

“一锅法”合成双金属催化剂 Co-Ti-SBA-15 及其环氧化性能研究

张 建^{1*}, 尚 琼¹, 魏慧娟¹, 徐大乾¹, 李洵洲²

(1. 兰州城市学院化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 上海赢创食品发展有限公司, 上海 201806)

摘要:以硝酸钴和钛酸四丁酯为金属前驱体,采用“一锅法”制备了 Co-SBA-15-(180)、Ti-SBA-15-(36) 和 Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 催化剂,并用于催化烯烃环氧化反应中。采用 N₂ 吸附脱附、X-射线衍射、透射电子显微镜、扫描电子显微镜和 X-射线能谱技术对催化剂进行表征。结果表明,在反应温度为 80℃、1,2-二氯乙烷用量为 10 mL、催化剂质量为 100 mg、环己烯物质的量为 10 mmol、叔丁基过氧化氢物质的量为 10 mmol、反应时间为 8 h 的条件下,Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 双金属催化剂对环己烯进行环氧化的转化率和选择性分别达到了 92.70% 和 94.67%,明显高于 Co-SBA-15-(180) 和 Ti-SBA-15-(36) 单金属催化剂。

关键词: 烯烃; 环氧化; 双金属催化剂; 介孔材料

中图分类号: O631

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0166-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.035

“One-spot” method synthesis of bimetallic catalyst Co-Ti-SBA-15 and study on its application in catalytic epoxidation of olefins

ZHANG Jian^{1*}, SHANG Qiong¹, WEI Hui-juan¹, XU Da-qian¹, LI Xun-zhou²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China;

2. Shanghai Intron Food Co., Ltd., Shanghai 201806, China)

Abstract: Co-SBA-15-(180), Ti-SBA-15-(36) and Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) are prepared by “one-spot” technique using cobaltous nitrate hexahydrate and tetrabutyl titanate as metal precursors. These catalysts are used to catalyze the epoxidation of olefins. The catalysts are well characterized by N₂ adsorption-desorption, X-Ray diffractions (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The conversion and selectivity of cyclohexene epoxidation reach 92.70% and 94.67%, respectively when 100 mg of Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) catalyst is added, reaction temperature is at 80℃, dosage of 1, 2-dichloroethane is 10 mL, the amount of cyclohexene is 10 mmol, dosage of TBHP is 10 mmol, and reaction lasts for 8 h. The catalytic performance of Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) is higher than that of Co-SBA-15-(180) and Ti-SBA-15-(36) monometallic catalysts.

Key words: olefin; epoxidation; bimetallic catalyst; mesoporous materials

环氧化合物因其结构容易通过选择性开环的方式或官能团转换的方式来合成所需要的目标产物,故在化工应用领域占有重要的地位^[1]。环氧化合物现已广泛应用于石油化工、化学制药、塑料添加剂等行业^[2-5]。通过液相烯烃环氧化研究合成环氧化合物的方法已成为化学研究的热门课题之一^[6-7]。在烯烃环氧化反应过程中,催化剂的选择对整个反应起着决定作用。而非均相催化剂应用于烯烃环氧化反应中尤其广泛。

近年来,双金属或多金属的复合及其应用于催化反应领域已被广大研究者所关注^[8-9]。对双金属催化剂材料进行合理的调节合成,改变双金属材料的不同比例和微观尺寸结构,探索不同的金属组成和金属结构对双金属催化剂的催化性能具有重要的

意义^[8,10-12]。具有高催化环氧化活性的金属 Co、Ti、Nb、Ru 等常被用作烯烃环氧化的活性中心,如 Ti-MCM-41^[13]、Nb-KIT-5^[14]、Ru 卟啉嫁接在大分子胶束上等^[15]。介孔二氧化硅材料 SBA-15 以其高的水热稳定性、高的比表面积和大的孔径而广泛应用于催化剂活性中心的载体^[16]。笔者在制备介孔材料 SBA-15 的基础上,通过调节体系的 pH,采用“一锅法”制备双金属催化剂 Co-Ti-SBA-15,同时对其催化性能进行考察。

1 实验部分

1.1 实验药品

无水乙醇、氯化钠、Si(OC₂H₅)₄、浓盐酸、P123、Ti(C₄H₉O)₄、Co(NO₃)₂·6H₂O、叔丁基过氧化氢

收稿日期: 2019-02-28; 修回日期: 2019-10-10

基金项目: 2018 年兰州城市学院博士科研启动基金项目 (LZCU-BS2018-30)

