

含 Ti 介孔氧化铝分子筛的合成与表征

李奚, 杨春

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 采用烷氧基金属作铝源、钛源, Triton X-100 作模板, 于室温合成了具有 MSU-2 结构的含 Ti 介孔氧化铝分子筛, 并用 XRD、TEM、 N_2 -吸附和 UV-vis DRS 对其结构和 Ti 物种的形态进行了表征. 研究表明, Ti 对氧化铝骨架有稳定作用, 引入 Ti 后, 样品的表面积和孔容增加. 研究还表明, 当 $w_{Ti}/w_{Al} \leq 6\%$ 时, Ti 以孤立的单核物种存在于氧化铝骨架. 随 Ti 含量增加, Ti 物种聚集为氧化物簇. 与 $TiO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物相比, 该氧化物簇在介孔孔壁中更难长大, 故当 Ti 含量较高时, Ti 氧化物簇迁移至孔壁表面, 造成孔道部分堵塞. 但直至 $w_{Ti}/w_{Al} = 33\%$, 未见明显的 TiO_2 晶相出现, 表明介孔氧化铝分子筛中 Ti 物种具有较高的分散度.

[关键词] 含 Ti 氧化铝, 介孔分子筛, 合成, 表征

[中图分类号] O614.411, O614.31, O743.3, **[文献标识码]** B, **[文章编号]** 1672-1292(2002)04-0005-05

介孔分子筛自问世以来, 由于其不同于传统分子筛的宽大孔道结构和其在催化、材料、超分子组装等领域的应用而受到普遍关注. 除氧化硅和硅铝分子筛外, 各种具有介孔结构的金属氧化物也相继被合成, 氧化铝介孔分子筛就是其中之一. 据报道, 氧化铝介孔分子筛已通过几种模板路线合成^[1~4], 产物孔径达 2~10 nm. 其中 Pannavia 小组采用非离子的聚氧乙烯醚类表面活性剂作模板剂(N^0), 水解后成为中性物种(I^0)的仲丁醇铝作铝源, 成功合成了类六方结构的介孔氧化铝分子筛^[3,4]. 这一 $N^0 I^0$ 路线的优点是模板剂价廉、用量少、无毒和可生物降解, 其合成产品被命名为 MSU-X.

含 Ti 氧化铝(或 $TiO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物)已被广泛用作催化剂、催化剂载体和陶瓷材料^[5,6]. Ti 在氧化铝基质中或在氧化铝表面上的分散状况以及 Ti 的形态也引起了研究者的关注. 由于有纳米尺寸的孔结构, 介孔氧化铝具有更高的比表面. 在这一结构的基础上引入 Ti, 无疑为制备高 Ti 分散度的 $TiO_2-Al_2O_3$ 复合材料提供了可能. 另外, 以往的 Ti-Al 复合氧化物只具有粒子间的空隙而不具有分子筛的骨架结构, 因此含 Ti 氧化铝分子筛在催化、材料等领域中的应用将具有更广阔的空间.

1 实验方法

1.1 样品制备

参考文献[4]的合成方法, 以三仲丁基醇铝为铝源, Triton X-100($C_8(Ph(EO))_{10}$)为模板剂, 无水仲丁醇为溶剂, 室温合成纯氧化铝介孔分子筛 MSU-2. 合成物料的物质量的量配比为: 模板剂: Al: $H_2O = 1: 5: 20$.

以钛酸异丙酯(四异丙醇钛)为钛源, 按类似的方法合成 MSU-2 型含 Ti 氧化铝介孔分子筛. 反应物料的物质量的量配比为: $1: 5: x: 20$ ($x = 0.1, 0.3, 0.95, 1.65$, 分别对应于 $w_{Ti}/w_{Al} = 2\%, 6\%, 19\%, 33\%$), 反应完毕后, 产物过滤, 用少许无水乙醇洗涤, 室温干燥 16 h 后, 再于 100 °C 干燥 6 h. 含 Ti 样品依 Ti 含量的增加, 依次命名为 $[Ti]-Al_2O_3-1, 2, 3, 4$. 采用高温焙烧法脱去样品中的模板剂. 具体步骤为: 从室温以 1 °C/

收稿日期: 2002-09-02.

