

# 碳纳米纤维负载钯催化剂的制备及其催化性能

钟少锋

(浙江工业职业技术学院 纺织工程分院, 浙江 绍兴 312000)

**摘要:**通过静电纺丝和碳化技术,将聚丙烯腈制备成碳纳米纤维并用于负载钯催化剂.扫描电镜(SEM)表征结果显示,碳化过程虽使部分纤维融合,但纤维结构保持良好;透射电镜(TEM)图显示,碳化过程中 Pd 原子有一定程度聚集,形成了直径约为 15 nm 的颗粒.催化结果表明,该催化剂对碘代芳烃和丙烯酸酯的 Heck 偶联反应具有良好的催化活性,生成物反式肉桂酸酯的产率较高;该催化剂至少可以重复使用 5 次(保持催化活性不变),显示出良好的稳定性.

**关键词:**静电纺丝;碳纳米纤维;Heck 反应;钯催化剂

中图分类号:O 643

文献标志码:A

文章编号:1008-9497(2015)04-426-04

ZHONG Shaofeng (Department of Textile, Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, Zhejiang Province, China)

**Preparation of carbon nanofiber supported palladium catalyst and its catalytic performance.** Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2015, 42(4): 426-429

**Abstract:** The carbon nanofiber supported palladium (Pd/CF) catalyst was prepared by electrospinning  $\text{PdCl}_2$ /polyacrylonitrile mixture solution followed by carbonization process. Scanning electron microscopy (SEM) characterization demonstrated that the fibers were partly fused after carbonization, but their structure was well kept. Transmission electron microscopy (TEM) showed that the Pd active species were aggregated during carbonization to form nanoparticles with averaged diameters of 15 nm. The catalysis results demonstrated that this novel Pd catalyst was very active for the Heck cross-coupling of aromatic iodides with *n*-butyl acrylate. Moreover, this catalyst could be easily recovered and reused for five times without obvious loss of activities.

**Key Words:** electrospinning; carbon nanofiber; Heck crosscoupling; palladium

由过渡金属催化剂催化的碳-碳、碳-杂原子偶联反应是现代有机合成中非常重要的合成手段,在医药、材料等领域具有重要的应用价值<sup>[1-2]</sup>.均相催化剂虽然具有良好的催化活性、稳定性和选择性,但是由于其难以回收,生产成本较高,而且残留的催化剂还会影响产品的纯度并对环境造成影响,这些因素严重制约了均相催化剂在工业领域的应用<sup>[3]</sup>.将均相催化剂进行非均相化是目前有机化学和材料化学领域的研究重点和难点.非均相催化剂具有许多传统均相催化剂没有的优点,如非均相催化剂很容易从反应体系中回收并重复使用,既降低了反应成本,又可减小化学反应对环境的影响<sup>[4-5]</sup>.目前有机

和材料领域已经开发出多种类型的催化剂载体,如活性炭、金属氧化物、高分子聚合物等,其中高分子类载体的化学结构和微观结构调节方便,从而赋予了催化剂良好的催化性能,成为目前研究的热点之一<sup>[6-8]</sup>.开发出一种高效、稳定且低成本的非均相钯催化剂替代均相钯催化剂,仍然是研究的热点.

由静电纺丝制备的纳米纤维膜具有比表面积高、孔隙率大、通量高等优点,近年来广泛用于贵金属和酶等催化剂的载体材料的制备<sup>[9-10]</sup>.丙烯酸类聚合物由于具有良好的可纺性,是目前用得较多的一类静电纺丝材料<sup>[11-12]</sup>.本文利用聚丙烯腈和氯化钯进行静电共纺来制备聚丙烯腈纳米纤维膜负载钯

收稿日期:2014-08-05.

基金项目:浙江省教育厅科技项目(Y201432680);浙江省教育厅高职高专院校省级专业带头人领军项目(LJ2013131);校级高层次平台资助计划项目(111000210920713117).

作者简介:钟少锋(1976—),男,博士,副教授,主要从事功能高分子的制备和改性研究,E-mail:sfzhong76@163.com.

