

含钛介孔分子筛的合成与催化性能

姜廷顺^{1,2}, 陆路德¹, 杨绪杰¹

(1. 南京理工大学材料化学实验室, 江苏南京 210094; 2. 江苏大学化学化工学院, 江苏镇江 212013)

摘要: 论述了含钛介孔分子筛的水热合成、室温合成、微波合成和选择不同模板剂与嫁接法等合成方法及其特点。对含钛介孔分子筛的表面修饰与改性技术进行了概述。总结了含钛介孔分子筛在催化氧化、烯烃环氧化、羟基化和光催化等反应中的催化性能。指出今后的研究方向是: 高水热稳定性含钛介孔分子筛的合成方法; 通过对含钛介孔分子筛进行表面修饰, 制备出具有独特性能的催化材料; 含钛介孔分子筛在光催化及其他催化反应中的催化作用机理。

关键词: 介孔分子筛; 二氧化钛; 合成; 催化性能

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)05-0019-03

Synthesis and catalytic performance of titanium-containing mesoporous molecular sieves

JIANG Ting-shun^{1,2}, LU Lu-de¹, YANG Xu-jie¹

(1. Laboratory of Materials Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Synthetic methods of titanium-containing molecular sieves, such as hydrothermal, ambient temperature, microwave, templating and grafting synthesis, and their characteristics, are discussed. Surface modification techniques for titanium-containing mesoporous molecular sieves are reviewed, and their catalytic performance in catalytic oxidation, alkene epoxidation, hydroxylation, and photocatalysis is also recapitulated. It is suggested that synthetic methods of titanium-containing mesoporous molecular sieves with high hydrothermal stability, the preparation techniques for those sieves with specific performance by the surface modification, and the research on their catalytic mechanism in photocatalysis and other catalytic fields should be of attraction, and in focus.

Key words: mesoporous molecular sieves; titanium dioxide; synthesis; catalytic performance

微孔沸石材料 TS-1、TS-2 和 Ti-β 等由于具有良好的氧化、烯烃环氧化、苯的羟基化等反应的催化性能, 自 20 世纪 80 年代以来受到了人们的广泛关注。但是, 对于大分子物质的反应, 这些微孔沸石却显示不出它们的优良催化性能, 为此研究人员在扩大含钛微孔沸石的孔径方面进行了长时间探索。自 1992 年美国 Mobil 研究发展公司研究人员采用液晶模板机理合成 M41S 系列介孔分子筛以来^[1], 含钛介孔分子筛的合成与催化性能的研究也成了人们关注的热点。

1 含钛介孔分子筛的合成

1.1 水热法合成 Ti-MCM-41

1994 年 Corma 等^[2]首次报道了水热法合成 MCM-41 的同晶物介孔 Ti-MCM-41, 合成方法为: 将四甲基铵硅酸盐[含 25% (质量分数) 的四甲基氢氧化铵(TMAOH)、10% (质量分数) 的 SiO₂]水溶液滴入

含 11.6% (质量分数) 的十六烷基三甲基氢氧化铵和 17.3% (质量分数) 的十六烷基三甲基溴化铵的水溶液中, 当溶液完全混合均匀后, 加入 (C₂H₅O)₄Ti; 将得到的凝胶放入水热釜中于 140℃ 下晶化 28 h, 洗涤、过滤、干燥、焙烧得 Ti-MCM-41。结果表明, 产物中 TiO₂ 的质量分数为 0~2.5%。Kovalenko 等^[3]采用硅酸钠、钛酸四正丁酯和十六烷基三甲基溴化铵合成出了不同钛含量的 Ti-MCM-41 介孔分子筛, 钛的质量分数可高达 20%。

