介孔碳球的制备及其催化性能研究

林茜颖^{①②③}, 吕荣文^{①*}, 曹安民^{②③*}

① 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116024

② 中国科学院分子纳米结构与纳米技术重点实验室; 北京分子科学国家实验室; 中国科学院化学研究所, 北京 100190

③ 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: lurw@dlut.edu.cn; anmin_cao@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-03-28; 接受日期: 2016-05-18; 网络出版日期: 2016-08-31

国家自然科学基金(编号: 21373238, 21576044)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2013CB934000)资助项目

摘要 通过在3-氨基苯酚与甲醛聚合成球的过程中引入模板剂二氧化硅纳米颗粒, 随后碳化、腐蚀除硅, 制备得到了具有良好介孔结构的碳纳米球. 通过透射电子显微镜(TEM)、粉末X射线衍射(XRD)、N₂等温吸脱附(BET)等表征手段对样品形貌和结构进行了分析, 表明介孔碳球分散性良好、比表面积较大(~294 m²/g)、孔径分布均匀(~3.8 nm). 以该介孔碳球为载体, 负载金属钯纳米颗粒, 得到了金属颗粒分散均匀、粒径小(~2 nm)的Pd/介孔碳球复合材料. 应用于催化碘苯和苯硼酸的Suzuki偶联反应中, 具有良好的催化活性. 反应5 min, 碘苯的转化率达99.06%, 催化剂循环使用7次, 碘苯转化率未见明显下降.

关键词 介孔碳球, 硬模板法, 催化, Suzuki偶联反应

1 引言

多孔碳材料不仅具备碳材料的稳定性高、导电性好等优点, 同时由于多孔结构的引入, 还具备了孔结构良好、比表面积高、孔径可调等优势, 因而被广泛应用于催化^[1]、吸附^[2]、电极材料^[3]等重要领域中. 按孔径大小分类, 多孔碳材料可以分为微孔碳材料(<2 nm)、介孔碳材料(2~50 nm)以及大孔碳材料(>50 nm). 其中, 介孔碳材料由于具有适中的孔径, 有利于物质的吸附和传输, 因此得到了广泛的研究和报道^[4-6].

目前, 介孔碳材料的制备方法主要有模板法、水热碳化以及乳液聚合等, 其中以模板法最为常用. 模板法通常可以得到有序孔结构的碳材料, 主要分为硬模板法和软模板法. 硬模板法通常使用预先制备好的

模板剂与碳源相互作用, 碳化后除去模板剂, 从而得到多孔结构. 硬模板法制备得到的介孔碳材料的孔结构一般由模板剂决定. 二氧化硅常被用作硬模板法制备介孔碳的模板剂, 如介孔二氧化硅^[7,8]、二氧化硅纳米颗粒^[9]等. 软模板法通常利用有机分子的自组合作用, 主要是一些表面活性剂^[10,11]. 软模板法可以直接得到多孔结构而不需要预先制备模板剂, 孔结构通常取决于制备条件.

碳材料由于导电性好, 常被用于电池电极材料中. Schuster等^[12]通过硬模板法制备了具有二维六方介孔结构的有序介孔碳球, 比表面积高达2445 m²/g. 装载硫后, 作为正极材料应用在锂硫电池中, 循环性能优异, 可逆充电容量高达1200 mA h/g. 介孔碳材料作为载体负载金属, 相比于二氧化硅、氧化锆等其他传统

引用格式: 林茜颖, 吕荣文, 曹安民. 介孔碳球的制备及其催化性能研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1126-1130
Lin X, Lv R, Cao A. Preparation and catalytic properties of mesoporous carbon sphere. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1126-1130, doi: 10.1360/N032016-00069

的氧化物载体, 具有高温稳定性好、化学惰性以及金属易回收等优点. 介孔碳材料负载金属钯纳米颗粒制备得到的钯碳催化剂对许多有机反应具有高效的催化活性^[13-15]. Wan等^[16]利用三嵌段共聚物作为模板, 制备出了有序介孔硅碳复合物. 硅碳复合结构使得负载的钯纳米颗粒具有分散性良好、粒径小(~ 3 nm)等优点. 用于催化Heck偶联反应和Ullmann偶联反应, 具有优异的催化活性, 催化剂循环使用20次后性能未见明显下降.

