

钛掺杂对介孔硅材料结构性能的影响*

王连洲 施剑林 禹 剑 阮美玲 严东生

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室 上海 200050)

摘 要

在室温碱性条件下合成了 Ti 掺杂的介孔硅材料 MCM-41, 借助 XRD、IR、HREM 和 N₂ 吸附等分析手段, 探讨了 Ti 掺杂量对介孔材料结构和性能的影响. 结果表明: 掺杂的 Ti 离子可以进入 Si 骨架, 并生成 Si-O-Ti 键. 随着 Ti 掺杂量的增加, 六方规则排列的介孔硅结构有序度下降, 最终可导致结构一致性的破坏.

关 键 词 介孔硅材料, Ti 掺杂, 介孔结构

分 类 号 TM 285

1 引言

1992 年美国 mobil 公司首次报道了一类新颖的介孔硅材料 M41S^[1,2], 其中以命名为 MCM-41 的材料最具代表性. 它按照液晶模板机理, 通过有机(无机离子的自组装反应合成, 其孔道结构呈六方周期性规则排列, 大小均匀, 孔径在 1.5~10nm 范围内可以调节. 这类材料具有很高的比表面积(一般 >700m²/g) 和大的吸附容量(一般 >0.7cm³/g), 因此, 它除了在催化吸附与分离等方面有广泛应用前景外, 经过物化处理, 还可以用来作为化学传感器、纳米材料装载、微型反应器、光电器件等. 近几年来, 介孔硅 MCM-41 材料已成为国际上材料、化学、凝聚态物理及信息等领域的一个研究热点.

纯硅基的介孔 MCM-41 材料由于骨架网络中晶格缺陷少, 质子酸和 Lewis 酸性中心缺乏, 因此催化及反应活性不高. 当骨架中引入其它金属离子后, 可以增加缺陷而大大提高其反应活性. 同时, 由于骨架中金属掺杂离子与硅的比例可调节, 且具有可交换性, 因此其表面吸附性能及酸碱性能均可加强, 从而可以有选择地吸附或催化外来物质. 目前金属离子掺杂的介孔材料, 如 Al-MCM-41^[3]、V-MCM-41^[4]、Co-MCM-41^[5]、Mn-MCM-41^[6] 等已有不少报道. Ti 离子因为其价态可以变化, 掺杂后可使介孔硅材料具有氧化还原催化活性. Corma, et al^[7] 采用四甲基氢氧化铵及钛酸丁酯合成了 Ti-MCM-41 材料, Marai, et al^[8] 采用钛乙醇盐为钛源合成 Ti-MCM-41 并对其进行了表征, 以上均为水热条件下合成, 同时 Ti 的有机盐水解过程需严格控制. Tanev, et al^[9] 则采用比水热合成更为简单的室温合成法, 以 dodecylamine 为表面活性剂, 制备了命名为 Ti-HMS 的介孔材料. 本文尝试在室温条件下, 以经过稀释的 TiCl₄ 为钛源, 十六烷基三甲基溴化铵 (C₁₆TMAB) 为表面活性剂合成 Ti 掺杂的介孔硅 MCM-41 材料, 并通过 XRD、IR、HREM 及 N₂ 吸附等测试手段, 探讨了 Ti 掺杂对介孔硅结构性能的影响.

* 1998-02-20 收到初稿, 1998-03-10 收到修改稿

2 实验

2.1 实验原料

十六烷基三甲基溴化铵 ($C_{16}TMAB$, U.S.A. 进口分装)、 $NaOH(AR.)$ 、 $HCl(AR.)$ 、正硅酸乙酯 ($TEOS$, $AR.$) 和 $TiCl_4(CP)$ 。

2.2 实验过程

2.2.1 $TiCl_4$ 的稀释与标定

$TiCl_4$ 遇水极易分解, 暴露在空气中产生大量浓烟。为避免其发生水解, 本实验中采用自制装备, 将 $TiCl_4$ 缓缓滴加到稀 HCl 中, 得到了澄清无水解的 $TiCl_4$ 稀释溶液。稀释后的溶液标定其浓度后备用。

