

一步水热法合成 KA 分子筛及性能研究

王 鹏,孙 奇*,曹 骏,熊蓉蓉,代 雪

(贵州大学 材料与冶金学院,贵州 贵阳 550025)

摘 要:以硅酸钠提供硅源,铝酸钠提供铝源,通过一步水热法成功合成出具有典型立方体形状的 KA 分子筛。通过粉末 X 射线衍射仪,傅里叶变换红外光谱仪,扫描电子显微镜,透射电子显微镜,热重分析和 N_2 吸附-脱附技术详细表征了 KA 分子筛。研究表明:KA 分子筛的晶体结构属于体心立方结构,KA 分子筛是多晶体;KA 分子筛的硅铝物质的量比为 1.0:1;KA 分子筛的 BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积是 $36.783\text{ m}^2/\text{g}$,微孔比表面积是 $24.399\text{ m}^2/\text{g}$,微孔体积是 $0.053\text{ cm}^3/\text{g}$ 。另外,通过对 KA 分子筛的热稳定性研究,得出 2 个结论:KA 分子筛的相转变温度约是 $500\text{ }^\circ\text{C}$,KA 分子筛的总质量损失为 15.1%。

关键词:一步法;水热合成;KA;分子筛

中图分类号:O643

文献标识码:A

三聚磷酸钠(sodium tripolyphosphate,STPP)是一种磷酸盐基化合物,对金属离子有较强的螯合能力^[1]。STPP 与水中的 Ca、Mg、Fe 等金属离子有络合作用,生成可溶性络合物。在过去的几十年间,STPP 应用于洗涤剂制造和水软化领域。但是,由于 STPP 本身含磷元素,容易造成水体富营养化,许多国家已经禁止使用这种化合物^[2]。

目前,大多数国内外研究者主要研究 NaA 分子筛在生活中的应用。AYELE 等^[2]以埃塞俄比亚高岭土为原料,通过优化参数成功合成了 NaA 分子筛,并应用于洗涤剂制造和水软化领域。ISMAIL 等^[3]以二氧化硅提供硅源,铝酸钠提供铝源,采用气相法成功合成了 NaA 分子筛,并探究了 NaA 分子筛对重金属离子亲和力的最佳条件。然而,NaA 分子筛在洗涤剂助洗剂和硬水软化领域的应用存在一些问题。当 NaA 分子筛置换出硬水中的 Ca、Mg、Fe 等金属离子时,释放出的钠离子进入大自然,导致土壤中钠含量过高,从而抑制植物正常吸收水分和矿物质^[4]。

KA 分子筛是一类钾型晶体结构的碱金属硅铝酸盐矿物,其特殊的孔穴结构由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$

四面体单元交错排列形成^[5]。由于这种特殊的结构,使 KA 分子筛具有大的阳离子交换容量、大的比表面积、高的孔隙率以及对重金属离子的亲和力^[6-7]。同时,KA 分子筛具有无毒性、良好的热稳定性和环境友好等优异性能^[8-9]。KA 分子筛在洗涤剂助洗剂和硬水软化领域应用时,释放出的钾离子进入土壤中,促进了植物生长^[10]。因此,KA 分子筛作为洗涤剂助洗剂和水软化剂的性能优于 NaA 分子筛,已经取代 STPP。

本文从能源损耗、环境保护和生产成本等多方面考虑,以廉价的工业原料作为原材料,采用一步水热法成功合成了性能良好的 KA 分子筛。该合成过程反应温度低且反应持续周期短,合成过程中产生的废液对环境没有污染,从而有效地实现 KA 分子筛的绿色合成。

1 实验部分

1.1 材料

采用试剂纯度为分析纯(analytical reagent, AR)。硅酸钠($\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR);铝酸钠(NaAlO_2 , AR);固体氢氧化钠(NaOH , AR);固体氯化钾(KCl , AR);NaA 分子筛和去离子水(实验室自制)等。

收稿日期:2019-10-11

基金项目:贵州省科技合作计划资助项目(黔科合 LH[2017]7247);贵州大学人才引进资助项目([2015]13);贵州省高等学校大学生创新创业训练计划资助项目;贵州大学“SRT 计划”资助项目

作者简介:王 鹏(1992-),男,在读硕士,研究方向:微纳多孔材料的制备及性能,Email:2461156958@qq.com.