1.2 室温合成含钛介孔分子筛

Tanev 等^[4-5]采用 S⁺I⁻ 和 S⁺X⁻I⁺ 静电组装, 室温下合成了 Ti-MCM-41; 采用 S⁰I⁰ 组装, 首次合成出具有中性骨架结构的钛硅介孔分子筛(Ti-HMS)。合成原料都采用去离子胶体 SiO₂ 或正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 丙基钛酸酯 (TIPOT) 为钛源, 分别采用长链烷基季铵盐 (CTMA⁺) 和长链烷基胺为模板剂。S⁺I⁻ 法是将质量分数为 34% 的去离子胶体

收稿日期: 2004-12-10; 修回日期: 2005-03-04

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金(04KJD130040)资助项目

作者简介: 姜廷顺(1963-), 男, 博士生, 副教授, 主要从事配位与催化的研究; 陆路德(1945-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事配位与催化研究工作, 通讯联系人, 025-84316254, lulude@mail.njtu.edu.cn。

SiO₂ 溶液和 TIPOT 在剧烈搅拌下加入模板剂溶液中,并用 TMAOH 调节溶液的 pH 值为 12,反应混合物中 $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{CTMA}^+):n(\text{TMAOH}):n(\text{H}_2\text{O})=0.020:1.0:0.50:1.0:160$ 。S⁺X⁻I⁺法是在强酸性条件下(pH=1.5),以 TEOS 为硅源,原料配比为 $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{CTMA}^+):n(\text{TMAOH}):n(\text{H}_2\text{O})=0.10:1.0:0.20:1.0:160$ 。两种方法都是在室温下剧烈搅拌 24 h 制得 Ti-MCM-41 微晶的。S⁰I⁰ 组装法是以十二胺(DDA)为模板剂,乙醇(EtOH)为溶剂,原料配比为 $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{DDA}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O})=0.022:1.0:0.20:9.0:160$ ^[5]。而文献[4]中是采用 $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):n((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})=6.9:1.0$ 的混合溶液作溶剂,但并未阐述采用混合溶剂的原因。Gontier 和 Tuel^[6]分别采用乙醇作溶剂、乙醇和异丙醇的混合物作溶剂制得 Ti-HMS,它们的比表面积和孔径非常相似,化学分析表明两种方法制得的 Ti-HMS 含钛量相近,证实了可以在乙醇溶液中用类似制造纯硅 HMS 的方法制备 Ti-HMS。

1.3 微波合成含钛介孔分子筛

Kang 等^[7]利用微波水热合成的方法,将凝胶前驱物放入聚四氟乙烯釜中,放入微波炉内 10 min 至 5 h,于不同温度下制得平均孔径为 3 nm 的窄孔径分布的 Ti-MCM-41,激光粒径分析表明,微波法合成样品的粒径分布窄(400~440 nm)且小于水热法合成样品(590 nm)的粒径。Belhekar 等^[8]将凝胶前驱物不经水热处理直接用微波处理 3 min 制得含钛介孔分子筛,其 X 射线衍射(XRD)谱图与 MCM-41 的几乎完全相同。

1.4 模板剂的选择

Shan 等^[9]采用廉价的三乙醇胺(TEA)作模板剂,合成出了三维无规则连接、孔壁厚 2.5~4.0 nm、比表面积为 700~1 000 m²/g、孔径可调的钛硅介孔分子筛 Ti-TUD-1,热和水热稳定性研究表明,Ti-TUD-1 在 700℃下焙烧 10 h 或在 1 000℃下焙烧 2 h,甚至在沸水中处理 2 h,其孔径、比孔容、比表面积均无大的变化,其 XRD 谱图亦基本无变化,说明 Ti-TUD-1 具有较高的热稳定性和水热稳定性。

Zheng 等^[10]采用脲为模板剂,单独采用钛酸四正丁酯或钛酸四正丁酯和正硅酸乙酯为钛源和硅源,通过 HCl 催化溶胶-凝胶反应,成功地合成了介孔二氧化钛和介孔钛-硅分子筛。Yang 等^[11]采用脲和聚乙二醇(PEG)为模板剂,合成出了纳米尺度的锐钛矿型介孔二氧化钛,并且可以通过改变 PEG 的加入量来调变孔径和孔的形状。Yusuf 等^[12]采用表

