

# 具有 MFI 骨架结构的介孔钛硅材料的合成、表征和催化性能

邹永存, 魏士刚, 屈学俭

(吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 利用介孔碳作硬模板合成出具有 MFI 骨架结构的介孔钛硅材料. 该样品复制了类似 SBA-15 的介孔结构, 同时骨架含有 MFI 微孔结构. 透射电镜表征结果表明, 样品表面还有部分大孔结构. 催化结果证明了该样品既具有介孔材料较大孔道结构, 又保持了微孔钛硅材料的高活性.

**关键词** 钛硅材料; 介孔材料; 钛硅分子筛; 氧化反应

**中图分类号** O613.7; O643.1

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)10-1926-04

微孔钛硅分子筛(TS-1)在一系列催化氧化反应中都表现出了优异的催化性能<sup>[1~5]</sup>,但是它本身固有的一些缺陷却限制了它在有机氧化反应中的广泛应用.为了克服这些问题,人们合成了介孔钛硅材料,如 Ti-MCM-41, Ti-HMS 和 Ti-SBA-15,并且作为催化剂应用于一系列催化氧化反应中<sup>[6~9]</sup>.但是和 TS-1 相比,这些介孔钛硅材料的氧化性能仍然比较弱,同时这些介孔材料的水热稳定性也比较差,影响了它们在工业生产中的进一步应用.

近年来,以各种微孔分子筛导向剂为硅源,利用表面活性剂自组装合成的介孔材料很好地解决了水热稳定性的问题<sup>[10,11]</sup>.使用 TS-1 导向剂合成的介孔钛硅材料大幅度地提高了介孔材料的水热稳定性和氧化性能<sup>[12~14]</sup>.另一方面,使用硬模板如介孔硅和介孔碳,进行结构复制合成介孔材料受到了广大科研工作者的关注<sup>[15,16]</sup>.本文使用介孔碳为模板合成具有 MFI 结构的介孔钛硅材料.该材料既具有介孔碳的介孔结构,又具有分子筛的结构,在大分子的氧化反应中显示了较好的活性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯(A. R. 级,北京化学试剂公司);钛酸四正丁酯(A. R. 级,北京化学试剂公司);蔗糖(A. R. 级,北京化学试剂公司);浓盐酸(质量分数 38%, A. R. 级,北京化学试剂公司);高分子聚合物表面活性剂 P123(德国 Aldrich 公司);四丙基氢氧化铵(TPAOH,质量分数 25%,日本东成公司).

样品的 XRD 粉末衍射数据在 Siemens D5005 型 X 射线衍射仪上收集;电镜照片在日本电子 JEM-3010 透射电镜和 JSM-6700F 扫描电镜上采集;样品的比表面积和孔径测定在 ASAP 2010M 型自动比表面及孔隙分析仪上进行;紫外-可见光谱在 Perkin-Elmer Lambda 20 型紫外-可见光谱仪上测试(BaSO<sub>4</sub> 压片);色谱采用岛津公司的 GC-17A 气相色谱仪测试, FID 检测器, OV-17 色谱柱.

### 1.2 实验过程

1.2.1 样品的制备 先根据文献[16]方法合成出介孔碳 CMK-3.将 0.3 mL 钛酸四正丁酯加入到 6 mL 四丙基氢氧化铵水溶液中,再加入 10 mL 水,强烈搅拌使钛源溶解.微热除醇并补充损失的水,然后加入 5.6 mL 正硅酸乙酯.将上述反应混合物装入带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,于 100 °C 陈化 2~3 h,得到澄清溶液.加入 1 g CMK-3 样品,在 40 °C 搅拌 24 h,转入反应釜,于 140 °C 晶化 2~3 d.将样品过滤,清洗,烘干,于 600 °C 焙烧 5 h 除去模板剂.

收稿日期: 2008-04-23.

