

载体对铂基疏水催化剂活性的影响

熊亮萍, 胡胜, 任兴碧, 罗阳明

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

摘要: 为了研究载体对铂(Pt)基疏水催化剂活性的影响, 分别选取了炭黑、SiC 纳米粉、铈锆复合氧化物($\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)等三种物质, 在氯铂酸的乙二醇溶液中, 用高压微波加热法制备了 Pt 基催化剂, 然后将其与聚四氟乙烯一起负载于泡沫镍上, 制成疏水催化剂。用 X 射线衍射、透射电子显微镜、X 光电子能谱、扫描电子显微镜等方法分析了催化剂的结构与组成, 并研究了疏水催化剂对氢-氧复合反应及氢-水交换反应的催化活性。结果表明: Pt 在载体表面分布均匀, 在 Pt/C、Pt/SiC、Pt/ $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Pt 的平均粒径分别为 4.46、1.67 和 1.77 nm; Pt/C、Pt/SiC 催化剂中 Pt 存在 Pt(0)、Pt(II) 和 Pt(IV) 三种价态; Pt/C、Pt/SiC 在泡沫镍表面的分布均匀, 而 Pt/ $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分布不均匀。Pt/C/FN 对氢-氧复合反应和氢-水交换反应的催化活性都较高; Pt/SiC/FN 和 Pt/ $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /FN 对氢-氧复合反应的催化活性高, 但是对氢-水交换反应的催化活性很低。

关键词: 铂基催化剂; 疏水催化剂; 炭黑; 纳米碳化硅; 铈锆复合氧化物- γ -氧化铝

中图分类号: O614

文献标识码: A

Influence of Carrier on Catalytic Activity of Platinum Based Hydrophobic Catalysts

XIONG Liang-Ping, HU Sheng, REN Xing-Bi, LUO Yang-Ming

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to study the influence of carriers on platinum(Pt) based hydrophobic catalysts' activity, and explore the practicability of applying silicon carbide and cerium-zirconium composite oxides as carriers of hydrophobic catalysts, Pt based catalysts were prepared by microwave heating method, with carbon black, nanometer SiC and $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as carriers, respectively. Then Pt based catalysts were loaded on foam nickel (FN) with polytetrafluoroethylene latex, and hydrophobic catalysts were obtained. Structure of catalysts was analyzed by XRD, TEM, XPS, SEM, etc, moreover, their catalytic activity for recombination of H_2-O_2 and hydrogen-water liquid catalytic exchange was tested. Results show that Pt particles are evenly distributed on carriers' surface, and average size of Pt particles in Pt/C, Pt/SiC and Pt/ $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are 4.46, 1.67 and 1.77 nm, respectively. Three valences, Pt(0), Pt(II) and Pt(IV) exist in Pt/C and Pt/SiC catalysts. Pt/C and Pt/SiC catalyst particles are evenly distributed on the surface of foam nickel, but it is not the case for Pt/ $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The catalytic activity of Pt/C/FN is quite high for both recombination of H_2-O_2 and hydrogen-water liquid catalytic exchange. The catalytic activities of Pt/SiC/FN and Pt/ $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /FN are high for recombination of H_2-O_2 , however, they are quite low for hydrogen-water liquid catalytic exchange.

Key words: platinum based catalyst; hydrophobic catalyst; carbon black; nanometer silicon carbide; cerium-zirconium composite oxide- γ -alumina

疏水催化剂主要应用于反应物、产物或反应介质中有水的一些反应, 如氢-水液相催化交换、氢-氧复合、有机物的低温氧化、 NO_x 选择催化还原和含 NH_3

废水的处理等^[1], 与亲水催化剂相比, 其优点是可使催化反应在低温下进行, 降低能耗, 并提高安全性。疏水催化剂一般由活性金属、载体和疏水基体三部分

收稿日期: 2009-07-08, 收到修改稿日期: 2009-08-25

基金项目: 中国工程物理研究院发展基金(2007B02007); 国家自然科学基金(20901071)

