

بهینه کردن میزان تبدیل فرایند کاتالیزوری اکسیداسیون بنزیل الکل با استفاده از نانوذرات طلا بر روی پایه‌های متفاوت کربنی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

صدیقه قدمگاهی

استادیار، گروه شیمی، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد، تهران، ایران

maghadamgahi@gmail.com & s.ghadamgahi@iauet.ac.ir

چکیده:

تأثیر پایه کربنی بر میزان فعالیت کاتالیزوری نانو ذرات طلا (Au_{101}) که بر روی انواع مختلف پایه‌های کربنی نشان ده شده‌اند که شامل: نمونه‌های کربن فعال نوریت (Norit) با حالت‌های مختلف فیزیکی (به عنوان مثال پودری، گرانولار و دانه گرانولار که پودر شده است)، کربن ولکان (V)، کربن‌های مزوپور CMK-3 (C_3)، CMK-8 (C_8) و C_{41} (NCCR-۴۱) بوده‌اند برای اکسیداسیون بنزیل الکل مورد مطالعه قرار گرفته است. کاتالیزورهای طلا سنتز شده بر روی پایه‌های کربنی از طریق تستشو با تولون داغ (W) و سپس عملیات حرارتی بوسیله جریان ثابتی از هوا (S) یا تحت خلاء (V) در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت فعال گردیدند. بیش‌ترین میزان تبدیل اکسیداسیون بنزیل الکل به بنز آلدهید، اسید بنزوئیک و متیل بنزوات مربوط به نانوکاتالیزور Au_{101}/C_8 (W+S) به میزان تبدیل ۹۶٪ با اندازه تقریبی ذرات ۲/۱ نانومتر بوده است. اگر چه، نانوکاتالیزور Au_{101}/C_{41} (تستشو با تولون داغ و سپس حرارت داده شده تحت خلاء در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت) با اندازه تقریبی ذرات طلا ۲/۶ نانومتر بیش‌ترین گزینش‌پذیری انتخابی را نسبت به متیل بنزوات به عنوان یک محصول اصلی (۸۸٪ S) پس از مدت زمان ۳ ساعت واکنش دارا بوده است. در مجموع، نوع پایه کربنی در کنار شرایط فعال سازی کاتالیزوری را می‌توان به عنوان نقش مهمی در واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل در حضور نانوکاتالیزور طلا در نظر گرفت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ دی ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۴ اردیبهشت ۱۴۰۰

صفحه ۱۱۲ تا صفحه ۱۲۷

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

پایه‌های کربنی، نانو ذرات طلا، اکسیداسیون بنزیل الکل، فعال سازی، نانو کاتالیزور.

20.1001.1.23222352.1400.10.2.9.6

کد DOR:

فرد آن تا سال ۱۹۷۰ ناشناخته بوده؛ تا اینکه Haruta و همکارانش از کاربرد آن در اکسیداسیون بی‌هوازی مونو اکسیدکربن استفاده کردند [۱، ۲]. در پژوهش‌های سال‌های

اگر چه طلا خصلت نانوذره‌ای دارد، اما خواص منحصر به

۱- مقدمه



اخیر در خصوص نانوذرات طلا، به علت کشف خصوصیات چشمگیر کاتالیزوری و کارکردهای بالقوه‌اش، تبدیل به یکی از حوزه‌های فعال مورد توجه برای دانشمندان قرار گرفته است [۲-۶]. از آن به بعد، بسیاری از مطالعات انجام شده بر روی اکسیداسیون انتخابی CO که در حضور کاتالیزور نانوذرات طلا صورت گرفته است و وابستگی میزان فعالیت و گزینش‌پذیری محصولات را به عواملی از جمله پایه کاتالیزوری اثبات نموده است [۲].

در زمینه اکسیداسیون الکل، مطالعات اخیر نشان داده است که در مورد نانوذرات طلا بدون پایه کاتالیزوری، ذرات طلای کوچک‌تر فعال‌تر هستند، در حالی که برای نانوذرات طلا بدون پایه کاتالیزوری، ذراتی که تا حدی بزرگ‌تر بوده اند، میزان تبدیل بالاتری را نشان داده‌اند [۷، ۸].

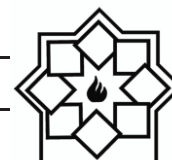
ثابت شده طلای "برهنه" یا بدون لیگندهای محافظ با اندازه ذرات حدود ۴ نانومتر، یک کاتالیزور فعال برای ترکیبات آلی مانند اکسیداسیون الکل و اکسیداسیون الفین‌ها می‌باشد، این فرایند کاتالیزوری به ویژه هنگامی که بر روی نانو ذره مذکور بر روی یک پایه تثبیت گردیده است، نتیجه بهتری را از خود به نمایش گذاشته است [۹، ۱۰]. به عنوان مثال، Comotti و همکارانش دریافتند که نانوذرات طلای برهنه تثبیت شده بر روی پایه کربنی با سایز حدود ۳/۶ نانومتر می‌تواند به عنوان یک کاتالیزور فعال برای اکسیداسیون هوازی گلوکز به گلوکونات استفاده شود [۱۰].

برای جلوگیری از تجمع نانوذرات فلزی، این نوع نانو ذرات می‌توانند بر روی پایه‌های جامد تثبیت شوند (به عنوان مثال کربن، اکسیدهای فلزات، زئولیت‌ها و غیره) یا با برهم‌کنش با لیگندهایی از مولکول‌های آلی کوچک تا پلیمرهای بزرگ

تثبیت شوند [۱۱، ۱۲]. تعامل نانوذرات با تثبیت‌کننده یکی از عوامل محوری تعیین‌کننده عملکرد تبدیل کاتالیزوری است [۱۳]. به طور کلی، اگر تعاملات به دلیل مسدود شدن سایت‌های سطح نانو ذرات بسیار ضعیف باشد، میزان تبدیل توسط نانوکاتالیزورها کاهش می‌یابد، در حالی که تعامل بیش از حد ضعیف قادر به تثبیت سیستم کاتالیزوری نیست و منجر به لخته شدن نانو ذرات می‌شود [۱۱]. در ضمن، شکل هندسی نانوذرات نیز ممکن است نقش مهمی در تعامل نانو ذرات با پایه نیز داشته باشد [۱۳].

پایه‌های کاتالیزورها به طور معمول از نظر خصلت کاتالیزوری عموماً خنثی هستند و افزایش سطح، هدف اصلی از استفاده از آن‌ها می‌باشد، تا سطح بالایی از نانو ذرات فلزی تجمع نیافته بروی پایه تثبیت گردد [۱۴، ۱۵]. این پایه‌ها دارای منافذ و سطوح داخلی تا صدها متر مربع در گرم هستند. بسیاری از کاتالیزورهای صنعتی دارای اجزای اضافی نظیر ترویج دهنده‌ها هستند که می‌توانند ترکیبی از سطح ویژه و بزرگ با ذرات اندازه مناسب را برای اتصال بهتر با واکنش‌دهنده‌ها فراهم کنند [۱۳، ۱۶].

کربن یک ماده کم‌هزینه، با سطح زیاد و سازگار با محیط زیست است که به عنوان پایه، استفاده از آن در حال افزایش است [۱۷، ۱۸]. کربن فعال یک اصطلاح رایج است که برای توصیف مواد مبتنی بر کربن با عملکرد تجاری استفاده می‌شود و حاوی ساختارهای منافذ داخلی توسعه یافته است [۱۹]. سطح و ساختارهای منافذ داخلی کربن، نقش مهمی در پراکندگی نانو ذرات فلزی و از این رو خاصیت تبدیل کاتالیزوری واکنشگرها را دارا می‌باشند [۲۰]. علاوه بر این، در این نوع کاتالیزورهای مورد استفاده، فلزات تثبیت شده بر



روی پایه را می توان با سوزاندن ساده کاتالیزور نیز بازیابی نمود [۱۸]. سطوح کربن فعال می تواند شامل گروه های اسیدی مانند، گروه های کربوکسیل، کربونیل و فنول باشد که می توانند از سنتز اولیه، فرآیند فعال سازی، پیش فعال سازی و عملیات حرارتی حاصل شوند [۱۹، ۲۱، ۲۲]. این گروه ها در مواردی می توانند در نقش تکیه گاه های نانوذرات فلزی عمل نمایند و در نتیجه رشد ذرات را کاهش داده، پراکندگی آن ها را بهبود بخشند و نتیجتاً پایداری آن ها را افزایش دهند [۲۳، ۲۴].

