

Polyimide Supported Bimetallic Platinum-Gold Nanoparticles Catalyst for Diphenylacetylene Hydrogenation

Yan Xiong, Xin Jin, Jiali Xu, Hengfeng Li

School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan
Email: lihf@csu.edu.cn

Received: Dec. 22nd, 2017; accepted: Jan. 8th, 2018; published: Jan. 15th, 2018

Abstract

In this study, we synthesized Pt-Au alloy nanoparticle in the poly(amic acid) (PAA) solution, and subsequently prepared polyimide-supported Pt-Au alloys nanoparticles (Pt-AuNPs/PI) by chemical imidization method using triethylamine and acetic anhydride. The Pt-AuNPs/PI were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetric analysis, indicating that the Pt-AuNPs/PI with uniform morphology were well distributed in the polyimide. The catalytic properties of the supported Pt-AuNPs/PI were investigated for the hydrogenation of diphenylacetylene. High conversion and high selectivity were obtained in ethylalcohol or water at 60°C. Furthermore, the catalysts can be recycled several times.

Keywords

Polyimide, Pt-Au Alloy Nanoparticle, Diphenylacetylene, Hydrogenation

聚酰亚胺负载铂金合金纳米粒子的制备及其在炔烃的催化氢化反应中的应用

熊焱, 金鑫, 徐佳丽, 李衡峰

中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙
Email: lihf@csu.edu.cn

收稿日期: 2017年12月22日; 录用日期: 2018年1月8日; 发布日期: 2018年1月15日

摘要

本文通过化学亚胺法以三乙胺为催化剂, 醋酸酐为脱水剂, 将合成的聚酰胺酸稳定型铂金纳米粒子原位制备成聚酰亚胺负载的铂金合金纳米粒子。利用透射电子显微镜(TEM), X射线衍射仪(XRD), 傅里叶变换红外光谱(FTIR), X射线光电子能谱仪(XPS), 热重分析(TGA)分析技术对其进行表征, 并且通过二苯乙炔选择性氢化实验对该铂金合金纳米粒子的活性及稳定性进行了探究。结果表明: 铂金合金纳米粒子形貌规则尺寸均一, 在60℃以水或乙醇作溶剂时纳米粒子都表现出了很高的催化活性以及单一选择性, 并且可以多次回收重复利用。

关键词

聚酰亚胺, 铂金合金纳米粒子, 二苯乙炔, 氢化反应

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着有机化学的高速发展, 资源的浪费与环境污染成为不可忽视的问题, 为了实现可持续发展, 开发高性能且符合绿色化学原则的催化剂具有重要意义[1] [2] [3]。纳米尺寸的金属粒子, 具有量子尺寸效应、表面效应、体积效应等诸多特性, 从而有优异的催化活性和选择性[4] [5] [6]。双金属纳米颗粒与单金属纳米颗粒相比, 因其有核-壳, 异质, 合金及间金属等结构, 逐渐成为越来越重要的材料。它们不仅显示出两种金属的组合的特性, 由于两种金属的协同效应, 还显示出新的物理和化学性质[7] [8]。因此将双金属纳米粒子可控合成并负载于某些性质比较稳定的载体材料上, 制备出负载型纳米催化剂, 既能发挥金属纳米粒子的优势, 又能很好的分离、回收和再利用[9] [10]。聚酰亚胺具有高的热稳定性、化学稳定性, 以及优异的机械性能, 有成为催化剂载体的潜力, 而目前仅有一些关于聚酰亚胺应用于催化方面的报道[11]。聚酰亚胺的前驱体聚酰胺酸, 在制备过程中能通过分子中的官能团与纳米粒子形成良好的络合以及柔性分子链的分散作用, 形成稳定的、均一的纳米粒子[12]。通过亚胺化之后, 制备的聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂(Pt-AuNPs/PI), 具备了聚酰亚胺的独特性能, 在耐有机溶剂及耐热方面有明显的优势[13]。

炔烃选择性催化氢化生成顺式烯烃的反应, 是一种非常有效的生成预期烯烃结构的方法, 在维生素、芳香剂、农药和医药的合成中有重要应用[14] [15] [16]。此外, 相较于碳-碳三键, 碳-碳双键更易于氢化, 所以炔烃的氢化产物多为顺或反式烯烃以及烷烃的混合物, 生成具有立体选择性的烯烃产物仍然有一定的挑战性。因此选择性催化氢化制备顺式烯烃在工业生产中具有十分重要的研究意义。本文采用Pt-AuNPs/PI作为催化剂对二苯乙炔(DPA)选择性加氢的影响因素进行了探究。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA), 北京马尔蒂科技有限公司, 分析纯; 3,3', 4,4'-二氨基二苯醚(ODA), 上海嘉辰化工有限公司, 分析纯; 无水乙醇, 天津科密欧化学试剂有限公司, 分析纯; 乙酸乙酯, N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 三乙胺(TEA), 醋酸酐, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 二苯乙炔, 二苯乙

