

堇青石载体上 TS-1 晶体的生长控制与机理

祝尊路, 杨立斌, 沙作良

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 以四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 钛酸四丁酯(TBOT)为钛源, 采用水热合成结晶法在堇青石载体上结晶生长 TS-1 晶体. 实验考察了在 175 °C、结晶时间 3 d 的条件下, 不同水与硅源比例(硅源质量分数)、模板剂质量分数对 TS-1 晶体在堇青石载体上生长及其粒径的影响; 同时通过 SEM、ATR-FTIR、XRD 表征手段分析 TS-1 晶体颗粒在堇青石载体上生长机理. 结果表明, TS-1 合成前驱液中硅源和模板剂质量分数直接影响 TS-1 晶体在堇青石载体上结晶过程中的骨架胶团浓度和过饱和度, 通过控制过饱和度可以调控堇青石载体上 TS-1 纳米晶体颗粒的大小.

关键词: 钛硅分子筛-1; 水热合成; 堇青石载体; 晶体生长; 纳米晶体

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2013)06-0036-04

Controlled Growth and Mechanism of TS-1 Crystal on Cordierite Support

ZHU Zunlu, YANG Libin, SHA Zuoliang

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Titanium silicalite-1 (TS-1) membranes were prepared to grow on cordierite support under hydrothermal treatment, using TPAOH as template, TEOS as silicate source, and TBOT as titanium source. The effect of ratios of Si/H₂O and concentrations of structure-directing agent (SDA) synthesized at 175 °C for 72 h was studied throughout experiments. TS-1 nanocrystal growing on cordierite support was analyzed with scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and ATR-FTIR. The result indicates that the mechanism of TS-1 growth on cordierite support is that the concentration of skeleton micelle and supersaturation of TS-1 precursor in the process of hydrothermal crystallization directly control the growth of TS-1 nanocrystal on the cordierite support.

Key words: TS-1; hydrothermal synthesis; cordierite support; crystal growth; nanocrystal

自钛硅分子筛-1 (TS-1) 于 20 世纪 80 年代首次由 Taramasso 等^[1]合成出以来, 由于其在温和反应条件下能对包括苯和苯酚的羟基化、烯烃的环氧化、环己酮的肟化、胺及饱和烷烃的氧化在内的许多有机反应有着良好的催化氧化性能, 越来越受到研究者的青睐, 尤其是其以 H₂O₂ 为氧化剂, 不会造成环境污染, 成为绿色化工的典范. TS-1 晶体颗粒的大小决定着其在反应中的催化活性, 即 TS-1 晶体尺寸为纳米级别(小于 0.3 微米), 在氧化反应中如苯酚羟化反应就

会有很高的活性; 若 TS-1 晶体的尺寸大于 1.0 微米, 其活性就大大降低^[2], 这是由于纳米级分子筛具有较小的晶体尺寸和较高的比表面积, 有利于反应物分子在分子筛内部的扩散与传输, 在催化反应中纳米分子筛体现出高催化活性与较长的使用寿命^[3]. 然而, 超细纳米级 TS-1 晶体在化工生产使用过程中带来难以分离的问题, 这会增加生产成本, 也会造成部分催化剂在分离过程中的流失. 因此, 将 TS-1 纳米晶体固定在多孔材料载体上, 既可以解决难分离问题又可以

收稿日期: 2013-03-07; 修回日期: 2013-04-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21076157); 天津市海洋资源与化学重点实验室重点基金项目(201001)

作者简介: 祝尊路(1987—), 男, 河南信阳人, 硕士研究生; 通信作者: 沙作良, 教授, zsha@tust.edu.cn.

