

催化与分离提纯技术

# Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 催化芳香硝基化合物加氢制芳胺

王加升, 张莹, 叶宏扬, 王万辉, 包明\*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 盘锦 124221)

**摘要:** 以新配制的硝酸钯溶液为原料, 在十六烷基三甲基溴化铵/正丁醇/环己烷形成的反相微乳液体系中采用一锅法制备 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 核壳材料, 其中 Pd 质量分数为 4% (以催化剂总质量计)、平均粒径为 0.7 nm。采用 TEM、XRD、XPS、N<sub>2</sub> 吸附-脱附对材料的物化性质进行了表征, 探讨了其对芳香硝基化合物加氢制芳胺反应的催化性能。结果表明, 在温和的反应条件下 (50 °C、1.0 MPa H<sub>2</sub>), 催化剂 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 上硝基苯加氢反应 4 h, 苯胺的产率高达 99.5%。在该催化剂上, 其他多种芳香硝基化合物加氢反应同样获得了较高的芳胺收率 (98.5%~100.0%)。催化剂 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 循环使用 4 次后, 活性无明显下降。

**关键词:** 钯亚纳米簇; 二氧化硅封装; 反相微乳液法; 芳香硝基化合物加氢; 催化剂

**中图分类号:** TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 12-2492-05

## Subnano-Pd@SiO<sub>2</sub> nanospheres for catalyzing hydrogenation of aromatic nitro compounds to arylamines

WANG Jiasheng, ZHANG Ying, YE Hongyang, WANG Wanhui, BAO Ming\*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Panjin 124221, Liaoning, China)

**Abstract:** Subnano-Pd@SiO<sub>2</sub> core shell materials, with a high loading amount of 4% (based on the mass of catalyst) and an average particle size of 0.7 nm, were prepared by one-pot method in an reverse microemulsion system made up of cetyltrimethyl ammonium bromide/*n*-butanol/cyclohexane with newly prepared Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution as raw material. The physio-chemical properties of the subnano-Pd@SiO<sub>2</sub> obtained were then analyzed by TEM, XRD, XPS and N<sub>2</sub> adsorption-desorption, followed by investigation on its catalytic performances on the hydrogenation reaction of aromatic nitro compounds. The results showed a aniline with a yield of 99.5% was obtained through the hydrogenation of nitrobenzene in presence of subnano-Pd@SiO<sub>2</sub> under mild reaction conditions of 50 °C and 1.0 MPa H<sub>2</sub> for 4 h. Meanwhile, subnano-Pd@SiO<sub>2</sub> was also efficient in catalyzing hydrogenation of various aromatic nitro compounds to arylamines with high yields (98.5%~100.0%). The activity of subnano-Pd@SiO<sub>2</sub> did not show significant decrease even after being recycled for 4 times.

**Key words:** palladium subnanoclusters; silica encapsulation; reverse microemulsion method; hydrogenation of aromatic nitro compounds; catalyst

芳胺是重要的精细化工中间体, 广泛应用于合成染料、农药、医药、香料及橡胶助剂等<sup>[1]</sup>。Pd 催化芳香硝基化合物加氢是一条绿色环保的芳胺制备路线<sup>[2]</sup>。目前, 商用 Pd/C 催化剂中 Pd 的粒径较大 (4~10 nm)<sup>[3]</sup>、表面原子比例较小、原子利用率较低, 造成了贵金属 Pd 的浪费。而减小 Pd 粒子尺寸, 不仅可以提高 Pd 的原子利用率, 还可以增大表面原

子的配位不饱和度, 提高催化剂的活性<sup>[4-5]</sup>。因此, 粒径小于 1 nm 的 Pd 亚纳米簇有望成为兼具高活性和高原子利用率的硝基加氢催化剂, 但目前尚无将 Pd 亚纳米簇用于催化该反应的报道。

Pd 亚纳米簇表面能高, 极易聚集失活, 其制备与稳定是一大挑战<sup>[6-7]</sup>。反相微乳液是由表面活性剂、有机溶剂和水相组成的油包水型热力学稳定体

收稿日期: 2022-03-30; 定用日期: 2022-07-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220296

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (DUT20JC31); 辽宁省“兴辽英才”项目科技创新领军人才 (XLYC1802030); 大连理工大学教改基金 (JG2021047)

作者简介: 王加升 (1982—), 男, 副教授, E-mail: jswang@dlut.edu.cn. 联系人: 包明 (1963—), 男, 教授, E-mail: mingbao@dlut.edu.cn.

