

引用:李擎,余行康,董昱,等. 调控 TiO_2 纳米管阵列管径以增强负载纳米钯催化剂的 Heck 反应性能[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2026, 39(3): 404-414.

Citation: LI Qing, YU Xingkang, DONG Yu, MA Juanjuan, LIU Lin. Tuning the diameter of TiO_2 nanotube arrays to enhance the Heck reaction performance of supported nano palladium catalysts[J]. Journal of Liaocheng University (National Science Edition), 2026, 39(3): 404-414.

文章编号 1672-6634(2026)03-0404-11

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025100008

调控 TiO_2 纳米管阵列管径以增强负载纳米钯催化剂的 Heck 反应性能

李擎,余行康,董昱,马娟娟,刘霖

(江苏海洋大学 环境与化学工程学院,江苏 连云港 222000)

摘要 Heck 反应是一类重要的高原子经济性 C—C 偶联反应,催化剂的选择对反应效率和选择性起决定作用。针对多相催化中存在的传质限制问题,提出了一种通过调控 TiO_2 纳米管阵列管径以增强负载钯(Pd)催化剂的 Heck 反应性能的策略。采用高压阶梯升压阳极氧化法制备了具有大管径(内径约 154 nm)的阳极氧化 TiO_2 纳米管阵列(ATNTs)载体。随后采用光化学还原法,将平均粒径约 6.24 nm 的 Pd 纳米颗粒均匀负载于纳米管内外壁。在碘苯与丙烯酸甲酯的 Heck 反应中,所制备的 Pd@ATNTs 表现出优异的催化活性,反应在 60 min 内即可完全转化,转化频率高达 409 h^{-1} 。该催化剂易于回收,在连续六次循环反应后其催化活性未见显著衰减,表现出优异的循环稳定性。

关键词 二氧化钛纳米管阵列;纳米钯;Heck 反应;非均相催化

中图分类号 O643.36;O621.25

文献标志码 A **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**



本文电子版文后有增强出版内容。

Tuning the diameter of TiO_2 nanotube arrays to enhance the Heck reaction performance of supported nano palladium catalysts

LI Qing, YU Xingkang, DONG Yu, MA Juanjuan, LIU Lin

(School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222000, China)

Abstract The Heck reaction is a pivotal class of high-atom-economy carbon-carbon coupling transformations, where the selection of catalyst is decisive for determining both efficiency and selectivity. To address the mass transfer limitations inherent in heterogeneous catalysis, this study proposes a strategy to enhance the performance of supported palladium catalysts in the Heck reaction by modulating the pore diameter of TiO_2 nanotube arrays. Anodic TiO_2 nanotube array (ATNTs) supports featuring large pore diameters with inner diameter of about 154 nm were fabricated via a high-voltage stepwise anodization method. Subsequently, Pd nanoparticles with an average size of approximately 6.24 nm were uniformly deposited onto the inner and outer walls of the nanotubes using a photochemical reduction technique. In the Heck cou-

收稿日期:2025-10-28

基金项目:江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究重大项目(24KJA430009)资助

通信作者:刘霖,男,汉族,博士,教授,江苏“六大人才高峰”高层次人才,研究方向:绿色催化材料,E-mail:liulin@jou.edu.cn。

pling of iodobenzene with methyl acrylate, the as-prepared Pd@ATNTs catalysts exhibited exceptional catalytic activity, achieving complete conversion within 60 minutes with turnover frequency of 409 h⁻¹. Furthermore, the catalyst demonstrated facile recoverability and excellent cyclic stability, maintaining its activity without significant attenuation after six consecutive reaction cycles.

Keywords TiO₂ nanotube arrays; Pd nanoparticles; Heck reaction; heterogeneous catalysis

0 引言

Heck 反应作为有机合成中关键的碳-碳偶联过程,在制药、农用化学品及材料科学等领域具有不可替代的地位^[1-2]。传统的 Heck 反应通常在均相催化剂〔如 Pd(PPh₃)₄ 和 RhCl(PPh₃)₃〕作用下,通过芳基卤化物与烯烃的交叉偶联实现碳-碳键的形成^[3-4]。然而,均相催化剂普遍存在循环性不佳和稳定性不足的问题^[5]。相比之下,多相催化剂在选择性、可重复使用性及操作简便性方面展现出显著优势^[6-7]。其中,负载于各类载体上的钯(Pd)基催化剂因其优异的催化效率和稳定性,已成为该领域的研究热点^[8-9]。为提升催化剂的稳定性、抑制活性组分团聚并实现催化剂的循环利用,近年来研究者们致力于将 Pd 纳米颗粒(Pd NPs)沉积于多种基质(如活性炭、金属氧化物、沸石、金属有机框架和聚合物)上,开发高效非均相催化体系^[10-11]。然而,尽管取得了显著进展,许多负载型催化剂在实际应用中仍面临活性位点流失、纳米颗粒团聚以及传质效率低下等挑战^[12],这表明催化剂载体的宏观结构设计是决定其最终性能的关键瓶颈。

TiO₂ 基纳米材料凭借其易得性、低成本、无毒性、高耐腐蚀性、优异的氧化还原特性、热稳定性和化学稳定性^[13-14],已在多个领域(包括双金属氧化物合成、超级电容器和太阳能电池)获得广泛应用并成为研究热点^[15-16]。尤为重要的是,TiO₂ 被认为是负载贵金属纳米催化剂的理想载体^[17]。因此,众多研究聚焦于深入探索 TiO₂ 的不同形貌特征(如纳米颗粒、纳米棒、纳米纤维和纳米管)对 Pd NPs 负载行为的影响^[18]。在众多 TiO₂ 纳米结构中,阳极氧化 TiO₂ 纳米管阵列(ATNTs)不仅继承了 TiO₂ 优异的化学和热稳定性,其高度有序的一维通道结构还赋予了其较大的比表面积。更重要的是,这种阵列结构与 Ti 基底的一体化结合,有效避免了传统粉末催化剂在回收分离过程中活性组分流失及回收困难的问题,为实现催化剂的高效可循环利用提供了理想的平台^[19]。

尽管 ATNTs 作为催化剂载体具有上述优势,但其催化性能的潜力远未被充分挖掘。以往的研究多集中于材料的制备本身^[20],而忽略了对其宏观几何结构(如管径和管长)进行精细调控以优化催化微环境的重要性。如增大 ATNTs 管径,可从多个层面协同提升负载型催化剂的综合性能,且这种提升并非仅源于 Pd 负载量的简单线性增加。这种“开放通道”的设计理念旨在解决多相催化中的几个基本问题:(1) 优化传质动力学,在液相催化反应中,尤其当涉及大体积底物时,狭窄的纳米孔道常因空间位阻产生显著的内部传质限制,使得孔道深处的活性位点难以被充分利用,大管径结构能构建低阻力的传质通道,促进反应物向活性位点的扩散及产物的脱附,从而显著提高催化剂的表观活性和有效利用率;(2) 最大化活性位点的可及性,大管径确保了几乎所有的内壁表面对于反应物分子都是完全可及的,这不仅有利于实现更高的有效负载量,还能促进 Pd NPs 在光还原过程中更均匀地分散,避免在孔口堆积,从而提升活化活性位点的利用效率;(3) 调控纳米限域与稳定性,大管径结构有望提供一种“适度”的限域环境,既能有效抑制 Pd NPs 在反应过程中的迁移和团聚,保证催化剂的循环稳定性,又不会因过度限域而牺牲必要的传质效率,从而在活性与稳定性之间取得理想的平衡。

