

纯硅 MCM-48 的合成研究

翟尚儒 蒲 敏 张 晔 吴 东* 孙子罕

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

以正硅酸乙酯为硅源, 非离子型表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚和阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵为共模板水热法合成了纯硅 MCM-48 分子筛。利用范德华力和氢键, 聚乙二醇辛基苯基醚不仅可降低合成 MCM-48 所需阳离子表面活性剂的用量, 而且有利于制备有序性好和稳定性高的 MCM-48; 并与单一阳离子表面活性剂制备的 MCM-48 的稳定性进行比较。

关键词: MCM-48 水热法 共模板剂 非离子表面活性剂
分类号: O613.72 O743.3

1992 年 Mobil 公司首次推出 M41S 系列介孔分子筛^[1,2], 这类材料在催化、吸附分离和主客体组合化学等方面具有广泛的应用价值^[3~5]。由于这类材料的结构和性能介于无定形硅酸盐与具有晶体结构的微孔沸石之间, 因而现已成为材料科学研究领域的热门课题之一^[6]。作为成员之一的 MCM-48 分子筛, 因含有两条相互独立的三维孔道体系且满足最小面螺旋结构^[7], 相对于 MCM-41 的一维孔道体系来说, MCM-48 更有利于反应分子的扩散。但通常情况下, 采用季铵盐型表面活性剂合成 MCM-48 的条件比较苛刻、相区比较窄。据 Beck 等^[2]的研究, 如果仅以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作模板剂, 只有在 CTAB/Si > 1 的条件下才能制备出 MCM-48, 不仅污染环境, 且成本也较高; 若低于此条件, 只得到 MCM-41 分子筛。Stucky 等^[8]采用两种二价阳离子型表面活性剂 C₁₆₋₁₂₋₁₆ 和 C₁₆₋₃₋₁ 的混合物为模板剂合成了纯硅 MCM-48 分子筛, 但这类表面活性剂还未投入商业化。随后, 颜等^[9]以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 用中性十二烷基胺(DDA)和 CTAB 为共模板合成了纯硅 MCM-48, 但是该方法仍然未从根本上克服成本高、对环境有污染等不利因素。因此, 研究开发一种既具环保意义又经济的合成方法成为近年来的热点。

而聚乙二醇辛基苯基醚乳化剂(OP)是一种已投入商业化生产且可生物降解的非离子型表面活性

剂, 它不仅易溶于水、刺激性小, 而且还具有憎水基体积和极性头较大等一系列特点, 因而很适合做分子筛结构导向剂。赵等^[10]以工业水玻璃做硅源, 以 OP 和 CTAB 为混合模板制备了 MCM-48, 该方法降低了合成成本、有利于产品工业化, 但配料范围比较窄、条件较为苛刻。本文也采用水热法但与赵等^[10]不同的合成体系, 以 TEOS 为硅源, 在总表面活性剂/硅比值约为 0.15、低的表面活性剂浓度(约为 4.6%)和较大的 OP/CTAB 比值(0.1~0.25)范围内合成了有序性良好的 MCM-48 分子筛。

1 实验部分

1.1 样品合成

将 0.38g 的 NaOH 溶于 20mL 蒸馏水中, 然后加入适量的 CTAB(分析纯)和 OP 乳化剂(化学纯)并维持体系 35℃ 下恒温搅拌 4h, 在强力搅拌下逐滴引入 TEOS, 使合成物系中物质的摩尔比为: 1.0TEOS: 0.468NaOH: 0.139CTAB: x OP: 54.7H₂O ($x = 0.0069 \sim 0.0348$), 继续搅拌半小时后转入聚四氟乙烯衬垫的自增压反应釜中 110℃ 晶化 3d。固体沉淀经过滤、洗涤后于 80℃ 下烘干 12h 得到原粉。所得原粉在空气中以 1℃·min⁻¹ 加热到 550℃, 恒温 6h, 得焙烧的 MCM-48 分子筛。

