

还原剂对 Pd/Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ 催化剂 微观结构与催化性能的影响

白航,程磊,杨小俊*,杜治平

(武汉工程大学,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:以 Hollandite 型氧化物 Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ 为载体,NaBH₄、甲醛和乙二醇为还原剂,采用液相沉积还原法制备了 3 种载 Pd 催化剂,并利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等技术对催化剂进行表征,分析了不同还原剂对催化剂微观结构、氧化还原性质及其在苯酚氧化羰基化反应中催化性能的影响。实验结果表明,NaBH₄ 的强还原性破坏了载体 Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ 的结构;与甲醛相比,以乙二醇为还原剂所得的纳米钯粒子在载体上的分布更加均匀,Pd 粒子的平均尺寸为 4.1 nm。其中采用乙二醇为还原剂制备的 Pd/Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ 催化合成碳酸二苯酯的收率最高,达 15.6%。

关键词:还原剂;钯催化剂;氧空位;氧化羰基化

中图分类号:TQ138.2;O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)07-0112-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.025

Effect of reductant on micro-structure and catalytic performance of Pd/Pb_{2-x}Mn₈O₁₆

BAI Hang, CHENG Lei, YANG Xiao-jun*, DU Zhi-ping

(Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology, Key Laboratory for
Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Three kinds of palladium-loading catalysts are prepared through liquid-phase deposition reduction process with hollandite-type Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ oxides as supporter and with ethylene glycol, formaldehyde and NaBH₄ as reductant, respectively. The samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. Effects of the reductant on catalysts' micro-structures, redox properties and catalytic performances in oxidative carbonylation of phenol are analyzed. The experimental results prove that the structure of Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ is destroyed when NaBH₄ is used as the reductant. The nano-palladium particles of the catalyst that is prepared with ethylene glycol as the reductant distribute more uniformly on the supporter than that of the catalyst prepared with formaldehyde as the reductant. The average size of Pd particles is 4.1 nm in the ethylene glycol-reduced catalyst. Among three kinds of prepared catalysts, the ethylene glycol-reduced catalyst can obtain the highest yield of diphenyl carbonate, as high as 15.6%.

Key words: reductant; Pd catalyst; oxygen vacancy; oxidative carbonylation

碳酸二苯酯(DPC)是一种重要的工程原料和中间体,可用于合成有机溶剂、增塑剂等重要的有机化合物。合成 DPC 路线中,光气法需用碱中和副产物盐酸而产生大量的废液^[1];酯交换法反应平衡常数低且有副反应发生^[2-3];而以 CO、O₂、苯酚为原料一步合成 DPC 的氧化羰基化法具有工艺流程简单、原料易得、副产物只有水等优点,成为近年来的研究热点^[4]。

钯系催化剂由于具有优良的活性及高选择性而广泛应用于苯酚氧化羰基化反应中^[5]。工业生产中,非均相催化剂易于分离、回收和重复使用^[6],相

较于均相催化剂受到更多的关注。苯酚氧化羰基化反应中,随着产物 DPC 的生成,催化活性中心 Pd²⁺ 被还原为 Pd⁰,还原后的 Pd⁰ 再通过再氧化生成 Pd²⁺ 实现催化循环^[7],因此, Pd⁰ 快速氧化过程能加速氧化羰基化反应的进行,将 Pd 粒子纳米化是实现 Pd⁰ 快速氧化的有效途径^[8],但是,由于 Pd 粒子具有较高的表面自由能,容易自发团聚^[9]。许多研究者采用化学还原法制备 Pd 纳米颗粒^[10],主要通过化学试剂还原性还原 Pd 盐,使钯元素由二价还原成零价。在还原法制备过程中引入不同的修饰剂可以达到尺寸控制、稳定或分散纳米颗粒的效果^[11]。

收稿日期:2017-11-07;修回日期:2018-05-08

基金项目:国家自然科学基金(21276201);湖北省自然科学基金(2016CFA079)

