

文章编号: 0253-9837(2001)04-0331-04

以硅溶胶和三氯化钛为原料合成 Ti-MCM-41 分子筛 · Ti-MCM-41 分子筛的表征

于健强¹, 李 灿¹, 许 磊², 李美俊¹, 辛 勤¹, 刘中民²

(1 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;

2 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 利用 N₂ 吸附, TG-DTA, FT-IR, UV-Vis 和 UV-Raman 光谱等技术对以硅溶胶和 TiCl₃ 水溶液为原料合成的中孔 Ti-MCM-41 分子筛的孔结构和钛的配位状态进行了详细的表征. N₂ 吸附等温线表明, Ti-MCM-41 分子筛的孔径比纯硅 MCM-41 分子筛小, 钛的加入使分子筛的单胞体积大大增加, 比表面积和孔壁厚度也显著增大. TG-DTA 结果表明, Ti-MCM-41 分子筛中存在着两种不同的模板剂键合位. FT-IR, UV-Vis 及 UV-Raman 光谱表明, Ti 原子存在于分子筛骨架中且以四面体方式配位, 没有结晶状态的 TiO₂ 形成.

关键词: 中孔分子筛, Ti-MCM-41, 孔结构, 骨架结构
中图分类号: O643 **文献标识码:** A

前文中我们采用硅溶胶和 TiCl₃ 水溶液合成了中孔分子筛 Ti-MCM-41^[1]. 本文利用 N₂ 吸附和 TG-DTA 研究了合成的分子筛的比表面积、微观孔结构、孔壁厚度、孔径大小以及模板剂的热脱除情况, 利用 FT-IR, UV-Vis 和 UV-Raman 等光谱技术对分子筛中钛的配位状态进行了表征.

1 实验部分

样品的 N₂ 吸附等温线在 77 K 下于 Coulter Omnisorp 360 CX 型吸附仪上利用持续吸附过程得到. TG 和 DTA 曲线分别在 TGS-2 和 DTA-1700 上于 30~800 得到, 样品用量 0.02 g. 样品的红外光谱是在 Hewlett-Packard 8452A 型傅里叶变换红外光谱仪上获得的, 将样品研细, KBr 压片, 样品中 KBr 含量 99%, 扫描范围 1900~400 cm⁻¹. 漫反射 UV-Vis 光谱表征采用日本岛津 UV-240 型紫外-可见光谱仪, 以 MgO 为参比, 纯样品压片测试得固体反射谱. UV-Raman 光谱在自组装的紫外共振拉曼分析仪上获得的, 紫外激光器采用美国 Coherent 公司出品的腔内倍频氦离子激光器 Innova 300 FRED, 激发光源的波长为 244 nm.

2 结果与讨论

2.1 分子筛孔结构的表征

2.1.1 N₂ 吸附等温线 气体吸附是表征具有中孔

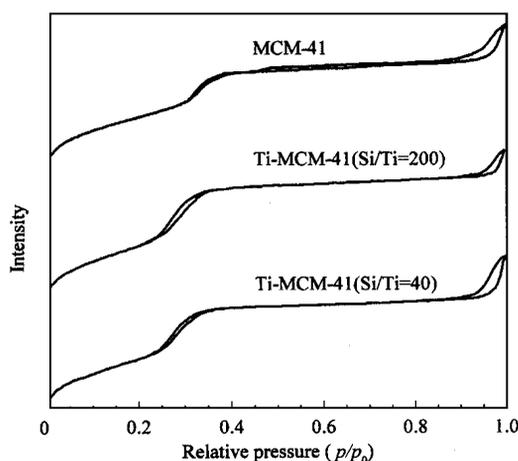
和微孔结构的有孔材料的常用方法, 而 N₂ 吸附等温线能提供关于比表面积、孔结构和孔分布的重要信息^[2,3]. Brunauer 等^[4] 定义了五种不同类型的吸附等温线, 其中类型 I 可用于表征 MCM-41 分子筛. 一般地, 类型 I 吸附等温线会在 p/p_0 为 0.25~0.4 处产生吸附量的飞跃, 这与中孔分子筛孔道中的毛细管凝聚现象有关, 飞跃的形状可作为孔结构几何特性的“指纹”表征, 飞跃的位置决定了样品的孔径, 而飞跃的幅度决定了孔体积大小. 对于中孔分子筛, 利用吸附等温线还可以测得其比表面积、孔径和孔分布, 并可结合 XRD 测得的晶面间距 d_{100} 和单胞直径 a_0 算出中孔分子筛的孔壁厚度.

