

纳米介孔分子筛 MCM-41 的微波辐射合成法*

姚云峰 张迈生 杨燕生

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要 报导了纳米介孔分子筛 MCM-41 的微波辐射合成法, 运用 XRD、HRTEM、IR、TG、荧光光谱和低温 N₂ 吸附等技术对其进行了表征。研究表明, 利用微波技术合成 MCM-41, 操作便利, 节能省时。所得产物具有六方介孔排列结构, 孔径约 2.5 nm; 颗粒大小分布均匀, 平均粒径约 40 nm; 比表面积和孔隙率高, 吸附量大, 热稳定性好; 在近紫外光激发下, 显示出纳米粒子的量子发光效应。

关键词: 介孔分子筛 MCM-41, 微波辐射法, 合成, 表征

介孔分子筛 MCM-41 优良的性能一经问世即引起众多领域研究人员的关注^[1-3]。目前, MCM-41 的合成通常采用水热法^[1,2], 其缺点是费时耗能, 整个过程约需 3~5 d, 这对于工业生产和实用化很不利。因此, 如何改进或探索出一条新的节能省时的合成方法, 是目前 MCM-41 应用上面临的一个重要问题。微波辐射加热不同于传统的加热方式, 它是在电磁场作用下, 通过偶极子极化使体系中的极性分子急剧扭转, 摩擦产生热量来实现的; 具有内外同时加热、升温速度快、高效节能、环保卫生等优点, 在食品、医疗卫生和无机材料等方面得到广泛应用。近年来, 人们又将微波技术推广应用到沸石分子筛制备中^[4-6], 但对合成过程未做详细的报导。1996 年, Wu^[7] 等在介孔分子筛 MCM-41 合成的晶化阶段使用了微波, 而在有机模板剂脱除(脱模)阶段仍采用传统的高温焙烧法。孙研^[8] 作了类似的工作, 并对微波晶化过程进行了系统的研究, 提出所谓的“胶团成核”模型。作者曾采用全微波辐射法, 即晶化和脱模均在微波作用下合成出常规粒度的 MCM-41^[9,10]。本文在以前工作的基础上又合成了纳米尺寸 MCM-41, 并对其结构和性质进行了表征。

1 实验部分

1.1 方法

称取化学计量的表面活性剂十六烷基三甲基溴化胺(CTMABr)作模板剂, 溶于一定量的水中, 用盐酸或氨水调节至适当的 pH 值。剧烈搅拌下加入配比量的正硅酸乙酯 (TEOS), 至完全生成溶胶或凝胶。陈化后, 转移到 Whirlpool VIP20 型家用微波炉(瑞典产)中, 用微波晶化一定的时间后在烘箱中于 100 °C 烘干, 制得分子筛原粉。设置 650 W 功率加热脱除模板剂, 即可得 MCM-41 介孔分子筛。

1.2 仪器与表征

粉末 X 射线衍射(XRD)在日本理学 Rigaku D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K_α 辐射, 管压 35 kV, 管流 25 mA。红外光谱 (IR) 采用 Nicolet 5DX-FTIR 红外光谱仪测试, 溴化钾压片。热重 (TG) 分析采用 Perkin-Elmer TDS-2 热重分析仪, 氮气氛围, 升温速率 10 °C · min⁻¹, α-Al₂O₃ 做参比。高分辨率透射电镜 (HRTEM) 在 JEOL JEM-2010 电子显微镜下观察。荧光光谱在 SPEX FL-2T2 型荧光光度计上测定。用 Micromeritics ASAP 2010 型自动物理吸附仪在液氮温度下测定样品的 N₂ 吸附等温线, BJH 法分析孔结构, BET 方程计算样品的比表面积。

2 结果与讨论

2.1 体系配比、酸度对产物结构的影响

表 1 反应条件对产物的影响

Samples	$n(\text{Si}): n(\text{Surf.}): n(\text{H}_2\text{O})$	pH	Products
1	1: 0. 2: 100	9	MCM-41
2	1: 0. 2: 100	< 1	MCM-41
3	1: 0. 3: 120	2	MCM-41
4	1: 0. 4: 140	7	Amorphous
5	1: 0. 5: 160	10	MCM-41
6	1: 0. 8: 180	11	MCM-41

在本实验中,选择硅和表面活性剂摩尔比 $n(\text{Surf.})/n(\text{Si})$ 在 0.2~0.8 之间,水硅比 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Si})$ 在 100~180 之间,控制体系在不同酸性范围内变化,制得样品经 XRD 检测,结果示于表 1.

