催化学报

Chinese Journal of Catalysis

Vol. 31 No. 12

文章编号:0253-9837(2010)12-1465-08

DOI: 10.3724/SP.J.1088.2010.00602

研究论文: 1465~1472

# 胶原纤维接枝多酚负载钯-镍双金属催化剂的制备及其 催化硝基苯的加氢性能

卓良明<sup>1,2</sup>,吴 昊<sup>1</sup>,廖学品<sup>1</sup>,石 碧<sup>1</sup>

<sup>1</sup>四川大学制革清洁技术国家工程实验室,四川成都610065 <sup>2</sup>四川大学化工学院,四川成都610065

摘要:以胶原纤维(CF)接枝表棓儿茶素棓酸酯(EGCG)为载体,制备了新型Pd-Ni/CF-EGCG催化剂.EGCG作为"桥分子"对Pd-Ni纳米粒子起着分散和锚定作用.通过热重分析、扫描电镜、透射电镜、X射线光电子能谱和X射线衍射对该催化剂进行了表征.结果表明,该催化剂具有规整的纤维结构,在纤维表面形成了高分散的平均粒径为2.2 nm的Pd-Ni合金颗粒.液相硝基苯催化加氢反应结果表明,当Ni和Pd摩尔比为0.8 时,Pd-Ni/CF-EGCG催化剂具有最佳的双金属协同作用,在308 K和1.0 MPa氢压下,加氢速率达237 min<sup>-1</sup>,比单金属的Pd/CF-EGCG快1倍,重复使用5次后仍具有较高的催化活性. 关键词:胶原纤维;表棓儿茶素棓酸酯;钯;镍;双金属催化剂;硝基苯;加氢 中图分类号:O643 文献标识码:A

# Preparation of Pd-Ni Bimetallic Catalyst Supported on Polyphenol-Grafted Collagen Fiber and Its Catalytic Behavior in Nitrobenzene Hydrogenation

ZHUO Liangming<sup>1,2</sup>, WU Hao<sup>1</sup>, LIAO Xuepin<sup>1,\*</sup>, SHI Bi<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China <sup>2</sup>School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China

**Abstract:** A novel Pd-Ni bimetallic nanoparticle catalyst supported on epigallocatechin-3-gallate (EGCG) grafted collagen fiber (CF), Pd-Ni/CF-EGCG, has been prepared. EGCG was selected as a bridge molecule to anchor Pd-Ni nanoparticles and control the size and distribution of Pd-Ni nanoparticles. The morphology and physical properties of this catalyst were characterized by thermo-gravimetric analysis, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction. It was observed that this catalyst was in an ordered fibrous state, and well-dispersed Pd-Ni nanoparticles with an average diameter of 2.2 nm formed at the outer surface of CF. Hydrogenation of nitrobenzene catalyzed by Pd-Ni/CF-EGCG was investigated. An optimal synergistic action can be achieved when the molar ratio of Ni/Pd was 0.8, and the turnover frequency (TOF) was 237 min<sup>-1</sup> at 308 K and 1.0 MPa, which is twice as high as that of Pd/CF-EGCG. Pd-Ni/CF-EGCG still has higher activity after reuse five times.

Key words: collagen fiber; epigallocatechin-3-gallat; palladium; nickel; bimetallic catalyst; nitrobenzene; hydrogenation

在由贵金属和过渡轻金属组成的双金属纳米催 化剂中,由于第二种金属的引入形成了新的金属-金 属键,改变了第一种金属的表面电子结构,因而对催 化剂活性、选择性及稳定性影响很大.已经报道的 双金属纳米催化剂有 Pd-Ni, Pd-Fe, Pd-Cu, Pt-Ni, Pt-Co和 Pt-Sn 等<sup>[1~6]</sup>.

Pd 纳米催化剂具有反应条件温和、活性和选择 性高等优点,因而广泛用于各种有机反应中<sup>[7]</sup>,而 Ni 催化剂用途广泛、性能良好,具有价格低廉、使用寿 命长的特点<sup>[8~10]</sup>,因此单金属的 Pd 或 Ni 纳米催化

收稿日期: 2010-06-03.