系, 其水核为纳米尺度, 能够限制纳米粒子的成核、生长过程, 是合成纳米材料的理想软模板<sup>[8-9]</sup>。本课题组前期利用反相微乳液法成功制得了 SiO<sub>2</sub> 稳定的 MoO<sub>3</sub> 亚纳米簇<sup>[10]</sup>, 因此, 设想通过反相微乳液法制备稳定的 Pd 亚纳米簇。

本文在反相微乳液中通过控制“成核-生长”过程制备 Pd 亚纳米簇, 并原位包覆 SiO<sub>2</sub> 阻止其团聚, 制备高负载量的 Pd 亚纳米簇催化剂, 用于催化芳香硝基化合物的加氢反应。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

环己烷、无水乙醇、异丙醇、正丁醇、氨水、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、正硅酸四乙酯 (TEOS) 等均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、硝基苯、对硝基甲苯、对氟硝基苯、对乙酰硝基苯等均为分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 联苯, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司。

GC7900 气相色谱仪, 天美 (中国) 科学仪器有限公司; Tecnai G2 F30 透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; XRD-7000S 型 X 射线衍射仪, 日本 Shimadzu 公司; ESCALAB™ 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; Autosorb-iQ-C 型自动物理吸附分析仪, 美国 Quantachrome 公司; Optima 2000 DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-OES), 美国 Perkin Elmer 公司。

### 1.2 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的制备

向置于 30 °C 水浴中的 50 mL 圆底烧瓶中依次加入 3.65 g CTAB、21.6 mL 环己烷与 4.6 mL 正丁醇, 搅拌下再加入 450 μL 0.1 mol/L 新配制的 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 搅拌至形成透明均一的反相微乳液; 然后加入 450 μL 氨水, 继续搅拌 15 min。再缓慢滴加 500 μL TEOS 后搅拌 12 h, 以使 TEOS 充分水解。向烧瓶中加入 15 mL 异丙醇以使反相微乳液体系破乳。将反应体系在 10000 r/min 下离心 10 min, 收集沉淀物并用异丙醇洗涤 3 次。将洗涤后的固体放入烘箱中于 100 °C 下干燥 10 h, 研磨后在 400 °C 下通入流动空气焙烧 4 h, 之后通 H<sub>2</sub> 体积分数为 5% 的 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气继续在 400 °C 下还原 4 h, 即得 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub>。

### 1.3 芳香硝基化合物加氢反应

在 20 mL 不锈钢高压反应釜内, 依次加入 5 mg (0.18 μmol) 催化剂 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub>、12.3 mg (0.1 mmol) 硝基苯、7.7 mg (0.05 mmol) 联苯 (内标) 与 1 mL 无水乙醇, 密封。通入 H<sub>2</sub> 置换 5 次, 然后通入 1 MPa H<sub>2</sub>。将反应釜放入 50 °C 油浴中反

应 4 h 后, 将反应釜置于冰水中冷却, 放出釜内 H<sub>2</sub>。将反应液在 10000 r/min 下离心 10 min, 分离出固体催化剂, 溶液进行气相色谱分析, 计算产率。固体催化剂用异丙醇洗涤 3 次, 100 °C 烘干后, 进行下次循环性能测试。

### 1.4 材料表征

用 TEM 表征材料的形貌、尺寸与结构, 加速电压 200 kV。用 XRD 表征材料的晶体性质与尺寸特征, 测试条件为室温, Cu K<sub>α</sub> 射线为 X 射线源, 扫描角度 10°~80°, 扫描速度 2.5 (°)/min。用 XPS 表征材料的表面元素组成与价态, Al K<sub>α</sub> 射线为 X 射线源。用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征材料的比表面积、孔容与孔径, 在 77 K 下测定。样品的比表面积由 BET 方法计算, 样品的孔容在相对压力 ( $p/p_0$ ) 为 0.98 时计算, 样品的孔径由 Horvath-Kawazoe (HK) 方法计算。使用 ICP-OES 测定材料中 Pd 的负载量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的表征

