

金-硅胶催化剂的一步合成及其催化苯乙烯环氧化性能的研究

王芳¹, 刘俊华^{2*}, 李伟敏³

(1. 南京工业大学理学院, 江苏南京 210027; 2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏南京 210097;

3. 江苏省安全生产科学研究院, 江苏南京 210042)

摘要: 环氧苯乙烷具有重要的经济价值, 现有的工业生产技术存在能耗高及环境污染大等诸多问题, 使得环境友好的苯乙烯环氧化生产工艺的开发具有重要意义. 采用一步合成法制备了系列金-硅胶纳米球催化剂, 实现了纳米金的高度分散 (粒径 6.4 nm), 对苯乙烯环氧化反应表现出较好的催化活性及产物选择性. 通过 X 射线粉末衍射、红外光谱及 X 射线光电子能谱等表征技术, 结合苯乙烯环氧化反应性能的考察, 对金-硅胶催化剂的制备条件进行了优化.

关键词: 纳米金; 硅胶纳米球; 苯乙烯环氧化

中图分类号: O643.36, TQ612.9

文献标志码: A

环氧苯乙烷作为一种重要的有机中间体, 可用作环氧树脂稀释剂、UV-稀释剂、增香剂, 也是有机合成、制药工业、香料工业的重要中间体, 环氧苯乙烷加氢制得的 β -苯乙醇是玫瑰油、丁香油、橙花油的主要成分, 并且广泛用于配制食品、烟草、香皂及化妆品香精, 使得苯乙烯的环氧化反应具有实际意义^[1]. 苯乙烯环氧化反应中遇到的困难主要是氧化产物较多, 除环氧化产品外有相应醛、酮类产物的生成, 以较高选择性得到环氧苯乙烷产品对反应提出了较高要求. 目前工业上环氧苯乙烷是由卤醇法、过氧酸合成法或 Halconn 法制备的. 卤醇法是一个简捷的合成方法, 但该方法物耗和能耗很高, 且污染严重, 是一个亟待改进的生产工艺; 过氧酸氧化法存在的问题在于选择性较差、废弃物较多、对设备材质要求较高等不足; Halconn 法采用均相共氧化反应路线, 环氧化产率较为理想, 但催化剂毒性较高且难以回收, 反应工艺复杂, 设备投资巨大^[2]. 有必要找出一种环境友好的、催化剂易于回收利用又具有较高活性与选择性的高效液相催化体系.

近年来, 纳米金催化领域逐渐成为研究的热点. 研究发现, 当金粒径小于 10 nm 时, 金催化剂表现出与铂、钯一样高的催化活性, 但金比钯、铂

具有更丰富的储量, 又由于纳米金催化可以在相对温和的条件下进行, 利于工业生产的节能减排, 使得纳米金催化领域的研究更有价值. 纳米金催化研究的难点在于既要控制其粒径小于 10 nm, 又要保持其反应条件下的稳定性. 研究人员主要采用两种方式实现纳米金粒径的控制: 一是在纳米金 (还原) 制备的过程中, 加入有机配体或盖帽剂^[3-4], 优势在于可以保持纳米金较小粒径及稳定性, 缺点是只能存在于均相环境中, 较难实现大规模应用; 二是选择合适载体为纳米金提供合适限阈空间, 或者构建纳米金 (核)-无机材料 (壳) 型催化剂^[5-7], 优势在于适于多相反应条件且催化剂具有良好稳定性, 缺点是合成步骤繁琐, 采用水热法合成耗能较高, 并且难于控制纳米金粒径. 纳米金催化剂用于烯烃氧化反应的研究报道尚不太多, 普遍存在产物选择性低的缺点^[7-9], 继续寻求制备具有良好催化性能纳米金催化剂的研究具有重要意义. 我们采用一步合成法制备了金-硅胶催化剂, 该催化剂对苯乙烯环氧化反应表现出了较好的催化活性及目标产物选择性, 前期工作中对该反应体系的工艺条件进行了优化^[10], 我们继续进行研究, 对催化剂制备因素影响该反应催化性能的情况进行了考察.

收稿日期: 2013-04-25; **修回日期:** 2013-06-13.

基金项目: 江苏省高校自然科学研究面上项目 (12KJB150013), 江苏省优势学科培育项目.

作者简介: 王芳 (1980-), 博士, 讲师.

* 通讯联系人, 刘俊华, 男, 副教授. E-mail: liujh2007@aliyun.com.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

金-硅胶催化剂采用一步合成法制备:称取 0.5 g CTAB 放入 250 mL 圆底烧瓶中,量取一定量的乙醇、水与氨水一并加入该烧瓶,室温下搅拌 0.5 h,加入一定量氯金酸,搅拌 1 h 后加入适量的正硅酸四乙酯,该混合液在室温下继续搅拌 6 h,浆体过滤、洗涤、60 ℃真空干燥 24 h,最后 550 ℃焙烧 5 h 即得到金-硅胶催化剂.采用相同方法制备硅胶纳米球,然后分别以浸渍法及超声法制备金-硅胶催化剂作为比较.

