

Fe₂O₃/rGO/N-rGO 催化剂的制备及在硝基苯选择性加氢中的应用

王莹钰, 赵怀远, 侯昭胤

(浙江大学化学系, 生物质化工教育部重点实验室, 杭州 310028)

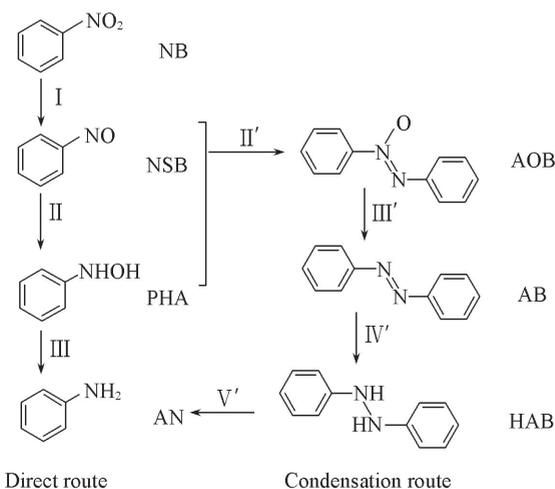
摘要 以氧化石墨烯、苯胺及醋酸亚铁为原料, 采用可控的聚合-热解工艺制备了一种复合铁基催化剂. 表征结果表明, 高分散的氧化铁纳米颗粒(Fe₂O₃ NPs)被固载于石墨烯/氮杂石墨烯复合膜上; 通过改变热解温度, 可以得到一系列结构和形貌各异的催化剂(Fe₂O₃/rGO/N-rGO). 经过 700 °C 热解得到的催化剂(Fe₂O₃/rGO/N-rGO-700)具有较大的比表面积、微孔-介孔复合孔道和高度分散的 Fe₂O₃ NPs, 其在硝基苯选择性加氢反应中表现出优异的活性和稳定性.

关键词 铁催化; 热解; 石墨烯; 氮杂石墨烯; 加氢

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

苯胺(AN)是一种重要的化工原料, 可广泛用于医药、橡胶、聚氨酯、农药及色素等领域. 全球约 85% 的苯胺由硝基苯(NB)催化加氢制得^[1-3]. 目前, 用于 NB 加氢反应的催化剂主要有贵金属催化剂(Pt^[4], Pd^[5], Ru^[6] 和 Au^[7] 等)、Raney Ni^[8]、Ni-B 合金^[9] 和负载型纳米镍^[10] 等. 虽然, 贵金属催化剂可以在较温和条件下催化 NB 的加氢反应, 但因成本过高, 并未将其广泛用于大规模工业生产. 据文献^[10] 报道, 在广泛使用的镍基催化剂作用下的 NB 加氢反应主要通过间接的缩合途径进行(见 Scheme 1), NB 首先还原成亚硝基苯(NSB), NSB 进一步还原成 *N*-苯基羟胺(PHA), NSB 和 PHA 极易脱水缩合生成氧化偶氮苯(AOB), AOB 再进一步还原成偶氮苯(AB), AB 可以被还原成氢化偶氮苯(HAB), 最后 HAB 还原成 AN, 反应过程中生成的这些偶氮类副产物的沸点高、分离困难, 容易导致催化剂失活.



Scheme 1 Reaction pathways for the hydrogenation of NB^[10]

铁是地球上最丰富的元素之一^[11], 铁元素在生命反应中具有至关重要的作用. 由于其含量丰富、价格低廉及无毒等优势, 铁在多相催化中的应用备受关注. 目前, 铁基催化剂被广泛应用于合成氨^[12-14]、费托合成^[15-18]及 NO_x 的选择性还原^[19] 等方面. 最新的研究发现, 铁基催化剂在甲烷直接偶联制乙烯^[20]、氧还原^[21] 以及芳硝基化合物的选择性加氢等领域也可能具有突出的活性. Beller 等^[22] 通过热解铁配合物及活性炭, 得到一种氮杂石墨烯包裹的氧化铁纳米颗粒. 该催化剂在芳硝基化合物(超过 80 种底物)选择性加氢反应中具有很好的催化活性及稳定性. Shi 等^[23] 利用葡萄糖、三聚氰胺和无水三氯化铁, 采用简单的一步热解法制备了碳纳米管内装载石墨烯膜包裹的碳化铁纳米颗粒催化剂.

收稿日期: 2017-12-25. 网络出版日期: 2018-06-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21473155, 21273198)资助.

联系人简介: 侯昭胤, 男, 博士, 教授, 主要从事多功能催化剂合成方法学方面的研究. E-mail: zyhou@zju.edu.cn

该催化剂在芳硝基化合物和 $\text{C}=\text{C}$ 加氢反应中表现出优异的催化活性. 因此, 制备具有高活性、高稳定性、易分离和可重复使用的铁基催化剂, 并探索其作用机理具有重要意义.

本文采用可控的聚合-热解工艺将氧化铁纳米颗粒(Fe_2O_3 NPs)负载于石墨烯/氮杂石墨烯复合膜上制备了一种铁基催化剂. 该催化剂由氧化石墨烯、苯胺及醋酸亚铁热解得到. 采用氮气吸附-脱附实验、X 射线衍射(XRD)仪、拉曼光谱、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等表征了催化剂的结构和形貌, 并考察了该催化剂在硝基苯选择性加氢反应中的催化活性和作用机理.