烷, (Z)-1,2-二苯乙烯, 上海麦克林生化科技有限公司, 分析纯; 氯金酸(HAuCl_4), 氯铂酸(H_2PtCl_6), 百灵威科技有限公司, 分析纯。

2.2. Pt-AuNPs/PI 的表征

聚酰亚胺的分子结构变化用傅立叶变换红外光谱(Nicolet 6700)分析; 用透射电子显微镜(TITAN G2 60-300)表征铂金纳米粒子的形貌和在聚酰亚胺基体中的分散状态; 铂金纳米粒子的晶体结构和结晶状态用 X 射线衍射仪(D/max 2500/PC)分析, 样品直接采用粉末压平制法; 纳米粒子中金和铂的元素价态分布用 X 射线电子能谱(K-Alpha 1063)分析; 使用热重量分析仪(NETZSCH STA 449 C)表征催化剂的热学性能, 氮气气氛中, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.3. Pt-AuNPs/PI 的制备

室温下, 将 1.533 g 的 ODA 溶于 12 mL 的 DMF 中, 待 ODA 完全溶解后缓慢加入 2.492 g 的 BTDA, 随后加入 12 mL DMF, 氩气保护下搅拌 24 小时, 然后用 DMF 稀释至 0.01 g/mL 得到稀聚酰胺酸溶液。将 0.680 g 的氯金酸溶于 20 mL 的 DMF 中, 制成浓度为 0.1 mol/L 的 Au 前驱体溶液; 将 0.818 g 的氯铂酸溶于 20 mL DMF 中, 制成浓度为 0.1 mol/L 的 Pt 前驱体溶液。取 20 mL 上述制备的 PAA 溶液、800 μL 的 Au 前驱体溶液, 800 μL 的 Pt 前驱体溶液, 20 mL 的 DMF 置于反应器中, 在 80°C 水浴锅中搅拌 9 小时, 随反应的进行, 溶液由黄色变为红黑色。

待金属前驱体全部还原后, 向溶液中加入 0.2 mL 三乙胺, 0.4 mL 醋酸酐, 室温搅拌 12 小时, 得到悬浊液。将该悬浊液以 5000 r/min 速度离心 15 分钟, 倒掉清液。随后加入无水乙醇将沉淀洗涤, 搅拌均匀后再次离心, 重复 3 次, 除去残余的三乙胺与醋酸酐。将得到的固体在 300°C 下真空干燥 3 小时, 得到聚酰亚胺负载铂金纳米催化剂 Pt-AuNPs/PI。

2.4. Pt-AuNPs/PI 的催化性能

取 60 mg Pt-AuNPs/PI 催化剂置于 Schlenk 试管中, 加入 40 mg 二苯乙炔和 2 mL 溶剂, 置于水浴锅中搅拌, 一定温度下氢气氛围反应。反应结束后, 将催化剂过滤, 有机相用乙酸乙酯萃取。用气相色谱(GC-2014C)对有机相进行分析检测, 并且使用纯的(Z)-1,2-二苯乙烯、(E)-1,2-二苯乙烯以及二苯乙烷作为标准物质对产率进行标定。回收得到的催化剂可使用无水乙醇洗涤数次后置于真空下干燥 12 小时, 便于下一次使用。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂的表征

红外光谱分析可以显示出原位制备的 Pt-AuNPs/PI 催化剂中高分子的分子结构变化, 如图 1 所示。化学亚胺化前, PAA 分子结构特征体现于: 羧酸的 O-H 在 1400 cm^{-1} 和 920 cm^{-1} 位置有两个强而宽的弯曲振动吸收峰, N-H 在 1540 cm^{-1} 位置的弯曲振动。 1500 cm^{-1} 为 ODA 苯环骨架的特征吸收峰。化学亚胺化后, PAA 分子的羧基特征峰消失或减弱, PI 的特征峰明显出现: 在 1780 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 处分别代表不对称 C=O 伸缩振动和对称 C=O 伸缩振动峰, 1380 cm^{-1} 处的 C-N-C 伸缩振动和 711 cm^{-1} 处代表的 C=O 弯曲振动。红外结果表明, PAA 低温化学亚胺化后得到 PI, 且 PI 基体材料的高分子结构在 Pt-AuNPs/PI 催化剂制备过程中保持了很好的完整性。

