基于碳纳米复合材料的乳液催化新技术研究进展

于畅, 单媛媛, 杨卷, 邱介山*

大连理工大学精细化工国家重点实验室, 能源材料化工辽宁省重点实验室, 炭素材料研究室, 大连 116024

* 联系人, E-mail: jqiu@dlut.edu.cn

2014-06-12 收稿, 2014-07-29 接受

国家自然科学基金(U1203292, 21336001)和中央高校基本科研业务费专项(DUT14LAB06)资助

摘要 碳纳米材料具有大的比表面积、发达的孔结构和丰富的表面化学性质, 可与各种无机纳米材料耦合/复合构筑新结构、高性能、表面物理化学性质可调的碳纳米复合材料并用于乳液催化领域. 本文介绍了固体颗粒乳化机理, 影响乳化体系的因素及基于固体颗粒构建的乳液催化体系的基本原理; 综述了氧化物、氢氧化物、碳素材料及其碳纳米复合材料固体颗粒乳化剂的特点, 及基于这些固体颗粒构建的乳液催化新技术的研究进展; 指出了目前乳液催化技术研究存在的问题, 认为基于碳纳米复合材料作为固体颗粒乳化剂的乳液催化新技术, 是未来催化技术的重要发展方向之一.

关键词

固体颗粒乳化剂
碳纳米复合材料
乳液催化
乳化机理

乳液催化技术作为一种环境友好和反应条件温和的催化技术手段, 由于其兼具均相催化高活性、高选择性和非均相催化催化剂易于回收等特点, 逐渐被用于各种精细化学品的合成反应研究中, 如选择性氧化、生物燃料降解、脱硫加氢和费托合成反应等^[1-4]. 迄今为止, 广泛使用的乳化剂主要包括表面活性剂和固体纳米粒子 2 种. 其中, 传统的表面活性剂毒性大, 反应后续分离回收成本较高, 在催化反应中的应用受到限制. 与表面活性剂相比, 固体颗粒乳化剂具有低污染、稳定性高、起泡性差、成本低、易分离等优点, 使其在食品、采油、化妆品、医药、催化以及功能纳米材料制备等方面都得到了广泛的应用^[5,6], 并逐渐得到国内外研究学者和业界人士的广泛认可, 成为一种理想的乳液催化剂^[7].

固体颗粒稳定的乳液催化体系的基本原理是: 在反应过程中, 以固体颗粒乳化剂为催化剂或催化剂载体, 反应在由乳化剂构成的催化剂形成的油/水界面上进行, 反应物和产物分别在油相和水相溶解扩散完成整个催化过程. 随着固体颗粒乳化技术研究的快速发展, 各种固体颗粒已经被用于乳液体系,

包括二氧化硅、黏土、蒙脱石、层状金属氢氧化物(LDH)、碳素材料及其复合材料等. 本文介绍了固体颗粒乳化机理和影响乳化体系的因素, 并综述了氧化物、氢氧化物、碳素材料及其碳纳米复合材料固体颗粒乳化剂的特点, 及基于这些固体颗粒构建的乳液催化新技术的研究进展.

1 固体颗粒乳化机理

20 世纪初, Ramsden^[8]和 Pickering^[9]在研究含有细微固体颗粒的石蜡和水的乳液体系时, 发现微米尺寸的胶体粒子能在油/水两相界面形成粒子膜并且能阻碍乳液滴的聚并, 自此, 由固体颗粒吸附于油/水两相界面所稳定的乳液被定义为 Pickering 乳液, 所用的乳化剂被称为颗粒乳化剂. 固体颗粒稳定的乳液通常是由水相、油相、固体颗粒组成, 由此形成的乳液类型有油包水型(W/O)、水包油型(O/W)和双连续型(W/O/W 和 O/W/O). 乳液类型主要受固体颗粒润湿性的影响, 其中, 三相接触角 θ 能够较好地反应固体颗粒润湿性的特征, 如图 1 所示. 当三相接触角 $\theta < 90^\circ$ 时, 颗粒亲水性更强, 更加容易形成 O/W 型

引用格式: 于畅, 单媛媛, 杨卷, 等. 基于碳纳米复合材料的乳液催化新技术研究进展. 科学通报, 2014, 59: 3224-3231

Yu C, Shan Y Y, Yang J, et al. Advances of emulsion catalysis technology derived from carbon hybrid materials (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 3224-3231, doi: 10.1360/N972014-00598