图 1 是所制备的 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的 TEM 图。

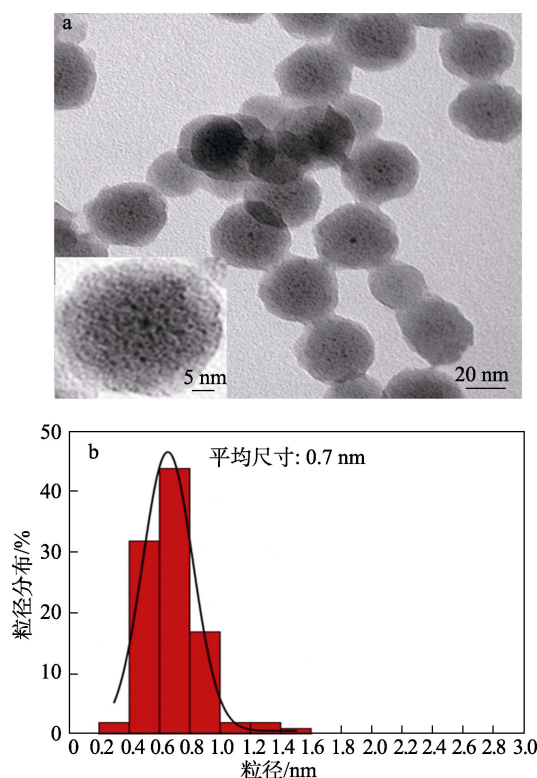


图 1 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的 TEM 图 (a) 和 Pd 粒子的粒径分布 (b)

Fig. 1 TEM image of subnano-Pd@SiO<sub>2</sub> (a) and size distribution of Pd (b)

如图 1 所示, Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 为完整的多核壳结构, Pd 核均匀地分散在 SiO<sub>2</sub> 纳米球中。通过测量 TEM 中 100 多个 Pd 粒子的粒径, 进行统计拟合

粒径分布 (图 1b), 可得 Pd 粒子的平均粒径为 0.7 nm, 高分辨电镜图 (图 1a 内插图) 可以证明 Pd 没有团聚。

ICP-OES 结果表明, Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 中 Pd 的质量分数为 4% (以催化剂总质量为基准)。高的负载量可以增加活性位点密度、提高催化剂的质量比活性、保证催化剂的使用寿命和再生循环。在高负载量下保证 Pd 亚纳米簇不团聚, 有助于充分发挥 Pd 亚纳米簇的催化性能。

将所制备的 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 进行 XRD 表征, 以探究材料的晶体性质以及尺寸特征, 结果如图 2 所示。

