



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110339844 B

(45) 授权公告日 2021.08.17

(21) 申请号 201810308395.X

C07C 209/36 (2006.01)

(22) 申请日 2018.04.08

C07C 211/46 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110339844 A

(56) 对比文件

CN 107010674 A, 2017.08.04

CN 102728349 A, 2012.10.17

(43) 申请公布日 2019.10.18

CN 101976737 A, 2011.02.16

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

CN 106180695 A, 2016.12.07

地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山路457号

CN 1775361 A, 2006.05.24

CN 105081308 A, 2015.11.25

(72) 发明人 李勇 刘爽 张恩磊 申文杰

JiYeon Yun et al..Synthesis and Characterization of Brilliant Yellow Color Pigments using  $\alpha$ -FeOOH Nanorods.《Journal of the Korean Ceramic Society》.2016,第23卷(第6期),第453-457页.

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

Katya Brunelli et al..Sonochemistry production of ZnO and zero-valent.《GREEN PROCESSING AND SYNTHESIS》.2017,第6卷(第3期),第325-331页.

审查员 张婉

(51) Int. Cl.

B01J 23/89 (2006.01)

B01J 37/16 (2006.01)

B01J 37/34 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

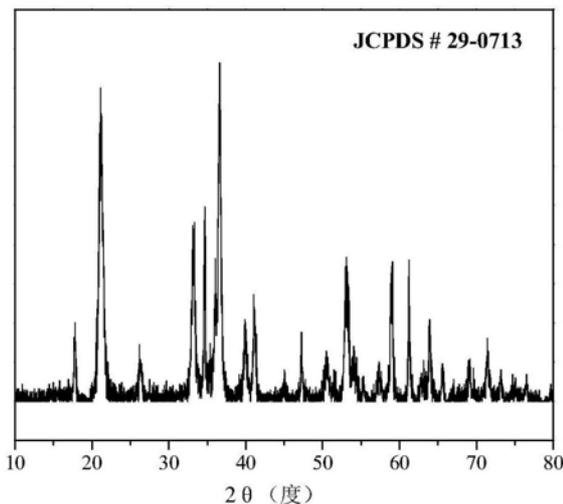
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

Fe纳米棒与Pt@Fe纳米棒催化剂及合成和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种先通过液相还原合成金属铁纳米棒,然后利用金属置换反应制备Pt纳米粒子@Fe纳米棒催化剂的合成方法。该方法首先控制通过控制铁离子的水解动力学,合成了 $\alpha$ -FeOOH纳米棒。然后在水溶液中利用NaBH<sub>4</sub>还原,得到了直径为10~30nm,长度为200~500nm的Fe纳米棒。经磁性分离和洗涤后,再利用Fe<sup>0</sup>与PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>之间的金属置换反应,制备了一种Pt纳米粒子@铁纳米棒复合催化剂,Pt纳米粒子的尺寸在1.0~3.0nm之间可调。所制备的Pt@Fe纳米结构催化剂具有优异的确基苯加氢反应性能和循环使用稳定性。



CN 110339844 B

1. 一种Pt纳米粒子@Fe纳米棒催化剂的合成方法,其特征在于,

利用金属间的置换反应,以Fe纳米棒为前驱体,让铁纳米棒( $\text{Fe}^0$ )与 $\text{PtCl}_6^{2-}$ 相互作用,得到的催化剂上Pt纳米粒子的尺寸为1.0~3.0 nm,与此同时,Fe棒上担载Pt的量为15~60 wt.%;由于纳米棒各相均匀,因此Pt纳米粒子在纳米棒各个方向生长的速度一致,因此即使Pt的担载量很高,纳米粒子的尺寸也能够控制在3 nm以下;

所述Fe纳米棒的合成方法,包括以下步骤:

1) 将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解到80 mL水溶液中,形成铁离子浓度为0.2~0.5 mol/L的溶液,室温下搅拌;

2) 将20 mL的2.0~8.0 mol/L的KOH溶液缓慢加入到上述溶液中,室温下搅拌2~5 h;

3) 升温至50~90 °C,并保持2~5 h;降至室温,所得混合液依次分别用水和乙醇过滤清洗至中性,在空气中干燥6~12 h,得到 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米棒;

4) 室温下将上述27 mg的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 分散到去离子水溶液中,其在分散液中的浓度为10~150 mmol/L,超声5~20 min,连续搅拌;

5) 加入20~200  $\mu\text{L}$ 的12 mol/L的浓盐酸、18.4 mol/L的硫酸或17.5 mol/L的醋酸溶液,继续搅拌5~30 min;

6) 将5 mL量的0.5~1.0 mol/L的 $\text{NaBH}_4$ 溶液加到上述分散液中,反应在室温下进行0.5~2 h;分离产物,洗涤,得到Fe纳米棒。

