

# 功能化氧化石墨烯负载高分散钯纳米粒子的制备及其在水介质中对肉桂醛选择性加氢的研究

文成龙, 剧永玲, 刘康, 鲁墨弘\*, 李明时, 李永昕

(常州大学石油化工学院, 江苏省先进催化材料与技术重点实验室,  
先进催化与绿色制造协同创新中心, 江苏常州 213164)

**摘要:** 利用3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)对氧化石墨烯(GO)进行功能化改性得到GO-NH<sub>2</sub>,再通过水热还原法制备高分散Pd/GO-NH<sub>2</sub>催化剂,用于肉桂醛(CAL)选择性加氢制氢化肉桂醛(HCAL)。结果表明,APTMS的接枝量对CAL选择性加氢性能具有较大影响,当APTMS与GO的质量比 $[m(\text{APTMS})/m(\text{GO})] \leq 10$ 时,随着 $m(\text{APTMS})/m(\text{GO})$ 的增大Pickering乳液液滴尺寸逐渐减小,CAL的选择性加氢性能增强;当 $m(\text{APTMS})/m(\text{GO}) > 10$ 时,由于含氧官能团数量有限,接枝量基本保持不变。因此,Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10表现出最高的CAL转化率(99.8%)、HCAL选择性(85.8%)和优异的CAL选择性加氢稳定性。

**关键词:** 高分散钯纳米颗粒; Pickering乳液; 氧化石墨烯; 3-氨丙基三甲氧基硅烷; 肉桂醛选择性加氢

中图分类号: TQ203.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)12-0146-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.027

## Preparation of amino functionalized graphene oxide supported highly dispersed Pd nanoparticles for selective hydrogenation of cinnamaldehyde in aqueous medium

WEN Cheng-long, JU Yong-ling, LIU Kang, LU Mo-hong\*, LI Ming-shi, LI Yong-xin

(Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** GO-NH<sub>2</sub> is obtained through modifying graphene oxide (GO) by 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), and then highly dispersed Pd/GO-NH<sub>2</sub> catalysts are prepared via hydrothermal method, and applied to selective hydrogenation of cinnamaldehyde (CAL) in aqueous solution. The result suggests that the grafting amount of APTMS affects the performance of the catalysts in selective hydrogenation of CAL. As the mass ratio of APTMS to GO  $[m(\text{APTMS})/m(\text{GO})]$  is not more than 10, an increase of  $[m(\text{APTMS})/m(\text{GO})]$  in Pd/GO-NH<sub>2</sub> catalyst leads to a decrease in the size of Pickering emulsion, which enhances the amount of CAL adsorbed on the catalyst, thereby promoting the selective hydrogenation of CAL. As  $[m(\text{APTMS})/m(\text{GO})]$  is greater than 10, the grafting amount of APTMS on GO has hardly changed due to the limited number of oxygen-containing functional groups. Therefore, Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 exhibits the highest CAL conversion of 99.8%, delivering a HCAL selectivity of 85.8%, as well as excellent stability in selective hydrogenation of CAL.

**Key words:** highly dispersed Pd nanoparticles; Pickering emulsion; graphene oxide; 3-aminopropyltrimethoxysilane; selective hydrogenation of cinnamaldehyde

$\alpha, \beta$ -不饱和醛的选择性加氢产物广泛应用于合成生物可再生平台化学品和精细化学品<sup>[1]</sup>。肉桂醛(CAL)含有共轭烯烃(C=C)和羰基(C=O),作为 $\alpha, \beta$ -不饱和醛的模型被用于选择性加氢<sup>[2]</sup>。氢化肉桂醛(HCAL)是CAL半加氢的产物,被广泛应用于化工和医药中间体<sup>[3]</sup>。目前,HCAL的工业生产主要是在丙酮等有机溶剂中进行。然而,有机溶剂污染严重<sup>[4]</sup>。以水作为溶剂进行CAL加氢反应是一种绿色环保的方法。但是,水与CAL之间存在严重的传质限制,导致CAL选择性加氢的转化率

较低<sup>[5]</sup>。Pickering乳液是指固体催化剂在油和水之间的界面处形成一层膜,其能够改善传质问题<sup>[6]</sup>,并在催化领域广泛应用。

研究表明,在贵金属基催化剂中,Pd基催化剂在CAL选择性加氢反应中表现出高的HCAL选择性<sup>[1,7-8]</sup>。然而,传统浸渍法制备的Pd基催化剂Pd颗粒尺寸较大,对HCAL选择性较低<sup>[9]</sup>。研究发现减小Pd纳米颗粒的尺寸可以提高CAL选择性加氢的性能<sup>[10]</sup>。Fapojuwo等<sup>[11]</sup>以介孔SiO<sub>2</sub>为载体制备了高分散的Pd/MS,Pd/MS的亲脂性较差,CAL转

收稿日期:2024-03-07;修回日期:2024-10-09

基金项目:江苏省研究生科研与实践创新计划(KYCX22-3092)

作者简介:文成龙(1993-),男,博士,讲师,研究方向为催化加氢,wenchenglong@cczu.edu.cn;鲁墨弘(1978-),男,博士,教授,研究方向为催化加氢,通讯联系人,mlu@cczu.edu.cn。

