

# 配位还原制备磷酸功能化 Pd/C 催化剂及其应用

闫晓红, 葛霞, 张琳, 齐丽娟, 刘洋, 魏少华, 朱晓舒, 唐亚文

(江苏省新型动力电池重点实验室, 江苏省生物医药功能材料协同创新中心,  
南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210023)

**摘要** 采用活性炭为载体, 乙二胺四亚甲基磷酸(EDTMPA)作为配位剂和稳定剂, 氯化钯( $\text{PdCl}_2$ )为前驱体, 硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )为还原剂, 通过一步还原制备得到磷酸功能化的超细高分散 Pd/C 催化剂. 透射电子显微镜(TEM)及 X 射线衍射(XRD)分析结果表明, 制得的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径为 2.7 nm, 分散度为 37.1%, 高于同类型商业化催化剂. 制得的催化剂对罗丹明(RhB)和对硝基苯酚(4-NP)的催化加氢反应的活化能分别为 27.18 和 16.79 kJ/mol, 明显低于商业化 Pd/C 催化剂(57.12 和 55.71 kJ/mol).

**关键词** Pd/C 催化剂; 乙二胺四亚甲基磷酸; 配合物; 催化加氢

**中图分类号** O643 **文献标志码** A

随着化学工业的发展, 工业废水排放不断增多. 染料废水是主要的有害工业废水之一, 主要来源于染料及染料中间体的生产行业<sup>[1]</sup>. 大部分水溶性的染料都是生物不可降解的, 它同时污染地表水和地下水, 对水生生物和人类的健康造成了严重的威胁<sup>[2]</sup>. 因此, 处理这些染料成为废水处理的首要问题. 最常用的染料, 如对硝基苯酚(4-NP)和罗丹明 B(RhB)均是高度致癌的染料. 处理这些染料的常用物理化学方法有芬顿氧化、吸附、光催化脱色和化学还原等. 对于 4-NP 和 RhB, 化学还原是一种快速、有效和常用的还原方法<sup>[3]</sup>. 在化学染料加氢还原过程中, 通常采用金属和金属氧化物纳米颗粒, 如银、金、钯、铂或双金属复合材料作为高效纳米催化剂<sup>[4,5]</sup>.

金属钯纳米粒子具有优异的催化性能, 可广泛使用在工业化生产和商业化设备中<sup>[6-8]</sup>. 有研究<sup>[9-14]</sup>将钯纳米颗粒作为催化剂, 用化学还原的方法处理有机染料. 粒径较小的钯纳米颗粒具有较大的比面积, 从而具有较强的催化性能. 但是, 用硼氢化钠直接还原前驱体的方法制备的钯纳米粒子容易聚集, 从而降低了催化效率. 为了增强钯纳米颗粒的催化性能, 研究者们致力于制备粒径均一、分散性好的钯纳米颗粒<sup>[15]</sup>, 常用的方法是加入一些配合物如乙二胺四乙酸(EDTA)<sup>[16]</sup>、油胺<sup>[17]</sup>和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)<sup>[18]</sup>等, 通过改变金属钯离子的初始还原电位, 减缓还原反应的速率, 得到分散性较好的钯纳米材料.

研究发现, 磷酸( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ )功能化的纳米材料可应用于电催化、生物电化学、生物仿生膜和物质的取向成核生长等领域<sup>[19]</sup>. 与 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 官能团相比,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 官能团是二元酸, 可使金属纳米粒子表面带更多的负电荷, 从而增强纳米粒子之间的静电斥力, 抑制纳米粒子的团聚, 降低金属纳米粒子的粒径. 乙二胺四亚甲基磷酸(EDTMPA)是具有很强配位能力的多齿配体(结构如图 1 所示),

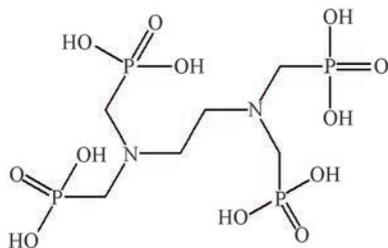


Fig.1 Structure of EDTMPA

收稿日期: 2017-02-18. 网络出版日期: 2017-08-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21376122, 21576139)资助.

联系人简介: 唐亚文, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料的制备及应用方面的研究. E-mail: tangyawen@njnu.edu.cn

它能与  $\text{PdCl}_2$  形成稳定的六元螯合物<sup>[19]</sup>, 这就为 EDTMPA 功能化修饰 Pd 纳米材料提供了可能性. 基于此, 本文经 EDTMPA 辅助合成了碳载 Pd 催化剂(Pd/C-1), 催化性能测试实验结果表明, 其对 4-NP 和 RhB 具有良好的催化加氢性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

Vclean XC-72 活性炭购于美国 Cabot 公司;  $\text{PdCl}_2$  (纯度  $\geq 99.9\%$ ) 购于上海笛柏化学品技术有限公司; 乙二胺四亚甲基膦酸购于山东泰和水处理剂公司; 对硝基苯酚(4-NP)、罗丹明 B(RhB)、碳酸钠和硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ ) 购于上海化学试剂有限公司; 其它试剂均为分析纯, 使用前未经过进一步纯化; 所有溶液均用蒸馏水配制.