联系人:石 碧. Tel/Fax: (028)85400356; E-mail: shibi@scu.edu.cn
 廖学品. Tel/Fax: (028)85402585; E-mail: xpliao@scu.edu.cn
 基金来源:国家自然科学基金 (20776090); 全国百篇优秀博士论文作者专项基金 (FANEDD200762).

剂受到了广泛的研究.由于双金属的独特性能,近 20年来,双金属 Pd-Ni 催化剂备受关注.Lu等<sup>[1]</sup>采 用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 保护制备的 Pd-Ni 双金属 催化剂用于硝基苯加氢反应中,获得了较好的双金 属协同效应;Son等<sup>[11]</sup>采用金属-表面活性剂复合物 热分解法制备了具有核壳结构的 Pd-Ni 双金属催化 剂,用于催化 sonogashira 偶联反应;Wan等<sup>[12]</sup>采用 PVP 保护、三苯基磷作配体制备的 Pd-Ni 双金属催 化剂催化烯烃氢酯基化反应,同样表现出较高的活 性和选择性.然而目前制备具有较好稳定性和重复 使用性的负载型双金属纳米催化剂仍较困难.寻找 更加简单、有效的、组成理想的负载型双金属纳米 催化剂的制备方法仍然非常重要.

研究表明,高分子的表面化学环境和结构相对 可控,可用作载体制备分散度较高、比表面积较大的 负载型纳米催化剂.高分子与纳米粒子间往往以配 位键相结合,相互作用力适当,而且高分子链的隔离 保护作用使纳米颗粒不易聚集、脱落和失活,能够保 持其催化活性,易回收,重复使用性好<sup>[13]</sup>.

胶原纤维 (CF) 来源于家畜动物皮的天然高分子, 它具有独特的亲疏水性、柔韧性以及规整的纤维结构, 其中含有能与多种金属离子结合的-OH, -COOH和-NH<sub>2</sub>等活性基团<sup>[14]</sup>.本课题组曾以 CF 为载体, 制备了一系列负载型纳米催化剂, 均表现出 较高的催化活性<sup>[15~17]</sup>.另一方面, 表棓儿茶素棓酸 酯 (EGCG) 是一种典型的植物多酚, 在茶叶中含量 很高, 其分子结构如图 1(a) 所示. EGCG 分子中含 有大量的邻位酚羟基, 它能在醛的作用下牢固地接 枝到 CF 上 (见图 1(b)), 这些邻位酚羟基还可与 Pd<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup>形成稳定的五元螯合环<sup>[18]</sup>, 还原后, Pd-Ni 纳 米粒子仍结合在 EGCG 上, EGCG 可起到较好的分 散和稳定 Pd-Ni 纳米粒子的作用, 避免粒子团聚.



图 1 EGCG 分子结构以及通过戊二醛交联将 EGCG 接枝在 CF 上的分子式 Fig. 1. Molecular structure of epigallocatechin-3-gallat (EGCG) (a) and grafting EGCG onto collagen fiber (CF) through crosslinking of glutaral-

# 1 实验部分

dehyde (b).

#### 1.1 催化剂的制备

本 文 使 用 的 物 料 为 EGCG, 戊 二 醛 (50%), *x*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(比表面积 314 m<sup>2</sup>/g), SiO<sub>2</sub>(比表面积 374 m<sup>2</sup>/g); PdCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NaBH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, 甲 醇等其它试剂均为分析纯.

牛皮 CF 的制备参见文献[19], 但其粒径 ≤ 0.85 mm. 取 5.0 g CF 于 250 ml 三颈瓶中, 加入 100 ml 蒸馏水浸泡 4 h, 加 0.5 g EGCG (99%), 在 298 K 搅拌反应 6 h, 然后加入 50 ml 2.0% 的戊二醛溶液, 用 0.1 mol/L 硫酸溶液调节 pH 至 6.0~6.5, 在 303 K 搅拌反应 6 h. 经过滤和去离子水充分洗涤后, 在 308 K 真空干燥 12 h, 得到 CF 接枝的 EGCG (CF-

EGCG). 用高效液相色谱 (HPLC) 测定滤液及洗液 中 EGCG 含量,并计算 EGCG 在 CF 上的接枝量.

