## 酸碱性浸渍条件对钯炭催化剂加氢性能的影响

王柳枫1,徐志超1,李 琪2,王梁炳2\*

(1. 浙江新和成股份有限公司,浙江 绍兴 312500; 2. 中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083)

摘 要:采用氢氧化钠和盐酸调节钯炭(Pd/C)催化剂制备过程中的浸渍液的 pH,制备了相应的钯炭 催化剂。对 Pd/C 催化剂的成分、形貌等性质进行表征分析,研究了不同浸渍条件下制备的 Pd/C 催 化剂对苯甲醛和 2-氰基吡啶加氢的催化性能。结果表明,酸/碱浸渍方法可有效控制钯颗粒的尺寸大 小及分散度。在浸渍液的 pH 值为 3 的条件下制备出的 Pd/C-1#催化剂平均粒径为 2.78 nm。当浸渍 液的 pH 值为 10 时,制备的 Pd/C-2#催化剂平均粒径为 3.75 nm。对于 2-氰基吡啶加氢,采用酸性浸 渍条件制备的 Pd/C 催化剂具有更好的催化效果;而采用碱性浸渍条件制备的 Pd/C-2#催化剂对苯甲 醛加氢效果更好。

关键词: 钯炭催化剂; 浸渍 pH; 加氢反应; 苯甲醛; 2-氰基吡啶 中图分类号: TQ426.8 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2021)02-0056-06

# Effect of acid/base impregnation conditions on hydrogenation performance of palladium carbon catalysts

WANG Liu-feng<sup>1</sup>, XU Zhi-chao<sup>1</sup>, LI Qi<sup>2</sup>, WANG Liang-bing<sup>2</sup>\*
(1. Zhejiang NHU Company Ltd., Shaoxin 312500, Zhejiang, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The pH of impregnation solutions was first adjusted by sodium hydroxide and hydrochloric solution, then prepared corresponding Pd/C catalysts. Their properties were characterized by XRD, BET and TEM. The hydrogenation performance of the Pd/C catalysts prepared under different immersion pH on benzaldehyde and 2-cyanopyridine was studied. The results showed that the acid/base impregnation condition could effectively control the size and dispersion of palladium particles. For the catalyst (Pd/C-1<sup>#</sup>) prepared by using a pH3 impregnation solution, its average Pd particle size was 2.78 nm, while for the Pd/C-2<sup>#</sup> catalyst prepared by using a pH10 immersion solution, its average particle size was 3.75 nm. The Pd/C-1<sup>#</sup> catalyst impregnated under acidic condition possesses a better conversion rate and selectivity in the hydrogenation of 2-cyanopyridine, while the Pd/C-2<sup>#</sup> catalyst impregnated under alkaline condition has high conversion rate and selectivity for the hydrogenation of benzaldehyde.

Key words: Pd/C catalyst; impregnation pH; hydrogenation; benzaldehyde; 2-cyanopyridine

苯甲醇是一种重要的商业化学品,可用作油墨、 油漆、清漆的溶剂,以及化妆品和调味品行业中生 产各种酯的前驱体<sup>[1-3]</sup>。传统的苯甲醇工业化生产是 通过在碱性介质中水解苄基氯,生产过程伴随着二 苄基醚及氯气的释放,限制了该生产工艺的广泛适 用性<sup>[4-5]</sup>。使用贵金属负载的炭催化剂催化加氢苯甲醛合成苯甲醇,是一种无氯、副产物少、产品收率及纯度高的绿色途径。

2-羟基吡啶常用作医药合成中间体及化工原料, 也可用作香料、提取物、色素、调味剂等添加到人

收稿日期: 2020-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(51801235); 湖南省自然科学基金(2018RS3019, 2019JJ30033)

第一作者: 王柳枫, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属催化。E-mail: wangliufeng@cnhu.com

<sup>\*</sup>通讯作者: 王梁炳, 男, 博士, 教授, 研究方向: 贵金属催化。E-mail: wanglb@csu.edu.cn

类食用食品中<sup>[6]</sup>。2-羟基吡啶可由 2-氰基吡啶在催 化剂作用下,在适当的醇类溶剂中,与氢气发生氢 化反应一步合成。这种反应方法条件温和,反应过 程简单,产率高。

