

超疏水性层状钛硅微球材料的制备与催化应用

周 慧^{1,2,3} 李 莎⁴ 肖丽萍^{*,1} 范 杰¹ 郑小明¹

(¹ 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(² 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310027)

(³ 杭州福斯特应用材料股份有限公司, 杭州 311300)

(⁴ 浙江农林大学, 浙江省林业生物质化学利用重点实验室, 杭州 311300)

摘要: 以气溶胶辅助自组装的方法合成了超疏水性的有机无机杂化层状钛硅微球材料 (micro sphere layered organo-titanosilicate, ms-LOTS); 利用扫描电子显微镜(SEM)观察材料的微球形貌, 利用 X 射线粉末衍射(XRD)和红外光谱(FT-IR)表征材料的结构信息, 并考察其在环己烯环氧化反应中的催化活性。研究发现, 前驱体浓度和自组装温度是影响材料的微球形貌的关键因素, 控制一定的合成条件, 可以制备颗粒分布均匀、粒径为 2~4 μm 的超疏水性层状钛硅微球材料; 该材料在室温下环己烯环氧化反应中表现出良好的催化活性。

关键词: 钛硅材料; 超疏水性; 有机无机杂化; 微球材料

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)06-1051-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.123

Synthesis and Application of Super-Hydrophobic Titanosilicates Sphere

ZHOU Hui^{1,2,3} LI Sha⁴ XIAO Li-Ping^{*,1} FAN Jie¹ ZHENG Xiao-Ming¹

(¹Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(²College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(³Hangzhou First Applied Material Co., Ltd., Hangzhou 311300, China)

(⁴Key Laboratory of Chemical Utilization of Forestry Biomass of Zhejiang Province, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: Layered organo-titanosilicate materials with a micro sphere morphology (denoted as ms-LOTS) were synthesized via the aerosol-assisted self-assembly (AASA) method. The morphology and materials' structure of ms-LOTS was characterized by SEM, XRD and FT-IR. The temperature and concentration play an important role in catalytic activity. The ms-LOTS with a uniform sphere size of 2~4 μm were successfully prepared by the optimization of synthetic condition (350 $^{\circ}\text{C}$ and low concentration). At room temperature, ms-LOTS show improved catalytic performance in the epoxidation of cyclohexene.

Keywords: titanosilicate; super-hydrophobicity; organo-inorgano hybrid; micro sphere material

烯烃是热裂解石油化工中重要的产物, 对其进行选择性官能化是化工生产中最具挑战性的问题之一。运用烯烃中的碳-碳双键, 进行环氧化反应,

具有特殊的意义。在传统的化工生产中, 主要用氯醇法、Halcon 法和过酸法来制备环氧化合物^[1-2]。这些方法, 合成步骤复杂, 会使用大量有毒有害的氧

收稿日期: 2017-12-15。收修稿日期: 2018-03-23。

国家自然科学基金(No.21271153, U1402233)、浙江农林大学人才启动项目(No.2014FR061)、浙江省自然科学基金(No.LQ16B030004)和浙江省林业生物质化学利用重点实验室开放基金(No.2017CuFB10)资助。

*通信联系人。E-mail: lp Xiao@zju.edu.cn

化剂,产生大量副产品,造成严重的环境破坏与资源消耗。20 世纪 80 年代,意大利的 Enichem 公司以新型的钛硅分子筛 TS-1 作为催化剂,在室温下以双氧水为氧化剂,高选择性地制备各种含氧精细化学品。目前,以钛硅分子筛为催化剂,过氧化氢水溶液为氧化剂的烯烃环氧化反应已成为研究热点。常用的钛硅材料有 TS-1、Ti-ZSM-48 等微孔钛硅分子筛,和 Ti-MCM-41、Ti-HMS、Ti-MSU、Ti-SBA-15 等介孔材料^[3-5]。

在以 H_2O_2 为氧化剂的有机物选择性氧化催化反应中,钛硅分子筛的选择性氧化催化性能不仅与骨架中钛活性中心的配位情况、钛硅分子筛的孔道结构有关,还与钛硅分子筛表面的亲/疏水性质有关^[6-7]。越来越多的研究表明,钛硅分子筛的亲/疏水性质,对其催化活性起着至关重要的作用。

后处理合成方法是常用的一种制备疏水性钛硅分子筛的方法,通常选择六甲基二硅氮烷(HMDS)和三甲基氯硅烷(TMScI)作为硅烷化试剂^[8-9]。此外,一步合成法也被广泛用来提高钛硅分子筛的疏水性,在不改变合成步骤的基础上,以有机硅酯为部分硅源,制备疏水性钛硅分子筛^[10]。但是,这些疏水处理方法有很多不足之处,如:材料结构有序性下降、孔道结构易堵塞、烷基官能团的热稳定性不高等等。近年来,有机无机杂化材料实现了有机组分与无机组分的性能互补和优化,具有多种多样的结构,受到越来越多的研究者关注^[11-12]。

