构筑可控催化氧化性能催化剂用于醇的转化*

纪红兵 王乐夫 陈清林

(华南理工大学化工与能源学院, 广州 510640)

摘要 通过金属离子替代的方法设计了催化氧化性能不同的 Mg-Al-Ru-CO_3 类水滑石、 Co-Al-Ru-CO_3 类水滑石和 $\text{Ru-Co(OH)}_2\text{-CeO}_2$ 等三种催化剂. XRD 实验表明钌部分替换制得的 Mg-Al-Ru-CO_3 和 Co-Al-Ru-CO_3 可保持水滑石的结构; 但用铈替代铝之后得到的 $\text{Ru-Co(OH)}_2\text{-CeO}_2$ 催化剂无法保持水滑石的结构, 而是由氢氧化钴和二氧化铈的微晶组成. XPS 和 Ru K-edge XAFS 的测试结果证实 Mg-Al-Ru-CO_3 催化剂中钌被等键长的 6 个氧原子包围, 该催化剂可有效地催化氧化醇类; Co-Al-Ru-CO_3 催化剂中钌被两种键长不等的 6 个氧原子包围, 其中短键长的 Ru=O 是催化氧化性能增强的原因; $\text{Ru-Co(OH)}_2\text{-CeO}_2$ 催化剂中钌被两种键长不等的 5 个氧原子包围, 其对于各类醇均有高效的催化氧化性能, 原因归功于配位数少的钌物种.

关键词: 钌, 水滑石, 醇, EXAFS, 催化氧化

中图分类号: O643.2

水滑石的分子组成是 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 它是具有阴离子插层的离子型层状化合物, 由带正电荷的镁铝金属氢氧化物层(Brucite 层)和层间带负电荷的碳酸根阴离子层(中间层)构成. 由于水滑石中的金属阳离子和阴离子均具有可替换性, 因此水滑石类材料引起人们广泛的兴趣, 并在工业中作为离子交换剂、吸附剂、离子导体、催化剂及催化剂载体等得到广泛的应用^[1].

氧化反应在化学研究及工业生产方面均得到广泛的应用^[2]. 水滑石类材料由于具有独特的双层结构, 可在环境友好的氧化反应中作为催化剂应用于多种化合物的氧化转化, 这包括烷烃^[3]、烯烃^[4]、醇类^[5]、硫醇化合物^[6]、醛类^[7]、酮类^[8]、胺类^[9]、吡啶类化合物^[10]、苯酚^[11]、氮氧化物^[12]、一氧化碳^[12]等. 在醇类氧化的绿色化研究方面, 不采用目前广泛使用的均相体系, 代之使用可回收反复使用的固体催化剂是目前研究的热点^[13-14].

我们在前文里只是简单报道了通过阳离子钴和铈替代后制得的 $\text{Ru-Co(OH)}_2\text{-CeO}_2$ 催化剂对于各类醇^[15]和各类醛^[16]表现出的优异氧化性能, 但对于催化剂本身的设计并没有作说明. 我们曾对钌改性的尖晶石催化剂进行过剖析^[17], 这里通过镁铝水滑石作为模板, 在此基础上对它进行催化剂设计; 通过

对金属阳离子的逐步替换, 并通过多种表征手段剖析结构在逐步修饰过程中的变化, 和因此带来的性能的变化, 给出了催化剂修饰后结构和性能之间的关系, 为催化剂性能调变提供了设计方案.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用湿化学法制备三类催化剂, 其典型的制备历程如下: 将 13.3 mmol Na_2CO_3 和 46.4 mmol NaOH 配成 40 mL 的混合水溶液, 置于装有机机械搅拌和回流冷却的三口烧瓶中, 将 1.53 mmol RuCl_3 、10.2 mmol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5.1 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中形成 20 mL 混合盐溶液, 然后将混合盐溶液慢慢地加入到搅拌的碱溶液中, 形成的混合物在 65 °C 搅拌 18 h 后, 自然冷却至室温, 然后用去离子水洗涤至呈中性, 最后在 110 °C 下空气气氛中干燥 12 h, 可分别制得 Mg-Al-Ru-CO_3 催化剂 (1.14 g)、 Co-Al-Ru-CO_3 催化剂 (1.38 g) 和 $\text{Ru-Co(OH)}_2\text{-CeO}_2$ 催化剂 (2.15 g).

