

纳米 K 沸石的合成及其表征

张 晓^{1,2}, 陈 晨^{3*}, 程 婷¹, 王津南^{2,4}, 王 磊³, 邓 琴³

(1. 江苏开放大学环境生态学院, 江苏 南京 210017;

2. 南京大学盐城环保技术与工程研究院, 江苏 盐城 224005;

3. 江苏科技大学环境与化学工程学院, 江苏 镇江 212018;

4. 南京大学环境学院污染控制与资源化国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要:以双官能团长链有机物为模板剂,对 K 沸石的微观结构进行重构合成纳米沸石材料。通过表征手段研究了合成方法对材料微观结构的影响,考察了不同模板剂、反应温度与时间、模板剂抽提方式对材料微观结构形成效果及状态的影响。结果表明,利用双季铵盐作模板剂,在不改变沸石材料基本晶型结构的基础上可将材料尺寸缩小至 100~200 nm。反应温度的提高可加快纳米 K 沸石的形成,在反应 10 h、75℃下反应产物出现明显的晶体矿物结构。纯水清洗抽提方式可有效去除合成材料中的模板剂,其对重金属吸附效果最好,对 Pb 的吸附量为 536 mg/g。

关键词:纳米材料;沸石;模板剂;抽提;双季铵盐

中图分类号:X13

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)09-0136-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.09.028

Synthesis and characterization of nano K zeolite

ZHANG Xiao^{1,2}, CHEN Chen^{3*}, CHENG Ting¹, WANG Jin-nan^{2,4}, WANG Lei³, DENG Qin³

(1. School of Environmental Ecology Science, Jiangsu Open University, Nanjing 210017, China;

2. Yancheng Academy of Environmental Protection Technology and Engineering Institute, Nanjing University, Yancheng 224005, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212018, China; 4. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: To synthesize nano-zeolite materials, the microstructure of K zeolite is reconstructed by using long-chain organics with bifunctional groups as the template. The influence of synthesis methods on the microstructure of the prepared materials is investigated through modern characterization. The influence mechanism of different template agents, reaction temperature and time, and template agent extraction methods on the formation effect of the material microstructure and state is studied. The results show that the material size can be abbreviated to 100–200 nm by using a biquaternary ammonium salt as a template agent in the premise of unchanging the basic crystal structure of the zeolite material. Higher reaction temperature is helpful to accelerate the formation of nano-K zeolite. The reactive products arise obvious crystalline mineral structure when the reaction lasts for 10 h at 75℃. Pure water cleaning and extraction method can effectively remove the template from the synthesized materials. The material has the best adsorption effect to heavy metals, and its adsorption capacity to Pb is 536 mg·g⁻¹.

Key words: nanomaterial; zeolite; template agent; extraction; biquaternary ammonium salt

纳米材料已经成为材料科学与环境保护领域研究的热点之一^[1-3]。由于纳米材料的微观尺寸达到 nm 级别,其微观结构得到极大优化,使得其材料的宏观性能远比一般材料优异很多。催化材料及纳米吸附材料在水污染控制领域已经得到一定的应用^[4-7],其中纳米吸附材料表现出比传统吸附材料更高的吸附性能。纳米吸附材料普遍拥有极大的比表面积和丰富的微观孔道结构,是吸附重金属和水体中有机物质的良好材料^[2,8-9]。

沸石合成主要是在溶液中的硅和铝在一定条件下形成硅铝酸盐结晶并逐步长大的过程^[10-12]。前期研究合成的 Linde F(K)沸石(以下简称 K 沸石)是在强碱性条件下(KOH 浓度>5 mol/L)所形成的一种沸石矿物晶体,该沸石对重金属有较好的吸附效果^[13-14]。为进一步扩大其对重金属的吸附效果,一个有效的方法就是减小沸石的微观尺寸。目前,可有效减小沸石尺寸的沸石合成模板剂主要有:以四丙基氢氧化铵(以下简称 TPAOH)为代表,其主

收稿日期:2020-05-25;修回日期:2020-07-07

基金项目:2016 江苏高校“青蓝工程”中青年学术带头人培养对象(苏教师(2016)15号文);江苏省高等学校自然科学研究面上项目(17KJD610001,17KJD610002);江苏开放大学“十三五”规划科研课题(17SSW-Z-Q-027);江苏开放大学校级科研平台资助项目