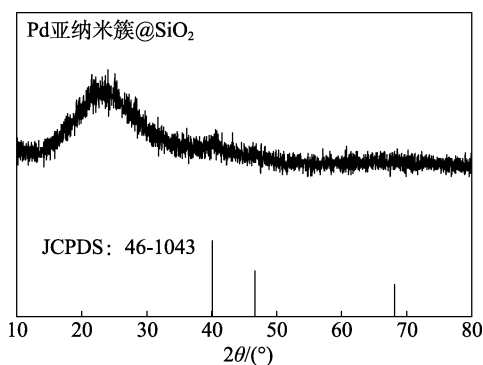
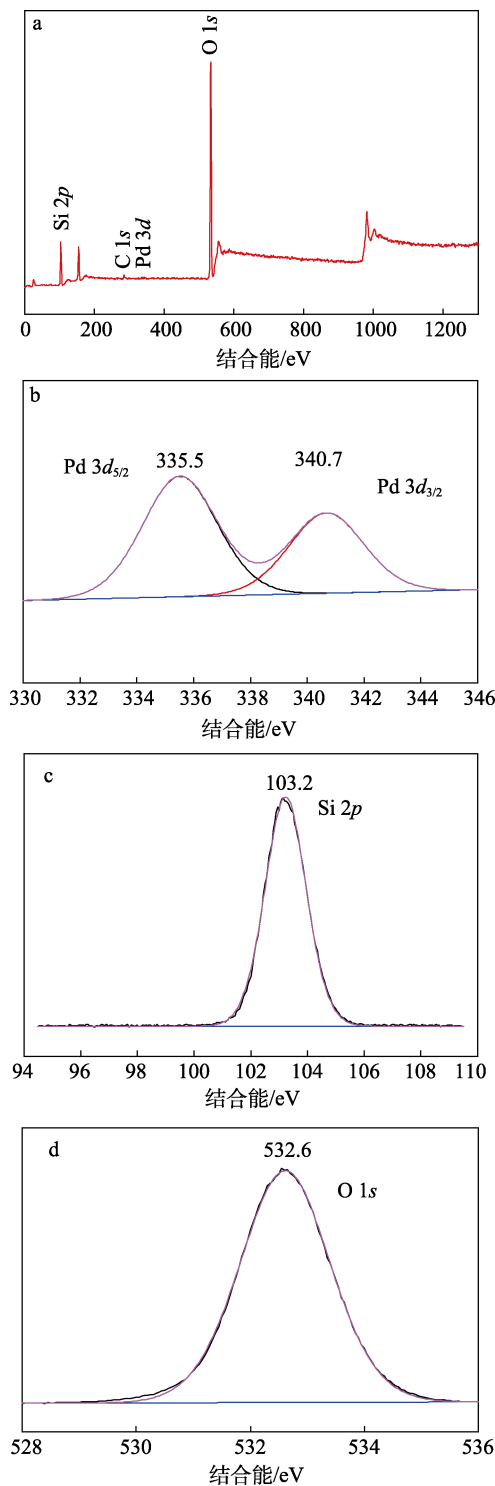


图 2 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD pattern of subnano-Pd@SiO<sub>2</sub>

由图 2 可以看出, 在 2θ=15°~35°内有宽峰, 为无定型 SiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>。在 2θ=40.1°、46.6°与 68.1°处的峰为立方晶型 Pd 的特征峰, 对应 Pd 的 JCPDS 卡片号 46-1043, 说明 PdO 前体被充分还原为金属 Pd。Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 中 Pd 的特征峰非常弱, 说明 Pd 的尺寸非常小, 这与 TEM 中观察到的 Pd 是亚纳米簇的结果相符。

为了探究材料的表面元素组成与价态, 对 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 进行了 XPS 表征, 结果见图 3。由图 3a 可见, 在宽谱扫描中可以看到 Si、C、Pd 与 O 元素的存在。在 Pd 的窄谱中 (图 3b), 在结合能 335.5 与 340.7 eV 处的两个峰分别归属于 Pd 3d<sub>5/2</sub> 与 Pd 3d<sub>3/2</sub>, 这说明 PdO 前体在 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、400 °C 的还原条件下被充分还原为金属 Pd, 这与 XRD 结果一致。在 Si 的窄谱中 (图 3c), 在结合能 103.2 eV 处的峰归属于 SiO<sub>2</sub> 中的 Si 2p。在 O 的窄谱中 (图 3d), 在结合能 532.6 eV 处的峰归属于 SiO<sub>2</sub> 中的 O 1s。

为了探究所制备的材料在催化反应中的应用性, 对 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 材料进行了 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征, 以获得材料的比表面积、孔容与孔径。结果显示, Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的比表面积为 213 m<sup>2</sup>/g, 孔容为 0.58 cm<sup>3</sup>/g。



a—宽谱; b—Pd 窄谱; c—Si 窄谱; d—O 窄谱  
图 3 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的 XPS 谱图  
Fig. 3 XPS spectra of subnano-Pd@SiO<sub>2</sub>

图 4 是 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线与孔径分布曲线。如图 4a 所示, N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线属于第 IV 类, 并且在低压区有明显的突增, 说明材料具有介孔及微孔结构<sup>[12]</sup>。然而, 根据 TEM (图 1), 并未观察到 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 上有介孔的存在, 所以推测介孔性质可能来自于载体 SiO<sub>2</sub> 颗粒间的空隙, 即堆积孔。图 4b 为 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 在

