

酸性条件下合成纯硅六方介孔分子筛的条件探索

贾雪平 杨春

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

[摘要] 以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂, 正硅酸乙酯为硅源, 在酸性条件下合成了纯硅六方介孔分子筛。对晶化温度、陈化时间、酸介质的用量和种类等合成条件进行了考察, 发现合成条件对样品的结晶度、结构有序性、孔径、壁厚等有明显影响, 讨论了这种影响产生的原因和酸性介质中合成纯硅介孔分子筛的适宜条件。

[关键词] 纯硅六方介孔分子筛, 合成, 酸介质, 合成条件

[中图分类号] O643.36; TQ264.1; [文献标识码] A; [文章编号] 1001-4616(2001)01-0073-06

1992 年 Mobil 科学家成功合成了 M41S 系列介孔分子筛^[1,2], 揭开了分子筛科学的新纪元。起初, 此类物质的合成是在碱性条件下, 阴离子硅物种(Si^-)与长链季铵盐表面活性剂(S^+ , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+\text{CH}_3\text{X}^-$; $n = 8 \sim 18$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$)通过 $\text{S}^+ \text{Si}^-$ 静电作用^[3]超分子组装而成的。碱性条件下的合成通常要使合成物系处于自生压力下, 合成温度高, 周期长。1994 年 Huo 等^[3,4]报道了在酸性条件下用同样的模板剂合成介孔分子筛, 由于酸性体系中($\text{pH} < 2$)可溶性硅物种以正电离子存在, 因此在此条件下分子筛骨架的形成被认为经历了 $\text{S}^+ \text{X}^- \text{I}^+$ 自组装过程。酸性方法合成的优点是不需要自生压力, 而且可以在较低的温度和较短的时间内得到高质量的介孔分子筛, 模板剂也可以方便地通过溶剂萃取回收。然而迄今为止, 有关酸性合成的研究较少, 对合成条件, 如反应温度和时间、酸介质的选择和用量等, 更是鲜见报导。

本文通过不同条件下合成样品的分析表征, 对酸性介质中六方相介孔分子筛的合成条件进行了全面考察, 为在此条件下合成高质量的介孔分子筛提供了实验依据。

1 实验部分

1.1 样品合成

一定温度下将定量的模板剂——十六烷基三甲基溴化铵(C_{16}TMAB)溶于 HBr 或 HCl 水溶液中, 并在强力搅拌下缓慢引入正硅酸乙酯(TEOS), 使合成物系中各物质的配比为: $1 \text{ TEOS} : 0.3 \text{ C}_{16}\text{TMAB} : x \text{ HX} : 120 \text{ H}_2\text{O}$ ($x = 1, 3, 6$), 在该温度下搅拌一段时间(晶化)后, 再静置一段时间进行样品的陈化, 然后冷却至室温, 过滤, 水洗, 空气中晾干。

采用高温焙烧法脱去样品中的模板剂。具体步骤为从室温以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 550°C , 然后在此温度下空气中焙烧 6 h。

收稿日期 2000-09-15

基金项目 江苏省教育委员会自然科学基金资助项目(编号 2000HXX00005J3)

作者简介 贾雪平, 1977—, 女, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事催化化学的学习与研究。

通讯联系人 杨春, 1959—, 女, 博士, 研究员, 南京师范大学化学与环境科学学院, 主要从事催化化学的教学与研究。

1.2 样品表征

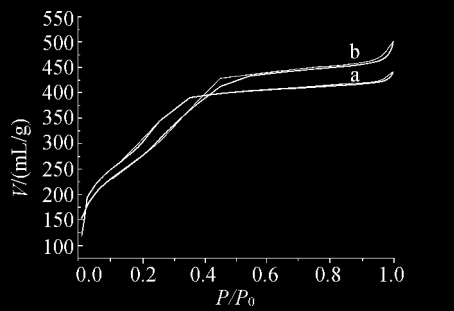
XRD 在日本理学 D/max-rC 型 X-射线衍射仪上进行. Cu 靶, $K\alpha$ 线, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 发射狭缝 $1/6^\circ$, 防散射狭缝 $1/6^\circ$, 接收狭缝 0.3 mm, 扫描范围 $1 \sim 10^\circ$.
低温 N_2 吸附-脱附等温线在 Micromeritics ASAP 2000 型吸附仪上, 以 N_2 为吸附质, 在液 N_2 温度下测得. 测定前样品于 300°C 真空活化数小时至真空度达 0.51 kPa 以上.

