

磷化铁/石墨烯纳米复合物的制备及其在 F-T 合成反应中的应用

杨敬贺^a 赵博^b 赵华博^b 陆安慧^a 马丁^{*,b}

(^a 大连理工大学化工与环境生命学部化工学院 大连 116024)

(^b 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 作为一种新型碳材料, 石墨烯(G)具有较大的比表面, 因而可以作为载体负载多种金属或金属氧化物. 通过水热法一步合成了磷酸铁/氧化石墨复合物(FePO/GO), 氧化石墨(GO)上复合的磷酸铁(FePO)呈多孔状, 粒径为 100~300 nm. 以 FePO/GO 为前体, 在氢气氛围下, 通过煅烧进一步合成了磷化铁/石墨烯纳米复合物(FeP/G). 粒径为 10 nm 左右的磷化铁(FeP)均匀地分散在石墨烯表面, 主要暴露(201)晶面. 石墨烯不但能调控 FePO 的结构, 而且还能促进 FePO 的还原. FeP/G 催化剂可以用于费-托反应, 相对于非负载的 FeP, FeP/G 具有较高的催化活性、对长链烃较高的选择性以及较高的烯/烷比.

关键词 石墨烯; 磷酸铁; 磷化铁; 费-托合成; 氧化石墨

Graphene-supported Iron Phosphide Nanoparticles for Fischer-Tropsch Synthesis

Yang, Jinghe^a Zhao, Bo^b Zhao, Huabo^b Lu, Anhui^a Ma, Ding^{*,b}

(^a Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology,
Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(^b Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Graphene (G) is a huge open π -electron system with a unique electronic structure, which ignites diverse applications such as electronics, photovoltaics, batteries, supercapacitors and so on. Because of the larger surface area, G can be used as the catalyst or the advantageous carrier for the catalytic active components for hydrogenation, oxidation and carbon-carbon coupling reactions. In the present study, we exploited G as a support for iron phosphide nanoparticles (FeP/G) by calcination the precursor iron phosphate-graphene oxide nanocomposite (FePO/GO) under hydrogen atmosphere. In the same method, we also prepared the control pure iron phosphide (FeP) by H_2 calcination the precursor iron phosphate (FePO). The FePO of FePO/GO existed in the form of porous spherical and the particle size ranges from 100 nm to 300 nm. After transforming into FeP, the average particle size of FeP is about 10 nm while the particles were uniformly dispersed on the G and no obvious aggregation was observed. While, not only the pure FePO but also the pure FeP was powerful aggregation. That meant GO and G could regulate the microstructure and morphology of FePO and FeP, respectively. The as-prepared products were investigated by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, field emission environment scanning electron microscopy and XPS spectroscopy. XPS spectra showed that the electron binding energy of Fe in FeP/G increased slightly. The Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) reaction has been selected as model reaction for evaluating FeP/G. When the reaction conditions were 15 mg catalyst (reduced in H_2 at 623 K for 2 h prior to FTS reaction), 2 MPa syngas ($CO : H_2 : Ar = 32 : 63 : 5$), 5 $mL \cdot min^{-1}$, 593 K, the remarkable catalytic discrepancies in FTS activity and product selectivity were observed. The activity toward the conversion of CO on FeP/G was about 70 times that of FeP. The result show that FeP/G catalysts are potential good catalysts for FTS.

Keywords graphene; iron phosphate; iron phosphide; Fischer-Tropsch synthesis; graphene oxide

1 引言

随着人类社会的发展, 石油资源日益消耗, 人们迫切地需要开发合成可再生能源的新路径. 费-托合成 (FTS) 反应能把天然气、煤、生物质转化为清洁可再生

的燃料和化学品, 近年来这一反应过程受到了人们极大的关注^[1]. FTS 是指以合成气(CO 和 H_2)为原料经催化反应制取烃和其它化学品的过程. FTS 产物分布广泛, 通过催化剂的调控可选择性地得到各种产物. 如在 Fe, Ru 催化剂中添加分子筛后, 可得到异构烃, 具有较高的异

* E-mail: dma@pku.edu.cn; Tel.: 0086-010-62758603; Fax: 0086-010-62758603

Received June 4, 2013; published July 19, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Natural Science Foundation of China (Nos. 21176221, 21273224) and 973 Project (Nos. 2011CB201402, 2013CB933100).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21176221, 21273224)和 973 项目基金(2011CB201402, 2013CB933100)资助.

