

棒状 V-MCM-41 的合成与催化性能

许晓颖¹, 刘 明¹, 王晓峰¹, 孔 岩²

(1. 洛阳理工学院材料科学与工程系, 河南 洛阳 471023;

2. 南京工业大学化学与化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要:以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,正硅酸四乙酯(TEOS)为硅源,偏钒酸铵(NH_4VO_3)为钒源,乙醇和水为共溶剂,合成了具有棒状形貌的 V-MCM-41。通过 XRD、SEM、 N_2 吸附-脱附对样品进行了表征,并研究了样品在苯羟基化反应中的催化性能。结果表明,V-MCM-41 具有高度有序的孔道结构和大的比表面积;随着钒质量分数的增加,样品逐渐由短的棒状形貌变为较长的棒状形貌,并且催化活性逐渐增强;在相同钒质量分数下,合成的棒状形貌的样品比普通块状形貌的样品具有更好的催化性能。

关键词:合成;V-MCM-41;棒状形貌;催化性能

中图分类号:O643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)07-0066-03

Preparation of rod-like V-MCM-41 and their catalytic performance

XU Xiao-ying¹, LIU Ming¹, WANG Xiao-feng¹, KONG Yan²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: By using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the template, tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silica source, ammonium metavanadate (NH_4VO_3) as the vanadium source, and water/ethanol as the co-solvent, the rod-like V-MCM-41 is synthesized. The samples are characterized by XRD, SEM and N_2 adsorption-desorption. Their catalytic performances for the hydroxylation of benzene are studied. The results show that V-MCM-41 has highly ordered porous structure and large specific surface area. As the vanadium loading increases, samples gradually changes their morphology from the short rod-like shape to longer rod-like shape. At the same vanadium content, V-MCM-41 with the rod-like morphology has the better catalytic property than the sample with the bulk-like morphology.

Key words: preparation; V-MCM-41; rod-like morphology; catalytic property

1992 年 Mobil 公司利用阳离子表面活性剂通过水热法合成了 M41S 介孔分子筛^[1-2]。MCM-41 分子筛具有大的比表面积,高度有序的孔道结构,狭窄的孔径分布,这些优良性能使其在催化^[3-5]、环保^[6-7]、医药^[8-9]等领域具有巨大的应用价值。

介孔材料的尺寸形貌对其应用效果有一定的影响。近几年来形貌控制逐渐成为孔材料领域的研究热点,通过使用不同的模板剂,控制反应条件已经成功地合成了球形^[10-11]、纤维状^[12]、空心球^[13]等特定形貌的二氧化硅介孔材料。但纯的介孔材料缺乏相应的催化活性位,不能作为催化剂使用,这在一定程度上限制了其应用范围。将杂原子引入到介孔材料中,可扩大其应用范围,但由于杂原子的引入会不同程度地破坏介孔材料的孔道结构,而有关具有特定形貌金属掺杂的 MCM-41 方面的报道很少。

笔者以正硅酸四乙酯为硅源,十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,偏钒酸铵为钒源,水和乙醇做为共溶剂,通过一步水热法合成了棒状 V-MCM-41,研究了钒质量分数对形貌以及催化活性的影响,并将棒状的 V-MCM-41 与用普通方法合成的没有特定

形貌的 V-MCM-41 的催化活性进行了对比。

1 实验

1.1 实验试剂

正硅酸四乙酯(TEOS)、偏硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、偏钒酸铵(NH_4VO_3):分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;乙醇:分析纯,上海久亿化学试剂有限公司生产;硫酸(H_2SO_4):分析纯,上海化学试剂有限公司生产;氨水、过氧化氢(H_2O_2):分析纯,上海中试化学总公司生产;苯(C_6H_6)、乙腈(CH_3CN):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产;去离子水:自制。

1.2 V-MCM-41 的制备

方法 1:将一定量的 NH_4VO_3 溶于去离子水中,记作溶液 A;同时将一定量的 CTAB、去离子水、乙醇和氨水依次加入同一烧杯中,在剧烈搅拌下使其溶解,记作溶液 B,上述物质的摩尔比为: $n(\text{TEOS}):n(\text{CTAB}):n(\text{NH}_4\text{VO}_3):n(\text{EtOH}):n(\text{NH}_3):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.2:X:60:10:700$ 。将 A 溶液缓慢地加入 B 溶液中,搅拌 15 min 后,加入 TEOS,继续搅

