

Pd-Ag 合金纳米粒子合成及其催化性能研究

卫国宾 宋燕红 卢红亮

(中国石化北京化工研究院,北京 100013)

摘 要 采用 W/O 微乳液法合成 Pd-Ag 合金纳米粒子并结合微乳浸渍工艺制备了负载型 Pd-Ag/ Al_2O_3 催化剂。利用紫外-可见分光光度计和透射电子显微镜对合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子进行表征,并考察了对乙炔加氢反应的催化性能。结果表明,在聚氧乙烯(4)月桂醚(Brij30)/正辛烷/水微乳液体系中加入聚乙烯基吡咯烷酮(PVP),对生成的纳米粒子起到二次保护作用,Pd 与 Ag 以合金纳米粒子形式稳定存在且粒径大小均一,粒径在 1~2nm,可随 PVP 以薄膜形态负载并分散在 Al_2O_3 表面。当 PVP 相对分子质量为 8000~10000, $c_{\text{PVP}}:c_{(\text{Pd}+\text{Ag})}=0.1$ 时,合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子数量最多,粒径最小,制备的 Pd-Ag/ Al_2O_3 催化剂具有良好的乙炔加氢活性和选择性。

关键词 微乳液,聚乙烯基吡咯烷酮,乙炔加氢,合金纳米粒子,负载催化剂

Synthesis and catalysis of Pd-Ag alloy nanoparticle

Wei Guobin Song Yanhong Lu Hongliang

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Abstract Pd-Ag alloy nanoparticles were synthesized by W/O microemulsion method and then deposited on Al_2O_3 to form the supported catalyst by microemulsion impregnation technology. The nanoparticles of sample were characterized by UV/Vis and HRTEM. Their catalytic performances were investigated by the acetylene selectivity hydrogenation. The results indicated that uniform Pd-Ag bimetallic alloy nanoparticles with the minimum size of 1~2nm were formed in the measured area of microemulsion. The growth of nanoparticles was effectively limited by both the droplet size of microemulsion and the protection of PVP added into the system Brij30/n-octane/water. The size stability of particles was enhanced. Pd-Ag alloy nanoparticles were well dispersed on Al_2O_3 support with the thin PVP film form. The number of particles synthesized was the most and the particle size was the smallest when the molecular weight of PVP was 8000~10000, and $c_{\text{PVP}}:c_{(\text{Pd}+\text{Ag})}$ was 0.1. High acetylene conversion and selectivity to ethylene for acetylene hydrogenation was achieved on the catalyst Pd-Ag/ Al_2O_3 .

Key words microemulsion, PVP, acetylene hydrogenation, alloy nanoparticle, supported catalyst

由于不同原子之间相互作用产生的协同效应,双金属合金纳米粒子可表现出单金属纳米粒子不具备的催化性能,因此合金粒子的组成、结构以及组分分布等具有重要的研究价值。Schaak 等^[1]以聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)为稳定剂合成了 Au-Pd 合金纳米粒子—— AuPd_4 ,用其作为催化剂进行过氧化氢合成反应时,发现 AuPd_4 合金纳米粒子比纯 Pd 催化剂选择性更高,反应速度更快。Bu 等^[2]在制备 Ru-Ba/SBA-15 催化剂时发现,改变 Ba 加入量后, Ru 粒径在 3.6~7.5nm 之间变化,当 Ru 粒径为 5.6nm 时,苯加氢反应中所生成的环己烷收率最高。

W/O 型微乳液体系制备纳米金属颗粒过程中,微水池结构对粒子成核和生长起到模板作用^[3-6]。在反应开始阶段非常有效,粒子的尺寸受水核的控

制,纳米粒子具有良好的空间分布,但随着微乳液放置时间的延长,水核间碰撞几率增大,导致粒子逐渐团聚长大,最终形成沉淀^[7]。

Pd 已被证明是乙炔加氢反应中最具活性和选择性的金属。大量的研究表明,Ag、Cu、Th、Au、Pb、K、Zn 等助剂可有效提升 Pd 的乙炔选择加氢性能^[8-12]。Ag 作为最有效的助剂,可与 Pd 形成配位效应,通过电荷转移减少 Pd 未充满的 d 轨道^[13-14]。目前乙炔加氢催化剂多采用浸渍法制备的 Pd-Ag 负载型催化剂,这使得 Pd 和 Ag 在载体表面分布并不均匀,且很难形成合金结构。由于金属粒子粒径分布宽,有些 Ag 直接覆盖在 Pd 的活性位表面,降低了 Pd 的加氢利用率。