鉴于阳极氧化法对纳米管形貌的可控性高,且施加的电势与纳米管直径在较高电压范围内呈线性正相关^[21]。因此,本研究采用高压阶梯升压阳极氧化策略,可控制备一系列大管径(外径约 316 nm)的 ATNTs 载体。随后,采用光化学还原法在其上均匀负载 Pd NPs。以碘苯与丙烯酸甲酯的 Heck 偶联反应为模型,研究了纳米管管径这一结构参数与催化剂性能之间的构效关系,见图 1。本工作旨在验证通过设计载体宏观结构来优化多相催化性能的可行性,为开发新型高性能、易回收的一体化催化剂提供新的思路和实验依据。

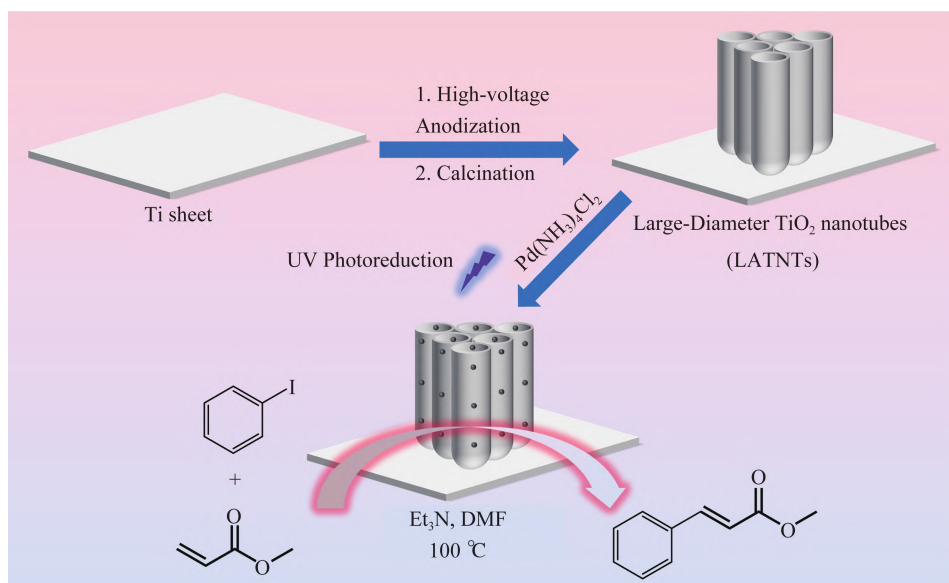


图1 Pd@ATNTs 催化剂的制备路线及其在 Heck 反应中的应用

Fig. 1 Preparation route of the Pd@ATNTs catalyst and application to the Heck reaction

1 实验部分

1.1 实验材料

二氯四氨合钯($[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$)购自毕得医药。试剂级碘苯和丙烯酸甲酯由上海麦克林生化科技有限公司提供。其它芳基卤化物及烯烃底物亦购自商业渠道。所有化学品均为分析纯或试剂级,使用前未经进一步纯化。

1.2 大管径 ATNTs 的制备

本研究中的 ATNTs 通过阳极氧化法在钛箔上制备^[22],其制备过程主要包括基底预处理、阳极氧化和高温煅烧三个步骤。

(1) 基底预处理:将高纯钛箔切割为适当尺寸,依次在丙酮、乙醇和去离子水中各超声清洗 15 min,以有效去除表面油污和杂质。将洁净的钛箔浸入体积比为 1 : 1 : 3 的 HNO_3 、 HF 与去离子水的混合溶液中进行化学抛光 15 s。处理后的样品均用去离子水冲洗干净,并在空气中自然干燥备用。

(2) 阳极氧化:阳极氧化采用 Chroma 62000P 型可编程直流电源供应器,在双电极电解池中进行,以预处理后的钛箔为工作电极(阳极),高纯石墨片为对电极(阴极),两极间距固定为 3 cm。电解液为含体积分数为 10% H_2O 的 0.2 mol/L HF 乙二醇溶液,反应温度通过低温水浴精确控制在 5 °C。为获得不同管径的纳米管阵列,采用了两种阳极氧化模式:① 恒压法(50 和 150 V 样品):分别在 50 和 150 V 的恒定电压下进行阳极氧化,持续时间为 30 min;② 阶梯升压法(300 V 样品):为制备大管径纳米管并降低高电压下常见的电介质击穿风险,采用阶梯升压的程序控制策略。升压程序为:以 150 V 为起始电压,每隔 450 s 将电压提升 50 V,直至达到最终电压 300 V,总氧化时间同样为 30 min。阳极氧化结束后,所有样品用去离子水冲洗,并在空气中自然干燥。此时得到的为非晶态 ATNTs,依据最终施加电压将其标记为 ATNTs- x ($x = 50, 150$ 和 300 V)。

(3) 高温煅烧结晶:为将非晶态的 ATNTs 转化为热稳定性更高的锐钛矿相 ATNTs,将所有非晶态 ATNTs- x 样品置于马弗炉中,在空气气氛下以 5 °C/min 的升温速率加热至 450 °C,并在此温度下煅烧 2 h。经热处理后,样品完成晶相转变。

1.3 Pd NPs 负载大管径 ATNTs 的制备

将 ATNTs- x 置于 50 mL 浓度为 1 mmol/L $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 的甲醇/水混合溶液(体积比为 1 : 4)中。在室温真空环境中进行磁力搅拌浸渍 1 h。随后,将浸渍后的 ATNTs 样品连同前驱体溶液一同转移至石英

反应管中。搅拌条件下,以 500 W 汞灯作为紫外光源进行光化学还原。将样品正反面交替辐照,各辐照 2 次,每次辐照时长 10 min(即总辐照时间 40 min)。光还原反应完成后,取出负载有 Pd NPs 的样品,去离子水反复洗涤以去除残留离子及未反应的物种。最后,将样品置于 60 °C 真空干燥,得到 Pd@ATNTs-*x* 催化剂。制备过程中各阶段样品的光学图像见图 S1。

1.4 材料表征

采用荷兰帕纳科(PANalytical)X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对材料的晶体结构进行分析。用日本电子 JSM-7600F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察材料的微观形貌。样品的精细结构采用日本电子 JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)进行分析。材料的表面元素组成及化学态通过赛默飞世尔 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行分析。Pd 含量使用赛默飞世尔 iCAP 6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定。Heck 反应产物的定量分析在安捷伦 7820A 型气相色谱仪(GC)上完成。色谱柱为 DB-5 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),载气为高纯 N₂(流速 1.0 mL/min)。进样口和检测器温度分别为 250 和 300 °C,分流比为 10:1。柱温程序:60 °C 保持 0.5 min,随后以 20 °C/min 速率升至 280 °C,并保持 1 min。

