Ni-P 共掺杂超交联聚合物的制备及催化还原 4-硝基苯酚

唐　成　邹志娟　宋昆鹏*
（西华师范大学化学化工学院，化学合成与污染控制四川省重点实验室　四川 南充 637009）

摘　要　以双-(三苯基膦)氯化镍(BTP-Ni)为合成单元采用交联法原位构建 Ni-P 共掺杂聚合物 HCP-(BTP-Ni)，并实现了对 HCP-(BTP-Ni)比表面积的控制合成。N_2吸附-脱附测试(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征测试结果显示 HCP-(BTP-Ni)比表面积能够达到 733.8 m^2/g，室温下，反应 8 min，催化 4-硝基苯酚(4-NP)的转化率能够达到 99%，转化频率(TOF)达到 820 h^{-1}。同时 Ni-P 共掺杂的骨架结构显著地促进了催化剂的稳定性，能够重复使用 8 次依然保持较高的产率。该合成方法为探索制备低成本高活性的工业用 4-NP 还原催化剂提供了思路。

关键词　Ni-P 共掺杂；超交联聚合物；硝基苯酚还原；原位合成
中图分类号：O643.3　　文献标识码：A　　文章编号：1000-0518(2019)07-0782-08
DOI：10.11944/j.issn.1000-0518.2019.07.180346

硝基苯酚具有致癌性和剧毒性，是一类很难治理的水污染物[1-2]，严重地影响着生态平衡和人类健康，被美国环境保护署列为优先治理的污染物[3]。在众多治理 4-硝基苯酚(4-NP)方案中，还原硝基是有效的途径之一。与 4-NP 相比，还原产物对氨基苯酚(4-AP)低毒，还可作为工业原料广泛用于合成农药，染料和其它精细化学品。因此，有必要开发出一种低成本将 4-NP 还原为 4-AP 的方案。

目前，将 4-NP 还原为 4-AP 的主要方法有铁酸还原、电化学还原和催化加氢等[4-5]。传统的铁-酸还原体系以强酸作为介质，对反应的选择性也比较低。在反应过程中，会产生大量的再次污染环境的金属氧化物。电化学还原消耗大量能源。催化加氢在温和的实验条件下具有低成本和高转化率的特点，是较为理想的治理方案。为了满足低成本和工业规模高转化率的要求，廉价的过渡态金属及其氧化物催化剂成为研究的热点[6-7]。通过合理的设计，可制备具有优异的催化活性和稳定性的催化剂。

负载型金属催化剂广泛应用在精细化工、石化、汽车尾气排放控制等领域[8-12]。将活性金属组分分散为小粒径(1～20 nm)的纳米颗粒(NPs)可提高金属催化剂的有效利用率[13-14]。然而裸露的金属纳米粒子高表面能和高反应活性导致团聚的发生，降低金属颗粒的催化活性，进而限制催化剂的工业化应用。如何将金属纳米颗粒均匀分散和固定在功能性的载体上又要保持其纳米尺寸的特性是研究的重点。在反应过程中，理想的载体不仅要提供足够大的比表面积和分布均匀的“锚定位点”使 NPs 更好地分散和固定，稳定性还要高。传统的多孔材料，如活性炭[15-16]、沸石和分子筛[17-18]等已经实现了工业化应用，但是材料的发展却不能满足在原有基础上继续降低金属的载量，同时使金属催化剂更加稳定的要求。

基于付-克烷基化反应制备的超交联聚合物(HCPs)作为一种新型多孔材料具有合成步骤简单、骨架强度高、比表面积大等优点[19-22]，被广泛应用于多相催化、气体分离和储存等领域[19,23-27]。本文以双三苯基膦氯化镍(BTP-Ni)为合成单体，原位合成 Ni-P 共掺杂的骨架聚合物 HCP-(BTP-Ni)，并通过改变反应物的用量调控聚合物的孔道结构和比表面积。对 HCP-(BTP-Ni)催化 4-NP 还原反应进行了研究，探讨了材料骨架中掺杂的 Ni、P 组成对催化剂活性和稳定性的促进作用。

2018-10-31 收稿，2019-04-04 修回，2019-04-16 接受
广东省科技计划项目(2017B030314092)、西华师范大学一般培育项目(17C038)和西华师范大学英才科研基金项目(17Y031)资助
通讯联系人：宋昆鹏，讲师；Tel：0817-2568373；E-mail：song19880405@126.com；研究方向：有机微孔聚合物多相催化

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

双(三苯基膦)氯化镍(BTP-Ni)、三苯基膦(PPh_3)、苯(Ph)、六水合氯化镍($NiCl_2·6H_2O$)、无水三氯化铁($FeCl_3$)和对硝基苯酚购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯试剂。

NEX-US670 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国 Nicolet 公司);Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku 公司);JSM-6510 型扫描电子显微镜(SEM,日本 JEOL 公司);PHI Quantera II 型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS,日本 Ulvac-Phi 公司);岛津 UV2550 型紫外可见分光光度计(UV-Vis,日本岛津公司)。