纳米粒子的尺寸形貌是影响催化剂活性及稳定性的重要因素, 在透射电镜下观察了铂-金摩尔比为 1:1 的 Pt-AuNPs/PI 样品, 结果如图 2。可以看出 Pt-AuNPs 分散均匀形貌规整, 大部分都是类球形且尺寸均一, 平均为 13.87 nm。证明制备 Pt-AuNPs 过程中 PAA 对纳米粒子的形核成长是非常有效的, 并且经过

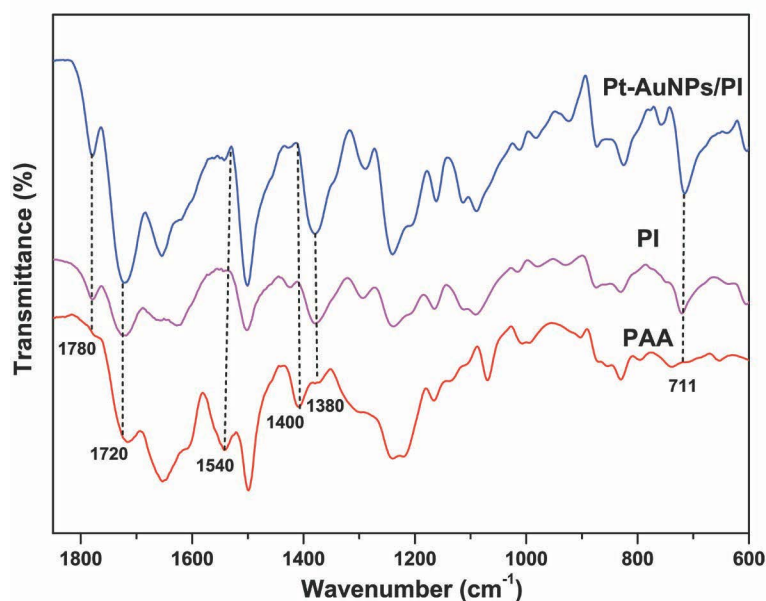


Figure 1. FTIR spectra of Pt-AuNPs/PI, PAA and PI

图 1. Pt-AuNPs/PI, PAA 及 PI 的红外光谱

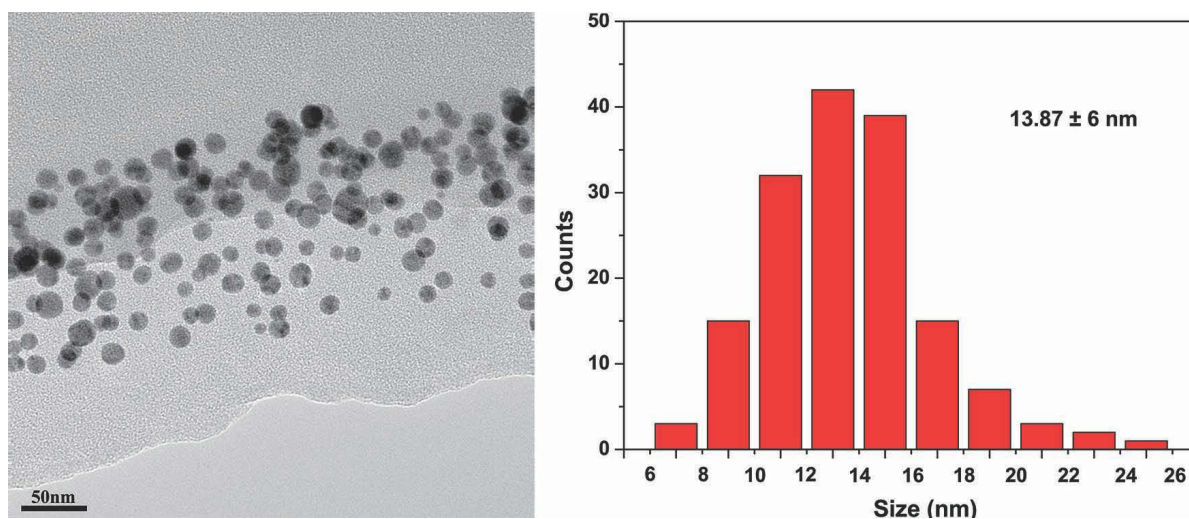


Figure 2. TEM micrographs and corresponding size distribution of Pt-AuNPs/PI

图 2. Pt-AuNPs/PI 的 TEM 图像和及其粒径尺寸分布

化学亚胺化之后，纳米粒子被紧密嵌于刚性的 PI 中，保持非常好的纳米分散和均匀的尺寸分布，形成稳定的纳米颗粒。实验制备纳米粒子是利用了 PAA 对纳米粒子的络合作用，而制备的 PAA 稳定的纳米粒子中的 PAA 经过亚胺化之后得到 PI，利用 PI 强大物理稳定作用，纳米粒子有效的负载于 PI 上，保证了 Pt-AuNPs 固载的牢固性。

