

高钴含量 MCM-41 合成、催化性能及钴形态的化学分析方法

孙庆林 杨 渊 张颖杰 李 莎 孙 鹏 孔 岩*

(南京工业大学化学化工学院材料化学工程国家重点实验室,南京 210009)

摘要: 加入还原剂抗坏血酸合成了一系列高钴含量 Co-MCM-41,通过 XRD、低温氮吸附-脱附等方法对其介孔结构进行了详细表征。采用以稀硫酸溶解骨架外钴氧化物、再以浓硫酸处理骨架内钴物种,经化学分析方法成功确定了骨架内外钴离子含量和价态,并辅以 H_2 -TPR 和 ICP 方法加以评估。还原剂的加入能够增加 Co-MCM-41 介孔结构规整度并大幅度提高其在苯羟基化制备苯酚反应中的催化性能。

关键词: Co-MCM-41; 化学分析; 催化性能

中图分类号: O643.36; TQ426.6; O655.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)12-2346-07

Synthesis, Catalytic Activity and Chemical Analysis Method for Co-MCM-41 with High Cobalt Content

SUN Qing-Lin YANG Yuan ZHANG Ying-Jie LI Sha SUN Peng KONG Yan*

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, 210009, China)

Abstract: A series of Co-MCM-41 samples with different cobalt contents were synthesized using ascorbic acid as additive and characterized by XRD, low temperature nitrogen adsorption-desorption methods. Cobalt species in/out of the framework of Co-MCM-41 were extracted by dilute sulfuric acid/concentrated sulfuric acid and determined by chemical analysis methods, respectively. The Co species contents were also estimated by H_2 -TPR and ICP techniques. The addition of the reductant can improve the orderliness of mesoporous structure of Co-MCM-41s and greatly increase their catalytic activity for the hydroxylation of benzene to phenol.

Key words: Co-MCM-41; chemical analysis; catalytic activity

1992 年 Mobil 公司研究人员第一次报道介孔材料以来^[1],由于具有规则的介孔孔道,较大的比表面积和孔容等优势,研究者们致力于把介孔材料用于各种大分子催化反应中。由于纯二氧化硅介孔材料缺少活性位,催化活性低,所以将过渡金属元素如 Mn^[2],Co^[3-4],Ni^[5],Fe^[6],Cr^[7],Cu^[8],Rh^[9],V^[10]等引入到介孔材料中以增加表面活性位并增强其催化活性成为材料及催化领域研究热点。钴是许多催化剂的主要活性物种之一,将钴引入到介孔材料中也有很多研

究报道,如 Samanta 等^[11]在酸性条件下水热合成了高钴含量 MCM-41 介孔分子筛,Co/Si 物质的量比达到 15.8%;由 UV-Vis 表征可知:Co 在分子筛中主要是以 Co^{3+} 形式存在。Bhoware 等^[12]分别通过直接水热、嫁接以及固定化 3 种方法合成了含 Co 的 MCM-41 介孔分子筛,研究了不同的合成方法对分子筛结构、Co 价态以及乙苯支链氧化反应的影响,UV-Vis 和 XPS 结果表明钴主要是以 Co^{2+} 形式存在。Bhoware 等^[13]通过水热合成和嫁接法分别制备了一系列不同

收稿日期:2011-04-22。收修改稿日期:2011-08-25。

国家自然科学基金(No.20876077)、江苏省自然科学基金支撑计划(No.BE2008142)和江苏省高校自然科学基金重大项目(No.10KJA530015)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:kongy36@njut.edu.cn, Tel:(025)83587860

Co 含量的 Co-HMS 和 Co/HMS 催化剂,UV-Vis 和 XPS 结果表明钴是以二价钴和四配位形式存在的。

杂原子尤其是作为催化活性位的杂原子的含量及形态对其性能影响至关重要,在以往的文献报道中均是采用仪器分析来确定掺杂过渡金属元素的含量和价态,如 ICP 可用来测定介孔分子筛中掺杂金属元素的含量,但不能确定金属元素的价态且不够准确;XPS 可以确定分子筛中金属含量和价态,但只能确定表面的金属元素分布情况。因此这些仪器分析方法不能同时确定掺杂介孔分子筛中骨架内外金属元素的含量和价态,例如通常钴离子在介孔分子筛中以 Co^{2+} 和 Co^{3+} 形式存在,同时分子筛中钴离子有骨架内和骨架外之分,以前文献报道中所用的 UV-Vis 和 XPS 等表征手段只能对钴元素的配位状态和价态做半定量的分析,不能对介孔材料骨架内外的不同价态钴元素做完全定量分析。

