

磷掺杂超交联微孔聚合物载 Ni 催化剂的制备 及催化还原 4-硝基苯酚的研究

唐 成 邹志娟 宋昆鹏*

(西华师范大学化学与化工学院化学合成与污染控制四川省重点实验室,南充 637002)

摘 要 以双二苯基膦甲烷(DPPM)为合成单元,采用超交联法制备超交联双二苯基膦甲烷(HCPs-DPPM),并以其为载体用水合肼还原制备负载 Ni 纳米粒子催化剂 HCPs-DPPM-Ni, Ni 纳米粒子的尺寸通过改变 Ni 的负载量和 pH 来调节。同时,制备了商业活性炭(AC)负载 Ni 的催化剂 Ni/AC 作为对比催化剂。通过 FT-IR、BET、SEM 和 XRD 等对催化剂进行表征,结果表明催化剂 HCPs-DPPM-Ni 具有大量微孔和介孔结构,比表面积能够达到 $626\text{m}^2/\text{g}$, 其中 Ni 的负载量为 50% 的催化剂 HCPs-DPPM-Ni(50%) 具有最优的催化活性,当反应温度为 25°C , 4-硝基苯酚(4-NP)初始浓度为 0.5mmol/L 时, HCPs-DPPM-Ni(50%) 催化剂加入量为 0.83mg/mL 、 NaBH_4 加入量为 0.125mol/L 的条件下反应 4min, 4-NP 的转化率能够达到 99%。

关键词 磷掺杂,超交联,4-硝基苯酚, Ni 催化

Preparation of Ni catalyst embedded in phosphine-doped hyper-crosslinked polymer and the application in 4-nitrophenol reduction

Tang Cheng Zou Zhijuan Song Kunpeng

(Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002)

Abstract The polymerization of commercial 1,2-diphenylphosphine-methane monomers adopted the method of hyper crosslinking prepared microporous organic polymer(HCPs-DPPM). HCPs-DPPM used as carrier the loaded Ni nanoparticle catalyst(HCPs-DPPM-Ni) was prepared with hydrazine hydrate reduction, through changing the load of Ni and the pH to adjust the size of Ni nanoparticles. The catalyst of commercial activated carbon(AC) loaded Ni was prepared. The catalysts were characterized by FT-IR, BET, SEM and XRD. The results showed that the HCPs-DPPM-Ni had a large number of microporous and mesoporous structure, the surface area of $626\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. HCPs-DPPM-Ni(50%) with the best catalytic activity. When the reaction temperature 25°C , initial concentration of 4-NP $0.5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the nickel load of 50%, HCPs-DPPM-Ni $0.83\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, the NaBH_4 addition amount of $0.125\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, after 4min, 4-NP conversion rate can reach 99%.

Key words phosphine doping, hyper crosslinking, 4-nitrophenol reduction, Ni catalysis

硝基芳香族化合物被广泛应用于工业生产,包括制造染料、药物合成、颜料、木材防腐剂和橡胶化学制品等^[1-2]。但由于其强致癌性并且在动物肉类食品和鸡蛋中累积,对人类健康会产生严重的危害,因而被视作污染物。特别是硝基芳香族化合物中的硝基苯酚具有致癌性、致畸形和致诱变性^[3-4],被美国环境保护署列为第 114 种有机污染物^[5]。但是硝基苯酚是合成硝基化合物不可避免的副产物,例如

硝基苯就是在混合酸的作用下通过硝基苯酚的硝化合成的。除此之外,硝基苯酚也可以在大气中通过硝基苯、溴苯和芳香族化合物与羟基自由基和氮氧化物发生光化学反应产生。但硝基苯酚的还原产物氨基苯酚相较于硝基苯酚毒性低,并且已经成为一种重要的化工原料中间体用于合成农药、染料和其他精细化学品。在实际应用中 4-硝基苯酚(4-NP)占了很大的比例,因此,为了工业大规模生产和

基金项目:西华师范大学一般培育项目(17C038);西华师范大学英才科研基金项目(17Y031)

