

一种离子型黄光铱配合物的合成、表征及性能研究

李杰, 晏彩先, 姜婧, 余娟, 叶青松, 常桥稳*, 刘伟平
(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, 昆明 650106)

摘要: 在温和的反应条件下, 以 2,4-二氟苯硼酸、2-氯喹啉为原料合成了一种新型离子型铱配合物, 通过元素分析、红外光谱、 $^1\text{H-NMR}$ 、质谱以及 X 单晶衍射对产物进行了结构表征。并考察了配合物的光物理性能和热稳定性能。结果表明配合物单晶结构为扭曲的八面体构型, 属于三斜晶系, 空间群为 $P-1$; 配合物最大发射波长为 542 nm, $\text{CIE}_{x,y}$ 坐标为 (0.41, 0.57), 是一种新型的黄色发光的离子型铱磷光配合物。

关键词: 有机合成化学; 发光电化学池; 离子型铱配合物; 黄光; 光物理性能; 热稳定性
中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)01-0018-07

Synthesis, Characterization and Yellow-light-emitting Properties of a Novel Ionic Iridium Complex

LI Jie, YAN Caixian, JIANG Jing, YU Juan, YE Qingsong, CHANG Qiaowen*, LIU Weiping
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kuming Institute of Precious Metals, Kuming 650106, China)

Abstract: A novel ionic iridium complex was synthesized under mild condition with 2,4-difluorophenylboronic acid, 2-chloroquinoline. The complex was characterized by elemental analysis, IR, $^1\text{H-NMR}$, MS(ESI) and X-ray diffraction(XRD). Its light-physical properties and the thermal stability of the complex were investigated. The single crystal structure of the complex is adopting twisted octahedral coordination mode, in triclinic and space group $P-1$. The novel ionic iridium complex produces a strong photoluminescence at 542 nm and $\text{CIE}_{x,y}$ coordinates of (0.41, 0.57).

Key words: organic synthetic chemistry; light-emitting electrochemical cells; ionic iridium complex; yellow emission; light-physical property; thermostability

基于有机半导体发展起来的有机电致发光技术从器件的工作原理上可以分为有机发光二极管(OLED)与发光电化学池(LEC)两大类。二者最主要的区别在于器件的发光机理不同, 在 LEC 的发光机理中可以自由移动的离子起了主导作用, 而 OLED 中起主导作用的却是多层器件结构中空穴和电子的传输。与传统的有机电致发光二极管(OLED)技术相比, LEC 在显示和照明应用方面受到越来越多的关注^[1-4], LEC 由于本身具有的离子可移动性机理特

点, 与 OLED 相比具有以下优点: 器件仅用一个发光层, 具有单层结构; 使用在空气中稳定的金属材料作为器件的电极; 具有低的驱动电压; 可以用低成本溶液加工方法制备器件。因此, LEC 凭借其在电致发光应用领域中显示出的潜在优势, 必将成为新一代显示技术的领军者^[5-6]。

LEC 器件中常用的重要发光材料就是含有 $4d^6$ 和 $5d^6$ 轨道的过渡金属的离子型配合物。目前已经报道了钪^[7]、钕^[8]、铱^[9-10]、铜^[11]等离子型过渡金属

收稿日期: 2018-05-11

基金项目: 云南省基础研究计划项目(2017FD212, 2017FB141, 2018FD141)、昆明市科技计划项目(2016-1-G-03331)。

第一作者: 李杰, 男, 助理工程师, 研究方向: 贵金属有机化合物的合成。E-mail: 478425753@qq.com

*通讯作者: 常桥稳, 男, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属材料合成。E-mail: changqiaowen@126.com

配合物作为 LEC 的发光层, 其中, 离子型铱配合物的发光性能最好, 无论是电致发光还是光致发光, 所测得的发光效率与理论计算值都非常的接近。这类配合物凭借容易制备、稳定性高、发光效率高、室温磷光等优势成为电致发光材料的研究热点^[12]。近些年, 设计合成离子型铱配合物并将其应用到发

光电化学池领域, 逐渐成为了一个研究热点^[13-14]。

基于此, 本文以 2,4-二氟苯硼酸、4,4'-二溴-2,2'-联吡啶等为原料, 在温和的反应条件下, 采用图 1 的路线合成了一种新型黄色阳离子铱配合物六氟磷酸·二[2-(2,4-二氟苯基)喹啉](4,4'-二(3,5-二甲基苯基)-2,2'-联吡啶)-铱, 并对其进行了表征和性能考察。