图 1 为 MCM-41 和 Ti-MCM-41 的 N₂ 吸附等温线. 从图中可以看出, Ti-MCM-41 具有典型的类型 I 吸附等温线. 另外, 与纯硅的 MCM-41 比较, Ti-MCM-41 在飞跃处的 p/p_0 向低值移动, 但是 Ti-MCM-41 飞跃的幅度比纯硅分子筛大. 这表明 Ti-MCM-41 的孔径比 MCM-41 小, 但孔体积大.

纯硅 MCM-41 分子筛和不同 Si/Ti 比的 Ti-MCM-41 分子筛的物理参数如表 1 所示. 可以看出, 钛的加入使分子筛的单胞直径 (a_0) 增加, 比表面积和孔壁厚度也显著增大. 有两种情况可使单胞体积增加, 其一为钛进入到分子筛骨架中, 由于 Ti—O 键比 Si—O 键长, 因而使单胞体积增加, 这在 TS-1 分子筛中表现尤为突出, 并可作为钛进入骨架

收稿日期: 2000-09-01. 第一作者: 于健强, 男, 1969 年生, 博士研究生.

联系人: 刘中民. Tel: (0411)4671991-634; Fax: (0411)4685510; E-mail: zml@dicp.ac.cn.

图1 Tr-MCM-41分子筛样品的N₂吸附等温线Fig 1 N₂ adsorption isotherms of Tr-MCM-41 samples

的证据^[5]. Beck等^[6]观察到,当Al加入到MCM-41中后能使分子筛的单胞体积增加,因此单胞体积增加可间接说明钛已进入MCM-41分子筛骨架中.但是单胞体积的大幅度增加(Ti-MCM-41(80)中的单胞直径比纯硅分子筛大0.50 nm)不能仅仅归因于钛进入骨架,因为如此少量Ti的加入不能使单胞大小发生那么大的变化.钛的加入使分子筛的孔壁厚度增大也是导致单胞体积增加的重要因素.

表1 不同硅钛比的Tr-MCM-41分子筛的结构参数

Table 1 Structural parameters of Tr-MCM-41 with different Si/Ti ratios synthesized using inorganic sources

| Si/Ti molar ratio | d_{100} nm | a_0^a nm | A_{BET} m ² /g | Pore volume ^b (cm ³ /g) | Pore size ^b (nm) | Wall thickness (nm) |
|-------------------|--------------|------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---------------------|
| — | 3.74 | 4.3 | 789 | 0.767 | 3.5 | 0.79 |
| 200 | 3.94 | 4.6 | 983 | 0.942 | 2.8 | 1.76 |
| 60 | 4.13 | 4.8 | 1075 | 1.177 | 3.1 | 1.63 |
| 40 | — | — | 1036 | 1.083 | 3.1 | — |

a. Calculated from $a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3}$.

b. Determined by using the BJH method from the desorption branch of N₂ adsorption isotherms.

2.1.2 热重和差热分析 热重分析能反映出分子筛中模板剂的脱除情况,而模板剂脱除的难易与分子筛的骨架组成有关^[8~10].在中孔分子筛的热重曲线中,150℃以下的失重对应于分子筛孔道中或外表面物理吸附水的脱附.在150~600℃之间的失重是有机模板剂的分解和热脱附,这个阶段伴随着一个或几个放热步骤.模板剂的脱除分两步:吸留于孔道中的模板剂比较容易脱除,其脱除温度为150~400℃;而与骨架结合的模板剂的脱除温度为400~600℃.最后,高于600℃的失重则归属于与邻近硅羟基缩合的水的脱除,即脱羟基反应^[9].