化率仅为 43.1%。氧化石墨烯(GO)表面亲水基团和疏水域的共存使得其既亲水又亲油,是制备 Pickering 乳液的理想催化剂<sup>[3-4,12]</sup>。然而,GO 的亲脂性较弱,导致形成的 Pickering 乳液液滴尺寸较大且不稳定,不利于水-油界面之间的传质。Xue 等<sup>[5]</sup>以甲基三甲氧基硅烷为修饰剂制备了 Pd/GO-Si,增加了催化剂的亲脂性,但 Pd/GO-Si 的 Pd 颗粒尺寸较大,对 HCAL 选择性不高。3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)含有-NH<sub>2</sub>和-CH<sub>3</sub>O,-NH<sub>2</sub>能够固载 Pd,使 Pd 颗粒分散<sup>[13]</sup>。目前,使用 APTMS 功能化改性 Pd/GO,并用于在水溶液中形成 Pickering 乳液进行 CAL 选择性加氢的催化剂尚未见报道。笔者设计并研究了一种具有新型功能化界面的 Pickering 乳液用于替代有机溶剂,从而以水为介质进行 CAL 的选择性加氢反应。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

天然石墨(C,99%),青岛东凯石墨有限公司生产;肉桂醛(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O,95%)、四氢呋喃(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O,99.5%)、浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,98%)、氯化钯(PdCl<sub>2</sub>,98%)、二甲基亚砜(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>SO,99%)、硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>,99%)、丙酮(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O,99.5%)、高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>,99%)购自 Aladdin。过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,30%)、乙酸酐(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>,98.5%)、甲基环己烷(C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>,99%)、3-氨丙基三甲氧基硅烷(C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>Si,97%),国药化学试剂生产。

### 1.2 GO 和 GO-NH<sub>2</sub> 的制备

采用改进 Hummers 法制备氧化石墨,其合成步骤与文献[14]中所述方法一致。取 0.2 g 已制备的氧化石墨分散在 100 mL 四氢呋喃中超声 1.5 h,经过滤后,在 60℃ 真空干燥 12 h 得到 GO。GO-NH<sub>2</sub> 的制备方法如下:首先将 0.5、1.0、1.5、2.0 g 和 2.5 g APTMS 分别溶于 100 mL 的四氢呋喃中,随后,将 0.2 g GO 加入到上述溶液中超声振荡 3 次,每次 30 min;将制得的悬浮液倒入烧瓶中,在 70℃ 回流搅拌 24 h,乙醇洗涤后,在 80℃ 干燥 12 h,得到黑色固体,命名为 GO-NH<sub>2</sub>-x(x 分别为 2.5,5,7.5,10,12.5),其中 x 表示 APTMS 与 GO 的质量比。

### 1.3 Pd/GO-NH<sub>2</sub> 催化剂的制备

取 0.15 g GO-NH<sub>2</sub> 与 50 mL 水混合,超声 10 min 得到悬浮液。然后,将 2.25 mL PdCl<sub>2</sub> 溶液(0.02 mol/L)加入悬浮液中继续超声 15 min,并机械搅拌 10 min,随后将混合物倒入高压反应釜中;分别用氮气和氢气置换反应釜内的空气,重复操作 3

次;最后液体混合物在 40℃、2 MPa 下还原 8 h。将制得的 Pd/GO-NH<sub>2</sub> 在 60℃ 下真空干燥 12 h。Pd/GO 的制备步骤与 Pd/GO-NH<sub>2</sub> 相同。

### 1.4 Pd/GO-NH<sub>2</sub> 的 Pickering 乳液的制备

将 3 mL CAL 和 3 mL 水在 50 mL 的圆底烧瓶中充分混合,然后加入 25 mg 催化剂,超声处理 10 min,以 800 r/min 的转速机械搅拌 10 min,最终得到 Pickering 乳液。

### 1.5 测试与表征

利用 Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O 仪测定 GO 和 GO-NH<sub>2</sub>-x 中的 C、H 和 N 元素含量;利用 Bruker 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品的官能团;利用 LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪对样品进行测试,波长为 514.5 nm;利用 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪确定样品的晶体结构;利用 ThermoFisher ESCALAB 250 光谱仪并以 Al K<sub>α</sub> 辐射作为激发源对催化剂进行 X 射线光电子能谱(XPS)测量,以碳质 C 1s 谱线(284.6 eV)为基准;利用 JEM-2100F 型透射电镜(TEM)确定钯颗粒尺寸;利用 Drop Meter A-100P 型接触角测量仪测量样品的接触角;利用 XSP-8CAE 显微镜观察乳液。

### 1.6 催化剂评价

将 CAL、水、催化剂形成的 Pickering 乳液转移到高压反应釜中,在 500 r/min、80℃、2 MPa H<sub>2</sub> 下反应 20 min。反应结束后,用乙醚萃取产物,并离心过滤收集催化剂。采用 FID 检测器和 CP7821 色谱柱对产物进行气相色谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 C、H、N 元素分析

