



含氟体系中 DDR 型分子筛的合成

杨启亮 仲盛来 林 晓*

(南京工业大学化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

关键词: Deca-dodecasil 3R; 分子筛; 含氟体系; 晶种

中图分类号: O613.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)02-0191-04

Synthesis of DDR-Type Zeolite in Fluoride Medium

YANG Qi-Liang ZHONG Sheng-Lai LIN Xiao*

(State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: DDR (Deca-dodecasil 3R) zeolite was synthesized hydrothermally in fluoride medium. The effects of synthesis conditions including the amount of KF, different fluoride sources and seeds on crystallization of DDR zeolite were investigated. The as-synthesized DDR zeolite samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results demonstrated that DDR crystallization was strongly affected by $n_{\text{KF}}/n_{\text{SiO}_2}$, fluoride sources and seeds. Pure DDR zeolite could be successfully obtained in $n_{\text{KF}}/n_{\text{SiO}_2}$ range of 0.5~1 after 9 days of hydrothermal synthesis. The synthesis time was reduced to 1 day by adding small amount of seeds with yield approaching 100%.

Key words: deca-dodecasil 3R; zeolite; fluoride medium; seeds

纯硅 DDR(Deca-dodecasil 3R)型分子筛的骨架结构是由 $[4^35^66^1]$, $[5^{12}]$ 和 $[4^35^{12}6^{18}3]$ 3 种类型的多面体结构基元组成, 其中第 3 个多面体笼(自由空间约为 0.35 nm^3)包含了 1 个客体有机分子。其最大孔道窗口由 8 个 SiO_2 四面体围成, 孔道直径为 $0.36 \text{ nm} \times 0.44 \text{ nm}^{[1]}$, 这与许多小分子气体直径相当, 同时由于其为全硅分子筛, 具有高的水热稳定性和化学稳定性。DDR 型分子筛已成为一种高选择性的吸附剂, 在低碳化合物的选择性分离方面有较多的应用 $^{[2-5]}$ 。近年来, 报道采用晶种法在支撑体上制备分子筛膜, 在气体分离和脱除有机物/水混合物中的水时, 也表现出优异的分性能 $^{[6-8]}$ 。

1984 年 Gies $^{[9]}$ 首次报道以金刚烷胺为模板剂, 在 $165 \text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 6~9 周成功合成了 DDR 单晶, 并解析了其晶胞结构为六方晶系 $^{[1]}$ 。den Exter $^{[10]}$ 等优化了合成条件, 采用乙二胺为助剂, 利用动态法在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水热晶化 25 d 合成了高结晶度的 DDR 分子筛晶体, 产率约 100%。van den Berg $^{[11]}$ 等以四甲基硅氧烷为硅源, 在无助溶剂体系中于 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 2 周制备了 DDR 型分子筛, 其在合成过程中未使用乙二胺, 但产率仅为 75%。DDR 型分子筛的合成自首次报道以来, 虽然其具有独特的骨架结构, 但由于合成比较困难, 关于 DDR 型分子筛合成的报道并不多, 且其较长的晶化周期和晶化过程中混晶 DOH $^{[10]}$

收稿日期: 2008-12-12。收修改稿日期: 2009-01-08。

材料化学工程国家重点实验室自主课题资助项目。

*通讯联系人。E-mail: linx@njut.edu.cn; Tel: 025-83587187

第一作者: 杨启亮, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 分子筛的制备。

和 Sigma-2^[12]的出现,不利于对其性能进行分析研究。因此这对 DDR 的合成提出了更大的挑战,探索新的、快速的合成方法已成为该分子筛研究的重要课题之一。

目前关于 DDR 型分子筛合成的报道集中于碱体系中合成,大多采用乙二胺为助剂来促进模板剂的溶解。基于缩短反应时间,制备出高结晶度、高产率 DDR 型分子筛考虑,本文采用氟化钾代替乙二胺助剂,在静态条件下快速水热合成高结晶度的 DDR 型分子筛。同时以原位合成分子筛为晶种进一步提高晶化速度、缩短反应时间。考察了氟源加入量和不同氟源对合成产物的影响,探索出了短时间合成出高结晶度 DDR 分子筛的合成条件,并对合成产物进行了 XRD 和 SEM 表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验中所用试剂:硅溶胶(colloidal silica,30wt%, LUDOX),金刚烷胺(ADA)(1-Adamantanamine,97%, Sigma-Aldrich),氟化钾(KF·2H₂O,99%,成都市科龙化工试剂厂),氟化钠(98%,上海申博化工有限公司),氢氟酸(40%,上海申博化工有限公司),氟化铵(96%,上海试四赫维化工有限公司);蒸馏水自制。

