

自堆积纤维状 TS-1 分子筛的常规水热合成

王 晔 李家栋 林 晓*

(南京工业大学化学化工学院,材料化学工程国家重点实验室,南京 210009)

关键词: 钛硅分子筛; 形貌; 层状堆积; 常规水热合成

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)09-1711-04

Self-stacked TS-1 Zeolite with Fibrous Morphology Prepared by Conventional Hydrothermal Method

WANG Ye LI Jia-Dong LIN Xiao*

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: Self-stacked TS-1 crystals with fibrous morphology were prepared by conventional hydrothermal method. The synthesized samples were characterized by XRD, UV-Vis and SEM. The results show that TS-1 crystals with uniform shape and size are self-stacked on top of another along the crystallographic [010] direction to form the fibrous morphology under suitable hydrothermal synthesis conditions. Compared with silicalite, the Ti incorporated into the MFI framework induces stronger condensation of external hydroxyl groups of TS-1 crystals, resulting in formation of the self-stacked morphology.

Key words: TS-1; morphology; self-stacking; conventional hydrothermal synthesis

研究^[1-2]表明分子筛的催化、吸附、分离性能在很大程度上取决于其尺寸和形貌。近年来,人们越来越多的关注于精确控制晶粒的尺寸、形态和取向^[3-11]。

在所有沸石分子筛中,由于 MFI 型分子筛具有独特的孔道结构且应用广泛,目前的研究主要集中于此。常规水热合成条件下只有通过添加辅助物质,如聚电解质^[5-6]、淀粉^[7],才可实现 silicalite-1 分子筛晶粒自组装生长。微波加热方式在溶剂存在的前提下,也能够控制 silicalite-1 分子筛的形貌^[8]。在具有 MFI 型拓扑结构的分子筛中,TS-1 (titanium silicate-1)分子筛比 silicalite-1 应用更加广泛,而纤维状的 TS-1 分子筛疏水性提高,直孔道加长,使得

在该孔道进行催化反应具有更好的选择性和择形分离性^[9-11]。

目前对于纤维状结构 TS-1 分子筛的合成只有通过微波加热法得到,但是对于 TS-1 分子筛晶体层状堆积生长的原因尚不明确。Park 等^[9]认为微波的诱导偶极作用是分子筛晶粒层状生长的关键,偶极作用使得 Ti-O 键在晶粒表面定向排列,在微波作用下相邻晶粒表面的 Ti-O 键易于缩合形成 Ti-O-Ti 或 Ti-O-Si 键,使得晶粒之间层状生长。而对于没有微波诱导作用,通过传统水热法控制合成一维纤维状结构的 TS-1 分子筛尚未见文献报道。

本工作采用常规水热合成方法,不添加任何辅

收稿日期:2010-04-19。收修改稿日期:2010-06-23。

材料化学工程国家重点实验室项目(No.38901124)资助。

*通讯联系人。E-mail:linx@njut.edu.cn;Tel:025-83587187

第一作者:王 晔,女,25 岁,硕士研究生;研究方向:分子筛制备。

助物质,通过控制合成条件,实现 TS-1 分子筛沿着 b 轴向[010]面层状堆积生长,形成纤维状结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯(TBOT, Aldrich, 97%), 硅酸四乙酯(TEOS, Aldrich, 98%), 四丙基氢氧化铵(TPAOH, Aldrich, 20%), 过氧化氢(H_2O_2 , 国药集团化学试剂有限公司, 30%), 以上试剂均为分析纯。

采用 Bruker 公司的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)测定样品的晶相结构与结晶程度, 测试条件: 用 Ni 过滤的 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418$ nm, 靶电压 40 kV, 靶电流 40 mA, 扫描步长为 0.05° , 扫描角度 2θ 为 $5^\circ\sim 50^\circ$, 扫描速度 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用 PerkinElmer 公司的 Lambda 950 型紫外可见分光光度计(UV-Vis)得到样品的 UV-Vis 光谱谱图, 扫描区间为 200~500 nm。采用 HITACHI 公司的 S-4800 型场发射电子显微镜(SEM)观察样品晶体形貌及生长情况。