1 实验部分

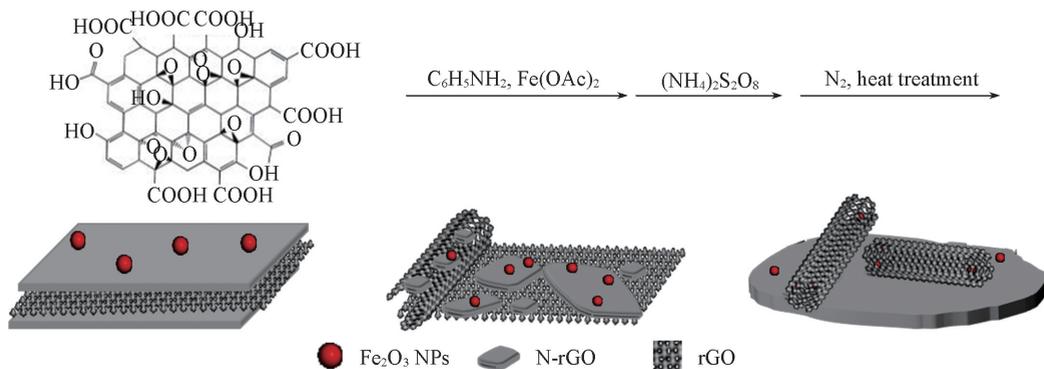
1.1 试剂

石墨粉(C. P.级); 硫酸、高锰酸钾、硝酸钠、双氧水、苯胺、盐酸、醋酸亚铁、过硫酸铵(APS)、氧化镁、氧化铝、二氧化硅、硝基苯和乙醇均为 A. R.级; 氢气(纯度 99.9%)和氮气(纯度 99.999%); 上述试剂和气体均购自中国试剂网; 活性炭(XC-72R)购于美国 Cabot 公司.

1.2 实验过程

1.2.1 氧化石墨烯的制备 按照 Hummers 方法, 冰水浴下向 230 mL 浓硫酸中缓慢加入 10 g 石墨粉和 5 g 硝酸钠的混合物, 搅拌 1 h 后再缓慢加入 30 g 高锰酸钾; 然后移除冰水浴, 升高温度至 35 °C 并保持 30 min, 再缓慢加入 460 mL 蒸馏水, 升温至 98 °C, 搅拌 1 h 后继续加水至 1.4 L, 然后于 25 °C 加入 200 mL 3% 双氧水溶液, 反应 2 h 后用微孔滤膜(孔径为 5 μm)抽滤, 洗涤至无硫酸根被检出, 所制备的样品记为 GO^[4].

1.2.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO}$ 复合材料的制备 将制备的 GO(含 0.25 g 碳)和 1.275 g 苯胺单体分散于 125 mL 1 mol/L HCl 溶液中, 超声 1 h 后, 加入 1.205 g 醋酸亚铁, 并在低于 5 °C 下搅拌 10 h, 获得均匀溶液; 向其中逐滴加入 APS 的盐酸溶液(控制 APS 与苯胺的摩尔比为 1:1), 聚合物在低于 5 °C 条件下搅拌 20 h. 将得到的混合物转移至带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 在 180 °C 下反应 12 h. 过滤得到固体产品, 用去离子水洗去残留氯化物, 并于 70 °C 真空干燥. 最后, 将固体转移至管式炉内, 在 N_2 气流中升温至适当的温度(500~900 °C), 最后得到的固体记为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO}-x$ (x 代表焙烧温度). 制备过程见 Scheme 2.



Scheme 2 Synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO}$ composite

1.2.3 其它催化剂的制备 将制备的 GO(含 0.25 g 碳)分散于 125 mL 1 mol/L HCl 溶液中, 超声 1 h 后, 加入 1.205 g 醋酸亚铁, 并在低于 5 °C 条件下搅拌 10 h, 获得均匀溶液. 将得到的混合物转移至带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 于 180 °C 反应 12 h, 过滤得到固体产品, 用去离子水洗去残留氯化物, 并于 70 °C 真空干燥. 最后, 将固体转移至管式炉内, 在 N_2 气流中经 700 °C 热解得到, 所制备的催化剂记为 N-free catalyst.

将制备的 GO(含 0.25 g 碳)和 1.275 g 苯胺单体分散于 125 mL 1 mol/L HCl 溶液中, 超声 1 h, 并在低于 5 °C 下搅拌 10 h, 获得均匀溶液; 向其中逐滴加入 APS 的盐酸溶液(控制 APS 与苯胺的摩尔比

为 1:1), 聚合物在低于 5 °C 条件下搅拌 20 h. 将得到的混合物转移至聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 于 180 °C 反应 12 h. 过滤得到固体产品, 用去离子水洗去残留氯化物, 并于 70 °C 真空干燥. 最后, 将固体转移至管式炉内, 在 N₂ 气流中于 700 °C 热解得到, 所制备的催化剂记为 Fe-free catalyst.

负载于其它类型载体的铁氧化物(如 MgO, Al₂O₃, SiO₂ 和 AC)催化剂参照前文^[24]方法制备.

1.3 催化剂的表征

催化剂的 XRD 分析在 Rigaku D/MAX 2550/PC 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K α 射线($\lambda = 0.154$ nm), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 步长 0.02°/s. 拉曼光谱表征采用英国 Rhenishaw 2000 型激光拉曼仪, 在空气气氛中室温下进行, Ar 离子激光源, 波长为 514.5 nm, 激光光强为 30 keV. XPS 分析在 Perkin-Elmer PHI ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上进行, 使用单色化 Mg 靶 X 射线源. 扫描电子显微镜(SEM)表征在 SU-8100 型场发射扫描电子显微镜上进行, 样品经过喷金后在适当电压下进行观察. 透射电子显微镜(TEM)表征在 JEOL 2200F 型透射电子显微镜上进行, 工作电压为 200 kV, 样品经过研磨后分散于乙醇中, 超声分散, 静置, 用毛细管取上层清液滴在铜网上, 在红外灯下干燥后进行观察. X 射线能量散射(EDX)表征采用 Oxford 公司的 INCA Energy 300 型 X 射线能量散射仪. 催化剂及载体的表面物理结构测定采用 ASAP 2020 HD88 型全自动吸附仪, 样品的比表面积采用 BET 方法计算, 孔径分布采用 HK 方法计算.

