

介孔硅层柱蒙脱石材料合成的新方法 with 表征

周春晖, 李庆伟, 葛忠华, 李小年, 倪哲明

(浙江工业大学化工学院, 多相催化浙江省重点实验室, 杭州 310014)

摘要 利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)将天然钠基蒙脱石改性成有机蒙脱石, 以十二烷胺为模板剂, 正硅酸乙酯为层柱前驱体, 在室温下合成了新型介孔硅层柱蒙脱石材料。用 XRD, TG, FTIR 以及 N_2 等温吸附-脱附等技术对产物进行了表征。结果表明, 合成材料具有大通道(净层间距为 2.75 nm)、介孔孔径且孔分布窄(平均孔径为 2.17 nm)、比表面积高($S_{BET} = 821.6 \text{ m}^2/\text{g}$)、热稳定性高(大于 800 °C)等特征。同时, 通过改变中性胺的链长, 研究了孔结构的调变规律, 分析了材料的成孔机理和热稳定性提高的原因。

关键词 介孔材料; 蒙脱石; 合成; 层柱

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2003)08-1351-05

层柱粘土材料是一种类似分子筛的新型催化材料, 在催化和吸附分离等领域展现出良好的应用前景^[1-3]。但采用大体积无机阳离子或溶胶粒子和粘土层间离子发生交换反应的方法制备的层柱粘土材料存在孔径分布宽、柱结构不易控制、热稳定性不高等弊端。在多孔固体材料的研究中, 近 10 年来相继制备出了介孔 M41S, HMS 和 SBA-15 分子筛等新材料, 这些新材料的孔径较大且可调变, 比表面积高。对其结构和合成机理方面的研究认识为材料的可控组装提供了大量的有用信息^[4-7]。在此基础上, Pinnavaia 等^[8]报道了多孔粘土异构材料 PCHs 的合成。该法以氟锂皂石为起始粘土原料, 制备过程包含了表面活性剂-无机前驱体在层间内的模板导向组装。PCHs 材料的孔径分布窄, 孔径在超大微孔到中孔范围内(1.4~2.2 nm)可调变, 可用于较大分子的择形酸催化反应和加工处理^[9]。

考虑到天然粘土资源蒙脱石的广泛性, 尝试将层间模板技术应用于新型多孔层柱蒙脱石 PMHs (Porous montmorillonite heterostructures) 的合成, 并通过新方法改善层间域内柱的分布以提高材料的热稳定性, 改善孔径分布, 无疑对其在择形吸附和催化等方面的应用具有重要意义。迄今, 有关 PMH 合成条件研究的报道不多, 有关其热稳定性的研究尚未见报道^[10-12]。本文以蒙脱石为起始粘土原料, 并经季铵盐有机改性后, 采用中性胺为模板, 正硅酸乙酯为层柱前驱体原料, 合成了新型的高热稳定性介孔硅层柱蒙脱石材料, 表征了其结构, 并考察了孔径调变方法及成孔机理。

1 实验部分

将浙江临安平山钠基蒙脱石矿粉用蒸馏水打浆配成质量分数为 5% 的悬浮液, 根据 Stokes 定律, 采用静止沉降法获得固体粒径 $< 2 \mu\text{m}$ 的悬浮液, 离心分离, 制得提纯后的蒙脱石 (Montmorillonite, 记作 MMT, $w(\text{SiO}_2) = 62.90\%$; $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 19.60\%$; $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3.35\%$, $w(\text{MgO}) = 2.59\%$; $w(\text{Na}_2\text{O}) = 2.06\%$ 。阳离子交换容量(CEC)为 100 mmol/100 g MMT。称量 2 倍于所用 MMT 的 CEC 摩尔量的十六烷基三甲基溴化铵 [$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$, CTAB, C. P. 级], 加入到质量分数为 2% 的 MMT 悬浮液中, 在 80 °C 下强烈搅拌反应 4 h, 分离出固体并水洗至无 Br^- , 在空气中干燥, 得到季铵盐离子 (Q^+) 交换的有机 MMT (记作 Q_{16}MMT)。

按不同的摩尔比将中性烷胺 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$, C. P. 级, 上海三爱思试剂公司) 加入到 Q_{16}MMT 中搅拌 30 min, 再加入正硅酸乙酯 (TEOS, A. R. 级), 在室温下搅拌反应 4~10 h 后, 离心分离出固体, 室温下于空气中干燥。粉碎后在 540 °C 焙烧 4 h, 除去有机物及其分解产物, 得到多孔硅层柱 MMT 材料。

