

Pd/rGO 催化硝基苯无溶剂加氢合成苯胺

周雪珂¹, 周志颖², 周 灿³, 杨 洋^{1*}, 郑成航¹, 高 翔¹

(1. 浙江大学 能源工程学院, 浙江 杭州 310027; 2. 浙江大学 能源工程设计研究院有限公司, 浙江 杭州 310027; 3. 浙江浩普环保工程有限公司, 浙江 杭州 310012)

摘要: 采用氧化石墨烯 (GO)、还原氧化石墨烯 (rGO) 和硝酸活化处理的活性炭 (C-HNO₃) 负载 Pd 纳米粒子制得了 3 种 Pd 基催化剂 Pd/GO、Pd/rGO 和 Pd/C-HNO₃。通过 XRD、XPS、N₂ 吸附-脱附、SEM、TEM、HRTEM 对其进行了表征。以商用 Pd/C 催化剂 (Pd 质量分数 10%) 作为对照, 考察 3 种催化剂催化硝基苯无溶剂加氢的活性和选择性。结果表明, rGO 纳米片高效网络结构和 Pd 纳米粒子之间的良好耦合作用使得 Pd/rGO 在 3 种催化剂中表现出最高的 Pd 金属比表面积 (178.37 m²/g) 和分散度 (43.75%)。在 Pd/rGO 质量浓度为 10 g/L、1 MPa H₂、90 °C、5 mL 硝基苯的反应条件下, 苯胺产率随反应时间的增加呈上升趋势。反应 100 min 后, 硝基苯完全转化, 苯胺产率达到 100%。使用 10 次后, Pd/rGO 仍可催化硝基苯高效转化, 获得 97.1% 的苯胺产率。

关键词: 硝基苯; 还原氧化石墨烯; 无溶剂; 苯胺; 纳米钯; 催化技术

中图分类号: TQ246.3; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 01-0127-08

Solvent-free hydrogenation of nitrobenzene to aniline catalyzed by Pd/rGO

ZHOU Xueke¹, ZHOU Zhiying², ZHOU Can³, YANG Yang^{1*}, ZHENG Chenghang¹, GAO Xiang¹

(1. College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; 2. The Energy Engineering Design and Research Institute of Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; 3. Zhejiang Hope Environmental Protection Engineering Co. Ltd., Hangzhou 310012, Zhejiang, China)

Abstract: Three kinds of Pd-based catalysts, Pd/GO, Pd/rGO and Pd/C-HNO₃ were prepared by using graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO) and activated carbon (C-HNO₃) supported Pd nanoparticles. The samples were characterized by XRD, XPS, N₂ adsorption-desorption, SEM, TEM and HRTEM. The activity and selectivity of three catalysts for solvent-free hydrogenation of nitrobenzene were investigated and compared with that of Pd/C catalyst (Pd mass fraction 10%). The results showed that the coupling effect between Pd nanoparticles and rGO nanosheets led to the highest Pd specific surface area (178.37 m²/g) and Pd dispersion (43.75%) of Pd/rGOs among three catalysts. Under the conditions of Pd/rGO mass concentration of 10 g/L, H₂ pressure of 1 MPa, reaction temperature of 90 °C and nitrobenzene of 5 mL, the yield of aniline increased with the increase of the reaction time. Nitrobenzene was completely transformed and the yield of aniline reached 100% within 100 min. In addition, Pd/rGO exhibited 97.1% aniline yield after being used for ten times.

Key words: nitrobenzene; rGO; solvent-free; aniline; nano palladium; catalytic technology

苯胺作为一种重要的化学反应中间体, 广泛应用于制药、染料、聚氨酯、炸药和农用化学品^[1]。传统的化学计量还原剂 (如 Fe^[2]和 Zn^[3]) 还原硝基苯的方法会产生大量的废酸或废碱和残渣, 导致严重的环境问题。以 H₂ 为还原剂, 采用可回收的多相

过渡金属催化剂对硝基苯进行催化加氢是一种高效、环保的苯胺制备方法。催化过程通常需使用有机溶剂, 并在液相反应体系中加入添加剂 (碱和金属盐) 辅助反应进行, 会造成二次污染。因此, 开发在不需要溶剂和添加剂的催化条件下, 可将硝基

收稿日期: 2021-07-01; 定用日期: 2021-08-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210677

基金项目: 国家自然科学基金 (52006192, 51836006)

作者简介: 周雪珂 (1993—), 女, 博士生, E-mail: 11627066@zju.edu.cn。联系人: 杨 洋 (1987—), 男, 博士后, E-mail: 11527066@zju.edu.cn。

