

## MFI 型沸石晶体的择优定向生长

王喜庆 宋茂莹 余辉 周伟正 龙英才\*

(复旦大学化学系 上海 200433)

**摘要** 首次采用“双模板剂”法在  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - n\text{-丙胺} - \text{溴化 } N\text{-乙基-六亚甲基四胺}(\text{EtHMTA}^+) - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$  体系中合成得到了  $b$  轴择优取向的 ZSM-5 (MFI 型) 晶体, 并用扫描电镜 (SEM) 和 XRD 进行表征. 择优取向程度与所用的两种模板剂的比例有关. 当  $n\text{-丙胺}:\text{EtHMTA}^+$  比为 0.7:0.3 时, ZSM-5 晶体择优取向最明显.

**关键词** 定向生长, 择优取向, MFI 型沸石, 单晶

## Preferentially Oriented Growth of MFI - Type Zeolite Crystals

WANG Xi - Qing SONG Mao - Ying YU Hui ZHOU Wei - Zheng LONG Ying - Cai\*

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

**Abstract** A novel “double - template” method has been developed to hydrothermally synthesize high silica MFI - type zeolite crystals with preferentially oriented growth along  $ac$  - plane. The reactant system for the synthesis is  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - n\text{-propylamine} (n - \text{PrNH}_2) - N\text{-ethyl - hexamethylene tetrammum bromide} (\text{EtHMTA}^+) - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ . SEM images show that almost all as - synthesized single crystals of the zeolite are in flat and thin form with (010) plane parallel to the test plate. The XRD patterns show that the intensity of  $(0k0) (k = 2n)$  peaks is much stronger than that of any other peaks, indicating that the as - synthesized crystals are  $b$  - axis preferentially oriented on the test plate. The fraction of  $b$  - axis orientation of the crystals is strongly dependent on the ratio of the two templates used in the reactant,  $n - \text{PrNH}_2$  and  $\text{EtHMTA}^+$ . The optimal molar ratio of  $n - \text{PrNH}_2$  to  $\text{EtHMTA}^+$  is 0.7:0.3 for the preferentially oriented growth of MFI - type zeolite crystals.

**Keywords** preferred orientation, growth, MFI - type zeolite, single crystals

沸石分子筛膜是近十多年发展起来的一种新型无机膜. 其微孔孔道可以根据分子的大小和形状来区分和识别不同大小的分子, 适用于分离和催化领域. 近年来, 沸石分子筛膜还可用作膜反应器<sup>[1]</sup>, 选择性传感器<sup>[2]</sup>, 光电器件<sup>[3]</sup>等. 在膜分离应用方

面, 孔道垂直于载体表面的择优取向的分子筛膜比相同厚度的随机取向的分子筛膜有更大的气体透过通量和更高的选择分离系数<sup>[4]</sup>. 应用载体表面的预修饰和模板作用控制晶体生长的方法, 可以制备择优取向的沸石分子筛膜<sup>[5-9]</sup>. 但由于预修饰会改变

\* E - mail: yclong@fudan.edu.cn

收稿日期: 2000 - 08 - 17, 修回日期: 2001 - 01 - 08, 定稿日期: 2001 - 01 - 13, 本研究为教育部博士点基金和复旦大学学生科技创新计划资助项目

(Received August 17, 2000. Revised January 8, 2001. Accepted January 13, 2001.)

目的载体表面,因此探索沸石分子筛晶体的自行择优取向生长更具有重要意义<sup>[10]</sup>.

