

以沸石纳米簇构筑介孔 AIMSU-2: 与其他合成方法的比较研究及水热稳定性考察

翟尚儒^{*,1,2} 吴 东² 孙予罕² 王少君¹ 翟 滨¹

(¹ 大连轻工业学院化工与材料学院, 大连 116034)

(² 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)

摘要: 采用含有 β 沸石基本结构单元的纳米簇为孔壁构造物合成了蠕虫状 AIMSU-2 介孔材料, 并与通过直接合成和后处理嫁接途径所得的 AIMSU-2 进行了系统的比较研究。测试结果表明在适宜的酸度条件下, 采用中性 TX-100 为中孔结构导向剂, 以 β 沸石纳米簇为无机前驱物可便捷地将铝原子引入 AIMSU-2 骨架结构中, 但目标产物并未显示出较后处理途径制得的 AIMSU-2 更为优越的水热稳定性。

关键词: 介孔分子筛; 沸石; AIMSU-2; 水热稳定性

中图分类号: O613.72; O314.3⁺1; O614.112

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0451-08

Preparation of AIMSU-2 from Zeolite-like Nanoclusters: Comparison of Structural Properties and Hydrothermal Stability with Products from Other Routes

ZHAI Shang-Ru^{*,1,2} WU Dong² SUN Yu-Han² WANG Shao-Jun¹ ZHAI Bin¹

(¹ Department of Chemical Engineering and Materials, Dalian Institute of Light Industry, Dalian, Liaoning 116034)

(² State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract: Mesoporous aluminum-containing MSU-2 with wormhole framework was facilely prepared from pre-formed zeolite nanoclusters and compared with those products with similar structure synthesized by direct condensation and post-grafting methods, respectively. It is indicated that, on the basis of comprehensive characterizations, the substitution of nanosized zeolite seeds for common inorganic precursors can easily incorporate aluminum hetero-atoms into the framework structure with the aid of neutral TX-100 template under extremely acidic conditions. However, the AIMSU-2 obtained by the present route was not more hydrothermal stable than the counterpart synthesized via post-synthetic grafting method.

Key words: mesoporous molecular sieves; zeolite; AIMSU-2; hydrothermal stability

以 MCM-41 为代表的硅基介孔分子筛的问世, 为催化、吸附分离、主客体组装以及高等无机材料合成等学科的发展注入了新的活力^[1]。这类新型多孔材料, 因其具有较大、均匀且可以通过调变合成参数进行调节的孔径、极高的比表面积和孔体积以及较高的结构稳定性等诸多优点, 而倍受相关领域内研

究者的青睐。近几年来, 除了成功地制备了以长链烷基季铵盐/碱阳离子表面活性剂为模板剂的 M41S 系列介孔分子筛^[2], 人们采用各种表面活性剂为模板相继开发了多种不同结构类型的硅基介孔分子筛; 如以长链烷基伯胺为模板剂的 HMS 系列^[3], 以聚氧乙烯基醚类非离子表面活性剂为模板剂的

收稿日期: 2005-09-26。收修改稿日期: 2005-12-07。

国家重点基础研究专项经费资助项目(No.2000048001)。

*通讯联系人。E-mail: zhaishangru@yahoo.com.cn

第一作者: 翟尚儒, 男, 28 岁, 副教授; 研究方向: 多孔材料及新型离子液体的研究。

MSU- n 系列^[4],以中性嵌段共聚物(PEO _{x} -PPO _{y} -PEO _{x} ,如 $x=20, y=70$ 等)表面活性剂为模板剂的 SBA- n 系列(SBA-15、SBA-16 等)^[5],以及采用阴离子表面活性剂为模板剂合成的完全手性孔道结构的 AMS- n 系列等多种类型的硅基介孔分子筛^[6]。

从催化应用角度看,三维孔道结构的 MSU 型介孔催化剂要比一维孔道排列的 MCM-41、SBA-15 更具有优势,它不仅可使反应物分子更易接近活性中心,且可使反应物和产物分子易于进入或溢出孔道从而避免孔道的堵塞问题,进而可有效降低催化剂的失活。但就目前三维蠕虫状孔道排列的 MSU 型介孔分子筛的发展历史看,人们更多地把精力放在了纯硅^[7]、有机基团改性^[8]或具有氧化还原能力的过渡金属原子掺杂上^[9],而极少有研究涉及 AIMSU 的制备、表征和酸催化性能考察,这可能与 MSU 型介孔分子筛的中性或弱酸性合成区域有着直接的关系,在这样的制备条件下,很难将 Al 原子有效地引入到其骨架结构中。