1.2 催化剂表征

催化剂的晶相在日本理学公司 Rigaku D/Max-2500V 型 X 射线衍射(XRD)仪上测定,Cu 靶, $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.1154$ nm),扫描范围 2θ 介于 $5^\circ \sim 80^\circ$.在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2010 型物理吸附仪上在液氮温度下测定材料的 N_2 吸附-脱附等温线,以测定样品的比表面积和孔结构.样品在 300 ℃抽真空到 1×10^{-4} Pa,恒定 4 h 后在液氮温度下导入氮气,待样品瓶充入 0.1 MPa 氮气后取下样品,准确称重后进行测定.样品表面组成与化学态在英国 V G Scitntific 公司 ESCALAB 210 XPS/ AES 型能谱仪上进行,Mg $K\alpha$ 激发源,样品的结合能以 C 1s (28 416 eV)为内标进行荷电校正.样品的红外光谱(FT-IR)在 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪上测定,KBr 压片,紫外可见光谱(UV-vis)在 VARIAN 公司 Cary 5000 仪器上进行,扫描范围 270 ~ 800 nm.催化剂元素含量分析在荷兰 PANalytical 公司 Magix PW 2403 XRF 型仪器上进行,PANalytical X 射线管,Rh 靶,在真空条件下测定.样品形貌在日本 JEOL 公司 JSM25600 L 型扫描电镜(SEM)上观察.颗粒的大小和形态在日本 JEOL 公司 JEM21200EX 型透射电镜(TEM)上观测.

1.3 催化活性测试

反应在配有冷凝管、油浴槽与电磁搅拌装置的 100 mL 圆底烧瓶中进行.典型实验操作如下:烧瓶中依次加入 0.02 g 催化剂、5 mL 溶剂、2 mL 叔丁基过氧化氢(70%)和 1 mL(8 mmol)苯乙烯后搅拌 5 min 使其混合均匀,接着将反应瓶置入已达预定反应温度的油浴槽中.反应一定时间后待油浴冷却,过滤反应液,进行气相色谱分析,催化剂重复性试验以过滤后催化剂干燥后直接使用.采用 GC

9560 型气相色谱仪(上海华爱色谱)对样品进行分析,底物与产物均采用纯样校正.色谱条件如下:氢火焰离子化检测器,PEG-20M 毛细管柱,管长 30 m,内径 0.25 mm,载气为高纯氮,柱箱初始温度 70 ℃,终温 130 ℃,气化室温度 220 ℃,检测器温度 220 ℃.苯乙烯转化率 $X = [1 - n(\text{未反应的苯乙烯})] / n(\text{投入的苯乙烯})$,环氧化产物选择性 $S = n(\text{环氧苯乙烯}) / \sum n(\text{氧化产物})$,这两个参数均通过外标法求得.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为不同负载量及不同焙烧温度所制备的金-硅胶催化剂的 XRD 谱图. $2\theta = 21.8^\circ$ 的峰是硅胶(100)晶面衍射的典型特征峰,峰形变宽印证了其纳米球的微观结构.(111)、(200)、(220)、(311)四个晶面特征峰表示面心立方晶型金的存在,意味着在硅胶本体内部纳米金的形成.由图 1 可以看出,随着负载量增加,纳米金峰值逐渐增加,峰的宽度变化不大,在一定范围内增加纳米金的负载量,其粒径变化不大.谱图表明随着焙烧温度的增加,所得的金-硅胶催化剂中金特征峰逐渐增强,350 ℃焙烧特征峰不是很明显,而 650 ℃焙烧时峰型很高,表示焙烧对纳米金粒子的形成有利,但温度过高时,可能会有团聚的发生.

图 2 为不同负载量及不同焙烧温度所制备的金-硅胶催化剂的 UV-vis 谱图.文献报道紫外-可见光谱中由于等离子振动,纳米金在 520 ~ 540 nm 的可见光区可以产生较强的吸收峰,且该吸收峰会由于纳米金离子的团聚而发生蓝移的情况^[11].因此,紫外-可见吸收峰的相对位置可以衡量纳米金粒子尺寸的改变情况.在纳米金负载量因素的影响中,吸收峰位置保持在 530 nm 左右,表明纳米金粒径虽然有所增大,但变化不大,这可能跟硅胶表面的大比表面积,表现出强的纳米金吸附容量有关.而焙烧温度对粒径的影响显然较大,在 350 ℃时出现两个振动峰,可能由于低温焙烧,纳米金粒子分散性较差,粒径难以实现均一.随着焙烧温度的升高,纳米金分散性逐渐表现良好,且粒径有所增加.催化剂焙烧温度及负载量的改变对金-硅胶催化剂的比表面积影响不大,介于 $1\,019 \sim 1\,023$ m²/g 之间;催化剂孔径维持在 2.5 nm,这为纳米金催化剂具有良好的催化性能提供了可能.而循环使用 4

次后的金-硅胶催化剂紫外-可见吸收峰仍停留在 530 nm.

