DOI:10.19789/j.1004-9398.2019.04.009

层状钛硅酸盐的制备及表征*

赵 大 洲**

(陕西学前师范学院化学化工学院,陕西 西安 710100)

摘要: 采用溶胶-凝胶法,以四氯化钛作为钛源、白炭黑作为硅源,在碱性条件下合成层状钛硅酸盐(LTS). 通过X-射线衍射、红外光谱、热失重和透射电子显微镜对样品的结构进行了分析表征. LTS样品具有有序的层状结构,其层间距约为5 nm. 碱性条件下,LTS通过分析表征表明,LTS具有高度有序的片层状结构,为层间引入客体分子提供了条件.

关键词: 溶胶—凝胶法; 层状; 钛硅酸盐; 稳定性

中图分类号: O611.4

0 引 言

钛硅酸盐类化合物具有特殊的催化性能而受到研究者广泛的关注[1-7]. 这类化合物,在双氧水作用下,对有机物氧化反应具有良好的催化活性[8-10]. 1994年,Anderson等[11]分析出钛硅分子筛(ETS-10)是由四面体硅和八面体钛结合而成的具有大孔径的骨架结构,该化合物在吸附和催化方面具有潜在的应用价值. 1997年,Liu等[12]报导了一种钛以六配位TiO_6形式存在的新型微孔钛硅酸盐(JLU-1). Au掺杂钛硅骨架化合物(TS-1)可以有效提高H_2和O_2直接与丙烯环氧化反应的稳定性和活性[13-17].

与其他层状材料相比,层状钛硅酸盐层间相互作用力较弱,插层反应较易进行. 合成钛硅酸盐方法较多,但较为复杂. 本文采用溶胶—凝胶法,以四氯化钛作为钛源、白炭黑作为硅源,在碱性条件下合成层状钛硅酸盐(LTS),对样品的结构进行了研究,为层间引入客体分子提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氯化钛($TiCl_4$)、白炭黑(SiO_2)均购自国药集团有限公司; 氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇(C_2H_5OH)均购自北京化工厂; 自制二次蒸馏水,以上所有试剂均为分析纯且未做纯化处理.

SHIMADZU XRD-6000型X-射线衍射仪,日本岛津国际贸易有限公司; Nicolet Impact-410 FTIR型红外光谱仪,美国Nicolet公司; Perkin-Elmer TG-7型热重分析仪,美国Perkin-Elmer公司; HITACHI H-8100型透射电子显微镜,日本HITACHI公司.

1.2 实验过程

氮气保护下,在通风橱内,取1 mL $TiCl_4$,迅速转入50 mL蒸馏水中,密封搅拌5 h,得到乳白色溶液(标记为溶液A). 取3.5 g NaOH溶解于60 mL蒸馏水中,继续加入5 g白炭黑,溶液加热至沸腾,冷却,得到溶液(标记为溶液B).

将溶液A与溶液B混合搅拌6 h,得到白色凝胶物. 将凝胶物置入反应釜中,于180℃下晶化2 d,洗涤,离心过滤,40℃干燥1 d,最终得到层状钛硅酸盐,标记为LTS. 其反应式如下所示[15]:

$$TiCl_4 + NaOH + SiO_2 \rightarrow Na_4Ti_2Si_8O_{22} \cdot 4H_2O.$$

1.3 X-射线衍射(XRD)测量

取适量样品置于玛瑙研钵中,研磨至低于360目的粉末,把样品粉末均匀地洒入制样池中,用小抹刀轻轻摊匀,压紧,使粉末在窗孔内堆好,然后用把粉末轻轻压紧,采用日本岛津公司SHIMADZU XRD-6000型X-射线衍射仪进行连续扫描,Cu-Kα(λ = 0.154 18 nm),电压35 kV、电流30 mA,扫描范围5 ~ 40°,扫描步宽0.02,每步时间10 s.

