

文章编号: 1000-324X(2003)06-1306-07

微波场中 NaA 分子筛膜合成规律的研究

程志林^{1,2}, 晁自胜², 方维平², 万惠霖²

(1. 华东师范大学化学系, 上海 200062; 2. 厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 采用微波加热技术, 常压回流条件下, 在多孔氧化铝载体上制备出连续 NaA 分子筛膜, 详细考察了放置方式、碱度、钠离子浓度以及合成次数对膜形成的影响. XRD 和 SEM 表征结果显示, 竖立放置和平置在顶部有利于提高膜的连续程度; 高的碱度和高的钠离子浓度都不利于形成连续膜, 反而溶解膜层; 凝胶体系更易抑制转晶; 在较短的合成时间里, 多次合成有利于形成连续致密膜.

关键词: NaA 分子筛膜; 微波加热

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A

1 引言

由于分子筛膜在分离和催化、化学传感器、电极、声波器件以及光学器件等方面具有潜在的应用价值, 在多孔材料上制备分子筛膜复合材料越来越受到人们的关注. 已制备出了 A^[1], NaX 和 NaY^[2], SAPO-34^[3], SAPO-44^[4], ZSM-5^[5], Silicate-1^[6] 等分子筛复合膜. 微波合成分子筛技术始于上个世纪 90 年代, 采用微波技术合成分子筛有: A 型、NaSOD、NaX、NaY 和 ZSM-5 等^[7,8], 此后一系列分子筛如 MCM-41 和 AlPO₄-5 等也相继问世^[9,10]. 以上研究结果显示, 微波合成分子筛具有快速、均匀等优点, 合成的分子筛粒径均匀, 一般小于常规加热得到的分子筛. 然而快速和均匀对于合成致密超薄分子筛膜来说至关重要, 因此, 近几年微波加热合成分子筛膜成为一种新的手段. 但相对常规合成 A 型分子筛膜, 微波合成的研究工作还比较少^[11,12], 尤其是微波场中 A 型分子筛膜合成规律的研究尚存在不足. 与以往密闭条件合成不同, 本文采用常压回流的微波加热方法, 详细考察了凝胶体系中微波合成 A 型分子筛膜的规律.

2 实验部分

2.1 陶瓷载体的制备

以平均粒径为 15nm 的氧化铝粉末压片并在 1423K 煅烧 3h, 制成直径 24mm, 厚度 1.5mm、空隙率 60% 左右及孔径范围 200~400nm 的 α -Al₂O₃. 该陶瓷片经打磨后用 12mol/L NaOH 溶液浸泡 12h 以去除表面的杂质, 然后用去离子水在超声波振荡器中清洗 3 次, 于

收稿日期: 2002-09-19, 收到修改稿日期: 2002-10-30

基金项目: 国家重点研究发展规划资助项目 (G1999022401)

作者简介: 程志林 (1974-), 男, 博士研究生. E-mail: zlcheng@yanan.xmu.edu.cn

393K 烘干备用.

2.2 分子筛膜的制备

将上述制备的陶瓷载体片在晶种溶液 (微波合成 15min, 用乙醇稀释为 0.5g/mL) 中浸涂三次 (停留时间 30s) 后得吸附晶种的陶瓷载体. 然后在 393K 烘干备用. 将偏铝酸钠溶液 ($3\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$), 硅溶胶 (25wt%), 氢氧化钠 (分析纯 99.9%) 和蒸馏水按照配比: $3\sim 6\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$ 在室温条件下混合均匀, 溶液成凝胶状态. 将上面制备的吸附晶种的陶瓷片按一定的方式 (平置于底部, 平置于顶部及竖立) 置于盛有 40mL 反应胶的聚四氟乙烯反应釜中, 在微波炉 (National, NN-K580MFS 变频微波炉) 中常压回流 100W 加热 15~35min, 取出用去离子水洗涤, 于 393K 烘干备用.

2.3 样品表征

样品的物相分析在 Rigaku Rotaflex D/MAX-C 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 使用 Cu 靶 ($K\alpha$, $\lambda=1.5406\text{\AA}$) 为射线源, 管电压 40kV, 管电流 30mA, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$.

SEM 扫描电镜: 日本 Hitachi S-520 型扫描电子显微镜, 加速电压 20kV.