### 1.2 实验过程

将 26.6 mg XC-72 活性炭加入 10 mL 水中, 超声分散 1 h, 依次加入 1 mL 0.05 mol/L EDTMPA 和 1 mL 0.05 mol/L  $\text{PdCl}_2$  水溶液, 超声 1 h, 用 1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调节  $\text{pH}=10$ , 最后缓慢加入 5 mL 0.1 mol/L  $\text{NaBH}_4$ , 继续超声 1 h. 反应液分别用蒸馏水和乙醇离心、洗涤数次, 于 60 °C 真空干燥, 制得 Pd 负载量为 20% 的 Pd/C 催化剂(记为 Pd/C-1). 采用 Pd 负载量同样为 20% 的商业化 Pd/C 催化剂(Pd/C, Johnson Matthey Chemicals Ltd.)作为对比.

### 1.3 催化剂的表征

透射电子显微镜(TEM)及 EDS 能谱分析采用 200 kV 分析型 JEOL JEM-2100 F 透射电子显微镜(日本 JEOL 公司). X 射线衍射(XRD)分析采用 D/max-rC 型转靶 XRD 仪(日本理学公司)进行, 靶电压 40 kV, 电流 100 mA, Cu  $K\alpha$  射线源, 波长 0.154 nm. 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)在 UV 3600 型紫外-可见光谱仪(日本 Shimadzu 公司)上于 1 cm 宽的石英池中进行扫描. X 射线光电子能谱(XPS)测试在 Thermo VG Scientific ESCALAB 250 型光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)上进行, 分析室真空度为  $10^{-7}$  Pa, 结合能通过  $\text{C}_{1s}$  284.6 eV 校准.

### 1.4 催化加氢反应

在不同温度下, 依次将一定量的 RhB(或 4-NP)和  $\text{NaBH}_4$  注入到 1 cm 宽的石英池中, 然后注入 0.4 g/L Pd/C 溶液, 采用紫外-可见光谱对还原进程进行监测. 温度控制通过恒温水浴槽与紫外光谱仪联用实现.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应机理讨论

将 0.5 mL 0.05 mol/L EDTMPA 溶液( $\text{pH}=1.9$ )与 0.5 mL 0.5 mol/L  $\text{PdCl}_2$  溶液( $\text{pH}=1.9$ )混合, 再加入 10 mL 乙醇, 配制水/乙醇混合溶液(体积比 1:10), 有黄色 EDTMP-Pd<sup>II</sup> 配合物生成<sup>[20]</sup>. 图 2(A)为在  $\text{PdCl}_2$  溶液中加入 EDTMPA 前后的紫外光谱图. 可见,  $\text{PdCl}_2$  溶液在 207 和 235 nm 处有

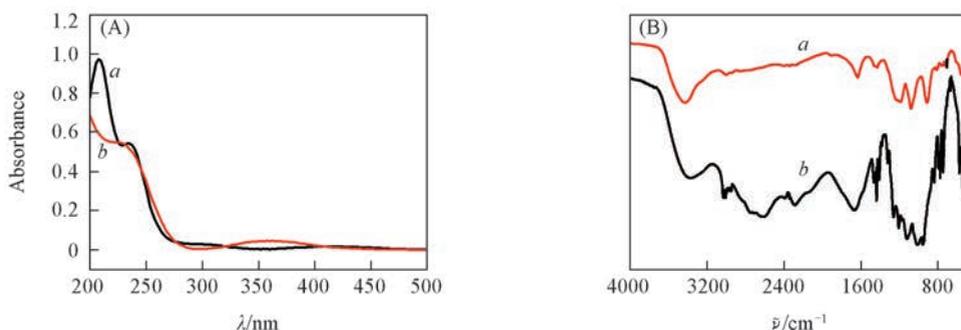


Fig.2 UV-Vis absorption spectra(A) of  $\text{PdCl}_2$  solution before(a) and after(b) adding EDTMPA, FTIR spectra(B) of EDTMP-Pd<sup>II</sup> complex(a) and EDTMP bulk(b)

特征吸收峰(谱线 *a*), 这是由于在  $\text{PdCl}_2$  溶液中存在着  $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  水解产物所致<sup>[7]</sup>, 加入 EDTMPA 后(谱线 *b*)位于 207 nm 处的特征吸收峰消失, 369 nm 处出现 1 个新的吸收峰, 证明溶液中的  $\text{Pd}^{2+}$  已经完全配位. 图 2(B) 是 EDTMP-Pd<sup>II</sup> 的傅里叶变换红外光谱图. 配合物在 950~1300  $\text{cm}^{-1}$  之间出现很强的磷酸基团特征吸收峰<sup>[21]</sup>, 与纯的 EDTMPA 吸收峰相似, 表明 EDTMPA 与  $\text{PdCl}_2$  之间存在相互作用.

