

三维介孔氨基三亚甲基膦酸锆的合成及其担载铁催化剂的 甲醛催化氧化活性

贾云洁¹ 李明磊¹ 崔纪利¹ 刘 亮¹ 王润伟² 义建军^{*3} 徐庆红^{*1}

(¹ 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

(² 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

(³ 中国石油天然气集团公司石油化工研究院, 北京 100083)

摘要: 以氧氯化锆和氨基三亚甲基膦酸(ATMP)为原料合成了一种新型介孔材料氨基三亚甲基膦酸锆(NTAZP)。使用 XRD、FTIR、TG-DTA 和 SEM 等手段对所合成的介孔材料进行了结构表征和形貌分析。然后以 NTAZP 为载体, 用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液处理, 得到担载 Fe^{3+} 的氨基三亚甲基膦酸锆。研究表明, Fe^{3+} 被吸附到载体孔道中后, NTAZP 结构未被破坏, Fe^{3+} 离子与 NTAZP 孔壁骨架上的 N 发生了配位作用。铁担载 NTAZP(NTAZP- Fe^{3+}) 对甲醛氧化具有良好的催化活性, 催化反应条件温和, 催化剂稳定性良好。以载体 NTAZP 担载铁还避免了 Fe^{3+} 进入水体, 催化剂得以回收利用, 避免造成二次污染。NTAZP- Fe^{3+} 是一种高效绿色的新型小分子醛类化合物氧化催化剂。

关键词: 催化; 催化剂; 催化剂制备; 催化剂载体; 有机膦酸锆; 介孔; 配位负载; 氧化

中图分类号: O614; O643.36; TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0465-09

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.078

3D-Mesoporous Zirconium Phosphonate NTAZP: Synthesis and Formaldehyde Oxidation by Its Supported Fe^{3+} Catalyst

JIA Yun-Jie¹ LI Ming-Lei¹ CUI Ji-Li¹ LIU Liang¹ WANG Run-Wei² YI Jian-Jun^{*3} XU Qing-Hong¹

(¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

(² State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin university, Changchun 130012, China)

(³ Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Beijing 100083, China)

Abstract: A new mesoporous zirconium phosphonate (NTAZP) was synthesized by using nitrilotris(methylene)-triphosphonic acid (ATMP) and zirconium dichloride oxide octahydrate. The as-prepared mesoporous materials were characterized by XRD, FTIR, TG-DTA and SEM techniques. Fe^{3+} -based aminotrialkylene zirconium phosphonate catalyst was obtained by using NTAZP as the support and by treating the support with an aqueous solution of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. The results indicate that the structure and morphology of NTAZP are not changed after loading, and ferric species are mainly anchored on NTAZP via the coordinative interactions between Fe^{3+} and N atoms inside the mesoporous channel. The supported ferric species NTAZP (NTAZP- Fe^{3+}) with a good thermal stability are highly catalytic active for formaldehyde oxidation in relatively mild reaction conditions. The Fe-based catalyst can prevent Fe^{3+} from dissolving into the water, and can be recycled to avoid secondary pollution. NTAZP- Fe^{3+} is a high-efficient and green catalyst in small-molecule aldehydes oxidation.

Key words: catalysis; catalyst; catalyst preparation; coordination load; zirconium phosphonates; mesoporous; coordination loading; oxidation

收稿日期: 2012-07-12。收修改稿日期: 2012-10-07。

国家自然科学基金(No.50602004)、吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室开放课题基金、北京化工大学大学生科技训练计划资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xuqh@mail.buct.edu.cn; Tel: 010-64425037

0 引言

由于与无机磷酸盐结构上的相似性,金属有机磷酸盐化合物的研究近年来得到很大发展。与传统无机金属磷酸盐相比,金属有机磷酸盐化合物具有以下三个显著的特点:第一,金属有机磷酸盐化合物由于有机基团的引进,其比表面积比无机金属磷酸盐有了大幅度的提高;第二,大部分金属有机磷酸盐化合物的结构可以预测,从而可能实现对目标化合物的定向合成;第三,由于骨架结构上有机基团的存在,使得金属有机磷酸盐在手性识别、择形催化剂、分子吸附等方面有传统无机磷酸盐所不具备的特殊功能^[1-4]。正是由于以上性质的存在,使得金属有机磷酸盐成为特殊的功能材料。

目前关于甲醛氧化的催化剂报道很多,如何选择低成本、催化活性高的催化剂一直是学术界比较关心的问题。近年来涌现出了许多种甲醛氧化催化剂,例如一些贵金属氧化剂、金属氧化物、稀土氧化物及稀土杂化氧化物以及以氧化物作为载体的贵金属催化剂等。对于贵金属氧化剂^[5-6](例如 Pt、Pd 以及 Au 等金属的纳米颗粒)来说,虽然它们的催化活性较高,但其成本也较高;过渡金属氧化物(例如 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 Co_3O_4 等)和稀土氧化物及稀土杂化氧化物(例如 CeO_2 、 LaMnO_3 、 LaFeO_3 等)^[7]价格较低廉,但其催化温度一般需要 200~300 °C 且催化效率较低;而以氧化物作为载体的贵金属催化剂(Ag/MnO_x - CeO_2 、 Pt/TiO_2 、 Pt/MnO_2)^[8-12]不但价格相对较低,而且催化反应所需温度也比较适中,近年来备受关注。

本课题组以氧氯化锆和氨基三亚甲基膦酸(ATMP)为原料合成了一种新型介孔材料氨基三亚甲基膦酸锆(NTAZP),并用 XRD、FTIR、TG、XRD 和 SEM 等手段对所合成的介孔材料进行了结构表征和形貌分析。

