

文章编号: CN31-1363(2000)01-0055-07

## 低表面活性剂 / 硅比率中有序介孔材料的合成

禹 剑, 王连洲, 施剑林, 阮美玲, 严东生

(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:** 以  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为铝源, 在低表面活性剂 / 硅摩尔比 (0.12) 的体系中, 合成 Si/Al 比在 16~64 范围内变化的有序介孔硅酸铝材料. 用 XRD、TEM、FTIR 及氮吸附等测试手段对材料进行了分析. 当 NaOH/Si 比从 0.2 增加到 0.6 时, 获得的有序介孔材料结构将由六角相 (MCM-41) 变成立方相 (MCM-48). 当材料中铝含量超过一定值时, 有序介孔材料品质下降. XRD 分析表明, 用铝原子取代硅原子将导致晶格增大.

**关 键 词:** 介孔; 硅酸铝; 表征

**中图分类号:** TM 285 **文献标识码:** A

新一族有序介孔材料 M41S 具有高比表面积 ( $1000 \sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 孔道排列有序, 孔径分布窄并可以在  $2 \sim 10 \text{ nm}$  范围内可调等优点<sup>[1,2]</sup>. 这一材料的合成在物理、化学、材料等科学中的许多方面开创了新的可能性. 例如: 在有序排列的纳米孔道中生长金属、半导体等化学个体, 可以制备稳定的纳米微粒或纳米线. 由于量子尺寸效应及界面耦合效应的影响, 获得的有序介孔异质复合材料预计将有奇异的物理、化学性能, 并可能在光电器件、化学催化、吸附与分离等方面得到广泛应用<sup>[3]</sup>.

M41S 材料包含三个相: 六角相 (MCM-41)、立方相 (MCM-48)、非稳定层状相 (MCM-50). 一般认为, 以十六烷三甲基溴化铵为模板剂时, 表面活性剂与硅的比例是影响 M41S 材料相类型的关键因素<sup>[4]</sup>. 当该比率从 0.5 增加到 2.0 时, 获得的产物将依次为六角、立方、层状相结构. 对于纯氧化硅有序介孔材料, 由于无定形  $\text{SiO}_2$  骨架缺少活性位, 有限的离子交换及催化性能制约了材料的实际应用. 用金属离子取代部分硅离子可能改善有序介孔材料的这一性能. 本文采用水热晶化法, 在表面活性剂浓度与表面活性剂 / 硅摩尔比都较低的体系中, 通过改变 Si/NaOH 摩尔比获得了六角、立方相结构有序介孔材料, 并研究了 Si/Al 摩尔比对材料品质的影响.

## 1 实验方法

### 1.1 合成

把所需量的十六烷三甲基溴化铵 (CTAB)、氢氧化钠 (NaOH)、氯化铝 ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 依次溶入到 180 mL 水中. 在剧烈搅拌该溶液的过程中缓慢滴入 TEOS. 室温条件下继续搅拌

收稿日期: 1999-01-21, 收到修改稿日期: 1999-02-08

基金项目: 中国博士后科学基金、上海博士后科学基金、中国自然科学基金 (59882007) 资助项目

作者简介: 禹 剑, 男, 1964 年生, 博士, 讲师

表 1 凝胶组成及在 110°C 水热不同时间得到的 M41S 产物的组成

Table 1 Composition of the final gel mixture and the M41S products for different reaction times at 110°C

Sample	Molar composition final gel mixture	Gel Si/Al ratio	Reaction time/h
S-2	1TEOS:0.12CTAB:0.2NaOH:100H <sub>2</sub> O		48
SA64-2	1TEOS:0.12CTAB:0.2NaOH:100H <sub>2</sub> O:0.016AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	64	48
SA64-3	1TEOS:0.12CTAB:0.6NaOH:100H <sub>2</sub> O:0.016AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	64	48
SA32-2	1TEOS:0.12CTAB:0.3NaOH:100H <sub>2</sub> O:0.031AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	32	48
SA16-5	1TEOS:0.12CTAB:0.4NaOH:100H <sub>2</sub> O:0.062AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	16	48
SA16-2	1TEOS:0.12CTAB:0.6NaOH:100H <sub>2</sub> O:0.062AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	16	48
SA16-2R	1TEOS:0.12CTAB:0.6NaOH:100H <sub>2</sub> O:0.062AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	16	72

