

石墨烯在催化加氢领域研究进展

刘迎新¹, 许海琴¹, 郭德超², 潘若飞², 魏作君^{2*}

(1. 浙江工业大学药学院, 浙江 杭州 310032; 2. 生物质化工教育部重点实验室(浙江大学), 浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要:介绍了石墨烯在催化加氢方向的研究进展, 主要从石墨烯的制备与表征, 石墨烯、官能团化石墨烯和掺杂石墨烯等用于催化加氢反应, 以及对石墨烯催化加氢领域的几个关键问题石墨烯稳定性、金属负载位点、金属尺寸控制、石墨烯比表面积等进行了讨论。

关键词: 石墨烯; 催化加氢; 掺杂; 碳材料; 官能化

中图分类号: O643.38; TB32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0046-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.011

Progress in graphene-involved catalytic hydrogenation

LIU Ying-xin¹, XU Hai-qin¹, GUO De-chao², PAN Ruo-fei², WEI Zuo-jun^{2*}

(1. College of Pharmaceutical Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;

2. Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The progress of graphene-involved catalytic hydrogenation is reviewed. The preparation and characterization of graphene is introduced. The inherent, functionalized and doped graphene-involved catalytic hydrogenation reactions are highlighted. Several key topics such as stability of graphene, action sites between metal and graphene, specific surface area of graphene and metal size control are also discussed in detail.

Key words: graphene; catalytic hydrogenation; doping; carbon material; functionalization

石墨烯是一种新型 sp^2 杂化的二维碳纳米材料, 自 2004 年被英国 Manchester 大学的 Geim 课题组^[1] 发现后, 就以其优异的物理化学性质迅速成为材料科学、凝聚态物理和催化科学等各个领域最活跃的研究前沿。因而, 在催化加氢领域, 它是继活性炭、碳纳米管、富勒烯、介孔炭后的又一新型碳载体^[2]。本文中将对石墨烯在催化加氢领域的研究进展进行总结和展望。

1 石墨烯的制备与表征

1.1 石墨烯制备

获得石墨烯纳米片并不容易, 目前大致有 4 种方法: 一是采用机械剥离法, 即采用如透明胶带剥离、激光脉冲、机械切割、高效研磨等, 对石墨进行逐层剥离; 二是溶剂剥离法, 即将石墨分散在溶剂中, 使溶剂-石墨之间相互作用力与剥离石墨的能量平衡; 三是采用化学气相沉积(CVD)外延生长法^[3], 即以甲烷、苯等为碳源, 以金属片如铌、镍、钨等为衬底, 在高温和高真空条件下, 沿衬底的结晶方向生长可获得单层完美石墨烯单晶。然而, 这 3 类方法制

备的石墨烯很少负载金属用于催化加氢反应。主要是因为这些方法大多需要特殊设备, 不易在实验室普及, 而且很难得到克量级的石墨烯样品用于制备加氢催化剂。相比之下, 第四类采用氧化石墨烯(GO)还原得到的石墨烯材料(rGO), 以其制备方法简单而被广泛用作加氢催化剂载体。

1.2 石墨烯表征方法

不同方法制备的石墨烯在结构及性能上有所不同, 找到一种有效的表征手段是研制高效催化剂的关键。表征石墨烯的主要手段有 X-射线衍射技术(XRD)、原子力场显微镜技术(AFM)、拉曼光谱技术(RAMAN)、X 射线光电子能谱(XPS)等。

XRD 方法因具有不损伤样品、操作方便、可以获得晶体完整性的大量信息等优势被用来表征石墨烯原子内部和晶体形态结构, 是判断石墨烯还原程度的重要表征手段。在图谱中还原后石墨烯层间距降低, 在 2θ 为 $25^\circ \sim 27^\circ$ 的特征晶格石墨衍射峰会增强, 用于说明 rGO 的还原情况。

AFM 主要用于确定石墨烯中石墨片的层数, 是表征石墨烯片层状结构最有力、最直接有效的工具。

收稿日期: 2015-05-15; 修回日期: 2015-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21106134, 21276230, 21476211); 浙江省自然科学基金项目(LY14B060003)

