

Y/SBA-15 的微波水热法合成及其表征分析

史春薇, 吴文远, 边雪, 白玉婷
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 研究了微波水热法合成微孔-介孔复合分子筛 Y/SBA-15, 以 XRD 为表征手段, 考察了 pH、二氧化硅与 P123 物质的量比、微波功率、搅拌速度和晶化温度等因素对复合分子筛结构的影响. 经过研究确定了复合分子筛的合成条件: pH 值为 2.5, SiO₂ 和 P123 物质的量比为 58, 微波功率为 200 W, 搅拌速度为 250 r/min, 晶化温度为 120 ℃. 采用氮气吸附脱附、透射电镜等分析方法对复合分子筛进行了表征分析, 结果表明: 合成产物同时具有微孔介孔结构特征, 结晶度良好、短棒状大小均匀, 微孔、介孔 2 种孔径分布均匀, 平均孔径为 4.050 13 nm, 孔壁厚度为 2.2 nm, BET 孔容为 0.350 525 cm³/g.

关 键 词: 微波水热法; 复合分子筛; 表征分析; 微孔; 介孔

中图分类号: O 643.3 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)03-0397-05

Microwave Hydrothermal Synthesis and Characterization of Y/SBA-15

SHI Chun-wei, WU Wen-yuan, BIAN Xue, BAI Yu-ting

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WU Wen-yuan, E-mail: Wuwy@smm.neu.edu.cn)

Abstract: A microwave radiation hydrothermal method to control synthesis of micro-and mesoporous Y/SBA-15 composite molecular sieves was reported. The effects of pH, molar ratio of silica and P123, microwave power, stirring speed, and crystallization temperature on the growth of Y/SBA-15 were observed by X-ray diffraction(XRD). The composite zeolite synthesis conditions were identified: the pH value was 2.5, the molar ratio of silica and P123 was 58, the microwave power was 200 W, the stirring speed was 250 r/min, and the crystallization temperature was 120 ℃. The synthesized samples were characterized by N₂ adsorption-desorption and TEM. The results showed that synthetic products with regular crystallinity of short rod of uniform size show the microporous and the mesoporous structures at the same time. Pore size distribution of microporous and mesoporous structures is uniform. The adsorption study indicated that Y/SBA-15 has the average pore diameter of 4.050 13 nm, the pore volume of 0.350 525 cm³/g, and the hole wall thickness of 2.2 nm, respectively.

Key words: microwave hydrothermal method; composite molecular sieve; characterization; microporous; mesoporous

传统的催化、吸附材料 Y 型微孔沸石分子筛具有较小的动力学孔径, 限制了可渗入催化剂网孔骨架中的反应物的大小和形状, 影响了催化反应的选择性. SBA-15 介孔分子筛孔径均匀可调, 但其孔道长程有序而短程无序, 孔壁较薄且无定型, 热稳定性和水热稳定性较差, 催化中心的活性较低^[1].

微孔-介孔复合分子筛中的微孔结构和介孔结构比例适中, 结合了介孔分子筛高度有序、孔径可调与微孔分子筛强活化中心和高水热稳定性的优势^[2-3]. 从而使微孔、介孔两种孔结构优势互补, 协同作用, 使较大尺寸孔径的介孔可以为大分子的催化反应提供通道, 孔壁晶化或部分晶化的孔结构为小分子的择形催化或需要较强酸中心的

大分子催化反应提供可能^[4-6].

本文在微波水热条件下合成微孔-介孔复合分子筛 Y/SBA-15, 细化了合成条件对复合分子筛形貌的影响, 并对其结构进行了表征, 目的是提供一种绿色节能省时的快速合成复合分子筛的方法.

1 实 验

1.1 试剂及仪器

正硅酸乙酯 (TEOS) 均为分析纯, 国药试剂有限公司生产. 聚乙烯醚-聚丙烯醚-聚乙烯醚 (P123) (SIGMA-aldrich, 美国), 蒸馏水 (自制).