2. 根据权利要求1所述的Pt纳米粒子@Fe纳米棒催化剂的合成方法,其特征在于,Fe纳米棒的前驱体选用 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米棒,得到的Fe纳米棒直径为10~30 nm,长度为200~500 nm。

3. 根据权利要求1所述Pt纳米粒子@Fe纳米棒催化剂的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 利用权利要求1合成的Fe纳米棒作为前驱体,室温下分散到去离子水溶液中,Fe纳米棒在分散液中的浓度为1~10 mmol/L,超声5~30 min,连续搅拌;

2) 将惰性气氛气体通入分散液中,排除空气;

3) 将1.55 mL浓度为10~20 mmol/L的铂盐滴入到上述分散液中;

4) 将反应温度设置为25~50 °C,反应2~5 h;反应液温度降至室温,水和乙醇依次分别洗涤,得到Pt纳米粒子@Fe纳米棒催化剂。

4. 根据权利要求3所述Pt纳米粒子@Fe纳米棒催化剂的合成方法,其特征在于:通入一定量的 $\text{N}_2$ 保护,除去反应体系中的氧气。

5. 一种权利要求1-4任一所述合成方法合成的Pt纳米粒子@Fe纳米棒催化剂,其特征在于:Pt纳米粒子的尺寸为1.0~3.0 nm,与此同时,Fe棒上担载Pt的量为15~60 wt.%。

6. 一种权利要求5所述的Pt纳米粒子@Fe纳米棒催化剂在室温下的硝基苯加氢反应中的应用。

## Fe纳米棒与Pt@Fe纳米棒催化剂及合成和应用

### 技术领域

- [0001] 本发明涉及一种Fe纳米棒的制备方法。
- [0002] 本发明还涉及一种Pt纳米粒子@Fe纳米棒复合催化剂的制备方法。
- [0003] 本发明还涉及上述可磁性分离的复合材料的催化应用。

### 背景技术

[0004] 磁性材料负载的Pt纳米粒子催化剂具有在外磁场作用下可以实现分离回收的特性,因此被广泛应用于固液相催化反应过程(Chem.Rev.111(2011)3036;Catalysts 5(2015)534)。目前研究的磁性材料主要以 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等为主。如Baiker等以球形 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子为载体,利用浸渍法制备了5.2wt.%Pt/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂,Pt粒子尺寸为4.4nm,该催化剂用于酮类化合物的手性加氢,实现了磁性回收和循环稳定性(J.Catal.261(2009)88)。Hyeon等采用球形 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子负载的1mol%Pt/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /C催化剂,Pt粒子尺寸为3nm,该催化剂在80℃下可高效催化硝基苯加氢,并表现出较好的循环稳定性(Appl.Catal.A 476(2014)133)。刘丹等以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微米花为载体,通过多元醇还原法制备了0.8wt.%Pt/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂,Pt粒子尺寸为1.5nm,在室温下即可催化4-硝基苯酚还原生成4-氨基苯酚。(Catal.Commun.100(2017)214)

[0005] 金属铁是一类性能优异的磁性材料,但其较低的氧化还原电势决定了其在溶液中的还原动力学速率异常缓慢,金属铁纳米材料的尺寸和形貌可控合成仍然是当前纳米材料和纳米催化领域的挑战。因此铁纳米粒子在磁性分离催化剂方面的研究还尚未涉及。另一方面,目前所研究的磁性分离催化剂,磁性材料在催化反应过程中主要起到分散金属纳米粒子、抑制催化剂在反应条件下的聚集等作用,很少直接参与到催化反应过程中。因此,以形貌可控的铁纳米棒为磁性分离载体,负载金属催化剂不仅可以充分利用铁纳米棒本身的铁磁性,实现催化剂的快速分离和回收,而且还可以利用Pt-Fe的协同催化作用,有望提升催化剂的性能。

### 发明内容

- [0006] 本发明的目的在于提供一种Fe纳米棒的合成方法。
- [0007] 本发明的又一目的在于提供一种Fe纳米棒负载Pt纳米粒子的合成方法。
- [0008] 本发明的另一目的在于提供上述催化剂在硝基苯加氢制苯胺过程中的催化应用。
- [0009] 本发明的目的是通过如下技术方案来实现的:
- [0010] 一种Fe纳米棒合成方法,包括以下步骤:
- [0011] (1) 将 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米棒作为前驱体,分散到去离子水溶液中, $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米棒在分散液中的浓度为10~150mmol/L,超声5~20min,室温连续搅拌;
- [0012] (2) 加入一定量的浓盐酸/浓硫酸/浓醋酸溶液,继续搅拌5~30min;
- [0013] (3) 将一定量的0.5~1.0mol/L的 $\text{NaBH}_4$ 溶液加到上述分散液中,在室温下反应0.5~2h;用磁铁分离产物,水洗数次,得到磁性Fe纳米棒。所述前驱体为 $\alpha\text{-FeOOH}$ ,浓度为