最近,采用沸石前驱体制备高活性、高水热稳定性的介孔分子筛材料成为介孔材料研究领域的一个热点。首先,Pinnavaia 等^[10]以 Y 沸石纳米簇为介孔孔壁构造单元,利用阳离子型十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂在碱性条件下制备了强酸性、高水热稳定性的 MSU-S 纯介孔相,该介孔材料在烷烃大分子异丙苯的裂解中显示出非常优越的裂解性能。随后,Pinnavaia 课题组又采用 ZSM-5、 β 沸石前驱体,分别以 CTAB、P123(或三甲苯(TMB)助剂)以及伯胺为模板剂,在碱性、酸性或中性条件下,合成了类似 MCM-41、SBA-15、HMS 或 MCF 等多种超稳定的硅铝介孔分子筛^[11,12]。紧接着,吉林大学的肖教授利用多种沸石前驱体,如 β 、MFI(含铝、铁等)、L、TS-1,以 CTAB、P123 或含氟表面活性剂如为模板剂,在碱性或强酸性介质中合成了多种孔道排布、高催化活性和超稳结构的含铝、铁以及钛活性物种的介孔分子筛催化剂^[13-16]。更有趣的是,Kaliaguine 等^[17]通过“coating”或“grafting”的方式,在非水相条件下,把沸石纳米簇镀在介孔材料的孔壁上得到了活性位密度大、结构稳定的介孔材料催化剂,但这种途径只能采用孔径较大的 SBA-15 或 MCF 为组装主体框架,且无法保证沸石前驱体的均匀镀制。

虽然在先前的工作中我们报道了利用沸石纳米簇制备 AIMSU-2 介孔材料,但并未对其进行深入的研究^[18,19]。鉴此,本工作采用 β 沸石纳米簇为介孔材

料的构筑单元,在酸性条件下制备了 AIMSU-2,同时与采用原硅酸四乙酯(TEOS)、Al₂(SO₄)₃ 为反应物直接合成的和以异丙醇铝嫁接法制备的 AIMSU-2 进行了细致的比较研究,详细讨论了利用沸石前驱体在制备 AIMSU-2 材料的优越性,并同后处理制得的 AIMSU-2 进行了水热稳定性的比较,得到了一些有趣的实验结果。

1 实验部分

1.1 试剂

25%四乙基氢氧化铵(TEAOH)溶液,美国百灵威;NaAlO₂,分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;NaOH,分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;白碳黑,纯度 $\geq 96\%$,天津化学试剂一厂;异丙醇铝,美国百灵威;TEOS,分析纯,纯度 $>99.999\%$,天津化学试剂三厂;醋酸,分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;TX-100,分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司。

1.2 样品制备

1.2.1 沸石纳米簇构筑 AIMSU-2

1.2.1.1 β 沸石纳米簇的制备

参照文献报道 β 沸石纳米簇具体制备过程为^[13]:首先,移取 4 mL 蒸馏水和 14 mL TEAOH (25wt%)于 50 mL 聚四氟烧杯中混合均匀;接下来,先后准确称量 0.08 g NaOH 和 0.158 g NaAlO₂ 并加入上述溶液中,磁力搅拌约 10 min 使 NaAlO₂ 完全溶解;此时,将 2.4 g 白碳黑在大约 40 min 时间段内逐勺加入到上述所得溶液中,为使其充分溶解,将该乳白色粘稠液体在室温下连续搅拌 12 h,然后移入带有聚四氟衬底的水热反应釜中于 140 °C 晶化 4 h,得到几乎澄清的沸石纳米簇溶液。

1.2.1.2 β 沸石纳米簇自组装合成 AIMSU-2

酸性条件下 AIMSU-2 的合成^[18,19]:以非离子表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚 TX-100 为模板剂,在强酸介质中与沸石纳米簇共组装合成得到。移取 7 mL 表面活性剂 TX-100 置于 144 mL 蒸馏水中,因 TX-100 极易溶于水,注意不要剧烈搅拌避免生成大量的泡沫;而后,往上述清液中加入 24 mL 浓盐酸,保持表面活性剂溶液的酸介质物质的量浓度约为 2 mol·L⁻¹(或者酸浓度在 0.5~3.0 mol·L⁻¹ 间调变)。将上述所得沸石纳米簇清液快速倒入模板剂溶液中,即时就有白色沉淀生成,持续搅拌 6 h 后,将固体产物过滤、收集,并将其移入自升压水热釜中且以 1 g 固

体产物/40 mL 蒸馏水的比例加入水,在 110 °C 水热处理 24 h 后,再次过滤、洗涤、干燥以及于 550 °C 焙烧 6 h,即得含铝 MSU 型介孔分子筛,该材料记为 AIMSU-2-N(assembled from nanosized zeolite seeds)。AIMSU-2-N 中的铝含量可方便的通过改变沸石纳米簇中的 Si/Al 物质的量的比调节,因此 AIMSU-2-N 中的 Si/Al 比可在 15~600 之间调变。

