

溶胶-凝胶法合成硅溶胶包覆型均分散纳米 β 分子筛

冯锡兰 柳云骐* 刘晨光

(中国石油大学(华东), 重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 青岛 266555)

摘要: 在系统考察铝源、反应体系硅铝比、钠离子、反应温度等对分子筛粒度影响的基础上, 优化合成条件合成出了粒径为 100 nm 左右的 β 分子筛。利用 XRD 和 TEM 对所合成样品进行了表征。采用溶胶凝胶法研究了硅溶胶包覆的均分散纳米 β 分子筛复合材料的合成, 结果表明合成产物为纳米 β 分子筛均匀分散于硅溶胶基质中的微孔-介孔双孔复合材料。

关键词: 溶胶-凝胶法; β 分子筛; 复合材料

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1846-06

Sol-Gel Synthesis of Nano-zeolite β /Silicon Sol Composite

FENG Xi-Lan LIU Yun-Qi* LIU Chen-Guang

(State Key Laboratory of Heavy Oil, Key Laboratory of Catalysis, CNPC, China University of Petroleum,
Qingdao, Shandong 266555)

Abstract: The effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio(w/w), sodium ion and crystallizing temperature on the zeolite size was investigated. Pure and highly crystalline zeolite beta at a size about 100 nm was synthesized by hydrothermal method and characterized by XRD and TEM. The colloidal properties of zeolite nanocrystals and silicon sol were studied and then nano-sized composites of zeolite beta/silicon sol was synthesized by the sol-gel method. The TEM and low temperature nitrogen adsorption-desorption results show that the nanocrystals of zeolite beta are finely dispersed on the surface of silicon oxide, and the sample is meso-microporous composite.

Key words: sol-gel; zeolite β ; composite material

纳米分子筛因其特殊的表面效应, 在催化反应中表现出反应活性高、对产物特有的选择性、抗积碳能力强等较常规分子筛更加优越的催化性能, 因而引起广泛关注, 纳米分子筛的合成成为当前催化和材料科学的研究热点之一, 虽然许多研究^[1]已经表明粒径小于 100 nm 的分子筛纳米晶可以实现控制合成, 但是由于纳米分子筛存在的团聚问题, 在分子筛的后处理及使用过程中会发生晶粒大小的变化, 难以发挥纳米分子筛的纳米效应; 另外纳米分子筛的小粒径也使分离和成型变得困难, 因此纳米分子筛的批量化生产一直难以实现。要解决这一问题催化界有两种思路, 一是将纳米分子筛组装为分级多

孔材料^[2-6], 二是将纳米分子筛附着在一定的基质材料上制备纳米复合材料^[7]。 β 分子筛因具有三维大孔结构及良好的酸催化性能而受到人们的广泛关注, β 沸石分子筛作催化材料的反应有: 苯与甲苯的烷基化, 异丙基苯的烷基转移, 甲苯歧化以及作为双功能催化剂用于烷基脱蜡等。我们在系统考察了铝源、反应体系硅铝比、钠离子、反应温度等对分子筛粒度影响的基础上, 优化合成条件合成出了粒径为 100 nm 左右的 β 分子筛, 利用 XRD 和 TEM 对所合成样品进行了表征。在研究了纳米晶分子筛和硅溶胶的胶体化学性质的基础上, 采用溶胶-凝胶法研究了硅溶胶包覆的均分散纳米 β 分子筛合成, 结果表明合成

收稿日期: 2008-05-31。收修改稿日期: 2008-08-11。

国家重点基础研究发展规划“973”项目(No.2004CB217807)和山东省自然科学基金项目(No.Y2007B35)资助。

*通讯联系人。E-mail: liuyq@hpu.edu.cn; Tel: 0532-86981861

第一作者: 冯锡兰, 女, 40 岁, 讲师, 在读博士研究生; 研究方向: 分子筛催化材料和催化剂。

产物具有良好的分散性,且具有明显的微孔-介孔复合材料特征。

1 实验部分

1.1 试剂

白炭黑(SiO_2 , 分析纯), SB 粉($\text{AlO}(\text{OH})$, 分析纯), 偏铝酸钠(NaAlO_2 , 实验试剂), 四乙基氢氧化铵(TEAOH , 20%w/w, Alfa Aesar), 硅溶胶(30%, 工业级)。

