

异相晶种诱导快速合成低硅菱沸石分子筛

李玉琴 胡 娜 张 飞 朱美华 吴 婷 陈祥树*

(江西师范大学化学化工学院, 先进材料研究院, 分子筛膜材料国家地方联合工程实验室, 南昌 330022)

摘要: 在不含有机模板剂体系(OSDAs)中, 利用异相晶种(T 型分子筛)诱导快速合成出纯相的低硅菱沸石分子筛。采用 XRD、SEM、TEM、 ^{27}Al MAS NMR 和紫外拉曼等手段表征分子筛的结构属性和形貌特点。详细研究了菱沸石分子筛的晶化过程以及晶种添加量、 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 、 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 和碱度对菱沸石分子筛晶化的影响, 并探讨 T 型分子筛晶种诱导合成菱沸石分子筛的晶化机理。原位合成体系中仅形成 L 型分子筛晶相, 而一定量 T 型分子筛异相晶种的加入诱导溶胶快速制备出纯相的菱沸石分子筛。T 型分子筛晶体在一定的水热条件下不断溶解而释放的六元环(6R)和四元环(4R)迅速形成菱沸石分子筛特征笼(CHA 笼), 抑制了 L 型分子筛特征单元和特征笼(不含四元环的 CAN 笼)的形成。

关键词: 菱沸石分子筛; 水热合成; 异相晶种; 无有机模板剂

中图分类号: O611.4; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)12-2143-10

DOI: 10.11862/CJIC.2018.243

Rapid Synthesis of Low-Silica Chabazite Zeolite with the Addition of Heterogenous Seeds

LI Yu-Qin HU Na ZHANG Fei ZHU Mei-Hua WU Ting CHEN Xiang-Shu*

(Institute of Advanced Materials (IAM), State-Province Joint Engineering Laboratory of Zeolite Membrane Materials,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

Abstract: Pure-phase low-silica chabazite zeolites were rapidly synthesized by the addition of heterogenous seeds (zeolite T) without organic structural directing agents (OSDAs). Structural properties and morphology characteristics of the products were characterized using XRD, SEM, TEM, ^{27}Al MAS NMR and UV Raman spectroscopy. Crystallization process of chabazite and the various parameters such as seed content, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ and alkalinity on the crystallization of crystals were investigated in detail. The formation mechanism of chabazite zeolite induced by zeolite T seed was also discussed. Only zeolite L was formed in the *in-situ* synthesis system while pure chabazite zeolite was fast obtained by adding a certain amount of zeolite T into the gel. The six-membered (6R) and four-membered rings (4R) released from the dissolved zeolite T under certain hydrothermal conditions rapidly formed the characteristic unit of chabazite zeolite (CHA cage), which inhibited the formation of the characteristic unit and characteristic cage of zeolite L (the CAN cage without four-membered ring).

Keywords: chabazite zeolite; hydrothermal synthesis; heterogenous seeds; OSDA-free

近 20 年来, 具有八元环骨架结构的小孔分子筛引起了研究者的浓厚兴趣。这类分子筛的孔道大小与小分子气体和低碳烃类的分子动力学直径

接近, 它们被广泛应用于大分子/小分子、水/有机物或非极性分子/极性分子的分离^[1-4]。具有典型三维八元环孔道结构体系的菱沸石分子筛是由 CHA 笼和

收稿日期: 2018-06-27。收修改稿日期: 2018-08-26。

国家自然科学基金(No.21476099 和 No.21766010)、国家国际科技合作专项(No.2015DFA50190)及江西省科技计划(No.20171BCB24005)资助项目。

*通信联系人。E-mail: cxs66cn@jxnu.edu.cn, Tel: +86-791-88120533

双六元环(D6R)平行于 c 轴方向交替组成的骨架结构,其八元环孔道大小为 $0.38\text{ nm}\times 0.38\text{ nm}$ ^[5]。菱沸石分子筛以其高活性及择形性的特点在甲醇制低碳烯烃(MTO)的反应中具有广阔的应用前景^[6-7]。同时,菱沸石分子筛的适中硅铝比(2~5)特性使得其表现出较强的亲水性和一定的耐酸性,是构筑高通量分子筛膜的理想膜材料^[8-10]。

最初,菱沸石分子筛需借助有机模板剂来制备。Singh 等^[11]通过在前驱体溶胶中添加模板剂四甲基氢氧化铵,85 °C下水热合成 4 d 得到硅铝比为 2.4 的菱沸石分子筛。昂贵有机模板剂的使用不仅大大提高了合成成本,而且会产生一定环境污染等问题。因此,国内外研究者们试图寻求一种绿色、高效、廉价的分子筛合成路线,即无模板剂法制备分子筛,这也是实现分子筛工业化制备的关键途径。无模板剂法制备菱沸石分子筛主要采用以下 3 种方式:晶型转化法^[12-14]、原位合成法^[15]和晶种诱导法^[15-16]。Bourgogne 等^[12]首先仅仅将 FAU 型分子筛加入氢氧化钾溶液后制备出纯相的菱沸石分子筛。随后,Nouri 等^[13]采用相同制备方法,即以 HY 沸石分子筛为原料加入氢氧化钾碱溶液中,95 °C下晶化 96 h 水热合成出菱沸石分子筛。Ridha 等^[14]同样成功利用晶型转化法在氢氧化钾溶液中加入 Y 型分子筛,95 °C下晶化 15 d 合成出菱沸石分子筛。接着,Liu 等^[15]在不含有有机模板剂和晶种的前驱体溶液中,160 °C下晶化 48 h 原位合成出大颗粒的菱沸石分子筛(20~30 μm)。然而,以上 2 种制备方法所需的合成时间都较长。因此,研究者们提出晶种诱导法来试图缩短菱沸石分子筛的合成时间。Li 等^[16]在不加有机模板剂的条件下,利用菱沸石分子筛晶种导向法,150 °C下晶化 2 d 制备出菱沸石分子筛。Liu 等^[15]同样报道了在前驱体溶胶中加入 0.5%(w/w)菱沸石分子筛晶种,其晶化时间从原位合成所需的 48 h 缩短至 24 h。

