

• 研究简报 •

非水介质中合成介孔分子筛 MCM-41

冯尚华^a 何国芳^{*,a} 杜建全^b 李衍飞^a

(^a泰山学院材料与化学工程系 泰安 271021)

(^b泰山学院化学系 泰安 271021)

摘要 首次采用十六烷基三甲基溴化铵为模板剂、正硅酸乙酯为硅源, 分别使用无机和有机弱碱, 溶剂热晶化法在非水甘油介质中合成了介孔分子筛 MCM-41, 通过 XRD, N₂ 吸附-脱附, TG-DTG, IR, SEM 等测试手段对样品进行了表征分析, 结果表明在甘油体系中得到的样品具有优良的孔结构性质. 相比于氢氧化钠, 以有机弱碱(无水乙二胺、三乙胺)作为碱源, 可以得到有序性更好、结晶度高的样品, 样品具有较窄的孔径分布.

关键词 介孔分子筛; 非水介质; 合成; MCM-41

Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 in Nonaqueous Medium

FENG, Shang-Hua^a HE, Guo-Fang^{*,a} DU, Jian-Quan^b LI, Yan-Fei^a

(^aDepartment of Material Science and Chemical Engineering, Taishan University, Tai'an 271021)

(^bDepartment of Chemistry, Taishan University, Tai'an 271021)

Abstract A new approach for the synthesis of mesoporous molecular sieve was reported. Using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silica sources, and cetyltriethylammonium bromide as templating agent, the mesoporous silica MCM-41 could be easily synthesized in glycerol medium in the presence of different organic amine by solvothermal synthesis process. The attained samples were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, TG-DTG and FT-IR. The experimental results show that the samples synthesized by organic amine, such as ethylenediamine and triethylamine have high-order and narrow pore diameter distribution in comparison with those obtained with inorganic alkali of sodium hydroxide.

Keywords mesoporous molecular sieve; nonaqueous medium; synthesis; MCM-41

自 1992 年 Mobil 公司的科学家^[1]首次发现规则的介孔分子筛(如具有六方排列的均匀介孔 MCM-41 分子筛)以来, 介孔分子筛的研究一直是催化材料研究的热门课题之一^[2,3]. 到目前为止, 使用阳离子表面活性剂作为模板剂合成介孔分子筛主要是在碱性条件下采用传统的水热合成方法^[4], 此法对于合成纯硅的介孔分子筛非常有效, 因为硅的前驱体在水溶液中水解和缩聚比较温和, 也较容易控制. 但是在水溶液中合成易水解的过渡金属氧化物的介孔材料却面临着一些困难, 如金属烷基

氧化物 Zr, Al, Sn 前驱体比 Si 的烷基氧化物更容易水解和缩聚, 在合成非硅介孔材料时, 很容易造成水解产物来不及与模板剂发生相互作用就已经开始缩聚并从溶液中沉淀出来, 从而难以形成稳定的介观结构. 因此发展非水策略合成介孔分子筛具有重要的意义. 赵东元^[5]打破传统的表面活性剂-无机物种直接相互作用的组装路线, 提出了从酸-碱反应配对的无机前驱物出发, 在非水体系中以“自我调节”合成了一系列磷酸盐介孔材料; 此外还报道了通过溶剂挥发的方法在“非水”条件

* E-mail: ridci2004@163.com; Tel.: 0538-6715158; Fax: 0538-6715158.

Received November 19, 2005; revised October 7, 2006; accepted December 11, 2006.

泰山学院重点科研(No. P03-2-03)资助项目.

