

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

壳聚糖表面修饰的 SiO₂ 负载 Ni-B 非晶态合金的制备及催化性能

武美霞^{1,2} 李伟^{1,*} 张明慧¹ 陶克毅¹¹南开大学化学学院, 新催化材料科学研究所, 天津 300071; ²山西大同大学化学系, 山西大同 037009

摘要: 以壳聚糖(CS)对 SiO₂ 进行表面修饰, 采用浸渍还原法制备了负载型 Ni-B 非晶态合金催化剂(Ni-B/CS/SiO₂), 并采用 XRD、FTIR、电感耦合等离子体发射光谱(ICP)、BET、XPS、TEM、SAED 等表征方法研究了催化剂的非晶性质、原子组成、尺寸分布及粒径大小等。考察了催化剂对糠醇加氢制四氢糠醇反应的催化性能, 并与没有壳聚糖修饰的 Ni-B/SiO₂ 催化剂及 Raney Ni 催化剂进行了对比。结果表明, 加入壳聚糖制得的 Ni-B/CS/SiO₂ 催化剂的活性组分 Ni-B 团簇粒径更小, 表面活性组分浓度更高, 催化活性更高。

关键词: 壳聚糖; 非晶态合金; Ni-B/SiO₂; Ni-B/CS/SiO₂; 加氢

中图分类号: O643

Preparation and Catalytic Performance of Ni-B Amorphous Alloy Supported by Chitosan/SiO₂

WU Mei-Xia^{1,2} LI Wei^{1,*} ZHANG Ming-Hui¹ TAO Ke-Yi¹¹Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China;²Department of Chemistry, Shanxi Datong University, Datong 037009, Shanxi Province, P. R. China)

Abstract: Ni-B amorphous catalyst supported by chitosan (CS)-modified silica(Ni-B/CS/SiO₂) was prepared using the impregnation-reduction method. The as-prepared catalysts were characterized using X-ray powder diffraction (XRD), fourier transform infrared (FTIR) spectra, inductively coupled plasma (ICP) spectrometer, Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), and selected area electron diffraction (SAED). The results showed that the particle sizes, the surface content of Ni active species, and catalytic activity were improved by introducing chitosan to the surface of silica. In the hydrogenation of furfuryl alcohol (FA) to tetrahydrofuryl alcohol (THFA), the amorphous Ni-B/CS/SiO₂ catalyst exhibited superior catalytic activity to the corresponding traditional Ni-B/SiO₂ amorphous catalyst and Raney Ni.

Key Words: Chitosan; Amorphous alloy; Ni-B/SiO₂; Ni-B/CS/SiO₂; Hydrogenation

四氢糠醇, 又称四氢呋喃-2-甲醇, 是重要的有机溶剂和精细化工原料。工业上通常采用 Ni-Cu-Cr 系列催化剂催化糠醛连续加氢或 Raney Ni 催化糠醇加氢制备四氢糠醇^[1-3], 但存在易燃或环境污染等缺陷。非晶态合金催化剂作为一种高效环境友好催化剂日益受到人们的重视^[4,5], 其中, 关于 Ni-B 非晶态合金催化剂的制备和应用研究是该领域最为关注的

重点^[6-10], 被认为是一种能够取代骨架镍或贵金属催化剂的新型纳米催化材料。

近年来, 纳米尺寸的金属颗粒因其具有独特的光、电、磁、催化等物理化学性质和潜在的应用前景而备受人们的广泛关注^[11]。化学还原法是目前研究较多的制备纳米金属团簇的方法之一。研究表明, 通过液相介质如合适的溶剂^[12]、表面活性剂^[13]、高分子

Received: March 26, 2007; Revised: May 18, 2007; Published on Web: June 28, 2007.

English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: weili@nankai.edu.cn; Tel: +8622-23508662.

国家自然科学基金(20403009)及教育部科学技术研究重点项目(105045)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

等^[4,5]的稳定作用可以阻止纳米金属团簇在制备过程中发生团聚. 本文主要采用壳聚糖高分子对 SiO_2 载体表面修饰, 用 KBH_4 作还原剂, 通过壳聚糖(CS)聚合物抑制Ni-B团簇的团聚制备了负载型Ni-B/CS/ SiO_2 , 以期达到减小Ni-B团簇粒径和改善活性组分在载体上分散性的目的. 实验采用XRD、FTIR、ICP、BET、XPS、TEM、SAED等分析方法对Ni-B/CS/ SiO_2 催化剂的组成、相结构、颗粒尺寸及聚合物与载体间的相互作用进行了研究, 并将其用于糠醇催化加氢反应中, 同时与Ni-B/ SiO_2 催化剂以及工业中普遍应用的Raney Ni催化剂进行了比较, 结果表明, Ni-B/CS/ SiO_2 非晶态合金催化剂具有较好的催化加氢性能.

