

文章编号: 1000-324X(2002)04-0759-06

## MoO<sub>3</sub> 在介孔分子筛 MCM-41 上分散和存在状态的研究

李正平, 高 濂, 郑 珊

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 在 773 K 加热 MoO<sub>3</sub> 和 MCM-41 的机械混合物, 可以实现 MoO<sub>3</sub> 分散在介孔分子筛 MCM-41 表面, 用透射电镜和选区电子衍射, 配合 XRD 和液氮温度下氮吸附 - 脱附曲线和 BJH 孔径分布, 研究了活性组分 MoO<sub>3</sub> 在有序介孔材料 MCM-41 上的存在状态, 以及 MoO<sub>3</sub> 分散到 MCM-41 表面后 MCM-41 的结构变化情况. 结果表明: 当 MoO<sub>3</sub> 的含量小于单层分散阈值, 加热后 MoO<sub>3</sub> 的 XRD 衍射峰彻底消失, 用 HRTEM 观察不到分散在 MCM-41 表面或孔道中的 MoO<sub>3</sub> 颗粒, 而 EDS 能谱证明在 MCM-41 的孔道中有呈分散态的 MoO<sub>3</sub> 存在. MoO<sub>3</sub> 的含量大于单层分散阈值, 通过加热不能使 MoO<sub>3</sub> 完全分散在 MCM-41 表面, 而且 XRD、HRTEM、氮吸附 - 脱附等温线和孔径分布都表明由于 MoO<sub>3</sub> 的分散量较大, 载体 MCM-41 的有序介孔结构遭到破坏.

**关 键 词:** TEM; 分散; MoO<sub>3</sub>; MCM-41

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

### 1 引言

许多活性氧化物和盐类在高比表面载体上有自发分散的倾向, 即通过简单的加热处理使活性组分在载体的表面呈单层分散状态<sup>[1]</sup>, 由三维有序的晶相变为二维分散状态. 它们在高比表面载体上的分散存在一个单层分散阈值, 氧化物和盐类含量低于阈值时, 以单层分散形式存在, 高于此阈值出现晶相; 单层分散态比晶相在热力学上稳定. 这种方法成为一种制备负载型催化剂材料的新途径<sup>[1~6]</sup>.

活性组分 (如 MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 在高比表面载体 (如  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>) 上的分散已有所研究<sup>[2~6]</sup>. 但以前使用载体的比表面积和孔体积都不是很大. 最近发现的硅基有序介孔分子筛 M41S 系列<sup>[7]</sup> 具有很高的比表面积 (>1000m<sup>2</sup>/g) 和很大的孔容 (>1.0cm<sup>3</sup>/g), 有关活性组分在高比表面介孔分子筛表面分散的研究还未见报道. 本文将用透射电镜和选区电子衍射, 配合 XRD 和液氮温度下氮吸附 - 脱附曲线和 BJH 孔径分布, 研究活性组分 MoO<sub>3</sub> 在有序介孔材料 MCM-41 上的存在状态, 以及 MoO<sub>3</sub> 分散到 MCM-41 表面后 MCM-41 的结构变化情况.

### 2 实验部分

#### 2.1 MCM-41的合成

收稿日期: 2001-07-13, 收到修改稿日期: 2001-08-17

作者简介: 李正平 (1975-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 高 濂, E-mail: liangaoc@online.sh.cn.

