

[研究简报]

模板技术制备单块介孔分子筛

齐凯¹ 杨振忠¹ 杨运信² 赵得禄¹

(1. 中国科学院化学研究所, 分子科学中心, 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080;

2. 上海石油化工股份有限公司催化剂分公司, 上海 200540)

关键词 表面活性剂模板; 快速溶胶-凝胶过程; 介孔分子筛; 二氧化硅单块

中图分类号 O612.4 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2002)02-0339-03

模板技术与溶胶-凝胶过程结合是合成介孔分子筛的有效方法。模板通常采用表面活性剂在一定条件下自组装形成超分子结构, 在不同条件下, 此超分子结构具有不同聚集形态, 合成出的介孔分子筛也具有不同的孔道排列方式^[1~4]。溶胶-凝胶过程是通过硅源体的水解缩合并缓慢蒸发除去溶剂实现的。此过程及产物受体系的pH值影响很大。在碱性体系中制备的介孔材料通常为粉末状, 不利于实际应用, 因此人们更加重视合成具有规则外形的介孔材料^[5]。目前报道大多是在酸性体系中制备不同形状的介孔材料^[6~12]。有关合成单块介孔分子筛的报道较少^[13]。最近, 王策等^[14, 15]改进了通常的溶胶-凝胶过程, 预先将溶胶中的有机溶剂通过萃取加以除去, 然后实现凝胶过程。结果表明, 采用改进的溶胶-凝胶技术能显著地加快凝胶过程, 从而制备出任意形状和尺寸的氧化物单块, 并有无裂纹、透明性好等特点。所以, 采用改进的溶胶-凝胶技术能高效地制备出高质量的氧化物单块。

本文采用改进的溶胶-凝胶法^[14, 15], 并以表面活性剂自组装形成的超分子结构为模板, 合成了一种介孔二氧化硅单块, 并用X射线衍射、热重分析、透射电镜和等温氮吸附等手段表征了改进溶胶-凝胶过程及其产物结构。

1 实验部分

1.1 试剂 正硅酸乙酯(TEOS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)均为分析纯(北京化学试剂公司); 环己烷、四氢呋喃、无水碳酸钠和36%~38%浓盐酸均为分析纯(北京化工厂)。

1.2 样品制备 (1) 将31.2 g TEOS, 21.2 g 四氢呋喃, 7.8 g H₂O 和0.75 g 2 mol/L 盐酸混合均匀, 在60℃下回流水解3 h, 使之部分预水解。然后用无水碳酸钠调节溶胶的pH值为4.6~5.0, 以调节凝胶时间。过滤掉未溶解的碳酸钠后, 用一定量环己烷萃取掉预水解产物中的部分四氢呋喃, 以控制溶胶的初始粘度, 从而得到二氧化硅预溶胶。

(2) 在一定的去离子水中加入适量的CTAB, 稍微加热溶解后, 加入预先制备好的二氧化硅预凝胶。在一定温度下混合均匀后, 于室温陈化8 d以上, 通过溶剂缓慢挥发实现凝胶过程。在通空气的条件下, 将凝胶以1.5℃/min的速率升温至450℃, 保温2 h, 除去模板、多余的表面活性剂及杂质, 然后在5 h内降至室温, 即得到介孔分子筛单块, 然后磨碎为白色粉末供表征用。

1.3 样品表征 取20 mg上述白色粉末, 加入无水乙醇2 g, 超声分散30 min, 在喷有碳膜的微栅铜网上滴4~5滴上述分散体系, 干燥后用Hitachi-800型透射电镜观察样品形态。同时与灼烧前相应样品的形态进行对比。将灼烧前后的样品磨碎后, 用D/max-2400 X-ray diffractometer (Rigaku Japan)型X射线衍射仪表征样品。用美国Micromeritics公司的TriStar 3000型氮吸附测量仪表征样品的比表面积和孔径分布。用Perkin Elmer TG-7型热分析仪表征介孔分子筛材料灼烧过程的热失重特性。

收稿日期: 1999-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29774038)、国家科学技术部攀登计划“高分子凝聚态物理基本问题研究”项目和中国科学院高分子物理联合开放实验室基金资助

