

# 含钯羟基磷灰石的表征及其对苯甲醇的绿色催化氧化性能研究

吴 伟<sup>1,2</sup>, 原恩临<sup>1</sup>, 曾 毅<sup>2</sup>, 刘紫微<sup>2</sup>, 林初城<sup>2</sup>, 李永生<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 采用简单的离子交换法, 将  $\text{Pd}^{2+}$  与羟基磷灰石中的  $\text{Ca}^{2+}$  交换, 制备出含钯羟基磷灰石催化剂, 并应用于苯甲醇的绿色催化氧化反应. 通过 X 射线衍射(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)、X 射线光电子能谱(XPS)、场发射扫描电镜(FE-SEM)以及场发射透射电镜(FE-TEM)等手段对催化剂进行表征, 结果表明, 部分 Pd 进入羟基磷灰石晶格, 但未改变羟基磷灰石的晶体结构, 部分 Pd 以纳米颗粒的形式在 HAp 晶体表面析出. Pd 纳米颗粒在催化剂中有高度的分散性, Pd 的含量增加, 催化剂的催化效率提高, 且该催化剂对苯甲醇氧化具有较好的选择性和可重复使用性.

**关 键 词:** 羟基磷灰石; 苯甲醇; 催化氧化; 离子交换

中图分类号: TB321 文献标识码: A

## Characterization of PdHAp and Catalysis for Benzyl Alcohol Green Oxidation

WU Wei<sup>1,2</sup>, YUAN En-Lin<sup>1</sup>, ZENG Yi<sup>2</sup>, LIU Zi-Wei<sup>2</sup>, LIN Chu-Cheng<sup>2</sup>, LI Yong-Sheng<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The PdHAp catalysts were prepared by simple ion-exchange method and calcium ions were replaced by palladium ions. As-prepared catalysts were applied for the green oxidation of benzyl alcohol. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), field emission scanning electron microscope (FE-SEM), field emission transmission electron microscope (FE-TEM) and other techniques. The results show that some of the palladiums enter the crystal lattice of HAp, and the other palladiums were on HAp crystal surface in the form of nanoparticles. Pd nanoclusters show high dispersion of the catalysts. Palladium content is the key factor to determine catalysts' performance. With the palladium content increasing, the catalytic efficiency was correspondingly improved. The catalysts have a good selectivity and possess excellent reusability.

**Key words:** hydroxyapatite; benzyl alcohol; catalytic oxidation; ion-exchange

苯甲醛被广泛用于食品、医药、涂料和香料等中, 并且是一种重要的有机反应中间体<sup>[1]</sup>. 目前工业上一般是通过苯甲醇选择性氧化获得苯甲醛. 传统醇的氧化反应, 一般采用化学计量比氧化剂, 如高价铬、高价锰或者过酸等氧化剂使醇发生氧化反

应. 但在这类氧化过程中, 通常氧化剂消耗量大、氧化性强、不易控制, 氧化选择性差, 氧化反应后还会产生大量有毒  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等废物, 对环境造成严重污染, 去除产物中杂质元素会直接导致成本的增加<sup>[2]</sup>. 使用  $\text{O}_2$  作氧化剂将苯甲醇选择性氧化成苯甲

收稿日期: 2012-01-31; 收到修改稿日期: 2012-03-12

作者简介: 吴 伟(1981-), 男, 工程师. E-mail: wuwei@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 李永生, 教授. E-mail: yslie@ecust.edu.cn

醛最为绿色环保,但是制备绿色、高效的催化剂一直是研究领域的难题<sup>[3-9]</sup>.

钯(Pd)催化性能优异,适用于很多氧化反应,如醛和烷烃的氧化、苯的羟基化、烯烃环氧化等.从上个世纪 90 年代后期开始, Pd 类的催化剂被广泛地应用在醇的选择性催化氧化反应中.不过 Pd 需要选择适合的载体才能更好地发挥其催化作用,无机载体、有机载体都被应用于 Pd 类催化剂的研究中,如活性炭、水滑石、氧化铝、聚苯乙烯聚合物等<sup>[10-14]</sup>.

