

• 研究论文 •

载体模板效应对氧化钯的热化学行为及其甲烷燃烧稳定性的影响

胡昱翔 蔡 钊 方荣谦 李长有 杨乐夫*
(厦门大学化学系 物理化学研究所 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 通过对 PdO 活性组分在单斜与四方型氧化锆载体上的热化学性质和催化活性进行比较性的研究显示, 单斜型 ZrO₂ 的表面原子能够满足与 PdO 的结构适应性匹配条件, 它可以通过界面原子的取向附生作用对表面 PdO 物种聚集形态进行调控, 从而促进 PdO 组分在单位载体表面上的分散. 此外, 升降温循环过程的 DTG 分析还表明, 单斜载体模板在反复的氧化还原循环中逐渐将结晶型 PdO 加工成取向附生型 PdO, 不断改善 PdO 物种的氧迁移性质, 促进了热还原钯物种在高温区的氧化再生. 这两种载体效应有效地抑制了甲烷燃烧反应在高温区的活性振荡, 增加了燃烧的稳定性和催化剂的反应耐受性. 四方 ZrO₂ 晶相在载体内的掺杂将导致上述的载体效应受到明显抑制.

关键词 催化燃烧; 钯催化剂; 取向附生; 热分析

Methane Combustion over PdO Crystallite Manipulated by Support Template

HU, Yu-Xiang CAI, Fan FANG, Rong-Qian LI, Chang-You YANG, Le-Fu*
(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Institute of Physical Chemistry,
Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A comparative investigation on the thermochemical and catalytic properties of palladium oxide crystallite supported on monoclinic or tetragonal-doped zirconia, demonstrated that by sharing the interfacial atoms with monoclinic zirconia, PdO crystallite aggregates at the aid of this epitaxy on the support template to acquire better dispersion. Moreover, tracking the heating-cooling cycles in air atmosphere, DTG analysis illustrated that the crystallized PdO gradually transforms into the epitaxial PdO species on the monoclinic zirconia and the improved mobility of oxygen in lattices promotes the oxidative regeneration of PdO at high temperature thereby. Combining the above two superiorities on aggregation forms of PdO, the template of monoclinic zirconia inhibits the high temperature deactivation of catalysts for methane combustion, meanwhile, increases the stability of combustion reaction and the sustainability of catalysts. However, the doping of tetragonal zirconia into monoclinic support muffles those advantages prominently.

Keywords catalytic combustion; palladium catalyst; epitaxy; thermal analysis

甲烷催化燃烧是一项节能、高效、环保的能源利用技术^[1]. 虽然在当前应用中掺杂型六铝酸盐具有明显的高温抗烧结优势^[2], 但低温起燃性能则以负载型氧化钯催化剂的活性表现最为突出, 因此, 目前实用型燃烧催化剂的研发热点仍集中于钯催化剂反应稳定性的提

高^[3]. 研究表明, 钯活性组分在表面的聚集形态对于催化剂的甲烷燃烧活性具有重要影响^[4], 而通过载体的模板作用对钯组分聚集状态进行调节^[5], 就成为改进活性组分的催化性能的有效途径^[6]. 本文通过对 PdO 在不同相组成的氧化锆载体上的热化学性质和催化活性进行

* E-mail: lfyang@xmu.edu.cn

Received May 12, 2004; revised October 10, 2004; accepted November 28, 2004.

国家基础研究重点发展规划(No. G1999022400)与国家自然科学基金(No. 20203014)资助项目.

比较性研究, 进而探讨载体模板效应对 PdO 活性相催化甲烷燃烧反应的稳定性与耐受性的影响。

1 实验部分

1.1 载体和催化剂的制备

单斜 ZrO₂ 载体的制备: 常温搅拌下向 ZrO(NO₃)₂ 溶液中滴加浓氨水至 pH=10, 继续搅拌陈化 48 h, 抽滤, 110 °C 烘干后于 850 °C 煅烧 5 h。

四方 ZrO₂ 载体的制备^[7]: 油浴条件下将 ZrO(NO₃)₂ 溶液加热至 80 °C, 搅拌下加入浓氨水 25 mL, 升温至 120 °C, 回流 48 h 后, 趁热过滤, 110 °C 烘干后于 850 °C 煅烧 5 h。