作者简介: 熊亮萍(1981-), 女, 研究实习员。E-mail: pinger1981@mail.ustc.edu

组成,活性金属一般选择第Ⅷ族元素(如 Pt、Pd、Rh 等),其中 Pt 在高温、低温反应条件下都具有较高的催化活性^[2],载体大多用活性炭、Al₂O₃、SiO₂ 等。

炭黑是目前在疏水催化剂中应用的载体^[3,4],它具有很高的比表面积,作为 Pt 族金属催化剂的载体,可提高催化活性。碳化硅具有良好的导热性、化学稳定性、抗热震性等优点,是催化剂载体的理想候选材料之一,已成功应用于一些重要的化学反应中,如低温脱硫、汽车尾气净化、甲烷偶联等^[5-7]。铈锆复合氧化物具有独特的储氧性能、较高的热稳定性和抗老化性,对 CO、NO_x、烃类等物质的催化氧化还原反应有明显的促进作用,作为第二载体在催化燃烧、汽车尾气净化三效催化剂中的应用引起了广泛关注^[8-12]。然而,目前尚无将 SiC 和铈锆复合氧化物用作疏水催化剂载体的报道。

为了探索 SiC 和铈锆氧化物应用于疏水催化剂的可行性,并研究载体对 Pt 基疏水催化剂催化活性的影响,本工作分别以炭黑、纳米 SiC 粉、铈锆复合氧化物 Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂-γ-Al₂O₃ 为活性载体,分散于 H₂PtCl₆ 的乙二醇溶液中,微波快速加热还原,制备了 Pt 基催化剂;然后将其与聚四氟乙烯(PTFE)一起负载于泡沫镍,处理后得到疏水催化剂,分析了催化剂结构,并研究了疏水催化剂对氢-氧复合及氢-水交换的催化性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

炭黑: Vulcan XC-72R, Cabot 公司, φ30~50nm, 比表面积约为 230m²/g; 纳米 SiC: φ20~30nm, 纯度 97%~99%, 比表面积 80~90m²/g, 潍坊凯华碳化硅微粉有限公司; Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂-γ-Al₂O₃: RC-35A, φ1.0~2.0μm, 比表面积约 200m²/g, ZrO₂、CeO₂、γ-Al₂O₃ 的含量分别为 (30±0.5)%、(15±0.5)%、(50±1.0)%, 上海高纳华明稀土新材料有限公司; 炭黑专用分散剂: 工业品; PTFE 乳液: Dupont 公司, 固含量 60.4%, 分散剂含量 5.5%; 泡沫镍(FN): 2.5mm 厚, 70PPI, 孔隙率≥96%, 面密度 1000m²/g, 在压片机上压至 1mm 厚; 氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O)、乙二醇(EG)、NaOH 等试剂均为分析纯。

1.2 Pt 基催化剂的制备及表征

在 30mL 乙二醇中,加入 0.36g 炭黑与 2.73mL H₂PtCl₆ 的乙二醇溶液(Pt 浓度为 14.8mg/mL),用 NaOH/EG 溶液调节 pH 值至碱性,超声分散 10min。在微波工作站上加热,快速升温至 190℃,维持 5min,最大功率为 900W,最大压力为 2.0MPa。冷

却,过滤,去离子水洗涤,105℃干燥得 Pt/C 催化剂。以同样的方法制得 Pt/SiC、Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂-γ-Al₂O₃ 催化剂。