3 结果和讨论

3.1 放置方式对分子筛膜的影响

图 1 为载体陶瓷片在反应釜中放置方式不同时所合成分子筛成膜的 SEM 图. 反应胶配比为 $3\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$, 微波加热 20min. 可以看出, 载体陶瓷片竖立放置和平置在反应胶顶部时, 所形成的分子筛膜层中的缺陷相对较少, 而载体陶瓷片平置在底部时, 分子筛膜层中的缺陷则较多. 这表明前两种载体片放置的方式有利于分子筛膜的形成. Lai 等人^[13]研究了 ZSM-5 分子筛膜合成中载体放置方式的影响中认为, 放置在顶部方式由于能够吸附溶液中不断更新的活性组分, 这些活性组分不断地聚集在一起从而形成连续的膜; 而放置在底部, 由于大颗粒的重力沉降而堆积覆盖在载体表面, 阻碍了新的活性组分接近, 较不容易形成连续牢固的分子筛膜层. 竖立放置在反应胶中则与放置在顶部具有相同的效果, 都是分子筛自然生长在载体上而非堆积的结果. 图 1 的实验结果证实了这一结论. 以下实验的放置方式均为竖立放置.

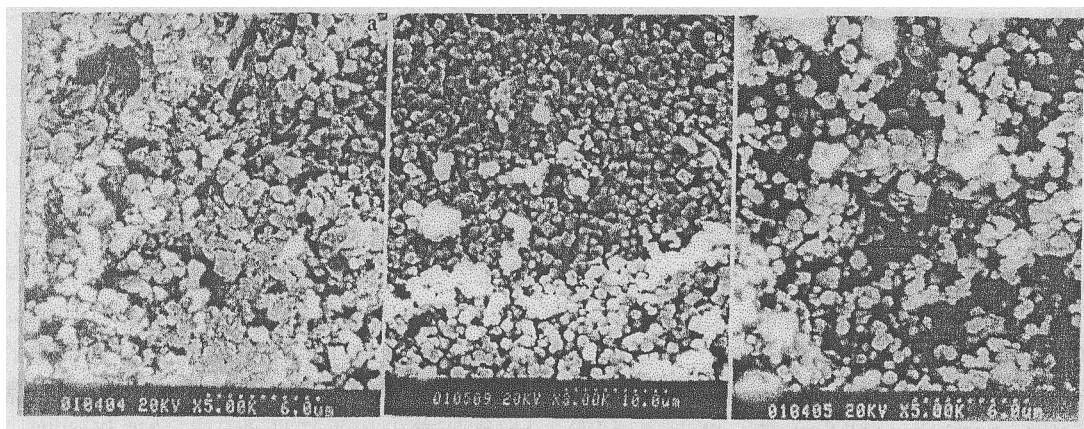


图 1 不同放置方式合成分子筛膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of zeolite membranes synthesized with different placement manners

(a) Horizontal placement; (b) Vertical placement; (c) Horizontal placement

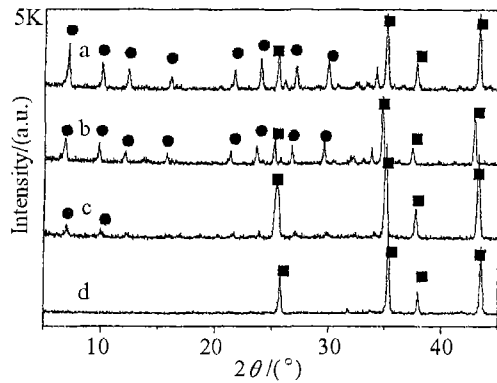


图 2 不同碱度合成分子筛膜的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of zeolite membranes with different alkalinity for 20min

- a. $4\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$;
b. $5\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$;
c. $6\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$;
d. Alumina substrate

3.2 碱度对分子筛膜的影响

图 2 为采用了不同碱度的反应胶 ($4\sim 6\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$) 及微波加热 20min 时合成分子筛膜的 XRD 图谱. 可以看出碱度对于分子筛膜的形成具有较大的影响. 随着碱度的提高, A 型分子筛膜的特征 XRD 衍射峰强度降低, 相应地, SEM 照片 (图 3) 则显示出随着碱度的提高分子筛膜连续程度下降. 因此, 碱度越高越不利于连续分子筛膜的生长. 碱度对于分子筛膜形成的这种影响可能与较高的碱度下分子筛晶体易于溶解有关^[13]. 我们曾经比较了微波场中分子筛和分子筛膜随碱度变化的影响, 仅仅从 XRD 图推断了碱度提高可能有利于分子筛的晶化速率而不利于分子筛膜的连续程度的提高^[14], 图 2、3 的结果再一次证实了高的碱度不利于致密膜的形成.