自从 1968 年 Stöber 等发明醇盐水解工艺制备二氧化硅微球材料以来^[13],二氧化硅微球材料得到越来越广泛的研究。二氧化硅微球材料具有密度小、比表面积大、热稳定性高和表面渗透性好等特性,而且表面具有丰富的硅羟基基团,易于进行功能化改性^[14-15]。

1999 年,美国加州大学 Lu 等^[16]首次使用气溶胶辅助自组装方法(Aerosol-Assisted Self-Assembly, AASA)合成了介孔氧化硅微球材料(sub-micro sphere)。这种方法兼顾了气溶胶喷射(Aerosol-spray)^[17]和挥发诱导自组装两者的优势,可以高效且连续地制备具有高比表面积、高结晶性的微球材料,并能很好地控制材料的微球形貌和介孔结构等性质。目前,利用气溶胶辅助自组装方法,已成功合成介孔金属氧化物微球、空心微球、核-壳结构微球、介孔膜、有机无机杂化的介孔球等^[18-22]。

此前,我们采用挥发诱导自组装的方法合成了

超疏水性有机无机杂化层状钛硅材料(LOTS),并发现其在环己烯的环氧化反应中具有优异的催化活性^[23]。但是,较低的比表面积($7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)限制了其在催化反应中的应用。如能使用气溶胶辅助自组装的方法,制备得到具有微球形貌的钛硅微球材料,将有可能增加暴露的钛活性位点,进而提高其催化活性。

本文以有机单硅烷和钛醇盐为前驱体,采用气溶胶辅助自组装的方法,使有机、无机分子自组装形成钛硅微球材料。通过控制溶胶-凝胶和挥发诱导自组装的过程来调控钛硅微球材料的结构、形貌和催化性质,合成的超疏水性层状钛硅微球材料在环己烯的环氧化反应中显示优异的催化活性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

浓盐酸、冰醋酸、乙醇、钛酸正丁酯(TBOT)、环己烯、乙腈、正辛烷、硫酸钛等均为化学纯(国药集团化学试剂有限公司);双氧水(30%(w/w),国药集团化学试剂有限公司),硫酸(98%(w/w),国药集团化学试剂有限公司),苯基三甲氧基硅烷(PTMS, J&K Scientific Ltd.)和六氟异丙醇(J&K Scientific Ltd.)均为分析纯。

1.2 材料的合成

使用气溶胶辅助自组装的方法,合成有机无机杂化层状钛硅微球材料(micro-sphere layered organo-titanosilicate, ms-LOTS)。自制气溶胶喷雾器:以空气作为载气,将合成母液雾化化成一定大小的雾化液滴后带入温度一定的挥发室(Assembly Chamber)和高温处理室(Heating Chamber);挥发去除溶剂,诱导前驱体进行自组装,形成钛硅微球材料。合成的流程示意图见图 1。

具体合成路径如下。首先,将苯基三甲氧基硅烷(PTMS)、钛酸正丁酯(TBOT)、浓盐酸(HCl)、和冰醋

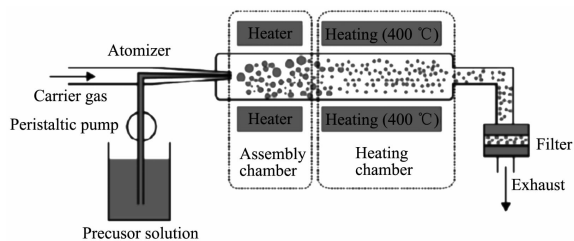


图 1 气溶胶辅助自组装法合成有机无机杂化层状钛硅微球材料的流程示意图^[18]

Fig.1 Scheme of the synthetic procedure for ms-LOTS material via AASA method

酸(HAc)依次加入到 30 mL 乙醇溶液中;控制合成母液中前驱体的含量 $n_{\text{PTMS}}:n_{\text{TBOT}}:n_{\text{HCl}}:n_{\text{HAc}}:n_{\text{EtOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.07:1.2:4:530:4.1$ 。混合溶液在 25 °C 下搅拌 2 h,得到合成母液。

其次,合成母液(流速为 50 mL·h⁻¹)在喷雾器中雾化成小液滴后,由空气(流速为 2 L·min⁻¹)携带进入 120 °C 的挥发室与一定自组装温度的高温处理室内,再用孔径 220 nm 的滤膜收集载气中的固体颗粒。将固体颗粒在 350 °C 下老化 6 h,即得到有机无机杂化层状钛硅微球材料 ms-LOTS。实验过程中调节自组装温度和前驱体浓度来控制材料的形貌和催化活性。

1.3 材料表征

X 射线粉末衍射(X-ray diffraction spectroscopy, XRD):使用德国 Bruker 公司的 D8 衍射仪分析样品结构。测试的基本参数:采用 Cu 靶 K α 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),工作电压 40 kV,电流为 40 mA,扫描速度为 8°·min⁻¹, $2\theta=5^\circ\sim 75^\circ$ 。

傅立叶红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR):选择美国 Thermo 公司 Nicolet 380 傅立叶红外光谱仪表征材料结构信息。将 10 mg 样品稀释到 200 mg KBr 中,压片测试,测试的波数为 400~4 000 cm⁻¹。

