

MCM-48 介孔材料相转化合成的形成机制

袁恩辉^{1,2} 邢俊玲¹ 逢俊玲¹ 姜淑华¹ 蒋金刚^{*,1} 张 坤^{*,1}

(¹ 华东师范大学化学与分子工程学院, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

(² 南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 利用水热合成的方法, 使用新型的表面活性剂十六烷基三甲基苯磺酸盐作为模板剂合成了高质量的 MCM-48 介孔分子筛, 并用 X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)以及 N₂ 吸附-脱附进行了表征。合成过程的研究表明该合成体系经历了三相, 起始相为具有六方对称性的 MCM-41, 随着加热时间的延长, 生成了具有立方对称性的 MCM-48, 进一步延长加热时间则生成了层状相 MCM-50。三相转变发生的核心驱动力来自于表面活性剂有效堆积参数 g 因子的改变, 随着反应时间的延长, 由于对甲基苯磺酸根离子(Tos⁻)的流失, 表面活性剂极性头所占的有效面积(a_0)明显减小, g 值变大。另外, XRD、傅立叶变换的红外光谱(FT-IR)以及固体魔角自旋核磁共振(²⁹Si MAS NMR)的表征结果证明: 随着晶化时间的延长, 相转变的同时伴随着介孔材料的孔壁逐渐由原子无序的非晶态向原子有序的晶态结构转变。最终形成的原子有序层状介孔分子筛可以作为扩孔型微孔分子筛合成的有效前驱体。

关键词: 介孔材料; MCM-48; 相转化; 阳离子表面活性剂; 溶胶-凝胶软模板化; 层状相; 原子有序性

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)12-2358-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.310

Formation Mechanism of Highly Ordered MCM-48 via Phase Transformation

YUAN En-Hui^{1,2} XING Jun-Ling¹ PANG Jun-Ling¹ JIANG Shu-Hua¹ JIANG Jin-Gang^{*,1} ZHANG Kun^{*,1}

(¹ Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

(² Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry of Ministry Education, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Highly ordered mesoporous molecular sieve MCM-48 with $Ia3d$ cubic structure was hydrothermally synthesized using new surfactant cetyltrimethylammonium tosylate (CTATos) as template via phase transformation (PT). Structural study by small angle X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and nitrogen adsorption-desorption shows the time-dependent structural change in M41S mesoporous silica from MCM-41 to MCM-48 and MCM-50. The driving force for this transformation seems to be an increase of the local effective surfactant packing parameter (g), which resulted from the leaching of surfactant counter anions (Tos⁻) in the pore with the prolongation of the reaction time. One-dimensional solid state ²⁹Si NMR spectra, X-ray diffraction patterns, and infrared spectra show the progression of molecular organization in the self-assembled mesophases from structures with initially amorphous silica networks into sheets with very high degrees of atomic order when the phase transformation is happening. The finally obtained self-assembled lamellar silica-surfactant mesophase composites with crystal-like ordering in the silica frameworks can be an ideal precursor to fabricate the three-dimensional microporous zeolites with the expanded pore size.

Key words: mesoporous materials; MCM-48; phase transformation; cationic surfactant; sol-gel soft-templating; lamella or layered phase; atomic ordering

收稿日期: 2015-07-01。收修改稿日期: 2015-10-10。

国家自然科学基金(No.21573074, 21373004, 21003050)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jgjiang@chem.ecnu.edu.cn, kzhang@chem.ecnu.edu.cn

M41S 系列介孔分子筛材料, 包括一维六方孔道结构的 MCM-41、三维立方拓扑结构的 MCM-48 以及层状结构的 MCM-50, 最早由 Mobil 公司在 1992 年研发成功^[1-3]。由于该材料具有规整的孔道结构、较大的比表面积($\sim 1\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和孔容($1.0\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)以及可以调变的孔径尺寸(2.0~50 nm), 在催化、吸附和分离领域引起了人们广泛的研究兴趣。其中, MCM-48 具有三维连续的孔道结构, 相对于一维孔道的 MCM-41 介孔材料, 在分子扩散方面具有较大的优势和应用前景。但是 MCM-48 的合成相区狭窄, 合成条件比较苛刻, 重现性差, 从而限制了 MCM-48 的广泛应用。