图1 (网络版彩色)固体颗粒在油/水界面的三相接触角示意图

乳液；当三相接触角 $\theta > 90^\circ$ 时，颗粒亲油性更强，更易形成 W/O 型乳液。

与表面活性剂一样，固体颗粒具有乳化作用，但其作用机理及乳化方式不同于表面活性剂。表面活性剂属于热力学不稳定的亚稳体系，在一定的条件下，可以快速吸附与脱附。而由固体颗粒构成的油/水分散体系动力学、热力学均非常稳定，主要存在如下 2 种机理：(1) 固体颗粒吸附并稳定在油/水界面，形成可以阻止乳滴聚并的粒子膜，从而构建成一个稳定的乳液体系；表面改性后的固体颗粒也可产生静电斥力，有效阻止乳滴之间发生碰撞和聚集；油/固界面形成的电荷也可产生长程斥力，促进颗粒乳化剂在两相界面发生单层排列。同时，存在于 2 个相邻乳滴界面的固体颗粒之间的斥力使得体系处于动力学平衡的状态^[10,11]。(2) 由颗粒之间的相互斥力使得固体颗粒在油/水界面形成三维网状结构，使得体系处于动力学、热力学稳定状态。

2 固体颗粒乳化体系的影响因素

对于固体颗粒稳定的乳液来说，影响乳液稳定性的因素主要包括颗粒的润湿性、颗粒的尺寸和浓度、颗粒的絮凝状态等。Pieranski^[12]从理论上研究了固体颗粒乳化剂在两相界面上的吸附原理，发现体系总自由能越低，固体颗粒吸附在油/水两相界面形成的乳液越稳定。随后，英国 Hull 大学的 Binks 课题组^[7,13,14]对表面润湿性均一的固体颗粒进行了系统的研究，发现在颗粒乳化剂乳化时，颗粒两相界面脱离所需要的能量在一定程度反映固体颗粒乳化的程度。该能量主要取决于固体颗粒的表面润湿性、半径及两相界面张力，如式(1)所示：

$$E = -\Delta_{\text{int}} G = \pi r^2 \gamma_{\text{ow}} (1 \pm \cos \theta)^2, \quad (1)$$

其中， r 为颗粒尺寸， γ_{ow} 为油水界面张力， E 为将粒子

从两相界面脱离所需要的能量。

如前所述，固体颗粒乳化剂的润湿性与颗粒吸附于油/水界面的三相接触角有关，当固体颗粒表面接触角为 90° 时， E 值最大，即使粒子从两相界面脱离所需的能量最高，从而，该固体颗粒形成的乳液最稳定^[7]。具有适中表面润湿性的固体颗粒才能够很好地在油/水界面上吸附，稳定乳液，防止分散相液滴的聚集。然而，在一些情况下，颗粒的润湿性并不仅取决于最初的接触角或相同固体的光滑表面的接触角。表面的粗糙程度或颗粒形状也会影响颗粒润湿性^[15]。

固体颗粒的尺寸决定了颗粒在油/水界面上的吸附能力。由式(1)可知，随着粒径的降低，乳液体系的稳定性增强，但固体颗粒粒径并不是越小越好。Binks^[7]和 Boker 等人^[16]通过研究粒子在 Pickering 乳液界面上稳定吸附行为时发现，当粒径小于 0.5 nm 时，固体颗粒极易从油/水界面脱附，致使乳液的稳定性降低。即当颗粒尺寸被控制在某个特定范围内且乳液液滴的尺寸较小时，乳液的稳定性会增加。

就固体颗粒浓度而言，当固体颗粒浓度较低时得到的乳滴尺寸较大，适当地增大固体颗粒乳化剂浓度，可得到尺寸均匀、较小的乳滴。当颗粒浓度增大到某一值时，乳滴尺寸不发生变化，即在一定的乳化条件下，乳液滴尺寸的减小存在极限值。研究也发现过量的固体颗粒分散在乳液体系时，体系会形成 1 个三维网络环绕在液滴周围增加乳液的稳定性^[17,18]。

固体颗粒之间的微絮凝作用也是形成稳定粒子膜的重要因素，颗粒之间若完全絮凝或不絮凝均不能形成较稳定的乳状液，而微絮凝过程往往通过向颗粒分散体系中加入电解质来完成^[19]。Sun 课题组^[20]在研究层状双金属氢氧化物(LDHs)稳定的乳液体系时发现，无机盐、体相 pH 以及颗粒杂凝聚对乳液稳定性有影响，通过降低固体颗粒的表面电位可促进颗粒在油/水界面的吸附，从而提高乳液稳定性^[21]。

