

低温下 MCM-48 的高产量合成

曲凤玉¹, 李建华¹, 刘凤华¹, 纪明艳¹, 朱广山²

(1. 哈尔滨师范大学化学化工学院, 哈尔滨 150025;

2. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要 通过调节合成温度(303 ~ 313 K)和共模板剂, 在较低的温度下快捷、方便、高产率(98%)地合成了 MCM-48, 并对产物进行了粉末 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附、透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)等结构表征.

关键词 MCM-48; 低温合成; 高产率

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)07-1304-03

介孔分子筛材料以其可控的纳米孔道尺寸和维数、丰富的空间结构、可修饰的表面性质以及在催化、吸附、离子交换、生物医药、环境、能源、光电材料等高科技领域中的应用而备受关注. 在介孔分子筛系列中, 与二维六方相的 MCM-41 相比, MCM-48 因具有三维立方双螺旋孔道结构, 使其对客体分子产生较小的空间扩散位阻, 有利于客体分子的传输或转运, 因而在催化^[1]、催化剂载体^[2]、色谱填充材料^[3]以及模板合成中有着更为广阔的应用前景^[4]. 然而 MCM-48 的合成条件比较苛刻, 在相似的合成条件(如硅源、模板剂、pH 值和反应物投料比)下, 得到的产物往往是 MCM-41. 同时, MCM-48 的合成产率一般低于 50%, 很少达到 80% 以上^[5]. 另外, MCM-48 一般是在水热条件下合成的, 而在非水热条件或较低温度下的合成研究则报道很少^[6]. 本文通过调节合成温度(303 ~ 313 K)和共模板剂, 在较低的温度下, 快捷、方便、高产率(98%)地合成出了介孔分子筛 MCM-48, 并对产物进行了粉末 X 射线衍射、N₂ 气吸附-脱附、透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)等表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯(TEOS, 化学纯, 天津天泰化学品有限公司); 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯, 上海惠世生化试剂有限公司); 乙醇(C₂H₅OH, 天津天泰化学品有限公司).

Siemens D5005 X 射线粉末衍射(40 kV, 30 mV, Cu K α 辐射, 扫描速度 1°/min); Philips CM200 FEG 型透射电子显微镜(加速电压 20 kV); JEOL-JSM-6300 型扫描电子显微镜, 加速电压为 20 ~ 30 kV; 氮气吸附-脱附实验在液氮温度下进行, 由 Micromeritics ASAP 2010 M 分析仪自动完成, 孔分布利用 BJH 方法计算, 孔容根据 *t*-plot 计算.

1.2 实验过程

MCM-48 参考文献[7]的方法合成, 改变合成条件, 将 CTAB 溶解于碱溶液中, 温热搅拌使其溶解, 将温度调节到 303 ~ 353 K, 然后逐滴加入 TEOS 和一定量的乙醇, 继续搅拌 2 h, 陈化 4 h. 各组分的摩尔比为 $n(\text{CTAB}):n(\text{TEOS}):n(\text{NaOH}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=0.1:1:2.69:1025:107$. 将所得产物洗涤, 抽滤, 并自然干燥, 在 550 °C 空气中焙烧 5 h 以除去表面活性剂.

收稿日期: 2008-02-04.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29873017, 20101004)、黑龙江省自然科学基金(批准号: B2007-2)和黑龙江省教育厅科研基金(批准号: 11531229)资助.

联系人简介: 朱广山, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事无机化学研究. E-mail: zhugs@mail.jlu.edu.cn

曲凤玉, 女, 博士, 教授, 主要从事无机功能材料研究. E-mail: qufengyu@hrbnu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 粉末 X 射线衍射分析

