

新型介孔材料的热及水热稳定性

徐玲¹, 关利国¹, 阚秋斌²

(1. 内蒙古民族大学 化学化工学院, 内蒙古 通辽 028043; 2. 吉林大学 化学学院, 长春 130021)

摘要: 以柠檬酸为成孔剂, 正硅酸乙酯为硅源, 硫酸铝为铝源, 在水热条件下合成一种新型介孔硅铝材料, 并采用 X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)对样品进行表征. N₂ 吸附-脱附结果表明, 新型介孔材料在 1 173 K 的高温条件下焙烧 5 h 以及在沸水中分别处理 48, 96, 192, 288 h 后, 样品依然保持较好的介孔结构, 表明样品具有较好的热及水热稳定性.

关键词: 介孔材料; 热稳定性; 水热稳定性

中图分类号: O611 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2011)02-0323-04

Thermal and Hydrothermal Stabilities of Novel Mesoporous Material

XU Ling¹, GUAN Li-guo¹, KAN Qiu-bin²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao 028043, Inner Mongolia Autonomous Region, China; 2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: A novel mesoporous aluminosilicate material was synthesized with citric acid as pore forming agent, tetraethoxysilane (TEOS) and Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O as silica source and aluminum source, respectively. The sample was characterized by XRD and TEM. The results of N₂ adsorption-desorption showed that the mesoporous structure of novel material was maintained under the condition of both calcinations at 1 173 K in air for 5 h and treatment in the boiling water for 48, 96, 192 and 288 h.

Key words: mesoporous material; thermal stability; hydrothermal stability

介孔材料是指孔径为 2 ~ 50 nm 的材料, 具有均一孔道和高比表面积, 目前已成为该领域的研究热点. 如介孔分子筛 M41S 家族材料, 它包括六方相的 MCM-41、立方相的 MCM-48 和层状相的 MCM-50^[1-2].

目前, 人们已通过不同的合成路线或处理方法(如盐效应^[3-4]、有机胺离子效应^[5]、孔壁再晶化^[6-7]、二次合成^[8]和沸石结构单元自组装^[9-11]等)得到了许多水热稳定性较好的介孔材料. 研究表明, 有序度较差的样品保持介孔结构的能力常优于有序度高的样品, 如 KIT-1 的水热稳定性优于 MCM-41 的水热稳定性. 本文以柠檬酸为成孔剂, 通过水热方法合成一种新型的 Worm-like 状介孔硅铝材料, 并考察了该材料在高温及水热条件下的稳定性.

1 实验

新型介孔硅铝材料按文献[12]方法合成, 先按

收稿日期: 2010-07-16.

作者简介: 徐玲(1979—), 女, 蒙古族, 博士, 副教授, 从事新型介孔材料的研究, E-mail: jdxuling1979@yahoo.com.cn. 通讯作者: 阚秋斌(1962—), 男, 汉族, 博士, 教授, 博士生导师, 从事多相催化和催化材料的研究, E-mail: catalysischina@yahoo.com.cn.

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科研项目(批准号: NJZY08084)和内蒙古民族大学博士科研启动基金(批准号: BS190).

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 50 : 8 : 120 : 1\ 500$$

制备硅铝溶胶 4 mL, 再将 1.520 g 柠檬酸(CA)固体加到硅铝溶胶中, 搅拌 3~4 h, 装釜, 于 373 K 下水热晶化 48 h, 洗涤、干燥后分别于 823, 1 173 K 下焙烧 5 h, 得到新型介孔材料.

样品的 XRD 分析采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司), Cu $K\alpha$ 射线, 管电压 30 kV, 管电流 40 mA. 在 H-8100 型透射电镜(日本 Hitachi 公司)上观测样品的孔结构, 操作电压 200 kV. 在 Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪(美国 Mike 公司)上测定样品的比表面积和孔体积, 测定前样品在 573 K 下脱气 3 h, 液氮温度下进行吸附, N_2 为吸附质. BET 比表面用 BET 方程式在相对压力 0.05~0.20 间计算, 样品的介孔分布(PSD)由等温曲线吸附分支运用 BJH 方法计算, 总孔容在相对压力约为 0.974 时得到.

2 结果与讨论

2.1 新型介孔材料的表征

新型介孔材料在 823 K 温度下焙烧前后的广角及小角 XRD 谱如图 1 所示.

