

硫酸化介孔氧化锆固体超强酸的制备和应用研究

Synthesis and Performance of Sulfated Mesoporous

Zirconia Solid Superacid

金顶峰^{1,2}, 王新庆², 金红晓², 侯昭胤¹, 郑小明¹, 葛洪良²

(1 浙江大学 催化研究所, 杭州 310028;

2 中国计量学院 材料科学与技术工程学院, 杭州 310018)

JIN Ding-feng^{1,2}, WANG Xin-qing²,

JIN Hong-xiao², HOU Zhao-Yin¹, ZHENG Xiao-ming¹, GE Hong-liang²

(1 Institute of Catalysis Department of Chemistry Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 2 Zhejiang Province Key Laboratory of Magnetism, School of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

摘要: 首先成功合成了介孔氧化锆母体, 采用 SAXRD、氮气吸脱附、HRTEM 等表征发现, 制备的介孔氧化锆其晶胞常数 a_0 为 12.14 nm, 介孔直径为 3.7 nm, 介孔的孔壁厚度大约为 8.34 nm, 比表面积和孔体积分别为 $163.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$; 将这种介孔材料进行硫酸化制得固体超强酸, 并考察了焙烧温度对其结构的影响, 结果发现: 随着焙烧温度的提高, 催化剂的介孔结构在 600 °C 前基本稳定, 但是更高温度会导致介孔结构的破坏; 较低温度焙烧得到的硫酸化氧化锆介孔孔壁上是无定形的, 温度升高逐步转变成为四方晶相和单斜晶相; $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 表征发现 400 °C 焙烧后催化剂具有较为宽泛的氨气脱附峰, 酸量较少; 500 °C 焙烧后的催化剂的酸性强、具有最大酸量; 600 °C 焙烧后的催化剂酸强度降低, 同时酸量下降; 700 °C 焙烧的催化剂酸强度较弱, 酸量也进一步减少; 800 °C 焙烧后催化剂基本上没有表现出酸性。催化剂应用于甲苯甲醛缩合反应中, 发现 500 °C 焙烧的催化剂显示出最高的活性, 甲醛转化率达到 45.7%, 更高温度焙烧后转化率明显下降, 800 °C 焙烧催化剂没有表现出任何活性。

关键词: 介孔氧化锆; 高热稳定性; 固体酸材料

中图分类号: O643.32⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0223-05

Abstract: As the activity of different acids for the condensation between toluene and formaldehyde depended on the proportion of its strong acid site, mesoporous zirconia supported sulfate acid was synthesized via the self-assembly method and characterized *via* XRD, N_2 -adsorption and HRTEM. The thermal stability of the prepared mesoporous zirconia supported sulfate acids were checked at different calcination temperature. It was found that the structure of mesoporous zirconia remained under 600 °C, but damaged at higher temperature. $\text{NH}_3\text{-TPD}$ found that the catalyst calcined at 500 °C has the highest acid amount and this catalyst showed the highest activity in the condensation between toluene and formaldehyde. The conversion of formaldehyde reached 45.7%.

Key words: sulfated mesostructure zirconia; solid superacid; condensation reaction

随着非硅基介孔材料合成技术的进步, 到目前为止, 人们已经合成了各种具有介孔结构的主族氧化物 (Al, Ga, In, 和 $\text{Pb}^{[1,2]}$)、过渡金属氧化物 (Ti, V, Fe, Mn, Zr, Nb 和 Ta 等^[3,4]) 和稀土氧化物 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd 和 $\text{Tm}^{[5]}$) 等。其中二氧化锆由于是唯一同时具有酸、碱、氧化、还原四性的过渡金属而广受关注, 各种利用阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、双亲性模板和多嵌段模板合成介孔二氧化锆的例子均有报道^[6,7], 但是制备出的介孔氧化锆的性能还不够完善, 如本身酸性不强、比表

面积小、热稳定性差, 通常仅有 $80 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 且在 400 °C 左右就会发生介孔结构的坍塌。因此, 需要开发一种具有高比表面、高热稳定性和强酸性的介孔氧化锆材料。