کربن ولکان نوعی از نانوذرات کربن با حجم منافذی در حدود 0.67 سانتی متر مکعب می باشد [۲۵، ۲۶]. استفاده از این نوع کربن به عنوان یک پایه بی اثر برای ساخت نانو کاتالیزورها با استفاده از نانوذرات ساخته شده با استفاده از فلزات نجیب منجر به تبدیل کاتالیزوری ضعیف می گردد. این امر می تواند به دلیل سطح ک م این پایه کاتالیزوری ($235 \text{ m}^2/\text{g}$) این گونه پایه ها و وجود میکروسپورهای زیاد آن ($0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$) باشد [۲۶].

کربن های مزوپور دارای یک شبکه منافذ به هم پیوسته، سطح زیاد قابل تنظیم با خواص سطحی متناسب، حجم منافذ بالا با اندازه منافذ قابل تنظیم و توزیع باریک اندازه منافذ می باشد. این ویژگی ها باعث ایجاد چنین پایه هایی برای ساخت کاتالیزورهایی با پراکندگی یکنواخت نانو ذرات فلزی می شود که در فرآیندهای مختلف فعال هستند [۲۴، ۲۷، ۲۸]. این نوع مواد می توانند منشأ طبیعی داشته باشند یا با فعال کردن نمونه های حاوی کربن به دنبال آن ها ساخته شوند [۲۹].

CMK-3 نوعی کربن مزوپور مصنوعی متشکل از نانومیله

های کربنی است که در یک الگوی شش ضلعی دو بعدی مرتب شده اند و با استفاده از الک سیلیکا SBA-15 به شکل یک قالب مورد استفاده قرار گرفته اند [۳۰]. به طور مثال، Selvam و همکارش Kuppan، میزان توزیع اندازه نانوذرات پلاتین را بر روی پایه ی کربنی CMK-3 (Pt/CMK-3) و همچنین کربن فعال (Pt/AC) برای فرایند اکسیداسیون بررسی کردند [۲۸]. آن ها دریافتند اکسیداسیون متانول توسط Pt/CMK-3 میزان تبدیل بالاتری (۹۵٪) را نسبت به نانوذرات پلاتین بروی پایه کربن فعال از خود نشان می دهد. دلیل این امر می تواند مربوط به سطح بالاتر آن (۹۹۷ مترمربع در گرم)، اندازه منافذ بزرگ تر (۴ نانومتر) و حجم منافذ مناسب تر ($1/3$ سانتی متر مکعب در گرم) در این نوع پایه کربنی باشد [۲۴]. همچنین نوعی دیگر از کربن مزوپور CMK-8، با آرایش مکعبی سه بعدی است. این نوع ساختار، کربنی مکعبی از شبکه های مداوم اما نفوذی کانال های کایرال است که از طریق یک روش ساخت نانو ساختارها با استفاده از قالب سیلیس KIT-6 به عنوان قالب اصلی ساخته می شود [۳۱، ۳۲]. این شبکه کربنی منحصر به فرد بوده، بسیار پر شاخه و درهم تنیده با کانال سه بعدی که احتمالاً ورودی ها و کانال های قابل دسترسی را فراهم می کند. همچنین به عنوان یک میزبان دارای منافذ بسیار باز با دسترسی آسان و مستقیم برای نانو ذرات می باشد که ممکن است منجر به میزان تبدیل بیش تر هنگامی که از این نوع کربن به عنوان پایه کاتالیزوری استفاده می شود، نیز دارا باشد [۳۲]. بطور مثال، Maiyalagan و همکارانش، به بررسی اثر کاتالیزوری نانو کاتالیزور Pt-Ru/CMK-8 را برای اکسیداسیون متانول



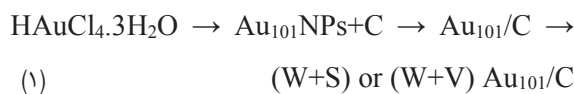
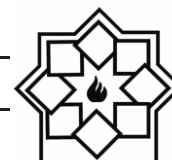
پرداختند [۳۲]. نتایج نشان داد که دلیل انتقال بهتر جرم ناشی از حجم منافذ نسبتاً بزرگ ($1/48$ سانتی متر مکعب در گرم)، سطح بسیار بالا (1149 مترمربع در گرم) و متوسط قطر منافذ بزرگ ($3/2$ نانومتر) آین.ع ساختار کربنی می باشد [۳۲]. ساختار دیگری از کربن های مزوپورها، NCCR-41 است که از یک ماده کربن مصنوعی دیگر ساخته شده است. این ساختار منافذ شش ضلعی دو بعدی را نشان می دهد که می تواند به فرایند دستیابی و پراکندگی خوب نانوذرات فلزی و از بین بردن مشکلات انتشار این نانوذرات به علت کاهش میزان بارگذاری آن ها نسبت به پایه کربنی کمک نماید [۲۸]. Selvam و همکارش Kuppan برای Pt/NCCR-41 به عنوان یک کاتالیزور در Pt/AC برای اکسیداسیون متانول استفاده نمودند و دریافتند که به دلیل افزایش سطح بسیار زیاد (1080 مترمربع در گرم)، قطر منافذ بزرگ تر ($2/2$ نانومتر نسبت به کربن فعال که $1/3$ نانومتر بوده) و حجم منافذ مناسب تر ($0/83$ سانتی متر مکعب در گرم که نسبت به کربن فعال $0/879$ سانتی متر مکعب در گرم بوده)، این کاتالیزور عملکرد خوبی از خود به نمایش می گذارد [۲۸]. میزان تبدیل بالاتر واکنشگرها به وسیله نانوذرات که بروی کربن های مزوپور، مانند CMK-3، CMK-8 و NCCR-41 تثبیت شده اند، به پراکندگی بالای نانوذرات پلاتین نسبت داده شده که اساساً این نوع پایه های کاتالیزوری دارای مساحت سطح بالا، حجم منافذ بزرگ و توزیع اندازه منافذ مناسبی دارند می باشد [۱۵، ۲۸، ۳۲].

اخیراً بر اساس تحقیقات انجام شده در حوزه تاثیر پایه بر روی فعالیت کاتالیزوری، مشخص گردیده که نانوذرات طلا که بر روی پایه های متفاوتی پراکنده شده اند در برخی فرایند

های، های اکسیداسیون تبدیل کاتالیزوری، انتخاب ناهمگنی را از خود نشان می دهند. بنابراین می توان گفت که نقش پایه کاتالیزوری بسیار پیچیده است و باید در کنار عوامل موثر دیگر بر فرایندهای کاتالیزوری مانند سایز ذرات، نوع نانوذرات، نحوه سنتز نانوذرات، نوع و شرایط فعالسازی و غیره باید عامل پایه در این نوع فرایندها نیز مورد بررسی قرار گیرد. هدف از این مقاله دستیابی به بینش عمیق تری در مورد نقش طبیعی پایه کربنی با مشاهده رفتار کاتالیزوری نانوذرات طلا است که بر روی انواع مختلف ساختارهای کربنی در شرایط بهینه شده برای اکسیداسیون بنزیل الکل استفاده شده است.