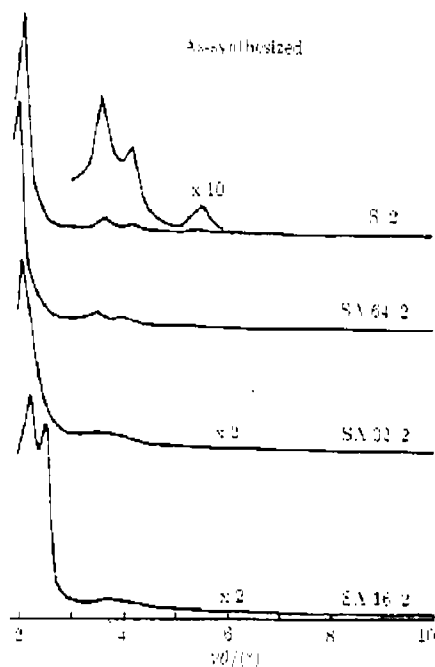


图 1 合成原粉 XRD 谱图

Fig. 1 Powder x-ray diffraction patterns of as-synthesized materials

1h 后, 把混合物倒入有聚四氟乙烯衬里的高压釜中, 在 110°C 水热晶化适当时间. 然后过滤、水洗、75°C 干燥, 再在 540°C 空气中煅烧 24h, 除去表面活性剂. 表 1 列出制备各试样所用试剂的摩尔比.

## 1.2 表征

用 Rigaku D/max-rB 粉末 X 射线衍射仪表征产物晶相结构及长程有序度, 管电流 60mA, 管电压 40kV, 扫描速度为 0.5°/min. 材料骨架结构用 Nicolet 7000 Series FT-IR 光谱仪测定. 用 ST-03 仪测定了材料的 N<sub>2</sub> 吸附等温线, BJH 法分析孔结构.

## 2 结果与讨论

### 2.1 有序介孔材料的相结构

图 1 为四种不同铝硅比合成原粉的 XRD 谱图. 未掺铝离子试样 S-2 具有典型的 MCM-41 六角结构, XRD 在 2.1° 有一强衍射峰 (100), 3~6° 有 3 个小峰. 掺杂少量铝离子的试样 SA64-2 具有与 S-2 试样相同的六角结构, 所不同的是前者的 (100) 峰强度更高、峰位更低, 这可能与 Al-O 键 (0.175nm) 比 Si-O 键 (0.160nm) 较长有关.

说明少量铝离子的掺杂有利于介孔相结构的改善. 试样 SA32-2 和 SA16-2 的衍射峰强度下降, 而且后者的介孔结构为 MCM-48 立方相. 衍射峰强度的下降与过量铝离子的掺杂有关.

图 2 为以上试样经煅烧后的 XRD 谱图. 各试样的最强衍射峰与其未煅烧试样相比, 峰位向高角度迁移, 这与模板剂脱除及相应的硅羟基缩合所引起的孔道收缩有关. 由于少量

铝离子的掺杂改善了介孔相的骨架结构, SA64-2 试样收缩最小 (如表 2). SA16-2 试样煅烧后的衍射峰宽化, 说明形成的立方相结晶还不完善. 进一步延长该组成凝胶在 110°C 的水热时间, 试样结晶程度得到提高, 煅烧后仍表现为完整的立方相结构 (如图 3 中 SA16-2R).