作者简介:白航(1992-),男,硕士,主要研究方向为工业催化,497956599@qq.com;杨小俊(1980-),男,副教授,主要研究方向为绿色工业催化,通讯联系人,yangxiaojun419@163.com。

制备纳米 Pd 颗粒起主要作用的是还原剂,因此还原剂的选择对制备纳米 Pd 颗粒非常重要^[10]。

Hollandite 型氧化物 Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ 作载体在苯酚氧化羰基化反应中有良好的表现^[12],负载 Pd 后催化剂的催化活性较高,而还原剂的选择及其还原性强度对制备高分散的 Pd 纳米颗粒非常重要。因此,笔者以 Hollandite 型氧化物 Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ 为载体,选取硼氢化钠、甲醛、乙二醇 3 种还原强度不同的还原剂制备负载型 Pd 纳米颗粒催化剂(还原性强度^[10]:硼氢化钠>甲醛>乙二醇),同时与采用传统的沉淀法制备的负载型 Pd 催化剂性能进行比较,探讨还原剂对制备负载型 Pd 纳米催化剂表面微观结构及其在氧化羰基化反应中性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 液相沉积还原法

载体 Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ 的制备方法参照文献[14]。将 2.5 g 载体加入到 50.0 mL 氯化钡水溶液中(含 0.105 g PdCl₂),然后将 20 mL 硼氢化钠溶液(0.26 mol/L)滴入到上述混合溶液中,搅拌 30 min 后抽滤、洗涤,将滤饼在 60℃ 干燥 12 h,然后 300℃ 焙烧 3 h,所得催化剂标记为 Pd-NaBH₄。采用相同的方法,分别用甲醛、乙二醇取代硼氢化钠作还原剂重复上述操作,所得催化剂分别标记为 Pd-HCHO、Pd-EG。

1.1.2 沉淀法

将 2.5 g Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ 载体加入到 50.0 mL 氯化钡水溶液中(含 0.105 g PdCl₂),用 1 mol/L NaOH 溶液将混合溶液 pH 调至约 9.5,搅拌 30 min 后抽滤、洗涤,所得滤饼于 60℃ 干燥 12 h 后,在 300℃ 下焙烧 3 h,所得催化剂样品记为 Pd-Pre。

1.2 催化剂的活性评价

准确称取苯酚 50.0 g、催化剂 1.0 g 及正四丁基溴化铵 1.0 g 投入到 250 mL 带搅拌的高压间歇反应釜中,通入 4.7 MPa 的 CO 和 0.3 MPa 的 O₂ 混合气,然后将温度升至 65℃,在 600 r/min 的速度下搅拌反应 4 h,结束后对釜液进行过滤,收集液相产物。反应液通过气相色谱仪进行分析测定。

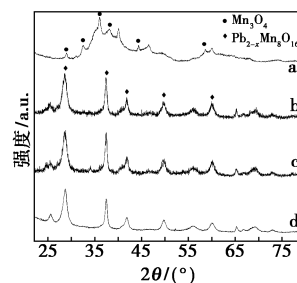
2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 XRD 分析

4 种催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1

中可以看出,除 Pd-NaBH₄ 催化剂外,Pd-HCHO、Pd-EG、Pd-Pre 催化剂样品在 2θ=28、37、41、50、59°处均出现衍射峰,与 Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ (JCPDS42-1349)的特征衍射峰位置一致^[12],说明沉淀法以及以甲醛或乙二醇为还原剂的液相沉积还原法在负载活性组分均未影响载体的结构;而采用 NaBH₄ 为还原剂时,样品在 2θ=29.0、32.3、38.0、44.2、60.0°处出现新的衍射峰,这些峰的位置与 Mn₃O₄ (JCPDS18-0803)的一致,说明 NaBH₄ 将 Pb_{2-x}Mn₈O₁₆ 中的高价 Mn 还原,并形成了新的物相 Mn₃O₄^[13]。各催化剂样品 XRD 谱图中并未出现 Pd 或 PdO 的明显特征峰,说明沉积在载体表面的 Pd 颗粒分散良好。



