

层状 Pd/NiAl-LDH-GO 催化剂的制备及其偶联反应性能研究

黄俊浩, 杨泽华, 单媛媛*, 郭春丽

(太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:通过温和水热法制备得到片-片耦合的镍基水滑石-氧化石墨烯复合材料(NiAl-LDH-GO)。采用 XRD、FT-IR、拉曼光谱、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等表征方法,研究了该复合材料的结构特征和形貌。以 NiAl-LDH-GO 复合材料为载体,通过控制焙烧温度,成功制备催化性能优异的片层状 Pd/NiAl-LDH-GO 催化剂。发现仅以水作为溶剂时, Pd/NiAl-LDH-GO 在 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应中催化碘苯转化率高达 99%,活性显著高于未经焙烧的 Pd/NiAl-LDH-GO 催化(71%),而且该催化剂还具备良好的稳定性和可回收性,在 5 次循环试验中,活性衰减率低于 2%。

关键词:氧化石墨烯;水滑石;Pd 纳米粒子;Suzuki-Miyaura 交叉偶联

中图分类号:TQ243.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)11-0184-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.031

Preparation of lamellar Pd/NiAl-LDH-GO catalyst and its application in coupling reaction

HUANG Jun-hao, YANG Ze-hua, SHAN Yuan-yuan*, GUO Chun-li

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract:The sheet-by-sheet coupled nickel-based hydroxide-graphene oxide composite (NiAl-LDH-GO) is prepared via a mild hydrothermal method, and its structural characteristics and morphology are characterized by means of XRD, FT-IR, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). Using the NiAl-LDH-GO composite as a support, a lamellar Pd/NiAl-LDH-GO catalyst with excellent catalytic performance is successfully prepared through controlling the calcination temperature. It is found that when water is used as the sole solvent, Pd/NiAl-LDH-GO catalyst delivers an iodobenzene conversion rate as high as 99% in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, and its activity is significantly higher than that (71%) of the uncalcined Pd/NiAl-LDH-GO catalyst. The lamellar Pd/NiAl-LDH-GO catalyst also has good stability and recyclability, and its activity decay rate is less than 2% after five cycle tests.

Key words: graphene oxide; hydroxide; Pd nanoparticles; Suzuki-Miyaura cross coupling

在有机化合物合成领域,如药物^[1]、农用化学品^[2]、储能材料^[3]和功能聚合物^[4]的合成过程,过渡金属催化交叉偶联反应始终作为一种不可或缺的工具,为各类目标产物的构建提供坚实保障。其中形成 C—C 键的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应由于具有相对温和的反应条件、无毒以及有机硼衍生物的广泛可用性而具有重要的意义^[5]。由于 Pd 均相催化剂具有更高的溶解性和更多的催化活性位,早期 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应研究均以均相 Pd 催化剂为主^[6],该催化剂往往是以配体的形式存在^[7],实际应用中面临造价高、反应结束后难以分离、回收和再利用等问题。为了克服这些困难,人们开发了不同的负载型 Pd 催化剂,例如将 Pd 固定在金属氧化物^[8]、碳材料^[9]、沸石^[10]、水滑石^[11]等载

体上。然而,由于反应动力学的限制,与均相催化相比,非均相催化中反应物需要在催化剂表面进行吸附和反应,溶剂的极性、黏度或挥发性等均会影响催化剂的活性和稳定性。Maleki 等^[12]在研究邻苯二胺功能化 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒负载 Pd 催化芳基卤化物与苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应时,通过对多种溶剂进行筛选,发现以二氯甲烷作为溶剂时可以获得更高的产物收率。随着绿色化学的发展,毒性和挥发性有机溶剂逐渐被新型、可回收的反应介质所取代^[13]。近年人们发现,将适量的水引入 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应中可以提高活性。例如 Guo 等^[14]以弱胺碱促进 Ni 氧化加成配合物和 Ni μ -羟基二聚体的平衡,开发了一种以水作为助溶剂低金属负载(摩尔分数 0.5%)的 Suzuki-Miyaura 交

收稿日期:2025-02-13;修回日期:2025-09-11

基金项目:国家自然科学基金项目(22178243)

作者简介:黄俊浩(2000-),男,硕士,研究方向为碳基材料催化,hjh2562c@163.com;单媛媛(1987-),女,博士,讲师,研究方向为多相催化、功能碳材料,通讯联系人,shanyuanyuan@tyut.edu.cn。

