

稀土 La 掺杂 ZSM-5/MCM-41 介微孔复合分子筛的合成与表征

葛学贵¹, 吴金平¹, 黄少云², 石磊¹, 魏建新¹

1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074

2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北武汉 430073

摘要: 以 CTMABr、TPABr 为介、微孔模板剂, Na_2SiO_3 为硅源, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为铝源, La_2O_3 的 H_2SO_4 溶液为 La 供体, 在水热条件下, 通过 La 离子导入、预置晶种、二步晶化等手段, 首次合成出 La 杂原子 ZSM-5/MCM-41 复合分子筛。XRD、 N_2 吸附脱附结果表明, 样品共存 ZSM-5 和 MCM-41 两种物相, 两种结构、孔径在介、微孔范围都有分布, 且 La 可取代分子筛骨架的少量 Si。SEM 照片显示, 样品晶粒局部聚集成不规则的团块, 构成团块的颗粒大小不一但结合紧密, 与 ZSM-5、MCM-41 形貌明显不同。IR 曲线中不存在 La_2O_3 的特征吸收谱, 样品特征骨架振动峰向高波位移的现象, 以及样品微分热失重峰向高温方向偏移, 加之 DTA 曲线肩峰的出现进一步说明 La 杂原子 ZSM-5/MCM-41 复合分子筛的合成。

关键词: ZSM-5/MCM-41 复合分子筛; 稀土 La; 合成; 表征。

中图分类号: O611

文章编号: 1000-2383(2008)01-0061-06

收稿日期: 2007-04-28

Synthesis and Characterization of ZSM-5/MCM-41 Meso/Microporous Composite Molecular Sieve Incorporated by Lanthanum

GE Xue-gui¹, WU Jin-ping¹, HUANG Shao-yun², SHI Lei¹, WEI Jian-xin¹

1. Faculty of Material Science & Chemistry Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Faculty of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China

Abstract: A ZSM-5/MCM-41 meso/microporous composite molecular sieve incorporated by lanthanum, noted as La-ZSM-5/MCM-41, was first synthesized under hydrothermal condition using sodium silicate (Na_2SiO_3) and aluminium sulphate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) as Si and Al sources, sulfurate solution of lanthanum oxide (La_2O_3) as La supply and cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) and tetrepropylammonium bromide (TPABr) as mesoporous and microporous templates. There are several main procedures performed during the synthetic process, involving the introduction of rare earth La, the addition of ZSM-5 seed crystal and the two-step crystallization. The composite was characterized by means of XRD, N_2 adsorption, SEM, IR, TG-DTG and DTA. The results of XRD and N_2 adsorption measurement indicate that the synthetic sample possesses a composite phase containing mesoporous MCM-41 structure and microporous ZSM-5 structure, a dual pore structure whose pore size distribution lies respectively in mesoporous and microporous region, and rare earth La can replace Si existing in the framework of the composite sample. SEM micrograph of La-ZSM-5/MCM-41 sample shows the nonuniform agglomerates assembled by many spherical particles of different sizes closely combined with each other, which differ greatly in the morphology from pure ZSM-5 and MCM-41 molecular sieves. Moreover, the characteristic absorbing bands of La_2O_3 cannot be seen in La-ZSM-5/MCM-41 sample's IR spectra. In comparison with that of ZSM-5/MCM-41 composite, La-ZSM-5/MCM-41 sample's main IR vibrational peaks vary to low wavenumber and its weight loss peaks also shift to high temperature as well as a new and light exothermic peak appears in its DTA curve. All these phenomena demonstrate the replacement between Si in the framework of ZSM-5/MCM-41 composite and rare earth La, and prove the successful synthesis of ZSM-5/

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 40172018); 湖北省自然科学基金资助项目 (No. 2006ABA349)。

作者简介: 葛学贵 (1946-), 女, 教授, 主要从事无机化学合成研究。E-mail: gexuegui2004@126.com

MCM-41 composite molecular sieve incorporated by rare earth La.

Key words: ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieve; rare earth La; incorporation; synthesis.