作者简介: 张建 (1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为工业催化剂制备及其应用, 通讯联系人, jordan1979@126.com。

(TBHP, 质量分数为 65%)、氯苯、1,2-二氯乙烷, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。环己烯、环辛烯、1-己烯、1-辛烯、双戊二烯, 均为分析纯, 阿拉丁试剂公司生产。

1.2 催化剂的合成

1.2.1 Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)的制备

Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)的制备参考文献[17]中所述的方法:(1)在40℃恒温条件下,称取1 g P123、0.131 6 g NaCl 溶解在40 mL水和5 mL HCl(质量分数为36.5%)的溶液中,磁力搅拌2~4 h,使得P123完全溶解,得A液;(2)配制Ti溶液(B液),称取 $Ti(OC_4H_9)_4$ 0.112 32 g、乙酸(99%) 0.019 8 g,使得 $n(Ti(OC_4H_9)_4)/n(CH_3COOH)=1:1$,然后,用适量的无水乙醇溶解上述溶液(约1 mL无水乙醇,最后使用1~2 mL无水乙醇洗涤1~2遍)。(3)量取2.3 mL(2.08 g)TEOS,滴加A溶液中,同时把B液加入A溶液中,与此同时,将 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.016 16 g用适量水溶解后滴加到A溶液中,此混合液在40℃下搅拌24 h。将混合液放入100℃水热釜中24 h。冷却至室温后,在强力搅拌的条件下用氨水调节pH,使之达到7.5,继续搅拌1 h,然后将混合液放入水热釜中于100℃水热24 h。冷却,过滤,用去离子水洗涤多次,然后于100℃干燥12 h。此前驱产物在马弗炉中于550℃下煅烧6 h,升温速率为3℃/min。煅烧后的产物标记为Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)(Co-Ti-SBA-15-(X)-(Y),X代表 $n(Si)/n(Co+Ti)$,Y代表 $n(Ti)/n(Co)$)。

1.2.2 Ti-SBA-15-(36)的制备

Ti-SBA-15-(36)的制备与Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)的制备过程一样,只是在制备过程中不添加 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,其他过程相同,添加的原料中 $n(Si)/n(Ti)=36$ 。

1.2.3 Co-SBA-15-(180)的制备

Co-SBA-15-(180)的制备与Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)的制备过程一样,只是在制备过程中不添加 $Ti(OC_4H_9)_4$,其他过程相同,添加的原料中 $n(Si)/n(Co)=180$ 。

1.3 催化剂的表征

利用美国麦克仪器公司生产的ASAP2020 MP型全自动比表面积及微孔物理吸附仪测定催化剂 N_2 吸附和脱附等温线。样品测试之前在200℃下真空脱气4 h。利用德国生产的Bruker D8型X-射线衍射仪进行XRD分析,采用 $CuK\alpha$ 射线($\lambda =$

0.154 056 nm)。利用日本日立株式会社生产的日立S-4800型场发射扫描电子显微镜对催化剂的表观形貌进行观察。利用EDS对样品中的元素进行点扫描并进行能谱分析,所使用的仪器同上,只是配置了能谱检测器,操作电压为15 kV。TEM分析在JEM-2100透射电镜上进行,加速电压为200 kV。将样品装入含有无水乙醇的5 mL离心管中,超声分散10 min,吸取悬浮液滴于铜网上,自然干燥后进行透射电镜测试。

1.4 烯烃环氧化条件

在装有磁力搅拌子与球形冷凝管的50 mL二口圆底烧瓶中加入10 mmol(0.82 g)环己烯、5 mmol(0.562 8 g)内标物氯苯、10 mL 1,2-二氯乙烷溶剂,常温下搅拌均匀后取样。再向混合物中加入0.1 g催化剂,加热至80℃出现回流后,用2.5 mL注射器量取10 mmol(1.384 7 g)TBHP,每隔一段时间取样。利用GC9790气相色谱仪对样品进行分析,检测器为FID。