1.2 醇的氧化反应

将 2 mmol 反应物、0.3 g 催化剂和 5 mL 三氟甲苯溶剂置于 Schlenk 反应管中, 在 O_2 的气氛下冷却

水回流,反应温度为 60 °C,常压.反应后,将产物和催化剂离心分离,采用萘作为内标物,通过气相色谱仪(Shimadzu GC14C)进行定量分析.

1.3 催化剂表征

XRD 物相分析在日本岛津 XD-3A X 射线衍射仪上进行,采用 Cu 靶, Ni 滤波,射线波长为 0.15405 nm,管电压 30 kV,电流 30 mA,扫描速率 $4(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$.

用 Shimadzu 的 ESCA-KM 型光电子能谱仪测定催化剂中各元素的电子结合能, Mg K_{α} 为发射源.

采用 Ru K -edge XAFS spectra (Beam line: BL01B1, Spring-8, Prop.No:2000A0278, Harima, Japan)判断活性位 Ru 离子周围的环境.具体测试条件为室温,环能量(ring energy)为 2.5 GeV,贮存环内电流(storage current)为 390~210 mA,采用平行的 Si(311)单色器. EXAFS 数据用背景吸收系数校正, k^3 -weighted EXAFS 数据在区域 $0.35\text{ nm}<k<1.2\text{ nm}$ 范围内进行 Fourier 变换.通过逆 Fourier 变换可得到原子间距、近邻配位数和第一壳层的 Debye-Waller 因子等参数值.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的选择

对于固体氧化物催化剂的修饰,采用一种金属去替代另一种金属是调变催化性能常用且有效的方法.引入金属离子 M1 与其他金属离子 M2 形成 M1-O-M2 键,常可给予修饰后的催化剂独特的催化性能.依据这种设计思路,本文设计并考察了三种催化剂催化氧化性能,这三种催化剂为 Mg-Al-Ru-CO₃ 类水滑石、Co-Al-Ru-CO₃ 类水滑石和 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 催化剂.曾有文献报道 Mg-Al-Ru-CO₃ 类水滑石为有效的烯丙醇类和苯甲醇类催化氧化催化剂^[18];如果用钴替代镁,得到的类水滑石 Co-Al-Ru-CO₃ 显示出对烯丙醇类和苯甲醇类更强的氧化性能^[19].在对 Mg-Al-Ru-CO₃ 和 Co-Al-Ru-CO₃ 类水滑石材料通过 XRD、XPS 和 Ru K -edge XAFS 等表征手段进行详细剖析的基础上,我们将铈引入水滑石类材料并以之替代铝.设计出的催化剂不仅可高效地催化氧化烯丙醇类和苯甲醇类,而且可一步将不活泼的脂肪直链伯醇氧化成相应的羧酸,对于其他不活泼的环烷醇类也具有很好的催化氧化活性^[15].下文介绍三种催化剂的表征测试结果.

2.2 XRD 表征

图 1 给出了三种催化剂的 XRD 谱图.很显然, Mg-Al-Ru-CO₃ 和 Co-Al-Ru-CO₃ 均能保持水滑石结构.比较 Mg-Al-Ru-CO₃ 和 Co-Al-Ru-CO₃ 的(003)面 ($2\theta \approx 12^{\circ}$),可看出由于钴离子替换镁离子引起半峰宽的宽化,说明进入 Brucite 层的钴离子使 Co(OH)₂ 的晶体结构发生了部分扭曲,降低了水滑石结构的结晶度.还可以看出,铈的引入使得 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 催化剂无法保持水滑石层状结构,将 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 催化剂的晶形与 Co(OH)₂ 和 CeO₂ 的晶形进行对比,在 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 催化剂的 XRD 谱图中可以很明显地看到 Co(OH)₂ 和宽化了的 CeO₂ 衍射峰,说明该催化剂由 CeO₂ 和 Co(OH)₂ 两种微晶组成.尽管通过加热搅拌和干燥,Co 仍然以二价存在,而三价的 Ce 则被氧化为四价.在 XRD 谱图中没有发现钨的晶型,说明钨得到了很好的分散.

