

# 酸性条件下纯硅六方介孔分子筛的合成

## (I) 样品表征及酸介质的影响

贾雪平 杨春\*

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

何农跃 陆祖宏

(东南大学分子与生物分子电子学实验室, 南京 210096)

本文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。对合成物系中酸介质的种类和用量进行了考察。结果表明, HCl 作为酸性介质时, 模板剂胶束的稳定性较差, 当反应温度高或时间长时, 样品的结晶度和有序性有所降低。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下降。本文从合成机理的角度对实验结果进行了阐述。

关键词: 纯硅六方介孔分子筛 合成 酸介质

分类号: O613.72 0743.3

1992年 Mobil 公司科学家成功地合成了 M41S 系列介孔分子筛<sup>[1, 2]</sup>, 揭开了分子筛科学的新纪元。起初, 此类材料的合成是在碱性条件下, 阴离子硅物种( $I^-$ )与长链季铵盐表面活性剂( $S^+$ )通过  $S^+I^-$  静电作用超分子组装而成的<sup>[2, 3]</sup>。碱性条件下的合成, 通常要在水热条件下进行, 合成温度高( $\geq 100^\circ\text{C}$ ), 时间长。1994年 Huo 等<sup>[4, 5]</sup>报导了在酸性条件下用同样的表面活性剂合成介孔分子筛。由于酸性体系中( $\text{pH} < 2$ )可溶性硅物种以阳离子的形式存在<sup>[6, 7]</sup>, 因此在此条件下有机-无机界面以及分子筛骨架的形成被认为经历了  $S^+X-I^+$  自组装过程。酸性方法的优点是不需要水热反应釜, 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产品。然而迄今为止, 有关酸性合成的研究较少, 对合成条件, 如酸介质的选择和用量等, 更是鲜见报导。

碱性方法和酸性方法虽然都能合成具有六方密堆结构的介孔分子筛, 但两种方法得到的样品除晶体的几何对称性相同外, 其它性质(如: 孔径大小、孔壁厚度、孔壁结构等)多少有些不同<sup>[8]</sup>。为了区别于碱性方法合成的六方相介孔分子筛 MCM-41, Stucky 等<sup>[8, 9]</sup>将酸性方法合成的六方相样品命名为 SBA-3。

本文采用酸性方法在近于室温的条件下合成了六方中孔材料, 对样品进行了详细表征, 发现酸介质(种类和用量)对样品质量有明显影响, 并从合成机理的角度对这种影响的本质进行了讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 样品合成

收稿日期: 2000-10-18。收修改稿日期: 2000-11-23。

江苏省教委自然科学基金资助项目(No. 2000HXX00005J3)。

\* 通讯联系人。

第一作者: 贾雪平, 女, 24岁, 硕士研究生; 研究方向: 沸石分子筛的合成、表征和催化性能研究。

一定温度下将定量的模板剂 - 十六烷基三甲基溴化铵 ( $C_{16}TMABr$ ) 溶于  $HBr$  或  $HCl$  水溶液, 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:  $1 TEOS: 0.3C_{16}TMABr: xHX: 120H_2O$  ( $x = 1, 3, 6$ ), 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老化, 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  $1^\circ C \cdot min^{-1}$  的速度升温至  $550^\circ C$ , 然后在此温度下空气中焙烧 6 小时。

## 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 40kV, 管电流 100mA, 发射狭缝  $1/6^\circ$ , 防散射狭缝  $1/6^\circ$ , 接收狭缝 0.3mm, 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  $300^\circ C$  真空活化数小时至真空度达  $5 \times 10^{-3} mmHg$  以上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的合成与表征

将正硅酸乙酯 (TEOS) 缓慢加入到含表面活性剂  $C_{16}TMABr$  的酸性溶液中, 数秒钟后有乳白色胶状沉淀产生, 表明 TEOS 发生水解形成了  $SiO_2$  凝胶, 继续搅拌, 沉淀逐渐增多。从 TEOS 加料完毕到沉淀过滤这一段时间为样品的晶化、老化时间。在这段时间中我们采用前一段时间强力搅拌, 后一段时间恒温静置的步骤来进行。并将前一段的搅拌称为样品的晶化, 后一段的静置称为样品的老化。另外, 我们发现模板剂  $C_{16}TMABr$  在  $HCl$  溶液中比在  $HBr$  溶液中更易溶解。