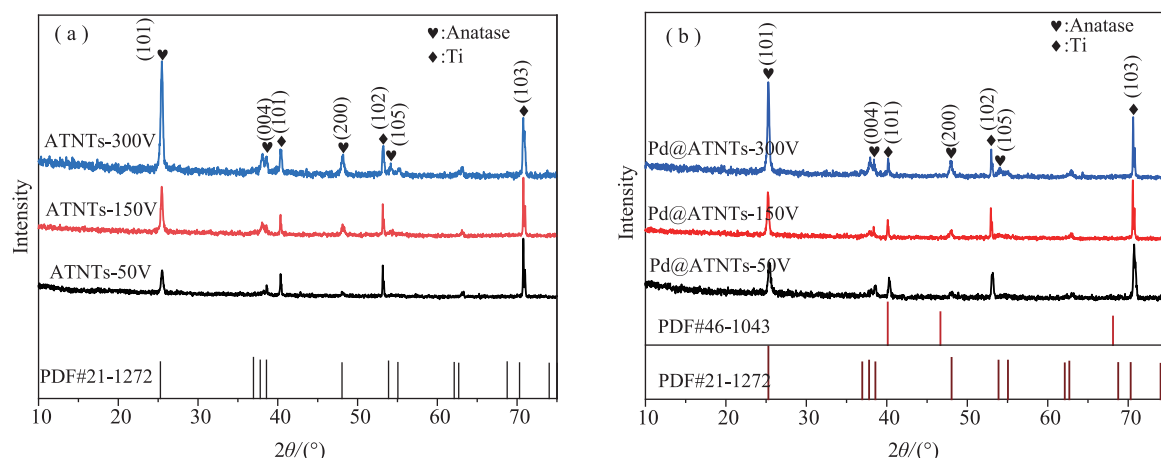
1.5 催化性能研究

以碘苯与丙烯酸甲酯的 Heck 偶联反应作为模型反应,在 10 mL 反应管中,碘苯(1 mmol)、丙烯酸甲酯(1.5 mmol)、三乙胺(Et₃N, 1.5 mmol)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 2 mL)均匀混合,再加入 4 cm²(双面 1 cm × 2 cm)的 Pd@ATNTs 催化剂,于 100 °C 油浴中磁力搅拌反应(图 S2)。通过 GC 监测反应进程。转化率根据碘苯的消耗量确定,转化频率(TOF, h⁻¹)通过公式 $R = n_{\text{conv}} / (n_{\text{Pd}} \times t)$ 计算。其中 R 为 TOF; n_{conv} 为反应转化的摩尔量; n_{Pd} 为参与反应 Pd 活性位点的摩尔量; t 为反应时间。循环实验:反应结束后,用镊子取出片状催化剂,依次用 DMF 和去离子水洗涤,60 °C 真空干燥后用于下一次循环反应。

2 结果和讨论

2.1 材料表征

2.1.1 晶体结构分析。为确定所制备材料的晶相结构,测试了不同阶段的样品的 XRD 图谱。如图 2(a)所示,所有经过 450 °C 高温煅烧的 ATNTs-*x* 样品均呈现出一系列清晰的衍射峰,这些衍射峰的位置与锐钛矿相 TiO₂ 的标准 JCPDS 卡片(No. 21-1272)一致,表明非晶态前驱体已成功转变为晶态锐钛矿相 TiO₂ 结构^[23]。值得注意的是,(101)晶面衍射峰强度随阳极氧化电压升高而显著增强。文献表明,锐钛矿晶核主要形成于纳米管底部及管壁区域;阳极氧化电压的增加通常会导致纳米管胞尺寸及管壁厚度增大,这可能为晶粒生长提供更有利的条件,进而增强衍射峰强度^[24]。在负载 PdNPs 后, Pd@ATNTs-*x* 催化剂的 XRD 图



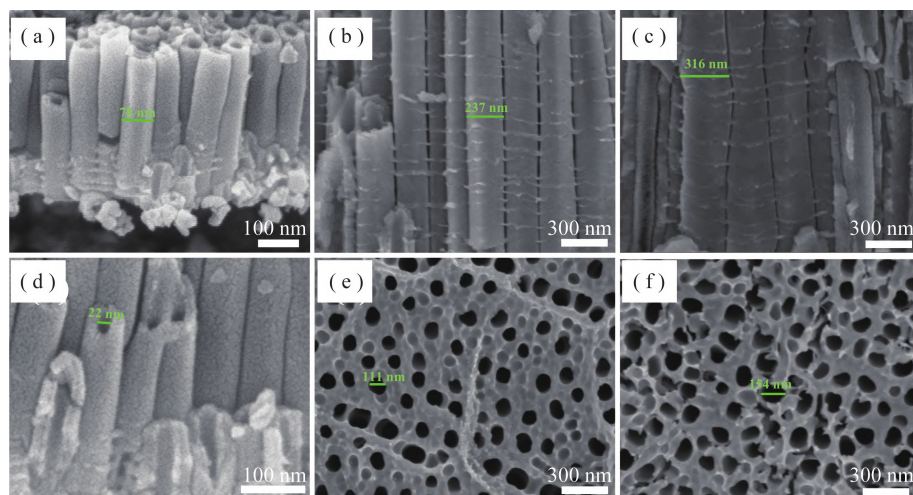
注:(a) ATNTs-*x*; (b) Pd@ATNTs-*x*。

图2 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of samples

谱[图 2(b)]并未出现任何明显归属于金属 Pd 的特征衍射峰。结合 ICP-OES 测定的较低单位面积 Pd 负载量数据(Pd@ATNTs-50V: 4.50×10^{-4} mmol/cm; Pd@ATNTs-150V: 8.15×10^{-4} mmol/cm; Pd@ATNTs-300V: 1.15×10^{-3} mmol/cm), 表明负载的 Pd NPs 颗粒尺寸较小且在载体表面呈高分散状态, 其衍射信号强度低于仪器的检测限^[25]。因此, XRD 结果间接印证了光还原法可成功制备具有高分散活性组分的催化剂。

2.1.2 形貌与微观结构表征。为系统考察催化剂载体的几何结构及活性组分的负载情况, 通过 FESEM 对不同电压下制备的 ATNTs 载体进行了形貌分析。如图 3 所示, 所有样品均呈现出高度有序且开口均一的纳米管阵列结构。管径尺寸表现出对阳极氧化电压的强烈依赖性。图 3(a~c)显示, 随着阳极氧化电压从 50 V 升至 300 V, 纳米管的外径显著增大(分别为 78、237 和 316 nm)。相应地, 图 3(d~f)表明纳米管内径也随电压升高而增加(分别为 22、111 和 154 nm)。这一结果定量证实了通过调控阳极氧化电压, 可以精确地控制纳米管径的尺寸。根据氧气泡模板与流动模型, 更高的阳极氧化电压会产生更强的电子电流和更厚的势垒层, 迫使氧化物围绕更大的氧气泡发生塑性流动, 最终形成更大直径的纳米管结构^[26-27]。

