

NaCl 修饰的 Cu-Ag/SiO₂ 双金属催化剂上 丙烯氧气环氧化反应研究

马花花, 王建发, 杨梁锋, 苏曙光*

(宁夏大学化学化工学院, 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏银川 750021)

摘要:通过先水热后浸渍制备了 NaCl 修饰 Cu-Ag/SiO₂ 双金属催化剂并将其应用于丙烯氧气环氧化反应的研究, 重点探究了 Cu/Ag 摩尔比、NaCl 含量对 Cu-Ag/SiO₂ 催化剂上丙烯转化率和环氧丙烷选择性的影响。结果显示, Cu⁰ 和 Ag⁰ 物种不会形成 CuAg 合金。当 Cu/Ag 摩尔比为 9, NaCl/Cu 摩尔比为 0.7 时, Cu₉₀-Ag₁₀/SiO₂-NaCl(0.7) 双金属催化剂的丙烯环氧化活性和环氧丙烷的时空产率达到了最高, 相应的丙烯转化率和环氧丙烷选择性分别为 1.85% 和 21%。Ag⁰ 提高了丙烯的转化率, Cl⁻ 则改善了环氧丙烷选择性。Ag⁰ 和 NaCl 协同促进了 Cu⁰ 的分散和还原, Cl⁻ 还提高了 Cu⁰ 的电子密度和 Ag⁰ 的分散度, 有助于亲电性氧物种的形成, Ag⁰ 和 Cl⁻ 两者协同促进了丙烯环氧化反应的进行。Cu⁰ 物种是环氧丙烷形成的关键, 可能是环氧丙烷生成的活性位点。

关键词: 丙烯; 环氧丙烷; Cu-Ag/SiO₂ 双金属催化剂; Cu⁰ 物种; NaCl

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)07-0137-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.023

Propylene epoxidation by oxygen over NaCl modified Cu-Ag/SiO₂ bimetallic catalysts

MA Hua-hua, WANG Jian-fa, YANG Liang-feng, SU Wei-guang*

(State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Cu-Ag/SiO₂ bimetallic catalysts modified by different contents of NaCl are synthesized through sequential hydrothermal and impregnation methods, which are applied to propylene-oxygen epoxidation reaction. The impact of the molar ratio of Cu/Ag and the content of NaCl on propylene conversion and propylene oxide selectivity over Cu-Ag/SiO₂ bimetallic catalysts is studied. It is found that CuAg alloy will not be formed between Cu⁰ and Ag⁰ species. Cu₉₀-Ag₁₀/SiO₂-NaCl (0.7) bimetallic catalyst that is prepared with a Cu/Ag molar ratio of 9 and a NaCl/Cu molar ratio of 0.7 exhibits the highest activity in catalyzing propylene epoxidation, and delivers the highest space-time yield for propylene oxide, while the corresponding propylene conversion and propylene oxide selectivity are 1.85% and 21%, respectively. Ag⁰ species helps to improve the propylene conversion, and Cl⁻ ions improve the selectivity of propylene oxide. Ag⁰ and NaCl synergistically promotes the dispersion and reduction of Cu⁰ species. Cl⁻ ions also enhance the electron density of Cu⁰ and the dispersion of Ag⁰, facilitating the formation of electrophilic oxygen species. Ag⁰ and Cl⁻ synergistically promote the formation of propylene oxide. Cu⁰ species is the key to the formation of propylene oxide and may be the main active site for propylene epoxidation reaction over Cu-Ag/SiO₂-NaCl bimetallic catalysts.

Key words: propylene; propylene oxide; Cu-Ag/SiO₂ bimetallic catalysts; Cu⁰ species; NaCl

环氧丙烷(PO)是非常重要的有机化工原料,主要用于生产聚酯多元醇、聚氨酯、合成甘油和丙二醇醚等^[1]。利用氧气直接氧化 C₃H₆ 制备 PO 是最理想的反应,该反应原子经济性达到了 100%,无任何副产物,引起了人们极大的兴趣和广泛的关注^[2-3]。由于 Cu 催化剂价格低廉、来源丰富、对环境友好,因此在 Cu 催化剂上开展丙烯氧气环氧化反应可以大幅度降低 PO 的生产成本^[4-7]。但是由于 Cu 催

剂更易产生亲核氧物种,亲核氧物种优先进攻烯丙基上的氢原子,导致 PO 选择性较低,而且 C₃H₆ 的转化率也不高^[8-10]。与单金属 Cu 相比,双金属通常具有明显不同的化学和电子性质,双金属之间的协同作用可以取长补短,提高 Cu 催化剂的活性。Ag 与 Cu 位于同一族,Ag 也具有非常好的乙烯环氧化活性,研究表明 Cu、Ag 双金属可以提高 PO 的生成活性^[11-13]。Zhang 等^[14]采用还原沉积浸渍法制

收稿日期:2024-10-09;修回日期:2025-05-06

基金项目:国家自然科学基金项目(21463018)

作者简介:马花花(2002-),女,本科生,研究方向为多相催化反应, mahua888@163.com;苏曙光(1981-),男,博士,副研究员,研究方向为新型催化剂与催化反应,通讯联系人, weiguangsu@nxu.edu.cn。