催化剂的制备: 采用饱和浸渍法将 ZrO₂ 载体以定量的 Pd(NO₃)₂ 溶液润湿, 搅拌均匀后经 110 °C 干燥 10 h, 再在空气中以 800 °C 焙烧 5 h 即制得催化剂, 折算成金属态的 Pd 负载量分别为 0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%。

1.2 催化剂的物相和表面分析

样品的物相分析在 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型转靶 X 射线粉末衍射仪上进行。测试条件: Cu K α 辐射源 ($\lambda=0.15406$ nm), 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 测角仪采用连续扫描方式, 扫描速度 6 (°)/min。

CO 脉冲吸附法测定金属钯的分散度^[8]: 0.1 g 催化剂于 400 °C 下 H₂ 还原 20 min 后, He 吹扫 2 h 至室温, 以 He 为载气注入 CO 定量脉冲(0.5 mL \times 5 vol%), 根据脉冲峰面积变化, 按 [CO/Pd_{surface}]=1 的吸附计量比来计算催化剂贵金属钯物种的分散度。

采用 TriStar3000 型比表面孔分布测定仪, 氮气等温吸附法测得 BET 表面积。

1.3 催化剂活性的测定

催化反应在固定床石英反应器体系内进行, 催化剂 ($d_p=0.25\sim 0.45$ mm) 用量为 0.05 g。热电偶固定在催化反应床层的中央, 其顶端插入床层表面以下 1~2 mm。干燥原料气组成为 $V(\text{CH}_4):V(\text{O}_2):V(\text{N}_2)=2:8:90$, 湿润原料气组成为 $V(\text{CH}_4):V(\text{O}_2):V(\text{N}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1.92:7.68:86.4:4$, 空速为 48000 mL \cdot g⁻¹ \cdot h⁻¹。常压下反应尾气组成用 Shimadzu GC-14B 气相色谱仪在线检测分析, 色谱工作条件: 柱温 50 °C, H₂ 载气, 5 Å 分子筛柱, TCD 检测电流 120 mA。在进行甲烷燃烧反应活性振荡实验中, 尾气组成用 Balzers Omnistar OMS200 型四极质谱仪在线检测。

1.4 催化剂热重分析研究

在 Netzsch STA 449 C 同步热分析仪上跟踪各负载

量的催化剂在升温-降温循环过程中的质量变化。测试气氛: 空气, 升温速率: 20 °C/min, 降温速率: 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂体相表征

根据 XRD 测定结果可知, 通过改变沉淀条件, 分别制得的两种 ZrO₂ 载体样品分别为单斜相与四方-单斜混杂相结构。根据单斜相(JCPDS 65-1022)以及四方相(JCPDS 50-1089)特征衍射峰的积分强度, 采用以下公式:

$$\%_{\text{tetragonal}} = \frac{I(111)_t}{[I(111)_t + I(111)_m + I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m]} \times 100\% \quad (1)$$

I 为特征衍射峰积分强度。计算得到混杂型 ZrO₂ 中四方相含量约为 40%。从 BET 实验结果可知, 四方混杂型载体比表面积为 47.7 m²/g, 大于单斜型载体 14.5 m²/g 的比表面积。但是利用 CO 脉冲吸附法测得单斜 ZrO₂ 负载 PdO 催化剂的钯分散度均大于四方混杂型 ZrO₂ 负载催化剂(表 1)。这表明, 同在 800 °C 煅烧温度下, 较之四方混杂型 ZrO₂, 单斜型载体表面提供了更有利于 PdO 分散的模板, 抑制了 PdO 晶体的烧结, 从而更好地维持 PdO 活性组分在载体表面的高分散。

表 1 不同相组成 ZrO₂ 载体上的钯分散度

Table 1 Dispersion of palladium over zirconia supports with different phasic composition

