

静电纺丝基碳纤维载纳米钯催化剂的制备及应用

郭丽萍, 白 杰, 梁海欧, 李春萍, 孙炜岩, 孟庆润

(内蒙古工业大学 化工学院, 呼和浩特 010051)

摘 要: 采用静电纺丝、化学还原及高温碳化方法制备了碳纳米纤维整合钯纳米粒子复合催化剂。实验详细考察了三种还原剂 (硼氢化钠、水合肼、氢气) 在催化剂制备过程中对钯纳米粒子及碳纤维形貌的影响。通过固体紫外、X 射线粉末衍射、红外、扫描电镜、场发射透射电镜等测试方法对已制备的一系列催化剂进行表征。结果表明选择氢气为还原剂时, 碳纤维上获得了 7 nm 左右、粒子分布均匀的钯纳米粒子, 催化剂相对柔韧, 继而将此催化剂应用于 Heck 偶联反应测试其催化及循环利用特性。催化结果证实此方法制备的催化剂具有优异的稳定性、底物耐受性、可回收性。

关 键 词: 静电纺丝; 钯纳米粒子; Pd NPs/CNFs; Heck 反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation and Application of Carbon Nanofibers-supported Palladium Nanoparticles Catalysts Based on Electrospinning

GUO Li-Ping, BAI Jie, LIANG Hai-Ou, LI Chun-Ping, SUN Wei-Yan, MENG Qing-Run

(Chemical Engineering College, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Carbon nanofibers-supported palladium nanoparticle catalysts were prepared by electrospinning, chemical reduction and the subsequent high temperature carbonization methods. The experiments were carried out to investigate the influence of different reducing agents (sodium borohydride, hydrazine hydrate and hydrogen gas) on morphology of palladium nanoparticles and carbon nanofibers in detail. Catalysts were characterized by UV-Vis spectra, X-ray diffraction, fourier transform infrared spectrum, scanning electron microscope, field emission transmission electron microscope. Results show that the palladium nanoparticles are distributed uniformly on the carbon nanofibers with dimension of about 7 nm, and the catalyst is relatively flexible by using hydrogen gas as reducing agent. Then it was applied to the Heck coupling reaction to test catalytic properties and recyclability. Results indicate that the catalyst possesses excellent stability and recyclability.

Key words: electrospinning; palladium nanoparticles; Pd NPs/CNFs; Heck reaction

零维、一维和二维纳米材料的发现对传统的工业和常规产品都产生了深远影响, 成为新型的高科技材料^[1]。含两种或两种以上组分的纳米复合材料不仅具有明显增强的本征性能, 而且还表现出许多新奇特性, 突破了单一组分材料性能的局限, 在新

功能材料的研发、新能源的有效利用、环境保护与污染处理、生化医药等重要领域均表现出优异的应用前景^[2-5]。电纺丝法是制备性能优异的聚合物/贵金属纳米粒子复合纳米纤维材料的一种高效、简便和实用的方法, 也是目前唯一能制得连续超细纳米

收稿日期: 2013-10-28; 收到修改稿日期: 2013-12-17

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21266016); 内蒙古自然科学基金(2012MS0202)

National Natural Science Foundation of China (21266016); Inner Mongolia Natural Science Foundation (2012MS0202)

作者简介: 郭丽萍(1989-), 女, 硕士研究生. E-mail: glpfy123@163.com

通讯作者: 白 杰, 副教授. E-mail: baijie@imut.edu.cn

纤维的方法^[6]。Yang 等^[7]采用静电纺丝技术制备了贵金属 Ag NPs/PAN 纳米复合纤维; Demir 等^[8]采用电纺制备高分子聚合物负载钯纳米粒子的催化剂。本课题组^[9]已制备出 Ag NPs/PVP、Ag NPs/PAN、Au NPs/PVP、Au NPs/PVA 等一系列的复合纳米材料; Li 等^[10]报道了采用电纺丝法制备聚乙烯吡咯烷酮负载二氧化钛光催化剂的过程; Wu 等^[11]报道了利用静电纺丝制备一系列金属纳米复合材料在电化学中的应用。