备了不同 Cl 和 Cu 负载量的 Ag-Cu-Cl/BaCO₃ 催化剂,低含量 Cu 和 Cl 的引入提高了 Ag 催化剂上 C₃H₆ 的环氧化反应活性,获得了 83.7% 的 PO 选择性和 1.2% 的 C₃H₆ 转化率,研究认为少量的 Cu 和 Cl 可以促进分子氧物种的形成,有利于环氧化反应。Pan 等^[15]通过 CO 辅助的液相法合成了 Cu@Ag 核壳结构纳米粒子,PO 的选择性和产率分别可达到 79% 和 1.14 min⁻¹。但是当反应气中氧气含量升高时,在反应过程中 Cu@Ag 核壳结构会逐渐转变为 Ag-Cu 合金纳米结构,反而不利于 PO 的生成。Xiao 等^[16]采用一锅法合成了配体保护的 AgCuCl 纳米簇,在 N₂ 气氛下煅烧得到了小尺寸的 AgCuCl/BaCO₃ 双金属催化剂,PO 选择性最高可达 85.3%。AgCuCl/BaCO₃ 中的低价 Cu⁺ 物种有利于亲电性氧物种的形成,亲电性氧物种优先进攻 C=C 双键生成 PO。此外,NaCl 修饰剂在丙烯环氧化反应中也起着十分重要的作用。Kalyoncu 等^[17]发现在 RuO₂-CuO-NaCl/SiO₂ 三元复合催化剂上,PO 选择性最高可达 47%。他们认为 NaCl 中和了催化剂表面部分中强酸位点,抑制产生 CO₂,从而 PO 生成活性被提高。Zhou 等^[18]利用密度泛函理论(DFT)探讨了卤素掺杂对 Cu₂O(110)晶面表面电荷的影响,Cl 原子取代表面晶格氧原子可以提高相邻 Cu 位点的电子密度,从而更有效地形成 O₂⁻ 物种。Cl 原子还调节了关键的氧金属环 C₃H₆ 中间体的扭曲角,抑制了竞争性 α-H 副反应,从而 PO 的选择性被提高。Zhan 等^[19]采用交互生长法制备了 Cl⁻ 掺杂的富含(110)晶面的菱形十二面体 Cu₂O,取得了 63% 的 PO 选择性。DFT 计算表明 Cl⁻ 掺杂使得附近的 Cu⁺ 更易生成亲电性的 O₂⁻ 和 O⁻ 物种,从而优先与 C=C 反应生成 PO。

综上所述,目前用于丙烯环氧化反应的 Cu-Ag 双金属催化剂,绝大部分都是以 Ag 为主要活性中心,Cu 在 Cu-Ag 双金属中的比例很低,而降低 Ag 的含量提高 Cu 的比例可以显著降低双金属催化剂的成本,Ag 的作用机制与 Cu、Ag 之间的协同效应也存在一定的争议。此外,对于最常用的 NaCl 修饰剂,到底是 Na⁺ 还是 Cl⁻ 有利于环氧化反应的进行,目前还尚未明确。本文采用水热、浸渍两步法合成了一系列 NaCl 修饰的 Cu-Ag/SiO₂ 双金属催化剂,重点研究了 Ag 和 NaCl 的含量对于丙烯环氧化反应活性的影响机制。发现 Ag⁰ 和 Cl⁻ 离子可以协同促进 Cu⁰ 物种的分散和还原,Cl⁻ 还提高了 Cu⁰ 的电子密度和 Ag⁰ 的分散度,有助于亲电性氧物种的形成,

Ag⁰ 和 Cl⁻ 两者共同提高了 Cu⁰ 物种的丙烯环氧化反应活性。

1 实验方法

1.1 试剂与原料

SiO₂(质量分数>96%,青岛海洋化工分厂);Cu(NO₃)₂·3H₂O(AR,徐州天鸿化工有限公司);C₆H₁₂O₆·H₂O(AR,烟台市双双化工有限公司);AgNO₃、Ba(NO₃)₂,AR,国药集团化学试剂有限公司;NaCl、Na₂CO₃,AR,上海广诺化学科技有限公司;去离子水(自制)。其他试剂和气体见本团队以前的研究工作^[20]。

1.2 Na 盐修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂的制备

Cu-Ag/SiO₂ 双金属催化剂通过水热法合成。称取一定量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O、AgNO₃ 和葡萄糖,加入二次蒸馏水,充分搅拌使其完全溶解,控制硝酸根离子与葡萄糖的物质量之比为 2。向上述混合溶液中添加一定量的 SiO₂ 颗粒,搅拌 1 h。随后此悬浮体系被转移至反应釜中,以 3℃/min 的升温速率升至 150℃ 并保温 12 h。自然冷却至室温,在 80℃ 水浴锅中将多余的水分蒸干,然后放入真空干燥箱中 80℃ 干燥 12 h,最后在马弗炉中以 1℃/min 的升温速率升到 300℃ 并保持 6 h,样品标记为 Cux-Agy/SiO₂。Cu 和 Ag 双金属的总质量分数约为 8%,通过改变 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 AgNO₃ 的量来调节 Cu/Ag 摩尔比,x 与 y 分别代表 Cu、Ag 各自在双金属中的摩尔分数。

修饰剂改性的 Cux-Agy/SiO₂ 催化剂采用湿式浸渍法合成。将 Cux-Agy/SiO₂ 样品均匀地分散于一定浓度的修饰剂水溶液中,保持搅拌 4 h,随后水浴蒸干,再在 80℃ 温度下真空干燥 10 h,最后在 300℃ 下持续焙烧 4 h,样品标记为 Cux-Agy/SiO₂-修饰剂,3 种修饰剂分别为 NaCl、Na₂CO₃ 和 Ba(NO₃)₂。除非另有说明,Na 或者 Ba 与 Cu 的摩尔比为 0.4。