催化剂上 Pt 粒子的晶态结构用 DX-1000SSC 型 X 射线衍射仪分析。使用 Cu Kα 射线源,工作电压 40kV,工作电流 30mA,2θ 扫描范围 20°~90°。用 Jade5.0 软件处理实验数据。Pt 粒子的大小及分布采用 JEOL JEM2010 型透射电镜(TEM)分析,加速电压 300kV。用 Nano Measure1.2 软件测量 TEM 照片上 Pt 粒子的粒径大小,计算其平均值,每个样品中 Pt 粒子总数超过 200 个。Pt 粒子的价态用 VG ESCAL-AB250 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析。射线源为 XR5 单色器(15KV, 200W),全谱和分谱扫描步长分别为 1eV 和 0.1eV,停留时间 50ms;结合能位置由 C1s 峰(284.80eV)校正;实验数据用 XPSPEAK 4.1 软件进行处理。

1.3 Pt 基疏水催化剂的制备及表征

称取 0.20gPt/C 催化剂,与专用分散剂(质量为 Pt/C 的 10%)一起加入到 PTFE 乳液中(*m*(PTFE):*m*(Pt/C)=1.5:1.0),超声分散后,采用自然浸渍法负载于泡沫镍,80℃干燥 4h 后,120~200℃程序升温,最后在马弗炉中 360℃处理 15min 制得 Pt/C/FN 疏水催化剂。用同样的方法制备 Pt/SiC/FN、Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂-γ-Al₂O₃/FN 疏水催化剂。催化剂颗粒在泡沫镍表面的分布采用 S440 型扫描电子显微镜(SEM)分析。

1.4 疏水催化剂对氢-氧复合反应及氢-水交换反应的催化活性测试

疏水催化剂对氢-水交换反应的催化性能测试在 φ16mm×450mm 的玻璃柱内进行。疏水催化剂和亲水磷青铜 θ 环填料按体积比 1:3 混装,柱顶和柱底装填 θ 环填料作为液体水和交换气的分配器,催化层的有效高度为 240mm。用高纯氢气作为交换气,原料水用含氧 99.8% 的氘水和去离子水配制,氘含量为 0.1%。采用含氘水从柱顶部进入、交换气从柱底部进入的气液逆流反应方式,固定气液摩尔比,在 45℃测试催化剂的活性。在反应柱顶采集气体样,用 Agilent 6890N 气相色谱仪分析其中的 HD 含量。催化剂的催化性能用交换柱的柱效 η 表示:

$$\eta = \frac{y_b - y_i}{y_b - y_i^*} \times 100\%$$

式中 y_b 、 y_i 分别为催化柱进、出口气体中 HD 浓度, y_i^* 为达到平衡时催化柱出口气体中 HD 的浓度,由物料平衡及分离因子的定义计算得到^[13]。

疏水催化剂对氢-氧复合反应的催化活性测试在同样的装置中进行,使用 H₂ 含量为 3.45vol% 的

H_2/N_2 混合气与空气中的 O_2 反应. 采用并流反应方式, 在柱顶采集气体样, 用 Agilent 6890N 气相色谱仪分析 H_2 含量, 计算柱效率.

2 结果与讨论

2.1 Pt 基催化剂的晶态结构

图1为不同载体的Pt基催化剂(Pt含量为10wt%)的XRD曲线. 三条曲线均在 2θ 为 39.8° 、 46.2° 、 67.6° 、 81.4° 和 85.8° 处出现了衍射峰, 它们分别对应于Pt的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面. 此衍射结果表明, Pt为典型的面心立方结构. 在图1(a)中, $2\theta=25^\circ$ 出现了较弱的平面石墨(002)

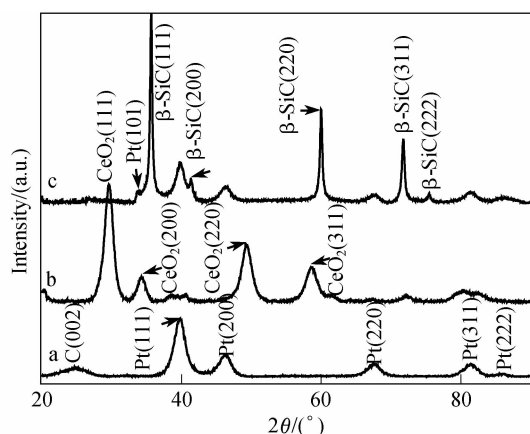


图1 不同载体的Pt基催化剂的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of Pt based catalysts with different carriers

