

Co-Mn 复合氧化物/SBA-15 的制备与催化氧化性能

楼少峰, 王庭伟, 徐敏虹, 伍 涛

(湖州师范学院材料工程系, 浙江 湖州 313000)

摘 要:为提高苯甲醇氧化为苯甲醛的选择性, 先以水热法制备模板介孔 SBA-15, 再以纳米浇铸法引入前驱体硝酸钴和硝酸锰, 制备 Co-Mn 复合氧化物/SBA-15 (Co-Mn/SBA-15) 催化剂. 通过扫描电镜、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪等设备, 探究 Co-Mn/SBA-15 的结构, 并研究 Co-Mn/SBA-15 对苯甲醇的选择氧化性. XRD 结果表明, 金属硝酸盐以 MnCo_2O_4 晶体存在于模板分子筛上, 而模板分子筛并未形成晶体, 仍以无定型二氧化硅存在. XPS 结果表明, 负载复合金属氧化物后, Si 的价态不发生改变, 在复合金属氧化物中, Co 存在 2 种价态, 分别为 Co^{3+} 和 Co^{2+} , 其中少部分 Co^{2+} 以 X 射线卫星峰的形式存在. ^1H NMR 结果表明, Co-Mn/SBA-15 催化剂对苯甲醇的催化选择率为 9.32%.

关键词:介孔分子筛; 苯甲醇; 复合金属氧化物; 氧化

中图分类号: TQ620

文献标志码: A

文章编号: 1009-1734(2022)10-0032-06

苯甲醛是一种重要的添加剂和有机合成中间体, 不仅可以合成羟氨苄基青霉素、艾司洛尔等心脑血管药物, 还可以合成香料香精、农药、染料和树脂等精细化学品. 传统的苯甲醇制备方法因后续工艺流程长, 有机废料量大, 副产物对设备腐蚀严重, 且制得的苯甲醛产品含氯化物, 而严重限制了由该方法生产的苯甲醛在食品、药品、化妆品等高质量精细化学品中的应用. 与之相比, 工艺简单, 且对环境污染小的苯甲醇氧化制苯甲醛工艺路线表现出良好的研发价值^[1-2].

SBA-15 分子筛是硅基介孔材料的一个重要分支—二维六方结构介孔分子筛, 与第一代六方介孔材料 MCM-41 分子筛相比, SBA-15 分子筛具有更大的孔径、更厚的孔壁和更好的热稳定性^[3-5]. 此外, SBA-15 分子筛骨架含有大量的无序微孔连通介孔通道, 该三维孔道结构有利于反应物分子的扩散, 故 SBA-15 分子筛在多相催化、吸附分离和石油化工等领域展现出良好的应用前景^[5-6].

双金属催化剂可通过负载金属协同促进和改变催化剂模板的尺寸、组成和原子序数. 由于双金属间的强相互作用改变了催化剂与反应物分子的键合方式^[7-8], 因此双金属催化剂比单金属催化剂更易成键, 且具有更强的反应选择性、催化活性和稳定性. 双金属催化剂还可通过调控负载金属种类和用量配比, 使催化剂具备特殊的组分结构, 从而制备出理想功能的催化剂^[2,9].

本文以硝酸锰、硝酸钴和 SBA-15 分子筛为原料, 通过化学反应制备具有特殊结构的双金属氧化物介孔分子筛 Co-Mn/SBA-15 负载型催化剂, 并探究该催化剂的形貌和结构, 研究 Co-Mn/SBA-15 对苯甲醇的选择氧化性, 以拓展复合金属氧化物和 SBA-15 分子筛的应用.

1 实验材料与方法

1.1 主要实验试剂

正硅酸乙酯 (TEOS, 上海化学试剂采购供应五联化工厂)、聚醚 P123 (上海麦克林)、六水合硝酸钴 (成都市科隆化学品有限公司)、硝酸锰溶液 50% (成都市科隆化学品有限公司)、盐酸 (浙江中星化工试剂

收稿日期: 2022-08-12

基金项目: 湖州市公益性应用研究项目 (2021GZ60).