用  $HBr$  作为酸介质于  $30^\circ C$  下晶化的样品在焙烧脱模板剂前后的 XRD 谱示于图 1。可见, 焙烧前样品显示强的 (100) 衍射峰, 对应的面间距  $d_{100}$  值为  $40.9 \text{ \AA}$ 。此外, 在  $2\theta = 3 \sim 7^\circ$  的区域还有三个小峰, 经与十六烷基三甲基溴化铵的 XRD 谱对照知, 位于  $\sim 3.4 \text{ \AA}$  和  $\sim 6.7 \text{ \AA}$  的小峰为模板剂的衍射峰 (用 \* 标识), 而位于  $\sim 3.8^\circ$  的小峰为样品的 (110) 峰, 显示样品的孔道结构具有六方对称性。焙烧脱模板后, (100) 和 (110) 峰的强度大大增强, 但峰位向高角度方向移动 (即  $d$  值减小), 表明焙烧引起硅羟物种的缩聚、交联, 导致晶胞收缩。由焙烧前样品的热重分析 (图略) 知, 模板剂在样品中的含量约为 53%。

样品的  $N_2$  吸附等温线示于图 2。可见, 在  $P/P_0 = 0.1 \sim 0.3$  区间有一明显的突跃, 表明样品具有孔径规则的骨架中孔, 这一突跃便是  $N_2$  分子在这一中孔中发生凝聚产生的。与碱性条件下高温合成的 MCM-41 的  $N_2$  吸附等温线相比<sup>[1, 2]</sup>, 酸性合成的样品发生中孔凝聚的压力较低, 表明酸性条件下低温 ( $30^\circ C$ ) 合成的样品的孔径较小, 且脱附等温线与吸附等温线基本重复, 没有滞后现象发生, 这与文献<sup>[10]</sup>报导的当孔径较小 (半径  $< 18 \text{ \AA}$ ) 时没有滞后环出现的现

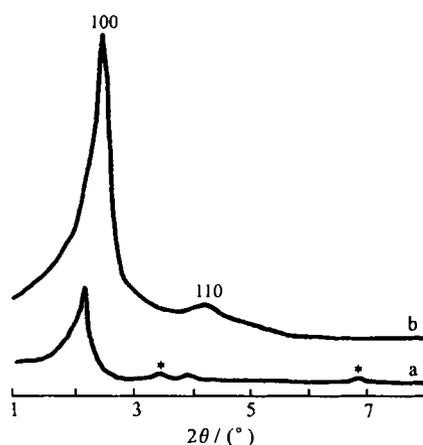


图 1  $30^\circ C$  晶化的样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of sample synthesized at  $30^\circ C$   
a: before calcination; b: after calcination

象是吻合的。

由此可见,在酸性和近于室温(30℃)的条件下我们合成了具有六方对称性的纯硅介孔分子筛。样品的孔结构具有一定的长程有序性,BJH脱附平均孔径为25.1Å,BET表面积为1099m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,孔容为0.7mL·g<sup>-1</sup>。孔壁厚度~16Å,比一般碱性条件下合成的MCM-41的孔壁(8~10Å)<sup>[8]</sup>要厚。

### 2.2 酸介质的影响

图3A、B分别示出了用HBr和HCl作为酸介质合成的样品在焙烧前后的XRD谱。比较焙烧前的谱图(图3A)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<sub>16</sub>TMABr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3还可看出,在较低温度合成时,不论用HCl还是HBr,产物的

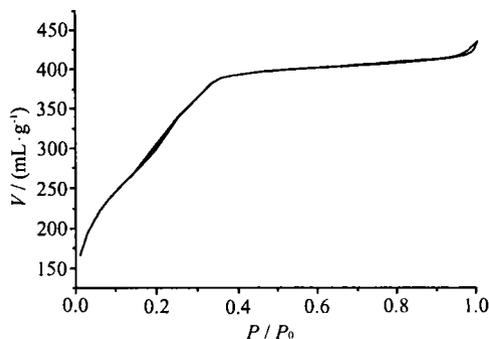


图2 30℃晶化的样品的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线  
Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of sample synthesized at 30℃

