

冠状四核钯(II)配合物的合成和晶体结构

巨少英, 张阳阳, 李 雪, 高安丽, 姜 婧, 常桥稳, 晏彩先, 余 娟*

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南省贵金属新材料控股集团有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 合成了一种用作前驱体的、中性、具有冠状结构的新型水溶性四核钯配合物十一水·醋酸亚胺合钯($[\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), 用元素分析和 X 射线单晶衍射仪(XRD)对其结构进行了表征, 用热重-差热(TG-TDA)测试其热分解特性。结果表明, 该化合物为正交晶系、*Pccn* 空间群, 其晶体结构是以 4 个 $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Pd}$ 片段分别和 4 个 NH_2 配体桥接, 形成八原子的环状四核钯的配合物, 也获得了该配合物的键长和键角等参数。TG-DTA 测试显示化合物分解峰出现在 231.4°C (低分解温度), 该配合物中不含氯、磷和硝酸根, 可作为新型的钯前驱体。

关键词: 钯(II)配合物; 四核; 冠状; 合成; 晶体结构

中图分类号: O627.8 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2021)01-0041-06

Synthesis and crystal structure of crown-shaped nuclear palladium(II) complex

JU Shao-ying, ZHANG Yang-yang, LI Xue, GAO An-li, JIANG Jing, CHANG Qiao-wen, YAN Cai-xian, YU Juan*

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Kunming Institute of Precious Metals, Sino-Precious Metals Holding Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: $[\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, a new water-soluble and neutral type tetra-palladium(II) cyclic complex was synthesized and characterized by element analysis and single crystal X-ray diffraction (XRD). Its thermal decomposition characteristics were characterized by TG-TDG. Its crystal belongs to orthorhombic space group *Pccn*. The crystal data shows that four $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Pd}$ fragments bridged with NH_2 ligand. The bond length and angle was obtained from its XRD pattern. TG-TDA results showed that the peak decomposition temperature was 231.4°C (Low decomposition temperature). The complex doesn't contain chlorine, phosphine and nitrate with good water-solubility, and it can be used as palladium precursor.

Key words: palladium(II) complex; quad-core; crown-shaped; synthesis; crystal structure

贵金属钯(II)配合物通常以氯、氮、磷、氧和硫等元素为配体与钯配位, 形成稳定的平面四边形结构, 在垂直该平面的纵轴上有 2 个 σ 轨道, 常被水、乙腈、氯代甲烷等小分子占据, 导致钯配合物结构的多样化, 作为催化剂时表现出优异的催化性能, 如含有乙腈小分子的二茂铁磷类 Pd(II)催化剂对双卤代底物有极高的单边选择性等, 因此, 设计和合成具有功能性结构的钯类前驱体化合物是研究的热点之一^[1-3]。已见报道的环状多核钯化合物有三核醋

酸钯和双吡唑双齿桥联四核钯等^[4-10], 在这些化合物中 Pd(II)和 Pd(II)通过羧基或吡唑桥连后, 具有较强的金属-金属相互作用, 从而得到具有新颖的物理和化学性能, 在均相催化剂方面具有潜在的应用价值。同时, 2020 年国家科技部氢能重点专项《车用燃料电池催化剂(贵金属载体催化剂)批量制备技术》申报指南中, 对燃料电池催化剂的低成本、耐久性、一致性以及氢气杂质的耐受性等都提出了具体要求, 尤其是氯(Cl)质量分数要求小于 50×10^{-6} , 提示开发

收稿日期: 2019-07-29

基金项目: 云南省科研院所技术开发研究专项(2018DC005); 云南省“技术创新人才培养对象项目”(202105AD160048); 云南省转制科研院所技术开发研究专项(202104AR040016); 云南省科技计划项目(202102AB080007)

第一作者: 巨少英, 女, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属化学合成。E-mail: 1784869978@qq.com

*通信作者: 余 娟, 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属化学。E-mail: juanyu1210@126.com