晶种诱导法合成分子筛时,晶种可提供晶体有效的生长点或者生长面能快速诱导合成目标分子筛,这样极大地缩短了合成时间且可定向调控晶相,易于实现工业化生产。近年来,这种合成方法已广泛应用于 ZSM-34^[17]、Beta^[18]、LSX^[19]、ZSM-5^[20-21]、AlPO-17 和 SAPO-17^[22]等分子筛的制备中。在我们前期的研究工作中报道了在无有机模板剂条件下借助异相的 T 型分子筛(具有结构相似的分子筛)可以诱导合成出低硅菱沸石分子筛^[23],而从异相晶种

到菱沸石分子筛晶体的生长机理缺乏深入地分析。同时,水热合成条件对菱沸石分子筛晶化过程的重要影响还需进一步探讨。因此,本文着重研究了晶种诱导合成菱沸石分子筛过程中的结晶规律,分析了晶种诱导作用,并揭示 T 型分子筛晶种诱导合成菱沸石分子筛的晶化机理。详细考察了合成条件如 T 型分子筛晶种添加量、 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 、 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 对分子筛合成的影响,并讨论合成液中 Na^+ 和 K^+ 对晶体生长的作用。

1 实验部分

1.1 菱沸石分子筛的合成

在不添加有机模板剂的条件下,通过异相晶种诱导合成出纯相的菱沸石分子筛。将硅溶胶(HS-40,质量分数为 40%,Sigma-Aldrich)、氢氧化钠(内蒙古红津化工有限公司,工业品)、氢氧化钾(上海青析化工科技有限公司,分析纯)、氢氧化铝(日本和光纯药试剂公司,分析纯)和超纯水(自制)按 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{M}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:(0.02\sim 0.10):(0\sim 0.8):(12\sim 20)$ (M_2O 为 Na_2O 和 K_2O)配成 300 g 的反应液。初始溶胶在室温下搅拌老化 12 h,再加入 T 型分子筛晶种搅拌均匀后装入不锈钢反应釜中在 140 °C下晶化 0~24 h。T 型分子筛晶种是根据文献报道的方法制备^[24]。作为对比,老化完成后的初始溶胶直接装入不锈钢反应釜中在 140 °C下原位合成 0~24 h。反应后,将所合成的分子筛用超纯水离心洗涤至中性,在 100 °C下烘干备用。

1.2 产物分析与表征

分子筛的形貌借助扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi SU8020)和高分辨透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM 2100)来观察。其中,SEM 的加速电压为 5 kV,所有样品均需喷铂金处理。TEM 的加速电压为 200 kV,样品溶于乙醇溶液,取上清液滴在铜网上干燥,无需喷金处理。用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)表征所合成粉末的晶相。测试条件为采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,波长为 $0.154\ 06\text{ nm}$,管压为 40 kV,管流为 40 mA, 2θ 扫描范围为 $5^\circ\sim 45^\circ$,扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。固体产物的相对结晶度是以标准样品的 2θ 分别为 9.4° 、 12.8° 、 20.5° 、 24.6° 和 30.5° 的 5 个菱沸石分子筛特征峰峰值之和作为参考值,其他样品与之相比计算得到。使用能量分散 X 射线分析(EDX, Bruker Quantax 200)对样品进行元素分析。样品测试前用导电胶固定在样品台上喷铂金处理,

操作电压为 20 kV。氮气吸附-脱附等温线采用美国麦克公司的 ASAP 3000 全自动物理吸附仪来测试。样品没有经过离子交换处理。测试时,样品在 350 °C 的真空环境中预处理 6 h, 在 -196 °C 下用液氮与其充分接触达到吸附平衡。根据氮气的加入量和吸附平衡后的残余量, 计算氮气的吸附量。粉末样品的 ^{27}Al MAS NMR 共振频率为 104.2 MHz, 所使用的 Bruker Advance III 400 WB 核磁共振谱仪中氧化锆转子的直径为 4 mm。在干燥空气中, ^{27}Al MAS NMR 的转子旋转为 15 kHz。 ^{27}Al MAS NMR 测定累计 3 μs 的脉冲, 2 s 的循环延迟和 1 024 次扫描。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 用作 ^{27}Al MAS NMR 的化学位移参考。通过紫外拉曼光谱仪(UV-Raman)(DL-2)来进行样品的骨架结构分析, 采用 325 nm 激光光源。

2 结果与讨论

2.1 低硅菱沸石分子筛晶化过程

图 1 为原位合成和添加 0.5%(w/w) T 型分子筛晶种在不同晶化时间下合成分子筛的 XRD 图。表 1 列出了不同合成条件下所得的分子筛情况。这些分子筛的合成溶胶中 $(n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{K}_2\text{O}})/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.38。从图 1a 可以看到, 合成溶胶在无晶种诱导的作用下晶化 2 h 呈无定形相 (样品 P1)。随着晶化时间延长, $2\theta = 5.55^\circ, 11.77^\circ, 19.30^\circ, 22.66^\circ, 28.00^\circ, 30.71^\circ$ 等处开始出现强峰, 与标准谱图对比发现该晶相归属于 L 型分子筛的特征峰^[25]。当晶化时间延长至 24 h (样品 P6), 这些峰的强度大大加强, 未出现其他杂峰。这表明无晶种诱导下溶胶原位合成出纯相 L 型分子筛 (样品 P2~P6)。当溶胶中加入 0.5%(w/w) T 型分子筛时, 未进行晶化的合成溶胶呈无定形状态 (图 1b, 样

品 P7), 说明 T 型分子筛加入合成溶胶后发生溶解。当晶化时间为 2 h 时 (样品 P8), $2\theta = 9.40^\circ, 12.79^\circ, 20.45^\circ, 24.61^\circ, 30.45^\circ, 30.73^\circ$ 等处开始出现强峰, 与标准谱图对比发现该晶相归属于菱沸石分子筛的特征峰^[8-9, 25]。这表明加入的晶种溶解在晶化 2 h 内起着关键的作用, 即消除诱导期直接开始形成菱沸石晶相, 大大缩短了合成时间。随着晶化时间增加, 这些特征峰强度呈现先增加后基本保持不变的趋势, 未出现其他杂峰。这些结果显示菱沸石晶相在晶化时间为 2 h 时快速生成, 即使延长晶化时间至 24 h, 仍可获得纯相菱沸石晶体 (样品 P8~P13)。根据图 1b 中不同晶化时间下晶体强度关系结果得出其晶化曲线图 (图 2)。从晶化曲线图可以看出, 菱沸石晶体在晶化时间为 0~8 h 之间晶体快速生长, 当晶化时间为 8 h 时 (样品 P10), 晶体达到稳定期, 相对结晶度达到最高。此时整个体系达到晶化平衡, 即晶体生长速率与晶体溶解速率平衡状态。而当继续延长晶化时间导致结晶度略有下降, 这与分子筛是介稳相有关。图 3 为不同晶化条件下分子筛的 SEM 图。当添加 0.5%(w/w) T 型分子筛晶化时间为 2 h 时 (样品 P8), 出现由许多小晶粒组成的核桃状菱沸石晶体形貌, 但这些小晶粒未生长完全 (图 3b)。当晶化时间为 6 h 时 (样品 P9), 核桃状菱沸石晶体上的小晶粒呈现较好生长, 小晶粒变大且形貌更清晰 (图 3c)。当最佳晶化时间为 8 h 时 (样品 P10), 小晶粒生长完全, 菱沸石分子筛呈现出典型核桃状的特征形貌, 晶体上小晶粒大小均匀, 晶体颗粒大小约为 1.5 μm (图 3d)。这些表征结果与图 2 中 8 h 时分子筛结晶度最高的结论相吻合。而当未添加晶种晶化 2 h 时, 样品 P1 的形貌为无定形状 (图 3e)。当原位晶化