图 3(A) 示出了在  $\text{PdCl}_2$  溶液中加入 EDTMPA 前后的线性扫描伏安曲线, 可以看出, 在加入

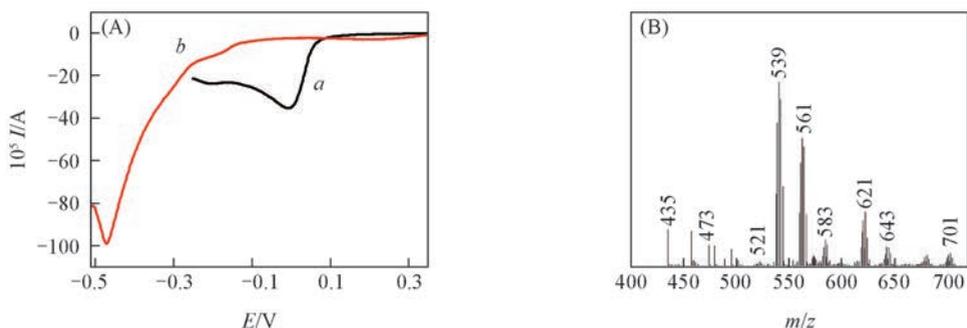


Fig.3 Linear sweeping voltammograms(A) of  $\text{PdCl}_2$  solution before(*a*) and after(*b*) adding EDTMPA and MS of EDTMP-Pd<sup>II</sup> solution(B)

EDTMPA后,  $\text{Pd}^{2+}$  的起始还原电位从 0.14 V 移到 -0.10 V, 负移了 0.24 V, 说明  $\text{Pd}^{2+}$  与 EDTMPA 形成了配合物, 导致  $\text{Pd}^{2+}$  的还原电极电势负移. 图 3(B) 为 EDTMPA 与  $\text{PdCl}_2$  混合溶液的电喷雾质谱图, 可见在  $m/z$  为 539 处有强烈的吸收峰, 表明 EDTMPA 与  $\text{PdCl}_2$  形成了稳定的六元螯合物 EDTMP-Pd<sup>II</sup>, 结构见图 4.

## 2.2 Pd/C 催化剂的表征

图 5(A) 为 Pd/C-1 催化剂的 XRD 谱图,  $2\theta$  为 40.1°, 46.7°, 68.1° 和 82.1° 处的谱峰分别对应于 Pd(111), Pd(200), Pd(220) 和 Pd(311) 的晶面衍射峰, 表明 Pd/C 催化剂中的 Pd 具有面心立方晶体结构. 由 Scherrer 方程计算出 Pd/C-1 催化剂中 Pd 纳米粒子的平均粒径为 3.1 nm. 图 5(B) 为 EDTMP (谱线 *a*) 和 Pd/C-1 催化剂(谱线 *b*) 的红外光谱图, 图中存在 P—O(1448  $\text{cm}^{-1}$ ) 和 P=O(1049  $\text{cm}^{-1}$ ) 的特征吸收峰, 这些膦酸根特征峰的出现证明 Pd 纳米粒子表面覆盖了膦酸官能团. 图 5(C) 和图 5(D) 分别为 Pd/C-1 催化剂的 TEM 照片和相应的测量 100 个 Pd 粒子所作的粒径大小分布图. TEM 统计数据显示, Pd/C-1 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径  $d_i = 2.7$  nm, 与 XRD 数据基本相符, 低于无 EDTMP 配位还原催化剂(15.5 nm)<sup>[22]</sup>、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)配位还原催化剂(4.4 nm) 和商业化的 Pd/C 催化剂(4.0 nm)<sup>[23]</sup>.

Pd/C-1 催化剂中 Pd 粒子的表面平均分散度  $D$ , 可以分别通过 Borodzinski 模型和 Bonarowska 模型<sup>[24]</sup> 计算获得:

$$d_{\text{vs}} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (1)$$

$$D = \frac{2.64}{(d_{\text{vs}}/d_{\text{at}})0.81} \quad (2)$$

式中:  $d_{\text{vs}}$  为 Pd 粒子的体表面平均粒径;  $d_i$  为由 TEM 粒子分布图统计得出的 Pd 粒子粒径;  $n_i$  为对应的 Pd 粒子数目;  $d_{\text{at}}$  为原子直径. 计算获得 Pd/C-1 催化剂中 Pd 粒子的分散度为 37.1%, 高于 E-TEK 公司

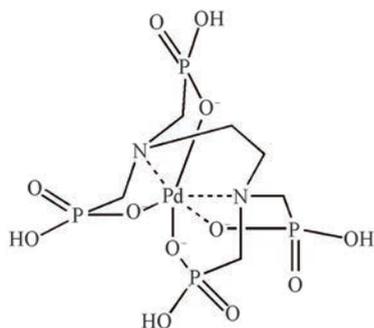
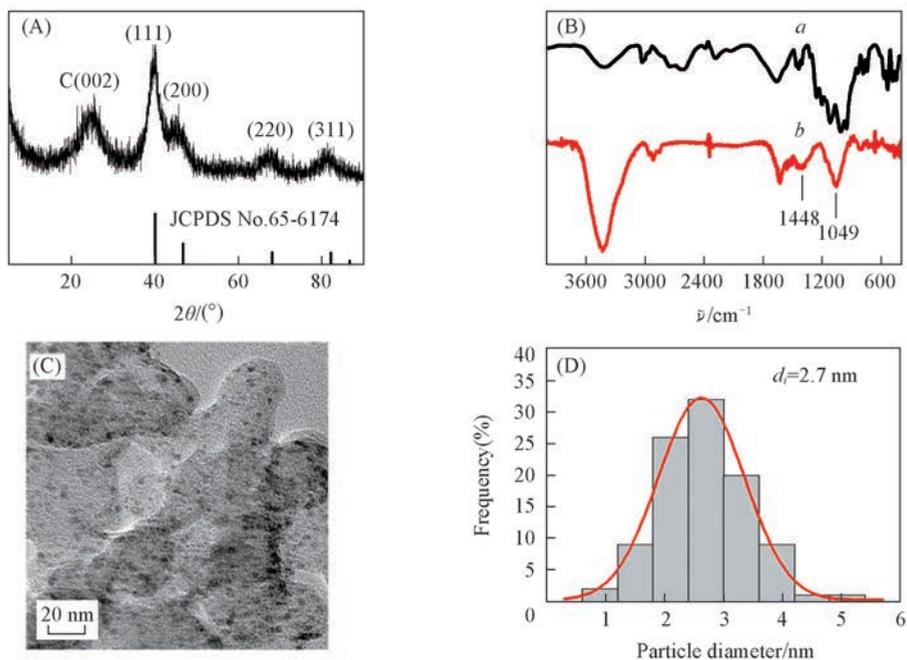