不含氯元素的贵金属前驱体是贵金属前驱体新材料领域的发展方向。但是现有的钯前驱体,能同时满足水溶解度高,且不含氯、磷、硝酸等杂质元素的数量相当的稀少,中国专利(CN103450280A)报道了的二水合醋酸四氨合钯 $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{CH}_3\text{COO})_2\}$ 的一步合成方法^[11],除此,未见公开报道满足高性能的钯前驱体。

本文报道了一种新型冠状、水溶、无氯的四核钯配合物及合成方法。以 PdCl_2 为钯源,经过多步反应得到目标配合物 $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$,并对该配合物的组成、结构和热稳定性进行表征,探索其作为新型钯前驱体的可能性。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

氯化钯 PdCl_2 (纯度 $\geq 98\%$, 贵研铂业股份有限公司), 其余所用到的试剂均为分析纯。元素分析仪 (Vario EL III, 德国 Elementar 公司); 单晶 X 射线单晶衍射仪 (Kappa Apex Duo 双光源单晶衍射仪, 德国 Bruker AXS 公司); 热重-差热分析仪 (STA 409 PG/PC, 德国 Netzsch 公司)。

1.2 制备过程

1) 中间体 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ 的制备。取 PdCl_2 (5.31 g, 0.03 mol) 置于 500 mL 三颈圆底烧瓶中、在氮气保护下,加入浓氨水约 150 mL,在 50°C 下加热搅拌至反应完全,得到澄清的淡黄色溶液,缓缓通入 CO_2 直至过量,有大量白色沉淀析出,过滤后将滤饼用冰水和冰乙醇水洗 3 次,得到的白色粉末状固体 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ 。

2) 中间体 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 的制备。将第一步得到的 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ 溶于去离子水中,调成浆液。在冰水浴下加入氢氧化钡(10.26 g, 0.06 mol),剧烈搅拌反应 24 h。过滤除去不溶物,滤液留存备后续使用。

3) 目标化合物 $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 的制备。将滤液转移至 2 L 三颈圆底烧瓶中,在气氛下,缓缓滴加 1:1 的冰醋酸和乙酰胺的混合物 15 mL,搅拌,室温下反应 48 h,过滤除去少量黑色沉淀,得到无色滤液,将滤液冷冻干燥 8 h,得到外观为淡黄色粉末状的目标产物 26.46 g,产率 95.46% (以钯含量为基准进行计算)。

4) 单晶制备。取适量的样品溶于去离子水中,

采用溶剂扩散法在室温中静置培养单晶,1 个月后得到无色透明的针状晶体。

1.3 表征及结构测试

1.3.1 元素分析

取试样 5.00 g (精确至 0.001 g),试样用盐酸和硝酸溶解,用乙醚萃取分离有机物,加 EDTA 络合钯及其它金属离子,加乙酸-乙酸钠缓冲溶液,二甲酚橙作指示剂,在约 $\text{pH}=5.8$ 用锌标准溶液滴定过量的 EDTA,加丁二酮肟析出与钯络合的 EDTA,用三氯甲烷萃取丁二酮肟-钯沉淀,以锌标准溶液测定钯量^[12]。采用硫氰酸汞光度法测定化合物中氯杂质的含量。化合物中氢、氧、氮的含量用元素分析仪测定。

1.3.2 晶体结构测试

选取大小为 $0.9\text{ mm}\times 0.13\text{ mm}\times 0.06\text{ mm}$ 的无色针状晶体,置于单晶 X 射线衍射仪上,用石墨单色化 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071073\text{ nm}$)为光源,衍射点(θ)收集范围为 $1.845^\circ\sim 31.165^\circ$ 。数据经 L_p 因子和经验吸收校正。所有非氢原子坐标由直接法和差值 Fourier 合成法求解得到,用最小二乘法对非氢原子坐标及各向异性温度因子进行修正。

