

电泳法在致密金属表面合成 A 型分子筛膜

黄爱生 刘 杰 李砚硕 林跃生 杨维慎*

(中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023. * 联系人, E-mail: yangws@dicp.ac.cn)

摘要 采用电泳法在致密金属表面合成了 A 型分子筛膜, 采用 XRD 和 SEM 方法表征了膜的性质; 研究了电位大小对合成 A 型分子筛膜的影响, 提出了在电场中分子筛膜的生长机理. 结果表明, 在电场力的作用下, 反应液中带负电的分子筛粒子均匀、快速地迁移到阳极金属表面形成分子筛膜, 因而可以快速地在致密金属表面合成均匀、致密的分子筛膜. 电位大小对分子筛膜合成有重要影响, 当外加电压为 1 V 时, 致密金属表面可以合成非常均匀、致密的 A 型分子筛膜.

关键词 A 型分子筛膜 电泳 水热合成 致密金属 生长机理

由于分子筛具有良好的热稳定性、化学稳定性和较高的机械强度, 分子筛膜的合成及应用研究近年来受到广泛关注^[1]. 人们已在各种基膜上合成了 MFI^[2,3], A 型^[4-6], Y 型^[7]等分子筛膜. 合成分子筛膜的方法有很多, 包括原位水热合成法^[4]、二次生长合成法^[5]、气相迁移合成法^[8]和微波加热合成法^[6]. 原位水热合成法是合成分子筛膜最常用的方法. 然而, 基膜的化学、物理性质对合成分子筛膜的性能有很大的影响^[9,10], 通常很难在管状基膜表面合成高性能的分子筛膜. 在分子筛膜合成中, 用作基膜的材料主要有陶瓷、石英和金属. 氧化铝陶瓷是最常用的基膜, 但由于氧化铝陶瓷强度低、高温难密封, 这些缺点制约了它的应用. 金属具有强度高和易密封的优点, 在金属表面合成分子筛膜的研究引起大家的广泛兴趣. Valtchev 等^[11,12]在不同金属表面合成了 ZSM-5 和 Y 型分子筛膜, 研究了金属类型和组成对合成分子筛膜的影响. 他们认为金属的表面张力越小, 越难在金属表面合成分子筛膜. 由于金属为疏水性基膜, 反应中产生的分子筛晶粒很难吸附迁移到基膜表面形成分子筛膜, 因而增大基膜表面对晶粒的吸附引力是改善合成分子筛膜性能的一个有效方法^[13].

电泳沉积法(electrophoretic deposition)是一种非常有效的薄膜制备方法^[14-16], 广泛用于制备各种电极材料和防腐材料. 电泳沉积法通过外加电场的作用促使带电粒子迁移到基膜表面形成薄膜, 因而可以制备比较均匀、致密、厚度可控的薄膜. 图 1 为分子筛晶粒在电场中迁移的示意图. 电泳技术在分子筛膜合成中的应用可以分为两类. 一类是合成前在基膜表面引入分子筛晶种来制备晶种化基膜. Mintova^[17], Tsapatsis^[18]和 Seike^[19]等分别采用电泳技术在

基膜表面引入分子筛晶种来合成 ZSM-5, A 型和 Y 型分子筛膜. 结果表明, 电泳法非常有助于在基膜表面沉积一层均匀、连续、有序的晶种, 从而改善合成分子筛膜的质量. 另一类是运用电泳技术促使反应中产生的分子筛粒子迁移到基膜表面来合成分子筛膜. Mulline 等^[20]运用电泳法在管状氧化铝上合成了 ZSM-5 分子筛膜, 并研究了反应液浓度、电压大小和合成时间对分子筛膜的影响. 他们认为电泳技术有利于在短时间内合成连续的分子筛膜. Mohammadi 等^[21]采用电泳技术在电极表面制备了 A 型分子筛膜, 进一步显示了电泳技术在分子筛膜合成上的应用前景.

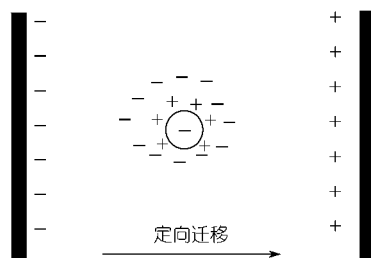


图 1 分子筛晶粒在电场中迁移的示意图

本文报道了采用电泳法促使反应中产生的分子筛晶粒均匀快速地迁移到基膜表面, 在致密不锈钢片表面合成了 A 型分子筛膜, 研究了电压大小对合成分子筛膜的影响, 并提出了电泳法在金属表面合成分子筛膜的机理.