在乳液的应用过程中,除了乳液的稳定性外,固体颗粒所形成乳状液的乳化类型也是影响其进一步应用的关键.除了前面讨论的固体颗粒的表面润湿性是定量确定体系形成 O/W 或 W/O 乳化体系的重要依据外,乳液类型还受初始润湿相和水油比等因素的影响.在固体颗粒乳化体系中,油相的性质不影响形成乳液的类型,但颗粒在体系中的初始分散位置却会影响形成乳状液的类型,在制备乳化体系过程中,可以通过改变固体颗粒初始分散体系而制备不同的乳化体系.研究表明初始润湿相为水相更容易形成 O/W 型乳液,初始润湿相为油相更容易形成 W/O 型.此外,在乳化过程中,可以通过调整油、水比例来改变体系的乳化类型,实现相转变.

3 固体颗粒乳化剂及在催化中的应用

3.1 氧化物

目前,常用的氧化物固体乳化剂主要有 SiO_2 , MgO 和 TiO_2 等,现有的这些固体颗粒乳化剂具有一定的表面亲水特征.它们作为一种表面润湿性均匀的亲水性材料,其吸附于油/水界面时更容易形成 O/W 型乳液. Ramsden^[8]和 Pickering^[9]发现,细微的胶体粒子 SiO_2 能够在油/水界面形成粒子膜,并稳定石蜡和水形成的乳液.

本课题组^[22,23]以亲水性 TiO_2 作为颗粒乳化剂, Au 为催化剂活性组分,浸渍法制备了 Au/TiO_2 颗粒催化剂,以水和对二甲苯为混合溶剂,研究了亲水性

颗粒乳化剂对苯甲醇选择氧化制备苯甲醛反应的影响.研究发现,由于 Au/TiO_2 催化剂粉末具有一定的亲水性,更易分散在水相,形成 O/W 型乳液.在催化反应的过程中,水相和有机相均匀混合,反应物和产物通过溶解、扩散和萃取的过程在不同的相间进行传输和迁移,液滴界面的存在也加速了传质的进行(图 2). 研究发现,以对二甲苯为溶剂时,随着反应体系中水量的增大,苯甲醇的转化率大幅度地增加.当水与对二甲苯的摩尔比率为 7 时,苯甲醇的转化率达到最大值 83%;当继续增加反应体系中的水量时,苯甲醇的转化率保持不变,而苯甲醛的选择性逐渐下降.这是由于水的加入使得催化剂作为颗粒乳化剂有效地吸附于油/水两相界面,从而增加了催化剂的反应接触界面,水含量逐渐增加使得乳液体积变大从而提高了苯甲醇的转化率.

Binks 和 Lumsdon^[13]研究了纳米级 SiO_2 颗粒润湿性对甲苯和水所形成的乳液类型和乳液稳定性的影响,发现乳液的稳定性和乳滴尺寸、颗粒表面润湿性相关,中等润湿性($\theta \approx 90^\circ$)颗粒制备的乳液滴较小,且有较高的聚结稳定性.为了进一步提高基于固体颗粒构筑的乳液体系的稳定性,Steven 课题组^[24]首先在高温下制备了 SiO_2 球稳定的石蜡和水的乳液体系,然后通过降温使得 SiO_2 球锚定在凝固的石蜡球表面,将 SiO_2 暴露的半表面分别进行亲水处理和疏水处理,从而制备出能够更加有效稳定乳液的颗粒乳化剂.

除了现有的这些氧化物之外,最近 Zapata 等人^[25]采用有机硅烷对 HY 型沸石分子筛进行了疏水

图 2 乳液体系中苯甲醇选择氧化制备苯甲醛反应示意图^[22,23]

官能化处理,对比研究了该固体颗粒乳化剂的催化性质.研究发现,与未经处理的分子筛相比,有机硅烷修饰不但没有影响分子筛表面的酸性位数量,还在一定程度上提高了分子筛亲油的性质.这种硅烷化处理的材料能有效地吸附于油水界面,形成 W/O 型乳液.该催化剂在较高的温度下,对于生物质提炼反应(水溶液中乙醇脱水、间甲酚和异丙醇的烷基取代反应)展现了较好的催化活性和高温下良好的热稳定性,200 °C 高温下反应数小时仍能够保持完整的结构.研究认为,外表面疏水官能化的基团优先接触沸水,致使分子筛会被隐藏在内部,有效地避免了分子筛在沸水中进行反应时自身结构坍塌的发生.

