

文章编号: 1001-3555(2008)02-0111-06

纳米丝光沸石分子筛的合成及表征

邢淑建¹, 程志林¹, 于海斌¹, 项寿鹤²

(1. 天津化工研究设计院, 天津 300131; 2. 南开大学 化学学院, 天津 300071)

摘要: 在水热条件下制备丝光沸石的纳米晶. 研究了合成条件、不同添加剂、动态晶化等对沸石粒径的影响. 结果表明, 反应物中较高的碱度, 较低的晶化温度, 加入 NaCl 和 Na₂SO₄ 金属盐做成核助剂, 及动态晶化有利于纳米丝光沸石分子筛的合成.

关键词: 丝光沸石; 纳米; Na₂SO₄ 和 NaCl; 动态晶化

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

纳米分子筛因其较好的催化性能已对许多反应产生了革命性的催化作用^[1], 目前多种纳米分子筛的合成方法已被实现, 如 silicalite-1^[2], ZSM-5^[3], A^[4], β^[5] 等分子筛已成功地制备出粒径小于 100 nm 的微晶. 但对于沸石分子筛晶粒度的控制仍保持着挑战. 纳米沸石分子筛在大多数催化反应中都显示出比常规沸石分子筛具有更好的催化性能. 它不仅大大改善了催化剂的稳定性, 而且还改善了催化剂的活性和选择性, 纳米沸石分子筛因其晶粒减小而具有较大的外比表面积, 使更多地活性中心得到暴露, 有效地消除扩散效应, 在提高催化剂的利用率, 增强大分子转化能力, 减小深度反应, 提高选择性以及降低结焦失活等方面均表现出优越的性能^[6]. 这些特性使得纳米沸石分子筛广泛应用于吸附分离材料, 陶瓷材料, 超分子的催化, 光化学, 电化学以及沸石分子筛膜的合成等领域. 因此如何合成纳米沸石分子筛近年来引起人们极大的兴趣, 成为催化领域目前受重视的研究课题. 张维萍等^[7]综述报道了提高合成体系的碱度, 添加导向剂或晶种, 降低晶化温度, 向合成体系中添加碱金属盐以及表面活性剂和有机溶剂, 都可以控制晶粒长大, 以得到纳米粒子. 而关于纳米丝光沸石分子筛合成研究的报道很少, Beatriz 等^[8]发现不同的铝源, 加入适量晶种, 较低的晶化温度及较低的硅铝比有利于纳米丝光沸石分子筛的合成, 合成的纳米丝光沸石为针状晶体, 在宽度方向平均为 63 nm, 而在长

度方向平均为 240 nm. Mohamed 等^[9]在合成丝光沸石分子筛时, 提高合成体系的碱度可以降低分子筛晶粒度, 当 Na₂O/SiO₂ 比值从 0 增加到 0.25 时, 合成出的丝光沸石分子筛的晶粒尺寸小于 1000 nm. 本文采用传统的水热合成法, 加入不同促进成核的添加剂和采用有剪切力的动态晶化方式合成出晶粒大小为 30~80 nm 的纳米丝光沸石分子筛, 并对其进行了表征.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

所需原料为硅溶胶(化学纯, SiO₂ ≥ 30%, 青岛海洋化工有限公司); 铝箔; 氢氧化钠(分析纯, 天津天泰精细化学品有限公司); 氯化钠(分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂); 硫酸钠(分析纯, 天津市塘沽邓中化工厂); 氟化钠(分析纯, 天津化学试剂三厂); 碳酸钠(分析纯, 天津市塘沽化学试剂厂); 碳酸氢钠(分析纯, 天津华东试剂厂); 醋酸钠(分析纯, 天津化学试剂一厂); 整个实验均采用二次去离子水.

1.2 分子筛的合成

合成方法参考文献[8~12], 并在此基础上进行改进合成纳米丝光沸石. 将一定量的硅溶胶、氢氧化钠、去离子水在烧杯中混合、搅拌使其分散均匀. 在搅拌条件下, 将自制的铝酸钠溶液缓慢加入到硅溶胶溶液中, 成胶后, 继续搅拌一定时间加入

收稿日期: 2007-04-24; 修回日期: 2007-08-09.

作者简介: 邢淑建, 女, 生于 1979 年, 硕士.

