

前驱晶种液诱导的纳米片 ZSM-5 分子筛调控合成研究

焦宇霆¹, 朱鹏¹, 张越¹, 于伊人¹, 姚迪¹, 张雄福^{1*}, 刘国东²

(1.大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116024;

2.中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要:采用前驱晶种液诱导合成策略,以廉价的硅溶胶和硫酸铝为硅源和铝源、四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂、氟化铵为晶体生长调节剂制备了 b 轴厚度在50~200 nm范围的纳米片ZSM-5分子筛。考察了前驱晶种液的类型和添加量及氟化铵的用量对纳米片形貌的影响。结果表明,具有明显MFI晶体特征的前驱晶种液难以诱导形成纳米片ZSM-5,而无MFI晶体特征的前驱晶种液可以有效诱导合成ZSM-5纳米片。前驱晶种液的胶粒粒径对合成的纳米片尺寸有着决定性的影响,前驱晶种液的胶粒粒径越大所对应合成的纳米片尺寸也越大。随着氟化铵的加入纳米片的 c 轴被逐渐变长,随着前驱晶种液的增加纳米片 b 轴长度逐步下降。通过前驱晶种液和氟化铵添加量的优化调节,可以合成不同轴向长度的ZSM-5纳米片。

关键词:ZSM-5分子筛;纳米片分子筛;诱导合成;取向生长

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)12-0171-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.031

Controllable synthesis of ZSM-5 zeolite nanosheet induced by protozeolite seed suspension

JIAO Yu-ting¹, ZHU Peng¹, ZHANG Yue¹, YU Yi-ren¹, YAO Di¹,
ZHANG Xiong-fu^{1*}, LIU Guo-dong²

(1.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2.State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract:ZSM-5 zeolite nanosheets with b -axis thickness ranging from 50 nm to 200 nm are synthesized through using a protozeolite seed suspension induction strategy, with inexpensive silica sol and aluminum sulfate as silicon and aluminum sources, respectively, tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) as a template agent, and ammonium fluoride as a crystal growth regulator. The influences of the type and dosage of protozeolite seed suspension as well as the addition quantity of ammonium fluoride on the morphology of the nanosheets are investigated. Results show that protozeolite seed suspension with evident MFI crystal characteristics is less effective in inducing the formation of ZSM-5 nanosheets, whereas those without MFI characteristics can effectively induce the synthesis of ZSM-5 nanosheets. The particle size of the colloid in protozeolite seed suspension impacts significantly the size of the synthesized nanosheets, larger colloidal particles result in larger nanosheets. The c -axis of the nanosheets gradually lengthens with the addition of ammonium fluoride, while the b -axis gradually shortens with an increasing dosage of protozeolite seed suspension. Through optimizing the dosage of protozeolite seed suspension and ammonium fluoride, ZSM-5 nanosheets with different axial lengths can be synthesized.

Key words:ZSM-5 zeolite; zeolite nanosheet; induced synthesis; oriented growth

沸石因其可调的酸性和优异的水热稳定性而被广泛用于芳构化、烷基化、异构化等催化领域和废气处理等吸附领域^[1-3]。ZSM-5分子筛具有2种独特的十元环孔道结构,即平行于 a 轴的正弦型孔道和平行于 b 轴的直线型孔道,孔径在0.5~0.6 nm^[4-5],其在催化领域的广泛应用引起了研究者的关注。然而传统ZSM-5沸石的微孔结构限制了扩散传质能力,导致积碳现象进而使催化剂失活。

因此如何解决传统ZSM-5分子筛存在的扩散传质问题成为研究热点。研究表明,相比于正弦型孔道,反应物或产物分子在直线型孔道中的扩散要快的多。因此,减小ZSM-5沸石 b 轴厚度可以有效的缩短分子扩散路径,从而提高扩散效率。目前, b 轴取向的纳米片沸石在许多催化反应中具有更高的活性以及更强的抗失活能力^[4,6-7]。关键是如何制备高质量的 b 轴取向的纳米片分子筛^[8-9]。

收稿日期:2024-03-05;修回日期:2024-10-10

基金项目:大连理工大学-大连化物所合作项目资助(HX20230236)