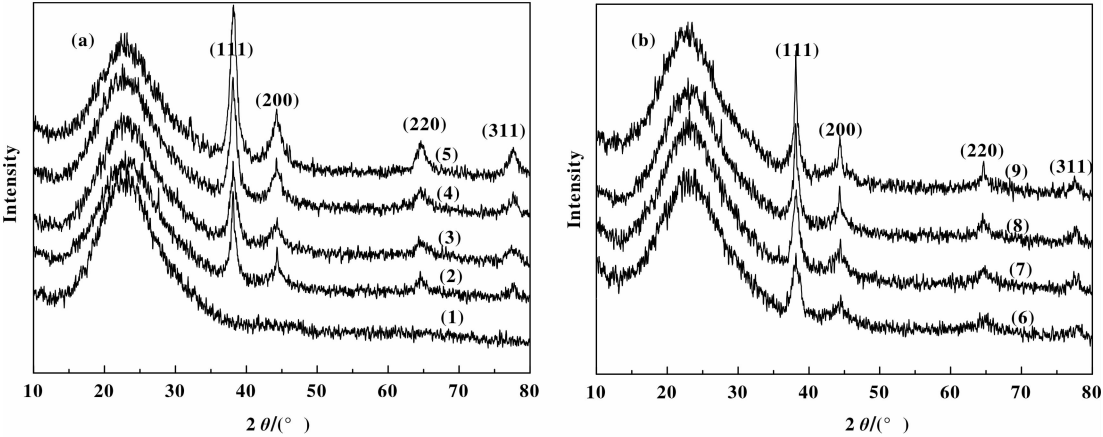


图 1 不同负载量与焙烧温度得到的金-硅胶催化剂的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of Au-silica catalysts with (a) different Au loading(%) (1) 0; (2) 2.4; (3) 3.2; (4) 4.0; (5) 5.8% and (b) different calcination temperature (4.0% loading) (6) 350 °C; (7) 450 °C; (8) 550 °C; (9) 650 °C

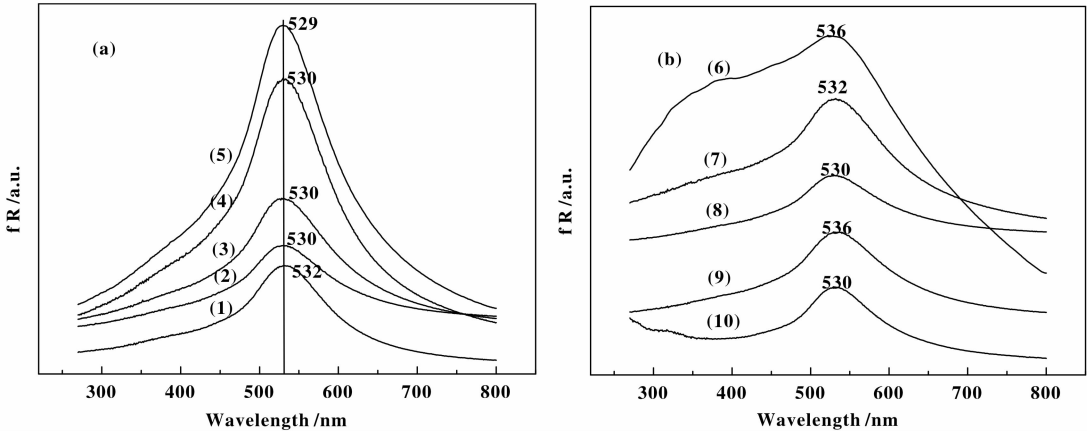


图 2 不同负载量与焙烧温度得到的金-硅胶催化剂的 UV-vis 谱

Fig.2 UV-vis spectra of Au-silica catalysts with (a) different Au loading (%) (1) 1.6; (2) 2.4; (3) 3.2; (4) 4.0; (5) 5.8 and (b) different calcination temperature (4.0% loading) (6) 350 °C; (7) 450 °C; (8) 550 °C; (9) 650 °C; (10) 550 °C (recycled catalyst)

图 3 为不同负载量及不同焙烧温度所制备的金-硅胶催化剂的 FT-IR 谱图. 在 470、800 和 1 100 cm^{-1} 出现的振动带分别从属于 Si-O-Si 的弯曲振动、Si-O-Si 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动^[12]. 970 cm^{-1} 出现的吸收峰应该是 Si-OH 基团的特征峰, 而 3 430 cm^{-1} 出现的吸收峰是-OH 的不对称伸缩峰, 1 630 cm^{-1} 出现的吸收峰是吸附水的伸缩及弯曲振动峰^[13]. 在金-硅胶催化剂与硅胶的特征吸收峰中未见明显的区别, 显示纳米金均匀分散于硅胶本体, 但纳米金与硅胶纳米球间无明显共价键的形成. 随着焙烧温度的升高, 前面提及的相应特征

峰逐渐增强.