1.2 表征方法

1.2.1 X-射线衍射分析(XRD)

样品晶相分析在荷兰帕纳科公司新型 X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪上进行, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射源, 管压 45 kV, 管流 40 mA。DS=1°, SS=1°, RS=0.3 mm。X 射线物相分析扫描速度为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, X 射线定量分析扫描速度为 $1.2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。扫描范围 2θ 为 $5^\circ \sim 75^\circ$ 。数据记录步长为 $0.01^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。峰位与仪器峰展宽(β)用硅粉 XRD 定距确定。用线性位敏检测器记录谱图。

1.2.2 透射电镜(TEM)

样品的扫描电镜照片在 HITACHI H-800 透射电镜上摄取, 用以表征样品的形貌、晶粒大小及分散情况。将样品分散到乙醇或水中, 超声震荡 5 min, 然后再滴加在铜网上, 干燥后用于透射电镜观察。加速电压为 200 kV。

1.2.3 ζ 电位-粒度仪

利用 ζ 电位-粒度仪(Zetasizer3000)测定样品的 ζ 电位和粒度分布。He-Ne 激光光源: 10 MW, 633 nm。

1.2.4 N_2 静态吸附/脱附

使用 Micro Meritics 公司的 ASAP 2010 低温氮气吸附仪测定样品在 77 K 的 N_2 吸附-脱附等温线, 比表面积通过 BET 法测算, 微孔和中大孔分别采用 HK、BJH 法估算。

1.3 纳米 β 分子筛合成及其硅溶胶包覆处理

纳米 β 分子筛的合成: 按照表 1 合成 β 分子筛的配方投料比, 用量筒量取一定体积的 TEAOH 水溶液和去离子水, 加入一定量的 NaAlO_2 (或 SB 粉), 搅拌至全部溶解, 再加入一定量的白炭黑, 搅拌均匀, 移入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 采用静态水热晶化法, 分别于 95、100、120、140 和 150 $^\circ\text{C}$ 下晶化 3~9 d, 得到 β 分子筛纳米晶溶胶, 取一部分经离心分离和烘干后进行晶型确认, 分子筛溶胶备用。

硅溶胶包覆处理: 用量筒取一定量的分散基质溶胶, 用去离子水稀释到 3.0%, 然后加入一定量的纳米 β 分子筛溶胶, 搅拌 1 h, 用稀 HNO_3 调节至一定 pH 值, 继续搅拌 0.5 h, 加水, 静置。离心水洗至近中性, 100 $^\circ\text{C}$ 烘干。

表 1 部分 β 分子筛合成的原料配比

Table 1 Chemical composition for the initial mixtures in some crystalline β samples

SiO_2 / g	NaAlO_2 / g	SB / g	25% TEAOH / mL	NaOH / g	H_2O / mL
4.80	0.30	—	14.45	0.16	9.60
4.80	—	0.151 4	19.24	—	1.10

2 结果与讨论

2.1 纳米 β 分子筛的合成与表征

2.1.1 合成纳米 β 分子筛影响因素的考察

纳米 β 分子筛的合成是制备复合材料的关键步骤。要获得均匀、高分散的纳米复合材料, 首先必须制备出粒度均一的纳米级分子筛溶胶。在前期工作的基础上, 我们考察了温度、钠离子、铝源和模板剂等因素对纳米 β 分子筛合成的影响。

(1) 温度的影响

温度在分子筛的水热合成中, 是一种至关重要的影响因素。根据分子筛的液相合成机理, 成胶体系必须在一定的温度和压力下, 才能完成分子筛的成核和晶化过程, 同时, 温度又决定着晶粒粒度的大小。我们在固定原料配比(见表 1)和晶化时间下, 考

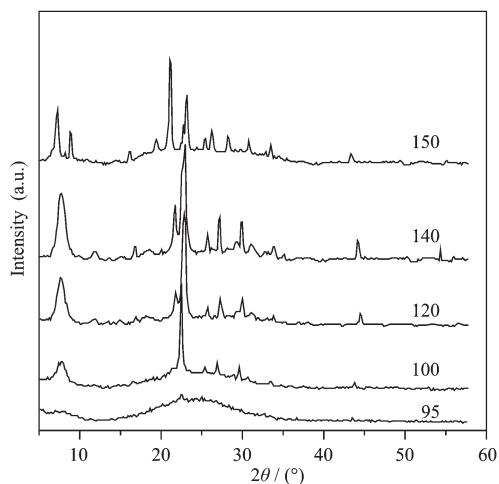
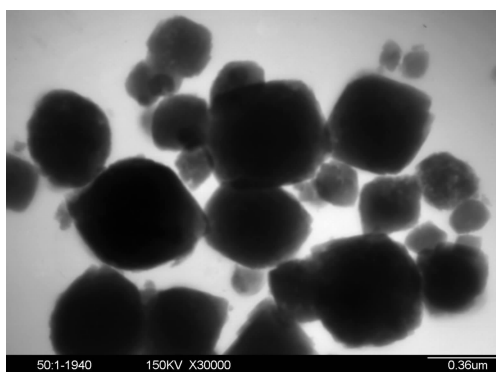
察了温度对于 β 分子筛合成的影响。

