

# 铁基催化剂 $\text{Fe}_2\text{P}/\text{C}$ 的设计合成及其温和条件下对硝基化合物的选择性催化加氢性能研究

云瑞瑞 马婉娇

(安徽师范大学 化学与材料科学学院,安徽 芜湖 241001)

**摘要** 调节金属纳米颗粒的催化活性及选择性是催化领域的一个长期课题. 本文利用细菌(ATCC 19367)为含磷前驱体通过不同的金属/细菌比例及热解温度设计合成了一种新型铁基催化剂. 过 X-射线粉末衍射、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X-射线光电子能谱、电感耦合等离子体原子发射光谱仪等手段对所得化合物进行了结构及物相表征. 本文针对不同热解时间,热解温度及金属比例系统的研究了催化剂的合成过程,通过分析表明,随着热解温度从 600 °C 升到 900 °C,催化剂由单一的多孔碳逐渐到  $\text{Fe}_2\text{P}$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  转化. 通过电子显微镜可以看出,金属纳米颗粒均匀的分布在多孔碳上. 该铁基磷化物对硝基化合物具有较好的加氢还原催化功能,通过对比不同官能团取代的硝基催化加氢可以看出,常温常压下,该催化剂可以选择性的对硝基化合物的硝基进行加氢. 通过循环实验证明,该催化剂具有很好的稳定性及可回收性.

**关键词** 负载型金属催化剂;硝基化合物;加氢还原

**中图分类号** O614

**文献标识码** A

## 0 引言

负载型金属催化剂已广泛应在工业中应用于多种化学反应<sup>[1-6]</sup>. 因此设计合成具有高催化活性和高选择性的多相金属催化剂引起了材料学家的极大兴趣. 尤其是醛、酮和硝基化合物的选择性加氢在化学工业领域中起着至关重要的作用. 官能化的硝基化合物选择性的加氢转化为氨基化合物是工业上重要的化学反应,该转化主要应用于农业化学,颜料和制药工业中<sup>[7-9]</sup>. 因而,实现高选择性和高转化率已成为设计催化剂的主要关注点. 近年来,越来越多的方法被应用于制备合成高效催化剂,例如在催化剂的载体上掺杂氮原子及双金属协同效应等<sup>[10-12]</sup>.

近期出现许多关于使用贵金属催化剂选择性的对醛,酮和硝基化合物等催化加氢生成醇和胺化合物的报道,但由于贵金属的储备和高成本限制了它们的广泛应用,因此开发资源丰富的金属催化剂尤其是非贵金属催化剂引起了越来越多的研究人员的关注. 非贵金属如铁,钴和镍不仅在地球上有着极其丰富的含量,而且在催化方面也具有优异的性质<sup>[13-15]</sup>.

钴<sup>[16,17]</sup>和镍<sup>[18,19]</sup>纳米粒子和单原子是各种催化反应中的常用催化剂,包括各种不饱和键的加氢反应,如  $\text{C}=\text{C}$ <sup>[20-22]</sup>,  $-\text{NO}_2$ <sup>[23-25]</sup> 和  $\text{C}=\text{O}$ <sup>[26,27]</sup> 键等. 但是 Co 和 Ni 的纳米颗粒在高温下容易聚集,这导致金属催化剂比表面积及催化剂活性位点的减少. 因此,改变设计合成方法以克服催化剂颗粒聚集的问题,同时增加比表面积和活性位点以改善反应条件和提高催化选择性的报道不断涌出. 如中科大的张颖副教授课题组成功地将钴负载到  $\text{ZrLa}_{0.2}\text{O}_x$  上,得到了分散性好,比表面积大的钴纳米颗粒,并具有优异的催化性能<sup>[28]</sup>. Matthias Beller 课题组<sup>[29,30]</sup>报道了一种获得高效产氢材料的简单合成方法,该材料是将钴纳米颗粒负载到氮原子掺杂的二氧化钛载体表面. 以上所述的方法都很好解决了催化剂分散的问题,催化性能得到了很大提高. 但唯一的缺点是他们仍然使用氢气作为氢源进行加氢反应,为加氢反应带来了危险性. 因此,找到一种合成简

收稿日期:2019-01-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21401004);安徽省自然科学基金项目(1508085QB36)资助

通讯作者:云瑞瑞,男,汉族,博士,副教授,研究方向:功能纳米材料及催化,E-mail:ruihui58@ahnu.edu.cn.

