

FeMCM-41的合成及表征*

Synthesis and Characterization of FeMCM-41 Molecular Sieve

范闽光 李斌 李景林
Fan Minguang Li Bin Li Jinglin

(广西大学化学化工学院 南宁市西乡塘路10号 530004)
(College of Chem. & Chemical Engineering, Guangxi
University, 10 Xixiangtanglu, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要 采用水热合成法,以十六烷基三甲基溴化铵作模板剂,直接合成 FeMCM-41中孔分子筛,并研究不同合成条件对产物的影响。通过 XRD、SEM、IR及穆斯堡尔谱等技术测试,表明铁处在分子筛骨架上。对 FeMCM-41的热稳定性、比表面积及酸性进行考察。

关键词 FeMCM-41分子筛 合成 表征

中图分类号 O 658.62

Abstract A mesoporous crystalline molecular sieve FeMCM-41 has been synthesized directly by the hydrothermal method with hexadecyltrimethylammonium bromide (CTMAB) as templating agent, and influence of difference synthesis condition on product has also been investigated. By the characterizations with XRD, SEM, IR and Mossbauer spectra techniques, it is confirmed that the Fe atoms have been located into the framework of the molecular sieve. The thermal stability, specific surface area and acidity of the FeMCM-41 molecular sieve have also been elucidated.

Key words FeMCM-41 molecular sieve, synthesis, characterization

沸石分子筛的重要性能之一是具有很好的择形性,利用其规整的孔道结构,可以实现对分子的筛分和剪裁。在 MCM-41问世以前,沸石主要处于微孔范围,由于几何约束及一些相关因素,微孔分子筛在涉及大体积分子的催化过程中存在一定的局限性。随着化学工业的发展,特别是对重质原料的处理和合成大分子(如生物分子),需要孔径更大的分子筛材料。近年来,也确实出现了一些孔径较大的新型沸石,如: AIPO₄-8、VPI-5、clover-ite及 JDF-20,但由于其稳定性较差及酸性较弱的一些内在缺点,这些沸石分子筛材料难以应用于实际催化过程^[1]。1992年, Kresge等^[2,3]首次报道一种孔径在 1.5 nm~10 nm 范围内可调变的新型沸石簇 M41S, 开创了沸石合成的新纪元。其中 MCM-41是 M41S族的一员,近几年来,对 MCM-41的合成及表征已有不少的报道,其孔道六方有序排列,具有很大的比表面积和吸附容量。但是 MCM-41毕竟是一种纯硅分子筛,催化活性不高,为了改善它的催化性能,提高其在工业上的利用价值,引入杂原子已成为一种十分重要的途径。本文将金属

铁引入 MCM-41分子筛骨架中并对其性能进行研究

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS) (分析纯), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB), Fe(NO₃)₃ (分析纯), NaOH (分析纯); 日本理学 301型 X射线衍射仪, CuK射线源, 管压 35 kV, 管流 29 mA; IR用日本岛津 IR-450型红外光谱仪测定, 室温, KBr压片; 用日本产 JSM-35型扫描电子显微镜观察晶体外貌; 样品的 Mossbauer谱用等加速谱仪测定, 放射源为⁵⁷Co(Pd) 采用连续流动吸附色谱法测定样品的平衡吸附量, 用 BET方程计算固体的比表面积^[4]; 氮程序脱附 (NH₃-TPD) 利用自行组装的常规程序升温脱附装置测定, 热导池检测器, 高纯氮作载气。

1.2 合成方法

MCM-41的合成: 采用文献 [5]的方法合成。

FeMCM-41的合成: 配制一定量的 NaOH水溶液 (pH值为 12), 在强烈的电动搅拌下加入 CTMAB和 Fe(NO₃)₃, 待固体全部溶解, 用移液管量取 TEOS并逐滴加入溶液中, 搅拌 40 min, 再用 NaOH溶液调节

