

Mn-MCM-41 介孔分子筛的制备、表征及催化性能研究

刘佳*, 隋铭皓, 盛力

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,氨水为碱性介质,硝酸锰[Mn(NO₃)₂]为锰源,通过水热合成法制备了 Mn-MCM-41 介孔分子筛,分别按照同步和异步合成方法合成了硅锰摩尔比为 100 和 50 的样品。利用 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附脱附、傅里叶红外(FTIR)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等对分子筛进行了表征。研究表明,随着介孔分子筛载锰量的增加,孔道有序性变差,比表面积和孔道容量减小;同步和异步合成方法对 Mn-MCM-41 的孔道结构也有影响。以合成的 Mn-MCM-41 为催化剂,考察不同 pH 条件下其催化臭氧氧化硝基苯的结果发现,硝基苯降解率及臭氧分解速率均远高于无催化剂时的状态,且随 pH 呈现规律性变化。

关键词:介孔分子筛;MCM-41;锰;水热合成法;多相催化臭氧氧化;pH

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)07-0093-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.021

Hydrothermal synthesis, characterization and catalytic performance of Mn-MCM-41 mesoporous molecular sieve

LIU Jia*, SUI Ming-hao, SHENG Li

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Mn-MCM-41 mesoporous molecular sieves with highly ordered structure are synthesized through hydrothermal synthesis method by using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template agent, tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silicon source, manganese nitrate (Mn(NO₃)₂) as manganese source and ammonia as alkaline medium. Mn-MCM-41 samples with molar ratios of Si to Mn being 100:1 and 50:1 respectively are prepared successfully according to synchronous and asynchronous preparing methods, separately. X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) are used to characterize the prepared samples. It is observed that with the increase of Mn loading amount in mesoporous molecular sieve, the mesoporous ordering property gets deteriorated and both specific surface area and pore size of Mn-MCM-41 decreases. It is also found that synchronous and asynchronous preparing methods (different dosing sequence of Mn(NO₃)₂) can result in different mesoporous structure of Mn-MCM-41. The catalytic performance of the prepared Mn-MCM-41 is investigated through catalytic ozonation of nitrobenzene under different pH conditions. It is found both the degradation rate and ozonation decomposition rate of nitrobenzene over Mn-MCM-41 are far higher than that without presence of catalyst, and change regularly with changes of pH value.

Key words: mesoporous molecular sieves; MCM-41; Mn; hydrothermal synthesis method; heterogeneous catalytic ozonation; pH

1992 年 Mobile 公司的研究人员首次合成了 MCM-41 介孔材料^[1], 迅速引起广泛关注。MCM-41 拥有巨大的表面积, 达 1 200 m²/g^[2], 并且拥有较大的孔道体积, 孔道(孔径在 2~10 nm 左右)单向排布成蜂窝状。由于这些特性, MCM-41 介孔分子筛在催化、吸附、分离等方面具有广阔的应用前景^[3]。对于纯硅的 MCM-41 分子筛来说, 由于硅骨架结构的单一性, 限制了 MCM-41 的实际应用, 特

别由于孔壁缺少活性中心限制了其在催化方面的应用。因此, 人们为拓宽应用领域已做出了很多努力, 引入杂原子是最有效的方法之一, 同步合成和异步合成是引入杂原子的 2 种主要方法。迄今为止, 人们已在 MCM-41 的孔壁中载入了多种不同的元素, 如 Cu、Sr、Fe、Zn、Ti、V 等^[4-10]。

锰原子存在不同的氧化态, 其中锰氧化物具备独特的物理、化学特性, 如电磁、光电以及催化性能

收稿日期:2018-03-20;修回日期:2018-05-19

基金项目:国家自然科学基金(51078281,50708067);全国百篇优秀博士学位论文(2007B48)