形成沸石分子筛膜, 从而具有优异的化工分离作用^[4]. 多孔载体如蜂窝堇青石多孔载体 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 具有良好的机械强度和热稳定性, 在化工行业中广泛应用^[5]. 将 TS-1 纳米晶体分子筛负载到整体式载体上已经成为研究的热点, 很多研究者对整体式 TS-1 晶体制备^[6]、热稳定性^[7]及催化反应^[8]进行深入的研究; TS-1 在堇青石载体上结晶生长时, 通过调节实验条件可以得到不同晶形^[9], 但很少有文献系统研究堇青石载体上 TS-1 纳米晶体粒度大小的生长控制.

本文通过实验研究 TS-1 合成前驱液不同硅源浓度及模板剂质量分数对 TS-1 晶体在堇青石多孔载体上生长大小的影响, 并通过 SEM、XRD、ATR-FTIR 表征手段分析整体式堇青石载体上 TS-1 纳米晶体生长情况, 分析其结晶成核生长机理.

1 材料与方法

1.1 材料

蜂窝堇青石, $\Phi 40 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$, 孔密度 (cpsi) 200, 江西省江阴华音陶瓷机电科技有限公司; 四丙基氢氧化铵 (TPAOH), 质量分数 25%, 上海才锐化工有限公司; 正硅酸乙酯 (TEOS)、钛酸四丁酯 (TBOT), 分析纯, 阿拉丁公司; 异丙醇 (IPA), 分析纯, 天津光复精细化工研究所; 超纯水, 实验室自制.

1.2 堇青石载体上水热合成整体式 TS-1 晶体

在 4°C 低温水浴下, 将一定量的模板剂和水在三口烧瓶中搅拌混合 30 min, 将 TEOS 用蠕动泵逐滴滴加到三口烧瓶中, 滴加过程保持快速搅拌, 滴完后继续搅拌 1 h. 将超声混合 10 min 的 TBOT 和 IPA 混合液用蠕动泵逐滴滴加到上述溶液中, 同时快速搅拌, 滴加完毕后搅拌 2 h; 将上述溶液在 85°C 的水浴中搅拌 5 h, 以除去水解产生的乙醇、丁醇和添加的异丙醇; 除醇过程中, 每 0.5 h 补充适量超纯水以保证配制浓度, 最终形成合成液组成为 $n(\text{TEOS}) : n(\text{TBOT}) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.04 : 0.3 : x$ ($x = 25, 50, 100, 200$); 除醇完毕后, 将得到 TS-1 前驱液和堇青石载体一起放入晶化釜中, 再将晶化釜放入烘箱内, 在 175°C 下晶化 3 d; 晶化结束时, 用超纯水冲洗堇青石, 在 110°C 下干燥 12 h 后, 在 550°C 下焙烧 5 h, 升温/降温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.3 表征

采用日本日立公司 Hitachi1510 型扫描电子显微镜对 TS-1 晶体进行观察; 采用北京普析公司的 XD-2 型 X 射线衍射仪对 TS-1 晶体进行检测, Cu 靶

$K\alpha$ 射线, 管电压 36 kV, 管电流 20 mA; 采用日本热电科技公司的 Nicolet 6700 型衰减全反射傅里叶红外光谱仪对 TS-1 晶体的骨架及组成进行检测, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描范围 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 整体式载体上 TS-1 晶体的生长分析

不同硅源质量分数下制备的整体式 TS-1 晶体的 SEM 图片如图 1 所示.