扫描电子显微镜分析(Field emission scanning electron microscopy, SEM):在荷兰 FEI 公司的 SIRON 场发射扫描电子显微镜上表征材料的微球形貌。操作电压为 25 kV,样品在测试前经过喷金处理。

接触角测试(Contact angle analysis, CA):使用上海中晨公司 JC2000D 接触角测量仪来测试材料与水的接触角,研究材料的亲疏水性质。重复测试 3 次,取平均值。

1.4 催化反应实验

使用环己烯的环氧化反应来评价有机无机杂化钛硅微球材料的选择性环氧化催化性能。

具体反应条件如下:6 mL 六氟异丙醇溶剂中加入 40 mg 催化剂,30 °C 下搅拌均匀。然后,加入 120 μmol 环己烯,240 μmol 过氧化氢,开始反应计时。每过 15 min,从反应溶液中取出 100 μL 反应液,加入到 200 μL 体积分数为 0.2% 的正辛烷(内标物)/乙腈溶液中,进行气相色谱分析。采用浙江福立分析仪器有限公司生产的 GC9790 型气相色谱仪,选择石英毛细管柱(型号为 SE-54,规格为 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.50 μm)和 FID 检测器。气相色谱分析条件如

下:柱温采用程序升温,从 80 到 250 °C,升温速度为 10 °C·min⁻¹;进样器温度为 250 °C,检测器温度为 280 °C。分析方法为校正面积归一化法,以正辛烷为内标物。

反应溶液中剩余的 H₂O₂ 物质的量,采用比色滴定法^[24]来测定。取 100 μL 反应溶液,加入到 2 mL 水和 600 μL 10 g·L⁻¹ 的硫酸钛酸性溶液中进行分光光度法分析,测定波长为 420 nm。使用外标法定量分析,计算剩余的 H₂O₂ 物质的量。

环己烯转化率(Conv. of CHE)、环氧环己烷选择性(Sel. of ECHA)、环氧环己烷得率(Yiel. of ECHA)、H₂O₂ 转化率(Conv. of H₂O₂)和 H₂O₂ 利用率(Util. of H₂O₂)分别按照以下公式进行计算:

$$\text{Conv. of CHE} = n_{\text{CHE,conv}} / n_{\text{CHE,ackl}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Sel. of ECHA} = n_{\text{ECHA}} / n_{\text{CHE,conv}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Yiel. of ECHA} = n_{\text{ECHA}} / n_{\text{CHE,add}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Conv. of H}_2\text{O}_2 = n_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{conv}} / n_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{add}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{Util. of H}_2\text{O}_2 = n_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{util}} / n_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{conv}} \times 100\% \quad (5)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{util}} = n_{\text{ECHA}} + n_{\text{ol}} + n_{\text{diol}} + 2n_{\text{one}}$$

其中, $n_{\text{CHE,conv}}$ 为消耗的环己烯的物质的量; $n_{\text{CHE,ackl}}$ 为加入的环己烯的物质的量; n_{ECHA} 为生成的环氧环己烷的物质的量; $n_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{conv}}$ 为消耗的 H₂O₂ 的物质的量; $n_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{add}}$ 为加入的 H₂O₂ 的物质的量; $n_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{util}}$ 为参与环己烯氧化反应的过氧化氢的物质的量; n_{ol} 为生成的 2-环己烯-1-醇的物质的量; n_{diol} 为生成的 1,2-环己二醇的物质的量; n_{one} 为生成的 2-环己烯-1-酮的物质的量。

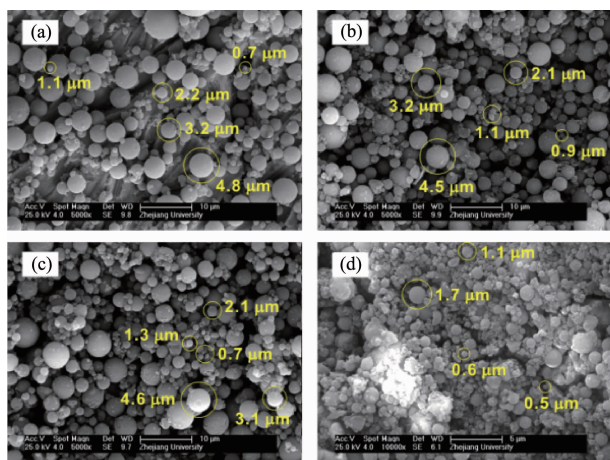
2 结果与讨论

2.1 自组装温度的影响

研究自组装温度对钛硅微球材料的形貌、层状结构、材料性质和催化性质的影响。固定合成母液中前驱体物质的量比,选择的自组装温度分别为 350、400、450 和 550 °C,合成钛硅微球材料 ms-LOTS-T(T 为自组装温度,单位是 °C)。

使用扫描电子显微镜研究自组装温度对钛硅微球材料形貌的影响(图 2)。ms-LOTS-350 材料具有良好的微球形貌,微球表面较为光滑,颗粒粒径在 2~4 μm 之间(图 2a)。提高自组装温度到 400 或 450 °C 时,钛硅微球材料的形貌开始变差。ms-LOTS-400 材料中开始出现少量微球形貌较差的颗粒,颗粒粒径分布变宽,处于 1~5.5 μm 之间(图 2b)。ms-LOTS-450