1.2.2 以 TEOS 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 直接合成

为了与 AIMSU-2-N 进行比较,我们分别以 TEOS 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 作为硅源和铝源,仍然利用中性表面活性剂 TX-100 为模板剂,在同样浓度的酸介质中尝试进行 MSU 型硅铝介孔材料的合成。除了用 TEOS 和硫酸铝代替沸石纳米簇溶液,其它合成步骤完全与 1.2.1.2 中的相同,混合体系中配料物质的量的比例为:TEOS/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ /TX-100/ H_2O =1.0/0.25/0.27/200,所得介孔材料记为 AIMSU-2-D(direct condensation)。由于该材料的制备是在无碱性金属的环境中制备,无需进行离子交换、活化等后处理步骤。

1.2.3 后处理嫁接合成 AIMSU-2

首先制备纯硅 MSU-2 介孔材料,具体过程为:按照物质的量的比 TEOS/TX-100/ H_2O =1.0/0.27/200 配料并使其混合均匀;稍后,于其中滴加冰乙酸使体系的 pH 值约为 4.5,观察 pH 稳定后,在室温下连续搅拌 72 h,将固体产物过滤、洗涤、干燥并于 550 °C 焙烧 6 h 去除孔道中的模板剂后得到纯硅 MSU-2 介孔分子筛。

后处理嫁接法制备 AIMSU-2-G(post-synthetic grafting route):将异丙醇铝溶于多次用 4A 分子筛去水的苯中,加入刚刚在烘箱中干燥的 MSU-2 介孔材料,然后连续在室温下搅拌 6 h,利用分子筛的硅羟基与异丙醇铝反应而将其固载于分子筛的表面。反应完毕,过滤收集分子筛,切记要用苯多次洗涤分子筛,将其放于室温下过夜自然烘干后,再于 550 °C 热处理 6 h 得到固载铝的 MSU-2 介孔分子筛。

为了便于不同样品比较,在制备 AIMSU-2 的过程中,所有合成体系中的 Si/Al 物质的量的比均是一致的。

1.3 仪器与表征

采用 X 射线衍射法(XRD)对产物物相进行解析,所用仪器为日本岛津 Shimadzu XD-3A 型 X 射线粉末衍射仪,Cu $K\alpha$ 辐射,固体探测器,管电压 40 kV,管电流 40 mA,步进扫描,扫描范围 $0.8^\circ \sim 10^\circ$,扫

描速度 $2.0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品比表面积、孔径和孔容等结构信息的获得,采用 Tristar 3000 物理吸附仪在 -196 °C 测定,所有样品测试前均需于 150 °C 处理 12 h,彻底除去样品中的水分等杂质,分别利用传统的 BET 方程和 BJH 模型测定 AIMSU-2 的比表面积和孔径分布。本论文中所有介孔材料的孔体积均为单点孔容并于相对压力 $P/P_0=0.99$ 处测定。样品的 HRTEM 照片在 Philips CM-200 FEG 型透射电子显微镜上测定,测试中加速电压 200 kV;样品超细粉末在乙醇中超声振荡约 30 min 后,移取数滴到铜网上,待乙醇挥发干净后即可进行 TEM 分析。样品的 ^{27}Al MAS NMR 谱图在 Bruker MSL 300S 型固体核磁共振分析仪上获得,核磁共振频率为 79.46 MHz,魔角旋转速率为 12.0 kHz,脉冲宽度和脉冲间隔分别为 0.4 μs 和 0.3 s,累加 2000 次。

样品水热稳定性的考察:将 1 g 焙烧样品置于装有 30 mL 蒸馏水中的反应釜中,然后放于 100 °C 烘箱内水热处理一定时间,过滤、干燥后,进行 XRD、 N_2 吸附表征,并与处理前的数据相比较,确定样品的结构水热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 不同制备途径所得 AIMSU-2 的物性特征

以商业化的 TX-100 为模板剂,采用 β 沸石纳米结构单元作无机物种,在强酸性条件下合成了 AIMSU-2-N。图 1 是焙烧 AIMSU-2-N 的 XRD 图,该 XRD 图呈现为单峰,与文献报道的纯硅 MSU-2 型介孔分子筛完全类似^[7]。再者,结合其 HRTEM 可知,AIMSU-2-N 的孔道类型完全为长程无序的蠕虫状排列方式,从而充分说明:利用 β 纳米晶种代替传统硅源如 TEOS 或硅酸钠,在目前所采用的强酸性条件下可以制备得到 3D wormhole-like 的 MSU-2 型介孔材料。同时,AIMSU-2-N 的广角 XRD 图没有明显衍射峰(见图 1 中插图),表明该产物为单一介孔相,并非文献中常常报道微孔沸石与介孔材料的复混相,这可能与其强酸性的制备过程有着密切的联系。相比较而言,如果以阳离子型表面活性剂 CTAB 为模板剂,仍然以 β 沸石纳米晶种制备强酸性的介孔材料时,由于碱性体系中沸石纳米晶核溶液生长为沸石材料,因此在 β 纳米晶种与 CTAB 进行自组装形成介孔相以及随后水热晶化过程中需要严格控制体系的碱度和晶化时间,否则得到的就是微孔沸石与介孔相的混合产物^[10-14]。可见,相对于碱性合成体