1.3 样品表征

采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)分析催化剂的晶相结构,铜靶 K_α 被作为辐射光源,扫描范围在 3°~80° 之间,扫描速率 6(°)/min。采用美国 FEI 公司 Tecnai G² F30 场发射透射电子显微镜(TEM)测试催化剂的粒径大小和微观形貌。采用美国 Thermo 公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征各元素的组成及其对应的价态,Al K_α 射线为激发源,元素结合能按照样品中的

污染碳的 C 1s 结合能 284.8 eV 进行能量校准。在自制的装置上进行程序升温还原 (H₂-TPR), H₂ 消耗量通过热导池检测器 (TCD) 检测, 5% H₂/Ar 混合气作为还原气, 催化剂质量为 30 mg, 升温速率为 10°C/min。

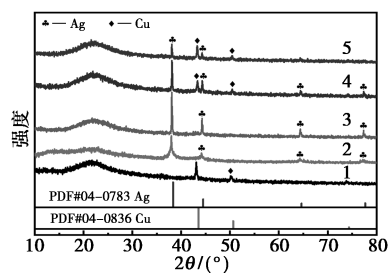
1.4 丙烯环氧化反应性能测试

丙烯环氧化反应活性评价在常压固定床石英管反应器上进行, 石英管内径为 6 mm, 催化剂质量为 0.05 g。反应原料气丙烯、氧气和氮气的体积比为 $V_{C_3H_6}:V_{O_2}:V_{N_2} = 1:1:8$, 空速为 60 000 mL/(g·h)。在反应前, Cu_x-Ag_y/SiO₂ 等双金属催化剂在 H₂/N₂ ($V_{H_2}:V_{N_2} = 1:4$) 混合气氛下 300°C 原位还原处理 1 h。反应温度为 160~280°C, 温度间隔 20°C。反应过程和产物分析的具体细节以及 C₃H₆ 转化率和 PO 选择性的计算公式见前期研究工作^[20]。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为不同 Cu/Ag 摩尔比下 Cu-Ag/SiO₂ 双金属催化剂的 XRD 谱图。对于 Cu/SiO₂, 在 43.3° 和 50.4° 出现了两个特征峰, 分别归属为金属 Cu (111) 和 Cu (200) 晶面的衍射峰 (PDF#04-0836), 没有看到 CuO 和 Cu₂O 的特征衍射峰, 说明 Cu 物种主要以单质 Cu⁰ 物种的形式存在。在 Ag/SiO₂ 上, 位于 38.1°、44.3°、64.4°、77.4° 处的 4 个特征峰分别对应单质 Ag (111)、Ag (200)、Ag (220) 和 Ag (311) 晶面的衍射峰 (PDF#04-0783), 表明 Ag 物种同样以单质 Ag⁰ 为主。对于 Cu_x-Ag_y/SiO₂ 双金属催化剂, 同样只检测到了金属 Cu⁰ 和金属 Ag⁰ 的特征衍射峰, 没有出现 CuAg 合金的衍射峰, 说明没有形成 CuAg 合金。随着 Ag 含量的增加, 单质 Cu⁰ 衍射峰的强度迅速减弱。当 Cu/Ag 摩尔比为 7/3 时, 单质 Cu⁰ 的衍射峰完全消失, 而 Ag⁰ 衍射峰的强度迅速

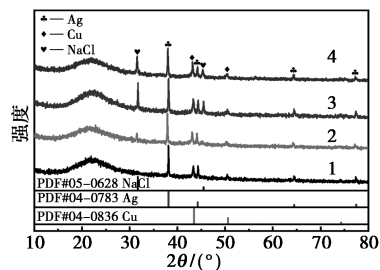


1—Cu/SiO₂; 2—Ag/SiO₂; 3—Cu70-Ag30/SiO₂;
4—Cu90-Ag10/SiO₂; 5—Cu95-Ag5/SiO₂

图 1 不同 Cu/Ag 摩尔比下 Cu-Ag/SiO₂ 双金属催化剂的 XRD 谱图

增强, 甚至明显强于单独的 Ag/SiO₂ 催化剂。这些结果表明, 在 Cu/SiO₂ 催化剂中添加 Ag 后, 随着 Ag 含量的增加, 金属 Cu⁰ 物种会更加分散且粒径更小, 但是金属 Ag⁰ 物种会发生明显的聚集, Cu70-Ag30/SiO₂ 双金属催化剂中 Ag⁰ 物种的粒径甚至要大于单独的 Ag/SiO₂ 催化剂。Ag⁰ 物种进一步促进了 Cu⁰ 物种的分散, 但是 Cu⁰ 物种可以诱导 Ag⁰ 物种的部分聚集, Cu⁰、Ag⁰ 物种没有形成 CuAg 合金。

图 2 为不同 NaCl 含量修饰的 Cu90-Ag10/SiO₂ 双金属催化剂的 XRD 谱图。当 Na/Cu 的摩尔比为 0.4 时, 除了 Cu⁰、Ag⁰ 的特征衍射峰外, 在 31.7° 和 45.4° 处出现了两个较弱的衍射峰, 可归属为 NaCl (200) 和 NaCl (220) 晶面的特征衍射峰 (PDF#05-0628)。当 Na/Cu 的摩尔比增加到 0.7 时, NaCl 衍射峰的强度显著增强, 但是当 Na/Cu 的摩尔比继续增大到 1.0 时, Cu⁰、Ag⁰ 和 NaCl 的衍射峰强度反而略微下降, 而且 Cu⁰、Ag⁰ 衍射峰强度的相对比值也发生了变化, Cu⁰ 衍射峰强度下降更快。这些结果说明 NaCl 有助于 Cu⁰、Ag⁰ 物种在 SiO₂ 载体表面的分散; NaCl 与 Cu⁰、Ag⁰ 物种之间存在一定程度的相互作用, 并且 NaCl 与 Cu⁰ 之间的相互作用更强。此外, 除了单质 Cu⁰、Ag⁰ 外, 没有检测到其他任何 Cu、Ag 物种。