* 通讯作者:孙 奇,Email:qsun@gzu.edu.cn.

1.2 KA 分子筛的合成

实验原理:硅酸钠提供硅源,铝酸钠提供铝源,将硅酸钠和铝酸钠加入到碱性溶液中搅拌均匀,通过陈化、晶化 2 个阶段制备分子筛。

一步水热法制备 KA 分子筛的基本步骤:①以 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.5:1$ 称取一定量的硅酸钠和铝酸钠,称取 16 g 固体氢氧化钠配置成溶液。②将硅酸钠、铝酸钠和 6 g 氯化钾加入到氢氧化钠溶液中,用玻璃棒搅拌均匀。③将混合溶液转移到油浴锅中,控制温度 60 ℃ 陈化 3 h,搅拌器的搅拌速度控制在 300~400 r/min;提高反应温度到 90 ℃ 晶化 4 h,搅拌器的搅拌速度控制在 500 r/min 使其充分反应。④将混合溶液过滤、洗涤、干燥(干燥温度 90~100 ℃,时间 60~180 min),得到 KA 分子筛。

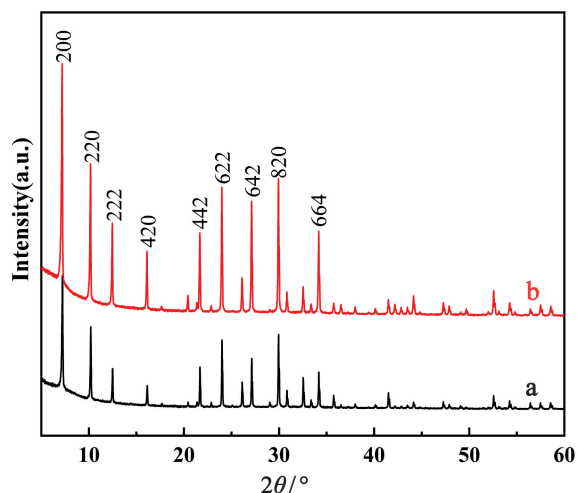
1.3 KA 分子筛的表征

通过德国布鲁克 AXS D8-Focus X 射线衍射仪获得 KA 分子筛的衍射图谱。在 Nicolet iS50 光谱仪上记录 KA 分子筛的傅里叶变换红外光谱。KA 分子筛的形貌通过超高分辨率场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)进行观察,所用仪器为 SU8010 扫描电子显微镜,分辨率 1.3 nm,工作距离 0.5~30 mm,工作电压 0.1~30 kV。采用 Tecnai G2 F20 S-TWIN 场发射透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)获得 KA 分子筛的 TEM 图,最高加速电压 200 kV。使用 ASAP2460 仪器进行 KA 分子筛的氮气吸附实验。使用 TG-DTA7300 集成热分析仪进行 KA 分子筛的热稳定性分析测试。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析

KA 和 NaA 分子筛的 XRD 图谱如图 1 所示。由 NaA 分子筛的 XRD 图谱,可以看到尖锐的衍射峰,表明其具有高的结晶度。NaA 分子筛的特征衍射峰出现在 7.10°、10.08°、12.40°、16.08°、21.60°、27.04°、29.86°、34.10°,这完全符合单相 A 型分子筛的标准值^[11]。对比图 1 中 KA 和 NaA 分子筛的 XRD 图谱,可以看出:KA 分子筛衍射峰的位置与 NaA 分子筛的衍射峰一致,KA 分子筛的结晶度明显降低,且这种结晶性质的显著变化,表明在反应过程中钾离子作为平衡阳离子成功置换了 NaA 分子筛中的钠离子;钾离子的进入没有改变分子筛特征衍射峰的位置,因此分子筛的骨架结构没有发生改变。同时,证明 KA 分子筛成功合成。



