

文章编号: 1001-3555(2021)06-0518-11

埃洛石纳米管的改性方式对其负载的金催化剂在环己烷液相选择性氧化反应中的催化性能的影响

谢艳玲, 祝琳华*, 司 甜

(昆明理工大学 化学工程学院, 云南昆明 650500)

摘要: 为了提高纳米金在埃洛石纳米管(halloysite nanotubes, HNTs)上的负载率并改善负载型金催化剂的稳定性, 采用经过有机硅烷(N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷, AEAPTMS)化学改性的埃洛石纳米管(AHNTs)作为载体, 利用AEAPTMS上的-NH₂能够配位俘获金离子的特点, 实现了金的前驱体HAuCl₄·4H₂O在化学改性埃洛石上的高效负载, 经硼氢化钠液相还原获得了化学改性埃洛石AHNTs负载的纳米金催化剂样品1.5%(质量分数)Au/AHNTs(金的实际负载量为1.43%(质量分数)). 采用FT-IR和²⁹Si CP/MAS NMR表征了埃洛石的化学改性效果, 并采用TEM及XPS分别表征了该催化剂样品上纳米金的粒径分布和催化剂表面金的价态. 研究结果表明, 平均粒径为2.5 nm金颗粒高度分散在经过化学改性的埃洛石纳米管上, 且金元素主要以金属态Au⁰的形式存在. 表征了该催化剂样品在环己烷液相选择性氧化反应中的催化活性和选择性, 在反应温度170 °C, 压力2 MPa下反应2 h, 环己烷的转化率达到9.06%, 对目标产物环己酮和环己醇(KA油)的选择性达到83.06%, 且循环使用4次后, 对环己烷的转化率还能达到5.82%, 对KA油的选择性维持在81.39%, 仍能满足该反应体系对催化剂的活性和选择性的基本要求. 与之相比, 物理改性的埃洛石载体PHNTs负载的金催化剂样品2.0%(质量分数)Au/AHNTs(金的实际负载量为1.40%(质量分数))在相同的模型反应条件下, 虽然新鲜催化剂的活性和选择性略微优于化学改性埃洛石AHNTs负载的金催化剂样品1.5%(质量分数)Au/AHNTs, 但其稳定性较化学改性埃洛石所负载的金催化剂差, 经过3次循环使用, 对KA油的选择性已经下降至71.31%. 上述结果表明, 埃洛石载体的改性方式对其负载的金催化剂的稳定性有显著影响, 经化学改性的埃洛石载体与活性组分金之间较强的相互作用力有助于提高其所负载的金催化剂的稳定性.

关键词: 催化剂载体; 改性; 金纳米粒子; 环己烷液相选择性氧化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.06.003

烷烃的反应活性较低, 其中, 温和反应条件下实现环己烷的液相选择性氧化制备环己酮和环己醇(俗称KA油)是一个兼具学术研究和工业应用价值的烷烃选择性氧化反应体系. KA油是重要的化工中间体和工业溶剂, 目前, 工业上采用的环己烷选择性氧化生产KA油的方法^[1-3]能耗高, 需在高温和高压下完成反应, 所使用的工业催化剂(主要是硼酸催化剂、钴盐催化剂等)会导致环境污染. 近年来, 许多文献报道了采用金属卟啉及负载型的纳米金催化环己烷选择性氧化制备KA油的研究结果^[4-8]. 从负载型金催化剂选用的载体来看, 在金属有机骨架材料、金属氧化物、介孔硅基材料、羧基

磷灰石上负载金用于催化环己烷液相选择性氧化已经有大量报道^[9]. 虽然上述研究报道的金催化剂在一定程度上提高了环己烷的转化率和目的产物的选择性, 但要负载型金催化剂应用于实际的生产过程仍有相当的距离^[10-12], 继续寻找更为廉价的载体并开发简便易行的小尺寸(5 nm以下)纳米金的负载方法仍然具有重要的学术研究和实际应用价值.

与人工合成的各种化合物及分子筛相比, 埃洛石纳米管(HNTs)是一类极具竞争力的天然铝硅酸盐粘土化合物载体, 由于其具有类似于人工合成的碳纳米管的结构特征^[13-14], 使其作为载体负载对颗粒尺寸有限域要求的贵金属纳米催化剂独具优势.

收稿日期: 2021-07-06; 修回日期: 2021-09-17.

基金项目: 国家自然科学基金(21166010)(National Natural Science Foundation of China(21166010)).

作者简介: 谢艳玲(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 催化材料, E-mail:2637707872@qq.com (XieYan-ling(1994-), Female, Master, Research subject: Catalytic material, E-mail:2637707872@qq.com).

* 通讯联系人, E-mail: hualing67731@126.com.

据文献[15-16]报道,埃洛石纳米管的外表面被惰性的硅氧烷(Si-O-Si)基团所覆盖,而其管腔内表面则被具有较高的化学反应活性的(Al-OH)基团所覆盖,可与硅烷偶联剂发生共价接枝,故可以对埃洛石纳米管的内、外表面实施分别基于静电吸附的物理改性和基于共价接枝的化学改性^[17],目的是使纳米金的前驱体可以被高效地负载到改性埃洛石的内、外表面。现有文献报道^[18-19]的改性埃洛石所负载的纳米金的粒径处于10~20 nm,但一般来说超过5 nm的负载型纳米金颗粒因尺寸较大其催化活性较差甚至会完全失活,故需要探索以催化为应用背景的小尺寸纳米金在改性埃洛石上的有效负载方法。

利用硅烷偶联剂 AEAPTMS 中的 -NH₂ 可配位俘获金离子的特性,实现了金的前驱体氯金酸在经过有机硅烷化学改性的埃洛石上的有效负载,经过硼氢化钠液相还原,可以获得平均粒径小于5 nm的负载型纳米金颗粒,将其作为催化剂用于环己烷液相选择性氧化反应,显示出较好的催化活性和选择性。笔者在文献[18]中曾经报道过纳米金颗粒在经物理吸附改性的埃洛石表面的负载方法及其在环己烷液相选择性氧化中的催化性能,与物理改性的埃洛石负载的金催化剂相比,采用硅烷偶联剂 AEAPTMS 化学接枝改性的埃洛石所负载的金催化剂表现出更好的稳定性。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

埃洛石纳米管(HNTs),湖北丹江口市顺合化陶瓷填料厂;乙醇,≥95%,AR级;N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷(AEAPTMS);冰醋酸,≥99.05%,AR级;氯金酸(HAuCl₄·4H₂O),≥47.8%,AR级;硼氢化钠(NaBH₄),≥96%,AR级;柠檬酸钠(Na₃Cit),≥99%,AR级。

