# 软模板法制备 Pd/3D-ERGO 及其催化硝基苯加氢性能研究

张 伟[1],陈炎亮[2],刘 平[2*]
(1.常州大学分析测试中心,江苏 常州 213164; 2.常州大学石油化工学院,江苏 常州 213164)

**摘要**:硝基苯催化加氢制备苯胺是芳烃利用的重要途径。以环己烷/乙醇/水乳液体系为软模板,氧化石墨烯(GO)为载体前驱体,抗坏血酸同步还原 GO 和 $PdCl_2$,诱导 GO 在界面组装并原位负载 Pd 纳米颗粒,制备三维多孔结构的还原 GO 负载钯催化剂(Pd/3D-ERGO)。Pd 纳米颗粒在 ERGO 片层上均匀分散,平均粒径约 5 nm。在 60℃、1.0 MPa $H_2$ 条件下仅需 0.25 h 即可实现硝基苯完全转化,苯胺选择性达 98.5%,显著优于市售 Pd/C 催化剂,且稳定性良好。

**关键词**:硝基苯加氢;加氢催化剂;Pd;氧化石墨烯;软模板法
**中图分类号**:TQ246.31 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0182-07
**DOI**:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.030

## Soft-template synthesis of Pd/3D-ERGO and its catalytic performance for nitrobenzene hydrogenation

*ZHANG Wei*[1], *CHEN Yan-liang*[2], *LIU Ping*[2*]
(1.Analysis and Testing Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract**: Catalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline is an important approach for aromatic hydrocarbon utilization. A three-dimensional porous reduced graphene oxide-supported palladium catalyst (Pd/3D-ERGO) was prepared using a cyclohexane/ethanol/water emulsion system as a soft template, graphene oxide (GO) as the support precursor, and ascorbic acid to simultaneously reduce GO and $PdCl_2$, inducing the interfacial assembly of GO and the in-situ anchoring of Pd nanoparticles. The Pd nanoparticles are uniformly dispersed on the ERGO sheets with an average particle size of approximately 5 nm. At 60℃ and 1.0 MPa $H_2$, Pd/3D-ERGO achieved complete nitrobenzene conversion within only 0.25 h, with an aniline selectivity of 98.5%, significantly outperforming commercial Pd/C catalyst, while also exhibiting excellent stability.

**Key words**: nitrobenzene hydrogenation; hydrogenation catalyst; Pd; graphene oxide; soft-template method

石墨烯具有良好的导电性、较大的比表面积及优异的表面化学稳定性,在多相催化领域受到广泛关注。近年来,通过构建三维石墨烯可以降低石墨烯片层堆积程度,形成多级孔道,在保持高比表面积的同时提高电子传输与传质性能[1-3],是高性能催化剂载体的重要发展方向。三维石墨烯负载贵金属催化剂[4]在硝基芳烃加氢、电催化氧化及燃料电池等反应中表现出优良的催化活性与稳定性。

目前,三维石墨烯的制备方法主要包括硬模板法和软模板法。硬模板法通常以多孔金属泡沫(如 Ni 泡沫)[5]或固体纳米颗粒(如 $SiO_2$ 球、聚合物颗粒)[6-7]为支撑,通过复制模板结构构建多孔石墨烯骨架。上述方法虽可在一定程度上实现结构调控,但普遍存在工艺复杂、成本较高等问题。软模板法是通过构建与氧化石墨烯(GO)表面有特定相互作用的溶剂或分散液,诱导氧化石墨烯相互作用,在热力学驱动下发生自组装。因而,软模板法具有操作简便、材料结构可控及成本较低等优势[8]。

近年来,利用软模板法合成三维石墨烯以及其负载金属催化剂的研究取得了一定进展。Li 等[9]通过构建油/水乳液体系,在高温高压条件下使 GO 在界面进行自组装形成三维网络结构,但其反应条件较为苛刻,所得材料具有较大的孔径,可能降低比表面积与单位体积活性位点密度。本课题组前期报道了原位还原法制备三维还原 GO 负载的 Pd 催化剂[10],结果表明,因制备过程中还原剂迅速还原,且未进行搅拌,导致 Pd 纳米粒子容易发生聚集、尺寸增大,从而降低活性位点利用效率并影响催化性能。

**收稿日期**:2026-07-14;**修回日期**:2026-08-16
**基金项目**:江苏省教育厅基础科学研究重大项目(23KJA530001)
**作者简介**:张伟(1983-),女,硕士,研究方向为新型催化材料,zhangwei@cczu.edu.cn;刘平(1983-),女,博士,教授,研究方向为新型催化材料及绿色催化工艺研究,通讯联系人,pingliu@cczu.edu.cn。