然后以 NTAZP 为载体,用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液处理,得到负载 Fe^{3+} 的氨基三亚甲基膦酸锆(NTAZP-Fe^{3+})。XRD 和 XPS 研究结果表明, Fe^{3+} 被吸附到载体孔道中后,NTAZP 结构未被破坏, Fe^{3+} 与 NTAZP 孔壁有机框架上的 N 发生了配位作用,NTAZP- Fe^{3+} 对甲醛氧化具有良好的催化活性,催化反应条件温和,催化剂稳定性良好,可重复使用。研究结果表明,NTAZP- Fe^{3+} 是一种高效绿色的新型小分子醛类化合物氧化催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氟酸(40%,分析纯)、氧氯化锆(98%,分析纯)、氨基三亚甲基膦酸(99%,分析纯)、硝酸铁(98%,分析纯)、过氧化氢(30%,分析纯)均系北京化学试剂公司产品;甲醛(40%,分析纯),济南白云有机化工有限公司产品。

样品的 X 射线粉末衍射图(XRD)在 X 射线粉末衍射仪 XRD-6000 型(日本岛津公司)上得到,使用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15418\text{ nm}$),工作电压为 50 kV,工作电流为 40 mA,扫描的速度 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;通过傅立叶红外光谱仪 Vector22 型(德国 Bruker 公司)测定样品的红外光谱(FTIR), $m_{\text{样品}}/m_{\text{KBr}}=1/100$,分辨率 2 cm^{-1} ,扫描范围 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$;样品的比表面和孔径分布、比孔容通过比表面-孔径分布测定仪 AS-1C-VP(美国康塔公司)分析,采用氮气为吸附质,测试样品在 200 °C 脱气处理 2 h,比表面采用多点 BET 法得到,孔径分布采用脱附支的 BJH 法计算得到;样品的形貌分析在 Alpha-30A Akashi-seisakusyo 扫描电子显微镜进行,工作电压为 15 kV;用 HCT-2 型热分析仪(北京恒久科学仪器厂)对样品的热物理性质进行测试,测试样品质量小于 10 mg,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;应用 Shimadzu ICPS-75000 元素分析仪对样品中的各元素含量进行分析测试;甲醛氧化产物分析用 GC112A 型气相色谱仪(上海舜宇恒平科技仪器有限公司),色谱柱为 SE54($0.25\text{ mm}\times0.25\text{ }\mu\text{m}\times30\text{ m}$),检测器为热导池检测器,其中柱箱初始温度为 150 °C(仪器预热过程即达到该温度),进样器温度为 160 °C,热导池温度为 180 °C。

1.2 实验过程

NTAZP 的制备:准确称取氧氯化锆 2.8 g 溶解在 30 mL 去离子水中,然后向氧氯化锆水溶液中滴加 3 滴 40% 氢氟酸。移取 10 mL 的 50% ATMP 水溶液于 100 mL 的三口烧瓶,而后将配制好的氧氯化锆和氢氟酸混合溶液缓慢滴入盛有氨基三亚甲基膦酸(ATMP)的三口烧瓶,在 70 °C 水浴加热中搅拌混合物即可获得大量白色絮状沉淀,然后持续搅拌 24 h。所得到的白色絮状沉淀连同浆液转移至反应釜中,于 150 °C 环境中晶化 7 d 后离心分离,并用去离子水洗涤至上层清液呈中性。固体物于 70 °C 干燥。制备得到的产物中各元素含量为 C:7.22%,H:2.22%,O:41.69%,Zr:27.42%,P:18.62%,N:2.81%,

NTAZP 的分子组成为: $\text{Zr}_3(\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_{12}\text{NP}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

NTAZP- Fe^{3+} 的制备:分别称取 NTAZP(0.114 g)和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0.3 g)若干份,将每份 NTAZP 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 置于一 250 mL 三口烧瓶中,加入 100 mL 的去离子水。混合体系分别于 30、40、50、60、70、80 °C 不同温度下水浴加热回流。每隔 1 h 取一次样,样品洗涤过滤,通过 ICP 测定 NTAZP 上所负载 Fe^{3+} 含量。

不同铁量负载下的 NTAZP- Fe^{3+} 对甲醛氧化的催化活性测试:分别准确称取 0.5 g 负载不同 Fe^{3+} 量(0、0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)的 NTAZP- Fe^{3+} ,置于 100 mL 的单口圆底烧瓶中,加入 5 mL 甲醛溶液、4 mL 过氧化氢溶液,在 50 °C 下水浴加热回流搅拌 4 h。

不同温度下 NTAZP- Fe^{3+} 对甲醛氧化的催化活性测试:分别准确称取 0.5 g 负载 Fe^{3+} 量为 0.15 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 NTAZP- Fe^{3+} ,置于 100 mL 的单口圆底烧瓶中,加入 5 mL 甲醛溶液、4 mL 过氧化氢溶液,在不同温度下(30、40、50、60、70、80 °C)水浴加热回流搅拌 4 h。对比试验:准备量取 5 mL 的甲醛溶液、4 mL 的过氧化氢溶液,置于 100 mL 的单口圆底烧瓶中,在不同温度下(30、40、50、60、70、80 °C)水浴加热回流搅拌 4 h。

NTAZP- Fe^{3+} 对甲醛氧化的催化稳定性测试:准确称取 0.5 g 负载 Fe^{3+} 量为 0.15 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的

NTAZP- Fe^{3+} ,置于 100 mL 单口圆底烧瓶中,加入 5 mL 甲醛溶液、4 mL 过氧化氢溶液,在 50 °C 下水浴加热回流搅拌 4 h。重复实验 6 次。

