

合成高产率分子筛 MCM-48*

翟尚儒 蒲敏 张晔 吴东 孙予罕

(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)

摘要 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 Triton X-100(TX-100)混合表面活性剂为模板剂, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 采用水热法合成了 MCM-48 分子筛. 实验中发现, 晶化 3d 后用醋酸调节溶液 pH 值的方法可有效提高 MCM-48 分子筛的产率; 同时采用混合表面活性剂使模板剂的利用效率达到了 6.0 TEOS/1.0 Surf(摩尔比), 并通过 XRD、N₂-吸附/脱附和 TG-DSC 等测试手段对产物的结构性能进行了表征.

关键词: MCM-48 分子筛, 产率, 混合表面活性剂

中图分类号: O643, TQ426

自 Mobil 公司的科学家成功地合成 M41S 系列介孔分子筛以来^[1], 介孔材料的合成一直是沸石化学、材料化学领域的研究热点. 其中 MCM-48 分子筛由于具有 ~2.6nm 的均一孔径、三维螺旋面孔道结构(gyroid, 最小螺旋面, 且满足最小晶形面 D 和 P)、良好的长程有序性和较高的稳定性等特征而一直备受人们的关注. 相对一维孔道结构的 MCM-41 和 SBA-15 来说, MCM-48 因具有三维网状结构和可通性较高的孔道而在反应中不易堵塞, 其应用前景非常广阔, 如 Lee 等^[2]以 AIMCM-48 为模板制备了可用作电容器的介孔炭分子筛, 该类材料由于具有比普通电容器能量密度高的优点, 从而可大大延长它们的使用寿命.

与其它介孔材料相比, MCM-48 的合成通常需要较多的表面活性剂^[3]、较强的碱性条件下进行晶化, 且产率较低(一般在 58% 以下)^[4]; 最近, Collart 等^[5]报导的 MCM-48 的产率仅为 70% ~ 75%. 因此, 如何提高模板剂的利用效率、合成的高产率 MCM-48 介孔分子筛, 对其批量生产和应用具有十分重要的意义. 本文通过调节溶液 pH 值和采用混合表面活性剂为模板剂的方法, 不仅使 MCM-48 的产率提高到 90% 以上, 且模板剂的利用率也达到了 $n_{\text{TEOS}}/n_{(\text{CTAB} + \text{TX-100})} = 6.0/1.0$ (摩尔比).

1 实验

1.1 合成方法

先将 0.38 g 氢氧化钠溶于 20 mL 去离子水中, 然后加入适量的 CTAB 和 TX-100, 于 36 °C 恒温搅拌 4 h, 强力搅拌下逐滴引入 TEOS, 使合成体系中各物质的摩尔配比为: 1.0TEOS: 0.468NaOH: 0.139CTAB: 0.028TX-100: 54.7H₂O, 继续搅拌 0.5 h 后转入有聚四氟乙烯衬垫的自升压反应釜中于 110 °C 下静止晶化 3 d. 将晶化后的溶液冷却至室温, 加入一定量的醋酸调节溶液的 pH 值, 然后继续晶化一定时间. 产物经过滤、洗涤后于 80 °C 下烘干 12 h 得到原粉(as-synthesized). 原粉在空气中以 2 °C · min⁻¹ 加热到 550 °C, 恒温焙烧 6 h 得介孔分子筛 MCM-48. 产率按 Si 的质量百分比进行计算.

1.2 仪器与试剂

合成样品物相和结晶度用 X 射线衍射仪(Rigaku D/Max-rA, Cu K_α)测定; N₂-吸附/脱附等温线由 TriStar 3000 型物理吸附仪于液氮温度下测定.

氢氧化钠(分析纯, 北京化工厂); 醋酸(分析纯, 北京益利精细化学品有限公司); CTAB(分析纯, 北京化学试剂公司); TX-100(化学纯, 中国医药上海化学试剂公司); TEOS(高纯试剂, 天津化学试剂一厂).

