

# 复合介孔材料磷钼酸/二氧化硅的合成 及其催化性能

颜学敏<sup>1</sup>, 雷家珩<sup>2</sup>, 米远祝<sup>1</sup>, 高 林<sup>1</sup>

(1. 长江大学化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023;  
2. 武汉理工大学应用化学系, 湖北 武汉 430070)

**摘要:**合成了一种新型磷钼酸/二氧化硅(HPMo/SiO<sub>2</sub>)复合介孔材料。在酸性条件合成介孔 SiO<sub>2</sub> 的过程中直接加入磷钼酸, 磷钼酸通过与硅羟基的氢键作用结合并随着硅物种的缩聚而固载在 SiO<sub>2</sub> 骨架上。研究表明 HPMo 分子均匀地包藏在介孔 SiO<sub>2</sub> 网络组成的孔壁中。该材料在有机硫化物二苯并噻吩的氧化反应中具有很高的催化活性和良好的重复使用性能。

**关键词:**磷钼酸; 复合介孔材料; 氧化脱硫; 催化剂

中图分类号: O611

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)01-0045-04

## Synthesis and catalytic properties of mesoporous HPMo/SiO<sub>2</sub> composite

YAN Xue-min<sup>1</sup>, LEI Jia-heng<sup>2</sup>, MI Yuan-zhu<sup>1</sup>, GAO Lin<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China;  
2. Department of Applied Chemistry, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** A novel mesoporous HPMo/SiO<sub>2</sub> composite has been synthesized from a main strategy of adding HPMo into the synthetic process of mesoporous silica in acid environment. In the process HPMo combines with silicon hydroxide radical by hydrogen bond and enters into mesoporous framework by silicon species fasculation. HPMo has been immobilized in the SiO<sub>2</sub> framework. The mesoporous composite shows a high catalytic activity and reusability, which is a promising catalyst for oxidative desulfurization.

**Key words:** HPMo; mesoporous composite; oxidative desulfurization; catalyst

介孔材料作为催化剂和催化剂载体被广泛关注<sup>[1-5]</sup>。具有 Keggin 结构的磷钼杂多酸(HPMo)由于其较强的酸性、氧化性和稳定性,是很好的催化材料<sup>[6-9]</sup>。通过将杂多酸引入到介孔氧化硅孔道可以有效地提高催化剂的比表面积,从而制备出性能优异的酸碱、氧化还原或双功能催化剂<sup>[8-9]</sup>。采用传统浸渍法制备的介孔材料负载的 HPMo 催化剂,由于杂多酸能够从极性溶剂中溶脱导致其无法重复使用<sup>[8]</sup>。笔者在以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂合成介孔氧化硅的过程中加入 HPMo,将 Keggin 结构杂多酸固载在介孔 SiO<sub>2</sub> 上,由于是在酸性条件合成介孔 SiO<sub>2</sub> 的过程中直接加入 HPMo, HPMo 通过与硅羟基的氢键作用结合并随着硅物种的缩聚而固载在 SiO<sub>2</sub> 骨架上。将所制备的催化剂用于燃油中的有机硫化物二苯并噻吩的氧化反应,探讨了其催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

CTAB、正硅酸乙酯(TEOS)、H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>、双氧水(质量分数 30%)、乙腈和石油醚(90~120℃),上海化学试剂公司;二苯并噻吩(DBT, 99%), Acros 有机试剂公司。

将 1.74 g CTAB 溶于 72.2 g H<sub>2</sub>O 和 23.04 g 盐酸(HCl 质量分数 36%)的混合溶液中,然后加入 8.32 g TEOS 配制成溶液,在室温条件下搅拌 10 min 后,缓慢加入一定量的 HPMo 继续磁力搅拌 50 min。所得的混合物在室温陈化 4 h,最后过滤并洗涤,在 120℃干燥 2 h。所得的白色粉末在 350℃氮气条件下煅烧 1 h,然后同样的温度空气条件下煅烧 1 天即得到所需的 HPMo/SiO<sub>2</sub> 复合介孔材料。为了比较介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 的催化性能,按照文献[10]的方法制备了相同磷钼酸含量的微孔 HPMo/SiO<sub>2</sub>。

