

文章编号: 1004 - 0609(2006)09 - 1621 - 07

含镍和含钴介孔分子筛的稳定性和孔结构^①

姜廷顺, 赵 谦, 殷恒波

(江苏大学 化学化工学院, 镇江 212013)

摘 要: 以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂, 以硅酸钠、氯化镍、氯化钴等无机盐为原料, 水热法合成出含 Ni 介孔分子筛和含 Co 介孔分子筛。采用 XRD、FT-IR、TPR、TEM 和比表面积孔径测定等方法对样品进行表征。结果表明: 合成了长程有序性好的含 Ni 和含 Co 介孔分子筛; 含 Ni 介孔分子筛的比表面积为 753.3 m²/g, 平均孔径为 3.23 nm, 750 °C 焙烧 3 h, 100 °C 水热处理 5 d 介孔结构仍然存在; 含 Co 介孔分子筛的比表面积为 744.1 m²/g, 平均孔径为 4.44 nm, 650 °C 焙烧后转变为虫蛀状介孔结构, 750 °C 焙烧 3 h 后介孔有序性变得很差, 100 °C 水热处理 5 d 后转变为虫蛀状结构。

关键词: 含 Ni 介孔分子筛; 含 Co 介孔分子筛; 合成; 表征

中图分类号: O 613.72

文献标识码: A

Pore structure and stability of Ni(or Co)-containing mesoporous molecular sieves

JIANG Ting-shun, ZHAO Qian, YIN Heng-bo

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Ni(or Co)-mesoporous molecular sieve was hydrothermally synthesized from inorganic salts as sodium silicate, nickel chloride and cobalt chloride as starting material by using cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as the template. The samples were characterized by XRD, TEM, TPR, FT-IR and N₂ physical adsorption. The results show that the long-range and well-ordered Ni(or Co)-mesoporous molecular sieve was synthesized. The as prepared Ni-mesoporous molecular sieve has a specific surface area of 753.3 m²/g and an average pore size of 3.23 nm. The pore structure of the as prepared Ni-mesoporous molecular sieve remains after calcination at 750 °C for 3 h or hydrothermal treatment at 100 °C for 5 d. The as prepared Co-mesoporous molecular sieve has a specific surface area of 744.1 m²/g and an average pore size of 4.44 nm. The as prepared Co-mesoporous molecular sieve is transformed into wormhole-like mesoporous structure after calcination at 650 °C or hydrothermal treatment at 100 °C for 5 d. The mesoporous structure of the as prepared Co-mesoporous molecular sieve is partially destroyed after calcination at 750 °C for 3 h.

Key words: Ni-mesoporous molecular sieve; Co-mesoporous molecular sieve; synthesis; characterization

自 1992 年美国 Mobil 公司的研究人员首次报道合成出具有规则孔结构的 M41S 系列介孔分子筛材料以来^[1, 2], 由于其独特的孔结构和大的比表面积等特点引起了人们的极大兴趣, 合成出多种不同类型的介孔分子筛^[3-6], 并将多种原子引入介孔孔壁^[7-15]。众多研究工作表明, 介孔分子筛在诸如裂解、异构化、烷基化、加氢、羟基化、羰基化以及手

性合成等反应中表现出良好的催化行为, 在吸附、分离、环保、医药、传感及纳米技术等领域有潜在的应用前景。不同原子引入介孔孔壁后, 将赋予介孔分子筛不同的用途。

近年来, 人们在含 Ni 和含 Co 介孔分子筛的研究方面也作了许多工作, Wojcieszak 等^[16]、Lensveld 等^[17] 采用离子交换或浸渍等方法将 Ni 负

① 基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目(04KJD130040); 镇江市社会发展基金资助项目(SH2004055)