图 1 为在 303 ~ 353 K 下合成的介孔分子筛的粉末 XRD 谱图. 在温度为 303, 308 和 313 K 下所合成的样品的 XRD 谱图中, 在 2θ 为 2.28° 处可以清晰地观察到较强的(211)晶面衍射峰, 同时在 $2\theta = 2.5^\circ \sim 3.0^\circ$ 处可以分别观察到(220)晶面的肩峰, 在 $2\theta = 4^\circ \sim 5^\circ$ 处有多个重叠的衍射峰(图 1 谱线 *a* ~ *c*), 说明该样品具有三维立方相($Ia3d$) MCM-48 的结构^[8]. 当将合成温度调节到 333 ~ 353 K 时, 其谱峰可归属为二维六方相($P6m$)结构的(100), (110)和(200)衍射峰(图 1 谱线 *e*, *f*), 说明其结构是高度有序的 MCM-41 结构. 所以, 在上述合成条件下, 温度是影响介孔相结构的主要因素. 当温度升高到 333 K 时, 其孔道由 MCM-48 结构转变成 MCM-41 的结构. 这可能是温度对液致液晶结构的影响, 从而影响了产物结构^[9,10]. 同时, 在图 1 谱线 *c*, *e* 中观察到立方相的 MCM-48 主衍射峰位置($2\theta = 2.33^\circ$), 要比六方相 MCM-41 的出峰位置($2\theta = 2.14^\circ$)靠近广角, 即以相同模板剂合成介孔分子筛时, 立方相 MCM-48 的孔径小于六方相 MCM-41 的孔径, 这与文献[11]报道的结果一致.

由图 1 谱线 *c*, *d* 可以看出, MCM-48 样品经过焙烧除去模板剂后, 仍然保持高度有序的立方相介孔结构, 但是焙烧后由于介孔孔壁 SiOH 的缩合, 使衍射峰的峰位向广角方向移动显著.

2.2 氮气吸附-脱附曲线分析

图 2 为 313 K 下合成的 MCM-48 和 353 K 下合成的 MCM-41 的氮气吸附-脱附和孔径分布曲线. 其孔结构参数列于表 1. 由氮气吸附-脱附曲线可知, MCM-48 的氮气吸附量显著低于 MCM-41 的氮气吸附量. 这可能是由于立方相的 MCM-48 的 BET 比表面积和孔容比 MCM-41 小的缘故. 焙烧过的 MCM-48 和 MCM-41 均为 IV 型吸附等温线, 在相对压力 0.2 ~ 0.3 处出现较陡的突跃. 同时可以观察到吸附支和脱附支的等温线是可逆的, 没有出现滞后环. 两样品均有较窄的孔径分布特征, 说明 MCM-48 和 MCM-41 的样品都具有高度有序的介孔相结构, 这与粉末 X 射线衍射表征结果一致.

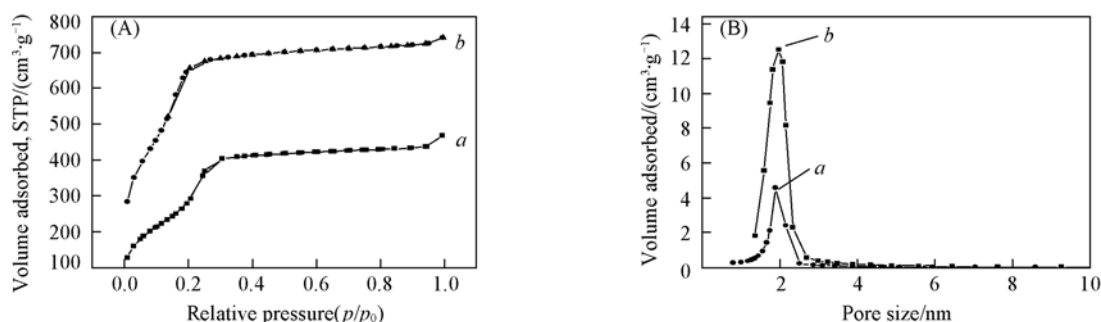


Fig. 2 N_2 adsorption/desorption isotherms(A) and pore size distribution curves(B) of MCM-48(*a*) and MCM-41(*b*)

Table 1 Structure parameters of mesoporous molecular sieves

Sample	Lattice structure	d_{100}/nm	Pore diameter/nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Synthesis temperature/K
MCM-48	Cubic	3.83	1.87	1068	0.75	313
MCM-41	Hexagonal	4.12	2.00	1580	0.97	353