单,催化条件温和,加氢选择性高的催化剂已成为当今催化剂设计的必然选择.

综合考虑到以上原因,本文设计了一种新的方法合成多孔碳负载的磷化铁纳米颗粒.经过筛选不同的合成及磷化方法及扫描电镜、投射电镜分析得出,催化剂颗粒约为 35 nm 时,该催化剂具有较好的催化性能,该催化剂能够在室温下通过水合肼作为氢源选择性的催化还原硝基化合物.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

本文所用到的试剂及相关药品均为市售分析纯,除特殊说明外,均是购买后直接使用,没有经过特殊的提纯过程.红外光谱测试使用的是 VECTOR TM 22 FT-IR 红外光谱仪在  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  区间测试数据(使用溴化钾压片);元素分析使用了 Variomicro(C、H、N)元素分析仪测定.热重分析(TGA)使用 Perkin-Elmer TGA 热重分析仪(在氮气气氛下,升温速率为  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ );透射电子显微镜使用 JEOL-2011 进行测试,电子加速能量为 200 kV.粉末 X 射线衍射数据使用 Bruker D8 ADVANCE X 射线仪测试(铜靶,  $\lambda=1.5418\text{ \AA}$ ,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度为  $5^{\circ}/\text{min}$ ).催化剂中 Fe 的含量通过 Optima 7300 DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定.X 射线光电子能谱(XPS)在 ULVAC PHI Quantera 上进行测试.

### 1.2 催化剂的制备

细菌为 ATCC 19367 脱氮副球菌,培养基中的细菌经过脱水(培养基中的细菌用 100 mmol/L, pH 为 6.8 的磷酸盐缓冲溶液清洗 3 次;再分别用不同浓度的乙醇(50%, 70%, 80%, 90%)脱水 1 次,每次 10-15 min,最后使用 100% 乙醇脱水 3 次,每次 10-15 min),烘干,研磨得到固体粉末,将该粉末和一定比例的三聚氰胺放入研钵中研磨,再放入瓷舟中,在管式炉中氩气氛围中  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  煅烧 1 h,得到黑色固体粉末 A 作为对比.

培养基中的细菌用 100 mmol/L, pH 为 6.8 的磷酸盐缓冲溶液清洗 3 次;再分别用不同浓度的乙醇(50%, 70%, 80%, 90%)脱水 1 次,每次 10-15 min,最后使用无水乙醇脱水 3 次,每次 10-15 min.称取一定量的固体粉末,放入乙醇溶液中,再滴入配置好的九水合硝酸铁水溶液,充分搅拌后烘干得到表面均匀吸附九水合硝酸铁的固体粉末 B.将该粉末和不同比例的三聚氰胺放入研钵中研磨,再放入瓷舟中,在管式炉中氩气氛围中  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  煅烧 1 h,得到黑色固体粉末即为所述催化剂  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{C}$ .

### 1.3 加氢反应

催化反应均在 25 mL 的反应瓶中磁力搅拌下进行,催化加氢反应选择 0.5 mmol 硝基苯为底物 30 mg  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{C}$  作为催化剂及水合肼作为氢源在常温常压下进行加氢反应.反应产物使用正十六烷作为内标进行气相色谱分析,进一步确认产物.

### 1.4 循环实验

催化剂的稳定性实验使用催化剂 30 mg 及 0.5 mmol 硝基苯以水合肼作为氢源在常温常压下进行反应.反应结束后使用磁石将催化剂与反应后的溶液进行分离,随后加入等物质的量的硝基苯.循环使用 20 次后,将分离后的催化剂进行物相及形貌表征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

对所合成的黑色粉末进行 XRD 测试分析,得到结果如图 1(a)所示,当固体粉末 B 中九水合硝酸铁的质量比例为 2 : 1,三聚氰胺的质量比例为 1 : 4 时,该粉末在氩气氛围  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  热解 1 h,所得材料为单一物相  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{C}(51\text{-}0943)$ ;当温度降到  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下,无论如何调控细菌粉末,九水合硝酸铁和三聚氰胺的质量比例,

