

氢解脱苄用碳载高活性纳米级 Pd 催化剂的研究

赵彤^{1,2*}, 武越^{1,2}, 贾慧贤^{1,2}, 曹卓^{1,2}, 金彦任^{1,2}, 薛燕^{1,2}

(1.山西新华防化装备研究院有限公司, 山西太原 030008;
2.滤毒与净化材料山西省重点实验室, 山西太原 030008)

摘要:采用自研介孔活性炭为载体,经表面功能化处理后,通过浸渍沉淀法负载 Pd 合成了高分散 Pd/C-1 纳米催化剂。参照 GB/T 37359—2019 国家标准进行催化剂的评价实验。自制的 Pd/C-1 催化剂对 *N*-苄基苯胺的转化率可达 58.95%,是商业 Pd/C 催化剂转化率的 1.22 倍。通过 BET、XRD、FT-IR、HRTEM、SEM、XPS 和 H₂-TPR 测试手段对自制碳载体和 Pd/C-1 催化剂进行分析。结果表明,载体的高孔容、高介孔占比和高分散度的 Pd 纳米颗粒是提高 Pd/C-1 催化剂氢解脱苄性能的关键。

关键词:介孔活性炭;Pd;*N*-苄基苯胺;氢解脱苄

中图分类号:O69

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)05-0211-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.035

Study on carbon supported high activity nanoscale Pd catalyst for hydrogen liberating benzyl alcohol

ZHAO Tong^{1,2*}, WU Yue^{1,2}, JIA Hui-xian^{1,2}, CAO Zhuo^{1,2}, JIN Yan-ren^{1,2}, XUE Yan^{1,2}

(1.Shanxi Xinhua Chemical Defense Equipment Research Institute Co., Ltd., Taiyuan 030008, China;
2.Shanxi Provincial Key Laboratory of Filtration and Purification Materials, Taiyuan 030008, China)

Abstract: A highly dispersed Pd/C-1 nanocatalyst is synthesized through using self-developed mesoporous activated carbon as a carrier to be treated for surface functionalization, and then to load Pd via an impregnation precipitation method. According to China's national standard GB/T 37359—2019, the evaluation experiment is conducted to the catalyst obtained. It is shown by the results that the conversion rate of *N*-benzylaniline can reach 58.95% over the self-made Pd/C-1 catalyst, which is 1.22 times that over commercial Pd/C catalysts. The self-made carbon carrier and Pd/C-1 catalyst are analyzed by means of BET, XRD, FT-IR, HRTEM, SEM, XPS, and H₂-TPR testing methods. It is shown that the high pore volume and high mesoporous proportion of the carrier, as well as the high dispersion of Pd nanoparticles on the carrier are the key factors significantly improving the performance of Pd/C-1 catalyst for hydrogen liberating benzyl.

Key words: mesoporous activated carbon; Pd; *N*-benzylaniline; hydrogen liberating benzyl

苄基作为一种有机官能团保护基团,在一定条件下相对比较稳定,所以在复杂的有机合成路径中常用来保护含 N—、O—和 S—的化合物,分别制成相应的苄胺、苄醚和苄酯^[1]。通常在近千种有机化合物合成过程中需要进行脱苄基反应,尤其是单质含能材料中综合性能最好的六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),其合成过程中最重要的一步就是六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)的氢解脱苄反应,因此,氢解脱苄反应的效率直接决定合成的 CL-20 含能材料的性能。研究人员致力于 Pd/C 催化剂的研究,以应用于其氢解脱苄反应过程,但所使用的 Pd/C 催化剂的催化效率不高,使得反应底物转化率不高,从而导致产物分离和提纯不便,这是一直制约 CL-20 大规模应用的瓶颈。