2 结果与讨论

2.1 NTAZP 的结构分析

NTAZP 样品的 XRD 衍射图如图 1A 所示。从图上可以看出,样品在 3.28° 出现一衍射峰,其对应的 d 值是 2.7 nm,表明 NTAZP 结构中有介孔存在,介孔材料在低角区域衍射峰的 d 值相当于介观结构中重复单元间的间距,这个间距正好等于介孔孔道和孔壁厚度之和^[12],介孔的孔径大约为 2.7 nm。样品的红外光谱(如图 1B 所示)表明,在所合成的产物骨架中,亚甲基的 C-H 弯曲振动吸收和伸缩振动吸收分别位于 1 469 和 2 988 cm^{-1} 处,P-O-Zr 键的伸缩振动吸收峰位于 1 469 cm^{-1} 处,P=O 和 C-N 的伸缩振动吸收则出现在 1 178 和 1 233 cm^{-1} 处,以上各吸收峰位置与文献提供的数据相一致^[13-14]。与此同时,我们在 2 346 和 1 631 cm^{-1} 处还发现了 2 个相对较弱的吸收峰存在,其所对应的是 P-OH 的伸缩振动和弯曲振动吸收,表明产物骨架中有部分 P-OH 的存在,说明 ATMP 分子中 P-OH 并未与氯化氧锆完全作用。

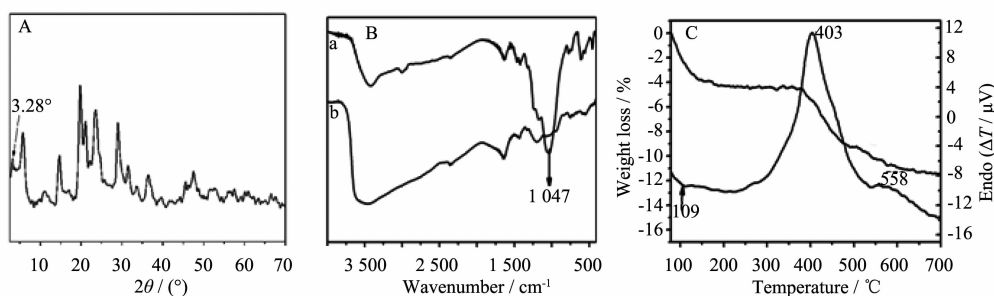


图 1 NTAZP 的 XRD 衍射图(A)、FTIR 谱(B,a:NTAZP; b:ATMP)以及差热和热失重(C)曲线图

Fig.1 XRD patterns of NTAZP(A), FTIR spectra of NTAZP (Ba) and ATMP (Bb), and TG-DTA profiles of NTAZP (C)

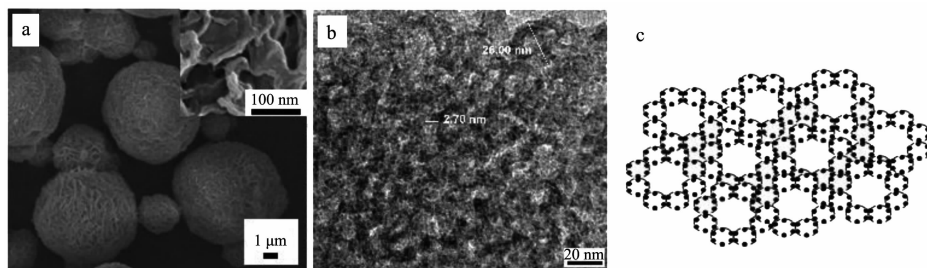
图 1C 为产物 NTAZP 的差热-热失重曲线图。从失重曲线图可以看出,样品的失重过程分为 3 个阶段,第一阶段位于 80 °C 至 150 °C 之间,损失质量约 4.0%,可能是样品中所含的吸附水在这一温度范围内失去造成的,差热曲线上 109 °C 位置的吸热峰出现也证明了上述观点,元素分析结果表明 NTAZP 的分子组成为 $\text{Zr}_3(\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_{12}\text{NP}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分子内水的含量正好和 4.0% 失重相一致;第二失重阶段的温度区

间为 370~500 °C 左右,损失质量大约 5.0%,这一失重过程主要由于 NTAZP 骨架上有机部分的燃烧造成的,其对应的放热峰出现在 403 °C,与有机链碳化相一致;第三失重阶段的温度区间则为 520~650 °C 左右,其对应的放热峰出现在 558 °C,失重主要来自于第二阶段未完全燃烧的有机部分,大约为 2% 左右。整个的过程共损失质量 11.0%。由以上失重过程可以看出,NTAZP 骨架在 370 °C 以前是稳定的,这

表明该合成材料的热稳定性是比较高的。合成材料在 650 °C 以上基本没有失重现象发生,按照磷(膦)酸锆类化合物的特点,此时材料的骨架结构已经转化为焦磷酸锆。

2.2 NTAZP 形貌及内部孔结构分析

合成材料 NTAZP 的扫描电镜 (SEM) 照片如图 2a 所示。在 5000 倍放大倍数情况下,材料的外观为一些规整的小球,小球的直径为 6.0~10.0 μm 不等。



a: SEM images of the sample with 5 K-magnification (up right in a is part image of the sample with 80 K-magnification); b: TEM image of NTAZP

图 2 NTAZP 的 SEM、TEM 图像及 NTAZP 介孔骨架的可能结构示意图(c)。

Fig.2 SEM image and TEM image of NTAZP synthesized and possible structure of NTAZP (c)

低温氮气吸脱附法测定样品的比表面积、孔体积及孔分布,测试前对样品进行脱气处理,样品的比表面积用 BET 法计算确定,孔结构用 BJH 法确定。图 3a 是 NTAZP 的 N_2 吸脱附曲线。由图示可以看出,这些曲线介于 II 和 IV 型之间,初步判断合成物质为介孔材料^[5]。当接近相对压力($P/P_0 > 0.9$)时,由于在介孔中发生毛细凝聚,粒子之间产生空隙,等温线出现急剧增长现象,对应于微结构堆积而产生的较大间隙孔,可以判断为有二级孔伴随初级介孔的存在^[6]。由于吸附和脱附行为的不同,此等温线为 H3 型滞后回线。