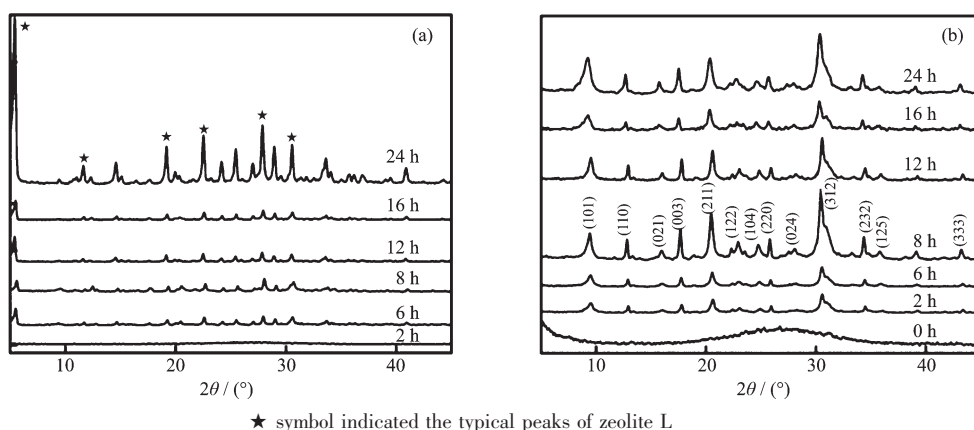


图 1 (a) 原位合成和(b) 添加 0.5% (w/w) T 型分子筛在不同晶化时间下合成分子筛 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of zeolites synthesized by (a) *in-situ* and (b) adding 0.5% (w/w) zeolite T with different crystallization times

时间延长至 6 h 时(样品 P2),仅合成出大小不均一的小块状 L 型分子筛晶体形貌(图 3f)。结合表 1 中菱沸石分子筛 P8~P13 的晶体性质来看,晶体的硅铝比未随晶化时间变化而发生明显的变化,仅结晶度随之增强直至到达平衡状态。与传统晶型转化法

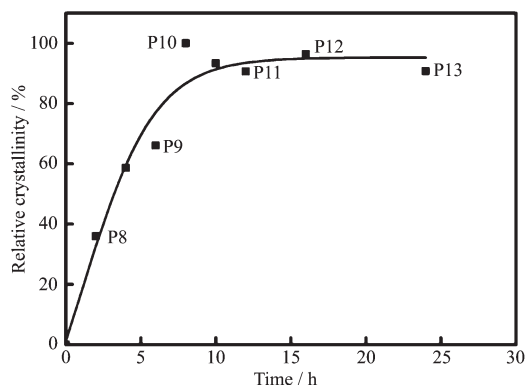


图 2 添加 0.5%(w/w) T 型分子筛时合成的菱沸石分子筛晶化曲线图

Fig.2 Crystallization curves of chabazite zeolites synthesized by adding 0.5%(w/w) zeolite T

合成菱沸石分子筛^[23](晶种量与溶胶量的比值为 10%(w/w);合成时间为 96 h)相比,采用 T 型分子筛诱导合成的菱沸石分子筛不仅添加的晶种量(晶种量与溶胶量的比值为 0.5%(w/w);合成时间为 8 h)是前者的 1/20,合成时间也仅为前者的 1/12。

图 4a 为晶种诱导合成的低硅菱沸石分子筛(P10)的氮气吸附-脱附等温线。由图可知,分子筛的氮气吸附量不高,吸附分支变化缓慢,氮气脱附时与吸附的等温线不重合,脱附分支在中等大小相对压($P/P_0=0.5\sim0.9$)处形成了滞后环,对应与典型的 IUPAC 分类中 IV 型,存在介孔特性,可能分子筛中存在二次堆积孔,这说明分子筛具有多级孔结构^[26]。根据我们前期的研究工作^[23],P10 氮气吸附量不高可能是合成的分子筛骨架含铝量高,导致大量钠离子在孔道内的占位效应而导致堵孔,或者是因为合成的含钠分子筛骨架中存在大量的堆垛层错现象^[27]。图 4b 为低硅菱沸石分子筛(P10)的 ^{27}Al MAS NMR 谱图。从谱图可以看出,仅在化学位移 $\delta=59$ 出现一个强峰,归属于分子筛骨架中铝四配位的峰,

表 1 不同合成条件下所得产物的性质

Table 1 Properties of products obtained under different synthesis conditions

No.	Seed concentration / % (w/w)	T^a / h	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$	Si/Al ^b	Average size / μm^c	Crystalline phase ^d
P1	0	2	0.06	16	—	—	Am ^e
P2	0	6	0.06	16	1.86	~0.1	L
P3	0	8	0.06	16	2.01	~0.15	L
P4	0	12	0.06	16	1.88	~0.2	L
P5	0	16	0.06	16	1.86	~0.25	L
P6	0	24	0.06	16	1.83	~0.3	L
P7	0.5	0	0.06	16	—	—	Am
P8	0.5	2	0.06	16	1.98	~1.5	CHA
P9	0.5	6	0.06	16	1.99	~1.5	CHA
P10	0.5	8	0.06	16	1.94	~1.5	CHA
P11	0.5	12	0.06	16	2.03	~1.5	CHA
P12	0.5	16	0.06	16	1.86	~2	CHA
P13	0.5	24	0.06	16	1.94	~2.5	CHA
P14	1	8	0.06	16	1.87	~1.5	CHA(T)
P15	0.5	8	0.02	16	2.15	~1	CHA(T)
P16	0.5	8	0.04	16	2.00	~1.5	CHA(T)
P17	0.5	8	0.08	16	1.89	~2	CHA
P18	0.5	8	0.10	16	1.76	~2.5	CHA
P19	0.5	8	0.06	12	1.65	~1	CHA(T)
P20	0.5	8	0.06	20	—	—	Am