2.2.2 纯硅基介孔 MCM-41 材料的合成

将 $NaOH$ 水溶液和 $TEOS$ 依次缓慢滴加到持续搅拌的 $CTMAB$ 的水溶液中, 反应物摩尔配比为: $0.12CTMAB:1TEOS:0.6NaOH:100H_2O$ 。得到的反应产物经室温陈化后, 进行洗涤、干燥处理, 于 $540^\circ C$ 在空气中煅烧 6h, 得到 MCM-41 样品, (记为 S)。

2.2.3 Ti 掺杂的介孔 MCM-41 材料的合成

其基本过程同 2.2.2, $TiCl_4$ 在 $NaOH$ 和 $TEOS$ 滴加后最后加入。反应物摩尔配比为: $0.12CTMAB:1TEOS:0.6NaOH:100H_2O:xTiCl_4$ 。其中 x 为 0.01、0.02、0.04、0.1 和 0.2, 即反应物中 Si 与 Ti 的摩尔比分别为 100、50、25、10 和 5, 所得样品分别记为 ST100、ST50、ST25、ST10、ST5。

2.3 样品表征

利用低角度 XRD 方法, 分析介孔材料的周期性排列特征 (日本理学 D-MAX-II 型 X 射线衍射仪), $Cu K\alpha$, $\lambda=1.54187\text{\AA}$, 扫描角度: $1.5\sim 10^\circ (2\theta)$, 并根据布拉格公式 $\lambda=2d_{hkl}\sin\theta$ 计算样品的晶面间距 d_{100} 值; 利用红外光谱技术测定 MCM-41 的骨架振动特征 (美国 NIC-7199C 型红外光谱仪, KBr 压片法); 利用 HREM 技术观察材料的介孔结构高分辨相及其电子衍射花样 (JEOL-2010CX 型透射电镜), 并根据 $d_{hkl} = L\lambda/R$ 计算 d_{100} 值 ($L\lambda$ 为相机常数); 用多点 N_2 吸附法 (BET 法) 测定材料的比表面 S_{BET} 及氮气吸附曲线 (ST-03A 型), 并根据 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 公式计算孔径分布。

3 结果与讨论

图 1 是各样品经 $540^\circ C$ 煅烧后的 XRD 图谱。由 S 样品的曲线可以看出, 在 2θ 为 2.4° 左右有一个强的衍射峰, 这对应着 MCM-41 材料的特征 (100) 峰。在 $3\sim 6^\circ$ 范围还有两个小的衍射峰, 这与文献中报道一致, 表明已合成了具有规则骨架网络的 MCM-41 材料。对比 Si/Ti 不同比率的样品的衍射图谱, 可以发现随着 Ti 掺杂量的不断增加, 样品的 (100) 特征衍射峰强度越来越小, ST5 样品的峰强度已变得非常弱小。据此可以推测, 由于 Ti 的掺杂, 可能导致介孔硅骨架趋向混乱, 并最终造成规则排布介孔结构的破坏。

图 2 是根据多点 BET 法所测的各样品的比表面 S_{BET} 值, 由图可以看出, S 样品的 S_{BET} 值高达 $1222\text{m}^2/\text{g}$, 而随着 Ti 掺杂量的增加, S_{BET} 值依次下降, ST5 样品的 S_{BET} 值仅为 $355\text{m}^2/\text{g}$ 。这表明材料中介孔结构越来越少。由此进一步可以确定, 由于 Ti 的引入, 导

致了六方规则排布的介孔结构的一致性被破坏。

图 3 是样品的 FTIR 图谱。可以看出，各样品在 1090cm^{-1} 左右均出现了一个强的吸收峰，这对应这骨架中的 $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ 振动峰。另外，在 813cm^{-1} 和 450cm^{-1} 附近还对应这两