均无法得到金属化合物的峰,XRD 衍射花样中显示只有碳峰(46-0943); $800\text{ }^\circ\text{C}$  以上,不同的三聚氰胺比例,无论如何调控细菌粉末和九水合硝酸铁的质量比例,XRD 均只有金属单质铁,衍射花样为 PDF 卡片(06-0696). 由此我们可以推测,当温度过高时,碳的还原性过强是铁离子被还原为  $\text{Fe}$  单质. 我们还对催化剂的热解时间进行了研究, $800\text{ }^\circ\text{C}$  3 h,固体粉末 B 和九水合硝酸铁的质量比例为 2 : 1,三聚氰胺的质量比例为 1 : 4 时,所得催化剂的 XRD 衍射花样显示的物相只有  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  (39-1346). 对此,我们推测随着煅烧时间的延长,三聚氰胺逐步气化凝固到石英管上,保护气中混有部分杂质气体,使得催化剂从  $\text{Fe}_2\text{P}$  转变成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

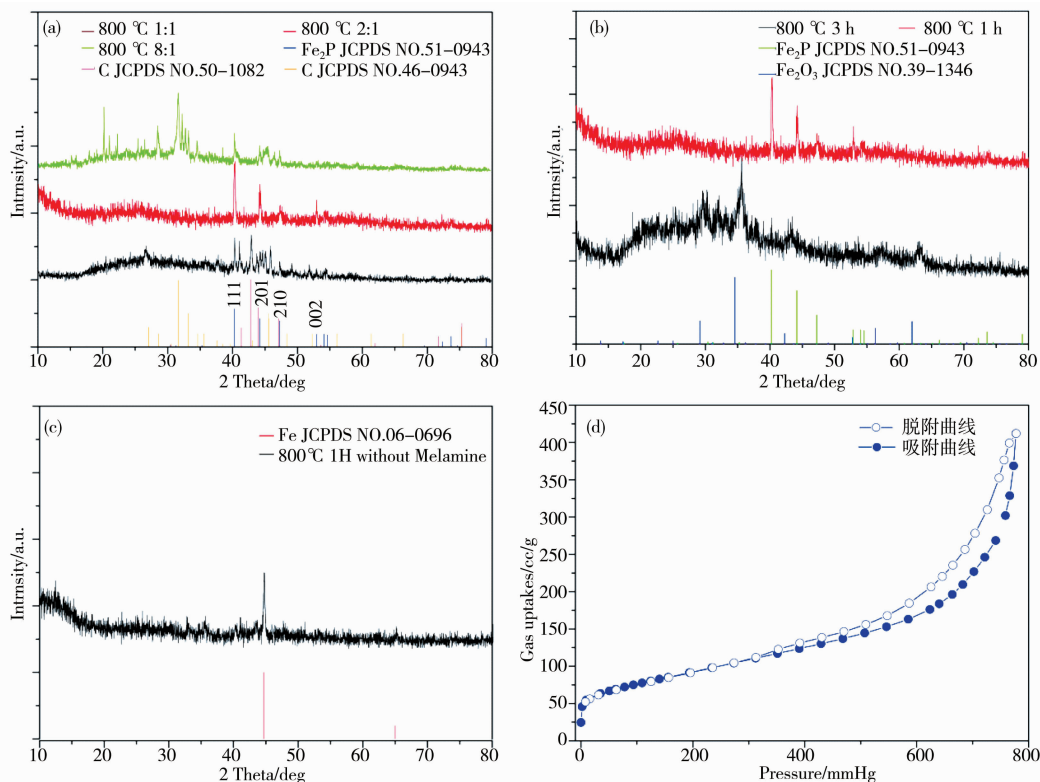


图 1 不同条件下合成得到的催化剂的 X 射线粉末衍射花样及 77 K 氮气吸附数据(a)为不同金属盐及细菌比例在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  热解 1 h;(b)为金属盐及细菌比例为 2 : 1 时,在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下热解不同时间;(c)为未加三聚氰胺热解 1 h;(d)为催化剂 77 K 下的氮气吸附等温线