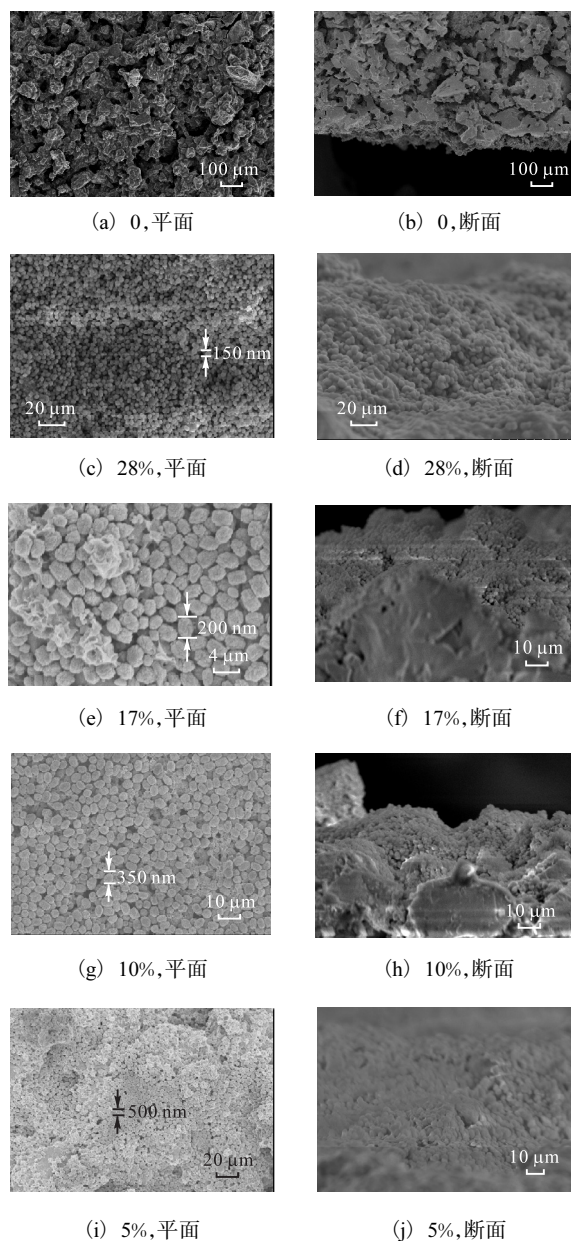


图 1 不同硅源质量分数下制备的整体式 TS-1 晶体 SEM 图片

Fig. 1 SEM images of monolithic TS-1 crystals synthesized with different concentrations of Si

由 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 组成的蜂窝状整体式堇青石载体是晶体多孔材料(图 1(a)). 从图 1(c)、(e)、(g)、(i)可以看出, TS-1 合成前驱液硅源质量分数由 28%减少为 5%过程中, 堇青石载体上 TS-1 纳米晶体颗粒由 150 nm 增大为 500 nm. 另外, 随着硅源质量分数增加, 在图 2 的 XRD 图谱的 7.9° 、 8.8° 、 23.1° 、 23.8° 、 24.4° 处均出现了 TS-1 特征衍射峰^[10], 可见 TS-1 晶体骨架并没有发生变化. 在水热条件下, 在整体式堇青石载体上结晶的 TS-1 晶体具有与粉末型 TS-1 晶体相同的拓扑结构. 从图 3 的 ATR-FTIR 谱图可以看出, 在 800 、 960 、 1100 、 1220 cm^{-1} 处有明显的特征吸收峰, 表明制备的 TS-1 晶体具有典型的 MFI 特征. 其中: 1220 cm^{-1} 特征峰是沸石网格中 Si—O 或 Ti—O 四面体单元的反对称伸缩振动; 960 cm^{-1} 的特征峰为钛原子存在下结构中 Si—OH 基团的缺陷振动, 即 Ti 原子的 $[\text{TiO}_4]$ 四面体的伸展振动, 也就成为 Ti—O 的指纹峰^[11-12].

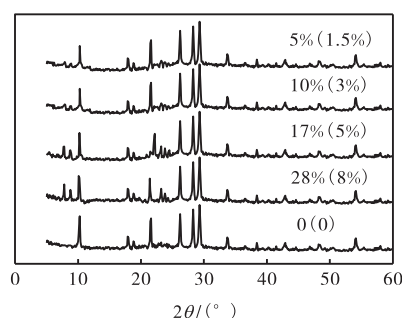


图2 不同硅源质量分数(模板剂质量分数)下制备的整体式 TS-1 晶体 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of monolithic TS-1 crystals synthesized with different concentrations of Si