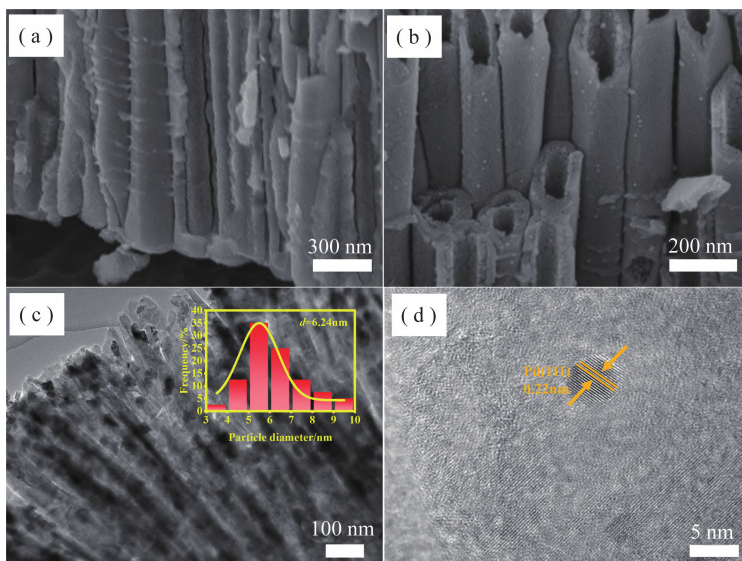


注: (a, d) ATNTs-50V; (b, e) ATNTs-150V; (c, f) ATNTs-300V。(a~c) 外径; (d~f) 内径。

图 3 不同电压下制备样品的 FESEM 图

Fig. 3 FESEM images of samples prepared under different voltages

图 4 展示了 ATNTs-300V 和 Pd@ATNTs-300V 结构特征和微观形貌。图 4(a) 的 FESEM 图像显示了 ATNTs-300V 呈现典型双层纳米管结构。这种结构可能源于阳极氧化过程中, 在阴离子污染层和阻挡氧化层界面处发生的析氧反应, 产生的氧气持续积累易引发界面分层, 从而形成独特的双层形貌^[28-29]。Pd@ATNTs-300V 的 FESEM 图像[图 4(b)]表明, Pd NPs 在 ATNTs-300V 纳米管的管壁内、外表面均实现了均匀分散。Pd@ATNTs-300V 的 TEM 照片[图 4(c)]进一步证实了 Pd NPs 在 TiO₂ 纳米管载体上的均匀负载。利用 Nano Measurer 软件对图像中超过 100 个 Pd NPs 进行粒径统计分析[粒径分布直方图见图 4(c)中的插图], 其平均粒径为 6.24 nm。图 4(d) 的 HR-



注: (a) ATNTs-300V 和 (b) Pd@ATNTs-300V 的 FESEM; (c~d) Pd@ATNTs-300V 和 Pd (111) 晶面的 HRTEM。

图 4 样品的形貌

Fig. 4 Morphologies of samples

TEM 图像显示,负载的 Pd NPs 具有清晰的晶格条纹。测量的晶面间距为 0.22 nm,与金属 Pd(Pd⁰)的(111)晶面标准间距相符^[30],证实了负载的 Pd NPs 具有良好的结晶性。Pd NPs 粒在载体表面的高度均匀分散性[图 4(b,c)]有助于增强其与 TiO₂ 载体间的相互作用,这对于提升催化剂的催化性能和整体结构稳定至关重要。

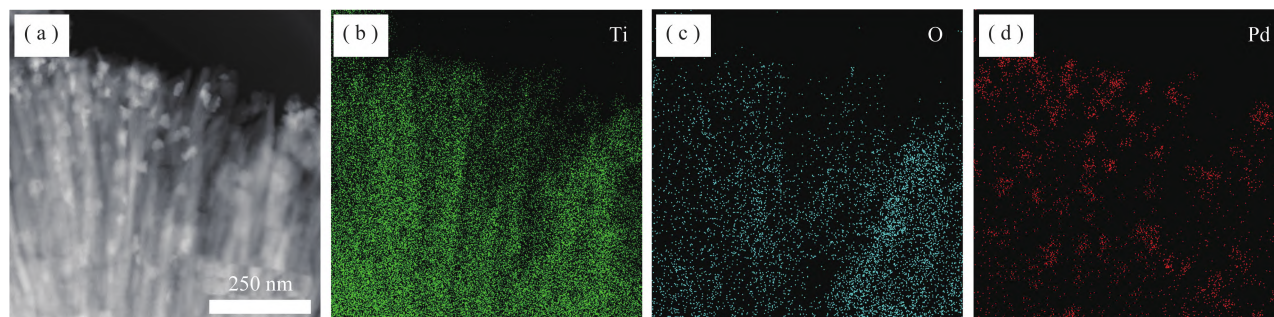
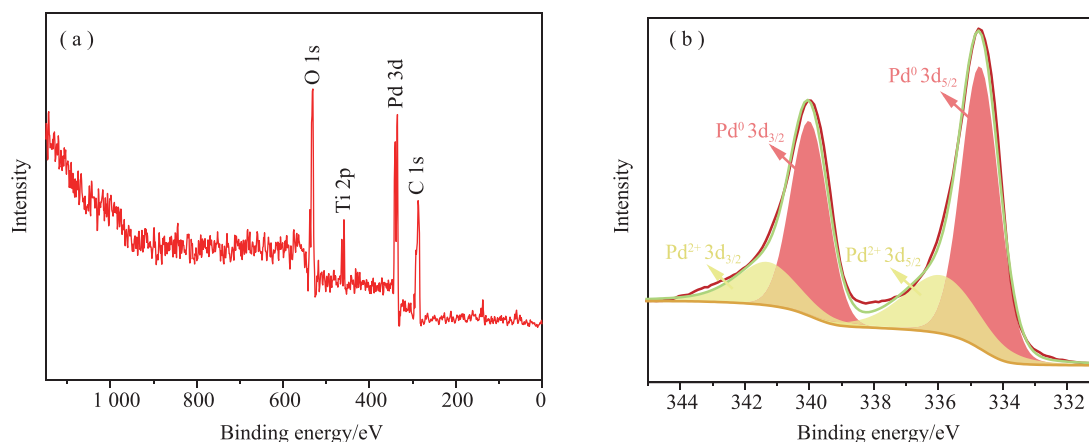


图 5 Pd@ATNTs-300V 的 HAADF-STEM 图像和元素分布图

Fig. 5 HAADF-STEM image and elemental distribution maps of Pd@ATNTs-300V

图 5 展示了 Pd@ATNTs-300V 催化剂的高角环形暗场(HAADF)-STEM 图像及相应的 EDS 元素面分布图。HAADF-STEM 图像清晰呈现了 ATNTs 的微观结构[图 5(a)]。EDS 分析(图 S3)和元素面分布分析[图 5(b~d)]证实了催化剂中存在 Ti、O 和 Pd 元素。尤为重要的是,Pd 元素的面分布图[图 5(d)]显示其信号均匀覆盖于 TiO₂ 纳米管载体表面,直观证实了 Pd NPs 在 ATNTs 载体上实现了均匀分散。这种在纳米尺度上的均匀分散对于最大化活性位点的暴露程度和利用效率至关重要。

2.1.3 表面化学态分析。图 6 展示了 Pd@ATNTs-300V 的 XPS 分析结果,用于探究催化剂表面的元素组成与关键活性组分的化学价态。Pd@ATNTs-300V 的 XPS 全谱[图 6(a)]确认了催化剂表面存在 Ti、Pd、O 以及痕量 C 等元素,证实了 Pd NPs 成功负载于 ATNTs。Ti 2p 高分辨光谱如图 S4 所示,其在结合能 458.7 和 464.5 eV 处呈现两个特征峰,分别归属于 Ti⁴⁺的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 轨道,为锐钛矿相 TiO₂ 的典型特征。Pd 3d 高分辨光谱如图 6(b)所示,解卷积分析揭示了 Pd 的化学状态。光谱可拟合为两组自旋轨道双峰:零价 Pd (Pd⁰)对应 335.3 eV (Pd 3d_{5/2})和 340.6 eV (Pd 3d_{3/2})的特征峰;二价 Pd (Pd²⁺)对应 337.1 eV (Pd 3d_{5/2})和 342.4 eV (Pd 3d_{3/2})的特征峰。Pd²⁺物种可能来源于 Pd NPs 表面轻微氧化或未完全还原的前驱体残留。定量分析表明,催化剂表面 Pd 物种以 Pd⁰ 为主(占比 69.4%),其余为 Pd²⁺(占比 30.6%)。这一结果证实光还原法能有效将[Pd(NH₃)₄]Cl₂ 前驱体中的 Pd(II)主要还原为金属态 Pd⁰。Pd⁰ 作为 Heck 反应的活性中心,其主导地位对于催化剂的高活性至关重要。同时,少量 Pd²⁺ 的存在可能与载体 TiO₂ 产生界面相互作用,并进一步调控催化剂的电子性质与结构稳定性。



