

介孔二氧化锆分子筛比表面和孔结构的调变

刘欣梅 邢 伟 阎子峰*

(石油大学重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 东营 257061)

摘要: 在非离子表面活性剂 PEO 作用下, 用固态反应结构导向法合成了介孔二氧化锆。根据 Zr-O-Zr 骨架结构与有机物种键合较弱的特点, 使用了溶剂抽提法脱除结构导向剂。结果发现该法所得介孔材料与焙烧法所得结构显著不同, 溶剂抽提法所得材料具有丰富的介孔结构, 且比表面较高; 而焙烧法所得样品为超微孔结构, 热稳定性较高, SEM 结果表明在较高的焙烧温度下其有序的表现形貌依然存在。

关键词: 介孔二氧化锆; 溶剂抽提; 焙烧; 层状结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0191-06

Surface and Pore Structure Modification of Mesoporous Nano-Zirconia Zeolites

LIU Xin-Mei XING Wei YAN Zi-Feng*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, CNPC Key Laboratory of Catalysis, University of Petroleum, Dongying 257061)

Abstract: Mesoporous nano-zirconia zeolite was synthesized by solid-state reaction-surfactant templating coupling method. Herein, solvent extraction could be used to take out the structure templates from zeolite pores because the interaction between skeletal Zr-O-Zr structure and PEO surfactants is very weak. Results indicated that nano-zirconia samples synthesized with solvent extraction borne even developed mesoporous structure and higher surface area but samples produced by calcination had micropore structure and higher thermal stabilities. SEM showed that the ordered apparent structure of the nano-zirconia samples could be stable even calcined at higher temperatures. It can be concluded that surface area and mesopore structures of nano-zirconia zeolites might be effectively modified by different template-extraction.

Key words: mesoporous nano-zirconia; solvent extraction; calcinations; lamellar structure

介孔分子筛在大分子的吸附、择形催化、吸附分离以及微型反应器等众多领域的广泛应用, 引起了人们强烈的兴趣。因而自 MCM-41 问世, 相关固体材料特别是过渡金属氧化物介孔分子筛成为人们关注的焦点。二氧化锆是唯一同时拥有表面酸性位和碱性位以及氧化还原性能的过渡金属氧化物, 并且拥有优良的离子交换能力, 而 P-型半导体贡献于其表面丰富的氧缺位, 从而使得二氧化锆在催化领域倍受瞩目。近十几年来, 为了利用其特殊的催化性质, 展开了对高比表面、有序介孔二氧化锆的合成研究,

相应也涌现出了二氧化锆分子筛的不同制备方法和合成机理。Hudson^[1,2]首先用阳离子表面活性剂在构架机制作用下合成出了高比表面介孔二氧化锆; Ying 等^[3]在两性模板剂作用下分别合成出了层状和无序的六角相介孔结构, 并提出了所谓的配体协助合成机理, 即共价键液晶模板机理。用长炭链的伯胺为结构导向剂无机有机物种通过氢键键合也可以得到层状或六角有序的介孔结构^[4]。Zhao^[5,6]用三嵌段聚氧烯型表面活性剂在非水溶液中首次合成出了有序的六角和立方相二氧化锆, 并认为介观结构的形

收稿日期: 2004-06-01。收修改稿日期: 2004-09-17。

中国石油天然气股份公司资助项目(No.CNPC2003-4532.6)。

*通讯联系人。E-mail: zfyancat@hdpu.edu.cn

第一作者: 刘欣梅, 女, 36 岁, 工学博士, 副教授; 研究方向: 炼油工程、催化剂与催化新材料。

成是表面活性剂自组装和无机物种与烷氧基配位共同作用的结果。而 Blin^[7]认为在碱性溶液中二氧化锆前驱物的水解和聚合反应发生在表面活性剂胶束周围,在低温下首先形成超微孔结构,然后当热处理时相邻超微孔间的墙壁崩塌,超微孔转变成介孔。最近 Zhao 等^[8,9]又提出了在合成体系中通过酸碱配对或使用新型表面活性剂改变无机有机物种的作用方式制备新型二氧化锆介孔结构。

在二氧化锆的制备研究过程中,我们首次打破了合成介孔材料主要使用的液相反应模式,在无任何稳定剂存在的条件下,利用固相反应--结构导向法合成出了介孔二氧化锆分子筛。

在考察各合成因素对所得材料孔结构和比表面的影响过程中,发现表面活性剂的脱除方法对孔结构的影响极大。因无机与有机物种间仅存在较弱的键合作用,因而结构导向剂的脱除除了采用惯用的高温焙烧法外,也可以在室温下使用溶剂抽提法脱除。本文就是使用了溶剂抽提法脱除结构导向剂,并对不同溶剂抽提产生的结构差异及其成因进行了探讨。

