

## 氮掺杂碳纳米管负载的钌催化剂对苯甲醇在常压空气条件下催化氧化性能

毛俊贤 江 蛟 王华凯 杨立军 王秧年 耿 皎\* 王喜章\* 胡 征

(介观化学教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

**摘要:** 以氮掺杂碳纳米管(NCNTs)为载体, 采用乙二醇微波还原方法方便制得制备了负载型 Ru 催化剂, Ru 纳米颗粒均匀分散在 NCNTs 表面, 平均粒径为 1.6 nm。在温和条件下(常压和空气条件), Ru/NCNTs 催化剂表现出良好的苯甲醇催化氧化性能, 在 90 °C 下苯甲醇转化率可达 93%, 苯甲醛选择性大于 99%, 并且具有良好的可重复使用性能, 这些结果显著优于碳纳米管(CNTs)和活性炭(AC)为载体的对比组催化剂。在温和条件下 Ru/NCNTs 催化剂表现出的优异苯甲醇催化氧化性能可归因于氮掺杂提高了 NCNTs 的电子密度进而促进了 O<sub>2</sub> 分子吸附和反应。

**关键词:** 苯甲醇氧化; 氮掺杂碳纳米管; Ru 纳米粒子; 乙二醇微波还原

中图分类号: O643.3; TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)12-2508-05

## Immobilizing Ruthenium Nanoparticles onto Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol under Ambient Pressure

MAO Jun-Xian JIANG Jiao WANG Hua-Kai YANG Li-Jun WANG Yang-Nian

GENG Jiao\* WANG Xi-Zhang\* HU Zheng

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering,  
Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Ruthenium nanoparticles were conveniently immobilized on nitrogen-doped carbon nanotubes (NCNTs) via microwave-assisted ethylene glycol reduction. Ru/NCNTs catalysts presented the excellent catalytic performance and cyclical stability for the aerobic oxidation of benzyl alcohol under atmospheric condition, compared with the catalysts supported on carbon nanotubes (CNTs) and activated carbon (AC). The conversion of benzyl alcohol could reach 93% and the selectivity of benzaldehyde was higher than 99% at 90 °C. The doped nitrogen atoms embedded in the NCNTs wall are responsible for the improved catalytic performance.

**Key words:** oxidation of benzyl alcohol; nitrogen-doped carbon nanotubes; Ru nanoparticles; microwave-assisted ethylene glycol reduction

羰基化合物是精细化工和医药工业中的重要中间体<sup>[1]</sup>。羰基化合物的一个主要来源是醇类催化氧化, 到目前为止, 已发展了多种方法实现这一过程, 包括传统的强氧化剂氧化法, 以 O<sub>2</sub> 或双氧水等为氧化剂的催化氧化法等。传统的强氧化剂氧化法大都采用化学计量比的氧化试剂, 如 CrO<sub>3</sub><sup>[2]</sup>、MnO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>、

RuO<sub>4</sub><sup>[4]</sup>、高锰酸盐<sup>[5]</sup>等, 这类过程一般是环境不友好的。催化氧化法则具有高活性、高选择性、环境友好等特点, 其中, 负载型非均相催化过程还具有催化剂易分离和能重复使用等优点。近年来, 发展了多种新型过渡金属纳米催化剂应用于醇类的催化氧化, 包括 Pd/C<sup>[6]</sup>、Pt/C<sup>[7-8]</sup>、Au/C<sup>[9]</sup>、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[10]</sup>、Au-Pd/TiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>等。

收稿日期: 2012-05-08。收修改稿日期: 2012-07-01。

国家自然科学基金(No.21173114, 21173115, 20833002), “973”项目(No.2007CB936302), 江苏省自然科学基金(No.BK2010304)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: gengjiao@nju.edu.cn, wangxzh@nju.edu.cn, Tel: 025-83593696

作为催化剂载体,碳材料因其比表面积高、化学稳定性好(抗腐蚀能力强)等优点受到广泛关注。其中结构新颖、性能独特的碳纳米管(CNTs)是近年来持续的研究热点<sup>[12]</sup>,在多相催化研究领域,碳纳米管基复合催化剂已经被广泛应用于催化加氢<sup>[13]</sup>、氧化<sup>[14]</sup>、Fischer-Tropsch 合成<sup>[15]</sup>等过程。最近研究发现,通过对 CNTs 的掺杂调变、修饰以及与其他催化活性物种的复合,可以有效提高催化剂的活性和转化率。例如,氮掺杂碳纳米管负载的金属催化剂在肉桂醛加氢<sup>[16]</sup>、甲醇电催化氧化及氧还原<sup>[17-19]</sup>等反应中呈现出优良的催化性能,展示出广阔的应用前景。