1.2　催化剂 HCP-(BTP-Ni)的制备

参照文献[28]中方法合成 HCP-(BTP-Ni)。在 50 mL 两口烧瓶中加入 5 mL 1,2-二氯乙烷,室温搅拌,依次加入 BTP-Ni(0.6542 g,1 mmol),苯(0.156 g,2 mmol),1,2-二甲氧基甲烷(0.608 g,6 mmol),搅拌均匀后再加入无水三氯化铁(2.6 g,16 mmol),45 ℃,回流,搅拌 5 h,升温至 80 ℃,反应 19 h。固体产物用甲醇离心洗涤 3 次并索氏提取 24 h,60 ℃,真空干燥 24 h,待用。标记为 HCP-(BTP-Ni)-1,收率为 32%。改变苯的用量(0.312 g,4 mmol),其它条件不变,得到的材料标记为 HCP-(BTP-Ni)-2,收率为 63%。

1.3　催化剂($HCP-PPh_3$)-Ni 的制备

$HCP-PPh_3$的制备　在 50 mL 两口烧瓶中加入 5 mL 1,2-二氯乙烷,室温搅拌,依次加入三苯基膦(2 mmol,0.524 g),苯(4 mmol,0.312 g),1,2-二甲氧基甲烷(6 mmol,0.608 g),剧烈搅拌下,加入无水三氯化铁(16 mmol,2.6 g),45 ℃下,回流反应 5 h,80 ℃,反应 19 h。产物用甲醇洗涤 3 次并索氏提取 24 h,60 ℃真空干燥 24 h 待用,所得聚合物标记为 $HCP-PPh_3$,收率为 80%。

($HCP-PPh_3$)-Ni 的制备　将 200 mg $HCP-PPh_3$分散于 20 mL 乙醇中,加入 $NiCl_2·6H_2O$ 乙醇溶液(2 mL,0.0203 g/mL),搅拌 12 h,蒸干溶剂,真空干燥 24 h,得到材料标记为($HCP-PPh_3$)-$Ni_{5\%}$(Ni 质量分数 5%)。相同的方法制备镍的质量分数为 1%、0.1% 的材料,分别标记为($HCP-PPh_3$)-$Ni_{1\%}$、($HCP-PPh_3$)-$Ni_{0.1\%}$。

1.4　催化剂活性测试

20 mg 催化剂均匀分散在 30 mL 4-NP 溶液(0.1 mmol/L)中,随后加入 30 mg $NaBH_4$持续搅拌,每隔 2 min 取 4 mL 混合液,抽滤得到清液。用 UV-Vis 测量吸光度,记录数据并处理。

2　结果与讨论

2.1　红外分析

图 1A 为 BTP-Ni 和 HCP-(BTP-Ni)-2 的红外光谱图。在 3400 cm^{-1}出现游离的—OH 特征峰,

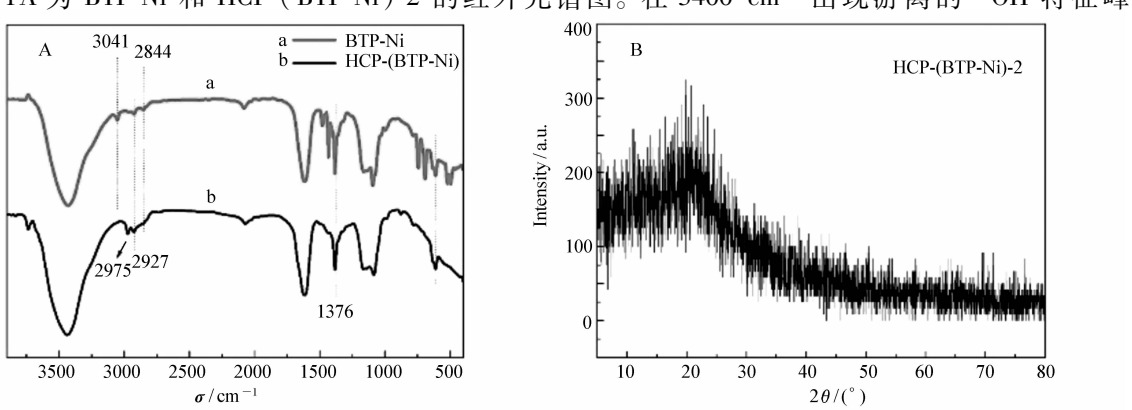


图 1　BTP-Ni 与 HCP-(BTP-Ni)-2 的红外图谱(A)和 HCP-(BTP-Ni)-2 的 XRD 图谱(B)

Fig. 1　FT-IR spectra for prepared catalysts(A) and XRD spectrum of the HCP-(BTP-Ni)(B)

