

Ce 掺杂量对负载型 Co/ZrO₂ 催化剂 甲烷催化燃烧性能的影响

王博磊, 张晶, 钟和香, 王泽昱, 王娟, 王鹤臻, 李夺, 潘立卫*
(大连大学环境与化学工程学院, 辽宁大连 116622)

摘要:采用反向微乳法制备了 Co/Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ} (x 为 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 催化剂, 探究了构建的微乳液体系中不同 Ce 组分的质量分数对甲烷催化燃烧活性的影响。对系列催化剂进行了 XRD、BET、H₂-TPR、SEM 等分析手段的表征及催化剂的活性测试。结果表明, 在催化剂 Co/ZrO₂ 中掺杂适量的 Ce 增大了比表面积, 促进了 Co 的高度分散, 形成了均相的 Ce-Zr-O 固溶体, 且 Co 的相关物种也进入固溶体内部, 形成了 Co-Ce-Zr-O 三元混合固溶体。Ce 的掺杂显著降低了 Co/ZrO₂ 催化剂的起燃温度, 且甲烷的转化率随 Ce 掺杂质量分数的增加呈现先升高后降低的趋势; 存在最佳掺杂量 (x = 0.3), 此时催化剂 Co/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_{2-δ} 具有最高的催化活性, 起燃温度 (T_{10%}) 为 340℃, 完全转化温度 (T_{90%}) 为 500℃。

关键词: 甲烷; 催化燃烧; 催化剂; Ce-Zr-O 固溶体; Ce 掺杂

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)12-0151-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.031

Effect of Ce doping content on catalytic performance of supported Co/ZrO₂ catalysts for combustion of methane

WANG Bo-lei, ZHANG Jing, ZHONG He-xiang, WANG Ze-yu, WANG Juan,
WANG He-zhen, LI Duo, PAN Li-wei*

(College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: A series of Co/Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ} (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) catalysts are synthesized via reverse microemulsion method. The effect of different Ce contents in the microemulsion system on the performance of the prepared catalysts in catalyzing methane combustion is investigated. The catalysts are characterized by XRD, BET, H₂-TPR and SEM, and their catalytic activities are tested. Results demonstrate that appropriate amount of Ce additives in the catalysts increases the specific surface area of the catalysts and reduces the grain size, which is favorable to the formation of homogeneous Ce-Zr-O solid solution, and Co species also enter the solid solution to form Co-Ce-Zr-O ternary mixed solid solution. Therefore, Ce doping reduces significantly the ignition temperature of Co/ZrO₂ catalyst. As Ce content increases, the conversion of methane increases first and decreases then. So there exists an optimal doping content (x = 0.3), at which, the catalyst Co/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_{2-δ} has the highest catalytic activity, with the lowest ignition temperature (T_{10%}) of 340℃, and the complete conversion temperature (T_{90%}) of 500℃.

Key words: methane; catalytic combustion; catalyst; Ce-Zr-O solid solution; Ce-doped

天然气(CH₄)储量丰富,主要存在于油田和天然气田,也有少量出于煤层,与其他矿物燃料相比,具有燃烧产物清洁无污染、热值较高等优点^[1],是目前使用最普遍的洁净能源。但目前甲烷的燃烧和排放方面还存在着诸多问题亟待解决。大气中的甲烷主要来自工业废气、天然气发动机尾气和乏风瓦斯,通常这些含有低浓度甲烷的混合气体难以被处理导致其回收利用率极低^[2],大量低浓度甲烷直接排放到空气中造成了严重的温室效应。其次,由于甲烷有着较高的碳氢键键能,活化通常需要较高的能量,采用传统的火焰燃烧方式难以将其充分燃烧,且燃烧温度过高不但会带来 CO、NO_x 等有害气

体^[3-4],还存在耗能过高的巨大弊端。因此研制出在低温区下实现甲烷高效燃烧的催化剂就成为了研究天然气利用的热点之一。

催化燃烧被公认为是具有较低起燃温度、高能量利用率且近零污染物排放等优势的理想燃烧方式。在传统的众多催化剂中,活性组分以 Pb、Pt 为代表的贵金属催化剂在低温区催化性能表现极佳^[5-6],但由于其价格昂贵、易烧结,且其变质和磨损会产生较多的有毒污染物^[7],限制其广泛应用。因此,相对廉价的过渡金属氧化物如 MnO_x、CuO_x、FeO 和 Co₃O₄ 已逐渐成为贵金属的潜在替代物^[8-9]。特别是钴氧化物(Co₃O₄)在甲烷催化燃烧