1.3.3 热分解行为

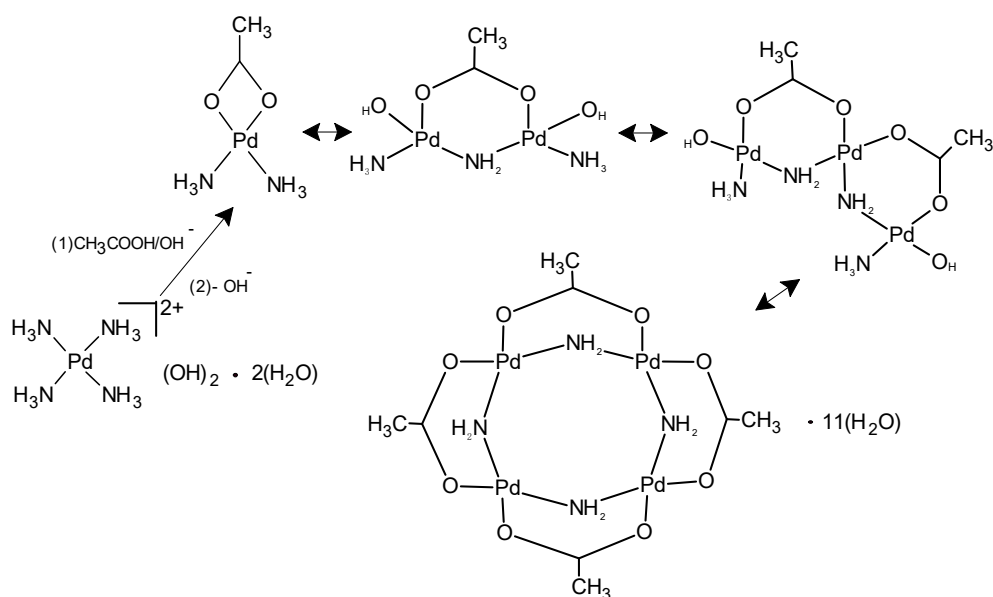
测定 $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 在模拟空气中的热分解行为,模拟空气(体积比): $20\%\text{ O}_2 + 80\%\text{ N}_2$,流速: 40 mL/min ,加热速度: 10°C/min ,范围: $25^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$,样品质量: $10\sim 13\text{ mg}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合成方法

目标化合物 $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 的合成路线如图 1 所示。

多金属化合物由于其新奇的化学结构,优异的化学性能和在催化、医药、材料、光化学等领域中的应用前景而受到人们的广泛关注^[13-16]。本文采用碱性的 $\text{Pd}(\text{II})$ 配合物 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 与冰醋酸和乙酰胺 1:1 的混合物反应,得到的产物并非酸碱中和产物 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{CH}_3\text{COO})_2$,而是一种水溶中性四核钯冠状配合物 $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 。晶体结构测定发现,在该结构中,醋酸分子作为双齿配体在 OH^- 和 Pd^{2+} 的共同作用下,同时配位 2 个 Pd^{2+} 形成的单元体,通过 $-\text{NH}_2$ 桥连形成四核钯的环状中性分子。

图 1 $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 合成过程Fig.1 The synthesis of $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

2.2 化学式的确定

采用二甲基乙二醛析出 EDTA 络合滴定法测定 $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 中钯质量分数为 45.66% (理论值 45.99%)。其他元素的质量分数采用元素分析法得到测定值(及相应理论值)C: 11.70% (10.42%)、H: 4.85% (4.56%)、N: 6.13% (6.08%)。测量值与理论值基本一致。

2.3 晶体结构

合成产物 $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 的主要衍射数据列于表 1, 配合物主要键长键角及氢键键长键角如表 2 和表 3 所列, 晶胞堆积和空间结构分别如图 2 和图 3 所示。

