

酸性条件下纯硅六方介孔分子筛的合成

(II) 合成温度、时间的影响及其与碱性合成的比较

杨春* 贾雪平

(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, 考察了反应温度和时间对酸性条件下合成纯硅六方介孔分子筛的影响, 并与碱性合成路径相比较。结果表明, 由于无机物种与表面活性剂之间的相互作用不同, 六方介孔分子筛的酸性合成经历了与碱性合成完全不同的机理。对酸性合成来说, 由于六方结构的形成取决于稳定的模板胶束的存在, 并不特别依赖于硅物种的缩合, 故高温、长反应时间等有利于缩合的因素对提高产品质量几乎没有促进作用, 较高的反应温度甚至起反作用。因此, 酸性合成宜采用室温条件。

关键词: 纯硅六方介孔分子筛 合成 酸介质 合成机理
分类号: O613.72 O743.3

自 Mobil 公司科学家成功地合成了 M41S 系列介孔分子筛以来, 介孔材料的合成就一直成为沸石化学、材料化学领域的研究热点。迄今为止, 已发展了 S^+I^- (包括 S^-I^+)、 $S^+X^-I^+$ (包括 $S^-M^+I^-$)、 S^0I^0 和 N^0I^0 等多种路径用以合成介孔氧化硅、介孔硅铝酸盐和各种介孔金属氧化物^[1-5]。在这些路径中, 合成长程有序六方介孔氧化硅的路径当属 S^+I^- 和 $S^+X^-I^+$ 路径^[1,2]。然而, 这两条路径的合成条件有所不同, 前者是在碱性条件下, 由阴离子硅物种 (I^-) 与长链季铵盐表面活性剂 (S^+) 通过静电作用超分子组装而成^[1-3], 反应温度一般较高 ($\geq 100^\circ\text{C}$), 时间较长 (晶化数天)。后者则是在酸性条件下用同样的表面活性剂, 通过 $S^+X^-I^+$ 自组装过程合成介孔分子筛, 其特点是反应温度低 (室温)、时间短。

为什么两条路径对合成条件的要求如此不同? 这肯定与它们的合成机理有关。Stucky 等^[6]认为酸性合成与碱性合成是两种不同的合成策略, 其机理有着本质的区别。鉴此, 本文拟从机理着手, 探讨酸性合成与碱性合成条件不同的本质所在。由于酸性合成迄今为止研究得较少, 对反应温度等条件的探讨更鲜见报导, 因此我们首先对合成温度、时间进行考察。

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 ($C_{16}TMABr$) 溶于 HBr 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: $1TEOS: 0.3C_{16}TMABr: 6HBr: 120H_2O$, 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

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. 2000HXX0000SJ3)。

* 通讯联系人。

第一作者: 杨春, 女, 41岁, 研究员; 研究方向: 沸石分子筛的合成、表征和催化性能研究。

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 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 550°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°C 真空活化数小时至真空度达 $5\times 10^{-3}\text{mmHg}$ 以上。

2 结果与讨论

2.1 晶化温度的影响

酸性条件下在室温可合成得到结构有序的六方介孔产物^[2,7],这在我们先前的工作^[8]中已得到证实。但室温是否是合成的最佳温度,提高温度对样品的质量有何影响,这在文献中没有详细报导。

图 1A、B 分别给出了不同晶化温度下合成的样品在脱模板剂前、后的 XRD 谱。由图 1A 可见,各样品在 $2\theta=2\sim 7^{\circ}$ 的区域有一组衍射峰。最强峰为样品(100)晶面的衍射峰,位于 $\sim 3.8^{\circ}$ 的小峰为(110)晶面的衍射峰,而位于 $\sim 3.4^{\circ}$ 和 $\sim 6.7^{\circ}$ 的小峰(* 标识)为模板剂的衍射峰^[8]。当晶化温度从 30°C 升到 90°C 时,模板剂峰强度越来越大,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 晶化的样品的衍射峰强度高于 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。