收稿日期:2020-02-19;修回日期:2020-10-20

基金项目:辽宁省教育厅项目(L2019609);大连市杰出青年科技项目(2018RJ09)

作者简介:王博磊(1995-),男,硕士研究生,研究方向为催化反应工程,1511253194@qq.com;潘立卫(1974-),男,博士,教授,研究方向为催化反应工程,通讯联系人,panliwei@dlu.edu.cn。

中具有优异的催化活性^[10-12], McCarthy 等^[13]发现负载型单金属氧化物催化剂在甲烷燃烧中的活性遵循 $\text{CO}_3\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{NiO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的顺序。但高温煅烧会使负载型 Co 基催化剂的晶粒烧结, 导致反应活性降低。因此, 选择合适的催化剂载体并使其与活性中心通过强相互作用抑制活性组分晶粒的烧结显得至关重要^[14]。常用的催化剂载体有 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 和 ZrO_2 等^[15-16]。其中, ZrO_2 的加入可以提高材料的热稳定性和抗烧结性, 其作为一种很有前途的载体和促进剂得到了广泛的研究^[17-18]。然而, 制备的 Co/ZrO_2 催化剂并没有展现出优良的催化活性。过渡金属 La ^[19]、 Nd ^[20]、 Ce ^[21-22] 等的加入可以有效地提高低温催化活性。铈因其独特的储氧能力和表面还原性而在各种催化过程中作为掺杂剂而备受青睐^[23]。 CeO_2 萤石结构中的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 能够快速可逆地转变, 有利于氧分子在其表面的吸附和活化。Madier Y 等^[24]和 Jose Gutierrez Ortiz 等^[25]发现 Zr^{4+} 取代 CeO_2 立方晶格中的 Ce^{4+} 能够形成均匀的固溶体。因此, 掺杂适量的 Ce 有助于获得 Ce-Zr-O 固溶体结构^[26-27], 从而在催化反应中进一步提升反应活性且提高热稳定性^[28]。

对于各种各样的 Ce-Zr-O 固溶体催化剂在催化燃烧 VOCs 的反应中已得到广泛的应用^[29-30], 但基于反相微乳液法制备的 Co-Ce-Zr 三元混合固溶体催化剂用于甲烷催化燃烧的研究甚少。笔者主要在催化剂制备过程中调控微乳液体系中 Ce 组分的质量分数来获取最佳的掺杂量, 从而优化出催化剂制备的最佳工艺条件。并利用 XRD、BET、 H_2 -TPR、TEM 等表征手段对其理化性质和表面形貌等进行了表征及分析。

1 实验部分

1.1 前驱体的制备

采用反相微乳液法制备 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 载体 ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)。将一定原子质量比的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 盐溶液和环己烷混合, 加入表面活性剂 NP-10 和助表面活性剂正己醇, 机械搅拌至混合物澄清, 向溶液中缓慢加入适宜浓度的氨水, 待其完全反应后静置一段时间, 加入足量的乙醇 (作为破乳剂) 搅拌数秒破乳; 静置分层后, 取下层乳液, 抽滤或离心分离; 经洗涤、干燥、焙烧得到催化剂前驱体 ZrO_2 、 $\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ 。

1.2 $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂的制备

采用等体积浸渍法合成了 $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 系列催化剂。首先对微乳液法制备的复合金属氧化物前驱体的吸水率进行测定, 根据测定结果计算所需浸渍液的体积, 配制一定浓度的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。将 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 前驱体加入浸渍液中, 充分搅拌至其黏性。混合物在 110°C 下干燥 12 h, 经玛瑙研钵研磨后再通过程序升温煅烧, 得到 Co 质量分数为 10% 的催化剂 Co/ZrO_2 、 $\text{Co}/\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Co}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Co}/\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Co}/\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Co}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ 。