由图 3 可见, 以 Pd(1) 为配位中心分别与 O(1)、N(1)、N(2)、O(2) 成键, 形成近似于正方形的平面。4 个重复片段 $[\text{Pd}-\text{N}]$ 首尾相连形成类似冠状的八元环结构^[13-17], 外侧 $-\text{COOCH}_3$ 上的 O(1)-C(1)-O(4) 通过共用八元环上的 Pd(1)-N(1)-Pd(2) 形成具有椅式构象的六元环 Pd(1)-O(2)-C(2)-O(3)-Pd(2)-N(2)。Pd(II) 的最外层电子构型为 $4d^8 5s^0$, 符合中心原子 d^2sp 杂化对配位构型的要求。由表 1 和表 2 数据可见, 2 个 Pd(II) 通过共用 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COO}$ 形成了桥连的环状四核钯配合物为正交晶系 $Pccn$ 空间群。Pd(1)···Pd(2) 距离为 0.3174(3) nm, 比李宪平等^[4-5]报道的双吡啶桥连分子配合物的 Pd···Pd 的距离

(0.3029(1) nm) 稍长, 表明该配合物具有相对较弱的 Pd···Pd 相互作用。Pd-N 键长为 0.199(2) nm, Pd-O 键长为 0.206(17) nm, Pd-N 键长小于 Pd-O 键, 表明桥连的 $-\text{NH}_2$ 比 $-\text{COO}$ 更稳定。该化合物分子中含有 11 个结晶水, 分子中的 $-\text{NH}_2$ 的 N 和 H 分别与 H_2O 的 H 和 O 形成氢键, 因此在水中具有极好的溶解性。水分子通过氢键作用堆积在分子层间, 形成了图 2 所示的层状堆积结构。

2.4 热重-差热(TG-DTA)分析

$[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 曲线如图 4 所示。从图 4 可知, 化合物在 50℃ 时开始吸热失重, 升温至 205℃ 的过程中, 2 个结晶水和 4 个亚氨基逐渐脱除, 质量损失 13%; 240.2℃ 时开始剧烈的吸热失重, 吸热峰出现在 231.4℃, 质量损失 44.9%, 相当于失去了 4 个醋酸根, 剩余的固态产物为金属钯, 温度继续上升至 500℃, 在此过程中质量增加 6.4%, 是由于部分金属钯在空气中氧化所致。500℃ 后, 残留物质量不再发生变化, 残余质量 60.77%, 剩余固体成分为金属钯与少量氧化钯。TG-DTA 测试结果表明, 化合物在 200℃ 左右开始分解, 热稳定性良好。同时, 该化合物不含氯、磷和硝酸根等杂元素的, 可作为钯载体贵金属催化剂前驱体化合物。

表 1 合成产物的主要晶体衍射数据

Tab.1 Crystal data and structure refinement for the synthesized product

项目	数据
分子式	$C_8H_{20}N_4O_8Pd_4 \cdot 11(H_2O)$
分子量	924.05
温度	100(2)K
波长	0.071073nm
晶系	斜方晶系
点群	$Pccn$
晶胞参数	$a=1.28999(11)$ nm; $\alpha=90^\circ$
	$b=2.13235(17)$ nm; $\beta=90^\circ$
	$c=1.04971(9)$ nm; $\gamma=90^\circ$
晶胞体积	$2.8874(4)$ nm ³
Z	4
理论密度	2.126 g/cm ³
吸收系数	2.529 mm ⁻¹
$F(000)$	1816
晶体尺寸	$0.900 \times 0.130 \times 0.060$ mm ³
θ 范围	$1.845^\circ \sim 31.165^\circ$
(h, k, l)	$-18 \leq h \leq 18,$
	$-29 \leq k \leq 30,$
	$-15 \leq l \leq 15$
Reflections collected / unique	30640/4453 [$R(\text{int}) = 0.0288$]
θ 完整性	$25.242^\circ/100.0\%$
吸收修正	相应的半经验计算
求精方法	F^2 全矩阵最小二乘法
数据/约束/参数	4453/0/161
F^2 的拟合度	1.116
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0223, wR_2=0.0625$
R 指数 (所有数据)	$R_1=0.0273, wR_2=0.0646$
Largest diff. peak and hole	n/a

