

# 碳基乳滴反应器及其在苯甲醛催化反应中的应用

王泽波<sup>1,2</sup>, 单媛媛<sup>1\*</sup>, 吕慧慧<sup>1</sup>, 安嘉龙<sup>1</sup>, 高丽丽<sup>2</sup>

(1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:**以纳米氧化石墨烯薄片(GO)为基础载体、*N,N*-二乙基乙二胺(ND)为改性剂,基于酰胺化反应合成GOND并作为稳定Pickering乳液的固体颗粒,以其为Pd负载的载体制备Pd/GOND,将其用于苯甲醇选择氧化制备苯甲醛反应。利用扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)、Zeta电位、X射线光电子能谱仪(XPS)等对GOND进行表征。结果表明,ND的修饰是乳化剂能够在油/水界面稳定吸附的主要原因,当GO/ND质量比为1/4时,材料在pH>7的环境下仍表现出高乳液稳定性。GOND在低质量浓度下(1 mg/mL)即可稳定形成尺寸均匀(140 μm)的Pickering乳液。此外,Pd/GOND乳液催化剂可以有效提高苯甲醇的转化率,Pd/GO和Pd/GOND催化苯甲醇的转化率分别为0和76%。

**关键词:**苯甲醛; Pickering乳液; 氧化石墨烯; 氧化反应

中图分类号: TQ244.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)03-0110-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.021

## Carbon-based emulsion drop reactor and its application in catalytic reaction of benzaldehyde

WANG Ze-bo<sup>1,2</sup>, SHAN Yuan-yuan<sup>1\*</sup>, LV Hui-hui<sup>1</sup>, AN Jia-long<sup>1</sup>, GAO Li-li<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** GOND is synthesized through amidation reaction with graphene oxide nanosheets (GO) as a basic carrier and *N,N*-diethyl ethylenediamine (ND) as a modifier, and used as solid particles for stabilizing Pickering emulsion. GOND is used as a carrier for Pd to prepare Pd/GOND, which is used in the selective oxidation of benzyl alcohol to make benzaldehyde. The prepared GOND is characterized by means of SEM, FT-IR, zeta potential, and XPS. Results show that the ND modification is the main reason that the emulsifier is able to adsorb stably at the oil/water interface. The material still exhibits high emulsion stability at pH>7 when the mass ratio of GO to ND is 1:4. GOND at a low mass concentration (1 mg·mL<sup>-1</sup>) can be stabilized to form Pickering emulsion with uniform size (140 μm). In addition, the Pd/GOND emulsion catalyst can effectively improve the conversion of benzyl alcohol. The conversion rates of benzyl alcohol catalyzed by Pd/GO and Pd/GOND are 0% and 76%, respectively.

**Key words:** benzaldehyde; Pickering emulsion; graphene oxide; oxidation reaction

乳液是一种液体以液滴的形式分散在另一种与之不相溶的液体中所形成的均匀体系。由于该过程产生较大的体系界面能,形成的液滴快速发生聚集并导致互不相溶的两相分离,因此液滴通常由表面活性剂或聚合物等乳化剂来稳定<sup>[1-4]</sup>。由于传统表面活性剂合成过程复杂<sup>[5-6]</sup>,且具有表面性质不稳定、毒害大、不利于回收、易造成环境污染等问题<sup>[7]</sup>,因此发展制备过程简单、使用过程绿色的乳化剂来替代传统表面活性剂成为目前研究的热点。随着纳米技术的进步, Pickering乳液具有独特的限

域性,较传统乳液有如下优势:①Pickering乳液的骨架——固体颗粒具有高度灵活和可调控性,因此可以根据具体使用场景“定制化”制备固体颗粒,从而赋予乳液相应性能;②Pickering乳液可以形成微型反应体系,对外界环境如酸碱性和温度等有很高的适应性,所形成的乳液具有更强的理化稳定性<sup>[8]</sup>。然而,固体颗粒浓度比较高时,固体乳化剂吸附在油水界面处会形成致密的颗粒层,导致油水界面传质阻力增大,不利于 Pickering乳液体系应用于各种催化反应<sup>[9]</sup>。因此,制备一种在低添加量下就可以形

收稿日期:2023-04-06;修回日期:2024-01-08

基金项目:国家自然科学基金项目(22178243);山西省应用基础研究计划项目(201901D1211098)

作者简介:王泽波(1997-),男,硕士生,研究方向为乳液催化, wangzebo1108@link.tyut.edu.cn;单媛媛(1987-),女,博士,讲师,研究方向为乳液催化,通讯联系人, shanyuanyuan@tyut.edu.cn。

成高稳定性 Pickering 乳液的固体乳化剂成为了研究热点。

氧化石墨烯(GO)具备独特的柔性片层结构、高稳定性和高界面面积等优势,近年来广泛用作Pd<sup>[10]</sup>、Au<sup>[11]</sup>、Co<sup>[12]</sup>、Fe<sup>[13]</sup>等金属的载体并应用于有机催化和有机合成领域。目前,GO作为载体用于乳液催化反应报道较少。Kim等<sup>[14]</sup>发现,GO可以被视为一种基面疏水边缘亲水的两亲性乳化剂。GO的边缘含有大量的含氧官能团,—COOH是一种pH响应型官能团,这使得GO在酸性环境中可以形成稳定的乳液。此外,GO在中性和碱性环境中形成的乳液难以保持稳定<sup>[15]</sup>。然而大多数有机催化和精细化工产品的制备都需要在中性和碱性环境下进行<sup>[16-18]</sup>。因此,制备一种乳化剂使其能够在宽pH范围稳定形成Pickering乳液,是拓宽Pickering乳液在有机催化反应的应用范围的关键。