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱图

图 1 为合成样品的 XRD 谱图. 从图中可见,

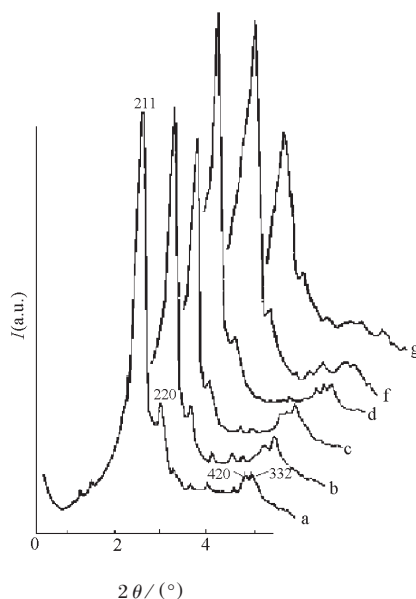


图1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

a ~ g correspond to table 1

未调节 pH 值的样品(a)和调节 pH 值样品的 XRD 谱图均显示出 MCM-48 的特征衍射峰, 不仅(211)衍射峰很强, 且 2θ 在 $4 \sim 5^\circ$ 范围的衍射峰也很明显, 表明样品的孔道排列有序性较强. 在 MCM-48 的形成过程中经历了由 H_1 (六角相) $\rightarrow L_1$ (层状相 1) $\rightarrow V$ (立方相) $\rightarrow L_2$ (层状相 2) 的物相变化, MCM-48 只是中间产物^[4, 6]; 且 3d 是 MCM-48 生成的最佳晶化时间, 这时不仅产物的(211)衍射峰最强, 而且(220)、(420)和(332)等衍射峰也清晰可见^[7]. 与此同时, 伴随 MCM-48 骨架的形成, 溶液的 pH 值逐渐升高, 直到完全转化为 MCM-48 时达到最大. 但在 $V \rightarrow L_2$ 相转变过程中, 溶液的 pH 值逐渐降低, 由此现象推测 L_2 层状相形成的同时可能消耗了溶液中的 OH^- 离子. 基于这种推测, Ryoo 等^[8]通过调节反

应溶液 pH 值的方法有效地抑制了 L_2 层状相的形成, 促进了硅酸盐进一步聚合. 调节后的反应溶液再晶化 7 d 未观察到有 L_2 层状相生成. 可见, 用酸中和 OH^- 离子可有效地抑制 L_2 层状相的形成. 但 Ryoo 等^[8]只把溶液的 pH 值调至 10, 而没有给出 pH 值低于 10 时的合成情况, 且未提及 MCM-48 的产率. 本文把 pH 值降低至 7 不仅合成出 MCM-48, 而且使产率达到了 93%; 调节 pH 值为 7 后再晶化 4 d 未观察到有层状相生成(图 1 中样品 d).

2.2 MCM-48 的产率与组织性质

碱性条件下水热合成 MCM-48, 晶化 3 d 后溶液的 pH 值约为 12.0; 在这种强碱情况下, 由于 TEOS 水解的硅酸根以单聚态 SiO_4^{4-} 的形式存在, 使得硅酸根之间不能进一步聚合^[7]. 当溶液的 pH 值降低时, 非常有利于硅酸根进一步缩聚, 能够使更多的硅酸根沉积到表面活性剂胶束上^[9], 因而调节 pH 值后 MCM-48 的产率明显提高(见表 1), 而未经调节 pH 值的样品 a 的产率仅有 58%, 与 Kim 等^[4]的结论一致. 随 pH 降低, MCM-48 的产率逐渐升高, 当 pH 值调至 7 时, 产率达到最大为 93%. 也因为更多的硅酸盐沉积到已形成的分子筛骨架表层, 从而使 MCM-48 的孔壁结构更趋完善, 焙烧时孔道收缩较小; 当溶液 pH 值调为 7 时, 随着二次晶化时间的延长, MCM-48 的晶胞参数逐渐增大(见表 1). 正因为 pH 值的降低有利于硅酸根进一步聚合, 使得分子筛骨架交联程度增强、焙烧时孔道收缩较小, 因而调节样品的晶胞参数和孔径都要比未调节样品稍大.