NTAZP 内部孔径分布曲线如图 3b 所示。由图示可以看出,该材料内部孔直径主要集中在 2.7 nm

每个小球是由多个叶片沿球心生长而成(图 2a 右上方小图所示),材料中大量的介孔存在于这些叶片中。样品的透射电镜(如图 2b 所示)结果表明,样品具有典型的蠕虫介孔孔道,粗略估算大部分孔的孔径大约为 2~3 nm,而且这些虫孔逐步堆积自组装成为孔径大约在 20~30 nm 的稍大二级介孔。此孔结构的存在在随后的孔分布测试中得到进一步的证明。

左右,是一些较小的介孔。大约 26 nm 左右也有一孔径分布峰,这些较大的介孔可能是由直径为 2.7 nm 的较小介孔堆积而成。由于两种孔分布都在介孔范围之内,所以可以推断 NTAZP 为介孔材料(材料内部可能的孔结构如图 2c 所示)。用 BET 法确定 NTAZP 的比表面积为 $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.587 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.3 材料的形成过程探究

为了探究小球形貌的形成过程,研究者做了一系列材料形成跟踪实验。对于晶化中的样品,从合成开始每隔一天取样,然后对所提取样品进行扫描电镜分析,获得材料 NTAZP 不同晶化时间条件下的 SEM 照片,如图 4 所示。

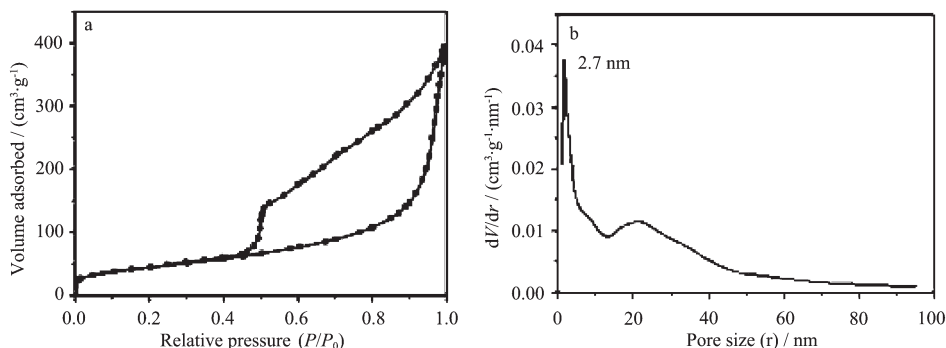
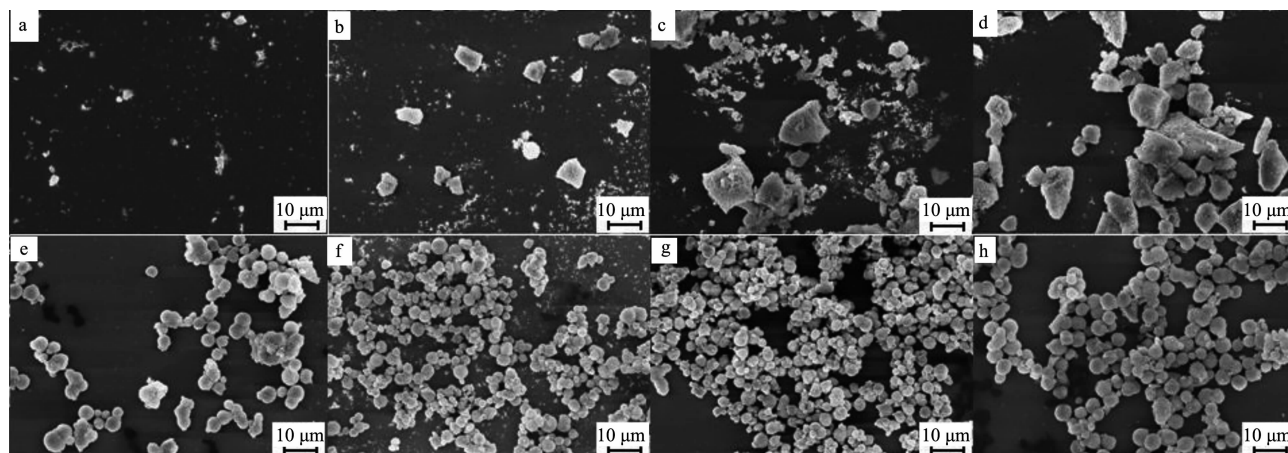


图 3 NTAZP 的氮气吸脱附(a)及内部孔分布(b)曲线

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) curves of NTAZP



a: without crystallization; b: one day; c: two days; d: three days; e: four days; f: five days; g: six days; h: seven days

图4 NTAZP在不同晶化时间条件下的扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of NTAZP synthesized under different crystallization times

从图4可以看出,随着晶化时间的延长,规整形貌的小球在逐渐形成。图4a是刚反应完未晶化的样品电镜照片,图上显示出一些零星的小颗粒。1 d以后颗粒逐渐长大,出现一些类块状的形貌(图4b)。4 d后小球形貌初步形成(图4e),第7天后规整的小球形貌已经形成(图4h)。结合材料形成电镜照片以及反应物分子的结构可以推断,在材料形成初期,由于分子间氢键的作用,ATMP分子先形成一些小胶束,这些ATMP分子胶束一旦遇到 ZrOCl_2 分子,彼此之间便会立即发生化学反应,通过P-O-Zr键这种强的化学作用形成“杂化胶束”。“杂化胶束”最外层富含活性的P-OH,“杂化胶束”之间会因为溶液中大量存在的 ZrOCl_2 分子而彼此反应“粘结”在一起,形成复合胶束聚集体,进而形成NTAZP的初级介孔结构。这些初级介孔经过分子自组装而形成堆积的二