因此,温和条件下实现三维石墨烯结构的可控构建,并同步调控金属纳米颗粒的尺寸与分散性,是该领域目前亟待解决的问题。

对此,本研究首先构建环己烷/乙醇/水体系作为软模板[11],再以氧化石墨烯(GO)为载体前驱体,抗坏血酸同时还原 GO 和 $PdCl_2$,诱导 GO 在分散液界面组装并原位均匀负载 Pd 纳米颗粒,制备了具有三维多孔结构的还原 GO 负载的金属钯催化剂(Pd/3D-ERGO)。该方法实现了 Pd 纳米颗粒的尺寸调控与高分散负载,有助于提高贵金属活性组分的原子利用率。以催化硝基苯加氢制备苯胺为探针反应,考察了不同结构的负载型 Pd 基催化剂的催化活性、稳定性及与底物的构效关系。本研究结果为低温合成高性能三维石墨烯负载金属纳米催化剂的结构设计与可控制备提供了参考。

## 1　实验

### 1.1　实验试剂

浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、盐酸、乙醇、环己烷、抗坏血酸及 $PdCl_2$(分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司(上海);硝基苯、苯胺、30% $H_2O_2$(分析纯)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;天然石墨购于青岛金日来石墨有限公司;0.5%Pd/C 购于常州介孔催化材料有限公司。

聚四氟乙烯内衬高压釜,安徽科幂机械科技有限公司;DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;KQ-300DA 超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;SHZ-D 水泵,巩义市宏华仪器有限公司;HH-1 数显恒温水浴锅,金坛市荣华仪器制造有限公司。

### 1.2　催化剂的制备

#### 1.2.1　GO 的制备

石墨的预处理:称取一定量鳞片状天然石墨放入烧杯中,加入适量 5%稀盐酸,室温下搅拌 2 h 然后用砂芯漏斗抽滤;120℃干燥 24 h。

GO 的制备:将 55 mL 浓硫酸加入四口烧瓶中,在 4℃冰水浴条件下,依次加入 1 g $NaNO_3$ 和 2 g 上述预处理过的石墨,搅拌均匀后缓慢加入 9 g $KMnO_4$,搅拌条件下反应 1 h。随后升温至 35℃继续搅拌反应 1 h,之后缓慢滴加 100 mL 去离子水,继续搅拌 40 min。将温度进一步升至 90℃,反应 30 min 后加入 300 mL 去离子水,停止加热并自然冷却至室温。滴加 20 mL 30% $H_2O_2$,并搅拌 15 min。抽滤分离出固体产物,用体积分数 5%稀盐酸洗涤 3 次,共计 100 mL;所得固体置于 80℃真空干燥箱中干燥过夜,最后用 150 mL 去离子水洗涤,80℃下烘干即得氧化石墨产物。

#### 1.2.2　软模板法制备 Pd/3D-ERGO

$PdCl_2$ 溶液(0.02 mol/L)的配制:称取 0.177 3 g $PdCl_2$,加入 1 mol/L 的盐酸溶液,搅拌至完全溶解,于 50 mL 容量瓶中定容,摇匀备用。

Pd/3D-ERGO 的制备:如图 1 所示,将 0.04 g GO 分散于 20 mL 由环己烷、乙醇和水组成的溶液(体积比为 1∶1∶3)中,加入 0.08 g 抗坏血酸作为还原剂,超声 3 次,每次 30 min。随后将分散液转移至 90℃水浴中静置反应 0.5 h,形成水凝胶;加入 0.5 mL $PdCl_2$ 溶液,并转移至 98℃油浴中搅拌 2 h;反应结束后依次用去离子水洗涤 3 次,乙醇洗涤 2 次,50℃真空干燥 2 h。作为对比,在不引入软模板的条件下,以相同制备方法制得催化剂 Pd/3D-RGO。

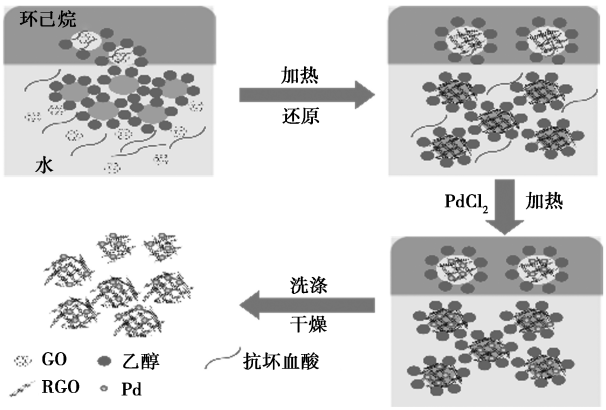



图 1　Pd/3D-ERGO 制备过程示意图

### 1.3　催化剂的表征

利用透射电子显微镜(TEM,Talos F200S,Thermo Fisher Scientific,美国)观察了 Pd 纳米颗粒的分散情况和粒径。全自动比表面积及孔结构分析仪(BET,ASAP 2460,Micromeritics,美国)测定催化剂的比表面积及孔径分布。X 射线粉末衍射仪(XRD,SmartLab,Rigaku,日本)分析催化剂的物相演变及结构。X 射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB250XI,Thermo Fisher Scientific,美国)分析不同样品的表面元素组成及价态分布。