又偶联反应体系。有鉴于此,制备适用于纯水体系的负载型 Pd 基催化剂,符合绿色化学的要求。

已报道的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应的催化剂包括 Pd、Cu、Ni 等,其中 Pd 被证明是催化效率最高的金属催化剂^[15]。最近研究表明,其他金属部分替代纯 Pd 制备得到的 Pd 基双金属纳米颗粒催化剂如 PdAu、PdAg、PdCu、PdZn 或 PdNi 等在 Suzuki-Miyaura 偶联反应中也具有较优的催化活性^[16-20],尤其是涉及丰富的非贵金属 Cu 和 Ni 时。在双金属催化过程中,Pd 基双金属催化剂不仅保留 Pd 催化活性高的优点,而且克服纯 Pd 催化稳定性差的问题。研究发现,当非贵金属靠近 Pd 时,2 种金属的电负性差异驱动电子转移,这将会使 Pd 周围的电子密度增加,从而提高 Pd 基双金属催化剂的活性^[21]。其中 PdNi 双金属纳米颗粒由于低成本和高活性被广泛关注,但在负载金属的过程中可能会出现分布不均匀导致团聚从而降低催化活性的问题。

层状双氢氧化物(LDHs)-水滑石是由位于层板上的 2 价金属阳离子(M^{2+})在一定的比例范围内被适宜的 3 价金属阳离子(M^{3+})同晶取代所得的二维片状材料^[22]。Dong 等^[23]以煅烧水滑石(Mg-Fe-CHT)负载 Pd-Co 纳米粒子催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应,利用共掺杂在 CHT 表面形成的 Pd-Co 合金,在水作溶剂条件下,以较高的收率将多种硼酸和芳基卤化物转化为功能化联苯。由于水滑石具有板层阳离子可调,金属阳离子高度分散等特点, M^{2+} 可以均匀分散于板层各处^[24]。此外,LDH 表面具有丰富的碱性位点,这为加速 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应中有机 Pd(II)与有机硼的转化提供较大的可能^[25]。氧化石墨烯(GO)是一种具有高比表面积的超薄柔性二维结构材料,表面含有丰富的羟基、羧基和环氧基等含氧官能团,可以很好地捕获金属离子^[26]。鉴于此,本文中通过温和水热法吸附、成核、生长制备得到片-片耦合的镍基水滑石-氧化石墨烯复合材料(NiAl-LDH-GO),通过控制焙烧温度,成功制备催化性能优异的片层状 Pd/NiAl-LDH-GO 催化剂。发现仅以水作为溶剂时,Pd/NiAl-LDH-GO 催化碘苯转化率高达 99%,活性显著高于未经焙烧的 Pd/NiAl-LDH-GO 催化(71%)。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉($<20\ \mu\text{m}$, $>99\%$)、高锰酸钾($>99\%$)、双氧水(30%)、浓硫酸($>95\%$)、硝酸钠(分析纯)、

盐酸、硝酸铝、硝酸镍、氢氧化钠($>96\%$)、甲苯等购自国药集团化学试剂有限公司。氯钡酸钠(98%)、碳酸铯(99%)、碳酸钠(99%)、苯硼酸(分析纯)、碘苯(分析纯)、溴苯(分析纯)等购自上海阿达玛试剂有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,型号 JSM-7900F),JEOL 公司;透射电子显微镜(TEM,型号 JEOL JEM-1400),JEOL 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,型号 Nicolet™ IS50 FT-IR),赛默飞公司;拉曼光谱仪(Raman,型号 Horiba LabRAM HR),赛默飞公司;X 射线衍射仪(XRD,型号 LabX XRD-6100),岛津公司;热重分析仪(TG,型号 STA 449 F3),NETZSCH 公司;全谱等离子体发射光谱仪(ICP,型号 Optima 2000DV),Perkin Elmer 公司。

1.2 催化剂的合成

催化剂的合成过程见图 1,通过 Hummers 法制备具有大量含氧官能团的 GO,利用 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 静电吸附作用,在水热条件下使板层阳离子吸附、成核、生长于 GO 表面,得到 NiAl-LDH-GO,最后将活性组分 Pd 原位还原制备得到 Pd/NiAl-LDH-GO 催化剂。

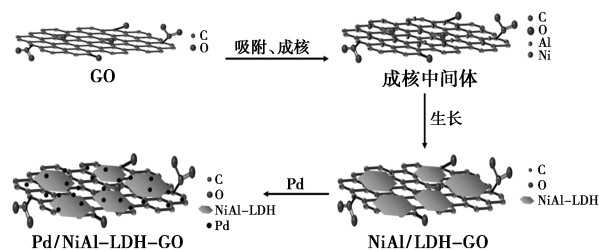


图 1 制备 Pd/NiAl-LDH-GO 的流程

1.2.1 GO 的制备

采用改良的 Hummers 法制备得到 GO。将 5 g 石墨粉和 2.5 g NaNO_3 加入到 130 mL 浓 H_2SO_4 中,在冰水浴中匀速搅拌 2 h。然后将一定量的 KMnO_4 缓慢加入到反应体系中。3 h 后将上述反应体系升温至 30°C ,并向其中加入 230 mL 去离子水搅拌 1 h。待体系温度升至 98°C 后继续搅拌 0.5 h,随后向其中缓慢加入去离子水进行稀释。待反应结束后,向其中加入 10 mL 冷 H_2O_2 ,搅拌 1 h。将得到的产物静置、沉淀后,用去离子水冲洗离心至中性,计算出 GO 原液的质量浓度待用。

