

研究快报

有机弱碱体系中合成高有序度介孔分子筛 MCM-41

葛树勋 杨春

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

1992 年 Mobil 科学家合成出 M41S 系列介孔分子筛^[1], 拓展了分子筛材料在催化、吸附分离和功能材料制备等领域的应用范围. 在 M41S 系列介孔分子筛中, 以六方介孔分子筛 MCM-41 的应用前景最为广阔. MCM-41 通常在碱性条件下合成, 采用的碱介质多为氢氧化钠和四甲基氢氧化铵等强碱, 并多在高温下合成. 然而, 这样得到的样品其结构有序性和水热稳定性均不理想, 尤其是用正硅酸乙酯作硅源合成的样品. 近年来, 有文献报道用氨水、甲胺和乙胺等弱碱为碱介质进行了 MCM-41 的合成^[2], 得到的样品不仅规整有序, 而且水热稳定性也有所提高. 除上述弱碱外, 其它有机弱碱是否也可用于 MCM-41 的合成? 不同的弱碱对合成有何影响? 本文选取乙二胺和哌啶作为碱介质, 以正硅酸乙酯为硅源, 在这些弱碱体系中进行了 MCM-41 的合成, 并与氢氧化钠强碱体系作了对比, 另外还考察了反应时间和超声波的影响.

样品的合成步骤是: 室温条件下将一定量的碱溶于十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液中, 使反应体系的碱度在 $\text{pH} = 12.80$ 左右, 机械搅拌下慢慢滴加正硅酸乙酯(TEOS), 使合成体系中各物质的摩尔配比为 $1\text{TEOS} : 0.12\text{CTAB} : X\text{碱} : 130\text{H}_2\text{O}$ (其中“碱”为氢氧化钠时 $X = 0.16$, 为乙二胺时 $X = 9.7$ 为哌啶时 $X = 0.45$); 反应一定时间后离心分离、洗涤、抽滤; 固体于 50°C 下干燥 10 h, 并于 550°C 空气氛中焙烧脱模板剂.

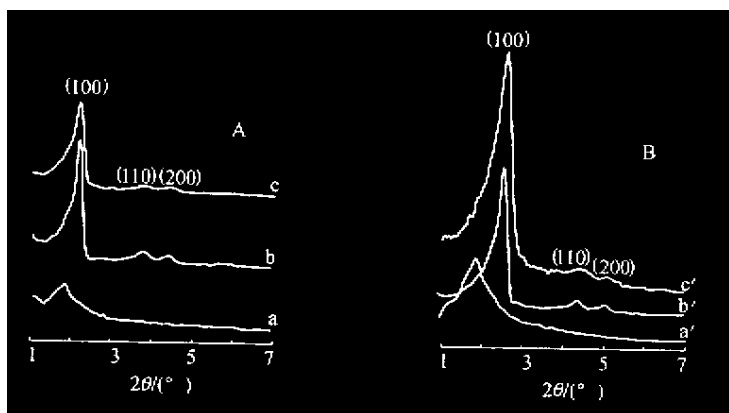
图 1 示出了于不同碱介质中合成的样品在焙烧前后的 XRD 谱. 可见, 用氢氧化钠合成的样品(图 1Aa, Ba') 在低角度区只出现(100)衍射峰, 且峰宽大、强度低, 表明样品结构有序性差、结晶度低; 焙烧后, 峰强虽有所增加, 但结构未见明显改变. 而用乙二胺为碱合成的样品(图 1Ab, Bb') 在低角度区至少出现 3 个清晰的衍射峰, 且峰形较窄, 强度较高, 表明用此弱碱可于室温条件下容易地得到结构规整有序、结晶度高的 MCM-41 样品. 焙烧脱模板后, 样品的有序结构仍然保持, 该样品的 N_2 吸附-脱附结果显示, 其孔径约为 $23 \times 10^{10} \text{ m}$, BET 表面积为 $946 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 0.66 mL/g .