2 结果与讨论

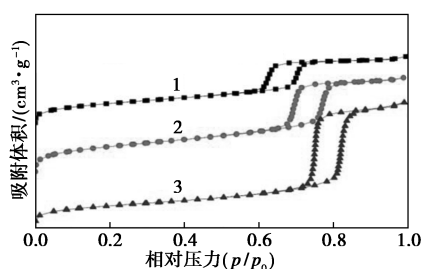
2.1 催化剂表征

2.1.1 N_2 吸附脱附分析

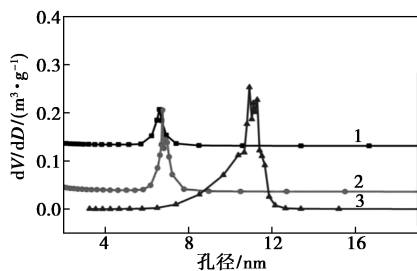
单金属催化剂和双金属催化剂的 N_2 吸附脱附等温曲线如图1所示,样品的结构参数如表1所示。从图1中可以看出,催化剂均具有类似的等温曲线,且为典型的VI型等温吸附脱附曲线,说明这些材料结构具有一致的介孔结构,而且没有随着Co或Ti金属的引入而产生明显变化。从表1中可以看出,3种催化剂均具有高的比表面积,Co-SBA-15-(180)、Ti-SBA-15-(36)和Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)的比表面积分别为599.78、786.91 m^2/g 和546.12 m^2/g ;平均孔径分别为5.53、6.56 nm和9.97 nm。从图1(b)中可以看出,双金属催化剂Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)的孔径比单金属孔径大,这是由于Co(III)和Ti(VI)在反应体系中电荷的协同作用,对模板剂胶体的形成和硅源水解有一定影响,导致孔径增大,比表面积降低。

表1 不同样品的结构参数

样品	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/ nm
Co-SBA-15-(180)	599.78	0.77	5.53
Ti-SBA-15-(36)	786.91	1.09	6.56
Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)	546.12	1.36	9.97



(a) N₂ 吸附脱附等温曲线



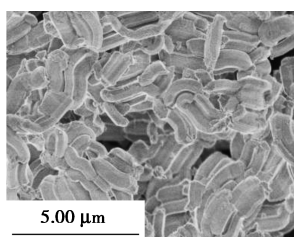
(b) 孔径分布曲线

1—Co-SBA-15-(180); 2—Ti-SBA-15-(36);
3—Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)

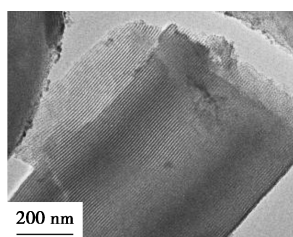
图 1 催化剂的 N₂ 吸附脱附等温曲线及孔径分布曲线

2.1.2 SEM、TEM 和 EDS 分析

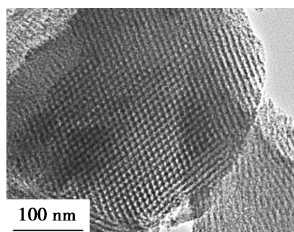
Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 的 SEM 图如图 2(a) 所示。从图 2(a) 可以看出, 双金属催化剂 Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 的形貌结构基本保持 SBA-15 的结构, 为面条形状。尽管掺杂了金属 Co 和 Ti, 但是其介孔 SiO₂ 的骨架结构基本上保持不变。从图 2(b) 和图 2(c) 可以看出, Co-Ti-SBA-15-



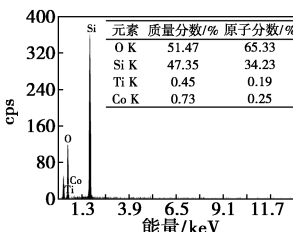
(a) Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 的 SEM 图



(b) Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 的 TEM 图



(c) Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 的 TEM 图



(d) Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 的 EDS 图

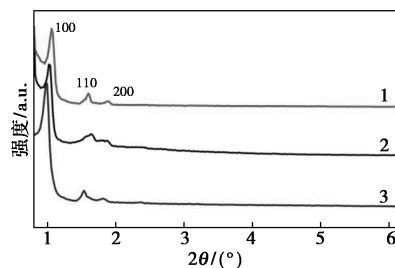
图 2 Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 的 SEM、TEM 和 EDS 图