### 1.4　催化剂性能评价

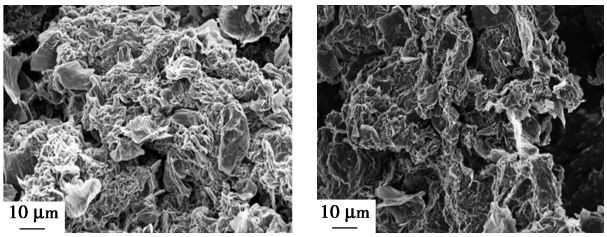
称取 0.01 g 催化剂置于 50 mL 反应釜内,依次加入 10 mL 无水乙醇和 0.5 mL 硝基苯。首先向釜内通入 Ar 并排空,重复操作 2 次;再通入 $H_2$ 并排空,重复操作 2 次,最后充入 1.0 MPa 的 $H_2$,升温至 60℃,在预设定转速下搅拌反应一定时间。反应结

束后自然冷却至室温,排出剩余 $H_2$,并利用气相色谱仪分析反应液中的各成分及其含量。

## 2 结果与讨论

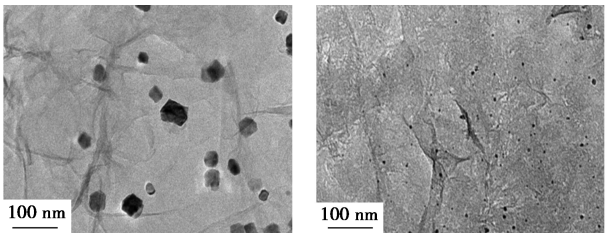
### 2.1 催化剂结构与表面性质分析

通过 SEM 和 TEM 对催化剂的微观形貌及 Pd 的分散状态进行了表征。如图 2 所示,未引入软模板的 Pd/3D-RGO 与引入软模板的 Pd/3D-ERGO 的 SEM 图像均呈现开放式的三维多孔结构,表明两种制备条件下均可获得具有一定孔道结构的石墨烯骨架。进一步采用 TEM 对负载金属的微观分布进行观察,图 3(a)显示 Pd/3D-RGO 中 Pd 纳米颗粒分布不均匀且局部出现聚集。图 3(b)显示 Pd 纳米颗粒均匀分布于 ERGO 载体表面,未观察到明显的大尺寸团聚现象,粒径主要集中在 5 nm 左右。上述结果表明,三维多孔骨架为金属负载提供了结构基础,而软模板的引入对活性组分的空间分散具有重要调控作用。




(a)Pd/3D-RGO (b)Pd/3D-ERGO

图 2 SEM 图




(a)Pd/3D-RGO (b)Pd/3D-ERGO

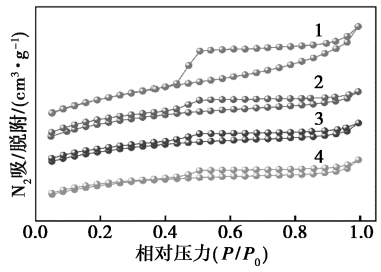
图 3 TEM 图

表 1 显示,采用软模板法制备的 Pd/3D-ERGO 比表面积为 165 $m^2/g$,孔体积为 0.171 $cm^3/g$。当 GO 浓度降低至 1 mg/mL 时,其比表面积与孔体积分别下降至 129 $m^2/g$ 和 0.097 $cm^3/g$,说明较低浓度的 GO 不利于三维网络结构的充分构筑。当水热时间由 0.5 h 缩短至 0.25 h 时,材料比表面积提高至 191 $m^2/g$,但孔体积下降至 0.133 $cm^3/g$,表明形成的三维多孔结构以微孔及小尺寸介孔为主。此外,当还原时间由 2 h 缩短至 0.5 h 时,所得催化剂的比表面积和孔体积分别降至 126 $m^2/g$ 和 0.093 $cm^3/g$,说明所形成的多孔结构稳定性不足,易发生部分塌陷。

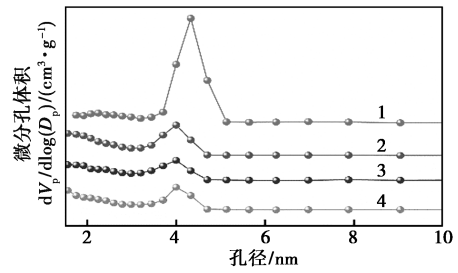
**表 1 Pd/RGO、Pd/3D-RGO 和 Pd/3D-ERGO 的比表面积和孔体积参数**

| 催化剂 | GO 浓度/(mg·mL$^{-1}$) | 水热时间/h | $PdCl_2$ 还原时间/h | 比表面积/($m^2$·$g^{-1}$) | 孔体积/($cm^3$·$g^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Pd/RGO | 2 | — | 2.0 | 128 | 0.141 |
| Pd/3D-ERGO | 2 | 0.50 | 2.0 | 165 | 0.171 |
| Pd/3D-ERGO-1 mg·mL$^{-1}$ | 1 | 0.50 | 2.0 | 129 | 0.097 |
| Pd/3D-ERGO-0.25 h(H) | 2 | 0.25 | 2.0 | 191 | 0.133 |
| Pd/3D-ERGO-0.5 h(R) | 2 | 0.50 | 0.5 | 126 | 0.093 |