作者简介:刘佳(1987-),女,硕士研究生,研究方向为催化臭氧氧化技术去除生活饮用水水源污染物,通讯联系人,15216671603@163.com。

等。锰金属氧化物具有良好的催化臭氧氧化的性能^[11]。将锰氧化物载入到介孔材料中,将介孔较大的比表面积与锰氧化物独特的物化性能结合起来,可以强化其物理化学特性,扩展应用领域。我国饮用水源中有机污染严重^[12],将固体催化剂引入到臭氧氧化系统中的多相催化臭氧氧化技术已经成为去除水中微量有机污染物的重要技术之一。

因此,笔者合成了具有不同硅锰摩尔比 $n(\text{Si})/n(\text{Mn})$ 的 Mn-MCM-41 介孔分子筛,并对其物化特性进行了表征,考察了掺杂不同量锰对 Mn-MCM-41 介孔分子筛的孔径和孔道结构的影响,同时研究了同步和异步合成(锰的不同投加次序)造成的孔道差异。同时,将合成的载锰介孔分子筛作为新型催化剂,在不同 pH 条件下研究其催化臭氧氧化典型污染物硝基苯的效能。

1 实验

1.1 Mn-MCM-41 的制备

1.1.1 主要试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正硅酸乙酯(TEOS)、氨水(NH_4OH)及高锰酸钾溶液(KMnO_4)等均为分析纯,上海国药试剂厂生产;甲醇(Methanol, CNW Technologies GmbH)为色谱纯。

1.1.2 合成方法

合成方法均采用水热合成法。称取 2.40 g CTAB,加入 150 mL 去离子水,在 20℃ 下搅拌至溶解,加入 9 mL 氨水继续搅拌约 20 min 后加入 10 mL TEOS,搅拌 16 h。所得产物于 105℃ 下烘干,取出冷却至室温后,用去离子水和甲醇洗涤。所得白色固体在 540℃ 马弗炉中煅烧 6 h,升温速度为 2℃/min。制备得到 MCM-41。

异步合成 Mn-MCM-41:以 MCM-41 分子筛为原料,取 MCM-41 粉末,加入硝酸锰溶液,混合物搅拌 24 h,将产物烘干,所得固体在 400℃ 马弗炉中煅烧 4 h。硅锰摩尔比控制如表 1 所示。

同步合成 Mn-MCM-41:加入 TEOS 同时加入硝酸锰溶液,其他步骤同 MCM-41 的制备。硅锰摩尔比的控制如表 1 所示。

表 1 各样品编号

合成方法	MCM-41	Mn-MCM-41			
		同步制备		异步制备	
$n(\text{Si})/n(\text{Mn})$	—	100	50	100	50
编号	a	b	c	d	e

注:根据载锰量的不同将各样品进行编号。

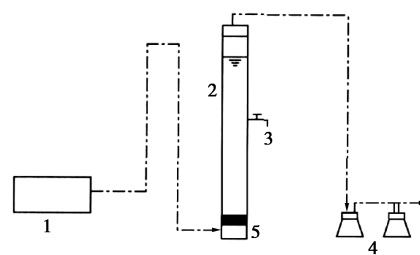
1.1.3 表征方法

利用 Rigaku D/MAX 2500PC 型 X 射线粉末衍射仪测定样品的物相, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 扫描速率为 $1(^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围为 $1 \sim 10^{\circ}$ (XRD)。利用 Nicolet 公司(美国)生产的 Nexus FT-IR 470 型红外光谱仪测定样品的骨架红外光谱(FTIR), KBr 压片, 测量范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP-2010M 型比表面与孔分布测试仪测试样品的 N_2 吸附—脱附等温曲线, 测试前样品于 400℃ 真空脱气 4 h, 测试于 77 K 下进行, 采用 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 方法计算样品比表面积, 采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算样品孔径分布。利用日本 Jeol 公司生产的 JEM2011 型透射电子显微镜观察样品的孔结构(TEM)。利用荷兰 Philips 公司生产的 XL30 型扫描电子显微镜观察样品晶体结构(SEM)。