通信作者: 伍涛, 博士, 教授, 研究方向: 危险污染物的治理. E-mail: twu@zjhu.edu.cn

有限公司)、正丁醇(西陇科学股份有限公司)、草酸(上海化学试剂总厂)、乙酸乙酯(福晨(天津)化学试剂有限公司)、苯甲醇(上海麦克林). 所有试剂均为分析纯.

1.2 Co-Mn/SBA-15 的制备

称取 18.0 g P123 置于烧杯内,量取 30 mL 浓盐酸和 650 mL 去离子水加入烧杯,并将去离子水、浓盐酸和 P123 在 35 °C 下混合均匀,记为溶液 A. 取 22.4 mL 正丁醇和 69.66 g TEOS 于 35 °C 下水浴混合搅拌 1 h 后,滴加入溶液 A 中,搅拌 24 h 后将混合溶液转移至反应釜,置于 100 °C 烘箱内水热处理 24 h,反应结束后,经洗涤、烘干得到白色粉末,并置于 550 °C 的马弗炉内焙烧 4 h,得到产物 SBA-15^[10].

以草酸为沉淀剂,利用共沉淀法合成 Co-Mn/SBA-15^[11-13]. 取 22.5 mmol 草酸、25 mL 乙醇和 25 mL 蒸馏水,混合均匀后得到溶液 A. 称取 1g SBA-15 加入溶液 A 中. 取 1.5 mmol 六水合硝酸锰溶于 10 mL 去离子水中,记为溶液 B. 取 3.0 mmol 硝酸钴溶于 15 mL 去离子水中,记为溶液 C. 超声后将溶液 B 和 C 滴加至溶液 A 中,搅拌 3 h 后转移至反应釜,置于 150 °C 烘箱内陈化 12 h. 反应结束后抽滤、洗涤,并在 80 °C 下烘干得到催化剂前驱体,再转移至马弗炉 500 °C 焙烧 5 h,得到复合 Co-Mn/SBA-15 催化剂.

1.3 表征

采用北京普析通用仪器有限责任公司的 XD-6 型 X 射线衍射仪测试样品的 XRD 谱图,Cu 靶,K α 射线, $\lambda=0.154$ nm,扫描速率为 8 °/min,范围为 10°~70°. 采用日本日立 S-3400N 型扫描电镜观察样品的表面形貌. 样品的 X 射线光电子能谱采用 Thermo ESCALAB 250XI 采集,单色 Al-K α 为辐射源,扫描采用 500 μ m 光斑和 100 eV 固定能量通道,其中能量步长为 1.000 eV. 采用 Bruker 400M 仪器对苯甲醛氧化产物进行测试,试剂为氘代氯仿,扫描次数为 16 次.

1.4 氧化实验

以过氧化氢为氧化剂,以乙酸乙酯为溶剂,在常压下催化氧化苯甲醇. 具体方法为:取 10.81 g 苯甲醇加入单口烧瓶内;量取 6 mL 乙酸乙酯和 1 mL 过氧化氢至单口烧瓶内,外接球型冷凝管,在 90 °C 下搅拌反应 6 h;反应结束后,将所得溶液进行过滤并过柱层析,再对所得溶液进行旋蒸,得到待分析的溶液.

2 实验结果

2.1 形貌分析

图 1 分别为煅烧后的 SBA-15(a)和 Co-Mn/SBA-15(b)形貌图. 从图 1(a)可以看出,经煅烧后,SBA-15 为球形,大小较均匀,直径在 2~5 μ m 之间;有少部分小球未分离,并粘连在一起,或成椭球形状. 出现这样的形貌,其原因可能是在反应过程中,搅拌转速过快,加快了 TEOS 在 P123 胶束周围的水解缩合速度,从而导致 P123 未完全分解. 从图 1(b)可以看出,制备的 Co-Mn/SBA-15,其形貌以球状为主,表面附着少量双金属氧化物,且双金属氧化物嵌入球状 SBA-15 的孔道内,经高温煅烧后,SBA-15 的形貌并未发生改变.

