

化学修饰富勒烯对电化学氢化大豆油脂的影响

郑环宇^{1,2} 英蕴鑫¹ 马明威¹ 李凯歌¹ 宋吉仁³ 李丹²

(1. 东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030; 2. 黑龙江省绿色食品科学研究院(国家大豆工程技术研究中心), 哈尔滨 150028;
3. 齐齐哈尔富尔农艺有限公司, 齐齐哈尔 161041)

摘要:为解决纳米足球状富勒烯 C60 作为催化剂载体易聚集的问题,研究添加分散剂对负载铂的富勒烯 C60(C60/Pt) 催化剂的影响,利用固体聚合物电解质(Solid polymer electrolyte, SPE)电化学氢化反应装置对大豆油进行氢化。通过沉降试验、粒径及电位分析、透射电子显微镜、X 射线衍射分析、催化剂活性分析等技术和方法,探究了不同分散剂的分散效果和化学修饰后富勒烯催化剂活性。结果表明:分散效果较好的分散剂为吐温-80(最佳添加量为 0.25%)。根据 X 射线衍射分析可知,加入分散剂的催化剂衍射峰强度增加,结晶度变好。催化剂活性结果显示,氢化 2 h 后,添加 0.25% 吐温-80 C60/Pt(C60/Pt⁺)催化的氢化油碘值均低于 C60/Pt 催化所得到的氢化油碘值,表明加入分散剂有效提高催化剂的催化效率。研究结果为足球状富勒烯 C60 的高效氢化应用提供了数据积累。

关键词: 氢化油脂; 富勒烯 C60; 电化学氢化反应技术; 分散剂; 化学改性

中图分类号: TS201.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2026)14-0377-09 **OSID:** 

Effects of Chemically Modified Fullerene on Electrochemically Hydrogenated Soybean Oils

Zheng Huanyu^{1,2} Ying Yunxin¹ Ma Mingwei¹ Li Kaige¹ Song Jiren³ Li Dan²

(1. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China
2. Heilongjiang Green Food Science Research Institute (National Research Center of Soybean Engineering and Technology), Harbin 150028, China
3. Qiqihar Furer Agronomy Incorporation, Qiqihar 161041, China)

Abstract: In order to solve the problem that nanosized spherical fullerene C60 is prone to aggregation as a catalyst support, the effect of adding dispersants on the platinum-supported fullerene C60 (C60/Pt) catalyst was studied, and soybean oil was hydrogenated by using a solid polymer electrochemical hydrogenation reaction device. Through techniques and methods such as sedimentation experiments, particle size and potential analysis, transmission electron microscopy, X-ray diffraction analysis, catalyst activity analysis, etc., the dispersion effect of Tween-80 and polyethylene glycol-6000 surfactants and the activity of fullerene after chemical modification were explored. The results showed that according to particle size potential and transmission electron microscopy, it can be seen that too high or too low was not conducive to catalyst dispersion, and the dispersant with better dispersion effect was Tween-80 (the optimal amount was 0.25%). According to X-ray diffraction analysis, it can be seen that the 111 crystal surface represented by 39.76° in C60/Pt⁺ was sharper, which showed that the addition of dispersant had a significant impact on the crystallization state of Pt substances on the catalyst surface. The diffraction peak intensity of the catalyst added with the dispersant increased and the crystallinity became better. The catalyst activity results showed that after 2 h of hydrogenation, the iodine value of hydrogenated oil catalyzed by adding 0.25% Tween-80 C60/Pt (C60/Pt⁺) was lower than the iodine value of hydrogenated oil obtained by C60/Pt catalyzed, indicating that C60/Pt⁺ had better catalytic activity. To sum up, the research chemically modified fullerene C60 by adding different contents and different types of

收稿日期: 2025-04-16 修回日期: 2025-05-23
基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD210030301)、黑龙江省省属科研院所科研业务费项目(CZKYF2026-A004)和黑龙江省自然科学基金联合引导项目(LH2022C086)
作者简介: 郑环宇(1975—),女,研究员,博士,主要从事粮食、油脂及植物蛋白工程研究,E-mail: zhenghuanyu1@163.com
通信作者: 李丹(1987—),女,工程师,主要从事粮食、油脂及植物蛋白工程研究,E-mail: lidan213@126.com

dispersants, providing data accumulation and laying the foundation for the efficient hydrogenation of spherical fullerene C60.

Key words: hydrogenated grease; fullerene C60; electrochemical hydrogenation reaction technology; dispersants; chemical modification

0 引言

传统氢化工艺中氢化油的生产过程往往伴随不可控的异构化反应,异构化的发生引起植物油脂中生成大量反式脂肪酸(Trans fatty acid,TFAs)。现研究表明 TFAs 的摄入与诱发阿尔茨海默病、导致心血管疾病和引起糖尿病及肝脏损伤有密切联系^[1]。而新型的固体聚合物电解质(Solid polymer electrolyte, SPE)电化学氢化反应装置具有反应条件温和(60℃、常压)、操作简便的特点,氢化过程 TFAs 生成量低,有极大发展潜力。

负载催化剂的载体至关重要,其会影响催化剂颗粒尺寸、微观形貌和粒径分布以及催化剂活性。目前油脂氢化中最常用的商业催化剂是碳载铂(Pt/C),采用无定形碳黑作为催化剂载体,但由于无定形碳的结构不规则,机械强度及负载能力有限,以其为载体负载的催化剂量有限,且随着反应进行,无定形碳逐渐被破坏,其上负载的 Pt 也出现脱落、团聚等现象,氢化效率及催化稳定性不佳,难以完全发挥 SPE 反应器的优势。

近年来,C60 及其衍生物的结构和性质成为研究热点,受到高度关注,主要原因是 C60 具有优异的物化特性,使得其应用领域更广泛,现已知应用领域包括细胞和能源储存^[2-5]、光学^[6]、传感器^[7]、金属催化剂^[8]、生物医学^[9-10]、医药^[3,11] 和生活用品化妆品等。富勒烯 C60 作为纳米材料,具有机械强度高、比表面积大、导电性好等特点^[12-13],是作为载体的优良材料,球型结构可提供更多附着位点,特殊的结构在复杂环境能保持更好形态,保证纳米结构完整。富勒烯具有优异的氧化还原、光学和光电学性能^[14],是近年来研究热点。但由于富勒烯 C60 分子比表面能高和易团聚问题,影响其本身性能优势的发挥,所以使用分散剂对颗粒表面进行改性,改变颗粒的表面状态使其能够在介质中均匀分散开,获得性质稳定、分散均匀的粒径小的单分散体。