۲- فعالیت های تجربی

کلیه شرایط انجام واکنش کاتالیزوری در این مقاله بر اساس از نتایج تحقیقات انجام شده توسط قدمگاهی و همکارانش گرفته شده است. کاتالیزورهای طلا ابتدا از طریق نشان دادن نانوذرات طلای از پیش سنتز شده (Au_{101}) بر روی انواع مختلف پایه های کربنی (Au_{101}/C) ساخته شده اند. سپس نانو کاتالیزورهای طلا سنتز شده ابتدا با تولوئن داغ به مدت یک ساعت شسته شده و به دنبال آن در جریانی از هوای ثابت یا تحت خلا در دمای $100^{\circ}C$ به مدت 3 h برشته شده اند. آزمایش های صورت گرفته با استفاده از 50 میلی گرم نانو کاتالیزور طلا، $2/5$ میلی مول بنزیل الکل به عنوان واکنشگر، $2/5$ میلی مول باز، $1/25$ میلی مول انیسول به عنوان استاندارد داخلی، 25 میلی لیتر متانول به عنوان حلال، در دمای $80^{\circ}C$ ، در فشار 73 psi از گاز اکسیژن با سرعت هم زدن 750 rpm در مدت زمان 3 h انجام شده که در ذیل نمایش داده شده است [۳۳].



۳- روش‌های مشخصه‌یابی و دستگاه‌های آنالیزی

خصوصیات نانوذرات فلز نجیب تا حدودی پیچیده است. زیرا نه تنها نانوذرات فلز بسیار کوچک هستند بلکه می‌توانند توزیع‌های مختلفی از شکل، اندازه و غیره را نیز داشته باشند. بنابراین، با یک تکنیک دستگاهی به تنهایی نمی‌توان اطلاعات کاملی در مورد خصوصیات ذرات مورد بررسی را ارائه داد. توصیف ذرات با استفاده از تکنیک‌های مختلف برای به‌دست آوردن بینش عمیق‌تر در مورد ساختار، اندازه و خصوصیات کاتالیزوری ضروری است. نانوذرات فلز نجیب را می‌توان با دو روش فیزیکی و شیمیایی مشخصه‌سازی نمود. نمونه‌های متداول استفاده شده در این مقاله عبارت است از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، اندازه‌گیری مساحت سطح و منافذ (BET) و اندازه‌گیری کمی محصولات واکنش اکسیداسیون نیز با استفاده از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) صورت گرفته است. ویژگی سطحی پایه‌های کربنی (BET) که شامل حجم منافذ، قطر منافذ و مساحت سطح بوده است، توسط Quantachrome CHEM BET-3000 مشخصه‌سازی گردیده است. قبل از اندازه‌گیری، نمونه‌ها در N_2 (10 sccm) در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت گاززدایی شده‌اند. در این دما، گاز نیتروژن به صورت فیزیکی روی سطح نمونه مورد نظر جذب می‌شود که این فرایند جذب را می‌توان به عنوان یک میعان برگشت‌پذیر یا لایه‌بندی مولکول‌ها روی سطح نمونه در نظر گرفت که در

طی آن گرما خارج می‌شود. از گاز نیتروژن خروجی برای اندازه‌گیری مساحت سطح و توزیع اندازه تخلخل‌ها استفاده شده است.

ساختارهای نانوذرات و نانو کاتالیزورهای طلا با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی فیلپس CM20 با وضوح بالا (TEM) بررسی شده است. متوسط قطر ذرات با شمارش حداقل ۱۵۰ ذره در هیستوگرام‌هایی با بزرگنمایی بالا با استفاده از نرم افزار Image J تعیین شده است [۳۴].

کاتالیزورهای طلا ابتدا با سانتریفیوژ (۵۰۰۰ دور در دقیقه، ۱۵ دقیقه) جدا شد و مخلوط حاصل از انجام واکنش با استفاده از یک سیستم Dionex کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) مجهز به ستون فاز معکوس Luna 5 μ C18 و آشکارساز UV مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. میزان تبدیل واکنشگرها (C) و گزینش پذیری محصولات (S) بر طبق فرمول‌های ذیل محاسبه شده است:

$$C = \frac{[(n_{\text{react}})_i - (n_{\text{react}})_f]}{(n_{\text{react}})_i} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{prod}} = \frac{(n_{\text{prod}})_f}{[(n_{\text{react}})_i - (n_{\text{react}})_f]} \times 100\% \quad (3)$$

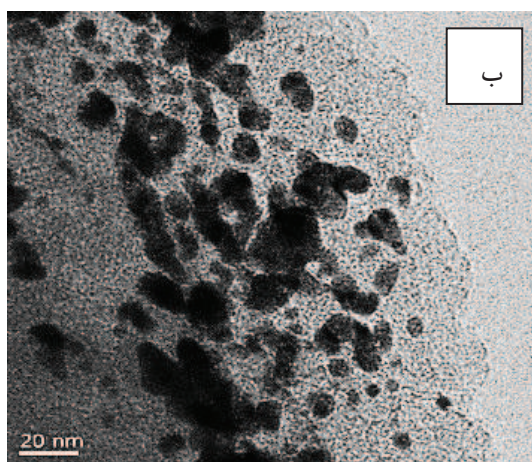
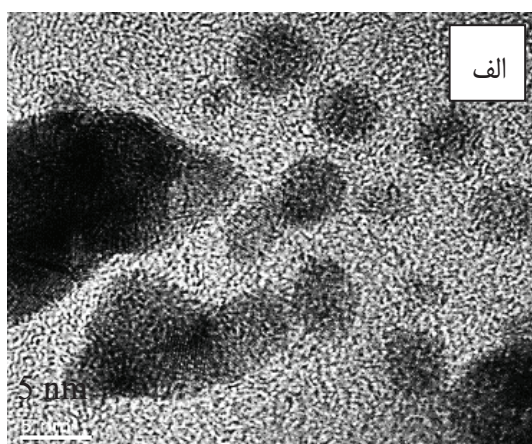
که در آن n_{react} و n_{prod} نشان‌دهنده مقادیر مولی واکنش دهنده‌ها و محصولات است و اندیس‌های i و f به ترتیب بیانگر حالت اولیه و نهایی واکنش هستند. به منظور اطمینان از تکرارپذیری، هر آزمایش حداقل سه بار تکرار شده است.

۴- نتایج و بحث

اثر پایه‌های کربنی شامل نمونه‌های کربن فعال نوریت با حالت‌های مختلف فیزیکی (به عنوان مثال پودری، گرانولار و گرانولار که پودر شده است)، کربن‌های مزوپور CMK-3، CMK-8، NCCR-41 و کربن ولکان (V) بوده



گرانولار (جدول ۲) مشاهده شده است. برای هر دو حالت برشته شدن در هوای ساکن یا تحت خلا که پس از انجام شستشو با تولوئن داغ صورت پذیرفته است. با این حال نتایج حاصل بیانگر گزینش پذیری بالای این نوع پایه نسبت به بنزآلدئید به عنوان محصول اصلی این واکنش اکسیداسیون (تقریباً به میزان ۶۰٪) در کنار محصولات فرعی دیگر که شامل اسید بنزوئیک و متیل بنزوات (۲: ۱) بوده است.



شکل ۱- تصاویر TEM (ب) بزرگنمایی کم و (الف) بزرگنمایی زیاد Au_{101}/AC_g فعال شده (شسته شده با تولوئن و پس از آن برشته شده به مدت ۳ ساعت در هوای ثابت در ۱۰۰ درجه سانتی گراد) می باشد.

است. مشخصات دقیق این پایه های کربنی، برای روشن کردن اثرات اندازه ذرات بر میزان تبدیل کاتالیزوری در ادامه ارائه گردیده است. برخی از خصوصیات این پایه ها که می توانند بر تبدیل کاتالیزوری کاتالیزورهای طلا تأثیر بگذارند که شامل مساحت سطح، قطر منافذ و حجم منافذ می باشد [۳۵] که در جدول ذیل ذکر شده است.

