

碳夹铂三明治包覆 Fe_3O_4 纳米颗粒材料催化硝基苯加氢制对氨基苯酚

乔雨晴¹, 顾 敬¹, 李文治¹, 赵 门¹, 王祥昊¹, 王双寿¹, 刘 平², 王 军³

1. 安徽工业大学化学化工学院, 安徽 马鞍山 243000;

2. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213000;

3. 南京工业大学化工学院, 江苏 南京 211816

摘要: 采用二次包覆法制备了新型碳夹铂三明治包覆 Fe_3O_4 纳米颗粒材料 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$), 运用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等对其进行了系统表征, 并考察了不同催化剂催化硝基苯加氢制对氨基苯酚的性能。研究表明: 碳化温度影响 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 的形貌、孔结构及催化性能, 在 800 °C 下制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 催化剂具有较好的催化硝基苯加氢制对氨基苯酚性能, 硝基苯转化率为 94.8%, 对氨基苯酚选择性为 80.4%。碳夹铂的三明治碳层对 Fe_3O_4 核起到保护作用, 有效提高了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 的耐酸性能, 在酸性介质中循环反应 4 次后, 硝基苯转化率仍达到 94.5%, 对氨基苯酚选择性为 70.2%。催化剂中的 Fe_3O_4 核与外围三明治碳层中的 Pt 粒子具有协同作用, 有效抑制硝基苯在金属活性位上的过度加氢, 赋予催化剂更高的对氨基苯酚选择性。

关键词: Fe_3O_4 纳米颗粒 碳包覆 硝基苯 加氢 对氨基苯酚

中图分类号: O643.38; TQ243.12

文献标识码: A

对氨基苯酚 (PAP) 是一类重要的化工原料及制药中间体, 用于生产具有广泛应用的止痛药物扑热息痛, 以及生产染料、照相和橡胶等产品^[1]。对氨基苯酚的生产方法有很多, 包括对硝基苯酚法、硝基苯法、苯酚法和对硝基氯化苯法等, 其中硝基苯直接加氢法具有工艺流程短、成本低和污染小等优点, 是具有重要工业应用价值的绿色生产工艺, 但同时也是最具挑战性的方法^[2-3]。硝基苯法制备 PAP 通常采用 Pd, Pt 和 Rh 等贵金属负载型材料作为加氢催化剂^[5-7], 采用液体硫酸作为重排催化剂, 硝基苯首先在金属活性位上加氢生成中间产物苯基羟胺 (PHA), 随后 PHA 在酸性催化剂作用下发生 Bamberger 重排反应生成 PAP^[4-7]。由于硫酸具有强腐蚀性, 常规负载型金属催化剂易被其腐蚀而流失, 造成催化剂活性下降^[7]。采用酸性离子液体^[8]和沸石分子筛^[9]等固体酸代替硫酸, 虽然能解决腐蚀问题, 但是对氨基苯酚的产率却不高, 限制了其广泛应用。因此, 设计合成具有优异加氢选择性且能够抗强酸腐蚀的新型催化剂尤为重要。

近年来, 碳包覆材料因具有独特的物理与化学性质而受到研究者的广泛关注^[10-11]。Deng 等^[12]采用二维石墨层保护金属制备“铠甲”催化剂, 有效地调变了石墨烯的电子结构, 提高了催化剂的催

收稿日期: 2021-11-30; **修订日期:** 2022-10-10。

作者简介: 乔雨晴 (1995—), 男, 硕士研究生; 顾 敬 (1983—), 女, 讲师, 通讯联系人。E-mail: gj0068@ahut.edu.cn。

基金项目: 材料化学工程国家重点实验室开放课题基金资助项目 (KL18); 江苏省绿色催化材料与技术实验室开放课题基金资助项目 (BM2012110)。

化活性。Wang 等^[13]采用氮掺杂碳封装碳化钨作为催化剂,在硫酸介质中催化硝基苯加氢,循环 5 次后仍具有 96.6% 的 PAP 选择性。Jagadeesh 等^[14]通过热解预先组装的前驱体制备得到石墨壳包覆的钴 (Co) 纳米颗粒催化剂,可循环用于催化伯胺、仲胺、叔胺以及 *N*-甲基胺的高效合成。由此可见,碳包覆型材料是解决硝基苯加氢制 PAP 工艺中酸腐蚀和加氢选择性低问题的有效材料。碳包覆材料的制备常采用高温热解法、化学气相沉积法等^[15],但制备过程中通常需要涉及高温处理,导致催化剂中的金属颗粒部分团聚,不利于催化剂性能的提高。采用在金属纳米粒子表面包覆聚合物再碳化的方法可控制包覆碳层的厚度与层数,有效降低金属颗粒的聚集。多巴胺 (DA) 是一种含有邻苯二酚和胺官能团的生物分子,室温下即可自组装在各种基质表面形成聚多巴胺 (PDA) 涂层^[16],且 PDA 的表面富含氨基、亚胺以及酚羟基等活性基团,可通过配位、螯合或还原等作用锚定金属离子^[17],有利于更好地包覆金属纳米颗粒。

Fe_3O_4 纳米粒子的能带结构介于金属和绝缘体之间,具有较高的导电性和独特的磁性,既可作为载体又可作为催化剂,被广泛应用于生物催化、废水处理以及多相催化^[18]。裸露的 Fe_3O_4 纳米颗粒由于范德华力而倾向于聚集形成更大的颗粒,导致其原始活性显著降低,因此常将 Fe_3O_4 表面涂覆碳或二氧化硅等惰性材料,以减少其尺寸与催化性能的变化^[17]。本工作采用二次包覆的方法制备碳夹铂三明治包覆 Fe_3O_4 纳米颗粒新型材料,其合成线路如图 1 所示,即在 Fe_3O_4 颗粒表面包覆聚多巴胺,利用聚多巴胺中的氨基、酚羟基等锚定 Pt 纳米粒子,随后再包覆一层聚多巴胺将 Pt 纳米粒子封装固定,经高温碳化处理,Pt 两侧的聚多巴胺转变为碳层,形成碳夹 Pt 颗粒 (C/Pt/C) 的三明治层。高温碳化过程中,多巴胺中的氮部分掺入碳层中,提高了材料的石墨化程度,促进 Fe_3O_4 颗粒与 Pt 纳米粒子之间电荷转移,二者的协同作用使催化剂具有优异硝基苯加氢制 PAP 性能。