工业生产中,苯甲醛及2-氰基吡啶催化加氢生 成苯甲醇及2-羟基吡啶的瓶颈在于反应物的转化效 率及产物的选择性, 而影响该效率的关键是催化剂 的制备方法。贵金属负载的碳基催化剂具有高性能 且易制备的优点。其中, Pd/C 催化剂是一种常用的 高效加氢催化剂。翟康等[7]利用氨水控制浸渍液的 pH为8.5,通过添加不同量的分散剂,制备了一系 列 Pd 负载量为 5%的 Pd/C 催化剂,该催化剂可用 于邻硝基苯胺的加氢还原。研究结果表明添加的分 散剂可以提高反应性能,其邻苯二胺最高收率为 89.34%。魏晓霞等[8]使用去离子水为溶剂,在中性 条件下制备了用于液相顺酐加氢生产丁二酸的 Pd/C 催化剂。研究表明丁二酸产物的羰基可与 Pd 原子络合,将 Pd 颗粒带入溶液中,造成催化剂活性 成分流失。同时,增加顺酐加氢反应体系的酸性, 反应后 Pd/C 催化剂上 Pd 的流失量会增加,表明酸 性物质可能会减小Pd 颗粒与炭载体之间的吸附力, 或促进羰基可与 Pd 原子络合,加速 Pd 流失。袁迎 等<sup>[9]</sup>研究了在甲酰胺体系中,利用 KBr 调控合成一 系列 Pd 粒径分为 2、3、4 和 6 nm 的 Pd/C 催化剂, 并在较温和的条件下的实现催化加氢脱卤。结果表 明,制备过程中 KBr 添加量越高, Pd 粒径越小。舒 湛等[10]使用活性炭粉末、碳纳米管、乙炔黑、还原 氧化石墨烯等作为载体,制备了不同碳基载体的 Pd/C催化剂,用于茴香胺烷基化的催化合成。制备 过程中用 NaOH 调节浸渍液为碱性, 其载体类型为 唯一变量。实验结果表明, Pd/C 催化剂的 Pd 负载 量取决于碳基类型,由此影响催化剂的性能。曾利 辉等[11]使用甲醛还原法制备了不同金属负载的 5%Rh/C、5%Pd/C 和双金属 3%Rh-2%Pd/C 催化剂; 双金属 3%Rh-2%Pd/C 催化剂表面的贵金属粒子无 团聚现象,金属粒子粒径均匀且在炭载体上高度均 匀分散;同时,双金属 3%Rh-2%Pd/C 催化剂具有 最佳 3α-高托品烷肟加氢催化性能,反应物转化率 和产物的选择性分别可达 99%及 96%。

上述文献讨论了 Pd/C 催化剂制备中的载体类型、载体处理条件、分散剂等方面对催化剂性能的影响,其制备过程均为单一浸渍液 pH 条件。制备过程中浸渍液的 pH 与 Pd/C 催化剂活性之间的关系有待进一步研究。本文采用氢氧化钠和盐酸调节

Pd/C 催化剂制备过程中的浸渍液 pH,并制备了相应的钯炭催化剂。对 Pd/C 催化剂的成分、形貌等性质进行表征分析,研究不同浸渍液 pH 条件下制备的 Pd/C 催化剂在苯甲醛和 2-氰基吡啶加氢中的催化性能。

#### 1 实验

#### 1.1 材料和仪器

活性炭粉末,200 目,上海兴长活性炭有限公司;氯化钯,分析纯,上海久岳化工有限公司;2-氰 基吡啶和苯甲醛均为分析纯,上海沪试实验室器材 股份有限公司;其余试剂均为市售分析纯试剂。

500 mL 高压反应釜,大连三灵设备有限公司, 用作催化加氢反应容器。高效液相色谱(HPLC), Agilent 1200 HPLC,用于反应液体成分分析物。 TEM 表征在 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜上分 析催化剂钯的粒径分布。X 射线衍射(XRD)在 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行,工作 电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描范围 10°~90°, 扫描速率 6°/min。美国麦克公司 ASAP2020 测试仪 分析催化剂的比表面积和孔结构。