表 2 合成产物的主要键长和键角

Tab.2 Bond lengths and bond angles of the synthesized product

键名	键长/nm	键角	键角/ $^\circ$
Pd1-Pd2	0.030174(3)	Pd1-N1-Pd2	98.61(9)
Pd1-N1	0.01988(2)	O1-Pd1-N1	90.95(8)
Pd1-O1	0.02050(17)	O1-Pd1-N2	175.37(8)
O1-C1	0.01258(3)	O2-Pd1-O1	84.89(7)
—	—	O2-Pd1-N1	175.72(8)
—	—	N1-Pd1-N2	93.17(9)

表 3 合成产物中主要的氢键键角和键长

Tab.3 Hydrogen bonds and bond angles for the synthesized product

D-H-A	(D-H)/ nm	(H-A)/ nm	(D-A)/ nm	键角/ $^\circ$
N(2)-H(2A)-O(2S) #1	0.091	0.221	0.3073(3)	158.0
N(1)-H(1A)-O(6S) #2	0.091	0.246	0.3330(3)	159.4

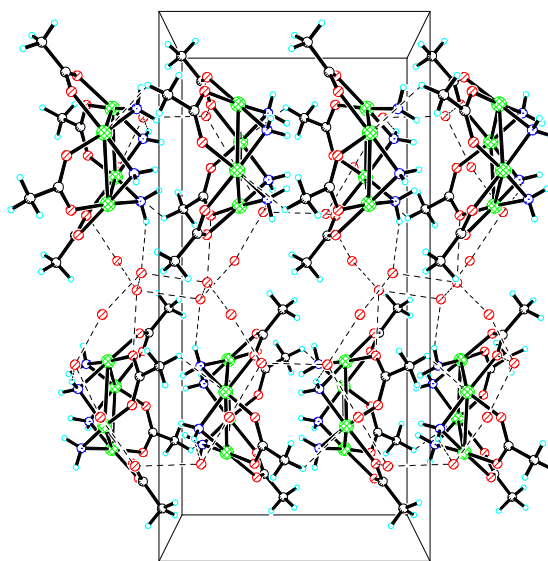
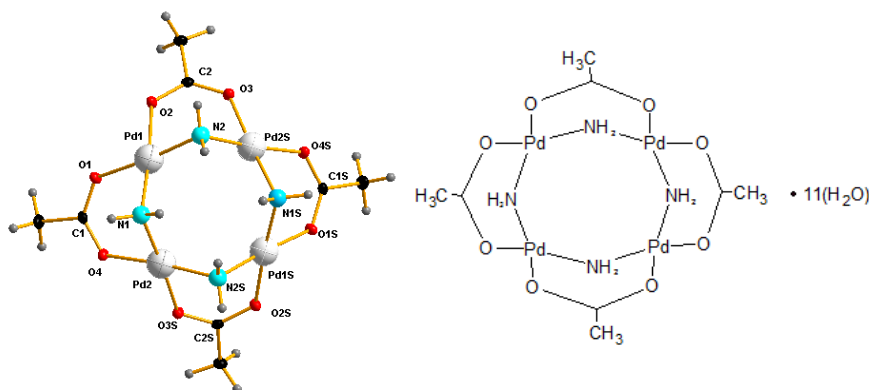


图 2 配合物的晶体堆积图

Fig.2 Crystal packing of $[Pd_4(NH_2)_4(COOCH_3)_4] \cdot 11H_2O$ complex图 3 配合物的空间结构图 Fig.3 Molecular structure of $[Pd_4(NH_2)_4(COOCH_3)_4] \cdot 11H_2O$