收稿日期: 2006-03-21; 修订日期: 2006-06-20

通讯作者: 姜廷顺, 博士, 副教授; 电话: 0511-5883589; E-mail: tshjiang@ujs.edu.cn

载于 MCM-41 上, 并对其物化性能和催化性能进行了研究, 结果表明负载 Ni 的 MCM-41 孔结构没有发生变化, 并且在加氢反应中具有良好的催化活性。Yang 等^[18] 采用水热法合成出高有序性的含 Ni 介孔分子筛 (Ni-MCM-41), 并且以所合成的含 Ni 介孔分子筛为催化剂, 以 CO 为原料制备出单壁纳米碳管。Jentys 等^[19]、Lim 等^[20] 采用不同链长的烷基铵做模板剂合成出了不同孔径的 Co-MCM-41, 并对其物化性能进行了表征。Song 等^[21]、Panpranot 等^[22] 采用浸渍方法将 Co-Mo、Co-Ru 负载于 MCM-41 上, 并进行了表征和催化性能的研究。Ciuparu 等^[23, 24] 采用碳链长度为 12、14、16 和 18 的有机胺为模板剂, 水热法合成出不同孔径的含 Co 介孔分子筛, 并研究了采用含 Co 介孔分子筛为模板剂和催化剂, CO 为原料制备单壁纳米碳管, 并研究了在合成纳米碳管过程中 Co 原子簇的尺寸控制机理。然而众多研究表明, 杂原子引入介孔分子筛的孔壁后, 所合成的介孔分子筛的热稳定性和水热稳定性低, 限制了杂原子介孔分子筛的应用。在含 Ni 和含 Co 介孔分子筛的合成、(水) 热稳定性以及(水) 热处理对介孔结构的影响等方面还有许多需要进一步研究的工作。为此本工作进行了含 Ni、含 Co 介孔分子筛的合成并进行稳定性和孔结构的研究。

1 实验

1.1 含 Ni 介孔分子筛的合成

按照原料摩尔比 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{NiO}) : n(\text{CTAB}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.005 : 0.138 : 0.3 : 96$ 配料, 首先将 2.13 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.12 g $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1.426 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL H_2O 中, 用体积比 1:1 H_2SO_4 调节 pH=11, 在 90 °C 下加热搅拌 3 h, 然后将上述液体倒入另一装有 10.23 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的烧杯中, 搅拌溶解, 得胶状前驱物。将此胶状前驱物在剧烈搅拌下滴入另一溶有 4.56 g CTAB 的 25 mL 水溶液中, 用 1:1 H_2SO_4 调节 pH=11, 搅拌 1 h, 装入 100 mL 带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢水热釜内, 在 130 °C 的烘箱内晶化 48 h。将水热釜取出, 冷却至室温, 抽滤, 洗涤, 120 °C 干燥 24 h, 得到样品 s-NiMCM, 将 s-NiMCM 放入马弗炉内, 以 2 °C/min 的速率升温至 550 °C, 并在 550 °C 下保温 10 h, 得到含 Ni 介孔分子筛样品 σ -NiMCM。

1.2 含 Co 介孔分子筛的合成

按照原料摩尔比 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{CoO}) : n(\text{CTAB}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.005 : 0.138 : 0.3 : 95$ 配料。首先将 2.13 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.12 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.426 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL H_2O 中, 用体积比为 1:1 的 H_2SO_4 调节 pH=11, 90 °C 下加热搅拌 3 h, 倒入另一装有 10.23 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的烧杯中, 搅拌溶解, 得胶状前驱物。将此胶状前驱物在剧烈搅拌下慢慢滴入含有 4.56 g CTAB 的 25 mL 水溶液中, 用 1:1 H_2SO_4 调节 pH=11, 继续搅拌 1 h, 装入 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中, 在 130 °C 的烘箱内晶化 48 h, 取出水热釜, 冷却至室温, 抽滤, 洗涤, 120 °C 干燥 24 h, 得到样品 s-CoMCM。将 s-CoMCM 放入马弗炉内, 以 2 °C/min 的速率升温至 550 °C, 并在 550 °C 下保温 10 h, 得到含 Co 介孔分子筛样品 σ -CoMCM。

1.3 样品的热处理与水热处理

分别将 σ -NiMCM、 σ -CoMCM 在马弗炉中于 650 °C 和 750 °C 下焙烧 3 h, 得到焙烧样品分别记为: σ -NiMCM-650、 σ -NiMCM-750 和 σ -CoMCM-650、 σ -CoMCM-750。