为探究纳米粒子中金和铂的元素价态分布我们对样品进行了 X 射线电子能谱分析，如图 3 所示。可以看出 Pt4f_{7/2} 以及 Au4f_{7/2} 的电子结合能分别为 71.4 eV 和 84.1 eV，分别对应于原子态铂和金，说明铂金均已被还原为零价。

为了进一步研究 Pt-AuNPs/PI 中纳米粒子的结构特征，对比单金属与双金属的结构差异，通过 XRD 对 AuNPs/PI 和 Pt-AuNPs/PI 进行表征得到的 XRD 图谱如图 4。铂金纳米粒子的在聚酰亚胺的稳定下结晶

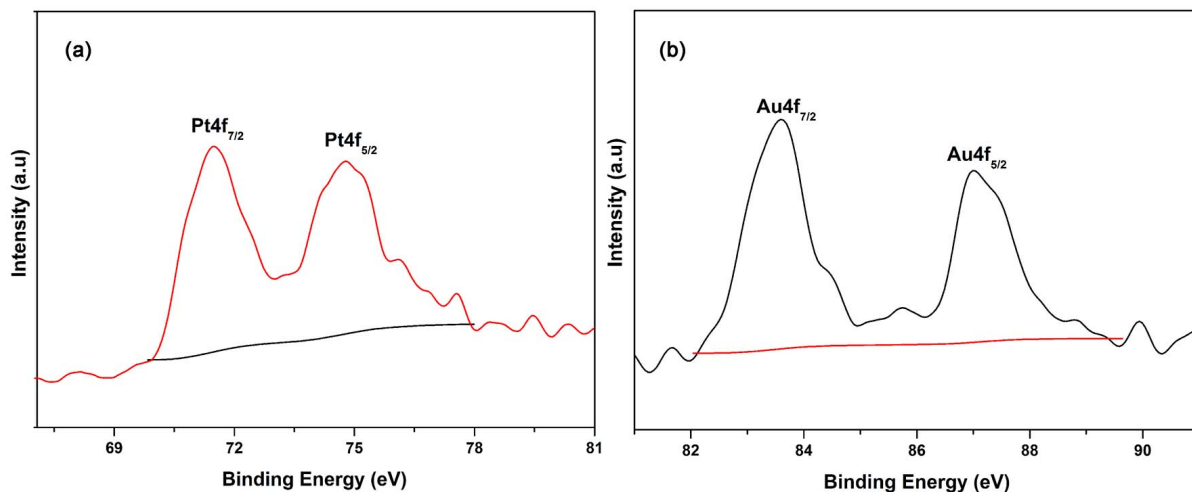


Figure 3. (a) Pt4f high-resolution spectra and (b) Au4f high-resolution spectra for Pt-AuNPs/PI composites