笔者以石墨烯(GO)为基础载体,通过化学接枝的方法将*N,N*-二乙基乙二胺(ND)与GO结合在一起,ND中的伯胺端可以与GO表面的羧基发生酰胺化反应,修饰后的GO可以在宽pH范围内形成粒径小而稳定的Pickering乳液,并应用于各种乳液催化反应。然后将Pd分别负载在GO和GOND载体上制备贵金属乳液催化剂,将其应用于苯甲醇选择氧化制备苯甲醛反应,考察GOND的乳液性质能否促进催化反应。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品及仪器

天然片层石墨(3 000目),天津市宏宇有限公司生产;高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>,分析纯),沈阳市联邦试剂厂生产;浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,分析纯,98%),沈阳市联邦试剂厂生产;过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,分析纯,30%),沈阳市联邦试剂厂生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),沈阳市联邦试剂厂生产;*N,N*-二乙基乙二胺(分析纯),国药集团生产;醋酸钯(Pd(AcO)<sub>2</sub>,分析纯),上海阿拉丁试剂有限公司生产;苯甲醇(分析纯),天津市光复精细化工研究所生产;甲苯(分析纯),沈阳市联邦试剂厂生产;无水乙醇(分析纯),天津市光复精细化工研究所生产;浓硝酸(分析纯),沈阳市联邦试剂厂生产;氢氧化钠(分析纯),沈阳市联邦试剂厂生产;去离子水(18.25 MΩ·cm),实验室自制。

利用英国纳米粒度及Zeta电位分析仪(Nanoz90)对乳化剂在水中的分散能力进行分析,将定量

的样品超声分散在水中之后静置,在25℃的条件下测试Zeta电位。将样品与KBr以1:100的质量比例混合研磨之后压片,利用德国Bruker EQUINOX55型傅里叶变换红外光谱仪和美国Thermo Scientific Nicolet iN10显微红外光谱仪对样品表面成键状态进行分析。在400~4 000 cm<sup>-1</sup>的波数范围内测量,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。利用美国Thermo Fisher ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪对样品表面化学性质进行测定,Al靶为激发源,所有元素的结合能用(C 1s=284.8 eV)进行校正。利用德国Elementar Vario EL III型元素分析仪对样品进行测定,测试前将样品预研磨,采用燃烧法将材料燃烧后检测分析材料所含有的C、H、N、S元素质量分数,其中O元素的质量分数通过差减法得到。利用美国热电Optima 2000DV全谱直读等离子发射光谱仪(ICP)对催化剂的活性组分负载量进行测定。利用美国FEI Tecnai G220透射电镜(TEM)观察材料的表面形貌和结构。利用美国FEI QUANTA450扫描电子显微镜(SEM)对材料表面形貌进行分析。

### 1.2 GO的制备

采用改进的Hummers法制备GO<sup>[19]</sup>。将5 g石墨粉、2.5 g NaNO<sub>3</sub>和130 mL浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分别加入到1 000 mL烧杯中,于5℃环境下持续搅拌2 h。将15 g预先研磨好的KMnO<sub>4</sub>多次少量均匀地加入到反应体系中(5℃)。之后将搅拌1 h后的溶液转移至35℃恒温水浴中,向其中少量多次加入230 mL去离子水,持续搅拌1 h。随后升温至98℃并搅拌30 min。最后向其中分别加入400 mL去离子水和10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液,搅拌1 h后静置、离心至中性,冷冻干燥后得到GO。

### 1.3 GOND的制备

取100 mg上述制备的GO和100 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),混合后超声1 h。取另一个烧杯加入500 mg DCC和500 mg *N,N*-二乙基乙二胺(ND),混合后放入超声机中超声分散1 h。将以上二者混合,在惰性气体N<sub>2</sub>的保护下50℃冷凝回流24 h。随后将产品于40℃下真空干燥12 h后研磨备用,记为GOND。

### 1.4 Pd/GOND的制备

将一定量的Pd(AcO)<sub>2</sub>溶液与3 mL甲苯混合,超声直至Pd(AcO)<sub>2</sub>溶解在甲苯中。随后将定量的GOND粉末加入到制备的溶液中,置于超声机中超声1 h。最后将得到的溶液在25℃的温度下搅拌12 h。将离心之后得到的产品放于真空干燥箱中,

设定温度为 40℃ 干燥 12 h, 将干燥之后的产品研磨, 得到 GOND。采用程序升温还原法 (3℃/min) 将干燥好的产品于 H<sub>2</sub> 氛围处理 2 h。

### 1.5 Pickering 乳液的制备

将 5.7 mg 的固体乳化剂和体积比 1:1 的去离子水与甲苯 (总体积为 4 mL) 混合, 将上述药品加入到样品瓶中, 置于超声机中超声 1 h, 随后用剪切机震荡 2 min (转速为 10 000 r/min), 随后静置保存备用。