3.2 金属氢氧化物

金属氢氧化物是一种常用的碱性材料,由于其表面含有较多碱性位,在一些催化反应中也表现了较好的催化活性^[26,27];作为一种亲水性的纳米粒子也具有独特的乳化能力.相比于氧化物而言,目前金属氢氧化物固体颗粒乳化剂主要是基于各向异性片状的 LDHs 构筑的乳液催化体系. LDHs 构成的乳液通常会形成 O/W 型乳液,片状的特性使得其在乳液体系中的相对稳定性好于球状颗粒,进而改善和提高了乳液的稳定性. Sun 课题组^[20,28,29]研究了各相异性 LDHs 作为颗粒乳化剂在稳定乳液中所起的作用,系统研究了无机盐浓度、体相的 pH 及颗粒絮凝作用对乳液稳定性的影响.研究发现,当 NaCl 浓度较低时,LDHs 难以在油/水两相界面形成粒子膜,随着 NaCl 浓度的提高,乳液稳定性逐渐增强,且在较高的盐浓度下(>0.1 mol/L)乳液稳定性保持不变.这样的情况不能简单地用颗粒絮凝程度和润湿性变化来解释乳液稳定性的变化.他们认为,电解质的加入降低了颗粒表面电位,使颗粒的界面吸附被促进,并且 O/W 乳液的稳定性增强.基于同样的机理,他们还考察了水相 pH 对片状 LDHs 颗粒稳定乳液性质的影响,发现在基本不改变颗粒润湿性的前提下, pH 的变化也能够调控颗粒的表面电位,从而促进或抑制颗粒在油/水界面上的吸附.此外,他们还发现 LDHs 颗粒与十二烷基硫酸钠(SDS)可以协同稳定乳液,并能实现 Pickering 乳液的双转相,当表面活性剂 SDS 浓度较低时形成 O/W 型乳液,随着 SDS 浓度增大,乳液类型反转为 W/O 型,继续增大 SDS 浓度乳液类型再次反转变为 O/W 型.作者认为乳液类型的反转是由

于 SDS 修饰改变了粒子表面的润湿性所致,这与 Binks 和 Rodrigues^[30]得到的结论一致.即在较低表面活性剂浓度下,活性剂在颗粒表面单层吸附,疏水链朝外,致使亲水性的颗粒开始变得逐渐疏水,但所稳定的乳液为 O/W 型;继续增大 SDS 浓度时,活性剂在颗粒上的单层吸附达到饱和,此时颗粒疏水性也达到最大,从而导致 O/W 乳液转相为 W/O 型;继续提高表面活性剂浓度,活性剂的亲水头基朝向体相,这种构型使得颗粒重新变得亲水,从而导致乳液再次转相为 O/W 型.

3.3 碳素材料

碳素材料具有比表面积大、孔结构发达和表面化学性质可调等特点,作为固体乳化剂近年来也备受关注.由石墨剥离而制得的氧化石墨(GO)纳米片,由于含有丰富的含氧官能团而表现出较好的亲水性,而主片层的碳使其具有一定的疏水性,因此 GO 作为颗粒乳化剂表现出一定的乳化能力. Huang 研究组^[31]发现以 Hummer 法制备的 GO 在甲苯-水体系中能够形成乳液,且水溶液的 pH 直接影响 GO 的乳化能力,酸性条件下 GO 能够有效地形成 O/W 型乳液,并在 pH 2 时乳液体积最大,而碱性条件下氧化石墨沉积到水相中,乳滴则发生聚并,实现破乳(图3).这是由于碱性条件下这种材料表面带负电使得互相排斥,疏水性更强.虽然 GO 与其他颗粒乳化剂相比形成的乳滴尺寸较大,但是其形成的乳液对 pH 的响应使得其在萃取或者相转变方面展现出良好的应用前景.关于其作为乳液催化剂或催化剂载体需要在以后的

图3 (网络版彩色)氧化石墨在不同 pH 下乳液的稳定性^[31]

研究工作中进一步研究和探索.