Pd 负载量/wt%	Pd 分散度/%	
	单斜型载体	四方混杂型载体
0.5	5.0	2.8
1.0	14.2	3.1
3.0	23.8	6.3

2.2 ZrO₂ 表面 PdO 物种在热循环过程中的演化

在载体模板效应的调控下, ZrO₂ 表面的 PdO 聚集形态产生了明显的差异。我们通过 DTG 热分析技术对这些 PdO 物种的热分解行为进行了跟踪。图 1 显示了在两种 ZrO₂ 载体上, 不同负载量的新鲜钯催化剂在经历指定次数的升降温循环时的 PdO 分解 DTG 曲线。新鲜四方混杂型 ZrO₂ 负载样品(图 1d~1f)的高温脱附峰位置与随后循环的升温阶段出现的脱附峰位置有很大差异, 我们认为这是由于四方混杂型 ZrO₂ 上生长起来的 PdO 晶体未达到稳定状态所致。随着多次升降温循环的进行, 其高温脱氧物种逐渐易于在较低温度下脱附, 并在

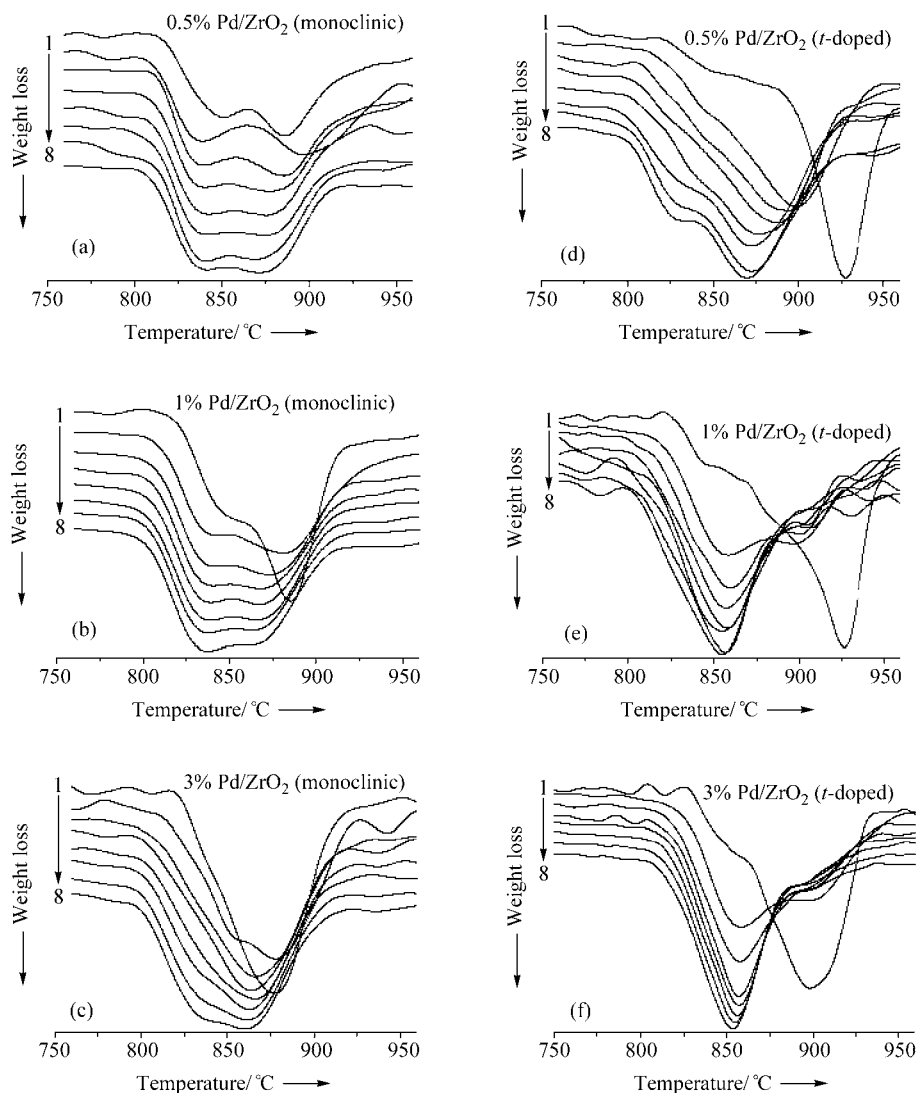


图 1 Pd/ZrO₂ 升温段 DTG 曲线

(a~c)单斜型 ZrO₂ 载体负载催化剂; (d~f)四方-单斜混杂型 ZrO₂ 载体负载催化剂. 样品在空气气氛下以 20 °C/min 速率升温至 1000 °C. 1~8: 升温-降温循环序号

