

文章编号: 1000-324X(2008)05-0981-05

两亲性含钛介孔 KIT-1 分子筛的制备与表征

李惠云, 刘院英, 王绍梅, 郭金福

(安阳师范学院 化学化工学院, 安阳 455002)

摘 要: 以钛酸丁酯为钛源, 以 KIT-1 为载体, 采用嫁接法制备了含钛介孔分子筛 Ti-KIT-1, 将 Ti-KIT-1 分子筛经三甲基氯硅烷改性得到两亲性含钛介孔分子筛. 利用 XRD、DRS、FT-IR 和低温 N₂ 吸附-脱附等手段对其进行了表征; 并通过测定样品在水或有机物饱和蒸汽中的吸附量, 研究了样品的两亲性. 与改性前样品 Ti-KIT-1 相比, 制备出的两亲性含钛分子筛保持了原来的介孔结构, 其 BET 比表面积和 BJH 孔容均稍有下降. FT-IR 和 DRS 结果说明该分子筛骨架中存在四配位钛, 从而有可能成为催化烯烃环氧化反应的活性中心. 由于外表面部分覆盖有增水性的硅烷基团而其它部分呈现亲水性, 使分子筛表现出很好的两亲性.

关 键 词: Ti; 嫁接; KIT-1 分子筛; 两亲性

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation and Characterization of Amphiphilic Ti-grafted KIT-1

LI Hui-Yun, LIU Yuan-Ying, WANG Shao-Mei, GUO Jin-Fu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Anyang Normal College, Anyang 455002, China)

Abstract: The Ti-KIT-1 sieve was obtained by a grafting method using tetrabutyl titanate as Ti source and KIT-1 as support. An amphiphilic Ti-KIT-1 sieve was prepared from Ti-KIT-1 modified with trimethylchlorosilane and characterized by XRD, DRS, FT-IR and nitrogen adsorption-desorption techniques. Experimental results show that the resultant amphiphilic Ti-KIT-1 sieve remains the original mesoporous structure with a smaller specific BET surface area and BJH volume of pores compared to the Ti-KIT-1 sieve. DRS and FT-IR indicate the existence of tetrahedral titanium (IV), which may act as active sites for epoxidation of olefin. The amphiphilicity of samples are measured through adsorption capacity for the vapour of water or toluene, acetone, *n*-hexane. The resultant Ti-KIT-1 sieve is amphiphilic due to the partial coverage of the external surface with the hydrophobic alkylsilane groups and the hydrophilicity of the rest of the surface.

Key words: titanium; grafting; KIT-1 molecular sieve; amphiphilicity

1 引言

1992 年 M41S^[1] 材料的问世, 很大程度上克服了微孔分子筛催化剂孔径小、扩散明显受限的缺点, 并且骨架组成具有较强的可调变性, 为催化剂的“量体裁衣”设计提供了更大的可能性^[2], 但全硅 MCM-41 在潮湿空气中, 室温条件下也会发生水解反应^[3], 造成其介孔结构缓慢解体, 前人针对 MCM-41 稳定性不足的问题相继合成了稳定性较高

的介孔分子筛 KIT-1^[4]、MSU-S^[5] 和 JLU-20^[6]. 本实验室通过键合作用在介孔分子筛的孔道表面接枝了硅烷基团来增加介孔材料的疏水性^[7,8], 从而提高了介孔分子筛的水热稳定性. 如果憎水性的硅烷基团对分子筛的表面进行部分修饰, 而其表面其他部分仍保留了原有的亲水性硅羟基, 就能使分子筛材料同时具备亲油及亲水的两亲性. 若用它作催化剂, 它可处于水相和油相的界面上, 能有效地促

收稿日期: 2007-10-25, 收到修改稿日期: 2007-12-23

基金项目: 安阳市科技攻关项目 (200504009); 安阳师范学院物理化学重点学科课题

作者简介: 李惠云 (1964-), 女, 教授. E-mail:hyli739@sina.com

使反应的进行而无需借助于任何共溶剂。

几年来,对介孔分子筛进行表面修饰来提高分子筛的水热稳定性已有较多报道^[9-11]。本工作在前期工作的基础上,采用合成后表面接枝的方式制备出含钛介孔分子筛 Ti-KIT-1,通过三甲基氯硅烷在水或非水介质中进行表面修饰,引入亲油基团,从而制备出两亲性含钛介孔分子筛,并对其物化性能进行了表征。