作者简介:唐成(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为多孔有机聚合物的制备及其在催化和电催化方面的应用。

联系人:宋昆鹏(1988-),男,博士,主要从事有机微孔聚合物材料研究。

环境友好型建设,实施一种低成本方法将 4-NP 催化还原为 4-氨基苯酚(4-AP)非常必要^[6-8]。

目前,4-NP 还原为 4-AP 的方法报道较多,主要包括铁酸还原^[9]、电化学还原^[10]和催化加氢^[11-12]等。但是铁还原通常需要酸性介质,并且选择性低还会产生大量的金属氧化物造成环境二次污染;电化学还原又需要消耗大量能量。催化加氢因能在温和的实验条件下实现低成本和高转化率而成为目前最合适的方法。目前的工业化生产中贵金属催化剂仍然是最主要的催化加氢催化剂,特别是基于铂、铑、钯等金属的材料,但是由于贵金属的珍稀和高成本限制了它们的广泛使用。为了解决这一问题,科研工作者们对铁、钴、镍(Ni)等廉价且储量较丰富的金属替代贵金属进行了大量研究,且取得了重大的进展^[13-15]。

传统的负载型多孔材料如活性炭、沸石和介孔硅等由于存在耐酸碱稳定性差、制备手段复杂等不足,无法满足工业化发展的需要。因此,新型的大比表面积、高化学物理稳定性的载体材料不断被开发出来。超交联聚合物(HCPs)是一种基于付-克烷基化反应制备而成的新型有机多孔材料^[16-17],相较于其他合成材料,HCPs 的交联程度更大,一般具有较高的比表面积、稳定的孔结构和较大的微孔体积。经过数十年的发展,随着不同的合成方法和功能化单体的开发应用,HCPs 材料的性能大大提高,并广泛应用于多相催化、分离和气体储存等领域^[18-19]。本研究以双二苯基膦甲烷(DPPM)为单体构筑含 P 骨架 HCPs 负载 Ni 催化剂 HCPs-DPPM-Ni,并将其用于 4-NP 的催化还原生产 4-AP(图 1)。通过与商业活性炭材料对比,来阐明 HCPs 材料在催化应用中的优势。

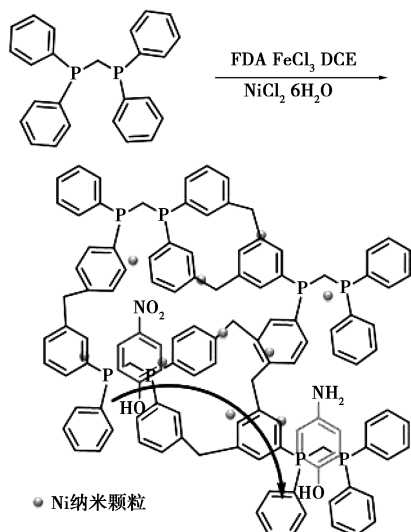


图 1 催化剂 HCPs-DPPM-Ni 的合成路径

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:DPPM(分析纯)、联苯(分析纯)、六水合氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯)、无水三氯化铁(FeCl_3 ,分析纯)等均来自国药集团化学试剂有限公司; NaBH_4 (分析纯),成都科隆化学有限公司;水合肼、乙二醇(EG)、氢氧化钠、4-NP、1,2-二氯乙烷、二甲氧基甲烷、甲醇、乙腈以及其他试剂均为分析纯,购自上海泰坦科技有限公司。所有药品使用前均不经过特殊处理。

仪器傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NEX-US670 型),美国 Nicolet 公司;X-射线衍射仪(XRD, Ultima IV 型),日本理学仪器株式会社;扫描电子显微镜(SEM, JSM-6510 型),日本电子株式会社;紫外-可见分光光度计(UV2550 型),日本岛津株式会社。