注:(a) 全谱;(a) Pd 3d。

图 6 Pd@ATNTs-300V 的 XPS 光谱

Fig. 6 XPS spectra of Pd@ATNTs-300V

2.2 催化性能

2.2.1 催化反应条件优化。为探究所制备催化剂的优化应用条件,以碘苯与丙烯酸甲酯的 Heck 偶联为模型反应,对反应条件进行了优化,具体结果汇总于表 1。首先,在无催化剂或仅加入 ATNTs-300V 载体的空白对照实验中(条目 1~2),反应进行 90 min 后仅检测到痕量目标产物。该结果表明,在无催化剂时 Heck 反应难以进行,且 ATNTs-300V 载体本身不具备催化活性。在保持催化剂面积(4 cm^2)不变的条件下,比较了不同电压制备的催化剂(Pd@ATNTs-50V、Pd@ATNTs-150V 和 Pd@ATNTs-300V)的催化活性(条目 3~5)。结果表明,随着阳极氧化电压升高,催化活性显著提升。例如,Pd@ATNTs-300V 在 60 min 内即可实现接近完全的转化(条目 5),表明大管径结构有利于缓解传质限制、提升催化效率。

固定其他反应条件,考察了催化剂用量对反应的影响(条目 5~7)。当催化剂用量从 0.115% (1 cm^2) 增加至 0.230% (2 cm^2) 时,60 min 转化率从 36% 升至 69% ;进一步将负载量增至 0.460% (4 cm^2) 时,转化率达 $>99\%$,实现了底物的完全转化。在优化的 Pd 负载量(0.230%)及 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下,考察了反应时间对转化率的影响(条目 5、8 和 9)。反应进行至 20 min 时转化率为 71% ,40 min 时达 94% ,60 min 时实现完全转化($>99\%$)。温度对反应动力学影响显著(条目 5、10、11)。在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 60 min,转化率达 $>99\%$ 。温度降至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,90 min 转化率仅为 56% 。当温度进一步降至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,即使延长反应时间至 180 min,转化率也仅为 5% 。该结果符合 Arrhenius 定律,表明升高温度可有效加速反应进程。

此外,考察了不同碱对反应的影响(条目 5、12~14),使用无机碱 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 时(条目 12~13),反应 90 min 后转化率较低,这主要归因于其在有机反应介质(DMF)中的低溶解度和较弱的亲核性,导致催化循环中关键的碱助步骤效率降低。相比之下,有机碱 Et_3N 展现出最高的催化效率(条目 5),而 NaOAc 的效果相对较弱(条目 14)。其中, Et_3N 因其更强的碱性和优异的溶解性,可提供更有效的反应环境,实现了最高的转化率^[31]。同时考察了不同溶剂对反应的影响(条目 5、15~18)。极性非质子溶剂(如 DMF、DMA

表 1 反应条件优化^a

Tab. 1 Optimization of reaction conditions^a

No.	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time/min	$n(\text{Pd})/\%$ ^b	Solvent	Base	Conversion rate/ $\%$
1	100	90	-	DMF	Et_3N	Trace
2 ^c	100	90	-	DMF	Et_3N	Trace
3 ^d	100	60	0.180	DMF	Et_3N	57
4 ^e	100	60	0.326	DMF	Et_3N	91
5	100	60	0.460	DMF	Et_3N	>99
6	100	60	0.115	DMF	Et_3N	36
7	100	60	0.230	DMF	Et_3N	69
8	100	20	0.460	DMF	Et_3N	71
9	100	40	0.460	DMF	Et_3N	94
10	80	90	0.460	DMF	Et_3N	56
11	60	180	0.460	DMF	Et_3N	5
12	100	90	0.460	DMF	Na_2CO_3	Trace
13	100	90	0.460	DMF	K_2CO_3	24
14	100	90	0.460	DMF	NaOAc	29
15	100	60	0.460	DMA	Et_3N	90
16	100	90	0.460	DMSO	Et_3N	59
17	100	90	0.460	H_2O	Et_3N	Trace
18	100	90	0.460	Toluene	Et_3N	Trace

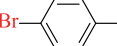
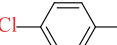
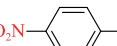
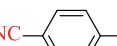
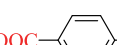
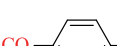
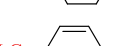
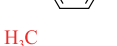
注:a 反应条件: Pd@ATNTs-300V 催化剂, 1 mmol 碘苯, 1.5 mmol 丙烯酸甲酯, 1.5 mmol 碱及 2 mL 溶剂; b 以碘苯用量计; c 4 cm^2 ATNTs-300V 催化剂; d 4 cm^2 Pd@ATNTs-50V 作为催化剂; e 4 cm^2 Pd@ATNTs-150V 作为催化剂。

和 DMSO)普遍有利于反应进行(条目 5、15~16),其中 DMF 表现出最高的催化效率。这可能源于其高极性、高介电常数以及良好的配位能力,有助于稳定反应中间体和促进离子型步骤。相反,极性质子溶剂(如水,条目 17)和非极性溶剂(如甲苯,条目 18)则显著抑制反应活性,这可能与溶剂对反应物溶解度下降、催化剂失活或竞争配位作用有关^[32-33]。通过系统优化,确定了 Pd@ATNTs-300V 催化 Heck 反应的最优条件为:催化剂用量 0.460 mol%、反应温度 100 °C、碱为 Et₃N、溶剂为 DMF。

2.2.2 底物普适性研究。在优化反应条件的基础上,进一步评估了 Pd@ATNTs-300V 催化剂的底物普适性,旨在检验其催化不同结构底物进行 Heck 偶联反应的通用能力。首先,考察了催化剂对一系列带有不同取代基的芳基碘化物的催化效果(表 2)。实验结果表明,该催化体系表现出良好的官能团兼容性,取代基的电子效应对反应速率影响显著,其中吸电子基团能显著促进反应(条目 1~6)。含有强吸电子基团的底物在 30~60 min 内即可实现高转化率(85%~99%)。这符合 Heck 反应的经典机理,即吸电子基团有利于芳基 Pd 中间体的氧化加成步骤。当底物带有给电子基团时(条目 7~10),反应速率有所下降,但通过适当延长反应时间,依然可以实现高转化率(86%~98%),表明催化剂对这类底物仍具有高效催化能力^[34]。空间位阻效应也得到验证。邻甲基碘苯(条目 10)的转化率低于其间位(条目 9)和对位(条目 8)异构体。值得注意的是,邻位异构体的转化率降幅低于预期。结合 Pd@ATNTs-300V 载体的大管径(约 154 nm)和开放结构特性,推测该载体可能有利于反应物分子(包括邻位取代底物)的扩散与接近活性位点的接触,从而一定程度缓解了空间位阻效应。