下使用非离子表面活性剂作为模板剂合成了高质量的介孔材料^[6]. 在非水体系中, 溶剂是影响介孔分子筛结构有序性的重要因素, 如乙醇、四氢呋喃(THF)和水相比具有较小的极性, 增加了疏水分子的溶解度, 不利于两亲分子在体系中形成各种形态的聚集体, 根据液晶模板机理, 也就不利于介观结构的形成, 因此选择适宜的溶剂对于合成高质量的介孔分子筛十分关键. 关于表面活性剂在非水溶剂中的聚集方式以及相行为研究较少, 但是选择适宜的极性非水溶剂, 表面活性剂在非水溶剂中同样可以具有在水溶液中丰富的聚集形态和相行为, 如 Wörnheim 等^[7]研究发现阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵在甘油体系中具有类似于水溶液中相行为, 均经历了由胶束到六角相液晶的转变, 因此根据介孔分子筛的液晶模板合成机理^[1], 选择丙三醇作为合成溶剂, 分别使用无机碱和无水有机胺为碱源, 用溶剂热合成方法得到了较高有序度的介孔分子筛 MCM-41.

1 实验部分

1.1 原料

丙三醇、正硅酸乙酯(TEOS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氢氧化钠、三乙胺, 以上试剂均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 乙二胺(AR, 天津化学试剂一厂); 水为蒸馏水.

1.2 样品的合成

非水体系的合成过程包括以下几个步骤: (1)将定量的丙三醇加到 250 mL 的三口烧瓶, 放入 80 °C 的水浴锅中, 待温度平衡后加入适量的 CTAB 和固体氢氧化钠(或无水乙二胺, 三乙胺), 搅拌 1 h, 然后静置 2 h, 其中烧瓶口用塞子堵住; (2)在剧烈的搅拌下, 将硅源正硅酸乙酯(TEOS)缓慢地滴加到上述的甘油体系中; (3)持续搅拌 1 h 后, 将上述烧瓶中白色粘稠状的溶胶转移到以四氟乙烯衬里的不锈钢压力釜中, 拧紧, 置于 85 °C 的烘箱中反应 3 d; (4)反应完毕后, 将釜取出, 用水快速冷却, 用去离子水进行充分洗涤(直到没有泡沫为止)、过滤. 将得到的白色粉末在室温下晾干, 即可得到介孔分子筛原粉; (5)将白色粉末在马弗炉内进行煅烧以除去模板剂. 焙烧条件为: 300 °C, 3 h; 400 °C, 3 h; 600 °C, 5 h.

1.3 物理化学性能表征

物相鉴定用 X 射线衍射法(仪器 D/max-rA), Cu 靶, K α 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA、入射狭缝(1/6)°, 扫描速度 1 (°)·min⁻¹.

晶体形貌用扫描电子显微镜(仪器 JEOLJSM35C), 样品经过充分脱除有机物后作表面喷金处理.

样品的 HRTEM 照片在 Philips CM~200 FEG 型透

射电子显微镜上测定, 测试中加速电压为 200 kV. 样品超细粉末在乙醇中超声振荡约 20 min 后, 移取数滴到铜网上, 待乙醇完全挥发后即可进行 TEM 分析.

红外光谱采用 Shimadzu 8000 红外光谱仪, 波数范围为 400~4000 cm⁻¹, 采用 KBr 压片法, 在室温下扫描测定.

TG/DTG 分析采用日本 NETZSCH STA449C 差热分析仪, 样品质量约 15 mg, 在 25 mL·min⁻¹ 的氮气流中以 20 °C·min⁻¹ 速率升温.

以 N₂ 静态吸附容量法测定比表面和孔结构, 仪器为 Micromeritics 公司的 ASAP2010 型多功能吸附仪, 比表面积采用 BET 算法, 微孔和中大孔分别采用 HK, BJH 法测定.

