

无模板剂二次生长法制备取向 MFI 型分子筛膜

刘秀凤 张宝泉* 林跃生

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 使用旋涂法在多孔 α - Al_2O_3 载体上获得了 b - $h0h$ -取向的 silicalite-1 晶种层。在无模板剂存在条件下进行二次生长, 通过改变合成液的碱度(OH^-/Si)、水量($\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$)和晶化温度等, 调节膜表面的形貌和晶体取向。SEM 和 XRD 检测结果表明, 对于 $1\text{SiO}_2 \cdot 4\text{EtOH} : x\text{NaOH} : y\text{H}_2\text{O}$ 合成体系, x 与 y 值的选取与分子筛膜的形貌和晶体取向紧密相关。当 $x=0.56$ 时, 增加 y 值将促进分子筛膜从随机取向到 b -轴取向的转变, 晶粒形貌也发生了较大变化; 当 $y=270$ 时, 可以得到厚约为 $4\ \mu\text{m}$ 、连续且择优 b -轴取向的 MFI 型分子筛膜。

关键词: 分子筛膜; 二次生长; 无模板剂; 澄清液; 晶体取向

中图分类号: O613.72; O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1679-05

Synthesis of Oriented MFI Zeolite Films by Template-free Secondary Growth

LIU Xiu-Feng ZHANG Bao-Quan* LIN Yue-Sheng

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: The seed layer oriented in b - $h0h$ -axes was covered on the porous α - Al_2O_3 substrate using a spin coater. In the absence of organic templates, the morphology and orientation of the zeolite film over the seed layer could be regulated by changing the ratios of OH^-/Si and $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$, and the reaction temperature. As far as the synthesis system of $1\text{SiO}_2 \cdot 4\text{EtOH} : x\text{NaOH} : y\text{H}_2\text{O}$ is concerned, the SEM and XRD measurements revealed that the morphology and orientation of zeolite films were closely related to the values of both x and y . When $x=0.56$, the orientation of the zeolite film would be changed from random to b -axis by increasing y , which was accompanied by substantial morphology change. When $y=270$, the continuous and preferentially b -oriented MFI zeolite film of ca. $4\ \mu\text{m}$ thick could be obtained.

Key words: zeolite membrane; secondary growth; template-free; clear gel; crystal orientation

由于具有规则的微孔结构、良好的催化性能和热稳定性, 分子筛膜在膜分离、膜反应器、化学传感器和光电子器件等领域有广泛的应用前景^[1-4]。根据是否使用了分子筛晶种层, 可将分子筛膜的合成方法分为原位水热合成法^[4,5]和二次生长法^[3,6-9]; 而按照是否使用了有机模板剂可进一步将二次生长法分为有模板剂二次生长^[3,6]和无模板剂二次生长两种^[7-9]。到目前为止, 分子筛膜的合成技术还很不完善, 膜层缺陷仍难以避免^[10]。采用有模板剂二次生长法制备

分子筛膜, 水热反应之后需要将分子筛孔道内的模板剂脱除。但在模板剂脱除过程中, 由于分子筛晶体与支撑体的热膨胀性质存在差异, 在高温煅烧条件下产生热应力, 易于形成膜缺陷^[11]。因此, 在无模板剂存在条件下进行水热合成制备分子筛膜, 无须脱除有机模板剂, 避免了高温煅烧过程, 减少了膜层缺陷形成的可能性。

1997 年瑞典 Lulea 理工大学 Sterte 教授领导的课题组首先提出使用无模板剂二次生长法合成分子

收稿日期: 2008-05-05。收修改稿日期: 2008-07-02。

国家自然科学基金重点项目(No.20636030)和面上项目(No.20776100)资助。

*通讯联系人。E-mail: bqzhang@tju.edu.cn; Tel: 022-27405165

第一作者: 刘秀凤, 47 岁, 博士, 副研究员; 研究方向: 先进膜材料制备与应用。

筛膜^[7]。他们分别在高分子修饰的石英表面^[8]和多孔 Al_2O_3 载体上^[9]预涂分子筛晶种,并进一步采用无模板剂二次生长法合成出连续的分子筛膜。虽然无模板剂二次生长法已经受到广泛关注,目前根据该方法制备的分子筛膜仅限于随机取向^[7,9,12-17]和 c -轴取向^[8,18,19]两种。与有模板剂的情况比较,无模板剂二次生长过程更为复杂。显然,充分认知在无模板剂存在条件下如何实现分子筛膜微观结构的有效调控,特别是在不添加铝源的情况下如何引导分子筛在晶种层上的取向生长是无模板剂二次生长法的核心内容,是该方法走向实用化的关键。但相关的研究工作尚未见报道。本工作以片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,采用旋涂法制备 b -& h 0 h -取向的 silicalite-1 晶种层,并在无模板剂、无铝源的澄清液中进行二次水热合成制备分子筛膜,系统考察晶种层取向、二次生长液碱度、水量和温度对分子筛膜表面形貌和晶体取向的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