因此,本研究探讨在 SPE 加氢反应器中使用以富勒烯 C60 分子为载体制备的 Pt 基催化剂的可能性。通过沉降试验、透射电子显微镜、粒径及电位分析、X 射线衍射等方法对催化剂及载体进行多维度表征分析,对比探究分散剂的添加对催化剂及载体性能的影响。以期在氢化油脂广泛应用的食品领

域,为 SPE 氢化技术大规模工业生产提供数据积累。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大豆油购自黑龙江九三油脂责任有限公司,富勒烯 C60(工业级)购自罗恩试剂有限公司,碳纤维纸(TGPH-090 型)购自东丽株式会社,纯铂粉(99.99%)购自皓锡纳米科技有限公司,Nafion 溶液(D520)和 Nafion117 质子交换膜购自美国杜邦公司,聚四氟乙烯乳液(固含量 62.5%)购自大金工业株式会社。试验所用化学试剂均为分析纯试剂,用超纯水制备。

1.2 仪器与设备

TU-9001 型紫外可见分光光度计(普析通用仪器有限公司);NANO ZS90 型粒度及电位分析仪(马尔文仪器有限公司,英国);H-7650 型透射电子显微镜(日立公司,日本);X'pert Pro 型 X 射线衍射仪(Panalytical 分析仪器公司,荷兰);固体聚合物电解质氢化反应器(黑龙江省绿色食品科学研究院自制)。

1.3 方法

1.3.1 催化剂制备

1.3.1.1 富勒烯纯化与氧化

取 5 g 富勒烯 C60,与 2.5 g NaNO₃ 均匀混合后加入 120 mL 浓 H₂SO₄,冰浴搅拌 60 min 后缓慢加入 15 g KMnO₄,去除冰浴并搅拌 30 min;待反应完全后将获得的浆状物缓慢加入至 230 mL 的超纯水中,控制温度为 90℃,均匀搅拌 1 h 后用 3% H₂O₂ 溶液和温水定容至 700 mL;利用 30% (v/v) HCl 进行多次洗涤,抽滤得到浆状物,将其置于 60℃ 真空干燥箱内干燥 2 h 得到氧化 C60^[15-16]。

1.3.1.2 液相还原法制备催化剂

催化剂制备参照文献[17]的方法并进行相关修改。取 51 mg 氧化处理的 C60 加入 240 mL 超纯水中,用超声处理 60 min 获得催化剂载体悬浊液;边搅拌边加入 10 mL 0.02 mol/L H₂PtCl₆ 溶液,并用 1 mol/L NaOH 调节 pH 值至 11.86。准确量取 2 g NaBH₄,缓慢多次加至液相,在室温下搅拌 26 h。反应完成后,用超纯水洗涤多次,直到 pH 值为中性。进行抽滤,得到浆状物,在真空干燥箱 60℃ 干燥

2 h,得到富勒烯 C60 负载 Pt 的催化剂。

1.3.2 SPE 反应器膜电极制备

1.3.2.1 Nafion117 质子交换膜预处理

购买的 Nafion117 质子交换膜需提前进行预处理,使其充分活化以发挥质子交换膜的最佳性能;同时也便于质子交换膜保存。质子交换膜预处理方法为^[18-19]:①用去离子水将 30% H₂O₂ 稀释到 3%,将提前分割好的 Nafion117 膜(3.5 cm × 3.5 cm)在 80℃ 的 H₂O₂ 溶液中恒温处理 1 h,期间用玻璃棒不断翻动,防止 Nafion117 膜上浮。②用去离子水将处理后的 Nafion117 膜清洗干净,加入预先升温至 80℃ 的去离子水中,恒温处理 1 h,期间用玻璃棒不断翻动。③将处理后的 Nafion117 膜转移到预先升温至 80℃ 的 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 水溶液中,恒温处理 1 h,并不断用玻璃棒翻动,防止上浮。④重复步骤②。⑤将处理后的 Nafion117 膜置于去离子水中,并在室温下密封。

1.3.2.2 氢化反应器膜电极制备

反应器核心部件膜电极(Membrane electrode assembly, MEA)作为加氢反应的最终场所,是 SPE 加氢反应器的关键部件。MEA 的制备主要包括阴极和阳极碳纸的制备及膜电极的复合,分为喷涂和热压 2 个步骤:①准确称量一定量的催化剂粉末(注:催化剂用量根据实际催化剂中铂量进行取用)与 2 mL 异丙醇混合,加入一定质量分数的分散剂,超声处理 10 min 后加入催化剂质量 30% 的粘合剂(聚四氟乙烯乳液(固含量 5%) 和 Nafion 溶液(5%) 各 15%);超声波处理 50 min 后,将浆液转移至喷枪中,均匀喷涂在 2.3 cm × 2.3 cm 的碳纸表面,并将喷涂好的碳纸在 60℃ 真空干燥 1 h。②将喷涂有催化剂的碳纸与 Nafion 膜组装成三明治结构(图 1),并用铝箔包裹,用台式压片机于 120℃、2 MPa 条件下热压 120 s^[20]。

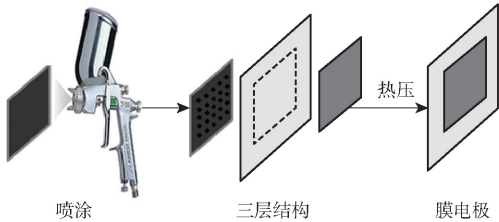


图 1 膜电极制备过程

Fig. 1 Preparation process of membrane electrode assembly

1.3.3 分散剂对 C60/Pt 催化剂的分散性

1.3.3.1 沉降试验

沉降试验参照文献[21]进行调整。称取 10 mg 催化剂,置于 4 mL PE 离心管中,添加一定量的异丙醇;第 1 组分别添加质量分数为 0.05%、0.25% 和

1% 的吐温 - 80,第 2 组分别添加质量分数为 0.05%、0.25% 和 1% 聚乙二醇 - 6000,超声波处理 10 min 后,加入 30% 的粘合剂,再进行 50 min 的超声处理。超声结束后,分别观察静置 12、24、36、48 h 后分散效果,并以样品上层液体积 V 进行表征,重力沉降稳定性 G 计算公式为

$$G = \frac{5 - V}{5}$$

(1)