1—Cu90-Ag10/SiO₂; 2—Cu90-Ag10/SiO₂-NaCl (0.4);
3—Cu90-Ag10/SiO₂-NaCl (0.7); 4—Cu90-Ag10/SiO₂-NaCl (1.0)

图 2 不同 NaCl 含量修饰的 Cu90-Ag10/SiO₂ 双金属催化剂的 XRD 谱图

图 3 为不同 Cu/Ag 摩尔比和 NaCl 修饰的 Cu-Ag/SiO₂ 双金属催化剂的 TEM 图。对于单金属 Cu/SiO₂, 金属 Cu⁰ 呈现类球形, 粒径大小约为 7 nm。对于单独的 Ag/SiO₂ 催化剂, 单质 Ag 的尺寸大小不是很均一, 大粒径的 Ag⁰ 约为 14 nm, 小尺寸的 Ag⁰ 颗粒仅约为 6 nm。在 Cu_x-Ag_y/SiO₂ 双金属催化剂中, 当 Cu/Ag 摩尔比为 19/1 时, Cu⁰ 物种粒径几乎没有发生变化, 金属 Ag⁰ 的粒径略微增加, 约为 17 nm, 且小尺寸的 Ag⁰ 颗粒明显减少。随着 Ag 含

量的增加,金属 Cu^0 的粒径略微减小,而金属 Ag^0 颗粒迅速聚集长大。 Cu90-Ag10/SiO_2 双金属催化剂中 Ag^0 颗粒大小约为 53 nm,远大于单金属 Ag/SiO_2 中的金属 Ag^0 。当 Cu/Ag 摩尔比降低为 7/3 时, Ag^0 颗粒的尺寸进一步增加到约 75 nm,金属 Cu^0 的尺寸约为 6 nm。该结果与图 1 完全一致,在双金属催化剂中, Cu^0 的存在会诱导 Ag^0 颗粒急剧长大,而 Ag^0 物种对金属 Cu^0 粒径的影响较小,只是略微促进了 Cu^0 物种的分散。当用 NaCl 修饰 Cu90-Ag10/SiO_2 后,可以看到金属 Ag^0 的粒径明显减小,大颗粒 Ag^0 物种的尺寸约为 30 nm,许多小粒径 Ag^0 物种的大小约为 15 nm,此时金属 Cu^0 的粒径约为 5 nm。TEM 结果表明 NaCl 与 Cu^0 、 Ag^0 物种之间存在一定程度的相互作用, NaCl 可以极大地促进 Ag^0 物种的分散, Cu^0 物种的粒径略微变小。

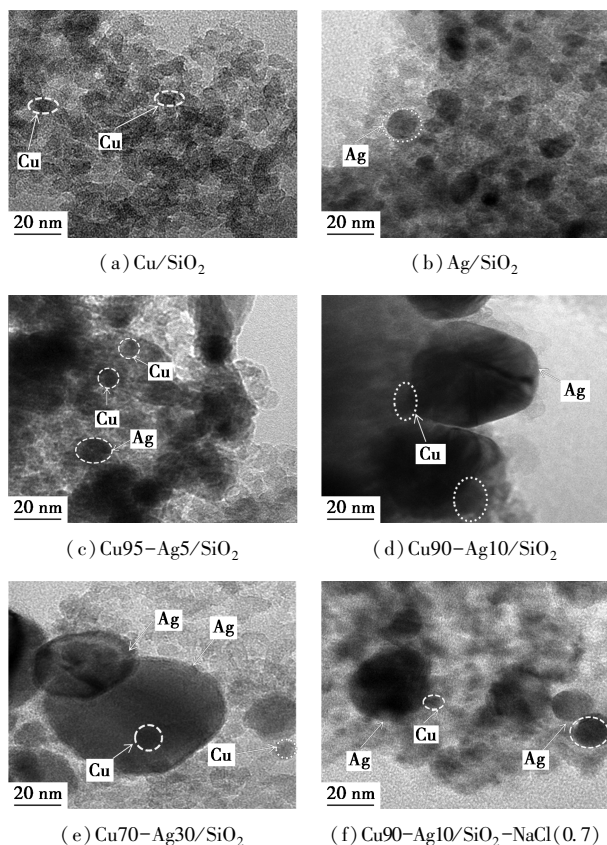


图 3 不同 Cu/Ag 摩尔比和 NaCl 修饰的 Cu-Ag/SiO_2 双金属催化剂的 TEM 图

图 4 所示为 Cu 2p 和 Ag 3d XPS 谱图。在图 4 (a) 中,对于 Cu/SiO_2 单金属催化剂,位于 933.2 eV 处出现了一个强峰,可归属为 Cu^0 物种的结合能^[10],此外在 935.5 eV 处出现了一个非常弱的肩峰,该峰可认为是 Cu^{2+} 物种的结合能^[10,21],表明 Cu/SiO_2 表面有少量金属 Cu^0 被空气氧化成了 Cu^{2+}