(30)-(5) 的介孔结构的长程有序性基本上与 SBA-15 结构相同, 均具有六方介孔结构。

由图 2(d) 可以看出, Co 和 Ti 被成功地引入到介孔二氧化硅表面, 尽管在制备过程中加入的 [Ti(OC₄H₉)₄]/(Co(NO₃)₂·6H₂O) 摩尔比为 5, 但从 EDS 检测发现, Co³⁺ 的含量要比 Ti⁴⁺ 高, 这是由于 Ti⁴⁺ 更接近 Si⁴⁺, 更容易取代 Si 原子, 而 Co³⁺ 难取代, 从而使大部分 Ti 在介孔骨架中而不是在表面^[18], 而 Co 更多的以 Co₃O₄ 的形式覆盖在介孔材料的表面。

2.1.3 XRD 分析

Co-SBA-15-(180)、Ti-SBA-15-(36) 和 Co-Ti-SBA-(30)-(5) 的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 3 个催化剂均含有 3 个典型的衍射峰, 3 种催化剂在 2θ 约为 1.0° 处均出现典型的介孔结构的 (100) 晶面峰。说明 3 种催化剂均具有介孔结构, 从 N₂ 吸附脱附分析也验证了 3 种催化剂的孔径尺寸均在介孔范围。而 2θ 在 1.5~2.0° 之间出现 2 个小的衍射峰, 为典型的六方介孔孔道结构的衍射峰, 因此, 3 种催化剂孔道结构为六方介孔结构。进一步证实了催化剂的六方介孔结构。而且从 3 个催化剂的峰强比较发现, Co-Ti-SBA-(30)-(5) 的 100 晶面峰要强于其他 2 个单金属催化剂的 (100) 晶面峰强, 说明 Co-Ti-SBA-(30)-(5) 的介孔材料的骨架结构有序性更好。



1—Co-SBA-15-(180); 2—Ti-SBA-15-(36);
3—Co-Ti-SBA-(30)-(5)

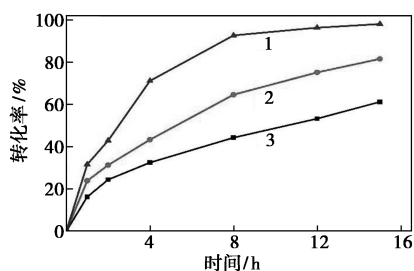
图 3 样品的 XRD 谱图

2.2 催化剂催化性能测试

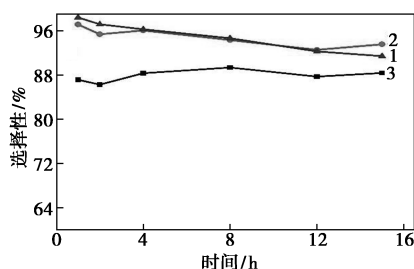
2.2.1 Co-SBA-15-(180)、Ti-SBA-15-(36) 和 Co-Ti-SBA-(30)-(5) 催化性能比较

Co-SBA-15-(180)、Ti-SBA-15-(36) 和 Co-Ti-SBA-(30)-(5) 催化剂的催化环氧化反应的环己烯转化率和选择性如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出, 相比单金属催化剂 Co-SBA-15-(180) 和 Ti-SBA-15-(36), 双金属催化剂 Co-Ti-SBA-(30)-(5) 具有更优的环氧化效果, 在反应至 12 h 时, Co-

SBA-15-(180)、Ti-SBA-15-(36)、Co-Ti-SBA-(30)-(5)的转化率分别为53.27%、75.16%、96.33%，这与Co和Ti之间有一定的协同效应有关^[18]。由图4(b)可以看出，Ti-SBA-15-(36)和Co-Ti-SBA-(30)-(5)的选择性比较好，这与催化剂中含有Ti有关，Ti作为活性中心稳定性好，从而提高了环氧化的选择性，而单一Co-SBA-15-(180)催化剂选择性比较低。



(a) 催化环氧化转化率



(b) 催化环氧化选择性

1—Co-Ti-SBA-(30)-(5)；2—Ti-SBA-15-(36)；
3—Co-SBA-15-(180)

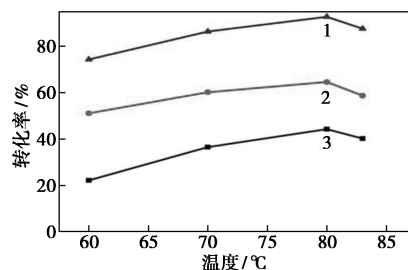
图4 不同催化剂催化环己烯环氧化比较

注：环己烯物质的量为10 mmol，10 mmol 65% TBHP为氧源，10 mL 1,2-二氯乙烷为溶剂，5 mmol 氯苯为内标物，催化剂质量为100 mg。