基金项目: 江苏教育厅自然科学基金资助项目(2000HXX0000SJ3).

作者简介: 李奚, 女, 1979-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事物理化学的学习和研究.

通讯联系人: 杨春, 女, 1959-, 南京师范大学化学与环境科学学院研究员, 主要从事沸石分子筛的合成、表征和催化性能研究.

min 的速度升温至 500 ℃, 然后在此温度下空气中焙烧 6 h.

1.2 样品表征

XRD 在日本理学 D/max-rC 型 X-射线衍射仪上进行. Cu 靶, K α 线, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA. 低温 N₂ 吸附-脱附等温线在 Micromeritics ASAP 2000 型吸附仪上进行. 测定前样品于 300℃ 真空活化数小时至真空度达 0.67 Pa 以上. 孔分布用 BJH 模型由等温线的脱附支计算得到. TEM 照片在 JEOL JEM-2000EX 透射电镜仪上拍摄. 电压 120 kV, 放大 30 万倍. UV-vis DRS 在 Shimadzu UV-240 紫外光谱仪上测得. BaSO₄ 作参比.

2 结果与讨论

以 Triton X-100 为模板剂, 三仲丁基醇铝为铝源, 首先合成了介孔氧化铝分子筛, 在此基础上同法制备含 Ti 介孔氧化铝. 合成中除加入少量钛酸异丙酯(Ti 源)外, 不改变其它各原料的配比. 样品的 XRD 谱(略)显示, 在 $2\theta = 0.5^\circ \sim 8^\circ$ 的区域只有一单峰, 这是无序的类六方孔道结构的特征^[3]. 由于该峰 d 值很大, 以致在 XRD 谱上不能观察到其全貌, 峰位也无法精确确定, 与文献报导的以相同模板剂制得的氧化铝样品, 其 $d_{100} > 9$ 的结果^[4]是一致的. 含 Ti 样品的 XRD 谱图与纯氧化铝样品相似, 但随 Ti 含量增加, 峰强度降低. 当 Ti 含量增至 $w_{Ti}/w_{Al} = 33\%$ 时, 峰强度已远低于纯氧化铝样品. 似乎表明此时相当量的 Ti 已成为骨架外物种, 从而影响了介孔相的纯度, 降低了介孔相的衍射强度. 但广角 XRD 谱未检测到该样品上存在 TiO₂ 晶相.

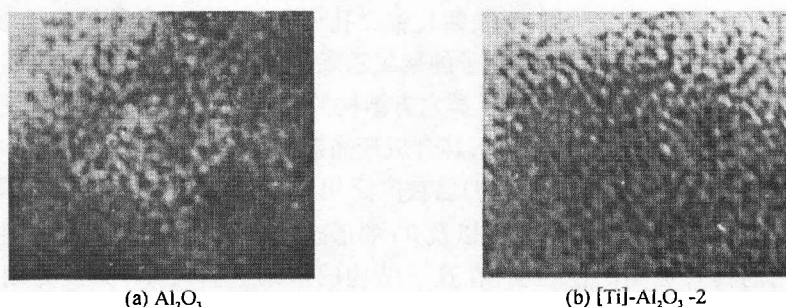


图1 脱模板后样品的 TEM 照片 ($\times 300\,000$)

图1示出了样品的 TEM 照片. 可见样品含有大量孔洞, 虽然孔径基本规则均一, 但孔洞的排列是无序随机的. 由于聚氧乙烯醚类表面活性剂在溶液中易形成蠕虫状胶束^[7,8]而非棒状胶束, 因此除了表面活性剂与无机物种间的相互作用较弱外, 蠕虫状胶束的形成应是 MSU-X 样品孔道组装无序的主要原因^[3]. 掺 Ti 后孔结构的特征仍然保持.