图 1 为不同温度下所合成 β 分子筛样品的 XRD 表征结果。分析表明, 在 100~140 $^\circ\text{C}$ 范围内, 选择适宜的铝源为原料, 均能合成出结晶度良好的 β 分子筛。低于 100 $^\circ\text{C}$, 产物为无定形体; 高于 140 $^\circ\text{C}$, 则发生转晶。但由产物的 TEM 图(图 2)看出, 100 $^\circ\text{C}$ 下晶化产物的粒度较 140 $^\circ\text{C}$ 时的晶化产物大大减小, 并且晶化温度越低, 产物的粒度分布越均匀。

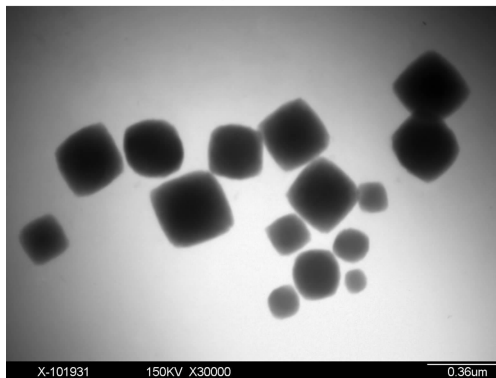
由此可见, 晶化温度是影响沸石粒度的关键因素, 高温下, 晶粒的生长速率远远大于成核速率, 晶化时间缩短, 不利于获得粒度均一的小晶粒沸石, 因此, 在可能范围内, 应尽可能降低晶化温度, 以获得理想的目标产物。

(2) 钠离子的影响

前期工作中发现, 在使用铝酸钠为铝源时, 晶化

图 1 不同温度下合成 β 分子筛的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of β zeolites crystallized under different temperatures

(a) 140 °C



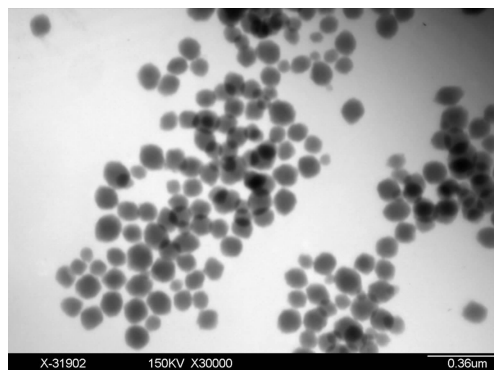
(a) 100 °C

图 2 不同温度晶化产物的 TEM 图(放大 3 万倍)

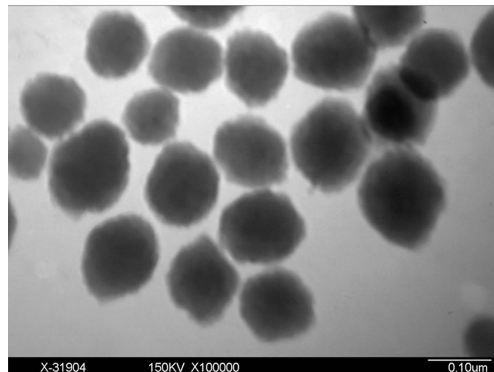
Fig.2 TEM images of Beta zeolites crystallized under different temperature(30 000 times)

温度若低于 120 °C,就很难完成晶化,同时,考虑到钠离子的存在不利于减小分子筛粒度,因此,在保持原料配比不变的条件下,将铝源改为 SB 粉(拟薄水铝石),同时不加 NaOH,以消除钠离子的影响。100 °C 下晶化 9 d。由 XRD 和 TEM(图 3)表征结果可知,

