## 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\*) prepared by using a pH3 impregnation solution, its average Pd particle size was 2.78 nm, while for the Pd/C-2\* catalyst prepared by using a pH10 immersion solution, its average particle size was 3.75 nm. The Pd/C-1\* catalyst impregnated under acidic condition possesses a better conversion rate and selectivity in the hydrogenation of 2-cyanopyridine, while the Pd/C-2\* 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[1-3]。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[9]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 m²/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#,浸渍 pH 控制在 10的记为 Pd/C-2#。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°C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

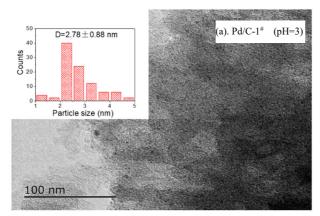
在 500 mL 高压釜中加入 20 g 2-氰基吡啶、200 mL 甲醇及 1 g 干燥后的 Pd/C 催化剂,密闭后用氮气置换空气 3 次,再用氢气置换氮气 3 次,然后调节氢气压力至 1.0 MPa,搅拌升温至 80℃后保温 5

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。



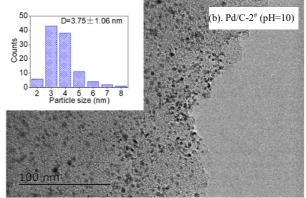


图 1 不同 pH 条件下处理的 Pd/C 催化剂的 TEM 图像

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 20 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

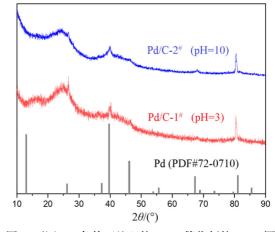


图 2 不同 pH 条件下处理的 Pd/C 催化剂的 XRD 图 Fig.2 XRD patterns of Pd/C prepared under different pH values

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 Pore structural parameters of Pd/C-1<sup>#</sup> and Pd/C-2<sup>#</sup>

催化剂	比表面积/	孔径比表	孔容/	平均
	$(m^2/g)$	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#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#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。

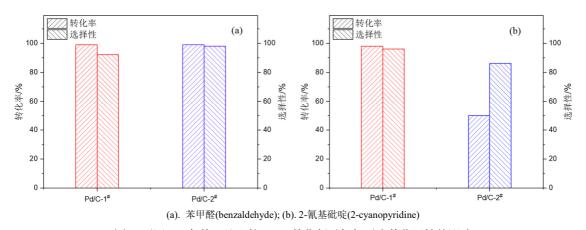


图 3 不同 pH 条件下处理的 Pd/C 催化剂对加氢反应催化活性的影响

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

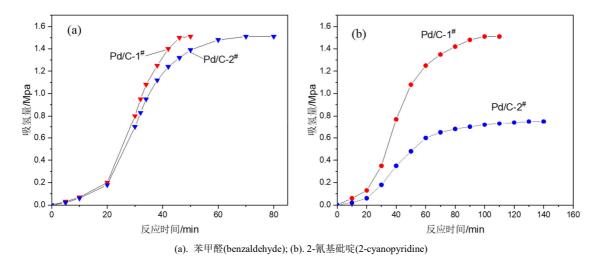


图 4 不同催化剂的吸氢量变化 Fig.4 Hydrogen absorption changes of different catalysts

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#的反应吸气速率可达 36.5 kPa/min,明显高于 Pd/C-2# (13.5 kPa/min)。综合比较 Pd/C-1#和 Pd/C-2#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。

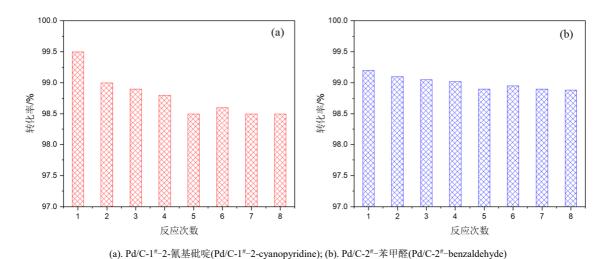


图 5 催化剂多次使用后的加氢转化率变化 Fig.5 Change of hydrogenation conversion rate after repeated rounds for catalysts

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#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#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:

- [1] 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 o-nitroaniline[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].

- 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.

#### 【上接第55页】

- [20] 朱敬芳, 杨冬霞, 于飞, 等. 水热晶化法制备 RhCeZr LaNdO<sub>x</sub> 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. HANY, SHIYB, MAXS, 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

- 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-ceria-zirconia 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.