图 3. Pt-AuNPs/PI 的 XPS 谱: (a) Pt4f 高分辨扫描和(b) Au4f 高分辨扫描

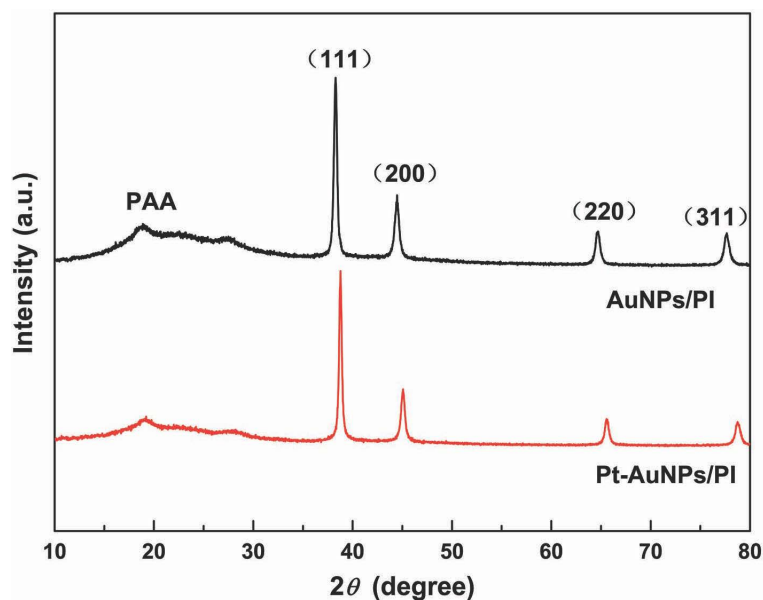


Figure 4. XRD patterns of the Pt-AuNPs/PI and AuNPs/PI

图 4. Pt-AuNPs/PI 及 AuNPs/PI 的 XRD 图谱

性非常好。图中衍射峰的位置显示 Au 及 Pt-Au 为面心立方结构。位于 $2\theta = 38.2^\circ$, 44.2° , 64.5° 和 77.4° 分表的是代表 AuNPs/PI 中立方金晶面的(111), (200), (220)和(311)面, 代表 Pt-AuNPs/PI 晶面(111), (200), (220)和(311)面的衍射峰分别位于位于 $2\theta = 39.0^\circ$, 45.1° , 65.5° 和 78.7° 。在 20° 附近的非晶衍射峰代表的是高分子基体材料的峰。说明在 Pt-AuNPs/PI 体系中, 铂原子和金原子不是随机存在的, 更不是机械的组合在一起, 而是铂原子有规律的排布组成面心立方结构, 结合图 2 分析可以得出制备的铂金纳米粒子为合金结构。

图 5 是 Pt-AuNPs/PI 复合颗粒和纯 PI 在氮气中的热重分析曲线, 分析热重曲线可以测定 Pt-AuNPs/PI 催化剂的热稳定性。可以看出, Pt-AuNPs/PI 在 400°C 之前非常稳定, 大于 400°C 时聚酰胺开始降解。Pt-AuNPs/PI 的热降解起始温度并不比纯 PI 的低, 说明 Pt-AuNPs/PI 仍然保持良好的结构完整性。基于以上分析可知化学亚胺化之后的复合材料仍然具有优良的热稳定性, 在高温催化反应中具有很大潜力。

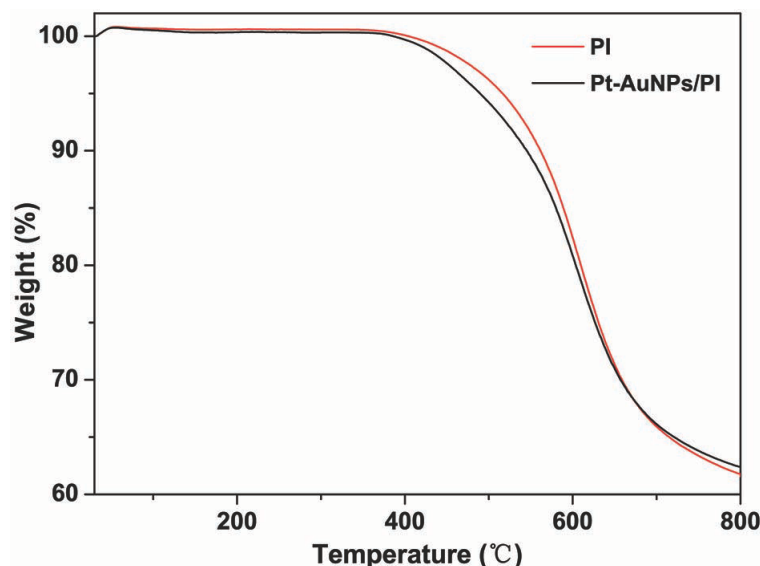
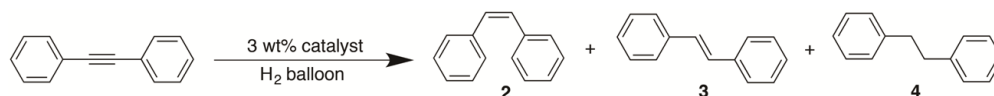


Figure 5. TGA curves of (a) Pt-AuNPs/PI and (b) PI
图 5. TGA 曲线: (a) Pt-AuNPs/PI and (b) PI

3.2. 二苯乙炔的催化氢化反应

3.2.1. 二苯乙炔催化氢化反应的条件

二苯乙炔的氢化反应如下所示, 其可能的氢化产物有(Z)-1,2-二苯乙烯、(E)-1,2-二苯乙烯和完全氢化的二苯乙烷。各种反应条件对二苯乙炔氢化反应的转化率和选择性的影响如表 1 所示。



首先探究二苯乙炔氢化温度的影响, 表 1 中(序号为: 1~5)反映了不同温度下聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂在水相中对二苯乙炔氢化的催化活性, 二苯乙炔完全氢化的反应时间随温度的升高而缩短。二苯乙炔氢化反应是放热反应, 通过热力学分析温度降低有利于反应进行, 而通过动力学分析, 温度越高, 反应速率高, 通过对比 60°C 与 80°C 下催化剂的转化效率, 且为了保证催化剂中纳米粒子的稳定性, 综合分析得出 60°C 为聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂催化二苯乙炔氢化的最佳反应温度。