作者简介:焦宇霆(1997-),男,硕士生,研究方向为分子筛合成与催化,2958007716@qq.com;张雄福(1963-),男,博士,教授,研究方向为分子筛及其膜合成与催化分离应用,通讯联系人,xfzhang@dlut.edu.cn。

近年来,许多纳米片沸石的制备方法被提出,Ryoo 等^[10]利用双功能表面活性剂限制沸石 *b* 轴的生长,成功制备了厚度只有 2 nm 的单层 MFI 型沸石。这种纳米片具有很高的催化活性和稳定性,可用于甲醇制汽油等反应。Gong 等^[11]通过二季铵盐表面活性剂 $C_{18-6-6} Br_2$ 和晶种合成了纳米片堆积的沸石并引入了硼元素,在 MTP 反应中表现出了优异的催化寿命和烯烃选择性。另外,在合成中加入以氟离子、尿素为代表的添加剂来调节沸石不同面的生长速率而制备纳米片的策略取得了很大进展,如 Xiao 等^[12]用尿素和淀粉作添加剂制备了 *b* 轴可控的纳米片,在间二甲苯异构化生成对二甲苯的催化反应中体现出较高的对二甲苯选择性。Li 等^[13]加入氟离子在接近中性的条件下合成了不同长宽比且 *b* 轴厚几十 nm 的 MFI 型晶体。本课题组^[9]也创新性地采用醇类作添加剂合成了厚约 100 nm 的 ZSM-5 纳米片。ZSM-5 纳米片的研究取得了较大进展,但仍存在硅源原料如正硅酸乙酯昂贵、添加剂和制备条件复杂。因此,纳米片 ZSM-5 分子筛的合成制备和应用仍具有挑战性。

笔者采用前驱晶种液诱导法,以廉价的硅溶胶为硅源、氟化铵为生长调节添加剂合成了厚度不同的纳米片 ZSM-5 分子筛。并通过改变前驱晶种液的类型和含量以及 NH_4F 添加量调控纳米片不同轴的长度。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

硅溶胶 (SiO_2 , 质量分数为 30%); 硫酸铝 [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 分析纯]; 四丙基氢氧化铵 (TPAOH, 质量分数为 25%); 正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯); 乙醇 (EtOH, 分析纯); 氟化铵 (NH_4F , 分析纯)。

1.2 实验过程

1.2.1 前驱晶种液和传统晶种的制备

按摩尔比 $n(SiO_2) : n(TPAOH) : n(H_2O) : n(EtOH) = 25 : 9 : 360 : 100$ 的比例称取定量的 TEOS、模板剂、水和乙醇,以一定加料顺序均匀混合,室温陈化 24 h,将得到的凝胶置于聚四氟乙烯内衬的合成釜中,于 80℃ 下分别晶化 12、24、36、48 h,所得合成的前驱晶种液直接作为制备纳米片分子筛诱导合成的前驱液,并分别命名为 S-80-12、S-80-24、S-80-36、S-80-48,传统晶种则在 100℃ 下合成 48 h 所得,并记为 S-100-48。

1.2.2 纳米片分子筛的制备

按摩尔比 $n(SiO_2) : n(Al_2O_3) : n(TPAOH) : n(NH_4F) : n(H_2O) = 1 : (0.005 \sim 0.33) : 0.1 : (0.2 \sim 0.8) : 20$ 的比例称取一定量的硅溶胶、硫酸铝、模板剂、氟化铵、水,以一定顺序加入并混合均匀,随后分别加入一定量的上述前驱晶种液,搅拌均匀后置于聚四氟乙烯内衬的合成釜中,于 170℃ 下晶化一定时间。晶化结束后经洗涤、干燥和焙烧,所得样品分别命名为 NS-80-12、NS-80-24、NS-80-36、NS-80-48、NS-100-48。