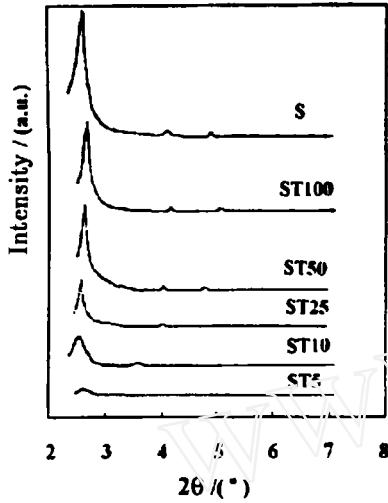


图 1 540°C 煅烧的不同 Ti 掺杂量的介孔硅 MCM-41 材料的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of MCM-41 materials with different Ti-doped amounts and calcined at 540°C

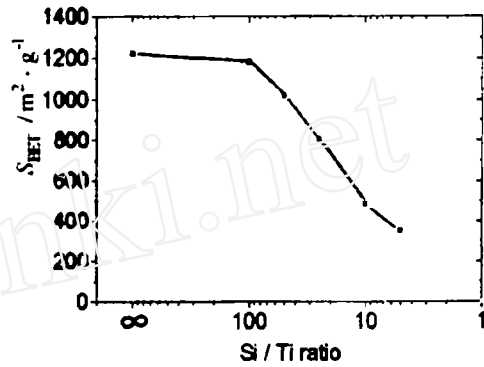


图 2 不同 Ti 掺杂量的介孔硅 MCM-41 材料的比表面值

Fig. 2 Specific surface area values (BET method) of MCM-41 materials with different Ti-doped amounts

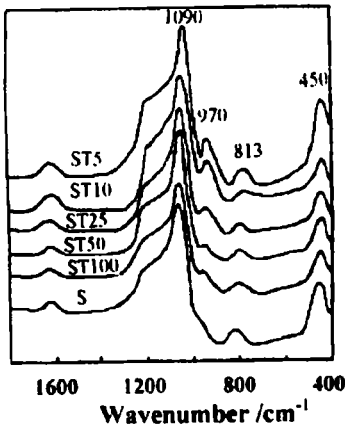


图 3 不同 Ti 掺杂量的介孔硅 MCM-41 材料的红外图谱

Fig. 3 Fourier transform infrared spectra of MCM-41 materials in the $1800\text{-}400\text{cm}^{-1}$ region with different Ti-doped amounts

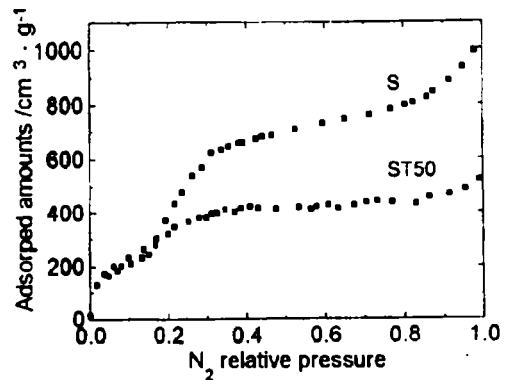


图 4 介孔硅 S 及 ST50 试样的 N_2 吸附等温线
Fig. 4 Nitrogen adsorption isotherms of MCM-41 materials

个较弱的 Si-O-Si 振动峰. 和 S 样品的图谱相比, Ti 掺杂样品在 970cm^{-1} 附近出现了一个小的肩峰, 并且随着 Ti 掺杂量的增加, 此振动峰强度明显加强. 有关此峰的出现, Sayari, et al.^[10] 推测此峰为 Ti 掺杂后形成的 Si-O-Ti 键, 但他们的实验结果中无论 Ti 掺杂与否, IR 图谱中均出现了此峰, 因此不能断定这是 Ti 的引入导致此峰的出现. Maria, et al.^[8] 则认为这是由于 Ti 含量的增加导致 970cm^{-1} 附近的 Si-O-Si 键振动强度增强. 本实验中, S 样品中在 970cm^{-1} 附近未出现此峰, 这与 SiO_2 的红外图谱一致^[11]. 因此可以判定, 此处确为 Ti 进入 Si 骨架并取代部分 Si 的标志, 并且随着 Ti 量的增加, Si-O-Ti 键振动不断加强.