辛烷值^[2,3]. 我国的能源结构具有少油、多煤、有气的特点, 通过 FTS 反应将天然气、煤、生物质转化为高效清洁的液体燃料具有重要的意义.

FTS 催化剂的活性组分包括 Fe, Co, Ni, Ru 等^[4]. 实际上具有应用价值的只有铁和钴. 铁基催化剂价格低廉、活性高、储量丰富、可用于较宽 CO/H₂ 范围的合成气. 更重要的是铁基催化剂几乎能催化生成所有的烃类化合物, 如蜡、柴油、汽油、轻烯烃(C₂~C₄)以及轻质烷烃(C₂~C₄)^[5]. 然而在反应过程中, 铁基催化剂容易被反应过程产生的水和二氧化碳氧化而失活^[6]. 针对 Fe 基催化剂的稳定性, 人们开发了多种类型稳定的氮化铁来试图保持铁持久的催化活性^[7]. 近年来, 金属磷化物被报道在加氢反应中具有非常好的活性, 如用磷化铁(FeP)催化 CO 加氢合成醇, FeP 不但结构稳定, 而且能抗硫的毒化^[8~10].

石墨烯(G)和氧化石墨烯(GO), 由于其独特的物理化学性质^[11, 12], 不仅本身可以作为催化剂用于氧化还原反应^[13, 14], 而且与碳纳米管一样, 它们还可以作为载体, 负载金属或金属氧化物用于多种类型的催化反应^[15~22]. 同时, FeP 用于费-托反应还未见报道. 本论文通过石墨烯的负载来调节 FeP 的结构和形貌, 并因此调变了其在 FTS 反应中的催化活性. 本文设计合成了多孔球形的磷酸铁/氧化石墨烯(FePO/GO), 并以其为前体进一步合成了磷化铁纳米粒子/石墨烯复合材料(FeP/G). FeP/G 在 FTS 反应中表现出较高的活性和烯/烷比.

2 结果与讨论

2.1 FePO/GO 和 FeP/G 的合成与表征

FePO 和 FePO/GO 材料通过一步水热法合成, 以十二烷基硫酸钠(SDS)作为模板剂, 尿素作为碱源, 硝酸铁和磷酸分别作为铁源和磷源, 在 80 °C 水热合成 12 h, 可以得到 FePO 和 FePO/GO. 所得样品其扫描电子显微镜(SEM)照片如图 1 所示. 从图 1A 可以看出, 单纯的 FePO 为大块的聚集体. 在同样条件下合成了 FePO/GO, 其中的 FePO 则是以多孔的球状物分散在 GO 上(图 1B), 粒径为 100~300 nm. 然后分别以这两种材料为前体, 在氢气氛围下, 经过 1073 K, 2 h 煅烧, 进一步合成了 FeP 和 FeP/G 两种材料. 单纯的 FeP 材料是以几个微米的棒状或球状粒子的形式聚集在一起(图 1C). 在氢气氛围下, 1073 K 的高温不仅能把磷酸根铁还原为磷化铁, 而且能除去 GO 上的含氧基团, 从而把 GO 转化为具有很少含氧基团的层状碳. 如图 1D 所示, FeP/G 中的 FeP 以纳米粒子的形式均匀的分散在 G 片上, 其粒径约 10 nm 左右, 通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测得 Fe 的含量为 1 wt%. 相对于单纯的 FePO 和 FeP, 复合材料中的 GO 和 G 不仅能起到载体的作用, 而且还能调节 FePO 和 FeP 的结构和形态.