图 4(a)显示,4 个催化剂的 $N_2$ 吸附-脱附等温线均呈现典型的Ⅳ型特征,在相对压力 $P/P_0 \approx 0.5\sim1.0$ 范围内出现吸附滞后环,表明各样品均具有介孔结构[12]。且所有催化剂的 $N_2$ 脱附曲线呈现复合型脱附曲线类型,但 H2 型特征较为明显,表明材料中存在孔颈窄而孔体宽的介孔[13]。这种孔结构的形成可能归因于 RGO 片层在自组装过程中形成的多孔网络结构[14]及 Pd 纳米颗粒嵌入导致的孔壁收缩和孔颈通道狭窄。不同催化剂对比显示,Pd/3D-ERGO 呈现较大的滞后环,且其脱附分支在




(a)$N_2$ 吸/脱附曲线



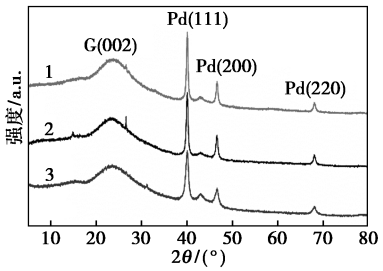

(b)孔径分布曲线

1—Pd/3D-ERGO;2—Pd/3D-ERGO-0.25 h(H);
3—Pd/3D-ERGO-1 mg·mL$^{-1}$;4—Pd/3D-ERGO-0.5 h(R)

图 4 $N_2$ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

$P/P_0$≈0.5 处与吸附分支闭合,其他 3 个催化剂的脱附分支在相对压力接近 0 处仍无法与吸附分支闭合,这一特征可能表明催化剂中存在微孔结构。孔径分布曲线图 4(b)显示,Pd/3D-ERGO 的孔径主要分布于 4~5 nm 左右,而其他催化剂的孔径分布在 4 nm。因此,适宜的 GO 浓度、水热时间和还原时间是调控材料三维结构与孔隙特性的关键因素。

如图 5 所示,3 个样品的 XRD 谱图中在 2$\theta$=23.5°处呈现明显且较宽的衍射峰,该峰可归属于 RGO 的(002)晶面,表明在三维石墨烯网络形成过程中,GO 被有效还原。此外,在 2$\theta$=40.2、46.7°和 66.8°处出现的明显衍射峰,分别对应于金属 Pd 的(111)、(200)和(220)晶面[15-16](JCPDS No.46—1043),说明 Pd 已成功负载于 RGO 表面。

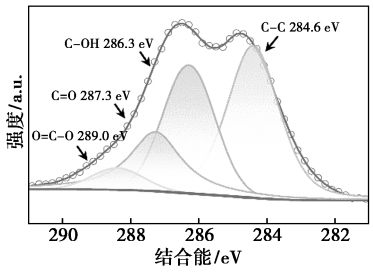



1—Pd/3D-ERGO;2—Pd/3D-ERGO-0.7 mL;
3—Pd/3D-ERGO-0.5 h(R)

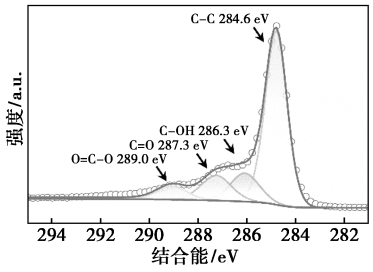
图 5　XRD 图

图 5 中,相较于曲线 1,曲线 2(对应于 Pd/3D-ERGO-0.7 mL 样品)中 Pd 各晶面的特征衍射峰均有所增强,这一现象归因于制备过程中 $PdCl_2$ 溶液的加入量由 0.5 mL 增加至 0.7 mL,使得还原后生成的 Pd 纳米颗粒在载体上的负载量相应增加。此外在 2$\theta$=14.7°处出现一微弱衍射峰,对应于 GO 的(001)晶面[17],推测该现象是由于部分还原剂优先用于还原过量的 $PdCl_2$,致使 GO 未能充分还原所致。与曲线 1 相比,在相同测试条件下,曲线 3 表明 Pd/3D-ERGO-0.5 h(R)样品中 Pd 纳米颗粒的晶粒尺寸较小,导致其衍射峰强度降低且峰形宽化。