1 实验部分

1.1 样品制备

在非离子表面活性剂 PEO 作用下,利用固态反应结构导向法合成了二氧化锆前驱物,详细制备方法参见文献^[10,11]。前驱物是在碱锆比、晶化温度和时间分别为 2、383 K 和 48 h 的条件下制备的。晶化产物的分别采用水洗后再醇抽提和仅水洗两种方法,所得前驱物在 110 °C 干燥,最后在空气气氛下分别在 350 °C、500 °C 下焙烧 20 h,考察各方面的性能。

1.2 样品表征

采用 N₂ 静态吸附容量法测比表面和孔结构。仪器为美国 Quantachrome 公司生产的 Autosorb-1C 吸附仪,吸附质为 N₂,吸附温度为液氮温度,用 Barrett, Joyner and Halenda (BJH) method 计算其介孔,用 BET 法计算比表面。孔壁厚度采用经验公式^[12]进行了估算,假设孔为大小均匀的圆柱孔,孔径为 r 、孔体积和孔壁厚度分别为 V_p 和 d_r ,则:

$$d_r = \sqrt{r^2 + \frac{\pi r^2}{6V_p}} - r$$

样品在分析前在 373 K 下脱气至高真空度。

热稳定性的测定是在气速为 80 mL·min⁻¹ 的 N₂

气氛下,在 Shimadzu TGA-50 热重分析仪上进行的。

样品的表观形貌用日本 (JEOL) 生产的 JSM-6400F 扫描电子显微镜 (SEM) 观察,其分辨率为 3.5 nm,最大加速电压 30 kV。

利用红外光谱测定样品溶剂抽提前后表面活性剂的含量,仪器为 PE2000。

2 结果与讨论

2.1 溶剂抽提脱除表面活性剂的可行性

鉴于高温焙烧脱除表面活性剂对介孔结构的强烈破坏作用,在固态反应-结构导向合成介孔二氧化锆的过程中尝试了溶剂萃取法脱除表面活性剂,所得结果示于图 1。

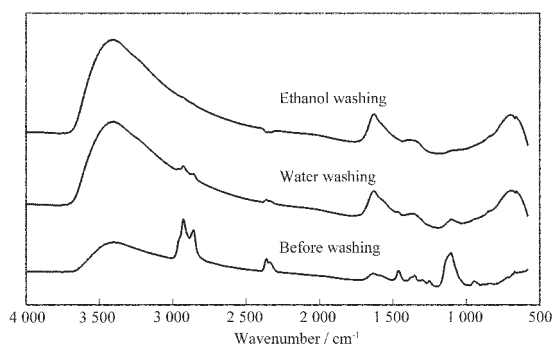


图 1 样品洗涤前后的 IR 光谱

Fig.1 IR spectra for samples before and after washing

由图 1 看出,未洗涤样品在 2920 和 2850 cm⁻¹ 处有尖锐的 CH₂ 的对称伸缩和反对称伸缩振动峰^[7,13]。水洗后两处的吸收带变得微弱,表明水洗后样品中仍滞留有少量的表面活性剂。这类样品再经乙醇洗涤后,发现分别对应 C-H 的伸缩振动吸收峰消失。表明溶剂萃取法可以脱除固态反应结构导向法所得介孔纳米材料中的表面活性剂,从而预示着 Zr-O-Zr 骨架与表面活性剂之间仅存在较弱的键合作用,同时也说明,这类介孔材料孔隙较短,孔道规整,结构导向剂易于脱除。

鉴于水洗样品仍滞留有一定量的结构导向剂,因而对水洗后样品必须采用高温焙烧法进一步脱除残存有机物种。本文下述部分将对焙烧前后所得产物的性能与溶剂抽提法的样品进行详细对比。

2.2 比表面和孔结构的调变

由图 2 可以看出,无论采用何种洗涤方法所得 N₂ 吸附脱附等温线都带有滞后回环,其中醇洗样品的等温线是典型的 IV 型等温线,且吸附量和滞后回环远大于水洗的,而水洗样品的等温线介于 I 型和