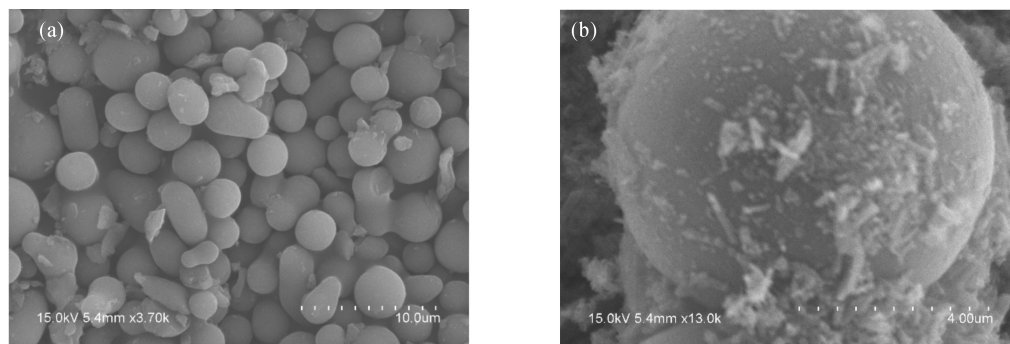


图 1 SBA-15(a)与 Co-Mn/SBA-15(b)的 SEM 图

Fig. 1 SEM photograph of SBA-15 (a) and Co-Mn/SBA-15 (b)

2.2 X-射线衍射(XRD)分析

图 2(a)为煅烧前后 SBA-15 的 XRD 谱图,衍射角范围为 $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 。由图 1 可以看出,样品在衍射角为 23° 左右时出现较强较宽的衍射峰,此为无定形二氧化硅的衍射峰。这说明样品煅烧后并没有形成晶体。

图 2(b)为煅烧前后 Co-Mn/SBA-15 的 XRD 谱图,衍射角范围为 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。煅烧前样品在 2θ 约为 18° 、 24.5° 、 25° 、 30° 附近出现衍射峰。这说明双金属负载于 SBA-15 模板上仍为混合硝酸盐,并未形成 SBA-复合金属氧化物。煅烧后样品在 2θ 约为 18.5° 、 30.5° 、 35.9° 、 37.6° 、 43.7° 、 54.3° 、 57.9° 、 63.6° 附近出现衍射峰,分别对应(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面。这说明样品的结晶性较好,符合 MnCo_2O_4 的特征结构。通过 MDI Jade 软件分析,发现样品的晶体结构与 PDF # 23-1237 相对应,是一种典型的面心立方结构复合金属氧化物。在 XRD 图中,没有发现明显其他相的衍射峰,说明样品较为纯净,无其他明显杂质。

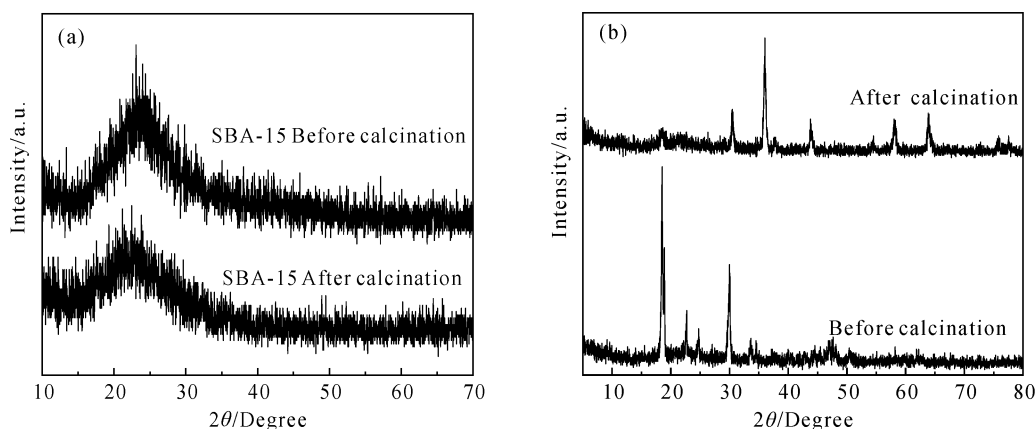


图 2 煅烧前后 SBA-15(a)和 Co-Mn/SBA-15(b)的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrum of SBA-15 (a) and Co-Mn/SBA-15 (b) before and after calcination