0 引言

稀土元素具有较高的电荷密度、氧化值可变,对烃类分子的裂解、异构化、芳构化等,以及某些无机物的反应具有高的催化活性(Minachelf *et al.*, 1987;徐光宪,2002),且具有价格便宜的优势.将其取代 Pt、Pd、Au 等掺杂微孔分子筛催化剂人们已作了较多的研究,掺杂介孔分子筛也开始进行了探讨(郑瑛等,2002a,2002b;葛学贵等,2004;Ge *et al.*, 2005;石磊等,2005;Besson *et al.*, 2006;金忠秀等,2006;Khalil, 2007).本文以 CTMABr、TPABr 为介、微孔模板剂,Na₂SiO₃ 为硅源,Al₂(SO₄)₃ 为铝源,La₂O₃ 的 H₂SO₄ 溶液为 La 供体,在水热条件下,通过 La 离子导入、预置晶种、二步晶化等手段合成出:La 杂原子 ZSM-5/MCM-41 介孔复合分子筛.由于该复合分子筛同时并存 ZSM-5、MCM-41 两种孔径的物相,结构更为复杂,而稀土 La 较 Pt、Pd、Au 等原子半径大,同晶取代导致分子筛结构单元硅氧四面体变形或者结构不对称程度更甚,相应掺杂难度更大,工艺更复杂.迄今为止,这方面的工作尚未见报导.

1 实验

1.1 主要合成原料

十六烷基三甲基溴化铵(CTMABr): ≥ 99.0%,分析纯;四丙基溴化铵(TPABr): ≥ 99.0%,分析纯;硫酸铝: ≥ 99.0%,分析纯;硅酸钠: Na₂O : SiO₂ = 1.03 ± 0.03,分析纯;氧化镧: ≥ 99.0%,高纯试剂;ZSM-5 晶种, SiO₂/Al₂O₃ = 50,自制.

1.2 表征仪器

XRD 测试在日本理学公司产 RigaKuD/max-III A 型 X 射线衍射仪上进行,试验条件:CuKα 辐射,管压 40 kV,管流 35 mA,石墨弯晶单色器. N₂ 吸附脱附等温线分析采用美国麦克公司生产的 ASAP-2010 比表面积和孔径分析仪,77.35 K 下测定,BJH 法计算孔分布.在飞利浦产 ESEM-30 型电子显微镜上完成分子筛微形貌分析.分子筛的红外光谱(IR)在 TJ270-30 型红外分光光度计上测得,

KBr 压片,扫描范围 400~4 000 cm⁻¹,仪器分辨率 2 cm⁻¹.分子筛的热重(TGA)、微分热重(DTG)、差热(DTA)分析采用日本岛津 TGA-50 热重分析仪,升温速率 15 °C/min,样品用量 15 mg.

1.3 合成方法

称取定量 La₂O₃ 溶于 5 ml 硫酸,将该溶液、硫酸铝、硅酸钠和四丙基溴化铵依次溶于蒸馏水中,搅拌呈均匀乳胶状,加入适量磨细的 ZSM-5 晶种,边充分搅拌边调 pH=11,再经剧烈搅拌 1 h 后,移入热压反应釜内,在 170 °C 温度下晶化 6 h,然后将反应釜冷却至室温,接着将呈松散片状的反应产物搅拌均匀滴加 CTMABr 溶液,调整最终物料配比满足:1SiO₂ : 0.010Al₂O₃ : 0.005La₂O₃ : 0.300 TPABr : 0.200CTMABr : 50H₂O 后,再次将中间反应物置入反应釜中,于 100 °C 温度下晶化 72 h,反应物最后经过过滤、水洗至 pH<8,80 °C 干燥后,于 560 °C 下在空气流中煅烧 6 h,脱除有机模板剂,即成最终复合分子筛试样.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 小角区衍射图谱显示,两样品 2θ 分别在 2.15°和 2.17°处出现了强的 d₁₀₀ 衍射峰,表明两样品均含有典型的六方排列的 MCM-41 介孔结构