2 实验部分

2.1 试剂

硅酸钠(A.R.、天津北方天医化学试剂厂),钛酸四丁酯(A.R.、北京市兴津化工厂),十六烷基三甲基溴化铵(A.R.、天津市光复精细化工研究所),三甲基氯硅烷(C.P.、上海市国药集团化学试剂有限公司),氢氧化钠、乙二醇四乙酸钠、乙醇、甲苯、丙酮、正庚烷均为分析纯。

2.2 样品的制备

KIT-1 分子筛的制备参考文献[4]:将硅酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、乙二醇四乙酸钠和蒸馏水按摩尔比为 1.00 : 0.25 : 1.00 : 60.00 的比例混合,搅拌均匀后装入有聚四氟乙烯内衬的压力釜,在 373K 恒温 24h,重复调节混合物的 pH 为 10.5~11.0 之间,恒温两次后,取出样品,用蒸馏水反复洗涤至滤液的 pH=7,自然晾干,然后在 813K、N₂ 气氛中焙烧 1h,再在空气中焙烧 6h 得到 NaKIT-1 粉体。将 NaKIT-1 粉体用 0.1mol/L 的 HNO₃ 溶液进行酸洗(控制固液比为 1 : 10),室温搅拌 0.5h,过滤,用蒸馏水洗至滤液的 pH=7,100℃ 下烘干得 KIT-1 分子筛。

Ti-KIT-1 的制备参考文献[9]:取 2.0g 基体 KIT-1 放入干燥的三颈瓶中,迅速与 10mL 的钛酸四丁酯混合后,在室温下强搅拌 24h 后,慢慢加入 4mL 去离子水使其水解 0.5h,抽滤,100℃ 干燥后,于空气气氛中 540℃ 下焙烧 6h 得 Ti-KIT-1 样品。

W/O-Ti-KIT-1 的制备参考文献[12]:取 1.0g 焙烧过的基体 Ti-KIT-1 于干燥的三颈瓶中,加 20mL 三甲基氯硅烷和 15mL 甲苯溶剂,并滴加 0.7~0.8mL 去离子水,30℃ 下回流 6h。产物冷却,抽滤,用 95% 乙醇洗至无 Cl⁻ 离子存在(滤液用 0.1mol/L AgNO₃ 检测无沉淀),自然晾干,得到样品 W/O-Ti-KIT-1。

O-Ti-KIT-1 的制备:操作同 W/O-Ti-KIT-1 的制备,但不加水,产物冷却,抽滤,用 95% 乙醇洗至无 Cl⁻ 离子存在(滤液用 0.1mol/L AgNO₃ 检测

无沉淀),自然晾干,得到样品 O-Ti-KIT-1。

2.3 样品的物性表征

样品的固体紫外-可见漫反射光谱(DRS)在日本 Shimadzu UV-2401PC 上进行,波长范围为 200~700nm。样品 FT-IR 谱图在 Avatar360 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)上进行,扫描范围 800~4000cm⁻¹。常规 XRD 测试在 Rigaku D/MAX-II A 型 X 射线粉末衍射仪上进行,X 射线为 CuKα,管电压为 40kV,管电流为 20mA。扫描范围 2θ: 1.5°~8.0°,扫描速度 4°/min。样品比表面积、孔径和孔容在 Micromeritics ASAP-2000 型物理吸附仪上测量,吸附质为氮气,吸附温度为液氮温度。

2.4 样品吸附性能测试

在常压和 25℃ 恒温条件下,将在 100℃ 条件下干燥的样品放入称量瓶中,然后将称量瓶至于盛有一定量水或甲苯或丙酮或正己烷的容器中,使样品在水或有机物的饱和蒸汽中平衡 48h,用分析天平称量样品吸附前后的质量,样品吸附后与吸附前质量的差值即是样品对水或有机物的吸附容量 χ_{water} 或 χ_{oil} ,单位为 (mg/g 干样品)。疏水系数 I_h 为 χ_{oil} 与 χ_{water} 的比值。