### 1.6 苯甲醇选择氧化制备苯甲醛反应

将 20 mg Pd 基乳液催化剂、200 μL 苯甲醇、7 mL 去离子水和 7 mL 甲苯加入到三口烧瓶中。以 O<sub>2</sub> 为氧化剂 (由转子流量计控制流速为 25 mL/min)。于 85℃ 油浴中加热反应 5 h。待反应结束, 以甲苯为萃取剂, 将催化反应所得产物萃取到甲苯中。用气相色谱 (GC-7830) 分析甲苯中反应物和生成物的占比关系, 从而得到产率。(色谱柱温度为 120℃, 进样器温度为 280℃, 检测器温度为 280℃)。苯甲醇转化率 (*D*) 和苯甲醛选择性 (*S*) 的计算式为:

$$D = [(1 - \text{产物中苯甲醇的浓度}) / \text{反应物中苯甲醇的浓度}] \times 100\% \quad (1)$$

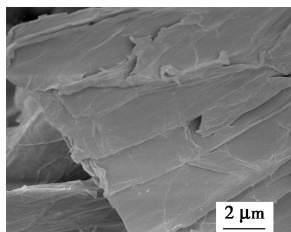
$$S = [\text{产物中苯甲醛的浓度} / (\text{反应物中苯甲醇的浓度} - \text{产物中苯甲醇的浓度})] \times 100\% \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

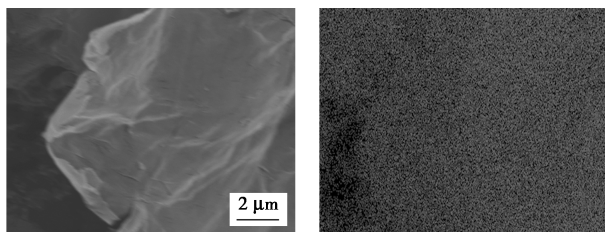
### 2.1 乳化剂的表征

#### 2.1.1 GOND 的 SEM 表征

通过 SEM 分析 GOND 材料表面的微观形貌, 结果如图 1 所示。

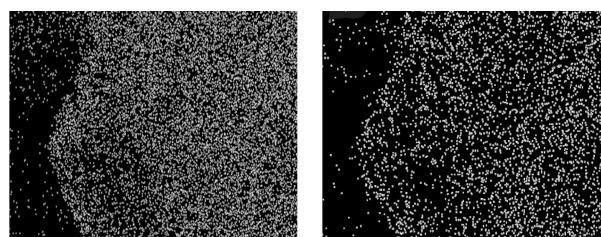


(a) GOND 的 SEM 图片



(b) GOND 的 SEM 图片

(c) C 的 EDS 谱图



(d) O 的 EDS 谱图

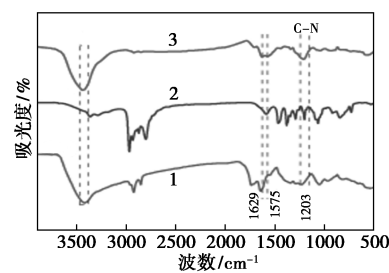
(e) N 的 EDS 谱图

图 1 GOND 的 SEM 及 EDS 表征

从图 1(a)、图 1(b) 中可以看出, 经过 ND 修饰得到的 GOND 材料仍然保持独特的片状结构, 表明经 ND 上的叔胺修饰后的 GO 所得到的 GOND 没有破坏 GO 的片层结构, 依然维持其原本形貌结构。从图 1(c) ~ 图 1(e) 中可以看出, C、N、O 元素均匀分布在材料表面, 表明成功地将 ND 修饰在 GO 表面。

#### 2.1.2 FT-IR 分析

GO、ND 和 GOND 的红外光谱图如图 2 所示。



1—GO; 2—ND; 3—GOND

图 2 GO、ND 和 GOND 的红外光谱图

从图 2 中谱线 1 可知, 由改进的 Hummers 法制备的 GO 表面含有丰富的含氧官能团如—OH、—C=O/—COOH<sup>[20]</sup>, 表明对所制备的 GO 进行化学表面修饰是可行的。由图 2 中谱线 2 可知, 3 363 cm<sup>-1</sup> 和 3 282 cm<sup>-1</sup> 处出现的伸缩振动双峰归属于 ND 的伯胺的 N—H 特征峰。而这 2 个特征峰并未在 GOND 的红外光谱图中出现, 证明 ND 通过化学接枝的方法接枝到 GO 表面的含氧官能团上。并不是简单的通过物理吸附结合在一起, 也表明 ND 并未在 GO 表面存在残留。由图 2 中谱线 3 可知, GOND 在 1 203 cm<sup>-1</sup> 处出现伸缩振动双峰, 归属于叔胺仅有的 C—N 特征峰。

