

文章编号: 1001-3555(2015)04-0339-09

淀粉模板法制备复合金属氧化物及其 催化 α -蒎烯氧化性能的研究

段胜聪, 李雪, 李悦, 陈春霞*

(东北林业大学理学院, 黑龙江哈尔滨150040)

摘要:以淀粉为生物模板, LDHs晶核溶液为前驱体, 通过共沉淀法、陈化及煅烧过程, 制备了一系列复合金属氧化物多孔材料. 采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱(EDX)、 N_2 吸附-脱附(BET)和X射线光电子能谱(XPS)等手段对样品进行形貌、结构与化学组成的表征, 并比较它们 H_2O_2 - α -蒎烯催化氧化性能. 结果表明, 淀粉以“嵌入”式发挥模板作用制备出具有独特形貌、孔径分布在约2~5 nm的介孔及大孔尺寸的多金属复合氧化物多孔材料, 其比表面积达 $760.90\text{ m}^2/\text{g}$, 具有良好的结晶度; 其中 $MgZnAlFe$ 四元复合氧化物催化性能最佳, 在 α -蒎烯/ H_2O_2 摩尔比为1:1.2、催化剂用量为10.0 mg、溶剂($V_{(DMF)}:V_{(水)}=4:1$)2 mL、 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应4 h时, α -蒎烯转化率可达53.8%, 产物2, 3-环氧蒎烷、马鞭草烯醇、马鞭草烯酮的选择性分别为48.9%、29.9%、21.3%.

关键词:生物模板法; 淀粉; 复合氧化物; α -蒎烯; 催化氧化

中图分类号: O643.36 **文献标志码:** A

松节油是一种廉价易得、可再生的天然精油, 通常含有80%以上的萜烯, 是一种高价值的工业原料, 如生产香料、调味剂、药物及农药等^[1-2]. 其主要成分 α -蒎烯是萜烯化学中的重要原料, 含有的特殊双环双键结构为其分子改造和化学性质的转变提供了有利条件, 其氧化合成高附加值化合物, 是 α -蒎烯分子改造和深加工应用的一条重要途径, 早已为萜类化学家所重视^[3].

α -蒎烯氧化产物也是一种重要的有机中间体, 如2, 3-环氧蒎烷经重排、水解、开环等反应可衍生出龙脑烯醛、蒎烷二醇、水合蒎醇等一系列重要产物, 并广泛应用于香料、食品、药物和树脂等领域^[2, 4]. 因此, 针对 α -蒎烯结构特点选择一种合适的催化材料是目前应用催化的研究热点, 其催化剂的发展经历了金属氧化物^[5-6]、金属配合物^[7]、分子筛^[8]、酶^[9]、超分子^[10]、金属卟啉^[11]等. 但这些催化体系大多存在着催化中心易流失、催化效率低、制备工艺复杂、副反应多、产物难分离及成本高等问题, 故研制出一类绿色、高效的 α -蒎烯氧化

催化体系具有重要的研究意义.

金属氧化物催化剂表现出较好的中低温活性, 一直受到科研工作者的青睐^[12-13]. 水滑石由于层板阳离子的可调变性和在一定温度范围内可煅烧分解, 能简便快速的制备出一系列不同组成和性能的高热稳定性金属复合氧化物(LDO)^[14], 在催化、吸附及储能等领域展现出良好的应用价值与发展前景, 是一类新型功能材料^[15-17]. 近年来, 以天然生物大分子为模板制备金属氧化物的技术逐渐发展起来^[18], 如以大肠杆菌^[19]、花粉^[20]、蝴蝶翅膀^[21]、高粱秸秆^[22]等为模板分别制备出不同生物形态的 $Au@TiO_2$ 、 TiO_2 、 SnO_2 、 $LaFeO_3$ 等纳米金属氧化物, 被广泛应用于催化及医药等领域, 该法合成的材料能够复制生物模板的原始形貌, 拓展了金属氧化物结构的多样性. 淀粉是一类来源广、成本低、易脱除、环境友好的天然可再生材料, 现今作为模板逐渐得到科研工作者的青睐. 龚良玉等^[23]以淀粉为模板, 结合浸渍-煅烧法合成了 α - MnO_2 纳米棒, 其电极具有良好的电化学电容特性. Starbird

收稿日期: 2015-07-09; 修回日期: 2015-08-15.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572014DB04); 国家自然科学基金青年基金(31400294); 黑龙江省博士后科研启动金资助项目(LBH-Q14005)资助.

作者简介: 段胜聪(1989-), 女, 硕士生, E-mail: duansejckxf@163.com.

* 通讯联系人, 陈春霞, 教授, Tel: 0451-82191812; E-mail: ccx1759@163.com.

等^[24]以淀粉气凝胶为模板制备出有机导电介孔材料聚乙烯二氧噻吩(PEDOT),其具有较大比表面积和与原始模板相似的多孔结构,且因其生物相容性测试证明非细胞毒性,可作为细胞外基质支架,在生物医学应用中具有显著潜力.胡路阳等^[25]采用可溶性淀粉模板法制备出具有宏孔单向排列结构的多级孔块体碳材料,该材料展示出狭窄的宏孔分布;且块体碳上还呈现出狭窄的介孔($<10\text{ nm}$)和微孔结构,并具有高的比表面积.但目前这类研究中,大多以生物模板制备的多孔材料仅为单一金属或双金属元素氧化物,3种及3种以上多金属层状氧化物合成则鲜见相关文献报道.

鉴于多金属催化剂中不同金属元素间的协同作用,和催化剂多级孔结构对充分发挥其催化活性的优势,我们采用马铃薯淀粉(PS)为生物模板,结合水滑石传统制备方法合成出一系列二元、三元、四元的复合金属氧化物多孔催化材料,其制备工艺简单,模板丰富廉价,且因生物模板结构的复杂性、多孔性及金属氧化物的多元性充分实现对 α -蒎烯良好的催化性能.该性能可以为多元金属复合氧化物多孔材料在催化烯烃氧化反应的应用提供一定的理论基础和实践依据.