在本工作中首先制备得到介孔氧化锆材料, 再经过二次硫酸化得到介孔固体超强酸催化剂。采用 SAXRD, N_2 吸附和 HRTEM 等表征手段确定合成的母体材料的介孔结构; 同时采用 XRD, HRTEM 等手段考察了材料经硫酸化后不同焙烧温度对材料孔径的影响以及孔壁结构的变化情况; 并考察了其甲苯甲醛

缩合反应的活性。

1 实验

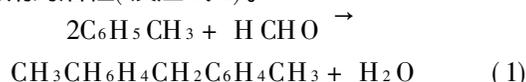
将 3mL 70% (质量分数,下同) $Zr(\text{t}-\text{OPr})_4$ 的正丙醇溶液溶解于 30mL 无水乙醇中,然后加入 0.24mL 乙酸溶液,剧烈搅拌成一相;滴加 37% HCl 0.76mL 进行酸化后,加入 0.75g 的三嵌段高分子化合物 P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$),待其完全溶解后继续搅拌 1h;在 40~60℃ 下进行水解并将乙醇挥发,然后置于烘箱中进行老化和干燥。最后在马弗炉中 350℃ 焙烧 3h 脱除模板剂,升温速率为 1℃/min。

将焙烧后得到的介孔氧化锆经研磨后用 1.0 mol/L 硫酸溶液进行等体积浸渍,硫酸的量按载体的 10% 来计算。浸渍后在室温下过夜老化后在不同温度下焙烧 3h,升温速率为 1℃/min,将得到的催化材料命名为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{meso-ZrO}_2$,置于干燥器中以便进一步的表征。

X 射线衍射表征采用日本理学电机株式会社 (Rigaku) 的 Rigaku D/max 2550PC 型粉末衍射仪进行,使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线和 Ni 滤光片,在管电压 40 kV 和管电流 300 mA 的工作条件下进行扫描,扫描步长为 0.01°,速率为 0.1(°)/min。材料的孔结构特性通过氮气全吸附实验采用美国 Coulter 公司的 OMNISPOR 100CX 型气体吸附仪进行表征,所有样品先在 200℃ 下高真空预处理 2h,样品的孔结构通过等温吸附线计算得到。SEM 表征采用荷兰 (FEI) 公司的 SIRION-100 型场发射扫描电镜进行,工作电压为 5~20keV。

高分辨透射电镜表征采用日本电子 (JEOL) 的 JEM-2010(HR) 型透射电镜进行,工作电压为 200keV。

利用甲苯甲醛缩合生成二甲基二苯甲烷的反应来考评催化剂的活性(反应式 1)。



将一定量的催化剂、三聚甲醛和甲苯置于高压反应釜中,加入硝基苯为内标,充 N_2 至一定压力,油浴加热,搅拌进行反应。反应结束后,待冷却至室温,将混合液离心后液体用 GC-MS 和 GC 进行分析得到反应物转化率及产物选择性数据。

2 结果与讨论

2.1 介孔氧化锆母体的结构表征

从介孔氧化锆母体的小角 XRD 结果(图 1)中观察到在低角度的 2 个 X 射线衍射峰,经过计算可以将这两个峰归属为二维六方晶系的(100)和(200)晶面的衍射峰,说明合成的介孔氧化锆材料具有规整的结构,属于 $p6mm$ 晶系;根据小角 XRD 计算得到的 d_{100} 值为 10.51nm,晶胞常数 a_0 为 12.14nm。氮气吸脱附结果呈现标准的 IV 型吸附-脱附等温线和典型的 H_1 型滞后环。吸-脱附等温线在相对压力 $P/P_0 = 0.4 \sim 0.5$ 之间有明显的突跃,说明样品的孔径分布非常均匀。用 BJH 模型计算得到孔直径为 3.8nm(由等温线的脱附支数据得到,且孔径分布非常窄)。另外,根据吸-脱附等温线计算得到的 BET 比表面积和孔体积分别为 $163.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

