

# 硅溶胶负载非晶态 NiB 纳米团簇的制备与催化加氢性能

闫 洪, 李 伟, 张明慧, 陶克毅

(南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071)

**摘要:**以硅溶胶为载体,通过化学还原法制备了具有超小尺寸的非晶态 NiB 催化剂.采用高倍透射电镜、选区电子衍射和能量色散谱对样品的形貌和结构进行了表征.结果表明,以硅溶胶为载体负载的非晶态 NiB 催化剂,其活性组分的粒径在 1~2 nm,并且活性组分 Ni 均匀地分布于硅溶胶载体上.与传统的 Raney Ni 催化剂相比,NiB/硅溶胶表现出更为优异的催化加氢性能并极大地提高了氢化效率.催化剂的优良活性可归因于载体硅溶胶的大表面积及其硅烷醇对活性组分的锚定功能,这使活性组分 Ni 以超小尺寸均匀地分散于载体上,从而使纳米粒子的表面效应得到充分发挥.

**关键词:**硅溶胶;负载;非晶态;镍;硼;纳米团簇;加氢

中图分类号:O643 文献标识码:A

将非晶态金属纳米粒子高度分散在载体上是改善催化剂性能的重要方法.负载化可增加催化剂上活性中心的数目,提高催化活性,从而降低活性金属组分的用量和催化剂的制备成本.近年来的研究表明,除常规氧化物载体外<sup>[1,2]</sup>,一些介孔分子筛、碳纳米管、有机-无机复合材料和高分子材料等也成为制备新型催化剂的优良载体<sup>[3-7]</sup>.众所周知,硅溶胶( $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )是一种安全、无污染的环保型无机胶体,其胶体粒子微细(通常在 10~20 nm),具有相当大的比表面积(一般在 250~300 m<sup>2</sup>/g).本文将硅溶胶这种与常规固体粉末载体不同的软材料作为载体,通过简单的化学还原法制备了一种具有纳米尺度且高度分散的非晶态 NiB 催化剂,该催化剂在多种加氢反应中均表现出显著优于传统骨架镍的催化活性.

所用硅溶胶为工业生产商品试剂(SiO<sub>2</sub>含量为 30%),其它试剂为分析纯.负载型 NiB/硅溶胶(记为 NiB/silica sol)催化剂的制备过程如下.将 0.35 g KBH<sub>4</sub> 溶解于 17.5 ml 去离子水中,与 2.5 g 硅溶胶充分混合.在 Ar 气氛中,将 0.67 mol/L 的乙酸镍溶液(Ni:B 摩尔比为 1:2)在激烈搅拌下滴入上述混合物中,在 20 °C 下反应至无气泡时结束.在考察加料顺序时发现,若将乙酸镍与硅溶胶混合,硅溶胶立即发生凝胶化.因此,将 KBH<sub>4</sub> 水溶液与硅溶胶混合后在快速搅拌下立即向其中滴加乙酸镍溶液.

由于滴加速度较快,并且 KBH<sub>4</sub> 过量以使镍盐充分还原,反应结束后可保持稳定的溶胶状.

催化剂制备过程中的 pH 值采用 PHS-3C 酸度计测定,样品的形貌及粒径采用日本 JEOL JEM-2010FEF 型场发射能量过滤透射电子显微镜(TEM)进行测定.反应活性测试在 150 ml 高压反应釜中进行.环丁烯砜加氢产物采用化学滴定法分析,对硝基苯酚加氢产物则采用高效液相色谱仪和紫外检测器进行分析.

制备过程中保持一定的 pH 值是制备溶胶状催化剂的最重要的条件.图 1 为催化剂制备过程中的 pH 值变化曲线.由于反应体系的 pH 值在 9.7 至

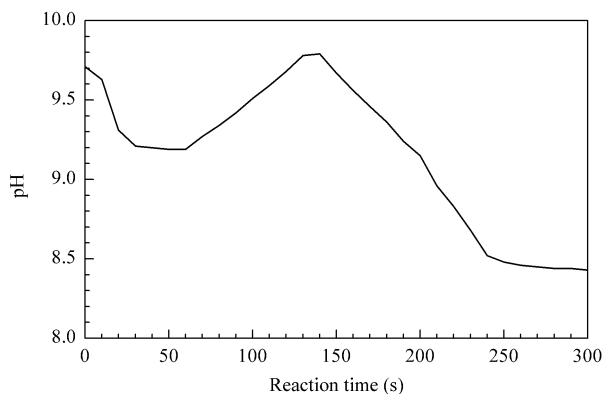


图 1 NiB/silica sol 制备过程中 pH 值随反应时间的变化  
Fig 1 Change in pH vs reaction time during the preparation of NiB/silica sol