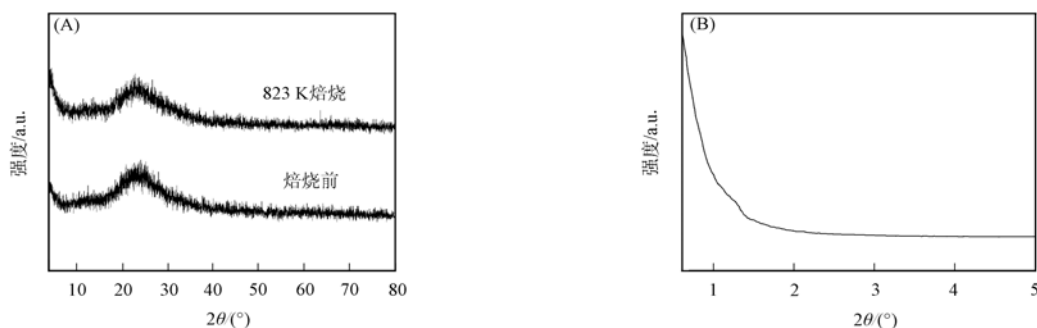


图 1 样品广角(A)和小角(B)的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of sample wide angle (A) and small angle (B)

由图 1(A)可见, 焙烧前后样品的 XRD 广角谱均无特征衍射峰, 表明样品的骨架为无定型结构. 柠檬酸在水热处理过程中未以晶体形式单独析出, 具有成孔剂的作用. 此外, 823 K 焙烧后样品的小角 XRD 谱也无特征衍射峰出现, 表明样品的孔道结构不存在长程有序性. 图 2 为样品的 TEM 电镜照片. 由图 2 可见, 样品具有 Worm-like 状孔, 与小角 XRD 分析结果一致.

2.2 新型介孔材料的热稳定性

样品在 823 K 和 1 173 K 下焙烧 5 h 的 N_2 吸附-脱附曲线如图 3(A) 所示. 由图 3(A) 可见, 1 173 K 的高温焙烧后样品的等温曲线可归属为 IV 型, 且滞后环的形状与 823 K 焙烧的基本一致, 均归属为 H2 型, 表明新型材料经 1 173 K 高温焙烧后依然存在介孔结构, 且介孔的形状为“ink-bottle”状. 样品的 BJH 孔径分布情况如图 3(B) 所示. 由图 3(B) 可见, 新型介孔材料经 1 173 K 高温焙烧后, BJH 孔径较 823 K 焙烧的略有变化, 从 4.2 nm 减少到 3.9 nm.

2.3 新型介孔材料的水热稳定性

新型介孔材料为 Worm-like 状孔, 小角 XRD 无明显的衍射峰, 所以本文采用样品的 N_2 吸附行为评价其水热稳定性. 图 4 为新型介孔材料在沸水中处理不同时间的 N_2 吸附-脱附等温曲线(A)和孔尺寸分布图(B). 由图 4 可见, 沸水处理前样品显示出典型的 IV 型曲线, 孔径分布较集中. 在沸水中处理 96 h 和 192 h 后, 样品仍然显示 IV 型 N_2 吸附等温线, 尽管孔分布略有宽化, 但比表面积和孔容变化不

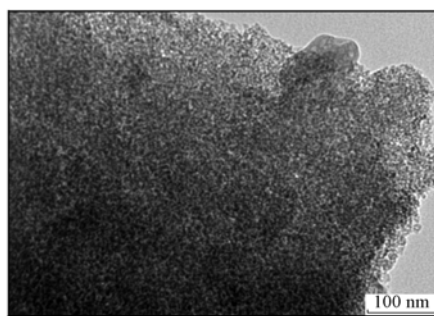


图 2 823 K 温度下焙烧的样品透射电镜照片

Fig. 2 TEM image of sample calcined at 823 K

大,基本保持了原有的介孔结构.如样品在沸水中处理96 h后,保持了91%的原比表面积(由 $928\text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $844\text{ m}^2/\text{g}$),孔容则略有增加,由原来的 $0.96\text{ cm}^3/\text{g}$ 增加至 $1.10\text{ cm}^3/\text{g}$.样品在沸水中处理192 h后,BET比表面积为 $775\text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $1.18\text{ cm}^3/\text{g}$.孔容的增加是由于水热处理过程中产生了一些尺寸较大的二次孔.

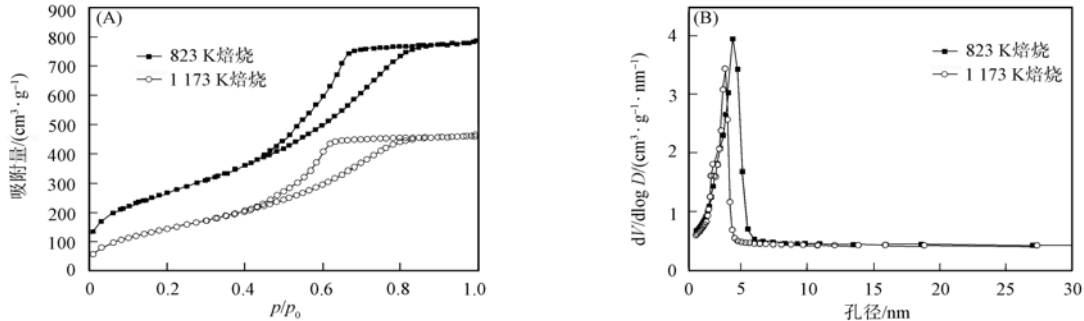


图3 不同焙烧温度下样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线(A)及BJH孔分布(B)

