

镧掺杂的介孔分子筛的合成及其光学性能研究

徐 玲 张 力 关 利 国 马 灿 良 刘 宗 瑞

(内蒙古民族大学化学化工学院 内蒙古通辽市西拉木伦大街 996 号 028000)

摘 要 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,采用水热晶化法,合成了镧掺杂的MCM-41介孔分子筛。通过X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱、透射电镜(TEM)、紫外-可见(UV-Vis)光谱等测试手段对其孔结构和镧原子的存在状态进行了表征。XRD和TEM结果表明,合成样品具有典型的二维六方有序介孔结构,样品的傅里叶变换红外光谱和紫外-可见光谱表明镧被成功的引入到介孔骨架中。

关键词 MCM-41介孔材料; 掺杂; 稀土元素La; 透射电镜; X射线衍射; 红外光谱

中图分类号: O 657. 61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2010)03-0994-04

1 引言

自从1992年Mobil公司科学家成功合成介孔分子筛以来^[1],各种各样的分子筛^[2],包括化学表面修饰^[3],金属氧化物^[4,5],金属嵌入介孔分子筛骨架结构材料^[6]等已陆续被报道。尤其是金属掺杂到介孔分子筛,由于其具有极大和潜在的工业催化和环境保护应用价值引起了科学家们的高度重视。最初合成的纯硅MCM-41分子筛离子交换能力小,酸含量及酸强度低,不具备催化氧化反应能力,必须对其进行改性。因此,人们对其进行了大量的改性研究。人们常用浸渍、掺杂、离子交换等方法制备含有金属的MCM-41改性催化剂,以使改性后的催化剂具有不同的活性,能用于酸性、碱性或氧化还原催化过程。

镧(La)的应用非常广泛,如应用于压电、电热、热电、磁阻材料、发光材料、贮氢材料、光学玻璃、各种合金材料和催化剂等。因此若将镧掺杂到介孔分子筛中,镧的性质和分子筛的性质相结合,其应用前景将非常广阔。本文以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,由硝酸镧提供镧离子,通过水热晶化方法合成出了La骨架掺杂的介孔分子筛材料,并通过XRD、FTIR、TEM、UV-Vis等测试手段对其孔结构和La的掺杂状态进行表征。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,AR级);浓氨水(25%,AR级);正硅酸乙酯(TEOS,AR级);硝酸镧[La(NO₃)₃·6H₂O,AR级];无水乙醇(AR级)。实验用水为蒸馏水。

内蒙古自治区高等学校科研项目(NJZY08084);内蒙古民族大学博士科学科研启动基金项目

联系人,手机:(0)15047562265;E-mail:jdxuling1979@yahoo.com.cn

作者简介:徐玲(1979—),女(蒙古族),内蒙古通辽市人,副教授,博士,主要从事新型功能材料研究工作。

刘宗瑞(1954—),男,内蒙古通辽市人,教授,学士,主要从事新型材料的研究工作。

收稿日期:2009-09-03;接受日期:2009-09-22

样品的XRD 粉末衍射数据采用D 5005 型X 射线衍射仪(德国 Siemens 公司), $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.1540598\text{nm}$), 扫描速度小角 $1^\circ/\text{min}$ 上收集; 傅里叶变换红外(FT IR) 光谱分析采用 Impact 410 型红外光谱仪(日本 Nicolet 公司), 样品的结构及骨架振动采用 KBr 支撑片, 在 $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 范围内记录样品的红外吸收峰; 在 H-8100 型透射电镜(日本 Hitachi 公司) 上观测样品的介孔结构, 操作电压为 100kV ; 固体样品紫外-可见(UV-Vis) 光谱在 UV-3100 型紫外可见光谱仪(日本 Shimadzu 公司) 上测得, 以 BaSO_4 为参比物。

2.2 La-MCM-41 分子筛的制备

准确称取 1g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 微热条件下溶于 25mL 蒸馏水中, 加入 12mL 氨水(25%), 继续搅拌成为澄清溶液。另外, 分别称取质量为 0.15 、 0.30g 和 0.75g 的硝酸镧加入到澄清溶液中, 硝酸镧溶解后, 再加入 5mL 正硅酸乙酯(TEOS), 室温搅拌 1h , 装入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜, 100°C 晶化 2d , 产物经过滤, 洗涤干燥, 固体粉末在 580°C 马弗炉中焙烧 5h , 即得不同 Si/La 摩尔比的 La-MCM-41。根据 Si/La 摩尔比样品分别标记为 La-MCM-41(64), La-MCM-41(32), La-MCM-41(12)。