以 OP/CTAB 比为 0.1、0.2 条件下合成得到的样品分别标为 a、b。按摩尔组成 1.0TEOS:

收稿日期: 2002-04-10。收修改稿日期: 2002-07-29。

国家重点基础研究专项经费资助项目(No. 2000048001)与国家自然科学基金资助项目(No. 29973057)。

* 通讯联系人。E-mail: wudong@public.ty.sx.cn

第一作者: 翟尚儒, 男, 25 岁, 硕士; 研究方向: 介孔分子筛的合成及催化性能。

0.468NaOH: 0.156CTAB: 54.7H₂O^[11]合成的样品记为 c。

1.2 表征

粉末 X-射线衍射在 D/MAX-rA 上进行 (Cu K α 辐射, 管压 30kV, 管流 20mA); 用 ASAP2000 型自动物理吸附仪在 77K 下测定样品的 N₂ 吸附-脱附等温线, 采用 BJH 模型分析孔径, BET 方程计算样品的比表面积。

2 结果与讨论

2.1 样品结构与表征

样品 a、b 的 XRD 谱如图 1 所示, 与文献^[12, 13]等描述的纯硅 MCM-48 谱一致, 且样品 a、b 的 d_{420} 、 d_{332} 和 d_{422} 等衍射峰也清晰可见。虽然 a、b 两样品是空气中直接焙烧得到的, 但从图 1 看二者保持了立方相结构且有序性良好, 表明用该方法合成的 MCM-48 的稳定性较好, 焙烧时不易坍塌, 样品 a、b 的晶胞参数分别为 8.9 和 9.2nm。a、b 的吸附等温线和孔径分布很相似, 比表面积分别为 1194.9 和 1212.5m²·g⁻¹, 这里只给出了 a 的等温线和孔径分布图, 如图 2 所示。图 2(B) 表明样品 a 的孔径约为 2.3nm, 孔容为 0.94cm³·g⁻¹。图 2(A) 显示样品 a 在 $p/p_0 \approx 0.25$ 处有一很明显的突跃, 是中孔结构存在且孔径分布比较均匀的有力证据, 这与图 2(B) 给出的结论一致。与此同时, 与文献^[9, 10]中的等温线相比

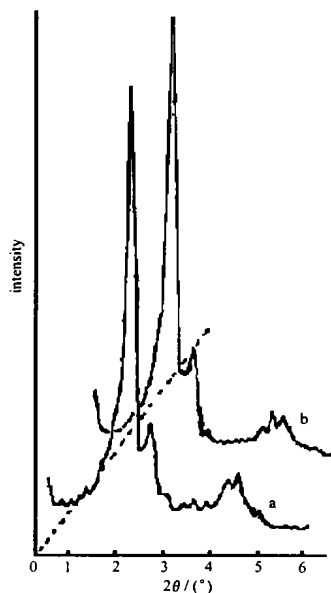


图 1 样品 a 和 b 的粉末 X 射线衍射图(焙烧)

Fig. 1 XRD patterns of samples of a and b (after calcination)