收稿日期: 2002-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29706011)和浙江省自然科学基金(批准号: 201057)资助

联系人简介: 葛忠华(1941 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事催化新材料和非金属矿应用研究

样品(记作PMH1-C12)。取PMH1-C12样品分别在600, 700, 800, 850和900℃焙烧4h, 测试其热稳定性。PMH1-C8和PMH1-C10样品的合成主要步骤同上, 但将中性烷胺分别改用八烷胺(进口试剂, Schuchardt公司)和十烷胺(C. P. 级, 北京旭东化工厂), $n(\text{MMT}) : n(\text{DDA}) : n(\text{TEOS}) = 1 : 20 : 150$ 。取 $Q_{16}\text{-MMT}$, 按 $n(\text{MMT}) : n(\text{DDA}) = 1 : 20$ 混合, 搅拌30min, 样品记为 $\text{C12} + Q_{16}/\text{MMT}$ 。

XRD分析采用荷兰Philips公司的X'pert型X射线衍射仪, Cu靶, $K\alpha$ 辐射源, 管电压40kV, 管电流45mA。TG分析采用日本岛津Shimadzu TGA-50热重分析仪, N_2 气流速25mL/min, 升温速率 $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。红外光谱分析采用Bruker Vector 22型红外光谱仪, $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, KBr压片, 测试条件为22℃, 相对湿度为50%。 N_2 等温吸附-脱附测试采用Micromeritics ASAP 2000 V2.02型物理吸附仪, 液氮温度, 样品在测试前于300℃真空处理4h以上。采用BET方程计算比表面积, 样品的孔径分布由BJH(Barrett-Joyner-Halenda)法处理^[13]。

2 结果与讨论

2.1 合成条件的影响

2.1.1 原料组成的影响 由图1可见, 在 $n(\text{MMT}) : n(\text{DDA}) : n(\text{TEOS}) = 1 : 20 : 150$ 时得到的样品具有尖锐的底面间距 d_{001} 衍射峰, d_{001} 值为3.71 nm ($2\theta = 2.38^\circ$), 净层间距 Δd_{001} 值为2.75 nm ($\Delta d_{001} = d_{001} - \text{单个蒙脱石片层厚度 } 0.96\text{ nm}$)。在 $n(\text{MMT}) : n(\text{DDA}) : n(\text{TEOS}) = 1 : 5 : 37.5$ 和 $1 : 10 : 75$ 时合成样品的XRD图谱上无 d_{001} 衍射峰, 表明十二烷胺的用量太少时, MMT不能充分溶胀, 层间胶量不足, 硅源难以进入层间形成柱; 提高十二烷胺量后, 在同量中性胺下, TEOS的用量较大时[$n(\text{MMT}) : n(\text{DDA}) : n(\text{TEOS}) = 1 : 20 : 200$]所得样品的 d_{001} 衍射峰有宽化趋势, 其原因可能为在较稀的MMT溶液中, 片层的解离加剧, 造成 d_{001} 衍射峰弱化^[14]; 而TEOS太少时[$n(\text{MMT}) : n(\text{DDA}) : n(\text{TEOS}) = 1 : 20 : 100$], 有机MMT在TEOS中不能很好地分散, 妨碍了硅源进入层间。图2是不同阶段样品的粉末XRD谱图。在MMT, $Q_{16}\text{-MMT}$, $\text{C12} + Q_{16}/\text{MMT}$ 室温干燥品(半成品)PMH1-C12成品各阶段, d_{001} 的变化过程为1.45 nm, 2.09 nm, 4.79 nm, 3.88 nm, 3.71 nm, 说明季铵盐CTAB和中性胺显著地增大了层间距, 有利于TEOS的进入; 加入TEOS后, 有机胺在TEOS作用下在层间胶束化^[5,9], d_{001} 值减小; 然后TEOS以有机胶束结构为模板发生水解缩聚, 经焙烧处理后形成层柱型多孔材料。

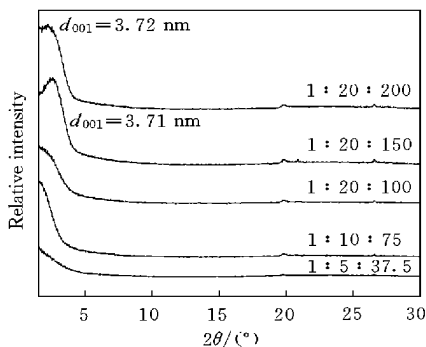


Fig 1 XRD patterns of the resulted samples prepared at different molar ratios of $Q_{16}\text{-MMT}$ to DDA to TEOS