(a) Pt/C; (b) Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂- γ -Al₂O₃; (c) Pt/SiC

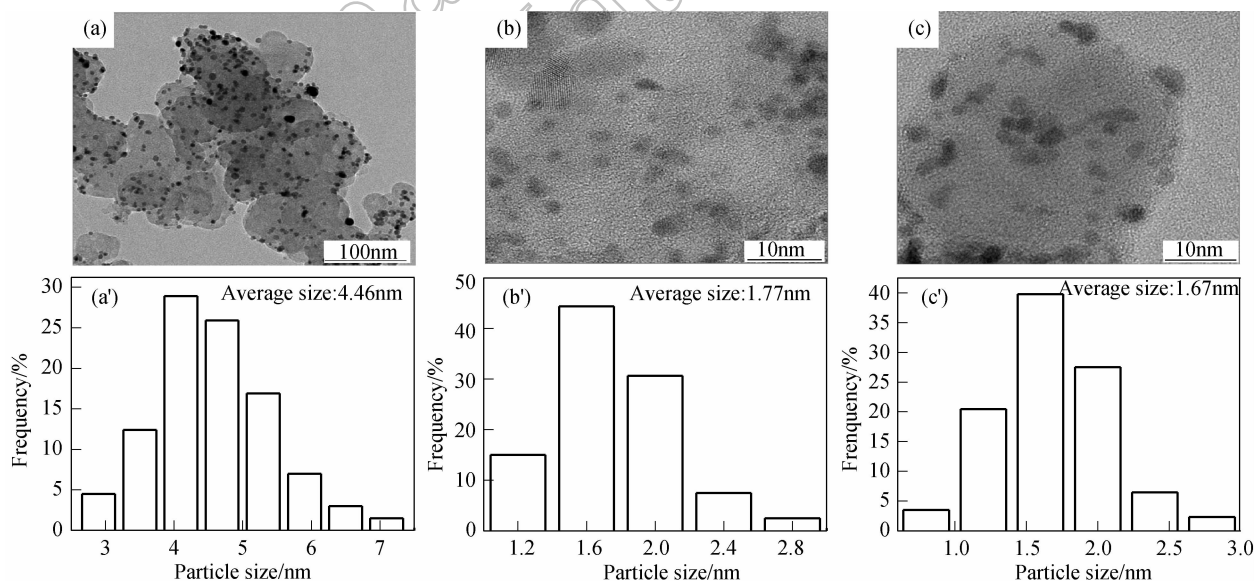


图2 不同载体的Pt基催化剂的TEM照片及Pt粒径分布

Fig.2 TEM micrographs and Pt particles' size distributions of Pt based catalysts with different carriers

(a) (a') Pt/C; (b) (b') Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂- γ -Al₂O₃; (c) (c') Pt/SiC

晶面的衍射峰, 说明炭黑载体大部分以非晶态形式存在. 图1(b)中, 2θ 为 29.8° 、 49.4° 、 58.6° 和 34.3° 的衍射峰分别对应于立方萤石型CeO₂的(111)、(220)、(311)和(200)晶面, ZrO₂的衍射峰不明显, 是由于形成了CeO₂-ZrO₂稳定固溶体的缘故^[9]. 催化剂中Pt的含量(约10wt%)远低于载体, 其衍射峰被锆锆固溶体的强衍射峰所掩盖, 因此其强度较弱. 图1(c)中, 2θ 为 35.5° 、 60.0° 、 71.8° 、 41.6° 和 75.5° 的衍射峰分别对应于 β -SiC的(111)、(220)、(311)、(200)和(222)晶面, 说明SiC纳米粉主要以 β -SiC的形式存在.

