

# 制备体系酸度对 AIMSU 介孔材料结构性能的影响

翟尚儒 陈传东 安庆大\* 宋 宇 翟 滨

(大连工业大学 化工与材料学院, 辽宁 大连 116034)

**摘 要:** 利用  $\beta$  沸石纳米簇和曲拉通 TX-100 分别作为骨架构筑前驱物和孔道导向剂, 在酸性介质中通过  $(\text{N}^+\text{H}^+ \text{Cl}^- \text{S}^+)$  组装机制合成了蠕虫状孔道排列的 AIMSU 介孔材料, 并借助测试手段对其进行了系统表征。结果表明: 制备体系盐酸浓度对 AIMSU 的结构性能、骨架组成及收率有着显著影响。介质酸浓度较低 ( $< 0.5 \text{ mol/L}$ ) 时所得 AIMSU 的物化性质较差, 而且产物收率低 (基于样品粉末质量); 而体系酸浓度大于  $2.5 \text{ mol/L}$  时将造成部分铝原子从骨架中析出, 导致最终产物中铝元素含量显著降低。基于结构性能、骨架组成和样品收率等综合因素, 体系酸浓度介于  $1.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$  时是合成 AIMSU 介孔材料的合适区间。

**关键词:** 介孔材料; 沸石; 自组装; 酸度

**中图分类号:** O643

## 引 言

20 世纪 90 年代有序介孔材料的出现, 开辟了多孔材料合成的新篇章<sup>[1]</sup>。从催化应用角度来看, 三维孔道排列的 MSU 型介孔材料要比一维孔道排列的介孔材料更具结构优势<sup>[2]</sup>。然而, 目前有关 MSU 型介孔材料的研究集中在纯硅<sup>[3]</sup>、有机基团改性<sup>[4]</sup>或具有氧化还原能力的过渡金属原子改性等方面<sup>[5-6]</sup>, 而鲜有报道涉及 AIMSU 的合成及表征, 这可能与其难以引入铝元素的中性或弱酸性合成工艺有关。前期研究中, 我们利用  $\beta$  沸石纳米簇和中性 TX-100 分别作为骨架前驱物和模板剂, 在酸性介质中合成了三维蠕虫状的 AIMSU 介孔材料<sup>[7-8]</sup>。然而, 后续研究中发现组装体系的酸浓度对 AIMSU 的织构参数存在显著影响。因此, 本文系统考察了 AIMSU 制备体系中酸介质浓度对产物结构性能、形貌以及骨架组成的影响, 探讨了酸性条件下 AIMSU 介孔材料的合适的组装条件。优化制备条件下, 以沸石纳米簇构筑的 AIMSU 介孔材料呈现良好的结构性能和较高的铝含量。

## 1 实验部分

### 1.1 $\beta$ 沸石纳米簇的合成

$\beta$  沸石纳米簇制备参照文献[8], 即按以下步骤进行: 将 4 mL 蒸馏水和 14 mL TEAOH ( $w = 25\%$ ) 于 50 mL 聚四氟杯中混合均匀, 再加入 0.08 g NaOH 和 0.158 g  $\text{NaAlO}_2$ , 搅拌约 10 min 使  $\text{NaAlO}_2$  完全溶解; 将 2.4 g 白炭黑在大约 40 min 时间段内逐匀加入到上述所得溶液中, 并将所得乳白色粘稠液体在室温下连续搅拌 12 h, 移入带有聚四氟衬底的水热反应釜中于  $140^\circ\text{C}$  晶化 4 h 即制得  $\beta$  沸石纳米簇溶液。

