

# 超声波对合成介孔材料Al-MCM-41 的有序度的影响\*

刘永梅<sup>1,2†</sup> 赵彦生<sup>1</sup> 窦涛<sup>2</sup>

(1 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室 太原 030024)

(2 太原理工大学精细化工研究所 太原 030024)

**摘要** 在超声频率为 20 kHz, 电功率为 500 W 的超声波作用下, 分别以  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  做铝源合成了具有不同 Si/Al 比的 Al-MCM-41。XRD 结果显示, 尽管超声波作用下, 掺杂杂原子 Al 也要降低介孔材料的有序度, 但其有序度降低的程度比普通水热法要小, 超声波的辅助可以在同样反应时间内得到比普通水热法具有更高有序度的 Al-MCM-41, 即在掺杂过程中, 超声波要比普通搅拌有利于介孔材料保持其骨架稳定性。此外考察了超声波作用时间对产品有序度和粒度的影响。

**关键词** 超声合成, Al-MCM-41, 介孔材料, 有序度

## Effect of ultrasound on ordering degree of mesoporous material Al-MCM-41

LIU Yong-Mei<sup>1, 2</sup> ZHAO Yan-Sheng<sup>1</sup> DOU Tao<sup>2</sup>

(1 Key Laboratory of Coal Science and Technology Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan 0300248)

(2 Institute of Special Chemistry, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

**Abstract** Under ultrasonic treatment with a frequency of 20kHz and electric power of 500W, the mesoporous material Al-MCM-41 with different ratio of Si/Al were synthesized using  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  as aluminum sources, respectively. Samples were examined by X-ray diffraction (XRD). In the same reaction time, Al-MCM-41 with higher ordering degree can be obtained with the ultrasonic assistance compared to the traditional hydrothermal method, that is, in the doping process, the ultrasonic is more advantageous to maintain the framework stability of MCM-41.

2007-09-05 收稿; 2007-12-22 定稿

\* 国家自然科学基金资助项目(50573053); 山西省青年基金资助项目(20051007)。

作者简介: 刘永梅(1973—), 女, 山西太原人, 讲师, 博士研究生, 研究方向: 分子筛合成及应用。

赵彦生(1962—), 男, 教授, 硕士。 窦涛(1950—), 男, 教授, 博士生导师。

† 通信联系人 E-mail: liuyongmei@tyut.edu.cn

In addition, in this paper, the influence of the reaction time on the ordering degree and the particle size of the products were inspected.

**Key words** Ultrasonic synthesis, Al-MCM-41, Mesoporous material, Ordering degree

## 1 引言

多孔材料具有空旷结构和巨大的比表面(内表面和外表面),因而被广泛应用于催化剂和吸附载体中。按照国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)的定义,孔径介于2~50 nm的多孔材料称为介孔材料<sup>[1]</sup>,在涉及大分子的催化反应中,具有优于微孔材料的性能,随着1992年美国Mobil公司合成的MCM-41S系列分子筛的被发现<sup>[2]</sup>,人们对介孔分子筛的研究投入了极大的热情<sup>[3]</sup>。这类材料具有规整的孔道结构、高比表面积和较高的热稳定性,在催化、分离等领域有广泛的应用价值。其中研究的热点之一为MCM-41的金属掺杂<sup>[4]</sup>,掺杂的金属很多,有Cr, V, Al, Fe等,其中Al-MCM-41<sup>[5]</sup>具有很高的催化反应活性位,制备方法简单,目前合成Al-MCM-41的主要方法是普通水热合成法,即在水热合成前直接将金属离子加入到反应胶液中,通常这种方法会降低产品的有序度。

近年来利用超声来加速化学反应,提高化学产率的方法受到普遍关注<sup>[6]</sup>。利用超声波可使微米级粒子在液体中分散,加速晶体生长,比对液体直接进行搅拌和扰动节省时间而且可以达到更好的效果。关于超声波在介孔分子筛材料合成中的应用也有报道,如尹伟<sup>[7]</sup>等在超声波作用下合成出了MCM-41分子筛,闰明涛<sup>[8]</sup>等也以超声波为辅助合成出了MCM-41介孔分子筛且考察了超声波作用时间和功率对样品的影响。