1 实验部分

1.1 多孔复合金属氧化物的制备

分别取 1 mol/L 的二价(Mg^{2+} 、 Zn^{2+})、3价(Al^{3+} 、 Fe^{3+})硝酸盐溶液 30 mL 、 10 mL (其中, $n(\text{M}^{\text{II}})/n(\text{M}^{\text{III}}) = 3/1$; $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Zn}^{2+}) = 2/1$; $n(\text{Al}^{3+})/n(\text{Fe}^{3+}) = 3/2$)混合,并与含 1 mol/L NaOH 、 0.5 mol/L Na_2CO_3 的混合碱溶液 80 mL 分别倒入三口瓶上的恒压滴液漏斗,于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴、剧烈搅拌下同时进行双滴定,控制滴速,保持 $\text{pH} = 9 \sim 10$,约 30 min 完成滴定,以共沉淀法制得 LDHs 晶核前驱体液.将该前驱体液转移至 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中,降至该温度时加入已处理的马铃薯淀粉(无水乙醇中搅拌 6 h ,抽滤,烘干) 5 g ,继续搅拌 2 h ,停止搅拌,该条件下静置陈化 6 h ,冷却、抽滤、洗涤至中性, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,于马弗炉内 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h ,得到一系列以淀粉为生物模板和共沉淀法相结合而制备出的复合金属氧化物.分别记为 PS-ZnAl-LDO、PS-ZnFe-LDO、PS-ZnAlFe-LDO、PS-MgZnAl-Fe-LDO.

1.2 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2200VPC, 日本理学株式会社, Cu , K_α 射线、管电压: 30 kV 、管电流: 20 mA 、扫描范围: $5^\circ \sim 80^\circ$ 、扫描速度: $5^\circ/\text{min}$)对样品的物相结构进行表征;X 射线能谱(EDX)对样品的成分含量进行分析;扫描电子显微镜(SEM, QUANTA200, FEI)对样品的表面微观形貌进行表征;全自动比表面及孔隙度分析仪(BET, ASAP2020, 美国 micromeritics 公司)对样品的孔容、孔径及比表面积进行分析;X 射线光电子能谱(XPS, THERMO, 美国热电集团)对样品中各元素的化学形态进行表征.

1.3 催化性能测试

称取一定量的样品、 α -蒎烯、 H_2O_2 (30% (w))、溶剂,分别加到 10 mL 内置磁子的密封反应管中于一定温度下搅拌一段时间,处理产物.采用气相色谱(Agilent-GC6820, N_2 为载气、FID 检测器、PTETM-5 毛细管柱,北京京科瑞达科技有限公司)分析产物,研究所制样品的催化性能,并对样品的催化反应条件:溶剂、 H_2O_2 用量、温度等进行探讨.

2 结果与讨论

2.1 多孔复合氧化物的形貌与结构表征分析

2.1.1 XRD 分析 图 1 中(a)~(e)为所制样品的 XRD 图谱,图中(a)、(b)、(c)基线平稳,峰形尖锐, $2\theta = 31.84^\circ$ 、 34.46° 、 36.28° 、 47.64° 、

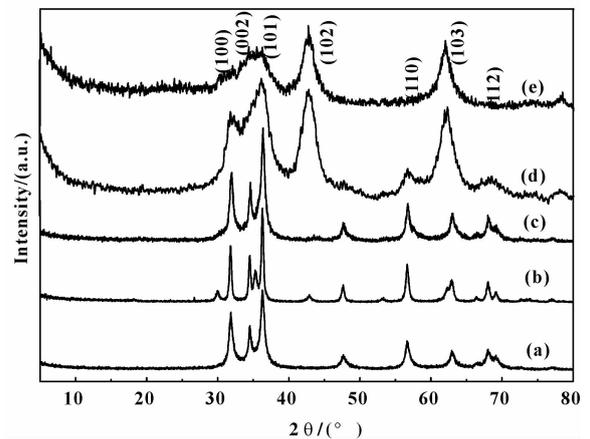


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

(a) PS-ZnAl-LDO; (b) PS-ZnFe-LDO; (c) PS-ZnAlFe-LDO; (d) PS-MgZnAlFe-LDO; (e) MgZnAlFe-LDO

56.64°、63.06°、68.06°等处出现了水滑石经煅烧后(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面的特征衍射峰,属于水滑石(003)和(006)面的特征峰消失^[26],说明层状氢氧化物的结构已经改变,转换成稳定的复合金属氧化物,并具有良好结晶度;(d)和(e)上的特征峰不如(a)、(b)、(c)的尖锐,这可能是加入Mg后与其他金属元素之间互相作用造成的;(d)和(e)相比更加尖锐,显示模板法制备的样品结晶性更好,结晶的粒径更大。

2.1.2 SEM 观察与 EDX 分析 图2为样品的SEM照片和EDX图谱.图2(a)为经无水乙醇处理6h的马铃薯淀粉的SEM照片,可得经处理后的淀粉为直径10~20 μm 的不规则颗粒;图2(b)为未采用生物模板制备的MgZnAlFe-LDO的SEM照片,由图可知,传统制备方法得到的产物无层片状或孔

状结构,团聚现象明显;而由图2(c、d、e)以淀粉为生物模板合成的PS-MgZnAlFe-LDO的SEM照片可看出淀粉以“嵌入”式发挥模板作用,即往LDHs前躯体液中加入淀粉而使其颗粒嵌入水滑石固体间,经煅烧过程除去模板,得到10~20 μm 之间原始淀粉体积大小的大孔结构材料,由图2(e)还可看出,该氧化物中还存在层片状结构形成的介孔尺寸的缝形孔,故可得所制备的催化材料为大孔-介孔多级孔材料,多级孔的存在增大了产物的比表面积而有利于催化位点的分散,以致提高催化活性.图2(f)为PS-MgZnAlFe-LDO的EDX图谱,分析了样品的元素组成,谱上Au和C峰是SEM样品台上的导电胶和镀金过程所制,其中的C峰也有可能是煅烧过程中残留的淀粉成分;从图谱可清晰的看出Mg、Zn、Al、Fe、O峰,可得该多级孔材料中不存在其他杂质元素。