30mmol/L为优选。

[0014] 加入适量的盐酸可改变铁物种的氧化还原电势,所述体系中的酸为80 $\mu$ L浓度为12mol/L的浓盐酸为优选,硫酸及醋酸的使用会导致产物中引入新的阴离子,酸的量太少会导致还原不彻底,酸的量过多会导致纳米棒状形貌不能维持。盐酸的量太少,氧化还原电势的改变不足以使 $\alpha$ -FeOOH能被硼氢化钠完全还原为Fe,盐酸的量太多会导致纳米棒状形貌不能很好的维持。

[0015] 所述体系的NaBH<sub>4</sub>浓度以0.8mol/L为优选,反应时间以0.5h为优选。

[0016] 所述的反应温度以室温为优选,温度过高不利于形貌的维持,温度过低反应进行不完全。

[0017] 一种Pt纳米粒子@Fe纳米棒复合催化剂的合成,包括以下步骤:

[0018] (1) Fe纳米棒作为前驱体,分散到去离子水溶液中,Fe纳米棒在分散液中的浓度为1~5mmol/L,超声5~30min,室温连续搅拌;

[0019] (2) 将一定流量的N<sub>2</sub>通入分散液中,排除空气;

[0020] (3) 将一定量浓度为10~20mmol/L的铂盐滴入到上述分散液中;

[0021] (4) 将反应温度设置为25~50 $^{\circ}$ C,反应2~5h,反应液降至室温,水和乙醇洗涤数次。得到Pt纳米粒子@Fe纳米棒复合催化剂。

[0022] 所述Fe纳米棒,浓度以3mmol/L为优选。

[0023] 所述的体系通入惰气,除去体系中的氧气。

[0024] 所述的体系铂盐为H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>溶液,浓度以19.3mmol/L为优选。

[0025] 所述的反应温度以25~50 $^{\circ}$ C,反应时间以2~5h为优选。

[0026] 采用Rigaku D/MAX-2500/PC型X射线粉末衍射仪表征产物结构,其XRD测试结果如图1所示,表明产物为晶相单一的 $\alpha$ -FeOOH,峰形尖锐,表明产物结晶度良好。采用Hitachi HT7700型透射电镜观察的形貌,测试结果如图2-6所示。

[0027] 一种Pt纳米粒子@Fe纳米棒复合催化剂作用于硝基苯加氢反应。包括以下步骤:

[0028] (1) 利用权利要求11所述的Pt@Fe纳米棒催化剂0.075mmol (7mg),用EtOH/H<sub>2</sub>O体积比为2的混合溶剂分散,加入1mL硝基苯置于100mL反应釜中密封,反复充放氢气进行置换,然后充填氢气至釜内压力为2.0MPa。

[0029] (2) 在25 $^{\circ}$ C水浴锅中反应2h,搅拌器转速为700转每分钟。

[0030] (3) 反应结束,待温度将至室温,离心分离,反应产物的分析采用GC-6890N仪器。

[0031] 所述催化剂用量7mg为优选;

[0032] 所述溶剂EtOH/H<sub>2</sub>O体积比2为优选;

[0033] 所述反应底物硝基苯的量为1mL为优选;

[0034] 所述反应温度为25 $^{\circ}$ C,反应时间为2h为优选。

[0035] 与现有报道的磁性分离材料相比,本发明具有下述特点:(1) 利用液相还原法制备了尺寸和形貌可控的Fe纳米棒(直径15~30nm,长度为200~500nm),合成方法简单,适于批量放大;(2) 通过金属间的置换反应制备了Pt纳米粒子@Fe纳米棒复合催化剂,Pt粒子尺寸在1.0~3.0nm之间可调;(3) 所合成的Pt纳米粒子@Fe纳米棒复合催化剂在硝基苯加氢中表现出优异的催化性能和循环稳定性。

## 附图说明

- [0036] 图1为按实施例1合成的 $\alpha$ -FeOOH纳米棒的粉末XRD谱图。
- [0037] 图2为按实施例1合成的 $\alpha$ -FeOOH纳米棒的透射电镜图片(TEM)；
- [0038] 图3为按实施例2合成的 $\alpha$ -FeOOH纳米棒的透射电镜图片(TEM)；
- [0039] 图4为按实施例3合成的Fe纳米棒的透射电镜图(TEM)；
- [0040] 图5为按实施例4合成的Fe纳米棒的透射电镜图(TEM)；
- [0041] 图6为按实施例5合成的Pt纳米粒子@Fe纳米棒的透射电镜图(TEM)；
- [0042] 图7为按实施例6合成的Pt纳米粒子@Fe纳米棒的透射电镜图(TEM)；
- [0043] 图8为按实施例7合成的Pt纳米粒子@Fe纳米棒的透射电镜图(TEM)；
- [0044] 图9为按实施例8测试的Pt纳米粒子@Fe纳米棒催化硝基苯加氢反应的结果。