1.2 催化臭氧氧化实验

1.2.1 实验方法

催化臭氧氧化实验装置如图 1 所示。实验装置主要包括:臭氧发生器(DHX-I 型, 哈尔滨久久电化学有限公司生产)、带布气板和取样口的柱形玻璃反应器(容积 0.7 L)、碘化钾吸收瓶。用 NaOH 和 H_2SO_4 溶液调节 120.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 硝基苯溶液的 pH。



1—臭氧发生器;2—反应器;3—取样口;
4—碘化钾吸收瓶;5—布气板

图 1 臭氧氧化系统装置

催化实验中,臭氧通过玻璃反应器底部的微孔布气板进入反应器,尾气先后由 KI 溶液吸收后排放至大气中。臭氧流量为 400 mL/min;臭氧浓度 0.39 mg/min。采用碘量法测定臭氧量和臭氧尾气量。

实验时,加入 500 mg Mn-MCM-41 (异步合成硅锰摩尔比为 100),硝基苯溶液体积约为 500 mL,取出样品经 0.22 μm 膜过滤。取样前在液相小瓶中加入少量 0.002 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液以终止臭氧氧化反应。

1.2.2 分析设备

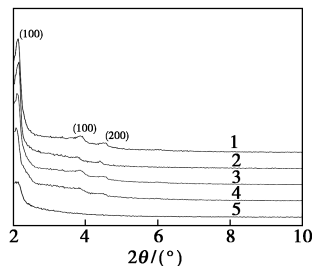
硝基苯浓度用 Waters 2695-2489 HPLC 系统测定, 色谱柱使用 Welch Material 公司生产的 Ultimate 高效液相色谱柱, 流动相为 0.1% 甲酸溶液(超纯水配置)和色谱纯乙腈, 流量体积比为 7:3, 总流量为 1 mL/min。紫外光波长为 270 nm, 温度为 35℃。

pH 由 Mettler Toledo 公司生产的 pH 计测定。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

样品 a~样品 e(即 MCM-41、同步和异步法制备所得的硅锰摩尔比 $n(\text{Si})/n(\text{Mn})$ 分别为 100 和 50 的 Mn-MCM-41 分子筛)的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出, 各试样在 2θ 为 2.3° 左右均具有六方介孔结构的(100)面的特征衍射峰。样品在晶面(100)、(110)和晶面(200)有不同强度的衍射峰, 表明合成的试样具有长程有序的介孔结构^[1]。随着载锰量的增加, 各衍射峰强度均分别降低, 以晶面(100)对应的特征衍射峰降低尤为明显。异步合成条件下当硅锰摩尔比为 50 时, 晶面(100)对应的特征衍射峰明显变小, 晶面(100)和(200)对应的特征峰几乎消失, 可见, Mn 的用量增加使介孔分子筛的结晶度和有序度降低。



1—MCM-41(a); 2—Mn-MCM-41(b); 3—Mn-MCM-41(d);
4—Mn-MCM-41(c); 5—Mn-MCM-41(e)

图 2 MCM-41 及 Mn-MCM-41 分子筛 XRD 谱图

当硅锰摩尔比 $n(\text{Si})/n(\text{Mn})$ 为 100 时, 异步合成时晶面(100)对应的特征衍射峰强度相对同步合成时较低, 而晶面(110)和晶面(200)对应的特征衍射峰强度相差不大。当硅锰摩尔比 $n(\text{Si})/n(\text{Mn})$ 为 50 时, 异步合成时晶面特征衍射峰明显降低甚至消失。从上述情况可以推测, 相对同步合成而言, 异步合成时锰较难取代硅原子, 易停留在孔道表面, 降低孔道的畅通和有序。当载锰量 $n(\text{Si})/n(\text{Mn})$ 较低为 100 时, 表现不明显; 而当载锰量变高 $n(\text{Si})/n(\text{Mn})$ 为 50 时, 同步合成和异步合成的区别较大。

