

文章编号:2095—0411(2015)02-0019-06

# 高分散 Pd/氧化石墨烯催化肉桂醛选择加氢<sup>\*</sup>

刘 平,武梦瑶,常婉亭,张卫红,李永昕

(江苏省绿色催化材料与技术重点实验室(常州大学),江苏 常州 213164)

**摘要:**采用一种简单的方法制备氧化石墨烯负载 Pd 催化剂(Pd/GO),通过 X 射线衍射、激光显微拉曼光谱、X 射线光电子能谱以及透射电子显微镜等技术对催化剂的物化性质进行表征。结果显示,Pd 纳米粒子在氧化石墨烯片层上高度分散。将 Pd/GO 用于肉桂醛的选择加氢,考察不同反应条件对肉桂醛转化率和苯丙醛选择性的影响。与文献报道的 Pd 基催化剂及商业 Pd/C 催化剂相比,Pd/GO 在接近常温和常压的条件下仍然具有较高的催化活性,其基于 Pd 的转换频率高达  $1\,426.0\text{h}^{-1}$ ,为商业 Pd/C 催化剂的 24 倍。

**关键词:**Pd;氧化石墨烯;肉桂醛;选择加氢

中图分类号:TQ 426. 94

文献标识码:A

doi:10. 3969/j. issn. 2095—0411. 2015. 02. 005

## Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Highly-Dispersed Pd/Graphene Oxide

LIU Ping, WU Meng-yao, CHANG Wan-ting, ZHANG Wei-hong, LI Yong-xin

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Graphene oxide supported Pd catalyst (Pd/GO) was prepared by a facile method, and characterized by X-ray diffraction, Raman spectra, X-ray photoelectron spectroscopy, and transmission electron microscopy measurements. It showed highly dispersed Pd nanoparticles on the sheets of graphene oxide. The catalytic performances of Pd/GO in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde were investigated, and the influences of different conditions on the activity and selectivity to benzenepropanal were simultaneously tested. Compared to the Pd-based catalysts reported in the literatures and the commercial Pd/C catalyst, Pd/GO exhibited a much higher catalytic activity even at the near room temperature and atmospheric pressure. The turnover frequency based on Pd over Pd/GO reached up to  $1\,426.0\text{h}^{-1}$ , 24 times higher than that over the commercial Pd/C.

**Key words:** Pd; graphene oxide; cinnamaldehyde; selective hydrogenation

$\alpha,\beta$ -不饱和醛的选择加氢反应是制药以及精细化工的重要过程之一<sup>[1]</sup>。肉桂醛(cinnamaldehyde)

\* 收稿日期:2015-01-12。

**基金项目:**国家自然科学基金项目资助(21406019);江苏省自然科学基金(BK20130250);江苏省高校自然科学基金(13KJB530001);南京工业大学材料化学工程国家重点实验室开放课题(KL14-12);江苏省绿色催化材料与技术重点实验室开放课题(BM2012110)。

**作者简介:**刘平(1983—),女,江苏徐州人,博士,讲师,主要从事纳米金属加氢催化剂方面研究。

hyde, CMA) 是一个典型的既含有 C=C, 又含有 C=O 共轭双键的  $\alpha, \beta$ -不饱和醛。肉桂醛选择加氢有几种途径(图 1), 其产物苯丙醛(hydrocinnamaldehyde, HCMA) 和肉桂醇(cinnamyl alcohol, CMO) 都是精细化工的重要中间体<sup>[2]</sup>。肉桂醇常用于香料等方面的生产, 而苯丙醛不仅可作为香料调配剂应用于精细化工, 还在药物生产方面起到重要作用。因此, 有关肉桂醛选择加氢反应的研究日益受到关注<sup>[3-4]</sup>。

