第 18 卷 第 6 期 化 学 物 理 学 报 Vol. 18, No. 6
2005 年 12 月 CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS Dec. 2005

1003-7713/2005/06-1057-5

Ce-MCM-48 介孔分子筛的合成、表征和催化性能

金忠秀， 童红武， 雍国平， 盛良全， 刘清亮， 刘少民*
（中国科学技术大学化学与材料科学学院，合肥 230026）

摘 要： 尝试以混合模板剂 pH 调节水热合成掺入铈的介孔分子筛 Ce-MCM-48，并采用 X 射线衍射、高分辨透射电镜、紫外可见漫反射、X 射线荧光光谱、氮气吸附脱附测试手段对样品进行表征. 结果表明，新合成的掺铈介孔材料仍保持立方介孔的有序结构，有序性及吸附性能得到改善. 所合成的掺铈的立方介孔分子筛对环己烷的液相氧化反应的催化活性和选择性较高. Ce-MCM-48 催化环己烷氧化反应的转化率较 MCM-48 催化的转化率提高了 8.3% ~14.2%，对主要产物的选择性提高了 63.4% ~68.8%.

关键词： 介孔分子筛；MCM-48；水热；pH 调节
中图分类号： O643 **文献标识码：** A

Synthesis, Characterization and Application of Ce-MCM-48 as a Mesoporous Molecular Sieve

Jin Zhongxiu, Tong Hongwu, Yong Guoping, Sheng Liangquan, Liu Qingliang, Liu Shaomin*
(*School of Chemistry & Material Science, University of Science & Technology of China, Hefei* 230026)

Abstract Cerium incorporated MCM-48 molecular sieves have been hydrothermally synthesized by both a mixed template and a variable pH approach. The samples were characterized by various physicochemical methods, including X-ray diffraction, transmission electron microscopy, diffuse reflectance UV-vis spectroscopy, XRF spectroscopy, nitrogen adsorption. These results reveal that cerium is incorporated in MCM-48 in the form of well-dispersed tetra-coodinated cerium ion. Maintaining the proper concentration of cerium and adjusting the pH allows for a more ordered structure with a much higher specific surface area than that of MCM-48. Ce-MCM-48 was employed in the liquid phase oxidation of cyclohexane with aqueous H_2O_2. The results showed that Ce-MCM-48 is more active as a catalyst for the liquid phase oxidation of cyclohexane. The oxidation conversion catalyzed by Ce-MCM-48 is 8.3 % – 14.2% higher than that catalyzed by MCM-48 and the selectivity for the main products increase by 63.4% – 68.8%. Accordingly, Ce-MCM-48 has been shown to have important potential applications.

Key words Mesoporous molecular sieve, MCM-48, hydrothermally, pH adjustment

1 引 言

1992 年美国 Mobil 公司首次报道在碱性条件下合成出具有规整孔道结构的 MS 系列（包括 MCM-41 和 MCM-48 等）的介孔分子筛[1]，其中 MCM-48 具有孔径分布均匀、孔径可调，比表面积大、三维网状结构、可通性好的优点，在非均相精细大分子反应方面有良好的应用前景. 但是纯硅 MCM-48 的离子交换能力小、酸含量低及强度低，而且不具有催化氧化反应能力，为加快分子筛的实用性开发，近年来人们对 MCM-48 的制备、提高其水热稳定性[2,3]、改性等方面做了大量的科研工作. 目前，掺入介孔材料中的金属有 Cr[4]、V[5]、Al[6]、Fe[7]、Cu[8]、Zr[9]等. 在一些实际应用当中，例如汽车尾气处理，环境有害物质

* Corresponding author, Email: liusm@ ustc. edu. cn. Received 16 December 2004; in final form 12 May 2005.

的去除[10]等,稀土元素铈的催化活性紧次于贵金属,而且它的成本比贵金属低,因此,掺入铈的催化剂[11,12]备受关注. 最近已经将铈成功掺入 MCM-41 中[13,14]. 但是将铈引入 MCM-48 的介孔材料中未见报道. 本研究尝试采用混合模板剂 pH 调节的方法将具有储放氧功能、高热和水热稳定性的稀土元素铈引入 MCM-48 的介孔材料中,并通过 X 射线衍射、高分辨透射电镜、紫外可见漫反射、X 射线荧光光谱、氮气吸附解附测试手段,探讨了铈在介孔材料中的存在状态及引入不同量的铈对介孔 MCM-48 结构性能的影响;同时还研究了新材料对环己烷氧化反应的催化活性和选择性.

