

TQ426.7 纯二氧化钛介孔分子筛的合成与表征

0643.36 戴清 沈迅伟 何农跃* 王兴利¹ 袁春伟

(国家教委东南大学分子与生物分子电子学开放实验室;¹东南大学化学化工系,南京210096)

分别用不同链长的烷基磷酸酯和脂肪胺两类不同表面活性剂为模板剂合成了纯二氧化钛介孔分子筛(Ti-TMS1, Ti-TMS2),并用溶剂法代替高温焙烧法成功地脱除了模板剂。用 XRD、TEM 等测试手段对这类材料的结构进行了表征,研究了反应条件对所制备样品的结构的影响。结果表明:得到的纯二氧化钛介孔分子筛为较规则的六角堆积排列,孔径为2.7~4.4 nm,且其纳米孔径大小可以通过改变烷基磷酸酯模板剂的烷基链长而调节。此外还发现,采用的烷基磷酸酯模板剂的烷基链越长,制得的二氧化钛介孔分子筛结构及晶型的完整性越好。进一步的研究表明,模板剂脱除之后, Ti-TMS2结构的晶体完整性和稳定性明显不如 Ti-TMS1的好,且 Ti-TMS1的介孔结构优于 Ti-TMS2的介孔结构。

关键词:

二氧化钛

介孔材料

分子筛

合成

催化剂

由 Mobil 公司研究人员1992年首次报道的 M41S 介孔分子筛材料,由于其孔径可在1.5-10 nm 之间调变,从而打破了沸石分子筛合成的传统概念^[1],因此近年来有关此类材料的研究引起了各国研究人员的浓厚兴趣。传统的介孔固体包括二氧化硅和改良的层状材料,但是这些材料是无定型的或是二维的晶体结构,其孔道无规则且大小分布宽,孔道尺寸由嵌入层状结构中的表面活性基的首基控制且最终产物保留了母体材料的层状特性。介孔的过渡金属氧化物作为一种重要的材料在如下方面引起了人们与日俱增的兴趣:局部氧化、完全燃烧、NO_x 的降解、加氢脱硫过程、光催化降解有机化合物,以及固体酸催化等。然而,许多以此为目的而制得的介孔材料只是层状相,其中的表面活性剂和金属氧化物相呈夹层结构^[2]。据报道,在含有过渡金属的六角堆积的介孔材料中,曾得到了含有很少量的 Ti 的 Ti-Si 介孔分子筛,并在大分子的催化氧化方面显示出优异的催化性能^[3]。二氧化钛纳米粒子作为高活性催化剂已广为人知^[4],但这些 TiO₂ 纳米材料都不是多孔结构。可以预料,介孔 TiO₂ 分子筛将具有与非孔性 TiO₂ 纳米材料不同的优异性能,因此深入研究和掌握纯二氧化钛介孔分子筛的合成具有十分重要的意义。Ying 等人采用十四烷基磷酸酯为模板剂首次合成了六角形相的纯二氧化钛介孔分子筛(Ti-TMS),并用高温焙烧法进行了脱除模板剂的研究^[5],但迄今未见更多的报道。为此我们首次利用不同链长的烷基磷酸酯和脂肪胺为模板剂合成了六角形相的纯 TiO₂ 介孔分子筛(分别记为 Ti-TMS1, Ti-TMS2),并首次利用溶剂萃取法成功地脱除了模板剂。

收稿日期:1998-07-28。 收修改稿日期:1998-09-09。

中国科学院光化学国家重点实验室基金及国家博士后基金资助项目

* 通讯联系人。

第一作者:戴清,女,34岁,讲师,研究方向:光催化剂的研制和环境化学。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

钛酸异丙酯为工业品;乙酰丙酮、正十二胺、无水乙醇、无水乙醚、丙酮、盐酸等均为分析纯;正十二磷酸酯(P-12)、正十六磷酸酯(P-16)、正十八磷酸酯(P-18)均参照文献^[6]制得,并经元素分析、红外光谱确认。

1.2 样品合成

1.2.1 用烷基磷酸酯做模板剂合成纯二氧化钛介孔分子筛

以十二烷基磷酸酯为例,合成步骤如下:

将P-12(14.6 g, 0.05 mol)溶于73 ml KOH(1.4 g, 0.025 mol)水溶液中,用 $12.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl调pH值至5.0,在另一个烧杯中将钛酸异丙酯(14.6 g, 0.05 mol)和乙酰丙酮(5.7 ml, 0.05 mol)反应,溶液立刻变黄,同时放热,将其冷却后,在剧烈搅拌的条件下加入到上述表面活性剂中,即生成黄色的粘稠产物,室温放置2 h, 80℃下晶化5天,抽滤收集,用3份100 ml的水洗涤, 120℃下干燥过夜,然后在100℃下抽真空2 h,用乙醇和水的混合液在一定的pH值下回流24 h,再分别用水、乙醇、丙酮洗涤,干燥后即得Ti-TMS1。

用十六、十八烷基磷酸酯表面活性剂为模板剂合成纯二氧化钛介孔分子筛的实验步骤类似于以上所述。

1.2.2 用脂肪胺做模板剂合成纯二氧化钛介孔分子筛

以十二胺为例,合成步骤如下:

将十二胺(4.4 g)放入钛酸异丙酯(13.5 g)溶液中,搅拌至均相,然后加入无水乙醇(15 ml),继续搅拌,再滴加水(45 ml),体系立刻出现白色沉淀,此混合物在室温下放置过夜,然后将此混合物分三等份,装入三个高压罐中,分别在80℃、100℃、180℃下晶化1、1、7天,然后抽滤,再分别用50 ml的水、无水乙醇、无水乙醚洗涤,然后在100℃下真空干燥。取1 g上述样品,放到100 ml乙醇和10 ml水的混合液中,室温搅拌,回流24 h,过滤,再用100 ml乙醇室温搅拌,回流24 h,过滤,用乙醇洗涤,干燥后即得Ti-TMS2。

1.3 表征方法

小角X射线衍射(XRD)在D/max- γ A上测定,根据其XRD图并结合高分辨透射电镜(HRTEM)以鉴定样品的孔道结构。HRTEM照片在Joel 200 cx上拍摄。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对样品结构的影响

2.1.1 表面活性剂与钛的比例的研究

图1给出了不同烷基磷酸酯/钛的比值下所得样品的XRD谱图,从中我们不难看出:表面活性剂与钛的比例为1:1时效果最好。在实验中观察到:表面活性剂与钛的比例为1:2-1:4时,得到的六角堆积结构的XRD峰很不明确;当比例为1:6时,材料的无定型结构却很明显;当比例达到1:9时,表面活性剂的作用已不明显,在任何的pH值和乙酰丙酮浓度的条件下,只能观察到锐钛矿相的二氧化钛结构。

2.1.2 乙酰丙酮与钛的比例的研究

如图2所示,我们可以看出:最适宜的乙酰丙酮与钛的摩尔比应为1:1。反应中,保持钛酸异丙酯的物质的量为1摩尔,当不加乙酰丙酮时,在任意表面活性剂/钛的比值和不同的 pH 值下,只形成无定型材料或锐钛矿型材料;当加入1摩尔的乙酰丙酮时,在 pH 为4~6可得最佳结果;当加入2摩尔的乙酰丙酮时,在 pH 为2~3可得最佳结果,但产物的沉淀时间将从小于5 min 到超过1 h。这是因为乙酰丙酮的作用可使水解速度降低^[7],六配位金属与乙酰丙酮所形成的螯合物在弱酸性介质的条件中不易水解。而当每摩尔的钛用2摩尔的乙酰丙酮时,水解需要低的 pH 值。当加入3摩尔的乙酰丙酮时,反应液中没有沉淀发生,而是形成了易水解的惰性阳离子八面体的三分子乙酰丙酮的配合物。

