



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03150611.9

[43] 公开日 2004年7月28日

[11] 公开号 CN 1515490A

[22] 申请日 2003.8.26 [21] 申请号 03150611.9

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 田博之 刘晓英 屠波 赵东元

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆飞

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 一种有机-无机复合多孔材料有机模板剂的脱除方法

[57] 摘要

本发明涉及一种有机-无机复合多孔材料的有机模板剂的脱除方法。本发明采用微波加热消解体系,结合以廉价的氧化性无机酸和双氧水为溶剂,利用体系中自生的压力,脱除有机模板剂。该方法高效、快速且对无机骨架损伤小。制备的有序氧化硅材料较一般的经高温焙烧或溶剂抽提等方法得到的材料具有更高的比表面积、孔容和结构有序度,更大的孔径;尤其重要的是具有更多的表面硅羟基以及更低的骨架收缩率,有机物种的去除率可以达到 100%。本发明可用于各种抗酸性的无机材料中有机物种的脱除。

1、一种有机-无机复合多孔材料有机模板剂的脱除方法，其特征在于具体步骤如下：首先将有机-无机复合多孔材料置于微波消解罐中，加入氧化性酸和双氧水，旋紧消解罐盖后置于微波炉腔内；选择消解压力为 5-20 个大气压，消解温度为 120-200 °C，消解时间为 1-20 分钟；消解完毕后将体系冷却，随即过滤除去消解液，并用蒸馏水洗涤；氧化性酸、双氧水与复合多孔材料的质量比为 4-10 : 1-20 : 1。

2、根据权利要求 1 所述的一种有机-无机复合多孔材料有机模板剂的脱除方法，其特征在于所用的氧化性酸为浓硝酸，或浓硫酸，或高氯酸。

3、根据权利要求 1 所述的一种有机-无机复合多孔材料有机模板剂的脱除方法，其特征在于有机-无机复合多孔材料为抗酸性的材料，包括各种微孔分子筛材料、各种介孔分子筛材料、大孔材料、大孔-介孔多级孔材料以及大孔-微孔多级孔材料。

## 一种有机-无机复合多孔材料有机模板剂的脱除方法

### 技术领域

本发明属无机多孔材料技术领域，具体涉及一种有机-无机复合多孔材料有机模板剂的脱除方法。

### 技术背景

无机孔材料具有大的比表面积和孔体积、可调的孔径、可以修饰的表面性质以及可以控制的形貌等等，因而在分离、催化、传感以及作为合成其它材料的模板等各个领域都具有非常大的应用潜力。无机多孔材料这个家族包括以下几个主要成员：微孔材料、介孔材料、大孔材料以及多级孔材料。在制备无机孔材料，尤其是具有有序的孔道结构的孔材料时，大多数条件下都需用到有机结构导向剂，即有机模板剂。对于微孔分子筛材料来说，合成时所采用的结构导向剂多为短链的小分子胺；对于介孔分子筛来说，人们采用的结构导向剂为两亲性的表面活性剂，包括阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、非离子表面活性剂和两性表面活性剂。在反应过程中，得到无机物种在有机模板剂周围排列的有机-无机复合材料之后，只有将其含有的有机模板剂去除，才可以得到具有开放孔的孔洞结构。

迄今为止，国际上对于有机模板剂的去除多使用两种方法：直接焙烧法、离子交换法和溶剂萃取法。直接焙烧法是指将合成得到的有机-无机复合材料直接在特定的温度下在空气或氧气气氛中灼烧，使有机模板剂氧化成气体小分子而从体系中脱除；离子交换法是指使用一定的离子将孔道中的结构导向剂置换出来；溶剂萃取法是指将有机-无机复合物置于一定的溶剂（如乙醇、甲醇或者它们与盐酸的混合溶液）中，利用溶剂对有机模板剂的高的溶解度将其从复合物的孔道中萃取出来，从而得到开放的孔洞结构。但是，这几种方法都存在着一定的缺点。对于直接焙烧法，形成的多孔材料与原来的复合材料相比，骨架有较大的收缩，使得孔径变小；而且由于改过程在较高的温度下进行，材料的表面基团（如羟基等）会受到一定程度的破坏，大大影响了材料本身的特殊性能。另外，焙烧法对于热稳定性较差的材料是不适用的，具有较大的局限性。对于离子交换法和溶剂萃取法，最后得到的材料虽然与复合材料相比，骨架并没有明显的收缩现象，但是操作比较费时，并且有机模板剂（结构导向剂）不可能全部被脱除，孔道达不到100%开放，孔材料孔道内表面也不可能有效地暴露出来。

### 发明内容

本发明的目的在于提出一种可快速、简便、有效地脱除有机-无机复合多孔材料所含有机模板剂的方法。从而使得最后所得的孔材料保留较多的表面羟基，具有较低的骨架收缩率以及高的比表面积、孔容、结构有序度和大的孔径，并且有机物种的去除率可以达到 100%，以满足科学研究和工业应用的需要。