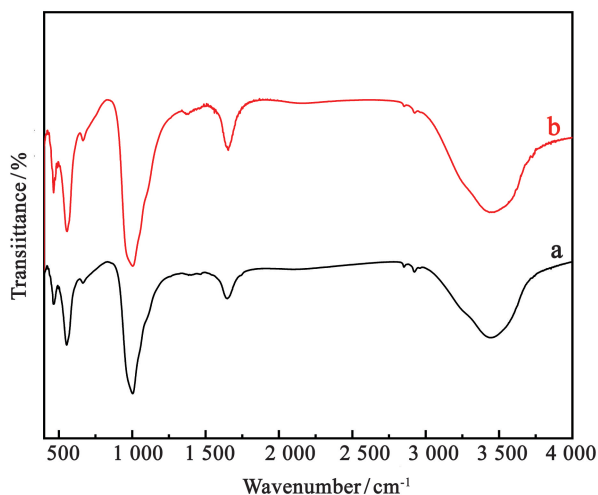
a-KA 分子筛;b-NaA 分子筛。

图 1 分子筛的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of molecular sieve

2.2 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)分析

红外光谱是探索分子筛结构特征的一种有用工具。KA 和 NaA 分子筛的 FTIR 图谱如图 2 所示。对比图 2 中 2 种分子筛的 FTIR 图谱,可以看出:所制备的 KA 分子筛的结构与 NaA 分子筛的结构一致,表明反应过程中加入的钾离子进入到 NaA 分子筛的孔道或笼中,并没有改变分子筛的原始骨架结构。



a-KA 分子筛;b-NaA 分子筛。

图 2 分子筛的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectrum of molecular sieve

由 KA 分子筛的 FTIR 图谱,可以看出:KA 分子筛的 2 个主要特征振动带位于 1 003 cm⁻¹和 460 cm⁻¹

处,与文献[11]一致;位于 $1\,003\text{ cm}^{-1}$ 附近的振动带可以归属于 Si—O 和 Al—O 基团的伸缩振动;位于 460 cm^{-1} 附近的振动带是由于 KA 分子筛骨架结构中 T—O—T 基团的弯曲振动产生的(T 是 Si 或者 Al)。振动带出现在 640 cm^{-1} 和 550 cm^{-1} 附近可归属于 KA 分子筛骨架的振动模型,与文献[12]一致;位于 640 cm^{-1} 附近的振动带可以归属于 TO_4 四面体的反对称振动(T 是 Si 或者 Al); 550 cm^{-1} 附近的特征振动带为 KA 分子筛的二级结构单元 D4R 双环振动。因此,通过红外光谱对分子筛结构的分析,证明 KA 分子筛成功合成。

2.3 微观结构和形貌分析

KA 和 NaA 分子筛的 SEM 图谱如图 3(a)(b) 所示,KA 分子筛的 TEM 图谱如图 3(c) 所示,KA 分子筛的能量色散 X 射线分析 (energy-dispersion

X-ray analysis,EDX) 能谱如图 3(d) 所示,KA 分子筛各元素的质量分数和硅铝物质的量比如图 3(e) 所示。由图 3(a)(b) 可以看出 2 种分子筛 SEM 形貌图相似,呈现出典型的立方体结构^[12]。由 KA 分子筛晶体的 SEM 形貌图观察到:KA 分子筛晶体颗粒的尺寸大小较为均一,且颗粒大小约为 $2\text{ }\mu\text{m}$;KA 分子筛晶体呈立方体,棱角清晰,部分晶体呈双晶态,晶体表面呈阶梯状生长;KA 分子筛整体形态较规则,表面较为光滑;KA 分子筛存在一定程度的团聚现象。由图 3(c) 可以看出:KA 分子筛是实心生长并且结晶度良好,表明 KA 分子筛具有典型的立方体形貌结构。由图 3(d) 可以看出:钾离子存在 KA 分子筛结构中,说明钾离子在水热合成过程中成功进入到分子筛中。由图 3(e) 可以看出:KA 分子筛的主要元素组分是 Na, K, Al, Si 和 O;KA 分子筛的硅铝物质的量比为 1.0:1,与标准 KA 分子筛的硅铝物质的量比一致^[5]。

通过高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜 (high-angle annular dark-field-scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM) 和选择区域 EDX 映射 (图 4) 可以直观地确定 KA 分子筛的元素组成,揭示该分子筛结构中 Si, Al, Na, K 和 O 元素的共存和均匀分布,也能够清楚地看到钾离子已经成功进入到分子筛骨架中以及钾离子在分子筛中的元素分布状态。另外,这些映射清楚地表明 KA 分子筛含有大量的二氧化硅和氧化铝^[13]。最重要的是这些映射更直观地表明,带正电荷的钠离子和钾离子协同硅氧四面体和铝氧四面体形成 KA 分子筛骨架。总之,钾离子成功进入到分子筛中,证明 KA 分子筛成功合成。

