

以壳聚糖为介质的 Ni-B 非晶态合金/ 膨胀石墨的制备及其催化加氢性能

武美霞^{1,2}, 李 伟¹, 张明慧¹, 陶克毅¹

(1 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: 以膨胀石墨负载壳聚糖, 采用金属诱导化学镀法制备了负载型 Ni-B 非晶态合金催化剂. 通过 X 射线衍射、电感耦合等离子体发射光谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和选区电子衍射等技术研究了壳聚糖对 Ni-B 催化剂非晶性质、组成、形貌、粒径及分散度的影响. 以环丁烯砜加氢制环丁砜和对氯硝基苯加氢制对氯苯胺为探针反应, 考察了壳聚糖对负载型 Ni-B 非晶态合金催化剂催化性质的影响, 讨论了壳聚糖用量及水溶性壳聚糖的相对分子量对催化剂性质的影响. 结果表明, 壳聚糖介质的引入能够提高活性组分的分散度, 减小活性组分的粒径, 从而明显提高了催化剂的催化加氢活性. 当壳聚糖在载体表面形成单层分散时催化剂活性最高. 分子量相对较低的水溶性壳聚糖有利于生成粒径小、分散性好和催化活性高的 Ni-B 非晶态合金催化剂.

关键词: 壳聚糖; 镍-硼非晶态合金; 环丁烯砜; 对氯硝基苯; 催化加氢

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of Chitosan-Mediated Expanded Graphite-Supported Amorphous Ni-B Alloy Catalysts and Their Catalytic Hydrogenation Performance

WU Meixia^{1,2}, LI Wei^{1*}, ZHANG Minghui¹, TAO Keyi¹

(1 Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2 Department of Chemistry, Shanxi Datong University, Datong 037009, Shanxi, China)

Abstract: A series of chitosan-mediated expanded graphite-supported amorphous Ni-B alloy catalysts were successfully prepared by a silver-catalyzed electroless plating method in an aqueous solution. The effects of chitosan on the structure, composition, surface texture, and dispersion of Ni-B particles on expanded graphite were characterized by X-ray powder diffraction, inductively coupled plasma analysis, transmission electron microscopy, selected area electron diffraction, and scanning electron microscopy. The characterization results show that the amorphous structure of Ni-B particles is not influenced by chitosan. The activity of as-prepared catalysts was tested by the hydrogenation of sulfolene to sulfolane and the selective hydrogenation of *p*-chloronitrobenzene to *p*-chloroaniline. In comparison with the catalyst without chitosan, the presence of a proper amount of chitosan in the catalyst leads to homogeneous dispersion of Ni-B particles, small size of Ni-B particles, and high catalytic activity.

Key words: chitosan; nickel-boron amorphous alloy; sulfolene; *p*-chloronitrobenzene; catalytic hydrogenation

非晶态合金催化材料具有独特的结构和优良的催化活性及选择性, 因而研制和开发该类催化剂成

为人们关注的热点^[1]. 目前制备非晶态合金主要有骤冷法、化学还原法和浸渍还原法^[2,3]. 至今人们已

收稿日期: 2006-10-27. 第一作者: 武美霞, 女, 1977 年生, 博士研究生, 讲师.

联系人: 李 伟. Tel: (022)23508662; E-mail: weili@nankai.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20403009); 国家教育部重点基金(105045).

采用化学还原法和化学镀法制备出多种载体负载的 Ni-B 非晶态合金催化剂^[4~7], 常用的载体有氧化硅、氧化铝、分子筛以及金属氧化物等。

壳聚糖 (chitosan, 1,4-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖, 简称为 CS) 是甲壳素脱乙酰基后生成的产物, 是自然界储量丰富的天然高分子化合物, 也是迄今所发现的唯一一种天然碱性多糖。由于糖残基在 C₂ 上有一个氨基, 在 C₃ 上有一个羟基, 从构象上看, 它们都是平伏键, 这种特殊结构使得它们对一些金属离子尤其是过渡金属离子具有良好的螯合作用。至今人们已制备出多种壳聚糖金属配合物, 将这些金属配合物用作氢化、氧化偶合、开环聚合、烯类单体聚合、酯化和醚化等反应的催化剂和引发剂, 已经成为壳聚糖研究的重点之一^[8~11], 但将壳聚糖用于非晶态合金催化剂的制备未见文献报道。

