

文章编号: 1000-324X(2003)04-0867-05

蒙脱石原位合成高热稳定性 Al-MCM-41

刘见芬¹, 蒋引珊¹, 王安平², 宋波¹

(1. 吉林大学材料科学与工程学院; 2. 吉林大学测试中心, 长春 130026)

摘 要: 采用蒙脱石作为硅铝源前驱体, 在矿物表面硅源和溶液硅源的共同作用下, 在活化蒙脱石表面原位合成了高热稳定性 Al-MCM-41. 利用矿物表面硅源使得合成所用模板剂用量降低, 合成产物的热稳定性较高, 溶液硅源与表面硅源共同作用在模板剂上, 聚合、沉淀得到长程结构较好的 Al-MCM-41. 本文对合成样品的 XRD、比表面积、热稳定性、电子显微镜等进行了测试, 对模板剂用量、NaOH 的浓度和活化时间等进行了讨论. 合成产物的热稳定性高, 在 800°C 煅烧 2h 后仍具有很高的比表面积, 达 800m²/g 在 1200°C 煅烧 2h 后仍具有较高的比表面积, 达 100m²/g 以上.

关 键 词: Al-MCM-41; 蒙脱石; 原位合成

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

自 1992 年 Mobil 公司的研究人员首次报道 M41S 系列介孔分子筛以来, 由于其特殊的性能, 使得众多学者对其合成技术、形成机理和催化应用等产生了极大兴趣^[1~6]. 随着合成技术的不断进步, 从硅物种到模板剂, 从合成方法到合成条件等都不断创新, 其种类也层出不穷^[7~11]. 同时期 Yanagisawa 和 Inagaki 等在相同条件下采用方钠石作前驱体合成了与 MCM-41 结构相似的 FSM-16^[12,13]. 但采用蒙脱石天然矿物作为前驱体的研究目前还未见报道. 蒙脱石是一种层状的铝硅酸盐, 颗粒较细, 晶层由 Si-O 四面体和 Al-O 八面体构成, 层间含有可交换性阳离子, 在适当条件下, 层结构可剥离开, 形成约 1nm 厚的晶层, 或转化成新的结构. 本文采用碱活化蒙脱石矿物表面硅源与模板剂作用, 同时体系中的溶液硅源在模板剂上聚合、沉淀, 共同作用, 形成 Al-MCM-41. 体系中以表面硅源为主时, 模板剂与作用在其上的硅物种胶束的总体积较大, 从而可降低模板剂的用量, 同时, 孔壁上的 SiO₂ 来源于蒙脱石 Si-O-Si(Al) 网状结构, 不是一种完全的无定形态, 使得产物热稳定性较高. 实验中发现仅以蒙脱石表面硅源为主时, 胶束自由度小, 不易形成规则六方结构. 当蒙脱石完全分解后仅以溶液硅源为主时, 硅物种在复杂的胶束上沉淀较困难, 结晶度将降低, 热稳定性也较低. 当表面硅源和溶液硅源比例适当时, 可得到理想结构的产物.

本文对模板剂的用量, NaOH 的浓度, 活化时间等进行了讨论. 测试结果证实了合成产物在 800°C 煅烧 2h 后仍具有很高的比表面积, 达 800m²/g, 在 1200°C 煅烧 2h 后仍具有较高的比表面积, 达 100m²/g 以上.