作者简介:张晓(1973-),女,博士,副教授,研究方向为环境功能材料在水处理中的应用,zhangxiao7376@sina.com;陈晨(1983-),男,博士,副教授,研究方向为水处理新技术,通讯联系人,chenccjust@sina.com。

要作用是促进沸石晶体的成核,从而抑制材料的尺寸的长大;此外近几年所提出的双季铵盐长链模板剂,以丙撑基双[十二烷基二甲基氯化铵](以下简称 $C_{12-2-12}$)和丙撑基双[十八烷基二甲基氯化铵](以下简称 $C_{18-2-18}$)为代表^[15-17]。双季铵盐长链模板剂利用其中含有的长链强疏水作用基团与双季铵亲水基团,将沸石的生长限制在双季铵盐所在的微观空间范围之内,以此来达到限制沸石尺寸的目的^[15]。

笔者在前期团队有关K沸石制备的研究基础上^[13-14],选择合适的双官能团长链有机物作为合成结构模板对其微观结构进行重构,合成纳米级K沸石,强化其作为功能性纳米材料的宏观功能。重点考察结构模板含量、反应条件、结构模板的抽提方式对纳米材料微观结构形成效果及状态的影响及其机制,探明功能性纳米材料的合成条件。

1 实验

1.1 实验方法

纳米K沸石的合成方法:向10 mol/L KOH中加入硅酸钾、偏铝酸钾以及丙撑基双[十八烷基二甲基氯化铵],其中硅酸钾、偏铝酸钾与 $C_{18-3-18}$ 的质量比为1:0.674:0.085~0.1634;然后将混合物在75~90℃进行反应,反应时间不超过36 h;将反应后的产物进行过滤,并用纯水洗涤至pH为中性,然后加入甲醇洗脱丙撑基双[十八烷基二甲基氯化铵],干燥至恒重,即可获得纳米沸石材料,之后对合成的材料性能进行表征。在实验过程中,分别选择四丙基氢氧化铵、 $C_{12-2-12}$ 与 $C_{18-2-18}$ 作为沸石合成的模板剂,进行合成纳米K沸石的实验,并与不添加模板剂的沸石材料作为对比。此外,对不同模板剂抽提方式得到的样品进行重金属Cu、Cd、Pb、Ni的吸附实验,实验方法见文献[12-13]。

1.2 纳米K沸石的表征

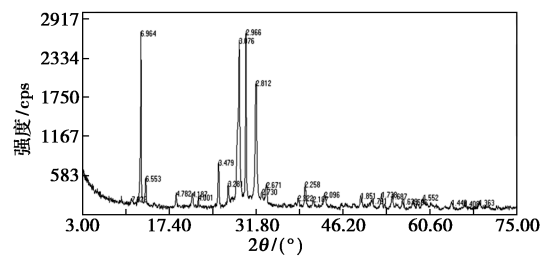
利用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜-能量色散谱仪、微离子导入仪、透射电子显微镜(TEM)、液相比表面积分析仪对合成的沸石材料进行表征。利用Shimadzu XD-3A衍射仪对粉末样品进行了X射线衍射分析,采用Cu-K α 辐射, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$;利用HITACHI(S-3400N)扫描电子显微镜观察材料微观形貌;利用JS94H微离子导入仪(POWREACH)测定其表面zeta电位;利用JEOL JEM-2100透射电子显微镜观察纳米沸石材料的微观形貌;利用美国XiGo Nanotools公司生产的Acorn Area型液相比表