^aSynthesis time; ^bEDX characterization, the Si/Al ratio was the atomic percentage ratio of two elements; ^cSEM characterization; ^dXRD characterization; ^eAmorphous phase

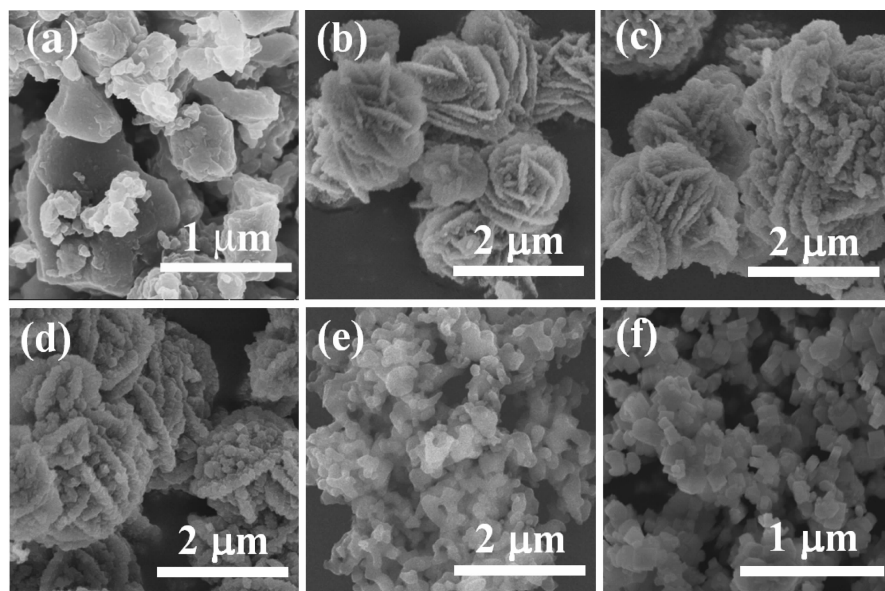


图 3 (a) T 型分子筛和不同晶化条件下制备的(b) P8, (c) P9, (d) P10, (e) P1 和(f) P2 分子筛的 SEM 图

Fig.3 SEM images of (a) zeolite T and zeolites synthesized with different crystallization times of (b) P8, (c) P9, (d) P10, (e) P1 and (f) P2

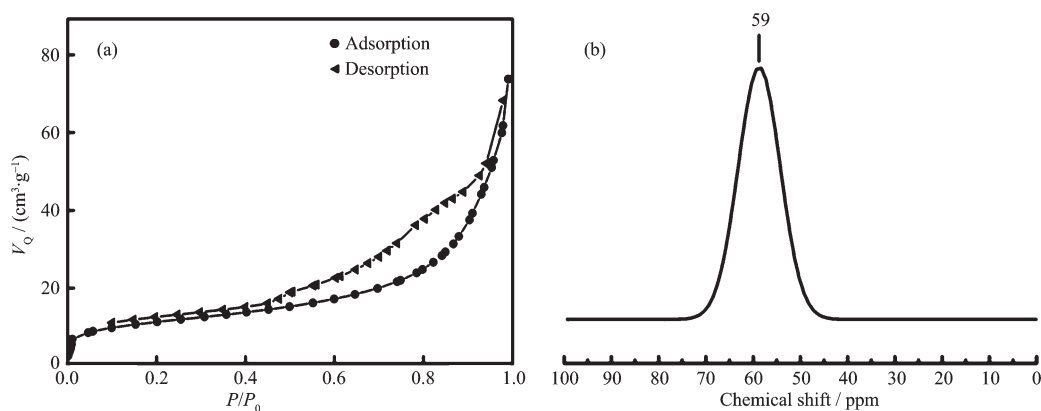


图 4 低硅菱沸石分子筛(P10)的(a)氮气吸附-脱附等温线和(b) ^{27}Al MAS NMR 谱图

Fig.4 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) ^{27}Al MAS NMR spectra for low-silica chabazite crystal (P10)

证实不存在骨架外铝物质。

2.2 晶种量的影响

在添加晶种诱导过程中,晶种量与晶体生长速率成正比关系^[28]。图 5 给出了添加不同含量的 T 型分子筛作为晶种合成分子筛的 XRD 图。未添加晶种条件下只合成出 L 型分子筛(样品 P3),随着晶种量的增加,晶体结晶度增强,这表明晶体生长速率加快。当添加晶种量为 0.5%(w/w)时(样品 P10),分子筛显示出纯相的菱沸石分子筛特征峰。当加入晶种量为 1.0%(w/w)时(样品 P14),XRD 图中出现了 T 型分子筛的特征峰,这可能是因为 T 型分子筛在初始晶化时含量过高,部分晶种来不及溶解,导致物相中产生菱沸石和 T 型分子筛共生的现象。图 6 给出

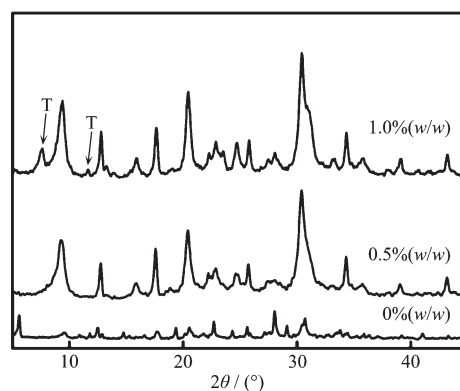


图 5 添加不同含量 T 型分子筛时合成分子筛的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of zeolites synthesized by adding different seed contents of zeolite T