面活性剂(CTAC)和高聚合物(PEG)作模板剂,制备了大比表面积的介孔二氧化钛。

乐英红等^[13]采用高分子三嵌段共聚物为模板剂,在中性条件下合成出二氧化钛介孔分子筛,并进行了表征,结果表明,该介孔分子筛具有较高的比表面积以及六方堆积的均匀孔道,焙烧过程中孔壁可部分晶化成锐钛矿型二氧化钛的小晶粒。可见,长链有机铵盐、有机胺及高聚合物等都可以作为模板剂用来合成含钛介孔分子筛。

1.5 嫁接法制备含钛介孔分子筛

研究者对介孔分子筛表面嫁接钛进行了广泛而深入的研究^[14-16]。嫁接过程在非水介质中进行,采用的介质为氯仿或无水乙醇,钛源为二氯化茂钛、钛酸丁酯或四氯化钛,并且以二氯化茂钛为钛源的效果较好^[15]。对催化活性的研究表明,嫁接法制得的含钛介孔分子筛的活性与直接合成法制得的相当。

郑珊等^[17-18]以钛酸丁酯为前驱物,正己烷为溶剂,将 TiO₂ 均匀地分散在纯硅(或硅-铝)介孔分子筛的介孔孔道内表面,利用 TiO₂ 的光学性质将 PtCl₆²⁻、AuCl₄⁻ 还原为 Pt(0)、Au(0),并组装于 TiO₂ 修饰的 MCM-41 孔道中,进行了 XRD、X 射线光电子能谱(XPS)、N₂ 吸附-脱附曲线及固体紫外-可见光(UV-Vis)漫反射等多种表征。在样品的 UV-Vis 漫反射图中,无论 MCM-TiO₂/Pt 还是 MCM-TiO₂/Au,对紫外线的吸收都比锐钛矿相的 TiO₂ 有明显的蓝移现象。这说明采用此法有望制成可利用可见光的光催化剂。

2 含钛介孔分子筛的表面修饰

2.1 表面硅烷化

近年来采用表面硅烷化技术来修饰介孔分子筛引起了学者们的广泛注意^[19-20],研究者采用了诸如六甲基二硅烷(HMDS)、三甲基氯硅烷(TMSCl)、*N*-甲基-*N*-三甲基烷基三氟乙酰胺(MSTFA)和 *N*-三甲基硅烷咪唑(TMSI)等作硅烷化试剂,对 Ti-MCM-41、Ti-MCM-48 等含钛介孔分子筛进行了表面硅烷化,提高了含钛介孔分子筛的憎水性和催化氧化活性。

2.2 金属粒子的表面改性

为提高含钛介孔分子筛对某些反应的催化活性与选择性,研究者对金属粒子负载于含钛介孔分子筛孔道表面进行了研究。Uphade 等^[21]采用沉积法将 Au 纳米粒子负载于 Ti-MCM-41 孔壁上,Au 的粒径为 2.2 nm ± 0.5 nm。Klimova 等^[22]在用后合成法

制备的 Ti-MCM-41 上浸渍负载高分散的 Mo, 制得了高活性的加氢脱硫催化剂。Stathatos 等^[23]利用紫外线催化作用在介孔 TiO₂ 表面上沉积银纳米粒子, 改性后的介孔 TiO₂ 具有较高的光催化活性。