取 1.0 g CF-EGCG 于 250 ml 三颈瓶中,加入 100 ml 蒸馏水和一定体积的由 0.1 mol/L NaOH 溶 液调节 pH 至 4.5 的 PdCl<sub>2</sub>和 NiCl<sub>2</sub>混合溶液 (PdCl<sub>2</sub> 和 NiCl<sub>2</sub>混合溶液中 Pd<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>的浓度分别为 1 和 5 g/L),在 308 K 搅拌反应 24 h. 经过滤和去离子水 充分洗涤后,加入 100 ml 5 g/L 的 NaBH<sub>4</sub>溶液,在常 温下还原 4 h,过滤并用去离子水充分洗涤,于 333 K 真空干燥后,得到 Pd-Ni/CF-EGCG.取一定量该 催化剂经消解后定容,用电感耦合等离子发射光谱 (ICP-AES) 测溶液中的 Pd<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>浓度,从而算得 Pd 和 Ni 的实际负载量.同法制备得到 Pd/CF-EGCG. 采用传统浸渍法分别制备 *γ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*A*<sub>BET</sub> = 314 m<sup>2</sup>/g) 和 SiO<sub>2</sub> (*A*<sub>BET</sub> = 374 m<sup>2</sup>/g) 负载 Pd-Ni 催化剂. 在 1.0 g 经 393 K 干燥 16 h 的 *r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中,分别加 入一定体积 1 g/L PdCl<sub>2</sub> 溶液和 5 g/L 的 NiCl<sub>2</sub> 溶液, 于 308 K 搅拌浸渍 24 h,然后同上,过滤洗涤干燥 后,加入 NaBH<sub>4</sub> 溶液还原,至没有气泡出现后继续 反应 0.5 h,过滤得到黑色固体,用蒸馏水充分洗涤, 于 333 K 真空干燥,得到 Pd-Ni/*r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 用同样方 法制得 Pd-Ni/SiO<sub>2</sub>.

#### 1.2 催化剂的表征

Pd-Ni/CF-EGCG 样品形貌采用 JSM-5900LV 型 SEM 观察,加速电压 20 kV;热分析在 Netzsch 200PC 型热重仪上进行;Pd-Ni 纳米颗粒的大小及 分布由 FEI-Tecnai G2 型 TEM 观察表征,用 ULTRACUT-E 型超薄切片机切片后,沉积在铜网上 观察,加速电压 200 kV;采用 Kratos XSAM800 型 XPS 能谱仪测定 Pd, Ni 以及载体中 C, N 和 O 电子 结合能, XPS 能谱仪使用 Mg  $K_{\alpha}$  射线为激发光源 (hv = 1 253.6 eV),分析器通能 31.5 eV;在 Philips X'Pert ProMPD 型 XRD 仪上分析样品物相, XRD 仪 使用 Cu  $K_{\alpha}$  射线为激发光源, 扫描范围  $2\theta = 10^{\circ} \sim 70^{\circ}$ , 扫描速度 4°/min.

#### 1.3 硝基苯加氢反应

在配有自动恒温控制器与磁力搅拌器的高压反应釜 (4843型, Parr 公司) 中加入甲醇 20 ml, 催化剂 0.025 g, 通入 H<sub>2</sub> 并置换 3 次, 在 308 K, 1.0 MPa 氢 压下活化 30 min 后, 加入 5 mmol 硝基苯开始反应.反应过程中定时取样, 用气相色谱仪 (GC-2010) 分析, 并计算反应的 TOF 值 (以单位时间单位量 Pd 上 H<sub>2</sub> 消耗量计).

## 2 结果与讨论

#### 2.1 Pd-Ni/CF-EGCG 的制备

如图 2 所示, EGCG 在戊二醛作用下, 通过共价 键接枝到 CF 上, 再通过其邻位酚羟基与 Pd<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>形成稳定的五元螯合环, 从而将金属离子固定 在 CF 表面, 最后通过 NaBH<sub>4</sub> 还原得到稳定的金属 纳米颗粒, 从而将这些纳米颗粒锚定在 CF 表面上.



图 2 Pd-Ni/CF-EGCG 纳米催化剂的制备过程示意图 Fig. 2. Scheme of preparation of Pd-Ni/CF-EGCG nanoparticle catalyst.