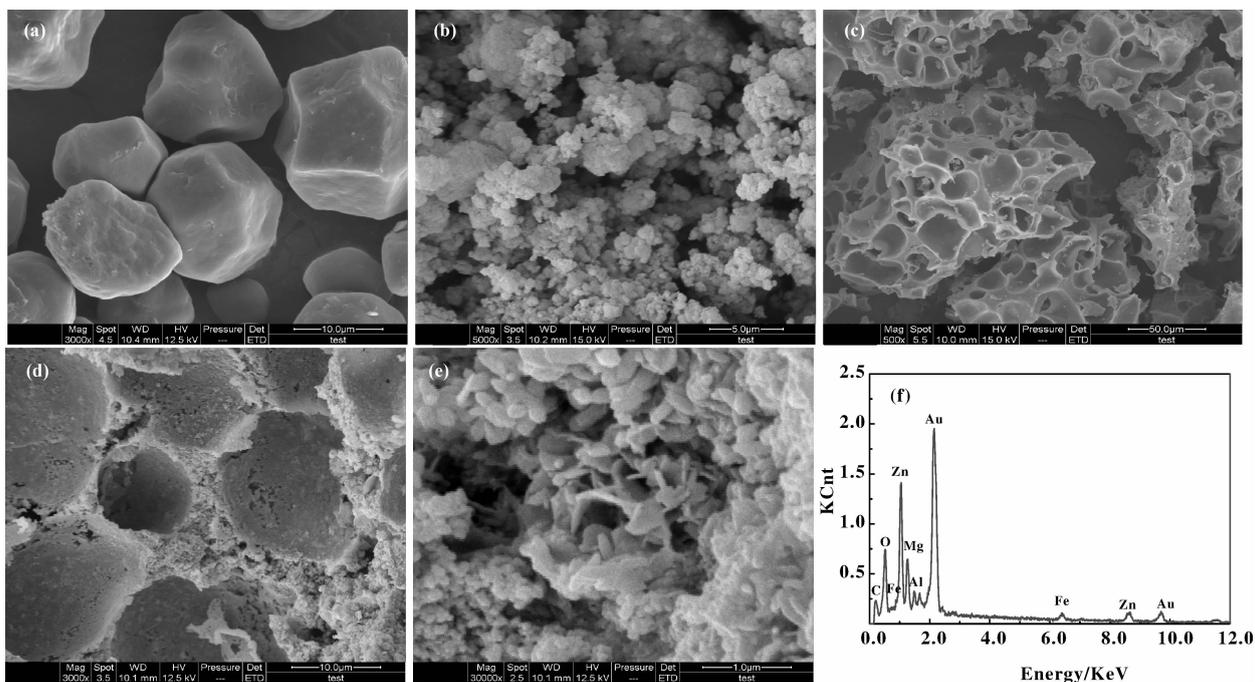


图2 样品的SEM照片和EDX图谱

Fig. 2 SEM images and EDX spectrum of the samples

(a) The potato starch pretreatment 6 h in ethanol; (b) MgZnAlFe-LDO; (c, d, e) PS-MgZnAlFe-LDO;

(f) EDX spectrum of biomorphic porous PS-MgZnAlFe-LDO

2.1.3 N_2 -吸附-脱附分析 表1为淀粉为模板前后制备的MgZnAlFe-LDO和PS-MgZnAlFe-LDO催化材料的比表面积和孔径分布数据.由表1可得,生物模板法制备的PS-MgZnAlFe-LDO的比表面积、孔

径及孔容均比未采用模板所得样品的大,其BET比表面积高达760.90 m^2/g ,最可几孔径为2.24 nm,说明以淀粉为模板制备的PS-MgZnAlFe-LDO中介孔分布丰富且集中。

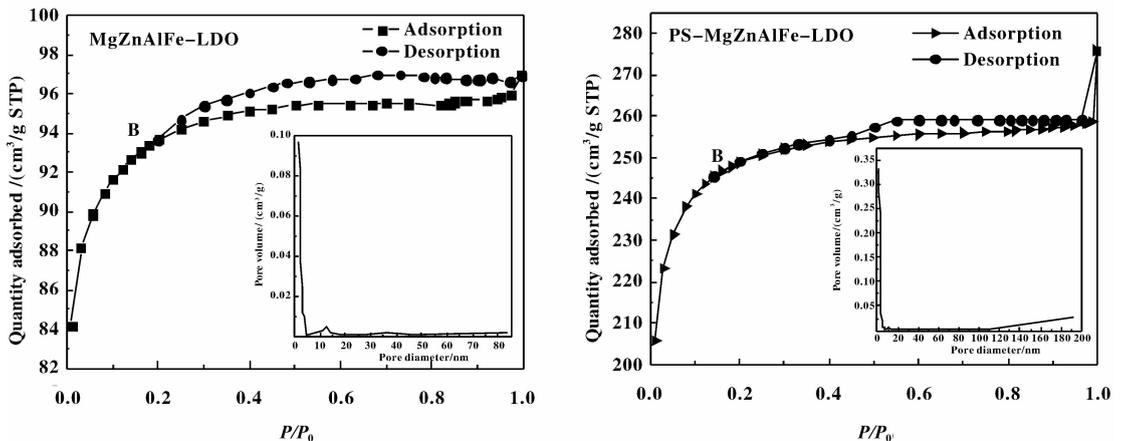
表1 样品的比表面积与孔径

Table 1 Specific surface area and pore size of samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size/nm	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
MgZnAlFe-LDO	284.06	2.09	0.15
PS-MgZnAlFe-LDO	760.90	2.24	0.43