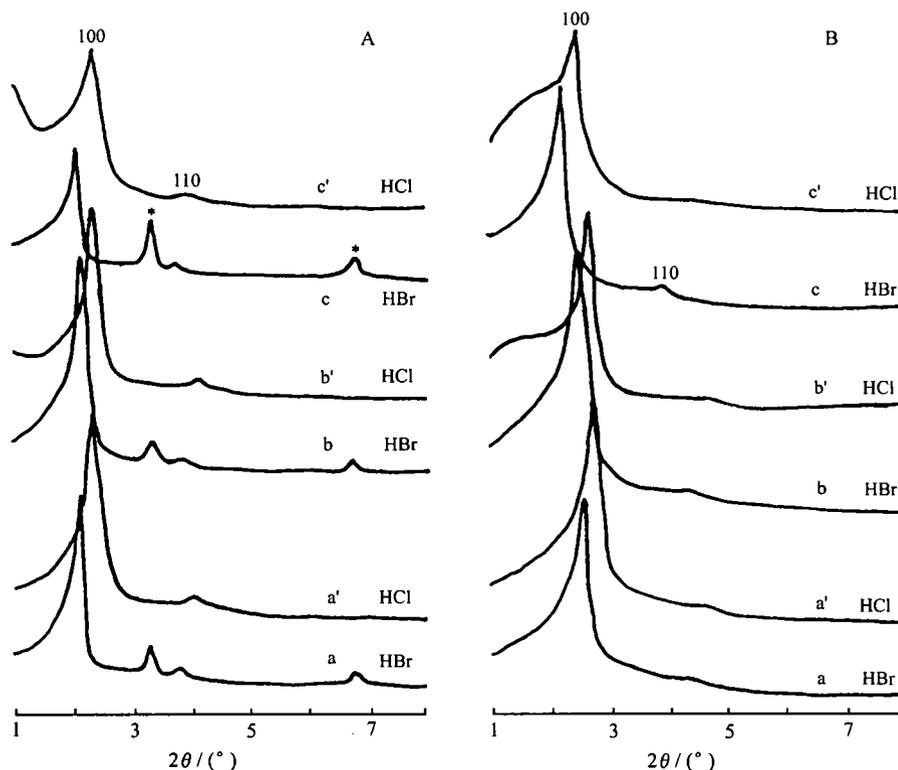


图3 不同酸介质中合成的样品的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of samples synthesized in different acid media

A: before calcination; B: after calcination; a, a': stirring at 50℃ for 30h, aging at ambient temperature for 6h; b, b': stirring at 50℃ for 30 h, aging at 50℃ for 42h; c, c': stirring at 90℃ for 30h, aging at ambient temperature for 6h

XRD 谱(图 3Ba, 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老化时间延长,用 HCl 合成的样品(图 3Bb', 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。

从表 1 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)。

表 1 不同酸介质的影响\*

Table 1 Effects of Different Acid Media

sample No.	condition for synthesis	acid	$d_{100}/\text{\AA}$		$\Delta d_{100}^b/\text{\AA}$	$a_0/\text{\AA}$	$D^d/\text{\AA}$	$L^e/\text{\AA}$	$S_{\text{BET}}^f$ / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V^g$ / $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
			B. C. <sup>a</sup>	A. C. <sup>a</sup>						
1	stirring at 50°C for 30 h, aging at ambient temp. for 6h	HBr	40.5	34.0	6.5	39.2	25.6	13.6	946	0.56
2		HCl	37.7	32.2	5.5	37.2	25.3	11.9	1093	0.62
3	stirring at 90°C for 30h, aging at ambient temp. for 6h	HBr	41.6	38.7	2.9	44.7	28.3	16.4	1010	0.75
4		HCl	37.4	35.0	2.4	40.5	27.9	12.6	910	0.57
5	stirring at 50°C for 30h, aging at 50°C for 42h	HBr	39.1	34.8	4.3	40.2	—	—	—	—
6		HCl	37.1	33.2	3.9	38.3	—	—	—	—

