

## 后处理法合成高热稳定性的中孔 Ti-P-Al 材料

刘子玉<sup>1,2</sup>, 魏迎旭<sup>1</sup>, 齐 越<sup>1</sup>, 刘中民<sup>1</sup>

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂, 采用水热合成法制备了中孔氧化钛原粉, 再采用磷酸和氯化铝溶液依次对中孔氧化钛原粉进行后处理, 得到了具有高热稳定性的中孔 Ti-P-Al 材料. 通过粉末 X 射线衍射、透射电子显微镜和氮物理吸附等方法对样品进行了表征. 结果表明, 反应凝胶组成对样品的中孔结构有较大的影响, 当反应凝胶配比为  $Ti(SO_4)_2:CTAB:H_2O=1:0.54:430$ , 温度为 363 K, 处理时间为 10~20 min 时, 所得的  $TiO_2$  原粉具有较规整的中孔结构. 此样品经过 0.25 mol/L 的磷酸处理后有序性有较大幅度的提高. 将磷酸处理过的样品进一步用氯化铝溶液处理, 得到了中孔结构的 Ti-P-Al 材料, 此材料经过 873 K 焙烧后仍具有典型的中孔特征, 其比表面积为  $382 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔径为 3.13 nm.

**关键词:** 钛; 磷; 铝; 中孔材料; 后处理; 热稳定性

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Synthesis of Mesoporous Ti-P-Al Material with High Thermal Stability by Post-Synthetic Treatment

LIU Ziyu<sup>1,2</sup>, WEI Yingxu<sup>1</sup>, QI Yue<sup>1</sup>, LIU Zhongmin<sup>1\*</sup>

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;  
2 Graduate University of The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Mesostructured  $TiO_2$  was prepared hydrothermally using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the structure directing agent, and the mesoporous Ti-P-Al material with high thermal stability was subsequently synthesized by a two-step post-synthetic treatment. The sample was characterized by powder X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and  $N_2$  adsorption. It was found that the composition of the starting gel system greatly affected the mesostructure of  $TiO_2$  materials greatly. With the gel composition of  $Ti(SO_4)_2:CTAB:H_2O=1:0.54:430$  and after being treated at 363 K for 10–20 min, an ordered  $TiO_2$  mesostructure was obtained, which presented better long-range order after being treated with 0.25 mol/L phosphoric acid solution. Further treatment with  $AlCl_3$  solution resulted in a mesoporous Ti-P-Al material with high thermal stability, which had a high BET specific surface area of  $382 \text{ m}^2/\text{g}$  and a pore size of 3.13 nm after calcination at 873 K.

**Key words:** titanium; phosphorus; aluminium; mesoporous material; post-synthetic treatment; thermal stability

中孔结构的钛基材料在催化、光催化以及能量转换方面具有很好的应用前景<sup>[1]</sup>, 因此研究者们一直对这类材料非常感兴趣. 目前已通过多种结构导向剂, 如胺<sup>[2]</sup>、阳离子表面活性剂<sup>[3]</sup>和非离子表面活性剂<sup>[4]</sup>等合成了中孔结构的钛基材料. 但是所得

材料对热不稳定, 低温焙烧后中孔结构往往坍塌. 为稳定中孔结构, 常见的方法是向合成凝胶中添加磷源<sup>[5,6]</sup>, 制得的 Ti-P 材料一般可在 773 K 以下稳定. 对于需要在较苛刻条件(如温度高于 773 K)下进行的反应, 仍有必要提高材料的热稳定性.