作者简介: 刘迎新(1973-), 女, 副教授, 研究方向为催化加氢, yxliu@zjut.edu.cn; 魏作君(1976-), 副教授, 研究方向为绿色催化合成, 通讯联系人, weizuojun@zju.edu.cn。

利用 AFM 还可以得到石墨烯的 2-D 尺寸、面积和厚度等信息。

RAMAN 光谱是表征碳材料的一种常用的方法,有着快速、高灵敏性、非破坏性等独特的优势,被广泛用于石墨烯结构的研究。石墨烯的 RAMAN 光谱不仅可以区分其内部结构的有序化程度,还可以根据图谱中各特征峰对应形状、位置和强度的变化,初步判断石墨烯的层数。

XPS 用于石墨烯以及衍生物或复合材料中化学结构和化学组分的定性及定量研究,也可用于表征氧化石墨的还原过程。GO 的 XPS 图谱发现 C1s 的谱峰在 284.5、286.6、288、289 eV 左右^[4],石墨烯掺杂后,C1s 峰会相应变化,拟合出现新峰,是目前研究石墨烯官能团修饰和掺杂情况的重要手段,C1s

峰向高能量处变化意味着石墨烯氮掺杂的成功。

2 石墨烯应用于催化加氢反应

加氢催化剂载体早期研究主要侧重于催化剂合成方法的建立,往往选用简单的模型反应来检验其催化加氢活性。如烯烃、炔烃等不饱和烃类加氢;硝基、氰基化合物的加氢。随着石墨烯研究的深入,研究者在模板反应基础上因反应类型和反应条件的要求,对石墨烯预先进行一定的官能团修饰或掺杂后再负载金属,利用氨基^[5]、硫醇、手性基团^[6]、有机离子链^[7]等修饰基团,N、P、S、B 等杂原子,来改变石墨烯表面的性能,拓宽石墨烯研究领域,提高载体的催化效果。本文中对近年来石墨烯在催化加氢领域的研究进行归纳(表 1),并分类说明。

表 1 石墨烯应用于催化加氢反应

石墨烯来源	还原剂	表面修饰	金属前驱体	催化剂	模板反应	催化剂性能
GO ^[8]	硼氢化钠	—	Au	Au/GO	苯乙炔加氢反应	选择性 99%
Hummers GO ^[9]	乙二醇	—	RuCl ₃	Ru/rGO	苯和甲苯加氢反应	产率 100%
Hummers GO ^[10]	乙二醇	—	PdCl ₂ & FeCl ₃	Fe ₃ O ₄ -Pd/rGO	乙酸乙酯加氢反应	产率 100%
GO ^[11]	水合肼	—	Li ₂ [PdCl ₄]	Pd/rGO	烯烃、环烯烃、 α,β -不饱和醛酮加氢反应	产率 100%
GO ^[7]	硼氢化钠	—	RuCl ₃	Ru/rGO	氯代硝基苯加氢反应	产率 96%
GO ^[12]	氢气还原	—	RuCl ₃	Ru/rGO	对位卤素取代的硝基苯加氢反应	选择性 99.6%
Hummers & Offemann GO ^[13]	乙二醇	—	Pt	Pt/rGO	硝基甲苯加氢反应	产率 94.3%
Hummers GO ^[14]	水合肼	—	FeCl ₃ & FeSO ₄	Fe ₃ O ₄ /GO	硝基苯催化加氢反应	收率 99.2%
GO ^[15]	氢气还原	—	Pd(OAc) ₂	Pd/GO	查尔酮不对称加氢反应	收率 99%
GO ^[16]	碳还原	—	Ru(acac) ₃	Ru/GO	芳香醛酮催化加氢反应	收率 >90%
Hummers & Offemann GO ^[6]	乙二醇	—	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	Pt/rGO	柠檬醛催化加氢反应	收率 97.8%
Hummers GO ^[17]	乙二醇	—	H ₂ PtCl ₆	Pt/rGO	柠檬醛催化加氢反应	产率 89.6%
Hummers GO ^[18]	微波辅助	—	K ₂ PtCl ₆	Pd/G	异氟尔酮催化加氢反应	选择性 93.1%
GO ^[19]	—	ATPMS	RhCl ₂ (PPh ₃) ₃	Rh/GO	环己烷催化加氢	产率 100%
Hummers GO ^[20]	NaBH ₄	离子液体	K ₂ PtCl ₆	Pt/GO	苯乙烯催化加氢反应	产率 96.79%
GO ^[21]	硼氢化钠	手性辛可尼丁	PdCl ₂	Pd/rGO	不饱和羧酸不对称加氢	产率 100%
Brodie GO ^[5]	—	TPEN	Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂	Ru-TPEN/GO	柠檬醛选择性加氢	选择性 71%
Graphene-like ^[22]	硼氢化钠	—	PtCl ₃	Pt/G	柠檬醛催化加氢反应	产率 92%
cyanamide ^[23]	—	掺氮	PdCl ₂	Mpg-C ₃ N ₄	苯酚催化加氢反应	产率 99%
Li ₃ N ^[24]	—	掺氮	FeCl ₃	Fe/G-N	低碳烯烃催化加氢反应	产率 50%