催化氢解脱苄具有脱苄效率高、反应选择性好等特点而得到广泛应用。相比于金属 Ni、贵金属

Pt、Rh 和 Ru 参与的氢解脱苄反应,Pd 由于其优异的吸氢性能在众多催化剂中脱颖而出^[2],特别是 Pd 分散地附着在活性炭表面的孔隙结构中,更能显著提高其氢解效率,同时能够在温和的条件下提高反应的催化活性^[3-6]。如 Nielsen 等^[7]用活性炭负载的 20% Pd(OH)₂/AC 催化剂氢解 HBIW 制 TADBIW 的产率为 63%,Pd 质量为 HBIW 质量的 5%。Koskin 等^[8]以 6% Pd/C 催化剂催化 HBIW 氢解脱苄反应的产率达 86%,催化剂质量为底物质量的 1%。Farshad 等^[9]研究了 Pd(OH)₂ 的浸渍沉积条件和活性炭载体的孔隙率对 Pd(OH)₂/C 催化剂在 HBIW 氢解反应中的活性的影响。据报道,催化活性受很多内部及外部因素影响,包括但不限于载体表面的 Pd 负载量、Pd 分布情况以及 Pd 的存在形式等。他们的影响规律也各有特点,如 2 种贵金属(Pd/Pt、Pd/Au 等)组成的氢解催化剂在低温下对 *N*-苄基有

收稿日期:2024-07-29;修回日期:2025-03-12

作者简介:赵彤(1992-),男,硕士,工程师,研究方向为炭基防护材料技术,通讯联系人,19834439590@163.com。

很好的催化活性^[10],此外,制备催化剂条件不同也都会对钯碳催化剂的催化活性有影响^[11-13]。

笔者基于氢解脱苄反应机制,借助氢解机理及相关活性炭筛选的研究基础提供一种有效的自制介孔碳载体,制备了负载型贵金属氢解脱苄催化剂 Pd/C-1,研究了催化剂载体孔径分布、表面性质及活性组分 Pd 纳米粒子的分散度等特性,同时与商业 Pd/C 进行活性对比,并以 *N*-苄基苯胺氢解脱苄反应为探针反应,以评估其在 CL-20 合成中的潜在应用。

1 实验部分

1.1 试剂

介孔碳,山西新华防化装备研究院有限公司生产;氯化钯(分析纯),天津科密欧化学试剂有限公司生产;无水乙醇(分析纯)、碳酸钠(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、浓盐酸(分析纯)、甲酸(分析纯)、硝酸银(分析纯)、甲酸钠(分析纯),国药化学试剂有限公司生产;*N*-苄基苯胺(分析纯),安耐吉化学有限公司生产;浓硝酸(分析纯),阿拉丁化学试剂有限公司生产;去离子水,实验室自制。

1.2 Pd/C-1 催化剂的制备

碳载体的预处理:称取碳载体(自研活性炭,山西新华防化装备研究院有限公司生产)放入三口烧瓶中,加入 60 mL 25% 硝酸进行试验。将溶液在 70℃ 的油浴中加热回流搅拌处理 5 h。真空泵减压抽滤出碳载体,用大量蒸馏水洗涤处理后的碳载体,用 pH 试纸检测滤液,直至滤液呈中性。最后,在 80℃ 烘箱中干燥 3 h,得到预处理好的粉末状碳载体。

Pd/C-1 制备:采用沉积-沉淀法制备 Pd/C-1 催化剂。在所需要的 H_2PdCl_4 溶液中添加一定量的活性炭载体,搅拌 5 h,然后将 5% NaOH 溶液缓慢地滴加进去,使用 pH 仪将 pH 精准调控到 10.8~11,然后将温度升至 40℃,继续搅拌 1 h。然后关闭加热继续搅拌 5 h,得到催化剂 Pd/C-未还原最后加入一定量的甲酸钠。经过滤、水洗、60℃ 真空干燥处理 5 h,可获得 Pd 理论负载为 6% 的 Pd/C-1 催化剂。选用 Pd 负载量为 6% 的商业化 Pd/C 催化剂作为对照组。

1.3 分析测试仪器

固体样品充分研磨成粉末后,利用日本 Rigaku Ultimate IV X 射线衍射仪(XRD)进行测试,扫描范围 2θ 为 5~80°,扫描速度为 5°/min, Cu-K α 靶;程

序升温还原(H_2 -TPR)在麦克 Auto Chem II 2920 化学吸附仪进行测定,用热导检测器(TCD)检测并记录谱图;样品在 Tecnai G2 F20 S-Twin 型高分辨透射电子显微镜(美国 FEI)上进行表征,在加速电压为 200 kV 下测试样品钯纳米粒子的分散程度,利用粒径分布计算软件对催化剂样品中 Pd 粒径大小进行统计。利用日本 Hitachi 公司 Regulus 8100 型场发射扫描电镜与德国布鲁克 Quantax 能谱仪(型号 XFlash6160)联用,考察浸渍活性炭试样的表面形貌与元素分布情况;利用美国物理电子公司的 PHI5700 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪测定浸渍炭材料表面的元素组成、化学价态以及元素含量;利用美国 Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征样品的官能团;催化剂样品中负载的金属 Pd 的质量分数通过电感耦合等离子体光谱法(Leeman Labs Profile ICP, Agilent 725 ICP-OES/Agilent 7700ce)分析测量;利用美国麦克仪器公司生产的 ASAP 2460 型氮气吸附仪测试材料的比表面积、孔容和孔径。