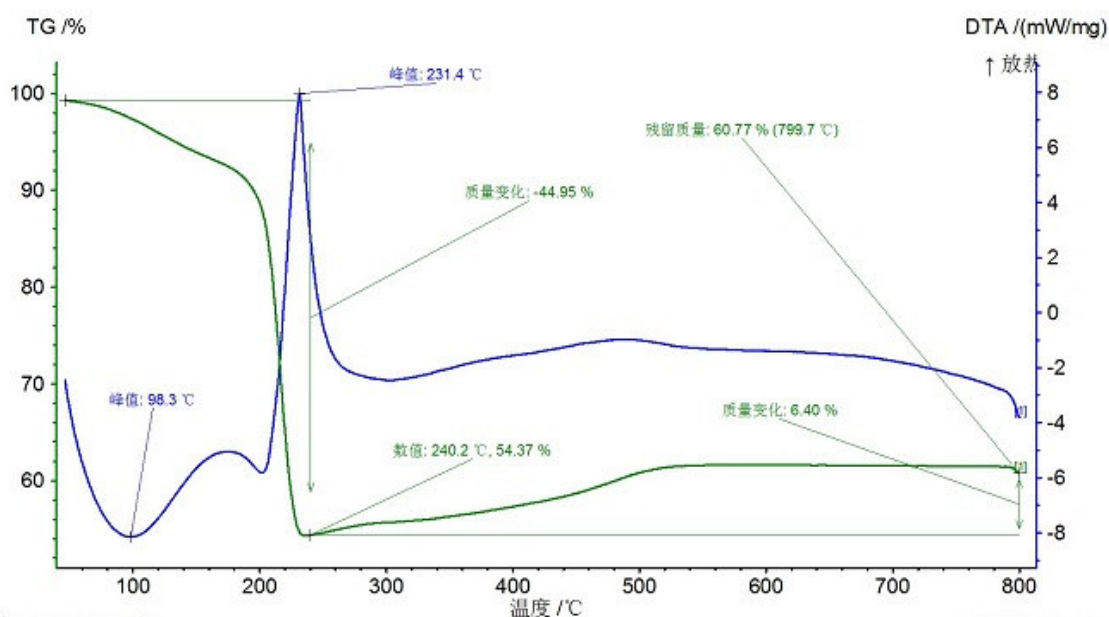


图4 $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 在模拟空气中的热重-差热曲线

Fig.4 TG-DTA curves of $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ in air

3 结论

1) 本文采用强碱性的 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 与冰醋酸和乙酰胺的1:1混合物反应,得到一种新型冠状双齿羧基桥连的四核钯(II)配合物 $[\text{Pd}_4(\text{NH}_2)_4(\text{COOCH}_3)_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$,该化合物在水中有极好的溶解度,元素分析结果证明其成分与化合物一致。

2) 采用X-单晶衍射检测得到配合物的键长键角和空间构型。结果表明,配合物晶体属于正交晶系 $Pccn$ 空间群,4个Pd(II)通过共用4个 $-\text{NH}_2$ 和4个 $-\text{COO}^-$ 形成了桥连的环状四核钯配合物,该化合物分子中 $-\text{NH}_2$ 的N和H分别与 H_2O 的H和O形成氢键,在水中具有极好的溶解性。

3) 所得化合物的分解峰出现在 231.4°C ,4个 $-\text{NH}_2$ 和4个醋酸根分解,得到钯黑,由于它具有良好的理化性质。同时,不含氯、磷和硝酸根等杂元素,可作为新型水溶性钯前驱体化合物。

参考文献:

- [1] KIM S W, KIM M, LEE W Y, et al. Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for suzuki coupling reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 26(124): 7642-7643.
- [2] WILD A, WINTER A, FLORIAN S, et al. Advances in the field of π -conjugated 2,2':6',2''-terpyridines[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40: 1459-1511.
- [3] WANG P W, FOX M A. A polymer-bound bidentate-phosphine-palladium complex as a catalyst in the Heck arylation[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1994, 59(18): 5358-5364.
- [4] 李宪平, 黄海平, 李一志, 等. 双吡唑双齿桥联环状四核钯(II)配合物的合成和结构研究[J]. 无机化学学报, 2007, 23(6): 1126-1128.
- [5] LI X P, HUANG H P, LI Y Z, et al. synthesis and crystal structure of a bipyrazolate doubly-bridged tetra-palladium(II) cyclic complex [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(6): 1126-1128.
- [6] 张忠兴, 黄辉, 于澍燕. 双吡唑桥联的大环状钯(II)配合物的合成与结构[J]. 无机化学学报, 2004, 20(7): 849-852.
- [7] ZHANG Z X, HUANG H, YU S Y, et al. Synthesis and structure of a dipyrazol-bridged macrocyclic palladium(II) complex[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 20(7): 849-852.
- [8] HEIGHT M J, PRATSINIS S E, MEKASUWANDUM-RONG O, et al. Ag-ZnO catalysts for UV-photo-degradation of methylene blue[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 63(3): 305-312.
- [9] LEE E E, BATEY R A. Palladium-catalyzed [3,3] sigma-tropic rearrangement of (allyloxy)iminodiazaphosphol-