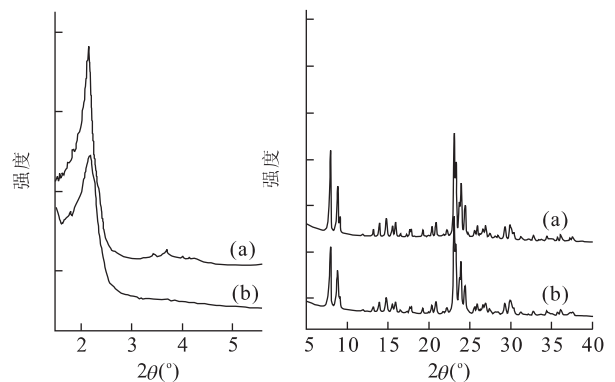


图 1 复合分子筛的大小角区 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of mesoporous (left) and microporous (right) structure of synthetic samples
a 为 ZSM-5/MCM-41; b 为 La-ZSM-5/MCM-41

表 1 各分子筛样品的 XRD 数据及晶胞参数

Table 1 XRD data and structure parameters of molecular sieve samples

| 样品 | 介孔相 | | | 微孔相 | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------|----------------------|------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|----------------|----------------|
| | $2\theta(^{\circ})$ | $d_{100}(\text{nm})$ | $a_0(\text{nm})$ | $2\theta/d_{\text{hkl}}$ | | | | | | $a(\text{nm})$ | $b(\text{nm})$ | $c(\text{nm})$ |
| ZSM-5 | — | — | — | $2\theta(^{\circ})$ | 7.949 | 8.815 | 23.14 | 23.91 | 24.38 | 2.005 | 1.988 | 1.335 |
| | | | | d_{hkl} | 11.11 | 10.02 | 3.840 | 3.722 | 3.651 | | | |
| ZSM-5/ MCM-41 | 2.150 | 4.115 | 4.752 | $2\theta(^{\circ})$ | 7.946 | 8.809 | 23.12 | 23.99 | 24.41 | 2.006 | 1.987 | 1.335 |
| | | | | d_{hkl} | 11.11 | 10.03 | 3.842 | 3.706 | 3.643 | | | |
| La-ZSM-5/ MCM-41 | 2.175 | 4.059 | 4.687 | $2\theta(^{\circ})$ | 7.949 | 8.799 | 23.12 | 24.00 | 24.42 | 2.008 | 1.986 | 1.334 |
| | | | | d_{hkl} | 11.11 | 10.04 | 3.845 | 3.704 | 3.642 | | | |

① d_{hkl} , XRD d_{hkl} —晶面间距;② $a_0=2d_{100}/3^{1/2}$,介孔相晶胞参数;③ a,b,c 微孔相晶胞参数,由公式 $h^2/a^2+k^2/b^2+l^2/c^2=1/d^2$ 计算所得.

(Becketal., 1992; Kresgeetal., 1992). 从大角区衍射图谱可知, 2θ 在 7.95° 、 8.80° 、 23.12° 、 24.00° 和 24.42° 等处出现了峰形尖锐、强度高的特征衍射峰, 位置与标准 ZSM-5 衍射数据 (见表 1) 基本一致. 上述结果说明, 两样品均为介孔相 MCM-41 和微孔相 ZSM-5 共存的介孔复合分子筛. 比较图 1 中(a)、(b)两谱线, 掺杂稀土 La 后, 图 1(b)的小角区 d_{100} 衍射峰位置较图 1(a)向高角偏移、峰形宽化, 这可能是大半径的稀土离子取代分子筛骨架中少量 Si 使六方排列的 MCM-41 介孔结构有序性下降, 而 ZSM-5 微孔相特征峰位置及晶胞参数等未发生明显变化, 表明实验选择的稀土 La 掺杂量对微孔相的生长和结构影响较小.

2.2 N₂ 吸附脱附分析

复合分子筛 La-ZSM-5/MCM-41 的 N₂ 吸附脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线如图 2 和图 3 所示. 从表 2 可见, La-ZSM-5/MCM-41 样品的介孔孔径集中分布在 2.658 nm 处, 结合样品的 XRD 分析结果, 即样品含有清晰、明显的 ZSM-5 分子筛物相, 由此可以肯定存在 ZSM-5 分子筛的孔径分布. 结果表明 La-ZSM-5/MCM-41 是同时具有介孔结构和微

孔结构的复合分子筛.