材料,通过预氧化和碳化过程制备碳纳米纤维负载钯催化剂,采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对其微观结构进行表征,并研究其对 Heck 偶联反应的催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙烯酸酯、碘代芳烃、氯化钯等试剂均为分析纯。聚丙烯腈(PAN)的合成参考文献[11-12]。

利用扫描电镜表征纤维膜形貌(SEM, Jeol, JSM-6360lv, 日本);采用透射电镜研究钯聚集状态(Jeol, JEM-1011, Japan);Heck 偶联反应转化率和产率用安捷伦气质联用仪进行检测分析(GC-MS, Agilent, GC6890/5975 MSD, 美国);电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, Leeman Labs, 美国)。

### 1.2 Pd/PAN 纤维膜的制备

首先将  $\text{PdCl}_2$  (50.0 mg, 0.282 mmol) 和 PAN (950 mg) 溶于 11.5 g N,N-二甲基甲酰胺中。将混合液置于 20 mL 注射器中,然后将注射器置于微量注射泵(WZ-502C, 浙江大学医学仪器有限公司)上,控制流速为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ ,针头与高压直流电源(GDW-a, 天津东文高压电源厂)输出端连接,控制电压为 12 kV;在针头下方 10 cm 处放置铝箔作为接收板,铝箔与地线链接。纺丝完成后,纤维膜置于真空烘箱中干燥 24 h 后备用。

### 1.3 碳纤维负载钯催化剂(Pd/CF)的制备

Pd/PAN 纤维膜的预氧化,用 2 块不锈钢片夹住 Pd/PAN 纤维膜,然后放入  $200^\circ\text{C}$  马弗炉在空气中反应 3.5 h。

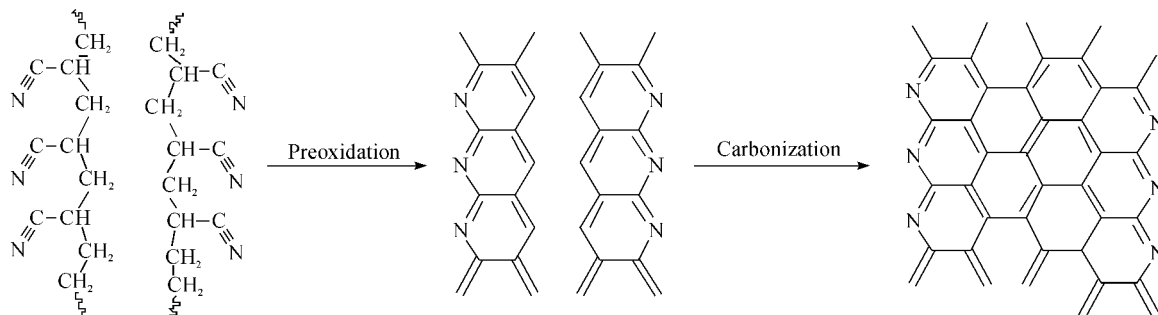


图1 聚丙烯腈纤维膜的预氧化和碳化过程

Fig.1 Schematic representation of preoxidation and carbonization process of polyacrylonitrile fiber

采用扫描电镜对  $\text{PdCl}_2$ /PAN 纤维膜和 Pd/CF 进行表征(见图 2)。纺丝液浓度是影响静电纺纤维膜形貌的一个重要因素,据文献[11-12]以及本实验结果,显示质量浓度为 8% 的聚丙烯腈可以取得较好的纤维膜,纤维平均直径约为 250 nm。在预氧化

将预氧化反应后的 Pd/PAN 纤维膜置于马弗炉中,氮气保护,  $800^\circ\text{C}$  下反应 3 h,得到碳纤维负载钯催化剂(Pd/CF),通过 ICP-AES 测定,钯质量分数为 3.77%。

### 1.4 催化 Heck 反应过程

在 20 mL 管型反应器中依次加 Pd/CF 膜(50 mg, Pd 0.017 5 mmol)、碘代芳烃(1.0 mmol)、丙烯酸酯(2.0 mmol)、碱(3.5 mmol)、溶剂(5 mL),然后在密封  $120^\circ\text{C}$  下反应 5 h。反应完成后,取出反应液直接采用 GC-MS 测定芳基类产物的比例,计算反应产率。