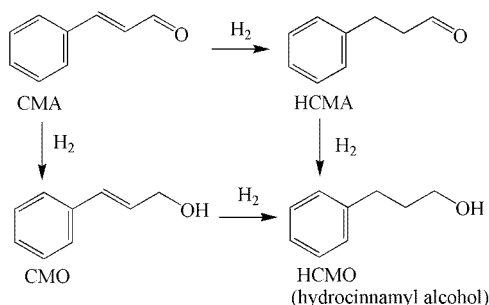


图 1 肉桂醛加氢途径

Fig. 1 Reaction pathway of hydrogenation of cinnamaldehyde

肉桂醛选择加氢常用的催化剂有 Pt、Au、Ru 等负载型催化剂。其中, 常用的载体有: 活性碳(AC)<sup>[5]</sup>、酸性氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ )、碱性氧化物( $\text{MgO}$ )<sup>[6]</sup>、以及碳纳米管(CNTs)。对于多相催化反应中常用的负载型金属催化剂, 载体除了具有分散金属, 直接影响金属纳米粒子的形态以外, 对反应物和产物的扩散同样起到重要作用, 继而影响催化剂的最终活性<sup>[7-8]</sup>。因此, 研究者们不断地寻找新的材料用于负载金属纳米粒子, 以期获得更高的催化活性。

石墨烯作为碳家族的新兴者, 具有独特的二维片层结构, 优异的导电和导热性, 良好的热稳定性和机械强度, 并且其理论比表面积高达  $2\,620\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。石墨烯以上诸多优点使其成为活性组分的潜在载体<sup>[9-10]</sup>。Sun 等人<sup>[11]</sup>将 Pt 负载到还原氧化石墨烯上制得高分散 Pt 纳米粒子, 并用来催化肉桂醛的加氢。与 Pt/CNTs 和 Pt/AC 相比, 该 Pt/石墨烯催化剂具有较高的催化活性和肉桂醇选择性。Zhao 等人<sup>[12]</sup>也以石墨烯负载的 Pt 为催化剂, 成功地获得了 97.8% 的肉桂醛转化率和 85.3% 的肉桂醇选择性。对于肉桂醛选择加氢, Pt 基催化剂倾向于 C=O 选择加氢生成肉桂醇, 而 Pd 基催化剂则倾向于 C=C 加氢生产苯丙醛<sup>[13-14]</sup>。但到目前为止, 还未见有关石墨烯负载 Pd 用于催化肉桂醛选择加氢的报道。

本文以氧化石墨烯为载体制备高分散 Pd 纳米粒子, 并用于催化肉桂醛选择加氢反应。研究氧化石墨烯对 Pd 粒子的分散作用, 以及该催化剂的加氢活性和产物选择性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

超声波清洗器, KQ-300DA; 常规磁力搅拌器, 自制不锈钢反应釜, 浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、30% 双氧水、盐酸、无水乙醇等试剂均为分析纯, 肉桂醛  $\geq 95\%$  以及  $\text{PdCl}_2$ 。

### 1.2 催化剂制备

#### 1.2.1 氧化石墨的制备

石墨预处理: 称取一定量的天然鳞片石墨于 1L 烧杯中, 加入适量的 5% 稀盐酸, 室温下搅拌 2h; 然后用砂芯漏斗抽滤得到黑色固体, 再于  $110^\circ\text{C}$  下干燥 24h。

改进 Hummers 法制备氧化石墨: 将 2g 上述预处理的石墨, 46mL 浓硫酸, 1 g  $\text{NaNO}_3$ , 和 9g  $\text{KMnO}_4$  加入 250mL 的四口烧瓶中, 于  $4^\circ\text{C}$  冰浴中反应 1.5h。然后将温度升至  $35^\circ\text{C}$  后搅拌 1h, 接着滴加 92mL 去离子水; 40min 后将温度升至  $97^\circ\text{C}$  并维持搅拌 30min; 最后加入 300mL 去离子水终止反应。待混合物冷却至室温后加入 20mL 双氧水, 搅拌 20min。随后将混合液抽滤分离, 用 100mL 5% 稀盐酸洗涤 3 次后再用去离子水充分洗涤。得到的固体置于  $80^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 24h, 得到氧化石墨。

#### 1.2.2 Pd/GO 的制备

称取 0.177 3g  $\text{PdCl}_2$ , 加入适量的去离子水, 滴加数滴浓盐酸, 待  $\text{PdCl}_2$  溶解后用 50mL 容量瓶定容, 浓度为 0.02mol/L。