文献报道的 MCM-48 的主要合成策略包括: 使用单一的阳离子表面活性剂, 如十六烷基三甲基溴化铵 (CTABr), 表面活性剂与硅的物质的量之比在 0.65~1.5 之间, 该合成方法成本较高且后处理过程中有大量难于处理的泡沫产生, 产物的分离比较困难^[4-5]; 采用混合模板剂的合成策略可以有效地降低阳离子表面活性剂的用量, 但是两种模板剂的物质的量之比难于控制, 以致于得到的 MCM-48 介孔分子筛有序性不高^[6-7]; 通过合成新型的表面活性剂, 如 Gemimi 表面活性剂也可以降低表面活性剂的用量, 但是该表面活性剂合成程序复杂、产率低, 不利于应用于大规模介孔分子筛的合成^[8-10]; 最近张金龙课题组报道了利用 F-作为无机矿化剂可以有效合成出高质量的 MCM-48 介孔材料, 但是滤液中大量氟离子的排放对环境是不友好的^[11-12]。另外, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTABr) 作为模板剂分子合成的 MCM-48 介孔材料通常具有水热稳定性差的缺点, 550 °C 焙烧 6 h 或沸水中回流处理 12 h 后大部分结构已经塌陷, 阻碍了其进一步的相关应用。从上述的报道可见, 现有的合成方法存在制备条件苛刻、成本高、污染大以及最终产品的水热稳定性不高等缺点, 因此改进 MCM-48 的现有合成方法是 MCM-48 制备研究的首要任务。最近我们课题组报道了使用新型的十六烷基三甲基对甲基苯磺酸铵盐 (CTATos) 作为有机模板剂, 可以高效、低成本的合成不同拓扑结构的介孔分子筛, 如一维六方结构的 MCM-41 介孔分子筛、正交结构的 SBA-8 介孔分子筛、立方结构的 MCM-48 介孔分子筛以及颗粒尺寸小于 100 nm 的介孔二氧化硅纳米颗粒 (MSNs)^[13-17]。该合成策略具有以下优点: 表面活性剂的用量低(物质的量之比 $n_{\text{CTATos}}/n_{\text{SiO}_2} \leq 0.1$), 并且产品在抽滤收集

过程中不产生大量泡沫, 简化了介孔材料的合成工序; 通过准确调控反应条件, 实现了颗粒大小以及孔径尺寸的精确调控; 得到的介孔材料的热和水热稳定性比较高, 但是对该类介孔材料合成机理的研究缺乏深入的了解。

在本文中, 利用十六烷基三甲基对苯磺酸铵盐 (CTATos) 作为模板剂成功制备了具有立方结构的 MCM-48 介孔分子筛, SEM 和 TEM 的表征结果发现: 起始相为具有 $P6mm$ 一维拓扑结构的 MCM-41 介孔分子筛, 随着晶化时间的延长介孔六方相 (MCM-41) 经立方相 (MCM-48) 最终转变成层状相 (MCM-50), 其中 MCM-48 为中间相。同时 XRD 的表征结果证明介孔的孔壁结构随着晶化时间的延长也发生了周期性的变化, 由 MCM-41 和 MCM-48 原子无序的非晶结构向类沸石分子筛的原子有序结构转化, 这个结构转化的合成机制尚未有文献报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: NaOH(AR), 天津科密欧化学试剂有限公司; 硅溶胶(无钠型, 30%), 浙江宇达化学试剂公司; 十六烷基三甲基对甲基苯磺酸盐 (CTATos), 德国 MERCK 集团公司。