图3为采用模板前后制备的MgZnAlFe-LDO和PS-MgZnAlFe-LDO的 N_2 -吸附-脱附(BET)等温线及孔径分布图. 据IUPAC提出的物理吸附等温线分类, 两材料的 N_2 -吸附-脱附等温线均属典型的IV型等温线^[27], 图中 p/p_0 较低段出现了明显的拐点(B点), 这是单层分子吸附饱和的标志, 随 p/p_0 增加, 开始发生多分子层吸附, 且等温线上均可观察到H4型的迟滞环, 显示所制样品中含有狭窄的缝

形介孔结构, 与由BJH方法计算出的样品孔径分布图中孔径主要分布在2~5 nm的结果相一致; 但从吸附量来看, 采用模板制备的样品的孔比未加模板的多, 且当 $p/p_0 > 0.95$, PS-MgZnAlFe-LDO吸附曲线出现明显上扬, 说明样品中存在大孔结构^[28], 对应其孔径分布图中孔径在130~190 nm的孔. 故该样品为具有介孔-大孔多级复合孔结构和较大比表面积的催化材料.

图3 样品的 N_2 -吸附-脱附等温线及孔径分布图Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherm and the pore size distribution of samples

2.1.4 XPS分析 为能进一步说明生物模板法制备的MgZnAlFe四元复合氧化物多孔材料中各元素的化学形态, 采用X光电子能谱仪(XPS)对其进行分析, 结果见表2和图4. 图4(a)是PS-MgZnAlFe-LDO表面全谱扫描检测到的Mg 1s、Zn 2p、Fe 2p、O 1s、C 1s及Al 2p的XPS峰, 其中C 1s峰可能是模板未完全烧除残留的污染峰; 图4(b)是Mg 1s的高分辨XPS图谱, 图中1 303.3 eV处是Mg 1s峰, 对应MgO中的Mg—O键; 图4(c)是Zn 2p的高分辨XPS图谱结果, 由于自旋-轨道耦合作用, Zn 2p峰呈现双重峰: 分别于1 044.8、1 021.7 eV附近出

现Zn 2p_{1/2}与Zn 2p_{3/2}峰, 对应ZnO中的Zn—O键; 图4(d)是Al 2p的高分辨XPS图谱, 图中74.3 eV附近是由Al₂O₃中Al—O键产生的峰; 图4(e)是Fe 2p的高分辨XPS图谱, 图中710.5、710.8 eV处分别出现Fe₃O₄、Fe₂O₃中Fe—O键对应的峰, 说明Fe在样品中主要以Fe₃O₄和Fe₂O₃的形式发挥催化作用, 但因氧化物中Fe含量较少(PP At. %为0.5%), 导致峰面积较小; 图4(f)是O 1s的高分辨XPS图谱, 图中531.1 eV附近出现对应氧化物中M—O—M键的峰, 其中, M代表Mg、Zn、Al、Fe金属元素.

表 2 PS-MgZnAlFe-LDO 中主要元素的 XPS 测试结果

Table 2 XPS test results of major elements of PS-MgZnAlFe-LDO

Element name	Start BE /eV	Peak BE /eV	End BE /eV	FWHM /eV	PP Height CPS	PP Hgt (N)	PP At. /%
Mg 1s	1308.9	1303.3	1296.1	2.1	3299.1	3.7	6.0
Zn 2p	1051.9	1021.7	1015.1	2.1	6029.0	1.5	2.4
Al 2p	80.8	74.3	67.7	2.1	490.8	2.8	4.6
Fe 2p	759.9	710.5	700.1	4.1	1048.3	0.3	0.5
O 1s	544.9	531.1	525.1	3.4	23251.4	33.2	53.4
C 1s	297.9	284.6	279.1	1.9	5880.6	20.6	33.2

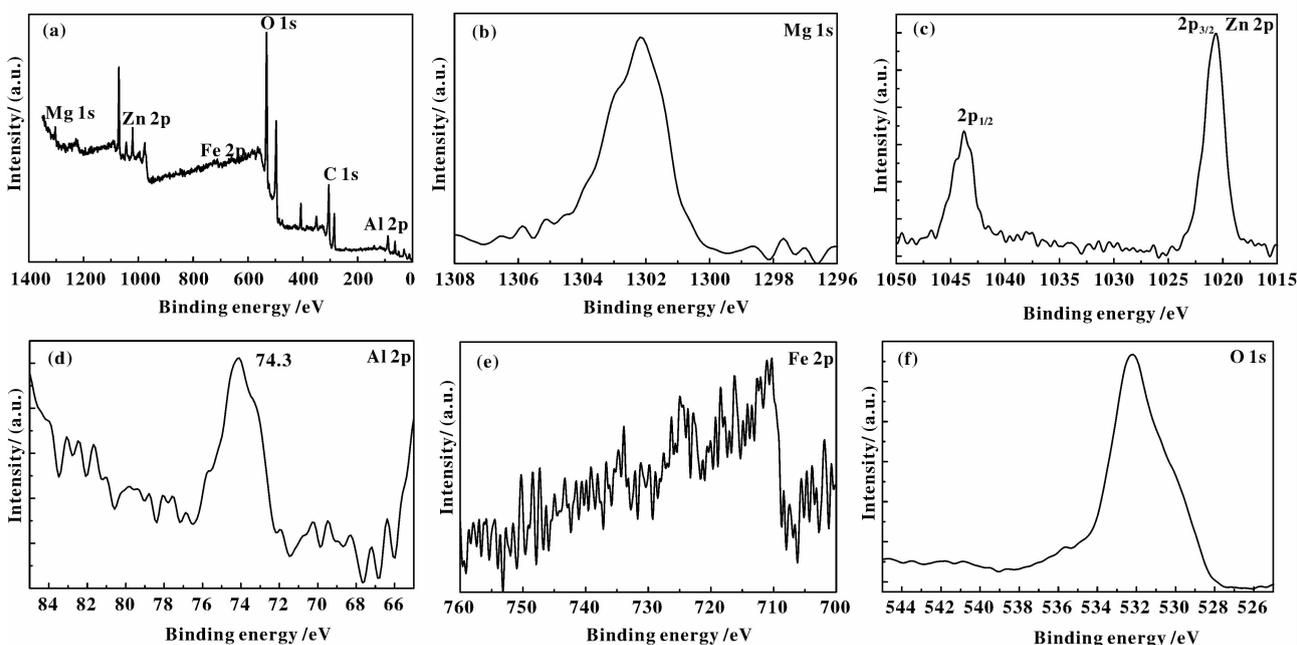


图 4 PS-MgZnAlFe-LDO 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of PS-MgZnAlFe-LDO