现阶段醇类催化氧化过程一般需要在加压和纯氧条件下进行,发展直接采用空气做氧化剂、工作与环境压力等温和条件下的催化剂十分必要,而这方面的报道还很少。本工作以氮掺杂碳纳米管(NCNTs)为载体,采用乙二醇微波还原方法方便制备了负载型 Ru 催化剂。以空气为氧化剂,研究了 Ru/NCNTs 催化剂在常压条件下催化氧化苯甲醇的性能,与以碳纳米管(CNTs)、活性炭(AC)为载体的催化剂性能作比较,还考察了 Ru/NCNTs 催化剂对催化苯甲醇氧化的可重复利用性。结果表明,Ru/NCNTs 在空气常压条件下对苯甲醇的催化氧化有较高的活性和选择性,且具有良好的可重复使用性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

氮掺杂碳纳米管 (NCNTs) 和碳纳米管(CNTs) (CVD 法自制<sup>[20-22]</sup>),氢氧化钠(96%),盐酸(36%~38%),乙二醇(AR),苯甲醇(99%),苯(AR),乙醇(AR)(以上试剂均购自南京化学试剂有限公司),三氯化钌( $\text{Ru} \geq 38\%$ ,上海试剂一厂),环己烷(色谱纯,TEDIA)

### 1.2 催化剂制备

采用 CVD 法以吡啶和苯为原料,以 Fe-Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为催化剂在 700 °C 下生长碳基纳米管,然后以氢氧化钠和盐酸溶液分别去除  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体和 Fe-Co 催化剂,去离子水清洗 2~3 次,120 °C 烘干后的样品依次标记为 NCNTs 和 CNTs<sup>[20-22]</sup>。

采用乙二醇微波还原的方法<sup>[17-19]</sup>在载体上负载金属钌。称取 50 mg 的 NCNTs 加入到 100 mL 乙二醇中,超声 30 min,直至完全分散。磁力搅拌下缓慢滴加  $\text{RuCl}_3$  乙二醇溶液,直至 Ru 加入量达到 5.5 mg,继续磁力搅拌 3 h,然后缓慢滴加 0.2 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 乙二醇溶液直至混合溶液 pH 值为中性。磁力

搅拌 10 min 之后,使用微波反应器(祥鹄 XH-300A 微波超声合成仪)反应,反应条件:800 W,90 s。反应结束后,冷却至室温,过滤,用去离子水洗至 pH  $\approx$  7,然后 60 °C 烘干。所得样品标记为 Ru/NCNTs。类似地,以 CNTs 和 AC 为载体制得的样品分别标记为 Ru/CNTs 和 Ru/AC。

### 1.3 催化剂表征

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, OPTIMA5300DV) 测定所得样品中金属 Ru 的含量。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Philips Xpert Pro X-ray diffractometer, 管压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 10°~90°, 扫速 0.5°·s<sup>-1</sup>, Cu K $\alpha$ 1,  $\lambda = 0.154056$  nm) 进行物相分析。采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL-JEM-200K, 加速电压 200 kV) 观察样品形貌和结构。

### 1.4 催化剂性能评价

在 25 mL 圆底烧瓶中加入 0.3 mL 苯甲醇(3 mmol), 20 mg 催化剂, 10 mL 甲苯。采用鼓泡法将 30 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>(STP) 的空气通入反应体系, 在设定温度下反应 48 h, 待反应结束后冷却至室温, 过滤, 得到产物并回收催化剂。用 GC-MS(Shimadzu) 测定产物组成, 测试条件为: VF-WAXms 毛细管柱 30 m×0.25  $\mu\text{m}$ ×0.25 mm, 氮气(纯度 99.999%) 为载气, 进样口温度 200 °C, 采用色谱柱程序升温, 初始温度 50 °C, 保持 3 min, 以 20 °C·min<sup>-1</sup> 的速率, 升温至 200 °C, 保持 6 min, 柱流速 1.46 mL·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂组成与结构

采用 ICP-AES 方法测得负载型 Ru/NCNTs、Ru/CNTs 和 Ru/AC 催化剂中金属 Ru 的质量百分数分别为 7.4、6.7 和 6.5%, 低于 10% 理论负载量, 这说明在乙二醇微波还原过程中, Ru 物种没有完全还原为金属 Ru 并固载到载体上, 有部分未还原的 Ru 物种残留在乙二醇溶液中而流失。就 3 种载体而言, NCNTs 更利于金属 Ru 负载, 这可归因于 N 原子掺入到纳米管中后增加了载体表面活性位点, 更有利于金属负载<sup>[23-24]</sup>。

图 1 是上述 3 种催化剂的典型 TEM 电镜照片以及所负载的纳米粒子的粒径分布图。由图可知, 在管径约 10~50 nm、石墨化程度良好的竹节状 NCNTs 表面均匀分散着平均粒径为 1.6 nm 的纳米粒子(图 1a~c), 从 HRTEM 图片可知 Ru 纳米粒子晶面间距为 0.239 nm, 归属于六方相 Ru 的(100)晶面(PDF No.