正硅酸乙酯(TEOS,化学纯,天津市化学试剂一厂)、氢氧化钠(NaOH,化学纯,天津市化学试剂一厂)和四丙基氢氧化铵(TPAOH,分析纯,北京兴福精细化学研究所)。片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔载体:自制、直径为 19 mm、厚度为 2 mm。通过压汞实验,测得支撑体平均孔径为 320 nm。用 2000 号砂纸将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面打磨至平整、光滑,并分别在丙酮、去离子水中超声清洗 10 min 后烘干备用。

1.2 制备方法

采用物质的量的配比为 $1\text{SiO}_2:0.2\text{TPAOH}:100\text{H}_2\text{O}:4\text{EtOH}$ 的合成液制备 Silicalite-1 晶种。在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热晶化 12 h,得到的 Silicalite-1 分子筛晶粒经过反复去离子水超声清洗、离心分离,至 pH 值为 7。用 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的混纤膜针筒过滤器过滤,并配成 2wt% 的晶种液备用。采用 KW-4A 旋涂仪(中科院微电子研究所),将晶种液与 0.5wt% 羟丙基纤维素(H-HPC)水溶液按 2:1(V/V)配成混合溶液,加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸调节 pH 值至 3~4。在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上旋转涂膜 40 s,室温干燥后以 $0.5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,煅烧 6 h 后以同样的速率降温。

在剧烈搅拌条件下将 TEOS 逐滴加入 NaOH 水溶液中,搅拌老化 24 h 后得到澄清的合成液。二次生长液的物质的量的配比为 $1\text{TEOS}:x\text{NaOH}:y\text{H}_2\text{O}$ (x 和 y 变化)。将担载晶种层的载体面朝下 45° 插入自

制的支架并放入晶化釜,将 30 mL 合成液沿釜壁缓慢加入釜中,密封晶化釜,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 8 h。用去离子水冲洗膜表面,在室温条件下干燥。

1.3 晶种、晶种层与膜层的表征

用荷兰 Philips 公司的 Tecnai G² F20 场发射透射电镜(TEM)分析分子筛晶粒形貌,而分子筛膜和晶种层形貌采用 Philips 公司的 XL30E 或中科仪技术发展有限责任公司的 KYKY-EM3200 扫描电子显微镜(SEM)观测,加速电压为 20 kV。分子筛晶粒、晶种层和膜层取向则采用 Philips 公司的 Panalytical XPert Pro X 射线衍射仪测定,使用 $\text{Co K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.17889\text{ nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim50^\circ$ 。晶种液粒径分布使用 BrookHaven 公司的 BI-200SM 型动态光散射仪(DLS)进行检测。

2 结果与讨论

2.1 Silicalite-1 分子筛晶粒和晶种层的制备

硅源、合成液配比及合成条件等都直接影响 silicalite-1 晶粒的形状和大小。晶粒的形状主要有椭圆形(oval-shaped)和棺材形(coffin-shaped),用于涂膜的晶粒一般从几十纳米的小晶种到几个微米的大晶种。一般来说,椭圆形晶粒容易紧密担载,棺材形晶粒容易在载体表面上铺展而表现出一定的取向性。小晶粒容易紧密堆积在载体表面,但也容易进到载体孔隙中形成过渡层;大晶粒不容易进入载体孔隙,通常产生的晶间空隙较大。

为了制备出有取向的晶种层,实验采用了大小适中的棺材形片状 silicalite-1 作为晶种。经 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的针筒过滤器过滤后,晶种的 TEM 照片如图 1 所示,晶粒大小均匀,约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。XRD 测量结果如图