产物为 100 nm 左右的分布均匀的 β 分子筛晶粒。



(a) Scale bar M=360 nm



(b) Scale bar M=100 nm

图 3 纳米 β 分子筛产物的 TEM 图Fig.3 TEM images of nanocrystals of zeolite β

在其他原料和配比相同的情况下,以 SB 粉代替铝酸钠,只需在 100 °C 下就可成功合成出较为理想的分子筛纳米晶。其原因可能是,钠离子的存在会通过改变体系中离子的活性来影响晶化效率,因为盐类电解质的加入,会降低体系的过饱和度,使得晶核形成困难,因而造成晶粒变大^[8]。同时发现,使用 SB 粉为铝源的合成体系,投料硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)低于 60:1 时就不能得到 β 分子筛,而在铝酸钠为铝源的配方中,合成 β 分子筛的适宜硅铝比范围为 20:1~66:1,这似乎预示钠离子的存在可以促使更多的铝物种进入沸石骨架,宜于合成较低硅铝比的 β 分子筛,这可能与钠离子的电荷平衡作用有关。但因为钠离子的存在不利于沸石粒度的减小,因此合成小粒度沸石,应尽量避免引入钠离子。

为了进一步验证钠离子的影响,我们在上述合成产物原料配比的基础上,以 SB 粉为铝源,添加一定量的 NaOH,同时适当减少模板剂用量,以保持体系总碱度不变。100 °C 晶化 6 d 后取出,产物的 XRD 图证实为结晶良好的纯 β 分子筛,其 TEM 如图 4(b) 所示。

由图 4(b)可以看出,所合成样品的晶粒尺寸在

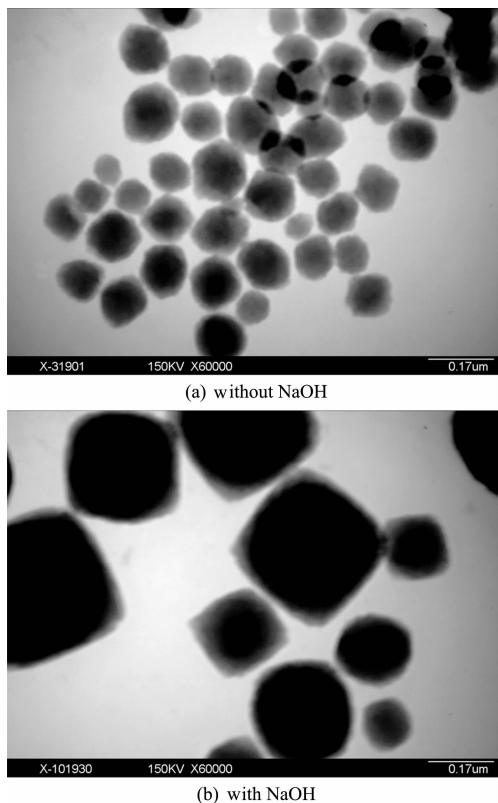


图 4 添加 NaOH 前后产物的 TEM 图(放大 6 万倍)

Fig.4 TEM images of zeolite β with and without NaOH(60000 times)

100~200 nm 之间,较未加 NaOH(图 4(a))时要大,粒度分布非常均一,且晶形为规则的方形。比较二者投料比,最大的不同是后面产物添加了 NaOH,且晶化时间缩短为 6 d。对比二者的 TEM 结果分析推断,钠离子的存在对促进晶粒生长有帮助,因此在相同的晶化温度下可以大大缩短晶化时间,这一结果符合碱金属阳离子的“桥联”作用机理^[9]。同时钠离子的存在使晶胞结构更加规则,因而可以显著改善沸石的形貌,但对减小粒度是不利的,这进一步验证了前面的结论。

2.2 硅溶胶和纳米分子筛溶胶的胶体化学性质

溶胶-凝胶法制备复合材料,分子筛溶胶和分散基质的胶体化学性质,尤其是表面电性质,是影响复合材料分散性的决定性因素。通常情况下,硅溶胶中胶体颗粒所带电荷为负电荷,与分子筛表面电荷电性相同,二者之间的静电斥力不利于分子筛纳米晶在硅溶胶中的分散和复合。因此,必须改变硅溶胶或分子筛的表面电性质,使得两者在一定条件下,能够消除静电斥力的影响,使分散体系产生聚沉,从而制