2 实 验

2.1 试 剂

实验中所用试剂有正硅酸四乙酯(TEOS,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯,上海化学试剂公司)、十二烷基羧酸钠(SL,分析纯,上海化学试剂公司)、氢氧化钠(分析纯,上海化学试剂公司)、硝酸铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,分析纯,上海化学试剂公司)、丙酮(分析纯,上海振兴化工一厂)、环己烷(色谱纯,Tedia company. Inc)、环己醇(化学纯,上海化学试剂公司)、环己酮(分析纯,上海化学试剂公司)、过氧化氢(30% 水溶液,上海化学试剂公司)、冰醋酸(分析纯,上海化学试剂公司).

2.2 样品的制备

MCM-48 的合成参考文献[15],反应配比为1.0 SiO_2:0.165 CTAB:0.02SL:0.25Na_2O:71H_2O. 在加入硅源搅拌均匀之后,直接装入有聚四氟乙烯衬垫的不锈钢高压釜中于 100 ℃静止晶化 3 天. 将晶化后的凝胶溶液冷却到室温,产物经过滤、洗涤后,于 80 ℃下烘干得到原粉. 原粉在空气中以 1 ℃/min 加热到 540 ℃,恒温焙烧 5 h, 所得产物标为样品 MCM-48.

pH 调节水热法合成 Ce-MCM-48 的反应配比为: 1.0 SiO_2:0.165 CTAB:0.02SL:0.25Na_2O:(0.005, 0.01, 0.015)$Ce(NO_3)_3$:71H_2O. 反应步骤:将一定量的 CTAB、NaOH、SL 以及去离子水 40 ℃下混合搅拌 1 h,然后逐滴加入 TEOS,搅拌成均匀凝胶溶液,再向凝胶溶液中逐滴滴加一定量的 $Ce(NO_3)_3$溶液,搅拌 1 h 后,转入高压釜中晶化. 晶化第一天后用醋酸调节 pH 到 10,继续晶化 2 天. 经过滤、洗涤、焙烧得到不同 Si/Ce 摩尔比的样品,分别标记为 Ce-MCM-48A、Ce-MCM-48B 和 Ce-MCM-48C.

2.3 结构表征

用 PhilipsX'Pert PRO SUPER 型 X 射线衍射仪测定样品衍射图谱, 以 CuKα 射线(λ = 0.154187 nm)为光源,在管压 40 kV,管流 25 mA 下扫描. 用 JEOL-2010 表征样品形貌. 样品的比表面积及孔径分布由低温氮吸附-脱附表征. 由脱附曲线通过 BET 方法计算比表面积,由脱附曲线通过 BJH 模型计算孔径. 吸附温度为液氮温度 77 K. 紫外可见漫反射谱在 UV-240 光谱仪上以 MgO 作参比进行. 采用 XRF-1800X 线荧光光谱仪分析样品材料中 Si/Ce 摩尔比.

2.4 催化性能表征

用环己烷的液相氧化反应并以介孔材料 MCM-48、Ce-MCM-48A、Ce-MCM-48B 和 Ce-MCM-48C 作为催化剂评价合成材料的催化性能. 将 25 mL 丙酮、45 mmol 环己烷、45 mmol 过氧化氢和 125 mg 催化剂(MCM-48、Ce-MCM-48A、Ce-MCM-48B 和 Ce-MCM-48C)加入锥形瓶里,反应温度为 90 ℃,反应时磁力搅拌,冷凝回流. 反应 10 h 后,过滤去除催化剂,将有机层溶液定容. 用毛细管气相色谱(Agilent 6890N,FID 检测器,Agilent 19091X-113 毛细管色谱柱)定量分析产物. 色谱分析时采用程序升温,以 10 K/min 从 323 K 升至 413 K. 环己烷、环己酮和环己醇分别使用标准曲线进行定量分析. 用气相色谱-质谱(Trace2000-MS, 美国热电公司)定性,在323 K 保持 5 min,以 10 K/min 升至 513 K.