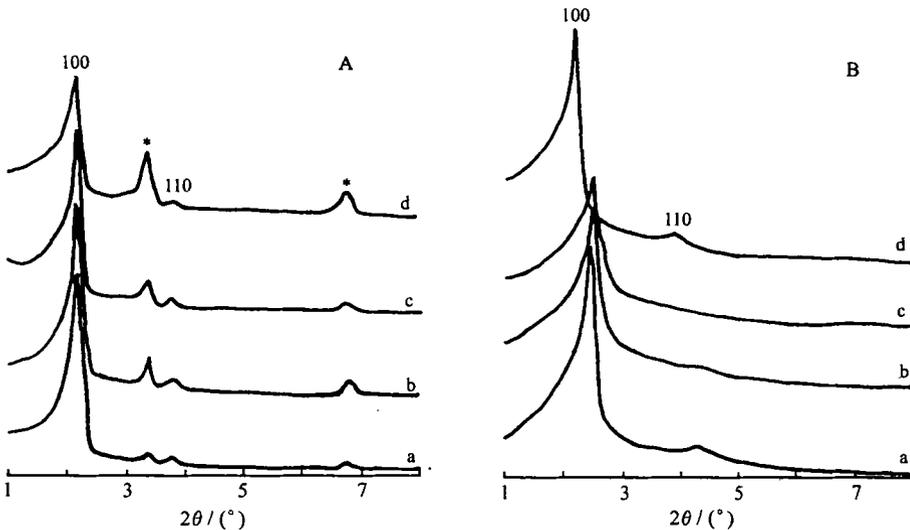


图 1 不同晶化温度下合成的样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples synthesized at different temperatures

A: before calcination, B: after calcination, a: 30°C , b: 50°C , c: 70°C , d: 90°C

表 1 给出了不同温度晶化的样品的有关参数。可见随晶化温度升高,孔径逐渐增大,而晶胞参数 a_0 和孔壁厚度却是 30℃、90℃ 晶化的样品较大,50℃、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。从 Δd_{100} 数据看,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*

Table 1 Effects of the Temperatures for Syntheses

sample No.	temp. / °C	$d_{100}/\text{Å}$		$\Delta d_{100}^b/\text{Å}$	$a_0^c/\text{Å}$	$D^d/\text{Å}$	$L^e/\text{Å}$	$S_{\text{BET}}^f/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V^g/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
		B. C. *	A. C. *						
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

*: Conditions for syntheses: stirring at a given temperature for 30 h and then aging at ambient temperature for 6h

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

2.2 老化时间和温度的影响

图 2 示出了 50℃ 晶化 30h 后于不同老化条件下制得的样品的 XRD 谱。由图 2a、b、c 可见,在较低温度下不论是改变老化温度还是延长老化时间,对样品的质量均无明显影响。但从表 2 中的 Δd_{100} 数据看,提高老化温度或延长老化时间,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^[2,7]报导的结果一致。然而延长老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℃ 进行静置老化,则样品的结晶度和有序性明显下降(图 2d, e), (100) 峰向低角度方向宽化,尤其对高温下长时间老化的样品(8#样),一方面该样品六方相的 Δd_{100} 值很小(见表 2),孔径很大(31.8Å),与上文中温度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 2e)。这表明在酸性合成中,反应温度不能 $\geq 100^\circ\text{C}$, 否则

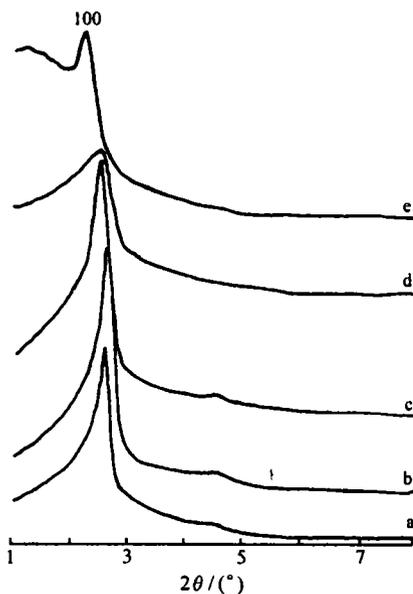


图 2 不同老化条件下合成的样品的 XRD 谱(焙烧后)