1.2 实验过程

纤维状 TS-1 分子筛合成液配比为 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{TPAOH}}:n_{\text{TBOT}}:n_{H_2O}=1:0.2:0.02:35$, 合成液配制过程如下: 将 TEOS 与 1/2 的 TPAOH 混合, 缓慢滴加 TBOT, 滴加完成后搅拌片刻, 再将剩余的 TPAOH 和水加入上述溶液中, 搅拌均匀, 加入约 3 g H_2O_2 以溶解已形成的白色沉淀, 搅拌至溶液中不含气泡, 最终得到淡黄色澄清的 TS-1 合成液。将配置的 100 g 合成液装入具有聚四氟乙烯衬底的反应釜中, 于 473 K 水热合成 2 d, 最后过滤、洗涤、干燥(343 K)一整夜, 得到产物(样品 A)。

根据文献^[12]的方法, 按配比 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{TPAOH}}:n_{\text{TBOT}}:n_{H_2O}=1:0.3:0.02:45$ 得到澄清溶液, 搅拌整夜后, 将 100 g 合成液装入反应釜直接于 473 K 静置水热合成 2 d, 得到产物(样品 B)。为了考察晶体合成过程中 Ti 的影响, 按配比 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{TPAOH}}:n_{H_2O}=1:0.3:35$ 配制 silicalite-1 合成液 100 g, 于 453 K 水热合成 3 d, 得到产物(样品 C)。

2 结果与讨论

2.1 XRD, UV-Vis, 与 SEM 表征

在不同条件下合成的 3 个样品 XRD 衍射图如图 1 所示。所有样品在衍射角 $2\theta=7.9^\circ, 8.8^\circ, 23.1^\circ, 23.8^\circ, 24.4^\circ$ 处出现典型的 MFI 型分子筛特征衍射

峰。对于 MFI 型分子筛, 存在斜方晶系和正交晶系可逆的两相^[13], 斜方晶系的 silicalite-1 分子筛在 24.4° 处是双峰^[14], 而 Ti 的进入会使斜方晶系(silicalite)向正交晶系转变, 正交晶系的 TS-1 分子筛在 24.4° 处为单峰, 因此表明所合成的样品 A 和 B 为 TS-1 分子筛, 样品 C 为 silicalite-1 分子筛, 且所有样品均具有很好的结晶度。

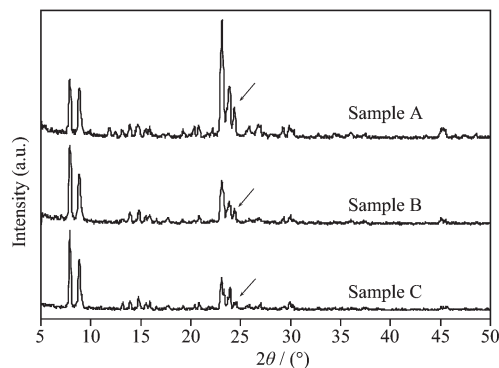


图 1 不同条件下合成的 MFI 分子筛样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of MFI samples prepared under different conditions

图 2 为水热合成的 MFI 分子筛紫外光谱图。样品 A、B 在 210 nm 处均有吸收峰, 样品 C 无此吸收峰。在该处的特征吸收信号说明了 Ti 的确进入了分子筛骨架中, 为催化反应提供活性中心, 同时在 280~330 nm 处均没有吸收峰, 表明 Ti 几乎没有形成不利于催化的骨架外 $Ti^{[15-17]}$ 。因此, 纤维状结构的形成不但不会降低钛硅分子筛本身的催化性能, 反而会由于该结构的形成, 在催化方面具有独特的择形选择性^[9]。

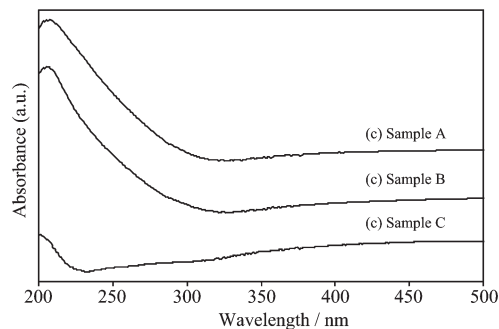


图 2 MFI 分子筛样品的 UV-Vis 谱图
Fig.2 UV-Vis spectra of MFI samples

图 3 为上述 3 个样品对应的 SEM 照片。常规水热法合成的 TS-1 分子筛具有纤维状结构(图 3a), 单链所含链节数目为 10~30 个, 总长 3~15 μm , 链节高度 0.3~0.7 μm , 每根链的直径为 1.5 μm , 且晶