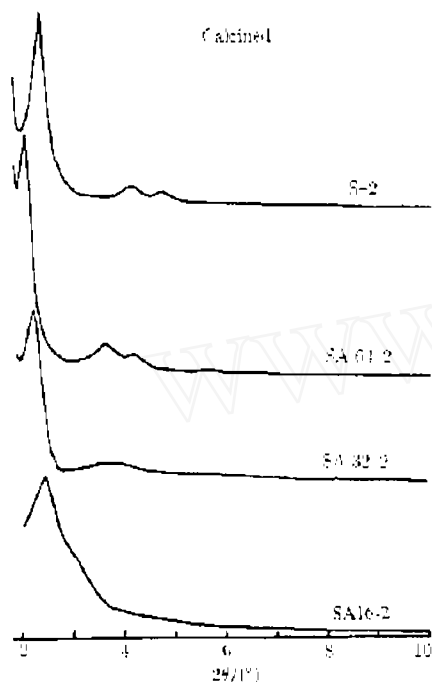


图 2 煅烧试样 XRD 谱图

Fig. 2 Powder x-ray diffraction patterns of calcined materials

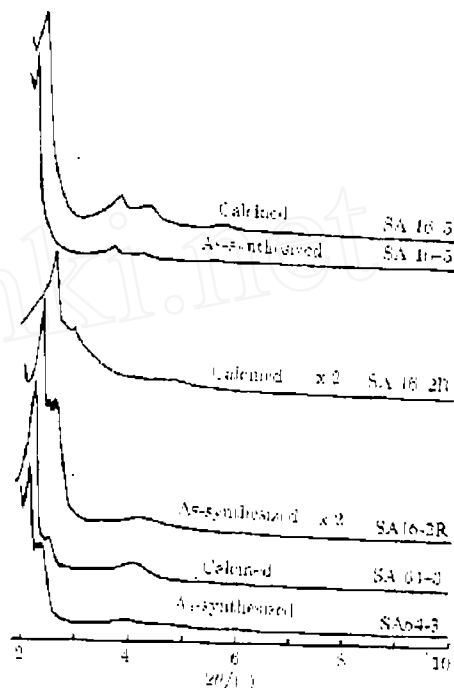


图 3 原粉及煅烧试样 XRD 谱图

Fig. 3 Powder x-ray diffraction patterns of as-synthesized and calcined samples

表 2 Si/Al 比对 XRD 主峰峰位的影响

Table 2 Effect of Si/Al on XRD  $d_{\text{main}}$  peak location

Sample	As-synthesized/nm	Calcined/nm	Contraction/%
S-2	4.23	3.68	13.1
SA64-2	4.46	4.20	6.0
SA32-2	4.18	3.90	6.5
SA16-2	4.03	3.57	11.4

以 C16TAB 作为模板剂, 众多文献<sup>[4~7]</sup>报道的立方介孔结构均是在 C<sub>16</sub>TAB:SiO<sub>2</sub> 比率较高的条件下形成的. 但是, 从本研究的结果看, 在 C<sub>16</sub>TAB:SiO<sub>2</sub> 比率较低的情形, 通过调节凝胶 pH 值, 同样能形成立方相结构. 例如, NaOH/TEOS ≤ 0.4 时, 得到六角结构有序介孔材料 (如图 1 和图 3 中 S-2, SA64-2, SA32-2, SA16-5); NaOH/TEOS = 0.6 时, 则得到立方结构有序介孔材料 (如图 1 和图 3 中 SA64-3、SA16-2、SA16-2R). 图 4 为不同合成条件下得

到 Si/Al 等于 64 的有序介孔材料高分辨照片, 材料显微结构照片充分证明, 当  $\text{NaOH}/\text{Si} \leq 0.4$  时, 得到六角结构有序介孔材料 (SA64-2), 当  $\text{NaOH}/\text{Si} = 0.6$  时, 得到立方结构有序介孔材料 (SA64-3). 这说明六角相结构向立方相的转变与水热溶液中 NaOH 的高含量 (即 pH 值大) 有关. 有机-无机界面的自组装结构可以用表面活性剂有效堆积参数  $g$  进行预测<sup>[7]</sup>: 小的  $g$  值 ( $1/3 < g < 1/2$ ) 倾向于形成表面弯曲大的 MCM-41 有序介孔材料, 较大的  $g$  值则倾向于形成表面弯曲小的有序介孔材料, 如 MCM-48 ( $1/2 < g < 2/3$ ) 及 MCM-50 ( $g=1$ ).  $g$  是一个无量纲因子, 由  $g = v/a_0l$  计算, 式中  $v$  是表面活性剂与溶解在链间共溶剂的总体积,  $a_0$  是有机-无机界面有效面积,  $l$  是表面活性剂有效链长. 体系中加入 NaOH 的多少可以改变 TEOS 的水解缩合速率. NaOH 低的体系, TEOS 水解缩合速率快, NaOH 高的体系, TEOS 水解缩合速率慢. 对于短链醇分子 (< 4 个碳原子), 醇容易聚集在表面活性剂胶束外层<sup>[8]</sup>. 这种醇倾向于聚集在表面活性剂胶束外层的再分布效应增大了有效表面活性剂总体积  $v$ , 提高了表面活性剂有效堆积参数  $g$ . 当 NaOH/Si 比较低时, TEOS 水解聚合速率大, 乙醇再分布效应不明显, 因而生成为六角有序介孔结构. 当 NaOH/Si 比较高时, 由于 TEOS 水解聚合速率小, 乙醇再分布效应增强,  $g$  值大幅度提高, 从而形成立方有序介孔结构. 比较三试样的 XRD 图谱发现, 在相同的立方结构形成条件下, 铝离子掺杂量的增加将使材料骨架结构的完善需经历更长时间的水热晶化.