1.2.2 NiAl-LDH-GO 复合材料的制备

取 30 mL 预先配置好的 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 的混合碱溶液,向其中加入一定量的 GO 分散液,超声 2 h 后向其中加入 10 mL 预先配置好的摩尔比为 $\text{Al}^{3+}/$

$\text{Ni}^{2+}=1:2$ 的混合盐溶液并搅拌 0.5 h。随后以预配置的混合碱溶液调节 pH 到 10.5 并搅拌 0.5 h。将得到的混合溶液置于 100 mL 的水热釜中,在 100℃ 条件下水热反应 18 h。将产物离心至中性(用去离子水冲洗)并在 80℃ 下真空干燥 24 h,研磨成粉末后的材料在 H_2 气氛下程序升温至不同温度还原 3 h,得到 NiAl-LDH-GO 复合材料待用。

1.2.3 Pd 基催化剂 Pd/NiAl-LDH-GO 的制备

将 100 mg NiAl-LDH-GO 超声分散在 100 mL 去离子水中,向其中加入 PVP 水溶液搅拌 10 min,随后加入 8.5 mg Na_2PdCl_4 搅拌 40 min,最后加入 NaBH_4 还原 1 h。将悬浊液离心分离,得到的产物用乙醇洗 5 次、去离子水洗 3 次,真空冷冻干燥。制备的材料置于 H_2 氛围下 200℃ 还原 3 h,得到 Pd 基催化剂,记为 Pd/NiAl-LDH-GO。

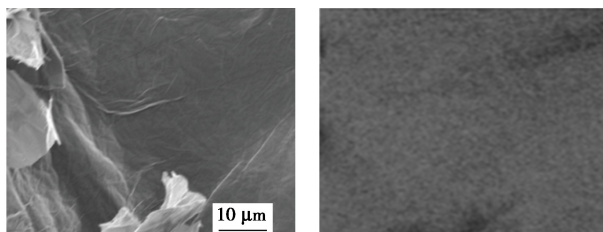
1.2.4 催化剂性能评价

Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应在配备油浴加热和磁力搅拌的 50 mL 三口玻璃烧瓶中进行。将 96 mg Pd/NiAl-LDH-GO 超声分散于 16 mL 无机碱溶液中,向其中加入 0.14 g 苯硼酸和 0.11 mL 碘苯,之后在 85℃ 下连续反应 3 h。反应结束后通过高速离心(10 000 r/min)将产物和催化剂进行分离,采用甲苯为萃取剂将反应体系中的反应物和产物进行萃取,之后通过气相色谱分析产物的组成和反应物的转化率。

2 结果与讨论

2.1 Pd/NiAl-LDH-GO 催化剂的表征

通过 SEM 来分析 NiAl-LDH-GO 的表面微观形貌特征。从 GO 的 SEM 照片可看出[图 2(a)],制备所得的 GO 具有石墨类材料独特的片状和褶皱结构,且 C、O 元素均匀分布[图 2(b)、(c)]。通过水热法制备得到的 NiAl-LDH-GO 复合材料表面结构较为粗糙,在 GO 特有褶皱基础上 LDH 以片层状堆叠排列[图 2(d)]。从局部 mapping 照片可看出, Ni、Al、C、O 元素均匀分布于 NiAl-LDH-GO 表面[图 2(e)~(h)]。



(a) GO 的 SEM 图

(b) GO 中 C 元素的 EDS 谱图

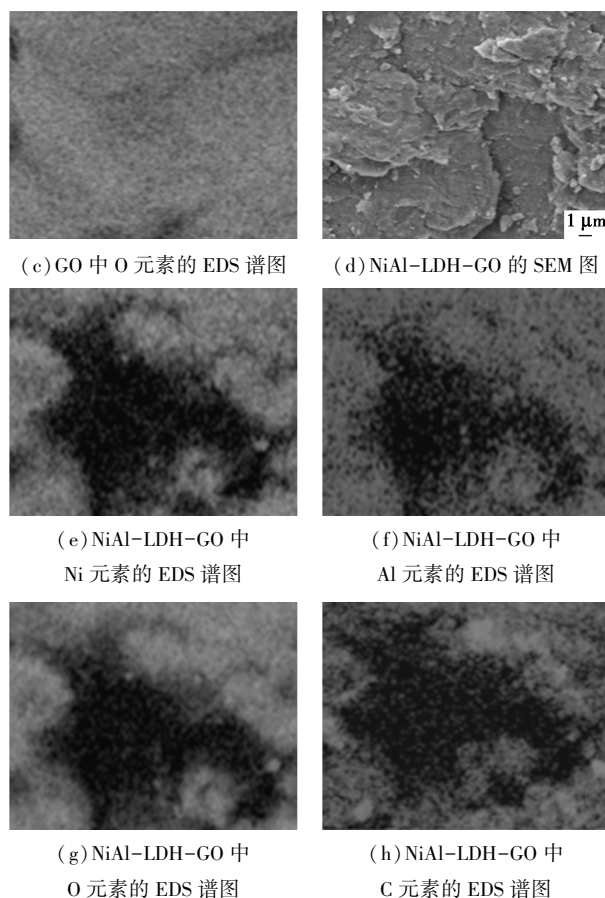
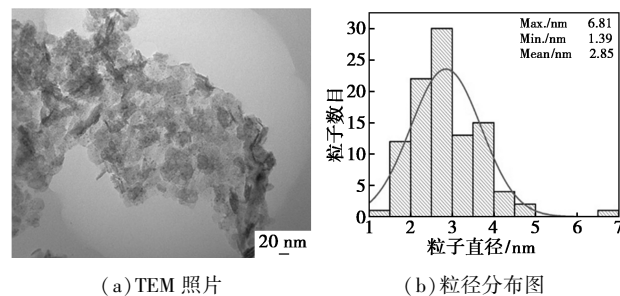