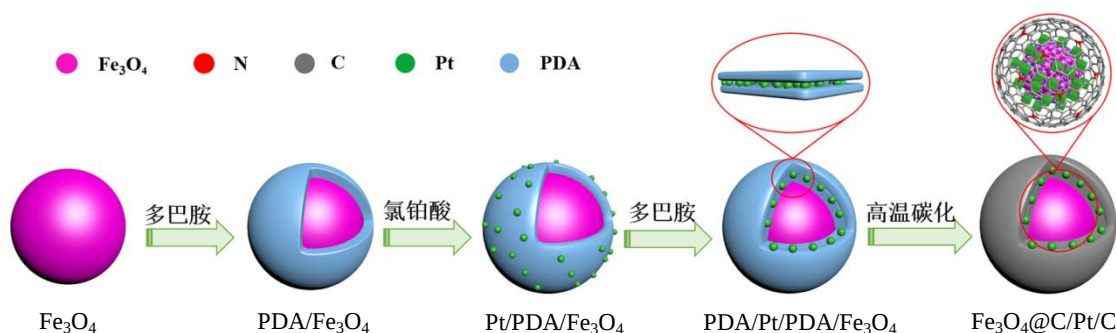


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C/Pt/C}$ 材料的合成路线示意

Fig.1 The synthesis route for the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C/Pt/C}$ samples

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 胺官能化磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备

Fe_3O_4 的制备参照文献^[19]进行,具体步骤为:称取 1,6-己二胺 (6.5 g)、无水醋酸钠 (2.0 g) 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g) 加入到 30 mL 乙二醇溶液中,将该混合液置于 50 °C 恒温下剧烈搅拌直至得到透明溶液。将上述透明溶液转移到有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,并将该水热釜置于 198 °C 烘箱内反应 6 h。反应结束后取釜并置于室温冷却,随后用水和乙醇洗涤产物并过滤,循环洗涤 3 次后将收集的产物置于 80 °C 烘箱内干燥 10 h,得到黑色粉末状固体产物为 Fe_3O_4 纳米颗粒。

1.1.2 PDA/ Fe_3O_4 材料的合成

称取 1.0 g Fe_3O_4 分散在 pH 值为 8.5 的磷酸缓冲溶液中, 超声处理 30 min 使其均匀分散, 随后在机械搅拌状态下依次加入 1.0 g 多巴胺, 0.6 g 过硫酸铵, 并剧烈搅拌 2 h。搅拌结束后用蒸馏水洗涤、过滤, 得到的产物在 80 °C 下真空干燥 12 h, 得到的黑色固体为聚多巴胺包覆于 Fe_3O_4 表面的产物, 记为 PDA/ Fe_3O_4 。

1.1.3 Pt/PDA/ Fe_3O_4 材料的合成

将 1.0 g PDA/ Fe_3O_4 材料分散在 20 mL 蒸馏水中, 随后加入一定量浓度为 0.193 1 mol/L 的 H_2PtCl_6 溶液, 室温下机械搅拌 12 h。搅拌结束后洗涤、于 80 °C 下真空干燥 10 h, 得到的黑色粉末状固体产物为 Pt/PDA/ Fe_3O_4 。

1.1.4 Fe_3O_4 @C/Pt/C 材料的合成

称取 1.0 g Pt/PDA/ Fe_3O_4 分散在 pH 值为 8.5 的磷酸缓冲溶液中, 超声处理 30 min 使其分散均匀。随后在机械搅拌状态下, 依次加入 1.0 g 多巴胺、0.6 g 过硫酸铵, 搅拌 24 h。搅拌结束后, 用蒸馏水过滤、洗涤, 80 °C 下真空干燥 12 h。最后, 干燥得到的样品置于管式炉中进行高温碳化处理, 碳化结束后收集到的产物记为 Fe_3O_4 @C/Pt/C- T , 其中 T 为碳化温度。

1.1.5 对比样品的合成

Pt/ Fe_3O_4 的制备: 将 1.0 g Fe_3O_4 分散在 20 mL 蒸馏水中, 随后加入一定量浓度为 0.193 1 mol/L 的 H_2PtCl_6 溶液, 室温下机械搅拌 12 h。搅拌结束后洗涤、真空干燥 10 h, 于 800 °C 高温碳化, 得到的黑色粉末状固体产品为 Pt/ Fe_3O_4 。

Fe_3O_4 @C 与 Pt@C 的制备: 将一定量的 Fe_3O_4 (或氯铂酸) 分散在 pH 值为 8.5 的磷酸缓冲溶液中, 再依次加入 1.0 g 多巴胺、0.6 g 过硫酸铵, 搅拌 24 h, 最后干燥、于 800 °C 高温碳化处理得到 Fe_3O_4 @C (或 Pt@C)。

1.2 催化加氢性能评价

硝基苯加氢反应在高压釜式反应器中进行。首先, 称取 0.01 g 催化剂、80 mg 硝基苯、20 mL 浓度为 1.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液, 加入到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中。反应釜密封后, 以 H_2 吹扫反应釜 5 次, 排空空气, 随后调节反应釜中 H_2 压力至 1.0 MPa。反应釜在 120 °C 下搅拌反应 2 h 后, 冷却, 减压, 用磁铁吸附分离出催化剂。采用上海五峰科学仪器配置的高效液相色谱仪 (LC-100) 测定产物组成, 使用 C18 反向色谱柱, 洗脱剂是体积比为 15:85 的甲醇/水混合液, 液体流量为 1.0 mL/min, 柱温为 20 °C。

1.3 催化剂表征

采用日本电子公司 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 对催化剂样品形貌进行分析; 采用日本电子公司 JEM-2100 型高分辨透射电镜 (TEM), 并结合能量色散 X 射线谱 (EDS) 对样品形貌、内部结构及微区成分进行分析; 采用德国布鲁克公司 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品结构进行分析, 使用 Cu-K α 射线, 扫描 2θ 为 5°~80°; 采用英国雷尼绍公司 inVia 型激光共聚焦拉曼光谱仪分析样品的石墨化程度; 采用美国麦克仪器公司 ASAP 2460 型比表面积与孔隙度吸附仪对样品的孔容、孔径和比表面积进行测试, 液氮为吸附质, 于 -196 °C 下测定; 采用美国赛默飞世尔科技公司 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析样品中的元素分布与价态。