双金属纳米粒子成分即金属摩尔比对其物理化学性能有很大的影响。为了探究催化剂成分对二苯乙炔在水相中氢化反应的影响, 实验制备了不同铂金比例的催化剂: AuNPs/PI、Pt₁-Au₅NPs/PI、Pt₁-Au₃NPs/PI、Pt₁-Au₁NPs/PI、Pt₃-Au₁NPs/PI、Pt₅-Au₁NPs/PI。催化剂成分不同, 对二苯乙炔氢化的选择性与活性也不同。表 1 (序号: 3, 6~9)展示了 60°C 水相中, 反应 14 个小时的时候, 二苯乙炔的转化率以及各个产物的转化率。随着催化剂中铂元素含量的增加, 二苯乙炔的转化率升高, 随着金元素含量的增加, 二苯乙炔有得到(Z)-1,2-二苯乙烯的倾向。铂纳米粒子对氢气有吸附作用, 有着较高的加氢活性。催化剂中金的含量高时, 二苯乙炔的转化率开始降低, 催化剂催化活性虽然不高, 但选择性得到了(Z)-1,2-二苯乙烯。当铂金比为 1:1 时, 虽然没有(Z)-1,2-二苯乙烯生成, 但是二苯乙炔可完全转化为二苯乙烷, 转化率高, 反应速率较快。

为了探究反应介质的影响, 还使用了其他溶剂作为对照, 对聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂的选择性和活性进行研究。由表 1 (序号: 10~14)可得出在所选的五种有机溶剂中, 聚酰亚胺负载的铂金纳米催

Table 1. Optimization of reaction conditions for the PI-stabilized Pt-AuNPs-catalyzed hydrogenation of diphenylacetylene
表 1. Pt-AuNPs/PI 对二苯乙炔的催化氢化反应的条件优化

序号	催化剂中的铂金摩尔比	温度(°C)	时间(h)	溶剂	转化率(%)	选择性		
						2 (%)	3 (%)	4 (%)
1	1:1	40	23	H ₂ O	40	--	--	>99
2	1:1	50	23	H ₂ O	99	--	--	>99
3	1:1	60	14	H ₂ O	99	--	--	>99
4	1:1	70	12	H ₂ O	99	--	--	>99
5	1:1	80	10	H ₂ O	99	--	--	>99
6	5:1	60	14	H ₂ O	99	--	--	>99
7	3:1	60	14	H ₂ O	99	--	--	>99
8	1:3	60	14	H ₂ O	78	35	--	65
9	1:5	60	14	H ₂ O	75	56	--	44
10	1:1	60	14	DMF	86	95	--	5
11	1:1	60	14	MeCN	19	80	--	20
12	1:1	60	14	CH	40	59	--	41
13	1:1	60	14	TEA	6	86	--	14
14	1:1	60	14	EtOH	99	>99	--	--

化剂对二苯乙炔氢化催化都有得到(Z)-1,2-二苯乙烯的倾向,其中乙醇的选择性最佳,无完全加氢产物二苯乙烷生成,其次是DMF、三乙胺(TEA)、乙腈(MeCN)、环己烷(CH)。二苯乙炔在乙醇中氢化的转化率也最高达99%,其次依次为DMF、环己烷、乙腈、三乙胺。此外,在乙醇中反应14h也没有二苯乙烷生成。溶剂的极性和传质作用对二苯乙炔催化氢化反应的选择性和活性有综合影响,通过选择溶剂可以控制得到预期产物。

从表1可以看出,聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂对二苯乙炔在水相中氢化完全得到二苯乙烷(>99%),没有得到二苯乙烯;而在有机相中的聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂对二苯乙炔氢化可以选择性得到(Z)-1,2-二苯乙烯。当以乙醇为溶剂时,Pt-AuNPs/PI展现出优异的转化率(99%)和对(Z)-1,2-二苯乙烯的选择性(>99%)。

3.2.2. 催化剂对二苯乙炔氢化反应的重复催化

为了探究催化剂在实际应用中的稳定性,进行了多次重复实验。表2与表3分别是聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂在去离子水和乙醇中对二苯乙炔重复催化。催化剂在前两次的催化循环过程中保持了较好的活性,第三次的转化率有些许下降,第四次水相中二苯乙炔的转化率下降至64%,乙醇中二苯乙炔的转化率下降至31%。