式中, V 越小,沉降催化剂越少,表示溶液体系越稳定。

1.3.3.2 催化剂粒径及电位测定

利用 Malvern Mastersizer 2000 型激光粒度仪和 Malvern Zetasizer Nano ZS 型粒度与电位仪分别测定 C60/Pt 催化剂直径和异丙醇溶液中催化剂 ζ -电位。样品前处理方式为:在 10 mL 异丙醇溶液中添加 10 mg C60/Pt,再分别添加 0.05%、0.25% 和 1% 的吐温 - 80 以及 0.05%、0.25% 和 1% 的聚乙二醇 - 6000,超声处理 10 min 后,加入质量分数为 30% 的粘合剂,再超声处理 50 min,得到待检样品。

1.3.4 微观结构分析

使用透射电镜(Transmission electron microscope, TEM)分析其微观结构。用玛瑙研钵将 10 mg C60/Pt 研磨成粉末,并在无水乙醇中超声处理 1 h。将均匀悬浊液滴加到铜网上,干燥后,用日立 H - 7650 型透射电子显微镜(加速电压 120 kV)观察样品表面形貌^[22]。

1.3.5 X 射线衍射分析

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)通过晶体衍射分析样品结构,不同晶体材料具有特定晶体结构,当被 X 射线照射时,样品被激发产生二次荧光 X 射线。通过布拉格定律对晶面反射的射线进行分析可得到试样内部的结构和形态等信息^[23]。采用 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪对催化剂晶体结构进行分析,扫描范围 2θ 为 90° ,扫描速度为 $2(^\circ)/\text{min}$,用 Cu K α 靶作为辐射源($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)。使用 Jade 6.5 软件进行数据处理,并与标准物相 PDF 卡片进行对比。通过 Scherrer 公式对 Pt 粒子尺度进行分析^[24],即

$$D = \frac{K\gamma}{B\cos\theta}$$

(2)

式中 K ——Scherrer 常数,取 0.89
 D ——晶粒垂直于晶面方向的平均厚度, nm
 B ——试测样品衍射峰半高宽度(需转换为弧度)
 θ ——布拉格角
 γ ——X 射线波长,取 1.54056 nm

1.3.6 催化剂活性测定

催化剂活性的比较方法参照文献[25],油脂氢化后碘值的对数 $\ln I_v$ 和氢化时间 t 呈线性相关,不同时刻的碘值与时间关系为

$$\ln I_v = \ln I_v^0 - kC_H t \tag{3}$$

式中 I_v^0 —— $t=0$ 时的碘值, g/100g
 k ——氢化反应速率常数
 C_H ——新生氢原子浓度, mol/L
 t ——反应时间, min

1.3.7 统计学分析

每次试验均进行 3 次平行试验,采用 Statistix 8 软件进行计算,结果表示为平均值 $\pm$ 标准差;通过 JASP 0.19 软件对数据进行单因素方差分析及多重比较, $0.01 < P \leq 0.05$ 表示差异显著, $P > 0.05$ 表示无显著差异;并对数据进行 Pearson 相关性分析。采用 Origin Pro 2019 64Bit 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 分散剂对 C60/Pt 稳定性的影响

2.1.1 沉降试验

在相同质量 C60/Pt-异丙醇体系中,分别添加质量分数为 0.05%、0.25% 和 1.00% 的聚乙二醇-6000 和吐温-80 2 种分散剂;超声处理后静置 48 h 内的沉降效果如图 2 所示(其中编号 1 为 C60/Pt 空白对照,2 为添加 0.05% 吐温-80;3 为添加 0.25% 吐温-80;4 为添加 1.00% 吐温-80;5 为添加 0.05% 聚乙二醇-6000;6 为添加 0.25% 聚乙二醇-6000;7 为添加 1% 聚乙二醇-6000)。图 3 为上层

液体积 V 与分散剂添加量之间的关系曲线,本试验以上层液体积 V 衡量不同含量分散剂对催化剂的分散效果,即体积 V 越大,表明体系中沉淀量越少,对催化剂分散效果越好。

由图 2 可看出,添加分散剂后,催化剂分散效果均有提升,这是因为试验选用的分散剂类型为非离子表面活性剂,其亲水基团靠范德华力吸附于催化剂表面,改变了催化剂表面状态,从而使其分散性提高^[25]。从图 3 可看出,分散剂添加量对催化剂分散效果有差异($P < 0.05$)。选用吐温-80 作为分散剂时,随着吐温-80 添加量的增加,催化剂分散效果呈先上升再下降趋势,且当吐温-80 添加量为 0.25% 时,体系分散效果最佳。分散剂加入量过多或过少都会导致催化剂分散效果较差,这可能是由于分散剂浓度超过最佳值时,吸附过饱和,导致催化剂表面亲水性降低,不利于分散;而当分散剂浓度较低时,则不能充分润湿乳化催化剂表面,使分散效果变差^[26]。选用聚乙二醇-6000 作为分散剂时,随着其添加量增加,催化剂分散效果呈逐渐下降趋势,最佳添加量为 0.05%。此外,不同分散剂对催化剂的分散效果也有差异;当 2 种分散剂添加量均为最佳时,聚乙二醇-6000 比吐温-80 的沉降稳定性低 0.05,这可能是由于聚乙二醇-6000 为直链结构,其与催化剂以点接触形式进行表面吸附,导致体系不稳定,从而分散效果不如吐温-80^[27]。

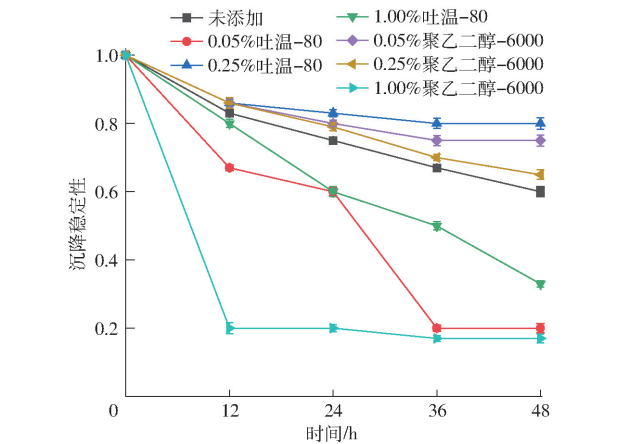


图 3 不同质量分数分散剂体系的沉降稳定性
Fig. 3 Settlement stability of dispersant systems with different mass fractions

