

离子热合成微球方钠石

马英冲¹ 王少君¹ 宋 宇^{*1} 徐云鹏² 田志坚² 余加祐¹ 林励吾²

(¹ 大连工业大学, 大连 116034)

(² 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 在 1-甲基-3-乙基咪唑溴盐离子液体([emim]Br)中合成了球形的方钠石分子筛,分别通过 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等表征手段对产物进行了表征。结果表明,在反应物料配比相同的条件下,离子热合成有利于球形方钠石结构的形成。在反应物料中 $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 为 1.1(即 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=2.2$)和 5.0 时(即 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=10$)时,离子热合成得到了粒径为 0.2 和 1.4 μm 的球形方钠石分子筛,而水热合成分别得到了 X 型分子筛和一种未知结构的产物。

关键词: 离子热; 离子液体; 方钠石; 球形

中图分类号: TQ424.25; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)11-1923-04

Ionothermal Synthesis of Sodalite Microspheres

MA Ying-Chong¹ WANG Shao-Jun¹ SONG Yu^{*1} XU Yun-Peng²

TIAN Zhi-Jian² YU Jia-You¹ LIN Li-Wu²

(¹Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning 1160341)

(²Dalian Institute of Chemical Physics, Dalian, Liaoning 116023)

Abstract: Sodalite (SOD) with spherical shapes has been successfully synthesized by a simple ionothermal route using an imidazolium salt 1-ethyl-3-methyl imidazolium bromide ([emim]Br). By controlling experimental conditions, sodalite spheres with core diameter 0.2 and 1.4 μm could be synthesized. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). For comparison, reagents with molar ratio of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{NaAlO}_2$ at 1.1 ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=2.2$) and 5.0 ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=10$) were treated under hydrothermal conditions, resulting in zeolite X and an unknown structure, respectively.

Key words: ionothermal; ionic liquids; sodalite; spherical shape

0 引 言

室温离子液体是一类熔点在 100 $^{\circ}\text{C}$ 以内的低温融盐,其蒸汽压低,热稳定性高,与其相关的内容已成为近期的研究热点^[1]。相对于离子液体在有机合成^[2]、电化学^[3]、分离^[4]和催化^[5]等领域应用中表现出的性能,在无机合成中,离子液体还具备一些特有的功能^[6-7]。目前,已在离子液体中先后合成了多

种纳米多孔材料、纳米粒子和具有特定形貌的材料^[8-12]等,并于 2004 年首次在离子液体中合成了磷酸铝类分子筛材料,创造了一种新的分子筛合成方法——离子热合成^[13]。随后, Morris 和 Xu 等相继报道了离子热合成磷酸铝类分子筛过程中多种因素的影响^[14-16]。但应用离子热合成硅铝类分子筛及在离子热条件下合成具有特殊形貌硅铝类分子筛鲜有报道。

收稿日期:2010-06-07。收修改稿日期:2010-07-15。

国家自然科学基金(No.20901012);大连市科技计划项目(No.2008J23JH040)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: songyu@dlpu.edu.cn; Tel: 0411-86322799

第一作者: 马英冲, 男, 27 岁, 硕士, 工程师; 研究方向: 离子液体制备。

方钠石是硅铝类分子筛家族中一个重要成员,它以其独特的结构和性能(吸附剂和光致变色材料)而备受关注。通常,方钠石可以通过水热和溶剂热方法制备。但就目前研究结果而言,水热合成或以乙二醇等为溶剂的非水体系中所合成的方钠石晶体,其形貌为立方体或粒度分布较宽的球形晶体^[18-21]。本课题组在 2006 年首次报道了离子液体中合成硅铝分子筛方钠石^[17],经过进一步研究发现在反应物料配比相同的条件下,离子热合成有利于方钠石结构的形成。本文将介绍在常压下采用离子热法简单的制备粒度均一的球形方钠石分子筛的过程。

