

载体晶粒尺寸对 AuPd/CePO₄ 催化苯甲醇氧化性能的影响

王哲^{1*}, 李晓良²

(1. 太原工业学院化学与化工系, 山西 太原 030008;

2. 太原理工大学化学与化工学院, 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要:以硝酸铈和磷酸氢二铵为原料,通过调控水热合成温度制备了 3 种不同晶粒尺寸的 CePO₄ 纳米棒 (CePO₄-100、CePO₄-150 和 CePO₄-200),利用溶胶-固载法负载 AuPd 合金,将制备的 AuPd/CePO₄ 催化剂应用于苯甲醇无溶剂催化氧化性能研究。结果表明,CePO₄ 的晶粒尺寸对 AuPd/CePO₄ 的苯甲醇催化氧化性能产生显著影响,且 AuPd/CePO₄ 催化剂表现出较好的循环稳定性。同时,利用 XRD、TEM、XPS 和 ICP-AES 等手段对催化剂结构进行表征分析,发现载体上合适的晶粒尺寸和规整的形貌有利于在其表面形成较为丰富的活性氧物种,并使负载的 AuPd 颗粒尺寸更小,是 AuPd/CePO₄-150 取得优异催化性能的关键。

关键词:CePO₄ 纳米棒; AuPd; 苯甲醇; 催化氧化; 无溶剂; 水热法

中图分类号:TQ244

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)04-0174-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.030

Effect of support grain size on catalytic performance of AuPd/CePO₄ for benzyl alcohol oxidation

WANG Zhe^{1*}, LI Xiao-liang²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Using cerium nitrate and diammonium hydrogen phosphate as raw materials, three types of CePO₄ nanorods (CePO₄-100, CePO₄-150, and CePO₄-200) with different grain sizes are prepared through adjusting the hydrothermal synthesis temperature. Subsequently, AuPd alloy is loaded onto CePO₄ nanorods via the sol-immobilization method to prepare AuPd/CePO₄ catalysts that are employed for the solvent-free catalytic oxidation of benzyl alcohol. Results indicate that the grain size of CePO₄ significantly impacts on the catalytic performance of AuPd/CePO₄ for benzyl alcohol oxidation, and the prepared AuPd/CePO₄ catalyst exhibits good cyclic stability. Additionally, the catalyst structure is analyzed and characterized by means of XRD, TEM, XPS, and ICP-AES. It is found that an appropriate grain size and regular morphology of the support facilitates the formation of the richer surface active oxygen species on the catalyst surface, and followed for the smaller AuPd particle size, which are the key factors contributing to the superior catalytic performance of AuPd/CePO₄-150.

Key words: CePO₄ nanorod; AuPd; benzyl alcohol; catalytic oxidation; solvent-free; hydrothermal method

苯甲醛作为一种重要的有机化工中间体,在医药、香料、食品和农药等领域应用广泛^[1-2]。传统的苯甲醛生产工艺主要有氯化苯水解法和甲苯催化氧化法,因前者所得的苯甲醛中有氯残留限制了其在医药和食品行业的应用,而后者所得苯甲醛的收率偏低且反应条件较为苛刻,从而导致上述 2 种工艺的应用受到了限制^[3]。因此,亟需开发一种绿色、高效、产品无氯的苯甲醛生产工艺。

以氧气或空气为氧化剂,采用苯甲醇无溶剂液相催化氧化制备苯甲醛工艺,因其原料廉价、工艺简

单、绿色环保及所得产品无氯等优势引起研究人员的广泛关注^[4]。苯甲醇催化氧化工艺的核心技术在于催化剂。负载型 AuPd 催化剂在苯甲醇催化氧化反应中显示出优异的催化性能:一方面 Au 原子利用电子效应吸引 Pd 原子上的电子,从而增强 Pd 与载体之间的相互作用进而提高催化活性;另一方面 Au 原子隔离 Pd 位点的几何效应在一定程度上抑制了歧化反应的发生,从而提升了目标产物苯甲醛的选择性^[5-6]。研究人员制备了各种负载型 AuPd 催化剂,如 AuPd/CeO₂、AuPd/TiO₂ sheet、

收稿日期:2024-11-22;修回日期:2025-02-06

基金项目:来晋工作优秀博士(后)科研资助项目(2023LJ014);山西省基础研究计划(自由探索类)自然科学研究面上项目(20210302123093)