2.1.2 粒度及电位分析

为进一步探究添加分散剂对催化剂 C60/Pt 的粒度及电位的影响,采用激光粒度仪和电位分析仪对添加分散剂后的催化剂 C60/Pt 粒度及电位进行分析。

粒径能够反映悬浮体系的稳定性和均一性,更小尺寸液滴的布朗运动能够克服重力的影响,从而

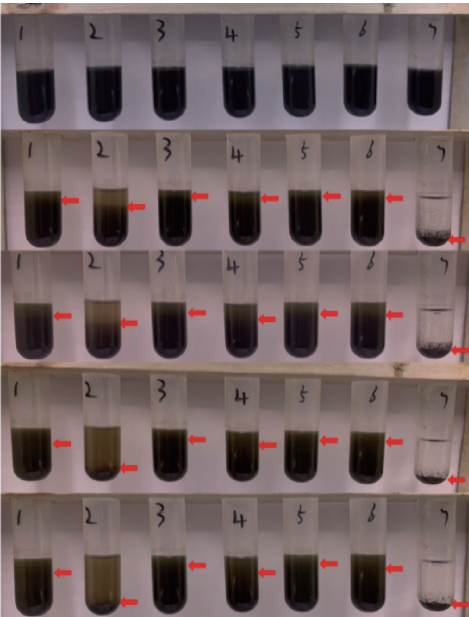


图 2 不同分散剂修饰的富勒烯沉降试验
Fig. 2 Sedimentation experiment of fullerene modified by different dispersants

防止或减缓乳液的分层和沉淀,使其更好地保持均一性和稳定性^[28]。图 4 为添加不同质量分数吐温-80 后 C60/Pt 粒径分布,从图 4 可看出,当未添加分散剂时,C60/Pt 粒径分布曲线拥有 1 个峰值;催化剂颗粒粒径分布较宽,其平均粒径为 200 nm 左右,粒径体积分布约为 27%;此外部分粒度分布在 200 ~ 350 nm,说明催化剂自身存在团聚现象。当添加吐温-80 后,这种现象发生变化,且不同质量分数的分散剂所起作用也有差异;当添加 0.25% 吐温-80 后,催化剂颗粒粒径分布较未添加分散剂有所变窄,其平均粒径为 155 nm 左右,粒径整体分布约为 28%,这表明添加 0.25% 吐温-80 能明显改善 C60/Pt 粒径,并提高其在峰值处的体积分布,有效提升了分散效果。而添加 0.05% 和 1% 的吐温-80 后,2 种处理 C60/Pt 粒径分布曲线较为相似,其平均粒径均在 210 nm 左右,获得的 C60/Pt 粒度分布变宽。虽 2 种质量分数添加导致平均粒径有所增大,但其粒径体积分布均大于 30%,这也说明添加过多和过少分散剂都不利于催化剂分散^[26]。

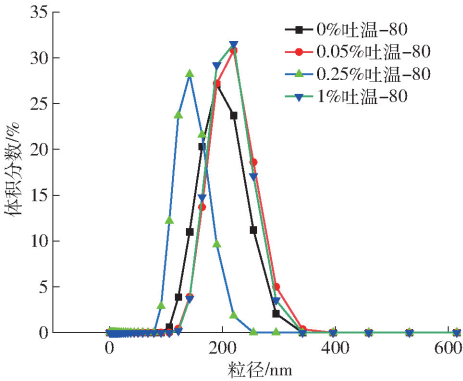


图 4 添加吐温-80 的 C60/Pt 粒径分布
Fig.4 Particle size distribution of C60/Pt with addition of Tween-80

从图 5 可看出,C60/Pt 平均粒径的变化与聚乙二醇-6000 的添加量呈正相关,当聚乙二醇-6000 添加量为 0.05% 时,C60/Pt 粒径分布在 100 ~ 250 nm,优于未添加分散剂 C60/Pt 粒径分布;此时 C60/Pt 平均粒径最小,为 152 nm;随着聚乙二醇-6000 添加量增多,C60/Pt 平均粒径也逐渐增加,这可能是由于聚乙二醇 6000 含有 2 个亲水性基团,即羟基和醚键,且不含疏水性基团,这使其具有良好水溶性和酸碱稳定性;此外,聚乙二醇-6000 在水溶液中呈蛇形,易与催化剂颗粒表面形成强氢键,其醚键也易与催化剂表面形成亲和力,因此聚乙二醇-6000 易吸附在颗粒表面,从而形成一层聚合物膜,包裹催化剂颗粒^[29-30];在催化剂粒子表面形成具有一定厚度的保护膜,表现出空间位阻效应,大大削弱了颗粒之间吸引力,从而有效防止颗粒生长,抑制颗

粒团聚。当添加量为 1% 时,C60/Pt 粒径分布更宽,为 200 ~ 500 nm,平均粒径明显增大,约为 300 nm,这表明过多聚乙二醇-6000 能够加剧 C60/Pt 的团聚,不能更好地发挥其空间位阻效应。

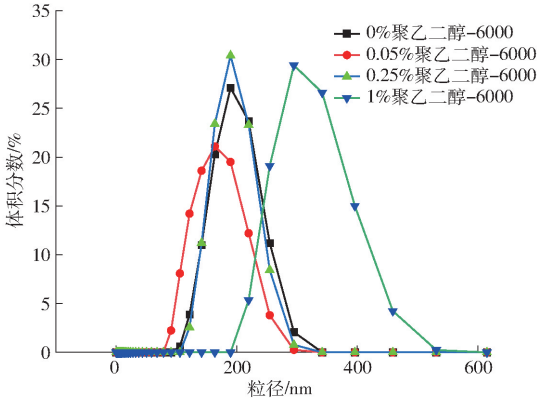


图 5 添加聚乙二醇-6000 的 C60/Pt 粒径分布
Fig.5 Particle size distribution of C60/Pt with PEG-6000

Zeta 电位评价悬浮体系稳定性的关键指标,电位绝对值大于 30 mV 时可赋予溶液或分散系抵抗凝聚的稳定性,防止粒子聚集。Zeta 电位表示吸附层和扩散层中带相反电荷的不同离子与胶体颗粒的比例。Zeta 电位绝对值越高,表明吸附层中离子越少,扩散层中离子越多,带电胶体颗粒越多,则溶剂化层越厚^[28]。