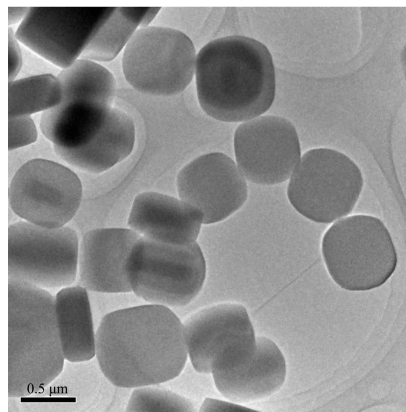


图 1 过滤后 silicalite-1 分子筛晶粒 TEM 照片

Fig.1 TEM images of filtered silicalite-1 grains

2 所示,为典型的 MFI 结构。通过 DLS 检测,处理后的晶种粒径分布均一(图 3)与 TEM 检测结果一致。

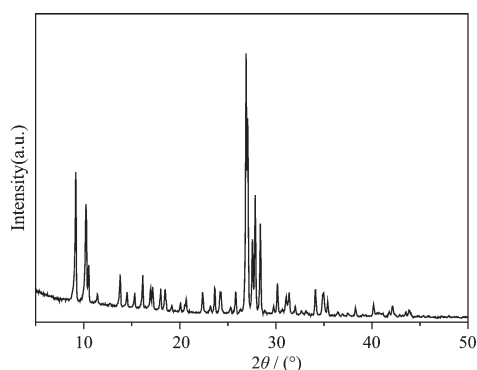


图 2 Silicalite-1 粉末 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of silicalite-1 powder

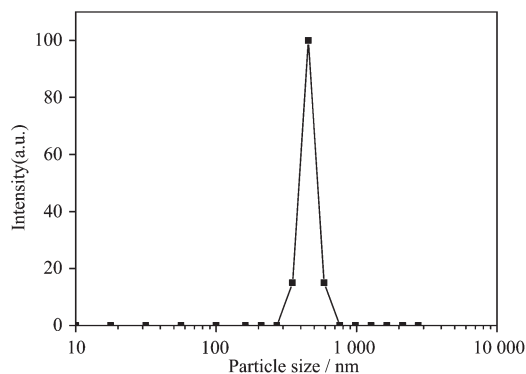


图 3 Silicalite-1 晶粒的 DLS 图

Fig.3 DLS pattern of filtered silicalite-1 grains

采用二次生长法合成,担载均匀且有较好取向的晶种层有利于制备连续、择优取向的分子筛膜。结果发现,采用涂膜时间为 30 s 时,晶种层较薄,晶种排布较为松散,不足以将载体表面完全覆盖。当涂膜时间为 40 s 时,晶种层排布紧密平整,XRD 检测结果显示了明显的(020)和(101)衍射峰,分别对应 *b*-轴和(101)-取向,表明晶种呈 *b*-&*h*0*h*-取向(如图 4 所示)。

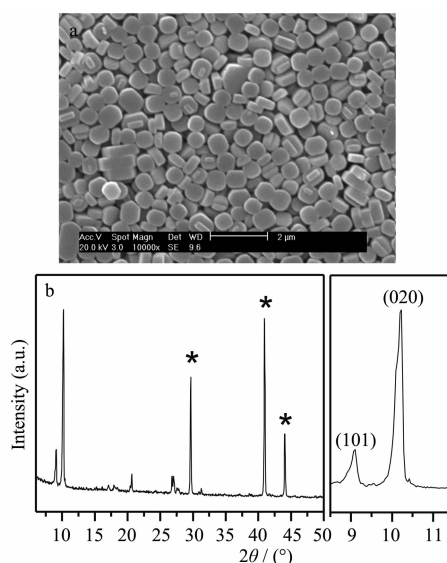


图 4 晶种层的 SEM 照片(a), XRD 图(b)

Fig.4 SEM image (a) and XRD pattern (b) of the seed layer

2.2 OH/Si 对膜形貌和晶体取向的影响

对于 $1\text{SiO}_2:x\text{NaOH}:180\text{H}_2\text{O}:4\text{EtOH}$ 合成体系,当 NaOH 的含量较低时($x=0.36$),得到的分子筛膜如图 5(a)所示,其中的分子筛颗粒并没有明显长大,晶化后体相为冻状凝胶。显然,因为碱度过低体系中硅凝胶的溶解度偏小,多硅酸盐缩聚速度降低而导致晶化速率大为降低。如果增大碱度($x=0.56$),如图 5(b)所示,分子筛膜表层分子筛晶粒明显长大,膜层交联性明显提高。当体系中碱度进一步增大($x=0.86$)时,晶化后釜液为清澈的液体,看不到凝胶颗粒。表明高碱度下硅的溶解度大,加速了溶解态四配位多聚硅酸根的生成和缩聚过程,并促进所形成的结构单元向分子筛晶种表面的堆砌过程,提高了结晶速率。得到的分子筛膜结晶度较高,表面晶粒沿面内方向(in-plane growth)填满晶粒间隙,同时也沿面外反应液的方向(out-plane growth)生长。如图 5