1 实验

() A 型分子筛膜的制备. 本文采用的致密不锈钢片基膜(55 mm × 35 mm × 1.5 mm)经细砂纸打磨平整、蒸馏水中超声波洗涤几次, 再经 0.1 mol/L 盐

酸浸泡4 h和蒸馏水中超声波洗涤后,高温处理备用.实验所用的直流稳压电源为晶体管直流稳压电源(WYJ-T303, 埠新市传感器厂).

称取一定量的氢氧化钠溶于蒸馏水中,澄清后加入铝箔,搅拌形成铝的溶液;量取一定量的硅溶胶加到预先加热的蒸馏水中,充分搅拌;将预先加热的铝溶液缓慢加入硅溶胶中,继续搅拌几分钟.最后溶液中各组分的组成(摩尔比)为 $50 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 5 \text{ SiO}_2 : 1000 \text{ H}_2\text{O}$. 电泳法在致密金属表面合成分子筛膜的装置如图2所示.金属基膜垂直固定在聚四氟乙烯板上并放置在不锈钢反应釜内,在两块金属基膜上连接一个直流稳压电源,调节电源电压为 $0 \sim 2 \text{ V}$,在用作阳极的致密金属表面合成分子筛膜,倒入反应溶液,并且用橡皮胶塞密封反应釜.在 363 K 下合成 $1 \sim 12 \text{ h}$ 后取出,冷却至室温,用蒸馏水洗涤至中性,烘干后用于表征.

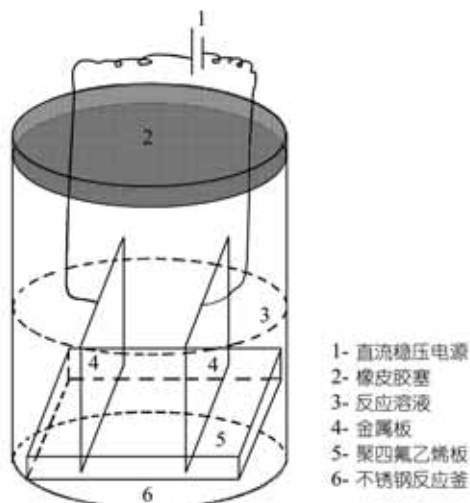


图2 电泳法在致密金属表面合成分子筛膜的装置示意图

() A型分子筛膜的表征. 烘干后的分子筛膜用X射线衍射谱(XRD)考察基膜表面的物相及物相的生长情况. XRD图是在日本理学株式会社Dmax/rb粉末衍射仪上测定的. 扫描电子显微镜(SEM)用于观察基膜表面分子筛膜的生长情况和晶粒大小. SEM照片在JEM-1200电子显微镜上拍摄,样品表面喷涂金膜.

2 结果和讨论

2.1 致密金属表面合成分子筛膜

分子筛是一系列以 SiO_4^- , AlO_4^- 为基本结构单元、具有规整孔道的微孔晶体材料,其表面带有负电荷

[18,20]. 在水热合成中产生的分子筛晶粒为了保持电中性,便在溶液中形成双电层结构,在外加电场的作用下,带负电的分子筛晶粒便定向迁移到基膜表面形成分子筛膜. 图3分别为采用原位水热法和电泳法在不锈钢表面合成A型分子筛膜的XRD图. 如图3所示,当不锈钢表面在 363 K 下水热合成4 h后,不锈钢表面并没有明显的A型分子筛谱峰. 这表明不锈钢表面还没有形成致密的A型分子筛膜. 然而,不锈钢表面在同样的合成条件下采用电泳法合成后,表面已形成明显的A型分子筛谱峰. 图4分别为采用原位水热法和电泳法合成A型分子筛膜的表面SEM照片. 如图4所示,不锈钢表面原位水热合成后并没有形成连续的分子筛膜,并且生成的分子筛晶粒大小很不均匀. 采用电泳法合成后,不锈钢表面形成了一层非常均匀致密的分子筛膜. 当不锈钢表面加上直流稳压电源后,两块金属之间便产生一个均匀恒定的电场. 这样,带负电的分子筛晶粒便在电场的作用下吸附迁移到阳极基膜表面形成致密分子筛膜. 因而,一方面,金属表面可以合成比较均匀的分子筛膜;另一方面,电场的作用可以加快致密A型分子筛膜的合成而抑制转晶.