#### 2.1.3 XPS 表征分析

通过 XPS 对 GOND 的表面性质以及 ND 和 GO 的成键方式进行分析, 结果如图 3 所示。

由图 3(a) 可知, 由于 GO 表面含有丰富的含氧官能团, 在 285 eV 和 534 eV 处分别出现典型的

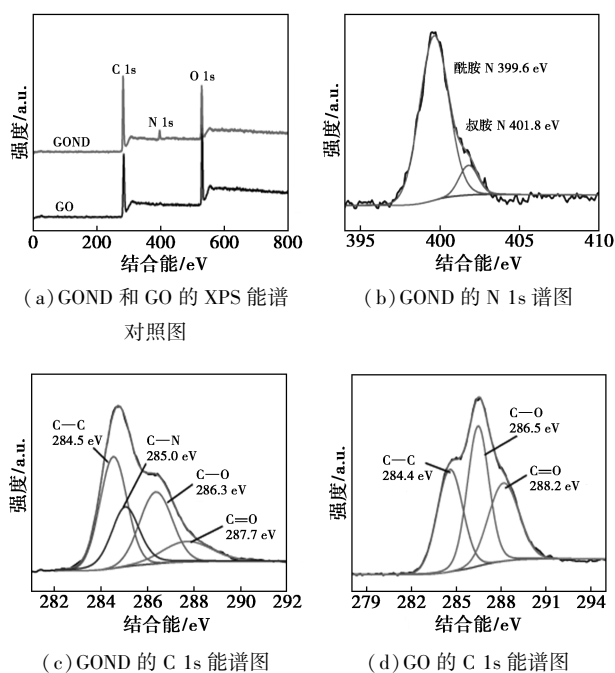


图 3 GOND 和 GO 的 XPS 表征

C 1s 和 O 1s 特征峰,并且 C 1s 和 O 1s 的特征峰峰强接近。GOND 在 400 eV 处出现新的特征吸收峰,归属于 N 1s 的特征峰,表明该 ND 和 GO 通过化学接枝的方法结合在一起。由图 3(b)可知,通过对 GOND 进一步分峰后,在 399.6 eV 和 401.8 eV 处分别出现酰胺 N 和叔胺 N 的特征峰<sup>[21]</sup>,表明 ND 与 GO 是通过化学键相互作用得到 GOND 而并非简单的物理吸附。该结果与红外光谱分析结果一致。通过比对图 3(c)和 3(d)中 C 1s 的特征峰发现,接枝后的 GOND 在 285.0 eV 处出现新特征峰,这归属于 C—N 键的特征峰,并伴随 C—O 键特征峰和 C=O 键特征峰的比例明显减小,这种情况的发生是因为在酰胺化反应的过程中,酰胺键发生了脱水。

#### 2.1.4 元素表征分析

为了进一步探究材料的元素变化,制备了 GO/ND 质量比分别为 1/0 (GO)、1/0.4 (GOND-1)、1/0.8 (GOND-2) 和 1/4 (GOND) 4 组材料。通过元素分析对其元素质量分数进行测定,结果如表 1 所示。

表 1 GO 和 GOND 元素种类及其质量分数

样品	质量分数/%			
	C	H	O	N
GO	49.0	2.5	48.5	0
GOND	60.1	4.4	28.6	6.9
GOND-1	54.6	3.7	37.1	4.6
GOND-2	55.0	3.8	36.4	4.8

从 1 表可知,ND 修饰得到的 GOND 的 C 和 N 元素质量分数出现明显提升,且 O 元素质量分数明显地减少,这主要是由于 ND 在 GO 表面的接枝与 GO 表面含氧官能团进行反应脱水导致。该结果与之前的 XPS 能谱分析得出的结果相同。结合红外光谱图、XPS 能谱图和 EDS 元素分析结果表明,ND 中的伯氨基通过与 GO 表面的羧基发生酰胺化反应,以化学接枝的方式结合在一起。

#### 2.2 GOND 的乳液性质探究

通过 ND 调控 GO 表面性质,使制备出来的 Pickering 固体乳化剂 GOND 能够在宽 pH 范围形成高稳定性乳液,之后通过将催化核心 Pd 锚定于 GOND 上进行苯甲醇的选择氧化反应。由于该反应的催化环境通常为中性,因此,制备的乳化剂能否在中性条件下形成乳液至关重要。GO 和 GOND 的宏观数码照片及其在不同 pH 条件下稳定的乳液如图 4 所示。

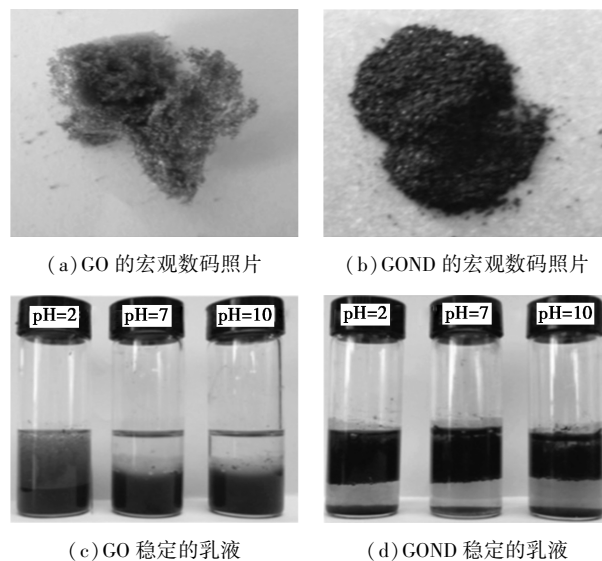


图 4 GO 和 GOND 的宏观数码照片及其在不同 pH 条件下稳定的乳液

从图 4(a)和图 4(b)中可以看出,经过 ND 修饰后的 GOND 的颜色由 GO 的黄棕色变为黑色,表明 GO 表面被部分还原。随后分别以 GO 和 GOND 作为乳化剂考察二者所形成乳液性质上的差异。从图 4(c)中可以看出,GO 在 pH<7 的酸性环境下能够形成相对稳定的乳液;在 pH>7 时无法形成稳定的乳液,这与文献[14]中的报道一致。GOND 则在宽 pH 范围内(2~10)均可以形成高稳定性的 Pickering 乳液。

为了进一步探究 GO 和 GOND 形成乳液的性质,可用甲基橙染色剂对水溶液进行染色,甲基橙染

色剂在酸性条件下呈现粉红色,在  $\text{pH} \geq 7$  的条件下呈现黄色。这样可以清楚地观察到 GO 和 GOND 在不同 pH 条件下形成的乳液形态,如图 5 所示。