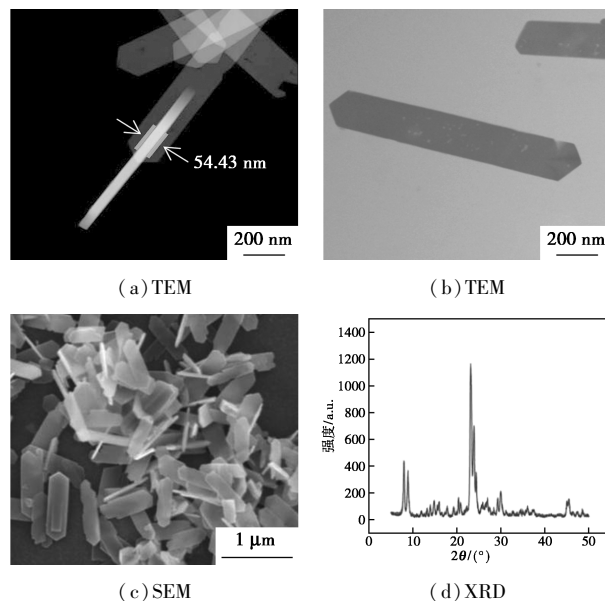
1.3 分子筛表征

利用 D/Max 2400X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行结构和晶相分析;利用 NOVA NanoSEM 450 型冷场电子显微镜和 Tecnai G2 F30 S-Twin 型透射电子显微镜观察分子筛晶貌和粒径;利用 ASAP 2000 型物理吸附仪进行氮气吸附/脱附测试;利用 Tecnai G2 F30 S-Twin 透射电镜观察分子筛形貌及测量尺寸;利用德国布鲁克公司生产的 EQUINOX55 型傅里叶红外光谱仪对分子筛样品的红外谱图进行测试。

2 结果与讨论

2.1 前驱晶种液合成的纳米片的表征

采用合成液中添加前驱晶种液诱导策略合成了纳米片 ZSM-5 分子筛,合成样品的形貌和基础物性表征结果如图 1 所示。从图 1(a)~图 1(c)中可以看出,样品具有典型的纳米片形貌,晶粒均匀,其 *b* 轴长度只有 50 nm 左右。从图 1(d)、图 1(e)中可以看出,在 2θ 为 8~10° 和 22~25° 有 5 个明显的 ZSM-5 结构特征衍射峰,红外谱图中也有 5 处特征峰,说明纳米片分子筛具有典型的 MFI 型结构和良



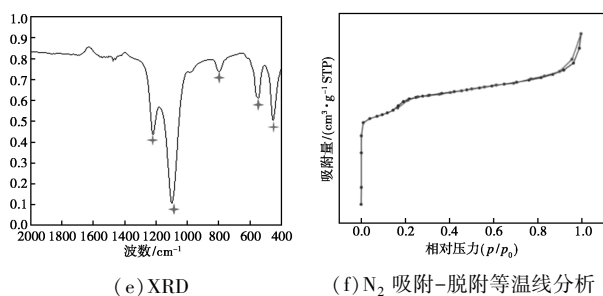
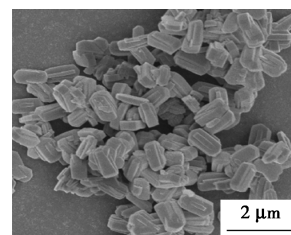
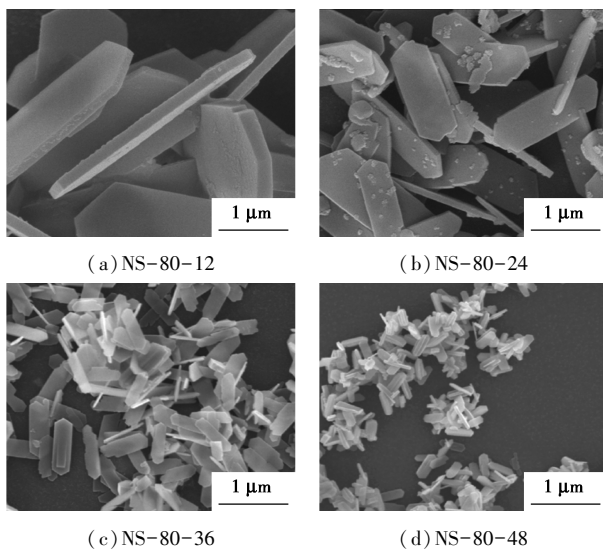