2 结果与讨论

2.1 碳化温度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 的影响

图 2 为采用二次包覆法在不同碳化温度下制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 样品的 XRD 图谱。由图可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 在 2θ 为 30.12° , 35.48° , 43.12° , 57.03° 和 62.62° 处均出现明显的特征衍射峰, 与 Fe_3O_4 标准卡片 (PDF#88-0866) 的衍射峰相对应, 分别对应 Fe_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面, 说明铁元素以 Fe_3O_4 形式存在于材料中^[20]。不同碳化温度下制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 样品中的 Fe_3O_4 衍射峰半峰宽几乎不变, 表明被包覆的 Fe_3O_4 晶核尺寸接近, Fe_3O_4 晶核不随碳化温度的升高而聚集长大, 这归因于

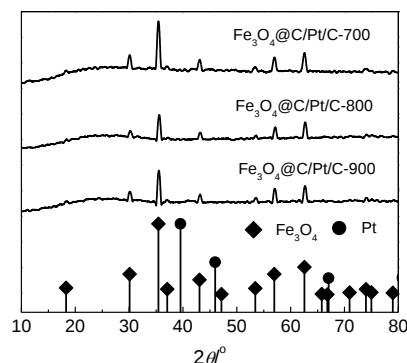


图 2 不同碳化温度下制备样品的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of samples prepared at different carbonization temperatures

Fe_3O_4 晶核外围包覆的碳夹铂三明治层, 能够有效抑制 Fe_3O_4 晶粒粒径在高温下的聚集长大。同时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 材料在 2θ 为 26° 附近有特征衍射峰, 对应于石墨碳结构的 (002) 晶面, 但该特征峰衍射强度较弱, 说明制备样品中的碳绝大部分是以无定型碳结构的形式存在^[21]。此外, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 样品的 XRD 图谱中没有观察到 Pt 的特征衍射峰, 说明 Pt 金属纳米粒子的颗粒尺寸较小且具有较高的分散度, 也进一步证实制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 样品的二次包覆方法有利于锚定和分散 Pt 纳米粒子。

碳化温度对碳材料的形貌、结构有着重要影响。图 3 为不同碳化温度下制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 样品的 SEM 图片。如图 3a 所示, 碳化温度为 700°C 制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-700$ 中不仅分散着颗粒粒径约为 200 nm 的球状颗粒, 还含有直径约 $3\ 000\text{ nm}$ 左右的球体, 该球体表面局部呈光滑状或粘连 200 nm 左右的颗粒, 这可能是由聚多巴胺聚集形成的。当碳化温度升高至 800°C 时 (图 3b), 所制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 形貌、尺寸均一, 均为粒径约为 200 nm 的球状颗粒, 没有大的聚集体球, 说明碳化温度的升高有利于碳球的分散。当温度继续升高至 900°C 时 (图 3c), 产品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-900$ 仍由形貌、粒径均一的球状颗粒组成, 但是颗粒粒径尺寸减小到 150 nm 左右, 这可能是由于样品颗粒外层包覆的碳在 900°C 高温下易发生裂解, 生成小分子碳化物逸出, 造成样品颗粒尺寸减小。

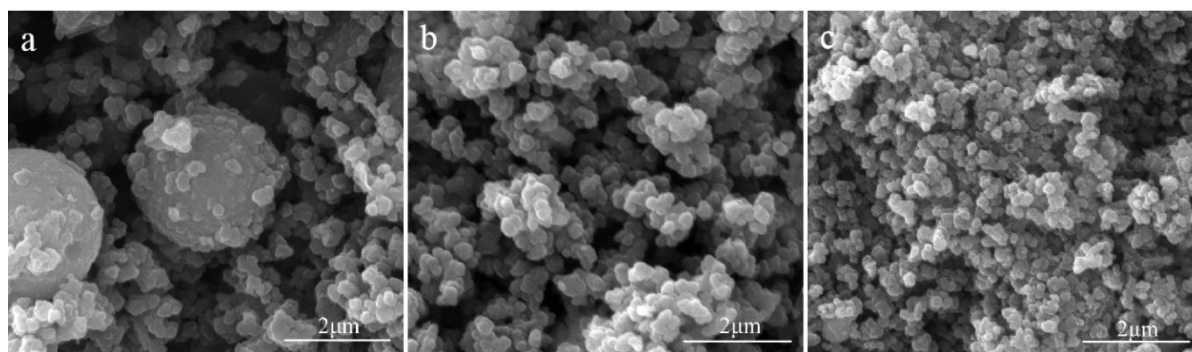


图 3 不同碳化温度下制备样品的 SEM 图片
Fig.3 SEM images of samples prepared at different carbonization temperatures
a: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-700$; b: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$; c: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-900$

图 4 为碳化温度为 800°C 下制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 产品的 TEM 图片。由图 4a 可见, 样品中

散布着直径约为 200 nm 的球状颗粒, 该球的粒径、形状与图 3b 的 SEM 表征结果一致。将球状颗粒的局部进行放大后 (图 4b), 可以观察到粒径为 2 nm 左右的金属纳米颗粒均匀分布在其中。选取该样品的局部 (图 4c) 进行 EDS 分析, 发现 C, N, O, Fe 和 Pt 元素都均匀分布在样品中, 其中 C 含量达到 80.61% 且覆盖全部产品, 说明 200 nm 的球状颗粒的主要成分为碳; Fe 元素均匀地分布在碳球颗粒中, 表面 Fe_3O_4 可能被均匀的包覆于碳球颗粒中; Pt 元素相对含量较低, 但是分布均匀, 且分布位置与 Fe 不重叠, 这从侧面证明 Pt 纳米粒子是被夹在三明治碳层中的, Pt 粒子没有与 Fe_3O_4 颗粒形成聚集的大颗粒; 样品中还含有少量的 N, 这源于多巴胺碳原料中所携带的氮元素, 该氮元素的引入有利于碳材料催化性能的提高。

