

# 非通孔多孔氧化铝基底上原位生成 Pd 纳米材料的制备及应用

陈梓庭 梁 莹\*

(广东药科大学医药化工学院 广州 510006)

**摘 要** 以非双通的多孔氧化铝(AAO)(Al 基底为支撑体)为模板,基底 Al 作为还原剂,在 AAO 孔道内原位合成了 Pd 单质(Pd/AAO)。本文详细研究了 AAO 阻挡层的去除以及 Pd/AAO 的酸腐蚀处理后的情况。采用扫描电子显微镜观察了不同条件下形成的形貌,提出了一个近似合理的生成 Pd 单质的机理。评价了其对苯硼酸和对溴苯甲醛 Suzuki 反应的活性。摩尔分数 0.06% Pd 催化剂在温和的实验条件下可以高效催化 Suzuki 反应,产率达到 99.8%。Pd/AAO 固体片状结构在液相反应中直接从溶液中取出即可进行下一次反应,易于分离和回收,可使用性强。此研究为有机反应异相催化剂的设计提供了一个有效的思路,在实际应用中具有一定的指导意义。

**关键词** 多孔氧化铝;阻挡层;Pd;Suzuki 反应

中图分类号:O647

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)06-0705-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.06.160329

多孔阳极氧化铝(AAO)以铝在酸性或弱碱性电解液中经过阳极氧化的电解方法来制备,由高度有序的六角密排纳米通道阵列组成,目前孔径可在 10~500 nm 范围内可控调节。科研人员制备出的 AAO 是在 Al 基底表面上,大约几十微米厚度的薄膜,在 AAO 和 Al 基底中间还存在比较致密的、薄的氧化铝阻挡层<sup>[1-2]</sup>。AAO 因具有高的纵横比、长程有序性、纳米级孔尺寸、尺寸可控等优点成为合成准一维纳米材料和进行纳米阵列体系组装的重要模板。利用电化学沉积<sup>[3-4]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[5-6]</sup>、化学气相沉积<sup>[7]</sup>和磁控溅射<sup>[8]</sup>等方法,在以 AAO 作为模板制备各种准一维纳米材料等方面得到了广泛的研究和发展。这些纳米材料的制备一般是以双通的 AAO 作为模板。这需要用强酸或强碱去除掉 Al 基底和阻挡层,然后用酸或碱溶解掉 AAO 而得到所需的材料。然而双通 AAO 脆性大,操作过程艰难,很容易造成碎裂,这意味着制备的成功率低,且只能制备少量一维纳米材料用于科学研究,而不能大量生产。因此,学者们发展出了新的制备模式,即使用含有稳定基底作为 AAO 的支撑体。Gao 等<sup>[9]</sup>将 AAO 表面涂装一层聚甲基丙烯酸甲酯作为保护,成功将 AAO 转移到 Si 片和玻璃基质上,然后用原子层沉积(ALD)方法在 AAO 中填充纳米材料,ALD 过程中反应器内压力抽真空到 0.1 Pa,这样的条件容易使得前驱体进入到 AAO 的孔内。但这种方法成本昂贵,不利于应用。Hozumi 等<sup>[10]</sup>提出一种巧妙方法,利用毛细作用力使融化的聚苯乙烯进入到非双通的 AAO(以 Al 基底作为支撑)孔道中,此种方法只能针对某一类的聚合物使用,不能广泛应用制备其它纳米材料。我们研究组<sup>[11]</sup>采用气相沉积方法,利用非双通的 AAO 制备了 Si 纳米带状材料,但此方法不能延伸扩展到制备其它金属或金属氧化物纳米结构。据此推断,非双通的 AAO 以 Al 基底直接作为其支撑体,不但简化操作且节约成本,是一种优异的模板材料。如能用一种简便的更有效的方法将纳米材料负载在非双通的 AAO 中,利用纳米材料/AAO/Al 整个结构来进行实际使用将具有更大的便利性和可操作性以及更大的发展空间。