称取 0.04g 氧化石墨, 加入 40mL 去离子水中,  $50^\circ\text{C}$  超声 3 次(30 min/次)得到氧化石墨烯(GO)。然后向上述氧化石墨烯水溶液中加入 1mL  $\text{PdCl}_2$  溶液,  $30^\circ\text{C}$  强烈搅拌 3h 后离心分离, 得到的固体用去离子水洗涤 5 次, 然后置于  $60^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥 2h, 得到催化剂 Pd/GO。使用日本日立公司的 P-4010 等离子体光谱仪检测催化剂中 Pd 的负载量为 0.46%(质量分数)。0.5%Pd/C 商业催化剂购买于常州介孔催化材料有限公司, 用于对比。

### 1.3 催化剂表征

样品的晶相分析是在 D/Max 2500PC 型 X 射

线衍射仪上进行的,使用 Cu K $\alpha$  辐射作为射线源( $\lambda=0.154\text{nm}$ ),在管电压 40kV,管电流 40mA 条件下扫描。采用 HORIBA 公司的 La-bRAM. HR. Erolution 激光显微拉曼光谱仪和 532nm 激光对实验制得的样品进行结构分析。采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 PHI 5000C ESCA 型 X 射线光电子能谱仪测定样品的表面组成。采用日本电子株式会社的 JEOL 2010 型透射电镜观测样品的微观形貌。测试前,将样品研磨,于无水乙醇中超声分散后制样。

### 1.4 催化剂性能测试

加压反应在不锈钢反应釜中进行。将催化剂、肉桂醛和溶剂加入 50mL 不锈钢高压反应釜中,经氩气置换釜内空气后充入一定压力的氢气,设定温度下反应一段时间。反应结束后冷却至室温并用甲苯萃取 3 次,催化剂通过离心分离,并经乙醇充分洗涤后循环使用;液体产物采用 SP-6890 气相色谱进行分析。

常压反应在三口烧瓶中进行,氢气通过鼓泡进入反应体系。反应后产物的萃取与分析同上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

如图 2 所示,GO 在  $2\theta=11.4^\circ$  出现了一个明显的衍射峰,该峰归属于 GO 的(001)晶面,对应其层间距约为 0.75nm,与文献[15]报道相符。与鳞片石墨 0.34nm 的间距相比,GO 由于层间插进了大

量的氧基基团,使得层间距加大。Raman 结果显示 GO 在  $1\,355\text{cm}^{-1}$  和  $1\,593\text{cm}^{-1}$  处有 2 个明显的特征峰,分别对应 GO 片层上无序的区域(D 峰)和  $\text{sp}^2$  杂化的碳原子区域(G 峰)。显然,较高的 D 峰表示 GO 上具有较多的缺陷位。

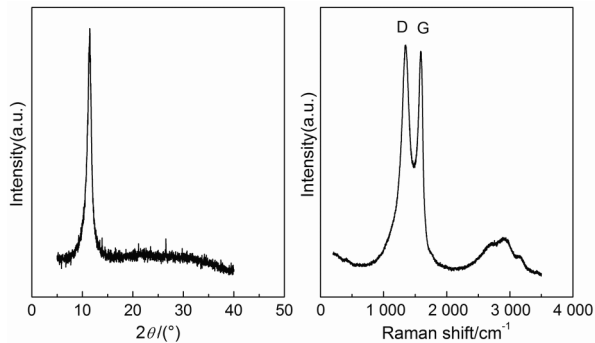


图 2 氧化石墨烯的 XRD 和 Raman 谱图  
Fig. 2 XRD and Raman patterns of GO

如图 3 所示,GO 和 Pd/GO 的 C<sub>1s</sub> XPS 谱图可以分割为 3 个峰,分别对应 C-C (284.6eV),C-O (286.6eV)和 C=O(288.2eV)。显然,GO 含有大量的氧基基团,其中 C-O 占到 36.5%,C=O 占到 12.0%。相比之下,负载了 Pd 的样品氧含量有所减少,尤其 C-O 量减少较为明显,降为 30.8%。并且有部分  $\text{sp}^2$  杂化的 C-C 键被修复。这说明 GO 和 Pd 前驱体之间可能发生了某些反应,这与陈曦等人的报道[16]相一致。Pd<sub>3d</sub> XPS 谱图显示,在 335.1eV 处出现了一个主峰,对应零价金属 Pd 的 3d<sub>5/2</sub> 组成。此结果说明在强烈搅拌下 Pd 前驱体可被 GO 还原生成金属 Pd,并且可能伴随一定的电子转移过程。