一维的碳纳米管(CNT)自 1991 年被发现以来受到研究者的关注, 未处理的 CNT 通常被认为具有较强疏水性, 易吸附在油水界面, 形成 W/O 型乳液, 但乳液的稳定性较差, 为此, 需要进一步调变 CNT 表面的性质进而调控其稳定的乳液性质. 本课题组^[3]采用混酸共氧化的方法, 将商业 CNT 进行适当的表面处理, 处理后的 CNT 表面因具有部分含氧官能团而表现出一定的亲水性, 从而使得该材料作为载体吸附在油/水界面成为可能. 在此基础上, 我们采用浸渍法制备了一系列不同载量的 Ru/CNT 催化剂, 以氧气或空气为氧化剂, 以水和甲苯为混合溶剂, 在温和的反应条件下, 考察了其在苯甲醇选择氧化制备苯甲醛反应中的催化氧化性能, 其中 Ru/CNT 催化剂显示出优异的催化苯甲醇氧化反应活性, 苯甲醛选择性为 100%. 在反应过程中, CNT 作为固体乳化剂吸附在油/水两相的界面, 构成 W/O 型乳液催化反应体系, 其中 Ru/CNT 起到催化剂和乳化剂的双重作用. 反应结束后, CNT 依然吸附于乳滴界面, 且该催化剂通过简单离心和过滤即可实现回收. Ru/CNT 催化剂具有优异的稳定性, 在循环使用 4 次后没有明显的活性损失, 目标产物的选择性未发生变化. 随后的研究中发现该催化剂构成的乳液体系在香草醛加氢脱氧过程中也展现了较好的催化活性和选择性^[32]. 这些研究结果突显了固体催化剂组装在液-液两相界面形成一种乳液催化反应体系的独特性质和功能. 通过进一步调变碳纳米材料固体催化剂的表面化学性质将进一步拓展乳液催化反应体系的应用范围.

3.4 碳纳米复合材料

如上所述, 在乳液催化体系中, 固体颗粒乳化剂的表面润湿性质是影响其乳化能力和乳液催化活性的关键因素^[2]. 因此, 如何调变固体乳液催化剂的乳化能力及其形成乳液的性质成为乳液催化工作者亟需解决的关键科学问题之一. 已有研究显示, 改善/提高固体乳化剂表面性质的方法主要有 2 种: (1) 是通过物理作用方式, 引入表面活性剂来调变固体乳化剂的表面性质^[33]; (2) 通过化学作用方式, 将不同表面性质的固体乳化剂耦合/复合制备复合物来改善固体颗粒乳化剂的表面性质^[2,17].

基于此, Binks 等人^[34]提出了表面润湿性不均匀的颗粒(Janus 颗粒), 即表面润湿性不同的双亲性颗

粒. 与表面性质均一的颗粒乳化剂相比, Janus 粒子由于其三相接触角 $\theta \approx 90^\circ$, 因此, 能更稳定存在于油水界面. Binks 等人^[34]对于这一特殊粒子的乳化性能进行了理论的预测, Glaser 等人^[35]从实验的角度进行了证明. 负载金属的 Janus 粒子用于油/水两相体系的催化反应时, Janus 粒子能够吸附于油/水界面, 并起到催化剂和乳化剂的双重作用. 这种两亲性固体颗粒乳化剂同样无需液体表面活性剂来稳定, 且容易回收. 在催化过程中, 基于固体颗粒稳定的乳液催化体系增加了界面积, 加强了两相分子间的质量传递, 简化了反应分离过程. 此外, 由于反应物和产物在油/水中有不同的溶解度, 产物可以从混合物中有效地分离, 从而防止副反应的发生.

美国俄克拉荷马大学 Resasco 研究组^[17]率先将 Co-Mo 催化剂负载到 SiO₂ 表面, 然后通过化学气相沉积(CVD)方法制备了单壁碳纳米管 SWCNT-SiO₂ 两亲性颗粒乳化剂, 有效地调变了 SiO₂ 表面润湿性. 研究发现 CNT-SiO₂ 颗粒乳化剂能够有效地吸附于油水界面, 形成 W/O 型乳液, 且乳液类型不随油水比例变化而改变, 所形成的乳液体积也远远大于 CNT 单独稳定的乳液体积. 他们进一步通过酸氧化的方法, 来进一步调变 CNT-SiO₂ 固体颗粒的表面性质, 相应的乳液类型可由 W/O 型转变为 O/W 型(图 4).