1999-11-04收稿, 2000-02-13 修回。

* 广西自然科学基金项目 (9615007)

pH值至 11~ 12 将原料混合物转入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 373 K 恒温晶化 144 h 后取出,用蒸馏水反复洗涤多次并在离心沉淀机上高速离心分离,直到 pH 值为 7 止,在空气中干燥,得到 FeMCM-41 分子筛原粉。在 N₂ 保护下,将原粉在 250°C 焙烧 1 h,然后升温至 600°C 焙烧 5 h,得到 FeMCM-41 分子筛样品。产品为白色粉状物。

2 实验结果与分析

2.1 合成条件的影响

2.1.1 模板剂与硅源的不同比例的影响

模板剂 CTMAB 在合成中的投料配比范围较宽,由表 1 可见,当 CTMAB/TEOS 摩尔比在 0.1~0.5 范围时,都是产物 FeMCM-41 的六方晶相,超出此范围,则发生转晶,甚至不产生结晶的无定形。

表 1 CTMAB 与 TEOS 摩尔比对产物的影响

Table 1 Influence of CTMAB/TEOS molar ratio on products

十六烷基三甲基溴化铵/正硅酸乙酯 CTMAB/TEOS	结晶相 Phase	十六烷基三甲基溴化铵/正硅酸乙酯 CTMAB/TEOS	结晶相 Phase
0.10	六方晶相 Hexagonal	0.5	六方晶相 Hexagonal
0.25	六方晶相 Hexagonal	0.75	无定形 Amorphous

2.1.2 pH 值的影响

凝胶混合物在未装釜之前,其 pH 值对分子筛形成具有显著的影响,结果见表 2。从表 2 可见此法合成 FeMCM-41 分子筛的 pH 值范围是 11~12。

表 2 pH 值对产物的影响

Table 2 Influence of pH value on products

pH 值 pH value	结晶相 Phase	pH 值 pH value	结晶相 Phase
8	无定形 Amorphous	12	六方晶相 Hexagonal
10	无定形 Amorphous	14	无定形 Amorphous
11	六方晶相 Hexagonal		

2.1.3 晶化时间对产物相对结晶度的影响

水热晶化时间对产物相对结晶度的影响见图 1。产物的相对结晶度由其 XRD 谱获得,将主峰的衍射强度相加,选取该值最大的样品结晶度为 100%,其余样品的衍射峰强度之和与其相比得到相对结晶度。由图 1 可见晶化时间少于 108 h,则晶化不完全。

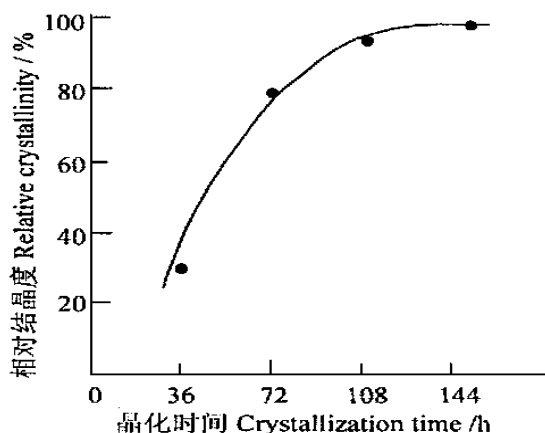


图 1 晶化时间对 FeMCM-4 相对结晶度的影响

Fig. 1 Influence of crystallization time on relative crystallinity of FeMCM-41

2.2 MCM-4 和 FeMCM-4 的 XRD 物相及热稳定性分析

在最佳条件下合成的 FeMCM-41 MCM-4 分子筛及其焙烧样的 XRD 结果见图 2 和表 3。由图 2 可见它们的 XRD 谱图与文献 [2] 报道的相一致,表明是六方有序分子筛结构。FeMCM-4 的谱图与 MCM-4 的相似,这说明 Fe 原子进入分子筛骨架后未改变分子筛的结构。由表 3 可知,无论样品焙烧与否,FeMCM-4 的晶面距离要比 MCM-4 的小。这可能是因为分子筛的合成过程中,带正电的模板胶束与母液中的反离子(负离子)形成静电平衡的双电层,当带正电的 Fe³⁺ 存在时,使得胶束表面正电荷密度增大,双电层的静电引力增强,胶束之间的距离收缩,因此,当无机物种在模板剂胶束上进行组装成分子筛骨架时,形成的无机墙变薄。另外,从表 3 还可见,不