图 4 为金-硅胶催化剂的 SEM 和 TEM 电镜照片. 图 4a 表明金-硅胶催化剂具有纳米球结构, 纳米球大小介于 60 ~ 80 nm 之间, 尽管金-硅胶催化剂采用一步合成, 但该催化剂的微观纳米尺寸为其具有良好的催化活性提供了可能, 且良好的球状结构可保证表面硅羟基的均匀分布. 图 4b 显示纳米金在硅胶纳米球表面具有良好分散性, 尽管硅羟基与纳米金之间未形成明显的共价键, 但其存在的相互作用仍然为保持纳米金粒径均一提供了可能, 计算表明纳米金平均粒径为 6.4 nm. UV-vis 谱图已经

证实,在一定范围内随负载量增加,纳米金粒径有所增加,尽管增加幅度不大. 纳米金负载量为 5.8% 时,粒径平均为 7.0 nm(图 4c), 因此,催化

剂制备过程中纳米金负载量不可过高. 值得一提的是, 催化剂(4.0%)使用 4 次后, 纳米金平均粒径变化不大(6.6 nm, 图 4d).

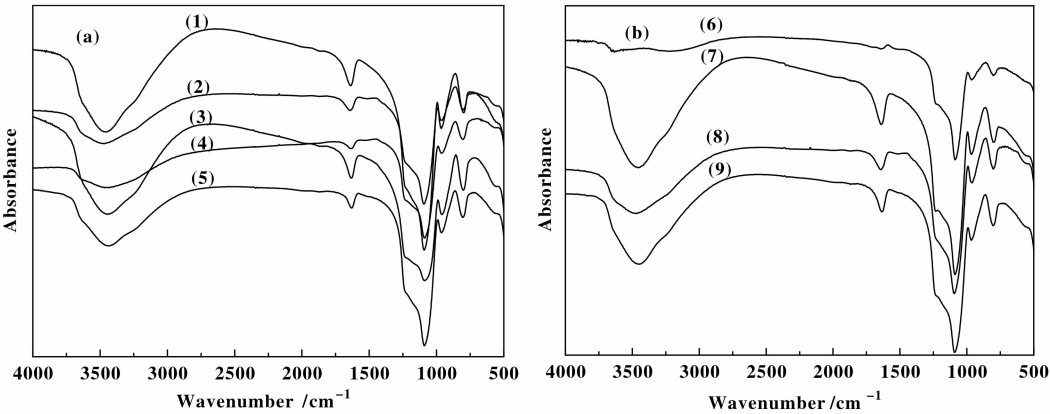


图 3 不同负载量与焙烧温度得到的金-硅胶催化剂的 FT-IR 谱

Fig. 3 FT-IR spectra of Au-silica catalysts with (a) different Au loading (%) (1) 0; (2) 2.4; (3) 3.2; (4) 4.0; (5) 5.8 and (b) different calcination temperature (4.0% loading) (6) 350 °C; (7) 450 °C; (8) 550 °C; (9) 650 °C