2 结果与讨论

2.1 无机碱作为碱源

图 1 是在以氢氧化钠作碱源的甘油介质中得到的典型样品的 XRD 谱图和 N₂ 吸附-脱附等温线以及孔径分布曲线. 在介孔分子筛的结构研究中, XRD 是比较重要的研究手段^[1], 由其峰位和峰数可判断合成材料的结构类型与对称性, 由其峰宽和峰强度可估计其结晶度. 由图 1 的 XRD 图谱可以看出, 得到的样品[起始原料的物质的量比为 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{CTAB}) : n(\text{glycerol}) = 1 : 10 : 3 : 100$]在低衍射角区域存在一强衍射峰, 此外在 3°~7°还存在弱峰, 这与文献^[1]报道的具有六方对称特征的典型介孔分子筛 MCM-41 的特征衍射峰相符合. 从其 N₂ 吸附等温线上也可以看出, 曲线呈现为第 IV 类型吸附等温线的形状和特点, 属于典型介孔物质的吸附特征曲线.

2.2 无水有机胺作为碱源

实验过程中发现固体氢氧化钠在甘油介质中的溶解度不是很好, 实际参与反应的氢氧化钠的量很难准确计算, 试验的重复性较差. 使用无水有机胺, 如无水乙二胺(EDA)作碱源加入到反应体系中, 以使其具有很好的分散性和均匀的碱强度, 这样无机先驱体(TEOS)可以在一个更加均匀的体系中发生缩聚, 更易生成有序性较好的介孔分子筛. 图 2 为无水乙二胺作碱源的甘油介质中得到的典型样品的 XRD 谱图和 N₂ 吸附-脱附等温线以及孔径分布曲线, 样品按如下的配比进行合成: $n(\text{EDA}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{CTAB}) : n(\text{glycerol}) = 30 : 10 : 2 : 140$. 由图 2 中样品的 XRD 图谱可以看出, 样品在低衍射角区域存在一强衍射峰, 此外在 3°~6°还存在 2 个弱峰, 这与文献^[1]报道的具有六方对称特征的典型介孔分子筛 MCM-41 的特征衍射峰相符合. 从 N₂ 吸附-脱附曲

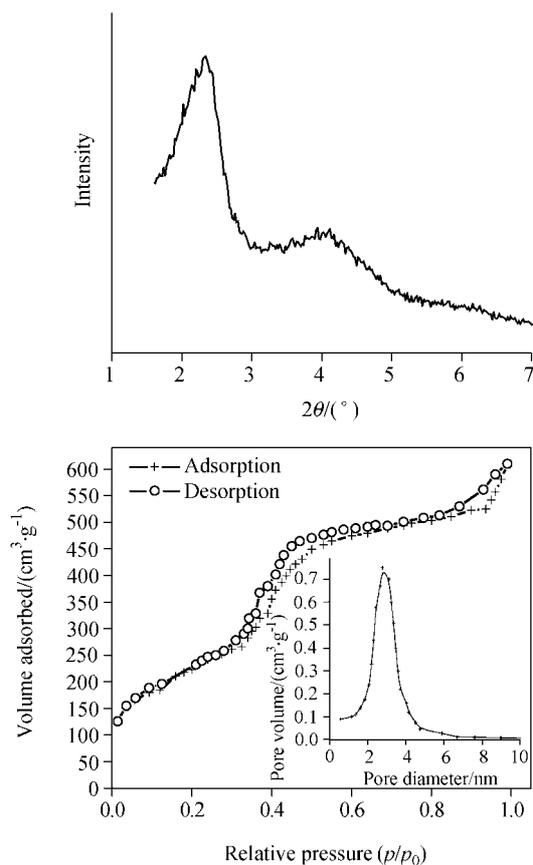


图1 由氢氧化钠得到样品的 XRD 谱图和 N_2 吸附-脱附等温线以及孔径分布曲线

Figure 1 XRD patterns and nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of sample obtained from sodium hydroxide