实验结果表明:在上述体系配比范围内,在酸性和碱性环境中均合成了 MCM-41,而在中性环境中得不到目的产物.其中,酸性条件下合成产物的纯度比碱性条件下高,且孔径均一,但孔壁相对较薄,这是因为采用了不同的生成路线的缘故^[11].

2.2 微波晶化功率和时间对产物结构的影响

实验发现,若微波晶化设置功率太低 (≤ 90 W),则结晶所需时间相对较长;若功率太高 (> 350 W),则很难合成 MCM-41,且反应不易控制.当选用功率为 160 W 时,晶化 10 min~1 h 即可得到结晶度满意的产物,操作也方便(表 2).选定合适功率时,适当延长晶化时间对提高产物的结晶度有利,但时间过长反而会破坏其结构,适宜的时间为 40 min 左右.这可能是在晶化过程中,作用时间过长或设定功率太高,反应体系温度过高,破坏了表面活性剂所形成的液晶相,转化成无定形态.这和水热合成中类似,晶化温度过高 (> 220 °C) 合成不出 MCM-41.但与水热法不同的是:微波合成时,体系的极性分子在电磁场诱导下急剧旋转,加快了反应物与产物界面间的离子扩散与传输速度,促进了晶核的生成及晶粒的成长,故显著缩短了晶化时间^[6].

2.3 微波脱模功率及时间对产物结构的影响

实验中,使用的功率为 650 W,加热 50 min,经红外光谱证实有机模板剂已脱除完全,且介孔结构保持良好(图 1a).若功率太小 (≤ 500 W),脱模不完全;太大 (≥ 900 W),则由于焙烧温度过高,导致分子筛骨架坍塌而形成致密相(图 1b).当选择合适

表 2 晶化功率和时间对产物结构的影响

Samples	P/W	t/min	Products
7	90	20	MCM-41
8	90	35	MCM-41
9	160	10	MCM-41
10	160	35	MCM-41
11	160	> 100	Amorphous
12	350	30	Amorphous

的功率 (650 W) 时,微波作用时间的长短对合成分子筛的结构影响不大(图 1c).

上述样品的 XRD 图谱中衍射主峰 (100) 均在 $2\theta = 1.5 \sim 2.5^\circ$ 之间, $2\theta > 6^\circ$ 后基本无衍射峰.根据 Tanev 等人^[12]的研究结果,产物具有短程有序的六方介孔排列结构.经微波脱模后衍射峰强度不但没有降低,反而增强,说明样品具有较高的热稳定性.但 d_{100} 稍有下降,即 MCM-41 层面间距 a_0 ($a_0 = d_{100} \sin 60^\circ$) 缩小(图 1d),这是由于孔道收缩或孔壁变薄引起的,但主要是孔道收缩所致.

2.4 HRTEM 表征

从 HRTEM 照片中(图 2)可看到:微波辐射法合成的 MCM-41 颗粒大小均匀,以球形为主;孔道呈短程有序的六方排列.根据标尺,可估算其粒径约 40 nm,孔径在 2~3 nm 之间.由于 MCM-41 在制备过程中采用 Sol-gel 法,整个体系的微粒处于高度分散状态,很大程度上避免了颗粒间聚集.同时,缩聚结晶时间短,有效地控制了晶粒的过度生长,使得产物呈现大小均一的纳米微晶^[7].这与水热法合成的样品形貌不同,是由于不同的能量方式作用的结果^[1,2].

