

# 模板合成法制备中孔纯硅 分子筛的协同作用路线

罗文彬 沈俊 张昭  
(四川大学化工学院, 成都 610065)

**摘要:** 采用了无机物硅酸钠作为硅源, 制备中孔纯硅分子筛, 探讨了溶胶生成、晶化过程、煅烧脱模过程中各条件对反应物种行为的影响, 确定了在本合成研究中存在的是协同作用机理, 并确定适宜的合成条件为表面活性剂质量分数必须达到 1% 以上(适宜的质量分数为 3% 左右); 合成时 pH 值应控制在 10~12; 水热晶化的温度为 125℃ 左右, 晶化时间为 24 h; 前驱物脱模温度控制在 600~800℃。

**关键词:** 中孔纯硅分子筛; 协同作用; 合成

中图分类号: TQ424.23

文献标识码: A

## Cooperation route to prepare mesoporous pure silica molecular sieve by template

LUO Wen-bin, SHEN Jun, ZHANG Zhao

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Mesoporous pure silica molecular sieve was prepared from inorganic sodium silicate as the silica resource and by employing activity of the reagent under different conditions during the process of sol forming, gelation and aging, and drying to get rid of template. It is proved that there is a cooperation route existing in the synthesis and the optimized conditions for preparation are as follows: concentration of the surfactant solution is above 1%, and suitable concentration is about 3%; pH value should be controlled between 10 and 12; the gelation step should be kept under 125℃ for 24 h and template removed between 600℃ and 800℃.

**Key words:** mesoporous pure silica molecular sieve; cooperation; synthesis

仿生合成是一项模拟生物体中的矿化过程, 通过自组装的模板所起到的结构导向作用实现从原子分子尺度上对材料进行人工裁剪的新技术<sup>[1]</sup>。1992 年美国 Mobil 石油公司运用模板法首次制得了中孔有序分子筛<sup>[2]</sup>, 这类分子筛的典型代表 MCM-41 具有六方相的晶型结构, 比表面积大大增加, 具有较高的水热稳定性。目前合成有序中孔分子筛 MCM-41 的研究较多地采用了有机硅源, 如硅酸四甲酯、硅酸四乙酯等, 其特点是与表面活性剂通过共价键结合。笔者采用了无机物硅酸钠作为硅源, 制备中孔纯硅分子筛, 探讨合成条件对反应物种行为的影响及合成机理, 确定了适宜的合成条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB); 硅酸钠, 含 Na<sub>2</sub>O 19.3%~22.8% (质量分数),  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) = 1.03$ ; 乙酸, 水溶液, 质量分数 36%, 均为分析纯。

### 1.2 合成步骤

取一定量的硅酸钠用去离子水配成溶液作为硅源。100℃ 水浴加热、强烈搅拌下将硅源滴加到的 CTAB 水溶液中, 冷至室温, 搅拌下用乙酸调至特定的 pH 值。调好 pH 的混合物转入水热釜(自制), 给定温度下晶化 24 h。将产物冷却、洗涤、抽滤, 干燥得 MCM-41 中孔分子筛前驱物。置前驱物于箱式电

炉中在空气中缓慢升温至设定温度焙烧 4 h, 即得纯硅 MCM-41 中孔分子筛粉体。

### 1.3 产品的表征

用 DSC CDR-4P 型自动差热分析仪, 分析 MCM-41 前驱物的脱模过程的热变化。用 JSM-5900LV 扫描电镜(SEM)观察表面形貌, 并和 V4150 X 射线能谱仪(美国 Noran 公司产)联用作元素含量分析。根据染料(亚甲基蓝)溶液吸附法, 用 72G 比色计进行比色分析( $\lambda = 665 \text{ nm}$ )测定产物吸附性能, 并计算饱和吸附量, 以 ASAP2010 自动低温  $\text{N}_2$  吸附仪(美国麦克公司产)测定一个样品比表面积为参比计算其他样品比表面积。用 X 衍射仪(Philips 公司产)作晶型结构分析。光学显微镜-计算机联用作表面活性剂结晶实验观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性剂模板及胶胶的形成