仪器: 采用 Bruke 公司 D8 ADVANCE X-射线粉末衍射仪测定样品的晶相结构, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, λ (Cu $K\alpha_1$) = 0.154 06 nm, λ (Cu $K\alpha_2$) = 0.154 44 nm, 比例为 0.497。样品的孔结构采用 Quanta chrome 公司的 Autosorb3-B 的自动物理吸附仪进行测定。样品的形貌采用日本日立公司 Hitachi S-4800 冷场高分辨率发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 进行测定。TEM 测试: 所用电子束电压 200 kV, 样品研细后用乙醇-水制成悬浮液, 超声分散后滴加在铜网上进行分析。傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 采用美国 Nicolet 公司的 Nexus 670 型傅立叶变换红外光谱仪测试。 ^{29}Si 魔角旋转固体核磁共振谱在 Varian 400-MR 核磁共振仪上测得, 频率为 59.6 MHz, 采用直径为 4 mm 转子, 转速为 3 kHz, 弛豫延迟时间为 600 s。

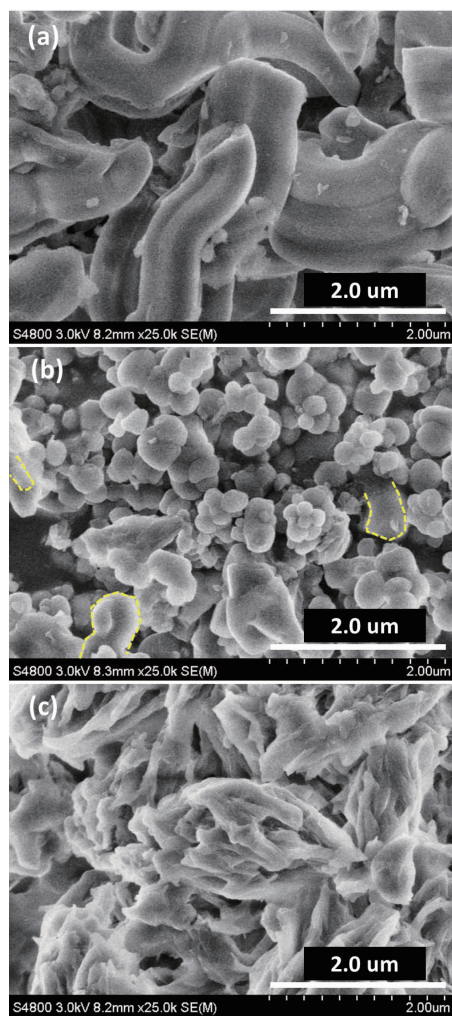
1.2 实验过程

该合成策略与传统介孔分子筛的唯一不同之处就是使用具有较低临界胶束浓度的十六烷基三

也发生了明显的变化(图 2)。晶化时间为 8 h 时,所得 MCM-41 介孔材料为管状形貌,且颗粒尺寸主要集中在 2.0~5.0 μm 之间(图 2a)。当晶化时间为 24 h 时,MCM-41 介孔材料的大部分管状形貌消失,颗粒为不规则的球状,颗粒尺寸集中在 200~500 nm 之间(图 2b),与文献的报道结果完全一致^[18]。对该样品 SEM 图片的仔细观察发现,该样品中仍然存在少量的类似于管状形貌的颗粒(数理统计的结果显示这些管状形貌的颗粒大约占了总颗粒数的 5%),但是基本颗粒尺寸远远小于 1.0 μm ,说明 MCM-41 向 MCM-48 相转化的过程中伴随着二氧化硅溶解的过程。但该样品的 XRD 中不存在任何的 MCM-41 介孔相的衍射峰,说明这些管状颗粒来不及经历外形貌转换,直接在颗粒内部由六方结构的 MCM-41

转化成具有立方结构的 MCM-48,由此说明不规则的 MCM-48 球形颗粒的形成直接来自于管状形貌 MCM-41 的介孔相,介孔结构的相转变过程可能是通过固-固转化的机理进行的,文献借助于高分辨的透射电镜(HRTEM)表征和结构模拟也证明这个假设^[1,19-20]。进一步延长晶化时间至 48 h,球形的 MCM-48 介孔材料完全转化成由纳米片状颗粒聚集而成的橄榄形 MCM-50 层状相,颗粒高度单分散,且尺寸集中在 2.0 μm 左右。