钯催化的卤代芳烃和芳基硼酸的 Suzuki 偶联反应是最有效和最重要的形成 C—C 键的反应之一,在合成有机化学品工业起着重要的作用。目前常用的催化剂有均相催化剂,如 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 等<sup>[12-14]</sup>;负载型催化剂,如 Pd/C<sup>[15-16]</sup>、磁性纳米粒子负载 Pd<sup>[17]</sup>、Pd/SiO<sub>2</sub><sup>[18]</sup> 等。它们均存在冗长的催化剂分离和回收操作,限制了其应用。如将钯材料锚定在片状的固体材料上作为 Suzuki 反

应的催化剂,只需要将片状物质从溶液中取出即可分离回收,这为钯催化剂载体的研发提供了一种思路。如前所述,非双通的 AAO 片具有规则的纳米孔洞结构,是一种有希望的固载钯载体。最近,Li 等<sup>[19]</sup>利用非双通的 AAO,采用直接还原方法制备了钯纳米线,负载的钯催化剂对 Suzuki 反应显示了很好的催化活性。直接化学还原方法是简单且广泛使用的一种方法,但 Li 等未详细研究制备钯催化剂过程中的影响因素。本文利用非双通的 AAO 片作为载体,采用直接化学还原方法在 AAO 孔内原位制备了钯纳米材料,详细研究了阻挡层的去除对钯生成的影响,提出了钯纳米材料的生成机理。研究发现,磷酸腐蚀的后处理手段是钯催化剂影响 Suzuki 反应活性的重要因素。此技术可望作为制备一系列非通孔 AAO 负载金属纳米材料的通用方法,此片状结构可作为有机反应中固载化的优异载体。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Zeiss ultra 55 型场发射扫描电子显微镜(SEM,德国 Carl Zeiss 公司);ESCALAB 250X 型 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermo Fisher Scientific 公司);GC-2010 plus 型气相色谱仪(日本 Shimadzu 公司);Optima 7000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP,美国 PerkinElmer 公司)。氯化钯、盐酸、草酸、磷酸、铬酸、丙酮、乙醇等原料购自广州化学试剂厂,均为分析纯试剂。99.99% 纯度的 Al 片(0.5 mm 厚)购自南昌国材科技有限公司。

### 1.2 Pd/AAO 的制备

高纯 Al 片经过退火、清洗、电化学抛光步骤后进行第 1 次阳极氧化。0.3 mol/L 草酸溶液作为电解液,0 ℃,40 V 电压,电解时间 2 h。第 1 次氧化结束后,将铝片浸泡在质量分数 6% 的磷酸和 1.8% 的铬酸混合水溶液中,60 ℃ 处理 2 h,以除去其表面生成的氧化膜,随后进行第 2 次阳极氧化,条件和第 1 次相同,电解时间延长为 8 h,结束之后电压直接降为 0,此即制得未经阶梯降压处理的 AAO。AAO 片的阶梯降压处理在第 2 次阳极氧化之后操作,先以 2 V/min 的恒定速度将电压从 40 V 降低至 2 V,后以 1 V/min 的速度将电压从 2 V 降低至 0 V。最后,AAO 片可以选择扩孔处理,选用 5% 的磷酸溶液作为扩孔液,30 ℃ 下将 AAO 片浸泡于扩孔液中处理 30 min。

将 AAO 片截成 1 × 1 cm 的小片,将一片 AAO 放入 20 mL 50 mg/L 的 PdCl<sub>2</sub> 溶液中,120 ℃ 水热反应 5 h,反应后洗净、烘干、备用。制备出的 Pd/AAO 片在室温下浸入质量分数 6% 的磷酸水溶液中腐蚀一定时间,清洗备用。

### 1.3 Suzuki 反应的催化性能

精确称取 0.5 mmol 的对溴苯甲醛,0.6 mmol 的苯硼酸,1.2 mmol 的碳酸钾溶于 5 mL 乙醇和水(体积比为 4:1)的溶剂中,充分溶解后,投入 Pd/AAO 片(尺寸为 1 × 1 cm),在 60 ℃ 水浴下反应 1 h。反应后的 Pd/AAO 片直接从溶液中取出,溶液相用水和乙酸乙酯萃取,用气相色谱仪检测产物中的组分并计算产物联苯甲醛的产率。反应后的 Pd/AAO 片用乙酸乙酯超声 15 min,洗净并烘干,重复进行下一次 Suzuki 反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻挡层的影响