如图 6(图中标有字母数据列字母不一致表示差异显著($0.01 \leq P < 0.05$),相同字母表示无显著性差异($P > 0.05$),下同。其中大写字母表示聚乙二醇-6000 添加量间差异显著;小写字母表示吐温-80 添加量间差异显著)所示,C60/Pt 的 Zeta 电位随吐温-80 添加量增加呈先下降再上升趋势,而添加聚乙二醇-6000 分散剂后,C60/Pt 的 Zeta 电位呈相反趋势,随添加量增加,Zeta 电位也逐渐上升。Zeta 电位变化趋势与其平均粒径的变化趋势相同,说明粒子粒径越大,Zeta 电位也越大,悬浮液体系就越稳定。聚乙二醇-6000 添加量为 1% 时,其电位为 -29.3 mV,因为聚乙二醇-6000 添加量的增多,有利于颗粒表面 Zeta 电位提高。因此,1% 聚乙二醇-6000 悬浮液中催化剂表面 Zeta 电位较高^[31]。

2.2 分散剂对 C60/Pt 的微观形貌的影响
根据沉降试验与粒径及电位分析得出,添加 0.25% 的吐温-80 及 0.05% 的聚乙二醇-6000 对 C60/Pt 具有较好的分散效果,其沉降稳定性及平均粒径均优于未添加分散剂的 C60/Pt。针对添加 0.25% 吐温-80 和 0.05% 聚乙二醇-6000 的 C60/Pt 进行透射电子显微镜的表征。图 7 为 C60/Pt 的 TEM 图像,图 7a 为不添加分散剂 C60/Pt;图 7b、7c 为添加 0.25% 吐温-80 C60/Pt;图 7d、7e 为添加

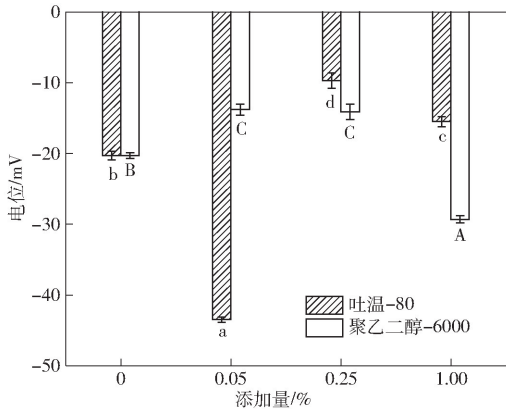
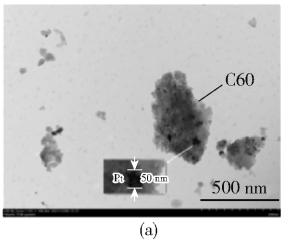
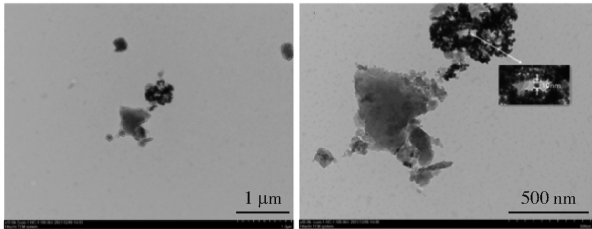


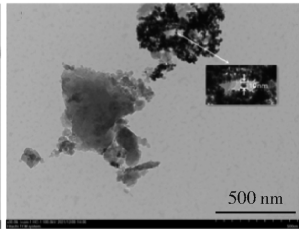
图6 添加吐温-80和聚乙二醇-6000的C60/Pt电位
Fig. 6 C60/Pt potentials of Tween-80 and PEG-6000 added respectively



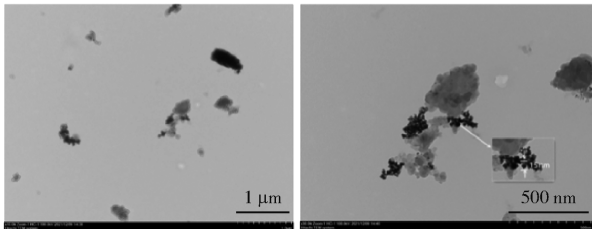
(a)



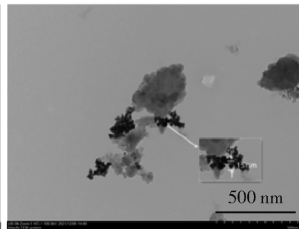
(b)



(c)



(d)



(e)

图7 添加分散剂和不添加分散剂的C60/Pt透射电镜图
Fig. 7 C60/Pt TEM with dispersant and TEM without dispersant

0.05% 聚乙二醇-6000 C60/Pt (图 7b、7d 为放大 1×10^4 倍;图 7c、7e 为放大 3×10^4 倍)。

由图 7a 可看到 C60/Pt 基本构象,Pt(灰色阴影中的黑点)已经负载在 C60 上(灰色阴影);C60 粒子团聚在一起,这是由于纳米级别的粒子表面极易发生团聚特性造成的;并且结合电镜标尺可以计算出 C60 粒子直径为 180 nm 左右,此外 Pt 存在结晶粒径较大的情况,达到 50 nm。

添加 0.25% 吐温-80 后,C60 分子表面明显被分散剂所包裹(图 7b),且由于吐温-80 的添加,可看到 C60 表面 Pt 量有所增加,且呈圆球状;这是因为分散剂的添加使 C60 拥有更大的比表面积和更

多的结合位点,C60 自身分子结构为足球状^[3],从而使 Pt 负载在 C60 后也呈现出足球状,如图 7c 所示,结合电镜标尺可以计算出 C60/Pt 直径为 10 nm 左右。

当在 C60/Pt 体系中引入聚乙二醇-6000 后,C60 也存在被聚乙二醇-6000 包裹的现象,如图 7d、7e,同时 Pt 负载在 C60 表面呈足球状,结合电镜标尺可计算出 C60/Pt 直径为 15 nm 左右。此外,C60 分子中碳和碳键是单键和双键之间的特殊键。苯环和苯环连接处的键称为[6,6]键,这种键具有更多烯烃性质,是化学反应的活性位点,具有很强的和自由基反应能力^[24],有利于与 Pt 结合。汪凌岳^[31]研究改性后的富勒烯 C60 表面形成大量空隙,增大了负载面积,从而为 Pd 纳米粒子提供了更多的吸附位点,有效降低了金属粒子的团聚。聚乙二醇-6000 和吐温-80 都是非离子型表面活性剂,包裹在 C60 表面后相互之间能够产生空间阻位效应,导致催化剂粒子间相互碰撞几率减小,已达到较好的分散效果^[32]。