1.4 催化性能测试

钯碳催化剂性能评价参考 GB/T 37359—2019 《钯炭催化剂活性试验方法》要求。*N*-苄基苯胺氢解脱苄反应测试在 100 mL 的高压反应釜(内含聚四氟乙烯内衬)中进行。将 6 g *N*-苄基苯胺、30 mL 乙醇、0.2 mL 甲酸和 0.034 g 催化剂试剂加入反应釜中后密封,用氮气置换 3 次,排气降压至常压后,改通氢气置换 3 次以排除空气,并将初始压力设定为 0.50 MPa。将反应器以 900 r/min 的搅拌速度快速加热至 50℃,20 min 反应结束后,用冰水将反应釜迅速冷却至室温,将催化剂进行分离,对液相产物进行气相色谱定量分析。

利用日本岛津公司的气相色谱仪 GC-2010 pro 对氮苄基苯胺其产物进行分析,氢火焰离子化检测器(FID),毛细管色谱柱,DB-5-HT(30 m×0.25 mm×0.25 μ m),AOC-20i 自动进样器,分流比为 50:1,载气流速为 1 mL/min;进样口温度为 300℃,检测器温度为 320℃,柱温在 120℃ 保持 2 min,以 25℃/min 的升温速率升到 320℃ 保持 10 min,直至所有组分流出。

2 实验结果与讨论

2.1 Pd/C 催化剂的表征

2.1.1 N_2 吸附分析

介孔活性炭具有比表面积大、相对密度小、轻质

以及隔音隔热等优异的物理性质^[14],广泛应用于制备氢解脱苄钯碳催化剂的载体材料中。自制钯碳(Pd/C-1)和商业钯碳(商业Pd/C)样品N₂吸附实验的数据如图1和表1所示。从图1(a)、(b)中可以看出,2个样品均为IV型等温线,其原因是在较高的相对压力($p/p_0 > 0.50$)下,因毛细管凝聚现象而产生了回滞环,从而能够表征出介孔结构(2~50 nm)的典型特征,由此可以看出,2种样品的碳载体均为介孔结构。由图1(c)、(d)中可以看出,Pd/C-1的介孔主要集中分布在12.25 nm附近,少量分布于2.19 nm附近,而Pd/C的介孔主要集中在2.53 nm附近,与表1中介孔孔容和平均孔径数据相符。此外,从表1中可以看出,Pd/C-1和Pd/C比表面积分别为930.427 m²/g和931.956 m²/g,2个样品比表面积相近。相比之下,Pd/C-1的总孔容达到了2.696 cm³/g,是商业Pd/C的3.73倍,且介孔孔容和介孔质量分数分别高达1.984 cm³/g、3.36%,分别达到商业Pd/C的6.50倍和1.74倍。由此可见,Pd/C-1相较于Pd/C有更大的孔容和更多介孔质量分数。基于此,Pd/C-1在介孔孔道中

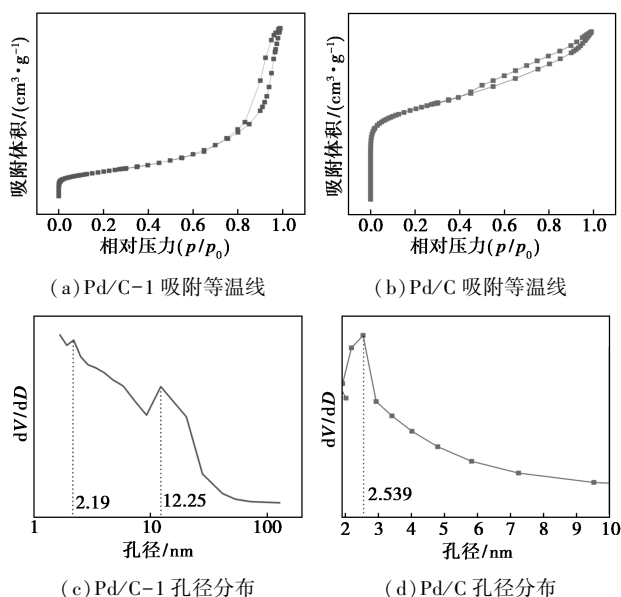


图1 自制钯碳(Pd/C-1)和商业钯碳(Pd/C)样品的吸附等温线和孔径分布

表1 不同样品的比表面积及孔道结构参数

样品名称	Pd/C-1	Pd/C(对照组)
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	931.956	930.427
总孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	2.696	0.722
微孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.058	0.239
介孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	1.984	0.305
介孔占比/%	73.363	42.204
平均孔径/nm	11.841	3.108

