

文章编号:2095-0411(2018)02-0023-07

## 两步水热法合成磺酸功能化碳质纳米微球 及其催化性能研究

雷冲,毛辉麾,张忠明,王倩倩

(常州大学石油化工学院,江苏常州 213164)

**摘要:**在相对温和的条件下通过两步法水热合成制备了表面富含磺酸基官能团的碳质纳米微球。并对实验方法和条件进行了全面的考察,通过红外光谱(FT-IR)和表面能谱(XPS)分析在碳纳米微球表面形成的磺酸基;用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分别表征碳纳米微球表面形貌,颗粒大小及微观结构;碳纳米微球的孔道结构用氮气吸附-脱附( $N_2$  adsorption-desorption isotherms)进行表征。表征结果证明,获得的磺酸功能化碳质纳米微球具有高比表面积,大量的活性酸性位等特点。催化测试实验证明该碳纳米微球材料可作为一种高效廉价的催化剂用于果糖酸催化脱水合成羟甲基糠醛(HMF)。

**关键词:**水热法;纳米碳质;纳米微球;酸催化

**中图分类号:**TQ 645.6

**文献标志码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.2095-0411.2018.02.004

## Synthesis of Sulfuric Acid Functional Carbonaceous Sphere Through Two-Steps Hydrothermal and Their Catalyst Application

LEI Chong, MAO Huihui, ZHANG Zhongming, WANG Qianqian

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The monodispersed activated hydrothermal carbons coated with sulfonic acid groups carbonaceous composite sphere was successfully synthesized through two-step hydrothermal carbonization under mild conditions. The effect of experimental conditions on the morphology of carbonaceous spheres has been investigated systematically. The sulfonic acid groups on the surface of the materials had been characterized by XPS and FT-IR, and the morphology and particle size had been analyzed through TEM and SEM. The  $N_2$  adsorption-desorption isotherms were used to characterize the specific surface areas, pore volumes and porous structure. The carbonaceous material owned high acidity and showed the comparable activities to sulfuric acid for the traditional acid-catalyzed reactions. During catalytic activities research, the obtained carbonaceous exhibit excellent acidic catalytic activities in synthesizing 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from dehydration using fructose as raw material.

**收稿日期:**2017-09-30。

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(21401014);江苏省自然科学基金资助项目(BK20140255)。

**作者简介:**雷冲(1994—),男,山东枣庄人,硕士生。通信联系人:毛辉麾(1981—),E-mail: maohuihui\_beijing@126.com

**Key words:** hydrothermal; nano-carbonaceous; nano sphere; acidic catalysis

近几年来,功能化纳米碳材料的合成及应用引起了科学界的广泛关注<sup>[1]</sup>。由于功能碳质材料在催化<sup>[2]</sup>,电化学<sup>[3]</sup>,色谱固定相<sup>[4]</sup>等领域拥有巨大的潜在应用前景,极大促进了碳材料领域的研究进展。通常来说,相关的碳质材料合成都需要 800℃ 以上的高温碳化处理才能合成。从 2004 年开始,一项以糖类作为主要原料通过水热法合成纳米高分散碳质材料的方法被开发出来<sup>[5]</sup>。这种新的水热合成方法为制备粒径在 150~1 500nm 的单分散,具备高反应活性和亲水的纳米碳质材料提供了有利条件。并且可以通过控制反应时间、温度和反应物浓度对合成的碳质纳米材料的粒径等进行必要的调节。水热合成机理是糖类化合物在水热环境中首先脱水形成类呋喃化合物,然后聚合碳化形成相应的碳质纳米微球。与此合成方法相关的功能化碳材料技术也被开发,如纳米金属氧化物负载碳质纳米材料,贵金属包覆,有机官能团改性<sup>[6]</sup>,凹凸棒石/碳质复合材料<sup>[7]</sup>,蒙脱石/碳质复合材料等<sup>[8]</sup>。