收稿日期: 2008-09-08

基金项目: 湖北省教育厅项目(Q20081209)

作者简介: 颜学敏(1979-),男,博士,讲师,主要从事燃油脱硫研究,0716-8488998, yanzhangmm2002@163.com。

## 1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 图谱使用日本 Rigaku 公司 D/MAX-RB 型转靶 X 射线粉末衍射仪测定 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ), 管压 40 kV, 管流 50 mA; 透射电镜使用荷兰 FEI 公司 Tecnai G<sup>2</sup> 20 型高分辨透射电镜, 加速电压为 200 kV, 点分辨率为 0.248 nm, 试样的制备是将粉末试样超声分散于乙醇中, 以铜网捞取试样, 干燥后直接用于观察;  $\text{N}_2$  吸/脱附等温线采用 Quantachrome Autosorb-1 吸附仪于 77 K 条件下获得, 测试前试样在真空条件下于 200 °C 至少脱气 3 h, 比表面积以 Barrett-Emmett-Teller (BET) 方法进行计算, 孔径分布以等温线吸附分支通过 Barrett-Joyner-Halanda (BJH) 方法计算; 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 用 Nicolet Model 205 分光仪测定, 采用 KBr 压片技术。

## 1.3 催化性能测试

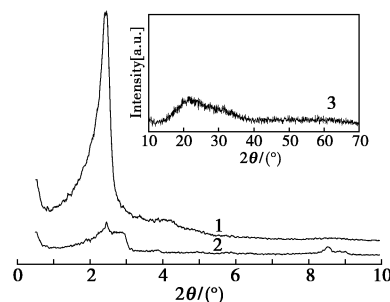
DBT 的氧化脱硫过程在一个带水浴的单口烧瓶中进行。将 0.2 g 催化剂加入到 20 mL 含有 500  $\mu\text{g/g}$  硫的 DBT 石油醚溶液中, 再加入 20 mL 乙腈作为萃取相, 最后加入 230  $\mu\text{L}$  30% 双氧水, 使得 O/S 比为 10:1。将最终的混合物在 60 °C 恒温搅拌 3 h。催化剂通过过滤的方法除去, 并将上层的样品用于液相色谱 (Agilent 6998N) 分析测定所剩的硫含量。回收后的催化剂用乙腈洗涤后烘干用于下一次反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的组成和结构

HPMo 质量分数为 20% 和 30% 的样品的小角 XRD 及 20% 装载量样品的广角 XRD 结果如图 1 所示。可看出当 HPMo 的装载量为 20% 时, 样品具有明显的二维六方结构的 (100) 和 (110) 晶面衍射峰, (200) 衍射峰相对较弱, 相应的六方晶胞参数为  $a = 4.30 \text{ nm}$ 。而装载量为 30% 时, 样品为无序结构。当

HPMo 的装载量为 20% 时, 样品的广角 XRD 没有 HPMo 的晶体衍射峰, 这说明所得的磷钼酸催化剂在介孔氧化硅载体上具有高度的分散性。图 2 为 20% HPMo 装载量样品的 TEM 图片, 很明显样品具有有序的二维六方结构, 其晶面间距大约 4 nm, 这一结果与 XRD 结果具有很好的一致性, 这些结果表明在装载 HPMo 的过程中, 样品介观结构的有序性没有遭到破坏。



1—20% HPMo 的小角 XRD; 2—30% HPMo 的小角 XRD;  
3—20% HPMo 的广角 XRD

图 1 不同介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 样品的 XRD 结果

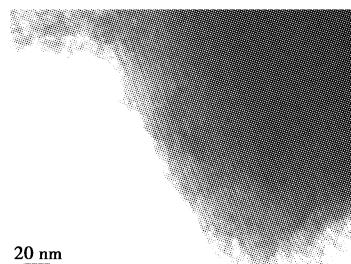


图 2 20% HPMo 含量的介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 样品的 TEM 图

图 3 为 20% HPMo 装载量复合介孔材料的  $\text{N}_2$  吸/脱附结果, 可见试样具有 Langmuir IV 型  $\text{N}_2$  吸/脱附等温线, 为介孔材料的吸附特征。在  $0.18 \leq P/P_0 \leq 0.25$  压力段, 吸附量随压力的增加迅速增加, 这是由于毛细凝聚引起的, 毛细凝聚发生的压力越低

(上接第 44 页)

[5] Yang Y, Wu Q Y, Guo Y H. Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate-anatase composite under visible-light irradiation[J]. J Molecular Catal A: Chem, 2005, 225: 203 - 212.