2.2 Pt 基催化剂的微观结构

在同等条件下, Pt粒子越小, 具有催化活性的比表面就越大, 催化剂的活性就越高. 图2为不同载体的Pt基催化剂的TEM照片及粒径分布图. 从图中看出, Pt粒子在载体表面的分散较为均匀, 只是有少量粒子发生了团聚. 在Pt/C催化剂中, Pt粒子的粒径较大, 平均为4.46nm, 分布较宽; 而在Pt/SiC和Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂- γ -Al₂O₃催化剂中, Pt粒子的平均粒径较小, 分别为1.67nm和1.77nm, 且粒径分布较窄.

2.3 催化剂中Pt的价态

一般说来, Pt单质的催化活性比氧化物高. 催化剂中Pt的价态用XPS分析, 图3为Pt/C和Pt/SiC催化剂中Pt4f的XPS谱图, 由于Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂- γ -Al₂O₃中大量的Al对Pt的XPS谱产生了严重的干扰, 无法对谱图进行解析, 故在此不予考虑. 以Pt/C为例, Pt4f图谱可分解拟合为三对峰: 电子结合能为

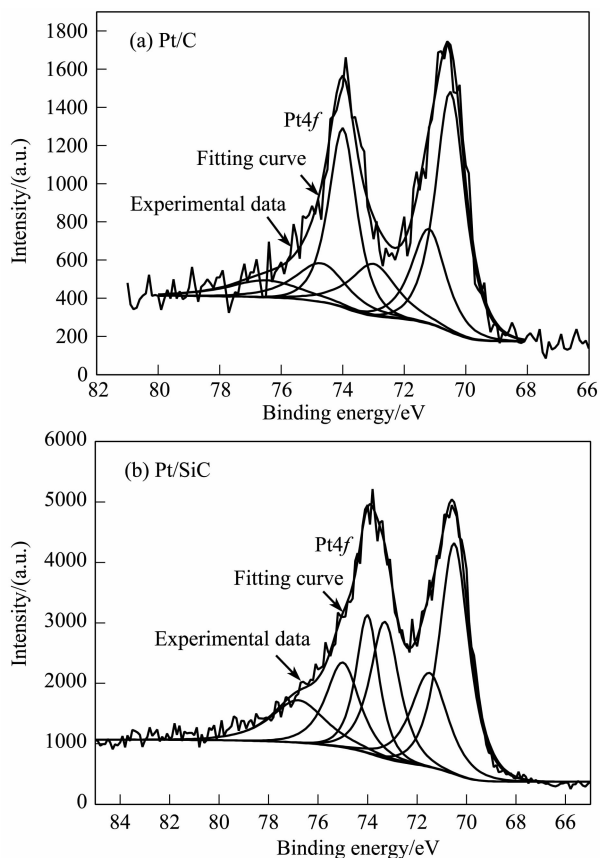


图3 Pt/C、Pt/SiC 催化剂 Pt4f 的 XPS 图谱

Fig. 3 Pt4f X-ray photoelectron spectra for (a) Pt/C and (b) Pt/SiC catalysts

70.5 和 74eV 的一对峰对应于单质 Pt(分别为 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 轨道,下同),电子结合能为 71.2 和 74.7eV 的一对峰对应于 Pt(II) 化合物 PtO 和 Pt(OH)₂, 电子结合能为 73.0 和 77.4eV 的一对峰对应于 Pt(IV) 化合物 PtO₂. 对 Pt/C、Pt/SiC 催化剂中 Pt 4f 的 XPS 谱图解析结果列于表 1. 此结果表明,与 Pt/SiC 相比, Pt/C 催化剂中 Pt 单质的含量较高.