苯高活性加氢转化为苯胺的多相催化剂是一个亟待解决的需求和挑战。

Pd 基催化剂在加氢反应中表现出较好的催化活性^[4]。通过调节 Pd 和载体的物理化学性质,优化催化剂制备工艺和反应条件,可提高产品的选择性。WANG 等^[5]报道了 PdO 的存在可以显著提高 Pd 催化剂对 NaBH₄ 还原 4-硝基苯酚的催化性能,表现出比单一金属 Pd 更高的催化活性。ZHANG 等^[6]制备了负载在 CeO₂ 多孔纳米棒上的 Pd 团簇,其表面具有较高比例的 Ce³⁺和高浓度的氧空位,在各种硝基芳烃的氢化反应中表现出较好的催化活性和化学选择性。研究表明,催化剂的晶粒尺寸和活性位点的分散度对其催化活性有显著影响^[7]。减小 Pd 基催化剂的 Pd 晶粒尺寸,制备纳米级 Pd 粒子,并采用高比表面积载体以提高 Pd 晶粒的分散度,有助于提高 Pd 基催化剂的催化活性。目前,有多种制备方法可以获得具有较好催化活性的纳米粒子,如热分解法、微乳液法、声化学还原和溶胶-凝胶法^[8]。其中,热分解法通过添加表面活性剂防止粒子团聚,具有粒子尺寸和形貌可控的优越性。具有高比表面积的载体有助于分散和稳定纳米尺寸的活性组分粒子,如 SiO₂^[9]、介孔材料^[10]和碳材料^[11]。活性炭(AC)由于具有较大的比表面积和优异的导电性能而被广泛用作负载活性组分的载体^[12],然而,其化学惰性会显著影响金属的负载。在氧化环境中进行活化预处理可将含氧基团引入 AC,是促进 AC 有效负载活性组分的常用方法^[13]。此外,氧化石墨烯(GO)由于优异的热学、力学和电学性能引起了广泛关注,在许多领域具有潜在的应用前景。GO 具有比 AC 更大的理论比表面积。相比于 AC,GO 纳米片层两面均可利用,因此表面利用率更高^[14]。此外,GO 是一种低成本的碳材料,可通过热还原方法,在惰性气氛下将 GO 快速加热至较高温度,将 GO 片层剥离得到还原氧化石墨烯(rGO)^[15]。GO 快速加热时,其表面含氧官能团会部分分解为 CO、CO₂、水等,释放的气体使 GO 片层瞬间膨胀而剥离,同时产生空位或结构缺陷^[16]。rGO 具有与原始石墨烯类似的机械及导电性能,因为它具有由石墨烯状基面组成的非均匀结构,该基面上具有结构缺陷,并且富含含氧官能团。由于部分氧化产生的官能团(如表面官能团)、空穴、氧和碳的空位及缺陷,可作为负载位点锚定金属纳米粒子,有利于防止金属纳米团簇团聚,从而得到高分散度、高密度、超小尺寸的金纳米团簇^[17]。因此,GO、rGO 及活化预处理的 AC 可作为制备高分散 Pd 基催化剂的高效载体。目前,大多数石墨烯基材料的应用与纳米电子器件的开发相关,如电极、电池和超级电容器等^[18-19]。石

墨烯基材料仅在少数研究中用作非均相催化剂的载体。因此,制备具有良好形貌和结晶度的 Pd 纳米粒子并负载于 GO 和 rGO,以探索其在硝基苯催化加氢反应中的催化性能仍是研究热点。

本文拟制备单分散的 Pd 纳米粒子,并将其均匀负载在硝酸活化处理的 AC(C-HNO₃)、GO 和 rGO 上,评价不同碳材料制备的 Pd 基催化剂的催化性能。重点考察不同碳材料负载的 Pd 粒子的平均粒径、分布状态、价态和 Pd 金属比表面积对催化活性的影响,讨论不同碳材料载体对催化选择性的促进作用,并与商用 Pd/C 催化剂的催化活性进行对比,旨在开发一种稳定高效的无溶剂硝基苯加氢催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酰丙酮钯、油胺、丙酮、二苯醚、异丙醇、三辛基膦、硝酸、甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;AC(200~300 目),分析纯,西陇化工股份有限公司;GO,工业级,苏州碳丰科技有限公司;Pd/C(Pd 质量分数 10%),美国 Alfa Aesar 公司。

SU-8010 场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM),日本 JEOL 公司;D/MAX 2550 型粉末 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;iCAP6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)、Escalab 250 XI 型 X 射线光电子能谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;Autosorb-1 全自动吸附仪,美国 Quantachrome 公司;25 mL 高压反应釜,美国 Parr 公司;7890B-5977A 型气相色谱质谱联用仪(GC-MS),美国 Agilent 公司。

1.2 Pd/GO、Pd/rGO、Pd/C-HNO₃ 的制备

Pd 纳米粒子通过 Schlenk 技术制备。将 0.15 g(0.49 mmol)乙酰丙酮钯、15 mL 二苯醚和 3.81 mL(11.59 mmol)油胺加入 250 mL 三口烧瓶中。室温下抽真空 15 min, N₂ 冲洗,加入 2.44 mL(5.48 mmol)三辛基膦。再次抽真空,混合物加热至 100 °C。溶液在真空下放置 30 min,除去所有水和杂质,此时溶液显示为透明的橙色。再次用 N₂ 冲洗烧瓶,快速升温(40 °C/min)至 290 °C。可观察到颜色变为黑色,表明金属簇的形成。在 290 °C 磁力搅拌 15 min 后,溶液冷却至室温。在溶液中添加 30 mL 异丙醇并离心(8000 r/min, 3 min)得到 Pd 粒子。将 Pd 粒子分散在 10 mL 甲苯中,并添加 50 μL 油胺保证其完全溶解。

管式炉通入 N_2 密封并程序升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 达到目标温度后将装有 GO 的石英舟快速放入、快速密封并继续煅烧 1 h 得到 rGO。AC 粉末在室温下采用 0.3 mol/L 硝酸进行 4 h 的预处理。过滤预处理后的 AC 在去离子水中漂洗直到 $\text{pH}=7$, 最后在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 10 h, 制得 C-HNO₃。3 种碳材料分别取 5.19 g 在 30 mL 甲苯中分散, 将以上制得的 10 mL Pd 粒子甲苯溶液逐滴滴入, 混合物磁力搅拌 12 h。混合物在 8000 r/min 下离心 10 min, 得到的沉淀用丙酮洗涤 3 次, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h。并在管式炉 N_2 气流中 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h。所得样品根据载体的不同分别标记为 Pd/C-HNO₃、Pd/GO、Pd/rGO。

1.3 催化剂表征与测试

XRD 测试: 在 $2\theta=5^\circ\sim 90^\circ$ 进行 XRD 测试, 并利用 JCPDS 数据库对催化剂晶相进行识别。 N_2 物理吸附测试: 在 77 K 下进行, 用 BET 多点法进行分析。TEM 和 HRTEM 测试: 将样品在乙醇中的分散液滴在涂有碳膜的铜栅上, 进行样品测试, 采用 Nano measurer 1.2.5 软件测量 Pd 纳米粒子的粒径。ICP-AES 测试: 采用王水溶解待测样品, 待样品溶解完毕转移至容量瓶定容, 进行分析测试。XPS 测试: 背景压力保持在 $5\times 10^{-8}\text{ Pa}$ 左右。CO 脉冲化学吸附: 样品在 773 K 下还原 1 h, 冷却至 300 K 注入 CO 体积分数为 10% 的 CO/Ar 混合气进行脉冲吸附, 连续脉冲 3 次直至 TCD 信号强度无变化。