在化学工业生产过程中,液体酸如硫酸、盐酸、氢氟酸等是最常见的均相酸催化剂。但是这些催化剂并不“绿色”而且也不安全,会造成设备腐蚀也会污染环境,难以被重复使用<sup>[9]</sup>。因此,作为高浓度液体酸的替代催化剂,可以重复使用,并且安全性更好的绿色固体催化剂的开发,在工业上有强烈的需求。相关的研究工作已经进行了很长时间,但是,新开发固体酸催化剂往往缺乏足够的酸性活性位,稳定性差以及价格昂贵,这些是限制替代产品使用最主要的缺点<sup>[10]</sup>。另一方面,在制备磺酸基功能化碳质材料的过程中,硫酸高温活化处理是最常用的方法<sup>[11]</sup>,而在此过程中需要使用大量硫酸并且在加热的条件下进行,反应结束以后的固液相分离也是一个危险的过程<sup>[12]</sup>。通过水热法合成的碳质材料基本是无孔道结构的碳材料,比表面积非常低( $<20\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),这对催化反应非常不利的<sup>[13]</sup>。结合 KOH 活化处理和水热合成方法,可以得到高比表面积,大孔容量的磺酸基改性碳质纳米微球<sup>[14-15]</sup>。和之前报道过的研究相比,本研究合成的富含磺酸基的单分散纳米碳质微球在比表面积和孔容量方面有了质的提高,这对催化性能的提升是十分重要的<sup>[16-17]</sup>。

本研究课题的核心是首先通过葡萄糖水热合成纳米碳质微球,然后用 KOH 进行活化,增大其比表面积和孔容量,最后在糠醛和羟乙基磺酸存在的条件下进行第二步水热反应,合成高比表面积的磺酸基功能化纳米碳质材料,并通过果糖酸催化脱水合成羟甲基糠醛(HMF)反应测试催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

100mL 聚四氟内胆不锈钢水热反应釜,购自郑州豫华仪器制造有限公司;管式炉(OTL 1000)购自南京南大仪器有限公司;其他仪器为常规实验室操作仪器。

### 1.2 实验药品

葡萄糖(A.R.),氢氧化钾(A.R.)和糠醛(A.R.)都购自江苏强盛化工股份有限公司;羟乙基磺酸(A.R.)和果糖(A.R.)购自上海凌峰化学试剂有限公司;氯化 1-正丁基-3-甲基咪唑(BmimCl)(A.R.)购自格玛(上海)试剂公司。

### 1.3 实验步骤

称取 10g 葡萄糖在磁力搅拌作用下分散在 80mL 去离子水中,在磁力搅拌下形成稳定透明的水溶液,转入到 100mL 的聚四氟内胆不锈钢水热反应釜内,在 180℃ 的烘箱内水热反应 12h。过滤,用去离

子水洗涤后烘干得到产品,命名为 HC。

将得到的 HC 和 KOH 固体按照质量比 2:1 混合均匀,放置在管式炉中在氮气气氛中在 600℃ 下加热活化反应 4h。反应结束后用去离子水洗涤得到的样品,直到洗出的液体 pH 为中性。得到样品命名为 AHC。

第二步水热过程如下所示:取 4g AHC,5g 糠醛和一定量的羟乙基磺酸于 80mL 去离子水中,搅拌均匀后转入到 100mL 的聚四氟内胆不锈钢水热反应釜内,在 180℃ 的烘箱内水热反应 4h。过滤,洗涤,在 80℃ 下烘干。得到的产品根据羟乙基磺酸的用量分别命名为:AHC@CS-P(0),AHC@CS-0.5(0.5g),AHC@CS-1.0(1.0g)和 AHC@CS-1.5(1.5g)。

