

非离子型表面活性剂在 SiO_2 凝胶中的造孔作用

张 晔 蒲 敏 吴 东 孙予罕* 彭少逸

(中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室 太原 030001)

摘要 以非离子型表面活性剂 C_{13}EO_9 (或简称为 AEO_9) 为模板剂, 在强酸性的乙醇-水体系中通过溶胶-凝胶途径合成 SiO_2 分子筛. 结果表明, 经焙烧去除模板剂以后的分子筛具有双孔分布的特征, 孔径主要集中在 2.56 nm 和 13.95 nm. 经高分辨电镜 (HRTEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 测试分析, 前者呈有序排列, 类似于 MSU 系列分子筛的孔道结构, 而后者则呈无序的排列, 它是由胶体粒子聚集而形成的颗粒间孔. 并与在相同条件下不加 AEO_9 制备的无定形 SiO_2 凝胶以及用离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 代替 AEO_9 为模板剂制备的分子筛进行了比较, 二者的孔道结构分别呈无序排列和六方有序排列的单一孔分布特征.

关键词 双介孔, SiO_2 分子筛, 溶胶-凝胶

The Creation of Mesopore in Silica Gel by Nonionic Surfactant

ZHANG Ye PU Min WU Dong SUN Yu-Han* PENG Shao-Yi

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, 030001)

Abstract Double-mesopore silica molecular sieves have been synthesized in strong acidic ethanol-water system using nonionic surfactant C_{13}EO_9 via sol-gel route. The pore diameter was mainly located at 2.56 and 13.95 nm respectively. The former relative small pore was proved to be packed ordering like that of MSU series molecular sieves, while the larger pore was packed disordering and it was formed by the aggregation of colloid particles. The structure of the present double-pore molecular sieves was also characterized by XRD, TEM and nitrogen adsorption-desorption measurements. At the same time, preparations that without C_{13}EO_9 and replacing C_{13}EO_9 with CTAB were also carried out parallelly for comparison. The obtained amorphous silica gel prepared without surfactant and the molecular sieves prepared with CTAB were all proved to be single-pore distributed.

Keywords double-mesopore, silica molecular sieves, sol-gel

溶胶-凝胶(sol-gel)法因具有制备均匀度高、纯度高、烧成温度低和反应过程易于控制等特点^[1], 所以 sol-gel 技术自 80 年代以来已成为无机材料合成中的一种独特的方法, 并得到日益有效的利用. 介孔分子筛的合成通常采用传统的“水热法”^[2,3], 而

通过 sol-gel 法合成介孔分子筛则是最近刚刚发展起来的. Anderson 等人^[4]在甲醇-水体系中制备出 CTAB- SiO_2 凝胶, 经焙烧去除模板剂后得到具有六方有序排列的均一孔道的 SiO_2 分子筛. Aguado 等^[5]则通过 sol-gel 途径采用两步法制备出具有不同

* E-mail: yhsun@sxicc.ac.cn

收稿日期: 2001-05-29, 修回日期: 2001-07-04, 定稿日期: 2001-08-18

(Received May 29, 2001. Revised July 4, 2001. Accepted August 18, 2001)

Al/Si 比的介孔分子筛.以上溶胶-凝胶法合成均采用离子型表面活性剂为模板剂,合成的分子筛呈单一孔径分布的特征.本文以非离子型表面活性剂为模板剂,通过 sol-gel 法合成出的 SiO₂ 分子筛具有双介孔分布的特征.并通过 XRD, N₂ 吸附和 HRTEM 等手段对分子筛的结构进行了表征.

1 实验部分

1.1 样品的合成

将非离子型表面活性剂 AEO₉ 溶于酸性的乙醇-去离子水中,搅拌至 AEO₉ 完全溶解后,向体系中加入适量正硅酸乙酯 (TEOS) (分析纯),使体系 a 的最终摩尔组成为: 1.0TEOS: 0.2AEO₉: 8C₂H₅OH: 40H₂O: 5HCl. 体系在室温下搅拌 1 h 后转移至 50℃ 进行晶化和陈化.同时做不加 AEO₉ (体系 b) 和以 CTAB 为模板剂 (体系 c) 的对比实验.三体系于 50℃ 静置 3 d 后,将所得产品干燥或过滤,然后于 550℃ 焙烧 6 h.

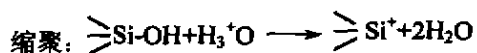
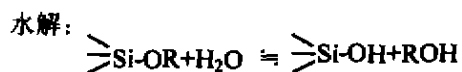
1.2 分析测试

样品的物相采用 D/max-rA 型 X 射线衍射仪测定,管流和管压分别为 30 mA 和 40 kV, Cu Kα 靶.样品在 77 K 的 N₂ 吸附-脱附等温线的测定在 ASAP1990 吸附仪上进行.比表面积和孔径分布分别采用 BET 法和 BJH 模型进行计算.高分辨透射电镜 (HRTEM) 照片在 H9000 透射仪上获得.