[6] Xie Y B, Yuan C W, Li X Z. Photocatalytic degradation of X-3B dye by visible light using lanthanide ion modified titanium dioxide hydrosol system[J]. Colloids and Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2005, 252: 87 - 94.

[7] Yang M C, Yang T S, Wong M S. Nitrogen-doped titanium oxide films as visible light photocatalyst by vapor deposition[J]. Thin Solid Films,

2004, 469/470: 1 - 5.

[8] Suda Y, Kawasaki H, Ueda T. Preparation of high quality nitrogen doped  $\text{TiO}_2$  thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method[J]. Thin Solid Films, 2004, 453/454: 162 - 166.

[9] Song K C, Kang Y. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method[J]. Mater Lett, 2000, 42 (5): 283 - 289.

[10] Fox G R, Adair J H, Newnham R E. Effects of pH and  $\text{H}_2\text{O}$  up on coprecipitated  $\text{PbTiO}_3$  powder[J]. J Mater Sci, 1990, 25: 3636 - 3640.

[11] 吴孟强, 陈艾, 周旺, 等. 水热晶化法合成  $\text{TiO}_2$  晶须[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(6): 587 - 591. ■

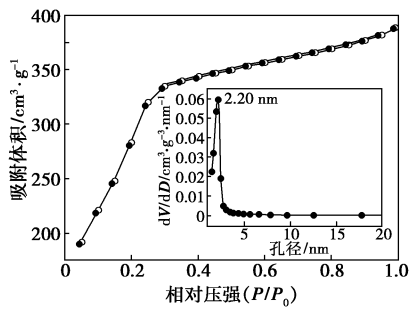
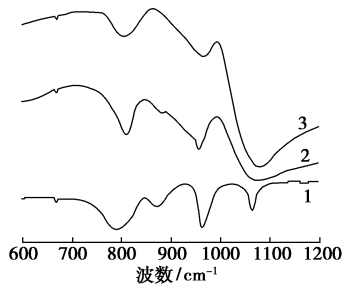


图3 介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 样品的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附曲线和孔径分布

表明介孔的孔径越小,随后吸附量随压力增大缓慢递增,表明吸附逐渐达到饱和。N<sub>2</sub> 吸/脱附等温线并没有出现介孔材料常见的 H<sub>1</sub> 迟滞环,吸附和脱附几乎是完全可逆的,这是均一、没有堵塞的小介孔(2~3 nm)的吸/脱附特征<sup>[11-12]</sup>。毛细凝聚段吸附曲线较陡峭,表明孔道具有良好的均一性,BJH 曲线半峰全宽(FWHM)仅 0.7 nm,也证实了这一点。试样的 BET 比表面积经计算为 1 108 m<sup>2</sup>/g,BJH 平均孔径为 2.20 nm,孔容为 0.61 cm<sup>3</sup>/g。



1—HPMo;2—介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub>;3—介孔 SiO<sub>2</sub>