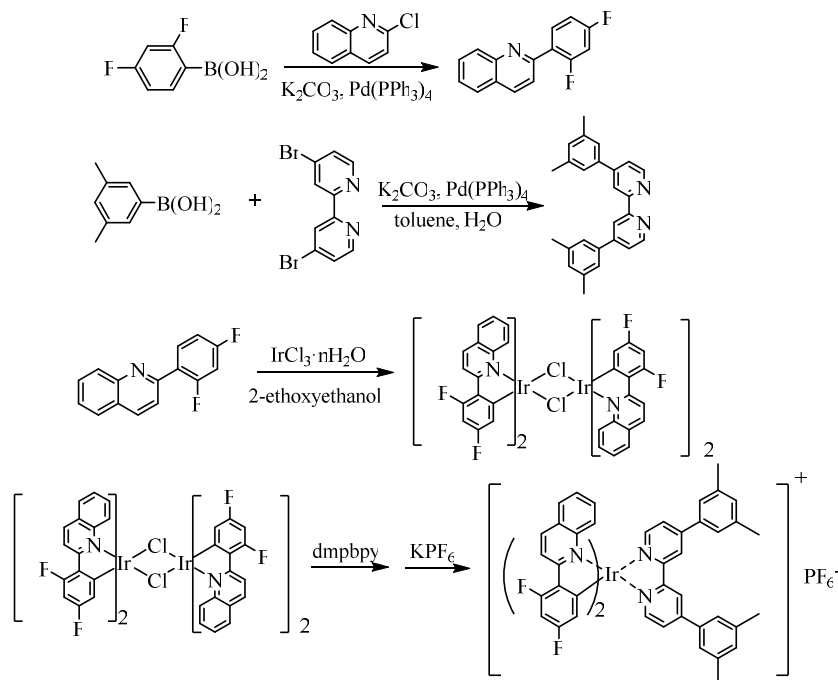


图 1 配合物合成路线

Fig.1 Synthetic route of the ionic iridium complex

1 实验

1.1 试剂与仪器

三氯化铱($\omega(\text{Ir}) \geq 52\%$)、四(三苯基膦)钯(AR, 贵研铂业股份有限公司), 2,4-二氟苯硼酸、3,5-二甲基苯硼酸(AR, 北京中胜华腾科技有限公司), KPF_6 (Ala Aesar), 2-氯喹啉($\omega > 97\%$, 成都同创源医药科技有限公司), 甲苯、石油醚、二氯甲烷、甲醇、乙醇(AR, 西陇化工股份有限公司), 无水碳酸钾(AR, 天津市化学试剂一厂), 柱层硅胶(200~300 目, 烟台化学工业研究所), 4,4'-二(3,5-二甲基苯基)-2,2'-联吡啶(dmpbpy)参照文献^[15]合成。

表征测试所用仪器设备以及使用条件与此前研究^[16]相同。

1.2 2-(2,4-二氟苯基)喹啉的合成

称取 2-氯喹啉(11.48 g, 70 mmol)、2,4-二氟苯硼酸(14.22 g, 90 mmol)、无水碳酸钾(2.89 g, 21 mmol)、四(三苯基膦)钯(2.3 g, 2 mmol)于三口瓶中,

加入 160 mL 甲苯、40 mL 去离子水, 反复抽放气体 3 次, 氮气保护下, 加热回流 6 h。停止反应后, 冷却至室温, 水洗有机相 3 次, 分液, 有机相用无水 MgSO_4 干燥。过滤, 除去甲苯后, 剩余物经硅胶层析柱(淋洗剂为石油醚)得白色固体产物 7.3 g, 产率 28.4%。

1.3 二聚体的合成

称取 2-(2,4-二氟苯基)喹啉(3.86 g, 16 mmol), 三氯化铱(2.12 g, 6 mmol)加入到含有 90 mL 乙二醇单乙醚以及 30 mL 去离子水(乙二醇单乙醚和去离子水的体积比为 3:1)的反应瓶中, 反复抽放气体 3 次, 氮气保护下, 120℃ 回流反应过夜。冷却至室温, 过滤, 滤饼分别用乙醇和水洗涤, 真空干燥, 得到的粗产品直接用于下一步反应, 产率 82%。