分别将 0.5 g σ -NiMCM、 σ -CoMCM 放入 100 mL 带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢水热釜内加水 80 mL, 于 100 °C 的烘箱内水热处理 5 d 得到水热处理样品, 记为: σ -NiMCM-5d 和 σ -CoMCM-5d。

1.4 样品的表征

采用 Rigaku D/MAX 2500PC 型 X 射线粉末衍射仪测定样品的 X 射线衍射谱, Cu 靶 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)、扫描速度 $1(^{\circ})/\text{min}$ 、扫描范围 $1^{\circ} \sim 10^{\circ}$ 、步宽 0.002° 。采用 Nicolet 公司(美国)的 Nexus FT-IR470 型红外光谱仪测定样品的骨架红外谱, KBr 压片, 测量范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用 Quntachrome 公司(美国)的 NOVA2000 型比表面积和孔径分析仪测定样品的比表面积和孔径分布, 比表面积采用 BET 法计算, 孔径分布和孔体积采用 BJH 法^[25] 计算。采用天津先权仪器公司生产的 TP-5000 型多用脱附仪测定程序升温还原 (TPR) 曲线, 将 0.50 g 粒径为 $250 \sim 425 \mu\text{m}$ 的样品装入样品管, 首先在 N_2 气氛下 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 400 °C, 并在 400 °C 下恒温 1 h, 然后降至室温, 再通入含 5% H_2 的 N_2 、 H_2 混合气体, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 800 °C, 热导池检测器检测并记录 TPR

曲线。采用日本 Phillips 公司的 TENCNAI-12 型透射电子显微镜观察样品的介孔结构, 加速电压为 100~120 kV。

2 结果与讨论

2.1 样品的小角 X 射线衍射分析

图 1 所示为样品的 X 射线衍射谱。 d_{100} (由公式 $2d\sin\theta = \lambda$ 计算) 和单位晶胞参数 a_0 (由公式 $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ 计算) 的值列于表 1。从图 1 可见: 两种样品的 X 射线衍射谱与文献[1]相符, 并且两种样品

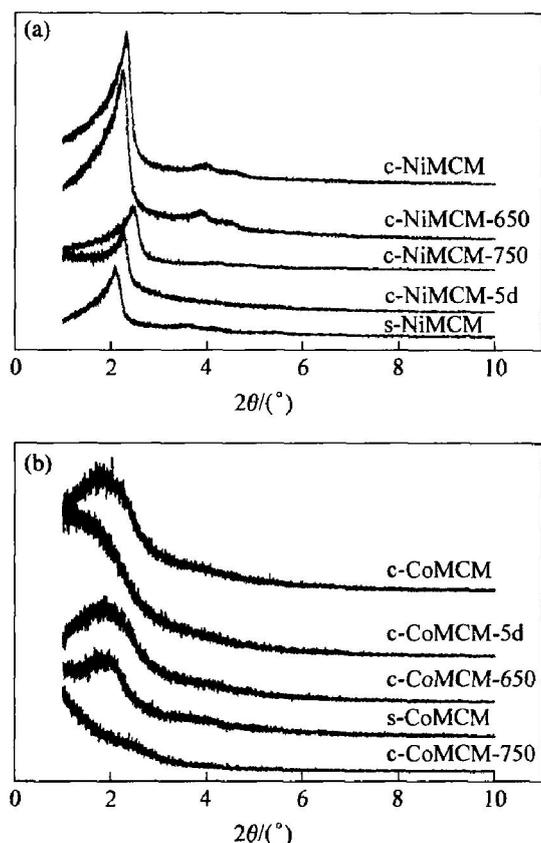


图 1 样品的小角 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of samples at low angle