1.4 催化剂活性测试方法

将 50 mg 催化剂 (质量浓度为 10 g/L)、5 mL 硝基苯加入配有机械搅拌的 25 mL 反应釜中。用 N_2 吹扫反应釜 3 次置换出空气, 注入 1 MPa 高纯 H_2 并密封, 然后在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下以 1000 r/min 搅拌反应 100 min。反应后产物经离心分离取上清液, 加入邻二甲苯内标, 并采用 GC-MS 分析产物组分。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

样品的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以清楚地观察到, GO 在 $2\theta=10.8^\circ$ 处尖锐而明显的衍射峰归属于单层石墨烯(002)晶面。Pd/GO 在 $2\theta=10.8^\circ$ 处的衍射峰完全消失。在 $2\theta=17^\circ\sim 30^\circ$ 之间出现一个宽的衍射峰, 为 rGO 的特征结构, 与范德华吸引相互作用形成“再石墨化”碳区域并再堆积相关^[20]。3 种碳材料 GO、rGO 和 C-HNO₃ 负载 Pd 纳米粒子后, Pd/GO、Pd/rGO 和 Pd/C-HNO₃ 在 $2\theta=40.1^\circ$ 、 46.7° 、 68.1° 和 82.1° 处出现明显尖锐的 Pd 衍射峰, 分别对应于 Pd(111)、(200)、(220)和(311)晶面, 具有面心立方(fcc)结构(JCPDS No. 46-1043)。在 Pd/C-HNO₃

中, Pd 衍射峰最为尖锐, 而 Pd/rGO 中 Pd 的衍射峰较弱, 说明 Pd 纳米粒子在 rGO 载体上分散得更好。XRD 结果表明, 不同碳材料载体会影响 Pd 的分散性。

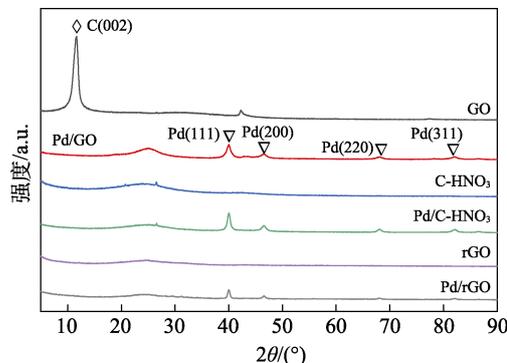


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples

2.2 N_2 吸附-脱附分析

采用 N_2 吸附-脱附表征了 GO、rGO、C-HNO₃ 及 Pd/GO、Pd/rGO、Pd/C-HNO₃ 的孔结构, 结果见图 2。

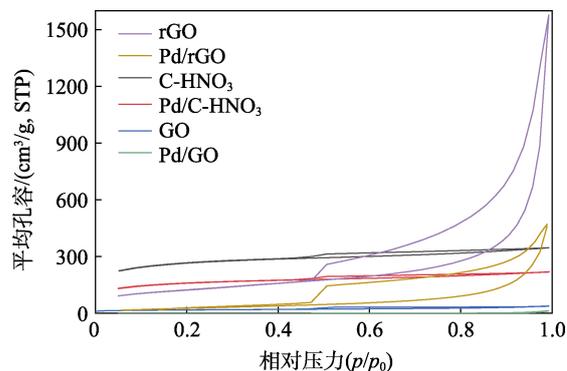


图 2 GO、rGO、C-HNO₃、Pd/GO、Pd/rGO 及 Pd/C-HNO₃ 的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of GO, rGO, C-HNO₃, Pd/GO, Pd/rGO and Pd/C-HNO₃

由图 2 可知, 各曲线在相对压力 0.45~0.80 范围内显示出典型的 IV 型磁滞回线, 说明复合材料中存在丰富的介孔^[21], 证明了 GO、rGO、C-HNO₃ 的介孔结构在负载 Pd 纳米粒子期间和之后保持不变。采用 BET 多点法进行了 N_2 的物理吸附分析, GO、rGO、C-HNO₃ 及 Pd/GO、Pd/rGO、Pd/C-HNO₃ 的比表面积、孔径和孔容参数见表 1。对于 C-HNO₃ 和 Pd/C-HNO₃, BJH 孔径分布集中在 3.21 和 3.31 nm 处。Pd/C-HNO₃ 的孔容也达到 $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$, 略小于 C-HNO₃。C-HNO₃ 的 BET 比表面积为 $853.15\text{ m}^2/\text{g}$, Pd/C-HNO₃ 的比表面积降低至 $508.58\text{ m}^2/\text{g}$ 。对于 C-HNO₃ 和 Pd/C-HNO₃, 负载 Pd 纳米粒子前后呈现

出比表面积和孔容减小、孔径有所增大的变化规律。对于 GO, 负载 Pd 纳米粒子后比表面积和孔容减小, 但孔径有所增大, 这可能是负载 Pd 纳米粒子后的煅烧过程导致少部分堆叠的 GO 层转化为多孔 rGO 结构所导致。