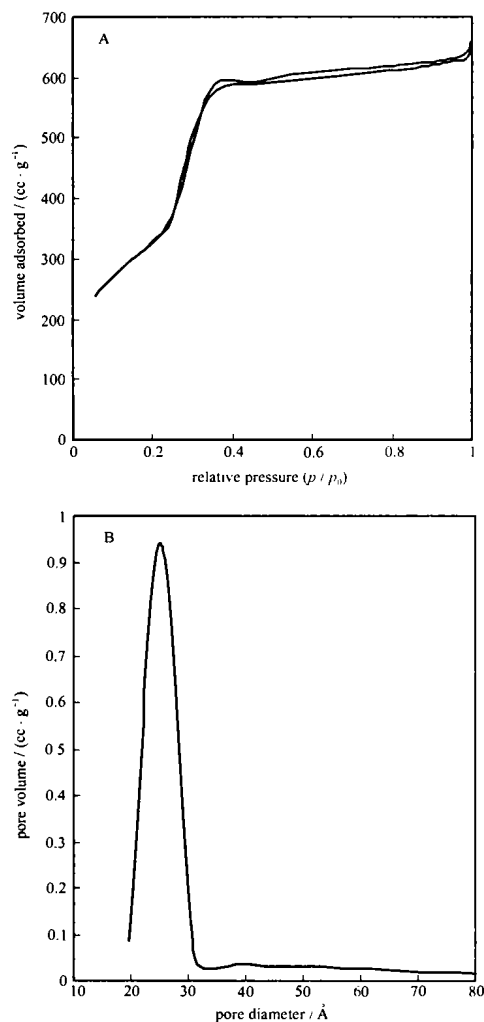


图 2 样品 a 的 N₂ 吸附等温线(A)和孔径分布曲线(B)

Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherm (A) and pore size distribution (B) of sample a

较看, 本文中 MCM-48 的等温线突跃更为显著且氮气吸附体积更大。

2.2 非离子表面活性剂 OP 对胶束堆积常数的影响

本文用非离子型表面活性剂与阳离子型表面活性剂为共模板剂在 Surf/Si 比约 0.15 的条件下合成了 MCM-48, 远远低于文献^[2]对模板剂量的要求, 对此可用区域有效表面活性剂堆积常数 $g = V/a_0 l^{[14]}$ 来解释。首先, 由于 OP 乳化剂的极性部分是 (EO)₁₀ 聚合单元, 体积很大, 当其以氢键形式与 CTAB 形成的胶束作用时可使混合胶束极性区域的曲率显著降低, 从而使 a_0 值变小^[10]; 再者, OP 乳化剂的疏水部分不仅包含烷基基(辛基)还包含带 π 电子的六

元苯环。相对烷烃来说, 由于苯环具有更强的色散能力, 所以当 OP 与胶束结合时其疏水部分可通过较强的范德华力与胶束的十六烷基相互作用。因此, 部分 OP 乳化剂可进入胶束间的空隙使整个胶束的憎水区总体积 $V_{(\text{总})}$ 增加, 相应地每个胶束的憎水区体积 V_i 也会随着增加, 即 $V_i = V_{(\text{总})} / N$ 。很明显, 上述两方面的原因都会引起区域有效堆积常数 g 值的增加, 所以即使在 CTA^+ 浓度很低的情况下, 随着 OP 乳化剂引入量的增加仍能达到合成立方相 MCM-48 所需的堆积常数 g 的范围, 即 $1/2 < g < 2/3$ 。

不难看出, OP 乳化剂的引入很大程度上降低了合成 MCM-48 所需的阳离子表面活性剂的用量, 既降低了成本且对环境污染很小, 使得该方法既具有一定的理论意义, 而且又具有一定的经济价值和环保价值, 但相对于文献^[10], 该方法的合成成本较高。

2.3 MCM-48 分子筛的热、水热稳定性的考察

为了考察样品的热稳定性, 我们把样品 a、b 和 c 在 900℃ 下加热 4h 后进行了粉末 X-射线衍射测试(见图 3)。样品 a、b 的 (211) 衍射峰强度降低的程度较小, 且 (420)、(332) 等衍射峰仍清晰可见。由此看出, 二者经过高温处理后仍保持着 MCM-48 的特征衍射峰, 表明两样品有着良好的热稳定性。相比