图 2 GO 及 NiAl-LDH-GO 的 SEM 和 EDS 谱图

通过透射电子显微镜(TEM)进一步确认 NiAl-LDH-GO 的结构。先前的文献报道 LDH 是具有典型六边形结构的材料^[27],本文中经过 200℃ 还原煅烧得到的 Pd/NiAl-LDH-GO 仍保持明显的六边形片层结构且 LDH 片层均匀分布于 GO 表面[图 3(a)],表明该材料具有良好的热稳定性。且由粒径分布图[图 3(b)]可看出, Pd 纳米粒子尺寸较小且平均直径集中分布于 3 nm 左右,表明该材料可作为优良的催化剂载体。进一步通过 ICP 对 Pd 的负载量进行测定, Pd 负载量为质量分数 2%。以上结果表明,成功制备了具有高分散性和优异热稳定性的片层状复合材料。

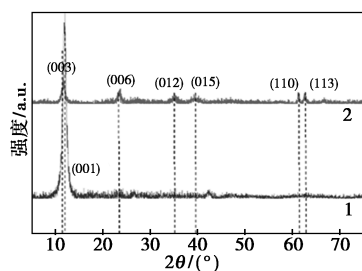


(a) TEM 照片

(b) 粒径分布图

图 3 Pd/NiAl-LDH-GO 的 TEM 照片和粒径分布图

采用 X 射线衍射 (XRD) 对材料的晶相结构进行分析。如图 4 所示,原始制备的 GO 在 2θ 为 11.9° 和 42.4° 处出现 (001) 和 (100) 石墨特征衍射峰。与 GO 相比, NiAl-LDH-GO 在 $2\theta = 11.5^\circ$ 、 23.6° 、 34.9° 、 39.5° 、 61.2° 和 63.3° 处的衍射峰分别对应于 LDH 的 (003)、(006)、(012)、(015)、(110) 和 (113) 的晶面衍射,表明成功制备出 NiAl-LDH-GO 复合材料。此外,与 GO 相比, NiAl-LDH-GO 中 GO 特征衍射峰发生负移,表明石墨烯层间距变大,这可能是由于 LDH 与 GO 发生复合改变 GO 层间堆叠情况而导致^[28]。先前的研究表明, LDH 经过热处理后可以使板层间的晶粒进行重新排列,使得层间结构变得有序或板层坍塌^[29],因此本文中通过控制催化剂焙烧温度,进一步考察 Pd/NiAl-LDH-GO 复合物的结构稳定性。如图 5 所示,当催化剂焙烧温度在 $25\sim 500^\circ\text{C}$ 区间时,并未观察到 Pd 的特征峰,这可能是由于 Pd 纳米颗粒过小 (3 nm) 且分布均匀所致^[30],这与透射电镜结果一致。在 $25\sim 300^\circ\text{C}$ 区间内,随着温度的升高, GO 及 LDH 的特征衍射峰逐渐减弱,这可能是由于 NiAl-LDH-GO 中 LDHs 层间的 H_2O 和 CO_3^{2-} 逸出,转变为无定形的 LDOs。当焙烧温度高于 300°C 时, $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}$ 对应的特征峰进一步减弱,并于 43.4° 处出现 NiO 对应的特征峰,表明材料晶粒出现烧结,进一步造成板层坍塌。