获得的样品分别用扫描电镜(SEM),投射电镜(TEM),傅里叶红外光谱仪(FT-IR),氮气吸附-脱附仪,固体表面能谱(XPS)进行结构分析和表征。

取 2g 果糖,0.2g 合成的催化剂和 20g 离子液体氯化 1-正丁基-3-甲基咪唑(BmimCl)置于 50mL 烧瓶中,在磁力搅拌下于 120℃ 油浴中反应 2h。反应结束后等反应体系冷却到室温,取样,用液相色谱进行产品分析。转化率=(转化了的果糖质量 / 加入果糖总质量)×100%;选择性=(生成 HMF 的质量 / 生成物的总质量)×100%;产率=转化率×选择性×100%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AHC@CS 材料结构分析

图 1 是水热合成 AHC@CS 材料的扫描电镜照片,图中可以更加清晰地观察到形成的纳米微球表面平整光滑并且以单分散的形式存在,微球的粒径大小为 1.2~1.5μm。根据之前的研究报道,水热碳化的机理是糖类分子的脱水和分子之间的交联作用<sup>[18]</sup>。图 1(b)至图 1(d)是羟乙基磺酸使用量逐步增加后形成的碳材料电镜图,随着羟乙基磺酸用量的增加,形成的碳纳米微球依然保持了规则均一的颗粒大小和光滑的表面,但是粒径大小随羟乙基磺酸用量的增加略有下降,可能是因为羟乙基磺酸的存在阻止了碳纳米微球的进一步长大,因此颗粒略有下降。

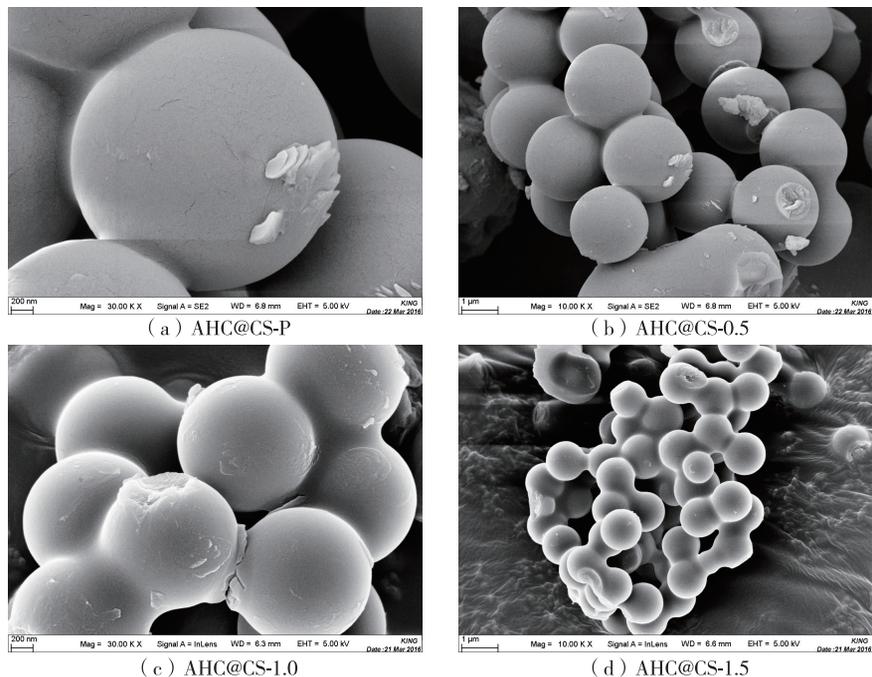


图 1 AHC@CS 的扫描电镜图

与扫描电镜相似的形貌结构也可以从透射电镜中观察到(图 2)。从透射电镜图中可以观察到大约 700nm 左右的深色核结构和外部包覆的颜色略浅的壳结构。这是由于两步水热合成过程形成的。图 2(a)中 AHC@CS-P 以单分散态均一的颗粒尺寸 1.5 $\mu\text{m}$  存在,图 2(b)至图 2(d)中的颗粒尺寸大小随着羟乙基磺酸用量的增加逐步下降到 1.2 $\mu\text{m}$ 。这和扫描电镜的结果基本保持一致。