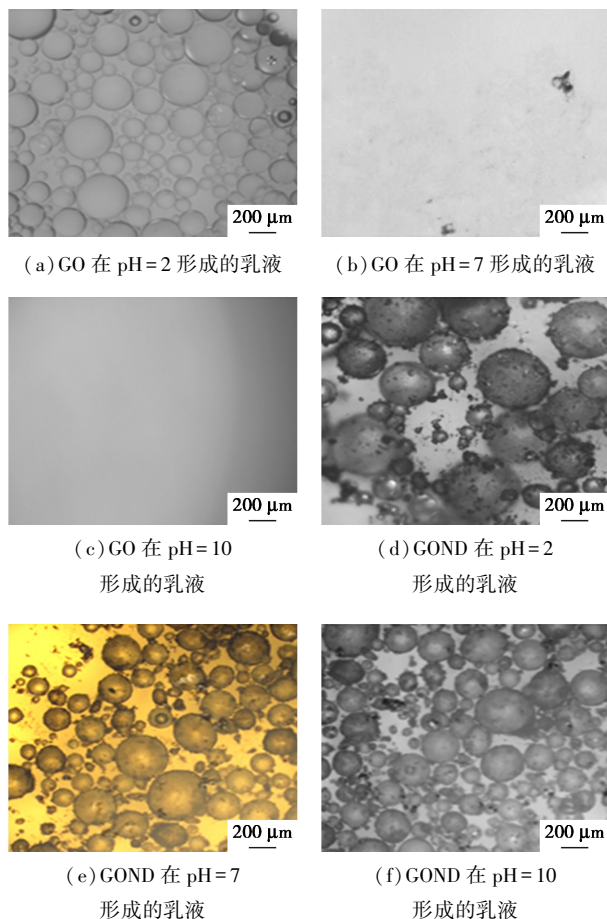


图 5 GO 和 GOND 在不同 pH 条件下形成的甲苯/水乳液体系的乳液显微镜照片

从图 5(a)中可以看出,GO 在  $\text{pH}=2$  时可形成乳液,乳滴平均尺寸约为  $160 \mu\text{m}$ ;从图 5(b)、图 5(c)中可以看出,在中性和碱性环境时不能形成乳液;从图 5(d)~图 5(f)中可以看出,GOND 在  $\text{pH}$  为 2、7、10 时均能稳定吸附在油/水(甲苯/水)界面处形成平均尺寸为  $140 \mu\text{m}$  的 Pickering 乳液。

在 Pickering 乳液催化反应体系中,以构成 Pickering 乳液的乳滴为微型反应器,为催化反应相接触间提供了更大的界面面积,以此来提高催化剂的催化活性。因此 Pickering 乳液能否在较高的温度下依然稳定地存在而不发生破乳现象,是提高催化反应高转化率的关键条件。对中性条件下形成的 Pickering 乳液,考察其在不同温度下的热稳定性,结果如图 6 所示,其形成的 Pickering 乳液乳滴的平均尺寸如表 2 所示。

从图 6 中可以看出,所形成的 Pickering 乳液在

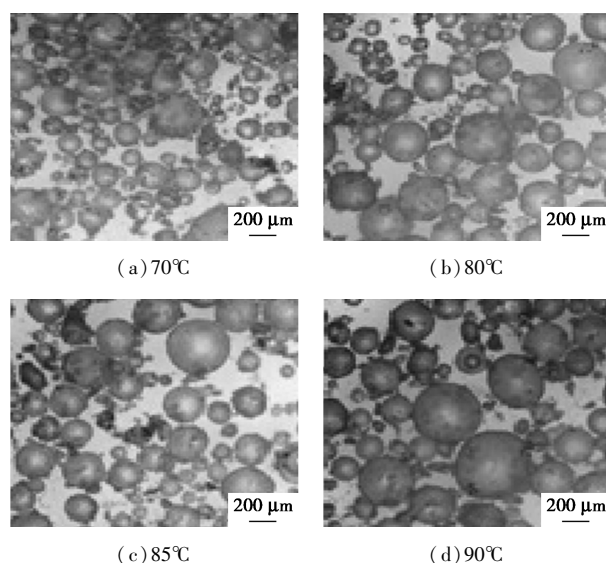


图 6 GOND 在 70、80、85、90°C 形成乳液的显微镜照片

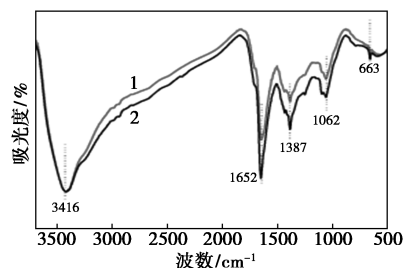
表 2 GOND 在不同温度下形成的乳液平均乳滴尺寸  $\mu\text{m}$

	70°C	80°C	85°C	90°C
最大	400	413	353	461
平均	145	143	146	165
最小	52	56	53	25

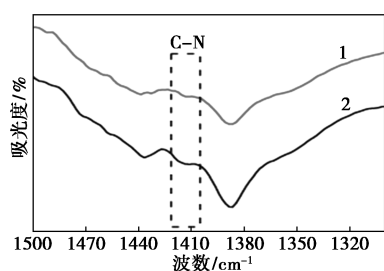
不同的温度下依然可以形成稳定的 Pickering 乳液。从表 2 中可以看出,在 70、80、85°C 和 90°C 温度下形成的 Pickering 乳液乳滴的平均尺寸分别为 145、143、146  $\mu\text{m}$  和 165  $\mu\text{m}$ ,表明所形成的 Pickering 乳液液滴在较高的温度下并未发生破乳现象。这使得 GOND 既作为固体颗粒乳化剂又作为催化剂载体而应用于催化反应提供了可能性。