级介孔,拥有二级介孔的“杂化胶束”慢慢生长直到形成小球。

2.4 NTAZP对铁离子配位吸附性能研究

图5是在不同温度下NTAZP随不同的时间 Fe^{3+} 的负载量示意图。从图上可以发现,随着吸附时间的延长,NTAZP对 Fe^{3+} 负载量几乎线性地迅速增大,说明NTAZP对铁离子具有很强的吸附性。大约在7 h以后不同温度下NTAZP对 Fe^{3+} 的负载增加量才趋于缓慢,直到9 h所有温度段的 Fe^{3+} 的负载量不再增加,吸附达到平衡。除此以外,还有一点特别明显,在50℃时铁离子吸附变化显著,吸附容量比其它温度段都大,最大值大约 $0.37 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,其他

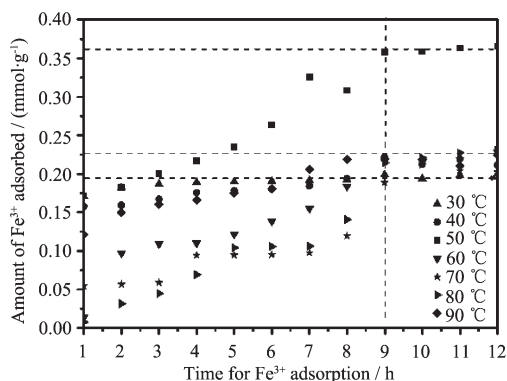
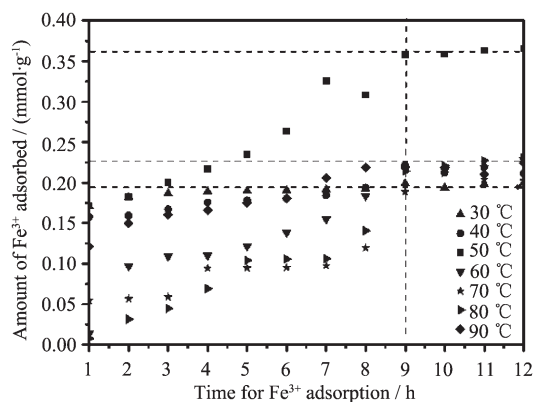


图5 NTAZP 负载铁离子量随时间、温度变化图

Fig.5 Amount of Fe^{3+} adsorbed by NTAZP under different times and different temperatures



a: NTAZP; b: 1 h; c: 2 h; d: 3 h; e: 4 h; f: 5 h; g: 6 h; h: 7 h; i: 8 h; j: 9 h

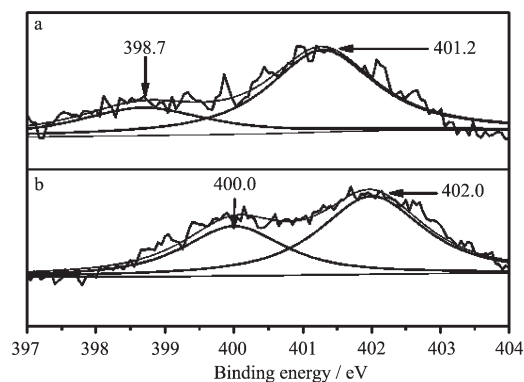
图6 50℃温度环境中NTAZP- Fe^{3+} 负载组装体在不同吸附时间(h)条件下的XRD图

Fig.6 XRD patterns of NTAZP adsorbed by Fe^{3+} ions at 50℃ for different hours

温度段的吸附量大约在 $0.2\sim 0.24\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间。由此可见,NTAZP 对 Fe^{3+} 加载的最佳温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最佳吸附时间为 9 h 。

对 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、不同吸附时间条件下 NTAZP- Fe^{3+} 的 XRD 结果如图 6 所示。结果表明,随着吸附时间的延长,NTAZP- Fe^{3+} 的 XRD 图与 NTAZP 的 XRD 图基本保持一致,没有出现明显的新衍射峰。X-射线衍射未检出铁酸盐的特征峰,一方面说明 Fe^{3+} 在 NTAZP 上的吸附并未明显改变 NTAZP 的骨架和孔道结构,另一方面也说明 Fe^{3+} 较均匀地分散于 NTAZP 孔道中。研究也同时发现,随着吸附时间的增加,NTAZP 图中 $5.76^{\circ}(2\theta)$ 处的衍射峰强度逐渐减弱,这可能是由于 Fe^{3+} 的引入,使得 NTAZP 骨架中的衍射面发生变化造成的;另外,图中位于 $3.28^{\circ}(2\theta)$ 处的衍射峰强度也逐渐减弱,相反 $3.54^{\circ}(2\theta)$ 处出现一新的衍射峰,NTAZP 内部孔径从 2.7 nm 变化到 2.5 nm , 材料的孔径在逐渐缩小。材料内部孔径的减小表明 Fe^{3+} 与 NTAZP 孔道可能存在着某种相互作用,这种相互作用力使得材料的介孔骨架存在收缩效应。

为了进一步证明 Fe^{3+} 与 NTAZP 骨架的这种相互作用,研究者对 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 Fe^{3+} 吸附量为 $0.15\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的样品进行了 N1s 的 XPS 分析,分析结果如图 7 所示。从 XPS 谱图中可以发现,NTAZP 中 N 元素存在两种状态,其中的一种存在方式为 N-C 键,其 N1s 结合能对应于图中的 401.2 eV ; 另外一种存在方式为 N-H⁺ 键,其 N1s 结合能对应于图中的 398.7 eV , 因为材料合成是在酸性条件下进行的,NTAZP 中的 N 原子很容易与孔腔内部的 H^{+} 发生配位作用而形成 N-H⁺ 配位键。当 NTAZP 与 Fe^{3+} 作用后,N-C 键中