#### 1.2 催化剂制备

将 100 mL 浓度为 2 mol/L 的硝酸和浓度为 2 mol/L 的硫酸混合, 然后将 5 g 比表面积为 1200~1800 m<sup>2</sup>/g 的活性炭加入上述混合溶液,在 100°C的回流装置中回流 4 h, 然后过滤, 用蒸馏水洗涤至中性。取 1 g 经上述步骤制得的活性炭, 加入 20 mL 去离子水并升温至 40°C制成炭浆。

将氯化钯溶于稀盐酸溶液,然后向炭浆中滴加 氯化钯溶液,并控制 Pd 的负载量为 5%,50℃恒温 搅拌 2 h。然后用 5%NaOH 水溶液调节浆液的 pH 至 10,老化 2 h,然后加热至 80℃,随后滴加 HCHO 溶液(按 HCHO 与 Pd 的摩尔比为 3:1),实时检测反 应体系的 pH 并通过添加 5%NaOH 水溶液以保证还 原过程中溶液的 pH=10。反应 2 h 后降温,用水洗 涤至无氯离子反应(用 AgNO3 溶液检验),获得 5% 负载量的 Pd/C 催化剂备用。同理可用盐酸溶液调 控浆液的 pH,使浸渍过程中溶液的 pH 为 3。浸渍 液 pH 控制在 3 的记为 Pd/C-1<sup>#</sup>,浸渍 pH 控制在 10 的记为 Pd/C-2<sup>#</sup>。取少量干燥后的 Pd/C 催化剂样品 进行 TEM 形貌观察、XRD 扫描和比表面测定。

#### 1.3 苯甲醛催化氢化实验

在 500 mL 高压釜中加入 20 g 苯甲醛、200 mL

甲醇及1g干燥后的Pd/C催化剂,密闭后用氮气置 换空气3次,再用氢气置换氮气3次,然后调节氢 气压力至2.0 MPa,搅拌升温至120℃后保温1h。 过程中如出现压力下降,随即将压力补充至2.0 MPa。 待高压反应釜内压力不再下降后降温出料(出料前 排气,用氮气置换3次),过滤取样,将液体用HPLC 进行成分分析。清洗高压釜待下次进料。

#### 1.4 2-氰基吡啶的催化加氢实验

在 500 mL 高压釜中加入 20 g 2-氰基吡啶、200 mL 甲醇及 1 g 干燥后的 Pd/C 催化剂,密闭后用氮 气置换空气 3 次,再用氢气置换氮气 3 次,然后调 节氢气压力至 1.0 MPa,搅拌升温至 80℃后保温 5 h,过程中如出现压力下降,随即将压力补充至1.0 MPa,待高压釜中压力不再下降后降温出料(出料前 排气,用氮气置换3次),过滤并取样,将液体用 HPLC进行成分分析。清洗高压釜待下次进料。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 形貌及成分表征

图 1 为采用酸性(pH=3)浸渍方法和碱性(pH=10) 浸渍方法制备的钯炭催化剂的 TEM 图像,图 2 为 催化剂样品的 XRD 图谱,表 1 为样品孔隙测定结 构参数。



图 1 不同 pH 条件下处理的 Pd/C 催化剂的 TEM 图像 Fig.1 TEM images of Pd/C catalysts prepared under different pH values

从图 1 中可以看到 Pd/C-1#催化剂中钯颗粒均 匀的分散在碳基基底上,Pd 晶粒粒度主要在 2~3 nm 之间,平均粒径为 2.78 nm。而图 1 中的 Pd/C-2#催 化剂,其钯颗粒有明显的团聚现象,因为在碱性条 件下氯化钯同碱反应出现沉淀,然后吸附在活性炭 的表面,从而造成部分钯颗粒团聚。Pd/C-2#催化剂 的 Pd 粒径也明显偏大,Pd 晶粒粒度主要在 3~4 nm 之间,平均粒径为 3.75 nm。据此可以看出,浸渍时 采用不同的 pH 值可以有效控制钯的粒径分布。

图 2 中的上下两条谱线分别对应碱性、酸性浸 渍液制备的样品,以及 Pd 的标准 PDF 卡片。Pd/C-1#和 Pd/C-1#样品 XRD 谱线中 2θ 为 26.2°、39.7°、 46.1°、68.9°和 81.1°的衍射峰,分别对应 Pd 的(002)、 (011)、(102)、(111)和(113)衍射面,这表明对于 Pd/C-1#和 Pd/C-2#两个样品,Pd 成功地负载在活性炭基 底上。从图中可以看到,酸性浸渍样品中钯的(102) 和(111)晶面衍射峰较弱,其中(111)晶面的衍射峰基 本可忽略不计,而(002)、(011)和(113)晶面的衍射峰 较强。碱性浸渍样品中钯的(002)、(102)和(111)晶面