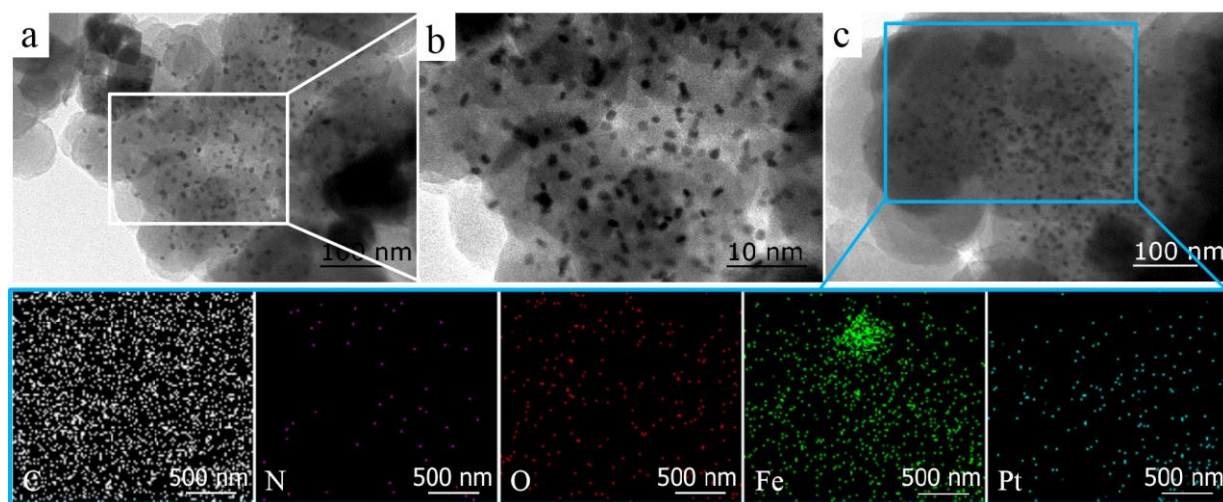


图4 二次包覆法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 的 TEM 图片

Fig.4 TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ prepared by secondary coating

a, b: TEM images; c: TEM image and the corresponding EDS mappings of C, N, O, Fe, and Pt elements distribution in the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$

图 5a 为在 Fe_3O_4 上负载 Pt 颗粒并置于 800 °C 高温碳化下制备的 $\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品的扫描电镜图。如图所示, $\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品为 200~1 000 nm 左右的块状, 尺寸大小不一, 且块与块之间紧密堆叠, 说明 $\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在高温下发生了团聚现象。图 5b 为在 Fe_3O_4 外包覆碳层样品的电镜图, 图中样品分布均匀, 样品粒径尺寸均在 200 nm 左右, 没有明显的团聚现象, 说明碳包覆有效抑制了 Fe_3O_4 的高温聚集。与此相似, 在 Pt 纳米颗粒外围包覆碳层的样品粒径尺寸也在 200 nm 左右 (图 5c), 分布较为均匀, 没有明显的颗粒聚集形态, 进一步说明碳包覆对金属聚集具有较好的抑制作用。

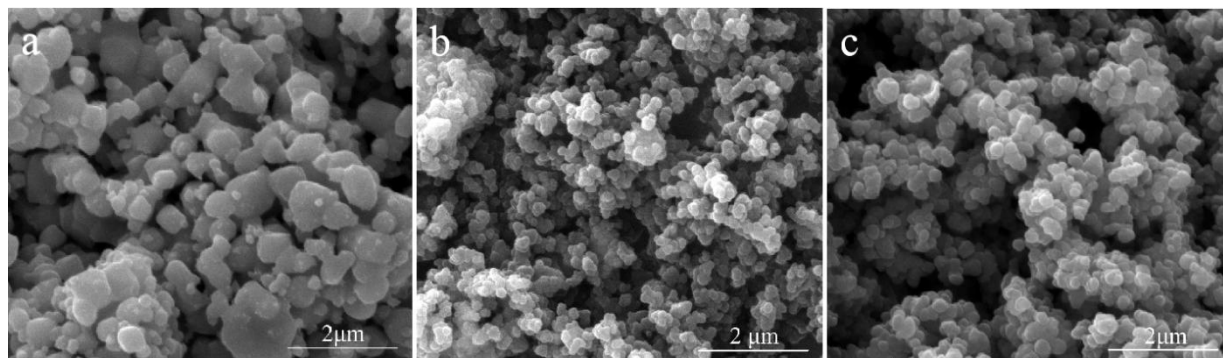


图5 800 °C 碳化温度下制备的对比样品的 SEM 图片

Fig.5 SEM images of comparison samples prepared by carbonization at 800 °C

a: $\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$; b: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$; c: $\text{Pt}@\text{C}$

图 6 为不同碳化温度下制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 样品的 N_2 吸附-脱附等温线与孔径分布。如图 6 (a) 所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-700$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 样品的等温线呈 IV 型, 说明样品中存在介孔结构。而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-900$ 的样品呈 I 与 II 型相结合的吸附等温线类型, 没有介孔形成的典型滞后回环, 说明样品中主要以微孔为主。如图 6 (b) 的孔径分布曲线所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-700$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 中含有丰富的孔, 孔径主要集中在 1.2 nm 与 40 nm 左右, 说明样品中含有丰富的微孔、介孔与大孔, 其中大孔可能是由样品颗粒堆积而形成的。当碳化温度升高至 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-900$ 样品的孔主要以 1.8 nm 左右的微孔为主, 介孔与大孔比例显著降低, 说明碳化温度过高可能会导致产品部分结构坍塌, 不利于产品孔结构的形成。

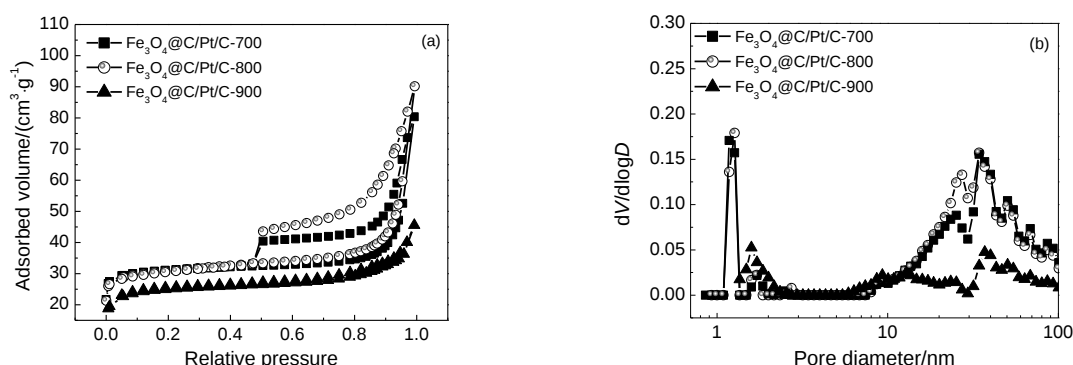


图 6 不同碳化温度下制备样品的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig.6 N_2 adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ samples prepared at different carbonization temperatures

