

高分子稳定纳米金属簇的合成及催化研究

刘汉范

(中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要:对作者所在研究组在分子稳定金属纳米簇催化领域的研究工作作出评述。

关键词:高分子; 铂族金属; 纳米簇; 纳米颗粒; 催化

引 言

纳米金属簇属介观相, 具有与微观金属原子和宏观金属相所不同的电子能态分布和性质, 受到学术界的高度关注。从下列 2 个图表可以看出, 金属纳米颗粒、纳米簇及胶体的研究自上世纪 90 年代初开始至今有飞速的发展。纳米金属颗粒的研究在许多领域扮演着重要的角色。例如它们可以作为模型体系从电子学性质、磁学性质及其它相关性质研究其量子尺寸效应。它被探索用于照相学、光电子学、光电子器件、非线性光学器件、生物标记、信息储存、表面增强拉曼散射、铁流体组成、磁流体组成及液晶体组成等等方面的新材料。但是其中最重要的部分是作为新型催化剂的探索, 约占研究总体的 40%。作为一类具有独特结构-性能的新型催化剂材料, 纳米金属颗粒有很高的表面/体积比, 所以它有很高的活性; 它构型丰富、粒径均匀, 决定它具有催化多样性和优良的选择性。它是沟通均相催化与多相催化间的理想桥梁, 为了解多相催化机理提供了新的机会, 具有重要的理论价值。因此新型纳米金属颗粒催化剂的研究和开发已经成为纳米金属颗粒科学研究的核心内容之一。人们期望纳米金属颗粒的研究在催化多样性、高选择性、高活性等方面能为催化科学带来一场革命性的变革^[1~3]。

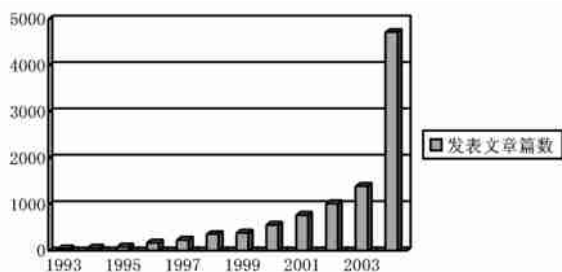


图 1 金属纳米颗粒或纳米簇的研究增长

Figure 1 Articles published under the title of metal nanoparticles and nanoclusters

(通过 Scifinder Scholar 检索, 2005, 5, 12)

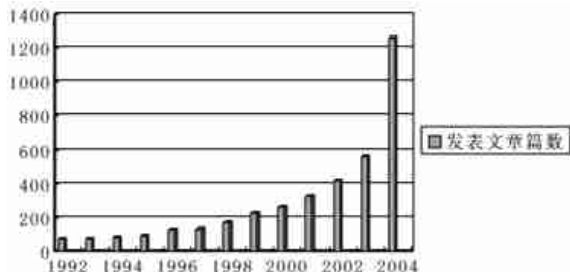


图 2 金属纳米颗粒、纳米簇或胶体作为催化剂的历年研究情况

(相同检索来源, 2005, 5, 12)

Figure 2 Articles published under the title of metal nanoparticles and nanoclusters as catalysts

今天借此机会对作者过去的研究作一回顾性的小结。现分述如下:

1 纳米金属簇的合成

长期以来, 纳米金属簇的宏量合成问题得不到解决, 成为影响金属簇工业化应用的一大障碍。所报道的方法大多只限于实验室规模而不适用于工业化扩大生产, 为此 Matijevic^[4] 1991 年在 ChemTech 上著文提出规模生产是解决金属簇工业应用的先决条件。我们通过运用高分子基体效应结合冷冻干燥法, 提供了一种可供规模生产的纳米金属簇的合成路线^[5], 并首次将微波介电加热技术应用于纳米金属簇的合成^[6,7]。微波法具有快速、节能、加热均匀、调控便利, 形成金属簇颗粒小、分布窄等优点。表 1 列出微波