拌2 h,装入水热釜中,100℃下老化24 h,然后过滤、洗涤、干燥。将得到的样品置于马弗炉中550℃下煅烧6 h,升温速率为1℃/min,得到V-MCM-41介孔分子筛。将X为0.02、0.04、0.06的样品分别标记为2V-MCM-41、4V-MCM-41、6V-MCM-41。

方法2:参照文献[14],将1.322 g CTAB和5.684 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于50 mL水中,记作溶液A;将0.046 8 g NH_4VO_3 溶于15 mL浓氨水中,记作溶液B;将B倒入A中,用1 mol/L的稀 H_2SO_4 将溶液的pH调至9.0~9.5,搅拌一段时间后,装釜120℃老化72 h。然后过滤、洗涤、干燥、煅烧,得到P2V-MCM-41。

1.3 催化剂表征

在Rigaku D/Max-RA型X射线衍射仪上对样品结构进行表征,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$),Ni滤波片,管电压为40 kV,管流为40 mA;用JSM6301F型扫描电镜(SEM)观测样品形貌特征;用Jarrell-Ash1100型ICP光谱仪测量样品的实际钒质量分数;采用Micromeritics ASAP-2020型比表面积和孔径测定仪测量分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线、比表面积和孔径分布。

1.4 催化氧化反应

依次将0.1 g催化剂、20 mL乙腈、1.8 mL苯、6 mL双氧水(质量分数为30%)加入到带有冷凝管的50 mL三口烧瓶中,在40℃下磁力搅拌反应12 h。反应后的产物经离心分离,取上层清液在SP-6890型气相色谱仪上对样品进行分析,产物中各组分含量采用校正面积归一法计算。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构分析

V-MCM-41的小角度XRD图如图1所示。

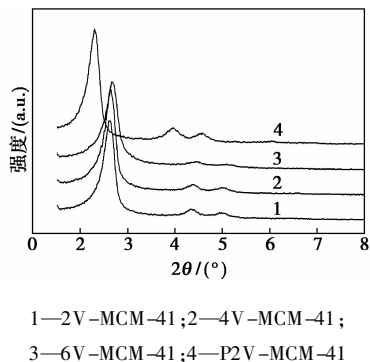


图1 V-MCM-41的小角度XRD图

由图1可以看出,4个样品均在 $2\theta = 1.5 \sim 8.0^\circ$

之间出现了1个大的衍射峰和2个小的衍射峰,分别代表了(100)、(110)、(200)晶体面,这3个峰的出现表明4个样品均具有有序的二维六方孔道结构。从图1中还可以看出,对于用第1种方法合成的样品来讲,随着钒质量分数的增加,样品的衍射峰强度逐渐降低,表明钒的过多摄入会降低样品结构的有序度;与2V-MCM-41、4V-MCM-41、6V-MCM-41相比,P2V-MCM-41的衍射峰明显向小角度偏移,表明P2V-MCM-41具有更大的晶胞参数。

V-MCM-41的氮气吸附-脱附等温线与孔径分布图如图2所示。

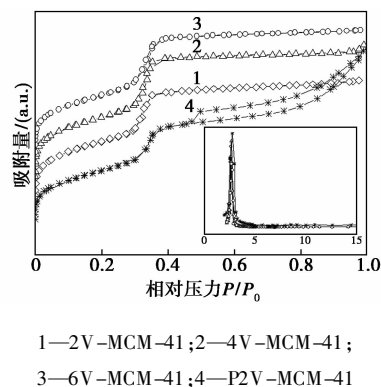


图2 V-MCM-41的氮气吸附-脱附等温线与孔径分布图

从图2可以看出,所有样品的氮气吸附-脱附等温线在 $p/p_0 = 0.25 \sim 0.45$ 范围内均发生突越并出现明显的滞后环,为典型的IV吸附-脱附等温线,并且所有样品具有窄的孔径分布,这些都表明V-MCM-41样品具有明显的介孔结构,与前面的XRD分析结果相符合。P2V-MCM-41的氮气吸附-脱附等温线在更高的相对压力处出现了更大的滞后环,这是由于氮气在颗粒间空隙内冷凝造成的。