2 结果与讨论

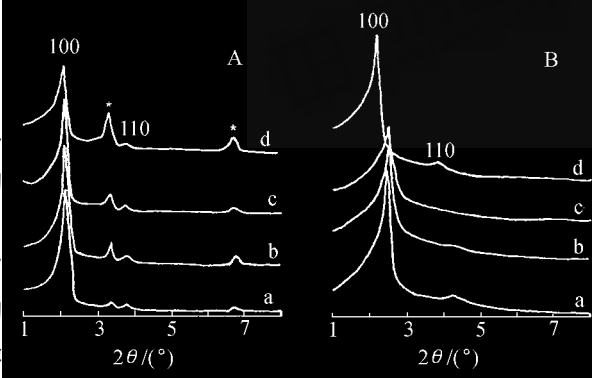
2.1 晶化温度的影响

不同温度下晶化的样品的 XRD 谱示于图 1. 可见, 焙烧前(图 1A)样品显示强的 (100) 衍射峰, 对应的面间距 d_{100} 值为 $40 \times 10^{-10} \text{ m}$ 左右. 此外, 在 $2\theta = 3 \sim 7^\circ$ 的区域还有 3 个小峰, 经与十六烷基三甲基溴化铵的 XRD 谱对照知, 位于约 3.4° 和约 6.7° 的小峰为模板剂的衍射峰(用 * 标识), 而位于约 3.8° 的小峰为样品的 (110) 峰, 表明样品的孔道结构具有六方对称性. 当晶化温度从 30°C 升到 90°C 时, 模板剂峰的强度越来越大, 导致介孔相的衍射峰强度越来越小. 这表明随晶化温度升高, 参与介孔相合成的表面活性剂减少, 模板利用率降低. 焙烧脱模板后(图 1B), 30°C 和 90°C 晶化的样品其衍射峰强度高于 50°C 和 70°C 晶化的样品(尤其是 70°C 晶化的样品), 且前两个样品的 XRD 谱上仍有清晰可辨的 (110) 峰, 而后两个样品的 (100) 峰略有宽化(110) 峰已难以分辨, 表明 30°C 、 90°C 两个样品的结晶度和孔结构的长程有序性较高.

图 2 是 30°C 、 90°C 晶化的样品的 N_2 吸附-脱附等温线. 可见, 在 $p/p_0 = 0.1 \sim 0.3$ 区间有一明显的突跃, 这是 N_2 分子在介观孔道内发生毛细凝聚所致, 表明样品具有孔径规则的骨架中孔. 由图还可看到, 90°C 晶化的样品发生突跃的比压较 30°C 晶化的样品高, 表明高温下晶化的样品孔径较大. 由脱附数据按 BJH 模型计算得到的孔径分布示于图 3. 可见, 孔径集中在 $2.5 \sim 3.5 \text{ nm}$ 处, 分布窄而均一. 各样品从低温 N_2 吸附实验得到的 BET 比表面积在 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右, 孔容在 $0.5 \sim 0.8 \text{ mL/g}$ 之间, 与碱性条件下合成的六方介孔分子筛 MCM-41 差不多.



a 30°C (1# 样) b 90°C (4# 样)
图 2 样品的 N_2 吸附-脱附等温线



A 焙烧前 B 焙烧后 a 3°C (1# 样) b 50°C (2# 样);
c 70°C (3# 样) d 90°C (4# 样) (样品编号见表 1)
图 1 不同晶化温度下合成的样品的 XRD 谱

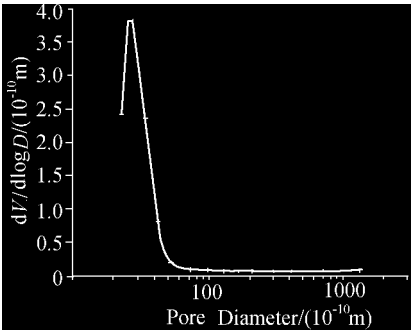


图 3 90°C 晶化样品的孔径分布

表 1 给出了不同温度晶化的样品的有关参数. 其中的 Δd_{100} 数据是焙烧前、焙烧后与(100)峰对应的 d 值的差值, 它的大小表明焙烧前后样品晶胞收缩的多少. 由于焙烧后晶胞的收缩源于孔壁中硅物种的缩聚, 故 Δd_{100} 越大(晶胞收缩越多), 焙烧前样品中硅物种的缩合程度就越低, 孔壁越疏松. 表 1 的几个样品中, 90℃ 晶化的样品的 Δd_{100} 值最小, 表明该温度下硅物种的缩聚速度明显提高, 以致该样品在焙烧前就有较为致密的孔壁. 然而值得注意的是, 即使该样品中硅物种的缩聚程度较高, 它的结晶度和结构有序性并未比低温(30℃)晶化的样品有明显改善(见图 1Ba, d), 这表明在酸性合成中样品六方有序结构的形成基本不受硅物种缩合的影响.