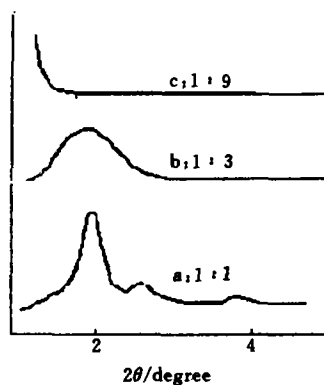


图1 表面活性剂/Ti 的比值对样品结构的影响

Fig. 1 Effect of the surfactant-to-Ti ratios to the structure of the samples

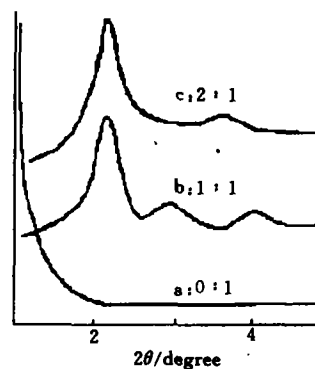


图2 乙酰丙酮/Ti 的比值对样品结构的影响

Fig. 2 Effect of the acetylacetone-to-Ti ratio to the structure of the samples

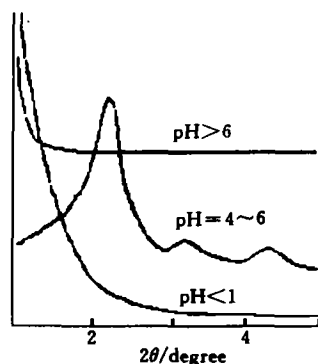


图3 pH 值对样品结构的影响

Fig. 3 Effect of the pH values to the structure of the samples

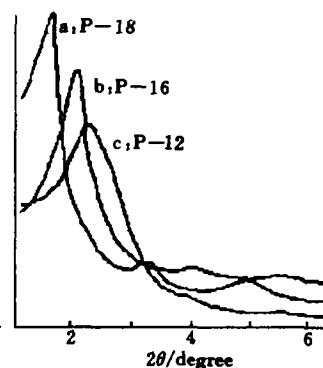


图4 模板剂链长对样品结构的影响

Fig. 4 Effect of the chain length of the templates to the structure of the samples

2.1.3 pH 值的影响

在适于合成 Ti-TMS1 的乙酰丙酮和表面活性剂配比的反应体系中, pH 值的变化对产品结

构的影响很小。重要的是水解过程的控制及晶化时间的掌握。然而当 pH 值非常小的时候,产物的结晶度将逐渐减小,这可能是由于磷酸酯基的质子化作用,它减弱了有机胶束和无机相之间的相互作用力。当 pH 值小于1时烷基磷酸酯不易与 Ti 物种作用形成 Ti-TMS1,实际上的确如此。而且,在高的 pH 值下钛层将带负电荷,它与 OH^- 之间的相互作用远远强于与表面活性剂之间的相互作用,此时,无介孔结构形成。如图 3 表明,合成 Ti-TMS1 的最佳条件是,表面活性剂与钛的摩尔比为1:1,乙酰丙酮与钛的摩尔比为1:1,pH 值为4-6。

2.1.4 磷酸酯链长的影响

我们采用了三种烷基磷酸酯,即链长分别为十二、十六、十八的 P12、P16、P18 磷酸酯,制得的 Ti-TMS1 的 XRD 如图4所示。从中我们不难看出:随着链长的增长,样品的 XRD 的衍射峰向低角度移动,也就是说,孔径越来越大,并且相应的峰强度也增加,表明样品的结晶效果也更好。样品相应的 TEM 照片如图5, 6, 7所示,从这些 TEM 片上,我们也可以看出:烷基磷酸酯的碳链越长,所制得的分子筛的六角结构越好,并且孔径变大(分别为2.7 nm, 3.8 nm, 4.4 nm)。

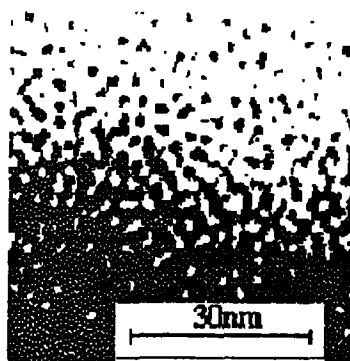


图5 Ti-TMS1(P-12)的高分辨透射电镜照片
Fig. 5 HRTEM picture of Ti-TMS1(P-12)

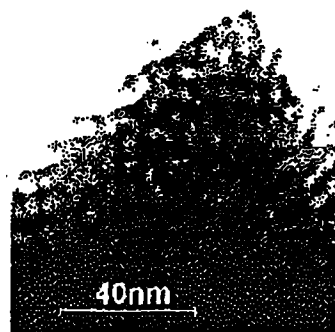


图6 Ti-TMS1(P-16)的高分辨透射电镜照片
Fig. 6 HRTEM picture of Ti-TMS1(P-16)

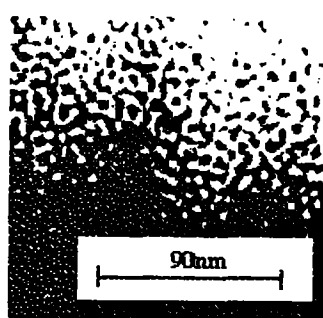


图7 Ti-TMS1(P-18)的高分辨透射电镜照片
Fig. 7 HRTEM pictures of Ti-TMS1(P-18)