1 实验部分

1.1 非晶态合金催化剂的制备

Ni-B/CS/ SiO_2 非晶态合金的制备方法如下: 称取一定量壳聚糖(生物级, 济南海德贝海洋生物工程有限公司, 平均分子量50000, 脱乙酰度为92%)溶解于500 mL 1.0%的稀醋酸溶液中, 用 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液调节pH到7, 再加入一定量 SiO_2 (天津化工研究院产品)载体粉末, 搅拌均匀后, 逐滴加入NaOH溶液调节pH到13, 以使壳聚糖完全沉积在 SiO_2 载体表面. 沉淀经水洗至滤液pH到8, 干燥, 研磨得CS/ SiO_2 载体, CS的负载量为10%. 称取5.0 g CS/ SiO_2 载体浸渍于一定浓度的 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中, 控制Ni的浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Ni的理论负载量为15%(质量分数). 充分搅拌4 h后, 通入氮气保护, 将 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KBH_4 溶液以 $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的滴加速度滴入, B/Ni摩尔比为2:1, 温度258 K反应结束后抽滤沉淀, 依次用去离子水和无水乙醇洗涤, 最后保存在无水乙醇中备用. 按照同样的实验方法, 在不加壳聚糖的条件下制备负载型Ni-B/ SiO_2 作为对比样品.

1.2 催化剂的表征

采用X射线衍射(XRD)测定样品结构形态, 仪器为Rigaku D/Max-2500型X射线衍射仪, Cu靶 K_α 射线($\lambda=0.15405 \text{ nm}$), 管电压40 kV, 管电流40 mA. 通过VECTOR 22型红外光谱仪(FTIR)表征负载状况(KBr压片). 样品组成由IRIS Intrepid型电感耦合等离子体发射光谱仪分析测定. 采用低温液氮吸附法测量催化剂的比表面积. 所用仪器为美国Micromeritics ASAP 2010型自动吸附仪. 催化剂的

表面化学组成在型号为Kratos AXIS Ultra DLD多功能电子能谱仪上分析(AI- K_α , beam energy=4 keV, 刻蚀面积为 $6 \text{ mm}\times 6 \text{ mm}$, 时间为10 min, Ar^+ 枪). 样品的形貌及粒径大小由Philips Tacnai F20 (200 kV)型透射电镜(TEM)测定.

1.3 催化剂的活性评价

采用糠醇加氢制备四氢糠醇为探针反应, 催化反应在250 mL WDF-0.25型高速磁力搅拌高压釜(威海自控反应釜有限公司)中进行. 糠醇加氢反应的评价条件为, 糠醇60 mL, 无水乙醇60 mL, 催化剂占糠醇量的4.0%(干重), 氢气压3.0 MPa, 反应温度363 K, 搅拌转速 $800 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. 反应过程中间歇补充氢气, 15 min内氢压没有明显下降时停止. 反应结束后冷却取样, 分析样品组成.

1.4 产物分析

采用气相色谱仪(GC-7800)及岛津色谱工作站对采集的产物进行分析, 并计算糠醇转化率和四氢糠醇选择性. 检测器为FID, 载气为氮气, 载气流量为 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 尾吹流量为 $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 色谱柱为聚乙二醇-20000为担体的毛细管柱, 采用面积归一法. 操作条件为柱温403 K、氢焰检测器453 K、气化室493 K.

2 结果与讨论

2.1 载体的表征结果

图1(a、b、c)分别是CS、CS/ SiO_2 和 SiO_2 的X衍射图谱曲线. 其中谱线(a)分别在 2θ 为 10.4° 及 19.9° 处显示了壳聚糖的2个主要衍射峰^[6]; 谱线(c)在 $2\theta=22^\circ$ 附近有一弥散峰, 这是无定形 SiO_2 的非晶态峰; 若CS与 SiO_2 之间没有相互作用或相互作用很弱, 则在复合载体中应有各自的结晶区, X射线衍射谱