利用负载载体可以解决贵金属钯难回收和易聚集等问题,反应后催化剂易于从反应体系中分离,催化剂可重复使用。相比传统的均相催化剂,载体负载型钯催化剂环境友好且贵金属钯的利用率高^[12-14]。活性炭、沸石、二氧化硅、壳聚糖及碳材料等载体已被应用于负载钯纳米粒子或负载钯聚合物的探索中。而在这一系列载体中,碳纳米纤维具有大的比表面积和高的长径比,还具备小尺寸效应、表面或界面效应、量子尺寸效应等特殊的性质,且来源广泛,成分单一,是金属纳米粒子最合适的载体基质。现今广泛推广于超级电容器电极材料、航天航空、燃料电池及水处理等诸多领域^[15-19]。鉴于纳米碳纤维独特的中孔结构、有序排列的石墨边缘结构,以及石墨层的 π 电子与表面负载金属之间的相互作用等特性,越来越多的研究者开始研究它在催化领域作为催化剂或催化剂载体的应用^[20-22]。

碳纤维的制备方法有气相生长法、助催化剂还原法、超声雾化热解法及化学沉积法,但是这些方法对实验设备和反应条件要求苛刻,限制了其应用。近年来发展起来的高效低耗的静电纺丝技术克服了上述缺点,可连续制备超细纳米纤维^[9, 23-24]。利用机械掺杂贵金属在聚合物溶液中制备共混复合纳米碳纤维前驱体溶液,结合静电纺丝、化学还原及随后的高温碳化方法获得的纳米碳纤维整合贵金属纳米粒子催化剂,避免了其他制备方法中贵金属纳米粒子与载体间作用力弱导致的催化过程中贵金属易流失问题。此方法对催化剂的活性、选择性、寿命等产生积极的影响。因为纳米粒子整合在纳米纤维表面/内部, CNFs 表面/内部的金属晶体和纤维在界面处能产生强相互作用,使催化剂具有特殊的活性和选择性,金属掺杂能提高碳纤维的石墨化程度。碳纳米纤维及其负载的贵金属催化剂,将具有非常重要的实际应用意义及经济价值。碳纤维载 Ag NPs 已有报道^[25]。

基于此,本工作通过电纺氯化钯/聚丙烯腈/N, N-二甲基甲酰胺(PdCl₂/PAN/DMF)前驱体溶液,经

化学还原及高温碳化过程制备纳米碳纤维基质整合 Pd 金属纳米粒子催化剂,通过一系列表征手段考察了不同还原剂对纳米碳纤维载钯催化剂形貌及其催化性能的影响。

1 实验方法

1.1 仪器与药品

UV-3600 紫外-可见漫反射光谱 (DRS) (日本, Shimadzu 公司); D/Max-2500/PC X 射线衍射仪 (XRD)(日本, Rigaku 公司); 傅里叶变换红外光谱 (FTIR, 670, 美国尼高力公司); S-3400N 扫描电子显微镜 (SEM)(日本, Hitachi 公司); F20 S-TWIN 场发射透射电子显微镜 (FETEM)(美国, FEI 公司)。

聚丙烯腈 (Mw=80,000, 昆山鸿昱塑胶有限公司); N, N-二甲基甲酰胺 (分析纯, 天津风船化学试剂有限公司); 无水乙醇 (分析纯, 天津富宇精细化学品公司); 氯化钯(分析纯), 碘代苯、丙烯酸甲酯和三乙胺均为化学纯, 购买于国药集团。

1.2 Pd NPs/PAN 纳米纤维膜的制备

实验过程分为三个步骤: (1) 配制 8wt% 的 PAN/DMF 溶液, 磁力搅拌 24 h 后按丙烯腈单体与氯化钯摩尔比为 50 加入氯化钯固体粉末, 继续搅拌直至氯化钯充分溶解。(2) 将纺丝前驱体溶液吸入纺丝管中与正极相连, 负极连接于铝箔收集纳米纤维膜, 调节电压为 16 kV, 距离为 15 cm, 开始纺丝。(3) 利用三种还原剂对收集的 PdCl₂/PAN 纳米纤维膜进行还原, 将纤维膜分别置于一定浓度的硼氢化钠水溶液和水合肼水溶液中浸泡 8 h 后取出, 用蒸馏水洗涤三次后晾干备用; 第三种方法, 将纤维膜置于加氢釜中, 分别用氮气和氢气置换 3 次后通入氢气使釜中压力为 1.5 MPa, 加热温度为 100 °C, 反应 5 h, 取出样品待用。

1.3 Pd NPs/CNFs 的制备

将三种还原剂还原制备的 Pd NPs/PAN 纳米纤维膜平铺于瓷舟中, 通过管式炉完成预氧化及碳化过程。预氧化过程在空气氛围下室温以 5 °C/min 速率升温至 270 °C 停留 2 h; 然后以 2 °C/min 速率升温至 350 °C 停留 2 h 同时通 N₂; 最后在 N₂ 氛围下以 2 °C/min 速率升温至 600 °C 停留 4 h, N₂ 保护冷却至室温, 关闭反应气。