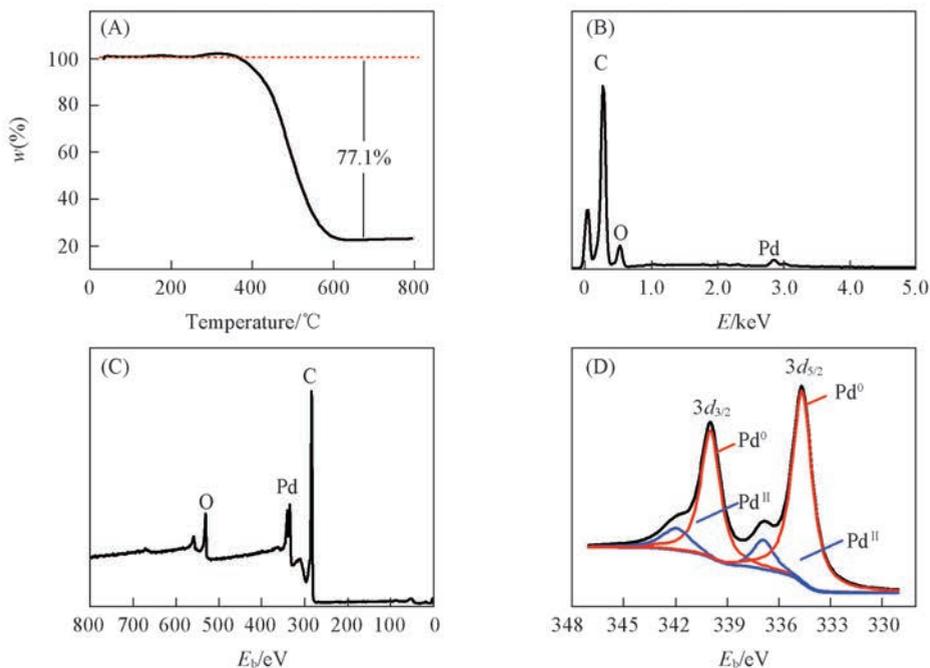
Fig.4 Structure of EDTMP-Pd<sup>II</sup> complex



**Fig.5** XRD patterns(A) of Pd/C-1, FTIR spectra(B) of EDTMP(a) and Pd/C-1(b), TEM image of Pd/C-1 catalyst(C) and the histogram of the Pd particle size distribution(D)

商业化同类型 20% 的 Pt/C 催化剂 ( $d_i = 2.8$  nm,  $D = 28.0\%$ )<sup>[24]</sup> 和 Johnson Matthey 公司 20% 的 Pd/C 催化剂 ( $d_i = 4.0$  nm,  $D = 27.3\%$ )。此结果表明, 通过 EDTMP 配位还原制得的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子拥有更好的分散度。

由 TG-DSC 曲线[图 6(A)]可见, 400 °C 以后的失重主要归因于 Pd 被氧化成 PdO 以及 C 被氧化成 CO<sub>2</sub>, 该材料失重为 77.1%, 经换算得出该材料含 Pd 载量为 19.90%, 与 ICP-AES 数据 (19.7%) 一致。图 6(B) 为 Pd/C-1 催化剂的 EDX 能谱图, 可以观察到有 C 元素和 Pd 元素峰, 但未出现 P 元素的能量峰, 这可能是由于表面吸附的膦酸基团含量较少所致。图 6(C) 为 Pd/C-1 的 XPS 谱图, 可知催化剂表面 Pd 与 C 的摩尔比分别为 2.53% 和 97.47%。由图 6(D) 所示 Pd 元素的 XPS 分析结果发现, 零价 Pd



**Fig.6** EDX(A), thermogravimetric curve(B) and XPS spectra(C,D) of Pd/C-1

的含量高达 82.77%.