1.2 实验方法

1.2.1 HCPs-DPPM 超交联聚合物材料的制备

根据文献^[20]中报道的方法合成 HCPs-DPPM,具体步骤如下:先在 100mL 三口烧瓶中加入 4mL 1,2-二氯乙烷;然后在室温搅拌条件下依次加入 DPPM(2.30g,6mmol)、联苯(0.924g,6mmol)、1,2-二甲氧基甲烷(1.37g,18mmol);最后加入无水三氯化铁(2.92g,18mmol),在 45℃ 下回流搅拌 5h;然后升温至 80℃ 反应 19h;反应完成后固体产物用甲醇离心洗涤 3 次,并通过索氏提取 24h,在 60℃ 真空条件下干燥 24h 后备用。

1.2.2 HCPs-DPPM-Ni 催化剂的制备

根据文献^[21],通过一种简单、温和的化学方法合成了不同 Ni 含量的催化剂 HCPs-DPPM-Ni 再用以下实验方法合成 Ni 质量分数为 10%(wt,质量分数,下同)的 HCPs-DPPM-Ni 催化剂:在 100mL 茄形烧瓶中,0.05g HCPs-DPPM 被分散于 45mL 乙二醇溶液中;随后加入 1.67mL $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙二醇溶液(0.0579mol/L);然后将混合物加热到 60℃,并且机械搅拌 20min;最后在上述混合物中加入 5mL 水合肼(80%)和 4mL NaOH/EG(1mol/L)溶液,反应 30min;反应结束后用去离子水洗涤 2—3 次,再经离心分离得到固体产物,然后在真空烘箱中干燥,备用,产物标记为 HCPs-DPPM-Ni_{0.1}。Ni 质量分数分别为 30%和 50%的 HCPs-DPPM-Ni 催化剂的制备方法同上,产物分别标记为 HCPs-DPPM-Ni_{0.3}和 HCPs-DPPM-Ni_{0.5}。另外,以商业活

性炭(AC)作为载体,使用相同的方法制备出 Ni 质量分数分别为 10%、30% 和 50% 的一系列 Ni/AC 催化剂: Ni_{0.1}/AC、Ni_{0.3}/AC 和 Ni_{0.5}/AC。

1.2.3 催化剂的活性评价

以 4-NP 还原为 4-AP 为目标反应,使用紫外-可见分光光度计检测反应进程。4-NP 在碱性环境下 400nm 处有特征吸收峰,而 4-AP 的特征吸收峰在 300nm 处。随着反应的进行,400nm 处的吸收峰会逐渐降低,而 300nm 处会出现吸收峰并逐渐升高,所以通过紫外-可见分光光度计检测能很好地评估反应进程。

在 25mL 圆底烧瓶中加入 10mg 催化剂和 8mL 4-NP 溶液(0.5mmol/L),机械搅拌 1h 以达到吸附解吸平衡;然后在上述溶液中加入 3mL NaBH₄ 溶液(0.5mol/L),反应结束后抽滤得到滤液,并测量其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 2 为 HCPs-DPPM 的 FT-IR 谱图。由图可见,在 2931cm⁻¹ 和 2852cm⁻¹ 处是亚甲基的对称和不对称伸缩振动峰,在 1608~1250cm⁻¹ 范围内强的吸收峰可以归结为芳环的骨架伸缩振动峰,1488cm⁻¹ 是 P—CH₂ 键的振动峰。以上结果表明, DPPM 成功地构筑到了超交联聚合物材料骨架当中。

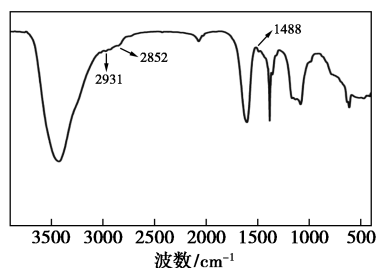


图 2 HCPs-DPPM 的 FT-IR 谱图

2.2 BET(氮气吸脱附)分析

图 3 为 HCPs-DPPM 的 BET 曲线图。图 3(a) 显示,在相对压力较低的情况下($P/P_0 < 0.01$),累积吸附量迅速上升,曲线上凸符合微孔填充的机制,表示材料中有丰富的微孔结构。这与图 3(b) 中 HCPs-DPPM 微孔孔径分布曲线所显示的材料拥有大量的孔径尺寸在 0.5~1nm 的微孔相符。图 3(a) 在中等压力($P/P_0 = 0.1 \sim 0.93$)下,出现的吸附回滞环对应着介孔毛细凝聚体系,并在图 3(c) 中介孔孔径分布得到印证。以上实验表明, HCPs-DPPM

