

大尺寸多级孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 催化剂的制备及其性能研究

舒婷, 王明辉, 胡俊, 葛鑫峰, 梁云霄*
(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 研发高效、易回收的催化剂具有很高的实际应用价值. 采用多模板法制备了一种新型的大尺寸多级孔钛硅酸盐(MHPTS), 并以其为载体, 采用简单的浸渍-热聚合法制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 复合催化剂. MHPTS 具有连续贯通的大孔结构, 传质速度快; 几十纳米的超薄壁厚意味着大孔孔壁上的介孔孔道非常短, 缩短了反应物和产物分子进出孔道的时间; 微孔提供了大量的活性位点. 在热反应条件下, MHPTS 对环己烯的催化环氧化转化效率远高于常规的 TS-1 分子筛. 此外, 由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的负载使 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 对光的吸收范围延伸至可见光, 提高了催化剂的光吸收能力. 结果表明, 在光热协同作用下, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 对环己烯的催化环氧化转化效率进一步提高.

关键词: 大尺寸; 多级孔; 光热催化; 环己烯; 环氧环己烷

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2023) 02-0095-07

环己烯是一种容易获得的、丰富的、廉价的工业原材料, 并且可以通过一系列氧化反应生成各种具有高利用价值的衍生物. 虽然环己烯化学结构简单, 但有两个潜在的氧化活性位点, 分别是双键和烯丙基位. 环氧环己烷通过双键环氧化生成的同时, 也伴随着过度氧化以及烯丙基位氧化的副反应^[1]. 因此, 如何高效生产环氧环己烷已经成为研发技术人员目前面临的一项重要挑战.

光催化技术因其所需能耗低、清洁绿色, 被应用于许多有机氧化反应中^[2-4]. 与传统的热催化反应相比, 光催化容易生成活性氧物质(如羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 、单线态氧 $^1\text{O}_2$ 、过氧化氢 H_2O_2 等), 在绿色温和的条件下可以对双键进行攻击^[5]. 然而, 仅依靠光催化作用提高催化活性是非常有限的. 光催化与热催化结合, 即光热催化, 在能源和环境领域具有显著的优势. 光热催化能够有效利用光能来刺激热反应和光反应过程的耦合, 从而通过协同作用促进反应进行^[6].

在选择性氧化反应中, TS-1 分子筛是一种典型的催化剂, 在分子筛催化领域占据了十分关键的

地位. 特别是以 TS-1 分子筛作催化剂的过氧化物氧化法在烯烃环氧化、酮类氨肟化和芳烃羟基化等反应中均展现出了优异的催化活性^[7]. 其中 TS-1/ H_2O_2 体系最主要的特点是在氧化之后只产生水, 具有环境友好的特征; TS-1/TBHP(叔丁基过氧化氢)体系则表现出比其他过氧源更优异的环氧化效果. 然而, 由于 TS-1 分子筛的微孔孔径较小, 较大的分子难以与孔道内的活性位点接触而发生反应, 在精细化工和石油化工等方面的应用受到严重限制. 为了解决这一问题, 研究人员对 TS-1 分子筛的制备过程做出了诸多优化. 例如在原有的微孔结构基础上引入介孔或大孔结构从而形成多级孔结构, 减小传质阻力, 提高催化活性^[8]. 此外, 分子筛粉末材料在实际应用中受限, 因为其难以通过倾析或过滤进行机械回收. 分子筛粉末材料由于填料堆积会导致压力降过大, 难以应用于固定床流动反应器中. 因此, 分子筛改性的另一目标是制得内含大孔和介孔的毫米或亚毫米级尺寸(化工工业生产中常用的催化剂所具有的尺寸)的多级孔催化剂, 以期在工业化生产中得到实际应用.

收稿日期: 2022-06-26.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journallg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省公益项目 (LGG19E020002).

第一作者: 舒婷 (1997-), 女, 重庆人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 多孔功能材料. E-mail: 751115407@qq.com

*通信作者: 梁云霄 (1965-), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 教授, 主要研究方向: 多孔材料的制备及其应用. E-mail: liangyunxiao@nbu.edu.cn

本文通过多模板法制备了一种新型的大尺寸多级孔钛硅酸盐(MHPTS),并以 MHPTS 为载体,采用浸渍-热聚合法制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 催化剂.以环己烯催化环氧化为模型反应,评价了 MHPTS 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 的催化活性及选择性.在光热协同作用下,环己烯的转化率得到了显著提高.