存在分布更宽的空间和更加发达的介孔网络通道,从而更有利于物质的快速传输^[15],以期对N-苄苯胺表现出更优的氢解脱苄活性。

2.1.2 FT-IR 分析

碳载体负载Pd前后样品的FT-IR谱图如图2所示。

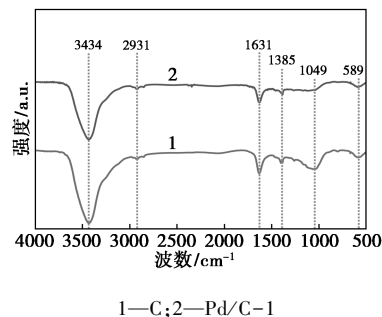


图2 碳载体负载Pd前后样品的FT-IR谱图

从图2中可以看出,以介孔粉末碳(山西新华防化装备研究院有限公司生产)载体负载Pd前后具有相类似的表面官能团种类,其包括—OH(3434 cm⁻¹)和(1385 cm⁻¹)、—CH₂(2931 cm⁻¹)、共轭C=C(1631 cm⁻¹)、C—O—C(1049 cm⁻¹)和C=O(589 cm⁻¹)。结果表明自制载体活性炭的表面官能团主要以含氧官能团为主,其主要来源于活化、硝酸改性等过程产生的—OH、—COH以及—COOH等含氧官能团。此外,载体活性炭负载Pd后3434 cm⁻¹和1631 cm⁻¹和两处的峰强度明显减弱,分别对应羟基和游离芳香羧酸的羧基,由此可见,碳载体负载Pd后样品的2种含氧活性官能团明显减少,推断在活性组分Pd的生长过程中是以羟基和游离芳香羧酸的羧基2种含氧官能团为有效的活性位点进行定向生长。

2.1.3 XRD 分析

为了进一步了解碳载体负载Pd前后的结构变化以及催化剂表面活性组分Pd的晶相结构特征,对Pd/C-1负载前后进行了粉末X射线衍射表征,结果如图3所示。

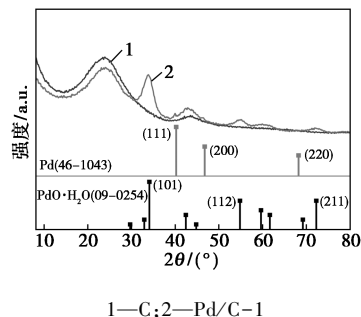


图3 碳载体负载Pd前后2种样品的XRD谱图

从图 3 中可以看出, 2θ 为 34.36° 、 42.51° 、 54.99° 、 59.91° 和 72.58° 的峰值对应于氧化钨水合物的晶格平面^[16]。同时, 2θ 为 40.32° 、 46.69° 和 68.53° 的峰值与钯金属的晶格平面相匹配^[17]。活性炭载体在 $2\theta=24^\circ$ 和 $2\theta=44^\circ$ 附近有 2 个宽衍射峰(缓驼峰), 分别代表石墨的(002)晶面和(100)晶面, 当碳载体成功负载 Pd 颗粒后, 这 2 个衍射峰仍存在且峰位未发生明显偏移, 说明负载前后碳载体的结构未发生变化。此外, 碳载体负载纳米 Pd 颗粒后, 2θ 为 40.32° 、 46.69° 和 68.53° 处没有观察到明显的衍射峰, 表明主要起氢解作用的活性组分 Pd⁰ 纳米颗粒分散性好且粒径较小未发生团聚, 与 TEM 表征相对应。

