

淀粉作用下沸石晶体的链状组装

王仰东* 刘志成 袁晓红 谢在庫

(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 采用淀粉辅助水热合成方法, 得到了特殊的一维链状纯硅沸石分子筛。结果表明在淀粉作用下, 多个分子筛晶粒在晶轴 b 方向的表面之间存在强的相互作用使得分子筛晶粒沿此方向自组织成一维链状结构, 所得材料非常均匀, 乙醇的加入会使得这些一维聚集体的侧向团聚增加。

关键词: 沸石晶体; 自组装生长; 淀粉

中图分类号: O613.72; O741.4; O636.1; O782.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)09-1485-04

Starch Assisted Self-assembly of Zeolite Crystals to Chain Structures

WANG Yang-Dong* LIU Zhi-Cheng YUAN Xiao-Hong XIE Zai-Ku

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208)

Abstract: A synthetic approach under assistance of starch has been developed to obtain pure silica zeolite with 1D chain-like microarchitectures most probably by a self-assembly process of zeolite crystalline building units along the b axis of crystals. The products are very uniform. The ethanol together with starch in the synthetic system causes more conglomeration of zeolite crystals, even at the lateral directions, but less selective to chain-like structure.

Key words: zeolite crystal; self-assembly; starch

晶体的定向组装广泛存在于自然界中, 如珍珠、贝壳、硅藻、海胆、蛋壳等, 这些材料由规则晶体通过蛋白等有机分子作用定向排列组合生长而成, 具有独特的微结构与性能, 强度高、韧性大^[1]。近年来, 人们采用“自下而上”(bottom-up)的方法开展了 CdS、CdSe^[2]、Bi₂S₃^[3]、ZnO^[4]、纳米碳管^[5]、CaCO₃^[6,7]、BaCO₄^[8]、Li_{1+x}V₃O₈^[9]等多种纳米晶体组装研究, 发现组装成的纳米结构在光、电、磁及亲水/疏水性等方面具有有别于单一晶体材料的特殊性能, 在光电器件、传感器以及表面处理等方面有很好的应用前景^[10-12]。

反应分子在连续介质中通过扩散到达沸石分子筛外表面, 继而进入分子筛晶体孔道而接触到分子筛晶体内部的高活性位点产生反应、转化, 沸石分子筛的形貌以及表面亲水/疏水性质极大地影响分子

扩散, 进而影响沸石分子筛催化剂的性能, Hwang 等^[13]利用微波加热方式合成 TS-1 分子筛, 得到具有链状形貌的分子筛材料, 该链状结构由分子筛小晶体的晶面, 通过面-面组装生长而成, 组装后的外表面积下降, 疏水性提高, 使得其在催化过氧化氢环氧化苯乙烯的反应中具有更好的环氧化活性和选择性, 他们认为微波的诱导偶极作用对分子筛晶粒的面-面作用组装起到的关键作用。这样的材料也能大大提高对二甲苯与邻二甲苯的择形分离效率。在微波辅助合成条件下, Chen 等^[14]也获得了链状 Si-MFI (或 silicalite-1) 分子筛。Stephen 等则在聚电解质^[15]和糖苷^[16]辅助下实现了 Si-MFI 分子筛的自组装生长, 形成链状聚集结构。Kulak 等^[17]在微乳体系中阴离子表面活性剂的辅助下研究纳米分子筛的组装研究,

收稿日期: 2008-04-20。收修改稿日期: 2008-06-27。

国家 973 项目(2003CB615802)资助。

*通讯联系人。E-mail: wangyd@mail.sript.com.cn; Tel: 02168462197-1102

第一作者: 王仰东, 男, 40 岁, 博士, 高工; 研究方向: 沸石分子筛, 石油化工与催化。

取得良好结果。

本工作采用廉价的淀粉辅助水热合成新方法,同样可以诱导 Si-MFI 分子筛纳米晶的面-面作用组装生长,得到由沸石晶粒沿一维方向聚集成链状结构,体系中的乙醇可以诱导这些链状结构的进一步侧向并排团聚,该形貌的分子筛催化剂可望在扩散控制反应中得到实际应用。