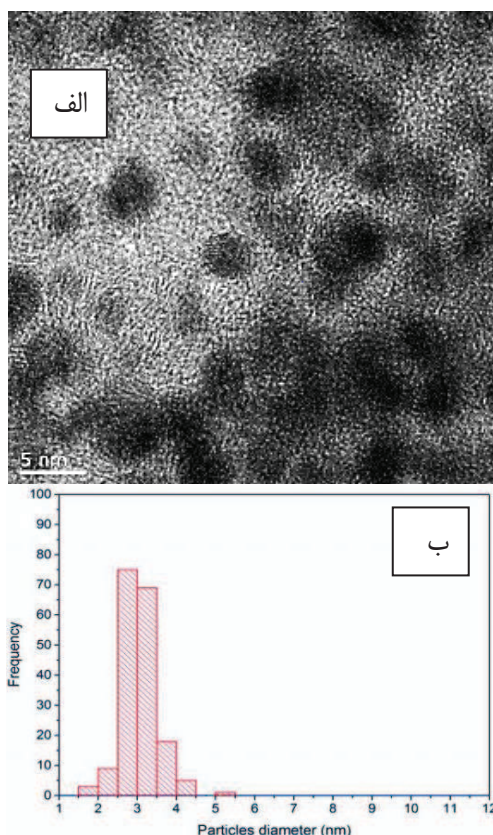
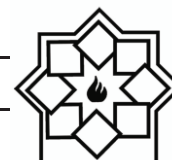
جدول ۱- برخی از خواص ساختاری کربن ها که به عنوان پایه های نانو کاتالیزورهای طلا استفاده شده است.

کد پایه کربنی	مساحت سطح BET (m^2g^{-1})	قطر منافذ D (nm)	حجم منافذ Vp (cm^3g^{-1})
Powder (Norit)	813	2/3	044
Granular (Norit)	1227	1/2	58/0
CMK-3	997	4	3/1
CMK-8	1905	9/2	6/1
NCCR-41	1080	2/2	83/0
Vulcan	254	Broad	67/0

*در تعیین کد کاتالیست ها، کربن فعال نوریت که به صورت تجاری موجود است به صورت پودری بوده (RX3EXTRA (SX1G 8001-9)، و در فرم گرانولار (570104) بوده است. این کربن ها به ترتیب AC_g و همچنین نمونه هایی که از کربن دانه ای نوریت آسیاب شده بود به صورت $AC_g + p$ تعیین شده اند.

تصاویر TEM از Au_{101}/AC_g نشان داد که بسیاری از ذرات طلا بر روی کربن فعال گرانولار به عنوان پایه تجمع شده اند و ذرات بسیار بزرگی را تشکیل داده اند (شکل ۱).

اگرچه، چند ذره کوچک طلا نیز وجود دارد، اما میزان تبدیل پایین بنزیل الکل به محصولات (حدود ۷٪) برای کربن



شکل ۲- الف) تصویر TEM از Au_{101}/AC فعال شده (شسته شده با تولوئن و پس از آن برشته شده در هوای ساکن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت) می باشد. ب) هیستوگرام توزیع اندازه ذرات است که اندازه متوسط ذرات طلا برابر 3 ± 0.1 نانومتر تعیین شده است.

نانوذرات Au_{101} که روی کربن فعال پودری نوریت تثبیت شده است (W+S) میزان تبدیل بالاتری (۷۵٪) را نشان داده است و همچنین گزینش پذیری بالاتری نسبت به متیل بنزوات به عنوان محصول اصلی داشته و نسبت محصول ۳: ۱ برای استر به اسید بوده است. اگر چه تولید قابل توجهی از آلدئید را نشان نمی دهد (جدول ۲).

تصویر TEM از Au_{101}/AC نشان داد که قطر متوسط ذرات 3 ± 0.1 nm با توزیع اندازه باریک نشانگر تجمع بسیار کم تر ذرات طلا می باشد (شکل ۲)؛ اگر چه هر دو نوع کربن فعال نوریت دارای سطح بالا، همراه با قطر و حجم منافذ نسبتاً زیادی هستند.

کربن های مزوپور CMK-3، CMK-8 و NCCR-41 با انواع ساختارهای منافذ، حجم منافذ و از نواحی سطحی به عنوان تکیه گاهی برای تهیه نانوکاتالیزورهای Au_{101} استفاده شده که به اختصار به ترتیب Au_{101}/C_3 ، Au_{101}/C_8 و Au_{101}/C_{41} نمایش داده شده اند، این سه نوع کاتالیزور مذکور میزان تبدیل کاتالیزوری بالایی از خود نشان داده اند (جدول ۳) که حتی قابل مقایسه با Au_{101}/AC می باشد.

جدول ۲- مقایسه میزان تبدیل و گزینش پذیری با استفاده از نانوذرات طلای بر روی انواع کربن فعال به عنوان پایه که شامل: نوریت پودری، گرانولار و گرانولار پودر شده می باشد، مدت زمان واکنش ۳ ساعت بوده است.

کد کاتالیزورها	فعال سازی	تبدیل %	گزینش پذیری %		
			بنز آلدهید	اسید بنزوئیک	متیل بنزوات
Au_{101}/AC	W+ S	75	0	24	76
Au_{101}/AC	W+ V	91	0	24	74
Au_{101}/AC_g	W+ S	1	59	27	14
Au_{101}/AC_g	W+ V	3	60	26	14
Au_{101}/AC_{g+p}	W+ S	1	65	24	13
Au_{101}/AC_{g+p}	W+ V	6	66	24	12

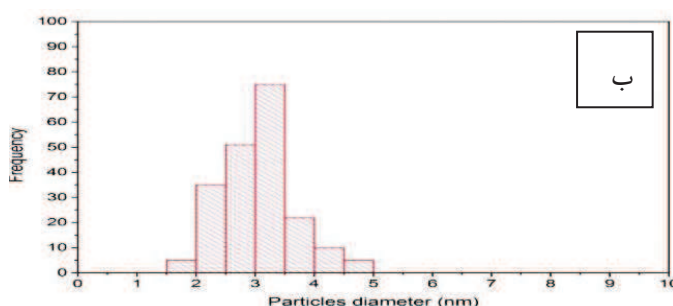
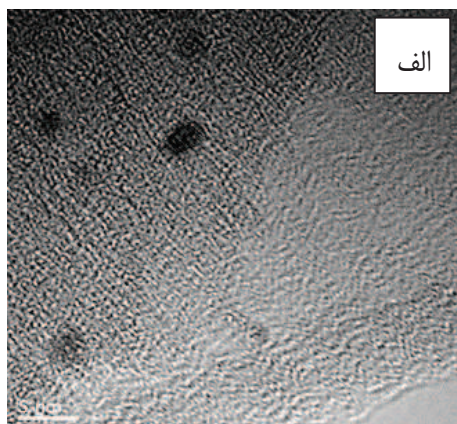


جدول ۳- مقایسه میزان تبدیل و گزینش پذیری نانوذرات طلا که بر روی کربن فعال (پودری) نوریت و انواع مختلف کربن‌های مزوپور شامل CMK-3، CMK-8 و NCCR-41 نتبیت و سپس فعال شده، که در طی مدت زمان ۳ ساعت واکنش می‌باشد.