材料中颗粒粒径分布扩大到 $0.5\sim 5.5\ \mu\text{m}$ 之间 (图 2c)。自组装温度进一步升高到 $550\ ^\circ\text{C}$, 微球形貌变得更差, 微球颗粒数量也大大减少, 甚至出现了大量不具有微球形貌的小颗粒。微球粒径变小到 $0.6\sim 1.8\ \mu\text{m}$ (图 2d)。可能是升高自组装温度加快了乙醇的挥发速率, 缩短了前驱体自组装的时间, 抑制了液滴的迁移和自组装过程, 因而呈现出各种尺寸。



(a) 350, (b) 400, (c) 450 and (d) $550\ ^\circ\text{C}$

图 2 不同自组装温度下钛硅微球材料的 SEM 图

Fig.2 SEM morphology of ms-LOTS materials under different assembly temperatures

通过 XRD 表征来研究自组装温度对钛硅微球材料层状结构的影响, 结果如图 3 所示。当自组装温度为 $350\ ^\circ\text{C}$ 时, 钛硅微球材料在 $2\theta=6.7^\circ$ 和 19.4° 有 2 个衍射峰, 且与 LOTS 材料的衍射峰一致, 说明 ms-LOTS-350 材料具有层状结构^[23]。当自组装温度升高到 $400\ ^\circ\text{C}$ 时, ms-LOTS-400 材料在 6.7° 的峰强度降低, 在 19.4° 的衍射峰有所加宽, 这些表明 ms-LOTS-400 材料层状结构的有序性降低。自组装温度为 $450\ ^\circ\text{C}$ 时, 材料在 6.7° 的峰强度进一步降低,

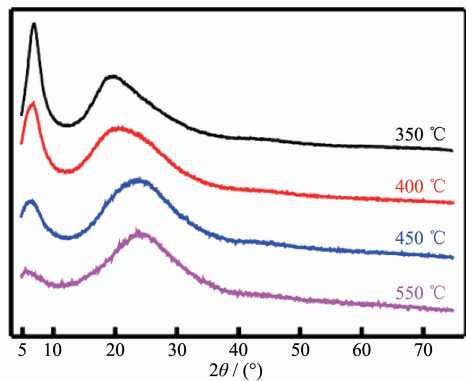


图 3 不同自组装温度下钛硅微球材料的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of ms-LOTS-T materials

19.4° 峰也位移到 22.5° , 与无定型氧化硅材料的衍射峰接近。温度进一步升高到 $550\ ^\circ\text{C}$, 归属于层状结构的 6.7° 处衍射峰峰强更加弱, 且 19.4° 处衍射峰位移到了 22.5° 。从 XRD 图可以看出, 当自组装温度达到 450 或 $550\ ^\circ\text{C}$ 时, 钛硅微球材料中的层状结构被大量或全部破坏。

钛硅微球材料合成过程中用到苯基三甲氧基硅烷 (PTMS), 因而可借助 FT-IR 来表征材料中的苯环结构 (图 4)。

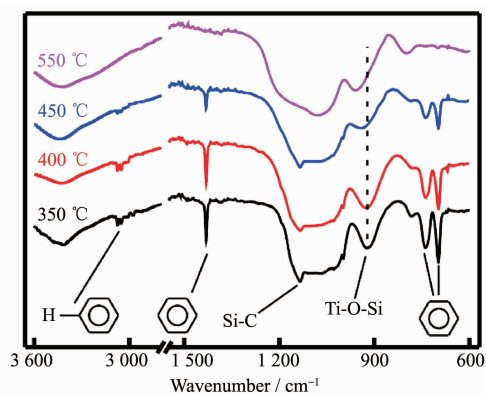


图 4 不同自组装温度下钛硅微球材料 FT-IR 谱图

Fig.4 FT-IR spectra of ms-LOTS-T materials

从图 4 的 FT-IR 谱图中可见, 自组装温度为 $350\ ^\circ\text{C}$, 钛硅微球材料在 $3\ 074, 3\ 050, 1\ 431, 738, 697\ \text{cm}^{-1}$ 处有很强的归属于苯环的 C-H 伸缩振动、C-C 伸缩振动和 C-H 弯曲振动的红外吸收峰。除了苯环基团的特征吸收峰之外, 在 $1\ 134\ \text{cm}^{-1}$ 处还出现了 Si-C 伸缩振动的吸收峰^[25-27], 证实 ms-LOTS-350 材料中含有苯环基团, 且这些苯环基团以 Si-C 键的形式嫁接在无机氧化硅骨架上。自组装温度从 $350\ ^\circ\text{C}$ 升高到 $450\ ^\circ\text{C}$, 苯环基团对应的红外吸收峰强度逐渐降低; 因而提高自组装温度, 会破坏钛硅微球材料中的苯环基团。当温度进一步升高到 $550\ ^\circ\text{C}$, 材料中苯环基团的红外特征吸收峰完全消失, 表明此温度下, 材料中苯环基团已经完全被破坏。

