

Cu/SiO₂ 结构及其催化苯酚羟基化反应性能的研究

余天华*, 黄启鹏, 司徒成, 张 杰

(贵州师范大学 生命科学院, 贵州 贵阳 550001)

摘要: 以不同结构的 SiO₂ 为载体, 采用传统浸渍法, 合成 3 种负载型的 Cu/SiO₂. 使用 X 射线衍射 (XRD)、N₂ 的等温吸-脱附、紫外漫反射光谱 (DR UV-vis)、X 射线电子能谱 (XPS)、等离子原子发射光谱 (ICP) 和 H₂ 的程序升温还原 (H₂-TPR) 方法对样品进行表征. 考察了以 H₂O₂ 为氧化剂, 样品对苯酚直接羟基化合成苯二酚的催化性能. 结果表明: 具有介孔和 MFI 结构的二氧化硅 (MS-1), 稳定性强, 有利于引入 Cu 物种在其孔内扩散及分布, 形成更多的高分散 CuO. 一定反应条件下, Cu/MS-1 催化活性最高, 苯二酚的收率和选择性分别高达 38.91% 和 81.5%. Cu/MS-1 催化剂重复使用 10 次后, 苯二酚的收率为 37.64%, 而 Cu 含量仅从 2.5% 变为 2.1%, 具有较强稳定性; 高分散 CuO 是目标反应的主要活性物种.

关键词: 苯酚; 苯二酚; 铜物种; 介孔二氧化硅; MFI

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

Cu 基催化剂在多个催化领域表现出优越的活性, 多年来, 一直受到国内外学者的广泛关注^[1-15]. 其主要应用领域包括: 1) 环境保护, 如催化分解由化石燃料燃烧和生产、硝酸使用等过程中排放的, 可导致光化学烟雾、酸雨等的 NO_x 等^[1-2]; 2) 氢化还原, 如氢化草酸二甲酯制备乙二醇, 甘油制备 1, 2-丙二醇, CO₂ 或 CO 制备甲醇等^[3-7]; 3) 部分氧化, 如羟基化苯和苯酚, 催化氧化醇和烃类化合物等^[8-9]. 其中, 负载型 Cu 基多相催化剂制备简单, 成本低, 易分离和回收, 对环境友好, 且可制备或选择载体、改变制备方法及条件, 从而调控 Cu 物种在载体表面的分布状态和粒径大小, 获得对目标反应具有优秀催化活性的催化剂, 从而受到催化领域许多学者的青睐^[10-12].

二氧化硅分子筛化学和热稳定性强, 拥有大的表面积和规则的孔道, 可选择性吸附有机物分子. 同时, 还有通过改变合成方法, 采用不同模板剂等手段, 调控其结构、形状和孔径等特点, 常被用做负载型铜基催化剂的载体, 以提高目标产物的产率和选择性、延长催化剂的寿命和降低能耗等^[12-16]. 目前, Cu/SiO₂ 在气相催化加氢中已被广泛运用及深入研究, 正逐渐被越来越多的多相液相反应采

用^[12,17]. 与气相不同, 液相反应常伴随有剧烈的物理搅拌和固液界面之间的相互作用, 催化剂的性能不仅与活性成分的分布, 粒径的大小和数量等相关, 还与催化剂结构和活性成分的稳定性密切相关^[18].

苯二酚是医药、染料和橡胶等精细化学品的主要原料, 其制备包括气相法和液相法. 液相法制备条件温和, 是目前研究的焦点^[8]. 特别是以 H₂O₂ 为氧化剂, 苯酚直接羟基化合成苯二酚的反应, 因步骤少, 原子利用率高和副产物对环境友好等优点, 倍受广大学者的关注. 据相关研究报道, 铜基催化剂对该反应具有良好的催化活性^[19]. 我们以溶胶凝胶法及购买获得的 SiO₂ 为载体, 通过浸渍法引入 Cu 物种, 采用 XRD、XPS 和 DR UV-vis 等系列方法, 探究了 Cu 物种在不同结构 SiO₂ 中的分布情况、存在形式和稳定性, 以及 Cu 物种与 SiO₂ 之间的相互作用. 结合 Cu/SiO₂ 在 H₂O₂ 为氧化剂, 苯酚直接羟基化反应中的结果, 发现了目标反应的主要活性物种形成, 与载体结构和稳定性之间的关系, 获得了目标反应具有优秀活性和较强稳定性的 Cu/MS-1 催化剂, 为液相大分子反应的催化剂选用及制备提供了理论依据.

收稿日期: 2020-03-26; **修回日期:** 2020-04-12.

基金项目: 贵州师范大学 2014 年博士科研启动项目 (600204) 资助 (Financial support from the 2014 doctoral research project of guizhou normal university (no. 600204)).

作者简介: 余天华 (1973-), 男, 副教授, 博士, E-mail: tianhua_yu@163.com; tianhua@gznu.edu.cn (Yu Tian-hua (1973-), male, associate professor, Ph.D, E-mail: tianhua_yu@163.com; tianhua@gznu.edu.cn).

