

多孔 SiC 陶瓷微孔道内合成 Silicalite-2 分子筛膜

罗 民^{1,2}, 梁 军², 房俊卓¹, 王 政¹

(1. 宁夏大学能源化工国家重点实验室, 2. 化学化工学院, 银川 750021)

摘要 榉木经高温热解转化为生物碳模板, 通过液相渗硅反应工艺制备了保持木材微观结构的多孔 SiC 陶瓷. 在生物形态多孔 SiC 陶瓷载体上采用原位沉积晶种-二次生长法在其微孔道内壁形成了一层 5 μm 厚的 Silicalite-2 分子筛膜. 利用 XRD, SEM 和 BET 对复合材料的相组成、微观结构和比表面积进行了表征, 研究了水热晶化温度对原位沉积晶种和二次生长成膜的影响. 经原位沉积(120 $^{\circ}\text{C}$, 36 h)晶种涂层后在载体孔道表面形成了一层球形颗粒堆积的连续晶种层, 经 170 $^{\circ}\text{C}$, 36 h 的二次生长, 晶种不断长大并交织生长形成连续致密单层分子筛膜. 在多孔 SiC 陶瓷微孔道中沿垂直于载体表面方向形成了一层对齐排列的 Silicalite-2 棒状晶体, 颗粒生长主要沿晶体的最长轴[101]方向进行. Silicalite-2/SiC 复合孔结构材料的微孔体积为 0.013 cm^3/g , BET 比表面积为 43.2 m^2/g , 而相应的分子筛负载量为 9.5%.

关键词 生物形态多孔 SiC 陶瓷; 分子筛膜; Silicalite-2; 原位沉积晶种-二次水热生长

中图分类号 O613; O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)07-1279-05

独石型催化剂(Monolith catalyst)是由许多狭窄的平行通道整齐排列的一体化催化剂. 由于具有床层压降低、催化效率高、放大效应小等优点, 近年来独石型催化剂已被广泛应用于许多化工领域, 成为多相催化领域中最具发展潜力的研究方向之一^[1]. 碳化硅陶瓷具有高强度、耐高温、抗热震性能好、热膨胀率低和高热传导性等优点, 对于强放热高温反应, 是一种优良的高温催化剂载体. Wine 等^[2-4]制备了分子筛/SiC 复合催化剂, 表明了其在付克-酰基化等反应中有良好的催化活性. ZSM-11 和 Silicalite-2 属于 MEL 型分子筛, 其结构与 MFI 型沸石相近, 其 a , b 轴有两组完全相同的十元环直孔道^[5]. Mintova 等^[6]和 Dong 等^[7,8]研究了从胶体溶液中合成 Silicalite-2 纳米晶的方法, 并利用二次生长法在硅片上制备了不同取向生长的 MEL 分子筛膜. 全硅分子筛膜具有较高的热稳定性和耐酸的化学稳定性以及选择吸附性等, 在膜分离、膜反应器、膜传感器、催化等方面具有良好的应用前景^[9-11]. 由于分子筛具有各向异性的孔道结构, 分子筛膜的取向直接影响了分子在孔道内部的扩散和传质路径, 进而决定了产物的分离效果, 因此如何控制分子筛膜的取向生长成为关注的焦点. 近年来, 在多孔碳载体^[12]、陶瓷载体^[13,14]表面和微孔道内合成了各种分子筛膜, 所用方法主要有原位水热法^[15], 晶种二次生长法^[16]和微波合成法^[17]等. 原位水热合成分子筛膜将成核和膜生长过程耦合在一起, 难以有效控制薄膜的取向生长. 二次生长法将晶种制备和膜生长分开, 先制备纳米分子筛晶种, 再通过静电吸附、抽空涂晶和电泳沉积等方法在载体表面覆盖一层纳米晶种, 最后二次水热生长成致密的晶间薄膜. 这种方法可以调控晶体的取向生长, 形成超薄、定向的分子筛膜. 最近, Zampieri 等^[18,19]和 Zhou 等^[20]在高浓度的合成液中原位沉积晶种制备了 ZSM-5 晶种层, 然后在低浓度的合成液中生长成膜. 原位沉积晶种不仅可以明显改善分子筛晶体和载体的附着力, 而且能有效地控制分子筛膜的取向生长.

本文使用了一种结构新颖的生物形态多孔 SiC 陶瓷作为独石型催化剂的载体, 通过原位沉积晶种-二次生长法, 在多孔陶瓷微通道中合成了一层取向生长的棒状 Silicalite-2 分子筛膜.