3041 cm^{-1}的吸收峰是芳环的碳氢伸缩振动峰,同时 1600 ~ 1500 和 770 ~ 690 cm^{-1}的吸收峰属于芳环的特征峰,1432 cm^{-1}是 P—CH_2键的吸收峰。在制备的 HCP-(BTP-Ni)-2 红外图谱中除了保有 BTP-Ni 单体的特征峰外,在 2975 ~ 2844 cm^{-1}出现了亚甲基振动吸收峰,说明 BTP-Ni 单体之间成功交联,形成了—CH_2—,表明了通过一步交联法制备了 Ni/P 共掺杂聚合物材料。图 1B 中 XRD 说明 HCP-(BTP-Ni)-2 以无定型状态存在。

2.2 BET 分析

为进一步表征 HCP-(BTP-Ni)的孔结构性质,对其做了 N_2吸脱附测试,结果如图 2A 所示,在相对压力较低的情况下(p/p_0 = 0 ~ 0.1)吸附量呈现迅速上升的情况,符合微孔填充的机制,表明了骨架材料中含有丰富的微孔结构。在中等压力下(p/p_0 = 0.4 ~ 0.9)出现的吸附回滞环对应着介孔毛细凝聚体系,说明聚合物材料中含有介孔结构,这与图 2B 中 HCP-(BTP-Ni)孔径分布图所对应的结果相一致,与材料拥有大量的孔径尺寸在 1 ~ 2 nm 的微孔相对应。

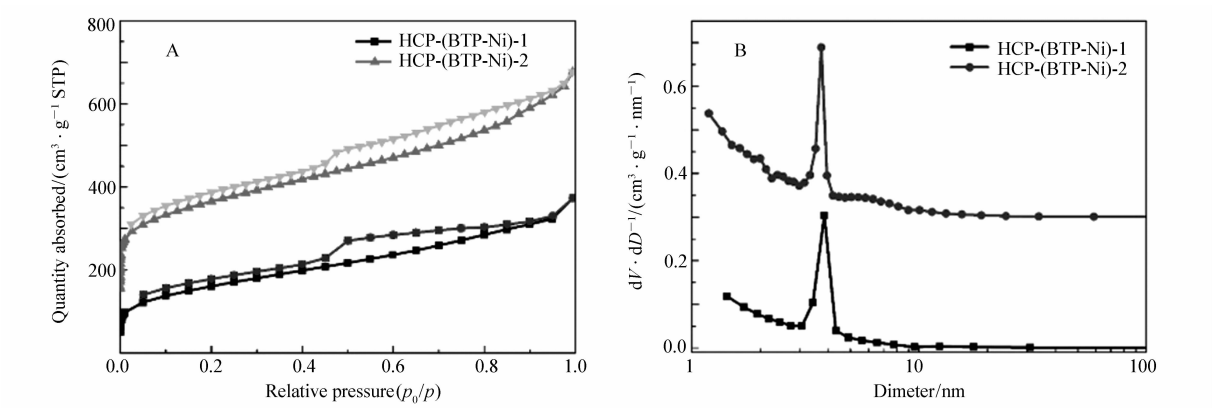


图 2 HCP-(BTP-Ni)-1 和 HCP-(BTP-Ni)-2 的吸脱附曲线(A)和孔径分布曲线(B)

Fig. 2 Nitrogen sorption isotherms(A) and pore size distributions(B) of HCP-(BTP-Ni)-1and HCP-(BTP-Ni)-2

HCP-(BTP-Ni)-1 与 HCP-(BTP-Ni)-2 的骨架结构和活性如表 1 所示。HCP-(BTP-Ni)-1 的比表面积为 550.2 m^2/g,而 HCP-(BTP-Ni)-2 的比表面积为 733.8 m^2/g,表明了通过调控 BTP-Ni 与苯的配比实现了对聚合物比表面积的可控制备。比表面积较高的 HCP-(BTP-Ni)-2 催化 4-NP 还原转化频率(TOF)能够达到 820 h^{-1},因此选择催化剂 HCP-(BTP-Ni)-2 来探索其在 4-NP 还原反应中 Ni-P 共掺杂带来的协同效应。

表 1 HCP-(BTP-Ni)-1 与 HCP-(BTP-Ni)-2 的骨架结构和活性

Table 1 Structure and catalytic properties of HCP-(BTP-Ni)-1 and HCP-(BTP-Ni)-2

Sample	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Time/min	Removal rate/%	TOF/h^{-1}
HCP-(BTP-Ni)-1	550.2	0.5775	12	99	336
HCP-(BTP-Ni)-2	733.8	0.8158	8	99	820

2.3 SEM 分析

图 3A 是 HCP-(BTP-Ni)-2 的 SEM 图像,可以看出该超交联聚合物材料由无定形颗粒堆积而成,表面含有大量的堆积孔。同时 EDS 能谱分析表明,合成的 HCP-(BTP-Ni)-2 材料中含有 C、P 和 Ni 等元素(图 3B 和 3C),说明 P、Ni 成功构建到聚合物骨架当中,并通过原子吸收(AAS)测试 Ni 的质量分数为 0.008%。