3 结果与讨论

3.1 La-MCM-41 的 XRD 分析

图1 为不同 Si/La 摩尔比样品的 X 射线衍射图。由图可知, 样品 La-MCM-41(64) 在 $2\theta=2.5, 4.1$ 和 4.8 出现较明显的衍射峰, 分别归属于 100 、 110 和 200 晶面衍射, 表明样品具有和六方 P6mm 介孔分子筛 MCM-41 相似的 XRD 衍射图。样品 La-MCM-41(32) 在 $2\theta=4.1$ 和 4.8 处的衍射峰强度降低, 表明稀土原子取代硅原子在一定程度上影响了 MCM-41 的长程有序结构, 但并未完全破坏其六方排列的介孔结构。而样品 La-MCM-41(12) 在小角范围内没有衍射峰出现, 说明随着镧含量的增加, 样品的有序度明显下降, 导致介孔结构消失。

3.2 样品 La-MCM-41 的 FTIR 结果

图 2 中 a 和 b 分别为焙烧前 La-MCM-41(64) 和 La-MCM-41(32) 的 FTIR 谱图; c 和 d 分别为焙烧后 La-MCM-41(64) 和 La-MCM-41(32) 的 FTIR 谱图。从图2 可见, 焙烧前的样品在 2921 、 2851 、 1480cm^{-1} 处归属于表面活性剂 CTAB 的吸收峰经焙

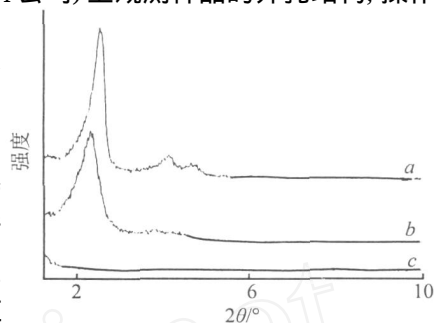


图1 不同 Si/La 摩尔比样品的 X 射线衍射图
 a ——La-MCM-41(64); b ——La-MCM-41(32);
 c ——La-MCM-41(12)。

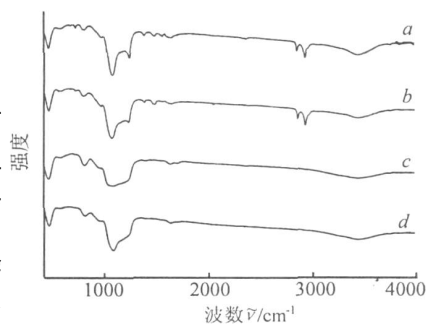


图2 不同 Si/La 摩尔比的样品焙烧前后的 FTIR 谱图
 a ——焙烧前 La-MCM-41(64);
 b ——焙烧前 La-MCM-41(32);
 c ——焙烧后 La-MCM-41(64);
 d ——焙烧后 La-MCM-41(32)。

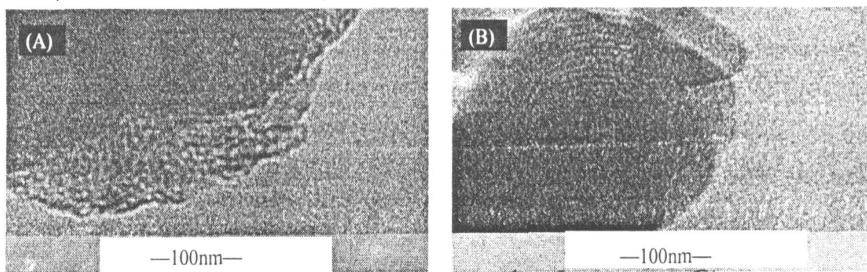


图3 代表性样品 La-MCM-41(32) 的 TEM 图
 A ——孔轴方向; B ——垂直孔轴方向。

烧后消失, 表明焙烧能完全脱除表面活性剂。焙烧后的样品在 1080cm^{-1} 处出现的红外吸收峰归属于分子筛骨架 Si-O-Si 反对称伸缩振动, 960cm^{-1} 为 Si-OH 弯曲振动, 而 800 、 465cm^{-1} 处的红外吸收