1.4 催化剂的活性评价

硝基苯的加氢反应在 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中进行. 将一定量的催化剂(含 10⁻⁵ mol Fe)分散至 8.0 mL 乙醇中, 并加入一定量的底物, 密封反应釜, 通 H₂ 气置换 3 次, 最后加压至 2.0 MPa. 将反应釜放入设定温度的油浴锅中, 以转速 1000 r/min 搅拌. 反应结束后, 通过内标法进行气相色谱分析(HP 5890 型气相色谱仪, 美国惠普公司), 所有催化反应产物利用 Agilent 6890-5973N 型气相色谱-质谱仪(GC-MS, 安捷伦公司)进行分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为不同热解温度下得到的 Fe₂O₃/rGO/N-rGO 催化剂的氮气吸附-脱附曲线及孔径分布图. 根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类规则, 所有样品的氮气吸附-脱附曲线均属于典型的第 I 类曲线, 说明在较高温度下热解得到的催化剂中存在微孔结构, 这可能是由石墨烯片在高温条件下发生蜷曲折叠而形成的. 由表 1 可见, Fe₂O₃/rGO/N-rGO-700 催化剂的比表面积(324.3 m²/g)、微孔体积(0.119 cm³/g)及介孔体积(0.177 cm³/g)均最大, 其介孔可能为催化剂的片层狭缝状孔道^[25]. 这表明热解温度对催化剂的结构具有显著影响, Fe₂O₃/rGO/N-rGO-700 具有微孔-介孔复合孔道及较大的比表面积.

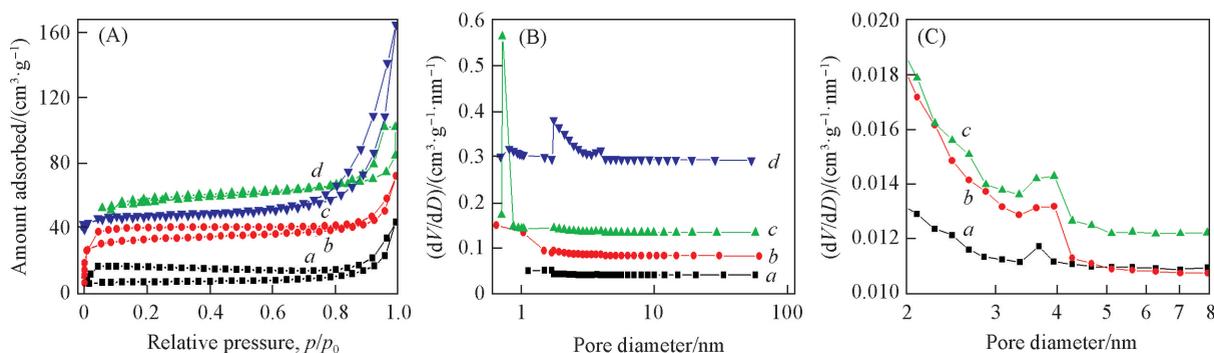


Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and pores size distributions (B, C) of Fe₂O₃/rGO/N-rGO-500 (a), Fe₂O₃/rGO/N-rGO-600 (b), Fe₂O₃/rGO/N-rGO-700 (c) and Fe₂O₃/rGO/N-rGO-900 (d)

Profile (C) is the enlarged part of profile (B).

Table 1 Structures of Fe₂O₃/rGO/N-rGO catalysts

| Sample | Pore volume/(cm ³ · g ⁻¹) | | Pore size/nm | | S _{BET} /(m ² · g ⁻¹) |
|---|--|----------|--------------|----------|---|
| | Micropore | Mesopore | Micropore | Mesopore | |
| Fe ₂ O ₃ /rGO/N-rGO-500 | — | 0.171 | — | 3.66 | 179.9 |
| Fe ₂ O ₃ /rGO/N-rGO-600 | — | 0.171 | — | 3.93 | 199.1 |
| Fe ₂ O ₃ /rGO/N-rGO-700 | 0.119 | 0.177 | 0.71 | 3.92 | 324.3 |
| Fe ₂ O ₃ /rGO/N-rGO-900 | 0.089 | 0.081 | 0.80, 1.74 | 3.93 | 174.4 |

图 2 为 GO 及 Fe₂O₃/rGO/N-rGO 催化剂的 Raman 谱图. 所有催化剂均存在位于约 1350 cm⁻¹ 处的 D 峰(晶格缺陷导致的无序峰)、位于约 1580 cm⁻¹ 处的 G 峰(六元芳环排序的有序碳结构)和约 2700 cm⁻¹ 处的 2D 峰(层状石墨烯的信号峰)^[26-28]. 由表 2 数据可见, 各 Fe₂O₃/rGO/N-rGO 催化剂的 I_D/I_G 值均高于 GO(0.92), 这是因为在高温热解过程中, GO 被还原成还原氧化石墨烯(rGO), 所以在石墨烯片内产生大量的空穴缺陷, 致使 I_D/I_G 增大^[29]. 材料表面缺陷结构的增加有利于金属纳米粒子在碳材料表面的负载^[30]. 另一方面, 各 Fe₂O₃/rGO/N-rGO 催化剂的 I_{2D}/I_G 值均低于 GO(0.26), 说明高温热解过程导致更为密堆积的石墨烯基纳米层结构的形成. 此外, 与其它催化剂相比, Fe₂O₃/rGO/N-rGO-700 的 I_{2D}/I_G 值较大, 表明 700 °C 热解制备的石墨烯层更为松散.

