

[研究快报]

# 规整中孔 $\text{TiO}_2$ 微球的均相沉淀合成及其在环戊烯氧化反应中的应用

郭昌文, 戴维林, 曹 勇, 范康年

(复旦大学化学系, 上海市分子催化与创新材料重点实验室, 上海 200433)

关键词 二氧化钛; 微球; 环戊烯; 戊二醛; 氧化

中图分类号 O 612.6; O 643.32

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2003)06-1097-03

$\text{TiO}_2$  作为重要的功能性环保无机材料, 因具有特殊的光电性质和物化性能而广泛应用于介(压)电材料、涂料及催化等领域<sup>[1-3]</sup>。戊二醛(Glutaraldehyde)是一种重要的精细化学品, 但其生产工艺复杂、条件苛刻。邓景发等<sup>[4]</sup>成功开发了以环戊烯为原料, 双氧水为氧化剂, 均相钨酸为催化剂的新型一步法合成路线, 工艺操作简单, 降低了生产成本。但由于均相催化剂分离复杂, 其固载化方法正在研究中<sup>[5-7]</sup>。本文以  $\text{TiCl}_4$  为前驱体, 在均相醇-水热体系中首次合成了高比表面积和规整中孔结构的  $\text{TiO}_2$  微球(约  $3.6 \mu\text{m}$ ), 其外壳约  $100 \text{ nm}$ , 空隙壳层约  $300 \text{ nm}$ 。考察了制备条件对  $\text{TiO}_2$  微球结构的影响, 并采用孔分布, XRD, SEM 及 TEM 等手段对该  $\text{TiO}_2$  微球进行了表征, 同时考察了  $\text{TiO}_2$  微球负载的  $\text{WO}_3$  催化剂在环戊烯催化氧化合成戊二醛中的反应行为, 并与其它载体进行了比较。

## 1 实验部分

1.1 试剂及仪器 质量分数 50% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液(开原化学试剂一厂),  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (沈阳试剂一厂, 分析纯), 环戊烯(Fluka, > 99.9%),  $\text{TiCl}_4$ , 尿素, 硫酸铵和钨酸铵均为分析纯。

用美国 Micromeritics Tristar A SA P 2000 型自动吸附仪测定催化剂的比表面积和孔径分布, 于  $250^\circ\text{C}$  预处理,  $77 \text{ K}$  进行  $\text{N}_2$  吸附; 用荷兰 Philips XL 30 SEM 和日本 Jeol JEM 2010 TEM 电子显微镜观测样品微观结构; 用德国 Bruker D 8 Advance X 射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $40 \text{ kV}$ ,  $40 \text{ mA}$ )测定晶相结构。

1.2  $\text{TiO}_2$  微球的合成及  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂的制备 在电磁搅拌下, 将  $15 \text{ mL } 3 \text{ mol/L } \text{TiCl}_4$  水溶液缓缓滴入  $50 \text{ mL}$  去离子水中, 分别加入  $30 \text{ g}$  尿素和  $5.0 \text{ g}$  硫酸铵, 搅拌  $2 \text{ h}$ , 再加入  $50 \text{ mL}$  乙醇, 搅拌  $4 \text{ h}$ , 将得到的澄清溶液转移到有聚四氟乙烯内衬的高压釜内, 于  $75\sim 110^\circ\text{C}$  下晶化  $24 \text{ h}$ 。抽滤, 沉淀物先用水再用乙醇洗涤, 于  $80^\circ\text{C}$  真空干燥,  $120^\circ\text{C}$  烘干。

在  $90^\circ\text{C}$  油浴中将计量的钨酸铵溶于  $20 \text{ mL}$  去离子水中, 加适量的浓氨水助溶, 再加入  $4.0 \text{ g}$   $\text{TiO}_2$  微球, 搅拌蒸干, 于  $500^\circ\text{C}$  处理  $2 \text{ h}$  以上。压片, 粉碎成  $40\sim 60$  目以备活性测试。