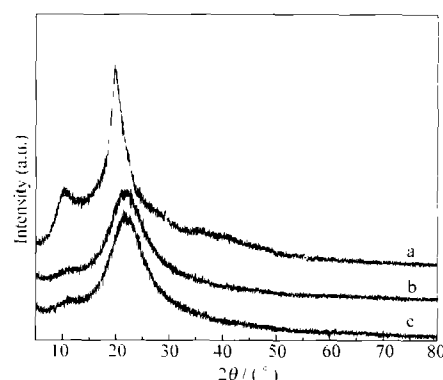


图1 不同样品的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of different samples

(a) chitosan (CS), (b) CS/ SiO_2 , (c) SiO_2

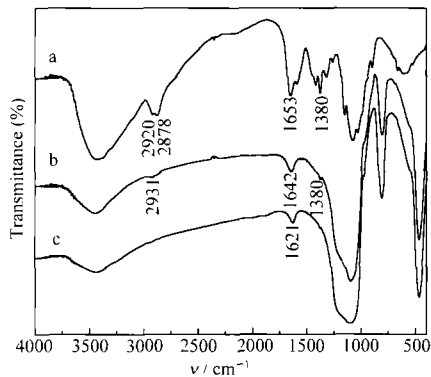


图2 不同样品的 IR 谱图

Fig.2 IR spectra of different samples

(a) CS, (b) CS/SiO₂, (c) SiO₂

图将表现为 CS 和 SiO₂ 衍射谱图按比例简单叠加。而事实上,在复合物中的衍射谱图(b)上找不到属于壳聚糖的衍射峰,与谱线(c)的衍射峰位置基本一致,没有明显的区别。有可能是由于壳聚糖高度分散在载体上,导致复合载体中属于壳聚糖的衍射峰消失。由 X 射线衍射结果表明,壳聚糖在二氧化硅载体上形成了良好的分散。

为了进一步证实 CS 在 SiO₂ 上的强吸附,对 CS、SiO₂ 以及 CS/SiO₂ 进行了 IR 光谱测试,结果如图 2 所示。在图 2(a)壳聚糖的 IR 谱图中,位于 2920、2878 cm⁻¹ 处的峰是亚甲基或次甲基 C—H 伸缩振动吸收峰,1653 cm⁻¹ 处的峰为酰胺 I 带吸收峰,1380 cm⁻¹ 处的峰为 C—H 弯曲和—CH₃ 对称变形振动吸收峰^[17,18]。图 2(b)在 2931 和 1380 cm⁻¹ 处出现 2 个吸收峰,而图 2(c)所示的 SiO₂ 的 IR 谱图上没有上述两个谱峰出现。这表明图 2(b)中 2931 和 1380 cm⁻¹ 处出现的 2 个吸收峰分别来源于壳聚糖中亚甲基或次甲基 C—H 伸缩振动吸收峰以及 C—H 弯曲和—CH₃ 对称变形振动吸收峰。图 2(c)中 1621 cm⁻¹

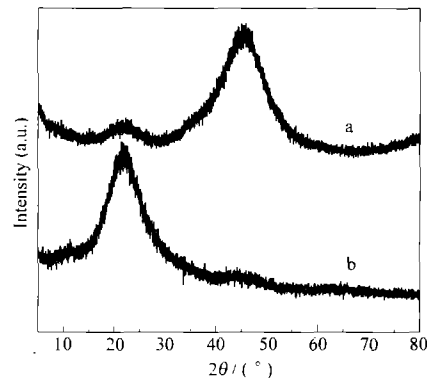


图3 样品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of different samples

(a) Ni-B/SiO₂, (b) Ni-B/CS/SiO₂

处的谱峰为 SiO₂ 的—OH 弯曲振动吸收峰,而图 2 (b)中 CS/SiO₂ 的—OH 弯曲振动吸收峰向高波数漂移到 1642 cm⁻¹ 处,蓝移了 21 cm⁻¹。这一红外吸收产生蓝移的现象说明壳聚糖与二氧化硅载体之间发生了相互作用,该结论与 X 射线衍射分析结果一致。

2.2 催化剂的表征结果

负载型 Ni-B/CS/SiO₂ 催化剂的晶相结构见图 3。由图 3 可见,谱线 (a) 是 Ni-B/SiO₂ 的 XRD 谱图,在 2θ=45° 处有一明显的弥散峰,这是 Ni 系非晶态合金的特征衍射峰^[7]。从图 3 中谱线 (b) 可以看出,谱线 (b) 在 2θ=45° 处有极其微弱的展宽弥散峰,与 Ni-B/SiO₂ 催化剂的谱图相似^[19,20],说明该催化剂具有非晶态结构,并且高分散在 SiO₂ 载体表面。