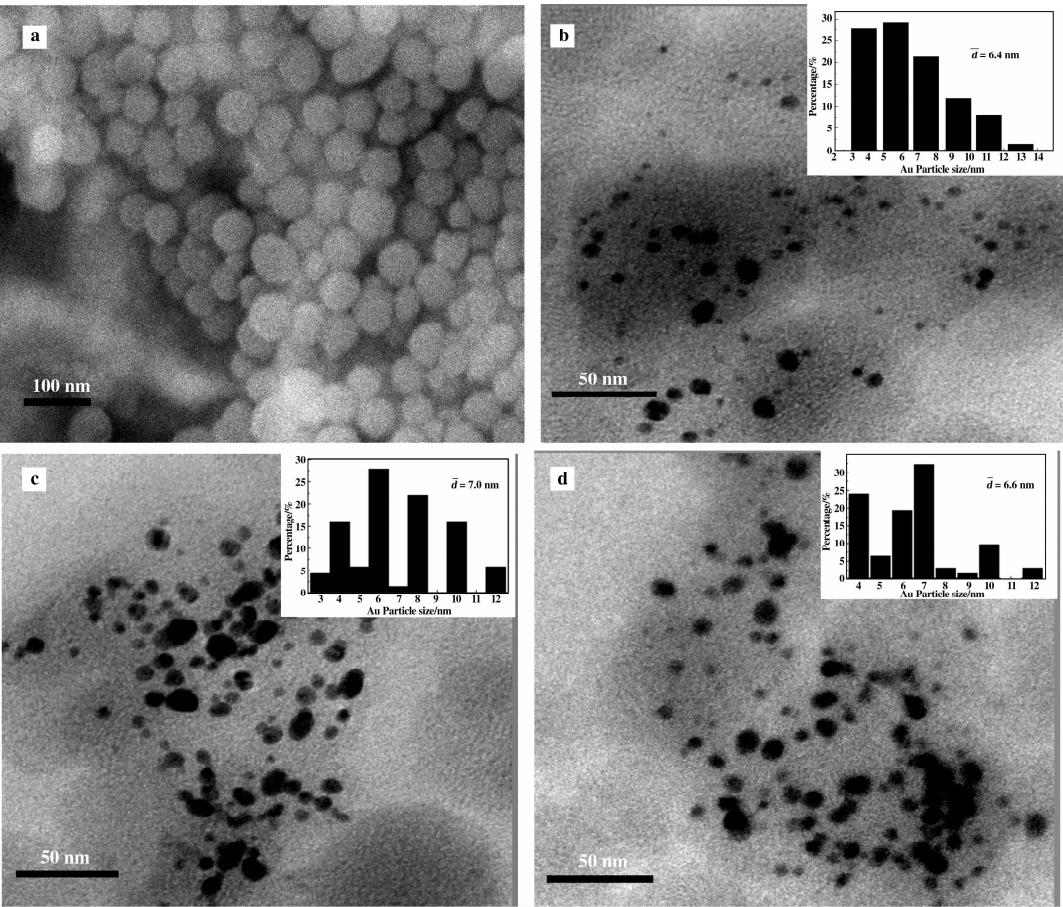


图 4 金-硅胶催化剂的扫描及透射电镜照片

Fig. 4 (a) SEM images of Au-silica catalyst; TEM images and particle distribution of Au-silica catalysts (b) 4.0%; (c) 5.8%; (d) 4.0% (recycled catalyst).

图5为金-硅胶催化剂的O 1s和Au 4f结合能谱图. 文献报道, 硅胶纳米球本身O 1s的结合能应该在532.6 eV^[14], 然而在金-硅胶催化剂中, O 1s的结合能表现在533.4 eV, 相对有0.8 eV的正移. 这表明纳米金与硅羟基中的氧原子之间应该有相互作用的存在, 而氧原子中的电荷到纳米金间的转移是发生正移的根本原因. 对于金的结合能而言, 一

般认为Au 4f_{7/2}在83.9 eV和85.5 eV相应于金的0和+1价态^[15], 在金的分峰结果中可以看出, 金-硅胶催化剂中纳米金主要处于+1价态, 且处于84.8 eV, 与文献值比较存在0.7 eV的负移, 与O 1s的正移可以对应, 显示金-羟基间确实存在较强的相互作用, 而这为催化剂的良好活性提供了可能.

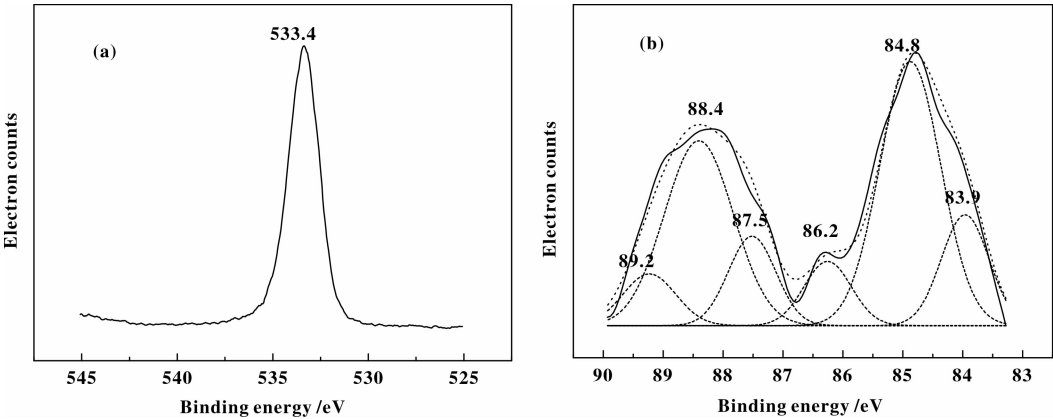


图5 金-硅胶催化剂的O 1s和Au 4f结合能
Fig.5 XPS spectra of O 1s and Au 4f of Au-silica catalyst (4.0%)

2.2 苯乙烯环氧化反应

2.2.1 不同制备方法的影响 研究首先对一步法与采用浸渍法、超声法得到的金-硅胶催化剂用于苯乙烯环氧化反应的性能进行了研究, 结果如表1所

示. 苯乙烯氧化反应主要有苯甲醛(BA)、苯乙醛(PA)及环氧苯乙烷(SO)三种主要产物. 从反应结果可以看出, 无论是超声法还是浸渍法制备金-硅胶催化剂, 对苯乙烯环氧化反应活性都不是太高.