V-MCM-41的物性与催化数据如表1所示。从表1可以看出,所有样品具有较大的比表面积,其中P2V-MCM-41样品的比表面积小于其他3个样品,而孔径大于其他3个样品。

表1 V-MCM-41的物性与催化数据

样品	$(n_v/n_s)/\%$	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/ nm	转化率/ %	选择性/ %
2V-MCM-41	0.75	976.9	2.65	3.1	100
4V-MCM-41	1.21	967.6	2.71	5.6	100
6V-MCM-41	2.01	931.7	2.71	8.3	100
P2V-MCM-41	1.20	885.2	2.81	4.5	100

V-MCM-41的SEM图如图3所示。

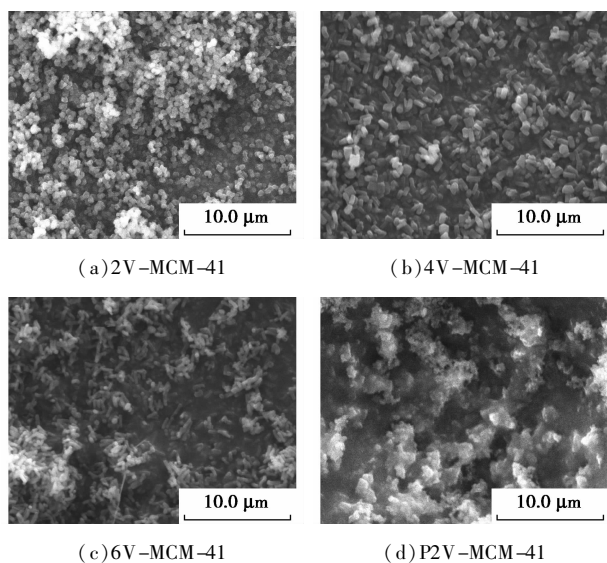


图 3 V-MCM-41 的 SEM 图

从图 3 可以看出, 2V-MCM-41、4V-MCM-41、6V-MCM-41 分别具有长度约为 0.5、2、3 μm 的棒状形貌, 由此可见, 随着钒质量分数的增加, 样品的短棒状粒子的长度逐渐增加。

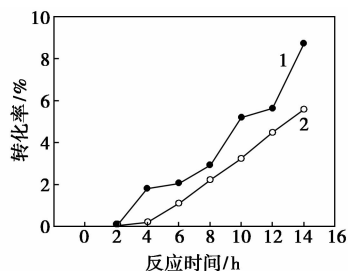
短棒状形貌的形成主要分以下 3 个步骤: ①表面活性剂在溶液中形成六方介观相; ②无硅物种、钒物种与表面活性剂间的相互作用使六方介观相转变为具有短棒状结构的液晶相; ③硅物种在胶束表面聚合, 形成具有短棒状形貌的粒子。钒质量分数的增加, 改变了步骤②中的相互作用, 使原来的短棒状结构沿着其轴线方向相互连接, 形成长棒状结构, 加入的硅物种在长棒状胶束表面聚合, 导致最终长棒状形貌的出现。

从图 3 还可以看出, P2V-MCM-41 呈现不规则的块状形貌, 众所周知, 样品的粒子越小, 样品的比表面积越大, 正是由于 P2V-MCM-41 的块状形貌使得其比表面积小于其他 3 个具有棒状粒子形貌的 V-MCM-41 (如表 1 所示)。

2.2 样品的催化活性

从表 1 可以看出, 随着钒质量分数的增加苯的转化率逐渐增加, 这是由于钒质量分数的增加使样品中的催化活性位增加, 从而使苯转化率增大。P2V-MCM-41 与 4V-MCM-41 的催化性能如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 在任意一个反应时间点上, 使用 4V-MCM-41 作为催化剂时苯的转化率均大于使用 P2V-MCM-41 作为催化剂时苯的转化率。从表 1 中可以看出, P2V-MCM-41 与 4V-MCM-41 具有几乎相等的实际钒质量分数, 而各自反应的转化



