

# 原位合成氮掺杂石墨烯负载钯纳米颗粒用于催化香兰素 高选择性加氢反应

徐斌<sup>a,b</sup> 韦秀芝<sup>b,d</sup> 孙江敏<sup>a,b</sup> 刘建国<sup>\*,c</sup> 马隆龙<sup>\*,c,d</sup>

(<sup>a</sup> 中国科学技术大学 能源科学与技术学院 合肥 230026)

(<sup>b</sup> 中国科学院广州能源研究所 可再生能源重点实验室 广州 510640)

(<sup>c</sup> 东南大学 能源与环境学院 南京 210096)

(<sup>d</sup> 中国科学技术大学 工程科学学院 合肥 230026)

**摘要** 通过原位合成法制备了氮掺杂石墨烯负载钯纳米颗粒催化剂 Pd@N/C-2, 用于催化香兰素选择性加氢反应. 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等方法对 Pd@N/C-2 催化剂进行结构与性能的表征, 分析表明石墨烯层在活性钯纳米颗粒表面起到了保护作用, 提高了催化剂在反应条件下的稳定性, 在五次循环回收实验后催化剂仍保持很高的反应活性. 通过对石墨烯掺杂氮原子引入了催化反应的化学活性中心和金属纳米颗粒沉积的锚定中心, 从而使石墨烯在加氢催化反应中的性能得到进一步提高. 并且通过对溶剂的调控实现了香兰素分别高选择性生成香草醇和对甲基愈创木酚, 在优化的反应条件下, 香草醇和对甲基愈创木酚的产率分别为 89% 和 99%.

**关键词** 香兰素; 香草醇; 对甲基愈创木酚; 均相催化剂; 选择性加氢

## *In-situ* Synthesis of Nitrogen-doped Graphene Layer Encapsulated Palladium Nanoparticles for Highly Selective Hydrogenation of Vanillin

Xu, Bin<sup>a,b</sup> Wei, Xiuzhi<sup>b,d</sup> Sun, Jiangmin<sup>a,b</sup> Liu, Jianguo<sup>\*,c</sup> Ma, Longlong<sup>\*,c,d</sup>

(<sup>a</sup> School of Energy Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(<sup>b</sup> CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Guangzhou 510640)

(<sup>c</sup> School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096)

(<sup>d</sup> School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** As the only natural and sustainable carbon source, biomass shows great potential in solving current environmental and energy problems and creating a carbon-neutral society. Selective hydrogenation is a kind of important reaction. Various unsaturated functional groups in biomass are typical targets of selective hydrogenation. Therefore, selectivity is the key index to measure the efficiency of the hydrogenation reaction. Vanillin is an important platform compound in biomass conversion. In recent years, selective hydrogenation of vanillin to biofuels and other high-value-added chemicals has received widespread attention. Because vanillin has different reducible functional groups (aldehyde group, methoxy group, and hydroxyl group), it is very important to control the selectivity of vanillin hydrogenation. Vanillyl alcohol has long-lasting sweetness and nutty aromas and is used in the food and perfume industries. 2-Methoxy-4-methylphenol (MMP) is also an important biofuel. Therefore, selective hydrogenation of vanillin to vanillyl alcohol or MMP is an important synthesis route. Here, we propose a strategy to introduce the chemical active center of catalytic reaction and the anchoring center of metal nanoparticle deposition by doping nitrogen atoms of graphene, which makes the application of graphene in hydrogenation catalysis obtain better performance. In this work, we report a simple method for *in-situ* synthesis of nitrogen-doped graphene-supported palladium nanoparticles Pd@N/C-2 catalyst and its application in selective hydrogenation of the C=O bond. The prepared catalyst has good catalytic activity and product selectivity for the hydrogenation of vanillin and has the advantages of simple preparation, high activity and stable performance. It is easy to be separated from organic reaction conditions and can be reused many times. Under relatively mild reaction conditions, Pd@N/C-2 catalyzed the complete conversion of vanillin to vanillyl alcohol and MMP, and the yields were 89% and 99%, respectively. It is worth noting that through the regulation of solvents, we achieved highly selective hydrogenation of vanillin to vanillyl alcohol and MMP, respectively.

**Keywords** vanillin; vanillyl alcohol; 2-methoxy-4-methylphenol; homogeneous catalyst; selective hydrogenation

\* E-mail: liujg@seu.edu.cn; mall@seu.edu.cn; Tel.: 13172092043

Received December 1, 2022; published February 24, 2023.

**Supporting information** for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (51976225, 52236010).

国家自然科学基金(51976225, 52236010)资助.

## 1 引言

生物质是地球上储量最大的碳质可再生资源,因其含有多种含氧官能团,可转化为各种高附加值化学品<sup>[1]</sup>. 选择性加氢是实现生物质及其衍生物转化的常用策略,由于大多数生物质及其衍生物含有多种可还原的官能团,所以控制加氢反应的活性和选择性是一个巨大的挑战<sup>[2]</sup>.

香兰素由木质素生物质热化学解聚或生物解聚而来,是一种很有前景的生物质平台化合物,具有催化加氢生成高附加值化合物和生物燃料的巨大潜力<sup>[3-4]</sup>. 香兰素的选择性加氢主要包括对醛基的加氢还原和加氢脱氧. 对醛基的加氢还原可以得到香草醇,香草醇具有与香兰素相似的甜味和坚果香味,且更加持久和稳定,被广泛应用于食品、医药和香水行业<sup>[5]</sup>;由于香兰素含氧量高,作为生物燃料存在能量密度低、燃烧不稳定、腐蚀过度等缺点,对醛基进行加氢脱氧反应生成对甲基愈创木酚(MMP)可以有效降低含氧量从而提高生物燃料的品质. 然而香兰素上的多种官能团导致加氢过程中存在不可控的副反应,因此香兰素的选择性转化是具有挑战性的<sup>[6]</sup>. 对于香兰素加氢反应而言,反应难点在于加氢产物的可控性转化. 同一催化剂通常只能实现一种产物的完全转化或两种产物的部分转化. 例如 Duan 等<sup>[7]</sup>用 Ni-Co-P/羟磷灰石(HAP)催化剂催化香兰素加氢脱氧反应,在 200 °C 下反应 3 h 生成 MMP. Alijani 等<sup>[8]</sup>采用 Pd-活性碳催化剂对香兰素进行加氢反应,对香草醇的选择性低于 80%. 所以同一催化剂通过调控反应条件实现香草醇和 MMP 两种产物的完全转化是非常有意义的.