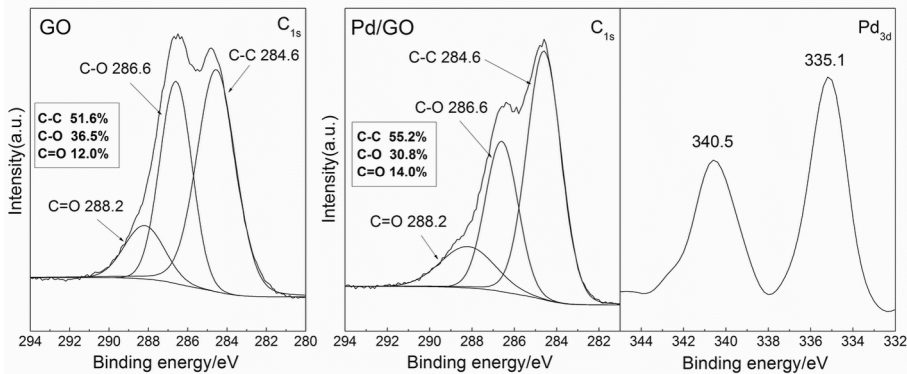


图 3 GO 和 Pd/GO 的 C<sub>1s</sub> XPS 谱图及 Pd/GO 的 Pd<sub>3d</sub> XPS 谱图  
Fig. 3 XPS spectra of C<sub>1s</sub> and Pd<sub>3d</sub> on GO and Pd/GO samples

Pd 粒子的分散情况如图 4 所示。商业 Pd/C 上的 Pd 粒子主要集中在活性炭的表层,有些地方颗粒很小,但有些地方团聚较为严重(见小图)。这说明商业制备的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子分散并不

均匀。本实验中,沉积在 GO 上的 Pd 纳米粒子颗粒大小均匀,粒径主要在 3~6nm 范围。这是由于氧化石墨烯的表面含有大量的含氧官能团,Pd 前驱体会与这些氧基基团发生作用来降低 Pd 纳米粒子

在氧化石墨烯表面的迁移,从而有效地控制 Pd 纳米粒子的分布。高倍率透射电镜图(内置小图)显示出 Pd 纳米粒子清晰的晶格线,相邻晶面距离约为 0.21nm,对应 Pd(0)的(111)晶面。这与 XPS 的结果相对应,进一步证明了金属单质 Pd 的存在。

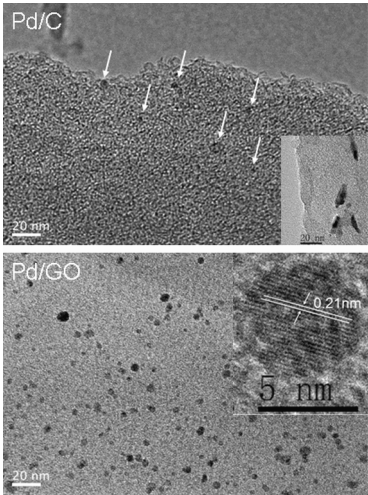


图 4 Pd/C 和 Pd/GO 的 TEM 图像  
Fig. 4 TEM images of Pd/C and Pd/GO catalysts

2.2 催化性能

表 1 给出了 Pd/GO 在反应釜中一定压力下催化肉桂醛的加氢反应性能。结果显示,以 Pd/GO 为催化剂,肉桂醛主要选择加氢为苯丙醛,所有反应条件下均无肉桂醇生成,这与文献报道相一致<sup>[14]</sup>。在 30℃,0.5MPa,4h 的反应条件下,当选用乙醇作为溶剂时会有大量羟醛缩合产物出现,这是由于在

