

DOI: 10. 3969/j. issn. 1003-0972. 2009. 03. 028

晶化温度对 Al-SBA-15 复合材料结构的影响

郑修成, 李敏艳, 杨敬贺, 杨春艳, 王 冀, 王桂红, 王向宇*

(郑州大学 化学系, 河南 郑州 450001)

摘 要:采用水热直接合成法制备了介孔分子筛 Al-SBA-15 复合材料, 详尽地考察了晶化温度对其结构的影响, 并利用 N_2 吸附、扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、傅里叶红外光谱 (FT-IR) 等手段进行了表征. 研究发现, 随着晶化温度的升高: Al-SBA-15 复合材料的结构有序性增强, 晶胞参数和平均孔径逐渐增大; 比表面先增大后减小, 100 °C 晶化样品比表面最大 ($611 \text{ m}^2/\text{g}$); 孔容亦是先增后降, 120 °C 晶化样品达最大值 ($1.01 \text{ cm}^3/\text{g}$); 晶化温度较低时, 其对壁厚影响不甚明显, 但温度过高时, 则壁厚显著降低 (40 ~ 100 °C 晶化壁厚约 5 nm, 140 °C 晶化时则锐减至 1.15 nm), 同时结构有序性变差.

关键词:水热合成; Al-SBA-15; 复合材料; 结构表征

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-0972(2009)03-0427-04

Influence of Crystallization Temperatures on the Structure of Al-SBA-15 Composite Mesoporous Materials

ZHENG Xiu-cheng, LI Min-yan, YANG Jing-he, YANG Chun-yan, WANG Ji, WANG Guihong, WANG Xiang-yu*

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Mesoporous molecular sieves SBA-15 composite materials doped with alumina was synthesized via a direct hydrothermal method. The samples were analyzed by N_2 adsorption-desorption, SEM, XRD and FT-IR. The results showed that all prepared Al-SBA-15 materials retained the characteristic meso-structure of SBA-15. Nitrogen sorption measurement showed that the pore size of the samples can be tuned from 3.57 to 9.67 nm by simply adjusting crystallization temperature from 40 to 140 °C. The sample crystallized at 100 °C exhibited the largest surface area ($611 \text{ m}^2/\text{g}$). While the sample crystallized at 120 °C displayed the largest pore volume ($1.01 \text{ cm}^3/\text{g}$). The crystallization temperature had no significant influence on the wall thickness when the temperature was low. However, higher crystallization temperatures will remarkably decrease the wall thickness and destroy the structure.

Key words: direct hydrothermal synthesis; Al-SBA-15; composite materials; structure characterization

0 引言

介孔分子筛具有比表面大、孔径分布较均一旦易调、壁厚等特点, 有望广泛应用于催化、分离等领域^[1]. 与其他介孔分子筛相比, SBA-15 具有较大的孔径和较厚的孔壁, 保证了其具有更好的热稳定性和水热稳定性. 所以, SBA-15 备受广大研究者的关注, 在择形催化、大分子分离等领域有广泛应用前景^[2]. 然而, 单纯的纯硅材料缺乏催化活性部位, 必须在其骨架内引入 Al、Ti、W、Mo 等活性物种^[3]. 其中 Al 掺杂 SBA-15 复合材料既能保持 SBA-15 的固有结构, 同时还有效地增加了体系的酸性部位, 在烯烃氧化及催化分解亚硝酸等反应中呈现出良好的催化性能, 引起不少学者的研究兴趣.

迄今为止, Al 掺杂 SBA-15 的制备有 2 种方法, 一种是研究较多的后铝化制备方法, 如文献 [4-8], 这种方法是将 Al 源通过水解等过程浸渍在预先合成的 SBA-15 上. 所合成样品里 Al 浸渍量较大, 但是进入 SBA-15 骨架结构的较少, 在催化反应过程中 Al 易流失, 造成催化剂稳定性不理想. 另一种是一步法合成铝掺杂 SBA-15 材料, 即在 SBA-15 形成过程中直接使大量的 Al 进入 SBA-15 骨架, 形成稳定的四配位结构, 从而能有效地抑制催化反应过程中 Al 的流失, 保障了催化剂的稳定性.