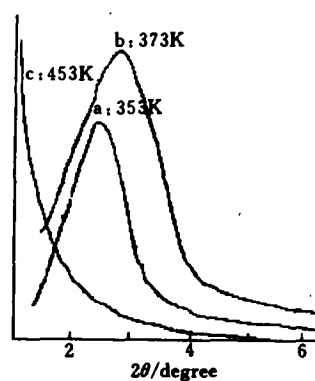


图8 不同晶化温度 Ti-TMS2 的 X-射线衍射图
Fig. 8 XRD patterns of Ti-TMS2 at different crystallization temperature

2.1.5 不同模板剂的影响

除采用烷基磷酸酯为模板剂外,我们还采用脂肪胺为模板剂合成了纯二氧化钛介孔分子筛(Ti-TMS2),晶化温度对其结构的形成有重要的作用。当晶化温度分别为80℃、100℃、180℃时,它们的XRD如图8所示。由图可见,当晶化温度为180℃时,得不到六角形相的结构。因此,在合成中要严格控制晶化温度,不宜超过100℃。此外,从其半峰宽来看,Ti-TMS2的半峰宽较宽,表明Ti-TMS2的结构完整性不如Ti-TMS1。

2.2 处理条件对脱除模板剂的影响

2.2.1 pH 值的影响

以由十六烷基磷酸酯合成得到的样品为例。脱模板剂时,分别采用pH值为9、10、11、12的乙醇和水的混合溶液,室温下搅拌回流24小时,处理后得到样品的XRD如图9所示,由图可以看出:脱模板剂时,pH值对晶型的影响很大,pH值为12时,脱除模板剂后样品的结构完整性保持最好。

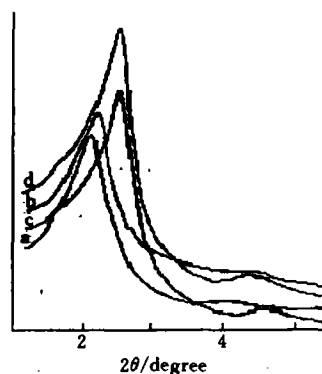


图9 不同pH值下脱模板剂后Ti-TMS1(P-16)的X射线衍射图

Fig. 9 XRD patterns of Ti-TMS1 (P-16) after removal the template at

a: pH=9, b: pH=10,
c: pH=11, d: pH=12

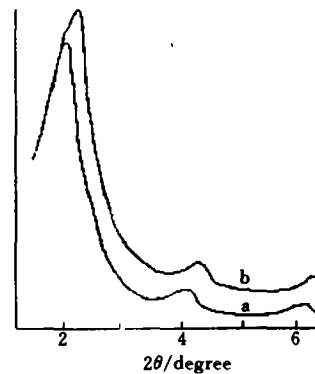


图10 不同温度下脱模板剂Ti-TMS1(P-16)的X射线衍射图

Fig. 10 XRD patterns of Ti-TMS1 (P-16) after removal the template at

a: room temperature,
b: refluxing temperature

2.2.2 温度的影响

取十六烷基磷酸酯制得的分子筛两份,一份室温搅拌回流,一份加热搅拌回流,TG图谱(图略)表明:加热回流样品的模板剂已基本除去,而室温处理后得到的样品模板剂除去较少,但图9中的XRD谱图表明上述两种情况下所得样品的XRD图的峰强度差别不大,说明了加热回流是一种脱除模板剂的有效方法,图11~14给出了另外几个样品加热回流脱模板剂前后的XRD图谱,得到了类似的结果。据Ying等人^[5]的报道,焙烧法脱模板剂后的XRD峰强度降低很多,但我们经上述回流处理后样品的XRD峰强度变化较小,因此用溶剂抽提法脱除模板剂后的样品的结构完整性优于用焙烧法脱除模板剂的结果。

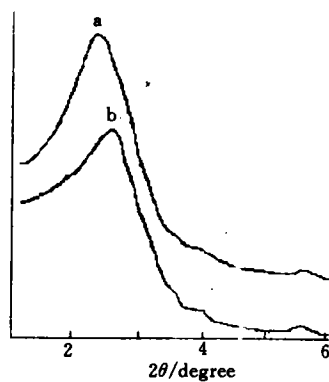


图11 Ti-TMS1 (P-12)的X射线衍射图
Fig. 11 XRD patterns of Ti-TMS1 (P-12)
a: after removal of the template,
b: before removal of the template