3 含钛介孔分子筛的催化性能

3.1 对烯烃环氧化反应的催化性能

Miyaji 等^[24]研究了在氧分子存在下, Ti-MCM-41 浸渍金属硝酸盐催化丙烯直接气相环氧化反应的性能。研究表明, 在各种碱金属和碱土金属的硝酸盐中, 用硝酸钙浸渍的活性最高, 并且酸处理有效地提高了环氧丙烷的选择性, 且硝酸盐和氧分子的同时存在对环氧丙烷的形成是必要的。Uphade 等^[21]研究了 Au/Ti-MCM-41 气相丙烯环氧化反应的催化行为, 空速为 4 000 h⁻¹, 使用含有或不含有助催化剂 CsCl 的 Au/Ti-MCM-41, 在 H₂ 和 O₂ 存在下的丙烯环氧化反应表明, 无助催化剂的情况下于 100℃ 反应 1 h, 丙烯和 H₂ 的转化率分别为 3.1% 和 47%, 环氧丙烷的选择性为 92%, 而用物理法在 Au/Ti-MCM-41 上负载助催化剂后, H₂ 的转化率达 92%, 丙烯的转化率为 1.7%, 环氧丙烷的选择性高达 97%。

人们采用嫁接法制得了 Ti-MCM-41, 对环己烯和蒎烯环氧化反应的催化行为研究表明, 反应 1 h 环己烯的转化率为 50%, 环氧化选择性为 95%。Shan 等^[9]的研究表明, 三维 Ti-TUD-1 在 40℃ 下反应 6 h 后, 环己烯的转化率为 45.6%, 环氧化选择性接近 100%, 其活性是直接合成 Ti-MCM-41 的 5.6 倍, 与用后合成法制得的 Ti-MCM-41 的活性相当。Corma 等^[19]的研究表明, Ti-MCM-41 表面硅烷化或从反应介质中除去水, 可提高 Ti-MCM-41 催化环己烯环氧化的活性和选择性。

3.2 对氧化反应的催化性能

Kan 等^[25]研究在 O₂ 或 H₂O₂ 存在下, Ti-MCM-41 催化氧化 α -十二烷醇生成十二烷酸的反应, 发现 Cr/Ti-MCM-41 在 O₂ 存在下有较高的催化氧化活性, 而 Cu/Ti-MCM-41 在 O₂ 存在下表现出特别低的 α -十二烷醇转化率。以 H₂O₂ 为氧化剂, 用磷钨酸季铵盐催化氧化 α -十二烷醇的活性高于 Ti-MCM-41 作催化剂的活性, 将磷钨酸季铵盐负载于 Ti-MCM-41 上可大大提高 α -十二烷醇催化氧化成十二烷酸的活性。

3.3 对光催化反应的催化性能

Zhang 等^[26]研究表明, 水热法合成的 Ti-HMS 在

275 K 表现出较高的 NO 分解为 N₂ 和 O₂ 的光催化活性, 并且发现光催化活性、N₂ 和 O₂ 的选择性随钛含量的增加而减少, 钛质量分数为 1% 时, NO 分解光催化活性以及 N₂ 和 O₂ 的选择性最高, 这表明高分散的四面体钛是形成 N₂ 和 O₂ 的活性中心。

Ikeue 等^[27]研究了含钛介孔分子筛光催化还原 CO₂ 和 H₂O 生成 CH₄ 和 CH₃OH 的反应, 发现六方形薄膜结构的介孔含钛分子筛比相同结构的 Ti-MCM-41 表现出高的光催化活性, 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 研究表明, 六方形薄膜结构的含钛介孔分子筛含有不同浓度的一OH, 并表现出对 H₂O 不同的吸附特性, 表面一OH 对 CH₃OH 的形成起作用。

Liang 等^[28]利用钛酸四异丙酯、乙酰丙酮、三嵌段共聚物等为原料, 在玻璃表面制备出介孔 TiO₂ 膜, 并用 1 mol/L HCl 溶液进行后处理, 结果表明后处理的介孔 TiO₂ 膜用于光催化降解甲基橙的活性有明显提高。