法与油浴加热法制备铂族金属纳米颗粒的结果比较。

表 1 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定的贵金属纳米簇的合成条件及尺寸大小

Sample no.	Metal colloid	Reductant	NaOH ^a	Time ^b /min	Average diameter · d/nm		Standard deviation · σ/nm		Relative standard deviation · σ/d	
					Microwave heating	Oil-bath heating	Microwave heating	Oil-bath heating	Microwave heating	Oil-bath heating
1	Pt	Methanol	8	12	1.0	1.1	0.24	0.30	0.24	0.27
2	Pt	Methanol	0	20	2.0	2.7	0.37	0.68	0.18	0.25
3	Ir	Methanol	8	0.3	1.1	1.2	0.19	0.26	0.17	0.22
4	Pd	Methanol	0	0.5	1.3	2.7	0.27	0.64	0.21	0.24
5	Rh	Methanol	0	13	1.7	2.2	0.33	0.60	0.19	0.27
6	Au	Methanol	8	0.5	7.6	7.4	1.45	2.02	0.19	0.27
7	Pt	Ethylene glycol	8	0.4	1.2	1.1	0.24	0.31	0.20	0.28
8	Pt ^c	Ethylene glycol	8	0.4	2.0	1.8	0.32	0.55	0.16	0.31

^aThe molar ratio of NaOH to Pt. ^bTime for the formation of colloidal metal clusters synthesized by microwave heating. ^c Without stirring.

随后我们又提出了纳米金属颗粒的微波连续法合成^[8]，其装置示意如图 3 所示。

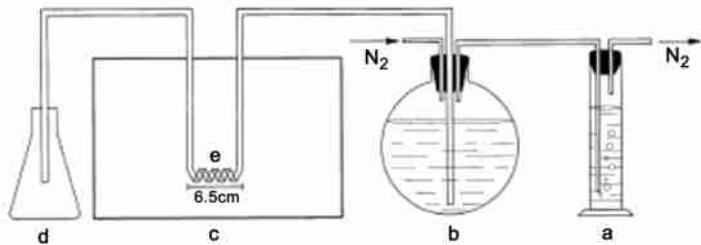


图 3 微波连续法反应器构成示意图

(a)液柱作为压力调节器；(b)金属盐溶液的容器；(c)微波炉腔；(d)金属簇溶液的接收容器；(e)螺旋管反应器

Figure 3 Schematic of a continuous-flow microwave reactor consisting of (a) a liquid column as a pressure regulator,

(b) a metal salt solution container, (c) a microwave oven cavity, (d) a metal cluster dispersion receiver, and (e) a spiral tube reactor

这是纳米金属颗粒合成中第一个连续合成法的例子，是又一种可供规模生产的纳米金属胶体(簇)的连续合成路线。它操作稳定，重复性好。

金属胶体(簇)微波合成法当前已成为一项方法学上的新成果与经典的：化学还原法，电化学还原法， γ 辐射分解法，声化学法等等并列一起而被广泛引用介绍^[1,3,9]。Platinum Metals Review 杂志的编辑部在 2001, 45(1):11, 上还专门发短文向读者推荐我们的文章。鉴于微波加热技术的明显优越性，有人预测未来实验室中的加热形式将有 1/3 会被微波加热所取代。我们最早地将微波介电加热技术引入纳米金属簇的合成，所以上述 3 篇文章^[6~8]被广泛引用和评述，他引次数达 106。

我们还采用化学还原法制备了 Pd^[10~16]、Pt^[10~13,17]、Rh^[10~13,17]、Ru^[17~20]、Ir^[7,13]、Au^[7,10,11]、Ag^[10,11,21]、Co^[22]等纳米金属簇和 Pt-Pd^[23,24]、Pt-Rh^[23]、Pt-Au^[23]、Pd-Au^[25]、Pt-Ru^[26]、Pd-Ru^[26]、Pt-Co^[27,28]、Pt-Cu^[29]等纳米双金属簇。在 Pd-Au^[25] 纳米双金属簇的合成与催化反应研究中，我们引入 XPS 作为表面原子成份分析的工具，证明了 Pd 在双金属纳米颗粒表面富集。

2 纳米金属簇的催化反应

大多数金属胶体(簇)在溶液中不很稳定，1996 年之前它们只被用于催化常温、常压下进行的温和反应，应用范围局限性很大。我们是世界上最早突破这一限制的少数科研小组之一^[1]，我们将聚乙烯基吡咯烷酮保护的铑胶体(PVP-Rh)成功地用于催化甲醇羰基化反应^[30,31]及丙烯氢甲酰化反应^[32]，反应温度：100~140℃，反应压力：>5MPa，反复使用 7 次以上，总反应时间：>50hr。为拓展金属胶体(簇)的应用范围提供了前提。从而使我们有条件对著名学者 Boudart^[33]提出的“分子中同时存在 C=C 双键和 C=O 双键时，选择性地氢化 C=O 双键”的难题开展研究。因为选择性氢化不饱和醛生成不饱和醇是精细化学品制备，特别是香料制备中的决定性步骤，而传统催化剂通常只优先催化 C=C 双键的氢化。