关于催化醛类的还原,已报道了 Ni<sup>[9]</sup>、Cu<sup>[10]</sup>、Co<sup>[11]</sup>、Pt<sup>[12]</sup>、Au<sup>[13]</sup>、Ru<sup>[14]</sup>、Ir<sup>[15]</sup>、Ru<sup>[16]</sup>和 Pd<sup>[17-20]</sup>等负载型金属非均相催化剂. 在这些过渡金属催化剂中,我们发现负载 Pd 纳米颗粒的催化剂在醛基加氢还原中具有许多优势. Pd 基催化剂在温和的工艺条件下表现出加氢高活性,并且在溶剂介质中重复使用时也能保持其性能. 但是在香兰素加氢反应中, Pd 催化剂通常不能做到两种产物的可控性转化,这是因为 Pd 的过度加氢导致香草醇和 MMP 两种产物的部分转化,所以两种产物的选择性都不高. 因此设计 Pd 基催化剂使得其在温和的条件下催化香兰素调控加氢获得两种产物仍是一个挑战,在此我们想设计一种高活性的 Pd 负载非均相催化剂实现这一转化.

众所周知,载体的性质影响金属的状态、试剂的吸附性质和传质过程,合适的载体可以提升加氢反应的活性. 现已有碳<sup>[21]</sup>、聚合物<sup>[22]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[23]</sup>、介孔二氧化硅<sup>[24]</sup>、沸石<sup>[25]</sup>、碳纳米管<sup>[26]</sup>、金属-有机框架材料(MOF)<sup>[27]</sup>、石墨烯<sup>[28-30]</sup>等载体应用于负载 Pd 纳米颗粒. 其中石墨烯具有高比表面积和良好的导电性等优点,可作为负载钯金属催化剂的理想载体. 其高比表面积有利于 Pd 纳

米颗粒的分散<sup>[31]</sup>,也利于质量传输和热传递,增加了反应物与催化剂表面活性位点之间碰撞的概率. 此外,作为一个与表面暴露原子比例正相关的重要参数,比表面积越大,表面活性位点越多. 这些表面活性位点和边缘不饱和和配位原子有助于稳定反应中间体和降低活化势垒<sup>[32]</sup>. 优良的导电性能有利于反应过程中的电子传递,使得石墨烯在催化加氢反应方面具有优异的性能<sup>[33]</sup>. 并且我们通过对石墨烯掺杂氮原子来引入催化反应的化学活性中心和金属纳米颗粒沉积的锚定中心,从而使石墨烯在加氢催化中的应用性能得到进一步提高<sup>[29]</sup>. 氮掺杂石墨烯中氮原子独特的局部电荷差异促进了其周围激活区域的形成,这一区域有利于反应底物的吸附和活化<sup>[34]</sup>.

本工作报道了一种简单环保的原位合成氮掺杂石墨烯负载 Pd 纳米颗粒催化剂的方法. 以柠檬酸为碳源,三聚氰胺为氮源,通过一步原位合成工艺,制得了掺氮石墨烯负载 Pd 纳米颗粒的 Pd@N/C-2 催化剂,并将其应用于香兰素的选择性加氢反应中. 特别的是,本工作通过对溶剂的调控实现了香兰素分别高选择性生成香草醇和 MMP.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 催化剂形貌(扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM))

通过 SEM 与 TEM 研究 Pd@N/C 催化剂的形貌特征. 如图 1(a~c)所示, Pd 源对催化剂的表面和石墨烯结构有明显的影 响,制备的氮掺杂 Pd 基催化剂具有非常致密的结构,而购买的商业 Pd@N/C 催化剂的结构疏松. 根据图 1(d)和图 1(e)的透射电子显微镜分析,制备的 Pd@N/C 催化剂中 Pd 纳米颗粒被薄石墨烯层包裹. 在活性 Pd 纳米金属颗粒表面,包裹的石墨烯层起到了保护作用,阻断了活性 Pd 纳米颗粒与苛刻反应环境(如强酸、强碱和强氧化性等)的直接接触,从而有效地提高催化剂的稳定性. 此外,包覆结构也保护 Pd 纳米颗粒不被氧化,提升了催化性能. 在包覆结构中,由于限域催化机制,内核金属颗粒能够将活性价电子注入到石墨烯壳层,从而改变纳米结构的表面电子结构,使外层石墨烯成为催化的活性位点<sup>[35-36]</sup>. 在商业 Pd@N/C 催化剂中没有看到 Pd 纳米颗粒被石墨烯层包裹的现象,而是可以明显地看到 Pd 粒子均匀地分散在碳纳米管中(图 1(f)). EDS-Mapping 图像进一步表明,原位合成法制备的 Pd@N/C-2 催化剂中的 C、N、O、Pd 元素存在并均匀分布(图 1(h)).