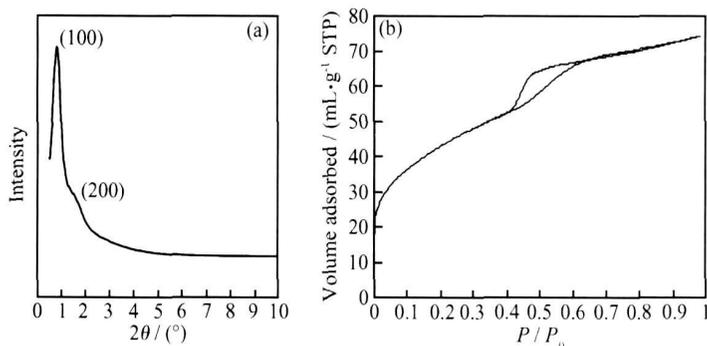


图 1 介孔氧化锆母体的小角 XRD 谱图(a)和氮气吸脱附结果(b)

Fig. 1 SAXRD spectra (a) and N_2 adsorption-desorption isotherms (b) of mesoporous zirconia

母体 SEM 表明样品主要由纤维状物盘绕而成,其基本单元的直径为 1~2 μm ,长度为 4~10 μm ;HRTM 显示出材料规整的介孔孔道结构。

2.2 不同温度焙烧后 $\text{SO}_4^{2-}/\text{meso-ZrO}_2$ 的 N_2 吸脱附

表征

研究发现介孔氧化锆在高温下容易坍塌,而采用而采用硫酸根离子进行稳定化后,介孔结构的稳定性会得到加强,因此采用等体积浸渍法制备得到 SO_4^{2-}

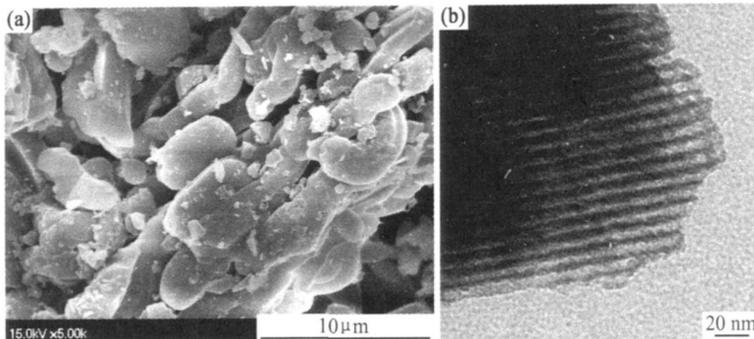
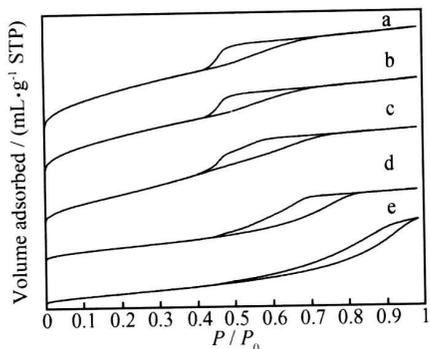


图2 介孔氧化锆母体的扫描和高分辨电镜图

Fig. 2 SEM and HRTEM images of mesoporous zirconia



(a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C and (e) 800°C

图3 不同温度焙烧硫酸化介孔氧化锆催化剂的氮气吸脱附结果

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of SO₄²⁻ / meso-ZrO₂ with different calcinated temperature

meso/ ZrO₂。

不同温度焙烧后 SO₄²⁻ / meso-ZrO₂ 催化剂的氮气吸脱附结果(图3)中可以看到在 700°C 以下焙烧过的催化剂均呈现标准的 IV 型吸附-脱附等温线, 并出现典型的 H₁ 型滞后环。400°C 和 500°C 焙烧后样品的孔径分布非常均匀; 600°C 焙烧后其脱附曲线的陡峭程度有所降低, 出现微小的台阶, 说明材料中有部分更大孔径的孔道出现; 而经过 700°C 焙烧后发现其滞后环向更高的 P/P₀ 方向移动, 而且脱附曲线变得平缓, 说明原来分布均匀的介孔孔道已经被破坏, 大部分是由小晶粒材料堆积形成的堆积孔; 800°C 焙烧后的材料的吸脱附曲线显示出大孔材料的特征, 说明在该温度焙烧后, 材料的介孔结构完全消失, 显示的是晶粒之间的堆积孔。

