

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.06.002

一步法制备火龙果型 Ni/C 用于肉桂醛加氢反应

王 非, 毕研帅, 方启华, 胡 凯

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以硝酸镍和葡萄糖为原料,通过一步法制备了 Ni/C 复合材料。Ni/C 复合物具有火龙果状结构,Ni 纳米颗粒均匀地分散在碳中。所得的 30% Ni/C 复合催化剂在肉桂醛选择性加氢反应实验中表现出较高的加氢活性和循环稳定性,其原因在于 Ni 的高分散性和碳的限域效应。将这种方法应用于碳负载其他金属和合金 NPs 复合材料,可能对未来的工业生产应用也会有重要的意义。

关键词:镍;碳;一步法;肉桂醛;加氢

中图分类号:O 643.3

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)06-0011-06

A Facile One-Pot Synthesis of Dragon Fruit-Like Ni/C Composites Using Glucose as Template for Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde

WANG Fei, BI Yanshuai, FANG Qihua, HU Kai

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

Abstract: Ni/C composites were successfully prepared by a facile one-step solution synthesis using nickel nitrate and glucose as starting materials. The Ni/C composite has a structure of dragon fruit-like and Ni nanoparticles (NPs) were uniformly dispersed within carbon. The obtained 30% Ni/C composite catalyst exhibited high hydrogenation activity and superior stability in recycling tests for selective hydrogenation of cinnamaldehyde, which was attributed to high dispersion of Ni and confinement effect of carbon. This facile synthesis strategy for carbon supported other metal and alloy NPs materials will be of great importance for the future industrial production and application.

Key words: nickel; carbon; one-step; cinnamaldehyde; hydrogenation

近年来,碳材料以其优异的物理性能、低成本、可加工性、环境友好性和机械稳定性等在水净化^[1]、电子^[2]、光电子^[3-5]、催化剂^[6-8]和生物应用^[9-11]等领域得到了广泛的应用。在这些应用中,与氧化物相

收稿日期:2019-05-31。

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(21503023)。

作者简介:王非(1985—),男,陕西安康人,博士,助理研究员。E-mail: wangfei@cczu.edu.cn

引用本文:王非,毕研帅,方启华,等.一步法制备火龙果型 Ni/C 用于肉桂醛加氢反应[J].常州大学学报(自然科学版),2019,31(6):11-16,30.

比,碳材料由于比表面积大、孔隙率高、电子传导性好和相对化学惰性而常做载体材料用于多相催化反应中^[12]。

迄今为止,人们已经报道了很多制备碳负载材料的有效合成方法,这些方法不仅是控制 NPs 的尺寸,而且也可以实现活性中心在碳材料上的高度分散^[13]。例如,Liu 等^[14]报道了以离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺(BMIMdca)为碳前驱体,以二氧化硅微球为模板,制备了蜂窝状氮掺杂多孔碳,并将所得 NPCs 作为 Pt 纳米粒子(NPs)的载体用于甲醇在碱性介质中的氧化反应。Huang 等^[15]以甲基红为碳氮前驱体、乙酸钴(II)为钴源、硅球为原料,采用超简单合成法制备了一系列由三维(3D)多孔氮掺杂碳负载 Co_3O_4 组成的双功能电催化剂 Co/NC,在 Co_3O_4 核和 N 石墨壳层之间表现出很强的限域效应。Lama 等^[16]通过具有分级孔隙率的盐熔法成功地合成了金属镍纳米粒子负载氮掺杂碳材料,它被证明比标准的商用 Ni-Cref 催化剂表现出更高的催化活性。在这些方法中,金属纳米粒子的负载通常通过沉积-沉淀或浸渍方法来完成,因为它们在使用简单的金属盐前体方面具有固有的简单性。但是在热处理过程中,金属纳米粒子的聚集和失活仍然是一个严重的并且不能避免的问题,并且纳米粒子的制备过程耗时,所用原料成本过高,并且制备过程繁杂。因此,发展简单的碳载体材料的一步合成方法仍然是一个巨大的挑战。

