

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880010232.8

[51] Int. Cl.

*B01J 23/40 (2006.01)*

*B01J 23/44 (2006.01)*

*B01J 35/00 (2006.01)*

*B01J 37/03 (2006.01)*

*B22F 9/24 (2006.01)*

*C10G 45/40 (2006.01)*

[43] 公开日 2010年2月10日

[11] 公开号 CN 101646491A

[22] 申请日 2008.3.5

[21] 申请号 200880010232.8

[30] 优先权

[32] 2007.3.30 [33] FR [31] 0702409

[86] 国际申请 PCT/FR2008/000294 2008.3.5

[87] 国际公布 WO2008/132314 法 2008.11.6

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.27

[71] 申请人 IFP 公司

地址 法国吕埃-马迈松

[72] 发明人 L·比森 C·托马佐 C·桑彻茨  
C·博伊西尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 刘维升 林 森

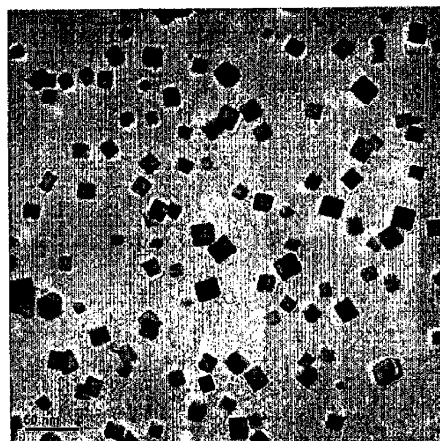
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

在两种还原剂存在下合成立方金属纳米颗粒的方法

## [57] 摘要

本发明涉及制备立方体形金属纳米颗粒的方法，该方法包括：a) 制备含有 VIII 族金属的来源物，还原剂化合物 R1 和稳定剂的一种水溶液；b) 在严格高于 70°C 和低于或等于 80°C 的温度下制备含有 VIII 族金属的来源物和稳定剂的一种水溶液；c) 在还原剂 R2 存在下，将在步骤(a)中获得的水溶液的至少一部分与在步骤(b)中获得的水溶液进行混合，从而生产占所形成的全部金属纳米颗粒的至少 70%(数量)的立方体形金属纳米颗粒；和 d) 将在步骤(c)中生产的金属纳米颗粒沉积在基材上。



1. 制备立方体形金属纳米颗粒的方法，包括至少下面的步骤：
  - a) 制备至少一种水溶液，它含有选自元素周期表的 VIII 族金属中的至少一种金属的至少一种来源物，至少一种还原剂 R1 和至少一种稳定剂；
  - b) 在严格地高于 70°C 和小于或等于 80°C 的温度下制备至少一种水溶液，它含有选自元素周期表的 VIII 族金属中的至少一种金属的至少一种来源物和至少一种稳定剂；
  - c) 在至少一种还原剂 R2 的存在下将在步骤 a) 中获得的水溶液的至少一部分与在步骤 b) 中获得的水溶液进行混合，获得立方体形的金属纳米颗粒，它占所形成的金属纳米颗粒的总量的至少 70%，按数量计；
  - d) 将从步骤 c) 形成的金属纳米颗粒沉积在载体上。
2. 根据权利要求 1 的方法，它包括在步骤 d) 之后的至少一个步骤 e)，该步骤在于洗涤担载纳米颗粒。
3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法，其中所述立方体形金属纳米颗粒的表面的边长是在 2-200 nm 范围。
4. 根据权利要求 1-3 中一项的方法，其中用于进行步骤 a) 和 b) 的 VIII 族金属选自于钴，镍，铂和钯。
5. 根据权利要求 1-4 中一项的方法，其中所制备的立方体形单金属纳米颗粒是由钯构成的。
6. 根据权利要求 1-4 中一项的方法，其中立方体形双金属纳米颗粒通过引入 IB 族金属的来源物来进行步骤 a) 和/或步骤 b) 所制备的。
7. 根据权利要求 1-6 中一项的方法，其中还原剂 R2 可以被引入到步骤 b) 的过程中所制备的水溶液中或被引入到通过在步骤 a) 中获得的水溶液与在步骤 b) 中获得的水溶液进行混合所得到的溶液中。
8. 根据权利要求 1-7 中一项的方法，其中还原剂 R1 选自于氢气，肼，羟胺，氢化物和碱金属硼氢化物。
9. 根据权利要求 8 的方法，其中还原剂 R1 是化合物  $\text{NaBH}_4$ 。
10. 根据权利要求 1-9 中一项的方法，其中还原剂 R2 选自于由羧酸，醇，多元醇，醛，酮和它们的离子组成的组。
11. 根据权利要求 10 的方法，其中还原剂 R2 是抗坏血酸钠。

12. 根据权利要求 1-11 中一项的方法, 其中用于进行步骤 a) 和用于进行步骤 b) 的稳定剂是表面活性剂或配位剂。

13. 根据权利要求 1-12 中一项的方法, 其中用作稳定剂的至少一种表面活性剂用于进行步骤 a) 和/或步骤 b)。

14. 根据权利要求 1-13 中一项的方法, 其中用于进行步骤 a) 和/或步骤 b) 的表面活性剂是卤化季铵盐。

15. 根据权利要求 1-14 中一项的方法, 其中用于进行步骤 a) 和/或步骤 b) 的表面活性剂是溴化十六烷基三甲基铵。

16. 根据权利要求 1-15 中一项的方法, 其中在步骤 a) 结束时所获得的水溶液中, 表面活性剂/金属摩尔比率是在 1-1000 范围以及 R1/金属<sup>“在步骤 a) 中引入的”</sup>摩尔比率是在 1-30 范围。

17. 根据权利要求 1-16 中一项的方法, 其中在步骤 b) 结束时获得的水溶液中, 表面活性剂/金属摩尔比率是在 5-500 范围。

18. 根据权利要求 1-17 中一项的方法, 其中步骤 c) 是在与进行步骤 b) 时的温度相同的温度下进行的。

19. 根据权利要求 1-18 中一项的方法, 其中在步骤 c) 的混合物中, 相对于被引入来进行步骤 b) 的金属的量所定义的金属的浓度是在  $1 \times 10^{-5}$  至 1 摩尔/升范围, 稳定剂的浓度 - 被定义为在步骤 b) 中所引入的稳定剂的量的比率 - 是在 0.05-1 摩尔/升范围, 以及还原剂 R2 的浓度是在  $1 \times 10^{-5}$  至 1 摩尔/升范围。

20. 根据权利要求 1-19 中一项的方法, 其中用于进行步骤 d) 的载体是氧化铝, 硅石或硅石-氧化铝。

21. 在使用根据权利要求 1-20 中一项的方法所制备的催化剂存在下所进行的不饱和烃的选择加氢方法。

## 在两种还原剂存在下合成立方金属纳米颗粒的方法

### 本发明的领域

本发明涉及制备沉积在载体上的立方体形金属纳米颗粒的方法。该担载的纳米颗粒能够用作催化剂，尤其进行加氢过程。

### 现有技术

金属，尤其过渡金属，已经因为它们活化某些分子如烃类，氢，氧气或一氧化碳的能力而使用了许多年。金属对于这些分子的催化性能已经成为许多研究的焦点，这些研究揭示了它们与金属、所使用的条件以及它们的物理化学特性有关的多用途。

化学吸附活化现象，即由反应物的吸附和在反应物和金属颗粒之间的化学相互作用所支配的现象，取决于所暴露的金属表面的理化性质。金属颗粒的尺寸和该颗粒的表面原子的配位是两种特性，当生产具有最佳的化学吸附性能的催化剂，即能够吸附反应物和与该反应物相互发生化学作用的催化剂时这些特性必须考虑到。

金属颗粒的尺寸一般与所设想的应用相关地进行选择。

金属纳米颗粒已知能够采取与组成它们的原子的数有关或跟它们的环境即跟例如反应性气氛之间的化学相互作用有关的各种稳定形式。用于非均相催化中的金属颗粒具有那些具备明显各向同性的形态，采取取决于组成该颗粒的原子的数的几何形式。这些几何形式包括尺寸一般低于约 10 埃( $1 \text{ 埃} = 10^{-10} \text{ m}$ )的小颗粒的二十面体形式，和大颗粒的截切立方八面体形式。

本发明的目的是提供一种制备金属纳米颗粒的方法，该金属纳米颗粒沉积在载体上以便控制这些纳米颗粒的形式，和尤其允许制备具有立方体形态即具有在 0.78 到 0.81 范围内的形状系数 F 的担载纳米颗粒。