#### 2.1.2 X 射线衍射(XRD)

XRD 表征结果如图 2 所示, Pd@N/C-2 催化剂在 20°~30°之间出现宽阔的石墨烯壳层 C(002)峰,表明形



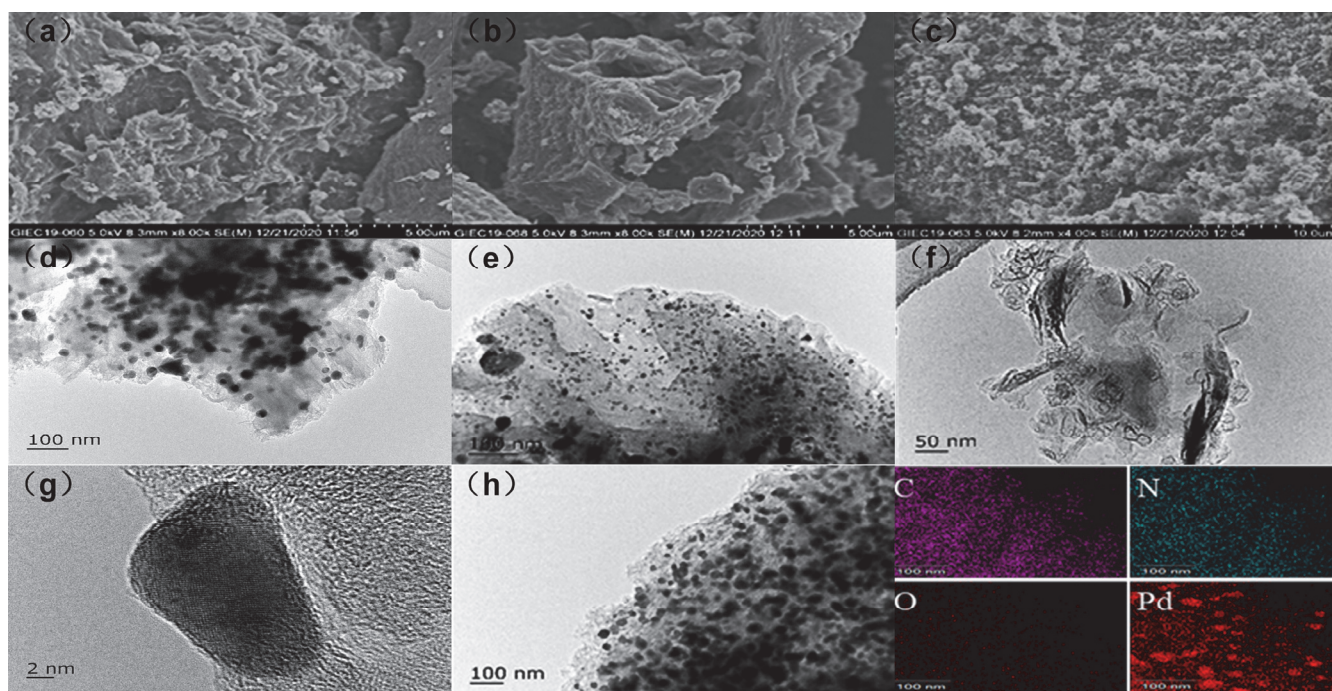


图1 (a) Pd@N/C-2、(b) Pd@N/C-9、(c) 商业 Pd@N/C 的 SEM 图像; (d, g) Pd@N/C-2、(e) Pd@N/C-9、(f) 商业 Pd@N/C 的高分辨扫描透射电镜 (HAADF-TEM) 图像; (h) Pd@N/C-2 的能量分布面扫描分析 (EDS mapping) 图像

Figure 1 Representative SEM images of Pd@N/C-2 (a), Pd@N/C-9 (b), purchased Pd@N/C (c); representative HAADF-TEM images of Pd@N/C-2 (d, g), Pd@N/C-9 (e), purchased Pd@N/C (f); EDS elemental mapping of Pd@N/C-2 (h)

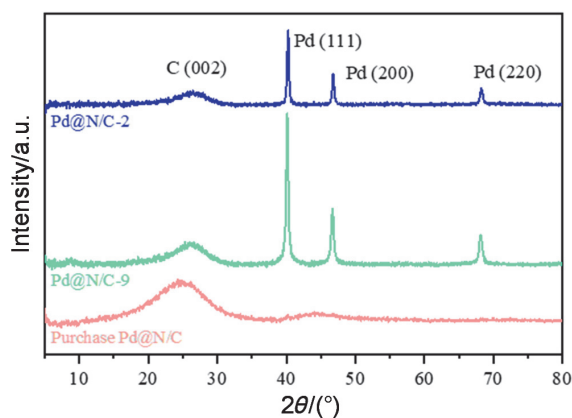


图2 Pd@N/C-2、Pd@N/C-9 和商业 Pd@N/C 催化剂的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of Pd@N/C-2, Pd@N/C-9 and purchased Pd@N/C

成了石墨烯层. 这与上述的透射电子显微镜分析和文献报道的 X 射线衍射结果也是一致的. 制备的氮掺杂石墨烯负载钯纳米颗粒催化剂 Pd@N/C-2 和 Pd@N/C-9 均有 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220) 金属物种的峰, 这与透射电子显微镜的分析结果一致, 而商业 Pd@N/C 催化剂没有明显的 Pd 峰.

### 2.1.3 催化剂的比表面积测试 (BET) 表征

Pd@N/C-2 催化剂的  $N_2$  吸附-脱附等温曲线如图 3 所示. Pd@N/C-2 的  $N_2$  吸附-脱附等温曲线属于第 IV 类型, 说明样品具有规则的介孔结构. 在测试区间内可观察到滞后现象, 形成 H4 型回滞环, 说明样品为含有狭

窄裂隙孔的固体. 其比表面积为  $119 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均孔径为 4.6 nm, 孔径分布在 3~5 nm 之间. 根据电感耦合等离子光谱 (ICP) 测试结果分析 (见支持信息, 表 S4), Pd 源对这两种催化剂的金属负载有很大影响. 由硝酸钯制备的 Pd@N/C-2 催化剂 (6.2% (w)) 比由醋酸钯制备的 Pd@N/C-9 (0.9% (w)) 具有更高的金属钯含量, 也高于商业 Pd@N/C 的负载量 (0.73% (w)).