软模板法和硬模板法在制备多孔碳球中各有优势. 软模板法合成过程简便, 不需进行后续繁琐的去除模板剂过程. 而硬模板法由于孔结构取决于模板剂的结构, 因此选用不同结构的模板剂可以得到孔结构多样化的碳材料. Joo等^[17]利用具有均匀孔道结构的SBA-15作为模板剂, 制备得到了同样具有均匀介孔孔道的有序多孔碳材料; Lei等^[18]通过利用粒径大小不一的 SiO_2 纳米颗粒作为硬模板, 制备得到了具有宽孔径分布的多级孔结构碳材料.

本文利用 SiO_2 纳米颗粒作为硬模板剂, 在酚醛树脂聚合的同时引入模板剂, 最后经过碳化、腐蚀除硅制备得到具有良好介孔结构的碳球. 并考察了该介孔碳球作为载体负载金属钯纳米颗粒时对碘苯和苯硼酸偶联反应的催化性能.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

3-氨基苯酚(Alfa Aesar, 美国)、甲醛水溶液(37%, 国药集团化学试剂有限公司, 中国)、二氧化硅溶胶(合肥翔正化学科技有限公司, 中国)、氢氧化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 中国)、四氯钯酸铵(Pd含量为36%, Alfa Aesar, 美国)、氯化铵(分析纯, 北京化工厂, 中国)、苯硼酸(98%, Alfa Aesar, 美国)、碘苯(Aladdin, 美国)、无水碳酸钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 中国)、无水乙醇(分析纯, 北京化工厂, 中国)、去离子水(18.2 M Ω cm, Milli Q, 美国).

透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, JEOL, 日本)、粉末X射线衍射仪(XRD, D/max 2500, Rigaku, 日本)、 N_2 等温吸脱附仪(BET, ASAP 2010, Micrometrics, 美国)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, ICPE-9000, Shimadzu, 日本)、高效液相色谱仪(HPLC,

1260 Infinity, Agilent, 美国).

2.2 实验方法

2.2.1 介孔碳球的制备

室温下, 将0.55 g的3-氨基苯酚溶于50 mL去离子水中, 充分搅拌至完全溶解后, 加入0.1 g氯化铵, 继续搅拌5 min. 随后加入1 mL二氧化硅溶胶, 搅拌10~20 min, 充分混合后, 加入1.1 mL甲醛水溶液, 搅拌反应3 h. 得到的黄色沉淀用去离子水多次洗涤, 离心, 80℃烘箱干燥过夜. 所得固体研磨后在 H_2/Ar 混合气气氛中500℃碳化3 h, 升温速率为1℃/min. 碳化后得到的黑色粉末在0.5 mol/L氢氧化钠水溶液中搅拌分散, 过夜除硅, 即得到介孔碳球.

2.2.2 Pd/介孔碳球复合材料的制备

将60 mg除硅后的介孔碳球分散在5 mL二次水中, 超声分散均匀后滴加60 μL 四氯钯酸铵水溶液(0.5 mol/L), 室温下, 充分搅拌过夜. 离心, 得到的固体于25℃下真空干燥10 h, 随后在 H_2/Ar 混合气气氛中400℃还原2 h, 升温速率为1℃/min.

介孔碳球及Pd/介孔碳球复合材料的合成路线如图1所示.

2.2.3 样品的表征

通过透射电子显微镜对样品的形貌、金属颗粒分布情况以及样品的元素分布状况进行表征, 工作电压为200 kV. 采用粉末X射线衍射仪对样品的晶体结构进行分析, Cu K α 为激发源, 扫描范围为10°~80°, 扫描速率为1°/min. 样品的比表面积及孔径分布由 N_2 等温吸脱附仪获得, 测试前样品在120℃下脱气处理12 h.

图1 介孔碳球及Pd/介孔碳球复合材料合成路线示意图(网络版彩图)

样品比表面积通过Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算, 孔径分布数据通过Barrett-Joyner-Halenda (BJH)方法得到. 样品的金属负载量由电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)进行测定. 样品作为催化剂使用时, 碘苯的反应转化率通过高效液相色谱进行检测, 流动相为甲醇/水(90:10).

2.2.4 催化剂性能测试

以Suzuki反应的典型反应、碘苯和苯硼酸的碳碳偶联反应为测试反应, 考察了所制备Pd/介孔碳球的催化性能. 催化测试过程如下: 称取20 mg催化剂于25 mL三口烧瓶中, 加入6 mL乙醇、4 mL去离子水、0.12 g苯硼酸、57 μ L碘苯及0.015 g内标物五甲基苯, 超声混合均匀. 放入80℃油浴中, 5~10 min后, 加入0.27 g引发剂无水碳酸钾, 回流反应. 反应转化率用碘苯的转化率来表示. 从加入引发剂时开始计时, 反应5、10、20、30 min时分别取样. 考察30 min内碘苯的转化率.