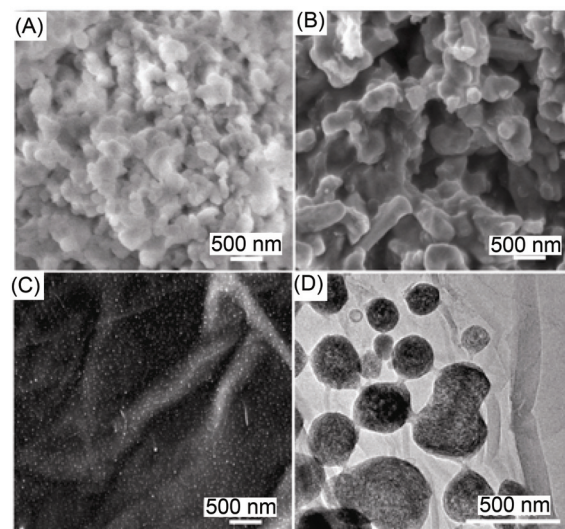


图 1 FePO (A), FeP (B)和 FeP/G (C)的 SEM 图以及 FePO/GO (D)的 TEM 图

Figure 1 SEM images of FePO (A), FeP (B) and FeP/G (C). TEM image of FePO/GO (D)

如图 2 所示, 我们用 X 射线衍射(XRD)对 FeP 和 FeP/G 的结构进行了进一步表征. 从 XRD 可以看出 FeP/G 中磷化铁的组成为纯的 FeP 晶相, 而无石墨烯担载的磷化铁的还原则不够充分, 其不但有 FeP 晶相, 而且还有部分未还原的 Fe₇(PO₄)₆ 晶相.

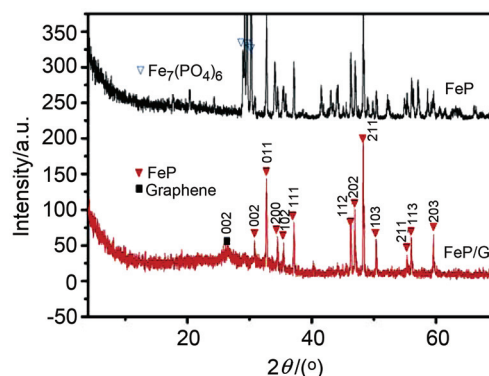


图 2 FeP 和 FeP/G 的 XRD 图

Figure 2 XRD patterns of FeP and FeP/G

在同样的还原条件下, G 担载的 FeP 由于分散性更好, 能得到充分的还原. 如 FePO/GO 的高分辨 TEM 所示(图 3A), 分散在 G 上的粒径为 100 nm 左右的 FePO 球上具有较多的孔隙, 利于还原性气氛的扩散. 而单纯的 FePO 主要是以大块的微米级的粒子团聚在一起, H₂ 很难扩散到这种类型的 FePO 的内部, 造成还原不充分. 从高分辨 TEM(图 3B)可以看出, FeP 在 G 上的粒径为 10 nm 左右, 主要暴露(201)晶面.

石墨烯基载体不仅能影响材料的结构和形态, 而且还能影响到材料的物理化学性质. 图 4 是 FePO, FePO/GO, FeP, FeP/G 的 Fe 2p 和 P 2p XPS 图谱. GO 与 FePO 之间有着一定的相互作用, GO 上 FePO 的 Fe 2p

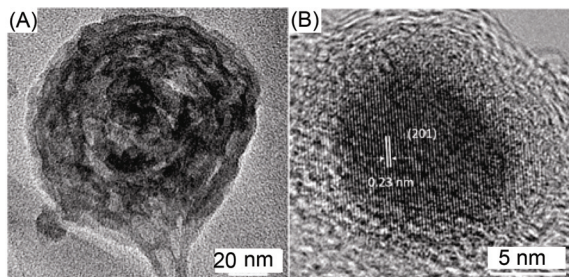


图3 FePO/GO (A)和FeP/G的高分辨 TEM 图
Figure 3 HRTEM images of FePO/GO (A) and FeP/G (B)

的 XPS 谱, 相对于单纯的 FePO, 其电子结合能值向高场位移约 0.3 eV, 这意味着 G 上 FePO 的电子云密度减小. FePO/GO 对应的 P 2p XPS 具有类似的结果. 对于还原后的 FeP 和 FeP/G 而言, Fe 2p_{3/2} 有两个明显的峰.