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAp)为人类牙齿以及骨骼的主要无机组成,羟基磷灰石在人类牙齿中含量大于 90%,在骨骼中含量大于 70%,HAp 具有良好的生物相容性与生物活性,且对人体无毒副作用.因此在硬组织修复、药物负载、生物大分子分离、重金属离子的吸附等领域已经得到了广泛的应用<sup>[15-17]</sup>.以 HAp 作为催化剂载体,制备得到的 PdHAp 催化剂应用于苯甲醇的催化氧化反应,将使醇的催化氧化过程更为绿色安全.本工作以均相共沉淀法制备出纳米尺寸的 HAp,利用 HAp 中  $\text{Ca}^{2+}$  的可交换性,与  $\text{Pd}^{2+}$  进行部分离子交换,制得 PdHAp 催化剂,利用多种表征手段,研究 PdHAp 催化剂中 Pd 的添加量、Pd 化学价态等对苯甲醇绿色催化氧化性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

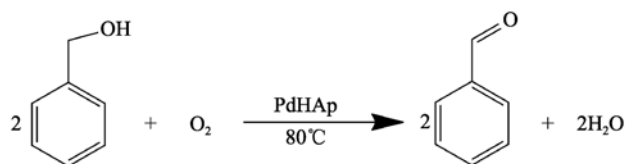
将 180 mL  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液(浓度为 0.2 mol/L)和 30 mL 尿素溶液(浓度为 2 mol/L)混合搅拌,再迅速倒入 108 mL 的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液(浓度为 0.2 mol/L)中剧烈搅拌,使用氨水将 pH 调节为 11,得到白色悬浮液,持续搅拌 24 h,用去离子水和酒精分别洗涤 3 次,在 110℃ 下干燥 12 h,然后在 600℃ 下煅烧 4 h,获得 HAp 纳米粉体<sup>[18-19]</sup>.

将 1 g HAp 纳米粉体分别与 0.083、0.167 和 0.25 g 的  $\text{PdCl}_2$  混合,然后加入 15 mL 去离子水中搅拌 15 h 进行离子交换,将所得的悬浮液用去离子水离心并洗涤 3 次,再将得到的悬浮液抽滤,最后在 400℃ 下煅烧 24 h,获得 PdHAp 催化剂粉体,并标记为 PdHAp-1、PdHAp-2、PdHAp-3.

取 0.5 g PdHAp-2 催化剂粉体,放入氢气炉中升温到 400℃,保温 2 h 进行还原,冷却到室温后得到催化剂粉体,标记为 PdHAp-2- $\text{H}_2$ .

### 1.2 催化氧化反应

苯甲醇的催化氧化反应方程式如下:



反应条件:催化剂 0.1 g,苯甲醇 0.10813 g (0.1034 mL),甲苯 10 mL,通入空气 60 mL/min,反应温度: 80℃.反应产物通过 Agilent GC-MS (GC 7790A-MS 9795C)进行测试.

### 1.3 催化剂的表征

样品的粉末 X 射线衍射(XRD)在 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪上进行,采用铜靶  $\text{K}\alpha$  射线( $\lambda=0.15406$  nm),工作电压及电流分别为 40 kV、40 mA,扫描步长为 0.02°,扫描范围为 10°~80°(2 $\theta$ ).催化剂中贵金属钯的含量是通过电感耦合等离子体(ICP)原子发射光谱仪(Varian Vista Pro)测量获得的.场发射透射电子显微镜(FETEM)照片在 JEOL JEM-2100F 型透射电镜上获得,加速电压为 200 kV.场发射扫描电子显微镜(FESEM)照片是在 Hitachi S-4800 型扫描电镜上获得,X 射线光电子能谱信号(XPS)利用单色  $\text{MgK}\alpha$  X 射线的 VG Micro MKII 仪器在 1253.6 eV、130 W 收集得到,用 C1s 结合能(284.6 eV)作荷电校正.