1.4 红外光谱(FTIR)测量

本文的试样制备方法是KBr压片法,取干燥样

收稿日期: 2018-11-12

* 国家自然科学基金项目(50573030); 陕西省省级化学实验教学示范中心项目; 陕西学前师范学院"化学"一流专业建设项目; 陕西学前师范学院"基础化学实验"教学团队项目

** 通信作者: dazhou550597667@163.com

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

品 1 mg LTS 和 100 mg KBr,按同一方向用力研细,研磨后,混合样品倒入到压片模具中铺均匀,使用压片机压好片后,就可以表征样品的红外光谱. 样品的红外光谱图利用美国 Nicolet 公司 Nicolet Impact-410 FTIR 型红外光谱仪进行测量,KBr 压片,测量范围 400 ~ 4 000 cm^{-1}.

1.5 热失重(TG)分析

称量 0.011 2 g 样品装入陶瓷坩埚中,打开循环水泵通循环水 30 min,通氮气 30 min 后,以上开始数据采集,启动热分析系统,调节升温速率为 10 ℃/min,温度范围为 25 ~ 600 ℃. 样品的热重分析在 Perkin-Elmer TG-7 型热重分析仪上进行,美国 Perkin-Elmer 公司.

1.6 透射电子显微镜(TEM)测量

取少量干燥样品研磨成粉末,置于红外灯下烘烤 1 h,于酒精中超声分散 15 min,用移液枪滴 2 滴于碳支持膜铜网中,采用日本 HITACHI 公司 HITACHI H-8100 型透射电子显微镜进行实验,加速电压 200 kV.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

LTS 样品的 XRD 谱图如图 1 所示,在 2θ = 7.7°、16.9°、20.0°、25.0°、33.8°处出现较强的衍射峰,与钛硅酸盐衍射峰基本吻合,说明合成的样品 LTS 为纯相结构. 其中,2θ = 7.7°、16.9°、25.0°、33.8°共 4 处出现等间距衍射峰,说明样品 LTS 呈现高度有序的层状介观结构.

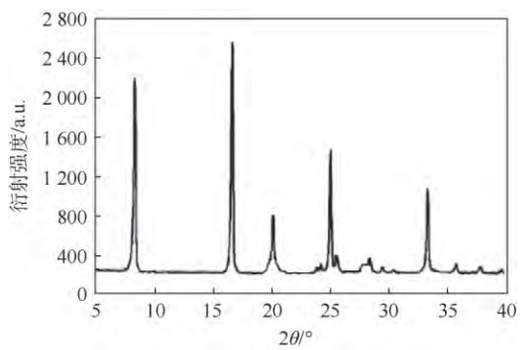


图 1 X-射线衍射图

2.2 FTIR 分析

LTS 样品的红外光谱图如图 2 所示,在 1 672 cm^{-1}处出现的吸收峰归属于 H_2O 分子弯曲振动,在 3 208 ~ 3 690 cm^{-1}处的吸收峰归属于—OH 的伸缩振动. 在 925 ~ 1 415 cm^{-1}范围出现的吸收峰归属于 Si—O—Si 的不对称伸缩振动,在 420 ~ 810 cm^{-1}范围出现的吸收峰归属于 Ti—O 键的弯曲振动和 SiO_4 的对称伸缩振动,说明合成的产物为钛硅酸盐.

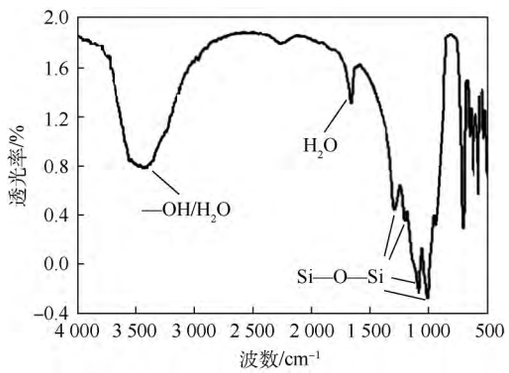


图 2 红外光谱吸收图

2.3 TG 分析

LTS 样品的热重分析如图 3 所示,LTS 样品存在 3 个失重过程,在 150℃之前失重 2.5%,归属于样品表面吸附水的丢失; 在 150 ~ 200℃失重 5.5%,归属于层间结合水的丢失; 在低于 600℃时结构相对稳定,高于 600℃时,其层状结构开始坍塌,形成不稳定相.