天然埃洛石纳米管因杂质较多,须对其进行提纯,提纯后的埃洛石纳米管仍保持了完整的晶体结构,具体提纯方法参阅笔者已发表的论文^[18]。

1.2 物理改性PHNTs及其负载的金催化剂样品的制备

埃洛石纳米管的物理改性及其负载的金催化剂样品的制备方法笔者已经公开发表在文献[18]中,我们仍沿用该方法,以聚二烯丙基二甲基氯化铵溶液(PDDA)为改性剂,基于静电吸附获得物理改性的埃洛石纳米管,记为PHNTs,然后将预先制备的金溶胶吸附到PHNTs的表面,所制备的物理改性

埃洛石纳米管负载的金催化剂仅作为对比样品,标记为x% Au/PHNTs,其中金的理论负载量x=0.5、1、1.5、2和2.5。

1.3 化学改性AHNTs及其负载的金催化剂样品的制备

埃洛石的化学改性:称取2.5 g的N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷(AEAPTMS)溶于95%乙醇中,调节混合溶液pH值为5~6,按照硅烷偶联剂与埃洛石的质量比为1:1,称取提纯后的埃洛石纳米管(HNTs)加入到上述混合溶液中,然后在80℃冷凝回流下剧烈搅拌6 h,过滤并用95%乙醇洗涤数次,除去未接枝成功的有机硅烷及其可能的水解产物后,将沉淀物置于80℃的真空干燥箱中干燥过夜,即得到化学改性的埃洛石纳米管,记为AHNTs,作为后续负载纳米金的载体备用。

金催化剂样品的制备:称取一定量化学改性的埃洛石纳米管(AHNTs)作为载体,加入超纯水中超声分散15 min,以氯金酸为前体,按照金的理论负载量(质量分数)分别为0.5%、1%、1.5%、2.0%和5%(均为质量分数)确定金前驱体的用量,向载体中滴加适量新鲜配制的10 mmol/L的AuHCl₄溶液,剧烈搅拌1 h后,按照Au与NaBH₄的摩尔比为1:5的比例,将还原剂NaBH₄水溶液加入上述混合液中并剧烈搅拌30 min至还原结束,离心过滤,用超纯水反复洗涤至无Cl⁻,在50℃的真空干燥箱中干燥,即得到化学改性的埃洛石负载的纳米金催化剂样品,记为x%(质量分数)Au/AHNTs,其中x=0.5、1、1.5、2和5。

1.4 金催化剂样品的催化反应表征

以环己烷的液相选择性氧化作为评价所制备的负载型金催化剂样品的探针反应,表征金催化剂样品的催化活性以及对目标产物环己酮和环己醇(俗称KA油)的选择性。具体方法如下:在带有聚四氟乙烯(PTFE)内衬的35 mL不锈钢微型高压反应釜中分别加入0.15 g催化剂,4 mL环己烷,20 mL丙酮为溶剂,以氧气为氧化剂,反应条件为:压力2 MPa,反应温度170℃、转速500 r/min,反应时间2 h。反应产物用气相色谱(GC-2010)定量分析,氢火焰离子化检测器(FID)检测,色谱条件及定量分析方法(外标法)请参阅文献[18]。

1.5 金催化剂样品的物性表征

采用德国布鲁克(Bruker)TENSPr27型傅里叶变换红外吸收光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)和型号为bruker advance III

400 MHz 的固态核磁共振 ^{29}Si CP/MAS NMR, 表征埃洛石的化学改性效果.

采用安捷伦生产的电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) ICPMS7700 分析催化剂样品中金元素的实际含量.

采用日本电子株式会社 JEM-2100 型透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 观察纳米金在载体上的形貌及粒径分布.

采用美国赛默飞世尔科技公司生产的 K-Alpha⁺ 型 X-射线光电子能谱仪 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 分析催化剂样品表面金的价态; 其中 X 光源为单色化的 Al K α 源 (Mono Al K α); 能量为 1486.6 eV, 6 mA \times 12 kV (72 W).

2 实验结果与讨论

2.1 埃洛石载体的化学改性效果

选用硅烷偶联剂 AEAPTMS 对埃洛石纳米管 HNTs 实施化学接枝改性, 并采用 FT-IR 和 ^{29}Si CP/MAS NMR 表征化学改性的效果.

2.1.1 经化学改性的埃洛石的 FT-IR 分析结果 图 1 为化学改性前后埃洛石纳米管的红外吸收光谱. 图中显示埃洛石纳米管上存在大量活性羟基^[15], 其

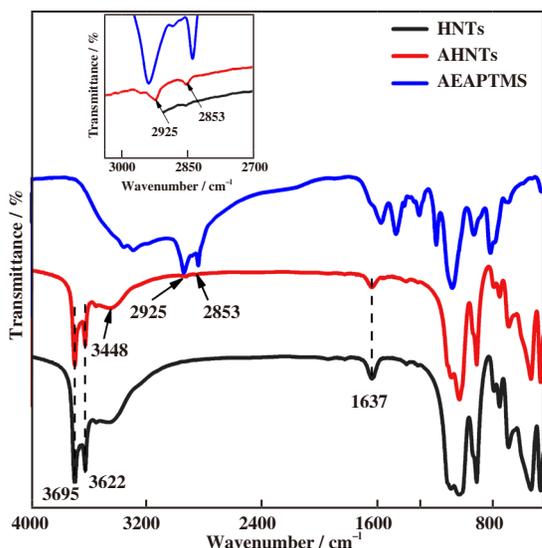


图 1 化学改性前后埃洛石的 FT-IR 谱图

Fig.1 FT-IR patterns of halloysite before and after chemical modification

中, 在 3695、3622 和 1637 cm^{-1} 附近的吸收峰属于埃洛石纳米管上的羟基伸缩振动峰^[16,20-21], 且对比改性前后该处的吸收峰强度变弱, 此现象表明在化学

改性过程中消耗了羟基. 经有机硅烷 AEAPTMS 改性的埃洛石纳米管在 3448 cm^{-1} 处的吸收峰归属于伯胺的吸收振动峰^[22]. 此外, 化学改性后的埃洛石纳米管在波数为 2925 和 2853 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰, 归属于有机硅烷上的 CH_2 的吸收振动峰^[22]. 由此可知有机硅烷 AEAPTMS 已经附着在埃洛石纳米管上.