面积分析仪测定其比表面积。

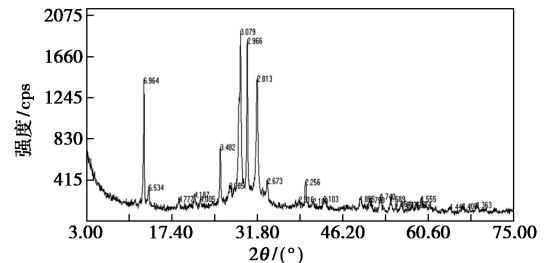
2 结果与讨论

2.1 纳米沸石材料合成模板剂的比选

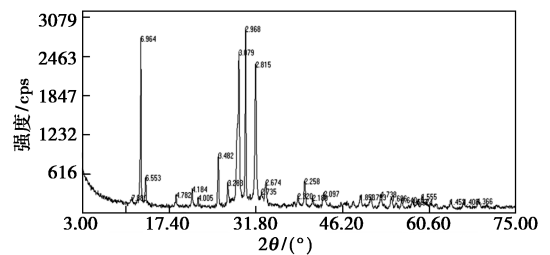
选择四丙基氢氧化铵、 C_{12} 与 C_{18} 作沸石合成模板剂合成纳米K沸石,并与不添加模板剂的沸石进行对比。不同模板剂合成的沸石材料X射线衍射结果与微观形貌分别如图1和图2所示。从图1中可以看出,4个合成体系所合成的沸石材料的X-射线衍射结果相似,均为K沸石的X-射线衍射峰(2θ 分别为 12.6 ± 0.5 、 13.5 ± 0.5 、 25.5 ± 0.5 、 29.0 ± 0.5 、 30 ± 0.5 、 $32 \pm 0.5^\circ$)。说明在保证基本相同的碱浓度、反应时间、硅铝比等条件的情况下,加入模板剂



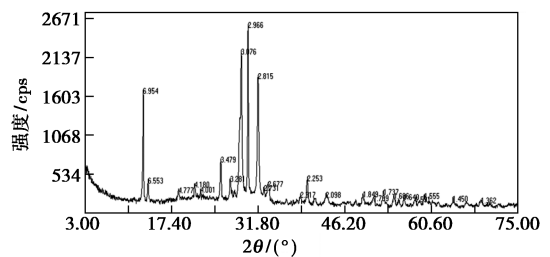
(a) 不加模板剂



(b) 加入四丙基氢氧化铵模板剂



(c) 加入 C_{12} 模板剂



(d) 加入 C_{18} 模板剂

图1 不同模板剂合成的沸石材料X射线衍射结果

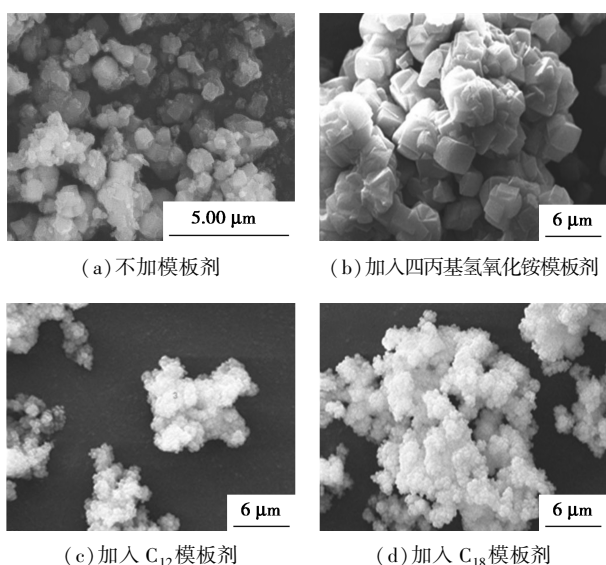


图 2 不同模板剂合成的沸石材料微观形貌

并不会改变沸石材料的基本晶型结构。

从图 2 中可以看出,虽然 4 个合成体系中所得到的都是 K 沸石材料,但是几种沸石材料的微观尺寸显著不同。不添加模板剂合成的晶体的微观尺寸在 3~5 μm 之间。加入四丙基氢氧化铵的沸石尺寸在 1~2 μm 之间。而加入 C₁₂ 和 C₁₈ 合成的沸石的尺寸明显小于其他 2 个合成体系。从图 2(b)、图 2(c) 和图 2(a)、图 2(b) 的对比中可以看出,在相似放大倍数(10 000 倍)下,C₁₂ 和 C₁₈ 为模板剂合成的晶体在保留了其晶体基本形貌的前提下,其尺寸明显缩小至 100~200 nm 之间,具有典型纳米材料的尺寸。因此,就纳米 K 沸石的合成过程而言,利用双季铵盐模板剂的效果明显优于其他 2 个体系。此外,因为 C₁₈ 比 C₁₂ 易于合成,且为固体粉末状材料,便于实验操作以及之后的工业应用,因此后续实验采用 C₁₈ 作为纳米 K 沸石的模板剂。