系而言,采用中性表面活性剂为模板剂,以沸石纳米晶种为无机物种,在制备酸性强的介孔材料有着合成上的独特优势。

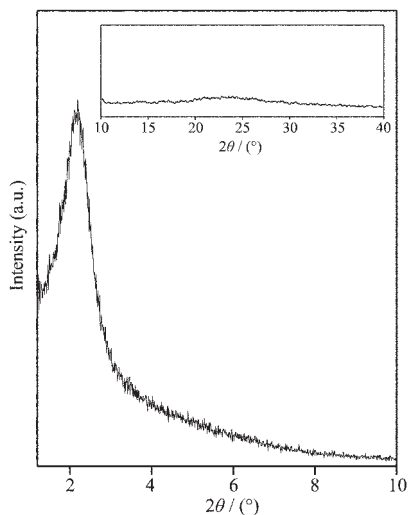


图 1 焙烧 AIMSU-2-N 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of calcined AIMSU-2-N

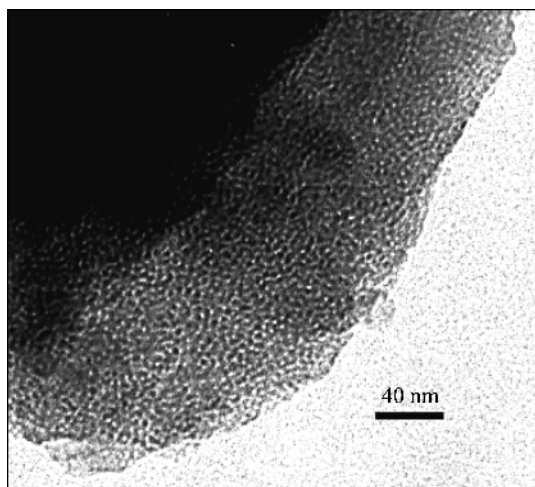
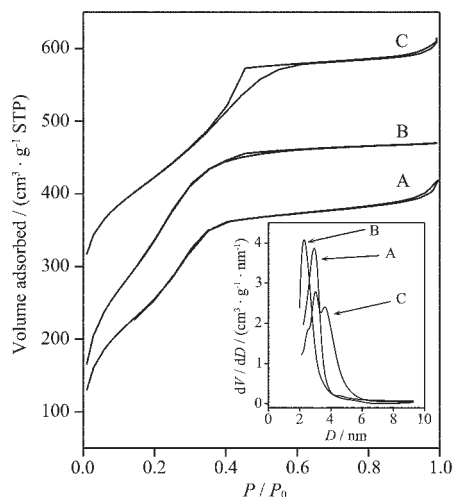


图 2 AIMSU-2-N 的 TEM 照片

Fig.2 TEM image of AIMSU-2-N

目前,文献报道的纯硅 MSU-2 型介孔分子筛的合成多在酸性或中性条件下采用 TEOS 或硅酸钠为硅源制备得到。但以往相关研究很少涉及含铝

MSU-2 的合成,为了与上述以沸石纳米晶种制备的介孔材料的合成效果相比较,这里我们又尝试分别采用传统的共混法和后处理嫁接法合成了含铝 MSU-2 型介孔材料,分别记为 AIMSU-2-D 和 AIMSU-2-G,图 3 给出了它们以及 AIMSU-2-N 的吸附等温线和孔径分布曲线。显然,所有样品的都呈现出了典型的 IV 型吸附等温线,且在 0.2~0.5 相对压力区间均显示出了氮吸附量的突增,表明所有样品具有均匀的介孔孔径分布,进而与其孔径分布曲线非常一致。相比 AIMSU-2-N 与 AIMSU-2-D,AIMSU-2-G 的孔径分布较宽,这可能与其是通过后处理嫁接法制得的有关。



A: AIMSU-2-N; B: AIMSU-2-D; C: AIMSU-2-G

图 3 样品的吸附-脱附等温线和孔径分布曲线(内插)

Fig.3 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distributions (insert) of AIMSU-2 from various routes

表 1 列出了样品的结构参数以及铝含量(MSU-2* 是合成 AIMSU-2-G 所用的纯硅前驱物)。显然,所有样品均具备介孔材料的典型特征,如较高的比表面积、较大的吸附量以及均匀的孔径分布。另外,较 MSU-2,AIMSU-2-G 的各项结构参数略有下降,可能为铝物种与分子筛内表面的硅羟基通过键合反应所