表1 制备方法对苯乙烯环氧化催化性能的影响
Table 1 Effects of preparation methods on styrene epoxidation

Catalysts	Styrene conversion ^b /%	Product selectivity /% ^b			
		SO	BA	PA	Unknown
Au-Silica (IM)	44.8	44.5	52.5	0.7	2.3
Au-Silica (US)	34.7	12.9	84.4	0.4	2.3
Au-Silica (before calcination)	34.4	54.3	43.1	0.7	1.9
Au-Silica (after calcination)	68.2	67.2	30.1	1.3	1.4

Reaction conditions: catalyst 0.02 g (Au: 4.0%), styrene 2 mmol, CH₃CN 5 mL, TBHP 2 mL (70% in water), 82 °C, 10 h
IM: impregnation, US: ultrasound

2.2.2 不同焙烧温度对催化性能的影响 以乙腈为溶剂, 考察了不同焙烧温度所得金-硅胶催化剂对苯乙烯环氧化反应的催化性能, 结果如表2所示. 从反应结果可以看出, 焙烧温度对环氧化选择性影响不大, 基本保持在68%左右. 焙烧温度对催

化活性(苯乙烯转化率)有较大影响, 随着焙烧温度的逐渐升高, 苯乙烯转化率先增后减, 550 °C焙烧所得金-硅胶催化剂表现出最高的反应活性, 转化率可达68.2%, 这表明在催化剂焙烧活化过程中, 合适的活化温度至关重要, 过高或过低都不利于催

化性能的优化提升. XRD 表明合适温度的焙烧有利于纳米金的均匀分散, 而 UV-vis 测试说明合适温度的焙烧可能改变纳米金粒径, 而粒径对苯乙烯氧化反应活性有较大影响.

表 2 焙烧温度对苯乙烯环氧化催化性能的影响
Table 2 Effects of calcination temperature on styrene epoxidation

Temperature /℃	Styrene conversion ^b /%	Product selectivity /% ^b			
		SO	BA	PA	Unknown
350	52.1	67.5	30.5	1.4	0.6
450	60.8	66.9	29.9	1.1	2.1
550	68.2	67.2	30.1	1.3	1.4
650	52.9	70.0	27.3	1.3	1.4

Reaction conditions: catalyst 0.02 g (Au: 4.0%), styrene 2 mmol, CH₃CN 5 mL, TBHP 2 mL (70% in water), 82 °C, 10 h

2.2.3 不同溶剂的影响 以 550 °C 制备、含量为 4.0% 金-硅胶为催化剂, 考查了乙腈、氯仿、二氯乙烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈-DMF 等不同溶剂对苯乙烯环氧化反应性能的影响, 反应结果如表 3 所示. 结果表明相同条件下不同溶剂对同一催化剂的反应结果有较大影响, 苯乙烯转化率和环氧化选择性密切相关于溶剂的极性, 高极性对提高该反应的催化性能有一定促进作用. 通常溶剂极性以其介电常数衡量, CH₃Cl (4.7) < ClCH₂CH₂Cl (10.4) < CH₃CN (37.5) < DMF (109.5)-CH₃CN. 反应以乙腈为溶剂时, 苯乙烯转化率为 62.8%, 环氧化选择性为 66.2%, 明显高于以氯仿和二氯乙烷为溶剂. 唯一的例外是, 尽管 DMF 极性远大于乙腈, 但单独以其为溶剂时, 未能给出较高的苯乙烯

转化率(32.0%), 环氧化选择性可达 68.6%. 当采用乙腈-DMF(体积比 9 : 1)作为溶剂时, 苯乙烯转化率变化不大(63.5%), 但环氧化选择性表现出较大提高(84.7%), 若对反应时间进一步延长至 20 h, 可实现最高 97.5% 转化率, 环氧选择性可保持在 82.8%. 综合实验结果分析, 乙腈对提高反应活性有利, 而 DMF 对提高环氧化产物选择性有利. 有文献认为乙腈中酸性质子的存在有利于苯乙烯与氧化剂(TBHP)的分子融合, 同时乙腈分子与催化剂活性位之间存在较强的相互作用^[16], 而 DMF 在以乙腈为溶剂的苯乙烯环氧化过程中, 充当了牺牲还原剂的角色, 对提高产物选择性起到促进作用^[17]. 故合适的溶剂应为乙腈-DMF(体积比 9 : 1).