作者简介:王哲(1987-),女,博士,讲师,研究方向为醇催化氧化,通讯联系人,wangzhe01@tit.edu.cn。

AuPd/SBA-15 等,从不同角度对其催化氧化苯甲醇性能进行考察,载体的形貌、AuPd 负载方式及 AuPd 颗粒尺寸等因素均对苯甲醇催化氧化性能发挥着重要作用^[7-9]。CePO₄ 作为一种棒状结构的催化剂载体,具有优异的热稳定性、化学稳定性、氧化还原性能和较为丰富的表面酸性位,在很多反应中显示出优异的催化性能。Wisniewska 等^[10]将制备的 Au/CePO₄ 应用于无碱条件下的葡萄糖选择性氧化,发现由于氧气在 CePO₄ 表面展现出较高的亲和性和迁移能力,使葡萄糖在 Au/CePO₄ 催化剂上的 TOF 值分别是 Au/CeO₂ 和 Au/TiO₂ 上的 2.5 倍和 1.5 倍。Romero-Sarria 等^[11]制备了 Au/CePO₄ 催化剂并应用于 CO 催化氧化研究,结果表明 CePO₄ 载体表面的氧空位可以与气相中的氧之间相互作用形成过氧物种,从而使 Au/CePO₄ 显示出优异的低温催化氧化性能。Zeng 等^[12]分别制备了无定型和晶态结构的 CePO₄ 催化剂,并应用于氨气选择性催化还原氮氧化物(NH₃-SCR)反应,发现无定型 CePO₄ 在低温区域具有优异的催化活性,而具有晶态结构的 CePO₄ 在高温条件下显示出优异的催化性能。

目前,未见将 CePO₄ 载体负载 AuPd 并应用于苯甲醇催化氧化的相关研究报道。鉴于此,笔者通过调控水热合成温度制备了 3 种不同晶粒尺寸的 CePO₄ 纳米棒,随后通过溶胶-固载技术负载 AuPd 合金,制得了 AuPd/CePO₄ 并将其应用于苯甲醇无溶剂催化氧化性能研究。利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)对催化剂进行分析与表征。结合催化剂的反应性能,探究 AuPd/CePO₄ 催化剂在苯甲醇催化氧化中结构和性能之间的构效关系。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

苯甲醇(质量分数≥99%)、氯化钯(质量分数≥99.9%)、氯金酸(质量分数≥99.9%)、六水合硝酸铈(质量分数≥99.5%)、硼氢化钠(质量分数≥98%)、聚乙烯醇(*M_w* 9 000~10 000)、磷酸氢二胺(质量分数≥98.5%),阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;N₂(>99.999%)、H₂(>99.999%)、O₂(>99.999%),太钢(集团)比欧西气体有限公司生产;去离子水,实验室自制。

1.2 催化剂的制备

首先将 2.6 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 0.792 g

(NH₄)₂HPO₄ 分别溶于 30 mL 和 40 mL 去离子水中,随后向 Ce(NO₃)₃ 溶液中滴加(NH₄)₂HPO₄ 溶液,待滴加完毕后将所得混合物在室温下继续搅拌 1 h;然后将其转移至 100 mL 水热釜中于 100℃ 下处理 96 h,再将其冷却至室温;所得混合物经过滤、洗涤和干燥后于 500℃ 焙烧处理 5 h,所得催化剂载体标记为 CePO₄-100。其余条件不变,仅将水热合成温度改为 150℃ 和 200℃,所得催化剂载体分别标记为 CePO₄-150 和 CePO₄-200。

在室温条件下向 500 mL 去离子水中分别加入 1 mL Au 质量浓度为 10 mg/mL 的氯金酸溶液和 1 mL Pd 质量浓度为 10 mg/mL 的氯化钯溶液并搅拌 15 min,接着向混合溶液中加入 3 mL 质量浓度为 8 mg/mL 的 PVA 溶液继续搅拌 15 min,然后向混合溶液中加入 2 mL 质量浓度为 15 mg/mL 的 NaBH₄ 溶液继续搅拌 30 min,接着向混合溶液中加入 0.98 g CePO₄ 载体,并用 H₂SO₄ 将混合溶液的 pH 调节至 1~2,继续搅拌 1 h,最后将所得产物经去离子水洗涤和干燥后得到催化剂 AuPd/CePO₄。用 CePO₄-100、CePO₄-150 和 CePO₄-200 这 3 种载体制备的催化剂分别标记为 AuPd/CePO₄-100、AuPd/CePO₄-150 和 AuPd/CePO₄-200。