联系人简介: 邹永存,男,工程师,主要从事介孔和微孔材料的吸附和核磁共振研究. E-mail: zouyc@jlu.edu.cn

1.2.2 催化性能测试 典型的反应过程如下: 反应底物按比例溶于一定量的溶剂中, 加热至反应温度后一次加入定量的过氧化氢, 反应结束后, 取出部分样品离心, 用色谱分析产物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 给出了样品的 XRD 谱图. 从图 1 可以看出, 在低角度区域( $0.4^\circ \sim 6^\circ$ )有 3 个明显的衍射峰, 分别对应于二维六方相的 3 个衍射面(100), (110)和(200)<sup>[17]</sup>. 从第一个衍射峰的位置可以得到  $d_{100}$  是 8.7 nm, 同时可以计算出该样品的晶胞参数  $a_0$  为 10 nm. XRD 表征结果表明该样品具备同 SBA-15 相似的介孔结构, 也进一步证明了介孔结构已经成功地复制到了该样品上. 同时在广角区域( $6^\circ \sim 40^\circ$ )存在很明显的一系列衍射峰. 从衍射峰的位置可以判断, 这是典型的 MFI 结构的衍射峰<sup>[18]</sup>. 在电镜中也没有发现 ZSM-5 物相, 因此, 我们认为所合成的钛硅样品具有 MFI 骨架的同时, 还具有二维六方介孔结构.

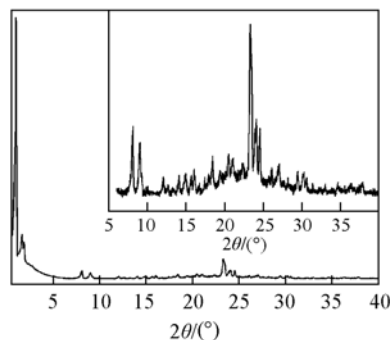


Fig. 1 XRD patterns of the mesoporous titanasilicate sample

### 2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 给出了样品的扫描电镜和透射电镜照片. 从扫描电镜照片可以看出样品的形貌更接近于 SBA-15 的形貌, 而不像是典型的 TS-1<sup>[19]</sup>. 从图 2(B) 和 (C) 可以看到典型的二维六方的(100)和(110)面. 结合 XRD 的结果和样品的制备过程, 我们认为该样品是在骨架上具备 MFI 结构的介孔钛硅样品. 值得注意的是, 在 SEM 照片上, 可以看到样品的表面并不光滑, 有很多明显的孔洞, 直径在 50 ~ 100 nm 之间, 说明该样品同时还含有大孔结构.

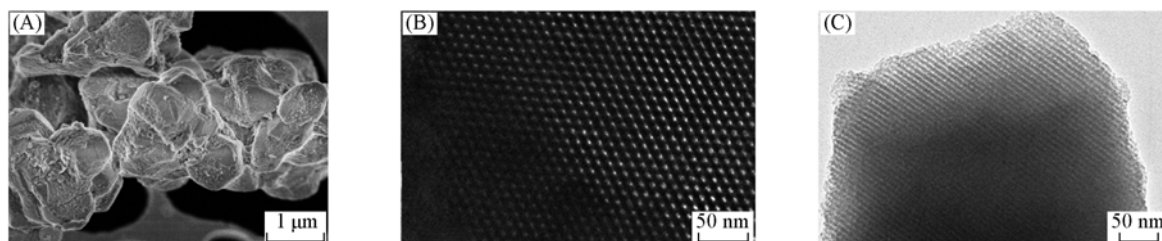


Fig. 2 SEM image(A) and TEM images in (100)(B) and (110)(C) directions

### 2.3 N<sub>2</sub> 吸附等温线

N<sub>2</sub> 气吸附实验结果进一步验证了电镜和 XRD 的表征结果. 图 3(A) 给出了近似 IV 型等温线, 即介孔样品的等温线<sup>[19]</sup>. 根据吸附等温线的吸附部分, 使用 BJH 计算方法得到孔分布集中在 6.5 nm [图 3(B)]. 同时在比压( $p/p_0$ ) 大于 0.85 的部分, 有一个明显的吸附, 这说明样品中含有大孔结构. 孔分布曲线上也可以看到在 20 ~ 30 nm 之间有一个比较弱的峰, 这进一步证实了样品中含有一定的大孔结构.