合成的样品经 X 射线衍射仪(XRD,BRUKER, D8 ADVANCE)表征产物的晶相和结晶情况,测试条件为 Cu K α 辐射,石墨单色器,管压 40 kV,管流 120 mA。通过扫描电子显微镜(SEM,FEI,QUANTA 200)来检测颗粒的尺寸和形貌。

1.2 实验过程

DDR 型分子筛的制备按照如下方法进行:室温下,将硅溶胶加入到适量的去离子水中,在搅拌条件下,加入模板剂金刚烷胺。连续搅拌 5 min 后,搅拌中加入适量的 MF(M=K,Na,NH₄,H)。得到混合物的组成为 $n_{\text{ADA}}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{MF}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=47:100:50:8000$ 。继续搅拌 2 h 后,将混合原料转入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 170 °C 下静态晶化 9 d。反应完毕后,冷却至室温,用蒸馏水反复洗涤至中性。干燥后得到白色的分子筛样品。合成过程中所用氟源,除特别指明外,均采用 KF。

2 结果与讨论

2.1 KF 加入量对晶化产物的影响

$n_{\text{F}}/n_{\text{Si}}$ 比对分子筛的合成有着很大的影响,过

低的 F 离子浓度不能充分促进硅的溶解性。在 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=80$ 条件下,控制 $n_{\text{KF}}/n_{\text{SiO}_2}$ 比,使之在 0~1 范围内,考察其对 DDR 型分子筛晶化的影响。

从图 1 可以看出,当未引入 KF(即 $n_{\text{KF}}/n_{\text{SiO}_2}=0$) 时,所合成产物在 $2\theta=9.01^\circ, 19.56^\circ, 19.76^\circ$ 出现了强峰,其产物为 Sigma-2 分子筛;当 $n_{\text{KF}}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.3 时,所合成的分子筛仍为 Sigma-2;当 $n_{\text{KF}}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.5 和 1 时,所合成产物在 $2\theta=7.68^\circ, 17.13^\circ$ 出现 DDR 型分子筛特征峰,结果表明 $n_{\text{KF}}/n_{\text{SiO}_2}$ 比为 0.5~1.0 时成功合成了 DDR 型分子筛。

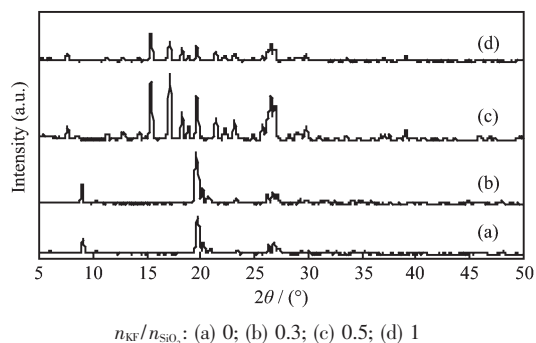


图 1 不同 KF 含量合成试样的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples synthesized with different amounts of KF

样品的电镜照片(图 2a 和 2b)也表明 $n_{\text{KF}}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0 和 0.3 时,所合成晶粒生长为 Sigma-2 晶体形貌, $n_{\text{KF}}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.5 和 1.0 时(图 2c 和 2d),所合成晶粒呈平行六面体,为 DDR 型分子筛。晶体尺寸分别约为 12 和 21 μm 。这说明 KF 的引入量对产物的物相组成有重要影响,这与其他分子筛合成不同。如在 ZSM-5^[13], Fe-MFI^[14], silicalite-1^[15], Beta^[16,17] 等的合成体系中,氟源的加入量主要影响到产物的结晶度和结晶时间,对产物物相组成的影响并不显著。

前已报道^[9],纯态 DDR 型分子筛只有在合成液 pH $\approx$ 9.7 才能合成。Gascon 等^[18]研究也发现,纯态 DDR 只有在特定 pH 值范围才能合成,如果有机相助剂(乙二胺)从水相中脱离,料液 pH 值的改变促进了模板剂的质子化,导致产物为 Sigma-2。文献^[11]报道,在无乙二胺的条件下,模板剂缓慢溶解形成均一的悬浮液,致使 Sigma-2 物相的生成。

在本合成试验中,采用氟化钾代替乙二胺助剂,料液的 pH 值基本没有改变,而氟化钾的加入只增加了硅的溶解性^[19]。随添加氟化钾量的增加,进一步促进了硅的溶解,进而促进 DDR 型分子筛生成。