1 实验试剂与方法

1.1 实验试剂

钛酸四异丙酯(TTIP, $\geq 98\%$)购自美国 J&K 科学有限责任公司.硅酸四乙酯(TEOS, $\geq 98\%$)、硫酸钛($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\geq 96\%$)、四丙基氢氧化铵(TPAOH, 25%)和过氧化氢(质量分数: 35%)购自上海麦克林生化科技有限公司.正己烷、环己烯和聚乙二醇 2000 (PEG2000)从国药集团化学试剂(上海)有限公司订购.叔丁基过氧化氢(TBHP, $5.0\sim 6.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 叔丁基过氧化氢癸烷溶液)由上海安耐吉化学有限公司提供.其他试剂均为分析纯,使用前未经进一步修饰或纯化.

1.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 复合催化剂的制备

1.2.1 MHPTS 的制备

利用文献[9]的方法合成了大尺寸的环氧树脂大孔聚合物(MERMP),然后将其作为宏观形状和大孔模板.将 3.5 g MERMP 在 100 mL PEG2000 水溶液(质量分数: 6.85%)中浸渍 10 h.将 TTIP 加入至 100 mL TPAOH 水溶液(质量分数: 10%)中, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 30 min,随后加入 TEOS 继续搅拌 3 h.再将该溶液转移至反应釜中,然后 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 水热处理 3 h,得到钛硅前驱体溶液,其物质的量比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{TPAOH}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.032:0.22:22$.将吸附 PEG2000 的 MERMP 复合材料加入到前驱体溶液中,室温下搅拌 24 h,然后老化 24 h.以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,并在该温度下煅烧 6 h,去除 MERMP 和其他有机物.

1.2.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 的制备

分别取 10 mL 不同浓度的尿素溶液置于干净烧杯中,投入制备好的 MHPTS,并在室温下振荡 6 h.随后将烧杯放入烘箱干燥 12 h (温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$).最后用铝箔密封,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,煅烧 2 h 得到淡黄色块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}-x$ (x 代表 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的质量分数).

1.3 表征及测试

使用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800)和透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM 2100F)观察样品的微观形貌和结构. X 射线粉末衍射(XRD)图谱通过 AXS-D8 ADVANCE X 射线衍射仪测量.样品的元素组成及原子价态等信息使用美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱进行分析.使用 TGA/SDTA 851e 型热重分析仪测定物质质量与温度之间的关系.采用美国 Micromeritics 公司的全自动比表面及孔隙度分析仪(ASAP 2460)记录样品的氮气吸附脱附曲线.在室温下,用 Lambda 850+(Perkin Elmer)分光光度计研究样品的紫外-可见漫反射光谱.采用 GC-9790 plus 气相色谱对产物进行分析检测.

1.4 催化剂性能评价

分别以双氧水(质量分数: 35%)和叔丁基过氧化氢($5.0\sim 6.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 叔丁基过氧化氢癸烷溶液)作为氧化剂,环己烯的环氧化反应在磁力恒温搅拌器(温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$)和(或)光反应仪(光源为 250 W 的长弧氙灯)中进行.首先,将 5 mL 溶剂乙腈、200 μL 内标正己烷、450 μL 环己烯加入至 25 mL 反应瓶中,搅拌 15 min ($600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$).随后,向溶液中加入 50 mg $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 催化剂.当温度稳定在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 后,再加入适量的氧化剂,反应 5 h.待反应结束后,将反应体系立即放入冰水浴中冷却.随后将催化剂和反应后的溶液进行分离,利用气相色谱对产物进行分析检测.环己烯的转化率(C)以及对应生成物的选择性(S)分别按以下公式进行计算:

$$C=(n_0-n_t)/n_0\times 100\%,$$

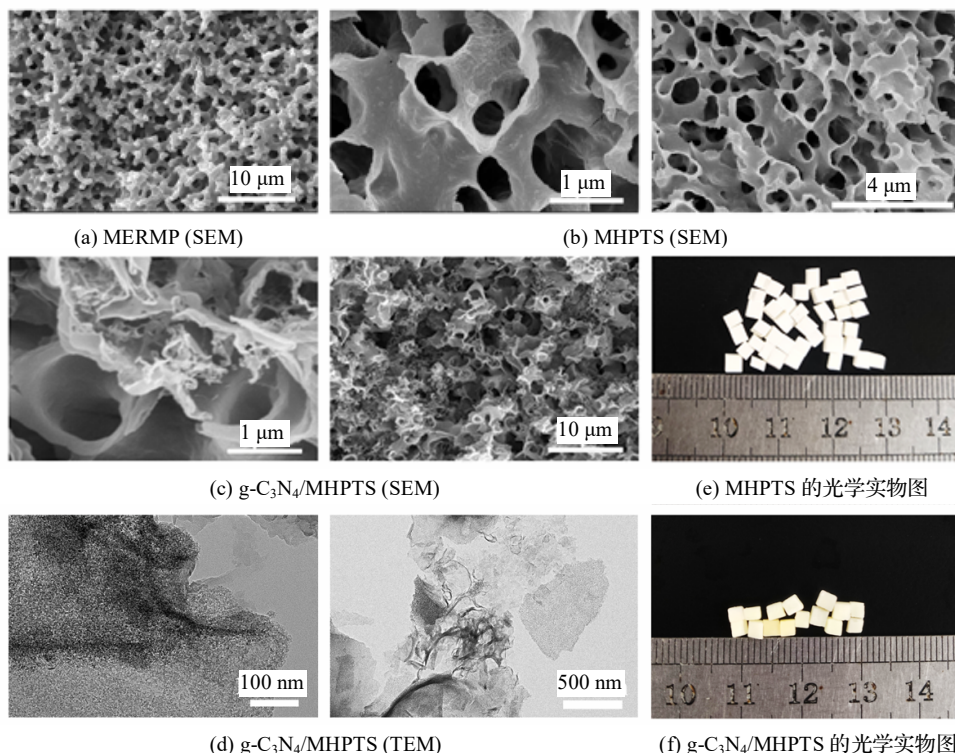
$$S=n_y/n_z\times 100\%,$$

式中: n_0 和 n_t 分别为反应前后环己烯的物质的量; y 代表环己烯氧化反应的各种产物; z 代表总产物.

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌表征

通过 SEM 和 TEM 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 复合材料的微观形貌和结构进行表征.从图 1(a)可以看出 MERMP 是一种柱撑式的大孔材料. MHPTS 具有两组清晰的连续贯通的大孔孔道,被厚度为 30~40 nm 的微-介孔钛硅酸盐纳米膜隔开,如图 1(b)所示.这种超薄的大孔孔壁意味着孔壁上的微孔和介孔

图1 MERMP、MHPTS 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 的 SEM、TEM 及光学实物图

通道非常短, 这将大大缩短反应物和产物分子在孔道内的扩散时间, 提高活性位点的可及性. 从图 1(c)可以观察到, 负载 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 后, 材料的孔道结构依然保持完好. 同时, 能够明显看到片状堆叠的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 成功地负载在 MHPTS 材料上. 图 1(d)也可以证明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 嵌入到 MHPTS 中, 且合成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有片状结构, 这与之前的报道一致^[10]. 如图 1(e)、(f)所示, 负载 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前后催化剂尺寸几乎没有变化, 仍然为毫米级且完整成型.

2.2 样品的 X 射线粉末衍射图谱分析

MHPTS 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS-}x$ 催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示.

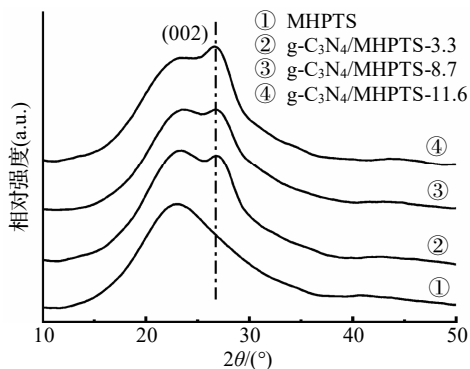


图2 不同样品的 XRD 图谱

MHPTS 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS-}x$ 在 $20^\circ\sim 25^\circ$ 都出现一个宽的吸收峰, 这归属于 MHPTS 基底材料中无定形的非晶态 SiO_2 . 负载 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 后, 样品在 27.4° 处出现了一个特征衍射峰, 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的标准卡片 (JCPDS NO.87-1526) 中的 (002) 晶面对应, 属于共轭芳环结构的层间堆积^[11]. 上述结果证明了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 MHPTS 上成功负载.