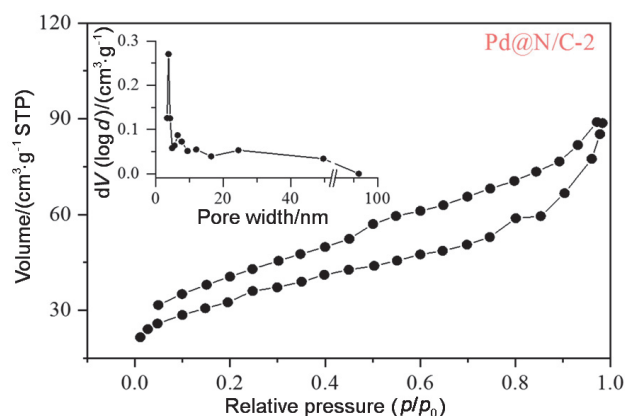


图3 Pd@N/C-2 催化剂的  $N_2$  吸附-脱附等温曲线

Figure 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of Pd@N/C-2

### 2.1.4 催化剂的 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征

Pd@N/C-2 催化剂的 XPS 表征结果如图 4 所示. XPS 全谱图扫描曲线中出现明显的 N1s 信号峰, 说明 N 元素已被成功掺杂到石墨烯层的碳骨架结构中. N1s 结合能

为 398.48 eV. Pd@N/C-2 催化剂的 Pd 3d 信号由结合能分别为 340.50 eV、335.21 eV ( $\text{Pd}^0$ ) 和 342.88 eV、337.69 eV ( $\text{Pd}^{2+}$ ) 的四个峰组成. Pd 的结合能低于文献报道的 Pd/C ( $\text{Pd}^0$  336 eV), 表明 Pd 具有较高的电子密度<sup>[37]</sup>.

## 2.2 Pd@N/C-2 催化醛类加氢性能研究

以苯甲醛为模型化合物, 考察了 Pd@N/C-2 催化剂在不同反应条件下对醛类的加氢和加氢脱氧反应性能

(图 5). 在反应压力为 1 MPa、反应温度为 60 °C, 反应时间为 60 min 条件下, 研究了溶剂对加氢反应性能的影响. 由图 5(a) 所知, 当乙醇作为溶剂时, 虽然转化率很高, 但是底物苯甲醛会与溶剂乙醇发生缩合反应生成多种副产物(缩醛和半缩醛). 综合转化率和选择性, 最后选择乙酸乙酯作为后续反应溶剂. 在 1.5 MPa、120 min 的反应条件下, 考察反应温度对 Pd@N/C-2 催化苯甲醛

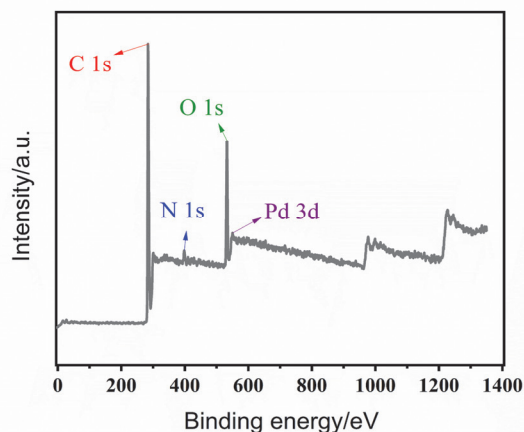


图 4 Pd@N/C-2 催化剂的 XPS 谱图  
Figure 4 XPS spectra of Pd@N/C-2

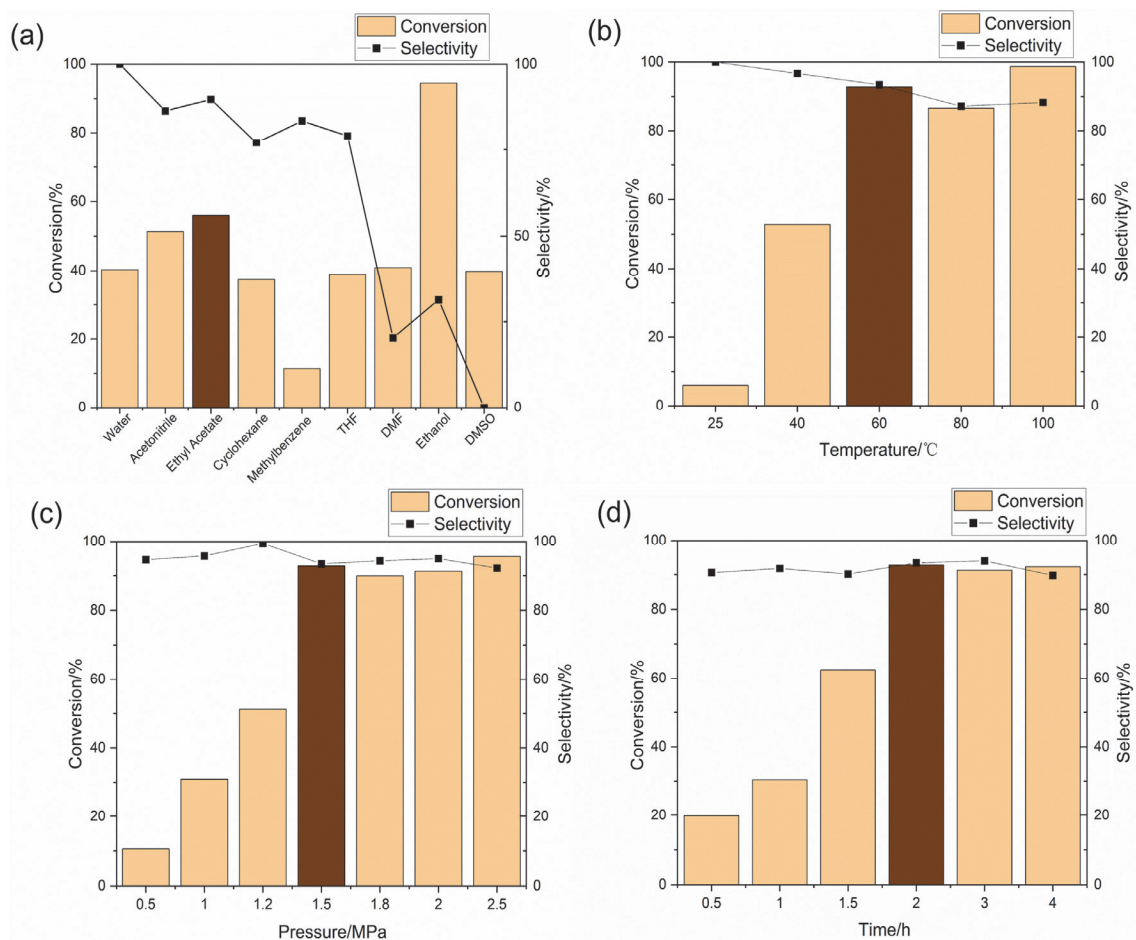
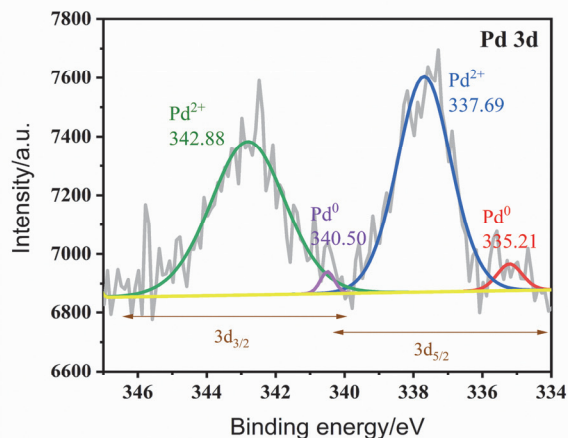