2.1.2 经化学改性的埃洛石的 NMR 分析结果 图 2 为化学改性前后埃洛石纳米管的 NMR 谱图. 由图 2 可知, 埃洛石纳米管在化学位移 -90.8 处出现尖锐的特征峰, 经过有机硅烷 AEAPTMS 化学改性后的

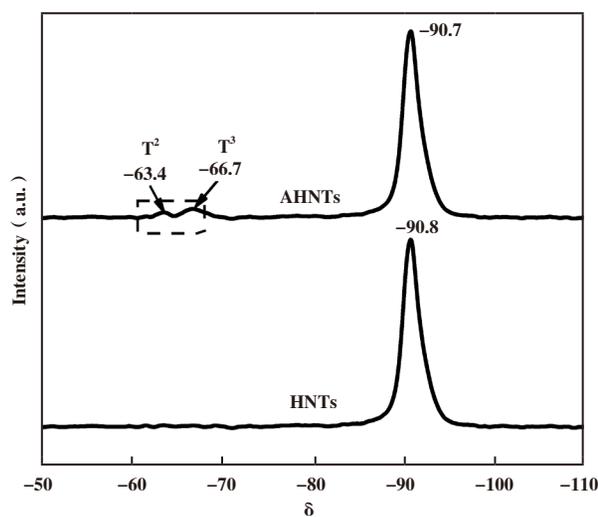


图 2 化学改性前后埃洛石的 NMR 谱图

Fig.2 NMR patterns of the halloysite before and after chemical modification

埃洛石纳米管在化学位移 -90.7 处也出现尖锐的特征峰, 据文献^[16,23-24]报道, 该峰属于埃洛石的 $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$ 的化学位移. 经过化学改性的埃洛石的 ^{29}Si CP/MAS NMR 谱在化学位移 -66.7 和 -63.4 处出现新的特征峰, 说明 AEAPTMS 与埃洛石纳米管的化学接枝方式存在三齿 (T^3) 和双齿 (T^2) 两种形式, 表明 AEAPTMS 的 3 个甲氧基水解并与埃洛石表面的羟基缩合, 同时, AEAPTMS 上仍有 1 个没有水解或缩合的甲氧基^[23]. 由此可知, 带有 $-\text{NH}_2$ 的硅烷偶联剂 AEAPTMS 已经被接枝到埃洛石纳米管的表面.

2.2 纳米金催化剂样品的物性表征

2.2.1 TEM 表征结果 金催化剂样品的催化性能与纳米金的粒径及分布密切相关, 采用 TEM 表征了经 AEAPTMS 化学改性的埃洛石负载的金催化剂样

品 1.5%(质量分数)Au/AHNTs 上纳米金的粒径及分布, 结果如图3所示. 从图中可以观察到负载在经过化学改性的埃洛石载体表面的纳米金颗粒呈高度分

散的状态, 平均粒径为 2.5 nm, 这一结果说明负载纳米金的方法能够在经过化学改性的埃洛石载体表面制得高度分散的小尺寸纳米金颗粒.

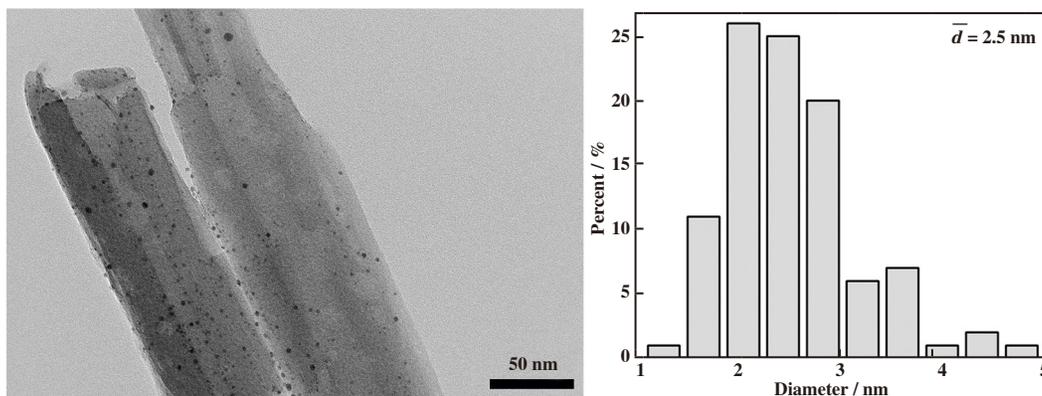


图3 金催化剂 1.5%(质量分数)Au/AHNTs 的TEM 照片及纳米金颗粒的粒径分布图

Fig.3 TEM image of gold catalyst sample 1.5%(Mass fraction)Au/AHNTs and gold nanoparticle size distribution

2.2.2 XPS 表征结果 催化剂表面金的价态是影响负载型金催化剂的催化活性的一个重要因素, 为此, 采用XPS表征了以化学改性的埃洛石为载体制备的纳米金催化剂样品 1.5%(质量分数)Au/AHNTs 表面金元素的价态, 分峰拟合结果如图4所示, 样品中金元素的结合能及 Au^0 与 $\text{Au}^{\delta+}$ 的比例如表1所示.

按照 NIST 数据库提供的电子结合能数值以及根据文献 [8,20] 报道, 金属态的金 (Au^0) 的 $\text{Au } 4f_{5/2}$ 和 $\text{Au } 4f_{7/2}$ 特征峰对应的标准结合能分别为 87.6 和 84 eV, 氧化态的 1 价金 (Au^+) 和 3 价金 (Au^{3+}) 的 $\text{Au } 4f_{7/2}$ 特征峰对应的标准结合能分别为 85.6 和 86.5 eV. 由该催化剂样品的 XPS 谱图(图 4) 和表 1

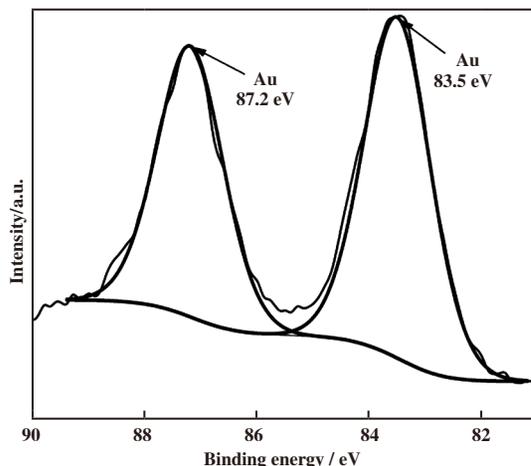


图4 化学改性的埃洛石负载的金催化剂样品 1.5%(质量分数)Au/AHNTs 的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of gold catalyst sample 1.5%(Mass fraction) Au/AHNTs