催化剂活性与选择性的降低主要是纳米粒子团聚长大和脱附两方面导致。图6为第四次在乙醇中循环催化后回收的聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂,与图2相比粒径明显增长,形状不再是规则的类型,而且能看出明显的团聚。当金属纳米粒子长大且粒径达到20nm以上时,比表面积减小,表面效应减弱,使得催化活性降低。此外,第三次与第四次回收离心时的上清液带有稍许红棕色,干燥后的催化剂粉末发灰,金属光泽减弱。由此推断,铂金纳米粒子是借助聚酰亚胺的机械性能镶嵌其中,可能在催化实验或离心的过程中脱附,催化剂中具有活性的纳米粒子浓度降低,使催化活性降低。

Table 2. Reuse of the Pt-AuNPs/PI catalysts for diphenylacetylene hydrogenation in water
表 2. 聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂水相中对二苯乙炔的氢化的重复催化

循环次数	1	2	3	4
转化率(%)	99	99	86	64

反应条件: Pt₁-Au₁NPs/PI (60 mg), 二苯乙炔(40 mg), H₂O (2 mL), H₂ ballon, 60°C, 反应 14 小时。

Table 3. Reuse of the Pt-AuNPs/PI catalysts for diphenylacetylene hydrogenation in ethanol
表 3. 聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂乙醇中对二苯乙炔的氢化的重复催化

循环次数	转化率(%)	选择性(%)		
		2	3	4
1	99	>99	--	--
2	99	>99	--	--
3	82	93	--	7
4	31	86	--	14

反应条件: Pt₁-Au₁NPs/PI (60 mg), 二苯乙炔(40 mg), 乙醇(2 mL), H₂ balloon, 60°C, 反应 14 小时。

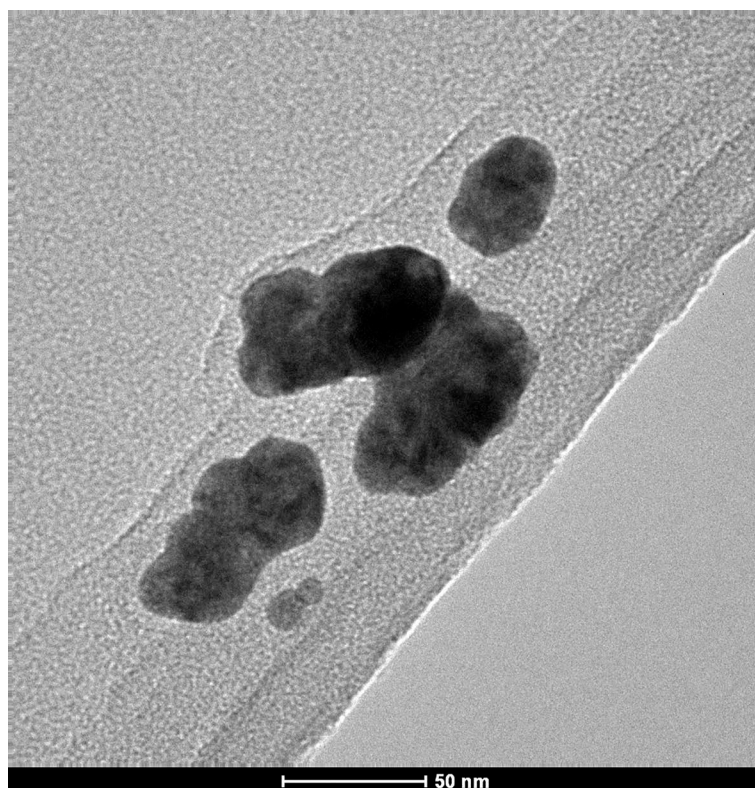


Figure 6. TEM micrographs of recyclable Pt-AuNPs/PI
图 6. 重复反应后聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂的 TEM 图

4. 结论

使用原位制备方法成功制备聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂, 对催化剂的表征表明, 铂金合金纳米粒子均匀分布在聚酰亚胺基体中, 其平均尺寸为 13.87 nm。在对二苯乙炔氢化的催化中, Pt-AuNPs/PI 体现了良好的性能, 通过控制反应温度, 反应时间, 催化剂成分, 及溶剂种类, 且在不加压的条件下, 在水相中可以完全氢化得到二苯乙烷, 在乙醇中可以选择性得到(Z)-1,2-二苯乙烯, 且反应转化率达到 99%。

此外，聚酰亚胺负载的铂金纳米催化剂拥有较好的可重复催化性能，循环 4 次依然能保持一定的催化性能。

基金项目

国家自然科学基金(51573209)资助项目。

参考文献 (References)