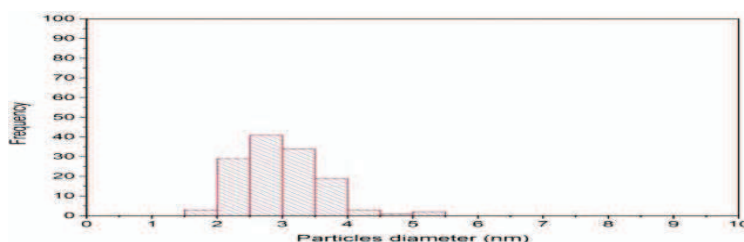
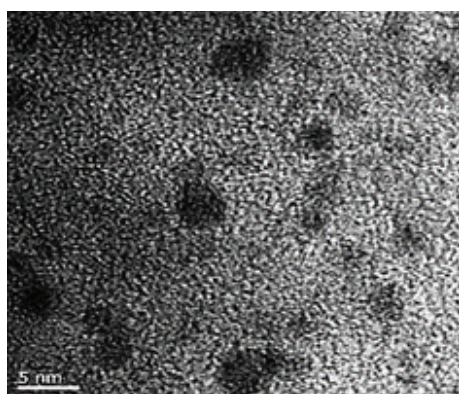
کد کاتالیزورها	فعال سازی	تبدیل %	گزینش پذیری %		
			متیل بنزوات	اسید بنزوئیک	بنز آلدهید
Au ₁₀₁ /AC	W+ S	75	76	24	0
Au ₁₀₁ /AC	W+ V	91	74	24	0
Au ₁₀₁ /C ₃	W+ S	72	84	16	0
Au ₁₀₁ /C ₃	W+ V	78	81	19	0
Au ₁₀₁ /C ₈	W+ S	96	84	16	0
Au ₁₀₁ /C ₈	W+ V	95	85	16	0
Au ₁₀₁ /C ₄₁	W+ S	35	89	10	1
Au ₁₀₁ /C ₄₁	W+ V	88	88	12	0

محصول در این نوع پایه کاتالیزوری می‌باشد. کربن مزوپور ۸ - CMK دارای ساختار منافذ بسیار مرتبی می‌باشد. کاتالیزور ساخته شده از نانو ذرات Au₁₀₁ بر روی پایه کربنی ۸ - CMK (Au₁₀₁/C₈) بسیار کار آمد است. بدون در نظر گرفتن برشته شدن در هوای ثابت یا تحت خلا، بالاترین میزان تبدیل بنزیل الکل (%۹۶) به وسیله این نوع پایه کربنی رخ داده است. این احتمالاً به این دلیل ساختار سه بعد کربن مزوپورهای بوده که باعث نفوذ آسان واکنش دهنده‌ها و محصولات شده است [۳۱، ۳۲]. علاوه بر این موضوع، می‌تواند مربوط به سطح بالا (۱۹۰۵ متر مربع در گرم)، قطر مناسب (۲/۹ نانومتر)، توزیع ایده آل ذرات (۳ ~ نانومتر) و منافذ مناسب این نوع کربن به عنوان پایه کاتالیزوری باشد. گزینش پذیری واکنش با این نوع کاتالیزور نسبت به متیل استر با نسبت تقریباً ۵:۱ (استر به اسید) بوده است. نتایج نشان می‌دهد که این نوع پایه کربنی علاوه بر ۳- CMK دارای گزینش پذیری بالایی نسبت به متیل بنزوات به عنوان محصول اصلی (%۸۵) بوده است.

ذرات طلای بر روی پایه کربنی CMK-3 که با شستشو با تولوئن و به دنبال آن در ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت تحت هوای ساکن و یا تحت خلا برشته می‌شوند، به ترتیب میزان تبدیل بالایی به میزان ۷۲٪ و ۷۸٪ را نشان داده‌اند. میزان این تبدیل‌ها، قابل مقایسه با میزان تبدیل بنزیل الکل توسط نانوذرات طلا بروی پایه کربن فعال پودری نوریت بوده، که احتمالاً بازتابی از شباهت‌های سطح، اندازه منافذ، قطر متوسط ذره (۱/۱ ± ۳ نانومتر) و توزیع اندازه ذرات است، می‌باشد [۳۶]. اگر چه، متیل استر به عنوان محصول اصلی (با گزینش پذیری ۸۳٪) و اسید بنزوئیک به عنوان محصول جزئی (با گزینش پذیری ۱۶٪) ولی بدون ایجاد بنز آلدهید بوده است. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از این نوع پایه کاتالیزوری موجب دستیابی به گزینش پذیری بالاتری در کاتالیزورهای طلا نسبت به متیل بنزوات به عنوان محصول اصلی (%۸۱ و %۸۴) از خود به نمایش می‌گذارد. که این امر نشان از پیشرفت قابل توجهی در گزینش پذیری بالای این



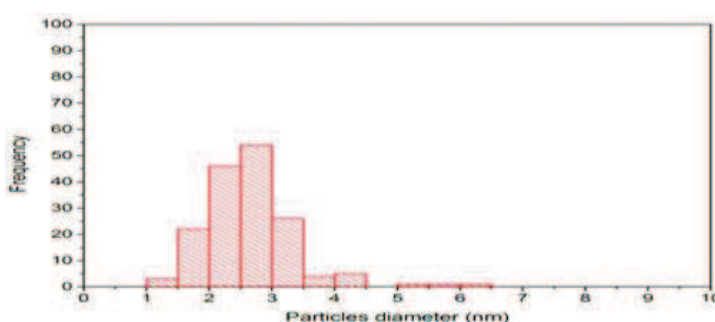
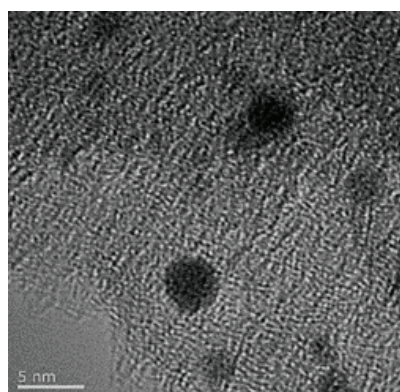
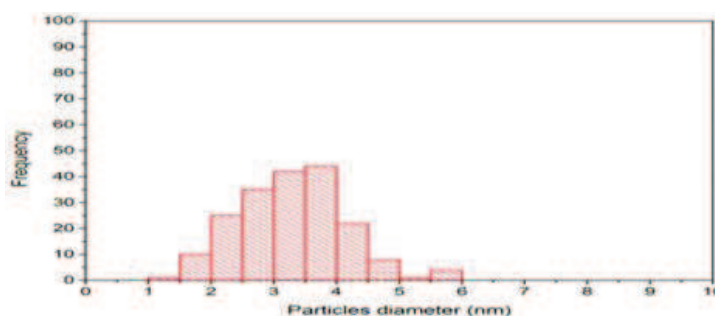
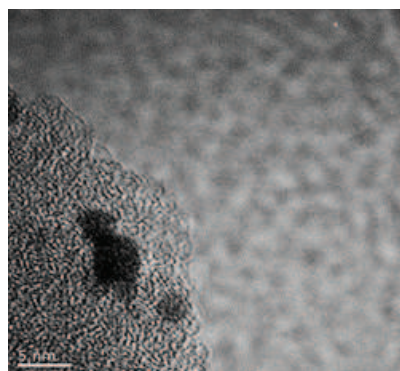
شکل ۳- سمت چپ: تصویر TEM از نانو ذرات طلای که بر روی کربن ۳-CMK تثبیت شده است که با تولوئن شسته شده و سپس در جریانی از هوا در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت برشته شده است. سمت راست: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات با اندازه متوسط ذرات طلا 3.5 ± 0.1 نانومتر تعیین شده است.



شکل ۴- سمت چپ: تصویر TEM از نانو ذرات طلا بر روی پایه کربنی مزوپور ۸-CMK (شسته شده با تولوئن و پس از آن برشته شده در هوای ساکن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت) می باشد. سمت راست: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات با اندازه متوسط ذرات طلا برابر 3.3 ± 0.1 نانومتر تعیین شده است.

فعال شده در فرایند شستشو و عملیات گرمایی در هوای ساکن فقط ۳۵٪ بوده در که حالی همین میزان تبدیل واکنشگر توسط نانو کاتالیزور Au₁₀₁/NCCR-41 که تحت خلا فعال گردیده به میزان ۸۸٪ بوده است. در هر دو مورد، نسبت محصولات برای متیل بنزوات به اسید بنزوئیک تقریباً ۹:۱ بوده که بیشترین میزان گزینش پذیری نسبت به متیل استر را نسبت به کاتالیزورهای طلا در این مطالعه دارا بوده است.