收稿日期: 2008-10-07.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2007CB216402), 教育部科学技术研究重点项目(批准号: 203143)和宁夏高等学校科研项目资助.

联系人简介: 罗 民, 男, 博士, 副教授, 主要从事多孔功能材料的设计和 optimization 研究. E-mail: luominjy@nxu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS, 北京化学试剂公司, A. R. 级), 四丁基氢氧化铵 (TBAOH, 20% 水溶液, 上海国药集团化学试剂有限公司), 无水乙醇 (分析纯), 蒸馏水. 采用 D/MAX2200P 型 X 射线衍射仪对合成材料进行物相分析; 在 KYKY2800B 型 SEM 扫描电镜 (中科科学仪器公司) 上对合成材料的微观组织进行观察, 加速电压为 25 kV, 样品观察前均采用喷金处理; 采用全自动物理吸附比表面仪 (ASAP-2010 型, Micromeritics) 对样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线进行分析.

1.2 实验过程

生物形态 SiC 多孔陶瓷载体是以碳化榉木为模板, 通过液相渗硅, Si 与木炭模板反应形成 SiC, 再经高温排除残余硅制成^[21]. 具体过程如下: 成型的木材试样在 120 °C 干燥 2 d, 然后将木材试样放置于管式碳化炉中, 在流动氮气保护下加热至 800 °C, 保温 2 h, 制得生物碳模板. 将生物碳模板 (木炭) 置于石墨坩埚中, 用粒径为 1 ~ 3 mm 的粗 Si 粉包埋 [$m(\text{Si})/m(\text{C}) = 4:1$], 在氩气氛下于 1550 °C 渗硅 1.5 h, 然后再经 1700 °C 抽真空排硅 60 min, 随着炉冷却至室温, 制成近乎单相的 SiC 陶瓷. 多孔 SiC 陶瓷载体依次用丙酮、蒸馏水超声处理 (250 Hz, 15 min) 各 1 次, 在 100 °C 烘箱中烘干、备用.

分子筛膜的制备: 依次称取 TBAOH (20% 水溶液) 和蒸馏水加入到烧杯中, 然后在剧烈搅拌下将一定量的 TEOS (>98%) 逐滴加入溶液中, 室温下搅拌 24 h 后得到澄清透明的反应液. 将条状 SiC 陶瓷样品截取为 0.5 cm³ 的块状陶瓷载体放在聚四氟乙烯支架上, 置于反应溶液中, 保持轴向孔道方向平行于釜底, 以免分子筛晶粒沉降在孔道内部影响分子筛膜的生长. 先将载体置于 $n(\text{TBAOH}):n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}) = 0.35:1.0:12$ 的反应液中, 在 120 ~ 170 °C 水热原位沉积 Silicalite-2 分子筛晶种层, 36 h 后取出样品, 在蒸馏水中超声清洗 15 min, 使表面附着的晶粒脱落. 清洗后在室温下干燥. 将晶种涂层的样品在上述配比的反应液中于 170 °C 放置 36 h, 继续二次生长分子筛膜, 最后在空气炉中于 500 °C 焙烧 6 h, 除去模板剂后得到 Silicalite-2 分子筛膜/SiC 陶瓷复合材料.

2 结果与讨论

2.1 生物形态 SiC 陶瓷的晶体结构和显微形貌

榉木在 800 °C 碳化后形成生物碳模板, 碳化后的组织形貌如图 1(A) 所示, 在垂直于孔道的横向上分布着 43% 大孔道和 5% 小孔道^[22], 大孔为 20 ~ 50 μm 的圆柱状孔道, 它们是木材的输液导管. 小孔是木材纤维细胞, 直径为 5 ~ 10 μm . 从图 1(A) 中插图可以看到平行排列的微孔道. 榉木碳化后失重率为 75%, 轴向收缩率为 20%, 径向收缩率为 30%, 孔隙率从 59% 增加到 68%, 高度复制了原木的宏观和微观结构, 转变为生物碳模板. 图 1(B) 是榉木碳模板经液相渗硅后得到的多孔 SiC 陶瓷, 由于碳向碳化硅 (SiC) 的转变产生约 58% 的体积膨胀, 木炭的小孔道完全闭合, 而大孔道基本保留了下来. 从图 1(B) 中的插图可以看出, 颗粒大小为 2 ~ 5 μm 的 SiC 颗粒均匀分布在微孔道中. 从图 2 可以看出, 木炭的衍射峰可归属于非晶碳 (002) 和 (101) 晶面的衍射峰, 这表明木炭的石墨化程度不高,