### 1.2 AIMSU 介孔材料的制备

利用  $\beta$  沸石纳米簇组装 AIMSU 参照文献[8]的合成方法: 移取 7 mL TX-100 溶解在 144 mL 去离子水中, 而后引入浓盐酸调节体系酸浓度介于  $0.5 \sim 3.0 \text{ mol/L}$  之间; 将沸石纳米簇清液快速倒入上述体系中并持续搅拌约 6 h, 收集固体产物并以 1 g 固体/40 mL 去离子水的比例配制加入自生压水热釜中; 经  $110^\circ\text{C}$  水热处理 24 h 后, 再次过滤、干燥并于  $550^\circ\text{C}$  焙烧 6 h 即得目标 AIMSU 介孔材料, 相应酸度 ( $n \text{ mol/L}$ ) 条件下所得样品记为 AIMSU( $n$ )。

### 1.3 仪器及表征

样品的晶体结构采用日本岛津 Shimadzu XD-3A 型 X 射线粉末衍射仪表征, 测试条件为  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 固体探测器, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA; 样品比表面积、孔径和孔容等结构信息采用 Tristar

收稿日期: 2010-05-19

基金项目: 国家自然科学基金(20901012); 温州大学材料学重中之重学科开放基金(10351050903)

第一作者: 男, 1977 年生, 博士, 讲师

\* 通讯联系人

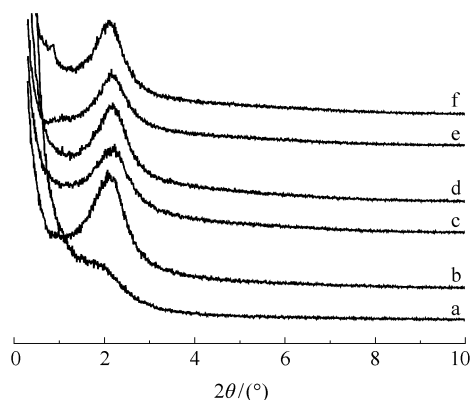
E-mail: anqd@dlpu.edu.cn

3000 物理吸附仪在  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  测定, 测试前样品均需于  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  处理 12 h, 孔体积均为单点孔容并于相对压力  $p/p_0 = 0.99$  处测定; 样品的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图在 Bruker MSL 300S 型固体核磁共振分析仪上获得, 核磁共振频率为 79.46 MHz, 魔角旋转速率为 12.0 kHz, 脉冲宽度和脉冲间隔分别为  $0.4\text{ }\mu\text{s}$  和 0.3 s, 累加 2000 次; 采用 XL30-ESEM 型扫描电子显微镜观察样品形貌, 加速电压为 25 kV, 经表面喷金处理后, 在一定放大倍数下观察样品的表面形貌; 样品粉末质量通过电子天平测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 体系酸度对材料组装的影响

图 1 给出了不同酸浓度条件下所得 AIMSU 的 XRD 谱图。如图 1 所示, AIMSU(0.5) 只呈现一个包峰, 表明样品中的孔道规整度较差<sup>[6]</sup>。相比之下, 在较高酸度下制得的样品均呈现出 1 个明显的 (100) 衍射峰, 且其强度较之 AIMSU(0.5) 显著增强, 表明随着体系中酸浓度的增加, 介孔材料容易形成。然而, 伴随体系酸浓度从 1.0 至 3.0 mol/L, 所得样品的衍射峰形状没有明显变化, 同时主衍射峰位置几乎没有偏移 (只有 AIMSU(2.5) 和 AIMSU(3.0) 向低角衍射区稍有移动), 表明体系酸度对介孔材料的孔道均匀性和晶胞参数没有显著的影响。



a—AIMSU(0.5); b—AIMSU(1.0); c—AIMSU(1.5); d—AIMSU(2.0); e—AIMSU(2.5); f—AIMSU(3.0)

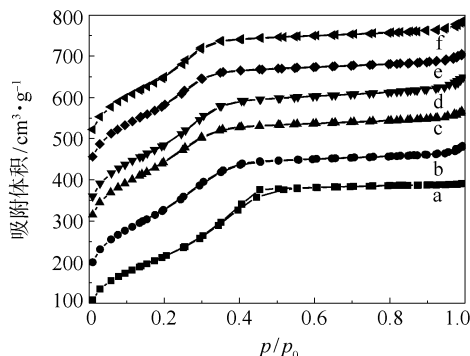
图 1 不同酸浓度体系中所得 AIMSU 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of AIMSU obtained with different acidity in the system

