

文章编号: 0427-7104(2012)05-0529-05

# 简单体系合成 Silicalite-1 沸石空心微囊

史 静,任 楠,唐 颀

(复旦大学 化学系,上海市分子催化和功能材料重点实验室,上海 200433)

**摘要:** 利用介孔氧化硅小球(MSSs)作为模板,在简单的 NaOH 体系中,采用低温水热法,合成出 silicalite-1 沸石空心微囊(HSMs),并对其形成机理进行了探讨。电镜照片说明样品具有良好的中空微囊结构,FT-IR 谱图以及 XRD 谱图验证了合成出具有空心微囊的沸石特质,TGA 测定出样品中聚电解质以及少量的有机结构导向剂的含量。在合成过程中,随着体系碱度提高,模板氧化硅核溶解驱动力增大,当外层的晶种交联生长与核内氧化硅溶解达到匹配时,可以形成良好的空心沸石微囊。

**关键词:** 水热合成; 空心微囊; 沸石

中图分类号: O 643.3

文献标志码: A

沸石由于具有规整的微孔结构、丰富可调的表面性质、巨大的表面积等优点,在择形催化、吸附分离、传感等诸多领域有着广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。近年来,纳米沸石作为一种优良的构筑基元,在多级有序结构功能材料的制备中显示了良好的应用前景<sup>[3-5]</sup>。其中沸石空心微囊由于具有独特的囊内微环境及囊壁的分子筛分效应,高的热稳定性与水热稳定性等特性<sup>[6]</sup>,在可控释放、催化以及生物反应器等领域中显示了广阔的应用前景<sup>[7-9]</sup>。我们前期研究发现<sup>[10]</sup>,沸石微囊囊内的空心结构可以封装各类活性物种来赋予其高效的催化性能,而微孔囊壁则在保持沸石独有的择形催化特征的同时,实现对囊内活性物种保护以及防止囊内活性物种的流失。沸石空心微囊的合成通常是利用层叠层(LBL)将沸石组装在聚合物或者球形氧化硅模板表面,经过或者不经过二次生长,除去模板获得<sup>[11,12]</sup>。最近我们课题组提出以介孔氧化硅为模板合成沸石微囊的方法。该方法中介孔氧化硅小球同时作为球形模板和沸石外壳生长所需的硅源,在形成空心微囊的同时被消耗掉,从而避免了传统方法中繁琐的去除模板步骤以及该过程中潜在的环境污染问题<sup>[13-15]</sup>。但是在该方法的合成体系中,常常使用昂贵的四丙基氢氧化铵(TPAOH)作为结构导向剂,导致合成成本高,操作复杂,产品可控性小等。本文以介孔氧化硅小球作为模板,在仅含有氢氧化钠(NaOH)的碱性体系中,通过调节沸石生长和介孔氧化硅核的溶解速度,在较温和水热处理后,一步获得了 silicalite-1 沸石空心微囊,不仅大大降低了沸石微囊的合成成本,而且也深化了对沸石微囊形成机理的认识。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA,  $100\ 000 < M_w < 200\ 000$ , Aldrich), 聚苯乙烯磺酸钠(PSS,  $M_w = 200\ 000$ , Aldrich), 正硅酸乙酯(TEOS, 上海凌峰化学试剂有限公司), 十六胺(Hexadecylamine,  $> 90\%$ , Aldrich), 异丙醇(*i*-PrOH,  $> 99.5\%$ , 上海精化科技研究所), 氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 25%~28%, 太仓市直塘化工厂), 四丙基氢氧化铵(TPAOH, 25% 水溶液, 宜兴市达华化工有限公司), 无水乙醇(A. R., 上海振兴化工一厂), 氢氧化钠(NaOH, 上海大合化学品有限公司)。

### 1.2 沸石微囊的合成

介孔氧化硅小球(MSS,  $1.2\ \mu\text{m}$ )以及纳米 silicalite-1 沸石的合成参考文献方法制备<sup>[14,15]</sup>。以介孔氧

收稿日期: 2012-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20721063, 30828010, 20873025)

作者简介: 史 静(1984—),女,博士研究生; 唐 颀,教授,通讯联系人, E-mail: yitang@fudan.edu.cn.