不同的催化性能^[52,53]。多篇文章均突出地评价此工作(上述2篇文章的他引次数为73)。一位多相不对称催化的权威人士Blaser在最近一篇评论^[54]中称:“一个CD-Pt-PVP催化剂氢化丙酮酸甲酯e·e·值高达98%,更有意思的是非常小的簇<2.0nm给出最好的结果。这是与过去报道的多相不对称催化剂Pt/Al₂O₃结果相反的。总之,通常通过催化剂载体和Pt/Al₂O₃用高温氢气预还原处理没有取得大的进展。……胶体催化剂却取得重要进展,报道了很高的e·e·值。因为非常小的胶体颗粒得出了最高的e·e·值,关于Pt微晶最佳尺寸的争论在纳米簇(胶体)催化剂的新结果下又被重新挑起。……因为非常小的Pt胶体(1~2nm)对丙酮酸甲酯给出非常高的e·e·值,中国的刘小组对于CD和CD-丙酮酸甲酯在小的Pt簇上的吸附作出了模型。他们称这是唯一的一个模型研究包括与Pt表面原子成键作用。模型显示氢化反应的立体化学结果(即:CD诱导的(R)乳酸的过利率)不十分依赖于Pt微晶面,即:Pt聚集体的大小。不管是大的平面排列此处CD-丙酮酸甲酯络合物可以吸附在同一平面上,还是小的平面此处两个分子吸附在相邻的两个平面上,对原-R与原-S络合物间的能量差给出相近的数值。”我们还用手性配体修饰的CD-Ir-PVP^[55]研究了丙酮酸酯的不对称催化氢化反应,还用CD-Pt-PVP^[44,56]研究了对α-二酮的不对称催化氢化反应,用CD-Pt-PVP^[57]研究了对2,2,2-三氟甲基苯丙酮的不对称催化氢化反应,并研究了稀土离子对CD-Pt-PVP催化丙酮酸酯不对称氢化反应的影响^[43]等,在提高催化剂的活性和对映体选择性上有明显效果。

3 纳米金属簇的负载

在我们开展本项目研究之初,发表了一篇题为配位俘获法(coordination capture)的论文^[58],利用固体官能团化的巯基将溶液中的金属胶体粒子固载到载体表面,制备得到了第一个带巯基的高活性金属氢化催化剂。其原理示意图如下:

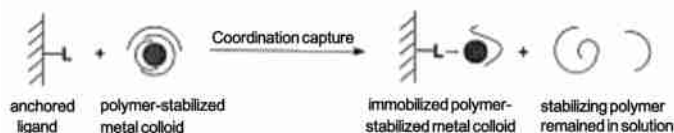


图5 配位俘获法示意

Figure 5 Scheme of coordination capture

至1993年间共发表相关论文8篇^[23,25,58~63]。1995年,美国学者Natan等在Science上发表金属胶体二维空间自组装表面增强拉曼散射的论文^[64],Natan等所采用的固定金属胶体粒子的方法原理及试剂与我们所用的相类同。目前,纳米金属颗粒的二维空间自组装技术已经发展成为纳米材料研究中的一项“热点”。所以,有关的国际评论文章^[65]称我们的工作“二维空间自组装技术”的“先驱性研究”(the pioneer study)。

改进配位俘获法(modified coordination capture)^[37]是在原配位俘获法的基础上利用一种不溶于水的配体(如三苯基膦)将其溶于苯中而涂敷在无机或高分子载体表面,它可以在水溶液中俘获贵金属纳米簇。随后用苯溶剂洗去涂敷的配体,由于载体表面残存羟基或其它基团的作用,贵金属纳米簇仍负载在载体表面而不脱落。这时得到了一类不含(官能团化)配体的负载纳米金属簇催化剂。通常的负载方法,由于负载化过程使金属纳米簇的运动自由度丧失,从而导致负载化催化剂要比溶液状态下的纳米金属簇催化剂的活性和选择性下降。但改进配位俘获法负载的催化剂可以看作是负载的“裸露”纳米金属簇,它消除了稳定化高分子(如PVP等)的影响。所以它们的活性和选择性均优于溶液状态下的纳米金属簇催化剂。这是一项新奇而有意义的现象。对于高分子稳定纳米金属簇我们还提出过基于形成高分子氢键络合物的两种负载方案^[66,67]。