8.5 之间变化, 介于硅溶胶稳定的 pH 范围内, 因此, 在还原沉积过程中不会造成硅溶胶胶粒的聚集长大, 从而有效避免了活性组分 Ni 的团聚。

硅溶胶及负载型 NiB/silica sol 的形貌如图 2 所示。载体硅溶胶的粒径大约在 10~20 nm, 呈球形颗粒, 而 NiB/silica sol 催化剂在低倍电镜中观察时与载体形貌并无明显区别。通过高倍电镜进一步分析, 以硅溶胶为载体负载的 NiB 颗粒, 其活性组分的粒径为 1~2 nm, 并且活性组分 Ni 均匀地分布于硅溶胶之上, 在所观察到的全部视野中均没有发现 Ni 纳米粒子的团聚。这是由于一方面, 硅溶胶是一种具有大比表面和特殊流变性质的“软材料”, 其胶粒表面因吸附某种离子而带电, 并且此种离子及其反离子都是溶剂化的, 在胶粒周围就形成了类似溶

剂化膜(水化膜)。水化膜中的水分子是定向排列的, 当胶粒彼此接近时, 水化膜就被挤压变形, 而引起定向排列的引力力图恢复水化膜中水分子原来的定向排列, 这样就使水化膜表现出弹性, 成为胶粒彼此接近时的机械阻力。另一方面, 水化膜中的水较之体系中的“自由水”具有较高的黏度, 这也成为胶粒相互接近时的机械障碍。更为重要的是, 硅溶胶表面的大量硅烷醇可以起到牢牢地锚定活性组分的作用<sup>[8-11]</sup>。因此, 以硅溶胶为载体可以制备出由数量有限的原子组成的非晶态 Ni 纳米粒子, 并使其均匀地分布在载体上。这一结果明显不同于由常规固体粉末载体制备的负载型 NiB 颗粒<sup>[12]</sup>。图 2(c) 中的选区电子衍射照片证明了 NiB 的非晶态结构, 并且能量色散谱表明了这些纳米粒子的组成。

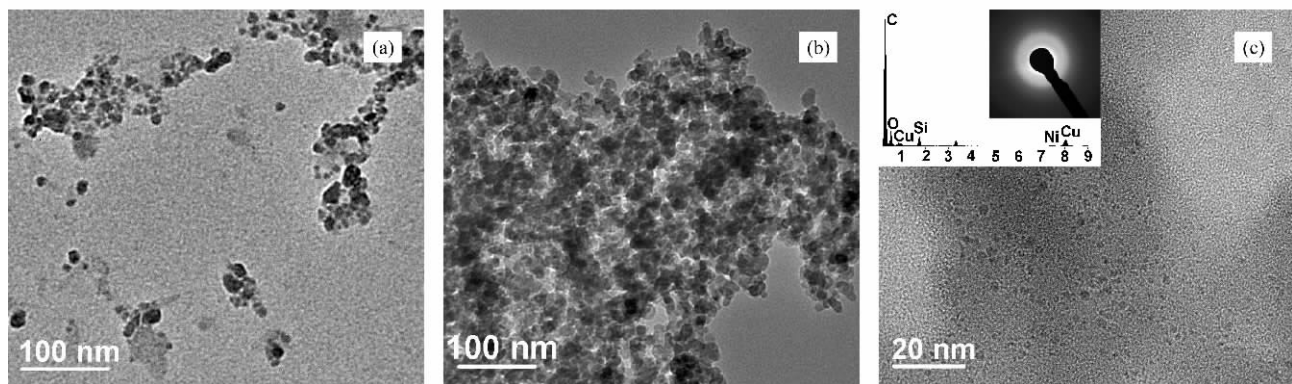


图 2 硅溶胶载体和 NiB/silica sol 的透射电镜照片

Fig 2 TEM images of silica sol (a) and NiB/silica sol (b) and high resolution transmission electron microscopy, select area electron diffraction, and energy dispersive spectroscopy images of NiB/silica sol (c)

图 3 为 NiB/silica sol 和由商品镍铝粉经活化制备的工业生产用样品 Raney Ni 催化剂在不同加氢反应中的活性比较。由图可见, 在环丁烯砵加氢反应中, 以硅溶胶为载体负载的 NiB 催化剂在 43 min

内就获得了 99.7% 的转化率, 且 Ni 含量只有 Raney Ni 催化剂的 15%。同样, 在对氯硝基苯酚加氢反应中, NiB/silica sol 催化剂也表现出很高的活性, 在 61 min 内达到了 100% 的转化率。相比之下, Raney

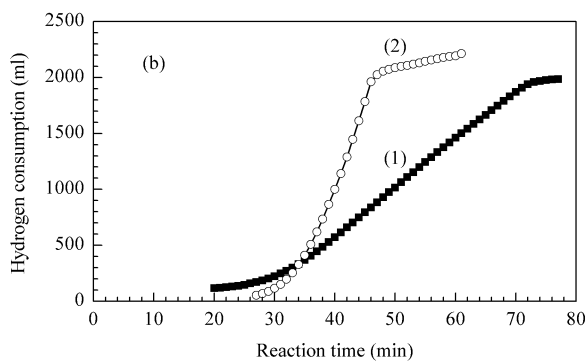
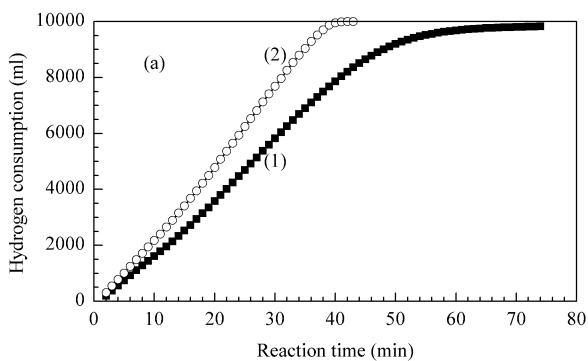