参照文献 [8, 9] 合成纯硅介孔分子筛 MCM-41. 典型的合成步骤如下: 以气相法制  $\text{SiO}_2$  (白炭黑) 为硅源, 十六烷基三甲基溴化胺 (简称 CTAB, A.R.) 表面活性剂作为模板剂, 在碱性条件下合成纯硅 MCM-41. 将  $\text{NaOH}$  (A.R.) 和 CTAB 溶于蒸馏水中, 并加入少量的氨水, 使一定量的  $\text{SiO}_2$  溶于上述溶液, 在室温下搅拌 2h 成均匀凝胶, 其最终摩尔配比为:  $1\text{CTAB}:4\text{SiO}_2:2\text{NaOH}:0.3\text{NH}_4\text{OH}:200\text{H}_2\text{O}$ . 将此凝胶装入带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 于 373K 水热晶化 24h 后取出反应釜, 迅速冷却并用浓乙酸调节凝胶的 pH 值至 10.2 后再置于 373K 晶化. 重复这种 pH 值调节过程两次后, 再将凝胶在 373K 水热晶化 4 天. 待晶化完全, 取出反应釜, 产物抽滤, 用蒸馏水多次洗涤除去杂质离子, 于 333K 干燥. 最后在程序控温炉中于 833K 恒温 7h 除去作为模板剂的表面活性剂 CTAB, 便得到纯硅介孔分子筛 MCM-41. 经测定该分子筛的 BET 比表面积为  $1140\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 孔体积  $1.01\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , BJH 孔径  $2.93\text{nm}$ .

## 2.2 $\text{MoO}_3$ 在 MCM-41 上的热分散

0.2 克或 0.4 克  $\text{MoO}_3$  (A.R.) 与 1.0 克 MCM-41 研磨机械混合, 将机械混合物置于煅烧炉中热处理, 以  $10\text{K}/\text{min}$  的速率升温至 773K, 并保温 24h. 未热处理的机械混合物标记为  $0.2\text{g}/\text{g}(\text{bf})$ , 热处理过的机械混合物记为  $0.2\text{g}/\text{g}(\text{af})$  和  $0.4\text{g}/\text{g}(\text{af})$ .

## 2.3 表征方法

利用 D/max-2550V 型 X 射线多晶衍射仪在扫描范围  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$  分析  $\text{MoO}_3$  分散到 MCM-41 表面后的晶相变化情况. 在  $1.5^\circ < 2\theta < 10^\circ$  分析样品中载体 MCM-41 的介孔结构变化. 在 JEOL-2010 型透射电镜上获得样品的高分辨电镜照片 (HRTEM)、选取电子衍射 (SAED) 和能谱分析图 (EDS). 用 Micromeritics ASAP 2010 型自动吸附比表面仪测定样品在液氮温度下的氮气吸附-脱附曲线、比表面积、孔容和孔径; 根据相对压力 ( $P/P_0$ ) 在  $0.05\sim 0.2$  之间的吸附数据用 BET 法计算比表面积, 用  $P/P_0 \approx 0.97$  的氮吸附量计算孔容, 用 BJH 法计算孔径分布; 测定之前, 所有样品都在真空下于 373K 处理 5h.

# 3 结果和讨论

## 3.1 XRD 研究

图 1 是  $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$  样品和  $\text{MoO}_3$  的 XRD 图谱, 由图可见: 热处理过的样品  $0.2\text{g}/\text{g}(\text{af})$  中  $\text{MoO}_3$  的衍射峰完全消失 (图 1(c)), 而样品  $0.4\text{g}/\text{g}(\text{af})$  中又出现  $\text{MoO}_3$  的衍射峰. 一般认为 XRD 检测不到活性组分  $\text{MoO}_3$  其原因不外是: (1) 含量太低; (2) 变为无定形玻璃态; (3) 与载体作用生成其它晶相或生成固熔体 [1]. 图中  $\text{MoO}_3$  是对 X 光有很强散射能力的金属元素化合物, 其含量相当高, 观察不到晶相峰不应是因为含量低.  $\text{MoO}_3$  是结构简单的氧化物, 变为无定形玻璃态的可能性很小. 在本实验温度下 (773K),  $\text{MoO}_3$  与载体作用生成新晶相或固熔体的可能性也不大 [3]. 在图 1(c) 中观察不到  $\text{MoO}_3$  的晶相衍射峰, 其最大可能就是由于热作用  $\text{MoO}_3$  在载体 MCM-41 表面以分散形式存在 [1~6]. 含量较低时经过热作用晶相的  $\text{MoO}_3$  完全转化为分散态, 而当含量较高时  $\text{MoO}_3$  晶相不能全部分散在 MCM-41 的表面, 所以在样品  $0.4\text{g}/\text{g}(\text{af})$  中又出现了  $\text{MoO}_3$  的晶相衍射峰. 实际上, 经过研究  $\text{MoO}_3$  在 MCM-41 上的单层分散阈值是  $0.26\text{g}\text{MoO}_3/\text{g MCM-41}$ , 即  $\text{MoO}_3$  和 MCM-41 的质量比为  $m(\text{MoO}_3):m(\text{MCM-41})=0.26:1$  [10].