### 2.2 体系酸度对结构性能的影响

对应 XRD 测试结果, 图 2 和图 3 给出了样品的  $\text{N}_2$ -吸附/脱附等温线和孔径分布曲线。显然, 所有等温线均呈现 IUPAC 规定的 IV 型, 表明这些样品均

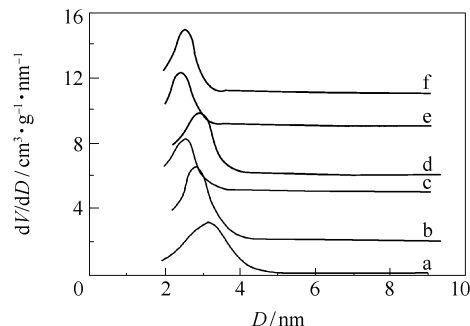
是典型的介孔材料<sup>[6-7]</sup>。但通过比对发现, 样品 AIMSU(0.5) 的吸附特性明显不同, 其等温线的吸附支与脱附支不仅没有闭合, 且介于 0.3~0.5 分压区间的突跃拐点相对平缓, 表明样品 AIMSU(0.5) 中的孔径分布较宽, 与其 XRD 测试结果和孔径分布曲线吻合 (见图 3)。此外, 随着体系中酸介质浓度的增加, 所有样品等温线上的突跃拐点均向低压力区偏移, 表明产物中的介孔孔径逐渐变小。



a—AIMSU(0.5); b—AIMSU(1.0); c—AIMSU(1.5); d—AIMSU(2.0); e—AIMSU(2.5); f—AIMSU(3.0)

图 2  $\text{N}_2$ -吸附/脱附等温线

Fig.2  $\text{N}_2$  sorption isotherms of AIMSU materials



a—AIMSU(0.5); b—AIMSU(1.0); c—AIMSU(1.5); d—AIMSU(2.0); e—AIMSU(2.5); f—AIMSU(3.0)

图 3 样品的孔径分布曲线

Fig.3 Pore size distributions of AIMSU materials

基于 XRD 和  $\text{N}_2$ -吸附分析数据, 表 1 列出了样品的物性参数, 所有产物均具有较高的比表面积和孔体积。但是, AIMSU(0.5) 的比表面积明显低于其他样品, 且其余材料的比表面积非常接近, 高达  $966\text{ m}^2/\text{g}$ 。相比之下, 样品 AIMSU(0.5) 的可几孔径最大, 从而与图 2 氮气吸附/脱附分析结果完全符合; 同时, 所有样品的孔体积约  $0.65\text{ cm}^3/\text{g}$ 。此外, 随着体系中酸浓度的增加, 虽然产物晶胞未有明显的变化, 但由于孔径变小而导致样品孔壁厚度略有增加。

表 1 不同酸度体系下合成的 AIMSU 的物性参数

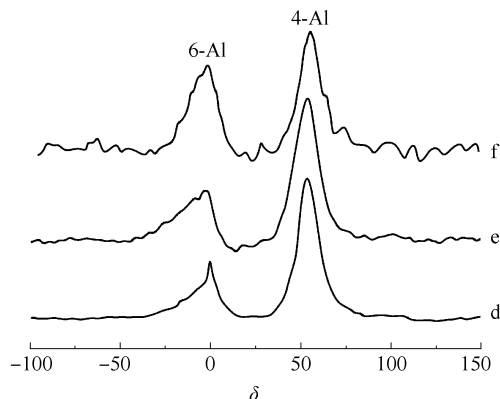
Table 1 Structural parameters of AIMSU materials prepared at different acid concentrations