利用 XPS 分析了 GO 和 Pd/3D-ERGO 的表面元素组成(图 6)。采用分峰拟合可将 C 1s 谱图分解为 4 个特征峰,结合能分别为 284.6、286.3、287.3 eV 和 289.0 eV,分别对应于 C—C($sp^2/sp^3$ 杂化碳)、C—OH(羟基)、C═O(羰基)和 O═C—OH(羧基)官能团中的碳[18]。GO 中含有大量含氧官能团,其中 C—OH 占比为 33.6%,C═O 为 14.2%,O═C—OH 为 7.7%。相比之下,经自组装还原制备的 Pd/3D-ERGO 催化剂中各含氧官能团的峰强度均降低,其中 C—OH 减少明显,降至 13.0%,C═O 和 O═C—OH 略有下降。同时,位于 284.6 eV 处的 C—C 峰相对占比明显增加。上述变化表明,抗坏血酸有效还原了 GO,还原后材料的含氧官能团含量显著降低。




(a)GO




(b)Pd/3D-ERGO

图 6　GO 和 Pd/3D-ERGO 的 C 1s XPS 谱图

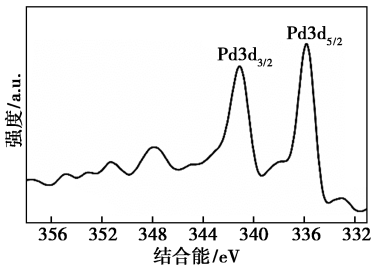



图 7　Pd/3D-ERGO 的 Pd 3d XPS 谱图

Pd 3d XPS 谱图中位于 335.8 eV 和 341.1 eV 处的特征峰分别对应于 Pd(0)的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$(图 7),峰位与金属态 Pd 的标准结合能相符[19],说明样品中 Pd 主要以零价金属形态存在,同时也说明抗坏血酸对 Pd 前驱体有较好的还原效果。

## 2.2　催化剂评价与优化

### 2.2.1　不同催化剂的性能对比

表 2 对比了不同 Pd 基催化剂在硝基苯选择性加氢反应中的催化性能。60℃、1.0 MPa $H_2$ 条件下,商业 0.5% Pd/C 催化剂的硝基苯转化率为 49.1%,苯胺选择性为 93.7%。采用抗坏血酸还原法制备的 Pd/RGO 催化剂,其转化率和苯胺选择性分别为 38.1%和 78.9%。而未采用乳液模板制备的 Pd/3D-RGO 催化剂,在相同温度压力下反应

0.25 h,硝基苯转化率仅为 29.9%,苯胺选择性为 88.6%。相比之下,Pd/3D-ERGO 可实现硝基苯完全转化,且苯胺选择性达 98.5%,明显优于其他对比催化剂。该结果表明,在催化剂合成过程中利用由环己烷/乙醇/水组成的乳液作为软模板,对催化剂性能的提升起关键作用。所合成的 Pd/3D-ERGO 催化剂其优异的催化性能可归因于三维多孔结构及高度分散的 Pd 纳米颗粒之间的协同作用。首先,从结构层面来看,分散液软模板诱导 GO 发生自组装,形成了开放的三维多孔网络。该结构表现出明显的扭曲、翻折与交联形貌,可有效抑制片层密集堆叠并提供连续的孔道结构,从而显著增强反应物扩散至活性位点。其次,在金属纳米颗粒形成过程中,分散液微环境可能对 Pd 前驱体的还原与成核过程产生限域作用,从而有利于形成粒径较小且分散均匀的 Pd 纳米颗粒。此外,XPS 结果表明 Pd/3D-ERGO 表面仍保留一定含氧官能团,同时结构缺陷位点可作为 Pd 纳米颗粒的吸附锚定中心,从而增强金属-载体相互作用,抑制其在反应过程中的迁移与团聚,进而提高催化剂的稳定性。综上所述,Pd/3D-ERGO 的催化性能优势源于其三维多孔结构与高度分散、稳定锚定的 Pd 纳米颗粒之间的协同作用。

**表 2 Pd/3D-ERGO 和其他 Pd 催化剂在硝基苯加氢反应中的催化活性**

| 序号 | 名称 | 反应温度/℃ | 反应时间/h | 转化率/% | 选择性/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Pd/C | 60 | 2.00 | 49.1 | 93.7 |
| 2 | Pd/RGO | 60 | 2.00 | 38.1 | 78.9 |
| 3 | Pd/3D-RGO | 60 | 0.25 | 29.9 | 88.6 |
| 4 | Pd/3D-ERGO | 60 | 0.25 | 100.0 | 98.5 |

注:反应条件:60℃,1.0 MPa $H_2$,0.5 mL 硝基苯,10 mL 乙醇。

### 2.2.2 催化剂制备条件对催化性能的影响

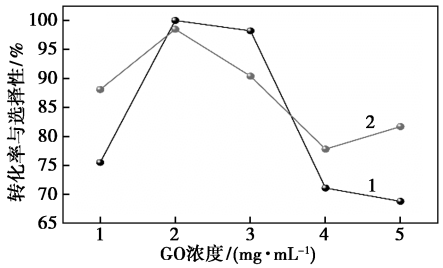
以硝基苯(0.5 mL)为底物、乙醇(10 mL)为溶剂、催化剂用量为 0.01 g、反应温度为 60℃、$H_2$ 压力为 1.0 MPa、反应时间为 0.25 h。在此基础上,考察 GO 水溶液浓度、$PdCl_2$ 添加量、水热反应时间以及还原时间对催化性能的影响。