Figure 1 DTG curves of Pd/ZrO₂ in heating periods

(a~c) monoclinic zirconia supported samples; (d~f) tetragonal doped zirconia supported samples heated at 20 °C/min to 1000 °C in air. 1~8: the ordinal numbers of temperature heating-cooling cycles

循环三次以后趋向于形成稳定的物种. 在单斜型 ZrO₂ 上, PdO 脱氧峰的位置则相对稳定于 870 °C 附近, 这说明单斜态 ZrO₂ 负载催化剂不会因为高温脱附而使其上负载的 PdO 结构发生不可逆转的改变, 因此单斜型 ZrO₂ 为形成稳定的 PdO 物种提供了良好的模板. 这从分散度实验中也可看出. 在经历多次升降温循环后, 两种载体负载样品的分散度均有显著下降. 其中纯单斜型 ZrO₂ 负载催化剂的分散度由 23.8 降低至 10.3, 而四方混杂型 ZrO₂ 负载催化剂的分散度由 6.3 降低至 1.5, 幅度更为明显. 这表明, 纯单斜型载体比四方混杂型载体更能维持 PdO 在表面的分散, 抑制其高温烧结.

四方混杂型 ZrO₂ 载体的高负载样品(图 1e, 1f)经过

两次循环后, DTG 曲线只能区分出一个明显的在 860 °C 附近的脱附失重信号, 考虑到该样品分散度较低的事实, 可将其归属为较大晶粒的结晶型 PdO 物种脱氧信号. 该物种在所有样品经历了三次以上的循环后都能稳定地形成, 其脱附温度不随载体性质而变化, 但相对量随着低温脱氧物种的逐渐形成而降低.

低温脱氧物种的形成与载体表面相关, 其 DTG 信号的相对强度与分散度呈正比, 与负载量呈反比(因高负载样品可及载体表面相对下降). 但它不同于依靠 Pd—O—Zr 键合形式生成的表面固溶体, 因为这种强键合形式必然对应着更高温度的脱氧峰^[9], 正如四方混杂型的中、低负载新鲜样品(图 1d, 1e)在 925 °C 的脱氧信

号. 这种强相互作用的 PdO 物种分解后不能可逆地复原, 而是形成分解温度稍低的无定型 PdO 物种, 并随着晶化作用的深化, 逐渐转变成结晶型 PdO. PdO 微晶规整度的提高使晶格中氧移出的阻力变小^[10], 脱氧温度朝向更低方向移动, 该变化在所有样品的前几次循环中都表现得十分明显. 结合上述分析可推测, 对低温脱氧物种的加工动力应源于一种强度适中的表面作用, 在载体模板的“加工”作用下, 随着循环次数的增加, 不断从结晶型 PdO 转化而来, 逐渐达到稳定的相对量. 当负载量增高且载体的模板作用不明显时(图 1e, 1f), 低温脱氧峰将被淹没在结晶型 PdO 的脱氧信号中, 表明在四方混杂载体的表面, 对于低温脱氧 PdO 物种的加工能力很容易达到饱和, 而单斜型载体表面在钯负载量高达到 3 wt% 时, 仍然能够将接近一半 PdO “加工”成低温脱氧物种. 从其对表面结构的敏感性判断, 它应该是依照两种晶格的结构适应性匹配关系而形成的表面取向附生作用: ZrO₂ 载体表面离子的配置状态在 PdO 的晶化过程中影响着界面离子的堆积方式, 进而促使 PdO 微晶沿着特定的晶面进行堆积生长^[11]. 这样产生的效果首先是有利于 PdO 获得更高的分散度, 而且可能在垂直于该晶面方向的氧迁移能力低于结晶型 PdO 在各晶向上的平均值, 籍此氧组分能够在较低温度将由晶格中逸出, 形成低温脱氧峰. 对程序降温段的 DTG 分析进一步验证了这种推测的合理性.