图 4 的 XPS 图谱显示, Ni-B/CS/SiO₂ 催化剂中可以检测到 Ni 和 B 物种的存在。从 Ni 2p_{3/2} 能级可见,催化剂中所有 Ni 物种均以金属态形式存在,对应的结合能为 853.0 eV^[6],与金属 Ni 的标准电子结合能没有明显的区别。从 B 1s 能级可见,对应于结合能 192.6 eV 的主要物种为 B₂O₃,由 KBH₄ 水解产生,而

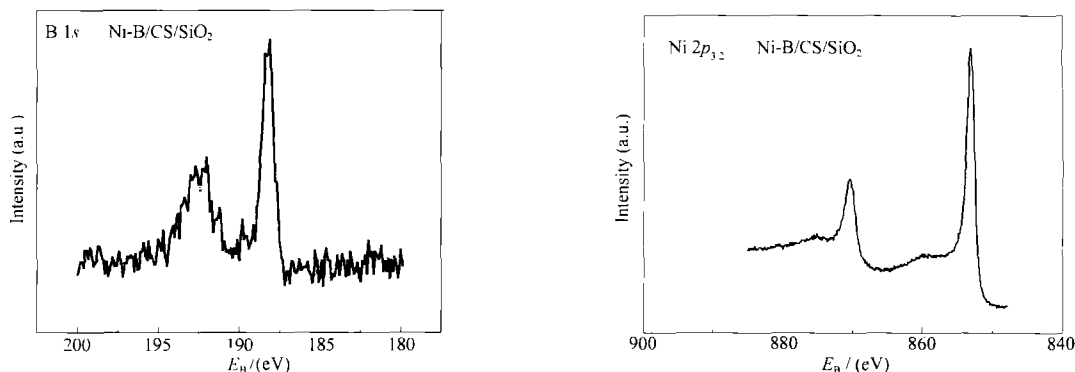
图4 Ni-B/CS/SiO₂ 的 XPS 图谱Fig.4 XPS spectra of the Ni-B/CS/SiO₂ catalyst

表 1 Ni-B/CS/SiO₂ 和 Ni-B/SiO₂ 催化剂的体相组成、比表面及 XPS 分析

Table 1 Surface areas, bulk composition, and XPS analyses of the Ni-B/CS/SiO₂ and Ni-B/SiO₂ catalysts

Catalyst	Loading of Ni(% mass fraction)	Bulk composition (% atomic ratio)	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Surface composition(% atomic ratio)
Ni-B/SiO ₂	13.9	Ni _{0.7} B _{0.4}	309.4	Ni _{1.7} B _{0.6}
Ni-B/CS/SiO ₂	14.1	Ni _{0.8} B _{0.11}	335.3	Ni _{0.8} B _{0.17}

结合能为 188.3 eV 的物种为合金态的 B, 相对于单质 B 的标准结合能(187.2 eV)^[6], 合金态 B 的结合能正移约 1.0 eV, 表明 Ni-B 非晶态合金中部分电子由 B 向 Ni 转移, 导致 Ni 富电子而 B 缺电子^[21], 这些结果与 Ni-B/SiO₂ 完全一致, 表明壳聚糖的引入并不会改变 Ni 的电子结构和元素价态. 表 1 为 Ni-B 非晶态合金催化剂的体相组成、比表面及表面 XPS 分析结果. 从表中可以看出, 在 Ni 负载量相同的条件下, 测得 Ni-B/CS/SiO₂ 催化剂的比表面积略大于 Ni-B/SiO₂ 的比表面, 而两种催化剂的体相组成基本一致, 其 Ni/B 比都在 2.0 左右. 但是 Ni-B/CS/SiO₂ 催化剂表面 Ni 元素的浓度比 Ni-B/SiO₂ 的有明显提高, 表面 Ni/B 比为 2.2, 约是 Ni-B/SiO₂ 的表面 Ni/B 比的 1.7 倍. 表明在制备 Ni-B 非晶态合金催化剂的过程中引入壳聚糖, 可以提高催化剂表面活性组分的含量, 进而提高催化剂的加氢活性.