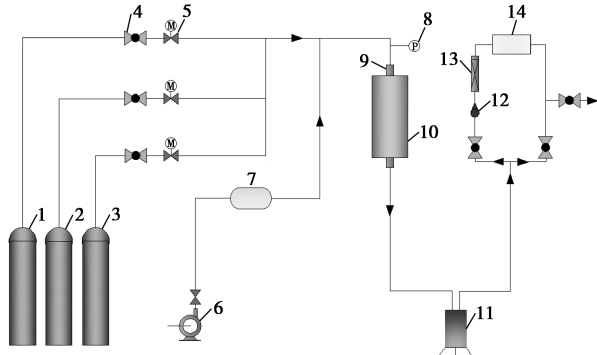
1.3 催化剂的表征

粉末 X 射线衍射 (XRD) 分析是在日本理学株式会社生产的 SmartLab 9 kW X 射线衍射仪上进行。辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 管电压为 45 kV, 管电流为 30 mA, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 扫描范围 2θ 为 $10\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 步进角度为 0.001° 。 H_2 -TPR 分析测试在美国康塔公司生产的 Chem BET Pulsar TPR/TPD 型表面吸附仪上完成。首先将一定质量的样品在 573 K 下用 He 气吹扫 30 min, 冷却到 323 K 后, 将气路切换为 10% $\text{H}_2/90\%$ Ar 混合气, 待 TCD 基线稳定后, 在此混合气下以 $5 \text{ K}/\text{min}$ 的速率升温至 1 123 K, 并以 TCD 的响应值表示耗氢量。比表面积和孔结构的测定在美国康塔公司生产的 NOVA-4200e 型全自动比表面积和孔径分析仪上进行。样品首先在 300°C 下抽真空处理 3 h, 然后在液氮温度下进行 N_2 吸附实验。用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算样品的比表面积, 用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法估算样品的总孔体积和平均孔径。扫描电子显微镜 (SEM) 的表征在日本日立公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜下进行, 其工作电压为 5.0 kV。

1.4 催化剂性能评价

催化剂的性能测试实验在实验室自主研发的催化剂评价装置上进行, 如图 1 所示, 目标反应在立式固定床反应器的石英管 (内径 12 mm) 中进行。称量 50 mg 上述催化剂, 用 5% H_2 -95% N_2 的混合气体在 400°C 还原 5 h。然后导入反应原料气甲烷和空气。空速 WHSV (以甲烷计) 为 $3000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 甲烷空气体积比 $V(\text{CH}_4):V(\text{Air}) = 1:12$ 。测试温度区域为 $300\sim 500^\circ\text{C}$, 每隔 40°C 进行 1 次分析。产物组成由岛津 GC-2014 型气相色谱装置在线分析, 以 Ar 为载气, 热导池检测器 (TCD) 检测, 甲烷的转化率计算式为:

转化率(%) = $[(\text{[CH}_4\text{]}_{\text{in}} - \text{[CH}_4\text{]}_{\text{out}}) / \text{[CH}_4\text{]}_{\text{in}}] \times 100\%$
 式中: $[\text{CH}_4]_{\text{in}}$ 和 $[\text{CH}_4]_{\text{out}}$ 分别为反应前后所测CH₄的进出口浓度。



1—氢气瓶;2—氩气瓶;3—甲烷气瓶;4—球阀;5—质量流量计;
 6—微量泵;7—蒸发器;8—压力表;9—石英管;10—加热炉;
 11—冷凝器;12—转子流量计;13—干燥器;14—气相色谱仪

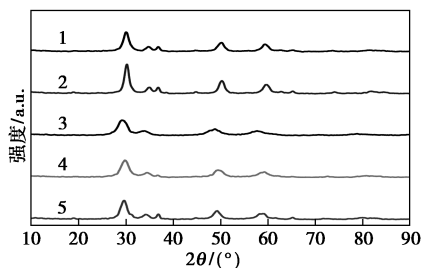
图1 催化剂评价装置

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD

Co/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 中可以看出,Co/Ce_xZr_{1-x}O₂ 系列催化剂的 4 个衍射峰分别对应于 CeO₂ 的面心立方萤石结构(JCPDs No. 34-0394)的(111)、(200)、(220)和(311)晶面^[31],表明 Zr⁴⁺通过替代宿主离子直接进入 CeO₂ 晶格中形成了 Ce-Zr-O 固溶体^[32]。但当 Ce 的掺杂质量分数不足或过多时,能观察到微弱的四方相 ZrO₂ 的特征峰。随着 Ce 掺杂量的增加,观察到的所有特征峰都略微向低 2θ 值移动。其原因是 Zr⁴⁺ ($r = 0.084 \text{ nm}$) 的离子半径小于 Ce⁴⁺ ($r = 0.097 \text{ nm}$),当 Zr⁴⁺ 部分取代 Ce⁴⁺ 时,萤石结构会产生不同程度的晶格收缩和缺陷,导致晶格参数增大。且晶格缺陷会导致更多的活性位点,有利于提高催化活性^[33]。此外,当 Ce 掺杂质量分数不足 ($x =$