化硅小球为模板,将正电性聚电解质 PDDA 以及负电性聚电解质 PSS 用层叠层方法交替吸附,形成 MSS/PDDA/PSS/PDDA 正电荷吸附层,而后将吸附有聚电解质的氧化硅小球放入 silicalite-1 沸石胶体溶液中,得到沸石晶种化的 MSS<sup>[16]</sup>. 之后将 0.1 g 晶种化 MSS 直接放入 15 mL 含有一定浓度的 NaOH 溶液中,90 °C 处理 10 h, 将固体产物离心分离、干燥、在空气气氛下 550 °C 烧烧 6 h, 即得到 silicalite-1 沸石空心微囊(HSM).

### 1.3 表征

原料和产品的晶相分析(XRD)在 Rigaku D/max-IIA 型 X 射线粉末衍射仪上进行,以 Cu K $\alpha$  射线为 X 光光源,管压 30 kV,管流 20 mA. 样品的扫描电镜(SEM)照片在 Philips XL30 型扫描电子显微镜上拍摄,工作电压为 20 kV. 透射电镜(TEM)照片在 JEOL JEM-2010 电子透射显微镜上摄取,工作电压为 200 kV. 低温氮吸附数据在 Micromeritics ASAP2010 型物理吸附仪上测定. 热重分析在 Perkin-Elmer7 型热分析仪上进行,气氛为空气气氛,流速为 50 mL/min, 升温速率为 10 °C/min. 红外光谱在 Nicolet-400 傅里叶变换红外光谱仪上完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 沸石空心微囊表征

图 1(a)~(c) 分别是晶种化的 MSS 小球以及用 NaOH 溶液( $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )90 °C 水热处理 10 h 后 HSM 沸石微囊的 SEM 照片. 对比图 1(a) 和 1(b) 可以看出, 经过氢氧化钠溶液简单处理后, 所合成的 HSM 产物很好地保持了模板 MSS 的微球形貌, 其表面沸石晶粒尺寸较水热处理前明显增大, 同时相应的 TEM 照片(图 1(c))证明该 HSM 具有完好的空腔结构以及完整的沸石壳层. 红外谱图中(图 1(d))  $558 \text{ cm}^{-1}$  处双五元环振动峰的存在证明了 MFI 沸石结构的出现. 而小角以及广角 XRD 衍射谱图(图 2(a) 和图 2(b)) 则分别证明了 HSM 中介孔模板的介孔结构消失和 MFI 结构的形成, 说明介孔模板中无定