该合成体系中引入了非离子表面活性剂 TX-100, 其不仅包含体积较大的极性头、辛基链, 还包含色散能力较强的苯环, 使其能利用较强的范德华力和氢键与 CTA^+ 阳离子形成混合胶束. TX-100

表 1 MCM-48 的产率和组织参数

Table 1 The yields and textural characteristics of MCM-48

Samples	pH	t^a/d	pH ^b	yields (%)	a^c/nm	$S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$	D/nm	$V/cm^3 \cdot g^{-1}$
a	12	0	—	58.6	8.4	1128	2.2	0.93
b	7	1	10.0	92.8	9.3	792	2.2	0.85
c	7	2	11.0	92.0	9.4	846	2.5	0.81
d	7	4	11.5	93.0	9.7	730	2.3	0.71
e ^d	5.5	2	6.5	—	—	—	—	—
f	8.5	2	11.5	89.2	9.3	872	2.5	0.76
g	10	2	12.0	88.1	9.4	923	2.5	0.83

a) recrystallizing time after adjusting pH; b) pH of the solution after recrystallizing; c) unit cell $a = d_{211}6^{1/2}$; d) amorphous. D : maximum of pore diameter; V : pore volume

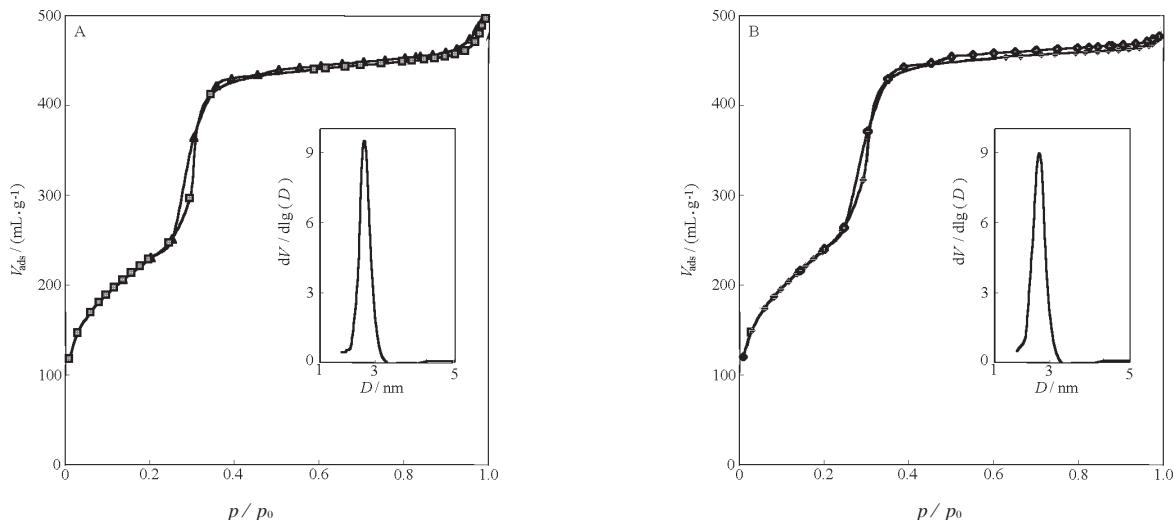


图 2 样品 c(A)与样品 f(B)的等温曲线和孔径分布

Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherms and pore size distributions of samples c (A) and f (B)

的存在,一方面削弱了胶束表面正电性所产生的胶束间的排斥作用,使每个胶束周围有更大的游离空间,从而可供无机物种在模板上“组装”成孔壁较厚的 MCM-48 分子筛^[10];另一方面, TX-100 的引入使体系中 CTA^+ 减少,从而造成与之平衡的无机阴离子数目降低,这样无机阴离子自身缩合程度增加而导致孔壁增厚. 因此,降低 pH 值后样品的比表面积和孔容降低很快,尤其比表面随 pH 值的降低和调节 pH 值后晶化时间的延长而迅速减小(见表 2)表 2 比较了采用单一 CTAB^[11]和混合表面活性剂制备的 MCM-48 的结构性质. 与此同时,样品的晶胞参数逐渐增大,但孔径基本未变,表明 MCM-48 的孔壁进一步增厚. 当 pH 值调至 5.5 时,产物为无定形 SiO_2 ,一方面可能是溶液中酸量太多致使硅酸根聚集态进一步增大,使已形成的有序结构遭到破坏,因而产物只是无定形 SiO_2 ^[7];另一方面可能是酸量太多时,使 CTAB 从已形成但易变形的 MCM-48 孔道中渗析出,由于 MCM-48 的水热稳定性较差,经过再晶化后结构完全崩塌^[12].