1 实验部分

Si-MFI 分子筛自组装合成过程如下:将正硅酸乙酯(TEOS)、四丙基氢氧化铵水溶液(TPAOH, 25%)和水以 100 TEOS:30 TPAOH:4500 H₂O 的物质的量的配比混合后,装入具有聚四氟乙烯内胆的反应釜中,在 100℃烘箱中预水解 2~4 h。然后取出于水浴中急冷,随后在溶液中加入一定量淀粉(平均分子量约为 200,000),TEOS 与淀粉的物质的量的比为~1:6.4×10⁻⁴,由于此体系中乙醇的含量显著影响产物的形貌,TEOS 水解产生的乙醇采用室温下敞口搅拌的方法使其挥发除去,然后再装入反应釜中,于 180℃静置晶化 5 d。最后过滤、洗涤、干燥、在马弗炉中于 550℃(升温速率 3℃·min⁻¹)焙烧 6 h 即得到产品(标记为样品 A)。

为了考察溶液中乙醇的影响,在合成过程中,有一批样品在加入淀粉后的室温搅拌过程中体系密闭以保留 TEOS 水解产生的乙醇(产品标记为样品 B),而另一批样品在加入淀粉后另外加入额外的乙醇(其质量与 TEOS 水解的乙醇相当)并密闭搅拌(产品标记为样品 C)。

采用 Bruker X 射线衍射仪进行样品的物相和相对结晶度测定,采用 Ni 网过滤的 Cu K α 射线, λ =0.154 18 nm,闪烁计数器记录衍射强度,靶电压、电流分别为 40 kV 和 100 mA,扫描步长 0.02°,扫描速度 5°·min⁻¹,扫描范围 2 θ :5°~50°。采用 JSM-7401F 扫描电子显微镜观察样品的形貌,加速电压 15 或 20 kV,采用 Tecnai 20 S-TWIN(120 kV)透射电镜观测样品的微观结构,加速电压 200 kV。红外光谱采用 Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪表征,KBr 压片,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描范围为 4000~400 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

2 结果与讨论

淀粉是由葡萄糖组成的多糖高分子化合物,淀粉分子具有众多的羟基,亲水性很强。Si-MFI 分子

筛是由 SiO₄ 四面体连接而成的多孔材料,其晶粒表面也有很多的羟基。因此,淀粉在 Si-MFI 分子筛的合成过程中可能与晶粒或中间体存在氢键等相互作用,并且沸石分子筛不同的晶面与淀粉的作用强度会有区别,使得淀粉对分子筛不同晶面的吸附保护作用不同,从而影响 Si-MFI 分子筛的晶粒形貌和组装生长。图 1 给出了不同条件下得到的样品的 XRD 图,由图上看,本工作获得的样品,不管有无乙醇存在,得到的都是 Si-MFI 分子筛,结晶度也相当。

