

## 中孔分子筛 MCM-41 形成机理的考察\*

袁忠勇 陈铁红 王敬中 李赫啜

(南开大学化学系催化研究室, 天津 300071)

关键词: 中孔, 分子筛, MCM-41, 形成机理

MCM-41 分子筛是九十年代初期美国 Mobil 公司开发的一种新型中孔 (mesoporous) 材料<sup>[1]</sup>. 它以  $C_8$ - $C_{16}$  季铵碱表面活性剂作为模板剂水热法合成, 具有 2-10nm 的孔径, 孔道六方有序排列, 高比表面和高吸附容量, 中等酸性和稳定性, 是一种有潜在应用前景的吸附和催化材料. 目前, 关于 MCM-41 分子筛的形成过程研究, 已经提出几种不同的形成机理的认识, 较多地认为是液晶模板机理. Beck 等人<sup>[1]</sup>提出的液晶机理包括两种可能的形成方式, 即先形成六方有机胶束排列, 硅填充在周围进一步形成 MCM-41, 和硅先与表面活性剂胶束相互作用形成胶束棒, 再自组合聚集形成六方相. Monnier 等人<sup>[2]</sup>和 Steel 等人<sup>[3]</sup>认为六方相的形成是经过层状相中间过程的. 最近, Cheng 等人<sup>[4]</sup>通过透射电镜观察对 Beck 等人的形成机理的第一种形成方式提出了质疑, 认为液晶机理应起始于硅酸根阴离子, 他们不支持有层状中间过程的形成机理的认识. 本文在不同的合成体系里考察 MCM-41 分子筛的形成过程.

### 1 实验部分

实验用样品制备详见文献<sup>[5,6]</sup>. 所用原料有: 超微粒硅胶 (白炭黑) (工业级)、硅溶胶 (工业级)、硅胶 (工业级)、氢氧化钠 (A.R.)、四甲基氢氧化铵 (TMAOH) (C.P.)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTMABr) (A.R.)、四乙基氢氧化铵 (TEAOH) (C.P.)、偏铝酸钠 (A.R.)、硝酸铝 (A.R.) 等.

采用日本理学 D/MAX rA 型 X 射线衍射仪进行样品物相分析,  $CuK\alpha$  辐射, 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 90 mA. 日立 X-650 型扫描电子显微镜进行晶体形貌及粒径分布的观察. NMR 实验在 Varian UNITY plus-400 谱仪上进行,  $^{14}N$  NMR 观测试用低频宽带液体探头 (10 mm), 共振频率 28.893 MHz, 循环 1 秒, 变温在探头中进行.

### 2 结果与讨论

在  $Na_2O$ -(CTMA) $_2$ O-SiO $_2$ -H $_2$ O 体系中, 用超微粒硅胶为硅源, 考察晶化过程时发现初始混合凝胶在晶化温度下慢慢转成透明胶冻状, 到 2.5 天后转成透明澄清液 (有一定粘度), 此即为液晶, 到 3.5 天后开始在釜底形成微状物晶种, 进一步形成分子筛, XRD 测试结果与文献<sup>[1]</sup>相符. 取出中间透明液相, 置于室温下, 一段时间以后产物经洗涤干燥, XRD 测试结果表明已经是 MCM-41 分子筛, 说明形成中间液相时反应体系已开始形成晶核, 在室温下即可自行缓慢转变

1996-09-02 收到初稿, 1996-11-04 收到修改稿. 联系人: 王敬中. \* 国家自然科学基金资助项目.

成分子筛 MCM-41. 当用硅溶胶为硅源时, 初始混合液装在玻璃管中, 密封置于室温下, 可观察到反应混合液过一会儿后就开始沉淀并分层. 置于 150 °C 烘箱中晶化, 2.5 天后开始转液相, 3 天时底部还有一小部分固状物未被溶解. 3.5 天后沉淀物完全溶解. 反应体系在晶化过程中出现中间透明液相.



图 1 溶胶体系的  $^{14}\text{N}$  NMR 谱  
Fig.1  $^{14}\text{N}$  NMR spectra of the synthetic gel mixed in  $\text{Na}_2\text{O}-(\text{CTMA})_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  system  
(a) 25 °C, (b) 90 °C

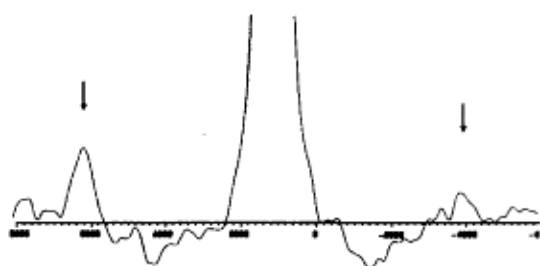


图 2 极浓 CTMABr- $\text{H}_2\text{O}$  体系中出现的六角液晶相  $^{14}\text{N}$  分裂  
Fig.2  $^{14}\text{N}$  NMR spectrum of the CTMABr- $\text{H}_2\text{O}$  system ( $w_{\text{CTMABr}} \approx 40\%$ ), which indicates the hexagonal liquid crystal phase