在 AAO 形成过程中,多孔层氧化铝和 Al 基底中间存在一层薄的,致密的氧化铝阻挡层。采用阶梯降压和扩孔处理可以减弱阻挡层的厚度。图 1 显示了 AAO 和经过处理(阶梯降压和扩孔处理)的 AAO 的 SEM 平面和剖面图,可以看到处理并没有破坏 AAO 的结构。从平面图上可以看到 AAO 孔径大小基本均匀,处理前 AAO 平均孔径约为 48 nm,处理后 AAO 平均孔径约为 52 nm。从剖面图上能够明显看到处理后孔的打开程度更大,这是扩孔的效果。比较图 1C 和 1D,可以很明显看到经过阶梯降压和扩孔处理,阻挡层减薄,由 SEM 计算,约从 45 nm 减小到 17 nm。

图 2 显示了制备的 Pd/AAO 的 SEM 照片。可以看到,未经阶梯降压和扩孔处理的 AAO 进行负载 Pd 后,表面和剖面没有明显看到有纳米材料的生成(图 2A 和 2C)。而经过阶梯降压和扩孔处理的 AAO

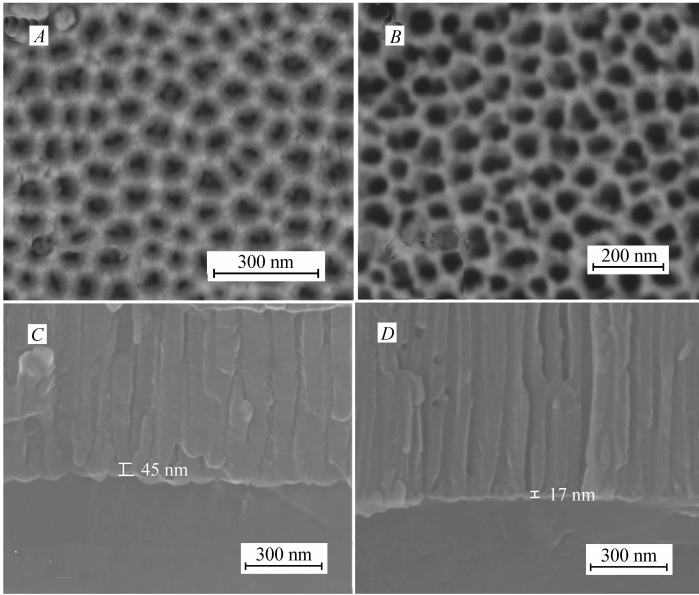


图 1 未经过阶梯降压和扩孔处理 AAO(A,C) 和经过阶梯降压和扩孔处理 AAO(B,D) 的表面(A,B) 和剖面(C,D)SEM 照片

Fig.1 Surace(A,B) and cross-section(C,D) SEM images of AAO before(A,C) and after(B,D) step-decreasing voltage and pore widening treatment

进行负载 Pd 后(图 2B 和 2D),在表面上和剖面上可以很明显的看到 AAO 孔内有 Pd 纳米材料生成。从图 2D 的剖面图中可以看出,Pd 纳米材料填满了 AAO 的孔内。下文的 XPS 和 ICP 测试证实了 Pd 的存在及其含量。图 3 显示了溶解掉 Al 和 AAO 之后 Pd 纳米材料的 TEM 照片。可以看到 Pd 以小颗粒形态存在,有比较强的团聚,并非如 Li 等<sup>[19]</sup>所制备的纳米线结构,这可能是因为制备方法有所不同所致。