#### 2.1.1 加入硅源的表面活性剂溶液与表面活性剂-水体系的区别

CTAB 在溶液达到临界胶束浓度后会在水中形成由 90 个左右的分子组成的球状胶团, 如图 1 所示。随着浓度的增大, 胶束的聚集形式也不断变化: 多个球状胶束结合在一起, 憎水基排列趋于整齐化, 形成圆柱状胶束棒, 溶液中的棒状胶束的浓度增加到一定的程度则表面活性剂之间相互距离变短, 范德华力增加, 与棒状胶束表面所带的正电荷的排斥力相抗衡, 棒状胶束相互开始堆积, 逐渐形成六角形排列的液晶, 棒状胶束表面均结合有水膜且胶束棒之间的区域也为水域。浓度更高时, 六角形的液晶重新组装, 成为层状堆积的液晶相, 在高浓度区域甚至可以形成反相, 即形成亲水基团相互聚集并将水包裹其中而形成内核的球状胶团。

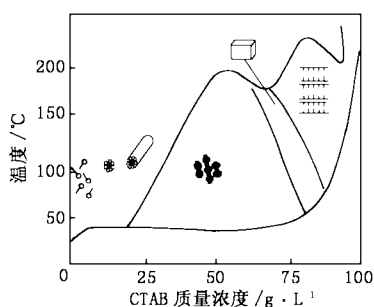
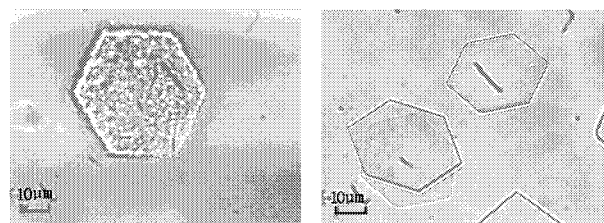


图 1 CTAB 胶束的聚集状态

但在加入了无机硅源之后, 其聚集状态有了较大的改变。笔者向在自由分散的浓度范围内的表面

活性剂溶液中加入了硅源之后观察到出现六角形的液晶, 而在相同浓度的纯表面活性剂溶液中则观察不到同样的现象。这可能是由于加入电解质的水解作用产生的电荷引起的, 即无机硅源水解得到的  $\text{SiO}_2$  表面带有负电荷, 与带有正电荷的表面活性剂通过强的静电力作用实现了分子识别和协同组装, 形成了特定形状的稳定结构。

为了验证该结构的组装形成是因为有外加的电解质水解引入电荷参与后的协同作用, 笔者将亚甲基蓝加入表面活性剂溶液中, 观察到了同样的现象, 证明这种猜想是有可能的, 见图 2。