2.5 钛含量的测定

样品中钛的含量以 TiO₂ 的重量百分比来表示,采用过氧化氢比色法测定。

3 结果和讨论

3.1 样品的 DRS 与 FT-IR 图谱

图 1 给出了 4 种样品的固体紫外-可见漫反射

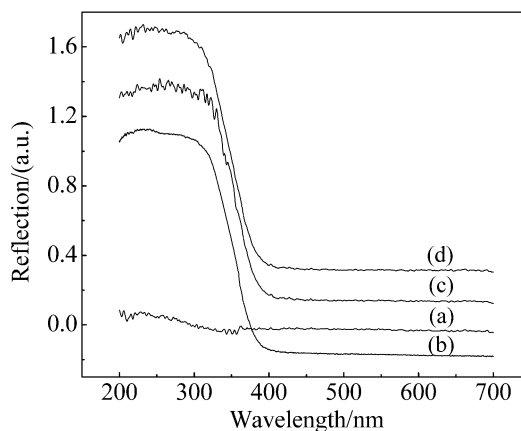


图 1 样品的固体紫外漫反射谱图

Fig. 1 Diffuse reflectance ultraviolet spectra of samples

(a) KIT-1; (b) Ti-KIT-1; (c) W/O-Ti-KIT-1; (d) O-Ti-KIT-1

谱图. 从图 1 中可以看出, 母体 KIT-1 在所研究的波长范围内没有强的吸收峰, 而样品 Ti-KIT-1、W/O-Ti-KIT-1 和 O-Ti-KIT-1 在 220nm 处均存在很强的吸收峰和 260nm 处的肩峰, 一般认为 220nm 处的吸收峰是 Ti-O 四面体的电荷转移谱带, 标志着上述样品存在四配位骨架钛^[13], 260nm 处的吸收峰可能是分子筛表面存在 TiO₂ 碎片的缘故. 样品中以 TiO₂ 重量百分比表示的钛的掺杂量列于表 1, 可见 3 种样品中钛的含量较高, 而且化学改性对钛的含量没有太大的影响. 样品中富含钛也同样说明了分子筛表面有 TiO₂ 碎片存在.

图 2 为分子筛样品的傅立叶变换红外谱图, 由图 2(b) 可见, 样品 Ti-KIT-1 在 949cm⁻¹ 附近出现一新的归属于 -Si-O-Ti- 振动吸收峰, 同时 957cm⁻¹ 附近 Si-OH 基团伸缩振动峰消失而被 Ti-OH 取代, 同样标志着钛进入分子筛骨架形成了四配位钛, 这种形态的骨架钛原子一般被认为是催化烯烃环氧化反应的活性中心^[14].

从图 2(c)、(d) 中还可以看出, 硅烷化样品 W/O-Ti-KIT-1 和 O-Ti-KIT-1 均保持了 949cm⁻¹ 处骨架四配位钛的振动吸收峰, 同时在 2963cm⁻¹ 处出现了新的归属于 -Si-O-Si(CH₃)₃ 基团的伸缩振动峰^[15], 且样品 O-Ti-KIT-1 在 845cm⁻¹ 处归属于 -Si(CH₃)₃ 基团伸缩振动峰^[16] 比较明显, 进一步证实了 W/O-Ti-KIT-1 和 O-Ti-KIT-1 表面确实存在亲油性的硅烷基团, 并且样品 O-Ti-KIT-1 硅烷化程度较高.

3.2 样品的结构表征

表 1 是通过 N₂ 吸附-脱附等温线计算得到的 BET 比表面积及孔容、孔径数据, 从表中可以发现 Ti-KIT-1 与 KIT-1 的 BET 比表面积、孔容相差很大, 说明用水解钛酸丁酯的合成后嫁接法使 Ti 进入介孔分子筛骨架使其结构遭到了较严重地破坏, 这可能是钛酸丁酯粘度较大, 部分堵塞分子筛 KIT-1 孔道, 在焙烧过程中易产生积炭的缘故. 而 Ti-KIT-1 经过硅烷化修饰后得到的样品 W/O-Ti-

KIT-1 和 O-Ti-KIT-1, 它们的比表面积、孔容相对于 Ti-KIT-1 均减少, 但变化不大. 而在非水介质中制备的样品 O-Ti-KIT-1, 其比表面积和孔容减少得更多, 说明在非水介质中, 较大的、具有一定体积的疏水性基团 -Si(CH₃)₃ 更易接枝于介孔分子筛孔道内外表面, 会占据更多的孔道内部空间, 使样品的硅烷化程度更高.

