

微乳 " 油包水 " 法沿 $S^+X^-T^+$ 路径合成纳米 MCM-41 硅基分子筛

赵 睿 * 许 珊 张小明 王晓来 索继栓*

(中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

摘 要 以微乳“油包水”法合成了纳米级硅基中孔分子筛 MCM-41。纳米 MCM-41 分子筛的粒径可控制在 20~40nm, 且在 823K 空气氛焙烧下不团聚。

关键词 中孔分子筛 MCM-41 油包水 纳米材料

Synthesis of Nanometer-sized Ordered MCM-41 Silica in Reverse Microemulsion of Water in Oil

Zhao Rui, Xu Shan, Zhang Xiaoming, Wang Xiaolai, Jishuan Suo*

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation,

Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract A novel method has been developed to synthesize a long-range structured and nanometer-sized mesoporous molecular sieve in reverse microemulsion of water in oil. The sizes of the nano-MCM-41 mesoporous silica molecule sieves can be controlled within 20~40nm and no agglomerations occurred even it was calcinated in air at 823K for 4~6h.

Key words Mesoporous silica molecule sieve, MCM-41, Water in oil, Nanomaterial

1992 年以 MCM-41 为代表的 M41S^[1]系列介孔分子筛的问世为材料、催化和分离等诸多学科开辟了新的研究领域, 已成为当前上述学科研究热点之一, 引起了相关领域内研究者的极大关注。从实际应用的角度考虑, 对分子筛的性态和颗粒大小的控制就尤为重要。如果分子筛本身的颗粒大小可以控制在纳米级尺度范围内, 那就不光能表现出分子筛的常规性质而且一些只有纳米材料才具备的特殊性质也必会随之突显出来, 相信纳米分子筛的出现会为催化剂的制备科学提供一条新思路。

近 30 年来, 微乳化技术在制备纳米颗粒方面表现出了无可比拟的优越性。特别是这种技术在控制颗粒大小方面, 通过简单的调节表面活性剂与水的比例就可达到任意调节颗粒大小的目的已引起了科研工作者的广泛研究。基于以上理念, 笔者采用微乳“油包水”的技术, 首先得到 MCM-41 溶胶, 然后再使溶胶在一个相对小的“水池”中纳米化, 进而得到纳米级的 MCM-41 硅基分子筛。为了与传统合成方法^[2]比较, 同时按传统方法合成了 MCM-41 分子筛。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器分析

溴代十六烷基基吡啶(CPBr, 98%), 正硅酸乙酯(TEOS, 98%), 聚乙二醇辛基苯基醚(OP), 正辛烷, 正己醇, 盐酸(36%), 所有试剂均为市售。蒸馏水。

赵 睿 女, 28 岁, 博士生, 现从事分子筛的合成与催化研究。* 联系人 E-mail: jssuo@ns.lzb.ac.cn

X 射线粉末衍射(XRD)分析是在 D/Max-2400Rigaku 衍射仪上进行的, Cu-K α 辐射, $\lambda=0.15418\text{nm}$, 扫描速度(2θ) $2^\circ/\text{min}^{-1}$ 。透射电镜在日立 H600 型电子显微镜下进行, 操作电压 100kV。N₂ 吸附/脱附在 Micromeritics ASAP2010 快速比表面/孔结构分析仪上进行。

1.2 合成方法

在 50°C 恒温条件下将定量的溴代十六烷基吡啶(CPBr)溶于稀盐酸中, 在强力搅拌下缓慢滴加正硅酸四乙酯(TEOS), 使合成物系中各物质的摩尔比为 1 TEOS:0.3 CPBr:6 HCl:60 H₂O。待 TEOS 滴毕, 迅速将得到的 MCM-41 溶胶加到微乳液中待进一步成型。微乳液中各物系的物质的量之比为: $n(\text{OP}):n(\text{正辛烷}):n(\text{正己醇}):n(\text{MCM-41}) = 4:2:2:1$ 。微乳体系在 50°C 恒温条件下继续搅拌 24h 后, 趁热离心分离产物, 蒸馏水充分洗涤。室温放置过夜, 得到纳米 MCM-41 分子筛原粉。原粉的焙烧首先在 100°C 下空气气氛中焙烧 2h 脱去吸附水, 然后在 550°C 焙烧 5h 以脱去有机模板剂, 即可得到纳米分子筛样品。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 给出了纳米 MCM-41 和 MCM-41 的 XRD 谱图。由图 1 看出: 二者与文献报道中具有六方密堆积结构的 MCM-41 类型中孔分子筛的衍射方式相似。其中 100 面衍射峰十分尖锐, 说明本文所述的方法成功地合成了高结晶度纳米 MCM-41。