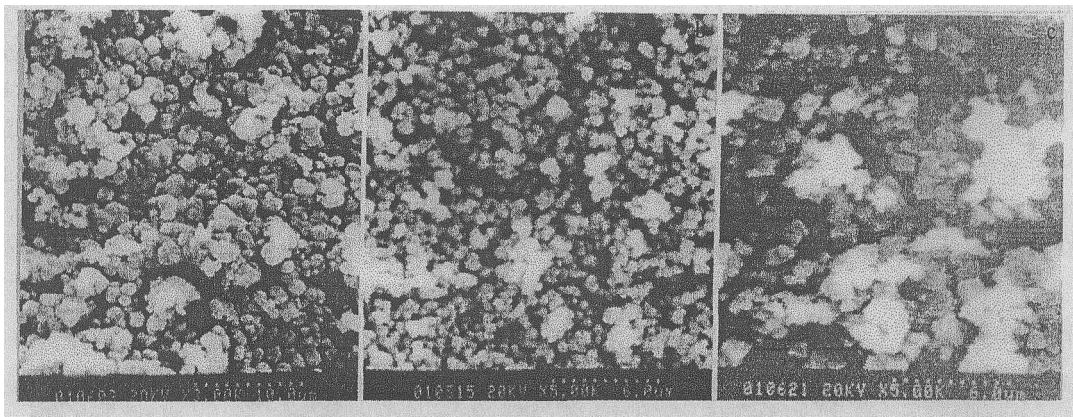


图 3 不同碱度合成分子筛膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of zeolite membranes synthesized with different alkalinity for 20min
a. $4\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$; b. $5\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$; c. $6\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$

3.3 钠离子浓度对分子筛膜形成的影响

图 4 XRD 谱图显示了在合成时间 (20min) 相同时, 反应胶中钠离子浓度不同对 NaA 分子筛成膜的影响. 可以看出, 随着钠离子浓度的增加, NaA 分子筛膜的特征峰峰强明显减弱. 图 5 中的 SEM 照片则显示, 在较高的钠离子浓度下, 分子筛膜的连续程度下降. Person 等^[15] 在研究合成 ZSM-5 分子筛时曾发现, 增加反应胶中钠离子的浓度能够加速分子筛的晶化, 因而有利于分子筛膜的形成. 导致本研究与他们的研究结果差异的原因可能是与常规加热方式不同, 微波加热是一种内加热^[16], 在加热体系中作为活性中心而被选择加热.

反应胶中钠离子浓度较高则接受微波能量也较高, 生长在载体上的分子筛膜晶体易于被体相的溶液溶解, 从而导致了在较高钠离子浓度下所形成的分子筛膜的连续性下降. 由此可见, 膜的致密程度不仅受碱度影响, 也与体系中的钠离子浓度密切相关. 以上结果分析可知, 最佳的反应胶配比为: $3\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$, 太低的碱度则微波合成时间延长反而不利于形成连续膜.

3.4 多次合成对分子筛膜的影响

反应胶配比为 $3\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$, 微波加热时间分别为 15, 20 和 25min. 图 6 显示了固定每次微波辐射时间而合成次数不同时分子筛膜的 XRD 图谱. 在合成时间为 15 和 20min 时, 微波多次合成, 分子筛膜峰并没有消弱, 而当微波合成时间增加到 25min 时, 在合成次数增加到 4 次后, 几乎看不到 A 型分子筛的特征峰. 从图 7 显示的 SEM 照片可以

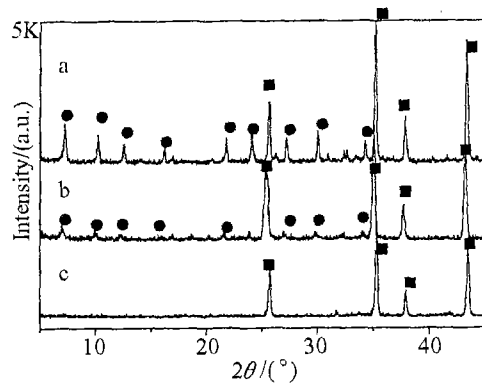


图 4 不同钠离子浓度合成分子筛膜的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of zeolite membranes synthesized with different Na^+ concentration for 20min

- a. $3\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}:4\text{NaCl}$;
- b. $3\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}:6\text{NaCl}$;
- c. Alumina substrate