### 2.3 催化剂的催化性能

2.3.1 罗丹明催化加氢 RhB 的催化加氢反应如图 7 所示<sup>[25]</sup>, 实验通过紫外-可见光谱监测 RhB 在 554 nm 处的特征吸收峰来监测催化加氢过程<sup>[9]</sup>. 图 8(A) 和图 8(C) 显示, 30 °C, 14 min 时, RhB 在 Pd/C-1 上的催化加氢速率要明显高于商业化 Pd/C 催化剂. 图 8(B) 和图 8(D) 表明, 在 30, 40, 50 和 60 °C 时, RhB 在 Pd/C-1 催化剂上的加氢反应速率常数分别为  $k_{30}=0.2865 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{40}=0.4057 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{50}=0.5577 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{60}=0.7566 \text{ min}^{-1}$ , 活化能为 27.18 kJ/mol; 而商业化 Pd/C 催化剂的  $k_{30}$  和  $k_{50}$  分别为 0.0275 和 0.1118  $\text{min}^{-1}$ ; 活化能为 57.12 kJ/mol, 是自制 Pd/C-1 催化剂的 2.10 倍. Pd/C-1 对 RhB 加氢的催化性能明显高于商业化 Pd/C 催化剂, 其原因可能是由于 Pd/C-1 中 Pd 纳米粒子拥有更高的分散度和更小的粒径; Pd/C-1 表面含有丰富的磷酸基团, 能够与 RhB 中的羧酸基团发生相互作用, 增加了 RhB 在催化剂表面的吸附量. 由 30 °C 时 RhB 催化加氢反应的照片可见, 14 min 时 Pd/C-1 催化体系由粉红变成无色[图 8(E)]; 而商业化 Pd/C 催化体系仍然显示出明显的 RhB 的红色[图 8(F)].

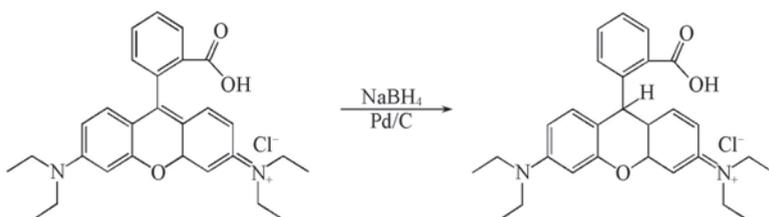


Fig.7 Schematic illustration of the hydrogenation process for RhB by  $\text{NaBH}_4$

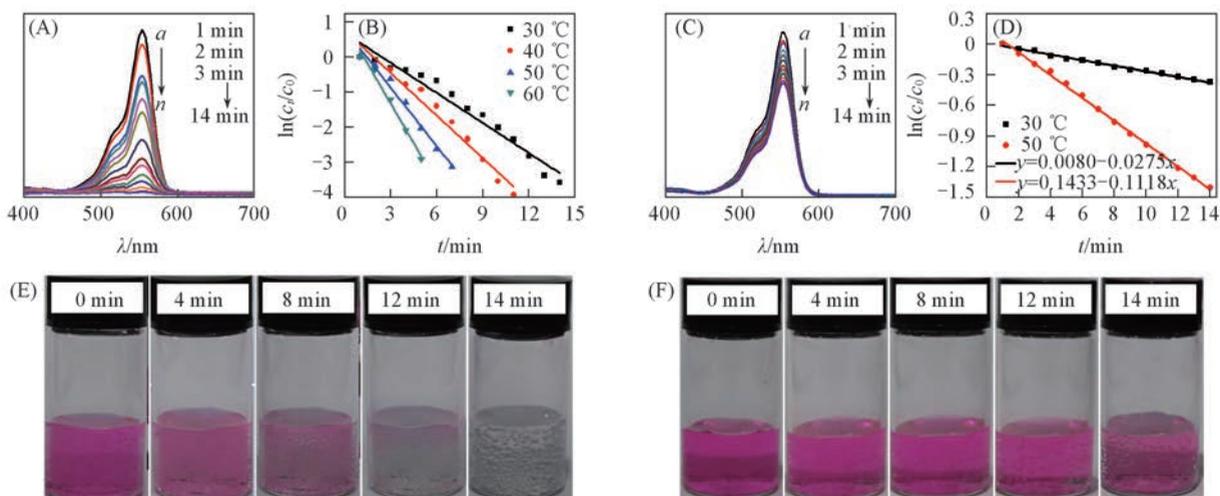
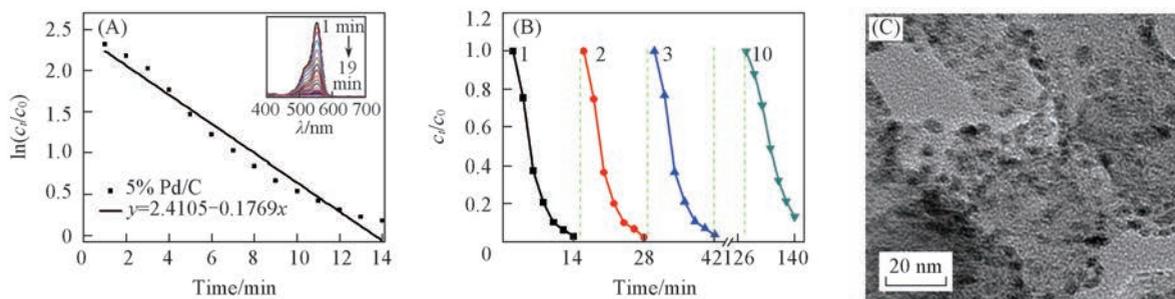