衍射峰最弱,(002)和(102)晶面的衍射峰基本可忽略不计,仅在(011)和(113)晶面的衍射峰较强。表明不同浸渍液 pH 条件下制备出的 Pd/C 催化剂 Pd 颗粒的暴露晶面不同,即浸渍液 pH 对 Pd 的表面晶型有一定的调控作用。

表1	Pd/C-1 <sup>#</sup> 和 Pd/C-2 <sup>#</sup> 的孔隙结构参数			
Tab 1	Does structural normators of $\mathbf{P}d/\mathbf{C} = 1^{\#}$ and $\mathbf{P}d/\mathbf{C} = 2^{\#}$	#		

and the structural parameters of the e-1 and the e-2					
准化刘	比表面积/	孔径比表	孔容/	平均	
催化剂	$(m^2/g)$	面积/(m²/g)	$(m^2/g)$	孔径/nm	
Pd/C-1#	1620	417	0.720	1.530	
Pd/C-2#	1480	298	0.582	1.712	

根据表1结果,结合图1的SEM图像可知, Pd/C-1<sup>#</sup>催化剂的Pd颗粒尺寸较小,比表面积大, 孔隙较多且平均孔径较小。Pd/C-2<sup>#</sup>催化剂的Pd颗 粒尺寸较大,比表面积小,孔隙较多且平均孔径较 大。相对较大的比表面积及孔隙数目促进了反应物 的吸附及反应物与催化剂表面活性位点的接触,有 助于催化反应的进行。

#### 2.2 催化剂的加氢应用评价对比

使用苯甲醛作为加氢的反应底物时,两种催化剂的加氢主要产物都为苯甲醇,副产物为甲苯;使用 2-氰基砒啶作为加氢的反应底物时,加氢主要产物为 2-羟基吡啶,副产物为 2-甲基吡啶。图 3 为 2 种 Pd/C 催化剂用于苯甲醛和 2-氰基砒啶加氢反应催化活性的影响,图 4 为加氢吸氢量变化,图 5 为多次使用的转化率变化。



图 3 不同 pH 条件下处理的 Pd/C 催化剂对加氢反应催化活性的影响

Fig.3 Effect of impregnation pH value on the performance of Pd/AC catalysts for selective hydrogenation



图 4 不同催化剂的吸氢量变化 Fig.4 Hydrogen absorption changes of different catalysts

由图 3 可以看出, Pd/C-1<sup>#</sup>和 Pd/C-2<sup>#</sup>的对苯甲 醛转化率都达到了 99%以上,且 Pd/C-2<sup>#</sup>的苯甲醇选 择性达到了 98%,比选择性为 92.1%的 Pd/C-1<sup>#</sup>更高。 Pd/C-1<sup>#</sup>催化剂 Pd 晶粒的主要暴露面为(002)、(011) 和(113),而 Pd/C-2<sup>#</sup>催化剂 Pd 晶粒的主要暴露面为 (011)和(113)。当 Pd 晶粒的主要暴露面为(011)和(113),有助于提高苯甲醛作为加氢反应中苯甲醇产物的选择性。Pd/C-1<sup>#</sup>和 Pd/C-2<sup>#</sup>的对 2-氰基吡反应加氢为 2-羟基吡啶和 2-甲基吡啶的转化率分别为98%和 50%,选择性分别为 96.1%和 86.9%,使用

Pd/C-1<sup>#</sup>时反应的转化率和选择性都要远高于 Pd/C-2<sup>#</sup>。当 Pd 晶粒的主要暴露面为(002)时,有助于提高 2-氰基吡啶作为加氢的转化率及 2-甲基吡啶产物的 选择性。