表 1 样品的结构参数

Table 1 Structural properties of AIMSU-2 from different pathways

Samples	Si/Al gel	Al content / wt%	Pore size / nm	S_{BET} / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
AIMSU-2-N	20	1.90	2.94	936	0.648
AIMSU-2-D	20	0.012	2.29	1 244	0.727
MSU-2*	—	—	3.36	933	0.693
AIMSU-2-G	20	2.00	3.00	815	0.642

致。此外,虽然配料时所有样品的 Si/Al 比均相同,但最终产物中的铝含量有着很大的差别。以沸石纳米晶种制得的 AIMSU-2-N 中的铝量是样品 AIMSU-2-D 铝量的 158 倍。可见,在相同的强酸性合成条件下,由于 β 沸石纳米结构单元中的铝元素以较为稳定的 Si-O-Al 形式存在,使得其对 H^+ 离子的抗破坏能力显著提高,进而伴随着 β 纳米簇与中性模板剂的自组装可将铝原子有效地引入到介孔分子筛的骨架体系中。而以 TEOS 和硫酸铝为无机前驱体,由于绝大多数的铝原子以 Al^{3+} 的离子形式滞留在溶液中,很难将其引入介孔分子筛网络中^[15]。而对于 AIMSU-2-G 而言,其铝含量最高达到 2.0%。但是,后处理嫁接过程较为繁琐,纯硅介孔材料不仅需要严格干燥,且所用有机溶剂(如苯、环己烷等)也必须先蒸馏再用微孔分子筛(如 5A 型)吸附残留的微量的水分,限制了该制备途径的广泛应用。

图 4 给出了 AIMSU-2-N 和 AIMSU-2-G 的 ^{27}Al MAS NMR 图(因 AIMSU-2-D 中铝量极少故不作讨论)。显然,二者中铝元素的共振峰形状有明显不同,AIMSU-2-N 只呈现出 2 个共振峰,分别归属于 4、6 配位的铝原子^[18]。相比之下,AIMSU-2-G 不仅具有 4、6 配位环境的铝原子,还呈现出 5 配位的铝物种^[20]。再者,AIMSU-2-N 中铝原子以骨架内 4 配位分布为主,只有少量的骨架外铝存在。而 AIMSU-2-G 中的铝原子则以 6 配位为主,可能嫁接的铝物种多数以悬空的形式挂载在介孔孔道内/外表层,无法进入骨架网络结构中造成的。

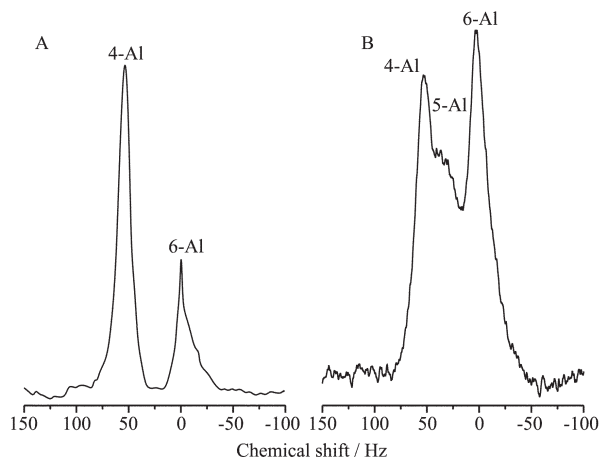
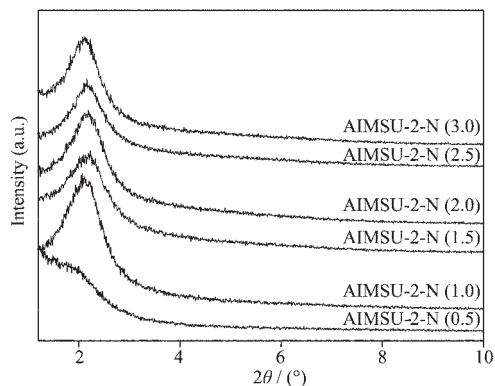


图 4 AIMSU-2-N(A)和 AIMSU-2-G(B)的 ^{27}Al MAS NMR 图谱

Fig.4 Solid state ^{27}Al MAS NMR spectra of AIMSU-2-N (A) and AIMSU-2-G (B)

2.2 体系酸浓度对 AIMSU-2-N 结构性能的影响

样品制备过程中详细考察了当体系中盐酸的浓度分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 以及 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所得产物的结构性能,所得样品分别记为 AIMSU-2-N(0.5)、AIMSU-2-N(1.0)等。图 5 给出了不同酸浓度条件下所得产物的 XRD 图。显然,AIMSU-2-N(0.5)只呈现了一个包峰,宛如未完全发育的介孔胚胎结构,昭示该样品的孔道规整度较差。相比之下,其它样品均呈现出了一个明显的衍射峰,且其强度较 AIMSU-2-N(0.5)大大增强,表明随着体系中酸浓度的增加,介孔相更加容易形成。