为了进一步调变固体颗粒乳化的能力, 他们将各种亲水材料与疏水 CNT 材料进行复合, 进一步制备了表面润湿性可调的两亲性材料. 通过以不同的金属氧化物为载体(如 MgO, Al₂O₃)CVD 制备了 CNT-氧化物复合颗粒乳化剂^[2]. 研究发现, 表面缺陷位的位置与氧化物的种类和表面性质有关, 这样使得贵金属催化剂可以选择性地沉积在 CNT 或者金属氧化物表面. 例如, 由于 SiO₂-CNT 中 CNT 的缺陷位比较少, 因此 Pd 更容易沉积在亲水端 SiO₂ 表面, 而对 MgO-CNT 而言, CNT 的缺陷位较多 Pd 沉积在疏水端

图 4 (网络版彩色)乳液体系示意图和 SWCNT-SiO₂ 稳定乳液的光学显微镜照片^[17]

CNT 表面. 研究发现, 对于易溶于水的香草醛而言, 反应过程优先在水相进行, 致使亲水端负载 Pd 的 Pd/SiO₂-CNT 表现出更高的催化活性, 香草醛转化率 1 h 可达 80% 以上, 而催化剂 Pd 负载在疏水端 CNT 上的 Pd/MgO-CNT 催化剂对香草醛几乎没有催化作用. 基于不同表面性质的颗粒乳化剂实现了乳液催化中的相选择, 香草醛在催化剂的作用下也发生加氢、脱碳、氢解作用, 脱碳和氢解的产物易溶于油相, 实现了产物与反应物的分离, 避免了产物的深度反应和过反应的发生.

在此基础上, Resasco 课题组^[36]还制备了一系列两亲性材料, 如含碳量为 7% 的 SWCNT-SiO₂, 17% 洋葱碳-SiO₂ 和 30% 的多壁碳纳米管(MWCNT)-Al₂O₃, 并研究对比了不同碳纳米材料作为疏水端的颗粒乳化剂的乳化能力、对金属催化剂的选择锚定能力以及催化能力. 研究发现, 不同复合物的形成的乳滴尺寸不同, 其中氧化处理的 MWCNT-Al₂O₃ 乳滴尺寸最小, 大约为 2 μm, 且形成乳液的稳定性顺序为氧化处理的 MWCNT-Al₂O₃>MWCNT-Al₂O₃>洋葱碳-SiO₂>SWCNT-SiO₂, 将各种颗粒乳化剂负载金属 Pd 的催化剂用于菲加氢反应, 发现反应活性与乳液的稳定性一致, 表明颗粒乳化剂的乳化能力和乳液稳定性对两相界面的催化反应起着决定性的作用.

本课题组^[37]以钛酸异丙酯为钛源, 通过控制其在酸化的 CNT 表面水解程度, 将亲水性氧化物 TiO₂ 与疏水性材料 CNT 有机耦合, 制备了 TiO₂-CNT 固体颗粒乳化剂, 发现 TiO₂ 纳米颗粒均匀地负载于 CNTs 表面, 直径为 5~15 nm. 将其用于苯甲醇选择氧化制备苯甲醛反应中, Ru/CNT-TiO₂ 催化剂的催化活性明显优于 Ru/TiO₂ 的催化活性, 苯甲醇转化率达 73%. 研究发现, 固体颗粒的乳化能力是影响其催化活性的关键因素. 与 TiO₂ 相比, CNT-TiO₂ 复合物载体具有较高乳化能力、形成的乳滴尺寸小且均一, 这也是其显示高催化活性的原因. 在此基础上, 本课题组^[38]又发展了一种 CVD 制备两亲性颗粒乳化剂的技术方法, 制备了 CNT-TiO₂ 颗粒乳化剂, 通过控制 CNT 生长时间调变亲水/亲油比例, 制备了一系列不同 CNT 含量的碳复合材料. 研究发现, 随着 CNT 生长时间变长, 复合物中碳含量增大, 实现了乳液类型从 O/W 型到 W/O 型反转. 以其为载体, Ru 为活性组分, 将浸渍法制备的 Ru/TiO₂-CNT 催化剂用于苯甲醇选择氧

图5 (网络版彩色)CNT-TiO₂复合物中CNTs含量对乳液体积分和类型的影响^[38]

化反应中(图5), 该催化剂与 Ru/CNT 和 Ru/TiO₂ 相比表现出较高的活性, 3 h 即可达到苯甲醇 99% 转化率. 对比不同 CVD 生长时间制备的复合物, 其形成乳液类型对反应活性影响时, 发现 W/O 型乳液更利于反应的进行.