3 结果和讨论

3.1 XRD 表征

图 1 是 MCM-48、Ce-MCM-48A、Ce-MCM-48B 和 Ce-MCM-48C 焙烧后产物的小角 XRD 谱. 从图 1 可以看出,它们都具有 MCM-48 型材料的立方相的结构特征. 对比 MCM-48 的 XRD 谱,Ce-MCM-48A 和 Ce-MCM-48B 的(211)、(220)晶面衍射峰强而且尖锐. 据此可以得出通过 pH 调节[16]和掺杂适量的铈[14],样品仍然保持立方介孔相的有序结构,而且有序程度增强. 而 Ce-MCM-48C 的各个衍射峰的峰形变差而且强度降低,可能随着掺入铈含量的增加,导致介孔硅骨架趋向混乱,并最终造成规则排布介孔结构的破坏. 同时 Ce-MCM-48 的 XRD 衍射峰较

MCM-48 相应衍射峰向低角度移动，晶胞参数 a_0 增大（见表 1）. 这可能由 pH 值降低使硅酸根进一步缩合和铈掺入介孔材料骨架引起.

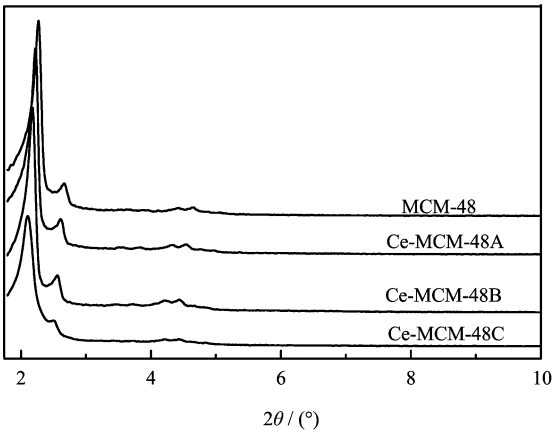

图 1　样品的小角 XRD 谱

Fig. 1　SAXRD patterns of calcined samples

表 1　样品的晶胞参数和孔结构参数

Table 1　Chemical compositions and some structure properties for all the samples

Sample	nSi/nCe[a]	a_0[b]/nm	S_{BET}/(m^2/g)	Mesopore pore size/nm
MCM-48	∞	9.68	891.5	3.76
MCM-48-CeA	203	9.90	956.2	3.79
MCM-48-CeB	101	10.13	983.0	3.80
MCM-48-CeC	69	10.37	832.3	3.83[a]

a. The molar ratio nSi/nCe obtained by XRF-1800X-ray fluorescence spectroscopy.

b. $a_0 = d\{hkl\}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$.

3.2　HRTEM 表征

图 2 为焙烧 Ce-MCM-48B 样品的 HRTEM 图像. 由图 2 可明显观察到 Ce-MCM-48B 掺入铈后，仍保持良好的长程有序性，骨架结构没有被破坏.

3.3　氮气吸附解附表征

图 3 是 MCM-48 和 Ce-MCM-48 低温氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图. 它们的吸附脱附等温曲线形状相似，为典型的 IV 型等温线. 所有等温线在相对压力 p/p_0 约 0.2 ~ 0.4 有一个明显的突跃，这是介孔物质特征，是因为 N_2 在介孔中发生毛细管凝聚现象而产生的. 从插图中可以看出孔径分布范围比较窄，显示分子筛主要由大量均一孔径的介孔组成. 对比 MCM-48，Ce-MCM-48A 和 Ce-MCM-48B 的比表面积增加，而 Ce-MCM-48C 的比表面积明显降低. 由图 3 可见，Ce-MCM-48B 孔径分布较 MCM-48 的孔径分布窄，Ce-MCM-48C 孔径分布较 MCM-48 的孔径分布略微宽化. 证明 pH 调节和适量的 Ce 掺入确实改善了 MCM-48 结构性能，使表面吸附性能得到改善，孔径更均一[13,14]. 当过量的 Ce 掺入介孔材料时，材料的吸附性能变差，孔径分布宽化. 这些测试结果与 XRD 结果一致. 含铈的 MCM-48 样品的孔径与纯硅 MCM-48 相比，是略有增加；但是晶胞的增加主要还是由于 pH 值降低使硅酸根进一步缩合以及铈原子进入骨架，使骨架伸展引起的，而非其孔径增大所致. 也就是说晶胞的增大主要由孔壁增厚引起. 这样可以提高材料的稳定性.