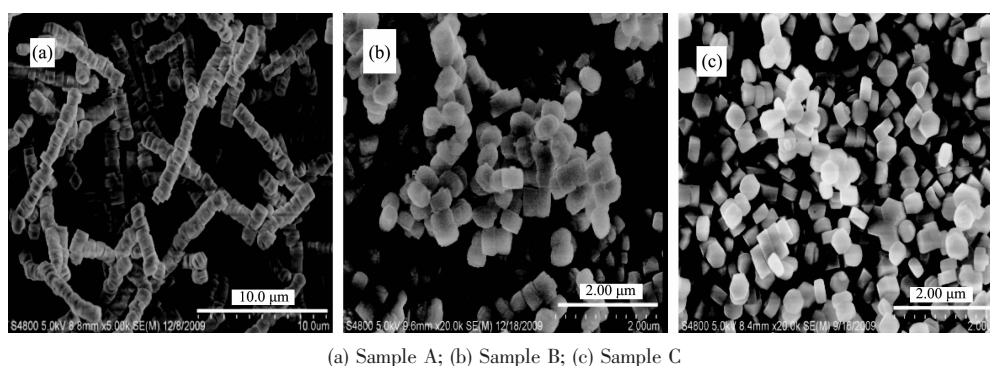


图3 不同条件下合成的 MFI 分子筛样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of MFI samples prepared under different conditions

体颗粒形貌非常均一,极少有单个晶体存在,分子筛沿着一维方向呈纤维状生长。按文献报道的方法合成的 TS-1 分子筛(样品 B)不具有相似的纤维状结构,晶体颗粒大多以分散状态存在。而采用 TS-1(样品 A)配方无 TBOT 所合成的 silicalite(样品 C)晶粒呈分散状态,无层状堆积生长趋势。

2.2 水热合成条件对 TS-1 分子筛晶体生长的影响

本文重点考察了 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 比和老化时间对 TS-1 分子筛成核过程和所生成 TS-1 分子筛晶体形态的影响。

如前所述, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=35$, 合成的 TS-1 分子筛晶体为纤维状结构。当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=20$, 即增加反应物溶液浓度, 其他合成条件不变, 所合成的 TS-1 分子筛晶体为分散状态, 无层状堆积生长形态。而增加 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 比到 120, 在相同的合成条件下, 几乎没有晶体生成。因此表明高浓度的料液($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=20$)有利于成核, 在较短时间内就可以形成大量晶核, 而低浓度的料液($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=120$)成核速度太慢。

当 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=120$, 延长静置老化时间分别为 1、5 和 9 d 时, 其他合成条件不变, 分子筛晶体的 SEM

照片如图 4 所示。静置老化时间为 1 d, 所合成的分子筛晶形完整(图 4a), 晶体沿 b 轴方向层状生长, 链节数在 3~15 个, 但是晶体尺寸较大, 晶粒个体之间存在一定角度的交叉现象; 进一步增加老化时间至 5 d(图 4b), 晶核数量进一步增加, 合成出的颗粒较小, 单个晶体的形貌趋于椭圆形, 晶形生长不完整, 链节数也减少, 一般为 3~8 个左右; 老化时间延长至 9 d(图 4c), 获得的分子筛形貌均一, 且具有层状生长形态结构, 链节数在 10~30 个, 同时分子筛侧向团聚比较明显, 即除了一维的[010]面层状生长外, 又具有了二维的层状堆积聚集生长(其原因尚不清楚)。

另一方面, 尽管采用低浓度的料液 ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=120$) 延长静置老化时间, 获得了层状生长形态结构 TS-1 分子筛晶体, 但是同时, 在样品中也有不少单个晶体存在, 其结果不如 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=35$ 时所合成的样品, 具有相同的晶体尺寸大小和均一的链节长度, 极少有单个晶体存在。同时上述样品都是在高温(473 K)合成的, 降低水热合成温度, 所合成样品的层状堆积生长效果减弱。以上结果表明, 自堆积纤维状分子筛的形成过程中晶核数量起重要作用,