本文通过在合成过程加入还原剂的方法成功合成了高钴含量 MCM-41 并测试了其在苯酚羟基化制备苯酚反应中的催化性能。在对材料介孔结构表征基础上,建立了一种能够对介孔材料骨架内外的不同价态钴元素进行定量的化学分析方法。

1 实验部分

1.1 实验试剂

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)、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、醋酸钴($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等购于国药化学试剂有限公司,所有药品均为分析纯。

1.2 介孔分子筛的制备

Co-MCM-41 的制备采用传统的水热晶化法^[12],将一定量的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 CTAB 溶于去离子水中,加热至溶液澄清,冷却至室温得溶液 A;适量的还原剂 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 和钴源(醋酸钴)溶于一定的去离子水中,逐滴加入浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至溶液刚好澄清,得溶液 B;溶液 B 加入 A 中,混合搅拌 10 min,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 调节 pH 值至 11,转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,120 °C 水热 72 h。所得产物经离心,洗涤,干燥,得到催化剂原粉,然后在 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流动空气气氛的马弗炉中以 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 550 °C,在 550 °C 恒温焙烧 5 h 以除去表面活性剂,随炉冷却,得到含钴 MCM-41 催化剂样品,标记为 $x\text{Co}$ (x 是投料中的 Co/Si 物质的量的比的 100 倍)。同时按上述方法合成了一系列不加还原

剂的样品,标记为 $x\text{Co}-1$ 。

1.3 介孔分子筛中钴元素的提取

取 0.1 g $x\text{Co}$ 待测样品 120 °C 下用 98% 浓硫酸浸泡 12 h 得到混合物,离心过滤,重复操作直到残渣中检测不到金属离子(残渣中钴离子的检测采用标准定性检测方法:即先将其溶解在质量分数为 12% 氢氧化钠溶液中,再加入 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸使溶液酸化,加入硫氰化钾,溶液呈蓝色说明有钴存在,呈无色说明没有钴存在),得到清液用 250 mL 容量瓶定容。同样取待测 $x\text{Co}$ 样品 0.1 g 室温下用浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸 20 mL 溶解搅拌 20 min 得到混合物,离心过滤,重复操作直至滤液检测不到金属离子,得到清液用 250 mL 容量瓶定容,洗涤以后的样品标记为 $w-x\text{Co}$ (w 表示用稀硫酸洗过以后的样品)。

1.4 钴离子含量及价态的分析

钴离子分析采用国标 EDTA 分析法。上述浓硫酸浸泡稀释所得清液于 250 mL 容量瓶,定容后,取 25 mL,加入 100 mL 去离子水,0.2% 对硝基酚 2 滴,用 1:1(V/V)氨水调制溶液刚变黄绿色,再用 1:1(V/V)盐酸调至黄绿色刚好消失并过量四滴,加六次甲基四胺一勺,微热后加孔雀绿 3 滴,加二甲酚橙 4 滴,用 EDTA 标准溶液直接滴定二价钴离子^[13]。另取 25 mL 溶液加入过量 KI 将三价钴还原成二价钴,同样方法分析得到的二价钴含量即总钴含量。用总钴含量减去总的二价钴的含量即总的三价钴的含量(注:应是先定容后取 25 mL,稀释后滴定分析)。

同样方法分析 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸浸泡所得到的清液,即得到介孔分子筛表面二价和三价钴离子含量。由总钴量减去表面钴量得到催化剂骨架内的不同价态钴离子的含量。

1.5 介孔分子筛的表征

X 射线粉末分析(XRD)在 Rigaku D/Max-RA 型 X 射线衍射仪上进行,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154178 \text{ nm}$),Ni 滤波片,靶压 40 kV,靶流 40 mA,测试范围 $2\theta=1.5^\circ \sim 8^\circ$,闪烁计数器记录 X 射线强度。