图 3 给出了样品的小角度 X 射线粉末衍射结果, 从图中可以看出, 相对于母体 KIT-1 来说, Ti-KIT-1 保持了 (100) 晶面的衍射峰, 但 (110)、(200) 晶面衍射峰明显减弱, 说明在钛酸丁酯水解过程中钛进入 KIT-1 骨架破坏了介孔分子筛的长程有序性, 但介孔结构仍然保持. 样品 W/O-Ti-KIT-1 和 O-Ti-KIT-1 与 Ti-KIT-1 相比峰形相似, 只是衍射峰强度减弱.

样品在 77K 下的 N₂ 吸附-脱附等温线列于图 4. 从图 4(a) 可以看出, 样品 Ti-KIT-1 吸附-脱附等温线呈现典型 IV 类等温线的特征, 在 $P/P_0=0.35$ 附近出现毛细管凝结阶段. 硅烷化样品 W/O-Ti-KIT-1 和 O-Ti-KIT-1 (如图 4(b),(c)) 保持了 Ti-KIT-1 典型 IV 类等温线的特征, 但样品毛细管凝聚阶段移向低

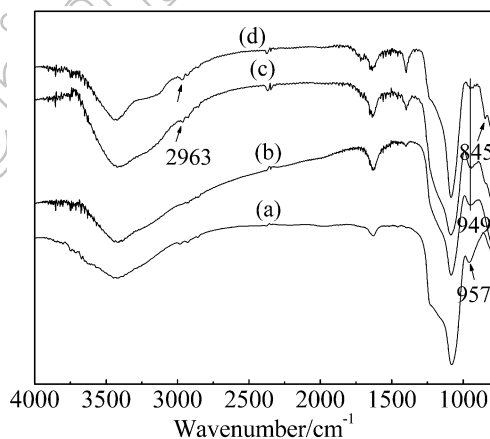


图 2 样品的傅立叶变换红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of samples

(a) KIT-1; (b) Ti-KIT-1; (c) W/O-Ti-KIT-1;

(d) O-Ti-KIT-1

表 1 KIT-1 与两亲 Ti-KIT-1 样品的结构参数及 TiO₂ 含量

Table 1 Structural parameters and TiO₂ content of different KIT-1 and amphiphilic Ti-KIT-1 samples

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	D/nm	TiO ₂ /wt%
KIT-1	931.2	0.83	3.57	0
Ti-KIT-1	410.7	0.397	3.86	4.27
W/O-Ti-KIT-1	357.0	0.432	3.83	4.23
O-Ti-KIT-1	349.4	0.325	3.72	4.20

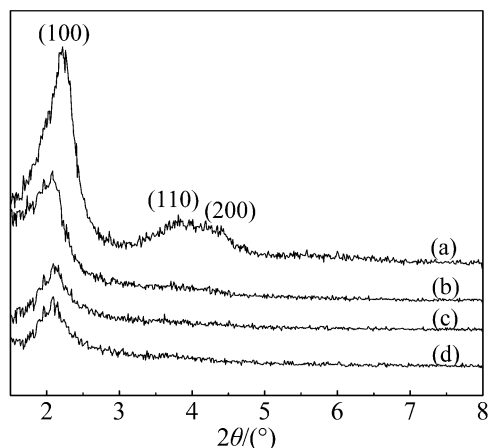


图3 样品的小角度 XRD 粉末衍射图谱
Fig. 3 Low-angle XRD patterns of samples
(a) KIT-1; (b) Ti-KIT-1; (c) W/O-Ti-KIT-1;
(d) O-Ti-KIT-1

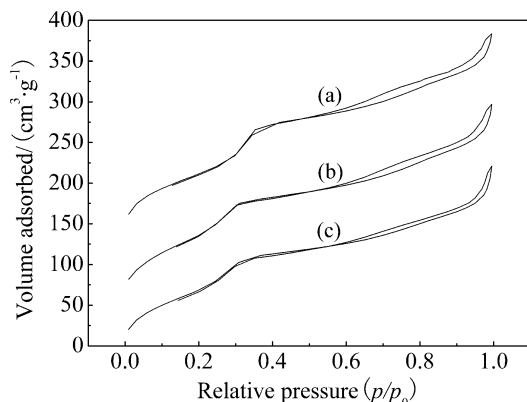


图4 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples
(a) Ti-KIT-1; (b) W/O-Ti-KIT-1; (c) O-Ti-KIT-1