با توجه به جدول ۳ و مقایسه بین شکل های ۵ الف و ۵ ب و تفاوت معقول بین اندازه ذرات طلا و تبدیل کاتالیزوری مربوط به فعال نمودن نانو کاتالیزور Au₁₀₁/NCCR-41 در هوای ثابت یا تحت خلا بوده است. سایز نانو ذرات طلا بروی این نوع پایه کربنی به ترتیب 3.3 ± 0.1 و 2.6 ± 0.1 نانومتر بوده است. میزان تبدیل واکنشگر بنزیل الکل به محصولات در حضور نانو کاتالیزور Au₁₀₁/NCCR-41

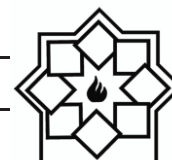


شکل ۵- الف: سمت چپ: تصویر TEM از نانوذرات طلا بر روی کربن NCCR-41 (شسته شده با تولوئن و پس از آن برشته شده در هوای ساکن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت) می باشد. سمت راست: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات با اندازه متوسط ذرات طلا $3/3 \pm 0/1$ نانومتر تعیین شد. ب: سمت چپ: تصویر TEM از نانوذرات طلا بر روی کربن NCCR-41 (شسته شده با تولوئن و پس از آن برشته شده در هوای خلا در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت) سمت راست: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات با اندازه متوسط ذرات طلا $2/6 \pm 0/1$ نانومتر تعیین شد.

میزان تبدیل فرایند اکسیداسیون، ممکن است مربوط به تفاوت در نوع و تعداد گروه های عاملی پایه کربنی، مساحت سطح، قطر منافذ و حجم منافذ پس از عملیات برشته شدن در هوا یا تحت خلا باشد [۳۷-۳۹].

در مجموع، در میان نانوکاتالیزورهای طلا ساخته شده بر روی پایه های کربنی مزوپور، استفاده از کربن CMK-8 بالاترین تبدیل کاتالیزوری برای اکسیداسیون بنزیل الکل (۹۵٪) را نشان داده که حتی در مقایسه با میزان تبدیل کاتالیزوری کربن فعال پودری نوریت (۹۱٪) نیز عملکرد

چنین اختلاف بزرگی برای میزان تبدیل واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل در این گونه از نانو کاتالیزورهایی با پایه کربنی تنها مربوط به تفاوت، در نوع برشته شدن در هوای ساکن (۳۵٪) یا تحت خلا (۸۸٪) بوده است، می باشد. نتایج حاصل از شکل های ۵ نمایانگر تفاوت در میانگین اندازه نانو ذرات می باشد که شامل $3/3 \pm 0/1$ نانومتر بوده است که برای فرایند شستشو و سپس برشته شدن در هوای ساکن و $2/6 \pm 0/1$ نانومتر برای فرایند شستشو و سپس برشته شدن تحت خلا می باشد. دلیل این اختلاف در

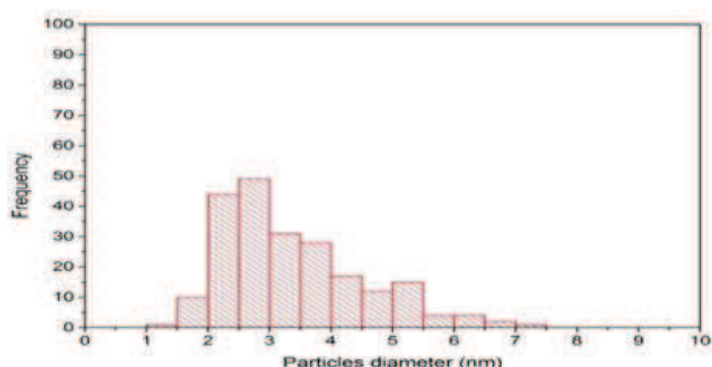
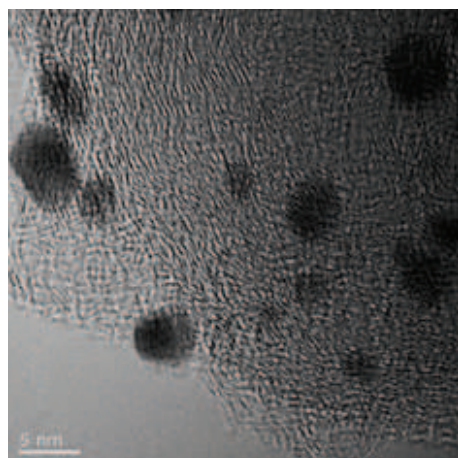


بهتری را از خود به نمایش گذاشته است [۴۰]. این تبدیل بالا می‌تواند به دلیل ساختار منافذ سه بعدی این پایه کربنی باشد که قابلیت دسترسی ذرات طلا به واکنش‌دهنده‌ها را بهبود می‌بخشد [۲۴، ۴۱]. نانوذرات طلا که بر روی پایه های کربنی CMK-3 و NCCR-41 تثبیت شده‌اند میزان تبدیل کمتری از واکنشگرها را از خود نشان داده‌اند، که ممکن است مربوط به تداخل کم‌تر این دو نوع پایه کاتالیزوری کربن مزوپور باشد [۲۴، ۲۸]. نانوذرات طلا تثبیت شده بر روی پایه کربن‌های مزوپور (CMK-3, CMK-8 & NCCR-41) گزینش‌پذیری بالاتر (۸۱٪) نسبت به متیل بنزوات به عنوان محصول اصلی در مقایسه با کربن فعال پودری نوریت (۷۶٪) از خود نشان داده‌اند. این نتایج تأیید می‌کند که میزان تبدیل واکنشگرها و گزینش‌پذیری محصولات توسط نانوذرات طلا که بر روی پایه کربنی تثبیت شده‌اند به نوع پایه نیز بستگی دارد [۳]. همانطور که در جدول ۴ ارائه شده است نانو ذرات Au₁₀₁ که بر روی کربن فعال پودری نوریت تثبیت شده است، هنگام شستشو با تولوئن داغ و به دنبال آن برشته کردن در هوای ساکن (۷۵٪) یا تحت خلا (۸۷٪) در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت انجام شده، میزان تبدیل و گزینش‌پذیری بالایی را برای اکسیداسیون

بنزیل الکل از خود نشان داده‌اند. تفاوت بین اندازه متوسط نانوذرات و توزیع اندازه و پراکندگی نانوذرات طلا بر روی کربن فعال نوریت پودری و کربن ولکان به با توجه متفاوت بودن سایز ذرات در این دو نوع پایه کربنی در تصاویر TEM حاصل در شکل‌های ۲ و ۵ قابل مشاهده می‌باشد. تصاویر مربوط به کربن ولکان توزیع اندازه گسترده، تراکم کم و پراکندگی زیاد نانوذرات طلا را در این نوع پایه کربنی نشان می‌دهد، که احتمالاً به دلیل تعداد قابل توجه میکروپورها (۲~ نانومتر) در مقایسه با مزوپورها (با سایز ۲ تا ۹ نانومتر) می‌باشد [۲۵، ۳۲]. همچنین، نانوذرات طلای با سایز تقریبی حدود ۲ نانومتر ممکن است منافذ کوچک پایه کربنی را مسدود کنند که این موضوع به علت این است که قطر این نانو ذرات تقریباً با قطرات منافذ پایه کربنی برابر می‌باشد. اگر چه، کربن فعال پودری نوریت سطح موثر بیش تری نسبت به کربن ولکان دارد و مهم‌تر از همه، بخش بیش‌تری از این سطح موثر مربوط به مزوپورها در این نوع کربن می‌باشد [۳۲]. علاوه بر این، نانوذرات طلای تثبیت شده بر روی این پایه کربنی می‌توانند متحرک باشند؛ از این رو این نانو ذرات مستعد تجمع شدن در کربن ولکان نسبت به کربن فعال پودری نوریت هستند، زیرا نانوذرات طلا فعل و انفعالات ضعیف‌تری با کربن ولکان دارند [۴۲].

جدول ۴- مقایسه میزان تبدیل و گزینش‌پذیری بین ذرات Au₁₀₁ بر روی پایه کربن فعال نوریت پودری و کربن ولکان در طول مدت زمان ۳ ساعت واکنش.