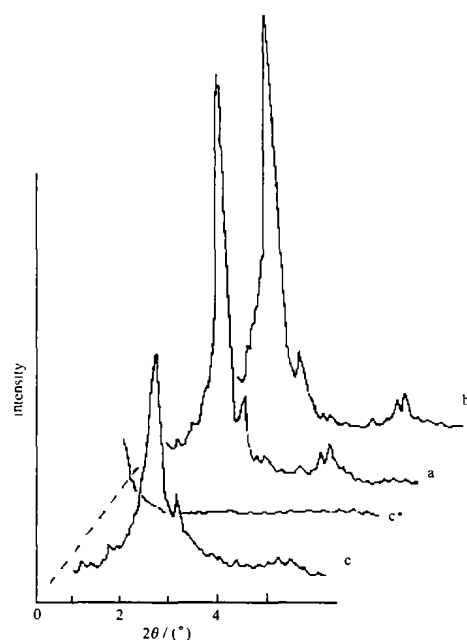


图 3 经 900℃ 焙烧 4h 后样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of samples calcined at 900℃ for 4h

之下, 仅用 CTAB 作模板合成的 MCM-48^[11] 经 900℃ 4h 处理后, 其孔道结构已完全坍塌 (c: 按文献^[11]合成的 MCM-48 原粉, c*: 为 c 经 900℃ 焙烧的衍射谱)。

通过比较样品 a、b 和 c 的水热稳定性可知 (见图 4), 只用 CTAB 为模板剂合成的 MCM-48^[11] 的水热稳定性较差, 在 100℃ 沸水中放置 6h 后就完全丧失了立方相的特征结构。虽然样品 a 的衍射峰强度经 100℃ 水煮处理后有所降低, 但其仍保持着 MCM-48 的立方相特征结构, 而样品 b 的衍射峰几乎没有变化, 这可能是随着 OP 乳化剂引入量的增加, 使得 MCM-48 的晶胞参数进一步增加, 从而使 MCM-48 的孔壁增厚^[9], 水热稳定性增强。由此看出, 采用非离子型和阳离子型表面活性剂为混合模板可得到骨架高度交联、孔壁较厚因而具有良好水热稳定性的 MCM-48 分子筛。

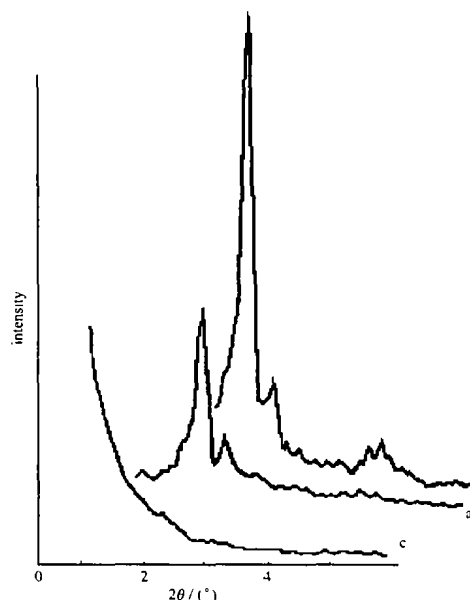


图 4 经 100℃ 水煮 6h 后样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of samples treated in boiling water for 6h

采用 OP 乳化剂与 CTAB 为共模板剂合成的 MCM-48 的骨架壁较厚可从以下几个方面得到解释。一方面: 是部分 OP 可能进入了胶束间的空隙位, 从而使相邻胶束间的距离增大; 另一方面: 由于 OP 的引入使体系中 CTA^+ 阳离子减少, 进而削弱了胶束表面正电性所产生的胶束间的排斥作用, 使每个胶束周围有更大的游离空间, 从而供无机物种在模板上“组装”成孔壁较厚的 MCM-48 分子筛。该方法制备的 MCM-48 的骨架壁较厚也可从热力学方面