2.2 反应温度和反应时间的影响

不同反应时间时纳米 K 沸石在强碱性水热条件下的合成过程的扫描电镜与 X-射线衍射结果如图 3 所示。沸石材料的形成均需要一定的反应时间,在 75℃ 下,K 沸石的典型 X-射线衍射峰在反应 10 h 以后才出现。说明与一般沸石的合成过程相似,在沸石晶体合成之前有一个硅铝酸盐胶体形成、稳定、晶体转化的过程^[18-19]。由图 3(a)、图 3(b) 中可以看出,在 75℃ 条件下,反应 3 h 和 5 h 所得到样品的扫描电镜结果显示均为无规则的颗粒。通过能谱分析结果显示,其主要元素为硅铝元素,即为沸石晶体形成前所呈现的硅铝酸盐胶体物质。

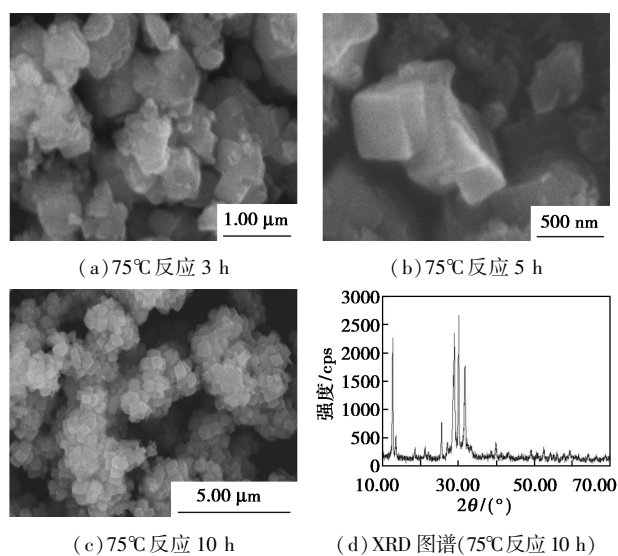


图 3 不同反应时间条件下反应产物的扫描电镜分析和 X 射线衍射分析

纳米 K 沸石的合成主要是在 50~80℃ 的水热条件下形成。为进一步明确温度对于纳米沸石材料合成过程的影响,对 35、50、75℃ 下纳米 K 沸石的合成过程进行了分析,结果如图 4 和图 5 所示。在