线的特征来看, 样品在中压段的吸附量发生陡峭的突越, 呈现为第IV类型吸附等温线的形状和特点, 属于典型介孔物质的吸附特征曲线. 对应图2的X衍射谱图分析, 图3给出了由乙二胺制得样品的高分辨透射电镜(HRTEM)照片. 由图3可以看出, 样品具有极规整的平行孔道排列, 且孔道纵向生长贯穿整个颗粒, 表明具有很高的长程有序性, 进而与其XRD结果相吻合. 此外经红外光谱表征, 在 $950\sim 960\text{ cm}^{-1}$ 范围内有一个窄而尖的吸收谱带, 属于 $\text{Si}-\text{O}^-$ 基团的伸缩振动, 研究表明这是MCM-41介孔分子筛骨架的特征红外振动峰^[8]. 从样品的孔径分布曲线来看, 得到的介孔MCM-41具有较窄的孔径分布, 说明以无水乙二胺作碱源时, 体系具有相对均一的碱强度, 使得硅源在均等的微环境中发生缩聚, 可以得到有序性好、结晶度高的样品, 而在强碱氢氧化钠体系中, 反应过程的pH值下降较大^[9], 即反应过程中体系的碱强度长时间地维持在一较低的水平, 且体系中的微环境存在差异^[10], 使得硅源发生缩聚的程度有所不同, 因此所得样品的个性差异较大, 具有较宽的孔径分布. 由于阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴

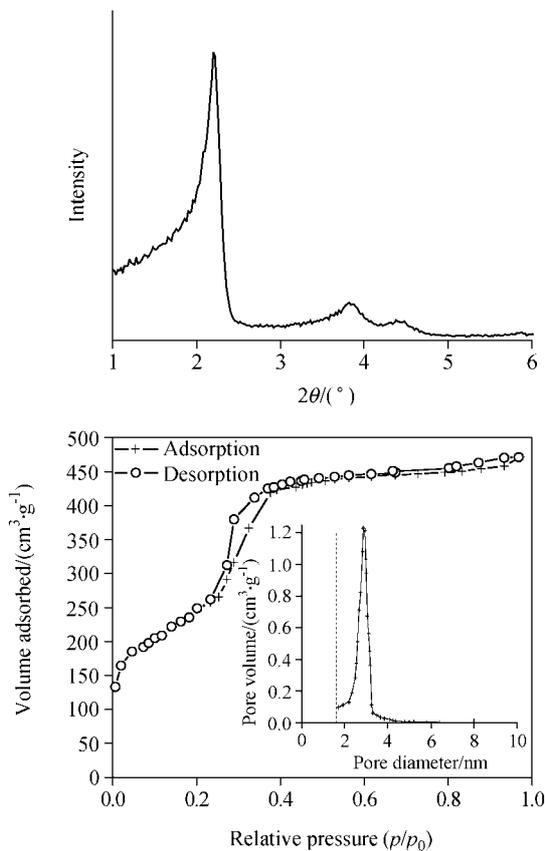


图2 由乙二胺得到样品的 XRD 谱图和 N_2 吸附-脱附等温线以及孔径分布曲线

Figure 2 XRD patterns and nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of sample obtained from ethylenediamine

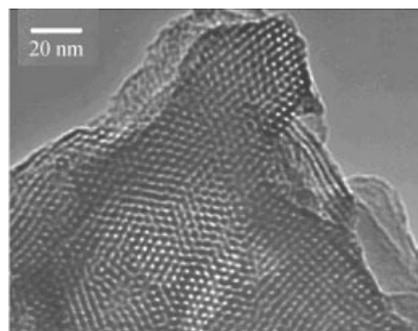


图3 由乙二胺制得样品的高分辨透射电镜照片
Figure 3 HRTEM of samples obtained with EDA

化铵在甘油体系中具有类似于水溶液中的相行为, 均经历了由胶束到六角状液晶相的转变^[7], 初步认为介孔MCM-41是根据液晶模板合成机理进行组装生成的.