表 1 GO、rGO、C-HNO₃ 及 Pd/GO、Pd/rGO、Pd/C-HNO₃ 的物理化学性质

Table 1 Textural properties of GO, rGO, C-HNO₃, Pd/GO, Pd/rGO and Pd/C-HNO₃

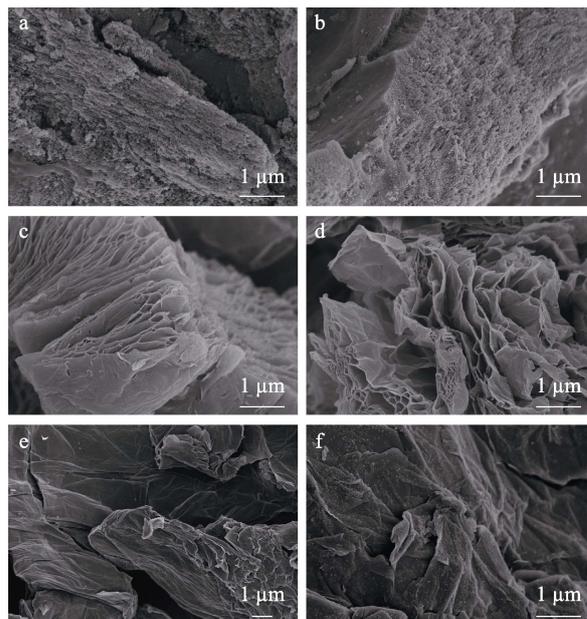
	比表面积/(m ² /g)	孔径/nm	孔容/(cm ³ /g)
C-HNO ₃	853.15	3.21	0.25
Pd/C-HNO ₃	508.58	3.31	0.18
GO	57.25	4.41	0.05
Pd/GO	3.87	26.23	0.02
rGO	476.18	14.03	2.47
Pd/rGO	154.17	7.82	0.70

注: 由 BET 方程计算得到。

2.3 SEM 分析

用 SEM 观察了不同碳材料制备的 Pd 基催化剂的表面形貌, 结果见图 3。

由图 3 可知, C-HNO₃ 表面有相当多的小空穴、裂缝和附着的细小粒子, 形成了一个复杂的孔隙网络系统。GO 片呈膜状, 在整个片材中都存在着褶皱和团聚。GO 热退火处理后形成 rGO 薄片, 堆叠的 GO 层转化为多孔 rGO 结构。图 3b 和 f 未见 Pd/C-HNO₃ 和 Pd/GO 表面负载的 Pd 粒子, 说明负载后的 Pd 粒子尺寸较小。由图 3d 可见, 负载 Pd 纳米粒子后 rGO 仍保留了多孔结构, 未见 Pd/rGO 表面出现 Pd 粒子, 结合 XRD 结果, 说明 Pd 粒子在 rGO 上有较高的分散度, Pd 纳米粒子可能高度分散在 rGO 的孔结构间。考虑到 rGO 纳米片高效网络结构和 Pd 纳米粒子之间良好的耦合作用, Pd/rGO 可能显示出较高的加氢催化活性。



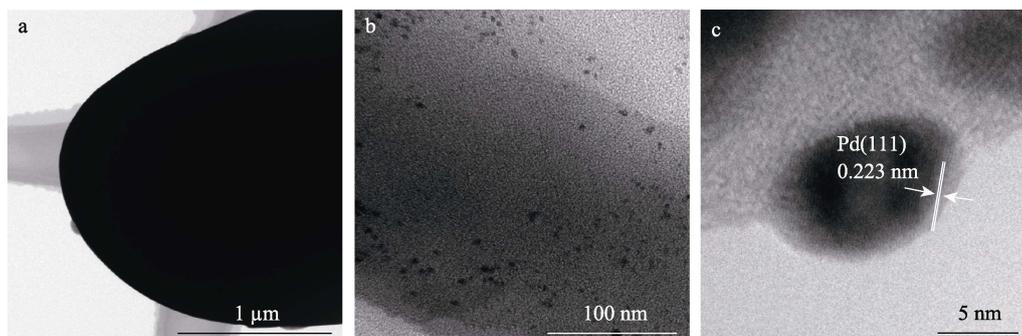
a—C-HNO₃; b—Pd/C-HNO₃; c—rGO; d—Pd/rGO; e—GO; f—Pd/GO

图 3 样品的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of samples

2.4 TEM 和 HRTEM 分析

采用 TEM 观察了 Pd 粒子在不同碳材料上的分布和形貌, 结果见图 4。由图 4 可知, C-HNO₃ 为具有一定厚度的块状大粒子; rGO 由多层薄片组成; 纯 GO 片为一种透明的薄膜, 在整个片材中都存在着褶皱和团聚。Pd/C-HNO₃、Pd/rGO 和 Pd/GO 3 个样品的 Pd 粒子粒径均为纳米级别, Pd/C-HNO₃ (7.04 nm) 和 Pd/rGO (6.91 nm), 其平均 Pd 粒径略小于 Pd/GO (7.78 nm)。Pd/C-HNO₃、Pd/rGO 和 Pd/GO 的 HRTEM 图 (图 4c、f 和 i) 显示了 Pd 纳米粒子具有良好排列的二维晶格条纹。0.223 nm 的 *d* 间距与 Pd(111) 晶面的 *d* 间距相对应, 证明了 Pd/C-HNO₃、Pd/rGO 和 Pd/GO 负载的 Pd 纳米粒子表面主要为零价 Pd (Pd⁰), 与 XRD 结果一致。