(a) 加入亚甲基蓝后 CTAB 溶液中的晶体

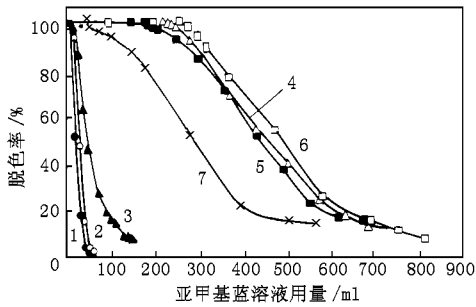
(b) 加入硅酸钠后 CTAB 溶液中的晶体

图 2 加入电解质后的 CTAB 溶液中液晶照片

这种六角形的液晶是由更小的六角形结构相互有序排列形成的, 由于硅源所带的反离子的电荷中和作用使得各小单元间同种电荷的排斥作用削弱, 因而堆积结合更为容易, 得到了比纯表面活性剂溶液中的六角形胶束大得多的胶束结构。液晶中基本的结构单元就是硅源与表面活性剂协同组装成的微观六角形结构, 将作为纯硅分子筛生成的模板起到结构导向作用。在表面活性剂溶液中加入硅源之后, 实际存在的就是这种模板。尽管加入硅源可以提供反离子使得表面活性剂的临界胶束浓度降低 ( $\lg \text{CMC}$  与  $\lg C$  呈负的线性关系), 且通过硅源的负电荷的参与更加有利于把分散的表面活性剂组织到一起形成有序结构, 但由于本实验中实际采用低浓度的表面活性剂(质量分数 3% ~ 6%), 不易形成柱状堆积, 这将影响到模板排列的长程有序性。所以得到的产品往往是在某一些面上结构有序化而在其他方向则为无序的形态。

#### 2.1.2 表面活性剂浓度对产物比表面积的影响

图 3 中脱色能力有较大变化的曲线其相应的吸附能力与比表面积也有较大的增加(见表 1), 可能是开始有有序结构形成的缘故, 而这种结构的形成浓度远小与 CTAB 的 CMC。这证明确实是硅源参与了结构有序化模板的协同形成。



表面活性剂质量分数:1—0.25%;2—0.5%;3—0.75%;  
4—1%;5—1.5%;6—3%;7—4.5%  
制备条件: $n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O})=4:1350$ ;pH 值 11;125℃

图 3 采用不同表面活性剂浓度的样品的染料溶液等温吸附曲线

表 1 不同表面活性剂浓度对饱和吸附量及比表面积的影响

表面活性剂质量 分数/%	0.25	0.5	0.75	1	1.5	3	4.5
饱和吸附量/ $10^{-6}\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	1.07	1.65	3.56	24	23.9	27	15.7
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	61	94	204	1376	1371 <sup>①</sup>	1549	900

注:①用 BET  $\text{N}_2$  吸附测得的比表面积,其他样品比表面积是通过和该样品染料饱和吸附量的比较计算而得。

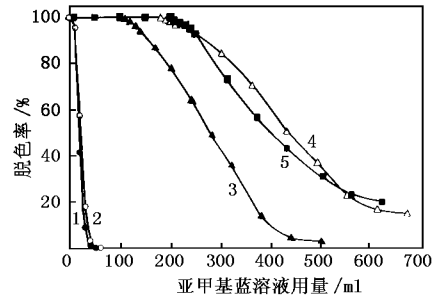
从图 3 及表 1 中可以看出,表面活性剂浓度在一个较宽的范围内均可以得到高表面积的产品,而且浓度的增加在进入该范围以后对产品比表面积的增大影响不大。在这个浓度范围内表面活性剂开始组合棒状结构并不断加长,并趋向长程有序化。但是表面活性剂浓度超过该限以后脱色能力下降,表示吸附性能和比表面积的降低。这可能是由于单因素实验中采用了定量的硅源,在表面活性剂浓度过高时形成的胶束体积变大,而硅源不足以完全匹配胶束外表面的电荷,不能在胶束外表面连续地紧密堆积,以致硅墙结构松散无序化程度增加,从而降低了比表面积。因此合成时采用的表面活性剂质量分数必须达到 1%,在较宽的浓度范围内都可以得到较好的产物,适宜的质量分数应为 3% 左右,并应考虑相应的  $\text{SiO}_2$ /表面活性剂的比值。

## 2.2 凝胶生成及老化

### 2.2.1 pH 值的影响

重力、胶体表面双电层之间存在的排斥力、胶团与溶剂之间的亲和力相互制约,并存在着力量对比。加入了酸调节溶液的 pH 值之后,使体系中的  $\text{OH}^-$

浓度发生了变化,参与匹配胶团正电荷的  $\text{OH}^-$  也会减少,双电层被压缩,胶团之间排斥作用减弱,胶体粒子之间相互靠近,因而范德华力增大,当增加到足够大的时候溶胶聚沉。见图 4。



pH 值:1—8;2—8;3—10;4—11;5—12  
制备条件: $n(\text{SiO}_2):n(\text{表面活性剂}):n(\text{H}_2\text{O})=4:1:1350$ ;125℃