图 1 纳米片的 TEM、SEM、XRD、FT-IR 及 N₂ 吸附-脱附等温线分析

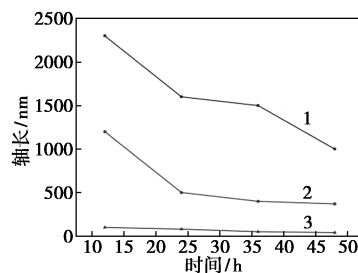
好的结晶度^[2]。从图 1(f)中可以看出,曲线是典型的 I 型吸脱附曲线,分子筛只存在微孔,属于微孔材料。上述表征结果表明,采用前驱晶种液诱导可以成功合成短 *b* 轴的纳米片 ZSM-5。

2.2 不同前驱晶种液对纳米片合成的影响

通过 SEM 观测 S-80-12、S-80-24、S-80-36、S-80-48、S-100-48 前驱晶种液诱导合成了 ZSM-5 分子筛的形貌,结果如图 2(a)~图 2(e)所示。从图 2(a)~图 2(e)中可以看出,用合成温度为 100℃、时间为 48 h 的 S-100-48 传统晶种合成的分子筛为棺状分子筛,而用温度较低、时间较短的前驱晶种液诱导合成的样品均为纳米片分子筛,其纳米片 *b* 轴厚度小于 100 nm 且几乎没有孪晶,如 NS-80-12、NS-80-24、NS-80-36、NS-80-48。对不同前驱晶种液合成纳米片各轴向长度进行统计,结果如图 2(f)所示。从图 2(f)中可以看出,不同前驱晶种液诱导合成纳米片各轴向尺寸($c \times a \times b$)分别为 2 300×1 200×100 nm、1 600×500×80 nm、1 500×400×50 nm、800×370×50 nm;随着前驱晶种液合成时间的增加,合成纳米片的各轴长在逐渐减少,其中 *c* 轴下降最为明显,NS-80-36、NS-80-48 的 *b* 轴下降到 50 nm 以下。