在 550 °C 焙烧前后 (100) 峰的强度高, 表明合成了有序性好的含 Ni 和含 Co 介孔分子筛。另外含 Ni 介孔分子筛的 (100) 峰强度比含 Co 介孔分子筛高, 550 °C 焙烧后 (100) 衍射峰增强, 说明焙烧后样品的有序性变好, 含 Ni 介孔分子筛的有序性好, 结合红外谱图可知 550 °C 焙烧将模板剂有效除去并不破坏介孔结构。含 Ni 介孔分子筛经 750 °C 焙烧后 (100) 峰仍然明显存在, 而含 Co 介孔分子筛经 750 °C 焙烧后 (100) 峰不明显, 说明 750 °C 焙烧后含 Ni 介孔分子筛的有序性仍然很好, 而含 Co 介孔分子筛的有序性变得很差。两种样品经 100 °C 水热处理 5 d 后都存在明显的 (100) 峰, 证实了水热处理后样品仍然具有介孔结构, 两种样品经 850 °C 焙烧后的 X 射线衍射谱 (图 1 没有给出) 的 (100) 衍射峰都消失, 可见样品经 850 °C 焙烧后介孔结构都坍塌了。

2.2 焙烧与水热处理对样品的比表面积与孔结构的影响

图 2 所示为样品的吸附-脱附等温线, 由 BET 公式和 BJH 法算得的比表面积、孔径分布和孔体积列于表 1。由图 2 可见: 两种介孔分子筛在实验焙烧温度和水热处理条件下都表现出典型的 IV 型吸附等温线, 说明样品具有介孔结构。样品 c -NiMCM、 c -NiMCM-650、 c -NiMCM-750、 c -CoMCM 和 c -CoMCM-650 在相对压力 p/p_0 为 0.2~0.4 范围内吸附等温线的突跃明显, 表明这几种样品的孔径分布均匀, 而样品 c -CoMCM-750 在相对压力 p/p_0 为 0.2~0.4 范围内吸附等温线的突跃不明显, 表明 c -CoMCM-750 的孔径分布不均匀。含 Co 介孔分子筛在相对压力 p/p_0 大于 0.9 时有明显的突跃, 说明含 Co 介孔分子筛颗粒间的毛细凝聚作用较强。由图 3 可见, 样品的孔径分布都在介孔范围内, 并且含 Ni 介孔分子筛的平均孔径小于含 Co 介

表 1 样品的 X 射线衍射分析和 N₂ 吸附-脱附分析结果

Table 1 XRD patterns and N₂ adsorption-desorption results of samples

Sample	d_{100}/nm	a_0/nm	Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size/ nm	Total pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
s -NiMCM	4.21	4.86	—	—	—
c -NiMCM	3.81	4.40	753.3	3.23	0.61
c -NiMCM-650	3.91	4.51	721.7	3.35	0.60
c -NiMCM-750	3.82	4.41	633.4	2.66	0.41
c -NiMCM-5d	3.79	4.38	467.6	3.92	0.44
s -CoMCM	4.42	5.10	—	—	—
c -CoMCM	4.76	5.50	744.1	4.44	0.83
c -CoMCM-650	4.77	5.51	699.9	4.03	0.74
c -CoMCM-750	—	—	322.2	4.39	0.35
c -CoMCM-5d	5.02	5.80	647.3	4.54	0.74