图 4 不同 pH 值得到的样品的染料溶液等温吸附曲线

调整体系的 pH 值还影响了硅-表面活性剂的结合方式。酸的加入使得表面活性剂的离子极性头之间的电荷排斥减弱,更多的表面活性剂进入胶束,使胶束增大,一定程度地改变了胶束的结合方式。在加入酸调节 pH 值时,硅酸根离子的聚合方式也发生变化:在高 pH 值时聚合数较小,被胶束表面电荷紧密约束的硅酸根离子在空间中占的位置不大,不足以在胶束外表面形成连续的硅墙并将其包裹起来,这些硅物质相互间距离较远,吸引作用较弱,还没有形成致密规整的结构。溶胶难于发生聚沉。随着 pH 值的降低,越来越多的硅酸根聚合在一起,硅墙厚度不断增加,结构逐渐趋于有序。增大到一定的程度之后,硅酸根不能实现在胶束表面紧密连续的堆积,这样在较低的 pH 值下得到的产物硅骨架的均匀性和有序性可能受到齐聚硅酸根堆积方式的随机影响,甚至这种有序性可能完全破坏掉。从表 2 可以看出,pH 值高于 13 还不能使其聚沉;而 pH 值低于 10 则产品质量受到较大影响,故合成条件应选在 pH 值 10~12 之间,其中以 11 较佳。

表 2 pH 值对饱和吸附量及比表面积的影响

pH 值	8	9	10	11	12
饱和吸附量/ $10^{-7}\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	9.44	11.0	152.5	239	224.5
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	54	63	875	1371 <sup>①</sup>	1287

注:①为用 BET  $\text{N}_2$  吸附测得的比表面积,其他样品比表面积是通过和该样品染料饱和吸附量的比较计算而得。

### 2.2.2 晶化温度的影响

在得到的凝胶中,硅酸根堆积在表面活性剂棒

状胶束表面及其空隙区域,其外包装了一层水膜,在空隙区域也有结合水被固定在连续的硅墙当中,聚沉下来的凝胶将在水溶液中进行晶体的生长过程,其中存在着溶解-沉淀平衡。温度较低时结晶过程主要是界面反应,温度升高以后,扩散成为主导作用,而且晶化温度不同会引起各晶面的生长速率比例也相应的变化。在本文所述体系中,温度影响着凝胶表面硅的重新溶解、硅质在水溶液中的搬运及在曲率半径高的新吸附点重新沉积的各个趋势的强弱对比。比如低的晶化温度下主要进行的是界面上的沉淀反应,产物的晶型结构不十分完整。而提高了温度可获得高度有序化晶型结构完整的 MCM-41 分子筛,较高的晶化温度有利于晶体的生长。笔者还发现了晶粒的配向附生现象,如图 5 所示。

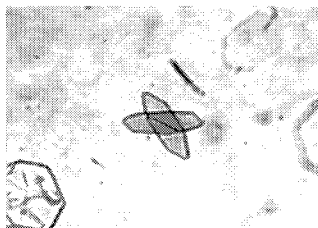
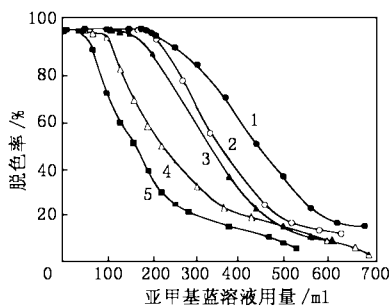


图 5 晶粒的配向附生现象

温度过高时,结构重新又趋于无序化,引起比表面积降低。从图 6 可看出晶化温度在 125℃ 为宜。



晶化温度: 1—125℃; 2—90℃; 3—65℃; 4—165℃; 5—25℃

制备条件:  $n(\text{SiO}_2):n(\text{表面活性剂}):n(\text{H}_2\text{O}) = 4:1:1350$ ; pH 值 11