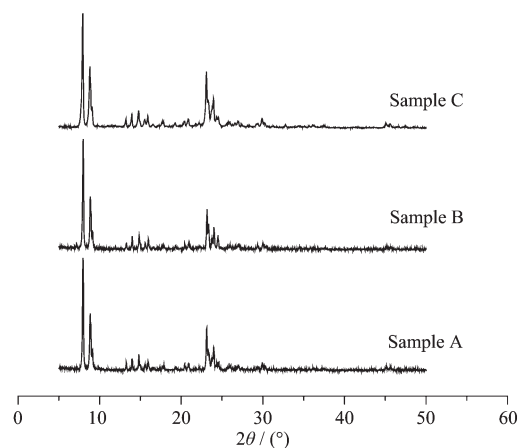
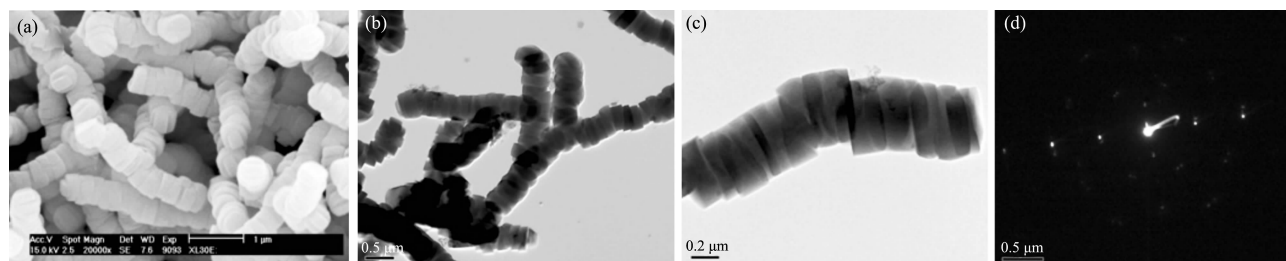


图 1 淀粉辅助合成的链状超结构组装的 Si-MFI 分子筛的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Si-MFI samples synthesized by starch-assisted preparation method

图 2 所示为淀粉辅助水热合成的 Si-MFI 分子筛样品 A 的形貌与结构表征,可以看到 Si-MFI 分子筛呈现出了链状聚集成的“竹节状”形貌(图 2a),单根链所含有的链节数目为 10~40,有的单根链的总长甚至超过 20 μ m,并且每根链的直径约 0.5 μ m,链节的高度约 0.2~0.3 μ m,非常均一,这些链节显然是分子筛单晶晶粒。结合 SEM 与 TEM 的结果可以看出链节的轴向是比较平整的,而径向则不那么平整,这可能与淀粉和晶体的径向、轴向的作用强度不同有关。另外,从图上可以看出,有些链大多数是单根结构,但有些也存在两根链交叉结构(图 2a,2b),这一独特的结构尚未见报导。

从更高倍率的透射电镜照片中可以看到(图 2c),各链节晶粒之间的连接非常紧密。实验中也发现,该材料的悬浮液在强的超声波中长时间震荡,其链状结构也不会被破坏,说明晶粒之间确实存在强的键合作用。这一点与 Stephen 等^[15,16]用聚电解质和糖苷合成的 Si-MFI 分子筛组装结构不同,他们报导的链状聚集结构之间的作用力很弱,超声波震荡即



a: SEM image; b: c:TEM images; d: SAED from C

图2 淀粉辅助合成的链状超结构组装的 Si-MFI 分子筛 A(晶化前已挥发去除母液中大部分乙醇)的形貌与结构表征

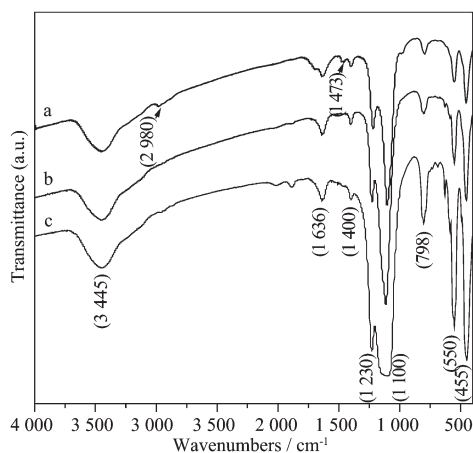
Fig.2 Morphology and micro structure characterization of Si-MFI sample A synthesized by starch-assisted preparation method(after removal of ethanol by evaporation)