XH-MC-1 型实验室微波合成反应仪 (祥鹄科技发展有限公司), HJ-6 型多头磁力加热搅拌器 (金坛市富华仪器有限公司), YAED 型不锈钢电热蒸馏水器 (上海南阳仪器有限公司), BS124S 型电子天平 (北京赛多利斯仪器有限公司), YJ501 型超级恒温器 (上海跃进医疗器械厂), D/Max-2500 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司), Spectrum One 红外光谱仪 (美国 Perkin Elmer 公司), SSX-550 型扫描电镜仪 (日本岛津公司), JEM2100 型高分辨透射电镜 (日本 JEOL 公司), ASAP2420 V2.02 I 型中孔 N₂ 吸附-脱附仪 (美国麦克仪器公司).

1.2 微孔-介孔复合材料的水热合成

将 4.0 g 三嵌段共聚物 P123 溶于 30.0 g 水中, 待完全溶解后, 加入 9.50 g TEOS 充分磁力搅拌, 称取一定质量 Y 型微孔材料加入其中, 再加入 120 mL 一定浓度的盐酸充分磁力搅拌后, 在微波反应器中于一定温度下反应 2 h, 然后用蒸馏水洗涤晶化产物, 110 ℃ 下干燥, 最后在 550 ℃ 下煅烧 6 h 即得到 Y/SBA-15 微孔-介孔复合材料粉末.

2 结果与讨论

2.1 pH 的影响

图 1 为不同 pH 条件下合成的复合分子筛的 XRD 谱图.

由图 1 可知: pH 不同, 所得分子筛的结构相差很大. 图 1a 中, pH = 1, 2, 3 时, 小角区出现了六方晶系 (100), (110), (200) 晶面的三个特征衍射峰, 说明制备的复合分子筛具有类似 SBA-15 的高度有序二维六角结构, 但 pH = 4 时, 没有 SBA-15 的特征衍射峰出现, 说明酸度低时不利

于介孔结构的形成, 随着合成体系的酸度增加, XRD 衍射峰向低角度偏移, 表明其晶胞参数增大^[7]; 图 1b 中, pH = 2, 3, 4 时, 广角衍射具有 Y 的特征衍射峰, 但 pH = 1 时, 没有 Y 的特征衍射峰出现, 说明酸度高时不利于微孔结构的形成. 因此, 合成复合分子筛需要选择合适的 pH 值.

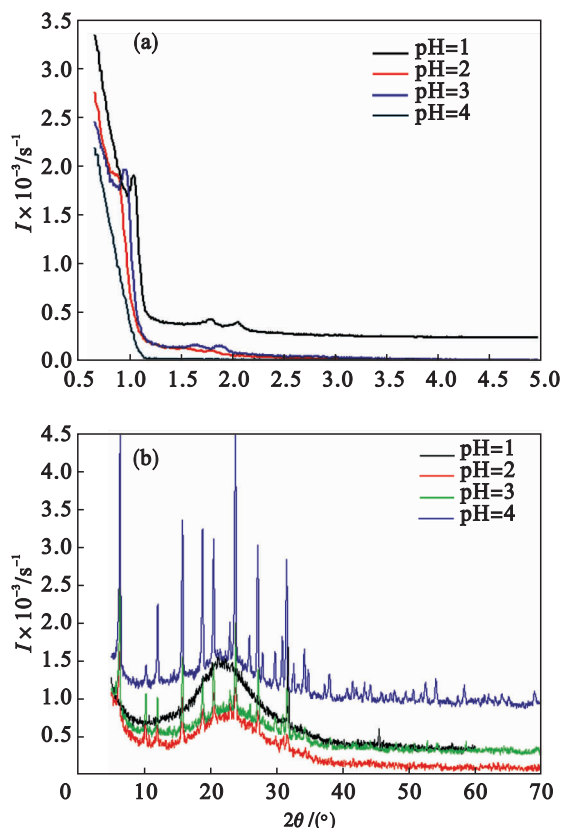


图 1 不同 pH 条件下合成的复合分子筛的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD spectra of composite molecular sieves synthesized under different pH conditions
(a)—SAXRD; (b)—WAXRD.

2.2 SiO₂ 和 P123 物质的量比的影响

图 2 显示的是不同 SiO₂ 和 P123 物质的量比制得的 Y/SBA-15 样品的 XRD 谱图.