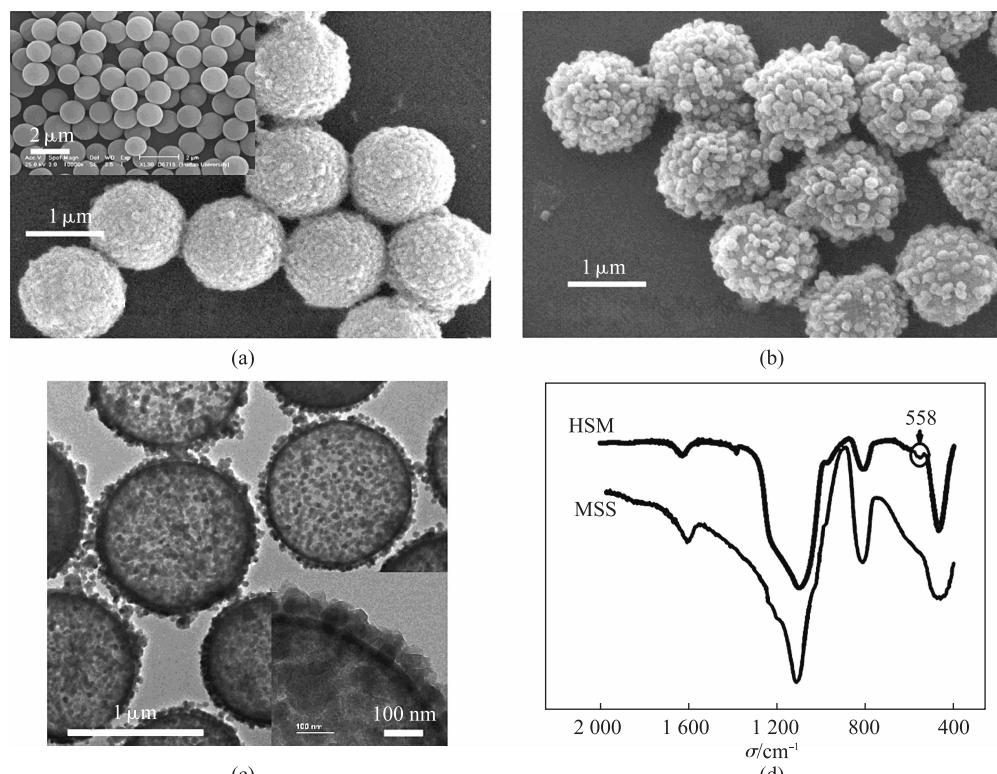


图 1 沸石晶种化的 MSS 的 SEM 照片(a), 左上角插图为最初始的 MSS 模板; HSM 的 SEM 照片(b), TEM 照片(c), 右下角插图为不同放大倍数的 TEM 照片, 以及初始模板 MSS 和 HSM 的红外光谱(d)

Fig. 1 SEM images of silicalite-1 seeded MSS and original MSS(a and inset of a) and HSM(b); TEM images of different magnification for HSM(c and inset of c), and FT-IR spectra of HSM and MSS(d)

形氧化硅已经转化为纳米沸石交错生长的外壳<sup>[17]</sup>. 这一结果也与氮气吸附脱附等温线相一致(图 3), 虽然表面积由初始的 714 降低至  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 但由 t-plot(图 3 内插图)计算出的微孔表面积却有很大的增加, 由 0 增大到  $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 微孔体积也由 0 增加到  $0.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (表 1, 见第 532 页).

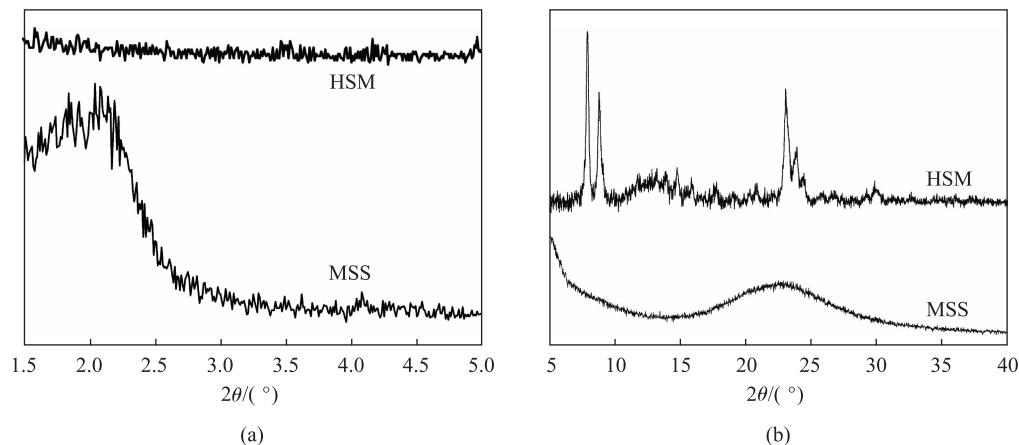


图 2 MSS 以及 HSM 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of MSS and HSM