近年来, 本课题组一直致力于采用金属诱导化学镀法制备负载型 Ni-B 非晶态合金催化剂的研究, 并获得了较好的结果^[12~14]。前期工作表明, 膨胀石墨 (EG) 是一种孔径较大且表面带有极性基团的优良惰性载体^[15]。本文在此基础上, 进一步以壳聚糖为介质, 将其担载于膨胀石墨上, 采用金属诱导化学镀法制备了一系列新的负载型 Ni-B 非晶态合金催化剂, 通过 X 射线衍射 (XRD)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和选区电子衍射 (SAED) 等技术表征了壳聚糖介质的引入对 Ni-B 非晶态合金物性的影响, 考察了催化剂在环丁烯砜和对氯硝基苯加氢反应中的催化活性。

1 实验部分

1.1 非晶态合金催化剂的制备

制备非负载型 Ni-B-CS 非晶态合金催化剂时, 在 45 °C 下, 向 152 ml 的 Ni-B 镀液 (5.5 g/L KBH₄, 12 g/L NiSO₄·6H₂O, 16.6 g/L NH₂CH₂CH₂NH₂, 40 g/L NaOH) 中加入 5 ml 0.1 mol/L AgNO₃ 与壳聚糖的络合溶液 (Ag⁺ 与壳聚糖的摩尔比为 1:1), 搅拌反应 0.5 h, 得到黑色沉淀, 经过水洗和醇洗后保存在无水乙醇中备用, 记作 Ni-B-CS。Ni-B 催化剂的制备方法同上, 但不加壳聚糖。

制备负载型 Ni-B/CS-EG 非晶态合金催化剂时, 称取一定量壳聚糖溶于 1% 的稀乙酸溶液中 (当使用水溶性壳聚糖时直接将其溶解在水中), 用 4 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 到 7, 再加入一定量

预处理过的膨胀石墨粉末, 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膨胀石墨表面。沉淀经水洗至滤液 pH = 8, 干燥, 研磨, 得 CS-EG 载体。将 CS-EG 载体与一定浓度的 AgNO₃ 溶液络合 (Ag 的负载量为 0.2%), 然后将沉淀抽滤, 经干燥、粉碎和过筛后, 得到 Ag-CS-EG 粉末前体。取适量 Ag-CS-EG 前体加入到上述 Ni-B 镀液中, 在 45 °C 的水浴中加热搅拌 30 min 后, 得到黑色的 Ni-B/CS-EG 非晶态合金催化剂。产物经去离子水洗至中性, 再用无水乙醇洗涤, 保存在无水乙醇中备用。按照同样的方法, 在不加壳聚糖的条件下制备负载型 Ni-B/EG 催化剂作为对比样品。

1.2 催化剂的表征

采用 XRD 测定样品的结构形态, 仪器为日本 Rigaku D/Max-2500 型 X 射线衍射仪, Cu K 射线 ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$)。样品的形貌及粒子分布状态由 Philips Tacnai F20 (200 kV) 型透射电镜和德国 LEO 1530 VP 型扫描电镜观察。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。用低温液氮吸附法在美国 Micromeritics ASAP 2010 型自动吸附仪上测量催化剂的比表面积。

1.3 催化剂的活性评价

催化加氢反应在 WDF-0.1 型高压釜 (山东威海自控反应釜有限公司) 中进行。产物分析采用 GC-7800 型气相色谱仪 (浙江温岭福立分析仪器有限公司) 和氢火焰离子化检测器。

对于环丁烯砜加氢反应, 在 100 ml 的高压反应釜中依次加入 0.2 g 经真空干燥的催化剂、30 g 环丁烯砜和 30 g 水, 反复通入 H₂ 气以除去空气, 最后通入 H₂ 气至 2.5 MPa, 控制反应温度为 45 °C, 开启搅拌器, 搅拌速率为 800 r/min。通过观察和记录高压釜内压强随时间的变化监测加氢反应过程, 待压力无明显下降时, 继续反应 10 min 后停止。

在进行对氯硝基苯的加氢反应时, 向 100 ml 的高压反应釜中依次加入 0.8 g 经真空干燥的催化剂、8 g 对氯硝基苯和 48 ml 无水乙醇, 反复通入 H₂ 气以除去空气, 最后通入 H₂ 气至 1.5 MPa, 缓慢加热到所需温度 (95 °C 左右), 同时开启搅拌器, 搅拌速率为 800 r/min。其余步骤同上。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析结果