2.3 XPS 表征

采用 XPS 对 Mg-Al-Ru-CO₃ 类水滑石、Co-Al-Ru-CO₃ 类水滑石和 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 中的 Ru、Co、Al、Ce 和 O 等五种元素的进行了分析,结果如表 1 所示.值得提出的是,在通常的 XPS 测试中,表面污染碳 C 1s 峰位用来校正能量标尺,但对于含有钨的样品,由于 C 1s 的电子结合能位置与 Ru 的最强峰 Ru 3d_{3/2} 非常接近,一般以 Ru 3p 峰位来校正能量标尺^[20],这里仍采用 C 1s 来校正能量标尺.

2.3.1 Ru 3p_{3/2}

在测试的三种催化剂中, Mg-Al-Ru-CO₃ 类水滑石的 Ru 3p_{3/2} 电子结合能最低,当使用钴来替代镁时,由于钴和钨的相互作用,使得 Co-Al-Ru-CO₃ 类水滑石催化剂中 Ru 3p_{3/2} 的结合能提高,这也意味着 Ru 的氧化态的增强. Matsushita 等^[19]也认为在 Brucite 层中使用钴替换镁导致了新的活性物种 Ru=O 的生成.铈替代铝则使水滑石的晶形发生破坏,产生了 CeO₂ 和 Co(OH)₂ 微晶,钨、钴和铈组分之间协同

图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra of the catalysts

表 1 Ru 3p_{3/2}, Co 2p_{3/2}, Al 2p, and O 1s 的电子结合能Table 1 Electron binding energies(E_b) of Ru 3p_{3/2}, Co 2p_{3/2},Al 2p, and O 1s^a

Element	Catalyst	E_b / eV	FWHM (eV)	Ascription
Ru	Mg-Al-Ru-CO ₃	463.0	4.103	Ru ³⁺
	Co-Al-Ru-CO ₃	464.0	4.250	Ru ⁴⁺
	Ru-Co(OH) ₂ -CeO ₂	464.4	4.868	Ru ⁴⁺
	Ru ^b	461.5		Ru ⁰
Co	Co-Al-Ru-CO ₃	780.9	2.607	Co ²⁺
	Ru-Co(OH) ₂ -CeO ₂	780.8	2.552	Co ²⁺
	Co(OH) ₂ -CeO ₂	783.9	3.736	Co ²⁺ , Co ³⁺
	Co ^b	778.3		Co ⁰
Al	Mg-Al-Ru-CO ₃	73.8	1.979	Al ³⁺
	Co-Al-Ru-CO ₃	70.8	2.212	Al ³⁺
	Al ₂ O ₃ (α) ^b	73.9		Al ³⁺
O ^c	Mg-Al-Ru-CO ₃	537.3	2.413	O ²⁻
	Co-Al-Ru-CO ₃	531.5	3.230	O ²⁻ , O ⁻ (less)
	Ru-Co(OH) ₂ -CeO ₂	530.5	3.368	O ⁻ (more), O ²⁻

a) C 1s (pollution) was taken as an internal reference for the energy calibration; b) Values compiled by Gwyn Williams, <http://xray.uu.se/hypertext/EBindEnergies.html>; c) O²⁻: lattice oxygen; O⁻: peroxygen