1—GO; 2—LDH-GO

图 4 NiAl-LDH-GO 和 GO 的 XRD 谱图

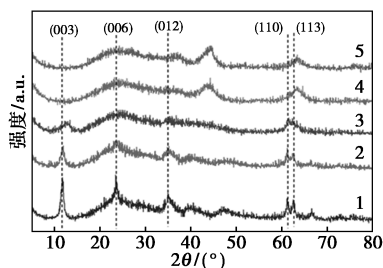
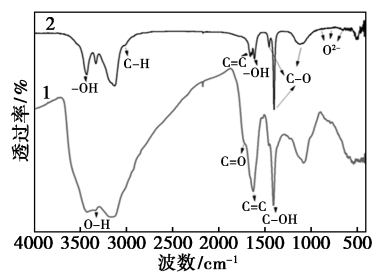
1— 25°C ; 2— 200°C ; 3— 300°C ; 4— 400°C ; 5— 500°C

图 5 Pd/NiAl-LDH-GO 在不同焙烧温度下的 XRD 谱图

为了进一步明确 Pd/NiAl-LDH-GO 催化剂各成分间结合方式以及催化剂结构随温度变化情况,对材料采用红外光谱 (FT-IR) 分析。如图 6 所示, GO 在 3415 、 1710 、 1610 、 1380 cm^{-1} 分别出现对应 O—H、C=O、C=C 和 C—OH 官能团的振动峰,表明 GO 的表面含有丰富的含氧官能团,这将成为 LDH 和 Pd 吸附成核的优先位点。当 GO 与 LDH 发生复合后,材料在 $3400\sim 3600$ 、 $1570\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 出现 NiAl-LDH 的层间水及—OH 的氢键伸缩振动峰和弯曲振动峰。此外,层间阴离子 CO_3^{2-} 的 C—O 键主要吸收峰可观测到 3 组,即 $1350\sim 1380$ 、 $850\sim 880$ 、 $670\sim 690\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰。与 GO 相比, NiAl-LDH-GO 复合材料在 $2851\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—H 振动峰强度较高,可能是 GO 和 NiAl-LDH 之间额外产生 C—H 键。随着焙烧温度升高,—OH 和 C—O 键对应的特征峰逐渐减弱,表明 LDH 层间水和 CO_3^{2-} 逐渐逸出, LDH 板层间距逐渐减小 (图 7)。结合 XRD 分析结果可知,当温度高于 300°C 时, 778 、 644 cm^{-1} 对应的 NiAl-LDH 板层中晶格氧的振动吸收峰消失,—OH 和 C—O 键对应的特征峰急剧减小,表明层间水和 CO_3^{2-} 出现大幅度逸出,从而导致 LDH 板层出现坍塌。



1—GO; 2—LDH-GO

图 6 NiAl-LDH-GO 和 GO 的红外光谱图

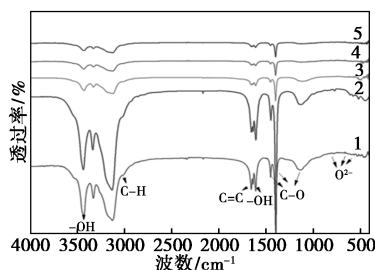
1— 25°C ; 2— 200°C ; 3— 300°C ; 4— 400°C ; 5— 500°C

图 7 Pd/NiAl-LDH-GO 在不同焙烧温度下的红外光谱图

由于焙烧温度可能改变催化剂表面的有序程度,进而影响催化活性,本文中对 Pd/NiAl-LDH-

GO 复合材料进行拉曼光谱表征。由图 8 可见,随着温度的升高, sp^3 杂化碳原子无序振动对应的 D 带与 sp^2 杂化碳原子伸缩振动对应的 G 带的比值逐渐减小,由 0.959 减小至 0.925,表明材料的缺陷逐渐减少,材料的碳无序化程度呈现降低趋势,在一定温度范围内材料的织构性能得到改善。进一步的,通过 TG 对 NiAl-LDH-GO 和 Pd/NiAl-LDH-GO 复合材料的热稳定性进行了表征。如图 9 所示,整个热解过程主要分 3 个阶段,第一失重阶段在 30~250℃, 归因于水滑石层间水分子的损失。第二失重阶段在 250~400℃,这是由于 NiAl-LDH 板层羟基、 CO_3^{2-} 分解以及 GO 表面含氧官能团裂解所造成。第三失重阶段在 400~800℃, 归因于 GO 含碳物质发生裂解及未完全分解的层板羟基和 CO_3^{2-} 。负载 Pd 后 Pd/NiAl-LDH-GO 在 400~800℃ 区间失重速率较为缓慢,这可能是由于 Pd 与 Ni 之间相互作用的存在抑制层间阴离子的快速脱离及碳骨架的分解,这一结果与 XRD 和 FT-IR 分析一致。

