

文章编号: 1001-3555 (2008) 05-0439-04

金纳米簇—多金属氧酸盐复合物的制备及催化选择性氧化环己烯性能研究

李冀闽¹, 汪晓东^{1*}, 李峰波², 袁国卿^{2*}

(1. 北京化工大学 新型高分子材料制备与成型加工北京市重点实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要: 通过 4-N, N 二甲基胺基吡啶和多金属氧酸负离子形成的复合载体稳定金纳米颗粒, 制得金纳米簇—多金属氧酸盐的复合物. 复合物的组成以及金纳米颗粒的分布状态由 XPS 和 TEM 表征. 利用多金属氧酸和金纳米颗粒的相互协助作用, 使得这类复合物是一种优异的低温选择性氧化催化剂.

关键词: 金纳米颗粒; 多金属氧酸盐; 催化选择性氧化

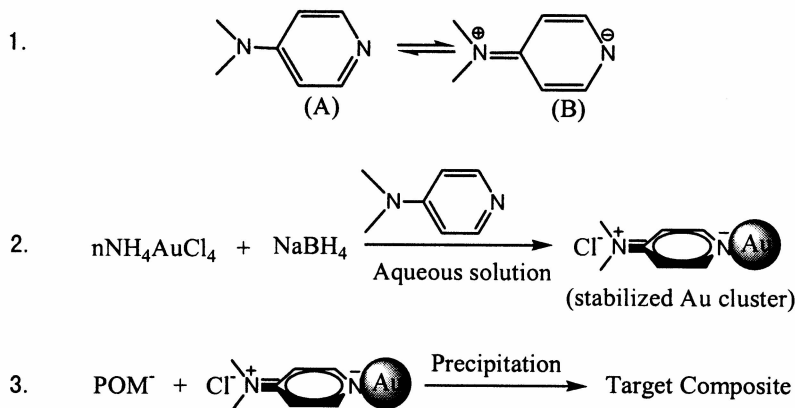
中图分类号: O643.32

文献标识码: A

具有高表面积的金纳米颗粒, 无论在气相还是液相中都可以用作活性很高的异相催化剂^[1]. 纳米晶态的金是一种很强的氧化还原催化剂, 它可以在催化活化一氧化碳和氧气, 使其在 107 K 的低温下就生成二氧化碳. 而另一方面, 多金属氧酸盐化学作为一个古老的学科, 目前已经发展为涉及有机化学、生物学、医药学、物理学和材料科学的交叉学科领域^[2], 而在催化领域的应用被认为是最重要、最有前景的. 因为他们具有多功能性和结构灵

活性^[3~8], 他们可以作为 Brønsted 酸催化剂, 氧化催化剂, 或者双功能催化剂, 在极性溶剂或异相体系中也可进行反应. 大多数高效能的多金属氧酸盐催化剂是应用在均相系统中, 但是催化剂的回收再利用是一个问题.

研究中, 多金属氧酸盐阴离子被用来稳定金纳米簇形成复合物, 从而制备了一系列的氧化还原催化剂. 在合成过程中发生的主要反应在图示 1 中进行阐述. 4-N, N 二甲基胺基吡啶是一种特殊的配



图式 1 合成结构的图示

Scheme 1 Schematic illustration of the synthesis process

体, 它有一个异构体, 如机理 1 的反应 1 所示, 4-N, N 二甲基胺基吡啶在水溶液中存在一个 A 与 B

之间的异构化平衡. 由于发生了电子的离域, 同一个分子出现了两极, 如图 1 所示, 在水溶液中, 阴

收稿日期: 2008-03-31; 修回日期: 20078-04-30.

作者简介: 李冀闽, 女, 生于 1982 年, 硕士.

* 通讯联系人, E-mail: wangxdfox@yahoo.com.cn; yuangq@iccas.ac.cn.

