

Pd/KL 催化剂高效催化苯酚选择性加氢制环己酮的研究

刘 嵩, 刘 存, 刘海鸥, 张雄福*

(大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:以 KL 分子筛为载体, 采用浸渍法制备了 Pd/KL 负载型催化剂, 对比了不同载体的钯负载型催化剂的苯酚选择性加氢反应及反应条件等对其催化活性和产物选择性的影响。结果表明, 催化剂载体性质对该反应的催化性能具有较大的影响, 载体表面碱性较强时, 催化剂表现出更高的催化活性; 由于 KL 分子筛载体中特殊的阳离子分布(孔道中必须存在 K^+), 使分子筛表面呈碱性, 因此表现出优异的催化性能。在反应温度为 60°C 、反应时间为 6 h 时, 其苯酚转化率可达 96.1%, 环己酮选择性达到 94.4%。

关键词:分子筛; 苯酚; 催化加氢; 环己酮; 钯负载型催化剂

中图分类号: TQ426.81

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)01-0140-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.01.030

Selective hydrogenation of phenol to make cyclohexanone over Pd/KL catalyst

LIU Song, LIU Cun, LIU Hai-ou, ZHANG Xiong-fu*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Pd/KL catalysts are prepared via impregnation method by using KL as support. The catalytic performances of the catalysts with different supports are compared for selective hydrogenation of phenol to make cyclohexanone. The influences of reaction conditions on catalytic activity and products selectivity are investigated. The results show that the properties of the support have a great influence on the catalytic performance of the catalyst. The catalyst shows higher catalytic activity when the surface basicity of the support is stronger. Due to special cationic distribution in KL support, its surface presents alkaline. Therefore, under the same reaction conditions, Pd/KL catalyst exhibits higher activity and a better selectivity of cyclohexanone than other catalysts. The conversion rate of phenol and the selectivity of cyclohexanone can reach about 96.1% and 94.4%, respectively under a reaction temperature of 60°C and a reaction time of 6 h.

Key words: molecular sieve; phenol; catalytic hydrogenation; cyclohexanone; supported Pd catalyst

环己酮是一种应用广泛的石油化工原料, 是生产尼龙 6 和尼龙 66 的重要中间体^[1-2]。目前, 工业上环己酮的生产方法主要包括环己烷氧化法^[3-4]、苯酚加氢法等。其中, 苯酚加氢法产物选择性高、副反应少^[5], 同时酚类物质的高效转化对生物燃料品质的改善有重要的意义^[6-7], 因此该方法近年来受众多研究人员的青睐。环己酮的合成路线分为 2 种: 第 1 种为两步法催化加氢, 即苯酚先加氢生成环己醇, 再进一步在高温下脱氢生成环己酮, 该方法工艺流程复杂、能耗较高; 第 2 种为一步法选择催化加氢, 即将苯酚选择性加氢直接制得环己酮, 该方法操作简单, 反应效率高, 已逐渐成为人们研究的热点, 但是高效催化剂的设计制备是该反应的关键。

目前, 以 Pd 作为活性中心催化苯酚加氢反应表现出较高的反应效率及环己酮选择性^[8-11]。同时, 载体的性质对苯酚加氢催化性能也有重要的影响^[12]。现已报道的载体主要包括 NaY 分子筛^[13]、MgO^[14]、 γ - Al_2O_3 ^[15]、MOFs^[16]、mpg- C_3N_4 ^[17]等。Scirè 等^[18]研究发现, 将 Pd/ Al_2O_3 、Pd/ CeO_2 、Pd/ La_2O_3 三种催化剂应用于苯酚加氢反应中, 载体碱性较高的催化剂(Pd/ La_2O_3) 有较高的催化活性以及环己酮选择性。然而, 对于苯酚加氢反应, 使用单一催化剂同时达到高转化率(>90%) 和高选择性(>85%) 仍是一个挑战。因此, 开发新型高效催化剂应用于苯酚选择加氢制环己酮具有重要理论意义和应用价值。

收稿日期: 2019-03-14; 修回日期: 2019-11-11

基金项目: 国家自然科学基金-石油化工联合基金资助项目(U1662101)

作者简介: 刘嵩(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为分子筛的制备及其应用, songliu715@163.com; 张雄福(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为分子筛及膜催化与分离应用, 通讯联系人, xzfzhang@dlut.edu.cn。