2.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析

为研究 Co-Mn/SBA-15 元素的化合价态,对 SBA 负载 MnCo_2O_4 样品进行 XPS 测试分析。其中,Co 与 Mn 的比例为 2:1,结果如图 3、图 4 所示。由图 3 可知,在 XPS 的全谱图中含有 Si、O、Co、Mn 和 C 元素,其中,Si 来自介孔材料,Co、Mn 主要来自复合金属氧化物,且并非所有的元素都为介孔负载复合金属氧化物的主要成分,表面的碳来自环境中过量的碳氢化合物。

为进一步分析元素的化合态,对每个元素进行分峰拟合。Si2p 拟合如图 4(a)所示。由图 4(a)可知,在 Si2p 谱图中只有一个峰,结合能为 103.9 eV ,归属于 $\text{SiO}_2 - n\text{H}_2\text{O}$ 中的 Si,来源于介孔 SiO_2 ,且不存在其他峰。这说明通过负载复合金属氧化物后没有改变 Si 的化合态。上述结果表明,负载金属氧化物不会影响载体二氧化硅的化合态。

金属物种的价态对其氧化还原性起着重要的作用,并在催化氧化反应循环中起着协同催化的作用。在复合金属氧化物中,Mn 存在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 两种形态(图 4(b)), Mn^{3+} 的结合能分别为 641.6 eV 和 653.1 eV , Mn^{4+} 的结合能分别为 643.7 eV 和 654.6 eV , $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比值为 $1.47:1$ 。

在复合金属氧化物中,Co 存在 2 种价态(图 4(c)),分别为 Co^{3+} 、 Co^{2+} ,这些价态以氧化物的形式存

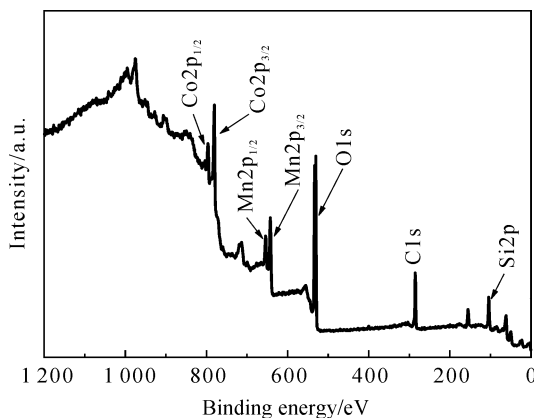


图 3 Co-Mn/SBA-15 的 XPS 全谱图

Fig. 3 XPS spectrum of Co-Mn / SBA-15

在,还有少部分 Co^{2+} 以 X 射线卫星峰的形式存在. Co^{3+} 的结合能分别为 780.09 eV 和 795.03 eV, Co^{2+} 的结合能分别为 781.4 eV 和 796.19 eV, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的比值为 0.68 : 1. XPS 的 Co2p 和 Mn2p 衍射峰的迁移证实 Co、Mn 物种间存在电荷传递,其有利于电子在复合金属氧化物内部或表面的运动和跃迁,也有利于提高复合金属氧化物的催化活性.