IV 之间。由此表明两种洗涤方法所得产物的比表面和孔结构显著不同。表 1 数据显示, 醇洗样品的 BET 比表面是水洗的 1.5 倍, 且醇洗后所得前驱物

的孔径较大, 孔壁较薄。水洗样品特殊的等温线表明该样品中应含有一定量孔径在 1.5~2.0 nm 之间的超微孔结构^[14]。两种洗涤方法所得前驱物孔结构的差异主要来源于干燥过程中水与醇表面张力的差别。

经固态反应和水热晶化所得产物是一结构疏松的多孔体系, 在随后的干燥过程中液体的表面张力造成 Zr-O-Zr 骨架结构的收缩, 甚至坍塌。结构收缩的结果造成所得干燥产物结构的致密化和孔径的减小; 而坍塌却使得孔与孔之间相互贯通, 造成相对较小孔的消失。但液体表面张力总的净作用结果是使得二氧化锆比表面和孔容减小。表面张力越大对结构的这种影响越强。而水与乙醇在常温下的表面张力分别为 72.75 和 22.27 kN·m⁻¹, 因而水洗后的产物在干燥过程中所承受的表面张力较大, 结构收缩相当明显; 而经醇洗的产物承受的是来自乙醇的较小的表面张力, 对晶体结构的破坏作用较弱。

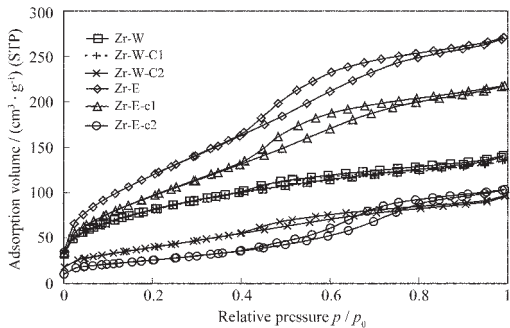


图 2 不同洗涤方法所得二氧化锆的吸附等温线
Fig.2 Adsorption/desorption isotherms of zirconia washed with different methods

W: washed by water, E: washed by ethanol,
C1: calcined at 350 °C , C2: calcined at 500 °C

表 1 不同洗涤方法所得二氧化锆的比表面和孔结构
Table 1 Surface area and pore structure of zirconia washed with different methods

Sample		BET / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore diameter / nm	Pore wall / nm
Zr-PEO5-W	Precursor	295.8	0.202 8	2.95	2.63
	Calcined at 350 °C	294.6	0.202 9	2.85	2.54
	Calcined at 500 °C	149.4	0.149 9	4.02	4.49
Zr-PEO5-E	Precursor	456.3	0.455 3	3.67	1.71
	Calcined at 350 °C	366.4	0.363 3	3.68	2.07
	Calcined at 500 °C	94.48	0.164 3	6.78	7.09

此外, 水洗后所得前驱物孔体系的欠发达也归因于表面活性剂的作用。无水乙醇对 PEO 有很强的抽提作用, 由红外(IR)和差热分析(DTA)结果显示经醇洗后所得前驱物中已检测不到表面活性剂的存在, 而水洗后有微弱的 C-H 键的红外伸缩振动峰(图 1)和较明显的表面活性剂的分解失重信号(图 3)。由

此可知水洗后前驱物中仍滞留有微量的表面活性剂, 这部分物种与固体表面以氢键作用, 大部分填充在二氧化锆的孔道内而使得所得产物的孔容减小。在焙烧过程中随着表面活性剂的脱除, 孔道结构裸露, 孔容增加。研究表明 PEO 在 350 °C 以前便能分解, 而对孔容有所贡献。由 350 °C 焙烧后所得产物的吸附等温线和孔容证实了这一点, 二者与前驱物基本吻合, 这是高温 Zr-O-Zr 骨架结构的收缩和表面活性剂脱除对孔容的贡献这一对矛盾共同作用的结果。

由介孔分布图还可以预测纳米介孔二氧化锆介孔结构的形成机制。随着焙烧温度的升高, Zr-O-Zr 骨架结构缩合加剧, 相邻两三个小孔间的孔壁崩塌, 小孔变成较大孔。由图 4 可以看出, 一部分超微孔在较高温度下转化成了介孔, 尤其是用醇洗的样品经 500 °C 焙烧后骨架结构内已没有超微孔存在, 其孔结构绝大多数是大于 4 nm 的介孔。Blin 等^[7]在用烷