图 2 样品的吸附-脱附等温线

Fig. 2 Adsorption and desorption isotherms of samples

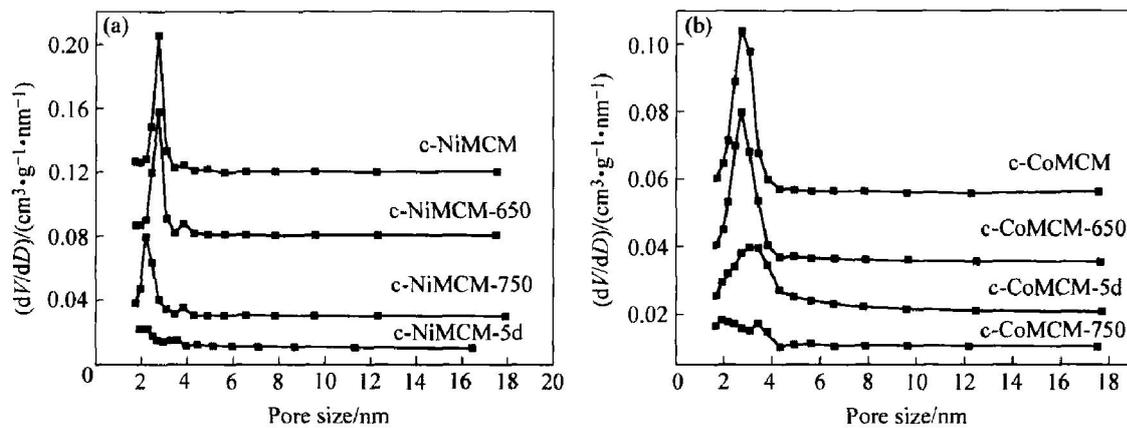


图 3 样品的孔径分布曲线

Fig. 3 Pore size distribution of samples

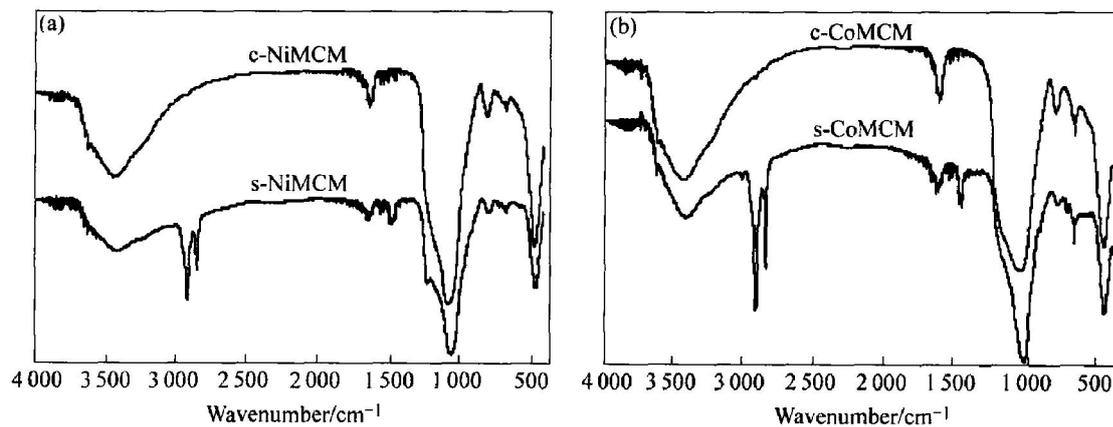


图 4 样品 550 °C 焙烧前后的 FT-IR 谱

Fig. 4 FT-IR spectra of samples before and after calcination at 550 °C

1 620~ 1 640 cm^{-1} 峰是由吸附水分子的变形振动引起的; 1 050 cm^{-1} 峰是由于 Si—O—Si 不对称伸展振动引起的。样品 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后 2 921、2 850 和 1 480 cm^{-1} 峰消失, 而其它峰没有变化, 由此可见 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧已将模板剂除去。

2.4 样品的微观结构分析

图 5 所示为样品的 TEM 像。由图 5 可见: 含 Ni 介孔分子筛经 550 $^{\circ}\text{C}$ 和 650 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后, 仍具有规

则的介孔结构, 经 100 $^{\circ}\text{C}$ 水热处理 5 d 后仍然具有介孔结构, 但是样品的介孔有序性降低。对于含 Co 介孔分子筛, 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后样品的介孔有序性比含 Ni 的低, 并且含 Co 介孔分子筛经 650 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后转变为虫蛀状介孔结构, 样品经 100 $^{\circ}\text{C}$ 水热处理 5 d 后样品转变为典型的虫蛀状结构。可见含 Ni 介孔分子筛经水热处理介孔结构不会转变为其它形态, 但有序性变差, 而含 Co 介孔分子筛经水热处理介孔结构会转变为虫蛀状。