如上所述,可以看到纳米金属簇催化是一个十分富有成果的研究领域。十多年来我们在其中的金属簇的合成、催化反应及负载化三个方面进行了系统的研究,在这一众所瞩目的研究领域占有一席之地。我们的工作近年为国外文献所大量引用即是有力的佐证^[1,3]

致谢:我衷心地感谢与我一起工作的工作者们,特别是我的学生们。没有他们的热情、全身心的投入和创造性的工作,取得以上成果是全然不可能的! 我同时也感谢国家自然科学基金(Nos: 2860321, 29170199, 29474181, 29774037, 29873058),及中国科学院“九五”基础性研究重点基金(No. KJ952-J1-508)的持续支持。

参考文献:

- [1] Roucoux A, Schulz J, Patin H. *Chem Rev*, 2002, 102, 3757.
- [2] Rao C N R, Kulkarni G U, Thomas P J, et al. *Chem Soc Rev*, 2000, 29, 27.
- [3] B[?] nmann H. “Colloids”, in: Horváth I T (Editor-in-Chief) *Encyclopedia of Catalysis*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003, Vol. 2, p.595.
- [4] Matijevic E. *ChemTech*, 1991, 21, 176.
- [5] Yu W Y, Liu H F. *Chem Mater*, 1998, 10(5), 1205.
- [6] Yu W Y, Tu W X, Liu H F. *Langmuir*, 1999, 15(1), 6.
- [7] Tu W X, Liu H F. *J Mater Chem*, 2000, 10(9).
- [8] Tu W X, Liu H F. *Chem Mater*, 2000, 12(2), 564.
- [9] Cushing B L, Kolesnichenko V L, O'Connor C J. *Chem Rev*, 2004, 104, 3893.
- [10] 卢华、武艺、田爱军、刘汉范. 分子催化, 1992, 6(5), 387.
- [11] 卢华、王惠、刘汉范. 高分子学报, 1993, (1), 100.
- [12] Yu W Y, Liu M H, Liu H F, Zheng J M. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 210(1), 218.
- [13] Tu W X, Liu H F, Liew K Y. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 229(2), 453.
- [14] Choo H P, Liew K Y, Mahmood W A K, Liu H F. *J Mater Chem*, 2001, 11(12), 2906.
- [15] Choo H P, Liew K Y, Liu H F. *J Mater Chem*, 2002, 12, 934.
- [16] Chen Y X, Baolin He B L, Liu H P. *J Mater Sci Techn*, 2005, 21(2), 187.
- [17] He B L, Chen Y X, Liu H F, Liu Y. *J Nanosci Nanotech* 2005, 5(2), 266.
- [18] Yu W Y, Liu M H, Liu H F, et al. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 208(2), 439.
- [19] Yan X P, Liu H F, Liew K Y. *J Mater Chem*, 2001, 11(12), 3387.
- [20] Liu H F, Niu H J, Gao J G. *Chinese J Polym Sci*, 2003, 21(1), 1.
- [21] He B L, Tan J J, Liew K Y, Liu H F. *J Mol Catal, A*, 2004, 221(1), 121.
- [22] 王茜、刘汉范. 催化学报, 1996, 17(3), 241.
- [23] Wang Y, Liu H F. *Polym Bull*, 1991, 25(1), 139.
- [24] Yang X L, Liu H F, Zhong H. *J Mol Catal A*, 1999, 147(1-2), 55.
- [25] Liu H F, Mao G P, Meng S J. *J Mol Catal*, 1992, 74(1-3), 275.
- [26] Liu M H, Yu W Y, Liu H F, Zheng J M. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 214(2), 231.
- [27] Yu W Y, Wang Y, Liu H F. *Polym Adv Tech*, 1996, 7(8), 719.
- [28] Yu W Y, Wang Y, Liu H F, Zheng W. *J Mol Catal, A*, 1996, 112(1), 105.
- [29] Wang Y, Liu H F, Toshima N. *J Phys Chem*, 1996, 100(50), 19533.
- [30] Wang Q, Liu H F, Han M, et al. 催化学报, 1996, 17(1), 3.
- [31] Wang Q, Liu H F, Han M, et al. *J Mol Catal, A*, 1997, 118(2), 145.
- [32] Han M, Liu H F. *Macromol Symp*, 1996, 105, 179.
- [33] Boudart M. *Nature*, 1994, 372, 320.
- [34] Yu W Y, Liu H F, Tao Q. *Chem Commun*, 1996, 1773; *C&E N, Aug*, 12, 1996, 28..
- [35] Yu W Y, Liu H F, Liu M H, Qing Tao Q. *J Mol Catal A*, 1999 138(2-3), 273.
- [36] Yu W Y, Liu H F, An X H. *J Mol Catal, A*, 1998, 129(1), L9.
- [37] Yu W Y, Liu M H, Liu H F, et al. *J Mol Catal A*, 1999, 142(2), 201.
- [38] Yu W Y, Liu H F, An X H, et al. *J Mol Catal A*, 1999, 147(1-2), 73.
- [39] Yu W Y, Liu H F, Liu M H, et al. *React Functional Polym*, 2000, 44(1), 21.
- [40] Yang X L, Liu H F. *Appl Catal A*, 1997, 164(1-2), 197.
- [41] Liu M H, Yu W Y, Liu H F, et al. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 214(2), 231.
- [42] Zuo X B, Li Y, Liu H F. *Catal Lett*, 2001, 71(3-4), 177.
- [43] Yan X P, Liu H F, Zhao J. *Catal Lett*, 2001, 74(1-2), 81.
- [44] Zhang J, Yan X P, Liu H F. *J Mo Catal A*, 2001, 176(1-2), 279.
- [45] Feng H X, Liu H F. *J Mol Catal A*, 1997, 126(1), L5.