1—4V-MCM-41; 2—P2V-MCM-41

率却各不相同。这主要是由于 4V-MCM-41 的棒状形貌使其具有更大的比表面积, 能够使催化活性位更充分地 与反应物接触, 从而提高其转化速率。

3 结论

通过水热法合成了具有棒状形貌的 V-MCM-41。随着钒质量分数的增加, V-MCM-41 样品逐渐由 0.5 μm 长的短棒状形貌逐渐变为 3 μm 长的棒状形貌。在苯羟基化反应中, 随着钒质量分数的增加, 苯的转化率逐渐增大; 通过与具有相同钒质量分数的块状形貌的 P2V-MCM-41 样品相比, 棒状形貌的 V-MCM-41 样品表现出更好的催化性能。

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(33): 710-712.
- [2] Beck J S, Vartuli 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.
- [3] Abu Bakar N H H, Bettahar M M, Abu Bakar M, *et al.* Low temperature activation of Pt/Ni supported MCM-41 catalysts for hydrogenation of benzene[J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2010, 333(1/2): 11-19.
- [4] Hu S Q, Liu D P, Li L S, *et al.* A non-sodium synthesis of highly ordered V-MCM-41 and its catalytic application in Isomerization[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 129(3/4): 478-485.
- [5] Zhan W C, Guo Y L, Wang Y Q, *et al.* Study of higher selectivity to styrene oxide in the epoxidation of styrene with hydrogen peroxide over La-doped MCM-48 catalyst[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(17): 7181-7185.
- [6] Bruzzoniti M C, Carlo R D, Sarzanini C, *et al.* Novel insights in Al-MCM-41 precursor as adsorbent for regulated haloacetic acids and nitrate from water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(9): 4176-4183.
- [7] 王云芳, 李倩, 迟志明, 等. Al-MCM-41 介孔分子筛深度吸附脱硫的研究[J]. *现代化工*, 2011, 31(9): 64-66.

(下转第 70 页)

为 99.999%) ; 氧气(太原福江特种气体有限公司生产,纯度为 99.999%) ; NO 标准气(北京龙辉京城气体有限公司生产,NO 体积分数为 10%,氮气为平衡气)。气体减压阀、质量流量计(北京七星华创生产)和自制混合器。放电反应单元由高压电源和反应器 2 部分组成。高压电源为 CTP-2000 K 低温等离子体实验电源(南京苏曼电子有限公司生产),其中心频率为 10 kHz,电压采用电压器调节,调节范围为 0~30 kV。

实验采用板-板式双介质阻挡反应器,如图 2 所示。上下两圆形石英介质的厚度各为 2.5 mm,直径为 60 mm;中间放电间隙为 8 mm;上下两圆形电极材质为不锈钢,上电极接高压电为高压电极,下电极接地为低压电极。

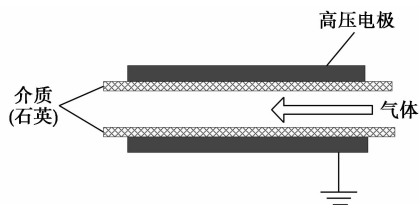


图 2 面-面式等离子体反应器结构图

检测仪器主要是烟气分析仪和示波器。烟气分析仪采用英国凯恩生产的 KM9106 综合烟气分析仪,配有 O_2 、NO、 NO_2 传感器,通过内置传感器将 O_2 、NO、 NO_2 的含量显示在显示屏上。示波器采用美国泰克生产的 TDS1012C-SC 型。 N_2 、 O_2 与 NO 标气经质量流量计后进入混合器,混合均匀后进入 DBD 反应器,经反应器处理后进入检测器进行分析检测。

实验中 NO 和 NO_x 去除率分别为:

$$\text{NO 去除率} = \frac{[C(\text{NO}_0) - C(\text{NO})]/C(\text{NO}_0)}{\times 100\%} \quad (1)$$

$$\text{NO}_x \text{ 去除率} = \frac{[C(\text{NO}_{x0}) - C(\text{NO}_x)]/C(\text{NO}_{x0})}{\times 100\%} \quad (2)$$