L型分子筛具有十二元环一维孔道结构,同时特殊的阳离子分布导致分子筛孔道内必须存在钾离子,可形成碱性的KL分子筛。因此,本研究以KL分子筛为载体,采用浸渍法负载钯制备Pd/KL催化剂,并对载体进行一系列的改性。利用XRD、TEM等表征手段对催化剂进行表征分析,并对苯酚选择性加氢制备环己酮的催化性能进行探究。

1 实验材料和方法

1.1 材料

氢氧化钾(分析纯)、苯酚(分析纯)、二氯甲烷(分析纯)、硼氢化钠(化学纯),国药集团化学试剂有限公司生产;氢氧化铝(分析纯)、硝酸铵(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;硅溶胶(质量分数为30%),青岛海洋化工有限公司生产;氯钯酸钠(质量分数为36%),陕西开达化工有限公司生产;NaY分子筛,自制;氢气,纯度为99.999%。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 KL分子筛的制备

按照 $9.3 \text{ K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20 \text{ SiO}_2:420 \text{ H}_2\text{O}$ 的摩尔组成配制KL分子筛合成液。称取一定量的氢氧化钾、氢氧化铝和去离子水加入至250 mL三口烧瓶中,置于恒温磁力搅拌器,沸水浴中回流搅拌1 h至完全溶解,待冷却至室温,缓慢加入质量分数为30%的硅溶胶溶液,剧烈搅拌1 h,将合成液转移到100 mL聚四氟内衬晶化釜中,于170℃下晶化24 h,固体经洗涤、分离后,于80℃干燥12 h,制得纳米级KL分子筛。

1.2.2 改性KL分子筛及钯负载型催化剂的制备

制备氢钾型L分子筛(HKL),考察改性后KL分子筛对催化性能的影响。HKL分子筛采用离子交换法制得,具体步骤如下:取一定量KL分子筛粉末,加入0.5 mol/L硝酸铵溶液中,80℃离子交换3 h,交换1~2次,离心后干燥,500℃焙烧5 h,制得H型KL分子筛,分别记为HKL-1、HKL-2。

将上述制备的分子筛载体分散在 Na_2PdCl_4 水溶液中,室温下搅拌12 h,洗涤,干燥,350℃焙烧5 h;最后,配制质量分数为2%的 NaBH_4 溶液进行还原,80℃干燥过夜,分别制得Pd/KL、Pd/HKL催化剂。

Pd/NaY催化剂的制备与Pd/KL催化剂相同。KL分子筛和NaY分子筛在负载钯之前均在500℃下焙烧5 h。

1.3 催化剂的表征

催化剂的晶体结构采用日本理光D/max-2400型全自动X射线衍射仪(XRD)进行测试;Cu K α 辐射,管电压和管电流分别为40 kV、100 mA,扫描角度为3~80°;Pd颗粒的大小和形貌采用FEI公司生产的Tecnai F30型透射电子显微镜(TEM)进行表征;催化剂的比表面积、孔结构采用Autosorb-Iq-C气体吸附仪进行测定;样品的元素定量分析采用Optima 179 2000DV型ICP仪器(ICP-AES)进行分析。

1.4 催化剂的催化性能测试

苯酚选择性加氢反应在25 mL不锈钢高压反应釜中进行。称取0.5 mmol苯酚和一定量的催化剂样品加入高压釜,加入溶剂二氯甲烷5 mL,以氢气置换3次,充入氢气至压力为1 MPa,置于恒温加热磁力搅拌器中,搅拌速度为800 r/min,反应温度为40~100℃,反应时间为1~12 h。反应结束后,离心将催化剂和反应混合物分离,取液体混合物进行气相色谱(GC)分析。反应物(苯酚)和产物(环己酮和环己醇)采用GC-7900型气相色谱(FID检测器)进行分析,色谱柱型号为FFAP毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.5 μm),采用面积归一化法定量分析。苯酚转化率以及环己酮(环己醇)选择性计算式分别为:

$$\text{苯酚转化率} = \frac{\text{反应已转化的苯酚的物质的量}}{\text{反应加入的苯酚的物质的量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{环己酮(环己醇)选择性} = \frac{\text{环己酮(环己醇)的物质的量}}{[\text{环己酮的物质的量} + \text{环己醇的物质的量}]} \times 100\% \quad (2)$$

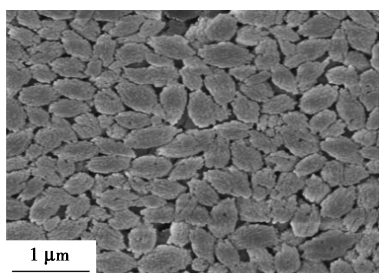
2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