2.4 Pt 基催化剂在泡沫镍表面的分布

图 4 为 Pt 基疏水催化剂表面的 SEM 照片. 从图 4(a)上可以看出,泡沫镍表面呈现凸凹不平的结构. 催化剂与 PTFE 主要分布在泡沫镍的凹陷部分. 由于负载时处理温度高于 PTFE 的熔点, PTFE 熔化后起到粘结剂的作用,将催化剂粒子粘结在泡沫镍表面. 由图 4 中可见, Pt/C 和 Pt/SiC 颗粒在泡沫镍表面分布较均匀, Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂- γ -Al₂O₃ 中则存在较大

表 1 Pt/C、Pt/SiC 中不同价态 Pt4f 的结合能位置及相对强度
Table 1 Binding energies and relative intensities of various valencies of Pt4f XPS in Pt/C and Pt/SiC catalysts

Sample	Valency	Binding energy /eV	Relative intensity /%
Pt/C	Pt(0)	70.5, 74.0	57.7
	Pt(II)	71.2, 74.7	24.9
	Pt(IV)	73.0, 76.5	17.4
Pt/SiC	Pt(0)	70.5, 74.0	44.3
	Pt(II)	71.5, 75.0	28.0
	Pt(IV)	73.3, 76.8	27.7

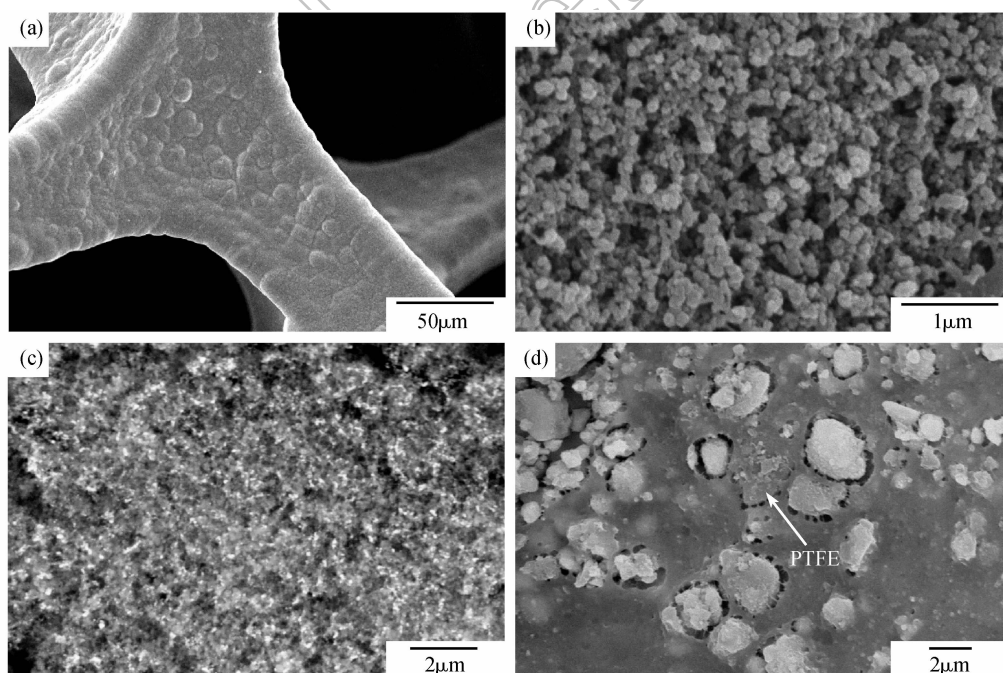


图4 Pt 基疏水催化剂表面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of Pt based hydrophobic catalysts

(a) FN; (b) Pt/C/FN; (c) Pt/SiC/FN; (d) Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂- γ -Al₂O₃/FN

粒子(约 $4\mu\text{m}$), 是由于负载于泡沫镍时 $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 PTFE 的分散不好(存在肉眼可见的分相)所致, 这将会降低其催化活性。