表 1 样品 SA1~SA5 的合成条件

Table 1 Preparation conditions for ionothermal synthesis^a

Sample No.	Molar ratio of reagents				$m_{\text{IL}} / m_{\text{gel}}^b$
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	NaAlO_2	NaOH	KOH	
SA1	1.1	1.0	4.0	1.4	3.0
SA2	5.0	1.0	4.0	1.4	3.0
SA3	10.0	1.0	4.0	1.4	3.0
SA4	1.1	1.0	4.0	1.4	0
SA5	5.0	1.0	4.0	1.4	0

^a synthesis condition: T 90 °C; t 15 h.; ambient pressure; ^b $m_{\text{IL}}/m_{\text{gel}}$ denotes the weight ratio of [emim]Br to Si-Al gel; IL [emim]Br.

1.2 样品表征

使用 Philips CX' Pert PRO 衍射仪鉴定物相, Cu 靶 $K\alpha$ 射线,管压 40 kV,电流 40 mA, 2θ 扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。JEOL JSN-6460LV 型扫描电子显微镜观察产物的形貌。样品组成通过 Philips MagiX 型元素分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 反应物料比对样品的影响

图 1 为离子热合成样品 SA1~SA3 的 XRD 图,从图中可以看出,样品与方钠石结构(JSPDF00-002-0351)谱图吻合相当好,表明合成产物均为纯的方钠石结构。随着反应物料中 $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 在 1.1 (SA1)、5(SA2)、10(SA3)范围内的变化,样品的结晶度明显提高。

而在相同条件下的水热合成中随着 Si/Al 的提高得到了不同结构的产物,当 $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 为 1.1 时样品为 X 沸石结构(图 2 SA4)(FAU, JSPDF 00-012-0246), $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 提高到 5 时得到了一种结

1 实验部分

1.1 样品制备

1-乙基-3-甲基咪唑溴盐([emim]Br)离子液体参考文献方法制备^[22]。方钠石产物的合成过程为,将 NaAlO_2 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 KOH 和去离子水按一定比例在强烈搅拌下混合均匀成硅铝胶,再转入盛有 [emim]Br 的玻璃晶化釜中,搅拌均匀后,在 90 °C 油浴条件下晶化 15 h,产物用去离子水和乙醇洗涤数次得白色粉末。同时,为了研究离子液体对晶化过程的影响,文中制备了在相同配比和晶化条件下的水热产物。全部产物反应物组成及晶化条件见表 1。

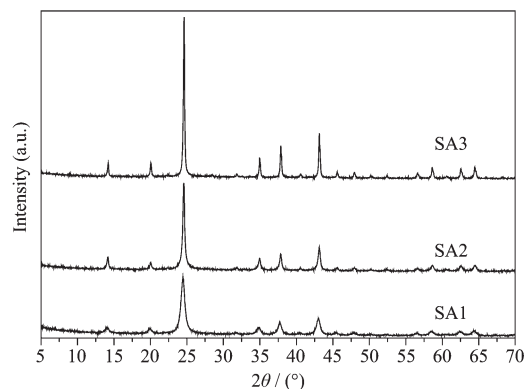


图 1 样品 SA1~SA3 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples SA1~SA3

构未知的产物(图 2 SA5),该未知产物从扫描电镜照片来看是一种粒度在 1 μm 左右的,形状不规则的粒状物(图 3)。在水热合成中,反应物料中的硅铝比和碱度均对产物的结构和组成起着重要作用。反应物料中的硅铝比的提高可能会得到硅铝比较高的产物,但也能影响到晶化反应的动力学而导致其他晶相的形成。对 SA5 未知产物将进行进一步的研究。

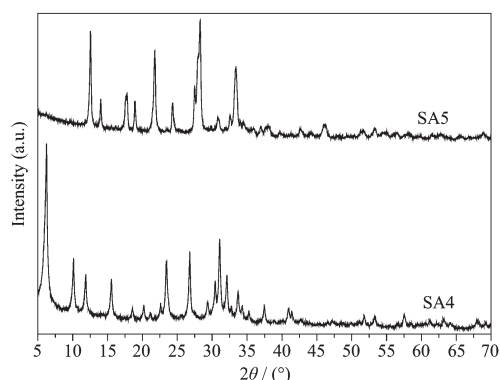


图 2 样品 SA4、SA5 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples SA4 and SA5