不同的添加剂,再搅拌 1.5 h 后加入适量的晶种搅拌 50 min, 将所得硅铝凝胶直接装入不锈钢晶化反应釜中, 于一定温度下晶化 24 ~ 88 h. 晶化完成后将晶化釜自然冷却到室温, 产物反复多次在水中静置, 离心洗涤, 在烘箱夹层下干燥 16 h, 即得到丝光沸石产物.

1.3 分子筛的表征

物相鉴定采用北大青鸟公司 BD-90 型 X 射线衍射仪鉴定分子筛物相和结晶度, 选用 CuK α (辐射, 石墨单色器, 管压 30 kV, 管流 20 mA, 步宽 0.01. 相对结晶度以所合成的结晶度较好的丝光沸石分子筛为基准物, 对衍射数据进行面积积分, 作为衍射

强度, 积分范围为 2θ : 9.7, 13.4, 22.2, 25.6, 26.2, 27.6. 分子筛的粒径、晶体形貌使用 Scherrer 方程计算和扫描电镜 (SEM) 观测. 采用 Scherrer 公式用半高宽化法计算时衍射峰选取 $2\theta = 25^\circ \sim 28^\circ$, 并充分考虑了由于仪器造成谱线宽化的影响. SEM 表征是将分子筛样品事先镀金, 样品架上涂覆导电胶, 然后选择不同的区域进行观测并成像, 进行粒径大小的测量.

2 结果与讨论

2.1 起始凝胶组成和晶化温度对分子筛晶粒的影响

表 1 为投料硅铝比和水硅比不同时所得丝光沸

表 1 投料硅铝比和水硅比不同时制备的丝光沸石分子筛的晶粒大小

Table 1 Crystal size of MOR zeolite obtained from different $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ and $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ starting gels

Sample	Composition (mole ratio)				Temperature ($^\circ\text{C}$)	Time (h)	Particulatesize (nm)
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	OH^-/SiO_2	seed			
1	30	22	0.36	1%	150	32	> 1 μm
2	25	22	0.36		150	32	> 1 μm
3	20	22	0.36		150	32	~ 1 μm
4	15	22	0.36		150	32	790
5	10	22	0.36		150	32	840
6	15	30	0.36		150	32	878
7	15	40	0.36		150	32	~ 1 μm
8	15	50	0.36		150	32	~ 1 μm

石分子筛的晶粒大小的数据. 在相同晶化温度下, 当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比值从 30 降到 15 时, 产物晶粒有减小的趋势, 但是继续降低到硅铝比为 10 时则会伴有方钠石杂晶生成. 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比从 50 降到 22 时, 随水硅比值的降低, 样品的晶粒变小, 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比为 22 时合成样品的晶粒大小为 790 nm.

图 1 为反应混和物中 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比对合成丝光沸石分子筛粒径大小的影响. 如图所示, 随着 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比的提高, 合成样品的粒径减小, 表明较高的碱浓度有利于生成小晶粒丝光沸石分子筛. 特别是当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比为 0.2 时合成样品中粒径小于 1 μm 的粒子可达 55% 左右. 当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比值较低时小于 0.2 时, 产物衍射峰的峰高半峰宽的值随着碱度的增加逐渐增大, 晶粒尺寸逐渐降低; 但是碱度低于 0.18 时容易产生镁碱沸石杂晶. 而当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比值大于 0.2 时, 从图 1 中可以看到衍射峰的峰高半峰宽又逐渐减小, 产物的晶粒尺寸逐渐增大的趋势, 当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比大于 0.35 时则会出现方钠石

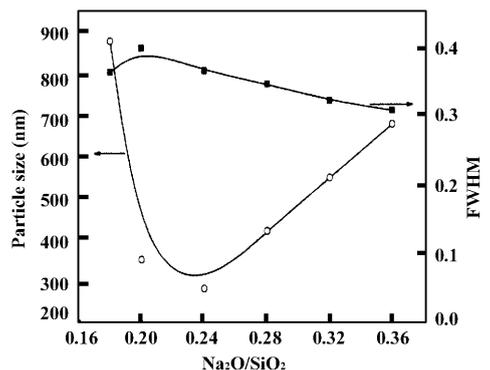


图 1 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比对样品粒度的影响

Fig. 1 Effect of $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratio on particle size of the zeolite mordenite samples

杂晶. 因此, 控制初始凝胶的 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比对合成小晶粒丝光沸石分子筛有重要影响.