合成纳米颗粒的某些方法是本领域中技术人员早已公知的。

本领域中技术人员知道在有机介质中(例如在醇或多元醇中)溶液合成立方体形的纳米颗粒的方法，其中纳米颗粒的生长能够受到在单个步骤中选择性试剂的吸附所控制。还原一般在回流下，即在有机介质的沸点下进行，并且有机相同时用作选择性吸附剂(一般为聚合物)的溶剂和

金属前体的还原剂。此类方法已经描述在 Wiley B, Sun Y, Mayors B, Xia Y, Chem Eur J, 2005, 11, 454。例如, 具有约 170 nm 的边长的银纳米颗粒是通过在聚乙烯吡咯烷酮存在下在 160°C 下用乙二醇还原 AgNO<sub>3</sub> 盐所形成的。该方法存在着使用有机化合物的缺点, 这些化合物是弱还原剂并且需要在高温下活化。

在有机介质中的溶液合成方法包括通过在这些合成方法中选择金属前体来控制金属纳米颗粒的生长的一些方法, 该金属前体被认为具有有利于还原和受控生长的配位体, 该有机金属前体的分解是按照 Chaudret 等人, C R Chimie, 6, 2003, 1019-1034 所述方法来进行的。可列举的例子是长碳链胺和酸配位体用于铁纳米管的合成, 如在 Margeat O, Dumestre F, Amiens C, Chaudret B, Lecante P, Respaud P, Respaud M, Progress in solid state chemistry, 33(2-4), 71, 2005 中所述。

除在有机介质中的溶液合成法之外, 还有在含水介质中的合成方法。该术语“含水介质”指包括至少一种主要水相和可能的有机相的一种介质。更具体地说, 本发明涉及这些含水介质合成法的领域。

使用表面活性剂的含水介质合成法的使用已知用于具有各向同性纳米颗粒的催化剂的制备。B Veisz 和 Z Kirali, Langmuir 2003, 19, 4817 的文章描述了属于立方八面体形的各向同性钯纳米颗粒的合成。美国专利 US-A-4 714 693 描述通过胶束的形成、然后沉积和胶束与金属前体之间相互作用所引起的还原, 来合成承载纳米颗粒的方法。

具有受控形态的纳米颗粒也能够通过在含水介质中通过离子, 分子, 聚合物或表面活性剂在金属的某些晶面上的选择性吸附来合成。通过添加卤素离子来控制形态的方式已经由 Filankembo 等人进行了考察(J Phys Chem B, 2003, 107, 7492)。这些合成法仅仅用于铜、银和金。

在含水介质合成法的领域中, 采用聚合物选择性吸附到金属的某些晶面上的方式。美国专利 US-A-6 090 858 描述了使用稳定剂生产具有特殊形式的过渡金属胶态纳米颗粒的方法, 该方法包括将金属前体和稳定剂的混合物溶解在水溶液中, 随后在单种还原剂(氢气)的存在下还原, 该方法不能以最佳方式控制其形式。然而, 该方法仅仅能够生产约 60% 比例的铂立方体 (Narayanan R, El-Sayed M A, Nanoletters, 2004, 4(7), 1343)。

受控生长的这一途径也能够通过, 在第一个步骤中, 合成各向同性

纳米颗粒来实现, 该纳米颗粒然后用作在选择性吸附剂和合适的还原剂存在下的生长种子。使用两种还原剂的这一途径使得能够合成金的立方体形纳米颗粒, 按照 Sau T K, Murphy C J, J Am Chem Soc, 2004, 126, 8648 所述。

## 本发明概述

本发明涉及制备立方体形金属纳米颗粒的方法, 包括至少下面的步骤:

a) 制备至少一种水溶液, 它含有选自元素周期表的 VIII 族金属中的至少一种金属的至少一种来源物, 至少一种还原剂 R1 和至少一种稳定剂;

b) 在严格地高于 70°C 和小于或等于 80°C 的温度下制备至少一种水溶液, 它含有选自元素周期表的 VIII 族金属中的至少一种金属的至少一种来源物和至少一种稳定剂;

c) 在至少一种还原剂 R2 的存在下将在步骤 a) 中获得的水溶液的至少一部分与在步骤 b) 中获得的水溶液进行混合, 获得立方体形的金属纳米颗粒, 它占所形成的金属纳米颗粒的总量的至少 70%, 按数量计;

d) 将从步骤 c) 形成的金属纳米颗粒沉积在载体上。

根据本发明方法制得的、其中至少 70%(数量)呈现立方体形的担载金属纳米颗粒用作不饱和烃的选择加氢的催化剂。在该应用中, 令人吃惊地表明, 该催化剂比以金属纳米颗粒(其中立方体形的那些颗粒占低于 70%(数量))为基础的担载催化剂有更高活性。还表明使用本发明的方法制得的催化剂通过促进单不饱和产品的形成、不利于饱和产品形成而对于单不饱和产品有更高选择性, 并且对于一种单不饱和异构体比对另一种单不饱和异构体有更高选择性。

## 发明的描述

本发明涉及制备立方体形金属纳米颗粒的方法, 包括至少下面的步骤:

a) 制备至少一种水溶液, 它含有选自元素周期表的 VIII 族金属中的至少一种金属的至少一种来源物, 至少一种还原剂 R1 和至少一种稳

定剂;

b) 在严格地高于 70°C 和小于或等于 80°C 的温度下制备至少一种水溶液, 它含有选自元素周期表的 VIII 族金属中的至少一种金属的至少一种来源物和至少一种稳定剂;

c) 在至少一种还原剂 R2 的存在下将在步骤 a) 中获得的水溶液的至少一部分与在步骤 b) 中获得的水溶液进行混合, 获得立方体形的金属纳米颗粒, 它占所形成的金属纳米颗粒的总量的至少 70%, 按数量计;

d) 将从步骤 c) 形成的金属纳米颗粒沉积在载体上。

本发明的方法导致金属纳米颗粒的生产, 其中至少 70%(数量)呈现立方体形。该立方体形金属纳米颗粒是由选自元素周期表的 VIII 族金属中的至少一种金属构成的。若使用本领域中技术人员的已知术语表达, 使用本发明的方法所制备的立方体形金属纳米颗粒呈现立方体的形式或呈现截切立方体的形式。当纳米颗粒呈现立方体形时, 立方体形的各个面的相邻边构成 90° 的角度。当该纳米颗粒呈现截切立方体的形式时, 在立方体的各个面的相邻边之间形成的角度不同于 90°, 因为由该边形成的角被截切。使用本发明的方法制得的立方体形金属纳米颗粒具有在 0.78-0.81 范围内的形状系数。当形状系数是 0.78 时, 立方体形金属纳米颗粒呈现立方体的形式。当该形状系数是 0.81 时, 该金属纳米颗粒呈现边缘 a 的截切立方体的形式, 边缘的截切的每一个等于 a/4。具有边缘 a 的立方体形金属纳米颗粒在呈现截切立方体的形式时具有大于 0.78 和低于 0.81 的形状系数, 其中边缘的截切的每一个低于 a/4。该形状系数由公式  $F = (4 * \Pi * S) / P^2$  定义, S 是在透射电子显微镜的二维平面表征中测量的颗粒的表面积, P 是在同一平面上测量的颗粒的周长。颗粒的表面积对应于在表征的 TEM 平面上观察到的立方体形纳米颗粒的那一面的表面积, 和颗粒的周长对应于在表征的 TEM 平面上观察到的立方体形纳米颗粒的那一面的周长。以上定义的形状系数 F 理想地从采用 Coster M, Chermant J L, Précis d'analyse d'images [Manual of image analysis], CNRS, 1985 所述的方法从由透射电子显微镜进行的测量来计算。

具有在 0.78-0.81 范围内的形状系数 F 的立方体形金属纳米颗粒的比例是通过使用本领域中技术人员已知的统计计数规则由统计分析测定的。尤其, 立方体形纳米颗粒的数量的计数是针对至少 200 个纳米颗粒的集群进行的, 这些颗粒是由 TEM 分析的全部样品的代表。统计计

数一般直接针对 TEM 图像进行的。

使用本发明方法制备的、其中至少 70%(数量)是由立方体形金属纳米颗粒形成的金属纳米颗粒是由选自元素周期表的 VIII 族金属中的至少一种金属构成的。VIII 族金属优选地选自镍, 钴, 铁, 钌, 铂, 钨和铱, 高度优选地选自钴, 镍, 铂和钨和再更优选地是钨。使用本发明方法制备的、其中至少 70%(数量)是由立方体形金属纳米颗粒形成的金属纳米颗粒是由至少两种金属构成的, 其中至少一种选自元素周期表的 VIII 族金属, 第二种金属优选地选自元素周期表 VIII 族和 IB 族金属, 高度优选地选自 IB 族金属和再更优选地选自银和金。