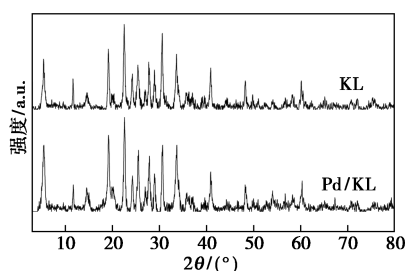
2.1.1 XRD及SEM分析

制备的KL分子筛由纳米小颗粒堆积而成,呈椭球状,粒径为500 nm,如图1(a)所示,分子筛改性后以及负载钯后的催化剂形貌及尺寸同之前相比未有明显改变,依然为纳米级椭球状晶粒。KL分子筛以及Pd/KL催化剂的XRD谱图如图1(b)所示。标准L型分子筛特征峰在 $2\theta = 5.6、19.3、22.7、25.6、28、29.1、30.7^\circ$ 出现^[19],从图1(b)中可以看出,样品均出现归属于L型分子筛特征峰,说明催化剂载体在负载钯纳米颗粒的过程中,未对分子筛自身结构造成破坏,晶型在负载钯的前后没有发生改变,依然保持完整。而且,XRD谱图中没有观察到金属钯物种的特征衍射峰,说明钯纳米颗粒负载

量较低且分散性良好。



(a) KL 分子筛 SEM 图



(b) 各催化剂样品的 XRD 谱图

图 1 KL 分子筛的 SEM 图及各催化剂样品的 XRD 谱图

2.1.2 BET 分析

各分子筛样品的孔结构参数如表 1 所示。从表 1 可以看出, KL、HKL-1、HKL-2 的 BET 比表面积分别为 332.2、360.0、399.3 m^2/g 。经过离子交换后的分子筛 BET 比表面积、孔容均有所增加,且 HKL-1 和 HKL-2 分子筛样品微孔表面积较改性之前增加,原因是因为 KL 分子筛中 K 的存在堵塞了分子筛中的部分孔道,离子交换后使孔道疏通导致比表面积增加。

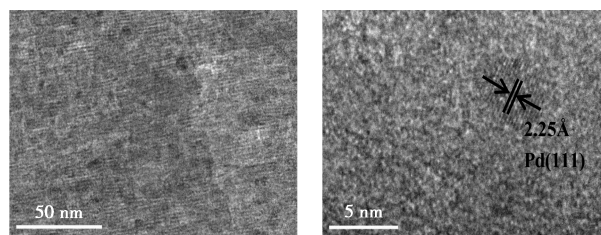
表 1 不同分子筛样品的孔结构参数

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
	BET	微孔	介孔	
KL	332.2	228.8	103.4	0.309
HKL-1	360.0	249.7	110.3	0.349
HKL-2	399.3	291.9	107.4	0.351

2.1.3 TEM 分析

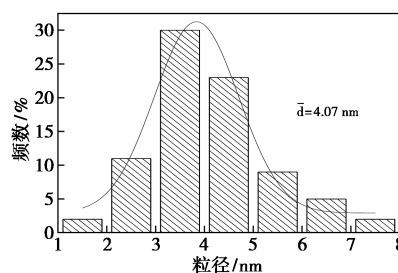
金属活性中心颗粒的大小以及均匀分散程度对苯酚加氢催化性能有重要的影响。Pd/KL 催化剂的 TEM 图片、局部放大的 HRTEM 图及 Pd 纳米颗粒的粒径分布如图 2 所示。从图 2(a)可以看出, Pd 纳米颗粒(图中黑色颗粒)均匀的分散在催化剂载体表面,没有出现明显的团聚现象,这与 XRD 的结论保持一致。图 2(c)为 Pd 纳米颗粒的粒径统计分布图,经过统计 Pd 纳米颗粒的粒径大致分布在 1~