从图 2(a)的电镜图中我们可以看出,细菌脱水后为均匀的多孔壳层组织,可以很好的吸收其他金属离子,这样就使得本实验可以顺利的进行.脱水后的细菌吸附硝酸铁并经过高温热解后,从图 2(b)我们可以看出,所得的热解物貌似有了一定程度的板结,因此我们对热解物我们使用了透射电子显微镜进行表征,图 2(c)显示,细菌外壳变成了很薄的碳膜,而金属铁离子则被细菌组织中的磷脂磷化成  $\text{Fe}_2\text{P}$  颗粒,且粒径大小均一并分布在多孔碳上面,我们从图 2(d)中可以看出, $\text{Fe}_2\text{P}$  颗粒大小约为 35 nm.

催化剂  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{C}$  中铁的含量通过电感耦合等离子体原子发射光谱而测定,本文使用的催化剂铁含量为 15.4%. 本文通过 X 射线光电子能谱(XPS)进一步研究  $\text{Fe}_2\text{P}$  的表面组成及化学态,如图 3 所示,铁的 2p 轨道电子出现两个宽峰分别归属与铁的  $2p_{3/2}$  及  $2p_{1/2}$ . 该结果能够很好的与 XRD 衍射花样吻合,进一步证明了所合成的催化剂为  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{C}$ .

## 2.1 催化性能表征

合成所得催化剂在水合肼作为氢源,进行常温常压加氢还原硝基化合物,选择硝基苯作为标准反应物,如图 4 所示,对于硝基苯中的硝基加氢还原可以在 20 min 左右得到产率 99% 及选择性 100% 的催化效果. 鉴于该催化剂对硝基有较高催化活性及选择性,我们进一步研究了该催化剂对含有不同取代基的硝基化合

物的催化加氢性能. 如表 1 所示, 当取代基为卤素原子时, 该催化剂对硝基一样有较高的活性, 在产物中并没有发现有脱卤现象, 说明了该催化剂对卤素取代的硝基化合物有着同样的催化活性及选择性. 同时我们还将取代基扩大至官能团如氨基、羟基等, 该催化剂同样也表现了较高的催化活性及选择性.

