

多级复合孔硅铝材料的合成与表征

徐玲^a 阚秋斌^{b*}

(^a 内蒙古民族大学化学化工学院 通辽; ^b 吉林大学化学学院 长春 130021)

摘 要 采用表面包覆聚电解质的聚苯乙烯小球为模板,制备多级复合孔硅铝材料前体。经水热晶化处理焙烧脱模板,获得了多级孔结构的硅铝分子筛材料。通过X射线衍射、傅里叶红外光谱、N₂吸附-脱附、扫描电子显微镜和透射电子显微镜等测试技术对水热晶化不同时间的硅铝材料进行表征。探讨了水热晶化时间对材料孔道结构的影响。结果表明,水热晶化时间小于22 h,样品中含有介孔-大孔双连续孔道体系。晶化时间超过22 h,样品中含有微孔-介孔-大孔多级孔道体系。晶化36 h的样品,大孔孔壁由纳米级ZSM-5型沸石分子筛晶体构成。

关键词 多级复合孔,硅铝材料,层叠层自组装

中图分类号:O611

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)04-0478-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00505

自1999年Holland等^[1]成功制备出微孔-大孔沸石以来,多级孔材料合成方法的研究主要集中在“内模板”或“外模板”上^[2-7]。与微孔和介孔材料的合成不同^[8],多级孔材料还没有通用的制备方法。通常综合使用不同的合成方法,因而普遍存在合成体系复杂和影响因素繁多等问题。

为了制备有序性和孔道结构相对均较好的多级孔材料,将层-层(LBL)自组装技术引入到多级孔材料的合成中^[9]。如复旦大学高兹研究小组^[10]用聚合物阳离子修饰的介孔SiO₂小球硬模板制备了多级孔沸石材料。然而,采用LBL自组装技术制备的多级孔材料的大孔不具三维联通结构。作为催化剂不利于传质和扩散,这种非联通的闭合结构将影响其催化性能。

作者曾采用双模板法,离心使聚苯乙烯(PS)小球硬模板和ZSM-5型沸石分子筛母体溶胶形成密堆积结构,再进行水热处理,成功制备出多级孔材料^[11]。但水热晶化时间超过22 h后,ZSM-5母体溶胶会脱离PS小球模板长成ZSM-5纳米颗粒,导致大孔结构消失^[12]。本文采用聚合物阳离子修饰的PS小球为模板,在模板小球与硅铝溶胶的吸附过程中引入LBL技术制备多级复合孔硅铝材料的前体,在水热晶化过程中应用正负电荷的吸引作用,防止ZSM-5母体溶胶在晶化过程中脱离PS小球模板,制备了三维联通的、大孔结构更完整的多级孔硅铝分子筛材料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯乙烯、甲基丙烯酸、过硫酸钾、正硅酸乙酯(TEOS)和四丙基氢氧化铵(TPAOH,25%)等试剂均为分析纯。实验用水为一次蒸馏水。

Shimadzu XRD-6000型粉末X射线衍射仪(日本岛津公司),CuK α 靶,管电压30 kV,管电流40 mA。Nicolet Impact 410型红外光谱仪(美国Nicolet公司),KBr压片法。Micromeritics ASAP 2020型吸附仪(美国Micromeritics公司)。测定比表面和孔体积前,样品经300℃脱气3 h,在液氮温度下(-196℃)进行吸附,N₂为吸附质。BET比表面用BET方程式在相对压力0.05~0.20之间计算,用BJH法由等温曲线吸附分支计算样品的介孔分布(PSD),总孔容为在相对压力约0.974时得到。样品经喷金处理后用Hitachi X-650型扫描电子显微镜(日本日立公司)获得样品的扫描图像。Hitachi H-8100型透射电子显微镜(日本日立公司),操作电压为200 kV。

2010-08-29收稿,2010-12-25修回

国家自然科学基金(20673046)资助项目,内蒙古自治区高等学校科研项目(NJzy08084)

通讯联系人:阚秋斌,教授;Tel/Fax:0431-88499140;E-mail: jdxuling1979@yahoo.com.cn;研究方向:多相催化与催化材料

1.2 聚苯乙烯小球表面吸附聚合物阳离子

取表面带负电荷的 PS 小球乳液(按照文献[13]合成)4 mL 分散于离心管中,加入质量浓度 2 g/L 的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)阳离子电解质溶液 4 mL,超声 1 min,静置 20 min,使吸附充分。经离心弃上清液再分散到高纯水中循环 2 次,除去未吸附的 PDDA。