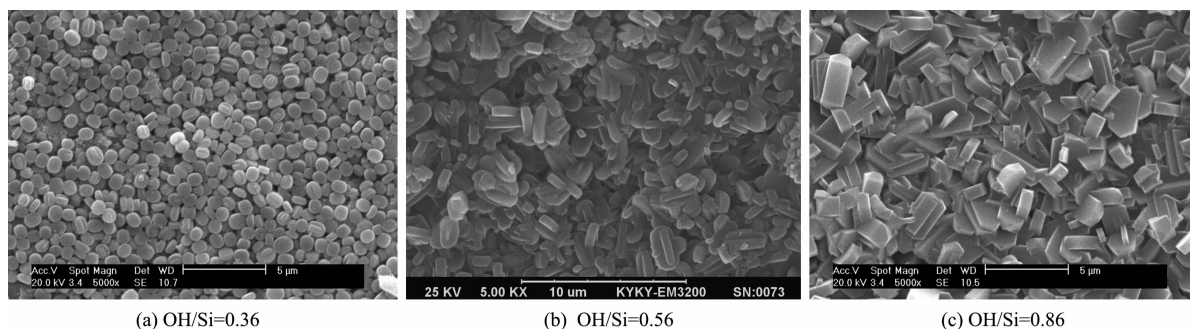


图 5 OH/Si 比对二次生长膜表面形貌的影响

Fig.5 Effect of OH/Si ratio on film morphology during secondary growth

(c)所示,由于沿不同方向的生长速率存在差异,膜表面晶粒类似于多晶共生体,从而降低了膜层晶粒的取向性。虽然高碱度增加了硅的溶解度,提高了晶化速度,但高碱度会使载体中的铝大量渗出,降低分子筛膜表面的硅铝比^[20]。此外,二次生长后大量的不定形物附着在膜层表面,难以清洗。XRD 测量结果(图 6)与上面的给出实验观察结果完全一致。当 $x=0.36$ 时,二次生长后分子筛膜层的 XRD 结果几乎没有变化;而 $x=0.86$ 时,二次生长后分子筛膜呈随机取向。当 $x=0.56$ 时,二次生长后分子筛膜仍保持了原有的 b -轴取向,由于载体的特征峰明显减弱,表明膜的交联性提高。在此实验条件下,还可以有效地防止铝的析出^[20]。

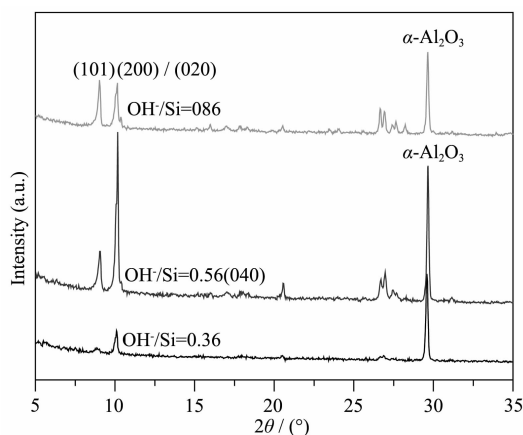


图 6 OH/Si 比对二次生长膜取向的影响

Fig.6 Effect of OH/Si ratio on film orientation

2.3 H₂O/Si 对膜形貌和晶体取向的影响

在无模板剂二次生长合成 MFI 分子筛膜的相关文献报道中,所采用的 H₂O/Si 比均非常低。例如 Hedlund 等^[9]采用的 H₂O/Si 比为 40, Lai 等采用的 H₂O/Si 比分别为 46^[12]和 80^[13],而 Lin 等^[14]则将 H₂O/Si 比设定为 35。基于有模板剂二次生长过程中晶体取向调控的经验^[5,6],本工作在固定 OH⁻/Si=0.56 的情况下,将在 90~360 范围内调节 H₂O/Si 比值。在 180 °C 条件下水热晶化 8 h 后,得到相应的分子筛膜,如图 7 所示。可以看出,对于 1SiO₂:0.56NaOH:4EtOH:γH₂O 合成体系,当 $\gamma=90$ 时膜表面晶体有光滑清晰的晶面和晶棱,是标准的棺材形;当水量提高到 $\gamma=180$ 时,合成体系中的碱度降低,硅浓度降低,分子筛晶体在不同方向上的生长速率差异也随之有所降低,得到卵圆形晶粒。晶体形貌发生明显改变,010 晶面更接近椭圆形,晶体颗粒明显长大[如图 5 (b)]。当水量继续增加到 $\gamma=270$ 时,晶粒变回到光滑