各个立方体形金属纳米颗粒可包括选自 VIII 族金属中的单种金属元素或包括几种金属元素且其中的至少一种选自 VIII 族金属; 例如, 它们可以是立方体形双金属纳米颗粒, 每一种由 VIII 族金属和 IB 族金属构成。优选, 由本发明的方法获得的金属纳米颗粒和尤其立方体形金属纳米颗粒是单金属的并且由选自以上给出的列表中的 VIII 族金属给出, 优选钨。对于纳米颗粒包括多种金属元素的情况, 这些金属元素能够按照本领域中技术人员已知的任何方式来结合使用。它可以是任何混合物, 合金, 固溶体或包括芯和壳的任何结构。尤其, 当纳米颗粒是双金属的和并由钨和金或钨和银构成时, 形成了合金。

使用本发明方法所制备的立方体形金属纳米颗粒具有从几个埃到几百纳米的范围内的边长。优选, 立方体形金属纳米颗粒的各个面的边长是在 2-200 nm 范围, 更优选在 5-100 nm 范围和再更优选在 5-50 nm 范围。高度有利地, 该边长是在 10-50 nm 范围, 令人吃惊地发现, 大于 10 nm 的边长出乎意料地导致良好的催化特性。

使用本发明方法制备的金属纳米颗粒, 尤其立方体形金属纳米颗粒, 可以彼此分离或它们可形成团聚物。它们也可利用连接它们的接触点来彼此相结合。

根据本发明的方法, 选自元素周期表的 VIII 族金属中的至少一种金属的至少一种来源物被引入来进行该制备方法的步骤 a) 和进行步骤 b)。VIII 族金属优选地选自镍, 钴, 铁, 钌, 铂, 钨和铱, 高度优选地选自钴, 镍, 铂和钨和再更优选地它是钨。为了制备该立方体形金属纳米颗粒, 被引入来进行步骤 a) 的金属与被引入来进行步骤 b) 的金属相同; 优选, 它是钨。有利地, 由选自 VIII 族金属中的单种金属构成的单种来源



物被引入来进行步骤 a), 然后进行步骤 b) 而获得金属纳米颗粒。更优选, 为了根据本发明的方法制备立方体形金属纳米颗粒, 钯的来源物被引入来进行步骤 a), 然后钯的来源物被引入来进行步骤 b)。优选, 为了根据本发明的方法制备立方体形单金属纳米颗粒, 用于进行步骤 a) 的金属的来源物与用于进行本发明方法的步骤 b) 的金属的来源物相同。为了制备立方体形双金属纳米颗粒和在其中两种金属是 VIII 族金属的特殊情况下, 重要的是两种金属的至少一种的至少一种来源物被引入来进行步骤 a) 和进行步骤 b)。因此, 第一种 VIII 族金属的来源物可以被引入来进行步骤 a) 和/或步骤 b) 以及第二种 VIII 族金属的来源物可以被引入来进行步骤 a) 和/或步骤 b), 前提条件是两个来源物中的至少一种用于进行步骤 a) 和进行步骤 b)。为了制备立方体形双金属纳米颗粒和在其中金属的一种是 VIII 族金属和另一种金属是 IB 族金属(优选地选自金和银)的特殊情况下, IB 族金属的来源物可以被引入来进行步骤 a) 和/或步骤 b)。

用于进行本发明方法的步骤 a) 和 b) 的金属的来源物中的每一种可以是在考虑之中的金属(该金属的氧化值大于 0)的前体的任何盐, 且它可溶于水溶液中, 至少一种金属选自 VIII 族金属。该盐可以是在考虑之中的金属的卤化物或氢氧化物, 或将卤素根和/或氢氧根与碱金属、胺基团或氨相结合的盐。该盐可也可以是在考虑之中的金属的硝酸盐、亚硝酸盐或硫酸盐, 它们单独或与胺官能团或氨相结合。该金属的该前体盐也可包括有机配位体; 例如, 它可以是乙酸钯。

当制备包括钯的根据本发明的立方体形金属纳米颗粒时, 该钯来源物理想地是氯化钯, 溴化钯, 碘化钯, 六氯钯酸钾, 六氯钯酸铵, 四溴钯酸钾, 四氯钯酸钾, 四氯钯酸铵, 六氯钯酸钠, 四氯钯酸钠, 硝酸钯, 亚硝酸钯, 亚硝酸二胺钯, 硫酸钯, 硝酸四胺钯, 二氯二胺钯, 乙酸钯或乙酰丙酮酸钯。优选使用六氯钯酸钾, 四氯钯酸钾, 六氯钯酸钠, 四氯钯酸钠或硝酸钯。

当制备包括铂的根据本发明的立方体形金属纳米颗粒时, 铂来源物理想地是氯化铂, 六氯铂酸钾, 六氯铂酸铵, 四溴铂酸钾, 四氯铂酸钾, 四氯铂酸铵, 六氯铂酸钠, 四氯铂酸钠, 硝酸铂, 亚硝酸铂, 亚硝酸二胺铂, 硫酸铂, 硝酸四胺铂, 二氯二胺铂, 乙酸铂, 乙酰丙酮酸铂, 六氯铂酸, 六羟基铂酸, 六溴铂酸, 氯化四胺铂, 六羟基铂酸钾或六羟基铂酸钠。优选使用六氯铂酸钾, 四氯铂酸钾, 六氯铂酸钠, 四氯铂酸钠

或硝酸铂。

当制备包括银的根据本发明的立方体形金属纳米颗粒时，银的来源物理想地是乙酸银，氯化银，高氯酸银，硝酸银，亚硝酸银或硫酸银。

当制备包括金的根据本发明的立方体形金属纳米颗粒时，金的来源物理想地是氯化金，硝酸金，硝酸基金酸，氯金酸或乙酸金。

用于进行本发明方法的步骤 a)和进行步骤 b)的金属(优选 VIII 族金属和更优选钯)的摩尔浓度是在  $1 \times 10^{-5}$  至 1 摩尔/升范围内，优选在  $5 \times 10^{-5}$  至  $1 \times 10^{-1}$  摩尔/升范围内，和更优选在  $1 \times 10^{-4}$  至  $1 \times 10^{-2}$  摩尔/升范围内。该摩尔浓度是在本发明的方法的步骤 a)，步骤 b)和步骤 c)中制备的每一种水溶液存在的金属的摩尔浓度。

根据本发明，制备立方体形金属纳米颗粒的方法使用两个相继的还原步骤，第一个(步骤 a))使用还原剂 R1 来进行和第二个使用还原剂 R2 来进行，R2 的化学组成与化合物 R1 的化学组成不同。根据本发明，化合物 R2 可以被引入到当进行本发明方法的步骤 b)时所制备的水溶液中被引入到通过在步骤 a)中获得的水溶液与在步骤 b)中获得的水溶液进行混合所得到的溶液中。该还原剂 R2 有利地被引入到当进行本发明方法的步骤 b)时所制备的水溶液中。还原剂 R2 在步骤 b)或 c)中的一个中的存在对于在本发明的方法中立方体形金属纳米颗粒的制备是重要的；然而，引入化合物 R2 的时间点不重要，只要化合物 R2 没有与还原剂 R1 同时被引入到同一溶液中就行，这样两个还原步骤可以接连地进行。因此，当进行本发明方法的步骤 a)时该化合物 R2 不能被引入。

所使用的还原剂 R1 和 R2 可以是无机或有机性质的。优选的无机还原剂选自氢气，肼，羟胺，碱金属硼氢化物和氢化物。优选的有机还原剂选自羧酸，醇，多元醇，醛，酮和它们的离子。更优选，该还原剂 R1 选自于由氢气，肼，羟胺，碱金属硼氢化物和氢化物所组成的组，和更优选 R1 是化合物  $\text{NaBH}_4$ 。更优选，该还原剂 R2 选自于由羧酸，醇，多元醇，醛，酮和它们的离子组成的组。因此，有利的是还原剂 R1 的还原能力大于还原剂 R2 的还原能力。有利地，硼氢化钠用作还原剂 R1。有利地，羧酸根离子用作还原剂 R2。优选，在所使用的还原剂 R2 具有质子化的官能团如羧酸或醇的情况下，优选的是将碱添加到含有质子化形式的化合物 R2 的水溶液中。更优选，该碱是氢氧化钠。添加碱，优选氢氧化钠，能够通过质子化的化合物 R2 的去质子化产生相应的阴离