由图 4 的 N_2 吸附曲线可看出, S 和 ST50 样品的吸附曲线均为朗格缪尔 IV 型, 属典型的中孔物质吸附曲线. 在氮分压 <0.2 时, N_2 吸附量随分压的升高逐渐增加, 这是 N_2 在孔表面的单分子与多分子吸附造成的; 当氮分压 >0.2 时, 由于 N_2 的毛细管凝聚作用, N_2 的吸附量激增, 从而在曲线上出现一个突跃, 随后的一个长吸附平台表明 N_2 在毛细管内的吸附达饱和; 氮分压 >0.9 以后的突跃是 N_2 在大颗粒之间的凝聚造成的. 同时可以看出, ST50 比 S 样品的吸附量明显减小, 这再次证明 Ti 离子的引入导致规则孔道的一致性降低. 由图 5 根据 N_2 吸附曲线计算 (BJH 法) 两种样品的孔径分布可以看出, 两样品的介孔分布范围窄且单一. S 样品的最可几孔径为 2.3nm , 而 ST50 样品的最可几孔径略小, 为 2.1nm . 同时, ST50 样品的孔径体积分布函数比 S 样品的大为减小.

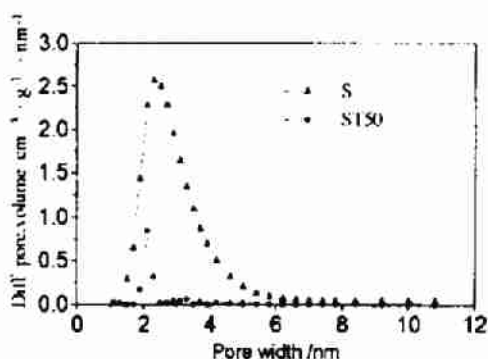


图 5 根据 BJH 公式计算 S 及 ST50 试样的孔径分布图

Fig. 5 BJH differential pore size distributions of MCM-41 materials obtained on the basis of nitrogen adsorption data

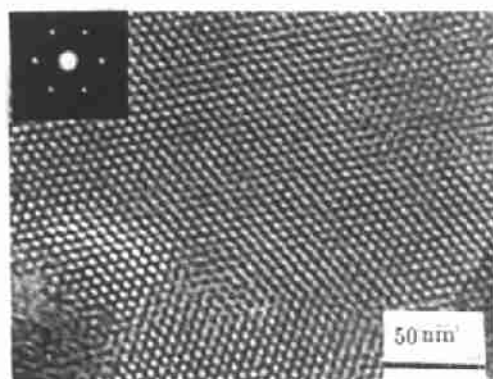


图 6 S 试样的 HREM 照片及对应的选区电子衍射斑点

Fig. 6 High-resolution transmission electron micrographs and selected area electron diffraction patterns of S sample

图 6 是 S 样品的 HREM 照片及其选区电子衍射花样. 由照片可以清晰地看到六方规则排列的介孔结构. 由其电子衍射花样计算其晶面间距 d_{100} 值为 3.61nm . 由图 7(a) 电子束平行于孔道方向拍摄的 ST50 样品的 HREM 照片, 可以看出排列较为规则的介孔结构. 图 7(b) 是电子束垂直于介孔孔道拍摄的情况, 可以看出一维平行分布的孔道结构. 由其选区电子衍射花样可以计算出其 d_{100} 值为 2.97nm . 这比 S 样品的 d_{100} 值略小一些. 这与 N_2 吸附法测定的介孔最可几孔径减小的趋势一致. 这可能是由于 Ti 进入 Si 骨架后, 导致硅氧键角发生扭曲, 原子排列混乱并出现松动, 结合力减小. 当煅烧时, 松散结合的骨架结构的收缩要相

对大一些, 如表 1 所示, ST50 样品无论 d_{100} 值、孔径尺寸, 还是煅烧后的壁厚值均比 S 样品要小一些. 这可能是 Ti 掺杂引起介孔结构有所减小的原因.