Fig.8 UV-Vis absorption spectra of RhB(A, C) during the reduction and the linear relationship between  $\ln(c_t/c_0)$  and reaction time( $t$ ) in reductions(B, D) catalyzed by Pd/C-1(A, B) and Pd/C(C, D) and the photographs of the reaction system with Pd/C-1(E) and Pd/C catalyst(F)

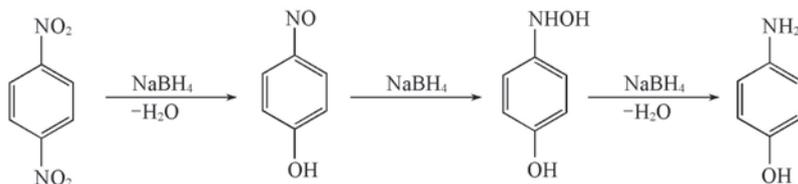
为了进一步证明磷酸功能化的 Pd/C-1 催化剂具有优异的催化性能, 制备了 Pd 负载量仅为 5% 的 Pd/C 催化剂(记为 Pd/C-2), 并对其催化性能进行了测试. 如图 9(A) 所示, RhB 加氢反应仅需要 19 min,  $k_{30}=0.1769 \text{ min}^{-1}$ , 是商业化商业化 Pd/C 催化剂的 6.4 倍. 负载量为 20% 的 Pd/C-1 催化剂循环使用 10 次以后, 其催化性能降低了 23%, 但仍明显优于商业化 Pd/C 催化剂. TEM 分析结果表明, 重复使用 10 次后的 Pd/C-1 催化剂中粒子未出现明显的团聚现象.

2.3.2 对硝基苯酚催化加氢 对硝基苯酚(4-NP)毒性大, 对水体有严重的污染, 已被列入中国环境优先控制污染物的“黑名单”, 而其还原产物对氨基苯酚(4-AP)却是一种非常有用的催化剂, 在药物、染料和橡胶等重要的制造业中得到广泛应用<sup>[26]</sup>. 4-NP 催化加氢的反应过程如图 10 所示<sup>[27]</sup>.

4-NP 的紫外吸收峰位于 317 nm 处, 加入  $\text{NaBH}_4$  后, 生成了对硝基苯酚钠, 溶液颜色由浅黄色变



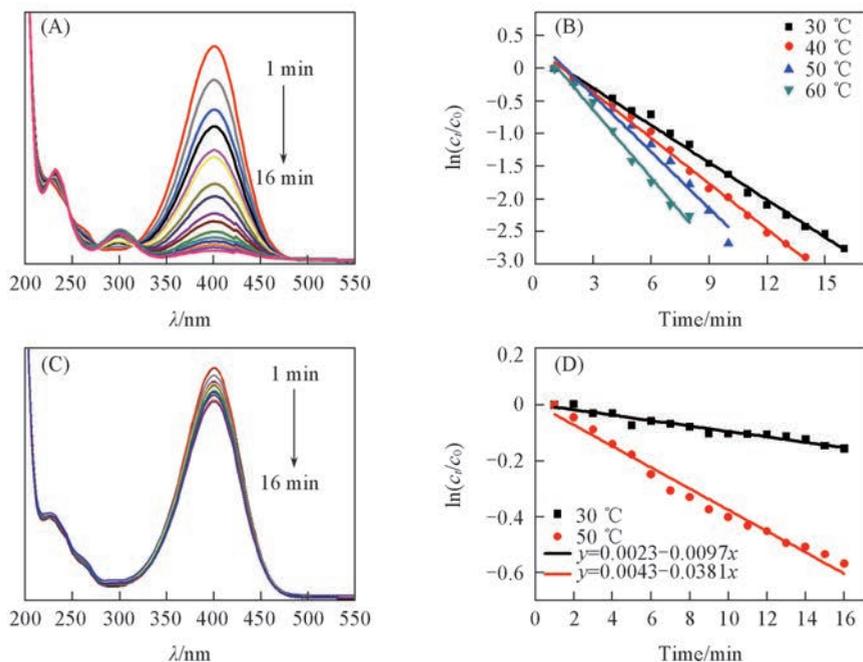
**Fig.9** Linear relationship between  $\ln(c_t/c_0)$  and reaction time( $t$ ) in reductions catalyzed by Pd/C-2(A), cycle tests of hydrogenation of RhB over 10 cycles using Pd/C-1(B) and TEM image of Pd/C-1 catalyst after 10 cycle tests(C)