1.4 目标配合物的合成

称取二聚体(0.23 g, 0.16 mmol)、4,4'-二(3,5-二甲基苯基)-2,2'-联吡啶(0.12 g, 0.32 mmol)加入到反应瓶中, 再加入 30 mL 二氯甲烷和甲醇(2:1, V/V)

的混合溶剂, 加热回流反应约 4 h 后, 降至室温, 加入 5 倍量的六氟磷酸钾(0.32 g, 1.6 mmol), 继续搅拌约 1 h 后, 除去溶剂, 得到的固体混合物溶于二氯甲烷中, 过滤除去不溶物。滤液用旋转蒸发仪除去溶剂后将所得固体用二氯甲烷和正己烷的混合溶液重结晶得黄色固体产物 0.28 g, 产率 42.4%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的表征

2.1.1 元素分析和红外光谱表征

对配合物进行红外光谱表征, 结果如图 2 所示。

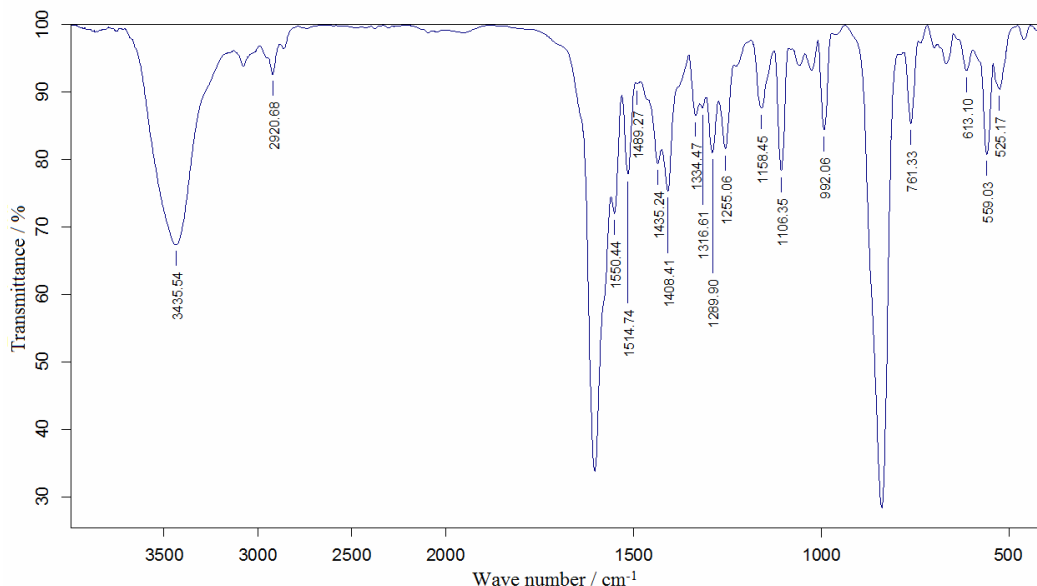


图 2 配合物红外光谱 Fig.2 IR spectra of the ionic iridium complex

图 2 中各吸收峰进行如下归属: 3077 cm^{-1} 处的吸收峰归属于喹啉环 C-H 收缩振动, $1603\sim 1435\text{ cm}^{-1}$ 的吸收谱带归属于喹啉 C=C、C=N 收缩振动, 部分吸收峰与苯环骨架吸收峰重叠; 1603 、 1550 、 1514 、 1489 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环骨架吸收谱带, 1334 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C-F 收缩振动, 1289 、 1255 cm^{-1} 归属于 C-N 收缩振动, 而 1158 、 1106 cm^{-1} 出现的吸收则归属 C-C 收缩振动, 838 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰归属于苯环间位孤立 C-H 收缩振动。

对配合物进行元素分析, C、H、N 各元素含量测定值分别为 57.46%、3.24%和 4.47%, 与目标产物的 C、H 和 N 各元素理论含量(57.86%、3.38%和 4.73%)符合较好。

2.1.2 核磁共振氢谱、质谱表征

对配合物进行质谱和核磁共振氢谱表征, 结果如图 3 和图 4 所示。质谱图(图 3)中出现的 $m/z=1037$ 的离子峰归属于 $[\text{M-PF}_6]^{2+}$ 。

在核磁共振氢谱中(图 4), 化学位移($\delta/10^{-6}$)为 8.23、7.74、7.72、7.71、7.70、7.41、7.39、7.38、7.09、7.06 的信号峰归属于主配体 2-(2,4-二氟苯基)