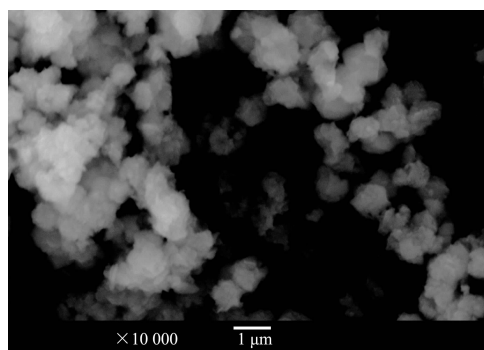


图 3 样品 SA5 的扫描电镜图

Fig.3 SEM image of sample SA5

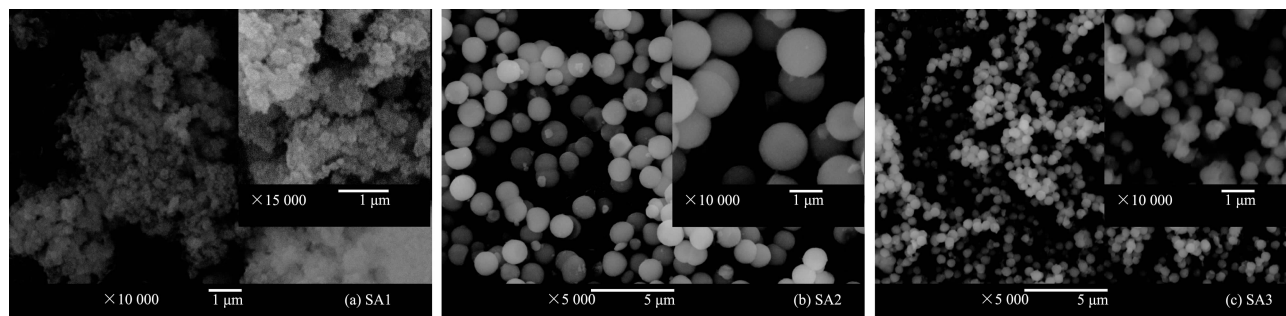


图 4 样品 SA1~SA3 的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of samples SA1~SA3

2.3 组成分析

表 2 为样品 SA1~SA3 的组成分析结果,各样品的反应物料的 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 均大于产物的 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。这是由于产物结构中的 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 与配料中的 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

离子热合成中,在反应物料中 $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 提高的同时并没有其他晶相出现,其原因可能在于,离子热合成中,水与 [emim]Br 离子液体完全互溶,随着水分子向离子液体扩散,硅铝胶转变为一种含 [emim]Br 离子液体均一混合物,晶化前躯体水含量相对减少,硅铝浓度增大,晶化产物的骨架密度增大,反应物料中的 $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 逐渐提高,前躯体中硅铝浓度进一步增大,因而仅形成了小孔的 SOD 结构^[23]。

2.2 不同物料比对样品形貌的影响

图 4 为离子热合成的方钠石样品的扫描电子显微镜照片。在反应物料中 $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 为 1.1 ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=2.2$) 时得到的方钠石晶体粒度较小,在 0.2 μm 左右,易团聚(图 4a)。当 $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 提高到 5 ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=10$) 时,方钠石晶体粒度在 1.4 μm 左右,是一种粒度分布较窄的,表面光滑的球型结构(图 4b)。 $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 进一步提高到 10 时 ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=20$),方钠石晶体粒度下降为 0.6 μm 左右,也呈球型结构,粒度分布更为均一(图 4c)。

有关,其随着配料中的 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的提高而下降,其下降速度随 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的提高而降低,而不受水凝胶中配料的 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 控制^[24]。本文使用 NaAlO₂ 和 Na₂SiO₃·9H₂O 为原料,在提高配料 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的同时