1 实验部分

1.1 试剂与原料

我们所使用的异丙醇(IPA), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 正硅酸乙酯 (TEOS), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 苯酚, 苯二酚, H_2O_2 和 NaOH 购买于成都科龙化工试剂厂, 四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 购买于上海达瑞化工试剂厂, 上述药品均为分析纯, 用前未做纯化处理。

命名为 M-2 的 SiO_2 购买于青岛鑫昶来硅胶有限公司, 用前在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h。

1.2 样品制备

$25\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 在 24.0 mL TEOS 中滴加 20.0 mL IPA, 搅拌、均匀混合后, 保持溶液透明, 缓慢加入 80.0 mL TPAOH (10%) 水溶液, 加热至 $77\text{ }^\circ\text{C}$, 水解 8 h (滴加水保持体积不变), 冷却后, 剧烈搅拌下滴加 5.0 mL CTAB 的 IPA 溶液, 搅拌 8 h 后转到高压反应釜中, 加 0.1 MPa N_2 保护, $175\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 168 h^[18]。过滤悬浮液, 洗涤、烘干所得固体, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 10 h, 得 MS-1 载体。

另取 135.0 mL 超纯水依次溶解 1.50 g NaOH、 4.50 g CTAB 和 28.0 mL TEOS, 用 NaOH (1%) 调节溶液 pH 为 11, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 h 后, 转入高压反应釜中, 0.1 MPa N_2 保护下, 升温至 $110\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 120 h。后续处理同 MS-1, 得 M-1 载体^[20]。

取一定量的 MS-1、M-1 和 M-2, 分别置于支口试管, 抽真空至 2.7 kPa 左右, 保持 30 min, 加入等

体积的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 室温静置 24 h, 干燥后于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中焙烧 10 h, 得 Cu/SiO_2 催化剂 (所有样品, 铜的理论负载量均为 2.5%)。

1.3 样品表征

用配备 Cu 靶 K_α 射线, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA 的 LTD DX-1000 CSC 射线衍射仪, 分析样品的晶体结构。用 Micromeritics Tristar3020 比表面积测试仪, 分析样品比表面积、孔体积及孔径等结构参数。用以 BaSO_4 为标准物, 波长为 $200\sim 800\text{ nm}$ 的 TU1901 紫外光谱仪; 激发源为 Al K_α 射线, 以 C 1s 结合能 284.8 eV 校准的 AXIS Ultra DLD (KRATOS) X 射线电子能谱和实验室自己组装的 H_2 的程序升温还原分析仪分析样品中存在的铜物种。用 AXIS Ultra DLD (KRATOS) X 射线电子能谱和等离子原子发射光谱检测样品中表面铜和整体铜的含量。

1.4 样品催化性能评价

依次取 15.0 mL 超纯水, 1.0 g 苯酚及 50.0 mg 样品置于 50 mL 烧瓶中, 搅拌并回流下, 升温至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 用蠕动泵以 $0.1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 加入 1.30 mL 的 30% H_2O_2 , 反应 4 h 后, 冷却、过滤。以甲醇和水为流动相, 用配有 Waters 2487 紫外检测器和 C-18 柱的 HPLC (Waters1525P) 进行定性及定量分析。

2 结果与讨论

2.1 样品 XRD 表征

图 1 为样品的 XRD 谱图。M-1 和 M-2 仅有一个

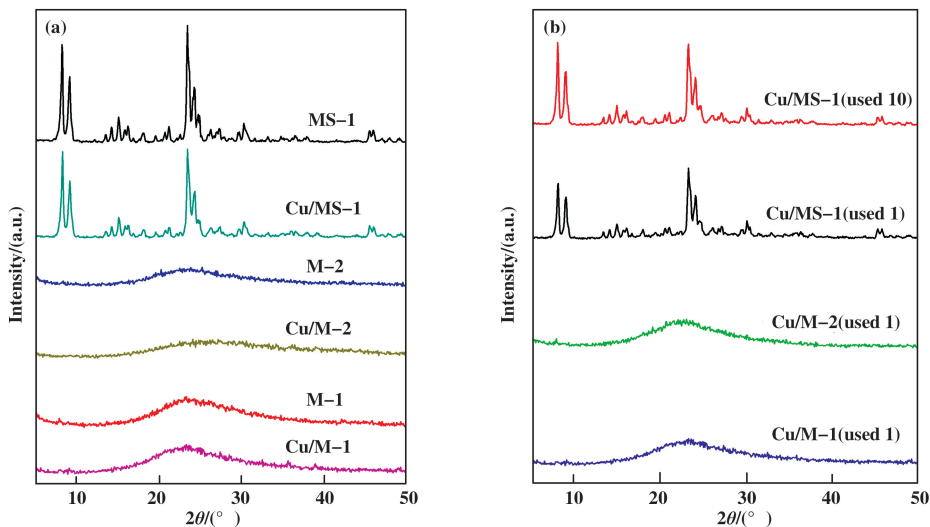


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of samples

(a) supports and fresh Cu loading catalysts; (b) used Cu loading catalysts

弱而宽的衍射峰 ($2\theta = 22.5^\circ$); MS-1 出现明显的 MFI 结构的特征衍射峰 (2θ 为 $7 \sim 9^\circ$, $23^\circ \sim 25^\circ$ 和 45°) (图 1a), 表明 M-1 和 M-2 为无定形 SiO₂, MS-1 具有高晶化的 MFI 结构^[15,21-22]. 引入 Cu 物种后, 所有样品衍射峰的峰位没有发生变化, 也没新的衍射峰出现, 表明样品保持相应载体的结构, 催化剂中没有大颗粒的 CuO^[2,14,23]. 使用后, 样品的衍射峰

峰位没有变化, 特别是 Cu/MS-1, 重复使用 10 次后, 其衍射峰峰位也基本没有发生变化, 证明反应过程中没发生 Cu 物种聚集成较大颗粒的现象 (图 1b), Cu/MS-1 具有较强的稳定性和可重复使用性.