除了苯环基团的特征吸收峰之外, 在 $922\ \text{cm}^{-1}$ 处也存在一个明显的峰, 它来源 ms-LOTS 材料中的 Ti-O-Si 键^[28-29]。随着自组装温度的升高, 这一特征峰不断往高波数移动: 从 $922\ \text{cm}^{-1}$ ($350\ ^\circ\text{C}$), 移动到 $926\ \text{cm}^{-1}$ ($400\ ^\circ\text{C}$)、 $941\ \text{cm}^{-1}$ ($450\ ^\circ\text{C}$) 和 $960\ \text{cm}^{-1}$ ($550\ ^\circ\text{C}$)。随着自组装温度的升高, 苯环基团逐渐被破坏, Ti-O-Si 键旁边的苯环基团数量不断减少, 红外吸收峰不断向高波数移动。

随后以环己烯环氧化反应来评价自组装温度

对钛硅微球材料催化性能的影响(图 5)。由图可知自组装温度为 350 °C 时,钛硅微球材料表现出最好的催化活性;环己烯转化率为 95%、环氧环己烷选择性为 99%、 H_2O_2 转化率和利用率为 66% 和 72%。当自组装温度升高到 400 °C,钛硅微球材料的催化活性开始降低,环己烯的转化率为 78%, H_2O_2 利用率也降低到 56%。在 450 或 550 °C 自组装温度下合成的钛硅微球材料的催化活性都很低(<30%), H_2O_2 利用率更低(<23%)。

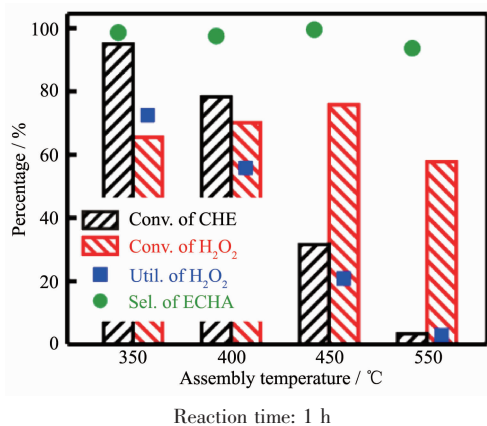


图 5 不同自组装温度的钛硅微球材料的催化活性

Fig.5 Catalytic performance of ms-LOTS-T materials

升高自组装温度,钛硅微球材料的微球形貌变差,层状结构有序性变差;苯环基团的含量降低,其在环己烯环氧化反应中的催化活性也逐渐降低。自组装温度会影响 ms-LOTS 钛硅微球材料中苯环基团,进而影响到材料的疏水性和有机无机杂化的层状结构,因而在催化反应中表现出不同的活性。

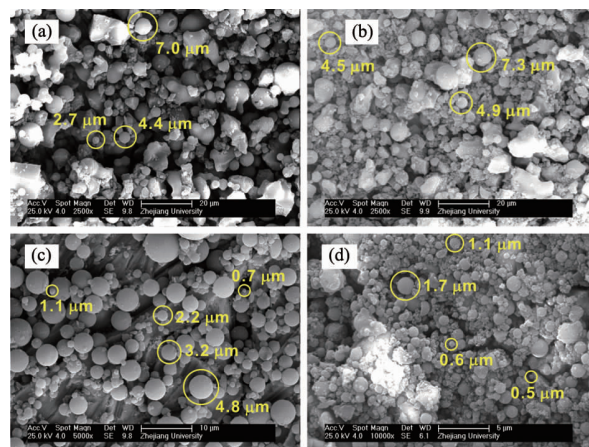
2.2 前驱体浓度的影响

对于喷雾器来说,当液体流速和载气流速一定时,得到的液滴体积是一个定值。改变前驱体的浓度,就会改变每个小液滴中前驱体的量,就有可能影响钛硅微球材料的形貌与性质。

鉴于此,我们通过减小合成母液中乙醇的用量,从而增大合成母液中前驱体浓度,考察前驱体浓度对钛硅微球材料的形貌、结构性质和催化活性的影响。控制合成母液中前驱体的组成 $n_{PTMS}:n_{TBOT}:n_{HCl}:n_{HAc}:n_{EtOH}:n_{H_2O}=1:0.07:1.2:4:53:4.1$,合成钛硅微球材料(命名为 ms-LOTS-HC-T, HC 表示较高前驱体浓度, T 代表自组装温度)。

图 6 为扫描电子显微镜观察前驱体浓度对钛硅微球材料形貌影响结果。在 ms-LOTS-HC-350 材料中,观察到少量的微球颗粒(粒径为 2.7~7.0 μm ,

平均粒径为 2~5 μm)和大量不规则颗粒(图 6a)。而低浓度下合成的 ms-LOTS-350 材料微球形貌都较好(图 6c),微球平均粒径在 2~4 μm 。ms-LOTS-HC-450 材料中微球颗粒数目很少(图 6b);而 ms-LOTS-450 材料还是具有良好的微球形貌,微球的平均粒径在 0.5~5.5 μm (图 6d)。