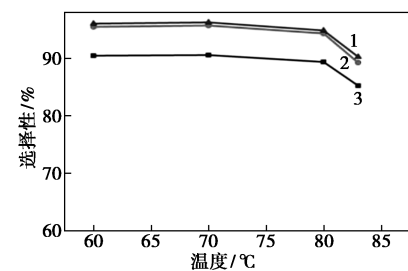
2.2.2 反应温度的影响

不同温度下Co-SBA-15-(180)、Ti-SBA-15-(36)和Co-Ti-SBA-(30)-(5)催化剂对环己烯的催化环氧化效果评价如图5所示。从图5中可以看出，温度在60~80℃时，随着温度增加转化率逐渐升高。而当温度高于80℃时，其转化率又降低。虽然环氧化反应是放热反应，这似乎与升高温度不利于放热反应相矛盾，但要使环氧化反应发生，必须克服一定的反应能垒，因此必须要有适度的活化温度，低温不利于反应物分子与催化剂活性中心充分接触，而升高反应温度，体系能量增大，反应物分子之间的有效碰撞增多，化学反应速率加快，从而提高了催化活性。当温度超过80℃，选择性下降，当温度为83℃时，Co-SBA-15-(180)、Ti-SBA-15-(36)和Co-Ti-SBA-(30)-(5)的转化率分别降低到

40.18%、58.72%、87.59%；选择性也急剧下降，分别为85.24%、89.26%、90.25%。这是由于高温促使环氧键发生开环反应，使得反应产物不稳定，容易产生副产物^[19]。且温度接近溶剂沸点，不利于反应的进行。因此最适宜的温度为80℃，此时，Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)的转化率和选择性分别达到92.70%和94.67%。



(a) 对转化率的影响



(b) 对选择性的影响

1—Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)；2—Ti-SBA-15-(36)；
3—Co-SBA-15-(180)

图5 温度对环己烯环氧化的影响



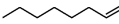


注：反应条件为：环己烯物质的量为10 mmol，10 mmol TBHP为氧源，10 mL 1,2-二氯乙烷为溶剂，5 mmol 氯苯为内标物，催化剂质量为100 mg，反应时间为8 h。

2.2.3 Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)对不同烯烃的环氧化

不同烯烃环氧化的转化率与选择性如表2所示。从表2中可以看出，1-己烯、1-辛烯分别比环己烯、环辛烯难环氧化。直链烯烃比环烯烃难以环氧化。直链烯烃在反应中位阻比较大，一方面，烯烃与催化剂和氧源形成的活性中间体难以接触，发生碰撞的几率小，难以反应；另一方面，由于催化剂的介孔孔径尺寸有限，当烯烃空间尺寸比较大时难以进入到催化剂的内部，而作为催化剂除了在表面产生一定催化效果，还有一部分是发生在孔道里面，从而使环氧化效果降低，转化率低。1-辛烯环氧化效果比1-己烯弱，这是由于双键连接着含有6个碳的直链烷基，大的直链烷基团由于立体位阻效应，在接触活性金属中心发生环氧化反应时比较困难；而1-己烯由于双键连接的基团相对比较小，所以立体位

阻比较小,更加容易发生环氧化反应^[20-21]。而柠檬烯分子中有 2 个双键,由于电子转移容易产生共轭效应,导致烯烃难以环氧化,从而使转化率比较低。且由于柠檬烯 2 个 C=C 键,氧源可以进攻 C=C 的任何一个,使环氧化的选择性降低,通过气质色谱检测反应产物有 4 种,分别是顺-1,2-环氧柠檬烯、反-1,2-环氧柠檬烯、8,9-环氧柠檬烯、1,2,8,9-二环氧柠檬烯。柠檬烯反应 8 h,选择性为 69.29%。

表 2 不同烯烃环氧化的转化率与选择性

烯烃	结构式	转化率/%	选择性/%
1-己烯		75.54	97.59
环己烯		92.70	94.67
1-辛烯		61.20	87.34
环辛烯		86.94	92.12
柠檬烯		64.36	68.29

注:反应条件:烯烃物质的量为 10 mmol,催化剂质量为 0.1 g,1,2-二氯乙烷 10 mL 作为溶剂,5 mmol(0.562 8 g)氯苯作为内标物,10 mmol TBHP(1.384 7 g)为氧源,反应温度为 80℃,反应时间为 8 h。