1— $x=0.1$;2— $x=0.2$;3— $x=0.3$;4— $x=0.4$;5— $x=0.5$

图2 Co/Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ}系列催化剂的XRD图谱

0.1,0.2)或过多($x=0.5$)时还存在 ZrO₂ 的微弱衍射峰。另一方面,Co/Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ} 样品中未检测到 Co 相,推断 Co 的相关物种已完全融入 CeO₂ 晶格中,形成 Co-Ce-Zr-O 混合固溶体,或是其在载体表面高度分散,形成了在 XRD 检测限以下的晶粒尺寸。

2.1.2 BET 分析

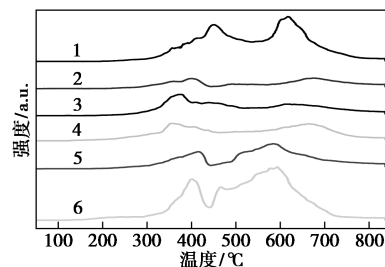
样品的比表面积(S_{BET})、孔体积(V_p)和平均孔径(D_p)如表 1 所示。由表 1 中可以看出,微乳法制备的系列 Ce 掺杂的 Co/Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ} 催化剂的比表面积大于 80 m²/g,表明通过构建微乳液体系制备的纳米级催化剂具有较大的比表面积。在 Co/ZrO₂ 中掺杂 Ce 后比表面积明显增加,孔体积和平均孔径也相应地增大,且随 Ce 质量分数的增加,比表面积呈上升趋势,表明比表面积的增加对催化剂的催化活性有促进作用,但催化活性不会随比表面积的增加而持续提高,两者并未呈现明显的相关性。

表1 Co/Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ}系列催化剂的
比表面积、孔体积及孔径

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (mL·g ⁻¹)	孔径/ nm
Co/ZrO ₂	77.8	0.1021	6.49
Co/Ce _{0.1} Zr _{0.9} O _{2-δ}	82.6	0.1404	8.37
Co/Ce _{0.2} Zr _{0.8} O _{2-δ}	85.1	0.1672	8.20
Co/Ce _{0.3} Zr _{0.7} O _{2-δ}	87.4	0.1745	8.16
Co/Ce _{0.4} Zr _{0.6} O _{2-δ}	88.3	0.1792	8.14
Co/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O _{2-δ}	90.3	0.1846	8.07

2.1.3 H₂-TPR 表征

Co/Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ} 系列催化剂的 H₂-TPR 图谱如图 3 所示。



1— $x=0$;2— $x=0.1$;3— $x=0.2$;4— $x=0.3$;5— $x=0.4$;6— $x=0.5$

图3 Co/Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ}系列催化剂的H₂-TPR图谱

由图 3 中可以看出,催化剂 Co/ZrO₂ ($x=0$) 在 450°C 左右有较强的还原峰,添加 Ce 后还原峰明显向低温移动,这是由于 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 可以实现快速可逆的相互转化,提高晶格氧的迁移速率,大幅度提高催化剂的反应活性。而且还原峰温度随 Ce 质量分数

的增加呈现先左移后右移的趋势, 催化剂 $\text{Co}/\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.3$) 具有最低的还原峰温度 (360°C), 这归因于适量 Ce 的添加有利于 Zr^{4+} 进入 CeO_2 晶格中形成 Ce-Zr-O 固溶体, 形成更多的晶格缺陷, 从而产生更多的活性位点, 提高了催化剂的储放氧能力, 使还原温度进一步降低。然而过量的 Ce 添加反而会覆盖活性位点, 不利于降低催化剂的起燃温度。

2.1.4 SEM 表征

$\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 催化剂的 SEM 照片如图 4 所示。由图 4 中可以看出, Co/ZrO_2 催化剂呈现出明显的团聚现象, 大量细小的晶体颗粒粘附在大团块上, 表面无明显的孔道。而由于 Ce 的添加, 催化剂表面的形貌发生了显著变化, 团聚现象基本消失, 晶粒之间出现空隙。其次, 随着 Ce 质量分数的增加, 晶粒平均粒径呈现出先增大后减小的趋势, 在铈锆质量比为 3:7 时晶粒尺寸最为均匀且孔隙率最大, 晶粒分散性最好, 证实在该铈锆质量比下最有利于形成 Ce-Zr-O 固溶体。但随着 Ce 质量分数的进一步增大, 晶粒间又存在较为明显的聚集现象, 分散度随之降低, 表明过量的掺杂剂并不能达到更高的结晶度, 不利于 Ce-Zr-O 固溶体的形成。