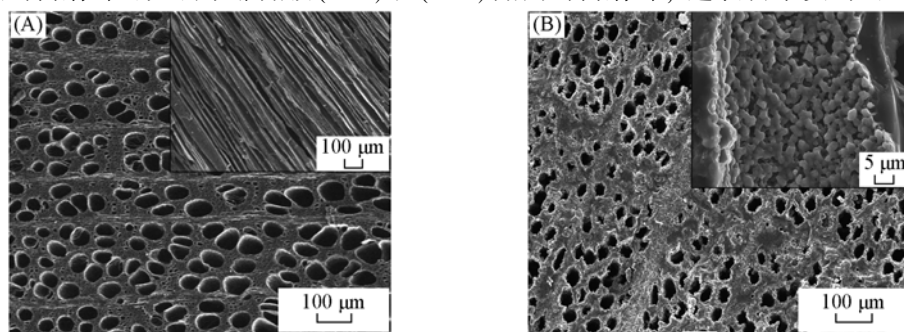


Fig. 1 SEM micrographs of the biocarbon preform (A) and biomorphic SiC replica (B)

Insets of (A), (B) show images of vertical cross-section along the longitudinal channels.

其主要组分包括无定形、乱层结构和石墨. 硅在碳模板上自发浸渍主要取决于它在碳表面上的润湿角 θ . 当 $\theta \ll 90^\circ$ 时, Si 可以自发润湿, 在 1450°C 时 Si 在石墨面上的 $\theta < 10^\circ$, 因而能自发渗入到木炭孔内^[23]. 随着渗硅反应的进行, 液相硅沿木炭的毛细孔道上升, 逐渐与孔壁的碳发生 $\text{C}_{\text{B-template}} + \text{Si}(l) \rightarrow \beta\text{-SiC}$ 反应, 孔壁碳材料完全转化成 $\beta\text{-SiC}$ (图 2 谱线 *b*). 未完全反应的残余硅则填充到孔道中形成 Si/SiC 复相陶瓷. 当排硅时间为 60 min 时, 孔道中大部分的残余硅被排出, 得到多孔 SiC 陶瓷.

2.2 水热温度对原位晶种层的影响

由于高硅源浓度的反应液有利于纳米分子筛的合成, 因此选择在低水硅比的反应液中 [$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS}) = 12:1$] 原位沉积晶种. 图 3 为 TEOS-0.35TBAOH-12H₂O 反应体系中不同温度下 Silicalite-2/SiC 复合材料的 XRD 谱图. MEL 分子筛和 $\beta\text{-SiC}$ 的衍射峰同时出现在 XRD 谱图中[图 3(A)]表明, 分子筛膜生长在多孔陶瓷载体上. 图 3(B) 为 $5^\circ \sim 30^\circ$ 时分子筛的 XRD 谱图. 可见其为典型的 MEL 型沸

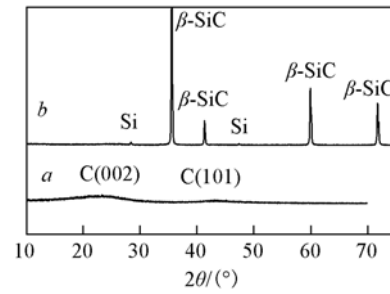


Fig. 2 XRD patterns of biocarbon (*a*) and biomorphic porous SiC ceramics (*b*)

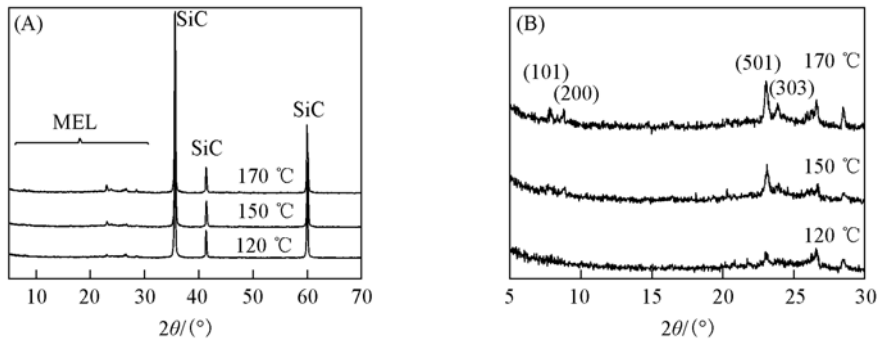


Fig. 3 XRD patterns of Silicalite-2 seed layer/biomorphic porous SiC composites (A) and magnified view in the range of $5^\circ \sim 30^\circ$ at different temperatures (B)