由表 1 可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-700$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-900$ 的比表面积分别为 95.49, 95.92 和 77.71 m^2/g 。随着碳化温度的升高, 样品的比表面积 (S_{BET}) 先增大后减小, 孔体积则呈现减小趋势。当温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-900$ 比表面积和孔体积显著下降, 表明过高碳化温度易导致碳层受热分解, 且孔结构在高温下易坍塌, 导致比表面积和孔体积均下降。

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 样品的比表面积与结构参数

Table 1 Specific surface area and structure parameters of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	D/nm
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-700$	95.49	77.07	0.08	0.04	3.22
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$	95.92	70.45	0.09	0.04	3.67
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-900$	77.71	56.92	0.05	0.03	2.79

对所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 样品进行拉曼光谱表征, 结果见图 7。由图可知, 3 个样品均在 1350 cm^{-1} 与 1590 cm^{-1} 左右出现特征峰, 分别代表碳材料中碳键断裂引起缺陷的 D 峰与 sp^2 杂化碳原子的面内伸缩振动引起的 G 峰, 同时在 2705 cm^{-1} 处呈现一个宽的 2D 峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-700$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-900$ 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ (D 峰与 G 峰的强度比) 值分别为 0.78, 0.81 和 0.87, 且 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值随着碳化温度的升高而逐渐增大, 说明产品中形成的缺陷位随着

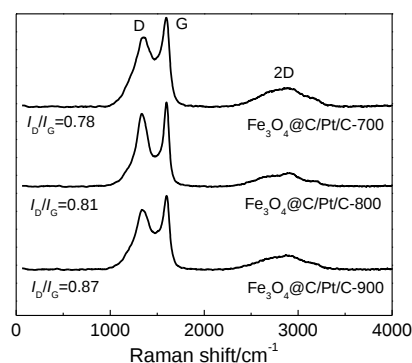


图 7 不同碳化温度下制备样品的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of samples prepared at different carbonization temperatures

碳化温度的增加而变多,有利于增加催化剂的活性位点,提高催化剂的催化性能。

2.2 催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 的组成与化学状态

图 8 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 的 XPS 表征结果。由图 8 (a) 的全谱图可知,二次包覆法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 样品由 C, O, N, Pt 和 Fe 元素组成。XPS 能谱中 O 信号峰的存在归属于样品表面碳层中残留的含氧基团和金属氧化物 Fe_3O_4 中的氧。结合 XPS 元素含量分析发现,样品中的 C 元素含量(质量分数)为 86.89%,说明样品表面的主要成分是碳,这与样品中的碳包覆结构一致。样品中 Pt 含量为 0.51%,低于样品制备过程中 Pt 的投料量(1%),这可能是由于 Pt 纳米粒子外层覆盖了碳层而不易被检测到,说明 Pt 纳米粒子被包覆于材料的外层碳中。值得注意的是,样品中 Fe 含量仅有 0.76%,远低于样品制备过程中 Fe 的投料量(25%),这可能是由于 Fe 纳米粒子被包覆在材料的最内层中,XPS 只能检测到少量表面的 Fe,这也间接说明了采用多巴胺可以将 Fe_3O_4 与 Pt 的纳米颗粒包覆于不同的碳层中。

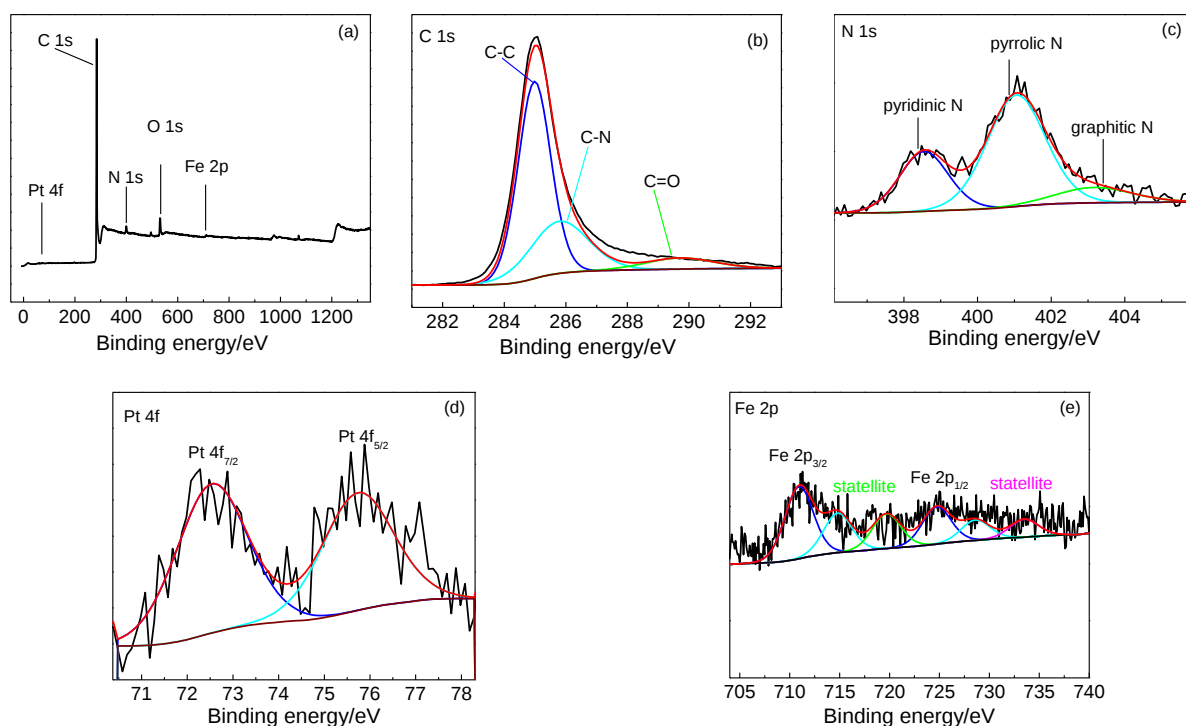


图 8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 的 XPS 图谱

Fig.8 XPS spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$

(a): full spectrum; (b): C 1s spectrum; (c): N 1s spectrum; (d): Pt 4f spectrum; (e): Fe 2p spectrum