本文通过以硝酸镍为前驱体,葡萄糖为碳源,开发了一种简便的一步合成 Ni/C 复合材料的方法。合成的 Ni/C 复合材料具有火龙果状的结构,Ni 纳米粒子均匀地分散在碳中,活性测试结果表明,其对肉桂醛的选择性加氢具有较高的加氢活性。并且催化剂在使用 4 次后,反应活性并没有显著降低,因此具有显著的循环稳定性,表明采用一步法制备的 Ni 纳米粒子在碳中高度分散,有效地防止了团聚和烧结。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

葡萄糖(江苏强盛功能股份有限公司生产);尿素(上海凌峰化学试剂有限公司生产);六水合硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (国药试剂),以上所有试剂均为分析纯。

X 射线粉末衍射仪(D/max 2200PC 型,日本理学);透射电子显微镜(JEM-2100 型,日本株式会社);气相色谱仪(XSP-GC950,上海分析仪器厂)。

1.2 催化剂制备

称取 3 g 葡萄糖混合在 5 g 尿素中,在 120 °C 条件下搅拌,形成一个均相透明溶液。然后将一定量的六水合硝酸镍加入到上述溶液中,搅拌到完全溶解,再将其转入到水热反应釜中,在 180 °C 下加热 36 h。最后,将所获得产品在 5% H_2/Ar 气氛中 500 °C 还原 5 h 就可以制得 Ni/C 复合材料。

1.3 催化剂表征

催化剂样品的 XRD 表征在 Rigaku D/MAX2500/PC X 射线衍射仪上进行,CuK α 辐射源,波长为 0.154 06 nm,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。透射电子显微镜(JEM-2100 型,日本株式会社);气相色谱仪(XSP-GC950,上海分析仪器厂)。

1.4 催化剂活性测试

催化剂的催化性能通过肉桂醛加氢反应来表征。在 50 mL 高压反应釜中,称取 0.1 g Ni/C 催化剂

加入到 1 mL 肉桂醛和 20 mL 乙醇的混合溶液中。随后向反应釜中充入 2 MPa 的氢气,调节并维持反应釜的温度至 423 K 并且在快速搅拌的条件下进行反应(0~10 h)。达到反应温度后,每 30 min 取一次样,最后通过气相色谱来检测反应液中各组分的含量。反应结束后,反应釜冷却到室温,催化剂从反应混合液中分离出来,进行催化剂的循环稳定性测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

图 1 展示了通过一步法制备 Ni 的负载量为 30% 的 Ni/C 复合材料的 XRD 图谱。如图 1 所示,在 2θ 为 44.4° , 51.9° 和 76.4° 3 个位置附近出现了 3 个强的尖峰,它们对应的是立方相金属镍(JCPDS no. 65-2865)的(111),(200)和(220)晶面^[17]。另外,在 2θ 为 26.6° 附近出现了一个比较弱的宽峰,根据文献可以对应于碳的特征峰^[18]。根据 2θ 为 51.8° 的峰,可以通过谢乐公式计算出在 Ni/C 复合材料中金属镍的粒子尺寸大约为 15 nm。

如图 2 所示,为了研究 Ni 的量对催化剂结构的影响,还制备了不同负载量的 Ni/C 复合材料。当 Ni 的负载量为 5% 时,没有出现金属镍的特征峰,可能因为 Ni 并没有出现在碳材料的表面而且被其覆盖,所以 XRD 检测不到,当 Ni 的负载量为 15% 时,在金属镍特征峰的位置有隆起,但仍然没有检测到 Ni 的特征峰,当 Ni 的负载量上升到 30% 时,在 2θ 为 44.4° , 51.9° 和 76.4° 3 个位置附近出现了 Ni 的特征峰,当继续增加 Ni 的负载量到 50%,3 个 Ni 的特征峰显著增强。另外,在不同的负载量下,在 2θ 为 26.6° 附近均出现了碳的特征峰,由于 Ni 含量增加,碳的特征峰的强度有轻微下降。