(a) ms-LOTS-HC-350, (b) ms-LOTS-HC-450, (c) ms-LOTS-350 and (d) ms-LOTS-450

图 6 不同前驱体浓度的钛硅微球材料的 SEM 图

Fig.6 SEM images of different precursor concentrations

SEM 结果证明,前驱体浓度会显著影响钛硅微球材料的形貌。前驱体浓度增大 10 倍,雾化液滴中的乙醇含量减少,溶剂挥发过程加速,自组装的时间相应缩短,因而钛硅微球材料的微球形貌变差。同时,前驱体含量增加,在液滴中的迁移、自组装过程受阻,也不利于形成微球形貌良好的钛硅微球材料。

图 7 为不同前驱体浓度的钛硅微球材料的 XRD 图。当自组装温度为 350 °C, ms-LOTS 和 ms-LOTS-HC 可以看到明显的层状结构特征峰 (6.7°和

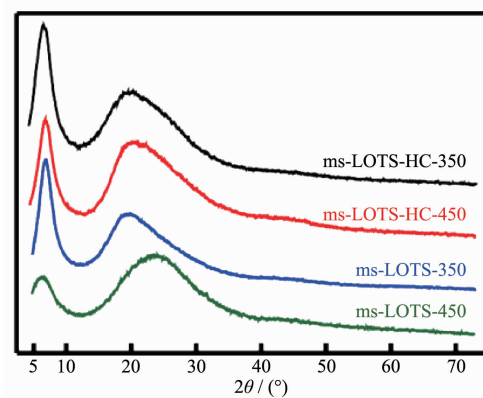


图 7 不同前驱体浓度的钛硅微球材料的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of ms-LOTS materials under different precursor concentrations

19.4°),且峰强度相当。这说明,350 ℃的自组装温度下,前驱体浓度对钛硅微球材料的层状结构并没有明显的影响。

自组装温度达到 450 ℃,前驱体浓度较低的 ms-LOTS-450 材料在 6.7°处的 XRD 峰几乎完全消失,19.4°处的 XRD 峰也位移到 22°,这说明,ms-LOTS-450 材料的层状结构几乎消失。而前驱体浓度较高的 ms-LOTS-HC-450 材料,其位于 6.7°的衍射峰峰强度远高于 ms-LOTS-450 材料,并且在 19.4°处还有明显的归属于层状结构的 XRD 峰。这说明,较高的温度下,增加前驱体浓度,能提高钛硅微球材料层状结构的稳定性。

同样,FT-IR 表征前驱体浓度对钛硅微球材料中苯环基团与 Ti-O-Si 基团的影响,结果见图 8。

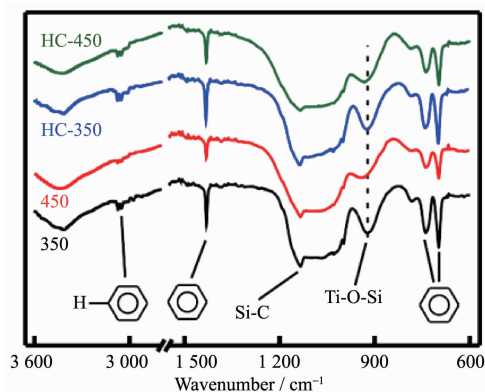


图 8 不同前驱体浓度钛硅微球材料的 FT-IR 谱图

Fig.8 FT-IR spectra of ms-LOTS materials under different precursor concentrations

在图 8 的 FT-IR 谱图中,350 ℃下,前驱体浓度不同的钛硅微球材料都能看到苯环基团(3 074, 3 050, 1 431, 738, 697 cm^{-1})以及 Si-C 键伸缩振动峰(1 134 cm^{-1})^[25-27];说明 350 ℃的自组装温度下,前驱体浓度基本不影响钛硅微球材料的苯环基团。

自组装温度升高到 450 ℃,ms-LOTS-450 材料中苯环基团相比于 ms-LOTS-HC-450 材料而言含量更低;说明在相同自组装温度下,提高前驱体浓度,可以提高钛硅微球材料中苯环基团的热稳定性,与 XRD 得到的结果相吻合。正因为提高了苯环基团的热稳定性,ms-LOTS-HC-450 中苯环基团得以存在, Ti-O-Si 键的吸收峰位于 931 cm^{-1} ;而苯环基团数量更少的 ms-LOTS-450,其 Ti-O-Si 键的吸收峰位于 941 cm^{-1} 。

在之前的研究基础上,我们也测试了不同前驱体浓度下钛硅微球材料在环己烯环氧化反应中的

催化活性,结果如图 9 所示。

在图 9 中,ms-LOTS-HC-350 材料的环己烯转化率为 94%、环氧环己烷选择性为 95%、 H_2O_2 转化率和利用率为 66%和 72%,ms-LOTS-HC-350 材料的催化活性与 ms-LOTS-350 材料的催化活性相当,与 XRD 和 FT-IR 表征得到的 2 个材料结构类似的结论相符合。