1.3 催化剂结构表征

利用日本理学 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪对催化剂的晶相进行分析,扫描范围 10~60°,扫描速度为 5°/min,Cu 靶为阳极靶。利用 JEM-2100 电子显微镜观察催化剂的微观形貌并统计催化剂表面上 Au 和 Pd 的颗粒尺寸。利用 AXIS supra 的 X 射线光电子能谱仪分析催化剂的表面化学性质,以 Al Kα 靶为激发源,元素的结合能用 C 1s(284.6 eV)进行校正。利用安捷伦 735-ES 型 ICP-AES 测定催化剂样品中 Au 和 Pd 的实际含量。

1.4 苯甲醇催化氧化活性评价

首先,将 50 mg 催化剂和 15 mL 苯甲醇分别投放到容量为 50 mL 的玻璃反应釜内;随后,利用氧气对反应釜进行 5 次置换并将其密封;利用氧气对反应釜进行加压至 0.3 MPa;将反应温度设定为 120℃,并将搅拌速度调整至 1 000 r/min;在反应过程中,始终保持反应釜与氧气瓶连接,以便及时补充因反应而消耗的氧气。待反应结束后,以对二甲苯作为内标物,采用气相色谱仪对产物进行定量分析。

催化剂的循环稳定性测试是将反应后的产物经离心分离后回收催化剂,接着用丙酮将催化剂清洗 3 次,然后将所得产物于 80℃ 下干燥处理 18 h,最后

将其应用于循环稳定性测试。

苯甲醇转化率 (X)、苯甲醛的选择性 (S) 和苯甲醇在催化剂上的转化频率 (TOF 值) 计算式如下:

$$X = [(n_{\text{苯甲醇, 起始}} - n_{\text{苯甲醇, 终止}}) / n_{\text{苯甲醇, 起始}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$S = [n_{\text{苯甲醛}} / (n_{\text{苯甲醇, 起始}} - n_{\text{苯甲醇, 终止}})] \times 100\% \quad (2)$$

$$TOF = \{ (n_{\text{苯甲醇, 起始}} \times X) / [(n_{\text{Au}} + n_{\text{Pd}}) \times t] \} \times 100\% \quad (3)$$

$(X \leq 15\%)$

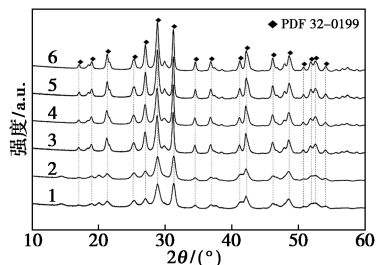
式中: $n_{\text{苯甲醇, 起始}}$ 和 $n_{\text{苯甲醇, 终止}}$ 分别为苯甲醇反应前后的物质的量; t 为反应时间; n_{Au} 和 n_{Pd} 分别为参与反应催化剂中 Au 和 Pd 的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征分析

2.1.1 XRD 分析

CePO₄ 载体和 AuPd/CePO₄ 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 所制备的 CePO₄ 分别在 17.0、18.9、21.2、25.3、26.9、28.8、31.1、34.5、36.8、41.2、42.1、46.0、48.6、50.6、51.7、52.5° 和 54.1° 等处检测到衍射峰, 这与 CePO₄ 的标准卡片 (PDF 32-0199) 相一致。3 种制备条件下获得的 CePO₄ 的峰强度存在较大差异, 根据最强衍射峰的位置信息, 利用谢乐公式分别计算了 3 种 CePO₄ 的晶粒尺寸, 其大小顺序为: CePO₄-100 (11.3 nm) < CePO₄-150 (20.7 nm) < CePO₄-200 (27.6 nm), 证明了 3 种不同晶粒尺寸 CePO₄ 的成功合成。同时发现所制备的 AuPd/CePO₄ 催化剂的衍射峰与 CePO₄ 载体基本一致, 在其表面并没有检测到 Au 和 Pd 的衍射峰, 一方面与活性组分 AuPd 处于高度分散状态有关; 另一方面由于催化剂表面负载的 AuPd 颗粒尺寸较小, 低于 XRD 的检测下限^[1]。