2.2 多孔复合金属氧化物的催化性能

2.2.1 不同催化剂催化性能比较 α -蒎烯催化氧化主要得到 3 种产物, 可用图 5 表示。

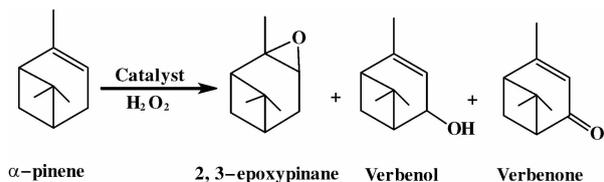
图 5 α -蒎烯催化氧化反应Fig. 5 Catalytic oxidation of α -pinene

表 3 为所制备的不同金属复合氧化物对 $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha$ -蒎烯氧化反应的催化性能比较, 其中 α -蒎烯与 H_2O_2 摩尔比为 1 : 1. 由表可得, 未添加催化剂时 α -蒎烯转化率为 5.59%, 表示反应中存在少量

H_2O_2 自催化作用; 在相同反应条件下, 催化剂的金属种类越多其 α -蒎烯转化率越高, 这可能由于多金属的协同效应对催化剂的活性产生的影响, 四元催化剂显示出了最高的协同效应, 表现出优异的催化活性, α -蒎烯的转化率可达到 31.20%; 同时, 从表中还可得出添加淀粉模板的四元催化剂的活性高于传统催化剂 MgZnAlFe-LDO 的活性, 这可能是由于淀粉以“嵌入”式发挥模板作用使得 PS-MgZnAlFe-LDO 具有特殊的丰富孔结构及高比表面积, 因此催化活性提高了. 故选择四元 PS-MgZnAlFe-LDO 作为催化剂考察其它的反应参数.

2.2.2 催化反应溶剂的探讨 图 6 显示不同溶剂 (CHCl_3 、乙腈、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、DMF 及它们与水体积比为 4 : 1 的混合溶剂) 对 PS-MgZnAlFe-LDO 催化 $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha$ -蒎烯氧化反应的影

表3 不同催化剂的催化性能比较

Table 3 Comparison of catalytic property of different catalyst

Catalysts	$X(\alpha\text{-pinene})$	$S(2, 3\text{-epoxypinane})$	$S(\text{Verbenol})$	$S(\text{Verbenone})$
	/%	/%	/%	/%
None	5.59	44.36	35.49	20.15
PS-ZnAl-LDO	24.33	56.70	30.76	12.54
PS-ZnFe-LDO	26.74	52.54	39.52	7.94
PS-ZnAlFe-LDO	29.22	40.98	38.59	20.43
PS-MgZnAlFe-LDO	31.20	45.23	37.49	17.28
MgZnAlFe-LDO	22.87	46.07	36.62	17.31

X /% : the conversion of α -pinene; S /% : the selectivity of oxidation products.

Reaction conditions: 10.0 mg catalyst, 136.2 mg α -pinene, 113.3 mg 30% H_2O_2 , 2 mL solvent (ethyl acetate), reaction temperature 30 $^\circ\text{C}$, reaction period 4 h.

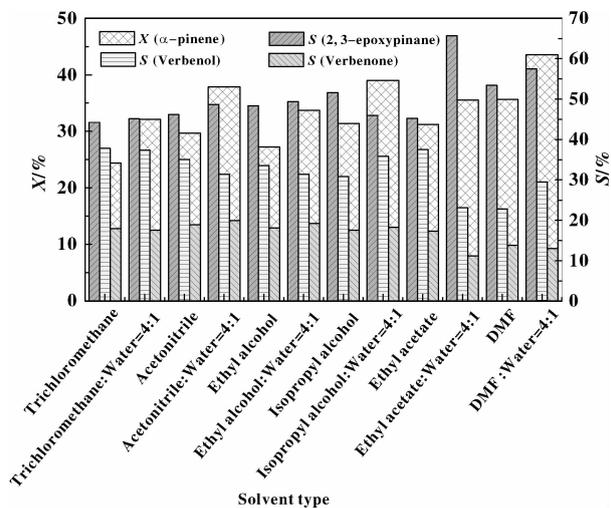


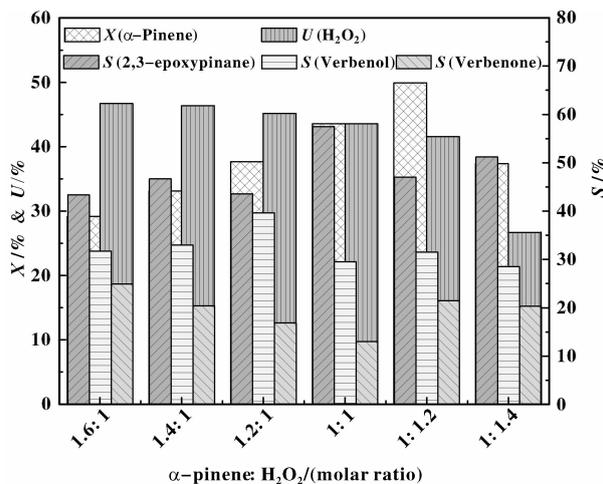
图6 溶剂对催化性能的影响

Fig. 6 The effect of solvents on catalytic property

Reaction conditions: 10.0 mg catalyst (PS-MgZnAlFe-LDO), 136.2 mg α -pinene, 113.3 mg 30 wt% H_2O_2 , 2 mL solvent, reaction temperature 30 $^\circ\text{C}$, reaction period 4 h.