2.1.4 TEM 表征

为进一步确定催化剂中 Pd 物种的分散程度和粒径大小, 进行了 TEM 表征, 结果如图 4 所示。

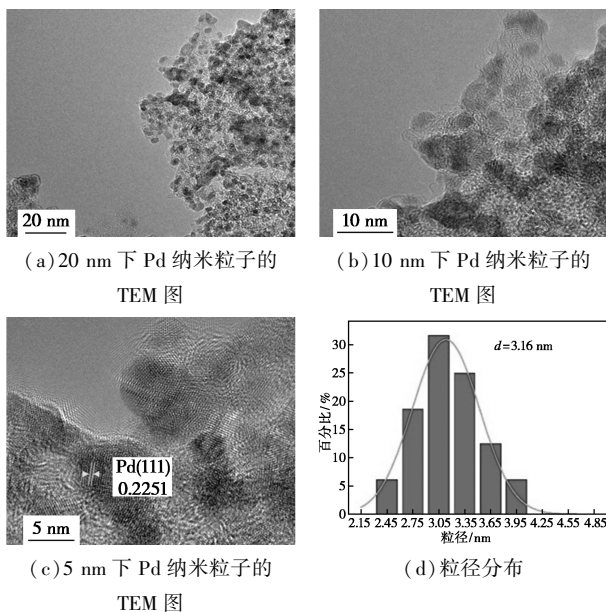


图 4 Pd/C-1 催化剂中 Pd 纳米粒子的 TEM 和粒径分布

从图 4 中可以看出, Pd 纳米颗粒具有良好的结晶性, 可以清晰地看到晶体衍射条纹, 其晶面间距为 0.2251 nm , 对应 Pd(PDF#46-1043)的(111)晶面。根据相对原子质量影响的 TEM 图像衬度不同, 在样品谱图中清楚地观察到单分散性良好的 Pd 纳米颗粒有效附着在活性炭载体的孔道表面。通过粒径分析进一步评估了 Pd 纳米颗粒尺寸分布情况, 颗粒粒径介于 $1\sim 5\text{ nm}$ 之间, 且平均粒径约 3.16 nm 。表明钯在活性炭载体上分散性好。

2.1.5 SEM 及 EDS 分析

Pd/C-1 催化剂的表面形貌表征及 EDS 元素分

析如图 5 所示。

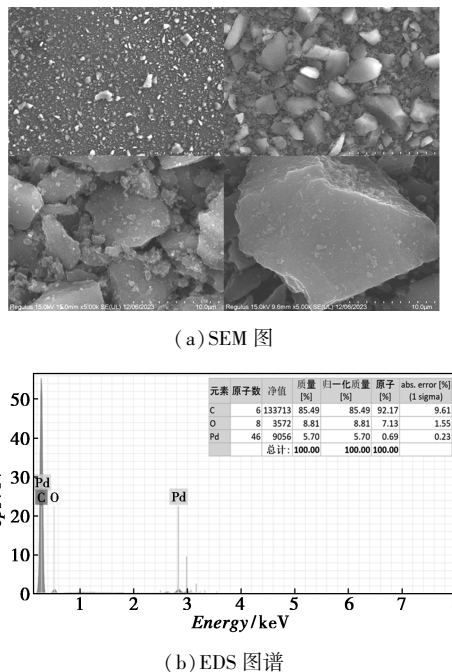


图 5 Pd/C-1 催化剂的 SEM 图及 EDS 图谱

从图 5 中可以看出, 不同放大倍数下的 SEM 图中均可看出亮度较高的点状结构, 呈现点孤立状均匀分布在载体表面, 经分析为碳载体上负载的 Pd 纳米颗粒, 进一步佐证了负载的 Pd 纳米颗粒具有良好的分散性, 与 TEM 结果相一致, 为实现 Pd/C-1 催化剂的高活性催化性能提供保障。EDS 图谱同样证明催化剂表面出现 Pd, 其元素占比为 5.70% 。同时, 通过 ICP 同样表征复合结构中 Pd 的质量, 其元素质量分数约 5.79% , 与 EDS 结果相吻合, 表明活性组分 Pd 成功负载到活性炭表面及孔隙结构中。