本发明提出的有机-无机复合多孔材料有机模板剂的脱除方法，是采用微波加热消解体系，结合以廉价的氧化性无机酸和双氧水为溶剂，利用体系中自生的压力，脱除有机模板剂。

本发明提出的有机-无机复合多孔材料有机模板剂的脱除方法，其具体操作过程如下所述：首先将有机-无机复合多孔材料置于微波消解罐中，加入氧化性酸和双氧水，旋紧消解罐盖后置于微波炉腔内；选择消解压力和消解时间；消解完毕后使体系冷却，随即过滤除去消解液，并用蒸馏水洗涤；氧化性酸、双氧水与复合多孔材料的质量比为 4-10 : 1-20 : 1；消解压力为 5-20 个大气压；消解温度为 120-200 °C；消解时间为 1-20 分钟。

上述脱除方法中，去除有机模板剂时所用的氧化性酸可以是浓硝酸，也可以是浓硫酸或高氯酸等。

上述脱除方法中，去除有机模板剂时所用的双氧水可以是商品双氧水，也可以是由过氧化物如过氧化钾、过氧化钠与硝酸反应形成。

上述脱除方法中，有机模板剂去除时采用高压密闭微波消解体系，消解压力为 5-20 个大气压。

上述有机模板剂的脱除方法适用的有机-无机复合多孔材料，包括微孔分子筛材料（如 ZSM-5 等）、介孔分子筛材料（如 MCM-41, MCM-48, SBA-2, SBA-12, SBA-15, SBA-16, MSU-X, HMS 等）、大孔材料、大孔-介孔多级孔材料以及介孔-微孔多级孔材料。

采用上述方法所得的材料较一般的经直接焙烧或溶剂萃取等方法得到的材料有更高的比表面积、孔容和结构有序度，更大的孔径，更多的表面硅羟基以及更低的骨架收缩率，有机物种的去除率可以达到 100%。这类具有优良性能的孔材料在催化、吸附以及作为合成纳米材料的硬模板等方面发挥特殊的作用。

### 具体实施方式

#### 实施例 1:

微孔分子筛 ZSM-5 有机胺模板剂的脱除。将 0.5 g 含有机胺的 ZSM-5 粉末加入聚四氟乙烯高压消解罐中，再分别加入 3-5 g 浓硫酸和 1-2 g 浓双氧水。密封消解罐后，将其置于 MK-II 型光纤压力自控微波炉中，设置压力为 10 个大气压。开启消解程序，在 10 个大气压下消

解 10 分钟，消解温度为 180℃。消解完毕后体系冷却 10 分钟，随即过滤除去消解液，并用蒸馏水洗涤即可。

#### 实施例 2:

介孔分子筛 SBA-15 高分子模板剂的脱除。将 0.5 g 含高分子 (P123) 的 SBA-15 粉末加入聚四氟乙烯高压消解罐中，再分别加入 3-5 g 浓硫酸和 0.5-2 g 浓双氧水。密封消解罐后，将其置于 MK-II 型光纤压力自控微波炉中，设置压力为 5 个大气压。开启消解程序，在 5 个大气压下消解 4 分钟，消解温度为 120℃。消解完毕后体系冷却数分钟，随即过滤除去消解液，并用蒸馏水洗涤即可。

#### 实施例 3:

介孔分子筛薄膜高分子模板剂的脱除。将 0.5 g 含高分子 (F127) 的介孔分子筛薄膜加入聚四氟乙烯高压消解罐中，再分别加入 2-4 g 浓硝酸和 5-8 g 浓双氧水。密封消解罐后，将其置于 MK-II 型光纤压力自控微波炉中，设置压力为 20 个大气压。开启消解程序，在 20 个大气压下消解 3 分钟，消解温度为 200℃，消解完毕后体系冷却数分钟，随即过滤除去消解液，并用蒸馏水洗涤即可。

#### 实施例 4:

大孔材料高分子模板剂的脱除。将 0.4 g 含高分子 (聚苯乙烯) 的大孔材料加入聚四氟乙烯高压消解罐中，再分别加入 3-4 g 高氯酸和 1-2 g 浓双氧水。密封消解罐后，将其置于 MK-II 型光纤压力自控微波炉中，设置压力为 10 个大气压。开启消解程序，在 10 个大气压下消解 20 分钟，消解温度为 180℃。消解完毕后体系冷却数分钟，随即过滤除去消解液，并用蒸馏水洗涤即可。

#### 实施例 5:

大孔-介孔多级孔材料高分子模板剂的脱除。将 0.2 g 含高分子 (聚苯乙烯和 P123) 的大孔-介孔多级孔材料加入聚四氟乙烯高压消解罐中，再分别加入 0.8-1 g 浓硝酸和 3-4 g 浓双氧水。密封消解罐后，将其置于 MK-II 型光纤压力自控微波炉中，设置压力为 5 个大气压。开启消解程序，在 5 个大气压下消解 5 分钟，消解温度为 120℃。消解完毕后体系冷却数分钟，随即过滤除去消解液，并用蒸馏水洗涤即可。

由上述实施例获得的有机-无机复合多孔材料，其有机模板剂的去除率均达到 100%，且材料性能优良。