目前国内外鲜有采用微乳液法制备 Pd-Ag 合

金纳米粒子的报道,通过其他方法制备的 Pd-Ag 纳米粒子,其粒度无法稳定地控制在 5nm 以内,且合成环境也不适合负载催化剂制备要求。本研究采用在聚氧乙烯(4)月桂醚(Brij30)/正辛烷/水微乳液体系中加入少量 PVP,对微乳液体系形成的 Pd-Ag 合金纳米粒子进行有效的二次保护,在控制纳米粒子生长和尺寸分布等方面起到显著作用。采用微乳浸渍工艺将合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子作为活性组分均匀地负载在催化剂表面,大幅度提高了活性组分的加氢反应效率和选择性。

1 实验部分

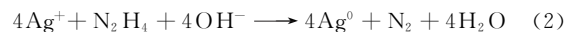
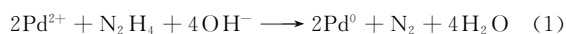
1.1 试剂

Brij30(水含量 $<1\mu\text{L}$),美国 Sigma-Aldrich;正辛烷(超级纯,纯度大于 99%),美国 Acros organics;PVP(重均分子量 3500),记作 PVP3,美国 Acros organics;PVP(重均分子量 8000),记作 PVP8,美国 Acros organics;PVP(重均分子量 10000),记作 PVP10,美国 Sigma-Aldrich;PVP(重均分子量 40000),记作 PVP40,美国 Sigma-Aldrich;硝酸银(AgNO_3)(质量分数 99.9%),美国 Strem;硝酸钯 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ (质量分数 99.9%),美国 Strem;氧化铝(Al_2O_3),中国石化催化剂分公司;水合肼(质量分数 50%),北京化工厂。

1.2 Pd-Ag 合金纳米粒子的制备

在 W/O 微乳液体系中合成 Pd-Ag 合金纳米粒子。微乳液体系由 Brij30、正辛烷、水或 PVP 溶液组成。水与表面活性剂的摩尔比为 6.7。

在 25℃ 恒温水浴条件下,将含有 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 和 AgNO_3 的水溶液或 PVP 水溶液加入到 Brij30 和正辛烷乳液中搅拌 20min,形成稳定的微乳液体系。搅拌过程中,向微乳液逐滴加入还原剂水合肼溶液,溶液颜色由淡黄色变为黑色说明 Pd-Ag 合金纳米粒子悬浮在溶液中。取样,对微乳液中 Pd、Ag 以及 Pd-Ag 合金纳米粒子进行紫外-可见分光吸光度和透射电子显微镜表征。其中 Pd 与 Ag 摩尔比分别为 4:0、3:1、2:2、1:3、0:4。Pd 与 Ag 的还原反应式见式(1)一式(2):



1.3 Pd-Ag/ Al_2O_3 催化剂的制备

将上述含有 Pd-Ag 合金纳米粒子的微乳液浸渍到 Al_2O_3 载体上,在 110℃ 干燥 2h,550℃ 焙烧 4h,在 120℃ 氢气还原 1.5h 后备用,此时 Pd-Ag/

Al_2O_3 催化剂中 Pd 含量为 0.02%(wt,质量分数,下同),Pd 与 Ag 摩尔比为 1。

1.4 样品表征

采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Evolution 300BB 型,英国 Thermo 公司)分析微乳液体系中 Pd、Ag 以及 Pd-Ag 合金纳米粒子的等离子共振吸收曲线,扫描波长 190~1100nm,扫描速度 1nm/s,样品池为 10mm 的石英样品池。