2.1.6 H₂-TPR 分析

通过氢气程序升温还原(H₂-TPR)技术对自研碳载体、Pd/C-1 前体和 Pd/C-1 样品的还原特性进行了表征, 结果如图 6 所示。

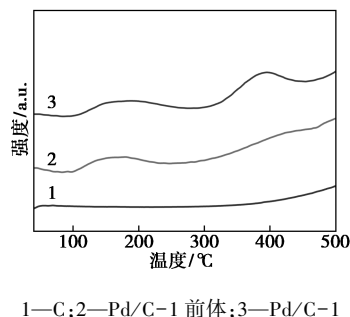


图 6 碳载体负载 Pd 还原前后样品的 H₂-TPR 曲线

从图 6 中可以看出,在低温阶段(70~300℃)的还原峰归属于 Pd(OH)₂ 的还原^[18],在高温阶段(300~500℃)的还原峰归属于载体活性炭表面含氧官能团的还原^[19]。自制碳载体的 H₂-TPR 曲线在测试范围内未显示明显还原峰,表明无明显的还原能力。相比之下 Pd/C-1 前体和 Pd/C-1 的 H₂-TPR 曲线在 150℃ 和 400℃ 区域表现出明显的还原峰,表明 Pd 的引入对催化剂还原特性的影响。进

一步对比发现,Pd/C-1 前体的还原峰较宽,说明其存在多个还原步骤或多个活性位点。这种差异与 Pd 的分散度及其与载体的相互作用有关,其中 Pd 的高分散度增强了其与载体的相互作用,从而提高了催化剂的还原能力和催化活性。综上所述,Pd/C-1 催化剂具备很好的氧化还原性能。