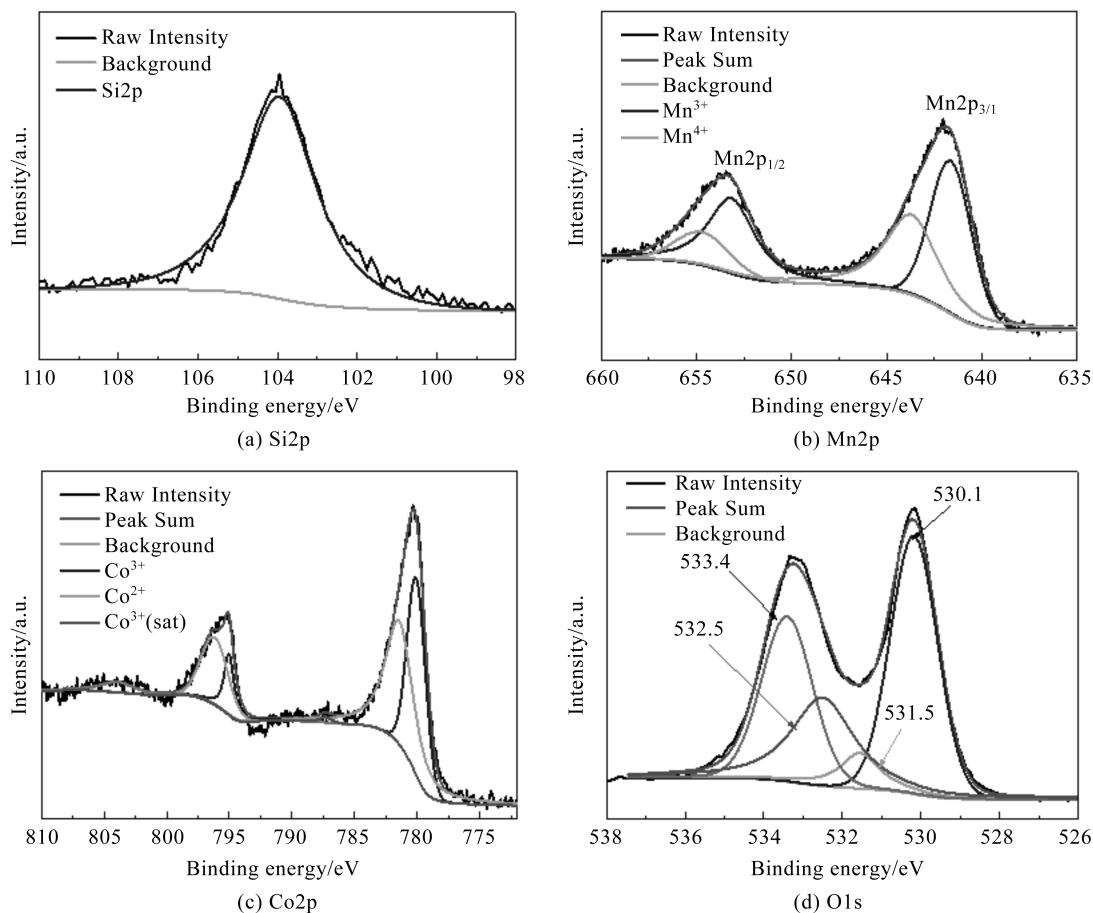


图 4 Co - Mn/SBA - 15 中 Si2p (a)、Mn2p (b)、Co2p (c) 和 O1s (d) 的 XP 分峰拟合谱图

Fig. 4 Fitting spectrum of XPS for Si2p (a), Mn2p (b), Co2p (c) and O1s (d) in Co - Mn/SBA - 15

氧缺陷在催化中具有重要作用,晶格氧可以转移到表面缺陷位,从而形成活性中心.因此,本文对样品的氧缺陷进行了详细分析.尖晶石氧化物表面一般含有 2 种氧物种,即晶格氧和缺陷氧(吸附在表面缺陷的氧物种).根据晶格氧和缺陷氧对复合金属氧化物中的 O1s 进行分峰(图 4(d)),530.1 eV 的结合能为晶格,531.5 eV 的结合能为氧缺陷,532.5 eV 的结合能来自载体二氧化硅中的 O,533.4 eV 的结合能来自复合金属氧化物 Mn^{4+} 中的 O. XPS 分析结果表明,表面复合金属氧化物在空气中煅烧,可以获得丰富的氧缺陷,有利于提高复合氧化物的催化活性^[14-15].

2.4 催化性能分析

为测试 Co - Mn/SBA - 15 的催化效率,并判断苯甲醇是否氧化为苯甲醛,对产物进行 ^1H NMR 分析.反应产物的 ^1H NMR 谱图如图 5 所示.由图 5 可知:在 4.521 ppm 处的化学位移为苯甲醇- CH_2 -中的 H;化学位移在 7.3~7.4 ppm 的特征峰为苯环中的 H,其来源于反应原料苯甲醇,说明反应产物还含有苯甲醇;在 10.02 ppm 附近出现了醛基的特征化学位移,由此可以反推化学位移在 7.56~7.87 ppm 的特征峰来源于产物苯甲醛苯环中的 H.上述结果表明,复合金属氧化物能够将部分苯甲醇氧化为苯甲醛.