图 5 (a) 溶剂、(b) 温度、(c) 压力和(d) 时间对 Pd@N/C-2 催化苯甲醛选择性加氢反应的影响

Figure 5 Effects of (a) solvent, (b) temperature, (c) pressure and (d) time on the selective hydrogenation of benzaldehyde catalyzed by Pd@N/C-2



加氢反应的影响. 如图 5(b)所示, 当温度为 25 °C 时, 苯甲醇的选择性达到了 100%, 但转化率仅为 6%. 随着温度增加到 60 °C, 苯甲醛的转化率明显提高至 92.8%, 苯甲醇选择性略微下降至 93.4%, 说明反应温度的升高对加氢反应有很大促进作用. 此后, 随着温度继续增加, 苯甲醛的转化率趋于稳定, 而苯甲醇选择性继续下降, 这是由于在高温的环境下, 苯甲醛过度氢化生成甲苯. 因此苯甲醛选择性加氢反应的合适温度为 60 °C. 在 60 °C、120 min 条件下, 考察氢气压力对 Pd@N/C-2 催化苯甲醛加氢反应的影响, 结果见图 5(c). 当氢气压力为 0.5 MPa 时, 苯甲醛的转化率仅为 10.6%, 苯甲醇的选择性为 94.6%. 这是由于氢气压力较低, 氢气在水溶液中的溶解度很低, 苯甲醛加氢速率缓慢. 随着 H<sub>2</sub> 压力的增加, 苯甲醛的转化率和苯甲醇选择性得到明显提高, 当氢气压力为 1.5 MPa 时, 转化率和选择性都达到 90% 以上. 此后, 随着氢气压力继续增加, 苯甲醛的转化率保持不变, 而苯甲醇的选择性略微减小. 因此, 苯甲醛加氢反应合适的氢压为 1.5 MPa. 同样, 在 1.5 MPa、60 °C 的反应条件下, 考察反应时间对 Pd@N/C-2 催化苯甲醛加氢反应的影响, 结果见图 5(d), 在反应的前 2 h 内, 随着反应时间的增加, 苯甲醇的转化率从 19.8% 增加到 92.8%, 产率从 17.9% 增加到 86.7%. 然而, 随着反应时间的继续增加, 产率略微下降, 反应 3 h 和反应 4 h 的产率分别为 85.8% 和 82.9%. 因此, 从节能的角度来看, 反应时间设定为 2 h. 最终得到模型化合物苯甲醛选择性加氢生成苯甲醇的最佳反应条件为 5 mg 催化剂(Pd@N/C-2)、1.5 MPa、60 °C、2 h、4 mL 溶剂(乙酸乙酯).

对照实验(表 1)表明, H<sub>2</sub> 和 Pd@N/C-2 催化剂都是加氢还原反应所必需的条件, 当反应中氢气气氛换为氮气气氛或不添加催化剂时, 加氢反应几乎不发生. 此外, 还考察了 Pd@N/C-2 催化剂的反应活性与选择性, 并与其他常用商业催化剂和同系列制备的 Pd@N/C-9 催化剂进行了比较. 由 Entries 4~6 可知, 在最佳反应条件下, 我们制备的 Pd@N/C 系列催化剂的催化活性均高于商业钯基催化剂. 商业 Pd@C 催化剂作为高活性催化剂也可以催化加氢反应, 但加氢的选择性很差, 而商业 Pd@N/C 催化剂则是催化活性很低, 转化率仅为 11.3%. Pd@N/C-2 与 Pd@N/C-9 催化剂均表现出较好的催化活性和苯甲醇转化率, 其中 Pd@N/C-2 催化剂更是达到了 86.7% 的产率, 说明 Pd@N/C-2 催化剂对于醛基加氢反应具有更优异的催化性能. Pd@N/C-2 催化剂金属钯含量高于商业 Pd@N/C, 但这不是 Pd@N/C-2 催化性能高于商业 Pd@N/C 的主要原因. 因为同样具有掺氮石墨烯包覆结构的 Pd@N/C-9 催化剂的金属钯含量与商业 Pd@N/C 相近, 但催化性能却远高于商业 Pd@N/C. 这说明氮掺杂石墨烯包覆结构能有效提升催化性能.

表 1 苯甲醛选择性加氢对照实验<sup>a</sup>

Table 1 Control experiments for selective hydrogenation of benzaldehyde

| Entry | Condition          | Conversion <sup>b</sup> /% | Selectivity <sup>b</sup> /% |
|-------|--------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1     | Standard condition | 92.8                       | 93.4                        |
| 2     | N <sub>2</sub>     | trace                      | trace                       |
| 3     | No catalyst        | trace                      | trace                       |
| 4     | Purchased Pd@C     | >99                        | trace                       |
| 5     | Purchased Pd@N/C   | 11.3                       | 65.4                        |
| 6     | Pd@N/C-9           | 79.7                       | 85.6                        |

<sup>a</sup> Standard reaction conditions: benzaldehyde (0.5 mmol), 5 mg catalyst (Pd@N/C-2), ethyl acetate (4 mL), H<sub>2</sub> (1.5 MPa), 60 °C, 2 h. <sup>b</sup> Determined by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID).