1.3 催化剂的活性评价 环戊烯催化氧化反应在密封的圆底烧瓶中进行。在  $140 \text{ mL}$  叔丁醇溶剂中加入含  $0.8 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}_2$  的 50% 过氧化氢水溶液, 再加入  $2.3 \text{ g}$  催化剂和  $0.4 \text{ mol}$  环戊烯, 用  $35^\circ\text{C}$  油浴恒温搅拌反应  $24 \text{ h}$ 。产物采用 GC-122 气相色谱分析。

## 2 结果与讨论

2.1  $\text{TiO}_2$  微球的合成及其表征 由  $\text{TiO}_2$  微球在空气氛围中的原位 XRD 谱图(图 1)可发现, 本法制得的  $\text{TiO}_2$  微球在室温下呈典型锐钛矿特征, 在程序升温(达  $700^\circ\text{C}$  以上)处理过程中, 样品结晶度增加, 但始终未发现金红石的特征衍射峰, DTA 分析也未发现锐钛矿向金红石发生晶型转变的特征放热

收稿日期: 2003-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20073009), 上海市科委基础研究重点项目(批准号: 02DJ14021)和上海市教委曙光计划项目(批准号: 02SG04)资助

联系人简介: 戴维林(1969 年出生), 男, 博士, 副教授, 从事多相催化和表面化学研究。E-mail: wldai@fudan.edu.cn

峰 说明该样品为单一稳定的锐钛矿结构

图 2 为样品在 773 K 处理后的电镜照片. 为便于比较, 选取 3 个排列整齐的小球代表样品的特征形貌. 该样品表面光滑, 结构规整, 呈较规则小球状, 微球壳层结构清晰可见. TEM 照片清楚显示了小球的二次结构: 微球直径约  $3.6 \mu\text{m}$ , 外壳薄层  $100 \text{ nm}$  左右, 中间有约  $300 \text{ nm}$  的空隙带壳层, 形成了独特的核-薄壳结构, 高分辨的 TEM [图 2(B) 插图] 显示, 微球由  $10 \text{ nm}$  左右的纳米级  $\text{TiO}_2$  微粒构成, 这与 XRD 的结果吻合. 实验还发现, 该  $\text{TiO}_2$  微球的热稳定性较高, 于  $1173 \text{ K}$  处理之后, 经电镜测试, 微球的独特壳层结构仍未受任何破坏, 只是微球的直径发生轻微收缩 ( $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ).

表 1 为不同温度下处理  $\text{TiO}_2$  微球的孔结构参数. BET 测试表明, 该样品在室温下的比表面积为  $266 \text{ m}^2/\text{g}$ , 而 Kamal 等<sup>[8]</sup>用 sol-gel 法合成的微米级  $\text{TiO}_2$  (粒径约  $3 \mu\text{m}$ ) 的比表面积仅  $132 \text{ m}^2/\text{g}$ . 该样品经高温焙烧处理后, 晶粒随处理温度升高而长大 (图 1), 同时比表面积下降, 孔径增大 (表 1). 本文进一步考察了制备条件对  $\text{TiO}_2$  微球结构的影响. 实验结果证明, 含体积分数 40% 的乙醇水溶液体系是合成  $\text{TiO}_2$  壳层独特结构的必要条件, 在纯水溶液体系中, 调变添加分散剂, 只能得到粒径在  $60 \text{ nm}$  左右的纳米颗粒; 作为添加剂, 硫酸铵的浓度和晶化温度直接影响  $\text{TiO}_2$  微球的壳层结构和粒子大小.

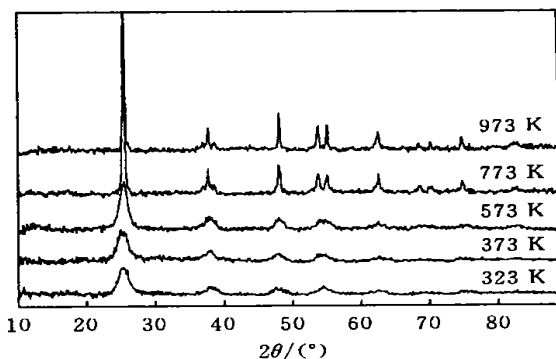


Fig. 1 In situ X-ray diffraction patterns of as-prepared titania sphere sample recorded at different calcination temperatures in air flow

