Vol. 18, No. 2 Feb., 2002

SiO2 载体表面原位合成 MCM-41 的结构特征

何静:段雪*.1 李成岳:朱月香:

(¹北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室、北京 100029) (²北京大学化学与分子工程学院、北京 100871)

以溶液硅源和表面硅源两种合成路线在 SiO: 颗粒表面进行了 MCM-41 的原位合成。结果发现以两种方式均可得到 MCM-41 的有序结构。溶液硅源原位合成 MCM-41 的长程结构较好,两种硅源原位合成的MCM-41 均能够在脱除模板剂过程中 保持其长程有序结构。表面硅源原位合成 MCM-41 的孔径分布较窄,最可几孔径为 3.81nm。本文还考察了 0H/CTABr 及 SiO:/ OH 比对表面硅源原位合成 MCM-41 长程结构特征的影响。

关键词:	MCM-41	原位合成	SiO₂ 载体表面
分类号:	0613.72		

由于具有独特的结构特征^[1]、作为新型介孔材 料 M4IS 一员的 MCM-41 已广泛用于催化、分离等 领域^[2]。自 Yang 等人报道了 酸性条件下在水/空 气界面^[1]、云母/水界面^[4]、石墨/水界面^[5]及基质 Au^[6]上 MCM-41 薄膜(thun film)的形成,介孔材料的 研究又开辟了极具生命力的领域。与前人的工作相 比、本工作则更重视满足实际应用的要求。一方面, 由于 MCM-41 的合成需大量的大分子表面活性剂作 为模板剂,成本较高;另一方面,为了实现连续操作, 一些应用过程要求将 MCM-41 成型。成型后,扩散限 制等因素则降低了体相内 MCM-41 的利用率。鉴于 这种情况,本文提出了在 SiO;颗粒表面原位合成 MCM-41 的设想、旨在突破 MCM-41 本身弱点的局 限性,更好地满足实际应用的需要,同时降低成本。

1 实验部分

1.1 MCM-41的原位合成

I.1.1 SiO2 载体表面原位合成 MCM-41

以十六烷基三甲基溴化胺(CTABr) 为模板剂, 以 Na/Si = 0.75 的硅酸钠溶液(含 SiO₂ 6.2wt%)为 硅源,配料比为 4SiO₂: 1.5Na₂O: CTABr: 250H₂O。磁 力搅拌下,将硅源按配料比加入模板剂溶液,将反应 混合物在室温下搅拌 0.5h,加入 2g 80~100 目的 SiO. 载体颗粒(比表面积约为300m²・g⁻¹)、再搅拌 0.5h。放入98℃烘箱内静止水热晶化24h后、降至 室温、调节pH值至10~11、然后再在98℃静止水 热晶化144h。过滤、洗涤、98℃下干燥24h、筛出 80~100目的颗粒进行表征。

I.1.2 SiO2 载体直接为 Si 源原位合成 MCM-4I

按预定的 SiO₂/OH 摩尔比,将 NaOH 固体、H₂O 与 80~100 目的 SiO₂ 载体 颗粒 (比表面 积约 为 300m² · g⁻¹)混合,在 80℃加热搅拌,直至该混合物 的 pH 值不再改变,降至室温。处理后,SiO₂ 载体表 面得到活化,但 SiO₂ 颗粒并未完全溶解。以该混合 物直接为硅源,以十六烷基三甲基溴化胺 (CTABr) 为模板剂,将 25wt% 的模板剂水溶液按预定的 OH/ CTABr 摩尔比加入硅源溶液中,室温搅拌 0.5h, 放 入 98℃烘箱内静止水热晶化 24h 后.降至室温,若 需要,则调节 pH 值至 10~11,然后再在 98℃静止 水热晶化 144h。过滤,洗涤,98℃下干燥 24h。筛出 80~100 目的颗粒进行表征。

SiO:载体表面原位合成 MCM-41 的焙烧在空 气气氛下进行,焙烧温度 500℃。将样品以 I℃・ min⁻¹ 的升温速率升温至 500℃,在 500℃保持 10b。

收稿日期:2001-03-19。收修改稿日期:2001-10-29。 国家自然科学基金资助项目(№ 29973004)。

^{*} 通讯联系人。 第一作者:何 静,女,36岁,教授;研究方向: 准化化学、

1.2 表征

原位合成 MCM-41 的长程结构以 XRD 进行表 征。XD-D1W 型 XRD 仪, Cu Kα(λ=0.154nm)光源, 固体探测器,电压 40kV,电流 40mA. 扫描速度 1°・ nin⁻¹. 步长 0.02°。