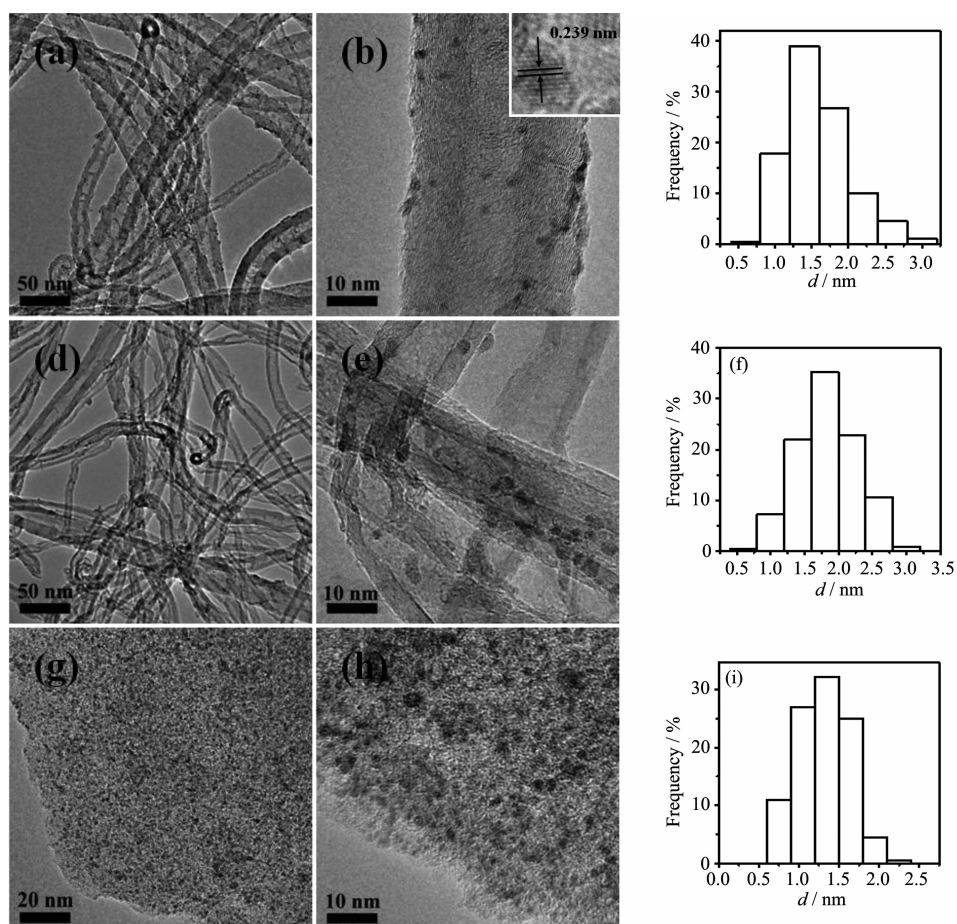


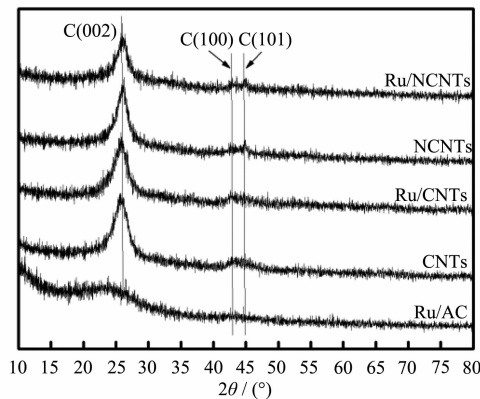
图 1 3 种 Ru 基催化剂的典型 TEM 电镜照片和 Ru 纳米粒子的粒径分布图

Fig.1 Typical TEM images and the corresponding size-distribution histograms of the nanoparticles for three Ru-based catalysts, i.e., Ru/NCNTs(a~c), Ru/CNTs(d~f), Ru/AC(g~i). Inset of (b) was the typical HRTEM image of Ru nanoparticles