此条件下生产的苯丙醛会与乙醇进一步发生缩合反应。当乙醇与水的体积比为 1 : 1 时,羟醛缩合产物明显减少。乙醇和水的体积比调为 1 : 9 时可以完全消除羟醛缩合产物,并且能够得到 100% 的肉桂醛转化率和较高的苯丙醛选择性(76.9%)。若选用纯水作为溶剂,苯丙醛选择性则有所下降,即会过渡加氢生成苯丙醇。从加氢结果可以看出,苯丙醇选择性始终维持在 20% 以上。这可能是由于选择加氢产物苯丙醛的苯环与催化剂载体氧化石墨烯通过  $\pi$ -电子作用而不易脱附,从而使其进一步加氢生产苯丙醇。以水为溶剂,缩短反应时间至 3h(序号 5)或降低反应压力至 0.3MPa H<sub>2</sub>(序号 6),肉桂醛转化率都有相应的减少。缩短反应时间对产物的选择性没有太大影响,而降低反应压力在一定程度上可以提高苯丙醛的选择性。

介于低压有利于提高苯丙醛的选择性,考察了常压下 Pd/GO 催化肉桂醛加氢的性能,H<sub>2</sub> 以鼓泡的方式通入。如表 2 所示,在常压下(序号 1-5),无论怎样的溶剂配比,催化剂的活性都较低。例如,以水为溶剂,反应 8h,20mg Pd/GO 催化剂上肉桂醛转化率仅为 45.6%。这主要是因为常压状态下 H<sub>2</sub> 在反应体系中的溶解度过小造成的。另外,在常压条件下苯丙醛的选择性均在 60%~70% 的范围内,并没有按照预想的有所提高。值得注意的是,乙醇和水体积比为 1 : 9 的体系中,反应 8h 后检测到羟醛缩合的产物。这说明足够长的反应时间仍会使部分苯丙醛和少量的乙醇发生反应。

表 1 Pd/GO 在肉桂醛选择加氢反应中的加压催化活性

Table 1 Catalytic activities of Pd/GO catalyst in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde with a certain pressure

序号	溶剂	反应压力/(MPa)	反应时间/h	转化率/%	选择性/%		
					苯丙醛	苯丙醇	羟醛缩合
1	乙醇	0.5	4	96.6	10.9	24.7	64.4
2	1 : 1 <sup>1)</sup>	0.5	4	95.2	66.8	25.8	7.4
3	1 : 9 <sup>1)</sup>	0.5	4	100	76.9	23.1	0
4	水	0.5	4	100	66.0	34.0	0
5	水	0.5	3	71.2	63.2	36.8	0
6	水	0.3	4	83.0	72.6	27.4	0

1)乙醇与水的体积比。反应条件为:10mg 催化剂,0.5mL 肉桂醛,10mL 溶剂,30℃。

结合以上结果,将反应压力提高到 0.3MPa 以保证反应体系中溶解一定量的 H<sub>2</sub>。采用乙醇和水体积比为 1 : 9 的体系(表 2,序号 6),30℃ 下反应 4h 得到了 100% 的肉桂醛转化率和 83.9% 的苯丙醛选择性。

在该反应条件(V(乙醇) : V(水) = 1 : 9,

0.3MPa,30℃,4h)下进行 Pd/GO 催化剂的复用性考察,结果如图 5 所示。由于该催化剂在溶剂中分散性较好,采用离心分离回收时有一定量的损失(平均每次回收的损失率约为 13.7%),在这里催化剂的活性以单位时间、单位质量 Pd 上转化的肉桂醛的量(即转换频率(TOF))为基准来表示。结果显



示重复使用 5 次后, Pd/GO 上肉桂醛加氢反应的转换频率没有明显的下降, 始终在 1 400h<sup>-1</sup> 以上。苯丙醛的选择性在循环使用过程中略有波动, 但仍维持在 80% 以上。这说明 Pd/GO 催化剂在该反应体系中具有较好的稳定性。

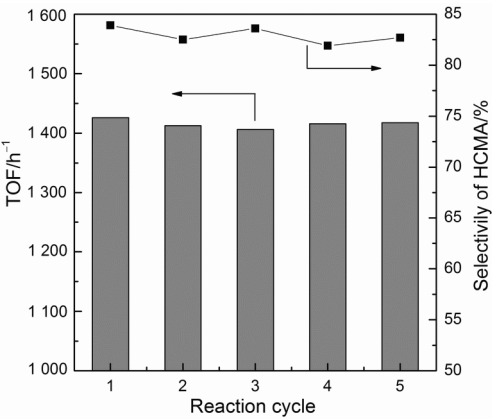


图 5 Pd/GO 在肉桂醛选择加氢反应中的复用性能  
Fig. 5 Catalytic cycles of Pd/GO in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde

不同载体负载的 Pd 基催化剂在肉桂醛选择加氢中的催化性能比较如表 3 所示。结果显示 Pd 基催化剂上肉桂醛主要选择加氢生成苯丙醛。除了

Pd/AC 外, 其他催化剂上几乎都没有肉桂醇生成。这些 Pd 基催化剂上苯丙醛的选择性主要在 70%~90% 之间, 且过渡加氢产物苯丙醇都无可避免地会产生。相比较而言, 商业 Pd/C 催化剂上苯丙醛的选择性较低(58.7%); Pd/GO 具有中等的苯丙醛选择性(83.9%)。文献中已报道的不同载体的 Pd 催化剂上肉桂醛加氢反应的转换频率显示, Pd/MWCNT 在 80℃, 0.1MPa 下 TOF 值仅为 10.6h<sup>-1</sup>; 在较高的反应温度(130℃)和压力(7.0MPa)下, Pd/AC 的 TOF 值可达 88.5h<sup>-1</sup>; Pd/ZIF-8 在较低的温度(40℃)下具有较高的转换频率(113.7h<sup>-1</sup>), 但其所需压力也要达到 2.0MPa。对比以上催化剂, 本工作制备的 Pd/GO 催化剂在接近室温(30℃)和常压(0.3MPa)下, 肉桂醛选择加氢的转换频率高达 1 426.0h<sup>-1</sup>。该转换频率是 Pd/ZIF-8 催化剂的 12.5 倍, 并且是同反应条件下商业 Pd/C 的 24 倍。如此高的活性主要得益于 Pd/GO 催化剂上 Pd 的高度分散, 以及石墨烯载体独特的二维片层结构。石墨烯的二维片层结构相对于多孔材料更加有利于反应物和产物的扩散, 从而提高了反应的转换频率。

表 2 Pd/GO 在肉桂醛选择加氢反应中的常压催化活性

Table 2 Catalytic activities of Pd/GO catalyst in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde with atmospheric pressure							
序号	溶剂	反应压力/(MPa)	反应时间/h	转化率/%	选择性/%		
					苯丙醛	苯丙醇	羟醛缩合
1	水	0.1	8	45.6	64.2	35.8	0
2	1 : 9 <sup>1)</sup>	0.1	8	100	62.4	29.0	8.6
3	1 : 9 <sup>1)</sup>	0.1	4	33.7	64.9	35.1	0
4	1 : 1 <sup>1)</sup>	0.1	4	51.2	63.3	34.0	2.7
5	1 : 1 <sup>1)</sup>	0.1	6	82.6	68.3	25.8	5.9
6	1 : 9 <sup>1)</sup>	0.3	4	100	83.9	16.1	0

1)乙醇与水的体积比。反应条件为:20mg 催化剂,0.5mL 肉桂醛,10mL 溶剂,30℃。

表 3 不同载体的 Pd 基催化剂在肉桂醛选择加氢中催化活性的比较

Table 3 Comparison of catalytic performances of different carriers supported Pd catalysts in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde										
催化剂	催化剂用 量/g	肉桂醛用量	反应温度/ ℃	反应时间/h	反应压力/ MPa	转化率/%	选择性/%			TOF/ h <sup>-1</sup>
							苯丙醛	肉桂醇	苯丙醇	
Pd-r-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[13]</sup>	0.05	2 mmol	40	6	2.0	99.9	70.6	0.5	28.9	88.5
Pd/ZIF-8 <sup>[13]1)</sup>	0.05	2 mmol	40	6	2.0	61.6	90.1	0.6	9.3	113.7
Pd/MWCNT <sup>[17]2)</sup>		0.26 g	80	25	0.1	100	80.0	0	20.0	10.6
Pd/AC <sup>[18]</sup>	0.1	3.0 mL	130		7.0		82.0	12.8	5.2	88.5
Pd/C	0.02	0.5 mL	30	4	0.3	4.4	58.7	0	41.3	58.2
Pd/GO	0.02	0.5 mL	30	4	0.3	100	83.9	0	16.1	1 426.0