\*: Reaction mixture composition: 1 TEOS: 0.3C<sub>16</sub>TMABr: 6HX: 120H<sub>2</sub>O

a: B. C. = before calcination, A. C. = after calcination, b:  $\Delta d_{100} = d_{100}(\text{B. C.}) - d_{100}(\text{A. C.})$ ,

c:  $a_0 = 2/\sqrt{3} \times d_{100}(\text{A. C.})$ , d: BJH average desorption pore diameter, e: thickness of pore wall,  $L = a_0 - D$ ,

f: BET surface area, g: total pore volume

图 4A、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,结构有序性明显下降,与张兆荣等<sup>[11]</sup>的观察一致。从表 2 数据可见,随酸量减小,焙烧前后晶胞的收缩值  $\Delta d_{100}$  减小。由于焙烧后晶胞的收缩源于孔壁中硅物种的缩聚,故焙烧前样品的

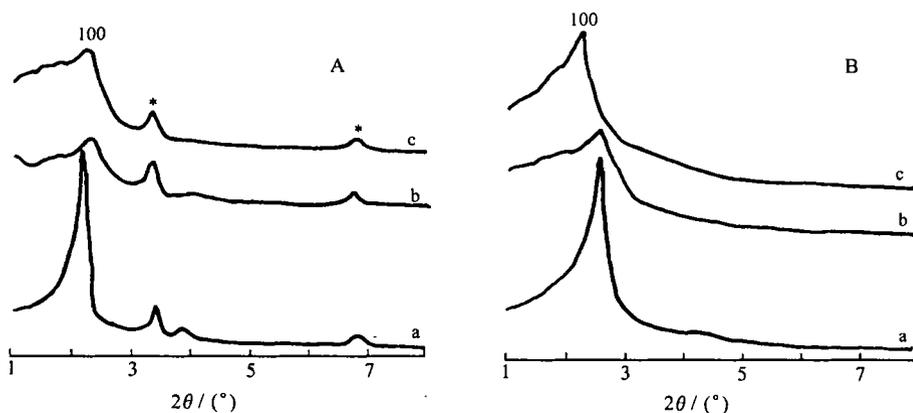


图 4 不同酸量合成的样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of samples synthesized in media with different acid contents

A: before calcination, B: after calcination, a: HBr/TEOS = 6,

b: HBr/TEOS = 3, c: HBr/TEOS = 1

缩聚程度越高,孔壁越致密, $\Delta d_{100}$ 就越小。因此表 2 的数据表明,酸量降低有利于无机物种的缩聚。从孔壁厚度看,酸量的下降使壁厚增加,这显然也是由于硅物种更容易缩聚的缘故。由此可见,当溶液中酸浓度降低时,无机硅物种的缩合能力增强,甚至生成部分无定型产物,从而导致样品的孔隙率减小,8#样品的表面积和孔容都有明显下降(见表 2)说明了这一点。

表 2 不同酸用量的影响\*

Table 2 Effects of Different Acid Contents

sample No.	HBr/TEOS	$d_{100}/\text{\AA}$		$\Delta d_{100}^b/\text{\AA}$	$a_0^c/\text{\AA}$	$D^d/\text{\AA}$	$L^e/\text{\AA}$	$S_{\text{NET}}^f/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V^g/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
		B. C. *	A. C. *						
1	6	40.5	34.0	6.5	39.2	25.6	13.6	946	0.56
7	3	38.1	34.2	3.9	39.5	—	—	—	—
8	1	39.1	38.4	0.7	44.3	26.4	17.9	781	0.40

\*: Conditions for syntheses: stirring at 50°C for 30 h, aging at ambient temperature for 6h.

Reaction mixture composition: 1 TEOS: 0.3C<sub>16</sub>TMABr: xHBr: 120H<sub>2</sub>O