2.3 失活钯物种的氧化再生

图 2 比较了空气气氛下, 两种不同载体上的 PdO 物种高温脱氧后在降温阶段的氧化再生行为. DTG 曲线的吸氧速率极大值出现的温度能够反映钯物种的再氧化难易程度, 温度较高的吸氧峰位置即对应着较易氧化再生的钯物种. 不同于升温段的脱氧行为, 降温段吸氧极大出现位置的差别并不明显, 并且峰形对称, 没有明显的峰形分裂, 说明钯物种的再氧化通过类似的单一机制完成^[12], 尤其是经多次升降温循环以后, 取向附生型 PdO 与结晶型 PdO 将由同一种氧化机制再生形成.

载体的模板效应通过操纵结晶型 PdO 向取向附生型 PdO 的转化, 而体现在钯物种再氧化性质上. 虽然两种 PdO 物种的氧化机制类似, 但由于氧迁移阻力在不同晶向上的差异, 在经历了八次循环后, 结晶型 PdO 物种在单斜型 ZrO₂ 载体模板作用下的不断重构, 促进了吸氧极大出现的位置由 660 °C 向高温提前了 20 °C (图 2a); 而四方混杂型 ZrO₂ 负载样品在经历了由无定型 PdO 向结晶型 PdO 转变所引起的吸氧能力增强后, 继续的循环处理并未促进吸氧能力的进一步改善, 吸氧极大基本维持在 660 °C (图 2b). 这种载体效应对吸氧性质的影响, 当钯负载量增加至 3 wt% 时, 依然表现十分明

显.

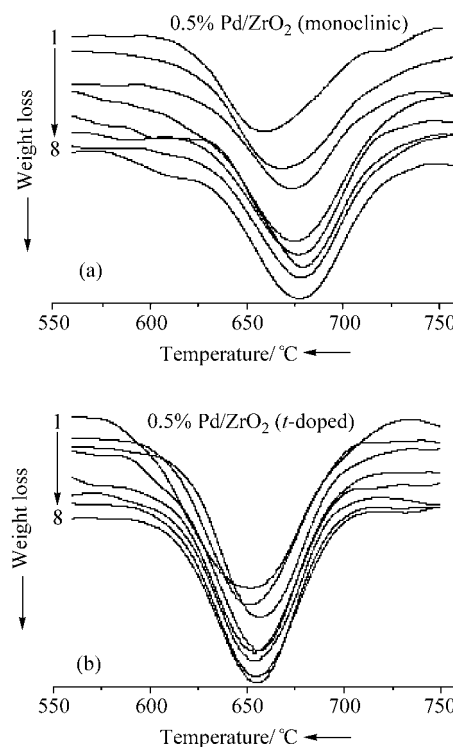


图 2 Pd/ZrO₂ 降温阶段 DTG 曲线

(a) 单斜型 ZrO₂ 载体负载催化剂; (b) 四方-单斜混杂型 ZrO₂ 载体负载催化剂. 样品在空气气氛下从 1000 °C 开始以 10 °C/min 速率降温. 1~8: 升温-降温循环序号

Figure 2 DTG curves of Pd/ZrO₂ in cooling periods

(a) monoclinic zirconia supported sample; (b) tetragonal doped zirconia supported sample cooled down at 10 °C/min from 1000 °C in air. 1~8: the ordinal numbers of temperature heating-cooling cycles

虽然两种 PdO 物种经历了同样的氧化再生机制, 但高温和低温脱附峰分别存在的实验事实使我们猜测它们的形成应有一定次序. 实验显示: 如果催化剂在降温再氧化阶段没有降到一定温度, 在随后的升温阶段, 脱附峰不会出现或不明显. 无论在纯单斜型还是四方混杂型 ZrO₂ 载体上, 再氧化温度降至 730 °C 以下, 后继的升温阶段就有明显的低温脱附峰出现, 而要出现明显的高温脱附峰, 则需降至 690 °C 以下. 这说明低温脱氧物种在降温段的氧化再生先于高温脱附物种形成, 这与我们对取向附生型 PdO 物种的氧迁移优势的判断是一致的.