我们前期工作<sup>[7,8]</sup>在提高中孔 Zr-P 材料的热稳定性时发现,通过后处理方法可以成功地将 Al 引入到中孔结构的 Zr-P 体系中得到中孔的 Zr-P-Al 材料,并且其热稳定性由原来的 773 K 提高到了 1 073 K。这是由于所加入的 Al 在 Zr-P 材料的内表面上形成了一个支撑涂层,并通过 Zr、P 和 Al 之间的相互作用使样品的稳定性大大提高。鉴于 Ti 和 Zr 原子在结构上具有相似性,钛基材料也可能得到类似的结果。

本文以硫酸钛为原料,以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,系统地考察了初始凝胶中的 CTAB/Ti 比、H<sub>2</sub>O/Ti 比以及搅拌时间对中孔氧化钛结构的影响;并依次用磷酸溶液、氯化铝溶液处理得到的中孔氧化钛,考察了后处理方法对产物热稳定性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的合成

以 CTAB 为模板剂,按照文献[9]采用水热合成法制备中孔氧化钛原粉。将固体 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司)与 CTAB(分析纯,天津市科密欧试剂开发中心产品)混合,并加入一定量的水,控制所得凝胶的摩尔组成为 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:CTAB:H<sub>2</sub>O=1:x:y(x=0.07~0.54, y=215~573)。将此凝胶在 363 K 下搅拌处理一段时间后,冷却分离,并用去离子水洗涤到中性,干燥后所得样品标记为 MT。

将 MT 样品与 0.25 mol/L 的磷酸(分析纯,沈阳市联邦试剂厂)溶液混合并控制液固比为 20 ml/g,室温搅拌 2 h 后分离,干燥,得到的样品标记为 MTP。取 1 g MTP 与 100 ml 的乙胺溶液(化学纯,北京化工厂产品,0.1 mol/L)混合,室温下搅拌 24 h 使样品发生溶胀<sup>[8]</sup>,然后加入 300 ml 的氯化铝溶液(分析纯,沈阳市试剂三厂产品,0.2 mol/L)并搅拌 0.5 h 后,缓慢滴入 0.2 mol/L 的 NaOH(分析纯,沈阳市联邦试剂厂产品)溶液直到 pH 值约为 4.2。将得到的混合物于 368 K 下回流反应 40 h 后冷却至室温并洗涤,干燥,得到中孔结构的 Ti-P-Al 材料原粉(标记为 Al-MTP)。将样品置于马弗炉中焙烧,在空气气氛下缓慢升温到设定温度并保持 6 h。

### 1.2 样品的表征

采用日本理学 D/max-rb 型 X 射线衍射仪进行物相分析,Cu 靶,K<sub>α</sub> 辐射源,管电压为 30~40 kV,

管电流为 40~50 mA。氮物理吸附在 Micromeritics 2010 型物理吸附仪上在 77 K 下测定,测定前将样品置于 623 K 下真空脱气处理至少 4 h,样品的比表面积通过 BET 方法求得,孔容及孔径分布由 BJH 方法计算。样品的形貌在 JEOL JEM-2000Ex 型透射电子显微镜上观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成条件的优化

#### 2.1.1 CTAB 用量对 MT 合成的影响

CTAB 是最常用的阳离子表面活性剂之一,已被广泛应用于中孔材料的合成中<sup>[10-12]</sup>,其用量对所得材料的有序性有较大的影响。固定 H<sub>2</sub>O/Ti 比为 430,不同 CTAB/Ti 比时合成的 MT 样品的 XRD 谱如图 1 所示。从图中可知,当 CTAB/Ti 比为 0.07 时得不到中孔结构;当 CTAB/Ti=0.27~0.54 时可以合成中孔 MT 样品,特别是当 CTAB/Ti 比为 0.54 时,所合成的 MT 样品的衍射峰最强,峰形比较对称,而且(110)衍射峰最明显。这可能是由于 CTAB 达到一定的浓度时才能形成规整的表面活性剂胶束,进而与 Ti 源发生自组装而形成中孔结构。