如图 8(a)所示,硝基苯转化率和苯胺选择性随 GO 浓度增加呈先上升后下降的趋势。当 GO 浓度为 2 mg/mL 时,转化率(100%)和选择性(98.5%)达到最优值。当 GO 浓度较低时,GO 片层数量不足,片层间相互搭接的位点不足,难以形成完整且稳定的三维网络结构[20];而当浓度过高时,RGO 片层更易发生堆叠与聚集,不利于三维多孔结构的形成,并可能增加反应物和产物的传质阻力。

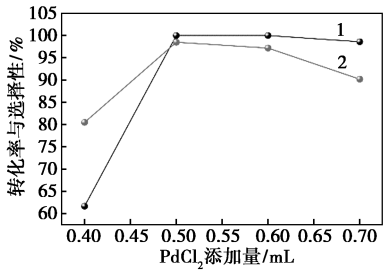
催化剂活性随 $PdCl_2$ 添加量增加呈非线性变化[图 8(b)]。当 $PdCl_2$ 添加量由 0.25 mL 增加至 0.5 mL 时,催化活性逐渐提高,这主要归因于 Pd 活性位点数量的增加,使得更多的硝基苯分子能够接触到催化表面并发生加氢反应。当 $PdCl_2$ 添加量继续增加时,选择性下降,过量 Pd 前驱体可能导致 Pd 纳米颗粒的团聚,从而降低单位质量 Pd 的有效活性位点密度,并最终影响选择性。

图 8(c)显示水热时间为 0.5 h 时催化性能最佳。BET 结果显示,此时比表面积(165 $m^2/g$)及孔体积(0.171 $cm^3/g$)均达到最大值,显著高于 0.25 h 样品(0.133 $cm^3/g$)。该差异表明,较短水热时间下 GO 自组装不充分,体系仍以类二维密集堆积结构为主;而适当延长水热时间可促进三维水凝胶网络结构形成,从而提升传质效率及活性位点暴露程度。随着水热处理时间进一步延长,催化活性略有下降。这可能归因于 RGO 片层随水热时间延长发生堆叠,导致孔体积减小、传质阻力增大。

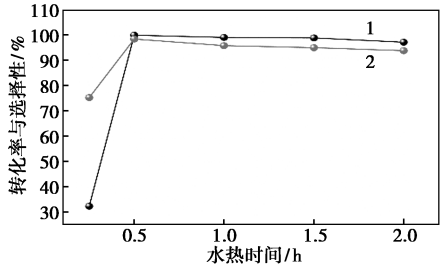
反应时间对催化性能的影响呈火山型趋势,还原时间为 2 h 时催化性能最优[图 8(d)]。XPS 结果表明,适度还原可在降低含氧官能团(C—OH 由 33.6%降至 13.0%)的同时保留一定锚定位点,这有利于促进 Pd 纳米颗粒均匀分散;相比之下,过度还原将削弱 Pd-载体相互作用,增加 Pd 颗粒在反应过程中的迁移团聚倾向,最终导致催化活性降低。