通过积分得到苯甲醛-COH 的含量为 1(含有 1 个 H),苯甲醇- CH_2 -的 H 含量为 21.44,故- CH_2 -的含量为 $21.44/2=10.72$ (含有 2 个 H).苯甲醛与苯甲醇的摩尔比为 1 : 10.72,经换算得出,苯甲醇转换为苯甲醛的百分率约为 $1/10.72 = 9.32\%$.由此可知,Co - Mn/SBA - 15 的催化转化率为 9.32%.

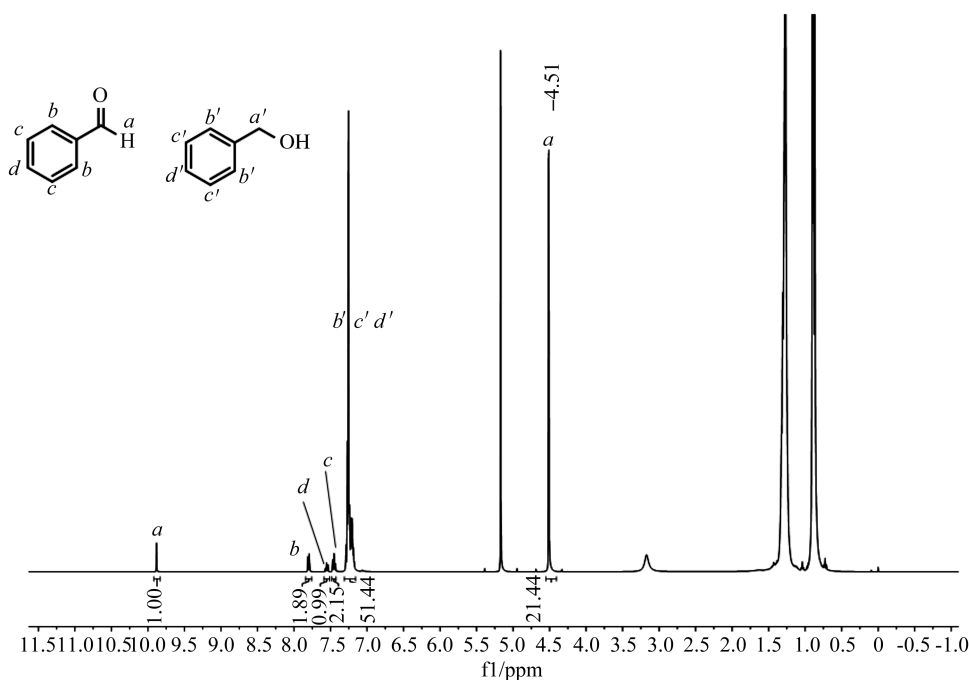


图 5 催化产物的核磁共振氢谱

Fig. 5 ^1H NMR hydrogen spectroscopy of catalytic products

3 结论

本文通过水热法合成 SBA-15, 将 CoMn 双金属氧化物负载到 SBA-15, 制备得到负载型双金属催化剂 Co-Mn/SBA-15, 并将苯甲醇催化氧化成苯甲醛. 结论如下:

(1) 水热法合成的 SBA-15 具有较好的球状形貌, 个体分散不粘连, 大小较为均匀, 直径在 $2\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 之间. 通过 SBA-15 负载 Co-Mn 双金属氧化物, 可以得到催化性能较优的金属催化剂, 负载于球状 SBA-15 的孔道, 经高温煅烧, 产物为黑色粉末, 制备出的样品较为纯净, 无其他杂质.

(2) 以 Co-Mn/SBA-15 为催化剂, 将苯甲醇催化氧化为苯甲醛, 经柱层析法过滤和核磁检测后可知: Co-Mn/SBA-15 能有效催化氧化苯甲醇转化为苯甲醛, 其转化率为 9.32%.