得到解释,在介孔材料的合成中,最终产物的结构理论上讲应该使反应体系的 Gibbs 自由能降至最低。由于 OP 带有六员苯环,使它能在 CTAB 较低浓度的溶液中利用较强的范德华力将分散的 CTA⁺ 离子形成有序排列,降低了有机物种排列所需的自由能,从而使整个体系的自由能降低^[10]。而反应体系中的 Gibbs 自由能主要来自四个方面:即 $\Delta G = \Delta G_{\text{inter}} + \Delta G_{\text{org}} + \Delta G_{\text{inorg}} + \Delta G_{\text{sol}}$, ΔG_{inter} 、 ΔG_{inorg} 、 ΔG_{sol} 分别为界面能、无机物种相互作用自由能和环境自由能,而该反应体系中自由能的贡献主要来自有机链烃相互作用自由能贡献^[10, 14]。正是溶液中阳离子表面活性剂较少,使与之电荷匹配所需的无机物种阴离子减少。这样以来,无机物种的自身缩聚程度会大大增加,使 MCM-48 的孔壁增厚。

2.4 OP 引入量对产物物相的影响

实验发现,反应体系中 OP 引入的摩尔数直接影响了最终产物的物相组成。当未引入 OP 乳化剂,在 CTAB/Si 的摩尔比为 0.139 时,水热得到的产物是 MCM-41 与 MCM-48 的复合相(如 M1)。固定 CTAB 的量不变,当 OP/CTAB 的比值为 0.05 时,产物仍然是 MCM-41 与 MCM-48 的复合相(如 M2),可能是 OP 与 CTAB 形成的混合胶束的区域有效堆积常数 g 仍未达到 MCM-48 所需的范围 ($1/2 < g < 2/3$); 进一步增加 OP 的引入量,我们得出这样结论:OP/CTAB 比值在 0.1~0.25 范围内可合成出有序性良好的 MCM-48。图 5 中给出了不同 OP/CTAB 比值得到的产物的 X-射线衍射图。

对应图 5,表 1 给出了 OP 乳化剂用量对最终产物的影响。从图 5 与表 1 可得出结论,OP 与 CTAB 这两种不同性质的表面活性剂是起共模板作用的。与文献^[10]相比,可能该合成中采用 TEOS 作硅源的缘故,使得配料范围要比赵等^[10]的比值范围稍大,从而使该合成便于控制、操作。

虽然水热反应是在 110℃ 下进行的,但 OP 乳化剂并未失去两亲性。这可从两个方面来解释,一方面:在以 CTAB 形成胶束为主的溶液中,OP 乳化剂可插入 CTAB 胶束的界面膜中,使 OP 极性头之间产

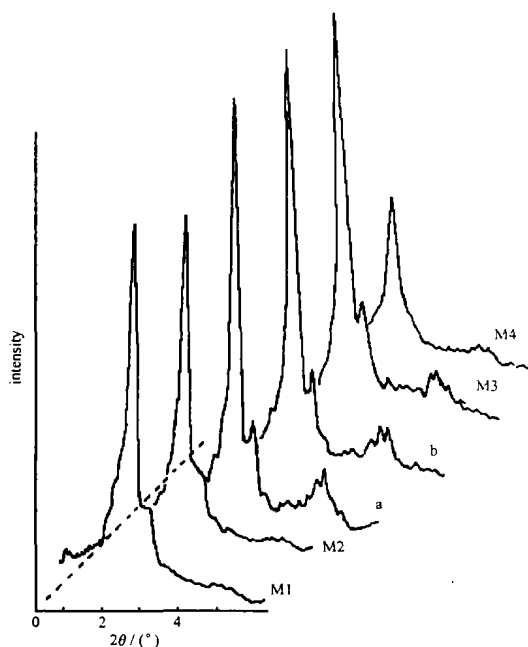


图 5 不同配比合成样品的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of samples synthesized at different ratios of OP to CTAB

生屏蔽,从而使 OP 的浊点显著升高。另一方面:随着 TEOS 水解反应的进行溶液中会有乙醇生成,而与水可无限混溶的极性有机物乙醇也可使 OP 的浊点显著升高^[15]。因此,即使在 110℃ 晶化时,OP 与水溶液间的氢键仍然未被破坏,进一步增加 OP 的引入量有效堆积常数 g 也随之增加,所以当 OP/CTAB 为 0.3 时生成了 MCM-48 与 MCM-50 的复合相,如图 5 中 M4 所示,这也充分说明 OP 乳化剂和 CTAB 确实是起共模板作用的。