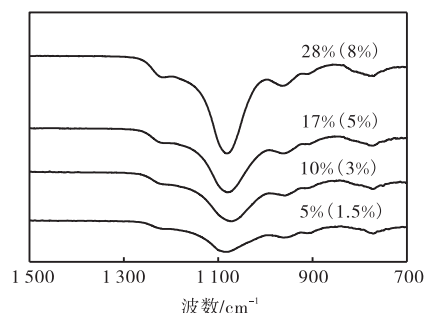


图3 不同硅源质量分数(模板剂质量分数)下制备的整体式 TS-1 晶体 ATR-FTIR 谱图

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of monolithic TS-1 crystals synthesized with different concentrations of Si

另外, 图 3 中 TS-1 晶体的 MFI 拓扑结构特征指纹峰也没有发生明显变化, 由此可见不同水硅比(硅

源质量分数)对合成的整体式 TS-1 晶体分子结构没有影响. 由于水硅比(硅源质量分数)影响 TS-1 前驱液的过饱和度, 而过饱和度是影响晶体生长的主要因素, 故通过控制过饱和度可以调控堇青石载体上 TS-1 纳米晶体颗粒的大小.

2.2 整体式 TS-1 晶体形成机理

TS-1 前驱液浓度(硅源质量分数)高时, 相同条件下 TS-1 纳米晶体结晶时产生的过饱和度较大, 成核速率远远大于成长速率, 堇青石整体载体上晶体颗粒偏小; 当前驱液硅源质量分数低时, 产生的过饱和度较小, TS-1 纳米晶体生长速率相对优势加强, 有利于 TS-1 晶体的生长; 然而随着结晶时间的延长, 前驱液中营养组分或溶质即 TS-1 前驱体浓度降低接近于平衡状态, 过饱和度逐渐降低, TS-1 晶体的成核速率和生长速率都减小.

同时, 合成前驱液模板剂质量分数由 8%减少为 1.5%, 即改变了溶液中营养组分或溶质 TS-1 前驱体的胶团浓度, 胶团浓度大小直接影响晶核聚集程度. 整体式堇青石载体上 TS-1 纳米晶体结晶生长机理如图 4 所示.

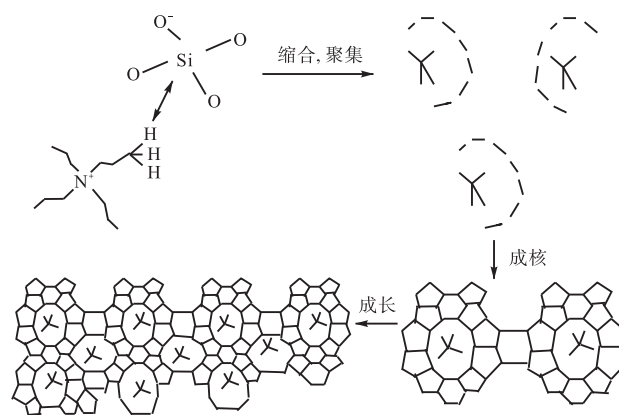


图4 整体式堇青石载体上 TS-1 纳米晶体结晶生长机理示意图

Fig. 4 Schema of the growing mechanism of TS-1 nanocrystal on monolithic cordierite support

模板剂 TPAOH 的丙基基团具有疏水亲油性, 而 N^+ 具有亲水性, 在水解反应时, 硅源、钛源水解产生的硅酸根、钛酸根, 部分或完全取代 TPAOH 周围的水分子形成有机-无机复合结构单元^[13-14], 这种有机-无机单元通过聚集形成晶核. 由于静电和范德华力的作用, 晶核沉积在堇青石载体的内表面. 当硅源质量分数变化时, 前驱液里模板剂质量分数也变化, 相应的胶团浓度不同, 形成的晶核数量也不同, 相同水热条件下所产生的过饱和度不同, 从而影响

TS-1 纳米晶体的成核和成长, 最终影响颗粒的大小. 在用水量与硅源物质的量比值(水硅比)由低到高时, 前驱液的过饱和度从大到小, 促使整体式 TS-1 晶体的粒径从粒度较小到较大. 前驱液硅源质量分数和模板剂质量分数高时, TS-1 纳米晶体结晶成核速率远远大于成长速率, 堇青石整体载体上晶体颗粒偏小; 前驱液硅源质量分数和模板剂质量分数低时, TS-1 纳米晶体结晶成核速率远远小于成长速率, 堇青石整体载体上晶体颗粒偏大.