注:ATPMS 为 3-氨基丙基三甲氧基硅烷;TPEN 为 N-[3-(硅烷基)丙基]-乙二胺;Mpg-C₃N₄ 为石墨碳氮化合物。

2.1 石墨烯负载金属

按常规催化剂的制备思路,可将贵金属或铁、钴、镍等过渡金属作为活性组分负载在 rGO 载体上,用于烯、炔、芳硝基化合物以及不饱和醛酮的加氢反应。

不饱和烃类化合物中含有基本的饱和基团碳碳双键和碳碳三键,是催化加氢领域的基本反应。石墨烯纳米片层材料负载 Pd、Ru 等用于催化加氢

烯烃、环烯、萜类化合物都有很高的产率。Cano 等^[11]—锅法用 Li₂[PdCl₄] 前驱体和 GO 混合物还原合成催化剂 Pd-NP/rGO,用于 α,β -不饱和醛酮、烯烃、环烯、芳香化合物等催化加氢。与传统加氢高温高压的反应条件相比,该催化剂反应条件柔和,而且对 1,3,5-环庚三烯的产率和选择性均达到了 100%。

研究者还常把芳硝基加氢反应作为模板反应用

于考察石墨烯的催化性能。Fan 等^[12]通过静置制备催化剂 Ru/rGO,用于对-氯硝基苯选择性加氢制对-氯苯胺。在 60℃、3.0 MPa H₂ 条件下转化率可达 96%。而且该催化剂对一系列芳硝基化合物均有很好的催化活性,并可以重复利用多次。

研究不饱和醛酮选择性催化加氢反应,控制分子内部不饱和键和分子构型,研制高效的催化剂是目前科研工作者的研究热点。石墨烯表面独特的电子特性,与金属的不同结合方式,对反应底物有不同的转化率,可提高催化加氢反应的选择性。Sun 等^[17]制备出 Pt/rGO 用于肉桂醛选择性催化加氢,转化率为 89.6%,肉桂醇的选择性 69.6%。因为载体 rGO 表面有含氧官能团和碳骨架提供的高电导,使载体上电子更容易传递给金属中心,载体对 C=O 吸附作用力比 C=C 更强,从而对肉桂醇有更好的选择性。

从研究结果来看,石墨烯负载金属催化剂往往具有更好的催化活性和选择性。但考虑到石墨烯表面的强疏水结构迥异于常规的亲水性载体,这种疏水性应该不利于活性金属的固载,也不利于金属纳米颗粒在石墨烯表面的分散。这方面的理论研究还没有定论,从实验方面,在石墨烯表面引入亲水官能团侧链或在石墨烯骨架掺入杂原子,应该是比较有效的措施。

2.2 官能化石墨烯负载金属

在石墨烯制备过程中采用化学方法对其表面进行官能化,可增强载体与金属的相互作用力,更好地分散金属颗粒,均匀控制金属颗粒尺寸^[2,13],提高目标产物的选择性。

通过化学反应将修饰的官能团结合到氧化石墨烯表面,使还原后的石墨烯增强对金属的锚定作用,可解决石墨烯片层容易聚集、金属负载不均匀等问题,并可增加产物的选择性。如 Zhao 等^[19]将胺丙基引入 GO 表面,利用其与含氧官能团的协同作用锚定 RhCl(PPh₃)₃,制备成 Rh-f-GO 用于催化环己烯加氢(图 1^[19])。反应 3 h 转化率达到 100%,且 Rh 有很好的分散性,活性位点独立,可重复循环使用多次。