由图 2 可知: 样品在 0.8° 附近均出现一个强衍射峰, 该峰对应于 SBA-15 (100) 晶面, 同时, 在高角度区域出现了 2 个特征衍射峰, 分别对应 (110) 和 (200) 晶面, 表明所合成的样品具有六方相介孔结构. 另外, 随着 SiO₂ 和 P123 物质的量比的增加, 特征衍射峰向低角度方向偏移, 样品的孔道结构产生了收缩和堵塞导致样品晶胞参数增大, 这与 Choi 等^[8]的研究结果相一致. 所制备样品在广角区出现的特征衍射峰同时具备 Y 和 SBA-15 的特征, 随着 SiO₂ 和 P123 物质的量比的增加, 特征衍射峰向低角度方向偏移, 表明样品晶胞参数随之增大了.

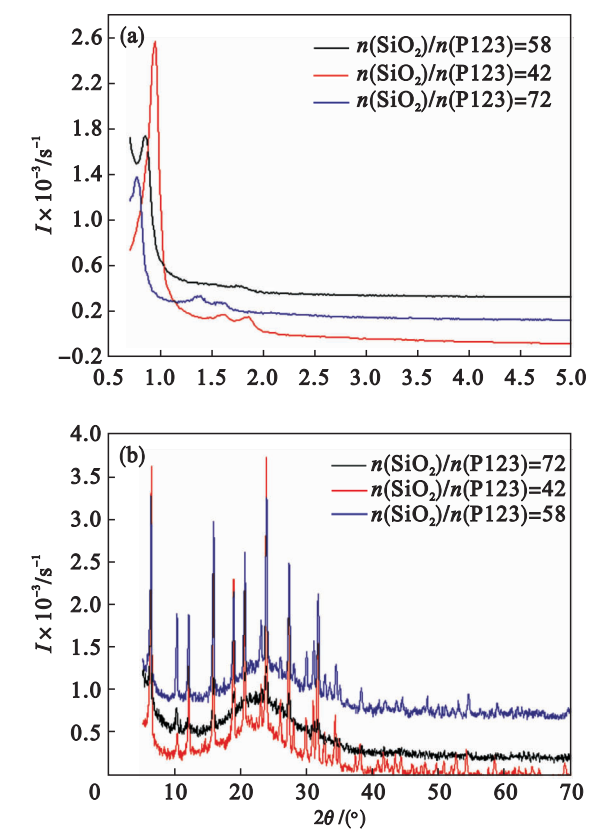


图 2 不同 SiO₂ 和 P123 物质的量比条件下合成的复合分子筛的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of composite molecular sieves synthesized under different molar ratios of SiO₂ and P123

(a)—SXRD; (b)—WXR.

2.3 微波功率的影响

微波反应装置的最低功率是 100 W, 每 100 W 上升一个调节钮, 无法连续调节微波功率, 因此, pH 值为 2.5 时, 分别选取微波功率为 100, 200, 300 W 时合成的样品, 烘干、焙烧后样品的 XRD 谱图如图 3 所示。

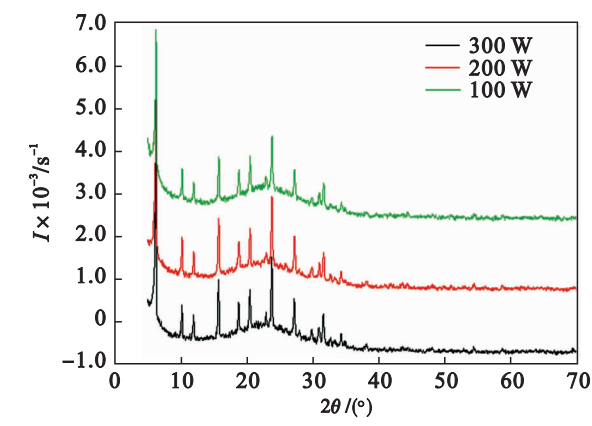


图 3 不同微波功率条件下制得的复合分子筛的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of composite molecular sieves synthesized under different microwave powers

由图 3 可知: 微波功率对复合分子筛的结构影响比较小, 100, 200, 300 W 合成的都是复合分子筛 (广角有 Y 的特征衍射峰, 同时还有 SBA - 15 的包峰, 所以此图没有提供小角衍射图)。100 W 时, 结晶度稍微差一些, 300 W 以上比较耗费电力, 因此没有考察更高功率的情况。