表1 化学改性的埃洛石负载的金催化剂样品 1.5%(质量分数)Au/AHNTs 上金的价态

Table 1 Valence of gold on the surface of gold catalyst supported on chemically modified halloysite

Binding energy/eV	Catalyst
	1.5%(Mass fraction)Au/AHNTs
Au $4f_{7/2}$	87.2
Au $4f_{5/2}$	83.5
$\text{Au}^{\delta+}$	-
$\text{Au}^{\delta+}/\text{Au}^0$	0

可知, 结合能为 87.2 和 83.5 eV 处对应的是 $\text{Au } 4f_{5/2}$ 和 $\text{Au } 4f_{7/2}$ 特征峰, 虽然略低于 Au^0 的标准结合能, 但仍可以归属于金属态 Au^0 的结合能, 且在 XPS 谱图中未观察到氧化态 $\text{Au}^{\delta+}$ 的特征峰, 表明该催化剂样品中的金元素是以金属态 Au^0 存在于化学改性的埃洛石载体上, 笔者之前制备的经过物理改性的埃洛石负载的金催化剂样品表面的金元素同样也是以金属态的 Au^0 存在 [18].

2.3 改性方式对金元素实际负载量的影响

为了对比经过物理改性和化学改性的埃洛石载体上金的实际负载量的差异, 我们制备了一系列不同的金理论负载量的催化剂样品, 样品中金元素的

实际负载量采用 ICP 测试, 结果如表 2 所示.

表 2 化学改性和物理改性的埃洛石负载的金催化剂样品中金的实际负载量

Table 2 Actual gold loading in the gold catalyst samples supported on chemically and physically modified halloysite

Theoretical loading of Au / % (Mass fraction)	Au/AHNTs(Chemically)		Au/PHNTs(Physically)	
	Actual loading of Au / % (Mass fraction)	Loading rate of Au / %	Actual loading of Au / % (Mass fraction)	Loading rate of Au / %
	0.5	0.42	84	0.38
1	0.80	80	0.72	72
1.5	1.43	95	1.03	69
2	1.89	95	1.40	70
2.5	2.35	94	1.52	61

从表 2 可以看出, 经化学改性的埃洛石负载的一系列催化剂样品 Au/AHNTs 中金的负载率均在 80% 以上, 最高负载率达到 95%; 而经物理改性的埃洛石负载的系列催化剂样品 Au/PHNTs 中金的负载率最高仅为 76%, 这一结果表明经化学改性的埃洛石载体更能够实现纳米金的高效负载. 分析原因如下: 物理改性是基于静电吸附的机理将残留了负电荷的金溶胶负载到经过 PDDA 物理改性的埃洛石外表面, 因金溶胶与载体 PHNTs 之间的静电作用力很容易随着液相体系的 pH 值发生变化, 导致所负载的金溶胶在后续处理过程中部分脱落, 故物理改性的载体 PHNTs 上金的实际负载量与理论负载量之间的偏差较大; 而化学改性则是利用 AEAPTMS 中的 $-NH_2$ 可配位俘获金离子的特性, 将金的前驱体氯金酸牢固负载在经过化学改性的埃洛石上, 通过 $NaBH_4$ 液相还原形成负载型的纳米金颗

粒, 由于化学键结合力强, 故制备过程中金的损失较少, 金的实际负载量更接近其理论负载量. 制备金催化剂过程中所观察到的实验现象也可以佐证上述分析, 制备 Au/AHNTs 的过程中离心洗涤时, 明显可以观察到离心管上层液澄清透明, 说明金几乎完全负载在化学改性的埃洛石纳米管上; 相反, 制备 Au/PHNTs 时, 离心分离之后的上层液较浑浊, 呈现出金溶胶特有的棕色, 表明部分纳米金并未负载在载体上, 随着离心分离次数的增加, 金的损失量也增加.

2.4 改性方式对催化活性和选择性的影响

经化学改性和物理改性的埃洛石所负载的不同金含量的纳米金催化剂样品对环己烷液相选择性氧化反应的催化活性和选择性的评价结果如表 3 所示.

表 3 经不同方式改性的埃洛石所负载的金催化剂样品对环己烷液相选择性氧化的催化活性和选择性

Table 3 Catalytic activity and selectivity of gold catalysts supported on halloysite modified in different ways for liquid phase selective oxidation of cyclohexane

Theoretical loading of Au / % (Mass fraction)	Au/AHNTs(Chemically)		Au/PHNTs(Physically)	
	Conversion of cyclohexane / %	Selectivity of Ka-oil / %	Conversion of cyclohexane / %	Selectivity of Ka-oil / %
	0.5	5.14	77.05	6.68
1	5.29	79.03	7.78	81.28
1.5	9.60	83.06	9.21	82.30
2	8.17	78.75	10.29	85.75
2.5	9.80	77.14	9.41	77.54

Nate : Catalyst dosage : 0.15 g; C_6H_{12} : 4 mL; CH_3COCH_3 : 20 mL, Reaction temperature: 170 °C; Pressure: 2 MPa; Reaction time: 2 h

由表 3 可以看出, 当金的理论负载量处于 0.5%~2.5% (质量分数) 范围内时, 物理改性的载体所负载的纳米金催化剂在模型反应中的催化活性和对目标产物的选择性普遍优于化学改性的载体负载的金催化剂, 且以物理改性的埃洛石 PHNTs 为载体所制备的金的理论负载量为 0.5%~2% (质量分数) 的一系列催化剂样品, 其催化活性和选择性均能够满足对环己烷的转化率大于 4%, 对 KA 油的选择性大于 80% 的基本要求^[25], 而对于化学改性的埃洛石 AHNTs 负载的纳米金催化剂而言, 只有金的理论负载量为 1.5% (质量分数) 的样品对环己烷的转化率和目标产物 KA 油的选择性能满足上述基本要求. 分析原因: 首先, 负载型纳米金的催化活性和选择性可能受到金与载体之间相互作用强弱的影响, 化学改性的载体与金的前驱体(氯金酸)之间通过化学键力结合(配位俘获), 物理改性的载体与金溶胶之间则是通过静电吸附结合, 前者的结合力较后者更强, 而过强的相互作用并不利于活性组分发挥其催化活性; 其次, 化学改性主要是针对埃洛石纳米管的内表面, 故经化学改性的载体所负载的纳米金主要分布在埃洛石纳米管的内表面, 而物理改性主要针对埃洛石纳米管的外表面, 故经物理改性的载体所负载的金颗粒主要分布在埃洛石纳米管的外表面, 在液相反应过程中, 分布在埃洛石纳米管外表面的金颗粒与反应物之间容易获得更多的接触机会, 所以, 在相同的反应时间内, 物理改性的埃洛石纳米管所负载的金催化剂的催化活性和选择性略微优于化学改性的埃洛石所负载的金催化剂.