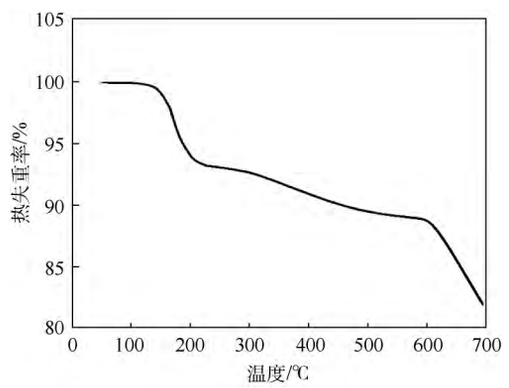


图 3 热失重分析图

2.4 TEM 分析

LTS 样品的透射电镜结果如图 4 所示,LTS 样品呈现片层状结构,其微观形貌为片层状,其层间距约为 5 nm,为插层反应奠定了基础.

3 结 论

本文在碱性条件下,采用白炭黑作为硅源、四氯化钛作为钛源合成层状钛硅酸盐,其层间距约为 5 nm,相比于刘美玭等[2]报道中的层状钛硅酸盐,本文的方法较为简单,合成产物层间距较大,为较

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

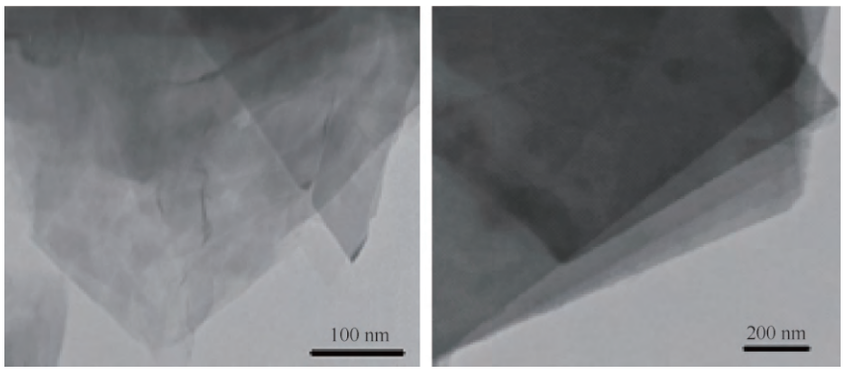


图 4 透射电镜图

大的客体分子插层反应提供依据. 钛硅酸盐独特的结构和组成特征使其在分子筛材料在多相催化氧化和膜分离领域具有潜在的应用前景. 同时,钛硅酸盐在紫外光区有潜在的光催化活性,通过嵌入其它骨架过渡金属离子或不同阳离子交换改性,降低钛 - 氧链带隙能,可以拓展其同晶取代物在紫外—可见光区的光催化性能,良好的应用性能使得钛硅酸盐的研究具有实际意义.

参 考 文 献

[1] PARK K W, JUNG J H, KIM J D, et al. Preparation of mesoporous silica-pillared H^+-titanosilicates [J]. Micropor Mesopor Mat, 2009, 118 (1 - 3): 100 - 105.

[2] 刘美玭, 胡宇翔, 杜红宾. 层状钛硅酸盐化合物作为锂离子电池负极储能材料 [J]. 无机化学学报, 2015, 31 (12): 2425 - 2431.

[3] 刘芳, 周荫庄. 二维层状超分子配合物 [VO(acac)$_2$(H_2O)] · ($C_9H_{11}N_3OS$) 的合成、晶体结构及性质 [J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2011, 32(6): 32 - 36.

[4] 王江干. MFI 结构层状分子筛的合成、结构修饰与催化性能研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2013.