表 2 Pd@ATNTs-300V 催化各种芳基碘化物与丙烯酸甲酯之间的 Heck 偶联反应

Tab. 2 Heck coupling reactions between various aryl iodides and methyl acrylate using the Pd@ATNTs-300V catalyst

No.	Substrate	Time/min	Conversion rate/%
1		30	97
2		30	85
3		60	94
4		60	91
5		60	99
6		60	90
7		180	89
8		90	98
9		90	94
10		180	86

随后,将底物范围拓展至其他类型的烯烃和芳香卤化物(表 3)。实验结果表明,该催化剂对不同电子特性的烯烃均表现出优异的活性。例如,苯乙烯(条目 1)在 120 °C 反应 4 h 即可实现 99% 的转化率;而丙烯酸(条目 2)与丙烯酸乙酯(条目 3)则分别仅需 2 h 和 1 h 即达到定量转化。此外,为了考察催化剂对惰性芳卤的活化能力,进一步研究了溴苯和氯苯与丙烯酸丁酯的偶联反应。鉴于此类反应需在较高温度下进行,低沸点碱和底物易挥发,选用高沸点碱(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷,DABCO)替代易挥发的 Et₃N。在 140 °C 下反应 9 h 后,Pd@ATNTs-300V 催化剂对溴苯和氯苯均表现出良好的催化活性,转化率分别为 74%(条目 4)和 64%(条目 5),证明了该催化剂活化惰性 C—X 键的潜力。

表 3 Pd@ATNTs-300V 催化芳香族卤化物与不同烯烃 Heck 偶联反应

Tab. 3 Heck coupling reactions of aromatic halides with different olefins catalyzed by Pd@ATNTs-300V

No.	Aromatic halides	Alkenes	Time/h	Temperature/℃	Conversion rate/%
1 ^a			4	120	99
2			2	100	>99
3			1	100	>99
4 ^a			9	140	74
5 ^a			9	140	64

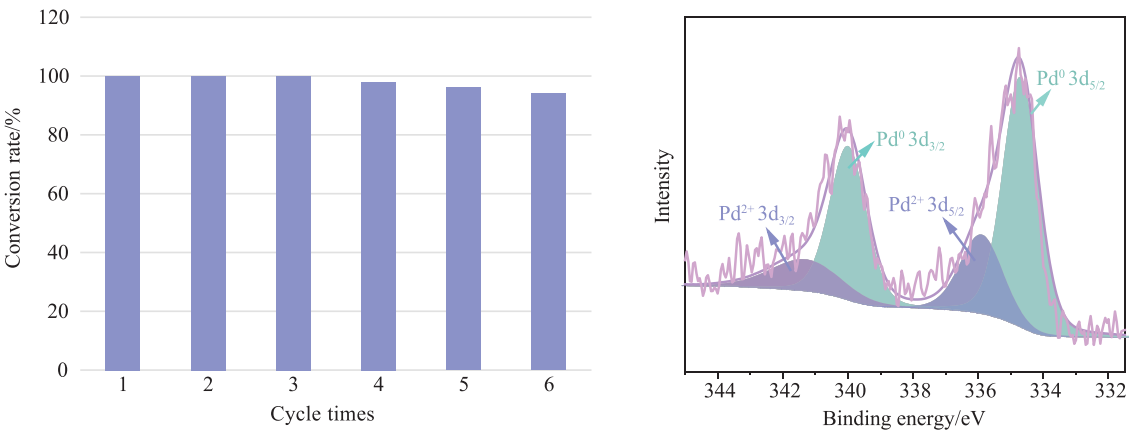
注:反应条件:0.460 mol% Pd@ATNTs-300V,1 mmol 芳香族卤化物,1.5 mmol 烯烃,1.5 mmol Et₃N,2 mL DMF。a 1.5 mmol DABCO 替代 Et₃N 作为碱。

最后,为客观评价 Pd@ATNTs-300V 的催化效率,将其与文献报道的多种负载型 Pd 催化剂在相同模型反应中的性能进行了横向比较(表 4)。结果显示,本工作制备的催化剂其 TOF 高达 409 h⁻¹,该数值优于表 4 所列的多数已报道催化剂,显著优于 Pd/GO、SBA-15-EDTA-Pd 以及多种聚合物或碳材料负载的 Pd 催化剂。

表 4 碘苯与丙烯酸甲酯 Heck 偶联反应中不同 Pd 催化剂的比较

Tab. 4 Comparison of different Pd catalysts for the Heck coupling of iodobenzene and methyl acrylate

No.	Catalyst	Conditions	Conversion rate/%	TOF/h ⁻¹	Refs.
1	Pd/GO	DMSO, K ₂ CO ₃ , 120 ℃, 2 h	93	5	[35]
2	SBA-15-EDTA-Pd	DMF, Et ₃ N, 120 ℃, 2 h	99	57	[36]
3	Pd-CS/PVA	Et ₃ N, DMSO, 110 ℃, 3 h	76	120	[37]
4	PS-Pd-salen	DMF, K ₂ CO ₃ , 110 ℃, 10 h	79	138	[38]
5	SiO ₂ -C60-IL-Pd	DMF, Et ₃ N, 120 ℃, 4 h	99	248	[39]
6	Pd/NiCNTs-OH	DMF, Et ₃ N, 100 ℃, 3 h	99	374	[40]
7	Pd@ATNTs-300V	DMF, Et ₃ N, 100 ℃, 0.5 h	94	409	This work



注:(a) 6 次循环 Heck 反应的转化率;(b) 6 次循环后的 Pd@ATNTs-300V 的 XPS 光谱。

图 7 Pd@ATNTs-300V 稳定性与重复使用性

Fig. 7 Stability and reusability of the Pd@ATNTs-300V catalyst

2.2.3 催化剂稳定性与重复使用性研究。催化剂的稳定性和可重复使用性是衡量其实际应用潜力的核心指标之一。对 Pd@ATNTs-300V 催化剂进行了一系列循环反应测试[图 7(a)]。结果显示,催化活性无明显衰减,碘苯的转化率始终稳定保持在 95% 以上,展现出优异的循环稳定性。XPS 表征[图 7(b)]显示,循

环六次后表面 Pd⁰ 的相对含量仅从初始的 69.4% 轻微下降至 67.2%, 表明催化活性中心在严苛的反应条件下保持了高度的化学稳定性, 仅发生了轻微的氧化。Pd@ATNTs 优异的稳定性可归因于以下两方面因素: (1) 整体式结构的物理稳定性: 催化剂与钛基底一体化的整体式结构, 有效避免了传统粉末催化剂在回收、洗涤和转移过程中不可避免的物理损失, 确保了催化剂的定量回收; (2) 金属-载体相互作用增强化学稳定性: Pd NPs 与 ATNTs 载体之间可能存在的强金属-载体相互作用 (SMSI), 有效抑制了活性组分在反应过程中的浸出和团聚, 从而保证了活性位点的高度稳定。