2.4 搅拌速度的影响

图 4 为不同搅拌速度下制得的 Y/SBA - 15 样品的 XRD 谱图。由于广角的出峰情况区别不明显, 只选择小角谱图作说明。

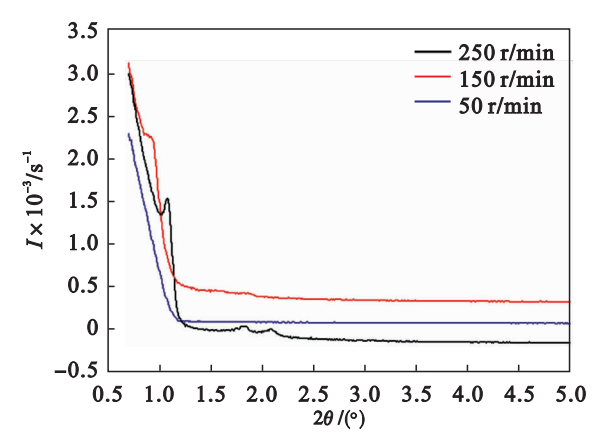


图 4 不同搅拌速度条件下制得的复合分子筛的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of composite molecular sieves synthesized under different stirring speeds

由图 4 可知: 搅拌速度对 Y/SBA - 15 样品的结构有一定的影响, 搅拌速度太小 (50 r/min), 结晶效果不好, 小角的特征峰没有出现, 没有生成复合分子筛; 搅拌速度增大为 150 r/min 时, 小角出现 SBA - 15 特征衍射峰; 继续增大搅拌速度达到 250 r/min, SBA - 15 的特征衍射峰更加明显, 由于搅拌速度太大, 容易造成反应体系的不稳定 (摇晃甚至翻倒), 因此没有将搅拌速度继续增大。

2.5 晶化温度的影响

晶化温度对介孔分子筛 SBA - 15 的结构有一定影响^[9-10], 图 5 为不同晶化温度条件下制得的 Y/SBA - 15 样品的 XRD 谱图。

由图 5 可知: 晶化温度对 Y/SBA - 15 复合分子筛的结构有一定影响, 随着晶化温度的增加, 原本在 0.8° 附近的衍射峰位置向小角度方向移动, 晶面间距和晶胞参数随之增大, 说明随着晶化温度的升高, 复合分子筛的孔径增大; 随着温度的增加, 衍射峰强度逐渐增强, 说明复合分子筛的有序度随着温度的升高而增加, 因此, 最佳晶化温度为 120 °C 左右。

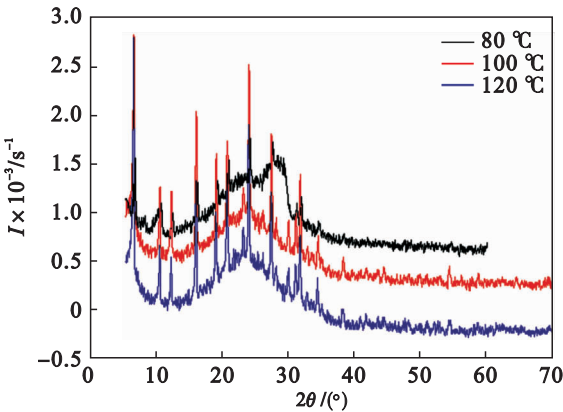


图 5 不同晶化温度条件下制得的复合的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD spectra of composite molecular sieves synthesized under different crystallization temperatures

3 复合分子筛表征分析

各合成因素对复合分子筛结构的影响,得出优化合成条件:pH 值为 2.5, SiO_2 和 P123 物质的量比为 58,微波功率为 200 W,搅拌速度为 250 r/min,晶化温度为 120 $^{\circ}\text{C}$,在此条件下合成复合分子筛样品,并对复合分子筛进行以下表征分析.

3.1 N_2 吸附-脱附分析

图 6 为 Y,SBA - 15 和 Y/SBA - 15 的吸附-脱附等温线和 Y/SBA - 15 的孔径分布曲线.