2.2 样品 N₂ 的等温吸附-脱附表征

图 2 为样品 N₂ 的等温吸附-脱附曲线. Cu/M-2 的 N₂ 的等温吸附-脱附属于第 IV 曲线, 是典型的介

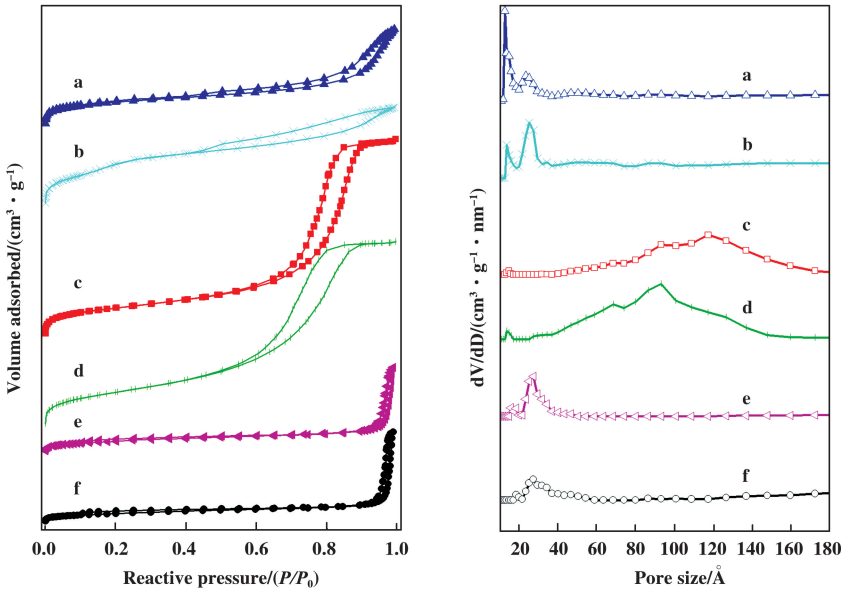


图 2 样品 N₂ 的等温吸附-脱附和孔径分布曲线

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the samples

a. used Cu/M-1; b. Cu/M-1; c. used Cu/M-2; d. Cu/M-2; e. used Cu/MS-1; f. Cu/MS-1

孔分子筛^[7,24], 而 Cu/MS-1 和 Cu/M-1 的 N₂ 的等温吸附-脱附曲线中, 在相对压力比值大于 0.9 后, 出现了明显吸附现象, 结合孔径的分布曲线及表 1 中列出的样品结构参数, 说明样品同时存在微孔及介孔的孔结构^[25].

表 1 样品的结构性质

Table 1 The textural properties of the samples

Sample	S _{BET} / (m ² · g ⁻¹)	V _p / (cm ³ · g ⁻¹)	Φ _p / nm
Cu/MS-1	386.8	0.413	2.7
Cu/MS-1(used once)	341.2	0.468	2.7
Cu/M-1	500.3	0.459	2.2
Cu/M-1(used once)	281.1	0.448	2.0
Cu/M-2	389.7	0.831	8.5
Cu/M-2(used once)	324.3	0.911	8.8

与用前相比, Cu/MS-1, Cu/M-1 和 Cu/M-2 的表面积分别减少了 12%, 44% 和 17%, 这是由于反应中剧烈的物理搅拌, 反应物中氨水和双氧水的腐蚀性和液-固相界面之间的相互作用, 使二氧化硅发生局部的塌陷所致, 特别是无定型的 Cu/M-1, 结构遭到严重破坏^[18]. 对于使用后总的孔体积和平均孔径, Cu/MS-1 和 Cu/M-2 均增大, 而 Cu/M-1 则减小, 用后样品的 N₂ 的等温吸附-脱附和孔径分布曲线中, 也是 Cu/M-1 的变化最明显, 这与 Cu 物种的流失和局部结构变化有关^[18]. 结果表明, 在液相反应中, 具有介孔结构时, 孔壁为晶型结构的样品稳定性强于孔壁为无定型结构的样品.