一步法合成的 Al 掺杂 SBA-15 介孔分子筛是一种价廉、高效的催化剂材料, 但迄今为止, 我们尚未见到有关合成因素对 Al-SBA-15 复合材料性能影响的详尽报道. 另外,

收稿日期: 2008-09-26; 修订日期: 2009-02-22; * 通讯联系人, E-mail: zhxc@zzu.edu.cn

基金项目: 河南省杰出人才创新基金项目 (0221001200); 郑州大学引进人才专项基金和创新性实验项目 (2007CXSY045)

作者简介: 郑修成 (1974-), 男, 河南兰考人, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事新型功能材料和多相催化研究.

由于在合成介孔材料中涉及的影响因素很多,因此从不同的角度考察介孔材料的影响因素具有一定的理论和现实意义.本文采用一步水热合成法制备 Al-SBA-15 介孔分子筛复合材料,详尽考察了晶化温度对其结构的影响,为进一步研究其催化性能奠定基础.

1 实验部分

1.1 Al-SBA-15 复合材料的制备

磁力搅拌下,将 2.02 g 表面活性剂 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}$, EO_{20} , $M_n = 5800$,聚环氧乙醚-聚环氧丙醚-聚环氧乙醚三嵌段共聚物, Aldrich 公司)溶于由 63.16 g 蒸馏水和 11.72 g 浓盐酸 (A. R) 组成的酸液中,然后升温至 40 °C,恒温搅拌 4 h 溶解,向其中加入 4.22 g TEOS (正硅酸乙酯, A. R) 和 0.14 g i-PrOH (异丙醇铝, A. R),持续恒温搅拌 24 h,移入有聚四氟乙烯衬底的高压釜中,在设定的温度下 (40、60、80、100、120、140 °C) 静置 24 h,冷却、抽滤、洗涤, 100 °C 干燥过夜,最后在 550 °C 下焙烧 6 h 除去模板剂,得到目标产物.

1.2 Al-SBA-15 复合材料的表征

样品的比表面积及孔径分析在 NOVA 1000e 型吸附仪 (美国康塔公司) 上进行.样品在 150 °C 脱气处理 1.5 h,用 N_2 做吸附质,做液氮温度下 (77 K) N_2 吸附-脱附等温线.按 BET 公式计算样品的比表面积,用 BJH 法计算其孔径分布.壁厚 t 计算依据公式: $t = a_0 - D$ 计算,其中: a_0 为晶胞参数 ($a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$, d_{100} 为 SBA-15 (100) 晶面间距), D 为平均孔径.

XRD 谱图是在荷兰 Philips 公司生产的 PW 3040/60 型 X 射线衍射仪上进行.使用 Cu K α 射线源 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$),管压 40 kV,管流 40 mA,扫描范围 $0.5^\circ \sim 5^\circ$.

红外光谱是在赛默飞世尔科技有限公司 (Thermo Scientific) 生产的 Nicolet 380 傅里叶变换红外光谱仪上完成,采用 KBr 压片,扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$.

扫描电镜分析用英国 LEO 公司 Leica S440 型扫描电子显微镜检测,工作电压为 20 kV.观测前在样品表面预喷涂一层金膜,并在样品架上涂敷导电胶,然后选择不同的区域进行观测并成像.

2 结果与讨论

众所周知,小角 X 射线衍射谱图是研究中孔材料的有效表征手段之一.图 1 为所制部分 Al-SBA-15 复合材料的小角度 XRD 谱图.从图 1 中可以看出,除晶化温度为 40 °C 的样品外,其余 Al-SBA-15 样品在 $0.5^\circ \sim 5^\circ$ 之间均出现 3 个明显的衍射峰,分别归属为对称性为 $P6mm$ 的六方相 (100)、(110) 和 (200) 晶面特征衍射峰,表明在上述合成条件合成的 Al-SBA-15 样品保持了 SBA-15 高度有序的六方相介孔结构.晶化温度为 40 °C 的样品只出现了 1 个特征衍射峰,证实其结构完整性较差.