采用高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-2010 型,日本电子株式会社)对微乳液和催化剂表面上 Pd、Ag 以及 Pd-Ag 合金纳米粒子的粒径及分布进行表征,最高加速电压 200kV,点分辨率达 0.17nm,最高放大倍数 150 万倍。

1.5 催化剂评价

在固定床反应器中进行乙炔加氢反应,反应空速为 9000h^{-1} ,原料气组成为:乙烷 7.681%、乙烯 91.806%、乙炔 0.513%(均为摩尔分数)。催化剂床层的上、中、下部分别装有热电偶,用于检测床层入口、反应段和出口处的温度。原料气和氢气由上端并流进入反应器,氢炔摩尔比为 1.5,用气体质量流量计计量。采用气相色谱仪(6890 型,美国 Agilent 公司)对加氢前后的 C_2 馏分进行常量分析, FID 检测,柱温 50~60℃,面积归一化法定量,炔烃检出量最小质量分数为 5×10^{-7} 。乙炔转化率和乙烯选择性计算方法见式(3)和式(4):

$$X = \frac{x_1^0 - x_1}{x_1^0} \times 100\% \quad (3)$$

$$S = \frac{x_2 - x_2^0}{x_1 - x_1^0} \times 100\% \quad (4)$$

式中, X 为乙炔转化率,%; S 为乙烯选择性,%; x_1^0, x_2^0 分别为原料气中乙炔和乙烯的摩尔分数,%; x_1 和 x_2 分别为产物中乙炔和乙烯的摩尔分数,%

2 结果与讨论

2.1 Pd 与 Ag 配比对 Pd-Ag 纳米粒子形成的影响

图 1 为 Brij30/正辛烷/PVP8 微乳液体系合成的不同配比 Pd-Ag 合金纳米粒子 UV-Vis 谱图。从图可以看出:纯 Pd 粒子没有特征吸收峰,纯 Ag 粒子在 400nm 处出现较强的吸收峰;Pd 与 Ag 摩尔比为 1:3 时,在 400nm 处出现非常弱的 Ag 吸收峰,说明仍有少量 Ag 粒子形成;当 Pd 与 Ag 摩尔比为 2:2 和 3:1 时,在 400nm 处的吸收峰完全消失,说明 Ag 已经完全融入到合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子中。

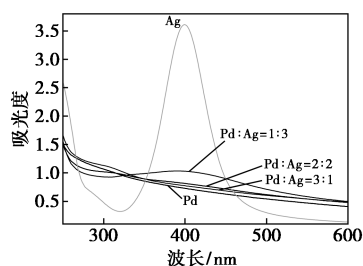


图 1 Brij30/正辛烷/PVP8 微乳液体系合成的不同配比 Pd-Ag 合金纳米粒子 UV-Vis 谱图
[注: (Pd+Ag) 浓度为 0.4 mol/L。]

不同配比 Pd-Ag 合金纳米粒子 TEM 图见图 2。从图可以看出, Pd 和 Ag 配比不同所得纳米粒子的粒径也有明显差别。Pd 与 Ag 摩尔比为 2:2 时, Pd-Ag 合金纳米粒子粒径最小, 为 1~2 nm; Pd 与 Ag 摩尔比为 1:3 时, 纳米粒子粒径为 2~3 nm; Pd 与 Ag 摩尔比为 3:1 时, 纳米粒子粒径最大, 为 5~6 nm。由此可见, Brij30/正辛烷/PVP8 微乳液体系可以合成 Pd-Ag 合金纳米粒子, 当 Pd 与 Ag 摩尔比相同时更有利于形成小粒径 Pd-Ag 合金纳米粒子。

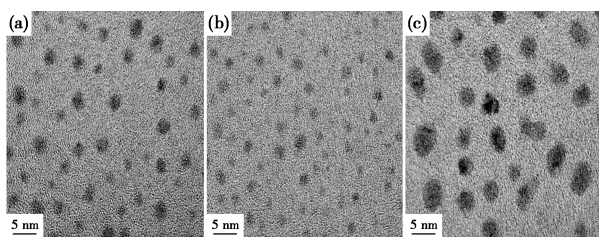


图 2 不同配比 Pd-Ag 合金纳米粒子 TEM 图
[(a) Pd 与 Ag 摩尔比为 1:3; (b) Pd 与 Ag 摩尔比为 2:2;
(c) Pd 与 Ag 摩尔比为 3:1]