喹啉上的质子信号峰, 其中 $\delta 7.06$ 的信号峰归属于主配体 2,4-二氟苯基 3 位碳上的质子信号峰; 而 δ 为 8.61、8.59、8.27、8.24 的峰则归属于 N^N 配体 4,4'-二(3,5-二甲基苯基)-2,2'-联吡啶上的质子信号峰, $\delta 7.70$ 、7.44 归属为 N^N 配体上的 3,5-二甲基苯基上苯环的质子信号峰, $\delta 2.37$ 归属为 N^N 配体上的 3,5-二甲基苯基上甲基的质子信号峰。

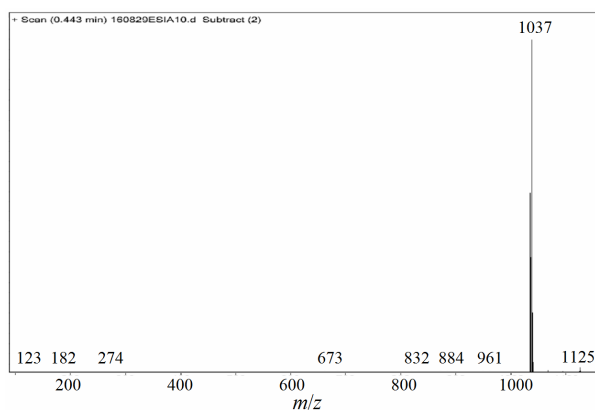


图 3 配合物的质谱

Fig.3 Mass spectra of the ionic iridium complex

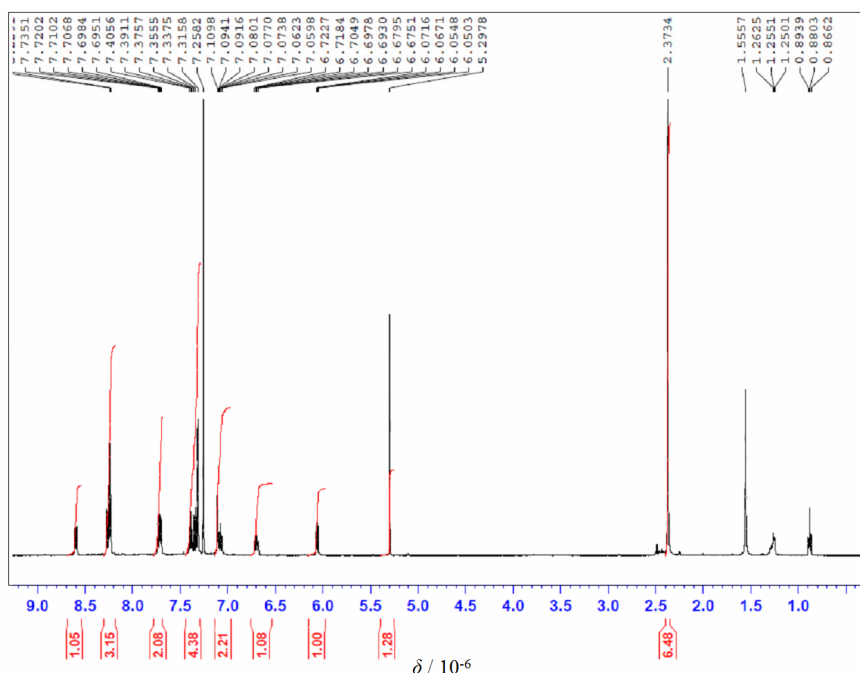


图 4 配合物的核磁共振氢谱 Fig.4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the ionic iridium complex

2.2 配合物的晶体结构

采用溶剂挥发法，在二氯甲烷和正己烷的混合溶液中培养得配合物单晶，在 100(2) K 温度下进行 X 射线单晶衍射，采集在 $1.198^\circ \leq \theta \leq 31.041^\circ$ 范围内的衍射点共 37421 个，其中有独立衍射点 14716 个 ($R_{\text{int}} = 0.0397$)。结构衍射数据使用 SADABS 程序进行吸收校正，用 SHELXL-97 完成所有结构的精修，有关结晶学数据如表 1 所示。由表 1 数据可知，配合物呈黄色针状晶体状，属于三斜晶系，空间群为 $P-1$ 。