2.3 SEM 分析

图 3(a)显示 MCM-41 分子筛晶粒粒径细小, 彼此间界限模糊, 团聚成不规则的、疏松多孔的海绵状; 从图 3(b)可见, ZSM-5 分子筛晶粒聚集成球状颗粒, 其粒径约 $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ (熊承仁等, 2007), 大小均一, 分散程度高, 界限明显; 而 La-ZSM-5/MCM-41 复合分子筛的形貌与图 3(a)、3(b)差异较大, 分子筛球状晶粒局部聚集成不规则的团簇, 构成每一团簇的球状颗粒尺寸大小不一, 大的比图 3(b)略小, 小的比图 3(a)大, 同时还可观察到大的颗粒上附晶生长着一些小颗粒, 这种形貌与复合分子筛两步合成的工艺及稀土 La 的掺杂是有渊源关系的; 图 3(d)则是 La-ZSM-5/MCM-41 复合分子筛放大 6 000 倍的扫描电镜图片.

2.4 IR 分析

图 4(a)中除了具有 MCM-41 介孔分子筛的主要骨架振动峰 (Araujo and Jaroniec, 1999; Gavrilko et al., 2000; Park et al., 2007); 反对称伸缩振动 $1102\ \text{cm}^{-1}$, 对称伸缩振动 $819\ \text{cm}^{-1}$ 和弯曲振动 $466\ \text{cm}^{-1}$ 外, 同时还出现了 ZSM-5 特有且显著的表征

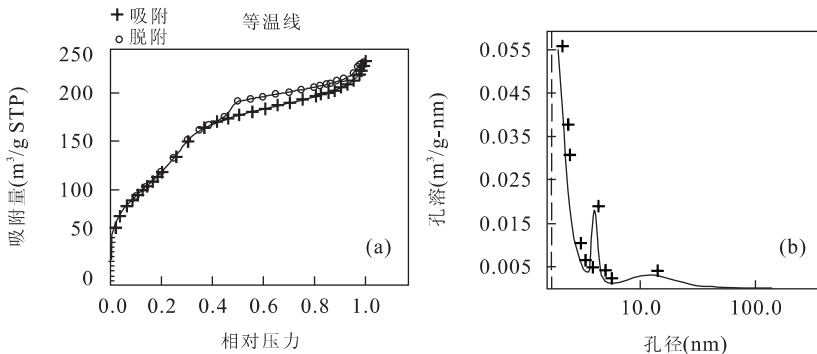


图 2 La-ZSM-5/MCM-41 的 N₂ 吸附脱附等温线(a)和 BJH 孔径分布曲线(b)

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherm (a) and BJH pore size distribution curve (b) of La-ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieve

表 2 La-ZSM-5/MCM-41 复合分子筛样品的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of La-ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieve

| 样品 | BET 比表面 (m ² /g) | 孔容积 (cm ³ /g) | 介孔相 | | | |
|-----------------|--------------------------------|-----------------------------|-------|-----------------------|---------------------|-------|
| | | | D(nm) | d ₁₀₀ (nm) | a ₀ (nm) | δ(nm) |
| La-ZSM-5/MCM-41 | 316.38 | 0.211 | 2.658 | 4.059 | 4.678 | 2.02 |