### 2.3 ND 质量分数对乳液性质的影响

通过改变 GO/ND 的质量比探究 ND 的添加量对 GOND 乳化剂乳化性能的影响。制备了质量比分别为 1/0.4 (GOND-1) 和 1/0.8 (GOND-2) 的 2 组材料。GOND-1 和 GOND-2 的红外光谱对照图及其精细光谱图如图 7 所示。



(a) GOND-1 和 GOND-2 的红外光谱图



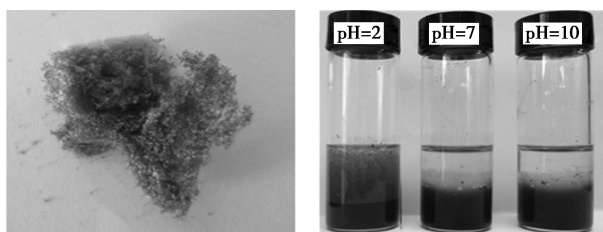
(b) 精细光谱图

1—GOND-1; 2—GOND-2

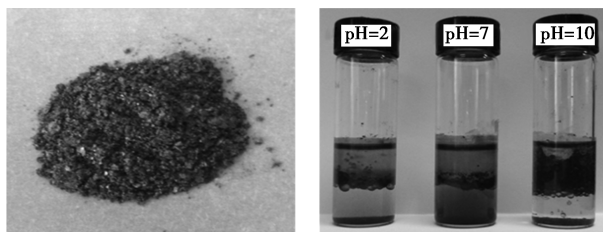
图7 GOND-1和GOND-2的红外光谱对照图及其精细光谱图

由图7(a)中可以看出,GOND-1和GOND-2都在 $1\ 062\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了伸缩振动峰,这归属于叔胺的C—N特征峰,结果表明ND成功地接枝到了GO表面。此外,从图8(b)中可以看出,在 $1\ 400\sim 1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 处出现伸缩振动峰,这归属于伯胺的C—N的特征峰,表明ND通过化学作用接枝于GO上而并非简单的物理吸附。这与已经制备的GOND(GO/ND质量比为1/4)结果一致。因此,当ND修饰量降低时,ND均可以通过酰胺化作用修饰于GO表面。

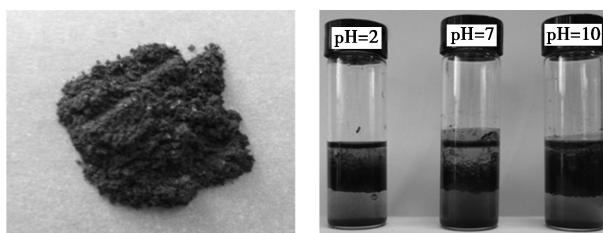
进一步考察了不同ND修饰量对乳液性质的影响,结果如图8所示。



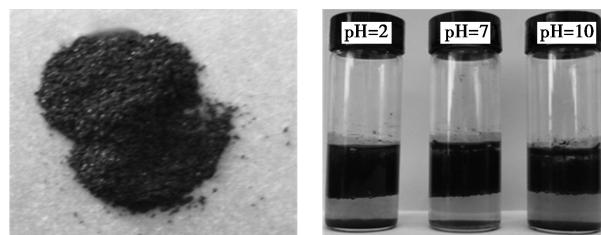
(a) GO



(b) GOND-1



(c) GOND-2



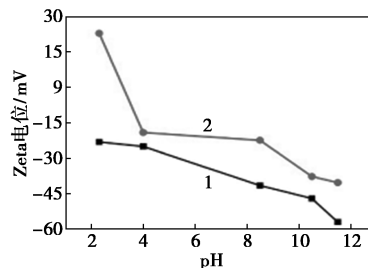
(d) GOND

图8 不同ND修饰量制备的GOND样品和在不同pH条件下形成的乳液图片

由图8可知,随着ND修饰量的不断增加,载体材料颜色也在不断地变黑,表明ND的修饰还原了氧化石墨烯的表面,随着ND质量分数的增大,GO表面还原程度增加。此外4种材料在不同pH范围内形成的乳液有着明显差异,GOND乳化剂在宽pH范围内都可以形成稳定的Pickering乳液。随着ND质量分数降低,GOND-1和GOND-2形成的乳液稳定性和体积分数随pH的降低呈现出下降趋势。结果表明,ND质量分数对乳液稳定性有着重要影响,且当ND过量修饰时,制备得到的GOND(GO/ND质量比为1/4)乳化剂乳化性能最佳。这是由于当ND过量时,可以对GO表面进行充分修饰,随着ND质量分数的下降,对GO表面的改善程度下降,从而对乳液稳定性造成影响。

#### 2.4 GOND乳液稳定性探究

当GO表面发生质子化和去质子化时,材料表面的电荷量会发生变化并对胶体粒子之间的作用力产生影响,从而改变材料表面的润湿性(亲水和疏水性质),最终影响材料在水中的分散效果<sup>[22]</sup>。采用Zeta电位对GO和GOND 2种材料进行分析,结果如图9所示。