氢气程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)在 JAPAN BELCAT-Analyzer 催化剂分析仪上测定。50 mg 样品($841 \sim 420 \text{ } \mu\text{m}$, 20~40 目)置于内径为 0.8 mm 石英管中,氦气气氛下升温至 200 °C 活化 60 min,冷却至 100 °C 以下。将 5% H_2/He 混合气(流速 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)引入,程序升温至 900 °C($5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),热导池检测器在线分析。

样品的比表面积和孔径分布测试分析在

Micromeritics ASAP-2020 型测定仪上测定,测量前,样品(841~420 μm , 20~40 目)于 300 $^{\circ}\text{C}$ 下真空预处理 2 h。利用 BET 法计算比表面, BJH 法计算平均孔径。

ICP(电感耦合等离子体谱, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) 在 Jarrell-Ash 1100 型光谱仪上进行,将样品用氢氟酸溶解,加热 5 min 待冷却后用 20 mL 的容量瓶定容,然后测定钴原子含量。主要实验参数为:冷却气流 15 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 辅助气流 0.2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 雾化气流 0.8 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, RF 功率 1300 W, 进样 1.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。所用气体均为氩气。

1.6 催化性能评价

催化剂对苯的过氧化氢羟基化反应活性评价在自制的配有恒温水浴、回流冷却和磁力搅拌的二颈玻璃反应器内进行。在反应器中依次加入 0.1 g 催化剂、15 mL 醋酸(溶剂)和 2 mL 苯,恒温后加入 30% H_2O_2 6.1 mL。反应 12 h 后以装有 30 $\text{m}\times 1\text{ }\mu\text{m}\times 0.32\text{ mm}$ SE54 毛细管柱的 SP-6890 型气相色谱对反应产物分布进行分析。分析条件为氢火焰检测器,程序升温温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 至 200 $^{\circ}\text{C}$,检测温度:260 $^{\circ}\text{C}$,汽化温度:260 $^{\circ}\text{C}$ 。产物中各组分含量采用校正面积归一法计算。进样量 0.3 μL ,分流比 1:50。

2 结果与讨论

2.1 加入还原剂的影响

图 1 是在合成过程中添加还原剂抗坏血酸(VC)和未添加还原剂的样品低角度 XRD 图。所有样品 XRD 图在 $2\theta=2^{\circ}$ 左右均出现了强的(100)衍射峰,表明材料具有介孔结构。未加入还原剂的 xCo-1 样品 XRD 图只出现了(100)衍射峰,而合成过程加入抗坏

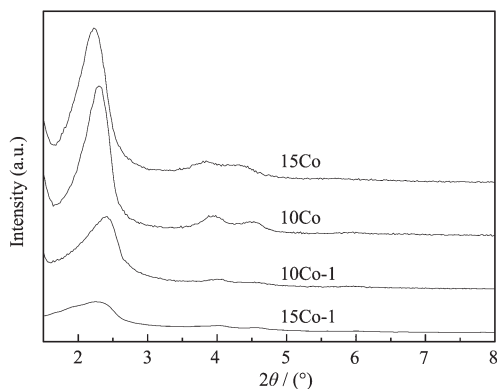


图 1 合成过程中添加还原剂前后样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns for the samples obtained with and without reductant

血酸作为还原剂 xCo 样品的 XRD 图同时在 $2\theta=3^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 左右出现了弱的(110), (200)衍射峰^[1],说明合成的材料为六方介孔结构,且结构规整度高。可见,合成过程还原剂的加入显著提高了介孔材料的结构规整度。

介孔材料的形成是以表面活性剂作为模板而定向排列成胶束,无机物种如硅、钴等组分通过离子间静电引力或氢键与之相互作用附着于胶束表面,脱去模板剂后即形成介孔,因此介孔规整度主要受胶束定向排列的影响。抗坏血酸和模板剂 CTAB 均为离子型表面活性剂,合成过程加入后能够提高介孔规整度,可能与两种物质相互作用,从而促进表面活性剂定向排列有关。具体原因有待进一步研究。