将石墨烯进行化学修饰,使其生成石墨烯衍生物,或在其表面引入一些特征官能团,可改变石墨烯的物理和化学性质。这不仅可以改变载体对金属的结合方式、提高金属稳定性,还可以提高目标产物的选择性,改变载体对底物的吸附模式。

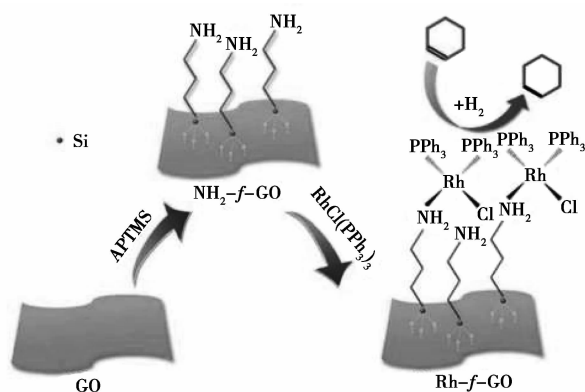


图 1 Rh-f-GO 催化剂制备及用于环己烯催化加氢反应

2.3 掺杂石墨烯负载金属

对石墨烯骨架进行掺杂,使晶格中的部分碳原子被 N、P、S 或 B 等原子所代替,可调节石墨烯的电子结构和化学性质,增强其与金属粒子之间的相互作用力,提高载体比表面积,有利于形成高分散、超小尺寸和高稳定性的金属纳米颗粒,提高催化剂的性能。

在杂原子掺杂石墨烯中,N 原子因其大小和电子结构与 C 相近,是最受瞩目的研究对象。目前,掺氮石墨烯大多利用其优越的电子性能和电化学性质用于制作电容材料。少数研究者研究发现,石墨烯上的 N 会影响周边 C 的电子排布,从而影响其负载催化剂的加氢选择性。Chen 等^[24]用掺氮石墨烯负载的铁催化剂对烯烃进行 CO 加氢反应,发现催化剂对低碳烯烃有 50% 的加氢选择性,比用传统碳材料负载的铁催化剂有更好的选择性。Wang 等^[23]以石墨相的氮化碳材料为载体制备的 Pd@mpg-C₃N₄ 催化剂催化苯酚选择性加氢合成环己酮,在 0.1 MPa H₂、65℃ 下反应 2 h 后苯酚转化率和环己酮选择性都大于 99%,而采用传统的 Pd/C,环己酮的选择性往往不超过 50%。掺氮石墨烯在石墨烯原有性能的基础上,又增强了金属粒子和石墨烯之间的相互作用力,改变了载体表面的性能,以适应催化不同底物的反应。

掺杂石墨烯,使石墨烯表面产生更多的缺陷位点,使其具有较高的电子云密度,可增强与金属的结合能力,增强金属在石墨烯表面的吸附,促进金属的活化。利用石墨烯进行表面及骨架掺杂设计新型石墨烯基体催化剂,为石墨烯在催化加氢领域中的应用开辟出一条新的道路。

总体上,石墨烯在催化加氢反应中作为载体与

负载的金属及底物有极强的 $\pi - \pi$ 相互作用,可提高反应的选择性;对其进行官能化和骨架修饰,产生大量金属锚定的缺陷位,可提高金属的稳定性。但是,模板反应加氢过程都非常容易实现,很难评价石墨烯催化剂的优势和通用性。目前更有意义的研究思路是设计特殊的催化加氢反应体系,来体现石墨烯载体的特异性,找到合适的制备及修饰方法,提高石墨烯的应用范围。

3 讨论

石墨烯作为一种新兴材料在催化加氢领域已有较多应用,相关的理论基础也有一定进展,如研究者非常希望知道石墨烯在催化加氢气氛中的稳定性、活性金属与石墨烯载体间的相互作用方式、石墨烯载体的比表面积变化,以及负载金属的分散行为等。