2.4 甲烷催化燃烧稳定性评价

甲烷燃烧催化剂的稳定性包括高温活性振荡与反应耐受性两方面的问题. 与其它氧化物载体比较, 以 ZrO₂ 为载体的 PdO 催化剂具有较大的“热迟滞效应”^[13], 即上述 PdO 在升降温循环时氧脱附与氧化再生温度之间存在的差异. 这种“热迟滞效应”与催化剂在甲烷燃

烧反应中的高温活性振荡现象密切相关^[14]：当燃烧反应从工作的高温区冷却进入表面反应动力学控制区间时，由于催化活性物种 PdO 已经脱氧而还原成催化失活的金属钯，燃料转化率下降，只有当温度继续下降而使 PdO 通过助燃空气氧化再生后，活性才能再次恢复。

图 3 显示了两种载体不同钯负载量的催化剂经过 950 °C 高温预脱附处理后，在共进料反应气氛下降温的甲烷催化燃烧活性振荡曲线。在反应温度从 950 °C 降至表面反应控制区间之前，甲烷转化率维持在 100% 水平；850 °C 时，所有样品的甲烷转化率开始下降。四方混杂型 ZrO₂ 负载催化剂的振荡幅度明显大于单斜 ZrO₂ 负载催化剂，尤其低负载样品的活性振荡达到 70%，随负载量增加，振幅明显变小。当温度降至 690 °C 左右，催化活性才开始回升，但活性振荡谷底温度随负载量增加向低温移动，这种滞后现象暗示氧化过程受到晶体内迁移步骤的控制。图 3 还显示，单斜载体表面 PdO 的氧迁移优势有助于提高活性振荡的谷底出现的温度，但最明显的是通过改变载体模板极大地降低了活性振荡的幅度。

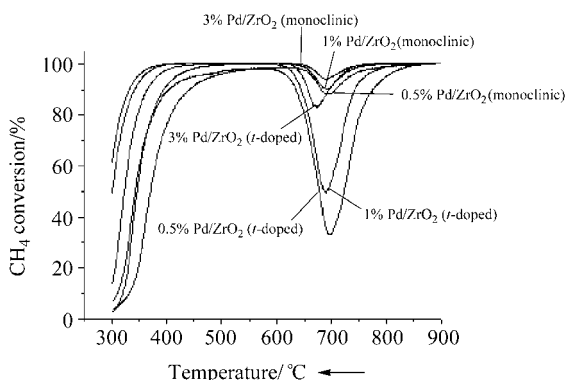


图 3 950 °C 预脱附处理的 Pd/ZrO₂ 在降温阶段甲烷燃烧活性变化

Figure 3 Temperature dependence of methane conversion in cooling period over Pd/ZrO₂ catalysts preheated at 950 °C

在催化活性寿命评价实验中，我们对这两种催化剂的耐受性进行了比较(图 4)。由于两者的初始活性相差较大，我们选择了在其转化率水平接近的两个温度进行活性变化比较。在湿润原料气的成分达到平衡后(>30 min)，随着反应时间的继续延长，两种载体上的活性变化趋势恰好相反：单斜型 ZrO₂ 负载样品的活性逐渐增强，而四方混杂型 ZrO₂ 负载样品则表现了明显的失活，虽然前者的反应温度要低 60 °C，但反应时间达到 20 h 后，两种催化剂上甲烷的转化率却稳定在同一水平。PdO 催化甲烷燃烧反应是典型的结构敏感性反应^[15]，甲烷转化率随时间的变化体现了 PdO 活性相的重构行为。从上述升降温循环对载体表面 PdO 物种的加工规律判

断，催化反应中反复进行的氧化还原循环对 PdO 物种的加工作用同样受到了载体模板效应的调控，取向附生型 PdO 的氧迁移优势对其催化活性也有积极的影响。此外，当切换为干燥原料气后单斜载体和四方混杂型载体上的 PdO 催化活性都有较大程度的回升，但单斜载体上的活性恢复更为快速，这也应得益于表面羟基复合过程中较低的迁移阻力^[16]。

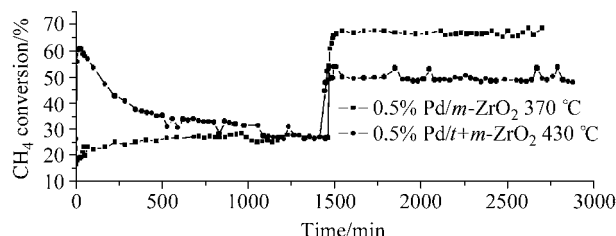


图 4 恒温条件下甲烷催化燃烧耐久性测试(右侧为湿润原料气向干燥原料气切换)