[5] 周慧, 李莎, 肖丽萍, 等. 超疏水性层状钛硅微球材料的制备与催化应用 [J]. 无机化学学报, 2018, 34(6): 1051 - 1058.

[6] 徐乐. 新型杂原子分子筛的合成、功能化及催化性能研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2015.

[7] LI B, MA W, LIU J, et al. Preparation of MCM - 41 incorporated with lacunary Keggin and its catalytic performance in esterification [J]. J Colloid Interface Sci, 2011, 362(1): 42 - 49.

[8] MAO H H, LI B S, YUEL W, et al. Aluminated mesoporous silica-pillared montmorillonite as acidic catalyst for catalytic cracking [J]. Applied Clay Science, 2011, 53(4): 676 - 683.

[9] 孙月桥, 刘显灵, 杜夏梅, 等. 层状铝钛硅酸盐 Al-JDF-L1 的合成与表征 [J]. 石油化工, 2013, 42(6): 597 - 603.

[10] 张蔷, 朱飞燕, 张立艳, 等. 一种新颖的 Cu-V 无机有机杂化材料的水热合成与结构表征 [J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2010, 31(1): 18 - 22.

[11] ANDERSON M W, TERASAKI O, OHSUNA T, et al. Structure of the microporous titanosilicate ETS-10 [J]. Nature, 1994, 367: 347 - 351.

[12] LIU Y, EUBANK J F, CAIRNS A J, et al. Assembly of metal-organic frameworks (mofs) based on indium-trimer building blocks: a porous mof with soc topology and high hydrogen storage [J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 3278.

[13] FENG X, DUAN X, CHENG H, et al. Au/TS-1 catalyst prepared by deposition-precipitation method for propene epoxidation with H_2/O_2: insights into the effects of slurry aging time and Si/Ti molar ratio [J]. J Catal, 2015, 325: 128 - 135.

[14] LIU X, ZHANG L, XU H, et al. Pore size-tunable titanosilicates post-synthesized from germanosilicate by structural reorganization and H_2TiF_6-assisted isomorphous substitution [J]. Appl Catal A: Gene, 2018, 550: 11 - 19.

[15] 王维海, 李钢, 刘丽萍, 等. 干胶法制备钛硅沸石及其催化性能 [J]. 催化学报, 2012, 33(7): 1236 - 1241.

[16] LU X, WU H, JIANG J, et al. Selective synthesis of propylene oxide through liquid-phase epoxidation of propylene with

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

H_2O_2 over formed Ti-MWW catalyst [J]. J Catal, 2016, 342: 173 - 183.

[17] CHEN X Y, CHEN S L, JIA A P, et al. Gas phase propylene epoxidation over Au supported on titanosilicates with different Ti chemical environments [J]. Appl Surf Sci, 2017, 393: 11 - 22.

Preparation and Characterization of Layered Titanosilicate

ZHAO Dazhou

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an Shaanxi 710100)

Abstract: Layered titanium silicate (LTS) was synthesized by sol-gel method using four titanium chloride as titanium source and silica as silicon source under alkaline conditions. The structure of the samples was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetry and transmission electron microscopy. The LTS sample had an ordered layered structure with a spacing of about 5 nm. In alkaline condition, the analysis and characterization of LTS showed that LTS had highly ordered lamellar structure, which provided conditions for introducing guest molecules into the interlayer.

Keywords: sol-gel method; layered; titanium silicate; stability

(上接第 15 页)

Further Study on the Invariant Solution of Quadratic Riccati Equation

ZHAO Linlong

(School of Mathematics and Statistics, Ankang University, Ankang Shaanxi 725000)

Abstract: Based on the invariant relation of Riccati equation $L[y] = 0$, this paper gives a method to determine the invariant relation satisfied by nonspecific solution function y_0 ($L[y_0] \neq 0$), and illustrates the practicability of this method by an example.

Keywords: Riccati equation; exact solution; nonspecial solution function; application example

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net