此外, 表 3 的数据显示对环己烷液相选择性氧化具有最好的催化活性和选择性的催化剂样品分别是化学改性载体负载的 1.5% (质量分数) Au/AHNTs (金的实际负载量为 1.43% (质量分数)) 和物理改性载体负载的 2.0% (质量分数) Au/PHNTs (金的实际负载量为 1.40% (质量分数)), 这两个催化剂样品上金的理论负载量虽然相差 0.5% (质量分数), 但实际负载量却非常接近, 这是由于化学改性的埃洛石载体 AHNTs 对金的负载率普遍高于物理改性的埃洛石载体 PHNTs 上金的负载率, 且对比二者的模型反应表征结果发现, 这两个金催化剂样品上环己烷的转化率和 KA 油选择性差异极小, 表明在确保相近的催化活性和选择性的前提下, 若以化学改性的埃洛石作为负载金的载体, 有利于降低金的理论用量, 节约催化剂成本.

2.5 改性方式对金催化剂稳定性的影响

稳定性一直是制约金催化剂实际应用的瓶颈之一, 这是由于负载型纳米金催化剂容易在使用过程中出现活性组分流失或者金颗粒团聚长大所导致的催化活性和选择性下降. 我们对比了经两种不同方式改性的埃洛石所负载的纳米金催化剂样品 1.5% (质量分数) Au/AHNTs (金的实际负载量为 1.43% (质量分数)) 和 2.0% (质量分数) Au/PHNTs (金的实际负载量为 1.40% (质量分数)) 在环己烷液相选择性氧化反应中循环使用数次后, 其催化活性和选择性的变化, 并以此表征金催化剂样品的稳定性, 实验结果如表 4 所示.

由表 4 可知, 化学改性的埃洛石 AHNTs 所负

表 4 经不同方法改性的埃洛石负载的金催化剂样品循环使用数次后的催化活性及选择性

Table 4 Catalytic activity and selectivity of gold catalyst samples supported on halloysite modified with different way safter reused several times

Reused times	1.43% Au/AHNTs (Chemically)		1.40% Au/PHNTs (Physically)	
	Conversion of cyclohexane/%	Selectivity of Ka-oil/%	Conversion of cyclohexane/%	Selectivity of Ka-oil/%
1	9.60	83.06	10.29	85.75
2	7.11	82.50	6.64	81.66
3	6.36	81.99	5.93	71.31
4	5.82	81.39	-	-
5	7.08	79.33	-	-

Note. Catalyst dosage: 0.15 g; C₆H₁₂: 4 mL; CH₃COCH₃: 20 mL, Reaction temperature: 170 °C; Pressure: 2 MPa; Reaction time: 2 h

载的金催化剂样品 1.43% (质量分数) Au/AHNTs 在经 过 4 次循环使用后, 其催化活性和对目的产物 KA 油

的选择性仍能满足用于该反应体系的催化剂的基本要求,即环己烷的转化率保持在4%以上,KA油的选择性保持在80%以上;而经过物理改性的埃洛石载体 PHNTs 所负载的纳米金催化剂样品 1.40% (质量分数) Au/PHNTs 的催化活性和选择性仅经过3次循环使用就已经明显降低,其中,KA油的选择性从85.75%下降到71.31%,已经无法满足对此类催化剂选择性的基本要求。

上述实验结果表明:载体的改性方式对其负载的金催化剂的稳定性有较为明显的影响,化学改性的埃洛石负载的金催化剂样品的稳定性明显优于物理改性的埃洛石负载的金催化剂样品。分析原因如下:如前所述,氯金酸前驱体是通过配位俘获的方式被负载到经过化学改性的埃洛石载体 AHNTs 上,因活性组分与载体之间的化学键合力较强,活性组分金在使用过程中不容易脱落和发生团聚,故该催化剂样品经过4次循环使用仍能保持较高的催化活性和选择性;而金溶胶则是通过静电吸附被负载到经过物理改性的埃洛石载体 PHNTs 上,因活性组分金与载体之间的静电作用力相对较弱,在液相反

应过程中金比较容易从载体上脱落或发生迁移并团聚,导致纳米金颗粒长大失活,这成为物理改性的埃洛石负载金溶胶所制备的金催化剂样品其催化稳定性较差的主要原因。

通过对比上述两个金催化剂样品循环使用后的 TEM 和 XPS 表征结果(图 5 和图 6 所示)及 ICP-OES 分析结果(表 5 所示),可以佐证上述原因分析。

图 5 为循环使用数次后的金催化剂样品 1.43% (质量分数) Au/AHNTs 和 1.40% (质量分数) Au/PHNTs 的 TEM 图及纳米金的粒径分布。由图可知,化学改性的埃洛石所负载的新鲜催化剂 1.43% (质量分数) Au/AHNTs(图 3)样品经过 5 次循环使用后,金颗粒的平均粒径已经从 2.5 nm 长大至 6.9 nm;而物理改性的埃洛石所负载的金催化剂样品 1.40% (质量分数) Au/PHNTs 仅经 3 次循环使用,金颗粒就出现了更为严重的团聚现象,平均粒径从 3.2 nm 增大至 17.3 nm,这可能是物理改性的埃洛石所负载的金催化剂样品 1.40% (质量分数) Au/PHNTs 在循环使用 3 次后,催化活性和选择性下降较为明显的主要原因之一。

