

知识介绍

分立纳米沸石的限定空间合成

张学军¹, 范国强²

(1. 北京化工大学碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029; 2. 湖南省郴州市科学技术局, 湖南 郴州 423000)

摘要:介绍了晶体尺寸和分布均可控的分立纳米沸石的制备方法——限定空间合成法。在分析其原理的基础上,提出了此工艺的关键所在及解决方法,并对该工艺的应用前景进行了展望。合理选择惰性多孔模板、合成反应发生的场所以及惰性模板的脱除方式将赋予限定空间合成法更广阔的应用前景。

关键词:纳米沸石; 限定空间合成; 炭材料; 超临界流体

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)08-0065-03

Confined space synthesis of discrete nanosized zeolite

ZHANG Xue-jun¹, FAN Guo-qiang²

(1. Institute of Carbon Fiber and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Chenzhou Bureau of Science and Technology of Hunan Province, Chenzhou 423000, China)

Abstract: Confined space synthesis of discrete nanosized zeolite with controlled crystal size and size distribution is introduced. After analyzing its principle, key points of this process and its solutions are put forward, and its practical prospect of this process is also given. The confined space synthesis will be found extensive application by choosing or designing proper materials as inert supports, controlling the synthesis to take in the confined space of the support and disposing supports in a suitable way.

Key words: nanosized zeolite; confined space synthesis; carbon materials; supercritical fluid

沸石分子筛因其独特和规整的晶体结构、较强的吸附能力和高效催化活性,不仅应用于吸附和离子交换领域,而且在分子催化、石油化工、电化学及光反应等领域也发挥着越来越重要的作用。尽管大尺寸沸石晶体的选择性高,但在许多催化反应中,如对传质限制不太重要的场合,使用晶粒小的沸石更为有利^[1]。纳米沸石的合成对沸石的晶化过程、沸石成核及长大机制的研究具有重要的意义。分立纳米沸石通过组装可形成各种形貌和结构的多级有序的催化和功能材料,因此,分立纳米沸石的研制不仅可以促进沸石合成研究的发展,也为沸石材料的应用拓宽了领域。

国内外关于纳米沸石合成的报道很多,主要采用水热晶化法来合成纳米沸石,并且详细地探讨了晶化机理及物理、化学特性,研究了硅源、模板剂、碱度、水含量及乙醇含量对沸石粒径的调控作用^[1]。杜高辉等人通过清液合成法从均相溶液中成功地合成了纳米 HS 型沸石^[2]。通过 X 射线粉末衍射和高分辨率透射电镜对产物的表征发现,纳米颗粒包含着若干个尺寸大致相同而晶体学位向不同的亚晶,并给出了其长大机制为聚集增长机制。不过,采用

上述合成方法时,要控制晶体尺寸并不容易,所得晶体的大小和分布强烈地依赖于反应条件。而且,由于这些物质呈胶体状,很难将小晶体的沸石单独分散开,需要通过高速离心、超声波振荡分散后再离心分离等多次重复才可以得到纯净的纳米沸石颗粒。于是,人们开始关注 Claus Madsen 和 Claus J. H. Jacobsen 提出的限定空间合成法 (confined space synthesis, CSS) 来合成纳米沸石^[3]。

1 纳米沸石的限定空间合成法工艺

在报道的反应中^[3], Claus Madsen 等以 2 种炭黑 (BP700 和 BP2000) 为惰性介孔介质,用四丙基氢氧化铵 (TPAOH)、H₂O、NaOH、EtOH 的清液将其润湿。于室温下蒸发掉乙醇,而后再将 BP700 和 BP2000 炭黑浸渍于正硅酸四乙酯 (TEOS) 中,分别生成质量分数为 10% 和 35% 的 SiO₂。合成凝胶的组成为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{TPA}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{EtOH}) = x : 9 : 0.15 : 50 : 390 : 200 (0 \leq x \leq 0.5)$ 。室温下凝胶 3 h 后,将此炭黑放入瓷杯中,移至装有足量水而形成饱和蒸汽的不锈钢釜中,在 180℃ 下加热 48 h。降至室温后,将产物水洗、抽滤,反复 4 次,