研究发现, 接枝 EGCG 能够提高 CF 的热变性 温度和金属负载量, 将纳米粒子分散并锚定在 CF 外表面, 从而提高了催化剂活性. 当 EGCG 接枝量 为 9.0% 时效果最佳. 接枝 EGCG 过量会阻碍反应 物到达活性位点, 不利于反应进行, 太少则不能有效 地分散和稳定 Pd-Ni 纳米颗粒<sup>[15,16]</sup>. 因此本文中的 EGCG 接枝量均为 9.0%.

改变 NiCl<sub>2</sub> 用量,制得不同 Ni/Pd 摩尔比的 Pd-Ni/CF-EGCG 催化剂,其中 Ni 和 Pd 实际负载量 见表 1.

#### 2.2 Pd-Ni/CF-EGCG 催化剂的物化性质

图 3 为 Pd-Ni/CF-EGCG 催化剂的 SEM 照片, 由图可见,样品具有规整的纤维形态,其外径大约为

表1 各催化剂的 Ni 和 Pd 负载量与 Ni/Pd 摩尔比

Table 1 Carrying capacity of Ni and Pd and mo	e ratio of Ni/Pd
---	------------------

Catalyzat	Ni loading	Pd loading	Ni:Pd
Catalyst	(%)	(%)	(molar ratio)
Pd/CF-EGCG	0	1.52	0
Pd-Ni <sub>0.2</sub> /CF-EGCG	0.16	1.48	0.2
Pd-Ni <sub>0.5</sub> /CF-EGCG	0.43	1.48	0.5
Pd-Ni <sub>0.8</sub> /CF-EGCG	0.62	1.45	0.8
Pd-Ni1.2/CF-EGCG	1.01	1.55	1.2
Pd-Ni <sub>2</sub> /CF-EGCG	1.80	1.61	2
Pd-Ni <sub>3</sub> /CF-EGCG	2.45	1.46	3

2~8 μm, 长约 0.5 mm. 研究发现<sup>[20]</sup>, 与块状和颗粒 状催化剂相比, 纤维状催化剂具有更优良的传质性 能和良好的操作特性.

1467



图 3 Pd-Ni/CF-EGCG 的 SEM 照片 Fig. 3. SEM image of the Pd-Ni/CF-EGCG sample.

图 4 为 CF, CF-EGCG 和 Pd-Ni/CF-EGCG 的 TG 曲线,可以看出, Pd-Ni/CF-EGCG 在 353 K 时失 去部分自由水,在 523 K 左右发生失重,可见 Pd-Ni/CF-EGCG 具有较好的热稳定性.在 673 K 时, CF 和 CF-EGCG 分别失重 60% 和 50%,而 Pd-Ni/CF-EGCG 失重 40%,说明接枝 EGCG 和负载金 属粒子后能够提高 CF 的热稳定性.

图 5 为 Pd-Ni<sub>0.8</sub>/CF-EGCG 的 TEM 照片和 EDX 能谱, 由图 5(a) 和 5(b) 可见, 在 CF 表面形成 了细小、高度分散的纳米颗粒, 但不同于单一金属时



图 4 CF, CF-EGCG 和 Pd-Ni/CF-EGCG 的 TG 曲线 Fig. 4. TG curves of CF (1), CF-EGCG (2), and Pd-Ni/CF-EGCG (3).

的球形颗粒,其形状不规则.相应的 EDX 分析观察 到 Pd 和 Ni 的特征峰.由此可见,样品上形成的纳 米颗粒为 Pd-Ni 合金.相应的 Pd-Ni 纳米颗粒粒径 分布图见图 5(d),可以看出, Pd-Ni 纳米颗粒的平均 粒径为 2.2 nm,离散度σ=0.5 nm,表明 Pd-Ni 纳米 颗粒在 CF 上高度分散.

表 2 为 CF, CF-EGCG, Pd<sup>2+</sup>-Ni<sup>2+</sup>/CF-EGCG 和 Pd-Ni/CF-EGCG 中 O 1s 和 N 1s 的电子结合能.由



Fig. 5. TEM (a, b), EDX (c) images, and size distributions (d) of the Pd-Ni<sub>0.8</sub>/CF-EGCG sample.