1.4 催化剂催化性能及循环使用性能测试

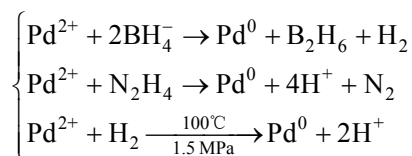
Heck 反应过程如下: 在 50 mL 三口烧瓶中依次加入 0.408 g 的碘苯、0.260 g 丙烯酸甲酯、0.608 g 缚酸剂三乙胺、10 g 溶剂 DMF 和一定量的催化剂,

加热至 150 °C 反应 10 h, 样品经过滤后, 用装配有氢火焰检测器的气相色谱进行分析, 反应的转化率以碘苯为基准。催化剂过滤后经无水乙醇、丙酮、蒸馏水洗涤三次后烘干待用。

2 结果与讨论

2.1 还原过程分析

实验中电纺 PdCl₂/PAN/DMF 前驱体溶液获得了 PdCl₂/PAN 纳米纤维膜, 之后分别利用三种还原剂硼氢化钠、水合肼及氢气还原已制备的 PdCl₂/PAN 纳米纤维膜, 最终 PdCl₂ 被还原为 Pd NPs。还原过程中的反应方程式如下所示^[8]。



其中, 硼氢化钠、水合肼还原 PdCl₂/PAN 纳米纤维膜在液相中进行, 而氢气还原为气相过程。将 PdCl₂/PAN 纳米纤维投入到已配制的硼氢化钠水溶液中, 随着反应的进行溶液中不断释放出气体, 气体释放的过程中会破坏纳米纤维膜的纤维形貌, 纤维间隙中充满气泡, 纳米纤维膜干燥后会变得坚硬而脆裂。并且, 硼氢化钠和水合肼的还原能力更强, 会造成颗粒的团聚。这些缺陷对进一步的碳化及催化过程十分不利。而氢气还原过程, 不但条件可控、还原时间短, 而且加氢还原后的纳米纤维膜仍然保持反应前的柔韧形貌, 初步确定氢气作为还原剂制备 Pd NPs/CNFs 催化剂效果更佳。

2.2 UV-Vis 表征结果

图 1 中曲线 a 为 Pd NPs/PAN 纳米纤维膜紫外可见吸收光谱, 曲线 b 为 PdCl₂/PAN 纳米纤维膜紫外可见吸收光谱。由曲线 b 可见掺杂 PdCl₂ 的复合纤维膜中 Pd²⁺ 离子(或 PdCl₄²⁻ 络离子)的特征吸收峰出现在近紫外区 240 nm 附近处, 还原过程中基线明显上升, 是由金属的表面等离子体共振(SPR)吸收所引起的。随着反应的进行, Pd²⁺ 离子被还原为 Pd⁰, 240 nm 左右处的特征峰消失形成了 Pd⁰ 的等离子体散射谱图(曲线 a), 即初步表明硼氢化钠、水合肼及氢气均可作为还原剂将 PdCl₂ 还原为 Pd⁰。

2.3 XRD 表征结果

碳纤维制备经过由预氧化和碳化两个过程。预氧化过程主要发生环化反应和氧化反应, 这一过程主要是形成热稳定好的梯形结构, 脱掉的氢原子以水的形式排出, PAN 纤维的分子链结合了氧, 分子