微孔范围的孔径分布曲线, 证明 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 具有孔径为 0.9 nm 的微孔。

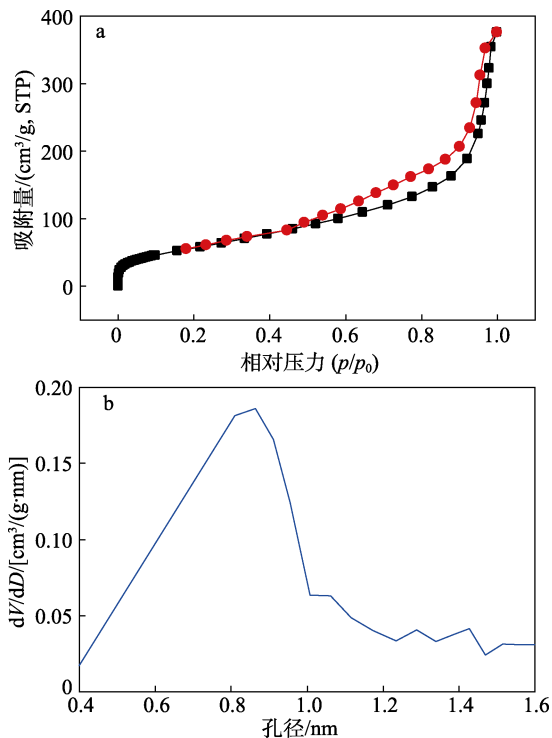


图 4 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution curve (b) of subnano-Pd@SiO<sub>2</sub>

## 2.2 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的形成机理

Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的合成过程示意图如图 5 所示。Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液为水相, 与环己烷 (油相)、CTAB (表面活性剂)、正丁醇 (助表面活性剂) 形成反相微乳液<sup>[13]</sup>。氨水加入后与水相中的 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 反应生成 Pd(OH)<sub>2</sub> 粒子, 发生成核-生长过程。TEOS 加入后溶解在环己烷中, 在氨水催化下发生水解, TEOS 中的 4 个乙氧基逐渐被羟基取代, 亲水性越来越强, 在水相中逐渐发生缩合交联, 最终得到 Si—O—Si 网状结构的 SiO<sub>2</sub> 纳米球, 同时将 Pd(OH)<sub>2</sub> 粒子包覆在 SiO<sub>2</sub> 纳米球中, 形成前体 Pd(OH)<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> 结构。干燥后的前体 Pd(OH)<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> 经高温焙烧后, Pd(OH)<sub>2</sub> 粒子转化为 PdO 粒子, 同时除去残留的有机物。PdO@SiO<sub>2</sub> 通过在 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 中的高温还原, 亚纳米的 PdO 粒子被还原成 Pd 亚纳米簇, 最终得到 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 核壳材料。

亚纳米簇形成的原因可能是与 Pd(OH)<sub>2</sub> 的成核与生长过程缩短有关<sup>[14]</sup>。当使用的 Pd 前体为静置 12 h 的 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 或加入氨水后继续生长 12 h, 得到的 Pd 粒子会发生聚集。但具体的亚纳米簇形成机制还有待进一步研究。

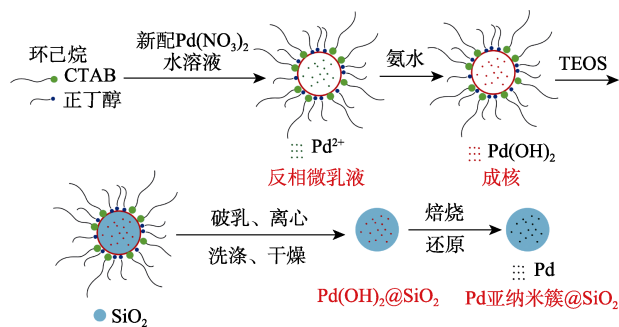


图 5 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的合成过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the synthesis process of subnano-Pd@SiO<sub>2</sub>