表1 [Ti]-Al₂O₃ 介孔分子筛的有关参数

Sample	w_{Ti}/w_{Al} (molar ratio)	Ti (wt %)	$S_{BET}/(m^2/g)^a$	$V/(mL/g)^b$	$D/(nm)^c$
Al ₂ O ₃			232	0.42	4.1
[Ti]-Al ₂ O ₃ -1	2%	1.8%	325	0.59	4.5
[Ti]-Al ₂ O ₃ -2	6%	5.2%	367	0.55	4.1
[Ti]-Al ₂ O ₃ -3	19%	13.8%	359	0.57	3.8
[Ti]-Al ₂ O ₃ -4	33%	20.4%	376	0.48	3.4

a. BET surface; b. total pore volume; c. pore diameter

图2示出了样品的 N₂ 吸附-脱附等温线. 纯氧化铝样品和含 Ti 量不高的样品有相似的等温线(图 2a, b), 骨架中发生毛细凝聚而导致的突跃均发生在 $p/p_0 = 0.5$ 以上的区域, 且突跃范围宽, 并具有一个大的滞后环, 这些均表明样品的孔径较大, 分布较宽. 然而, 当 Ti 含量增加至 $w_{Ti}/w_{Al} = 33\%$ 时(图

2c), 吸附等温线上表征中孔的突跃变得窄而明显, 且向低比压方向移动, 滞后环也变小, 表明该样品中中孔分布变窄, 孔径变小, 这在图 3 中更加显而易见. 从表 1 给出的最可几孔径看, 当引入少量 Ti 时, 孔径增加, 但随 Ti 含量增加, 孔径减小, 与含 Ti 介孔氧化硅的情形^[9]相似.

另外, 从由 N_2 吸附实验得到的表面积和孔容数据(表 1)可见, 介孔氧化铝中掺 Ti 后, 表面积和孔容有所增加, 不少含 Ti 的氧化铝和介孔氧化硅上也有类似的情况^[9]. 有文献报导^[10], 介孔氧化铝的热稳定性不高, 焙烧脱模板过程中发生塌方, 导致表面积、孔容下降, 而掺杂少量稀土元素(如 La、Ce)可改善其热稳定性, 使焙烧后样品的表面积和孔容提高. 作者指出其改性机理为稀土离子取代铝离子进入骨架, 从而减少了氧化铝骨架的不稳定性. 这里, 少量的 Ti 的掺入也导致表面积、孔容增加, 似乎意味着 Ti 也具有稳定氧化铝骨架的作用, 并预示着部分 Ti 离子进入了骨架. 从样品的孔径分布(图 3)看, 纯氧化铝样品在 100 nm 以上有峰, 掺入少量 Ti 后此峰消失([Ti]- Al_2O_3 -1、[Ti]- Al_2O_3 -3 的孔分布与 [Ti]- Al_2O_3 -2 类似, 图略), 也说明纯氧化铝样品中含有少量塌方引起的无定型大孔物质, 掺 Ti 后这些物质减少或消失. 然而, 对 $w_{Ti}/w_{Al}=33\%$ 的样品, 孔容、孔径明显减小, 表明孔道被部分堵塞, 这可能是由于此时有相当量的 Ti 物种以簇状物的形式移出骨架, 沉积在孔壁上的缘故. 但这些沉积在壁孔上的簇状物颗粒却因其凸起的外表面使样品的表面积不仅不减, 反而略有增加(这种情况引起的表面积增加在文献中也曾有报导^[11]). 而该样品的孔分布则显示其在 50~70 nm 处有一小峰, 这可能是某些离开表面的簇状物颗粒产生的粒子间的空隙所致.