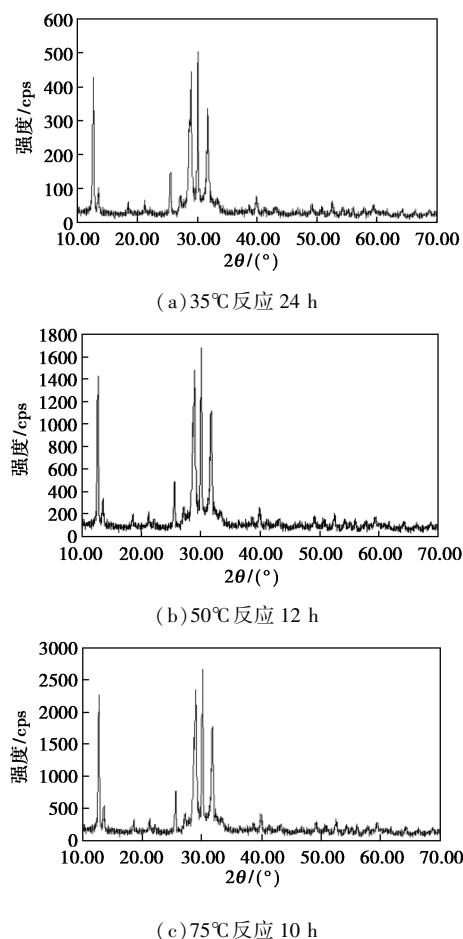


图 4 不同反应温度与时间下反应产物的 X 射线衍射分析

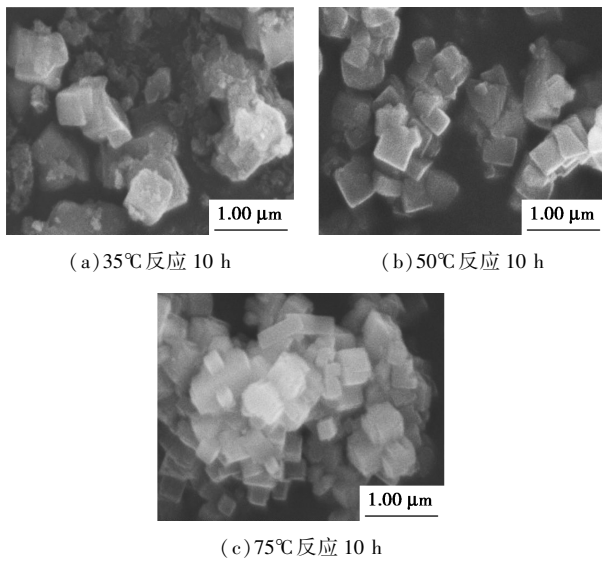


图5 不同反应温度条件下反应产物的扫描电镜分析结果

35℃下,合成结果的X-射线衍射图显示,当反应进行到24 h,才会有K沸石的衍射峰出现。且从宏观实验现象中也发现在35℃条件下,只有当反应进行到24 h以后时,才有固体粉末沉淀物产生。同时,当反应温度上升到75℃时,只要反应进行了10 h,即有大量粉末状的沉淀物质产生,其X-射线衍射分析结果也出现K沸石的典型衍射峰。50℃的反应结果介于35℃与75℃之间。这就表明提高反应温度,可有效加快纳米K沸石的形成速率,而并没有改变其基本结构。另一方面,相似的结果可从图5的电镜分析结果中验证。从电镜结果中可以看出,在反应10 h以后,75℃下的反应产物出现明显的晶体矿物结构,而此时35℃下的反应产物则呈现不规则状,这主要是在晶体矿物形成之前的硅铝胶体结构,这也表明反应温度对于纳米K沸石合成的影响非常明显。

2.3 模板剂抽提方式的选择

在K沸石合成过程中加入 C_{18} 模板剂,可有效降低K沸石的尺寸至纳米级别。然而,在沸石材料合成完毕后,如何有效地将模板剂抽提出来而不改变沸石的性质,也是纳米K沸石合成过程中需要解决的主体问题之一。目前,模板剂的抽提方式主要有3种^[14-16]:纯水清洗抽提;小分子有机溶剂抽提(乙醇、甲醇等);通过高温烧结方式抽提(400~500℃焙烧)。清水冲洗方式、甲醇抽提和焙烧抽提(450℃)方式的实验结果分别如图6和图7所示。从图6中可以看出,此时材料中含有一定量的碳元素,这是由于材料中仍然含有有机模板剂的原因。

从图7中可以看出,抽提方式均没有改变晶体矿物的结构,其X-射线衍射峰相同。从3个抽提后样品的大范围电镜能谱分析可以看出,能谱分析中的碳元素峰消失,说明3种抽提方式均有效去除了合成材料中的 C_{18} 。