由图 6 可知:等温线在低相对压力($p/p_0 = 0 \sim 0.5$)区间呈现 I 型曲线,属于微孔材料特征;在高相对压力区($p/p_0 = 0.8 \sim 1.0$)内等温线有一个很强的上升,并出现迟滞环,呈 IV 型等温曲线,属于介孔材料特征.图6b的BJH孔径分

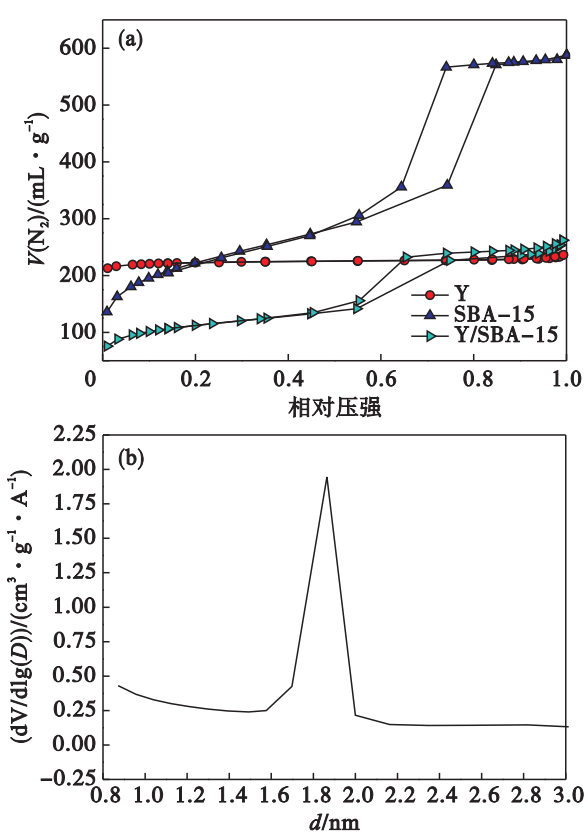


图 6 Y,SBA - 15 和 Y/SBA - 15 的吸附-脱附等温线和 Y/SBA - 15 的孔径分布曲线
Fig. 6 Adsorption-desorption isotherms of Y,SBA-15 and Y/SBA-15 and pore size distribution curve of Y/SBA-15

(a)一吸附-脱附等温线;(b)一孔径分布曲线.

布曲线显示,在 0 ~ 10 nm 范围内复合分子筛有 2 个孔分布峰出现,根据文献[11]的划分,其孔径分别属于微孔(小于 2 nm)和介孔(2 ~ 50 nm)的范畴.SBA - 15 和 Y - SBA - 15 的 BET 测试相关参数见表 1.

表 1 SBA - 15 和 Y/SBA - 15 的 BET 测试相关参数
Table 1 BET test parameters of SBA-15 and Y/SBA-15

样品	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{BJHDesorpti}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	\bar{D}_{BET} nm	$\bar{D}_{\text{BJHAdson}}$ nm	\bar{D}_{BJHDeso} nm
SBA - 15	536.164 4	0.252 777	2.775 58	4.011 0	3.767 0
Y/SBA - 15	355.528 9	0.350 525	4.050 13	5.739 7	5.362 5

由表 1 可知:Y/SBA - 15 与 SBA - 15 相比,BET 比表面积有所下降,其原因可能是在合成过程中产生了一些 Y 型分子筛的初级和次级结构单元,从而在复合分子筛的介孔孔壁中引入了 Y 型分子筛的初级和次级结构单元,导致介孔孔壁部分结晶化,同时增加了孔壁厚度,而孔壁厚度的增大可以提高复合分子筛的水热稳定性.孔壁的厚度与晶胞参数和平均孔径存在如下关系式^[11]:

$$D_{\text{孔壁}} = a - \bar{d}. \tag{1}$$

式中: $D_{\text{孔壁}}$ 为孔壁厚度,nm; a 为晶胞参数,nm; \bar{d} 为从吸附-脱附等温线得出的平均孔径,nm.由式(1)得出微孔-介孔复合分子筛的孔壁厚度为 2.2 nm.

3.2 投射电镜照片

图 7 为 Y/SBA - 15 复合分子筛的透射电镜照片.