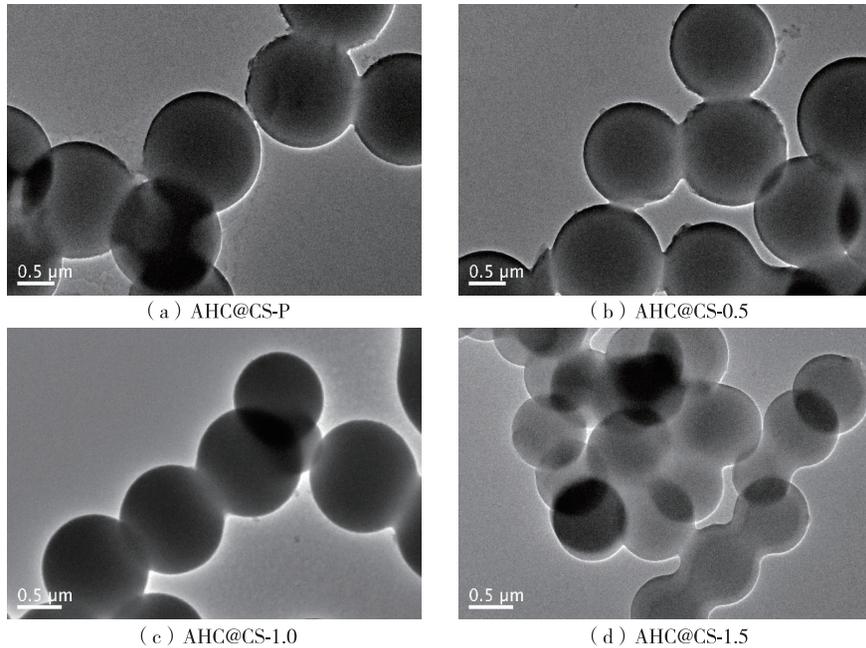


图 2 AHC@CS 的透射电镜图

水热合成 AHC@CS 材料的表面磺酸基团的结构和物理化学环境通过 X-表面能谱(XPS)进行表征。AHC@CS 的 XPS 能谱如图 3 所示,所有 3 个含有 S 元素的样品都在 168eV 出现典型的 S 2p 峰,这是典型的属于磺酸基的特征峰。这证明 S 元素在样品中以磺酸基的状态存在,值得注意的是 3 个样品的 S 元素含量在 1.8%~5.1%,但是检测得到的酸含量大于 2.4mmol/g,其对应的硫含量为大于 7%。这是由于在水热过程中除了磺酸基形成还伴随这羟基和羧基的形成<sup>[19]</sup>。

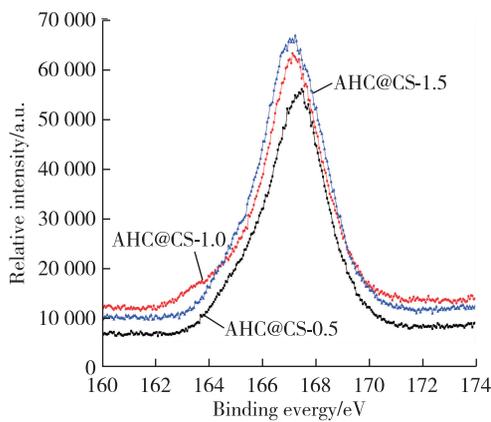
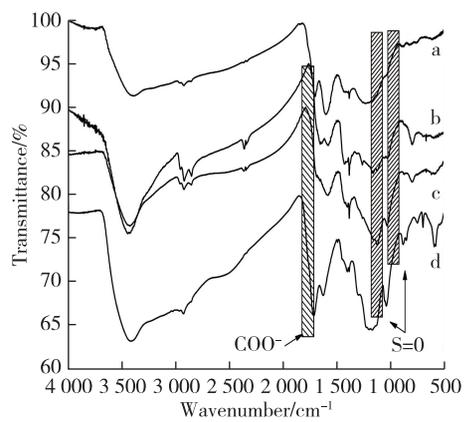