可使链状结构断裂。更进一步,对应于图 2c 的电子衍射图谱(图 2d)的分析表明,“竹节”中晶粒是沿晶体 b 轴方向的面与面串接生长的。而 b 轴方向对应的是 MFI 的直孔道方向。因此,如果晶粒之间的直孔道是相对应的话,则此链状结构的直孔道总长度得到了大大的增长。这将对主要在直孔道中发生的反应或分离过程产生优异的择形选择性^[13]。

图 3 为链状 Si-MFI 分子筛焙烧前后和常规 Si-

MFI 分子筛的红外光谱图,其中 455 、 550 、 798 、 1100 、 1230 cm^{-1} 归属于 MFI 分子筛骨架振动吸收峰^[18,19], 1636 cm^{-1} 归属于 H_2O 的振动峰, $3300\sim 3700$ cm^{-1} 归属于 H_2O 和 Si-OH 重叠谱峰,而 1473 cm^{-1} 和 2980 cm^{-1} 则归属于有机物的 C-H 弯曲振动和伸缩振动谱峰,这两个峰在样品焙烧后消失,说明淀粉和有机胺等有机物在焙烧后已完全除去。

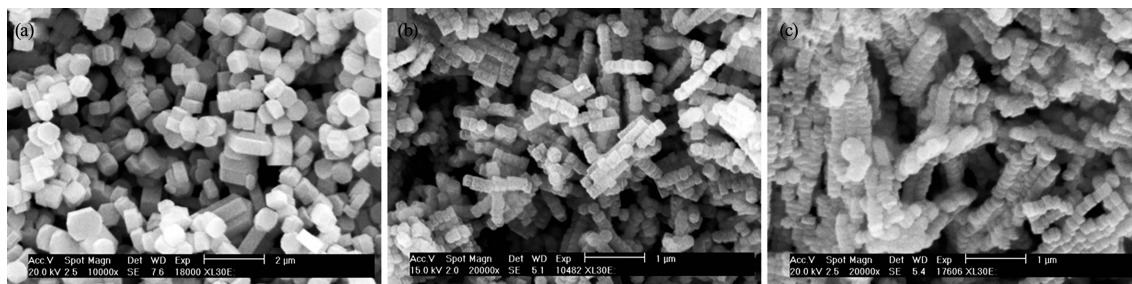
实验还发现,淀粉的加入与否以及溶液中的乙醇的含量等对 Si-MFI 分子筛链状结构有很大的影响。图 4a 为合成体系中未加淀粉得到的 Si-MFI 分子筛的 SEM 照片,可以看到分子筛晶粒基本是孤立的,没有组装形成链状结构,而且晶粒尺寸不均。而在合成体系加入淀粉后, Si-MFI 分子筛晶粒组装形成了链状超结构(图 2、4b、4c),并且“竹节”晶粒的尺寸均一。这说明在本实验条件下淀粉对 Si-MFI 分子筛的链状结构生成是重要的。另外该结果也暗示着淀粉对晶粒大小和形貌也有较大影响,它对成核可能有促进的作用,从而使得晶粒尺寸均一。对照实验结果表明,如果将淀粉加入到已经形成孤立晶粒的 Si-MFI 分子筛的悬浮液中,也在 180 $^{\circ}\text{C}$ 进行水热处理,并不会导致分子筛晶粒的链状组装。这说明淀粉只有在合成的原位条件下才能发挥作用,其作用不仅仅是晶粒形成后的表面组装作用,而一定参与了分



a: as-synthesized Si-MFI with chain structure; b: calcined Si-MFI with chain structure; c: calcined conventional Si-MFI