1.3 多级孔材料的制备

按照配比 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{TPAOH}):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1.0:100::8:120:1\,500$ 合成硅铝比为 50 的硅铝溶胶,具体合成方法为:将 0.142 0 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶于 3.8 mL 蒸馏水中,加入 6.3 mL 四丙基氢氧化铵(TPAOH,25%)水溶液,在搅拌情况下加入 5.0 mL 正硅酸乙酯(TEOS),继续搅拌 5 h 后得到硅铝溶胶。将表面包覆聚电解质 PDDA 的 PS 小球和硅铝溶胶按照质量比 1:10 混合,搅拌均匀。混合物以 5 000 r/min 离心,干燥后按照质量比 1:1 与水混合后于 100 ℃ 水热晶化不同时间。晶化后的样品在空气气氛中以 1 ℃/min 升温至 550 ℃,焙烧 5 h,得到样品 G-*xh*(*xh* 代表水热晶化时间),制备流程如图 1 所示。

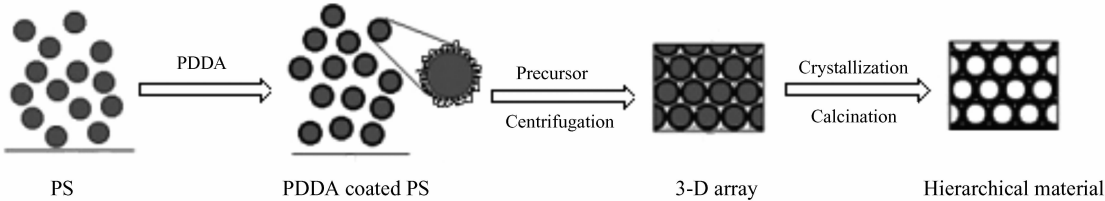


图 1 多级孔材料的制备流程

Fig. 1 Procedures for preparing hierarchical porous materials

2 结果与讨论

2.1 合成材料晶化速度及晶型的 XRD 表征

图 2 为采用表面包覆聚合物电解质的 PS 小球为模板水热法制备的多级孔硅铝材料 XRD 谱图。从图 2 可以看出,水热晶化时间增加至 36 h,XRD 谱上在 2θ 为 $7^\circ \sim 9^\circ$ 和 $20^\circ \sim 25^\circ$ 区间出现两组微孔(MFI)结构较特征性的衍射峰,说明样品的结晶度提高。晶化 16 h 之前的样品,仍是无定形结构。晶化 22 h 时,开始出现较弱的 MFI 晶型结构的特征衍射峰。晶化时间增加至 36 h 时,其 XRD 谱图衍射峰较强。说明晶化时间在 22 h 以上的样品已经是 ZSM-5 沸石。

与作者前期工作^[11]中采用与本文相同配比和方法制备的新型多级孔 ZSM-5 沸石催化剂的 XRD 谱相比,二者的结晶速度存在明显差别,本文产物的晶化速度明显降低。说明在聚电解质阳离子修饰后的 PS 小球模板上,水热晶化速度慢。由于模板 PS 小球表面存在正电荷与 ZSM-5 纳米粒子或前躯体表面带负电荷的相互作用,减缓了水热晶化速度。

2.2 材料结构的 IR 表征

图 3 为不同晶化时间样品的 FT-IR 谱图。从图 3 可见,水热晶化时间低于 16 h 样品的红外谱图与无定形的硅铝相似^[14]。3 420 cm^{-1} 带归属为 Si—OH 或水的 O—H 键伸缩振动;1 630 cm^{-1} 是水的 O—H 键弯曲振动;1 080 cm^{-1} 归属为 Si—O—Si(Al) 的反对称伸缩振动;960 cm^{-1} 为 Si—OH 的弯曲振动;800 cm^{-1} 应归属于 Si—O—Si(Al) 对称伸缩振动;465 cm^{-1} 为 Si—O—Si(Al) 的变角弯曲振动。晶化 22 h 的样品除出现以上振动谱带外,在 550 cm^{-1} 处出现了 ZSM-5 沸石分子筛的五元环结构单元特征振

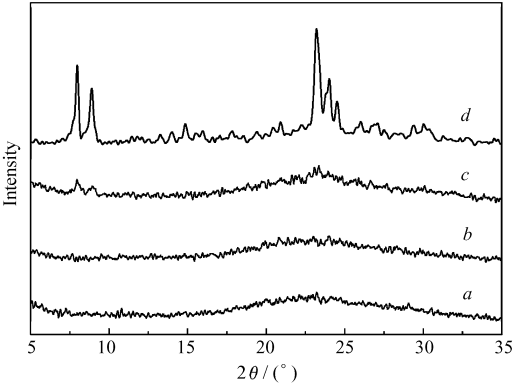


图 2 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of G-8h(a), G-16h(b), G-22h(c) and G-36h(d) samples