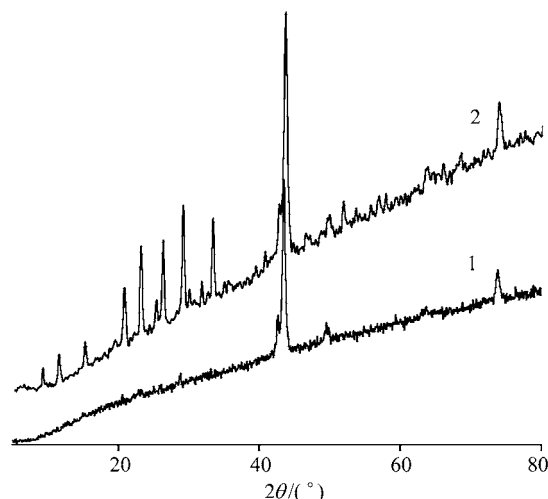


图3 不锈钢表面合成A型分子筛膜的XRD图
1——原位水热合成法; 2——电泳合成法

图5分别为采用电泳法在阴极和阳极不锈钢表面合成A型分子筛膜的表面SEM照片. 从图5可以看出,在阴极不锈钢表面没有致密的分子筛膜形成,而只有一些分散的分子筛存在. 相反,在阳极不锈钢表面却形成了致密的分子筛膜. 实验结果进一步表明电场对合成分子筛膜有重要影响. 同时也证明反

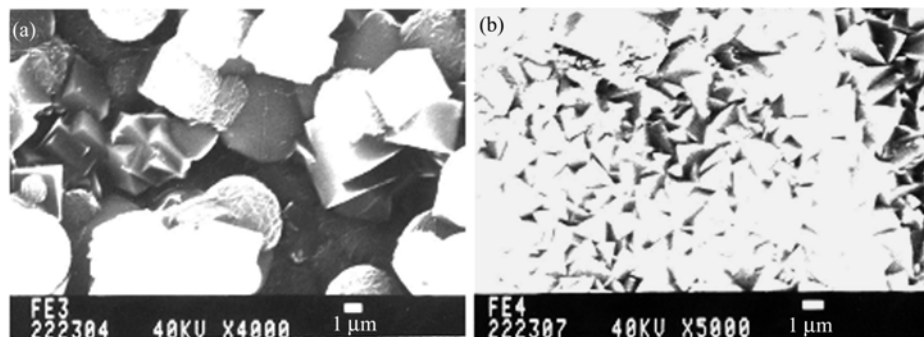


图 4 不同方法合成 A 型分子筛膜的表面 SEM 照片

(a) 原位水热合成法, (b) 电泳合成法

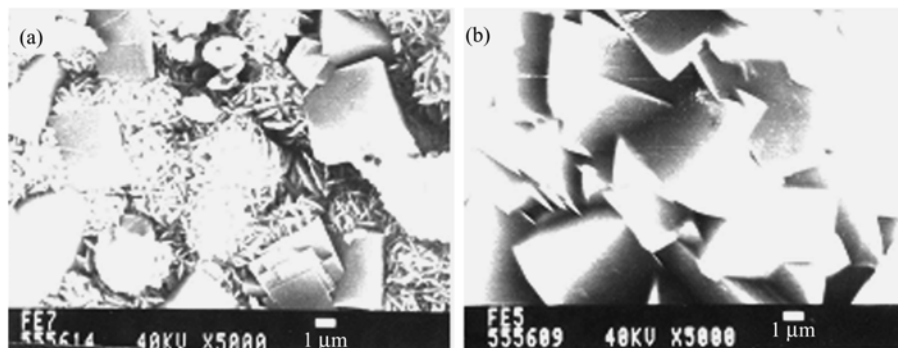


图 5 不同电极表面合成 A 型分子筛膜的表面 SEM 照片

(a) 阴极, (b) 阳极

应中产生的分子筛晶粒带有负电荷, 在电场力的作用下, 优先迁移到阳极基膜表面形成致密的分子筛膜。

2.2 电压大小对合成分子筛膜的影响

图 6 为采用电泳法在不同电压大小下合成 A 型分子筛膜的表面 SEM 照片。从图 6 可以看出, 电压大小对分子筛膜合成有重要影响。当外加电压 0 V 时, 不锈钢片表面的分子筛颗粒大小很不均匀, 且没有形成连续的分子筛膜。随着电压增加, 分子筛晶粒变得均匀, 分子筛膜的致密性也增加。如图 6 所示, 当外加电压增加到 0.5 V 时, 不锈钢片表面已完全被大小均匀的分子筛覆盖而形成连续的分子筛膜。当外加电压增加到 1 V 时, 分子筛膜的致密性进一步增加, 形成均匀致密的分子筛膜。随着电压增加, 两块不锈钢片之间的电场力相应增大, 带电的粒子在电场的作用下更加容易地迁移到基膜表面, 增加了基膜表面的成核中心, 使得分子筛晶粒更加均匀, 分子筛膜的致密性增加。但当外加电压为 1.5 V 时, 分子筛膜