1—Pd-NaBH₄; 2—Pd-HCHO; 3—Pd-EG; 4—Pd-Pre

图 1 催化剂的 XRD 谱图

2.1.2 TEM 分析

催化剂的 TEM 电镜图如图 2 所示。由图 2 可以看出,采用液相沉积还原法负载活性钯组分时,得到的 Pd 颗粒分布较均匀;而沉淀法制备的 Pd-Pre 催化剂中,钯颗粒有明显的团聚,这是由于沉淀的速率大于还原速率导致 Pd 粒子更易成核长大^[14]。同时也可以看出,采用 NaBH₄ 为还原剂时,载体

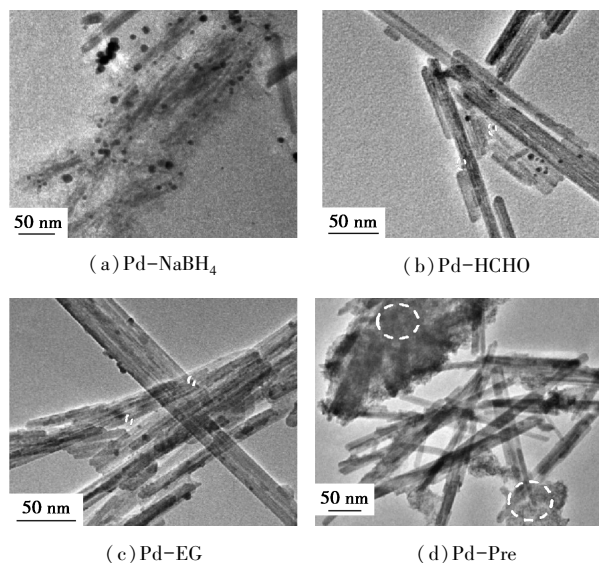


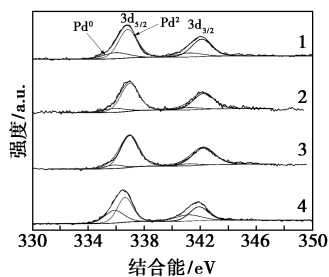
图 2 催化剂 TEM 图和 Pd 颗粒的粒径直方图

Pb_{2-x}Mn₈O₁₆的棒状结构遭受破坏,这是由于 NaBH₄的强还原性使得氧化物载体 Pb_{2-x}Mn₈O₁₆被还原所致,这一结果也与 XRD 的表征结果一致。

从图 2 中可以看出,还原法制备的催化剂中, Pd 颗粒呈现不规则的球状,粒径直方分布图显示 Pd-NaBH₄、Pd-HCHO、Pd-EG 催化剂中 Pd 颗粒的平均粒径分别为 7.1、5.5 nm 和 4.1 nm,其中乙二醇还原法制备的负载型 Pd 催化剂的平均粒径最小^[15],且分布均匀。液相还原沉积法中,NaBH₄具有很强的还原能力,生成的钯纳米颗粒粒径大于其他 2 种还原剂制备的催化剂;甲醛的还原能力比 NaBH₄弱,生成的 Pd 颗粒尺寸介于 Pd-NaBH₄与 Pd-EG 之间;乙二醇能与溶液中的 H₂PdCl₄形成配合物 [PdCl_{4-x}(EG)_x]^{-2+x},在随后的加热作用下,配位的乙二醇将 Pd²⁺还原为 Pd⁰,反应后仍有部分乙二醇与 Pd 继续配位,从而使 Pd 粒子不易发生聚集增大^[16],且乙二醇的还原性比甲醛弱,还原速率更慢,反应过程更容易控制,得到的 Pd 纳米颗粒粒径最小。