样 品	铝含量 $w/\%$ <sup>a</sup>	晶胞/ $\text{nm}^b$	比表/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径/ $\text{nm}$	孔壁/ $\text{nm}^c$
a	1.98	—	785	0.60	3.2	—
b	1.96	5.18	946	0.64	2.8	2.35
c	1.92	5.10	961	0.60	2.5	2.56
d	1.90	5.20	936	0.65	2.9	2.26
e	1.16	5.26	966	0.64	2.4	2.85
f	0.26	5.44	950	0.61	2.6	2.88

<sup>a</sup>由 ICP-AES 测定; <sup>b</sup>晶胞参数  $a$  通过  $a = 2d_{100} \cdot 3^{-0.5}$  计算得到;  
<sup>c</sup>孔壁厚度通过晶胞参数减去孔径得到。

### 2.3 体系酸度对骨架组成的影响

由于强酸性体系中铝物种倾向以  $\text{Al}^{3+}$  离子形式存在<sup>[5,7]</sup>, 从而难以有效将铝元素引入介孔材料的骨架结构中。因此, 为了考察体系酸浓度对 AIMSU 骨架组成的影响, 采用 ICP-AES 分析了样品中的铝元素含量。如表 1 所示, 发现当体系酸浓度低于 2.0 mol/L 时, 铝元素含量没有显著变化; 而当体系酸浓度高于 2.0 mol/L 时, 产物中的铝含量明显降低, 说明沸石纳米簇受到严重破坏, 大部分铝物种滞留溶液中而无法有效引入产物结构中。同时, 采用  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 技术考察了样品中铝原子的微观配位情况(见图 4)。显然, 随体系酸浓度的增加, AIMSU 中的 6 配位铝相对含量显著增多; 与此对应, 4 配位铝共振峰的强度依次明显降低, 同时谱图中的信/噪比也逐渐降低, 表明产物的铝元素含量随体系酸度增加而明显减少, 进而与表 1 中的元素分析结果吻合。可见, 虽然组装体系酸浓度对产物的物化性质(如晶胞、比表面积及孔体积)影响不大, 但对



d—AIMSU(2.0); e—AIMSU(2.5); f—AIMSU(3.0)

图 4 典型样品的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图Fig. 4  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the typical samples

骨架组成影响很大。

### 2.4 体系酸度对粉末收率及形貌的影响

体系酸度对 AIMSU 的产率和形貌有着重要影响。图 5 和 6 分别是焙烧 AIMSU 的粉末质量随酸度的变化曲线和 FE-SEM 照片。图 5 清楚表明: 随着体系酸浓度的逐渐增大, AIMSU 的粉末质量依次增加, 表明体系中的酸量对中性 TX-100 与沸石纳米簇自组装过程存在显著影响<sup>[6]</sup>。

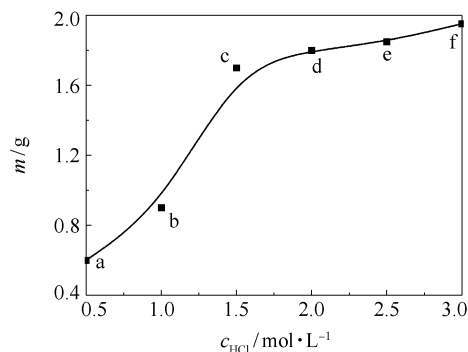


图 5 不同酸度体系中所得的粉末质量

Fig. 5 Powder weight of the sample synthesized under different acidic conditions

与此同时, 由图 6 FE-SEM 照片可见, AIMSU (0.5) 的形貌特征与  $\text{SiO}_2$  干凝胶类似<sup>[9]</sup>, 完全由不规则的玻璃块状物组成, 形状大小取决于研磨程度而与制备条件无关; 但是, 随着体系中 HCl 含量的增加, AIMSU 的宏观形貌逐渐由不规则的玻璃块体向大小均匀的颗粒及其团聚体转变, 揭示了制备体系中酸浓度对产物形貌特征的影响过程。