2 结果与讨论

2.1 产品形态分析

三体系分别在 50℃ 晶化 3 d 后,呈现出不同的形态.其中以 CTAB 为模板剂的体系 c 的产品为沉淀,而未使用模板剂的体系 b 和以 AEO₉ 为模板剂的体系 a 的产品均为块状凝胶,且体系 b 为透明凝胶,体系 a 的凝胶呈白色 (见表 1). TEOS 在强酸性条件下发生快速的水解反应,水解产物之间发生进一步的聚合形成一次溶胶颗粒^[1].溶胶颗粒之间相互交联形成 SiO₂ 的网络结构.其主要反应式如下:



溶胶体系为热力学不稳定体系,具有自发的聚结下沉的趋势.但经净化制备的溶胶在一定条件下又能保持相当长时间的相对稳定,故而溶胶又具有动力学稳定性.如果在溶胶中加入足够量的电解质则可以引发溶胶发生聚沉.所以在以非离子型表面活性剂 AEO₉ 为模板剂的体系和无模板剂的体系中,产品为凝胶,而在以离子型表面活性剂 CTAB 为模板剂的体系中则因大量 Br⁻ 的存在,使带正电荷的溶胶发生聚沉生成沉淀.

2.2 XRD 表征

将体系 a 和体系 b 的凝胶进行干燥,体系 c 的沉淀过滤,洗涤并干燥后,分别于 550℃ 空气中焙烧 6 h,以促进 SiO₂ 骨架的进一步固化同时去除模板剂.三体系的 XRD 图谱如图 1 所示.体系 b 因未使用模板剂,故其凝胶结构完全呈无定形,XRD 图谱中没有衍射峰出现.在体系 a 和体系 c 中,样品在 $2\theta = 1 \sim 5^\circ$ 范围内均出现一个较强的衍射峰,说明体系中有有序中孔结构的存在.同时由于所使用的模板剂不同,虽制备条件一样,但衍射峰的位置即分子筛的晶面间距 d_{100} 值却相差较大 (见表 1).以非离子型表面活性剂 AEO₉ 为模板剂合成的分子筛的结构与 MSU 系列的分子筛类似^[6,7].而以 CTAB 为模板剂制备的分子筛结构则为 MCM-41 类型^[2].

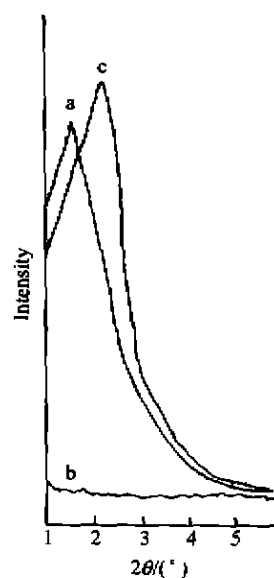


图 1 三体系的 XRD 图谱

Fig.1 The XRD patterns of the samples prepared in different system

表 1 不同体系产品的性质

Table 1 The properties of the samples synthesized in different system

	模板剂	产品形态	d_{100} (nm)	S_B (m^2/g)	孔径 (nm)	孔容 (mL/g)
体系 a	AEQ ₉	凝胶	5.547	1159.5	2.56, 13.95	0.74, 1.41
体系 b	无	凝胶	—	705.9	4.65	1.03
体系 c	CTAB	沉淀	3.862	1306.1	2.79	1.42

2.3 孔结构分析

三体系的产品的 BET 比表面积和 BJH 孔径分布图分别见表 1 和图 2. 对于无定形产品 b, 孔径分布主要集中在 4.65 nm, 其孔道是由胶体粒子发生相互聚集而形成的呈无序排列的颗粒间孔, 如图 3 所示. 而在有模板剂的体系中, 非离子型表面活性剂 AEQ₉ 达到临界胶束浓度时即形成球状或棒状或蠕虫状胶束, 浓度若进一步增大则形成六方、立方或层状液晶^[8]. 在本实验的条件下, AEQ₉ 在酸性的乙醇-水的混合液中所形成的胶束与 TEOS 的水解产物或低聚物之间通过氢键作用形成多齿配位, 同时硅物种发生进一步聚合, 在二者的协同作用下自组装生成 MSU 结构的分子筛, 即在颗粒的内部存在着呈“worm-like”状排列的孔道(见图 4). 同时, 由于在 sol-gel

过程中胶体粒子之间发生相互交联而产生颗粒间孔(该类孔道的排列是无序的), 从而使得样品的孔道结构呈现出双孔分布的特征, 孔径分别集中在 2.56 和 13.95 nm, 且二者对总孔容的贡献约分别为 0.74 和 1.41 mL/g. 而对于以 CTAB 为模板剂的体系, 在该实验条件下, TEOS 的水解缩聚产物与 CTAB 胶束通过协作模板机理或液晶模板机理形成 MCM-41 结构的分子筛^[2], HRTEM 结果显示分子筛的孔道呈六方有序的排列(如图 5 所示). 因产品为沉淀, 与体系 a 的胶体粒子相比(60~80 nm), 分子筛的粒度要大得多(0.36 μm), 因而颗粒之间为紧密堆积的方式, 颗粒间孔可以忽略不计, 所以其孔道呈单一孔径分布的特征.