4 结语

含钛介孔分子筛作为非均相催化剂, 在许多催化反应中表现出比均相催化剂更高的活性和选择性。在替代均相催化剂(特别是大分子反应的均相催化剂)方面有广阔的应用前景。该研究领域还有许多问题有待进一步研究: ①通过合成时加入助剂等方法合成出高比表面积和高水热稳定性的含钛介孔分子筛; 寻找新的模板剂和新的合成方法合成出孔径更大的含钛介孔分子筛。②对含钛介孔分子筛在某些具体反应中的应用及作用机理的研究。通过借助原位 FT-IR 以及程序升温表面反应 (TPSR) 等方法, 研究含钛介孔分子筛的催化作用机理。③用原子簇或金属配合物对含钛介孔分子筛进行修饰改性, 进而合成出具有独特催化性能的新型多相催化剂; 寻找新的表面硅烷化试剂和新的表面硅烷化方法, 特别是在水溶液中的表面硅烷化方法。④进一步研究负载 Au、Ag、Cu 等杂原子, 以及 TiO₂、ZrO₂、CdS 和 TiO₂/SO₄²⁻ 的含钛介孔分子筛的光催化活性。

参考文献

- [1] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(27): 10834 - 10843.
- [2] Corma A, Navarro M T, Pérez Pariente J. [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1994, (2): 147 - 148.

(下转第 23 页)

性氧化物却有降低煤灰熔融温度的作用,其含量越多,熔融温度就越低^[8-9]。酸性与碱性氧化物的相互匹配与比例增减,煤灰熔融的还原或氧化气氛等因素,常引起熔融温度的复杂变化与不同的规律性。

采用 Vorres^[10]的“离子势”观点可以很好地解释碱性氧化物的助熔机理。由于酸性氧化物中酸性离子具有高的离子势(离子化合价/离子半径),碱性离子的离子势较低,离子势高的酸性阳离子易与氧结合形成复杂离子或多聚物,而碱性阳离子则为氧的给予体,能够终止多聚物集聚,降低其黏度,表现出助熔效果。

Vassilev 和 Kunihiro^[11]对世界各地的 43 种高温灰样(815℃ ± 10℃,灰化 1 h)进行了研究,指出在氧化气氛中,使灰熔点提高的氧化物排序为:TiO₂ > Al₂O₃ > SiO₂ > K₂O;使灰熔点降低的氧化物排序为:SO₃ > CaO > MgO > Fe₂O₃ ≥ Na₂O。

刘新兵和陈亮^[12]对我国主要煤灰进行了研究,指出碱金属氧化物以游离形式存在时能显著降低煤灰熔点,但多数煤灰中的 K₂O 是以伊利石的组成部分而存在,伊利石在受热熔化时无 K₂O 析出,故对煤灰的助熔作用大大减小;当煤灰中碱性氧化物的质量分数为 40% ~ 50% 时,煤灰中酸性与碱性氧化

物间发生固相反应,生成低熔点共熔体,可使灰熔点最低;质量分数小于 40% 时,灰熔点随酸性氧化物含量的增加而提高;质量分数大于 50% 时,灰熔点随碱性氧化物含量的增加而提高,但对应关系较差。

国内外许多学者经过大量的研究,提出了许多基于灰成分来预测灰熔点的方法:姚星一和王文森^[13]根据我国煤的特点,提出了双温度坐标法计算灰熔点;Winegarter 和 Rhodels^[14]利用大量的美国煤样分析数据,通过回归分析得到预测灰熔点的不同方程式;Gray^[15]研究了新西兰煤灰的组成和灰熔点的关系;平户端惠和二宫善彦^[16]根据煤灰中主要化学成分 Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃ 和 CaO 与灰熔点的关系,建立了能较准确预测煤灰熔点的多元回归方程。

随着许多先进的测试仪器的出现,人们进一步研究了矿物形态对煤灰熔融性的影响。煤灰的矿物组成实质上主要是由各种酸性和碱性氧化物以不同的比例相结合而成。这些矿物组成对煤灰熔融性的影响可通过考察煤灰在受热过程中的行为,用 X 射线衍射法、差热分析法、热重分析法、Mossbauer 谱仪法、扫描电镜法、高温显微镜观察法等来确定。