2.3 TEM 分析

图 3(A, B) 示出了 MCM-48 的样品在(110)和(311)晶面方向上的孔道结构, 说明该样品具有高度

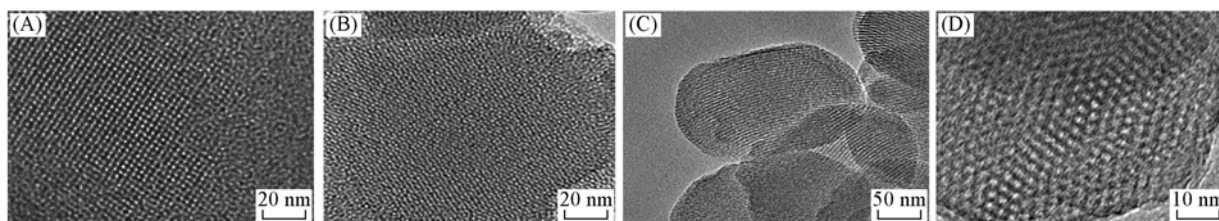


Fig. 3 TEM images of MCM-48[110](A), MCM-48[311](B), MCM-41[100](C) and MCM-41[110](D)

有序的立方相结构,与XRD、氮气吸附-脱附结果一致,图3(C,D)是MCM-41沿(100)和(110)晶面方向的透射电镜照片,表明该样品具有高度有序的六方相结构.由扫描电镜(SEM)照片[图4(A,B)]可以看出,MCM-48和MCM-41形貌为150 nm左右的球形颗粒.

研究发现,乙醇的用量对立方相MCM-48的合成起着共模板剂的作用.在313 K下,当加入同量的甲醇时,不能合成MCM-48,而得到的是MCM-41;当在相同的合成温度下加入丙醇时,既不能合成MCM-48,也不能合成MCM-41.

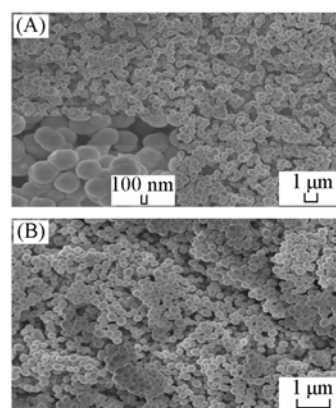


Fig. 4 SEM images of MCM-48(A) and MCM-41(B)

参 考 文 献

- [1] Nagl I., Widenmeyer M., Grasser S., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 1544—1545
- [2] Froba M., Kohn R., Bouffaud G., *et al.*. Chem. Mater. [J], 1999, **11**: 2858—2865
- [3] Thoelen C., Van W. K., Vankelecom I. F. J., *et al.*. Chem. Commun. [J], 1999: 1841—1842
- [4] Shin H. J., Ryoo R., Liu Z., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**: 1246—1247
- [5] Ryoo R., Joo S. H., Kim J. M. J. Phys. Chem. B [J], 1999, **103**: 7435—7440
- [6] Lebedev O. I., Tendeloo G. V., Collart O., *et al.*. Solid State Sciences [J], 2004, **6**: 489—493
- [7] Cheng Y. L., Brian T. G., Dusan M. J., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 4451—4459
- [8] Solovyov L. A., Belousov O. V., Dinnebier R. E., *et al.*. J. Phys. Chem. B [J], 2005, **109**: 3233—3237
- [9] Edited by Brown G. H. Advances in Liquid Crystals, Volume 1 [M], Academic Press, 1975
- [10] ZHAO Yong-Nan(赵永男), CHEN Xiang-Ming(陈向明), LI Xiu-Hong(李秀宏), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2003, **24**(6): 986—988
- [11] Collart O., Voort P. V. D., Vansant E. F. D., *et al.*. J. Phys. Chem. B [J], 2001, **105**: 12771—12777

High-yield Synthesis of MCM-48 at Low Temperature

QU Feng-Yu^{1*}, LI Jian-Hua¹, LIU Feng-Hua¹, JI Ming-Yan¹, ZHU Guang-Shan^{2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China;

2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract A low cost, fast, and feasible synthesis method of MCM-48 was proposed by adjusting the temperature(303—313 K) and co-surfactant. The product yield of the synthesized MCM-48 was up to 98%. Powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopic (TEM) images, scanning electron microscopic (SEM) Images, and nitrogen adsorption-desorption isotherms were used to characterize the synthesized samples.

Keywords MCM-48; Synthesis at low temperature; High yield

(Ed.: M, G)