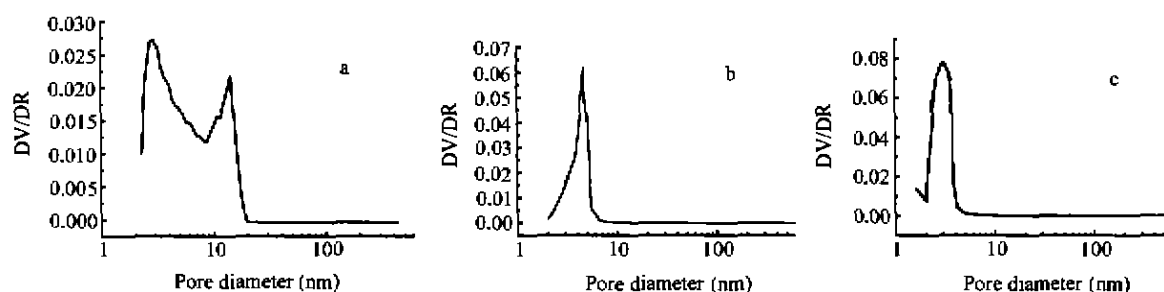


图 2 三体系样品的孔径分布图

a—AEQ₉, b—无模板剂, c—CTAB

Fig. 2 The pore size distribution of the samples prepared from different system

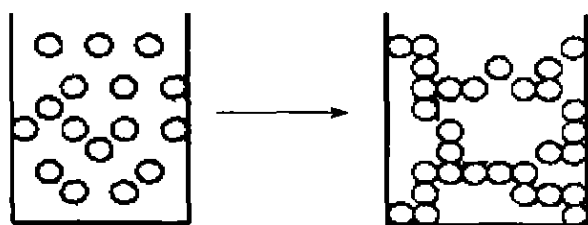


图 3 sol-gel 过程中溶胶颗粒之间的交联

Fig. 3 The cross-linking of the sols during the sol-gel process

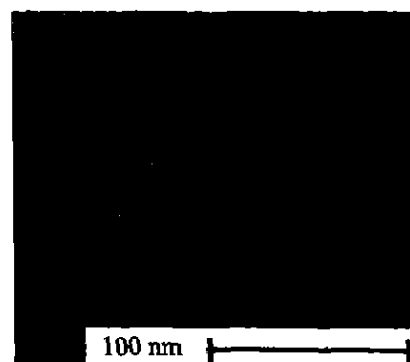
图 4 AEQ₉ 为模板剂的体系 a 样品的高分辨电镜照片

Fig. 4 The HRTEM image of sample a



图5 CTAB为模板剂的体系c样品的高分辨电镜照片

Fig.5 The HRTEM image of sample c

3 结论

以非离子型表面活性剂 AEO_9 为模板剂通过 sol-gel 途径在强酸性的乙醇-水体系中合成了具有双孔分布特征的介孔分子筛,其孔径主要集中在 2.56 和 13.95 nm. 其中,前者为由 AEO_9 的模板作用形成的排列有序的中孔;后者则为胶体颗粒在 sol-gel 过程中聚集而形成的颗粒间孔,呈无序排列. 而

在相同条件下以 CTAB 为模板剂合成的分子筛则与传统的介孔分子筛一样,呈单一孔分布的特征.

References

- 1 Yang, N. - R.; Yu, G. - Y. *Silicate Bull.*, **1993**, 2, 56 (in Chinese).
- 2 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, 359, 710.
- 3 Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
- 4 Anderson, M. T.; Sawyer, P. S.; Rieker, T. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, 20, 53.
- 5 Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 34, 43.
- 6 Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Science*, **1995**, 269, 1242.
- 7 Zhang, X. - M.; Zhang, Z. - R.; Suo, J. - S.; Li, S. - B. *Molecular Catal.*, **2000**, 14, 102 (in Chinese).
- 8 Sjöblom, J.; Stenius, P.; Danielsson, I. *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*, Ed.: Schick, M. J., Dekker, Basel, **1987**, pp. 369 - 421.

(Ed. CHENG Biao)

(DONG Hua - Zhen)