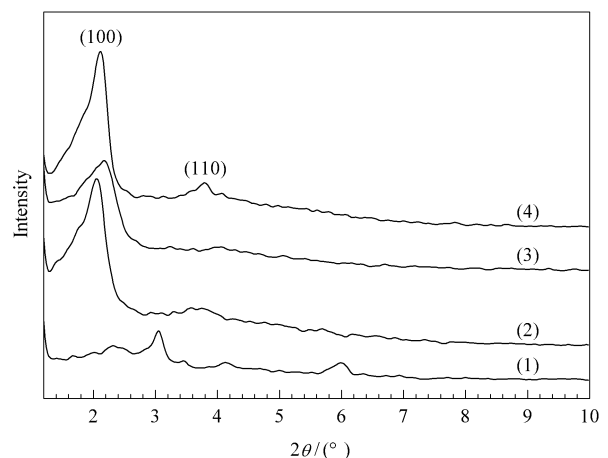


图 1 不同 CTAB/Ti 比时合成的 MT 原粉的 XRD 谱  
Fig 1 XRD patterns of mesoporous titania (MT) samples synthesized with CTAB/Ti molar ratios of 0.07 (1), 0.27 (2), 0.42 (3), and 0.54 (4) (H<sub>2</sub>O/Ti molar ratio=430, CTAB—Cetyltrimethylammonium bromide.)

#### 2.1.2 水量对 MT 合成的影响

H<sub>2</sub>O/Ti 比能够改变前驱体的水解和缩合速率以及表面活性剂与 Ti 中心的作用强度,因此 H<sub>2</sub>O/Ti 比也对 MT 的中孔结构有较大的影响<sup>[13]</sup>。固定

CTAB/Ti 比为 0.54, 在不同  $H_2O/Ti$  比下合成的 MT 样品的 XRD 谱如图 2 所示. 从图 2(1)和图 2(2)中可以看出, 当水量较低时样品在低角度区域出现衍射峰, 说明样品为中孔结构, 但是其衍射强度较弱, 说明其中孔结构不完善; 当  $H_2O/Ti = 430$  时出现了(110)衍射峰, 说明 MT 样品的中孔结构较理想; 继续增大水量却得不到中孔结构, 这是由于此时 Ti 前驱体的水解和缩合速率无法控制, 难以与表面活性剂发生有效的组装所造成的. 结合前面的实验结果, 我们确定  $Ti:CTAB:H_2O = 1:0.54:430$  为最佳凝胶配比.

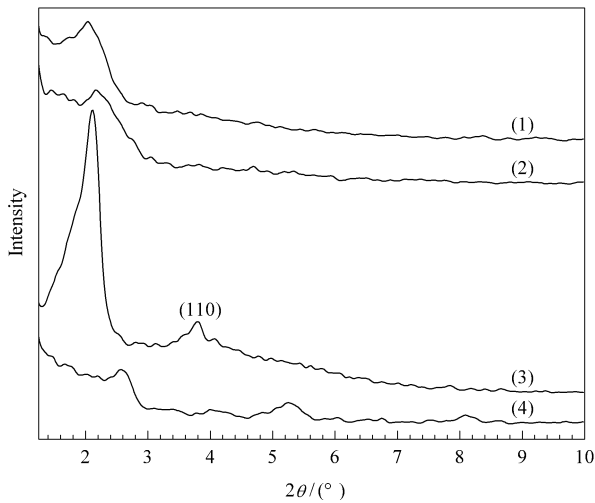


图 2 不同  $H_2O/Ti$  比时合成的 MT 原粉的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of MT samples synthesized with  $H_2O/Ti$  ratios of 215 (1), 287 (2), 430 (3), and 573 (4) (CTAB/ $TiO_2$  molar ratio = 0.54.)

### 2.1.3 处理时间对 MT 合成的影响

固定  $Ti:CTAB:H_2O = 1:0.54:430$ , 考察了处理时间对 MT 样品结构的影响, 结果如图 3 所示. 可以看出, 当处理时间为 10~20 min 时, 所得样品在低角度区域出现了较强的(100)衍射峰, 同时也出现了(110)衍射峰, 表明产物具有较好的中孔结构; 当处理时间延长到 30 min 时, 虽然仍可观察到(100)衍射峰, 但是其强度减小、峰形变宽, 同时(110)衍射峰消失, 说明延长处理时间破坏了中孔结构, 这与文献 [9] 报道的结果一致.

经过上述优化实验, 我们得到了具有较好中孔结构的 MT 样品原粉, 但是该样品的热稳定性低于 623 K, 所以我们依次采用磷酸和氯化铝溶液对此样品进行后处理, 并考察了后处理过程对样品热稳定性的影响.