Fig. 2 XRD patterns of samples synthesized under different aging conditions

a: room temp., 6 h, b: 50°C, 6 h,

c: 50°C, 42 h, d: autoclave, 100°C, 12 h,

e: autoclave, 100°C, 24h

表2 不同老化条件的影响*

Table 2 Effects of Aging Conditions

sample No.	conditions for aging	$d_{100}/\text{Å}$		$\Delta d_{100}^b/\text{Å}$	$a_0^c/\text{Å}$
		B. C. ^a	A. C. ^a		
2	room temp., 6h	40.5	34.0	6.5	39.2
5	50°C, 6h	38.7	33.2	5.5	38.3
6	50°C, 42h	39.1	34.8	4.3	40.2
7	autoclave, 100°C, 12h	41.3	34.8	6.5	40.2
8	autoclave, 100°C, 24h	40.1	38.1	2.0	43.9

*: Conditions for syntheses: stirring at 50°C for 30 h and then aging under a given condition a, b and c as Table 1

会严重影响样品的质量,这与碱性合成多在100°C以上进行的情形很不相同。由此也可看出,采用100°C的高温促进已晶化样品中硅物种的进一步缩合以优化结构的长程有序性,对酸性合成是不可取的,而这在碱性条件下却是可行的^[9]。

2.3 酸性合成与碱性合成的比较

Stucky等^[6,10]通过对合成体系中各物种间相互作用的分析,指出从合成策略上考虑,碱性合成与酸性合成是两种完全不同的路径。在碱性合成中,表面活性剂阳离子(S^+)和带负电荷的硅物种(I^-)之间的静电引力是形成有机-无机界面的驱动力,也是联系有机-无机物种的纽带。这种静电引力是有机-无机间的一种强相互作用,它强于合成体系中各物种间的其它相互作用^[6]。而在酸性合成中,带正电荷的硅物种与表面活性剂之间是以氢键相互联系的,这种有机-无机间的弱相互作用不及表面活性剂分子之间(有机-有机间)的相互作用强^[6]。

鉴此,我们认为,在碱性合成中,由于有机-无机间的相互作用大于有机-有机间的相互作用,是控制组装过程的主要因素,因此,当无机硅物种加入到表面活性剂溶液(其中,表面活性剂胶束与其单个分子共存)中后,溶液中原已形成的表面活性剂胶束会由于强的有机-无机静电作用而被破坏。凭借着这种强相互作用,多齿的低聚态硅物种能将分子态的有机模板重新聚集、组织起来,以电荷匹配为前提,通过硅物种的缩聚,逐渐形成有序的六方密堆结构。这便是Huo等^[5,7]的协同模板机理。也就是说,无机硅物种不是沉积在预组织好的模板剂胶束上的,六方介孔结构是在硅物种缩合的过程中,由于“电荷密度匹配”的限制而逐渐形成的,硅物种缩聚程度的提高,有利于形成有序的六方结构,这大概就是一般碱性合成中要得到长程有序的六方介孔相往往需要高温、长时间的原因。而在酸性条件下,有机-无机间的相互作用小于有机-有机间的相互作用,因而无机物种的引入对溶液中预组织的表面活性剂胶束影响不大。且在弱相互作用下,无机硅物种难以将有机模板分子组织起来,只能通过胶束上的沉积、缩合,形成长程有序的六方介孔相,即溶液中初始形成的有机阵列将控制整个组装过程并决定最终产物的构型^[6]。这样,任何有利于模板剂胶束稳定的因素(如低温、有利于胶束稳定的平衡阴离子等),也将有利于形成规整的六方结构。而且,由于六方结构的形成不特别依赖于硅物种的缩合,因此高温、长反应时间等有利于缩合的因素对结构的长程有序并无显著影响。为了形象地说明碱性合成与酸性合成的区别,我们将两条路径的机理示于图3。