联系人简介: 杨振忠(1968年出生), 男, 博士, 副研究员, 主要从事介观尺度有序材料的制备和功能分散体系研究

E-mail: yangz@pplas.icas.ac.cn



2 结果与讨论

2.1 透射电镜观察样品形态 图1是用快速溶胶-凝胶法制备得到的部分产物的透射电镜图。样品1, 2, 3分别对应表面活性剂和二氧化硅溶胶的质量分数为30%, 20%, 15%的样品。图1(A)为样品1未灼烧的透射电镜照片, 图1(B)为样品1以 $1.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 2 h 灼烧后样品的透射电镜照片。图1(C)为样品2未灼烧的透射电镜结果。图1(D)为样品3以 $1.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 8 h 灼烧后样品的透射电镜照片。图1(A)与(B)对比, 都可看到蠕虫状的孔道结构, 其孔径尺寸在 4 nm 左右, 并且孔径分布比较均一。说明表面活性剂通过自组装形成的超分子结构在介孔材料的合成中确实起到了模板作用, 在高温烧蚀条件下未改变孔道特性, 这与文献[2, 4, 16]中结果相类似。分析图1发现, 表面活性剂的质量分数由30%降到15%, 样品烧蚀前后的形态和孔道尺寸变化不明显, 说明实验的操作弹性很大, 为实际应用奠定了基础。

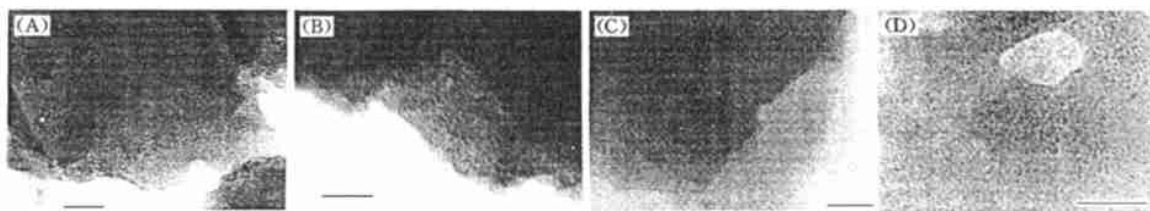


Fig 1 Transmission electron micrograph of samples(scale bar 50 nm)

(A) sample 1; (B) calcined sample 1; (C) sample 2; (D) calcined sample 3

2.2 X射线衍射结果 图2是图1(A)~(C)所对应样品的X射线粉末衍射图。由图2可见, 样品1在 $2\theta=2.06^\circ$ 处有一衍射峰, 对应表面活性剂形成的超分子结构, 计算得到的特征尺寸为 4.3 nm ; 样品2在 $2\theta=2.15^\circ$ 处有一衍射峰, 对应尺寸为 4.1 nm 。以上结果和透射电镜观察的一致。样品1和2在高衍射角度范围内存在两个尖峰, 可能对应着游离的表面活性剂结晶的衍射峰^[13]。灼烧样品1后, 高角度范围内的两个尖峰消失, 说明表面活性剂在本实验温度下可完全除去。在本实验条件下, 低角度范围内的衍射峰消失, 说明其有序性比烧前有所降低, 其结果类似于文献[16]中无序六方堆积的二氧化硅介孔材料的衍射谱图, 这可能与大块材料直接灼烧有关^[13], 相应机理研究正在进行中。

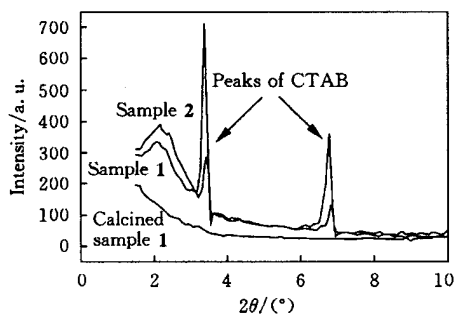


Fig 2 X-ray diffraction spectra of samples

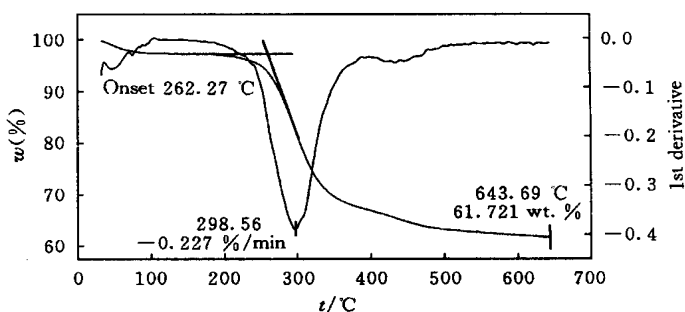


Fig 3 Thermogravimetric curve during calcination of the mesoporous silica monolith

2.3 介孔分子筛的热失重表征 图3是样品3的热失重曲线。结果表明, 在 $260\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$ 之间热失重集中。在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品已经失去了93%以上的有机物。考虑到热失重实验的升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 而在介孔样品的制备过程中, 升温速率 $1.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 较慢, 并且在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下保持了 8 h , 能够更加完全地除去表面活性剂。