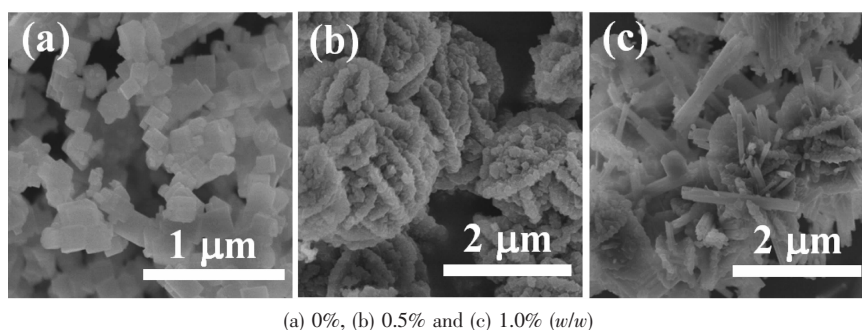
(a) 0%, (b) 0.5% and (c) 1.0% (*w/w*)

图 6 添加不同含量 T 型分子筛时合成分子筛的 SEM 图

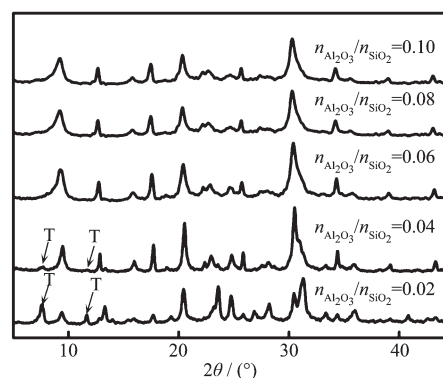
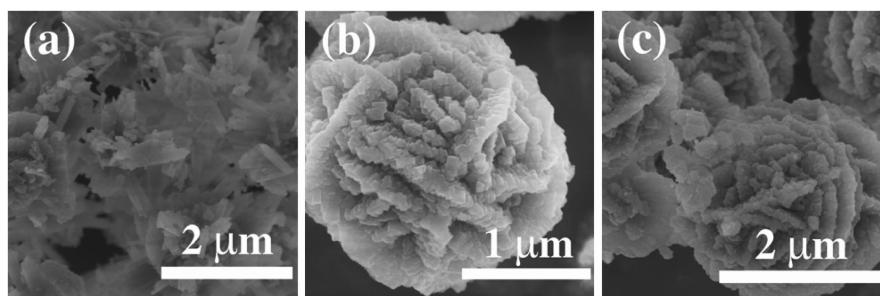
Fig.6 SEM images of zeolites synthesized by adding different seed contents of zeolite T

的是添加 T 型分子筛晶种量分别为 0%、0.5% 和 1.0%(*w/w*)时合成分子筛的 SEM 图。未添加晶种合成的 L 型分子筛(样品 P3)为纳米级的正方体晶体形貌(图 6a)。当添加最佳晶种量为 0.5%(*w/w*)时(样品 P10), 分子筛为典型的核桃状菱沸石特征形貌(图 6b)。当加入晶种量为 1.0%(*w/w*)时(样品 P14), 分子筛为核桃状菱沸石晶体和棒状 T 型分子筛晶体的交错生长(图 6c)。这些结果与 XRD 表征结果一致。

2.3 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 的影响

图 7 给出了不同 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 的溶胶中添加 0.5% (*w/w*)T 型分子筛晶种诱导合成分子筛的 XRD 图。当较低的 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.02 和 0.04 时(样品 P15 和 P16), 菱沸石分子筛的形成还伴着 T 型分子筛共生长。随着 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 逐渐增大, T 型分子筛特征峰强度逐渐减小。当 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.06 时(样品 P10), T 型分子筛的特征峰完全消失仅出现菱沸石分子筛的特征峰。即使 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 增大至 0.10 时(样品 P18), 仍表现出纯的菱沸石分子筛特征峰。T 型分子筛晶体硅铝比(3~4)高于低硅菱沸石分子筛的硅铝比(~2), 初始溶胶的低硅环境有利于促进低硅菱沸石分子筛的形成而抑制 T 型分子筛的生长。图 8 给出的是

$n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.02、0.08 和 0.10 时添加 0.5%(*w/w*)T 型分子筛晶种合成分子筛的 SEM 图。如图 8a 所示, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.02 合成的晶体形貌为棒状的 T 型分子筛夹杂在菱沸石分子筛晶体中(样品 P15)。当 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 增加至 0.08 和 0.10 时(样品 P17 和 P18), 晶体形貌(图 8b 和 8c)与最佳 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.06(样品 P10)的核桃状特征形貌相似(图 3d), 结合表 1 发现其晶体硅铝比有所降低以及晶体颗粒增大。

图 7 不同 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 下合成分子筛的 XRD 图Fig.7 XRD patterns of zeolites synthesized with different $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ ratios(a) $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}=0.02$, (b) $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}=0.08$ and (c) $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}=0.10$ 图 8 不同 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 下合成分子筛的 SEM 图Fig.8 SEM images of zeolites synthesized with different $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ ratios

2.4 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 的影响

图 9 给出了添加 0.5%(w/w)T 型分子筛作为晶种的溶胶中,不同 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 下合成分子筛的 XRD 图。从 XRD 图可以看到,当溶胶 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 20 时(样品 P20),合成溶胶浓度太稀,无法提供足够“营养”成核,导致晶体无法生长,表现为无定形态。随着 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 逐渐降低,合成溶胶浓度增加,晶体生长速率加快。当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 16 时(样品 P10),形成了纯相的菱沸石分子筛。当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 降低至 12 时(样品 P19),合成液浓度过稠,粘度变大,最终产物为菱沸石和 T 型分子筛的混晶。图 10 为不同 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 下合成分子筛的 SEM 图。 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 12 时所合成的分子筛(样品 P19)中出现 T 型分子筛的共生生长(图 10a)。最佳 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 16 时所合成的分子筛(样品

P10)表现为纯的核桃状菱沸石晶体(图 10b)。当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 增大至 20 时(样品 P20),只出现无定形的形貌(图 10c)。