图 8 (b) 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 的高分辨 C 1s 图谱,在结合能为 284.50, 285.40 和 288.10 eV 处有拟合峰,分别对应 C—C, C—N 及 C=O 官能团^[22],表明 N 和 O 掺杂到碳原子骨架中。样品的 N 1s XPS 能谱中[图 8 (c)],在结合能为 398.58, 401.08 和 403.78 eV 处有拟合峰,分别对应吡啶氮、吡咯氮和石墨氮^[23-24],表明 N 掺杂到碳骨架中,这有利于电子从金属向掺氮碳层上的转移,调节样品的电子结构,从而影响产品的催化性能。样品的 Pt 4f XPS 能谱[图 8 (e)]在 72.58 eV 和 75.78 eV 有 2 个峰,归因于 Pt^0 的 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ 杂化轨道的结合能,说明样品中的 Pt 被还原为零价金属,主要以 Pt 纳米粒子形式存在于碳层中^[23]。图 8(e)为样品的 Fe 2p XPS 能谱,Fe 2p 自旋分裂为 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 两个轨道峰。该谱图在结合能为 710.98 eV 和 724.72 eV 处有 1 对峰,归属于样品中的 Fe^{2+} 的 $\text{Fe } 2p_{3/2}$

和 $2p_{1/2}$ 峰, 在结合能为 714.88 eV 和 728.68 eV 处的峰归属于 Fe^{3+} 的 $Fe\ 2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 峰, 在结合能为 719.78 eV 和 733.58 eV 处的宽峰对应于 Fe^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 卫星峰^[24], 表明产品中的 Fe 主要以 Fe_3O_4 的形式存在, 与 XRD 表征结果一致。

2.3 催化硝基苯加氢制对氨基酚性能

不同碳化温度下制得样品催化硝基苯加氢制对氨基酚性能见图 9。由图可知, $Fe_3O_4@C/Pt/C-700$, $Fe_3O_4@C/Pt/C-800$ 和 $Fe_3O_4@C/Pt/C-900$ 均具有较高的转化率 (大于 94%)。 $Fe_3O_4@C/Pt/C-700$ 的对氨基酚选择性为 73.7%, 随着碳化温度上升到 800 °C, 选择性提高到 80.4%, 这主要是由于碳化温度的提高有利于样品石墨化程度提高, 能够更有效地调变金属颗粒外围的电子结构, 被封装的 Fe 与 Pt 的活性价电子通过与石墨化碳层的相互作用穿透到碳层外表面, 更高效地催化硝基苯加氢生成中间产物苯基羟胺, 中间产物苯基羟胺能够及时从金属活性位点转移至酸性位点上发生重排反应生成对氨基苯酚, 减少了副产物苯胺的生成。而 900 °C 碳化制备样品的选择性最低, 这可能是由于该催化剂中孔和大孔含量较低, 中间产物不能及时扩散, 易在金属活性位上过渡加氢生成副产物苯胺。

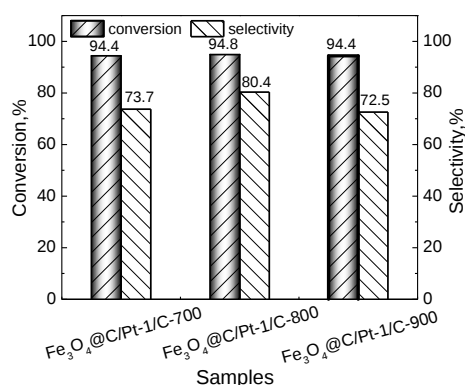


图 9 不同碳化温度下制备样品的催化性能
Fig.9 The catalytic performance of samples prepared at different carbonization temperatures

2.4 循环稳定性实验

为了研究样品中 Fe_3O_4 核对催化剂性能的影响, 制备了仅包覆 Pt 纳米粒子的 $Pt@C-800$ 样品, 并考察了该样品和 $Fe_3O_4@C/Pt/C-800$ 的循环稳定性, 结果见图 10。

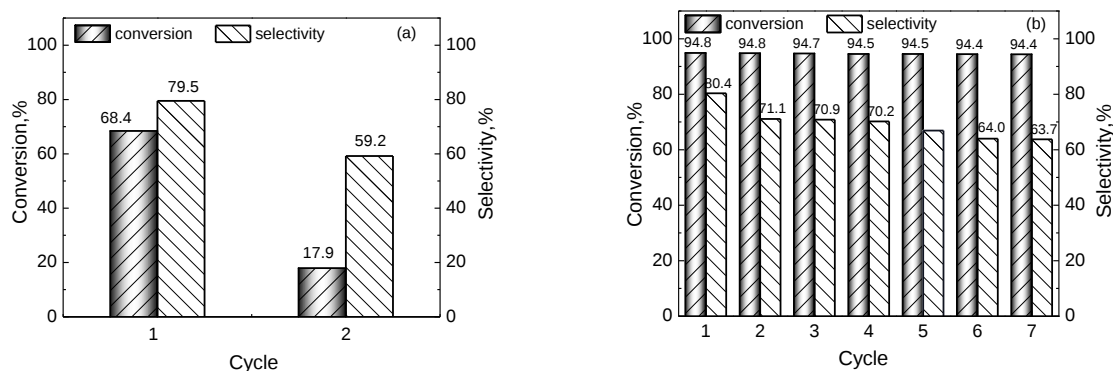


图 10 不同样品的催化加氢硝基苯至对氨基酚循环测试

Fig.10 Recyclable catalytic hydrogenation of nitrobenzene to *p*-aminophenol with different samples
(a): $Pt@C-800$; (b): $Fe_3O_4@C/Pt/C-800$