2.3 分散剂对 C60/Pt 晶体结构的影响

根据沉降试验、透视电子显微镜和粒径及电位分析结果,优选出添加 0.25% 的吐温-80 作为氢化试验分散剂。通过 XRD 对添加 0.25% 吐温-80 的 C60/Pt(下文添加 0.25% 吐温-80 分散剂即 C60/Pt⁺)和未添加分散剂的 C60/Pt 催化剂对负载 Pt 粒子进行晶型结构及尺寸分析,结果如图 8 所示。

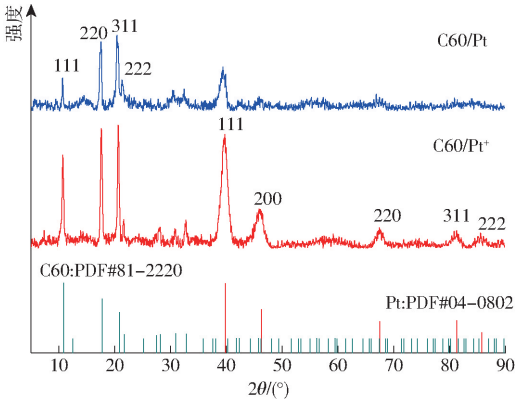


图8 添加吐温-80后催化剂的XRD谱图
Fig. 8 XRD patterns of Tween-80 catalyst

XRD 通过分析晶体对 X 射线的衍射光,根据衍射线信息计算得到样品形状和尺寸,是物质定性及晶体结构分析的常用方法^[23]。通过 XRD 对添加 0.25% 吐温-80 C60/Pt(简称 C60/Pt⁺)和不添加分散剂 C60/Pt 催化剂对负载 Pt 粒子进行晶型结构及尺寸分析,结果如图 8 所示。

2 种催化剂 XRD 图谱在 10.81°、17.70°、20.79°和 21.72°位置均出现衍射峰,通过对比标准

物相卡发现其为 C60 的特征峰,这表明添加分散剂后,催化剂保留了载体固有的晶体结构,分散剂的添加并不会影响载体的晶体结构,这与 Hu 等^[33]的研究结果一致。此外,2 种催化剂之间也有所差异,C60/Pt⁺ 的 XRD 图谱在 39.76°、46.24°、67.45°、81.29°和 85.71°位置均出现衍射峰,通过与标准物相卡对比得出其分别对应 Pt 的 111、200、220、311、222 晶面,表明在负载过程中 Pt 粒子在载体表面结晶程度良好;其中 39.76°处峰型尖锐,说明 Pt 晶中以 111 晶面为主。C60/Pt⁺ 中 39.76°代表的 111 晶面更为尖锐,这说明分散剂的添加对催化剂表面 Pt 物质结晶状态产生了明显影响,加入分散剂的催化剂衍射峰强度增加,结晶度变好,这与汪义超^[34]的研究相符。

通过软件对 XRD 图谱中峰型信息进行分析,得到 FWHM 和 2θ 等信息,根据 Scherrer 方程对结晶尺寸进行计算,结果见表 1。

表 1 C60/Pt 和 C60/Pt⁺ 催化剂中 Pt 粒度

Tab.1 Particle size of Pt in C60/Pt and C60/Pt⁺ catalysts

催化剂	Peak	2θ/(°)	FWHM	d/Å
C60/Pt ⁺	Pt(111)	39.60	1.089	67.83
C60/Pt	Pt(111)	39.29	0.771	95.81

由表 1 可知,C60/Pt 中 Pt 粒子 111 晶面方向厚度约为 95.81 Å,而 C60/Pt⁺ 中 Pt 粒子 111 晶面厚度约为 67.83 Å,晶体尺寸变小,这可能是分散剂添加使 Pt 更分散。Wakayama 等^[35]研究了二氧化硅中 Pt 粒子尺寸与其催化性能的关系,结果表明在流动 H₂ 的还原过程中,粒径较小的 Pt 纳米颗粒具有更高的催化效率,说明分散剂添加可获得催化效率更高的催化剂,与本试验结论一致。

2.4 分散剂对 C60/Pt 的催化活性影响

催化活性是改变反应速度的关键,加入分散剂可提高催化剂分散性,可增强催化剂活性。在氢化

条件同为 50℃ 常压,设置水相流速为 35 mL/min,油相流速为 50 mL/min,阳极催化剂为 RuO₂,载量为 0.6 mg/cm²,阴极催化剂 C60/Pt 载量为 0.4 mg/cm² (以 Pt 计),恒流充电 500 mA,分别采用 C60/Pt 催化剂和 C60/Pt⁺ 催化剂对大豆油进行氢化,其 lnI_v 与时间关系如图 9 所示。结果表明氢化 2 h 后,同一时刻下,C60/Pt 催化的氢化油碘值均高于 C60/Pt⁺ 所得到的氢化油碘值。根据氢化反应速率常数与碘价之间的关系^[36],lnI_v 与氢化时间之间存在线性联系,其斜率 kC_H 可以反映催化活性,表明 C60/Pt⁺ 具有更佳的催化活性。

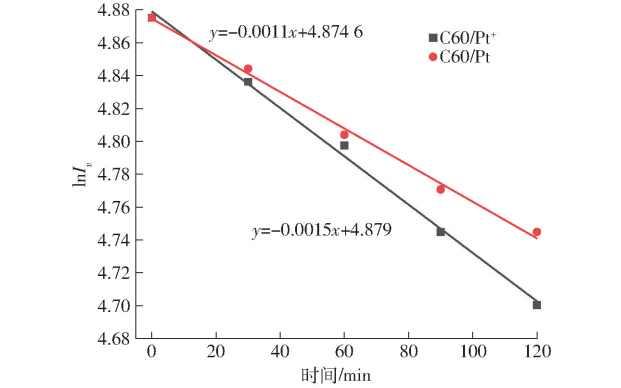


图 9 C60/Pt⁺ 和 C60/Pt 催化活性

Fig.9 C60/Pt⁺ and C60/Pt catalytic activity

3 结束语

采用吐温-80 和聚乙二醇-6000 表面活性剂对 C60/Pt 进行分散修饰。利用 SPE 电化学氢化反应器,在低温常压条件下对大豆油氢化过程展开研究,结果表明,分散剂种类和浓度对 C60/Pt 的分散性有显著影响。通过对比研究表明添加量为 0.25% 的吐温-80 分散效果最好。X 射线衍射分析表明加入分散剂提高了 Pt 结晶度。氢化结果表明,经吐温-80 修饰的 C60/Pt⁺ 催化剂相比于 C60/Pt 催化剂的催化活性显著提高。

参 考 文 献

[1] 王天西. 食品中反式脂肪酸的来源、健康风险和管控措施研究[J]. 市场监管与质量技术研究, 2023(1): 57–61.
Wang Tianxi. Research on the source, health risks and control measures of trans fatty acids in food [J]. Research on Market Supervision and Quality Technology, 2023(1): 57–61. (in Chinese)

[2] Singh N S S, Al-Mussawi W, Diab M A, et al. Alkali metal-decorated C60 fullerenes for methane storage and separation: insights from DFT calculations [J]. Chemical Physics Letters, 2025, 881:142441.