石结构, 随着温度从 120°C 提高到 170°C , 先出现高指数(501), (303)晶面衍射峰, 逐渐出现低指数的(101), (200)晶面衍射峰, 说明在低温分子筛晶种处于未完全发育的状态, 温度越高, 晶种进一步生长, 整个衍射峰的强度不断增加, 表明结晶度显著提高. 图 4 为不同水热温度下原位沉积晶种层的扫描电镜照片. 由图 4 可见, 当水热温度为 120°C 时, 在孔道中均匀铺展了一层纳米级的球形分子筛晶粒, 这是由于温度较低, 晶体的成核速率高于生长速率, 晶核的数目增加导致沸石晶粒减小. 当水热温度为 170°C 时, 在表面生长了一层棒状晶体, 棒状晶体堆积形成花瓣形的结构, 其中大部分晶体

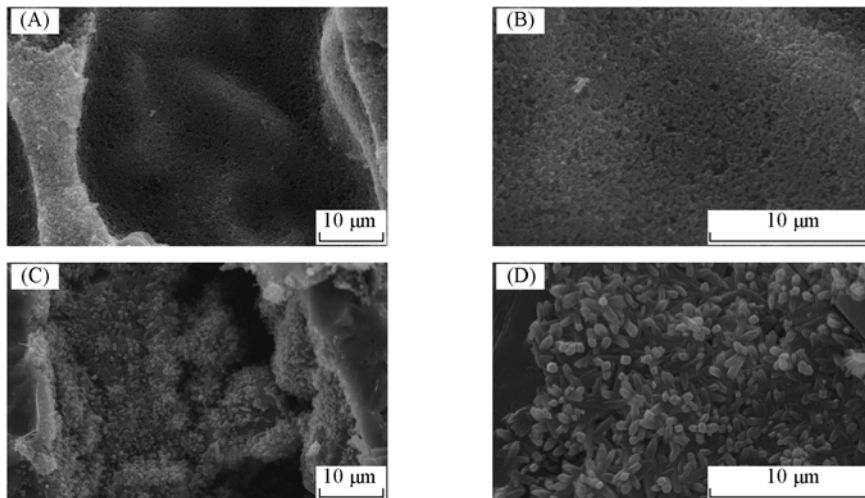


Fig. 4 Top view SEM images of *in situ* seeding layer at different hydrothermal temperatures (A), (B) 120°C , 36 h; (C), (D) 170°C , 36 h. (B), (D) Show magnified images of (A), (C), respectively.

躺在载体表面生长,这是因为采用这种取向更加稳定.当反应体系的温度较高时,母液和膜表面的晶体生长速度较快,分子筛沿[101]方向择优生长,形成典型的棒状晶体^[5].因此在一定浓度的反应液中,低的水热温度有利于形成球形纳米晶种层,而提高反应温度,则演变成棒状颗粒堆积的晶种层.

2.3 二次生长对分子筛成膜的影响

在低浓度的反应液中,晶体的生长速度高于成核速度,所以优先在晶种层上生长.因此选择在而高水硅比[$n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{TEOS})=50:1$]的反应液中二次生长分子筛膜.图5为在不同晶种层上二次生长分子筛膜的SEM照片.在120℃,36h形成的晶种层上生长了一层5μm左右厚度的致密分子筛膜[图5(A)],膜中晶体垂直载体表面生长[图5(B)],厚度约为单个晶体沿长轴方向的长度.可以看出,晶种层已完全发展为高结晶度的分子筛膜.反应起始晶种层中晶种粒径较小,其形貌没有得到很好的发展,主要以球形存在.在膜的生长过程中,根据晶体取向生长机理分析,由于紧密堆积的空间限制作用,二次生长过程中的颗粒的再结晶与生长主要沿晶体的最长轴[101]方向进行.在竞争生长过程中,那些沿垂直于载体表面方向生长速率最快的晶粒得到优先生长,晶种不断长大并发展为棒状晶体,且交织生长形成连续的单层膜.在170℃和36h时,形成的晶种层上也形成了一层致密分子筛膜[图5(C)].晶种层的形貌基本保留了下来,由于在制备晶种层的过程中晶体主要沿[101]取向生长,此时沿[100],[010]方向继续生长^[5],棒状晶体的长径比减小,形成棒状堆积结构[图5(D)].