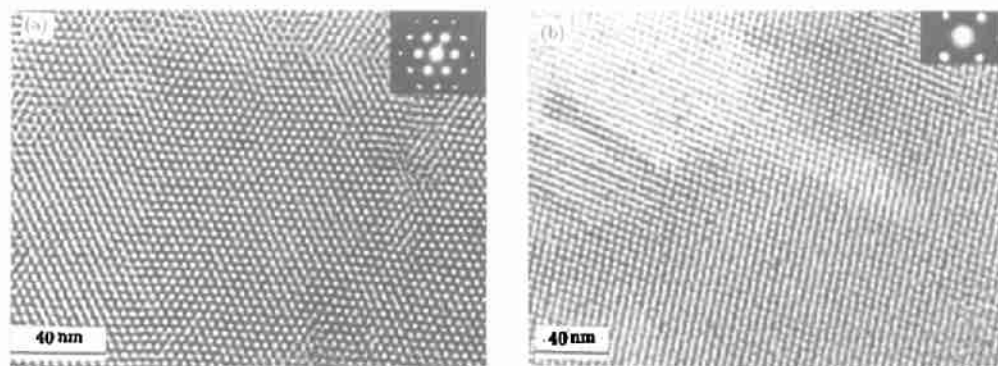


图 4 不同合成条件下得到 Si/Al 等于 64 的有序介孔材料 HTEM 照片

Fig. 4 HTEM images of ordered mesoporous materials with atomic Si/Al ratio of 64 prepared at different molar ratios of surfactant/silica

(a) SA64-2; (b) SA64-3

## 2.2 $\text{N}_2$ 吸附与孔分布

不论是六角结构还是立方结构, 试样的  $\text{N}_2$  吸附等温线均相似. 图 5 给出 S-2、SA64-2、SA32-2 和 SA16-2 四试样的  $\text{N}_2$  吸附等温线及其相应的孔径分布. 吸附等温线均为朗格缪尔 IV 型, 是典型的介孔物质吸附曲线. 吸附等温线在低比压区 (0.1~0.4) 存在一个阶跃吸附, 说明介孔结构均一, 阶跃对应的相对压力反映介孔直径大小. 从四条等温吸附曲线可以看出, SA64-2 试样的吸附容量最大, 因此该试样孔体积也最大 (如图 5(b) 中的孔径分布曲线); SA16-2 试样的吸附容量最小, 孔体积也最小 (如图 5(d) 中的孔径分布曲线).