应用 TEM 技术进一步分析 KA 分子筛的微观结构,如图 5 所示。图 5(a) 表明 KA 分子筛的晶体结构属于体心立方结构 (body-centered cubic, BCC)^[12]。从图 5(b) 可以发现 KA 分子筛晶体结晶性较好。同时,KA 分子筛边缘记录的选区电子衍射图 (插图) 证实了 KA 分子筛是多晶体,该结果与 XRD 测试结果吻合^[14]。图 5(c) 是 KA 分子筛的高分辨透射电子显微镜图,可以看到均匀分布的晶格条纹,表明该分子筛具有良好的晶型和贯通的孔道结构。另外,利用标尺测量其孔道直径在 0.3 nm 左右,该孔道直径与标准 KA 分子筛孔道直径吻合。

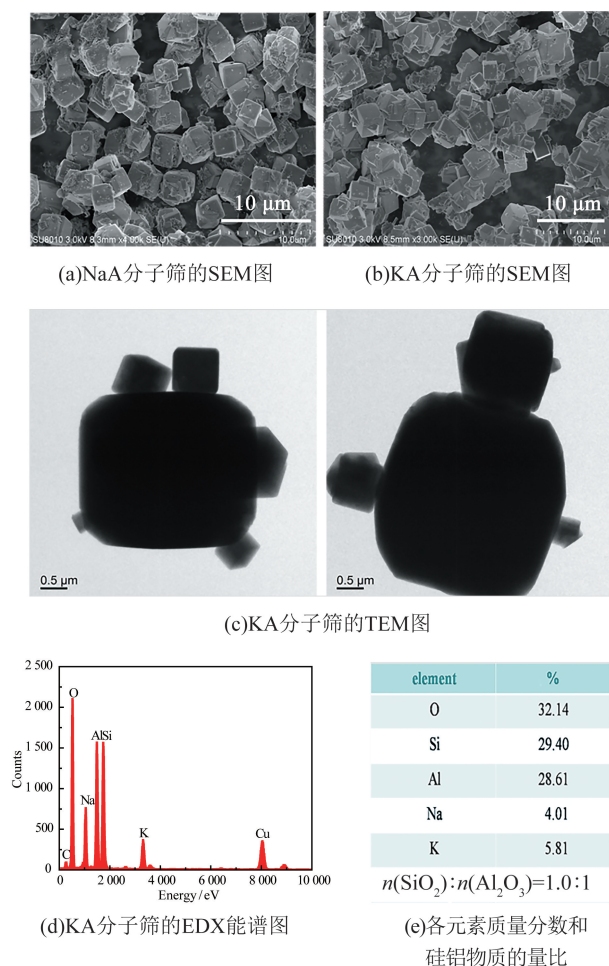


图 3 分子筛的微观结构以及 KA 分子筛的 EDX 能谱分析

Fig.3 Microstructure of molecular sieve and EDX spectrum analysis of KA molecular sieve