2.3 样品 DR UV-vis 表征

图 3 为样品 DR UV-vis 谱图. 3 种 SiO₂ 在波长为 200~800 nm 均没吸收峰; 而引入 Cu 物种后, 出现新的吸收峰. 为辨识样品中的 Cu 物种及估计不同 Cu 物种的相对含量, 采用 Peakfit v4.12 软件对

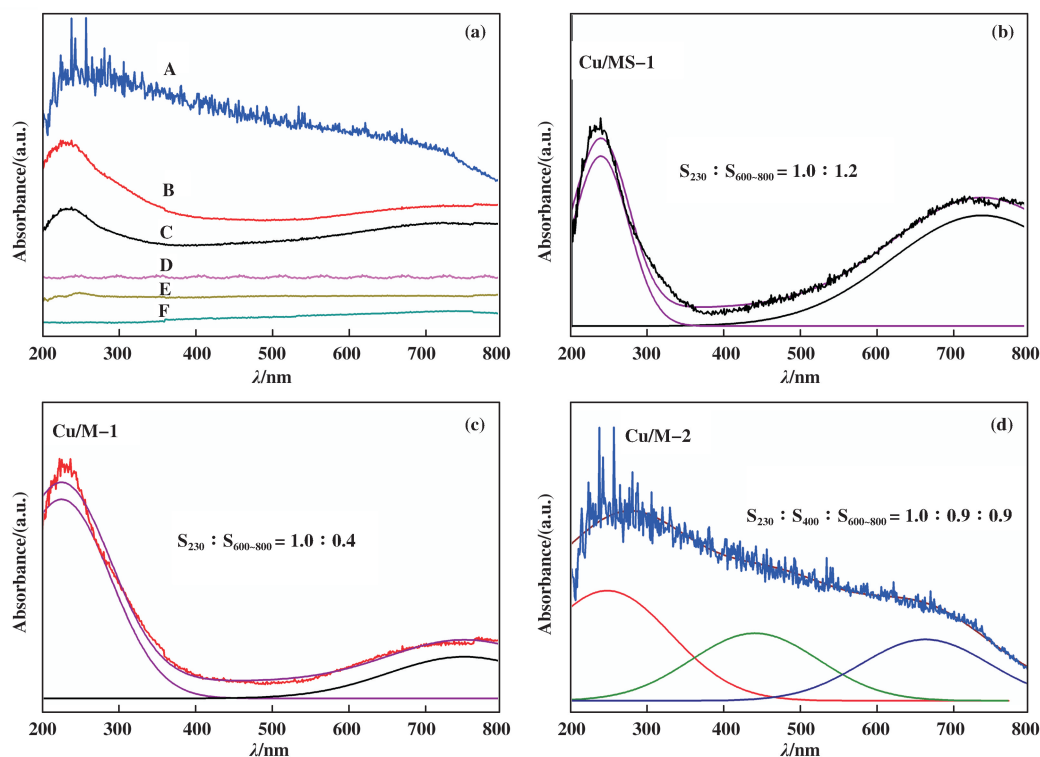


图 3 样品 DR UV-vis 谱图

Fig.3 DR UV-vis spectra of the samples

A. Cu/M-2; B. Cu/M-1; C. Cu/MS-1; D. M-2; E. M-1; F. MS-1

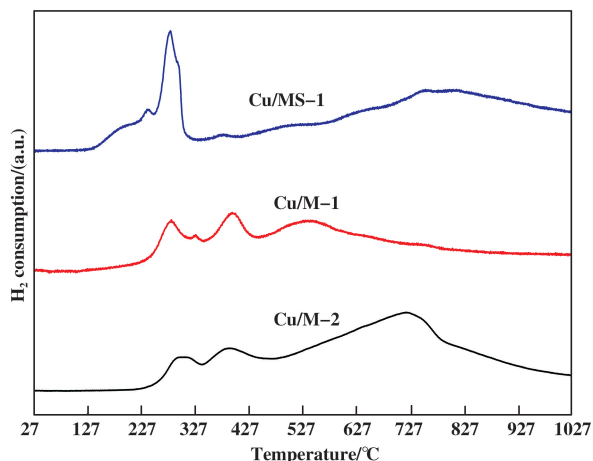
样品的 DR UV-vis 光谱图进行处理, 结果如图 3b-d 所示. 文献报道, Cu/M-2 在 230、440 和 600 ~ 880 nm 的吸收峰, 依次为 SiO_2 中的晶格氧与 Cu(II) ($\text{O} \rightarrow \text{Cu}$) 之间的电子转移、 Cu_2O_2 中的氧与 $\text{Cu}(\text{O}_{\text{bridge}} \rightarrow \text{Cu})$ 桥键之间的电子转移和 Cu(II) 与氧原子形成的正八面体场中的 d-d 跃迁, 分别对应于 Cu-O-Si, Cu-O-Cu 和高分散 CuO ^[23,26], 其吸收峰面积的比值为 1.0 / 0.9 / 0.9 (图 3d). Cu/M-1 和 Cu/MS-1 在 440 nm 处没吸收峰, 230 和 600 ~ 880 nm 处, 吸收峰面积的比值分别为 1.0 / 0.4 (图 3c) 和 1.0 / 1.2 (图 3b).

结果表明, Cu 的理论含量在 2.5% 以下时, 能在 MS-1 和 M-1 上均匀分布. 其中, 一部分以高分散 CuO 形式存在; 另一部分与载体表面的羟基官能团和 (或) 进入氧的缺陷位, 形成 Cu-O-Si 物种; M-2 为载体时, 出现了 Cu-O-Cu 物种, 可能有团聚的小粒径 Cu 物种存在. 样品中, 高分散 CuO 相对含量为: Cu/MS-1 > Cu/M-1 > Cu/M-2; Cu-O-Si 相对含量为: Cu/M-1 > Cu/MS-1 > Cu/M-2. 说明 SiO_2 的结构, 对 Cu 物种的分布影响显著, 具有介孔、MFI、

稳定的、孔壁为晶体的 MS-1, 更有利于 CuO 物种在其中的均匀分布, 形成相对含量更高的高分散 CuO.