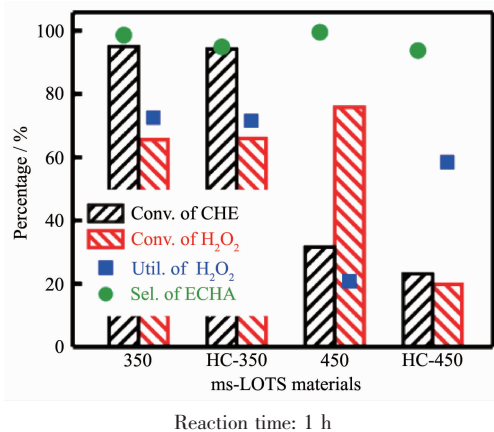


图 9 不同前驱体浓度下钛硅微球材料的催化活性

Fig.9 Catalytic performance of ms-LOTS materials under different precursor concentrations

自组装温度为 450 ℃时,ms-LOTS-HC-450 材料的 H_2O_2 利用率为 59%,比 ms-LOTS-450 材料(21%)高 38%,环氧环己烷选择性与 ms-LOTS-450 材料持平。因为 ms-LOTS-HC-450 材料中苯环基团含量较高,提高了材料的疏水性,降低了 H_2O_2 的无效分解, H_2O_2 利用率显著增加。

2.3 钛硅微球材料的催化性能评价

通过对钛硅微球材料 ms-LOTS 合成条件的研究,我们选择了一个优化的合成条件:自组装温度为 350 ℃、低前驱体浓度,合成得到 ms-LOTS-350 钛硅微球材料。考察 ms-LOTS-350 材料在环己烯环氧化反应中的催化活性,并与常用的 TS-1 材料进行对比。具体的实验结果见图 10。

图 10 的催化活性,ms-LOTS-350 的环己烯转化率为 95%、环氧环己烷选择性为 99%、 H_2O_2 转化率和利用率为 66%和 72%;TS-1 催化剂的催化活性要低得多,环己烯转化率只有 8.3%,环氧环己烷选择性为 93%, H_2O_2 转化率和利用率分别为 5.9%和 69.4%,这表明 ms-LOTS-350 的活性是 TS-1 的 11.4 倍。推测活性低的主要原因是由于 TS-1 催化剂的孔径(0.66 nm 左右)较小,因而限制了环己烯分子与钛活性中心的接触,降低了 TS-1 催化剂的催化活

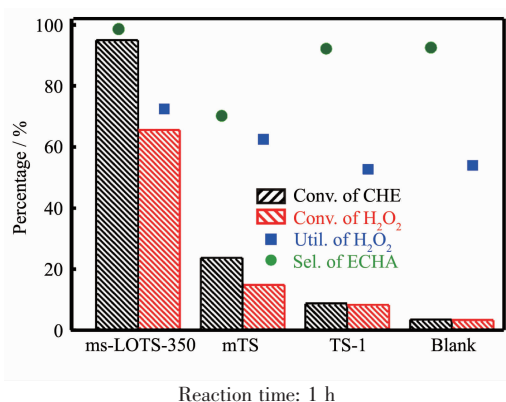


图 10 ms-LOTS-350, TS-1 和 mTS 的催化活性比较
Fig.10 Catalytic performance of ms-LOTS-350, TS-1 and mTS materials

性。此外,我们还选择了用溶胶-凝胶法制备的介孔钛硅材料(mTS)为对比。在 mTS 材料上,环己烯转化率为 21.7%、环氧环己烷选择性为 70.2%、H₂O₂ 转化率和利用率为 16.9%和 64.2%,比本研究中合成的 ms-LOTS-350 催化活性差。

此外,接触角通常用来表征材料的亲疏水性,我们测定了接触角来表征氧化硅微球 (SS) 材料和 ms-LOTS-350 材料的亲/疏水性,结果见图 11。SS 材料与水的接触角为 0°,ms-LOTS-350 材料与水的接触角达到 148.5°。结合 FT-IR 结果,相比于氧化硅微球而言,以有机单硅烷 PTMS 为前驱体的 ms-LOTS-350 材料,多了一些苯环基团,使得亲水性的 SS 材料转变成超疏水性的 ms-LOTS-350 材料。

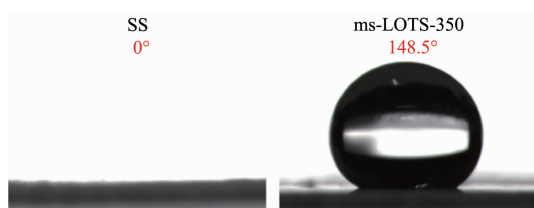


图 11 SS 和 ms-LOTS-350 材料的接触角示意图
Fig.11 Water contact angle of SS and ms-LOTS-350 materials

以 ms-LOTS-350 为代表性材料,六氟异丙醇为溶剂,考察其在环己烯环氧化反应中的回收循环利用性能。催化剂回收循环利用实验步骤:当反应 2 h 之后,将反应溶液进行过滤分离,并用无水乙醇洗去残余的有机物质,得到催化剂固体材料。之后,将催化剂在 150 °C 烘箱内干燥 6 h,进行下一次催化反应(图 12)。实验结果表明,ms-LOTS-350 材料在第一次的催化反应中,环己烯转化率为 99.6%,环氧环