All the same expressions in the following figures denote the same meaning

图 5 不同酸介质浓度条件下所得产物的 XRD 图
AIMSU-2-N(0.5)示其组装步骤中的酸浓度为 0.5,下同

Fig.5 XRD patterns of AIMSU-2-N obtained under various acid concentration conditions, number in parentheses indicates the acid concentration in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

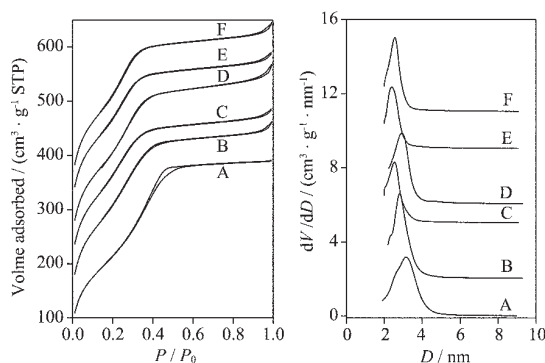
对应于图 5 XRD 测试结果,图 6 给出了样品的 N_2 -吸附/脱附等温线和孔径分布曲线。诚然,所有样品的等温线均为国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)规定的 IV 型,表明这些样品均为典型的介孔材料。但通过比较可发现,样品 AIMSU-2-N(0.5)的吸附特性与其余样品存在明显差异,不仅其等温线上的吸附支与脱附支没有完全闭合,且介于 0.3~0.5 压力区间的突跃拐点相对平缓,表明其孔径分布较宽(non-uniform),进而与其上述 XRD 结果和的孔径分布相吻合。

表 2 给出了样品中的铝含量和结构性能指标,发现当体系酸浓度低于 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,产物中铝量几乎没有显著变化;而高于 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,产物中铝含量急剧降低,说明沸石纳米簇已受到严重破坏,大部分铝物种已被脱除。图 7 研究了代表样品中的

表 2 不同酸介质中所得样品的结构性能

Table 2 Structural parameters of products obtained under different acid concentrations

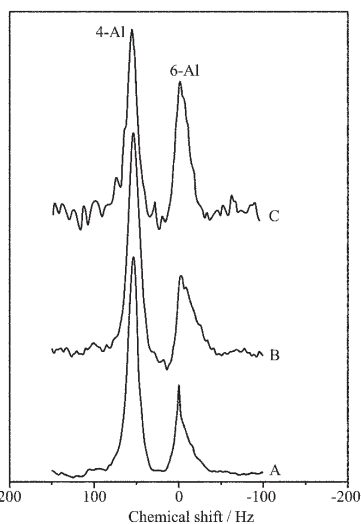
Samples	Acid con. ^a / (mol·L ⁻¹)	Al content ^b / wt%	<i>a</i> ^c / nm	<i>S</i> _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	<i>V</i> _p / (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore size / nm	Pore wall ^d / nm
AIMSU-2-N(0.5)	0.5	1.98	—	785	0.605 2	3.179	—
AIMSU-2-N(1.0)	1.0	1.96	5.18	946	0.637 5	2.826	2.354
AIMSU-2-N(1.5)	1.5	1.92	5.10	961	0.598 2	2.538	2.562
AIMSU-2-N(2.0)	2.0	1.90	5.20	936	0.648 0	2.939	2.261
AIMSU-2-N(2.5)	2.5	1.16	5.26	966	0.604 4	2.406	2.854
AIMSU-2-N(3.0)	3.0	0.26	5.44	950	0.612 8	2.560	2.880

^a Concentration of acid media before addition of preformed basic zeolite nano-clusters solution;^b Determined by ICP-AES;^c Calculated via the formula $a=2d_{100} \cdot 3^{-0.5}$;^d Pore wall thickness equals *a* minus pore size.

A: AIMSU-2-N(0.5); B: AIMSU-2-N(1.0);

C: AIMSU-2-N(1.5); D: AIMSU-2-N(2.0);

E: AIMSU-2-N(2.5); F: AIMSU-2-N(3.0)

图 6 各样品的 N₂ 吸附等温线(左)和孔径分布曲线(右)Fig.6 N₂ sorption isotherms and pore size distributions of AIMSU-2-N from media with different acid concentrations

A: AIMSU-2-N(2.0); B: AIMSU-2-N(2.5); C: AIMSU-2-N(3.0)

图 7 代表样品 ²⁷Al MAS NMR 谱图Fig.7 Representative ²⁷Al MAS NMR spectra of three samples

铝元素的配位情况。显然,随着体系中酸量的增加,样品中 6 配位铝相对含量显著增多,对应的共振峰面积逐渐变大;与此相反,对应 4 配位铝共振峰的强度明显依次降低,而且谱图中的信/噪比也在依次降低,表明产物的铝量的确在显著降低,进而与表 2 中给出的 ICP-AES 的分析结果相一致。可见,体系中酸介质浓度虽然对产物的物化性质(如晶胞、比表面积以及孔体积)影响不大,但对其孔径和骨架组成有着鲜明的影响。综合考虑上述分析结果,发现当自组装体系中的酸介质浓度为 2.0 mol·L⁻¹ 时是 AIMSU-2-N 介孔分子筛较为合适的制备条件。