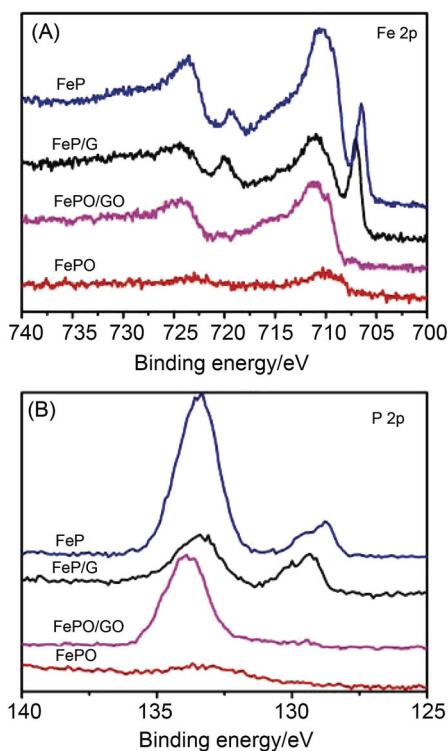


图4 FePO, FePO/GO, FeP 和 FeP/G 的 Fe 2p (A) 和 P 2p (B) XPS 图
Figure 4 Fe 2p (A) and P 2p (B) XPS patterns of FePO, FePO/GO, FeP and FeP/G

非负载的 FeP 在 706.5 eV 的第一个小峰归属为还原铁, 对应于 FeP 中的 Fe, 在 710.5 eV 处的峰对应于铁离子, 这是由于 FeP 在空气中非常活泼, 表面部分氧化的结果. 当 FeP 负载到石墨烯上时, 还原态的铁对应的峰显著增强, 相对应的电子结合能值从 706.5 eV 增加到 707 eV. XPS 结果进一步证实 G 会促进磷酸铁的还原, 而且 G 的加入会使 Fe 的电子结合能往高结合能值处位移, 电子密度降低. FeP/G 对应的 P 2p XPS 具有类似的结果.

2.2 FeP 和 FeP/G 在 FTS 反应中的应用

2.2.1 FeP 和 FeP/G 的催化性能

如表 1 所示, 相对于 FeP, FeP/G 作催化剂时, 虽然 FTS 的 CO 的转化率略低, 但是 CO₂ 的产率低, 而且烃类产物中甲烷的选择性也较低. 不仅如此, FeP/G 作催化剂时, 烃类产物中的烯/烷比, 约是 FeP 作催化剂时的 3 倍. 这意味着 FeP/G 对高附加值产物的选择性更高. 虽然 FeP/G 催化 FTS 反应时, 表观上 CO 的转化率略低, 但是考虑到 FeP/G 中的活性组分 Fe 的含量仅为 1 wt%, 这意味着 FeP/G 具有非常高的催化活性.

表 1 FeP 和 FeP/G 催化剂上 FTS 反应性能

Table 1 FTS over FeP and FeP/G catalysts^a

Catalyst	Conversion/%	CO ₂ Yield/%	Selectivity in hydrocarbon/%			Olefin/Paraffin in C ₂ ~C ₄
			CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₅ ⁺	
FeP	21.7	7.3	33.2	57.3	9.6	0.6
FeP/G	17.8	6.2	19.5	64.4	16.1	1.7

^a Reaction conditions: 15 mg FeP or FeP/G catalyst (FeP/G containing 1 wt% iron) (reduced in H₂ at 623 K for 2 h prior to FTS reaction), 2 MPa syngas (CO : H₂ : Ar = 32 : 63 : 5), 5 mL·min⁻¹, 593 K, 20 h.