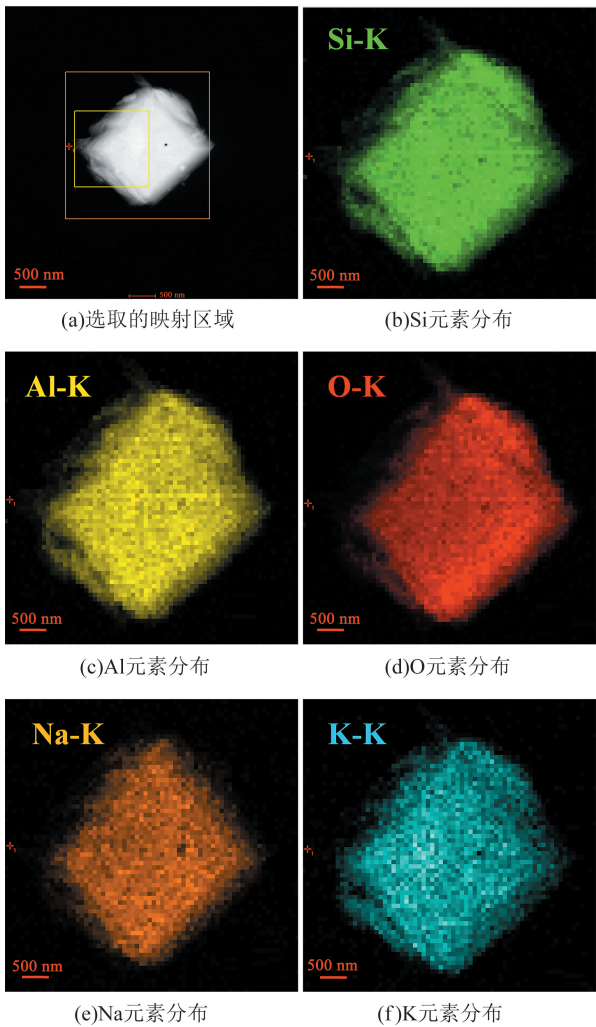


图 4 KA 分子筛的 TEM,HAADF-STEM 元素映射

Fig.4 TEM, HAADF-STEM element mapping of KA molecular sieve

2.4 BET 分析

比表面积和孔径分布是 KA 分子筛的重要性质之一。通过氮气吸附实验测得 KA 分子筛的吸附-脱附曲线和 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)孔径分布如图 6 所示。通过 BET 方法,得到 KA 分子筛的 BET 比表面积为 $36.783\text{ m}^2/\text{g}$ 。如图 6(a)所示,在测量的压力范围内,样品的 N_2 吸附-脱附曲线在解吸时没有完全重合,表现出明显的压力滞后,表明该样品具有介孔结构^[5]。同时, P/P_0 为 $0.9\sim 1.0$ 时,KA 分子筛样品对 N_2 的吸附体积增量显著增大,表明样品中含有大量的介孔。另外,通过 BJH 方法得到 KA 分子筛的微孔比表面积为 $24.399\text{ m}^2/\text{g}$,微孔体积为 $0.053\text{ cm}^3/\text{g}$,其他比表面积为 $12.384\text{ m}^2/\text{g}$ 。从图 6(b)可以观察到 KA 分子筛样品的孔径集中分布在 3.5 nm 附近。

2.5 热稳定性分析

KA 分子筛的另外一个重要的性质是热稳定性。通过对 KA 分子筛的热稳定性研究,一方面,可以得到 KA 分子筛是以水合物形式存在;另一方面,可以得到 KA 分子筛的相转变点,该相转变点的研究对分子筛的热处理过程具有指导意义。在温度范围 $25\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,由图 7 中的热重法(thermogravimetry, TG)曲线可以观察到 KA 分子筛出现两次重量损失过程。在温度 $25\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,KA 分子筛出现第一次重量损失;差热分析(differential thermal analysis, DTA)曲线出现一个强烈的吸热峰。该过程重量的损失属于沸石表面吸附水重量的损失^[12]。同时,由 TG 曲线可以看出该过程的重量损失