图 5 为负载型 Ni-B 催化剂的 TEM 照片及粒

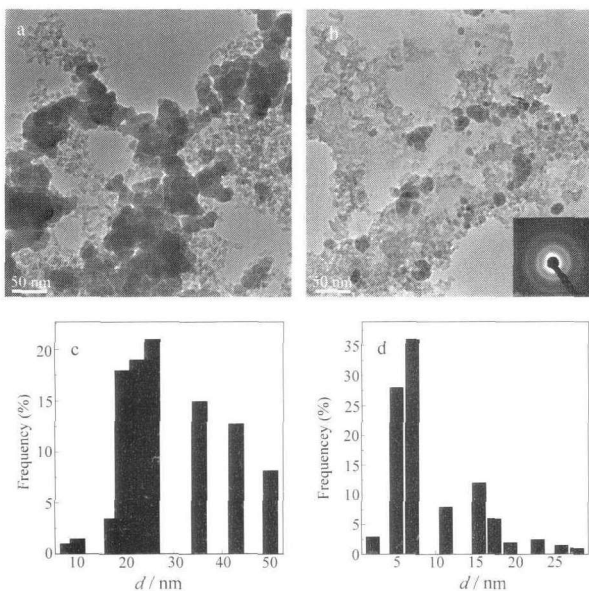


图 5 样品的 TEM 照片及粒径分布图
Fig.5 TEM photographs and the particle distributions of samples

(a, c) Ni-B/SiO₂, (b, d) Ni-B/CS/SiO₂.

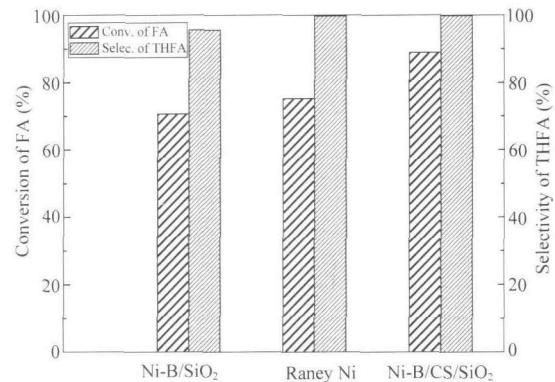


图 6 不同催化剂的糠醇加氢活性

Fig.6 Hydrogenation activities of different catalysts

reaction conditions: 2.4 g catalyst, 60 mL FA, 60 mL ethanol.

3.0 MPa H₂, 90 °C, 800 r·min⁻¹, 100 min

径分布图. 图 5(a)中显示, Ni-B/SiO₂ 非晶态合金催化剂团簇都近似为球形, 粒径大小不均, 团聚严重. 由图 5(b)可见, Ni-B/CS/SiO₂ 团簇同样近似于球形, 平均粒径明显减小, 主要集中在 5–7 nm, 比 Ni-B/SiO₂ 团簇分散得更为均匀, 有利于催化剂活性的提高. 插图中的 SAED 衍射环表明了 Ni-B/CS/SiO₂ 中 Ni-B 的非晶态结构, 与 XRD 的结果一致. 表明在制备催化剂过程中引入壳聚糖没有改变 Ni-B 在载体上的非晶态特征.

2.3 催化剂的活性评价

选择糠醇加氢制备四氢糠醇为探针反应, 在相同反应条件下考察了 Ni-B/CS/SiO₂, Ni-B/SiO₂ 和 Raney Ni 催化剂的加氢性能, 所得数据见图 6. 可以看出, 负载型 Ni-B/CS/SiO₂ 催化剂在糠醇加氢制备四氢糠醇的反应中的催化活性显著高于 Ni-B/SiO₂ 及 Raney Ni 催化剂. 对于典型的工业催化剂 Raney Ni, 糠醇的转化率较 Ni-B/SiO₂ 略有提高, 而在非晶态 Ni-B/CS/SiO₂ 催化剂上糠醇的转化率较前二者都有明显的提高, 四氢糠醇的选择性也达到 99.9%, 与 Raney Ni 催化剂相当. 结合上述表征结果可以认为, 将壳聚糖引入 Ni-B/SiO₂ 中能有效减小 Ni-B 团簇的粒径, 减弱 Ni-B 团簇的团聚, 在载体上实现高分散, 并且使催化剂暴露出更多的表面活性组分参与加氢反应, 因而表现出更高的加氢活性.