3 结论

本研究提出并验证了一种通过设计载体宏观几何结构改善传质限制, 提升多相催化性能的有效策略。通过高压阶梯升压阳极氧化法, 可控制备了一系列具有超大管径的 ATNTs, 并以此为载体, 通过光还原法构建了负载高分散 Pd NPs 催化剂 (Pd@ATNTs-300V)。表征结果表明, 增大纳米管管径有效提高了 Pd 的负载量和分散度, XPS 光谱与 HRTEM 照片表征分析证实, Pd 物种主要以金属态存在并均匀分布于载体表面。该催化剂在碘苯与丙烯酸甲酯的 Heck 反应中表现出高催化活性 (TOF 为 409 h⁻¹), 并对多种芳基碘化物和烯烃底物展现出良好的底物适用性。此外, 催化剂在六次循环使用后仍保持高活性, XPS 光谱分析显示 Pd⁰ 比例仅略微下降, 表明其具有优异的结构稳定性和循环使用性。本工作不仅为 Heck 反应提供了一种高效稳定的催化剂, 也证实通过调控载体宏观结构可有效优化催化性能, 为设计高性能、易回收的多相催化剂提供了新思路。

参 考 文 献

- [1] GIRI R, KC S. Strategies toward dicarbofunctionalization of unactivated olefins by combined heck carbometalation and cross-coupling[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2018, 83(6): 3013-3022.
- [2] HONG K, SAJJADI M, SUH J M, et al. Palladium nanoparticles on assorted nanostructured supports: applications for suzuki, heck, and sonogashira cross-coupling reactions[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(3): 2070-2103.
- [3] XIAO J L, LU Z X, LI Z P, et al. Carboxymethylcellulose-supported palladium nanoparticles generated in situ from palladium(II) carboxymethylcellulose as an efficient and reusable catalyst for ligand- and base-free Heck-Matsuda and Suzuki-Miyaura couplings[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2015, 29(9): 646-652.
- [4] SONI S S, KOTADIA D A. Time-dependent stereoselective Heck reaction using mesoporous Pd/TiO₂ nanoparticles catalyst under sunlight[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(2): 510-515.
- [5] RUENGSTANGTONGKUL S, CHAISAN N, THONGSORNKLEEB C, et al. Rate enhancement in CAN-promoted Pd(PPh₃)₂Cl₂-catalyzed oxidative cyclization: synthesis of 2-ketofuran-4-carboxylate esters[J]. Organic Letters, 2019, 21(8): 2514-2517.
- [6] WANG L H, WEI J, LI Y N, et al. A state-of-the-art review on heterogeneous catalysts-mediated activation of peracetic acid for micropollutants degradation: classification of reaction pathways, mechanisms, influencing factors and DFT calculation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 477: 147051.
- [7] SAITO Y, KOBAYASHI S. Continuous-flow enantioselective hydroacylations under heterogeneous chiral rhodium catalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(1): e202313778.
- [8] KVASOVS N, FANG J, KLIUEV F, et al. Merging of light/dark palladium catalytic cycles enables multicomponent tandem alkyl heck/tsuji-trost homologative amination reaction toward allylic amines[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(33): 18497-18505.
- [9] WANG H F, WANG F, LI X P, et al. In-situ formation of electron-deficient Pd sites on AuPd alloy nanoparticles under irradiation enabled efficient photocatalytic Heck reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 46: 72-83.
- [10] LI W J, WANG Z Q, WANG J B, et al. Room temperature synthesis of β -ketonitriles catalyzed by metal-organic framework supported Pd nanoparticles[J]. Journal of Catalysis, 2024, 430: 115308.
- [11] BI F K, MA S T, GAO B, et al. Boosting toluene deep oxidation by tuning metal-support interaction in MOF-derived Pd@ZrO₂ catalysts: the role of interfacial interaction between Pd and ZrO₂[J]. Fuel, 2024, 357: 129833.
- [12] XIAO J, ZHANG H N, EJIKE A C, et al. Phenanthroline functionalized polyacrylonitrile fiber with Pd(0) nanoparticles as a highly active catalyst for the Heck reaction[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 161: 104843.
- [13] 付雅君, 刘琳, 韩彬, 等. 纳米二氧化钛改性高效催化剂降解水中污染物光催化性能研究进展[J]. 沈阳师范大学学报 (自然科学版), 2025, 43 (2): 109-114.
- [14] KE X C, ZHANG J F, DAI K, et al. Construction of fluorinated- TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets/CdSe-DETA nanojunction for enhancing visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution[J]. Ceramics International, 2020, 46(1): 866-876.

- [15] YE Y, FENG Y, BRUNING H, et al. Photocatalytic degradation of metoprolol by TiO₂ nanotube arrays and UV-LED: effects of catalyst properties, operational parameters, commonly present water constituents, and photo-induced reactive species[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 171-181.
- [16] LIU X, CARVALHO P, GETZ M N, et al. Black anatase TiO₂ nanotubes with tunable orientation for high performance supercapacitors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(36): 21931-21940.
- [17] 朱雨, 陈先银, 李涛. TiO₂ 纳米材料在降解废水中的应用现状[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2025, 38(5): 756-763.
- [18] PARVATHIRAJA C, KATHERIA S, SIDDIQUI M R, et al. Activated carbon-loaded titanium dioxide nanoparticles and their photocatalytic and antibacterial investigations[J]. *Catalysts*, 2022, 12(8): 834.
- [19] LIM J, YANG Y, HOFFMANN M R. Activation of peroxymonosulfate by oxygen vacancies-enriched cobalt-doped black TiO₂ nanotubes for the removal of organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(12): 6972-6980.
- [20] THÉBAULT F, VUILLEMIN B, OLTRA R, et al. Modeling of growth and dissolution of nanotubular titania in fluoride-containing electrolytes[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, 12(3): C5.
- [21] VALOTA A, CURIONI M, LECLERE D J, et al. Influence of applied potential on titanium oxide nanotube growth[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(12): K243.
- [22] JI X, ZHANG H T, YE N C, et al. Anodic TiO₂ nanotubes supported palladium catalysts for Heck coupling reactions: excellent catalytic activity and reusability[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 549: 113463.
- [23] ROY P, BERGER S, SCHMUKI P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(13): 2904-2939.
- [24] KAPUSTA-KOŁODZIEJ J, SYREK K, PAWLIK A, et al. Effects of anodizing potential and temperature on the growth of anodic TiO₂ and its photoelectrochemical properties[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1119-1129.
- [25] MONTAKHAB E, RASHCHI F, SHEIBANI S. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes decorated with Ag nanoparticles by simultaneous electrochemical deposition and reduction processes[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 615: 156332.
- [26] GUI Q F, YU D L, ZHANG S Y, et al. Influence of anodizing voltage mode on the nanostructure of TiO₂ nanotubes[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(1): 141-148.
- [27] ZHONG X M, YU D L, SONG Y, et al. Fabrication of large diameter TiO₂ nanotubes for improved photoelectrochemical performance[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 60: 348-352.
- [28] YU M S, LI C, YANG Y B, et al. Cavities between the double walls of nanotubes: evidence of oxygen evolution beneath an anion-contaminated layer[J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 90: 34-38.
- [29] WU L Z, ZHANG K, ZHU X F, et al. Enhanced capacitance of TiO₂ nanotubes with a double-layer structure fabricated in NH₄F/H₃PO₄ mixed electrolyte[J]. *Langmuir*, 2019, 35(15): 5125-5129.
- [30] LU S W, WENG B, CHEN A Z, et al. Facet engineering of Pd nanocrystals for enhancing photocatalytic hydrogenation; modulation of the Schottky barrier height and enrichment of surface reactants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(11): 13044-13054.
- [31] ANDALA D, NYANGASI L, ONINDO C. Preparation and characterization of Pd modified TiO₂ nanofibre catalyst for carbon-carbon coupling Heck reaction[J]. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 2021, 77(a2): C992.
- [32] OBUYA E A, HARRIGAN W, ANDALA D M, et al. Photodeposited Pd nanoparticle catalysts supported on photoactivated TiO₂ nanofibers[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 340(1-2): 89-98.
- [33] SHERWOOD J, CLARK J H, FAIRLAMB I J S, et al. Solvent effects in palladium catalysed cross-coupling reactions[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(9): 2164-2213.
- [34] RAYA I, DANSHINA S, JALIL A T, et al. Catalytic filtration: efficient C-C cross-coupling using Pd(II)-salen complex-embedded cellulose filter paper as a portable catalyst[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(31): 20156-20173.
- [35] LAKSHMINARAYANA B, MAHENDAR L, GHOSAL P, et al. Nano-sized recyclable PdO supported carbon nanostructures for heck reaction; influence of carbon materials[J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(9): 2700-2707.
- [36] RATHOD J, SHARMA P, PANDEY P, et al. Highly active recyclable SBA-15-EDTA-Pd catalyst for Mizoroki-Heck, Stille and Kumada C-C coupling reactions[J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 24(4): 837-846.
- [37] YE Z Y, ZHANG B B, SHAO L J, et al. Palladium nanoparticles embedded chitosan/poly(vinyl alcohol) composite nanofibers as an efficient and stable heterogeneous catalyst for Heck reaction[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(41): 48026.
- [38] BALINGE K R, BHAGAT P R. A polymer-supported salen-palladium complex as a heterogeneous catalyst for the Mizoroki-Heck cross-coupling reaction[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2019, 495: 119017.
- [39] GIACALONE F, CAMPISCIANO V, CALABRESE C, et al. Supported C₆₀-IL-PdNPs as extremely active nanocatalysts for C-C cross-coupling reactions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(43): 17193-17206.
- [40] WEN X, DAI T, ZHAO Z G, et al. In situ preparation of magnetic nickel-containing functionalized carbon nanotubes to support palladium as a catalyst for the Heck reaction[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 591: 117405.