GO 和 GO-NH<sub>2</sub>-x(x=2.5、5、7.5、10、12.5)中 C、H、N 元素质量分数如表 1 所示。

表 1 GO 和 GO-NH<sub>2</sub> 的 C、H、N 元素质量分数

样品	w(C)/ %	w(H)/ %	w(N)/ %	APTMS 接枝量/ [mmol·(g GO) <sup>-1</sup> ]
GO	57.6	4.2	0	0
GO-NH <sub>2</sub> -2.5	46.2	4.8	4.3	3.0
GO-NH <sub>2</sub> -5	45.6	5.0	5.9	4.2
GO-NH <sub>2</sub> -7.5	45.1	4.9	7.5	5.3
GO-NH <sub>2</sub> -10	44.5	4.8	8.4	5.8
GO-NH <sub>2</sub> -12.5	44.2	4.8	8.1	5.7

GO-NH<sub>2</sub>-x 中 N 元素的存在表明 APTMS 成功接枝在 GO 上。当 m(APTMS)/m(GO)=10 时,N

质量分数达到最大值。进一步增加  $m(\text{APTMS})/m(\text{GO})$ ,  $N$  质量分数基本恒定, 这是由于 GO 表面氧官能团数量有限, 无法继续接枝 APTMS<sup>[15]</sup>。因此, 选择 GO-NH<sub>2</sub>-10 进行下一步表征。

### 2.2 FT-IR 表征

GO 和 GO-NH<sub>2</sub>-10 的 FT-IR 光谱如图 1 所示。

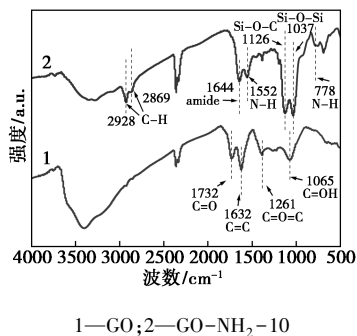


图 1 GO、GO-NH<sub>2</sub>-10 的 FT-IR 谱图

从图 1 中可以看出, GO 表面含有羰基 (C=O, 1 732 cm<sup>-1</sup>)、sp<sup>2</sup> 碳环 (C=C, 1 623 cm<sup>-1</sup>)、环氧基 (C—O—C, 1 261 cm<sup>-1</sup>) 和羟基 (C—OH, 1 065 cm<sup>-1</sup>) 基团, 与文献[16]一致。GO-NH<sub>2</sub>-10 在 1 126 cm<sup>-1</sup> 和 1 037 cm<sup>-1</sup> 处的 Si—O—C 和 Si—O—Si 拉伸振动峰证明 APTMS 成功接枝在 GO 上<sup>[13,17]</sup>。此外, GO-NH<sub>2</sub>-10 在 1 644 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应酰胺基团的拉伸振动, 这是 APTMS 上的氨基和 GO 上的羧基之间的潜在共价结合引起的<sup>[18]</sup>。而 GO-NH<sub>2</sub>-10 的 C—OH 峰的消失是因为 APTMS 与 C—OH 相互作用形成 C—O—Si<sup>[13]</sup>。

### 2.3 Raman 表征

GO、GO-NH<sub>2</sub>-10 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的拉曼光谱如图 2 所示。

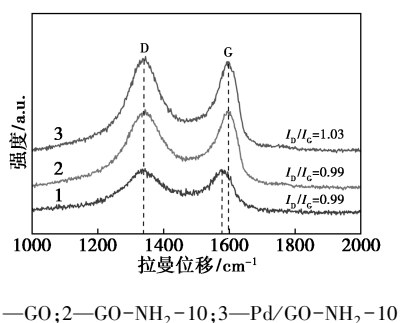


图 2 GO、GO-NH<sub>2</sub>-10 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 Raman 光谱

从图 2 中可以看出, 所有样品均表现出 D 带 (1 355 cm<sup>-1</sup>) 和 G 带 (1 575 cm<sup>-1</sup>), D 带对应石墨烯片边缘缺陷, G 带代表石墨烯片中 sp<sup>2</sup> 杂化碳的有序振动<sup>[19]</sup>。GO-NH<sub>2</sub>-10 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 表现

出更宽的 D 波段, 并且 G 波段向更高的波数偏移, 这是由于 GO 表面接枝了 APTMS<sup>[20]</sup>。GO 和 GO-NH<sub>2</sub>-10 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值相同, 说明 APTMS 的接枝基本不影响 GO 中碳原子配位环境。另外, Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值高于 GO-NH<sub>2</sub>-10, 表明 Pd 纳米颗粒的负载导致 GO 框架内有缺陷的碳原子数量减少<sup>[21]</sup>。

### 2.4 XRD 表征

GO、GO-NH<sub>2</sub>-10、Pd/GO 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 XRD 谱图如图 3 所示。

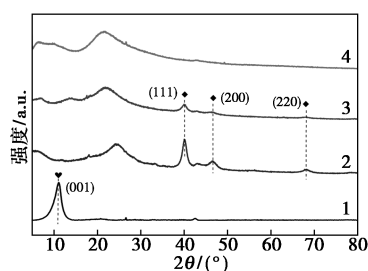
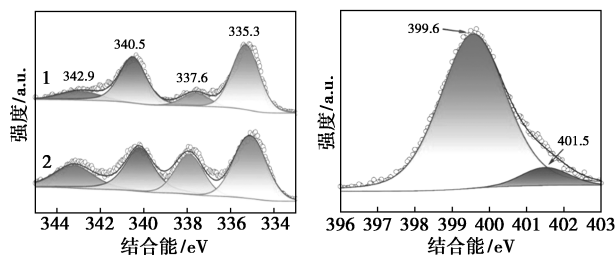