8 nm,平均粒径为 4.07 nm。



(a) Pd/KL 催化剂的 TEM 图

(b) Pd/KL 催化剂局部放大的 HRTEM 图



(c) Pd 纳米颗粒粒径分布图

图 2 Pd/KL 催化剂的 TEM 图、局部放大的 HRTEM 图及 Pd 纳米颗粒粒径分布图

2.2 催化剂性能评价

2.2.1 不同载体及载体性质对催化性能的影响

不同载体制备的 Pd 负载型催化剂对苯酚加氢反应的催化性能如表 2 所示。与文献中已报道的其他载体如 Al_2O_3 、C 制备的 Pd 催化剂相比^[20],以 KL 分子筛为载体的催化剂表现出优异的催化性能。此外,选取 NaY 分子筛作为载体制备 Pd 负载催化剂,实验表明,较传统的 Pd/NaY 催化剂相比, Pd/KL 催化剂的苯酚转化率和环己酮选择性更高。在相同的反应条件下,以 Pd/NaY 为催化剂,苯酚转化率只有 50.1%,环己酮选择性达到 89.3%;而使用 Pd/KL 催化剂时,苯酚已接近完全转化,此时环己酮选择性可以达到 94.4%。实验过程中产物只有环己酮和环己醇生成,未检测到其他产物。

表 2 载体对催化性能的影响

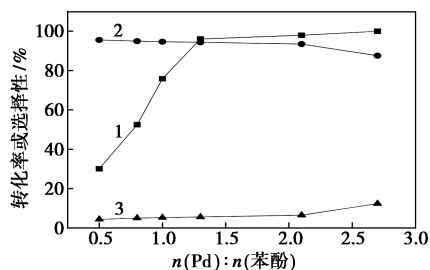
序号	催化剂	K 质量 分数/% ^①	Pd 负载 量/% ^①	苯酚转 化率/%	产物选择性/%	
					环己酮	环己醇
1	Pd/NaY	—	1.5	50.1	89.3	10.7
2	Pd/KL	16.7	1.5	96.1	94.4	5.6
3	Pd/HKL-1	13.7	1.4	55.9	93.0	7.0
4	Pd/HKL-2	8.2	1.4	39.3	93.8	6.2
5	KL	16.7	—	0	0	0

注:①K 和 Pd 的质量分数通过 ICP-AES 测定。反应温度为 60℃,氢气压力为 1 MPa,反应时间为 6 h,催化剂 $n(\text{Pd})/n(\text{苯酚})=1.3\%$ 。

为了进一步表明载体碱性对催化性能的影响,将 KL 分子筛进行 1~2 次离子交换,脱除部分 K 以降低分子筛碱度。实验表明,以 Pd/HKL 为催化剂,反应活性明显降低,1 次交换后,转化率从 96.1% 降为 55.9%;2 次交换后,苯酚仅转化 39.3%。碱性位点可以增加钯周围的电子云密度,能够更有效地活化氢原子,从而提高反应的催化活性^[21]。实验也证实了碱度的降低直接导致了反应活性的降低。然而,离子交换后产物中环己酮的选择性并没有发生明显变化,均可以达到 93% 以上。这是因为 KL 分子筛中只有部分 K 可以被交换^[22],所以分子筛骨架中仍存在 K,而 K 的存在降低了载体的酸性,致使在离子交换后仍保持较高的环己酮选择性。研究表明,当载体表面呈碱性时,苯酚以非共平面方式吸附,此时反应活性以及产物中环己酮选择性较高;反之,当催化剂表面呈酸性时,苯酚以共平面方式吸附,更容易生成环己醇^[23]。因此,碱性的 KL 分子筛作为催化剂载体有利于产物环己酮的生成。

2.2.2 催化剂摩尔比对催化性能的影响

不同的催化剂摩尔比下苯酚加氢反应的转化率及选择性如图 3 所示。由图 3 可以看出,以 Pd/KL 为催化剂,在反应温度为 60℃、氢气压力为 1 MPa 的反应条件下,催化剂中 Pd 与原料中苯酚的摩尔比在 0.5%~3% 的范围内均可以保持较高的环己酮选择性,产物中环己酮的比例达到 87% 以上。但是,由于 Pd/苯酚摩尔比较低时,可提供给反应的活性位点较少,导致反应转化率较低;随着 Pd/苯酚摩尔比增加,反应活性逐渐增加,当 Pd/苯酚摩尔比为 1.3%~2.7% 时,在实验范围内,反应均达到较高的苯酚转化率以及环己酮选择性。