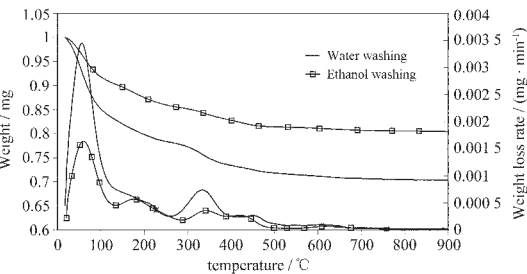


图 3 不同洗涤方法所得二氧化锆的热分析曲线
Fig.3 TGA curves of zirconia washed with different methods

A1, A2: weight; B1, B2: weight loss rate

基三甲基溴化胺为表面活性剂制备二氧化锆时对孔结构这一形成机制进行过报道,而 Sayari 等^[15]在 M41S 系介孔分子筛的合成中也发现了孔结构的这一转化过程。

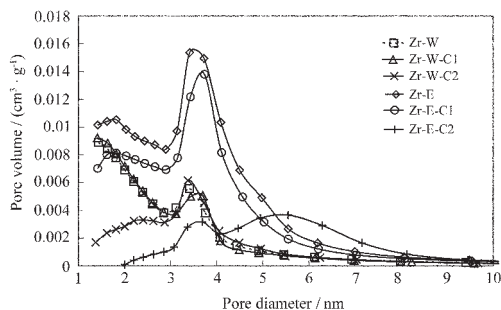


图 4 不同洗涤方法所得产物的介孔分布

Fig.4 Mesopore distribution of zirconia washed with different methods

W: washed by water, E: washed by ethanol,
C1: calcined at 350 °C, C2: calcined at 500 °C

由不同洗涤方法所得介孔二氧化锆的比表面和介孔结构可以看出,改变洗涤方法可以方便地来调变所得产物的比表面和孔分布。其中仅用水洗所得二氧化锆拥有较小的比表面和发达的超微孔结构,且 Zr-O-Zr 骨架结构的稳定性较好。其中对稳定性的贡献主要是由表面活性剂对孔道结构的空间效应和所得样品拥有相对较厚的孔壁提供的。而醇洗样品的孔径基本集中在 3.6 nm 的介孔区内,且比表面较高,但热稳定性有待于改善。

此外,图 3 显示经水洗后所得二氧化锆前驱物 and 不同焙烧温度下所得二氧化锆介孔分布的相似性可以证明水洗样品拥有较高的骨架结构稳定性。这一方面是由表面活性剂分子在样品受热缩合过程中对骨架的空间效应贡献的。尽管在焙烧过程中随着温度的升高水分渐渐减少,然而二氧化锆的骨架结构因毛细压力的作用会继续收缩,这类收缩直至表面活性剂分子对二氧化锆骨架的空间立体效应起作用,即填充在孔道内的表面活性剂分子对二氧化锆的骨架结构起支架作用,抑制了其结构的过度收缩。另一方面也取决于干燥后前驱物的孔壁厚度。研究表明,介孔材料的孔壁越厚其骨架结构越稳定。由表 1 数据得到水洗样品的孔壁较厚。较厚的孔壁主要取决于干燥过程中,由于水的表面张力远大于醇的,使得水洗样品在干燥过程中骨架的收缩程度远大于醇洗样品,从而贡献于前驱物拥有较厚的孔壁。

2.3 表观形貌

由图 5 所示的 SEM 照片看出,表面活性剂不同脱除方法使所得材料的表观形貌显著不同。透射电镜(TEM)照片表明^[16],无论使用何种方法所得介观结构都拥有层状结构,但水洗样品的结构更加有序,并