Figure 4 Temporal dependence of methane conversion in dry and moist conditions

3 结论

ZrO₂ 载体通过界面原子的取向附生作用对表面 PdO 物种聚集形态进行调控。作为取向附生的模板，单斜型 ZrO₂ 的表面原子能够满足与 PdO 的结构适应性匹配条件，促进了 PdO 组分在载体表面的分散，并且在后续的氧化还原循环中不断将结晶型 PdO 加工成取向附生型 PdO。取向附生型 PdO 的氧迁移优势有助于热还原钯物种在高温区的氧化再生，从而能够有效地抑制甲烷燃烧反应在高温区的活性振荡，增加燃烧的稳定性的；此外，载体模板在催化循环中产生的加工作用有利于提高催化剂的反应耐受性。四方 ZrO₂ 晶相在载体内的掺杂将阻碍取向附生作用的进行，从而导致上述的载体效应受到明显抑制。

References

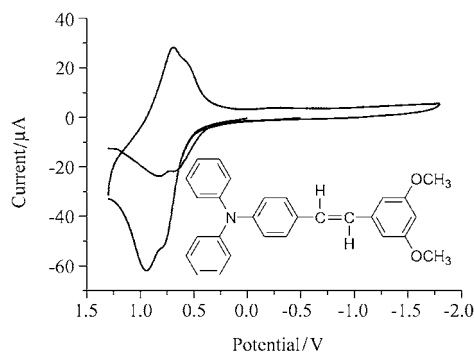
- Zwinkels, M. F. M.; Jaras, S. G. Menon, P. G. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 319.
- Xu, J.-G.; Tian, Z.-J.; Wang, J.-W.; Xu, Y.-P.; Xu, Z.-S.; Lin, L.-W. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 373 (in Chinese). (徐金光, 田志坚, 王军威, 徐云鹏, 徐竹生, 林励吾, 化学学报, **2004**, 62, 373.)
- Ciuparu, D.; Lybovsky, M. R.; Altman, E.; Pfefferle, L. D.; Datye, A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2002**, 44, 503.
- Garbowski, E.; Feumi-Jantou, C.; Mouaddib, N.; Primet, M. *Appl. Catal. A* **1994**, 109, 277.
- Aggarwal, S.; Monga, A. P.; Perusse, S. R.; Ramesh, S.; Ballarotto, V.; Williams, E. D.; Chalamala, B. R.; Wei, Y.; Reuss, R. H. *Science* **2000**, 287, 2235.

- 6 Su, S. C.; Carstens, J. N.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1998**, *176*, 125.
- 7 Chuah, G. K.; Jaenicke, S.; Cheong, S. A.; Chan, K. S. *Appl. Catal., A* **1996**, *145*, 267.
- 8 Hattori, T.; Matsumoto, H.; Murakami, Y. In *Preparation of Catalysts IV*, Eds.: Delmon, B.; Grange, P.; Jacobs, P. A.; Poncelet, G., Elsevier Science B. V., Amsterdam, **1987**, p. 815.
- 9 Narui, K.; Furuta, K.; Yata, H.; Nishida, A.; Kohtoku, Y.; Matsuzaki, T. *Catal. Today* **1998**, *45*, 173.
- 10 Shi, C.-K.; Yang, L.-F.; He, X.-E.; Cai, J.-X. *Chem. Commun.* **2002**, *18*, 2006.
- 11 Yang, L.-F.; Shi, C.-K.; He, X.-E.; Cai, J.-X. *Appl. Catal., B* **2002**, *38*, 117.
- 12 Falconer, J. L.; Schwarz, J. A. *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **1983**, *25*, 141.
- 13 Farrauto, R. J.; Lampert, J. K.; Hobson, M. C.; Waterman, E. M. *Appl. Catal., B* **1995**, *6*, 263.
- 14 Chou, T.-C.; Kennelly, T.; Farrauto, R. J. *US 5216875*, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 237476].
- 15 Hicks, R. F.; Qi, H.; Young, M. L.; Lee, R. D. *J. Catal.* **1990**, *122*, 280.
- 16 Niu, G.-X.; Huang, Y.; Chen, X.-Y.; He, J.-M.; Liu, Y.; He, A.-D. *Appl. Catal., B* **1999**, *21*, 63.