1—苯酚转化率;2—环己酮选择性;3—环己醇选择性

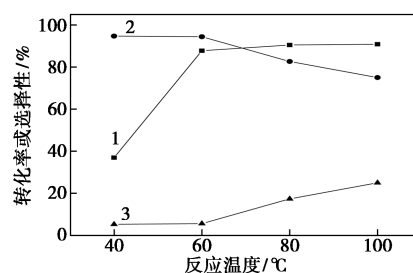
图 3 催化剂摩尔比对催化性能的影响

注:反应温度为 60℃,氢气压力为 1 MPa,反应时间为 6 h。

2.2.3 反应温度对催化性能的影响

以 Pd/KL 为催化剂,探究反应温度对苯酚加氢反应催化性能的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可

以看出,反应温度对该反应是一个关键的影响因素,Pd/KL 催化剂在较温和的反应条件下表现出较高的苯酚转化率以及环己酮选择性。反应温度为 40℃ 时,苯酚转化率只有 40.5%,随着反应温度的升高,转化率逐渐增加;反应温度达到 60℃ 时,苯酚基本完全转化,此时产物中环己酮选择性为 94.4%。但是,当继续升高反应温度时,产物中环己醇/环己酮的比例明显增加。这是由于温度的升高可增加有效利用的催化剂活性中心数目,虽然有利于苯酚加氢反应的进行,但同时也会导致环己酮未及及时从催化剂载体表面脱附,继而进一步加氢生成环己醇。此外,随着反应温度的升高,反应速率明显加快,有利于缩短反应时间。



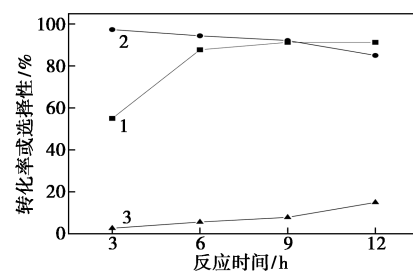
1—苯酚转化率;2—环己酮选择性;3—环己醇选择性

图 4 反应温度对催化性能的影响

注:氢气压力为 1 MPa,反应时间为 6 h,催化剂 $n(\text{Pd})/n(\text{苯酚}) = 1.3\%$ 。

2.2.4 反应时间对催化性能的影响

反应时间对苯酚加氢反应催化性能的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,反应进行到 3 h 时,苯酚转化率为 60%,大部分反应产物为环己酮,只有少量环己醇生成。随着反应的逐渐延长,转化率逐渐增加,反应进行至 9 h 时,苯酚已经完全转化,但此时产物中环己酮的选择性稍有降低。继续延长至 12 h,此时环己醇的选择性明显增加。因此,若要保证反应同时有较高的转化率 (>90%) 和较高的环己



1—苯酚转化率;2—环己酮选择性;3—环己醇选择性

图 5 反应时间对催化性能的影响

注:反应温度为 60℃,氢气压力为 1 MPa,催化剂 $n(\text{Pd})/n(\text{苯酚}) = 1.3\%$ 。

酮选择性 (>85%), 需要在适宜的时间内进行苯酚加氢反应。

产物环己酮的选择性随着反应时间的增加而降低, 主要是因为苯酚加氢是一个连续加氢的反应^[24], 苯酚首先加氢生成烯醇中间体, 该产物不稳定很快继续加氢生成环己酮, 环己酮会进一步加氢生成环己醇, 具体路径如图 6 所示。实验结果也表明, 在 Pd/KL 催化剂的催化作用下, 苯酚未直接加氢生成环己醇, 而是由环己酮进一步加氢生成环己醇。因此, 当反应开始进行时产物中几乎只有环己酮生成, 随着时间的延长, 部分环己酮容易转化成环己醇, 导致其选择性降低。

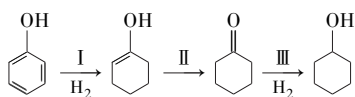


图 6 苯酚加氢反应路径

3 结论

以纳米级 KL 分子筛为载体, 负载钯制备了 Pd/KL 催化剂, 催化剂载体表面钯纳米颗粒粒径均一、分散性良好。该催化剂应用于苯酚选择性加氢反应中, 由于 KL 分子筛载体的特殊结构和碱性位点, 使该反应的催化活性和产物环己酮选择性大大提高。在适宜的反应条件下 (反应温度为 60℃、反应压力为 1 MPa) 反应 6 h, 苯酚转化率达到 96.1%, 环己酮的选择性可以达到 94.4%, 仅有少量环己醇生成。