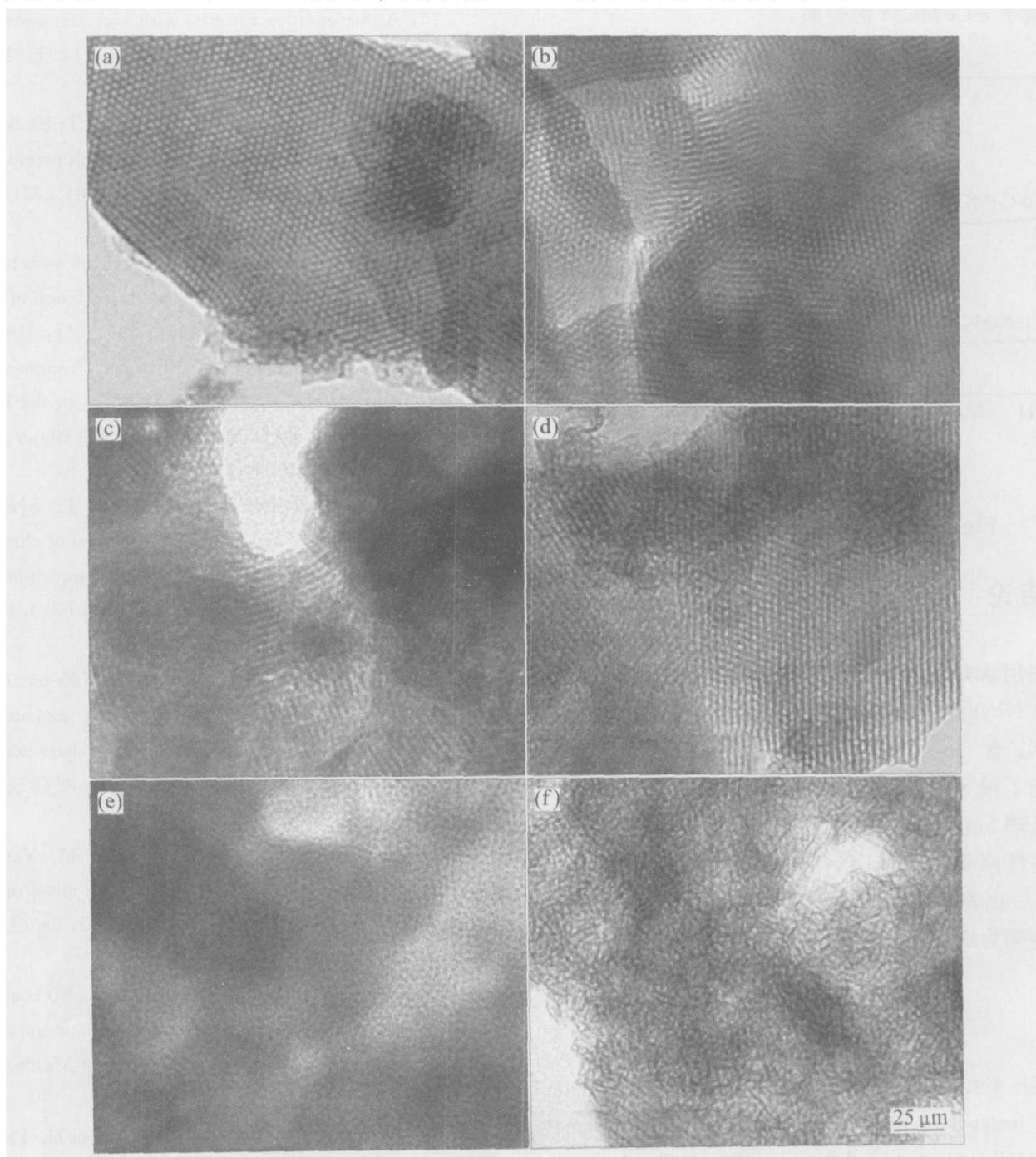


图 5 样品的 TEM 像

Fig. 5 TEM images of samples

- (a) — σ NiMCM; (b) — σ NiMCM-650; (c) — σ NiMCM-5d;
 (d) — σ CoMCM; (e) — σ CoMCM-650; (f) — σ CoMCM-5d

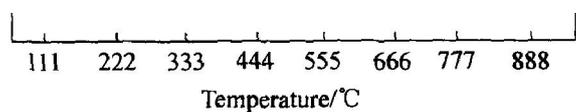


图 6 样品的 TPR 谱

Fig. 6 TPR profiles of samples

3 结论

采用水热法合成了含 Ni 和含 Co 的介孔分子筛。含 Ni 介孔分子筛经 750 °C 焙烧后介孔结构不被破坏, 含 Co 介孔分子筛经 750 °C 焙烧后介孔结构受到了很大的破坏。含 Ni 介孔分子筛经 100 °C 水热处理 5 d 后介孔结构不会转变为其它形态, 但是有序性降低。含 Co 介孔分子筛经 100 °C 水热处理 5 d 后比表面积和孔体积降低很小, 但是介孔结构会转变为虫蛀状介孔结构。

REFERENCES

[1] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(27): 10834 - 10843.