作用则使得钌的氧化态进一步提高,这一点在后面的表征中继续深入阐述。

2.3.2 Co 2p_{3/2}

在 Co-Al-Ru-CO₃ 和 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 催化剂中 Co 2p_{3/2} 的电子结合能非常接近,这意味着在两种催化剂中钴的化学环境较为类似。我们同时考察了没有添加钌的 Co(OH)₂-CeO₂,没有添加钌的 Co 2p_{3/2} 的电子结合能与添加钌的两种催化剂相比,其化学位移高达 3.1 eV,也说明了钌与钴之间有很强的相互作用,这与在 Ru 3p_{3/2} 的讨论是一致的。

2.3.3 Al 2p

对比 Mg-Al-Ru-CO₃ 和 Co-Al-Ru-CO₃ 催化剂, Al 2p 的电子结合能相差很大,达 3.0 eV。这表明用钴替代镁不仅使得钴与钌发生相互作用使钌的氧化态增高,而且极大地影响了铝的化学环境。

2.3.4 O 1s

最后考察了 Mg-Al-Ru-CO₃、Co-Al-Ru-CO₃ 和 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 三种催化剂的 O 1s 结合能,发现 O 1s 的电子结合能存在有趣的变化规律。O 1s 在 Mg-Al-Ru-CO₃、Co-Al-Ru-CO₃ 和 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 三种催化剂中的电子结合能分别为 537.3、531.5、530.5 eV。对比 Mg-Al-Ru-CO₃ 和 Co-Al-Ru-CO₃ 或 Ru-Co(OH)₂-CeO₂, 电子结合能的偏移意味着镁被更

易极化的钴替代。MgO 的离解能比 CoO 大得多,因此我们推测在 Co-Al-Ru-CO₃ 和 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 中存在着两种形态的氧,一种为晶格氧 O²⁻,另一种为过氧物种 O⁻。晶格氧在醇的氧化中起着形成钌的醇化物中间物种的功能,而过氧物种在由正辛醇氧化生成辛酸中的自由基历程中起着关键的作用,这一点在后文的反应部分加以说明。

从上面的讨论可以看出,以钴替代镁使得钌与钌之间发生协同作用,使得钌的氧化态增高,并使得氧的活泼性增强(过氧物种)。以钌替代铝导致了钌、钴与钌之间的协同作用,产生了更多的活泼的氧(过氧物种),其中对于钌的影响也可从 Ce 3d_{5/2} 的电子结合能看出,含有钌和不含有钌的 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 和 Co(OH)₂-CeO₂, 其 Ce 3d_{5/2} 结合能分别为 883.4 eV 和 886.3 eV, 偏移量高达 2.9 eV。

2.4 Ru K-edge XAFS

EXAFS 是一种有效的表征元素周围化学环境的手段,可以帮助解释许多催化反应的现象^[21]。这里我们采用 Ru K-edge XAFS 表征手段对于三种催化剂进行了测试。其表征结果如图 2 和表 2 所示。

从 k^3 -weighted Ru K-edge XAFS 的 FT 变换图中可以看出,对于 Mg-Al-Ru-CO₃、Co-Al-Ru-CO₃ 和 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 三种催化剂,在 0.35 nm 左右均没有吸收峰,表明没有 Ru-Ru 结合状态, Ru 离子以单核的物种存在,这一点与 XRD 表征中没有发现与钌有关的晶形一致。拟合结果表明 Mg-Al-Ru-CO₃ 催化剂中的钌原子被 6 个氧原子包围, Ru—O 的键长为 0.1995 nm; Co-Al-Ru-CO₃ 催化剂中的钌原子