## 2 结果和讨论

### 2.1 ICP 分析

分别对未离子交换的 HAp 粉体,不同离子交换浓度及  $\text{H}_2$  还原后的催化剂通过电感耦合等离子体(ICP)原子发射光谱仪(Varian Vista Pro)进行 Pd 含量测量,获得 Pd 实际负载量数据(见表 1).

### 2.2 XRD 分析

HAp 粉体以及离子交换后 PdHAp 的 XRD 图谱如图 1 所示,XRD 图谱中只有羟基磷灰石相 HAp(JCPDS 09-0432)的峰,均未观察到 Pd 的谱峰,说明在 Pd 交换后未形成富集相.

### 2.3 SEM 和 TEM 表征

图 2 为催化剂 PdHAp-2 的 FESEM 照片,图 3(a)

表 1 催化剂中 Pd 百分含量  
Table 1 Percentage content of Pd in catalysts

Samples	Pd content/wt%
HAp	0
PdHAp-1	1.67
PdHAp-2	3.56
PdHAp-2- $\text{H}_2$	3.56
PdHAp-3	4.73

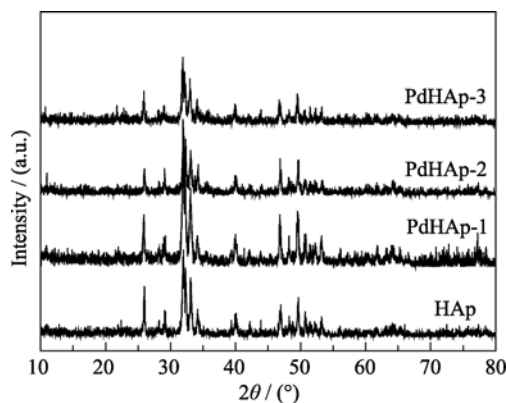


图 1 催化剂 Pd 离子交换前后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of catalysts before and after Pd ion exchange

为 TEM 的照片, 图 3(b) 为 HRTEM 照片, 可以看出催化剂由棒状晶粒组成, 纳米晶长度约为 60~120 nm, 宽约为 20~40 nm. 纳米晶之间堆积比较松散, 空隙较多. FESEM 未观察到 Pd 富集团聚.

图 3(a) 为催化剂 PdHAp-2 的 TEM 照片, 从图中可以观察到 HAp 纳米晶表面存在均匀分布的 Pd 纳米颗粒. 取不同位置拍摄 5 张相同倍率的 TEM 照片, 然后通过图像软件对 Pd 纳米颗粒进行粒径统计见

图 3(c), Pd 纳米颗粒的粒径主要集中在 2~4 nm. 图 4(a) 为对 Pd 纳米颗粒进行 EDS 分析的图谱, 图 4(b) 为避开 Pd 团簇对 HAp 晶体进行 EDS 分析的图谱, 由 EDS 图谱中可以发现 Pd 谱峰 ( $L\alpha$ , 2.84 keV), 说明有少量的 Pd 元素进入了羟基磷灰石的晶格. 图 3(b) 为催化剂 PdHAp-2 中 HAp 纳米晶的高分辨 (HRTEM) 和选区电子衍射 (SAED), 根据电子衍射斑点确定晶带轴为  $[21\bar{3}0]$ , 从 HRTEM 照片中测得晶面间距, 晶面  $(1\bar{2}10)$  间距为 0.465 nm, 晶面  $(000\bar{1})$  间距为 0.664 nm, 这与 HAp (JCPDS 09-0432) 的标准晶格参数一致, EDS 定点分析有 Pd 的谱峰, 说明少部分  $\text{Pd}^{2+}$  交换  $\text{Ca}^{2+}$  后 HAp 晶格参数未发生明显改变.