但关于超声合成Al-MCM-41还未见报道。本文在Al-MCM-41合成体系中引入频率为20 kHz,功率为500W的超声波辅助手段,成功地合成出了Al-MCM-41,并考察了超声波作用下,超声作用时间、Si/Al比(摩尔比)、铝源种类对样品有序度和粒度的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

CQX25-12型超声波清洗器(上海必能信超声有限公司);NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(AR,太原市晋源化学试剂厂);NaOH(AR,山西省化工研究所);Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(AR,国药集团化学试剂有限公司);正硅酸乙脂(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心);十六烷基三甲基溴化铵(AR,天津市大茂化学试剂厂)。

### 2.2 实验过程

超声波合成Al-MCM-41步骤如下:

在剧烈搅拌下,充足的氨水(2.5%)一滴一滴加入到0.96 mol/L的硝酸铝(硫酸铝)溶液中,制备出氢氧化铝沉淀备用。磁力搅拌下,300 ml的蒸馏水中加入0.071 mol的氢氧化钠,0.017 mol CTAB,直至完全溶解。移至超声波清洗器中,按不同硅铝比取一定量TEOS与上述所制氢氧化铝沉淀同时一滴一滴的完全滴入到锥形瓶中,超声作用一定时间结束。随后,产物用蒸馏水反复清洗至pH值为7,抽滤,烘干,于550℃

焙烧 6 小时。

普通水热法合成样品仅在磁力搅拌下合成,其他步骤同前。

### 2.3 测试与表征

样品的物相分析采用日本株学理事会产 X-射线衍射仪进行检测;Cu/K $\alpha$  辐射,金属 Ni 滤波,石墨单色器,管流和管压分别为 40mA 和 100kv。扫描范围为  $2\theta=1^\circ\sim 6^\circ$ 。有序度的高低以主衍射峰强为判定依据。粒度大小根据谢乐 (Scherrer) 公式,以半峰宽进行估算<sup>[9]</sup>,其 Scherrer 方程为

$$B(2\theta)=0.94\lambda/(D\cos\theta)$$

式中,  $D$  为粒径,  $B(2\theta)$  为主峰半峰宽所对应的弧度值,  $\theta$  为掠射角,  $\lambda$  为入射线波长,使用 Cu/K $\alpha$  辐射时,  $\lambda$  为 0.165784nm。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 以 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为铝源;超声波对 Al-MCM-41 的影响及其与水热法的比较

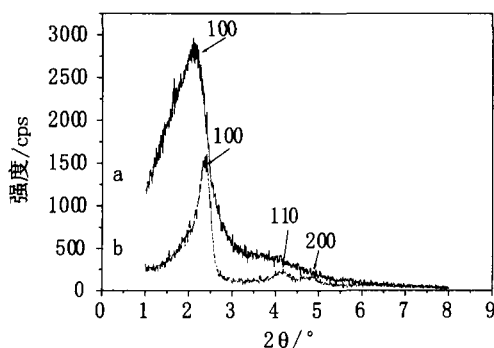


图 1 以 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为铝源,两种方法合成 Si/Al 为 20 的 Al-MCM-41 的 XRD 图谱 (a:超声波法, b:普通水热法)

图 1 为超声法与水热法两种方法合成 Si/Al 为 20 的 Al-MCM-41 样品(a 和 b)的 XRD 图。由图中可以看出 a 和 b 均具有典型的 MCM-41 分子筛的特征主衍射峰

(100)<sup>[10]</sup>,但 a 主衍射峰(100)较 b 向低角度方向发生明显的偏移且峰宽变得更宽,更重要的是,其峰强较 b 有了大幅度的提高,表明在同样的反应时间(2 h)内,超声波作用下合成的 Al-MCM-41 的有序度较普通水热合成法制备的样品的有序度要高很多,说明超声波的辅助可以在同样反应时间内得到具有更高有序度的 Al-MCM-41,其原因可能在于超声波和传统的搅拌技术相比,其独特的空化作用<sup>[11]</sup>使得样品合成过程中混合更加均匀,更容易实现介观均匀混合,消除局部浓度不均,提高反应速度,刺激新相的形成,从而使速度加快,有序度提高。曲线 a 中未显示其他衍射峰(110,200)可能是样品粒度太小的缘故<sup>[12]</sup>。以下各图类似。