图 3 AHC@CS 的 XPS 谱图



a—AHC@CS-P; b—AHC@CS-0.5; c—AHC@CS-1.0; d—AHC@CS-1.5

图 4 AHC@CS 的红外谱图

为了进一步表征表面形成的羧酸基团, AHC@CS 材料进一步用 FT-IR 来表征。如图 4 所示,  $1\ 080\text{cm}^{-1}$  和  $840\text{cm}^{-1}$  的振动峰证明了磺酸基的存在, 更重要的是, 随着羟乙基磺酸加量的增加  $1\ 080\text{cm}^{-1}$  和  $840\text{cm}^{-1}$  的振动峰也在逐渐增强<sup>[20]</sup>。与此同时, 红外也证明了合成的 AHC@CS 材料富含羟基、酯基、羧酸等其他基团<sup>[21]</sup>。

图 5 是 AHC@CS 材料的氮气吸附脱附曲线和孔径部分图, AHC 和 AHC@CS-P 的比表面积分别达到  $530.5, 460.2\text{m}^2/\text{g}$ , 磺酸基改性的 AHC@CS 材料的比表面积随着磺酸基团数量的增加有所下降 ( $290\sim 340\text{m}^2/\text{g}$ ), 样品的比表面积, 孔容量等如表 1 所示。KOH 活化处理对产品孔道结构的形成有决定性作用, AHC@CS 材料都是典型的 I 类曲线(根据 IUPAC 分类)并拥有丰富的微孔孔道结构。而没有活化的 HC 材料比表面积非常低 ( $18\text{m}^2/\text{g}$ ), 且几乎没有孔道结构。从孔径分布图中也观察到 AHC@CS 孔道分布也是主要集中在微孔区域, 因此通过活化作用和两步法水热合成制备的 AHC@CS 材料的孔道以微孔孔道结构为主。

表 1 样品的 BET 测试结果

| 样品         | 孔径/<br>nm | 孔容量/<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 比表面积/<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | w/ % |
|------------|-----------|---|---|------|
| HC         |           | 0.02  | 18  |      |
| AHC        | 1.2       | 0.65  | 530.5   |      |
| AHC@CS-P   | 1.2       | 0.47  | 460.2   |      |
| AHC@CS-0.5 | 1.1       | 0.39  | 341.9   | 1.8  |
| AHC@CS-1.0 | 1.2       | 0.32  | 312.5   | 3.7  |
| AHC@CS-1.5 | 1.2       | 0.26  | 293.2   | 5.1  |