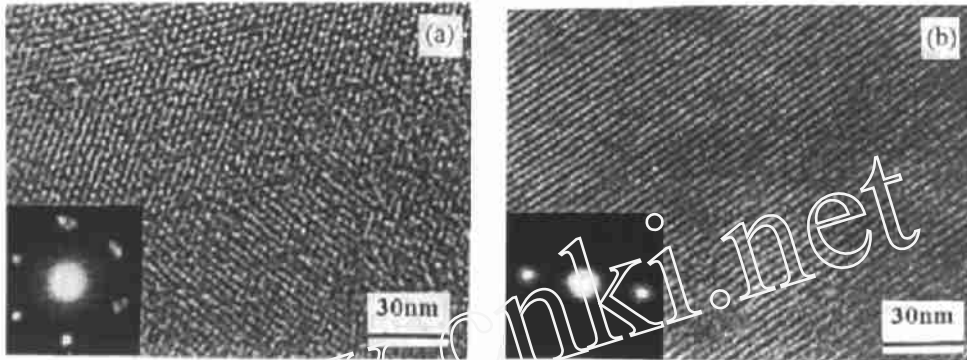


图 7 ST50 试样的 HREM 照片及对应的选区电子衍射斑点

Fig. 7 High-resolution transmission electron micrographs and selected area electron diffraction patterns of ST50 sample

(a): electron beam parallel to the channels; (b): electron beam perpendicular to the channels

表 1 不同分析手段所测的介孔硅材料的孔径尺寸结果

Table 1 Characterization data of mesoporous silica MCM-41 samples

Samples	d_{100} and a_0 value/nm determined by XRD			d_{100} value/nm determined by HREM	Pore size/nm determined by BJH	Thickness/nm of wall**
	$d_{100,a}$	$d_{100,c}$	a_0^*	d_{100}		
S	4.02	3.84	4.43	3.61	2.3	2.13
ST50	3.84	3.27	3.78	2.97	2.1	1.68

Note: $d_{100,a}$: the d_{100} value of as-synthesized sample; $d_{100,c}$: the d_{100} value of calcined sample;

*: $a_0 = 2d_{100-c}/\sqrt{3}$; **: thickness of wall = a_0 - BJH pore size

4 结论

1. XRD 和 S_{BET} 值的结果表明, 随 Ti 掺杂量的增加, 介孔硅材料规则孔道的排列有序性下降, 并最终导致介孔骨架的混乱.

2. Ti 掺杂后进入 Si 的骨架结构, 随着 Ti 掺量的增加, Si-O-Ti 键振动加强.

3. Ti 掺杂使介孔硅材料的 d_{100} 值有所减小, 这可能是由于 Ti 的引入使 Si 骨架结构发生扭曲, 结合强度下降, 煅烧收缩大所致.

参 考 文 献

- 1 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, 1992, 359: 710-712
- 2 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114: 10834-10843
- 3 Luan Z H, Cheng C F, Zhou W Z, et al. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 1018-1024

- 4 Reddy K M, Mondrakovski I, Sayari A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. 1059-1060
- 5 Felipediaz J, Kenneth J B, Fethibidioui V K, *et al. Chem. Mater.*, 1997, **9**: 61-67
- 6 Zhao D, Goldfarb D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. 875-876
- 7 Corma A, Mavarro M T, Perez P J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. 147-148
- 8 Maria D A, Luan Z H, Klinowski J. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 2178-2182
- 9 Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. *Nature*, 1994, **368**: 321-323
- 10 Sayari A. *Chem. Mater.*, 1996, **8**: 1840-1852
- 11 Richard A N, Ronald O K. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800~45cm⁻¹)*, Academic Press, Print in U.S.A., 1971. 210

Effect of Ti-Doping on the Framework Structure of Mesoporous Silica

WANG Lian-Zhou SHI Jian-Lin YU Jian RUAN Mei-Ling YAN Dong-Sheng
(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The Ti-doped mesoporous silica MCM-41 materials were synthesized under basic condition at room temperature. The characteristics of samples were investigated by using XRD, HREM, IR, and N₂ adsorption techniques. The results show that Ti ions can get into the Si framework and lead to the vibration of Si-O-Ti bond, with the increase of Ti ion addition, the mesoporous silica framework structure can be disordered and finally deteriorated.

Key words mesoporous silica MCM-41 materials, Ti-doped, mesopore structure