图 2 为超声波作用下,掺杂 Al 的 MCM-41 和纯硅 MCM-41 的 XRD 图,由图可知,掺杂铝后,Al-MCM-41 的主峰强度较纯硅 MCM-41 样品明显降低,即超声制备的 Al-MCM-41 的有序度不如纯硅 MCM-41,说明在超声波作用下,掺杂杂原子也要降低介孔材料的有序度。从图中还可以看到,Al-MCM-41 的主峰比 MCM-41 主峰要宽很多,表明 Al-MCM-41 的粒度很小。这与普通法掺杂结果一致<sup>[13]</sup>。

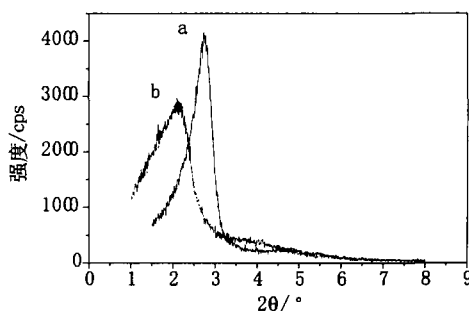


图 2 超声波作用下掺杂 Al 前后的 MCM-41 的 XRD 图谱(a:纯硅 MCM-41, b:Al-MCM-41(Si/Al 为 20))

表1 不同超声作用时间合成 Al-MCM-41 (Si/Al=20)的 XRD 参数对比

Sample	Ultrasonic time/h	$2\theta/^\circ$	Intensity /cps	Particle size/nm
1	3.0	2.11	3086	4.90
2	2.5	2.41	4839	4.67
3	2.0	2.10	2966	4.12
4	1.5	2.37	3350	5.84
5	1.0	2.42	2753	7.80
6	0.5	2.44	4046	4.48
7	0.25	2.39	1908	5.57
8	0.09	2.55	850	5.32

### 3.2 以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为铝源, 超声波作用时间对合成 Al-MCM-41 有序度的影响

以  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  为铝源, 考察了超声时间对合成硅铝比为 20 的 Al-MCM-41 有序度 (以主衍射峰(100)为计算根据) 的影响, 其结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 不同超声处理时间对 Al-MCM-41 的峰强和峰宽有明显的影响, 但其规律性不强; 超声处理 2.5 小时的峰最强, 表明此时的 Al-MCM-41 样品的有序度最好, 其次是超声处理 0.5 小时的样品, 较之其余超声波处理时间下所的样品的有序度都相对较差。从表中还可以看出超声处理 0.5 小时所得 Al-MCM-41 的粒度小, 有序度较高。采用 0.5 小时的超声处理, 从耗时耗能上考虑比较理想。

### 3.3 超声波作用下, 不同铝源 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在不同 Si/Al 时对 Al-MCM-41 有序度的影响

由图 3 和 4 可以看出, 在硅铝比为 10 或 20 的时候, 采用  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  为铝源制备的 Al-MCM-41 介孔分子筛较以  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  为铝源制备的 Al-MCM-41 介孔分子筛峰要强, 也要宽, 效果要好一些。即采用  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  做铝

源所制备的 Al-MCM-41 介孔分子筛的有序度要高, 粒度也要小。硅铝比为 30 的时候, 则结果相反。综合来看, 两种铝源均在 Si/Al 比为 20 时 Al-MCM-41 样品的有序度最好且峰宽也较理想。说明超声波在 MCM-41 掺杂 Al 原子的过程中, 对掺杂量也有一个较合适的范围。