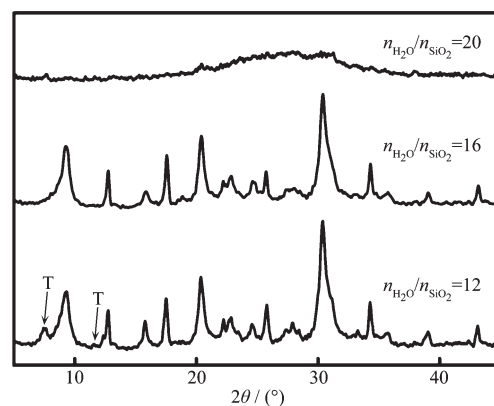
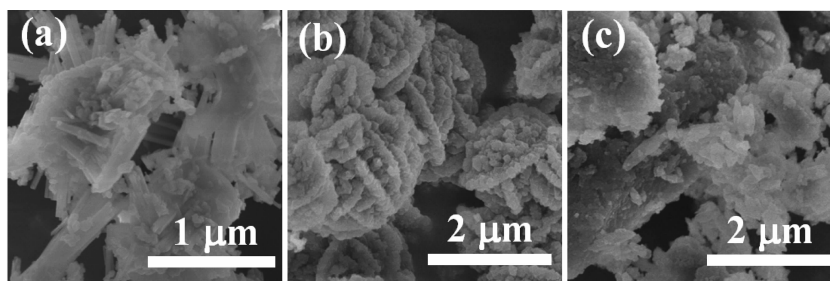


图 9 不同 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 下合成分子筛的 XRD 图

Fig.9 XRD patterns of zeolites synthesized with different $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ ratios



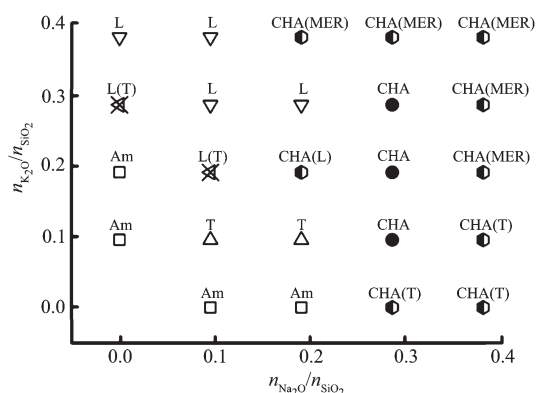
(a) $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=12$, (b) $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=16$ and (c) $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=20$

图 10 不同 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 下合成分子筛的 SEM 图

Fig.10 SEM images of zeolites synthesized with different $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ ratios

2.5 Na^+ 和 K^+ 的影响

在无有机模板剂合成过程中,金属阳离子通常起着结构导向和调节 pH 值等作用^[29]。本文中低硅菱沸石分子筛是采用 Na^+ 和 K^+ 两种金属离子共同作用的硅铝体系来合成,考察 Na^+ 和 K^+ 对分子筛晶化过程的作用尤为重要。图 11 给出了溶胶中不同 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 和 $n_{\text{K}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 体系下对应合成的分子筛晶相情况。这些分子筛的合成条件为:溶胶的物质的量配比为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:(n_{\text{Na}_2\text{O}}+n_{\text{K}_2\text{O}}):n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.06:(0\sim0.8):16$,晶化温度为 140°C ,晶化时间 8 h,添加晶种量为 0.5%(w/w)。当溶胶中 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 较高 (0.285 或 0.380)时, $n_{\text{K}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 在较大范围内变化均可合成出高结晶度的菱沸石分子筛。尤其当 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.285 时, $n_{\text{K}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 从 0.095 至 0.285 范围内可合成出纯菱沸石晶相。当溶胶中 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 较低时,即使 $n_{\text{K}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$



Main crystalline phases of products were marked with different icons and the byproducts were indicated in brackets

图 11 不同 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 和 $n_{\text{K}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 下合成的分子筛晶相关系图

Fig.11 Crystal phase diagrams of zeolites synthesized with different $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ and $n_{\text{K}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ ratios

不断增大只能形成 L 型分子筛。所以,合成溶胶中 $(n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{K}_2\text{O}})/n_{\text{SiO}_2}$ 的最佳比值为 0.38。已有文献报道无有机模板剂合成 FER 型分子筛时, K^+ 对形成 FER 的基本结构单元起主要作用,而且 K^+ 在晶化过程中能有序排列已形成的基本结构单元。在 Na^+ 的合成体系中引入 K^+ 有利于促进组织四元环形成双六元环(D6R)结构,从而形成目标分子筛^[30]。菱沸石分子筛骨架结构是由 CHA 笼和 D6R 组成,它们的次级结构单元为四元环。因此,在本研究中, Na^+ 在无定形溶液中起着形成四元环和有序组装基本结构单元的作用,而 K^+ 只对组织四元环形成基本结构单元的过程起着促进作用,这个结论与 Imai 等^[31]一致。

2.6 T 型分子筛晶种诱导合成菱沸石分子筛的晶化机理

图 12 给出了不同晶化时间下未添加和添加 T 型分子筛作为晶种所合成分子筛的紫外拉曼图。这些分子筛的合成条件为:溶胶的物质的量配比为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:(n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{K}_2\text{O}}):n_{\text{H}_2\text{O}} = 1:0.06:0.38:16$, 晶化温度为 140°C , 添加晶种量为 $0.5\%(w/w)$ 。当晶化时间为 0 h 时,添加和未添加晶种的溶胶紫外拉曼图相似,均在 500 cm^{-1} 左右出现宽的不对称峰,归属为无定形溶胶中四元环的振动峰^[32-33](样品 P7)。添加 T 型分子筛晶种诱导晶化 1 h 时,分别在 480 和 350 cm^{-1} 出现了明显的四元环和六元环的振动峰^[32-33],这些次级结构单元相互连接构成菱沸石分子筛的骨架结构。未添加 T 型分子筛晶种的条件下,晶化

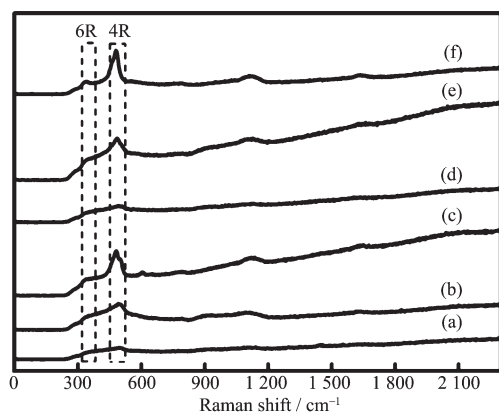


图 12 原位晶化(a) 0, (b) 2, (c) 4 h 和添加 $0.5\%(w/w)$ T 型分子筛晶化(d) 0, (e) 1, (f) 1.5 h 合成分子筛的紫外拉曼图