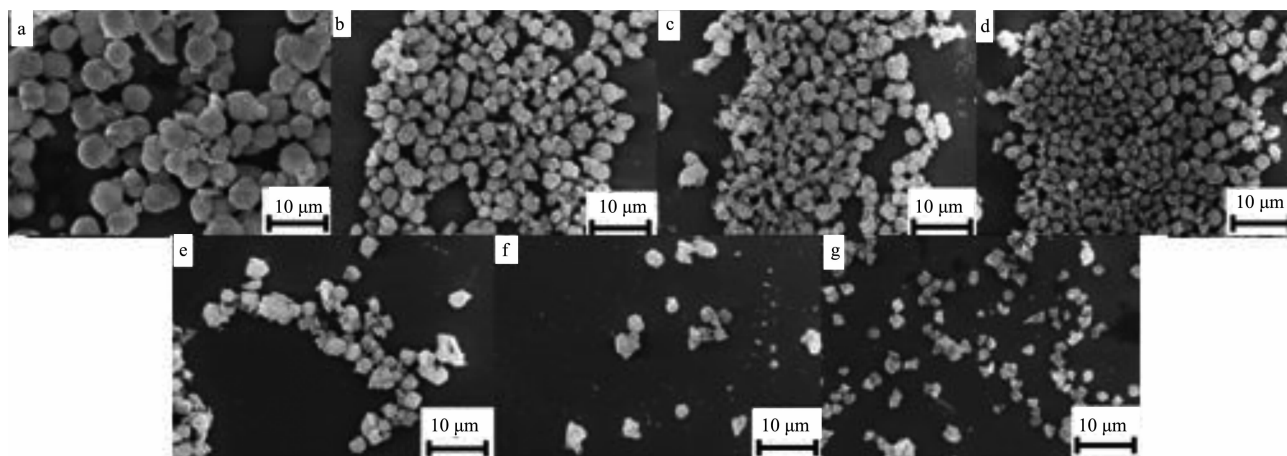
a: NTAZP; b: NTAZP- Fe^{3+}

图 7 NTAZP 吸附铁离子 XPS 图

Fig.7 XPS spectra of N1s in NTAZP

的 N1s 结合能从 401.2 eV 变化到 402.0 eV , 而 N-H⁺ 键也逐步被 N $\rightarrow\text{Fe}^{3+}$ 配位键所取代, 结合能从 398.7 eV 变化到 400.0 eV 。NTAZP- Fe^{3+} 中的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ (710.9 eV) 结合能比 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 中的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ (711.9 eV) 结合能降低了 1.0 eV (受篇幅所限, 相应的谱图未在文章中列出)。以上数据说明 Fe^{3+} 在孔道中 NTAZP 孔壁上的 N 原子发生了配位作用, 这种作用导致了 N1s 结合能升高, $\text{Fe}2p_{3/2}$ 结合能降低。在配位作用的过程中, N 原子外层电子云部分地向 Fe^{3+} 转移, 其电子云密度降低, 导致 N1s 电子更加难以激发, 结合能升高; 与此同时, Fe^{3+} 核外的价电子密度增加, 其次外层电子结合能降低。

图 8b-8g 分别为 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.15\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.2\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.25\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.3\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.35\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ Fe^{3+} 加载量 NTAZP- Fe^{3+} 扫描电镜照片。从图形的变化可以看出, 随着 Fe^{3+} 加载量的逐渐增大,



a: $0\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, b: $0.1\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, c: $0.15\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, d: $0.2\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, e: $0.25\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, f: $0.3\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, g: $0.35\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

图 8 吸附不同 Fe^{3+} 吸附量的 NTAZP 扫描电镜照片

Fig.8 SEM images of NTAZP loaded with different amounts of ferric species

原小球的不规则度在逐渐增大,球表面也变得越来越粗糙。另外,随着 Fe^{3+} 负载量增加,小球的直径由原来的 $6.0\ \mu\text{m}$ 逐渐缩小到 $1.0\ \mu\text{m}$ 左右。此结果再一次证明 Fe^{3+} 在 NTAZP 介孔孔道中不是简单地负载在材料内表面,而是和孔壁存在强烈的相互作用,在这种作用力下,小球直径得到大幅度的收缩。

2.5 NTAZP- Fe^{3+} 对甲醛的催化氧化性能

图 9A 为 $50\ ^\circ\text{C}$ 下 Fe^{3+} 负载量分别为 0.00 、 0.05 、 0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 、 0.30 、 0.35 、 $0.37\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 NTAZP- Fe^{3+} 对甲醛的催化氧化转化率(甲醛的催化氧化产物甲酸含量由气相色谱仪测定,详细测定步骤见实验部分)。由曲线走势可以看出,随着 Fe^{3+} 负载量的增加,甲醛转化率在逐渐增加,当 Fe^{3+} 负载量为 $0.3\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,甲醛转化率达到最大,可达 95% 以上,与没有 Fe^{3+} 负载的 NTAZP 相比,甲醛转化率提高了将近 50%,说明 Fe^{3+} 的加入极大地提高了甲醛的被氧化程度。与众多文献报道的关于甲醛气体的催化氧化相比,本论文提供了一种新的液态甲醛氧化催化剂,实现了温和条件下($50\ ^\circ\text{C}$)液态甲醛的转化率达到 95% 以上。

另外,研究过程还发现,在既没有 Fe^{3+} 负载、也没有过氧化氢参与情况下,NTAZP 对甲醛的转化率为 13.2%,此时氧化剂主要来自于空气中的氧气。

反应体系的温度往往对催化剂的活性有较大的影响,本工作对 Fe^{3+} 负载量为 $0.15\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 NTAZP- Fe^{3+} 在不同温度条件下对甲醛的催化氧化进行了研究,如图 9Ba 所示,图 9Bb 为没有加入任何催化剂、直接用 H_2O_2 对甲醛进行氧化的对比曲线。从图上明显发现,随着温度的升高,无论有无催化剂的加入,甲醛的转化为甲酸的产率都在逐渐增大。 $50\ ^\circ\text{C}$ 时甲醛的转化率达到峰值(87%),此后其在某