如图 10 (a) 所示, $Pt@C-800$ 在反应 1 次时具有 68.4% 的转化率和 79.5% 的选择性, 但是循环至第 2 次时转化率下降至 17.9%, 选择性下降至 59.2%。图 10 (b) 为 $Fe_3O_4@C/Pt/C-800$ 样品的循环性能测试。由图可知, $Fe_3O_4@C/Pt/C-800$ 反应 1 次时的转化率为 94.8%, 显著高于 $Pt@C-800$ 的转化率 (68.4%), 说明 Fe_3O_4 的引入提供了更多的加氢活性位点; $Fe_3O_4@C/Pt/C-800$ 反应 1 次时的选择性为 80.4%, 高于 $Pt@C-800$ 的选择性 (79.5%), 说明 Fe_3O_4 的引入对提高产品选择性也有帮助。 $Fe_3O_4@C/Pt/C-800$ 循环反应第 2 次时, 转化率不变 (94.8%), 选择性降至 71.1%, 显著优于不加 Fe_3O_4

的 $\text{Pt}/\text{C}-800$ 样品, 说明 Fe_3O_4 的引入使得 Fe 与 Pt 协同催化, 提高了产品的循环稳定性能。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 循环反应至第 4 次时, 产品的转化率和选择性几乎不变, 说明该产品具有优异的循环稳定性能。

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 样品在不同反应循环次数后的 XRD 图谱见图 11。由图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 样品在酸性介质中循环反应 4 次后, 其特征衍射峰位置与强度几乎与新鲜未反应的催化剂一致, 表明该催化剂的结构没有发生变化, 说明催化剂没有被酸性反应液腐蚀破坏, 这主要归功于碳夹铂三明治包覆层的耐酸保护作用。由图 10 (b) 可知, 当 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 样品在酸性介质中循环反应 7 次时, 产品的转化率没有改变, 选择性下降至 63.7%, 但仍与普通负载型催化剂的选择性相当。如图 11 所示, 循环 7 次后的催化剂中 Fe_3O_4 的 XRD 特征衍射峰几乎消失, 表明催化剂的结构受到破坏, 说明在酸介质中循环反应次数过多后, 催化剂内包覆的 Fe_3O_4 核仍然会被酸逐渐腐蚀破坏。当 Fe_3O_4 核被腐蚀破坏后, 催化剂中的 Pt 纳米颗粒与 Fe_3O_4 核的协同作用被削弱, 导致中间产物 PHA 易过度加氢生成副产物苯胺, 因此催化剂的选择性降低。这一结果再次证实 Fe_3O_4 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 催化剂中必不可少的组分。

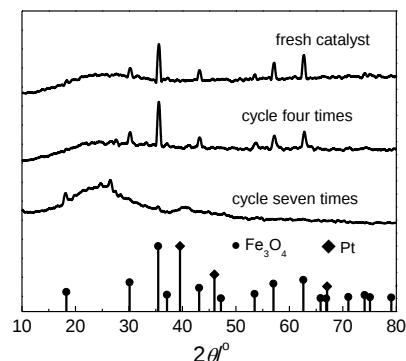


图 11 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 样品在不同循环反应次数后的 XRD 图谱
Fig.11 XRD patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ after different cycle times

3 结论

采用二次包覆的方法合成了碳夹铂三明治覆盖 Fe_3O_4 纳米颗粒的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ 材料, 考察了该材料催化硝基苯加氢制对氨基苯酚的性能。碳化温度对产品的形貌、孔结构及硝基苯加氢性能都有重要影响, 当碳化温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 样品具有多级孔结构和优异的催化性能; 当碳化温度升高至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-900$ 样品粒径变小, 孔体积变少, 对氨基苯酚的选择性下降。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Pt}/\text{C}-800$ 碳层中的 Pt 纳米粒子与内部包覆的 Fe_3O_4 协同作用, 使其具有优异的硝基苯加氢性能 (转化率为 94.8%, 选择性为 80.4%), 且该催化剂中的碳夹铂的三明治碳层能够有效提高催化剂在酸性反应液中的稳定性, 使催化剂具有非常好的循环稳定性, 在酸性反应介质中循环反应 4 次依然具有 94.5% 的转化率和 70.2% 的选择性, 但随着循环反应次数持续增加, 催化剂内部的 Fe_3O_4 核逐渐被腐蚀破坏, 使得 Pt 与 Fe_3O_4 核之间的协同作用被破坏, 循环 7 次后, 催化剂的选择性下降至 63.7%。

参考文献:

- [1] DESHPANDE A, FIGUERAS F, KANTAM M L, et al. Environmentally friendly hydrogenation of nitrobenzene to *p*-aminophenol using heterogeneous catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2005, 275(2):250-256.
- [2] RATNAM K J, REDDY R S, SEKHAR N S, et al. Bamberger rearrangement on solid acids[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 348:26-29.
- [3] 白玉婷, 朱学成, 张利雄, 等. Ni/SiO_2 和 $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}/\text{SBA}-15$ 复合催化剂上硝基苯加氢制对氨基苯酚[J]. 催化学报, 2013, 34(1):263-271.
BAI Yuting, ZHU Xuecheng, ZHANG Lixiong, et al. Ni/SiO_2 and $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}/\text{SBA}-15$ composite catalyst for hydrogenation of nitrobenzene to