## 2.3 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的催化性能

用制备的 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 作为催化剂, 探究其在芳香硝基化合物加氢反应中的催化活性。以硝基苯加氢制苯胺为模型反应, 并与文献报道的 Pd 基催化剂进行比较, 结果如表 1 所示。

表 1 不同 Pd 基催化剂对硝基苯加氢制苯胺性能的比较  
Table 1 Performance comparison of different Pd-based catalysts for the hydrogenation of nitrobenzene to aniline

催化剂	Pd 粒 径/nm	负载 量/%	x(催化 剂) <sup>①</sup> /%	θ/°C	p/MPa	产率 <sup>②</sup> /%	文献
Pd 亚纳米簇@SiO <sub>2</sub>	0.7	4	0.18	50	1.0	99.5	本文
Pd@CMP-1 <sup>③</sup>	10.0	1	0.20	100	2.0	57.3	[15]
Pd@SiO <sub>2</sub>	3.4	2	0.47	50	1.5	81.6	[16]
Pd/C	6.0	5	1.17	120	1.0	98.0	[17]

①硝基苯物质的量计; ②通过气相色谱内标法计算; ③CMP 为共轭微孔聚合物的缩写。

从表 1 中可以看出, Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 对硝基苯加氢制苯胺产率高达 99.5%, 优于 Pd/C 等催化剂, 说明 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 对于硝基苯加氢具有优异的催化活性。同样负载于 SiO<sub>2</sub> 的 3.4 nm 的 Pd 纳米颗粒, 在同样温度更高压力 (1.5 MPa) 下, 产率仅为 81.6%<sup>[16]</sup>, 充分证明了亚纳米簇的独特活性。

为了验证 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的稳定性, 对催化剂进行 4 次循环利用实验, 结果如图 6 所示。

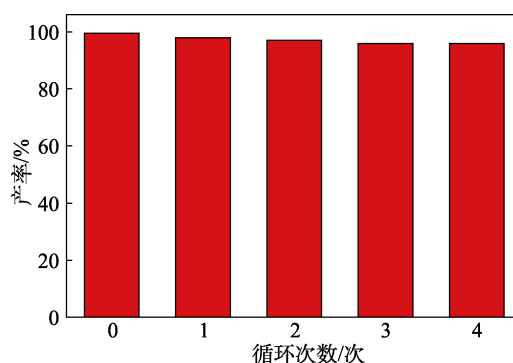


图 6 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 的重复使用性能  
Fig. 6 Reusability of subnano-Pd@SiO<sub>2</sub>

由图 6 可以看出, 催化剂循环使用 4 次, 催化活性几乎不变, 说明催化剂具有很高的稳定性, 这主要得益于 SiO<sub>2</sub> 纳米球的良好保护作用。为了进一步检验 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 催化芳香硝基化合物选择性加氢还原反应的底物适用性, 对连接不同取代基的硝基苯底物进行了选择性加氢还原反应, 结果列于表 2。可以看出, 反应产率均高于 98%, 证明 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 可用于其他硝基物的加氢。

表 2 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 催化剂催化芳香硝基化合物进行加氢反应生成相应的芳胺化合物的底物拓展

Table 2 Substrate expansion of the hydrogenation of aromatic nitro compounds with subnano-Pd@SiO<sub>2</sub>

底物	产物	产率/%
对硝基甲苯	对甲苯胺	100.0
对氟硝基苯	对氟苯胺	98.7
对乙酰硝基苯	对乙酰苯胺	98.5

注: 反应条件为 0.1 mmol 底物, 5 mg 催化剂, 0.05 mmol 联苯, 1 mL 乙醇, 1 MPa H<sub>2</sub>, 50 °C, 4 h; 反应产率由气相色谱内标法计算。

### 3 结论

采用反相微乳液法, 在 CTAB/正丁醇/环己烷体系中制得 Pd 亚纳米簇, 并原位包覆在 SiO<sub>2</sub> 球壳中得到 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 多核壳材料。经测定, Pd 粒子的平均粒径为 0.7 nm, Pd 粒子均匀地分散在整个 SiO<sub>2</sub> 球壳中, 且 Pd 质量分数为 4%。将制备的 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 材料作为催化剂用于 4 种芳香硝基化合物的加氢反应中, 在 50 °C、1 MPa 的温和条件下芳胺产率均高于 98%, 说明 Pd 亚纳米簇@SiO<sub>2</sub> 对于硝基的加氢具有很好的应用前景。

### 参考文献:

[1] SHI Z P (石至平), ZHOU X Q (周雪琴), XU F (许芳), *et al.* Continuous-flow diazotization of slightly soluble dichlorobenzidine[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 1051-1055.