1—CePO₄-100; 2—AuPd/CePO₄-100; 3—CePO₄-150;
4—AuPd/CePO₄-150; 5—CePO₄-200; 6—AuPd/CePO₄-200

图 1 CePO₄ 载体和 AuPd/CePO₄ 催化剂的 XRD 图谱

2.1.2 TEM 分析

催化剂 AuPd/CePO₄ 的 TEM 图及 AuPd 的颗粒

尺寸统计分布如图 2 所示。从图 2 中可以看出, CePO₄-100 呈现不规整性形貌, 纳米棒的直径范围介于 14~35 nm 之间, 而长度则变化于 20~130 nm 之间; 相比之下, CePO₄-150 的形貌更为规整, 其纳米棒的直径处于 15~22 nm 之间, 长度在 140~200 nm 左右, 且 AuPd 颗粒在其表面分布的也较为均匀; 对于 CePO₄-200 纳米棒, 其直径较小, 介于 8~17 nm 之间, 长度在 250 nm 左右。结合 XRD 的分析结果可以发现, CePO₄ 纳米棒的长度变化与晶粒尺寸变化趋势一致。

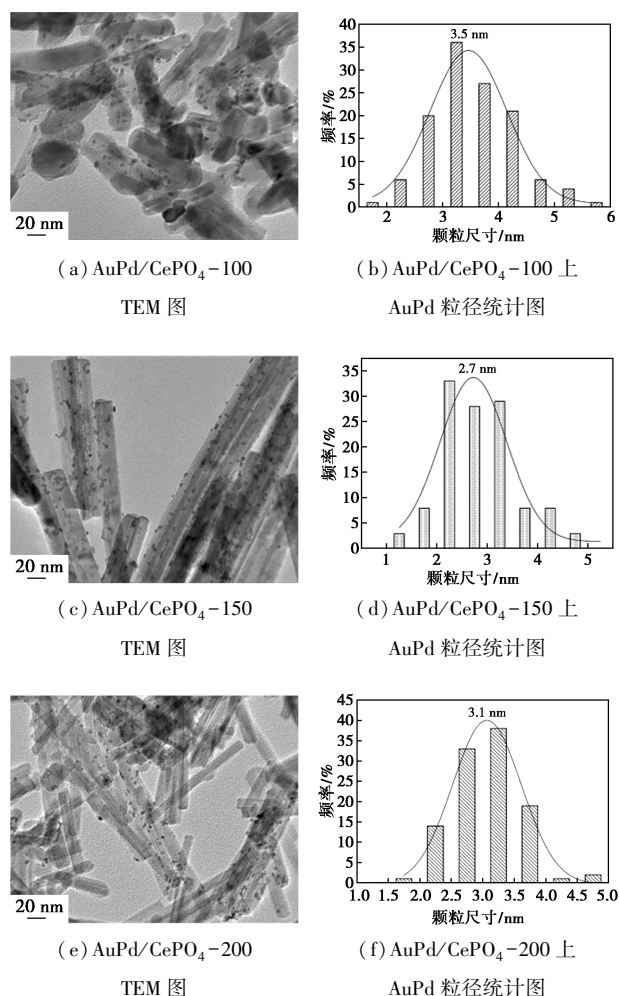
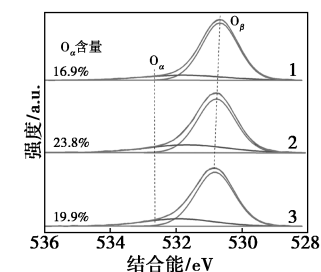
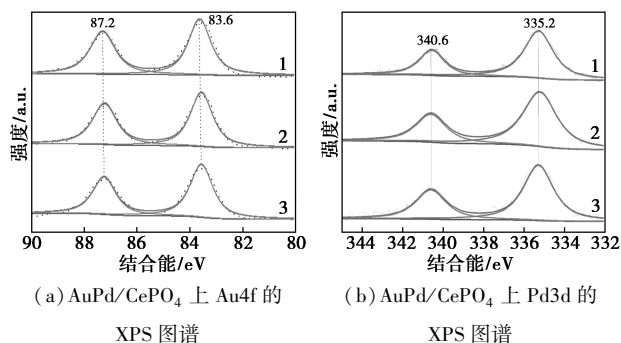