图4 不同样品的 FT-IR 图

图4显示了介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 样品与纯介孔氧化硅和 HPMo 晶体的红外图谱。Keggin 结构的 HPMo 在 1064、964、875、790 cm<sup>-1</sup> 处有振动峰,分别对应 PO<sub>4</sub> 四面体中 P—O 键的伸缩振动,MoO<sub>6</sub> 八面体中 Mo=O 端键的伸缩振动,Mo—O<sub>b</sub>—Mo 和 Mo—O<sub>c</sub>—Mo 桥氧键振动<sup>[13]</sup>。众所周知,介孔氧化硅的红外光谱在 805、960、1060~1 100 cm<sup>-1</sup> 处有振动峰,分别对应 Si—O—Si 的对称伸缩振动,Si—O—H 的伸缩振动和 Si—O—Si 的反对称伸缩振动(如图 4c)。从图 4 谱线 2 可以看出,HPMo 的特征振动峰在介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品上能够清晰体现,说明复合介孔材料中 HPMo 的 Keggin 结构没有被破坏。对应 Mo—O<sub>b</sub>—Mo 的振动峰从 875 cm<sup>-1</sup> 蓝移至 880 cm<sup>-1</sup>, Mo—O<sub>c</sub>—Mo 的振动峰从 790 cm<sup>-1</sup> 蓝移至 807 cm<sup>-1</sup>,这是由于 HPMo 阴离子与 SiO<sub>2</sub> 之间的化学键合作用

造成的<sup>[14]</sup>。这种化学键合作用能够有效地阻止 HPMo 在极性溶剂中的溶脱。

## 2.2 HPMo/SiO<sub>2</sub> 复合材料的形成机理

根据酸性条件下合成介孔氧化硅的机理<sup>[15]</sup>可知,硅物种与表面活性剂的组装,其主要驱动力为静电作用。首先,表面活性剂溶解于水中,作为硅源的 TEOS 在强酸性条件下水解,生成带正电荷的硅物种。在没有加入 HPMo 时,硅物种通过静电作用围绕表面活性剂进行自组装;随着 HPMo 的加入,带正电荷的硅物种在强酸性条件下与杂多阴离子之间发生缩水和强的氢键相互作用,随即迅速缩聚,包住杂多阴离子,使得杂多酸固定在硅物种上,这种固载杂多酸的硅物种进一步缩合形成具有二氧化硅与 HPMo 复合组成的介孔骨架。通过煅烧以除去表面活性剂,含有 HPMo/SiO<sub>2</sub> 的复合骨架能被保留。介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 的形成过程如示意图 5 所示。当体系中 HPMo 的质量分数增加到 30%,样品难以形成有序的介观结构,可能的原因是由于过量的杂多阴离子会与阳离子表面活性剂作用,破坏胶束的有序结构及样品的介观结构。

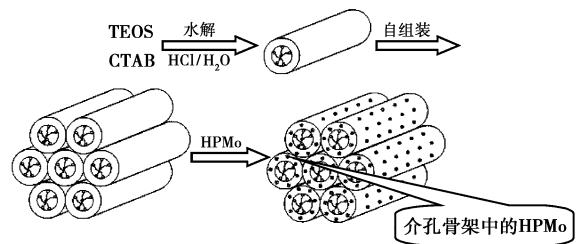


图5 介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 复合材料的形成示意图

## 2.3 催化性能

用介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 作为催化剂氧化 DBT,样品的催化性能列入表 1。初始硫含量为 500 μg/g 的 DBT 溶液经 3 h 反应后硫含量能被减少到 2 μg/g,即 DBT 的转化率达到 99.6%,而以微孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 为催化剂的体系中,同样的条件下 DBT 的转化率为 65.8%。其催化活性的不同可归因于催化剂的孔尺寸的差异,大分子的 DBT 难以进入微孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 的孔道,这表明介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 是一种很有前途的大分子氧化反应催化剂。为了检测该催化剂的重复使用性,测试了催化剂对 DBT 的 3 次重复使用性能,结果显示在第 2 次重复使用时同样条件下 DBT 的转化率为 97.2%,第 3 次循环使用 DBT 转化率为 95.8%。这些结果表明该催化剂具有较好的重复使用性能。催化活性的损失可能是由于所合成的介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 孔壁较薄,而 HPMo 分子尺寸较大,从而

使得少量磷钼酸分子被乙腈溶剂溶脱。

表 1 介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的孔参数及催化性能

催化剂	比表面积/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	孔径/ nm	DBT 转化 率/%
介孔 HPMo/SiO <sub>2</sub>	1108	2.20	99.6
介孔 HPMo/SiO <sub>2</sub> (第 2 次)	—	—	97.2
介孔 HPMo/SiO <sub>2</sub> (第 3 次)	—	—	95.8
微孔 HPMo/SiO <sub>2</sub>	—	0.58	65.8