[2] ISLAM D A, ACHARYA H. Pd-nanoparticles@layered double hydroxide/reduced graphene oxide (Pd NPs@LDH/rGO) nanocomposite catalysts for highly efficient green reduction of aromatic nitro compounds[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(11): 5346-5354.

[3] HUA B (华兵). Optimization of preparation conditions of Pd/C catalyst and its application in 4-aminodiphenylamine production process[J]. *Energy Chemical Industry (能源化工)*, 2019, 40(2): 33-37.

[4] DONG C Y, LI Y L, CHENG D Y, *et al.* Supported metal clusters: Fabrication and application in heterogeneous catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 11011-11045.

[5] KIBATA T, MITSUDOME T, MIZUGAKI T, *et al.* Investigation of size-dependent properties of sub-nanometer palladium clusters encapsulated within a polyamine dendrimer[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(2): 167-169.

[6] HUDA M, MINAMISAWA K, TSUKAMOTO T, *et al.* Aerobic toluene oxidation catalyzed by subnano metal particles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(4): 1002-1006.

[7] TIAN P F, OUYANG L K, XU X Y, *et al.* The origin of palladium particle size effects in the direct synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Is smaller better?[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 349: 30-40.

[8] GAO R (高睿), HAN M L (韩美玲), HUANG L L (黄丽丽), *et al.* Synthesis and catalytic activity of hollow nano Ni@SiO<sub>2</sub> composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 74-79.

[9] WANG J S, SHAH Z H, ZHANG S F, *et al.* Silica-based nanocomposites via reverse microemulsions: Classifications, preparations, and applications[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(9): 4418-4437.

[10] WANG J S, WU W P, YE H Y, *et al.* MoO<sub>3</sub> subnanoclusters on ultrasmall mesoporous silica nanoparticles: An efficient catalyst for oxidative desulfurization[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(71): 44827-44833.

[11] WANG J S, LI X, ZHANG S F, *et al.* Facile synthesis of ultrasmall monodisperse "raisin-bun"-type MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced catalytic properties[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(11): 4823-4828.

[12] WANG J S, JIN H H, WANG W H, *et al.* Ultrasmall Ni-ZnO/SiO<sub>2</sub> synergistic catalyst for highly efficient hydrogenation of NaHCO<sub>3</sub> to formic acid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(17): 19581-19586.

[13] JIN H H, WANG J S, WANG W H, *et al.* Enhancing the activity, stability and retainability of Ni-ZnO/SiO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> utilization by amino-functionalization[J]. *Catalysis Communications*, 2020, 141: 106013.

[14] ALMANA N, PHIVILAY S P, LAVELLE P, *et al.* Design of a core-shell Pt-SiO<sub>2</sub> catalyst in a reverse microemulsion system: Distinctive kinetics on CO oxidation at low temperature[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 340: 368-375.

[15] MAO L P (毛丽萍), LIANG Y L (梁亚澜), WANG Y (汪毅), *et al.* Synthesis of supported Pd@CMP-1 catalyst and its catalytic hydrogenation of nitro aromatic compound[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2015, 34(8): 3054-3059.

[16] WEI Z J, THUSHARA D, LI X H, *et al.* Ligand-controlled fabrication of core-shell PdNi bimetallic nanoparticles as a highly efficient hydrogenation catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 98: 61-65.

[17] WANG G H, CHEN K, ENGELHARDT J, *et al.* Scalable one-pot synthesis of yolk-shell carbon nanospheres with yolk-supported Pd nanoparticles for size-selective catalysis[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(8): 2483-2487.