得复合材料。因此我们分别考察了硅溶胶和分子筛溶胶的电化学性质。

2.2.1 硅溶胶的电化学性质

图 5 为硅溶胶在不同 pH 值时的 ζ 电位曲线图。由图可知,随着硅溶胶 pH 值的降低,体系的 ζ 电位逐渐升高,但在所测 pH 值范围内,未达到等电点。因为硅溶胶体系组成的复杂性,体系 pH 值改变时,会引起硅酸分子聚合状态的改变,在 pH 值极低时,都没有出现明显的胶体聚沉。

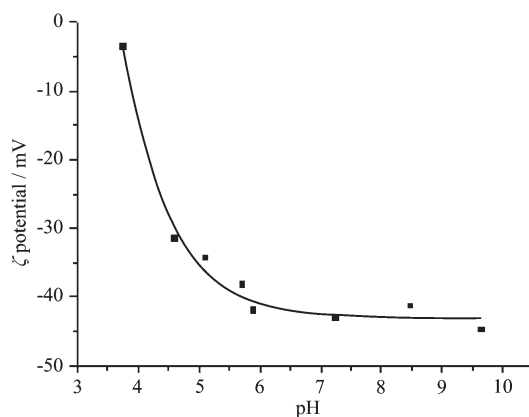


图 5 硅溶胶 ζ 电位曲线

Fig.5 ζ potential curve of silica sol

2.2.2 β 分子筛溶胶等电点

由于改变 pH 值很难改变硅溶胶的负电性使其发生聚沉,因此考虑测定分子筛溶胶的等电点,通过调节 pH 值来改变 β 分子筛溶胶的负电性。实验结果表明,当在强碱性的 β 分子筛溶胶中加入硝酸使其 pH 值达到 8.7 左右时,分子筛溶胶产生大量聚沉,因此确定 β 分子筛溶胶的等电点为 8.7。

2.3 硅溶胶包覆型纳米分子筛的合成与表征

以硅溶胶为分散基质,分别对 β 分子筛溶胶与硅溶胶质量比为 0.5:1、1:1、2:1 时,所制得的复合材料进行了表征。其 XRD 图及 TEM 图分别见图 6、图 7、图 8。

对比 3 种不同质量比复合材料的 XRD 图和 TEM 图可以看出, β 分子筛/硅溶胶的质量比越大, β 分子筛特征峰越明显,但分子筛在硅溶胶中的分散度降低,分子筛的聚结现象更明显。二者综合考虑,选择 β 分子筛/硅溶胶质量比为 1:1 较合适。

图 9 为质量比为 1:1 的复合材料的 HRTEM 图。图中清楚显示 β 分子筛均匀分散于硅溶胶基质中,但分子筛粒径较所制备的分立的纳米 β 分子筛粒径要小。这可能是因为在对分子筛溶胶进行离心分离

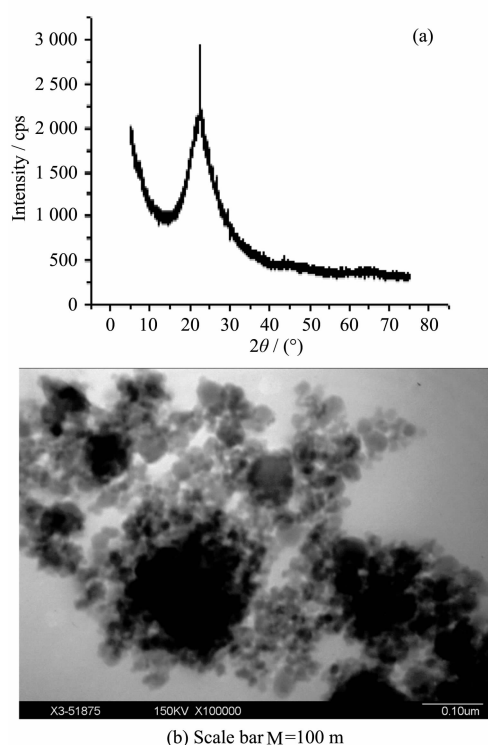


图 6 质量比为 0.5:1 的复合材料的 XRD(a)和 TEM 图(b)
Fig.6 XRD pattern(a) and the TEM image(b) of composite on 0.5:1 ratio(w/w)