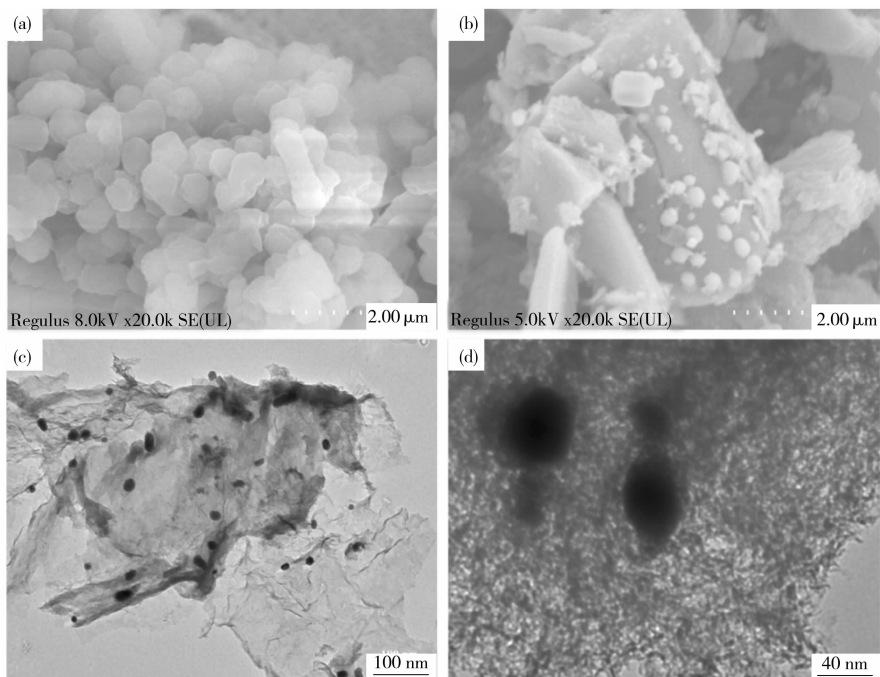


图 2 催化剂电镜图(a)细菌脱水后的扫描电镜,(b)为 800 °C 热解 1 h 的扫描电镜,(c)为热解后的投射电镜

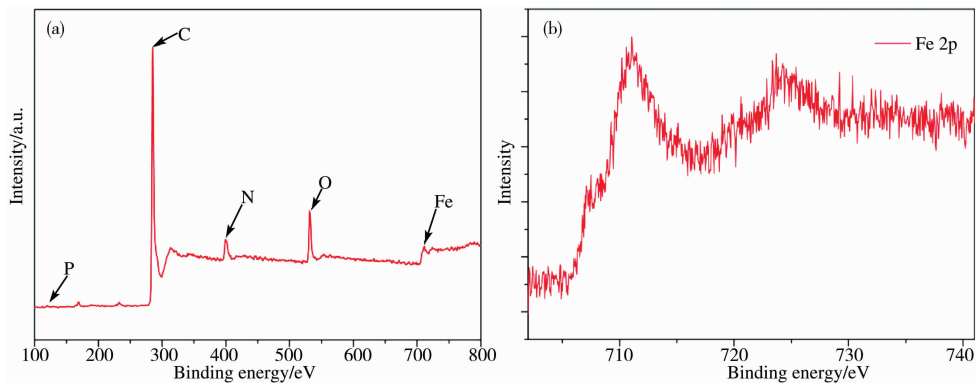


图 3 催化剂 XPS 图谱

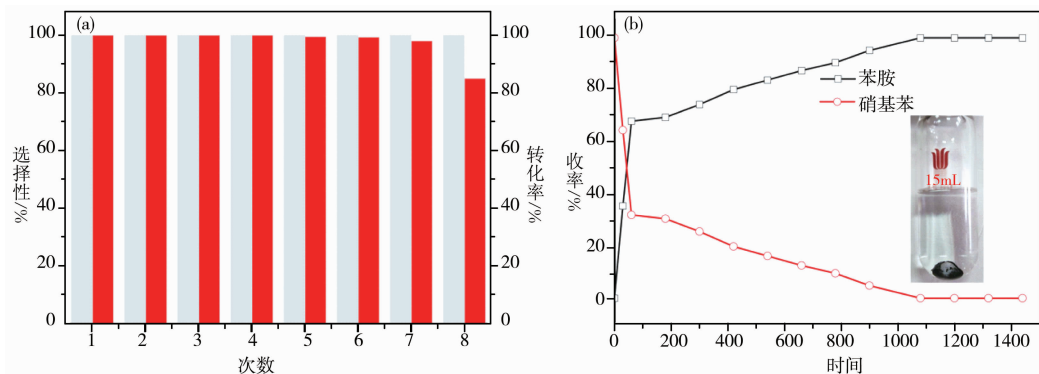
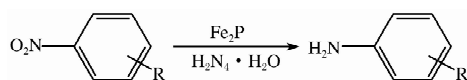


图 4 (a) 催化剂的循环稳定性,(b) 催化剂加氢反应转化率与时间的关系及磁性分离回收

催化剂的稳定性及可回收性是催化剂性能的重要指标, 为了考查所得催化剂的稳定性及可回收性, 如图 4(a)所示, 催化剂可以循环使用多次, 而催化活性及选择性并没有降低. 通过电镜及 XRD 进一步证实了在

循环使用之后,催化剂的形貌及物相组成都没有发生改变.由于催化剂具有较高的磁性,因此,在催化反应结束后,可以使用磁铁将催化剂与反应后的溶液很好的分离.