3.1 石墨烯加氢稳定性

石墨烯和碳纳米管一样,本身具有大量不饱和的碳碳双键,有可能与氢气发生加成反应而改变其结构,从而影响其与活性金属的结合,最终影响催化活性。因此研究石墨烯在加氢过程中的稳定性至关重要。

理论研究表明,石墨烯的加氢与小分子的苯加氢不同。苯加氢转化成环己烷时,一旦第一个氢原子破坏了 π 环后,其余位置就很容易被进攻加氢。但对于石墨烯的片层结构,由于受周围碳原子的影响,当单个氢原子从单面进攻碳原子时,碳原子由 sp^2 转化为 sp^3 需要克服更高的能垒。理论计算也表明,氢只能稳定化学吸附在石墨烯的外层,而难以进入石墨烯层间。

也有研究报道了氧化石墨烯与氢气在高温高压下进行反应,研究表明,在 10 MPa 氢压、500°C 下最适宜生成氢化石墨烯^[25]。这与石墨烯用作载体负载金属催化剂进行催化加氢的一般反应条件(例如 $t = 100^\circ\text{C}$ 、 $P = 4.0 \text{ MPa}$)相比,反应条件苛刻得多。另一实验研究是采用冷等离子体氢在低压(10 Pa)下可以实现石墨烯的加氢获得石墨烷。这种反应条件需要利用等离子体超常的分子活化能力,源源不断地产生电子、离子、激发态的分子、原子及自由基等极活泼的高活性物种,也与常规催化加氢反应中利用金属催化剂活化氢的机理有很大不同。

以上理论计算与实验研究表明,完美石墨烯在常规的催化加氢气氛下应该比较稳定;但通常用作催化剂载体的石墨烯具有很多缺陷,这应该会导致其稳定性会不同程度降低。石墨烯载体应该更适合

于反应条件相对温和的加氢反应,在实验过程也应该对其稳定性进行研究。

3.2 石墨烯与金属的结合方式

一般说来,金属纳米颗粒在载体上的均匀负载要求载体对金属具有一定的吸引作用,以将金属固定在载体的特定位置,从而实现均匀负载。但是石墨烯表面没有极性官能团,如何实现金属在其表面的固定与高分散同样值得关注。

研究表明,无缺陷的石墨烯与金属的结合方式主要与过渡金属的种类有关。过渡金属吸附于无缺陷的石墨烯上多种位置,分别是碳原子的正上方(顶位)、碳碳键的中心位置(桥位)和六元环的中心(心位)。Mao 等^[26]通过理论计算研究了 Mn、Fe 和 Co 等过渡金属吸附在石墨烯上的结构、电子和磁学性质。结果表明,对于 Mn、Fe 和 Co 而言,最稳定的吸附位点是石墨烯六元环的中心,因为这个位置有最多的邻近碳原子来降低吸附能。并且发现吸附原子与碳原子之间存在范德华作用力。

而且采用氧化还原法和 CVD 法制备的石墨烯往往表面有很多缺陷位点,它们与金属原子会有相互作用,用于固定金属原子,可提高金属原子的分散度。如 Tang 等^[27]认为金属原子或纳米簇与纯粹石墨烯表面的作用力会非常弱,这主要是因为碳原子 sp^2 杂化所形成的大 π 键。但如果石墨烯骨架上有缺陷或者缺陷处还有其他极性杂原子存在,则有可能与金属原子形成强烈的相互作用。

上述研究表明,石墨烯载体与金属的结合方式主要与过渡金属的类型以及缺陷位置有关。石墨烯表面的缺陷位固定金属的作用力远远大于金属与载体吸附力。而目前大多方法制备的石墨烯都含有缺陷,可以固定金属,并使其均匀分散。

3.3 石墨烯比表面积

石墨烯经常被报道有很高的理论比表面积,可达 $2\,630 \text{ m}^2/\text{g}$,但这一数据评价的是最理想的单层石墨烯。而对于实际的石墨烯载体,因其具有非常大的表面能,片层发生褶皱,相互的 $\pi - \pi$ 作用使其容易团聚,导致其比表面积降低。