如图 5A 所示, 在同样的合成条件和反应条件下, FeP/G 催化 FTS 反应, 对 CO 转化的催化活性和对烃类生成的催化活性分别是 FeP 的 71 倍和 85 倍. 这意味着

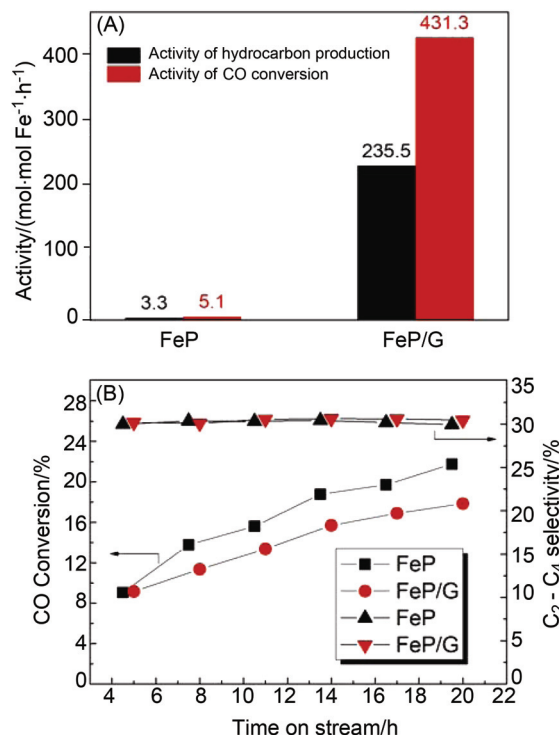


图5 不同催化剂对 CO 转化和烃类生成的催化活性(A)以及不同催化剂催化 FTS 反应中 CO 的转化率随时间变化图(B)

Figure 5 Activities of CO conversion and hydrocarbon production on the studied catalysts (A). The CO conversions as a function of time on stream in the FTS process (B)

G 作为载体, 通过影响 FeP 的物理和化学结构性质, 进而增强 FeP 的催化活性. 如图 5B 所示, FeP 和 FeP/G 催化剂催化 FTS 反应中, 随着时间的延长, CO 的转化率并没有降低, 反而有所升高. 随着反应时间的延长, C₂~C₄ 产物的选择性一直稳定在 30% 左右, 其他产物的选择性也几乎不发生变化. 在 15 h 之前, 随着反应时间的延长, CO 的转化率几乎呈线性增加. 这可能与催化剂在反应过程中表面结构改变有关^[23,24]. 与文献相比, 虽然 FeP/G 中 FeP 的担载量较低, 但是 CO 的转化率为 18%, 大于文献报道的 12% 的转化率. 反应 20 h 以后, CO 的转化率仍具有上升的趋势, 意味着催化剂具有较高的稳定性^[8].

2.2.2 FTS 反应对 FeP 和 FeP/G 结构的影响

为了进一步确定 FTS 反应对催化剂结构的影响, 反应后我们对 FeP 和 FeP/G 做了 XRD 表征. 如图 6 所示, 反应后, FeP/G 中的 FeP 没有被氧化, 其体相结构仍然是 FeP 组成, 其与反应前相比并没有明显的变化, 但是随着反应时间的延长, CO 的转化率增加, 我们推测 FeP 的部分表面转化为碳化铁.

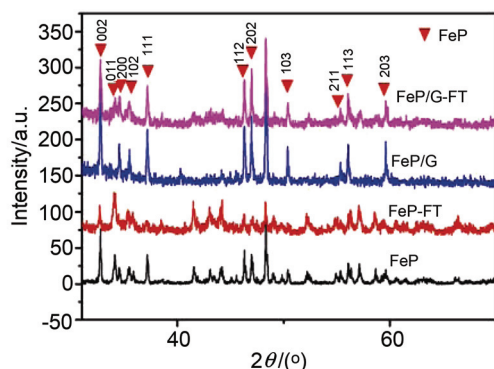


图 6 FeP 和 FeP/G FTS 反应前后的 XRD 图

Figure 6 XRD patterns of FeP and FeP/G before and after FTS reaction

3 结论

利用石墨烯独特的结构性质, 设计合成了多孔球形的 FePO/GO, 并以其为前体进一步合成了粒径为 10 nm 左右的 FeP/G 纳米复合物. 石墨烯不但能调节 FePO 的结构, 而且还能促进 FePO 的还原. 所制得的 FeP/G 材

料可以用于 FTS 反应, 相对于单纯的 FeP, FeP/G 具有高的活性, 其催化 CO 转化的催化活性是相同条件下 FeP 的 70 多倍. FeP/G 在催化 FTS 反应中结构组成稳定, 反应 20 h 以后其催化活性仍没有降低.