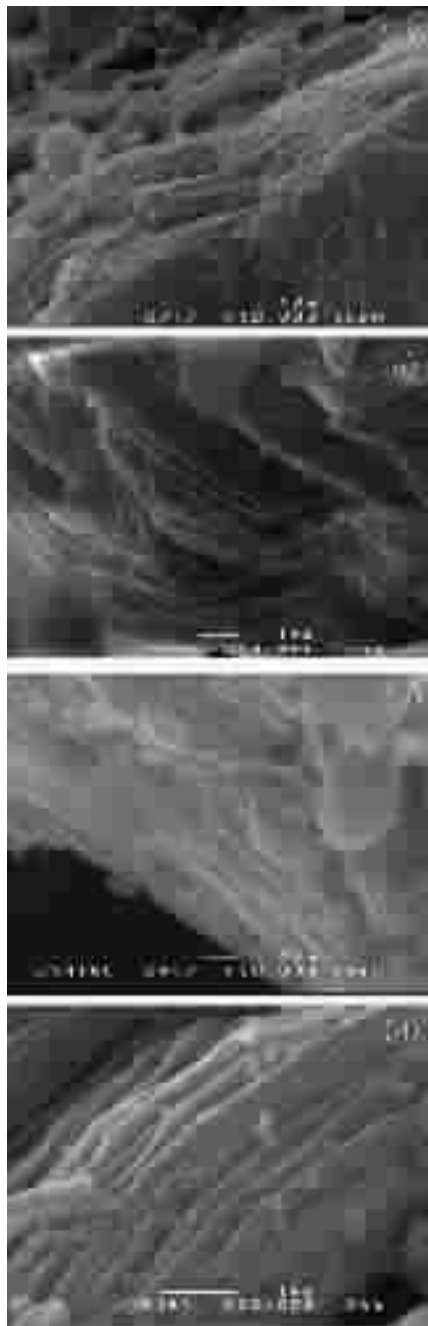


图 5 表面活性剂不同脱除方法所得二氧化锆的 SEM 图

Fig.5 SEM photos of zirconia washed with different methods

(a), (b): not calcined, (c), (d): calcined at 350 °C
(a), (c): washed with ethanol,
(b), (d): washed with water

且无机墙壁更厚。二者表观形貌的差别应归因于表面活性剂和醇的共同作用。用乙醇抽提后所得样品的孔道内为乙醇,因醇的表面张力远远小于水,这使得在随后的干燥和焙烧过程中无机骨架所承受的毛细管压力较小,避免了无机墙的过度缩合而使得墙壁增厚。但由于缺乏表面活性剂对骨架的支撑作用,在受热过程中介观结构的破坏远大于含有表面活性剂的前驱物,造成无机结构表面有大量的无机碎片生成,使得结构变得更加无序。

2.4 讨论

用固态反应结构导向法可以获得层状结构的介孔二氧化锆分子筛,且经焙烧后层状结构依然存在。由 SEM 结果表明,样品的有序度与表面活性剂的脱除方法有关,虽然溶剂抽提法可以得到大比表面的前驱物和低温焙烧产物,但是其有序度和高温下的热稳定性较差。表面活性剂不同脱除方法对介孔材料比表面和微观结构的调变是由前驱物孔道内溶剂表面张力的大小和表面活性剂的空间效应共同作用的结果。

洗涤方法对孔结构的调控主要是通过调控二氧

化锆前驱物孔道结构中的水分,特别是物理吸附水的含量实现的。仅用水洗涤的前驱物中含有大量的表面物理吸附水和结构吸附水,在水分脱除过程中,因水的表面张力较大造成 Zr-O-Zr 骨架承受巨大的毛细管压力,引起骨架结构收缩重排造成孔径的减小和孔隙率的下降。而用醇洗样品,孔道内吸附的是乙醇,其表面张力远远小于水,因而减小了 Zr-O-Zr 骨架所受的毛细管压力,使骨架收缩程度大大减弱,因而得到孔径较大、孔隙率较高的二氧化锆纳米晶。这种差别在物理吸附水脱除前尤为突出,但随着加热温度的提高差别就会随物理吸附水的消失而消失。这是由于用乙醇抽提仅置换掉孔道内的物理吸附水,因而随后的骨架羟基缩合脱水基本与洗涤方法无关,这便使得因脱除水而对骨架所施加的毛细管压力对两种洗涤方法基本相同。对醇抽提后样品,在高温下因结构的过度收缩造成骨架结构崩塌,相应孔隙率和比表面显著下降。但对水洗样品,由于表面活性剂的空间效应可以抑制水洗样品骨架的过度收缩,而使水洗样品表现出较高的热稳定性。纳米介孔二氧化锆晶化及其溶剂抽提法机理如图 6 所示。