[2] Tkresge C, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359(22): 710 - 712.

[8] Okumura K, Nishigaki K, Niwa M. Prominent catalytic activity of Ga-containing MCM-41 in the Friedel-Crafts alkylation[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 44 - 45: 509 - 516.

[9] Mohapatra S K, Hussain F, Selvam P. Synthesis, characterization, and catalytic properties of chromium-containing hexagonal mesoporous aluminophosphate molecular sieves[J]. *Catal Lett*, 2003, 85(3/4): 217 - 222.

[10] Zheng J Y, Qiu K Y. Investigation of Zr-incorporated mesoporous titania materials via nonsurfactant templated sol-gel route: Synthesis, characterization and stability[J]. *J Mater Sci*, 2003, 38(3): 437 - 444.

[11] Schuiz P C, Morini M A, palomeque M. Vanadium (V)-doped MCM-41 synthesised by a novel one-step procedure[J]. *Colloid Polym Sci*, 2002, 280(4): 322 - 327.

[12] Ziolk M, Sobczak I, Nowak I, et al. Nb-containing mesoporous molecular sieves—A possible application in the catalytic processes[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 35 - 36: 195 - 207.

[13] Hartmann M, Bischof C, Luan Z H, et al. Preparation and characterization of ruthenium clusters on mesoporous supports [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 44 - 45: 385 - 394.

[14] Klepel O, Böhlmann W, Ivanov E B, et al. Incorporation of tungsten into MCM-41 framework[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2004, 76(1-3): 105 - 112.

- [15] Oberhagemann U, Jeschke M, Papp H. Synthesis of highly ordered boron-containing B-MCM-41 and pure silica MCM-41[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 1999, 33 (1-3): 165-172.
- [16] Wojcieszak R, Monteverdi S, Mercy M, et al. Nickel containing MCM-41 and AlMCM-41 mesoporous molecular sieves characteristics and in the hydrogenation of benzene[J]. *Appl Catal A: General*, 2004, 268(1/2): 241-252.
- [17] Lensveld D J, Mesu G, Dillen A J, et al. Synthesis and characterization of MCM-41 supported nickel oxide catalysts[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 44-45: 401-407.
- [18] Yang Y H, Lim S Y, Du G A, et al. Synthesis and characterization of highly ordered Ni-MCM-41 mesoporous molecular sieves[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(27): 13237-13246.
- [19] Jentys A, Pham N H, Vinek H, et al. Structure of Co and Co oxide clusters in MCM-41[J]. *Catal Today*, 1998, 39(4): 311-315.
- [20] Lim S Y, Ciuparu D, Pak C, et al. Synthesis and characterization of highly ordered Co-MCM-41 for production of aligned single walled carbon nanotubes (SWNT) [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(40): 11048-11056.
- [21] Song C S, Reddy K M. Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hydro-desulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels [J]. *Appl Catal A: General*, 1999, 176(1): 1-10.
- [22] Panpranot J, Goodwin J G, Sayari A. Synthesis and characteristics of MCM-41 supported CoRu catalysts [J]. *Catal Today*, 2002, 77(3): 269-284.
- [23] Ciuparu D, Chen Y, Lim S Y, et al. Uniform-diameter single-walled carbon nanotubes catalytically grown in cobalt-incorporated MCM-41[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(2): 503-507.
- [24] Ciuparu D, Chen Y, Lim S Y, et al. Mechanism of cobalt cluster size control in Co-MCM-41 during single-wall carbon nanotubes synthesis by CO disproportionation[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(40): 15565-15571.
- [25] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances (I)—Computations nitrogen isotherms [J]. *J Am Chem Soc*, 1951, 73(1): 373-380.

(编辑 龙怀中)