2.2 SEM 与 TEM 分析

制备所得分子筛样品的 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可以看出, 载锰与未载锰的 MCM-41 分子筛呈现明显的外貌形态, MCM-41 分子筛显示出球形颗粒状, 与文献[2]中报道的 MCM-41 介孔分子筛情况相似。而采用异步合成法制备的 Mn-MCM-41 分子筛(样品 e, 异步合成, 硅锰摩尔比 $n(\text{Si})/n(\text{Mn})$ 为 50)则显示出球形颗粒和片状结构。根据 MCM-41 的 SEM 照片可以得出片状结构应为锰氧化物。

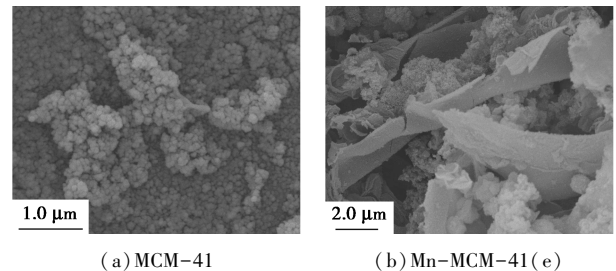


图 3 MCM-41 及 Mn-MCM-41(e) 分子筛 SEM 照片

载锰分子筛(样品 b, 同步合成, 硅锰摩尔比 $n(\text{Si})/n(\text{Mn})$ 为 100)的 TEM 照片如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 所制样品具有明显的长孔状结构, 孔径均一, 说明锰的载入没有破坏 MCM-41 的孔道结构, 且 540℃ 的煅烧温度能够使孔道结构较好地成型。

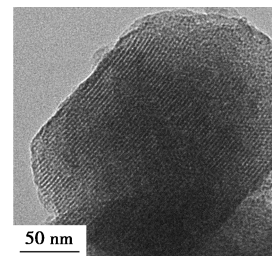


图 4 Mn-MCM-41(b) 分子筛 TEM 照片

2.3 红外分析

样品 b(同步合成法, 硅锰摩尔比 $n(\text{Si})/n(\text{Mn})$ 为 100 的 Mn-MCM-41)的 FTIR 谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出, 3500 cm^{-1} 处的吸收峰为吸附水分子; 1630 cm^{-1} 处为吸附水分子的变形振动; 1080 cm^{-1} 处为硅氧四面体的反对称伸缩振动; 960 cm^{-1} 处为硅氧键的伸缩振动; 795 cm^{-1} 处为硅氧四面体的对称伸缩振动; 460 cm^{-1} 处为硅氧键的弯曲振动。与文献[13]中报道的 MCM-41 分子筛相比, 由于金属原子锰嵌入分子筛骨架, 部分 Si 原子被取代, 使上述各吸收谱带均发生了不同程

度的位移^[14]。

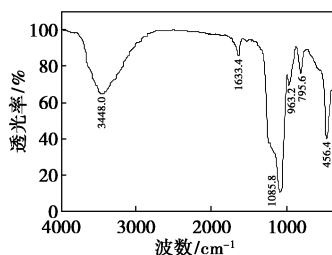
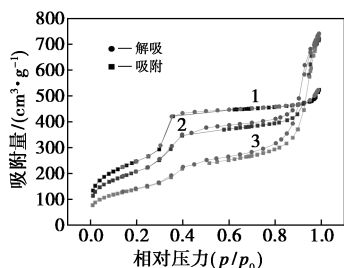


图 5 Mn-MCM-41(b) 分子筛的 FTIR 谱图

2.4 比表面积和孔径测定

临界条件下的氮气吸附-脱附等温曲线是一种非常有效的确定介孔分子筛孔径的技术^[15-16]。Beck J S 等^[17]通过氮气吸附技术确定了介孔分子筛 MCM-41 的孔径分布,不同的孔径以及不同的形貌所对应的等温曲线形状不一样。