2.2.5 催化剂循环性能测试

将催化反应后的催化剂离心, 用乙醇/去离子水混合溶液洗涤2次, 干燥. 得到的固体用相同于催化测试条件的乙醇和去离子水尽量转移至烧瓶, 加入相同量的反应物及内标物, 反应步骤同上. 反应10 min取样测碘苯转化率.

3 结果与讨论

3.1 样品的表征

图2为样品的TEM表征结果. 由图2(b)可以看到, 加入SiO₂纳米颗粒后, 3-氨基苯酚与甲醛聚合得到的聚合树脂仍呈球状, 分散性较好, 粒径在600 nm左右. 与未加入SiO₂纳米颗粒的聚合树脂小球(图2(a))对比, 在聚合过程中引入了SiO₂纳米颗粒后, 得到的SiO₂-3-氨基苯酚甲醛树脂小球粒径变大, 且表面较粗糙, 说明模板剂SiO₂纳米颗粒被良好地引入及分散在3-氨基苯酚甲醛树脂小球中. 经过碳化、腐蚀除硅, 模板剂被除去, 在碳球内部及表面形成许多小孔(图2(c), (d)), 而碳球仍保持良好的球形, 结构并未遭到破坏.

通过N₂等温吸脱附曲线(图3)可知, 制备得到的碳球具有明显的介孔结构特征, 比表面积为294 m²/g. 由孔径分布曲线(图3插图)可以看到, 碳球孔径分布均匀,

图2 3-氨基苯酚甲醛树脂球(a)、SiO₂-3-氨基苯酚甲醛树脂球(b)和腐蚀除硅后的介孔碳球(c, d)的TEM照片

图3 N₂等温吸脱附曲线. 插图为孔径分布图

基本分布在3.8 nm左右, 属于介孔范围.

介孔碳材料作为载体负载金属等功能性纳米颗粒已被应用在不同的研究领域. 钯作为一种用途广泛的贵金属, 在有机催化中常被用作高效的催化成分. 利用四氯钯酸铵为钯源, 通过浸泡、还原, 将金属钯纳米颗粒负载在制备的介孔碳球上, 制备得到了Pd/介孔碳球复合材料.

通过TEM (图4)的详细观察可知, 钯纳米颗粒被良好地分散在介孔碳球的孔中, 未发现明显团聚的块状金属, 且具有较小的粒径, 基本在2 nm左右, 说明以制备得到的介孔碳球作为载体, 对金属钯纳米颗粒具有良好的分散作用.

图4 (a) Pd/介孔碳球; (b) Pd/介孔碳球局部放大图

在XRD谱图(图5(a))中, Pd在 40.1° 、 46.6° 、 68.1° 依次出现(111)、(200)、(220)的衍射峰(PDF# 46-1043), 证明了Pd的存在. 在 20° 左右出现的馒头峰可能是腐蚀除硅过程中二氧化硅残留所致. 此外, 能谱(EDS)谱图(图5(a)插图)中也出现了相应的C和Pd的信号峰. 利用透射电镜, 对负载Pd纳米颗粒后的多孔碳球进行元素分布分析, 可以得到C、Pd两种元素的分布情况(图5(b~d)). 可以看到, Pd均匀分布在碳球中, 没有出现局部团聚现象, 说明了金属纳米颗粒的良好分散性.

3.2 催化剂性能测试

金属钯纳米颗粒常被用于催化碳碳偶联反应, 具有良好的催化活性. 本实验以Suzuki碳碳偶联反应的典型反应、碘苯和苯硼酸之间的反应为测试反应(图6), 考察了所制备得到的Pd/介孔碳球复合材料的催

图5 (a) Pd/介孔碳球的XRD及EDS谱图; (b) Pd/介孔碳球的STEM-BF图; (c, d) Pd/介孔碳球的C (c)和Pd (d)元素分布图(网络版彩图)

图6 碘苯与苯硼酸的偶联反应式

图7 循环性能图

化性能. 所使用的Pd/介孔碳球复合材料的Pd含量由ICP-AES测定, Pd含量为2.9 wt%.

以碘苯的转化率为考察指标, 反应5 min, 碘苯转化率为99.06%, 转换频率(TOF)为 1107 h^{-1} . 在循环性能测试中, 催化剂循环使用7次, 反应10 min时, 碘苯的转化率未见明显下降, 基本保持在95%左右(图7). 测试结果说明, 制备得到的Pd/介孔碳球复合材料对碘苯与苯硼酸的碳碳偶联反应具有优异的催化性能和循环稳定性能.