有趣的是, 在同样的初始碱度($\text{pH} = 12.8$)条件下, 用哌啶作碱介质却得不到固体产物; 当将体系的碱度降至 $\text{pH} = 12.4$ 时, 才得到相应的介孔样品. 这说明虽同为有机弱碱, 但不同碱体系中能合成得到 MCM-41 的 pH 范围不同. 从图 1 的 XRD 结果(图 1Ac, Bc') 看, 哌啶作碱也能合成出结构规则有序的样品. 但与乙二胺样品相比, 峰形略宽(110)(200)峰的强度也略低,

收稿日期 2001-09-03

基金项目 江苏省教育厅自然科学基金资助项目(2000HXX0000SJ3)

作者简介 葛树勋, 1976—, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事物理化学的学习与研究.

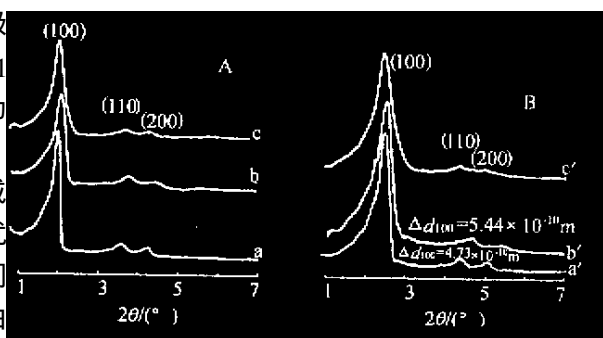


A 焙烧前 ;B 焙烧后 ;a a' 氢氧化钠为碱反应 24 h ;b b' 乙二胺为碱反应 24 h ;c c' 哌啶为碱反应 24 h

图 1 不同碱合成样品的 XRD

表明其有序性比乙二胺样品的稍差。 N_2 吸附-脱附结果表明该样品的孔径约为 $21 \times 10^{-10} \text{ m}$, BET 表面积为 $964 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 0.61 mL/g 。

显然,在以正硅酸乙酯为硅源的合成体系中,用有机弱碱比用氢氧化钠更具优越性。为了考察弱碱反应体系中反应时间的影响,我们将乙二胺体系的晶化时间由 24 h 减至 4 h,结果示于图 2。可见,晶化时间的缩短,对焙烧前样品的结构影响不大,即在乙二胺体系中,只需数小时,即可获得质量较好的样品(图 2Ab);焙烧后样品的峰



A 焙烧前 ;B 焙烧后 ;a a' 乙二胺为碱反应 24 h ;b b' 乙二胺为碱反应 4 h ;c c' 乙二胺为碱超声反应 4 h

图 2 乙二胺为碱合成样品的 XRD

宽有所增加(图 2Bb')。(110)(200) 峰的强度也比长时间晶化的样品小。从焙烧前后的晶面间距的收缩值 Δd_{100} 看,短时间晶化的样品 Δd_{100} 较大,表明该样品在焙烧前孔壁较为疏松,硅物种间的缩聚尚不充分,这可能便是短时间晶化的样品其有序性稍差于长时间样品的原因。

有文献报道^[3],MCM-41 的合成中采用超声振荡有利于缩短反应时间,增强合成样品的有序度,为此,我们在短时间晶化的样品中也使用了超声波,结果(图 2Ac, Bc')表明,在我们的以乙二胺做碱介质的体系中,是否使用超声振荡,对样品的有序性和结晶度没有明显影响。

[参考文献]

- [1] 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—10843.
- [2] Lin Wenyong, Cai Qiang, Pang Wenqin, *et al.* New mineralization agents for the synthesis of MCM-41[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 33: 187—196.
- [3] Tang Xianghai, Liu Suwen, Wang Yanqin, *et al.* Rapid synthesis of high quality MCM-41 silica with ultrasound radiation[J]. *Chem Commun*, 2000, 2119—2120.

[责任编辑 孙德泉]