再用质量分数为 99% 的乙醇洗涤,于 110℃ 下干燥 3 h。在 550℃ 的马弗炉内烧结 6 h 以除去炭黑,得到晶体尺寸分布可控的纳米 ZSM-5 沸石,最小晶粒为 8 nm。随后,他们又采用此工艺合成了其他种类的纳米沸石(β 沸石、X 沸石、A 沸石),并对其物性进行了表征^[4-5]。

Wang 等人^[6]以准高岭土和硅酸钠为原料,以淀粉为添加剂,通过 CSS 合成了晶体尺寸分布窄(50 ~ 100 nm)、Si/Al 原子比高(4.6 ~ 6.1)、比表面积大(1 090 m²/g)、平均粒径为 30 nm 的纳米 NaY 沸石。

2 限定空间合成原理及工艺特点

CSS 的基本原理是:使沸石合成反应在惰性支撑材料(基质材料)的介孔体系中进行,因受到孔隙空间的限制,沸石晶体的尺寸和分布可以得到控制。其原理示意图 1^[5]。

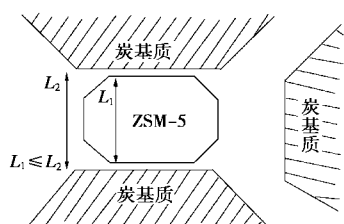


图 1 限定空间合成法原理图

(上接第 64 页)

每年的废弃烟叶也高达 40 万 t。如何将这烟草废弃物加以合理的综合利用,是摆在人们面前的一个重要课题。

如今,欧美诸国和日本等发达国家,已把人体内辅酶 Q10 含量的高低作为衡量身体健康与否的重要指标。日本在 20 世纪 90 年代初首先成功地从印度和中国进口的茄尼醇粗品中提取高纯度茄尼醇,进而以工业化的半合成法生产辅酶 Q10 产品。目前日本每年生产辅酶 Q10 100 多 t,用于生产辅酶 Q10 和其他产品的高纯度茄尼醇共需要 1 500 t 以上。欧洲、北美及其他地区都有不同规模的 Q10 生产,如美国每年生产辅酶 Q10 60 t,同样要求纯度高、价格低廉的茄尼醇。我国是人口众多的大国,辅酶 Q10 年需求量较大,因此茄尼醇需求量在 4 000 t 以上。然而由于长期以来高纯度茄尼醇的生产技术被日本所垄断,因此目前我国的高纯度茄尼醇几乎完全依赖进口。由此可见,茄尼醇的市场规模很大,且供不应求的局面将维持相当长的时间。

特别要指出的是,我国研究辅酶 Q10 的科研单位很多,据报道已完成实验室合成的单位有数家,但

沸石的晶化在介孔炭基质的孔隙内部进行,因而沸石的晶体尺寸(L_1)通常小于炭基质孔隙结构的孔径(L_2)。与其他方法相比,CSS 的先进性表现在:①通过惰性支撑材料的孔隙尺寸及其分布可以预测和设计出沸石的最大晶体尺寸,实现沸石晶体尺寸及分布的可控性;②在 CSS 中晶化可以进行得完全,通过合成条件的优化得到高结晶度的纳米沸石;③由于 CSS 采用炭材料为惰性支撑材料,通过炭材料的可控热解(烧结),可以很容易地实现纳米沸石的分立;④纯炭质材料模板在热解后可完全脱除,不会对沸石造成污染,故而制得沸石的纯度很高。而且,因为不涉及胶体的过滤,沸石的再生和离子交换非常简单;⑤工艺重复性好,可以用来制备多种沸石材料及其他无机材料。CSS 由于具有上述优点,引起了众多研究者的兴趣,人们开始尝试用不同的材料作为模板来合成纳米沸石。

3 纳米沸石限定空间合成法的关键

尽管目前采用 CSS 制备纳米沸石的报道仅此 2 家,但通过分析其合成原理可知,最为关键的因素在于:

(1)如何控制沸石的尺寸为纳米尺寸。这需要 2 个条件:①具有纳米孔隙的惰性模板材料;②沸石

至今尚没有工业化投产的消息,究其原因是因为高纯度的茄尼醇所制约。国内从烟叶中提纯出茄尼醇大多在 20% 或 60% ~ 70% 纯度,这些低纯度茄尼醇不能用于合成辅酶 Q10。由低含量提纯到 90% 以上高纯度,按传统方法不可能实现,必须采用某些特殊工艺,纯度和收率才均能适合。组织工业化生产 90% 以上纯度的茄尼醇,不仅有国外市场,而且国内市场可观。

近年,国内外高纯度茄尼醇的需求量将以每年 15% ~ 20% 的速度显著上升,国外客户求购高纯度茄尼醇的信息随处可见,经济效益显著,市场规模巨大。

4 结语

随着国内外辅酶 Q10 需求量的大幅增长,高纯度茄尼醇成为了十分紧俏的医药化工中间体品种,求购量迅猛增长,价格一路攀升。但是由于高纯度茄尼醇工业化生产难度很大,而且其生产原料——烟叶资源受到我国烟草部门的专控,使得有能力生产高纯度茄尼醇的企业十分有限,产品生命周期相对较长,一旦解决技术和原料来源的问题,高纯度茄尼醇将成为回报迅速、获利稳定的医药化工中间体。■

的合成反应必须发生在纳米孔隙内部。对于前者,可以选择现有或制备具有纳米孔隙的材料作为沸石合成的反应器。而要保证沸石的合成发生在孔隙结构的内部,则需要严格控制原料尺寸,使其进入到孔隙内部。

通常而言,沸石凝胶颗粒较大,无法进入炭材料的介孔中,阻碍了它在孔隙结构中的可控生长。因此,要避免在孔隙结构之外发生晶化,在上述方法中,要求原料液的浓度很稀,且黏度低,否则就会堵塞孔隙的进口而在炭材料的表面发生反应,晶体尺寸不能得以控制。

相关研究表明^[7-8],超临界流体因扩散系数大、黏度低、具有相当好的流动性,可作为载体将原料分子带入到比介孔尺寸更小的微孔(约1 nm)中。Wakayama 等人^[7]将丙酮和乙酸丙酮铂放入不锈钢容器中,而后放入活性炭纤维(ACF),两者并不接触。在423 K、32 MPa下,借助超临界二氧化碳(临界温度304 K,压力7.38 MPa)将原料引入到活性炭纤维的孔隙中。经氧化除掉活性炭纤维后,制得了外观形貌和内部孔隙均可控的多孔铂纤维。鉴于此,在CSS工艺中若采用超临界流体作载体,则因其具有极佳的流动性,不易形成凝结,减少孔隙堵塞的可能性,可以将反应物引入到孔隙内部,从而实现晶体尺寸大小和分布的可控化。此外,借助超临界流体技术,发生CSS的反应空间还可采用微孔类物质而不仅仅局限于介孔类物质,从而可以合成出尺寸更小的纳米沸石。

(2)如何控制纳米沸石尺寸的分布。这取决于作为反应空间的惰性模板材料孔隙的尺寸分布是否均匀。尽管惰性模板的孔隙空间制约着沸石的增长,使其尺寸控制在纳米尺寸内,但是如果模板的自身孔径大小分布很宽,所得沸石的尺寸分布也会相应地变宽,采用孔径分布窄的模板材料可以解决这一问题。

与炭黑相比,活性炭纤维的孔径分布更窄,孔径尺寸更均匀,有利于控制合成沸石的尺寸。而且,可以通过活化工艺来调整和控制活性炭纤维的孔径大小与分布。若采用活性炭纤维为模板,则反应空间会更加均一,所得纳米沸石的尺寸会更加趋于一致,即分布更窄,可控性更佳,容易实现结构设计。以活性炭纤维作为模板材料可以制备多种金属、无机和有机材料^[8]。