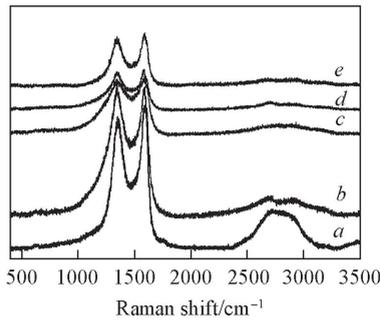


Fig.2 Raman spectra of GO(a), Fe₂O₃/rGO/N-rGO-500(b), Fe₂O₃/rGO/N-rGO-600(c), Fe₂O₃/rGO/N-rGO-700(d) and Fe₂O₃/rGO/N-rGO-900(e)

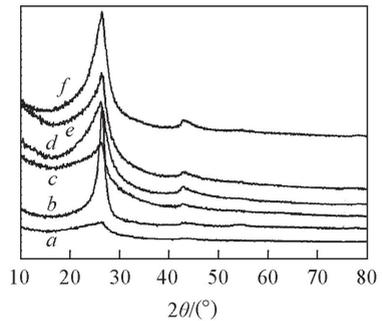


Fig.3 XRD patterns of N-free catalyst(a), Fe-free catalyst(b), Fe₂O₃/rGO/N-rGO-500(c), Fe₂O₃/rGO/N-rGO-600(d), Fe₂O₃/rGO/N-rGO-700(e) and Fe₂O₃/rGO/N-rGO-900(f)

Table 2 Raman analysis results of different catalysts

| No. | Sample | Raman analysis | |
|-----|---|--------------------------------|---------------------------------|
| | | I _D /I _G | I _{2D} /I _G |
| 1 | GO | 0.92 | 0.26 |
| 2 | Fe ₂ O ₃ /rGO/N-rGO-500 | 1.02 | 0.13 |
| 3 | Fe ₂ O ₃ /rGO/N-rGO-600 | 0.95 | 0.19 |
| 4 | Fe ₂ O ₃ /rGO/N-rGO-700 | 0.95 | 0.21 |
| 5 | Fe ₂ O ₃ /rGO/N-rGO-900 | 0.94 | 0.16 |

由 XRD 表征结果(图 3)可见, 高温导致催化剂中还原氧化石墨烯片的形成, 图 3 中 17°~30° 及 43° 处的宽化峰可分别归属为 C(002) 及 C(100) 的衍射峰. 随着热解温度的升高, C(002) 峰的强度逐渐增大, 这是由于原料中的聚苯胺(PANI) 石墨化程度逐渐增大所致. 此外, N-free catalyst 中 C(002) 衍射峰位置略向右偏移, 说明 N-rGO 比 rGO 具有更小的(002) 晶面间距, 也表明氮掺杂也导致了更为密堆积的石墨烯基纳米层结构的形成, 这与 Raman 光谱分析结果一致. XRD 图谱中并没有金属对应的衍射峰, 这可能由于金属纳米颗粒分散极为均匀和/或含量较低所致.

图 4~图 6 示出了不同热解温度下得到的 Fe₂O₃/rGO/N-rGO 催化剂的结构及形貌. 可见, 催化剂的结构形貌与热解温度密切相关. 热解温度为 500 °C 时得到的催化剂呈现多孔石墨烯片层结构, 且存在 2 种不同形态的石墨烯[见图 4(A) 和 (B)]. 其中, 一种石墨烯极薄并带有明显褶皱, 可能是由原料中的 GO 在高温条件下还原得到; 另一种石墨烯透明度及褶皱明显减少, 且较为破碎, 可能是由原料中的聚苯胺在高温条件下石墨化形成的. GO 的热分解还原(形成 rGO)、修饰在层状 GO 表面的聚苯胺的

石墨化(形成 N-rGO)几乎同时发生,我们认为聚苯胺的热解石墨化过程很有可能是以 GO 和/或 rGO 为结构模板进行的,聚苯胺形成的石墨化碳层插入到热解还原得到的 rGO 的层状结构中,最终得到了两者交替的密堆积层状结构的催化剂.当热解温度升高至 700 °C 时,催化剂结构发生了变化.由图 5 可见,催化剂中仍存在 2 种不同的石墨烯[见图 5(B)],但由于热解温度的升高,催化剂中的 rGO 发生卷曲, N-rGO 变得更易破碎.当热解温度升至更高的 900 °C 时,得到的催化剂中的 rGO 卷曲折叠成管状,将原交叠于其上的 N-rGO 完全包裹进管内.值得注意的是,催化剂中的 Fe_2O_3 NPs 主要负载于聚苯胺形成的 N-rGO 上.这主要是由于 N-rGO 中的 N 可以充当缺陷增强颗粒的成核和减小颗粒尺寸^[31],而且据文献^[32]报道,石墨烯中 N 元素的掺杂会导致周围紧邻的碳原子带正电,使得石墨烯中原有的 π 电子体系(sp^2 杂化)部分坍塌,该活化的碳原子能够与富电子的氧物种发生作用^[25],促进了 Fe_2O_3 NPs 的锚定.此外, Fe_2O_3 NPs 粒径也与温度有着极大关系.当热解温度为 500 °C 时, Fe_2O_3 NPs 粒径约为 3 nm[图 4(C)],其中 $d=0.22$ nm 的晶格条纹对应于 Fe_2O_3 的(113)晶面间距;当热解温度升高至 700 °C 时,粒径增大至约 5 nm[图 5(C)];而热解温度继续升高至 900 °C 时,由于催化剂中的 rGO 卷曲折叠,将原交叠于其上的 N-rGO(负载绝大部分 Fe_2O_3 NPs)完全包裹,在电镜照片中观察不到大量分散的颗粒,因此,无法进行粒径统计.

