研究简报

XRD 粉末衍射法研究全微波合成的 MCM-41 介孔分子筛

张迈生* 姚云峰 杨燕生

(中山大学化学与化学工程学院,广州 510275)

| 关键词: | M CM-41 | 微波辐射 | 合成 | 表征 |
|------|---------|---------|----|----|
| 分类号: | 0613.72 | 0614.31 | | |

M CM-41 是 M obil 公司九十年代开发的具有规整孔道的介孔分子筛,其潜在的应用前景 已引起人们广泛关注^[1,2]。目前,M CM-41 介孔分子筛的合成多为水热法^[3]。该法操作较为繁 琐,耗能费时,整个合成过程最快也需 5~7天。1988年 Chu P.^[4]以专利形式报道了微波技术 在分子筛合成中的应用,但对合成的具体细节未作任何描述。宋天佑^[5]、Cundy^[6]等人在晶化 阶段采用微波辐射法分别合成了 NaX 和 M CM-41 介孔分子筛,但其有机模板剂的脱除(简称 "脱模")过程仍采用传统的高温焙烧法。作者首次采用全微波辐射法 (M icrowave radiation method,简称 M R M)即晶化和脱模均在微波作用下合成了 M CM-41 介孔分子筛^[7]。本文通 过 X 射线粉末衍射法考察了微波在晶化和脱模过程中对分子筛晶格的形成和晶型结构的影 响,并辅以 IR、TG、SEM 等手段对 M CM-41 介孔分子筛的性质进行了表征。与水热法相比, M R M 大大缩短了合成时间,且具有工艺简单,操作方便,省电节能等优点。因此 M R M 有可 能成为 M CM-41 介孔分子筛快速合成的新方法。实验结果表明本法可获得纯度高、热稳定性 好、粒径为 2~10µm 球状六角形的 M CM-41 介孔分子筛。

1 实验部分

1.1 M CM-41 的全微波合成

参照文献^[7],即采用十六烷基三甲基溴化铵(CTMABr)作模板剂,正硅酸乙酯(TEOS)作 硅源,在Whirlpool(VIP 20 瑞典产)家用微波炉中,使用选定时间、功率进行晶化和脱模,即 可制得白色粉末状 MCM-41 分子筛晶体。

1.2 分析与表征

1.2.1 XRD 分析

采用日本理学 D/max-3A 型 X 射线粉末衍射仪,在 20 为 1°~40°之间记录 M CM-41 分子筛 XRD 图。

1. 2. 2 IR、SEM 和 T G 表征

IR 检测用 Nicolet 5DX 红外光谱仪, KBr 压片法。SEM 用 Hitachi S 520 型扫描电子显微镜

* 通讯联系人。

收稿日期: 1999 03 22。收修改稿日期: 1998 06 28。

中山大学科研基金(No. 3200910)、吉林大学无机合成与制备化学研究开放实验室基金资助项目(No. 96010)。 第一作者:张迈生,男,52岁,副教授;研究方向:无机稀土新功能材料。

40

测定晶体形貌和晶粒大小。TG 用 Perkin Elmer TGS 2型热重分析仪检测对水的吸附容量。

结果与讨论 2

采用 Si/sur 摩尔比为 0.2~ 0.8 的原料和适量的水作反应体系.在微波处理下.先制备水 溶胶, 然后制成干凝胶即为分子筛原粉。 通过 XRD 考察不同酸度、不同晶化功率及时间和不 同脱模功率及时间对产物晶体结构的影响。

2.1 酸度对 XRD 结果的影响

用适当浓度的盐酸或氨水控制体系在不同的酸度下反应. 制得原粉。 经 XRD 检测. 结果 (见表 1) 表明均可获得 M CM-41 分子筛。

| sample | pН | crystallization power/W | crystallization time | morphology of product |
|--------|----|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | 1 | 160 | 1h | MCM-41 |
| 2 | 2 | 350 | 8min | MCM-41 |
| 3 | 3 | 350 | 13min | MCM-41 |
| 4 | 5 | 160 | 8min | MCM-41 |
| 5 | 9 | 160 | lh | MCM-41 |
| 6 | 10 | 160 | 25min | MCM-41 |
| 7 | 11 | 160 | 1h | MCM-41 |