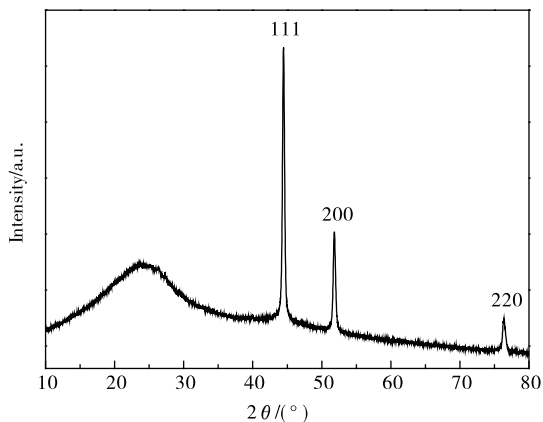


图 1 负载量为 30% 的 Ni/C 复合材料的 XRD 图谱

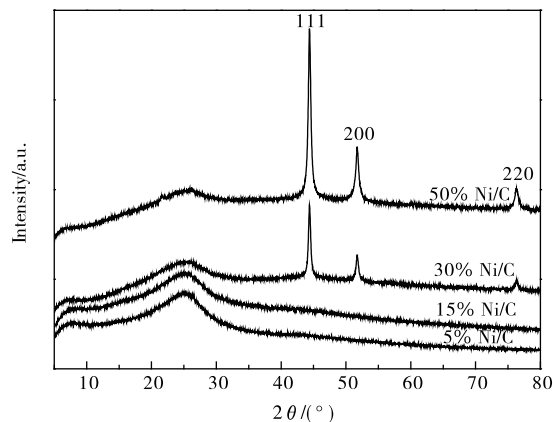


图 2 不同负载量的 Ni/C 复合材料的 XRD 图谱

图 3 展示了制备的 Ni/C 复合材料的 TEM 图片。图 3(a)是 Ni 的负载量为 15% 的 Ni/C 复合材料的 TEM 图片,由于负载量较低,能看到少量的 Ni 纳米粒子出现,如图 3(b)所示,当负载量增加到 30%,在范围更大的区域,大多数金属镍均匀分散在碳上,没有发现明显的团聚现象,可以有效地防止金属的聚集和烧结,保持高分散的状态。并且,图 3(c)中发现金属镍的纳米粒子成功负载在碳上,但是金属粒子的衬度不高,可能是由于金属镍不完全在碳的表层上,而是限域在碳层中。通过尺寸分布统计图所示(图 3(d)),金属镍的尺寸大约为 14~16 nm,和用 XRD 计算出的结果基本一致。

文章还考察了不同反应温度对于催化剂结构和形貌的影响。图 4 是不同反应温度的催化剂的 XRD 图谱。通过对谱图的比较,可以看出这个样品的 Ni 的特征衍射峰的峰宽没有发生明显变化,这说明了 Ni 粒子在不同的高温环境处理下,粒径大小并未发生明显变化,但 180°C 比 160°C 条件下特征峰