2.4 样品 H_2 -TPR 表征

图 4 为样品的 H_2 -TPR 曲线. 其中, 277 °C 处的峰是样品中可直接还原的 Cu(II) ($\text{Cu(II)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) 的耗氢峰; 277 和 377 °C 处同时出现的峰是样品中

图 4 样品的 H_2 -TPR 曲线Fig.4 The H_2 -TPR profiles of the fresh Cu loading samples

经两步还原的 Cu(II) (1. Cu(II) + e → Cu(I) ; 2. Cu(I) + e → Cu) 的耗氢峰; 427 ℃ 以上的宽峰是样品煅烧过程中, Cu(II) 出现烧结或与载体发生强的相互作用, 生成了难还原的硅酸盐还原时的耗氢峰^[21,27]. 样品中均有上述 3 种铜物种(图 4), Cu/MS-1 中易被直接还原的、高分散 CuO 相对数量最多, 而烧结或难还原的硅酸盐最多是 Cu/M-2^[21,27]. 在 XRD 分析中, 3 种样品均没检测到烧结现象; 在 DR UV-vis 分析时, Cu/MS-1 和 Cu/M-1 没辨识到烧结现象. 这可能是形成的粒径小及处理误差所致, 但 XRD、DR UV-vis 和 H₂-TPR 结果均表明, MS-1 结构有利于高分散 CuO 的形成.

2.5 样品 XPS 表征和 Cu 含量分析

图 5 为样品的 Cu 2p 能谱图. 约 934.0 eV 处,

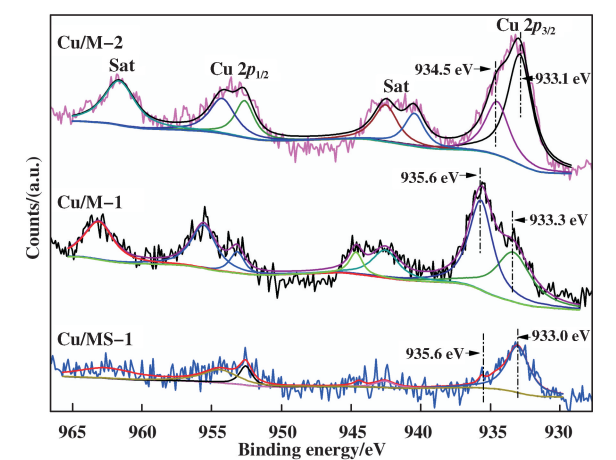


图 5 样品 XPS 谱图

Fig.5 XPS of the fresh Cu loading samples

均出现 CuO 负载于 SiO₂ 的特征峰, 942.0~944.0 eV 处伴有稍弱的 d⁹ 电子态的特征峰^[20,28]. 拟合 932.8~935.6 eV 处 Cu 2p_{3/2} 的能谱图, Cu/MS-1、Cu/M-1 和 Cu/M-2 分别在 933.0 和 935.6、933.3 和 935.6、933.1 和 934.5 eV 处出现峰, 表明样品中 Cu 物种是 Cu(II), 且至少以两种或两种以上的形式存在. 约 933.0 和大于 934.5 eV 处的峰, 分别是高分散 CuO 和载体表面的 Cu(II) 与载体 (或 CuO) 中的氧之间电子转移的结合能^[20,29], 结果与 H₂-TPR 结果一致.

表 2 是样品中表面 Cu 含量 (C_{S,Cu})、整体 Cu 含量 (C_{B,Cu}) 和 C_{S,Cu}/C_{B,Cu} 的数据. Cu/MS-1, Cu/M-1 和 Cu/M-2 中, C_{S,Cu} 分别为 0.3, 2.0 和 5.8, C_{S,Cu}/C_{B,Cu} 的值分别为 0.1, 0.8 和 2.3. C_{S,Cu}/C_{B,Cu} > 1 时, Cu(II) 主要分散在样品外表面; C_{S,Cu}/C_{B,Cu} < 1 时, Cu(II) 主要通过孔道扩散, 分布在样品孔壁上^[18];

表 2 样品中 Cu 的含量

Table 2 The Cu loading of the samples

Sample	Cu% (w) ^a	Cu% (w) ^b	C _{S,Cu} / C _{B,Cu}
Cu/MS-1	2.5	0.3	0.1
Cu/MS-1(used once)	2.4	0.3	0.1
Cu/MS-1(used10)	2.1	0.1	0.1
Cu/M-1	2.5	2.0	0.8
Cu/M-1(used once)	2.0	1.4	0.7
Cu/M-2	2.5	5.8	2.3
Cu/M-2(used once)	1.2	0.6	0.5

a. Bulk Cu loading determined by ICP; b. Surface Cu loading determined by XPS; c. C_{S,Cu}/C_{B,Cu} = Surface Cu loading determined by XPS / Bulk Cu loading determined by ICP.