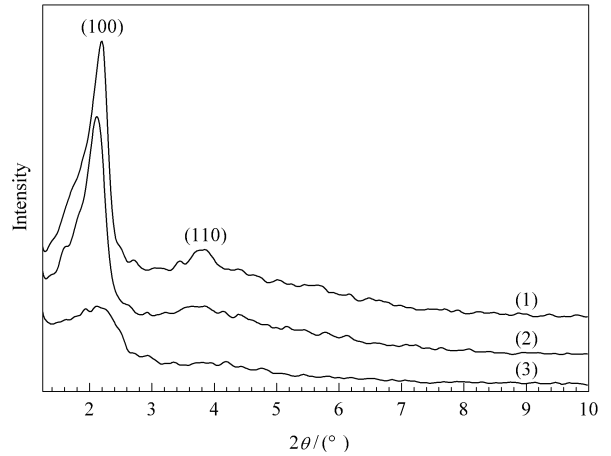


图 3 不同处理时间合成的 MT 原粉的 XRD 谱

Fig 3 XRD patterns of MT samples synthesized after being treated at 363 K for 10 (1), 20 (2), and 30 min (3) ( $Ti:CTAB:H_2O$  molar ratio = 1:0.54:430.)

### 2.2 磷酸及氯化铝后处理的影响

图 4 为不同样品的 XRD 谱. 可以看出, 与 MT 样品相比, 磷酸处理后所得的 MTP 样品仍然保留着(100)和(110)衍射峰, 表明样品仍具有较好的中孔结构; 经过氯化铝处理后, 虽然 Al-MTP 样品的(110)衍射峰消失, 但其(100)衍射峰仍然存在, 说明该样品保留有一定程度的中孔特征. 而经过 773 K 焙烧后的 Al-MTP 样品, 在低角度看不到明显的衍射峰, 表明样品的长程有序性消失. 从样品的晶胞参数  $a_0$  ( $a_0 = 2d_{(100)}/1.732$ ) 上看, 随着磷酸后处理的进行, 样品的  $a_0$  值由 MT 的 4.91 nm 增加到 MTP 的 5.08 nm, 再经过氯化铝处理后达到 5.28 nm.  $a_0$  值的增加可能是由于 P 及 Al 进入 Al-MTP 样品的骨架而引起的<sup>[8]</sup>.

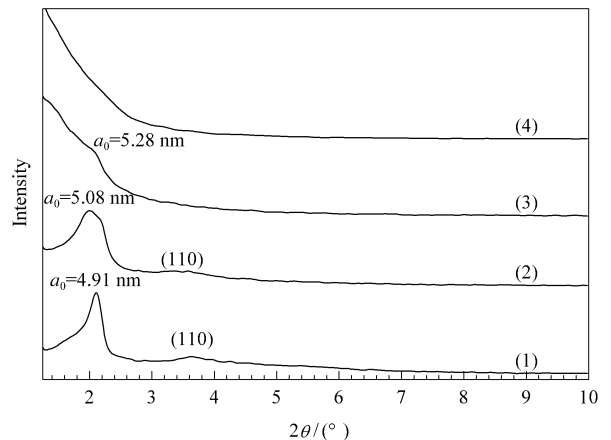


图 4 不同样品的 XRD 谱

Fig 4 XRD patterns of as-prepared MT (1), MTP (2), Al-MTP (3), and Al-MTP calcined at 773 K (4)

图 5 为不同样品的 TEM 照片。从图 5(a) 中可以看出, MT 样品呈现蠕虫结构而不是规整的六方结构, 这可能是由于其骨架缩合不完全所造成的。而经过磷酸处理后, 由于 P 与 Ti 之间的相互作用提高了样品的缩合度, MTP 样品呈现出规整的六方结构(图 5(b))。进一步用  $\text{AlCl}_3$  溶液处理 MTP, 所得的 Al-MTP 样品的 TEM 照片上呈现出明显的条纹, 表明样品中存在着中孔结构, 这与 XRD 结果有差别。这可能是因为 TEM 检测的是样品的局部结构而 XRD 检测到的则是整体信息造成的。也就是说, Al-MTP 可能是由具有规整结构的若干小区域组成的, 但各个小区域之间的排列是随机的, 所以 XRD 检测不到长程有序性, 而 TEM 则可看到规整结构。对于蠕虫结构的 MT 样品来说, TEM 难以测定出准确的晶胞参数  $a_0$  值, 而 MTP 和 Al-MTP 样品的  $a_0$  值均为 4.2 nm, 比 XRD 测得的  $a_0$  值低。这可能是由于在 TEM 的操作过程中, 在电子束的照射下, 样品的晶胞发生了收缩。