图 2 为合成过程中添加还原剂和未添加还原剂的 10Co、10Co-1 样品与 Co_3O_4 的 H_2 -TPR 图。对于 Co_3O_4 样品,图中 350 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 左右的峰分别对应于三价钴还原到二价及二价钴还原到单质钴。样品 10Co-1 和 10Co 在 500 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现还原峰,还原温度高于纯的 Co_3O_4 ,说明钴硅之间存在相互作用。

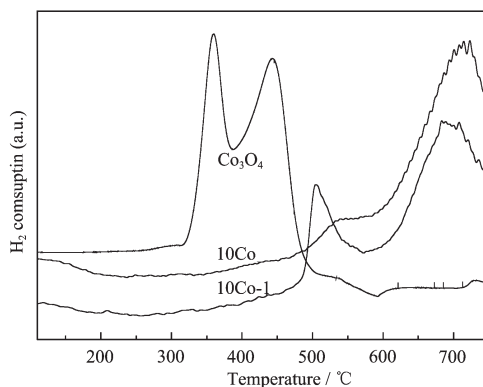


图 2 10Co、10Co-1 和 Co_3O_4 的 H_2 -TPR 图
Fig.2 H_2 -TPR profiles for 10Co, 10Co-1 and Co_3O_4

通过浸渍法合成的 Co/MCM-41 的 H_2 -TPR 图中钴物种还原峰出现在 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右^[14],代表钴物种与硅物种相互作用力相对较弱,即材料表面的氧化钴物种;高温区(700 $^{\circ}\text{C}$ 左右)的峰表示钴物种与硅物种之间存在强相互作用,即处于介孔骨架中钴物种。

由图 2 可知,未加还原剂 10Co-1 样品 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右还原峰较强,说明有较多的钴物种以氧化物形式出现在 MCM-41 表面;而 10Co 样品在 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右仅出现弱的还原峰,反之,其 700 $^{\circ}\text{C}$ 左右很强。这一结果说明还原剂的加入增加了钴物种与硅物种之间的相互作用,即对于钴元素进入介孔分子筛骨架有促

进作用。

2.2 稀硫酸处理对材料的影响

图 3 是 5Co、25Co 样品在用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸处理前后的 XRD 衍射图,由图中可以看出经过酸洗以后的 Co-MCM-41 仍然保持着良好的六方介孔结构。

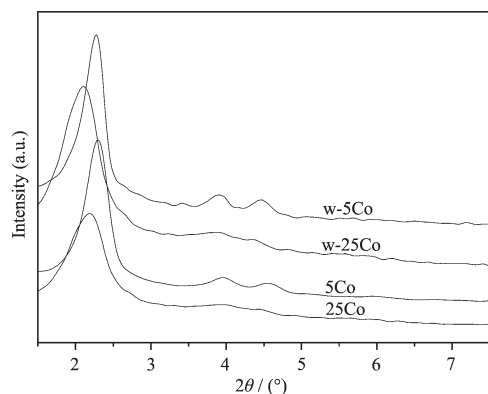


图 3 酸洗前后的样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns for the acid washed and unwashed samples

酸洗之后同一样品的 XRD 衍射峰向小角度偏移,说明用酸洗过之后,样品的晶胞参数变大;同时同一样品酸洗后的所有 XRD 衍射峰强度均增加,表明介孔规整度增加,这是由于稀硫酸把孔道表面的一些附着物(主要是低聚态的钴氧化物)洗去,使得孔道变得更加规整的原因。样品经稀硫酸浸取几次后(一般为 3~4 次),浸取液中已检测不到钴离子,说明材料表面钴氧化物已被全部浸取到溶液中,同时也充分说明稀硫酸只能溶解材料表面钴物种。

图 4 是氮气吸附/脱附等温线及其孔径分布图,在相对压力 $0.2 \leq P/P_0 \leq 0.4$ 范围有突跃,并伴有滞后环,属于典型的 IV 型等温线^[15],证明样品在酸洗后都保持了良好的介孔有序结构,酸洗前后同一样品的氮气吸附/脱附等温线基本相似,但酸洗过之后样品的氮气吸附/脱附等温线在相对压力 $0.2 \leq P/P_0 \leq 0.4$ 范围内的突跃变陡,说明介孔规整度增加,与 XRD 结果一致。同时突跃起点向右移,说明样品在