图 3 GO、Pd/GO、Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 和 GO-NH<sub>2</sub>-10 的 XRD 谱图

由图 3 可知, GO 在 2θ = 11.2° 处表现出 (001) 晶面的特征峰, 对应石墨结构中的层间堆叠结构<sup>[13]</sup>。Pd/GO 在 2θ = 24° 呈现出宽峰, 这是由于制备过程中部分氧化石墨被还原<sup>[22]</sup>。与 Pd/GO 相比, GO-NH<sub>2</sub>-10 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 在 2θ = 21° 处的峰对应的石墨 (002) 晶面且峰位向左偏移, 是二者层间距不同所致<sup>[23-24]</sup>。Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10、Pd/GO 在 2θ 为 40.1、46.7° 和 68.1° 处出现衍射峰分别对应了 Pd 金属 FCC 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。此外, Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 中 Pd 的衍射峰强度远低于 Pd/GO, 表明 Pd 纳米粒子在 GO-NH<sub>2</sub>-10 上具有较高的分散度。

### 2.5 XPS 表征

催化剂的 XPS 光谱如图 4 所示。



1—Pd/GO; 2—Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10

(a) Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 和 Pd/GO 的 Pd 3d XPS 光谱 (b) Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 N 1s XPS 光谱

图 4 催化剂的 XPS 光谱

从图 4(a) 中可以看出, Pd/GO 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 Pd 3d 信号反卷积为 4 个峰, 在 340.5 eV 和 335.3 eV 处的结合能分别对应了金属 Pd(0) 的 3d<sub>3/2</sub> 和 3d<sub>5/2</sub> 轨道。Pd(II) 在 342.9 eV 和 337.6 eV 的结合能分别归属 Pd 3d<sub>5/2</sub> 和 Pd 3d<sub>3/2</sub> 电子态, 表明 Pd(II) 被部分还原成 Pd(0)<sup>[25-26]</sup>。从图 4(b) 中可以看出, Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 N 1s 能谱反卷积为 2 个峰, 399.6 eV 处结合能表明 N-Pd 的配位相互作用, 401.5 eV 处结合能表示游离的 -NH<sub>2</sub><sup>[25]</sup>。上述结果证实了 Pd 与接枝在 GO 上的 APTMS 之间存在相互作用。

## 2.6 TEM 表征

Pd/GO 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 TEM 图像如图 5 所示, 其 Pd 颗粒尺寸如表 2 所示。

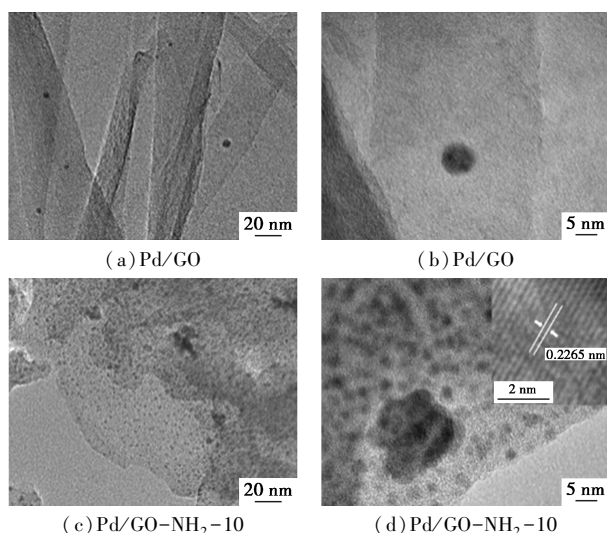


图 5 不同倍率 Pd/GO 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 TEM 图

表 2 Pd/GO 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 Pd 平均颗粒尺寸

催化剂	Pd 颗粒尺寸/nm
Pd/GO	6.1
Pd/GO-NH <sub>2</sub> -10	2.7

Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的晶格条纹晶距为 0.2265 nm, 与 FCC 结构的 (111) 晶面对应。从图 5 中可以看出, Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 Pd 颗粒尺寸比 Pd/GO 的 Pd 颗粒尺寸更小。由表 2 可知, Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 Pd 平均粒径为 2.7 nm, 明显小于 Pd/GO 的 Pd 平均粒径 (6.1 nm)<sup>[27]</sup>。

## 2.7 Pickering 乳液特征

为了确定 Pickering 乳液的类型, 进行了跌落试验。将 Pd/GO 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 制备的 Pickering 乳液分别滴入水和油 (CAL) 中, 观察到小水滴分散在连续油相中, 二者都是属于 W/O 型乳液, 有利于

改善水油两相之间的传质<sup>[5]</sup>。

Pd/GO 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 分别与水和 CAL 的接触角如图 6 所示。