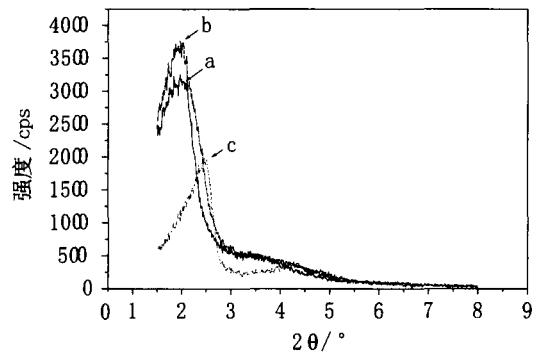


图3 以  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  为铝源, 不同 Si/Al 的 Al-MCM-41 的 XRD 图谱(a: Si/Al=10, b: Si/Al=20, c: Si/Al=30)

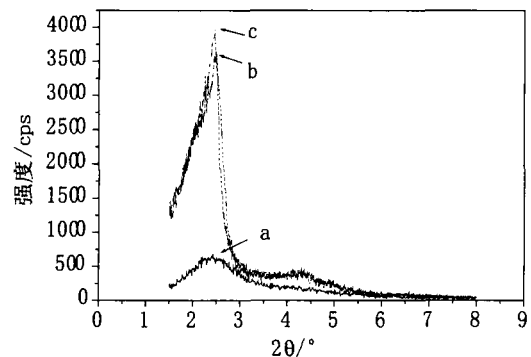


图4 以  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  为铝源, 不同 Si/Al 的 Al-MCM-41 的 XRD 图谱(a: Si/Al=10, b: Si/Al=20, c: Si/Al=30)

## 4 结论

(1) 超声波条件下合成出的 Al-MCM-41 介孔材料有序度远远大于普通水热体系中合成的样品, 粒度也较普通水热体系所得

到的样品要小的多。

(2) 超声波作用下, 掺杂杂原子 Al 也要降低介孔材料的有序度, 但是其有序度降低的程度却比普通水热法要小, 即在掺杂过程中, 超声波要比普通搅拌更有利于介孔材料保持其骨架稳定性

(3) 超声处理时间对 Al-MCM-41 的有序度有明显的影响, 超声处理 2.5 小时的有序度最好。但从经济时效考虑, 0.5 小时即可满足要求。

(4)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  或  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  做铝源时, 均在 Si/Al 比为 20 时 Al-MCM-41 有序度最好且峰宽也较理想。而且  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  制备 Al-MCM-41 样品的有序度更高一些。

### 参 考 文 献

- [1] IUPAC manual of symbols and terminology. Pure Appl. Chem., 1972, 31: 578-680.
- [2] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J. et al. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature, 1992, 359, 710-712.
- [3] Beck J. S., Vartuli J. C., Recent advances in the synthesis, characterization and application of mesoporous molecular sieves. Curr Opin Solid State Mater Sci., 1996, (1): 76-87.
- [4] 迟彩霞, 李晓旭, 魏长平. Al-MCM-41 介孔材料的合成与表征. 长春理工大学学报, 2006, 29(3): 85-87.
- [5] Oye G, Sjoblom J, Stocker M, . Synthesis and characterization of siliceous and aluminum-containing mesoporous materials from different surfactant solutions. Microp. & Mesop. Mater., 1999, 27(2/3): 171-180.
- [6] 台国安, 郭万林, 姜燕. 超声化学法制备介孔复合材料的研究. 化工新型材料, 2004, 32(12): 16-18.
- [7] 尹伟, 张迈生, 康北笙. 纳米级介孔分子筛及其超分子发光功能材料的制备与表征. 发光学报, 2001, 22(3): 232-236.
- [8] 闰明涛, 吴刚. 超声波合成介孔分子筛. 无机化学学报, 2004, 20(2): 219-223.
- [9] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004. 140-142.
- [10] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J et al. A new family of mesoporous molecular sieve prepared with liquid-crystal template. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 10834-10843.
- [11] 梁新义, 马智, 白正辰等. 超声共沉淀法制备纳米结构  $\text{LaNiO}_3$  及其性质. 物理化学学报, 2002, 18(6): 567-571.
- [12] Corma A. . From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. Chem. Rev., 1997, 97: 2373-2419.
- [13] 林文勇, 庞文琴, 魏长平, 等. 有机弱碱体系中氢型硅铝 MCM-41 介孔分子筛的合成及表征. 高等学校化学学报, 1999, 20(10): 1495-1498.