2.3 N_2 - 吸附/脱附等温线与孔径分布

表 2 不同合成条件下 MCM-48 的产率和组织性质

Table 2 The yields and textural properties of MCM-48 synthesized under different conditions

Samples	$n_{\text{CTAB}}/n_{\text{Si}}$	$\frac{n(\text{TX-100})}{n_{\text{CTAB}}}$	yields (%)	$\frac{S_{\text{BET}}}{\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}$	D/nm	$\frac{V}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
c	0.139	0.2	92	846	2.5	0.81
M_3^c	0.48	0.0	97	921	2.6	0.94

^aThe data come from ref. [11]

各样品的 N_2 - 吸附/脱附等温线均为具有典型介孔特征的 IV 类^[13](见图 2). 因样品的等温线与孔径分布很相似,这里仅给出样品 c 与 f 的等温线和孔径分布). 样品 c 和 f 在相对压力 0.25 ~ 0.35 之间有一较大的滞后环. 在 $p/p_0 > 0.4$ 时则有一较小的滞后环,这可能是由于 MCM-48 的三维交织结构引起的;较小滞后环说明样品的孔尺寸和孔道形状很规整^[14]. 内插图是二者的孔径分布图,从图中可看到,两样品的孔径分布区域很集中. 另外, $p/p_0 > 0.4$ 的滞后环较小也可能与它们较小的孔体积有关^[15].

3 结论

(1) 本文采用调节 pH 值和混合表面活性剂的途径不仅使 MCM-48 的收率提高到了 90% 以上,且模板剂利用率也达到 Surf/TEOS 摩尔比为 6.0.

(2) 经调节 pH 值样品的晶胞和孔径都要比未调节的大,但比表面和孔体积随调节 pH 值后晶化时间的延长有所降低.

References

- Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Oison, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*: 10834
- Lee, J. W.; Yoon, S. H.; Hyeon, T.; Seung, M. Oh.; Kim, K. B. *Chem. Commun.*, **1999**: 2177
- Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T. *Chem. Mater.*, **1994**, *6*: 2317

- 4 Kim, J. M.; Kim, S. K.; Ryoo, R. *Chem. Commun.*, **1998**: 259
- 5 Collart, O.; Van Der Voort, P.; Vansant, E. F.; Despaantier, D.; Galaneau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 12771
- 6 Xv, J.; Luan, Z. H.; He, H. Y.; Zhou, W. Z.; Kevan, L. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**: 3690
- 7 Cai, Q.; Wei, C. P.; Xu, Y. Y. *Chem. J. Chin. Univer.*, **1999**, **20**: 344 [蔡强, 魏长平, 许永宜. 高等学校化学学报 (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), **1999**, **20**: 344]
- 8 Ryoo, R.; Kim, J. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**: 711
- 9 Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. *Catalysis Today*, **1998**, **41**: 207
- 10 Zhao, W.; Yao, J. D.; Huang, X. D.; Li, Q. Z. *Chinese Science Bulletin*, **2001**, **13**: 1089 [赵伟, 姚建东, 黄茜丹, 李全芝. 科学通报 (Kexue Tongbao), **2001**, **13**: 1089]
- 11 Wang, S. G.; Wu, D.; Sun, Y. H.; Zhong, B. *Acta Chimica Sinica*, **2001**, **59**: 1150 [王树国, 吴东, 孙予罕, 钟炳. 化学学报 (Huaxue Xuebao), **2001**, **59**: 1150]
- 12 Wang, S. G.; Wu, D.; Sun, Y. H.; Zhong, B. *Mater. Res. Bull.*, **2001**, **36**: 1717
- 13 Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, **57**: 603
- 14 Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D. *Science*, **1993**, **261**: 1299
- 15 Chen, F. X.; Song, F. B.; Li, Q. Z. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, **29**: 305

High-Yield Synthesis of MCM-48 Using Mixed Surfactants and Adjusting pH Route*

Zhai Shang-Ru Pu Min Zhang Ye Wu Dong Sun Yu-Han

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract Using mixed surfactants cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and Triton X-100 (TX-100) as co-template and tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica source, MCM-48 molecular sieves were hydrothermally prepared. The yields of MCM-48 molecular sieves could be considerably increased by adjusting pH of the solutions which had been statically crystallized for three days, at the same time the utilizing efficiency of the mixed surfactants was much higher than that of only CTAB as template.

Keywords: MCM-48 molecular sieve, Yields, Mixed surfactants