具有多级孔径结构,这对于多相催化是有利的,因为介孔结构方便反应过程中物质传递,而微孔结构能够更好地固定活性组分。

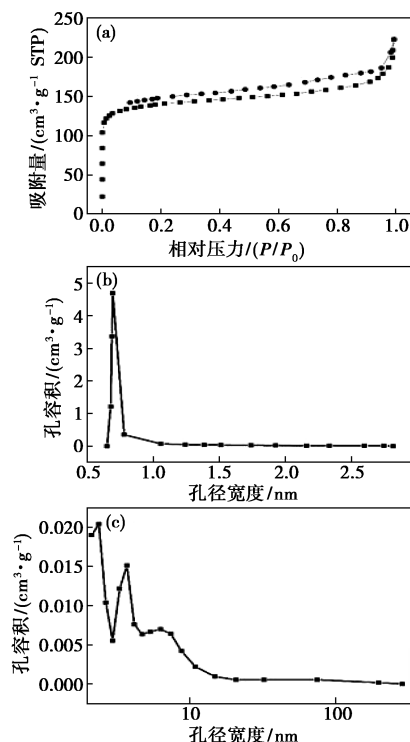


图 3 HCPs-DPPM 的 BET 曲线

[(a) 氮气等温吸脱附曲线; (b) 微孔孔径分布曲线; (c) 介孔孔径分布曲线]

2.3 SEM 分析

图 4 是 HCPs-DPPM-Ni 系列材料的 SEM 图及其对应的能谱仪(EDS)图谱。由图 4(a) 可以看出,制备的 HCPs-DPPM-Ni_{0.1} 表面粗糙,具有疏松多孔的结构;EDS 成分分析(图 4a1)没有检测出 Ni 元素,可能是因为 Ni 实际含量比较少而很难检测到。HCPs-DPPM-Ni_{0.3} 和 HCPs-DPPM-Ni_{0.5} 的 SEM 图(图 4b 和图 4c)显示,材料表面明显附着有一层细小的颗粒,推测是负载的 Ni 颗粒广泛分布在具有丰富孔道结构的材料内部。从对应的 4(b1) 和 4(c1) 半定量分析结果也可以看出,在理论 Ni 负载量大的 HCPs-DPPM-Ni_{0.5} 中,检测出的 Ni 的比例也较大(8.08%)。

2.4 XRD 分析

图 5 是不同 Ni 含量的 HCPs-DPPM-Ni 系列催化剂的 XRD 谱图。由图可见,在 2θ 为 44.4°、51.8° 和 76.4° 处分别出现了 Ni111、220 和 220 晶面的特征峰,这与文献[4]的报道一致。结合图 4 HCPs-DPPM-Ni 系列催化剂 SEM 图,说明本实验成功地