反应完成后,对反应液进行过滤,用无水乙醇、石油醚和乙酸乙酯洗涤,干燥后的 Pd/CF 重复使用,并检测 Pd/CF 催化剂的稳定性。

## 2 结果和讨论

### 2.1 催化剂表征

不少文献报道了通过静电纺丝制备聚合物纳米纤维膜,然后高温处理制备碳纳米纤维膜,其中聚丙烯腈是制备碳纳米纤维膜的一种常用材料(见图 1)[13-14]。聚丙烯腈在碳化处理前,需要进行预氧化处理使其结构变成共轭结构,否则无法得到碳纳米纤维(见图 1)。传统的预氧化处理需要在纤维膜两端施加一定的张力,以避免聚丙烯腈纤维膜在预氧化过程中变成无定型的炭结构[15]。本课题组通过实验发现,将聚丙烯腈纤维膜置于 2 块不锈钢之间,然后用夹子夹住,就可以实现聚丙烯腈纤维膜的预氧化,从而大大简化了预氧化过程。碳化过程参考文献[13-14]进行。

和高温碳化处理后,虽然有部分纤维发生了融合,但纤维结构保持良好。

在此基础上,进一步采用 TEM 对 Pd/CF 进行表征(见图 3)。由图 3 可以发现, Pd 在高温处理后形成直径约为 15 nm 的纳米粒子。

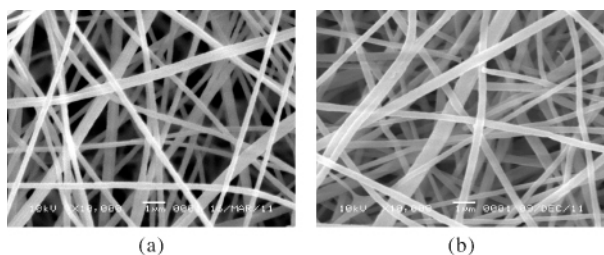
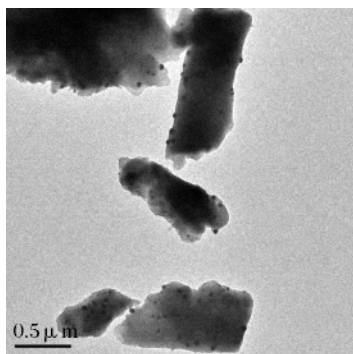
图 2 PdCl<sub>2</sub>/PAN 纤维膜(a)和 Pd/CF(b)的 SEM 图Fig. 2 SEM images of PdCl<sub>2</sub>/PAN fiber mat (a) and Pd/CF (b)

图 3 Pd/CF 的 TEM 图

Fig. 3 TEM image of Pd/CF

## 2.2 Pd/CF 膜催化的 Heck 反应

### 2.2.1 溶剂对 Pd/CF 膜催化性能的影响

溶剂是影响催化剂催化性能的重要因素之一。其中 Pd/CF 催化的碘苯和丙烯酸丁酯的 Heck 反应条件参考文献[9,12]。由表 1 可知,以 N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺作为溶剂,Pd/CF 膜均显示出良好的催化活性,其中以 N,N-二甲基乙酰胺溶剂最佳。乙醇是一种常见的还原性绿色溶剂,可用于提高钯催化剂的催化性能<sup>[16]</sup>,但由于其沸点较低,最终产率只有 71%。而在甲苯和碳酸二乙酯中,Pd/CF 膜的催化性能基本没有表现出来,可能是因为这 2 种溶剂对碘苯和丙烯酸丁酯的溶解性较差。因此,在接下来的试验中,采用 N,N-二甲基乙酰胺作为溶剂。

表 1 溶剂对 Pd/CF 催化的 Heck 反应的影响<sup>a</sup>

Table 1 Effect of the solvents on Pd/CF catalyzed Heck reactions

Entry	Solvent	Yield <sup>b</sup> /%	TOF/h <sup>-1</sup>
1	N,N-dimethylformamide	91	10.4
2	N,N-dimethylacetamide	98	11.2
3	Ethanol	71	8.1
4	Dimethylbenzene	19	2.2
5	Diethyl carbonate	~0	0

a: Reaction conditions: 1.0 mmol Iodobenzene, 2.0 mmol *n*-butyl acrylate, 0.017 5 mmol Pd/CF catalyst, 3.0 mmol KOAc in 5 mL solvent for 5.0 h; b: GC/MS product yield.