图 2 k^3 -weighted EXAFS 的 FT 变换谱图和 Ru 的周围环境

Fig.2 FT magnitude of k^3 -weighted EXAFS and local environment of Ru

表 2 EXAFS 拟合分析结果^aTable 2 Result of curve-fitting analyses of EXAFS^a

Catalyst	Shell	<i>N</i> ^b	<i>d</i> / nm ^c	$\Delta\sigma(\text{nm}^2)^d$
Mg-Al-Ru-CO ₃	Ru-O	5.7	0.1995	0.000030
Co-Al-Ru-CO ₃	Ru-O (1)	1.0	0.1870	-0.000001
	Ru-O (2)	5.0	0.1999	0.000008
Ru-Co(OH) ₂ -CeO ₂	Ru-O (1)	0.9	0.1830	0.000215
	Ru-O (2)	3.9	0.1950	0.000036
RuO ₂ ^e	Ru-O	6.0	0.1960	0

a) The curve-fitting analysis was performed with inverse Fourier transformation with

0.12 nm < *R* < 0.19 nm range using shell parameters;b) *N*: coordination number; c) *d*: interatomic distance;d) $\Delta\sigma$ is the difference between the Debye-Waller factors of catalysts and RuO₂;

e) From the crystallographic data

同样被 6 个氧原子包围, 钌与周围氧的结合状态有两种, 有 5 个 Ru—O 键长为 0.1999 nm, 另有一个较短的 Ru—O 键长为 0.1870 nm, 该短键长表明形成了双键 Ru=O^[21]; Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 催化剂中的钌原子只被 5 个氧原子包围, 有 4 个 Ru—O 键长为 0.1950 nm, 另有一个 Ru—O 键长只有 0.1830 nm, 同样该短键长为双键 Ru=O^[22]. 无论用钴替代镁的 Co-Al-Ru-CO₃ 催化剂或是用铈替代铝的 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 催化剂, 均由于金属的替代导致了晶格的扭曲, 产生了 Ru=O 双键, 这也是催化氧化活性提高的原因.

2.5 催化剂的结构

根据 XRD、XPS 和 Ru *K*-edge XAFS 的表征测试结果, 结合水滑石类材料的双层结构, 推测催化剂的结构演变过程按照图 3 进行的.

2.6 催化剂的活性

在解析了 Mg-Al-Ru-CO₃、Co-Al-Ru-CO₃ 和 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 三种催化剂结构的基础上, 将该三种催化剂应用于肉桂醇(属烯丙醇类)、苯甲醇(属苯甲醇类)和正辛醇(属脂肪伯醇)的催化氧化反应中, 用以考察催化剂的结构与性能的关系. 反应均在常压氧气气氛 60 °C 下完成, 结果如表 3 所示.

从上面结果可看出, Co-Al-Ru-CO₃ 和 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 催化剂对于烯丙醇类和苯甲醇类的催化氧化效果要远远高于 Mg-Al-Ru-CO₃ 催化剂, 这表明 Ru=O 物种是氧化性能提高的主要因素. 对于正辛醇的氧化, Mg-Al-Ru-CO₃ 催化剂则表现出很低的氧化性能, 延长反应时间也不能使反应程度提高; 但 Co-Al-Ru-CO₃ 和 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 催化剂均具有一步将正辛醇氧化成辛酸的能力, 仅仅表现在反应程度的不同. 另外在用 Mg-Al-Ru-CO₃ 催化氧化正

辛醇的反应中没有发现辛酸的存在, 表明钴对于一步法由正辛醇生成辛酸起着关键的作用.

2.7 催化剂的结构与性能

在考察的三种催化剂中, 钌离子均是以单核物种的形式存在的. 当用钌来部分替代铝时, 形成的 Ru=O 键可顺利地将苯甲醇类和烯丙醇类氧化成相应的羰基化合物; 当用钴来替代镁时, 晶格扭曲使得钴的替代影响了 Ru 3*p*_{3/2}、Al 2*p* 和 O 1*s* 的电子结合能, 使得这些元素的化学环境发生较大的改变; Ru *K*-edge XAFS 的结果表明了 Ru=O 的生成, 此 Ru=O 双键是对苯甲醇类和烯丙醇类催化氧化