MFI型(ZSM-5型)沸石是一种重要的沸石膜材料,也广泛用作石油化工催化剂与吸附剂.该沸石结构中的一组10元环直孔道与晶轴**b**轴平行,垂直于晶体的(010)柱面,而另一组与之相交的10元环正弦形弯曲孔道与该柱面平行(参见图1a).显然,分子沿沸石直孔道的扩散速度明显高于沿弯曲孔道的扩散速度.通常,合成的随机取向的MFI型沸石晶体,其垂直于**c**轴的截面近似于正方形<sup>[11]</sup>,即晶体的**a**轴与**b**轴近于等长.若能合成沿**a**轴方向长,即(010)晶面大、沿**b**轴方向短,即(100)面小,截面呈长方形的扁平状沸石晶体,用于制备催化剂和吸附剂,对分子的扩散极为有利.而在多孔载体表面原位合成沸石膜时,这种扁平状晶体的**b**轴垂直于载体表面择优生长的几率要大得多.这样制成的沸石膜的扩散速度、通量等性能会明显优于随机取向生长的沸石膜.

本文首次采用新颖的“双模板剂”法,水热合成了沿**ac**面择优生长、沿**b**轴择优取向的高硅MFI(ZSM-5)沸石晶体,并用XRD和SEM对样品进行

表征.

## 1 实验部分

### 1.1 择优取向 MFI 型沸石的合成

反应物的凝胶是由水玻璃[ $w(\text{SiO}_2) = 26.06\%$ ,  $w(\text{Na}_2\text{O}) = 7.53\%$ ],氟化钠、硫酸(10%),正丙胺( $n\text{-PrNH}_2$ )、溴化  $N$ -乙基-六亚甲基四铵( $\text{EtHMTA}^+\text{Br}^-$ )和蒸馏水混合而成.其摩尔配比为  $\text{SiO}_2:\text{OH}^-:n\text{-PrNH}_2:\text{EtHMTA}^+:\text{NaF}:\text{H}_2\text{O} = 1.0:0.05:\lambda:(1.0-\lambda):0.4:40$ ,  $\lambda = 0 \sim 1.0$  (见表1).凝胶老化后,在高压釜内于  $160^\circ\text{C}$  水热晶化  $5 \sim 15$  天.结晶产物经洗涤、过滤后烘干.

### 1.2 样品的表征

用日本理学 Rigaku D-MAX/II A 自动 X 射线粉末衍射仪测定产物的晶相和择优取向程度.  $\text{Cu K}\alpha$  辐射( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ), Ni 片滤波,管压 30 kV,管流 20 mA,扫描范围  $5^\circ \sim 50^\circ (2\theta)$ ,扫描速度  $8^\circ/\text{min}$ . 用 Philips XL30 D6716 型扫描电子显微镜观察 MFI 沸石晶体的形貌,并估算晶体的尺寸.

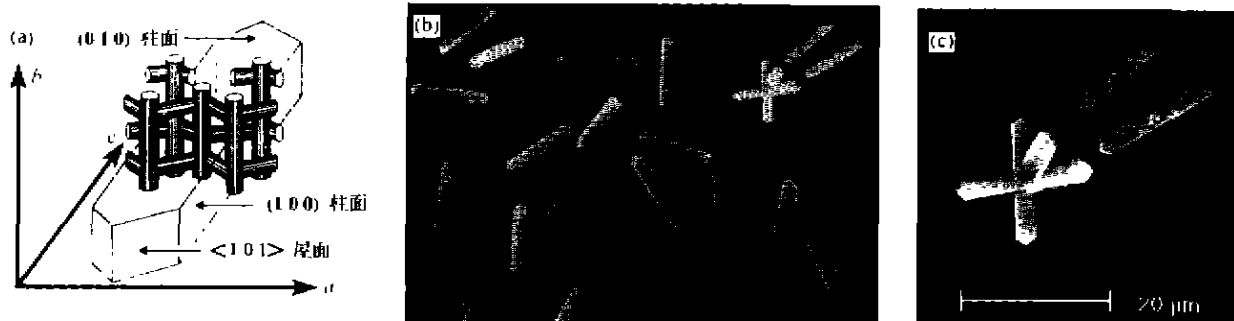


图1 MFI沸石单晶晶形与结构示意图(a)和合成条件 No.4 所得 MFI 沸石晶体的 SEM 照片(b,c)

Fig.1 An illustration of a single crystal of ZSM-5 (a) and SEM top view of sample 4 (b,c)