图3 Si-MFI 分子筛样品的 FTIR 谱

Fig.3 FTIR spectra of Si-MFI samples



(a) Without starch; (b) With starch; (c) With starch and added ethanol

图4 不同合成条件下得到的 Si-MFI 分子筛的 SEM 形貌表征

Fig.4 SEM images of Si-MFI samples

子筛晶粒的生长过程,对晶粒形成与链状组装起到协同导向作用。

另外,实验发现合成体系中乙醇的含量,对 Si-MFI 分子筛链状结构的形成也有很大影响。图 4b 样品 B 的形貌,该合成体系中含有 TEOS 水解产生的乙醇,此时它们也组装形成了链状结构,不过链状结构之间有少量的团聚。图 4c 为样品 C 的形貌,该合成体系中含有相当于 2 倍的 TEOS 水解产生的乙醇,可以看到,除了由链节组成的一维聚集以外,这些一维链状结构之间还产生了较严重的侧面团聚,说明乙醇的量越多, Si-MFI 分子筛晶粒之间的组装作用越强。另外,与样品 A 相比(图 2),含乙醇较多的合成体系中生成的分子筛小晶粒尺度也有所减小。这些结果说明,合成体系中乙醇的含量影响分子筛晶粒的大小,但对晶粒组装的影响更大。

一般认为,有机胺模板体系下 Si-MFI 分子筛的清液法合成过程一般遵循液相成核机理^[20-22]。而在淀粉等链状有机胶质的存在下,由于其表面带有大量的羟基,它与晶核会有较强的相互作用,因此很可能在它的表面诱导生长分子筛晶核,并协助组装生成链状超结构。乙醇的加入可能会对淀粉等有机胶质起到絮凝的作用,使淀粉胶质凝聚,从而增加凝胶密度和表面羟基密度,因此有可能增强诱导成核和组装作用,从而最终促使分子筛链状聚集体之间形成侧向团聚。

3 结 论

采用淀粉辅助水热合成的新方法,实现了 Si-MFI 分子筛晶粒的一维链状组装,该组装沿着分子筛的晶轴 *b* 方向进行,链状结构中沸石晶粒之间的晶面存在强的化学键合。合成体系中的淀粉可能参与分子筛的晶化过程,并诱导沸石分子筛晶粒组装成该一维链状结构。合成体系中乙醇的含量能影响晶粒的大小,大量的乙醇存在能促进沸石分子筛一维链状聚集之间的侧面团聚,形成更大的组装体。

参考文献:

- [1] Dujardin E, Mann S. *Adv. Eng. Mater.*, **2002**,**4**:461~474
- [2] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:353~389
- [3] Lu Q, Gao F, Komarneni S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:54~55
- [4] Yan H Q, He R R, Pham J. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:402~405
- [5] Li H, Wang X B, Song Y L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:1743~1746
- [6] Chen S F, Yu S H, Wang T X, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**:1461~1465
- [7] Liu B, Yu S H, Li L J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:4745~4750
- [8] Yu S H, Cölfen H, Tauer K, et al. *Nat. Mater.*, **2005**,**4**:51~55
- [9] Gu Y X, Chen D R, Jiao X L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**,**16**:4361~4366
- [10] Duan X F, Huang Y, Cui Y, et al. *Nature*, **2001**,**409**:66~69
- [11] Kind H, Yan H, Law M, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:158~160
- [12] Kong X Y, Ding Y, Yang R, et al. *Science*, **2004**,**303**:1348~1351
- [13] Hwang Y K, Chang J, Park S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:556~560
- [14] Chen X, Yan W, Shen W, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2007**,**104**:296~304
- [15] Aokia K, Mann S. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**:111~113
- [16] Walsh D, Kulak A, Aoki K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:6691~6695
- [17] Kulak A, Lee Y, Park Y S, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:526~529
- [18] Parikh A N, Navrotsky A, Li Q H, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**,**76**:17~22
- [19] Bellamy L J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Haoo, London, **1975**,p.374.
- [20] Cundy C S, Cox P A. *Chem. Rev.* **2003**,**103**:663~701
- [21] Kirschhock C E A, Buschmann V, Kremer S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:2637~2640
- [22] de Moor P P E A, Beelen T P M, Komanshek B U, et al. *Chem. Eur. J.*, **1999**,**5**:2083~2088