface area changed with the PMHS/TEOS mass ratio. When the PMHS/TEOS mass ratio is 1:3, the materials reached the largest specific surface area of 783m²•g⁻¹. Meanwhile, it was found that the SiO₂-based materials had the bimodal pore structures (mircoporous and mesoporous). The XRD diffraction patterns indicate that the micro/mesoporous SiO₂-based materials are amorphous materials. The adsorption properties of the materials were investigated with carbon disulfide (CS₂) as a probe molecule. The static adsorption results indicated that M3 had the highest adsorption capacity which was synthesized with the PMHS/TEOS mass ratio of 1:3. The equilibrium adsorption capacity of M3 reached 762.76 mg•g⁻¹. Moreover, the dynamic adsorption properties of the materials were also investigated. Among these materials, M3 had the best dynamic adsorption property. The breakthrough time of M3 was 35min. Regeneration experiments indicated that the material had a good regeneration property.

Keywords: SiO₂-based micro/mesoporous materials, bimodal pore distribution, adsorption, carbon disulfide.