(e) 用 S-100-48 晶种合成的分子筛

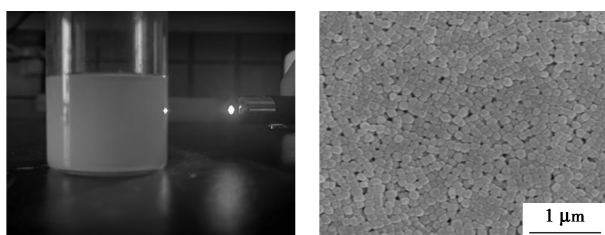


1—*c*-axis; 2—*a*-axis; 3—*b*-axis

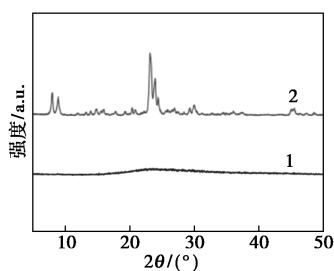
(f) 纳米片各轴长度随前驱晶种液合成时间变化关系

图 2 纳米片分子筛的 SEM 及纳米片各轴长度随前驱晶种液合成时间变化关系

前驱晶种液的合成时间对最终合成的纳米片 *abc* 轴的长短具有决定性作用。为了表征制备的前驱晶种液和传统晶种的差异,利用激光照射、SEM、XRD 等对不同的前驱晶种液的丁达尔效应、形貌和物相特征进行了分析,结果如图 3 所示。从图 3(a)和图 3(d)中可以看出,80℃下晶化所得的前驱晶种液均呈透明状态且具有均丁达尔效应,而乳白色的 S-100-48 传统晶种液则不具有丁达尔效应。从图 3(b)和图 3(e)中可以看出,100℃下晶化 48 h 的前驱晶种液晶种是 80~100 nm 的立方体晶粒,80℃下晶化 48 h 以内的前驱晶种液为 4~10 nm 的无定形颗粒。从图 3(c)中可以看出,XRD 谱图证实 100℃下晶化 48 h 所得晶种具有典型的 MFI 结构,而 80℃下得到的前驱晶种液没有任何晶体衍射峰。从图 3(f)中可以看出,随着晶化时间的延长,前驱晶种液中的胶体粒径越来越小且粒径分布也越窄,S-80-12、S-80-24、S-80-36、S-80-48 的主要粒径从 3 μm 下降到 60 nm。纳米片尺寸上的变化规律与其对应前驱晶种液粒径的变化规律一致,即粒径较小的胶粒诱导合成了尺寸小的纳米片,粒径大的胶粒诱导合成大的纳米片。导致纳米片尺寸不同的原因是前驱晶种液的胶体粒径大小。而根据文献[15]中的报道,晶种诱导属于经典生长机制即营养物质在种子上外延生长,正如 S-100-48 晶种液的晶种本身尺寸较大,导致形成的分子筛晶粒很大,无法形成片状分子筛。

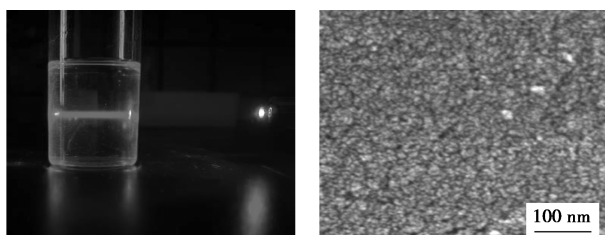


(a) 晶种液的丁达尔效应 (b) 晶种液的 SEM 图

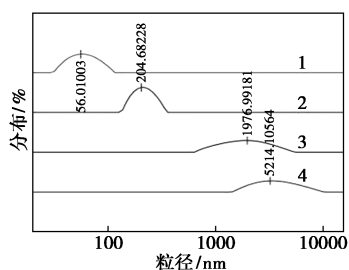


1—80°C-24 h; 2—100°C-48 h

(c) XRD 图



(d) 前驱晶种液的丁达尔效应 (e) 前驱晶种液的 SEM



1—S-80-48; 2—S-80-36; 3—S-80-24; 4—S-80-12

(f) 前驱晶种液的粒径分布

图 3 前驱晶种液和晶种液的特征

2.3 氟化铵含量对纳米片形貌的影响

氟化铵在纳米片合成的过程中起到矿化和晶面抑制的作用^[16],其在凝胶母液中的含量会对纳米片的各轴起调控作用。不同 $\text{NH}_4\text{F}/\text{SiO}_2$ 摩尔比合成的样品 SEM 图如图 4 所示。当 $\text{NH}_4\text{F}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 0.4、0.6、0.8、1.0 时,合成的纳米片的 c 轴分别为 800、1 200、1 500、2 000 nm, a 轴分别为 500、1 000、1 200、1 500 nm,而 b 轴无明显变化。故氟化铵对纳米片具有拉长、拉宽作用。这是由于氟离子作为晶面抑制剂会优先吸附在分子筛 [010] 表面,进而抑制分子筛在厚度方向上的生长。而高浓度的氟离子会加强这一抑制作用,在合成过程中的晶面

生长阶段,硅铝物质更多地沿 a 、 c 轴生长。对氟化铵量的调控可以实现对分子筛 ac 轴的精细调控。可以合成 c 轴在 500~2 000 nm、 a 轴在 500~1 500 nm、 b 轴在 50~100 nm 的纳米片分子筛。