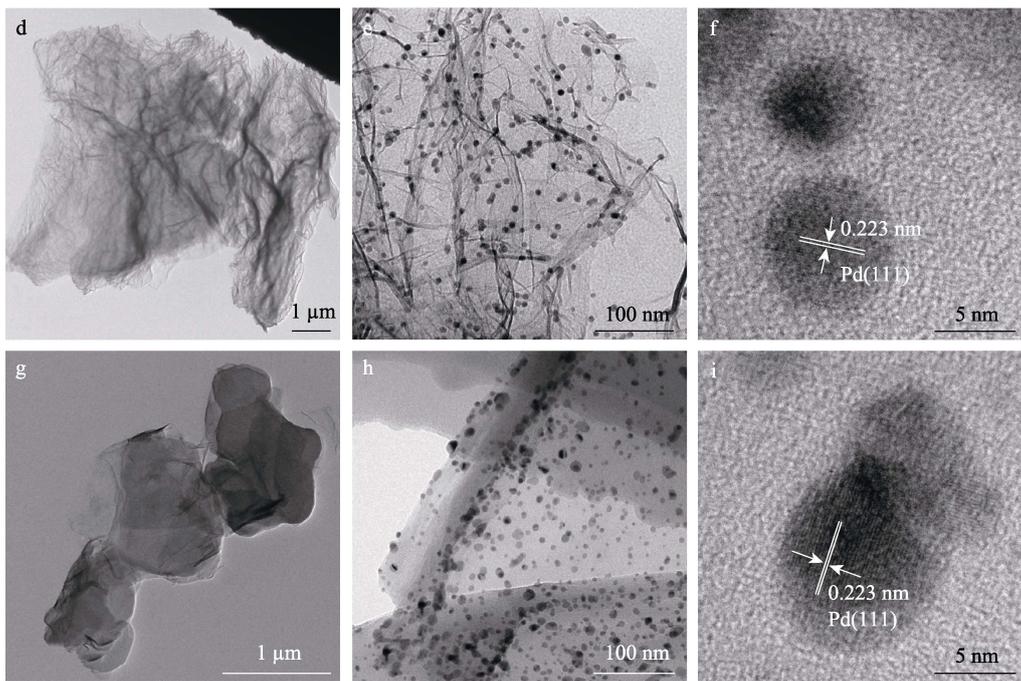


图 4 C-HNO₃ (a)、rGO (d)、GO (g) 的 TEM 图和 Pd/C-HNO₃ (b、c)、Pd/rGO (e、f)、Pd/GO (h、i) 的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 4 TEM images of C-HNO₃ (a), rGO (d) and GO (g), as well as TEM and HRTEM images of Pd/C-HNO₃ (b, c), Pd/rGO (e, f) and Pd/GO (h, i)

图 5 显示了 Pd 粒子的粒径分布。相较于 Pd/GO 和 Pd/C-HNO₃, Pd/rGO 表面的 Pd 纳米粒子尺寸分布更为均匀。这可能由于 AC 载体经 HNO₃ 预处理时产生大量的含氧基团密集地聚集在 AC 上, 而 Pd 粒子与碳载体的相互作用高度依赖于表面含氧基团的化学性质, 导致含氧基团与 Pd 粒子之间的相互作用过强, 使 Pd 粒子难以分散^[22]。由表 1 可知, GO 比表面积仅为 57.25 m²/g, Pd/GO 表面部分 Pd 纳米粒子聚集成较大的簇。rGO 的多孔结构导致较高的比表面积, 有利于 Pd 纳米粒子较好地分散。以上结果表明, rGO 可作为负载高分散、均匀 Pd 金属纳米簇的有效载体。

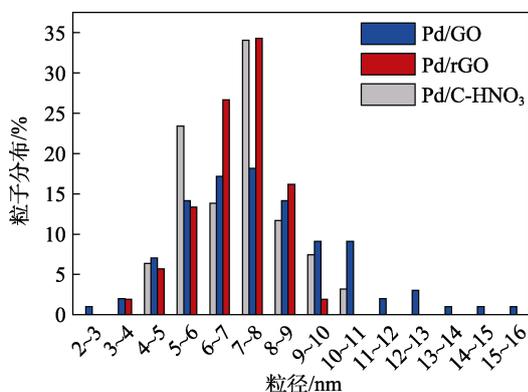


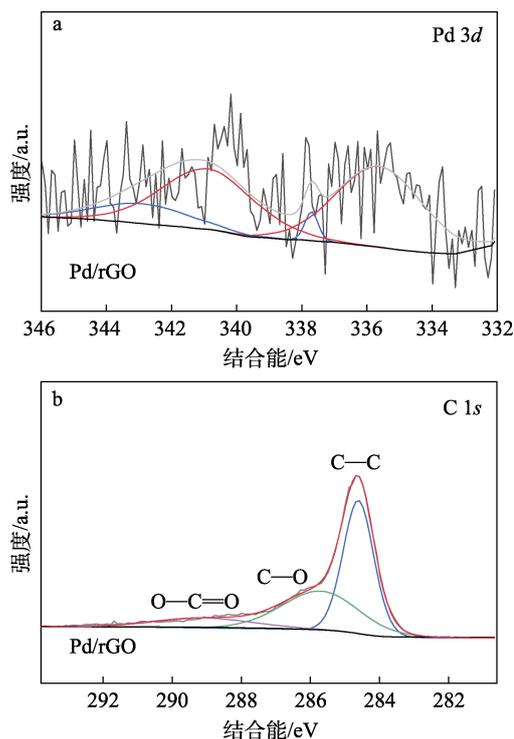
图 5 Pd/GO、Pd/rGO、Pd/C-HNO₃ 催化剂的 Pd 粒子粒径分布

Fig. 5 Pd particle size distribution of Pd/GO, Pd/rGO and Pd/C-HNO₃

2.5 XPS 与 CO 脉冲吸附表征

对 Pd/rGO、Pd/GO 和 Pd/C-HNO₃ 进行了 XPS 测试, 结果见图 6。

由图 6 可知, 位于 335.6 和 340.9 eV 处的双峰分别归属于 Pd⁰ 的 Pd 3d_{5/2} 和 Pd 3d_{3/2}; 337.6 和 342.9 eV 处的峰可能与载体中的 C—O 基团锚定 Pd²⁺ 有关^[23]。