在优化的最佳反应条件下, 我们将反应时间延长至 12 h, 考察了 Pd@N/C-2 催化剂对各种醛类底物的加氢活性. 如表 2 所示, 当取代基为甲基、异丙基、强给电子基团羟基和甲氧基时, 底物醛类都具有良好的转化率和相应醇的选择性. 当甲基分别位于醛基邻位、间位和对位时, 三种甲基苯甲醛均具有较高的转化率和选择性, 产率均达到 93% 以上. 以上实验都说明了氮掺杂石墨烯包裹的 Pd 基催化剂 Pd@N/C-2 具有很高的反应活性. 值得注意的是, 在 1.5 MPa、60 °C 的反应条件下, 当溶剂为乙酸乙酯时, Pd@N/C-2 催化香兰素加氢还原生成香草醇, 香草醇的选择性为 86.4%. 但当溶剂换成环己烷后, 香兰素转变反应路径, 发生加氢脱氧反应生成 MMP, MMP 选择性高达 99%, 但是香兰素的两条反应路径的转化率都未达到最优.

由图 6(a)可知, 当反应条件为 1.5 MPa、60 °C, 溶剂为乙酸乙酯或环己烷时, 香草醇和 MMP 的产率分别为 72.9% 与 78.7%. 因此对香兰素选择性加氢反应进行了条件优化, 随着反应温度的升高, 相应产物的产率也显著增加. 最终, 确定了优化后的反应条件为 5 mg Pd@N/C-2 催化剂、1.5 MPa、100 °C 和 12 h. 当溶剂为乙酸乙酯时, 产物为香草醇, 产率达 89%. 当溶剂为环己烷时, 产物为 MMP, 产率达 99%. 通过对溶剂的调控实现了香兰素分别高选择性生成香草醇和 MMP.

由图 6(b)可知该催化剂还具有好的稳定性和循环利用性能. 经过五次循环回收实验, 没有观察到催化活性和产物选择性的显著降低, 反应溶液中没有明显的金属浸出, 说明 Pd@N/C-2 具有良好的化学稳定性和可回收性. 五次循环回收实验后的 TEM 图(见支持信息, 图 S1)也表明, Pd@N/C-2 催化剂的结构没有明显变化, 包覆结构仍然清晰可见, 这说明包覆结构具有较高的结构稳定性. 而 Pd@N/C-2 催化剂优异的稳定性和可回收性归功于 Pd 核上独特的氮掺杂石墨烯包覆层, 这种包覆结构积极地参与加氢过程, 并能保护大量的活性中心不会失活<sup>[38]</sup>.

表2 Pd@N/C-2 催化剂对醛类底物的加氢还原活性<sup>a</sup>

Table 2 Hydrogenation reduction of various aldehyde by catalyst Pd@N/C-2

| Entry          | Substrate                                                                         | Product                                                                           | Conversion <sup>b</sup> /% | Selectivity <sup>b</sup> /% |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1              |  |  | 96.1                       | 97.4                        |
| 2              |  |  | >99                        | 98.0                        |
| 3              |  |  | 97.5                       | 96.2                        |
| 4              |  |  | 85.9                       | 95.3                        |
| 5              |  |  | >99                        | 93.3                        |
| 6              |  |  | 84.4                       | 86.4                        |
| 7 <sup>c</sup> |  |  | 78.7                       | >99                         |

<sup>a</sup> Reaction conditions: substrate (0.5 mmol), 5 mg catalyst, ethyl acetate (4 mL), H<sub>2</sub> (1.5 MPa), 60 °C, 12 h. <sup>b</sup> Determined by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID). <sup>c</sup> The solvent changes to cyclohexane.

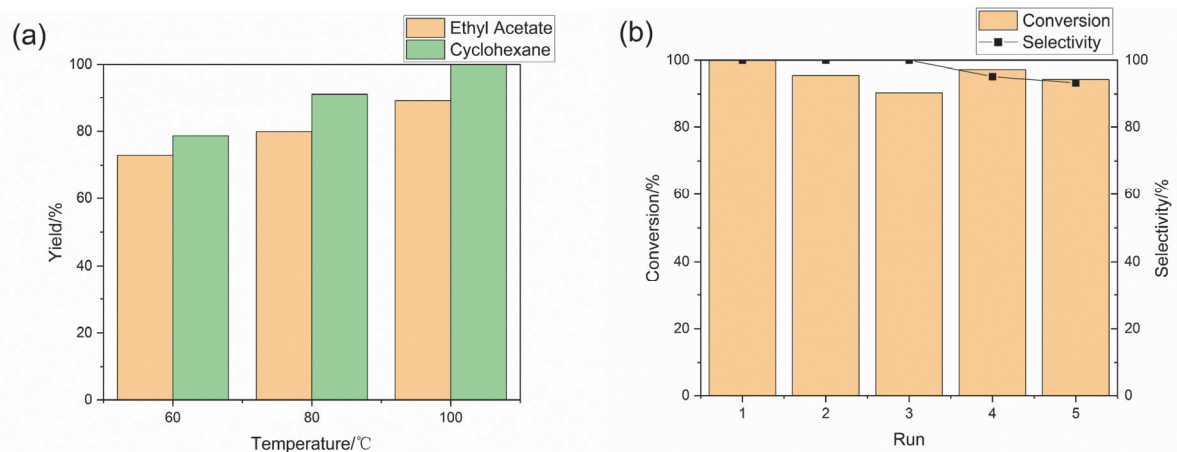


图6 (a) 香草醛选择性加氢反应条件优化及(b) Pd@N/C-2 催化剂的循环使用性能

Figure 6 Optimization of reaction conditions for hydrogenation of vanillin (a) and cycle performance (b) of Pd@N/C-2 catalyst

### 3 结论

本研究通过原位合成法制备了氮掺杂石墨烯负载钯纳米颗粒 Pd@N/C 系列催化剂, 石墨烯掺杂氮原子引入了催化反应的化学活性中心和金属纳米颗粒沉积的锚定中心. 以硝酸钯为氮源的 Pd@N/C-2 催化剂对生物质醛类加氢反应具有良好的催化活性和产物选择性, 且具有制备简单、活性高、性能稳定等优点, 易于从有机反应条件中分离出来, 可以多次重复使用. 特别的是, 在 5 mg Pd@N/C-2 催化剂、1.5 MPa、100 °C 的反应条件下, 当溶剂为乙酸乙酯时产物为香草醇, 当溶剂为环己烷时产物为MMP, 产率分别达到89%和99%, 实现了通过对溶剂的调控使香兰素分别高选择性生成香草醇和 MMP.