不同 Ti 含量样品焙烧后的 UV-vis DRS 谱示于图 4. 可见, 随 Ti 含量增加, 吸收边红移. 大量的关于含 Ti 介孔氧化硅和 TiO_2-SiO_2 复合氧化物的研究^[10,12,13]将中心位于约 220 nm 处的紫外吸收归属于孤立的四配位 Ti 物种. 随 Ti 含量增加, 峰位红移, 这一红移归属于形成了聚合态的 Ti 物种($Ti-O-Ti$ 物种)或孤立的高配位 Ti 物种, 而体相 TiO_2 (锐钛矿)则位于约 330 nm. 在由烷氧基金属水解制得的 $TiO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物的研究中, Pacheco-Malagon 等的结果表明, 当 $Ti/Al \geq 7.5\%$ 时, 其 UV 谱在 300~320 nm 处有明显的吸收峰出现, 此时 Ti 物种已聚集为半径 ≥ 0.8 nm 的氧化物簇(domains)生长

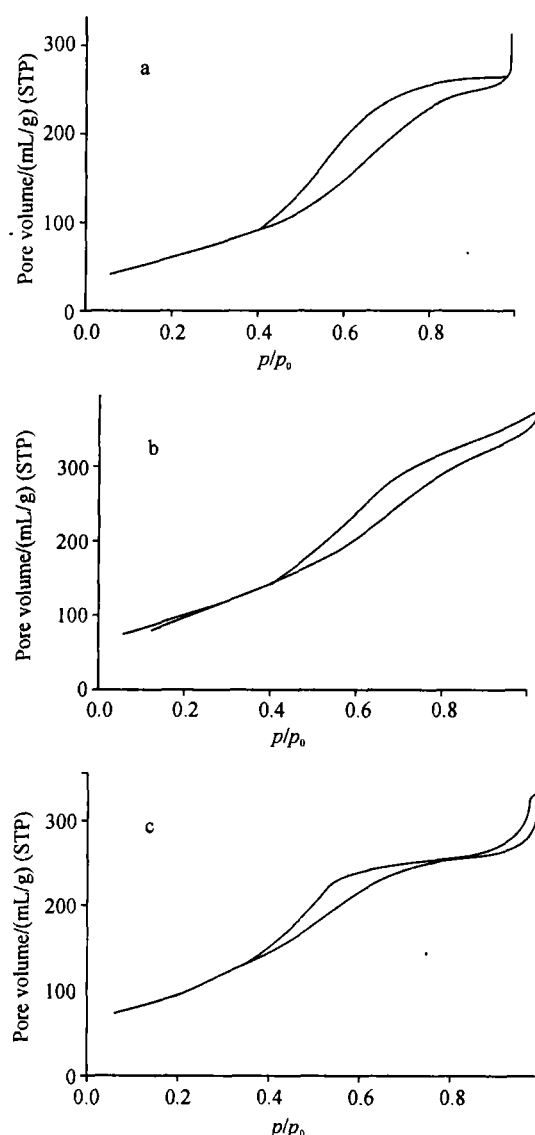
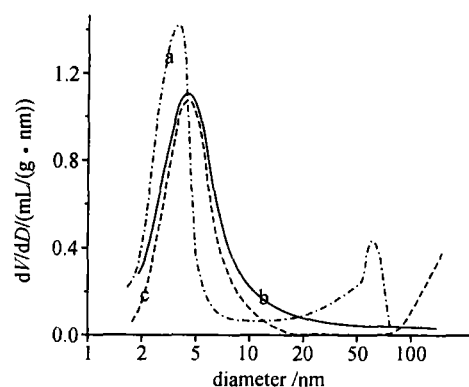


图 2 脱模板后样品的 N_2 吸附-脱附等温线



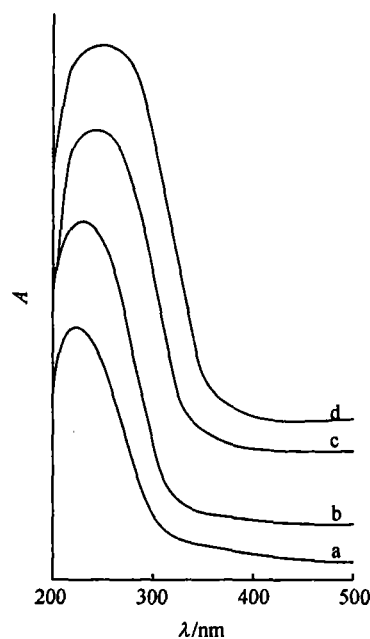
(a) [Ti]- Al_2O_3 -4, (b) [Ti]- Al_2O_3 -2, (c) Al_2O_3