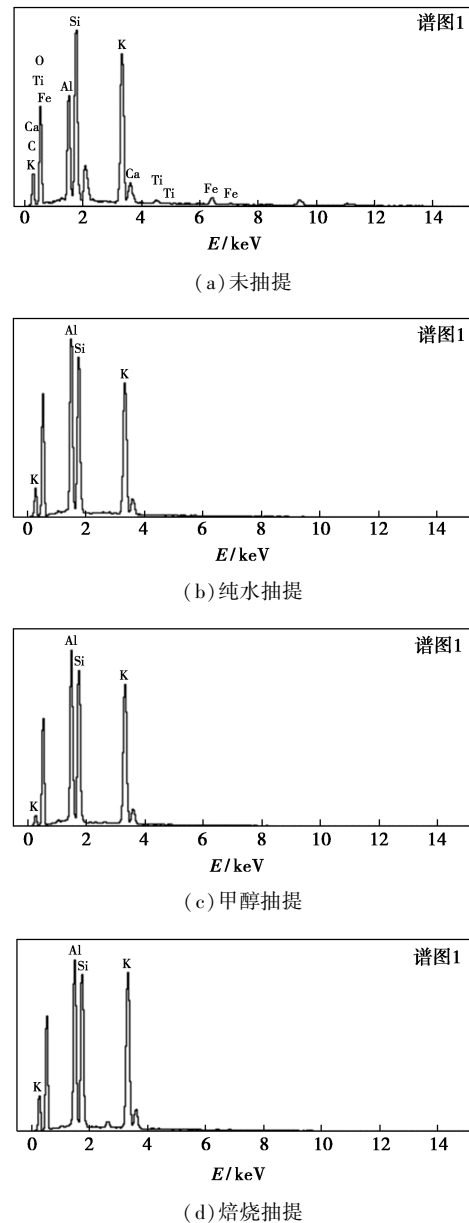


图6 不同模板抽提方式的大范围电镜能谱分析

重金属吸附性能是沸石类材料重要的宏观指标。因此,进一步分析了不同模板剂抽提方式样品对重金属Cu、Cd、Pb、Ni吸附效果的影响,结果如表1所示。由表1中可以看出,以重金属吸附性能为参考指标,3种方式(纯水抽提、甲醇抽提、焙烧抽提)抽提后纳米沸石材料对于不同重金属的吸附效果有所不同,其中以纯水清洗抽提方式为最佳,重金属吸附效果的顺序为纯水抽提>甲醇抽提>焙烧抽

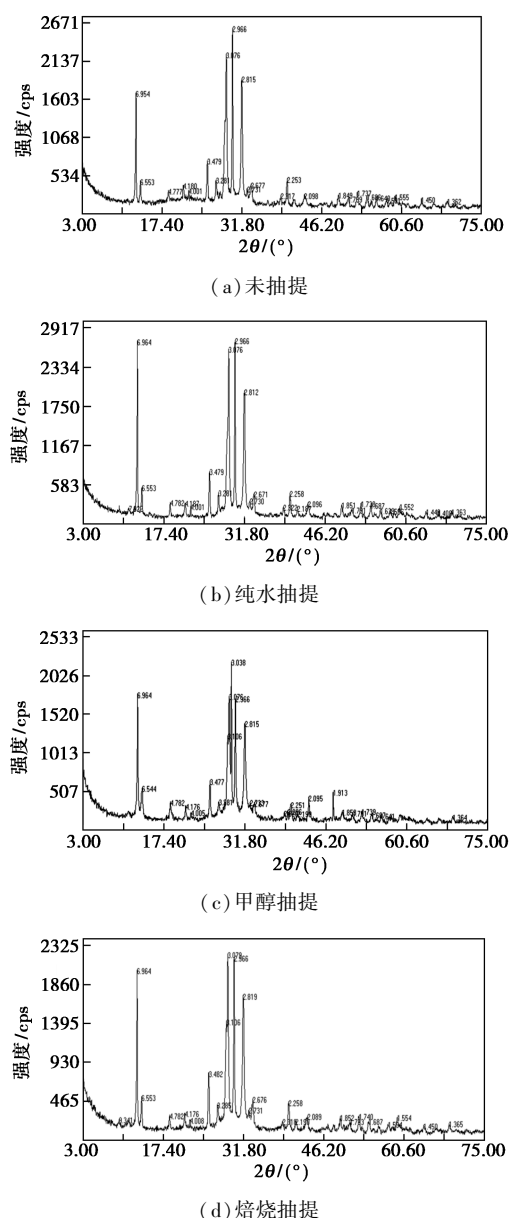


图 7 不同模板剂抽提方式样品的 X 射线衍射结果

表 1 3 种抽提方式后纳米沸石材料对重金属的吸附

重金属	饱和吸附量/(mg·g ⁻¹)		
	纯水抽提	甲醇抽提	焙烧抽提
Cu	136	80	59
Cd	105	76	64
Pb	536	236	135
Ni	112	84	55

提。甲醇抽提与焙烧抽提后沸石材料对于重金属的吸附效果相对较低。

清水冲洗与甲醇抽提后纳米 K 沸石材料的表面 Zeta 电位如图 8 所示,从图 8 中可以看出,清水冲洗后纳米 K 沸石的表面 Zeta 电位在 pH>5 以后