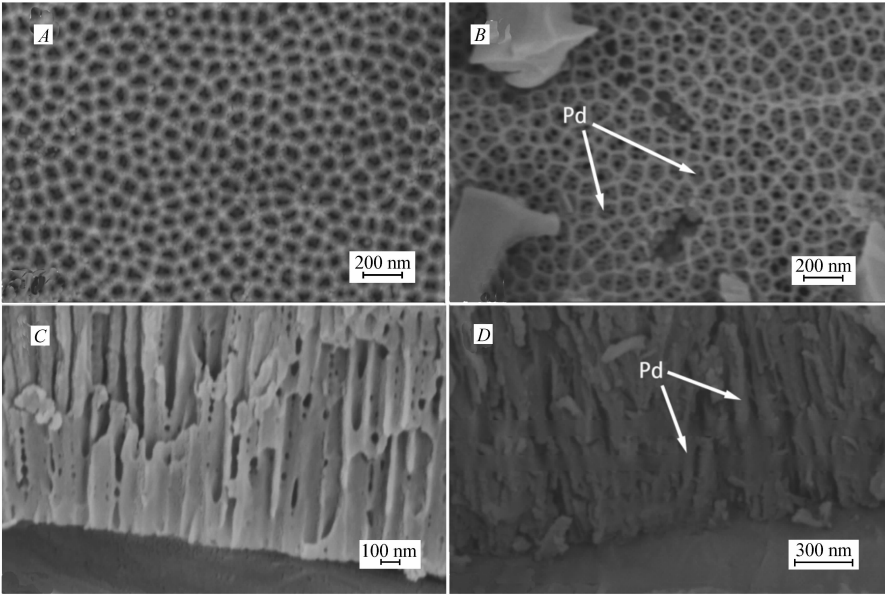


图 2 未经过阶梯降压和扩孔处理的 AAO(A,C) 和使用阶梯降压和扩孔处理的 AAO(B,D) 负载 Pd/AAO 的表面(A,B) 和剖面(C,D)SEM 照片

Fig.2 Surface(A,B) and cross-section(C,D) SEM images of supported Pd/AAO without treatment(A,C) and with step-decreasing voltage and pore widening treatment(B,D)

Pd/AAO 样品中 Pd 的 XPS 谱图见图 4。谱图中显示了 Pd 的两个峰结合能在 334.5 和 339.8 eV,归

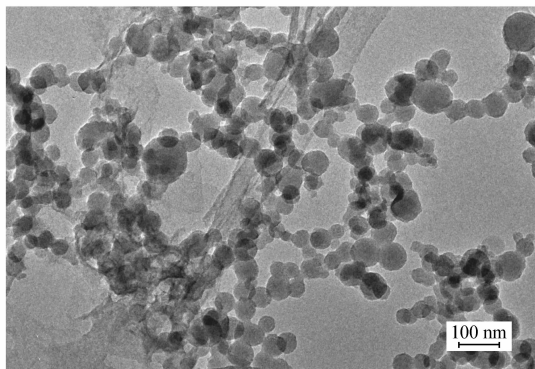


图3 溶解掉 Al 和 AAO 之后 Pd 纳米材料的 TEM 照片

Fig 3 TEM image of Pd nanomaterials after crossion of AA and AAO

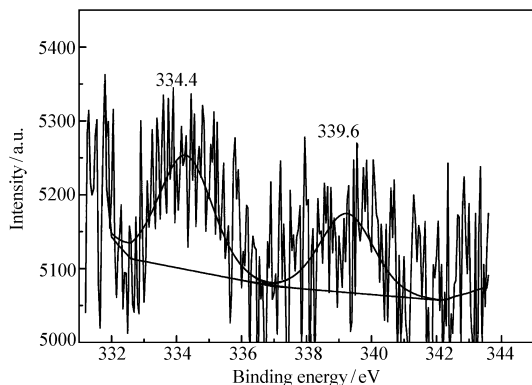


图4 Pd/AAO 样品 Pd3d 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS of Pd3d for Pd/AAO sample

于 Pd(0) 的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  轨道的结合能<sup>[20]</sup>, 这说明生成的纳米材料为金属态 Pd。Pd 的结合能位移向低能量方向移动, 偏移的原因可能是由于 Pd 纳米粒子与 Al 和 O 元素相互作用, 使 Pd 外层电子云密度增大。