3 结 论

在水热条件下, 在整体式堇青石载体上合成结晶 TS-1 纳米晶体, 通过改变中水与硅源物质的量比值(水硅比)控制 TS-1 晶体的粒度; 降低硅源质量分数, 即增大结晶时的过饱和度, 有利于 TS-1 晶体生长.

推测出 TS-1 纳米晶体在整体式堇青石载体上结晶生长机理为 TS-1 前驱体在模板剂 TPAOH 的表面活性及结构导向作用下, 增浓聚集后, 成核生长; 而合成前驱液中 TS-1 前驱体骨架胶团浓度和过饱和度, 是控制 TS-1 纳米晶体生长的关键因素.

参考文献:

- [1] Taramasso M, Perego G, Notari B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides; US, 4410501[P]. 1983-10-18.
- [2] Van der Pol A J H P, Verduyn A J, Van Hooff J H C. Why are some titanium silicalite-1 samples active and others not?[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1992, 92(2): 113-130.
- [3] Wang X, Guo X, Wang L. Quick synthesis of nano-scale TS-1 and its catalytic properties[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, 154: 2589-2595.
- [4] Motuzas J, Mikutaviciute R, Gerardin E, et al. Controlled growth of thin and uniform TS-1 membranes by MW-assisted heating[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 128(1/2/3): 136-143.
- [5] Fuji M, Shiroki Y, Menchavez R L, et al. Fabrication of cordierite filter by in-situ solidification for high temperature dust collection[J]. *Powder Technology*, 2007, 172(1): 57-62.
- [6] Guan N, Han Y S. Monolithic TS-1/cordierite catalyst synthesized by in-situ method[J]. *The Chemical Society of Japan*, 2000, 29(9): 1084-1085.
- [7] Han Y S, Zeng H S, Guan N J. Thermal and hydrothermal stability of monolithic TS-1/cordierite catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2002, 3(6): 221-225.
- [8] Au L T Y, Chau J L H, Ariso C T, et al. Preparation of supported Sil-1, TS-1 and VS-1 membranes: Effects of Ti and V metal ions on the membrane synthesis and permeation properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 183(2): 269-291.
- [9] Liu Y, Zong L, Xin F. Hydrothermal synthesis of TS-1 film with mixed templates on cordierite support[J]. *Materials Research Innovations*, 2008, 12(2): 21-25.
- [10] Lai Z, Bonilla G, Diaz I, et al. Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation[J]. *Science*, 2003, 300(5618): 456-460.
- [11] Thangaraj A, Eapen M J, Sivasanker S, et al. Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1[J]. *Zeolites*, 1992, 12(8): 943-950.
- [12] Thangaraj A, Kumar R, Mirajkar S P, et al. Catalytic properties of crystalline titanium silicalites I: Synthesis and characterization of titanium-rich zeolites with MFI structure[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 130(1): 1-8.
- [13] Burkett S L, Davis M E. Mechanisms of structure direction in the synthesis of pure-silica zeolites. 1. Synthesis of TPA/Si-ZSM-5[J]. *Chemistry of Materials*, 1995, 7(5): 920-928.
- [14] Burkett S L, Davis M E. Mechanism of structure direction in the synthesis of pure-silica zeolites. 2. Hydrophobic hydration and structural specificity[J]. *Chemistry of Materials*, 1995, 7(8): 1453-1463.

责任编辑: 周建军