**Fig.10** Schematic illustration of the stepwise hydrogenation process from 4-NP to 4-AP

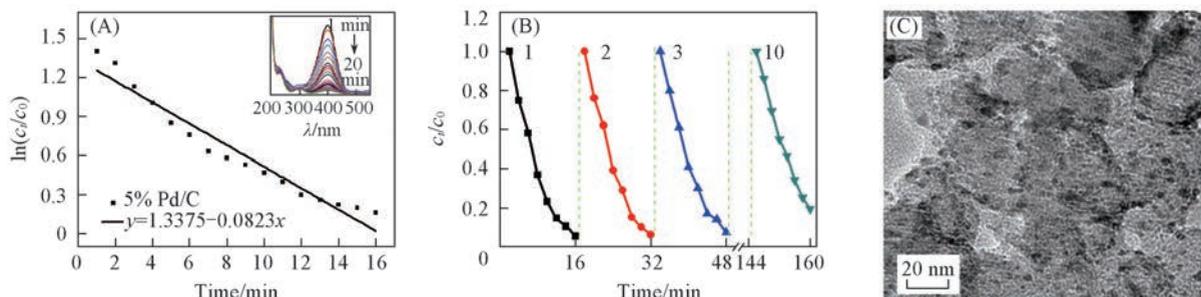
为黄色,吸收峰红移到 400 nm,而还原产物 4-AP 的吸收峰位于 300 nm 处<sup>[27]</sup>. 实验中通过追踪 400 nm 处 4-NP 的紫外特征吸收峰来考察催化剂的催化性能. 图 11(A)和图 11(C)分别为自制 Pd/C-1 和商业化 Pd/C 催化剂对对硝基苯酚催化还原的紫外光谱图. 在 30 °C 下, Pd/C-1 催化剂将 4-NP 完全还原需要 16 min, 其反应速率常数  $k_{30} = 0.1905 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{40} = 0.2325 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{50} = 0.2884 \text{ min}^{-1}$  和  $k_{60} = 0.3471 \text{ min}^{-1}$  [图 11(B)], 活化能为 16.79 kJ/mol. 相同条件下, 在商业化 Pd/C 催化剂上, 仅约 15% 的 4-NP 被还原, 其反应速率常数  $k_{30} = 0.0097 \text{ min}^{-1}$  [图 11(D)], 为自制 Pd/C-1 催化剂的 1/20; 活化能为 55.71 kJ/mol, 是 Pd/C-1 的 3.3 倍.

由图 12(A)可知, 4-NP 在负载量为 5% 的 Pd/C-2 催化剂上完成催化加氢反应仅需要 20 min,  $k_{30} = 0.0823 \text{ min}^{-1}$ , 是商业化 Pd/C 催化剂的 8.5 倍. 在循环使用 10 次以后, Pd/C-1 催化性能降低了



**Fig.11** UV-Vis absorption spectra of 4-NP(A, C) during the reduction at 30 °C, the linear relationship between  $\ln(c_t/c_0)$  and reaction time( $t$ ) in reductions catalyzed by Pd/C-1(A, C) and Pd/C(B, D)

26% [图 12(B)], 催化剂未出现聚集现象 [图 12(C)].



**Fig.12** Linear relationship between  $\ln(c_t/c_0)$  and reaction time( $t$ ) in reductions catalyzed by Pd/C-2(A), cycle tests of hydrogenation of 4-NP over 10 cycles using Pd/C-1(B) and TEM image of Pd/C-1 catalyst after 10 cycle tests(C)

### 3 结 论

EDTMPA 是具有很强配位能力的多齿配体, 能与  $\text{PdCl}_2$  形成稳定的六元螯合物 EDTMP-Pd<sup>II</sup>, 该螯合物的形成显著降低了 Pd<sup>II</sup> 的氧化还原电极电势. 用  $\text{NaBH}_4$  一步还原 EDTMP-Pd<sup>II</sup>, 可以制备得到平均粒径为 2.7 nm、分散度为 37.1% 的磷酸功能化 Pd/C 催化剂. 紫外光谱测试结果表明, 该催化剂对 RhB 和 4-NP 的加氢具有优异的催化性能, 明显优于同类的商业化催化剂.