2.1.3 XPS 分析

不同催化剂的 Pd 3d XPS 谱图及对应的表面元素质量分数分别如图 3 和表 1 所示。低结合能区的 Pd 3d_{5/2}谱峰经分峰拟合后形成 2 个峰,分别位于 335.90 eV 和 336.66 eV,分别归属于 Pd⁰和 Pd²⁺。研究发现^[17],Pd 纳米尺寸越小相应 Pd 3d_{5/2}的结合能越大,液相沉积还原法中,乙二醇制备的催化剂中 Pd 3d_{5/2}结合能最大,因而其纳米 Pd 粒子的尺寸最



1—Pd-NaBH₄; 2—Pd-HCHO; 3—Pd-EG; 4—Pd-Pre

图 3 催化剂 Pd 3d 的 XPS 分峰拟合图

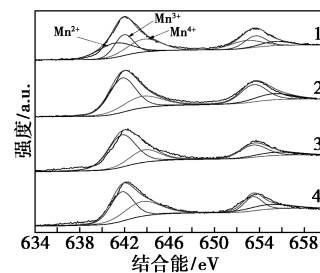
表 1 催化剂表面 Pd 3d 的 XPS 拟合数据分析

样品	Pd ²⁺		Pd ⁰	
	Pos./eV	面积/%	Pos./eV	面积/%
Pd-NaBH ₄	336.85	77.69	336.01	22.31
Pd-HCHO	337.00	85.19	335.90	14.81
Pd-EG	337.10	89.85	335.89	10.15
Pd-Pre	336.66	67.55	335.90	32.45

小。从质量分数上看, Pd 主要以 Pd²⁺存在,并且 Pd-EG 催化剂中 Pd²⁺的质量分数最高,达 89.85%,而 Pd²⁺是催化苯酚氧化的活性中心,可以预期 Pd-EG 催化剂相比 Pd-NaBH₄、Pd-HCHO 和 Pd-Pre 催化剂具有更好的催化活性。

2.1.4 Mn 元素分析

Pd-NaBH₄、Pd-HCHO、Pd-EG、Pd-Pre 催化剂中 Mn 2p 的 XPS 分峰图谱和峰拟合结果分别如图 4 和表 2 所示。Pd-NaBH₄ 催化剂表面 Mn 2p_{3/2}的结合能分别位于大约 643.6、641.9 eV 和 641.1 eV,分别归属于 Mn⁴⁺、Mn³⁺和 Mn²⁺物种^[18],其中以 Mn³⁺物种的质量分数最高,为 40.0%。与 Pd-NaBH₄不同, Pd-HCHO、Pd-EG 和 Pd-Pre 催化剂表面 Mn 2p_{3/2}的 XPS 仅拟合出结合能位于 643.6 eV 和 641.7 eV 的峰,表明这 3 种催化剂的表面 Mn 元素主要以 Mn⁴⁺和 Mn³⁺形式存在^[18],这与上述 XRD 的分析测试结果一致。从图 3 和表 2 可以看出,相比于传统沉淀法制备的 Pd-Pre 催化剂, Pd-HCHO 和 Pd-EG 催化剂表面的 Mn³⁺的质量分数分别从 56.90%增加到了 66.99%和 70.74%,而 Mn³⁺质量分数的增加有助于氧空位的形成^[19],因此, Pd-HCHO 和 Pd-EG 催化剂表面将有更多的氧空位。其中 Pd-EG 表面的 Mn³⁺质量分数最高,其氧空位含量也将最高。