2.2.4 催化剂的稳定性和循环利用

利用 Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 进行催化剂循环实验,以环己烯为底物,反应 8 h,一次循环后,对离心分离使用后的催化剂进行回收,用乙醇洗涤干燥再次利用。催化剂循环使用次数对烯烃环氧化催化影响如表 3 所示。由表 3 可以看出,经过 5 次循环,Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 的烯烃环氧化催化活性没有明显的降低,其转化率仍然在 89% 以上,选择性在 93% 以上,表明 Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 具有优良的烯烃环氧化催化稳定性。

表 3 Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 循环利用的转化率和选择性

循环次数	1	2	3	4	5
转化率/%	92.72	92.15	91.94	91.61	89.86
选择性/%	94.67	94.87	94.12	93.87	93.19

3 结论

通过调节 pH,成功地制备了具有高度有序性的介孔双金属催化剂 Co-Ti-SBA-15-(30)-(5)。Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 在催化烯烃环氧化反应中展示了优良的催化性能。其催化性能优于单金属催化剂 Co-SBA-15-(180) 和 Ti-SBA-15-(36)。

催化剂 Co-Ti-SBA-15-(30)-(5) 在反应温度为 80℃、反应时间为 8 h 时,转化率为 92.70%,选择性为 94.67%。催化剂循环利用 5 次,催化活性没有明显降低,催化活性稳定。

参考文献

- [1] Farrás P, Di Giovanni C, Clifford J N, *et al.* Light driven styrene epoxidation and hydrogen generation using H₂O as an oxygen source in a photoelectrosynthesis cell[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(1): 255-260.
- [2] Valkenberg M H, Hölderich W F. Preparation and use of hybrid organic-inorganic catalysts[J]. *Catalysis Reviews*, 2002, 44(2): 321-374.
- [3] Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, *et al.* Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(20): 3216-3251.
- [4] Taguchi A, Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 77(1): 1-45.
- [5] Wang B, Lee Y M, Clémancey M, *et al.* Mononuclear nonheme high-spin iron(III)-acylperoxo complexes in olefin epoxidation and alkane hydroxylation reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7): 2426-2436.
- [6] Zou X, Chen S, Ren Y, *et al.* Recoverable Mn(III)(salen) supported on diamine modified zirconium poly(styrene-isopropenyl phosphonate)-phosphate as an efficient catalyst for epoxidation of unfunctionalized olefins[J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(11): 2396-2406.
- [7] Cussó O, Cianfanelli M, Ribas X, *et al.* Iron catalyzed highly enantioselective epoxidation of cyclic aliphatic enones with aqueous H₂O₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2732-2738.
- [8] Liu Xiangwen, Wang Dingsheng, Peng Qing, *et al.* Bimetal catalytic nanomaterials[J]. *Science China Chemistry*, 2014, 44(1): 85-99.
- [9] Völcker F, Roesky P W. Bimetallic rare-earth/platinum complexes ligated by phosphinoamides[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(23): 9429-9435.
- [10] Wang X, Zhuang J, Peng Q, *et al.* A general strategy for nanocrystal synthesis[J]. *Nature*, 2005, 437(7055): 121-124.
- [11] Wang D, Xie T, Li Y. Nanocrystals: Solution-based synthesis and applications as nanocatalysts[J]. *Nano Research*, 2009, 2(1): 30-46.
- [12] Wang D, Li Y. Bimetallic nanocrystals: Liquid-phase synthesis and catalytic applications[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(9): 1044-1060.
- [13] Silvestre-Alberó J, Domine M E, Jordá J L, *et al.* Spectroscopic, calorimetric, and catalytic evidences of hydrophobicity on Ti-MCM-41 silylated materials for olefin epoxidations[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 507: 14-25.
- [14] Ramanathan A, Maheswari R, Subramaniam B. Facile styrene epoxidation with H₂O₂ over novel niobium containing cage type mesoporous silicate, Nb-KIT-5[J]. *Topics in Catalysis*, 2015, 58(4-6): 314-324.