4 前景与展望

固体颗粒稳定的乳液催化技术虽然已经取得了长足进展, 但是, 表面性质可调、乳化能力高、催化活性高的新型固体颗粒的开发仍显得尤为重要. 这就要求我们不断地改变思维模式, 针对不同催化反应体系研究开发出更有效的固体颗粒乳化剂, 并建立一个有效的乳液催化体系. 新兴纳米技术的发展赋予颗粒乳化剂新的生命力, 其中石墨烯、CNT 等新型碳纳米材料独特的形貌、丰富的孔结构及可调的表面化学性质等特征已经赋予这些新型碳纳米材料优异的物理化学性质, 使其在催化、吸附、电化学、电子领域彰显了潜在的优势, 也将为基于这些新型碳纳米材料及其复合材料构筑的乳液催化体系提供新的契机. 基于碳纳米复合材料的乳液催化新技术正处在开发之中, 一旦开发成功, 它将是一项非常吸引人的乳液催化技术之一. 但是, 作为一种新型技术, 依然面临着许多问题, 诸如, 碳纳米复合材料的复合方式, 形貌和结构调控, 表面化学性质和亲疏水性的优化, 乳液催化机理, 新结构固体颗粒的开发等等. 随着新结构、表面物理和化学性质可调的碳复合纳米材料的研制及乳液催化技术的不断完善, 基于碳纳米复合材料的乳液催化新技术将具有更广阔的应用前景.

参考文献

- 1 Lu H Y, Jiang Z X, Li C, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using emulsion catalysis. *Chem Commun*, 2007, (2): 150–152
- 2 Crossley S, Faria J, Resasco D E, et al. Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface. *Science*, 2010, 327: 68–72
- 3 Yang X M, Fan X M, Qiu J S, et al. Aerobic oxidation of alcohols over carbon nanotube-supported Ru catalysts assembled at the interfaces of emulsion droplets. *Appl Catal A Gen*, 2010, 382: 131–137
- 4 Shi D C, Faria J, Resasco D E, et al. Enhanced activity and selectivity of Fischer-Tropsch synthesis catalysts in water/oil emulsions. *ACS Catal*, 2014, 4: 1944–1952
- 5 郭奕光, 张婉萍. Pickering 乳化剂在化妆品中的应用. *日用化学品科学*, 2006, 9: 33–36
- 6 江明, 易成林, 杨逸群, 等. 颗粒乳化剂的研究及应用. *化学进展*, 2011, 23: 65–79
- 7 Binks B P. Particles as surfactants-similarities and differences. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2002, 7: 21–41
- 8 Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers solution and “suspensions”. *Proc R Soc London*, 1903, 72: 156–164
- 9 Pickering S U. Emulsions. *J Chem Soc Trans*, 1907, 91: 2001–2021
- 10 Binks B P, Rodrigues J A. Inversion of emulsions stabilized solely by ionizable nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 441–444
- 11 Thieme J, Abend S, Lagaly G. Aggregation in Pickering emulsions. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277: 257–260
- 12 Pieranski P. Two-dimensional interfacial colloidal crystals. *Phys Rev Lett*, 1980, 45: 569–572
- 13 Binks B P, Lumsdon S O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir*, 2000, 16: 8622–8631
- 14 Binks B P, Lumsdon S O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size. *Langmuir*, 2001, 17: 4540–4547
- 15 Vignati E, Piazza R, Lockhart T P. Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion. *Langmuir*, 2003, 19: 6650–6656
- 16 Boker A, He J B, Russell P. Self-assembly of nanoparticles at interfaces. *Soft Matter*, 2007, 3: 1231–1248
- 17 Shen M, Resasco D E. Emulsions stabilized by carbon nanotube-silica nanohybrids. *Langmuir*, 2009, 25: 10843–10851
- 18 Abend S, Lagaly G. Bentonite and double hydroxides as emulsifying agents. *Clay Min*, 2001, 36: 557–570
- 19 Binks B P, Lumsdon S O. Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 3007–3016
- 20 Wang J, Yang F, Sun D J, et al. Double phase inversion of emulsions containing layered double hydroxide particles induced by adsorption of sodium dodecyl sulfate. *Langmuir*, 2008, 24: 10054–10061
- 21 Ashby N P, Binks B P. Pickering emulsions stabilised by laponite clay particles. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 5640–5646
- 22 Yang X M, Wang X N, Qiu J S. Aerobic oxidation of alcohols over Au/TiO₂: An insight on the promotion effect of water on the catalytic activity of Au/TiO₂. *Catal Commun*, 2008, 9: 2278–2281
- 23 杨晓敏. 负载型金、钨催化剂催化醇及 CO 氧化反应研究. 博士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2010
- 24 Hong L, Jiang S, Steve G. Simple method to produce Janus colloidal particles in large quantity. *Langmuir*, 2006, 22: 9495–9499
- 25 Zapata P A, Faria J, Resasco D E, et al. Hydrophobic zeolites for biofuel upgrading reactions at the liquid-liquid interface in water/oil emulsions. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8570–8578
- 26 Sachdev D, Naik M A, Mishra B G, et al. Environmentally benign aerial oxidation of benzoin over copper containing hydrotalcite. *Catal Commun*, 2010, 11: 684–688
- 27 Choudary B M, Kantam M, Reddy C V, et al. The first example of activation of molecular oxygen by nickel in Ni-Al hydrotalcite: A novel protocol for the selective oxidation of alcohols. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 763–766
- 28 Wang J, Yang F, Sun D J, et al. Pickering emulsions stabilized by a lipophilic surfactant and hydrophilic platelike particles. *Langmuir*, 2009, 26: 5397–5404
- 29 Yu, L J, Chao X, Sun D J, et al. Highly stable concentrated nanoemulsions by the phase inversion composition method at elevated temperature. *Langmuir*, 2012, 28: 14547–14552
- 30 Binks B P, Rodrigues J A. Double inversion of emulsions by using nanoparticles and a di-chain surfactant. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 5389–5392
- 31 Kim J, Cote L J, Huang J X, et al. Graphene oxide sheets at interfaces. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8180–8186
- 32 Yang X M, Liang Y, Qiu J S, et al. Hydrodeoxygenation of vanillin over carbon nanotube-supported Ru catalysts assembled at the interfaces of emulsion droplets. *Catal Commun*, 2014, 47: 28–31