2.3 样品的 X 射线光电电子能谱(XPS)分析

用 XPS 进一步研究了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 材料的化学组分和元素化学状态(图 3). $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 的 XPS 光谱(图 3(a))显示, 它们都包含 C、N、Ti、Si 和 O 元素. 图 3(b)中 288.1 和 284.7 eV 的结合能归因于 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}-\text{C}$ 键的形成^[12]. 图 3(c)中 N 1s 的结合能位于 398.6、399.2 和 400.4 eV 处, 分别对应于 $\text{C}-\text{N}=\text{C}$ 、 $\text{N}-(\text{C})_3$ 和 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 键^[13]. Ti 2p 的高分辨率 XPS 光谱(图 3(d))中位于 465.0 和 459.3 eV 的峰自旋-轨道分裂为 5.7 eV, 分别对应于 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}, 证实了 Ti^{4+} 的存在, 这被认为是决定催化活性的主要因素. 在图 3(e)中, 104.1 eV 处的峰是由 Ti-O-Si 键的存在引起的, 而 103.3 eV 处的峰则与 Si-O-Si 键有关. 如图 3(f)所示, O 1s 光谱可以分为 3 个峰, 结合能位于 533.3、532.7 和

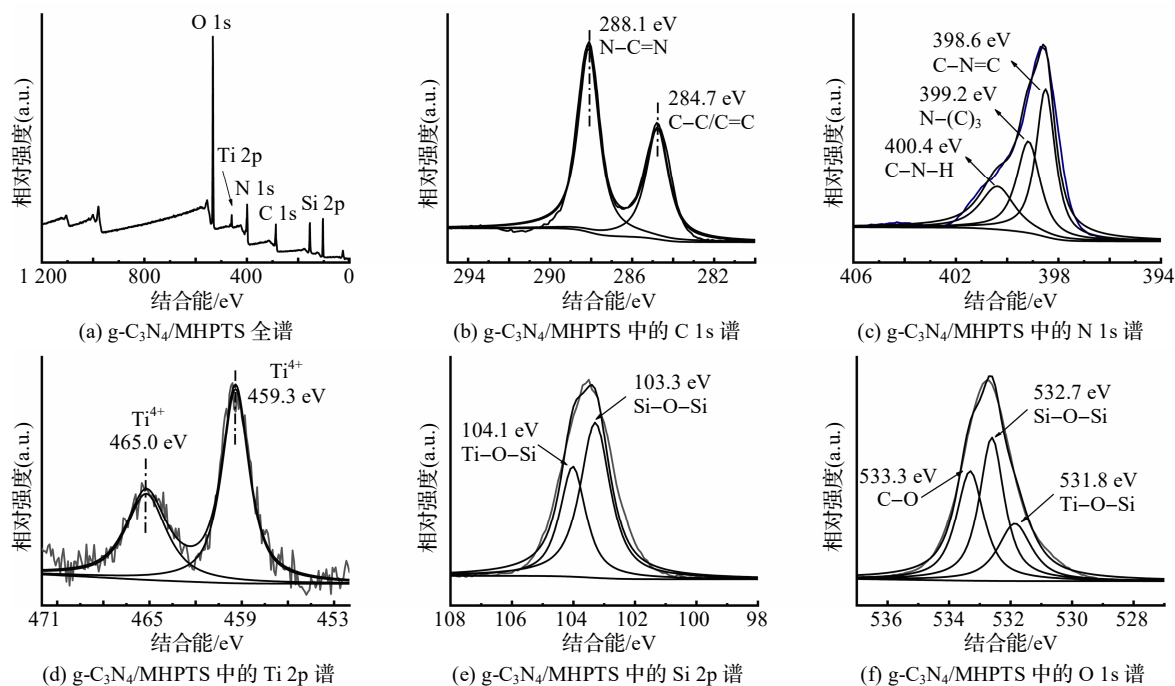


图3 不同样品的XPS光谱

531.8 eV, 它们分别归属于 C-O 键、Si-O-Si 和 Ti-O-Si 键^[14]. 上述结果进一步证明了 g-C₃N₄ 在 MHPTS 上成功负载.