## 2 结果与讨论

图1(b),(c)为产物的扫描电子显微镜照片.可以看出生成的MFI型沸石单晶呈扁平条状,尺寸约为  $3 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ,其**a**轴长度约为**b**轴长度的6倍,晶体沿其**c**轴二端的晶面都是斜交的屋面,即<101>面,表明几乎所有的晶体都是以**b**轴方向择优取向垂直于测试台平面.两种模板剂  $n\text{-PrNH}_2$  和  $\text{EtHMTA}^+$  比例不同的反应物中生成的MFI型沸石样品与随机取向参照样的XRD图谱示于图2.在图2(e)所示的XRD图谱中,分别在  $8.9^\circ$ ,  $17.8^\circ$ ,

$27.0^\circ$ ,  $36.0^\circ$  和  $45.7^\circ (2\theta)$  处出现的  $(200) + (020)$ ,  $(040)$ ,  $(060)$ ,  $(080)$  和  $(0100)$  衍射峰的强度明显高于其它的衍射峰,说明所得MFI型沸石晶体是沿**a**,**c**轴择优生长,而其**b**轴垂直于样品试板,这与扫描电镜观察的结果相符.为了更好的表示样品定向生长的择优取向程度,文献[12]定义了相关参数CPO (crystallographic preferred orientation):

$$\text{CPO}(X)/(Y) = \frac{I_S^{(X)} - I_P^{(X)} + I_P^{(X)} / I_P^{(Y)}}{I_S^{(Y)} + I_S^{(X)}}$$

式中  $I$  表示衍射峰的衍射强度, P 和 S 分别代表参照样 (powder reference) 和测试样 (as-synthesized)

sample), 因所有样品的 (1000) 和 (0100) 衍射峰都不重叠且强度较强, 我们选用这两者来计算 CPO 值。于是  $\text{CPO}(\text{0100})/(\text{1000})$  值的大小就表示晶体沿  $a$ ,  $c$  轴定向生长, 也即沿  $b$  轴择优取向的程度。CPO  $(\text{0100})/(\text{1000}) = 0$  表示所有晶体是随机取向, 晶体

的  $a$ ,  $b$  二轴的长度接近相等; 而当 CPO  $(\text{0100})/(\text{1000}) = 1$  时, 就意味着所有的晶体都是  $b$  轴择优取向的, 即晶体沿  $a$ ,  $c$  轴生长明显优于沿  $b$  轴生长, 晶体呈扁平状。

表 1 不同条件合成的沸石产物及其 CPO(0100)/(1000) 值

Table 1 Examples for synthesis of MFI zeolite and Their CPO(0100)/(1000) values

No.	SiO <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup>	凝胶摩尔比			H <sub>2</sub> O	温度/℃	时间/d	产物晶相	CPO(0100)/(1000)
			$n - \text{PrNH}_2$	EtHMTA <sup>+</sup>	NaB					
1	1.0	0.05	1.0	0	0.4	40	160	5	MFI	~0
2	1.0	0.05	0.9	0.1	0.4	40	160	7	MFI	0.04
3	1.0	0.05	0.8	0.2	0.4	40	160	7	MFI	0.54
4	1.0	0.05	0.7	0.3	0.4	40	160	13	MFI	0.92
5	1.0	0.05	0.6	0.4	0.4	40	160	15	MFI + unreacted gel	0.38
6	1.0	0.05	0	1.0	0.4	40	160	14	CF-4 (MTN)	

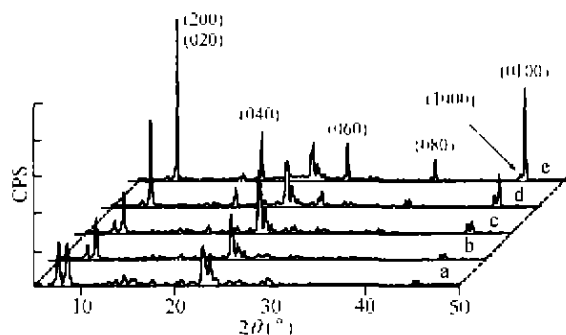


图 2 MFI 沸石的粉末 XRD 谱; 粉末参照样 (a); 反应物二模板剂 EtHMTA<sup>+</sup>/ $n - \text{PrNH}_2$  比例分别为 0/1.0 (b), 0.9/0.1 (c), 0.2/0.8 (d) 及 0.3/0.7 (e) 的合成产物