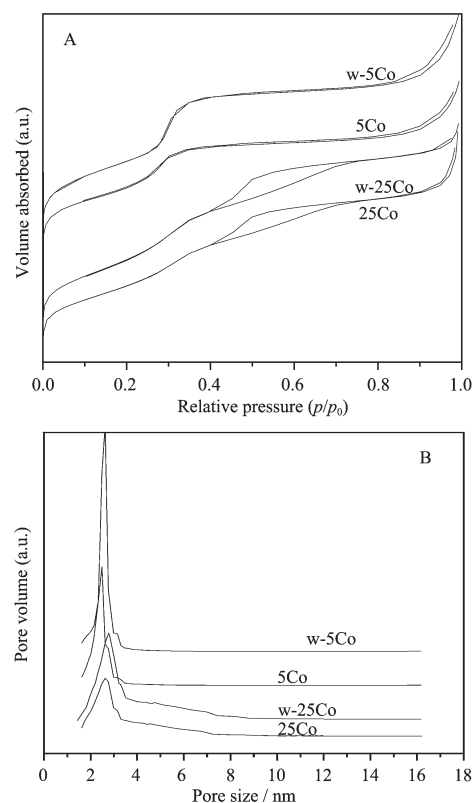


图 4 样品的 N_2 吸附/脱附等温线图(A)与样品的孔径分布图(B)

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms for samples (A) and pore size distribution for samples (B)

酸洗后孔径变大,这可以从孔径分布图得到确认。

表 1 是样品 5Co、25Co 酸洗前后的组成和结构参数表。由表中数据可知,同一样品经稀硫酸浸取后,其比表面积、孔径、晶胞参数、孔容均明显变大,反之其孔壁厚明显变薄,说明材料表面及孔道中附着物被去除。结合 XRD、 H_2 -TPR 等其它表征结果可知,被稀硫酸去除的确为介孔分子筛表面氧化钴物种。同时,与样品 5Co 相比,25Co 样品各结构参数变化更大,尤其孔壁厚由 2.19 nm 下降到 1.90 nm,说明合成过程钴投料量增加会导致有较多的钴物种以氧化物形式出现在介孔表面或孔道中。

表 1 部分样品的结构参数

Table 1 Structure parameters for some samples

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d_{100} / nm	a_0^a / nm	d_p / nm	δ^b / nm	$V^c / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
5Co	556	3.84	4.43	2.48	1.95	0.62
w-5Co	765	3.89	4.49	2.62	1.87	0.84
25Co	540	3.85	4.45	2.62	2.19	0.55
w-25Co	602	4.08	4.67	2.77	1.90	0.82

a: Unit cell parameter; b: Wall thickness; c: Pore volume

图 5 是 5Co 与 25Co 在酸洗前后的 H_2 -TPR 图, 低温区几乎没有峰出现, 说明几乎没有大颗粒 Co_3O_4 氧化物生成^[16-17], 在 700~900 °C 出现一个宽峰, 是与

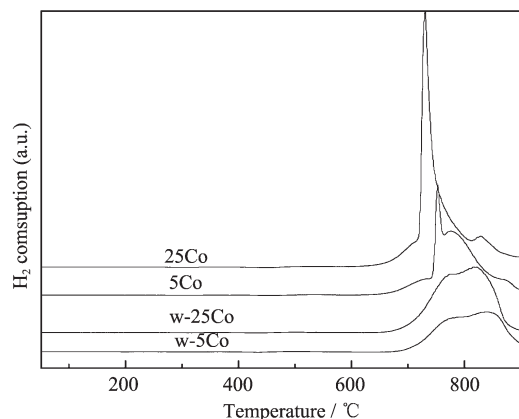


图 5 酸洗前后样品的 H_2 -TPR 图

Fig.5 H_2 -TPR profiles for the acid washed and unwashed samples

硅物种相互作用很强的钴物种的还原峰^[18-19], 酸洗之前与洗之后峰的温度范围没有变化, 但峰型有变化, 洗之前的峰型与钴氧化物负载在介孔材料上的低温区的 Co_3O_4 氧化物的还原峰相似^[14], Co-MCM-41 的表面既有三价钴又有二价钴但又没形成晶态 Co_3O_4 氧化物, 与广角 XRD 结果一致(图未给出)。 H_2 -TPR 很好的证明了 Co-MCM-41 的表面存在没有进入骨架的低聚态的钴物种。

