

文章编号: 1006-4303(2001)02-0185-06

MCM-41 介孔分子筛结构的 XRD 表征

张 波, 周春晖, 卢晗锋, 慎 炼, 葛忠华

(浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310032)

摘要: 在碱性条件下, 采用水热晶化法, 以水玻璃为硅源, 表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵为结构模板剂, 成功合成出 MCM-41 介孔分子筛。采用 XRD 表征手段研究了合成条件 (pH 值)、凝胶配比 (表面活性剂/SiO₂、H₂O/SiO₂) 和凝胶后处理条件 (老化时间、晶化时间和焙烧温度) 对 MCM-41 结构的影响。

关键词: MCM-41 介孔分子筛; 合成; XRD; 表征

中图分类号: TQ 028.32 **文献标识码:** A

Synthesis of silica mesoporous molecular sieve MCM-41

ZHANG Bo, ZHOU Chun-hui, LU Han-feng, SHEN lian, GE Zhong-hua

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University Of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: In the basic conditions, the synthesis of mesoporous molecular sieve MCM-41 has been accomplished successfully in a hydrothermal system using sodium silicate as silicate and surfactant C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr as structural template. The technique of X-Ray Diffraction was used to identify the effect of the synthesis conditions (pH), the composition of gel (Surfactant/SiO₂, H₂O/SiO₂) and conditions treating gel (aging time, crystallizing time, calcined temperature) on the crystal structure of MCM-41. The results show that the synthesis conditions of mesoporous molecular sieve MCM-41 are pH 10.5~12.5, surfactant/SiO₂ 0.05~0.7, H₂O/SiO₂ 40~200, preferably longer aging time was better, 24-hours crystallizing time, calcined temperature 540~740 °C.

Key words: mesoporous sieves MCM-41; synthesis; X-Ray Diffraction

0 引 言

自 90 年代初期美国 Mobil 公司采用在水溶液中能形成胶束液晶相的表面活性剂与无机盐物种相互作用的液晶模板机理(LCT), 首次合成出新型介孔分子筛 M41S 族以来, 介孔材料的研究已成为催化研究领域的热点^[1-6]。

目前研究较多的是改性 MCM-41 介孔分子筛, 如 Al-MCM-41^[6]、Ti-MCM-41^[8]等, 骨架中引入杂原子可使分子筛具有催化活性, 但研究中普遍存在的问题是骨架中杂原子引入量不高, 引入大量杂

收稿日期: 2000-10-11; 修订日期: 2001-02-28

作者简介: 张波(1972-), 女, 硕士。

原子会使中孔结构恶化,这使得催化活性中心数目不多。全硅的 MCM-41 介孔分子筛的研究比较少,主要是其骨架呈中性,无催化活性,但其有一突出优点是热稳定性和水热稳定性较高,作为催化剂的载体和表面功能化的基质应具有十分广阔的应用前景^[5]。本论文主要通过 XRD 表征结果研究采用碱性条件下的水热晶化法时合成条件及凝胶组成、凝胶后处理条件对 MCM-41 介孔分子筛结构的影响。

1 实验部分

1.1 MCM-41 介孔分子筛的合成

十六烷基三甲基溴化铵(C₁₉H₄₂BrN)为分析纯,水玻璃为工业产品(SiO₂ 26%~28%,Na₂O 8.3%)。搅拌下,将一定比例的原料按顺序混合制成凝胶,老化后装入不锈钢反应釜,在一定温度下晶化一定时间。分离出固体产物,经水洗、干燥得到 MCM-41 介孔分子筛半成品。半成品在下 N₂ 气流中焙烧 1 h、空气中焙烧 5 h,得到 MCM-41 介孔分子筛。

1.2 MCM-41 中孔分子筛的 XRD 表征

采用 Rigaku 公司 D/Max-rc X 射线衍射仪。Cu 靶, Kα 辐射源,管电压 40 kV,管电流 120 mA。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 MCM-41 介孔分子筛结构的影响

固定其它条件,以不同 pH 的合成条件分别制备出一批 MCM-41 介孔分子筛。所得材料进行 XRD 分析,结果见图 1 和表 1。

表 1 不同 pH 值下合成 MCM-41 介孔分子筛的 X 射线衍射分析结果¹⁾

No.	pH	2θ _(d₁₀₀) /(°)	d ₁₀₀ /nm	a ₀ /nm
11#	9.5	/	/	/
12#	10.5	2.00	44.18	51
13#	11.5	2.20	40.16	46
14#	12.5	2.18	40.53	47
10#	13.5	/	/	/