Al 基底和多孔氧化铝之间存在一薄层阻挡层, 而阻挡层是不导电的。徐国荣等<sup>[21]</sup>证实了电子可以穿过很薄一层氧化物而移动, 本文结果与其研究结果是一致的。如果没有进行阶梯降压处理, AAO 和 Al 基底之间致密的阻挡层阻隔电子移动, 致使  $\text{Pd}^{2+}$  不能被还原而不能生成 Pd 单质。经过阶梯降压和扩孔处理, 虽然还留有约 17 nm 厚的阻挡层, 生成的 Pd 纳米材料(图 2B 和 2D)证实了电子是可以穿过这样厚度的绝缘层。初步估计电子可以穿过绝缘层的厚度极限在 20 nm 左右。综上所述, 本文提出一个近似合理的生成 Pd 单质的机理:  $\text{Pd}^{2+}$  扩散进入到 AAO 孔中, 孔底部的  $\text{Pd}^{2+}$  得到从 Al 基底上移动过来的电子, 还原生成 Pd 单质, 随后电子不断从 Al 基底上移动过来, 穿过阻挡层并且穿过生成的金属 Pd, 和  $\text{Pd}^{2+}$  不断反应, 生成 Pd 单质纳米材料。

## 2.2 磷酸后处理的影响

图 5 显示了经过阶梯降压和扩孔处理的 AAO 负载的 Pd 在磷酸腐蚀前后的 SEM 照片。由图 5A 和

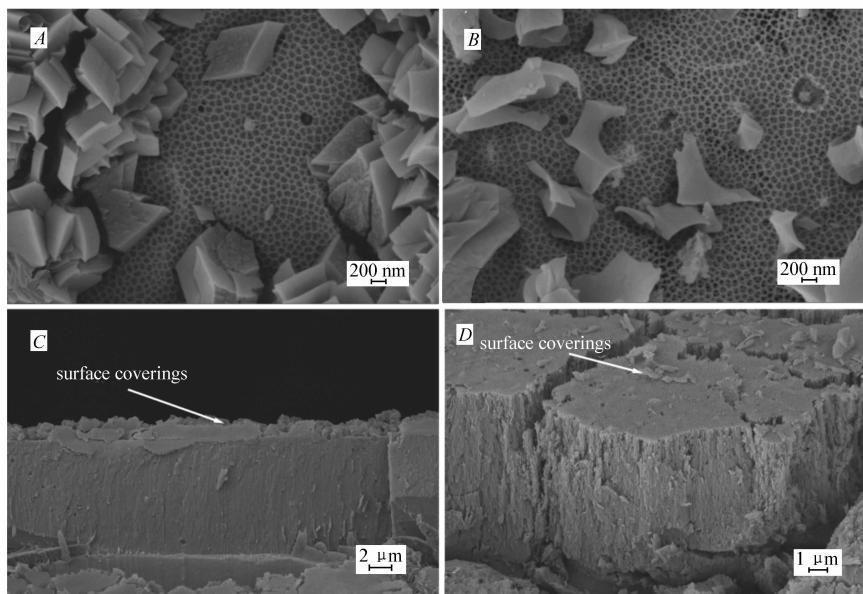


图5 Pd/AAO 腐蚀前(A,C)和腐蚀 10 min(B,D)的表面(A,B)和剖面(C,D)SEM 照片

Fig.5 Surface(A,B) and cross-section(C,D) SEM images of Pd/AAO before corrosion(A,C) and after corrosion for 10 min(B,D)

图 5C 可以看到,在未用磷酸腐蚀之前,Pd/AAO 表面并没有显示明显的孔,而是被大量微米级的物质所覆盖。当 Pd/AAO 经过磷酸腐蚀 10 min 后,表面的物质大部分被去除,AAO 表面裸露出来,可以看到孔内填满了 Pd 纳米物质(图 5B 和图 5D)。在 AAO 表面形成的覆盖物质被认为是勃姆石  $\text{AlO}(\text{OH})^{[22]}$ ,制备 Pd 单质过程中的酸性溶液使 AAO 表面被酸腐蚀成  $\text{AlO}(\text{OH})$ 。当用磷酸处理时,大部分  $\text{AlO}(\text{OH})$  和磷酸反应,使得 AAO 的多孔结构被裸露出来。