动谱带^[15],该谱带强度随晶化时间延长明显增强。

2.3 材料等温吸附-脱附曲线

图 4 为多级孔材料的等温曲线和 BJH 孔分布图。由吸附-脱附等温线形状可见, G-8h、G-16h、G-22h 和 G-36h 样品均呈现Ⅳ型吸附等温线,在较低的相对压力下的吸附主要是单分子层吸附,然后是多层吸附,至压力足以发生毛细管凝聚时,吸附等温线出现一个突越,之后则是外表面的吸附。4 个样品的等温线均伴有明显的滞后环,且滞后环随晶化时间延长逐渐减小,证明多级孔样品的孔壁中存在着介孔,且介孔比表面面积逐渐减小。4 个样品的吸附等温线均存在 $p/p_0 > 0.9$ 处的突起,表明材料中存在较大的孔。

与作者此前报道的采用无表面修饰的 PS 模板制得的多级孔硅铝材料 C-xh^[12](xh 代表水热晶化时间)相比,N₂ 吸附-脱附等温线存在明显差别。C-36h 的 N₂ 吸附-脱附等温线归属为 I 型,是典型的微孔固体吸附,它以一个平台为特征,在较低相对压力时吸附量迅速增加,然后趋于 1 个恒定的数值。而 G-36h 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线归属为Ⅳ型,并存在 1 个相对较小的滞后环。从图 4A 吸附-脱附等温曲线可见,在相对压力很低的范围内($p/p_0 < 0.2$) 吸附量急剧增加,并达到饱和。这是因为微孔沸石分子筛的孔径小,在相对压力很低时即完成了对孔道的填充,当相对压力继续增加至 $p/p_0 = 0.7$ 时,吸附量稍有增加,在吸附等温线上表现为 1 个小的突跃。表明 G-36h 样品中除含有微孔外还存在一定量的介孔。

图 4B 是由各样品吸附等温线数据计算的 BJH 孔分布曲线。从图中可见,G-8h、G-16h 和 G-22h 样品的孔分布相对集中。孔径分别集中在 11.3、14.2 和 15.3 nm 处。晶化至 36 h 时孔径分布明显变宽。

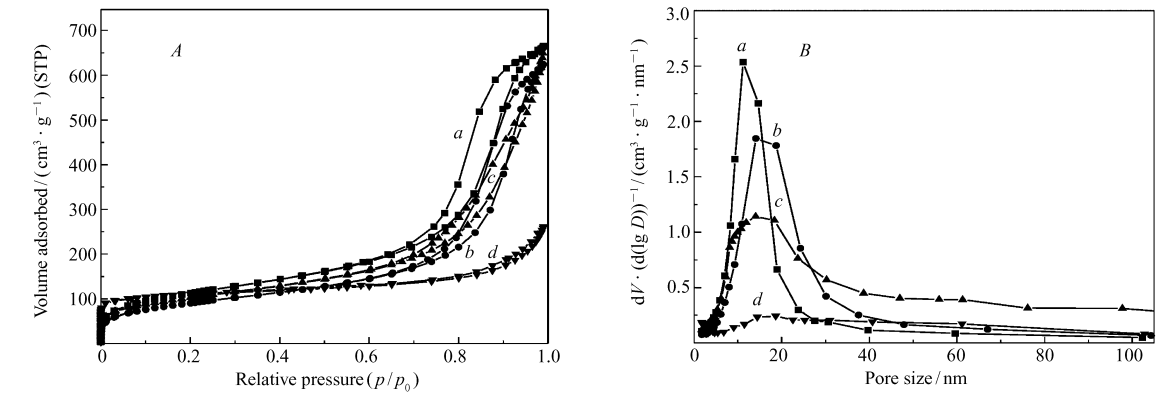


图 4 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线(A)和孔尺寸分布(B)

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption (A) and pore size distributions (B) of G-8h (a), G-16h (b), G-22h (c) and G-36h (d) samples

各样品的 BET 比表面积、微孔孔容和孔径、介孔孔容和孔径等参数列于表 1。表 1 数值表明,随着晶化时间延长,样品的 BET 比表面积和介孔比表面均逐渐减小,微孔比表面逐渐增大。样品 G-36h,虽

表 1 样品 G-xh 的孔参数

Table 1 Textural parameters of the samples G-xh

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Microporosity		Mesoporosity	
		Area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
G-8h	411	17	0.001	394	1.02
G-16h	331	23	0.005	309	0.95
G-22h	369	44	0.02	325	0.95
G-36h	372	232	0.12	140	0.38