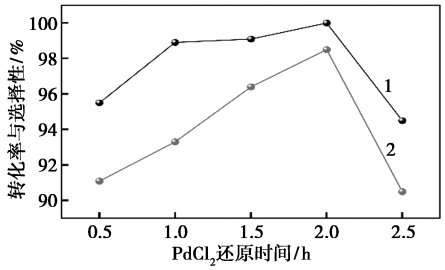

(a)GO 浓度对催化性能的影响




(b)$PdCl_2$ 添加量对催化性能的影响




(c)水热时间对催化性能的影响



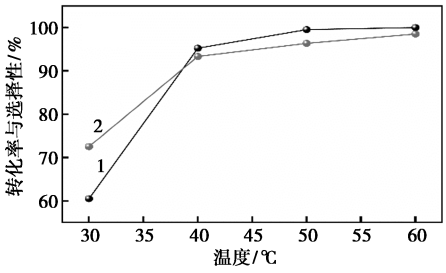

(d)$PdCl_2$ 还原时间对催化性能的影响

1—硝基苯转化率;2—苯胺选择性

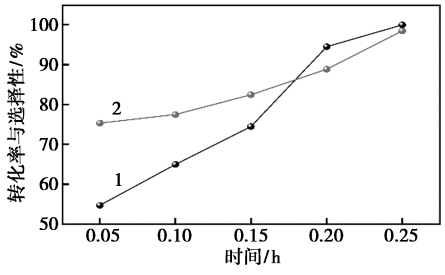
图 8　制备条件对 Pd/3D-ERGO 催化硝基苯加氢反应活性的影响

### 2.2.3　反应条件对催化性能的影响

图 9 展示了不同反应温度和时间对 Pd/3D-ERGO 催化硝基苯加氢反应性能的影响。硝基苯加氢为放热反应,在 Pd 催化剂作用下可在较低温度下进行。如图 9(a)所示,在 30℃时硝基苯转化率即可达到 60%。随着反应温度升高,硝基苯转化率持续提高,表明反应速率显著增强;同时,苯胺选择性随温度升高而提高,并在 60℃达到 98.5%。如图 9(b)所示,在 60℃条件下反应仅需 0.25 h 即可实现硝基苯的完全转化,表明该催化剂具有较高的催化活性。值得注意的是,转化率与选择性的提升速率并不完全同步[图 9(b)]。这可能与 Pd 表面对氢分子的活化能力及对反应中间体的吸附行为差异有关:Pd 对氢分子具有较强的吸附与活化能力,可促进活性氢物种($H^*$)的生成;同时,其电子结构(如 d 带中心位置)会调控对硝基苯加氢中间体(如亚硝基或羟胺物种)的吸附强度,从而影响中间体的进一步加氢或脱附过程,进而对产物选择性产生影响[19]。此外,硝基苯加氢反应过程中可能存在一定的诱导期,反应初期转化率增长较为缓慢,约 9 min 后反应速率逐渐提高并趋于稳定,这可能与催化剂表面活性位点的逐步活化或 Pd-H 物种的形成有关[21]。




(a)反应温度的影响



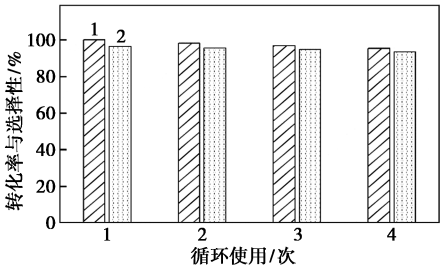

(b)反应时间的影响

1—硝基苯转化率;2—苯胺选择性

图 9　反应条件对 Pd/3D-ERGO 催化硝基苯加氢反应活性的影响

### 2.2.4　催化剂的循环使用考察

为减少催化剂在回收过程中的流失,本研究采用离心操作对其进行分离回收。图 10 展示了 Pd/3D-ERGO 在 4 次循环使用过程中对硝基苯加氢反应的催化性能。经过 4 次循环后,硝基苯转化率由初始的 100%略降至 95.3%,苯胺选择性由 96.5%降至 93.4%,表明催化剂具有较好的稳定性。




1—硝基苯转化率;2—苯胺选择性

图 10　Pd/3D-ERGO 催化硝基苯加氢反应的循环使用性能

## 3　结论

本研究采用环己烷/乙醇/水乳液体系为软模板,以抗坏血酸为温和还原剂,制备了用于硝基苯加氢的高活性 Pd/3D-ERGO 催化剂。该催化剂具有开放的三维多孔结构,比表面积高且孔径适宜,Pd 纳米颗粒(~5 nm)均匀分散于还原 GO 片层上。在 60℃、1.0 MPa $H_2$ 条件下,仅需 0.25 h 即可实现硝基苯完全转化,苯胺选择性达 98.5%,其优异的性能归因于三维多孔骨架对传质的促进,以及表面含

氧基团和缺陷位点对 Pd 活性中心的锚定稳定作用。经 4 次循环使用后,该催化剂仍保持较高的转化率和选择性,展现出良好的重复使用潜力。

## 参考文献


[1] Mahmoud L A M, Rowlandson J L, Fermin D J, *et al*. Porous carbons: A class of nanomaterials for efficient adsorption-based hydrogen storage[J]. RSC Applied Interfaces, 2025, 2: 25-55.

[2] 朱世东,赵乾臻,王星海,等.石墨烯/高分子功能复合材料制备与应用研究进展[J].复合材料学报,2022,39(2):489-501.

[3] Yamamoto M, Goto S, Tang R, *et al*. Toward three-dimensionally ordered nanoporous graphene materials: Template synthesis, structure, and applications[J]. Chemical Science, 2024, 16(4): 1953-1975.

[4] Qiu B C, Xing M Y, Zhang J L. Recent advances in three-dimensional graphene based materials for catalysis applications[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(6): 2165-2216.

[5] Chen Z, Ren W C, Gao L, *et al*. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. Nature Materials, 2011, 10: 424-428.

[6] Huang X, Qian K, Yang J, *et al*. Functional nanoporous graphene foams with controlled pore sizes[J]. Advanced Materials, 2012, 24: 4419-4423.

[7] Fan D, Liu Y, He J, *et al*. Porous graphene-based materials by thermolytic cracking[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 1396-1402.

[8] Wu Z S, Yang S B, Sun Y, *et al*. 3D nitrogen-doped graphene aerogelsupported $Fe_3O_4$ nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 9082-9085.