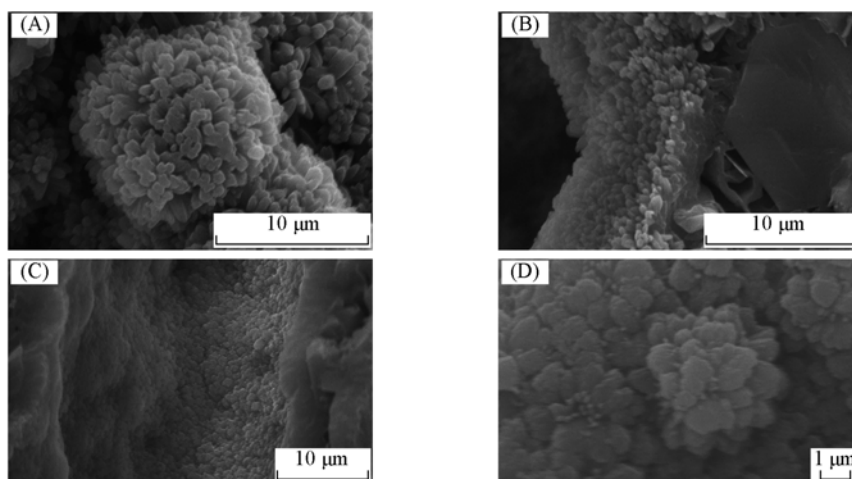


Fig. 5 SEM images of MEL zeolite membrane formed on biomorphic porous SiC ceramics monolith by *in situ* seed and secondary growth

(A),(B) 120℃, 36 h *in situ* seeding; 170℃, 36 h secondary crystal growth; (C),(D) 170℃, 36 h *in situ* seeding; 170℃, 36 h secondary crystal growth. (A),(C),(D) Top view; (B) cross-section view; (D) shows the magnified image of (C).

2.4 多孔陶瓷-分子筛膜的 BET 表征

用氮吸附表征了样品的比表面积和微孔体积.图6中典型的第I类吸附脱附等温曲线表明 Silicalite-2/SiC 复合材料属于微孔材料.多孔 SiC 陶瓷载体的孔道大小主要在微米级,其微孔体积可以忽略,BET 比表面积小于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$,而 Silicalite-2/SiC 复合孔结构材料的微孔体积为 $0.013 \text{ cm}^3/\text{g}$,BET 比表面积为 $43.2 \text{ m}^2/\text{g}$.考虑到 MEL 型分子筛的典型微孔体积为 $0.137 \text{ cm}^3/\text{g}$ ^[8],可以计算出通过原位晶种(120℃,36h)-二次生长(170℃,36h)制备的分子筛膜在 Silicalite-2/SiC 复合材料中的负载量为 9.5%.

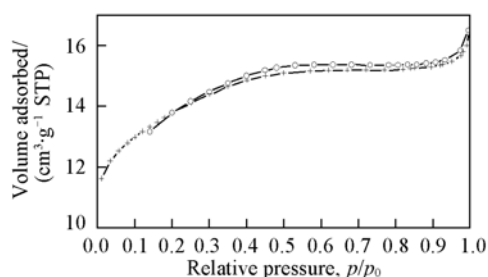


Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms of Silicalite-2/SiC composite

参 考 文 献

- [1] Nijhuis T. A., Beers A. E. W., Vergunst T., *et al.* Catalysis Reviews[J], 2001, **43**: 345—380
- [2] Wine G., El Berrichi Z., Pham-Huu C. J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 2007, **278**: 64—71