清晰的棺材形。由于合成液中硅浓度与碱浓度均进一步降低,不会有不定型二氧化硅析出。如图 7(b)和 (c)所示,膜表面没有沉积物形成,大多数分子筛晶体呈 b -轴取向。而当水量继续增大到 $\gamma=360$ 时,合成液中碱与硅的含量更低,二次生长过程中晶种生长速度明显变慢,短时间内晶粒的生长不足以填补晶间孔隙,膜层基本保持原有的 b -轴取向,晶粒间的交联不理想,存在明显的晶界[图 7(d)]。从 XRD 检测结果(图 8)可以看出,随着水量的增大,在 10.2°(2θ 角)处衍射峰由双峰变成单峰,说明晶体更趋于 b -轴取向。对于 1SiO₂:0.56NaOH:4EtOH:γH₂O 合成体系,在 $\gamma=270$ 条件下进行二次生长,得到 4 μm 厚、连续且沿 b -轴择优取向的分子筛膜。

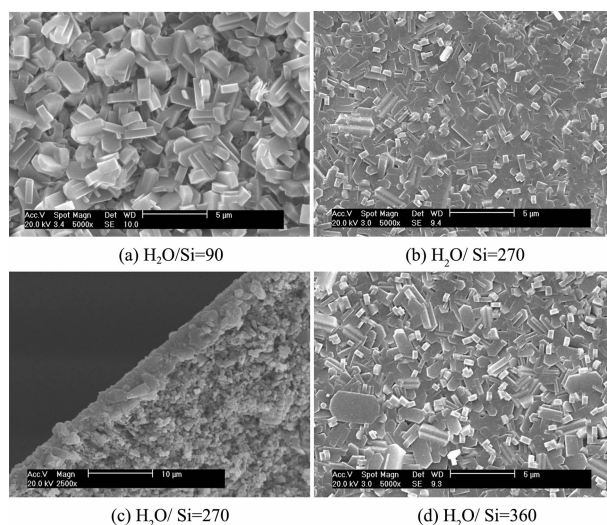


图 7 H₂O/SiO₂ 比对二次生长膜表面形貌的影响 (OH⁻/Si=0.56)

Fig.7 Effect of OH/Si ratio on film morphology during secondary growth(OH⁻/Si=0.56)

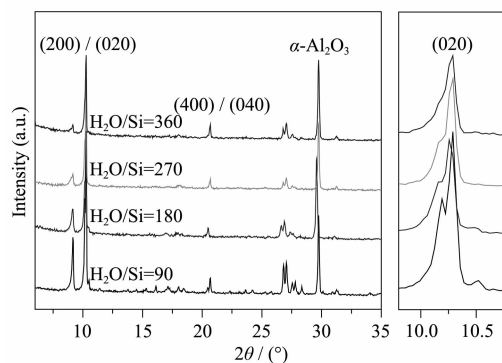


图 8 在 OH⁻/Si=0.56 条件下 H₂O/Si 对二次生长膜取向的影响。

Fig.8 Effect of H₂O/Si ratio on film orientation (OH⁻/Si=0.56)

2.4 温度对膜形貌和晶体取向的影响

如图 9 所示,采用 $1\text{SiO}_2:0.56\text{NaOH}:90\text{H}_2\text{O}:4\text{EtOH}$ 合成体系在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行二次生长 8 h,膜的 SEM 照片和 XRD 数据与晶种层的几乎相同,膜表面晶粒没有长大。而 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行二次生长,膜表面晶粒的长宽比明显增大(如图 7a)。使用原位或有模板剂的二次生长法合成 MFI 分子筛膜,在较低的温度(如 $150\text{ }^\circ\text{C}$)条件下,可以获得高度交联的分子筛膜^[20]。而在无铝和模板剂存在时,需要更高的反应温度才能实现 MFI 分子筛膜的水热晶化合成。