经酸洗后各样品还原峰面积均减小, 峰型与其它文献报道类似^{[20][21]}, 对应的是进入骨架的二价, 三价钴还原峰, 进一步说明被稀酸从表面洗掉洗去的确为氧化钴物种。

2.3 材料中总钴及二价和三价钴含量

各样品中总钴及介孔分子筛骨架内外二价和三价钴含量列于表 2。由表中数据可知, 化学分析方法测定总钴含量与 ICP 方法测定结果基本相符, 说明分析方法的可靠性和准确性。

表 2 样品中钴硅物质的量的比
Table 2 Molar ratios of Co/Si in the samples

Sample	$T^a \times 10^{-5}$				$O^b \times 10^{-5}$			$F^c \times 10^{-5}$			
	Total	Co ²⁺	Co ³⁺	ICP	Total	Co ²⁺	Co ³⁺	Total	Co ²⁺	Co ³⁺	Co ³⁺ /Co ²⁺
5Co	5.850	5.538	0.312	5.943	1.488	1.421	0.067	4.362	4.117	0.245	0.060
10Co	11.30	10.41	0.890	11.75	2.270	2.036	0.290	9.028	8.375	0.600	0.071
15Co	16.73	15.61	1.120	15.78	4.702	4.416	0.286	12.03	11.19	0.834	0.074
20Co	21.13	19.72	1.410	18.65	8.234	7.687	0.545	12.90	12.03	0.865	0.072
25Co	25.47	23.26	2.214	24.68	11.08	10.07	1.211	14.39	13.19	1.003	0.076
10Co-1	11.75	6.352	5.402	12.03	7.325	4.193	3.132	4.450	2.159	2.270	1.052

a: Total cobalt content in the sample; b: Cobalt content out of framework; c: Cobalt content in framework.

合成过程添加 VC 的影响。比较样品 10Co 和 10Co-1 分析结果, 可得出以下结论: (1) 二者总的钴硅物质的量的比几乎相同, 说明 VC 的加入不影响总钴含量; (2) 10Co 样品骨架内总钴含量远大于 10Co-1 样品, 说明 VC 的加入能够促进钴物种进入骨架, 与前述分析结果一致; (3) 10Co-1 样品中三价钴与二价钴比例远大于 10Co 样品, 是由于合成过程碱性条件下二价钴易被空气中氧气氧化成三价钴。加入 VC 后由于其强的还原性, 对于二价钴的氧化起到抑制作用。

考虑合成过程加入 VC 得到样品骨架内外二价和三价钴离子的量。随醋酸钴投料量的增加, 样品中钴总含量增加。骨架中钴含量从 5Co 到 15Co 样品明显增加, 而从 15Co 样品开始增加幅度变小, 相应骨架外钴含量增加较快, 即以低聚态氧化物的形式

附着在介孔分子筛表面或孔道中, 所以可当合成过程钴硅投料比较大时, 进入催化剂骨架的钴含量基本不变, 且趋于一个稳定值。即合成过程加入 VC 虽然能够增加骨架钴含量, 但仍有一极限值。

样品中三价和二价钴比例。合成过程加入 VC 得到样品骨架内三价与二价钴比例基本相同, 说明各样品中虽然三价钴含量较少, 但仍有部分进入介孔分子筛骨架, 而骨架外同样有三价和二价钴存在。

为了验证化学分析方法的准确性, 我们对 H_2 -TPR 图进行分峰拟合及定量分析。考虑 H_2 -TPR 图进行定量分析仅仅是半定量的, 特别是当峰型不够规则及较为复杂时。为此我们选择峰型分布比较好的 10Co-1 样品的 H_2 -TPR 图分峰及多峰拟合。