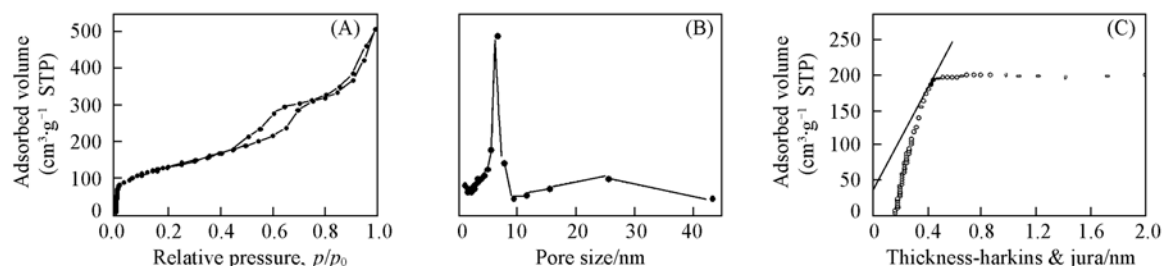


Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption isotherm(A), pore size distribution(B) and  $t$ -plot of the mesoporous Ti-tanosilicate(C)

构. 该样品的比表面积为  $550 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $1.29 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 比表面积一般比介孔样品(例如 SBA-15)的小, 而孔体积比一般的介孔样品的大, 这主要是由于样品中含有大孔结构. 该样品的微孔体积在  $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 远大于一般 SBA-15 样品中的微孔体积( $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).  $t$ -plot 曲线[图 3(C)]也证实了大量微孔的存在, 这主要是由骨架上的 MFI 结构造成的, 这一点和 XRD 的结果一致.

## 2.4 红外和紫外-可见光谱分析

为了进一步研究样品的骨架结构, 我们进行了红外光谱测试. 该样品在  $550 \text{ cm}^{-1}$  处有明显的吸收. 通常这个位置的吸收是由微孔分子筛的 T—O—T 五元环振动引起的, 普通介孔材料在此位置没有吸收<sup>[13]</sup>. 因此 IR 光谱结果同样说明样品含有 MFI 的微孔骨架.

图 5 给出了样品的 UV-Vis 光谱. 很明显, 样品在  $220 \text{ nm}$  左右有一个很尖锐的峰, 说明样品中钛的配位是四配位, 这和微孔钛硅样品(TS-1)的紫外光谱相似<sup>[13]</sup>. 在  $260$  和  $330 \text{ nm}$  处没有明显的吸收, 说明样品中没有六配位的钛以及锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的存在<sup>[3,6]</sup>.

从以上结果综合分析, 可以认为我们所合成的样品在具有良好的二维六方介孔结构的同时, 还具有类似 TS-1 的骨架结构, 或者说样品是具有 SBA-15 介孔孔道的 TS-1 钛硅材料.

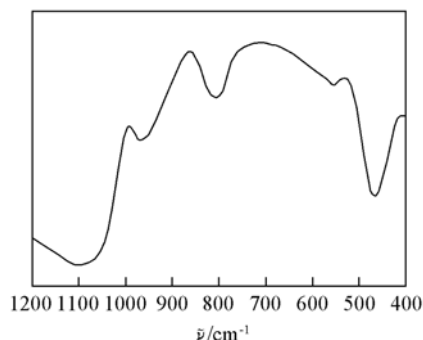


Fig. 4 IR spectrum of mesoporous titanasilicate

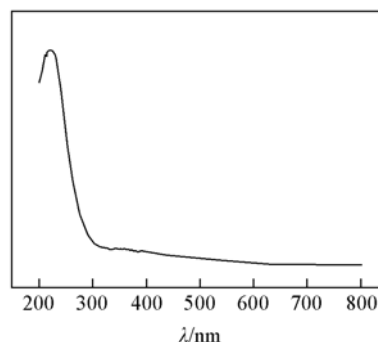


Fig. 5 UV-Vis spectrum of mesoporous titanasilicate

## 2.5 催化性能

选择环己烯的氧化反应作为模型反应, 由于 TS-1 催化剂的孔径较小, 而环己烯的分子较大, 从而造成 TS-1 对该反应的催化活性很低(转化率  $< 5\%$ ), 而使用本文的样品作为催化剂, 反应转化率达到  $15.2\%$ , 而且 Epoxide 产物的选择性达到  $72\%$ . 在催化反应前, 对样品进行了 ICP 分析, 数据显示样品的硅钛摩尔比是 46. 反应结束以后对催化剂样品进行回收、清洗处理, ICP 分析结果显示样品的硅钛摩尔比没有变化, 说明钛物种是稳定的.

由紫外光谱的表征结果, 可以说明该催化剂的高催化活性主要是来自于样品的四配位 Ti 物种, 同时该催化剂还具有较大的孔道, 从而使得大分子反应物可以通过介孔与催化活性中心接触, 另一方面稳定的钛物种又说明催化剂具备很好的再生性能.