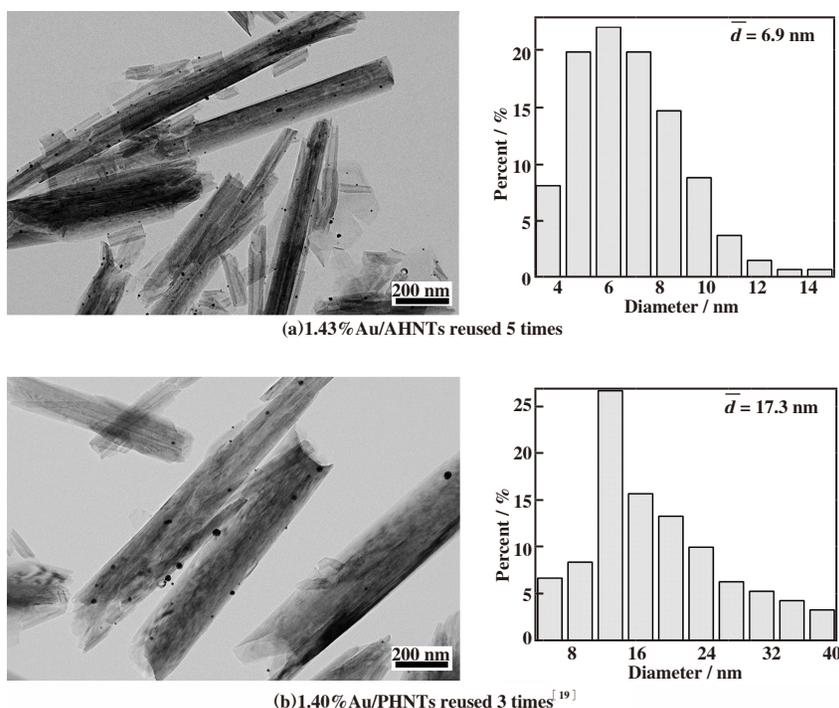


图 5 化学改性及物理改性的埃洛石负载的金催化剂样品循环使用数次后的 TEM 照片及纳米金的粒径分布

Fig. 5 TEM images and gold nanoparticle size distribution of gold catalyst samples supported on chemically and physically modified halloysite after reused several times

表 5 为循环使用数次后的催化剂样品 1.43% (质量分数) Au/AHNTs 和 1.40% (质量分数) Au/PHNTs

上金的实际含量。由表 5 可知,化学改性的埃洛石所负载的金催化剂样品 1.43% Au/AHNTs 循环使用

表5 化学改性及物理改性的埃洛石负载的金催化剂样品循环使用数次后金的实际负载量

Table 5 Actual gold loading of chemically and physically modified halloysite supported gold catalysts reused several times

Catalysts	Theoretical loading of Au / %(Mass fraction)	
	Fresh catalyst	Recycled catalyst
1.43%(Mass fraction)Au/AHNTs	1.43	0.90
1.40%(Mass fraction)Au/PHNTs ^[19]	1.40	0.83

5次后, 金的实际负载量从1.43%降低到0.90%(质量分数), 而物理改性的埃洛石所负载的金催化剂样品1.40%(质量分数)Au/PHNTs仅循环使用3次后, 金的实际负载量就已经从1.40%下降至0.83%(质量分数), 表明物理改性的埃洛石载体负载的金更容易从载体表面脱落, 这也是导致物理改性的埃洛石所负载的金催化剂样品1.40%(质量分数)Au/PHNTs仅经3次循环使用, 其催化活性和选择性就明显下降

的原因. 与之相比, 化学改性的埃洛石与其所负载的金之间属于配位结合, 结合力较强, 纳米金比较不容易从化学改性的载体上脱落, 故化学改性的埃洛石载体负载的金催化剂样品在模型反应中表现出更好的稳定性.

图6和表6分别为循环使用数次后金催化剂样品1.43%(质量分数)Au/AHNTs和1.40%(质量分数)Au/PHNTs的XPS谱和催化剂表面金元素的价态分布.

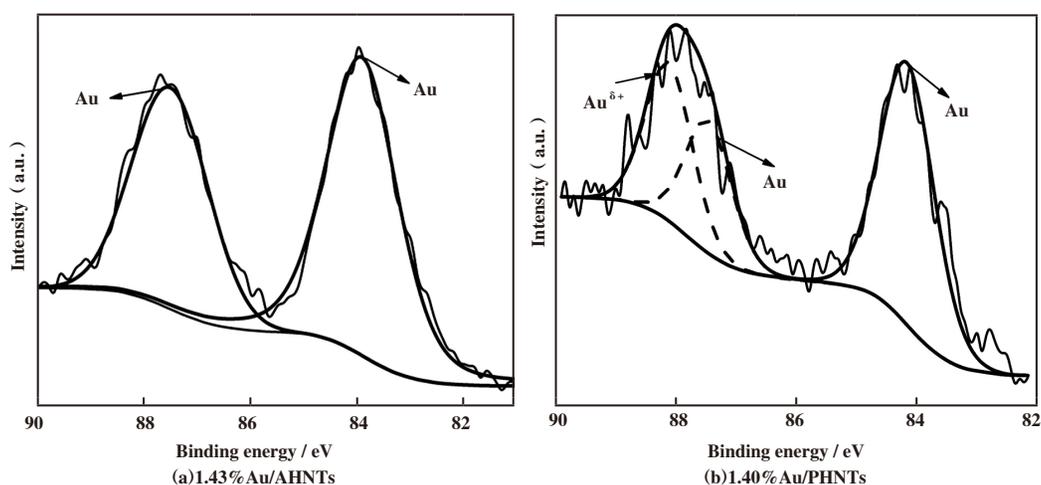


图6 循环使用数次后的金催化剂样品的XPS谱

Fig. 6 XPS spectras of gold catalysts reused several times

由表6所示的XPS表征结果显示, 化学改性的埃洛石负载的金催化剂样品1.43%(质量分数)Au/AHNTs经过5次循环使用后, 载体表面的金元素仍以金属态 Au^0 存在, 并未出现化合态的 $Au^{\delta+}$ ($Au^{\delta+}/Au^0=0$); 而物理改性的埃洛石负载的金催化剂

样品1.40%(质量分数)Au/PHNTs仅经3次循环使用后, 其表面金元素的价态就发生了明显的变化, 将近50%的 Au^0 转化为氧化态的 $Au^{\delta+}$ ($Au^{\delta+}/Au^0=0.99$, 即两种价态的金所占的比例几乎相等). 对环己烷液相选择性氧化反应而言, 金属态的 Au^0 应该

表6 化学改性及物理改性的埃洛石负载的金催化剂样品循环使用数次后金的价态

Table 6 Valence of gold in catalysts supported on chemically and physically modified halloysite after reused several times