温度是影响分子筛粒径的重要因素. 通常, 随反应温度降低, 沸石粒径减小. 这是由于在低温下, 晶体的成核速率高于生长速率, 晶核的数目增加导致沸石粒径减小. 表 2 列出晶化温度和老化过程对合成纳米丝光沸石分子筛晶粒尺寸与结晶度的

表2 晶化温度和老化过程对 MOR 晶粒大小和结晶度的影响

Table 2 Influence of crystallization temperature and aging on the crystal size and crystallinity of MOR zeolite

Sample	Composition (mole ratio)				Time (h)	Aging time (h)	Particulatesize (nm)	Relative crystallinity (%)	
	Temperature	H ₂ O/SiO ₂	OH ⁻ /SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃					
M1	170	22	0.36	15	1%	24	-	> 1 μm	95.1
M2	150	22	0.36			32	-	900	69.9
M3	130	22	0.36			80	-	295	92.8
M4	130	22	0.36			80	6	258	95.0
M5	130	22	0.36			80	9	235	95.7
M6	130	22	0.36			80	12	193	98.3

影响. 可以看出, 在高温(170 °C)晶化时晶化速度比较快, 但是晶粒尺寸却很大, 一般都大于 1 μm; 随着晶化温度的降低, 样品的平均粒径逐渐减小, 在相同条件下, 温度从 150 °C 降低到 130 °C 时, 粒径就从 900 nm 降低到 650 nm. 因此我们认为低温反应对合成小晶粒丝光沸石分子筛是有利的. 同时晶化时采取先在 100 °C 的恒温烘箱中老化再升温到 130 °C 进行晶化的分段晶化过程合成的沸石分子筛的晶粒尺寸比直接在恒温下晶化合成的样品的晶粒

尺寸小.

2.2 不同添加剂对纳米丝光沸石分子筛合成的影响

一些文献报道凝胶中加入少量金属盐作为添加剂能促进分子筛成核和加快结晶速度, 起到缩短诱导期提高晶核浓度的作用, 结果分子筛的晶粒度减小^[13-15], 是合成小晶粒分子筛常用的方法. 我们考察了几种碱金属盐对合成纳米丝光沸石分子筛的影响. 结果如表 3 所示, 在相同的晶化条件下, 当合成体系中加入 NaCl 和 Na₂SO₄ 时合成 Mordenite

表3 添加不同碱金属盐合成的结果

Table 3 Synthesis runs with addition of different alkali metal salts at 130 °C

Sample	Metal salts additives	M / Al ₂ O ₃	Time	Particle size (nm)	Relative crystallinity (%)
1	-	-	80	900 ~ 1 000	100
2	NaCl	10	76	270	92.3
3	NaCl	30	76	80	93.7
4	NaCl	50	76	370	83.6
5	NaF	10	76	> 1 μm	88.8
6	Na ₂ SO ₄	4	76	60	96
7	Na ₂ SO ₄	8	76	190	92.7
8	Na ₂ SO ₄	12	76	370	93.4
9	Na ₂ CO ₃	4	76	> 1 μm	83.9
10	NaHCO ₃	4	76	> 1 μm	80.2
11	CH ₃ COONa	8	76	> 1 μm	75.7

样品晶粒度小且结晶度高, 但是加入 NaF, Na₂CO₃, NaHCO₃, CH₃COONa 几种金属盐时, 样品的平均晶粒没有明显减小反而有增大的趋势一般都大于 1 μm, 结晶度也有所下降. 在不添加碱金属盐做添加剂时, 通过调节合成参数和晶化条件合成出的 MOR 样品粒径平均在 800 ~ 1 000 nm. 当加入 NaCl/Al₂O₃ 比分别为 10, 30, 50 时相应得到样品的晶粒度分别为 270, 80, 370 nm, 而当加 Na₂SO₄ 时, Na₂SO₄/Al₂O₃ 比分别为 4 和 8 时合成样品的粒径分别为 60 nm 和 190 nm. 显然, 加入 NaCl 和 Na₂SO₄ 金属盐有利于促进大量晶核的形成, 降低丝光沸石的粒径. 而且当 NaCl/Al₂O₃ = 30, Na₂SO₄/Al₂O₃ = 4 时合成 MOR 样品的粒度最小分别为 80 和 60 nm,

NaCl 和 Na₂SO₄ 的加入量相差比较大, 这是因为在合成过程主要是阴离子对成核速度和晶体生长速度产生的影响. 同时表 3 给出 NaF, Na₂CO₃, NaHCO₃, CH₃COONa 等金属盐添加剂对合成纳米丝光沸石没有促进作用, 这再次证明碱金属盐在合成纳米沸石中的促进作用主要因为阴离子产生的作用.