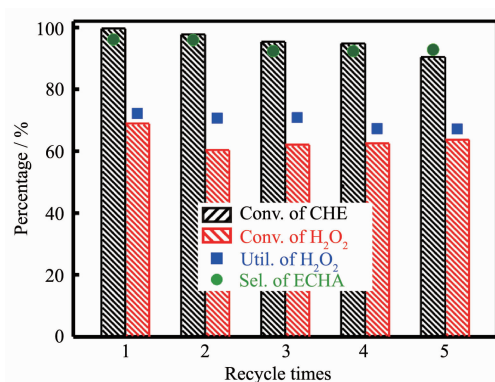


图 12 ms-LOTS-350 材料的回收循环利用实验
Fig.12 Repeated experiments on ms-LOTS-350 material

己烷选择性 (为 96.3%,H₂O₂ 的转化率为 68.9%、H₂O₂ 利用率为 72.3%。当经过 5 次的回收循环实验之后,催化效果仅稍有降低,环己烯转化率为 90.4%,环氧环己烷选择性为 93.0%,H₂O₂ 的转化率为 63.7%、H₂O₂ 利用率为 71.0%。这说明,ms-LOTS-350 材料是一个稳定的,可以循环回收利用的烯烃环氧化催化材料。

3 结 论

使用气溶胶辅助自组装的方法,通过调节自组装温度、前驱体浓度等合成条件,制备得到形貌良好、粒径为 2~4 μm 的超疏水性有机无机杂化的层状钛硅微球材料。自组装的温度和前驱体浓度会影响钛硅微球材料层状结构的有序性和稳定性。室温下这种层状的钛硅微球材料对环己烯环氧化反应具有优良的催化活性,是 TS-1 材料催化活性的 11 倍。

参考文献:

- [1] Barf G A, Sheldon R A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1995**,**102** (1):23-39
- [2] Mukaiyama T, Yamada T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**,**68**(1): 17-35
- [3] Chen Y Y, Huang Y L, Xiu J H, et al. *Appl. Catal., A*, **2004**, **273**(1/2):185-191
- [4] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. *Nature*, **1994**,**368**(6469): 321-323
- [5] Zhang W H, Lu J Q, Han B, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14** (8):3413-3421
- [6] Tatsumi T, A. Koyano K, Igarashi N. *Chem. Commun.*, **1998**, **3**(3):325-326
- [7] Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14** (4):1657-1664

- [8] Cagnoli M V, Casuscelli S G, Alvarez A M, et al. *Catal. Today*, **2005**,**107-108**:397-403
- [9] Guidotti M, Psaro R, Batonneau-Gener I, et al. *Chem. Eng. Technol.*, **2011**,**34**(11):1924-1927
- [10] Lin K F, Pescarmona P P, Houthoofd K, et al. *J. Catal.*, **2009**,**263**(1):75-82
- [11] SHI Tie-Jun(史铁钧), WANG Hua-Ling(王华林), Qiu Xiao-Ning(裴小宁). *Journal of HeiFei University of Technology: Natural Science*(合肥工业大学学报:自然科学版), **2000**,**23**(1):112-115
- [12] Gao L, Wei F, Zhou Y, et al. *Chemistry-An Asian Journal*, **2009**,**4**(4):587-593
- [13] Stöber W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, **26**(1):62-69
- [14] Le Grange J D, Markham J L, Kurkjian C R. *Langmuir*, **1993**, **9**(7):1749-1753
- [15] Howarter J A, Youngblood J P. *Langmuir*, **2006**,**22**(26):11142-11147
- [16] Lu Y F, Fan H Y, Stump A, et al. *Nature*, **1999**,**398**(6724):223-226
- [17] Alonso B, Douy A, Veron E, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**14**(13):2006-2016
- [18] Tsung C K, Fan J, Zheng N F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**(45):8682-8686
- [19] Zhang K, Yu X L, Gao L, et al. *Langmuir*, **2008**,**24**(13):6542-6548
- [20] Yan Y, Zhang F Q, Meng Y, et al. *Chem. Commun.*, **2007**, **30**(27):2867-2869
- [21] Jiang X M, Brinker C J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(14):4512-4513
- [22] Ruiz-Hernandez E, Lopez-Noriega A, Arcos D, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(14):3455-3463
- [23] Zhou H, Xiao L P, Liu X N, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(55):6954-6956
- [24] Eisenberg G M. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1943**,**15**(5):327-328
- [25] Anderson R, Arkles B, Larson G. *Silicon Compounds: Register and Review*. Bristol, PA: Petrarch Systems Inc, **1987**:69
- [26] Groza A, Surmeian A, Ganciu M, et al. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **2005**,**7**(5):2545-2548
- [27] Oh T, Choi C K. *J. Korean Phys. Soc.*, **2010**,**56**(4):1150-1155
- [28] Crocker M, Herold H M R, Orpen A G, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**,**21**(21):3791-3804
- [29] Sakugawa S, Wada K, Inoue M. *J. Catal.*, **2010**,**275**(2):280-287