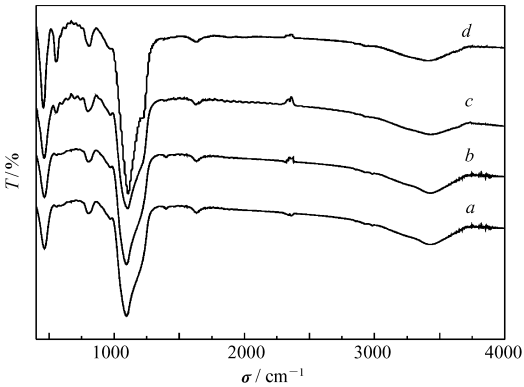


图 3 样品的红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of G-8h (a), G-16h (b), G-22h (c) and G-36h (d) samples

属结晶度较高的 ZSM-5 晶体,但是介孔比表面仍然比较大($140\text{ m}^2/\text{g}$)。

2.4 多孔材料形貌的 SEM 表征

图 5 为 G-8h、G-16h 和 G-36h 样品焙烧后的 SEM 照片。从图 5 可见,G-8h 和 G-16h 样品中均存在近圆形的、蜂窝状大孔结构。晶化 36 h 的样品 G-36h,由一些颗粒组成,粒子之间相互联结成大的孔洞。而由无表面修饰的 PS 为模板所制得的多级孔硅铝材料 C-36h 的 SEM 照片^[12]可见,样品 C-36h 完全是由颗粒组成,不存在大孔结构。说明由于模板小球表面所带的正电荷与纳米颗粒所带的负电荷之间相互作用,利于保持大孔结构。

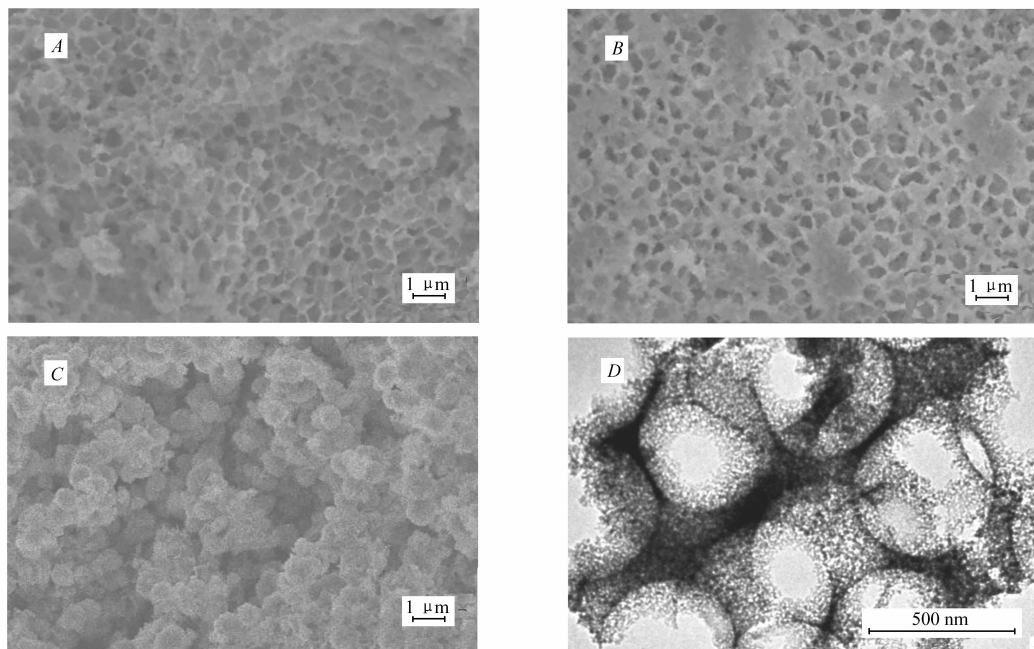


图 5 样品的扫描电子显微镜和透射电子显微镜照片

Fig. 5 SEM images of G-8h(A), G-16h(B) and G-36h(C) samples and TEM image of G-16h sample(D)

图 5D 为典型样品 G-16h 经超声分散 30 min 后的 TEM 照片。从图中可见,G-16h 样品的大孔结构保持较好,孔壁上存在一些无规则的介孔结构。与 SEM 和 N_2 吸附-脱附结果一致。