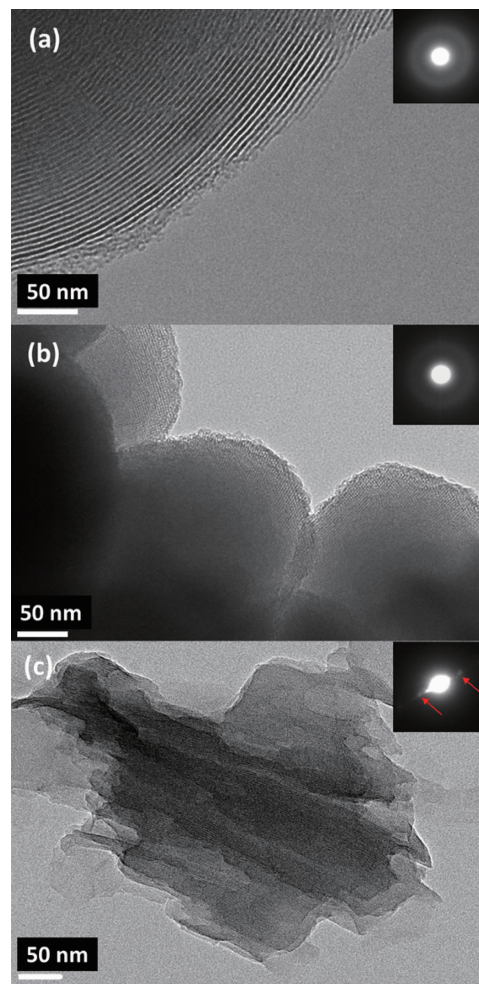
利用高分辨的透射电镜(HR-TEM)我们对当前介孔材料的孔结构信息也进行了深入的表征(图 3)。较短的晶化时间(8 h),得到的介孔材料为典型一维六方结构,介孔的孔径大约为 3.0 nm,并且选区电子衍射证明,介孔材料的孔壁为典型的非晶结构(图



(a) 8 h, (b) 24 h, (c) 48 h

图 2 不同晶化时间下所合成样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of samples synthesized at 130 °C for varied crystallization time



(a) 8 h, (b) 24 h, (c) 48 h

图 3 不同晶化时间下所合成样品的 HR-TEM 图

Fig.3 High resolution TEM images of samples synthesized at 130 °C for varied crystallization time

3a)。而得到的 MCM-48 介孔材料为典型的三维立方相结构,而且孔结构高度有序,选区的电子衍射证明,孔壁的组成与 MCM-41 相同,不具有任何的原子有序性(图 3b),与广角的 XRD 表征结果一致。进一步延长晶化时间,MCM-50 层状相的孔壁组成发生了明显的变化,选区电子衍射呈现明显衍射斑点,类似沸石分子筛晶体的选区电子衍射花样(图 3c)。我们通过硅烷化扩孔柱撑技术结合红外以及固体核磁共振表征,确定 MCM-50 的孔壁具有层状硅酸盐 Octosilicate 的结构,更加详细的实验结果将会后续报道。

通过控制不同的实验条件,不同的课题组发现了介孔材料由六方相(MCM-41)经立方相(MCM-48)向层状相(MCM-50),甚至反向(MCM-50→MCM-48→MCM-41)的转化过程^[21-23],但是孔壁由非晶相的原子

无序向类分子筛的原子有序的转变过程以及相转化机制还未见文献报道。而此类原子有序的 MCM-50 介孔分子筛可以作为层状分子筛材料制备扩孔型分子筛的有效前驱体^[24]。

氮气的吸-脱附曲线表明(图 4)合成的 MCM-48 和 MCM-41 介孔材料为典型的 IV 型吸附等温线,具有较高的表面积和孔容(表 1)。由于孔道结构高度有序,具有典型的 H1 型迟滞环结构。MCM-50 焙烧以后,由于结构的坍塌,片状结构堆积形成了具有多级孔结构 H3 迟滞环结构,并且表面积和孔容明显减小,分别为 $421 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.51 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,与文献报道的结果一致^[5]。很明显,仅通过调控晶化时间,利用相转变的合成策略,我们可以比较容易地合成具有不同拓扑结构的介孔分子筛,为介孔分子筛的高效制备提供了一种可以借鉴的方法。