子，该阴离子具有比质子化形式更强的还原能力。优选，该碱的引入量与呈现质子化形式的还原剂 R2 等当量。有利地，R2 是抗坏血酸或它的去除质子化形式，抗坏血酸钠。

还原剂 R1 在本发明方法的步骤 a) 中制备的水溶液中的摩尔浓度是在  $1 \times 10^{-5}$  至 1 摩尔/升范围，优选在  $5 \times 10^{-5}$  至  $1 \times 10^{-1}$  摩尔/升范围，和更优选在  $1 \times 10^{-4}$  至  $1 \times 10^{-2}$  摩尔/升范围。优选，还原剂 R1 在步骤 a) 中制得的水溶液中的摩尔浓度接近于 VIII 族金属在步骤 a) 中制备的水溶液中的摩尔浓度。在步骤 a) 中制备的水溶液中 R1/金属<sup>“在步骤 a) 中引入的”</sup>摩尔比率是在 1-30 范围，优选在 1-10 范围，和更优选在 1-5 范围。还原剂 R2 在本发明方法的步骤 b) 或 c) 中制备的水溶液中的摩尔浓度是在  $1 \times 10^{-5}$  至 1 摩尔/升范围内，优选在  $5 \times 10^{-5}$  至  $1 \times 10^{-1}$  摩尔/升范围内，和更优选在  $1 \times 10^{-4}$  至  $1 \times 10^{-2}$  摩尔/升范围内。优选，还原剂 R2 在步骤 b) 或步骤 c) 中制备的水溶液中的摩尔浓度接近于 VIII 族金属在步骤 b) 或步骤 c) 中制备的水溶液中的摩尔浓度。在步骤 b) 或 c) 中制备的水溶液中的 R2/金属<sup>“在步骤 b) 中引入的”</sup>摩尔比率，取决于引入还原剂 R2 的步骤，是在 1-10 范围，优选在 1-5 范围。

根据本发明的方法，步骤 a) 和 b) 是在稳定剂存在下进行的。

用于进行步骤 a) 的稳定剂和用于进行步骤 b) 的稳定剂优选是表面活性剂或配位剂。用于进行步骤 b) 的稳定剂可以与用于进行本发明方法的步骤 a) 的稳定剂具有相同性质和相同组成，或两者在性质和/或化学组成上不同。

优选，用于进行本发明方法的至少一种稳定剂是表面活性剂。因此，至少一种表面活性剂用作在进行本发明方法的步骤 a) 和/或步骤 b) 时的稳定剂。根据本发明，用作稳定剂表面活性剂是具有至少一个亲水性极性官能团和至少一个疏水性烃链的有机化合物。由用作进行步骤 a) 的稳定剂表面活性剂所构成的水溶液优选具有该表面活性剂的一种摩尔浓度，该浓度大大高于由用于进行步骤 a) 的金属的来源物所构成的组合物的摩尔浓度。

根据使用表面活性剂作为进行本发明方法的步骤 a) 和/或步骤 b) 的稳定剂的本发明的一个实施方案，所述表面活性剂优选是具有通式  $R(R1)(R2)(R3) X^a, Y^b$  的任何化合物，其中：

- a 和 b 取 -2, -1, +1 或 +2 的值，其中  $a+b = 0$ ;

- R是含有1-25个碳原子，优选8-18个碳原子的烃链；
- R1、R2和R3是本领域中技术人员已知的任何脂肪族、芳族或杂芳族基团，R1、R2和R3可是相同的或不同的，优选相同的，和更优选R1、R2和R3是甲基；
- X是选自于由碱金属和碱土金属或含氮或硫的基团组成的组中的单元；优选，X是阳离子季铵型单元；
- Y是阴离子单元，如卤素根，硝酸根，亚硝酸根或硫酸根或阳离子单元，如碱金属或碱土金属；优选Y是阴离子单元和高度优选卤素根。

优选，用于进行步骤 a)和/或步骤 b)的表面活性剂是卤化季铵盐，尤其具有通式  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$  或  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)_4\text{N}^+\text{Br}^-$  的盐，n是在1-15范围内。高度优选地，该表面活性剂是具有通式  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$  的溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)。更有利地，表面活性剂是具有通式  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$  的十二烷基硫酸钠(SDS)，具有通式  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$  的十二烷基磺酸钠或具有通式  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  的十二烷基苯磺酸钠。

对于表面活性剂用作进行步骤 a)和/或步骤 b)的稳定剂的情况，可以另外使用助表面活性剂，该助表面活性剂不同于早已使用的表面活性剂但仍然选自于具有与如上所述的通式相同的通式的化合物。

根据使用配位剂作为进行本发明方法的步骤 a)和/或步骤 b)的本发明的另一个实施方案，有利地使用下列配位剂：

- 具有羰基官能团的任何有机化合物，例如包括柠檬酸酯、乙酸酯或乙酰丙酮酸酯基团的任何化合物，聚合物如聚乙烯基吡咯烷酮或聚丙烯酸钠，脂肪酸和/或羧酸类，如油酸或醇酸；
- 具有高氯酸根官能团的任何有机化合物；
- 具有胺官能团的任何有机化合物，优选脂族胺比如十六烷基胺；
- 具有磷官能团的任何有机化合物，例如三苯磷或氧化三辛基磷，或具有磷酸酯官能团的任何有机化合物；
- 具有硫醇官能团的任何有机化合物，例如辛硫醇或十二硫醇；
- 具有苯硫酚、二亚磷酸酯或醇官能团的任何有机化合物；以及
- 结合了几个以上所列官能团的任何其它结合物。

优选，用于进行步骤 a)和 b)的稳定剂具有相同的化学组成；它优选

是表面活性剂和更优选是具有通式的  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$  的溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)。

稳定剂在本发明方法的步骤 a) 中制备的水溶液中的摩尔浓度是在 0.01-0.75 摩尔/升范围, 优选在 0.05-0.5 摩尔/升范围。稳定剂在本发明方法的步骤 b) 中制备的水溶液中的摩尔浓度是在 0.05-1 摩尔/升范围, 优选在 0.1-0.5 摩尔/升范围。

由用于进行步骤 a) 的稳定剂所构成的水溶液优选具有该稳定剂的一种摩尔浓度, 该浓度大大高于由用于进行步骤 a) 的金属的来源物所构成的溶液的摩尔浓度。

根据本发明方法的步骤 a), 制备至少一种水溶液, 它含有选自于 VIII 族金属中的至少一种金属的至少一个来源物, 至少一种还原剂 R1 和至少一种稳定剂。

用于进行步骤 a) 的 VIII 族金属、还原剂 R1 和稳定剂选自于以上在本说明书中列举的各自金属、还原剂和稳定剂。优选, 用于步骤 a) 中的金属是钯。优选的还原剂 R1 是硼氢化钠  $\text{NaBH}_4$ 。优选的稳定剂是具有通式  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$  的溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)。

在步骤 a) 结束时获得的水溶液是通过将至少一种 VIII 族金属的至少一种来源物、至少一种稳定剂和至少一种还原剂在  $20^\circ\text{C}$ - $40^\circ\text{C}$  范围内的温度下溶解而制备的。还原剂 R1 优选在搅拌下添加。在进行在步骤 a) 中的还原步骤的同时, 用于进行步骤 a) 的稳定剂, 优选表面活性剂, 维持在  $20^\circ\text{C}$ - $40^\circ\text{C}$  范围内的温度下, 以免该稳定剂的结晶。该步骤 a) 持续在 5 分钟和 24 小时之间的时间。

在本发明方法的步骤 a) 结束时获得的水溶液中, 当稳定剂是表面活性剂时, 表面活性剂/金属摩尔比率是在 1-1000 范围, 优选在 50-500 范围和更优选在 100-400 范围。当稳定剂是配位剂时, 在本发明方法的步骤 a) 结束时所获得的水溶液中的配位剂/金属摩尔比率是在 1-1000 范围, 优选在 100-500 范围。在步骤 a) 中制备的水溶液中 R1/金属<sup>“在步骤 a) 中引入的”</sup>摩尔比率是在 1-30 范围, 优选在 1-10 范围, 和更优选在 1-5 范围。

在本发明方法的步骤 b) 中, 在严格地大于  $70^\circ\text{C}$  和小于或等于  $80^\circ\text{C}$  的温度下制备至少一种水溶液, 它含有选自于元素周期表的 VIII 族金属中的至少一种金属的至少一种来源物和至少一种稳定剂。