图 1 示出了 Ni-B-CS, EG 和 Ni-B/CS-EG 的

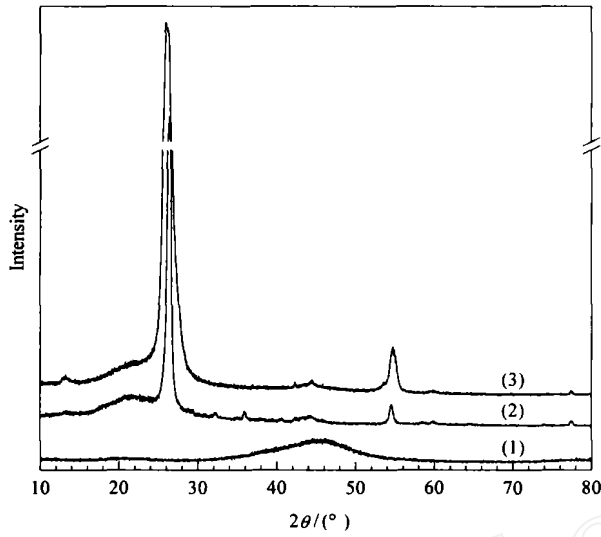


图 1 膨胀石墨和不同 Ni-B 样品的 XRD 谱
 Fig 1 XRD patterns of expanded graphite (EG) and different Ni-B samples
 (1) Ni-B-CS, (2) EG, (3) Ni-B/CS-EG
 (CS—Chitosan.)

XRD 谱. 可以看出, Ni-B-CS 的 XRD 谱在 $2\theta = 45^\circ$ 处出现了宽化的弥散峰, 此峰为 Ni-B 非晶态合金的特征峰, 没有尖锐的晶相峰, 表明样品具有非晶态结

构. 图 1(2)和(3)两条谱线没有明显的区别, 其各衍射峰均可归属为膨胀石墨的特征衍射峰. 另外, 图 1(3)在 $2\theta = 45^\circ$ 处并未出现非晶态合金的特征弥散衍射峰, 这说明 Ni-B 在膨胀石墨载体上实现了高度分散^[13].

2.2 TEM 和 SEM 分析结果

采用 TEM 和 SEM 表征了壳聚糖对 Ni-B 非晶态合金催化剂形貌的影响. 图 2 为样品的 TEM 图, 其中的插图为样品的 SAED 图. 对比两种非负载型 Ni-B 催化剂的 TEM 图可以看出, 未引入壳聚糖所制备的 Ni-B 团簇均为实心球形颗粒, 分散性好, 无明显团聚现象, 粒径为 300 nm 左右; 引入壳聚糖所制备的 Ni-B-CS 团簇尺寸均匀, 大小规整, 但其粒径大小锐减, 平均粒径为 65 nm 左右. 样品的 SAED 图均为弥散的衍射环, 说明所制备的催化剂中 Ni-B 团簇均具有非晶态结构. 对于负载型 Ni-B 催化剂, 引入壳聚糖前后 Ni-B 团簇的形貌相似, 没有壳聚糖参与制备的 Ni-B/EG 样品中的 Ni-B 团簇粒径为 50 ~ 80 nm, 而引入壳聚糖所制备的 Ni-B/CS-EG2 样品(样品编号见表 1)中的 Ni-B 团簇的粒径减小到 20 nm 左右.