2.4 催化还原 4-NP 活性

选择催化还原 4-NP 反应为模型来探索 HCP-(BTP-Ni)-2 的催化机制,如图 4 插图所示,含有 4-NP 水溶液呈浅黄色,加入 $NaBH_4$后变成亮黄色,这归因于 4-NP 在碱性环境中以离子形式存在,并在催化剂的作用下被还原成了无色的 4-AP。相应的紫外吸收光谱如图 4 曲线 a 所示,4-NP 的吸收峰在 317 nm,加入 $NaBH_4$后,在 400 nm 出现特征吸收峰(图 4 曲线 b),而 4-AP 在 300 nm 处出现特征峰(图 4 曲

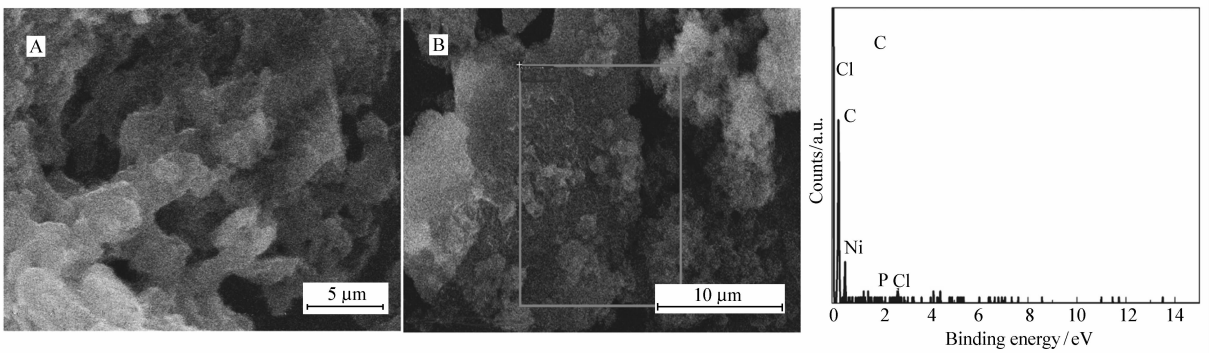


图 3　HCP-(BTP-Ni)-2 的扫描电子显微镜谱照片(A,B)及 B 图中长方形选区的 EDS 谱图(C)

Fig. 3　SEM images(A,B) of HCP-(BTP-Ni)-2 and EDS spectrum(C) of selected rectangle area in B

线 c)。首先,测试了单独的 $NaBH_4$ 还原 4-NP 的效果,如图 5A 所示,只有 $NaBH_4$ 存在,搅拌反应 1 h 后,400 nm处的吸收峰基本没有变化,300 nm 处也没有出现新的吸收峰,说明 $NaBH_4$ 很难将 4-NP 还原。图 5B中单独 HCP-(BTP-Ni)-2 也不能转化 4-NP,而在 HCP-(BTP-Ni)-2 和 $NaBH_4$ 的共同作用下(图 6),4-NP 的吸收峰(400 nm)随时间增加而逐渐降低,4-AP 的吸收峰(300 nm)出现并逐渐升高,表明 $NaBH_4$ 在 HCP-(BTP-Ni)-2 的作用下将 4-NP 还原为 4-AP,并在 3 min 后,4-NP 转化率达到 70% 以上,7.5 min 后,转化率达到 100%。

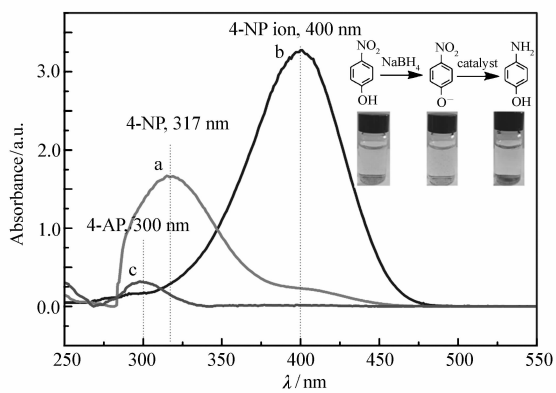


图 4　4-NP 原液(a),分别含有 $NaBH_4$(b)和 HCP-(BTP-Bi)-2(c)反应液的 UV-Vis 谱图

Fig. 4　UV-Vis curves of 4-AP(a), mixed with $NaBH_4$(b), and $NaBH_4$ + HCP-(BTP-Bi)-2(c)