响。由图可得,有机溶剂中加入少量水时 α -蒎烯的转化率均较未加水时的高,说明 $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha$ -蒎烯氧化反应中存在少量的水有利于反应的进行,这可能是因为它不仅抑制 H_2O_2 在催化剂表面的分解,从而提高 H_2O_2 的利用率,还可以抑制催化剂对氧化产物的催化重排、开环等反应。其中,混合溶剂 $V_{(\text{DMF})} : V_{(\text{水})} = 4 : 1$ 的催化性能最佳,其 α -蒎烯转化率达43.6%,这可能是由于DMF与金属离子之间存在协同作用^[29],图中溶剂为 $V_{(\text{乙酸乙酯})} : V_{(\text{水})} = 4 : 1$ 时,转化率虽比 $V_{(\text{DMF})} : V_{(\text{水})} = 4 : 1$ 的低,但其2,3-环氧蒎烷的选择性却高达65.7%,这将对实际生产需求提供理论依据,可见溶剂在 $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha$ -蒎烯氧化反应中发挥关键作用。

2.2.3 H_2O_2 用量的考察 溶剂为 $V_{(\text{DMF})} : V_{(\text{水})} = 4 : 1$,氧化剂 H_2O_2 的量对PS-MgZnAlFe-LDO催化性能的影响见图7。由图可知,随着 α -蒎烯/ H_2O_2

图7 α -蒎烯/ H_2O_2 摩尔比对催化性能的影响Fig. 7 The effect of α -pinene/ H_2O_2 molar ratio on catalytic property

U /% : the utilization rate of H_2O_2 .

Reaction conditions: 10.0 mg catalyst (PS-MgZnAlFe-LDO), 136.2 mg α -pinene, 2 mL solvent ($V_{(\text{DMF})} : V_{(\text{water})} = 4 : 1$), reaction temperature 30 $^\circ\text{C}$, reaction period 4 h.

摩尔比值的降低,即 H_2O_2 量的增加, α -蒎烯转化率先升后降,当摩尔比为1:1.2时,转化率最高,达49.9%,而随 H_2O_2 量的继续增加,即 α -蒎烯/ H_2O_2 摩尔比值继续降低,转化率反而有所下降。这可能是因为 H_2O_2 量增加之后,会造成单位时间内 H_2O_2 分解为氧的量增加,氧分子在从液体中溢出的时候,会起到一个类似于(隔离 α -蒎烯与 H_2O_2

接触)搅拌的作用,从而造成 α -蒎烯与 H_2O_2 的接触有效时间变短;也有可能 H_2O_2 浓度较大时,部分 H_2O_2 于催化剂表面分解加剧而导致用于 α -蒎烯氧化的有效 H_2O_2 降低,因此催化性能下降,至于确切的原因有待进一步深入的探索.由图还可看出 H_2O_2 的利用率随 α -蒎烯/ H_2O_2 摩尔比值的降低,即 H_2O_2 量的增加而逐渐下降,虽然 α -蒎烯/ H_2O_2 摩尔比值较高时有利于提高 H_2O_2 的有效利用率,但对 α -蒎烯的转化率却不够理想.所以,综合考虑 α -蒎烯/ H_2O_2 摩尔比为1:1.2是最佳配比,此时,不仅 α -蒎烯转化率最佳,且 H_2O_2 的有效利用率也较高.

2.2.4 反应温度的探讨 温度对PS-MgZnAlFe-LDO催化性能的影响见图8.由图可得,在20℃

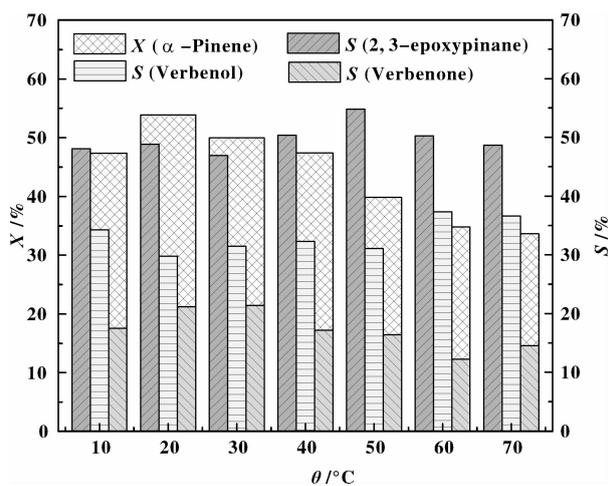


图8 反应温度对催化性能的影响

Fig. 8 The effect of reaction temperature on catalytic property
Reaction conditions: 10.0 mg catalyst (PS-MgZnAlFe-LDO),
136.2 mg α -pinene, 135.6 mg 30% H_2O_2 , 2 mL
solvent ($V_{(DMF)} : V_{(water)} = 4 : 1$), reaction period 4 h.

前,随着反应温度的升高, α -蒎烯的转化率逐渐升高,当反应温度为20℃时 α -蒎烯转化率为53.8%,达到最高.20℃后,随温度的上升, α -蒎烯的转化率依次降低,尤其是40℃后降低幅度较大,这可能是由于温度上升导致 H_2O_2 分解加速,降低催化氧化的进行;当温度为60℃时,产物中马鞭草烯醇的选择性大幅度升高至37.4%,这可能是由于C=C双键中 π 键键能比烯丙位C—H键的键能小,故低温有利于 α -蒎烯环氧化反应的进行,高温却能提高烯丙位C—H键氧化反应的选择性^[2,30],即反应温度较高时,烯丙位氧化反应加快,

可见环氧化反应基本于室温下完成,对工业生产的节能、环保倡导起到关键作用.