表 2 SA1~SA3 样品的元素分析结果

Tablet 2 Element analysis of samples on ionothermal synthesis

	$n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ of reagents	Product composition / %			$n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ of product
		Na ₂₀	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
SA1	2.2	24.48	26.88	37.44	1.18
SA2	10.0	38.15	27.43	28.59	0.89
SA3	20.0	37.59	24.95	28.94	0.98

也提高了原料中的 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。

3 结 论

实验表明在反应物料中 $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 比为 1.1 至 10 的条件下可以常压离子热合成球形方钠石, 结晶度随反应物料中 $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 比增大而增强, 同时产物方钠石的骨架密度增大。在反应物料中 $n_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaAlO}_2}$ 比为 1.1、5 和 10 时, 所合成方钠石为分散性良好的微球, 粒度分别为 0.2、1.4 和 0.6 μm 。与水热合成相比, 离子热合成有利于粒径均一球形方钠石的形成。

参考文献:

- [1] Welton T. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**:2071-2076
- [2] Huddleston J G, Willauer H D, Swatoski R P, et al. *Chem. Commun.*, **1998**:1765-1767
- [3] Nskashima T, Kimizuka N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 6386-6389
- [4] Dickinson E V, Williams M E, Hendrickson S M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**:613-615
- [5] Song C E, Roh E. *Chem. Commun.*, **2000**:837-838
- [6] Markus A, Kuang D, Smarsly B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:4988-4992
- [7] DING Zhuo(丁卓), MA Ying-Chong(马英冲), XU Yun-Peng(徐云鹏), et al. *New Chem. Mater. (Huagong Xinxing Cailiao)*, **2007**, **35**:4-7
- [8] Zhou Y, Schattka J H, Antonietti M. *Nano Lett.*, **2004**, **4**:477-481
- [9] Dupont J, Fonseca G S, Umpierre A P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:4228-4229
- [10] Wang J, Cao J M, Fang B Q, et al. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**: 1405-1408
- [11] Kuang D B, Brezesinski T, Smarsly B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:10534-10535
- [12] CAO Jie-Ming(曹洁明), WANG Jun(王军), FANG Bao-Qin(房宝青), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(6):668-672
- [13] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, et al. *Nature*, **2004**, **430**:1012-1015
- [14] Xu Y P, Tian Z J, Xu Z S, et al. *Chinese J. Catalysis*, **2005**, **26**(6):446-448
- [15] Emily R P, Russell E M. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**:4882-4887
- [16] Xu Y P, Tian Z J, Wang S J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45**:3965-3970
- [17] MA Ying-Chong(马英冲), XU Yun-Peng(徐云鹏), WANG Shao-Jun(王少君), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**, **27**(4):739-741
- [18] FENG Fang-Xia(冯芳霞), DOU Tao(窦涛), XIAO Yong-Zhuang(萧埔壮), et al. *Acta Petrolei Sinica (Shiyou Xuebao)*, **1997**, **13**(4):108-112
- [19] FENG Fang-Xia(冯芳霞), DOU Tao(窦涛), XIAO Yong-Zhuang(萧埔壮), et al. *J. Fuel Chem. Tech. (Ranliao Huaxue Xuebao)*, **1997**, **25**(4):378-381
- [20] SHAO Chang-Lu(邵长路), LI Xiao-Tian(李晓天), QIU Shi-Lun(裘式纶), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1999**, **20**(11):1667-1670
- [21] Bibby D M, Dale M P. *Nature*, **1985**, **317**:157-158
- [22] Elaiwi A, Hitchcock P B, Seddon K R, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, **21**:3467-3472
- [23] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), YU Ji-Hong(于吉红), et al. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials (分子筛与多孔材料化学)*. Beijing: Science Press, **2004**. 218-221
- [24] Delprato F, Delmotte L, Guth J L, et al. *Zeolites*, **1990**, **10**: 546-552