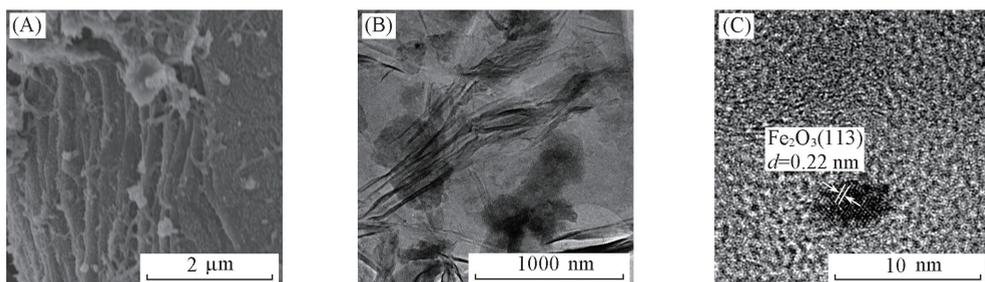


Fig.4 SEM(A) and TEM(B, C) images of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-500}$ catalyst

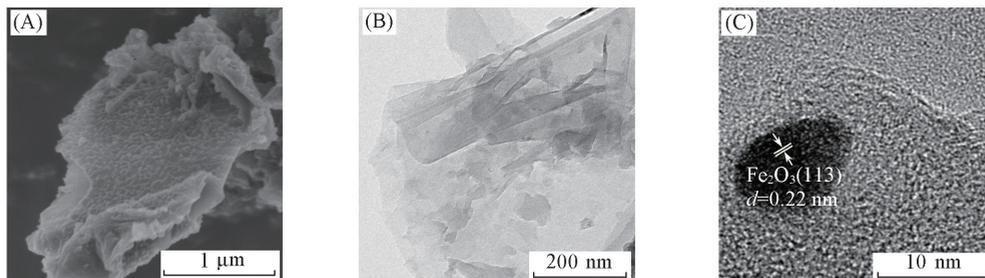


Fig.5 SEM(A) and TEM(B, C) images of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ catalyst

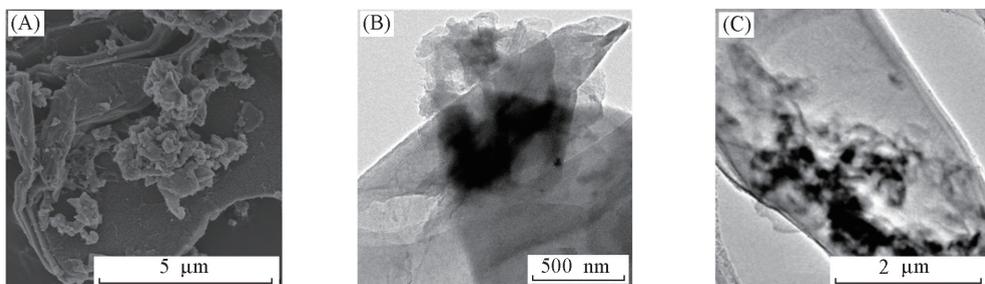


Fig.6 SEM(A) and TEM(B, C) images of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-900}$ catalyst

不同热解温度下得到的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO}$ 催化剂的 XPS 全谱见图 7(A). 所有样品均出现了 C, N, O 及 Fe 的信号峰,表 3 列出了根据 XPS 分析得到的各催化剂的表面元素组成,可见 C 的相对含量随着热解温度的升高而增加, N 和 O 的相对含量呈现出相反趋势,值得注意的是, Fe 的相对含量由于 N 和 O 元素的损失先增加,而后又由于催化剂结构发生变化,部分被石墨烯包裹而减少.图 7(B)为 N_{1s} 电子结合能的拟合分峰图,发现催化剂中的 N 原子主要分 3 种类型,分别为吡啶型 N(398.6 eV)、

吡咯型 N (399.8 eV) 及石墨型 N (401.2 eV) [23,33~36]. 通过进一步积分处理, 可以得到各峰对应的原子百分比[见表 3 和图 7(C)]. 结果表明, 石墨型 N 的相对含量随着热解温度的升高而增加, 而吡啉型 N 的相对含量则呈现相反趋势, 这说明不稳定的 N 在较高温度下容易分解. 据文献[37]报道, 吡啉型 N 主要出现在材料边缘, 为路易斯碱位点, 可以使毗邻的 C 原子位点成为活性中心. 此外, 由于其给电子性, 吡啉型 N 一直被认为是催化剂中的过渡金属结合位点及催化活性中心[38]. 最近研究[35]还表明, 将石墨型 N 掺杂到石墨烯结构中, 特别是当 2 个石墨氮原子被掺杂到同一六边形中时, 可以形成非均匀的电子分布, 使碳表面的催化活性显著增强. 这些类型 N 的存在不仅可以在催化剂上形成缺陷, 而且作为富电子活性位有利于促进金属前驱体的还原和分散[39], 并且对于加强活性组分 Fe_2O_3 与载体之间的相互作用起到重要作用[22,23,40].

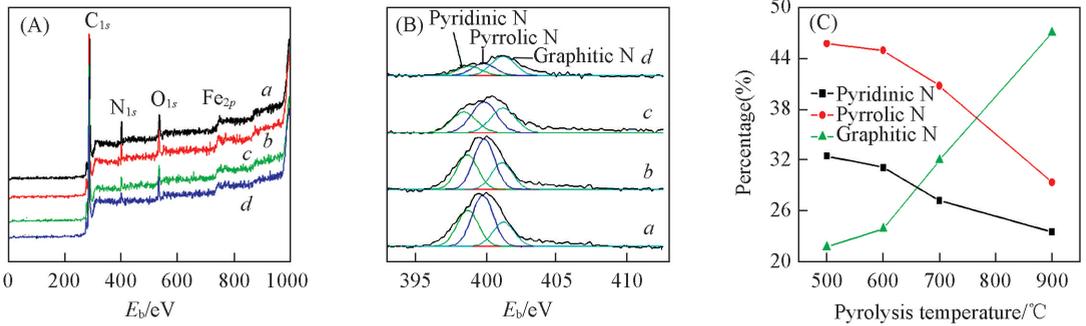


Fig.7 XPS spectra of elemental analysis in survey (A) and N_{1s} (B) and percentage of nitrogen species (C) of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-500}$ (a), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-600}$ (b), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ (c) and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-900}$ (d)