### 参 考 文 献

- [1] Xie Y. J., Yan B., Xu H. L., Chen J., Liu Q. X., Deng Y. H., Zeng H. B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 8845—8852
- [2] Ramalingam B., Khan M. M. R., Mondal B., Mandal A. B., Das S. K., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2015**, 3, 2291—2302
- [3] Chook S. W., Chia C. H., Chan C. H., Chin S. X., Zakaria S., Sajab M. S., Huang N. M., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 88915—88920
- [4] Fiurasek P., Reven L., *Langmuir*, **2007**, 23, 2857—2866
- [5] Luo M. H., Xia K. J., Zhou G. H., Ge W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(12), 2268—2274 (罗明洪, 夏克坚, 周光华, 葛文. 高等学校化学学报, **2016**, 37(12), 2268—2274)
- [6] Zou T., Yi Q. F., Zhang Y. Y., Deng Z. L., Lei M., Zhou X. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(1), 101—107 (邹涛, 易清风, 张媛媛, 邓中梁, 雷鸣, 周秀林. 高等学校化学学报, **2017**, 38(1), 101—107)
- [7] Zhou W. J., Zhou Y., Zhang X. Z., Zeng B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(4), 669—673 (周文俊, 周宇, 张霞忠, 曾彬. 高等学校化学学报, **2016**, 37(4), 669—673)
- [8] Shi X. B., Li L., Gao H. Y., Wu Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(11), 2335—2341 (施信波, 李琳, 高海洋, 伍青. 高等学校化学学报, **2015**, 36(11), 2335—2341)
- [9] Liu Z. Y., Fu G. T., Zhang L., Yang X. Y., Liu Z. Q., Sun D. M., Xu L., Tang Y. W., *SCI. Rep.*, **2016**, 6, 32402—32412
- [10] Mao B. Q., An Q. D., Zhai B., Xiao Z. Y., Zhai S. R., *RSC Adv.*, **2016**, 6, 47716—17770
- [11] Fu G. T., Tao L., Zhang M., Chen Y., Tang Y. W., Lin J., Lu T. H., *Nanoscale*, **2013**, 5, 8007—8014
- [12] Obeid L., Kolli N. E., Talbot D., Welschbillig M., Bée A., *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**, 457, 218—224
- [13] Fu G. T., Ding L. F., Chen Y., Lin J., Tang Y. W., Lu T. H., *CrystEngComm*, **2014**, 16, 1606—1610
- [14] Li H., Sun G., Jiang Q., Zhu M., Sun S., Xin Q., *J. Power Sources*, **2007**, 172, 641—649
- [15] Wang K., Xu L., Chen H. Z., Qiao H. Y., Chen C., Zhang N., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(4), 723—727 (王凯, 徐力, 陈恒泽, 乔慧颖, 陈超, 张宁. 高等学校化学学报, **2016**, 37(4), 723—727)
- [16] Zhu Y., Kang Y. Y., Zou Z. Q., Zhou Q., Zheng J. W., Xia B. J., Yang H., *Fuel Cells*, **2008**, 10(5), 802—805
- [17] Mazumder V., Sun S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4588—4589
- [18] Zhang L. L., Tang Y. W., Bao J. C., Lu T. H., Li C., *J. Power Sources*, **2006**, 162(1), 177—179
- [19] Liang Y., Zhou Y., Ma J., Zhao Y. J., Chen Y., Tang Y. W., Lu T. H., *Appl. Catal. B*, **2011**, 103(3/4), 388—396
- [20] Fiurasek P., Reven L., *Langmuir*, **2007**, 23, 2857—2866
- [21] Wang X., Zhang L. L., Tang Y. W., Gao Y., Lu T. H., *Journal of Nanjing Normal University*, **2008**, 31(1), 139—140 (王新, 张玲玲, 唐亚文, 高颖, 陆天虹. 南京师大学报(自然科学版), **2008**, 31(1), 139—140)
- [22] Chen Z. D., Tang J. L., Chen Z. X., Xu J., Wang W. C., Cao J. Y., *Fine Chemicals*, **2012**, 29(7), 665—669 (陈智栋, 汤佳丽, 陈转霞, 许娟, 王文昌, 曹剑瑜. 精细化工, **2012**, 29(7), 665—669)

- [23] Xie G. F., Lu T. H., Yang G. X., Chen Y., Zhou Y. M., Tang Y. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, 32(6), 1373—1377(谢国芳, 陆天虹, 杨改秀, 陈煜, 周益明, 唐亚文. 高等学校化学学报, **2011**, 32(6), 1373—1377)
- [24] Tang Y. W., Zhang L. L., Wang X., Bao J. C., Zhou Y. M., Lu L. D., Lu T. H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2009**, 25(2), 239—242
- [25] Xuan S. H., Wang Y. X. J., Yu J. C., Leung K. C. F., *Langmuir*, **2009**, 25, 11835—11843
- [26] Li Y., Wang W. X., Xia K. Y., Zhang W. J., Jiang Y. Y., Zeng Y. W., Zhang H., Jin C. H., Zhang Z., Yang D. R., *Small*, **2015**, 11, 4745—4752
- [27] Zhang H., Yan X. H., Huang Y. D., Zhang M. R., Tang Y. W., Sun D. M., Xu L., Wei S. H., *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 396, 812—820
- [28] Duan B., Liu F., He M., Zhang L. N., *Green Chem.*, **2014**, 16, 2835—2845

## Preparation of Phosphoric Acid-functionalized Pd/C Catalyst by Coordination Reduction and Its Application<sup>†</sup>

YAN Xiaohong, GE Xia, ZHANG Lin, QI Lijuan, LIU Yang,  
WEI Shaohua, ZHU Xiaoshu, TANG Yawen\*

(*Jiangsu Key Laboratory of New Power Batteries*,

*Jiangsu Collaborative Innovation Center of Biomedical Functional Materials*,

*School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China*)

**Abstract** We presented a one-step reduction approach to the synthesis of highly dispersed and ultrafine phosphonate functionalized Pd nanoparticles supported by carbon (Pd/C) using XC-72 as the catalyst support, ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid (EDTMPA) as both coordination agent and stabilizer, palladium chloride (PdCl<sub>2</sub>) as the precursor and sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) as the reducing agent, respectively. Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis results indicated that the average particle size and the dispersion degree in the Pd/C catalysts are 2.7 nm and 37.1%, respectively, much higher than those of the commercial catalysts. The activation energy of catalytic hydrogenation for rhodamine (RhB) and *p*-nitrophenol (4-NP) for the obtained catalyst are calculated to be 27.1 and 16.9 kJ/mol, respectively, obviously lower than those in the commercial Pd/C catalyst (57.2 and 55.7 kJ/mol).

**Keywords** Pd/C catalyst; Ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid (EDTMPA); Complex; Catalytic degradation

(Ed.: V, Z, K)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21376122, 21576139).