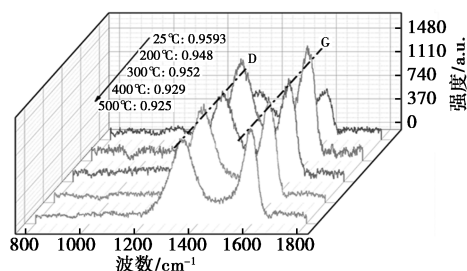
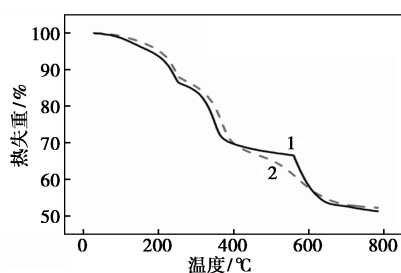


图 8 Pd/NiAl-LDH-GO 在 25、200、300、400℃ 和 500℃ 焙烧的拉曼谱图



1—NiAl-LDH-GO; 2—Pd/NiAl-LDH-GO

图 9 200℃ 焙烧的 NiAl-LDH-GO 和 Pd/NiAl-LDH-GO 的热重谱图

2.2 Pd/NiAl-LDH-GO 催化剂性能评价

以 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应为探针反应,考察 Pd/NiAl-LDH-GO 催化剂的催化活性,探究焙烧温度对材料催化性能的影响。由于反应溶剂对催化活性有显著影响,本文中优先探讨该催化剂的最佳反应溶剂。如表 1 所示,发现对于该催化剂,纯水

体系中的催化活性显著高于甲苯/水体系。进一步对焙烧温度进行了探究,发现对材料进行 200℃ 焙烧可显著提高材料的催化活性,转化率由 74% 提升至 99%。但随着焙烧温度进一步升高,材料的催化活性逐渐降低,可能是由于焙烧温度过高导致材料板层坍塌,活性位点降低,进而导致催化活性降低。

表 1 Pd/NiAl-LDH-GO 在不同焙烧温度下催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应转化率

列	焙烧温度/℃	反应体系	转化率/%
1	25	甲苯/水	35
2		水	74
3	200	甲苯/水	40
4		水	99
5	300	甲苯/水	38
6		水	94
7	400	甲苯/水	37
8		水	90
9	500	甲苯/水	35
10		水	88

实验条件:甲苯/水,96 mg 催化剂,4 mL 水,12 mL 甲苯,0.14 g 苯硼酸和 0.11 mL 碘苯, $T=85^\circ\text{C}$, $t=3$ h; 水,96 mg 催化剂,16 mL 水,0.14 g 苯硼酸和 0.11 mL 碘苯, $T=85^\circ\text{C}$, $t=3$ h。

为了进一步测试催化剂的催化活性,将反应物量提高至 30 倍。如表 2 所示,当将底物量从 1 mmol 增加至 30 mmol 时,反应催化活性衰减率低于 10%,转化率仍能到 90%,表明所制备催化剂在高倍量反应物条件下仍然表现出非常高的催化活性,这可能是由于 Pd/NiAl-LDH-GO 经过适当温度焙烧后材料层间结构变得有序且 Pd 纳米颗粒均匀分散于材料表面所致。

表 2 Pd/NiAl-LDH-GO (200℃ 焙烧) 在反应物不同添加量下催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应转化率

列	反应物添加量/mmol	转化率/%
1	1	99
2	2	99
3	10	97
4	20	94
5	30	90

实验条件:96 mg 催化剂,16 mL 水,0.14 g 苯硼酸和 0.11 mL 碘苯, $T=85^\circ\text{C}$, $t=3$ h。

基于催化体系绿色且可持续原则,催化剂的可回收性和稳定性是评估催化剂效率的重要因素。对 Pd/NiAl-LDH-GO 在碘苯和苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应进行了循环性能试验。如表 3 所示, Pd/NiAl-LDH-GO 在 5 次循环试验中仍然

表现出稳定的催化性能,活性衰减率低于 2%。

表 3 Pd/NiAl-LDH-GO 的循环实验

列	重复使用次数	转化率/%
1	1	99
2	2	99
3	3	98
4	4	97
5	5	97

3 结论

本研究以片状带负电荷的氧化石墨烯纳米薄片(GO)为基础载体,通过温和水热法制备得到镍基水滑石-氧化石墨烯片层复合材料(NiAl-LDH-GO),并通过控制催化剂的焙烧温度,制备出具有多金属高度分散的 Pd/NiAl-LDH-GO 催化剂。该催化剂在碘苯和苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应中表现优异,当仅以水作为溶剂时,催化反应的转化率就能达到 74%。经过 200℃ 焙烧处理后,催化剂的催化活性显著提升,转化率可提高至 99%。即便将反应物量提高至 30 倍,反应催化活性衰减率仍低于 10%,转化率仍能达到 90%。此外,该催化剂还具备良好的稳定性和可回收性,在 5 次循环试验中,活性衰减率低于 2%。本文中为制备具有高分散性和高活性的多金属催化剂在纯水体系下进行 Suzuki 偶联反应及其他有机合成反应提供了思路。