(责任编辑:蒲锡鹏)

支撑材料

Supporting Information

调控 TiO_2 纳米管阵列管径以增强负载纳米钯催化剂的 Heck 反应性能

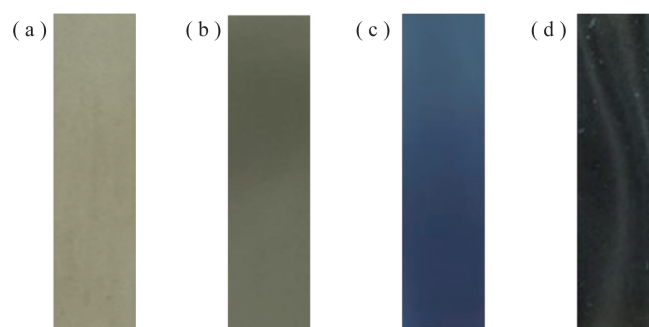
Tuning the diameter of TiO_2 nanotubes arrays to enhance the Heck reaction performance of supported nano palladium catalysts

李擎, 余行康, 董昱, 马娟娟, 刘霖

LI Qing, YU Xingkang, DONG Yu, MA Juanjuan, LIU Lin

(江苏海洋大学 环境与化学工程学院, 江苏 连云港 222000)

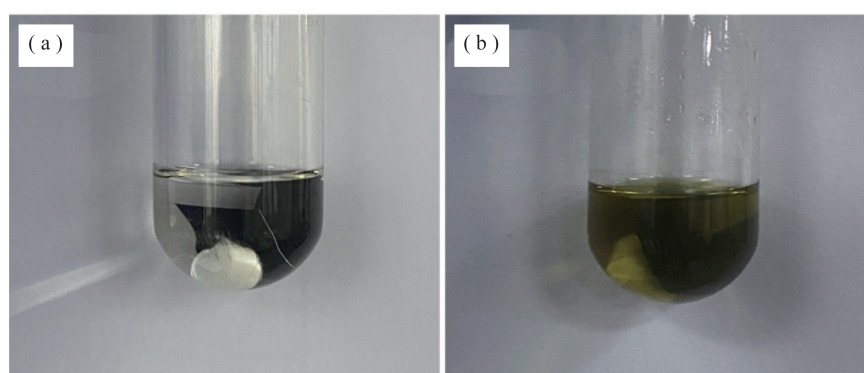
(School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222000, China)



注: (a) 纯钛箔; (b) 未退火的 ATNTs-300V; (c) 退火后的 ATNTs-300V; (d) Pd@ATNTs-300V。

图 S1 不同阶段样品的光学图像

Fig. S1 Optical images of samples at different stages



注: (a) 反应前; (b) 反应后。

图 S2 Heck 反应前和反应后的光学图像

Fig. S2 Optical images of before and after Heck reaction

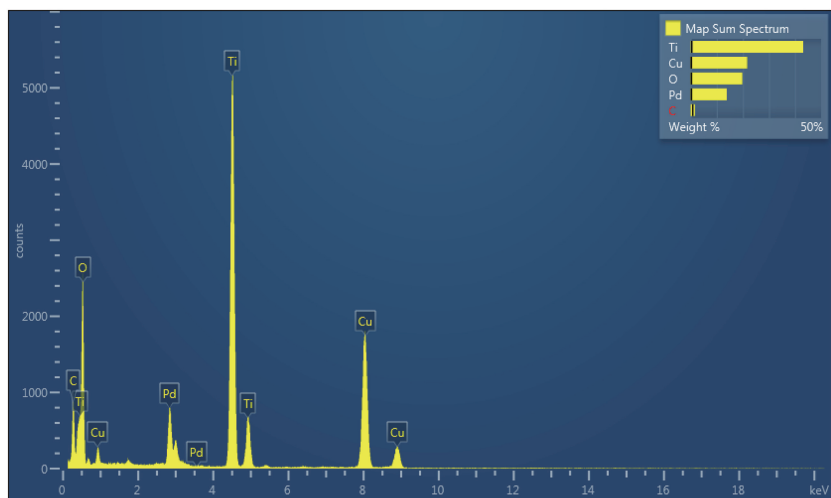


图 S3 Pd@ATNTs-300V 的能谱图

Fig. S3 The EDS spectrum of Pd@ATNTs-300V

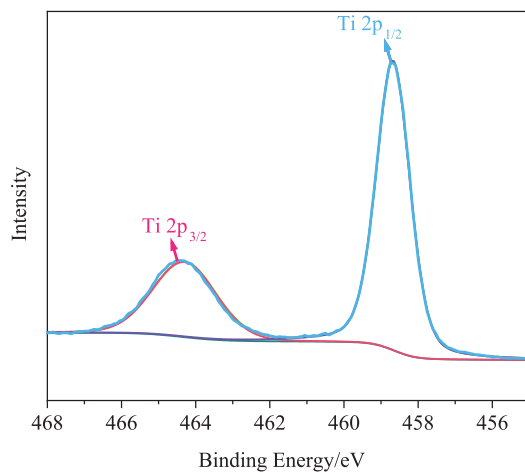


图 S4 Pd@ATNTs-300V 的 Ti 2p 高分辨 XPS 光谱

Fig. S4 High-resolution XPS spectra of Ti 2p of Pd@ATNTs-300V