### 2.2.2 碱试剂对 Pd/CF 膜催化性能的影响

由于 Pd/CF 膜催化的 Heck 偶联反应中会产生当量的卤代酸,抑制反应的进行,因此需加入适量碱试剂进行中和,以确保反应能够进行。由表 2 可知,虽然碱性的强弱在一定程度上能够影响反应(序 1~2),但受制于碱在反应溶剂中的溶解性。发现醋酸钾和三乙胺具有最佳的反应效果,这是由于醋酸钾和三乙胺在 N,N-二甲基乙酰胺中具有更好的溶解性能。本研究选择醋酸钾用于下一步实验。

表 2 碱试剂对 Pd/CF 催化的 Heck 反应的影响<sup>a</sup>

Table 2 Effect of the bases on Pd/CF catalyzed Heck reactions

Entry	Base	Yield <sup>b</sup> /%	TOF/h <sup>-1</sup>
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80	9.1
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	75	8.6
3	KOH	87	9.9
4	CH <sub>3</sub> COOK	98	11.2
5	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	98	11.2

a: Reaction conditions: 1.0 mmol Iodobenzene, 2.0 mmol *n*-butyl acrylate, 0.017 5 mmol Pd/CF catalyst, 3.0 mmol base in 5 mL N,N-dimethylacetamide for 5.0 h; b: GC/MS product yield.

### 2.2.3 Pd/CF 催化剂对其他底物的催化性能

在上述研究结果的基础上,进一步将 Pd/CF 催化剂应用于其他碘代芳烃底物。催化结果显示,含有取代基的碘苯类化合物反应较为困难,需要将反应时间延长至 10 h 才能得到较为满意的产率。由表 3 序 2~4 知,电子因素(吸电子或给电子取代基)对催化结果影响不明显;位阻是影响反应效果的主要因素,取代基处于邻位时(表 3 序 1 和 2,序 6 和 7),由于位阻较大,产率明显下降,但取代基基团较大时(表 3 序 1 和 6,序 2 和 7),对产率的影响也较大。这是由于钯催化中心被包裹在碳纤维内部,位阻将影响钯催化剂与底物的接触概率,从而影响催化剂的催化活性。

表 3 Pd/CF 催化的碘代芳烃与

丙烯酸丁酯的 Heck 反应<sup>a</sup>Table 3 Pd/CF mat catalyzed Heck reactions of various aryl iodides with *n*-butyl acrylate

Entry	Aryl iodide	Yield <sup>b</sup> /%	TOF/h <sup>-1</sup>
1	4-ClPhI	98	11.2
2	2-ClPhI	94	10.7
3	2-F-PhI	91	10.4
4	2-CH <sub>3</sub> PhI	90	10.3
6	4-CH <sub>3</sub> OPhI	84	9.6
7	2-CH <sub>3</sub> OPhI	76	8.7

a: Reaction conditions: 1.0 mmol aryl halide, 2.0 mmol *n*-butyl acrylate, 0.017 5 mmol Pd/CF catalyst, 3.0 mmol KOAc in 5 mL N,N-dimethylacetamide for 10.0 h; b: GC/MS product yield.

由于 C—Br 键和 C—Cl 键的能量较高,在 Pd/CF 催化溴苯和氯苯与丙烯酸丁酯的偶联反应实验中,没有检测到偶联产物.在表 3 序 1 和 2 中也没有检测到 C—Cl 键的断裂产物.

#### 2.2.4 Pd/CF 催化剂的稳定性

相比于颗粒型催化剂,宏观上较大的纤维膜结构更有利于催化剂的回收再利用. Pd/CF 膜可以方便地过滤回收,在滤纸上的吸附也很少.采用碘苯和丙烯酸丁酯的 Heck 偶联反应,对 Pd/CF 的催化稳定性进行了研究, Pd/CF 重复使用结果如图 4 所示.可以发现,在第 2 次使用时,催化活性稍微有些下降,推测可能是由表面结合较弱的钯催化中心的流失造成的;在接下来的 4 次重复使用中,催化剂活性基本保持不变,表明该催化剂具有良好的稳定性.