的致密性减小, 同时不锈钢表面生成了铁的氧化物。随着外加电压增大, 反应液中的 OH^- 在阳极表面发生电解 (OH^- 电解电压为 1.229 V)。 OH^- 电解产生的 O_2 导致不锈钢片腐蚀而生成铁的氧化物, 影响了分子筛膜的合成, 降低了分子筛膜的致密性。

2.3 电场中分子筛膜的生长机理

根据上面的实验结果, 可以得出电场中分子筛膜的生长机理。如图 7 所示, 当合成中无外加电场时, 溶液中不断产生的分子筛晶粒一方面因重力作用而沉降, 另一方面因热运动而扩散。在这两种因素的影响下, 粒子随机无序地迁移到基膜表面形成分子筛膜。由于金属为疏水性基膜, 反应中产生的分子筛晶粒很难吸附迁移到基膜表面, 因而很难合成均匀致密的分子筛膜。而在外加电场的作用下, 带负电的分子筛晶粒均匀快速地迁移到基膜表面形成分子筛膜。这样, 一方面可以形成比较均匀致密的分子筛膜, 另一方面有助于加快分子筛膜的合成从而有效地抑制转晶。

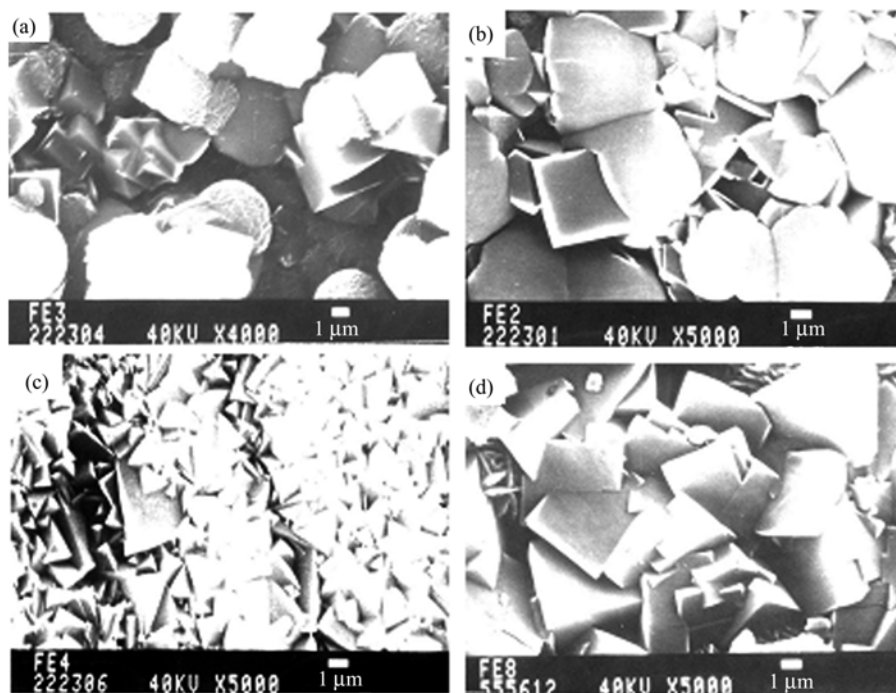


图6 不同电压大小下合成A型分子筛膜的表面SEM照片
(a) 0 V, (b) 0.5 V, (c) 1 V, (d) 1.5 V

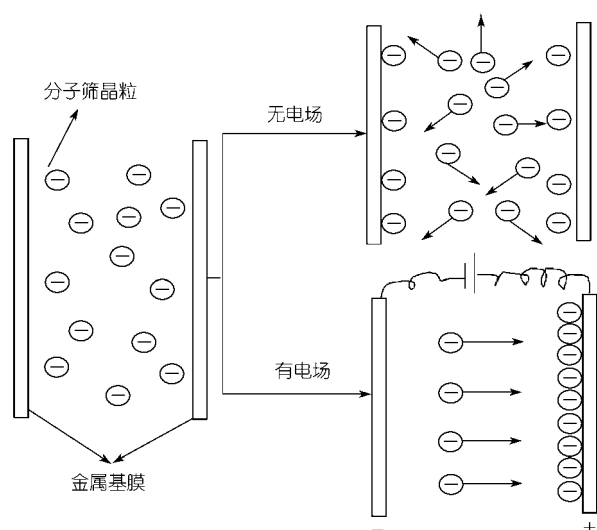


图7 电场中分子筛膜生长机理的示意图

3 结论

在分子筛膜合成过程中, 分子筛晶粒的受力平衡对分子筛膜的合成有重要影响。在外加电场的作下, 带负电的分子筛晶粒均匀快速地迁移到基膜表面形成分子筛膜, 当外加电压为 1 V 时, 在致密金属表面可以合成非常均匀、致密的分子筛膜。