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and BJH pore sizes (B) of sample at different calcined temperatures

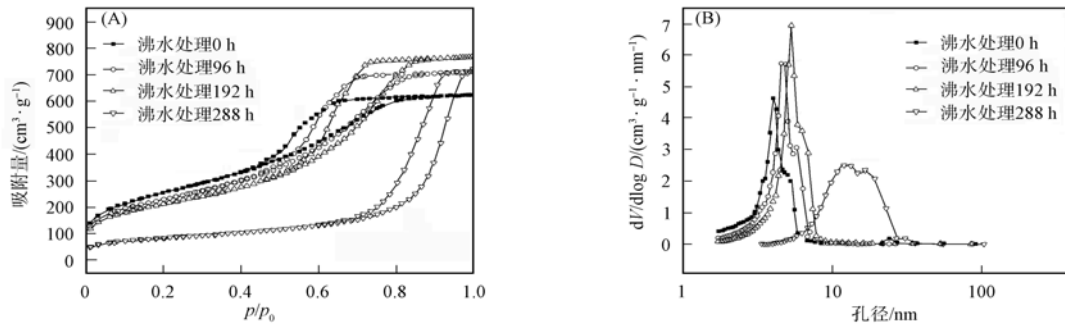


图4 沸水中处理不同时间样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线(A)和孔尺寸分布(B)

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distributions (B) of sample treated in boiling water for different periods

当样品在沸水中处理288 h后, N_2 吸附-脱附等温曲线较处理前有变化,但仍为IV型曲线,存在明显的滞后环,这是因为介孔孔径较大,在相对压力较低处完成单层吸附后有多层吸附,随多层吸附的进行,有效孔径逐渐变小,当变小到一定程度时发生毛细凝聚,所以吸附量急剧增加,介孔孔道被填满后达到饱和.由等温曲线可见,水热处理288 h的样品在相对压力较大的区域发生吸附量突跃,证明孔径较大,与图4(B)的BJH孔分布一致.表1列出了沸水处理前后样品的孔参数.由表1可见,新型介孔材料经288 h的沸水处理后,比表面积有所下降,孔径增加,表明介孔结构遭到一些破坏.

表1 沸水中处理不同时间样品的孔参数

Table 1 Parameters of sample treated for different periods under boiling water

样品处理时间/h	BET比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
0	928	0.96	3.8
96	844	1.10	4.4
192	775	1.18	5.0
288	408	1.08	12.5

综上所述,本文通过水热方法合成了一种新型的Worm-like状介孔材料,并考察了该材料的热及水热稳定性.结果表明:经1173 K的高温焙烧后,样品依然保持较好的介孔结构;沸水处理288 h后样品的BET比表面积和孔容减小,但介孔结构依然保持,表明该新型介孔材料具有较高的水热稳定性,在催化反应工业化方面具有潜在的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 710-712.
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates [J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(27): 10834-10843.
- [3] Ryoo R, Jun S. Improvement of Hydrothermal Stability of MCM-41 Using Salt Effects during the Crystallization Process [J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101(3): 317-320.
- [4] Jun S, Kim J M, Ryoo R, et al. Hydrothermal Stability of MCM-48 Improved by Post-Synthesis Restructuring in Salt Solution [J]. *Micro Meso Mater*, 2001, 41(1/2/3): 119-127.
- [5] Shen S C, Kawi S. Understanding of the Effect of Al Substitution on the Hydrothermal Stability of MCM-41 [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(42): 8870-8876.
- [6] Kloetstra K R, Bekkum H, Van, Jansen J C. Mesoporous Material Containing Framework Tectosilicate by Pore-Wall Recrystallization [J]. *Chem Commun*, 1997(23): 2281-2282.
- [7] Campos A A, Dimitrov L, Silva C R, et al. Recrystallisation of Mesoporous SBA-15 into Microporous ZSM-5 [J]. *Micro Meso Mater*, 2006, 95(1/2/3): 92-103.
- [8] Moky R. Hydrothermally Stable Restructured Mesoporous Silica [J]. *Chem Commun*, 2001(10): 933-934.
- [9] LIU Yu, ZHANG Wen-zhong, Pinnavaia T J. Steam-Stable Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite Type Y Seeds [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(36): 8791-8792.
- [10] LIU Yu, ZHANG Wen-zhong, Pinnavaia T J. Steam-Stable MSU-S Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite ZSM-5 and Zeolite Beta Seeds [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(7): 1255-1258.
- [11] ZHANG Zhong-tao, HAN Yu, ZHU Lei, et al. Strongly Acidic and High-Temperature Hydrothermally Stable Mesoporous Aluminosilicates with Ordered Hexagonal Structure [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(7): 1258-1262.
- [12] XU Ling, WU Shu-jie, GUAN Jing-qi, et al. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of a Novel Mesoporous Aluminosilicate Catalyst [J]. *Catal Commun*, 2008, 9(10): 1970-1973.