从图 4 可以看出, 在苯甲醛的氢化反应中, Pd/C-1#和 Pd/C-2#的反应速率相近, Pd/C-1#的反应 吸气速率可达 62.8 kPa/min, 略高于 Pd/C-2# (52.2

kPa/min)。而在 2-氰基吡啶的氢化反应中, Pd/C-1<sup>#</sup>的反应吸气速率可达 36.5 kPa/min, 明显高于 Pd/C-2<sup>#</sup> (13.5 kPa/min)。综合比较 Pd/C-1<sup>#</sup>和 Pd/C-2<sup>#</sup>催化 剂在两个不同催化加氢反应中的催化活性,采用碱 性条件浸渍制备的钯炭催化剂在苯甲醛加氢中效果 更好,而采用酸性条件浸渍制备的钯炭催化剂在 2-氰基吡啶加氢反应中更佳。



(a). Fu/C-1 2-截至吨吨(Fu/C-1 2-cyanopyrunie), (b). Fu/C-2 本于m(Fu/C-2 benzaidenyde)

图 5 催化剂多次使用后的加氢转化率变化 Fig.5 Change of hydrogenation conversion rate after repeated rounds for catalysts

由图 5 可以看出,2 种催化剂的加氢性能都比 较稳定。Pd/C-2#用于催化苯甲醛的氢化反应,多次 反应后苯甲醛的转化率依然很高,8 次反应后的转 化率仍可达到 98.88%;对于 Pd/C-1#催化 2-氰基吡 啶的氢化反应,其催化性能也十分稳定,8 次反应 后转化率可达 98.50%。这充分说明了 Pd/C-1#和 Pd/C-2#催化剂都有优异的催化稳定性。

### 3 结论

1) 浸渍液的酸碱度可有效控制钯颗粒的尺寸 大小以及分散度,可以通过控制浸渍液的 pH 来制 备具有不同活性和选择性的钯炭催化剂。在 pH 值 为 3 的浸渍条件下,制备出的 Pd/C-1<sup>#</sup>催化剂平均粒 径为 2.78 nm;在 pH 值为 10 的浸渍条件下,制备 出的 Pd/C-2<sup>#</sup>催化剂平均粒径为 3.75 nm。

2)选择合理的浸渍方法可以有效提高催化剂的活性及选择性。2-氰基吡啶加氢采用酸性条件浸渍的 Pd/C-1<sup>#</sup>催化剂效果更好,转化率和选择性分别为 98%和 96.1%;而苯甲醛加氢采用碱性条件浸渍的 Pd/C-2<sup>#</sup>催化剂效果较好,转化率和选择性分别为 99%和 98%。催化剂制备过程中的浸渍液的 pH 可

以明显影响其加氢催化性能,是调控催化剂活性的 一种有效手段。

#### 参考文献:

- MESSIHA F S. Benzyl alcohol adverse effects in the rat: Implications for toxicity as a preservative in parentral injectable solutions[J]. Comparative Biochemistry and Physiology C, 1991, 99(3): 445-449.
- [2] 王宁,李保. Pd/Ni-MCM-41 制备及其对苯甲醛加氢的 催化性能[J]. 工业催化, 2008, 26(9): 23-29.
  WANG N, LI B. Preparation of Pd/Ni-MCM-41 and its catalytic activity for benzaldehyde hydrogenation[J]. Industrial Catalysis, 2008, 26(9): 23-29.
- [3] SONG Y, SANNYAL U, PANGOTRA D, et al. Hydrogenation of benzaldehyde via electrocatalysis and thermal catalysis on carbon-supported metals[J]. Journal of Catalysis, 2018, 359: 68-75
- [4] 黄锐,姚志龙,孙培永,等.CuO-WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>的结构和性质对苯甲醛加氢反应催化性能的影响[J].高等学校化学学报,2019,40(5):1005-1012.
  HUANG R, YAO Z L, SUN P Y, et al. Effect of Structure and properties of CuO-WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> on hydrogenation

catalytic of benzaldehyde[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(5): 1005-1012.

- [5] NOEMIE P, FERNANDO C L, MARK A K. Selective hydrogenation of benzaldehyde to benzyl alcohol over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Catalysis Communication, 2011, 16(1): 159-164.
- [6] YANG C, TANG Y X, XU H, et al. Competition for electrons between mono-oxygenations of pyridine and 2hydroxypyridine[J]. Biodegradation, 2018, 29: 419-427.
- [7] 翟康, 王昭文, 张磊, 等. 邻硝基苯胺合成邻苯二胺用 Pd/C 催化剂研究[J]. 工业催化, 2020, 28(8): 61-64.
  ZHAI K, WANG Z W, ZHANG L, et al. Study on Pd/C catalyst for synthesis of o-phenylenediamine from onitroaniline[J]. Industrial Catalysis, 2020, 28(8): 61-64.
- [8] 魏晓霞, 霍稳周, 刘野, 等. 顺酐加氢 Pd/C 催化剂失活 原因的研究[J]. 当代化工, 2019, 48(6): 1232-1234.
   WEI X X, HUO W Z, LIU Y, et al. Deactivation of Pd/C catalyst in the maleic anhydride hydrogenation reaction[J].