不同温度焙烧 SO₄²⁻ / meso-ZrO₂ 的孔径分布见表 1。从表中可以发现随着焙烧温度的增加, 催化剂的比表面积和孔体积是逐渐降低的, 但是从中也可以发现 SO₄²⁻ / meso-ZrO₂ 催化剂在 500°C 焙烧后, 仍然可以保持 141.0 m²/g 的比表面积和 0.14 cm³/g 的孔体积, 说

明该催化剂具有较好的热稳定性。

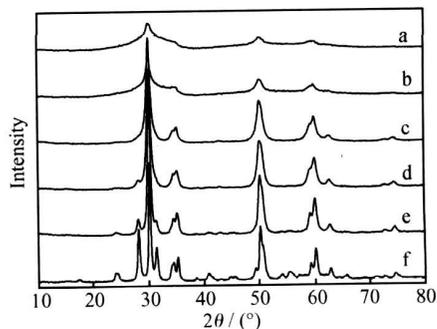
表 1 各种催化剂的孔结构分析结果

Table 1 The structure of SO₄²⁻ / meso-ZrO₂ with different calcinated temperature

Temperature / °C	S _{BET} / (m ² · g ⁻¹)	Pore diameter / nm	Pore volume / (mL · g ⁻¹)
350	165.3	3.7	0.15
400	155.8	3.7	0.15
500	141.0	3.8	0.14
600	124.2	3.9 4.3	0.13
700	53.9	3.9 6.2	0.09
800	40.5	10.0	0.08

2.3 不同温度焙烧后 SO₄²⁻ / meso-ZrO₂ 的 XRD 表征

XRD 结果表明(见图 4) 随着焙烧温度的升高, 介孔氧化锆的结构变化相当明显。母体和 400°C 焙烧后 XRD 衍射峰强度很低, 说明介孔材料的孔壁上由无定形的氧化锆构成; 而经 500°C 焙烧后出现四方晶相的氧化锆衍射峰, 说明出现了晶型的转变; 更高温度焙烧后, 四方晶相衍射峰变得尖锐; 焙烧温度达到 700°C 后



(a) meso-ZrO₂, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C, (f) 800°C

图 4 不同温度焙烧硫酸化介孔氧化锆催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of SO₄²⁻ / meso-ZrO₂ with different calcinated temperature

观察到少量单斜晶相, 说明有部分四方晶相氧化锆向单斜晶相氧化锆转变了; 材料经 800 °C 焙烧后观察到大部分衍射峰对应为单斜晶相氧化锆的峰, 而且衍射峰的半峰宽明显变窄, 说明材料的晶型更加完好。采用谢乐(Scherrer)公式^[8]计算得到构成介孔孔壁上的氧化锆平均晶粒尺寸随着焙烧温度的变化, 结果发现随着焙烧温度的提高, 在 700 °C 前, 介孔氧化锆孔壁上的晶粒没有明显长大, 但是 700 °C 后有一个突跃, 从 7nm 长大到 16nm。可能正是由于介孔氧化锆孔壁上

这种晶粒的长大, 造成了介孔结构的破坏^[9]。

2.4 不同温度焙烧后 $\text{SO}_4^{2-} / \text{meso-ZrO}_2$ 的电镜表征

经不同温度焙烧后硫酸化介孔氧化锆催化剂的 HRTEM (图 5) 中可以明显地观察到材料随焙烧温度不同的形貌变化过程, 在 600 °C 以下焙烧后的材料均能够保持介孔结构; 700 °C 焙烧后介孔结构消失, 形成了大小约为 6nm 的氧化锆晶粒; 继续升高温度到 800 °C, 小晶粒氧化锆粒子聚集长大成为粒径约为 20nm 的大晶粒氧化锆。