物种。由于 Cu^{2+} 物种含量较低,所以图 1 并没有检测到 CuO 的衍射峰。当引入 Ag 形成 Cu90-Ag10/SiO_2 双金属催化剂后, Cu^{2+} 物种的肩峰强度有所降低,说明 Ag^0 部分抑制了 Cu^0 物种的氧化。对于 $\text{Cu90-Ag10/SiO}_2\text{-NaCl}(0.7)$ 催化剂, Cu^{2+} 物种的含量进一步降低,而且 Cu^0 物种的电子结合能向低结合能方向略微移动,表明 NaCl 不仅抑制了 Cu^0 物种的氧化,而且 Cl^- 还向 Cu^0 转移电子,使得 Cu^0 物种的电子密度增加。图 4 (b) 中,位于 368.3 eV 和 374.3 eV 处的两个峰分别归属为金属 Ag^0 的结合能^[22]。3 个催化剂中 Ag^0 物种的结合能没有移动,说明 Ag^0 物种的电子密度保持不变。XPS 结果进一步表明 Cu^0 、 Ag^0 、 NaCl 三者之间存在相互作用, Ag^0 和 NaCl 共同抑制了表面金属 Cu^0 的氧化,而且 NaCl 还可以提高催化剂表面 Cu^0 物种的电子密度。

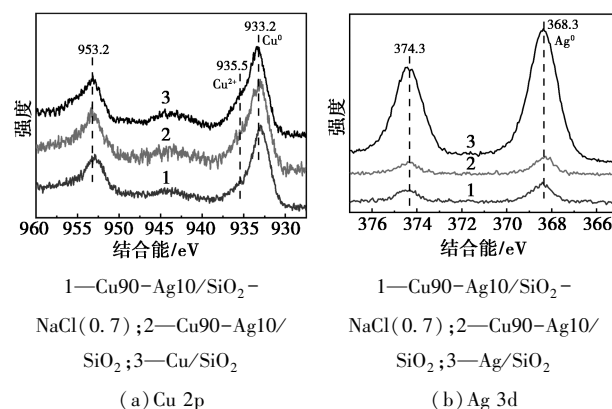
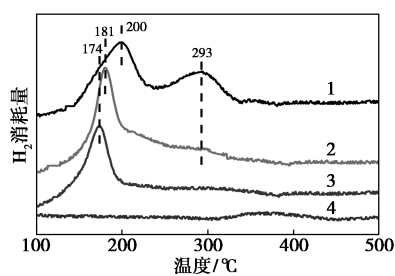


图 4 XPS 谱图

考察了 Cu 、 Ag 物种的还原行为, Cu/SiO_2 、 Cu90-Ag10/SiO_2 、 $\text{Cu90-Ag10/SiO}_2\text{-NaCl}(0.7)$ 和 Ag/SiO_2 的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图如图 5 所示。对于 Ag/SiO_2 单金属催化剂,在整个还原温度范围内,几乎没有检测到 Ag 物种的还原峰,说明 Ag 物种在 H_2 还原前就已经是金属 Ag^0 物种。对于 Cu/SiO_2 单金属催化剂,在 200℃ 和 293℃ 处出现了两个还原峰,前者对应小粒径 CuO 的还原^[23],后者可认为是较大粒径 CuO 的还原^[24]。当 Cu/SiO_2 中加入 Ag 形成 Cu90-Ag10/SiO_2 双金属催化剂时,可以发现位于 293℃ 处的还原峰强度大幅度减弱,几乎消失不见。200℃ 处的还原峰峰宽明显变窄且向低温方向移动到了 181℃,说明 Ag 的添加不仅促进了大块 CuO 物种的分散,使得 CuO 物种粒径分布更加均一,而且 Ag 物种还有利于小粒径 CuO 的还原。对于 NaCl 修饰的 Cu90-Ag10/SiO_2 双金属催化剂,293℃ 处的还原峰完全消失,181℃ 处的还原峰继续向低温方向移

动,小粒径 CuO 的还原温度为 174℃,与 Cu/SiO₂ 相比,小粒径 CuO 的还原温度降低了 26℃,表明 NaCl 进一步促进了大块 CuO 物种的分散和小粒径 CuO 的还原。H₂-TPR 结果与前面 TEM、XPS 结果相一致,Ag 物种和 NaCl 可以协同促进 Cu 物种的分散和还原。



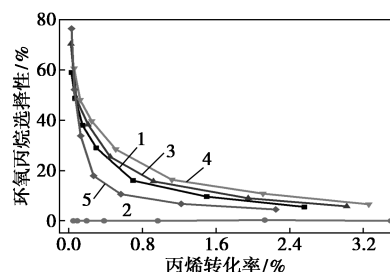
1—Cu/SiO₂; 2—Cu90-Ag10/SiO₂;
3—Cu90-Ag10/SiO₂-NaCl(0.7); 4—Ag/SiO₂