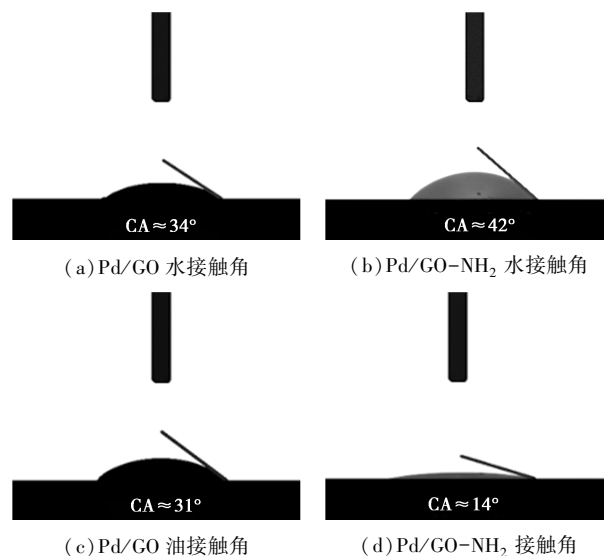


图 6 Pd/GO 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 与水和 CAL 的接触角

从图 6 中可以看出, Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 和 Pd/GO 的水接触角分别为 42° 和 34°, 油接触角分别为 31° 和 14°, Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 比 Pd/GO 具有更高的水接触角和更低的 CAL 接触角。这是因为 APTMS 中疏水有机硅烷基团有利于提高 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的亲脂性。

Pd/GO 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 制备的 Pickering 乳液的光学图像和液滴尺寸分布如图 7 所示。

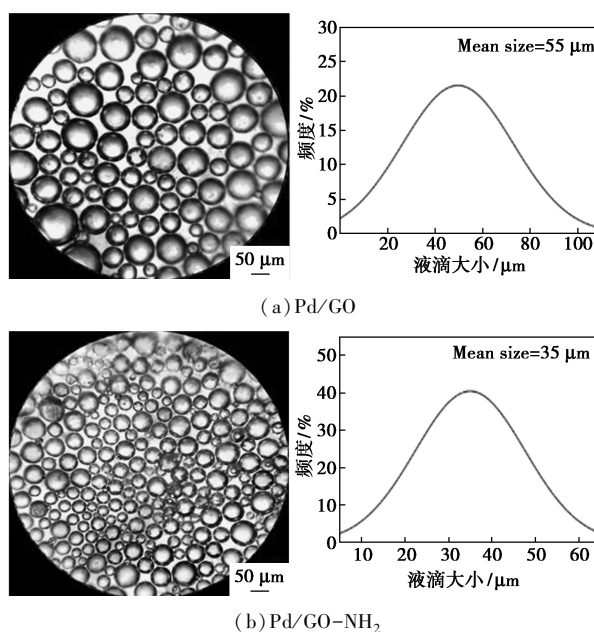


图 7 Pd/GO 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 制备的 Pickering 乳液的光学图像和液滴尺寸分布

从图 7 中可以看出, Pd/GO 和 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 制备的 Pickering 乳液的平均液滴尺寸分别为 55 μm 和 35 μm。Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 制备的 Pickering 乳液液滴尺寸比 Pd/GO 的更小, 这是因为 APTMS 接枝在 GO 表面增强了其亲脂性, 促进了小液滴的形成<sup>[28]</sup>。

### 2.8 Pd/GO-NH<sub>2</sub> 稳定的 Pickering 乳液活性评价

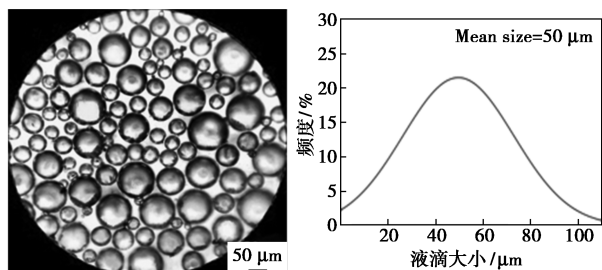
不同催化剂在 80℃、2 MPa 条件下 CAL 选择性加氢结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 不加催化剂时 CAL 的转化率仅为 5.7%, GO 催化剂的 CAL 转化率和 HCAL 选择性比无催化剂时略有提高, 归因于 Pickering 乳液体系的形成<sup>[4]</sup>。Pd/GO 在 CAL 转化和 HCAL 选择性上表现出很大的提高, 这是因为 CAL 加氢主要发生在 Pd 活性位上。在这些催化剂中, Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 具有较高的 CAL 转化率和 HCAL 选择性<sup>[9]</sup>, 这是因为 APTMS 的接枝提高了 GO-NH<sub>2</sub>-10 的亲脂性, 促进了小尺寸、高密度、更稳定的 W/O Pickering 乳液的形成, 增强了反应过程中催化剂对 CAL 的吸附, 并降低了传质阻力<sup>[11]</sup>。此外, Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 具有更小的 Pd 颗粒, 提供了更多的 CAL 选择性加氢活性位点。