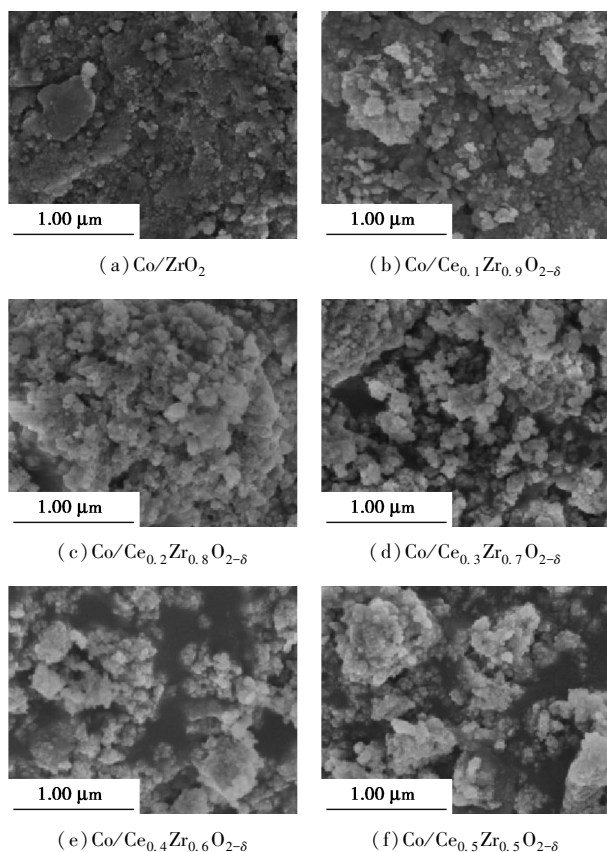
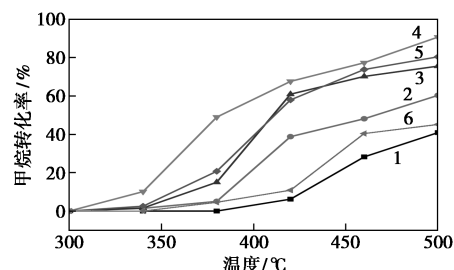


图 4 $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 系列催化剂的 SEM 图

2.2 催化剂性能测试

不同 Ce 质量分数的 $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 催化剂的催化燃烧甲烷的转化率曲线如图 5 所示。



1— Co/ZrO_2 ; 2— $\text{Co}/\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$; 3— $\text{Co}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$; 4— $\text{Co}/\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$; 5— $\text{Co}/\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$; 6— $\text{Co}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$

图 5 $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 系列催化剂催化燃烧甲烷的反应活性

从图 5 中可以看出, Co/ZrO_2 的催化反应活性较差, 而 Ce 的添加明显提高了反应活性。且甲烷的转化率随 Ce 质量分数的增加呈现先升高再降低的趋势, 存在 1 个最佳的 Ce 掺杂质量分数, 即催化剂 $\text{Co}/\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$ 拥有最高的反应活性和甲烷转化率, 起燃温度为 340°C , 完全转化温度为 500°C 。证明铈锆固溶体结构的形成也存在 1 个最佳的铈锆质量比, 铈锆质量比为 3:7 时形成的固溶体具有最好的氧化还原能力。

3 结论

采用反向微乳法制备了一系列不同 Ce 掺杂质量分数的 $\text{Co}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 催化剂, Ce 的添加明显降低了催化剂 Co/ZrO_2 催化燃烧甲烷反应的起燃温度, 且甲烷转化率随 Ce 的掺杂质量分数的增加呈现先升高再降低的趋势。通过一系列表征发现, Ce 的掺杂增加了催化剂的比表面积, 降低了催化剂的晶粒尺寸, 使得 Co 在载体表面高度分散。 Zr^{4+} 进入了 CeO_2 晶格中形成了 Ce-Zr-O 固溶体结构, 且 Co 的物种也进入了固溶体内部。在合成的 Co-Ce-Zr-O 三元混合固溶体中存在大量的晶格缺陷, 使得氧的迁移速率极大地增加, 故催化剂在低温区有出色的催化性能。通过对比实验筛选出了最佳的 Ce 添加质量分数 ($x=0.3$) 和最优催化剂 $\text{Co}/\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$, 其 $T_{10\%}$ 和 $T_{90\%}$ 分别为 340°C 和 500°C 。