## 参 考 文 献

- [1] Notari B. . Stud. Surf. Sci. Catal. [J], 1991, **60**: 343—341
- [2] Taramasso M. , Perego G. , Notari B. . Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides, US 4410501[P], 1983
- [3] Thangaraj A. , Kumar R. , Ratnasamy P. . J. Catal. [J], 1991, **131**: 294—298
- [4] Kumar S. B. , Mirajkar S. P. , Paris G. C. G. , et al. . J. Catal. [J], 1995, **156**: 163—167
- [5] Bellussi G. , Fatore V. . Stud. Surf. Sci. Catal. [J], 1991, **69**: 79—93
- [6] Corma A. . Chem. Rev. [J], 1997, **97**: 2373—2402
- [7] Blasco T. , Corma A. , Navarro M. T. , et al. . J. Catal. [J], 1995, **156**: 65—74
- [8] Tanev P. T. , Chibwe M. , Pinnavaia T. J. . Nature[J], 1994, **368**: 321—323
- [9] Luan Z. , Bae J. Y. , Kevan L. . Chem. Mater. [J], 2000, **12**: 3202—3206
- [10] Liu Y. , Zhang W. Z. , Pinnavaia T. J. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 8791—8792
- [11] Zhang Z. , Han Y. , Zhu L. , et al. . Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J], 2001, **40**: 1258—1262
- [12] Xiao F. S. , Han Y. , Yu Y. , et al. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 888—889

- [13] Meng X., Li D., Yang X., *et al.*. *J. Phys. Chem. B* [J], 2003, **107**: 8972—8980
- [14] MA Shu-Jie(马淑杰), LI Lian-Sheng(李连生), SUN Fu-Ping(孙富平), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 1997, **18**(3): 504—508
- [15] Kang M., Yi S. H., Lee H. I., *et al.*. *Chem. Commun.* [J], 2002: 1944—1955
- [16] Schüth F. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2003, **42**: 3604—3607
- [17] Zhao D., Huo Q., Feng J., *et al.*. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1998, **120**: 6024—6032
- [18] Breck D. W. *Zeolite Molecular Sieves*[M], New York: Wiley, 1974
- [19] Zhao D., Sun J., Li Q., *et al.*. *Chem. Mater.* [J], 2000, **12**: 275—279

## Synthesis, Characterization and Catalytic Activities of Mesoporous Titanosilicate Material with MFI Framework

ZOU Yong-Cun\*, WEI Shi-Gang, QU Xue-Jian

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** Mesoporous titanosilicates with MFI structure were prepared by assembling from TS-1 nanocluster with mesoporous carbon as the hard-templates. The characterization results show that the sample is of 2D hexagonal ordered mesostructure with MFI micro-structure in the framework. Additionally, SEM images confirm the existence of macropores. Such titanosilicate shows a high catalytic activity in epoxidation of cyclohexene. This mesoporous TS-1 sample would have widely potential applications in industry because of the combining advantages of microporous TS-1 (high catalytic activities) and mesoporous materials (mesoporous channels).

**Keywords** Titanosilicate; Mesoporous material; TS-1; Catalytic oxidation (Ed.: V, I)

### 欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(《高等学校化学研究》, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请81位学术造诣精深的化学家组成学术阵容强大的编委会, 由著名理论化学家唐敖庆院士任名誉主编, 著名高分子化学家周其凤院士任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所(ISI)的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告(JCR)公布的文献计量学数据, 本刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538, 2005年为0.411, 2006年为0.363。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C.A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.)和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖), 2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖, 2006年荣获首届中国高校精品科技期刊称号。《Chemical Research in Chinese Universities》于2004年由季刊扩为双月刊, 16开本(A4), 每期128页, 采用微机排版, 激光照排, 铜版纸印刷, 装帧质量高。国内定价30元/期(180元/年), 国内外公开发行, 国际刊号ISSN 1005-9040, 国内刊号CN 22-1183/06, 邮发代号12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(国外发行代号: 1533BM)订阅。补订者可与本刊编辑部联系。

2006年开始与Elsevier公司合作出版发行网络版(<http://www.sciencedirect.com>)。

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部(邮政编码: 130021); 电话: 0431-88499216, 88499867, 88499870; 传真: 0431-88925344; E-mail: cjeu@jlu.edu.cn; <http://www.cjeu.jlu.edu.cn>