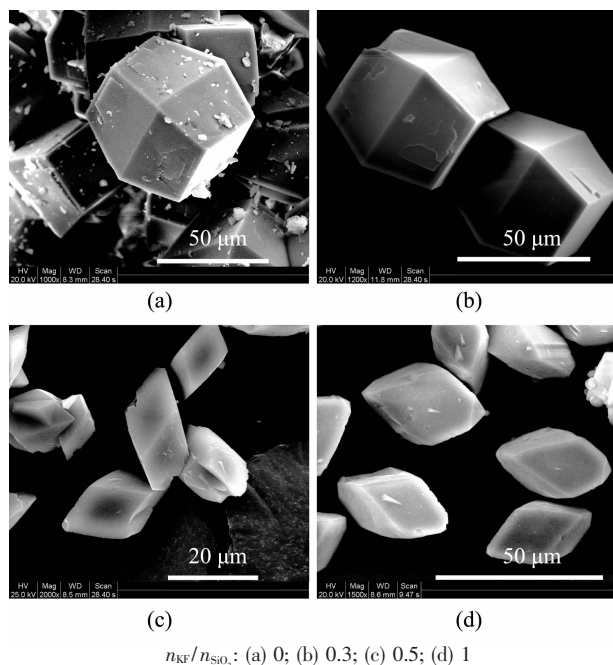


图 2 不同 KF 含量合成试样的 SEM 图
Fig.2 SEM images of samples synthesized with different amounts of KF

因此本试验结果表明,通过改变硅的溶解性,而不是增加模板剂的溶解性,同样可以合成 DDR 型分子筛,同时缩短合成时间。这是一个新的合成思路。

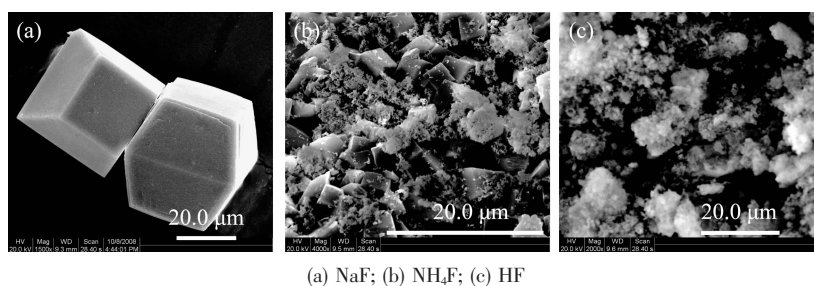


图 3 不同氟源合成试样的 SEM 图
Fig.3 SEM images of samples synthesized with different fluoride sources

2.3 晶种对晶化过程的影响

晶种的加入可以加快分子筛晶体的生长速度,缩短晶化时间。文献^[18]报道,在 $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -乙二醇($\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8$)-金刚烷胺($\text{C}_{10}\text{NH}_{17}$)体系中引入少量晶种,成功使合成时间从 25 d 缩短至 2 d (在晶化 1 d 时所合成产物为非晶物质)。在 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=80$, $n_{\text{KF}}/n_{\text{SiO}_2}=1$ 时,我们考察了晶种加入对合成过程的影响。

图 4 给出了晶化 1 d 和 2 d 时合成分子筛的 XRD 图。从图中可以看出,晶化 1 d 和 2 d 都成功合成了高结晶度的 DDR 型分子筛。这表明:少量晶种(约 0.1wt%)的加入大大加快了合成速度,使结晶

2.2 不同氟源对晶化产物的影响

在相同晶化条件下, $n_{\text{MF}}/n_{\text{SiO}_2}=0.5$ ($\text{M}=\text{NH}_4, \text{H}, \text{Na}$), 考察了不同氟源对 DDR 型分子筛合成的影响。图 3 给出了不同氟源合成试样的 SEM 图。结合其 XRD 图分析可知,采用相同的溶胶配比,而不同的氟源,合成产物有很大差别。 NaF 的合成产物是 Sigma-2; NH_4F 的合成产物为 DDR 和 Sigma-2 的混晶且表面有非晶相; HF 合成产物为无定型。这表明不同的氟源对产物的物相组成有重要影响,而在 $\text{Fe-MFI}^{[14]}$, $\text{M-silicalite-1}^{[20,21]}$, $\text{Ga-ZSM-5}^{[22]}$ 合成中,不同的氟源主要影响到产物的结晶速度,对产物物相组成影响并不明显。

相同条件下,不同氟源对合成产物的影响可归于氟源中阳离子的不同。 Na^+ 的存在使晶体生长取向于 Sigma-2。在晶化过程中,一部分 NH_4^+ 可能会分解为 NH_3 和 H^+ , 混晶相的产物可能为两者共同作用的结果。Langer 等^[23]采用 NH_4F 为氟源,加入少量 HF 调节溶液的 pH 值,在 160 °C 条件下晶化 3 周制备了 DDR 型分子筛。这也说明 DDR 型分子筛的合成对溶液 pH 值要求比较严格。而 HF 体系中,合成液的 pH 值改变了,因此不能生成 DDR 型分子筛。