(A0405121 PAN, B. F.; DONG, H. Z.)

Influence of Substituents on the Properties of Photoelectricity in 4-*N,N*-Diphenylaminostilbene-like Electroluminescent Materials

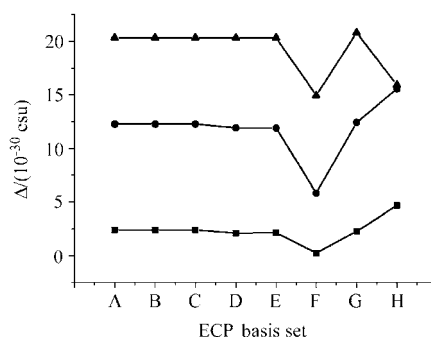
CHEN, An-Shang; LI, Ya-Ming*; ZHANG, Hua
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(6), 460



HOMO level of compound is raised by electron-donor group ($-\text{OCH}_3$), the oxidative onset potentials and the ionization potentials are decreased, while LUMO level is lowered by the electron-acceptor group ($-\text{Cl}$), the oxidative onset potentials and electron affinities are increased. The band gap of the molecules is decreased in both cases, resulting in the red shift of UV-vis and photoluminescent spectra.

Study on ECP Basis Sets for Calculating Nonlinear Optical Properties of Transition Metal Systems

LIU, Cai-Ping; WU, Ke-Chen*; HONG, Tao; MANG, Chao-Yong; ZHANG, Ming-Xin; WEI, Yong-Qin; ZHOU, Zhang-Feng; ZHUANG, Bo-Tao
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(6), 465

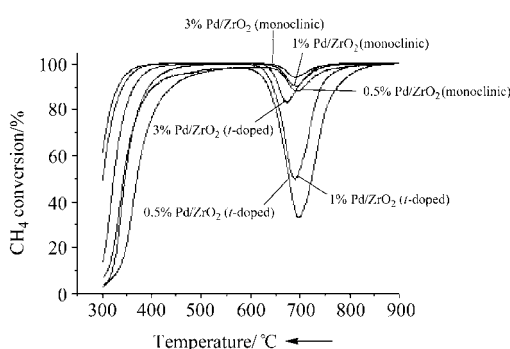


Deviations between computed and experimental β values of compound 1. ECP basis sets: A: Lan12dz; B: Hay-Wadt MB ($n+1$); C: Hay-Wadt VDZ ($n+1$); D: SBKJC VDZ; E: Stuttgart RSC 1997; F: MHF; G: CRENBL; H: CRENBS. ■—HF; ●—MP2; ▲—B3LYP

The static first hyperpolarizabilities of four typical transition organometallic compounds have been studied at HF, MP2 and DFT theoretical levels, by using various typical ECP basis sets for transition metal elements. It was found that the basis set, MHF, could provide the smallest deviations between theoretical and experimental results.

Methane Combustion over PdO Crystalite Manipulated by Support Template

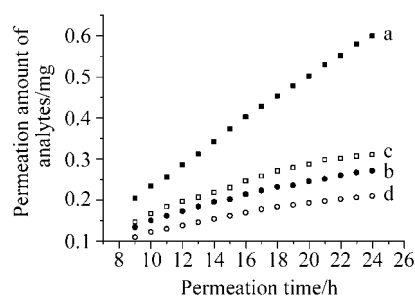
HU, Yu-Xiang; CAI, Fan; FANG, Rong-Qian; LI, Chang-You; YANG, Le-Fu*
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(6), 473



PdO component epitaxially aggregated on the monoclinic zirconia. This kind of PdO species was apt to be regenerated after undergoing the deactivation due to decomposition at high temperature. Relative DTG analysis was performed and the decomposition and re-oxidation of PdO were investigated.

Preparation and Selective Permeation Characterization of Molecularly Imprinted Membranes with *o*-Vanillin as Template

LU, Chun-Yang; MA, Xiang-Xia; HE, Xi-Wen*; Li, Wen-You; Chen, Lang-Xing
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(6), 479



The permeation plot of the mixture of *o*-vanillin and vanillin through P(V) and P(NV). a: *o*-vanillin permeation through P(V). b: vanillin permeation through P(V). c: *o*-vanillin permeation through P(NV). d: vanillin permeation through P(NV).