a, b, c, d, e, f and g as Table 1

### 2.3 从反应机理看酸介质的影响

关于介孔分子筛的合成机理,尤其是碱性条件下的合成机理,文献上已作了许多研究,先后提出了液晶模板<sup>[1-3]</sup>、协同模板<sup>[5,12]</sup>等机理。然而不论哪种机理,在碱性合成中,表面活性剂阳离子和带负电荷的硅物种间的静电引力是促进有机-无机界面自组装的关键因素。至于酸性合成,其机理研究较少。首先采用这一路径的 Huo 等<sup>[4,5]</sup>认为,强酸性介质中进行组装的主要驱动力也是静电作用。阳离子表面活性剂(S<sup>+</sup>)与酸性介质中带正电荷的硅物种(I<sup>+</sup>,如≡Si(OH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>)以卤负离子(X<sup>-</sup>)作为中介而相互联系。他们将其机理表述如下:在 HX 浓溶液中,阳离子表面活性剂的亲水头基被 X<sup>-</sup>包围,形成 S<sup>+</sup>X<sup>-</sup>双电层,且在带负电荷的表层中存在着过量的 X<sup>-</sup>离子,这些 X<sup>-</sup>吸引溶液中带正电荷的低聚态硅物种沿模板剂排列,形成三电层。随着组装和缩合的进行,低聚态硅物种上的质子和双电层中过量的 X<sup>-</sup>离子逐渐减少,直至形成中性无机骨架。由此可见,尽管双电层中过量的 X<sup>-</sup>靠静电作用吸引带正电荷的硅物种接近,形成有机-无机界面,但无机物种与表面活性剂之间的直接作用和联系不是碱性合成中的静电作用。Stucky 和 Huo 等<sup>[8,9]</sup>进一步指出这种作用是 X<sup>-</sup>与质子化的硅羟基间的氢键等弱相互作用(见图 5)。

对于以弱相互作用(氢键、范德华力等)相联系的有机-无机体系,由于弱相互作用难以使分子态的有机模板重新聚集组装,故保持溶液中预组织的模板剂胶束的稳定有序,是有机-无机组分自组装并进而形成规整的六方液晶相的重要前提(对此,我们将于另文深入讨论);而硅物种间的缩聚则与其它合成路径一样,取决于温度、反应时间和低聚态硅物种上的电荷密度。高温<sup>[5,8]</sup>、长反应时间<sup>[4,5]</sup>和低电荷密度<sup>[8,13]</sup>有利于硅物种的缩合。

由上述机理,不难理解我们观察到的酸介质对合成过程和产品质量的影响。首先,根据文献<sup>[5]</sup>报导,水溶液中表面活性剂胶束与其单个分子间存在着解离-聚合平衡,阳离子表面活性

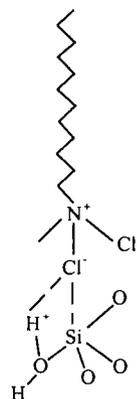


图 5 表面活性剂与无机硅物种间的弱相互作用

Fig. 5 Weak interaction between surfactant and inorganic silica species

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。 $\text{Cl}^-$  作为阴离子时(烷基三甲基氯化铵),胶束的解离度大于  $\text{Br}^-$  作阴离子时(烷基三甲基溴化铵)的解离度。由于用  $\text{HCl}$  作酸介质时,  $\text{Cl}^-$  可通过离子交换取代或部分取代  $\text{Br}^-$  而成为表面活性剂中的平衡阴离子,因而可以预计,用  $\text{HCl}$  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。这时若延长老化时间(增加硅物种的缩合度),则会在相对稀疏的胶束间形成少量  $\text{SiO}_2$  高聚物,导致 XRD 谱变差(图 3Bb')。若晶化温度升高,则模板胶束的无序和硅物种的缩合都进一步加剧<sup>[5,8]</sup>,导致  $\text{SiO}_2$  高聚物增加,产品质量下降(图 3Bc')。

另外,据文献<sup>[5]</sup>报导, $\text{Br}^-$  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  $\text{Cl}^-$  时,其头基面积比  $\text{Br}^-$  为阴离子时要大。这样,在  $\text{HCl}$  溶液中模板剂胶束表面的电荷密度就比  $\text{HBr}$  溶液中小,导致双电层中  $\text{X}^-$  离子的数量下降,被吸引至胶束表面的低聚态硅物种减少,孔壁变薄(见图 6),这大概就是  $\text{HCl}$  介质中合成的样品孔壁较薄(见表 1)的原因。