图 2 是试样的小角度 ( $1.5^\circ < 2\theta < 10^\circ$ ) XRD 结果. 从图中可见样品  $0.2\text{g}/\text{g}(\text{bf})$  和  $0.2\text{g}/\text{g}(\text{af})$  的衍射峰强度明显下降, 但仍然可以辨认, 表明 MCM-41 的有序结构仍基本保持完好. 而

样品 0.4g/g(af) 的衍射峰彻底消失, 表明 MCM-41 的骨架结构已完全遭到破坏. 因此, 要达到  $\text{MoO}_3$  在 MCM-41 上的完全分散而又保持 MCM-41 的有序介孔结构, 应使  $\text{MoO}_3$  的含量不要超过分散阈值.

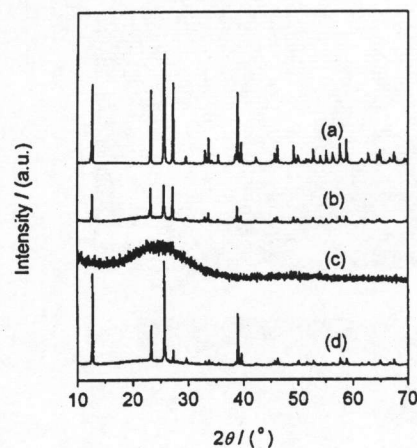


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples at  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$

(a) Bulk  $\text{MoO}_3$ ; (b) 0.2g/g(bf); (c) 0.2g/g(af); (d) 0.4g/g(af)

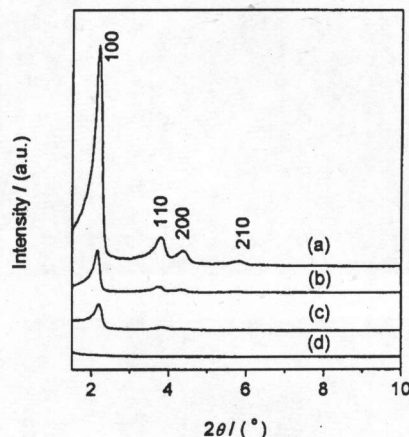


图 2 样品的小角度 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples at  $1.5^\circ < 2\theta < 10^\circ$

(a) MCM-41; (b) 0.2g/g(bf); (c) 0.2g/g(af); (d) 0.4g/g(af)