2.1.7 XPS 分析

Pd/C-1 催化剂的 XPS 分析结果如图 7 所示。

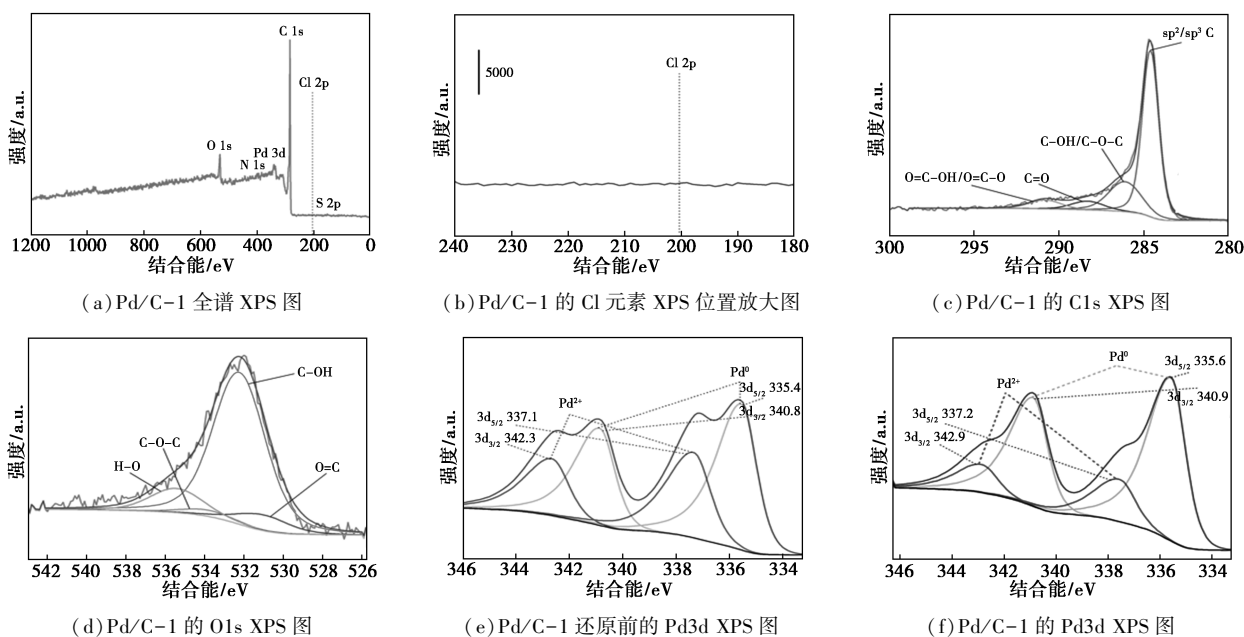


图 7 Pd/C-1 催化剂的 C1s、O1s XPS 和 Pd3d XPS 全谱分析

由图 7(a) 中可以看出,总谱图存在 C、O、N、S 谱线以及负载的 Pd 金属元素谱线,Pd 谱线的出现证明 Pd 金属的成功负载。催化剂样品中除总谱 C 元素外,O、N、S 谱线的出现可归因于其表面功能化引入碳基底表面的官能团。从图 7(c) 中可以看出,基于高斯-洛伦兹拟合方法,4 个样品位于 280~300 eV C1s 的高分辨图谱可以解卷积为 4 个峰,分别对应于 C—C 基团(284.5 eV)、C—O 基团(羟基 C—OH、环氧官能团 C—O—C)(286.2 eV)、C=O 基团(288.3 eV)以及羧基 HO—C=O(290.9 eV),进一步验证碳基底表面官能团的存在。并且,在 Pd 金属成功负载到碳基底表面之后,含氧官能团的数量会有所下降,一部分表面含氧官能团也会参与 Pd 金属的负载过程。从图 7(d) 中可以看出,位于 531.3、532.5、534.1 eV 和 535.7 eV 处 O1s 的 XPS 峰分别对应于 C=O 基团、C—OH 基团、C—O—C 基团和 O—H 基团,其中位于 532.6 eV 处的 O—H 基团可以归因于样品表面化学吸附的—OH 或 H₂O。同时,从图 7(e)、(f) 中可以看出,335.6 eV

和 337.7 eV 2 个谱带分别对应于 Pd⁰ 和 Pd²⁺ 的 3d_{5/2} 轨道,340.9 eV 和 342.9 eV 2 个谱带分别对应于 Pd⁰ 和 Pd²⁺ 的 3d_{3/2} 轨道^[20]。通过对应的峰面积进行计算,Pd/C-1 中 Pd⁰ 负载量相较于 Pd/C-1 前体样品(未进行甲酸钠还原)从 60.85% 增加到 83.80%,结合 H₂-TPR 曲线分析结果,说明样品中较多的 Pd⁰ 有利于提高 H₂ 的解离和溢出,使得 Pd/C-1 有望表现出更高的 *N*-苄基苯胺氢解催化性能。从图 7(b) 中可以看出,XPS 分析中未检测到 Cl 元素的特征峰(约 200.5 eV),表明 Pd 前驱体中的氯离子经抽滤水洗处理后基本被脱除,其质量分数低于 XPS 仪器的检测下限(<0.1%)。

2.2 催化剂 *N*-苄基苯胺氢解性能评价

2.2.1 Pd/C-1 和商业 Pd/C 催化剂氢解性能对照试验

为进一步评估 Pd/C-1 的优越性,以商用 Pd/C 催化剂(Pd/C-1)作为对比进行评价实验,结果如表 2 所示。

表 2 *N*-苄基苯胺在 Pd/C-1 和商业 Pd/C 上的
氢解反应结果

催化剂	转化率/%	
	1	2
Pd/C-1	59.42(1)	59.32(2)
商业 Pd/C	49.96(1)	49.87(2)

从表 2 中可以看出, Pd/C-1(1)、Pd/C-1(2) 均展现出比商业 Pd/C(1)、Pd/C(2) 更好的氢解脱苄活性, 且与 Pd/C-1(1)、Pd/C-1(2) 活性相当, 充分证明自制 Pd/C-1 催化剂的可重复性。自制 Pd/C-1 催化剂对应的 *N*-苄基苯胺平均转化率为商业 Pd/C 催化剂平均转化率的 1.22 倍。

2.2.2 稳定性实验

对自制 Pd/C-1 在优化反应条件下的稳定性进行评估, 结果如表 3 所示。

表 3 Pd/C-1 催化剂 4 次循环使用反应结果

催化剂	第 1 轮	第 2 轮	第 3 轮	第 4 轮
Pd/C-1	59.37	58.96	56.78	55.21

从表 3 中可以看出, 尽管在第 3、4 次循环时 *N*-苄基苯胺的转化率略有下降, 主要归因于催化剂回收过程中的损失, 但经过 4 次循环后 *N*-苄基苯胺的转化率仍为 50% 以上, 表明氢解反应中以自制介孔活性炭作为载体、Pd 作为催化反应活性中心, 具有较好的稳定性和重复利用性。