极可以用来稳定金属纳米颗粒,而阳极,四氨基阳离子,则可以跟多金属氧酸盐阴离子沉淀从而形成复合物。

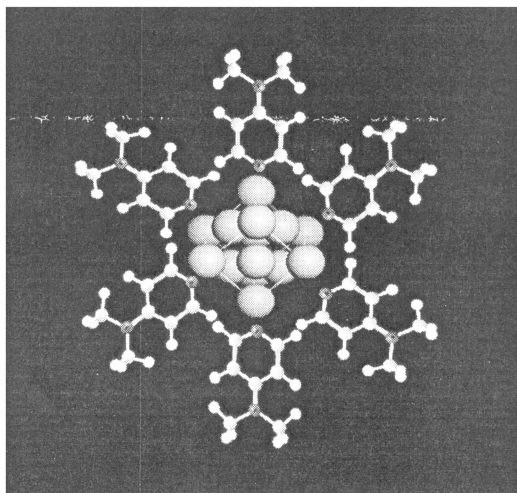


图1 在水溶液中4-N,N二甲基氨基吡啶稳定金纳米颗粒的示意图

Fig. 1 4-dimethylaminopyridine stabilized gold cluster in aqueous solution

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

参照 Simoes^[9] 和 Day^[10] 等人介绍的方法制备多金属氧酸盐离子 $W_{11}Fe(H_2O)O_{39}^{5-}$ 和 $W_6O_{19}^{2-}$ 。

取2.0 mL 氯金酸(0.91 mmol/L)水溶液于50 mL 烧杯中,用15.0 mL 去离子水稀释,用2.7 mL $NaHCO_3$ (0.10 g $NaHCO_3$ 溶于5.0 mL 去离子水配成溶液)溶液调节PH值至中性,然后加入4-N,N二甲基氨基吡啶水溶液(0.05 g 4-N,N二甲基氨基吡啶溶于5 mL 去离子水配成溶液),搅拌30 min. 加入新鲜的由0.005 g $NaBH_4$ 配成的水溶液,溶液变成黑紫色. 加入多金属氧酸盐阴离子溶液,立即有沉淀生成. 将沉淀过滤,用40 mL 冰水和10 mL 乙醇冲洗,干燥. 可以制备出两种催化剂(Au-N-PFe- WO_x 和 Au-N- WO_x)。

另有一种催化剂 Au-MoO_x是用2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇替代4-N,N二甲基氨基吡啶作为金簇稳定配体,Mo₆O₂₆⁴⁻作为阴离子沉淀剂制备而成的. 将最后的沉淀过滤、干燥以后,在氩气保护下200℃加热可分解掉配体2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇,最后形成金颗粒簇直接被钼的氧化物包覆着

的复合物,这种复合物是金簇-多金属氧酸盐化合物的一个衍生物。

1.2 催化剂的表征

用XPS来表征催化剂的组成以及相应物质的化学态. XPS图谱中的所有峰值都用C1s键能284.6 eV校正,用由VG ESCA-Lab200I-XL仪器公司提供的Eclipse V2.1数据处理软件分析图谱。

透射电镜(TEM)测试在日本电子株式会社产的GM-1210型电子显微镜上进行,加速电压200 kV,放大37万倍。

1.3 环己烯催化选择性氧化反应

3种催化剂分别应用于环己烯的催化选择性氧化反应,反应条件为7.0 mL 乙腈作为溶剂,0.05 g 催化剂,2.0 mL 环己烯,3.3 g $H_2O_2 \cdot CaCO_3$ 密封放在20.0 mL 的小烧瓶中磁力搅拌. 反应在25℃下反应20 h。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的组成与金纳米颗粒的分布状态

用XPS表征制得的3种催化剂. 图2a是XPS波谱. 催化剂的组成以及相应物质的化学态在图中很好的表现出来,所有元素的化学态可以根据元素电子的结合能显示出来,而原子的比例可以根据图中的峰的强度计算出来. 对于Au-N-PFeWO_x和 Au-N-WO_x,起稳定作用的配体4-N,N二甲基氨基吡啶是不可缺少的组分,C1s和N1s有相对较高的原子浓度. 但是对于Au-MoO_x,起稳定作用的配体2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇可以在加热条件下会被分解,N1s完全检测不到,C1s只有相对较弱的原子浓度,这可能是XPS测量过程中外来C引起的. 图2b显示的是三种催化剂样品中元素金的XPS峰. 由于4-N,N二甲基氨基吡啶的稳定作用,金在Au-N-PFeWO_x和 Au-N-WO_x中呈现零价态. 而在Au-MoO_x中,由于钼的氧化物的直接包覆以及在制备过程中的加热处理导致了样品金被氧化向高价态转移(Au 4f_{7/2}84 eV)。