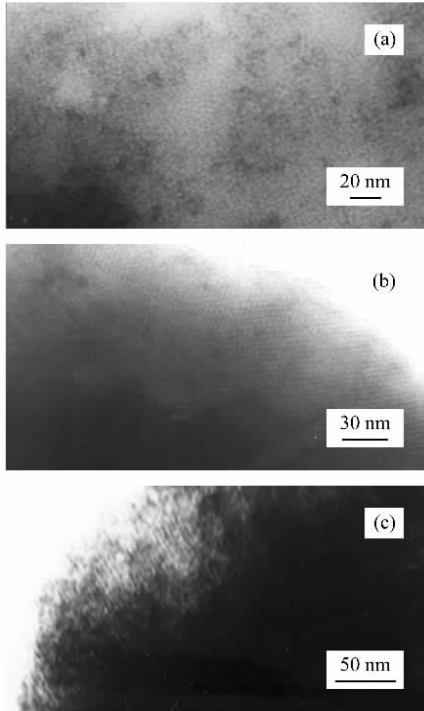


图 5 不同样品原粉的 TEM 照片

Fig 5 TEM images of as-prepared MT (a), MTP (b), and Al-MTP (c)

图 6 为不同温度焙烧的 MTP 和 Al-MTP 样品的氮吸附等温线。可以看出, 只用磷酸处理并经过 773 K 焙烧后所得的 MTP 样品的等温线接近于 IV 型, 在  $p/p_0$  为 0.2~0.6 范围内氮的吸附量缓慢增

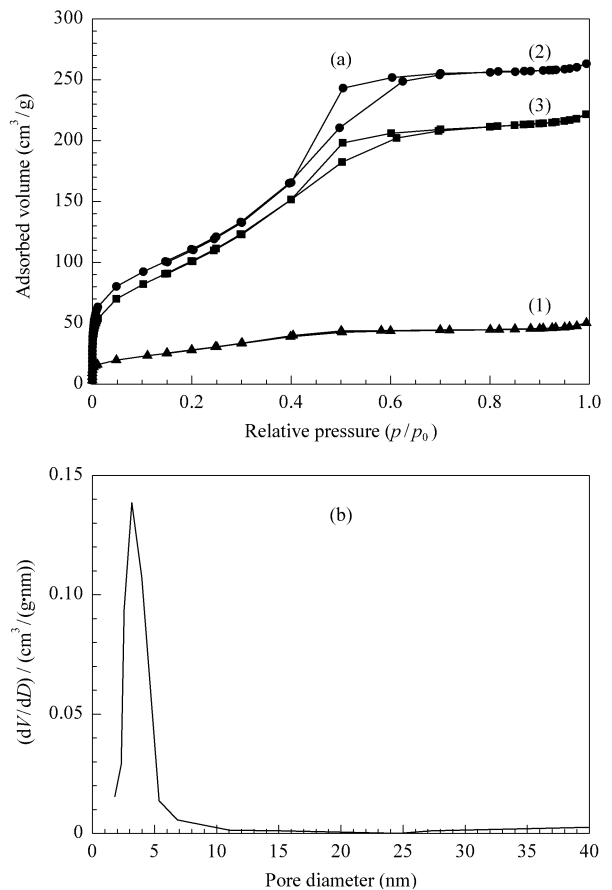


图 6 不同温度焙烧的 MTP 和 Al-MTP 样品的氮吸附等温线和孔径分布

Fig 6  $\text{N}_2$  adsorption isotherms (a) of MTP calcined at 773 K (1), Al-MTP calcined at 773 K (2), and Al-MTP calcined at 873 K (3) and the pore size distribution of Al-MTP calcined at 773 K (b)