2.5 吸附性能

图 3 是吸附有水(a)、吡啶(b)和苯(c)的介孔分子筛 MCM-41 的热重曲线.由于分子筛在微波脱模过程中焙烧温度至少超过 500 °C,所以此过程中不再有孔壁的硅羟基缩合失水,整个温度区间的失重都归结于吸附质的脱除引起.这三条曲线的失重率分别为: 34.95%, 22.59% 和 12.42%.介孔分子筛 MCM-41 对不同极性的分子表现出不同的吸附能力,水 > 吡啶 > 苯,且吸附量较大,说明分子筛的孔道呈极性,比表面积和孔隙率高.目前,许多技术

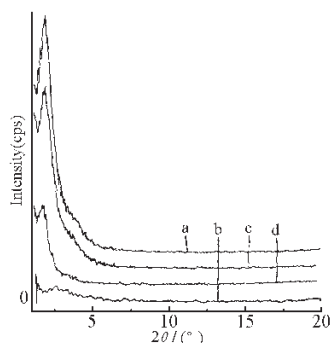


图 1 微波脱模功率和时间对 MCM-41 结构的影响

Fig. 1 Effect of microwave power and time set in template-removal process on the morphology of MCM-41 mesoporous molecular sieve

a) 650 W, 50 min; b) 900 W, 50 min; c) 650 W, 70 min; d) non-calcinated

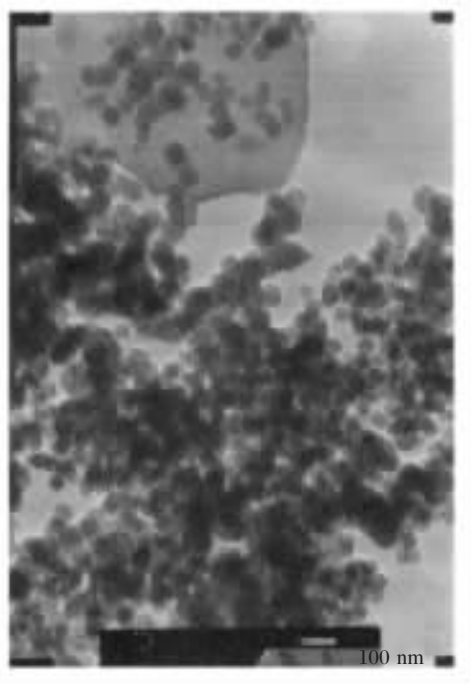


图 2 纳米介孔分子筛 MCM-41 的 HRTEM 照片

Fig. 2 HRTEM micrograph for MCM-41 mesoporous molecular sieve

已证实 MCM-41 孔道布满未缩合完全的羟基^[13], 从而对极性较大的分子表现出较强的吸附性能. 样品直到 680 °C 仍未有分子筛骨架坍塌而引起的放热峰, 说明本法制备的 MCM-41 热稳定性好. 这是因为微波能直接穿透样品, 实现里外同时加热, 物

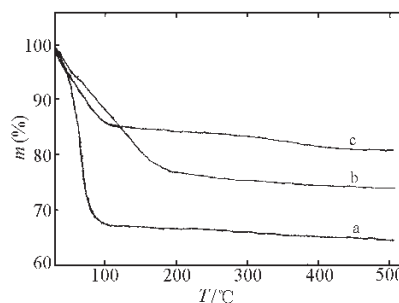


图 3 吸附不同极性分子的 MCM-41 的热重曲线

Fig. 3 Thermogravimetry analysis of MCM-41 adsorbing solvents with various dipole

a) water; b) pyridine; c) benzene

体受热均匀, 从而改善了材料的显微结构, 提高了其热稳定性.

2.6 低温 N₂ 吸附

介孔分子筛 MCM-41 经程序升温焙烧后低温 N₂ 吸附等温线和孔分布曲线如图 4 所示. 样品的吸附曲线表现为 Langmuir IV 型, 为典型的介孔结构特征^[1, 2]. 从图中可看出: 在低分压段, 吸附量随分压 p/p_0 的上升而平缓增加, 吸附质 N₂ 分子以单层到多层吸附于中孔内表面. 在相对压强 $p/p_0 = 0.44$ (酸性条件下合成的为 0.32) 时, 吸附量陡增, 产生突跃. 这是吸附质分子填满分子筛孔道, 产生毛细管凝聚现象所致. 在此之后, N₂ 分子以单层到多层吸附于中孔外表面, 曲线变化不大, 基本呈一平台. 随后在大约 $p/p_0 = 0.93$ (0.95) 时, 又出现突跃, 这来源于颗粒间的孔隙所造成的毛细管凝聚. 对于酸性条件下合成的样品, 这一突跃则不明显.