注:1)合成条件:H₂O/SiO₂=70;Surf/SiO₂=0.2;晶化时间为 60 h;晶化温度为 100 °C;焙烧温度为 540 °C;焙烧时间为 N₂ 1 h, Air 5 h;老化时间为 3 h。

从图 1 和表 1 可以看出,当 pH=10.5、11.5、12.5 时,样品在 2θ 为 2° 处左右有一很强的衍射峰,这与文献报道的 MCM-41 中孔分子筛的 XRD 谱相一致^[2],说明在此 PH 范围内可合成出 MCM-41 介孔分子筛。当 pH=9.5 时,样品在 2θ 低角区没有明显的衍射峰,故此条件下无法合成出 MCM-41 介孔分子筛。当 pH=13.5 时,晶化后反应釜中没有固体产物存在,故此条件下也不能合成出 MCM-41 介孔分子筛。

一般认为水玻璃溶液中存在两种简单的阳离子 H₂SiO₄²⁻ 和 H₃SiO₄⁻,二者随外加酸浓度的增高可逐步地与 H⁺ 结合^[8]。

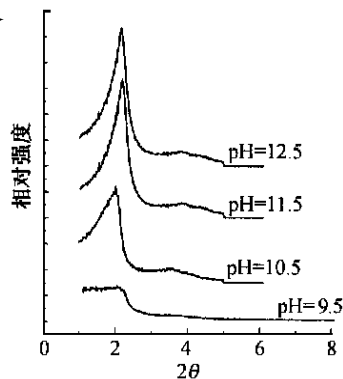
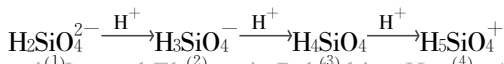
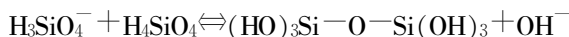


图 1 不同 pH 下合成的 MCM-41 的 XRD 图

在碱性或稀酸溶液中,(3)与(2)之间可进行氧联反应生成硅酸二聚体,此二聚体又可进一步与(2)作用生成三聚体、四聚体等多硅酸。



Monnier^[5]等人认为只有溶液中齐聚硅酸盐阳离子(3~7个硅原子)与表面活性剂阳离子胶束相互作用才能形成 MCM-41 介孔结构。可能在 pH 在 10.5~12.5 范围内,这种齐聚的硅酸盐阴离子较多,因而可形成 MCM-41 介孔分子筛,而当 pH=13.5 时,由于 OH⁻的抑制作用,溶液中的硅酸盐主要以单聚体形式存在,所以较难形成 MCM-41 介孔分子筛。而当 pH=9.5 时,溶液中的硅酸盐齐聚成链比较长的多硅酸,导致所形成的产物为无定形态。pH=11.5 和 12.5 时样品的 d_{100} 间距和 a_0 比 pH=10.5 时样品的 d_{100} 间距和 a_0 大,这可能与不同 pH 值溶液中齐聚的硅酸根阴离子大小有关。

2.2 表面活性剂/SiO₂ (Surf./SiO₂) 对 MCM-41 介孔分子筛结构的影响

固定其它条件,取不同的表面活性剂/SiO₂ 比(0.05、0.1、0.2、0.7、1.0)进行合成,所得产品用 XRD 表征分析,结果见图 2 和表 2。

表 2 不同表面活性剂/SiO₂ (Surf./SiO₂) 下合成的 MCM-41 的 XRD 分析结果¹⁾

No.	Surf./SiO ₂	$2\theta_{(d_{100})}/^\circ$	d_{100}/nm	a_0/nm
22#	0.05	2.14	41.29	48
15#	0.1	2.02	43.74	51
12#	0.2	2.00	44.18	51
20#	0.7	1.94	45.54	53
30#	1.0	/	/	/

注:1)合成条件:H₂O/SiO₂=70;pH=10.5;晶化时间为 60 h;晶化温度为 100 °C;焙烧温度为 540 °C;焙烧时间为 N₂ 1 h, Air 5 h;老化时间为 3h。