加, 说明此样品具有中孔结构, 但其比表面积、孔容以及孔径较低, 分别为  $104 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$  和 3.35 nm。Al-MTP 样品经过 773 K 焙烧后, 在  $p/p_0$  为 0.2~0.6 的范围内有很强的吸附突跃, 这是由毛细凝聚现象所造成的, 是中孔存在的典型特征<sup>[14]</sup>。图 6(b) 表明此样品具有均匀的孔径分布, 其孔径集中在 3.16 nm。该样品的比表面积 ( $410 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和孔容 ( $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 远远大于 MTP 样品的比表面积和孔容, 说明在 MTP 样品中引入一定量的 Al 可以大大显现样品的中孔特征。结合 TEM 结果可知, Al-MTP 样品中随机分布的孔道经过焙烧后依然能够保留, 表明它具有较好的热稳定性。将 Al-MTP 样品的焙烧温度提高到 873 K 后(图 6(3)), 虽然氮吸附量有所下降, 但样品的等温线形状与 773 K 焙烧后的 Al-MTP 相同, 说明所得样品仍然是中孔材料。遗憾的是, 由于样品的量较少, 我们没

有进行更高温度的焙烧,因而无法确切地知道 Al-MTP 样品的最高稳定温度. 与 773 K 焙烧的 Al-MTP 样品相比,873 K 焙烧后的样品的比表面积和孔容略有降低,分别为  $382 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,但其孔径为 3.13 nm,仍然保持在中孔范围内. 上述实验结果表明,Al-MTP 样品对热稳定,经 873 K 焙烧后仍能保持中孔结构.

### 3 结论

以 CTAB 为模板剂,以  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  为前驱体,通过调整凝胶中 CTAB/Ti 比和  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$  比以及凝胶的搅拌处理时间,水热合成了具有较规整中孔结构的  $\text{TiO}_2$  原粉 MT,随后依次采用磷酸和氯化铝溶液处理 MT 样品得到了三元中孔材料 Al-MTP. Al-MTP 样品具有较高的比表面积和均匀分布的中孔孔径,经 873 K 的高温焙烧后仍能保持中孔特征. 结合文献结果,我们认为如果中孔结构的过渡金属氧化物原粉能够与磷酸进行有效的相互作用,那么以磷酸和氯化铝溶液对其进行后处理,均可提高其热稳定性.

### 参 考 文 献

1 de Soler-Illia G J, Louis A, Sanchez C. *Chem Mater*,

- 2002, **14**(2):750
- 2 Antonelli D M. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **30**(2-3):315
- 3 On D T. *Langmuir*, 1999, **15**(25):8561
- 4 Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, Chmelka B F, Stucky G D. *Chem Mater*, 1999, **11**(10):2813
- 5 Stone V F Jr, Davis R J. *Chem Mater*, 1998, **10**(5):1468
- 6 Antonelli D M, Ying J Y. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1995, **34**(18):2014
- 7 刘子玉,齐越,张莹,曲丽红,桑石云,刘中民. 催化学报(Liu Z Y, Qi Y, Zhang Y, Qu L H, Sang Sh Y, Liu Zh M. *Chin J Catal*), 2005, **26**(6):475
- 8 Liu Z Y, Wei Y X, Qi Y, Liu X B, Zhao Y F, Liu Zh M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **91**(1-3):225
- 9 Lindén M, Blanchard J, Schacht S, Schunk S A, Schüth F. *Chem Mater*, 1999, **11**(10):3002
- 10 de Soler-Illia G J, Sanchez C, Lebeau B, Patarin J. *Chem Rev*, 2002, **102**(11):4093
- 11 Schüth F. *Chem Mater*, 2001, **13**(10):3184
- 12 Carreon M A, Gulians V V. *Eur J Inorg Chem*, 2005, (1):27
- 13 Calleja G, Serrano D P, Sanz R, Pizarro P, Garcia A. *Ind Eng Chem, Res*, 2004, **43**(10):2485
- 14 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S. *Nature*, 1992, **359**(6397):710

(Ed YHM; Pr XHX)