表 1 不同晶化温度的影响*

样品 编号	晶化温度/ ℃	$d_{100}/(10^{-10}\text{m})$		$\Delta d_{100}^a/$ (10^{-10}m)	$a_0^b/$ (10^{-10}m)	孔径 ^c / (10^{-10}m)	壁厚 ^d / (10^{-10}m)	BET 表面积/ (m^2/g)	孔容/ (mL/g)
		焙烧前	焙烧后						
1	30	40.9	35.3	5.6	40.8	25.1	15.7	1099	0.67
2	50	40.5	34.0	6.5	39.2	25.6	13.6	946	0.56
3	70	40.9	34.0	6.9	39.2	26.9	12.3	1096	0.63
4	90	41.6	38.7	2.9	44.7	28.3	16.4	1010	0.75

* 晶化、陈化条件: 一定温度下晶化 30 h, 室温陈化 6 h; 原料配比: 1 TEOS:0.3 C₁₆TMAB:6 HBr:120 H₂O;
a. Δd_{100} = 焙烧前 d_{100} - 焙烧后 d_{100} ; b. $a_0 = 2/\sqrt{3} \times (\text{焙烧后 } d_{100})$; c. BJH 脱附平均孔径; d. 孔壁厚 = a_0 - 孔径.

从表 1 还可看到, 随晶化温度升高孔径逐渐增大. 这除了高温晶化的样品晶胞收缩小, 因而对孔径的影响小以外, 高温下模板剂分子的热运动加剧^[4], 导致模板剂胶束的体积膨胀也是一个重要的原因.

另外值得注意的是, 表 1 中样品的晶胞参数 a_0 和孔壁厚度不是单调变化的, 30℃、90℃ 晶化的样品较大, 50℃、70℃ 晶化的样品(尤其是 70℃ 晶化的样品)较小, 与它们焙烧后的结晶度和有序性似有对应关系. 对此, 我们认为, 在合成体系中模板剂胶束与溶液中单个模板剂分子间存在着解离—聚合平衡^[4], 温度升高时分子的热运动加速, 胶束中的模板剂分子易挣脱束缚而成为单个分子, 导致胶束数目减少. 50℃、70℃ 相对室温来说温度已明显升高, 溶液中胶束的密度开始减小, 胶束的体积逐渐膨胀, 而这时硅物种的缩合速度尚未大幅度提高. 由于胶束膨胀, 胶束的表面积增大, 表面电荷趋于分散, 使得表面被 X⁻ 吸引而沉积的低聚态硅物种也随之分散, 孔壁变薄, 加之此时硅缩合的速度还不是很大, 因而分散的硅物种间的缩聚程度有限, 孔壁疏松. 焙烧后, 胶束周围硅物种在各方向上不等称的缩合导致样品的结晶度和有序性降低.

高温下溶液中胶束数目的减少也是此时模板剂利用率降低的原因.

2.2 陈化条件的影响

图 4 示出了 50℃ 晶化 30 h 后于不同陈化条件下制得的样品的 XRD 谱. 由图 4a、b、c 可见, 在较低温度下不论是改变陈化温度还是延长陈化时间, 对样品的质量均无明显影响.