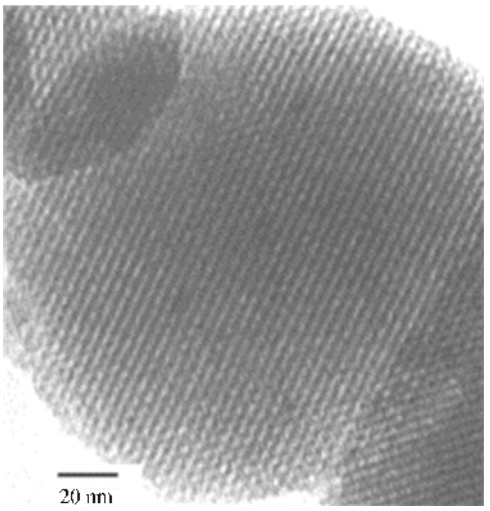

图 2　Ce-MCM-48B 的高分辨透射电镜图

Fig. 2　HR TEM image of MCM-48-CeB

3.4　紫外可见漫反射谱分析

紫外可见漫反射是表征金属存在状态的有力手段，因此可以给出很有用的结构信息. 本实验以此来判断铈的配位状态和分散状态.

图 4 为 MCM-48、Ce-MCM-48 及 MCM-48 和 CeO_2 研磨混合物（将 MCM-48 和 CeO_2 按质量比为 1 : 0.042 混合，研磨均匀）的紫外可见漫反射的图谱. 含有铈所有样品出现的吸收峰是由于与四价铈配位的氧原子上的电子跃迁到中心铈原子的空轨道时产生的. Ce-MCM-48A、Ce-MCM-48B 和 Ce-MCM-48C 在 290 nm 左右出现明显的吸收峰，MCM-48 和 CeO_2 混合物在 370 nm 左右出现明显的吸收峰. 吸收峰位置的差异可能由于铈周围配位场对称性的差异造成的[17]. 290 nm 的吸收峰对应于四配位场环境下氧原子的电子跃迁到铈原子空轨道；370 nm 的吸收峰对应于六配位场环境下氧原子的电子跃迁到铈原子空轨道. 这说明 Ce-MCM-48A、Ce-MCM-48B 和 Ce-