表 3 不同溶剂对苯乙烯环氧化催化性能的影响
Table 3 Oxidations of styrene on Au-silica catalyst using different solvents^a

Solvent	Styrene conversion ^b /%	Product selectivity /% ^b			
		SO	BA	PA	Unknown
CH ₃ CN-DMF (9 : 1)	63.5	84.7	13.8	1.5	—
CH ₃ CN-DMF (9 : 1) ^c	97.5	82.8	15.3	1.9	—
CH ₃ CN	62.8	66.2	33.2	—	0.6
DMF	32.0	68.6	28.8	2.6	—
ClCH ₂ CH ₂ Cl	27.6	44.4	55.6	—	—
CH ₃ Cl	12.9	69.1	28.4	2.5	—

a. Reaction conditions: Au-Silica catalyst 0.02 g (Au: 4.0%), styrene 8 mmol, solvent 5 mL, TBHP 2 mL (70% in water), 82 °C, 14 h; b. Determined by GC; c. Reaction time was 20 h

2.2.4 不同纳米金负载量的影响 以乙腈-DMF 为溶剂,考察了不同纳米金含量(均为 550℃ 焙烧处理)的金-硅胶催化剂对苯乙烯环氧化反应的催化性能,结果如表 4 所示.从反应结果可以看出,随着纳米金含量的增加,起初对苯乙烯转化率及环氧化选择性增加均有促进作用.当纳米金含量从 1.6% 增加到 4.0%,苯乙烯转化率从 53.7% 增加至 63.5%,环氧化选择性从 78.4% 增加至 84.7%,

若对反应时间进一步延长至 20 h,可实现最高 97.5% 转化率,环氧选择性可保持在 82.8%.但当纳米金含量进一步增加至 5.8%,苯乙烯转化率增加不再明显且反应选择性有所降低.TEM 表明当纳米金负载量为 5.8% 时,粒径平均为 7.0 nm,粒径变大显然对催化性能有一定影响.所以纳米金负载量有合适的值,并非越高越好.

表 4 纳米金负载量对苯乙烯环氧化催化性能的影响
Table 4 Effects of different Au loading on styrene epoxidation

Au loading/%	Styrene conversion ^b /%	Product selectivity /% ^b			
		SO	BA	PA	Unknown
0	—	—	—	—	—
1.6	53.7	78.4	20.3	1.3	—
2.4	61.2	80.3	19.4	0.3	—
3.2	56.7	80.0	18.9	1.1	—
4.0	63.5	84.7	13.8	1.5	—
5.8	66.7	82.0	16.4	1.6	—

Reaction conditions: Au-silica catalyst 0.02 g, styrene 8 mmol, CH₃CN 4.5 mL, DMF 0.5 mL, TBHP 2 mL (70% in water), 82 ℃, 14 h

2.2.5 催化剂重复性试验 采用上述金-硅胶催化剂,乙腈-DMF 为溶剂,对催化剂的重复使用性进行了研究,反应结果如表 5 所示.实验结果表明,催化剂在重复四次使用后,依然可以保持较好的催化活性及产物选择性.而反应后滤液的 ICP 分析未发现纳米金粒子的流失,在转化率进行到 50% 转化

率时将催化剂滤除后再保持相同的反应条件没有催化活性显示,表明无催化剂条件下反应无法继续进行.参考反应数据,结合对重复利用的催化剂表征(UV-vis, TEM)结果,显示该催化剂在反应过程中对纳米金粒径具有良好的保持作用,从而使催化剂具有较好的重复使用性.

表 5 催化剂的重复使用性
Table 5 Recycling of catalysts

Recycling times	Styrene conversion ^b /%	Product selectivity /% ^b			
		SO	BA	PA	Unknown
1	97.5	82.8	15.3	1.9	—
2	96.6	82.0	15.8	2.1	—
3	92.7	82.4	16.9	1.7	—
4	92.0	81.0	17.5	1.5	—

a. Reaction conditions: Au-silica catalyst 0.02 g (Au: 4.0%), styrene 8 mmol, CH₃CN 4.5 mL, DMF 0.5 mL, TBHP 2 mL (70% in water), 82℃, 20 h; b. Determined by GC

3 结 论

实验采用一步法合成了金-硅胶催化剂. 实验对溶剂因素、催化剂焙烧温度、纳米金负载量等因素对苯乙烯环氧化催化性能的影响进行了考察. 结果表明一步合成法明显具有优势, 催化剂焙烧温度及纳米金负载量可以改变催化活性, 在优化条件下苯乙烯转化率可达 97.5%, 环氧化选择性可达 82.8%. 催化剂表现出较好的重复使用性.