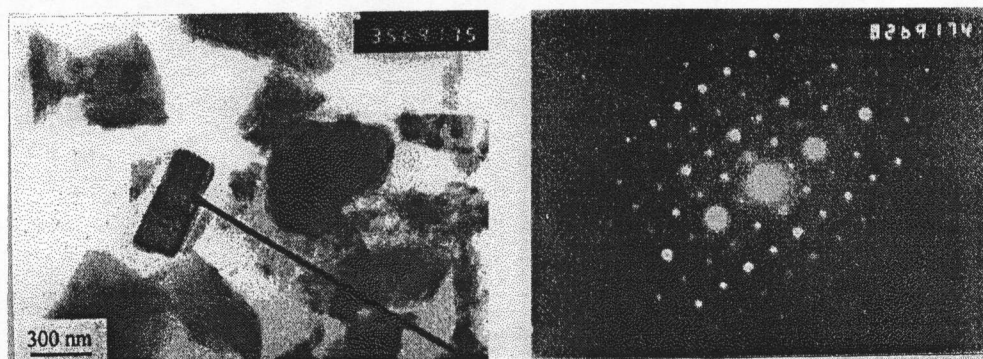


图 3 样品 0.2g/g(bf) 的透射电镜照片和对应的选区电子衍射

Fig. 3 TEM micrograph of sample 0.2g/g(bf) and the corresponding SAED

### 3.2 TEM研究

图 3 是简单机械混合物 0.2g/g(bf) 的透射电子显微照片及对应的选区电子衍射. 从中可以发现呈条状的晶粒, 电子衍射和能谱分析证明其是  $\text{MoO}_3$  晶粒. 而在热处理过的样品 0.2g/g(af) 中却没有发现这种条状的晶粒, 表明  $\text{MoO}_3$  在热作用下已完全分散在载体 MCM-41 的表面 (主要是内表面) 或是进入了 MCM-41 的孔道. 当  $\text{MoO}_3$  的含量增大, 超过单层分散阈值,  $\text{MoO}_3$  将不能完全分散在 MCM-41 的表面, 所以在样品 0.4g/g(af) 中又观察到条状的  $\text{MoO}_3$  晶粒. 以上的 TEM 结果与 XRD 结果是一致的.

为进一步考察分散态的  $\text{MoO}_3$  在 MCM-41 的内表面或孔道中的存在状态和 MCM-41 的介孔结构变化, 得到各个样品的高分辨电镜照片 (HRTEM) 和电子衍射斑点. 图 4(a) 是电子束垂直于孔道方向的载体 MCM-41 的 HRTEM, 只能看到一维有序平行分布的孔道结构. 机

械混合物 0.2g/g(bf) 的 HRTEM 也是如此 (见图 4(b)). 热处理过的样品 0.2g/g(af) 的 HRTEM 如图 4(c), 也只是观察到 MCM-41 的一维孔道结构, 并没有发现分散态的  $\text{MoO}_3$  小颗粒. 实

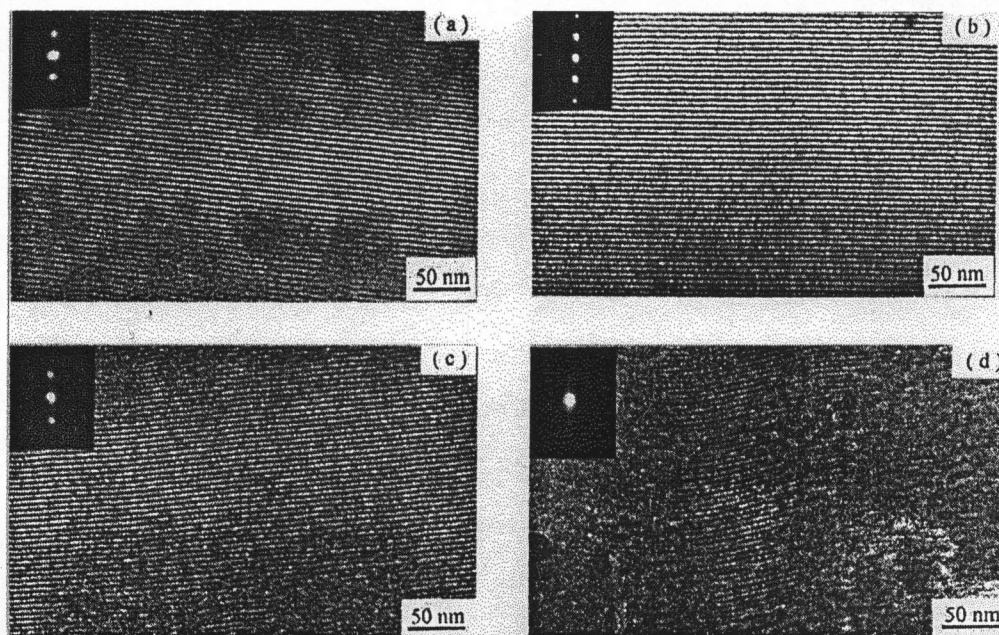


图 4 样品高分辨电镜照片和对应的电子衍射斑点

Fig. 4 High resolution transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of samples  
(a) MCM-41; (b) 0.2g/g(bf); (c) 0.2g/g(af); (d) 0.4g/g(af)