1—GO; 2—GOND

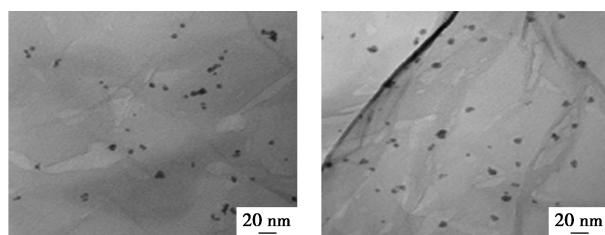
图9 GO和GOND的Zeta电位图

从图9中可以看出,Zeta电位在 $-30\sim 30\ \text{mV}$ 之间(绝对值小于30)时,材料在水中的分散性减弱,在油相中分散性增强,更有利于乳液的形成。GO在pH 2~10的范围内的Zeta电位值显示负值,比较

Zeta 电位的绝对值,在 pH 大于 4 时,Zeta 电位大于 30 mV,随着 pH 的不断增大,Zeta 电位也随着 pH 的增大而增大。表明当 pH 处于这一范围时,GO 非常容易地分散在水中,表现出强亲水性质,所以较难形成稳定的 Pickering 乳液。这与图 4 分析所得到的结论一致。GOND 的 pH 在 2~10 范围内的 Zeta 电位的绝对值始终不超过 30 mV,并且会呈现出先增大后减小的正态分布趋势。说明 pH 在这一范围内,材料的表面润湿性适中,从而可以形成平均乳液液滴尺寸小而稳定的 Pickering 乳液。结果表明,无论 pH 如何发生变化,GOND 在水中的分散效果并不会发生改变,使用 ND 在 GO 表面的化学功能化修饰后,可以有效改变材料的润湿性,从而改变材料在水中的分散效果。

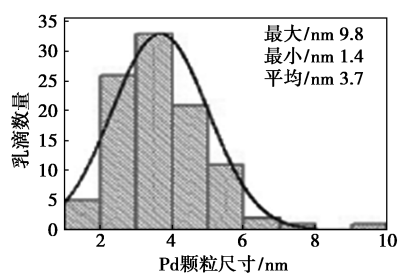
### 2.5 Pd/GOND 催化苯甲醇选择氧化制备苯甲醛反应

将 GO 和 GOND 分别作为载体,通过浸渍法制备 Pd/GO 和 Pd/GOND 催化剂并应用于苯甲醇选择氧化反应中,探究 2 种材料的乳液性质对催化反应效率的影响,结果如图 10 所示。

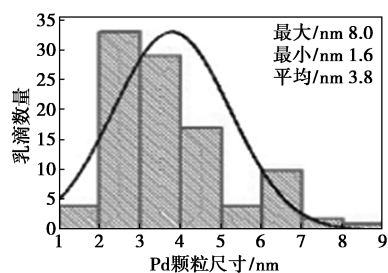


(a) Pd/GO 的透射电镜照片

(b) Pd/GOND 的透射电镜照片



(c) Pd/GO 的粒径分布图

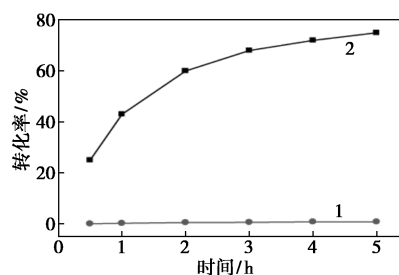


(d) Pd/GOND 的粒径分布图

图 10 Pd/GO 和 Pd/GOND 的透射电镜照片以及 Pd 粒径分布

由图 10(a)、图 10(b)中可以看出,Pd 纳米颗粒在 GO 和 GOND 表面均匀分布。由图 10(c)、图 10(d)可知,Pd 纳米粒子在 GO 和 GOND 表面平均尺寸分别为 3.7 nm 和 3.8 nm,二者平均尺寸较为相近,因此可以忽略 Pd 在负载时产生的尺寸效应对催化反应的影响。

为了进一步探究乳液性质和催化活性之间的内在联系,将所制备的 2 种乳液催化剂分别用于催化苯甲醇选择制备苯甲醛的氧化反应中来探究材料对催化效率的影响,结果如图 11 所示。



1—Pd/GO;2—Pd/GOND

图 11 Pd 基催化剂在苯甲醇氧化反应中转化率

注:苯甲醇物质的量为 2 mmol,催化剂质量为 20 mg,pH=7,  $T=85^{\circ}\text{C}$ , $t=5\text{ h}$ , $\text{O}_2$  流速为 25 mL/min,去离子水用量为 7 mL,甲苯用量为 7 mL。

由图 11 可知,Pd/GO 催化剂对苯甲醇的转化率随时间增加基本没有发生变化,在反应时间为 5 h 内转化率仅为 0.8%。而 Pd/GOND 转化率在反应时间为 5 h 时,苯甲醇的转化率达到 76%。造成二者转化率差异的原因是由于载体所形成的乳液性质对苯甲醇的转化率有着很大的影响,从图 5 可知,GO 在中性环境时大部分以分散相存在于水相中,过强的表面润湿性使其难以形成乳液液滴尺寸较小且稳定的 Pickering 乳液,这使得 Pd/GO 乳液催化剂受限于催化反应,活性组分 Pd 与反应物苯甲醇之间的接触面积降低,造成传质阻力增加,从而导致 Pd/GO 催化苯甲醇的转化率极低。而 Pd/GOND 在该反应环境时可以形成稳定的 Pickering 乳液,其所形成的微型乳滴反应器中,水相中的活性组分 Pd 与油相中的苯甲醇可以进行充分接触,可以有效降低反应物与催化剂之间的传质阻力,从而有效提高苯甲醇的转化率。