用于进行步骤 b) 的 VIII 族金属、稳定剂和任选的还原剂 R2 选自于

以上在本说明书中所述的各自列表中给出的金属、还原剂和稳定剂。优选，用于步骤 b) 中的金属是钯。优选的还原剂 R2 是抗坏血酸钠。优选的稳定剂是具有通式  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$  的溴化十六烷基三甲基铵 (CTAB)。

为了制备单金属纳米颗粒，用于进行步骤 b) 的 VIII 族金属与用于进行步骤 a) 的金属相同；它优选是钯。优选，用于进行步骤 b) 的金属的来源物与用于进行本发明方法的步骤 a) 的金属的来源物相同。为了制备由 VIII 族金属和 IB 族金属组成的双金属纳米颗粒，IB 族金属的来源物可以在该步骤 b) 中引入；IB 族金属的来源物可以在本发明方法的步骤 a) 中引入或不引入。

用于进行本发明方法的步骤 b) 的稳定剂选自于以上在本说明书中列举的表面活性剂和配位剂。优选，它是 CTAB。

任选用于进行本发明方法的步骤 b) 的还原剂 R2 选自于以上在本说明书中列举的化合物。优选，它是抗坏血酸钠。

在步骤 b) 结束时获得的水溶液是通过在严格地高于  $70^\circ\text{C}$  和小于或等于  $80^\circ\text{C}$  的温度下溶解 VIII 族金属的至少一种来源物，至少一种稳定剂和任选的至少一种还原剂 R2 来制备的。当还原剂 R2 被引入来进行本发明方法的步骤 b) 时，它是在引入 VIII 族金属的来源物和稳定剂之后被引入到溶液中，R2 优选是在搅拌下被引入的。步骤 b) 持续在 1 分钟和 2 小时之间的时间。

在本发明方法的步骤 b) 结束时获得的水溶液中，当稳定剂是表面活性剂时，表面活性剂/金属摩尔比率是在 5-500 范围，优选在 50-200 范围和更优选在 50-100 范围。当稳定剂是配位剂时，在本发明方法的步骤 b) 结束时所获得的水溶液中的配位剂/金属摩尔比率是在 1-500 范围，优选在 100-400 范围。对于还原剂 R2 被引入来进行步骤 b) 的情况，在步骤 b) 中制备的水溶液中的 R2/金属<sup>“在步骤 b) 中引入的”</sup>摩尔比率是在 1-10 范围，优选在 1-5 范围。

根据本发明，重要的是本发明方法的步骤 b) 是在严格地高于  $70^\circ\text{C}$  和小于或等于  $80^\circ\text{C}$  的温度下进行的。

根据本发明方法的步骤 c)，在步骤 a) 结束时所获得的水溶液的至少一部分与在步骤 b) 结束时所获得的水溶液进行混合。这两种溶液根据步骤 c) 是在与进行本发明方法的步骤 b) 时相同的温度下进行混合。步骤 c)

的持续时间是 在 1 分钟-72 小时范围内。更确切地说, 为了制备具有 0.78 的形状系数 F 的立方体形金属纳米颗粒, 步骤 c) 持续在 1 分钟-5 小时之间的时间, 而当生产截切立方体形式的金属纳米颗粒时, 该持续时间会延长并且一般在 10 小时-72 小时范围内。

当还原剂 R2 没有被引入到在本发明方法的步骤 b) 中所制备的水溶液中时, 在将来自本发明方法的步骤 a) 和 b) 的溶液混合之前或之后该化合物 R2 被引入来进行步骤 c)。

优选, 在步骤 c) 中, 盐被添加来控制 在步骤 b) 中所引入的稳定剂与正在形成的纳米颗粒之间的相互作用。该盐可以是包括卤素阴离子如氯离子, 溴离子, 氟离子或硝酸根, 亚硝酸根, 或硫酸根的任何类型的无机化合物。优选, 在步骤 c) 中添加的无机盐选自碱金属和碱土金属卤化物。所添加的无机盐的量一般是在  $10^{-4}$  至 0.5 摩尔/升的范围, 优选在  $5 \times 10^{-4}$  至 0.1 摩尔/升的范围, 更优选在  $1 \times 10^{-3}$  至 0.05 摩尔/升经历步骤 c) 的溶液的总体的范围内。

根据步骤 c), 从在步骤 a) 结束时所获得的水溶液中分出的并与在步骤 b) 结束时所获得的水溶液进行混合的溶液的量应该使得, 从在步骤 a) 制备的并被引入到在步骤 b) 结束时所获得的水溶液中的溶液派生的、已还原至 0 的氧化值的 VIII 族金属(优选钯)的浓度是在  $15.0 \times 10^{-9}$  摩尔/升至  $16.0 \times 10^{-6}$  摩尔/升范围, 优选在  $31.0 \times 10^{-8}$  摩尔/升到  $6.5 \times 10^{-7}$  摩尔/升范围。

在步骤 a) 中所获得的水溶液的至少一部分与在步骤 b) 中所获得的水溶液进行混合所获得的混合物中, 金属的浓度(相对于被引入来进行步骤 b) 的金属的量所定义)是在  $1 \times 10^{-5}$  至 1 摩尔/升范围, 优选在  $5 \times 10^{-5}$  至  $1 \times 10^{-1}$  摩尔/升范围, 和更优选在  $1 \times 10^{-4}$  至  $1 \times 10^{-2}$  摩尔/升范围; 稳定剂的浓度(定义为在步骤 b) 中引入的稳定剂的量的比率)是在 0.05-1 摩尔/升范围, 优选在 0.1-0.5 摩尔/升范围; 还原剂 R2 的浓度是在  $1 \times 10^{-5}$  至 1 摩尔/升范围, 优选在  $5 \times 10^{-5}$  至  $1 \times 10^{-1}$  摩尔/升范围内和更优选在  $1 \times 10^{-4}$  至  $1 \times 10^{-2}$  摩尔/升范围。

在本发明方法的步骤 c) 结束时, 获得了悬浮在水溶液中的金属纳米颗粒。

所形成的金属纳米颗粒的全部数量的至少 70%(数量), 优选至少 73%(数量)具有立方体形形态。当进行本发明制备方法时所获得的立方

体形金属纳米颗粒具有 0.78-0.81 的形状系数。不呈现立方体形的金属纳米颗粒具有不在 0.78-0.81 范围的形状系数并且不会占所形成的金属纳米颗粒的全部数量的 30%(数量)以上。立方体形金属纳米颗粒的比例是由所形成的全部纳米颗粒的统计计数测定的并且通过以上在本说明书中所描述的方法由透射电子显微镜观察。

其中至少 70%(数量)呈现立方体形的并且在步骤 c)结束时所获得的金属纳米颗粒是在本发明方法的步骤 c)中被沉积在载体上。

用于进行步骤 d)的载体优选是以至少一种耐火氧化物为基础的,该氯化物选自于氧化铝,硅石,硅石-氧化铝,氧化镁,氧化锆,氧化钽,二氧化钛,单独选用或作为混合物形式。优选,载体是氧化铝,硅石或硅石-氧化铝。该载体也可以是炭,硅铝酸盐,粘土或已知用作在本发明中所定义的载体的任何其它化合物。载体有利地具有在 5-300 m<sup>2</sup>/g 范围内的 BET 比表面积。它能够以粉末的形式使用,或它可形成为珠粒状,挤出物,三叶形,粉末或整体单块。

金属纳米颗粒(其中至少 70%(数量)呈现立方体形)在载体表面上的沉积通过使用本领域中已知的任何方式来进行,理想地通过干燥浸渍法。

优选,在步骤 c)中所形成的金属纳米颗粒被浓缩在液体中,其中这些颗粒通过使用现有技术中已知的任何方法包含在悬浮液中。它们有利地通过在 1000-6000 rpm 范围的速度下进行离心操作 15 分钟-1 小时的时间,例如在 5000 rpm 下进行 45 分钟而被浓缩。接着,所形成的、基本上和优选完全不含纳米颗粒的上层清液被采出。浓缩溶液然后干燥浸渍到载体上:通过一滴滴添加,溶液在环境温度下慢慢地与载体接触。溶液-载体混合物通过搅拌被均化。金属纳米颗粒的浸渍过的载体然后在 10°C-100°C 范围,优选在 20°C-50°C 范围的温度下干燥在 6-24 小时范围,优选在 10-15 小时范围的时间。