[3] Shahriari M, Jafari M, Doustdar F, et al. Comparative study of the interactions between C60 fullerene and SARS-CoV-2, HIV, eukaryotic, and bacterial model membranes: insights into antimicrobial strategies with C60-peptide hybrids [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 271:132399.

[4] Zhao L, Wang B. Encapsulating proton inside C60 fullerene: a density functional theory study on the electronic properties of cationic X+@C60 (X+ = H+, H3O+ and NH4+) [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2024, 25(22): 12014.

[5] Ma Y, Persi L, Yamakoshi Y. Synthesis and characterization of water-soluble C60-peptide conjugates [J]. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2024, 20: 777–786.

- [6] Liu D, Zhang H, Shen H, et al. Balancing carrier mobility with solvent-solid hybrid additives for high-performance non-fullerene organic solar cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 508:161037.
- [7] Gharieh S R K, Rahnamaye A H A, Baghani H R, et al. Optoelectronic, thermoelectric, and EFG of atomic nuclei of trityl-functionalized fullerene C60 using GGA and mBJ approximations[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2025, 704:417053.
- [8] Omidvar A, Soleymani H. Designing bimetallic sensors for acetone biomarker detection[J]. *ACS Omega*, 2025, 10(13): 12953 – 12960.
- [9] Faraj A, Awlqadr F H, Ahmed A, et al. Innovative therapeutic potential of C60 fullerene in nanomedicine[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2025, 113:107315.
- [10] Moztaizadeh O, Taherpour A, Taherpour A A, et al. Study of fullerene C60 effect on *Escherichia coli* in presence of antibiotics [J]. *Scientific Reports*, 2025, 16(1):41598.
- [11] Koruga D, Stanković I, Matija L, et al. Comparative studies of the structural and physicochemical properties of the first fullerene derivative FD – C60 (Fullerenol) and second fullerene derivate SD – C60 (3HFWC) [J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(5):14262.
- [12] Yan X, Lin X, Ma C, et al. Hydrophobic C60 – modified PVDF membrane with micro-nano structures for mitigating CaSO₄ scaling in direct contact membrane distillation (DCMD) [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113605.
- [13] Okon E O, Mathias G E, Runde M, et al. Titanium and copper tailoring of fullerene (Cu – Ti@C60) as a sensor nanostructured for toxic gas pollutants: a DFT study[J]. *Diamond and Related Materials*, 2025, 154:112147.
- [14] Liu F, Zhu Y, Xiong J, et al. Efficient post-treatment strategy for enhancing the performance and stability of the inverted perovskite solar cells based on Boc – D – Val – OH[J]. *Organic Electronics*, 2025, 141:107228.
- [15] Bayazit M K, Yau H C, Roberts C S, et al. A diameter selective fullerene-mediated supramolecular self-assembly motif for single-walled carbon nanotube enrichment[J]. *Carbon*, 2025, 244:120613.
- [16] 李耀周. 富勒烯 C60 基 Ru 催化剂的制备及析氢性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2023.
Li Yaozhou. Preparation of fullerene C60-based Ru catalysts and study on hydrogen evolution performance[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2023. (in Chinese)
- [17] Xu B, Yang X, Wang X, et al. A novel catalyst support for DMFC: onion-like fullerenes[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 160 – 164.
- [18] 夏国锋, 徐东红, 方帅男. 催化剂涂覆膜电极工艺在燃料电池膜电极制备中的应用和发展信息记录材料[J]. *信息记录材料*, 2024, 25(6): 45 – 48, 51.
Xia Guofeng, Xu Donghong, Fang Shuainan. Application and development of catalyst-coated film electrode process in the preparation of fuel cell membrane electrodes[J]. *Information Recording Materials*, 2024, 25(6): 45 – 48, 51. (in Chinese)
- [19] 余维胜. 聚电解质燃料电池离聚物制备与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2024.
Yu Weisheng. Preparation and performance study of polyelectrolyte fuel cell-derived polymers[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2024. (in Chinese)
- [20] 杨代辉, 马东伟, 史晓斐, 等. 介孔载体催化剂的制备及膜电极的性能[J]. *电池*, 2024, 54(6): 766 – 771.
Yang Daihui, Ma Dongwei, Shi Xiaofei, et al. Preparation of mesoporous support catalysts and properties of membrane electrodes[J]. *Battery*, 2024, 54(6): 766 – 771. (in Chinese)
- [21] 张恒通, 黄小华, 张钰霖, 等. 多壁碳纳米管分散剂的制备及分散性能研究 材料研究与应用[J]. *材料研究与应用*, 2023, 17(1): 24 – 36.
Zhang Hengtong, Huang Xiaohua, Zhang Yulin, et al. Research on the preparation and dispersion properties of multi-walled carbon nanotube dispersants[J]. *Materials Research and Application*, 2023, 17(1): 24 – 36. (in Chinese)
- [22] Piotrowski P, Pawłowska J, Bilewicz R, et al. Selective and reversible self-assembly of C60 fullerene on a 9,10-bis(S-acetylthiomethyl)anthracene modified gold surface[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(58): 53101 – 53106.
- [23] 金一, 安帅, 刘欣, 等. 基于 X 射线荧光光谱-X 射线衍射技术的泥土物证分析与区域分类鉴别研究[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(5): 744 – 754.
Jin Yi, An Shuai, Liu Xin, et al. Research on soil physical evidence analysis and regional classification identification based on X-ray fluorescence spectroscopy-X-ray diffraction technology[J]. *Rock and Ore Testing*, 2024, 43(5): 744 – 754. (in Chinese)
- [24] Prato M, Suzuki T, Foroudian H, et al. [3 + 2] and [4 + 2] Cycloadditions of fullerene C60[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(4): 1594 – 1595.
- [25] 王远港, 杨蕊萌, 王有杰, 等. Fe 和 Ni 共掺杂 ZnO 复合光催化剂的制备及其光催化活性研究[J]. *化工新型材料*, 2025, 53(6): 202 – 208.
Wang Yuangang, Yang Ruimeng, Wang Youjie, et al. Preparation of Fe and Ni-co-doped ZnO composite photocatalyst and its photocatalytic activity[J]. *New Chemical Materials*, 2025, 53(6): 202 – 208. (in Chinese)
- [26] 谢家贺, 何湘柱, 吴斌杰. 改性碳纳米管在水溶液中分散性的检测及其影响因素[J]. *电镀与涂饰*, 2025, 44(1): 134 – 139.