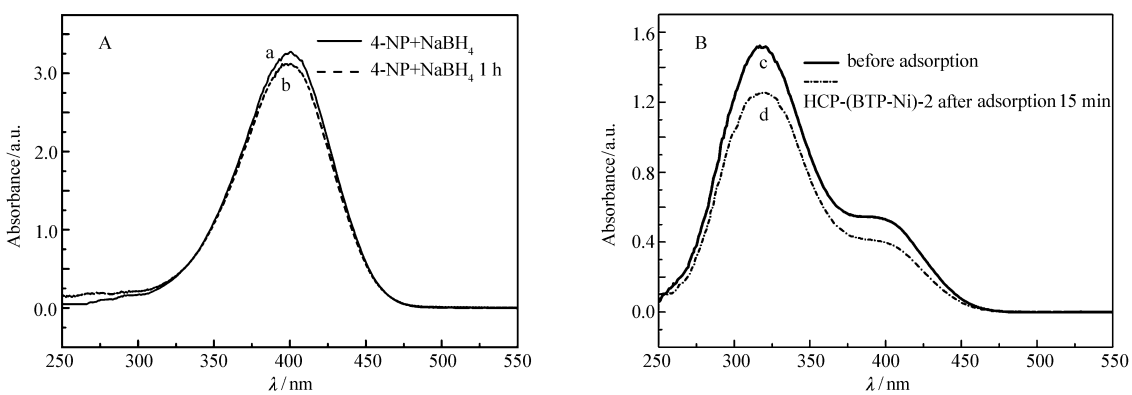


图 5　(A)单独加入 $NaBH_4$ 的影响:初始加入(a)和 1 h 后(b);(B)单独加入 HCP-(BTP-Ni)-2 的影响:初始加入(c)和 15 min 后(d)的 UV-Vis 谱图

Fig. 5　(A) UV-Vis curves of effect of adding $NaBH_4$ alone: initial addition(a) and after 1 h(b); (B) addition of HCP-(BTP-Ni)-2 alone: initial addition(c) and after 15 min(d)

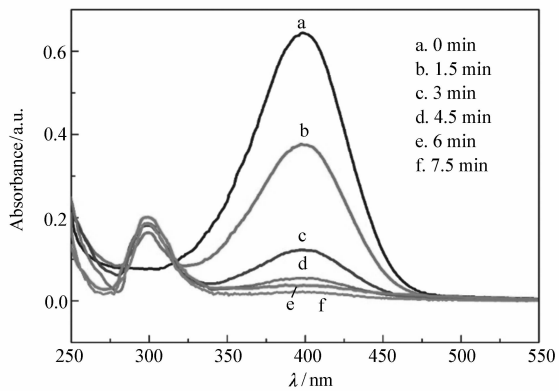


图6 HCP-(BTP-Ni)-2 催化 $NaBH_4$ 还原 4-NP 为 4-AP 的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 6 UV-Vis curves of HCP-(BTP-Ni)-2 catalyzed conversion of 4-NP to 4-AP by $NaBH_4$

进一步比较了 HCP-(BTP-Ni)-2 与后负载型催化剂(HCP-PPh_3)-$Ni_{0.1\%}$、(HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$ 和(HCP-PPh_3)-$Ni_{5\%}$ 的催化活性,如图7A 所示,(HCP-PPh_3)-$Ni_{5\%}$ 能在4 min 左右完全催化4-NP 还原到4-AP,但是在反应过程中发现活性组分镍存在大量流失的现象,不利于催化剂的循环使用。(HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$ 也能在8 min 时候获得较理想的催化效果,但催化剂(HCP-PPh_3)-$Ni_{0.1\%}$ 在 12 min 后转化率只有 30% 左右。随后,比较了 HCP-(BTP-Ni)-2 和(HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$ 的循环能力,如图 7B 所示,在(HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$ 中 Ni 含量远远大于 HCP-(BTP-Ni)-2 的情况下,(HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$ 却无法多次循环使用,循环 2 次后,产率已经降到 60%,而 HCP-(BTP-Ni)-2 循环使用 8 次仍能保持在 90% 以上的产率。在 Ni 含量极低的情况下 HCP-(BTP-Ni)-2 表现出优良的循环性能的原因可能是掺杂元素与骨架间的相互作用改变了活性组分 Ni 的电子云密度,增加了金属原子与聚合物骨架之间的电子传输性能,起到了对催化性能的协同增强作用。

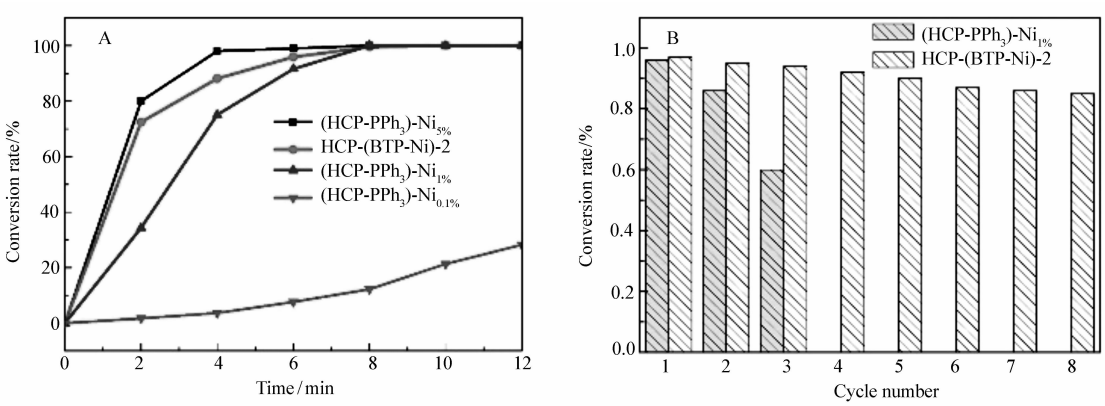


图7 (HCP-PPh_3)-$Ni_{5\%}$、HCP-(BTP-Ni)-2、(HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$ 和 HCP-(BTP)-$Ni_{0.1\%}$ 催化 4-NP 还原过程(A)和(HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$ 和 HCP-(BTP-Ni)-2 在相同条件下的循环次数(B)