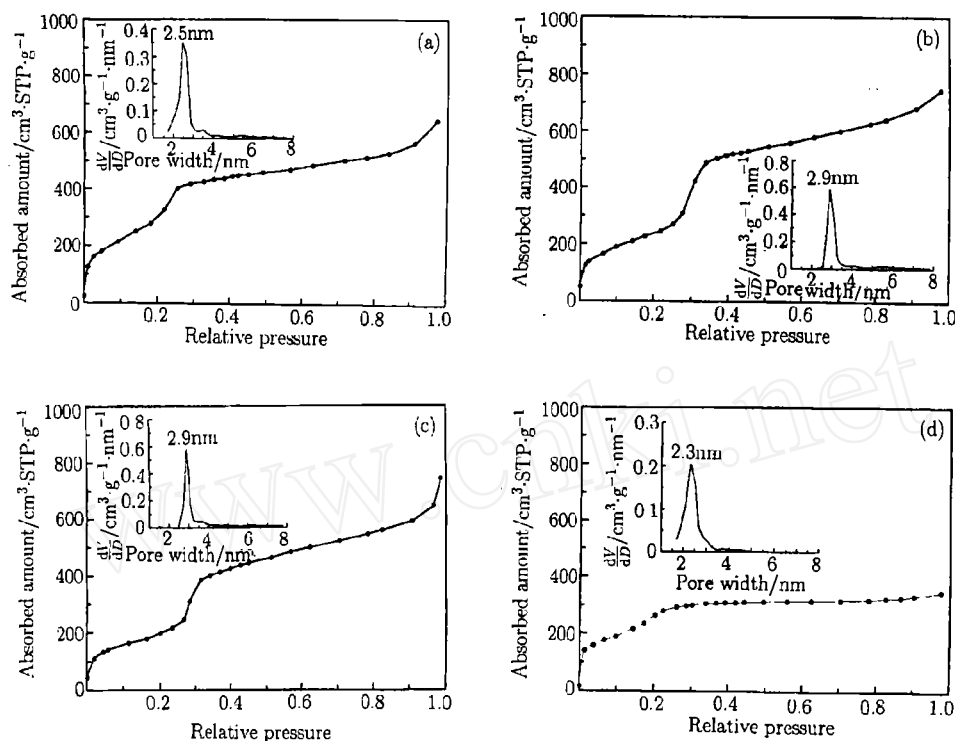


图 5 (a) S-2, (b) SA64-2, (c) SA32-2, (d) SA16-2 四试样的氮吸附等温线及用 BJH 公式计算得到的孔径分布曲线

Fig. 5 Adsorption isotherms of nitrogen at 77K and pore size distribution curve calculated from the adsorption branch of the isotherm using BJH formula

(a) S-2; (b) SA64-2; (c) SA32-2; (d) SA16-2

表 3 试样的孔结构数据

Table 3 Pore structure parameters of the products

Sample	Surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Peak pore diam./nm	Pore vol./ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
S-2	1167	2.5	0.83
SA64-2	904	2.9	1.03
SA32-2	839	2.9	0.93
SA16-2	1064	2.3	0.51

四种试样的比表面积、孔径及孔体积分别列于表 3 中。从表 3 可以看出, 未掺杂试样 S-2 的比表面积最大。随着铝离子掺杂量的增加, 有序介孔材料比表面积下降, 孔径尺寸增大, 材料孔体积也比 S-2 试样大。这与铝氧键较长及适量铝离子的掺杂能优化  $\text{SiO}_2$  骨架结构、减小骨架在煅烧过程中收缩等结果一致。导致 SA16-2 试样比表面积大于其它两个掺铝试样而孔体积最小的原因是: 立方结构有序介孔材料 MCM-48 由于孔道三维连通, 其表面

积及孔体积均比同一尺寸孔径的六角介孔结构 MCM-41 材料的大, 材料骨架的坍塌只降低孔容, 并不显著影响材料比表面积。

### 2.3 有序介孔材料骨架结构

无论是合成原粉还是煅烧试样的 FT-IR 谱图中均无  $3739\text{cm}^{-1}$  吸收峰存在 (如图 6), 这说明试样中不存在单一硅醇基团或成对硅醇基团。宽化峰  $3409\text{cm}^{-1}$  与吸附水和氢键键合硅醇基团有关。对于合成原粉, 存在与表面活性剂相关的四个吸收峰:  $2911\text{cm}^{-1}$  与  $2841\text{cm}^{-1}$  为 C-H 键伸缩振动吸收带;  $1476\text{cm}^{-1}$  处的吸收带来自  $\text{CH}_2$  基的剪式振动和  $\text{CH}_3$  基的反对称变形振动;  $704\text{cm}^{-1}$  吸收带是  $\text{CH}_2$  基的平面内摇摆振动吸收带。比较原粉及煅烧粉的 FT-IR 谱, 可以推断,  $947\text{cm}^{-1}$  处的小峰很可能来自  $\text{Si-O}^-$  与阳离子表面活性剂的相互作用。