Xie Jiahe, He Xiangzhu, Wu Binjie. Detection of dispersion of modified carbon nanotubes in aqueous solution and influencing factors[J]. Electroplating and Coating, 2025, 44(1):134 – 139. (in Chinese)

[27] 吕寒梅. 纳米锂镧锆钽氧固体电解质粉体的分散性及其在固态锂电池中的应用[D]. 青岛: 青岛大学, 2023.
Lü Hanmei. Dispersibility of nano lithium lanthanum zirconium tantalum oxide solid electrolyte powder and its application in solid-state lithium batteries[D]. Qingdao: Qingdao University, 2023. (in Chinese)

[28] Cheong A M, Tan K W, Tan C P, et al. Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) seed oil-in-water pickering nanoemulsions stabilised by mixture of sodium caseinate, Tween 20 and β -cyclodextrin[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 934 – 941.

[29] Maryudi M, Hakika D C, Amillia A. Morphology and selected properties of cellulose acetate membranes for environmental applications[J]. Polimery, 2024, 69(5): 292 – 299.

[30] 张娟娟, 陈晓峰, 林才, 等. 聚乙二醇为分散剂制备纳米生物活性玻璃粉体[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(2): 257 – 261.
Zhang Juanjuan, Chen Xiaofeng, Lin Cai, et al. Preparation of nanobioactive glass powders by polyethylene glycol as a dispersant[J]. Silicate Bulletin, 2010,29(2): 257 – 261. (in Chinese)

[31] 汪凌岳. 富勒烯基微纳结构调控及其电催化性能研究[D]. 盐城: 盐城工学院, 2024.
Wang Lingyue. Research on the regulation of fullerene-based micro-nano structures and their electrocatalytic performance[D]. Yancheng: Yancheng Institute of Technology, 2024. (in Chinese)

[32] 张好强, 吴昱鑫, 张傲, 等. 碳纳米管分散性及功能化表征方法的研究现状[J]. 炭素技术, 2024, 43(2): 1 – 5,70.
Zhang Haoqiang, Wu Yuxin, Zhang Ao, et al. Research status of dispersion and functional characterization methods of carbon nanotubes[J]. Carbon Technology, 2024, 43(2): 1 – 5,70. (in Chinese)

[33] Hu Y, Yang X, Cao S, et al. Effect of the dispersants on Pd species and catalytic activity of supported palladium catalyst[J]. Applied Surface Science, 2017, 400: 148 – 153.

[34] 汪义超. WxSnyMgzO 催化剂的制备工艺改进及性能评价[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020.
Wang Yichao. Improvement of preparation process and performance evaluation of WxSnyMgzO catalyst[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2020. (in Chinese)

[35] Wakayama H, Setoyama N, Fukushima Y. Size-controlled synthesis and catalytic performance of Pt nanoparticles in micro- and mesoporous silica prepared using supercritical solvents[J]. Advanced Materials, 2003, 15(9): 742 – 745.

[36] Zhou Q, Huang Z, Ni J, et al. Boosting Pt utilization via strategic Co integration: structural and mechanistic investigation of high-performance Pt – Co alloy nanocatalysts for catalytic benzene combustion[J]. Applied Surface Science, 2024, 670: 160647.

(上接第 350 页)

[33] 王毅, 刘志刚, 刘永新, 等. 氧化-生物双降解膜对土壤水热变化及烟株生长的影响[J]. 中国烟草科学, 2023, 44(1): 24 – 31.
Wang Yi, Liu Zhigang, Liu Yongxin, et al. Effect of uncovering and applying degradable film on soil hydrothermal changes and flue-cured tobacco growth[J]. Chinese Tobacco Science, 2023, 44(1): 24 – 31. (in Chinese)

[34] 董勤各, 刘卿玥, 牛雨婷, 等. 不同覆膜灌溉方式下春玉米田土壤水盐氮动态变化规律[J]. 农业机械学报, 2025, 56(10): 671 – 683.
Dong Qin'ge, Liu Qingyue, Niu Yuting, et al. Effects of different mulch irrigation methods on soil water – salt – nitrogen dynamics in spring maize fields[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2025, 56(10): 671 – 683. (in Chinese)

[35] 赵引, 李国安, 夏江宝, 等. 覆膜和灌水量对制种玉米根系分布及产量的影响[J]. 农业工程学报, 2022, 38(15): 104 – 114.
Zhao Yin, Li Guoan, Xia Jiangbao, et al. Effects of film mulching and irrigation amount on the root distribution and yield of seed-maize[J]. Transactions of the CSAE, 2022, 38(15): 104 – 114. (in Chinese)

[36] 穆晓国, 高虎, 李梅花, 等. 不同类型地膜覆盖对土壤质量、根系生长和产量的影响[J]. 环境科学, 2023, 44(6): 3439 – 3449.
Mu Xiaoguo, Gao Hu, Li Meihua, et al. Effects of diffent types of plastic film mulching on soil qualiuty, root growth, ang yield [J]. Environmental Science, 2023, 44(6): 3439 – 3449. (in Chinese)

[37] 张友良, 汪兆辉, 冯绍元, 等. 覆膜滴灌条件下滴灌湿润比和施氮量对甘薯生长的影响[J]. 农业机械学报, 2021, 52(7): 261 – 270.
Zhang Youliang, Wang Zhaohui, Feng Shaoyuan, et al. Effects of soil wetted percentages and nitrogen fertilizations on sweet potato growth under drip irrigation with film mulching[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52(7): 261 – 270. (in Chinese)