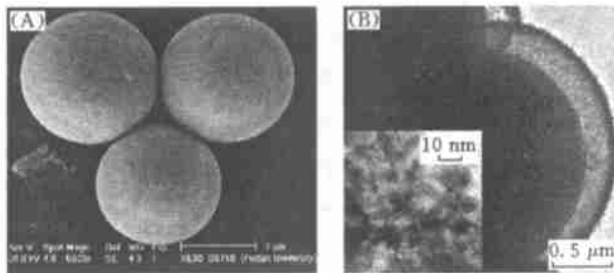


Fig. 2 SEM (A) and TEM (B) images of titania spheres at 773 K

Table 1 Physical parameters of titania spheroid at different calcination temperatures

Annealing temperature/K	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore diameter/nm	Annealing temperature/K	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore diameter/nm
323	262	0.27	4.0	773	93	0.16	8.4
373	236	0.24	5.0	973	58	0.10	9.8
573	140	0.22	5.8	1173	21	0.05	15.4

推测该壳层微球的形成机理可能为: (1)  $\text{TiO}_2$  在水溶液中易形成纳米颗粒, 在较低温度下, 加入乙醇降低了水溶液的极性, 有利于  $\text{TiO}_2$  溶胶粒子聚合成球形. 加入一定量的硫酸铵, 使  $\text{TiO}_2$  颗粒的表面  $\zeta$  电势随体系 pH 值的变化而趋于平缓<sup>[9]</sup>, 从而限制了  $\text{TiO}_2$  内层微球的尺寸. (2) 在较高的温度和静态条件下, 硫酸根和未分解的尿素分子包覆在  $\text{TiO}_2$  内层微球的外面, 继续沉淀出的  $\text{TiO}_2$  微粒吸附在外层的硫酸根上形成一个薄薄的壳层, 从而构成独特的核-薄壳层结构.

2.2 环戊烯催化氧化合成戊二醛 所用传统催化剂是均相钨酸, 虽然反应速度快, 戊二醛收率高, 但催化剂回收困难. 均相催化剂固载化可解决这个问题. 不同载体物理结构特性以及负载质量分数 15%  $\text{WO}_3$  后的催化性能见表 2 和表 3. 尽管商品  $\text{SiO}_2$  载体的孔径可调范围很宽 ( $0.5 \sim 7.0 \text{ nm}$ ), 但其对于环戊烯氧化反应的效果差, 戊二醛最高收率  $< 50\%$ . 普通  $\text{TiO}_2$  负载的  $\text{WO}_3$  催化剂, 其环戊烯转化率或戊二醛选择性均很差, 戊二醛的最高收率仅为约 1%. 而具有特殊结构的  $\text{TiO}_2$  微球负载  $\text{WO}_3$  后对环戊烯氧化反应的催化性能极好, 戊二醛的收率达 70%, 几乎达到均相钨酸催化的水平 (72%). 此优异结果尚未见文献报道. 对  $\text{WO}_3$  在不同载体上的负载阈值研究表明, 由于  $\text{SiO}_2$  的惰性, 无论比表面积的高低,  $\text{WO}_3$  的负载阈值均不超过 13%<sup>[10]</sup>, 而在  $\text{TiO}_2$  微球上, 即使  $\text{WO}_3$  的负载量高达 30% 以上仍很难检测到晶态  $\text{WO}_3$  或无定形  $\text{WO}_3$  的团聚体 (XRD 与 SEM 表征), 表明该独特结构的  $\text{TiO}_2$  微球负载的  $\text{WO}_3$  催化剂是一种很理想的用于环戊烯选择氧化反应的多相催化剂.