收稿日期: 2002-06-25, 收到修改稿日期: 2002-08-28

基金项目: 国家自然科学基金 (40172020)

作者简介: 刘见芬 (1976-), 女, 硕士研究生. E-mail: liujianfen006@163.net

2 实验部分

2.1 样品合成

以吉林省九台钠基膨润土为原料, 进行提纯处理. 由化学分析得知其 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量分别为 73.79%、14.67%. 取一定量的提纯钠蒙脱石加入适量的 NaOH 溶液搅拌 0.5h, 静止活化不同时间 t 后, 在强力搅拌下缓慢引入 25% 的模板剂 (CTAB) 溶液, 同时缓慢引入硅溶胶以补充硅的含量, 使合成物系中各物质的配比为: $\text{SiO}_2:\text{CTAB}:\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=1:x:y:0.1:60(0.04 < x < 0.20, 0.13 < y < 0.40)$. 采用 HCl 将 pH 值调为 10~11, 搅拌 1h 后, 转入反应釜中, 在 100°C 晶化 4 天, 取出, 冷却, 过滤, 水洗, 烘干, 在 600°C 焙烧 10h 得到产物. 将产物在 800 和 1200°C 煅烧 2h 后, 测试其比表面积, 进行热稳定性表征.

2.2 样品的表征

产物的 XRD 图采用日本理学 D/max-rA 粉末衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 靶) 在 50kV、150mA 下测定. 样品的比表面积在 77K 下用氮气吸附测定. 孔结构的 HRTEM 图采用 JEM-2000FX 型电子显微镜在加速电压为 160kV 下测定.

3 结果和讨论

3.1 提纯膨润土的 XRD 特征

提纯膨润土样品的物相分析由图 1 给出. 由图 1 可知, 提纯后的膨润土主要为蒙脱石. 长石、石英等杂质已经除去.

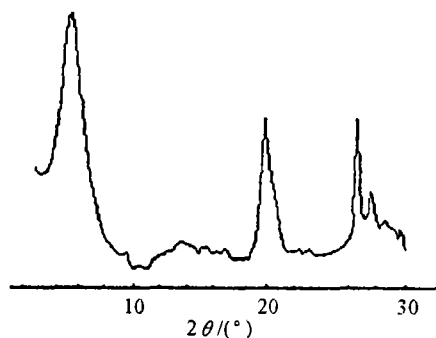


图 1 提纯膨润土的 XRD 曲线

Fig. 1 XRD pattern of purified bentonite

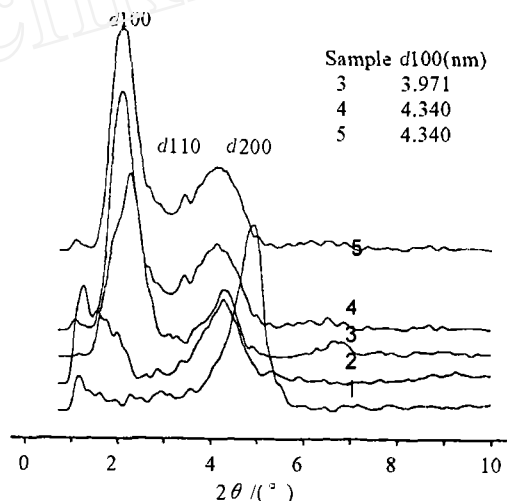


图 2 模板剂用量对合成产物的影响

Fig. 2 Effect of CTAB on synthesized mesoporous sieve

The x values of 1,2,3,4,5 is 0.04, 0.07, 0.11, 0.15, 0.20 respectively $y=0.15$

3.2 模板剂用量对合成产物的影响

蒙脱石矿物结构表面的硅在碱的作用下, 会逐步分解成为硅的低聚物, 成高活性状态, 随着碱用量及时间的不同, 矿物表面被分解活化程度也不同. 当 NaOH 对蒙脱石矿物活化时间较短时, 体系中能够参加反应的硅物种主要为矿物表面硅源. 图 2 给出了当 y 为 0.15, t 为 0.5h, 而模板剂用量不同时的合成样品的 XRD 图. 由图可以看出, 1、2 号样品模板剂用量较低, $d100$ 不明显, $d200$ 峰强度较大, 在 2θ 为 1.2° 处出现了较强的衍射峰, 这可能是与模板剂作用的硅物种网络结构较大且复杂, 导致晶格不规则, 产生散射的结果^[14]. 因此合成产物长程有序性较低, 短程有序性较高. 因为在模板剂含量过低时, 为达到形成