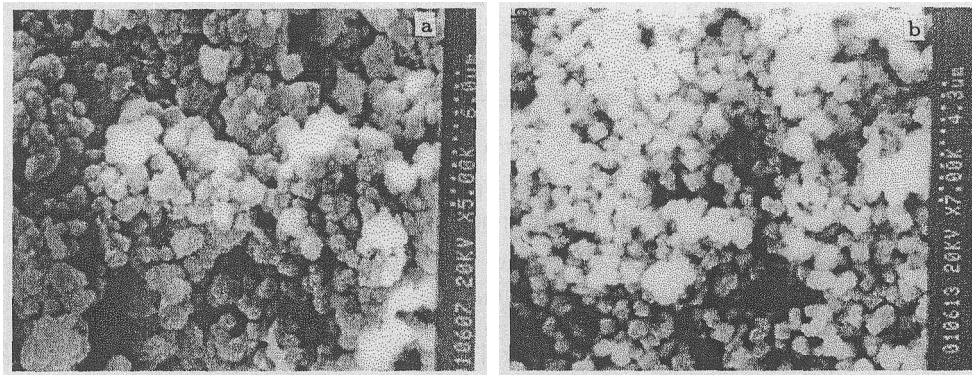


图 5 不同钠离子浓度合成分子筛膜的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of zeolite membranes synthesized with different Na^+ concentration for 20min

- a. $3\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}:4\text{NaCl}$; b. $3\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}:6\text{NaCl}$

看出, 合成时间较短 (15min) 时, 载体上分子筛膜随着合成次数增加逐渐致密而且聚晶程度逐渐增加, 合成 4 次后, 分子筛膜是由一些聚晶组成, 膜的厚度大约为 $10\mu\text{m}$; 而当合成时间增加到 25min (图 8 所示) 时, 分子筛膜随着合成次数的增加而连续程度下降, 表明分子筛膜发生溶解, 与前面 XRD 分析结果基本一致. 由此可见, 合成时间和合成次数与连续膜的形成存在重要的关系, 合成时间较短有利于多次合成形成连续膜, 而长的微波合成时间则不利于多次合成形成连续膜. 这与 Xu 等^[12] 报道的结果有所不同, 这可能与采用的反应胶体系不同有关. 他们采用的是澄清反应胶体系, 碱度较高, 不利于多次合成且多次合成容易发生转晶和溶解 (合成时间 15min) 现象. 从图 6 还可以看出, 在多次合成的条件下, 所得到的分子筛类型并没有改变, 仍然为 A 型, 而在澄清反应体系中多次合成很容易发生转晶现象^[12], 而在凝胶体系中这种现象没有发生, 表明凝胶体系更容易抑制转晶现象.