图 2 为 2θ = 5° - 35° 之间标准样品及合成的亚微米的丝光沸石和加入氯化钠和硫酸钠添加剂所得的纳米丝光沸石的 XRD 谱图, 由图可看出所有样品都具有典型的丝光沸石的特征峰, 未见其他种类分子筛特征峰, 表明样品纯度较高, 不含杂晶. 而且从 XRD 谱图看, 与标准工业样品 d (约 15 μm) 和参比样品 c (约 1 μm) 相比, 样品 3 和 6 的衍射峰随

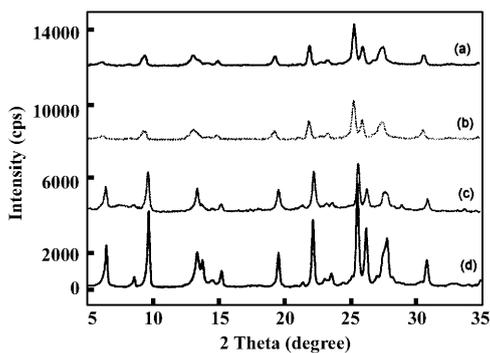


图2 不同晶粒度尺寸 MOR 分子筛的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of the product with different particle size
a. sample 3; b. sample 6; c. sample 1; d. standard product

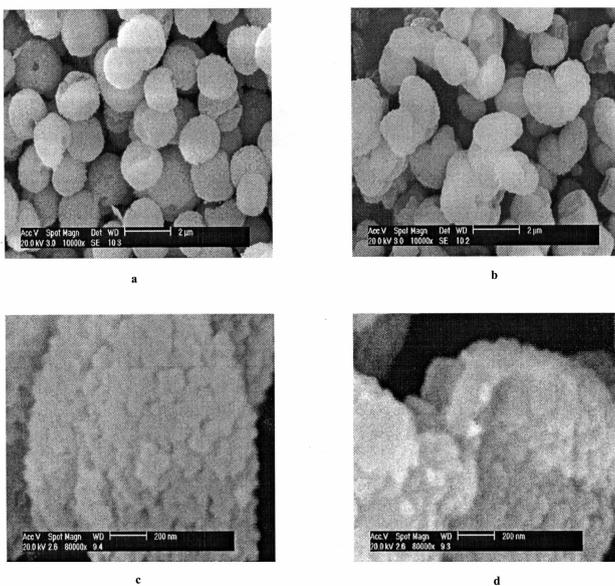


图3 不同晶粒尺寸 MOR 分子筛的扫描电镜图

Fig. SEM photographs of nanocrystal mordenite samples with different particle size
a. sample 3; b. sample 6 c. 50 ~ 80 nm crystals formed sample 3 of primary particle;
d. 60 nm crystals formed sample 6 of primary particle

象。这主要是因为纳米沸石分子筛由于大的比表面以及表面的活性使它们很容易团聚在一起，从而形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体^[16]。由图3不同晶粒尺寸丝光沸石的扫描电镜照片可以看出，当粒径减小时，丝光沸石的形貌为中空球形或椭球形(图3 a和 b)，或是由纳米粒子团聚而成的球状或椭球状聚集体。由图3c可以观察到，构成聚集体的纳米粒径大约在50 ~ 80 nm之间，也有大于100 nm左右的稍大的晶粒存在。图3a和b的中空球形或椭球形颗粒实际上是由极小的初级丝光沸石的纳米晶体颗粒聚集组成的^[17-18]。图c是从

着粒径降低显著宽化，此宽化效应由 Scherrer 方程可计算得到样品3和6的粒径大小。经XRD衍射峰宽化(衍射峰选取 $25^\circ \sim 28^\circ$ 角度范围内最强峰)计算得到的样品3和6晶粒大小分别为80 nm和60 nm因此，我们可以得出：SEM表观得到的晶粒大小为300 nm沸石晶粒实际是由粒径约为60 ~ 80 nm的小晶粒聚集而成的。

图3为分别加入 $\text{NaCl}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ， $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ 添加剂后合成纳米丝光沸石分子筛的SEM晶貌图。从图3所示丝光沸石的SEM照片可以看出，SEM照片显示每个球形或椭球形颗粒的表面不是光滑的，而是由许多个纳米粒子(50 ~ 80 nm)团聚构成的，表明在此过程中出现二次成核现