3 结论

将壳聚糖担载在 SiO₂ 上, 对其进行表面修饰, 进一步采用浸渍还原法成功制备了负载型 Ni-B/CS/SiO₂ 非晶态合金催化剂. XRD、TEM、SAED 等表征结果表明, Ni-B 高度分散在 SiO₂ 载体表面. 与传统

浸渍还原法制备的 Ni-B/SiO₂ 及 Raney Ni 催化剂相比, Ni-B/CS/SiO₂ 催化剂活性组分在载体表面的分散性好, 粒径小, 且表面活性组分浓度高, 因此在糠醇加氢制备四氢糠醇的反应中显示出较高的催化活性, 具有潜在的工业应用前景.

References

- 1 Zhao, H. J.; Liu, C. G. *Fine Chemicals*, **2001**, **18**(6): 332 [赵会吉, 刘晨光. 精细化工, **2001**, **18**(6): 332]
- 2 Zhao, H. J.; Xing, J. X.; Liu, C. G. *J. Chin. Petrol. Univ. (Natural Science)*, **2003**, **27**(1): 91 [赵会吉, 邢金仙, 刘晨光. 石油大学学报(自然科学版), **2003**, **27**(1): 91]
- 3 Xiao, N.; Chen, X. C.; Yan, Y. J.; Liu, S. W. *J. Beijing Chem. Tech. Univ.*, **2005**, **32**(1): 39 [肖楠, 陈晓春, 闫艳娇, 刘时伟. 北京化工大学学报, **2005**, **32**(1): 39]
- 4 Deng, J. F.; Li, H. X.; Wang, W. J. *Catal. Today*, **1999**, **51**(1): 113
- 5 Li, H. X.; Li, H.; Dai, W. L.; Qiao, M. H. *Appl. Catal. A*, **2003**, **238**(1): 119
- 6 Chen, X. Y.; Wang, S.; Zhuang, J. H.; Qiao, M. H.; Fan, K. N.; He, H. Y. *J. Catal.*, **2004**, **227**(2): 419
- 7 Wu, Z. J.; Zhang, M. H.; Ge, S. H.; Zhang, Z. L.; Li, W.; Tao, K. Y. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**(46): 4928
- 8 Ge, S. H.; Wu, Z. J.; Zhang, M. H.; Li, W.; Tao, K. Y. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, **45**(7): 2229
- 9 Wang, L. J.; Zhang, M. H.; Li, W.; Tao, K. Y. *Chin. J. Catal.*, **2005**, **26**(2): 91 [王来军, 张明慧, 李伟, 陶克毅. 催化学报, **2005**, **26**(2): 91]
- 10 Ge, S. H.; Wu, Z. J.; Zhang, M. H.; Li, W.; Mu, S. C.; Tao, K. Y. *Chin. J. Catal.*, **2006**, **27**(8): 690 [葛少辉, 吴志杰, 张明慧, 李伟, 牟诗诚, 陶克毅. 催化学报, **2006**, **27**(8): 690]
- 11 Schmid, G. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**(8): 1709
- 12 Collier, P. J.; Iggo, J. A.; Whyman, R. *J. Mol. Catal. A*, **1999**, **146**(1-2): 149
- 13 Reetz, M. T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**(16): 7401
- 14 Liu, M.; Yu, W.; Liu, H. *J. Mol. Catal. A*, **1999**, **138**(2-3): 295
- 15 Kurihara, L. K.; Chow, G. M.; Schoen, P. E. *Nanostruct. Mater.*, **1995**, **5**(6): 607
- 16 Hasegawa, M.; Isoga, A.; Onabe, F.; Usuda, M.; Atalla, R. H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1992**, **45**: 1873
- 17 Ayers, M. R.; Hunt, A. J. *J. Non-Crystalline Solids*, **2001**, **285**(1-3): 123
- 18 Domszy, J. G.; Roberts, G. F. *Macromol. Chem.*, **1985**, **186**: 1671
- 19 Wang, W. J.; Qiao, M. H.; Li, H. X.; Dai, W. L.; Deng, J. F. *Appl. Catal. A*, **1998**, **168**(1): 151
- 20 Song, Y.; Li, W.; Wang, Z. Y.; Sun, L. L.; Zhang, M. H.; Tao, K. Y. *Chin. J. Fuel Chem. Tech.*, **2006**, **34**(4): 483 [宋云, 李伟, 王镇宇, 孙丽丽, 张明慧, 陶克毅. 燃料化学学报, **2006**, **34**(4): 483]
- 21 Li, H.; Li, H. X.; Dai, W. L.; Wang, W. J.; Fang, Z. G.; Deng, J. F. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, **152**: 25