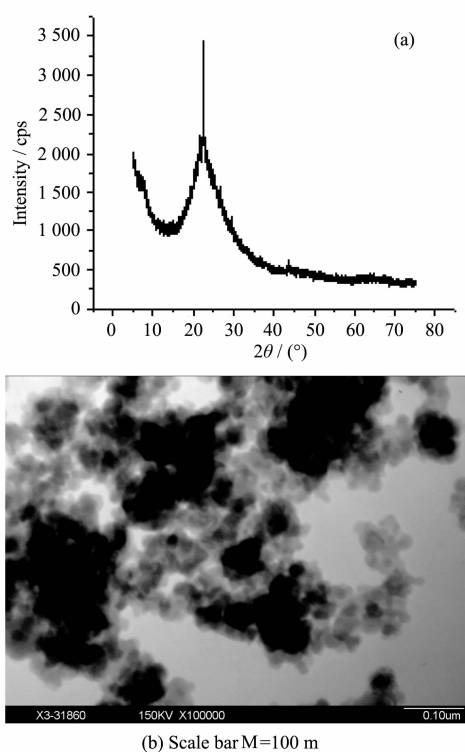


图 7 质量比为 1:1 的复合材料的 XRD(a)和 TEM 图(b)
Fig.7 XRD pattern(a) and the TEM image(b) of composite on 1:1 ratio(w/w)

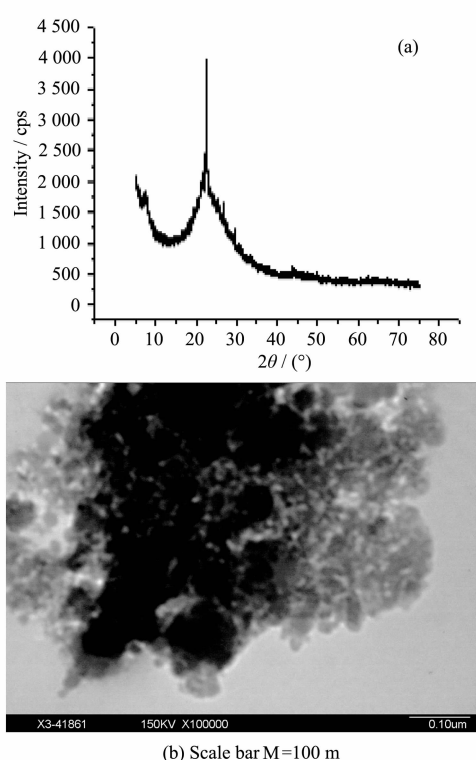


图 8 质量比为 2:1 的复合材料的 XRD(a)和 TEM 图(b)
Fig.8 XRD pattern(a) and the TEM image(b) of composite on 2:1 ratio(w/w)

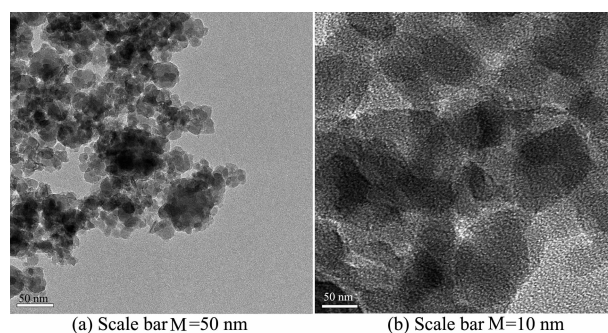


图 9 复合材料的 HRTEM 图

Fig.9 HRTEM images of composite on 1:1 ratio(w/w)

和烘干的过程中,分子筛纳米晶发生了聚集所致。

图 10 和图 11 分别为纳米 β 分子筛和复合材料的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布曲线。对比二者的表征结果可知,纳米 β 分子筛的 N_2 吸附/脱附曲线(图 10)基本重合,未出现滞后环,说明其结构为单一的微孔材料,孔径分布曲线显示其孔径范围约为 0.6~0.8 nm 之间。而复合材料的 N_2 吸附/脱附曲线(图 11)为 IV 型等温线,出现明显的滞后环,孔径分布曲线表明得到的复合材料为微孔、介孔双孔分布,孔分布较集中,而微孔所占比例远大于介孔,说明复合材料中分子筛的含量较高。