图a选取的任意一个中空的球形或椭球形颗粒表面在更高的放大倍数下观察的SEM照片，从图中可以看出它是由很多小晶粒丝光沸石分子筛聚集成团组成的。这是因为当晶粒度很小时，比表面积较大，体系具有很大的表面自由焓，处于热力学不稳定状态，很容易聚集，而聚集后，比表面积减小，表面自由焓降低从而使体系趋于稳定^[19]。

2.3 动态晶化法制备纳米丝光沸石分子筛

搅拌晶化对沸石分子筛的尺寸影响很大，在一些文献报道中都有所研究^[20]。表3列出动态晶化下不同晶化时间的实验结果，实验结果表明，动态

表4 动态条件下不同时间合成的结果

Table 4 Synthesis of Mordenite with small crystallite size under stirred conditions

Sample	Crystallization time (h)	Product	Particle size (nm)	Relative crystallinity (%)
12	45	-	-	-
13	48	MOR	30	82.4
14	52	MOR	250	82.9
15	56	MOR	270	86.1
16	69	MOR	270	93.7
17	72	MOR	280	100
18	76	MOR	270	87.2

晶化不仅影响沸石分子筛的成核速率，而且也影响沸石分子筛的晶化速率。在不加任何添加剂促进成核的条件下，转动晶化生成的沸石分子筛颗粒非常小。球形或椭球形的晶粒只有 300 nm 左右，组成它的初级纳米颗粒就更小了只有 30 nm 左右。同时可以得出转动晶化也促进晶体的生长，从表 4 看出在

动态条件下 48 h 丝光沸石就可以晶化完全，产物显示了清晰的丝光沸石的 XRD 衍射峰，表明产物具有较高的结晶度。而在静态条件下则需要 80 h 才能晶化完全，这就表明动态晶化成核速率和晶体生长速率都有影响。

图 4 为转动晶化产物的 SEM 晶貌图。从图中

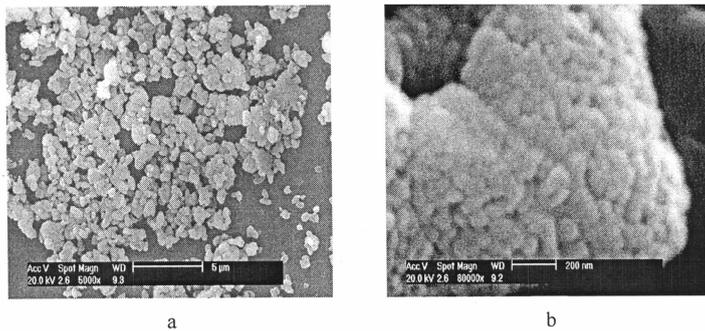


图 4 动态晶化下样品的扫描电镜图

Fig. 4 SEM photographs of sample synthesised under stirring
a. sample 4; b. 30 nm crystals formed sample 14 of primary particle

可以看到团聚后的球形和椭球型颗粒大小减小了(图 4, a)，进一步表征得出组成这些球形和椭球形颗粒的初级纳米粒子的粒径也减小只有 30 nm 左右(图 4, b)，在扫描电镜下可以清楚的看到它们的外形轮廓，但是现有的方法还不能使它们分散开。这种纳米颗粒间的相互聚合，形成了较为紧密的聚集体。

2.4 纳米丝光沸石分子筛的吸附特性

由图 5 可以看出，样品的吸附脱附等温线属于 Langmuir IV 型吸附曲线，不属于丝光沸石的微孔结构的吸附特征曲线。从图中可以看到当相对压力 > 0.5 时，存在一个较大的滞后环，它来源于颗粒间孔隙造成的毛细管凝聚，表明那些球形和椭球形颗粒是由丝光沸石的纳米晶体颗粒团聚组成的。

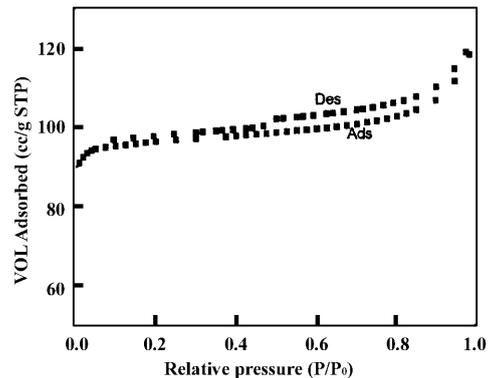


图 5 纳米丝光沸石样品的氮气吸附脱附等温线
Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of nano-sized mordenite