图 5 所示为配合物的晶体结构。从图 5 中可以看出配合物的结构与其他离子型铱配合物的结构类似^[12, 17]。配合物单晶结构采取扭曲的八面体配位模式，每个结构中包含着 2 个主配体和一个 $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 辅助配体，主配体上碳原子采取顺式构象，氮原子采取反式构象^[18]。

表 2 所示为配合物的部分键长和键角。从表 2 中可以看出所有键长和键角都在正常值范围内。其中，由于反式排列的影响，铱与 $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 辅助配体上氮原子的配位键长(例如， $[\text{Ir}(1)-\text{N}(3)]: 0.2160(2) \text{ nm}$ 和 $[\text{Ir}(1)-\text{N}(4)]: 0.2166(2) \text{ nm}$)，要比铱与主配体上氮原子的配位键长(例如， $[\text{Ir}(1)-\text{N}(1)]: 0.2073(2) \text{ nm}$ 、 $[\text{Ir}(1)-\text{N}(2)]: 0.2095(2) \text{ nm}$ 、 $[\text{Ir}(1)-\text{C}(27)]: 0.1997(3) \text{ nm}$ 、 $[\text{Ir}(1)-\text{C}(15)]: 0.2000(3) \text{ nm}$)长。C-Ir-N 键角分别为 $96.75(10)^\circ$ 、 $79.78(11)^\circ$ 、 $79.43(11)^\circ$ 和 $98.29(11)^\circ$ ，其键角变化范围不大；C-Ir-C 键角为 $90.83(11)^\circ$ ，而 $\text{N}(1)-\text{Ir}(1)-\text{N}(2)$ 的角度偏离 180° ，说

表 1 配合物的晶体结构参数

Tab.1 Crystal data of the ionic iridium complex

Parameter	Value
Formula	$\text{C}_{57}\text{H}_{40}\text{F}_{10}\text{IrN}_4\text{P}$
FW	1182.01
T / K	100(2)
Wavelength/nm	0.071073
Crystal system	Triclinic
Space group	$P-1$
a / nm	1.16775(11)
b / nm	1.36814(13)
c / nm	1.70264(16)
$\alpha / (^\circ)$	90.661(2)
$\beta / (^\circ)$	92.879(2)
$\lambda / (^\circ)$	112.0740(10)
$V(\text{nm}^3)$	2.5163(4)
Z	2
$D_{\text{calcd}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1.672
$F(000)$	1256
Crystal size/ (mm^3)	$0.800 \times 0.270 \times 0.070$
Theta range/ $(^\circ)$	$1.198 \sim 31.041$
Reflections collected	37421
Independent reflections	14716 [$R(\text{int}) = 0.0397$]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
GOF on F^2	1.061
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0311, 0.0778
R_1, wR_2 (all data)	0.0377, 0.0822