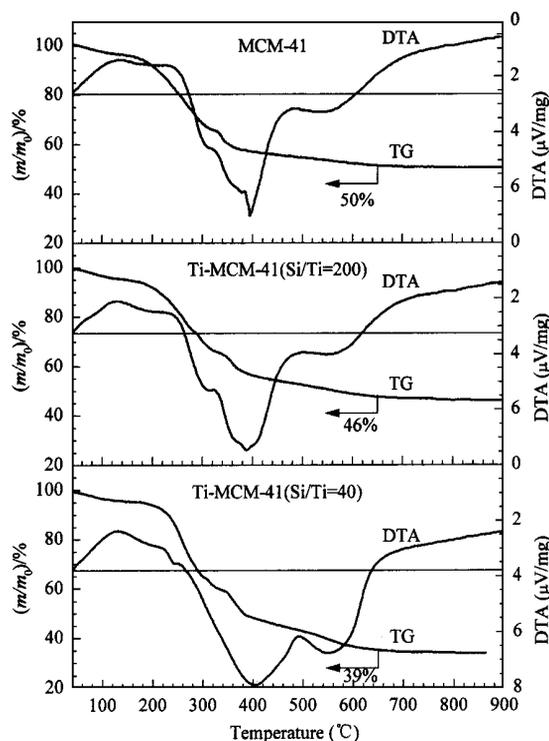


图2 Tr-MCM-41分子筛样品的热重和差热曲线

Fig 2 TG and DTA profiles of Tr-MCM-41 samples

我们测定了纯硅的MCM-41和两种不同钛含量的Ti-MCM-41的热重和差热曲线,结果示于图2.从图中可以看出,不同钛含量的Ti-MCM-41分子筛的失重状况有很大的不同.纯硅分子筛在焙烧后的总失重约50%,Ti-MCM-41的失重较大,分别为54%(Si/Ti=200)和61%(Si/Ti=40).另外发现,在250~400℃,驻留在纯硅分子筛MCM-41中的有机物的氧化分解是一步完成的,而引进钛原子后这些燃烧反应则分两段发生,表明钛嵌入到分子筛骨架中后产生了两种不同强度的吸附活性位.在400~600℃,Ti-MCM-41上的失重量远高于MCM-41,并且钛的加入量越大,二者相差越大.Beck等^[6]认为,与Si—O—Al基团键合的模板剂分子的分解温度比与Si—O—Si基团键合的高.同样可推断与Si—O—Ti基团键合的模板剂的分解温度应比与Si—O—Si基团键合的高.在DTA曲线中,钛含量高的Ti-MCM-41在高于400℃失重时放出的热量比钛含量低的样品更多.这表明钛含量高的Ti-MCM-41中Si—O—Ti基团的数量比钛含量低的样品多.

2.2 钛的配位状态的表征

2.2.1 FT-IR光谱 红外光谱在400~1400 cm⁻¹

范围内的谱线能提供分子筛骨架结构的信息. 图 3 示出了 Ti-MCM-41 和 MCM-41 在骨架振动区域的 FT-IR 谱. 其中 1085 cm^{-1} 谱带归属于 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 振动, 800 和 450 cm^{-1} 谱带可分别归属为 $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 和 $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 振动. 这三个谱带在 Ti-MCM-41 和 MCM-41 中是相似的. 另外, 在 Ti-MCM-41 和 MCM-41 中均出现了 960 cm^{-1} 的吸收谱带, 但在 Ti-MCM-41 中该谱带大大增强.

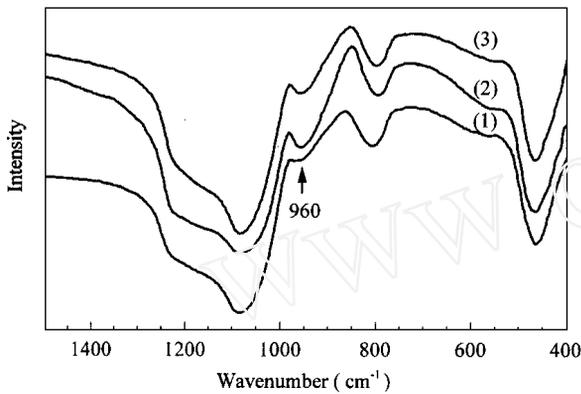


图 3 Ti-MCM-41 分子筛样品的 FT-IR 谱

Fig 3 FT-IR spectra of (1) MCM-41, (2) Ti-MCM-41 (Si/Ti = 200) and (3) Ti-MCM-41 (Si/Ti = 80)

红外光谱中 960 cm^{-1} 谱带的归属虽然存在争论, 但可以作为分子筛骨架对称性的评价, 该谱带强, 则骨架对称性低. 钛的加入使分子筛骨架结构的不对称性增加, 可间接说明钛已进入到了骨架中. 在此, 我们认为 960 cm^{-1} 谱带的出现是由于缺陷位造成的骨架局部结构的不对称性所致. 显然在纯硅 MCM-41 分子筛中亦存在一定的缺陷位, 因而也出现了 960 cm^{-1} 谱带.