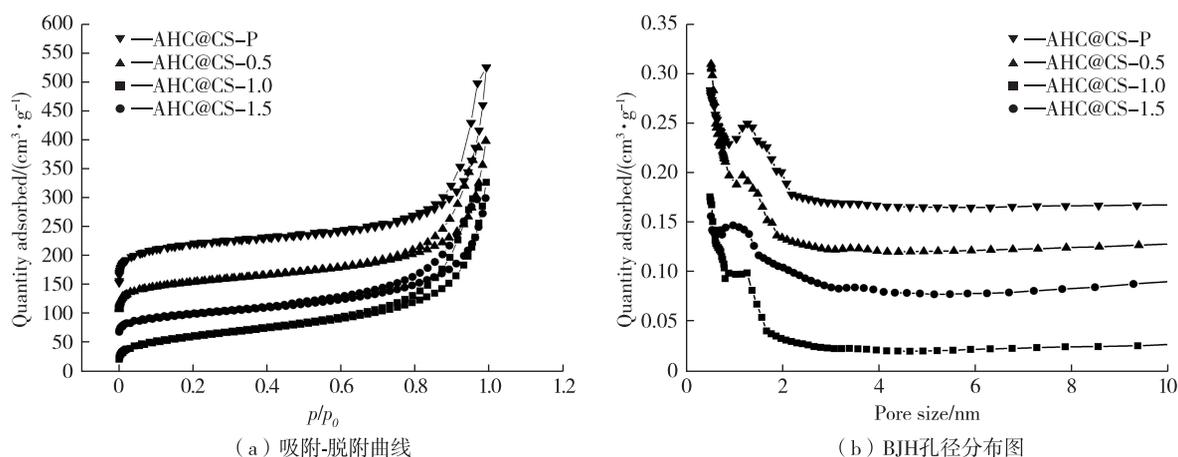


图 5 AHC@CS 的氮气吸附-脱附曲线和 BJH 孔径分布图

## 2.2 AHC@CS 材料的催化性能分析

果糖在酸性催化条件下脱水生成羟甲基糠醛 (HMF) 的转化率和选择性如表 2 所示。在不含有磺酸基的碳质纳米微球 AHC@CS-P 存在下, 果糖的转化率依然可以达到  $83.5\%$  和  $64.2\%$ , 这说明磺酸基并不是该反应必须具备的反应条件, 也和之前的研究报道相吻合。另一方面由于 AHC@CS-P 纳米微球上存在的羧酸基和羟基等有机基团, 也在酸性的离子液体中对果糖脱水起到了一定的催化作用<sup>[22]</sup>。AHC@CS-0.5, AHC@CS-1.0 和 AHC@CS-

表 2 磺酸基改性碳质纳米微球和液体酸剂对果糖催化脱水制备 HMF 的效果

| 样品                                   | 转化率/ % | 选择性/ % | 产率/ % |
|--------------------------------------|--------|--------|-------|
| AHC@CS-P                             | 83.5   | 64.2   | 53.6  |
| AHC@CS-0.5                           | 90.3   | 75.8   | 68.4  |
| AHC@CS-1.0                           | 93.5   | 77.2   | 72.2  |
| AHC@CS-1.5                           | 98.5   | 80.6   | 79.4  |
| HCl (36%)                            | 92.7   | 79.2   | 73.4  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%) | 99.9   | 82.6   | 82.5  |

1.5 都含有磺酸基团, 对果糖的脱水反应的催化活性也随着磺酸基团的数量而提高。特别是 AHC@

CS-1.5 对 HMF 的产率可以达到 79.4%,说明合适的酸性基团活性位对提高催化脱水反应的转化率和选择性都有促进作用。与传统的液体酸催化剂比较,AHC@CS-1.5 的反应转化率和选择性都接近 98%的浓硫酸,AHC@CS-0.5 和 AHC@CS-1.0 的转化率和选择性也已经和盐酸持平。

合成的富含磺酸基的单分散纳米碳质微球作为酸性催化剂的效果如表 3 所示,AHC@CS-1.5 对果糖脱水生成 HMF 的转化率、选择性和产率在重复使用 5 次以后并没有太大的变化,都基本保持了稳定。这说明制备的碳质微球作为催化剂有比较好的稳定性和重复使用性。

### 3 结 论

本研究通过两步水热法制备了富含磺酸基的单分散纳米碳质微球。并通过扫描电镜、透射电镜、氮气吸附-脱附曲线、傅里叶红外,表面能谱等现代表征手段对合成的新材料进行了全面的表征。通过催化果糖脱水合成 HMF 的实验证明,合成的磺酸基改性碳质纳米微球最高转化率和选择性可以达到 98.5%和 80.6%,已经接近浓硫酸的催化效果且在 5 次循环利用后催化效果并没有明显的波动和变化。