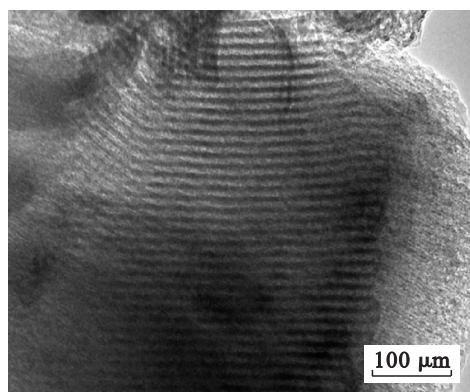


图7 Y/SBA-15 复合分子筛的透射电镜照片

Fig. 7 TEM photo of Y/SBA-15 composite molecular sieves

由图7可知:Y与SBA-15的孔道是交界生长的,说明合成的样品是同时具备微孔和介孔两种孔道的复合分子筛。

4 结 论

1) 考察了pH、二氧化硅与P123物质的量比、微波功率、搅拌速度和晶化温度等因素对复合分子筛结构的影响,得出优化合成条件:在pH=2.5, SiO₂和P123物质的量比为58,微波功率为200 W,搅拌速度为250 r/min,晶化温度为120 ℃的条件下合成复合分子筛样品。

2) 采用氮气吸附脱附、透射电镜等对复合分子筛进行表征分析,合成样品具有微孔介孔结构特征,结晶度良好、短棒状大小均匀,微孔、介孔孔径分布均匀,平均孔径为4.050 13 nm,孔壁厚度为2.2 nm, BET孔容较大,为0.350 525 cm³/g。

参考文献:

- [1] Wang L Z, Shao Y F, Zhang J L, et al. Improvement of the hydrothermal stability of MCM-48 mesoporous molecular sieves[J]. *Research Chemistry Intermed*, 2008, 34 (2/3): 267-286.
- [2] Shiring F J, Wenkaladri R, Goodwin J G. Interparticulate

coke formation during hydrocarbon cracking on zeolite catalysts[J]. *Canada Journal of Chemistry Engineering*, 2009, 61 (2): 218-222.

- [3] Liu L P, Xiong G, Wang X S, et al. Direct synthesis of disordered micro-mesoporous molecular sieve [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 123 (15): 221-227.
- [4] 马燕辉,赵会玲,唐圣杰,等.微孔/介孔复合分子筛的合成及其对CO₂的吸附性能[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(3): 689-696.
(Ma Yan-hui, Zhao Hui-ling, Tang Sheng-jie, et al. Synthesis of micro/mesoporous composites and their application as CO₂ adsorbents [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27 (3): 689-696.)
- [5] Wang D Q, Sun F M, Jia P F, et al. Study on the synthesis of MCM-41/Y mesoporous and microporous composite molecular sieve and hydrocracking performance[J]. *Refining Technology and Engineering*, 2013, 43 (6): 45-48.
- [6] Divya B, Tyagi V K. Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications [J]. *Journal of Oleo Science*, 2006, 55(7): 319-329.
- [7] 赵春霞,陈文,刘琦,等. HCl对有序介孔氧化硅结构与形貌的影响[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(10): 1201-1205.
(Zhao Chun-xia, Chen Wen, Liu Qi, et al. Influence of HCl on the mesostructure and morphology of the ordered mesoporous silica[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, 22 (10): 1201-1205.)
- [8] Choi M, Heo W, Kleitz F, et al. Facile synthesis of high quality mesoporous SBA-15 with enhanced control of the porous network connectivity and wall thickness [J]. *Chemistry Communication*, 2003, 28(12): 1340-1341.
- [9] Yang C M, Kalwei M, Schuth F, et al. Gold nanoparticles in SBA-15 showing catalytic activity in CO oxidation [J]. *Journal of Applied Catalysis A: General*, 2003, 254 (4): 289-296.
- [10] 周丽绘,张利中,刘洪来.晶化温度对介孔材料SBA-15结构与形貌的影响[J]. *过程工程学报*, 2006, 6(3): 499-502.
(Zhou Li-hui, Zhang Li-zhong, Liu Hong-lai. Effect of crystallization temperature on the structure and morphology of mesoporous SBA-15 [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2006, 6(3): 499-502.)
- [11] 徐如人,庞文琴.分子筛与多孔材料化学[M].北京:科学出版社,2004:145-146.
(Xu Ru-ren, Pang Wen-qin. Chemistry of zeolites and porous materials[M]. Beijing: Science Press, 2004: 145-146.)