而样品孔壁面积远大于外部表面积, 进入样品孔道中的 Cu(II) 更易于形成高分散度 CuO, 也趋于与载体的羟基官能团作用或进入氧的缺陷位, 形成 Cu-O-Si; 当较多 Cu(II) 分布在外表面时, 焙烧时易产生团聚, 形成 Cu-O-Cu. MS-1 和 M-1 中, C_{S,Cu}/C_{B,Cu} < 1; 特别是 CuO/MS-1, C_{S,Cu}/C_{B,Cu} = 0.1. 由于 MS-1 具有稳定的 MFI 及介孔结构, Cu(II) 易扩散到孔中, 在孔壁上均匀分布, 形成高度分散 CuO; 与 MS-1 比, 无定型结构的 M-2, 尽管也具有介孔, 但稳定性差, 负载时发生严重的孔道垮塌及孔口被堵的现象, 导致大部分 Cu(II) 分布在外表面, 焙烧过程中发生烧结现象.

用后的 Cu/MS-1、Cu/M-1 和 Cu/M-2 中, C_{B,Cu} 和 C_{S,Cu} 分别减少 4% 和 0, 20% 和 30%, 52% 和 90%. 是由于反应在液相中进行, 且伴有物理搅拌, 样品外表面的 Cu 物种易受到影响而流失; 另外, 稳定性差的样品, 反应时易损坏, 孔壁上 Cu 物种变为外表面铜物种, 从而加重 Cu 物种的流失. Cu/MS-1 的孔壁为晶体, 具有较强的稳定性, 重复使用 10 次, 仍然保持结构的完整性, 因此 Cu 物种的流失率低.

2.6 样品催化性能的考察

研究发现^[8,19], 铜基催化剂对苯酚直接羟基化具有良好的催化活性. 为了考察样品在大分子液相反应中的催化性能, 将其应用于以 H₂O₂ 为氧化剂, 直接氧化羟基化苯酚生成苯二酚的反应中, 结果如

表 3. 所有样品对反应都具有催化活性, 相同条件下, Cu/MS-1 为催化剂时, 苯二酚收率和选择性达到 38.91% 和 81.5%, 优于 Cu/M-1 的 24.49% 和 78.8%, Cu/M-2 的 16.44% 和 80.1%. 重复使用 1 次的 Cu/M-1 和 Cu/M-2, 苯二酚收率下降到 8.77% 和 5.33%; 而重复使用 10 次的 Cu/MS-1, 苯二酚收率

仍达 37.64%, 样品中 Cu 含量仅从 2.5% 变为 2.1%. 目标产物包括邻苯二酚和对苯二酚, 没有检测到间苯二酚, 对苯二酚的产量略高于邻苯二酚, 这是由于羟基为邻对位定位基团, 且反应中邻位空间位阻大于对位. 而二酚不稳定, 极易进一步被氧化为醌, 醌再进行深度氧化生成其它产物.

表 3 不同催化剂的活性
Table 3 The activities over different catalysts^a

Sample	S_{DHBb} /%	Y_{DHBc} /%	Yields of products/% ^d			
			HQ	CAT	BQ	Other
Cu/MS-1	81.5	38.91	22.33	16.58	5.61	3.20
Cu/MS-1 (used 1)	81.2	38.39	21.97	16.42	4.88	4.02
Cu/MS-1 (used 10)	81.3	37.64	21.50	16.14	4.43	4.35
Cu/M-1	78.8	24.49	13.62	10.87	2.81	3.78
Cu/M-1 (used 1)	79.0	8.77	4.99	3.78	0.84	1.54
Cu/M-2	80.1	16.44	8.61	7.83	1.90	2.18
Cu/M-2 (used 1)	80.5	5.33	2.74	2.58	0.39	0.90

a. Reaction conditions: 1.0 g phenol, 15.0 mL distilled water as solvent, 50 mg catalyst, 1.30 mL H₂O₂ (30%) as oxidant, reaction temperature = 70 °C, reaction time=4 h; b. S_{DHB} : dihydroxybenzenes Selectivity; S_{DHB} = mole amount of DHB/ (mole amounts of HQ+ CAT + BQ + DHB + other) $\times$ 100%; c. Y_{DHB} : dihydroxybenzenes Yields, Y_{DHB} = (mole amount of HQ + mole amount of CAT)/(initial mole amount of phenol) $\times$ 100%; d. HQ: hydroquinone, Y_{HQ} = mole amount of HQ/(initial mole amount of phenol) $\times$ 100%; CAT: catechol, Y_{CAT} = mole amount of CAT/(initial mole amount of phenol) $\times$ 100%; BQ: *p*-benzoquinone, Y_{BQ} = mole amount of BQ/(initial mole amount of phenol) $\times$ 100%; Y_{other} = mole amount of other/(initial mole amount of phenol) $\times$ 100%.