070-0274); 在管径约 8~40 nm、石墨化程度良好的 CNTs 表面较均匀分散着平均粒径为 1.8 nm 的纳米粒子(图 1d~f);在石墨化程度较差的 AC 表面均匀分散着平均粒径为 1.4 nm 的纳米粒子(图 1g~i)。可见,乙二醇微波还原方法能使 Ru 纳米粒子被均匀地负载到载体上,相比于传统浸渍法<sup>[25]</sup>,该方法更为方便、有效。相对而言,NCNTs 比 CNTs 更有利于 Ru 纳米粒子负载,可能是因为一方面氮的引入使其表面具有固载 Ru 纳米颗粒的活性位点,另一方面是竹节形貌使其表面存在丰富的缺陷位。

图 2 为上述 3 种催化剂和载体的 XRD 图。可以看出,在  $2\theta$  为  $26^\circ$ 、 $43^\circ$  和  $45^\circ$  附近出现的衍射峰,分别对应于石墨态碳的(002)、(100)和(101)晶面(PDF No. 065-6212)。通过对比催化剂和载体的 XRD 图,发现二者基本相同,并没有观察到 Ru 的特征衍射峰,这暗示 Ru 高度分散在催化剂载体上。上文的

TEM 和 HRTEM 结果表明 Ru 纳米粒子的平均粒径小于 2 nm,一般而言,粒径越小,XRD 的衍射峰越宽化。因此,TEM 与 XRD 的结果是相符合的。



(1) Ru/AC, (2) CNTs, (3) Ru/CNTs, (4) NCNTs, (5) Ru/NCNTs

图 2 催化剂和载体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of catalysts and supports

## 2.2 常压空气条件下苯甲醇催化氧化性能

图 3 为 3 种典型 Ru 基催化剂在常压空气鼓泡条件下的苯甲醇转化率对反应温度关系图。可见,3 种催化剂上苯甲醇的转化率都随着温度的增加而快速增加,当温度达到 90 °C 后,苯甲醇的转化率几乎没变,甚至略有下降。表 1 为反应温度为 90 °C 时 3 种催化剂的苯甲醇催化氧化反应性能对比。由图 3 和表 1 可知,在特定的反应温度下,催化反应转化率的顺序均是 Ru/NCNTs>Ru/CNTs>Ru/AC,苯甲醛的选择性均超过了 99%。Ru/NCNTs 和 Ru/CNTs 催化性能优于 Ru/AC 可归因于纳米管的特殊管状结构以及较高石墨化程度促进了 Ru 与纳米管之间的电子转移<sup>[26]</sup>,从而促进 O<sub>2</sub> 分子在 Ru 上吸附活化,提高了催化活性。Ru/NCNTs 催化性能优于 Ru/CNTs 可能是由于 N 原子在碳纳米管中的掺杂提高了电子密度从而有助于促进 O<sub>2</sub> 分子吸附和反应<sup>[27]</sup>。我们还考察了 Ru/NCNTs 催化剂的可重复使用性能,实验

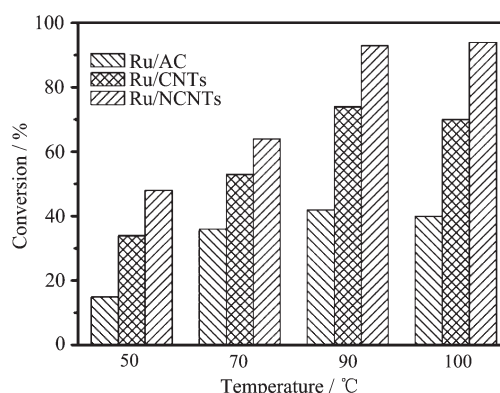


图 3 3 种催化剂催化氧化苯甲醇的反应活性

Fig.3 Comparison of Ru catalysts for the oxidation of benzyl alcohol at four typical reaction temperatures

结果汇列于表 2。由表 2 可知,该催化剂重复使用 4 次后仍具有良好的催化活性和苯甲醛选择性,表明其具有较好的可重复使用性。

表 1 3 种催化剂的苯甲醇催化氧化反应性能对比

Table 1 Effects of three catalysts on the oxidation of benzyl alcohol

| Catalyst | Conversion / % | Selectivity / % | TON* |
|----------|----------------|-----------------|------|
| Ru/AC    | 42             | ≥99             | 98   |
| Ru/CNTs  | 74             | ≥99             | 167  |
| Ru/NCNTs | 93             | ≥99             | 191  |