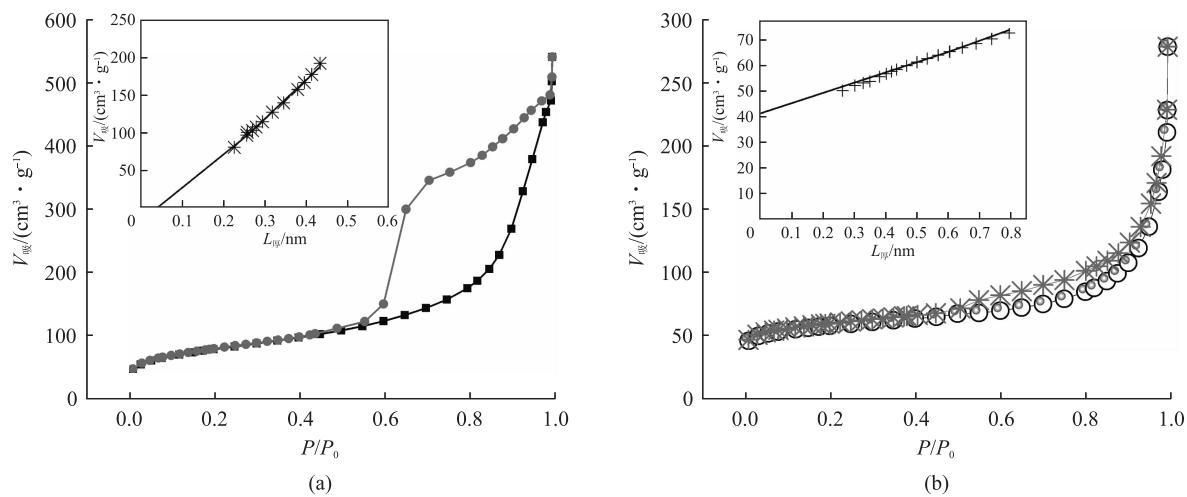


图 3 模板 MSS(a), 以及 HSM(b) 吸附脱附曲线, 内插图为相应的 t-plot 曲线

Fig. 3 Representative  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and t-plot(inset) of MSS(a) and HSM(b)

从热分析曲线可以看出, 模板 MSS 仅在  $100^\circ\text{C}$  左右出现 1 个对应于吸附水( $\approx 1.8\%$ )的失重阶梯(图 4(a), 见第 532 页), 之后曲线趋于稳定; 而经电解质包覆的 MSS 分别在约  $100^\circ\text{C}$  与  $250\sim 600^\circ\text{C}$  的区间内显示两个明显的失重区. 前者归属为表面吸附水的脱附( $\approx 3\%$ , 其脱水量较原始 MSS 略大, 可以归结为聚电解质吸附水), 后者归属于表面聚电解质的分解脱除(图 4(b), 见第 532 页), 失重率约为 7%. 样品进一步吸附沸石晶种后, 表面吸附水失重峰几乎没有变化( $\approx 3\%$ ), 而  $200\sim 600^\circ\text{C}$  区间内的质量损失也因为晶种的加入而变大( $13\%$ )(图 4(c), 见第 532 页), 其增加的失重量可以归结为沸石晶种中模板剂的脱除<sup>[17]</sup>. 而最终产品 HSM 的热分析曲线(图 4(d), 见第 532 页)显示, 水的失重量较吸附晶种化的样品略有减少( $\approx 2.8\%$ ), 而高温失重区间内的失重量约为 11%, 反而低于晶种化的 MSS 小球, 其原因可能是通过 silicalite-1 沸石的无模板生长, 样品内有机结构导向剂的相对含量减少.

## 2.2 空心微囊形成机理研究

通过对合成条件的探索, 我们发现, 水热处理溶液中的碱度大小对获得的沸石空心微囊的质量具有决定性的影响. 为了探讨体系碱度对合成产品的影响, 更好地控制产品形貌, 我们使用不同碱度的 NaOH 溶液对 silicalite-1 晶种化的 MSS 进行水热合成.

表 1 MSS 以及 HSM 的比表面及孔结构性质

Tab. 1 Textural property of the original MSS and HSM

样品	$S/(m^2 \cdot g^{-1})$			$V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$
	BET	Langmuir	微孔	
MSS	714	998	0	0
HSM	200	265	120	0.06

图 5 为不同碱度下得到的 HSM 样品的 SEM 和 TEM 照片。由图 5(a)可以看出, 在碱度较低的情况下 ( $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH), 模板几乎没有溶解, 依然保持其最初的心形结构。随着 NaOH 溶液浓度的增加, 经过水热处理后产品中模板逐渐被消耗, 尺寸逐渐变小。图 5(b)显示了 NaOH 浓度是  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的样品情况, 其透镜照片清晰地显示出微囊内部分溶解的 MSS 模板。当体系碱度增加到  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 模板完全消失, 获得了较为完美的沸石空心微囊(图 5(c))。而碱度继续增加至  $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  这样的高碱度时, 则形成破碎的沸石小颗粒(图 5(d))。