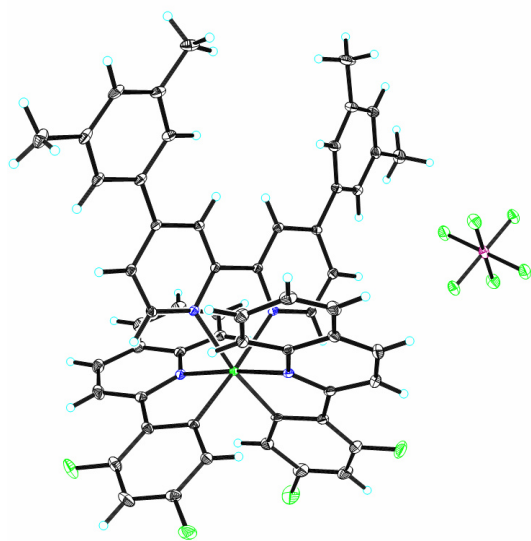


图5 配合物的晶体结构

Fig.5 the crystal structure of the ionic iridium complex

表2 配合物的部分键长和键角

Tab.2 Selected bond lengths and angles of the ionic iridium complex

Bond	Length/nm	Bond	Angle/(°)
Ir(1)-C(27)	0.1997(3)	C(27)-Ir(1)-C(15)	90.83(11)
Ir(1)-C(15)	0.2000(3)	C(27)-Ir(1)-N(1)	96.75(10)
Ir(1)-N(1)	0.2073(2)	C(15)-Ir(1)-N(1)	79.78(11)
Ir(1)-N(2)	0.2095(2)	C(27)-Ir(1)-N(2)	79.43(11)
Ir(1)-N(3)	0.2160(2)	C(15)-Ir(1)-N(2)	98.29(11)
Ir(1)-N(4)	0.2166(2)	N(1)-Ir(1)-N(2)	175.74(9)
F(1)-C(13)	0.1354(4)	C(27)-Ir(1)-N(3)	174.04(9)
F(2)-C(29)	0.1352(4)	C(15)-Ir(1)-N(3)	94.65(10)
F(3)-C(31)	0.1360(4)	N(1)-Ir(1)-N(3)	81.95(9)
N(1)-C(1)	0.1353(4)	N(2)-Ir(1)-N(3)	102.05(9)
N(1)-C(5)	0.1396(4)	C(27)-Ir(1)-N(4)	98.38(10)
F(4)-C(11)	0.1354(4)	C(15)-Ir(1)-N(4)	170.77(9)
-	-	N(1)-Ir(1)-N(4)	98.33(9)
-	-	N(2)-Ir(1)-N(4)	84.17(9)
-	-	N(3)-Ir(1)-N(4)	76.12(8)

明铱原子位于一个不规则八面体的中心。

上述元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱、质谱以及X射线单晶衍射结果均证实了样品即为目标配合物。

2.3 配合物的光物理性能

图6为离子型配合物在室温下 CH_2Cl_2 溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱。可以看出配合

物具有典型的铱配合物吸收光谱特征^[19]。配合物具有两处主要吸收,分别是波长小于400 nm的强吸收和波长大于400 nm的较弱吸收。其中波长小于400 nm范围内的较强吸收光谱源于自旋允许的以配体为中心 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的 ^1LC 吸收;而波长大于400 nm范围内的弱吸收光谱源于金属-配体自旋允许的 $^1\text{MLCT}$ 态电荷跃迁、金属-配体自旋禁阻的 $^3\text{MLCT}$ 态电荷跃迁以及配体-配体自旋允许的 $^1\text{LLCT}$ 态电荷跃迁^[20-21]。

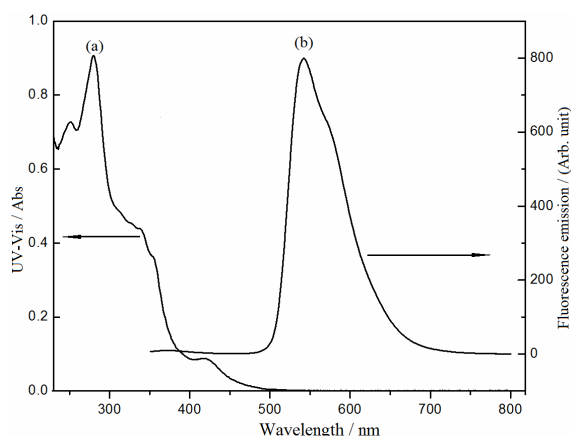


图6 配合物的紫外-可见吸收光谱(a)和荧光发射光谱(b)

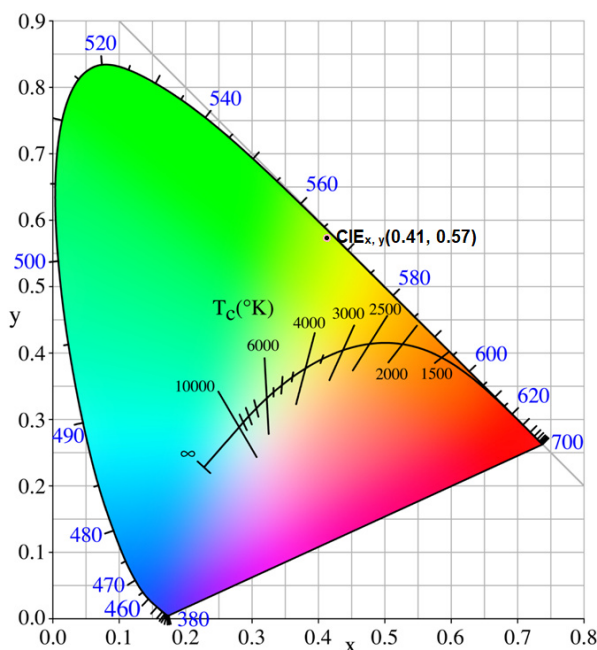
Fig.6 The UV-Vis absorptions (a) and photoluminescence (b) spectra of the ionic iridium complex in CH_2Cl_2 (10^{-5} mol/L)