- 33 蓝强. 表面活性物质与纳米颗粒协同稳定的 Pickering 乳液. 博士学位论文. 济南: 山东大学, 2007
- 34 Binks B P, Fletcher P D. Particles adsorbed at the oil-water Interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and “Janus” particles. *Langmuir*, 2001, 17: 4708–4710
- 35 Glaser N, Adams D J, Krausch G, et al. Janus particles at liquid-liquid interfaces. *Langmuir*, 2006, 22: 5227–5229
- 36 Ruiz M P, Faria J, Resasco D E, et al. Nanostructured carbon-metal oxide hybrids as amphiphilic emulsion catalysts. *ChemSusChem*, 2011, 4: 964–974
- 37 樊丽曼, 于畅, 邱介山, 等. CNT-TiO₂ 复合物的制备及其乳液催化苯甲醇选择氧化. *新型碳材料*, 2013, 28: 289–294
- 38 Yu C, Fan L M, Qiu J S, et al. Phase-reversal emulsion catalysis with CNT-TiO₂ nanohybrids for the selective oxidation of benzyl alcohol. *Chem Eur J*, 2013, 19: 16192–16195

Advances of emulsion catalysis technology derived from carbon hybrid materials

YU Chang, SHAN YuanYuan, YANG Juan & QIU JieShan

Carbon Research Laboratory, Liaoning Key Laboratory for Energy Materials and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

Nano-structured carbon materials have various fascinating intrinsic properties such as high specific surface area, abundant pore structure, unique surface chemical properties, and can be coupled various inorganic materials to configure the carbon hybrid materials for application in emulsion catalysis. The characteristics and principles emulsified by solid particles, and the factors affecting the emulsion properties such as the emulsion type, emulsion droplet size, and emulsion stability were also introduced. The advances of emulsion catalysis technology derived from metal oxide, hydroxides, and carbon hybrid materials at home and abroad were also reviewed. Some problems presented in emulsion catalysis processes were also pointed out. It was believed that emulsion catalysis technology, especially using carbon hybrid materials as solid emulsifiers, was a prominently new catalysis technology and also one of the important directions of catalysis technologies in future.

solid particle emulsifiers, carbon hybrid material, emulsion catalysis, emulsion mechanism

doi: 10.1360/N972014-00598