文献[10]采用中性 TX-100 为模板剂合成纯硅 MSU 介孔材料, 为表面活性剂与无机物种进行组装的  $\text{S}^0\text{T}^0$  模式。然而, 由于中性 TX-100 可被质子化的结构特性, 目前所采用强酸性体系的组装路线应为 HCl 协同参与的  $(\text{N}^+\text{H}^+) \text{Cl}^- \text{S}^+$  静电作用形式<sup>[7,11]</sup>, 而这正是体系中的酸量对 AIMSU 的物性参数、粉末收率和形貌有着重要影响原因。首先, 当体系中酸量较低时无法得到物化性质优越的产物, 而且组装效率较差, 这是由于沸石纳米簇无法与中性模板剂进行充分的相互作用, 进而使得体系中只有极少部分的纳米簇与模板剂形成介孔材料; 然后, 随着溶液中抗衡离子  $\text{Cl}^-$  数量的增加, 同时伴随 TX-100 质子化程度的提高, 使得沸石纳米簇与模板剂之间的静电引力作用逐渐增强, 从而可方便得到结构性能优越的 AIMSU。但伴随着溶液中酸量的增加也会导



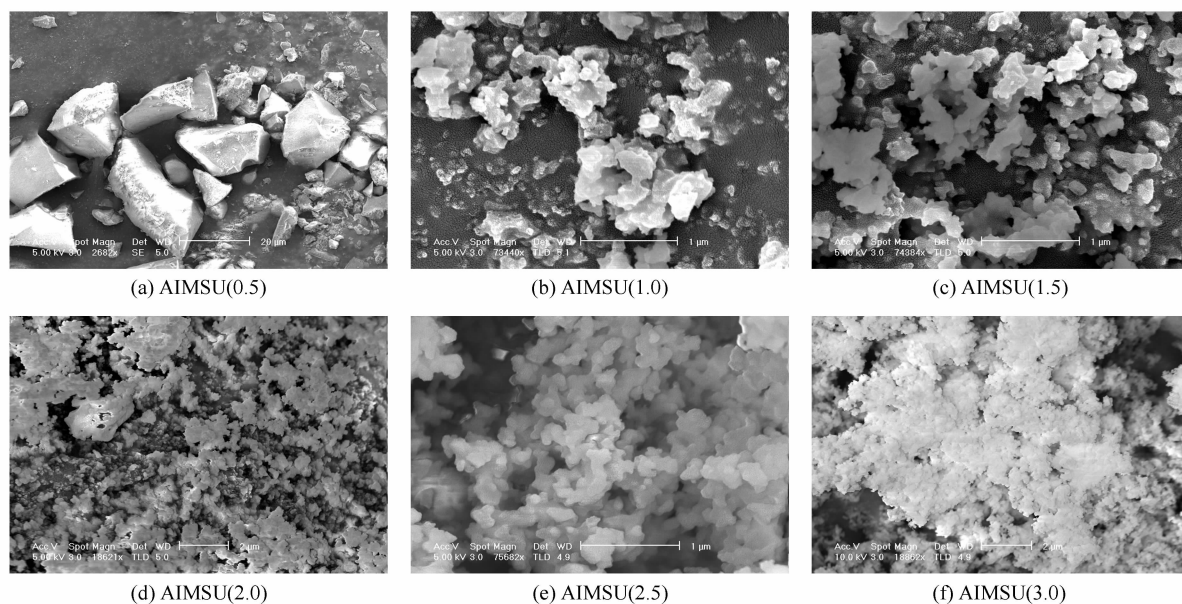


图 6 不同体系中制备的 AIMSU 的 FE-SEM 照片

Fig. 6 FE-SEM images of AIMSU obtained with different HCl concentrations

致沸石纳米簇中的铝原子从骨架中脱离,从而显著影响 AIMSU 骨架中的铝元素含量和配位形式。综合考虑上述表征和分析结果,可以认为体系酸浓度介于 1.5 ~ 2.0 mol/L 时是合成 AIMSU 的合适制备区间。