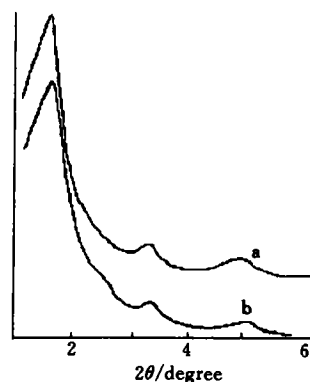


图12 Ti-TMS1 (P-18)的X射线衍射图
Fig. 12 XRD patterns of Ti-TMS1 (P-18)
a: after removal of the template,
b: before removal of the template

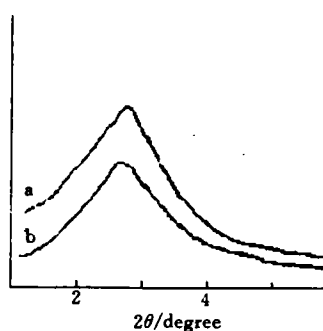


图13 Ti-TMS2的X射线衍射图
Fig. 13 XRD patterns of Ti-TMS2
a: after removal of the template,
b: before removal of the template

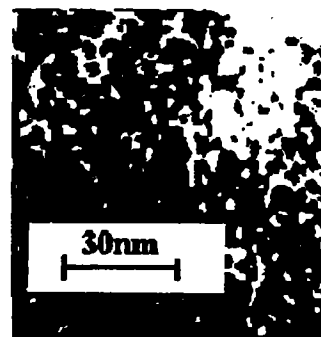


图14 Ti-TMS2的高分辨透射图
Fig. 11 HRTEM picture of Ti-TMS2

3 结 论

1. 以不同链长的烷基磷酸酯和脂肪胺两类表面活性剂为模板剂成功地合成了纯二氧化钛介孔分子筛(Ti-TMS1, Ti-TMS2),并用溶剂萃取法成功地脱除了模板剂。合成时钛源与表面活性剂、乙酰丙酮的配比,表面活性剂的链长,晶化时间,pH值以及脱模板剂时的溶剂温度,pH值对样品结果有显著影响。

2. 用烷基磷酸酯和脂肪胺作为模板剂所分别合成样品结构完整性明显不同,烷基磷酸酯更适合作为合成纯TiO₂介孔分子筛的模板剂,并且用溶剂法脱除模板剂后的XRD谱图比用焙烧法得到的结果要好。

参 考 文 献

- [1] Kresage, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartulli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, **359**, 710.
- [2] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Cielsa, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. *Nature*, **1994**, **368**, 317.
- Ciesla, U.; Demuth, D.; Leon, R.; Petroff, P.; Stucky, G.; Unger, K.; Schüth, F. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1387.
- [3] Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J.; *Nature* **1994**, **368**, 321.
- [4] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. *et al Chem Rev.*, **1995**, **95**, 69.
- [5] Antonelli, D. M.; Ying, J. Y.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 18.
- [6] 李宗石、徐明新. 表面活性剂合成与工艺, 北京: 中国轻工业出版社, **1993**, 第137页.
- [7] Debsikder, J. C.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 231.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PURE TiO₂ MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES

Dai Qing Shen Xunwei He Nongyue Wang Xinli¹ Yuan Chunwei

(*National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics,*

Southeast University; ¹Department of Chemistry and

Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

Pure mesoporous TiO₂ molecular sieves (Ti-TMS1, Ti-TMS2) were first synthesized with different length chain alkylphosphate and alkylamine surfactants as templates and the templates can be successfully removed by reflux in the EtOH/H₂O/KOH solution instead of calcination. The powder X-ray diffraction (XRD) pattern and Transmission electron microscopy (TEM) confirmed that these materials were the hexagonal array of Ti-TMS with different pore sized from about 2.7 to 4.4 nm and the length of the hydrocarbon tail of alkylphosphate can be used to vary the pore size of Ti-TMS, The longer of the hydrocarbon tail of alkylphosphate is, the better the structure and uniformity are. The uniformity and stability of Ti-TMS2 synthesized with dodecylamine as template is obviously inferior to that of Ti-TMS1 prepared using dodecylphosphate and hexadecylphosphate as templates. Furthermore, after the removed of templates, the mesostructure of the sample (Ti-TMS1) templated by alkylphosphate surfactant was preserved to a greater degree than that of the sample (Ti-TMS2) templated by alkylamine surfactant. Several other influences on the structure forming and template removal were also discussed.

Keywords: titania mesoporous material molecular sieves synthesis