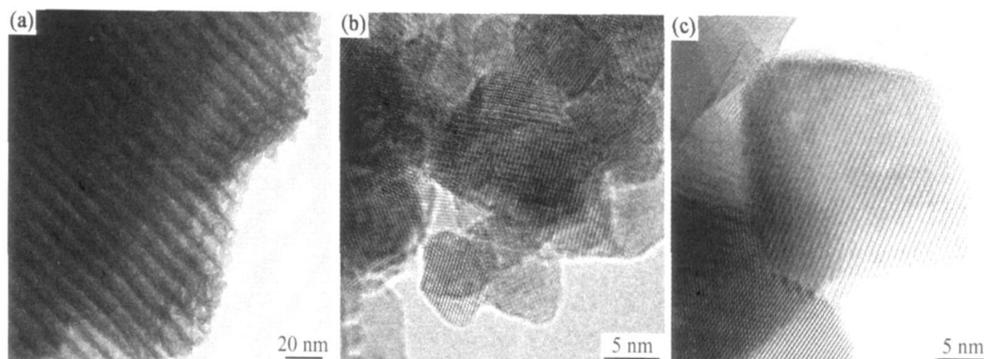


图 5 不同温度焙烧硫酸化介孔氧化锆催化剂高分辨电镜图 (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C

Fig 5 HRTEM images of $\text{SO}_4^{2-} / \text{meso-ZrO}_2$ with different calcinated temperature

(a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C

2.5 不同温度焙烧后 $\text{SO}_4^{2-} / \text{meso-ZrO}_2$ 的活性表征

表 2 给出了经过不同温度焙烧处理后的硫酸化介孔氧化锆在甲苯甲醛缩合反应中的活性评价结果。从表中可以看到, 随着焙烧温度的增加, 反应活性先增加

后逐渐降低。400 °C 焙烧的催化剂仅有 9.2% 的甲醛转化率, 而 500 °C 焙烧的催化剂其甲醛转化率可以达到 45.7%, 但是过高的焙烧温度会导致催化剂的活性明显下降, 800 °C 焙烧催化剂没有表现出任何活性。

表 2 不同温度焙烧硫酸化介孔氧化锆的活性结果

Table 2 Conversion and selectivity of DM DPMs from toluene and HCHO over $\text{SO}_4^{2-} / \text{meso-ZrO}_2$ calcinated in different temperature

Calcination temperature/ °C	Conversion / (of HCHO %)	Selectivity (on the basis of HCHO) / % ^a				
		(1- a+ 1- b)	2- a	2- b	2- c	3- r
400	9.2	3.2	1.6	14.6	80.6	0
500	45.7	4.8	1.8	18.5	69.2	5.7
600	29.5	7.8	1.8	20.1	67.1	3.2
700	12.8	5.1	0.6	24.3	70.0	0
800	0	-	-	-	-	-

Reaction conditions: catalyst 2 g; toluene 450 mmol; HCHO 30 mmol; reaction time 4 h and 140 °C

^aSelectivity of DM DPMs = (mol of DM DPMs) / (total mol of DM DPMs + 2 mol of 3-rings products) 100%

3 结论

(1) 利用首先合成介孔氧化锆然后进行硫酸化的方法得到固体超强酸催化剂, 在甲苯甲醛缩合反应中, 500 °C 焙烧的催化剂显示出最高的活性, 甲醛转化率达

到 45.7%, 更高温度焙烧后转化率明显下降, 800 °C 焙烧催化剂没有表现出任何活性。实验结果表明 400 °C 焙烧后孔壁上主要是无定形的氧化锆结构, 该结构不利于超强酸酸位形成; 500 °C 焙烧后孔壁主要是四方晶相, 在四方晶相上超强酸的酸位容易形成^[10, 11], 且该

温度焙烧后孔径和比表面积等都得到维持, 有利于更多超强酸位的存在; 600 °C焙烧后孔壁上主要也是四方晶相, 但高温将使部分硫酸根分解, 使其酸量有所下降; 700 °C和 800 °C焙烧后孔壁上的四方晶相向单斜相转变, 不利于超强酸位的形成, 同时更高的温度造成的硫酸根流失使其酸量下降, 影响反应活性。

(2) 温度对硫酸化介孔氧化锆催化剂结构影响的可能机理如下(见图 6), 即: 随着焙烧温度的提高, 介孔氧化锆母体孔壁上无定形的结构将逐步晶化, 生成四方晶相的小晶粒嵌在孔壁中, 这些小晶粒在硫酸化后生成了超强酸位; 而更高温度将使四方晶相的小晶粒发生转晶, 生成不利于生成超强酸位的单斜晶相, 最后随着单斜晶相氧化锆小晶粒的长大导致介孔结构的完全坍塌。