2.3 AIMSU-2-N 与 AIMSU-2-G 的水热稳定性

考察

显然,在适宜酸性条件下可将 β 沸石纳米结构单元有效地组装到 MSU-2 型介孔材料的孔壁中,从而获得了孔径分布均匀的 wormlike 介孔产物。然而,几乎所有关于分子筛的应用都要考虑其稳定性,且多数反应过程不是在高温就是在有水相存在的情况下进行,使得考察 AIMSU-2-N 的水热稳定性并同其它途径制得的同类型分子筛进行比较研究显得非常意义。

图 8 给出了 AIMSU-2-N 和 AIMSU-2-G 经相同水热处理后的吸附等温线和孔径分布曲线。很明显,水热处理后,二者的等温线较处理前均有显著变化:介于相对压力 0.3~0.5 之间的突跃拐点趋于平缓,表明样品的孔径分布变宽,进而与插图中孔径分布曲线非常吻合。再者,处理后样品 N₂ 的总吸附量略有增加,可能与孔径、孔容略有增加有关(见表 3)。比较表 3 中的数据可以发现,以 β 沸石纳米簇为孔壁构筑单元的 AIMSU-2-N 并未明显呈现出较后处理嫁接法制得的 AIMSU-2-N 更为优越的水热稳定性。

首先,处理后 AIMSU-2-N 的比表面积下降了约 23.18%,而 AIMSU-2-G 仅下降了约 9.81%。再者,如图 9 所示,AIMSU-2-N 处理后的(100)衍射峰明显变

宽,且靠近低角度衍射区的噪音显著增高,从而表明样品的部分孔道可能已经遭到破坏,而 AIMSU-2-G 处理前后的 XRD 衍射峰图形没有显著的变化。

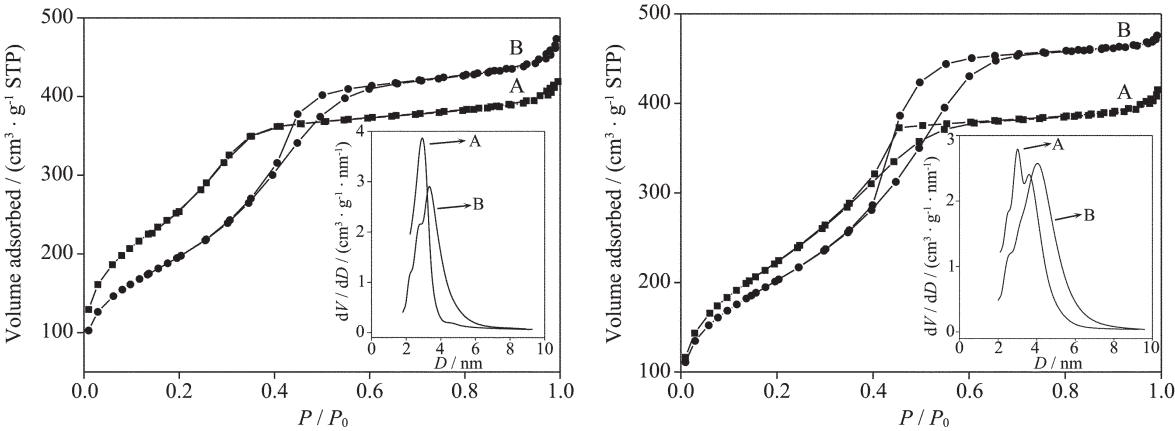


图 8 AIMSU-2-N(左)与 AIMSU-2-G(右)水热处理前(A)、后(B)的吸附等温线和孔径分布(内插)

Fig.8 N₂ sorption isotherms and pore size distributions (inset) of AIMSU-2-N (left) and AIMSU-2-G (right) before (A) and after (B) hydrothermal treatment for 100 h