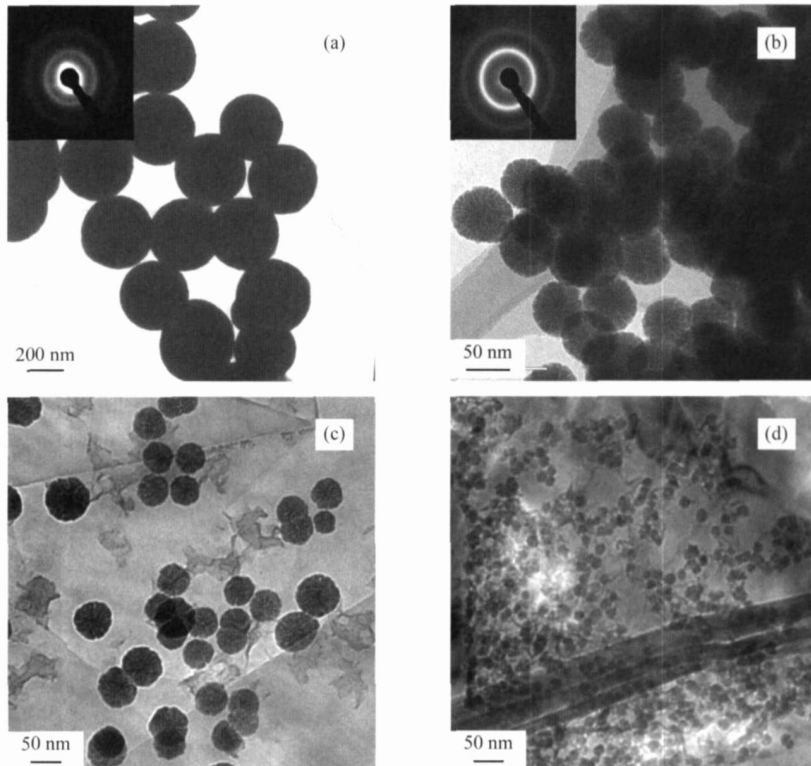


图 2 不同 Ni-B 样品的 TEM 和 SAED 图
 Fig 2 TEM images and SAED patterns (inset) of different Ni-B samples
 (a) Ni-B, (b) Ni-B-CS, (c) Ni-B/EG, (d) Ni-B/CS-EG2 (see Table 1)

上述结果说明,壳聚糖的引入只改变了 Ni-B 团簇的粒径大小而并未改变 Ni-B 团簇的非晶态结构.采用氮吸附法测定了 EG, Ni-B/EG 和 Ni-B/CS-EG2 的 BET 比表面积,它们分别为 55.7, 5.9 和 32.3 m²/g. 与载体相比,负载 Ni-B 之后催化剂的比表面积明显下降,这是由于 Ni-B 团簇的负载导致载体内表面积大量损失.而在同一 Ni 负载量的条件下, Ni-B/CS-EG2 的比表面积约为 Ni-B/EG 的 5 倍,这充分说明壳聚糖的引入能大大改善活性组分的分布,减小活性组分 Ni-B 团簇的粒径,这一结果也与 TEM 观察到的结果相符.

从样品的 SEM 图(图 3)可以看出,采用化学镀法制得的 Ni-B/EG 催化剂中, Ni-B 团簇呈球形均匀地分散在载体 EG 上.引入壳聚糖制得的 Ni-B/CS-EG2 催化剂中, Ni-B 团簇以更小的聚集体形式均匀地分散在载体 EG 上,一方面 Ni-B 团簇粒径明显减小,与图 2 样品的 TEM 结果相吻合;另一方面生成的 Ni-B 团簇受壳聚糖网链的保护而得以稳定,从而使得 Ni-B 团簇的分界线变得模糊,但在局部单层分散的地方, Ni-B 团簇的边界依然清晰可辨.

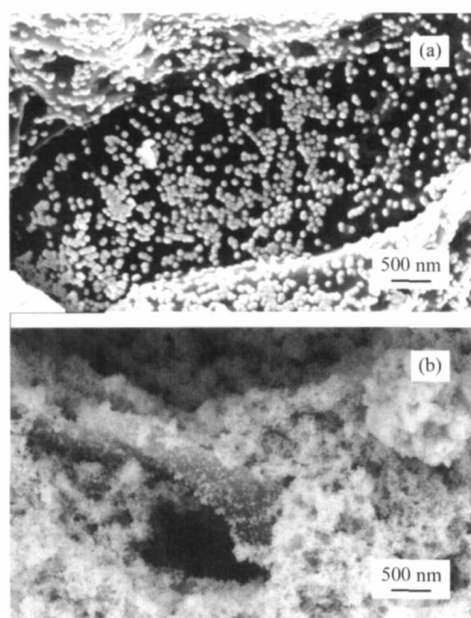


图 3 不同 Ni-B 样品的 SEM 图

Fig 3 SEM images of different Ni-B samples
(a) Ni-B/EG, (b) Ni-B/CS-EG2

由于壳聚糖不能直接溶于水中,只能溶于酸或酸性水溶液中,这在很大程度上限制了其应用研究.为此,采用双氧水氧化降解法制备了两种相对分子质量分别约为 100 000 和 1 000 的水溶性壳聚糖,