一固定值间来回波动。通过对比曲线 a 与曲线 b 可以看出,曲线 a 所表示的甲醛转化率明显高于曲线 b,说明加入催化剂 NTAZP- Fe^{3+} 以后,甲醛转化率明显增加,大于 80%。在不加催化剂的情况下,甲醛直接被 H_2O_2 氧化,在 $30\sim 60\ ^\circ\text{C}$ 范围内甲醛转化率最大约为 64%。曲线 b 中位于 70 和 $80\ ^\circ\text{C}$ 两处的甲醛转化率突然增大的原因,可能是在较高的温度环境中,甲醛部分挥发所致。

NTAZP- Fe^{3+} 催化稳定性探究。在 $50\ ^\circ\text{C}$ 下以负载量为 $0.15\ \text{mmol}$ 的 NTAZP- Fe^{3+} 对甲醛氧化的催化稳定性进行测试,重复实验 6 次。实验结果显示,6 次甲醛的转化率都在 85% 左右,说明 NTAZP- Fe^{3+} 对甲醛的催化氧化稳定性是良好的。

铁负载量为 $0.15\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 样品对甲醛催化氧化重复性使用研究结果表明,催化剂使用 6 次后,其对甲醛的转化率由最初 85% 左右降低到 79% 左右,催化剂基本上保持了其原有的活性。所降低的 6% 活性可能是由于 Fe^{3+} 从主体材料上脱落所造成的。ICP 测试结果表明,经过 6 次重复性使用后, Fe^{3+} 的负载量由最初的 $0.15\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 变化为 $0.14\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,每克担体仅脱落 $0.01\ \text{mmol}\ \text{Fe}^{3+}$ 。

在 $50\ ^\circ\text{C}$ 环境温度条件下,通过 6 次平行实验,NTAZP- Fe^{3+} (Fe^{3+} 的负载量为 $0.15\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) 对于较长碳链的正丁醛氧化催化研究表明,正丁醛被氧化成正丁酸转化率在 71% 左右。与无 Fe^{3+} 负载 NTAZP 相比,负载 Fe^{3+} 后的 NTAZP 对正丁醛的催化氧化率提高了 27%,无 Fe^{3+} 负载 NTAZP 在过氧化氢参与下对正丁醛的催化氧化率为 44%,低于其对甲醛的催化氧化转化率。

在比较性研究中我们还发现,相同条件下,甲醛在 MCM-41- Fe^{3+} 催化剂参与下催化氧化率仅为 56%

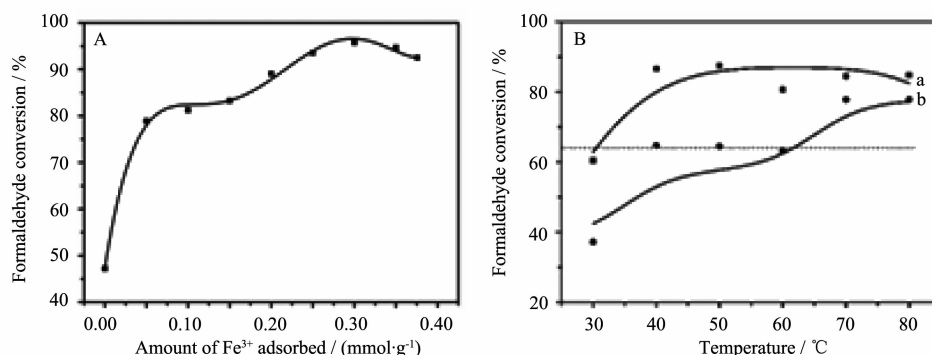


图9 不同 Fe^{3+} 负载量的 NTAZP- Fe^{3+} 对甲醛氧化催化活性(A)及不同温度下催化剂对甲醛催化氧化活性曲线

Fig.9 Effect of Fe^{3+} amount on the catalytic oxidation of formaldehyde(A) and catalytic activity for formaldehyde oxidation at different temperatures (B: a: NTAZP- Fe^{3+} , b: without catalysts)

(三价铁离子负载量接近于 $0.15 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 低于本文中的 NTAZP- Fe^{3+} 催化氧化体系。其主要原因可能是由于三价铁离子在 MCM-41 孔道中与孔壁之间的作用力仅以范德华力存在、易发生铁离子的脱落造成的。经过反应后, Fe^{3+} 在 MCM-41 孔道内的负载量为 $0.09 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。三价铁离子从 MCM-41 孔壁上脱落后进入溶液造成两种后果, 一是溶液中三价铁离子浓度较低, 起到催化氧化效果很小; 二是 MCM-41 孔道内三价铁离子密度下降, 影响其催化性能。因此, 本工作所合成的 Fe^{3+} 担载催化剂 NTAZP- Fe^{3+} 具有其先进性。

本实验中, 甲醛及丁醛氧化为甲酸和丁酸可以通过实验给予证明。对甲醛及丁醛氧化产物进行碱化(加一定浓度的氢氧化钠溶液)后, 产物经过浓缩结晶, 可以得到白色固体产物。该两种白色固体产物的红外光谱与标准甲酸钠及丁酸钠光谱完全一致。图 10b 给出了甲醛经氧化再碱化后所得产物的红外光谱, 与纯的甲酸钠相比, 二者红外吸收几乎一样, 从而证明此催化反应中, 甲醛氧化产物为甲酸。另外, 由于碱化形成的甲酸钠及丁酸钠物质的量与催化实验得到的两种酸的物质的量基本相同, 可以判断两种醛氧化产物中没有二氧化碳生成。