表1 不同官能团取代的硝基化合物的催化加氢数据



编号	底物	时间/h	转化/选择/%	编号	底物	时间/h	转化/选择/%
1		0.3	100/>99	7		0.3	100/>99
2		0.3	100/>99	8		0.5	100/>99
3		0.3	100/>99	9		0.5	100/>99
4		0.3	100/>99	10		0.3	100/>99
5		0.5	100/>99	11		0.3	100/>99
6		0.3	100/>99	12		0.3	100/>99

### 3 结论

设计了一种高稳定性,回收简单的新型多孔碳负载的金属磷化物催化剂,文中利用细菌(ATCC 19367)为含磷先驱体通过不同的热解温度、金属比例、三聚氰胺比例设计合成了一系列新型催化剂.通过 X-射线粉末衍射、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱、电感耦合等离子体原子发射光谱仪等手段对所得材料进行了结构及物相表征.由电子显微镜图片可以看出,Fe<sub>2</sub>P 纳米颗粒均匀的分布在多孔碳上.通过催化实验证明,该铁基磷化物对硝基化合物具有较好的加氢还原催化功能,通过对比不同官能团取代的硝基催化加氢可以看出,常温常压下,该催化剂可以选择性的对硝基化合物的硝基进行加氢还原.

### 参 考 文 献

- [1] Song J, Huang Z F, Pan L, et al. Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions[J]. Appl Catal B: Environ, 2018, 227: 386-408.
- [2] Jia J, Qian C, Dong Y, et al. Metal-complex chromophores for solar hydrogen generation[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46: 631-4644.
- [3] Siddiki S M A H, Toyaoab T, Shimizu K. Acceptorless dehydrogenative coupling reactions with alcohols over heterogeneous catalysts[J]. Green Chem, 2018, 20: 2933-2952.

- [4] Song T, Ren P, Duan Y, et al. Cobalt nanocomposites on N-doped hierarchical porous carbon for highly selective formation of anilines and imines from nitroarenes[J]. *Green Chem*, 2018, 20: 4629-4637.
- [5] Yang J, Yuan M, Xu D, et al. Highly dispersed ultrafine palladium nanoparticles encapsulated in a triazinyl functionalized porous organic polymer as a highly efficient catalyst for transfer hydrogenation of aldehydes[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 18242-18251.
- [6] Lei L, Wu Z, Liu H, et al. A facile method for the synthesis of graphene-like 2D metal oxides and their excellent catalytic application in the hydrogenation of nitroarenes[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 9948-9961.
- [7] Villaverde M, Bertero N, Garetto T, et al. Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts[J]. *Catal Today*, 2013, 213: 87-92.
- [8] Zhao F, Ikushima Y, Chatterjee M, et al. An effective and recyclable catalyst for hydrogenation of  $\alpha, \beta$ -unsaturated aldehydes into saturated aldehydes in supercritical carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5: 76-79.
- [9] Rautenstrauch V, Hoang-Cong X, Churlaud R, et al. Hydrogenation versus transfer hydrogenation of ketones: two established ruthenium systems catalyze both[J]. *Chem Eur J*, 2003, 9: 4954-4967.
- [10] Zanotti-Gerosa A, William M G, Hems P. Ketone hydrogenation technology[J]. *ChemInform*, 2005, 36: 25-29.
- [11] Jagadeesh R V, Surkus A E, Junge H, et al. Nanoscale  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -based catalysts for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines[J]. *Science*, 2013, 342: 1073-1076.
- [12] Camacho-Bunquin J, Ferrandon M, Sohn H, et al. Chemoselective hydrogenation with supported organoplatinum(IV) catalyst on Zn(II)-modified silica[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 3940-3951.
- [13] Peng Y, Geng Z G, Zhao S, et al. Pt Single Atoms Embedded in the Surface of Ni Nanocrystals as Highly Active Catalysts for Selective Hydrogenation of Nitro Compounds[J]. *Nano Lett*, 2018, 18: 3785-3791.
- [14] Deng Y, Gao R, Lin L, et al. Solvent Tunes the selectivity of hydrogenation reaction over  $\alpha$ -MoC Catalyst[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 14481-14489.
- [15] Kong X, Fang Z, Bao X, et al. Efficient hydrogenation of stearic acid over carbon coated NiFe catalyst[J]. *J Cat*, 2018, 367: 139-149.
- [16] Fan R, Chen C, Han M, et al. Carbothermal methods: highly dispersed copper nanoparticles supported on activated carbon as an efficient catalyst for selective reduction of vanillin[J]. *Small*, 2018, 14: 1801953.
- [17] Li Y, Hu Y, Wu X F. Non-noble metal-catalysed carbonylative transformations[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 172-194.
- [18] Wang X, He Y, Liu Y, et al. Atomic layer deposited Pt-Co bimetallic catalysts for selective hydrogenation of  $\alpha, \beta$ -unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols[J]. *J Catal*, 2018, 366: 61-69.
- [19] Giziński D, Goszewska I, Zieliński M, et al. Chemoselective flow hydrogenation of  $\alpha, \beta$ -Unsaturated aldehyde with nano-nickel[J]. *Catal Comm*, 2017, 98: 17-21.
- [20] Jeong H, Kim C, Yang S, et al. Selective hydrogenation of furanic aldehydes using Ni nanoparticle catalysts capped with organic molecules[J]. *J Cat*, 2016, 344: 609-615.
- [22] Chirik P J. Iron- and cobalt-catalyzed alkene hydrogenation: catalysis with both redox-active and strong field ligands[J]. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 1687-1695.
- [23] Rösler S, Obenaus J, Kempe R. A highly active and easily accessible cobalt catalyst for selective hydrogenation of C=O bonds[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7998-8001.
- [24] Yang Jian, Zhang Fengjun, Lu Haiyuan, et al. Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 10889-10893.
- [25] Ma X, Zhou Y X, Liu H, et al. A MOF-derived Co-CoO@N-doped porous carbon for efficient tandem catalysis: dehydrogenation of ammonia borane and hydrogenation of nitro compounds[J]. *Chem Commun*, 2016, 52: 7719-7722.
- [26] Song J, Huang Z F, Pan L, et al. Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 386-408.
- [27] Sun S, Quan Z, Wang X. Selective reduction of nitro-compounds to primary amines by nickel-catalyzed hydrosilylative reduction[J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 84574-84577.
- [28] Audemar M, Ciotonea C, De Oliveira Vigier K, et al. Selective Hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in the presence of a recyclable cobalt/SBA-15 catalyst[J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8: 1885-1891.