3 结论

采用马铃薯淀粉为模板,将生物模板法与传统LDHs共沉淀法相结合,制备出MgZnAlFe四元复合金属氧化物催化材料,表征结果显示,该生物模板以“嵌入”方式发挥作用,得到具有丰富介孔(约2~5 nm)和大孔的多级孔材料,该材料具有良好的结晶度,比表面积高达760.90 m²/g;催化结果表明,淀粉模板法制备的MgZnAlFe四元复合多孔氧化物在温和的反应条件下对 H_2O_2 - α -蒎烯具有良好的催化氧化性能,当 α -蒎烯/ H_2O_2 摩尔比为1:1.2,催化剂用量为10.0 mg,溶剂为2 mL $V_{(DMF)} : V_{(水)} = 4 : 1$ 的混合溶液、20℃下反应4 h时, α -蒎烯转化率可达53.8%,产物2,3-环氧蒎烷、马鞭草烯醇、马鞭草烯酮的选择性分别为48.9%、29.9%、21.3%.可见该法制备工艺简单,成本低廉,绿色环保,所合成的多孔复合氧化物具有良好的催化性能,不仅拓宽了金属复合氧化物的合成路径,还降低了工业生产中催化剂的制备成本.

参考文献:

- [1] Maksimchuk N V, Melgunov M S, Mrowiec-Białoń J, et al. H_2O_2 -based allylic oxidation of α -pinene over different single site catalysts [J]. *J Catal*, 2005, **235**(1): 175-183.
- [2] Cánepa A L, Herrero E R, Crivello M E, et al. H_2O_2 -based α -pinene oxidation over Ti-MCM-41. A kinetic study [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(1): 1-7.
- [3] Xiao Yi (肖毅), Huang Hong-mei (黄红梅), Mao Li-qiu (毛丽秋), et al. One-step conversion of α -pinene to campholenic aldehyde via VO(acac)₂-catalyzed oxidation (乙酰丙酮氧钒催化氧化 α -蒎烯一步转化成龙脑烯醛) [J]. *Chinese J Appl Chem* (应用化学), 2010, **27**(11): 1272-1275.
- [4] Casuscelli S G, Eimer G A, Canepa A, et al. Ti-mcm-41 as catalyst for α -pinene oxidation; study of the effect of Ti content and H_2O_2 addition on activity and selectivity [J]. *Catal Today*, 2008, **133/135**: 678-683.
- [5] Michel T, Betz D, Cokoja M, et al. Epoxidation of α -pinene catalyzed by methyltrioxorhenium(VII): influence of additives, oxidants and solvents [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(1): 9-14.

- [6] Mandelli D, Vliet M C A V, Sheldon R A, *et al.* Alumi-na-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **219**(1/2): 209–213.
- [7] Cao Guo-ying(曹国英), Xi Zu-wei(奚祖威). Epoxidation of α -pinene and Styrene Catalyzed by manganese complexes containing tetradente ligands (四齿锰络合物对 α -蒎烯及苯乙烯的催化环氧化研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1994, **8**(3): 232–236.
- [8] On D T, Kapoor M P, Joshi P N, *et al.* Catalytic epoxidation of α -pinene over bifunctional mesoporous molecular sieves [J]. *Catal Lett*, 1997, **44**(3/4): 171–176.
- [9] Klaas M R G, Warwel S. Chemoenzymatic epoxidation of alkenes by dimethyl carbonate and hydrogen peroxide [J]. *Org Lett*, 1999, **1**(7): 1025–1026.
- [10] Merlau M L, Grande W J, Nguyen S B T, *et al.* Enhanced activity of manganese (iii) porphyrin epoxidation catalysts through supramolecular complexation [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2000, **14**(1): 79–84.
- [11] Silva M S A, Neves G P M S M, Martins R L R, *et al.* Photo-oxygenation of meso-tetraphenylporphyrin derivatives: the influence of the substitution pattern and characterization of the reaction products [J]. *J Porphyr Phthalocya*, 1998, **2**(1): 45–51.
- [12] a. Li W, Wu P X, Zhu Y J, *et al.* Catalytic degradation of bisphenol A by CoMnAl mixed metal oxides catalyzed peroxymonosulfate: Performance and mechanism [J]. *Chem Eng J*, 2015, **279**: 93–102.
b. Sun Fan(孙 璠), Li Ze-long(李泽龙), Liu Pu(刘蒲), *et al.* Preparation of Pd nanoparticles supported on Mg-Al mixed metal oxide Catalysts for one-pot synthesis imine from alcohol and primary amine (镁铝复合金属氧化物负载纳米 Pd 催化剂的制备及其在醇胺一步合成亚胺反应中的应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **29**(5): 410–417.
- [13] a. Janga W J, Jeong D W, Shim J O, *et al.* Metal oxide (MgO, CaO, and La₂O₃) promoted Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for H₂ and CO production from two major greenhouse gases [J]. *Renew Energ*, 2015, **79**: 91–95.
b. Bao Yu-hong(包玉红), Jia Mei-lin(贾美林), Wang jiang(王 奖), *et al.* The production of Cu-Mg-Al hydrotalcite like compounds and their performance for the synthesis of diaryl ether (Cu-Mg-Al 类水滑石的制备及其对二苯醚合成的催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 548–555.
c. Sun Wen(孙 雯), Wang Xiao-li(王晓丽), Zhao Zhen-hua(赵振华), *et al.* Selective oxidation of toluene to benzyl alcohol catalyzed by F- modified CuNiAl hydrotalcite compounds(F 改性 CuNiAl 水滑石选择性催化氧化甲苯生成苯甲醇) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 37–42.
- [14] Zhang YX, Hao X D, Kuang M, *et al.* Preparation, characterization and dye adsorption of Au nanoparticles/ZnAl layered double oxides nanocomposites [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **283**: 505–512.
- [15] Nejatia K, Asadpour-Zeynali K. Electrochemical synthesis of nickel-iron layered double hydroxide; application as a novel modified electrode in electrocatalytic reduction of metronidazole [J]. *Mater Sci Eng C*, 2014, **35**: 179–184.
- [16] Chubar N, Gerda V, Megantari O, *et al.* Applications versus properties of Mg-Al layered double hydroxides provided by their syntheses methods; alkoxide and alkoxide-free sol-gel syntheses and hydrothermal precipitation [J]. *Chem Eng J*, 2013, **234**(12): 284–299.
- [17] Rives V, Arco M, Martín C. Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review [J]. *J Control Release*, 2013, **169**(1/2): 28–39.
- [18] Sotiropoulou S, Sierra-Sastre Y, Mark S S, *et al.* Biotemplated nanostructured materials [J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(3): 821–834.
- [19] Liu Yu-liang(刘玉良), You Cui-rong(由翠荣), LI Yang(李 杨), *et al.* Preparation of Au@TiO₂ catalyst using escherichia coil as the template and its oxidation reaction activity toward CO(大肠杆菌为模板制备 Au@TiO₂ 催化剂及其 CO 氧化反应活性) [J]. *Acta Phys Chim Sin* (物理化学学报), 2010, **26**(9): 2455–2460.
- [20] He Z L, Que W X, He Y C. Synthesis and characterization of bioinspired hierarchical mesoporous TiO₂ photocatalysts [J]. *Mater Lett*, 2013, **94**: 136–139.
- [21] Song F, Su H, Han J, *et al.* Controllable synthesis and gas response of biomorphic SnO₂ with architecture hierarchy of butterfly wings [J]. *Sensor Actuat B: Chem*, 2010, **145**(1): 39–45.
- [22] a. Song P, Zhang H, Han D, *et al.* Preparation of biomorphic porous LaFeO₃ by sorghum straw biotemplate method and its acetone sensing properties [J]. *Sensor Actuat B: Chem*, 2014, **196**(6): 140–146.
b. Zhao Lin(赵 林), Lin Xiao-zhen(林小贞), Lai Hong-bo(赖宏波), *et al.* Preparation and visible light photocatalytic activity of silk fibroin / TiO₂ nanocomposite(丝素蛋白/TiO₂ 复合催化剂的制备及其可见光催