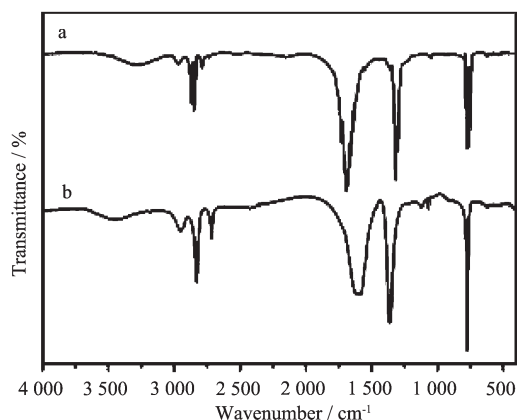


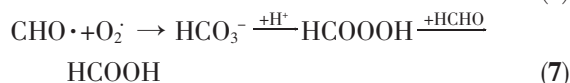
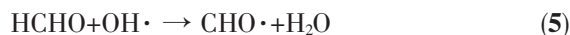
图 10 纯甲酸钠(a)及甲醛经氧化再碱化后所得产物(b)红外光谱图

Fig.10 FTIR spectra of standard HCOONa (a) and alkali-treated product from catalytic oxidation (b)

2.6 NTAZP- Fe^{3+} 对甲醛的催化氧化反应机理

1894 年 Fenton^[17]发现 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的混合溶液能有效地把酒石酸氧化, 其中的原因是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的存在下分解产生 $\text{OH} \cdot$ 的缘故。本工作将 Fe^{3+} 担载于 NTAZP 上, 制备得到催化剂 NTAZP- Fe^{3+} 。催化剂

NTAZP- Fe^{3+} 遇到 H_2O_2 后促进 H_2O_2 产生活性很强的游离基 $\text{HO}_2 \cdot$, $\text{HO}_2 \cdot$ 进一步分解为 $\text{O}_2 \cdot$ (反应式 3), NTAZP- Fe^{3+} 转化为 NTAZP- Fe^{2+} , NTAZP- Fe^{2+} 继续和 H_2O_2 反应得到 $\text{OH} \cdot$ (反应式 4), 与此同时 NTAZP- Fe^{3+} 得到再生。反应时(1)~(4)发生了类 Fenton 反应, 产生出的 $\text{O}_2 \cdot$ 和 $\text{OH} \cdot$ 加速了甲醛的氧化分解。本研究中甲醛的主要氧化产物为 CO_2 和 HCOOH , 如反应方程式 7 所示。



结合图 9A, 当 Fe^{3+} 的担载量从无到有 ($0 \sim 0.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 甲醛转化率突然增加, 充分体现了类 Fenton 氧化法反应速度之快, 操作条件的简单。当 Fe^{3+} 的担载量逐渐升高时, 反应生成的 $\text{OH} \cdot$ 也越多, 反应进行得也越充分。但当 Fe^{3+} 的担载量过高时, 体系中产生了大量的 H^+ , 使体系酸性增强, pH 值过低, 抑制(1)继续分解产生 NTAZP- Fe^{2+} , 破坏了类 Fenton 体系链式反应的延续, 影响了类 Fenton 体系的氧化能力, 因此本研究最适宜的 Fe^{3+} 担载量为 $0.15 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 结论

本工作利用氢氟酸络合法合成了高结晶度的氨基三亚甲基膦酸锆介孔材料 NTAZP, 并将该材料作为载体, 通过配位键将 Fe^{3+} 引入介孔孔道中, 并与孔骨架上的有机配位基团实现有效配位, 制备得到担载型催化剂 NTAZP- Fe^{3+} , 并研究了该催化剂对甲醛氧化反应的催化活性。结果表明, 担载型催化剂 NTAZP- Fe^{3+} 合成条件温和, 结构稳定, 对液态甲醛氧化具有良好的催化性能, 是一种性能良好的甲醛氧化催化剂。

参考文献:

- [1] LI Hua(李华), REN Hao(任浩), ZHANG Wei-Wei(张维维), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2011**, *32*(1):28-31

- [2] HUANG Kun-Lin(黄坤林), YU Ji-Hong(于吉红), XU Ru-Ren(徐如人), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao HuaXue Xuebao)*, **2004**,**25**(8):1387-1390
- [3] ZHANG Rui(张蕤), HU Yuan(胡源), WANG Shi-Long(汪世龙). *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao HuaXue Xuebao)*, **2005**,**26**(11):2173-2175
- [4] TANG Kang-Jian(唐康健), YU Ji-Hong(于吉红), XU Ru-Ren(徐如人), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao HuaXue Xuebao)*, **2007**,**28**(1):6-9
- [5] Batista E A, Iwasita T. *Langmuir*, **2006**,**22**(18):7912-7916
- [6] DeLima R B, Massafra M P, Iwasita T J. *Electroanal. Chem.*, **2007**,**603**:142-148
- [7] Lahousse C, Bernier A, Delmon B. *J. Catal.*, **1998**,**78**:214-225
- [8] Zhang C. B, He H. *Catal. Today*, **2007**,**126**:345-350
- [9] Imamura S, Uchihori D, Utani K. *Catal. Lett.*, **1991**,**24**:377-384
- [10] Chuang K T, Zhou B, Tong S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**,**33**:1680-1686
- [11] lvarez-Galván M C, Pawelec B, Arias P L. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**,**51**:83-91
- [12] Zhang C B, He H, Tanaka K. *Catal. Commun.*, **2005**,**6**:211-214
- [13] Beck J C, Vartuli W J, Roth M E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**(27):10834-10843
- [14] Nriagu J O, Pacyna J M. *Nature*, **1988**,**333**:134-139
- [15] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, et al. *Catal. Today*, **1998**,**41**(1/2/3):207-219
- [16] Ma T Y, Zhang X J, Yuan Z Y. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:12854-12862
- [17] Fenton H J H. *Chem. Soc. Trans.* **1894**,**65**:899-910