表 3 不同催化剂对 CAL 选择性加氢催化性能的影响

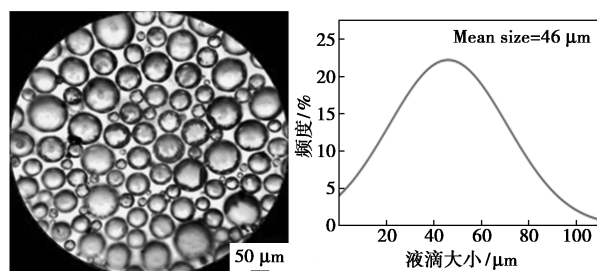
催化剂	转化率/ %	选择性/%		
		HCAL	COL	HCOL
—	5.7	45.0	15.3	39.7
GO	12.1	49.8	14.0	36.2
Pd/GO	40.0	75.3	3.8	20.9
Pd/GO-NH <sub>2</sub> -2.5	77.1	79.6	1.9	18.4
Pd/GO-NH <sub>2</sub> -5	83.0	83.3	2.0	14.7
Pd/GO-NH <sub>2</sub> -7.5	91.2	84.7	1.5	13.8
Pd/GO-NH <sub>2</sub> -10	99.8	85.8	0.7	13.5
Pd/GO-NH <sub>2</sub> -12.5	98.7	85.1	1.1	13.8

注: CAL 用量为 3 mL, 水用量为 3 mL, 催化剂质量为 25 mg, 温度为 80℃, 时间为 20 min, p(H<sub>2</sub>) = 2 MPa。

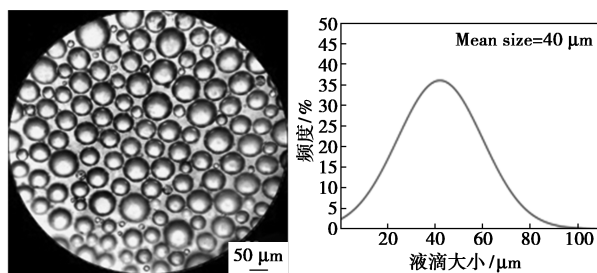
研究了不同接枝量的 Pickering 乳液的光学图像, 进一步探索其催化性能, 如图 8 所示。随着 APTMS 接枝量的增加, Pickering 乳液液滴的密度增加, 同时液滴尺寸成比例地减小。



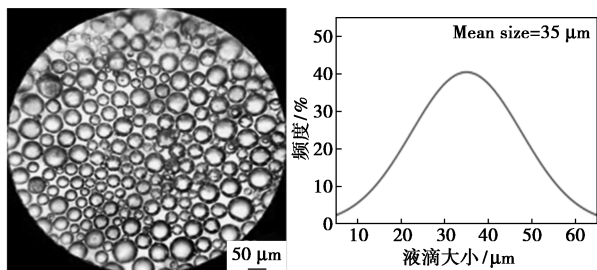
(a) Pd/GO-NH<sub>2</sub>-2.5



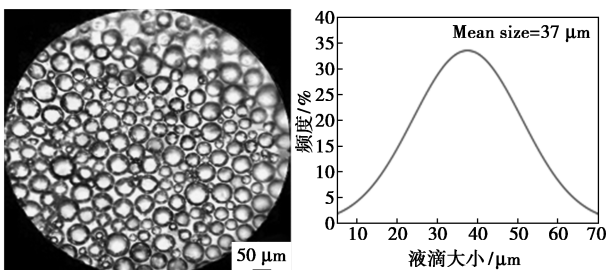
(b) Pd/GO-NH<sub>2</sub>-5



(c) Pd/GO-NH<sub>2</sub>-7.5



(d) Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10



(e) Pd/GO-NH<sub>2</sub>-12.5

图 8 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-x 制备的 Pickering 乳液的光学图像及液滴尺寸分布

### 2.9 不同油水比对 Pickering 乳液催化活性的影响

V(H<sub>2</sub>O)/V(CAL) 对 CAL 选择性加氢催化活性有显著影响<sup>[29]</sup>。对不同 V(H<sub>2</sub>O)/V(CAL) 进行了一系列实验, 结果如表 4 所示。

表 4 不同含水量 CAL 选择性加氢 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的结果

V(H <sub>2</sub> O)/ V(CAL)	转化率/ %	选择性/%		
		HCAL	COL	HCOL
2:3	89.6	83.5	1.2	15.3
3:3	99.8	85.8	0.7	13.5
4:3	82.3	80.7	2.1	17.2
5:3	67.0	79.1	1.8	19.1

从表 4 中可以看出,随着  $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{CAL})$  的增大, Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的 CAL 转化率和 HCAL 选择性先增大后减小,在  $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{CAL})$  为 3:3 时达到最大值。

Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 在不同  $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{CAL})$  下的 Pickering 乳液图像如图 9 所示。当  $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{CAL})$  为 3:3 时,形成的 Pickering 乳液液滴平均尺寸最小。