10010 2	It is and O is core levels of	All 5 spectra for C1, C1			l/er Edeo	
Catalyst		N 1 <i>s</i> (eV)		O 1 <i>s</i> (eV)		
	N–C	Coordinated	O=C	O–C	Coordinated	
CF	399.8	_	531.6	_	_	
CF-EGCG	400.2	—	531.7	532.8	—	
Pd <sup>2+</sup> -Ni <sup>2+</sup> /CF-EGCG	400.4	—	531.7	—	533.3	
Pd-Ni/CF-EGCG	400.0	400.7	531.9	532.8	533.6	

表 2 CF, CF-EGCG, Pd<sup>2+</sup>-Ni<sup>2+</sup>/CF-EGCG 和 Pd-Ni/CF-EGCG 的 N 1s 和 O 1s XPS 能谱 ble 2 N 1s and O 1s core levels of XPS spectra for CF. CF-EGCG, Pd<sup>2+</sup>-Ni<sup>2+</sup>/CF-EGCG and Pd-Ni/CF-EGCG

Binding energy was referenced by setting the C-C/C-H peak maximum in the C1s spectrum to 284.7 eV.

表可见, CF 在接枝 EGCG 后, O 1s 在 532.8 eV 处出 现了一个新峰, 可归属为 EGCG 分子中酚羟基 O 原 子, 这表明 EGCG 已成功地接枝到 CF 表面上.

当 CF-EGCG 负载 Pd<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 后, EGCG 的酚 羟基 O 原子结合能由 532.8 eV 升至 533.3 eV, 而 CF 中氨基的 N 1*s* 轨道结合能仅由 400.2 eV 上升到 400.4 eV, 变化较小. 这说明 CF-EGCG 通过 EGCG 分子中的邻位酚羟基与 Pd<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>以配位方式结 合,导致 EGCG 分子中酚羟基的 O 结合能升高. 当 Pd<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 被还原后此峰依然存在, 说明 Pd 和 Ni 仍与 EGCG 上邻位酚羟基结合, 此时 EGCG 起着锚 定 Pd 和 Ni 的作用. 图 6 为 Pd-Ni/CF-EGCG 样品还原前后 Pd 3*d*<sub>5/2</sub> 和 Ni 2*p*<sub>3/2</sub>轨道结合能的变化.可以看出,还原前样 品 的 Pd 3*d*<sub>5/2</sub> 和 Ni 2*p*<sub>3/2</sub>结合能分别为 335.9 和 855.2 eV,分别稍低于与 PdCl<sub>2</sub> (337.8 eV)和 NiCl<sub>2</sub> (856.6 eV)的,说明 Pd<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>均与 EGCG 的酚羟 基发生配位而被负载在 CF-EGCG 上.还原后,样品 Pd 3*d*<sub>5/2</sub> 和 Ni 2*p*<sub>3/2</sub>结合能分别降为 335.4 eV 和 853.2 eV,说明 Pd<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>已被还原成金属态<sup>[21,22]</sup>, 但仍出现 855.2 eV 处 Ni<sup>2+</sup>物种的峰.实验中发现, Ni/CF-EGCG 样品还原前后会由黄色变为褐色,但 在空气中放置一段时间后又变回黄色,所以我们推 测还原后的 Ni 遇空气又被氧化.因此,Pd-Ni/



**Fig. 6.** XPS spectra of Pd  $3d_{5/2}$  and Ni  $2p_{3/2}$  core levels in Pd-Ni/CF-EGCG before (a, b) and after (c, d) reduction.

CF-EGCG 中 Ni 除以金属态存在外,还可能以氧化态形式存在.

图 7 为 CF-EGCG 和不同 Ni/Pd 摩尔比的 Pd-Ni/CF-EGCG 的 XRD 谱. 图中 22°处的宽峰归 属于无定形的 CF; 而 39.8°处的衍射峰归属于金属 Pd<sup>[23]</sup>. 由图可见, CF-EGCG 上负载单金属 Pd 后, Pd 衍射峰较弱且宽, 说明形成的 Pd 纳米颗粒粒径 较小<sup>[24]</sup>. 加入 Ni 之后, 样品中并未发现 Ni 特征峰, 这是因为 Ni 含量较少, 未达到 Ni 的分散阈值而未 形成晶态 Ni<sup>[25]</sup>. 随着 Ni 掺入量增加, Pd 衍射峰逐 渐变窄而尖, 这是由于形成了粒径更大的 Pd-Ni 合 金所致.