实验室常用的获得高比表面积石墨烯的方法有:①优化实验制备方法,提高剥离的程度。如采用不一样的试剂去除氧化基团。用乙二醇还原的石墨烯比表面积比用 NaBH_4 还原的小;调节 GO 分散液的 pH 及还原温度,以减少团聚;调整超声波装置的大小和时间使石墨烯片层分散、脱落分开。②石墨烯表层上插入小的气态分子或表面活性剂^[20]来避

免片层相互接触和重叠。如 Zhao 等^[28] 在超临界 CO₂ 氛围下制备了 Pt-Ru/G 催化剂, 利用石墨烯片层中被压缩的 CO₂ 减少还原后石墨烯的重叠。
③在石墨烯上引入 DNA、聚丙烯酸等基团进行修饰, 使石墨烯片层分开, 在一定程度上可以防止石墨烯团聚, 提高比表面积, 增强石墨烯在溶液中的稳定性。

在催化加氢领域中, 石墨烯载体比表面积对催化剂活性有很大的影响, 需要进一步探索石墨烯的潜在优势, 通过物理或化学方法制备出高稳定性、大表面积的石墨烯载体。

3.4 金属颗粒尺寸

金属的固有特性、载体特性以及金属颗粒形成过程都会影响石墨烯表面金属颗粒大小分布, 是负载型催化剂另外一个重要参数。

石墨烯上金属颗粒大小主要受 3 方面的影响:

①金属固有的特性。不同种类的金属分布在相同的载体上其颗粒尺寸会有一定差异, 从而影响其催化性能。②金属颗粒周围的环境性质对反应的影响, 如载体、溶剂、制备条件等不同时, 金属颗粒尺寸会存在差异; 加入不同的助剂时金属尺寸也会相应地改变。③金属颗粒形成过程对尺寸的影响。不同的实验操作条件同样影响金属的成核和结晶化, 如反应的类型、还原剂的浓度和悬浮氧化石墨烯的浓缩和制备方法等^[29]。

由于石墨烯特有的优势, 其负载金属不仅可以增加金属在催化加氢过程中的稳定性, 不易流失, 而且可以减少金属纳米颗粒的团聚现象, 形成高分散、小尺寸的颗粒, 从而改善催化剂的性能。但是理论和实际比表面积差异和控制金属颗粒尺寸及均匀分布仍然需要进一步探索研究。