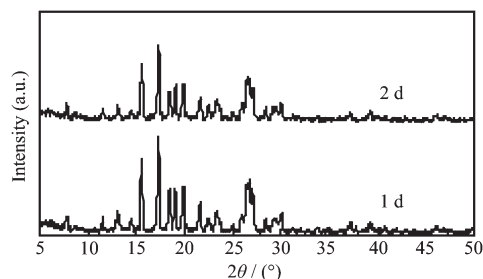


图 4 晶化 1 d 和 2 d 合成 DDR 型分子筛的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of DDR-type zeolite synthesized for different hydrothermal treatment times

时间从原来的 9 d 减少为 1 d。缩短了约 90% 的反应时间,产率接近 100%。同时,从其电镜照片(图 5)

看出,产物结晶好,其晶体形貌与原位法合成样品相同。晶体尺寸约 $5\ \mu\text{m}$,显著小于原位法合成的 DDR 型分子筛晶粒尺寸。这是由于制备过程中,晶种的引入可以加快分子筛晶核的生成,较多晶核的生成必然导致 DDR 分子筛无法得到更多的生长“养分”,减小了生成晶体尺寸大小。

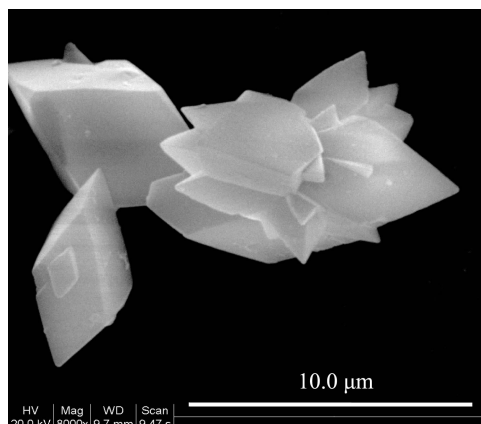


图 5 晶化 1 d 合成 DDR 型分子筛的 SEM 图

Fig.5 SEM image of DDR-type zeolite after 1 day hydrothermal synthesis

3 结 论

以氟化钾为氟源,在静态条件下水热合成了 DDR 型分子筛。经过对合成结果的一系列表征发现,在 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=80$, $n_{\text{KF}}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.5~1 的料液中,于 $170\ ^\circ\text{C}$ 条件下,水热晶化 9 d 成功制备出高结晶度的 DDR 型分子筛。晶种的加入大大缩短了反应时间,使其从 9 d 缩短为 1 d。在溶胶组成相同条件下,不同氟源合成产物不同。

参考文献:

- [1] Gies H Z. *Kristallogr.*, **1986**,**175**:93~104
- [2] Zhu W, Kapteijn F, Moulijn J A. *Chem. Commun.*, **1999**: 2453~2454
- [3] Himeno S, Tomita T, Suzuki K, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2007**,**98**:62~69
- [4] ter Horst J H, Bromley S T, van Rosmalen G M, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2002**,**53**:45~57
- [5] den Exter M J, Jansen J C, van Bekkum H. *Zeolites*, **1997**, **19**:353~358
- [6] Tomita T, Nakayama K, Sakai H. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**,**68**:71~75
- [7] Kuhn J, Yajima K, Tomita T, et al. *J. Membr. Sci.*, **2008**, **321**:344~349
- [8] Kanazashi M, O'Brien-Abraham J, Lin Y S. *J. AIChE*, **2008**, **54**(6):1478~1486
- [9] Gies H. *J. Inclusion Phenom.*, **1984**,**2**:275~278
- [10] den Exter M J, Jansen J C, van Bekkum H. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**,**84**:1159~1166
- [11] van den Berg A W C, Pescarmona P P, Schoonman J, et al. *J. Chem. Eur.*, **2007**,**13**:3591~3595
- [12] Burton A W, Lee G S, Zones S I. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**,**90**:129~144
- [13] Louis B, Kiwi-Minsker L. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, **74**:171~178
- [14] Testa F, Pasqua L, Crea F, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**,**57**:57~72
- [15] Mostowicz R, Crea F, B-Nagy J. *Zeolites*, **1993**,**13**:678~684
- [16] Jon H, Lu B, Oumi Y, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, **89**:88~95
- [17] Kim D S, Chang J S, Hwang J S, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**,**68**:77~82
- [18] Gascon J, Blom W, van Miltenburg A, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**,**115**(3):585~593
- [19] Caillet P, Paillaud J L, Simon-Masseron A, et al. *C. R. Chimie.*, **2005**,**8**:245~266
- [20] Aiello R, Crea F, Nigro E, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**,**28**:241~259
- [21] Tavolaro A, Tavolaro P, Drioli E. *J. Crystal Growth*, **2006**, **289**:609~616
- [22] Nigro E, Crea F, Testa F, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**,**30**:199~211
- [23] Langer V, Smrčok Ľ, Tunega D, et al. *Acta Cryst.*, **2005**,**B61**: 627~634