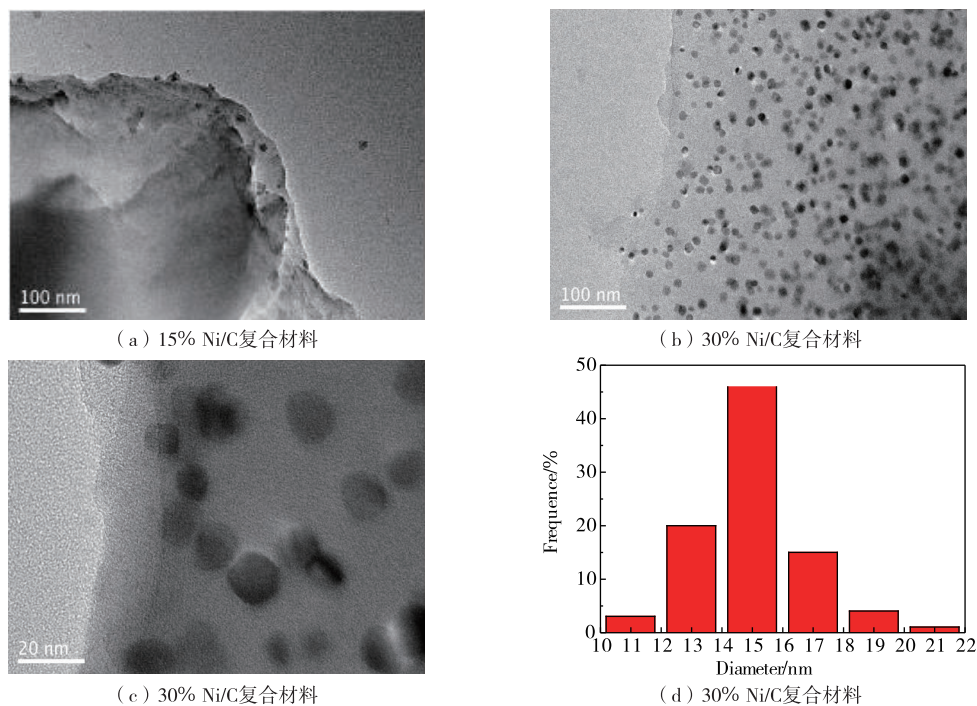


图3 制备的 Ni/C 复合材料的 TEM 图片和尺寸分布统计图

的强度有所升高。如图 5 所示,从图中可以看出,180 °C 和 160 °C 反应温度对粒径大小的影响并不大,粒径的尺寸都是在 14~16 nm,这与 XRD 得到的结果也基本相似。但两者区别在于 180 °C 下反应后的材料颗粒分散均匀,粒径大小均匀。

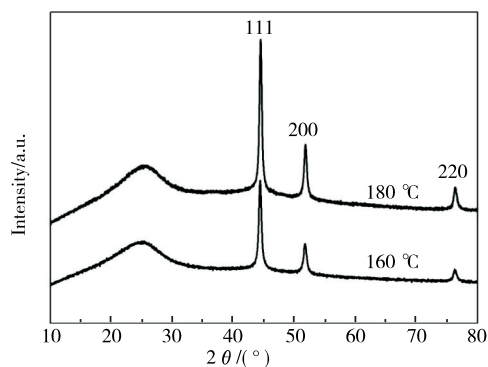


图4 不同反应温度制备的 30% Ni/C 复合材料的 XRD 图谱

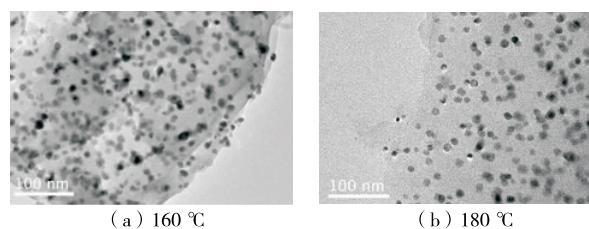


图5 不同反应温度制备的 30% Ni/C 复合材料的 TEM 图片

图 6 所示是不同反应时间制备的 30% Ni/C 复合材料的 XRD 图谱。通过对图谱的比较,可以看出这 2 种样品的 Ni 的特征衍射峰的半峰宽没有发生明显变化。这说明了 Ni 粒子在相同温度的环境中处理不同时间的条件下,粒径大小并未发生明显变化,随着时间的延长,只有 Ni 的特征峰强度略微增加。如图 7 所示,从图中可以看出,在反应时间为 36 h 时,Ni 纳米粒子大小均匀,高分散在碳载体上,而当反应时间延长到 48 h,Ni 纳米粒子出现了严重的聚集,Ni 纳米粒子的尺寸也从 15 nm 上升到 25 nm 左右。