### 4 实验部分

#### 4.1 催化剂的制备

将 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.003 mol)、三聚氰胺(0.03 mol)和柠檬酸(0.03 mol)溶于无水乙醇(50 mL)中. 然后将混合物在 70 °C、300 r·min<sup>-1</sup> 下搅拌 4 h, 得到棕黄色凝胶, 将其置于 100 °C 干燥箱中干燥 24 h, 以除去多余的水分. 然后将得到的棕色固体在 40 mL·min<sup>-1</sup> 的高纯 N<sub>2</sub> (99.999%) 下于 700 °C 的固定床煅烧 3 h, 升温速度控制在 2 °C·min<sup>-1</sup>. 将得到的黑色固体在 70 °C 的 1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中处理, 直至溶液变为无色, 以去除不安全且未覆盖的钯颗粒. 然后用去离子水充分洗涤黑色固体, 直至废液的 pH 值为 7. 最后, 黑色固体在冷冻干燥机中于 -48 °C 真空干燥 12 h 得到 Pd@N/C-2 催化剂.

无需进一步处理即可用于加氢反应. 将钨源换成乙酸钨后, 以同样的方法制备出催化剂 Pd@N/C-9.

## 4.2 催化剂的表征

在 JEM-2100F 场发射高分辨透射电镜(日本电子株式会社)上进行了 TEM 测试, 测定了催化剂的形貌特征, 工作电压为 200 kV. 在 SU-70 分析型扫描电子显微镜(日本日立)上进行了 SEM 测试, 工作电压为 10 kV. 在荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, X-Ray Diffraction)上进行物相分析. 参数值为: Cu 靶  $K\alpha$  辐射,  $\lambda=0.150$  nm, 电压 40 kV, 电流 40 mA,  $5^\circ\sim 80^\circ$  扫描, 扫描步长  $0.02^\circ$ , 扫描速率  $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ . 使用国际衍射数据中心(ICDD)的粉末衍射文件(PDF)数据库, 在 JADE 6.0 软件上对图案进行处理. 催化剂的 BET 面积通过在  $-196^\circ\text{C}$  下的氮气吸附脱附等温线测定, 氮气吸附脱附等温线在 Quadrasorb SI 氮气吸附装置(Quantachrome, America)上进行测试, 并使用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)方法评估孔径分布.

## 4.3 加氢性能测试以及稳定性考察

醛类选择性加氢实验均在 50 mL 不锈钢高压釜(上海岩征实验仪器有限公司)中进行. 实验过程如下: 0.5 mmol 底物、0.05 g 催化剂和 4 mL 溶剂置于高压反应釜. 密封反应釜, 用氢气置换三次以除去釜内残余的空气, 在室温下通氢气至一定压力. 开启加热, 以  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温至设定温度, 搅拌转速为  $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ . 反应结束后, 反应釜自然冷却至室温, 通过过滤、离心将液体产物和固体残渣分离, 用透明玻璃瓶收集液体产物用于下一步分析. 为测试催化剂的循环使用性能, 每次反应后将固体部分用乙醇、去离子水洗至中性, 干燥后用于下一次反应.

使用 GC-2014C (Shimadzu, 日本)分析液相产物, 配备毛细管色谱柱(HP-5,  $30\text{ m}\times 250\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ )和火焰离子化检测器(FID). 温度程序设定为  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率从  $60^\circ\text{C}$  上升至  $300^\circ\text{C}$  并保持 3 min. 主要产物采用内标法定量分析. 产物通过 TRACRE 1300ISQ GC-MS(美国 Thermo Fisher Science)确定, 使用与 GC 相同的色谱柱和条件, 保留时间使用标准物质测定.