图 3 催化剂结构的演变过程

Fig.3 Proposed structures during the evolvement of catalysts

表 3 使用不同催化剂催化氧化肉桂醇、苯甲醇

Table 3 Catalytic oxidation of cinnamyl alcohol, benzyl alcohol, 1-octanol with different catalysts

Catalyst	Cinnamyl alcohol		Benzyl alcohol		1-octanol		
	Conversion(%)	Yield(%)	Conversion(%)	Yield(%)	Conversion (%)	Yield of octanal (%)	Yield of octanoic acid (%)
Mg-Al-Ru-CO ₃	38	37	35	35	16	15	0
Co-Al-Ru-CO ₃	100	98	100	98	90	26	63
Ru-Co(OH) ₂ -CeO ₂	100	99	100	100	100	1	97
Reaction time (h)	1		1		4		

Reaction conditions: catalyst (0.3 g); substrate (2 mmol); α , α , α -trifluorotoluene (5 mL); O₂; 60 °C

性能有较大提高的原因. 最后采用铈替代铝加剧了晶格的扭曲, 使之无法能够保持水滑石的双层结构, 形成了 Co(OH)₂ 和 CeO₂ 的微晶. Ru K-edge XAFS 也表明了 Ru=O 的生成, 另外这种加剧的扭曲使得钌与氧原子的配位数减少. 这种不饱和的配位结构使得该催化剂对于各类醇均具有很好的催化氧化性能.

3 结 论

通过对铝镁水滑石进行修饰设计了 Mg-Al-Ru-CO₃ 类水滑石、Co-Al-Ru-CO₃ 类水滑石和 Ru-Co(OH)₂-CeO₂ 等三种催化剂, 发现通过使用钴替代镁和使用铈替代铝使得制备的催化剂的催化氧化性能可调. 通过 XRD、XPS 和 Ru K-edge XAFS 等表征测试手段考察了三种催化剂的结构, 发现 Mg-Al-Ru-CO₃ 类水滑石中有 6 个等键长的 Ru—O 键, 使用钴替代镁后使得 Co-Al-Ru-CO₃ 类水滑石中有一个键长变短, 形成 Ru=O 键, 使用铈替代铝则不仅形成一个 Ru=O 键, 而且使钌与氧原子的配位数减至 5 个. 将这些表征同苯甲醇类、烯丙醇类和脂肪伯醇类的催化氧化性能进行关联, 发现 Ru=O 键的存在大大增强了催化氧化性能.

通过对水滑石的逐步修饰实现了催化氧化性能的调变, 也期望通过本文给出的催化剂设计思路给其他体系的催化剂修饰提供参考.

致谢: 对于日本国大阪大学的金田清臣、海老谷幸喜、水垣共雄等先生提供的帮助表示感谢.

References

- Rives, V. Layered double hydroxides: Present and future. New York: Nova Science Publishers, 2001
- Sheldon, R. A.; Kochi, J. K. Metal-catalyzed oxidations of organic compounds. New York: Academic Press, 1981
- Basile, F.; Fornasari, G.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today*, **2001**, **64**: 21
- Kaneda, K.; Yamaguchi, K.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K. *Catal. Surv. Jpn.*, **2000**, **4**: 31
- Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Rahman, A.; Reddy, C. V.; Rao, K. K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**: 763
- Liu, H.; Yang, X.; Ran, G.; Min, E. *J. Chem. Res., Synop.*, **2000**, 294
- He, Q. L.; Hu, C. W.; Zhang, Y. F.; Zhang, J. Y.; Wang, E. B. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1996**, **12**(4): 368 [贺庆林, 胡长文, 张云峰, 张继余, 王恩波. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **1996**, **12**(4): 368]
- Ueno, S.; Ebitani, K.; Ookubo, A.; Kaneda, K. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, **121**: 366
- Kaszonyi, A.; Cvengrošová, Z.; Hronec, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, **160**: 393
- Yamaguchi, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *New J. Chem.*, **1999**, **23**: 799
- Alejandre, A.; Medina, F.; Rodriguez, X.; Salagre, P.; Sueiras, J. E. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, **130B**(International Congress on Catalysis, 2000, Pt. B): 1763
- Chen, Y. H.; Xue, J. Z.; Hou, R. L.; Liu, Y.; Li, S. B. *J. Mol. Catal. (China)*, **2000**, **14**: 270 [陈英红, 薛锦珍, 侯瑞玲, 刘育, 李树本. 分子催化(Feizi Cuihua), **2000**, **14**: 270]
- Mallat, T.; Baiker, A. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**: 3037
- Ji, H. B.; She, Y. B. Green oxidation and reduction. Beijing: China Petrochemical Press, 2005 [纪红兵, 余远斌. 绿色氧化与化学. 北京: 中国石化出版社, 2005]
- Ji, H. B.; Ebitani, K.; Mizugaki, T.; Kaneda, K. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, **43**: 7179
- Ji, H. B.; He, D. G.; Song, J.; Qian, Y. *Chin. Chem. Lett.*, **2004**, **15**: 1241
- Ji, H. B.; Qian, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(9): 824 [纪红兵, 钱宇. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2003**, **19**(9): 824]
- Kaneda, K.; Yamashita, T.; Matsushita, T.; Ebitani, K. *J. Org. Chem.*, **1998**, **63**: 1750