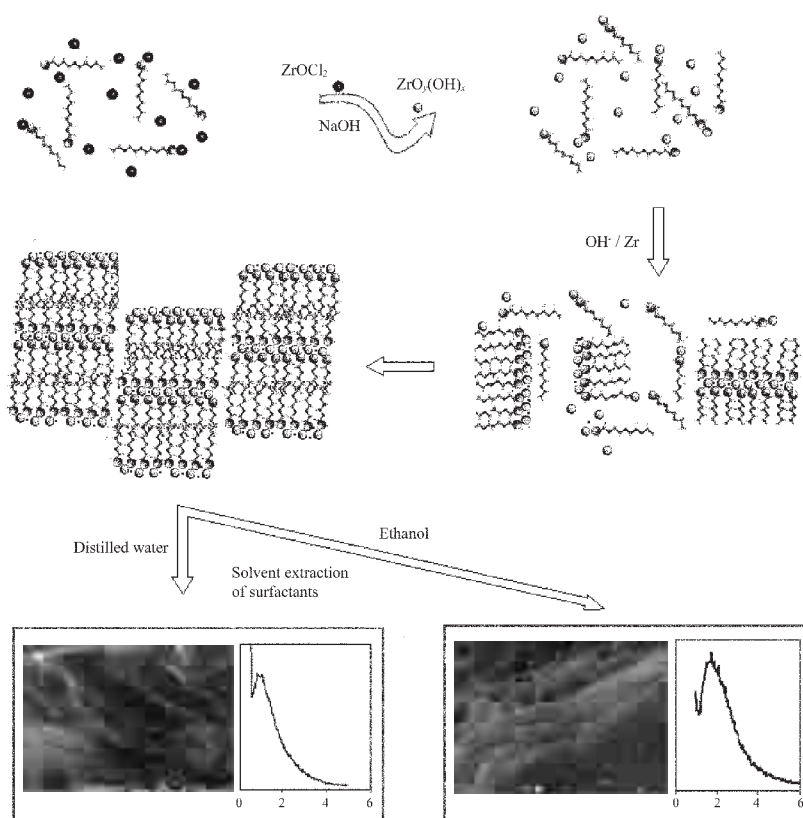


图6 表面活性剂不同脱除方法制备二氧化锆的机理图

Fig.6 Mechanism for zirconia synthesis with different template-extraction method

此外,两种样品高温焙烧后比表面的下降也与晶粒的长大密切相关。在固相反应结构导向法制备二氧化锆的每一过程,涉及到的二氧化锆中间物种都是纳米尺度粒子,对纳米颗粒而言拥有极高的表面能,使其具有很强的聚合团聚性能,而表面吸附水的存在加剧了其聚合的趋势。这是由于在水的存在下,纳米粒子表面存在的大量架桥羟基将通过氢键作用把相邻颗粒结合起来,当发生脱水时,这些氢键将转化成强度更高的氧桥键加剧二氧化锆中间物种的聚合。从而使最终产物的粒度增大,比表面下降,孔径增大。

3 结 论

用固态反应结构导向合成的介孔二氧化锆其表面活性剂可以在室温下用溶剂抽提法完全脱除,并且所得样品的孔结构和表观形貌显示出与水洗焙烧样品有显著不同。在对二氧化锆的实际应用过程中可根据其使用温度和介孔结构的差异,方便地通过调变表面活性剂的脱除方法,得到满足不同需求的二氧化锆介观结构。

参考文献:

- [1] Hudson M J, Knowles J A. *J. Chem. Commun.*, **1995**:2083~2084
- [2] Trens P, Hudson M J, Denoyel R J. *Mater. Chem.*, **1998**,**8**(9): 2147~2152
- [3] Wong M S, Ying J Y. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**:2067~2077
- [4] Reddy J S, Sayari A. *Catal. Lett.*, **1996**,**38**(3~4):219~223
- [5] Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, et al. *Nature*, **1998**,**396**(12):152~155
- [6] Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**:2813~2826
- [7] Blin J L, Flamant R, Su B L. *International Journal of Inorganic Materials*, **2001**,**3**:959~972
- [8] Tian B Z, Liu X Y, Tu B. *Nature Materials*, **2003**,**2**:159~163
- [9] Shen S D, Tian B Z, Yu C Z, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**: 4046~4051
- [10] Liu X M, Lu G Q, Yan Z F. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**: 15523~15528
- [11] Liu X M, Lu G Q, Yan Z F. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2003**, **146**:239~242
- [12] Chuah G K, Jaenicke S, Pong B K. *J. Catal.*, **1998**,**175**:80~92
- [13] Larsen G, Lotero E, Nability M, et al. *J. Catal.*, **1996**,**164**: 246~248
- [14] Dubinin M M. *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol.9. New York: Academic Press, **1975**.1
- [15] Sayai A, Kruk M, Jaroniec M, et al. *Adv. Mater.*, **1998**,**10**: 1376~1380
- [16] LIU Xin-Mei(刘欣梅). *Thesis for the Doctorate of Petroleum University*(石油大学博士论文). **2004**.