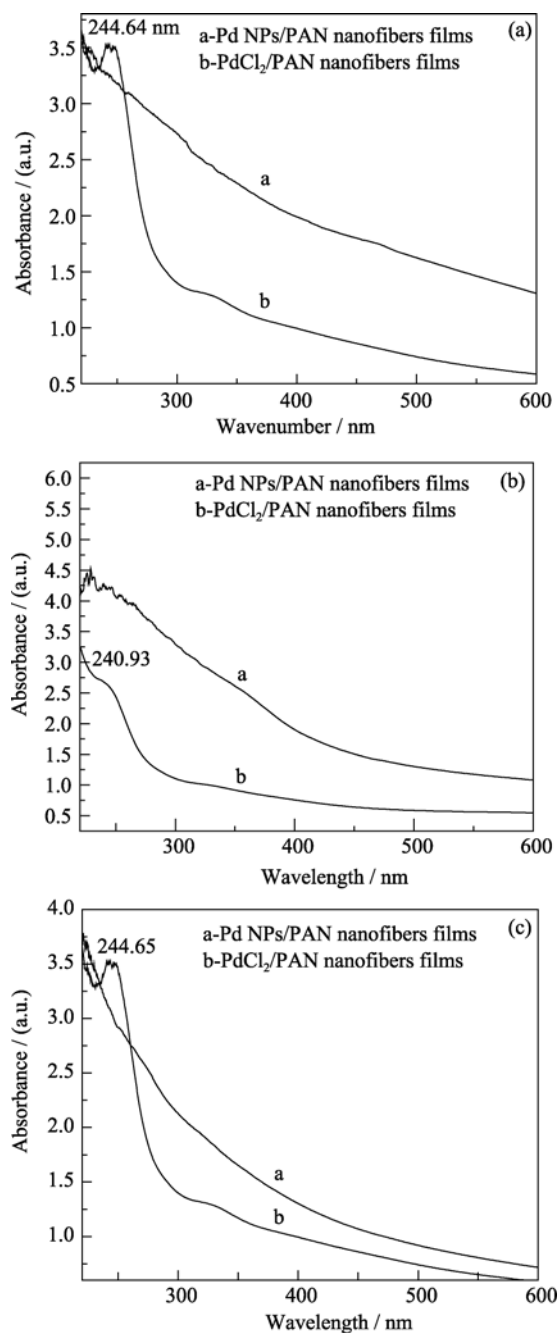


图 1 Pd NPs/PAN 纳米纤维膜被不同还原剂还原前后的紫外可见吸收光谱固体紫外表征结果

Fig.1 UV-vis diffuse reflection spectra of Pd NPs/PAN reduced by different reducing agents

(A) Sodium borohydride; (B) Hydrazine hydrate; (C) Hydrogen gas

间生成氢键, 并形成热稳定好的梯形结构。碳化过程中氰键断开, 在尾气端排除 NH₃ 和 HCN 气体, 非碳元素逐渐排出, 得到纯净的 CNFs, 钯元素的存在有利于碳纤维的石墨化。不同还原剂制备的 Pd NPs/CNFs 催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示, 2θ 为 23.6° 处的宽化的衍射峰是无定型碳(002)晶面衍射峰(JCPDS 75-1621)^[24], 由于 600 °C 碳化, 无定形碳结晶构造不完美, 包含乱层无序的石墨片。而 2θ

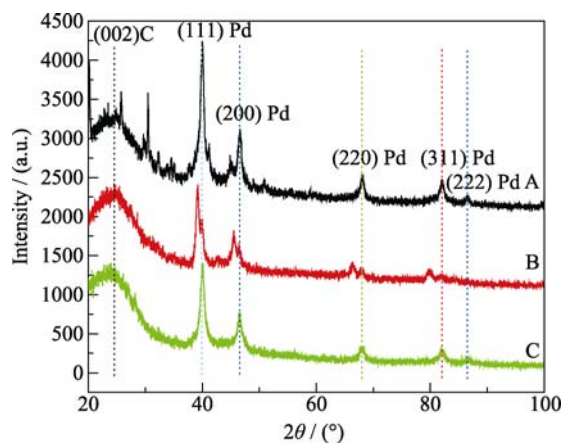


图 2 不同还原剂制备的 Pd NPs/CNFs 催化剂的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Pd NPs/CNFs catalysts prepared with different reducing agents
(A) Sodium borohydride; (B) Hydrazine hydrate; (C) Hydrogen gas

为 40.02° 、 46.54° 、 68.25° 、 82.16° 和 86.59° 处的衍射峰则分别对应着钯立方晶系的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,与标准衍射谱图及 PDF 卡片对比证实所制得的 Pd 纳米粒子具有面心立方(fcc)晶体结构^[8,17]。

2.4 红外光谱表征

通过红外光谱图可分析样品中有机官能团。对碳化后的 Pd NPs/CNFs 进行红外光谱表征,如图 3 显示 600°C 碳化时,三种还原剂制备的 Pd NPs/CNFs 中几乎观察不到羰基(2237.58 cm^{-1})、碳氢键(2930.08 cm^{-1})的伸缩振动吸收峰^[24],表明 600°C 下制备的碳纤维进行了脱氢、环化过程,大量有机组分以小分子的形式挥发,环化和组分挥发导致纤维直径发生变化,同时有机组分的去除增加了碳纤