图 6 不同晶化温度下得到的样品的染料溶液等温吸附曲线

### 2.2.3 晶化时间

常温下的凝胶在最初 2 天是无序的,第 4 天开始出现规整的六方结构,在第 8 天时全部形成六方形的片状液晶,然而继续延长晶化时间结构又趋于无序,故在制备中需要选用适宜的晶化时间。采用水热晶化的高温高压的条件,可大大缩短晶型有序化所需的时间,24 h 在 125℃ 水热晶化即可。

### 2.3 脱模过程

抽滤得到的前驱物在高温下脱模造孔是将硅质材料中包裹的有机物氧化为  $\text{CO}_2$  使其逸出剩下有序孔道的过程,至此则合成了有序中孔全硅分子筛。前驱物的差热曲线见图 7。

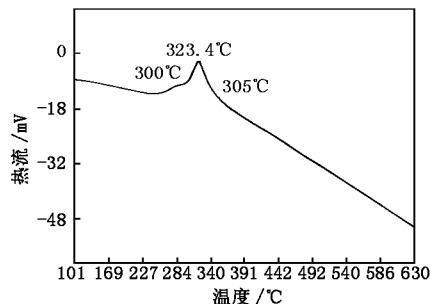


图 7 MCM-41 前驱物差热曲线

在 20 ~ 150℃ 的升温区域中主要是除去水分,而在 150 ~ 300℃ 的升温区域中主要是有机物质的热分解,即燃烧脱模过程,在 300 ~ 520℃ 的升温区域中主要发生了表面的  $\text{OH}^-$  的脱去和孔壁的收缩。从图 7 可以看出,300℃ 下有机物已经开始燃烧,差热曲线上的峰就对应着燃烧大量释放出的热量。图 8 中的曲线 a 表示 MCM-41 前驱物的元素含量,曲线 b 表示经过 500℃ 煅烧 4 h 脱模后的样品的元素含量。从元素分析的结果得知 500℃ 下还有少量的碳元素未完全处理掉。其中的杂质可能来自干燥过程受到烘箱内壁涂层脱落污染所致。

表 3 脱模前后样品的化学组成质量分数

成分	C	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CuO}$	$\text{ZnO}$
未脱模样品/%	35.71	0.13	62.39	0.98	0.78
500℃ 脱模样品/%	9.53	0.40	87.78	1.33	0.96

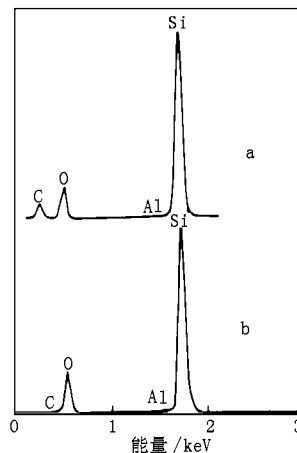


图 8 500℃ 煅烧前后样品成分分析

为了能够完全脱模,焙烧温度应控制在 600 ~ 800℃,温度超过 1 100℃ 可能使产物结构坍塌。实验中笔者选用了 750℃ 的温度进行煅烧,该温度下煅烧获得的产物仍然保持了完整的晶型结构和高度有序的形貌。煅烧过程中孔壁会发生收缩,产物结构更为致密。

## 2.4 产品表征

在  $n(\text{SiO}_2):n(\text{表面活性剂}):n(\text{H}_2\text{O}) = 4:1:1\ 350$ , pH 值 11, 晶化温度 125℃ 的工艺条件下制备的 MCM-41 的低温  $\text{N}_2$  吸附实验结果表明其具有 3.286 nm 的平均孔径, 1.126  $\text{cm}^3/\text{g}$  的孔容, 1 371.14  $\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积, 具有完整的六方晶型结构和有序的结构。XRD 谱图也与文献报道一致。