红外谱图中另外的吸收带均为  $\text{SiO}_4$  四面体振动峰<sup>[6]</sup>。宽化峰  $1044\text{cm}^{-1}$  及其肩峰  $1215\text{cm}^{-1}$  对应于骨架中 Si-O 键的对称与反对称伸缩振动。与 S-2 试样相比, 掺铝试样在  $1040\sim 1090\text{cm}^{-1}$  波段的吸收峰向高频位移, 而且变得更尖, 反映了 Si-O 键变短<sup>[8]</sup>。这进一步说明铝离子的掺杂减小了骨架缺陷。 $771\text{cm}^{-1}$  及  $435\text{cm}^{-1}$  吸收带来自 Si-O-Si 的弯曲振动。 $562\text{cm}^{-1}$  吸收带与表面 Si-O- 基团的弯曲振动相关, 随着铝离子在网络中的掺杂及煅烧脱除模板剂, 该吸收带变小。

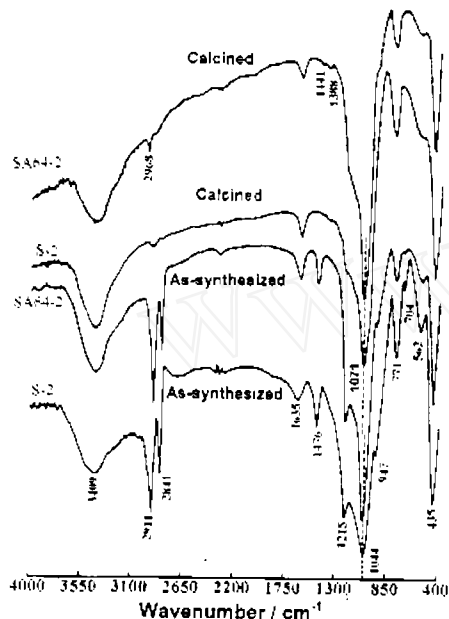


图 6 纯氧化硅及硅酸铝有序介孔材料的 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of pure silica and aluminosilicate mesoporous materials

## 3 结论

在  $\text{C}_{16}\text{TAB}/\text{Si}$  比率较低的情形下, 通过增加溶液中 NaOH 的含量, 降低 TEOS 水解缩合速度, 增强乙醇再分布效应, 提高有效表面活性剂堆积参数  $g$ , 可以获得从六角到立方结构的有序介孔材料。铝离子的适量掺杂可以改善网络骨架结构, 降低合成原粉在煅烧过程中的晶格收缩。但是过量铝离子的掺杂又将使骨架缺陷增多, 材料结晶程度下降, 品质退化。

### 参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, 1992, **359**: 710-712.
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10834-10842.

- [3] Robert Pool. *Science*, 1994, **263**: 1698-1699.
- [4] Vartuli J C, Schmitt K D, Kresge C T, *et al. Chem. Mater.*, 1994, **6**: 2317-2326.
- [5] Romero A A, Alba M D, Zhou W, *et al. J. Phys. Chem.*, 13, 1997, **101**: 5294-5300.
- [6] Romero A A, Alba M D, Klinowski J. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 123-128.
- [7] Huo Q, Margolese D I, Stuck G D. *Chem. Mater.*, 1996, **8**: 1147-1160.
- [8] Xu J, Luan Z, He H, Zhou W, *et al. Chem. Mater.*, 1998, **10**: 3690-3698.
- [9] 龙英才, 董维阳, 许太明等. 科学通报, 1997, **42 (9)**: 938-941.

## Synthesis of Ordered Mesoporous Aluminosilicate under a Low Surfactant/Silica Molar Ratio Condition

YU Jian, WANG Lian-Zhou, SHI Jian-Lin, Ruan Mei-Ling, YAN Dong-Sheng

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

**Abstract:** Ordered mesoporous aluminosilicate materials with atomic Si/Al ratios of 16~64 were synthesized at a very low molar ratio of surfactant/silica (0.12) by using aluminium chloride hexahydrate and TEOS as the sources of aluminium and silicon. The resulting materials were characterized by XRD, TEM, FTIR and nitrogen sorption. As the NaOH/Si molar ratio increases from 0.2 to 0.6, the products obtained change from hexagonal MCM-41 to cubic MCM-48. The quality of the product rapidly deteriorates as the aluminium content of the solid increases beyond a certain limit. XRD shows that the substitution of the silicon by the large aluminium atoms leads to the expansion of the unit cell.

**Key words** mesoporous; aluminosilicate; characterization