2.4 样品的热重(TG)分析

为了确定 g-C₃N₄ 的负载量, 将 MHPTS 和一系列 g-C₃N₄/MHPTS-*x* 复合材料通过热重分析仪记录样品质量与温度之间的关系. g-C₃N₄ 的负载量可以通过相应的失重量计算确定, 如图 4 所示. 50~150 °C 的失重可以归因于吸附在材料表面的水在高温下散失. 500~600 °C 范围内曲线的下降则归因于 g-C₃N₄ 在高温下被分解. 在所有 g-C₃N₄/MHPTS-*x* 复合材料中都可以观察到这个失重区域. 此后, 随着 g-C₃N₄ 分解结束, 曲线基本保持不变. g-C₃N₄/MHPTS-*x* 复合材料中 g-C₃N₄ 的质量分数分别为 3.3%、8.7% 和 11.6%.

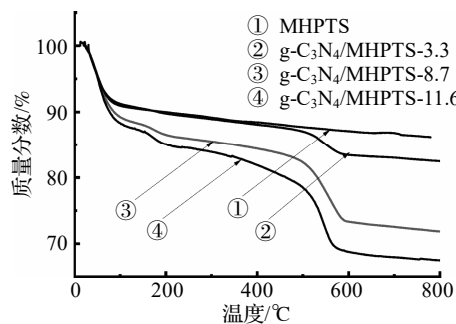


图4 不同样品的热重分析

2.5 样品的孔径分布及比表面积分析

图 5 为样品的 N₂ 吸脱附等温线以及孔径分布.

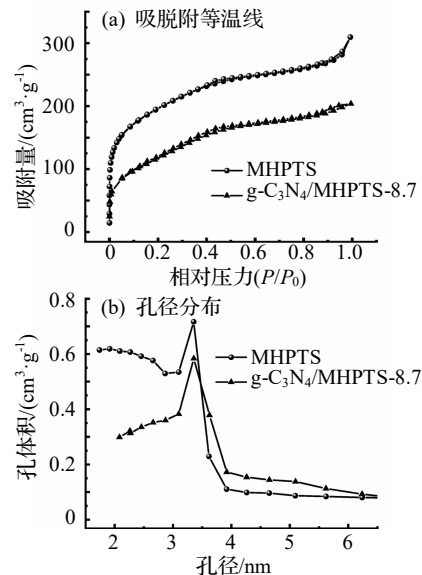


图5 样品的氮气吸脱附等温曲线及介孔孔径分布

从图 5(a)中可以看出, g-C₃N₄/MHPTS-8.7 和 MHPTS 的吸脱附曲线都属于 IV 型曲线. 样品在较低的相对压力下 ($P/P_0 < 0.05$) 显示出较强的氮气吸收, 表明了微孔材料的特点^[15]. 同时, H3 回滞环的出现可以归因于狭缝介孔的毛细管凝结. 图 5(b)显示了 MHPTS 和 g-C₃N₄/MHPTS-8.7 的介孔尺寸分布, 其平均介孔尺寸为 3.34~3.35 nm. MHPTS 的比

表面积为 $660 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, g-C₃N₄/MHPTS-8.7 的比表面积减小为 $386 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 主要原因是 g-C₃N₄ 的负载导致部分孔道被堵塞。

2.6 样品的紫外可见吸收光谱分析(UV-Vis)

如图 6(a)所示, g-C₃N₄/MHPTS 的吸收峰高于 MHPTS, 吸收范围也延伸至可见光. 这表明 g-C₃N₄ 的负载增强了光吸收能力, 从而进一步提高了催化剂在可见光区域的光催化性能. 采用 Tauc Plot 方法, 确定了 MHPTS 和 g-C₃N₄/MHPTS-*x* 的带隙^[16], 如图 6(b)所示. 与 MHPTS 相比, g-C₃N₄/MHPTS-8.7 带隙值降低了 0.56 eV, 这有利于吸收更多可见光能量去提高电子跃迁率. 此外, 三维多孔结构促进了入射光在孔道内的多重反射和折射, 从而通过增加光能量利用率来提高其光催化活性^[9].