峰分别归属于 Si-O-Si 对称伸缩振动和弯曲振动。

3.3 样品 La-MCM-41 的 TEM 照片

图 3 为代表性样品 La-MCM-41 (32) 的透射电镜照片。从图中可见, 样品具有典型的二维六方介孔结构, 与 XRD 的分析结果一致。

3.4 样品的 UV-Vis 光谱分析

采用 UV-Vis 光谱对样品中 La 的配位状态进行了表征。图 4 表征结果可见, 样品在 220nm 处出现一个紫外吸收峰, 且吸收谱带较宽, 可归属为无定型材料中四面体场中独立的四配位原子的配体-金属电荷转移跃迁^[7]。

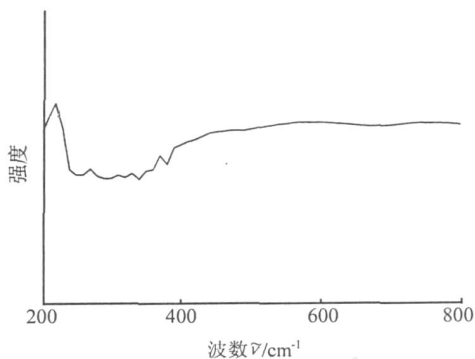


图 4 样品 La-MCM-41 (32) 的紫外-可见光谱图

4 结论

采用水热方法合成了 La-MCM-41 分子筛材料, 并通过 XRD、FTIR、TEM 和 UV-Vis 等表征手段对材料进行表征。此外, 材料的光学性能方面的研究正在进行中。

参考文献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J *et al* Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism [J]. *Nature*, 1992, **359** (6397): 710—712
- [2] Huo Q, Margolese D I, Ciesla U. Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials [J]. *Nature*, 1994, **368** (6508): 317—321
- [3] Asefa T, MacLachlan M J, Combs N. Periodic Mesoporous Organosilicas with Organic Groups Inside the Channel Walls [J]. *Nature*, 1999, **402** (6764): 867—871
- [4] Yang P, Zhao D, Margolese D I. Generalized Syntheses of Large-Pore Mesoporous Metal Oxides with Semicrystalline Frameworks [J]. *Nature*, 1998, **396** (6707): 152—155
- [5] Yang P, Deng T, Zhao D. Hierarchically Ordered Oxides [J]. *Science*, 1998, **282** (5397): 2141—2336
- [6] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. Titanium Containing Mesoporous Molecular Sieves for Catalytic Oxidation of Aromatic Compounds [J]. *Nature*, 1994, **368** (6508): 321—323
- [7] Zhang W, Froba M, Wang J *et al* Mesoporous Titanosilicate Molecular Sieves Prepared at Ambient Temperature by Electrostatic (S⁺ I⁻, S⁺ X⁻ I⁺) and Neutral (S¹⁺ I¹⁻) Assembly Pathways: A Comparison of Physical Properties and Catalytic Activity for Peroxide Oxidations [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118** (9): 9164—9171

Synthesis and Characterization of Mesoporous Molecular Sieve La-MCM-41

XU Ling ZHANG Li GUAN Li-Guo MA Can-Liang LU Zong-Rui
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for Nationalities,
Tongliao, Inner Mongolia 028000, P. R. China)

Abstract MCM-41 mesoporous molecular sieve incorporated by lanthanum (noted as La-MCM-41) was synthesized under hydrothermal condition using TEOS as Si sources, lanthanum nitrate as La supply and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as mesoporous template. The pore structure and the existence of rare earth atom were characterized by XRD, FTIR, TEM and UV-Vis. XRD results show that the samples with a typical orderly arrangement of P6 structure. La can enter the framework of mesoporous material. FTIR and UV-Vis spectra show that La has been incorporated in the mesoporous skeleton.

Key words MCM-41 Mesoporous Material; Incorporation; Rare Earth La; TEM; XRD; IR Spectra