并研究了它们对 Ni-B 催化剂性质的影响.图 4(a)和(b)分别是引入这两种水溶性壳聚糖制得的 Ni-B/CS-EG 催化剂的 TEM 照片.可以看出, Ni-B/CS-EG6 中的 Ni-B 团簇平均粒径在 40 nm 左右,粒径大小规整,无明显团聚,而 Ni-B/CS-EG7 中的 Ni-B 团簇平均粒径减小至 25 nm 左右.两样品的 Ni-B 团簇皆均匀地分散在载体上.由此可见,随着水溶性壳聚糖相对分子质量的减小, Ni-B 团簇的粒径也相应减小.

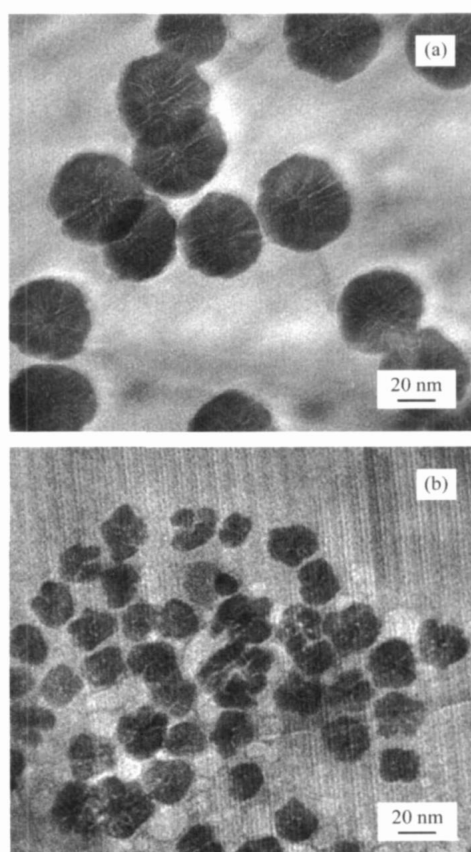


图 4 不同相对分子质量的水溶性壳聚糖参与制备的 Ni-B 样品的 TEM 图

Fig 4 TEM images of Ni-B samples prepared with water-soluble chitosan with different molecular weight
(a) Ni-B/CS-EG6, (b) Ni-B/CS-EG7

2.3 壳聚糖对负载型 Ni-B 催化剂制备和组成的影响

实验表明,按照相同的 Ni 理论负载量制备负载型 Ni-B 催化剂时,由于壳聚糖对镍离子具有很强的螯合作用,故引入壳聚糖后催化剂中镍的实际负载量(约 16.0%)要比常规制备的催化剂中镍的实际负载量(约 14.0%)高,并且随着壳聚糖含量的增加,镍负载量逐渐提高,从而提高了镍盐的利用率.

为了便于比较各催化剂的催化性能,实验中控制催化剂中镍的实际负载量一致。

表 1 列出了不同催化剂组成的分析结果。可以看出,随着壳聚糖含量的增加,化学镀 Ni-B 的速度显著提高。当壳聚糖含量增加到载体质量的 20% 时,化学镀制备 Ni-B/CS-EG-5 所需时间为制备 Ni-B/EG 时的 1/5,但各催化剂中的 Ni 和 B 组成基本没有变化。由此可见,对于负载型 Ni-B 非晶态合金催化剂,壳聚糖的引入有利于提高化学镀的镀速,但对 Ni-B 催化剂的 Ni 和 B 组成影响不大,且它们的组成不随壳聚糖含量的变化而变化。

表 1 不同壳聚糖含量对负载型 Ni-B 非晶态合金组成的影响

Table 1 Effect of CS/EG mass ratio on the composition of Ni-B samples

Sample	CS/EG mass ratio (%)	Plating time (min)	Loading of Ni (%)	Composition (%)	
				Ni	B
Ni-B/EG	0	30	14.2	69.5	30.5
Ni-B/CS-EG-1	1	20	14.0	70.9	29.1
Ni-B/CS-EG-2	5	12	14.2	70.8	29.2
Ni-B/CS-EG-3	10	10	14.4	70.6	29.4
Ni-B/CS-EG-4	15	8	14.6	70.1	29.9
Ni-B/CS-EG-5	20	6	14.6	70.1	29.9