1—Pd-NaBH₄; 2—Pd-HCHO; 3—Pd-EG; 4—Pd-Pre

图 4 催化剂 Mn 2p 的 XPS 分峰拟合图

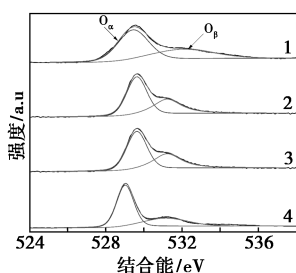
表 2 催化剂表面 Mn 2p 的 XPS 拟合数据

样品	Mn ⁴⁺		Mn ³⁺		Mn ²⁺	
	Pos./eV	面积/%	Pos./eV	面积/%	Pos./eV	面积/%
Pd-NaBH ₄	643.76	29.90	641.92	40.00	641.10	31.10
Pd-HCHO	643.60	33.01	641.79	66.99	—	—
Pd-EG	643.80	29.26	641.75	70.74	—	—
Pd-Pre	643.56	44.10	341.70	56.90	—	—

2.1.5 O 物种分析

Pd-NaBH₄、Pd-HCHO、Pd-EG、Pd-Pre 催化剂的 O1s 的 XPS 分峰图谱和峰拟合结果分别如图 5

和表3所示。峰位置显示催化剂表面有2种类型的O物种:529.4 eV附近的O_α,归属于催化剂中的晶格氧;大约531.4 eV处峰位置的O_β,归属于催化剂表面的氧空位。从表3中可以看出,Pd-NaBH₄、Pd-HCHO和Pd-EG催化剂表面的O_β的质量分数分别为38.79%、42.21%和54.35%,均高于Pd-Pre催化剂33.57%的O_β质量分数,这表明还原剂的使用有助于催化剂表面O_β的形成,其中,Pd-HCHO和Pd-EG催化剂表面O_β质量分数的增加是源于还原剂甲醛和乙二醇将载体Pb_{2-x}Mn₈O₁₆表面的部分Mn⁴⁺还原成Mn³⁺,从而促进了氧空位的形成所致^[19]。4种催化剂中,Pd-EG催化剂表面的O_β质量分数最高,而氧空位的增多有利于表面氧物种的迁移,因此,Pd-EG催化剂表面氧物种的迁移速率最快。



1—Pd-NaBH₄;2—Pd-HCHO;3—Pd-EG;4—Pd-Pre

图5 催化剂的O1s的XPS分峰拟合图

表3 催化剂的O1s的XPS分峰拟合数据

样品	O _α		O _β	
	Pos./eV	面积/%	Pos./eV	面积/%
Pd-NaBH ₄	529.46	61.21	531.03	38.79
Pd-HCHO	529.60	57.79	531.10	42.21
Pd-EG	529.67	45.65	531.33	54.35
Pd-Pre	529.04	66.43	531.64	33.57

2.2 催化剂在苯酚氧化羰基化反应中的活性测试

催化剂在苯酚氧化羰基化反应中的活性测试结果如表4所示。由表4可以看出,制得催化剂的催化活性大小顺序是: Pd-EG>Pd-HCHO>Pd-NaBH₄>Pd-Pre,所对应的收率分别为15.5%、12.5%、10.1%、9.8%。采用沉淀法制备的Pd-Pre催化剂由于Pd的团聚,表面活性中心Pd²⁺的质量分数最低,Pd⁰向活性Pd²⁺的转化减慢,活性最低。相比于沉淀法,采用NaBH₄进行还原时,尽管活性Pd得到了分散,但由于Pb_{2-x}Mn₈O₁₆的结构被破坏,致使Pd-NaBH₄催化剂的活性并没有得到明显提高。而采用乙二醇还原法制备的Pd-EG催化剂中,表面活

性组分Pd不仅均匀分散在载体上,粒径最小,而且Mn³⁺和O_β的质量分数最高,Pb_{2-x}Mn₈O₁₆的棒状结构也没有发生改变,这样催化剂表面的氧空位最多,氧物种的迁移最快,苯酚氧化羰基化反应中失活的Pd⁰可快速向活性Pd²⁺进行转化,从而加速了催化反应速率,DPC的收率最高,达15.6%。以甲醛为还原剂所制得的Pd-HCHO催化剂的各项性能介于Pd-NaBH₄催化剂和Pd-EG催化剂之间,其活性也在两者之间,即以其为催化剂的DPC收率(12.5%)大于催化剂Pd-NaBH₄的10.1%,小于Pd-EG催化剂的15.6%。