## 具体实施方式

[0045] 下面通过实施例对本发明予以进一步说明,以更好的理解本发明,但不能理解为对本发明实施范围的限定。

### [0046] 实施例1

[0047] 将8.1g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于80mL去离子水中。将6.6g KOH(纯度>85%)溶于20mL去离子水中。待完全溶解后,将KOH溶液逐滴滴入 $\text{FeCl}_3$ 溶液中,溶液中逐渐产生呈红褐色絮状沉淀物,此过程中伴有强烈的磁力搅拌,3h后停止磁力搅拌,升温至80℃,并保温4h,降至室温。所得混合液分别经去离子水、乙醇各4次过滤清洗,洗至中性后,在空气中干燥6h,得到土黄色的产物。XRD结果见图1,所有的衍射峰均可归属为 $\alpha$ -FeOOH(JCPDS#29-0713),具有良好的结晶性。TEM结果见图2,所合成的 $\alpha$ -FeOOH具有规整的纳米棒状结构,直径为10~20nm,长度为300~500nm。

### [0048] 实施例2

[0049] 将8.1g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于80mL去离子水中。将3.3g KOH溶于20mL去离子水中。待完全溶解后,将KOH溶液逐滴滴入 $\text{FeCl}_3$ 溶液中,溶液中逐渐产生呈红褐色絮状沉淀物,此过程中伴有强烈的磁力搅拌,3h后停止磁力搅拌,升温至80℃,并保温4h,降至室温。所得混合液分别经去离子水、乙醇各3次过滤清洗,洗至中性后,在空气中干燥6h,得到土黄色的产物。TEM结果见图3,所合成的 $\alpha$ -FeOOH具有规整的纳米棒状结构,直径为20~30nm,长度为200~300nm。

### [0050] 实施例3

[0051] 将实施例1中得到的 $\alpha$ -FeOOH纳米棒(27mg,0.3mmol)超声分散到10mL去离子水中,超声5min,然后在搅拌情况下,逐滴加入80 $\mu$ L12mol/L浓HCl溶液,搅拌5min后,将5mL 0.8mol/L的硼氢化钠水溶液逐滴加入上述溶液中,反应0.5h。得到黑色Fe纳米棒,用磁铁分离产物并用水和乙醇分别洗涤3次。其电镜结果见图4,还原后所得产物仍维持棒状形貌,且尺寸不变(直径10~20nm,长度为300~500nm)。

### [0052] 实施例4

[0053] 将实施例2中得到的 $\alpha$ -FeOOH纳米棒(27mg,0.3mmol)超声分散到10mL去离子水中,超声5min,然后在搅拌情况下,逐滴加入80 $\mu$ L12mol/L浓HCl溶液,搅拌5min后,将5mL 0.8mol/L的硼氢化钠水溶液逐滴加入上述溶液中,反应0.5h。得到黑色Fe纳米棒,用磁铁分

离产物并用水和乙醇分别洗涤2次。其电镜结果见图5,还原后所得产物仍维持棒状形貌,且尺寸不变(直径20~30nm,长度为200~300nm)。

#### [0054] 实施例5

[0055] 将实施例4中得到的Fe纳米棒(理论0.3mmol,理论上的量16.8mg)超声分散到100mL去离子水中,超声5min,通入N<sub>2</sub>排除空气;在机械搅拌和N<sub>2</sub>保护气氛条件下,加入1.55mL的氯铂酸溶液(19.3mmol/L),在25℃下反应5h。水和乙醇依次分别洗涤2次,得到了负载Pt的Fe纳米棒。其电镜结果见图6,Fe纳米棒的尺寸和形貌不变,棒上负载有少量Pt纳米粒子,尺寸为2.6nm。ICP测试结构表明Fe棒上负载Pt的量为40wt.%。实际上理论最多的Pt的负载量为27.9%,测试结果负载量偏大,主要是由于Fe纳米棒的合成是从0.3mmol的 $\alpha$ -Fe<sub>00H</sub>纳米棒反应得来,在Fe纳米棒的制备、洗涤、转移过程中会有一部分产物损失,因此最初物料中Fe的实际投料比要远低于16.8mg。