据 XPS 和 ICP 分析, 具有稳定的 MFI 和介孔的 MS-1, 利于高分散 CuO 形成; 而 DR UV-vis 和 H₂-TPR 分析发现, Cu/MS-1 中含量最多的是易还原的、高分散 CuO; 在 XRD、N₂ 的等温吸附脱附和催化剂活性、稳定性考察时, 发现具有 MFI 和介孔结构的 Cu/MS-1, 活性最好、稳定性最高. 结果证明, 具有 MFI 和介孔的 MS-1, 稳定性强, 有利于样品制备中 Cu 物种在载体孔道中扩散及孔壁上分布, 形成高分散 CuO, 而高分散、易还原的 CuO 是目标反应的主要活性物种. 因此, 三种样品中, Cu/MS-1 含高分散 CuO 最多、稳定性最强、催化活性最好. Cu/MS-1 中, 活性物种主要分布于内部孔道的孔壁上, 稳定性远强于暴露的外表面上的活性物种; 同时, Cu/MS-1 稳定的结构也可最大限度的减少活性物种的流失, 从而多次使用后, 仍然保持高活性.

3 结论

溶胶凝胶法制备分子筛的过程中, 加入 CTAB 模板剂, 分别合成具有介孔结构的高晶度 MS-1 和无定型 M-1. 表征结果证明, MS-1 的强稳定性和介孔结构, 可克服导致孔道发生垮塌的液-固相界面之间的相互作用和剧烈的物理搅拌, 利于铜物种在其孔道中扩散, 从而在孔壁上形成高分散 CuO, 获得强稳定性的 Cu/MS-1. 三种样品中, Cu/MS-1 含高分散、易还原 CuO 的量最高. 在以 H₂O₂ 做氧化剂, Cu/SiO₂ 催化羟基化苯酚生成苯二酚的反应中, 易还原的、高分散 CuO 是反应的活性物种. 具有介孔和较强稳定性的 Cu/MS-1, 利于目标反应中生成物和反应物在孔中扩散, 迅速达到或离开活性中心, 从而获得优越的催化活性 (38.91%) 和选择性 (81.5%).

参考文献:

- [1] Xu J Q, Qin Y H, Wang H L, *et al.* Recent advances in copper-based zeolite catalysts with low-temperature activity for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons[J]. *New J Chem*, 2020, **44**(3): 817–831.
- [2] Niu Can(牛璨), Yang Chun-liu(杨春柳), Han Jin-bao(韩金宝), *et al.* Structure and catalytic activity study of CuFe-SAPO-34 zeolites (CuFe-SAPO-34 结构及催化性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(3): 229–236.
- [3] Wang Q, Qiu I, Ding D, *et al.* Performance enhancement of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol through zinc incorporation[J]. *Catal Commun.*, 2018, **108**(4): 68–72.
- [4] Sha J F, Liu H, Lu K, *et al.* Identification of the dehydration active sites in glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol over Cu/SiO₂ catalysts[J]. *J Catal*, 2020, **383**(3): 13–23.
- [5] Liu Yan-fang(刘艳芳), Hu Bing(胡兵), Yin Ya-zhi(尹雅芝), *et al.* One-pot surfactant-free synthesis of transition metal/ZnO nanocomposites for catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol(无表面活性剂条件下—锅法制备金属/氧化锌复合材料用于催化二氧化碳加氢制甲醇反应)[J]. *Acta Phys -Chim Sin* (物理化学学报), 2019, **35**(2): 223–229.
- [6] Hitaishi V P, Clément R, Quattrocchi L, *et al.* Interplay between orientation at electrodes and copper activation of thermophilic laccase for O₂ reduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**(3): 1394–1405.
- [7] Tian Ya-ni(田亚妮), Zhao Fang(赵芳), Wang Chang-zhen(王长真), *et al.* Effect of Cu additive on the hydrogenation of 1,4-butanediol over bimetallic catalyst (Cu 对 Ni-Cu/SiO₂ 催化 1,4-丁二醇加氢性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(2): 132–139.
- [8] Biernacka I K, Raposo M M M, Batista R M F, *et al.* Bimetallic furanyl-azine metal complexes encapsulated in NaY zeolite as efficiently heterogeneous catalysts for phenol hydroxylation[J]. *J Mol Struct*, 2020, **1206**(4): 127687–127705.
- [9] Zhang Y F, Park S J. Stabilizing CuPd bimetallic alloy nanoparticles deposited on holey carbon nitride for selective hydroxylation of benzene to phenol[J]. *J Catal*, 2019, **379**(11): 154–163.
- [10] Huang Z W, Cui F, Kang H X, *et al.* Characterization and catalytic properties of the CuO/SiO₂ catalysts prepared by precipitation-gel method in the hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol: Effect of residual sodium [J]. *Appl Catal, A*, 2009, **366**(2): 288–298.
- [11] Espinós J P, Morales J, Barranco A, *et al.* Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O deposited on SiO₂ and ZrO₂ XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(27): 6921–6929.
- [12] Lai N C, Tsai M C, Liu C H, *et al.* Efficient selective oxidation of propylene by dioxygen on mesoporous-silica-nanoparticle-supported nanosized copper [J]. *J Catal*, 2018, **365**(9): 411–419.
- [13] Li Hai-tao(李海涛), Ban Li-jun(班丽君), Liu Zhu-zhu(刘珠珠), *et al.* Effect of preparation condition on structure and catalytic performance of Cu₂O for formaldehyde ethynylation(制备条件对 Cu₂O 结构及甲醛乙炔化性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(3): 237–244.
- [14] Lian Chen-shuai(连晨帅), Dai Rong(代蓉), Tian Ren(田韧), *et al.* The effect of preparation method on catalytic properties over Ni-Cu bimetallic catalysts for steam reforming of ethanol (Ni-Cu 双金属催化剂上乙醇水蒸气重整制氢研究—制备方法对催化性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(4): 297–308.
- [15] Pompe C E, Slagter M, De Jongh P E, *et al.* Impact of heterogeneities in silica-supported copper catalysts on their stability for methanol synthesis[J]. *J Catal*, 2018, **365**(9): 1–9.
- [16] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. *Science*, 1998, **279**(5350): 548–552.
- [17] Zhang H L, Tang C J, Lv Y Y, *et al.* Synthesis, characterization, and catalytic performance of copper-containing SBA-15 in the phenol hydroxylation[J], *J Coll Inter Sci*, 2012, **380**(1): 16–24.
- [18] Vasiliadou E S, Lemonidou A A. Investigating the performance and deactivation behaviour of silica-supported copper catalysts in glycerol hydrogenolysis [J]. *Appl Catal, A*, 2011, **396**(1/2): 177–185.
- [19] Wu G Q, Xiao J H, Zhang L, *et al.* Copper-modified TS-1 catalyzed hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide as the oxidant[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(103): 101071–101078.
- [20] Gong J L, Yue H R, Zhao Y J, *et al.* Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced CuO-