样品 a(MCM-41)、b、d(同、异步合成法,硅锰摩尔比 $n(\text{Si})/n(\text{Mn})$ 为 100 的 Mn-MCM-41) 的氮气吸附脱附等温线如图 6 所示。由图 6 可以看出,3 个样品均有较明显的滞后环,其滞后环由介孔内的毛细管凝聚引起,表明所合成的样品具有介孔结构。样品的氮气吸附脱附等温线皆为典型的 IV 型等温线。等温线可分 3 个阶段:低压阶段、突跃阶段、高压阶段。低压阶段是由于 N_2 由单层到多层吸附于介孔孔壁, N_2 吸附量随着分压升高而线性上升;突跃阶段(0.3~0.5)是由于介孔内的毛细凝聚产生;高压阶段(0.9~1.0)是由于介孔外表面的多层吸附。其中突跃阶段对应的 p/p_0 与孔径 D 有关,斜率与孔容有关^[18]。相对压力为 0.3~0.5 这一区间的滞后环逐渐变小,表明样品的孔道结构发生了变化。但是各样品仍有较大的滞后环,表明未进入骨架中的锰是以高度分散状态分布在分子筛的表面,孔道通畅。而部分锰没有进入到分子筛的骨架中去,而是负载在分子筛的内表面上,从而引起孔

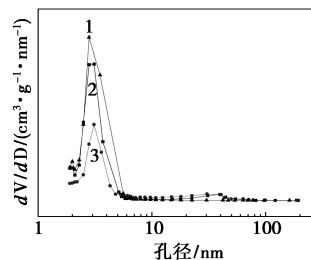


1—MCM-41(a); 2—Mn-MCM-41(b); 3—Mn-MCM-41(d)

图 6 MCM-41(a) 及 Mn-MCM-41(b,d) 分子筛 N_2 吸附-脱附等温线

道变窄,导致滞后环缩小。而异步合成的样品没有很陡的突跃阶段,说明此样品孔径尺寸分布不均匀,且孔容不大,所以其有序性最低,这与 XRD 图谱(图 2)所示结果一致。

孔径分布曲线如图 7 所示。由图 7 可以看出,在平均孔径 2.5~3.5 nm 范围内能观察到又窄又尖的孔径分布峰,说明样品有均匀的孔径分布。样品的孔道参数如表 2 所示。



1—MCM-41(a); 2—Mn-MCM-41(b); 3—Mn-MCM-41(d)

图 7 MCM-41(a) 及 Mn-MCM-41(b,d) 分子筛的孔径分布曲线

表 2 样品的比表面积和孔径

编号	a	b	d
$S_{\text{BET}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	892	746	502
D/nm	3.15	5.08	7.70
孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.81	1.11	1.14

2.5 催化臭氧氧化硝基苯效能

不同 pH 下 $\text{MnOx}/\text{MCM-41}$ 催化臭氧氧化硝基苯效能如图 8 所示。臭氧分解动力学常数如表 3 所示。

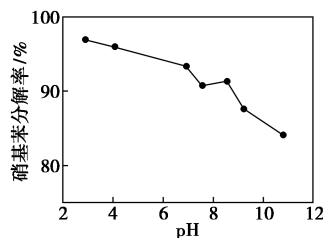


图 8 不同 pH 下 $\text{MnOx}/\text{MCM-41}$ 催化臭氧氧化硝基苯效能

表 3 臭氧分解动力学常数

pH	O_3			$\text{Mn-MCM-41}/\text{O}_3$		
	2.6	6.91	8.4	2.6	6.91	8.4
K	0.0225	0.0303	0.0866	0.0822	0.0984	0.1525
R^2	0.9746	0.9717	0.9865	0.9691	0.9572	0.9844

由图 8 及表 3 可以看出,在各 pH 条件下,硝基苯去除率水平均大大高于单独臭氧氧化的水平(经作者实验该值为 20.1%)及投加金属锰催化臭氧氧化的水平(经作者实验该值为 30.5%)。这一现象有利于该技术的实际应用。Mn-MCM-41 投加时,臭氧分解速率大幅提高,表明 Mn-MCM-41 可以作为催化剂被进一步进行实验研究。同时发现,随着 pH 的升高,硝基苯的降解率有所降低。这一情况与 pH 对单独臭氧氧化作用的影响规律不同^[19]。单独臭氧氧化过程中,OH⁻在自由基链反应中起到了引发作用,生成强氧化能力的羟基自由基 OH·。而在本实验中,碱性条件下硝基苯降解率没有提高,推导 OH⁻并不是决定催化剂活性的主要因素。