## 2.4 XPS 表征

催化剂 PdHAp-2 及其在被氢气还原后催化剂 PdHAp-2- $\text{H}_2$  的 XPS 图谱如图 5 所示. 还原前 Pd 的  $3d_{5/2}$  峰较宽, 在 336.79 eV (Pd 二价态的结合能) 附近有峰, 氢气还原后 Pd  $3d_{5/2}$  结合能由 335.29 eV 降低到 334.84 eV, 这个值接近 Pd(0 价) 的标准值 Pd  $3d_{5/2}$  ( $334.9 \pm 0.2$ ) eV, Pd  $3d_{3/2}$  由 340.6 eV 降低到 340.2 eV,

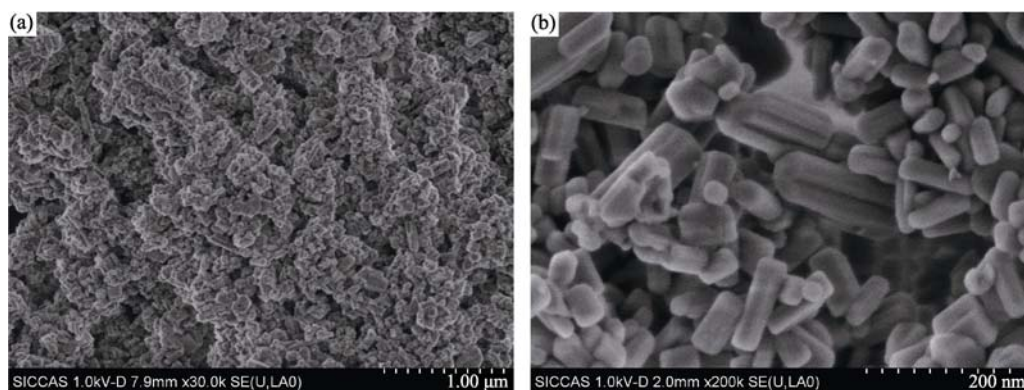


图 2 PdHAp-2 的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images of the sample PdHAp-2

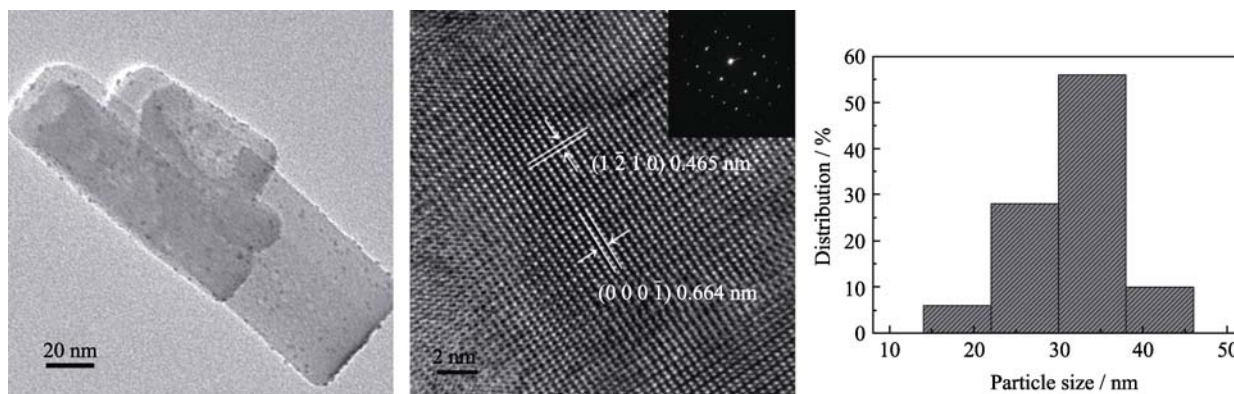


图 3 PdHAp-2 的 TEM 照片(a)和 HRTEM 照片与电子衍射斑点(b)以及 Pd 纳米颗粒的粒径分布(c)

Fig. 3 TEM image (a), HRTEM image and electron diffraction pattern (b) of the sample PdHAp-2 and size distribution diagram of the Pd nanoparticles (c)