根据本发明,该方法进行两个不同的还原步骤。当在本发明方法的步骤 a)中选自于 VIII 族金属金属的至少一种金属的来源物与还原剂 R1 接触时,进行第一个还原步骤。在 VIII 族的至少一种金属的来源物采用还原剂 R1 还原时,第一个步骤导致纳米颗粒种子的产生,该种子不具有适当确定的形态和尤其不具有立方体形形态。该第一个还原步骤有利地称作接种步骤。该纳米颗粒种子悬浮在水溶液中。用于进行步骤 a)的



稳定剂能够通过防止凝聚物来使该种子以充分分散的形式维持在溶液中。当在步骤 a)中制备的纳米颗粒种子与来自于本发明方法的步骤 b)中的溶液和还原剂 R2 混合时,在本发明方法的步骤 c)中进行第二个还原步骤。在第二个步骤中,一般称作该生长步骤,形成了没有担载的纳米颗粒。在步骤 b)中所引入的至少一种金属的来源物通过使用还原剂 R2 和在步骤 a)中所制备的种子存在下所进行的还原中,由种子的生长形成了具有立方体形形态的金属纳米颗粒。另外,第二个还原步骤有利地用作生长步骤。根据本发明方法的步骤 c),在本发明方法的步骤 b)中所引入的稳定剂通过促进立方体形的纳米颗粒种子在以上给出的温度条件(即严格地大于 70°C 和小于或等于 80°C 的温度)下的受控生长来用作选择性生长剂。

洗涤步骤 e)优选在本发明方法的步骤 d)之后进行。该步骤 e)包括洗涤该担载的金属纳米颗粒。它是在干燥该浸渍过的载体的步骤之前或之后进行。浸渍了纳米颗粒的载体与水/醇混合物,优选水/乙醇进行接触。在均化后,洗涤被过滤。该操作有利地重复两次以上。

本发明还涉及由根据本发明方法所制备的担载的立方体形金属纳米颗粒所形成的催化剂。

有利地,从担载的纳米颗粒所形成的催化剂在还原性气氛中,在低于 400°C,或低于 100°C,或甚至低于 80°C 或 50°C 的温度下进行活化处理。

从担载的纳米颗粒形成的催化剂有利地包括在其组成中的一种或多种元素,例如有利地选自于镓和铟的 IIIA 族元素,有利地选自于锆和锡的 IVA 族元素,IB 族的元素(优选铜),有利地选自于锂、钠和钾的 IA 族元素,有利地选自于镁、钙、锶和钡的 IIA 族元素,以及卤素。这些元素通过包括金属纳米颗粒的载体的浸渍被引入到催化剂上。这些元素是在如上所述的在还原性气氛中的活化处理之前或之后被浸渍的。

当在催化剂组合物中存在时,IA 族和/或 IIA 族元素的量是在 0.01 重量%-20 重量%范围,优选在 0.01 重量%-10 重量%范围,更优选在 0.01 重量%-5 重量%范围。当至少一种此类元素存在于催化剂组合物中时,卤素的量是在 0.01 重量%-0.2 重量%范围内。

在催化剂中存在的 VIII 族金属(理想为钨)的量优选是在该催化剂的 0.01 重量%-20 重量%范围,优选在 0.01 重量%-10 重量%范围和更优选

在 0.01 重量%-1 重量%范围。

当 IB 族金属存在于该催化剂组合物中时，IB 族金属的量是在催化剂的 0.01 重量%-20 重量%范围，优选在 0.01 重量%-10 重量%范围，再更优选在 0.01 重量%-1 重量%范围。

更确切地说，包括金属纳米颗粒(它的至少 70%(数量)呈现立方体形)的催化剂用于有机分子的催化转化，尤其用于不饱和烃例如二烯烃或乙炔的选择加氢。

该选择加氢一般通过使用钌基催化剂用于提纯来自蒸汽裂解器或来自催化裂化中的排放物，按照 W K Lam, L Lloyd, Oil & Gas Journal, pp66-70, March 1972 所述方法。对于二烯烃或乙炔的选择加氢可参考在 EP-A-0 899 012 中描述的使用条件。

一般用于采用以立方体形金属纳米颗粒为基础的催化剂进行选择加氢过程的操作条件是在 15°C-200°C 范围内的平均温度，在 0.1%-10 MPa 范围内的总压力和 1-150 范围内的氢气与烃摩尔比率。

## 实施例

在下面实施例中举例说明生产本发明的纳米颗粒的方法。包括由本发明的方法直接获得的纳米颗粒的催化剂的特性与由现有技术方法获得的催化剂的特性进行比较。这些实施例是为了举例说明而给出，并且不限制本发明的范围。

在这些实施例中使用的催化剂的纳米颗粒的形态由透射电子显微镜来表征。所使用的透射电子显微镜是由 JEOL 销售的 Jeol 2010©型。该显微镜具有 200 kV 的加速张力，0.2 nm 的空间分辨率和约 0.7 nm 的对于担载金属颗粒的检测极限。

形状系数 F 通过使用由 Image Processing and Analysis, Princeton Gamma Tech 开发的 IMAGIST©图像处理软件来测定。通过对于 TEM 图像直接进行的统计计数来测定立方体形金属纳米颗粒：对于 200 个纳米颗粒的纳米颗粒群(由 TEM 分析的整个样品的代表)，计算立方体形纳米颗粒的数量。

在进行透射电子显微镜表征之前，该催化剂样品通过使用一个程序来制备，该程序包括溶于乙醇中，将一滴溶液沉积在分析格栅上，干燥并将该格栅送进显微镜中。

**实施例 1: 主要具有形状系数  $F=0.78$  的担载钯纳米颗粒的合成(催化剂 A, 根据本发明)。**

首先, 12.5 ml 的  $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$  水溶液(浓度为  $10^{-3}$  摩尔/升)被添加到 25 ml 的溴化十六烷基三甲基铵水溶液(浓度为 0.15 摩尔/升)中。然后在搅拌下添加 3 ml 的浓度 0.01 摩尔/升的硼氢化钠水溶液。在  $30^\circ C$  下搅拌 10 分钟后, 所制备的纳米颗粒种子的溶液 a) 静置 2 小时。

在溶液 a) 中  $K_2PdCl_4$  的浓度是  $3.08 \times 10^{-4}$  M; 溴化十六烷基三甲基铵的浓度是 0.0925 M; 还原剂  $NaBH_4$  的浓度是  $7.4 \times 10^{-4}$  M, 从而达到 300 的溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率和 2.4 的  $NaBH_4$ / $K_2PdCl_4$  摩尔比率。

其次, 将 100 ml 的浓度为  $3 \times 10^{-3}$  摩尔/升的  $K_2PdCl_4 \cdot H_2O$  的水溶液添加到 100 ml 的恒温在  $72^\circ C$  下的 0.24 摩尔/升溴化十六烷基三甲基铵的水溶液中。在 5 分钟后, 一滴滴地添加 4 ml 的浓度为 0.08 摩尔/升的抗坏血酸钠溶液。360  $\mu L$  的溶液 a) 然后添加到这一溶液中, 表示溶液 b)。所形成的溶液 c) 搅拌 10 分钟, 然后在  $72^\circ C$  下保持 3 小时。

在溶液 b) 中  $K_2PdCl_4$  的浓度是  $1.47 \times 10^{-3}$  M; 溴化十六烷基三甲基铵的浓度是 0.1176 M; 抗坏血酸钠还原剂的浓度是  $1.568 \times 10^{-3}$  M, 即达到 80 的溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率, 和 1.067 的抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率。

在溶液 c) 中  $K_2PdCl_4$  的浓度(相对于在溶液 b 的制备中所引入的  $K_2PdCl_4$  的量来定义)是  $1.467 \times 10^{-3}$  M; 溴化十六烷基三甲基铵的浓度(被定义在溶液 b 的制备过程中所引入的溴化十六烷基三甲基铵的量的比率)是 0.1174 M; 抗坏血酸钠还原剂的浓度是  $1.568 \times 10^{-3}$  M, 从而达到 80.03 的溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率, 和 1.069 的抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率。源自溶液 a) 的并在溶液 c) 中存在的具有 0 的氧化值的还原钯的浓度是  $5.62 \times 10^{-7}$  摩尔/升。

所形成的纳米颗粒是由 75% 立方体(0.78 的形状系数), 10% 棒条体(<0.7 的形状系数), 15% 多面体构成的。所形成的纳米颗粒主要地具有 0.78 的形状系数。立方体具有在侧边上测量的 30nm 的尺寸。