样品中钴物种的还原包括 4 个过程: (1) 骨架外三价钴还原为二价钴; (2) 骨架外二价钴(包含还原骨

架外三价钴得到的二价钴)还原为单质钴;(3)骨架内三价钴还原为二价钴;(4)骨架内二价钴(包含还原骨架内三价钴得到的二价钴)还原为单质钴,因此 H_2 -TPR 图应由 4 个峰组成。目前参考文献中只有骨架内外钴还原峰温度的参考数据,没有给出不同价态钴物种准确还原温度的参考文献,所以多峰拟合时难以确定不同还原阶段的准确温度。我们在多峰拟合时峰值选择标准为:(1)选择图中最高点或拐点为单一峰;(2)拟合后图与原图尽量重合,即拟合度最大。

多峰拟合结果如图 6 所示,其拟合后图与原图拟合度 $R^2=0.9987$ 。还原温度为 507.0、543.6、683.5、729.2 $^{\circ}C$ 的峰面积分别为 11.56、8.34、51.88、31.20,对应于骨架外 Co^{3+} 还原为二价、骨架内 Co^{3+} 还原为二价、骨架外 Co^{2+} 还原为单质、骨架内 Co^{2+} 还原为单质。

考虑 683.5 及 729.2 $^{\circ}C$ 两个峰,分别对应于骨架外及内二价钴还原为单质,而由二价钴还原为单质氢气消耗量为三价钴还原为二价钴的两倍,因此对应于骨架外(内)二价钴含量的峰面积为:

对应于骨架外二价钴含量峰面积: $(51.88 - 11.56 \times 2) \div 2 = 14.38$

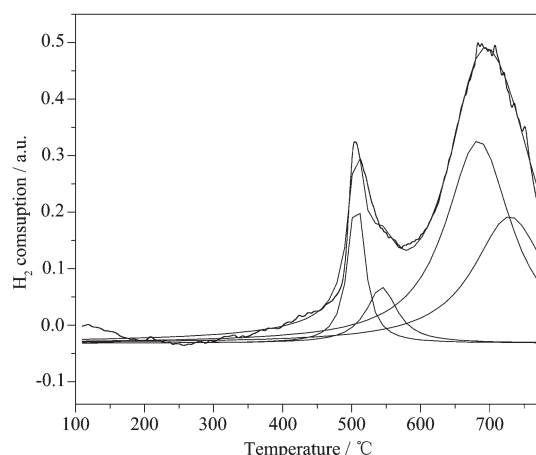


图 6 样品 10Co-1 的 H_2 -TPR 图多峰拟合结果

Fig.6 Multi-peak fitting result of H_2 -TPR profile for 10Co-1 sample

对应于骨架内二价钴含量峰面积: $(31.20 - 8.34 \times 2) \div 2 = 7.26$

由 H_2 -TPR 图多峰拟合及化学分析结果计算所得各钴物种比例列于表 3。由表中数据可知,二者基本相符,尤其骨架外与骨架内三价钴比例几乎完全相同,说明了化学分析方法的准确性。由于在还原终点时图没有回到基线,所以分峰结果二价钴含量稍小,三价钴、二价钴比例与化学分析结果相比稍大。

表 3 样品 10Co-1 的多峰拟合结果与化学分析方法的对比

Table 3 Comparison of multi-peak fitting and chemical analysis method

Co species	$Co^{3+}(O) / Co^{3+}(I)$	$Co^{2+}(O) / Co^{2+}(I)$	$Co^{3+}(O) / Co^{2+}(O)^+$	$Co^{3+}(I) / Co^{2+}(I)$
Multi-peak fitting results	1.386	1.981	0.804	1.149
Chemical analysis results	1.380	1.942	0.747	1.051

O: Out of framework; I: In framework.