原位合成 MCM-41 的比表而积及孔径分布 由低温 N1 吸附测定, 吸附实验在 Micromeristic ASAP 2010 型自动吸附仪上进行。

2 结果与讨论

MCM-41 在 SiO2 颗粒表面的原位合成拟通过两 种路线: 一是使 MCM-41 从溶液中直接核化于基质 表面,然后生长,本文将此路线称为溶液硅源原位合 成。二是以碱性溶液对 SiO2 颗粒表面进行活化,使 SiO2 颗粒表面与 OH-相互作用形成硅酸盐阴离子 物种、并通过控制溶液的 pH 值控制硅酸盐物种的 聚合度,然后与模板剂溶液混合,通过硅酸盐物种与 模板剂分子的自组装,在 SiO2 颗粒表面原位形成 MCM-41,本文将此路线称为表面硅源原位合成。

以溶液硅源原位合成 MCM-41、溶液硅源与模 板剂离子协同作用,在溶液中形成 MCM-41 晶核,所 形成的晶核或被吸引于 SiO₂ 载体表面并在表面生 长,或在溶液中生长形成晶粒后吸引于 SiO₂ 载体表 面。以表面硅源原位合成 MCM-41,覆盖于 SiO₂ 载 体表面的无机硅酸盐阴离子层直接作为硅源与模板 剂离子相互作用,在表面形成晶核并生长。两种路 线中 MCM-41 原位形成的可能模型见图 1 所示。



- 图 1 MCM-41 原位形成示意图
- Fig. 1 Schematic models for the *in-situ* formation of MCM-41 on SiO₂
- 2.1 SiO₂ 载体表面原位合成 MCM-41 的长程结构 特征
 - 2.1.1 溶液硅源原位合成 MCM-41 的长程结 构

图 2 示出了在 SiO2 载体表面上溶液硅源原位 合成所得 MCM-41 的 XRD 谱图。由该 XRD 谱图所 显示的结果可知,在 SiO2 载体表面形成的 MCM-41 在小角区出现四个明显的与六方晶系 hk0 相符的 XRD 衍射峰。这一结果说明以溶液硅源不仅可在 SiO2 载体表面原位形成 MCM-41、而且原位形成 MCM-41 的长程有序度较高。



- 图 2 溶液硅源原位合成 MCM-41(未焙烧)的 XRD 谐图
- Fig. 2 XRD pattern of MCM-41 formed on S(O) using solution silica source (hefore calcination)

2.1.2 表面硅源原位合成 MCM-41 的长程结 构

以表面活化的 SiO2 载体直接为硅源,在 SiO2 颗 粒表面原位合成 MCM-41。图 3 示出了以与溶液硅 源相似的合成条件所得样品的 XRD 谱图。在该 XRD 谱图上,也出现了四个较明显的与六方晶系 hk0 相符的 XRD 衍射峰,说明以 SiO2 直接为硅源, 也可在 SiO2 颗粒表面形成 MCM-41。



- 图 3 表面硅源原位台成 MCM-41(未焙烧)的 XRD 谱图
- Fig. 3 XRD pattern of MCM-41 formed on SiO₂ using surface silica source (before calcination)
 - 2.1.3 不同硅源原位合成 MCM-4I 结构的对 比

比较图 2 和图 3 可发现, 虽然两种硅源路线均 可原位形成 MCM-41 的长程结构, 但与溶液硅源相 比, 表面硅源原位合成 MCM-41 的 d₁₀₀ 值较高, XRD

· 163 ·

衍射峰对称性较低、半峰宽明显加宽(见表1)。可 见、表面硅源原位合成MCM-41的长程有序度较 低。这是因为,以溶液硅源原位合成MCM-41、硅源 主要以低聚物种存在且分布在溶液中、与模板剂自 组装能力强。以表面硅源原位合成MCM-41、硅源 结构较复杂、且主要分布在载体表面、因而与模板剂 自组装能力弱。

表 I 不同硅源原位合成 MCM-41 的 XRD 参数

Table 1 XRD Parameters of MCM-41 *in-situ* Synthesized on SiO₂ by Various Si Sources

	d_{12b}	2 <i>0/</i> (°⊨	$W_{1+2} \neq \{ e \}$
solution silicate species as silica source	4.14	2.13	0.24
sarface silicate species as silica source	4.24	2.08	0.53

2.1.4 原位台成 MCM-41 的结构稳定性

对溶液硅源和表面硅源原位合成 MCM-41 进行 培烧处理脱除模板剂。 由图 4 所示的 XRD 诸图可 知, SiO₂ 载体表面原位形成 MCM-41 的长程结构在 脱除模板 剂过 程中 保持稳定。对比培 烧前后 MCM-41 的 XRD 参数可知、焙烧过程使 MCM-41 的 20 稍有增加、 d₁₀₀ 值略有降低、这一变化趋势与 MCM-41 本体一致、在焙烧过程中硅羟基发生了进 一步的缩聚¹⁷⁾。