- [29] Berke H. Conceptual approach to the reactivity of dihydrogen[J]. *Chem Phys Chem*, 2010, 11: 1837-1849.
- [30] Ma Y, Xu G Y, Wang H, et al. Cobalt nanocluster supported on ZrRenOx for the selective hydrogenation of biomass derived aromatic aldehydes and ketones in water[J]. *ACS Catal*, 2018, 8: 1268-1277.
- [31] Chen F, Li W, Sahoo B, et al. Hydrogenation of pyridines using a nitrogen-modified titania-supported cobalt catalyst[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 1-6.
- [32] Vivancos Á, Beller M, Albrecht M. NHC-based iridium catalysts for hydrogenation and dehydrogenation of N-heteroarenes in water under mild conditions[J]. *ACS Catal*, 2018, 8: 17-21.

## The Design and Synthesis of Fe-based Catalyst Fe<sub>2</sub>P/C with High Chemoselectivity of Hydrogenation of Nitro Compounds at Mild Conditions

YUN Rui-rui MA Wan-jiao

(School of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 214001, China)

**Abstract** Tuning the activity and selectivity of metal nanoparticles (NPs) is a long-term pursuit in the field of catalysis. Herein, a novel supported Fe-based catalyst was designed and synthesized by pyrolyzing the metal and the bacteria (ATCC 19367) within different temperature. The catalyst was characterized by powder X-ray diffraction, SEM, TEM, XPS and ICP. Interestingly, the materials will convert to C, Fe<sub>2</sub>P and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> step by step, due to the temperature up to 900 °C from 600 °C. The EM images show Fe<sub>2</sub>P nanoparticles are well dispersed on porous carbon. The Fe-based catalyst is preferentially activate -NO<sub>2</sub> bond over other functional groups in water with hydrazine hydrate (HH). The experimental assessment of these hydrogenation of nitro compounds unveil that different size of Fe-based catalysts with different activity and selectivity with hydrogenation of the substrate. Moreover, this catalytic system is environmentally friendly because of its green solvent and harmless byproducts, and the catalyst shows outstanding stability and recyclability.

**Key words** supported metal catalysts; nitro compound; hydrogenation