### 3 结论

组装体系的盐酸浓度对 AIMSU 的结构性能、骨架组成及收率有显著影响。从孔道规整度、骨架组成及粉末质量综合考虑,当制备体系酸浓度介于 1.5 ~ 2.0 mol/L 时为制备 AIMSU 介孔材料的合适组装条件。

### 参考文献:

- [1] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1992, 114(27): 10834-10843.
- [2] Che S, Carcia B, Yokoi T, et al. Mesoporous silica of novel structures with periodic modulations synthesized by anionic surfactant templating route[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(6): 801-805.
- [3] Yu N Y, Gong Y J, Wu D, et al. One-pot synthesis of mesoporous organosilicas using sodium silicate as a substitute for tetraalkoxysilane[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 72: 25-32.
- [4] Lee G, Youn H, Jin M J, et al. Synthesis of organic-in-

organic hybrid MSU-1 for separation and catalytic applications[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 132: 232-238.

- [5] Liu L C, Li H Q, Zhang Y. A comparative study on catalytic performances of chromium incorporated and supported mesoporous MSU-x catalysts for the oxidehydrogenation of ethane to ethylene with carbon dioxide[J]. *Catalysis Today*, 2006, 115: 235-241.
- [6] Liu H, Wang Z G, Hu H J, et al. Synthesis and characterization of Cr-MSU-1 and its catalytic application for oxidation of styrene[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182: 1726-1732.
- [7] Zhai S R, Zheng J L, Shi X E, et al. Comparative study on the acidic and catalytic properties of AIMSU-2 and AIMCM-41-like samples; both synthesized from the same zeolite-like precursor[J]. *Catalysis Today*, 2004, 93/95: 675-680.
- [8] 翟尚儒, 吴东, 孙予罕, 等. 以沸石纳米簇构筑介孔 AIMSU-2: 与其它合成方法的比较研究及水热稳定性考察[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(3): 451-458.  
Zhai S R, Wu D, Sun Y H, et al. Preparation of AIMSU-2 from Zeolite-like nanoclusters: comparison of structural properties and hydrothermai stability with product from other routes [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 22(3): 451-458. (in Chinese)
- [9] Yang D J, Li J P, Xu Y, et al. Direct formation of hydrophobic silica-based micro/mesoporous hybrids from polymethylhydrosiloxane and tetraethoxysilane[J]. *Micro-*

- porous and Mesoporous Materials, 2006, 95: 180–186.
- [10] Bagshaw S A, Pouzet E, Pinnavaia T J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants[J]. Science, 1995, 269: 1242–1244.
- [11] Smith M A, Lobo R F. A fractal description of pore structure in block-copolymer templated mesoporous silicates[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 131: 204–209.

## Effect of system acidity on the structural properties of mesoporous AIMSUs

ZHAI ShangRu CHEN ChuanDong AN QingDa SONG Yu ZHAI Bin

(Department of Chemical Engineering and Materials, Dalian Polytechnic University, Dalian Liaoning 116034, China)

**Abstract:** A series of AIMSUs mesostructures with wormhole frameworks have been successfully synthesized using pre-assembled zeolite nanoclusters and nonionic TX-100 as the inorganic precursor and structure-directing agent, respectively, under acidic conditions. It was shown that, on the basis of careful structural characterization, the acidity of the synthesis medium had a significant impact on the textural characteristics, framework composition and yield of the final mesostructure. Low-quality AIMSUs were obtained when the acid concentration was low (about 0.5 mol/L). In contrast, most of the beta zeolite nanoclusters were destroyed during the self-assembly process under extremely acidic conditions (e. g. , 3.0 mol/L). Therefore, an optimal acid concentration between 1.5 and 2.0 mol/L is advantageous during the synthesis of AIMSUs.

**Key words:** mesostructure; zeolite; self-assembly; acidity