把 Ni 负载在 HCPs-DPPM 上, 并且 Ni 的特征峰强随着 Ni 含量的增加而增加。

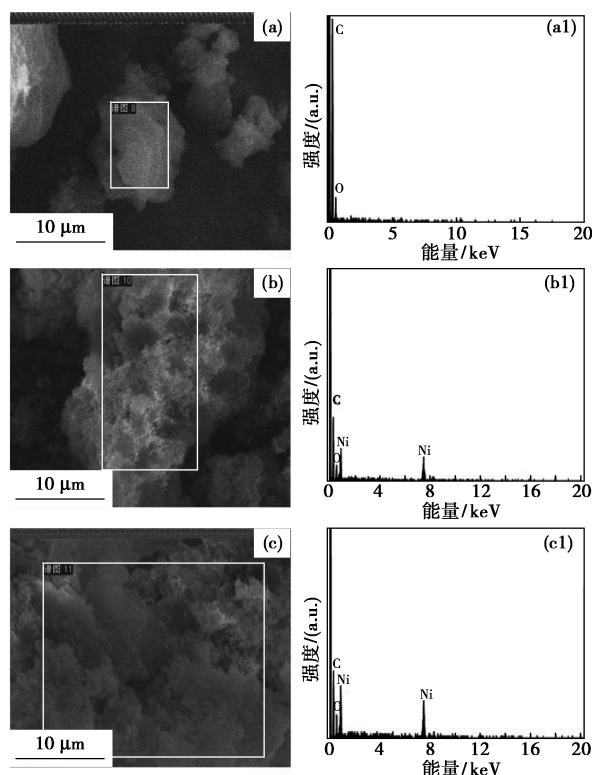


图 4 HCPs-DPPM-Ni 的 SEM 图及其对应的 EDS 谱图
[(a)和(a1), HCPs-DPPM-Ni_{0.1} 的 SEM 图和 EDS 谱图;
(b)和(b1), HCPs-DPPM-Ni_{0.3} 的 SEM 图和 EDS 谱图;
(c)和(c1), HCPs-DPPM-Ni_{0.5} 的 SEM 图和 EDS 谱图]

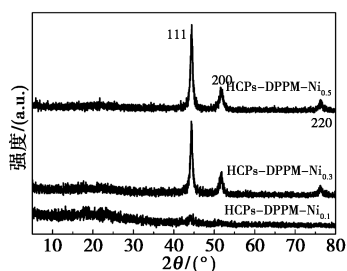


图 5 不同 Ni 含量的 HCPs-DPPM-Ni 系列催化剂的 XRD 谱图

本实验利用 4-NP 催化还原为 4-AP 来评估制备的催化剂的活性, 实验结果见图 6。在 25mL 圆底烧瓶中加入 10mg 催化剂和 8mL 4-NP 溶液 (0.5mmol/L), 机械搅拌 1h 以达到吸附解吸平衡; 然后在上述溶液中加入 3mL NaBH₄ 溶液 (0.5mol/L) 反应 4min; 反应结束后, 测量抽滤得到的滤液的吸光度。通过计算得到图 6 数据, 不同时间的转化率 (R) 的计算公式见式(1)。

$$R = \frac{A_t - A_0}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R 为转化率, %; A₀ 为初始吸光度, L; A_t

为某一时刻 t 的吸光度, L。

联系 HCPs-DPPM-Ni 系列催化剂的 XRD 谱图(图 5)发现, 催化剂的活性随 Ni 的负载量的增加而增强。由此推测, 催化剂的活性与 Ni 的负载量有很大关系, 并在理论负载量小于 50% 的条件下成正比相关。

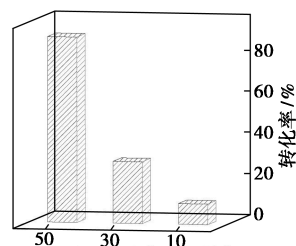


图 6 HCPs-DPPM-Ni 催化剂催化还原 4-NP 的转化率

2.5 HCPs-DPPM-Ni 与 Ni/AC 催化剂的活性对比分析

图 7 为催化剂 HCPs-DPPM-Ni_{0.5} 和 Ni_{0.5}/AC 的 SEM 图。由图 7(a)可见, 质量分数为 50% 的 Ni 负载在 HCPs-DPPM 上, 其颗粒基本以纳米级均匀分散; 而图 7(b)中质量分数为 50% 的 Ni 负载在 AC 上, 则团聚成了一个微米级的小球。以上实验结果表明, 在相同的合成条件下, HCPs-DPPM 负载 Ni 的分散效果更好。分析认为, 主要原因在于 HCPs-DPPM 相较于 AC 具有更好的孔道结构和更大的比表面积; 此外, HCPs-DPPM 拥有有机膦配体能更容易地分散和固定纳米 Ni 颗粒, 从而使催化剂拥有良好的化学稳定性和催化性能。