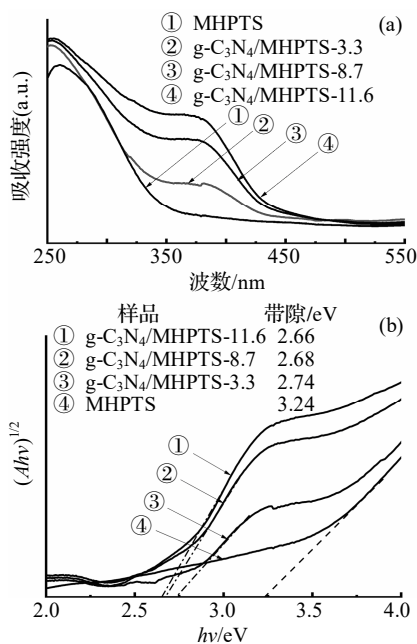


图6 不同样品的紫外-可见漫反射光谱及 Tauc 曲线

2.7 烯烃环氧化性能测试

2.7.1 MHPTS 催化环己烯环氧化的热反应

分别以 TBHP 和 H₂O₂ 作为氧化剂, 探讨了 MHPTS 在不同物质的量比(环己烯:氧化剂)条件下热催化环己烯环氧化时对其转化率和选择性的影响, 如图 7 所示. 下文如果没有特别指出, 物质的量比均指环己烯与氧化剂物质的量比, 选择性均指环氧环己烷的选择性, 所有的热催化反应均在暗箱中进行. 当以 H₂O₂ 为氧化剂、物质的量比为 1:1 时, 环己烯转化率达到最大, 为 19.04%, 此时选择性为 82.31%. 相同条件下, 当以 TBHP 为氧化

剂、物质的量比为 2:1 时, 环己烯转化率达到最大, 为 30.25%; 此时选择性达到最大, 为 94.89%. 随着氧化剂(无论是 TBHP 还是 H₂O₂)用量的进一步增加, 环己烯转化率都呈现下降的趋势, 这是由于过量的氧化剂毒害了活性中心 Ti, 从而降低其催化效率. 另外, 过量的氧化剂会产生大量的副反应, 造成环氧环己烷选择性降低.

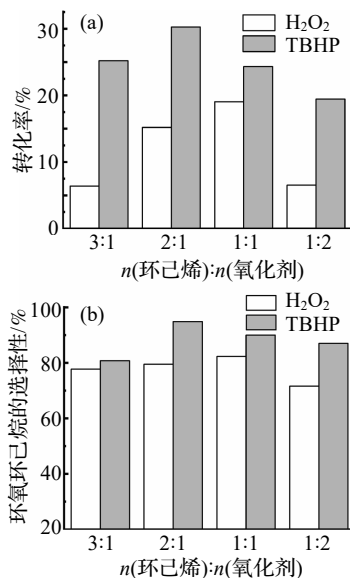


图7 环己烯的转化率和环氧环己烷的选择性

MHPTS 由于引入了大孔和介孔结构, 使物质更容易在孔道内扩散; 同时比表面积的增加意味着丰富的 Ti 活性位点暴露出来. 因此, MHPTS 对环己烯的转化率明显高于传统的 TS-1 和 Ti-MCM-41 催化剂, 见表 1. 此外, 以 TBHP 作为氧化剂, 环己烯的转化率和环氧环己烷的选择性都明显优于 H₂O₂. 由于亲水性的 H₂O₂ 优先占据活性中心, 使得反应物分子难以与活性中心接触, 导致催化性能下降. 因此后续实验均以 TBHP 为氧化剂进行.