即呈现负电荷。而利用甲醇清洗的样品的表面 Zeta 电位的正电荷性质比用水清洗的要强,其在 pH>8 以后才出现明显的负电性。因此,其对于重金属阳离子的吸附效果没有清水冲洗效果好。而对于烧结抽提的样品,由于烧结作用其很多微观小颗粒被烧结在一起形成了大颗粒,比表面积大幅缩小,导致其对重金属的吸附效果降低。

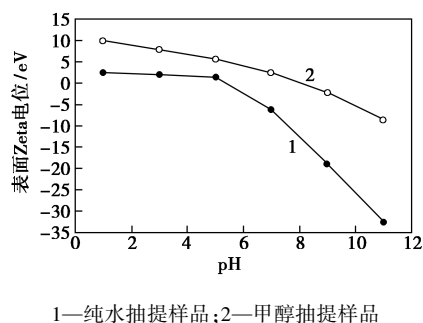


图 8 纯水抽提样品和甲醇抽提样品的表面 Zeta 电位对比

3 结论

在 K 沸石合成过程中加入模板剂(丙撑基双[十八烷基二甲基氯化铵]),可成功将该材料的微观尺寸从微米级缩小至纳米级,同时纳米载体的基本晶体结构并没有发生改变。另外,反应时间和反应温度对纳米沸石材料的合成影响显著,在材料合成过程中适当提高反应温度可加快纳米材料的合成速率,在反应时间为 10 h 以后,反应温度 75℃ 下的反应产物出现明显的晶体矿物结构。纯水清洗抽提方式可有效去除合成产物中残留模板剂丙撑基双[十八烷基二甲基氯化铵],而且可保持纳米材料表面的吸附特性。3 种抽提方式对重金属吸附效果的顺序为:纯水抽提>甲醇抽提>焙烧抽提,纯水清洗抽提方式对 Pb 的吸附量可达到 536 mg/g,其合成纳米沸石材料表面的 Zeta 电位在 pH>5 以后即呈现负电荷。

参考文献

[1] Hughes D L, Afsar A, Harwood L M, et al. Adsorption of Pb and Zn from binary metal solutions and in the presence of dissolved organic carbon by DTPA-functionalised, silica-coated magnetic nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2017, 183: 519-527.

[2] Jiryaei S F, Shahbazi A. Melamine-based dendrimer amine-modified magnetic nanoparticles as an efficient Pb(II) adsorbent for wastewater treatment: Adsorption optimization by response surface methodology [J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 291-300.

[3] Xu Q, Wang Y, Jin L, et al. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cr

- (VI) from aqueous solutions using black wattle tannin-immobilized nanocellulose[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339: 91–99.
- [4] Han S W, Kim J, Ryoo R. Dry-gel synthesis of mesoporous MFI zeolite nanosponges using a structure-directing surfactant[J]. *Microporous Mesoporous Mat*, 2017, 240: 123–129.
- [5] 陈晨, 赵健东, 程婷, 等. 纳米锰铈/ γ - Al_2O_3 复合催化剂的制备及其对抗生素生产废水的催化湿式氧化处理研究[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(11): 2288–2294.
- [6] Choi M, Na K, Kim J, *et al.* Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts[J]. *Nature*, 2009, 461(7261): 246–250.
- [7] 李春全, 艾伟东, 孙志明, 等. V-TiO₂/凹凸棒石复合光催化材料的制备与研究[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(3): 655–660.
- [8] Fan C, Li K, Ying D, *et al.* Comparative and competitive adsorption of Pb(II) and Cu(II) using tetraethylene pentamine modified chitosan/CoFe₂O₄ particles[J]. *J Hazard Mater*, 2017, 326: 211–220.
- [9] Ma H, Hei Y, Wei T, *et al.* Three-dimensional interconnected porous tablet ceramic: Synthesis and Pb(II) adsorption[J]. *Mater Lett*, 2017, 196: 396–399.
- [10] Wang Z, Tan K, Cai J, *et al.* Silica oxide encapsulated natural zeolite for high efficiency removal of low concentration heavy metals in water[J]. *Colloid Surface A*, 2019, 561: 388–394.
- [11] 程婷, 陈晨, 吴伟, 等. 粉煤灰合成沸石对磷酸根离子、氟离子与六价铬离子的竞争吸附研究[J]. *材料导报*, 2015, 29: 305–309.
- [12] 陈晨, 程婷, 贡伟亮, 等. 粉煤灰地聚物反应体系下的反应动力学研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(9): 2717–2723.
- [13] Cheng T, Chen C, Tang R, *et al.* Competitive adsorption of Cu, Ni, Pb, and Cd from aqueous solution onto fly ash-based Linde F(K) zeolite[J]. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2018, 37(1): 61–72.
- [14] Chen C, Cheng T, Shi Y S, *et al.* Adsorption of Cu(II) from aqueous solution on fly ash based Linde F(K) zeolite[J]. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2014, 33(3): 29–35.
- [15] Kyungsu N, Changbum J, Jeongnam K, *et al.* Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures[J]. *Science*, 2011, 333: 328–332.
- [16] Kanghee C, Kyungsu N, Jaechon K, *et al.* Zeolite synthesis using hierarchical structure-directing surfactants: Retaining porous structure of initial synthesis gel and precursors[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24: 2733–2738.
- [17] Kyungsu N, Woojin P, Yongbeom S, *et al.* Disordered assembly of MFI zeolite nanosheets with a large volume of intersheet mesopores[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23: 1273–1279.
- [18] Chen C, Gong W, Lutze W, *et al.* Kinetics of fly ash leaching in strongly alkaline solutions[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(3): 590–597.
- [19] Chen C, Gong W, Lutze W, *et al.* Kinetics of fly ash geopolymerization[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(9): 3073–3083. ■