2.2.2 UV-Vis 光谱 不同钛含量的 Ti-MCM-41 分子筛的 UV-Vis 光谱如图 4 所示. 由图可见, 所有样品均在 $\sim 220\text{ nm}$ 处出现了强烈的电子跃迁信号

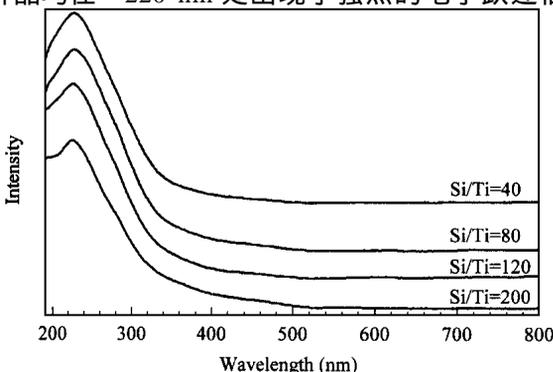


图 4 不同 Si/Ti 比的 Ti-MCM-41 分子筛样品的 UV-Vis 谱

Fig 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of Ti-MCM-41 samples with different Si/Ti ratios

(在纯硅 MCM-41 分子筛中未观察到该信号), 同时在 270 nm 附近有一弱的肩峰出现. 这与钛硅沸石 TS-1 的 UV-Vis 谱有些不同, TS-1 一般在 210 nm 附近出现一个比较窄的吸收峰, 该吸收峰被归属为与四面体配位的骨架 Ti(IV) 配体到金属的荷电跃迁^[11]. Ti-MCM-41 的谱带从 210 nm 移到 220 nm 以及谱带的加宽表明, Ti 以扭曲四面体的方式配位或者存在八面体配位的 Ti, 但是由于该谱带向低波数位移很小, 因此我们认为在 Ti-MCM-41 中钛物种是以扭曲四面体方式配位的. 270 nm 谱带的出现可能是由于存在少量的五配位或八配位的钛. 在无定形 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 凝胶中, 如果不可避免地存在一些簇状 Ti-O-Ti, 就会在 $250\sim 330\text{ nm}$ 出现吸收带^[12]. 因此我们将 Ti-MCM-41 中 270 nm 附近的肩峰归属为五配位或八配位钛. 另外, 270 nm 谱带也有可能是由于粒子尺寸为纳米级的锐钛矿 (anatase) 型 TiO_2 的量子效应所产生的.

在 Ti-MCM-41 的 UV-Vis 谱中未观察到 330 nm 的强吸收峰, 表明没有结晶的 TiO_2 形成^[13]. 因此我们认为, 在 Ti-MCM-41 中大多数 Ti 是以孤立配位状态存在于分子筛骨架中的.

2.2.3 UV-Raman 光谱 UV-Raman 光谱是研究分子筛结构的有力手段, 特别是在鉴定钛硅分子筛中孤立配位状态的钛原子时更显示出其优越性^[14]. 其信噪比的增加和荧光背景的减弱大大提高了拉曼信号的灵敏度. 对于含钛分子筛, 来自 O^{2-} 到骨架 Ti^{4+} 的核电跃迁能使拉曼信号提高几个数量级, 这是钛原子取代进入分子筛骨架中的直接证据.

图 5 示出了纯硅 MCM-41 和 Ti-MCM-41 的 UV-Raman 谱. 在 MCM-41 的谱图中出现了 $360, 504, 805, 970$ 和 1100 cm^{-1} 等五个主要谱带. 其中, 位于 360 和 805 cm^{-1} 的谱带可分别归属为 Si-O