图 5 所示为不同晶化时间下所合成样品的 FT-IR 谱。在 FT-IR 谱图高波数区,2 922 和 2 852 cm^{-1} 处的衍射峰为模板剂的特征吸收峰,与文献报道的研究结果一致^[13-17]。然而在低波数区 400~1 300 cm^{-1} 之间,随着晶化时间的延长,红外图谱却发生了明显的变化。当 MCM-48 介孔相完全转化为 MCM-50 层状相时,2 个新的特征峰在 605 和 1 208 cm^{-1} 处的位置出现,并且 1 237 cm^{-1} 的吸收峰明显变得尖锐,暗示介孔材料的孔壁结构已经发生了明显的变化。低波数区特征吸收峰的出现通常预示着沸石分子筛初级结构单元环状结构的形成^[25-27],表明当前 MCM-50 骨架结构为原子有序的,与前述 XRD 的表征结果相吻合。另外,更为重要的是在介孔孔道内我们发现了大量表面活性剂阴离子对甲基苯磺酸根离子(Tos^-)的存在(825 和 686 cm^{-1} 处),且随着晶化时间的延长 Tos^- 含量明显减小。

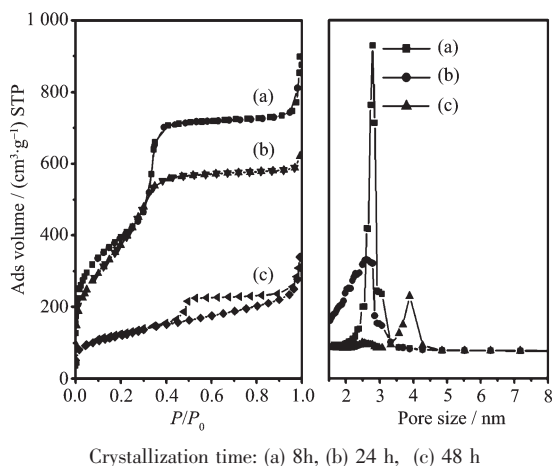


图 4 样品焙烧后氮气吸-脱附等温线(左)和 BJH 孔径分布图(右)

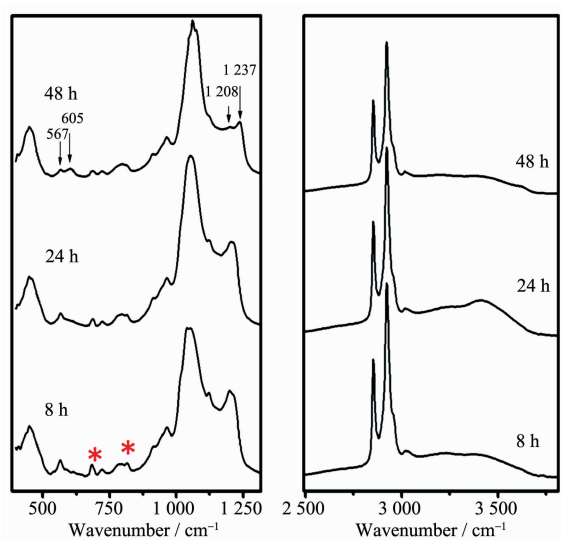
Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms (left) and BJH pore size distribution curves (right) of calcined samples synthesized at 130 $^{\circ}\text{C}$ for varied

表 1 不同晶化时间下所合成样品的孔结构信息

Table 1 Textural properties of samples synthesized for varied crystallization time

Sample	d / nm^a	a_0 / nm^b	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^c$	$D_{\text{BJH}} / \text{nm}^d$	$t_{\text{BJH}} / \text{nm}^e$	$V_{\text{total}} / (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})^f$	C^g
MCM-41	3.8	4.4	1 140	2.8	1.5	1.07	51.7
MCM-48	3.7	9.1	1 381	2.6	1.7	0.96	62.1
MCM-50	3.3	3.3	421	3.9	—	0.51	354.7