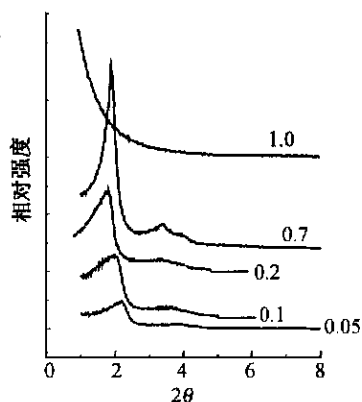


图 2 不同 Surf./SiO₂ 下合成的 MCM-41 的 XRD

从表 2 和图 2 可以看出, Surf./SiO₂ 比例范围 0.05~0.07 在 2θ 为 2° 左右处均有一衍射峰,与文献报道的 MCM-41 介孔分子筛的 XRD 谱图一致^[1],说明在此范围内均可合成出 MCM-41 介孔分子筛,而且还可看出随着 Surf./SiO₂ 比例的增加, d_{100} 衍射峰强度增加,峰形对称。表面活性剂是一些有机大分子,其头部为亲水基,尾部为长链疏水性烷烃且长度可变。在水溶液中这些物种的疏水性尾部聚集在一起而极性头部基团面向溶液形成胶束,为的是达到最小能量的构象。形成的胶束和溶液中溶解的表面活性剂达成动态平衡。MCM-41 介孔分子筛就是以这些表面活性剂胶束为结构导向剂进一步形成的六方液晶相形成的^[7]。随着表面活性剂浓度增加,则溶液中表面活性剂胶束和六方液晶相也增多,有利于 MCM-41 介孔分子筛的形成。但浓度过高(Surf./SiO₂=1),溶液中表面活性剂胶束密度过大,表面活性剂胶束之间空隙太少,使硅酸盐无机物种不能与表面活性剂胶束充分相互作用,则不易形成 MCM-41 介孔分子筛。另外,还可看出随 Surf./SiO₂ 增大,样品的 d_{100} 和 a_0 也稍增大,这可能是由于表面活性剂浓度增加,每个表面活性剂胶束的密度也增加,使得胶束中表面活性剂分子伸直,使胶束的直径稍微增加而造成的。

2.3 H₂O/SiO₂ 对 MCM-41 介孔分子筛结构的影响

固定其它条件,改变 H₂O/SiO₂ 合成出全硅 MCM-41 介孔分子筛,对其进行 XRD 分析,结果见图 3 和表 3。

从图 3 和表 3 可看出在一定 pH(10.5)H₂O/SiO₂ 在 40~200 范围内均可合成出 MCM-41 介孔分子筛,但在此范围内存在一最佳 H₂O/SiO₂ 比,当 H₂O/SiO₂ 为 140 时,样品的 d_{100} 峰衍射强度最强,

峰形比较尖锐对称,说明此条件下形成的 MCM-41 中孔分子筛纯度最高,晶形最好。SiO₂ 浓度高,胶凝速度快,使所得晶体的晶形不太好;胶凝速度过慢,又难以胶凝,也不容易形成介孔分子筛晶体,因此存在一最佳 H₂O/SiO₂^[7],大约在 40 左右。

表 3 不同 H₂O/SiO₂ 下合成的 MCM-41 的 XRD 分析结果¹⁾

No.	H ₂ O/SiO ₂	2θ _(d₁₀₀) /°	d ₁₀₀ /nm	a ₀ /nm
25 #	40	2.04	43.31	50
12 #	70	2.00	44.18	51
23 #	140	2.10	42.07	49
24 #	200	2.06	42.89	50

注:1)合成条件:Surf/SiO₂=0.2;pH=10.5;晶化时间为 60 h;晶化温度为 100 °C;焙烧温度为 540 °C;焙烧时间为 N₂ 1 h,Air 5 h;老化时间为 3 h。

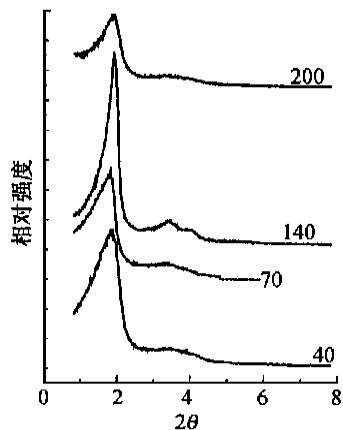


图 3 不同 H₂O/SiO₂ 下合成的 MCM-41 的 XRD 图

2.4 老化时间对全硅 MCM-41 中孔分子筛结构的影响

对混合凝胶老化时间分别为 0 h、1 h、3 h、24 h、48 h 制备出的 MCM-41 介孔分子筛进行 XRD 分析,结果见表 4,图 4。

表 4 不同老化时间下的 MCM-41 的 XRD 分析结果¹⁾

No.	aging time	2θ _{d₁₀₀} /°	d ₁₀₀ /nm	a ₀ /nm
36 #	0	2.04	43.31	50
37 #	1	1.98	44.62	52
12 #	3	2.00	44.18	51
38 #	24	1.98	44.62	52
39 #	48	1.98	44.62	52