## References

- [1] Zhou, H.; Jing, Y. X.; Wang, Y. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2022**, *38*, 2203016 (in Chinese). (周浩, 景亚轩, 王艳芹, 物理化学学报, **2022**, *38*, 2203016.)
- [2] Li, S. P.; Du, J.; Zhang, B.; Liu, Y. Z.; Mei, Q. Q.; Meng, Q. L.; Dong, M. H.; Du, J.; Zhao, Z. J.; Zheng, L. R.; Han, B. X.; Zhao, M. T.; Liu, H. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2022**, *38*, 2206019 (in Chinese). (李少鹏, 杜靖, 张彬, 刘艳贞, 梅清清, 孟庆磊, 董明华, 杜鹃, 赵志娟, 郑黎荣, 韩布兴, 赵美廷, 刘会贞, 物理化学学报, **2022**, *38*, 2206019.)
- [3] Liu, S. H.; Das, L.; Blauch, D. N.; Veronee, C.; Dou, C.; Gladden, J.; Sun, N.; Socha, A. M. *Green Chem.* **2020**, *22*, 3917.
- [4] Bhardwaj, A.; Kaur, J.; Wuest, M.; Wuest, F. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, DOI: 10.1038/s41467-016-0009-6.
- [5] Bellardita, M.; Yurdakal, S.; Tek, B. S.; Degirmenci, C.; Palmisano, G.; Loddo, V.; Palmisano, L.; Soria, J.; Sanz, J.; Augugliaro, V. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105308.
- [6] Guo, X. J.; Gao, G.; Remon, J.; Ma, Y.; Jiang, Z. C.; Shi, B.; Tsang, D. C. W. *Chem. Eng. J.* **2022**, *440*, 135885.
- [7] Duan, M. X.; Cheng, Q. Y.; Wang, M. M.; Wang, Y. J. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 10996.
- [8] Alijani, S.; Capelli, S.; Evangelisti, C.; Prati, L.; Villa, A.; Cattaneo, S. *Catal. Today* **2021**, *367*, 220.
- [9] Gao, J.; Cao, Y.; Luo, G.; Fan, J. J.; Clark, J. H.; Zhang, S. C. *Chem. Eng. J.* **2022**, *448*, 137723.
- [10] Fan, R. Y.; Chen, C.; Han, M. M.; Gong, W. B.; Zhang, H. M.; Zhang, Y. X.; Zhao, H. J.; Wang, G. Z. *Small* **2018**, *14*, 1801953.
- [11] Ma, Y. F.; Xu, G. Y.; Wang, H.; Wang, Y. X.; Zhang, Y.; Fu, Y. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1268.
- [12] Fan, R.; Chen, C.; Han, M.; Gong, W.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Zhao, H.; Wang, G. *Small* **2018**, *14*, 1870164.
- [13] Hao, C. P.; Guo, X. N.; Song, T. Y.; Chen, S.; Jiao, Z. F.; Yang, H.; Guo, X. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9361.
- [14] Zhu, J.; Ding, X. J.; Li, D.; Dou, M. D.; Lu, M. H.; Li, Y. X.; Luo, F. L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 16443.
- [15] Jia, A. P.; Zhang, Y. S.; Song, T. Y.; Hu, Y. M.; Zheng, W. B.; Luo, M. F.; Lu, J. Q.; Huang, W. X. *Chin. J. Catal.* **2021**, *42*, 1742.
- [16] Guo, Q.; Wang, Y. H.; Han, J. Y.; Zhang, J.; Wang, F. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 3286.
- [17] Chen, S. J.; Meng, L.; Chen, B. X.; Chen, W. Y.; Duan, X. Z.; Huang, X.; Zhang, B. S.; Fu, H. B.; Wan, Y. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2074.
- [18] Guo, M.; Jayakumar, S.; Luo, M. F.; Kong, X. T.; Li, C. Z.; Li, H.; Chen, J.; Yang, Q. H. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1770.
- [19] Meyer, L. C.; Sanyal, U.; Stoerzinger, K. A.; Koh, K.; Fulton, J. L.; Camaioni, D. M.; Gutierrez, O. Y.; Lercher, J. A. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 11910.
- [20] Yangcheng, R. X.; Ran, J. S.; Liu, Z. H.; Cui, Y. T.; Wang, J. J. *Green Chem.* **2022**, *24*, 1570.
- [21] Yoshii, T.; Umemoto, D.; Kuwahara, Y.; Mori, K.; Yamashita, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 37708.
- [22] Liu, J. G.; Wang, N.; Liu, J. N.; Li, M.; Xu, Y.; Wang, C. G.; Wang, Y. Z.; Zheng, H. Q.; Ma, L. L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 51428.
- [23] Goncalves, L. P. L.; Wang, J. G.; Vinati, S.; Barborini, E.; Wei, X. K.; Heggen, M.; Franco, M.; Sousa, J. P. S.; Petrovykh, D. Y.; Soares, O.; Kovnir, K.; Akola, J.; Kolen'ko, Y. V. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2020**, *45*, 1283.
- [24] Li, Z. X.; Hu, M. L.; Liu, J. H.; Wang, P.; Yao, J. S.; Zhang, X.; He, M.; Song, W. Y. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 868.
- [25] Bhuyan, D.; Selvaraj, K.; Saikia, L. *Microporous Mesoporous Mat.* **2017**, *241*, 266.
- [26] Liu, L. J.; Qiu, C. G.; Zhong, D. L.; Si, J.; Zhang, Z. Y.; Peng, L. M. *Nanoscale* **2017**, *9*, 9615.
- [27] Zhu, Y.; Wang, W. D.; Sun, X.; Fan, M.; Dong, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *11*, 16443.
- [28] Huang, F.; Deng, Y. C.; Chen, Y. L.; Cai, X. B.; Peng, M.; Jia, Z. M.; Ren, P. J.; Xiao, D. Q.; Wen, X. D.; Wang, N.; Liu, H. Y.; Ma, D. J. *Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13142.
- [29] Nie, R. F.; Miao, M.; Du, W. C.; Shi, J. J.; Liu, Y. C.; Hou, Z. Y. *Appl. Catal. B-Environ.* **2016**, *180*, 607.
- [30] Yan, H.; Cheng, H.; Yi, H.; Lin, Y.; Yao, T.; Wang, C. L.; Li, J. J.; Wei, S. Q.; Lu, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10484.
- [31] Chen, X. M.; Wu, G. H.; Chen, J. M.; Chen, X.; Xie, Z. X.; Wang, X. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3693.
- [32] Sun, Z. Y.; Talreja, N.; Tao, H. C.; Texter, J.; Muhler, M.; Strunk, J.; Chen, J. F. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2018**, *57*, 7610.
- [33] Siamaki, A. R.; Khder, A. E. S.; Abdelsayed, V.; El-Shall, M. S.; Gupton, B. F. *J. Catal.* **2011**, *279*, 1.
- [34] Bie, C. B.; Yu, H. G.; Cheng, B.; Ho, W.; Fan, J. J.; Yu, J. G. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2003521.
- [35] Zeng, M.; Liu, Y. L.; Zhao, F. P.; Nie, K. Q.; Han, N.; Wang, X. X.; Huang, W. J.; Song, X. N.; Zhong, J.; Li, Y. G. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 4397.
- [36] Huang, L. P.; Li, W. Y.; Shen, X. D.; Sun, C. Y.; Yang, J.; Shi, X. R.; Zeng, M. J. *Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 7111.
- [37] Chatterjee, M.; Ishizaka, T.; Kawanami, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *420*, 15.
- [38] Li, S. P.; Miao, W. F.; Lv, E. M.; Cao, X. R.; Li, X. Y.; Zhang, X. F.; Yu, H. T.; Dong, X. L. *ChemistrySelect* **2022**, *7*, e202201823.

(Cheng, B.)