图 2 AuPd/CePO₄ 的 TEM 图和 AuPd 颗粒尺寸分布图

此外, 通过 AuPd/CePO₄ 上 AuPd 的颗粒尺寸的统计图发现, AuPd/CePO₄-150 上 AuPd 的平均颗粒尺寸为 2.7 nm, 而 AuPd/CePO₄-100 和 AuPd/CePO₄-200 上 AuPd 的平均粒径分别为 3.5 nm 和 3.1 nm, 说明 AuPd 在 CePO₄-150 上具有更高的分散度, 而导致 AuPd/CePO₄ 上 AuPd 粒径差异的原因是 CePO₄ 载体结构和表面性质的不同。

2.1.3 XPS 分析

为了进一步分析催化剂的表面性质差异,利用 XPS 对 AuPd/CePO₄ 催化剂表面的 Au、Pd 和 O 元素的状态进行分析,结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出, AuPd/CePO₄-100、AuPd/CePO₄-150 和 AuPd/CePO₄-200 中 Au4f_{5/2} 和 Au4f_{7/2} 在光谱图上的结合能分别位于 87.2 eV 和 83.6 eV,而 Au⁰ 在 4f_{5/2} 和 4f_{7/2} 轨道的标准结合能分别为 87.7eV 和 84.0eV^[14],其分别向较低结合能方向移动了 0.5 eV 和 0.4 eV,这是因为 Au 的电负性大于 Pd 的电负性,在形成 AuPd 合金的过程中电荷从 Pd 向 Au 发生了部分转移^[18]。



(c) AuPd/CePO₄ 上 O1s 的 XPS 图谱
1—AuPd/CePO₄-100; 2—AuPd/CePO₄-150;
3—AuPd/CePO₄-200

图 3 AuPd/CePO₄ 催化剂上 Au4f、Pd3d 和 O1s 的 XPS 图谱

从图 3(b)中可以看出, Pd3d 在 AuPd/CePO₄ 上也有 2 个特征峰 Pd3d_{3/2} 和 Pd3d_{5/2}, 分别位于 340.6 eV 和 335.2 eV, 进一步证实了 Pd 是以 Pd⁰ 而不是 Pd²⁺ 的形式结合到 AuPd 合金中^[19]。根据文献[8]中的报道, Pd⁰ 在 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 处的结合能分别位于 340.4 eV 和 335.0 eV, 而在 AuPd/CePO₄ 中的 Pd 向高结合能方向迁移了大约 0.2 eV, 进一步证明了在 Au 和 Pd 之间存在电子相互作用。根据 Au 和 Pd 的 XPS 分析结果, AuPd/CePO₄ 催化剂上 Au4f 结合能发生蓝移, 而 Pd3d 结合能发生红移, 也进一步证实了 Au 和 Pd 之间是以 AuPd 合金的形

式存在于催化剂上。同时, 考虑到 Au 的电负性大于 Pd 的电负性, 在 AuPd 合金中 Au 和 Pd 之间的协同效应能促使 Au 带负电荷而 Pd 带正电荷, 进而强化 Pd 原子和氧气分子之间的强相互作用, 从而可以加强催化活性^[20]。

从图 3(c)中可以看出, O1s 光谱可以分成 2 个峰, 结合能在 530.7 eV 和 532.6 eV 处的光谱峰分别对应 CePO₄ 中的晶格氧物种(标记为 O_β)和活性氧物种(标记为 O_α)。活性氧物种的相对含量根据 O_α/(O_α+O_β) 进行计算, 与 AuPd/CePO₄-100(16.9%) 和 AuPd/CePO₄-150(19.9%) 相比, AuPd/CePO₄-150 上活性氧物种 O_α 的质量分数为 23.8%, 表面的氧空位数量最多。这种活性氧物种含量的差异是由载体晶粒尺寸的不同而引起的。

2.1.4 ICP-AES 分析

Au 和 Pd 在 3 种 AuPd/CePO₄ 催化剂中的理论质量分数和实际质量分数如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 93% 以上的 Au 和 Pd 都成功负载到催化剂表面。同时, 借助 ICP-AES 测定的实际数值与理论数值之间仍存在一定量的偏差, 这一方面与仪器分析过程中存在的测量误差有关; 另一方面是由于部分的 Au 和 Pd 与催化剂表面的相互作用较弱, 导致其在催化剂制备过程中的过滤和洗涤环节造成流失^[16]。