万方数据

表 2 不同陈化条件的影响*

样品 编号	陈化条件	$d_{100}/(10^{-10}\text{m})$		$\Delta d_{100}^a/$ (10^{-10}m)	$a_0^b/$ (10^{-10}m)
		焙烧前	焙烧后		
2	室温 6h	40.5	34.0	6.5	39.2
5	50℃ 6h	38.7	33.2	5.5	38.3
6	50℃ 42h	39.1	34.8	4.3	40.2
7	水热釜, 100℃, 12h	41.3	34.8	6.5	40.2
8	水热釜, 100℃, 24h	40.1	38.1	2.0	43.9

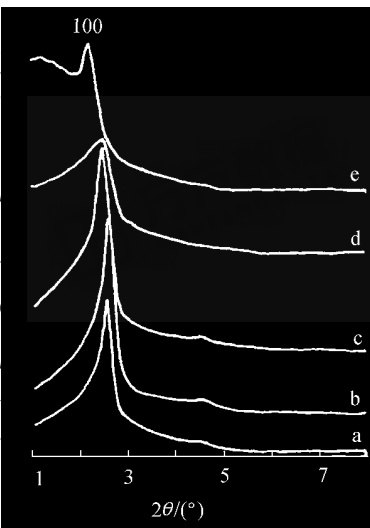
* 晶化条件: 50℃ 晶化 30 h; 原料配比为 1 TEOS:0.3 CTMABr:6 HBr:120 H₂O; a、b 同表 1.

但从表 2 中的 Δd_{100} 数据看,提高陈化温度或延长陈化时间,均可使 Δd_{100} 减小,这说明不仅提高温度而且延长时间也有利于溶液中低聚态硅物种的缩合.与文献报导的结果一致^[3,4].然而延长陈化时间对样品的结晶度和结构有序性并无明显影响,再一次表明酸性合成中样品六方有序结构的形成基本不受硅物种缩合的影响.

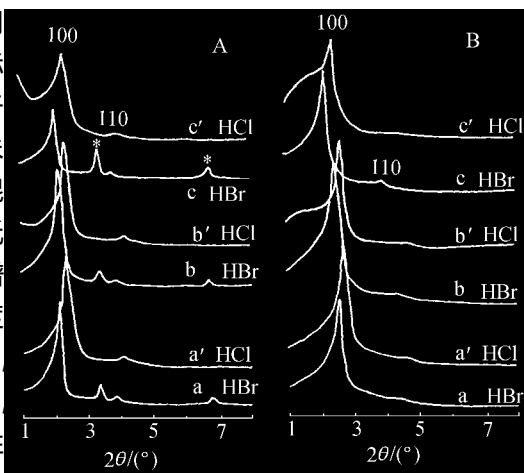
当将晶化后的样品转入水热釜中于 100℃ 进行静置陈化,则样品的结晶度和有序性明显下降(图 4d、e)(100)峰向低角度方向宽化.尤其对高温下长时间陈化的样品(8# 样),一方面该样品六方相的 Δd_{100} 值很小(见表 2),孔径很大(31.8×10^{-10} m),与上文中高温对硅物种缩聚和孔径的影响一致.另一方面该样品中有大量的非六方结构的组分生成,以致在低角度区形成明显的峰包(图 4e).显然这是由于在此温度下,模板剂分子的阵列已相当无序,溶液中胶束的密度明显降低,而硅物种的缩合却大大增强,因而在相对稀疏的胶束间形成了相当量的 SiO_2 高聚物甚至无定形物,使样品的 XRD 谱变差.由此可见,对到酸性合成来说,提高温度虽可促进无机物种的缩合,但对样品质量的提高不仅没有促进作用,反而可能产生负效果.这与碱性合成多在 100℃ 以上进行的情形很不相同.

2.3 不同酸介质的影响

图 5A、B 分别示出了用 HBr 和 HCl 作为酸介质合成的样品的 XRD 谱.比较焙烧前的谱图(图 5A)可见,用 HBr 时,不论合成温度高低,均有模板剂峰(* 标识)出现,但若用 HCl,模板剂峰则消失.这是由于模板剂 C_{16}TMAH 在 HBr 溶液中溶解度较低,少量未溶解或虽高温下溶解,冷却后又析出的模板剂混杂于固体产物中的缘故.由图 5 还可看出,在较低温度合成时,不论用 HCl 还是 HBr,产物的 XRD 谱(图 5Ba、a')差别不大,用 HCl 合成的样品结晶度还略好一些.但随晶化温度提高或陈化时间延长,用 HCl 合成的样品(图 5Bb'、c')结晶度降低,(100)峰向低角度方向宽化,孔结构的长程有序性降低.根据文献报导^[4],阳离子表面活性剂胶束的稳定性除与温度、烷基链的长度等因素有关外,还与其中平衡阴离子的种类有关, Cl^- 作为阴离子时(烷基三甲基氯化铵),胶束的解离度大于 Br^- 作阴离子时(烷基三甲基溴化铵)的解离度.由于用 HCl 作酸介质时, Cl^- 可通过离子交换取代或部分取代 Br^- 而成为表面活性剂中的平衡阴离子,因而



a: 室温, 6K(2# 样);
b: 室温, 50℃, 6K(5# 样);
c: 室温, 50℃, 42K(6# 样);
d: 水热釜, 100℃, 12K(7# 样);
e: 水热釜, 100℃, 24K(8# 样)
(样品编号见表 2)
图 4 不同陈化条件下合成的样品的 XRD 谱(焙烧后)