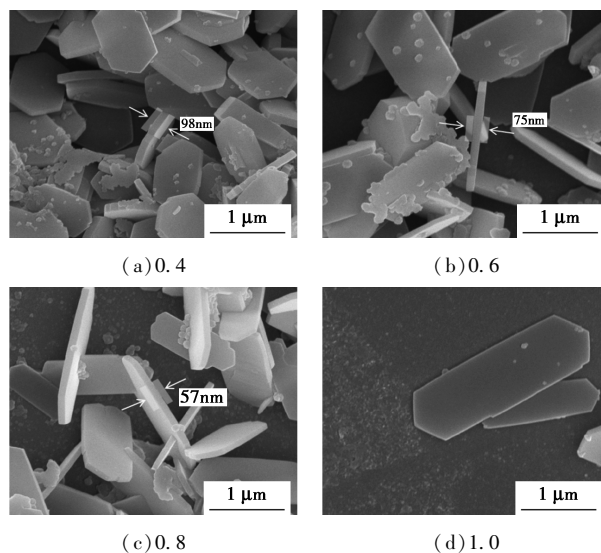


图 4 $\text{NH}_4\text{F}/\text{SiO}_2$ 摩尔比对合成纳米片形貌的影响

2.4 前驱晶种液添加质量分数对纳米片 b 轴的影响

纳米片的 b 轴厚度直接影响分子在催化剂上的扩散能力^[16],所以,考察了前驱晶种液添加质量分数对纳米片 b 轴的影响。不同前驱晶种液添加质量分数合成纳米片的 SEM 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,当前驱晶种液的加入质量分别相当于凝胶总质量的 10%、15%、20%、25% 时,对应纳米片厚度分别为 234、114、63、34 nm。

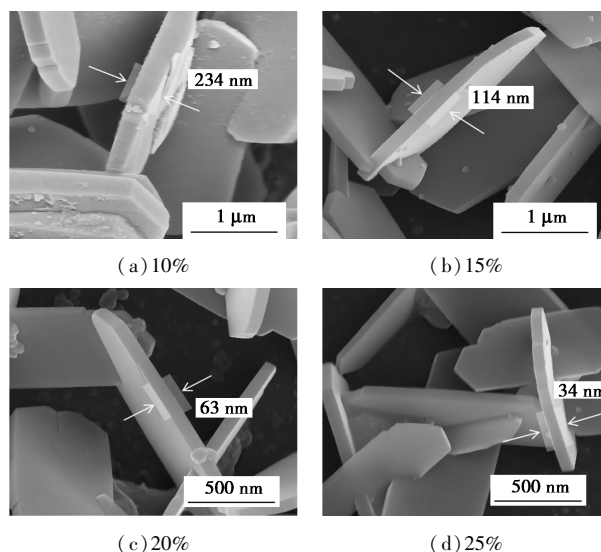


图 5 不同前驱晶种液添加质量分数所合成纳米片的 SEM 图

前驱晶种液的添加质量分数对纳米片分子筛的 b 轴长度的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,

前驱晶种液的添加质量分数越大,纳米片分子筛的 b 轴越短。依据此法可以得到 b 轴厚度为 40 nm 以下的纳米片 ZSM-5。

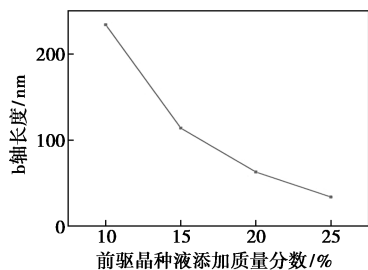


图6 前驱晶种液添加质量分数对合成纳米片 b 轴的影响

根据分子筛先成核后晶化的理论^[17],前驱晶种液质量分数对合成分子筛影响示意图如图7所示。凝胶中加入前驱晶种液的量越多,在晶体成核期诱导形成更多的晶核也越多,单个晶核在生长期分配的硅铝营养物质更少,使最终的纳米片尺寸更小。当前驱晶种液的质量分数达到一定程度($\geq 20\%$)时, a 轴和 c 轴的长度持续减小,但 b 轴的厚度基本上不再变化。因此,通过改变前驱晶种液的添加质量分数可以调节纳米片 b 轴长度,获得不同轴向长度的纳米片。