References

- [1] Schulz, H. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 186, 3.
- [2] Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1692.
- [3] Davis, B. H. *Catal. Today* **2003**, 84, 83.
- [4] Gao, L.; Xu, Y.; Hou, B.; Wu, D.; Sun, Y. H. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66, 1851. (高恋, 徐耀, 侯博, 吴东, 孙予罕, 化学学报, **2008**, 66, 1851.)
- [5] Zhao, H.; Zhu, Q.; Gao, Y.; Zhai, P.; Ma, D. *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, 456, 233.
- [6] de Smit, E.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2758.
- [7] Hummel, A. A.; Wilson, A. P.; Delgass, W. N. *J. Catal.* **1988**, 113, 236.
- [8] Song, X.; Ding, Y.; Chen, W.; Dong, W.; Pei, Y.; Zang, J.; Yan, L.; Lu, Y. *Chin. J. Catal.* **2012**, 33, 1938.
- [9] Bukur, D. B.; Mukesh, D.; Patel, S. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 194.
- [10] Chen, W.; Fan, Z.; Pan, X.; Bao, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9414.
- [11] Rao, C.; Sood, A. K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 7752.
- [12] Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 228.
- [13] Yang, J. H.; Sun, G.; Gao, Y.; Zhao, H.; Tang, P.; Tan, J.; Lu, A. H.; Ma, D. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 793.
- [14] Gao, Y.; Ma, D.; Wang, C.; Guan, J.; Bao, X. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2432.
- [15] Scheuermann, G. M.; Rumi, L.; Steurer, P.; Bannwarth, W.; Mülhaupt, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8262.
- [16] Dong, Y. P.; Mou, Z. G.; Du, Y. K.; Yang, P. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 2379. (董玉培, 牟志刚, 杜玉扣, 杨平, 化学学报, **2011**, 69, 2379.)
- [17] Tang, L. P.; Song, C. L.; Yang, X. L.; Li, M. L.; Hu, B. *Chin. J. Chem.* **2013**, 31, 826.
- [18] Sun, T.; Li, J. Y.; Hao, A. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 2054. (孙涛, 李建业, 郝爱友, 有机化学, **2012**, 32, 2054.)
- [19] Zheng, L. Z.; Tao, K.; Xiong, L. Y.; Ye, D.; Han, K.; Ji, Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 2342. (郑龙珍, 陶堃, 熊乐艳, 叶丹, 韩奎, 化学学报, **2012**, 70, 2342.)
- [20] Zhang, Q.; Wu, S. Y.; He, M. W.; Zhang, L.; Liu, Y.; Li, J. H.; Song, X. M. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 2213. (张谦, 吴抒遥, 何茂伟, 张玲, 刘洋, 李景虹, 宋溪明, 化学学报, **2012**, 70, 2213.)
- [21] Xia, Q.; Luo, D.; Li, Z. J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 2079. (夏前芳, 罗丹, 李在均, 化学学报, **2012**, 70, 2079.)
- [22] Xia, Q.; Huang, Y.; Yang, X.; Li, Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1315. (夏前芳, 黄颖娟, 杨雪, 李在均, 化学学报, **2012**, 70, 1315.)
- [23] Zhang, Q.; Kang, J.; Wang, Y. *ChemCatChem* **2010**, 2, 1030.
- [24] Kang, J.; Deng, W.; Zhang, Q.; Wang, Y. *J. Energy Chem.* **2013**, 22, 321.

(Lu, Y.)