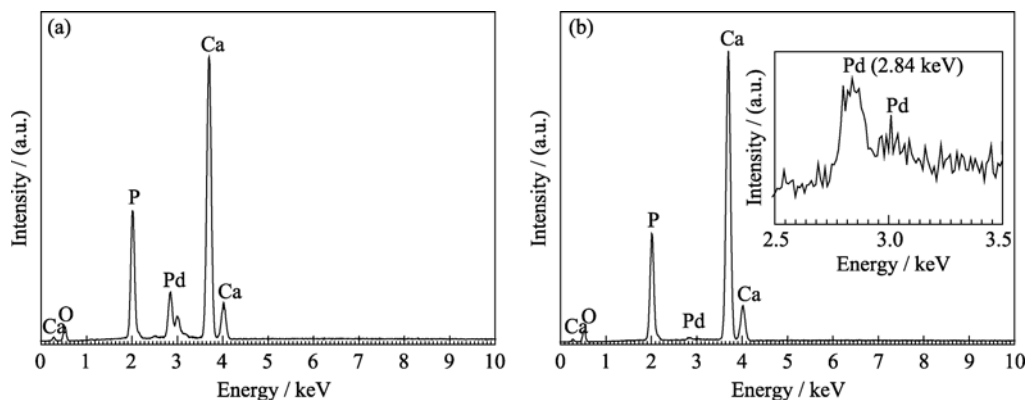


图 4 Pd 纳米团簇的 EDS 图谱(a)及避开 Pd 团簇对 HAp 的 EDS 图谱(b)

Fig. 4 EDS spectrum of Pd nanocluster (a) and HAp crystal avoided palladium nanoclusters

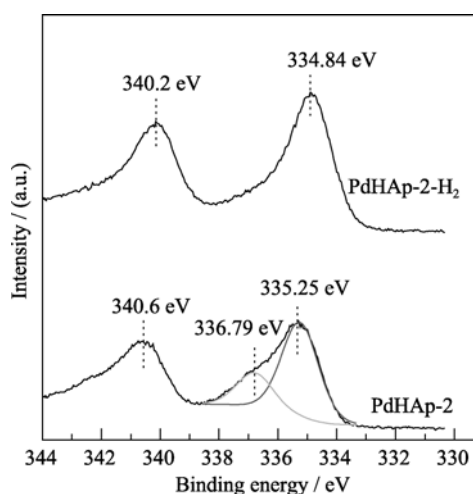


图 5 PdHAp-2 还原前后 Pd3d 电子 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of Pd 3d electrons of sample PdHAp-2 before and after hydrogen reduction

这个值也接近 Pd(0 价)的标准值  $\text{Pd}3\text{d}_{3/2}$  ( $340.0 \pm 0.2$ ) eV, 说明催化剂 PdHAp-2- $\text{H}_2$  被氢气还原后 Pd 元素主要以 0 价的单质形式存在。

## 2.5 催化性能研究

表 2 为五种催化剂对苯甲醇催化氧化反应 4 h 的催化效果, 未负载 Pd 的羟基磷灰石本身不具备催化活性, 催化剂对苯甲醇氧化成苯甲醛的选择性大于 99%。Pd 含量为 4.73% 的 PdHAp-3 催化反应 4 h, 转化率就能达到 92.73%, 催化活性较高。

图 6 为催化剂 PdHAp-1、PdHAp-2 和 PdHAp-3 催化产率与时间的关系曲线, 随着 Pd 负载量的增加, 催化剂的催化产率提高。羟基磷灰石中钙离子均匀存在, 钯、钙离子交换后, 钯在催化剂中也高度分散, 钯负载量增加, 未发现明显钯的团聚、富集, 催化剂催化效率提高。

图 7 为 PdHAp-2 氢气还原前后产率的关系, 根

据 XPS 的结果(见图 6), 还原前 Pd 在催化剂中以 0 价和+2 价同时存在, 还原后只有 0 价。因此 0 价和+2 价的 Pd 同时存在时, 催化剂的催化效果更好。