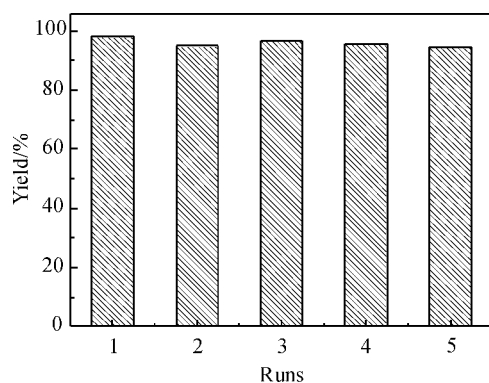


图 4 Pd/CF 催化剂的重复使用性能

Fig. 4 Reuse of the Pd/CF mat

### 3 结 论

采用静电纺丝和碳化技术,制备了一种碳纳米纤维负载钯催化剂.该催化剂对碘代芳烃和丙烯酸丁酯的 Heck 偶联反应显示出良好的催化活性;且该催化剂重复使用 5 次后产率基本保持不变,表明其具有良好的催化稳定性.

#### 参考文献 (References):

- [1] TSUJI J. **Palladium Reagents and Catalysts** [M]. 2nd ed, New York: Wiley, 2004.
- [2] REN T. Peripheral covalent modification of inorganic and organometallic compounds through C—C bond formation reactions [J]. **Chem Rev**, 2008, 108: 4185-4207.
- [3] BHADURI S, MUKESH D. **Homogenous Catalysis: Mechanism and Industrial Applications** [M]. New York: Wiley-Interscience, 2000.
- [4] GLASNOV T N, FINDENIG S, KAPPE C O. Heterogeneous versus homogeneous palladium catalysts for ligandless Mizoroki-Heck reactions: A comparison of

- batch/microwave and continuous-flow processing [J]. **Chem Eur J**, 2009, 15: 1001-1010.
- [5] XIANG L, LIEBSCHER J. Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalyst [J]. **Chem Rev**, 2007, 107: 133-173.
- [6] LIU X, ZHANG X H, LU M. Novel polymer supported iminopyridylphosphine palladium (II) complexes: An efficient catalyst for Suzuki-Miyaura and Heck cross-coupling reaction [J]. **J Organomet Chem**, 2014, 768: 23-27.
- [7] 胡国辉, 周健民, 扬育林, 等. 气相法二氧化硅负载胺-钯配合物的制备及对 Heck 反应催化性能的研究 [J]. **浙江大学学报: 理学版**, 2009, 36(5): 561-565.
- HU Guohui, ZHOU Jianmin, YANG Yulin, et al. Synthesis of fumed silica supported amino-Pd complexes and their catalytic performance for Heck reaction [J]. **Journal of Zhejiang University: Science Edition**, 2009, 36(5): 561-565.
- [8] HE Y, CAI C. Polymer-supported macrocyclic Schiff base palladium complex as an efficient catalyst for the Heck reaction [J]. **Appl Organomet Chem**, 2011, 25: 799-803.
- [9] SHAO L J, JI W X, DONG P D, et al. Coupling reactions of aromatic halides with palladium catalyst immobilized on poly(vinyl alcohol) nanofiber mat [J]. **Appl Catal A: Gen**, 2012, 413/414: 267-272.
- [10] WAN L S, KE B B, WU J, et al. Catalase immobilization on electrospun nanofibers: Effects of porphyrin pendants and carbon nanotubes [J]. **J Phys Chem C**, 2007, 111: 14091-14097.
- [11] SHAO L J, XING G Y, HE L Y, et al. Sulfonic groups functionalized preoxidized polyacrylonitrile nanofibers and its catalytic applications [J]. **Appl Catal A: Gen**, 2012, 413/444: 133-137.
- [12] SHAO L J, LIU J, YE Y H, et al. Polyacrylonitrile fiber mat-supported palladium catalyst for Mizoroki-Heck reaction in aqueous solution [J]. **Appl Organomet Chem**, 2011, 25: 699-703.
- [13] CHEN I H, WANG C C, CHEN C Y. Fabrication and characterization of magnetic cobalt ferrite/polyacrylonitrile and cobalt ferrite/carbon nanofibers by electrospinning [J]. **Carbon**, 2010, 48: 604-611.
- [14] HUANG X S. Fabrication and properties of carbon fibers [J]. **Materials**, 2009(2): 2369-2403.
- [15] SHAO L J, DU Y J, ZENG M F, et al. Ethanol-promoted reductive homocoupling reactions of aryl halides catalyzed by palladium on carbon (Pd/C) [J]. **Appl Organomet Chem**, 2010, 24: 421-425.