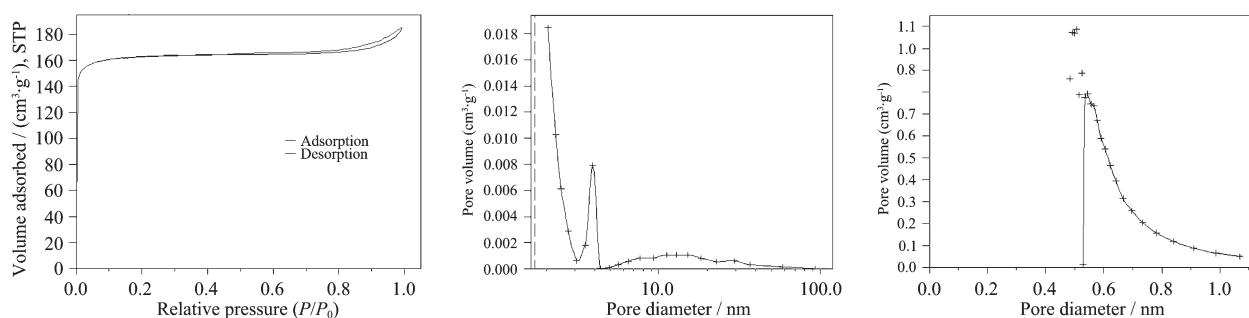
图 10 纳米 β 分子筛的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.10 Nitrogen isotherms and pore size distributions of nanosized zeolite Beta

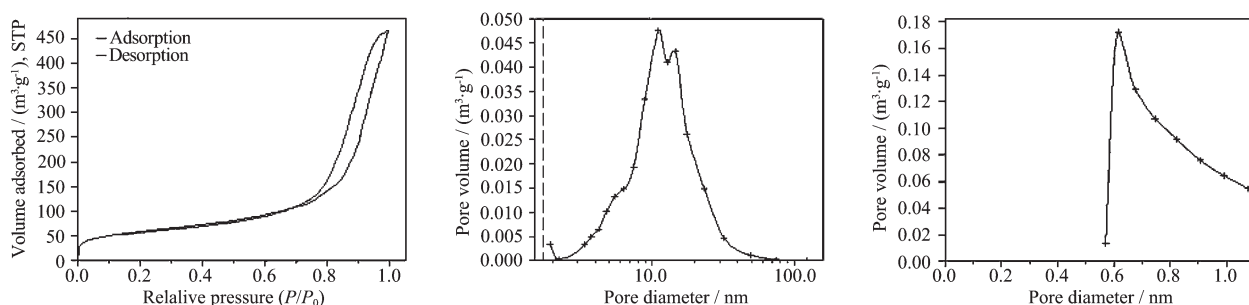
图 11 复合材料的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.11 Nitrogen isotherms and pore size distributions of the composite

3 结 论

采用溶胶-凝胶法在成功合成出纳米 β 分子筛的基础上,以硅溶胶为分散基质制备了纳米 β 分子筛/硅溶胶复合材料。结果表明,温度是决定分子筛粒度大小的关键因素,在保证晶化完全的前提下,晶化温度越低,越有利于获得小粒度分子筛。根据本工作优选的配方,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下晶化,合成出了较为理想的纳米 β 分子筛;钠离子是影响沸石骨架硅铝比和沸石形貌的重要因素。成胶体系中存在钠离子时,会使更多的铝物种进入沸石骨架,宜于合成低硅铝比的沸石,同时分子筛的形貌更加规则,但对分子筛粒度的减小不利。所合成纳米 β 分子筛溶胶的等电点为 8.7 左右。本工作制得的材料为分散度较高的 β 分子筛与硅溶胶复合的微孔-介孔双孔复合材料。

参考文献:

[1] GAO Cong-Ran(高从然), FAN Xi-Pin(范喜频), ZHANG Xian-

Lin (张现林), et al. *Hebei Chemical Engineering and Industry(Hebei Huagong)*, **2004**,**3**:14~17

[2] Poladi R H P R, Landry C C. *J. Sol. State Chem.*, **2002**,**167**: 363~369

[3] Karlsson A, Stecker M, Schmidt R. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**,**27**:181~192

[4] Takata Y, Tsuru T, Yoshioka T. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**,**54**:257~268

[5] Mintova S, Bein T. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, **50**:159~166

[6] Huang L, Guo W, Deng P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:2817~2823

[7] Landau M V, Tavor D, Regev O, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**:2030~2037

[8] YAN Zi-Feng(阎子峰). *Nanocatalysis Technology(纳米催化技术)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.

[9] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), TU Kun-Gang(屠昆岗), et al. *Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis(沸石分子筛的结构与合成)*. Jilin: Jilin University Press, **1987**.