Fig. 7 Reduction reaction for the conversion of 4-NP to 4-AP catalyzed by (HCP-PPh_3)-$Ni_{5\%}$, HCP-(BTP-Ni)-2, (HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$ and HCP-(BTP)-$Ni_{0.1\%}$ (A) and the cycle number of catalysts (HCP-PPh3)-Ni1%, HCP-(BTP-Ni)-2(B)

2.5 XPS 分析

分别对 HCP-(BTP-Ni)-2 和(HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$ 的 XPS 结果进行对比分析,如图 8A,在(HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$ 中结合能为 882 和 875 eV 的峰属于 $Ni^{2+}2p_{1/2}$,854 ~ 850.2 eV 的峰属于 $Ni^{2+}2p_{3/2}$的卫星峰[29];而在原位合成的 HCP-(BTP-Ni)-2 中,在结合能为 860.5 eV 处出现了 $Ni^{2+}2p_{3/2}$ 的卫星峰,854 ~ 850.2 eV 属于 $Ni^{2+}2p_{3/2}$的卫星峰稍微左移 0.15 eV,这表明了 Ni 周围的电子云密度增大,与此相对应,P2p 的结合能则减小了 0.6 eV 表明 P 周围的电子云密度降低[30]。这也说明了原位合成的 Ni-P 共

掺杂 HCP-(BTP-Ni)-2 中的 Ni 与周围的 P 原子之间存在相互作用,改变了 Ni 与 P 的电子结合能,提高了 Ni 金属组分的活性。

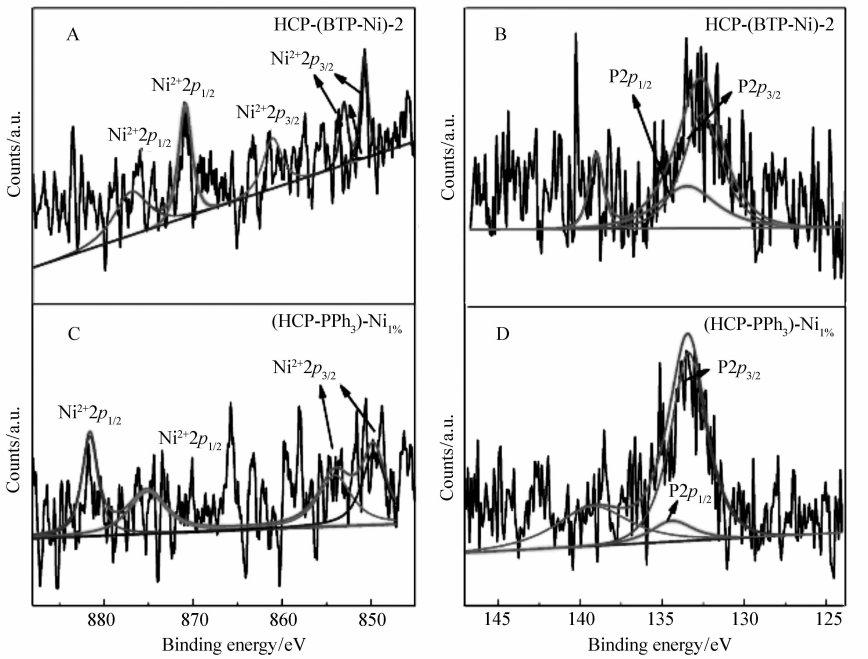


图 8　HCP-(BTP-Ni)-2(A,B)和(HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$(C,D)的 Ni2*p* 高分辨 XPS 谱

Fig. 8　The high resolution Ni2p spectra of HCP-(BTP-Ni)-2(A,B) and (HCP-PPh_3)-$Ni_{1\%}$(C,D)

3　结　论

通过一步法直接原位合成了 Ni、P 共掺杂的聚合物骨架材料 HCP-(BTP-Ni),通过前驱体 BTP-Ni 与苯不同的配比调控了 HCP-(BTP-Ni)的比表面积。在 Ni 质量分数极低(0.008%)的情况下,催化剂 HCP-(BTP-Ni)-2 能够快速催化反应(SI),产率达到 100%,转化频率(TOF)达到 820 h^{-1},经过 8 次循环利用,催化产率在 90% 以上。P 和 Ni 共掺杂增强了 HCP-(BTP-Ni)中金属与骨架之间的协同作用,提高了催化剂催化活性,这种一步合成法制备的材料稳定性更好。本文工作为新型金属催化剂的制备方法提供了参考借鉴,HCP-(BTP-Ni)优异的催化 4-NP 转化能力也具有潜在的工业应用前景。

参　考　文　献

[1] Xia J,He G,Zhang L,*et al*. Hydrogenation of Nitrophenols Catalyzed by Carbon Black-Supported Nickel Nanoparticles under Mild Conditions[J]. *Appl Catal B*,2016,**180**:408-415.