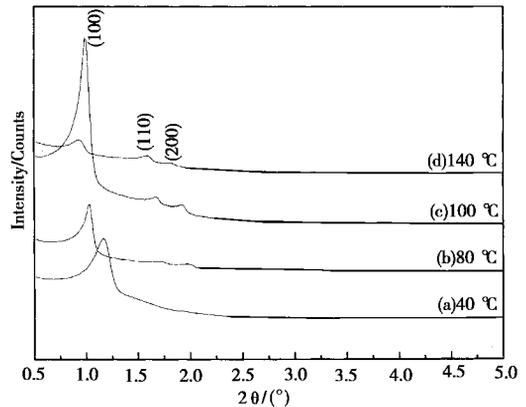


图 1 Al-SBA-15 样品 XRD 谱图

Fig 1 Low-angle XRD patterns of the prepared Al-SBA-15 samples

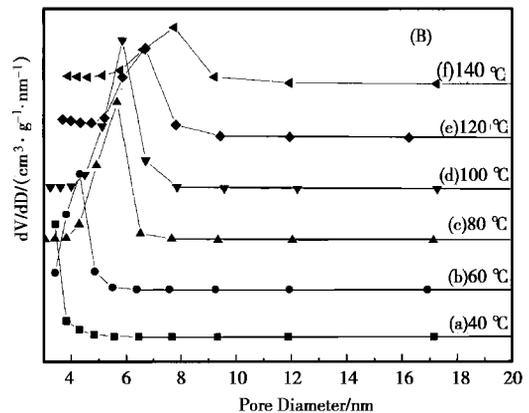
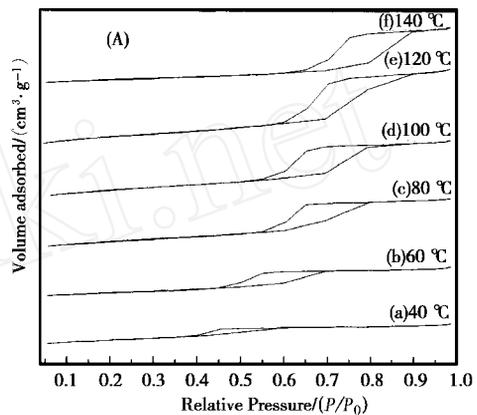


图 2 Al-SBA-15 样品 N_2 吸附-脱附等温线 (A) 和孔径分布图 (B)

Fig 2 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distributions (B) of Al-SBA-15 samples

另外,随着晶化温度的适度升高,样品的晶面衍射峰位置向小角度方向移动,表明样品的晶面间距 d_{100} 和晶胞参数 a_0 随之增大 (见表 1). 晶化温度 100 °C 的 (100)、(110) 和 (200) 晶面的特征衍射峰强度较强,说明其有序度较好.当晶化温度过高时 (140 °C), XRD 衍射峰强度变弱,晶胞参数也随之减小 (由 100 °C 晶化样品的 11.24 nm 减至 10.82 nm). XRD 分析结果表明,过高 (如 140 °C) 或过低 (低于 80 °C) 均不利于形成高度有序的 Al-SBA-15 介孔复合材料.