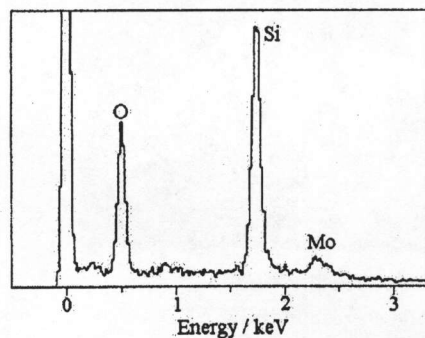


图 5 图 4(c) 对应区域的能谱分析图

Fig. 5 EDS spectrum of the corresponding area in Fig. 4(c)

际上用 HRTEM 方法一般直接观察不到组装在介孔 MCM-41 孔道中的颗粒或团簇<sup>[11,12]</sup>. 对图 4(c) 的区域用能量色散谱 (EDS) 进行元素分析 (图 5), 出现了 Mo 峰, 证明  $\text{MoO}_3$  确已分散在 MCM-41 的内表面或进入了 MCM-41 的孔道. 用加热方法使  $\text{MoO}_3$  分散在 MCM-41 的内表面, 它与 MCM-41 的表面羟基结合, 形成了聚钼酸盐离子<sup>[2,13]</sup>, 以单层分散的形式存在, 用 HRTEM 是不能观察到的. 从 0.4g/g(af) 样品的 HRTEM (图 4(d)) 发现, MCM-41 的孔道结构发生变形坍塌, 已经遭到严重的破坏, 而 0.2g/g(af) 样品中载体 MCM-41 的结构仍保持完好. 这进一步佐证了小角度 XRD 的结果.

### 3.3 氮吸附 - 脱附等温线和孔径分布的变化

以上分析说明  $\text{MoO}_3$  分散在 MCM-41 表面后, MCM-41 的孔道结构会有一些变化, 为此得到各个样品在液氮温度下的吸附 - 脱附等温线和孔径分布, 如图 6、7. MCM-41 的等温线 (图 6(a)) 在相对压力 ( $P/P_0$ ) 0.3 ~ 0.4 之间有一个很陡的吸附突跃, 表明它具有良好的介孔特征和窄的孔径分布.  $\text{MoO}_3$  完全分散到 MCM-41 表面的样品 0.2g/g(af) 的吸附突跃趋于缓和; 而 0.4g/g(af) 样品的吸附突跃几乎消失, 进一步表明在这个样品中载体 MCM-41 的结构已被破坏. 由图 7 可见,  $\text{MoO}_3$  完全分散到 MCM-41 表面, 形成单层分散, 使样品 0.2g/g(af)

的最可几孔径相对 MCM-41(2.93nm) 变为 2.83nm, 稍微有所减小; 而样品 0.4g/g(af) 的孔径分布明显变宽, 最可几孔径为 4.99nm, 这是载体 MCM-41 的孔结构被破坏造成的。

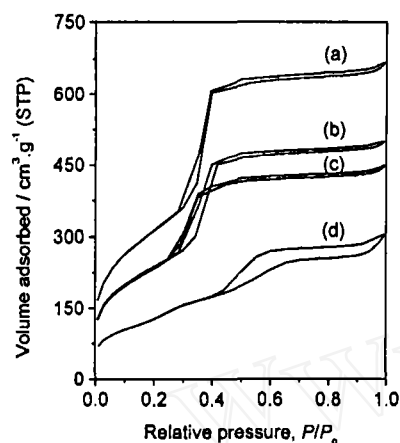


图 6 样品的氮吸附 - 脱附等温线

Fig. 6  $\text{N}_2$  sorption isotherms of samples

(a) MCM-41; (b) 0.2g/g(bf); (c) 0.2g/g(af); (d) 0.4g/g(af)

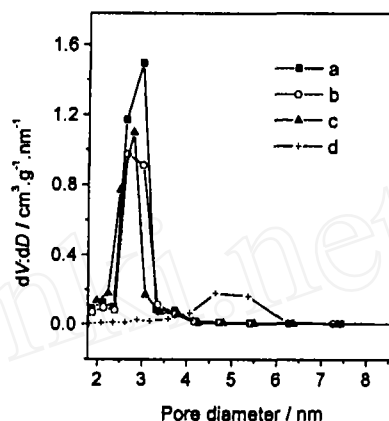


图 7 样品的孔径分布图

Fig. 7 Pore size distribution of samples

(a) MCM-41; (b) 0.2g/g(bf); (c) 0.2g/g(af); (d) 0.4g/g(af)