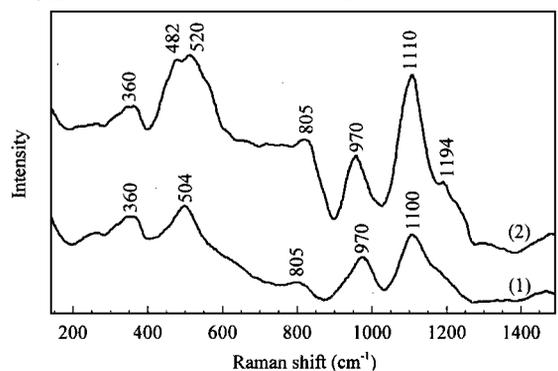


图 5 Ti-MCM-41 分子筛样品的 UV-Raman 谱

Fig 5 UV-Raman spectra of (1) MCM-41 and (2) Ti-MCM-41

O(—Si)的弯曲振动和[SiO₄]四面体的对称伸缩振动; 504和1100 cm⁻¹谱带属于Si—O—Si的对称伸缩振动和反对称伸缩振动; 970 cm⁻¹谱带的出现是由于分子筛骨架局部结构的对称性发生改变造成的. 与此相对照的是,在Ti-MCM-41的UV-Raman谱中,除了360和805 cm⁻¹谱带外,还观察到482和520 cm⁻¹两个新的谱带,它们分别归属为Si—O(—Ti)的弯曲振动和对称伸缩振动. 在MCM-41中位于1100 cm⁻¹的谱带移至Ti-MCM-41中的1110 cm⁻¹处,而且强度增大. 这可能是由于在O²⁻到Ti⁴⁺之间的电荷跃迁而产生的共振效应使该谱带大大增强. 在TS-1的紫外拉曼光谱中,我们曾观察到490,520和1125 cm⁻¹谱带,它们分别归属为Si—O—Ti的对称伸缩振动、弯曲振动和反对称伸缩振动,这有力地说明钛取代进入了分子筛骨架中. 同样,在Ti-MCM-41分子筛中,这三个谱带的出现也可作为钛取代进入MCM-41骨架中的证据. 但是值得注意的是,在TS-1中反对称伸缩振动谱带出现于1125 cm⁻¹,而Ti-MCM-41中该谱带位于1110 cm⁻¹,这可能是由于Ti-MCM-41中Ti—O—Si的键角与TS-1中的不同,前者中钛的配位环境相对较为宽松,键的力常数较小的缘故.

参 考 文 献

- 1 于健强,李灿,许磊等. 催化学报(Yu J Q, Li C, Xu L et al. *Chin J Catal*), 2001, **22**(3): 267
- 2 Gregg S J, Sing K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd Ed. London: Academic Press, 1982
- 3 Sing K S W, Everett D H, Haul R A W et al. *Pure Appl Chem*, 1985, **57**(4): 603
- 4 Brunauer S, Deming L S, Deming W E et al. *J Am Chem Soc*, 1940, **62**(7): 1723
- 5 Bellussi G, Rigutto M S. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, **85**: 177
- 6 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J et al. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**(27): 10 834
- 7 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J et al. *Nature (London)*, 1992, **359**(6397): 710
- 8 Busio M, Janechen J, van Hooff J H C. *Microporous Mater*, 1995, **5**(4): 211
- 9 Chen C Y, Li H Y, Davis M E et al. *Microporous Mater*, 1993, **2**(1): 17
- 10 Schmidt R, Akporiaye D, Stocker M et al. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, **84**: 61
- 11 Boccuti M R, Rao K M, Zecchina A et al. *Stud Surf Sci Catal*, 1989, **48**, 133
- 12 Reddy J S, Dicko A, Sayari A. The Third International Symposium on Synthesis of Zeolites and Expanded Layered Compounds. Anaheim, 1995
- 13 Notari B. *Stud Surf Sci Catal*, 1988, **37**: 413
- 14 Li Can, Xiong Guang, Xin Qin et al. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1999, **38**(15): 2220

Synthesis of Ti-MCM-41 Using Colloidal Silica and Titanium Trichloride

II. Characterization of Ti-MCM-41 Molecular Sieve

YU Jianqiang¹, LI Can¹, XU Lei², LI Meijun¹, XIN Qin¹, LIU Zhongmin^{2*}

(1 State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: The Ti-MCM-41 molecular sieve synthesized with colloidal silica and titanium trichloride has been characterized by nitrogen adsorption, TG-DTA and spectroscopies of FT-IR, UV-Vis and UV-Raman. N₂ adsorption isotherms reveal that with the incorporation of titanium into the framework of the molecular sieve, the pore size decreases and the wall thickness increases. TG and DTA profiles suggest that different template sorption sites exist in the framework of Ti-MCM-41. FT-IR, UV-Vis and UV-Raman spectra indicate that the formation of anatase TiO₂ can be avoided during the preparation of the synthesis gel and the crystallization of the molecular sieve. Most Ti⁴⁺ ions are isolated and tetrahedrally coordinated in the framework of MCM-41.

Key words: mesoporous molecular sieve, Ti-MCM-41, pore structure, skeleton structure

(Ed L YX)