[2] Mourdikoudis S,Altantzis T,Liz-Marzan L M,*et al*. Hydrophilic Pt Nanoflowers:Synthesis, Crystallographic Analysis and Catalytic Performance[J]. *CrystEngComm*,2016,**18**(19):3422-3427.

[3] 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]. *Appl Catal*,*B*,2015,**162**:372-380.

[4] YAN Xiaohong,GE Xia,ZHANG Lin,*et al*. Preparation of Phosphoric Acid-functionalized Pd/C Catalyst by Coordination Reduction and Its Application[J]. *Chem J Chinese Univ*,2017,**38**(9):1619-1626(in Chinese).
闫晓红,葛霞,张琳,等. 配位还原制备膦酸功能化 Pd/C 催化剂及其应用[J]. 高等学校化学学报,2017,**38**(9):1619-1626.

[5] Li X,Zeng C,Jiang J,*et al*. Magnetic Cobalt Nanoparticles Embedded in Hierarchically Porous Nitrogen-Doped Carbon Frameworks for Highly Efficient and Well-Recyclable Catalysis[J]. *J Mater Chem A*,2016,**4**(19):7476-7482.

[6] Yang Y,Li X,Yang F,*et al*. New Route Toward Integrating Large Nickel Nanocrystals onto Mesoporous Carbons[J]. *Appl Catal B*,2015,**165**:94-102.

[7] Zhang Y, Xia X, Cao X, *et al*. Ultrafine Metal Nanoparticles/*N*-Doped Porous Carbon Hybrids Coated on Carbon Fibers as Flexible and Binder-Free Water Splitting Catalysts[J]. *Adv Eng Mater*, 2017, **7**(15): 1700220.

[8] Wang C, Salmon L, Ciganda R, *et al*. An Efficient Parts-Per-Million Alpha-Fe_2O_3 Nanocluster/Graphene Oxide Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling Reactions and 4-Nitrophenol Reduction in Aqueous Solution[J]. *Chem Commun*(Camb), 2017, **53**(3): 644-646.

[9] Shen W, Qu Y, Pei X, *et al*. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol Using Gold Nanoparticles Biosynthesized by Cell-Free Extracts of *Aspergillus Sp.* WL-Au[J]. *J Hazard Mater*, 2017, **321**: 299-306.

[10] Al-Kahtani A A, Almuqati T, Alhokbany N, *et al*. A Clean Approach for the Reduction of Hazardous 4-Nitrophenol Using Gold Nanoparticles Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes[J]. *J Clean Prod*, 2018, **191**: 429-435.

[11] Liu L, Gao F, Concepcion P, *et al*. A New Strategy to Transform Mono and Bimetallic Non-noble Metal Nanoparticles into Highly Active and Chemoselective Hydrogenation Catalysts[J]. *J Catal*, 2017, **350**: 218-225.

[12] Cheng S, Shang N, Feng C, *et al*. Efficient Multicomponent Synthesis of Propargylamines Catalyzed by Copper Nanoparticles Supported on Metal-Organic Framework Derived Nanoporous Carbon[J]. *Catal Commun*, 2017, **89**: 91-95.

[13] Liu J, He K, Wu W, *et al*. *In Situ* Synthesis of Highly Dispersed and Ultrafine Metal Nanoparticles from Chalcogels[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, **139**(8): 2900-2903.

[14] ZHU Min, LI Manbo, YAO Chuanhao, *et al*. PPh_3: Converts Thiolated Gold Nanoparticles to $[Au_{25}(PPh_3)_{10}(SR)_5Cl_2]^{2+}$[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2018, **34**(7): 792-798(in Chinese).
祝敏,李漫波,姚传浩,等. 三苯基膦:转换硫醇保护的纳米粒子成$[Au_{25}(PPh_3)_{10}(SR)_5Cl_2]^{2+}$[J]. 物理化学学报, 2018, **34**(7): 792-978.

[15] Kołodyńska D, Krukowska J, Thomas P. Comparison of Sorption and Desorption Studies of Heavy Metal Ions from Biochar and Commercial Active Carbon[J]. *Chem Eng J*, 2017, **307**: 353-363.

[16] Gong K, Hu Q, Yao L, *et al*. Ultrasonic Pretreated Sludge Derived Stable Magnetic Active Carbon for Cr(VI) Removal from Wastewater[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, **6**(6): 7283-7291.

[17] Elwakeel K Z, El-Bindary A A, Kouta E Y, *et al*. Functionalization of Polyacrylonitrile/Na-Y-Zeolite Composite with Amidoxime Groups for the Sorption of Cu(Ⅱ), Cd(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) Metal Ions[J]. *Chem Eng J*, 2018, **332**: 727-736.