Effect of pH on the products Table 1

反应酸度对产物的影响



微波晶化功率对 XRD 结果的影响 2.2

实验证明,若微波晶化功率太低(≤90W),则结晶度差:功率太高(> 350W),则很难合成 MCM-41介孔分子筛。当选用功率为160W时、晶化8min~1h左右即可得到结晶度较高的产 物,且反应条件易于控制。在选用功率范围,适当延长晶化时间对提高产品的结晶度有利(见 图 1)。与水热法不同的是使用微波合成时,体系的极性分子在高速变化的电磁场诱导下急剧 旋转,大大地加快了反应物与产物界面间的离子扩散与传输速度,从而促进了晶核的生成及 晶粒的成长,故此MRM 能显著地缩短晶化时间。

2.3 微波脱模功率对 XRD 结果的影响

本实验中,使用功率为 750W 加热 50min 证实已脱模完全。若功率太小(≤500W),则脱模

不完全;若功率太大(≥00W),则加热温度过高,分子筛骨架结构将受到破坏,会导致孔道坍塌(见图 2)而形成致密相。此外,当使用合适的功率时,微波脱模时间的长短对合成分子筛的结构影响不大。由于微波可直接穿透样品,可使反应物内外同时均匀地受热,因此合成的分子筛结构更规整,热稳定性更好。

上述 XRD 结果可知, 衍射主峰均在 20= 2. 0°附近, 20> 10°后基本无衍射峰, 与文献^[1,2]



c: MCM-41 after calcination

中 M CM-41 介孔分子筛的结构特征相符。而且衍 射峰较窄,强度大,脱模后衍射峰强度基本无变 化,只是 d 100 稍有下降,这是由于脱模后孔道收缩 所致,说明没有产生致密相。上述影响晶化或脱模 过程的诸因素中,微波功率是最重要因素,其次是 微波时间,再次是酸度。

2.4 IR、TG和SEM表征

图 3 是纯有机模板剂和含模板剂的M CM-41 分子筛原粉在微波处理前后的 IR 光谱。经微波脱 模后的 M CM-41 分子筛在 3100~ 2400cm⁻¹ 范围 已观察不到模板剂分子的 C-H 键的两个伸缩振动 峰,表明微波脱模是完全的。

图 4 是将充分吸潮的分子筛进行热分析所得 TG 曲线,可算得总失重率为 10.03 %。在 31.4 ~ 211.4℃温度区间失重率为 8.85 %,此部分为 分子筛孔道中吸附水的失重;而在 211.4~714 ℃温度范围内失重率为 1.18 %,这可能是分子



图 5 样品的 SEM 图 Fig. 5 SEM of the sample MCM-41

筛孔壁的硅羟基缩合失水所致。由此可知, TG 曲线定性地反映了产物 M CM-41 具有较大 的吸附容量。

SEM 照片显示, 微波法合成 M CM-41 介孔分子筛晶粒分布均匀, 大小为 2~ 10µm 左 右, 以球状六角形为主。图 5 是在酸性条件下合成产物的 SEM 图。

参考文献

- [1] Kersge C. T., Leonewicz M. E. et al Nature, 1992, 359, 710.
- [2] Beck J. S., Vartuli J. C. et al J. Am. Chem. Soc., 1992, 114(10), 834.
- [3] Michael G. Adv. Mater., 1997, 9(3), 254.
- [4] Vartuli V. C., Chu P., Dwyer F. G. US. Pat. Appl., 1988, 4778666.
- [5] SONG Tiarr You(宋天佑), XU Jiar Ning(徐家宁), XU Rur Ren(徐如人) et al Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. of Chinese University), 1992, 10(13), 1209.
- [6] Cundy C.S. Coll. of Czechoslovak Chem. Comm., 1998, 63(11), 1699.
- [7] ZHANG MairSheng (张迈生), YANG YanrSheng (杨燕生), CHEN JieSheng(陈接胜) et al Zhongshan Daxue Xuebao (Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni), 1998, 37(2), 124.

Studies on Synthesis of MCM 41 Mesoporous Molecular Sieve by Microwave Radiation Method by Means of X-Ray Diffraction

ZHANG MarSheng YAO Yun-Feng YANG YarSheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

In this investigation, MCM-41 mesoporous molecular sieve was firstly synthesized with tetraethyl orthosilicate(TEOS) as the silica source and cetyltrimethyl ammonium bromide(CTMABr) as the template by microwave radiation method (including the processes of crystallization and detemplate). The product obtaind was characterized by XRD, TG, IR, SEM. The influence of the conditions of microwave radiation on the structure of MCM-41 mesoporous molecular sieve was mainly discussed. The results showed that MCM-41 mesoporous molecular sieve with high purity, good thermal stability and a spherical hexagonal morphology, the diameter of the crystalline particles about 2~ 10 µm was obtained.

Keywords: MCM-41 microwave radiation synthesis characterization