#### [0056] 实施例6

[0057] 将实施例3中得到的Fe纳米棒(理论0.3mmol,理论上的量16.8mg)超声分散到100mL去离子水中,超声5min,通入N<sub>2</sub>排除空气;在机械搅拌和N<sub>2</sub>保护气氛条件下,加入1.55mL的氯铂酸溶液(19.3mmol/L),在40℃下反应2h。水和乙醇依次分别洗涤3次,得到了Fe纳米棒负载的Pt纳米粒子。其电镜结果见图7,Fe纳米棒的尺寸和形貌不变,Pt纳米粒子尺寸为1.5nm。ICP测试结果表明Fe棒上负载Pt的量为55.7wt.%。实际上理论最多的Pt的负载量为27.9%,测试结果负载量偏大,主要是由于Fe纳米棒的合成是从0.3mmol的 $\alpha$ -Fe<sub>00H</sub>纳米棒反应得来,在Fe纳米棒的制备、洗涤、转移过程中会有一部分产物损失,因此最初物料中Fe的实际投料比要远低于16.8mg。

#### [0058] 实施例7

[0059] 将实施例4中得到的Fe纳米棒(理论0.3mmol,理论上的量16.8mg)超声分散到100mL去离子水中,超声20min,通入N<sub>2</sub>排除空气;在机械搅拌和N<sub>2</sub>保护气氛条件下,加入1.55mL的氯铂酸溶液(19.3mmol/L),在50℃下反应2h。水和乙醇依次分别洗涤4次,得到了Fe纳米棒负载的Pt催化剂。其电镜结果见图8,Fe纳米棒棒上负载有大量Pt纳米粒子,尺寸为2.2nm。ICP测试结果表明Fe棒上负载Pt的量为56.6wt.%。实际上理论最多的Pt负载量为27.9%,测试结果负载量偏大,主要是由于Fe纳米棒的合成是从0.3mmol的 $\alpha$ -Fe<sub>00H</sub>纳米棒反应得来,在Fe纳米棒的制备、洗涤、转移过程中会有一部分产物损失,因此最初物料中Fe的实际投料比要远低于16.8mg。

#### [0060] 实施例8

[0061] 将实施例2中得到的Fe纳米棒或实施例7中得到的Pt@Fe纳米棒7mg分别超声分散于20mL乙醇和10mL水混合液中,加入1mL硝基苯后,置于100mL反应釜中密封,反复充放氢气,经过五次置换后,充填H<sub>2</sub>至釜内压力为2.0MPa。在25℃水浴锅中反应2h,搅拌器转速为700转每分钟。冷却后离心分离,取上清液分析产物,反应结果如图9所示。在同样反应条件下,Fe纳米棒对于硝基苯加氢没有催化活性,而Pt@Fe纳米棒上硝基苯转化率为100%。苯胺为唯一产物,无副产物生成。Pt@Fe纳米棒在四次循环过程中性能无明显下降,体现出Fe纳米棒在磁性分离方面的优势。