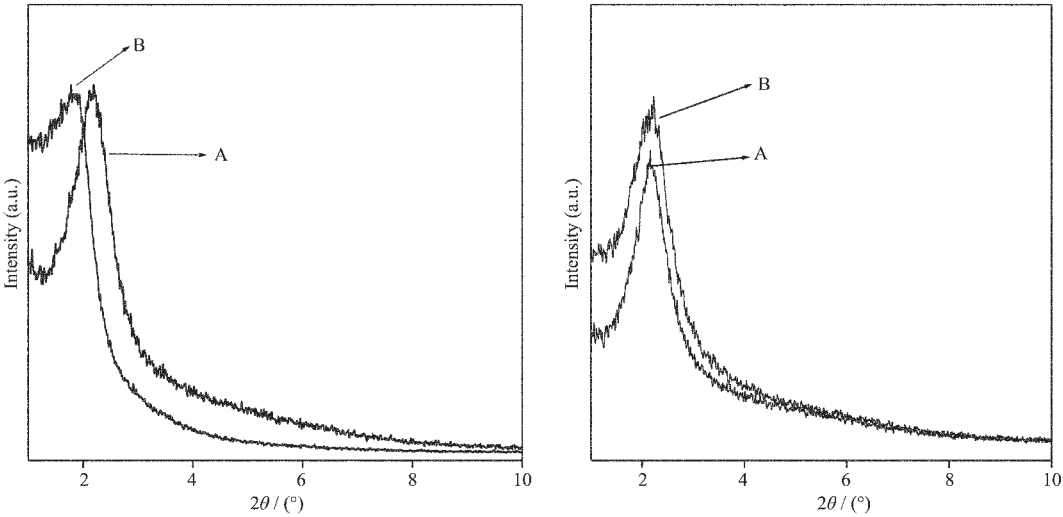


图 9 AIMSU-2-N(左)与 AIMSU-2-G(右)处理前(A)、后(B)的 XRD

Fig.9 XRD patterns of AIMSU-2-N (left) and AIMSU-2-G (right) before (A) and after (B) hydrothermal treatment for 100 h

表 3 样品水热处理前后结构性能的变化

Table 3 Change of structural properties of AIMSU-2 after hydrothermal treatment

Samples	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	S_{BET} reduction	$V_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	V_p increase / %	Pore size / nm
AIMSU-2-N	936	—	0.648	—	2.94
AIMSU-2-NT	719	23.18	0.732	12.96	3.34
AIMSU-2-G	815	—	0.642	—	3.00
AIMSU-2-GT	735	9.81	0.736	14.64	4.05

本研究中 AIMSU-2-N 未显现出与 AIMSU-2-G 相当的水热稳定性,可能与目前所采用的强酸性合

成体系紧密相关。在这样的制备体系中,可能造成部分原有沸石纳米晶种结构的破坏,进而降低了最终

产物的水热稳定性。值得注意的是,虽然目标产物的水热稳定性未达到预期目标,但利用沸石纳米簇可有效的将铝原子嵌入介孔产物骨架网络中,对于酸性、中性条件下制备的介孔材料而言(如 HMS、SBA-15、MSU-*x* 等)尤为重要。

3 结 论

以商业化的中性 TX-100 为介观结构导向剂,以 β 沸石晶种为无机前驱物,在强酸介质中合成了三维蠕虫状的 AIMSU-2-N 的介孔材料,经各种表征手段证实铝原子已被有效引入其网络结构中。而相同条件下,采用普通硅源、铝源得到的几乎为纯硅分子筛,根本不能将铝元素有效嵌入介孔孔壁中。然而,AIMSU-2-N 并没有显现出较后处理制得的 AIMSU-2-G 更为优越的水热稳定性。

参考文献:

- [1] Corma A. *Chem. Rev.*, **1997**,**97**:2373~2420
- [2] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**,**359**: 710~712
- [3] Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, **1995**,**267**:865~867
- [4] Bagshaw S A, Pouzet E, Pinnavaia T J. *Science*, **1995**,**269**: 1242~1244
- [5] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. *Science*, **1998**,**279**:548~552
- [6] Che S, Garcia-Bennett A E, Yokoi T, et al. *Nature Mater.*, **2003**,**2**:801~805
- [7] Kim S S, Pauly T R, Pinnavaia T J. *Chem. Commun.*, **2000**: 835~836
- [8] Yu N, Gong Y, Wu D, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, **72**:25~32
- [9] LIU Li-Cheng(刘立成), LI Hui-Quan(李会泉), CAI Wei-Quan(蔡卫权), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2005**,**21**:1311~1314
- [10] Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:8791~8792
- [11] Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**,**40**:1255~1258
- [12] Liu Y, Pinnavaia T J. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:3179~3190
- [13] Zhang Z T, Han Y, Xiao F S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:5014~5021
- [14] Zhang Z, Han Y, Zhu L, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, **40**:1258~1261
- [15] Han Y, Wu S, Sun Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:1144~1148
- [16] XIAO Feng-Shou(肖丰收), HAN Yu(韩宇), QIU Shi-Lun(裘式纶). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2002**,**23**:1847~1853
- [17] Trong On D, Kaliaguine S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, **41**:1036~1040
- [18] Zhai S R, Wei W, Wu D, et al. *Catal. Lett.*, **2003**,**89**:261~267
- [19] Zhai S R, Zheng J, Shi X, et al. *Catal. Today*, **2004**,**93/95**: 675~680
- [20] Zhai S R, Zhang Y, Shi X, et al. *Catal. Lett.*, **2004**,**93**:225~229