2.3 Pd/AAO 对 Suzuki 反应的催化性能

为了便于说明问题,选择了具有中等活性的对溴苯甲醛作为卤代苯的代表,研究了其和苯硼酸的 Suzuki 反应。综合了一些文献结果<sup>[23-24]</sup>,本文溶剂选用乙醇(EtOH)和  $\text{H}_2\text{O}$ ,碱选用  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,温度 60 ℃,这可以给 Pd 催化剂提供一个优异的环境。表 1 列出了本实验不同条件下的催化结果。

表 1 不同条件下的纳米材料对 Suzuki 反应的催化  
Table 1 Effects of different nanomaterials on Suzuki reactions

Entry	Decrease of barrier layer	Time of reduction/h	Time of acid corrosion/min	Yield/%
1	yes	0	0	1.0
2	no	5	0	0.6
3	no	5	10	12.5
4	yes	5	0	0.7
5	yes	5	5	0.2
6	yes	5	10	99.8
7	yes	5	20	67.5
8	yes	5	30	0.4

从表 1 可以看到,纯的 AAO 对 Suzuki 反应没有催化活性(entry 1)。对于没有进行阶梯降压处理生成的 Pd/AAO(entry 2 和 3),不管是否进行了酸腐蚀的后处理,几乎均对 Suzuki 反应没有催化活性。这个结论是可以预见的,SEM 照片上显示此情况下几乎没有 Pd 物质生成。在进行阶梯降压处理生成的 Pd/AAO(entry 4)对 Suzuki 反应也没有催化活性,对 entry 4 进行了酸腐蚀 5、10、20 和 30 min(entry 5 ~ 8)。可以看到经过酸处理后,Pd/AAO 显示了不同的催化活性。处理 5 min 没有催化活性,处理 10 min 催化活性最好,Suzuki 反应产率达到 99.8% (entry 6)。延长催化活性反而降低,处理 20 min 后,Suzuki 反应产率降到 67.5%,处理 30 min 后完全失去了活性。产生此种现象的原因还在进一步的探索中。

Entry 6 经过 ICP 测试表明  $1 \times 1 \text{ cm}$  Pd/AAO 中 Pd 的含量为  $2.8 \times 10^{-4} \text{ mmol}$ ,在 Suzuki 反应中 Pd 的摩尔分数约为 0.06%,Veisi 等<sup>[24]</sup>制备的 SWCNT(Single-walled Carbon Nanotubes)/Pd 在 Pd 摩尔分数 1%,80 ℃下反应 30 min,对溴苯甲醛和苯硼酸的 Suzuki 反应产率为 98%。可见本文制备的 Pd/AAO 在超低 Pd 含量,温和条件下具有优异的 Suzuki 反应活性。经过第 1 次反应后,Pd/AAO 片从溶液中直接取出,用水和乙酸乙酯彻底清洗后重复使用。结果得到,经过第 2 次循环,Pd/AAO 对 Suzuki 反应产率为 90.1%。第 3 次循环,反应产率降到 80.5%,第 4 次循环,产率降低到 62.3%。产率的降低可能归于反应的溶液为碱性环境,当重复使用多次,Al 基底将会受到破坏,Pd 单质流失将逐渐增加。

3 结 论

本文利用非通孔 AAO 很方便地制备了单质 Pd 纳米材料。通过阶梯降压和扩孔处理,AAO 的阻挡层从 45 nm 减小到 17 nm 左右。Al 基底中的电子可以穿过这层阻挡层,和进入到孔中的  $\text{Pd}^{2+}$  进行还原反应,生成 Pd 纳米材料填充在 AAO 的孔中。非通孔 AAO 利用 Al 的直接还原可以制备其它贵金属,此研究方法可以推广到更广泛的领域。Pd/AAO(包含 Al 基底片)作为 Suzuki 反应的催化剂,Pd 的裸露情况对反应产率起着至关重要的作用。在 Pd/AAO 制备过程中,表面可能生成了  $\text{AlO}(\text{OH})$  物质,利用 6% 磷酸处理 10 min,表面物质大部分可以除去。在温和条件下,0.06% 摩尔分数 Pd 对 Suzuki 反应的效率达 99.8%,重复使用 4 次产率在 62.3% 左右。Pd/AAO 固体片状结构易于操作和分离,是一种具有较高潜在应用的异相催化剂。贵金属负载的固体多孔片状结构对有机反应的应用具有重要的借鉴意义。