3 结 论

综上所述,采用表面修饰的 PS 小球模板与硅铝溶胶层叠层组装经水热晶化后得到多级孔硅铝材料。在水热晶化过程中,存在正负电荷间的相互作用,在一定程度上防止 Si-Al 化物从模板上脱落,所以焙烧后大孔结构保持较好,有望用于催化剂材料。

参 考 文 献

- [1] Holland B T, Abrams L, Stein A. Dual Templating of Macroporous Silicates with Zeolitic Microporous Frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**(17):4308-4309.
- [2] Schüth F. Hierarchical Zeolites: A Proven Strategy to Combine Shape Selectivity with Efficient Mass Transport[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, **43**(44):5880-5882.
- [3] Zhu G S, Qiu S L, Gao F F, et al. Template-assisted Self-assembly of Macro-micro Bifunctional Porous Materials[J]. *J Mater Chem*, 2001, **11**(6):1687-1693.
- [4] Kuang D B, Brezesinski T, Smarsly B. Hierarchical Porous Silica Materials with a Trimodal Pore System Using Surfactant Templates[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(34):10534-10535.
- [5] Valtchev V. Preparation of Regular Macroporous Structures Built of Intergrown Silicalite-1 Nanocrystals[J]. *J Mater Chem*, 2002, **12**(6):1914-1918.

- [6] Ke C, Yang W L, Ni Z, *et al.* Electrophoretic Assembly of Nanozeolites; Zeolite Coated Fibers and Hollow Zeolite Fibers [J]. *Chem Commun*, 2001, **1**(8): 783-784.
- [7] Zampieri A, Colombo P, Mabande G T P, *et al.* Zeolite Coatings on Microcellular Ceramic Foams; A Novel Route to Microreactor and Microseparator Devices [J]. *Adv Mater*, 2004, **16**(9/10): 819-823.
- [8] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism [J]. *Nature*, 1992, **359**(6397): 710-712.
- [9] Rhodes K H, Davis S A, Caruso F, *et al.* Hierarchical Assembly of Zeolite Nanoparticles into Ordered Macroporous Monoliths Using Core-Shell Building Blocks [J]. *Chem Mater*, 2000, **12**(10): 2832-2834.
- [10] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, *et al.* Stable Zeolite Monoliths with Three-Dimensional Ordered Macropores by the Transformation of Mesoporous Silica Spheres [J]. *Adv Mater*, 2002, **14**(20): 1506-1510.
- [11] Xu L, Wu S, Guan J, *et al.* Synthesis, Characterization of Hierarchical ZSM-5 Zeolite Catalyst and Its Catalytic Performance for Phenol *tert*-Butylation Reaction [J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(6): 1272-1276.
- [12] Xu L, Ma Y, Ding W, *et al.* Effect of Crystallization Time on the Physico-chemical and Catalytic Properties of the Hierarchical Porous Materials [J]. *Mater Res Bull*, 2010, **45**(9): 1293-1298.
- [13] Chen X, Cui Z, Zhang K, *et al.* The Synthesis and Characterization of Monodisperse Cross-linked Polymer Microspheres with Carboxyl on the Surface [J]. *Polymer*, 2002, **43**(15): 4147-4152.
- [14] WEI Yuhong. The Studies on Encapsulation of Mesoporous Materials and the Preparation of Hierarchical Porous Materials [D]. Changchun: Jilin University, 2006 (in Chinese).
魏玉红. 介孔分子筛组装研究及多级多孔材料制备 [D]. 长春: 吉林大学, 2006.
- [15] XU Ruren, PANG Wenqin, YU Jihong, *et al.* Chemistry-Zeolites and Porous Materials [M]. Beijing: Science Press, 2004: 171-172 (in Chinese).
徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 171-172.

Synthesis and Characterization of the Hierarchical Porous Aluminosilicate Material

XU Ling^a, KAN Qiubin^{b*}

(^aCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao;

^bCollege of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021)

Abstract The hierarchical porous aluminosilicate material was obtained by hydrothermal treatment and calcination of the precursor prepared using polystyrene spheres coated with polyelectrolyte as the template. The hierarchical porous materials were characterized by XRD, FT-IR, N₂ adsorption-desorption, SEM and TEM. In addition, the influence of crystallized time on the porous structures was studied. The results show that the material contained meso-macropore with hydrothermal treatment of less than 22 h. However, the sample exhibits micro-meso-macroporous structures when the crystallized time was more than 22 h. In particular, the XRD and SEM results exhibit that the wall of macro-pore was composed of nano-ZSM-5 zeolite when the sample was crystallized for 36 h.

Keywords hierarchical porous, aluminosilicate material, layer-by-layer self-assembly