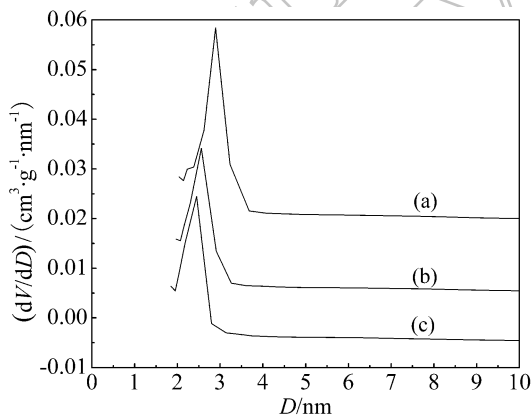


图5 样品的孔径分布曲线
Fig. 5 The pore size distribution of samples
(a) Ti-KIT-1; (b) W/O-Ti-KIT-1; (c) O-Ti-KIT-1

分压,这与孔径收缩有关. 3种样品在相对压力 $P/P_0=0.6\sim 1.0$ 区域都有滞后现象发生,这是因为样品颗粒间的孔隙不均匀所致.从孔径分布(见图5)来看,3种样品有相似的孔径分布,均呈单峰分

布且半峰宽较窄,说明硅烷化样品保持了 Ti-KIT-1 孔径大小较均一的特征,且孔径大小均在 2nm 以上,处于介孔范围.

3.3 样品的两亲性

与无定型 SiO₂ 一样,含 Ti 介孔分子筛的表面含有大量的 Si-OH 和 Ti-OH,这对环氧化反应是不利的,尤其是对于用有机过氧化物作氧化剂的体系,这是因为表面羟基的亲水性不利于疏水反应底物的靠近和吸附,所以通过表面硅烷化来提高分子筛的疏水性.

样品的两亲性可以用它对有机物和水的吸附性能及其疏水系数^[17]来表征.疏水性样品对非极性碳氢化合物的吸附强于极性的有机物和水分子,因为在这类分子筛里吸附质与分子筛之间的作用力主要是弥散力,极化力是次要的.在 25°C 恒温情况下,样品对水和甲苯、丙酮、正己烷饱和蒸汽吸附容量列于表 2 中,样品的疏水系数 I_h 见表 3(样品 3j-K-1 吸附水和正己烷的数据见文献 [7]).显然,样品 Ti-KIT-1 对水的吸附容量明显高于对其他有机物的吸附,表现出很高的亲水性.而样品 W/O-Ti-KIT-1 和 O-Ti-KIT-1 对水的吸附量明显减少,但高于样品 3j-K-1 对水的吸附量,对有机物,甲苯、丙酮和正己烷吸附容量明显增加但小于样品 3j-K-1 吸附正己烷的量,其疏水系数的大小顺序为 $I_h(3j-K-1) > I_h(O-Ti-KIT-1) > I_h(W/O-Ti-KIT-1) > I_h(Ti-KIT-1)$,由此可知样品 Ti-KIT-1 为亲水性样品,样品 3j-K-1 为疏水性很高的样品,这是分子筛表面硅羟基与硅烷基团键合程度很高的缘故.而样品 W/O-Ti-KIT-1 和 O-Ti-KIT-1 的疏水系数远低于样品 3j-K-1,而高于样品 Ti-KIT-1,表现出一定的两亲特征,这与样品中含有钛原子存在 Ti-OH 基团、表现出一定的亲水性有关.相对来说,样品 W/O-Ti-KIT-1 是在有水的介质中所制得的表面硅烷化样品,疏水系数小于非水介质中所得样品 O-Ti-KIT-1,其两亲性能更好.

表 3 的数据还可以表明,3j-K-1 是用三甲基氯硅烷对介孔分子筛 KIT-1 表面改性的直接产物,其疏水系数明显高于用相同方法对介孔 Ti-KIT-1 进行表面改性所得的产物 O-Ti-KIT-1,这说明钛的掺杂使分子筛表面硅烷化程度降低,有利于两亲性样品的形成.正是因为 Ti-KIT-1 表面存在 Ti-OH 和 Si-OH,表面硅烷化使一部分硅羟基与硅烷基团键合,使分子筛表面接枝了一定数量的疏水性硅烷基团,使样品表现出一定的两亲性,为这类材料作为烯烃环氧化催化剂成为可能.