图 7 CF-EGCG 与不同 Ni/Pd 摩尔比的 Pd-Ni/CF-EGCG 的 XRD 谱

**Fig. 7.** XRD patterns of CF-EGCG and Pd-Ni/CF-EGCG with different molar ratios of Ni/Pd. (1) CF-EGCG; (2) Pd/CF-EGCG; (3) Pd-Ni<sub>0.5</sub>/CF-EGCG; (4) Pd-Ni<sub>0.8</sub>/CF-EGCG, (5) Pd-Ni<sub>1.2</sub>/CF-EGCG; (6) Pd-Ni<sub>2</sub>/CF-EGCG.

#### 2.3 Pd-Ni/CF-EGCG 的催化硝基苯加氢特性

#### 2.3.1 Pd-Ni/CF-EGCG 硝基苯加氢动力学

以甲醇为溶剂,在 308 K,1.0 MPa 氢压下,考察 了 Pd-Ni/CF-EGCG 上液相硝基苯加氢反应性能. 在 Pd 催化剂上硝基苯加氢制苯胺选择性均为 100%. 图 8 为 CF-EGCG 负载的金属催化剂上硝基 苯加氢反应动力学曲线.可以看出,在 Pd-Ni<sub>0.8</sub>/ CF-EGCG 催化剂上,5 mmol 硝基苯在 24 min 内基 本转化完全,Pd/CF-EGCG 则需 45 min,而 Ni/CF-EGCG 在此条件下无催化活性,需在更高的 温度和压力下才能反应.在反应初期,硝基苯转化



**Fig. 8.** Kinetics curves of liquid-phase catalytic hydrogenation of nitrobenzene. Reaction conditions: nitrobenzene 5 mmol, methanol 20 ml, catalyst 0.025 g, (308±2) K, 1.0 MPa.

率随反应时间的延长而线性增加;反应接近终点时, 底物浓度降低,硝基苯转化速率逐渐降低.总体而 言,Pd-Ni<sub>0.8</sub>/CF-EGCG 具有较高的催化硝基苯加氢 反应活性,表现出很好的双金属协同效应.

# **2.3.2** Ni/Pd 摩尔比对 Pd-Ni/CF-EGCG 催化剂上 硝基苯加氢活性的影响

图 9 为 Ni/Pd 摩尔比对 Pd-Ni/CF-EGCG 催化 剂上硝基苯加氢反应速率的影响.由图可见, Ni 的 引入提高了 Pd/CF-EGCG 催化剂活性,说明 Ni 和 Pd 对硝基苯加氢具有双金属协同效应.当 Ni/Pd = 0.8 时,硝基苯转化 TOF 值达 237 min<sup>-1</sup>,几乎是单 金属 Pd 的 2 倍,继续增加 Ni/Pd 比,催化剂活性开 始降低,至 3.0 时,活性仍高于单金属 Pd 的.这是



图 9 Ni/Pd 摩尔比对 Pd-Ni/CF-EGCG 催化剂上硝基苯加 氢速率的影响

Fig. 9. Effect of Ni/Pd molar ratio on hydrogenation rate over Pd-Ni/CF-EGCG. Reaction conditions: nitrobenzene 5 mmol, methanol 20 ml catalyst 0.025 g,  $(308 \pm 2) \text{ K}$ , 1.0 MPa.

由于 Ni 含量增加导致颗粒尺寸增加,同时 Ni 可能 将 Pd 包裹,使得裸露的活性 Pd 减少,因而催化活 性降低,这与 Lu 等<sup>[1]</sup>的研究结果类似.