[9] Li Y, Chen J, Huang L, *et al*. Highly compressible macroporous graphene monoliths via an improved hydrothermal process[J]. Advanced Materials, 2014, 26: 4789-4793.

[10] Liu P, Chen Y L, Zhang Z X, *et al*. One-step synthesis of 3D reduced graphene oxide supported Pd catalyst with high activity and recovery in the hydrogenation of nitrobenzene[J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2018, 125(2): 595-603.

[11] 刘平,陈炎亮,张志翔,等.一种软模板法制备三维石墨烯负载纳米 Pd 催化剂及其在硝基苯加氢中的应用:CN 108295843B[P].2020-05-26.

[12] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G. Synthesis and characterization of silver nanoparticles in AOT microemulsion system[J]. Chemical Physics, 2006, 330: 495-500.

[13] 金彦任,黄振兴.吸附与孔径分布[M].北京:化学工业出版社,2015:91-96.

[14] Choi S, Kim S, Woo S, *et al*. Comparative study of reduced graphene oxide aerogels and films for supercapacitor electrodes[J]. Journal of Powder Materials, 2025, 32(1): 23-29.

[15] Shen Y M, Lu S X, Xu W G, *et al*. Fabrication of composite material with Pd nanoparticles and graphene on nickel foam for its excellent electrocatalytic performance[J]. Electrocatalysis, 2020, 11(5): 1-14.

[16] Chen H M, Zhou Z N, Chen W, *et al*. Construction of stable bio-Pd catalysts for environmental pollutant remediation[J]. RSC Advances, 2021, 11(57): 36174-36180.

[17] Surekha G, Krishnaiah K V, Ravi N, *et al*. FT-IR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1495: 12012.

[18] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, *et al*. The chemistry of graphene oxide[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(1): 228-240.

[19] Ren S Y, Tan L X, Zhou J H, *et al*. Eco-friendly encapsulation of metal clusters in porous organic cages for engineerable microenvironment and enhanced catalysis[J]. CCS Chemistry, 2024, 6(9): 2186-2197.

[20] Sui Z Y, Zhang X T, Lei Y, *et al*. Easy and green synthesis of reduced graphite oxide-based hydrogels[J]. Carbon, 2011, 49(13): 4314-4321.

[21] Zhu W W, Xu N, Lin X G, *et al*. Highly selective dual-atom Pd heterogeneous catalyst prepared by size-selected cluster beam[J]. ACS Catalysis, 2024, 14(17): 12982-12990.■


(上接第 181 页)

释放出 NO 和 $NO_2$,降低脱硝效率。作为直接反应产物的 $NO_2^-$ 在液相中持续累积会引发反应平衡的逆向移动,对脱硝效率产生不利影响。同时需要注意,添加剂浓度对脱硝效率存在双重影响,浓度低时其促进作用较弱,浓度高时会造成溶液粘度增大影响传质,因此 PPG 浓度需控制在适当范围,既要保证对吸收的促进作用,又要避免因溶液黏度增加导致的传质限制。这些研究发现为工业烟气脱硝工艺的改进提供了新的技术思路,为进一步探究在工业中应用起到指导作用。

## 参考文献


[1] Chu H, Chien T W, Li S Y. Simultaneous absorption of $SO_2$ and NO from flue gas with $KMnO_4$/NaOH solutions[J]. Science of the Total Environment, 2001, 275(1/3): 127-135.

[2] Putluru S, Riisager A, Fehrmann R. Vanadia supported on zeolites for SCR of NO by ammonia[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 97(3/4): 333-339.

[3] Fu S L, Song Q, Tang J S, *et al*. Effect of CaO on the selective noncatalytic reduction de $NO_x$ process: Experimental and kinetic study[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 249: 252-259.

[4] Sun W, Ding S, Zeng S, *et al*. Simultaneous absorption of $NO_x$ and $SO_2$ from flue gas with pyrolusite slurry combined with gas-phase oxidation of NO using ozone[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(1): 124-130.

[5] Mok Y S. Absorption-reduction technique assisted by ozone injection and sodium sulfide for $NO_x$ removal from exhaust gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 118(1/2): 63-67.

[6] Tang N, Liu Y, Wang H, *et al*. Enhanced absorption process of $NO_2$ in $CaSO_3$ slurry by the addition of $MgSO_4$[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(1): 145-149.

[7] Lian Z, Li G J, Zhang S L, *et al*. Mechanism and kinetic study of cyclodextrin use to facilitate $NO_2$ absorption in sulfite solutions[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(12): 7696-7706.

[8] Gao B, Zhuang R, Guo J. Preparation of polymer-supported polyethylene glycol and phase-transfer catalytic activity in benzoate synthesis[J]. AIChE J, 2010, 56: 729-736.

[9] Guo R T, Pan W G, Zhang X B, *et al*. Absorption of $NO_2$ into aqueous $(NH_4)_2SO_3$ solution in a stirred tank reactor[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2013, 32(3): 465-469.■