4 结论与展望

石墨烯在催化加氢领域的研究进展十分迅速, 石墨烯的热稳定性、表面可修饰性、表面电子的可流动性、表面大共轭 π 键、潜在的高比表面积, 以及官能化和掺杂石墨烯对金属的稳定固载和分散均被认为是石墨烯优异催化加氢性能的重要原因。如何获得高比表面积、金属纳米颗粒高分散和尺寸可控, 以及利用石墨烯的特异性应用于特异的催化反应应该是今后研究的主要方向。另外, 石墨烯载体在加氢过程中的稳定性, 及金属在石墨烯表面的结合形式等对深入理解催化加氢机理和高性能石墨烯催化剂的制备具有指导意义, 因而同样值得关注。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306 (5696): 666 - 669.
- [2] Gao Y, Ma D, Wang C, *et al.* Reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitrobenzene at room temperature [J]. *Chem Commun*, 2011, 47 (8): 2432 - 2434.
- [3] 贺晓东, 魏作君, 刘迎新, 等. 氧化石墨烯的制备及其催化水解大豆异黄酮 [J]. *高校化学工程学报*, 2012, 26 (1): 56 - 60.
- [4] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon*, 2007, 45 (7): 1558 - 1565.
- [5] Dongil A B, Bachiller-Baeza B, Guerrero-Ruiz A, *et al.* Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde: A comparison of the immobilization of Ru-Phosphine complex on graphite oxide and on graphitic surfaces [J]. *J Catal*, 2011, 282 (2): 299 - 309.
- [6] Shi J J, Nie R F, Chen P, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over reduced graphene oxide supported Pt catalyst [J]. *Catal Commun*, 2013, 41: 101 - 105.
- [7] Fan G Y, Huang W J, Wang C Y. In situ synthesis of Ru/RGO nanocomposites as a highly efficient catalyst for selective hydrogenation of halonitroaromatics [J]. *Nanoscale*, 2013, 5 (15): 6819 - 6825.
- [8] Cano M, Benito A M, Urriolabeitia E P, *et al.* Reduced graphene oxide: Firm support for catalytically active palladium nanoparticles and game changer in selective hydrogenation reactions [J]. *Nanoscale*, 2013, 5 (21): 10189 - 10193.
- [9] Fan G Y, Huang W J. Synthesis of Ruthenium/Reduced graphene oxide composites and application for the selective hydrogenation of halonitroaromatics [J]. *Chinese Chem Lett*, 2014, 25 (2): 359 - 363.
- [10] Sun Z H, Rong Z M, Wang Y, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt nanoparticles deposited on reduced graphene oxide [J]. *Rsc Adv*, 2014, 4 (4): 1874 - 1878.
- [11] Nie R, Wang J, Wang L, *et al.* Platinum supported on reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitroarenes [J]. *Carbon*, 2012, 50 (2): 586 - 596.
- [12] Zhao Q, Chen D, Li Y, *et al.* Rhodium complex immobilized on graphene oxide as an efficient and recyclable catalyst for hydrogenation of cyclohexene [J]. *Nanoscale*, 2013, 5 (3): 882 - 885.
- [13] Shao L, Huang X, Teschner D, *et al.* Gold supported on graphene oxide: An active and selective catalyst for phenylacetylene hydrogenations at low temperatures [J]. *Acs Catal*, 2014, 4 (7): 2369 - 2373.
- [14] Yao K X, Liu X, Li Z, *et al.* Preparation of a Ru-nanoparticles/defective-graphene composite as a highly efficient Arene-Hydrogenation catalyst [J]. *Chem Cat Chem*, 2012, 4 (12): 1938 - 1942.
- [15] Chandra S, Bag S, Das P, *et al.* Fabrication of magnetically separable palladium-graphene nanocomposite with unique catalytic property of hydrogenation [J]. *Chem Phys Lett*, 2012, 519: 59 - 63.
- [16] He G Y, Liu W F, Sun X Q, *et al.* Fe₃O₄@ Graphene oxide composite: A magnetically separable and efficient catalyst for the reduction of nitroarenes [J]. *Mater Res Bull*, 2013, 48 (5): 1885 - 1890.

一般为羟基自由基,反应进程基本是通过活性位点(一般为金属原子)与双氧水作用,产生高价金属原子与低价金属原子的氧化循环过程,进而产生活性氧化物种。几乎所有催化剂都在 pH 为 3~5 的区间内活性较好,反应环境越趋近于中性,其活性越差;当反应环境为中性或碱性时,催化剂的活性基本丧失。因此,研究中性条件下依然具有 Fenton 活性的非均相催化剂是另一个重要的研究课题。

2.2 催化臭氧化

臭氧本身就是一种具有氧化性的物质,也用于多种行业,如消毒、除色、除臭等,其来源广泛、原料廉价、制造简单、无二次污染的优点使得它在环境领域受到很多关注。但是当氧化某些性能稳定的有机物质时,其氧化能力依然不够;单纯使用臭氧去氧化物质时,反应速率也比较慢,效率比较低。因此,催化臭氧化应运而生。催化臭氧化催化剂经历了从均相催化剂到非均相催化剂的发展历程, Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} ^[5]等都曾被证明具有催化臭氧化活性。

近年来,臭氧化催化剂家族不断扩大,诸如 Al_2O_3 、 MnO_2 、 TiO_2 ^[6]等物质也都被报导具有催化臭氧化活性。在催化臭氧化进程中,催化剂的表面性质对其活性有很大的影响,其 pH_{PZC} 会影响在催化剂