Fig. 2 XRD patterns of the powder reference (a) and sample 1 (b), 2 (c), 3 (d) and 4 (e)

在模板剂比例不同的反应混合物中合成所得 MFI 沸石的 CPO 值列于表 1。可以发现如果单独使用正丙胺作模板剂, 得到的是随机取向的 MFI 沸石, 随着 EtHMTA<sup>+</sup> 相对用量的增加, 所得晶体逐渐呈现出  $b$  轴择优取向, 其  $\text{CPO}(\text{0100})/(\text{1000})$  值逐渐增大, 从 XRD 图谱中可看出, 从图 2(b) 到 (e) (EtHMTA<sup>+</sup> 相对用量不断增加) 样品的衍射峰强度也逐渐增强, 当  $n - \text{PrNH}_2$  和 EtHMTA<sup>+</sup> 的比例为 0.7:0.3 时,  $b$  轴择优取向程度最高, 其  $\text{CPO}(\text{0100})/(\text{1000})$  值可达到 0.92 (见表 1 及图 2e)。而单独使用 EtHMTA<sup>+</sup> 作模板剂, 反应物中生成的是一种笼状水合物结构的沸石 CF-4 (MTN 结构)<sup>[13]</sup>。

以上结果说明, 采用“双模板剂”法, 变化所用模板剂的比例可以控制 MFI 沸石沿  $a$ ,  $c$  轴的择优生

长, 并沿  $b$  轴择优取向, 这为  $b$  轴择优取向 MFI 沸石膜以及沿  $a$  轴扩大的扁平状 MFI 沸石晶体的制备提供了新颖的方法。正丙胺和  $N$ -乙基六亚甲基四胺在 MFI 沸石晶体择优取向生长过程中的作用机理正在进一步研究中。

## References

- (a) Lovallo, M. C.; Tsapatsis, M. *JChE J.*, **1996**, 42, 3020.  
(b) Saracco, G.; Specchia, V. *Chem. Ind.*, **1998**, 71, 463.
- Yan, Y.; Bein, I. *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 975.
- Ozin, G. A.; Kuiperman, A.; Stein, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 359.
- Koegler, J. H.; van Bekkum, H.; Jansen, J. C. *Zeolites*, **1997**, 19, 262.
- Hedlund, J.; Mintova, S.; Sterle, J. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 28, 185.
- Gouzinis, A.; Tsapatsis, M. *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2497.
- den Exter, M. J.; van Bekkum, H.; Rijn, C. J. M.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Schellevis, H.; Beuakker, C. I. N. *Zeolites*, **1997**, 19, 13.
- Feng, S.; Bein, I. *Nature*, **1994**, 368, 834.
- Feng, S.; Bein, I. *Science*, **1994**, 265, 1839.
- Cheng, M.-J.; Lin, L.-W.; Yang, Y.-S.; Yang, W.-S.; Xu, Y.-D.; Li, X.-S. *Chin. Sci. Bull.*, **1996**, 41, 897 (in Chinese).
- Long, Y.-C.; Tian, Z.-R. *Acta Chimica Sinica*, **1988**, 46, 309 (in Chinese).
- Verschuyn, J. P.; Boos, A. J.; Anthons, M. H.; Carmetzki, L. H. *WO 9 601 683*, **1996**, [Chem. Abstr., **1996**, 124, 236420S].
- Long, Y.; He, H.; Zheng, P.; Wu, G.; Wang, B. J. *Inclusion, Phen.*, **1987**, 5, 355.

(Ed. CHENG Biao)

(ZHENG Guo-Cheng)