Binding energy/eV	Reused catalysts	
	1.43%(Mass fraction)Au/AHNTs	1.40%(Mass fraction)Au/PHNTs
Au 4f _{7/2}	87.6	87.53
Au 4f _{5/2}	83.7	84.17
Au ^{δ+}	-	88.16
Au ^{δ+} /Au ⁰	0	0.99

是主要的活性位点, 物理改性的埃洛石所负载的催化剂样品在使用过程中, 其表面的金元素从金属态的 Au^0 逐渐向氧化态的 $\text{Au}^{\delta+}$ 转化, 是导致该催化剂样品的催化活性和选择性下降的另一个原因。

3 结论

我们较为系统地研究了用化学方法改性埃洛石纳米管(HNTs)并负载小尺寸纳米金制备金催化剂的方法, 考察了所制备的负载型金催化剂在环己烷液相选择性氧化反应中的催化活性和对目标产物KA油的选择性, 比较了埃洛石的两种改性方式(化学改性和物理改性)对其负载的金催化剂在模型反应中的活性、选择性和稳定性的影响。研究结果表明, 埃洛石纳米管的改性方式对其负载的金催化剂的催化性能有显著影响, 经有机硅烷 AEAPTMS 化学接枝改性的埃洛石作为负载纳米金的载体, 不仅有助于提高金的实际负载量, 节约金的用量, 更重要的是化学改性埃洛石所负载的金催化剂样品在环己烷液相选择性氧化反应中表现出更好的稳定性, 所制备的化学改性埃洛石负载的金催化剂样品 1.43%(质量分数)Au/AHNTs 在经过 4 次循环使用后, 对环己烷的转化率仍大于 4%, 对目的产物 KA 油的选择性仍大于 80%, 能够满足对此类催化剂的活性和选择性的基本要求; 化学改性和物理改性埃洛石负载的两个金催化剂样品的物性表征结果显示, 负载型金催化剂中金颗粒的粒径、负载位置、金的含量和催化剂表面金的价态是影响其催化活性和选择性的主要因素, 化学改性的埃洛石载体与金之间的化学结合力较强, 故其负载的金催化剂在循环使用过程中具有更好的稳定性。

参考文献:

- [1] Wan Y L, Guo Q, Wang K, *et al.* Efficient and selective photocatalytic oxidation of cyclohexane using O_2 as oxidant in VOCl_2 solution and mechanism in sight[J]. *Chem Eng Sci*, 2019, **203**: 163–172.
- [2] Tiago G A O, Ribeiro A P C, Guedes De Silva M F C, *et al.* Copper(II) complexes of arylhydrazones of 1H-indene-1,3(2H)-dione as catalysts for the oxidation of cyclohexane in ionic liquids[J]. *Catalysts*, 2018, **8**(12): 1–11.
- [3] Xiao Zhun(校准), Zhan Wang-cheng(詹望成), Guo Yun(郭耘), *et al.* The synthesis of Co-doped SAPO-5 molecular sieve and its performance in the oxidation of cyclohexane with molecular oxygen(Co 掺杂 SAPO-5 分子筛制备及其催化氧气氧化环己烷反应性能)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2016, **37**(2): 273–280.
- [4] Liu Peng(刘鹏), Huang Guan(黄冠), Li Pei-lan(李佩兰), *et al.* Research on catalytic oxidation of cyclohexane over manganese porphyrin immobilized on mesoporous Ag_2S (介孔 Ag_2S 固载锰卟啉催化氧化环己烷性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(5): 420–428.
- [5] Feng Ze(冯泽), Xie Yu-jia(颀雨佳), Hao Fang(郝芳), *et al.* The catalytic performance of cobalt tetra(4-nitrophenyl) metalloporphyrin supported on zinc oxide in cyclohexane oxidation (氧化锌负载四(4-硝基苯基)钴卟啉催化氧化环己烷性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(1): 20–28.
- [6] Liu L C, Arenal R, Meira D M, *et al.* Generation of gold nanoclusters encapsulated in an MCM-22 zeolite for the aerobic oxidation of cyclohexane[J]. *Chem Commun*, 2019, **55**(11): 1607–1610.
- [7] Hughes M D, Xu Y J, Jenkins P, *et al.* Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions[J]. *Nature*, 2005, **437**(7062): 1132–1135.
- [8] a. Chen L F, Zhou Y Y, Gui Z Y, *et al.* Au nanoparticles confined in hybrid shells of silica nanospheres for solvent-free aerobic cyclohexane oxidation[J]. *J Mater Sci*, 2017, **52**(12): 7186–7198.
b. Gao Xi-ran(高希然), Dilinur·Ali(迪丽努尔), Fang Ya-ping(方亚平), *et al.* FTIR Studies of the metal-support interactions on Au/HZSM-5: Acidity and dehydrogenation of new Si-O(H)-Au species(Au/HZSM-5 催化剂上 Si-O(H)-Au 的酸性和脱氢性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(3): 226–234.
c. Feng Xiao-qing(冯晓庆), Liang Jin-hu(梁金虎), Xiao Chao(肖超). DRIFTS characterization of charge state of surface site in Au/SBA-15(Au/SBA-15 表面位点的红外光谱表征)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(4): 326–333.
- [9] a. Wu P P, Bai P, Yan Z F, *et al.* Gold nanoparticles supported on mesoporous silica: Origin of high activity and role of Au NPs in selective oxidation of cyclohexane[J]. *Sci Rep*, 2016, **6**: 1–11.
b. Song Wei-yu(宋卫余), Yang Min(杨敏), Wang Lin-zhe(王林哲), *et al.* Hetero-metallic Cu-MAZ catalyzed methane partial oxidation: A DFT study(异金属铜-氧