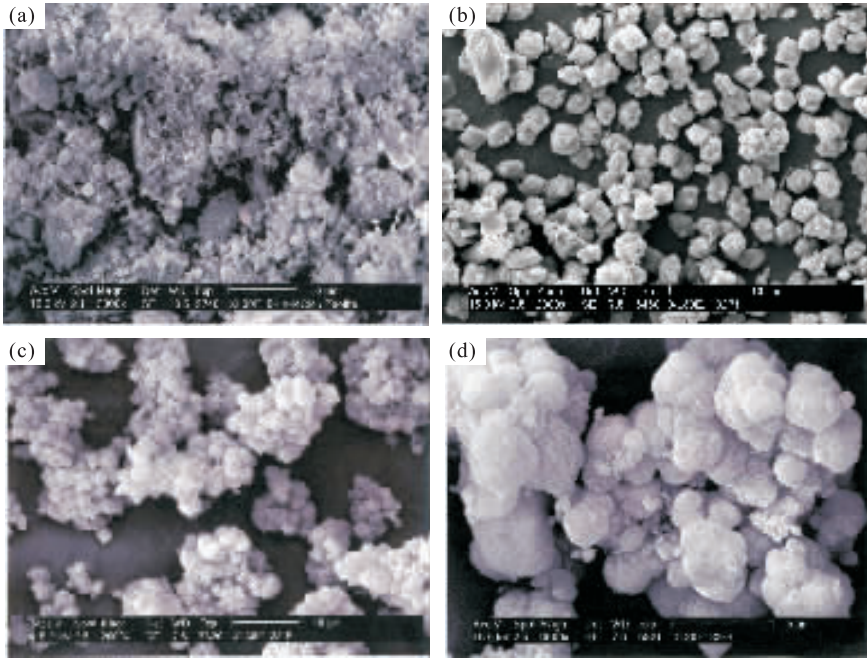
①孔径,D;②孔壁厚,δ=a₀-D.

图 3 各分子筛样品的 SEM 图片

Fig. 3 Scanning electron micrographs of molecular sieve samples

a. MCM-41(×2 000); b. ZSM-5(×2 000); c. La-ZSM-5/MCM-41(×2 000); d. La-ZSM-5/MCM-41(×6 000)

Si-O-Si 五元环振动的特征吸收谱带(Huang *et al.*, 2000; 马忠林等, 2004), 表明 La-ZSM-5/MCM-41 样品中介微孔复合结构的同时存在, 这与 XRD 结果是一致的. 比较图 4(a)、图 4(b) IR 谱可以看出, 掺杂后大部分吸收谱带发生了不同程度的向低波数的偏移, 究其原因可能是大半径、高分子量且数量可观的稀土 La 取代骨架中的 Si 从而影响 Si-O-Si 结构单元振动造成的(Kuang *et al.*, 2001), 掺杂导致的变化幅度达 15~20 cm⁻¹. 此外, 图 4(a)中已观察不到 La₂O₃ 的吸收谱(Ge *et al.*, 2005), 这一结果进一步说明稀土 La 存在于分子筛的[SiO₄]骨架中.

2.5 TG-DTA 分析

观察图 5(a)、图 5(b)两分子筛样品的 DTG 曲线, 411 °C 和 427 °C 峰归属于 ZSM-5/MCM-41 和 La-ZSM-5/MCM-41 复合分子筛样品的 CTMABr 以及 TPABr 的相重叠的失重峰. 两复合样品中该处失重峰远远高于经典文献报道的介孔分子筛

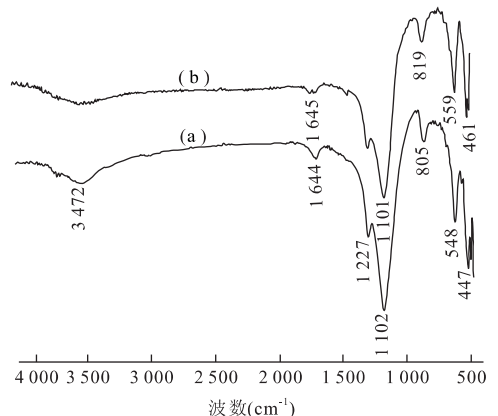


图 4 分子筛样品的 IR 图谱

Fig. 4 IR spectra of molecular sieve samples

a. La-ZSM-5/MCM-41; b. ZSM-5/MCM-41

MCM-41 中单介孔 CTMABr 模板剂的脱附峰温, 这可能是由于 TPABr 微孔结构导向剂较 CTMABr 脱除更为困难(高志贤等, 1996; 石磊等, 2005), 以致