(3)如何保证均匀分布的纳米沸石呈分立状态。

尽管经过CSS所获得的沸石晶体尺寸为纳米尺度,但反应结束后它与模板材料是以复合物的形式存在的。如果除去模板材料的方法不当,就会导致纳米沸石聚集,晶体尺寸和分布发生变化,得不到分立的、尺寸分布均匀的纳米沸石,失去了CSS的先进性。因此,纳米沸石是否呈分立状态,取决于惰性模板材料的自身特性与脱除工艺。炭材料具有很高的化学稳定性,可以作为沸石合成的惰性模板材料。在沸石合成反应结束后,可采用氧化气氛中的热分解来除去炭材料。由于炭材料自身在制备过程中已经过1000℃热解,在发生氧化时只生成CO₂等气相分子,不会生成结焦堵塞沸石的孔隙,所以可以很彻底地脱除。

常见的脱除炭材料方法是在空气中将炭材料烧掉。Fukushima 等人^[8]比较了2种脱除炭材料的方式对所得多孔SiO₂纤维的影响:①于873 K下在空气中烧结12 h;②用氧等离子体进行氧化处理。实验结果表明,在氧等离子体处理过程中,样品的温度约453 K,远远低于在空气中的烧结温度。采用这种方式能够脱除炭材料而不会导致SiO₂的重排,最大程度地保持了其微观与宏观结构。而在空气中烧结则导致SiO₂发生一定程度的重排,因此,纤维的直径和孔隙结构变小。依据上述结果可以推测,在采用CSS工艺制得纳米沸石后,通过氧等离子体氧化处理的方式来脱除模板,对沸石尺寸的影响要小的多,从而可以减轻和避免沸石纳米粒子的聚集及尺寸变化,使其呈分立状态,从而保证结构的可控性。当然,采用氧等离子体氧化处理从设备上讲要比在空气中烧结复杂得多。

4 展望

纳米沸石在提高催化剂的利用率、增强大分子转化能力、减少深度反应、提高选择性以及降低结焦失活方面所表现出的优越性能使得其研制成为沸石研究领域的热点之一。CSS工艺是制备分立纳米沸石效果较好的一种方法,它不仅可以控制沸石晶体的尺寸,而且可以控制其分布。如果可以合理地解决惰性多孔模板的选择与设计、将合成反应发生的场所控制在模板的孔隙内部以及惰性模板完全脱除的同时不影响纳米沸石的尺寸与分布等技术关键,那么CSS将会在制备纳米沸石和其他无机材料中得以更加广泛的应用。

(下转第73页)

幅提高,进而实现使用发光二极管(LED)的半导体照明的实用化。

藤冈洋组长通过在锌蒸气中加热处理氧化锌基板表面,开发了防止锌原子自基板上蒸发的技术。在原子水平上,使用平坦的基板作为氮化镓的结晶生长基板。此外和以往的方法相比,供给镓分子晶体生长时的能量比传统方法的高出100倍左右,从而可在比以往方法低1000℃的室温下使氮化镓生长,因此,能够抑制氧化锌和氮化镓的反应。使用这项技术在氧化锌基板上制造氮化镓结晶,X射线衍射评价结果表明,氮化镓结晶缺陷的量比以往大幅降低。

工业材料(日),2005,53(4):12

透明性大幅度改善的玻璃纤维 增强聚碳酸酯

日本旭纤维玻璃(旭ファイバーグラス)株式会社开发成功透明的玻璃纤维增强聚碳酸酯(PC),该树脂耐冲击性、耐热性良好,尺寸稳定性等也很好,价格是以前产品的1.5倍左右,该公司正在面向家电制品和计算机的外壳领域开拓市场。

该树脂和PC树脂的弯折率几乎相等,可抑制PC树脂分解的主要因素——碱溶出的玻璃纤维。在含有10%该纤维的强化PC发射成型板(厚2mm)上,平行光线的穿透率为74%,比现有产品高13%,且透明度有了大幅度提高。

工业材料(日),2005,53(4):13

使单层碳纳米管取向的偏光 发光性膜

日本产业技术综合研究所(产业技术综合研究所)开发成功使单层碳纳米管(CNT)取向的偏光发光性膜,即:将容易凝固缩小的单层CNT均匀分散于胶

膜中,用延伸的方法使CNT向一定方向取向。在单层CNT胶膜上照射无偏光的可见光,在单层CNT的取向方向上可观测到强偏光的近红外光,从而能够形成单层CNT薄膜,预期将可阐明单层CNT的光学特性、电子机能等的关系。