MCM-48C中的铈和混合物中的铈所处的配位场环

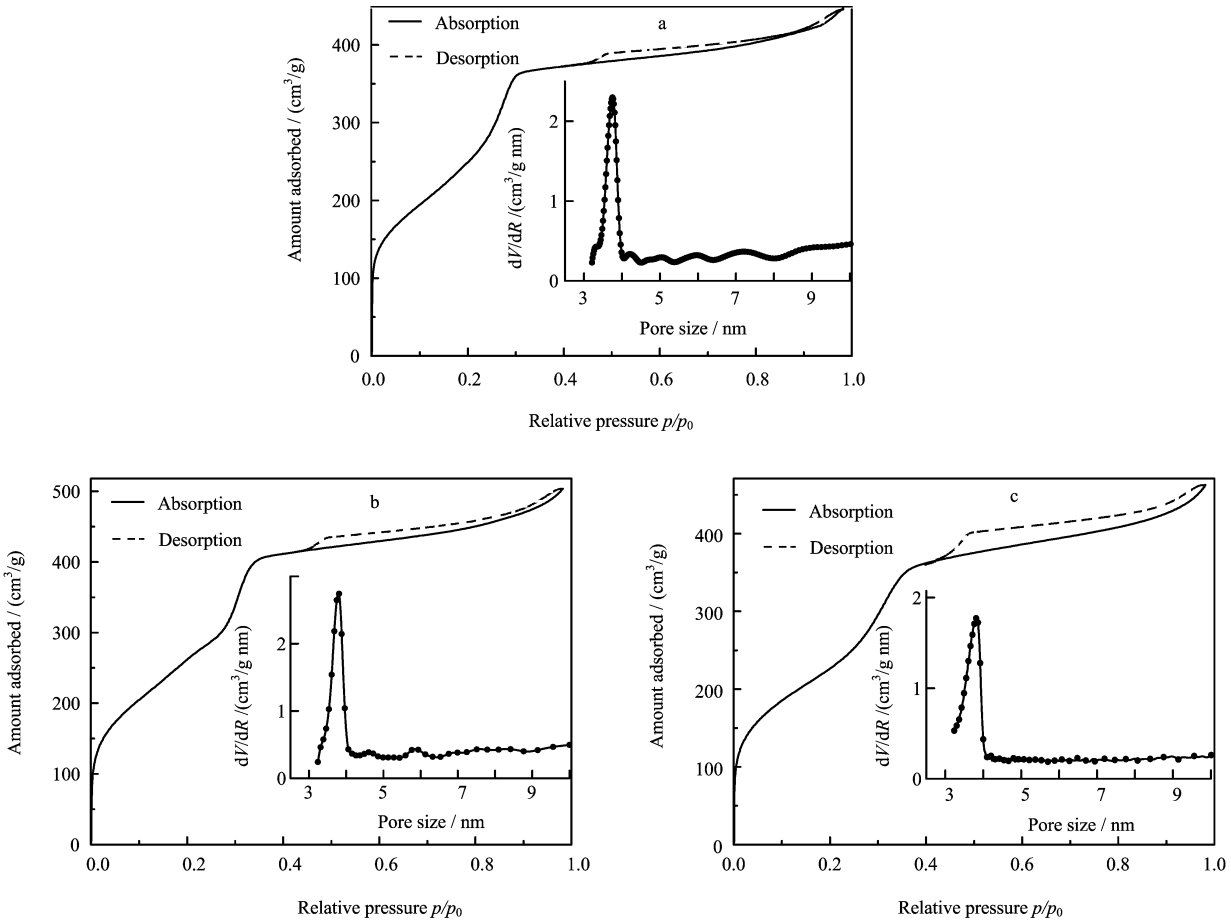

图 3 样品的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线图

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples and their BJH pore size distributions

a. MCM-48 b. Ce-MCM-48B c. Ce-MCM-48C.

境不同. 由图 4 还可以看出,随着铈在介孔材料中的含量的增加,该吸收峰的吸收强度增大.

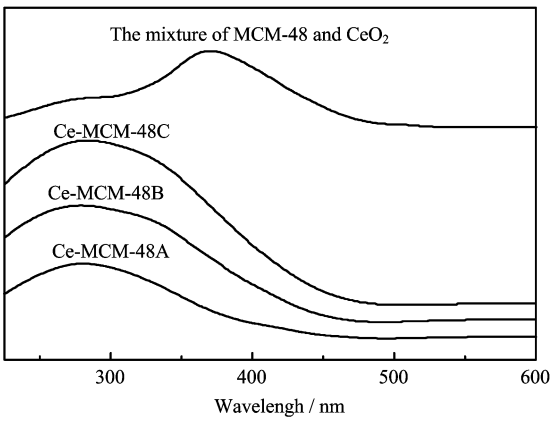

图 4 Ce-MCM-48 及 MCM-48 和 CeO_2 研磨混合物的紫外可见光漫反射图

Fig. 4 Diffuse reflectance UV-vis spectra of calcined Ce-MCM-48 and the mixture of MCM-48 and CeO_2

3.5 催化性能

利用环己烷的液相氧化反应作为探针反应来考察 Ce-MCM-48 的催化反应活性. 反应的主要产物是环己醇和环己酮,还有一些副产物(环己烯、己酸、乙酸、乙酸环己酯等). 由表 2 可以看出,对比 MCM-48,Ce-MCM-48 具有较好的催化活性,反应转化率提高了 8.3% ~14.2%,环己醇和环己酮在总的反应产物中的比例从 16.4% 提高到 79.8% ~85.2%. 反应活性的增加和产物相对比例的差异主要源于催化剂活性中心的不同,催化氧化反应机理不同,显示掺入铈极大地改善了材料的催化活性. 比较 Ce-MCM-48A、Ce-MCM-48B 和 Ce-MCM-48C 三种材料,反应的转化率随铈的含量的增加而略微增加,但是产物分布有较大的差异. Ce-MCM-48C 催化的反应转化率较 Ce-MCM-48B 仅高出 1.8%,而副产物比