- [46] Yang X L, Deng Z L, Liu H F. J Mol Catal, A, 1999, 144(1); 123.
- [47] Tu W X, Liu H F, Tang Y. J Mol Catal A, 2000, 159(1); 115.
- [48] Yan X P, Liu M H, Liu H F, et al. J Mol Catal A, 2001, 170(1-2); 203.
- [49] Yang X L, Liu H F, Zhong H. J Mol Catal A, 1999, 147(1-2); 55.
- [50] Li Y, Liu H F. Chinese Chem Lett, 2001, 12(2); 127.
- [51] Liu H. Metal complex effect, in Cornils B, Hermann W A, Schlögl R, Wong C-H, (Eds.) *Catalysis from A to Z-A Concise Encyclopedia*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, p. 364.
- [52] Zuo X B, Liu H F, Liu M H. Tetrahedron Lett, 1998, 39(14); 1941.
- [53] Zuo X B, Liu H F, Guo D W, Yang X Z. Tetrahedron, 1999, 55(25); 7787.
- [54] Studer M, Blaser H U, Exner C. Adv Synth Catal, 2003, 345(1/2); 45.
- [55] Zuo X B, Liu H F, Yue C. J Mol Catal, A, 1999, 147(1-2); 63.
- [56] Zuo X B, Liu H F, Tian J F. J Mol Catal, A, 2000, 157(1-2); 217.
- [57] Zhang J, Yan X P, Liu H F. J Mol Catal, A, 2001, 175(1-2); 125.
- [58] Wang Y, Liu H F, Jiang Y Y. J Chem Soc, Chem Commun, 1989 (24); 1878.
- [59] 刘汉范, 毛国平. 分子催化, 1989, 3(2); 110.
- [60] Liu H F, Toshima N. J Chem Soc, Chem Commun, 1992, (16); 1095.
- [61] 毛国平, 刘汉范. 分子催化, 1992, 6(1); 8.
- [62] 郭忠诚, 梁振华, 刘汉范. 分子催化, 1992, 6(4); 248.
- [63] Liu H F, Mao G P. Chinese J Polym Sci, 1993, 11(4); 375.
- [64] Freeman R G, Grabar K C, Allison K J, et al. Science, 1995, 267; 1629.
- [65] Toshima N, Yonezawa T. New J Chem, 1998, 22; 1179.
- [66] Wang Y, Liu H F, Huang Y X. Polym Adv Tech, 1996, 7(8); 634.
- [67] Wang Q, Liu H F, Wang H G. J Colloid Interface Sci, 1997, 190(2); 380.

Study on Synthesis and Catalysis of Polymer-stabilized Metal Nanoclusters

LIU Han-fan

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080, China)

Abstract: A research account of author's group on catalysis of polymer-stabilized metal nanoclusters was given.

Key words: Polymer; Platinum metals; Nanocluster; Nanoparticle; Catalysis