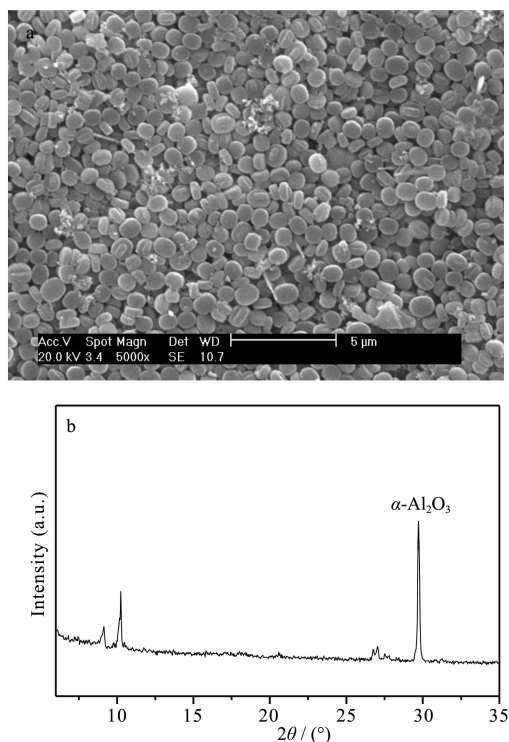


图 9 在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下晶化 8 h 后分子筛膜的 SEM 图与 XRD 图

Fig.9 SEM image and XRD pattern of the silicalite-1 film prepared by secondary growth method at $160\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h

3 结 论

采用无模板剂二次生长法制备分子筛膜无须脱离模板剂,避免了高温煅烧过程,可以大幅度降低缺陷形成的可能性。本工作在有取向 silicalite-1 晶种层上进行无模板剂二次生长过程,在不含铝源的情况下通过改变合成液碱度(OH^-/Si)、水量($\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$)和晶化温度等,调变分子筛膜的表面形貌和晶体取向。结果表明, OH^-/Si 过高或过低都无法得到连续且 b-轴取向的分子筛膜;增加水量有利于分子筛沿面内生

长,但水量过大会明显降低合成液的过饱和度,晶体生长速度缓慢。对于物质的量的配比为 $1\text{SiO}_2:0.56\text{NaOH}:270\text{H}_2\text{O}:4\text{EtOH}$ 的体系,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下水热晶化 8 h,可以得到 $4\text{ }\mu\text{m}$ 厚、连续且沿 b-轴择优取向的分子筛膜。

参考文献:

- [1] Jiang H Y, Zhang B Q, Lin Y S, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2004**, **49**:2547~2554
- [2] Zhou M, Zhang B Q, Liu X F. *Chin. Sci. Bull.*, **2008**, **53**:801~816
- [3] Lai Z P, Bonilla G, Diaz I, et al. *Science*, **2003**, **300**:456~460
- [4] Wang X D, Zhang B Q, Liu X F, et al. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**:3261~3265
- [5] Wang X D, Zhang P P, Liu X F, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, **254**:544~547
- [6] ZHOU Ming(周 明), ZHANG Bao-Quan(张宝泉), LIU Xiu-Feng(刘秀凤). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**:1750~1754
- [7] Mintova S, Hedlund J, Valtchev V, et al. *J. Mater. Chem.*, **1997**, **7**:2341~2342
- [8] Mintova S, Hedlund J, Valtchev V, et al. *J. Mater. Chem.*, **1998**, **8**:2217~2221
- [9] Hedlund J, Noack M, Kölsch P, et al. *J. Membr. Sci.*, **1999**, **159**:263~273
- [10] LIU Xiu-Feng(刘秀凤). *Thesis for the Doctorate of Tianjin University*(天津大学博士论文). **2007**.
- [11] WANG Cong(王 聪). *Thesis for the Doctorate of Tianjin University*(天津大学博士论文). **2007**.
- [12] Lai R, Gavalas G R. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, **38**:239~245
- [13] Lai R, Kang B S, Gavalas G R. *Angew. Chem.*, **2001**, **113**:422~425
- [14] Pan M, Lin Y S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, **43**:319~327
- [15] Li G, Kiichi E, Matsukata M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, **60**:225~235
- [16] Gopalakrishnan S, Yamaguchi T, Nakao S. *J. Membr. Sci.*, **2006**, **274**:102~107
- [17] Kanezashi M, O'Brien J, Lin Y S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, **103**:302~308
- [18] Lassinanti M, Jareman F, Hedlund J, et al. *Catal. Today*, **2001**, **67**:109~119
- [19] Li G, Kiichi E, Matsukata M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, **62**:211~220
- [20] Lang L, Liu X F, Zhang B Q. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **254**:2353~2358