图 5 H₂-TPR 谱图

2.2 丙烯环氧化反应活性评价

图 6 为不同 Cu/Ag 摩尔比下 Cu-Ag/SiO₂ 双金属催化剂上 PO 选择性随 C₃H₆ 转化率的变化曲线。从图 6 可知,Ag/SiO₂ 单金属催化剂几乎没有丙烯环氧化活性,PO 选择性接近零。对于 Cu/SiO₂ 单金属催化剂,在 C₃H₆ 转化率为 0.7% 的条件下,PO 的选择性在 16% 左右。随着 Ag 添加量的增加,Cu-Ag/SiO₂ 双金属的丙烯环氧化活性逐渐升高。当 Ag/Cu 摩尔比为 1:9 时,在近似的 C₃H₆ 转化率下,PO 选择性增至最高,在 220℃ 的反应温度下,C₃H₆ 转化率和 PO 选择性分别约为 1.12% 和 17%。继续增加 Ag 的含量,Cu-Ag/SiO₂ 双金属的丙烯环氧化活性急剧下降。当 Ag/Cu 摩尔比升高到 3:7 时,即便 C₃H₆ 的转化率低至 0.57%,PO 的选择性也仅为 10%。这些结果表明适量金属 Ag 的添加可以提升 Cu/SiO₂ 催化剂的 C₃H₆ 转化率,并且不降低 PO 的选择性,但是过量的 Ag 反而会抑制 PO 的生成。结合表征结果,适量金属 Ag 的添加不仅有利于大块 Cu 物种的分散,使得 Cu 物种粒径变小且分布更加均匀,而且 Ag⁰ 还可以促进小粒径 Cu 物种的还原,有效阻止 Cu 物种的氧化。因此小粒径还原态的 Cu⁰ 物种是丙烯环氧化反应活性的关键,有利于 PO 的生成。Vaughan 等^[25] 通过微乳还原法合成了 Cu/SiO₂ 催化剂,PO 的选择性最高可以达到 53%,作者同样认为高分散的 Cu⁰ 物种是生成 PO 的活性中心。笔者前期工作^[10] 也表明低价态 Cu⁰ 物种最有利于环氧化反应的进行,PO 的选择性最高。但是如

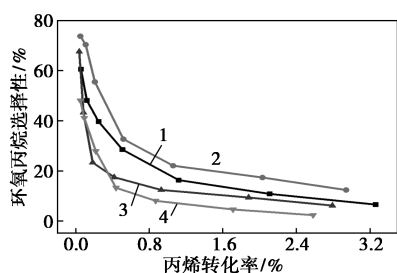
果 Cu-Ag/SiO₂ 双金属中 Ag 的含量太高导致 Cu 含量降低,不仅减少了 Cu 活性位点的数量,而且 Ag⁰ 物种还会迅速团聚成大颗粒,反而导致 PO 选择性和 C₃H₆ 转化率均大幅度下降。



1—Cu/SiO₂; 2—Ag/SiO₂; 3—Cu95-Ag5/SiO₂;
4—Cu90-Ag10/SiO₂; 5—Cu70-Ag30/SiO₂

图 6 不同 Cu/Ag 摩尔比下 Cu-Ag/SiO₂ 双金属催化剂丙烯环氧化反应性能

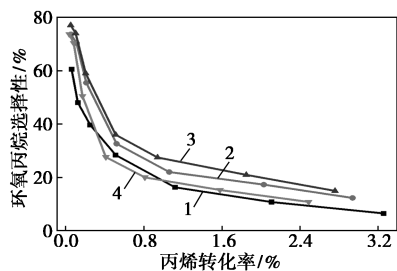
图 6 表明最优的 Cu/Ag 摩尔比为 9,为了进一步提高 PO 的选择性,不同修饰剂改性的 Cu90-Ag10/SiO₂ 双金属催化剂的丙烯环氧化反应性能如图 7 所示。从中可以看出,不同种类的修饰剂对 PO 的生成有着重要影响。除了 NaCl 以外,Na₂CO₃ 和 Ba(NO₃)₂ 反而抑制了丙烯环氧化反应的进行。对于 Na₂CO₃ 和 Ba(NO₃)₂ 修饰的 Cu90-Ag10/SiO₂ 双金属,在 220℃ 的反应温度下,C₃H₆ 转化率和 PO 选择性分别为 0.93% 和 12% 以及 0.87% 和 8%,明显低于相同反应条件下未修饰的 Cu90-Ag10/SiO₂ 双金属催化剂的丙烯环氧化活性(C₃H₆ 转化率和 PO 选择性分别为 1.12% 和 17%)。当选用 NaCl 作为修饰剂后,虽然 C₃H₆ 的转化率略微下降,但是 PO 的选择性明显提升。当 C₃H₆ 转化率为 1.1% 时,PO 的选择性可以达到 23%,明显高于未修饰的 Cu90-Ag10/SiO₂ 双金属催化剂。可以看出,NaCl 有利于促进 PO 的生成,但是 Na₂CO₃ 和 Ba(NO₃)₂ 却促进了丙烯醛的产生,而且还降低了 C₃H₆ 的转化率。对比 NaCl、Na₂CO₃ 和 Ba(NO₃)₂ 3 种修饰剂,可以推测 Cl⁻ 在 PO 的生成过程中起到了至关重要的作用,Cl⁻ 在环氧化反应中的促进效应显著强于 Na⁺ 和 Ba²⁺。Cl⁻ 与 Cu⁰ 和 Ag⁰ 之间存在一定程度的相互作用,不仅大幅度促进了 Ag 物种的分散,有利于 Cu 物种的还原,而且提高了 Cu⁰ 物种的电子密度,促进了亲电性氧物种和氧金属环丙烯中间体的形成^[18-19],最终提高了 Cu90-Ag10/SiO₂ 双金属的 PO 选择性。



1—Cu90-Ag10/SiO₂; 2—Cu90-Ag10/SiO₂-NaCl;
3—Cu90-Ag10/SiO₂-N₂CO₃; 4—Cu90-Ag10/SiO₂-Ba(NO₃)₂