该现象可以用如下机理(图 6)解释。由文献[18]可知, 在碱性条件下, 氧化硅会与氢氧根离子发生解聚溶解。当体系中碱度较低时, 介孔氧化硅模板溶解速度和沸石生长速度都较慢, 经水热处理后, 不仅模板没有溶解, 而且沸石也难于交联生长; 随着溶液 NaOH 浓度的提高, 溶液的碱度逐步增大, 介孔氧化硅模板开始溶解, 但由于沸石壳层同时生长、交联(图 1(c)右下角内插图), 壳内的介孔微球由于受到沸石壳层的保护, 难与 NaOH 充分接触, 不能完全溶解; 当溶液碱度继续增加, 介孔氧化硅模板的消除速度加快到与沸石壳层的生长速度相匹配, 模板溶解形成的硅酸盐寡聚物种恰好可以为表面包覆的 silicalite-1 晶种的生长提供硅源时, 沸石逐渐长大, 壳层逐渐增厚, 形成较完美的空心微囊; 但 NaOH 浓度如果过大, 由于介孔氧化硅溶解速度过快, 沸石壳层来不及形成, 只能形成破碎的沸石微球。

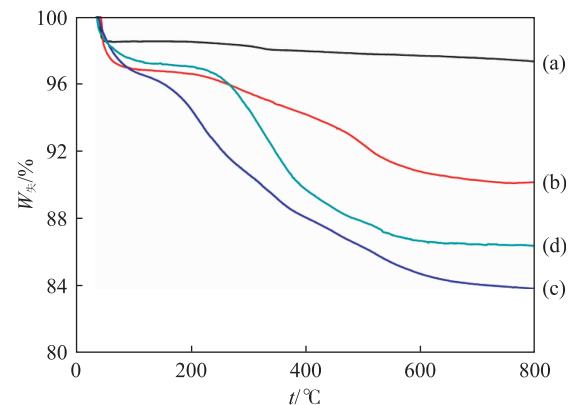


图 4 MSS(a),PDDA/PSS/PDDA 修饰的 MSS(b),沸石晶种化 MSS(c)以及 HSM(d)的热分析曲线

Fig. 4 TGA curves of MSS(a),PDDA/PSS/PDDA modified MSS(b),silicalite-1 seeded MSS(c) and HSM(d)

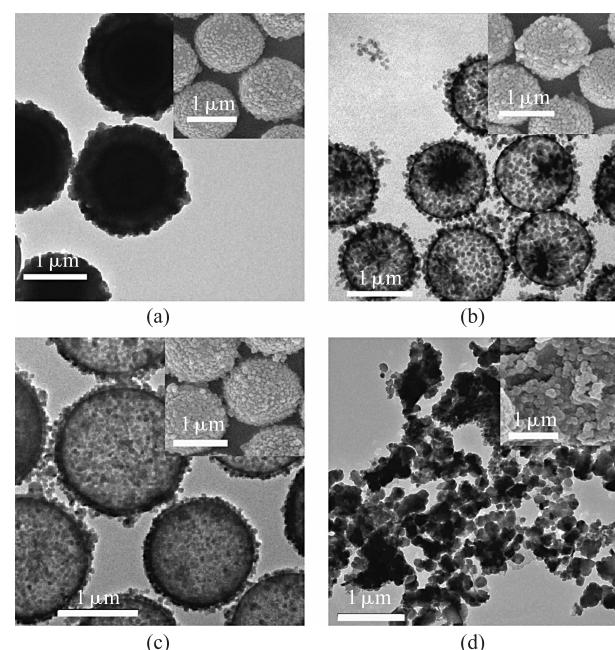
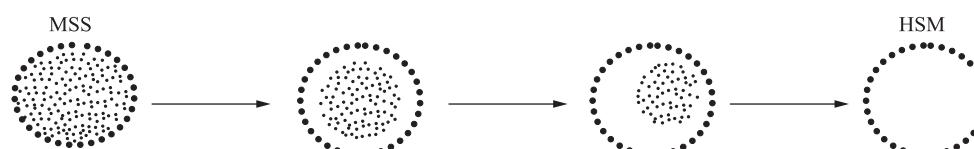
图 5 在  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH(a), $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b), $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (c), $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (d)下合成出的 HSM 的 SEM 和 TEM 照片Fig. 5 SEM and TEM images of HSMs prepared at  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH(a), $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b), $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (c), $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (d)