## 参 考 文 献

- [1] Masuda H, Fukuda K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina[J]. *Science*, 1995, **268**(5216):1466-1468.
- [2] Yang Y, Gao Q M. Influence of Sulfosalicylic Acid in the Electrolyte on the Optical Properties of Porous Anodic Alumina Membranes[J]. *Phys Lett*, 2004, **333**(3/4):328-333.
- [3] Liu L C, Yoo S H. Electrochemical Growth of Silver Nanobelts in Cylindrical Aluminum Nanochannels[J]. *Cryst Growth Des*, 2011, **11**(9):3731-3734.
- [4] Wei W, Miao T, Aziz A, et al. Three-Dimensional Ni/TiO<sub>2</sub> Nanowire Network for High Areal Capacity Lithium Ion Microbattery Applications[J]. *Nano Lett*, 2012, **12**(2):655-660.
- [5] Wu G S, Zhang L, Cheng B C, et al. Synthesis of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes Arrays Through a Facile Sol-Gel Template Approach[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(19):5976-5977.
- [6] Lakshmi B B, Dorhout P K, Martin C R. Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures[J]. *Chem Mater*, 1997, **9**(3):857-861.
- [7] Ergen O, Ruebusch D J, Fang H, et al. Shape-Controlled Synthesis of Single-Crystalline Nanopillar Arrays by Template-assisted Vapor-Liquid-Solid Process[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(132):13972-13974.
- [8] Yang F, Li Y F, Liu T, et al. Plasma Synthesis of Pd Nanoparticles Decorated-Carbon Nanotubes and Its Application in Suzuki Reaction[J]. *Chem Eng J*, 2013, **226**(24):52-58.
- [9] Tan L K, Chong M A S, Gao H. Free-Standing Porous Anodic Alumina Templates for Atomic Layer Deposition of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays on Various Substrates[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(1):69-73.
- [10] Cheng D F, Yagihashi M, Hozumi A. Lamination of Alumina Membranes to Polymer Surfaces: Thick, Hard, Transparent, Crack-free Alumina Films on Polymers with Excellent Adhesion[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2011, **3**(7):2224-2227.
- [11] Liang Y, Wang X D, Liu N, et al. A Facile Method to Synthesize Unique Si Nanostructure Materials by Non-Through-Hole Anodic Alumina Templating[J]. *Surf Interface Anal*, 2013, **45**(6):1067-1070.
- [12] Cui J, Zhang M, Zhan Y. Synthesis and Characterization Amino-salicylaldehyde Palladium-based Complexes and Their Suzuki Coupling Reaction Study[J]. *Inorg Chem Commun*, 2009, **12**(9):839-841.
- [13] Liu F S, Huang Y T, Lu C, et al. Efficient Salicylaldehyde Ligands for a Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions[J]. *Appl Organomet Chem*, 2012, **26**(8):425-429.
- [14] Brayton D F, Larkin T M, Vicić D A. Synthesis of a Bi(phenoxymethyl) Palladium(II) Complex and Its Activity in the Suzuki-Miyaura Reaction[J]. *J Organomet Chem*, 2009, **694**(18):3008-3011.
- [15] Siamaki A R, Lin Y, Woodberry K, et al. Palladium Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes from Solventless Preparations: Versatile Catalysts for Ligand-free Suzuki Cross Coupling Reactions[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(41):12909-12918.
- [16] Navidi M, Rezadi N, Movassagh B. Palladium(II) Schiff Base Complex Supported on Multi-walled Carbon Nanotubes: A Heterogeneous and Reusable Catalyst in the Suzuki Miyaura and Copper-free Sonogashira Hagihara Reactions[J]. *J Organometal Chem*, 2013, **743**(3):63-69.
- [17] FENG Cuilan, LIU Jianping, GUI Jianzhou, et al. Application of Magnetic Nanoparticles Supported Pd Catalysts in C—C Bond Formation Reactions[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2015, **32**(1):19-26 (in Chinese).  
冯翠兰, 刘建平, 桂建舟, 等. 磁性纳米粒子负载钯催化剂在 C—C 键偶联反应中的应用[J]. *应用化学*, 2015, **32**(1):19-26.
- [18] Karakhanov E, Maximova, Kardasheva Y, et al. Pd Nanoparticles in Dendrimers Immobilized on Silica-Polyamine Composites as Catalysts for Selective Hydrogenation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(11):8807-8816.
- [19] Li R, Zhang P, Huang Y M, et al. Facile Approach to Prepare Pd Nanoparticle Catalysts within Porous Alumina Templates on Macroscopic Scales[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(23):12695-12700.
- [20] Chee C C, Houy Q, Wang H, et al. Facile Deposition of Pd Nanoparticles on Carbon Nanotube Microparticles and Their Catalytic Activity for Suzuki Coupling Reactions[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(22):8172-8176.
- [21] XU Guorong, REN Fenglian, SI Shihui, et al. Study on Removal of the Barrier Between Al Substrate and Porous Anodic Alumina by Electrochemical Approach[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2006, **22**(3):341-344 (in Chinese).  
徐国荣, 任凤莲, 司士辉, 等. 多孔阳极氧化铝模板电化学法去阻挡层的研究[J]. *物理化学学报*, 2006, **22**(3):341-344.
- [22] Tang K J, Yu J H, Zhao Y Y, et al. Fabrication of Super-hydrophobic and Super-oleophilic Boehmite Membranes from Anodic Oxide Film via a Two-phase Thermal Approach[J]. *J Mater Chem*, 2006, **16**(18):1741-1745.
- [23] Naghipour A, Fakhri A. Heterogeneous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@chitosan-Schiff Base Pd Nanocatalyst: Fabrication Characterization and Application as Highly Efficient and Magnetically Recoverable Catalyst for Suzuki-Miyaura and Heck-Mizoroki C—C