图 3 环丁烯砵和对硝基苯酚加氢反应的耗氢曲线

Fig 3 Hydrogen consumption in hydrogenation reactions of sulfolen (a) and *p*-nitrophenol (b)  
(1) Raney Ni, (2) NiB/silica sol

Ni 在相同条件下需要更长的反应时间原料才能完全转化. 众多研究者<sup>[13~16]</sup>对各种固体粉末为载体制备的非晶态 NiB 催化剂的加氢活性进行了大量研究, 结果表明, 非晶态 NiB 的粒径基本在 20~50 nm, 并取得了与 Raney Ni 基本相当的催化活性. 研究表明, 当纳米颗粒的粒径在 10 nm 以下, 表面原子的比例将迅速增加. 一旦粒径降到 1 nm, 表面原子数比例将达到 90% 以上, 这将意味着具有极小尺寸的粒子使表面最大化地暴露于反应物中, 从而大大加速反应进程. 因此, NiB/silica sol 催化剂在多种加氢反应中表现出显著优于传统 Raney Ni 的催化活性.

综上所述, 以硅溶胶为软负载材料, 通过简单的化学还原法制备了具有超小尺寸的非晶态 NiB 催化剂, 并且使活性组分 Ni 均匀地分散于载体上. 由于活性组分的粒径只有 1~2 nm, 该催化剂在多种催化加氢反应中表现出显著优于 Raney Ni 的催化活性和氢化效率, 从而具有广阔的应用前景.

### 参 考 文 献

- 1 李琳, 梁群芳, 张爱清. 催化学报( Li L, Liang Q F, Zhang A Q. *Chin J Catal* ), 2007, **28**( 12 ): 1031
- 2 Wu Zh J, Zhang M H, Ge Sh H, Zhang Zh L, Li W, Tao K Y. *J Mater Chem*, 2005, **15**( 46 ): 4928
- 3 Chen X Y, Hu H R, Liu B, Qiao M H, Fan K N, He H Y. *J Catal*, 2003, **220**( 1 ): 254
- 4 胡长员, 李凤仪, 张荣斌, 华丽. 分子催化( Hu Ch Y, Li F Y, Zhang R B, Hua L. *J Mol Catal ( China )* ), 2005, **19**( 5 ): 346
- 5 Amali A J, Rana R K. *Chem Commun*, 2008, ( 35 ): 4165
- 6 张磊, 崔元臣. 应用化学( Zhang L, Cui Y Ch. *Chin J Appl Chem* ), 2005, **22**( 4 ): 440
- 7 Wang M W, Li F Y, Zhang R B. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 603
- 8 Fink G, Steinmetz B, Zechlin J, Przybyla C, Tesche B. *Chem Rev*, 2000, **100**( 4 ): 1377
- 9 Duchateau R. *Chem Rev*, 2002, **102**( 10 ): 3525
- 10 Gu Y L, Ogawa C, Juta K, Mori Y, Kobayashi S. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**( 43 ): 7217
- 11 Marciniak B, Szubert K, Potrzebowski M J, Kownacki I, Łeszczak K. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**( 3 ): 541
- 12 Li H, Li H X, Deng J F. *Catal Today*, 2002, **74**( 1-2 ): 53
- 13 Wang L J, Li W, Zhang M H, Tao K Y. *Appl Catal A*, 2004, **259**( 2 ): 185
- 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 宋云, 李伟, 王镇宇, 孙丽丽, 张明慧, 陶克毅. 燃料化学学报( Song Y, Li W, Wang Zh Y, Sun L L, Zhang M H, Tao K Y. *J Fuel Chem Technol* ), 2006, **34**( 4 ): 483
- 16 He Y G, Qiao M H, Hu H R, Deng J F, Fan K N. *Appl Catal A*, 2002, **228**( 1-2 ): 29

## Preparation of Silica Sol-Supported NiB Nanoclusters and Their Catalytic Hydrogenation Performance

YAN Hong, LI Wei\*, ZHANG Minghui, TAO Keyi

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

**Abstract** : Amorphous NiB supported on silica sol with extremely small size was synthesized by chemical reduction. The morphology and structure of the samples were characterized by high resolution transmission electron microscopy, select area electron diffraction, and energy dispersive spectroscopy. The grain size of amorphous Ni was between 1 and 2 nm, and the distribution of the components was regular. NiB/silica sol exhibited a higher hydrogenation activity than commercial Raney Ni. This was ascribed to the high surface area of the silica sol and available silanol groups to anchor the active catalyst. The active Ni was highly dispersed on the support, and the surface effects of the small nanoparticles played a key role in hydrogenation.

**Key words** : silica sol ; support ; amorphous ; nickel ; boron ; nanocluster ; hydrogenation