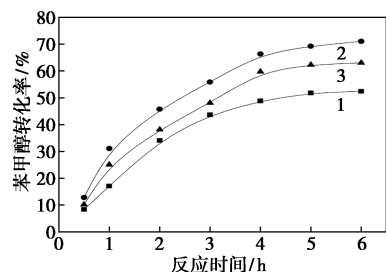
表 1 AuPd/CePO₄ 催化剂中 Au 和 Pd 的含量

催化剂	w(Au)/%		w(Pd)/%		n(Au)/ n(Pd)
	理论值	实际值	理论值	实际值	
AuPd/CePO ₄ -100	1.0	0.95	1.0	0.94	0.54
AuPd/CePO ₄ -150	1.0	0.96	1.0	0.98	0.55
AuPd/CePO ₄ -200	1.0	0.93	1.0	0.97	0.55

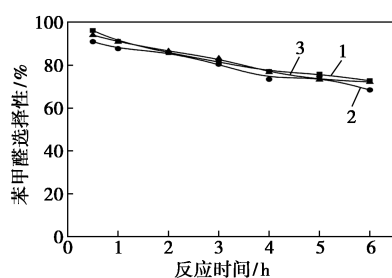
2.2 催化性能评价

以氧气为氧化剂, 在无溶剂条件下考查了 AuPd/CePO₄ 催化剂对苯甲醇催化氧化性能的影响, 结果如图 4 和表 2 所示。从图 4 和表 2 中可以看出, 随着反应时间的延长, 苯甲醇的转化率不断提高而苯甲醛的选择性呈下降趋势。AuPd/CePO₄-150 在反应过程中始终保持较高的转化率, 在反应 3 h 时苯甲醇的转化率达到 55.87%, 反应 6 h 时苯甲醇转化率趋于平稳并达到 71.02%。而在相同反应条件下, AuPd/CePO₄-100 和 AuPd/CePO₄-200 在反应 6 h 时苯甲醇的转化率分别为 52.41% 和 63.04%。3 种不同状态的 AuPd/CePO₄ 在反应过程中均展示出相对较高的苯甲醛的选择性, 当反应达

到 6 h 时, AuPd/CePO₄-100、AuPd/CePO₄-150 和 AuPd/CePO₄-200 上苯甲醛的选择性分别为 72.74%、68.42% 和 72.16%。



(a) 苯甲醇转化率



(b) 苯甲醛选择性

1—AuPd/CePO₄-100; 2—AuPd/CePO₄-150;
3—AuPd/CePO₄-200

图 4 AuPd/CePO₄ 催化剂上苯甲醇转化率及苯甲醛选择性

从表 2 中也可以看出, 苯甲醇在催化转化过程中除了生成主产物苯甲醛外, 还会同时生成甲苯、苯甲酸苄酯和苯等副产品, 这与文献[13-15]中的研究报道结果相一致。苯甲醇在前 3 h 内转化速率较快, 但在接下来的 3 h 内转化速率明显放缓, 这源于反应物苯甲醇与生成物苯甲醛、甲苯、苯甲酸苄酯及苯之间在催化剂表面的活性位点上存在激烈的竞争吸附。

表 2 AuPd/CePO₄ 催化剂反应 6 h 时的产物选择性

产物	Au-Pd/CePO ₄ -100	Au-Pd/CePO ₄ -150	Au-Pd/CePO ₄ -200
	选择性/%	选择性/%	选择性/%
苯甲醛	72.73	68.41	72.13
甲苯	16.14	19.92	18.51
苯甲酸苄酯	8.16	7.35	6.52
苯	0.21	0.43	0.38
其他	2.76	3.89	2.46

为了进一步阐明催化剂结构与性能之间的构效关系, 根据反应 0.5 h 时的转化率分别计算了苯甲醇在 3 种 AuPd/CePO₄ 催化剂上的 TOF 值, 结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出, AuPd/CePO₄-150

上的 TOF 值最大为 5 115 h⁻¹, 其次为 AuPd/CePO₄-200(4 071 h⁻¹) 和 AuPd/CePO₄-100(3 337 h⁻¹)。