参考文献

- [1] Yang S, Zheng T, Duan L, *et al.* Atroposelective three-component coupling of cyclic diaryliodoniums and sodium cyanate enabled by the Dual-Role of phenol[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(21): e202302749.
- [2] Hong J, Wei C, Feng R, *et al.* Transition-metal-catalyzed straightforward synthesis of *N*-trifluoromethyl indoles from 2-alkynylaryl isothiocyanates or 2-alkynylanilines[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(6): 1720-1728.
- [3] Quant M, Hillers-Bendtsen A E, Ghasemi S, *et al.* Synthesis, characterization and computational evaluation of bicyclo octadienes towards molecular solar thermal energy storage[J]. *Chemical Science*, 2022, 13(3): 834-841.
- [4] Zou C, Tan C, Chen C. Heterogenization strategies for nickel catalyzed synthesis of polyolefins and composites[J]. *Accounts of Materials Research*, 2023, 4(6): 496-506.
- [5] Li X, Kong L, Yin S, *et al.* Palladium-catalyzed atroposelective Suzuki-Miyaura coupling to construct axially chiral tetra-substituted α -boryl styrenes[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(24): 2309706.
- [6] Miyaura N, Suzuki A. A convenient stereospecific synthesis of α, β -

unsaturated carboxylic esters via the palladium-catalyzed carbonylation of 1-alkenylboranes[J]. *Chemistry Letters*, 1981, 10(7): 879-882.

- [7] Niwa T, Uetake Y, Isoda M, *et al.* Lewis acid-mediated Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(12): 1080-1088.
- [8] Singha A, Kothari A C, Bal R, *et al.* Dioxygen-triggered oxidation of benzylic C-H bonds; Insight on the synergistic effect of Cu-Fe bimetallic oxide[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2023, 8(9): 2353-2364.
- [9] Wilson K A, Picinich L A, Siamaki A R. Nickel-palladium bimetallic nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes; versatile catalyst for Sonogashira cross-coupling reactions[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(12): 7818-7827.
- [10] Bora T J, Hazarika N, Gour N K, *et al.* Low-palladium-content iron(III) nanocatalyst supported on zeolite-NaY for C-Cl bond activation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(19): 17972-17985.
- [11] Joshani Z, Kakanejadifard A, Karmakar B, *et al.* Palladium nanoparticles (Pd NPs) immobilized over polydopamine-functionalized Zn-Al mixed metal oxide as a novel nanocatalyst for synthesis of C-C bond via Suzuki-Miyaura coupling reactions[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 163: 112308.
- [12] Maleki A, Taheri-Ledari R, Ghalavand R, *et al.* Palladium-decorated *o*-phenylenediamine-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ magnetic nanoparticles; A promising solid-state catalytic system used for Suzuki-Miyaura coupling reactions[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 136: 109200.
- [13] García-Álvarez J, Hevia E, Capriati V. The future of polar organometallic chemistry written in bio-based solvents and water[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(56): 14854-14863.
- [14] Guo X, Dang H, Wisniewski S R, *et al.* Nickel-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling facilitated by a weak amine base with water as a cosolvent[J]. *Organometallics*, 2022, 41(11): 1269-1274.
- [15] Xiong R, Ren W, Wang Z, *et al.* Triphenylphosphine as efficient antidote for the sulfur-poisoning of the Pd/C hydrogenation catalyst[J]. *ChemCatChem*, 2020, 13(2): 548-552.
- [16] Ryu S, Badakhsh A, Oh J G, *et al.* Experimental and numerical study of Pd-Ta and PdCu-Ta composites for thermocatalytic hydrogen permeation[J]. *Membranes*, 2022, 13(1): 23.
- [17] Nazar de Souza A P, de Souza Tomaso L P, S. da Silva V A, *et al.* Mild and rapid light-driven Suzuki-Miyaura reactions catalyzed by AuPd nanoparticles in water at room temperature[J]. *Chemistry Open*, 2022, 11(12): e202200177.
- [18] Bhattacharjee P, Dewan A, Boruah P K, *et al.* Bimetallic Pd-Ag nanoclusters decorated micro-cellulose bio-template towards efficient catalytic Suzuki-Miyaura coupling reaction of nitrogen-rich heterocycles[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(18): 7208-7219.
- [19] Patil V P, Kashid A A, Solanki B S, *et al.* Bimetallic nano alloy architecture on a special polymer; Ni or Cu merged with Pd for the promotion of the Mizoroki-Heck reaction and the Suzuki-Miyaura coupling[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2021, 133(1): 1-12.