Table 3 Surface composition of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO}$ catalysts*

| Sample | Relative molar percentage (%) | | | | Relative elemental percentage (%) | | |
|---|-------------------------------|------|------|------|-----------------------------------|------------|-------------|
| | C | O | N | Fe | Pyridinic N | Pyrrolic N | Graphitic N |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-500}$ | 84.55 | 7.61 | 7.83 | 0.01 | 32.5 | 45.8 | 21.7 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-600}$ | 84.75 | 7.34 | 7.81 | 0.10 | 31.1 | 45.0 | 23.9 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ | 85.53 | 7.00 | 7.30 | 0.17 | 27.2 | 40.8 | 32.0 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-900}$ | 90.18 | 6.18 | 3.52 | 0.12 | 23.5 | 29.4 | 47.1 |

* Derived from X-ray photoelectron spectroscopy analysis.

2.2 不同催化剂的硝基苯加氢活性

表 4 示出了不同催化剂上 NB 的加氢活性. 可见, 在 120 °C 下反应 4 h 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO}$ 催化剂 (Nos.1~4) 在 NB 加氢反应中均表现出优异的催化活性. 这一系列催化剂的 NB 加氢活性先随着热解温度升高而增加, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ 催化剂的 NB 转化率达到 86.5%, AN 选择性达到 90.2%, 而高热解温度下制备的催化剂的活性有所降低. 这一现象可能与催化剂的结构变化有密切关系. 热解温度较低时, 催化剂为密堆积层状结构, 孔体积及比表面积较小, 所以其催化活性较低; 随着热解温度升高, 催化剂中的 rGO 发生卷曲, 暴露出更多的 Fe_2O_3 纳米颗粒, 且 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ 的孔体积及比表面积显著增大, 更利于加氢反应的进行; 而当热解温度进一步升高时, 催化剂中的 rGO 卷曲折叠成管状, 将原交叠于其上的部分 N-rGO 包裹进管内, 导致暴露于外表面的 Fe_2O_3 NPs 大幅减少, 且 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-900}$ 的孔体积及比表面积也相应减小, 故催化剂的活性降低. 对比可见, 当载体为其它常见材料如 MgO (No.5), SiO_2 (No.6), Al_2O_3 (No.7) 和 AC (No.8) 时, NB 的转化率分别减小至 29.8%, 33.9%, 41.5% 和 44.0%, 且 AN 选择性也较低. 此外, 采用同样工艺制备的 Fe-free catalyst, N-free catalyst 及原料 GO (Nos. 9~11) 在此反应中的活性均很差.

上述结果表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ 具有优异活性的原因可以归因于其独特的结构形貌、微孔-介孔复合孔道、高比表面积和高分散的 Fe_2O_3 NPs. 与此同时, 催化剂中的 N 原子可以降低吸附在材料上的反应物的反应能垒, 加快电子传递效率, 利于反应进行[39,41]. 为了探究 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ 催化剂的稳定性, 考察了其在 NB 加氢反应中的循环使用活性, 结果表明, 循环使用 5 次后, NB 转化率

缓慢由 86.5% 减小至 81.1%，AN 选择性无明显降低(见图 8)。这说明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ 具有良好的稳定性。

Table 4 Hydrogenation of nitrobenzene over different catalysts^a

| No. | Sample | Conversion(%) | Selectivity(%) | |
|-----|---|---------------|----------------|---------------------|
| | | | AN | Others ^b |
| 1 | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-500}$ | 71.4 | 82.3 | 17.7 |
| 2 | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-600}$ | 76.7 | 86.4 | 13.6 |
| 3 | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ | 86.5 | 90.2 | 9.8 |
| 4 | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-900}$ | 72.4 | 82.8 | 17.2 |
| 5 | $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ | 29.8 | 75.7 | 24.3 |
| 6 | $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ | 33.9 | 81.5 | 18.5 |
| 7 | $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Al}_2\text{O}_3$ | 41.5 | 85.0 | 15.0 |
| 8 | $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{AC}$ | 44.0 | 91.1 | 9.9 |
| 9 | N-free catalyst | 42.6 | 88.8 | 11.2 |
| 10 | Fe-free catalyst | 27.8 | 86.4 | 13.6 |
| 11 | GO | 16.4 | 76.8 | 23.2 |

a. Reaction conditions; 0.25 mmol nitrobenzene in 8.0 mL ethanol, $n(\text{Fe}) = 10 \mu\text{mol}$, 120°C , $p(\text{H}_2) = 2.0 \text{ MPa}$, 4.0 h; b. mainly intermediates.

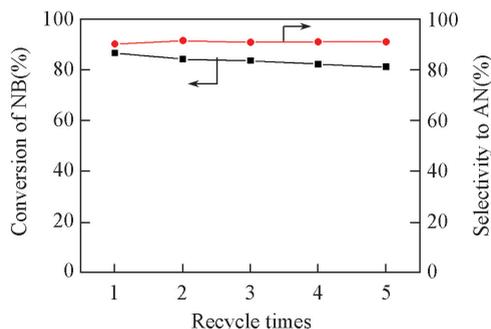


Fig.8 Recycle experiment over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ catalyst

Reaction conditions; 0.25 mmol nitrobenzene in 8.0 mL ethanol, initial $n(\text{Fe}) = 10 \mu\text{mol}$, 120°C , $p(\text{H}_2) = 2.0 \text{ MPa}$, 4.0 h.