Fig.12 UV Raman spectra for zeolites *in-situ* crystallized with (a) 0, (b) 2, (c) 4 h and crystallized with (d) 0, (e) 1 and (f) 1.5 h by adding $0.5\%(w/w)$ zeolite T

时间延长至 4 h, 分别在 320 cm^{-1} 出现微弱的六元环和 498 cm^{-1} 出现四元环的振动峰, 同时在 601 cm^{-1} 出现弱峰,其归属为 L 型分子筛的特征峰^[34]。这些结果与图 1 中 XRD 表征结果一致。以上结果表明,在分子筛合成初始阶段,无定形合成液的次级结构单元主要是四元环,T 型分子筛的加入未改变合成液的次级结构单元,这一结论与已报道的文献结果相似^[35-36]。ERI 骨架为主的 T 型分子筛晶体中二次结构单元四元环被认为是诱导形成菱沸石分子筛特征笼(CHA 笼)的关键因素。在一定的水热条件下,T 型分子筛晶体不断溶解释放出六元环和四元环,这些结构单元能迅速成为菱沸石分子筛的特征结构单元,抑制 L 型分子筛的特征单元和特征笼(不含四元环的 CAN 笼)的形成。

图 13 为不同晶化时间下合成分子筛的 TEM 图。合成溶胶未添加 T 型分子筛时,呈现无定形状态(图 13a)。当原位晶化 2 h 时(样品 P1),晶格条纹大小约为 2 nm 的细小颗粒出现在无定形溶胶内(图 13b)。相应的 XRD 表征并未检测出这些小颗粒的存在(图 1a)。当原位晶化时间延长至 6 h 时(样品 P2),这些小颗粒通过不断消耗无定形溶胶中的“营养物质”尺寸变大,逐渐开始形成晶体(图 13c)。结合 XRD、SEM 和紫外拉曼等表征结果,我们认为原位合成 L 型分子筛的晶化机理为:最初无定形溶胶中的硅铝酸盐在高碱水热条件下形成以四元环为主的次级结构单元。随着合成时间的延长,六元环的次级结构单元数量逐渐增多,利于 L 型分子筛(不含四元环的 CAN 笼)骨架结构的形成进而产生晶核。通过不断消耗溶胶中“营养物质”,晶核外延生长并不断晶化形成 L 型分子筛晶体。由图 13d 可见,当合成溶胶中添加 $0.5\%(w/w)$ T 型分子筛时(样品 P7),无定形溶胶内出现许多球状颗粒,这些颗粒显示出明显的晶格条纹,大小约为 5 nm 。这说明晶种接触溶胶后发生溶解,并被无定形溶胶包裹,其相应的 XRD 图为无定形状态(图 1b)。随着晶化时间的延长,晶体尺寸逐渐增大(图 13e 和 13f)。当晶化时间为 2 h 时(样品 P8),球状晶体数量增多且尺寸增大至约 15 nm ,溶胶中无定形状态逐渐消失,开始形成固体晶体且结晶度逐渐增强(图 13f),与图 1b 中出现弱的菱沸石分子筛衍射峰相吻合。这可能是因为包裹在无定形溶胶中的胶团粒子提供了目标分子筛生长所需的更多晶化面,当晶化时间增加时,胶团粒子本身通过合成液的溶胶原位重排机制转变

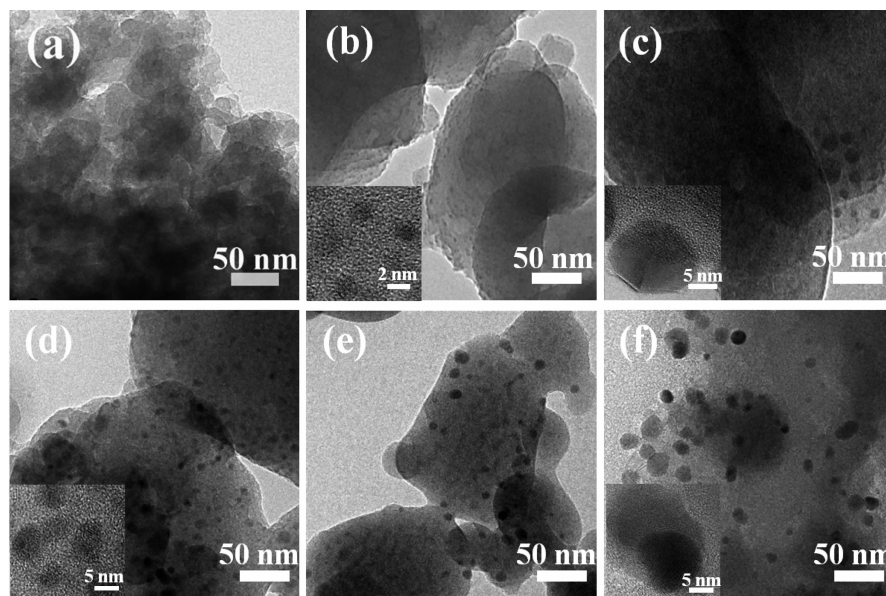


图 13 原位晶化(a) 0, (b) 2, (c) 6 h 和添加 0.5%(w/w)T 型分子筛晶化(d) 0 h, (e) 1.5 h, (f) 2 h 合成分子筛的 TEM 图

Fig.13 TEM images for zeolites *in-situ* crystallized with (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 6 h and crystallized with (d) 0 h, (e) 1.5 h and (f) 2 h by adding 0.5% (w/w) zeolite T

成菱沸石晶格骨架。

初始合成溶胶呈粘稠状,通过加热晶化,逐渐溶解形成具有前驱体的无定形硅铝活性溶胶。当加入 T 型分子筛晶种后,随着合成时间的延长,菱沸石分子筛晶体随之生长,无定形硅铝“营养液”逐渐减少直至消失,而 T 型分子筛晶种的加入没有改变溶胶中次级结构单元。这说明晶种诱导合成分子筛晶化过程异于传统的“核壳生长机理”。类似的诱导晶化行为也发生在 MTW^[35]和 β ^[36]等分子筛制备中。基于上述一系列表征结果,我们认为在含钠钾的硅