图 2分别给出了 A1-SBA-15样品的 N₂ 吸附 脱附等温线和相应的孔径分布图.可以看出所有样品的吸附等温线均为典型的 Langmuir V型等温线,并且在 P/P₀ 为 0.5 ~ 0.8范围内均出现了 1个 H1型滞后环,说明所合成的材料均为介孔材料.同时可以看出,晶化温度为 80、100 2个样品等温线的滞后环较为陡峭窄小,说明样品具有较规整的介孔结构.而晶化温度为 40 和 60 的样品滞后环分布于较低 P/P₀ 位置,同时 2个倾斜分枝相互不平行,说明样品的介孔有序度较差,孔径较小.晶化温度较高时,滞后环向高 P/P₀ 移动,说明孔径变大.由样品的孔径分布图(图 2B)可以看出,样品具有较窄的孔径分布,表明样品的孔尺寸较为均匀,结构有序性较高.并且随着晶化温度的升高,样品的最可几分布位置逐渐向大孔径方向移动,所有这些结果与样品的小角 XRD谱图反映的结果相一致.

表 1给出了 A1-SBA-15样品的结构参数.从中可以看出,随着晶化温度的升高,所制得的 A1-SBA-15样品的比表面积逐渐增大,当晶化温度达到 100 时比表面积的数值由 40 时的 414 m²/g增至 611 m²/g,随后随着晶化温度的升高而减小,140 时减至 285 m²/g.孔容也呈现出类似的规律,只是最高值出现于 120 晶化样品(1.01 cm³·g⁻¹).同时,随着晶化温度的升高,平均孔径则逐次增加.另外,从表 1还可以看出,较低的晶化温度对 A1-SBA-15复合介孔材料的壁厚影响不大,当晶化温度过高时,壁厚则显著

降低,140 晶化样品壁厚锐减至 1.15 nm.

表 1 A1-SBA-15样品的结构参数

Tab 1 Physicochemical properties of A1-SBA-15

晶化温度 /	比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	孔容 / (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 /nm	d ₁₀₀ /nm	a ₀ /nm	壁厚 /nm
40	414	0.37	3.57	7.47	8.63	5.06
60	394	0.47	4.76	—	—	—
80	573	0.74	5.14	8.56	10.22	5.08
100	611	0.82	5.38	8.87	11.24	4.86
120	594	1.01	6.82	—	—	—
140	285	0.69	9.67	9.37	10.82	1.15

根据文献报道^[9],酸性条件下以非离子型表面活性剂合成介孔分子筛的机理为(S⁰H⁺)(X⁻Γ⁺),即 P123表面活性剂棒状胶束(S⁰)在酸性溶液中与无机硅物种(Γ⁺)及铝物种(Al³⁺)相互作用,随着硅物种和铝物种的水解和缩聚,最终形成稳定的 A1-SBA-15介孔结构,由于表面活性剂的内核由疏水的 PO嵌段构成,外壁则是由亲水的 EO嵌段和其连接的铝和硅物种构成.因此,随着晶化温度的适度升高,EO段的亲水性减弱,因而与硅和铝物种相互作用的 EO段长度减小,从而使得模板剂的疏水端体积增加,A1-SBA-15的孔径和孔容随之增加.