- Cu+sites[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(39): 13922–13925.
- [21] a. Zhu S H, Gao X Q, Zhu Y L, *et al.* Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol[J]. *J Catal*, 2013, **303**(7): 70–79.
- b. Wu Chao(吴超), Ji Dong(季东), Dong Hong(董红), *et al.* The effect of boron on HZSM-5 zeolite acidity and shape selectivity(硼酸 HZSM-5 分子筛酸性和择形性的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(6): 524–530.
- [22] Flanigen E M, Bennett M J, Grose R W, *et al.* Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve[J]. *Nature*, 1978, **271**(2): 512–516.
- [23] Tang H L, Ren Y, Yue B, *et al.* Cu-incorporated mesoporous materials: Synthesis, characterization and catalytic activity in phenol hydroxylation[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **260**(1/2): 121–127.
- [24] Sing K, Everett D, Haul R, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure Appl Chem*, 1985, **57**(4): 603–619.
- [25] Cheneviere Y, Chieux F, Caps V, *et al.* Synthesis and catalytic properties of TS-1 with mesoporous/ microporous hierarchical structures obtained in the presence of amphiphilic organosilanes [J]. *J Catal*, 2010, **269**(1): 161–168.
- [26] Itho Y, Nishiyama S, Tsuruya S, *et al.* Redox behavior and mobility of copper ions in NaZSM-5 zeolite during oxidation[J]. *J Phys Chem*, 1994, **98**(3): 960–967.
- [27] Patel A, Rufford T E, Rudolph V, *et al.* Selective catalytic reduction of NO by CO over CuO supported on SBA-15: Effect of CuO loading on the activity of catalysts[J]. *Catal Today*, 2011, **166**(1): 188–193.
- [28] Gervasini A, Manzoli M, Martra G, *et al.* Dependence of copper species on the nature of the support for dispersed CuO catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(15): 7851–7861.
- [29] Liu M X, Wang H, Zhu P Q, *et al.* Tuning the oxidation state of copper in CuMgAl hydrotalcite using partially oxidized MoS₂ for efficient hydroxylation of phenol [J]. *Catal Commun*, 2019, **129**(9): 105752–105756.

Study on the Structure of Cu/SiO₂ and Their Catalytic Performance in the Reaction of Phenol Hydroxylation

YU Tian-hua*, HUANG Qi-peng, SITU Cheng, ZHANG Ji

(School of Life Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Three kinds of Cu/SiO₂ were prepared by the impregnation method using the synthesized and purchased SiO₂ with different structures as the support. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ isothermal absorption-desorption, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra, X-ray photoelectron spectroscopy, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and H₂ temperature programmed reduction. The catalytic activity of the samples in the phenol hydroxylation to dihydroxybenzenes using H₂O₂ was investigated. The results showed that good stability of MS-1 possessing MFI topology and mesoporous structure were advantageous to diffuse copper species from surface to pore and further formed more highly dispersed copper species. The Cu/MS-1 catalysts gave a desired dihydroxybenzenes yield (38.91%) with excellent selectivity (81.5%). The dihydroxybenzenes yield reached up to 37.64% and copper loading of the Cu/MS-1 dropped slightly from 2.5% to 2.1% after use ten runs. The results demonstrated good reusability of Cu/MS-1, and the highly dispersed CuO in samples was main active species of the selective oxidation of phenol with H₂O₂ produces catechol, hydroquinone and benzoquinone. We believed that MS-1 prepared in this study was a promising metal-supported and was widely used to catalytic field, particularly for those employing in macromolecular liquid reaction.

Key words: phenol; dihydroxybenzenes; copper species; mesoporous silica; MFI