- [3] Wine G. , Ledoux M. J. , Pham-Huu C. . Top Catal. [J] , 2007 , **45** : 111—116
- [4] Wine G. , Tessonnier J. P. , Rigolet S. , *et al.* . J. Mol. Catal. A: Chem. [J] , 2006 , **248** : 113—120
- [5] Terasaki O. , Ohsuna T. , Sakuma H. , *et al.* . Chemistry of Materials [J] , 1996 , **8** : 463—468
- [6] Mintova S. , Petkov N. , Karaghiosoff K. , *et al.* . Micro. Meso. Mater. [J] , 2001 , **50** : 121—128
- [7] Dong J. P. , Xu Y. J. , Long Y. C. . Micro. Meso. Mater. [J] , 2005 , **87** : 59—66
- [8] Dong J. P. , Zou J. , Long Y. C. . Micro. Meso. Mater. [J] , 2003 , **57** : 9—19
- [9] Tavalora A. , Drioli E. . Advanced Materials [J] , 1999 , **11** : 975—996
- [10] Drews T. O. , Tsapatsis M. . Curr. Opin. Colloid [J] , 2005 , **10** : 233—238
- [11] ZHOU Ming(周明) , ZHANG Bao-Quan(张宝泉) , LIU Xiu-Feng(刘秀凤) . Chinese Sci. Bull. (科学通报) [J] , 2008 , **53** (3) : 257—270
- [12] Garcia-Martinez J. , Cazorla-Amoros D. , Linares-Solano A. , *et al.* . Micro. Meso. Mater. [J] , 2001 , **42** : 255—268
- [13] WANG Ai-Qin(王爱琴) , LIANG Dong-Bai(梁东白) , 唐军旺(TANG Jun-Wang) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2000 , **21** (12) : 1801—1804
- [14] CAI Hong-Li(蔡红丽) , ZHANG Xiong-Fu(张雄福) , LIU Hai-Ou(刘海鸥) , *et al.* . Chinese Journal of Catalysis(催化学报) [J] , 2007 , **28** (9) : 758—760
- [15] Wang Z. , Hedlund J. , Zhang H. , *et al.* . Micro. Meso. Mater. [J] , 2006 , **95** : 86—91
- [16] CHEN Hong-Liang(陈红亮) , LI Yan-Shuo(李砚硕) , LIU Jie(刘杰) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2006 , **27** (1) : 20—22
- [17] Motuzas J. , Julbe A. , Noble R. D. , *et al.* . Micro. Meso. Mater. [J] , 2006 , **92** : 259—269
- [18] Zampieri A. , Dubbe A. , Schwiager W. , *et al.* . Micro. Meso. Mater. [J] , 2008 , **111** : 530—535
- [19] Zampieri A. , Mabande G. T. P. , Selvam T. , *et al.* . Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems [J] , 2006 , **26** : 130—135
- [20] ZHOU Ming(周明) , ZHANG Bao-Quan(张宝泉) , LIU Xiu-Feng(刘秀凤) . Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报) [J] , 2006 , **22** : 1750—1754
- [21] Hou G. Y. , Jin Z. H. , Qian J. M. . Materials Science and Engineering: A [J] , 2007 , **452—453** : 278—283
- [22] Gonzalez P. , Serra J. , Liste S. , *et al.* . Biomaterials [J] , 2003 , **24** (26) : 4827—4832
- [23] LUO Min(罗民) , GAO Ji-Qiang(高积强) , QIAO Guan-Jun(乔冠军) . Progress in Chemistry(化学进展) [J] , 2008 , **20** (6) : 989—1000

Growth of Silicalite-2 Zeolite Film in Microchannels of Biomorphous Porous SiC Ceramics

LUO Min^{1,2*} , LIANG Jun² , FANG Jun-Zhuo¹ , WANG Zheng¹

(1. Key Laboratory of Energy Resources and Chemical Engineering, 2. Department of Chemical Science and Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract Aligned Silicate-2 zeolite membrane was synthesized by *in situ* seeding and secondary crystal growth in microchannels of biomorphous porous SiC ceramics support. The Silicate-2/SiC composite materials were characterized by XRD, SEM and BET. The effects of synthesis temperature and seed surface pre-treatment of the beech-derived SiC monolith were studied. The results show that a homogeneous coverage of 5 μm thick zeolite membrane within the pores channel of SiC monolith by Silicate-2 crystals was reached after *in situ* seeding at 120 $^{\circ}\text{C}$ for 36 h with a following hydrothermal treatment at 170 $^{\circ}\text{C}$ for 36 h. The film oriented with [101] axis perpendicular to the substrate surface. The structure composites exhibit a hierarchical pore structure with a BET specific surface area of 43.2 m^2/g and microporous volume of 0.013 cm^3/g . The weight percent of Silicate-2 in the final Silicate-2/SiC composites is about 9.5% after a coating procedure.

Keywords Biomorphous porous SiC ceramics; Zeolite membrane; Silicalite-2; *In situ* seed and secondary crystal growth