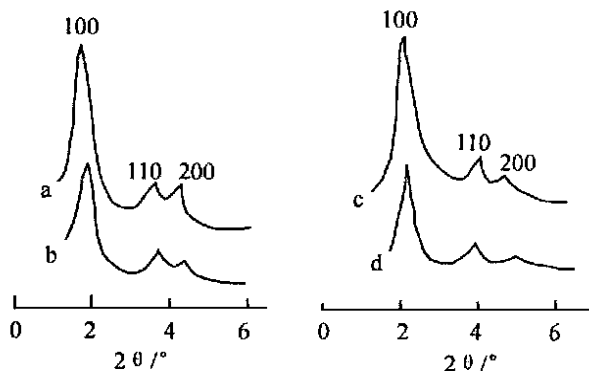


图 2 MCM-4 和 FeMCM-4 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray powder diffraction of MCM-41 and FeMCM-41
a MCM-4 合成样 Synthesized sample of MCM-41; b MCM-4 焙烧样 Calcined sample of MCM-41; c FeMCM-41 合成样 Synthesized sample of FeMCM-41; d FeMCM-41 焙烧样 Calcined sample of FeMCM-41

表3 MCM-4和 FeMCM-4样品的 XRD数据

Table 3 XRD data of MCM-41 and FeMCM-41 sample

样品 Sample	焙烧前 Calined before			焙烧后 After calined		
	d_{100}	d_{110}	d_{200}	d_{100}	d_{110}	d_{200}
MCM-41	5.19	2.45	2.10	4.48	2.32	2.00
FeMCM-41	4.41	2.15	1.87	4.01	2.10	1.84

* 为晶面距离,单位为 nm * Distance of crystal face, its unite is nm.

管是 MCM-4还是 FeMCM-41,焙烧后的样品,晶面距离缩短,这是由于分子筛是靠表面活性剂的阳离子基团将 TO_4 四面体支撑起来的,一旦阳离子基团被烧除,由 TO_4 四面体连成的分子筛骨架结构就会有所收缩。据此,在分子筛的焙烧过程中,为了防止骨架结构过早破坏,应采取分步骤的程序升温法。

2.3 SEM观察

FeMCM-41合成样品经焙烧后的扫描电镜照片如图 所示,晶粒分布均匀,晶形以球状为主,晶粒大小 $20\mu m \sim 30\mu m$

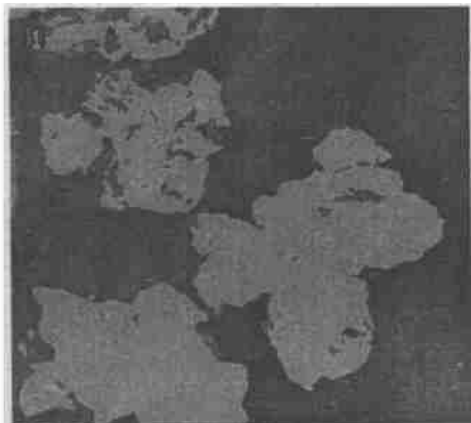


图3 FeMCM-4的扫描电镜照片

Fig. 3 Photo of SEM of FeMCM-41

2.4 IR分析

MCM-41, FeMCM-41及无定形硅胶的骨架红外振动光谱示如图 4,其中 797 cm^{-1} 吸收峰是 $(Si-O-Si)_n$ 基团的对称伸缩振动, 1080 cm^{-1} 强峰归属于 $(Si-O-Si)_n$ 非对称伸缩振动, 450 cm^{-1} 吸收峰归属于 $(Si-O-Si)_n$ 的弯曲振动吸收^[6]。从图形看出 3种物质都存在上述吸收峰,说明它们的主干骨架结构仍然是由 $(Si-O-Si)_n$ 形成。另外, MCM-41 FeMCM-41与无定形的硅胶具有相同的短程单元结构,这表明,虽然构成 MCM-41、FeMCM-41孔道的骨架按六方结构排序,但其骨架内部区域结构(孔壁结构)具有与硅胶相似的无定形特征。与 MCM-4相比较, FeMCM-41在 960 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, A C Wagner把该峰归属于 $O_3Si-O-Fe$ 结构中 $Si-O$ 伸