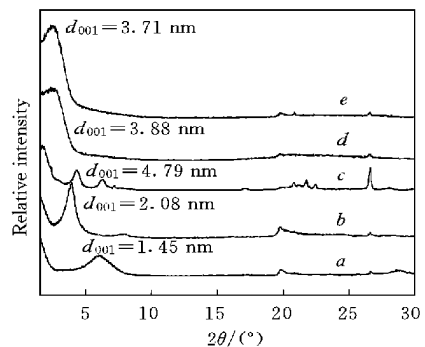


Fig 2 XRD patterns of the samples
a. Na-MMT; b. $Q_{16}\text{-MMT}$; c. $\text{C12} + Q_{16}\text{-MMT}$;
d. as-synthesized PMH1-C12; e. PMH1-C12

2.1.2 搅拌时间的影响 图3是不同反应时间合成样品的粉末XRD图谱。从图3中可以看出, 搅拌4h样品的 d_{001} 值为3.43 nm, 搅拌8h的样品的 d_{001} 值为3.71 nm, 显著增加了0.28 nm, 并且峰形逐渐尖锐; 但搅拌8h和10h的样品, 其层间距变化不大, d_{001} 衍射有减弱趋势。这表明适宜的搅拌反应时间能使TEOS充分进入MMT层间, 但搅拌反应时间过长, 并不能使TEOS的进入量进一步增加, 同时又造成TEOS非层间水解增多和MMT片层间解离的产生, 片层堆积度降低。

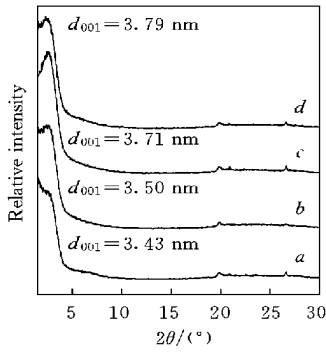


Fig 3 XRD patterns of the resulted samples under different reaction time
a 4 h; b 6 h; c 8 h; d 10 h

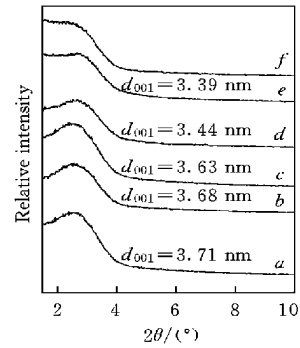


Fig 4 XRD patterns of PMH1-C12 sample after calcinations in air for 4 h at different temperatures
t/ : 540(a), 600(b), 700(c), 800(d), 850(e), 900(f).

2.2 结构表征

2.2.1 样品的热稳定性 由图 4 可见, 经 540~ 700 焙烧的样品均具有较强的 d_{001} 衍射峰, 说明材料的热稳定性较好. 有机MMT 和MMT 在 700 焙烧后, 层间距收缩至 0.97 nm, 高于此温度时, 层结构坍塌, d_{001} 衍射峰消失. 值得注意的是, PMH1-C12 样品在 800 焙烧后, d_{001} 衍射峰仍较强, d_{001} 值和净层间距分别为 3.44 和 2.48 nm, 这可能是由于层间的 SiO_2 支柱收缩^[15], 造成层间距减小, 但层柱结构仍能保持. 经 850 焙烧后的样品 d_{001} 衍射峰逐渐宽化, 最终消失. 表明 TEOS 确实在层间水解聚合形成了稳定的 SiO_2 骨架, 撑开了 MMT 相邻的层板, 使其净层间距增大, 热稳定性提高.