MCM-41 的 g 值, 与模板剂配位的硅物种链较长, 胶束亲水端表面不易弯曲, 表面曲率较大, 六方孔道不规则. 随着模板剂含量的增加, 3 号样品的 d_{100} 峰较明显, d_{110} 峰开始出现, d_{200} 强度减弱. 小峰强度减少, 表明产物结晶度提高. 4 号样品 d_{100} 强度最大, 且其 d_{110} 峰最明显. 因为模板剂含量较高时, 与表面硅源活化中心作用的模板剂亲水端增多, 体系的自由度增加, 表面易弯曲, d_{110} 出现, 衍射峰的强度增大, 当模板剂含量进一步增大时, d_{100} 峰强度减弱, 峰形发生宽化, 结晶度降低. 这与 Yu Jian 等人报道的在较高模板剂含量合成的分子筛, 稳定性下降相符^[10]. 表 1 给出的是模板剂用量不同时制得样品的比表面积, 由表 1 数据也可以看出, 随着模板剂含量的增加, 其比表面积先增大, 4 号样品比表面积最大, 热稳定性也最高, 进一步增大模板剂含量, 比表面积减少, 热稳定性降低, 与 XRD 结果一致.

表 1 模板剂用量不同时制得样品的比表面积
Table 1 Specific surface areas of samples with the different bulk of CTAB (m^2/g)

Sample	1	2	3	4	5
600°C	477	495	543	899	795
800°C	535	551	637	914	750
1200°C	142	156	169	217	184

3.3 NaOH 用量对合成产物的影响

随着 NaOH 用量的增加, 矿物表面结构中的硅更多的被分解进入溶液, 使体系中的溶液硅源增加, 表面硅源减少. 图 3 给出了 $x=0.15$ 、 $t=0.5\text{h}$, y 不同时制得样品的 XRD 曲线. 由图 3 可知, 随着 NaOH 用量的增加, d_{100} 衍射峰先向低角度移动, 当 y 为 0.20 时, 小峰出现, d_{110} 衍射已分开, 这可能是两硅源分别晶化, 导致晶格散射. 当 y 为 0.35 时, d_{110} 衍射峰最明显, d_{100} 峰向高角度移动, 2θ 为 4° 左右其峰形增多, 可能是两种硅源形成的六方结构的 d_{110} 和 d_{200} 已分开. 当 $y=0.40$ 时, d_{100} 向低角度移动, d_{110} 衍射峰减弱, 小峰消失, 此条件下, 由于矿物表面硅源大量溶解进入溶液, 使溶液中硅浓度大幅度升高, 溶液硅源较复杂, 聚合、沉淀比较困难, 从而使得结晶度下降. 从表 2 的比表面积数据可以看出, 在 1200°C 煅烧 2h 后的比表面积先减少, 后升高. 表明其高温稳定性先降低后增加.

3.4 蒙脱石碱活化时间对合成产物的影响

图 4 给出的是 $x=0.15$, $y=0.27$ 而 t 不同的 XRD 图谱. 由图 4 可知, 当 $t=0.5\text{h}$ 时, d_{110}

表 2 碱用量不同时制得样品的比表面积
Table 2 Specific surface areas of the samples with the different bulk of NaOH (m^2/g)

Sample	6	7	8	9	10
600°C	577	625	809	856	831
800°C	604	688	812	861	835
1200°C	280	213	234	253	179

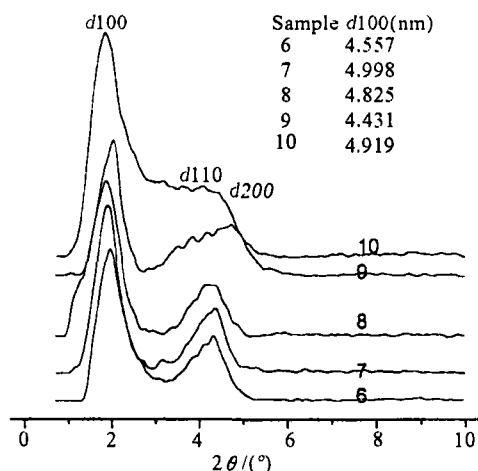


图 3 碱用量不同时产物的 XRD 曲线

Fig. 3 XRD patterns of synthesis samples by different bulk of NaOH.