4 结论

本文采用硬模板法, 以 SiO_2 纳米颗粒为模板剂, 在3-氨基苯酚与甲醛聚合过程中引入模板剂, 经过碳化、腐蚀除硅, 即可制备得到介孔碳球. 经表征, 制备得到的介孔碳球具有良好的球形结构、较高的比表面积和分布均匀的孔径. 用作载体负载金属钯纳米颗粒, 所得到的Pd/介孔碳球复合材料, Pd纳米颗粒粒径小、分散性良好. 其作为催化剂, 在碘苯与苯硼酸间的碳碳偶联反应中, 具有优异的催化活性与循环性能.

参考文献

- 1 Wang S, Zhao Q, Wei H, Wang JQ, Cho M, Cho HS, Terasaki O, Wan Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11849–11860
- 2 Tian Y, Liu P, Wang X, Lin H. *Chem Eng J*, 2011, 171: 1263–1269
- 3 Wang D, Fu A, Li H, Wang Y, Guo P, Liu J, Zhao XS. *J Power Sources*, 2015, 285: 469–477
- 4 Liu J, Wickramaratne NP, Qiao SZ, Jaroniec M. *Nat Mater*, 2015, 14: 763–774
- 5 Ma TY, Liu L, Yuan ZY. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 3977–4003
- 6 Liang C, Li Z, Dai S. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3696–3717
- 7 Kim TW, Chung PW, Slowing II, Tsunoda M, Yeung ES, Lin VSY. *Nano Lett*, 2008, 8: 3724–3727
- 8 Nakamura T, Yamada Y, Yano K. *Microporous Mesoporous Mat*, 2009, 117: 478–485
- 9 Böttger-Hiller F, Kempe P, Cox G, Panchenko A, Janssen N, Petzold A, Thurn-Albrecht T, Borchardt L, Rose M, Kaskel S, Georgi C, Lang H, Spange S. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 6088–6091
- 10 Liu J, Yang T, Wang DW, Lu GQM, Zhao D, Qiao SZ. *Nat Commun*, 2013, 4: 2798
- 11 Tang J, Liu J, Li C, Li Y, Tade MO, Dai S, Yamauchi Y. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 54: 588–593
- 12 Schuster J, He G, Mandlmeier B, Yim T, Lee KT, Bein T, Nazar LF. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3591–3595
- 13 Tang DTD, Collins KD, Ernst JB, Glorius F. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 1809–1813
- 14 Mitra J, Zhou X, Rauchfuss T. *Green Chem*, 2015, 17: 307–313
- 15 Gadge ST, Bhanage BM. *J Org Chem*, 2013, 78: 6793–6797
- 16 Wan Y, Wang H, Zhao Q, Klingstedt M, Terasaki O, Zhao D. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4541–4550
- 17 Joo SH, Choi SJ, Oh I, Kwak J, Liu Z, Terasaki O, Ryoo R. *Nature*, 2001, 412: 169–172
- 18 Lei Z, Xiao Y, Dang L, Bai S, An L. *Microporous Mesoporous Mat*, 2008, 109: 109–117

Preparation and catalytic properties of mesoporous carbon sphere

Xijie Lin^{1,2,3}, Rongwen Lv^{1*}, Anmin Cao^{2,3*}

¹ State Key Laboratory of Fine Chemicals; Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

² CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology; Beijing National Laboratory for Molecular Sciences; Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: lurw@dlut.edu.cn; anmin_cao@iccas.ac.cn)

Abstract: Carbon sphere with well mesoporous structure, relatively high BET surface area (~294 m²/g) and uniform pore size (~3.8 nm) was synthesized by hard template method. SiO₂ nanoparticles were used as the template, and were introduced during the polymerization of 3-aminophenol and formaldehyde. The structure and morphology of the as-prepared mesoporous carbon sphere were characterized by transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), and N₂ sorption. Using this mesoporous carbon sphere as carrier to support palladium nanoparticles, we tested its catalytic activity in the reaction of iodobenzene and phenylboronic acid. The result showed that this Pd/mesoporous carbon composite has good catalytic activity.

Keywords: mesoporous carbon sphere, hard template method, catalysis, Suzuki coupled reaction

doi: [10.1360/N032016-00069](https://doi.org/10.1360/N032016-00069)