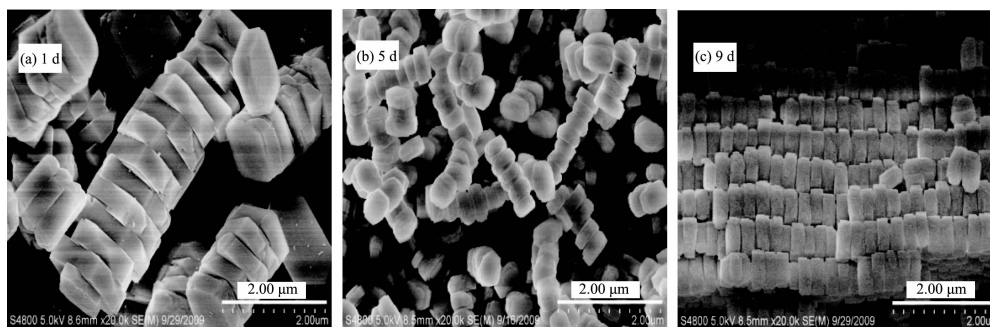


图4 不同老化时间得到的 TS-1 分子筛样品的 SEM 图

Fig.4 SEM images of TS-1 samples prepared with sol aged for different times

只有当晶核数量在合适的范围内,且在高温晶体快速生长条件下,TS-1 分子筛晶体自堆积生长,形成纤维状结构。

2.3 TS-1 分子筛 *b* 轴向[010]面自堆积纤维状生长的原因

采用常规水热合成方法,不借助于外来因素(微波诱导或添加其他辅助物质),控制配比、老化时间和合成温度,当晶核数在合适的范围内时,晶体就能够层状自堆积生长,形成与微波加热所合成的相似纤维状结构 TS-1 分子筛,并且这种结构在超声波震荡都没有被破坏,非简单的堆积,具有较好的稳定性,说明了晶粒之间形成较强的化学键。自堆积纤维状结构 TS-1 分子筛形成机理可以认为是:由于进入 MFI 型分子筛骨架中的 Ti 诱导了 TS-1 分子筛晶粒之间表面羟基强烈的缩合反应,而形成晶粒之间的化学键(Ti-O-Ti 和 Ti-O-Si),导致晶体层状自堆积生长。在晶粒生长过程中,晶粒优先沿 *b* 轴方向生长,而不是 *a*、*c* 轴向,可能是由于[010]面是单晶颗粒中表面积最大的平面,沿此平面交联生长是比较稳定的,符合择优取向生长^[18],同时晶粒与晶粒之间的交联生长并不是完全吻合的,而是存在一定角度的交叉错位,可能这种生长状态更加符合堆积稳定性。

常规水热法合成 silicalite-1 在没有淀粉这类辅助物质存在的条件下是无法定向生长的^[5-7],即使采用微波加热,同时在合成料液中还要加入低电导率的醇才能实现 silicalite-1 层状生长^[8],说明 silicalite-1 分子筛晶粒之间表面羟基的缩合反应非常微弱,而 TS-1 分子筛晶粒表面 Ti-OH 反应活性足以引发晶粒之间表面羟基的缩合反应,因此采用常规水热法,在合适的反应条件下,TS-1 分子筛晶粒就能够层状自堆积生长,进一步说明微波加热合成分子筛的主要特性是加速反应过程,缩短反应时间^[19]。

参考文献:

- [1] Serrano D P, Sanz R, Pizarro P, et al. *Catal. Today*, **2009**, **143**(1/2): 51-157
- [2] Smit B, Maesen T. *Nature*, **2008**, **451**(7179):671-678
- [3] Yip A C, Lam F L, Hu X J. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, **120**:368-374
- [4] Kulak A, Jee Y J, Park Y S, et al. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**:526-529
- [5] Aoki K, Mann S. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**:111-113
- [6] WANG Li-Feng(王立锋), ZHU Guang-Shan(朱广山), QIU Shi-Lun(裘式纶). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**, **29**(6):1099-1101
- [7] WANG Yang-Dong(王仰东), LIU Zhi-Cheng(刘志成), YUAN Xiao-Hong(袁晓红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(9):1485-1488
- [8] Chen X, Yan W, Shen W, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2007**, **104**:296-304
- [9] Hwang Y K, Chang J, Park S E, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:556-560
- [10] Jin H L, Jiang N Z, Park S E. *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**, **69**:1136-1138
- [11] Park S E, Choi K M. *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**, **69**:1501-1504
- [12] Van der Pol A J H P, Van Hooff J H C. *Appl. Catal. A*, **1992**, **92**:93-111
- [13] Li Y G, Lee Y M, Porter J F. *J. Mater. Sci.*, **2002**, **37**:1959-1965
- [14] Taramasso M, Perego G, Notari B, et al. *US Patent*, 4410501. **1983**.
- [15] Fan W, Duan R G, Yokoi T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:10150-10164
- [16] Astorino E, Peri J B, Willey R J, et al. *J. Catal.*, **1995**, **157**:482-500
- [17] Liu H, Lu G Z, Hu H. *J. Mater. Chem. Phys.*, **2006**, **100**:162-167
- [18] Hedlund J. *J. Porous Mater.*, **2000**, **7**:455-465
- [19] Zhou R, Zhong S, Lin X, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, **124**:117-122