

高分子稳定金属纳米簇的合成及催化研究^{*}

刘汉范

(化学研究所 北京 100080)

摘要 介绍了作者近年来在分子稳定金属纳米簇的合成及催化研究中的进展, 包括金属纳米簇的宏量合成、金属纳米簇的催化反应、金属纳米簇的负载化技术等成果。

关键词 铂族金属, 纳米簇, 催化氢化, 微波, 高分子

金属纳米簇介观相, 它具有与微观金属原子和宏观金属相所不同的性质, 受到学术界的普遍关注。作为一类新型的催化剂材料, 它具有传统的催化剂所不具备的独特结构-反应性能。但是由于金属簇体系的不稳定性, 催化反应的研究限于常温、常压下进行的温和反应, 人们做出了种种努力, 但收效甚微, 成果不突出^[1,2]。我们在总结前人工作经验的基础上, 使分子稳定金属纳米簇在数十个大气压及 100℃—140℃的催化反应过程中稳定存在, 在这一领域取得了突破。

由于现有金属簇的所有合成方法只适用于实验室规模而不适用于工业化生产, 1991 年马蒂耶维奇(Matijevic E.)^[3]在 *Chem. Tech.* 上著文, 提出规模生产是解决金属簇(或金属胶体)工业应用的先决条件, 是当前本领域研究中一项亟待解决的难题。我们从提供均一的金属簇生成条件的原则出发, 运用高分子基体效应结合冷冻干燥法, 提出了一种可供规模生产的金属纳米簇的合成路线, 并首次将微波介电加热技术应用于金属纳米簇的合成, 提供了又一种可供规模生产的纳

米金属簇的连续法合成路线^[4]。

美国著名学者布达(Boudart M.)^[4]1994 年在 *Nature* 上著文“Fine-tuning Metal Cluster”提出“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, 作为金属簇催化剂提高选择性的一项重要目标。我们发现在金属簇体系中引入适当离子可同时大幅度提高金属簇催化剂的活性和选择性, 这一成果得到国际学术界的好评^[5]。通过对铂族金属纳米簇催化中金属离子的修饰作用及络合物效应^[6]的系统研究, 我们在这一领域取得了良好进展。

为解决金属纳米簇催化剂的分离和回收问题, 我们提出了配位俘获法及改进的配位俘获法。我们的主要研究对象是铂族金属纳米簇。其平均粒径在 1.2—4.0 nm 间, 粒径相对标准偏差为 0.15—0.3, 具有极高的比表面积和窄的粒径分布。下面简要介绍上述进展。

1 金属纳米簇的制备与表征

我们主要采用化学还原法制备了 Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, Co 等金属簇和 Pt-Pd, Pt-Rh, Pt-Ir,

^{*} 收稿日期: 2000 年 12 月 13 日

Pt-Au, Pd-Au, Pt-Ru, Pd-Ru, Pt-Co, Pt-Cu 等双金属簇。方法上多有创新。特别是: 第一, 运用高分子基体效应结合冷冻干燥技术实施了金属簇的宏量合成^[4a], 从而解决了金属簇或金属胶体无法宏量合成的难题, 为金属簇的工业应用提供了先决条件; 第二, 将微波介电加热技术应用于金属簇的合成^[4b]。此法具有快速、节能、调控便利及形成金属簇颗粒小、分布均匀等优点; 第三, 实施了金属簇的微波连续法合成^[4c]。这是纳米金属簇合成领域实施连续合成法第一个成功的例子。该方法操作稳定, 重复性好, 在工业上的应用明显优于间歇法。第四, 首次将 X-射线光电子能谱(XPS)表征技术应用于双金属纳米簇的表面成分分析^[7]。

2 纳米金属簇的催化反应

我们首次成功地将高分子稳定纳米金属簇用于催化苛刻条件下的化学反应, 并研究了金属簇的多种催化反应, 如甲醇羰基化反应、丙烯氢甲酰化反应、双羰基化反应、Heck 反应及多种反应物的选择性氢化反应和不对称氢化反应。

2.1 铂金属簇催化 α -酮酸酯的不对称氢化

不对称氢化催化是当前催化及有机合成领域最具有挑战性的研究课题之一。我们应用高分子聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定的、负载铂金属簇催化丙酮酸酯的氢化反应, 得到乳酸甲酯的对映选择性(e. e. 值)为 97.6%, 这是目前见诸报道的最高值^[8]。我们还确证该反应为结构非敏感性反应, 不同于传统催化剂作用下的反应(传统催化反应为结构敏感性反应, 在金属颗粒粒径 < 4nm 时将大幅度地降低催化反应的 e. e. 值), 提高了铂金属催化剂的利用率。

2.2 金属离子对纳米金属簇修饰作用的研究

我们研究发现, 金属离子对金属簇的修饰作用可同时提高催化剂的活性和选择性。该成果在 *Chem. Commun.* 发表后, 美国化学会的 *Chemical Engineering News* 立即作了介绍^[5]。

事实上开展此项研究的做法是反常规的。因为纳米金属簇(或胶体)体系是一种介稳体系,

离子, 特别是多价离子, 是金属簇或胶体的常用沉淀剂, 它的加入将使金属簇或胶体变得不稳定而发生絮凝, 使催化剂的活性大大降低甚至丧失。但是我们的研究发现: 加入适当量的金属离子, 不但不影响纳米金属簇的稳定性, 反而可使催化剂的活性和选择性同时得到提高。