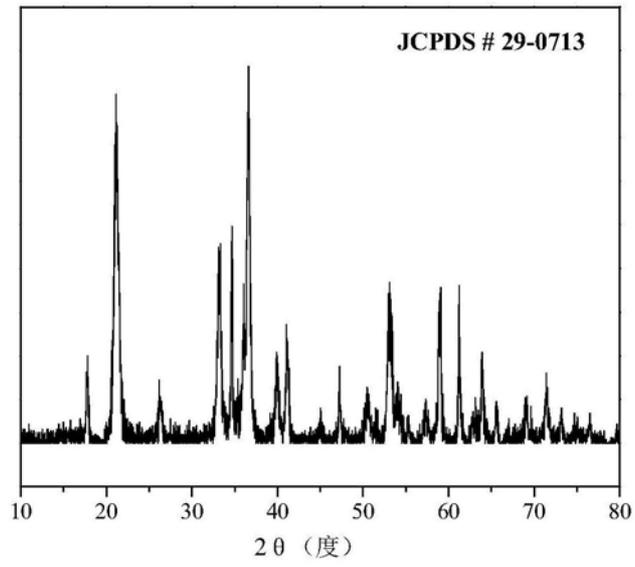


图1

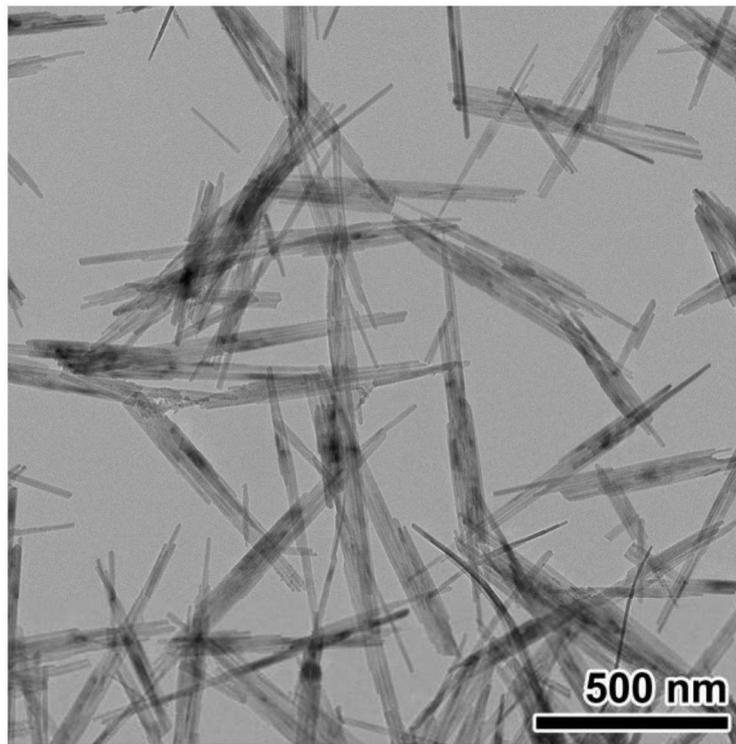


图2

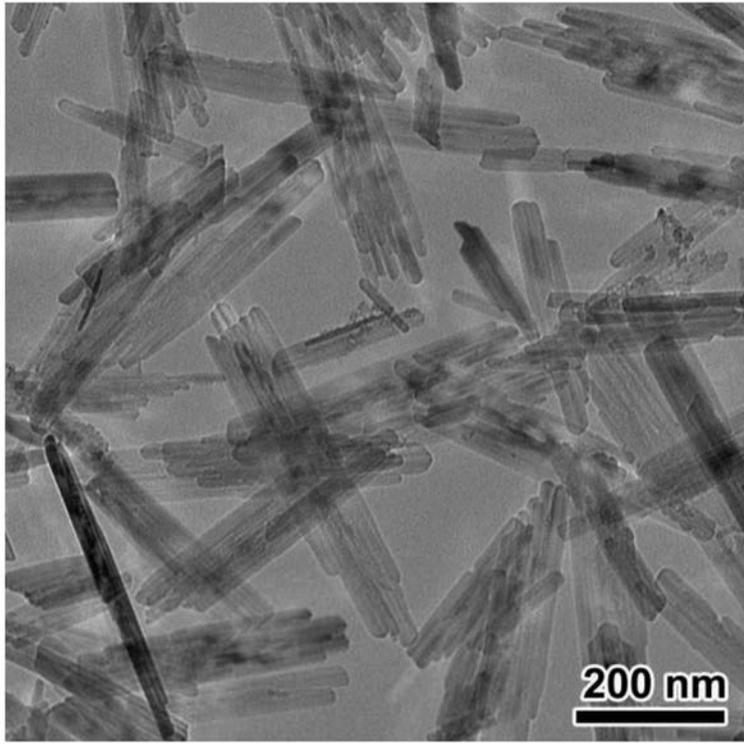


图3