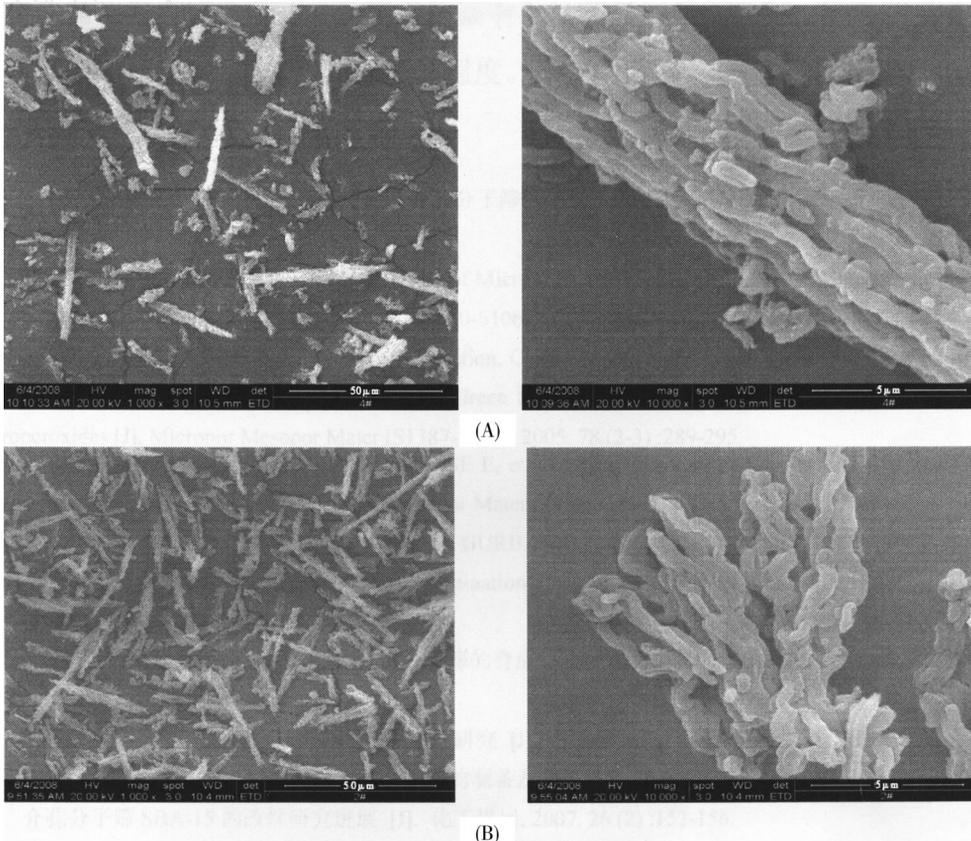


图 3 A1-SBA-15样品 SEM照片 (A) 100 , (B) 140

Fig 3 SEM images of A1-SBA-15 samples

图 3 是晶化温度分别为 100 和 140 所得 Al-SBA-15 样品的 SEM 照片. 从二者的放大一千倍照片可以看出, 二者均保持了 SBA-15 麦穗状聚集体结构^[10]. 从放大一万倍的照片则能看到, 2 个样品均保持了 SBA-15 竹节状结构且 100 晶化所得样品的结构紧凑性更好一些.

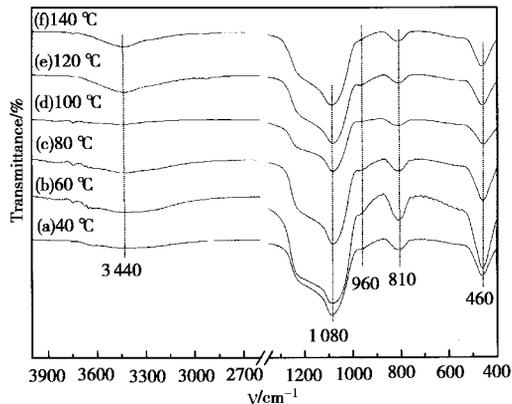


图 4 Al-SBA-15 样品的红外光谱

Fig 4 FT-IR spectra of Al-SBA-15 samples

图 4 是所制备 Al-SBA-15 样品的红外光谱. 位于 460 cm^{-1} 附近的吸收峰可归属于 Si-O-Si 的弯曲振动, 位于 810

cm^{-1} 附近的吸收峰可归属于 Si-O-Si 的对称伸缩振动, 1080 cm^{-1} 附近吸收峰可归属于 Si-O-Si 的不对称伸缩振动, 而位于 3440 cm^{-1} 附近的吸收峰则归属于吸收水的羟基对称伸缩振动^[11-12]. 同时由图 4 可以看出, Al-SBA-15 样品在 960 cm^{-1} 均有一较弱的吸收峰存在. 960 cm^{-1} 附近的吸收峰与 Si-O-M (M = metal ions) 的伸缩振动有关. 因此, 960 cm^{-1} 附近吸收峰常被用来作为判断金属离子是否进入分子筛骨架结构的依据^[13]. 不同晶化温度的 Al-SBA-15 样品均出现了该吸收峰, 表明在样品中形成了 Al-O-Si 键, 即铝物种已进入到了 Al-SBA-15 介孔分子筛的骨架结构中.