图 6 HSM 形成机理

Fig. 6 Scheme of the formation of HSM

采用水热合成法,在简单的NaOH一元体系中合成出沸石空心微囊,并对合成机理进行了探索。发现沸石囊壁生长速度和介孔氧化硅模板的溶解速度相匹配是获得沸石空心微囊的关键。在低碱度下,由于模板溶解速度较慢,得到实心小球。相反,碱度过大,模板中硅物种溶解太快,沸石壳层来不及形成,得到破碎程度较高的小球或颗粒。只有当外层的晶种交联生长与核内氧化硅溶解速度平衡时,才能形成较好的空心沸石微囊。

### 参考文献:

- [1] Cucinotta F, Popovic Z, Weiss E A, et al. Microcontact transfer printing of zeolite monolayers[J]. *Adv Mater*, 2009, **21**(10-11): 1142-1145.
- [2] Bhange D S, Pandya N A, Jha R K, et al. Non-isothermal kinetic studies of the template decomposition from silicalite-1 framework-high temperature X-ray diffraction and thermogravimetric analysis [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2008, **113**(1-3): 64-71.
- [3] Chaikittisilp W, Davis M E, Okubo T. TPA<sup>+</sup>-Mediated conversion of silicon wafer into preferentially-oriented MFI zeolite film under steaming[J]. *Chem Mater*, 2007, **19**(17): 4120-4122.
- [4] Wang D J, Tang Y, Dong A G, et al. Zeolitization of fly ash cenosphere to create hollow composite spheres[J]. *Acta Chim Sinica*, 2003, **61**(9): 1425-1429.
- [5] Wang Y J, Tang Y, Dong A G, et al. Self-Supporting Porous Zeolite Membranes with Sponge-like Architecture and Zeolitic Microtubes[J]. *Adv Mater*, 2002, **14**(13-14): 994-997.
- [6] Still T, Sainidou R, Retsch M, et al. The “music” of core-shell spheres and hollow capsules: influence of the architecture on the mechanical properties at the nanoscale[J]. *Nano Lett*, 2008, **8**(10): 3194-3199.
- [7] Wee H L, Wang Z, Tosheva L, et al. Silicalite-1 films with preferred orientation[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2008, **116**(1-3): 22-27.
- [8] Bouizi Y, Majano G, Mintova S. Beads comprising a hierarchical porous core and a microporous shell[J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(12): 4535-4542.
- [9] Cundy C S, Cox P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time[J]. *Chem Inform*, 2003, **34**(19): 663-702.
- [10] Ren N, Yang Y H, Zhang Y H, et al. Heck coupling in zeolitic microcapsular reactor: A test for encaged quasi-homogeneous catalysis[J]. *J Catal*, 2007, **246**(1): 215-222.
- [11] Valtchev V. Silicalite-1 hollow spheres and bodies with a regular system of macrocavities[J]. *Chem Mater*, 2002, **14**(10): 4371.
- [12] Zou H, Wu S S, Shen J, Synthesis and characterization of monodisperse hollow SiO<sub>2</sub> nanospheres[J]. *Acta Chim Sinica*, 2009, **67**(3): 266-269.
- [13] Wang X D, Yang W L, Tang Y, et al. Fabrication of hollow zeolite spheres[J]. *Chem Commun*, 2000: 2161-2162.
- [14] Dong A G, Wang Y J, Tang Y. Hydrothermal conversion of solid silica beads to hollow silicalite-1 sphere [J]. *Chem Lett*, 2003, **32**(9): 790-791.
- [15] Persson A E, Schoeman B J, Sterte J. The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1[J]. *Zelites*, 1994, **14**(7): 557-567.
- [16] Dong A G, Wang Y J, Wang D J, et al. Fabrication of hollow zeolite microcapsules with tailored shapes and functionalized interiors[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2003, **64**(1-3): 69-81.
- [17] Gilbert K H, Baldwin R M, Way J D. The effect of heating rate and gas atmosphere on template decomposition in silicalite-1[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**(22): 4844-4849.
- [18] Rimer J D, Vlachos D G, Lobo R F. Physical basis for the formation and stability of silica nanoparticles in basic solutions of monovalent cations[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(19): 8960-8971.

(下转第 538 页)