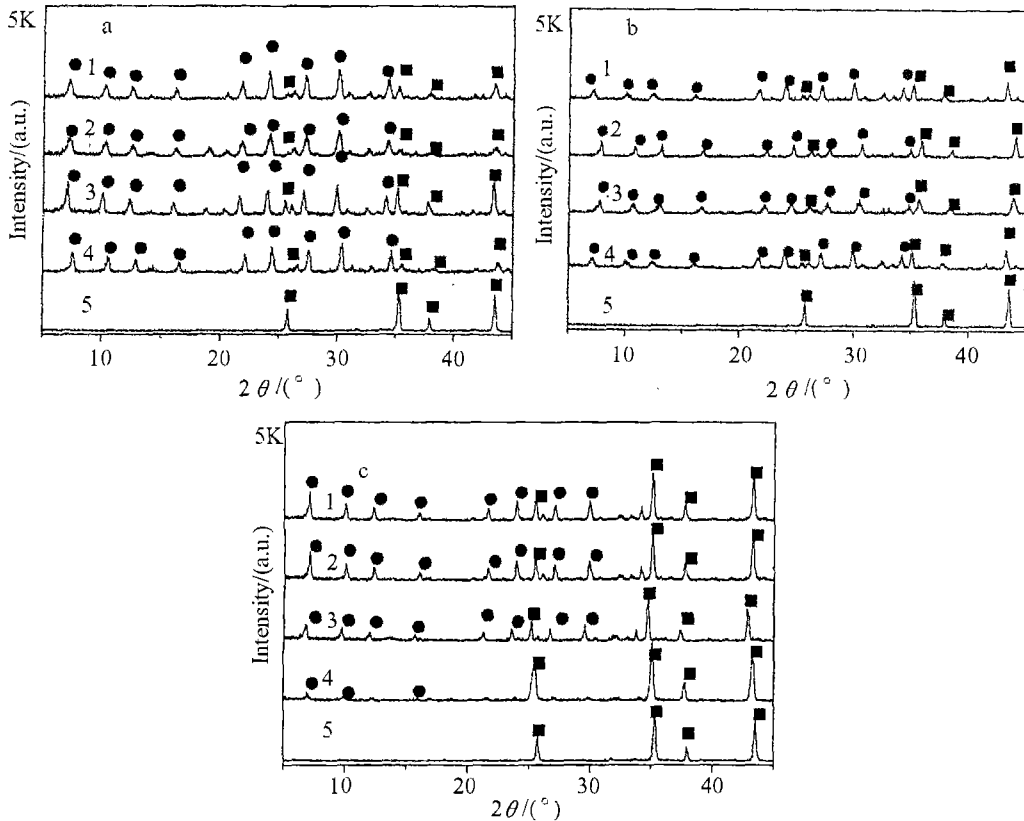
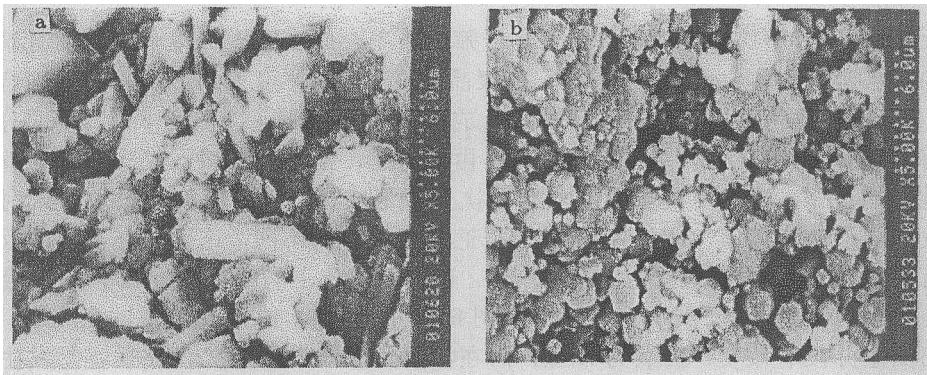


图 6 多次合成的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of different synthesis times

Synthesis period=a. 15min; b. 20min; c. 25min. 1: One-stage synthesis; 2: Two-stage synthesis; 3: Three-stage synthesis; 4: Four-stage synthesis; 5: Alumina substrate

综上所述,制备致密聚晶膜的合成优化条件应该是,采用平置在顶部或竖立在溶液中;合成液的碱度和钠离子浓度尽量低,最佳配比为 $3\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:150\text{H}_2\text{O}$, 太低的碱度微波合成时间延长反而不利于形成连续膜. 凝胶体系易于抑制转晶; 在较短的合成时间内多次合成有利于提高膜致密程度.



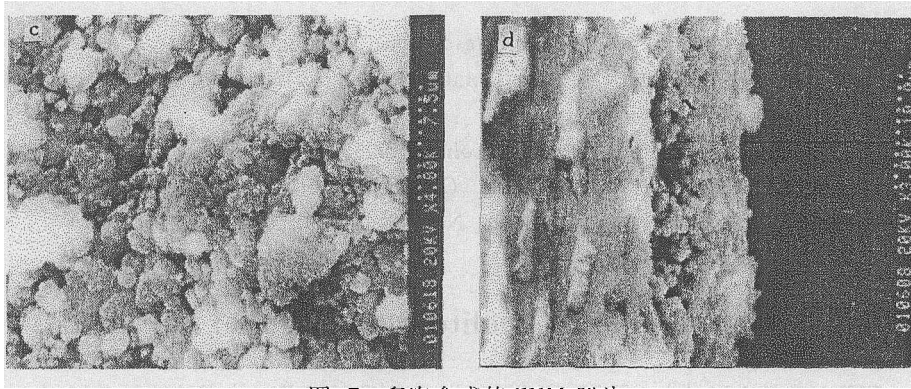


图 7 多次合成的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of NaA zeolite membranes via multi-stage synthesis for 15min

a. Two-stage synthesis; b. Three-stage synthesis; c. Four-stage synthesis; d. Cross-session(four-stage synthesis)