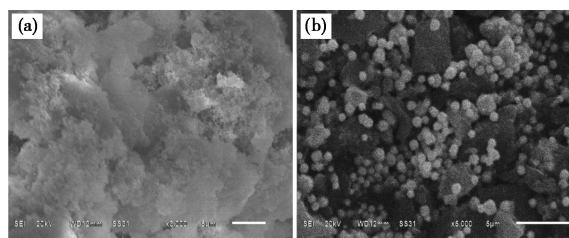


图 7 HCPs-DPPM-Ni_{0.5} (a) 和 Ni_{0.5}/AC (b) 的 SEM 图

采用 4-NP 催化还原实验来对制备的 Ni/AC 和 HCPs-DPPM-Ni 催化剂的性能进行评估。在 25mL 圆底烧瓶中加入 10mg 催化剂和 15mL 4-NP 溶液 (0.5mmol/L), 机械搅拌 1h 以达到吸附解吸平衡; 然后在上述溶液中加入 5mL NaBH₄ 溶液 (0.5mol/L), 反应 10min; 然后抽滤得到滤液并测其吸光度; 记录数据, 通过计算处理后得到的结果如表 1 所示。由表 1 可见, Ni/AC 系列催化剂只有 Ni_{0.3}/AC 和 Ni_{0.5}/AC 在反应 10min 后有比较好的效果催化, 4-NP 的转化率分别为 30.1% 和 52.5%;

而 Ni_{0.1}/AC 只有 1.6%。HCPs-DPPM-Ni 系列催化剂在反应 10min 后都有较好的效果, HCPs-DPPM-Ni_{0.1}、HCPs-DPPM-Ni_{0.3} 和 HCPs-DPPM-Ni_{0.5} 的转化率分别达到 23.2%、62.1% 和 99.6%, 可见随负载 Ni 的含量增加催化剂的催化效果更好。

表 1 Ni/AC 和 HCPs-DPPM-Ni 催化剂在相同实验条件下

4-NP 的转化率比较

Ni 的质量分数/%	Ni/AC/%	HCPs-DPPM-Ni/%
10	1.6	23.2
30	30.1	62.1
50	52.5	99.6

3 结论

通过水合肼还原制备 Ni 纳米粒子并成功负载在微孔聚合物 HCPs-DPPM 上, 得到 HCPs-DPPM-Ni 催化剂, 并通过 BET 和 SEM 探讨了催化剂的孔道结构和微观形貌。与 Ni/AC 催化剂对比发现, HCPs 拥有更加丰富的多级孔道结构并且比表面积达到 626m²/g, 能够更好地分散和固定 Ni 纳米粒子。在 4-NP 催化还原实验中, HCPs-DPPM-Ni 系列催化剂 (HCPs-DPPM-Ni_{0.1}、HCPs-DPPM-Ni_{0.3}、HCPs-DPPM-Ni_{0.5}) 在反应温度为 25℃, 4-NP 初始浓度为 0.5mmol/L 时, HCPs-DPPM-Ni 催化剂加入量为 0.83mg/mL、NaBH₄ 加入量为 0.125mol/L 的条件下反应 10min 表现出较好的催化效果, 转化率分别达到了 23.2%、62.1% 和 99.6%。但是本研究没有对 HCPs-DPPM-Ni 系列催化剂的性能做进一步研究, 包括可能的催化机制和影响催化剂活性的外部因素, 这也是本研究团队接下来将要开展的工作之一。相比于传统多孔材料, HCPs 材料在多相催化领域也显示出了优越的性质, 其高比表面积、低骨架密度、丰富的可控的孔道结构和易官能团化的性质也吸引了越来越多的科研工作者的目光。