图 3 TMAOH- $\text{SiO}_2$ -CTMABr- $\text{H}_2\text{O}$  体系中不同晶化时间合成样品的 XRD 谱图  
Fig.3 XRD patterns of samples synthesized in the TMAOH- $\text{SiO}_2$ -CTMABr- $\text{H}_2\text{O}$  system with different crystallization time  
(a) 3h, (b) 5h

在 TMAOH- $\text{SiO}_2$ -CTMABr- $\text{H}_2\text{O}$  体系中, 用超微粒硅胶为硅源, 150 °C 水热晶化, 3 小时和 5 小时后所得产物的 XRD 谱图见图 3. 晶化 3 小时后所得产物为层状结构物相<sup>[7]</sup>, 5 小时后产物为六角相的 MCM-41<sup>[7]</sup>. 不同晶化时间的 XRD 谱图表明晶化过程是由层状向六角转变的过程, 这

反应体系初始混合凝胶进行  $^{14}\text{N}$  NMR 测试 (图 1), 没有观察到六角或层状的四极分裂核磁信号<sup>[3]</sup>, 只在 1200 Hz 位置观察到一个由被溶解的表面活性剂所产生的各向同性的锐峰. 相同配比不加  $\text{SiO}_2$  的混合物,  $^{14}\text{N}$  NMR 谱也没有观察到六角或层状的四极分裂特征信号, 只有在极浓的 CTMABr- $\text{H}_2\text{O}$  溶液体系中才观察到液晶六角相  $^{14}\text{N}$  NMR 信号 (图 2). 也就是说, 在较低表面活性剂浓度的反应混合凝胶中, 表面活性剂没有先形成液晶相. 这一实验结果表明液晶模板机理应该是硅与表面活性剂阳离子作用先形成硅化胶束, 在晶化温度下硅 /CTMA<sup>+</sup> 胶束在运动过程中相互聚集形成六角相, 并沉淀到釜底成核进一步形成分子筛. 而且硅 /CTMA<sup>+</sup> 胶束聚集形成六角相的过程与成核过程可能是同时进行的.

一结果支持了 Monnier 等人<sup>[2]</sup>的经过层状中间相过程的机理. 在 TMAOH-SiO<sub>2</sub>-CTMABr-H<sub>2</sub>O 体系中出现由层状向六方转变的晶化过程, 可能是由于大量 TMA<sup>+</sup> 离子的存在, 破坏了表面活性剂 CTMA<sup>+</sup> 可能产生的液晶模板效应. 小的有机铵 TMA<sup>+</sup> 离子和 CTMA<sup>+</sup> 在晶化过程中可能相互作用, 共同影响 MCM-41 分子筛的导向作用. 用 TEOH 代替 TMAOH, 同样能形成 MCM-41, 两者在晶化过程中所起作用可能相同.

以上实验结果说明在不同反应体系里, 不同合成条件下, MCM-41 分子筛的形成机理不完全相同.

### 参 考 文 献

- 1 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*:10834
- 2 Monnier A, Schuth F, Huo Q, et al, *Science*, **1993**, *261*:1299
- 3 Steel A, Carr S W, Anderson M W, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**:1571
- 4 Cheng C-F, He H, Zhou W, et al, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *244*:117
- 5 袁忠勇. 硕士学位论文, 天津, 南开大学, 1996
- 6 袁忠勇, 王敬中, 陈铁红等. 南开大学学报(自然科学版), **1996**, *29*(3): 107
- 7 Fyfe C A, Fu G, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*:9709

### Study of the Formation Mechanism of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41

Yuan Zhongyong Chen Tiehong Wang Jingzhong Li Hexuan

(Catalysis Laboratory, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

**Abstract** The formation mechanism of mesoporous molecular sieve materials MCM-41 in different synthetic systems has been studied systemically. In the Na<sub>2</sub>O-(CTMA)<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system, it is found that liquid-crystal templating mechanism should be that silica first forms silicated micelle with surfactant cation, then silica/CTMA<sup>+</sup> micelle polymerizes with each other forming the hexagonal mesophase. The experimental results in the TMAOH-SiO<sub>2</sub>-CTMABr-H<sub>2</sub>O system supports the mechanism proposed for a surfactant-silica system from the lamellar to the hexagonal mesophase. Therefore, it is found that the formation mechanisms of MCM-41 molecular sieves are not the same under different synthetic conditions and in different synthetic systems.

**Keywords:** Mesopore, Molecular sieve, MCM-41, Formation mechanism