(下转第 202 页)

- tion and stitching of graphene oxide with ethylenediamine for composites application [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (4): 1349–1358.
- [14] Chen P P, Hao L, Wu W J, *et al.* Polymer-inorganic hybrid proton conductive membranes; Effect of the interfacial transfer pathways [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 426–439.
- [15] Prapainainar P, Du Z H, Kongkachuichay P, *et al.* Mordenite/Nafion and analcime/Nafion composite membranes prepared by spray method for improved direct methanol fuel cell performance [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 421: 24–41.
- [16] Guo Z, Perez-Page M, Chen J, *et al.* Recent advances in phosphoric acid-based membranes for high-temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 63: 393–429.
- [17] Xiao L, Zhang H, Scanlon E, *et al.* High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes via a sol-gel process [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 5328–5333.
- [18] Wang S, Zhao C J, Ma W J, *et al.* Preparation and properties of epoxy-cross-linked porous polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 411/412: 54–63.
- [19] Acar O, Sen U, Bozkurt A, *et al.* Proton conducting membranes based on Poly (2, 5-benzimidazole) (ABPBI)-Poly (vinylphosphonic acid) blends for fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(6): 2724–2730.
- [20] Jalili J, Borsacchi S, Tricoli V. Proton conducting membranes in fully anhydrous conditions at elevated temperature: Effect of Nitrilotris (methylenephosphonic acid) incorporation into Nafion and poly (styrenesulfonic acid) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 469: 162–173. ■

(上接第 189 页)

- [20] Nikoshvili L Z, Shkerina K N, Bykov A V, *et al.* Mono- and bimetallic nanoparticles stabilized by an aromatic polymeric network for a Suzuki cross-coupling reaction [J]. *Nanomaterials*, 2021, 12 (1): 94.
- [21] Rai R K, Gupta K, Tyagi D, *et al.* Access to highly active Ni-Pd bimetallic nanoparticle catalysts for C—C coupling reactions [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(14): 5567–5579.
- [22] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7): 4124–4155.
- [23] Dong Z, Gao P, Xiao Y, *et al.* Pd-Co nanoparticles supported on calcined Mg-Fe hydrotalcites for the Suzuki-Miyaura reaction in water with high turnover numbers [J]. *Catalysts*, 2019, 9(12): 1061.
- [24] Guo W, Dun C, Yu C, *et al.* Mismatching integration-enabled strains and defects engineering in LDH microstructure for high-rate and long-life charge storage [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1409.
- [25] Van Vaerenbergh B, De Vlieger K, Claeys K, *et al.* The effect of the hydrotalcite structure and nanoparticle size on the catalytic performance of supported palladium nanoparticle catalysts in Suzuki cross-coupling [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 550: 236–244.
- [26] Kuila T, Bose S, Mishra A K, *et al.* Chemical functionalization of graphene and its applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(7): 1061–1105.
- [27] Wang R, Yang Z, Yang B, *et al.* Superior cycle stability and high rate capability of Zn-Al-In-hydrotalcite as negative electrode materials for Ni-Zn secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 344–350.
- [28] Lin Z, Ma Y, Hu C, *et al.* Molecular intercalated graphene oxide with finely controllable interlayer spacing for fast dye separation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 677: 132437.
- [29] 单媛媛, 于畅, 张旭, 等. Ru/NiAl-LDH-o-CNTs 乳液催化剂的制备及其苯甲醇选择氧化性能 [J]. *新型炭材料*, 2018, 33(2): 109–115.
- [30] Shaikh N, Pamidimukkala P. Magnetic chitosan stabilized palladium nanostructures; Potential catalysts for aqueous Suzuki coupling reactions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 1560–1573. ■

(上接第 196 页)

- [17] Guo H, Pan L, Gao M, *et al.* Electronic structure modulating of $W_{18}O_{49}$ nanospheres by niobium do for efficient hydrogen evolution reaction [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2024, 30 (71): e202403043.
- [18] Zhao Y, Tang Q, He B, *et al.* Mo incorporated $W_{18}O_{49}$ nanofibers as robust electrocatalysts for high-efficiency hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42 (21): 14534–14546.
- [19] Bhuyan B, Paul B, Dhar S S, *et al.* Facile hydrothermal synthesis of ultrasml $W_{18}O_{49}$ nanoparticles and studies of their photocatalytic activity towards degradation of methylene blue [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 188: 1–7.
- [20] Murashkevich A N, Lavitskaya A S, Barannikova T I, *et al.* Infrared absorption spectra and structure of TiO_2 - SiO_2 composites [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2008, 75(5): 730–734.
- [21] Yang J, Guo Y, Jiang R, *et al.* High-efficiency “working-in-tandem” nitrogen photofixation achieved by assembling plasmonic gold nanocrystals on ultrathin titania nanosheets [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 8497–8508.
- [22] Yu C, He H, Liu X, *et al.* Novel SiO_2 nanoparticle-decorated BiOCl nanosheets exhibiting high photocatalytic performances for the removal of organic pollutants [J]. *Chin J Catal*, 2019, 40: 1212–1221.
- [23] Zheng Y, Cai J, Lv K, *et al.* Hydrogen peroxide assisted rapid synthesis of TiO_2 hollow microspheres with enhanced photo catalytic activity [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 147: 789–795. ■