3 结论

采用水热直接合成法制备了 Al-SBA-15 介孔复合材料, 详尽考察了合成过程中晶化温度对其结构的影响. 研究发现, 晶化温度对其结构的影响很大, 随着晶化温度的升高, Al-SBA-15 的晶胞参数和平均孔径逐渐增大, 结构有序性、比表面和孔容均呈现先增后降的趋势. 晶化温度较低时, 其对壁厚的影响不甚明显, 但过高时, 则壁厚显著降低. 在本研究条件下, 100 是较理想的晶化温度.

参考文献:

- [1] 郑修成, 叶文豪, 袁程远, 等. 合成条件对硅基介孔分子筛结构的影响 [J]. 信阳师范学院学报:自然科学版, 2007, 20 (2): 204-206.
- [2] Ravikovitch P I, Neimark A V. Characterization of *Micropor* and *Mesoporosity* in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method [J]. J Phys Chem B (S1520-6106), 2001, 105 (29): 6817-6823.
- [3] Lapisardi G, Chiker F, Launay F, et al Preparation, characterisation and catalytic activity of new bifunctional Ti-AlSBA15 materials application to a "one-pot" green synthesis of adipic acid from cyclohexene and organic hydroperoxides [J]. Micropor Mesopor Mater (S1387-1811), 2005, 78 (2/3): 289-295.
- [4] Baca M, Rochefoucaulde L A, Ambroise E, et al Characterization of mesoporous alumina prepared by surface alumination of SBA-15 [J]. Micropor Mesopor Mater (S1387-1811), 2008, 110 (2/3): 232-241.
- [5] Gomez-Cazalilla M, Merida-Robles J M, Gurbanib A, et al Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by Post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica [J]. J Solid State Chem (S0022-4596), 2007, 180 (3): 1130-1140.
- [6] 吴淑杰, 黄家辉, 吴通好, 等. Al-SBA-15 介孔分子筛的合成、表征及其在苯酚叔丁基化反应中的催化性能 [J]. 催化学报, 2006, 27 (1): 9-14.
- [7] 聂聪, 孔令东, 李全芝. 后铝化的 Al-SBA-15 稳定性研究 [J]. 复旦学报:自然科学版, 2002, 41 (4): 444-448.
- [8] 齐晶瑶, 强亮生, 杜茂松, 等. Al-SBA-15 介孔分子筛的制备及表征 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36 (s1): 534-537.
- [9] 张微. 介孔分子筛 SBA-15 的改性研究进展 [J]. 化工进展, 2007, 26 (2): 152-156.
- [10] Hu J C, Wang Y D, Chen F, et al Synthesis and characterization of tungsten-substituted SBA-15: An enhanced catalyst for 1-butene metathesis [J]. Micropor Mesopor Mater (S1387-1811), 2006, 93 (1/3): 158-163.
- [11] Yang X L, Dai W L, Chen H, et al Novel tungsten-containing mesoporous HMS material: its synthesis, characterization and catalytic application in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H_2O_2 [J]. Appl Catal A (S0926-860X), 2005, 283 (1/2): 1-8.
- [12] Eimer G A, Casascelli S G, Ghione G E, et al Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts [J]. Appl Catal A (S0926-860X), 2006, 298: 232-242.
- [13] Yang L M, Wang Y J, Luo G S, et al Simultaneous removal of copolymer template from SBA-15 in the crystallization process [J]. Micropor Mesopor Mater (S1387-1811), 2005, 81 (1/3): 107-114.
- [14] Parvulescu V, Snastasescu C, Constantin C, et al Mono (V, Nb) or bimetallic (V-Ti, Nb-Ti) ions modified MCM-41 Catalysts: Synthesis, characterization and catalysis in oxidation of hydrocarbons (aromatics and alcohols) [J]. Catal Today (S0920-5861), 2003, 78 (1/4): 477-485.

责任编辑: 张建安