我们的实验结果完全符合上述酸性合成的特点。首先,低温(30°C)下晶化即可得有序性良好的样品(图1Ba),但这时孔壁中硅物种的缩合程度有限,因此焙烧后晶胞收缩较大(见表1)。随温度升高,模板剂分子的热运动增加,胶束的稳定性降低,可以预计这时溶液中将有较多

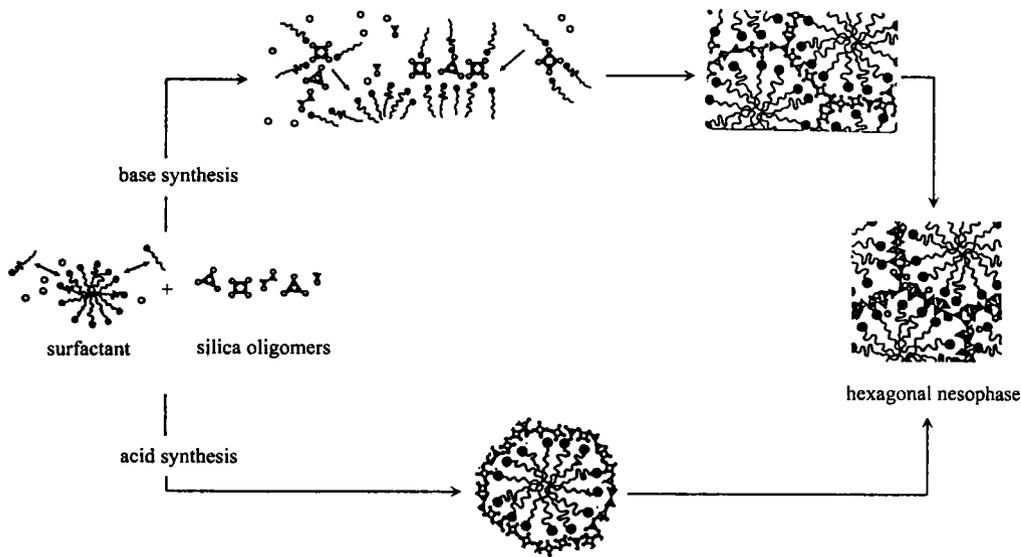


图 3 酸、碱合成机理

Fig. 3 Models for acid and base syntheses

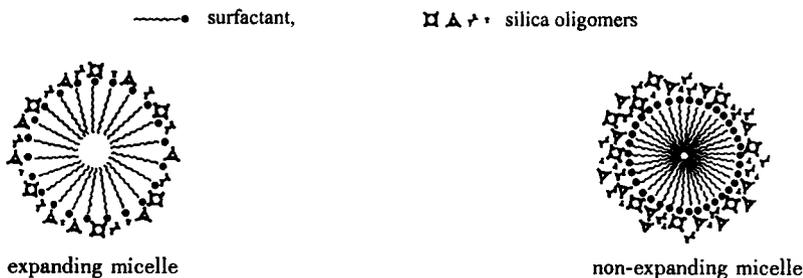


图 4 膨胀与未膨胀的胶束

Fig. 4 Expanding and non-expanding micelle

的模板剂分子脱离胶束的束缚,以单个分子的形式存在,这不利于模板剂的组装,降低了它的利用率。同时模板剂分子的热运动也使胶束的体积膨胀,加之高温合成的样品焙烧后晶胞收缩小(孔壁缩合紧密),故而样品的孔径随温度的增加而增大,当反应温度从 $30^{\circ}\text{C} \rightarrow 90^{\circ}\text{C} \rightarrow 100^{\circ}\text{C}$ 时,孔径相应地从 $25\text{\AA} \rightarrow 28\text{\AA} \rightarrow 31\text{\AA}$ 。