- 19 Matsushita, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Chem. Commun.*, **1999**, 265
- 20 Guczi, L.; Sundararajan, R.; Koppány, Z.; Zsoldos, Z.; Schay, Z.; Mizukami, F.; Niwa, S. *J. Catal.*, **1997**, **167**: 482
- 21 Thomas, J. M.; Raja, R.; Johnson, B. F. G.; O'Connell, T. J.; Sankar, G.; Khimyak, T. *Chem. Commun.*, **2003**, 1126
- 22 Fung, W. H.; Yu, W. Y.; Che, C. M. *J. Org. Chem.*, **1998**, **63**: 2873

Development of Catalysts with Tunable Catalytic Oxidative Performance for Alcohols Conversion^{*}

Ji, Hong-Bing WANG, Le-Fu CHEN, Qing-Lin

(School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The catalytic oxidative performance of Mg-Al-Ru-CO₃ hydrotalcite, Co-Al-Ru-CO₃ hydrotalcite, Ru-Co(OH)₂-CeO₂ was well designed and tuned with substitution method. The XRD characterization presented that both the Mg-Al-Ru-CO₃ catalyst and Co-Al-Ru-CO₃ catalyst could keep hydrotalcite structure after the partial substitution of Al with Ru. However, after the substitution of Al with Ce, the structure of the obtained Ru-Co(OH)₂-CeO₂ catalyst was microcrystals of cobalt hydroxide and cerium oxide. The results of XPS and Ru K-edge XAFS suggested that the isolated Ru atom in Mg-Al-Ru-CO₃ hydrotalcite was surrounded by 6 oxygen atoms with only one type of Ru-O shells, which catalyzed alcohols oxidation efficiently; the isolated Ru atom in Co-Al-Ru-CO₃ hydrotalcite was surrounded by 6 oxygen atoms with two types of Ru-O shells, therein unsaturated Ru=O double bond was responsible for higher catalytic efficient for alcohols oxidation; the isolated Ru atom in Ru-Co(OH)₂-CeO₂ catalyst surrounded by 5 oxygen atoms with two types of Ru-O shells, therein the unsaturated coordination of Ru was the key to attain higher ability for various kinds of alcohols oxidation.

Keywords: Ruthenium, Hydrotalcite, Alcohols, EXAFS, Catalytic oxidation

Received; November 29, 2004; Revised; January 30, 2005. Correspondent; Ji, Hong-Bing (E-mail: cehbj@scut.edu.cn; Tel & Fax: 020-87114136).

^{*} The Project Supported by NSFC(20306009), NSF of Guangdong Province (31412) and the Key Fundamental Research Foundation (2004CCA03100)