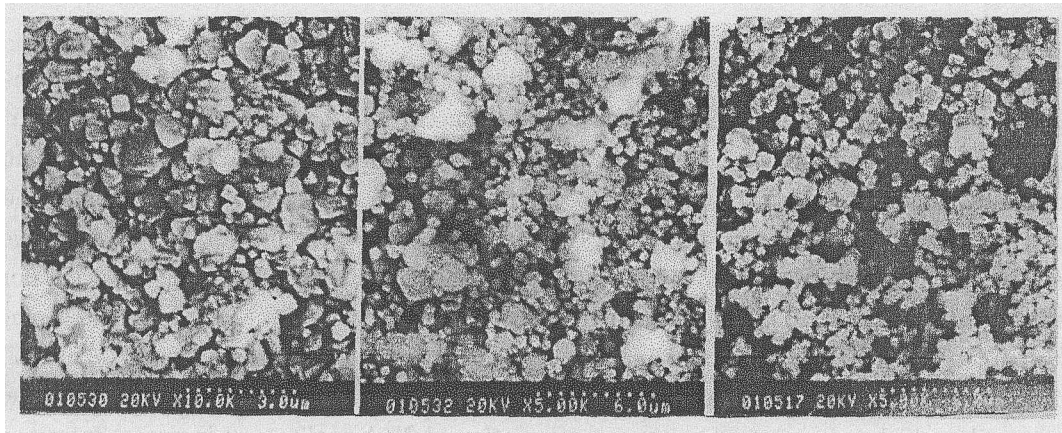


图 8 多次合成的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of NaA zeolite membranes via multi-stage synthesis for 25min

a. Two-stage synthesis; b. Three-stage synthesis; c. Four-stage synthesis

参考文献

- [1] Ma Y, Zhou Y J, Poladi R, et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2001, **25**: 235-240.
- [2] Kusakabe K, Kuroda T, Morooka S. *J. Membr. Sci.*, 1998, **148**: 13-23.
- [3] Poshusta J C, Tuan V A, Falconer J L, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**: 3924-3929.
- [4] 刘云凌, 王兴东, 庞文琴. 高等学校化学学报 (*Chemical Journal of Chinese Universities*), 2000, **21** (10): 1451-1454.
- [5] Yan Y, Mark E, George R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**: 161-162.
- [6] Zhang C S, Yin J L, Xiang S H, et al. *Chem. Commun.*, 1996. 1285.
- [7] Arafat A, Jansen J C, Ebaid A R, et al. *Zeolites*, 1993, **13**: 162-165.
- [8] Slangen P M, Jansen J C, van Bekkum H. *Zeolites*, 1997, **18**: 63-66.
- [9] Kim D S, Chang J S, Kim W Y, et al. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 1999, **20**: 408-410.
- [10] Mintova S, Mo S, Bein T. *Chem. Mat.*, 1998, **10**: 1030-1036.
- [11] Han Y, Ma H, Qiu S L, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **30**: 321-326.
- [12] Xu X C, Yang W S, Liu J, et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2001, **25**: 241-249.

- [13] Lai R, Yan Y S, Gavalas G R. *Microporous Mesoporous Mat.*, 2000, **37**: 9–19.
- [14] 程志林, 晁自胜, 万惠霖, 无机化学学报 (Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2002, **18** (5): 528–532.
- [15] Person A E, Schoeman B J, Sterte J, *et al.* *Zeolites*, 1995, **15**: 611–621.
- [16] Jansen J C, Arafat A, Barakat A K, *et al.* In: Occelli M L, Robson H. (Eds), *Synthesis of Microporous Materials Vol.1*, van Nostrand Reinhold, New York: 1992. 507.

Synthesis Regularity of NaA Zeolite Membrane in Microwave Field

CHENG Zhi-Lin^{1,2}, CHAO Zi-Sheng², FANG Wei-Ping², WAN Hui-Lin²

(1. Chemistry Department of East China Normal University, Shanghai 200062, China; 2. Chemistry Department of Xiamen University, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen 361005, China)

Abstract: Zeolite membrane has the potential advantages in a number of applications such as separation and catalysis, chemical sensors, electrode, acoustic wave devices and optics devices. The paper reports a novel method for continuous NaA zeolite membrane deposited on porous aluminum substrate by microwave heating at ambient pressure and under reflux. The effects of placement manners, alkalinity, Na⁺ concentration and synthesis times on zeolite membrane formation were investigated. XRD and SEM results show that high alkalinity and high Na⁺ concentration don't benefit to form continuous membrane, whereas dissolve membrane layer. Among three placement manners, vertical placement and horizontal placement manners show better effects on zeolite membrane formation. In order to improve membrane quality, employing multi-stage synthesis is necessarily, which is prone to restrain transformation of NaA zeolite and increases intergrown degree of membrane in gel reactant system for short synthesis time.

Key words NaA zeolite membrane; microwave heating