2.4 介孔分子筛的氮吸附表征 图4是样品3介孔二氧化硅的氮吸附曲线, 图4(A)是典型的I型吸附等温线, 表明孔的尺寸具有单一分布。图4(B)是该材料的孔径分布曲线, 结果说明, 该材料的孔径主要分布在 $2\sim 5\text{ nm}$ 之间, 属于介孔材料, 这与透射电镜和X射线衍射结果一致。进一步的研究结果表明样品3的BET比表面积为 $391\text{ m}^2/\text{g}$, 与Anderson等^[13]合成的介孔分子筛单块的比表面积 $306\text{ m}^2/\text{g}$ 相当, 为进一步应用创造了条件。

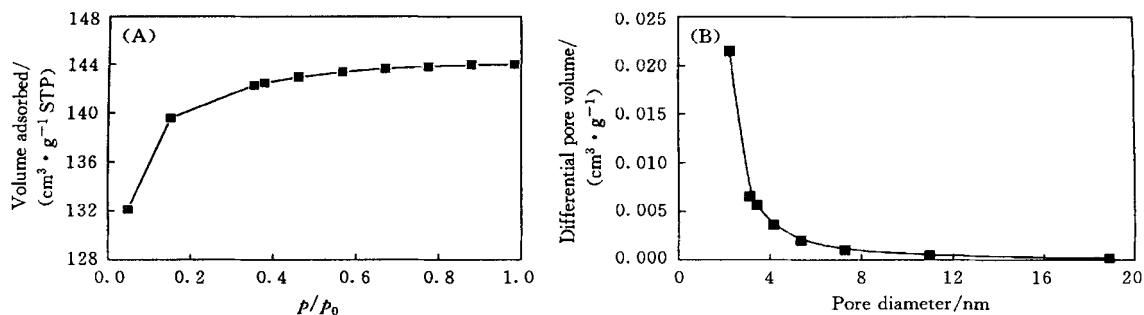


Fig 4 Nitrogen-adsorption of isotherm on sample 3(A) and the pore size distribution (B)

参 考 文 献

- 1 Anderson M. T., Martin J. E., Odinek J. *et al.* Chem. Mater [J], 1998, **10**(1): 311—321
- 2 Ryoo R., Kim J. M., Ko C. H. *et al.* J. Phys. Chem. [J], 1996, **100**: 17 718—17 721
- 3 Yang H., Vovk G., Coombs N. *et al.* J. Mater. Chem. [J], 1998, **8**(3): 743—750
- 4 Anderson M. T., Martin J. E., Odinek J. *et al.* Chem. Mater [J], 1998, **10**(6): 1 490—1 500
- 5 Zhao D., Yang P., Huo Q. *et al.* Curr. Opin. Solid State Sci [J], 1998, **3**: 111—121
- 6 Ogawa M. J. Am. Chem. Soc [J], 1994, **116**: 7 941—7 942
- 7 Yang H., Coombs N., Sokobv I. *et al.* Nature[J], 1996, **381**: 589—592
- 8 Huo Q., Feng J. Adv. Mater [J], 1997, **9**(12): 974—978
- 9 Huo Q., Feng J., Schuth F. *et al.* Chem. Mater [J], 1997, **9**(1): 14—17
- 10 George S. A., Joanna C. G., Christine G. G. Nature[J], 1996, **378**: 366—368
- 11 Sims S. D., Walsh D., Mann S. Adv. Mater [J], 1998, **10**(2): 151—154
- 12 Mann S., Ozin G. A. Nature[J], 1996, **382**: 313—318
- 13 Anderson M. T., Martin J. E., Odinek J. *et al.* Microporous Mater [J], 1997, **10**(1): 13—24
- 14 WANG Ce(王 策), ZHANG Ya-Hong(张亚红), DONG Lin(董 林) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(5): 824—826
- 15 Wang C., Zhang Y., Lu Y. *et al.* J. Mater. Res [J], 1999, **14**(10): 4 098—4 102
- 16 Anderson M. T., Martin J. E., Odinek J. *et al.* Chem. Mater [J], 1998, **10**(1): 311—321

Surfactant-templated Synthesis of Mesoporous Silica Monolith via Fast Sol-gel Process

Q I Kai¹, YANG Zhen-Zhong^{1*}, YANG Yun-Xin², ZHAO De-Lu¹

(1. State Key Laboratory of Polymer Physics and Polymer Chemistry, Center for Molecular Science,

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Shanghai Petrochemical Limited Company, Shanghai 200540, China)

Abstract Surfactant-templated synthesis of mesoporous silica monolith was carried out *via* modified fast sol-gel process. It was easy to obtain crack-free silica monolith due to low volume shrinkage during the gelation. The morphology of the titled silica was characterized by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The results showed that the pores were worm-like and the pore size was about 4 nm. Further nitrogen isothermal absorption experiment indicated that the specific area of the titled material was 391 m²/g, which was comparable with the reported value 306 m²/g in literature.

Keywords Surfactant-templated; Fast sol-gel process; Mesoporous sieves; Silica monoliths

(Ed: W, H, X, L)