2.2 不同相对分子质量 PVP 对 Pd-Ag 合金纳米粒子形成的影响

在 Brij30/正辛烷/水或不同 PVP 微乳液体系中合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子 UV-Vis 谱图见图 3。从图可以看出, 在 Brij30/正辛烷/水或 Brij30/正辛烷/PVP 微乳液体系中合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子共振吸收曲线明显不同。在 Brij30/正辛烷/水微乳液体系中, 共振曲线在 310 nm 处出现清晰的肩峰, 这是 Ag 粒子的共振吸收峰蓝移所致^[15-16]。而所有牌号 PVP 微乳液体系都没有这种清晰肩峰, 说明微乳液中 PVP 的保护作用更有利于 Pd 和 Ag 在水核中形成合金纳米粒子。研究表明, PVP 分子极性酰胺中 N 和 O 原子的孤对电子可占据金属 sp 轨道, 与金属形成配位键。与金属和水的结合力相

比, 这种配位键可以使金属从 PVP 分子中得到电子云, 使金属粒子的电子云密度增大, 加速晶核的形成, 而且 PVP 的空间位阻作用还可以防止粒子长大和团聚^[17]。

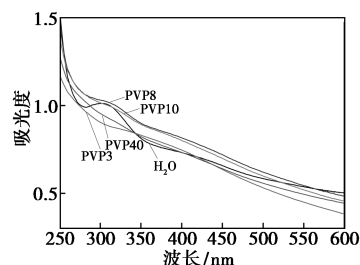


图 3 Brij30/正辛烷/水或 Brij30/正辛烷/PVP 微乳液体系合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子 UV-Vis 谱图
(反应条件: 水与表面活性剂摩尔比为 6.7; Pd 与 Ag 摩尔比为 2:2。)

不同相对分子质量 PVP 所形成的 Pd-Ag 合金纳米粒子 UV-Vis 共振吸收曲线也不相同。PVP3 的相对分子质量最小, 不能完全覆盖纳米颗粒表面, 粒子在热运动和布朗运动的共同作用下, 容易发生团聚, 因此造成吸收曲线强度相对较弱。PVP40 相对分子质量比较大, 其碳氢键受水核体积的限制, 容易缔合成胶团, 使水核中的粒子发生团聚, 造成粒子分散度下降。相对而言, PVP8 和 PVP10 的相对分子质量比较理想, UV-Vis 吸收曲线强度相对较大, 说明形成的 Pd-Ag 合金纳米粒子数量最多, 这 2 种牌号的 PVP 因为相对分子质量接近, 所以吸收曲线也类似。

图 4 为 Brij30/正辛烷/水或 Brij30/正辛烷/PVP 微乳液体系合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子 TEM 图。从图可以看出: Brij30/正辛烷/水微乳液体系合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子呈颗粒状单分散; Brij30/正辛烷/PVP 微乳液体系制备的 Pd-Ag 合金纳米粒子呈片状分散。TEM 观察发现 PVP 一般为薄膜形态成片分布, 由 PVP 微乳液体系制备的 Pd-Ag 合金纳米粒子均吸附在 PVP 上。用 PVP3 合成的 Pd-Ag 纳米粒子粒径为 3~4 nm; PVP8 和 PVP10 合成的纳米粒子粒径为 1~2 nm; 用 PVP40 合成的纳米粒子粒径为 1~8 nm, 粒子分布宽且团聚; Brij30/正辛烷/水微乳液体系合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子粒径为 5~6 nm。在 PVP 保护作用下, 纳米粒子已经不再单纯由微乳液液滴控制粒子的尺寸, 加入相对分子质量适宜的 PVP, 可通过二次保护作用使纳米粒子具有更好的粒度分布和结构稳定性。