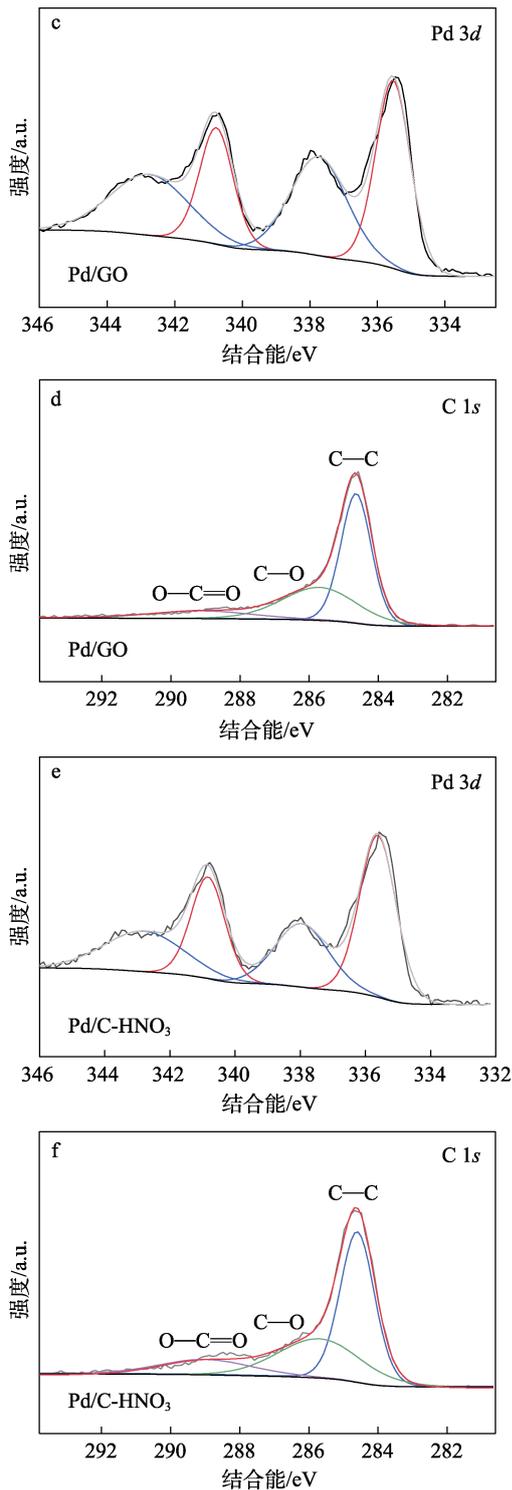


图 6 Pd/rGO (a, b)、Pd/GO (c, d) 和 Pd/C-HNO₃ (e, f) 的 Pd 3d 和 C 1s XPS 谱图
 Fig. 6 XPS spectra of Pd 3d and C 1s for Pd/rGO (a, b), Pd/GO (c, d) and Pd/C-HNO₃ (e, f)

如表 2 所示, 根据 Pd 3d 光谱对应的峰面积比可计算得到 Pd/rGO、Pd/GO 和 Pd/C-HNO₃ 中的 $n(\text{Pd}^0) : n(\text{Pd}^{2+} + \text{Pd}^0)$ 。对于 rGO 负载的 Pd/rGO, 摩尔分数 85.01% 的 Pd 以金属态存在, 摩尔分数 14.99% 的 Pd 以 Pd—O—C 形式存在。对于 Pd/C-HNO₃, 摩尔分数 58.53% 的 Pd 呈金属态, 摩尔分数

41.47% 呈氧化态。Pd/GO 中的 Pd 也主要处于金属态 (摩尔分数 50.52%)。

表 2 Pd/GO、Pd/rGO、Pd/C-HNO₃ 的 Pd 负载状态
 Table 2 Pd loading conditions of Pd/GO, Pd/rGO and Pd/C-HNO₃

催化剂	Pd 负载量 /% ^①	Pd 平均粒径/nm ^②	Pd ⁰ 摩尔分数/% ^③	C—O 摩尔分数/% ^④
Pd/C-HNO ₃	1.11	7.04	58.53	33.01
Pd/GO	1.01	7.78	50.32	34.21
Pd/rGO	1.05	6.91	85.01	37.66

①由 ICP-AES 得到; ②由 TEM 图统计得到; ③由 Pd⁰ 和所有 Pd 物种的 Pd 3d XPS 峰面积比计算得到; ④由 C—O 和所有 C 物种的 C 1s XPS 峰面积比计算得到。

此外, 对 Pd/rGO、Pd/GO 和 Pd/C-HNO₃ 进行了 CO 脉冲吸附表征, 测得的 Pd 分散度和金属比表面积见表 3。

表 3 Pd/GO、Pd/rGO、Pd/C-HNO₃ 的 Pd 分散度和金属比表面积
 Table 3 Pd dispersity and metal specific surface area of Pd/GO, Pd/rGO and Pd/C-HNO₃

催化剂	Pd 分散度/%	Pd 金属比表面积/(m ² /g)
Pd/C-HNO ₃	35.84	159.67
Pd/GO	34.15	152.14
Pd/rGO	43.75	178.37

由表 3 可知, Pd/rGO 的 Pd 金属比表面积达 178.37 m²/g, 明显高于 Pd/GO 和 Pd/C-HNO₃。此外, Pd/rGO 在 3 种催化剂中表现出最高的 Pd 分散度, 为 43.75%, 该结论与 XRD、TEM、HRTEM 分析结果一致。Pd/rGO 表面较高的 Pd 金属比表面积和分散度将有助于提升其催化活性。

2.6 催化性能考察

2.6.1 不同碳载体制备的催化剂对硝基苯加氢反应的影响

按照 1.4 节实验方法, 保持其他条件不变, 将 Pd/rGO、Pd/GO 和 Pd/C-HNO₃ (均为 50 mg) 用于硝基苯的无溶剂加氢反应, 催化剂反应 60 min 的催化活性见表 4。

表 4 Pd/GO、Pd/rGO、Pd/C-HNO₃ 及市售 Pd/C 的催化活性
 Table 4 Catalytic activities of Pd/GO, Pd/rGO, Pd/C-HNO₃ and commercial Pd/C

	转化率 /%	选择性/%			TOR/[mol/(h·mol _{surf-Pd})]
		氧化偶氮苯	偶氮苯	苯胺	
Pd/GO	49.8	5.0	0	95.0	0.453
Pd/rGO	79.8	0	0	100.0	0.698
Pd/C-HNO ₃	50.9	4.8	0	95.2	0.425
Pd/C	67.4	3.6	0	96.4	0.062