设定材料的孔型为表面活性剂的圆柱胶团状, 用 BJH 法计算样品的孔径约为 2.5 nm; 孔分布曲线接近高斯分布, 意味着分子筛具有规整的一维孔道结构^[1, 2, 14]. 其中, 酸性条件下合成的样品要比碱性条件下的纯度高、孔径分布范围小、比表面积和孔容积大(表 3).

微波法合成的 MCM-41 具有相对较大的比表面积和孔隙率, 在多相催化、吸附分离、功能材料和介孔组装体系等领域具有诱人的应用前景.

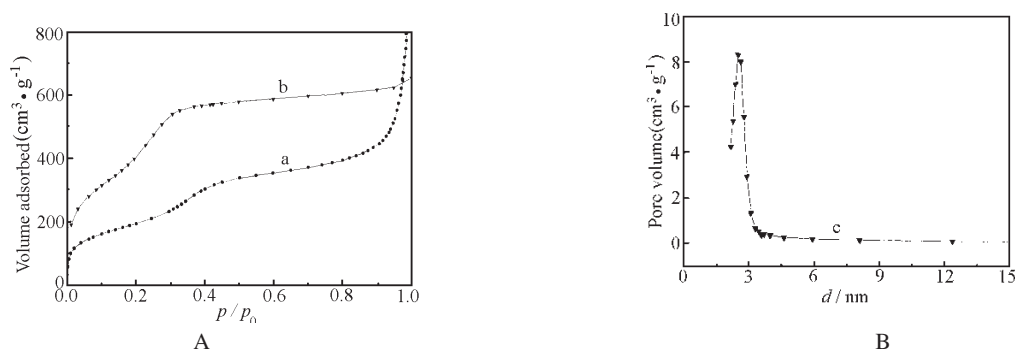
图4 样品的 N_2 吸附等温线(A)和孔分布曲线(B)

Fig. 4 Nitrogen adsorption isotherms(A) and pore size distribution(B) of MCM-41 mesoporous molecular sieve a) prepared in alkaline condition; b), c) prepared in acidic condition

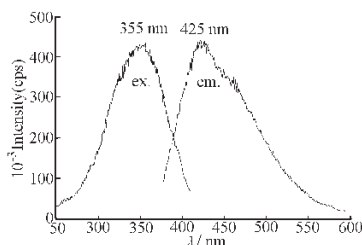


图5 纳米级 MCM-41 的荧光光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectra of MCM-41 nanocrystallite prepared by microwave radiation method

 $\lambda_{em} = 425 \text{ nm}$, $\lambda_{ex} = 355 \text{ nm}$

2.7 量子发光效应

纳米材料由于尺寸和界面效应等常表现出异于体相材料的独特性质,如量子效应等.实验中发发现微波法合成的常规样品不产生荧光,而纳米量级 MCM-41 具有发光效应(图5):样品在近紫外区 355 nm 附近有一宽的吸收带,在可见光区 425 nm 处呈现出蓝色发光;激发和发射波长随着合成条件的不同稍有差别.介孔分子筛 MCM-41 表现出的荧光异常行为,是由于量子尺寸效应、界面耦合效应及其自身的结构缺陷所引起的.这与文献 [15] 报导的一致.

利用微波辐射法合成 MCM-41 介孔分子筛整个过程用时不到 5 h,和水热法相比,合成时间大大缩短.同时,利用微波技术,高效节能,操作便利,环境污染少.因此,微波法为 MCM-41 的合成提供了一种快速节能的新途径;但目前对微波合成的反

表3 介孔分子筛 MCM-41 的基本性质

Table 3 Preliminary properties of the as-prepared MCM-41

Samples	BET Surface Area	Pore Diameter	Pore Volume
	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	nm	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Alkaline	737	2.53	0.47
Acidic	1477	2.52	1.15

应机制还不十分清楚,有待于我们进一步的探讨.