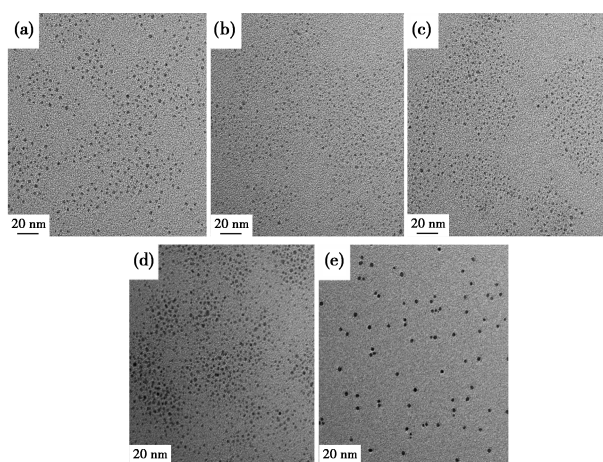


图 4 Brij30/正辛烷/水或 Brij30/正辛烷/PVP 微乳液体系合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子 TEM 图
[(a)PVP3;(b)PVP8;(c)PVP10;(d)PVP40;(e)H₂O]

2.3 PVP 溶液浓度对 Pd-Ag 合金纳米粒子形成的影响

研究发现,在保持(Pd+Ag)浓度不变的条件下,随着 $C_{\text{PVP8}}:C_{\text{(Pd+Ag)}}$ 的改变,Pd-Ag 合金纳米粒子的 UV-Vis 共振吸收曲线也有差别。如图 5 所示,波长为 250~600nm 时, $C_{\text{PVP8}}:C_{\text{(Pd+Ag)}}=0.033$ 和 0.134 的共振吸收基线都比较低, $C_{\text{PVP8}}:C_{\text{(Pd+Ag)}}=0.1$ 时,共振吸收基线最高。据文献报道,当 PVP 浓度较低时,不能有效覆盖形成的粒子表面,粒子容易碰撞发生团聚,同时高分子链的桥联作用容易将 2 个或 2 个以上的粒子拉到一起,形成金属粒子的絮凝;当 PVP 浓度过高时,尤其是达到过饱和状态,PVP 会通过碳氢的疏水作用而形成胶团,造成金属粒子团聚,分散性变差, $C_{\text{PVP8}}:C_{\text{(Pd+Ag)}} > 1$ 最佳^[18-20]。实验过程中,PVP 浓度较低就可以起到控制金属粒度、增加粒子数量的作用。这是由于微乳液中水核半径较小,浓度较高的 PVP 无法在水相中展开,颗粒团聚几率增大,容易造成分散度下降。在 Brij30/正辛烷/PVP8 微乳液体系中最佳 $C_{\text{PVP8}}:C_{\text{(Pd+Ag)}}=0.1$ 。

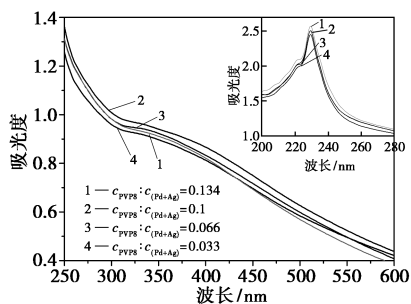


图 5 $C_{\text{PVP8}}:C_{\text{(Pd+Ag)}}$ 不同时 Brij30/正辛烷/PVP8 微乳液体系合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子 UV-Vis 谱图

在紫外区对 200~250nm 波长进行扫描,210nm 处未出现 PVP 的强烈吸收峰,即为羟基电子从 π 成键轨道跃迁至 π^* 反键轨道产生的吸收带,而在 230nm 处出现最大吸收峰(见图 5 插图),吸收峰强度随 $C_{\text{PVP8}}:C_{\text{(Pd+Ag)}}$ 的增大依次增加。

2.4 Pd-Ag/Al₂O₃ 催化剂的乙炔加氢性能

Brij30/正辛烷/水或 Brij30/正辛烷/PVP 微乳液体系制备的催化剂乙炔转化率和乙烯选择性见图 6,催化剂的初始活性、高温出口乙炔和乙烯选择性对比见表 1。