3 结论

选用孔容和介孔率高的自制活性炭为载体, 进一步硝酸氧化处理使其表面功能化并具活性位点, 采用沉积-沉淀法成功负载活性组分 Pd 并通过制备工艺的优化制备成 Pd/C-1 催化剂。该催化剂对 *N*-苄基苯胺的氢解脱苄具有优异的催化性能。通过 BET、XRD、FT-IR、HRTEM、SEM、XPS 和 H₂-TPR 等表征手段系统评估了催化剂载体孔径分布、表面性质及活性组分 Pd 纳米粒子的分散度和粒径尺寸等特性, 并经过制备工艺优化的系列对照实验, 使得 Pd/C-1 催化剂中碳载体具备高孔容、高介孔率, 其负载的 Pd 纳米颗粒兼具高密度及单分散, 进而对氢解脱苄展现出最优活性, 达到商用 Pd/C 的 1.22 倍。Pd/C-1 催化剂作为高效氢解脱苄催化剂, 为 CL-20 的合成提供更有力的保障。

参考文献

[1] Horst Kisch. Heterogeneous catalysis in organic chemistry [J].

- Journal of Organometallic Chemistry, 2000, 604(2): 300.
- [2] Ronald C Bernotas, Rowena V Cube. The use of pearlman's catalyst for selective *N*-debenzylation in the presence of benzyl ethers [J]. Synthetic Communications, 1990, 20(8): 1209-1212.
- [3] Elera G, Rodrigo R, Juqua M R, et al. Pd-activated carbon catalysts for hydrogenation and suzuki reactions [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 308: 113-120.
- [4] Bedia J, Roosas J M, Cordero T, et al. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for foluene oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 94: 8-18.
- [5] Garcia E J, Patricia L, Garcia A B. Efficient and recyclable carbon-supported Pd nanocatalysts for the suzuki-miyaura reaction in aqueous-based media: Microwave vs conventional heating [J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 468: 59-67.
- [6] Pililla J L, Garcia A B, Phippot K, et al. Carbon-supported Pd nanoparticles as catalysts for anthracene hydrogenation [J]. Fuel, 2014, 116: 729-735.
- [7] Nielsen A T, Calif S B. Caged polynitramine compound: US 5693794 [P]. 1997-12-02.
- [8] Koskin A P, Simakova I L, Parmon V N. Reductive debenylation of hexabenzyl-hexaazaisow urztitane-the key step of the synthesis of poly cyclic nitramine hexanitrohexaazaisow urztitane [J]. Russian Chemical Bulletin, 2007, 56(12): 2370-2375.
- [9] Farshad F, Bashiri H, Keshavarz M, et al. Increment of activity of Pd(OH)₂/C catalyst in order to improve the yield of high performance 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) [J]. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 2017, 47(10/12): 1489-1494.
- [10] Monique S W, William S E. SO₂ adsorption and desorption characteristics of bimetallic Pd-Pt catalysts: Pd:Pt ratio dependency [J]. Catalysis Today, 2017, 320: 11-19.
- [11] Card R J, Schmitt J L, Simpson J M. Palladium-carbon hydrogenolysis catalysts: The effect of preparation variables on catalytic activity [J]. Journal of Catalysis, 1983, 79(1): 13-20.
- [12] Simakova O A, Simonov P A, Romanenko A V, et al. Preparation of Pd/C catalysts via deposition of palladium hydroxide onto Sibunit carbon and their application to partial hydrogenation of rapeseed oil [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2008, 95(1): 3-12.
- [13] Simonov P A, Troitskii S Y, Likhohobov V A. Preparation of the Pd/C catalysts: A molecular-level study of active site formation [J]. Kinetics and Catalysis, 2000, 41(2): 255-269.
- [14] Roberts A D, Li X, Zhang H. Porous carbon spheres and monoliths: Morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(13): 4341-4356.
- [15] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359: 710.
- [16] Oskar G, Gerd P. Beitrag zur kenntnis des systems PdO/H₂O [J]. Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1955, 281: 44-53.
- [17] Hayawalt J D, Rinn H W, FREVEL L K. Chemical analysis by X-ray diffraction [J]. Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition, 1938, 10(9): 457-512.
- [18] Wang L, Zhou Y B, Liu Q F, et al. Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported weaker-type catalysts [J]. Catalysis Today, 2010, 153: 184.
- [19] 周艳波, 王丽, 刘秋芳, 等. 活性炭表面性质对 Pd/C 常温氧化 CO 的影响 [J]. 稀有金属, 2011, 35(2): 263-268.
- [20] Long Y, Liang K, Niu J, et al. Agglomeration of PdO nanoparticles causing different catalytic activities of Suzuki carbonylative cross-coupling reactions catalyzed by Pd II and PdO immobilized on dopamine-functionalized magnetite nanoparticles [J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(4): 2988-2996. ■