3 结论

(1)通过水热合成法成功合成出不同锰含量的 Mn-MCM-41 介孔分子筛,孔道呈有序的均一介孔结构。

(2)随着分子筛载锰量的增加,介孔有序性降低。异步合成条件下分子筛有序性相对较差。

(3)投加 Mn-MCM-41,在不同 pH 条件下,臭氧氧化硝基苯去除率高,且臭氧分解速率常数高, Mn-MCM-41 可作为催化剂被研究应用。

参考文献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 710-712.
- [2] Meynen V, Cool P, Vansant E F. Verified syntheses of mesoporous materials[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 125: 170-223.
- [3] Stein A, Melde B J, Schroden R C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoseopic reactors coming of age[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(19): 1403-1419.
- [4] Burcu Uysal Karatas, Birsen S Oksal, Erhan Karatas. New In(OⁱPr)₃-MCM-41 heterogeneous catalyst in MPV reductions of unsaturated carbonyl compounds: Effect of mesoporous SBA-15 and MCM-41 as supporting surfaces on catalytic activity of In(OⁱPr)₃[J]. *Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2017, 87(1-2): 85-94.
- [5] Ziolk M, Nowak I, Kilos B, *et al.* Template synthesis and characterisation of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various transition metal elements-TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo) [J]. *Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65(2/3): 571-581.
- [6] Muge S Y, Ozgul D O, Sabriye P. Synthesis and characterization of MCM-41 with different methods and adsorption of Sr²⁺ on MCM-41 [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 41(1): 199-211.
- [7] Talib M A, Ghanim M A, Omar S M. High performance methyl orange capture on magnetic nanoporous MCM-41 prepared by incipient wetness impregnation method[J]. *Chemical Engineering*, 2017, 34(1): 259-265.
- [8] 赵谦, 殷广明, 姜廷顺, 等. 水热条件下 CuMCM-41 介孔分子筛的合成与表征[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(5): 619-623.
- [9] Lim S, Ciuparu D, Yang Y H, *et al.* Improved synthesis of highly ordered Co-MCM-41 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 101(1/2): 200-206.
- [10] 姜廷顺, 殷广明, 赵谦, 等. 微波条件下杂原子 MCM-41 介孔分子筛的合成[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(8): 1391-1395.
- [11] Gracia R, Aragues J L, Ovelheiro J L. Mn(II)-catalysed ozonation of raw EBRO river water and its ozonation by-products [J]. *Wat Res*, 1998, 32(1): 57-62.
- [12] 国家环境保护总局. 中国环境质量公报[R]. 中国: 环境保护部, 2016.
- [13] Selvaraj M, Pandurangan A, Seshadri K S, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 242: 347-364.
- [14] 郑瑛, 邱玮玮, 张晓勤, 等. (Dy, Mn) MCM-41 介孔分子筛的合成与表征[J]. *中国稀土学报*, 2002, 20: 16-18.
- [15] Schmidt R, Stocker M, Hansen E, *et al.* MCM-41: A model system for adsorption studies on mesoporous materials [J]. *Microporous Materials*, 1995, 3(4/5): 443-448.
- [16] Llewellyn P L, Schueth F, G-fillet Y, *et al.* Water sorption mesoporous aluminosilicate [J]. *Langmuir*, 1995, 11(2): 574-577.
- [17] Beck J S, Varmli J C, Roth W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(27): 10834-10843.
- [18] Pandya P H, Jasra R V, Newalkar B L, *et al.* Studies on the activity and stability of im-mobilized α -amylase in ordered mesoporous silicas [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 77(1): 67-77.
- [19] Ma J, Sui M H, Zhang T. Effect of pH on MnO_x/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene [J]. *Wat Res*, 2005, 39(5): 779-786. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。