图 3 脱模板后样品的孔径分布

于氧化铝基质中;当 $\text{Ti}/\text{Al} \geq 17.5\%$ 时, Ti 氧化物簇很难在基质中继续长大, 因此有部分 Ti 呈 TiO_2 晶粒分散于氧化铝表面或离开氧化铝载体, 使得孔道部分堵塞, 孔容下降.

对 $[\text{Ti}]-\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品, 由图 4 可见, 当 $w_{\text{Ti}}/w_{\text{Al}} \leq 6\%$ (图 4a, b), 紫外吸收峰位于约 225 nm, 表明此时 Ti 物种主要以孤立的单核 TiO_x 形式存在于氧化铝骨架中. 当 $w_{\text{Ti}}/w_{\text{Al}} = 19\%$ 时 (图 4c), 吸收峰的极大位置向长波方向移动, 表明 Ti 含量的增加使越来越多的 Ti 以聚合的 Ti-O-Ti 形式存在于氧化铝骨架中. 当 $w_{\text{Ti}}/w_{\text{Al}} = 33\%$ (图 4d), 紫外吸收边已部分越过 300 nm, 表明 Ti 的聚合体进一步长大. 结合孔容、孔径数据可知, 此时有部分 Ti 的氧化物簇离开骨架, 成为分散于骨架外的 TiO_2 物种. 然而, 从图 4 也可看到, 即使 $w_{\text{Ti}}/w_{\text{Al}}$ 高达 33%, 300 nm 以上区域也未见吸收峰的出现, 表明 Ti 氧化物簇的尺寸小于 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物中 Ti 氧化物簇的尺寸, 即: 与复合氧化物相比, 介孔氧化铝分子筛中 Ti 物种的分散度更高. 另一方面我们也可看出, 即使介孔氧化铝中 Ti 氧化物簇的尺寸较小, 它也难于在骨架中生长, 而更易在骨架外沉积. 这可能是由于介孔氧化铝的孔壁厚度与氧化铝基质相比毕竟有限, 限制了 Ti 氧化物簇在其中的生长.

除用仲丁基醇铝作铝源外, 我们也采用异丙醇铝作铝源合成了纯氧化铝和含 Ti 氧化铝介孔分子筛. 样品的 XRD 谱和 TEM 照片均与用仲丁基醇铝源合成的样品相似 (图略). 可见, 用价格便宜的异丙醇铝作合成原料也是可行的. 对相同含 Ti 量的样品, 不论用仲丁基醇铝还是异丙醇铝作铝源, 其样品的紫外吸收完全一致 (图略).



(a) $[\text{Ti}]-\text{Al}_2\text{O}_3-1$, (b) $[\text{Ti}]-\text{Al}_2\text{O}_3-2$,
(c) $[\text{Ti}]-\text{Al}_2\text{O}_3-3$, (d) $[\text{Ti}]-\text{Al}_2\text{O}_3-4$

图 4 脱模板后样品的 UV-vis DRS 谱

3 结束语

采用 N^0I^0 路线, 可于室温合成含 Ti 氧化铝介孔分子筛. Ti 原子的引入有利于氧化铝骨架的稳定, 使得焙烧后样品的表面积和孔容增加. Ti 含量低时 ($\leq 6\%$), Ti 物种主要以孤立的单核 TiO_x 形式存在于氧化铝骨架中; 随 Ti 含量增加, Ti 物种聚合为氧化物簇并迁移至孔壁表面, 造成孔道部分堵塞. 但直至 $w_{\text{Ti}}/w_{\text{Al}} = 33\%$, 未见明显的 TiO_2 晶相出现, 表明介孔氧化铝分子筛中 Ti 物种具有较高的分散度.