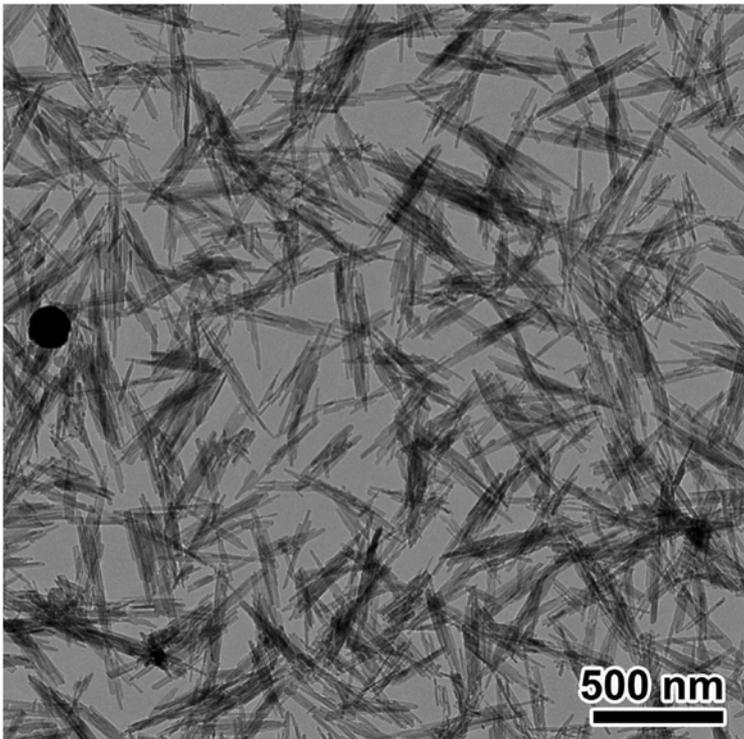


图4

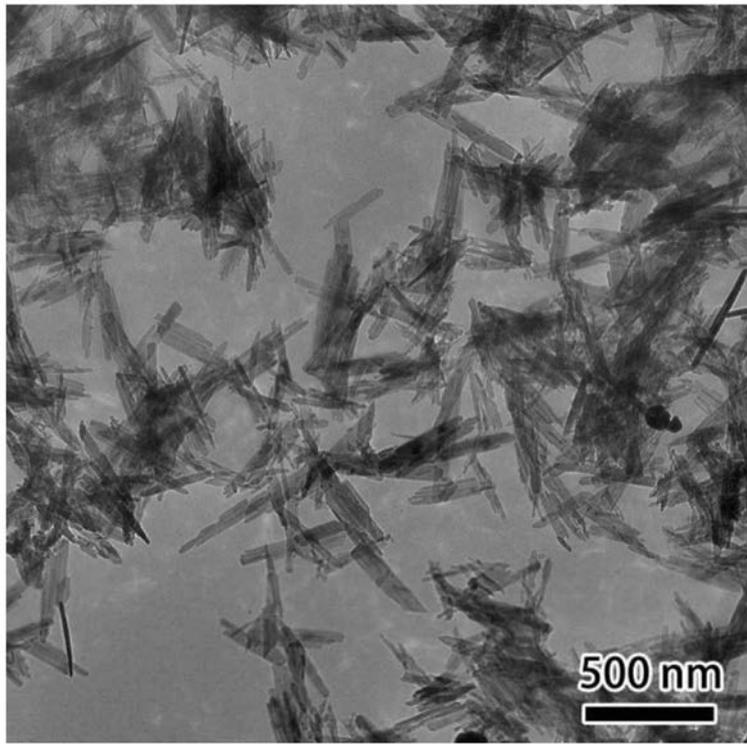


图5

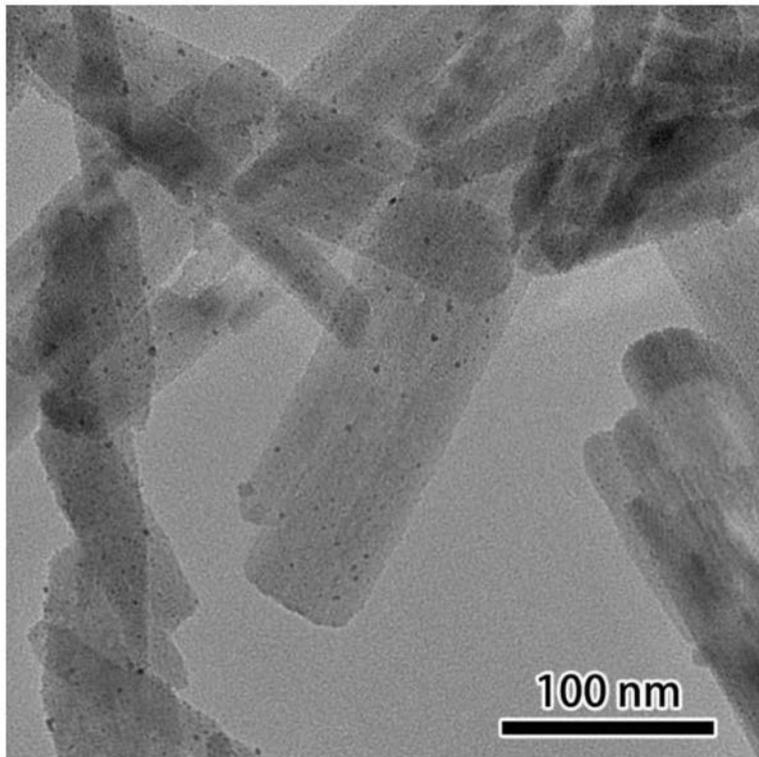


图6