A 焙烧前, B 焙烧后;
(a、a') 50℃ 晶化 30h, 室温陈化 6K(2#、9# 样);
(b、b') 50℃ 晶化 30h, 50℃ 42K(4#、10# 样);
(c、c') 90℃ 晶化 30h, 室温陈化 6K(6#、11# 样);
(样品编号见表 3)

图 5 不同酸介质中合成的样品的 XRD 谱

可以预计,用 HCl 作为酸介质时,模板剂胶束的稳定性下降,解离成为单个模板剂分子的倾向增大,即溶液中模板剂胶束的密度减小.这时若提高晶化温度或延长陈化时间(增加硅物种的缩合度),则会在相对稀疏的胶束间形成 SiO₂ 高聚物,导致 XRD 谱变差,产品质量下降.

表 3 不同酸介质的影响*

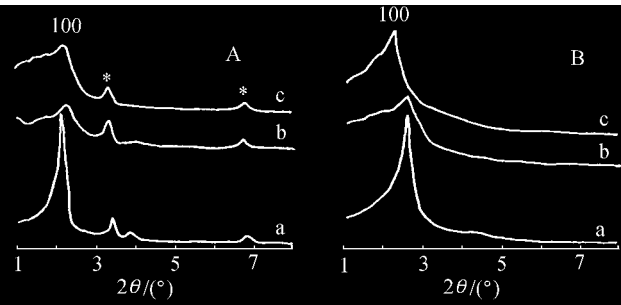
样品 编号	晶化、陈化条件	酸	$d_{100}/(10^{-10}\text{ m})$		$\Delta d_{100}^a/$ ($10^{-10}\text{ m})$	$a_0^b/$ ($10^{-10}\text{ m})$	孔径 ^c / ($10^{-10}\text{ m})$	壁厚 ^d / ($10^{-10}\text{ m})$	表面积/ ($\text{m}^2/\text{g})$	孔容/ ($\text{mL}/\text{g})$
			焙烧前	焙烧后						
2	(50℃晶化 30 h, 室温陈化 6 h)	HBr	40.5	34.0	6.5	39.2	25.6	13.6	946	0.56
9		HCl	37.7	32.2	5.5	37.2	25.3	11.9	1093	0.62
4	(90℃晶化 30 h, 室温陈化 6 h)	HBr	41.6	38.7	2.9	44.7	28.3	16.4	1010	0.75
10		HCl	37.4	35.0	2.4	40.5	27.9	12.6	910	0.57
6	(50℃晶化 30 h)	HBr	39.1	34.8	4.3	40.2	—	—	—	—
11	(50℃陈化 42 h)	HCl	37.1	33.2	3.9	38.3	—	—	—	—

* 原料配比:1 TEOS:0.3 C₁₆TMAB:6 HX:120 H₂O ^aa、b、c、d 同表 1.

从表 3 列出的有关数据看,不论焙烧前后,用 HCl 合成的样品的 d_{100} 值均小于相同条件下用 HBr 合成的样品,由于孔径变化不大,因此这一晶胞减小的主要原因在于 HCl 合成样品的孔壁较薄(见表 1).据文献报导^[4],Br⁻ 离子的键合作用很强,从而使得表面活性剂头基的面积减小.也就是说,当模板剂中的平衡阴离子为 Cl⁻ 时,其头基面积比 Br⁻ 为阴离子时要大.这样,在 HCl 溶液中模板剂胶束表面的电荷密度就比 HBr 溶液中小,导致 S⁺X⁻ 双电层中 X⁻ 离子的数量下降,被吸引至胶束表面的低聚态硅物种 I⁺ 随之减少,孔壁也就因此而变薄.