(上接第 135 页)

- [6] Zhu Z R, Chen Q L, Xie Z K, *et al.* The roles of acidity and structure of zeolite for catalyzing toluene alkylation with methanol to xylene[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 88(1–3): 16–21.
- [7] Breen J P, Burch R, Kulkarni M, *et al.* Improved selectivity in the toluene alkylation reaction through understanding and optimising the process variables[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2007, 316(1): 53–60.
- [8] Kim J H, Ishida A, Okajima M, *et al.* Modification of HZSM-5 by CVD of various silicon compounds and generation of para-selectivity[J]. *Journal Of Catalysis*, 1996, 161(1): 387–392.
- [9] Liu N, Zhu X, Hua S, *et al.* A facile strategy for preparation of phosphorus modified HZSM-5 shape-selective catalysts and its performances in disproportionation of toluene[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 77: 60–64.
- [10] Lyu J, Hu H, Tait C, *et al.* Benzene alkylation with methanol over phosphate modified hierarchical porous ZSM-5 with tailored acidity[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(9): 1187–1194.
- [11] Janardhan H L, Shanbhag G V, Halgeri A B. Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 471: 12–18.
- [12] 汪彩彩, 王邓军, 孙西巍, 等. 用于甲苯甲醇烷基化制备对二甲苯反应的 ZSM-5 分子筛改性研究[J]. *山东化工*, 2013, 42(7): 61–64.
- [13] 赵岩. 高选择性高稳定性合成对二甲苯催化剂的研制[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [14] Zhao X, Hong Y, Wang L, *et al.* External surface modification of as-made ZSM-5 and their catalytic performance in the methanol to propylene reaction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(8): 1418–1426.
- [15] Fu T, Qi R, Wang X, *et al.* Facile synthesis of nano-sized hollow ZSM-5 zeolites with rich mesopores in shell[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 250: 43–46.
- [16] 李洪坤, 张安峰, 侯章贵, 等. 碱处理调变 ZSM-5 孔结构及甲苯甲醇烷基化制对二甲苯性能研究[J]. *现代化工*, 2019, 39(10): 165–169.
- [17] Al-Khattaf S. Xylenes reactions and diffusions in ZSM-5 zeolite-based catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(1): 59–69.
- [18] 孔德金, 刘志成, 房鼎业. 外延生长法合成择形功能的核壳 ZSM-5/Silicalite-1 分子筛[J]. *催化学报*, 2009, 30(9): 885–890.
- [19] 贾娟娟, 刘志成, 高焕新. ZSM-5/Silicalite-1 核壳分子筛的合成与择形催化性能[J]. *化学反应工程与工艺*, 2012, 28(6): 519–524.
- [20] 韩贺. 甲苯与甲醇烷基化制对二甲苯高稳定性催化剂的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013. ■