### 3 结语

在酸性条件合成介孔氧化硅的过程中直接加入磷钼酸一步合成了介孔氧化硅骨架负载的磷钼酸催化剂,其中 HPMo 的质量分数为 20% 时样品具有有序的介观结构。表征结果显示介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 具有二维六方结构,其比表面积为 1 108 m<sup>2</sup>/g, BJH 平均孔径大小为 2.20 nm。红外光谱结果表明介孔 HPMo/SiO<sub>2</sub> 中的 HPMo 仍然保持了 Keggin 结构。该催化剂对燃油中的大分子有机硫化物 DBT 具有高效的氧化脱硫催化活性,并具有较好的重复使用性能。

### 参考文献

- [1] Beek J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(27): 10834 - 10843.
- [2] 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.
- [3] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. *Chem Rev*, 1997, 97(6): 2373 - 2419.
- [4] Corma A, Fornés V, Navarro M T, *et al.* Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates[J]. *J Catal*, 1994, 148(2): 569 - 574.
- [5] Schmidt R, Akporiaye D, Stöcker M, *et al.* Synthesis of mesoporous MCM-41 materials with high levels of tetrahedral aluminium[J]. *Chem Commun*, 1994(12): 1493 - 1494.
- [6] Climent M J, Corma A, Iborra S, *et al.* Use of mesoporous MCM-41 aluminosilicates as catalysts in the production of fine chemicals: Preparation of dimethylacetals[J]. *J Catal*, 1996, 161(2): 783 - 789.
- [7] Mokaya R, Jones W. Acidity and catalytic activity of aluminosilicate mesoporous molecular sieves prepared using primary amines[J]. *Chem Commun*, 1996(14): 983 - 984.
- [8] Kozhevnikov I V, Sinnema A, Jansen R J J, *et al.* New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41[J]. *Catal Lett*, 1995, 30(1/2): 241 - 252.
- [9] Nowinska K, Kaleta W. Synthesis of bisphenol-A over heteropoly compounds encapsulated into mesoporous molecular sieves[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2000, 203(1): 91 - 100.
- [10] Izumi Y, Hisano K, Hida T. Acid catalysis of silica-included heteropoly acid in polar reaction media[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 181(2): 277 - 282.
- [11] Attard G S, Glyde J C, Göltner C G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica[J]. *Nature*, 1995, 378(6555): 366 - 368.
- [12] El-Safty S A. Monolithic nanostructured silicate family templated by lyotropic liquid-crystalline nonionic surfactant mesoporous[J]. *Chem Mater*, 2003, 15(15): 2892 - 2902.
- [13] Shi C F, Wang R W, Zhu G S, *et al.* In situ synthesis, characterization of SiPMo-X, and different catalytic properties of SiPMo-X and SiPW-X[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006(15): 3054 - 3060.
- [14] Damyanova S, Dimitrov L, Mariscal R, *et al.* Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids on metal-substituted hexagonal mesoporous silica[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2003, 256: 183 - 197.
- [15] 杨春, 贾雪平, 何农跃, 等. 酸性条件下纯硅六方介孔分子筛的合成: II. 合成温度、时间的影响及其与碱性合成的比较[J]. *无机化学学报*, 2001, 17(2): 249 - 255. ■

## 中国粉体工业通鉴(第四卷/2008 版)隆重推出

集聚粉体行业 100 余位专家学者组成中国粉体工业通鉴院士指导委员会和中国粉体工业通鉴编委会, 每年一卷、精心编制的粉体技术开发与应用大型工具书——《中国粉体工业通鉴》(第四卷/2008 版), 日前由中国建材工业出版社出版, 面向国内外发行。

该书重点关注国内外粉体前沿新技术; 超微粉

体(含纳米粉体)的产业化生产及拓展性应用; 透析热点粉体产品的市场前景; 在第一时间以敏捷的速度, 全方位、多角度记录了行业发展的新面貌; 全新收录了粉体设备/材料生产企业、科研院所、高等院校、学会协会等研发的新成果、新专利、新设备、新技术和新产品, 使本书更具权威性、指导性、实用性、前瞻性和资料性。(吴宏富)