参考文献

- [1] Dodgson I, Griffin K, Barberis G, *et al.* Low cost phenol to cyclohexanone process [J]. *Chemistry & Industry*, 1989, 24: 830-833.
- [2] Sakthivel A, Selvam P. Mesoporous (Cr) MCM-41: A mild and efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of cyclohexane [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 211(1): 134-143.
- [3] Xu L X, He C H, Zhu M Q, *et al.* Surface stabilization of gold by sol-gel post-modification of alumina support with silica for cyclohexane oxidation [J]. *Catal Commun*, 2008, 9(5): 816-820.
- [4] Liu L, Li Y, Wei H, *et al.* Ionothermal synthesis of zirconium phosphates and their catalytic behavior in the selective oxidation of cyclohexane [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(12): 2206-2209.
- [5] 项益智, 李小年. 苯酚液相原位加氢合成环己酮和环己醇 [J]. *化工学报*, 2007, 58(12): 3041-3045.
- [6] Zhao C, Song W, Lercher J A. Aqueous phase hydroalkylation and hydrodeoxygenation of phenol by dual functional catalysts comprised of Pd/C and H/La-BEA [J]. *ACS Catal*, 2012, 2(12): 2714-2723.
- [7] Xiang Y, Kong L, Xie P, *et al.* Carbon nanotubes and activated carbons supported catalysts for phenol in situ hydrogenation: Hydrophobic/hydrophilic effect [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(6): 2197-2203.
- [8] Nelson N C, Manzano J, Sadow A D, *et al.* Selective hydrogenation of phenol catalyzed by palladium on high-surface-area ceria at room temperature and ambient pressure [J]. *ACS Catal*, 2015, 5(4): 2051-2061.
- [9] 马汉云, 丰峰, 赵佳, 等. 负载型钯催化剂在选择加氢反应中的应用 [J]. *化工生产与技术*, 2014, 21(4): 32-40.
- [10] Zhu J F, Tao G H, Liu H Y, *et al.* Aqueous-phase selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over soluble Pd nanoparticles [J]. *Green Chem*, 2014, 16(5): 2664-2669.
- [11] 徐雷金, 孔令鸟, 赵瑞强. 负载型 Pd 催化剂催化苯酚原位加氢反应研究 [J]. *浙江化工*, 2018(6): 25-28.
- [12] 朱俊华, 丁洁莲, 曾崇余. 载体对 Pd 催化剂催化苯酚加氢制环己酮性能的影响 [J]. *催化学报*, 2007, 28(5): 441-445.
- [13] Liu H, Jiang T, Han B, *et al.* Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd-Lewis acid catalyst [J]. *Science*, 2009, 326(5957): 1250-1252.
- [14] Morales J, Hutcheson R, Noradoun C, *et al.* Hydrogenation of phenol by the Pd/Mg and Pd/Fe bimetallic systems under mild reaction conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(13): 3071-3074.
- [15] 程岭. Pd 基催化剂上氯苯酚加氢脱氯和苯酚选择性加氢反应的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [16] Zhang D, Guan Y, Hensen E J M, *et al.* Porous MOFs supported palladium catalysts for phenol hydrogenation: A comparative study on MIL-101 and MIL-53 [J]. *Catal Commun*, 2013, 41(21): 47-51.
- [17] Wang Y, Yao J, Li H, *et al.* Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over a Pd@ carbon nitride catalyst in aqueous media [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2362-2365.
- [18] Scire S, Minicò S, Crisafulli C. Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over supported Pd and Pd-Ca catalysts: An investigation on the influence of different supports and Pd precursors [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2002, 235(1): 21-31.
- [19] 尹晓燕, 初乃波, 赵庆宇, 等. L 沸石合成及其影响因素的研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2008, 4: 791-795.
- [20] Zhao M, Shi J, Hou Z. Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone in water over Pd catalysts supported on Amberlyst-45 [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(2): 234-239.
- [21] Neri G, Visco A M, Donato A, *et al.* Hydrogenation of phenol to cyclohexanone over palladium and alkali-doped palladium catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 1994, 110(1): 49-59.
- [22] Ohgushi T, Matsuo T, Satoh H, *et al.* Cation distribution in KH-L zeolite prepared through ion-exchange with TMA ion [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 117: 472-477.
- [23] Scire S, Crisafulli C, Maggiore R, *et al.* FT-IR characterization of alkali-doped Pd catalysts for the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone [J]. *Appl Surf Sci*, 1996, 93(4): 309-316.
- [24] Li H, Liu J, Xie S, *et al.* Vesicle-assisted assembly of mesoporous Ce-doped Pd nanospheres with a hollow chamber and enhanced catalytic efficiency [J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(20): 3235-3241. ■