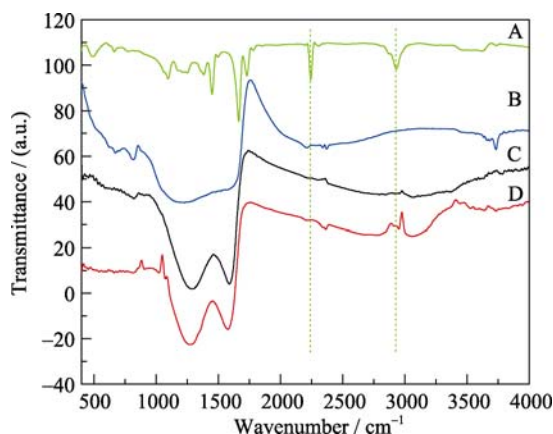


图 3 PdCl_2/PAN 纳米纤维膜(A)和不同还原剂制备的 Pd NPs/CNFs(B、C、D)的 FT-IR 图谱
Fig.3 FTIR spectra of PdCl_2/PAN nanofibers (A) and Pd NPs/CNFs catalysts (B, C, D) prepared with different reducing agents
(B) Sodium borohydride; (C) Hydrazine hydrate; (D) Hydrogen gas

维的溶剂耐受性。 1573 cm^{-1} 附近的吸收峰,对应 C=C 双键的伸缩振动,因为高温碳化制备的碳纤维是 C=C 的石墨平面网层结构。在 1282 cm^{-1} 附近的宽峰,是由 C-O 键的伸缩振动造成的。但硼氢化钠还原性强,反应剧烈,破坏了纤维结构,在 $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 处形成宽峰。

2.5 SEM 观察

从 SEM 照片(图 4)看出,实验制备了紧密堆积、具有规整取向、无明显粘结的 PdCl_2/PAN 纳米纤维膜; PdCl_2/PAN 纳米纤维膜经还原剂还原后纤维直径发生变化,硼氢化钠为还原剂制备的 Pd NPs/PAN 纳米纤维膜纤维直径减小,这可能是硼氢化钠还原性强,反应剧烈,还原过程中纤维收缩变细。而以水合肼及氢气为还原剂时,纤维直径反而增加,这是由于反应过程中纤维的溶胀及加氢釜密闭空间里受压所致。由 600°C 碳化得到的 Pd NPs/CNFs 催化剂的形貌对比(图 5)可知,当硼氢化钠(a)作为还原剂时,纳米碳纤维出现断裂状态,这是由于硼氢化钠还原过程中反应比较剧烈,硼氢化钠能水解为偏硼酸、碱以及氢气,从而具有强还原性,迅速释放的氢气导致纤维膜充满气泡,干燥后破坏了纤维形貌。而水合肼(b)和氢气(c)作为还原剂时,反应比较温和,不会造成纤维断裂的现象,纤维呈现无规则网状堆积,连续性好且纤维均匀,无粘结现象。氢气为还原剂制备的 Pd NPs/CNFs 纤维直径分布在 $250\sim 450\text{ nm}$ 之间,纤维形貌比较规整,光滑有序,纤维呈现均匀和分立状态,适合用做催化剂。

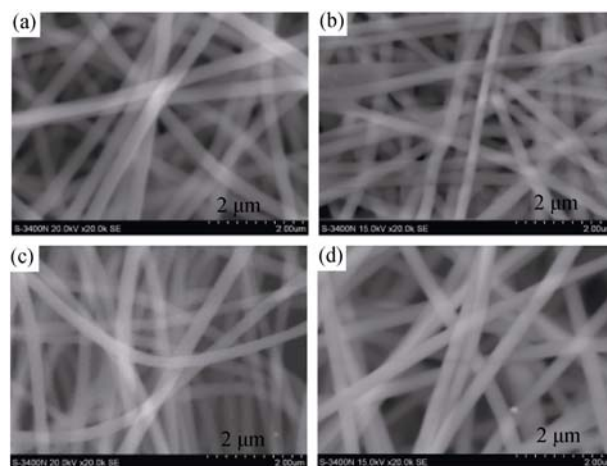


图 4 PdCl_2/PAN 纳米纤维膜(a)和不同还原剂制备的 Pd NPs/PAN 纳米纤维膜(b、c、d)的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of PdCl_2/PAN nanofibers(a) and Pd NPs/PAN nanofibers (b, c, d) prepared with different reducing agents
(b) Sodium borohydride; (c) Hydrazine hydrate; (d) Hydrogen gas