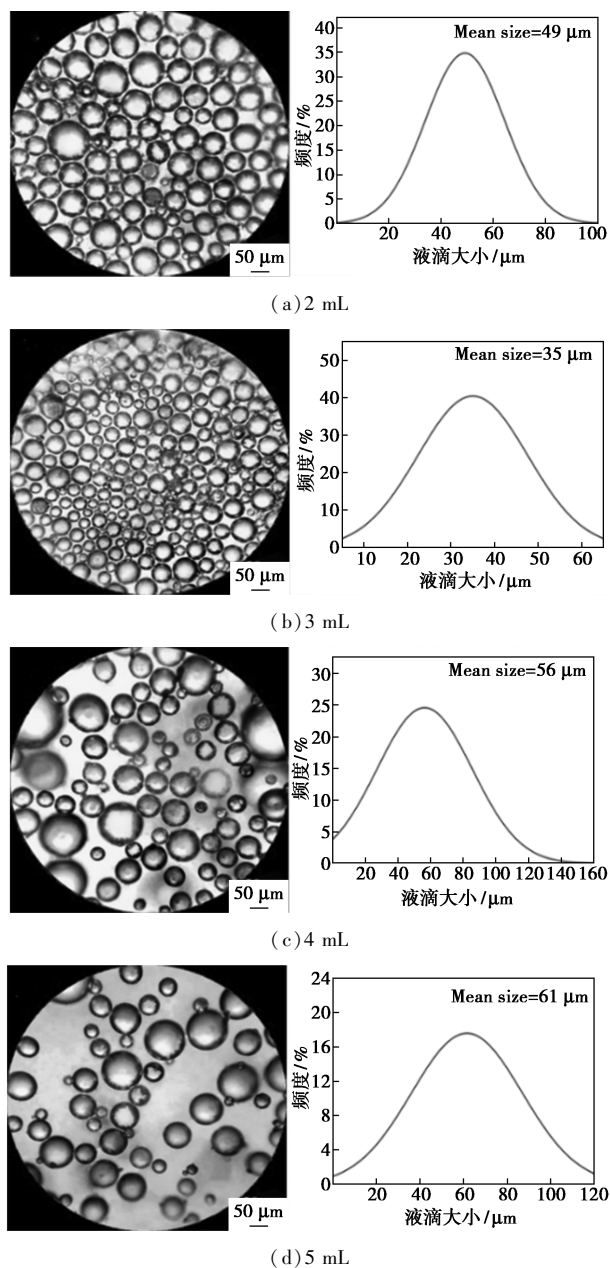


图 9 不同含水量 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 制备 Pickering 乳液的光学图像和液滴分布

## 2.10 不同有机溶剂对催化活性的影响

用不同有机溶剂对 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 进行 CAL 选择性加氢,结果如表 5 所示。Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 在

有机溶剂中的转化率远低于水溶液中的 99.8%,是由于 CAL 与催化剂之间的传质阻力较大<sup>[30]</sup>。而 Pickering 乳液中 CAL 与催化剂的接触界面增大,增加了传质,催化效果更好。

表 5 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 在不同有机溶剂上 CAL 选择性加氢的结果

溶剂	转化率/%	选择性/%		
		HCAL	COL	HCOL
水	99.8	85.8	0.7	13.5
二甲基亚砜	15.7	65.2	5.4	29.4
乙酸酐	44.7	85.4	3.9	10.7
丙酮	28.2	75.2	6.7	18.1
环己烷	51.0	80.5	7.1	12.4

## 2.11 催化剂稳定性

催化剂的可重复使用性是评价性能的重要指标。Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 在 CAL 选择性加氢中重复使用情况如表 6 所示。催化剂 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 重复使用 5 次后,CAL 转化率仍能达到 91.7%,HCAL 选择性仍能保持在 81.9%以上,说明了其在 CAL 选择性加氢中具有优异的稳定性。

表 6 Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 重复使用 5 次试验

重复次数	转化率/%	选择性/%		
		HCAL	COL	HCOL
1	98.7	85.4	0.8	13.8
2	95.3	83.2	0.5	16.3
3	93.4	81.5	0.3	18.2
4	92.5	80.1	0.5	19.4
5	91.7	81.9	0.7	17.4

## 3 结论

以 3-氨基三甲氧基硅烷为修饰剂对 GO 进行氨基改性,再通过 APTMS 与 Pd<sup>2+</sup> 的相互作用将 Pd 高分散锚定于载体表面,最终制备得到 Pd/GO-NH<sub>2</sub> 催化剂。APTMS 既可以改善催化剂的亲脂性,又提高了催化剂中 Pd 的分散度。Pd/GO-NH<sub>2</sub> 在以水为介质的 CAL 选择性加氢反应中形成了体积小、密度高、稳定性好的 Pickering 乳液,这不仅增强了 CAL 的吸附能力,而且降低了催化剂与 CAL 之间的传质阻力,提高了 CAL 的选择性加氢活性。当  $m(\text{APTMS})/m(\text{GO})$  为 10、 $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{CAL})$  为 3:3 时,Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 的效果最好,CAL 转化率为 99.8%,HCAL 选择性为 85.8%。此外,Pd/GO-NH<sub>2</sub>-10 在水中的 CAL 转化率远高于在有机溶剂中