2.4 Co-MCM-41 催化性能

不同 Co-MCM-41 材料在苯羟基化制备苯酚反应中催化性能如表 4 所示。由表中数据可以看出,各样品在苯羟基化制备苯酚反应中均表现出良好的催化性能,尤其苯酚选择性均为 100%,这对于该类材

料后期工业应用研究至关重要。

对比不同合成方法得到的 10Co 样品可以看出,浸渍法所得材料催化性能最小。直接合成法所得样品,加入 VC 后其性能有大幅度提高。从表 2 中数据可以看出,10Co 和 10Co-1 样品总钴含量相差不

表 4 不同催化剂催化性能

Table 4 Catalytic activity of different catalysts

Catalysts	$X / \%$	$S / \%$
5Co	11.6	100
10Co	35.4	100
15Co	31.4	100
20Co	29.4	100
25Co	28.4	100
10Co-1	18.3	100
w-5Co	10.1	100

续表 4

w-10Co	32.2	100
w-15Co	31.8	100
w-25Co	33.3	100
10Co/MCM-41	12.1	100

Reaction conditions: catalyst 0.1g, temperature: 65 °C, $n_{\text{benzene}}/n_{\text{H}_2\text{O}_2}=1/3$, benzene: 2 mL, acetic acid 15 mL, time: 12 h.

大,但其骨架中钴含量几乎相差一倍,这可能是造成二者催化性能差异的主要原因,说明处于催化剂骨架的钴物种含量对其催化性能影响较大。

各催化剂以稀硫酸浸取出表面钴物种后催化性能均有一定变化。5Co、10Co 催化性能略有下降,相反 25Co 催化剂苯转化率却有所增加,使得酸洗后 w-10Co、w-15Co、w-25Co 催化剂性能接近,对比表 2 中骨架钴含量可以看出其骨架钴含量也相差不大,充分说明催化剂活性位是骨架中钴物种,同时也证明稀硫酸浸取去的确实是表面的钴物种。w-25Co 催化剂较之 25Co 苯转化率增加的原因可能是后者表面钴物种较多,覆盖了部分活性位,而以稀硫酸浸取后被覆盖的活性位重新暴露出来。

3 结 论

合成过程中加入还原剂可显著提高介孔材料的规整度,且促进了钴物种进入骨架,同时大幅度增加了其在苯酚羟基化制备苯酚反应中的催化性能;通过化学分析方法准确的对钴掺杂介孔分子筛骨架内外钴元素的价态和含量进行了定量分析,得到的样品钴含量与用 ICP 测定的结果相近,同时表面还原剂的加入增加了最终样品中二价钴的含量。

参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**:710-712
- [2] Impéror-Clerc M, Bazin D, Appay M D, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**:1813-1821
- [3] Lim S, Ciuparu D, Pak C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 11048-11056
- [4] Lou Z S, Wang R H, Sun H, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, **110**:347-354
- [5] Yang Y H, Lim S, Du G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 13237-13246
- [6] Samanta S, Giri S, Sastry P U, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, **42**:3012-3018
- [7] Pak C, Haller G L. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, **48**:165-170
- [8] Sobczak I, Ziolk M, Renn M, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, **74**:23-36
- [9] Mulukutla R S, Shido T, Asakura K, et al. *Appl. Catal. A*, **2002**, **228**:305-314
- [10] Samanta S, Laha S C, Mal N K, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2004**, **222**:235-241
- [11] Bhoware S S, Singh A P. *J. Mol. Catal. A*, **2007**, **266**:118-130
- [12] Selvam P, Mohapatra S K. *J. Catal.*, **2005**, **233**:276-287
- [13] Li Zu-Guang(李祖光), GAO Yun-Fang(高云芳), GAO Zhi-Xiang(高志祥). *Chin. J. Anal. Lab. (Fenxi Shiyanshi)*, **2001**, **20**:76-78
- [14] González O, Pérez H, Navarro P, et al. *Catal. Today*, **2009**, **148**:140-147
- [15] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, **62**:1723-1732
- [16] Hilmen A M, Schanke D, Hanssen K F, et al. *Appl. Catal. A*, **1999**, **186**:169-188
- [17] Vada S, Hoff A, Adnanes E, et al. *Top. Catal.*, **1995**, **2**:155-162
- [18] Khodakov A Y, Griboval-Constant A, Bechara R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**:9805-9811
- [19] Sexton B A, Hughes A E, Turney T W. *J. Catal.*, **1986**, **97**: 390-406
- [20] Lim S Y, Ciuparu D, Chen Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:2285-2294
- [21] Lou Z S, Wang R H, Sun H, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, **110**:347-354