图 7 不同修饰剂改性的 Cu90-Ag10/SiO₂
双金属催化剂丙烯环氧化反应性能

图 8 为不同 NaCl 含量修饰的 Cu90-Ag10/SiO₂ 双金属催化剂丙烯环氧化反应性能。从图 8 中可以看出,随着 NaCl 含量的增加,即便 C₃H₆ 转化率略有下降,但 PO 的选择性急剧升高,表明 Cl⁻ 有利于形成 PO。当 NaCl/Cu 的摩尔比为 0.7 时,在近似的 C₃H₆ 转化率下,PO 的选择性达到了最高。在 240℃ 的反应温度下,C₃H₆ 的转化率为 1.85%,此时 PO 的选择性还能稳定在 21%,PO 时空产率也升至最大。和文献中报道的丙烯氧气环氧化 Cu 基催化剂相比,Cu90-Ag10/SiO₂-NaCl(0.7) 催化剂的丙烯环氧化活性达到了较高水平^[26]。但当 NaCl/Cu 的摩尔比继续增至 1.0 时,PO 的选择性反而急剧下降。240℃ 反应温度下,C₃H₆ 的转化率和 PO 选择性分别为 1.58% 和 15%。在整个反应温度范围内,Cu90-Ag10/SiO₂-NaCl(1.0) 与未修饰的 Cu90-Ag10/SiO₂ 催化剂的丙烯环氧化活性基本相当。因此适量的 Cl⁻ 可以提高 Cu 物种的电子密度,促进亲电性氧物种的形成,使得反应向着有利于环氧化的方向进行,提升 PO 的时空产率和选择性。但是过量的 NaCl 会导致催化剂表面残留较多的 Na⁺,有可能使得 Cu90-Ag10/SiO₂ 催化剂表面局部区域碱性较强,反而不利于 PO 的生成。



1—Cu90-Ag10/SiO₂; 2—Cu90-Ag10/SiO₂-NaCl(0.4);
3—Cu90-Ag10/SiO₂-NaCl(0.7); 4—Cu90-Ag10/SiO₂-NaCl(1.0)

图 8 不同 NaCl 含量修饰的 Cu90-Ag10/SiO₂
双金属催化剂丙烯环氧化反应性能

3 结论

(1) 通过水热、浸渍法合成了不同 Cu/Ag 摩尔比和 NaCl 修饰的 Cu-Ag/SiO₂ 双金属催化剂,Ag⁰ 物种有利于 Cu⁰ 物种的分散,Cu⁰、Ag⁰ 没有形成 CuAg 合金。Cu⁰、Ag⁰、NaCl 之间存在一定的相互作用,NaCl 促进了 Ag⁰ 物种的分散,Ag⁰ 和 NaCl 协同促进了 Cu⁰ 的分散和还原,NaCl 还提高了催化剂表面 Cu⁰ 物种的电子密度。

(2) 当 Cu/Ag 摩尔比为 9 时,Cu90-Ag10/SiO₂ 双金属催化剂的丙烯环氧化活性最高。NaCl 改性后,PO 的选择性得到进一步改善,但是 Na₂CO₃ 和 Ba(NO₃)₂ 反而抑制 PO 的生成,表明 Cl⁻ 有利于形成 PO。在 Cu90-Ag10/SiO₂-NaCl(0.7) 催化剂上,当 C₃H₆ 转化率为 1.85% 时,PO 的选择性仍能维持在 21%,PO 的时空产率达到最大。Cl⁻ 提高了 Cu⁰ 物种的电子密度和还原性,促进了亲电性氧物种的形成,有利于 PO 的生成。

(3) Cu⁰ 物种是生成 PO 的关键,是丙烯氧气环氧化反应的活性中心。

参考文献

- [1] Xi Z W, Zhou N, Sun Y, *et al.* Reaction-controlled phase-transfer catalysis for propylene epoxidation to propylene oxide[J]. *Science*, 2001, 292(5519): 1139-1141.
- [2] Chojceki A, Ho C R, Sussman V J. Patent literature on epoxidation of propylene over silver catalysts using molecular oxygen—A critical industrial review [J]. *ChemCatChem*, 2024, 16(7): e202301455.
- [3] Burkholder M B, Rahman M, Reber A C, *et al.* New perspectives and insights into direct epoxidation of propylene using O₂ and silver-based catalysts [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2023, 650: 119002.
- [4] Lv Z Y, Kang L L, Pan X L, *et al.* CuO_x nanopatches positioned at Lewis acidic sites of TiO₂ for propylene epoxidation using molecular oxygen [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(13): 10172-10180.
- [5] Sun B, Wang G C. Investigation of the oxygen coverage effect on the direct epoxidation of propylene over copper through DFT calculations [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(44): 30612-30626.
- [6] Zhou L Y, Yang G X, Cui L Y, *et al.* The fabrication of potassium ion modification on Cu₂O(111) for enhanced propylene oxide selectivity: Insights from density functional theory [J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 437: 115674.
- [7] Wang W J, Wang G C. Copper-doped LaCoO₃ for direct propylene epoxidation: A DFT study [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14(12): 3524-3539.
- [8] Sangolkar A A, Pawar R. Enhanced selectivity of the propylene epoxidation reaction on a Cu monolayer surface via Eley-Rideal mech-