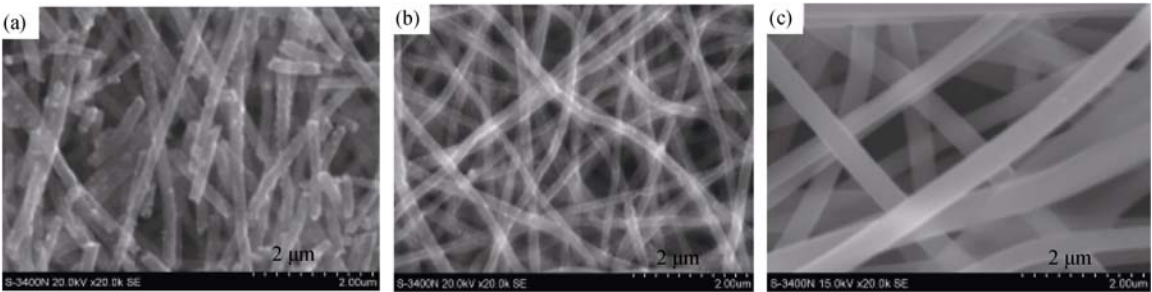


图 5 不同还原剂制备的 Pd NPs/CNFs 催化剂的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of Pd NPs/CNFs catalysts prepared with different reducing agents
(a) Sodium borohydride; (b) Hydrazine hydrate; (c) Hydrogen gas

2.6 TEM 表征

不同还原剂制备的 Pd NPs/CNFs 催化剂的 TEM 照片显示(图 6), 氢气作为还原剂时, 600 °C 碳化得到的催化剂 Pd NPs 的粒径分布范围窄且相对均匀, 粒径大小顺序为水合肼>硼氢化钠>氢气, 水合肼、硼氢化钠作为还原剂时, 纳米粒子颗粒大且团聚严重, 大小不均匀, 分散性差。这可能是由于碱性较强时加快了前驱体的还原速率, 金属成核速度加快, 而晶体生长相对较慢, 得到的钯纳米颗粒粒径分布宽、分散性差。氢气为还原剂制备的 Pd NPs 平均粒径 7.77 nm, 纳米粒子呈球形, 有利于进行催化反应。综上, 以氢气作为还原剂, 还原过程温和, 且氢气分子小, 可将内部的 Pd²⁺完全还原为 Pd⁰, 所以制备的催化剂纳米粒子分布均匀、粒径小。

2.7 催化剂性能测试

2.7.1 不同催化剂催化性能对比

分别将三种还原剂制备的碳纤维载钯催化剂

平行投入到碘苯与丙烯酸甲酯的 Heck 偶联反应中。转化率以碘苯为基准, 这三组反应中碘苯完全转化, 肉桂酸甲酯的选择性见表 1。结果表明三种催化剂都具有催化活性, 催化性能区别不大。但是, 硼氢化钠为还原剂制备的催化剂易碎, 反应后回收困难; 水合肼为还原剂制备的催化剂反应一次后也存在轻微的碎裂情况; 而氢气为还原剂制备的催化剂最适合长期使用。

2.7.2 催化剂的循环使用性能研究

将氢气作为还原剂制备的 Pd NPs/CNFs 催化剂进一步应用在碘苯和丙烯酸甲酯体系, 考察循环使用性能(见表 2), 催化结果显示催化活性在五次循环稳定性和活性金属 Pd 在 Pd NPs/CNF 中具有较好分散性的外在反映。

对比图 6(c)与图 7, 可以看出氢气还原制备的 Pd NPs/CNFs 催化剂在催化 Heck 反应前后形貌没有发生改变, Pd NPs 分布均匀; 此催化剂在活性评价重复使用性能测试过程中无明显团聚、烧结或失

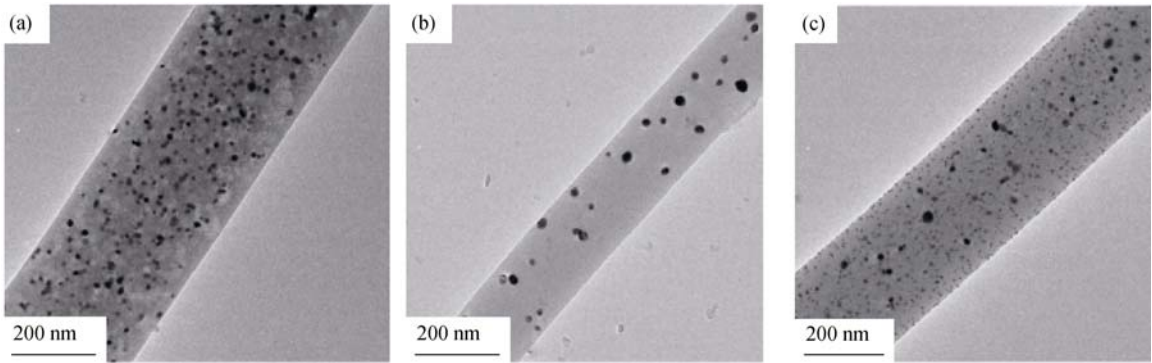


图 6 不同还原剂制备的 Pd NPs/CNFs 催化剂的 TEM 照片
Fig. 6 TEM images of Pd NPs/CNFs catalysts prepared with different reducing agents
(a) Sodium borohydride; (b) Hydrazine hydrate; (c) Hydrogen gas