- idines: Allylic transposition of C-O and C-N functionality [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(14): 1865-1868.
- [8] 余娟, 左川, 叶青松, 等. 双腈氯化钯的制备、结构表征及催化活性评价[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2014, 36(5): 728-733.
- YU J, ZUO C, YE Q S, et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of bis(nitrile) dichloropalladium(II) [J]. *Journal of Yunnan University (Natural sciences)*, 2014, 36(5): 728-733.
- [9] 潘再富, 刘伟平, 陈家林, 等. 铂族金属均相催化剂的研究和应用[J]. *贵金属*, 2009, 30(3): 42-49.
- PAN Z F, LIU W P, CHEN J L, et al. Research and application of platinum metal homogeneous catalysts[J]. *Precious Metals*, 2009, 30(3): 42-49.
- [10] BROWN D H, NEALON G L, SIMPSON P V, et al. Silver and palladium complexes of a bis(benzimidazolin-2-ylidene) pyridine pincer ligand[J]. *Organometallics*, 2009, 28(6): 1965-1968.
- [11] 余娟, 叶青松, 刘伟平, 等. 二水合醋酸四氨合钯(II)的一步合成方法: 103450280A[P]. 2016-05-18.
- YU J, YE Q S, LIU W P, et al. One step synthesis of tetraaminopalladium acetate dihydrate: 103450280A[P]. 2016-05-18.
- [12] 全国有色金属标准化技术委员会. 钯化合物分析方法 钯量的测定 二甲基乙二醛肟析出 EDTA 络合滴定法: GB/T 23276-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- SAC/TC 243. Method for chemical analysis of palladium compounds: Determination of palladium content: Complexometric titration using butanedione dioxime releasing EDTA: GB/T 23276-2009[S]. Beijing: Standard Press of China, 2009.
- [13] CHANU A, SAFIR I, BASAK R, et al. Enantioselective total synthesis of 1-epi-pathylactone A[J]. *Organic Letters*, 2007, 9(7): 1351-1354.
- [14] ZHANG L Y, WANG L, LI HONG, et al. Application of highly efficient, recyclable organic-inorganic hybrid material immobilized palladium catalyst in amine- and phosphine- free Suzuki-Miyaura reaction[J]. *Synthetic Communications*, 2008, 38(10): 1498-1511.
- [15] 余建民, 赵云昆, 卢军, 等. 贵金属化合物及配合物合成手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 2.
- YU J M, ZHAO Y K, LU J, et al. A handbook of synthesis of precious metals compounds and complexes[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 2.
- [16] 靳晓娟, 张阳阳, 左川, 等. 双(二甲氧基苯基膦)二氯化钯(II)的合成及化学结构表征[J]. *贵金属*, 2018, 39(3): 33-37.
- JIN X J, ZHANG Y Y, ZUO C, et al. Synthesis and structure of dichloridobis(dimethoxyphenylphosphine) palladium(II)[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(3): 33-37.
- [17] 金凌云, 何迈, 鲁继青, 等. Y_2O_3 涂层负载 Pd 整体式催化剂的制备和催化性能[J]. *催化学报*, 2007, 28(7): 635-640.
- JIN L Y, HE M, LU J Q, et al. Preparation and catalytic performance of Pd monolithic catalysts supported by Y_2O_3 washcoat[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 28(7): 635-640.

全文数据库(维普、超星)收录证书