2.5 Pt 基疏水催化剂的催化性能

表2、表3分别为Pt基疏水催化剂对氢-氧复合反应和氢-水交换反应的催化性能。从表中可以看出, 对氢-氧复合反应而言, 三者的催化活性都很高, 其中尤以 Pt/SiC/FN 的活性最高(在较低流量下柱效可近似达到100%), Pt/C/FN 次之, $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/FN}$ 的活性最低。由于氢氧复合反应是气-气反应, 并且反应过程中放热, 产生的水有一部分被气体载带出来, 反应体系内的水量较少, 因此对催化剂的疏水性要求不高。这时Pt粒子的大小就成为影响活性的主要因素, 所以Pt粒径最小的 Pt/SiC/FN 对氢-氧反应的催化活性最高。另一方面, 由于 $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在泡沫镍表面的分布不均匀(见图4(d)), 且载体 $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的亲水性较强, 对 $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/FN}$ 的催化活性产生了一定的负面影响, 但是由于催化剂中Pt的粒径很小, 且稀土氧化物可能与Pt形成有机的协同体, 对氢-氧复合反应起到助催化剂的作用, 因此其催化活性虽然低于 Pt/C/FN 和 Pt/SiC/FN , 但还是比较高。

对于氢-水交换反应而言, 只有 Pt/C/FN 的催化活性较高, $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/FN}$ 与 Pt/SiC/FN 的活性都相当低。氢-水交换反应是气-液多相反应, 水量较大, 催化剂直接与水接触, 此时催化剂的疏水性成为影响活性的主要因素。催化剂的疏水性主要由载体的疏水性以及催化剂与疏水基体 PTFE 的混合均匀度决定, 在炭黑、SiC 纳米粉、稀土氧化物这三种载体中, 炭黑的疏水性最好, 负载于泡沫镍前在 PTFE 乳液中的分散均匀性也是最好的; $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的疏水性最差, 在 PTFE 乳液中的分散均匀性较差; SiC 纳米粉的疏水性居中, 在 PTFE 乳液中的分散均匀性最差。综合这两种影响因素, 疏水性最差的是 Pt/SiC/FN , 其次是 $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/FN}$, 疏水性最好的是 Pt/C/FN 。因此对于氢-水交换液相反应而言, 催化活性最高的是 Pt/C/FN , 其次是 $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/FN}$, 最差的是 Pt/SiC/FN 。

上述三种Pt基疏水催化剂的活性测试结果表明, Pt/C/FN 既适用于氢-氧复合反应, 又适用于氢-水交换反应; Pt/SiC/FN 和 $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/FN}$ 只适用于氢-氧复合反应, 不适用于氢-水交换反应。

虽然 Pt/SiC/FN 、 $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/FN}$ 对氢-水交换反应的催化活性较低, 但是SiC纳米粉和稀土氧化物作为载体, 在制备活性粒子粒径较小的催化剂方面具有明显优势; 如果对制备工艺进行改

表2 Pt 基疏水催化剂对氢-氧复合反应的催化性能
Table 2 Catalytic activity of Pt based hydrophobic catalysts for $\text{H}_2\text{-O}_2$ recombination

H_2 flux $/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	Column efficiency/%		
	Pt/C/FN	Pt/SiC/FN	$\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/FN}$
0.5	99.6	H_2 content subthreshold to the metrology equipment, considered as 100%	
1	99.5	The same as the above	
2	99.4	The same as the above	
3	98.1	98.9	88.6
4	96.1	98.0	86.0

表3 Pt 基疏水催化剂对氢-水交换反应的催化性能
Table 3 Catalytic activity of Pt based hydrophobic catalysts for hydrogen-water liquid catalytic exchange

H_2 flux $/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	Column efficiency/%		
	Pt/C/FN	Pt/SiC/FN	$\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/FN}$
2	74.2	6.12	15.90
3	62.3	4.78	11.20
4	52.3	4.17	8.73