2.2 影响表面硅源原位合成 MCM-41 长程结构特 征的因素

2.2.1 OH/CTABr 摩尔比对表面硅源原位合成 MCM-41 结构的影响

图 5 示出了不同 OH/CTABr 下原位合成 MCM-41的XRD 谱图。由图 5 可知、实验范围内、在 不同 OH/CTABr 配料比的条件下、均可得到 MCM-41的特征长程结构。但随 OH/CTABr 比降低, 即模板剂用量的增加、MCM-41的 XRD 衍射峰对称 性降低、说明增加模板刹用量不利于 MCM-41 的长 程有序度。由表 2 所列的 XRD 参数可以看出、随 OH/CTABr 比降低、XRD 衍射峰的半峰宽增加、这 也说明降低模板剂用量有利干得到长程有序度较高 的 MCM-41。 实验条件下。OH/CTABr 比的变化趋 势即是硅源离子/CTABr 比的变化趋势、由 MCM-41 的形成机理已知、硅酸盐物种与模板剂的协同作用 是 MCM-41 长程结构形成的关键、因此。原位合成 MCM-41 的长程结构随 OH/CTABr 比的变化主要是 因为 OH/CTABr 比的变化对硅酸盐物种与模板剂 离子之间相互作用有影响。 但是、原位合成 MCM-41 的长程结构随硅源/CTABr 比的变化趋势 与溶液合成相反。 分析原因,可能是因为CTABr用 量的增加导致了 CTABr 浓度的提高, 从而使模板剂 本身更易形成有序排列,且由于 SiO2 颗粒表面硅酸 盐阴离子物种的迁移受到约束、因而不利于自组装 讨程 导致 MCM-41 的长程有序度下降。

表 2 原位合成 MCM-41 的 XRD 参数随 OH/CTABr 的变化 Table 2 XRD Parameters of MCM-41 *in-situ* Synthesized in Different OH/CTABr Moler Potton

n	Different	OH/	CIABr	NIGLAL	Kanos

OH/CTABr	$2\theta/(s)$	Jua∕nm	₩1-2/(°)
0.75	1.90	4.64	0.67
1.2	2.08	4.24	0.66
30	2 08	4.24	0.50
5.3	2.09	4.22	0.46

Note: StO₂ / OH = 7, 1, erg-stallization temperature: 98°C; crystallization time, 144h,

2.2.2 SiO₂ / OH 摩尔比对表面硅源原位合成 MCM-41 结构的影响

图 6 示出了不同 SiO₂/OH 下原位合成 MCM-41 的 XRD 谱图、表 3 同时列出了具体的 XRD 参数。 由 XRD 衍射峰形状及半峰宽可知、在一定范围内、 SiO₂/OH 配料比的变化对原位合成 MCM-41 的长程 结构无明显影响:但在 SiO₂/OH 摩尔比较低的条件





表 3	厞	〔位合成	MCM-41	的 XRI)参数	迶 SiOz/O	DH 的变化	
Table	3	XRD P	arameter	s of M	CM-41	in-situ	Synthesized	i
		in Diff	erent Mo	lar Rat	ios of :	SiO ₁ /OE	I	

SiU ₂ /OH	2 <i>θ/</i> (°)	d105∕ mm	$\Psi_{1,22}\left(^{n} ight)$
7 1	2.08	4, 24	0.50
4.7	2.07	4 26	0.53
2.4	2.11,2.55	4, 19, 3, 46	

Note: OH / CTABr = 3; crystallization temperature: 98°C: crystallization time, 144h.



图 5 不同 OH/CTABr 比下表面硅源原位合成 MCM-41 (未焙烧)的 XRD 谱图

- Fig. 5 XRD patterns of MCM-41 formed on S1O₂ using surface silica source (before calcination)
 - (a) OH/CTABr = 0.75; (b) OH/CTABr = 1.2;
 - (c) OH/CTABr = 3.0; (d) OH/CTABr = 5.3



- 图 6 表面硅源原位合成 MCM-41(未焙烧)的 XRD 谱图
- Fig. 6 XRD pattern of MCM-41 formed on SiO₂ using surface silica source (before calcination)
 - (a) $SiO_2/OH = 2.4$; (b) $SiO_2/OH = 4.7$;
 - (c) $SiO_2/OH = 7.1$

下,除20=2.11°的衍射峰外,还在20=2.55°出现 了另一衍射峰。在低 SiO₂/OH 比的情况下,由于碱 的加入量较高、被溶解进入溶液的硅源比例增加,此 时,很可能溶液硅源和表面硅源同时与模板剂进行 自组装,因此形成 d₁∞ 值不同的两个 MCM-41 相。