缩振动; 960 cm^{-1} 吸收峰可作为铁进入分子筛骨架的有效证据。此外, FeMCM-41在 660 cm^{-1} 处有一弱峰, R Szostak等^[7]把它归属于 $(Si-O-T)$ ($T=Cr, Ti, Fe$ 等),这也表明铁可能进入了分子筛骨架。

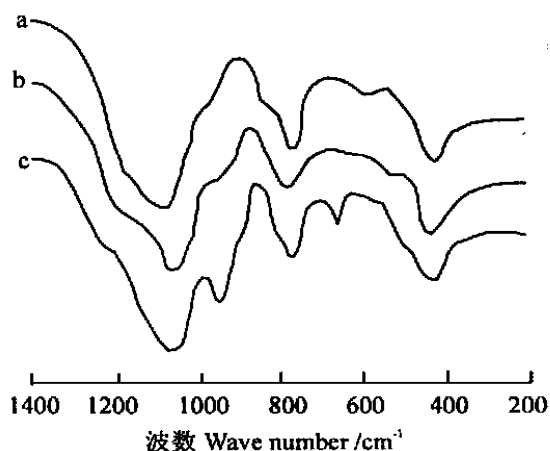


图4 样品的红外光谱图

Fig. 4 IR spectrum of sample

a Slica gel; b MCM-41; c FeMCM-41.

2.5 穆斯堡尔谱分析

将 FeMCM-41和用 1N HCl交换过的 FeMCM-41样品进行穆斯堡尔实验。实验后得到图 5所示的 Mossbauer谱,可见不管是原样还是用 HCl交换过的样品都明显存在 Fe^{3+} 的双线谱,说明铁确实进入了分子筛骨架并以四配位的状态存在。

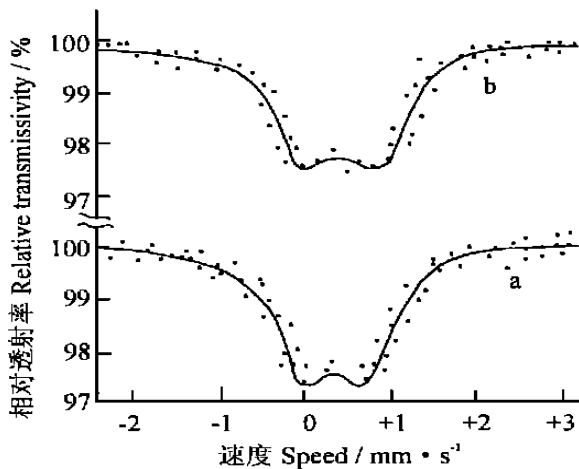


图5 FeMCM-41的 Mossbauer谱图

Fig. 5 Mossbauer spectra of FeMCM-41

a 原样 Synthesized sample; b HCl交换样 Exchanged sample

2.6 比表面测定分析

利用连续流动吸附色谱法,通过 BET方程计算,测定了 MCM-41及 FeMCM-41分子筛的比表面积,结果为: MCM-41 $1052\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, FeMCM-41 860 m^2

$\cdot g^{-1}$ 。这一结果表明 MCM-41 和 FeMCM-4 都具有极高的比表面积。而当铁进入分子筛骨架后, 尽管其六方有序结构没有改变, 但其比表面积有所下降。