Coupling Reactions[J]. *Catal Commun*, 2016, **73**:39-45.

- [24] Veisi H, Khazaei A, Safaei M, *et al.* Synthesis of Biguanide-functionalized Single-walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) Hybrid Materials to Immobilized Palladium as New Recyclable Heterogeneous Nanocatalyst for Suzuki-Miyaura Coupling Reaction[J]. *J Mol Catal A:Chem*, 2014, **382**(4):106-113.

## Preparation and Application of Pd Nanomaterials Grown *in situ* on Non-Through-Hole Porous Alumina

CHEN Ziting, LIANG Ying\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract** Using non-through-hole anodic aluminum oxide (AAO) as templates, with Al substrate as support body, Pd nanomaterials were prepared *in situ* in the channels of AAO with Al substrate as reducing agent. The removal of barrier layer and acid corrosion post-treatment of synthesized Pd/AAO were studied. The Pd morphologies under different situations were observed by scanning electronic microscopy. A plausible mechanism of Pd formation was proposed. The catalytic activity for Suzuki reaction of 4-bromobenzene carboxylic acid and phenylboronic acid was investigated with Pd/AAO as heterogeneous catalysts. It is found that Pd/AAO catalysts exhibit excellent catalytic activity, and the yield is up to 99.8% with 0.06% molar fraction of Pd. The catalysts with sheet structure are easily separated for recovery by just taking out of the solution and can be reused in the next time. This research gives a practical method for the design of heterogeneous catalysts in organic reactions.

**Keywords** porous alumina; barrier layer; Pd; Suzuki reaction

Received 2016-08-18; Revised 2016-11-16; Accepted 2017-01-16

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21201043)

Corresponding author: LIANG Ying, lecturer; Tel: 0760-88207262; Fax: 0760-88207393; E-mail: lyingair@126.com; Research interests: nanomaterials and catalysis