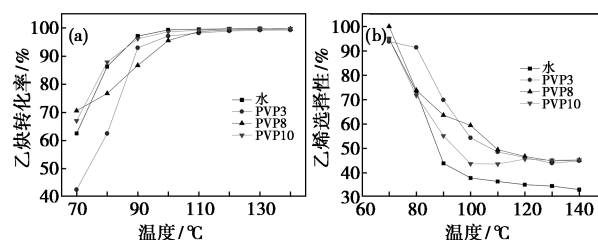


图 6 Brij30/正辛烷/水或 Brij30/正辛烷/PVP 微乳液体系所制催化剂的乙炔转化率(a)和乙烯选择性(b)曲线图

表 1 Brij30/正辛烷/水或 Brij30/正辛烷/PVP 微乳液体系制备的催化剂初始活性、高温出口乙炔和乙烯选择性对比

微乳液体系	乙炔初始 转化率 (70℃)/%	出口乙炔 (140℃)含量/ ($\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)	乙烯选择性 (140℃)/%
Brij30/正辛烷/H ₂ O	62.6	17	33.13
Brij30/正辛烷/PVP3	58.8	34	44.89
Brij30/正辛烷/PVP8	70.6	15	45.22
Brij30/正辛烷/PVP10	67.0	11	45.27

由图 6 和表 1 可以看出,用 Brij30/正辛烷/水或 Brij30/正辛烷/PVP 微乳液体系制备的 Pd-Ag/Al₂O₃ 催化剂对乙炔加氢反应性能差异明显。Brij30/正辛烷/水微乳液体系制备的催化剂整体活性尚可,但选择性偏低,尤其是当温度升高到 100℃ 以上时,选择性降到 40% 以下,且反应温度窗口较窄。Brij30/正辛烷/PVP 微乳液体系制备的催化剂乙烯选择性最低,能达到 44%,明显高于水微乳液体系中乙烯的选择性。Ag 作为助剂对 Pd 具有电子转移作用,能有效提升催化剂的乙烯选择性^[14]。上述结果表明 Brij30/正辛烷/水微乳液体系中部分 Ag 粒子可单独形成,并未进入 Pd-Ag 合金纳米粒子体系中,对 Pd 的加氢反应没有起到有效作用,因此该体系所制催化剂中 Pd 与 Ag 摩尔比等于 1 不是最佳比例,Ag 实际配比不足。Brij30/正辛烷/

PVP 微乳液体系中 Ag 全部进入 Pd-Ag 合金纳米粒子中, 消除了单独存在的 Ag 粒子, 弥补了上述缺陷。

相对分子质量不同的 PVP 对 Pd-Ag 合金纳米粒子生长的限制程度影响了催化剂的乙炔加氢活性。PVP 相对分子质量小时, 所形成的纳米粒子少, 其粒径分布相对较宽, 载体表面活性中心少, 催化剂整体活性偏弱; PVP 相对分子质量在 8000 和 10000 时, 形成的 Pd-Ag 合金纳米粒子最多且粒径分布窄, 从而具有最佳的加氢活性。

图 7 为 Pd-Ag/ Al_2O_3 催化剂 TEM 图。从图可以看出, Pd-Ag 粒子均匀分布在 Al_2O_3 载体表面, 粒径控制在 3nm。与微乳液中的 Pd-Ag 纳米粒子相比, 活性组分负载到载体后, 粒径普遍增大, 这是因为高温分解过程中 Pd-Ag 粒子之间会发生一定程度的熔聚。

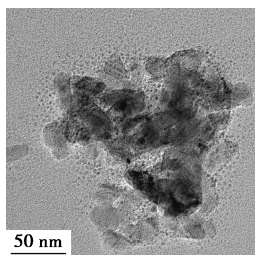


图 7 Brij30/正辛烷/PVP8 微乳液体系制备的 Pd-Ag/ Al_2O_3 催化剂 TEM 图

3 结论

(1) 微乳液中加入 PVP 可对 Pd-Ag 合金纳米粒子起到二次保护作用, 更好地控制纳米颗粒的生长和尺寸分布, 延长了 Pd-Ag 合金纳米粒子在微乳液中的保存时间。