催化反应后, 通过简单的过滤即可将催化剂与产物分离。为了研究催化剂的重复使用性能, 本研究以催化效果最好的催化剂 PdHAp-3(Pd 含量为 4.73%)为例, 反应时间为 4 h, 以研究其稳定性, 结果如图 8 所示, 表明催化剂循环反应 5 次, 其催化效率均没有明显降低。

表 2 PdHAp 的催化效果  
Table 2 Catalytic effect of PdHAp

Sample	Pd/wt%	Yield/%	Selectivity/%
HAp	0	0	/
PdHAp-1	1.67	41.19	>99
PdHAp-2	3.56	64.97	>99
PdHAp-2- $\text{H}_2$	3.56	43.65	>99
PdHAp-3	4.73	92.73	>99

\* Catalyst 0.1 g, benzyl alcohol 0.1 mL, toluene 10 mL, air 60 mL/min, reaction temperature 80°C, reaction time 4 h

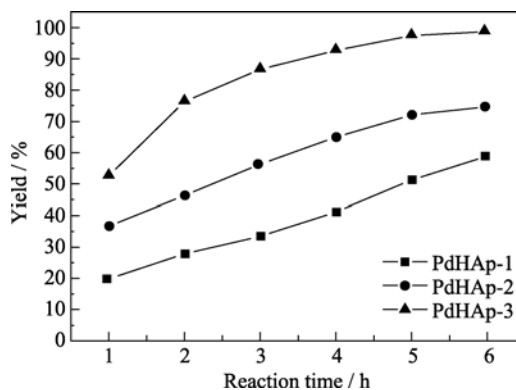


图 6 不同 Pd 含量 PdHAp 转化率随时间的变化关系

Fig. 6 Relationship between yield of PdHAp samples and reaction time

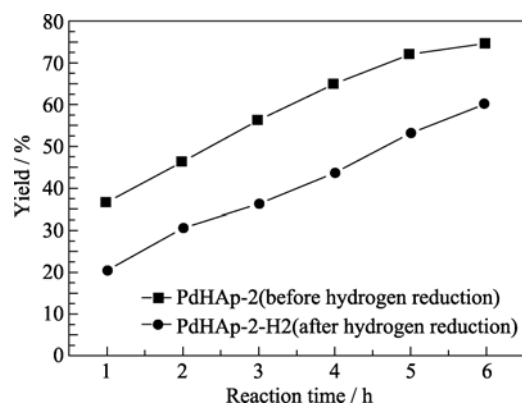


图 7 PdHAp-2 氢气还原前后产率的变化

Fig. 7 Yield of PdHAp-2 before and after hydrogen reduction

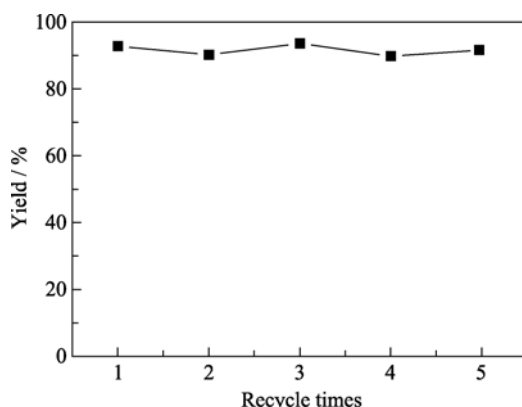


图 8 催化剂 PdHAp-3 重复使用对收率的影响

Fig. 8 Effect of catalyst PdHAp-3 recycle times on yields

### 3 结论

1) 利用离子交换法成功制备了高效、绿色的 PdHAp 催化剂;

2) 该催化剂中 Pd 颗粒具有较好的分散性, 且 Pd 颗粒粒径大都为 2~4 nm;

3) 该催化剂在较温和条件下, 对苯甲醇的催化氧化具有极好的选择性(大于 99%), 4 h 的催化转化率可达 92.73%;

4) 该催化剂具有良好的可回收性和可循环性, 循环 5 次催化反应后, 4 h 转化率仍达 92.21%.