表1 不同催化剂对环己烯催化环氧化性能对比

催化剂	氧化剂	孔结构	转化率/%	参考文献
TS-1	H ₂ O ₂	微孔	5.3	[17]
	TBHP		10.0	
Ti-MCM-41	H ₂ O ₂	介孔	14.5	[18]
BM-Ti-MCM-41	H ₂ O ₂	双介孔	15.3	
MHPTS	H ₂ O ₂	微-介-大孔	19.0	本文
	TBHP		30.2	

2.7.2 g-C₃N₄/MHPTS 催化环己烯环氧化光热反应

在光辐射同时进行加热的条件下, 以 TBHP 为

氧化剂, 环己烯与氧化剂物质的量比为 2:1 时, 不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载量对环己烯环氧化反应催化活性和选择性的影响如图 8 所示. 当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的负载量为 8.7% 时, 环己烯的转化率达到最高, 为 40.26%. 相较于热催化条件下 MHPTS (30.25%)、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ -8.7 (24.78%) 以及光热催化条件下 MHPTS (32.57%) 的转化率, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ -8.7 在光热催化条件下催化环己烯环氧化反应的转化率明显提高. 与此同时, 环氧环己烷的选择性略有降低, 为 85.82%. 主要副产物是环己烯酮, 其选择性为 8.43%. 比较相同条件下的热催化和光热催化反应可以看出, 该反应是以热催化为主, 光催化则起促进作用.

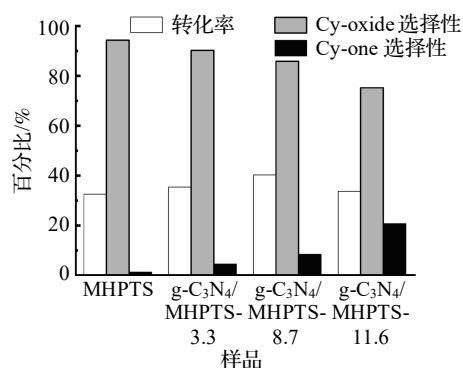


图 8 MHPTS 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ -x 在光热条件下催化环己烯环氧化反应的转化率、环氧环己烷和环己烯酮的选择性

2.8 催化剂稳定性评价

催化剂的稳定性和可回收性是多相催化剂能否进行工业应用的评价标准之一. 如图 9 所示, 以 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ -8.7 为催化剂的 3 次循环实验中, 环己烯的转化率逐渐下降, 分别为 40.26%、35.24% 和 31.23%. 然而环氧环己烷的选择性呈现出逐渐上升的趋势, 分别为 85.82%、87.94%、88.98%. 此外, 可控的大尺寸材料使得催化剂的回收变得简单, 易于工业应用.

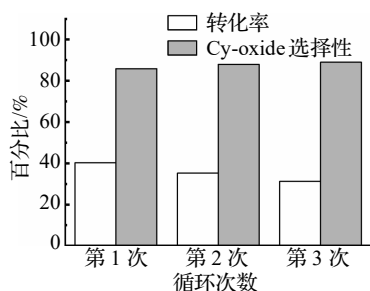


图 9 光热催化环己烯环氧化反应的循环试验

3 结论

采用多模板法制备了 MHPTS 催化剂, 并以其为载体, 采用浸渍-热聚合法制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 复合催化剂. MHPTS 具有 3D 连续贯通的大孔及短的介孔孔道, 使反应物更容易接触孔道内的活性位点, 产物则更容易脱离活性位点. 大孔孔壁上存在大量的微孔, 提供了丰富的活性位点. 这些优点使得 MHPTS 在热催化环己烯环氧化反应中具有良好的催化性能, 环己烯转化率为 30.25%. 将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载在 MHPTS 上, 能在一定程度上增强对可见光的吸收作用. 结果表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MHPTS}$ 在光热催化的协同作用下, 环己烯转化率明显提高, 为 40.26%. 以热催化反应为主, 光催化反应为辅的光热协同催化途径, 利用阳光作为部分能源供应, 为烯烃环氧化反应提供了一个新的前景. 此外, 可控的大尺寸有利于催化剂的回收, 这对可能的工业应用来说极具吸引力.