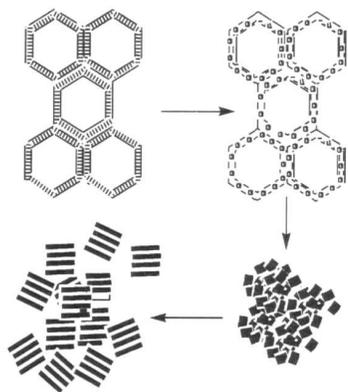


图6 不同温度焙烧下硫酸化介孔氧化锆结构变化的可能机理

Fig. 6 Schematic illustration of the structure of $\text{SO}_4^{2-}/\text{meso-ZrO}_2$ with different calcinated temperature

参考文献

[1] VAUDRY F, KHODABANDEH S, DAVIS M E. Synthesis of pure alumina mesoporous materials [J]. *Chemistry Materials*, 1996, 8: 1451- 1464.

[2] CIESLA U, DEMUTH D, LEON R, et al. Surfactant controlled preparation of mesostructured transition metal oxide compounds [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1994, 11: 1387- 1388.

[3] CREPALDI E L, SOLER-ILLIA G J DE A A, GROSSO A D, et al. Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nananatase TiO_2 [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125: 9770- 9786.

[4] ANTONELLI D M, YING J Y. Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide molecular sieves [J]. *Chemistry Materials*, 1996, 8: 874- 881.

[5] YADA M, KITAMURA H, ICHINOSE A, et al. Mesoporous magnetic materials based on rare earth oxides [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38: 3506- 3510.

[6] PARVULESCU V I, BONNEMANN H. Preparation and characterisation of mesoporous zirconium oxide [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 214: 273- 287.

[7] SORAPONG P, YOOSHIKAZU S. Preparation and characterization of mesoporous MO_2 (M = Ti, Ce, Zr, and Hf) nanopowders by a modified sol-gel method [J]. *Ceramics*, 2005, 31: 959- 963.

[8] KLUG H L, ALEXANDER L E. *X-Ray Diffraction Procedures* [M]. New York: Wiley, 1974.

[9] HUANG Y Y, MCCARTHY T J, SACHTLER W M H. Preparation and catalytic testing of mesoporous sulfated zirconium dioxide with partially tetragonal wall structure [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 148: 135- 154.

[10] YAMAGUCHI T, TANABE K, YAO C K. Preparation and characterization of ZrO_2 and SO_4^{2-} promoted ZrO_2 [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1986, 16: 67- 77.

[11] 高滋, 陈建民, 唐颐. $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 超强酸体系形成过程的研究 [J]. *高等学校化学学报*, 1992, 13(12): 1498- 1502.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20433030, 90610002)

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-17

作者简介: 金顶峰(1980—), 男, 讲师, 博士, 主要从事催化化学的研究,

联系地址: 中国计量学院材料科学与技术工程学院(310018)。E-mail: dfjin@zju.edu.cn

(上接第 222 页)

[5] WANG C W, WANG Z, LIM K, et al. Well aligned polyaniline nanofibril array membrane and its field emission property [J]. *Chem Phys Lett*, 2001, 341(5- 6): 431- 434.

[6] CHO J, WU J, MIN J, et al. Control of magnetic anisotropy of Co nanowires [J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 303(2): e281- e285.

[7] GALCA A C, KOUIJ E S. Structural and optical characterization of porous anodic aluminum oxide [J]. *J Phys D Appl Phys*, 2003, 94: 4296- 4305.

[8] HAO S, WEI Y. Gas penetration of Sm into BaTiO_3 ceramics and their electric characteristics [J]. *J Harbin Inst Technol*, 2003, 10(3): 388- 391.

[9] PARKHUTIK V P, SHERSHULSKY V I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium [J]. *J Phys D Appl Phys*, 1992, 25(8): 1258- 1263.

[10] JESSENSKY O. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 1173- 1178.

基金项目: 武汉市青年科技晨光计划项目(20065004116-35)

收稿日期: 2008-06-20; 修订日期: 2008-08-15

作者简介: 王学华(1976—), 男, 副教授, 主要从事纳米材料的研究, 联系

地址: 湖北省武汉市雄楚大街 693 号武汉工程大学材料科学与工程学院(430073)。E-mail: xuehua_wang027@yahoo.com.cn