1)ZIF(Zeolitic imidazolate frameworks)是一种多孔晶体材料,全称为沸石咪唑酯骨架结构材料;2)MWCNT 为多壁碳纳米管。

### 3 结 论

本文以氧化石墨烯为载体,制备得到均匀且高度分散的纳米 Pd 粒子,并用于肉桂醛的选择加氢反应。在适宜的反应条件(溶剂:乙醇与水的体积比为 1:9;温度:30℃;压力:0.3MPa;时间:4h)下,肉桂醛的转化率为 100%,苯丙醛的选择性为 83.9%,此时基于 Pd 的转换频率高达  $1\,426.0\text{h}^{-1}$ 。Pd/GO 催化剂优异的催化活性归因于石墨烯独特的二维片层结构以及片层上高度分散的 Pd 纳米粒子。

#### 参考文献:

- [1] Bondan M. Fine-tuning metal clusters [J]. *Nature*, 1994, 372 (6504): 320.
- [2] Wang H, Shu YY, Zheng MY, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde over  $\text{SiO}_2$  supported nickel phosphide catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2008, 124: 219-225.
- [3] Zhang T, Li H, Liu J, et al. Highly active Co-B amorphous alloy catalyst with uniform nanoparticles prepared in oil-in-water microemulsion [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 259: 104-110.
- [4] Gao P, Wang A Q, Wang X D, et al. Synthesis and catalytic performance of highly ordered Ru-containing mesoporous carbons for hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Catalysis Letters*, 2008, 125: 289-295.
- [5] Vu H, Goncalves F, Philippe R, et al. Bimetallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 240: 18-22.
- [6] Kijenski J, Winiarek P. Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes over Pt catalysts deposited on monolayer supports [J]. *Applied Catalysis A*, 2000, 193: 1-4.
- [7] Wu G, Wang X, Guan N, et al. Palladium on graphene as efficient catalyst for solvent-free aerobic oxidation of aromatic alcohols: Role of graphene support [J]. *Applied Catalysis B*, 2013, 136-137: 177-185.
- [8] Li N, Du J, Xu L, et al. Facile fabrication of hollow hydridosili-

ca nanoparticles with mesoporous shell and their dual effect in Pd nanoparticles immobilization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 240: 161-168.

- [9] 周慧,王进,许娟,等.  $\text{LiFePO}_4$ /石墨烯复合材料的电化学性能比较[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2013, 25(1): 76-81.
- [10] Hess L H, Lyuleeva A, Blaschke B M, et al. Graphene transistors with multifunctional polymer brushes for biosensing applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 9705-9710.
- [11] Sun Z H, Rong Z M, Wang Y. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt nanoparticles deposited on reduced graphene oxide [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 1874-1878.
- [12] Shi J J, Nie R F. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over reduced graphene oxide supported Pt catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 41: 101-105.
- [13] Zhao Y, Liu M M. Pd nanoparticles supported on ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Catalysis Communications*, 2014, 57: 119-123.
- [14] Kahsar K R, Johnson S, Schwartz DK, et al. Hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts modified with thiol monolayers [C]// 25th Biennial Conference of the Organic-Reactions-Catalysis-Society (ORCS). Tucson, AZ; Topics in Catalysis, 2014, 57: 1505-1511.
- [15] Lv Z, Yang X, Wang E. Highly concentrated polycations-functionalized graphene nanosheets with excellent solubility and stability, and its fast, facile and controllable assembly of multiple nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 663-670.
- [16] Chen X, Wu G, Chen J, et al. Synthesis of "clean" and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 3693-3695.
- [17] Ledoux M J, Vieira R, Pham-Huu C, et al. New catalytic phenomena on nanostructured (fibers and tubes) catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216: 333-342.
- [18] Zhao J, Xu X L, Li X N. Promotion of Sn on the Pd/AC catalyst for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Catalysis Communications*, 2014, 43: 102-106.

(责任编辑:殷丽莉)