图7 配合物的色度图

Fig.7 Chromaticity diagram of the ionic iridium complex

从荧光发射光谱图(图 6 曲线(b))和色度图(图 7)可以看出,配合物的发射波长位于 500~700 nm,其最大发射波长为 542 nm, CIE_{x,y} 坐标为(0.41, 0.57), 发光颜色处于黄光区域,配合物为黄色发光的阳离子铱配合物。

2.4 配合物的热稳定性

图 8 为在模拟空气氛围下对配合物进行的热重分析曲线,升温速率为 10°C/min。从图中可以看出配合物对应于 5%质量损失的初始分解温度为 310°C,当温度升至 370°C时,质量损失为 10%。通常分解温度在 250~400°C 范围内即说明配合物具有较好的热稳定性。因此配合物具有良好的热稳定性。

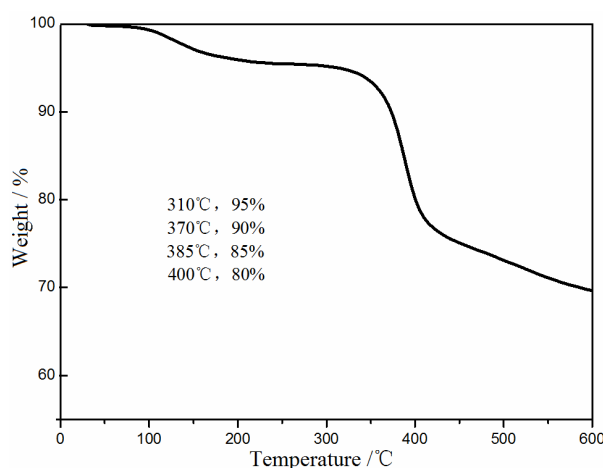


图 8 配合物的 TG 曲线

Fig.8 TG curves of the ionic iridium complex

3 结论

1) 以 2-(2,4-二氟苯基)喹啉为主配体, 4,4'-二(3,5-二甲基苯基)-2,2'-联吡啶为 N^N 辅助配体, 在二氯甲烷和甲醇的混合溶液中, 温和的反应条件下制备得新型离子型黄光铱配合物六氟磷酸·二[2-(2,4-二氟苯基)喹啉](4,4'-二(3,5-二甲基苯基)-2,2'-联吡啶)·铱。

2) 通过元素分析、红外光谱、¹H-NMR、质谱以及 X 射线单晶衍射对产物进行了结构表征, 结果表明产物与目标配合物结构一致, 配合物单晶结构为扭曲的八面体构型, 属于三斜晶系, P-1 空间群。

3) 热稳定性测试表明该配合物具有较好的热稳定性。光物理性能分析表明, 其发光颜色处于黄光区域, 为黄色发光的离子型铱配合物。所得化合物有望作为互补光源应用于白色 LECs 器件。

参考文献:

- [1] SLINKER J D, RIVNAY J, MOSKOWITZ J S, et al. Electroluminescent devices from ionic transition metal complexes[J]. *Journal of materials chemistry*, 2007, 17(29): 2976-2988.
- [2] WONG K T, WU C C, SU H C, et al. Highly efficient orange and green solid-state light-emitting electrochemical cells based on cationic Ir(III) complexes with enhanced steric hindrance[J]. *Advanced functional materials*, 2007, 17(6): 1019-1027.
- [3] NAZEERUDDIN M K, WEGH R T, ZHOU Z, et al. Efficient green-blue-light-emitting cationic iridium complex for light-emitting electrochemical cells[J]. *Inorganic chemistry*, 2006, 45(23): 9245-9250.
- [4] UIBRICH C, BEYER B, FRIEBE C, et al. Recent developments in the application of phosphorescent iridium(III) complex systems[J]. *Advanced materials*, 2009, 21(44): 4418-4441.
- [5] TERKI R, SIMONEAU L P, ROCHEFORT A. Tailoring the photoluminescence properties of ionic iridium complexes[J]. *The Journal of physical chemistry A*, 2009, 113(3): 534-541.
- [6] MYDLAK M, BIZZARRI C, HARTMANN D, et al. Positively charged iridium(III) triazole derivatives as blue emitters for light-emitting electrochemical cells[J]. *Advanced functional materials*, 2010, 20(11): 1812-1820.
- [7] BERNHARD S, BARRON J A, HOUSTON P L, et al. Electroluminescence in ruthenium(II) complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(45): 13624-13628.
- [8] BERNHARD S, GAO X C, MALLIARAS G G, et al. Efficient electroluminescent devices based on a chelated osmium(II) complex[J]. *Advanced materials*, 2002, 14(6): 433-436.
- [9] SLINKER J D, KOH C Y, MALLIARAS G G, et al. Green electroluminescence from an ionic iridium complex[J]. *Applied physics letters*, 2005, 86(17): 173506.
- [10] SLINKER J D, PARKER J B, MALLIARAS G G, et al. Improved turn-on times of light-emitting electrochemical cells[J]. *Chemistry of materials*, 2008, 20(2): 388-396.
- [11] ZHANG Q S, CHENG Y X, WANG L X, et al. Highly efficient electroluminescence from green-light-emitting electrochemical cells based on Cu^I complexes[J].