### 参考文献:

- [1] Sheldon R A, Kochi J K. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. New York: Academic Press, 1981: 35-98.
- [2] Huang J, Dai W L, Li H X, *et al.* Au/TiO<sub>2</sub> as high efficient catalyst for the selective oxidation cyclization of 1,4-butanediol to  $\gamma$ -butyrolactone, *Journal of Catalysis*, 2007, **252**(1): 69-76.
- [3] Dimitratos N, Lopez-Sanchez J A, Morgan D, *et al.* Hutchings. Solvent free liquid phase oxidation of benzyl alcohol using Au

supported catalysts prepared using a sol immobilization technique. *Catalysis Today*, 2007, **122**(3/4): 317-324.

- [4] Zheng N F, Stucky G D. Promoting gold nanocatalysts in solvent-free selective aerobic oxidation of alcohols. *Chemical Communications*, 2007(37): 3862-3864.
- [5] Nielsen I S, Taarning E, Egeblad K, *et al.* Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst. *Catalysis Letters*, 2007, **116**(1/2): 35-40.
- [6] Beier M J, Hansen T W, Grunwaldt J D. Selective liquid-phase oxidation of alcohols catalyzed by a silver-based catalyst promoted by the presence of ceria. *Journal of catalysis*, 2009, **266**(2): 320-330.
- [7] Miyamura H, Matsubara R, Miyazaki Y, *et al.* Aerobic oxidation of alcohols at room temperature and atmospheric conditions catalyzed by reusable gold nanoclusters stabilized by the benzene rings of polystyrene derivatives. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**(22): 4151-4154.
- [8] Okamoto K, Akiyama R, Kobayashi S. Suzuki-Miyaura coupling catalyzed by polymer-incarcerated palladium, a highly active, recoverable and reusable Pd catalyst. *Organic Letters*, 2004, **6**(1/2): 1987-1990.
- [9] Akiyama R, Sagae T, Sugiura M, *et al.* Efficient synthesis of N-acyl- $\alpha$ -amino acids via polymer incarcerated palladium-catalyzed amidocarbonylation. *Organometallic Chemistry*, 2004, **689**(23): 3806-3809.
- [10] Okamoto K, Akiyama R, Yoshida H, *et al.* Formation of nanoarchitectures including subnanometer palladium clusters and their use as highly active catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(7): 2125-2135.
- [11] Hagio H, Sugiura M, Kobayashi S. Practical preparation method of polymer-incarcerated (PI) palladium catalysts using Pd(II) salts. *Organic Letters*, 2006, **8**(3): 375-378.
- [12] Nishio R, Sugiura M, Kobayashi S. Semi-hydrogenation of alkynes using phosphinated polymer incarcerated (PI) palladium catalysts. *Organic Biomolecular Chemistry*, 2006, **4**(6): 992-995.
- [13] Prati L, Alberto Villa. Single-phase gold/Palladium catalyst: the nature of synergistic effect. *Catalysis Today*, 2007, **122**(1): 386-390.
- [14] Wang Di, Villa Alberto, Porta Francesca, *et al.* Single-phase bi-metallic system for the selective oxidation of glycerol to glycerate. *Chemical Communications*, 2006, **123**(18): 1956-1958.
- [15] Hench L L. Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74**(7): 1487-1510.
- [16] Nicholas A P, Robert L. New challenges in biomaterials. *Science*, 1994, **263**(25): 1715-1720.
- [17] Hench L L, Polak J M. Third-generation biomedical materials. *Science*, 2002, **295**(8): 1014-1016.
- [18] Fang Guo-Dong, Chen Chun-Lan, Zhang Chun-Mei, *et al.* Study on the synthesis of nano-hydroxyapatite. *Salt Industry*, 2010, **42**(2): 15-17.
- [19] Ren Lin, Cao Tian. New progress of the synthesis method of nano-hydroxyapatite. *Modern Technical Ceramics*, 2006, **108**(2): 21-25.