- MAZ分子筛催化甲烷部分氧化反应DFT研究[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(5): 404–414.
- c. Liu Qing-yun(刘青云), Xin Jia-ying(辛嘉英), Sun Li-rui(孙立瑞), *et al.* Research progress of nanogold particles-enzyme biohybrid(纳米金杂化酶研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(3): 252–260.
- d. Sun Li-rui(孙立瑞), Xin Jia-ying(辛嘉英), Liu Feng-yuan(刘丰源), *et al.* Progress of novel heterogeneous enzyme/metal nanoparticle hybridase(新型非均相催化剂纳米金属杂化酶的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(3): 274–284.
- [10] Yue Li-juan(岳利娟), Tong Zhan-xin(佟占鑫), Yan Jing-qing(晏精青), *et al.* Preparation of Au-Pd@Ce modified mesoporous aluminum phosphates and their catalytic performances for selective oxidation of cyclohexane(纳米 Au-Pd@Ce 修饰介孔磷酸铝的制备及其催化氧化环己烷性能)[J]. *Ind Catal*(工业催化), 2019, **27**(1): 17–22.
- [11] Xiao Z, Zhan W C, Guo Y, *et al.* The synthesis of co-doped SAPO-5 molecular sieve and its performance in the oxidation of cyclohexane with molecular oxygen[J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(2): 273–280.
- [12] Huang X F, Yuan G P, Huang G, *et al.* Study on maximizing catalytic performance of cobalt(II) 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-pyridyl)porphyrin for cyclohexane oxidation[J]. *J Ind Eng Chem*, 2019, **77**: 135–145.
- [13] Liu M X, Jia Z X, Jia D M, *et al.* Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite[J]. *Prog Olym Sci*, 2014, **39**(8): 1498–1525.
- [14] Riela S, Massaro M, Colletti C G, *et al.* Halloysite nanotubes as support for metal-based catalysts[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(26): 13276–13293.
- [15] Tan D Y, Zhang H Y, Sun S Y, *et al.* Rapid flocculation-sedimentation of microalgae with organosilane-functionalized halloysite[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, **177**: 37–42.
- [16] Peixoto A F, Fernandes A C, Pereira C, *et al.* Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, **219**: 145–154.
- [17] Bediako E G, Nyankson E, Dodoo-Arhin D, *et al.* Modified halloysite nanoclay as a vehicle for sustained drug delivery[J]. *Heliyon*, 2018, **4**(7): e00689.
- [18] Zhang Xue-yun(张学云), Zhun Lin-hua(祝琳华), Si Tian(司甜). Controllable preparation of halloysite supported gold nanoparticles and their catalytic performance for cyclohexane oxidation(埃洛石负载的纳米金可控制备及对环己烷选择性氧化的催化性能)[J]. *Chem Ind Eng Prog*(化工进展), 2020, **39**(5): 1756–1764.
- [19] Zhu H, Du M L, Zou M L, *et al.* Green synthesis of Au nanoparticles immobilized on halloysite nanotubes for surface-enhanced Raman scattering substrates[J]. *Dalton Trans*, 2012, **41**(34): 10465–10471.
- [20] Zhang Y G, Bai L B, Cheng C, *et al.* A novel surface modification method upon halloysite nanotubes: A desirable cross-linking agent to construct hydrogels[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, **182**: 1–8.
- [21] Sun Qing(孙青), Luo Wei(罗威), Zhang Jian(张俭), *et al.* Preparation of calcium alginate/halloysite drug-loaded microspheres and its sustained-release properties for metformin hydrochloride(海藻酸钙/埃洛石载药微球的制备与缓释盐酸二甲双胍性能)[J]. *Chem Ind Eng Prog*(化工进展), 2018, **37**(8): 3138–3145.
- [22] Carli L N, Daitx T S, Soares G V, *et al.* The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, **87**: 311–319.
- [23] Barrientos-Ram í rez S, Montes de Oca-Ram í rez G, Sep ú lveda-Escribano A, *et al.* Surface modification of natural halloysite clay nanotubes with aminosilanes. Application as catalyst supports in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate[J]. *Appl Catal A: General*, 2011, **406**(1/2): 22–33.
- [24] Jia S Y, Fan M D. Silanization of heat-treated halloysite nanotubes using γ -aminopropyltriethoxysilane[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, **180**: 1–8.
- [25] Chen Li-juan(陈丽娟), Chen Zi-wen(陈资文), Yan Ri-qing(鄢日清), *et al.* Progress on the catalysts for green oxidation of cyclohexane to cyclohexanol/one(KA oil) and the reaction mechanism studies(环己烷绿色氧化合成环己醇/环己酮(KA油)催化剂及机理研究进展)[J]. *Chem Ind Eng Prog*(化工进展), 2015, **34**(12): 4220–4228.

Influence of Modification Methods of Halloysite on the Catalytic Performance of Halloysite-Supported Gold Catalysts for Selective Oxidation of Cyclohexane

XIE Yan-ling, ZHU Lin-hua^{*}, SI Tian

(*Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China*)

Abstract: In order to increase the loading rate of nano-gold on halloysitenano-tubes(HNTs) and to improve the catalytic stability of the gold catalyst, halloysitenano-tube modified by organic silane (N-(β -Aminoethyl)- γ -Aminopropyltrimethoxysilane, AEAPTMS) was used as carrier (AHNTs) to capture gold ions of chloroglucic acid precursor to prepare chemically modified halloysite(AHNTs)-supported gold catalyst 1.5%(Mass fraction) Au/AHNTs, which was reduced by sodium borohydride in liquid phase. The halloysite modified by chemical method were characterized by FT-IR and NMR, and the particle size distribution of nano gold as well as the valence of gold on the surface of gold catalysts were characterized by TEM and XPS respectively. The results showed that AHNTs-supported gold nanoparticles with 2.5 nm average particle size were highly dispersed on the carrier mainly in the form of zero-valent gold (Au^0). The activity and the selectivity of this catalyst sample for liquid phase selective oxidation of cyclohexane were tested at 170 °C and 2 MPa after reaction for 2 h, the conversion of cyclohexane and the selectivity for cyclohexanone and cyclohexanol (KA oil) achieved 9.06% and 83.06% respectively. Moreover, comparing with the sample of 2.0%(Mass fraction) Au/PHNTs supported by physically modification halloysite (PHNTs), 1.5% (Mass fraction) Au/AHNTs showed better stability. The basic requirement of catalytic activity and selectivity for selective oxidation of cyclohexane still can be reached after reused for 4 times on the sample of 1.5%(Mass fraction) Au/AHNTs, the conversion of cyclohexane and the selectivity for cyclohexanone and cyclohexanol (KA oil) respectively were 5.82% and 81.39%. However, under the same model reaction conditions, the gold catalyst sample of 2.0% (Mass fraction) Au/PHNTs showed slightly higher activity and selectivity than 1.5%(Mass fraction) Au/AHNTs, but its stability was lower than the later one. The catalytic selectivity of catalyst 2.0%(Mass fraction) Au/PHNTs for selective oxidation of cyclohexane has declined to 71.31% after reused for 3 times. The above results revealed that the modification methods of halloysite have a significant impact on the stability for its supported nano-gold catalysts. The strong interaction between the chemically modified carrier and the active component gold is helpful to improve the stability of the gold catalysts.

Key words: catalyst support; modification; gold nanoparticles; liquid phase selective oxidation of cyclohexane