[18] Tahervand S, Jalali M. Sorption and Desorption of Potentially Toxic Metals(Cd, Cu, Ni and Zn) by Soil Amended with Bentonite, Calcite and Zeolite as a Function of pH[J]. *J Geochem Explor*, 2017, **181**: 148-159.

[19] Fontanals N, Marc R M, Borrull F, *et al*. Hypercrosslinked Materials: Preparation, Characterisation and Applications[J]. *Polym Chem*, 2015, **6**(41): 7231-7244.

[20] TAN Liangxiao, TAN Bi'en. Research Progress in Hypercrosslinked Microporous Organic Polymers[J]. *Acta Chim Sin*, 2015, **73**(6): 530-540(in Chinese).
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**(6): 530-540.

[21] Tang C, Zou Z, Fu Y, *et al*. Highly Dispersed DPPF Locked in Knitting Hyper-Crosslinked Polymers as Efficient and Recyclable Catalyst[J]. *Chem Select*, 2018, **3**(21): 5987-5992.

[22] Zhu X, Ding S, Abney C W, *et al*. Superacid-Promoted Synthesis of Highly Porous Hypercrosslinked Polycarbazoles for Efficient CO_2 Capture[J]. *Chem Commun*, 2017, **53**(54): 7645-7648.

[23] Tan L X, Tan B E. Hypercrosslinked Porous Polymer Materials: Design, Synthesis, and Applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(11): 3322-3356.

[24] Zhang C, Zhu P C, Tan L, *et al*. Triptycene-Based Hyper-Cross-Linked Polymer Sponge for Gas Storage and Water Treatment[J]. *Macromolecules*, 2015, **48**(23): 8509-8514.

[25] Fu Y F, Song K P, Zou Z J, *et al*. External Cross-Linked Sulfonate-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes: An Efficient and Recyclable Catalyst for Suzuki-Miyaura Reactions in Water[J]. *Trans Met Chem*, 2018, **43**(8): 665-672.

[26] Jia Z, Wang K, Tan B, *et al*. Ruthenium Complexes Immobilized on Functionalized Knitted Hypercrosslinked Polymers as Efficient and Recyclable Catalysts for Organic Transformations[J]. *Adv Synth Catal*, 2017, **359**(1): 78-88.

[27] Fu Z, Jia J, Li J, *et al*. Transforming Waste Expanded Polystyrene Foam into Hyper-Crosslinked Polymers for Carbon Dioxide Capture and Separation[J]. *Chem Eng J*, 2017, **323**: 557-564.

[28] 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]. *Adv Mater*, 2012, **24**(25): 3390-3395.

[29] Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, *et al*. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**: 2717-2730.

[30] Kibsgaard J, Tsai C, Chan K, *et al*. Designing an Improved Transition Metal Phosphide Catalyst for Hydrogen Evolution Using Experimental and Theoretical Trends[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, **8**(10): 3022-3029.

Preparation of Ni-P Co-doped Hyper-Crosslinked Polymer and Used for Reduction of 4-Nitrophenol

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, Sichuan* 637002, *China*)

Abstract Ni-P co-doped hyper-cross-linked polymer (HCP-(BTP-Ni)) was constructed *in situ via* cross-linking with bis(triphenylphosphine) nickel chloride (BTP-Ni). The specific surface area of HCP-(BTP-Ni) was controlled in the synthesis. The characterization results of nitrogen absorption and desorption (BET), scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and others showed that the specific surface areas of HCP-(BTP-Ni) could reach 733.8 m^2/g, and the conversion rate of 4-nitrophenol at room temperature could reach 99% within 8 min. The turnover frequency (TOF) could reach more than 820 h^{-1}. At the same time, Ni-P co-doped skeleton structure greatly promoted the stability of the catalyst. The catalyst HCP-(BTP-Ni) could be reused for 8 times with a high yield.

Keywords Ni-P co-doped; hyper-crosslinked polymer; reduction of 4-nitrophenol; *in situ* synthesis

《应用化学》2019 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国科学院长春应用化学研究所和中国化学会主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(http://yyhx.ciac.jl.cn 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国科学院长春应用化学研究所和中国化学会主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊, 每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 45.00 元,全年定价 540 元
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 M809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号　邮编:130022

电 话:0431-85262016,85262330　传真:0431-85685653　E-mail: yyhx@ciac.ac.cn　网 址: http://yyhx.ciac.jl.cn

Received 2018-10-31; Revised 2019-04-04; Accepted 2019-04-16

Supported by the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (No. 2017B030314092), the Fundamental Research Funds of CWNU (No. 17C038), the Meritocracy Research Funds of CWNU (No. 17Y031)

Corresponding author: SONG Kunpeng, lecturer; Tel: 0817-2568373; E-mail: song19880405@126.com; E-mail:; Research interests: organic microporous polymer materials in heterogeneous catalysis