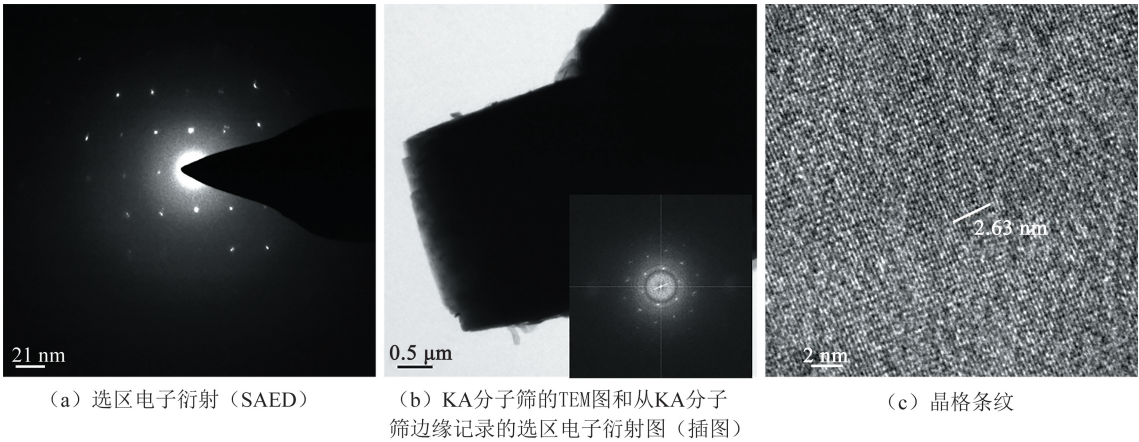
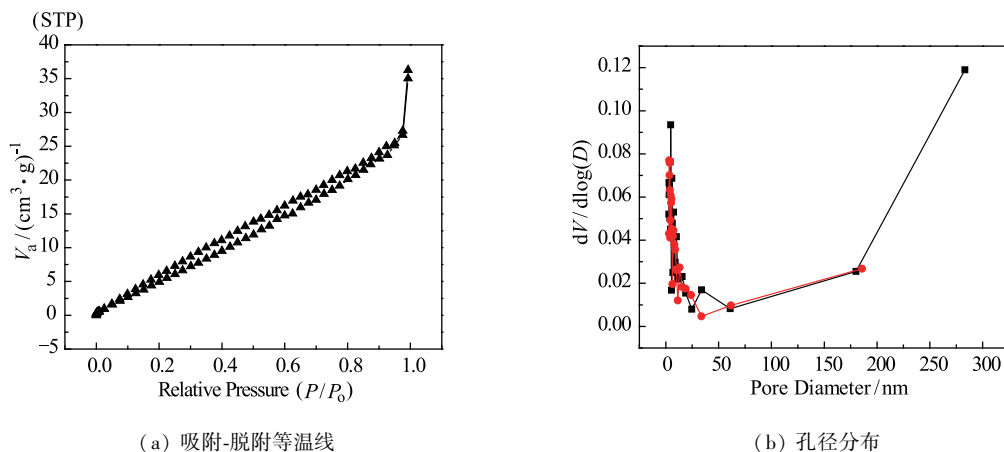


图 5 KA 分子筛的 TEM 图

Fig.5 Transmission electron microscopy (TEM) images of KA molecular sieve

图 6 KA 分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布图Fig.6 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of KA molecular sieve

失较大,证明 KA 分子筛中含有大量的吸附水。随着温度的升高,第二次重量损失发生在 200 ~ 400 °C。该过程重量的损失归因于 KA 分子筛中羟基结构的去除^[15]。由 TG 曲线可以看出,该过程重量损失较小且重量损失速率较为缓慢。当温度大于 500 °C 时,DTA 曲线出现吸放热峰。但是,由 TG 曲线发现该过程没有重量损失。因此,可以得出 KA 分子筛在该过程发生了相转变。总之,通过对 KA 分子筛的热稳定性分析,可以得出 2 个结论:KA 分子筛的相转变温度约是 500 °C;KA 分子筛总的重量损失为 15.1%。

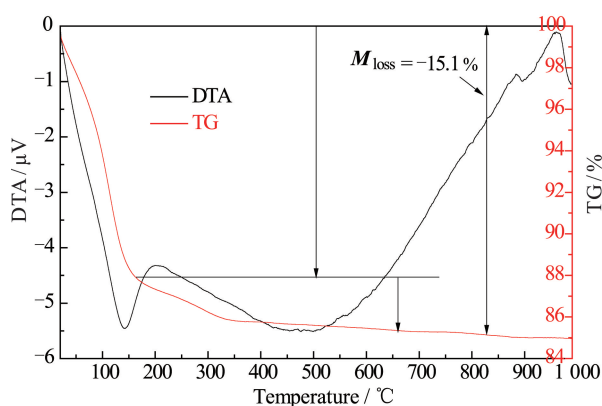


图 7 KA 分子筛的热稳定性分析

Fig.7 Thermal stability analysis of KA molecular sieve

3 结论

本文以硅酸钠提供硅源,铝酸钠提供铝源,通过一步水热法成功合成了典型立方体形状的 KA 分子筛。

(1)TEM 结果表明 KA 分子筛的晶体结构属

于体心立方结构(BCC)以及 KA 分子筛是多晶体。另外,EDX 能谱分析结果表明 KA 分子筛的硅铝物质的量比为 1.0:1。

(2) N_2 吸附-脱附曲线结果表明:KA 分子筛的 BET 比表面积是 36.783 m^2/g , 微孔比表面积是 24.399 m^2/g , 微孔体积是 0.053 cm^3/g 。