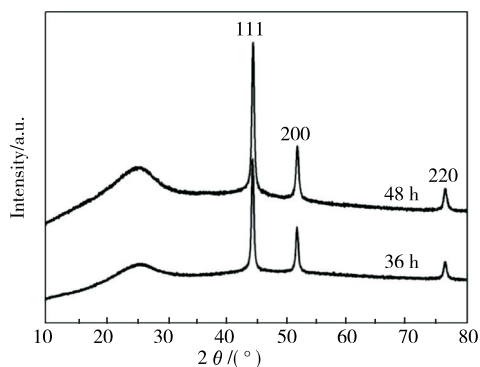


图 6 不同反应时间制备的 30% Ni/C 复合材料的 XRD 图谱

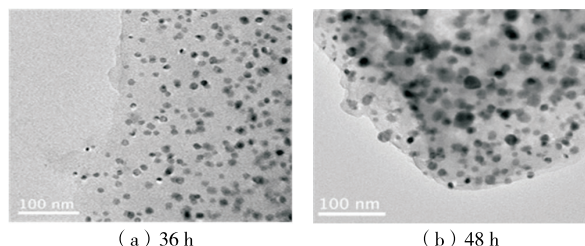


图 7 不同反应时间制备的 30% Ni/C 复合材料的 TEM 图

从以上的实验结果可以说明,通过一步原位法成功制备了 Ni/C 复合材料。Ni 纳米粒子高度分散,尺寸均匀,限域在碳载体中,展现出很好的热稳定性。图 8 展示了 Ni/C 复合材料的制备过程示意图。首先,尿素和葡萄糖在 120 °C 下充分混合,由于 H 键的存在形成了均相溶液,它具有与离子液体相同的性质,比如高导电性、黏度、表面张力、极性和热稳定性以及可忽略的蒸汽压^[19-20]。然后,将硝酸镍加入到上述均相溶液中,在持续的搅拌下,通过 Ni^{2+} 和尿素的络合作用,三者形成了一个澄清的溶液,在 180 °C 下在反应釜中反应 36 h,即得到火龙果结构的 Ni/C 复合材料。

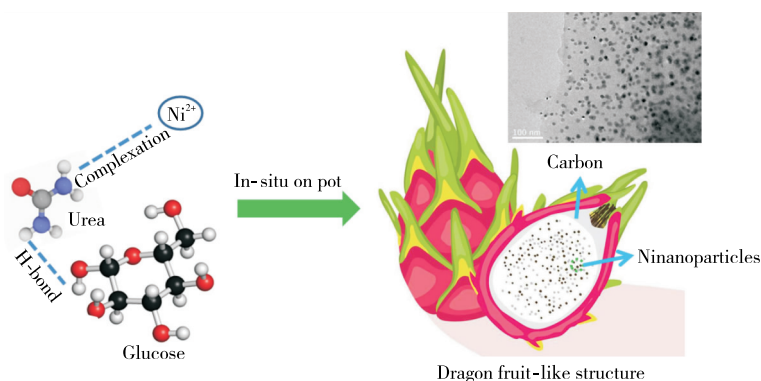


图 8 Ni/C 复合材料的制备过程示意图

2.2 催化剂反应性能

图 9(a)展示了用制备的 30% Ni/C 复合材料作催化剂催化肉桂醛选择加氢反应的反应活性和选择性。在 2 h 内的肉桂醛的转化率为 82%,氢化肉桂醛的选择性为 78%,当反应 4 h 后,肉桂醛的转化率上升到 91%而氢化肉桂醛的选择性下降到 69%,随着反应时间的延长,反应活性持续增加但选择性继续下降,当反应到 8 h 后, Ni/C 复合材料样品对于肉桂醛的转化率接近 100%,但氢化肉桂醛选择性下降到 40%左右。如图 9(b)所示, Ni/C 复合材料循环 4 次使用后,肉桂醛的转化率无明显下降,仅从 90%下降到 85%左右,氢化肉桂醛的选择性从 67%上升到 80%,这表明制备的 Ni/C 复合材料表现出非常好的循环稳定性,而选择性的上升可能由于催化剂碳载体自身限域结构的变化导致。这种高活性和高稳定性可能是由于镍的高分散性以及碳载体的限域效应。因此,这种方法未来也许可以使用到碳负载其他金属或者合金材料中。