式中: $C(\text{NO}_0)$ 为 NO 初始质量分数; $C(\text{NO})$ 为反应

后 NO 的质量分数; $C(\text{NO}_{x0})$ 为反应前 NO 和 NO_2 的总质量分数; $C(\text{NO}_x)$ 为反应后 NO 和 NO_2 的总质量分数。

2 结果与讨论

2.1 峰值电压对氮氧化物去除率的影响

峰值电压对等离子体放电有着很重要的影响^[11]。在 $N_2/O_2/NO$ 气氛下,未加任何填充介质, O_2 的体积分数为 2%,气体流量为 800 mL/min,电源频率为 9.6 MHz, NO_x 质量分数为 400 $\mu\text{g/g}$ 和 600 $\mu\text{g/g}$ 时,NO 和 NO_x 去除率与峰值电压的关系如图 3 所示。

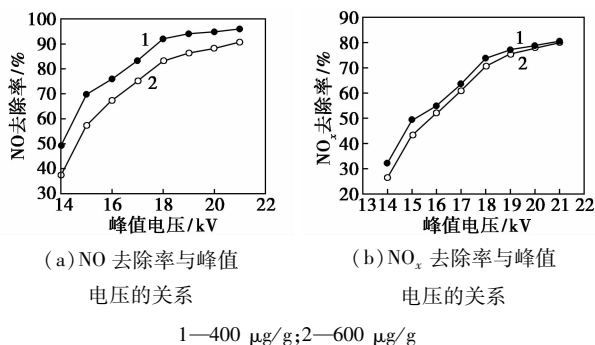


图 3 NO、 NO_x 去除率与峰值电压的关系

由图 3(a)可知,在 NO_x 质量分数为 400、600 $\mu\text{g/g}$ 时,NO 去除率随着峰值电压的升高而增大。当峰值电压到达某一个值后去除率趋于平稳,以初始质量分数为 400 $\mu\text{g/g}$ 为例:当峰值电压 > 18 kV 时,NO 去除率接近 100%,这是因为随着峰值电压的升高,活性粒子产生的量在增加,而 NO 的量保持不变,基本能够反应掉全部的 NO,所以 NO 去除率保持不变。而且相同条件下,初始浓度为 400 $\mu\text{g/g}$ 时的处理效果要优于初始质量分数为 600 $\mu\text{g/g}$ 时的处理效果。由图 3(b)可知, NO_x 去除率随着峰值电压的升高而增大,初始质量分数为 400 $\mu\text{g/g}$ 时, NO_x 去除率高于初始质量分数为 600 $\mu\text{g/g}$ 时 NO_x 去除率。当峰值电压 < 18 kV 时,随峰值电压的升高 NO_x

(上接第 68 页)

- [8] Zhai Q Z. Preparation and controlled release of mesoporous MCM-41/propranolol hydrochloride composite drug[J]. Journal of Microencapsulation, 2013, 30(2): 173-180.
- [9] Xu C, Niu Y T, Popat A, et al. Rod-like mesoporous silica nanoparticles with rough surfaces for enhanced cellular delivery[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2(3): 253-256.
- [10] Chen Q R, Han L, Gao C B, et al. Synthesis of monodispersed mesoporous silica spheres (MMSSs) with controlled particle size using gemini surfactant[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 128(1/2/3): 203-212.

- [11] 许晓颖,孔岩,陈玉,等.球形 V-MCM-48 的简单合成方法[J].无机化学学报,2012,28(11):2478-2484.
- [12] Lee H I, Kim J H, Stucky G D, et al. Morphology-selective synthesis of mesoporous SBA-15 particles over micrometer, submicrometer and nanometer scales[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 8483-8487.
- [13] 乐园,陈建峰,汪文川.表面活性剂对二氧化硅空心微球结构的影响[J].现代化工,2004,24(3):43-45.
- [14] 孔岩,张瑞,徐鑫杰,等.高钒掺杂量 MCM-41 合成及表征[J].无机化学学报,2008,24(7):1124-1127. ■