- [1] Anastas, P.T. and Kirchoff, M.M. (2002) Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, **35**, 686-694. <https://doi.org/10.1021/ar010065m>
- [2] Li, C.J. and Anastas, P.T. (2012) Green Chemistry: Present and Future. *Chemical Society Reviews*, **41**, 1413-1414. <https://doi.org/10.1039/c1cs90064a>
- [3] Tanaka, K. (2010) Unsolved Problems in Catalysis. *Catalysis Today*, **154**, 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.015>
- [4] Tsunoyama, H., Sakurai, H., Negishi, Y. and Tsukuda, T. (2005) Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 9374-9375. <https://doi.org/10.1021/ja052161e>
- [5] Narayanan, R. and El-Sayed, M.A. (2004) Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. *Nano Letters*, **4**, 1343-1348. <https://doi.org/10.1021/nl0495256>
- [6] Zhu, Y.H., Lee, C., Kemp, R.A., Hosmane, N.S. and Maguire, J.A. (2008) Latest Developments in the Catalytic Application of Nanoscaled Neutral Group 8-10 Metals. *Chemistry—An Asian Journal*, **3**, 650-662. <https://doi.org/10.1002/asia.200800005>
- [7] Zhao, L.Y., Thomas, J.P., Heinig, N.F., Abd-Ellah, M., Wang, X.Y. and Leung, K.T. (2014) Au-Pt Alloy Nanocatalysts for Electro-Oxidation of Methanol and Their Application for Fast-Response Non-Enzymatic Alcohol Sensing. *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, 2707-2714. <https://doi.org/10.1039/c3tc32317j>
- [8] Song, P., He, L.L., Wang, A.J., Mei, L.P., Zhong, S.X., Chen, J.R. and Feng, J.J. (2015) Surfactant-Free Synthesis of Reduced Graphene Oxide Supported Porous PtAu Alloyed Nanoflowers with Improved Catalytic Activity. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 5321-5327. <https://doi.org/10.1039/C5TA00041F>
- [9] Jain, P.K., Huang, X.H., El-Sayed, I.H. and El-Sayed, M.A. (2008) Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. *Accounts of Chemical Research*, **41**, 1578-1586. <https://doi.org/10.1021/ar7002804>
- [10] Udayakumar, V., Alexander, S., Gayathri, V., Shivakumaraiah, Patil K.R. and Viswanathan, B. (2010) Polymer-Supported Palladium-Imidazole Complex Catalyst for Hydrogenation of Substituted Benzyldeneanilines. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **317**, 111-117. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.10.030>
- [11] Liaw, D.J., Wang, K.L., Huang, Y.C., Lee, K.R., Lai, J.Y. and Ha, C.S. (2012) Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*, **37**, 907-974. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005>
- [12] Quaranta, A., Carturan, S., Bonafini, M., Maggioni, G., Tonezzer, M., Mattei, G., Fernandez, C.D., Della Mea, G. and Mazzoldi, P. (2006) Optical Sensing to Organic Vapors of Fluorinated Polyimide Nanocomposites Containing Silver Nanoclusters. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **118**, 418-424. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.04.046>
- [13] Chen, B.K., Chiu, T.M. and Tsay, S.Y. (2004) Synthesis and Characterization of Polyimide/Silica Hybrid Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **94**, 382-393. <https://doi.org/10.1002/app.20947>
- [14] Bramwell, P.L., Gao, J.B., de Waal, B., de Jong, K.P., Gebbink, R.J.M.K. and de Jongh, P.E. (2016) A Transition-Metal-Free Hydrogenation Catalyst: Pore-Confined Sodium Alanate for the Hydrogenation of Alkynes and Alkenes. *Journal of Catalysis*, **344**, 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.09.024>
- [15] Mashkovsky, I.S., Markov, P.V., Bragina, G.O., Tkachenko, O.P., Yakushev, I.A., Kozitsyna, N.Y., Vargaftik, M.N. and Stakheev, A.Y. (2016) Highly Selective Catalysts for Liquid-Phase Hydrogenation of Substituted Alkynes Based on Pd-Cu Bimetallic Nanoparticles. *Russian Chemical Bulletin*, **65**, 425-431. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1316-0>
- [16] Ito, Y., Ohta, H., Yamada, Y.M.A., Enoki, T. and Uozumi, Y. (2014) Transfer Hydrogenation of Alkenes Using Ni/Ru/Pt/Au Heteroquaternary Nanoparticle Catalysts: Sequential Cooperation of Multiple Nano-Metal Species. *Chemical Communications*, **50**, 12123-12126. <https://doi.org/10.1039/C4CC04559A>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2331-012X，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：amc@hanspub.org