- 化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 275-281.
- c. Wang Ting(王婷), Yan Xiao-qing(严孝清), Zhao Shi-shun(赵士舜), *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO₂ microspheres (三维有序介孔/大孔 TiO₂ 微球的制备、表征及光催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 359-366.
- [23] Gong Liang-yu(龚良玉), Sun Lu-xia(孙露霞). Synthesis of MnO₂ nanorods by using starch as template (淀粉模板法辅助合成二氧化锰纳米棒及其电容特性研究) [J]. *Mod Chim Ind* (现代化工), 2010, **30**(4): 50-53.
- [24] Starbird R, García-González C A, Smirnova I, *et al.* Synthesis of an organic conductive porous material using starch aerogels as template for chronic invasive electrodes [J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2014, **37**(4): 177-183.
- [25] 胡路阳, 张善美. 淀粉模板法制备具有多级孔结构的块体碳[C]. 长春: 第十三届固态化学与无机合成学术会议, 2014.
- [26] Prince J, Tzompantzi F, Mendoza-Damián G, *et al.* Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2015, **163**: 352-360.
- [27] Luo M F, Ma J M, Lu J Q, *et al.* High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation [J]. *J Catal*, 2007, **246**(1): 52-59.
- [28] Wang You-he(王有和), Kou Long(寇龙), Sun Hong-man(孙洪满), *et al.* Controllable preparation and characterization of three-dimensionally ordered macro-mesoporous silica monolith (三维有序大孔-介孔二氧化硅的可控制备及表征) [J]. *Chin J Inorg Chem* (无机化学学报), 2015, **31**(5): 947-953.
- [29] Tang B, Lu X H, Zhou D, *et al.* Highly efficient epoxidation of styrene and α -pinene with air over Co²⁺-exchanged ZSM-5 and beta zeolites [J]. *Catal Comm*, 2012, **21**: 68-71.
- [30] Peeters J, Vereecken L, Fantechi G. The detailed mechanism of the OH-initiated atmospheric oxidation of α -pinene: a theoretical study [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, **3**(24): 5489-5504.

Study on Preparation of Composite Metal Oxides by Using Starch as Biotemplate and Their Catalytic Properties of α -pinene Oxidation

DUAN Sheng-cong, LI Xue, LI Yue, CHEN Chun-xia*

(College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: A series of porous composite metal oxides were successfully prepared based on coprecipitation, ageing and calcination, using starch as biotemplate and LDHs as precursors. The morphologies, structures and chemical compositions of the as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX), N₂ adsorption-desorption analysis (BET) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that the starch plays an embedded template during the formation of composite oxides, and the prepared MgZnAlFe quaternary composite oxide has a particular morphology, good crystallinity, abundant distributions of mesoporous (2 ~ 5 nm pore size) and macroporous, and BET surface area of 760.90 m²/g. The porous composite oxides were then applied to catalyze the oxidation of α -pinene with 30% H₂O₂ as the oxidant. The results show that the conversion of α -pinene can reach 53.8%, and the selectivities of 2,3-epoxypinane, verbenol, verbenone are 48.9%, 29.9% and 21.3%, respectively, under the following reaction conditions: 10.0 mg porous MgZnAlFe quaternary composite oxide as the catalyst, α -pinene/H₂O₂ molar ratio of 1 : 1.2 in 2 mL DMF/H₂O (volume ratio was 4 : 1) at 20 °C for 4 h.

Key words: biotemplate method; starch; composite oxide; α -pinene; catalytic oxidation