例增加 5.4%，这主要是由于材料本身结构、有序性上的差异导致了择形催化作用能力的不同引起. 从 XRD 和氮气的吸附-脱附曲线得到的数据表明，Ce-MCM-48A 和 Ce-MCM-48B 在结构的有序性、孔径均一性、吸附性能都要优于 Ce-MCM-48C. 所以，从反应转化率和目标产物获得的比率上综合考虑，Ce-MCM-48B 是比较优越的催化剂.

表 2　催化剂对过氧化氢氧化环己烷反应的催化活性

Table 2　Catalytic activity of catalysts for the oxidation of cyclohexane with aqueous H_2O_2

Catalyst	Conversion%	Product distribution %		
		Cyclohexanone	Cyclohexanol	Others
MCM-48	1.4	4.9	11.5	83.6
Ce-MCM-48A	9.7	27.1	56.9	16.0
Ce-MCM-48B	13.8	31.3	53.9	14.8
Ce-MCM-48C	15.6	33.0	46.8	20.2

4　结论

本工作首次以混合模板剂和 pH 相调节结合合成了铈掺杂的介孔材料 Ce-MCM-48. 通过 X 射线衍射、高分辨透射电镜、紫外可见漫反射、X 射线荧光光谱、氮气吸附脱附测试分析研究表明，铈是以四配位状态存在，而且适量的铈掺入 MCM-48 材料后，仍然保持立方晶相结构特征，但是介孔材料的有序结构性能改善，晶胞参数增大，孔径更均一，比表面积增加. 在催化氧化环己烷的反应中，这种新材料较 MCM-48 有明显的优势，反应转化率提高了 8.3% ~ 14.2%，环己醇和环己酮在总的反应产物中的比例提高了 63.4% ~68.8%. 可见 Ce-MCM-48 具有很高的应用潜力.

参　考　文　献

[1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* *Nature*, 1992, **359**: 710

[2] Zhang Z T, Han Y, Zhu L, Wang R W, Yu Y, Qiu S L, Zhao D Y, Xiao F S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**: 1258

[3] Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 8791

[4] Kawi S, Te M. *Catal. Today*, 1998, **44**: 101

[5] VanDerVoort P, Morey M, Stucky G D, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 585

[6] Romero A A, Alba M D, Klinowski J. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 123

[7] Echchahed B, Moen A, Nicholson D, *et al.* *Chem. Mater.*, 1997, **9**: 1716

[8] Hartmann M, Racouchot S, Bischof C. *Chem. Commun*, 1997, 2367

[9] Morey M, Stucky G D, Schwarz S, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**: 2037

[10] Gao A M (高爱梅), Lin P Y (林培琰), Tu J (屠兢), Meng M (孟明), Li Q X (李全新). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2004, **17**: 485

[11] Chen J F (陈加福), Meng M (孟明), Lin P Y (林培琰), Li X G (李新刚), Gao A M (高爱梅), Yu S M (俞寿明). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 429

[12] Li C L (李春林), Fu Y L (伏义路), Meng M (孟明), Bian G Z (卞国柱), Xie Y N (谢亚宁), Hu T D (胡天斗), Zhang J (张静). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2004, **17**: 95

[13] Araujo A S, Aquino J M F B, Souza M J B, Silva A O S. *J. Solid State Chem.*, 2003, **171**: 371

[14] Mercuri L P, Matos J R, Jaroniec M. *J. Alloys and Compounds*, 2002, **344**: 190

[15] Chen F, Song F, Li Q. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **29**: 305

[16] Ryoo R, Kim J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1995, 711

[17] Laha S C, Mukherjee P, Sainkar S R, Kumar R. *J. Catal.*, 2002, **207**: 213