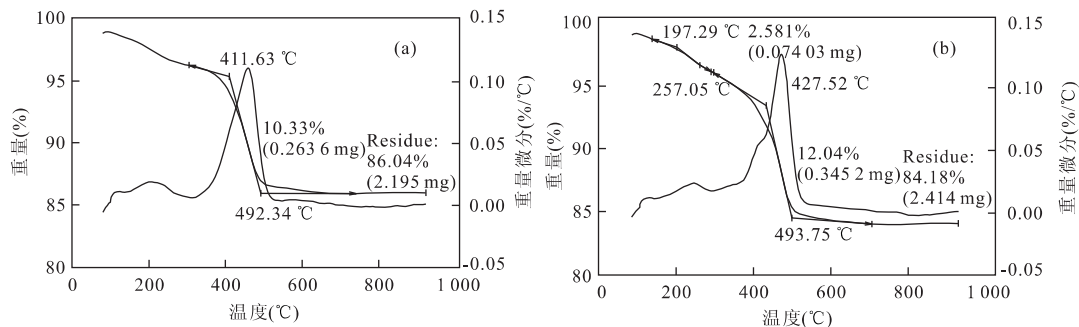


图 5 复合分子筛样品的 TG-DTG 曲线

Fig. 5 TG-DTG curves for synthetic samples

a. ZSM-5/MCM-41; b. La-ZSM-5/MCM-41

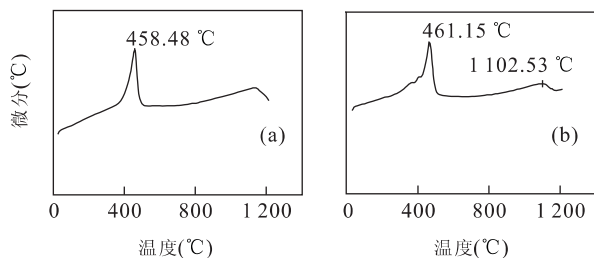


图 6 复合分子筛样品的 DTA 曲线

Fig. 6 DTA curves for synthetic samples

a. ZSM-5/MCM-41; b. La-ZSM-5/MCM-41

复合样品热脱除温度有明显提高,表明样品中介微孔复合共存的事实.对比图 5(a)、图 5(b)复合分子筛样品的 TG-DTG 曲线可发现,掺杂稀土离子后,复合分子筛样品的失重有所增加,高达 12.04%,失重峰向高温方向偏移,其 DTA 谱也有同样的变化趋势,图 6(a)在 458.48 °C 的放热峰,当稀土 La 掺杂后偏移至 461.15 °C 处,同时 La-ZSM-5/MCM-41 分子筛样品的 461.15 °C 主放热峰左侧 410 °C 附近出现了一微弱的但可辨的肩峰.所有这些变化可能与复合分子筛中稀土 La 的导入有关,是稀土 La 同晶取代复合分子筛骨架 Si 的证据之一.

3 结论

(1)在水热条件下,稀土 La 可以同步组装进入用 CTMABr、TPABr 为介孔和微孔模板剂合成的 ZSM-5/MCM-41 复合分子筛材料中,形成稀土 La 杂原子 ZSM-5/MCM-41 介微孔复合分子筛.

(2)XRD、N₂ 吸附脱附、SEM、IR、TG-DTA 等测试结果从不同侧面验证表明:稀土 La 杂原子

ZSM-5/MCM-41 分子筛中并存 ZSM-5、MCM-41 两种孔径的物相;IR 特征骨架振动峰向高波位移、微分热失重向高温偏移、DTA 曲线出现肩峰,样品不同于 ZSM-5、MCM-41 的 SEM 晶粒微形貌特征等显示稀土 La 可能少量替代复合分子筛四面体中的 Si,并使介孔结构的六方有序性下降,但对微孔物相影响不大.

(3)稀土 La 在复合分子筛中赋存的形式,杂原子介微孔复合分子筛的合成机理以及吸附、分离、催化功能等有待进一步深入的研究.

谨以此文献给尊敬的导师聂贻俊先生.