^a d value of first peak from XRD patterns; ^b Unit lattice parameters: $a_0 = d_{\text{hkl}} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ and $a_0 = 2d_{100}/1.732$ calculated from XRD patterns for MCM-48 and MCM-41, respectively; ^c S_{BET} calculated using BET equation in a range of relative pressure from 0.05 to 0.3, and the correlation coefficient of each sample is larger than 0.999; ^d D_{BJH} =pore size calculated by BJH method using desorption branch; ^e t_{BJH} is the pore wall thickness; ^f Single point pore volume at $P/P_0=0.99$; ^g BET parameter calculated from BET is characteristic of adsorbent-adsorbate interactions, and a higher value evidences stronger interaction of nitrogen molecules with the silanol groups on the silica surface, indicating more hydrophilic surface.



* Means that the counter anions of surfactant are present in the channel of mesopores

图 5 不同晶化时间下所合成样品的 FT-IR 图谱

Fig.5 FT-IR spectrum of samples synthesized at 130 °C for varied crystallization time

^{29}Si 的固体魔角自旋核磁共振的结果(图 6)进一步验证了我们上述的结果,随着晶化时间的延长,硅物种的缩聚程度明显提高, Q_3 的比例从 1.6 降到 0.9,即表面的硅氧负离子基团($=\text{SiO}^-$)明显减少。并且在 MCM-50 形成以后, Q_3 和 Q_4 完全劈分成 2 个尖锐的吸收峰,说明 MCM-50 结构中硅物种的环境发生了明显的变化。实际上,只有传统沸石分子筛材料才具有类似的吸收峰,即当前合成的 MCM-50 的孔壁结构呈现一定的原子有序性。因此结合红外和固体 Si 核磁的表征结果以及表面活性剂的有效堆积参数 $g(g=V/(a_0l))$, V 代表表面活性剂分子的链及链间助溶剂所占的总体积, a_0 代表表面活性剂极性头所占的有效面积, l 代表表面活性剂长链的有效长度;当 g 在 $1/3$ 至 $1/2$ 之间生成 MCM-41, $1/2$ 到 $2/3$ 之间生成 MCM-48,接近 1 时生成 MCM-50 层状相。),我们推断 MCM-48 的形成机制如下:由于体积较大的对甲基苯磺酸根离子(Tos^-)具有较强的疏水性,对阳离子表面活性剂分子具有较强的结合作用,在表面活性剂胶束和无机硅界面形成了阴阳离子对 $\{\text{CTA}^+\text{Tos}^-\}$,反应开始时,大量体积较大的 Tos^- 物种存在,由于空间效应表面活性剂极性头所占的有效面积 a_0 明显增加,即 g 值减小,容易形成具有 $P6mm$ 的二维六方相;随着反应时间的延长, Tos^- 物种容易流失在孔道中的量逐渐减小,从而 a_0 随之减

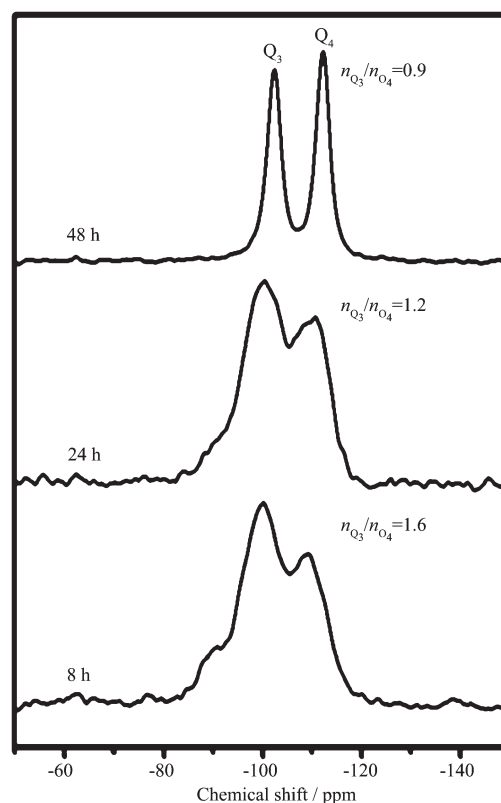


图 6 不同晶化时间下所合成样品的固体 ^{29}Si MAS NMR 图谱

Fig.6 Solid ^{29}Si MAS NMR spectrum of samples synthesized at 130 °C for varied crystallization time