2.2.2 TG 分析 图 5 为 Q_{16} -MMT 和 PMH1-C12 于室温干燥样品的 TG-DTG 分析曲线. 在 540 之前, 有机 MMT 有 3 个失重阶段: 室温~ 110 是表观水的脱除, 150~ 290 和 290~ 460 两个温度范围内有较大的失重, 失重分别为 24.8% 和 8.8%, 主要是十六烷基三甲基铵离子的热分解和分解产物的脱附造成的^[16]. 而相应 PMH 材料半成品中有 4 个失重阶段, 对应的温度范围分别为 室温~ 110, 150~ 240, 240~ 300 和 320~ 460, 对应的失重百分数分别为 2.1%, 14.5%, 12.9% 和 11.8%. 第一失重阶段也是表观水的失重阶段. 第二阶段是有机 MMT 中所没有的, 考虑到 110~ 460 范围内, 总失重后者为 39.2%, 大于前者, 因此可认为这一阶段的失重物质是中性胺. 第三、四阶段则是十六烷基三甲基铵及其分解产物的失重阶段. 分析样品在 700 以后的变化, Q_{16} -MMT 在 690~ 810 之间有较大的失重百分数为 4.2%, 是层板脱羟基化造成的^[16], 而 PMH 半成品, 相应的高温失重峰移至 790~ 810, 且失重仅为 1.5%, 表明层板和层柱的热稳定性高.

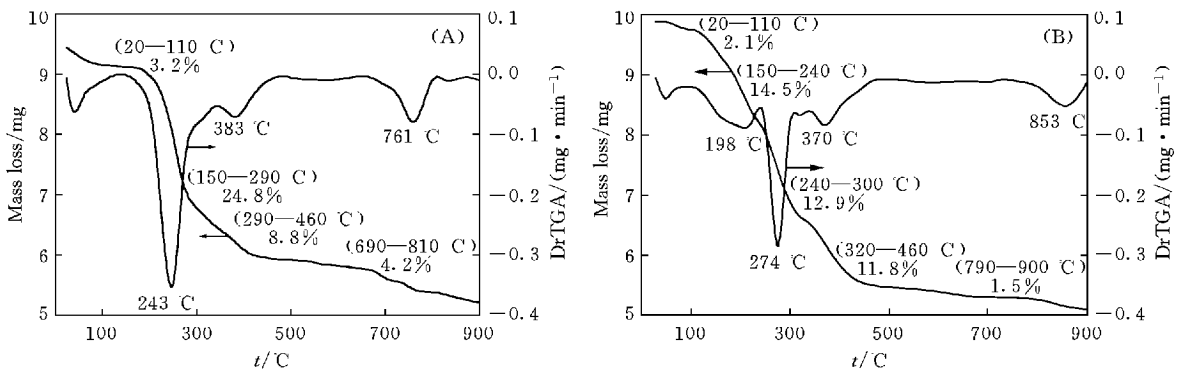


Fig 5 TG-DTG curves of Q_{16} -MMT(A) and as-synthesized PMH1-C12(B) samples

2.2.3 FTIR 分析 图 6 是各阶段样品的 FTIR 图谱. 有机 MMT 与提纯 MMT 的区别在于 2930~ 2830 cm^{-1} 和 1467~ 1469 cm^{-1} 处出现了明显的有机基团的吸收峰谱带, 这表明季铵盐嵌入了 MMT 的层间. 有机 MMT 和中性胺/TEOS 混合反应后, 2900 cm^{-1} 左右的烷基 ($-CH_3$, $-CH_2$) 的特征峰增强, 进一步证实中性胺进入层间; 在高温焙烧后, 在 2930~ 2830 cm^{-1} 和 1467 cm^{-1} 左右有机基团的吸收峰谱带消失, 确证经焙烧后, 层间的有机物完全去除. 此外提纯 MMT 和 Q_{16} -MMT 的谱图在

1 040 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 弯曲振动谱峰在焙烧后向高波数移动到 1 070 cm^{-1} 处, 和用凝胶分散法制备的硅层柱蒙脱石 IR 分析结果一致^[17], 这是由于层间硅柱的影响所致

2.2.4 样品氮气吸附-脱附分析 图 7 为 PMH1-C12 样品 N_2 等温吸附-脱附曲线及 BJH 法孔径分布曲线 样品的 N_2 吸附-脱附曲线有明显的滞后环, 根据 de Boer 的吸脱附回环形状分类^[18], 属于 B 型, 即存在平行板壁的狭缝形孔, 反映出 PMH 是由蒙脱石片层撑开而形成多孔材料 该样品的 BET 比表面积为 $821.6 \text{ m}^2/\text{g}$, 较钠基 MMT 和传统的 Al_3 阳离子支撑粘土有显著提高^[19]. 与铝层柱粘土双峰型孔径分布不同^[3, 19], PMH 材料的孔径分布曲线有一较窄的孔分布峰, BJH 脱附平均孔径为 2.17 nm , 处于 IUPAC 定义的中孔范围^[20], BJH 脱附孔容为 0.42 mL/g