2.2 N₂ 吸附与脱附分析

图 2 是纳米 MCM-41 的 N₂ 吸附与脱附等温线和孔径分布曲线。可以看出该曲线符合 IUPAC 规定的第 IV 类型, 在 $p/p_0=0.2\sim 0.4$ 有一明显的毛细凝聚拐点, 在 $p/p_0=0.9\sim 1.0$ 有一回滞环。BET 表面积为 $1159.46\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径 2.9 nm。

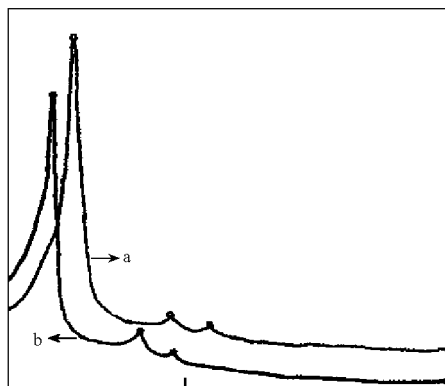


图 1 纳米-MCM-41(a)和 MCM-41(b)的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of nano-MCM-41(a)和 MCM-41(b)

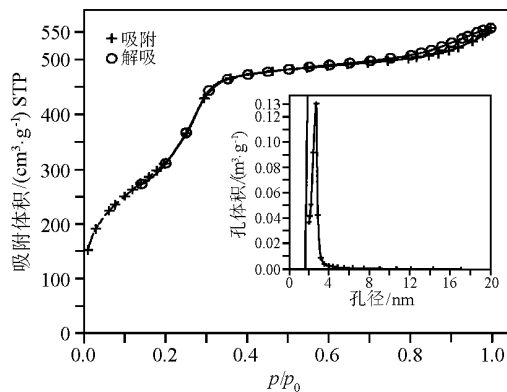


图 2 纳米-MCM-41 的 N₂ 吸附/脱附等温线及孔径分布
Fig.2 N₂ adsorption / desorption isotherms and BJH pore size distribution curve of nano-MCM-41

表 1 纳米 MCM-41 和 MCM-41 中孔材料结构性质

Tab.1 Structural properties of nano-MCM-41 and MCM-41 mesoporous materials

样品	BET 面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔尺寸/nm	d_{100}/nm	a_0/nm	壁厚/nm
纳米 MCM-41	1159.46	2.90	3.50	4.04	1.14
MCM-41	1103.47	2.67	3.13	3.61	0.94

$$a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$$

2.3 透射电镜分析

图 3 是纳米 MCM-41 和 MCM-41 的透射电镜图样。可以看出:相对于 MCM-41 分子筛, 纳米 MCM-41 粒径更均匀, 粒度更小, 由透射电镜表观图显示, 纳米 MCM-41 中孔分子筛的颗粒粒径在 20~40nm 左右, 这更进一步说明微乳“油包水”法在合成纳米 MCM-41 分子筛是可行的。

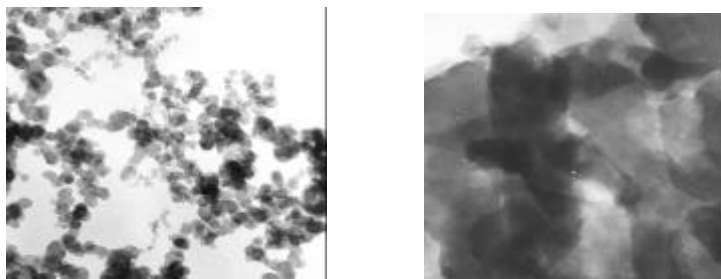


图 3 纳米 MCM-41(a)和 MCM-41(b)的透射电镜图样(1:100,000)

Fig.3 TEM patterns of nano-MCM-41(a) and MCM-41(b) (1:100,000)

参考文献

- [1] C T Kresge, M E Leonowicz, W J Roth et al. Nature, 1992, 359: 710.
- [2] Z R Zhang, J S Suo, X M Zhang. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1998: 241.