Table 2 Physical parameters of various supports

Support	Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore diameter/nm	Support	Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore diameter/nm
SiO <sub>2</sub> -A	200	1.0	0.5	TiO <sub>2</sub> -A *	205	0.2	0.1
SiO <sub>2</sub> -B	230	1.2	7.0	TiO <sub>2</sub> spheroid	266	0.3	4.0

\* Commercial anatase titania

Table 3 Catalytic properties of 15% WO<sub>3</sub> loaded on various supports<sup>a</sup>

Support	Conv. of		Selectivity (%)			Yield of	Support	Conv. of		Selectivity (%)			Yield of
	CPE (%)	CPO	GA	CPL	CPDL	GA (%)		CPE (%)	CPO	GA	CPL	CPDL	GA (%)
SiO <sub>2</sub> -A	51	—	29.4	—	—	15.0	TiO <sub>2</sub> -A	12	76.8	9.6	4.1	9.5	1.2
SiO <sub>2</sub> -B	83	—	57.8	—	—	48.0	TiO <sub>2</sub> spheroid	96	17.8	72.9	4.2	5.2	70.0

<sup>a</sup> Conditions: 5 mL cyclopentene, 7 mL 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50 mL *t*-BuOH, 1.6 g catalyst (20% WO<sub>3</sub>); temperature 308 K; reaction time 30 h; CPE: cyclopentene, CPO: cyclopentone, GA: glutaraldehyde, CPDL: cyclopentan-1, 2-diol, CPL: 2-*t*-butyloxy-1-cyclopentanol

## 参 考 文 献

- [1] YANG Zhu-Hong(杨祝红), BAO Ning-Zhong(暴宁钟), LIU Chang(刘畅) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(7): 1371—1374
- [2] ZHANG Man-Ping(张曼平), ZHAN Run(战润), XIA Zong-Feng(夏宗凤) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1998, **19**(9): 1475—1479
- [3] YUAN Zhi-Hao(袁志好), ZHANG Li-De(张立德). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(7): 1007—1011
- [4] Dai W. L., Huang X. J., Chen H. Y. *et al.* Indian J. Chem. [J], 1997, **36B**: 583—589
- [5] Chen H., Dai W. L., Deng J. F. *et al.* Catal Lett [J], 2002, **81**: 131—135
- [6] Jin R., Li H. X., Deng J. F. J. Catal [J], 2001, **203**: 75—81
- [7] Dai W. L., Chen H., Cao Y. *et al.* Chem. Commun. [J], 2003, **7**: 892—893
- [8] Kamal M. S. Khalil, Mohamed I. Zaki. Powder Technology [J], 2001, **120**: 256—261
- [9] Wladyslaw J., Agnieszka S., Jerzy S. Colloids and Surfaces B [J], 1999, **152**: 223—233
- [10] DENG Cun(邓存), CHEN Qiao-Ping(陈巧平), LIU Ying-Jun(刘英骏). Chinese Molecular Catalysis(分子催化) [J], 1994, **8**(5): 258—263

## Preparation of Core-shell Titania Spheroid with Mesoporous Structure and the Application in Synthesis of Glutaraldehyde

GUO Chang-Wen, DAI Wei-Lin<sup>\*</sup>, CAO Yong, FAN Kang-Nian  
*(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials,  
 Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)*

**Abstract** A novel process for preparation of micrometer-scale functional materials without organic templates has been demonstrated. Titania spheroid with a tailored core-shell structure and high ordered mesoposity has been manipulated in the ethanol hydrothermal system containing ammonia sulfate as a dispersant. Titania spheroid with a mean diameter of 3.6 μm and a high specific surface area of 266 m<sup>2</sup>/g has been synthesized by precipitating titanium tetrachloride with ammonia gas released from hydrolysis of urea at a high temperature. A special core-shell structure with a 100 nm thin shell and a 300 nm spacing strip interiors has been characterized by SEM & TEM. The catalytic performance of the titania spheroid supported WO<sub>3</sub> catalyst for the selective oxidation of cyclopentene (CPE) to glutaraldehyde (GA) has been investigated. The WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> spheroid catalyst displays an exciting prospect for good selectivity (72.9%) toward GA and a high GA yield (about 70%) for the titled reaction using aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as the oxidant.

**Keywords** Titania; Spheroid; Cyclopentene; Glutaraldehyde; Oxidation