表4 催化剂活性测试

催化剂	Pd-NaBH ₄	Pd-HCHO	Pd-EG	Pd-Pre
DPC收率/%	10.1	12.5	15.6	9.8

3 结论

采用NaBH₄、甲醛、乙二醇液相沉积还原法均能制备出在载体表面呈高分散度的纳米Pd催化剂,其中乙二醇在将Pd²⁺还原为Pd⁰的同时,借助于其配位作用防止了还原后Pd纳米颗粒的聚集,进而焙烧后制得的Pd/Pb_{2-x}Mn₈O₁₆催化剂表面的Pd纳米颗粒粒径最小(4.1 nm),表面氧空位最多,氧物种的迁移最快,Pd⁰向活性Pd²⁺转化的催化循环速率加快,DPC的收率最高达15.6%。

参考文献

- [1] Gong J, Ma X, Wang S. Phosgene-free approaches to catalytic synthesis of diphenyl carbonate and its intermediates [J]. Appl Catal A, 2007, 316: 1-21.
- [2] Niu H, Guo H, Yao J, et al. Transesterification of dimethyl carbonate and phenol to diphenyl carbonate catalyzed by samarium diiodide [J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, 259: 292-295.
- [3] Deshmukh K M, Qureshi Z S, Dhake K P, et al. Transesterification of dimethyl carbonate with phenol using Brønsted and Lewis acidic ionic liquids [J]. Catal Commun, 2010, 12: 207-211.
- [4] Wu X F, Neumann H, Beller M. Palladium-catalyzed oxidative carbonylation reactions [J]. Chem Sus Chem, 2013, 6: 229-241.
- [5] 刘宏伟, 赵新强, 王延吉. 苯酚氧化羰基化合成碳酸二苯酯催化剂的研究进展 [J]. 精细石油化工, 2001(6): 14-18.
- [6] 赵强, 孟双明, 李忠, 等. 氧化羰基化法合成碳酸二苯酯催化剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2009, 28(7): 1175-1181.
- [7] Ishii H, Ueda M, Takeuchi K, et al. Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate catalyzed by bis(benzonitrile) dichloropalladium in the presence of polyvinylpyrrolidone [J]. Catalysis Communications, 2001, 2(1): 17-22.

(下转第117页)

生产;抗菌母粒 TFAB010(黏度 $[\eta]=0.701$)、抗菌母粒 TFAB020(黏度 $[\eta]=0.749$),中国石化北京化工研究院生产。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机,ZSK25型,德国 WP 公司生产;高速混合机,S10L型,北京塑料机械厂生产;POY 纺丝机(FC1500型)、DTY 加弹机(AT1000型),中国纺织科学研究院生产;纤维强伸度仪,XQ-1型,常州纺织设备公司生产;过滤性能测试仪,FCC-4型,方辰母料厂生产;乌氏黏度计,1844型,上海平轩科学仪器有限公司生产。

2 实验方法

2.1 抗菌聚酯母粒的制备

将80~90份PBT切片、10~20份粉末橡胶复合抗菌剂在高速度搅拌机中搅拌均匀,通过双螺杆挤出机熔融造粒,造粒温度为220~240℃,制备抗菌聚酯(PBT)母粒。

2.2 抗菌聚酯纤维的制备

将聚酯(PBT或PET)切片与1%~10%的抗菌PBT母粒混合均匀,充分干燥后,熔融纺丝,纺丝温度为260~270℃,纺制DT、POY、DTY纤维,并进行拉伸强度测试,将纤维织成带状织物后,进行抗菌性能测试。

2.3 抗菌检测方法

取试验尺寸面积为 (4.8 ± 0.1) cm²的布样,数量以吸满 (1.0 ± 0.1) mL的菌液为准,置于250 mL具塞锥形瓶中,同样准备同材质空白对照样(控制样)。将试样高压湿热灭菌后,接种检测细菌,取