References

- Araujo, A. S., Jaroniec, M., 1999. Synthesis and property of lanthanide incorporated mesoporous molecular sieve. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218(2): 462—468.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., et al., 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 10834—10843.
- Besson, E., Mehdi, A., Reye, C., et al., 2007. Functionalisation of the framework of mesoporous organosilicas by rare earth complexes. *Journal of Materials Chemistry*, 16(3): 246—248.
- Gao, Z. X., Cheng, C. R., Tan, C. Y., et al., 1996. Characterization of Na, NBA-Ga-Si-ZSM-5 zeolite. *Chinese Journal of Catalysis*, 17(6): 556—561 (in Chinese with English abstract).
- Gavrilko, T., Gnatyuk, I., Puchkovskaya, G., et al., 2000. Effect of encapsulation in MCM-41-type molecular sieves on vibrational spectra of liquid crystalline state. *Vibrational Spectroscopy*, 23(2): 199—206.

- Ge, X. G., Ma, G. W., Huang, S. Y., et al., 2004. Synthesis and characterization of materials La-MCM-41 mesoporous molecular sieves with La skeleton adulteration. *Chinese Rare Earths*, 25(6): 1-4 (in Chinese with English abstract).
- Ge, X. G., Shi, L., Wei, J. X., et al., 2005. Synthesis and characterization of mesoporous materials MCM-41 incorporated by yttrium, neodymium and samarium. *Journal of Rare Earth*, 23(5): 521-525.
- Huang, L. M., Guo, W. P., Deng, P., et al., 2000. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites. *J. Phys. Chem. B*, 104(13): 2817-2824.
- Khalil, K., 2007. Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(2): 562-568.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., et al., 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397): 710-712.
- Kuang, Y. P., He, N. Y., Wang, J., et al., 2001. Investigating the state of Fe and La in MCM-41 mesoporous molecular sieve materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 179(2-3): 177-186.
- Ma, Z. L., Zhao, T. B., Zong, B. N., 2004. Synthesis, characterization and catalytic property of the Co-crystalline zeolite of ZSM-5 and mordenite. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 20(2): 21-25 (in Chinese with English abstract).
- Minachelf, X. M., Hodacolf, I. O., Marcolf, M. A., 1987. Application of rare earths in catalysis. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Shi, L., Ge, X. G., Huang, S. Y., et al., 2005. Synthesis and characterization of mesoporous materials MCM-41 incorporated by Y, Nd and Sm. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 23(4): 438-443 (in Chinese with English abstract).
- Xiong, C. R., Tang, M. H., Liu, B. C., et al., 2007. Using SEM photos to gain the pore structural parameters of soil samples. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(3): 415-419 (in Chinese with English abstract).
- Xu, G. X., 2002. Rare earths. Metallurgical Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Zheng, Y., Qiu, J. B., Chen, Q. H., et al., 2002a. Synthesis and characterization of Pr-MCM-41 mesoporous molecular sieve. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 20(S2): 16-19 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y., Qiu, W. W., Zhang, X. Q., et al., 2002b. Synthesis and characterization of (Dy, Mn) MCM-41 mesoporous molecular sieve. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 20(S1): 130-134 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 高志贤, 程昌瑞, 谭长瑜, 等, 1996. Na, NBA-Ga-Si-ZSM-5 杂原子沸石分子筛的表征. 催化学报, 17(6): 556-561.
- 葛学贵, 马广伟, 黄少云, 等, 2004. La 骨架负载中孔分子筛的合成与表征. 稀土, 25(6): 1-4.
- 马忠林, 赵天波, 宗保宁, 2004. ZSM-5/丝光沸石混晶分子筛的合成、表征及性能研究. 石油学报(石油加工), 20(2): 21-25.
- 石磊, 葛学贵, 黄少云, 等, 2005. 钇、钆和钐负载的 MCM-41 介孔材料的合成和表征. 中国稀土学报, 23(4): 438-443.
- 熊承仁, 唐辉明, 刘宝琛, 等, 2007. 利用 SEM 照片获取土的孔隙结构参数. 地球科学——中国地质大学学报, 32(3): 415-419.
- 徐光宪, 2002. 稀土. 北京: 冶金工业出版社.
- 郑瑛, 邱健斌, 陈前火, 等, 2002a. Pr-MCM-41 介孔分子筛合成与表征. 中国稀土学报, 20(S2): 16-19.
- 郑瑛, 邱玮玮, 张晓勤, 等, 2002b. (Dy, Mn) MCM-41 介孔分子筛的合成与表征. 中国稀土学报, 20(S1): 130-134.