表 3 苯甲醇在 AuPd/CePO₄ 催化剂上的 TOF 值

催化剂名称	AuPd/CePO ₄ -100	AuPd/CePO ₄ -150	AuPd/CePO ₄ -200
TOF 值/h ⁻¹	3337	4071	5115

此外, 为了进一步考查催化剂的循环稳定性, 将反应 3 h 后的催化剂循环套用 3 次, 结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出, AuPd/CePO₄-150 催化剂在循环套用 3 次后反应转化率从 55.87% 下降到 51.64%, 催化活性下降了 7.57%; 而 AuPd/CePO₄-100 和 AuPd/CePO₄-200 的催化活性分别下降了 11.48% 和 12.35%, 表明 AuPd/CePO₄-150 催化剂具有较好的循环稳定性。根据文献[17], 负载型 AuPd 催化剂在循环过程中的活性下降, 一方面与 AuPd 活性组分在循环过程中从催化剂表面脱落有关; 另一方面与 AuPd 吸附苯甲醛等产物发生部分中毒有关。综上所述, AuPd/CePO₄-150 催化剂在苯甲醇转化过程中表现出较好的催化活性和反应稳定性。

表 4 AuPd/CePO₄ 催化剂的循环稳定性

催化剂名称	苯甲醇转化率/%		
	第 1 次循环	第 2 次循环	第 3 次循环
AuPd/CePO ₄ -100	41.08	39.42	38.65
AuPd/CePO ₄ -150	54.06	52.89	51.64
AuPd/CePO ₄ -200	46.21	44.83	42.15

通常, 贵金属催化剂在醇催化氧化反应过程中存在较强的颗粒尺寸效应, 颗粒尺寸越小, 苯甲醇催化氧化性能越好, 这是由于较小的 AuPd 颗粒导致金属和载体之间的外围界面长度增加, 从而更有效地吸附苯甲醇和氧气, 并利用载体中晶格氧和活性氧分别活化苯甲醇和氧气, 从而促进苯甲醇的催化氧化^[3-4]。因此, 结合上述催化剂结构表征分析与催化性能评价结果发现, 具有不同载体晶粒尺寸的 AuPd/CePO₄ 催化剂, 其表面上较高的活性氧化物种质量分数和较小的 AuPd 颗粒尺寸在苯甲醇催化氧化反应中发挥着关键作用。

3 结论

通过水热法合成了 3 种不同晶粒尺寸的 CePO₄ 纳米棒, 并通过溶胶-固载法在 CePO₄ 表面负载了平均颗粒尺寸在 2.7~3.5 nm 的 AuPd 颗粒制得

AuPd/CePO₄ 催化剂,并将其应用于无溶剂条件下的苯甲醇催化氧化研究,其中 AuPd/CePO₄-150 上的 TOF 值最大为 5 115 h⁻¹,经循环使用 3 次后转化率仅下降了 7.57%,显示出较好的催化氧化性能。通过 XRD、XPS 和 TEM 表征结果发现 CePO₄ 载体合适的晶粒尺寸和规整的形貌有利于在 AuPd/CePO₄ 催化剂表面形成较为丰富的活性氧物种和较小的 AuPd 颗粒尺寸,这是其取得优异催化性能的关键。