### 参考文献:

- [1]LIANG X,ZENG M,QI C,One-step synthesis of carbon functionalized with sulfonic acid groups using hydrothermal carbonization[J]. Carbon,2010 (48) :1844-1848.
- [2]MAKOWSKI P,R. DEMIR-CAKAN,ANTONIETTI M,et al. Selective partial hydrogenation of hydroxy aromatic derivatives with palladium nanoparticles supported on hydrophilic carbon[J]. Chem Commun,2008,39(28) :999-1001.
- [3]HU Y S,DEMIR-CAKAN R,TITIRICI M M,et al. Superior storage performance of a Si@SiO<sub>x</sub>/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Ed,2008,47(9) :1645-1649.
- [4]WATANABE M,AIZAWA Y,IIDA T,et al. Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473K[J]. Carbohydr Res,2005,340(12) :1925-1930.
- [5]SUN X, LI Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles[J]. Angew Chem Int Ed,2004 (116) :607-611.
- [6]NAKAJIMA K,OKAMURA M. KONDO J N,et al. Amorphous carbon bearing sulfonic acid groups in mesoporous silica as a selective catalyst[J]. Chem Mater,2009 (21) :186-193.
- [7]CHEN L F,LIANG H W,LU Y,et al. Synthesis of an attapulgite clay@carbon nanocomposite adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of toxic metal ions from water[J]. Langmuir,2011 (27) :8998-9004.
- [8]LI T,SHEN J,HUANG S,et al. Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water[J]. Appl Clay Sci,2014 (93/94) :48-55.
- [9]OKUHARA T. Water-tolerant solid acid catalysts[J]. Chem Rev,2002 (102) :3641-3666.
- [10]NAKAJIMA K,HARA M. Amorphous carbon with SO<sub>3</sub>H groups as a solid brønsted acid catalyst[J]. ACS Catal, 2012 (2) :1296-1304.
- [11]OKAMURA M,TAKAGAKI A,TODA M,et al. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon[J]. Chem Mater,2006 (18) :3039-3045.
- [12]GUO X,CAO Q,JIANG Y,et al. Selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by mesoporous SBA-15-SO<sub>3</sub>H in ionic liquid Bmim Cl[J]. Carbohydr Res, 2012 (351) :35-41.

表 3 AHC@CS-1.5 催化剂催化果糖脱水合成 HMF 的重复使用效果

| 循环次数 | 转化率/% | 选择性/% | 产率/% |
|------|-------|-------|------|
| 1    | 98.5  | 80.6  | 79.4 |
| 2    | 98.6  | 80.4  | 79.2 |
| 3    | 98.2  | 81.3  | 79.8 |
| 4    | 98.3  | 80.6  | 79.2 |
| 5    | 98.1  | 79.8  | 78.2 |

- [13] ZHAO L, BACCILE N, GROSS S, et al. Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives [J]. *Carbon*, 2010 (48): 3778-3787.
- [14] 毛辉麾, 朱孔南, 张光程. 羧酸功能化纳米碳包覆凹凸棒石材料的制备及其吸附应用研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2016, 28(4): 43-47.
- [15] 关媛, 王少莽, 易广, 等. 酸化凹凸棒石的制备及其对苯胺的吸附性能[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2017, 29(6): 15-25.
- [16] WANG X, GU J, TIAN L, et al. Hierarchical porous interlocked polymeric microcapsules: sulfonic acid functionalization as acid catalysts[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 44178.
- [17] NATA I F, PUTRA M D, IRAWAN, et al. Catalytic performance of sulfonated carbon-based solid acid catalyst on esterification of waste cooking oil for biodiesel production[J]. *J Environ Chem Eng*, 2017, 5(3): 2171-2175.
- [18] ZHANG Z, DUAN H, LI S, et al. Assembly of magnetic nanospheres into one-dimensional nanostructured carbon hybrid materials[J]. *Langmuir*, 2010, 26(9): 6676-6680.
- [19] ZHU K, JIA H, WANG F, et al. Efficient removal of Pb(II) from aqueous solution by modified montmorillonite/carbon composite: equilibrium, kinetics, and thermodynamics[J]. *J Chem Eng Data*, 2017, 62(1): 333-341.
- [20] SEVILLA M, FUERTES A B. Highly porous S-doped carbons[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2012 (158): 318-323.
- [21] SEVILLA M, FUERTES A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides[J]. *Chem Eur J*, 2009 (15): 4195-4203.
- [22] HU L, ZHAO G, HAO W, et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes[J]. *RSC Advances*, 2012(2): 11184-11206.

(责任编辑:殷丽莉)