表 1 不同还原剂制备的 Pd NPs/CNFs 催化剂催化性能对比

Table 1 Comparative product yields for iodobenzene with methyl acrylate under series of catalysts

Catalyst	Temperature /°C	Reaction time /h	Catalyst /g	Conversion rate /%	Selectivity /%
a	150	10	0.0305	100	97.50
b	150	10	0.0307	100	96.09
c	150	10	0.0301	100	94.56

* Pd NPs/CNFs catalysts prepared with different reducing agents (a) Sodium borohydride, (b) Hydrazine hydrate and (c) Hydrogen gas; iodobenzene was benchmark when reference to the conversion rate

表 2 Pd NPs/CNFs 催化剂在碘代苯/丙烯酸甲酯体系中的循环使用性能研究

Run	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Reaction time /h	Catalyst /g	Conversion rate /%	Selectivity /%
1	150	10	0.0301	100	94.56
2	150	10	0.0300	100	96.24
3	150	10	0.0298	100	98.21
4	150	10	0.0296	100	98.43
5	150	10	0.0297	100	98.25

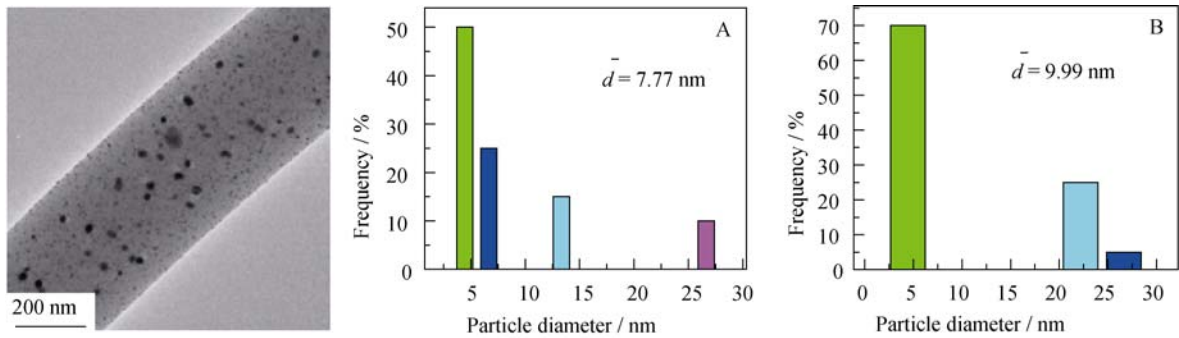


图 7 反应五次后 Pd NPs/CNFs 催化剂的 TEM 照片及反应前(A)和反应后(B)钯纳米粒子粒径分布柱形图
Fig. 7 TEM image and particle diameter distribution histograms of Pd NPs before (A) and after (B) being catalyzed the Heck reaction five times

活的现象; 从反应前后纳米粒子粒径分布柱形图可看出钯纳米粒子粒径变化不大, 主要分布于 10 nm 以下。

3 结论

利用不同还原剂, 通过静电纺丝结合高温碳化技术制备了稳定的负载型非均相催化剂。其中以氢气为还原剂制备的碳纤维上获得了 7 nm 左右、粒子分布均匀的钯纳米粒子, 催化剂相对柔韧。该催化剂可重复使用 5 次而活性几乎不减, 反应后处理简便, 催化剂易于从反应产物中分离。

参考文献:

[1] SUH WON H, SUH YOO H, STUCKY, *et al.* Multifunctional nanosystems at the interface of physical and life sciences. *Nano Today*, 2009, **4**(1): 27–36.

[2] SKHANNA A V, BAKSHI B R. Carbon nanofiber polymer composites: evaluation of life cycle energy use. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**(6): 2078–2084.

[3] MOSTOFI ZADEH A, LI Y W, SONG B, *et al.* Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials. *J. Nanomater.*, 2011, **2011**(2011): 1–21.

[4] QIN Y, XIA J H, STAEDLER T, *et al.* Effects of ion bombardment on the morphology and microstructure of carbon nanomaterials grown by microwave plasma chemical vapor deposition. *Appl.*

Phys. Lett., 2007, **90**(24): 243109–1–3.

[5] NI Y H, GE X W, XU X L, *et al.* Developments in preparation of nano-scale materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(1): 9–15.

[6] WANG Y Z, YANG Q B, DU J S, *et al.* Electrospinning a high effect and low cost technique for nanofibers. *New Chemical Materials*, 2005, **33**(6): 12–14.