Unuma 等^[17]指出:煤灰熔融温度的显著差别取决于石英、高岭石和长石的相对含量,随着高岭石含

(上接第 21 页)

- [3] Kovalenko A S, Korchev A S, Chernenko J V, *et al.* [J]. *Adsorption Science and Technology*, 1999, 17(4): 245 - 254.
- [4] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. [J]. *Nature*, 1994, 368: 321 - 323.
- [5] Zhang Wen-zhong, Fröba M, Wang Jia-liang, *et al.* [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(38): 9164 - 9171.
- [6] Gontier S, Tuel A. [J]. *Zeolites*, 1995, 15(7): 601 - 610.
- [7] Kang K K, Park C H, Ahn W S. [J]. *Catalysis Letters*, 1999, 59(1): 45 - 49.
- [8] Belhekar A, Agashe M, Soni H, *et al.* [J]. *Bulletin of the Chemical Society Japan*, 2000, 73(11): 2605 - 2608.
- [9] Shan Z, Jansen J C, Marchese I, *et al.* [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 48(1 - 3): 181 - 187.
- [10] Zheng Jin-yu, Pang Jie-bin, Qiu Kun-yuan, *et al.* [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 49(1 - 3): 189 - 195.
- [11] Yang Ru, Yu Hong-yan, Li Min. [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22(16): 1131 - 1135.
- [12] Yusuf M M, Imai H, Hirashima H. [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, 28(1): 97 - 104.
- [13] 乐英红, 马臻, 华伟明, 等. [J]. *化学学报*, 2000, 58(7): 777 - 780.
- [14] Maschmeyer T, Rey F, Sankar G, *et al.* [J]. *Nature*, 1995, 378: 159 - 162.
- [15] He Jing, Ma Hui, Guo Zong-ying, *et al.* [J]. *Topics in Catalysis*, 2003, 22(1 - 2): 41 - 51.
- [16] 马辉, 何静, Evans D G, 等. [J]. *催化学报*, 2002, 23(5): 473 - 476.
- [17] 郑珊, 高康, 郭景坤. [J]. *无机材料学报*, 2001, 16(6): 1235 - 1238; 2002, 17(2): 332 - 336.
- [18] Zheng Shan, Gao Lian. [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78(2): 512 - 517.
- [19] Corma A, Domine M, Gaona J A, *et al.* [J]. *Chemical Communications*, 1998, (20): 2211 - 2212.
- [20] Bu J, Rhee H K. [J]. *Catalysis Letters*, 2000, 66(4): 245 - 249.
- [21] Uphade B S, Yamada Y, Akita T, *et al.* [J]. *Applied Catalysis A*, 2001, 215(1 - 2): 137 - 148.
- [22] Klimova T, Rodríguez F, Martínez M, *et al.* [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44 - 45: 357 - 365.
- [23] Stathatos E, Lianos P, Falaras P, *et al.* [J]. *Langmuir*, 2000, 16(5): 2398 - 2400.
- [24] Miyaji T, Wu P, Tatsumi T. [J]. *Catalysis Today*, 2001, 71(1 - 2): 169 - 176.
- [25] Kan Qiu-bin, Bi Ying-li, Ying Zi-ying, *et al.* [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44 - 45: 609 - 617.
- [26] Zhang J L, Minagawa M, Masaya M, *et al.* [J]. *Catalysis Letters*, 2000, 66(4): 241 - 243.
- [27] Ikeue K, Nozaki S, Ogawa M, *et al.* [J]. *Catalysis Today*, 2002, 74(3 - 4): 241 - 248.
- [28] Liang Jin-sheng, Feng Yan-wen, Liang Guang-chuan, *et al.* [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22(21): 1503 - 1506. ■