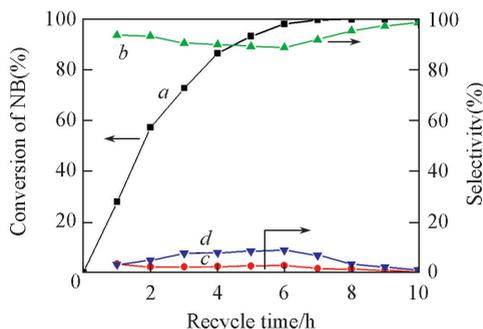
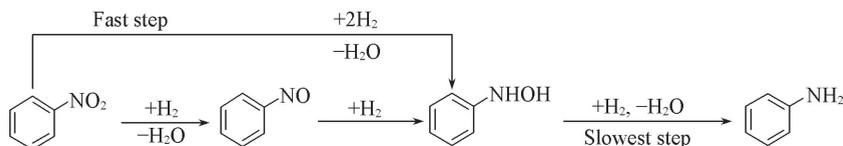


Fig.9 Time-on-stream of NB hydrogenation over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ catalyst

a. Conversion of NB; b. selectivity to AN; c. selectivity to NSB; d. selectivity to PHA. Reaction conditions: 0.25 mmol nitrobenzene in 8.0 mL ethanol, initial $n(\text{Fe}) = 10 \mu\text{mol}$, 120°C , $p(\text{H}_2) = 2.0 \text{ MPa}$.

图 9 示出了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ 催化剂上 NB 加氢反应的时间曲线。在反应过程中，NB 转化率随着时间的延长而逐渐增大，AN 选择性从 90% 逐渐增加到 99%；在约 6 h 时，NB 趋于完全转化，AN 选择性持续增加。随着 NB 的转化，在反应体系中检测到一定量的亚硝基苯 (NSB) 和 *N*-苯基羟胺 (PHA)，但是并未检测到氧化偶氮苯 (AOB)、偶氮苯 (AB) 及氢化偶氮苯 (HAB) 的生成，这明显不同于 Ni 催化的 NB 加氢途径(见 Scheme 1)^[10]。在工业上，为了加速 AN 的生成，硝基苯加氢需要使用大量的 Ni 催化剂(Ni/NB 摩尔比 > 1:10)^[8,10]；同时，反应体系中易生成高沸点的 AOB，AB 和 HAB，导致混合物分离困难、产品不纯以及催化剂失活等问题。此外，在整个反应过程中，PHA 浓度稍高于 NSB 浓度，这说明 NB 可通过另外一条不经过 NSB 的途径生成 PHA。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ 催化剂可以有效抑制 NSB 和 PHA 的缩合，使之快速转化生成 AN^[4,7]。依据上述实验数据，推测 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ 催化剂上的硝基苯加氢反应主要通过直接途径(见 Scheme 3)。



Scheme 3 Proposed reaction pathway for the hydrogenation of NB over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{N-rGO-700}$ catalyst

3 结 论

采用聚合-热解方法制备了石墨烯/氮杂石墨烯复合膜固载的氧化铁纳米颗粒. 经 700 °C 热解得到的催化剂(Fe₂O₃/rGO/N-rGO-700)具有较大的比表面积、微孔-介孔复合孔道和高度分散的 Fe₂O₃ NPs, 该催化剂对硝基苯选择性加氢反应具有较高的催化活性和稳定性; 而且, 在该催化剂作用下硝基苯加氢主要沿着直接路径进行, 因而产物的选择性高、易分离. 本文方法也可以用于制备稳定、高活性的其它金属催化剂.