The values of y of 6, 7, 8, 9, 10 is 0.13, 0.20, 0.27, 0.35, 0.40 respectively $x=0.15$

峰不明显, 当 $t=2\text{h}$ 时, d_{110} 和 d_{210} 峰出现, d_{100} 衍射峰向高角度移动, 小峰出现. 当 $t=4\text{h}$, d_{100} 峰又向低角度移动, d_{210} 峰消失, 表明结晶度开始下降. 当 $t=24\text{h}$ 时, d_{100} 衍射峰不在移动, 只进一步发生宽化, 结晶度进一步下降, 小峰消失, 此时, 体系是在高碱度长时间活化的条件下, 蒙脱石矿物的结构也基本被破坏, 硅进入溶液, 体系中只存在溶液硅源. 表 3 是碱用量和模板剂一定时而活化时间不同时的比表面积. 由表 3 可知, 随着活化时间的延长, 比表面积减少, 说明产物的形成是以溶液硅源为主, 产物的孔壁均为无定形状态, 其热稳定性降低.

表 3 活化时间与比表面积的关系

Table 3 The relation of reaction time and specific surface areas (m^2/g)

Sample	8	11	12	13
600°C	809	761	724	716
800°C	812	741	660	640
1200°C	234	216	169	157

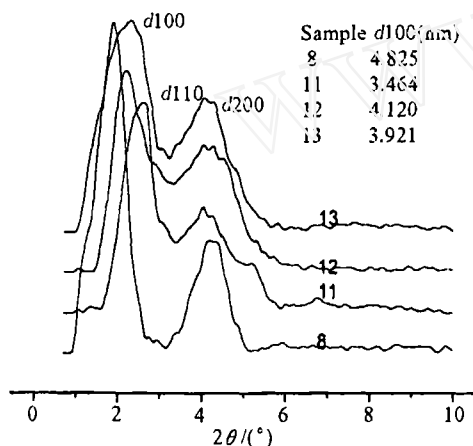


图 4 不同活化时间制得样品的 XRD 曲线

Fig. 4 XRD patterns of the samples with different reaction time

The values of 8, 11, 12, 13 is 0.5h, 2.0h, 4.0h, 24.0h respectively $x=0.15$, $y=0.27$

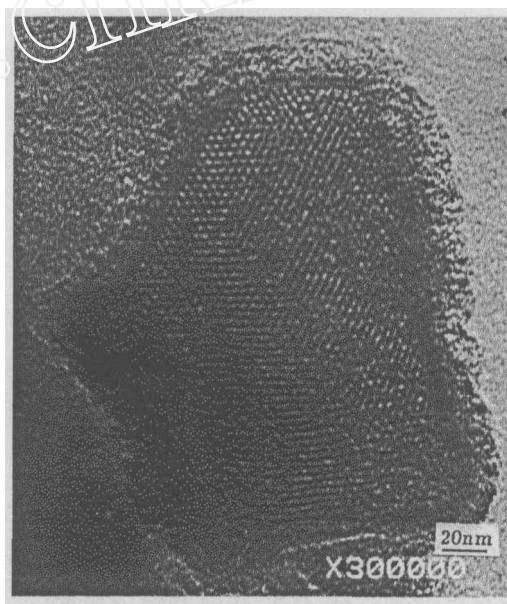


图 5 产物的 HRTEM 图

Fig. 5 HRTEM of the synthesized sample

3.5 HRTEM 像

在 $x=0.15$, $y=0.35$, $t=2.0\text{h}$ 条件下采用蒙脱石原位合成样品的 HRTEM 像由图 5 给出, 由图可知, 合成了长程结构较好的 Al-MCM-41, 分子筛的孔径约为 3.5nm , 壁厚约为 0.8nm .