的转化率,并且在 CAL 选择性加氢中表现出优异的稳定性。因此,所制备的催化剂在多相催化方面具有广阔的应用前景。

### 参考文献

- [1] Wang X, Liang X, Geng P, *et al.* Recent advances in selective hydrogenation of cinnamaldehyde over supported metal-based catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(4): 2395–2412.
- [2] Zhao M, Yuan K, Wang Y, *et al.* Metal-organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions [J]. *Nature*, 2016, 539(7627): 76–80.
- [3] Pan H, Li J, Lu J, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde with PtFe<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 catalyst; Enhancement in activity and selectivity to unsaturated alcohol by Pt-FeO<sub>x</sub> and Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 interaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 354: 24–36.
- [4] Sadgar A L, Deore T S, Jayaram R V. Pickering interfacial catalysis-knoevenagel condensation in magnesium oxide-stabilized pickering emulsion [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(21): 12224–12235.
- [5] Xue B, Xu T, Li D, *et al.* A pickering emulsion of a bifunctional interface prepared from Pd nanoparticles supported on silicane-modified graphene oxide: An efficient catalyst for water-mediated catalytic hydrogenation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(4): 1096–1105.
- [6] Keramat M, Kheynoor N, Golmakani M T. Oxidative stability of pickering emulsions [J]. *Food Chemistry: X*, 2022, 14: 100279.
- [7] Saeed W, Abbasi Z, Majeed S, *et al.* An insight into the binding behavior of graphene oxide and noble metal nanoparticles [J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 129(12): 125302.
- [8] Delbecq F, Sautet P. Competitive C=C and C=O adsorption of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions; A theoretical approach [J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 152(2): 217–236.
- [9] Jiang F, Cai J, Liu B, *et al.* Particle size effects in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over supported palladium catalysts [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(79): 75541–75551.
- [10] Das D, Pal K, Llorca J, *et al.* Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde at atmospheric pressure over combustion synthesized Pd catalysts [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017, 122(1): 135–153.
- [11] Fapojuwo D P, Akinlawo C A, Oseghale C O, *et al.* Tailoring the surface wettability of mesoporous silica for selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde in a pickering emulsion system [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 655: 130231.
- [12] Rodriguez A M B, Binks B P. Catalysis in pickering emulsions [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(45): 10221–10243.
- [13] C V, Kp M, Damodaran S P. Amine-functionalized reduced graphene oxide-supported silver nanoparticles for superior catalytic reduction of organic pollutants [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(42): 96114–96124.
- [14] Yang X, Li D, Zhai J, *et al.* Pickering emulsion prepared by bi-functional graphene oxide as efficient catalyst for aqueous nucleophilic substitution reactions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 585: 124138–124138.
- [15] Zhu J, Wang F, Li D, *et al.* Amine functionalized graphene oxide stabilized pickering emulsion for highly efficient Knoevenagel condensation in aqueous medium [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(7): 1909–1922.
- [16] Wu Y, Zeng X, Ren T, *et al.* The emulsifying and tribological properties of modified graphene oxide in oil-in-water emulsion [J]. *Tribology International*, 2017, 105: 304–316.
- [17] Chen R, Jiang Y, Xing W, *et al.* Fabrication and catalytic properties of palladium nanoparticles deposited on a silanized asymmetric ceramic support [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(8): 4405–4411.
- [18] Valentini L, Bon S B, Monticelli O, *et al.* Deposition of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes on graphene oxide sheets immobilized onto an amino-silane modified silicon surface [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(13): 6213–6217.
- [19] Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C, *et al.* Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets [J]. *Nano Lett*, 2008, 8(1): 36–41.
- [20] Zhou X F, Lu X J. Co(salen) supported on graphene oxide for oxidation of lignin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(44): 44133.
- [21] Nakhate A V, Yadav G D. Palladium nanoparticles supported carbon based graphene oxide monolith as catalyst for sonogashira coupling and hydrogenation of nitrobenzene and alkenes [J]. *ChemistrySelect*, 2016, 1(13): 3954–3965.
- [22] Mohire S S, Yadav G D. Selective synthesis of hydrocinnamaldehyde over bimetallic Ni-Cu nanocatalyst supported on graphene oxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(28): 9083–9093.
- [23] Hsiao M C, Liao S H, Yen M Y, *et al.* Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(11): 3092–3099.
- [24] Zhao Y, Ding H, Zhong Q. Preparation and characterization of aminated graphite oxide for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(10): 4301–4307.
- [25] Jiang H, Sun X, Du Y, *et al.* Catalytic activity of palladium nanoparticles immobilized on an amino-functionalized ceramic membrane support [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(12): 1990–1996.
- [26] Siwińska-Stefańska K, Fluder M, Tylus W, *et al.* Investigation of amino-grafted TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide hybrids as a novel photocatalyst used for decomposition of selected organic dyes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 212: 395–404.
- [27] Kołodziej M, Drelinkiewicz A, Lalik E, *et al.* Activity/selectivity control in Pd/H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> catalyzed cinnamaldehyde hydrogenation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 515: 60–71.
- [28] Qian B, Wang F, Li D, *et al.* Preparation of a pickering emulsion by modification of an amine-functionalized graphene oxide surface with organosilane; Efficient catalyst for the Knoevenagel condensation of malononitrile with aldehydes at mild temperature [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(15): 5995–6002.
- [29] Xie X, Wang Y, Li X, *et al.* Pickering emulsions stabilized by amphiphilic carbonaceous materials derived from wheat straw [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 558: 65–72.
- [30] Li Y, Cheng H, Lin W, *et al.* Solvent effects on heterogeneous catalysis in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over a conventional Pd/C catalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(14): 3580–3589. ■