由表 4 可知, Pd/C-HNO₃、Pd/GO 和 Pd/rGO 的硝基苯转化率分别为 50.9%、49.8% 和 79.8%。根据 XPS 结果, 不同 Pd 基催化剂表面 Pd⁰ 的摩尔分数顺序大小为: Pd/rGO>Pd/C-HNO₃>Pd/GO。随着 Pd⁰ 摩尔分数的升高, 硝基苯转化率明显升高。此外, Pd 纳米粒子的比表面积与分散度的提升也有助于提高其性能。具有 178.37 m²/g Pd 金属比表面积与 43.75% Pd 粒子分散度的 Pd/rGO 在 3 种催化剂中表现出最高的催化活性。

为了更好地对催化剂进行评估, 采用商用 Pd/C, 在相同条件下催化硝基苯加氢反应, Pd/rGO、Pd/GO、Pd/C-HNO₃ 和 Pd/C (商用) 的转换速率 (TOR) 如表 4 所示。由于 Pd/rGO、Pd/GO 和 Pd/C-HNO₃ 负载 Pd 的质量分数分别为 1.05%、1.01% 和 1.11%, 而 Pd/C 的 Pd 质量分数为 10%, 因而 Pd/rGO 的催化活性显著高于 Pd/C。Pd/rGO 具有两个独特的优点: (1) rGO 独特的孔结构, 具有较大的孔容, 有利于硝基苯的传质; (2) Pd/rGO 由于 Pd 粒径较小 (6.91 nm) 和较高的分散度 (43.75%), 导致更多的 Pd 原子参与氢化反应。因此, Pd/rGO 比市售 Pd/C 具有更高的活性。

2.6.2 反应时间对 Pd/rGO 催化硝基苯加氢反应的影响

按照 1.4 节实验方法, 保持其他条件不变, 考察反应时间对 Pd/rGO 催化硝基苯加氢合成苯胺的影响, 结果见图 7。由图 7 可知, 在整个反应过程中, 硝基苯转化率和苯胺产率随时间的延长分别呈下降和上升趋势。反应 100 min 时, 硝基苯完全转化, 苯胺产率达到 100%。在所有反应过程中, 除苯胺外, 产物中仅观察到一定量的氧化偶氮苯。随着反应时间的延长, 氧化偶氮苯产率逐渐降低, 100 min 时产率降为零。

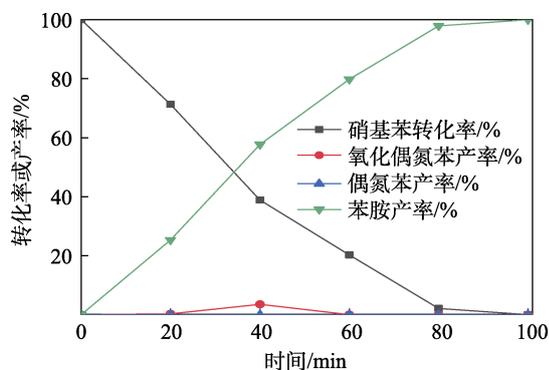


图 7 反应时间对 Pd/rGO 催化硝基苯加氢合成苯胺的影响
Fig. 7 Effect of reaction time on the hydrogenation of nitrobenzene to aniline over Pd/rGO

2.6.3 反应温度对 Pd/rGO 催化硝基苯加氢反应的影响

按照 1.4 节实验方法, 保持其他条件不变, 考

察反应温度对 Pd/rGO 催化性能的影响。如图 8 所示, 由图 8 可知, 当温度较低时, 反应缓慢进行, 可催化转化的反应底物较少。当温度高于 90 °C 时, 硝基苯完全转化, 苯胺产率达到 100%。因此, 为获得硝基苯 100% 转化率的同时降低反应能耗, 在其他反应条件相同的情况下, 反应的最佳温度为 90 °C。

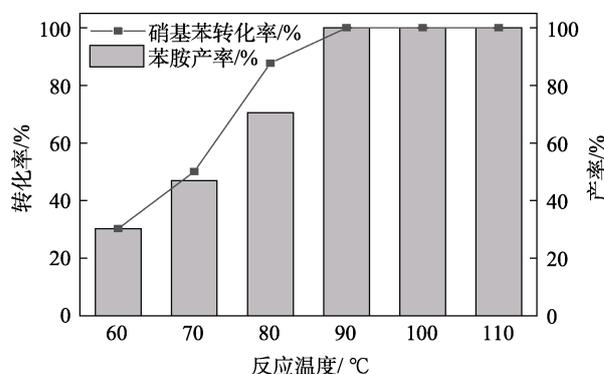


图 8 反应温度对 Pd/rGO 催化硝基苯加氢合成苯胺的影响
Fig. 8 Effect of temperature on the hydrogenation of nitrobenzene to aniline over Pd/rGO

2.6.4 Pd/rGO 的重复使用性

此外, Pd/rGO 的循环使用性也是苯胺生产需要考虑的关键问题。通过简单的离心, Pd/rGO 可便捷地从反应混合物中回收。按照 1.4 节实验方法, 对回收得到的 Pd/rGO 进行循环使用性能测试, 结果见图 9。

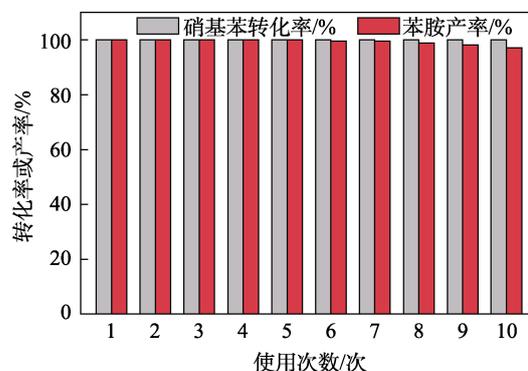


图 9 Pd/rGO 催化剂的循环使用性能
Fig. 9 Recycling tests over the Pd/rGO catalyst

如图 9 所示, 使用 10 次后硝基苯转化率和苯胺产率 (97.1%) 没有明显变化, 说明 Pd/rGO 是一种稳定高效的硝基苯加氢催化剂。Pd/rGO 稳定的高加氢活性可归因于: (1) Pd 纳米粒子在 rGO 表面上高度分散; (2) rGO 的双面多孔结构在反应中利于反应物的传质扩散, 有利于 Pd 活性组分与反应物充分接触。