(1.0 ± 0.1) mL用NB或生理盐水琼脂液稀释的菌液,滴加到样品表面,调节“0时间”的细菌回收为 $1\sim 2\times 10^5$ CFU,接种后,在 (37 ± 2) ℃下培养18~24 h,洗脱、稀释、活菌计数。

抗菌测试标准:AATCC100—2012《纺织品抗菌性能检测》。

检测细菌:大肠杆菌(ATCC 25922)、金黄葡萄球菌(ATCC 6538)。

3 结果与分析

3.1 抗菌聚酯(PBT)母粒的性能

粉末橡胶复合抗菌剂是利用丙烯酸酯橡胶与银离子、锌离子等抗菌组分复合后,通过喷雾干燥和共混复配的方法制备而成,丙烯酸酯橡胶与聚酯的相容性好,制备质量分数分别为10%和20%抗菌剂的母粒,螺杆熔融挤出过程顺利,料条表面光滑且无脆化降解现象。

制备了TFAB010和TFAB020抗菌剂有效质量分数分别为10%和20%的2种抗菌PBT母粒,具体物性参数如表1所示。

表1 PBT 抗菌母粒物性指标

指标名称	TFAB010	TFAB020
颜色	乳白	乳白
外观	均匀柱状颗粒	均匀柱状颗粒
载体	PBT	PBT
抗菌剂质量分数/%	10	20
特性黏度/(dL·g ⁻¹)	0.701	0.749
熔点/℃	223	224
过滤性能	$\Delta P\leq 0.2$ MPa/g	$\Delta P\leq 0.2$ MPa/g
应用	PBT、PET	PBT、PET
建议添加质量分数/%	4~10	2~4

(上接第115页)

[8] 周志敏,邵志刚,衣宝廉.不同Pt粒径的Pt/C的氧还原活性和稳定性[J].电池,2009,39(04):177-180.
 [9] 刘华华,杨靖,王亚琼.制备钯金属纳米颗粒的还原方法及还原机理[J].过滤与分离,2012,22(03):15-19.
 [10] 王建军,宋武林,郭连贵,等.金属纳米粒子氧化机理研究进展[J].兵工学报,2006,(06):1106-1110.
 [11] 刘倩.纳米钯的形貌控制合成及其加氢性能研究[D].大连:大连理工大学,2013.
 [12] Yang X, Yin C, Han J, et al. Effect of oxygen species on the liquid product distribution in the oxidative carbonylation of phenol over Pd/M-OMS-2 catalysts[J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2016, 117(1):269-281.
 [13] Yue H, Li F, Yang Z, et al. Facile preparation of Mn₃O₄-coated carbon nanofibers on copper foam as a high-capacity and long-life anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(41):17352-17358.

[14] Hoogsteen W, Fokkink L G J. Polymer-stabilized Pd sols: Kinetics of sol formation and stabilization mechanism[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1995, 175(1):12-26.
 [15] 姜鲁华,臧海霞,孙公权,辛勤.制备方法对直接乙醇燃料电池阳极PtSn/C催化剂性能的影响[J].催化学报,2006,(01):15-19.
 [16] Liu P, Zhao Y, Qin R, et al. Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts[J]. Science, 2016, 352(6287):797.
 [17] Voogt E H, Mens A J M, Gijzeman O L J, et al. XPS analysis of palladium oxide layers and particles[J]. Surface Science, 1996, 350(1-3):21-31.
 [18] Tang Q, Jiang L, Liu J, et al. Effect of surface manganese valence of manganese oxides on the activity of the oxygen reduction reaction in alkaline media[J]. Acs Catalysis, 2014, 4(2):457-463.
 [19] 陈瑞雪.分级多孔MnO₂纳米材料的制备及其环境应用[D].武汉:武汉理工大学,2014.■