TEM用来表征在金纳米簇-杂多金属氧化物复合物中金纳米颗粒的大小和形态分布. 图3所示为Au-N-PFeWO_x的TEM图. 在复合物中,金纳米颗粒分散得很好,尺寸大约在0.5 nm到2 nm之间. 可见,由于4-N,N二甲基氨基吡啶的稳定作用,金纳米簇不会团聚,可以得到与载体相互作用的金纳米颗粒. 而文献[9]显示,小于5 nm的金纳米颗粒在

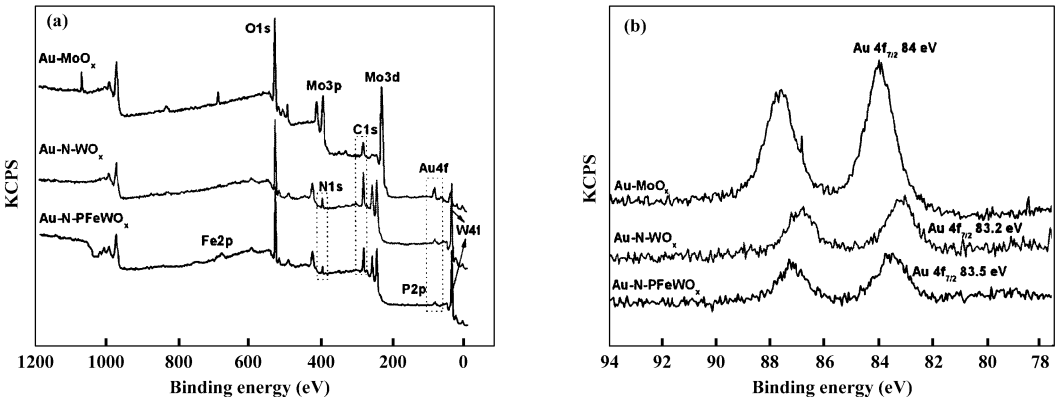


图 2 XPS 测量波谱和金的 4f XPS 峰

Fig. 2 Spectrums of XPS survey and Peaks of Au 4f XPS

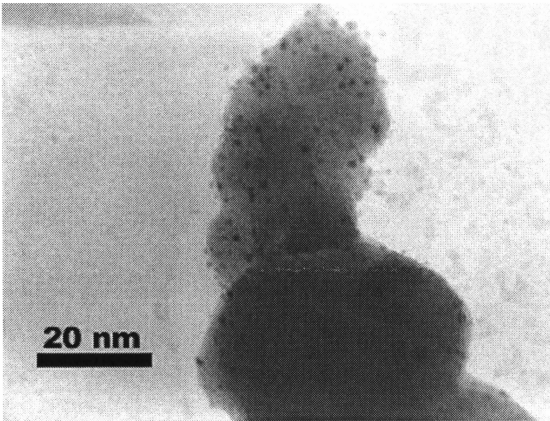


图 3 Au-N-PFeWO_x 的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of Au-N-PFeWO_x

CO 氧化和碳氢化合物的部分氧化等很多反应中都

具有比其它过渡金属催化剂更明显的优势. 而有研究指出^[12], 金颗粒的最佳尺寸是 2 ~ 3 nm, 此时金的电子特性是介于金属特性和离子特性之间的过渡态, 显示了较好的催化活性. 而多金属酸盐在 H₂O₂ 的存在下会生成多氧过氧的活性物种, 他们将作为氧化反应的活性中间体^[13]. 这样的合成方法, 能将 Au 引入多金属酸盐的骨架中, 有效的提高金的分散程度, 使得金颗粒与多金属酸盐都能充分同反应物接触, 起到良好的催化作用.

2. 2 环己烯催化选择性氧化

为了研究上面所述 3 种催化剂的催化性能, 对环己烯的催化氧化反应的产物进行了分析. 产物的分析在带有质谱的 VG Trio200 上的 DB5 毛细管柱上进行. 环己烯的催化性能实验结果如表1所示.

表 1 环己烯催化氧化反应结果

Table 1 Experimental results of catalytic cyclohexene epoxidation

Catalyst	Oxidants	Cyclohexene Conversion (%)	Product selectivity (%)		
					Others
Au-N-PFeWO _x	1.5 H ₂ O ₂ · CaCO ₃	82	59	24	18
Au-N-WO _x	1.5 H ₂ O ₂ · CaCO ₃	81	61	20	18
Au-MoO _x	1.5 H ₂ O ₂ · CaCO ₃	99	52	34	14

Reaction conditions: 7.0 mL acetonitrile as the solvent, 0.05 g catalyst, 2.0 mL cyclohexene, 3.3 g H₂O₂ · CaCO₃ were sealed in a 20 mL flask with magnetic stir.