通过通过离心操作减少溶液 c) 的体积之后, 钯纳米颗粒由于浸渍法沉积到氧化铝上。

从担载纳米颗粒形成的催化剂然后采用布氏漏斗，通过使用 2×100 ml 的水/乙醇混合物(20%水/80%乙醇)来洗涤。

催化剂然后在 30℃ 下干燥一夜。所制备的催化剂 A 含有 0.3%(按重量)的钯。TEM 照片示于图 1。

## 实施例 2: 主要具有形状系数 $F=0.78$ 的担载钯纳米颗粒的合成(催化剂 B, 根据本发明)。

首先, 12.5 ml 的  $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$  水溶液(浓度为  $10^{-3}$  摩尔/升)被添加到 25 ml 的溴化十六烷基三甲基铵水溶液(浓度为 0.15 摩尔/升)中。然后在搅拌下添加 3 ml 的浓度 0.01 摩尔/升的硼氢化钠水溶液。在 30℃ 下搅拌 10 分钟后, 所制备的纳米颗粒种子的溶液 a) 静置 2 小时。

在溶液 a) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和  $NaBH_4$  的浓度与实施例 1 中的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和  $NaBH_4$ / $K_2PdCl_4$  比率也与实施例 1 中的那些相同。

其次, 将 100 ml 的浓度为  $3 \times 10^{-3}$  摩尔/升的  $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$  的水溶液添加到 100 ml 的恒温在 80℃ 下的 0.24 摩尔/升溴化十六烷基三甲基铵的水溶液中。在 5 分钟后, 一滴滴地添加 4 ml 的浓度为 0.08 摩尔/升的抗坏血酸钠溶液。360  $\mu$ L 的溶液 a) 然后添加到这一溶液中, 表示溶液 b)。所形成的溶液 c) 搅拌 10 分钟, 然后在 80℃ 下保持 3 小时。

在溶液 b) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和抗坏血酸钠的浓度与实施例 1 中的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率也与实施例 1 的那些相同。

在溶液 c) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和抗坏血酸钠的浓度(相对于在溶液 b) 的制备中所引入的  $K_2PdCl_4$  和溴化十六烷基三甲基铵的量来表达)与实施例 1 的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率也与实施例 1 的那些相同。源自溶液 a) 的并在溶液 c) 中存在的具有 0 的氧化值的还原钯的浓度是  $5.62 \times 10^{-7}$  摩尔/升。

所形成的纳米颗粒是由 74% 立方体(0.78 的形状系数), 7% 棒条体(<0.7 的形状系数), 7% 多面体和 12% 四面体构成的。TEM 照片示于图 2。

通过通过离心操作减少溶液 c) 的体积之后, 钯纳米颗粒由于浸渍法沉积到氧化铝上。

从担载纳米颗粒形成的催化剂然后采用布氏漏斗，通过使用 2×100 ml 的水/乙醇混合物(20%水/80%乙醇)来洗涤。

催化剂然后在 30℃ 下干燥一夜。所制备的催化剂 B 含有 0.3%(按重量)的钯。

**实施例 3: 不主要地具有形状系数  $F=0.78$  的担载钯纳米颗粒的合成(催化剂 C, 不根据本发明)。**

首先, 12.5 ml 的  $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$  水溶液(浓度为  $10^{-3}$  摩尔/升)被添加到 25 ml 的溴化十六烷基三甲基铵水溶液(浓度为 0.15 摩尔/升)中。然后在搅拌下添加 3 ml 的浓度 0.01 摩尔/升的硼氢化钠水溶液。在 30℃ 下搅拌 10 分钟后, 所制备的纳米颗粒种子的溶液 a) 静置 2 小时。

在溶液 a) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和  $NaBH_4$  的浓度与实施例 1 中的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和  $NaBH_4$ / $K_2PdCl_4$  摩尔比率也与实施例 1 的那些相同。

其次, 将 100 ml 的浓度为  $3 \times 10^{-3}$  摩尔/升的  $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$  的水溶液添加到 100 ml 的恒温在 50℃ 下的 0.24 摩尔/升溴化十六烷基三甲基铵的水溶液中。在 5 分钟后, 一滴滴地添加 4 ml 的浓度为 0.08 摩尔/升的抗坏血酸钠溶液。360 $\mu$ L 的溶液 a) 然后添加到这一溶液中, 表示溶液 b)。所形成的溶液 c) 搅拌 10 分钟, 然后在 50℃ 下保持 3 小时。

在溶液 b) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和抗坏血酸钠的浓度与实施例 1 中的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率也与实施例 1 的那些相同。

在溶液 c) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和抗坏血酸钠的浓度(相对于在溶液 b) 的制备中所引入的  $K_2PdCl_4$  和溴化十六烷基三甲基铵的量来表达)与实施例 1 的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率也与实施例 1 的那些相同。源自溶液 a) 的并在溶液 c) 中存在的具有 0 的氧化值的还原钯的浓度是  $5.62 \times 10^{-7}$  摩尔/升。

所形成的纳米颗粒是由 58% 立方体(0.78 的形状系数), 11% 棒条体(<0.7 的形状系数), 10% 多面体和 21% 四面体构成的。

通过通过离心操作减少溶液 c) 的体积之后, 钯纳米颗粒由于浸渍法沉积到氧化铝上。

从担载纳米颗粒形成的催化剂然后采用布氏漏斗，通过使用 2×100 ml 的水/乙醇混合物(20%水/80%乙醇)来洗涤。

催化剂然后在 30℃ 下干燥一夜。所制备的催化剂 C 含有 0.3%(按重量)的钯。

#### 实施例 4: 具有形状系数 $F=0.78$ 的担载钯纳米颗粒的合成(催化剂 D, 不根据本发明)。

首先, 12.5 ml 的  $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$  水溶液(浓度为  $10^{-3}$  摩尔/升)被添加到 25 ml 的溴化十六烷基三甲基铵水溶液(浓度为 0.15 摩尔/升)中。然后在搅拌下添加 3 ml 的浓度 0.01 摩尔/升的硼氢化钠水溶液。在 30℃ 下搅拌 10 分钟后, 所制备的纳米颗粒种子的溶液 a) 静置 2 小时。

在溶液 a) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和  $NaBH_4$  的浓度与实施例 1 中的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和  $NaBH_4$ / $K_2PdCl_4$  摩尔比率也与实施例 1 的那些相同。

其次, 将 100 ml 的浓度为  $3 \times 10^{-3}$  摩尔/升的  $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$  的水溶液添加到 100 ml 的恒温在 60℃ 下的 0.24 摩尔/升溴化十六烷基三甲基铵的水溶液中。在 5 分钟后, 一滴滴地添加 4 ml 的浓度为 0.08 摩尔/升的抗坏血酸钠溶液。360  $\mu$ L 的溶液 a) 然后添加到这一溶液中, 表示溶液 b)。所形成的溶液 c) 搅拌 10 分钟, 然后在 60℃ 下保持 3 小时。

在溶液 b) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和抗坏血酸钠的浓度与实施例 1 中的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率也与实施例 1 的那些相同。

在溶液 c) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和抗坏血酸钠的浓度(相对于在溶液 b) 的制备中所引入的  $K_2PdCl_4$  和溴化十六烷基三甲基铵的量来表达)与实施例 1 的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率也与实施例 1 的那些相同。源自溶液 a) 的并在溶液 c) 中存在的具有 0 的氧化值的还原钯的浓度是  $5.62 \times 10^{-7}$  摩尔/升。

所形成的纳米颗粒是由 62% 立方体(0.78 的形状系数), 11% 棒条体(<0.7 的形状系数), 10% 多面体和 17% 四面体构成的。

通过通过离心操作减少溶液 c) 的体积之后, 钯纳米颗粒由于浸渍法沉积到氧化铝上。

从担载纳米颗粒形成的催化剂然后采用布氏漏斗, 通过使用 2×100 ml 的水/乙醇混合物(20%水/80%乙醇)来洗涤。

催化剂然后在 30℃ 下干燥一夜。所制备的催化剂 D 含有 0.3%(按重量)的钯。

#### 实施例 5: 具有形状系数 $F=0.78$ 的担载钯纳米颗粒的合成(催化剂 E, 不根据本发明)。

首先, 12.5 ml 的  $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$  水溶液(浓度为  $10^{-3}$  摩尔/升)被添加到 25 ml 的溴化十六烷基三甲基铵水溶液(浓度为 0.15 摩尔/升)中。然后在搅拌下添加 3 ml 的浓度 0.01 摩尔/升的硼氢化钠水溶液。在 30℃ 下搅拌 10 分钟后, 所制备的纳米颗粒种子的溶液 a) 静置 2 小时。