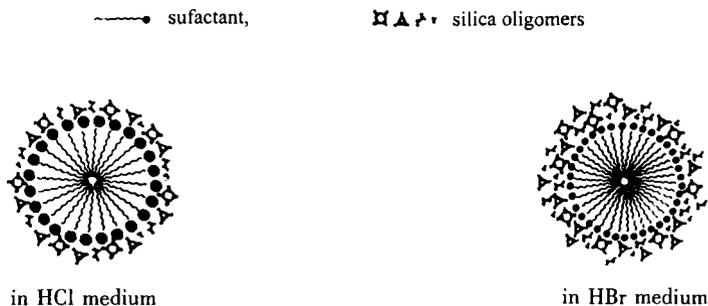


图 6 在  $\text{HCl}$  和  $\text{HBr}$  溶液中胶束表面的情况

Fig. 6 Organic-inorganic interface in  $\text{HCl}$  and  $\text{HBr}$  medium

进一步,我们讨论酸用量的影响。酸介质在合成体系中有两重作用:(1)促进  $\text{TEOS}$  的水解,并使溶液中的低聚态硅物种质子化;(2)使双电层的表层中有过量的  $\text{X}^-$  离子。这样,当酸量减少时,一方面低聚态硅物种上的电荷密度下降,硅物种间的静电斥力减小,有利于它们之间的交联、缩合,导致孔壁紧密而宽厚,  $\Delta d_{100}$  值减小(见表 2)。另一方面,双电层中的  $\text{X}^-$  离子减少,降低了硅物种沿模板剂胶束排列的驱动力,不利于有机-无机界面的组装。这两方面的因素综合起来,使得无机硅物种自身的缩合速度明显大于其沿模板剂表面组装的速度,从而在胶束间形成相当量的  $\text{SiO}_2$  高聚物,甚至生成无定形产物,导致产品质量下降(见图 4Ab, c, Bb, c)。

### 3 结 论

(1) 在酸性介质中可于近室温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。与一般碱性条件下合成的相应样品相比,具有较小的孔径和较厚的孔壁。

(2) 用  $\text{HCl}$  作酸介质,由于  $\text{Cl}^-$  离子的影响,模板剂胶束的稳定性较差,在高温和长老化时间时,样品的结晶度和有序性有所降低。用  $\text{HBr}$  作酸介质可避免这个问题。

(3) 用  $\text{HCl}$  合成的样品其孔壁厚度比  $\text{HBr}$  合成的样品略薄。

(4) 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 *Nature*, **1992**, **359**, 710.  
[2] Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 10834.  
[3] Chen C. Y., Burkett S. L., Li H. X. et al *Microporous Mater.*, **1993**, **2**, 27.  
[4] Huo Q. S., Margolese D. I., Ciesla U. et al *Nature*, **1994**, **368**, 317.  
[5] Huo Q. S., Margolese D. I., Ciesla U. et al *Chem. Mater.*, **1994**, **6**, 1176.  
[6] Lier R. K. *The Chemistry of Silica*, Wiley: New York, **1979**.  
[7] Brinker C. J., Scherer G. W. *Sol-Gel Science*, Academic: San Diego, **1990**, p97.  
[8] Stucky G. D., Huo Q. S., Firouzi A. et al *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **105**, 3.  
[9] Stucky G. D., Zhao D., Yang P. et al *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, **117**, 1.  
[10] Rathousky J., Zukal A. *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1994**, **90**, 2821.  
[11] ZHANG Zhao-Rong(张兆荣), SUO Ji-Shuan(索继栓), ZHANG Xiao-Ming(张小明) et al *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1998**, **14**, 243.  
[12] Stucky G. D., Monnier A., Schuth F. et al *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, **240**, 187.  
[13] Tanev P. T., Pinnavaia T. J. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 2068.

## Synthesis of Hexagonal Mesoporous Silica in Acidic Medium

### (I) Characterization of Samples and Effect of Acid Medium

JIA Xue-Ping YANG Chun\*

(Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

HE Nong-Yue LU Zu-Hong

(Lab of Molecular and Biomolecular Electronics, Southeast University, Nanjing 210096)

Hexagonal mesoporous silica were synthesized in acidic medium by using cetyltrimethylammonium bromide ( $C_{16}TMABr$ ) as template and tetramethyl orthosilicate (TEOS) as silica source. Effects of acid content and species in the synthesis system were investigated. The results showed that the surfactant micelles were less stable when HCl was used as acid medium instead of HBr, resulting in lower crystallinity and structure order of the samples as temperature or time for the reaction was increased. It was also found that the decrease of acid content was not favorable to the crystallinity and long-rang order even though it could promote the condensation of inorganic silica species. And according to the synthesis mechanism these results were explained further.

**Keywords:** hexagonal mesoporous silica synthesis acidic medium