我们的研究已经推广到铂、钯、钌单金属簇及铂-钯、钯-钌、铂-钯等双金属簇, 所涉及的催化反应包括不饱和醛类及氯代硝基苯的选择性氢化, 均取得了优良结果。现在我们更将此项研究推广至立体选择性催化氢化及不对称催化氢化, 从而进一步系统化。

2.3 金属簇催化反应中的金属络合物效应

我们提出了金属络合物效应的概念^[6], 并在肉桂醛及氯代硝基苯等的选择性氢化中观察到此现象, 确立了此效应的普遍性。它已经被有影响的催化工具书 *Catalysis from A to Z* 收录为条目。这标志着“络合物效应”已获催化界的普遍承认和重视。同样, 我们也已将此效应的研究拓展到立体选择性催化氢化反应中。

3 纳米金属簇的负载

我们提出了配位俘获法(Coordination Capture)及改进配位俘获法(Modified Coordination Capture)的负载化技术。

3.1 配位俘获法

配位俘获的研究结果在 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 上发表时, 评审人在评语中指出: “此文将载体官能团化技术与金属胶体化学结合了起来。”我们所用的配体为巯基。众所周知, 巯基是金属催化剂的毒物, 尤其对于氢化催化剂。但我们根据表面巯基固定不动的特性, 把巯基/金属摩尔比控制在较低的水平, 制得第一个含巯基的高活性金属氢化催化剂。我们发表这一结果是在 1989 年, 90 年代大量报道的金纳米簇用硫醇进行自组装的研究结果不乏引用这篇文章的。

3.2 改进配位俘获法

改进配位俘获法是利用一种不溶于水的配

体(如三苯基膦),将其溶于苯中,涂敷在无机载体表面,使其可以在水溶液中俘获贵金属纳米簇。随后用苯溶剂洗去配体,由于载体表面羟基的作用,贵金属纳米簇仍负载在载体表面而不脱落。这样我们得到了一类不含(官能团化)配体的负载纳米金属簇催化剂。在通常的负载方法中,由于负载化的过程使金属纳米簇的运动自由度丧失,常导致负载化催化剂比溶液状态的纳米金属簇催化剂的活性和选择性差。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)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。

我们在国际、国内知名刊物上刊登论文约 50 篇,其中 *SCI* 收录 34 篇;专利申请 3 项。我们的工作已形成体系,并获多项创新性成果,目前有关拓展工作及机理方面的研究正在进行中。

参考文献

- 1 Schmid G. Large clusters and colloids, Metals in the embryonic state. *Chem. Rev.* 1992, 92: 1 709– 1 727.
- 2 Lewis L N. Chemical catalysis by colloids and clusters.

Chem. Rev. 1993, 93: 2 693– 2 730.

- 3 Matijevic E. The world of fine particles. *Chem. Tech.* 1991, 21: 176– 181.
- 4 (a) Yu W, Liu H. Quantity synthesis of nanosized metal clusters. *Chem. Mater.*, 1998, 10(5): 1 205– 1 207;
(b) Yu W, Tu W, Liu H. Synthesis of nanoscale platinum colloids by microwave dielectric heating. *Langmuir*, 1999, 15(1): 6– 9;
(c) Tu W, Liu H. Continuous synthesis of colloidal metal nanoclusters by microwave irradiation. *Chem. Mater.*, 2000, 12(2): 564– 567.
- 5 Yu W Y, Liu H F, Tao Q. Modification of metal cations to metal cluster in liquid medium. *Chem. Commun.*, 1996, 1 773– 1 774; *C&E N*, 1996, August 12, 28.
- 6 Feng H, Liu H. The metal complex effect on metal clusters in liquid medium. *J. Mol. Catal., A*, 1997, 126(1): L5 – L8.
- 7 Liu H, Mao G, Meng S. Preparation and Characterization of polymerprotected palladium-gold colloidal bimetallic catalysts. *J. Mol. Catal.*, 1992, 74(1– 3): 275– 284.
- 8 Zuo X, Liu H, Liu M. Asymmetric hydrogenation of α -ketotoesters over finely dispersed polymer-stabilized platinum clusters. *Tetrahedron Lett.*, 1998, 39(14): 1 941– 1 944.

Study on the Synthesis and Catalysis of Polymer-stabilized Metal Nanoclusters

Liu Hanfan

(Institute of Chemistry, CAS, 100080 Beijing)

The article introduces the progress in the field of synthesis and catalysis of polymer-stabilized metal nanoclusters, which was conducted mainly by the author himself in recent years. It includes the quantity synthesis of nanometal clusters, catalysis promoted by metal nanoclusters, immobilization of polymer-stabilized nanometal clusters.

刘汉范 男,化学研究所研究员,博士生导师。1957年毕业于北京大学化学系。曾从事稀土元素分离和分析,核燃料前处理和后处理及无机高分子研究。近10年来从事纳米金属簇的合成及催化研究,首先将XPS表征技术应用于双金属纳米簇的表面成分分析及将微波加热法应用于纳米金属簇的合成,提出配位俘获及金属络合物效应等新概念。获全国科学大会奖等奖项4项,发表论文90余篇,申请专利3项。