参考文献

- [1] Jiang Z, Xie J, Jiang D, et al. Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to p-nitrophenol reduction[J]. Cryst Eng Comm, 2012, 15: 560-569.
- [2] Pan H, Liu D, Hu N, et al. Hyperbranched polymer-protected gold nanoparticles well-dispersed in different organic solvents; preparation and their catalytic applications to 4-nitrophenol reduction[J]. Colloid and Polymer Science, 2015, 293: 2017-2026.
- [3] 蔡克迎, 崔耀, 周慧敏. Bi/Fe₃O₄ 催化 NaBH₄ 还原水中对硝基苯酚[J]. 化工环保, 2016, 36: 36-40.

- [4] Xia J, He G, Zhang L, et al. Hydrogenation of nitrophenols catalyzed by carbon black-supported nickel nanoparticles under mild conditions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180: 408-415.
- [5] Feng J, Su L, Ma Y, et al. CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles: a simple and efficient catalyst for the reduction of nitrophenol[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 221: 16-24.
- [6] Sreekanth D, Sivaramakrishna D, Himabindu V, et al. Thermophilic degradation of phenolic compounds in lab scale hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactors[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164: 1532-1539.
- [7] Dong Z, Le X, Dong C, et al. Ni@Pd core-shell nanoparticles modified fibrous silica nanospheres as highly efficient and recoverable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 162: 372-380.
- [8] 蔡克迎, 张亚南, 徐阳, 等. “一锅法”制备 Ag/Fe₃O₄ 及其催化还原对硝基苯酚的性能[J]. 工业安全与环保, 2017, 43: 21-23.
- [9] Ding J, Chen L, Shao R, et al. Catalytic hydrogenation of p-nitrophenol to produce p-aminophenol over a nickel catalyst supported on active carbon[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2012, 106: 225-232.
- [10] Abd El Maksod I H, Saleh T S. The use of nano supported nickel catalyst in reduction of p-nitrophenol using hydrazine as hydrogen donor[J]. Green Chemistry Letters and Reviews, 2010, 3: 127-134.
- [11] Liu H, Deng J, Li W. Synthesis of nickel nanoparticles supported on boehmite for selective hydrogenation of p-nitrophenol and p-chloronitrobenzene[J]. Catalysis Letters, 2010, 137: 261-266.
- [12] 闫晓红, 葛霞, 张琳, 等. 配位还原制备膦功能化 Pd/C 催化剂及其应用[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38: 1619-1626.
- [13] Yang Y, Li X, Yang F, et al. New route toward integrating large nickel nanocrystals onto mesoporous carbons[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 94-102.
- [14] Li X Z, Wu K L, Ye Y, et al. Gas-assisted growth of boron-doped nickel nanotube arrays: rapid synthesis, growth mechanisms, tunable magnetic properties, and super-efficient reduction of 4-nitrophenol[J]. Nanoscale, 2013, 5: 3648-3653.
- [15] 罗耀东. 钕纳米粒子催化加氢性质尺寸效应研究及其分析检测应用[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- [16] Fontanals N, Marcé R M, Borrull F, et al. Hypercrosslinked materials: preparation, characterisation and applications[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6: 7231-7244.
- [17] 谭良骁, 谭必恩. 超交联微孔聚合物研究进展[J]. 化学学报, 2015, 73: 530-540.
- [18] Tan L X, Tan B E. Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46: 3322-3356.
- [19] 李步怡. 新型微孔聚合物材料的制备及应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [20] Li B Y, Guan Z H, Wang W, et al. Highly dispersed pd catalyst locked in knitting aryl network polymers for Suzuki-Miyaura coupling reactions of aryl chlorides in aqueous media[J]. Advanced Materials, 2012, 24: 3390-3395.
- [21] 胡爱平, 唐元洪, 坤彭, 等. 肼还原法制备镍纳米粒子及其机理[J]. 中南大学学报, 2007, 38: 1063-1066.

收稿日期: 2018-01-29

修稿日期: 2018-03-20