3 结 论

3.1 水热合成丝光沸石分子筛时, 随着初始凝胶中硅铝比和水硅比的降低, 碱度的提高, 晶化温度的降低和老化过程, 分子筛的晶粒减小。

3.2 向合成体系中添加无机盐作为促进成核的试剂可以显著地降低分子筛的粒径。当加入氯化钠和硫酸钠时, 可以合成纳米丝光沸石分子筛。

3.3 动态晶化对成核速率影响大于晶体生长的速率, 动态晶化可以合成出粒径约为 30 nm (SEM) 的丝光沸石, 且晶化时间可以缩短到 48 h。

参考文献:

[1] Jacobsen C J H, Madsen C, Janssens T V W, *et al.* *Micro. Mes. Mater.* [J], 2000, **39**: 393

[2] Persson A E, Schoeman B J, Sterte J, *et al.* *Zeolites* [J], 1994, **14**: 557

[3] Shiralkar V P, Joshi P N, Eapen M J, *et al.* *Zeolites* [J], 1991, **11**: 511

[4] Schoeman B J, Sterte J, Otterstedt J E. *Zeolites* [J], 1994, **14**: 110

[5] Cambor M A, Corma A, Mifsud A, *et al.* *Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 1997, **105**: 341

[6] Wang Ya-jun (王亚军), Tang Yi (唐 颐), Wang Xing-dong (王星东). *Petro. Technol.* (石油化工)[J], 2002, **31**(3): 217

[7] Zhang Wei-ping (张维萍), Han Xiu-wen (韩秀文), Bao Xin-he (包信和). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1999, **13**(5): 393

[8] Hincapie B O, Garces L J, Zhang Qi-hua, *et al.* *Micro.*

Mes. Mater. [J], 2004, **67**: 19 ~ 26

[9] Mohamed Mokhtar Mohamed, Tarek Mohamed Salama, Ibraheem Othman. *Micro. Mes. Mater.* [J], 2005, **84**: 84 ~ 96

[10] Lu Bao-wang, Yasunori Oumi, Keiji Itabashi, *et al.* *Micro. Mes. Mater.* [J], 2005, **81**: 365 ~ 374

[11] Qi Xiao-lan (祁晓岚), Liu Xi-yao (刘希尧). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2002, **16**(4): 312 ~ 319

[12] Xing Shu-jian (邢淑建), Xiang Shou-he (项寿鹤). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(3): 273 ~ 275

[13] Li hong-yuan (李宏愿), Liang Juan (梁 娟). *Petro. Technol.* (石油化工)[J], 1990, **19**(4): 267 ~ 271

[14] Cocks P A, Pope C G. *Zeolite* [J], 1995, **15**(8): 701 ~ 707

[15] Zhang Yan-xia (张艳侠). [Master Dissertation] ([硕士学位论文]). Liaoning: Dalian Univ Tech (辽宁: 大连理工大学), 2005

[16] Zhang Li-de (张立德), Mou Ji-mei (牟季美). [M]. *Nano-material and Nano-structure Beijing: Sci Press* (纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社), 2001

[17] Fejes P, Kiricsi I, Kovacs K, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2003, **223**(1 ~ 2): 147 ~ 160

[18] Lubomira Tosheva, Valtchev V P. *Chem. Mater.* [J], 2005, **17**(10): 2 494 ~ 2 513

[19] Sun Hui-yong (孙慧勇), Hu Jin-xian (胡津仙), Wang Jian-guo, *et al.* *Petro. Technol.* (石油化工)[J], 2001, **30**(3): 188 ~ 192

[20] Francesco Di Renzo. *Catal. Today* [J], 1998, **41**(1 ~ 3): 37 ~ 40

Synthesis and Characterization of Mordenite Nanocrystal

XING Shu-jian¹, CHENG Zhi-lin¹, YU Hai-bin¹, XIANG Shou-he²

(1. *Tianjin Research & Design Institute of Chemical Industry, Tianjin 300131, China;*

2. *College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)*

Abstract: Nano-sized mordenite with average particle size less than 100 nm has been hydrothermally prepared. The factors that influence particle size are also discussed, such as the synthesis parameters, different additive and agitation crystallization. The results indicated that higher molar ratio of NaOH/SiO₂ and lower crystallization temperature, the addition of NaCl and Na₂SO₄ to the system, as well as the agitation crystallization are favorable to formation of the mordenite with small particle size.

Key words: Mordenite; Nanocrystal; Sodium chloride and sodium sulfate; Stirred crystallization