The reaction proceeds at 25 °C for 20 h.

3 种催化剂在反应中均显示出了很高的活性, 对高价值产物的选择性在 80% 以上, 而文献[14]显示, 在相近催化条件下, 不含金纳米颗粒的杂多酸络合物 (NH₄)₆[PMo₄V₈O_{37.5}] · xH₂O 做催化剂, 乙腈作

溶剂, H₂O₂ 作氧化剂, 室温 (22 ~ 24 °C) 下密封搅拌反应 24 h 后, 分析所得产物中的环己醇和环己酮的总产率仅为 17%. 去除掉起稳定作用的配体后的催化剂 (Au-MoO_x) 显示出了更好的活性, 但是在氧

化产物的选择性控制上不及前两种. 金纳米颗粒可以低温下活化烃类进行氧化, 这样就可以避免在高温下进行氧化反应, 也在一定程度上克服了多金属氧酸盐作为多相催化剂热稳定性不高的缺陷.

3 结 论

对金纳米簇—多金属氧酸盐复合物的合成方法进行了探索, 所制得的催化剂在低温催化选择性氧化环己烯的反应中显示出较好的性能. 但是在提高催化剂材料的稳定性和更高活性方面还需要再进一步的研究.

参考文献:

- [1] Bond G C, Catherine Louis, David T. Thompson, *Catalysis by Gold. Imperial College Press*[J], 2006, 240 ~ 248
- [2] Pope M T, Muller A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 1993, **30**: 34
- [3] Kozhevnikov I V. *Catal. Poly. Wily. Chichester Eng.* [J], 2002
- [4] Kozhevnikov I V. *Chem. Rev.* [J], 1998, **98**(1): 171 ~ 198
- [5] Mizuno N, Misono M. *Chem. Rev.* [J], 1998, **98**(1): 199 ~ 218
- [6] Neumann R, Dahan M. *Nature*[J], 1997, **388**(6 640): 353 ~ 355
- [7] Hua Jin-ming(华金铭), Zheng Qi(郑 起), Wei Ke-mei(魏可镁), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(5): 399 ~ 404
- [8] Chen Qing-bo(陈清波), Luo Lai-tao(罗来涛). *J. Mol. Catal. (Chia)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 529 ~ 523
- [9] Simoes M M Q, Conceicao C M M, Gamelas J A F, *et al. J. Mol. Catal. A*[J], 1999, **144**: 461
- [10] Day V W, Klemperer W G, Main D. *J. Inorg. Chem.* [J], 1990, **29**(12), 2 345 ~ 2 355
- [11] Dong Chan Lim, Ignacio Lopez-Salido, Rainer Dietsche, *et al. Chem. Phys.* [J], 2006, **330**: 441 ~ 448
- [12] Valden M, Lai X, Goodman D W. *Sci.* [J], 1998, **281**: 1 647 ~ 1 650
- [13] YAN Xue-min(颜学敏). (杂多酸/介孔氧化硅纳米复合材料的制备、改性及其催化氧化脱硫性能)[D], 武汉理工大学, 2007
- [14] Wang Jian-kun(王建坤), Yang Rui(杨 锐). *J. Beihua Univer. (Natural Science)* [北华大学学报(自然科学版)] [J], 2002, **3**(3): 199 ~ 201

Study on Preparation of Gold Cluster-Polyoxometalate Composite and Catalytic Performance for Selective Cyclohexene Oxidation

LI Ji-min¹, WANG Xiao-dong¹, LI Feng-bo², YUAN Guo-qing²

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Gold nanoparticles were prepared based on a hybrid compound of 4- dimethylaminopyridine and polyoxometalate as stabilizer, and their composition was characterized by XPS. The dispersion state of gold nanoparticles was observed by TEM. Catalytic cyclohexene oxidation reaction was applied as a model reaction to exam the hybrid's catalytic activity and selectivity. These nanoparticles show high activity and selectivity in catalyzing low-temperature oxidation.

Key words: Gold nanoparticles; Polyoxometalate; Catalytic selective oxidation