表 2 样品对水、甲苯、丙酮和正己烷的吸附性能

Table 2 Adsorption capacity of samples for the vapour of water and toluene and acetone and *n*-hexane

Sample	Adsorption capacity/(mg/g dried sample)			
	χ_{water}	χ_{toluene}	χ_{acetone}	$\chi_{n\text{-hexane}}$
Ti-KIT-1	966.6	329.6	207.9	221.9
W/O-Ti-KIT-1	125.2	251.3	211.0	155.3
O-Ti-KIT-1	77.4	229.2	137.0	160.7
3j-K-1 ^[7]	19.6	—	—	354.3

*3j-K-1 was prepared from parent KIT-1 modified by trimethylchlorosilane

表 3 样品的疏水系数

Table 3 Hydrophobicity index (I_h) of samples

Sample	Hydrophobicity index (I_h)		
	$\chi_{\text{toluene}}/\chi_{\text{water}}$	$\chi_{\text{acetone}}/\chi_{\text{water}}$	$\chi_{n\text{-hexane}}/\chi_{\text{water}}$
Ti-KIT-1	0.341	0.215	0.229
W/O-Ti-KIT-1	2.007	1.685	1.240
O-Ti-KIT-1	2.961	1.770	2.076
3j-K-1	—	—	18.076

4 结论

1) 采用合成后水解钛酸丁酯的方法将钛嫁接到了介孔分子筛 KIT-1 内外表面, 制备出含钛介孔分子筛 Ti-KIT-1, 用三甲基氯硅烷对 Ti-KIT-1 进行改性得到两亲性含钛分子筛, 相对于母体 KIT-1, 该两亲性分子筛孔道的长程有序性明显降低, 但仍然保持了样品的介孔孔道结构。

2) 两亲性分子筛骨架中存在四配位钛, 从而有可能成为催化烯烃环氧化反应的活性中心。钛的掺杂使分子筛表面硅烷化程度降低, 这使分子筛内外表面部分覆盖增水性的硅烷基团而其它部分呈现亲水性, 因此该介孔分子筛表现出很好的两亲性。

参考文献

- [1] Beck J S, Vartuli C, Roth W J, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114** (27): 10834–10843.
- [2] 徐文革, 何 静, 孙 鹏, 等. 高等学校化学学报, 1999, **20** (9): 1429–1433.
- [3] 李惠云, 孙 渝, 乐英红, 等. 高等学校化学学报, 1999, **20** (2): 272–276.
- [4] Ryoo R, Kim J M, Shin C H, *et al.* *Stud. Surf. Sci.*

Catal., 1997, **105**(Part A-C): 45–52.

- [5] Liu Yu, Zhang Wenzhong, Thomas J. Pinnavaia. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122** (36): 8791–8792.
- [6] Li Defeng, Han Yu, Song Jiangwei, *et al.* *Chem. Eur. J.*, 2004, **10** (23): 5911–5922.
- [7] 李惠云, 华伟明, 王绍梅, 等. 应用化学, 2006, **23** (10): 1124–1128.
- [8] 李惠云, 王绍梅, 刘立新, 等. 化学世界, 2006, **47** (9): 517–520.
- [9] Zhao X S, Lu G Q, Hu X. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **41** (1-3): 37–47.
- [10] Hiromi Yamashita, Kazuhiro Maekawa, *et al.* *Applied Surface Science*, 2004, **237** (1-4): 393–397.
- [11] Yang Hengquan, Zhang Gaoyong, Hong Xinlin, *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **68** (1-3): 119–125.
- [12] 周 炜, 须沁华, 董 家, 等. 化学学报, 2003, **61** (10): 1533–1536.
- [13] Dutoit D C M, Schneider M, Baiker A. *J. Catal.*, 1995, **153** (1): 165–176.
- [14] Dusi M, Mallat T, Baiker A. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2000, **42** (1, 2): 213–278.
- [15] Chen J, Li Q, Xu R, *et al.* *Angew. Chem; Int. Ed. Engl.*, 1995, **34** (23-24): 2694–2696.
- [16] Dudiey H, Williams Ian Fleming 著, 王剑波, 施卫峰译. 有机化学中的光谱方法. 北京: 北京大学出版社, 2001. 42.
- [17] 秦 颖, 乐英红, 高 滋. 高等学校化学学报, 1998, **19** (9): 1479–1483.