如果照射可见光,可观察到单层CNT特有的发光现象,称之为基于具有半导体性质的单层CNT的波段间的光学迁移发光。实际上,单层CNT被取向的现象可通过测定由偏光吸收、偏光发光、弯曲率导致的各向光学异性来确认。

工业材料(日),2005,53(4):13

聚碳酸酯基蓝色光盘保护膜

日本帝人(帝人)株式会社开发成功保护蓝色光盘的记录层表面不被损伤或弄脏的聚碳酸酯基保护膜(ピュアエース)。蓝色光盘是日本索尼(ソニー)、松下电器产业(松下电器产业)、飞利浦(フィリップス)等分布在日本、韩国及欧洲的9家厂商策定的用蓝色激光信号进行读写的下一代光盘,每层记录容量是25GB,具有比以往用红色激光信号进行读写的CD或DVD高6倍的记录容量,数字高清播放2h的节目只需要一张蓝色光盘就能刻录下。

但是能照射蓝色激光的范围比DVD的红色激光短1/6,所以从磁盘表面刻录情报的信号到记录层的距离只有0.1mm。在DVD上制造这样薄的保护膜用通常的射出成型法是不可能的。蓝色激光在到达记录层以前(例如弯曲的光线)没有反射,所以透过率必然会增加,而且双折射率非常低,能够达到没有杂质的需求。ピュアエース是以流延法(キアマト)制造的厚80~90μm的聚碳酸酯树脂为原料的,具有像玻璃一样平坦表面

的膜,具有优良的光学特性、表面性、镜面性、没有厚斑的特性。在保护刻录层的磁盘内还具有通往2层的刻录层,所以记录容量为原来的2倍。蓝色磁盘保护膜可应用在对光学特性要求高的移动电话、录像机、笔记本电脑、手表等的液晶显示器(屏幕)中。

化学工业时报(H),2005,(2560):2

块状各向异性丙烯酸树脂

日本产业技术综合研究所(产业技术综合研究所)和日本东北大学(东北大学)共同研制成功在磁场下可控制和固定有机纳米结晶取向的各向异性材料。以往在有机光电子领域,以新功能的获得为目的,要求控制有机分子的取向和排列。可是有机物和无机物不同,在块状状态下有效地使分子取向一致的技术是不存在的。

使用此次产业技术综合研究所和东北大学共同开发的块状状态下的取向控制技术(再沉淀法),可简便地制造适用性强的有机纳米结晶。根据该法,制造丙烯酸酯分散剂有机纳米结晶体系,然后将其在强磁场下照射紫外光,从而可制造块状各向异性丙烯酸树脂材料。由于即使在块状状态下,也能有效地使分子取向一致,因此可以赋予有机材料前所未有的新功能。

块状各向异性丙烯酸树脂的制造工序如下:①将有机材料溶解到良溶剂中;②在搅拌的同时,将该溶液用注射器等注射到该有机材料的不良溶剂中;③使之再沉淀,根据上述工序能简单地得到有机纳米结晶分散体系。通过调控有机材料溶液的浓度、不良溶剂的用量、温度、搅拌速度等,可得到十几纳米至数百纳米的结晶。

化学工业时报(H),2005,(2559):6

(上接第67页)

参考文献

- [1] 王亚军,唐顺,王星东.[J].石油化工,2002,31(3):217-223.
- [2] 杜高辉,卫英慧,资涛,等.[J].无机材料学报,2000,15(6):1073-1076.
- [3] Madsen C, Jacobsen C J H. [J]. Chemical Communications, 1999, (8): 673-674.
- [4] Iver S, Madsen C, Jacobsen C J H. [J]. Inorg Chem, 2000, 39(11): 2279-2283.
- [5] Jacobsen C J H, Madsen C, Janssens T V W, et al. [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 39(1-2):393-401.
- [6] Wang Bo, Ma Hongzhu, Shi Qizhen. [J]. Chinese Chemical Letters, 2002, 13(4):385-388.
- [7] Wakayama H, Fukushima Y. [J]. Chemical Communications, 1999, (4): 391-392.
- [8] Fukushima Y, Wakayama H. [J]. J Phys Chem B, 1999, 103(16): 3062-3064. ■