### 3 结论

采用 GO 作为基础载体,通过 *N,N*-二乙基乙二胺(ND)与 GO 表面含氧官能团发生酰胺化作用,对 GO 进行表面化学改性得到 Pickering 固体乳化剂

GOND。GO 因其强亲水特性难以在中性和碱性条件下形成稳定的乳液,经过 ND 的修饰可以有效改善 GO 表面润湿性,当 GO/ND 质量比为 1/4 时,乳化剂 GOND 所形成的乳液性质最佳,且形成的乳滴尺寸均匀(约 140  $\mu\text{m}$ )。Zeta 电位表征结果表明,GOND 材料的 Zeta 电位绝对值在 pH 为 2~10 时均小于 30 mV,而 GO 的 Zeta 电位绝对值在 pH>4 时超过了 30 mV。ND 可以有效改善材料的亲疏水性,从而改变在水中的分散性,使制备得到的 GOND 可以在宽 pH 范围(2~10)内形成稳定的 Pickering 乳液。此外,基于 GOND 作为乳化剂形成的 Pickering 乳液具有高稳定性和宽 pH 范围适用性,以其作为载体制备的 Pd/GOND 乳液催化剂应用于苯甲醇选择制备苯甲醛反应中具有出色的催化性能。Pd/GO 对苯甲醇的氧化反应基本没有活性,而 Pd/GOND 对苯甲醇的转化率高达 76%。

### 参考文献

- [1] Bibette J, Leal-Calderon F, Schmitt V, *et al.* Emulsion science basic principles. An overview introduction [J]. Springer Tracts in Modern Physics, 2002, 181: 1-4.
- [2] Mecllements D J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2007, 47(7): 611-649.
- [3] Sheth T, Seshadri S, Prileszky T, *et al.* Multiple nanoemulsions [J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(3): 214-228.
- [4] Tadros T F. Emulsions: Formation, stability, industrial applications [M]. Germany: Walter De Gruyter GmbH & Co KG, 2016.
- [5] Koolivand H, Mazinani S, Sharif F. Surface activity of N-graphene quantum dot in presence of CTAB surfactant [J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 37: 102714.
- [6] Shen Y, Li Y D, Yao Y W, *et al.* Electrodeposition and catalytic performance of hydrophobic  $\text{PbO}_2$  electrode modified by surfactant OP-10 [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2021, 10(12): 123005.
- [7] Toth A, Schnedl S, Painer D, *et al.* Interfacial catalysis in biphasic carboxylic acid esterification with a nickel-based metallosurfactant [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(22): 18547-18553.
- [8] Low L E, Siva S P, Ho Y K, *et al.* Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 277(C): 102117.
- [9] He Y, Wu F, Sun X, *et al.* Factors that affect Pickering emulsions stabilized by graphene oxide [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(11): 4843-4855.
- [10] Hao P, Schwartz D K, Medlin J W. Effect of surface hydrophobicity of Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  on vanillin hydrodeoxygenation in a water/oil system [J]. ACS Catalysis, 2018, 8: 11165-11173.
- [11] Schwab F, Lucas M, Claus P. Ruthenium-catalyzed selective hydrogenation of benzene to cyclohexene in the presence of an ionic liquid [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2011, 50(44): 10453-10456.
- [12] Spod H, Lucas M, Claus P. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over 2Ru/ $\text{La}_2\text{O}_3$ -ZnO Catalyst without additional modifiers [J]. ChemCatChem, 2016, 8: 2659-2666.
- [13] Zarour A, Omar S, Abu-Reziq R. Preparation of poly(ethylene glycol)@polyurea microcapsules using oil/oil emulsions and their application as microreactors [J]. Polymers, 2021, 13(15): 2566.
- [14] Kim J, Cote L J, Kim F, *et al.* Graphene oxide sheets at interfaces [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132: 8180-8186.
- [15] Yang H, Zhou T, Zhang W. A strategy for separating and recycling solid catalysts based on the pH-triggered Pickering-emulsion inversion. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(29): 7455-7459.
- [16] Lv G, Wang F, Zhang X, *et al.* Surface-active hollow titanasilicate particles as a pickering interfacial catalyst for liquid-phase alkene epoxidation reactions [J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2018, 34: 302-310.
- [17] Yang X, Liang Y, Cheng Y, *et al.* Hydrodeoxygenation of vanillin over carbon nanotube-supported Ru catalysts assembled at the interfaces of emulsion droplets [J]. Catalysis Communications, 2014, 47: 28-31.
- [18] Purceno A D, Machado B F, Teixeira A P C, *et al.* Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotubes containing N-doped and undoped sections: Powerful tensioactive nanostructures [J]. Nanoscale, 2015, 7(1): 294-300.
- [19] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80: 1339.
- [20] Zhang F, Jiang H, Li X, *et al.* Amine-functionalized GO as an active and reusable acid-base bifunctional catalyst for one-pot cascade reactions [J]. ACS Catalysis, 2014, 45: 394-401.
- [21] Yu C, Fang H, Hu H, *et al.* Chemically grafting graphene oxide to B, N co-doped graphene via ionic liquid and their superior performance for triiodide reduction [J]. Nano Energy, 2016, 22: 59-69.
- [22] Konkena B, Vasudevan S. Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3: 867-872. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。