(3)通过对 KA 分子筛的热稳定性分析,得出 2 个结论:KA 分子筛的相转变温度约是 500 °C;KA 分子筛总的重量损失为 15.1%。

参考文献:

- [1] AYELE L, JOAQUIN P, CHEBUDE Y, et al. Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin[J]. Applied Clay Science, 2016, 132-133: 485-490.
- [2] AYELE L, PEREZ P, CHEBUDE Y, et al. Synthesis of zeolite A from ethiopian kaolin[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 215: 29-36.
- [3] ISMAIL A A, MOHAMED R M, IBRAHIM I A, et al. Synthesis, optimization and characterization of zeolite A and its ion-exchange properties[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 366(1-3): 80-87.
- [4] LI J, ZHUANG X, ORIOL F, et al. Synthesis of merlinoite from Chinese coal fly ashes and its potential utilization as slow release K-fertilizer[J]. Journal of hazardous materials, 2014, 265: 242-252.
- [5] BESSA R D A, COSTA L D S, OLIVEIRA C P, et al. Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 245: 64-72.
- [6] 卢传竹, 赵华, 李会鹏, 等. 4A 分子筛的水热法合成工艺研究[J]. 日用化学工业, 2014, 44(12): 676-687.
- [7] 孙奇. 高岭土和粉煤灰合成分子筛及负载磁性粒子的研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2015.
- [8] MUSYOKA N M, PETRIK L F, HUMS E, et al. Thermal stability

- studies of zeolites A and X synthesized from South African coal fly ash[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(2): 575-582.
- [9]SU S, MA H, CHUAN X. Hydrothermal synthesis of zeolite A from k-feldspar and its crystallization mechanism[J]. Advanced Powder Technology, 2015, 27(1): 139-144.
- [10]FUKASAWA T, HORIGOME A, TSU T, et al. Utilization of incineration fly ash from biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal treatment[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 167: 92-98.
- [11]ZAVAREH S, FARROKHZAD Z, DARVISHI F. Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 155: 1-8.
- [12]WANG P, SUN Q, ZHANG Y, et al. Synthesis of zeolite 4A from kaolin and its adsorption equilibrium of carbon dioxide[J]. Materials, 2019, 12(9): 1536.
- [13]SIVAMANI S, SUJIT S. Optimization of synthesis parameters and characterization of coal fly ash derived microporous zeolite X[J]. Applied Surface Science, 2018, 455: 903-910.
- [14]DENG Y, DENG C, QI D, et al. Synthesis of core/shell colloidal magnetic zeolite microspheres for the immobilization of trypsin[J]. Advanced Materials, 2009, 21(13): 1377-1382.
- [15]HUO Z P, XU X Y, ZHI L, et al. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2012, 158: 137-140.
- (责任编辑:周晓南)

Synthesis of KA Molecular Sieve by One-step Hydrothermal Method and its Properties

WANG Peng, SUN Qi*, CAO Jun, XIONG Rongrong, DAI Xue

(College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: A silicon source is provided by sodium silicate, and an aluminum source is provided by sodium aluminate. KA molecular sieve having a typical cubic shape is successfully synthesized by a one-step hydrothermal method. The KA molecular sieve is characterized in detail by powder X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis, and N₂ adsorption-desorption technology. The results show that the crystal structure of the KA molecular sieve belongs to the body-centered cubic structure and the KA molecular sieve is polycrystalline; the Si/Al ratio of the KA molecular sieve is 1.0; the BET surface area of the KA molecular sieve is 36.783 m²/g, the micropore surface area is 24.399 m²/g, and the micropore volume is 0.053 cm³/g. In addition, from the thermal stability study of the KA molecular sieve, we can get two conclusions that the phase transition temperature of the KA molecular sieve is 500 °C and the total weight loss of the KA molecular sieve is 15.1%.

Key words: one-step method; hydrothermal synthesis; KA; molecular sieve