2.4 不同酸量的影响

图 6A、B 分别给出了用不同量的 HBr 作酸介质合成的样品在焙烧前后的 XRD 谱.可见,当酸的用量减小以使 HBr/TEOS 从 6 降至 1 时,样品的结晶度降低(100 峰向低角度方向宽化,结构有序性大大下降,与张兆荣等^[5]的观察一致.从表 4 数据可见,随酸量减小, Δd_{100} 减小,孔壁厚度增加,这显然是由于硅物种缩聚度增加的缘故.根据文献报导,硅物种的缩聚不仅与反应温度、时间有关,而且与溶液的 pH 有关,因为 pH 将直接影响溶液中低聚态



A 焙烧前 ; B 焙烧后 ;
a : HBr/TEOS = 6 (2[#]样) ; b : HBr/TEOS = 3 (12[#]样) ;
c : HBr/TEOS = 1 (13[#]样) (样品编号见表 4)

图 6 不同酸量合成的样品的 XRD 谱

硅物种上的电荷密度.电荷密度高,硅物种间的静电斥力大,不易缩合^[6,7].因此,当溶液中酸浓度降低时,低聚态硅物种上羟基的质子化程度降低,电荷密度下降,缩聚程度增加,从而形成相当量的 SiO₂ 高聚物或无定型产物,导致样品的结晶度和有序性大大降低.

表 4 不同酸量的影响*

样品 编号	HBr	$d_{100}/(10^{-10}\text{ m})$		$\Delta d_{100}^a/$ ($10^{-10}\text{ m})$	$a_0^b/$ ($10^{-10}\text{ m})$	孔径 ^c / ($10^{-10}\text{ m})$	壁厚 ^d / ($10^{-10}\text{ m})$	表面积/ ($\text{m}^2/\text{g})$	孔容/ ($\text{mL}/\text{g})$
	TEOS	焙烧前	焙烧后						
2	6	40.5	34.0	6.5	39.2	25.6	13.6	946	0.56
12	3	38.1	34.2	3.9	39.5	—	—	—	—
13	1	39.1	38.4	0.7	44.3	26.4	17.9	781	0.40

* 晶化、陈化条件:50℃晶化 30 h,室温陈化 6 h,原料配比:1 TEOS:0.3 C₁₆TMAB: x HBr:120 H₂O ^aa、b、c、d 同表 1.

3 结论

(1) 在酸性介质中可于近室温(30℃)的条件下合成结构有序的具有六方对称性的纯硅介孔分子筛。提高反应温度或延长陈化时间虽有利于硅物种的缩合,但对提高焙烧后产品的质量没有明显的促进作用,较高的反应温度甚至起反作用。因此,酸性合成应采用室温条件。

(2) 适当地提高反应温度有利于增大孔径。

(3) 用 HCl 作酸介质,模板剂胶束的稳定性较差,在高温和长陈化时间时,样品的结晶度和有序性有所降低。用 HBr 作酸介质可避免这个问题。

(4) 用 HCl 合成的样品其孔壁厚度比 HBr 合成的样品略薄。

(5) 酸用量减少,有利于硅物种自身的缩聚,但产品的结晶度和有序性大大降低。

[参考文献]

- [1] Kresge C T, Leonowicz 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, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10834.
- [3] Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U, *et al.* Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials[J]. *Nature*, 1994, 378: 317.
- [4] Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U, *et al.* Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays[J]. *Chem Mater*, 1994, 6: 1176.
- [5] 张兆荣, 索继栓, 张小明, 等. MCM-41 中孔分子筛合成新方法[J]. *物理化学学报*, 1998, 14: 243.
- [6] Tanev P T, Pinnavaia T J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves[J]. *Science*, 1995, 267: 865.
- [7] Tanev P T, Pinnavaia T J. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties[J]. *Chem Mater*, 1996, 8: 2068.

Investigation on Conditions for Synthesis of Hexagonal Mesoporous Silica in Acidic Medium

Jia Xueping, Yang Chun

(College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, PRC)

Abstract Hexagonal mesoporous silica were synthesized in acidic medium by using cetyltrimethylammonium bromide (C₁₆TMABr) as template and tetramethyl orthosilicate (TEOS) as silica source. The conditions for synthesis such as crystallizing temperature, aging time, acidic content and species were investigated. It has been found that these conditions influence obviously the crystallinity, structure ordering, pore size and pore wall thickness of the samples. The reason of the effects and proper synthesis conditions are discussed.

Key words hexagonal mesoporous silica; synthesis; acidic medium; conditions for synthesis

[责任编辑: 孙德泉]