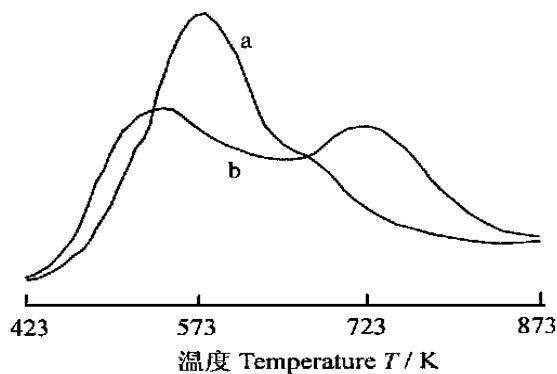


图 6 MCM-41 和 FeMCM-41 的 NH_3 -TPD 图

Fig. 6 NH_3 -TPD profiles of MCM-41 and FeMCM-41
a: MCM-41; b: FeMCM-41.

2.7 氨程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 研究

图 6 示出 MCM-41 与 FeMCM-41 的 NH_3 -TPD 谱的比较。由图 6 可见, MCM-41 只有弱酸中心, 无强酸中心; 而 FeMCM-41 既有弱酸中心, 亦有强酸中心, 因此, 预计它的催化活性比 MCM-41 强, 在分子筛的催化领域有更为广泛的应用。

3 小结

(1) 采用模板剂, 通过水热合成法可直接合成 FeMCM-41 中孔分子筛, 合成的最佳条件是: 模板剂

与硅源的比为 0.1~0.5, pH 值为 11~12, 晶化温度 373 K, 晶化时间 108 h。

(2) 通过实验表征, 表明铁进入分子筛骨架, 且六方有序结构没有改变; FeMCM-41 与 MCM-41 相比, 前者有两个酸中心, 而后者只有一个酸中心。可见 FeMCM-41 含有更好的催化活性和选择性, 在分子筛的催化领域中有更好的应用前景。

参考文献

- 1 许太明. 分子筛 MCM-41 的研究动向. 上海化工, 1998, 23 (1): 26~30.
- 2 Kresge C T, Roth W J, Leonowicz M E et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature, 1992, 359: 710.
- 3 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. J Am Chem Soc, 1992, 114: 10834.
- 4 复旦大学等编. 物理化学实验. 北京: 高等教育出版社, 1989.
- 5 李惠云. SIMCM-4 分子筛的合成方法. 高等化学学报, 1999, 20 (2): 272~276.
- 6 Reddy K M, Moudrakovski I, Sayari A. Synthesis of mesoporous vanadium silicate molecular sieves. J Chem Soc, Chem Commun, 1994: 1059~1060.
- 7 Szostak R, Thomas T L. Preparation of ferrisilicate ZSM-5 molecular sieves. J Catal, 1986, 100 (2): 555~557.

(责任编辑: 邓大玉)

美科学家发现出生月份与学习障碍有关

除非你是一名占星术者, 否则你不会相信一个人在哪月出生会跟他的学习能力有联系。但是, 美国西南密苏里州大学的史蒂夫·C·坎普斯博士最近报道, 根据一个人的出生月份能预测他是否有学习障碍。

研究人员发现, 从 4 月直到 7 月出生的人, 比其他月份出生的人, 有 8% 更高的可能性产生学习低能现象。在冬天, 怀孕的妇女感染上病毒的可能性大, 这会对怀孕中的胎儿产生影响。另外, 通过统计发现, 出生于冬天的婴儿容易得精神分裂症。

坎普斯博士及其同事对诊断患有学习能力缺失的 98 名州大学学生的出生月份进行了调查, 另外选择了 1499 名没有学习能力缺失的学生作为对照组。这 98 名学生诊断患有常见的 3 种学习能力缺失——阅读、文字表达或数学学习困难之一。两组相比, 学习能力缺失组与对照组相比, 出生于 4 月份到 7 月份之间者要比其他 9 个月多 8%。

坎普斯博士说: “原因可能是这些人的母亲妊娠中期适逢冬季, 冬季接触流行性感冒或其他病毒性疾病的危险比较高。” 研究人员计划研究居住在远离赤道的人学习障碍的流行情况, 希望最终能早期诊断并更好地治疗学习障碍问题。

(摘自《科学时报》2000 年 7 月 10 日)