小,导致 g 值变大,最终经 $Ia3d$ 立方相向层状相结构转化。

3 结 论

以十六烷基三甲基对甲基苯磺酸铵盐(CTATos)为模板剂,通过水热合成的策略实现了具有不同拓扑结构纯硅介孔分子筛的合成。X-射线衍射、高分辨扫描电子显微镜、透射电子显微镜、 N_2 吸-脱附实验、Fourier 变换红外光谱和 ^{29}Si 的固体魔角自旋核磁共振等测试手段对所合成材料的研究结果表明:三维立方拓扑结构的 MCM-48 介孔分子筛形成是通过相转变的合成方式进行的,并且最终得到 MCM-50 层状相,具有类沸石分子筛的原子有序结构。结合表面活性剂的有效堆积参数 g 推断该相转变发生的形成机制。我们最新的研究结果表明原子有序的 MCM-50 是一种新型的层状结构沸石分子筛前驱体,利用后合成改性的方法,如层间柱撑,可以合成扩孔型的新型沸石分子筛,相关研究工作

正在开展当中。

参考文献:

- [1] Wan Y, Zhao D Y. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**(1):2821-2860
- [2] Wan Y, Yang H F, Zhao D Y. *Accounts. Chem. Res.*, **2006**, **39**(7):423-432
- [3] Hsueh H Y, Yao C T, Ho R M. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, **44**(7):1974-2018
- [4] Vartuli J C, Schmitt K D, Kresge C T, et al. *Chem. Mater.*, **1994**, **6**(12):2317-2326
- [5] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**(27):10834-10843
- [6] LIU Chun-Yan(刘春艳), RONG Zhi-Hong(荣志红), WANG Xiao-Qing(王小青). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**, **24**(7):1068-1072
- [7] Chen F X, Song F B, Li Q Z. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, **29**(3):305-310
- [8] HU Jun(胡军), ZHOU Li-Hui(周丽绘), LI Hong-Ning(李鸿宁), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2005**, **21**(11):1217-1222
- [9] Han S H, Xu J, Hou W G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(39):15043-15048
- [10] Huo Q S, Margolese D I, Stucky G D. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**(5):1147-1160
- [11] Wang L Z, Zhang J L, Chen F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(37):13648-13651
- [12] Shao Y F, Wang L Z, Zhang J L, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, **86**(1/2/3):314-322
- [13] Zhang K, Chen H L, Albela B, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, **1**:59-67
- [14] Zhang K, Zhang Y, Hou Q W, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, **143**(2/3):401-405
- [15] Zhang K, Yuan E H, Xu L L, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, **26**:4183-4189
- [16] Zhang K, Xu L L, Jiang J G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(7):2435-2430
- [17] Yu Y J, Xing J L, Pang J L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**(24):22655-22665
- [18] Sun H J, Coppens M O. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**:3016-3020
- [19] Omer L, Ruthstein S, Goldfarb D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(34):12466-12473
- [20] Han L, Miyasaka K, Terasaki O, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(30):11524-11533
- [21] Díaz I, Pérez-Pariente J, Terasaki O. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**:48-53
- [22] Che S A, Kamiya S, Terasaki O, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(48):12089-12090
- [23] Matijasic A, Voegtlin A C, Patarin J, et al. *Chem. Commun.*, **1996**:1123-1124
- [24] Wu P, Ruan J F, Wang L L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(26):8178-8187
- [25] Christiansen S C, Zhao D Y, Janicke M T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(19):4519-4529
- [26] Hedin N, Graf R, Christiansen S C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(30):9425-9432
- [27] Zhang K, Wang Y M, Albela B, et al. *New J. Chem.*, **2009**, **33**:2479-2485