表 2 列出了水溶性壳聚糖对 Ni-B/CS-EG 催化剂性质的影响。由实验结果可以看出,水溶性壳聚糖相对分子质量的不同对化学镀 Ni-B 的速度基本没有影响,催化剂的制备都在 15 min 左右完成。水溶性壳聚糖相对分子质量对镍的实际负载量及 Ni、B 组成的影响也不大,但与非水溶性壳聚糖制备的 Ni-B 催化剂相比, Ni、B 组成有较大的改变,其原因还有待进一步研究。

表 2 不同相对分子质量的水溶性壳聚糖对负载型 Ni-B 非晶态合金组成的影响

Table 2 Effect of molecular weight of soluble chitosan on the composition of Ni-B samples

Sample	Molecular weight of chitosan	Plating time (min)	Loading of Ni (%)	Composition (%)	
				Ni	B
Ni-B/CS-EG-6	~100000	15	13.9	51.2	48.8
Ni-B/CS-EG-7	~1000	15	13.6	51.5	48.5

2.4 壳聚糖对负载型 Ni-B 催化剂加氢活性的影响

分别考察了不同负载型 Ni-B 催化剂对环丁烯砜加氢制环丁砜及对氯硝基苯加氢制对氯苯胺的催化加氢性能。表 3 给出了不同的壳聚糖含量对 Ni-B 催化性能的影响。分析实验结果发现,在保持催化

剂中镍负载量及催化剂用量一致的前提下,当壳聚糖的含量占载体质量的 1%~10% 时,所制备的 Ni-B/CS-EG 非晶态合金催化剂对两种加氢反应的催化活性均明显优于 Ni-B/EG。

表 3 不同负载型 Ni-B 非晶态合金催化剂的加氢活性

Table 3 Effect of CS/EG mass ratio on catalyst activity for hydrogenation of sulfolene and *para*-chloronitrobenzene (*p*-CNB)

Sample	Sulfolene hydrogenation ^a		<i>p</i> -CNB hydrogenation ^b	
	Conversion of sulfolene (%)	Conversion of <i>p</i> -CNB (%)	Conversion of <i>p</i> -CNB (%)	Selectivity for <i>p</i> -CA (%)
Ni-B/EG	53.1	95.1	99.9	99.9
Ni-B/CS-EG-1	88.5	96.5	99.8	99.8
Ni-B/CS-EG-2	98.6	100	99.9	99.9
Ni-B/CS-EG-3	67.9	98.8	99.4	99.4
Ni-B/CS-EG-4	48.6	41.2	100	100
Ni-B/CS-EG-5	39.4	30.6	100	100
Ni-B/CS-EG-6	87.4	100	98.1	98.1
Ni-B/CS-EG-7	96.8	100	99.9	99.9

^a Reaction conditions: 0.2 g catalyst, 30 g sulfolene, 30 g water, 2.5 MPa H₂, 45 °C, 800 r/min.

^b Reaction conditions: 0.8 g catalyst, 8 g *p*-CNB, 48 ml ethanol, 1.5 MPa H₂, 95 °C, 800 r/min.

p-CA: *para*-chloroaniline.

一般认为,纳米催化剂颗粒的粒径越小,比表面积越大,催化活性越高。前述 TEM 和比表面积表征结果说明,壳聚糖的引入有利于生成粒径更小、分散性更好和比表面积更大的负载型 Ni-B 非晶态合金催化剂,从而导致催化活性的提高,这与实验结果相符。但随着壳聚糖用量的逐渐增加,催化剂的加氢活性呈先升高后降低的趋势。其原因可能是:壳聚糖的用量很少时,由于部分 Ni-B 团簇直接附着于载体表面,没有受到壳聚糖高分子网链的保护,易团聚,造成粒径分布不均,不利于催化反应,表现为催化剂的活性较低;若壳聚糖的用量过多,则高分子层太厚, Ni-B 团簇被高分子完全包覆,从而使底物扩散至 Ni-B 团簇附近所需的时间延长,也不利于催化反应进行;只有当壳聚糖用量适当,形成壳聚糖高分子单层包覆时, Ni-B 团簇不仅完全受到高分子网链的保护而得以稳定,而且团簇呈良好的分散状态,粒径也较均一,从而提高了催化剂的活性^[16]。