## 4 结论

$\text{MoO}_3$  的含量小于单层分散阈值, 在 773K 加热  $\text{MoO}_3$  和 MCM-41 的机械混合物, 可以使  $\text{MoO}_3$  完全分散在载体 MCM-41 上, 在 XRD 中表现为  $\text{MoO}_3$  衍射峰的彻底消失, 用 HRTEM 观察不到分散在 MCM-41 表面或孔道中的  $\text{MoO}_3$  颗粒, 而 EDS 能谱证明在 MCM-41 的孔道中确有分散态的  $\text{MoO}_3$  存在。  $\text{MoO}_3$  的含量大于单层分散阈值, 通过加热不能使  $\text{MoO}_3$  完全分散在 MCM-41 表面, 而且 XRD、HRTEM、氮吸附 - 脱附等温线和孔径分布都表明由于  $\text{MoO}_3$  的分散量较大, 载体 MCM-41 的有序介孔结构遭到破坏。

## 参考文献

- [1] 唐有祺, 谢有畅, 桂琳琳 (TANG You-Qi, *et al.*). 自然科学进展 (Progress in Natural Science), 1994, 4: 642-652.
- [2] Leyrer J, Margraf R, Taglauer E, *et al.* *Surf. Sci.*, 1988, 201: 603-623.
- [3] Stampfl S R, Chen Y, Dumesic J A, *et al.* *J. Catal.*, 1987, 105: 445-454.
- [4] Xiao F-S, Zheng S, Sun J, *et al.* *J. Catal.*, 1998, 176: 474-487.
- [5] Braun S, Appel L G, Camorim V L, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 6584-6590.
- [6] 桂琳琳, 刘英骏, 郭沁林, 等 (GUI Lin-Lin, *et al.*). 中国科学 B 辑 (Science in China Series B), 1985, 15: 509-517.
- [7] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* *Nature*, 1992, 359: 710-712.
- [8] Zheng S, Gao L, Zhang Q, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2000, 10: 723-727.
- [9] 郑珊, 高濂, 郭景坤 (ZHENG Shan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, 15: 844-848.
- [10] Li Z, Gao L, Zheng S. *Submitted to Appl. Catal. A.*

- [11] Abe T, Tachibana Y, Uematsu T, *et al.* *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1617–1618.  
[12] Moller K, Bein T. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 2950–2963.  
[13] Jeziorowski H, Knözinger H. *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**: 1825–1829.

## Dispersion of MoO<sub>3</sub> Supported on Mesoporous Sieves MCM-41

LI Zheng-Ping, GAO Lian, ZHENG Shan

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** MoO<sub>3</sub> can disperse onto the surface of mesoporous sieves MCM-41 by calcining the physical mixtures of MoO<sub>3</sub> and MCM-41 at 773K. The state of active component MoO<sub>3</sub> on ordered mesoporous MCM-41 was studied by TEM and SAED along with XRD, N<sub>2</sub> sorption isotherms and BJH pore size distribution. The change for MCM-41 structure was also studied after MoO<sub>3</sub> dispersed onto MCM-41. The results show that the XRD peaks of bulk MoO<sub>3</sub> disappear completely when the loading of MoO<sub>3</sub> is less than the monolayer dispersion capacity. The dispersed MoO<sub>3</sub> can not be observed by HRTEM, while EDS spectrum evidences that there is dispersed MoO<sub>3</sub> in the mesopores of MCM-41. It is not possible that MoO<sub>3</sub> disperses onto MCM-41 absolutely by calcining when the content of MoO<sub>3</sub> is more than the critical dispersion capacity. XRD, HRTEM, N<sub>2</sub> sorption isotherms and BJH pore size distribution results all reveal that the ordered structure of MCM-41 is destroyed for the larger amount of dispersed MoO<sub>3</sub>.

**Key words** TEM; dispersion; MoO<sub>3</sub>; MCM-41