参考文献:

- [1] Cao H, Zhu B, Yang Y, et al. Recent advances on controllable and selective catalytic oxidation of cyclohexene [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(5):899-907.
- [2] Chauke V P, Arslanoglu Y, Nyokong T. Synthesis and photophysical behaviour of tantalum and titanium phthalocyanines in the presence of gold nanoparticles: Photocatalysis towards the oxidation of cyclohexene[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2011, 221(1):38-46.
- [3] Chauke V P, Antunes E, Chidawanyika W, et al. Photocatalytic behaviour of tantalum (V) phthalocyanines in the presence of gold nanoparticles towards the oxidation of cyclohexene[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 335(1/2):121-128.
- [4] 廖承莉, 何璐燕, 吴娇, 等. 紫外光和可见光对 Fe_3O_4 掺杂的 TiO_2 催化降解有机物的影响[J]. 宁波大学学报(理工版), 2017, 30(6):104-108.
- [5] Lang X, Ma W, Chen C, et al. Selective aerobic oxidation mediated by TiO_2 photocatalysis[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(2):355-363.
- [6] Liu G, Chen M, Jin X, et al. Combination of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ - TiO_2 catalysts for photo-thermal oxidation of cyclohexene to adipic acid by 30% H_2O_2 [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4):105422.

- [7] Wu W, Tran D T, Wu X Y, et al. Multilamellar and pillared titanium silicalite-1 with long-range order of zeolite nanosheet layers: Synthesis and catalysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 278:414-422.
- [8] Chen L H, Li X Y, Tian G, et al. Highly stable and reusable multimodal zeolite TS-1 based catalysts with hierarchically interconnected three-level micro-meso-macroporous structure[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(47):11156-11161.
- [9] Cheng W, Tao K, Wu Y, et al. Preparation of hierarchical porous S-1/silica monoliths by steaming crystallization[J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(13):3741-3744.
- [10] Huang H, Xiao K, Tian N, et al. Template-free precursor-surface-etching route to porous, thin g-C₃N₄ nanosheets for enhancing photocatalytic reduction and oxidation activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(33): 17452-17463.
- [11] Adepu A K, Anumula R, Narayanan V. Photocatalytic degradation of Rhodamine B over a novel mesoporous titanosilicate/g-C₃N₄ nanocomposite under direct sunlight irradiation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 247:86-94.
- [12] Liu M, Wei S, Chen W, et al. Construction of direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ nanorod composites for promoting photocatalytic activity[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2020, 67(2):246-252.
- [13] Li F, Xiao X, Zhao C, et al. TiO₂-on-C₃N₄ double-shell microtubes: *In-situ* fabricated heterostructures toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 572:22-30.
- [14] You M, Yi S, Xia D, et al. Bio-inspired SiO₂-hard-template reconstructed g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(14):4655-4662.
- [15] Chen H, Zhang R, Wang H, et al. Encapsulating uniform Pd nanoparticles in TS-1 zeolite as efficient catalyst for catalytic abatement of indoor formaldehyde at room temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278:119311.
- [16] Liu H, Raza A, Aili A, et al. Sunlight-sensitive anti-fouling nanostructured TiO₂ coated Cu meshes for ultrafast oily water treatment[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:25414.
- [17] Hu L, Zhang Z, Zhang H, et al. Macroscopic macro-porous titanosilicate constructed of a micro-mesoporous ultrathin nanofilm[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2020, 56(20):3027-3030.
- [18] 何远东. 双介孔 Ti-MCM-41 的制备及其催化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.

Preparation and properties of macro-sized hierarchical porous g-C₃N₄/MHPTS catalyst

SHU Ting, WANG Minghui, HU Jun, GE Xinfeng, LIANG Yunxiao*

(School of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Developing highly efficient and easily recyclable catalysts is massively desirable for applications. A novel macro-sized hierarchical porous titanosilicate (MHPTS) is prepared using multi-template method. g-C₃N₄/MHPTS is prepared through simple impregnation-thermal polymerization with MHPTS as the carrier. MHPTS has 3D continuous pass-through macropore channels, which ensures fast mass transfer; the ultra-thin wall thickness of tens of nanometers suggests that the mesoporous channels on the macropore wall are significantly short in length, which saves the diffusion time of reactant and product molecules in the pore channel. The micropores provide abundant active sites. Under thermal reaction conditions, the catalytic conversion efficiency of MHPTS to cyclohexene epoxidation reaction is higher than that of conventional TS-1 molecular sieve. The loading of g-C₃N₄ extends the absorption range of the catalyst to visible range and facilitates the light absorption capacity of g-C₃N₄/MHPTS. The results indicate that the conversion of cyclohexene has reached a higher level under the photo-thermal synergy.

Key words: macro-sized; hierarchical porous; photo-thermal synergy; cyclohexene; cyclohexene oxide

(责任编辑 韩 超)