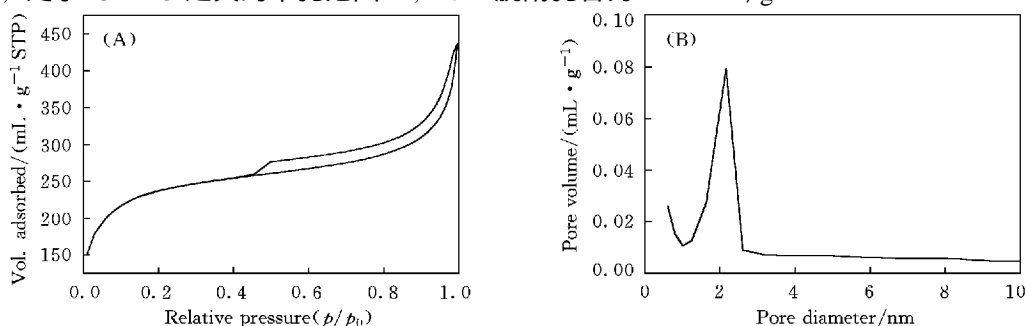


Fig 7 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and pore size distribution curve for PMH1-C12 sample

2.3 孔结构的调变和成孔机理的分析

按同样方法, 改用不同链长中性烷胺分别制备多孔硅层柱 MMT, 并进行 XRD 和氮等温吸附分析, 结果列于表 1. 从表 1 可以看出, 随着中性胺碳链的增加, 层间距 d_{001} 值有规律地增大, 按文献[8]中 C8~C12 中性胺链长分别为 1.15, 1.40, 1.65 nm, Q₁₆ 链长为 2.15 nm, 考虑到焙烧时柱体的收缩的影响, 层间通道高度接近于中性烷胺链长的 2 倍, 且中性胺碳链增加 0.25 nm, 孔径相应增加 0.2 nm, 因此, 可以推测中性胺起到模板作用 综合以上结果, 材料形成的可能机理为: 首先是钠基 MMT 中的钠离子被季铵盐离子交换出来, 扩大层间距, 有利于中性胺进入并进一步扩大层间距; 然后无机前驱体 TEOS 在中性胺的溶剂化作用下^[21], 进入 MMT 层板间; 在中性胺的碱性催化和水的作用下^[8], 以中性胺的分布为模板, TEOS 在 MMT 层间水解聚合形成水合的二氧化硅支撑骨架; 最后经高温焙烧, 层柱脱水和脱羟基化形成具有稳定的二氧化硅支撑骨架的多孔 MMT 材料 由于中性胺的存在, 有效地改善了层间域内的柱体结构和分布, 因而相应地提高了材料的热稳定性

Table 1 Analytic results of XRD and nitrogen adsorption-desorption isotherms for porous montmorillonite heterostructures using different organic templates

Sample No.	Q ⁺	Amine	2 θ /($^\circ$)	$d_{001}(\Delta d_{001})^a/\text{nm}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size ^b /nm
PMH1-C8	CTAB	C ₈ H ₁₇ NH ₂	2.72	3.25(2.29)	630.9	1.79
PMH1-C10	CTAB	C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	2.55	3.47(2.51)	661.1	2.00
PMH1-C12	CTAB	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	2.38	3.71(2.75)	821.6	2.17

^a Δd_{001} : Gallery height is defined as the observed X-ray basal spacing minus the 0.96 nm thickness of each MMT layer; ^b pore size obtained by BJH desorption data

参 考 文 献

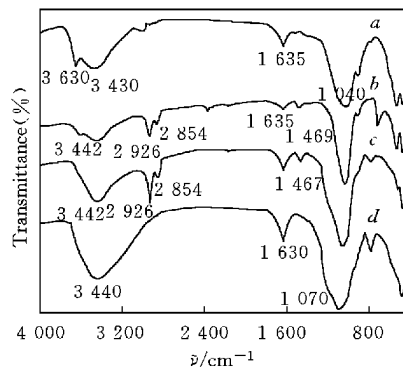


Fig 6 Infrared spectra of different samples

a NaMMT; b Q₁₆MMT; c as-synthesized PMH1-C12, d PMH1-C12 after calcination at 540 $^\circ\text{C}$