在溶液 a) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和  $NaBH_4$  的浓度与实施例 1 中的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和  $NaBH_4$ / $K_2PdCl_4$  比率也与实施例 1 中的那些相同。

其次, 将 100 ml 的浓度为  $3 \times 10^{-3}$  摩尔/升的  $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$  的水溶液添加到 100 ml 的恒温在 90℃ 下的 0.24 摩尔/升溴化十六烷基三甲基铵的水溶液中。在 5 分钟后, 一滴滴地添加 4 ml 的浓度为 0.08 摩尔/升的抗坏血酸钠溶液。360 $\mu$ L 的溶液 a) 然后添加到这一溶液中, 表示溶液 b)。所形成的溶液 c) 搅拌 10 分钟, 然后在 90℃ 下保持 3 小时。

在溶液 b) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和抗坏血酸钠的浓度与实施例 1 中的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率也与实施例 1 的那些相同。

在溶液 c) 中  $K_2PdCl_4$ 、溴化十六烷基三甲基铵和抗坏血酸钠的浓度(相对于在溶液 b) 的制备中所引入的  $K_2PdCl_4$  和溴化十六烷基三甲基铵的量来表达)与实施例 1 的那些相同。溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  和抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率也与实施例 1 的那些相同。源自溶液 a) 的并在溶液 c) 中存在的具有 0 的氧化值的还原钯的浓度是  $5.62 \times 10^{-7}$  摩尔/升。

所形成的纳米颗粒具有 68% 立方体(0.78 的形状系数), 14% 棒条体 (<0.7 的形状系数), 10% 多面体, 和 8% 四面体。

通过通过离心操作减少溶液 c) 的体积之后, 钯纳米颗粒由于浸渍法沉积到氧化铝上。

从担载纳米颗粒形成的催化剂然后采用布氏漏斗, 通过使用 2×100 ml 的水/乙醇混合物(20%水/80%乙醇)来洗涤。

催化剂然后在 30℃ 下干燥一夜。所制备的催化剂 E 含有 0.3%(按重量)的钯。

**实施例 6: 主要具有 a/6 的截切, 即形状系数  $F=0.80$  的担载钯纳米颗粒的合成(催化剂 F, 根据本发明)。**

首先, 12.5 ml 的  $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$  水溶液(浓度为  $10^{-3}$  摩尔/升)被添加到 25 ml 的溴化十六烷基三甲基铵水溶液(浓度为 0.15 摩尔/升)中。然后在搅拌下添加 3 ml 的浓度 0.01 摩尔/升的硼氢化钠水溶液。在 30℃ 下搅拌 10 分钟后, 所制备的纳米颗粒种子的溶液 a) 静置 2 小时。

在溶液 a) 中  $K_2PdCl_4$  的浓度是  $3.08 \times 10^{-4}$  M; 溴化十六烷基三甲基铵的浓度是 0.0925 M; 还原剂  $NaBH_4$  的浓度是  $7.4 \times 10^{-4}$  M, 从而达到 300 的溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率和 2.4 的  $NaBH_4$ / $K_2PdCl_4$  摩尔比率。

其次, 将 100 ml 的浓度为  $3 \times 10^{-3}$  摩尔/升的  $K_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$  的水溶液添加到 100 ml 的恒温在 72℃ 下的 0.24 摩尔/升溴化十六烷基三甲基铵的水溶液中。在 5 分钟后, 一滴滴地添加 4 ml 的浓度为 0.08 摩尔/升的抗坏血酸钠溶液。360 $\mu$ L 的溶液 a) 然后添加到这一溶液中, 表示溶液 b)。所形成的溶液 c) 搅拌 10 分钟, 然后在 72℃ 下保持 48 小时。

在溶液 b) 中  $K_2PdCl_4$  的浓度是  $1.47 \times 10^{-3}$  M; 溴化十六烷基三甲基铵的浓度是 0.1176 M; 抗坏血酸钠还原剂的浓度是  $1.568 \times 10^{-3}$  M, 即达到 80 的溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率, 和 1.067 的抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率。

在溶液 c) 中  $K_2PdCl_4$  的浓度(相对于在溶液 b)的制备中所引入的  $K_2PdCl_4$  的量来定义)是  $1.467 \times 10^{-3}$  M; 溴化十六烷基三甲基铵的浓度(被定义在溶液 b)的制备过程中所引入的溴化十六烷基三甲基铵的量的比率)是 0.1174 M; 抗坏血酸钠还原剂的浓度是  $1.568 \times 10^{-3}$  M, 从而达到 80.03 的溴化十六烷基三甲基铵/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率, 和 1.069 的抗坏血酸钠/ $K_2PdCl_4$  摩尔比率。

所形成的纳米颗粒是由 75%的具有 a/6 的截切(0.80 的形状系数)的立方体, 11%棒条体(形状系数 $<0.7$ ), 和 14%多面体构成的。



通过通过离心操作减少溶液 c) 的体积之后, 钯纳米颗粒由于浸渍法沉积到氧化铝上。

从担载纳米颗粒形成的催化剂然后采用布氏漏斗, 通过使用 2×100 ml 的水/乙醇混合物(20%水/80%乙醇)来洗涤。

催化剂然后在 30°C 下干燥一夜。所制备的催化剂 F 含有 0.3%(按重量)的钯。

### 实施例 7: 1,3-丁二烯氢化的催化试验

在充分搅拌的“Grignard”型间歇式反应器中, 在总氢气压力下和在 20°C 的恒温下, 在液相(正庚烷)中进行 1,3-丁二烯氢化。反应产物由气相色谱法进行分析。催化活性, 按照 H<sub>2</sub> 的摩尔数/每分钟/每克金属表达, 是通过监测压降来测定的。这些活性报道在表 1 中。选择性 k(1,3-丁二烯)/k(1-丁烯)表达为最初与 1,3-丁二烯氢化为 1-丁烯所对应的 H<sub>2</sub> 消耗的速率与消耗 1-丁烯(它尤其转化成丁烷)对应的 H<sub>2</sub> 消耗的速率之比率。(1-丁烯)选择性对应于, 在 1,3-丁二烯的 80%转化率下所测量的, 所形成的 1-丁烯相对于丁烯总量(1-丁烯, 2-丁烯)的比例。在试验之前, 催化剂在氢气中在 50°C 下预处理。

表 1: 由 1,3-丁二烯氢化测量的活性和选择性

	活性 Mol/min/g 金属	选择性 k(1,3-丁 二烯)/k(1-丁烯)	选择性(1-丁烯)
催化剂 A	2.2	9	62%
催化剂 B	2.4	10	63%
催化剂 C	1.6	5	59%
催化剂 D	1.8	5	60%
催化剂 E	1.8	5	60%
催化剂 F	2.2	8	62%

其中 Pd 纳米颗粒主要呈现立方体或截切立方体形式(>70%数量的比例)的催化剂 A、B 和 F 所具有的 1,3-丁二烯氢化的催化活性(每克的钯), 选择性 k(1,3-丁二烯)/k(1-丁烯)和 1-丁烯选择性都优于其中呈现立

方体形式的 Pd 纳米颗粒的比例低于 70%数量的催化剂 C、D、E 的那些值。因此，除了使用本发明方法制得的催化剂 A、B 和 F 比催化剂 C、D 和 E 有更高活性的优点之外，这三种催化剂 A、B 和 F 对于单烯烃(1-丁烯)比对于饱和产物(丁烷)还有更高选择性，这可通过催化剂 A、B 和 F 的选择性的高达两倍的  $k(1,3\text{-丁二烯})/k(1\text{-丁烯})$  选择性来证明。它们还对于 1-丁烯异构体与对于 2-丁烯异构体相比有更高选择性，这可通过 1-丁烯选择性来看出。



图 1

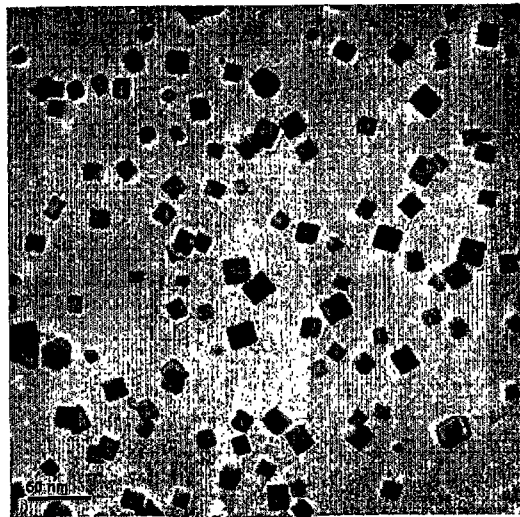


图 2