铝酸盐溶胶中加入异相晶种(T 型分子筛)诱导快速形成菱沸石分子筛的晶化机理如图 14 所示。在初始溶胶中加入诱导分子筛后,异相晶种不断溶解并解聚形成纳米粒子被无定形溶胶包裹,随着无定形溶胶的逐渐溶解重组形成具有前驱体的活性溶胶;此时嵌入在无定形溶胶内的胶团粒子与活性溶胶一接触,提供了利于菱沸石分子筛形成的活性晶面,迅速形成菱沸石分子筛的晶格骨架并逐渐生长成为目标分子筛。

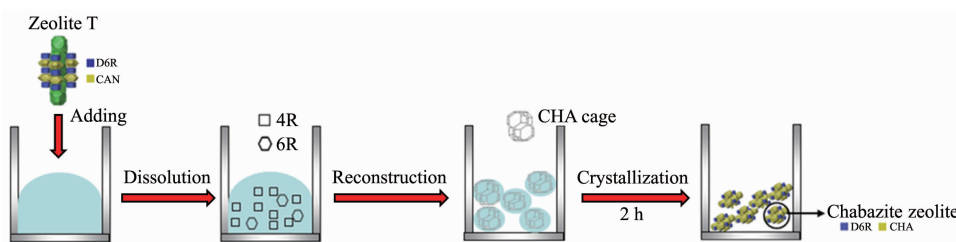


图 14 异相晶种诱导合成菱沸石分子筛的晶化机理示意图

Fig.14 Schematic diagram of crystallization mechanism of chabazite zeolites induced by heterogenous seeds

3 结 论

在含钠钾双离子的合成溶胶中,通过加入异相晶种诱导快速制备出纯相的低硅菱沸石分子筛。相同合成条件下未添加晶种时自成核形成 L 型分子筛,而加入 T 型分子筛晶种诱导晶化 2 h 得到菱沸石分子筛。其优化的合成条件为:晶化时间为 8 h,

添加晶种量为 0.5%(w/w), $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.06, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 为 16 和 $(n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{K}_2\text{O}})/n_{\text{SiO}_2}$ 为 0.38。 Na^+ 在无定形溶胶中有利于四元环的形成和基本结构单元的有序组装,而 K^+ 在组织四元环形成基本结构单元的过程起着促进作用。结合各种表征分析,揭示了 T 型分子筛异相晶种诱导合成菱沸石分子筛的晶化机理。即 T

型分子筛加入初始溶胶后迅速溶解并解聚形成纳米粒子被无定形溶胶包裹。随后,这些胶团粒子与无定形溶胶逐渐溶解并重组形成具有前驱体的活性溶液一接触,利于形成菱沸石分子筛的活性晶面,并迅速形成菱沸石分子筛的晶格骨架,逐渐生长成纯相的低硅菱沸石分子筛。

参考文献:

- [1] Sapawe N, Jalil A A, Triwahyono S, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**229**:388-398
- [2] Cui Y, Kita H, Okamoto K I. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**14**:924-932
- [3] Zhou R F, Ping E W, Funke H H, et al. *J. Membr. Sci.*, **2013**,**444**:384-393
- [4] Zheng Y H, Hu N, Wang H M, et al. *J. Membr. Sci.*, **2015**, **475**:303-310
- [5] Breck D W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. New York: John Wiley & Sons, **1974**.
- [6] Zhu Q J, Kondo J N, Ohnuma R, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**,**112**:153-161
- [7] Smith R L, Svelle S, Campo P D, et al. *Appl. Catal., A*, **2015**, **505**:1-7
- [8] Hasegawa Y, Abe C, Nishioka M, et al. *J. Membr. Sci.*, **2010**, **363**:256-264
- [9] Li X S, Kita H, Zhu H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**,**143**:270-276
- [10] Jiang J, Wang X R, Zhang Y T, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**,**215**:98-108
- [11] Singh R K, Webley P. *Adsorption*, **2005**,**11**(S1):173-177
- [12] Bourgogne M, Guth J L, Wey R. *US Patent*, 4503024. 1985-03-05.
- [13] Nouri A, Jafari M, Kazemimoghadam M, et al. *Chem. Eng. Technol.*, **2014**,**37**(2):317-324
- [14] Ridha F N, Yang Y X, Webley P A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**117**:497-507
- [15] Liu B, Zheng Y H, Hu N, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**,**196**:270-276
- [16] LI Niu(李牛), HE Chun-Qian(何春倩), XIANG Shou-He(项寿鹤). *China Patent*(中国专利), CN102442679B. 2013-08-14.
- [17] Wu Z F, Song J W, Ji Y Y, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(2): 357-359
- [18] Zhang H Y, Xie B, Meng X J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**180**:123-129
- [19] ZHAO Dong-Pu(赵东璞), ZHANG Yan(张妍), LI Zhuo(李琢), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32** (11):1995-2002
- [20] CHEN Yan-Hong(陈艳红), CUI Hong-Xia(崔红霞), HAN Dong-Min(韩东敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(3):461-466
- [21] Majano G, Darwiche A, Mintova S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**,**48**(15):7084-7091
- [22] Zhong S L, Song S C, Wang B, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2018**,**263**:11-20
- [23] Zhou R F, Li Y Q, Liu B, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**179**:128-135
- [24] ZHOU Rong-Fei(周荣飞), LIN Xiao(林晓), XU Nan-Ping(徐南平). *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报:石油加工), **2005**,**21**(6):19-24
- [25] Treacy M M J, Higgins J B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Amsterdam: Elsevier, **2001**:9
- [26] CHEN Li(陈丽). *Thesis for the Doctorate of East China Normal University*(华东师范大学博士论文). **2010**.
- [27] ZHANG Hai-Yan(张海燕). *Thesis for the Doctorate of Jilin University*(吉林大学博士论文). **2013**.
- [28] Gonthier S, Thompson R W. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, **85**:43-73
- [29] Flanigen E M. *Adv. Chem. Ser.*, **1973**,**121**:119-139
- [30] Suzuki Y, Wakihara T, Itabashi K, et al. *Top. Catal.*, **2009**,**52**: 67-74
- [31] Imai H, Hayashida N, Yokoi T, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**,**196**:341-348
- [32] Knops-Gerrits P P, De Vos D E, Feijen E J P, et al. *Microporous Mater.*, **1997**,**8**:3-17
- [33] Yu Y, Xiong G, Li C, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**,**46**:23-34
- [34] Angell C L. *J. Phys. Chem.*, **1973**,**77**(2):222-227
- [35] Kamimura Y, Itabashi K, Okubo T. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**147**(1):149-156
- [36] Kamimura Y, Tanahashi S, Itabashi K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:744-750