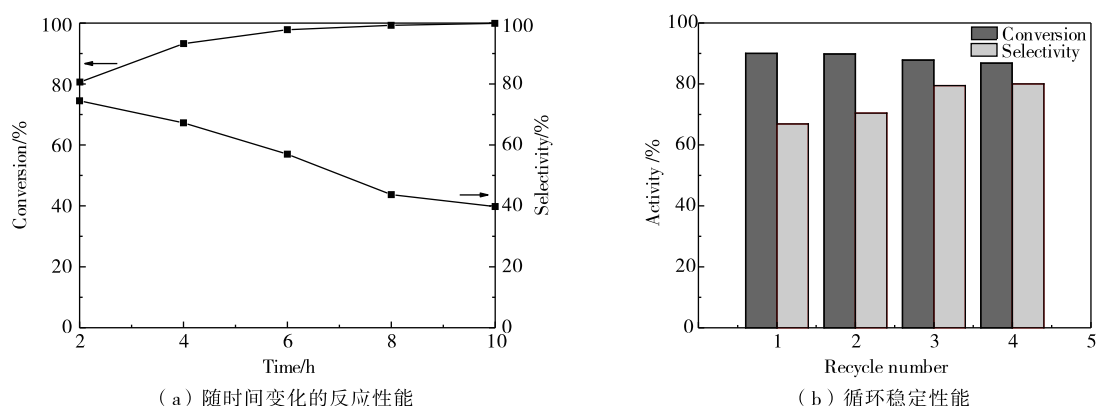


图9 30% Ni/C 复合材料催化肉桂醛选择加氢反应

3 结 论

报道了一种以硝酸镍和葡萄糖为起始原料,采用一步法制备 Ni/C 复合材料的方法。Ni/C 复合材料为火龙果状结构,Ni 纳米粒子均匀分散于碳中。制备的 30% Ni/C 复合催化剂在肉桂醛选择性加氢循环实验中表现出较高的加氢活性和优异的稳定性。结果表明,该合成方法不仅能够使镍纳米粒子具有高分散性,而且也增强了镍与碳之间的限域效应。相信这种方法应用到碳负载的其他金属和合金催化剂将会对今后工业催化剂生产具有一定指导意义。

参考文献:

- [1]GUPTA S, TAI N H. Carbon materials as oil sorbents: a review on the synthesis and performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 1550-1565.
- [2]GUO D H, SHIBUYA R, AKIBA C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. Science, 2016, 351: 361-365.
- [3]BHATIA R, UJJAIN S K. Soluble single-walled carbon nanotubes for photovoltaics[J]. Materials Letters, 2017, 190: 165-168.
- [4]WANG Q, YAN J, FAN Z J. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9:729-762.
- [5]LIANG J, SUN Z H, LI F, et al. Carbon materials for Li-S batteries: Functional evolution and performance improvement[J]. Energy Storage Materials, 2016, 2:76-106.
- [6]YANG Z Z, LIU Z H, ZHANG H Y, et al. N-doped porous carbon nanotubes: synthesis and application in catalysis[J]. Chemical Communications, 2017, 53: 929-932.
- [7]雷冲,毛辉麾,张忠明,等.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[J].常州大学学报(自然科学版), 2018,30(2):23-29.
- [8]陈晔,马丹,王悦,等.介孔石墨相氮化碳催化 CO₂ 环加成合成碳酸丙烯酯[J].常州大学学报(自然科学版), 2017,29(3):18-24.
- [9]YOMOGIDA Y, TANAKA T, ZHANG M F, et al. Industrial-scale separation of high-purity single-chirality single-wall carbon nanotubes for biological imaging[J]. Nature Communications, 2016, 7: 1-8.
- [10]TITIRICI M M, WHITE R J, BRUN N, et al. Sustainable carbon materials[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44:250-290.
- [11]刘杨,张中勋,伍铭慧,等.氧化石墨烯修饰壳聚糖基支架的构建及其作为骨修复材料的研究[J].常州大学学报(自然科学版), 2018,30(1):87-92.