# 2.3.3 CF-EGCG 与其它载体的比较

本文还将 *r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>负载相同量的 Pd-Ni 催化剂与 Pd-Ni<sub>0.8</sub>/CF-EGCG 的进行了对比.结果发 现, Pd-Ni/SiO<sub>2</sub>和 Pd-Ni/*r*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的硝基苯加氢速 率分别为 73和 102 min<sup>-1</sup>,远低于 Pd-Ni<sub>0.8</sub>/ CF-EGCG 上的 237 min<sup>-1</sup>. 郦海青等<sup>[26]</sup>和 Lu等<sup>[1]</sup>采 用可溶性 PVP 保护制备的 Pd-Ni 双金属催化剂在 常温常压下催化硝基苯加氢反应,加氢速率分别为 91 min<sup>-1</sup>和 0.49 s<sup>-1</sup>,也都表现出良好的双金属协同 效应.另外,与无机载体相比,高分子载体负载的金 属催化剂均表现出更高的催化活性,这可能是由于 高分子载体的柔性有利于反应底物到达活性位点, 且对纳米金属粒子具有较强的稳定和分散能力.

# 2.3.4 Pd-Ni<sub>0.8</sub>/CF-EGCG 催化其它硝基芳烃加氢

将 Pd-Ni<sub>0.8</sub>/CF-EGCG 催化剂用于催化其它 4 种取代硝基苯催化加氢反应,结果见表 3. 一般地, 取代硝基苯加氢比硝基苯的要难,但由表 3 可见, Pd-Ni<sub>0.8</sub>/CF-EGCG 仍表现出较高的催化取代硝基苯 加氢活性.不同的甲基硝基苯加氢活性顺序为对位 > 间位 > 邻位.这可能与其空间位阻有关,甲基硝 基苯到达活性中心的传质阻力可能是对位 < 间位 < 邻位.对氯硝基苯加氢产物主要是苯胺,其选择性 达 98%,氯基本全部脱去,但只用单金属 Pd 时,脱 氯率仅为 50%,这表明 Ni 的加入有利于氯的取代加 氢.研究发现<sup>[27,28]</sup>,双金属 Pd-Ni 具有协同脱卤作 用,因此 Pd-Ni/CF-EGCG 也有可能用于一些卤代芳 烃的脱卤降解.

	表 3	Pd-Ni <sub>0.8</sub> /CF-EGCG 催化取代硝基芳烃加氢
Table 3	Hydrogen	ation of substituted nitrobenzene catalyzed by Pd-Ni. /CE-EGC

Substrate	TOF (min <sup>-1</sup> )	Product	Reaction time (min)	Yield (%)
CH <sub>3</sub> — NO <sub>2</sub>	148	CH <sub>3</sub> —NH <sub>2</sub>	45	99
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	131	CH <sub>3</sub>	50	98
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	85	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	80	98
Cl-NO <sub>2</sub>	90	NH <sub>2</sub>	80	98

Reaction conditions: substrates 5 mmol, methanol 20 ml, catalyst 0.025 g, 308±2 K, 1.0 MPa.

# 2.3.5 催化剂的重复使用性能

本文考察了 Pd-Ni<sub>0.8</sub>/CF-EGCG 催化剂的重复 使用性能.反应结束后,将催化剂滤出,用甲醇洗涤 3 次后用于下一次反应.结果发现,使用 3 次后催化 剂的 TOF 都能保持在 235 min<sup>-1</sup> 以上,但从第 4 次 开始有所下降,依次为 220 和 196 min<sup>-1</sup>,仍比单金 属 Pd/CF-EGCG 催化剂活性高得多,说明 Pd-Ni<sub>0.8</sub>/CF-EGCG 具有较好的重复使用性.重复使 用结束后,将催化剂从反应体系中移出并消解,经 ICP-AES 分析.发现 Pd 和 Ni 仅损失 2%,说明 Pd 和 Ni 的流失不是造成活性下降的主要原因.另外, XRD 结果也表明催化剂物相未发生明显变化.我们 前期研究发现<sup>[15]</sup>,该催化剂重复使用 5 次后, TEM 观测其粒径增加了 0.3 nm,因此,这也可能是导致本 文中催化剂活性下降的原因.

# 3 结论

首次以 CF 接枝 EGCG 为载体,制备了一种负 载型 Pd-Ni 双金属纳米催化剂,EGCG 的接枝对 Pd-Ni 纳米粒子具有较好的分散和稳定作用,Ni 的 引入可与 Pd 形成合金,对硝基苯加氢具有很好的双 金属协同效应,且随着 Ni 载量的增加,催化剂活性 先增加后减低,Ni/Pd 摩尔比为 0.8 时催化剂活性最 高.重复使用 4 次后活性稍有下降,可能是由于 Pd-Ni 纳米粒子在重复使用过程中粒径有所增加所 致. CF 可用作负载型催化剂的载体.