参考文献:

- [1] Wang Ya-li (王亚丽), Sun Jian-hong (孙建红), Xiang Dan (向丹), *et al.* Epoxidation of styrene via anhydrous t-butylhydroperoxide catalyzed by supported Au/Fe(OH)₃ (负载型金基催化剂 Au/Fe(OH)₃ 催化苯乙烯环氧化反应) [J]. *Chem J Chin Univ*, 2008, **29** (1): 135-139.
- [2] Yang Y, Zhang Y, Hao S, *et al.* Heterogenization of functionalized Cu (II) and VO (IV) schiff base complexes by direct immobilization onto amino-modified SBA-15: Styrene oxidation catalysts with enhanced reactivity [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **381**: 274-281.
- [3] Dahl J A, Maddux B L S, Hutchinson J E. Toward greener nanosynthesis [J]. *Chem Rev*, 2007, **107**: 2228-2269.
- [4] Astruc D, Lu F, Aranzaes J R. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**: 7852-7872.
- [5] Chatterjee M, Ikushima Y, Hakuta Y, *et al.* In situ synthesis of gold nanoparticles inside the pores of MCM-48 in supercritical carbon dioxide and its catalytic application [J]. *Adv Synth Catal*, 2006, **348**: 1580-1590.
- [6] Jin Y, Wang P, Yin D, *et al.* Gold nanoparticles stabilized in a novel periodic mesoporous organosilica of SBA-15 for styrene epoxidation [J]. *Micro Meso Mater*, 2008, **111**: 569-576.
- [7] Ge J, Zhang Q, Zhang T, Yin Y. Core-satellite nanocomposite catalysts protected by a porous silica shell: Controllable reactivity, high stability, and magnetic recyclability [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**: 8924-8928.
- [8] Patil N S, Uphade B S, Jana P, *et al.* Epoxidation of styrene by anhydrous t-butyl hydroperoxide over reusable gold supported on MgO and other alkaline earth oxides [J]. *J Catal*, 2004, **223**: 236-239.
- [9] Choudhary V R, Dumbre D K, Patil N S, *et al.* Epoxidation of styrene by t-butyl hydroperoxide over gold nanoparticles supported on Yb₂O₃: Effect of gold deposition method, gold loading, and calcination temperature of the catalyst on its surface properties and catalytic performance [J]. *J Catal*, 2013, **300**: 217-224.
- [10] Liu J, Wang F, Qi S, *et al.* Highly selective epoxidation of styrene over gold-silica catalysts via one-pot synthesis: synthesis, characterization, and catalytic application [J]. *New J Chem*, 2013, **37**: 769-774.
- [11] Storhoff J J, Lazarides A A, Mucic R C, *et al.* What controls the optical properties of DNA-linked gold nanoparticle assemblies [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**: 4640-4650.
- [12] Yeong Y F, Abdullah A Z, Ahmad A L, *et al.* Synthesis, structure and acid characteristics of partially crystalline silicalite-1 based materials. Micropor [J]. *Mesopor Mater*, 2009, **123**: 129-139.
- [13] Wang X, Cheng S, Chan J C C, *et al.* Template-free synthesis of mesoporous phenylsulfonic acid functionalized silica [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2006, **96**: 321-330.
- [14] Zhao Q, Chen W, Zhu Q. Self-assembly and characterization of novel amorphous SiO_x (x = 2.1) nanospheres [J]. *Nanotechnology*, 2004, **15**: 958-961.
- [15] Sun H, Su F, Ni J, *et al.* Gold supported on hydroxyapatite as a versatile multifunctional catalyst for the direct tandem synthesis of imines and oximes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**: 4390-4393.
- [16] Lu X, Xia Q, Zhou D, *et al.* Ultrasonic wave aided selective epoxidation of mixed styrene and α -pinene with air over nanosized Co₃O₄ [J]. *Catal Commun*, 2009, **11**: 106-109.
- [17] Opre Z, Mallat T, Baiker A, Epoxidation of styrene with cobalt-hydroxyapatite and oxygen in dimethylformamide: A green technology [J]. *J Catal*, 2007, **245**: 482-486.

One-pot Synthesis of Au-silica Catalysts and Their Catalytic Performance over Styrene Epoxidation

WANG Fang¹, LIU Jun-hua^{2*}, LI Wei-min³

(1. College of Sciences, Nanjing University of Technology, Nanjing 210027, China;

2. College of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China;

3. Jiangsu Province Academy of Safety Science and Technology, Nanjing 210042, China)

Abstract: Epoxides being very useful and versatile intermediates for the synthesis of many commodities and fine chemicals, and many problems, such as high energy consumption and environmental pollution, existed in industrial production, which makes studies on styrene epoxidation by environmentally friendly methods is a subject of great interest from both academic and industrial points of view. A series of Au-silica (nanosphere) catalysts were prepared by in situ synthesis; highly dispersed gold nanoparticles (GNPs, 6.4 nm) were obtained, and catalytic tests showed good catalytic activity and epoxidation selectivity. The catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and other instruments, combining with the investigation on the reactivities of styrene epoxidation, the preparation conditions of Au-silica catalysts were optimized.

Key words: nano-gold; silica nanosphere; styrene epoxidation

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生;用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容,本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被EI、美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价20.00元。中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅,欢迎来稿。