【下转第 30 页】

- synthesis, self-assembly, and mesomorphism[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(10):4822-4833.
- [19]潘俊芳,余琛,朱大元,等.六种异喹啉生物碱:CN 1314347 A[P],2001-09-26.
- [20]陈帅,童元峰,吴松.盐酸黄连碱的全合成[J].*合成化学*,2009,17(4):512-513.
- [21]YANG P, SONG D Q, LI Y H, et al. Synthesis and structure-activity relationships of berberine analogues as a novel class of low-density-lipoprotein receptor up-regulators[J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2008, 18(16):4675-4677.
- [22]黄嗣航,龙晓英,袁飞,等.盐酸小檗碱的溶解度及油水分配系数与大鼠在体肠吸收之间的相关性研究[J].*中国现代应用药学*,2012,29(3):233-238.
- [23]王庆蓉,朱万仁.醋酸泼尼松水中溶解度及正辛醇/水分配系数的测定[J].*玉林师范学院学报*,2007,28(3):39-41.
- [24]吴义辉,伍玉甜.药物在辛醇-水体系分配系数的应用[J].*广东药学*,2000,10(4):12-14.
- [25]张玉玲,陈健龙,王虑虎,等.小檗碱的油水分分配系数及其在体肠循环灌流模型中的肠吸收特性[J].*中国实验方剂学杂志*,2013,19(16):1-4.
- [26]林婉婷,龙晓英,陈文荣,等.葛根素、黄芩苷、小檗碱及其在葛根芩连制剂(汤剂及微丸)中溶解度及油水分分配系数的比较[J].*广东药科大学学报*,2014,30(5):533-538.
- [27]陆慧,贾晓斌,韦英杰,等.灵芝三萜表观油水分分配系数的测定及其在体肠吸收[J].*中国实验方剂学杂志*,2011,17(21):12-16.

(责任编辑:殷丽莉)

【上接第 16 页】

- [12]XIAO J P, PAN X L, ZHANG F, et al. Size-dependence of carbon nanotube confinement in catalysis[J]. *Chemical Science*, 2017, 8: 278-283.
- [13]RAO R G, BLUME R, HANSEN T W, et al. Interfacial charge distributions in carbon-supported palladium catalysts[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1-10.
- [14]LIU Y, ZHANG Y M, ZHAI C P, et al. Nitrogen-doped porous carbons supported Pt nanoparticles for methanol oxidation in alkaline medium[J]. *Materials Letters*, 2016, 166: 16-18.
- [15]WANG Q, QIU X, HUA W H, et al. Facile synthesis of three-dimensional porous nitrogen doped carbon supported Co_3O_4 for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction[J]. *Materials Letters*, 2017, 190: 169-172.
- [16]LAMA S M G, PAMPEL J, FELLINGER T P, et al. Efficiency of Ni nanoparticles supported on hierarchical porous nitrogen-doped carbon for hydrogenolysis of kraft lignin in flow and batch systems[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 2415-2420.
- [17]LI H, REN J, QIN X, et al. Ni/SBA-15 catalysts for CO methanation: effects of V, Ce, and Zr promoters[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 96504-96517.
- [18]CHEN H, SUN F, WANG J, et al. Nitrogen doping effects on the physical and chemical properties of mesoporous carbons[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117: 8318-8328.
- [19]SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114: 11060-11082.
- [20]CARRIAZO D, SERRANO M C, GUTIERREZ M C, et al. Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 4996-5014.

(责任编辑:殷丽莉)