Reaction conditions: 3 mmol benzyl alcohol, 20 mg catalyst, 10 mL toluene (solvent), 30 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> (STP) air flow, ambient pressure, 90 °C, 48 h

\*TON=turn over number=molar ratio of converted substrate to catalyst

表 2 Ru/NCNTs 在苯甲醇催化氧化反应中的循环使用性能

Table 2 Cyclical stability of Ru/NCNTs catalyst for the oxidation of benzyl alcohol

| Cycle number | Conversion / % | Selectivity / % |
|--------------|----------------|-----------------|
| 1            | 84             | ≥99             |
| 2            | 77             | ≥99             |
| 3            | 70             | ≥99             |
| 4            | 67             | ≥99             |

Reaction conditions: 3 mmol benzyl alcohol, 20 mg Ru/NCNTs catalyst, 10 mL toluene (solvent), 30 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> (STP) air flow, ambient pressure, 90 °C, 48 h

## 3 结 论

以 NCNTs 为载体,采用乙二醇微波还原方法制备了负载型 Ru/NCNTs 催化剂。在常压空气鼓泡的温和条件下,该催化剂对于苯甲醇催化氧化表现出高的反应活性(93%,90 °C,48 h)和苯甲醛选择性(≥99%),其催化性能显著优于碳纳米管为载体的催化剂,这种催化性能的提高可归因于在氮掺杂提高了

NCNTs 的电子密度从而促进了 O<sub>2</sub> 分子吸附和反应。Ru/NCNTs 催化剂的循环使用实验结果表明该催化剂具有较好的稳定性。

## 参考文献:

- [1] Tamas M, Alfons B. *Chem. Rev.*, **2004**,**104**:3037-3058
- [2] Muzart J. *Chem. Rev.*, **1992**,**92**:113-140

- [3] Uchiyama M, Kimura Y, Ohta A. *Tetrahedron Lett.*, **2000**,**41**: 10013-10017
- [4] Berkowitz L M, Rylander P N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**,**80**: 6682-668
- [5] Menger F M, Lee C. *Tetrahedron Lett.*, **1981**,**22**:1655-1656
- [6] An G, Lim M, Rhee H, et al. *Synlett.*, **2007**,**1**:95-98
- [7] Korovchenko P, Donze C, Gallezot P, et al. *Catal. Today*, **2007**,**121**:13-21
- [8] Yun H N, Shigeru I, Michio M, et al. *Chem. Commun.*, **2008**,**27**:3181-3183
- [9] Onal Y, Schimpf S, Claus P. *J. Catal.*, **2004**,**223**:122-133
- [10] Yamaguchi Y, Mizuno N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**: 4538-4542
- [11] Enache D I, Edwards J K, Hutchings G J, et al. *Science*, **2006**,**311**:362-365
- [12] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**:56-58
- [13] Deng W P, Liu M, Tan X S, et al. *J. Catal.*, **2010**,**271**:22-32
- [14] Rodrigues E G, Carabineiro S, Chen X, et al. *J. Catal.*, **2012**,**285**:83-91
- [15] Xiong H F, Moyo M, Coville N J, et al. *J. Catal.*, **2011**,**278**:26-40
- [16] Julien A, Kambiz C, Cuong P H, et al. *Catal. Today*, **2008**, **138**:62-68
- [17] Yue B, Ma Y W, Hu Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**: 1747-1750
- [18] Jiang S J, Ma Y W, Hu Z, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**:4953-4956
- [19] Wang X Z, Xue H, Hu Z, et al. *Nanotechnol.*, **2011**,**22**: 395401-395407
- [20] Yang Y, Hu Z, Wang X Z, et al. *Nanotechnol.*, **2003**,**14**: 733-737
- [21] Chen H, Yang Y, Hu Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**: 16422-16427
- [22] XUE Hua(薛华), YANG Li-Jun(杨立军), WANG Xi-Zhang (王喜章), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(12):2459-2463
- [23] Zamudio A, Elias A L, Terrones M, et al. *Small*, **2006**,**2**: 346-350
- [24] Lepro X, Terres E, Terrones M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**,**463**:124-129
- [25] Fu X, Yu H, Peng F, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2007**, **321**:190-197
- [26] GAO Wei-Jie(高伟洁), GUO Shu-Jing(郭淑静), ZHANG Hong-Bo(张洪波), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)* **2011**,**32**:1418-1423
- [27] Yang L J, Jiang S J, Zhao Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**,**50**:7132-7135