کد کاتالیزورها	فعال‌سازی	تبدیل %	گزینش‌پذیری %		
			بنز آلدهید	اسید بنزوئیک	متیل بنزوات
Au ₁₀₁ /AC	W+ S	75	0	24	76
Au ₁₀₁ /AC	W+ V	91	0	24	76
Au ₁₀₁ /Cv	W+ S	0	0	0	0
AU ₁₀₁ /Cv	W+ V	0	0	0	0



شکل ۶- سمت چپ: تصویر TEM از نانوذرات طلای (Au_{101}) که بر روی پایه کربن ولکان تثبیت و فعال شده‌اند (W+S). سمت راست: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات با اندازه متوسط ذرات طلا برابر با 3.4 ± 0.2 تعیین شده است.

سطح پایه‌های کربنی مزوپور CMK-8 تثبیت شده است، با بیش‌ترین قطر منافذ و ساختار شبکه سه‌بعدی، عملکرد بالاتری را در مقایسه با کربن فعال پودری نوریت نشان دادند. نانوذرات طلا که بر روی کربن ولکان تثبیت شده‌اند در مقایسه با کربن فعال منافذ کم‌تری داشته و در نتیجه میزان تبدیل کم‌تری از واکنشگرها را نیز نشان داده‌اند. احتمالاً نانوذرات طلای کوچک‌تر از ۴ نانومتر منافذ کربن ولکان را مسدود کرده و قابلیت دسترسی واکنش‌دهنده‌ها را به این نوع کاتالیزور را در مجموع کاهش داده‌اند.

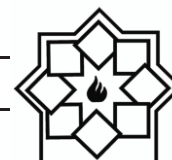
در مجموع، تبدیل نانوکاتالیزورها طلا نشان داد که نانو ذرات کوچک طلا تثبیت‌شده بر روی پایه‌های متفاوت کربنی بعد از فرایند فعال‌سازی که شامل شستشو و سپس برشته‌شدن نانو کاتالیزورها در هوای ثابت (W+S) بوده است از نظر میزان تبدیل فرایند اکسیداسیون بنزیل الکل به ترتیب ذیل رفتار نموده‌اند:

$$Au_{101}/Norit \text{ (powder)} < Au_{101}/CMK-8 < Au_{101}/V < Au_{101}/NCCR-41 < Au_{101}/CMK-3. \quad (4)$$

در مجموع حجم منافذ بزرگ‌تر، تعداد بیش‌تر مزوپورها و سطح بالاتر از این نوع کربن‌های مزوپور منجر به میزان تبدیل بیش‌تری از واکنشگرها در این نوع نانوکاتالیزورهای طلا برای اکسیداسیون بنزیل الکل گردیده است [۴۰].

۵- نتیجه‌گیری

تثبیت نانوذرات طلا به دلیل ساختار پایه کاتالیزوری و تعاملات خاصی که بین ذرات طلا و پایه رخ می‌دهد، نقشی اساسی در تبدیل کاتالیزور و گزینش‌پذیری انتخابی آنان دارد. نانو ذرات کوچک طلا (Au_{101}) که بر روی کربن فعال پودری نوریت و مزوپورهای تثبیت شده‌اند CMK-3, CMK8 & NCCR-41 در مقایسه با کربن فعال ولکان یا کربن فعال گرانولار، میزان تبدیل بیش‌تری از فرایند اکسیداسیون بنزیا الکل از خود به نمایش گذاشته‌اند؛ این موضوع می‌تواند به دلیل مساحت سطح، قطر منافذ و حجم منافذ مناسب برای تثبیت نانوذرات طلا بروی پایه‌های کربنی باشد. در همین حال، ذرات طلا که بر روی



- [5] G.C. Bond, D.T. Thompson, "Catalysis by gold", Catal. Rev.—Sci. Eng., Vol. 641, pp. 319-388, 2001.
- [6] G. Bond, D. Thompson, "Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide", Gold Bull., Vol. 33, pp. 51-50, 2000.
- [7] M. Haruta, "Spiers Memorial Lecture Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles", Faraday Discuss., Vol. 152, pp. 11-32, 2011.
- [8] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, "Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: Reinvestigation of a liquid phase oxidation", Catal. Today, Vol. 61, pp. 165-172, 2000.
- [9] M. Boronat, A. Corma, "Molecular approaches to catalysis: Naked gold nanoparticles as quasi-molecular catalysts for green processes", J. Catal., Vol. 284, pp. 138-147, 2011.
- [10] M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, M. Rossi, "The catalytic activity of "naked" gold particles, Angew". Chem., Int. Ed., Vol. 43, pp. 5812-5815, 2004.
- [11] Y. Zhang, X.-Y. Quek, L. Wu, Y. Guan, E.J. "Hensen, Palladium nanoparticles entrapped in polymeric ionic liquid microgels as recyclable hydrogenation catalysts", J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 379, pp. 53-58, 2013.
- [12] Y. Li, M.A. El-Sayed, "The Effect of Stabilizers on the Catalytic Activity and Stability of Pd Colloidal Nanoparticles in the Suzuki Reactions in Aqueous Solution", J. Phys. Chem. B., Vol. 105, pp. 8938-8943, 2001.
- [13] A. Kulkarni, R.J. Lobo-Lapidus, B.C. Gates, "Metal clusters on supports: Synthesis, structure, reactivity, and catalytic properties", Chem. Commun., Vol. 46, pp. 5997-6015, 2010.
- [14] R.Y. Parapat, O.H.I. Saputra, A.P. Ang, M. Schwarze, R. Schomäcker, "Support effect in the preparation of supported metal catalysts via microemulsion", RSC

با این حال، هنگامی که نانو کاتالیزورهای طلا ابتدا شسته شده و سپس تحت خلا برشته شده‌اند (W+V) تبدیل کاتالیزوری متفاوتی از خود به نمایش گذاشته شده‌اند که و به ترتیب ذیل می‌باشد:

$$\text{Au}_{101}/\text{V} < \text{Au}_{101}/\text{CMK-3} < \text{Au}_{101}/\text{NCCR-41} < \text{Au}_{101}/\text{Norit (powder)} < \text{Au}_{101}/\text{CMK-8} \quad (5)$$

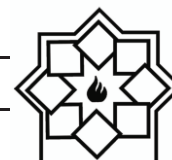
به طور کلی، نانوذرات طلا بروی NCCR-41 پس از فرایند فعال سازی (W+V) با اندازه ذرات طلا $2/6 \pm 0/1$ نانومتر، میزان تبدیل بالایی را نشان داده‌اند (۸۸٪) که در حقیقت، بعد از ۳ ساعت زمان واکنش، بالاترین گزینش پذیری را نسبت به متیل بنزوات به عنوان محصول اصلی (۸۸٪) را نشان داده‌اند. علاوه بر این، نانوذرات تثبیت شده بر روی CMK-8 پس از فعال سازی (W+V) با اندازه ذرات طلا $3/3 \pm 0/1$ نانومتر بیشترین میزان تبدیل (۹۶٪) را بعد از ۳ ساعت واکنش نشان داده‌اند.

منابع

- [1] M. Haruta, "Novel catalysis of gold deposited on metal oxides", Catal. Surv. Jpn., Vol. 1, pp. 61-73, 1997.
- [2] M. Haruta, "Gold as a low-temperature oxidation catalyst: Factors controlling activity and selectivity", Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 110, pp. 123-134, 1997.
- [3] S. Ghadamgahi, "Influence Type and Temperature of Activation on the Catalytic Activity of Derived Form of Au₁₀₁ Nanocatalysts", Kinet. Catal., Vol. 61, pp. 291-298, 2020.
- [4] S. Ghadamgahi, K. Rahmani, "Improvement the catalytic activity of activated Au/GO–CeO₂ nanocatalysts by facile ball milling–hydrothermal methods for PROX operation", Appl Nanosci, Vol. 10, pp. 4281-4290, 2020.