3 结 论

(1) 以 TEOS 为硅源,在 OP 与 CTAB 摩尔比为 0.1~0.25 范围内都可得到 MCM-48;产物具有较大的比表面积(约 $1200\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔体积($0.94\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$),吸附容量大。

(2) 非离子表面活性剂 OP 的引入可降低合成 MCM-48 所需阳离子表面活性剂 CTAB 的用量;采用混合中性-阳离子型表面活性剂法合成的

表 1 OP 引入量对产物物相的影响

Table 1 Effect of the Amount of OP on the Final Products

OP/CTAB	0	0.05	0.1	0.2	0.25	0.3
sample	M1	M2	a	b	M3	M4
phase	MCM-41 MCM-48	MCM-41 MCM-48	MCM-48	MCM-48	MCM-48	MCM-48 MCM-50

MCM-48 具有有序性好、孔径分布集中和稳定性高等一系列优点。

参 考 文 献

- [1] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Beck J. S. *Nature*, **1992**, **359**, 710.
- [2] Beck J. S., Vartuli J. C., Kresge C. T. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 10834.
- [3] Kosslick H., Lischke G., Landmesser H. et al *J. Catal.*, **1998**, **176**, 102.
- [4] CAI Qiang(蔡强), WEI Chang-Ping(魏长平), XU Yong-Yi(许永宜) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univer.)*, **1999**, **20**, 344.
- [5] ZHANG Z. R., SUO J. S., ZHANG X. M. et al *Appl. Catal. A.*, **1999**, **179**, 11.
- [6] CHEN Feng-Xi(陈逢喜), HUANG Xi-Dan(黄茜丹), LI Quan-Zhi(李全芝) *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **1999**, **44**, 1905.
- [7] Alfredsson V., Andersson M. W. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**, 2066.
- [8] Morey M., Stucky G. D., Mathieu M. et al *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 585.
- [9] YAN Xue-Wu(颜学武), CHEN Hai-Ying(陈海鹰), LI Quan-Zhi(李全芝) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1998**, **56**, 214.
- [10] ZHAO Wei(赵伟), YAO Jian-Dong(姚建东), HUANG Xi-Dan(黄茜丹), LI Quan-Zhi(李全芝) *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **2001**, **13**, 1089.
- [11] WANG Shu-Guo(王树国), GONG Yan-Jun(巩雁军), WU Dong(吴东), SUN Yu-Han(孙予罕), ZHONG Bing(钟炳) *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*, **2001**, **30**, 263.
- [12] Alfredsson V., Andersson M. W. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 1141.
- [13] Oye G., Sjoblom J., Stocker M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, **27**, 171.
- [14] Huo Q. S., Margolese D. I., Stucky G. D. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 1147.
- [15] MO Xiao-Gang(莫小刚), LIU Shang-Ying(刘尚营) *Huaxue Tongbao (Chemical Bulletin)*, **2001**, **8**, 483.

Synthesis of Pure Silica Molecular Sieves MCM-48

ZHAI Shang-Ru PU Min ZHANG Ye WU Dong* SUN Yu-Han

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Pure silica molecular sieves MCM-48 were synthesized by hydrothermal method using mixed natural *p*-octyl polyethylene glycol phenyl ether (OP) and cationic cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTAB) as structure directing agent and tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica source. In this method, nonionic surfactant OP utilizing strong van der Waals and hydrogen bonding can greatly reduce the amount of cationic surfactant necessary to synthesize MCM-48, at the same time, due to introduction of the nonionic surfactant into the system MCM-48 molecular sieves with more extensively cross-linked framework and therefore higher thermal and hydrothermal stability and higher crystallinity were obtained. Several mesoporous molecular sieves could be prepared by simply adjusting the molar ratios of OP to CTAB within a certain range.

Keywords: MCM-48 hydrothermal method template nonionic surfactant