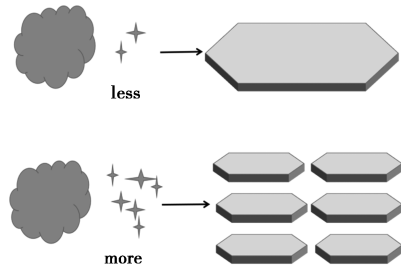


图7 前驱晶种液含量对合成分子筛影响示意图

3 结论

(1) 采用前驱晶种液诱导的策略,利用廉价的硅溶胶和硫酸铝为硅源和铝源,氟化铵为矿化剂和晶面抑制剂,可以低成本合成不同 b 轴长度的纳米片 ZSM-5 分子筛。

(2) 前驱晶种液的类型对纳米片尺寸有决定性影响,不同晶化时间得到的前驱晶种液诱导产生不同大小纳米片。晶化时间较长的前驱晶种液诱导形成较小的短 b 轴纳米片;而具有晶种特性的前驱晶种液不利于形成纳米片分子筛。

(3) 氟化铵和前驱晶种液的添加质量分数可以影响纳米片的尺寸,氟化铵质量分数越高,纳米片

a 、 c 轴越长;前驱晶种液的添加质量分数越多,纳米片 a 、 b 、 c 轴越短,当添加质量分数大于25%时,可以成功制备 b 轴长度40 nm以下的ZSM-5纳米片。

参考文献

- [1] 周田莉.等级结构 ZSM-5 沸石的可控设计合成及催化性能研究[D].大连:大连理工大学,2022.
- [2] 郑步梅,方向晨,郭蓉,等.多级孔 ZSM-5 分子筛的制备及其在炼油领域中的应用[J].分子催化,2017,31(5):486-500.
- [3] 梁燕燕,张军亮,郭云鹤,等.晶种在分子筛合成中的作用研究进展[J].化工进展,2023,43(3):1275-1292.
- [4] Meng L Q, Zhu X C, Hensen E. Stable Fe/ZSM-5 nanosheet zeolite catalysts for the oxidation of benzene to phenol[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(4): 2709-2719.
- [5] Wang W G, Zhang S L, Zhang L L, et al. Synthesis and characterization of nanosheet ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios[J]. ACTA Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(9): 2035-2040.
- [6] Meng L Q, Zhu X C, Wannapakdee W, et al. A dual-templating synthesis strategy to hierarchical ZSM-5 zeolites as efficient catalysts for the methanol-to-hydrocarbons reaction[J]. Journal of Catalysis, 2018, 361: 135-142.
- [7] Zhai Y L, Shang Y S, Zhang L M, et al. Hydrothermally modified nanosheet ZSM-5 with MnO_x nanoparticles and its high MTP performance[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 326: 111374.
- [8] Zhu P, Wang J, Xia F, et al. Alcohol-assisted synthesis of sheet-like ZSM-5 zeolites with controllable aspect ratios[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2023, 26(9): e202200664.
- [9] Sun Y, Cao S W, Wang J, et al. Fabrication of twin-free nanoslab ZSM-5 zeolite with b -axis orientation for super MTP catalyst[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(29): 9431-9442.
- [10] 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): 120-246.
- [11] Shang Y S, Wang W G, Zhai Y L, et al. Seed-fused ZSM-5 nanosheet as a superior MTP catalyst: Synergy of micro/mesopore and inter/external acidity[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 276: 173-182.
- [12] Shan Z, Wang H, Meng X, et al. Designed synthesis of TS-1 crystals with controllable b -oriented length[J]. Chem Commun, 2011, 47(3): 1048-1050.
- [13] Dai W, Kouvatou C, Tai W, et al. Platelike MFI crystals with controlled crystal faces aspect ratio[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(4): 1993-2004.
- [14] Li S, Li J, Dong M, et al. Strategies to control zeolite particle morphology[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(3): 885-897.
- [15] Zhang J X, Zhou A, Gawande K, et al. b -axis-oriented ZSM-5 nanosheets for efficient alkylation of benzene with methanol: Synergy of acid sites and diffusion[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(6): 3794-3805.
- [16] Zhang L, Song Y, Li G, et al. F-assisted synthesis of a hierarchical zsm-5 zeolite for methanol to propylene reaction; ab -oriented thinner dimensional morphology[J]. RSC Advances, 2015, 5(75): 61354-61363.
- [17] Xing A, Zhang N, Yuan D, et al. relationship between acidity, defective sites, and diffusion properties of nanosheet ZSM-5 and its catalytic performance in the methanol to propylene reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(28): 12506-12515. ■