4 结论

高热稳定性 Al-MCM-41 的合成关键是利用了矿物层的结构又需适当活化以使矿物表面具有反应能力, 转变成新的结构. (1) 合成的最佳条件为: 碱度 $y=0.35$, 活化时间 $t=2\text{h}$, $\text{Si:CTAB}=0.15$. (2) 分子筛的孔径为 3.5nm 左右, 壁厚为 0.8nm 左右, 热稳定性高, 在 800°C

仍具有很高的比表面积, 达 $800\text{m}^2/\text{g}$, 在 1200°C 仍具有较高的比表面积达 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

(3) 采用蒙脱石原位合成高热稳定性 Al-MCM-41, 使 $\text{Si}:\text{CTAB}<0.15$, 产品的制备成本降低, 为实际应用提供了更切实可行的途径。

参考文献

- [1] Kresge C T, Leonowice M E, Roth W J, *et al.* *Nature*, 1992, **359**: 710-713.
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10834-10843.
- [3] Monnier A, Schuth F, Huo Q, *et al.* *Science*, 1993, **261**: 1299-1303.
- [4] Koyano K A, Tatsumi T, Tanaka Y, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**: 9436-9440.
- [5] Corma A, Martinez A, Martinez Soria V, *et al.* *J. Catal.*, 1995, **253**: 25-30.
- [6] 郑 珊, 高 濂, 郭景坤 (ZHENG Shan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (1): 98-102.
- [7] 王彤文, 陈旌蕾, 戴乐蓉. 物理化学学报, 2000, **5**: 385-388.
- [8] 王树国, 吴 东, 孙予罕, 等. 物理化学学报, 2001, **7**: 653-661.
- [9] 杨 春, 贾雪平, 何农跃, 等. 无机化学学报, 2001, **2**: 255-261.
- [10] Yu Jian, Shi Jian-Lin, Wang Lian-Zhou, *et al.* *J. of Mater. Sci. Lett.*, 2001, **20**: 289-291.
- [11] Huo Qisheng, Leon Rosa, Petroff Pierre M, *et al.* *Science*, 1995, **268**: 1324-1327.
- [12] Yanagisawa T, Shimizu T, Kiroda K, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1990, **63**: 988-990.
- [13] Inagaki S, Fukushima Y, Kiroda K. *Chem. Commun.*, 1993. 680-682.
- [14] Feuston B P, Higgins J B. *J. Phys. Chem.*, 1994, **94**: 4459-4462.

High Thermal Stability Mesoporous Sieve Synthesized in-situ on Na-montmorillonite

LIU Jian-Fen¹, JIANG Yin-Shan¹, WANG An-Ping², SONG Bo¹

(1. Department of Materials Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China; 2. The Center of Test, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: High thermal stability Al-MCM-41 was synthesized in-situ on NaOH Na-montmorillonite by using solution silicate and surface silicate as Si and Al source. The bulk of CTAB can be decreased and the synthesized sample will be stable with surface silicate as Si source. While well long-ranged structure Al-MCM-41 can be obtained by using solution silicate and surface silicate as Si and Al source interacting on the CTAB in the synthesis process. The effect of the bulk of CTAB, NaOH and the acting time of NaOH was discussed through XRD, nitrogen adsorption, heat stability, TEM. The synthesized sample has high thermal stability, and its specific surface area has more than $800\text{m}^2/\text{g}$ after heating at 800°C for 2h or $100\text{m}^2/\text{g}$ after heating at 1200°C for 2h.

Key words MCM-41; montmorillonite; in-situ synthesis