表 4 MCM-41 样品的化学组成

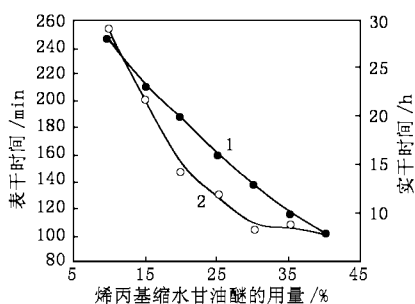
成分	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	CuO	ZnO
质量分数/%	0.20	94.87	0.34	1.76	2.83

## 3 结论

笔者制得的 MCM-41 纯硅分子筛是在低表面活性剂浓度下采用无机硅源与表面活性剂 CTAB 协同作用生成模板的途径下获得的, 该方法降低了成本,

(上接第 25 页)

量的增加而缩短, 说明涂层内部烯丙基醚中的双键参与了与活性稀释剂的共聚交联反应。



1—实干时间; 2—表干时间

硝化剂用量 3%, 促进剂用量 4%, 硝化温度 15℃

图 1 烯丙基缩水甘油醚用量对 UPR 涂层表干和实干时间的影响

## 3 结论

对于聚酯废料醇解反应, 氧化铅是一种较醋酸锌催化效率更高的催化剂。用 PET 废料生产 UPR, PET 的合理用量为  $X$  值不超过 35%。烯丙基缩水甘油醚是良好的气干性改性剂, 要使 UPR 具有优异

并且省略了繁杂耗时的水热后处理步骤。得到高质量的中孔纯硅 MCM-41 的适宜合成条件为: 合成 MCM-41 中孔分子筛时表面活性剂质量分数必须达到 1% 以上, 较佳的质量分数为 3% 左右; 合成时 pH 值应控制在 10 ~ 12; 水热晶化的温度为 125℃ 左右, 晶化时间为 24 h; 前驱物脱模温度控制在 600 ~ 800℃。

## 参考文献

- [1] 张昭, 彭少芳, 刘栋昌. 无机精细化工工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 103
- [2] 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: 710 ~ 712
- [3] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 167
- [4] Abdelhamid Sayari. Recent advances and new horizons in zeolite science and technology[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1996, 102: 1 ~ 47
- [5] 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基本[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 234
- [6] 郑忠奇, 戴明光. 胶体化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984. 186
- [7] 张立德. 纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 84
- [8] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 278

的气干性, 其用量(占二元醇中的摩尔分数)须大于 30%。

用聚酯废料来合成气干性 UPR, 工艺和设备要求简单, 操作方便, 为解决“白色污染”、合理利用聚酯废料资源以及降低气干性 UPR 生产成本等问题提供了一种切实可行的方法。

## 参考文献

- [1] 展江宏. 用聚酯废料制备聚氨酯漆[J]. 涂料工业, 1999(1): 28 ~ 31
- [2] 王西新, 赵建玲, 陈文涛. 不饱和聚酯树脂的气干性研究[J]. 化学世界, 2000(3): 363 ~ 365
- [3] 涂料工艺编委会. 涂料工艺(上册)[M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 1997. 333 ~ 334; 594 ~ 623
- [4] 展江宏. 利用聚酯废料研制不饱和聚酯树脂[J]. 石化技术与应用, 1994, 30(4): 29 ~ 31
- [5] 秦梅, 刘大强, 陈天舒, 等. PET 废料降解制不饱和聚酯树脂的研究[J]. 化学工程师, 1997, 60(3): 11 ~ 13
- [6] Vaidya U R, Nadkarni V M. Unsaturated polyesters from PET waste: kinetics of polycondensation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1987(34): 235 ~ 245
- [7] 秦梅. 由 PET 醇解物制取聚氨酯双组分涂料合成研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1999, 4(5): 21 ~ 24