3 结论

制备了 3 种功能性碳材料负载的硝基苯加氢催

化剂 Pd/GO、Pd/rGO 和 Pd/C-HNO₃, 其中 rGO 纳米片高效网络结构和 Pd 纳米粒子之间良好的耦合作用促使其在 3 种碳材料中表现出最高的 Pd 金属比表面积和分散度, 分别为 178.37 m²/g 和 43.75%。相比于 Pd/GO 和 Pd/C-HNO₃, Pd/rGO 表现出最高的硝基苯转化率, 其催化性能也优于市售 Pd/C。Pd/rGO 催化硝基苯转化时, 苯胺产率随反应时间呈上升趋势。反应 100 min 时, 硝基苯完全转化, 苯胺产率也提高到 100%。此外, Pd/rGO 易于回收和重复使用, 使用 10 次后, Pd/rGO 仍可催化硝基苯高效转化, 获得 97.1% 的苯胺产率, 是一种稳定高效的硝基苯加氢催化剂。Pd/rGO 易于制备的方法和独特的催化活性使 rGO 在多相催化中具有巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] MENG X C, CHENG H, AKIYAMA Y, *et al.* Selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline in dense phase carbon dioxide over Ni/ γ -Al₂O₃: Significance of molecular interactions[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 264(1): 1-10.
- [2] LIU Y G, LU Y S, PRASHAD M, *et al.* A practical and chemoselective reduction of nitroarenes to anilines using activated iron[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2005, 347(2/3): 217-219.
- [3] KELLY S M, LIPSHUTZ B H. Chemoselective reductions of nitroaromatics in water at room temperature[J]. *Organic Letters*, 2014, 16(1): 98-101.
- [4] SHI W, ZHANG B S, LIN Y M, *et al.* Enhanced chemoselective hydrogenation through tuning the interaction between Pt nanoparticles and carbon supports: Insights from identical location transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(11): 7844-7854.
- [5] WANG C X, YANG F, YANG W, *et al.* PdO nanoparticles enhancing the catalytic activity of Pd/carbon nanotubes for 4-nitrophenol reduction[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(35): 27526-27532.
- [6] ZHANG S, CHANG C R, HUANG Z Q, *et al.* High catalytic activity and chemoselectivity of sub-nanometric Pd clusters on porous nanorods of CeO₂ for hydrogenation of nitroarenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2629-2637.
- [7] LYU J H, WANG J G, LU C S, *et al.* Size-dependent halogenated nitrobenzene hydrogenation selectivity of Pd nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(5): 2594-2601.
- [8] JIA F L, ZHANG L Z, SHANG X Y, *et al.* Non-aqueous sol-gel approach towards the controllable synthesis of nickel nanospheres, nanowires, and nanoflowers[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(5): 1050-1054.
- [9] LIU Z L, LI Y N, HUANG X Y, *et al.* Preparation and characterization of Ni-B/SiO₂ sol amorphous catalyst and its catalytic activity for hydrogenation of nitrobenzene[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 85: 17-21.
- [10] BAO Y (鲍艳), WANG F T (王飞彤). Advances in preparation and pore size regulation of mesoporous silica by template method[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 1957-1964.
- [11] WANG H, LIU X H, XU G Y, *et al.* In situ synthesis of Fe-N-C catalysts from cellulose for hydrogenation of nitrobenzene to aniline[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(10): 1557-1565.
- [12] LI J Y, MA L, LI X N, *et al.* Effect of nitric acid pretreatment on the properties of activated carbon and supported palladium catalysts[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(15): 5478-5482.
- [13] LI H (李鹤), SONG H Q (宋焕巧), LUO M S (罗明生). Effect of calcination temperature on cobalt-carbon nanotube composite catalysts for Fischer-Tropsch reaction[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(5): 775-784.
- [14] HERMANS S, DIVERCHY C, DUBOIS V, *et al.* Pd nanoparticles prepared by grafting of Pd complexes on phenol-functionalized carbon supports for liquid phase catalytic applications[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 474: 263-271.
- [15] LI D, KANER R B. Materials science. Graphene-based materials[J]. *Science*, 2008, 320(5880): 1170-1171.
- [16] WANG C (王成), HUANG H X (黄红霞), XIAO Y (肖阳), *et al.* Preparation and properties of graphene/Sr₂Ni_{0.4}Co_{1.6}O₆ composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(8): 1550-1555.
- [17] TARCAN R, TODOR-BOER O, PETROVAI I, *et al.* Reduced graphene oxide today[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(4): 1198-1224.
- [18] RAJALAKSHMI N, RAMAPRABHU S, JAFRI R I. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(34): 7114-7117.
- [19] SHANG N G, PAPAKONSTANTINOPOULOS P, WANG P, *et al.* Platinum integrated graphene for methanol fuel cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(37): 15837-15841.
- [20] ZHANG W B (张文博), LI S C (李思纯), MA J Z (马建中), *et al.* Application of graphene oxide/natural polymer composite adsorbents in water treatment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 683-693.
- [21] RAVIKOVITCH P I, VISHNYAKOV A, RUSSO R, *et al.* Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms[J]. *Langmuir*, 2000, 16(5): 2311-2320.
- [22] XU X, TANG M H, LI M M, *et al.* Hydrogenation of benzoic acid and derivatives over Pd nanoparticles supported on N-doped carbon derived from glucosamine hydrochloride[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(9): 3132-3135.
- [23] HU Z, LIU X F, MENG D M, *et al.* Effect of ceria crystal plane on the physicochemical and catalytic properties of Pd/ceria for CO and propane oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(4): 2265-2279.