参 考 文 献

- [1] Blaser H. U., *Science*, **2006**, 313(5785), 312—313
- [2] Meng X. C., Cheng H. Y., Akiyama Y., Hao Y. F., Qiao W. B., Yu Y. C., Zhao F. Y., Fujita S. I., Arai M., *J. Catal.*, **2009**, 264(1), 1—10
- [3] Li C. H., Yu Z. X., Yao K. F., Ji S. F., Liang J., *J. Mol. Catal. A*, **2005**, 226(1), 101—105
- [4] Nie R. F., Wang J. H., Wang L. N., Qin Y., Chen P., Hou Z. Y., *Carbon*, **2012**, 50(2), 586—596
- [5] Gelder E. A., Jackson S. D., Lok C. M., *Catal. Lett.*, **2002**, 84(3/4), 205—208
- [6] Chary K. V. R., Srikanth C. S., *Catal. Lett.*, **2008**, 128(1/2), 164—170
- [7] Corma A., Concepcion P., Serna P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(38), 7266—7269
- [8] Burge H. D., Collins D. J., Davis B. H., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**, 19(3), 389—391
- [9] Li H. X., Zhao Q. F., Wan Y., Dai W. L., Qiao M. H., *J. Catal.*, **2006**, 244(2), 251—254
- [10] Wang J. H., Yuan Z. L., Nie R. F., Hou Z. Y., Zheng X. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49(10), 4664—4669
- [11] Jagadeesh R. V., Wienhoefer G., Westerhaus F. A., Surkus A. E., Pohl M. M., Junge H., Junge K., Beller M., *Chem. Commun.*, **2011**, 47(39), 10972—10974
- [12] Schlogl R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42(18), 2004—2008
- [13] Kandemir T., Schuster M. E., Senyshyn A., Behrens M., Schloegl R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(48), 12723—12726
- [14] Vojvodic A., Medford A. J., Studt F., Abild-Pedersen F., Khan T. S., Bligaard T., Norskov J. K., *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 598, 108—112
- [15] Galvis H. M. T., Bitter J. H., Khare C. B., Ruitenbeek M., Dugulan A. I., de Jong K. P., *Science*, **2012**, 335(6070), 835—838
- [16] Koeken A. C. J., Galvis H. M. T., Davidian T., Ruitenbeek M., de Jong K. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(29), 7190—7193
- [17] Schulz H., *Catal. Today*, **2013**, 214, 140—151
- [18] Jacobs G., Ma W. P., Gao P., Todic B., Bhatelia T., Bukur D. B., Davis B. H., *Catal. Today*, **2013**, 214, 100—139
- [19] Qi G. S., Yang R. T., *Appl. Catal. B*, **2003**, 44(3), 217—225
- [20] Guo X. G., Fang G. Z., Li G., Ma H., Fan H. J., Yu L., Ma C., Wu X., Deng D. H., Wei M. M., Tan D. L., Si R., Zhang S., Li J. Q., Sun L. T., Tang Z. C., Pan X. L., Bao X. H., *Science*, **2014**, 344(6184), 616—619
- [21] Lefevre M., Proietti E., Jaouen F., Dodelet J. P., *Science*, **2009**, 324(5923), 71—74
- [22] Jagadeesh R. V., Surkus A. E., Junge H., Pohl M. M., Radnik J., Rabeah J., Huan H., Schunemann V., Bruckner A., Beller M., *Science*, **2013**, 342(6162), 1073—1076
- [23] Shi J. J., Wang Y. Y., Du W. C., Hou Z. Y., *Carbon*, **2016**, 99, 330—337
- [24] Du W. C., Xia S. X., Nie R. F., Hou Z. Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(12), 4589—4594
- [25] Nie R. F., Shi J. J., Du W. C., Ning W. S., Hou Z. Y., Xiao F. S., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(32), 9037—9045
- [26] Zeng X. Y., You C. H., Leng L. M., Dang D., Qiao X. C., Li X. H., Li Y. W., Liao S. J., Adzic R. R., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(21), 11224—11231
- [27] Chen J. L., Yan X. P., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20(21), 4328—4332
- [28] Shi J. J., Zhao M. S., Wang Y. Y., Fu J., Lu X. Y., Hou Z. Y., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(16), 5842—5848
- [29] Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y. Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S., *Carbon*, **2007**, 45(7), 1558—1565
- [30] Liu S., Wang J. Q., Zeng J., Ou J. F., Li Z. P., Liu X. H., Yang S. R., *J. Power Sources*, **2010**, 195(15), 4628—4633
- [31] Liang Y. Y., Li Y. G., Wang H. L., Zhou J. G., Wang J., Regier T., Dai H. J., *Nat. Mater.*, **2011**, 10(10), 780—786
- [32] Gao Y. J., Hu G., Zhong J., Shi Z. J., Zhu Y. S., Su D. S., Wang J. G., Bao X. H., Ma D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(7), 2109—2113
- [33] Wu Z. S., Winter A., Chen L., Sun Y., Turchanin A., Feng X. L., Müllen K., *Adv. Mater.*, **2012**, 24(37), 5130—5135

- [34] Chen P., Xiao T. Y., Qian Y. H., Li S. S., Yu S. H., *Adv. Mater.*, **2013**, 25(23), 3192—3196
- [35] Xiao M. L., Zhu J. B., Feng L. G., Liu C. P., Xing W., *Adv. Mater.*, **2015**, 27(15), 2521—2527
- [36] Hu Y., Jensen J. O., Zhang W., Martin S., Chenitz R., Pan C., Xing W., Bjerrum N. J., Li Q. F., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(4), 1752—1760
- [37] Guo D. H., Shibuya R., Akiba C., Saji S., Kondo T., Nakamura J., *Science*, **2016**, 351(6271), 361—365
- [38] Zhao Y., Watanabe K., Hashimoto K., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(4), 1450—1456
- [39] Nie R., Miao M., Du W. C., Shi J. J., Liu Y. C., Hou Z. Y., *Appl. Catal. B*, **2016**, 180, 607—613
- [40] Groves M. N., Chan A. S. W., Malardier-Jugroot C., Jugroot M., *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 481(4—6), 214—219
- [41] Kim H., Robertson A. W., Kim S. O., Kim J. M., Warner J. H., *ACS Nano*, **2015**, 9(6), 5947—5957

Synthesis of Fe₂O₃/rGO/N-rGO Catalyst and Its Application in Selective Hydrogenation of Nitrobenzene[†]

WANG Yingyu, ZHAO Huaiyuan, HOU Zhaoyin*

(Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering, Ministry of Education, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract Iron-based catalysts exhibited excellent performance for ammonia synthesis, production of olefins (*via* Fischer-Tropsch synthesis), selective catalytic reduction of NO_x, and so on. It is of great significance to explore new applications and mechanisms of iron catalysis, which has attracted more attention for its abundance, low price, and nontoxicity. Herein, a convenient and stable iron oxide(Fe₂O₃)-based catalyst was prepared *via* the pyrolysis of graphene oxide, aniline and ferrous acetate at varied temperature (denoted as Fe₂O₃/rGO/N-rGO), in which active Fe₂O₃ nanoparticles(NPs) were supported on composite carbon films composed of reduced graphene oxide and nitrogen-reduced graphene oxide. The resulting Fe₂O₃/rGO/N-rGO composites were applied for the selective hydrogenation of nitrobenzene. It was found that Fe₂O₃/rGO/N-rGO-700 composite was highly active and stable for the direct selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline under mild conditions, because of large surface area, micropore-mesopore compound channel and dispersed Fe₂O₃ NPs. At the same time, it was found that the hydrogenation of NB performed mainly in a direct routine, which can depress the formation of those byproducts with high boiling points.

Keywords Iron catalysis; Pyrolysis; Graphene; Nitrogen-doped graphene; Hydrogenation

(Ed.: V, Z, K)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21473155, 21273198).