- anism[J]. *ChemPhysChem*, 2022, 23(16): e202200334.
- [9] Lu J Q, Luo M F, Lei H, *et al.* Epoxidation of propylene on NaCl-modified VCe_{1-x}Cu_x oxide catalysts with direct molecular oxygen as the oxidant[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 211(2): 552-555.
- [10] Su W G, Wang S G, Ying P L, *et al.* A molecular insight into propylene epoxidation on Cu/SiO₂ catalysts using O₂ as oxidant[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 268(1): 165-174.
- [11] Zhang Q, Chai G T, Guo Y L, *et al.* Gas-phase epoxidation of propylene by molecular oxygen over Ag-CuCl₂/BaCO₃ catalyst with low CuCl₂ doping: Catalytic performance, deactivation and regeneration[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2016, 424: 65-76.
- [12] Zheng X, Guo Y L, Guo Y, *et al.* Epoxidation of propylene by molecular oxygen over unsupported AgCu_x bimetallic catalyst[J]. *Rare Metals*, 2015, 34(7): 477-490.
- [13] Zheng X, Zhang Q, Guo Y L, *et al.* Epoxidation of propylene by molecular oxygen over supported Ag-Cu bimetallic catalysts with low Ag loading[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2012, 357: 106-111.
- [14] Zhang Q, Guo Y L, Zhan W C, *et al.* Gas-phase epoxidation of propylene by molecular oxygen over Ag-Cu-Cl/BaCO₃ catalyst: Effects of Cu and Cl loadings[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(1): 65-72.
- [15] Pan Y T, Zhu W J, Yang H. Reaction-driven formation of Ag-Cu alloy nanostructures from Cu@Ag core-shell nanoparticles analyzed by Moiré patterns using environmental TEM images[J]. *Surface Science*, 2023, 736: 122349.
- [16] Xiao S Q, Wei C Y, Li R, *et al.* Supported AgCuCl nanoclusters as bimetal catalysts for propylene epoxidation with molecular oxygen[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(11): 9687-9696.
- [17] Kalyoncu Ş, Düzenli D, Onal I, *et al.* NaCl-promoted CuO-RuO₂/SiO₂ catalysts for propylene epoxidation with O₂ at atmospheric pressures: A combinatorial micro-reactor study[J]. *Catalysis Letters*, 2015, 145(2): 596-605.
- [18] Zhou L Y, Wen Z, Cui L Y, *et al.* Investigating the mechanism of propylene epoxidation over halogen (X = F, Cl, Br, I) modified Cu₂O(110) surfaces: A theoretical study[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14(4): 928-934.
- [19] Zhan C, Wang Q X, Zhou L Y, *et al.* Critical roles of doping Cl on Cu₂O nanocrystals for direct epoxidation of propylene by molecular oxygen[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(33): 14134-14141.
- [20] 苏曙光, 孔磊, 张策, 等. CuO_x/CNTs 催化剂上丙烯氧气环氧化反应[J]. *石油学报(石油加工)*, 2021, 37(4): 858-865.
- [21] Su W G, Kong L, Shi Y C, *et al.* The essence of Na⁺ and Zn species in propylene epoxidation by oxygen on Na₂CO₃ modified Cu-Zn/SiO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2021, 623: 118297.
- [22] Prieto P, Nistor V, Nouneh K, *et al.* XPS study of silver, nickel and bimetallic silver-nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(22): 8807-8813.
- [23] Lai N C, Tsai M C, Liu C H, *et al.* Efficient selective oxidation of propylene by dioxygen on mesoporous-silica-nanoparticle-supported nanosized copper[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 365: 411-419.
- [24] Nanba T, Masukawa S, Uchisawa J, *et al.* Characterization of Cu species on SiO₂ and ZSM-5 by temperature-programmed reduction by ammonia[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 113: 793-802.
- [25] Vaughan O P H, Kyriakou G, Macleod N, *et al.* Copper as a selective catalyst for the epoxidation of propene[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 236(2): 401-404.
- [26] Porter W N, Lin Z X, Chen J G G. Experimental and theoretical studies of reaction pathways of direct propylene epoxidation on model catalyst surfaces[J]. *Surface Science Reports*, 2021, 76(2): 100524. ■

(上接第 136 页)

- [6] Sun L, Jiang X, Liu Y, *et al.* Batch-scale synthesis and interfacially enhanced stability of silicon suboxide-based anodes toward high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(32): 42343-42351.
- [7] Guo S, Pang C, He P, *et al.* Effective coating of polydopamine-mediated polyacrylamide on SiO microparticles enables stable interface chemistry[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 651: 159255.
- [8] 邓攀, 陈程, 张灵芝. 聚乙烯亚胺/聚丙烯酰胺复合交联型水性粘结剂在锂离子电池 Si/C 负极中的应用[J]. *高分子学报*, 2021, 52(11): 1473-1480.
- [9] Li Z, Wan Z, Zeng X, *et al.* A robust network binder via localized linking by small molecules for high-areal-capacity silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105430.
- [10] Li Y, Jin B, Wang K, *et al.* Coordinatively-intertwined dual anionic polysaccharides as binder with 3D network conducive for stable SEI formation in advanced silicon-based anodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132235.
- [11] Zhang L, Zhang L, Chai L, *et al.* A coordinatively cross-linked polymeric network as a functional binder for high-performance silicon submicro-particle anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 19036-19045.
- [12] Yoon J, Oh D X, Jo C, *et al.* Improvement of desolvation and resilience of alginate binders for Si-based anodes in a lithium ion battery by calcium-mediated cross-linking[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(46): 25628-25635.
- [13] Rohan R, Kuo T C, Chiou C Y, *et al.* Low-cost and sustainable corn starch as a high-performance aqueous binder in silicon anodes via in situ cross-linking[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 459-466.
- [14] Gao H, Zhou W, Jang J H, *et al.* Cross-linked chitosan as a polymer network binder for an antimony anode in sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(6): 1502130.
- [15] Wang Y, Xu H, Chen X, *et al.* Novel constructive self-healing binder for silicon anodes with high mass loading in lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 121-129.
- [16] Chen C, Chen F, Liu L, *et al.* Cross-linked hyperbranched polyethyleneimine as an efficient multidimensional binder for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 326: 134964.
- [17] Rajeev K K, Nam J, Jang W, *et al.* Polysaccharide-based self-healing polymer binder via Schiff base chemistry for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 384: 138364. ■