我们还以无水三乙胺代替无水乙二胺作碱源, 在同样的配比及合成条件下反应也得到了介孔MCM-41, 其XRD谱图和 N_2 吸附-脱附等温线以及孔径分布曲线与乙二胺作碱源时相似, 由三种不同的碱源制得样品的孔结构参数见表1. 从表中可以看出, 采用有机碱作碱源

时, 得到的 MCM-41 具有较好的孔结构性能, 无论比表面积、孔容还是孔径均大于以氢氧化钠作碱源时制得的样品, 这与葛树勋^[9]在水热体系中用乙二胺作碱源制备 MCM-41 时得到的结果相符, 即弱碱介质的合成过程中体系的碱度变化较小, 从而使得硅物种的电荷密度、聚合度等都较为均匀. 孔径增大的原因可能是加入的有机胺部分渗透到表面活性剂所形成的胶束内部, 即疏水中心, 使得胶束膨胀, 充当了扩孔剂的作用^[11].

表 1 不同碱源对合成样品孔结构参数的影响

Table 1 Effects of different alkaline sources on the properties of the synthesized samples

样品	碱源	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
1	NaOH	925	0.81	3.7
2	乙二胺	1071	1.24	4.64
3	三乙胺	1195	1.27	4.2

2.3 晶体形貌分析

从图 4 可以看出, 与无机碱氢氧化钠相比, 采用有机碱乙二胺作为碱源时, 得到的样品粒度更加均匀, 具有均匀片状结构, 形貌规整, 质量较高, 而前者颗粒大小不一, 个体差异很大, 有的呈现大的块状结构. 造成两者形貌差异的原因可能是在形成介孔 MCM-41 的过程中无机硅源发生缩聚的微环境不同, 弱碱介质的合成过程中体系的碱度变化较小, 从而使硅源表面的电荷密度

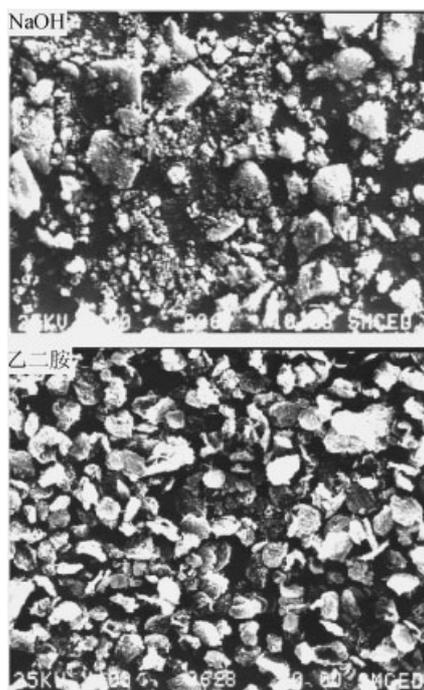


图 4 分别由氢氧化钠和乙二胺制得样品的 SEM 照片
Figure 4 SEM of samples obtained with NaOH and EDA respectively

分布比较均匀^[9], 产品的聚合度也较为接近. 且产品具有均一规整的形貌, 这与前面的分析结果一致.

2.4 热重(TG-DTG)分析

由乙二胺得到的介孔 MCM-41 样品的热重曲线见图 5. 从热重曲线图可以看出, 介孔分子筛 MCM-41 原粉的热失重曲线可以分为 3 个阶段, 室温至 120 °C 发生的第一次失重归结于 MCM-41 原粉晶粒外表面物理吸附的水以及晶粒间的大孔或介孔包裹水的脱除^[12], 失重质量分数为 1.5%; 在 120~600 °C 样品的失重质量分数为 48%, 主要发生的是样品孔道中表面活性剂 CTAB 的 Hoffman 降解脱除, 其中在 200 °C 附近的极小温区内的失重可能是孔道内乙二胺的脱附或热解脱除, 由于此温区内发生的物理化学过程比较复杂, 详细的结果需要进一步的研究; 第三温区(600~900 °C)的失重是由无机骨架的进一步缩聚造成的, 其相应的 DTG 曲线上在 650 °C 附近存在一个放热峰, 是由于 MCM-41 的介孔结构在焙烧过程中发生了微弱的收缩造成的, 这与失重曲线相吻合.