进, 使其与疏水基体的分散均匀性得到改善, 则有望获得高活性的疏水催化剂。

3 结论

用高压微波加热法制备了 Pt/C 、 Pt/SiC 、 $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等三种载体的Pt基催化剂, 并将其负载于泡沫镍, 制成了疏水催化剂, 研究了对氢-氧复合反应及氢-水交换反应的催化活性。结果发现:Pt在载体表面分布均匀, Pt/C 中Pt的平均粒径为 4.46nm , 而 Pt/SiC 、 $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中Pt粒径平均值仅为 1.67 和 1.77nm ; 在 Pt/C 、 Pt/SiC 催化剂中, Pt存在三种价态: Pt(0) 、 Pt(II) 和 Pt(IV) ; 对于氢-氧复合反应而言, 三种催化剂均适用, 但对于氢-水交换反应而言, 只有 Pt/C/FN 适用, 另两种不适用。

参考文献:

- [1] 胡胜, 罗阳明, 王和义, 等. 疏水催化剂应用进展. 原子能科学技术, 2006, **40**(6): 671-676.
- [2] Li J, Suppiah S, Kutchcoskie K. Wetproofed Catalysts for Hydrogen Isotope Exchange. US Patent: 2004/0248735 A1, 2004. 12. 09.
- [3] Antolini E, Cardellini F, Giacometti E, et al. Study on the formation of Pt/C catalysts by non-oxidized active carbon support and a sulfur-based reducing agent. J. Mater. Sci., 2002, **37**(1): 133-

- 139.
- [4] Stoyanova A, Naidenov V, Petrov K, *et al.* Effect of preparation conditions on the structure and catalytic activity of carbon-supported platinum for the electrooxidation of methanol. *J. Appl. Electrochem.*, 1999, **29**(10): 1197-1203.
- [5] Wine G, Ledoux M J, Cuong P H. Supported BETA zeolite on pre-shaped β -SiC as clean friedel-crafts liquid-phase catalyst. *Top. in Catal.*, 2007, **45**(1-4): 111-116.
- [6] Pesant L, Matta J, Garin F, *et al.* A high-performance Pt/ β -SiC catalyst for catalytic combustion of model carbon particles (CPs). *Appl. Catal. A-Gen.*, 2004, **266**(11): 21-27.
- [7] Nhut J M, Pesant L, Keller N, *et al.* Pd/SiC exhaust gas catalyst for heavy-duty engines: improvement of catalytic performances by controlling the location of the active phase on the support. *Top. in Catal.*, 2004, **30-31**(1): 353-358.
- [8] Gatica J M, Baker R T, Fornasiero P, *et al.* Rhodium dispersion in a Rh/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ catalyst investigated by HRTEM and H₂ chemisorption. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(19): 4667-4672.
- [9] 肖莉, 林培琰, 杨志柏, 等. Ce-Zr 固溶体的纯度及其在三效催化剂中的作用. *分子催化*, 2000, **14**(2): 81-86.
- [10] 万李, 吴晓东, 樊俊, 等(WAN Li, *et al.*). 制备方法对钯-铈锆固溶体催化剂的结构与性能的影响. *中国稀土学报(J. Rare Earth)*, 2004, **24**(4): 522-526.
- [11] Wang K, Li X J, Ji S F, *et al.* Effect of Ce_xZr_{1-x}O₂ promoter on Ni-based SBA-15 catalyst for steam reforming of methane. *Energy Fuels*, 2009, **23**(1): 25-31.
- [12] 杨修春, 卢振光, 康晓春, 等(YANG Xiu-Chun, *et al.*). ZrO₂ 对 NiO/CeO₂/γ-Al₂O₃ 复合催化剂结构的影响. *无机材料学报(Journal of Inorganic Materials)*, 2009, **24**(1): 187-191.
- [13] 胡胜. 高分散度 Pt 基疏水催化剂制备及氢水液相催化交换性能研究. 绵阳: 中国工程物理研究院核物理与化学研究所博士学位论文, 2007.