表面的带电情况,进而影响待反应物或臭氧在表面的吸附,最终对其活性产生影响。

2.3 光催化氧化

光催化氧化是近年来发展起来的新型的催化氧化方式。由于现代社会石油等不可再生资源的紧张,光由于其来源充足、成本低廉的性质被认为是未来的主要能源。光催化氧化的原理是利用半导体内电子的跃迁,在光的激发下使电子由能带(VB)跨越禁带跃迁至导带(CB)从而形成电子-空穴对;当该电子-空穴对在材料的内部或表面重新复合时,光能就会以热的形式释放,进而促进氧化反应的进行。

在众多的光催化剂中, TiO_2 因其无毒、催化活性高、高化学惰性、光化学性质稳定等优点而成为光催化氧化中被研究最多的催化剂。实验证实, TiO_2 的能带间隙为 3.0~3.2 eV,使用波长低于 387 nm 的紫外光即可使其活化。近期,又有研究者将 TiO_2 进行改性使 TiO_2 对光的可感应光区拓展到可见光范围内。在 TiO_2 中掺杂碳、氮、硫等元素或使用多金属复合掺杂是目前比较普遍的方法。通过这些方法,可以适当降低 TiO_2 的能量间隙,使催化剂的光感应区域延伸至可见光范围,并减少光催化过程中电子/空穴之间的快速重组^[7]。虽然目前多金属复合掺杂型的材料的电子结构等微观信息尚不明确,

(上接第 50 页)

[17] Morimoto N, Yamamoto S I, Takeuchi Y, *et al.* Palladium on graphene: The in situ generation of a catalyst for the chemoselective reduction of α, β -unsaturated carbonyl compounds [J]. *Rsc Adv*, 2013, 3(36): 15608 - 15612.

[18] Gopiraman M, Ganesh Babu S, Khatri Z, *et al.* Dry synthesis of easily runable nano ruthenium supported on graphene: Novel nanocatalysts for aerial oxidation of alcohols and transfer hydrogenation of ketones [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(45): 23582 - 23596.

[19] Yang J H, Ma D. Graphene-supported Pd nanoparticles: Microwave-assisted synthesis and as microwave-active selective hydrogenation catalysts [J]. *Rsc Adv*, 2013, 3(26): 10131 - 10134.

[20] Lee J Y, Yung T Y, Liu L K. The Microwave-Assisted ionic liquid nanocomposite synthesis: Platinum nanoparticles on graphene and the application on hydrogenation of styrene [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2013, 8(1): 1 - 6.

[21] Szöri K, Puskás R, Szöllösi G, *et al.* Palladium nanoparticle-graphene catalysts for asymmetric hydrogenation [J]. *Catal Lett*, 2013, 143(6): 539 - 546.

[22] Ji X, Niu X, Li B, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamal alcohol over platinum/graphene catalysts [J]. *Chem Cat Chem*, 2014, 6(11): 3246 - 3253.

[23] Wang Y, Yao J, Li H, *et al.* Highly selective hydrogenation of phe-

nol and derivatives over a Pd@ Carbon nitride catalyst in aqueous media [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(8): 2362 - 2365.

[24] Chen X Q, Deng D H, Pan X L, *et al.* N-doped graphene as an electron donor of iron catalysts for CO hydrogenation to light olefins [J]. *Chem Commun*, 2015, 51: 217 - 220.

[25] Poh H L, Sanek F, Sofer Z, *et al.* High-Pressure hydrogenation of graphene: Towards graphene [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 7006 - 7011.

[26] Mao Y, Yuan J, Zhong J. Density Functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene [J]. *Journal of Physics. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, 2008, 20(11): 115209.

[27] Tang Y A, Yang Z X, Dai X Q. A Theoretical simulation on the catalytic oxidation of CO on Pt/Graphene [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(48): 16566 - 16572.

[28] Zhao J, Xue H, Zhang L, *et al.* Decoration of ultrafine Platinum-Ruthenium particles on functionalized graphene sheets in supercritical fluid and their electrocatalytic property [J]. *J Nanopart Res*, 2012, 14(9): 1 - 11.

[29] Moussa S, Siamaki A R, Gupton B F, *et al.* Pd-Partially reduced graphene oxide catalysts (Pd/PRGO): Laser synthesis of Pd nanoparticles supported on PRGO nanosheets for Carbon-Carbon cross coupling reactions [J]. *Acs Catal*, 2012, 2(1): 145 - 154. ■