2.3 表面硅源原位合成 MCM-41 的孔结构特征

图 7 和图 8 分别示出了表面硅源原位合成 MCM-41 的低温 N₂ 吸 - 脱附等温线和孔径分布图。 表面硅源原位合成 MCM-41 的低温 N₂ 吸附等温线 为典型的 IV 型。与 MCM-41 本体不同的是,除位于 $p/p_0=0.3\sim0.4$ 相应于 MCM-41 介孔的毛细凝聚 过程外、还在较高 p/p_0 出现了另一伴随滞后现象 的毛细凝聚过程,这一毛细凝聚过程可能来自于载 体 SiO₂ 的大孔。由位于 $p/p_0=0.3\sim0.4$ 之间的陡 升坡度可推测、原位合成 MCM-41 的孔径分布较 窄。



图 7 表面硅源原位合成 MCM-41(焙烧)的低温 N₂ 吸 - 脱 附等温线



		BJH desorption d1/dD pore ve	olume
	0 045	TI I FILLE LIT	1110
	0.040-		1110
_	0.076		11210
ω,	0.035-		141
8	0.030-		
2	0 025-		
5	0 .020 -		
5			
ē	0 015 -		
	0.010 -		
	0.005		6 ili -
	0.005 -		日日
	0 000 ·	1e+02	Le - 03
		pore diameter / Å	

图 8 表面硅源原位合成 MCM-41(焙烧)的孔径分布图

Fig. 8 Distribution of pore diameters of MCM-41 formed on SiO₂ using surface silica source (calcined) 由孔径分布图(图 8)可以看出, 原位合成 MCM-41的孔径分布确实较窄,最可儿孔径为 3.81nm。孔径分布图显示的孔径大于10nm的较 大孔可能与SiO2载体有关。

图 9 示出了表面硅源原位合成 MCM-41 的 TEM 图。由 TEM 图可看到 SiO₂ 载体上 MCM-41 相的存 在,但 TEM 图同时也说明, MCM-41 孔道的有序度 较低。



图 9 表面硅源原位合成 MCM-41(焙烧)的 TEM 图

- Fig. 9 TEM micrograph of MCM-41 formed on SiO₂ using surface silica source (calcined)
- 3 结 论

鉴于 MCM-41 实际应用的需要,提出了在 SiO2

颗粒表面原位合成 MCM-41 的设想,并设计了两种 合成路线,进行了 MCM-41 的原位合成。结果发现: 采用溶液硅源或表面硅源均可在 SiO2 载体表面原 位合成 MCM-41,但溶液硅源所得原位合成 MCM-41 的长程结构较好;溶液硅源和表面硅源原位合成 MCM-41 均能够在脱除模板剂过程中保持其长程有 序结构;OH/CTABr 及 SiO₂/OH 的配料比均影响表 面硅源原位合成 MCM-41 的长程结构特征;以表面 硅源东 SiO₂ 颗粒表面原位合成 MCM-41 的低温 N₂ 吸 - 脱附等温线为 IV 型,孔径分布较窄,最可几孔 径为 3. 81nm。

参考文献

- [1] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J C., Beck J. S. Nature, 1992, 359, 710.
- [2] HE Jing(何 静), DUAN Xne(段 雪) Huixue Tongbao (Chemistry), 2001, 63(10), 626.
- [3] Yang H., Coombs N., Sokolov I., Ozin G. A. Nature, 1996, 381, 589.
- [4] Yang H., Kuperman A., Coombs N., Mamiche-Afara S., Ozin G. A. Nature, 1996, 379, 703.
- [5] Yang H., Coombs N., Sokolov I., Ozin G A. J. Mater. Chem., 1997, 7, 1285.
- [6] Yang H., Coombs N., Ozin G. A. Adv. Mater., 1997, 9, 811.
- [7] HE Jing (何 静), DUAN Xue (段 雪), Howe R. F. Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica), 1999, 57(2), 125.

Structural Characteristics of MCM-41 Synthesized in-situ on Silica

HE Jing¹ DUAN Xue^{*,1} LI Cheng-Yue¹ ZHU Yue-Xiang²

('Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 10029)

(¹ Peking University, Beijing 100871)

MCM-41 has been synthesized *in-situ* on silica both using solution silicate and surface silicate as Si sources. The long-range structure of MCM-41 synthesized with solution silicate as Si source is better than that of MCM-41 with surface silicate as Si source, while either is as stable as to preserve the long-range ordered structure during calcination. For the MCM-41 sample synthesized with surface silicate as Si source, the pore diameters are narrowly distributed with approximately 3.81nm in the maximum distribution.

Keywords:

MCM-41

in-situ synthesis

silica support surface