参考文献

- [1] 郭晓宇,李冬晨,赵炜,等. Au-Pd/MnO₂ 催化剂的制备及其苯甲醇氧化性能[J]. 化工进展, 2023, 42(10): 5223-5231.
- [2] 王园园,董省身,宋华,等. Co₃O₄/HY 选择性催化苯甲醇氧化合成苯甲醛的研究[J]. 现代化工, 2022, 42(7): 114-119.
- [3] 李冬晨,郭晓宇,王哲,等. TiO₂ 氧空位含量对 AuPd/TiO₂ 催化氧化苯甲醇反应性能的影响[J]. 精细化工, 1-13 [2024-11-16]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20231061>.
- [4] Li X, Zhao L, Douthwaite M, et al. Solvent-free benzyl alcohol oxidation using spatially separated carbon-supported Au and Pd nanoparticles[J]. ACS Catalysis, 2024, 14: 16551-16561.
- [5] Enache D I, Edwards J K, Landon P, et al. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts[J]. Science, 2006, 311(5759): 362-365.
- [6] Dimitratos N, Lopez-Sanchez J A, Morgan D, et al. Solvent-free oxidation of benzyl alcohol using Au-Pd catalysts prepared by sol immobilisation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(25): 5142-5153.
- [7] Li X, Feng J, Perdjon M, et al. Investigations of supported Au-Pd nanoparticles on synthesized CeO₂ with different morphologies and application in solvent-free benzyl alcohol oxidation[J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144473.
- [8] Wang Z, Feng J, Li X, et al. Au-Pd nanoparticles immobilized on TiO₂ nanosheet as an active and durable catalyst for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 588: 787-794.
- [9] Da Silva J M, Sousa R C, Costa J C S, et al. Base-free benzyl alcohol aerobic oxidation catalyzed by AuPdNPs supported on SBA-15 and TiO₂/SBA-15 mesoporous materials[J]. Catalysis Letters, 2022, 152(2): 585-599.
- [10] Wisniewska J, Sobczak I, Pietrowski M, et al. Cerium (III) phosphate as a promising support for gold catalysts addressed to selective oxidation of glucose under base-free conditions[J]. Applied Surface Science, 2025, 681: 161454.
- [11] Romero-Sarria F, Domínguez M I, Centeno M A, et al. CO oxidation at low temperature on Au/CePO₄: Mechanistic aspects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 107(3/4): 268-273.
- [12] Zeng Y, Zhang S. Revealing active species of CePO₄ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(8): 1232-1237.
- [13] Li X, Feng J, Sun J, et al. Solvent-free catalytic oxidation of benzyl alcohol over Au-Pd bimetal deposited on TiO₂: Comparison of rutile, brookite, and anatase[J]. Nanoscale Research Letters, 2019, 14: 1-9.
- [14] Wang Z, Zhang B, Yang S, et al. Dual Pd²⁺ and Pd⁰ sites on CeO₂ for benzyl alcohol selective oxidation[J]. Journal of Catalysis, 2022, 414: 385-393.
- [15] Zhang L, Chen R, Tu Y, et al. Revealing the crystal facet effect of ceria in Pd/CeO₂ catalysts toward the selective oxidation of benzyl alcohol[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(4): 2202-2213.
- [16] Khawaji M, Chadwick D. Au-Pd bimetallic nanoparticles immobilised on titanate nanotubes: A highly active catalyst for selective oxidation[J]. ChemCatChem, 2017, 9(23): 4353-4363.
- [17] Khawaji M, Chadwick D. Selective oxidation using Au-Pd catalysts: Role of the support in the stabilization of colloidal Au-Pd NPs[J]. Catalysis Today, 2020, 348: 203-211.
- [18] Zhang M, Zhang X, Lv M, et al. Ethanol oxidation via 12 electron pathway on spiky Au@AuPd nanoparticles assisted by near-infrared light[J]. Small, 2023, 19(18): 2205781.
- [19] Xu J, White T, Li P, et al. Biphasic Pd-Au alloy catalyst for low-temperature CO oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(30): 10398-10406.
- [20] Wang Z, Song Y, Zou J, et al. The cooperation effect in the Au-Pd/LDH for promoting photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(1): 268-275. ■
- [20] hybrid nanospheres[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 88: 1245-1251.
- [20] 向艳平,刘健,田益,等. 生物质化学品 5-乙氧基甲基糠醛的催化合成进展[J]. 精细化工, 2020, 37(11): 2238-2245.
- [21] Yang F, Tang J J, Ou R, et al. Fully catalytic upgrading synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural over recyclable layered-niobium-molybdate solid acid[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256: 117786.
- [22] Dai J, Zhu L, Tang D, et al. Sulfonated polyaniline as a solid organo-catalyst for dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural[J]. Green Chemistry, 2017, 19(8): 1932-1939. ■

(上接第 173 页)

- [17] Xiao H, Zhang Y T, Gong J R, et al. Carbon quantum dots-functionalized UiO-66-NH₂ enabling efficient infrared light conversion of 5-hydroxymethylfurfuryl with waste ethanol into 5-ethoxymethylfurfural[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(16): 10437.
- [18] Wang H L, Deng T S, Wang Y X, et al. Efficient catalytic system for the conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural[J]. Bioresour Technol, 2013, 136(5): 394-400.
- [19] Li H, Govind K S, Kotni R, et al. Direct catalytic transformation of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural with acid-base bifunctional