(2) Brij30/正辛烷/PVP 微乳液体系制备的 Pd-Ag 纳米粒子已不是单一金属的混合物, 而是 Pd-Ag 合金纳米粒子。当 Pd 与 Ag 摩尔比等于 1 时, Pd-Ag 合金纳米粒子的粒径更小、分布更窄, 仅为 1~2nm。

(3) PVP 相对分子质量和浓度均对金属合金纳米粒子的形成有一定影响, 当 PVP 相对分子质量为 8000~10000 且 $c_{\text{PVP8}} : c_{(\text{Pd}+\text{Ag})} = 0.1$ 时, 对形成 Pd-Ag 合金纳米粒子最有利。

(4) 微乳浸渍法可将合成的 Pd-Ag 合金纳米粒子随 PVP 以薄膜形态负载并分散在 Al_2O_3 表面, 当 Ag 以合金形式存在时, 对乙烯选择性的提升更为显著。

参考文献

- [1] Schaak R E, Sra A K, Leonard B M, et al. Metallurgy in a beaker: nanoparticle toolkit for the rapid low-temperature solution synthesis of functional multimetallic solid-state materials[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(10): 3506-3511.
- [2] Bu J, Liu J, Chen X, et al. Ru/SBA-15 catalysts for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene: Tuning the rucrystallite size by Ba[J]. Catal Commun, 2008, 9(15): 2612-2615.
- [3] 李贵贤, 李强, 曾晓亮, 等. 微乳法制备纳米 Ru/NaY 催化剂及其催化对苯二酚加氢[J]. 分子催化, 2017, 31(4): 316-324.
- [4] Beth A C, Jochen A L, Jingguang G C. Reverse micelle synthesis and characterization of supported Pt/Ni bimetallic catalysts on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Applied Catalysis A, 2011, 394(1): 41-47.
- [5] 朱文庆, 李莉, 赵蓉, 等. 微乳液热法微/纳米 Sm_2O_3 的可控合成[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(11): 3029-3034.
- [6] Kouachi K, Lafayea G, Especel C, et al. Preparation of silica-supported cobalt catalysts from water-in-oil microemulsion for selective hydrogenation of citral[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 308(1): 142-149.
- [7] Wang W, Cao G. Synthesis and structural investigation of Pd/Ag bimetallic nanoparticles prepared by the solvothermal method[J]. J Nanoparticle Res, 2007, 9(6): 1153-1161.
- [8] Borodzinski A, Bond G C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts, Part 2: Steady-state kinetics and effects of palladium particle size, carbon monoxide, and promoters[J]. Catal Rev, 2008, 50(3): 379-469.
- [9] Khan N A, Shaikhutdinov S, Freund H J. Acetylene and ethylene hydrogenation on alumina supported Pd-Ag model catalysts[J]. Catal Lett, 2006, 108(34): 158-164.
- [10] Roma M N S C, Cunha D S, Cruz G M, et al. Effects of Cu over Pd based catalysts supported on silica or niobia[J]. Braz J Chem Eng, 2000, 17(4): 937-946.
- [11] Kim W J, Kang J H, Ahn I Y, et al. Effects of Cu over Pd based catalysts supported on silica or niobia[J]. Appl Catal A, 2004, 268(1): 77-82.
- [12] Konhom S, Mekasuwandumrong O, Praserttham P, et al. Improvement of Pd/ Al_2O_3 catalyst performance in selective acetylene hydrogenation using mixed phases Al_2O_3 support[J]. Catal Commun, 2008, 10(1): 86-91.
- [13] Huang D C, Chang K H, Pong W F, et al. Effect of Ag-promotion on Pd catalysts by XANES[J]. Catal Lett, 1998, 53(3): 155-159.
- [14] Lamb R N, Ngamsom B, Trimm D L, et al. Surface characterisation of Pd-Ag/ Al_2O_3 catalysts for acetylene hydrogenation using an improved XPS procedure[J]. Appl Catal A, 2004, 268: (1)43-50.
- [15] 刘鹤, 王丹, 商士斌, 等. 吸附在纤维素纳米晶体表面银/钯合金纳米粒子的制备[J]. 林业化学与工业, 2009, 29(增刊): 87-90.

(下转第 201 页)