参考文献:

- [1] MONNIER A, SCHUTH F, HUO QS, et al. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures[J]. Science, 1993, 261: 1 299-1 302.
- [2] FIROUZI A, KUMAR D, BULL L M, et al. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies[J]. Science, 1995, 267: 1 138-1 143.
- [3] TAMIZHDURAI P, NARAYANAN S, KUMARAN R, et al. Catalytic activity of ratio-dependent SBA-15 supported cerium/Pt catalysts for highly selective oxidation reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32(11): 4 286-4 294.
- [4] RUIBAI C B, LU X P, LI R, et al. Iron-chloride ionic liquid immobilized on SBA-15 for solvent-free oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with H_2O_2 [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 137: 268-275.
- [5] 谷雪. 双金属改性 SBA-15 的制备及其苯基化研究[D]. 广西: 辽宁石油化工大学, 2019: 5-10.
- [6] 汪尚兵. 硅基介孔材料 M41S 的制备与改性[D]. 福建: 福州大学, 2004: 9-15.
- [7] BECK J S, VARTULLI J C, ROTH W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crys-

- tal templates[J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114: 10 834 - 10 843.
- [8] CHEN S Y, LEE J F, CHENG S. Pinacol - type rearrangement catalyzed by Zr - incorporated SBA - 15[J]. Journal of Catalysis, 2010, 270(1): 196 - 205.
- [9] 齐晶瑶, 强亮生, 杜茂松, 等. Al - SBA - 15 介孔分子筛的制备及表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S1): 534 - 537.
- [10] TAN R, LIU C, FENG N, et al. Phosphotungstic acid loaded on hydrophilic ionic liquid modified SBA - 15 for selective oxidation of alcohols with aqueous H_2O_2 [J]. Microporous and mesoporous materials, 2012, 158: 77 - 87.
- [11] TAMIZHDURAI P, NARAYANAN S, KUMARAN R, et al. Catalytic activity of ratio - dependent SBA - 15 supported cerium/Pt catalysts for highly selective oxidation reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32(11): 4 286 - 4 294.
- [12] LÖGDBERG S, TRISTANTINI D, BORG Y, et al. Hydrocarbon production via Fischer - Tropsch synthesis from H_2 - poor syngas over different Fe - Co/ γ - Al_2O_3 bimetallic catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(1 - 2): 167 - 182.
- [13] TIAN Y M, YAO Z, SHENG D, et al. Mesoporous $MnCo_2O_4$ with abundant oxygen vacancy defects as high - performance oxygen reduction catalysts[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(23): 8 676 - 8 682.
- [14] SARMAH K, PAL J, MAJI T K, et al. Magnetically recoverable heterobimetallic $Co_2Mn_3O_8$: Selective and sustainable oxidation and reduction reactions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(12): 11 504 - 11 515.
- [15] 康鑫, 王佳佳, 陈伟敏, 等. 氧化锌纳米棒阵列的退火对杂化太阳能电池性能的影响[J]. 湖州师范学院学报, 2018, 40(8): 17 - 21.

Preparation and Catalytic Oxidation Performance of Co - Mn Composite Oxide/SBA - 15

LOU Shaofeng, WANG Tingwei, XU Minhong, WU Tao

(School of Engineering Technology, Huzhou University, Huzhou 313000, China)

Abstract: In order to improve the selectivity oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde, mesoporous SBA - 15 was prepared by hydrothermal method. The composite oxide/SBA - 15 (Co - Mn/SBA - 15) catalyst was then prepared by introducing precursor cobalt nitrate and manganese nitrate by nano - casting. The structure of supported metal oxide catalyst was investigated by scanning electron microscope, X - ray diffraction and X - ray photoelectron spectroscopy, and the selective oxidation of Co - Mn/SBA - 15 to benzyl alcohol was also studied. XRD results show that the metal nitrate exists in the form of $MnCo_2O_4$ crystals on the template molecular while the template molecular still exists in amorphous silica form. XPS results demonstrate that the valence state of Si does not change after loading composite metal oxides. There are two valence states of Co, namely Co^{3+} and Co^{2+} , among which a small amount of Co^{2+} exist in the form of X - ray satellite peaks. 1H NMR results show that the selectivity of the catalyst to benzyl alcohol is 9.32%.

Keywords: mesoporous molecular sieve; benzyl alcohol; composite metal oxide; oxidation

[责任编辑 吴志慧]