[7] YANG Q B, LI D M, HONG Y L, *et al.* Preparation and Characterization of a PAN Nanofibre Containing Ag Nanoparticles via Electrospinning. *Proceedings of the 2002 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*, 973–974.

[8] DEMIR M M, GULGUN M A, MENCELOGLU Y Z. Palladium nanoparticles by electrospinning from Poly (acrylonitrile-co-acrylic acid)-PdCl₂ solutions. relations between preparation conditions, particle size, and catalytic activity. *Macromolecules*, 2004, **37**(5): 1787–1792.

[9] BAI J, LI Y X, YANG S T, *et al.* Synthesis of AgCl/PAN composite nanofibres using an electrospinning method. *Nanotechnology*, 2007, **18**(30): 305601–1–5.

[10] LI D, XIA Y N. Fabrication of titania nanofibers by electrospinning. *Nano Lett.*, 2003, **3**(4): 555–560.

[11] WU H, HU L B, ROWELL M W, *et al.* Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode. *Nano Lett.*, 2010, **10**(10): 4242–4248.

[12] ZHU J, ZHAO T J, KVASNDE I, *et al.* Carbon nanofiber-supported palladium nanoparticles as potential recyclable catalysts for the Heck reaction. *Chin. J. Catal.*, 2008, **29**(11): 1145–1151.

- [13] OKUMURA K, NOTA K, YOSHIDA K, *et al.* Catalytic performance and elution of Pd in the Heck reaction over zeolite-supported Pd cluster catalyst. *J. Catal.*, 2005, **231(1)**: 245–253.
- [14] HUAN C Y, MA L, LV D Y, *et al.* Preparation and formation mechanism of a new kind PdH_x-Pd/C catalyst through hydrazine-reducing method under atmospheric pressure and H₂-free conditions. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(10): 1072–1078.
- [15] ZHAN K, YOU H H, LIU W Y, *et al.* Pd nanoparticles encaged in nanoporous interpenetrating polymer networks: A robust recyclable catalyst for Heck reactions. *React. Funct. Polym.*, 2011, **71(7)**: 756–765.
- [16] TAKASAKI M, MOTOYAMA Y, HIGASHI K, *et al.* Chemoselective hydrogenation of nitroarenes with carbon nanofiber-supported platinum and palladium nanoparticles. *Org. Lett.*, 2008, **10(8)**: 1601–1604.
- [17] MOUSSA S, SIAMAKI A R, GUPTON B F, *et al.* Pd-partially reduced graphene oxide catalysts (Pd/PRGO): laser synthesis of Pd nanoparticles supported on PRGO nanosheets for carbon–carbon cross coupling reactions. *ACS Catal.*, 2012, **2(1)**: 145–154.
- [18] ZHU J, ZHOU J H, ZHAO T J, *et al.* Carbon nanofiber-supported palladium nanoparticles as potential recyclable catalysts for the Heck reaction. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2009, **352(1)**: 243–250.
- [19] MAIYALAGAN T, SCOTT K. Performance of carbon nanofiber supported Pd-Ni catalysts for electro-oxidation of ethanol in alkaline medium. *J. Power Sources*, 2010, **195(16)**: 5246–5251.
- [20] TSE K Y, ZHANG L Z, BAKER S E, *et al.* Vertically aligned carbon nanofibers coupled with organosilicon electrolytes: electrical properties of a high-stability nanostructured electrochemical interface. *Chem. Mater.*, 2007, **19(23)**: 5734–5741.
- [21] HU Y, GAO X H, YU L, *et al.* Carbon-coated CdS petalous nanostructures with enhanced photostability and photocatalytic activity. *Angew Chem. Int. Ed.*, 2013, **52(21)**: 5636–5639.
- [22] LÜ R J, SHI K Y, ZHOU W, *et al.* Highly dispersed Ni-decorated porous hollow carbon nanofibers: fabrication, characterization, and NO_x gas sensors at room temperature. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22(47)**: 24814–24820.
- [23] YANG Y, CENTRONE A, CHEN L, *et al.* Highly porous electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF)-based carbon fiber. *Carbon*, 2011, **49(11)**: 3395–3403.
- [24] AYKUT Y. Enhanced field electron emission from electrospun Co-loaded activated porous carbon nanofibers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4(7)**: 3405–3415.
- [25] BAI J, YANG Q B, LI M Y, *et al.* Synthesis of poly (N-vinylpyrrolidone)/ β -cyclodextrin composite nanofibers using electrospinning techniques. *J. Mater. Process Tech.*, 2008, **208(1)**: 251–254.