- Advanced functional materials, 2006, 16(9): 1203-1208.
- [12] YANG C H, BELTRAN J, LEMAUR V, et al. Iridium metal complexes containing n-heterocyclic carbene ligands for blue-light-emitting electrochemical cells[J]. Inorganic chemistry, 2010, 49(21): 9891-9901.
- [13] 林桂霞. 系列新型离子型铱配合物的合成与光电性能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2013.
LIN G X. Synthesis and photo/electro luminescence property study of a series of novel cationic iridium(III) complexes[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2013.
- [14] 张静. 新型离子型配合物的设计、合成及其在发光电化学池中的应用[D]. 长春: 东北师范大学, 2010.
ZHANG J. Design and synthesis of novel ionic iridium complexes and the application in the light-emitting electrochemical cell[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2010.
- [15] 李杰, 晏彩先, 姜婧, 等. 两种新型离子型铱配合物的合成及其性能研究[J]. 合成化学, 2018, 26(1): 22-26.
LI J, YAN C X, JIANG J, et al. Synthesis and light-physical properties of two novel ionic iridium complexes[J]. Chinese journal of synthetic chemistry, 2018, 26(1): 22-26.
- [16] 李杰, 晏彩先, 孙绍霞, 等. 新型环金属钌配合物的合成和光物理性能研究[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 63-67.
LI J, YAN C X, SUN S X, et al. Synthesis and light-physical property of a new cyclometalated ruthenium complex[J]. Precious metals, 2017, 38(2): 63-67.
- [17] BARANOFF E, FANTACCI S, DE ANGELIS F, et al. Cyclometalated iridium(III) complexes based on phenyl-imidazole ligand[J]. Inorganic chemistry, 2011, 50(2): 451-462.
- [18] 单国刚. 新型阳离子铱配合物的设计合成及其性质的研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2012.
SHAN G G. Design, synthesis and photophysical properties of novel cationic iridium(III) complexes[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2012.
- [19] LAMANSKY S, DJUROVICH P, MURPHY D, et al. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes[J]. Inorganic chemistry, 2001, 40: 1704-1711.
- [20] COSTA R D, ORTI E, BOLINK H J, et al. Archetype cationic iridium complexes and their use in solid-state light-emitting electrochemical cells[J]. Advanced functional materials, 2009, 19(21): 3456-3463.
- [21] 陈力, 晏彩先, 常桥稳, 等. 离子型黄光铱磷光配合物的合成、结构及光物理性能研究[J]. 贵金属, 2018, 39(4): 18-24.
CHEN L, YAN C X, CHANG Q W, et al. Synthesis, structure and photophysical property of a yellow ionic iridium phosphorescent complex[J]. Precious metals, 2018, 39(4): 18-24.

【上接第 17 页】

- [6] 楼狄明, 朱晓庆, 刘影, 等. CDPF 贵金属负载量对柴油公交车颗粒 PAHS 影响[J]. 中国环境科学, 2018, 38(1): 67-72.
LOU D M, ZHU X Q, LIU Y, et al. Effect of different metal loads of CDPF on particle PAHs emission from a diesel bus[J]. China environmental science, 2018, 38(1): 67-72.
- [7] 闫海俊. Pd/CeO₂ 氧化催化剂结构与催化性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
YAN H J. The study of structure property and catalytic activity of Pd/CeO₂ oxidation catalyst[D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [8] OLSSON L, WESTERBERG B, PERSSON H, et al. A kinetic study of oxygen adsorption/desorption and NO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts[J]. The journal of physical chemistry B, 1999, 103(47): 10433-10439.