注:1)合成条件:H₂O/SiO₂=70;Surf/SiO₂=0.2;pH=10.5;晶化时间为 60 h;晶化温度为 100 °C;焙烧温度为 540 °C;焙烧时间为 N₂ 1 h,Air 5 h。

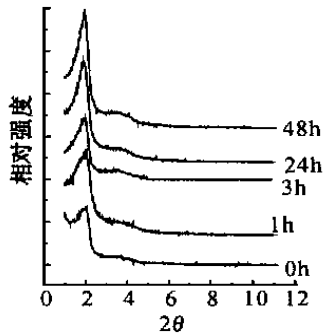


图 4 不同老化时间下的 MCM-41 的 XRD 图

从 XRD 图中可以看出,即使不经老化样品(36 #)在 2θ 约 2°处也有一明显的衍射峰,说明凝胶不经老化直接进行水热晶化也能形成 MCM-41 介孔分子筛。但经老化而且随老化时间的延长可增加 MCM-41 介孔分子筛孔道的规整性。大分子溶液的胶凝过程与溶液中的结晶过程有些相似。由于线型大分子链很长,形状弯曲,容易相互缠结,所以在“结晶”时长链不能完全舒展,只能在较小区域内发生有序的取向排列,这就是通常所说的大分子凝胶具有微晶结构的特征。微晶区的大小和数目与胶凝条件及凝胶的老化程度有关。硅酸盐凝胶在老化过程中无定形部分可以进一步重排,同时 MCM-41 的六方介孔结构的形成也需要时间,因此将凝胶老化有利于 MCM-41 介孔分子筛的有序性提高^[7]。

2.5 晶化时间对 MCM-41 介孔分子筛结构的影响

将混合凝胶在 100 °C 下分别晶化 24 h、60 h、144 h、244 h。对最后所得的 MCM-4 介孔分子筛进行 XRD 分析,结果见表 5 和图 5。

从 XRD 图中可看出,当晶化时间为 24 h 时,样品在 2θ 约 2°处的衍射峰强度最强,峰形较对称、尖锐,而晶化时间在 60~240 h 之间时,样品在 2θ 约 2°处的衍射峰强度明显降低,且峰形宽化,说

明晶化时间 24 h 时合成出的 MCM-41 介孔分子筛的有序性最高,而随着晶化时间的延长,MCM-41 介孔分子筛的有序性降低。原因可能是在水热晶化的过程中凝胶也存在离浆现象。晶化时间延长,可能使凝胶的离浆作用明显,使无机物种之间进一步靠近和更完全的定向,使凝胶的骨架收缩,反而使产物中无定形态增多,降低了 MCM-41 介孔分子筛的有序性,因此晶化时间不易过长。

表 5 不同晶化时间的 MCM-41 的 XRD 分析结果¹⁾

No.	crystalizing Time/h	$2\theta_{d_{100}}/^\circ$	d_{100}/nm	a_0/nm
3#	24	2.06	42.89	50
12#	60	2.00	44.18	51
34#	144	1.96	45.08	52
35#	240	1.96	45.08	52

注:1)合成条件: $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=70$; $\text{Surf}/\text{SiO}_2=0.2$;pH=10.5;晶化温度为 100 °C;焙烧温度为 540 °C;焙烧时间为 N_2 1 h, Air 5 h;老化时间 3 h。

2.6 焙烧温度对 MCM-41 介孔分子筛结构的影响

将制备出的 MCM-41 介孔分子筛半成品分别在 540 °C、640 °C、740 °C、840 °C 下焙烧除去有机模板剂。对所得材料进行 XRD 分析,见表 6 和图 6。

表 6 不同焙烧温度下的 MCM-41 的 XRD 分析结果¹⁾

No.	Calcined Temperature/°C	$2\theta_{d_{100}}/^\circ$	d_{100}/nm	a_0/nm
12#	540	2.00	44.18	51
33#	640	2.24	39.44	46
34#	740	2.36	37.44	43
35#	840	2.62	33.72	39

注:1)合成条件: $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=70$; $\text{Surf}/\text{SiO}_2=0.2$;pH=10.5;晶化时间为 60 h;晶化温度为 100 °C;焙烧时间为 N_2 1 h, Air 5 h;老化时间为 3h。