- 231-236, 2000.
- [23] V. Celorrio, M.G. Montes de Oca, D. Plana, R. Moliner, D.J. Fermín, M.J. Lázaro, "Electrochemical performance of Pd and Au-Pd core-shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 7152-7160, 2012.
- [24] B. Kupan, P. Selvam, "Platinum-supported mesoporous carbon (Pt/CMK-3) as anodic catalyst for direct methanol fuel cell applications: The effect of preparation and deposition methods", *Prog. Natural Sci.*, Vol. 22, pp. 616-623, 2012.
- [25] V. Raghuvier, A. Manthiram, "Mesoporous carbon with larger pore diameter as an electrocatalyst support for methanol oxidation, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 7, pp. A336-A339, 2004.
- [26] V. Raghuvier, A. Manthiram, "Mesoporous carbons with controlled porosity as an electrocatalytic support for methanol oxidation", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, pp. A1504-A1510 2005.
- [27] A. Corma, "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chem. Rev.*, Vol. 97, pp. 2373-2419, 1997.
- [28] P. Selvam, B. Kupan, Synthesis, "characterization and electrocatalytic properties of nano-platinum-supported mesoporous carbon molecular sieves, Pt/NCCR-41", *Catal. Today*, Vol. 198, pp. 85-91, 2012.
- [29] N.D. Lysenko, M.V. Opanasenko, P.S. Yaremov, A.V. Shvets, V.G. Il'in, "Structural and sorption properties of carbon replicas obtained by matrix carbonization of organic precursors in SBA-15 and KIT-6", *Theor. Exp. Chem.*, Vol. 46, pp. 51-57, 2010.
- [30] M. Baikousi, A.B. Bourlinos, A. Douvalis, T. Bakas, D.F. Anagnostopoulos, J. Tuček, K. Šafářová, *Advances*, Vol. 4, pp. 50955-50963 2014.
- [15] A.-M. Azad, M.J. Duran, A.K. McCoy, M.A. Abraham, "Development of ceria-supported sulfur tolerant nanocatalysts: Pd-based formulations", *Appl. Catal., A.*, Vol. 332, pp. 225-236, 2007.
- [16] J. Roggenbuck, M. Tiemann, "Ordered mesoporous magnesium oxide with high thermal stability synthesized by exotemplating using CMK-3 carbon", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, pp. 1096-1097, 2005.
- [17] C.Y. Liu, Y.Z. Tan, S.S. Lin, H. Li, X.J. Wu, L. Li, Y. Pei, X.C. Zeng, "CO self-promoting oxidation on nanosized gold clusters: triangular Au-3 active site and CO induced O-O scission", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, pp. 2583-2595, 2013.
- [18] D.A. Bulushev, I. Yuranov, E.I. Suvorova, P.A. Buffat, L. Kiwi-Minsker, "Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation", *J. Catal.*, Vol. 224, pp. 8-17, 2004.
- [19] M. Haruta, "Spiers memorial lecture role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles", *Faraday Discuss.*, Vol. 152, pp. 11-32, 2011.
- [20] K. Guillois, S. Mangematin, A. Tuel, V. Caps, "Gold-catalyzed aerobic epoxidation of trans-stilbene in methylcyclohexane. Part II: Identification and quantification of a key reaction intermediate", *Catal. Today*, Vol. 203, pp. 111-115, 2013.
- [21] M.M. Nigra, I. Arslan, A. Katz, "Gold nanoparticle-catalyzed reduction in a model system: Quantitative determination of reactive heterogeneity of a supported nanoparticle surface", *J. Catal.*, Vol. 295, pp. 115-121, 2012.
- [22] C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, "Selective liquid phase oxidation using gold catalysts", *Top. Catal.*, Vol. 13, pp.



- "Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over U_3O_8 -supported nano-gold catalysts", *Appl. Catal., A*, Vol. 375, pp. 252-257, 2010.
- [39] A. Valente, C. Palma, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, "Oxidation of pinane over phthalocyanine complexes supported on activated carbon: Effect of the support surface treatment", *Carbon*, Vol. 41, pp. 2793-2803, 2003.
- [40] G.G. Park, T.H. Yang, Y.G. Yoon, W.Y. Lee, C.S. Kim, "Pore size effect of the DMFC catalyst supported on porous materials", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 28, pp. 645-650, 2003.
- [41] T. Kawase, H. Yoshitake, "Cathodes comprising Li_2MnSiO_4 nanoparticles dispersed in the mesoporous carbon frameworks, CMK-3 and CMK-8, Microporous Mesoporous Mater.", Vol. 155, pp. 99-105, 2012.
- [42] J. Kilmartin, "Molecular gold clusters as precursors to heterogeneous catalysts Chemistry", Imperial College London, London, England, pp. 243, 2010.
- R. Zboril, M.A. Karakassides, "Synthesis and characterization of $\gamma-Fe_2O_3$ /carbon hybrids and their application in removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions", *Langmuir*, Vol. 28, pp. 3918-3930, 2012.
- [31] J.-W. Lang, X.-B. Yan, X.-Y. Yuan, J. Yang, Q.-J. Xue, "Study on the electrochemical properties of cubic ordered mesoporous carbon for supercapacitors", *J. Power Sources*, Vol. 196, pp. 10472-10478, 2011.
- [32] T. Maiyalagan, A.B.A. Nassr, T.O. Alaje, M. Bron, K. Scott, "Three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (CMK-8) as highly efficient stable Pd electro-catalyst support for formic acid oxidation", *J. Power Sources*, Vol. 211, pp. 147-153, 2012.
- [33] S. Ghadamgahi, B.E. Williamson, V.B. Golovko, "Activity of catalysts derived from Au101 immobilized on activated carbon", *Catal. Lett*, Vol. 146, pp. 1027-1032, 2016.
- [34] Image J (Image processing and analysis in Java), 2010.
- [35] H. Kitahara, H. Sakurai, "Anti-addition mechanism in the intramolecular hydroalkoxylation of alkenes catalyzed by PVP-stabilized nanogold", *Molecules*, Vol. 17, pp. 2579-2586, 2012.
- [36] N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, D. Morgan, A.F. Carley, R. Tiruvalam, C.J. Kiely, D. Bethell, G.J. Hutchings, "Solvent-free oxidation of benzyl alcohol using Au-Pd catalysts prepared by sol immobilisation", *PCCP*, Vol. 11, pp. 5142-5153, 2009.
- [37] A. Pigamo, M. Besson, B. Blanc, P. Gallezot, A. Blackburn, O. Kozynchenko, S. Tennison, E. Crezee, F. Kapteijn, "Effect of oxygen functional groups on synthetic carbons on liquid phase oxidation of cyclohexanone", *Carbon*, Vol. 40, pp. 1267-1278, 2002.
- [38] V.R. Choudhary, D.K. Dumbre,

Optimization of the Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Immobilized on Different Types of Carbon for Benzyl Alcohol Oxidation

Sedigheh Ghadamgahi

Department of Chemistry, East Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

maghadamgahi@gmail.com & s.ghadamgahi@iauet.ac.ir

Abstract: The effect of applying different types of carbon substances including: Norit® activated carbon samples with different physical shapes (i.e., powder, granola and granola, which has powdered), Vulcan carbon (V), CMK-3 mesoporous carbon (C₃), CMK-8 mesoporous carbon (C₈) and also NCCR-41 mesoporous carbon (C₄₁) as nanocatalysts support on the catalytic activity of small gold nanoparticles (Au₁₀₁) was studied. These gold nanocatalysts were activated by hot toluene (W) and then heated by constant air flow (S) or under vacuum (V) at 100°C for 3 h. The highest catalytic activity was exhibited by Au₁₀₁/C₈ (W+S) nanocatalysts at the rate of 96% with approximately 3.3 nm particle size. However, Au₁₀₁/C₄₁ (wash with hot toluene and then heated under vacuum at 100°C for 3 h) showed the highest selectivity of methyl benzoate as the major product (S%: 88) during a 3 h reaction time with an approximate 2.6 nm gold particle size. It appears that, the type of carbon support can be considered as an important player in the oxidation of benzyl alcohol in the presence of gold nanocatalysts in addition to the type of activation procures.

Keywords: Carbon support, gold nanoparticles, benzyl alcohol oxidation, catalytic activation, nanocatalysts.