3 结论

- (1) 利用微波辐射法成功地合成出纳米级介孔分子筛 MCM-41.
- (2) 产物具有短程有序的六方介孔排列结构和纳米级微晶.
- (3) 产物具有巨大的比表面积和孔容积,其中酸性条件下合成的 MCM-41 要比碱性条件下的结构优良.
- (4) 合成的分子筛热稳定性好,吸附容量大.
- (5) 由于量子尺寸效应和界面耦合效应,样品表现出纳米粒子的发光特性.

References

- 1 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S. *Nature*, **1992**, **359**: 710
- 2 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C T-W, Oison D H, Sheppard E W, McCullen S B, Higgins J B, Schlenker J L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,

- 114: 10834
- 3 Ying J Y, Mehnert C P, Wong M S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**: 56
- 4 Song TY, Xu JN, Xu WG, Meng XP, Feng H, Liu XS, Zhou FQ, Xu RR. *Chem. J. Chin. Univer.*, **1992**, **10**: 1209 [宋天佑, 徐家宁, 徐文国, 孟宪平, 冯洪, 刘喜生, 周凤歧, 徐如人. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1992**, **10**: 1209]
- 5 Meng X P, Xu W G, Tang S D, Pang W Q. *Chin. Chem. Lett.*, **1992**, **3**: 69
- 6 Cundy C S. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **1998**, **63**: 1699
- 7 Wu C G, Bein T. *Chem. Commun.*, **1996**: 925
- 8 Sun Y. Ph. D. Dissertation. Changchun: Jilin University, 1996 [孙研. 博士学位论文. 长春: 吉林大学, 1996]
- 9 Zhang MS, Yao YF, Yang YS. *J. Inorg. Chem.*, **2000**, **16**: 119 [张迈生, 姚云峰, 杨燕生. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**: 119]
- 10 Zhang MS, Li L, Yang YS, Chen JS, Xu RR. *Acta Scientiarum Naturalium Universities of Sunyatseni*, **1998**, **37**: 128 [张迈生, 李莉, 杨燕生, 陈接胜, 徐如人. 中山大学学报(*Zhongshan Daxue Xuebao*), **1998**, **37**: 128]
- 11 Huo Q S, Leon R, Stucky G. *Science*, **1995**, **268**: 1324
- 12 Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, **1995**, **267**: 865
- 13 Park M, Komarneni S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, **25**: 75
- 14 Zhao XS, Wang QX, Xu LY, Xie SJ, Li XS. *Chin. J. Catal.*, **1995**, **16**: 415 [赵修松, 王清遐, 徐龙旸, 谢素娟, 李新生. 催化学报(*Cuihua Xuebao*), **1995**, **16**: 415]
- 15 Gimon-Kinsel M E, Groothuis K, Balkus K J. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, **20**: 67

Synthesis of Nano-sized MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve by Microwave Radiation Method*

Yao Yun-Feng Zhang Mai-Sheng Yang Yan-Sheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract A rapid synthesis of mesoporous molecular sieve MCM-41 with nanometer size by sol-gel method under microwave radiation heating is reported. The effect of different factors, such as raw materials ratio, acidity, power and duration of microwave radiation employed in crystallization and removal of organic template processes on the morphology of the products was systemically investigated and the optimum reaction conditions were also selected. The resulting samples were characterized with such techniques as XRD, HRTEM, IR, TG, photoluminescence spectroscopy and N₂ adsorption isotherm, etc. The results showed that reaction time and energy required in the synthesis of MCM-41 mesophase by microwave radiation method were greatly reduced in contrast with those needed by hydrothermal method. The samples, which displayed a hexagonal mesostructure with short-range order having pore diameter of about 2.5 nm exhibited a photoluminescence effect due to the nanometer-diameter crystallites (about 40 nm, see Fig. 2 ~ 3). The as-prepared MCM-41 mesoporous molecular sieve was found to possess a huge surface area, pore volume and good thermal stability (see Table 3).

Keywords: MCM-41 mesoporous molecular sieve, Microwave radiation method, Synthesis, Characterization