- p*-aminophenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(1):263-271.
- [4] WANG S F, HE B B, WANG Y J, et al. MgAPO-5-supported Pt-Pb-based novel catalyst for the hydrogenation of nitrobenzene to *p*-aminophenol[J]. Catalysis Communications, 2012, 24(5):109-113.
- [5] JIN M, LIU Y Y, ZHANG X, et al. Selective electrocatalytic hydrogenation of nitrobenzene over copper-platinum alloying catalysts: experimental and theoretical studies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 298(5):120545.
- [6] LIU Y X, FANG Y Y, LU X L, et al. Hydrogenation of nitrobenzene to *p*-aminophenol using Pt/C catalyst and carbon-based solid acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229:105-110.
- [7] KOMATSU T, HIROSE T. Gas phase synthesis of para-aminophenol from nitrobenzene on Pt/zeolite catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 276(1/2):95-102.
- [8] 崔咏梅, 丁晓墅, 王淑芬, 等. 酸性离子液体中铂纳米离子的制备、表征及应用[J]. 无机化学学报, 2009, 25(1):129-135.
CUI Yongmei, DING Xiaoshu, WANG Shufen, et al. Preparation, characterization and application of platinum nano-ions in acidic ionic liquids[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(1):129-135.
- [9] 王淑芳, 王延吉, 高杨, 等. SAPO-5 分子筛的制备及其催化合成对氨基苯酚[J]. 催化学报, 2010, 31(6):637-644.
WANG Shufang, WANG Yanji, GAO Yang, et al. Preparation of SAPO-5 molecular sieve and its catalytic synthesis of *p*-aminophenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(6):637-644.
- [10] GAO C B, LYU F L, YIN Y D. Encapsulated metal nanoparticles for catalysis[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(2):834-881.
- [11] OTOR H O, STEINER J B, GARC A-SANCHO C, et al. Encapsulation methods for control of catalyst deactivation: a review[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(14):7630-7656.
- [12] DENG J, DENG D H, BAO X H. Robust catalysis on 2D materials encapsulating metals: concept, application, and perspective[J]. Advanced Materials, 2017, 29(43):1606967.
- [13] WANG T, DONG Z, CAI W M, et al. An efficient hydrogenation catalyst in sulfuric acid for the conversion of nitrobenzene to *p*-aminophenol: N-doped carbon with encapsulated molybdenum carbide[J]. Chemical Communications, 2016, 52(70):10672-10675.
- [14] JAGADEESH R V, MURUGESAN K, ALSHAMMARI A S, et al. MOF-derived cobalt nanoparticles catalyze a general synthesis of amines[J]. Science, 2017, 358(6361):326-332.
- [15] OTOR H, STEINER J, GARCIA-SANCHO C, et al. Encapsulation methods for control of catalyst deactivation: a review[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(14):7630-7656.
- [16] RYU J H, MESSERSMITH B P, LEE H. Polydopamine surface chemistry: a decade of discovery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(9):7523-7540.
- [17] MOVAHED S K, LEHI N F, DABIRI M. Palladium nanoparticles supported on core-shell and yolk-shell Fe₃O₄@nitrogen doped carbon cubes as a highly efficient, magnetically separable catalyst for the reduction of nitroarenes and the oxidation of alcohols[J]. Journal of Catalysis, 2018, 364(26):69-79.
- [18] GAWANDE M B, BRANCO P S, VARMA R S. Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(8):3371-3393.
- [19] WANG L Y, BAO J, WANG L, et al. One-pot synthesis and bioapplication of amine-functionalized magnetite nanoparticles and hollow nanospheres[J]. Chemistry-A European Journal, 2006, 12(24):6341-6347.
- [20] CAI X N, ZHANG Y J, HU H Y, et al. Valorization of manganese residue to prepare a highly stable and active Fe₃O₄@SiO₂/starch-derived carbon composite for catalytic degradation of dye waste water[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258:120741.
- [21] XU Y, TU W G, ZHANG B W, et al. Nickel nanoparticles encapsulated in few-layer nitrogen-doped graphene derived from metalorganic frameworks as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. Advanced Materials, 2017, 29(11):1605957.
- [22] ZHENG Y C, ZHANG G K, ZHANG P J, et al. Structural investigation of metallic Ni nanoparticles with N-doped carbon for efficient oxygen evolution reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429:132122.
- [23] HE C, ZHANG Y, ZHANG Y F, et al. Molecular evidence for metallic cobalt boosting CO₂ electroreduction on pyridinic nitrogen[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 132(12): 4944-4949.
- [24] JIA M, CHOI C, WU T S, et al. Carbon-supported Ni nanoparticles for efficient CO₂ electroreduction[J]. Chemical Science, 2018, 9(47):8775-8780.

Carbon and Platinum Sandwich Coated Fe₃O₄ Nanoparticles Catalyzed Hydrogenation of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol

QIAO Yuqing¹, GU Jing¹, LI Wenzhi¹, ZHAO Men¹, WANG Xianghao¹,
WANG Shuangshou¹, LIU Ping², WANG Jun³

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, China;

2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213000, China;

3. College of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China

下转第 508 页

Shape Selective Catalysis of Co-Modified SAPO-11 Molecular Sieve for Alkylation of 2-Methylnaphthalene

WEN Zhihui, LIU Qinghua, ZHANG Rongbin, FENG Gang

School of Chemistry and Chemical Engineering, NanChang University, Nanchang 330031, China

Abstract: 2,6-Dimethylnaphthalene (2,6-DMN) is an high value-added polyester monomer. The SAPO-11 molecular sieves were synthesized by hydrothermal method. The SAPO-11 molecular sieves were modified with different concentrations of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ for the catalytic alkylation of 2-methylnaphthalene (2-MN) to 2,6-DMN. The results showed that the conversion of 2-MN decreased with Co modified SAPO-11 molecular sieves, the selectivity of 2,6-DMN and molar ratio of 2,6-DMN to 2,7-DMN (2,6-/2,7-DMN ratio) increased. The 3%Co/SAPO-11 (3% was the mass fraction of Co) exhibited high catalytic activity. After 3 hours of reaction at 400 °C, the selectivity of 2,6-DMN and 2,6-/2,7-DMN ratio reached 44.1% and 2.06, respectively. Co modified pore structure and acidic properties of SAPO-11 molecular sieves, and improved the catalytic performance of the catalyst.

Key words: SAPO-11 molecular sieve; shape-selective catalysis; 2-methylnaphthalene; 2,6-dimethylnaphthalene; alkylation

栏目编辑 滕加伟

上接第 490 页

Abstract: A novel material of Fe_3O_4 nanoparticles coated by sandwich-like structure of carbon and platinum ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$) was prepared by double coating method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The hydrogenation performance of nitrobenzene to *p*-aminophenol over different catalysts was investigated. The results showed that the carbonization temperature affected the morphology, pore structure, and catalytic performance of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ -800 prepared at 800 °C exhibited better catalytic performance of nitrobenzene to *p*-aminophenol, the conversion of nitrobenzene was 94.8%, and *p*-aminophenol selectivity was 80.4%. The sandwich layer of carbon and platinum could protect the Fe_3O_4 nucleus, which effectively improved the acid resistance of the catalysts. After four cycles of reaction in acidic media, the conversion of nitrobenzene is 94.5%, and the selectivity of *p*-aminophenol is 70.2%. The synergy of Fe_3O_4 core and the platinum nanoparticles of the sandwich-like carbon layer effectively inhibited the excessive hydrogenation of nitrobenzene at the metal active sites, leading a higher selectivity to *p*-aminophenol.

Key words: Fe_3O_4 nanoparticle; carbon coating; nitrobenzene; hydrogenation; *p*-aminophenol

栏目编辑 夏王琼