[参考文献]

- [1] Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U, *et al.* Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials[J]. Nature, 1994, 368: 317.
- [2] Mitsunori Yada, Machida, Tsuyoshi Kijima. Synthesis and deorganization of an aluminim-based dodecyl sulfate mesophase with a hexagonal structure[J]. Chem Commun, 1996: 769~770.
- [3] Bagshaw S A, Prouzet E, Pinaavaia T J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants[J]. Science, 1995, 269: 1242~1244.
- [4] Bagshaw S A, Pinaavaia T J. Mesoporous Alumina Molecular Sieves[J]. Angew Chem Int Ed Eng, 1996, 35(10): 1102~1105.
- [5] Wei Z B, Xin Q, Guo X X, *et al.* Titania-Modified Hydrodesulphurization Catalysts I: Effect of Preparation Techniques on Morphology and Properties of $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ Carrier[J]. Appl Catal, 1990, 63: 305~317.
- [6] Anpo M, Kawamura T, Kodama S, *et al.* Photocatalysis on Ti-Al Binary Metal oxides: Enhancement of the Photocatalytic Activity of TiO_2 Species[J]. J Phys Chem, 1988, 92: 438~440.

- [7] Chu B. Structure and Dynamics of Block Copolymer Colloids[J]. *Langmuir*, 1995, (11):414~421.
- [8] Lin Z, Scriven L E, Davis H T. Cryogenic Electron Microscopy of Rodlike or Wormlike Micelles in Aqueous Solutions of Nonionic Surfactant Hexaethylene Glycol Monohexadecyl Ether[J]. *Langmuir*, 1992, (8): 2200~2205.
- [9] Gontier S, Tuel A. Synthesis and Characterization of Ti-Containing Mesoporous Silicas[J]. *Zeolites*, 1995, 15:601~610.
- [10] Zhang W Z, Pinaavaia T J. Rare earth stabilization of mesoporous alumina molecular sieves assembled through an $N^0 I^0$ pathway[J]. *Chem Commun*, 1998:1185~1186.
- [11] 裴站芬,刘兴云,李宜文.高硅 Y 型沸石“二次孔”结构的物理吸附法研究[J]. *物理化学学报*, 1992, (8):613~618.
- [12] Zhang X Z, Froba M, Wang J L, *et al.* Mesoporous Titanosilicate Molecular Sieves Prepared at Ambient Temperature by Electrostatic ($S^+ I^-$, $S^+ X^- I^+$) and Neutral ($S^0 I^0$) Assembly Pathways: A Comparison of Physical Properties and Catalytic Activity for Peroxide Oxidations[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118:9164~9171.
- [13] Liu Z F, Davis R J. Investigation of the Structure of Microporous Ti-Si Mixed Oxides by X-ray, UV Reflectance FT-Raman and FT-IR Spectroscopies[J]. *J Phys Chem*, 1994, 98:1253~1261.

Synthesis and Characterization of Ti-Containing Mesoporous Alumina Molecular Sieves

Li Xi, Yang Chun

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: Ti-containing mesoporous alumina molecular sieves with a structure of MSU-2 have been synthesized using metal alkoxides as titanium and aluminum sources and Triton X-100 as templating surfactant, respectively. The structure of the products and the state of Ti species were characterized with XRD, TEM, N_2 -absorption and UV-vis DRS. It was found that the surface area and pore volume of sample increase when Ti were incorporated, suggesting an effect of Ti on stabilizing the alumina framework. It was also shown that Ti existed in the framework as an isolated mononuclear species at $Ti/Al \leq 6\%$. As Ti content increased, polymerized Ti species and even TiO_2 domains were formed. But these domains grew so difficultly within mesoporous walls that they grafted to the surface of alumina walls at a high Ti content level, leading to some degree of pore blocking. However, up to $Ti/Al = 33\%$, no well-defined bulk TiO_2 were found, meaning that Ti species might be dispersed better in mesoporous alumina than in $TiO_2-Al_2O_3$ complex.

Key words: Ti-containing alumina, mesoporous molecular sieves, synthesis, characterization

[责任编辑:孙德泉]