- [2] Gil A. , Gandia L. M. . Catal Rev. -Sci Eng [J], 2000, **42**(1&2): 145—212
- [3] GE Zhong-Hua(葛忠华), Pinnavaia T. J. . Chinese J. Catal (催化学报)[J], 1995, **16**(3): 222- 226
- [4] Kresge C. T. , Leonowicz M. E. , Roth W. J. *et al.* Nature[J], 1992, **359**: 710—712
- [5] Tanev P. T. , Pinnavaia T. J. . Science[J], 1995, **267**: 865—867
- [6] Zhao D. Y. , Feng J. L. , Huo Q. S. *et al.* Science[J], 1998, **279**: 548—552
- [7] SUN Jin-Yu(孙锦玉), ZHAO Dong-Yuan(赵东元). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(1): 21—23
- [8] Galarneau A. , Barodawalla A. , Pinnavaia T. J. . Nature[J]. 1995, **374**(6): 529—531
- [9] Polverejan M. , Liu Y. , Pinnavaia T. J. . Studies in Surface Science and Catalysis[J], 2000, **129**: 402—408
- [10] Kwon O-Y. , Park K-W, Jeong S-Y. . Bull Korea Chem. Soc [J], 2001, **22**(7): 678—684
- [11] Benjelloun M. , Coll P. , Linsen T. *et al.* Microporous Mesoporous Mater. [J], 2001, **49**(1-3): 83—94
- [12] Zhu H. Y. , Ding Z. , Lu C. Q. *et al.* Applied Clay Sci [J], 2002, **20**(4_ 5): 165—175
- [13] Barrett E. P. , Joyner L. G. , Halenda P. P. . J. Am. Chem. Soc [J], 1951, **73**: 373—380
- [14] Ocelli M. L. , Senders J. V. , Lynch J. . J. Catal [J], 1987, **107**: 557—565
- [15] Ishikawa T. , Matsuda M. , Yasukawa A. *et al.* J. Chem. Soc. , Faraday Trans [J], 1996, **92**(11): 1985—1989
- [16] WU Bao-Hua(武保华), WANG Yi-Zhong(王一中), YU Ding-Sheng(余鼎声). Petrochemical Technology(石油化工)[J], 1999, **28**(3): 153—156
- [17] HAO Yu-Zhi(郝玉芝), ZHANG Ying-Zhen(张盈珍), TAO Long-Xiang(陶龙骧) *et al.* Chinese J. Catal (催化学报)[J] , 1990, **11**(5): 394—402
- [18] De Boer J. H. . The Structures and Properties of Porous Materials[M], London: Butterworth, 1958: 68
- [19] Ge Zhonghua, Li D. Y. , Pinnavaia T. J. . Microporous Mater [J], 1994, **3**: 165—167
- [20] Sing K. S. W. , Everett D. H. , Haul R. A. W. *et al.* Pure and Appl Chem. [J], 1985, **57**(4): 603—619
- [21] Kwon O. Y. , Jeong S. Y. , Seo J. K. *et al.* J. Colloid and Interface Sci [J], 1996, **177**: 677—683

A Novel Method for Preparing Mesoporous Silica Pillared Montmorillonite Material and Its Structure Characterization

ZHOU Chun-Hui, LI Qing-Wei, GE Zhong-Hua^{*}, LI Xiao-Nian, NI Zhe-Ming

(Zhejiang Provincial Key Laboratory of Heterogeneous Catalysis, College of Chemical Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract The mesoporous silica pillared clays, with porous montmorillonite (MMT) heterostructures, were synthesized by pillaring and template-assembly techniques. The purified MMT is modified by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Mixtures of the modified MMT, dodecylamine (DDA) and tetraethylorthosilicate (TEOS) at MMT/DDA/TEOS molar ratios of 1/20/150 were allowed to react for 8 h. Then the resulted intercalates were centrifuged and dried in air. Finally after calcination at 540 °C for 4 h to remove the organic templates, the novel silica porous MMT heterostructures (PMHs) were obtained. The resulted PMHs were characterized by XRD, TG, FTIR and N₂ adsorption-desorption isotherms. The results indicate that the PMHs possess mesopore (average pore size of 2.17 nm), super-gallery height of 2.75 nm, a large BET specific surface area of 821.6 m²/g and high thermal stability up to 800 °C. Through changing the chain length of neutral amine used, the adjustment of pore and gallery height of PMHs has been explored. The mechanism of pore formation through gallery template-assembly was postulated, and the higher thermal stability of PMHs was ascribed to uniformity of pillars.

Keywords Mesoporous material; Montmorillonite; Synthesis; Pillar

(Ed : M, G)