#### \* \* \* \* \* \* \* \*

#### 【上接第 55 页】

 [20] 朱敬芳,杨冬霞,于飞,等.水热晶化法制备 RhCeZr LaNdOx 催化剂及其性能研究[J].贵金属,2020,41(4):
 1-7.

ZHU J F, YANG D X, YU F, et al. Study on preparation of RhCeZrLaNdO<sub>x</sub> catalysts by hydrothermal crystallization and their performance[J]. Precious Metals, 2020, 41(4): 1-7.

- [21] KAŠPAR J, FOMASIER O, GRAZIANI M. Use of CeO<sub>2</sub>based oxides in the three-way catalysis[J]. Catalysis Today 1999, 50(2): 285-298.
- [22] KOZLOV A I, KIM D H, YEZERETS A, et al. Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide[J]. Journal of Catalysis, 2002, 209(2): 417-426.
- [23] 韩毅,史运宝,马新胜,等.不同铝源与铈锆复合的性能及机制[J].中国稀土学报,2013,31(2):222-227.
  HAN Y, SHI Y B, MA X S, et al. Properties and mechanism of cerium zirconium mixed with different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sources[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2013, 31(2):222-227.
- [24] 王秋艳. 富锆基铈锆复合氧化物材料的制备、表征及其 负载 Pd 三效催化性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
   WANG Y Q, The investigation on Zr-rich ceria-zirconia

Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(6): 1232-1234.

 [9] 袁迎, 吴世逵, 杨冲, 等. Pd/C 纳米结构的尺寸调控及 液相高效加氢脱氯性能[J]. 工业催化, 2019, 27(4): 55-60.

YUAN Y, WU S K, YANG C, et al. Size regulation of Pd/C nanostructures and its liquid phase hydro- dechlorination performance[J]. Industrial Catalysis, 2019, 27(4): 55-60.

- [10] 舒湛,黎学明,杨海峰,等. 碳基类型对 Pd/C 催化剂催 化性能的影响[J]. 山东化工, 2018, 47(9): 15-18.
  SHU Z, LI X M, YANG H F, et al. Effect of carbon types on catalytic performance of Pd/C catalysts[J]. Shangdong Chemical Industry, 2018, 47(9): 15-18.
- [11] 曾利辉,李岳锋,高武,等.高效催化 3α-高托品烷肟 加氢的 Rh-Pd/C 催化剂[J]. 贵金属, 2020, 41(1): 20-24. ZENG LH, LI Y F, GAO W, et al. Efficient Rh-Pd/C catalyst for catalytic hydrogenation of 3α-granatoxime[J]. Precious Metals, 2020, 41(1): 20-24.

composite oxide and its application in Pd-only three-way catalyst[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.

- [25] VIDAL H, KAŠPAR J, PIJOLAT M, et al. Redox behavior of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides: I. Influence of redox treatments on high surface area catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 27(1): 49-63.
- [26] WU X, FAN J, RAN R, et al. Effect of preparation methods on the structure and redox behavior of platinum- ceriazirconia catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 109(1/3): 133-139.
- [27] FOMASIER P, DI M R, RANGA R G, et al. Rh-loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid-solutions as highly efficient oxygen exchange: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties[J]. Journal of Catalysis, 1995, 151(1): 168-177.
- [28] 朱艺, 王健礼, 陈永东, 等. Ce<sub>0.5+x</sub>Zr<sub>0.4-x</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化燃烧柴油车碳烟[J]. 物理化学学报, 2011, 27(4): 925-931.
  ZHU Y, WANG J L, CHENG Y D, et al. Catalytic combustion of diesel soot over Ce<sub>0.5+x</sub>Zr<sub>0.4-x</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(4):

925-931.