由于高温、长反应时间对有序六方结构的形成无显著影响,所以 90°C 晶化的样品尽管孔壁致密,但结晶度和有序性并不比 30°C 晶化的样品更好(图 1Ba, d),延长老化时间得到的样品的结晶度和有序性也与短时间得到的样品差不太多(图 2b, c)。而 100°C 老化的样品,结晶度明显变差(图 2d, e),这显然是由于在此温度下,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,甚至生成了部分无定形物,使样品的 XRD 谱变差。由此可见,对酸性合成来说,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。

另外, 50°C 、 70°C 晶化的样品(尤其是 70°C 晶化的的样品),其孔壁比 30°C 、 90°C 晶化的样品薄, Δd_{100} 值却比后者大,致使表 1 中样品的壁厚和 Δd_{100} 不呈单调变化,而且这两样品在焙

烧脱模板前结构有序性尚好,脱模板后长程有序性下降(见图 1Ab, c, 图 1Bb, c)。对此,我们认为,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(见图 4),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,硅物种不对称地缩合导致样品的结晶度和有序性降低。

3 结 论

由于无机物种与表面活性剂之间的相互作用不同,六方介孔分子筛的酸性合成经历了与碱性合成完全不同的机理。对酸性合成来说,由于六方结构的形成取决于稳定的模板胶束的存在,较少依赖于硅物种的缩合,因此高温、较长反应时间等有利于缩合的因素对提高产品质量几乎没有促进作用,特别是当胶束稳定性明显下降时(如高温、不利于胶束稳定的平衡阴离子的存在^[8]等),增强硅物种的缩合(如采用高温、长反应时间等条件)将导致 SiO₂ 高聚物形成,从而影响样品的质量。因此,酸性合成宜采用室温条件。

适当地提高反应温度有利于增大孔径。

参 考 文 献

- [1] Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 10834.
- [2] Huo Q. S., Margolese D. I., Ciesla U. et al *Nature*, **1994**, **368**, 317.
- [3] Tanev, P. T., Pinnavaia T. J. *Science*, **1995**, **267**, 865.
- [4] Bagshaw S. A., Prouzet E., Pinnavaia T. J. *Science*, **1995**, **269**, 1242.
- [5] Biz S., Occelli M. L. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1998**, **40**(3), 329.
- [6] Stucky G. D., Huo Q. S., Firouzi A. et al *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **105**, 3.
- [7] Huo Q. S., Margolese D. I., Ciesla U. et al *Chem. Mater.*, **1994**, **6**, 1176.
- [8] JIA Xue-Ping(贾雪平), YANG Chun(杨 春), HE Nong-Yue(何农跃), LU Zu-Hong(陆祖宏) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(2), 249.
- [9] Huo Q. S., Margolese D. I., Stucky G. D. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 1147.
- [10] Stucky G. D., Zhao D., Yang P. et al *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, **117**, 1.

Synthesis of Hexagonal Mesoporous Silica in Acidic Medium
(II) Effect of Synthetic Temperature and Time, and a Comparison
with the Synthesis in Basic Medium

YANG Chun* JIA Xue-Ping

(*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 acid medium by using cetyltrimethylammonium bromide ($C_{16}TMABr$) as template and tetramethyl orthosilicate (TEOS) as silica source. The effect of synthetic temperature and time were investigated. The results were further compared with the synthesis in base medium. It is shown that the mechanism for acid synthesis of hexagonal mesoporous silica is different from that for base synthesis since different interaction occurs between inorganic species and surfactants in these two routes. For the acid synthesis, the formation of hexagonal structure depends on the existence of stable surfactant micelle other than the condensation of silica species, thus, the factors favorable to the condensation, such as high temperature and long reaction time, are not able to improve the quality of the samples. High temperature is even an adverse condition. Therefore, the acid synthesis should be performed at room temperature.

Keywords: hexagonal mesoporous silica synthesis acidic medium
synthesis mechanism