

用无机钛源和硅源合成的 Ti-MCM-41 中孔分子筛

于健强 李美俊 田鹏 刘中民 辛勤 李灿*

(中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

1. 前言

钛硅分子筛能够在温和反应条件下用 H_2O_2 催化氧化许多有机化合物, 是一类环境友好的催化剂, 其成功合成是分子筛催化领域的重要里程碑。中孔钛硅分子筛可以应用于有机大分子的催化选择氧化反应中^[1]。目前, Ti-MCM-41, Ti-MCM-48 和 Ti-HMS 等钛硅中孔分子筛已经合成成功, 然而这些分子筛均是通过有机硅酯和有机钛酯合成得到, 其合成过程繁杂, 成本昂贵, 而且由于有机硅酯和有机钛酯的水解速度不一致往往导致 TiO_2 沉淀而生成骨架外的钛物种, 该物种能导致 H_2O_2 分解而降低其有效利用率。本文报道用无机钛源和硅源合成 Ti-MCM-41 分子筛的合成方法, 由于该体系为无机钛硅体系, 且配制胶液所用的原料均为水溶液, 不需要加入醇来协调硅源和钛源的水解速度就有可能避免 TiO_2 沉淀的生成, 因而就不需要后续的蒸醇过程, 合成过程相对简化。

2. 实验

将硅溶胶、钛源 ($TiCl_3$ 或 $Ti(SO_4)_2$)、十六烷基三甲基溴化铵溶液、四乙基氢氧化铵溶液按 $SiO_2: (0.12\sim0.18)CTAB: (0.18\sim0.32)TEAOH: xTiO_2: 18\sim40H_2O$ 比例混合, $100^\circ C$ 晶化 144 小时得到 Ti-MCM-41 中孔分子筛。

样品的表征采用 UV-Vis、FT-IR、 ^{29}Si NMR 及 UV-Raman 方法。

3. 结果与讨论

右图示出该法合成的中孔分子筛的 XRD 谱图。可以看出谱图与文献^[2]报道的类似, 4 个可分辨的衍射峰分别对应于 (100)、(110)、(200) 和 (210) 晶面, 这表明该法合成的中孔分子筛具有长程有序的 MCM-41 结构。另外还可看出, Ti 的引入使 MCM-41 衍射峰变窄且更加易于分辨, 说明其长程有序性随钛的加入而增加。样品参数如表 1 所示, 随钛的加入, 比表面积和孔壁厚度显著增大, 这也可间接说明钛已取代进 MCM-41 分子筛骨架中^[3]。

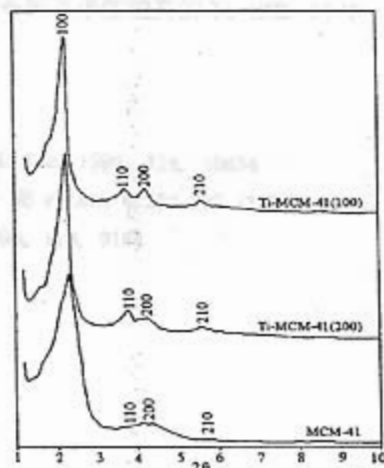


图 1 Ti-MCM-41 和 MCM-41 的 XRD 谱图

表 1. 不同 Si/Ti 比的 Ti-MCM-41 分子筛的物理参数

Table 1. The parameters of Ti-MCM-41 molecular sieves with different Si/Ti ratios

Si/Ti (in gel)	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	Surface area (D_{BET} m^2/g)	Volume (D_{BET} cm^3/g)	Pore size (D_{BET} Å)	Wall thickness (Å)
∞	37.41	43.2	870.2	0.767	35.3	7.9
200	39.40	45.5	1348.6	0.942	27.9	17.6
100	41.25	47.6	1502.9	1.177	31.3	16.3

*通讯联系人。Email: canli@ms.dicp.ac.cn

在 Ti-MCM-41 样品的 UV-Vis 谱中于 220 nm 处出现了很强的吸收, 表明钛在分子筛中以孤立的四面体形式存在。在样品的 FT-IR 中, 出现了 960 cm^{-1} 的谱带, 虽然该谱带在纯硅 MCM-41 中亦存在, 但在 Ti-MCM-41 中却大大增强, 这说明随钛的加入, 骨架局部结构的不对称性增加。在 ^{29}Si NMR 中, 表征 Si(4) 的 $\delta = -110\text{ ppm}$ 的强度随钛的加入显著增强, 而 Si(3) 的强度降低。图 2 示出了 MCM-41 和 Ti-MCM-41 分子筛的 UV-Raman 光谱, 在 MCM-41 分子筛的谱图中观察到较弱的 504, 805, 970 和 1100 cm^{-1} 的谱带, 与此相对照, 在 Ti-MCM-41 的谱图中, 观察到分别位于 482, 520 和 1110 cm^{-1} 的 Raman 谱带, 它们被分别归属为 Si-O-Ti 的对称伸缩振动, 弯曲振动和反对称伸缩振动方式。另外, 970 cm^{-1} 谱带与分子筛中骨架局部结构的对称性有关, 在 Ti-MCM-41 谱图中该谱带强度增加, 进一步说明随钛的加入, 骨架局部结构的不对称性增加。这些表征结果均表明以硅溶胶和无机钛源合成的中孔钛硅分子筛中, 钛存在于分子筛骨架中。

4. 结论

利用硅溶胶和无机钛源 (TiCl_3 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) 能够合成出长程有序性较高的 Ti-MCM-41 中孔分子筛, 各种表征手段表明钛进入到了分子筛骨架中。

参考文献:

1. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834
2. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, US Patent 5,250,282 (1993)
3. W. Zhang, M. Frola, J. Wang, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 9164

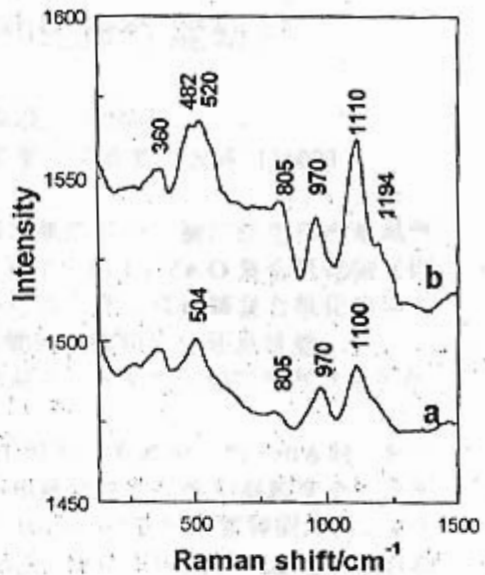


图 2 MCM-41 (a) 和 Ti-MCM-41 (b) 的 UV-Raman 谱图