表 3 还列出了以水溶性壳聚糖制备的 Ni-B/CS-EG-6 和 Ni-B/CS-EG-7 催化剂样品对两种加氢反应的催化活性。可以看出,在给定的反应条件下,两个催化剂样品在对氯硝基苯加氢制对氯苯胺的加氢反应中表现出的催化活性区别不大,而在环丁烯砜加氢制备环丁砜的加氢反应中, Ni-B/CS-EG-7

的催化活性比 Ni-B/CS-EG-6 高,前者的环丁烯砜转化率高出后者约 10%。结合表征结果可以认为,水溶性壳聚糖的相对分子质量越低,所制得的负载型 Ni-B 非晶态合金催化剂的粒径越小,分散性越好,其催化加氢活性越高。

3 结论

采用金属诱导化学镀法可成功制备以膨胀石墨担载壳聚糖为载体的负载型 Ni-B 非晶态合金催化剂。壳聚糖介质的引入能有效提高化学镀的镀速,减小 Ni-B 团簇尺寸,并且使其高度分散于膨胀石墨载体上,从而有效提高催化剂的催化加氢性能。通过改变壳聚糖含量及水溶性壳聚糖的相对分子质量,可以适当调控催化剂活性组分 Ni-B 团簇的粒径大小,并可以有效改善其催化加氢活性。

参 考 文 献

- 1 Schwarz J A, Contescu C, Contescu A. *Chem Rev*, 1995, **95**(3): 477
- 2 Yokoyama A, Komiyama H, Inoue H, Masumoto T, Kimura H M. *J Catal*, 1981, **68**(2): 355
- 3 Shen J Y, Li Zh Y, Yan Q J, Chen Y. *J Phys Chem*, 1993, **97**(32): 8504
- 4 侯永江,王亚权,韩森,米镇涛,吴魏,闵恩泽. 催化学报(Hou Y J, Wang Y Q, Han S, Mi Zh T, Wu W, Min E Z. *Chin J Catal*), 2004, **25**(2): 149
- 5 严新焕,孙军庆,徐颖华,杨建峰. 催化学报(Yan X H, Sun J Q, Xu Y H, Yang J F. *Chin J Catal*), 2006, **27**(2): 119
- 6 Chen X Y, Wang Sh, Zhuang J H, Qiao M H, Fan K N, He H Y. *J Catal*, 2004, **227**(2): 419
- 7 Chen X Y, Yang W L, Wang Sh, Qiao M H, Yan Sh R, Fan K N, He H Y. *New J Chem*, 2005, **29**(2): 266
- 8 Ishizuki N, Torigoe K, Esumi K, Meguro K. *Colloids Surf*, 1991, **55**: 15
- 9 Yuan G L, Yin M Y, Jiang T T, Huang M Y, Jiang Y Y, *J Mol Catal A*, 2000, **159**(1): 45
- 10 Huang H Zh, Yang X R. *Biomacromolecules*, 2004, **5**(6): 2340
- 11 Wu L Q, Lee K, Wang X, English D S, Losert W, Payne G F. *Langmuir*, 2005, **21**(8): 3641
- 12 王来军,张明慧,李伟,陶克毅. 催化学报(Wang L J, Zhang M H, Li W, Tao K Y. *Chin J Catal*), 2005, **26**(2): 91
- 13 Wu Zh J, Zhang M H, Ge Sh H, Zhang Zh L, Li W, Tao K Y. *J Mater Chem*, 2005, **15**(46): 4928
- 14 卢银花,张明慧,李伟,陶克毅,薛永珍. 石油化工(Lu Y H, Zhang M H, Li W, Tao K Y, Xue Y Zh. *Petrochem Technol*), 2005, **34**(6): 523
- 15 李伟,王全义,边俊民,韩冲,刘伟,王广柏,张明慧,陶克毅(Li W, Wang Q Y, Bian J M, Han Ch, Liu W, Wang GB, Zhang M H, Tao K Y). CN 1 768 932. 2006
- 16 Huang A M, Liu Y F, Chen L, Hua J D. *J Appl Polym Sci*, 2002, **85**(5): 989

(Ed L YX)