从 XRD 图中可看出,经过 840 °C 焙烧,样品(35#)的 d_{100} 峰仍存在,即此时介孔结构仍保持,说明 MCM-41 介孔分子筛的热稳定性较好。焙烧温度在 540~740 °C 之间时,随着焙烧温度的升高, d_{100} 峰的强度增加,峰形对称,说明在此温度范围内升高焙烧温度有利于 MCM-41 介孔分子筛的形成。从图中还可看出,随焙烧温度的升高, d_{100} 和 a_0 值均明显减少。对 MCM-41 介孔分子筛半成品进行焙烧,可能具有两方面作用,一种作用是除去有机模板剂,形成有规则得孔隙;另一种作用可能是促进硅酸盐物种进一步聚合,从而促使六方中孔结构的形成^[5],因此升高焙烧温度有利于 MCM-41 的形成,提高 MCM-41 的有序性。但温度过高,又由于烧结作用使部分孔坍塌,MCM-41 的有序性降低。焙烧在促使 MCM-41 介孔结构形成的同时,也可能会使中孔结构收缩,因此随焙烧温度的升高,样品的 2θ 向高角区移动, d_{100} 和 a_0 值均降低。

3 结论

(1) 碱性水热晶化法合成 MCM-41 介孔分子筛时,适宜的 pH 值范围一般为 10.5~12.5,并且

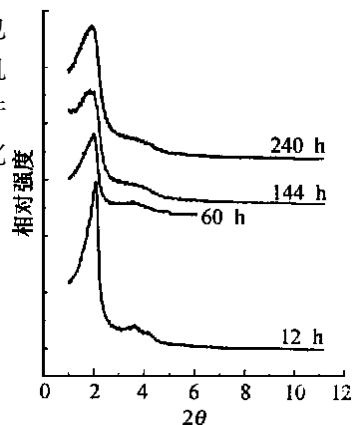


图 5 不同晶化时间的 MCM-41 的 XRD 图

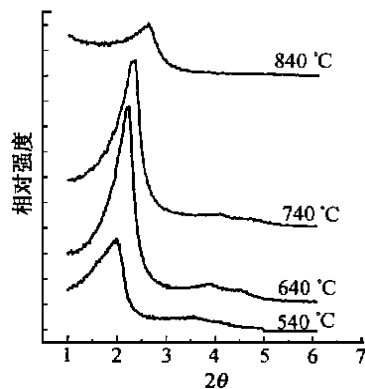


图 6 不同焙烧温度下 MCM-41 的 XRD 图

高 pH 值的合成条件下 MCM-41 晶体有序性较好。

(2) 凝胶配比的条件为:在表面活性剂/SiO₂ 在 0.1~0.7 的范围内,增加其比例有利于形成较好有序性的 MCM-41 介孔分子筛;在一定的 H₂O/SiO₂ 范围内,存在最佳比例 140,在此比例下,合成的 MCM-41 介孔分子筛的结构最好。

(3) 凝胶后处理条件:老化时间越长,可提高 MCM-41 的孔道规整性;要控制一定的晶化时间,晶化时间过长会降低全硅 MCM-41 中孔分子筛的有序性;在一定焙烧时间和温度范围内(540~740 °C),升高焙烧温度可促使 MCM-41 介孔分子筛的形成。随焙烧温度升高 MCM-41 衍射峰的 2θ 向高角区移动, d₁₀₀和 a₀ 值均降低。

(4) MCM-41 介孔分子筛的热稳定性较好,在 840 °C 时焙烧仍能保持较好的介孔结构。

参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowiz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, 359:710.
- [2] Beck J S, Vartul J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. J Amer Chem Soc, 1992, 114:10834.
- [3] Mark E D. Organizing for better synthesis[J]. Nature, 1993, 364:391.
- [4] Monnier A, Schuth F, Huo Q, et al. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructure[J]. Science, 1993, 261:1299.
- [5] 张兆荣, 索继栓, 张小明. 介孔硅基分子筛研究进展[J]. 化学进展, 1999, 2:11-20.
- [6] Liwen Chen, Chihyu Chou, Annan Ko. Novel efficient synthesis of β-naphthyl methyl ethyl ether using sulfated mesoporous molecular Sieve Al-MCM-41[J]. Appl Catal A: General, 1999, 178: L1-L6.
- [7] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [8] David M Antonelli, Jackie Y Ying. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified Sol-Gel method[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1995, 34:2014-2017.

(责任编辑:翁爱湘)

《浙江工业大学学报》检索报告(1999 年)

《浙江工业大学学报》被中国科技论文与引文数据库(CSTPCD)收录为统计源期刊。

影响因子为 0.047, 在工业技术总论学科内排名第 41 位。

总被引频次为 31, 在工业技术总论学科内排名第 30 位。

(学报编辑部)