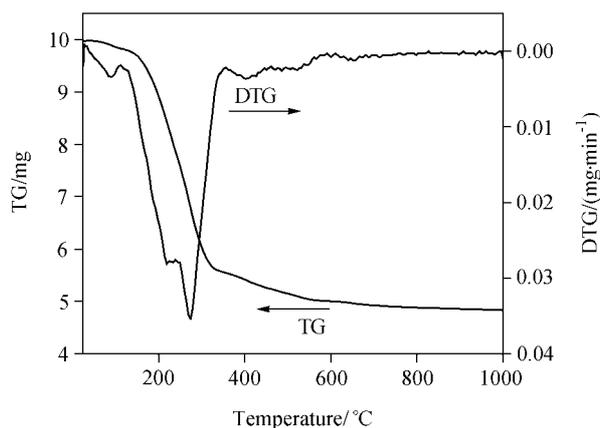


图 5 典型样品的热失重曲线
Figure 5 TG and DTG curves of typical sample

3 结论

利用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵在甘油溶剂中和在水中具有类似的聚集形态, 选用丙三醇做为反应介质. 首次采用 CTAB 为模板剂、TEOS 为硅源, 分别使用无机和有机弱碱, 用溶剂热晶化法在非水介质中合成了介孔分子筛 MCM-41, 样品具有优良的孔结构性质. 相对于氢氧化钠, 采用有机弱碱(无水乙二胺、三乙胺)作为碱源, 体系具有相对均一碱强度, 使得硅源在均等的微环境中发生缩聚, 可以得到有序性好、结晶度高和形貌规整的样品, 且具有较高的比表面积和较窄的孔径分布.

References

- 1 Beck, J. S.; Vartuli, C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- 2 Yue, Y.-H.; Ma, Z.; Hua, W.-M.; Gao, Z. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 777 (in Chinese).
(乐英红, 马臻, 华伟明, 高滋. 化学学报, **2000**, *58*, 777.)
- 3 Yang, H.-Q.; Zhang, G.-Y.; Zhou, M.-X.; Zhu, Y.-Y.; Hong, X.-L. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 641 (in Chinese).
(杨恒权, 张高勇, 周卯星, 朱银燕, 洪昕林, 化学学报, **2004**, *62*, 641.)
- 4 Zhai, S.-R.; Zhang, Y.; Wu, D.; Sun, Y.-H. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 345 (in Chinese).
(翟尚儒, 张晔, 吴东, 孙予罕, 化学学报, **2003**, *61*, 345.)
- 5 Tian, B.; Liu, X.; Tu, B.; Yu, C.; Fan, J.; Wang, L.; Xie, S.; Stucky, G. D.; Zhao, D. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 159.
- 6 Tian, B.; Liu, X.; Zhang, Z.; Tu, B.; Zhao, D. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 324.
- 7 Wörnheim, T.; Jönsson, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *125*, 627.
- 8 Cambor, M. A.; Constantini, M.; Corma, A. *Chem. Commun.* **1996**, 1339.
- 9 Ge, S.-X.; Yang, C. *Acta Petrol Ei Sinica (Petroleum Processing Section)* **2003**, *19*, 20 (in Chinese).
(葛树勋, 杨春, 石油学报(石油加工), **2003**, *19*, 20.)
- 10 Lin, W. Y.; Cai, Q.; Pang, W. Q.; Yue, Y.; Zou, B. *Micro-porous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 187.
- 11 Sayari, A.; Yang, Y. *J. Phys. Chem., B* **1999**, *10*, 3651.
- 12 Zhou, C.-H.; Li, Q.-W.; Zhang, B.; Ge, Z.-H. *Ind. Catal.* **2001**, *11*, 53 (in Chinese).
(周春晖, 李庆伟, 张波, 葛忠华, 工业催化, **2001**, *11*, 53.)

(A0511194 DING, W. F.; DONG, H. Z.)