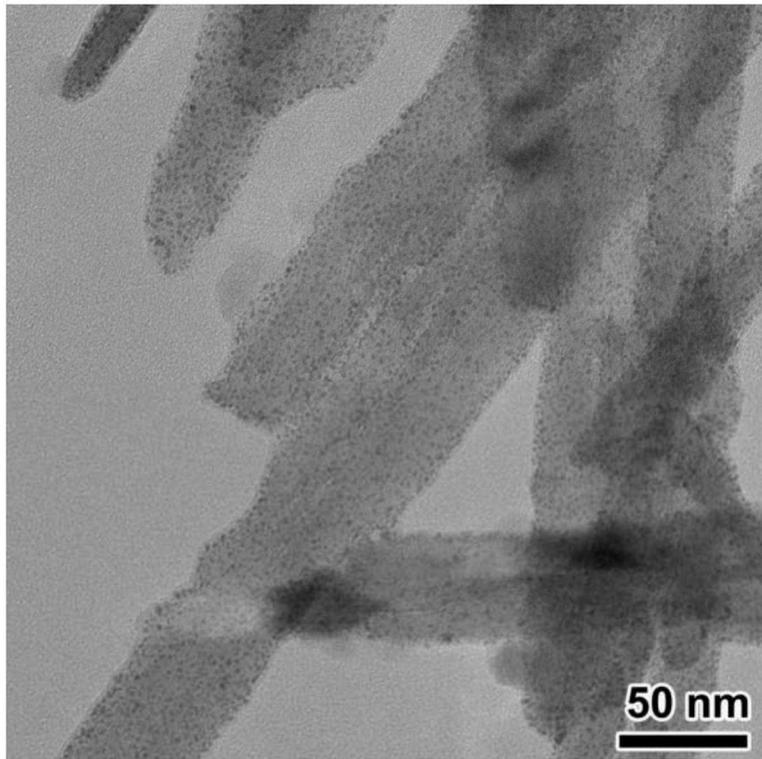


图7

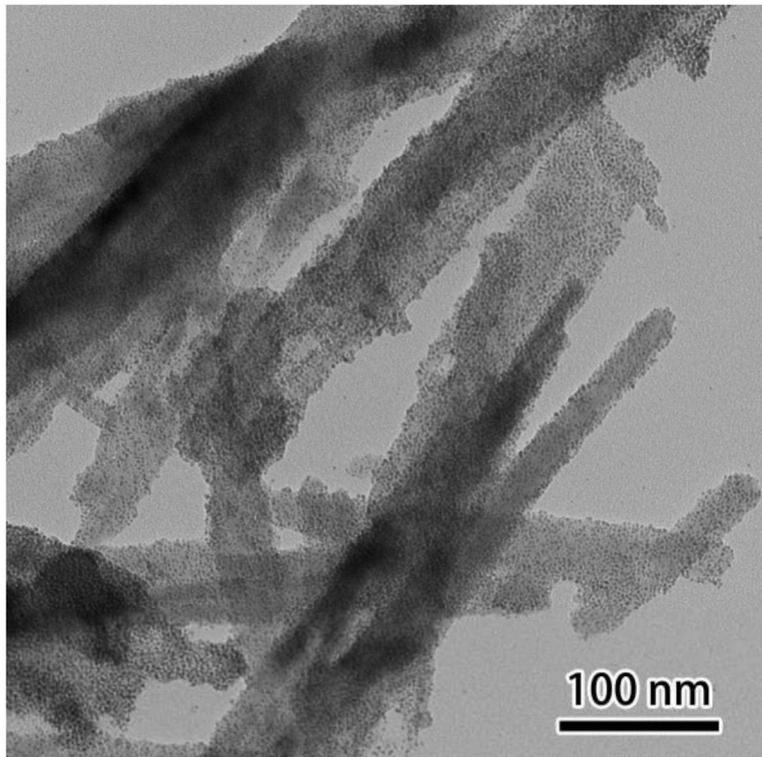


图8

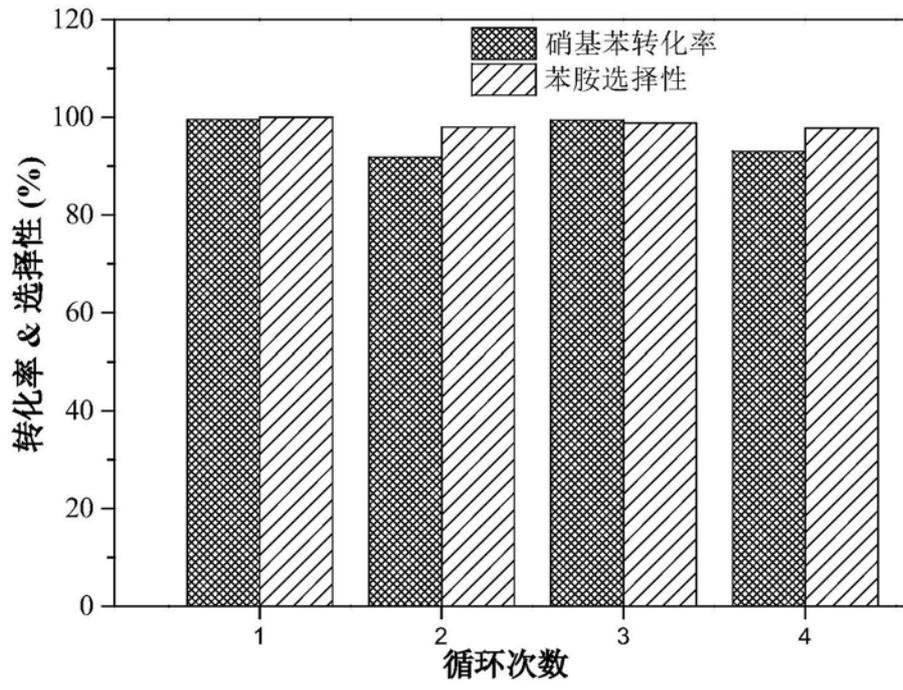


图9