(下转第 175 页)

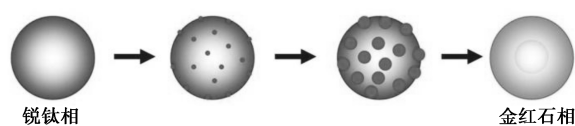


图5 锐钛相TiO₂煅烧后晶相转变机制

3 结论

通过高温煅烧锐钛相TiO₂诱导纳米TiO₂发生晶相转变,分析了光催化活性、活性氧物种生成行为,结果发现煅烧TiO₂样品时晶相转变优先发生于表面区域,形成TiO₂表面区域的锐钛相/金红石相异质结可以显著提高其光催化活性。通过构建金红石相/锐钛相纳米TiO₂表面异质结构模型体系进一步验证了表面晶相异质结构对于调控纳米TiO₂催化活性的重要作用。这一结果对调控光催化活性,推动光催化技术环境应用具有重要的意义。

参考文献

- [1] Zhang H, Chen G, Bahnemann D W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(29): 5089–5121.
- [2] 王丽, 赵辉, 刘进, 等. 非均相多酸催化剂在光催化领域的应用研究进展[J]. *工业水处理*, 2019, 39(8): 9–18.
- [3] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed destruction of water contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, 25(9): 1522–1529.
- [4] Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(13): 2904–2940.
- [5] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9919–9986.
- [6] Bourikas K, Kordulis C, Lycourghiotis A. Titanium dioxide (anatase and rutile): Surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9754–9823.
- [7] Scanlon D O, Dunnill C W, Buckeridge J, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂ [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(7): 798–801.
- [8] Hurum D C, Agrios A G, Gray K A, et al. Explaining the enhanced photocatalytic activity of degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(19): 4545–4549.
- [9] Li G, Dimitrijevic N M, Chen L, et al. The important role of tetrahedral Ti⁴⁺ sites in the phase transformation and photocatalytic activity of TiO₂ nanocomposites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(16): 5402–5403.
- [10] Zhou Y, Fichthorn K A. Microscopic view of nucleation in the anatase-to-rutile transformation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(14): 8314–8321.
- [11] Carneiro J T, Savenije T J, Moulijn J A, et al. How phase composition influences optoelectronic and photocatalytic properties of TiO₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 2211–2217.
- [12] 黄兵华, 张晓飞, 宋磊, 等. TiO₂ 光催化水处理技术综述 [J]. *水处理技术*, 2014, 40(3): 11–21.
- [13] Imanishi A, Fukui K. Atomic-scale surface local structure of TiO₂ and its influence on the water photooxidation process [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(12): 2108–2117.
- [14] Zhao L, Chen X, Wang X, et al. One-step solvothermal synthesis of a carbon@TiO₂ dyade structure effectively promoting visible-light photocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(30): 3317–3321.
- [15] Li Y, Zhang W, Niu J, et al. Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5164–5173.
- [16] Su R, Bechstein R, Sør L, et al. How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(49): 24287–24292.
- [17] Ma R, Chen T. Checking the synergetic effect between anatase and rutile [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(32): 19479–19485.
- [18] Zhang J, Nosaka Y. Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(20): 10824–10832.
- [19] 李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 等. TiO₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究 [J]. *环境科学*, 2014, 35(7): 2612–2619.
- [20] Zhang J, Xu Q, Feng Z, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(9): 1766–1769. ■
- [21] Lin M, Xia C, Zhu B, et al. Green and efficient epoxidation of propylene with hydrogen peroxide (HPPO process) catalyzed by hollow TS-1 zeolite: A 1.0 kt/a pilot-scale study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 295: 370–375.
- [22] Masteri-Farahani M, Farzaneh F, Ghandi M. Synthesis and characterization of molybdenum complexes with bidentate Schiff base ligands within nanoreactors of MCM-41 as epoxidation catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 248(1): 53–60.
- [23] Grivani G, Tangestaninejad S, Halili A. A readily prepared, highly reusable and active polymer-supported molybdenum carbonyl Schiff base complex as epoxidation catalyst [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, 10(8): 914–917. ■

(上接第170页)

- [15] Trost B M, Koester D C, Sharif E U. Ruthenium-catalyzed multicomponent reactions: Access to α -silyl- β -hydroxy vinylsilanes, stereodefined 1,3-dienes, and cyclohexenes [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(8): 2634–2638.
- [16] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548–552.
- [17] Cui H, Zhang Y, Qiu Z, et al. Synthesis and characterization of cobalt-substituted SBA-15 and its high activity in epoxidation of styrene with molecular oxygen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 101(1): 45–53.
- [18] Shukla P, Sun H, Wang S, et al. Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 380–385.