#### 参考文献

- Lu P, Teranishi T, Asakura K, Miyake M, Toshima N. J Phys Chem B, 1999, 103: 9673
- 2 Wu Z J, Zhang M H, Zhao Z F, Li W, Tao K Y. J Catal, 2008, **256**: 323
- 3 Li Y, Li Z G, Zhou R X. J Mol Catal A, 2008, 279: 140
- 4 Alexeev O S, Gates B C. Ind Eng Chem, Res, 2003, 42: 1571
- 5 Sun K, Liu J, Nag N K, Browning N D. J Phys Chem B, 2002, 106: 12239
- 6 Humbert M P, Murillo L E, Chen J G G. ChemPhysChem, 2008, 9: 1262
- 7 于建香, 刘太奇. 高分子学报 (Yu J X, Liu T Q. Acta Polym Sin), 2007: 514
- 8 Pawelec B, Daza L, Fierro J L G, Anderson J A. *Appl Catal* A, 1996, **145**: 307
- 9 Rautanen P A, Aittamaa J R, Krause A O I. Chem Eng Sci, 2001, 56: 1247
- 10 Suh D J, Park T J, Lee S H, Kim K L. J Non Cryst Solids, 2001, 285: 309
- 11 Son S U, Jang Y J, Park J, Na H B, Park H M, Yun H J, Lee J, Hyeon T. J Am Chem Soc, 2004, **126**: 5026
- Wan B S, Liao S J, Xu Y, Yu D R. J Mol Catal A, 1998, 136: 263
- 13 Liu Y F, Huang A M, Chen J, Chen L, Hua J D. J Appl Polym Sci, 2003, 89: 3661
- 14 Covington A D. Chem Soc Rev, 1997, 26: 111

- 15 Wu H, Zhuo L M, He Q, Liao X P, Shi B. Appl Catal A, 2009, 366: 44
- 16 卓良明, 吴昊, 廖学品, 石碧. 化学研究与应用 (Zhuo L M, Wu H, Liao X P, Shi B. *Chem Res Appl*), 2009, **21**: 1153
- 17 Tang R, Liao X P, Shi B. Chem Lett, 2008, 37: 834
- 18 Wang R, Liao X P, Shi B. Ind Eng Chem, Res, 2005, 44: 4221
- Liao X P, Ma H W, Wang R, Shi B. J Membr Sci, 2004, 243: 235
- 20 Matatov-Meytal Y, Sheintuch M. Appl Catal A, 2002, 231: 1
- 21 Reddy K R, Kumar N S, Reddy P S, Sreedhar B, Kantam M L. J Mol Catal A, 2006, 252: 12
- 22 Telkar M M, Nadgeri J M, Rode C V, Chaudhari R V. *Appl Catal A*, 2005, **295**: 23
- Luo C C, Zhang Y H, Wang Y G. J Mol Catal A, 2005, 229:
  7
- 24 Dominguez-Dominguez S, Berenguer-Murcia A, Pradhan B K, Linares-Solano A, Cazorla-Amoros D. J Phys Chem C, 2008, 112: 3827
- 25 王海棠,朱银华,杨祝红,刘金龙,孔庆节,陆小华,冯 新. 催化学报 (Wang H T, Zhu Y H, Yang Zh H, Liu J L, Kong Q J, Lu X H, Feng X. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 414
- 26 郦海青, 廖世健, 徐筠, 余道容. 催化学报 (Li H Q, Liao Sh J, Xu Y, Yu D R. *Chin J Catal*), 1996, **17**: 493
- 27 康汝洪, 马江华, 何书美, 于海涛, 刘新会. 催化学报 (Kang R H, Ma J H, He Sh M, Yu H T, Liu X H. *Chin J Catal*), 2000, **21**: 105
- 28 Simagina V, Likholobov V, Bergeret G, Gimenez M T, Renouprez A. Appl Catal B, 2003, 40: 293