致谢 本工作为中国科学院“百人计划”和国家“八六三”计

划(批准号: 2003AA328010)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Jansen J C, Koegler J H, Bekkum H V, et al. Zeolite coating and their potential use in catalysis. *Micro Meso Mater*, 1998, 21: 213~226[DOI]
- 2 Yan Y, Davis M E, Gavalas G R. Use of diffusion barriers in the preparation of support zeolite ZSM-5 membrane. *J Membrane Sci*, 1997, 126: 53~65[DOI]
- 3 Lai R, Gavalas G R. Surface seeding in ZSM-5 membrane preparation. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 4275~4283[DOI]
- 4 Kita H, Horii K, Ohtoshi Y, et al. Synthesis of a zeolite NaA membranes for pervaporation of water/organic liquid mixtures. *J Mater Sci Lett*, 1995, 14: 206~208
- 5 Boudreau L C, Kuck J A, Tsapatsis M. Deposition of oriented zeolite A film: in situ and secondary growth. *J Membrane Sci*, 1999, 152: 41~59[DOI]
- 6 Xu X C, Yang W S, Liu J, et al. Synthesis of a high-permeance NaA zeolite membrane by microwave heating. *Adv Mater*, 2000, 12(3): 195~197[DOI]
- 7 Kusakaba K, Kuroda T, Murata A, et al. Formation of a Y-type zeolite membrane on a porous α -alumina tube for gas separation. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 649~655[DOI]
- 8 Dong J, Dow T, Zhao X, et al. Synthesis of membranes of zeolite ZSM-5 and ZSM-35 by the vapour phase method. *J Chem Commun*, 1992, 15: 1056~1058[DOI]
- 9 Chau J L H, Tellez C, Yeung K L, et al. The role of surface chemistry in zeolite membrane formation. *J Membrane Sci*, 2000, 164: 257~275[DOI]

- 10 Lai R, Yan Y S, Gavalas G R. Growth of ZSM-5 films on alumina and other surfaces. *Micro Meso Mater*, 2000, 37: 9~19[DOI]
- 11 Valtchev V, Mintova S. The effect of the metal substrate composition on the crystallization of zeolite coatings. *Zeolites*, 1995, 15: 171~175[DOI]
- 12 Valtchev V, Mintova S, Konstantinov L. Influence of metal substrate properties on the kinetics of zeolite film formation. *Zeolites*, 1995, 15: 679~683[DOI]
- 13 Yamazaki S, Tsutsumi K. Synthesis of A-type zeolite membrane using a plate heater and its formation mechanism. *Micro Meso Mater*, 2000, 37: 67~80[DOI]
- 14 Wong E M, Searson P C. ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(20): 2939~2941[DOI]
- 15 Kaneko Y, Mori S, Yamanaka J. Synthesis of electrochromic praseodymium-doped vanadium oxide films by molten salt electrolysis. *Solid State Ionics*, 2002, 151: 35~39[DOI]
- 16 Ishihara T, Shimise K, Kudo T, et al. Preparation of yttria-stabilized zirconia thin-films on strontium doped LaMnO_3 cathode substrates via electrophoretic deposition for solid oxide fuel cells. *J Amer Ceram Soc*, 2000, 83(8): 1921~1927
- 17 Mintova S, Hedlund J, Valchev V, et al. ZSM-5 films prepared from template free precursors. *J Mater Chem*, 1998, 10: 2217~2223[DOI]
- 18 Boudreau L C, Kuck J A, Tsapatsis M. Deposition of oriented zeolite A films: in situ and secondary growth. *J Membrane Sci*, 1999, 152: 41~59[DOI]
- 19 Seike T, Matsuda M, Miyake M. Fabrication of Y-type zeolite films by electrophoretic deposition. *Solid State Ionics*, 2002, 151: 123~127[DOI]
- 20 Oonkahanond B, Mullins M E. The preparation and analysis of zeolite ZSM-5 membranes on porous alumina supports. *J Membrane Sci*, 2001, 194: 3~13[DOI]
- 21 Mohammadi T, Pak A. Making zeolite A membrane from Kaolin by electrophoresis. *Micro Meso Mater*, 2002, 56: 81~88[DOI]

(2004-01-13 收稿, 2004-04-13 收修改稿)