参考文献

[1] Raul M, Leslie M, Israel D, et al. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2015,

- 14(4):727-759.
- [2] Su S, Beath A, Guo H, *et al.* An assessment of mine methane mitigation and utilisation technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31(2):123-170.
- [3] Chen J H, Zhang X Y, Arandiyani H, *et al.* Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2013, 201:12-18.
- [4] Liotta L F, Di Carlo G, Pantaleo G, *et al.* Honeycomb supported Co₃O₄/CeO₂ catalyst for CO/CH₄ emissions abatement: Effect of low Pd-Pt content on the catalytic activity[J]. *Catalysis Communication*, 2007, 8(3):299-304.
- [5] Gelin P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2002, 39(1):1-37.
- [6] 皮冬. Pd基催化剂的低浓度甲烷催化燃烧实验研究[D]. 北京: 中国科学技术大学, 2016.
- [7] Gómez B, Gómez M, Sanchez J L, *et al.* Platinum and rhodium distribution in airborne particulate matter and road dust[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 269(1/3):131-144.
- [8] Choudhary T V, Banerjee S, Choudhary V R. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes[J]. *Applied Catalysis A General*, 2002, 234(1/2):1-23.
- [9] Gonzalez-Prior J, Lopez-Fonseca R, Gutierrez-Ortiz J I, *et al.* Oxidation of 1,2-dichloroethane over nanocube-shaped Co₃O₄ catalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 199:384-393.
- [10] Wang Q, Peng Y, Fu J, *et al.* Synthesis, characterization, and catalytic evaluation of Co₃O₄/γ-Al₂O₃ as methane combustion catalysts: Significance of Co species and the redox cycle[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 168-169:42-50.
- [11] Hoflund G B, Li Z H. Surface characterization study of a Pd/Co₃O₄ methane oxidation catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253:2830-2834.
- [12] Liotta L F, Carlo G D, Pantaleo G, *et al.* Co₃O₄/CeO₂ and Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂ composite catalysts for methane combustion: Correlation between morphology reduction properties and catalytic activity[J]. *Catalysis Communication*, 2005, 6:329-336.
- [13] McCarthy J G, Chang Y F, Wong V L, *et al.* Kinetics of high temperature methane combustion by metal oxide catalysts[J]. *Preprints-American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry*, 1997, 42(1):158-162.
- [14] Aellach B, Ezzamarty A, Leglise J, *et al.* Calcium-deficient and stoichiometric hydroxyapatites promoted by cobalt for the catalytic removal of oxygenated volatile organic compounds[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 135:197-206.
- [15] Zabilskiy M, Djinović P, Tchernychova E, *et al.* Nanoshaped CuO/CeO₂ materials: Effect of the exposed ceria surfaces on catalytic activity in N₂O decomposition reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5:5357-5365.
- [16] Yang W, Li D, Xu D, *et al.* Effect of CeO₂ preparation method and Cu loading on CuO/CeO₂ catalysts for methane combustion[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, 18:458-466.
- [17] Park J H, Cho J H, Kim Y J, *et al.* Hydrothermal stability of Pd/ZrO₂ catalysts for high temperature methane combustion[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 160-161:135-143.
- [18] Guerrero S, Araya P, Wolf E E. Methane oxidation on Pd supported on high area zirconia catalysts[J]. *Applied Catalysis A General*, 2006, 298:243-253.
- [19] Wang Q Y, Li G F, Zhao B, *et al.* The effect of Nd on the properties of Ceria-Zirconia solid solution and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst for gasoline engine exhaust reduction[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 189(1/2):150-157.
- [20] Dong F, Tanabe T, Suda A, *et al.* Investigation of the OSC performance of Pt/CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ catalysts by CO oxidation and ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange reaction[J]. *Chem Eng Sci*, 2008, 63(20):5020-5027.
- [21] Li S, Hao Q, Zhao R, *et al.* Highly efficient catalytic removal of ethyl acetate over Ce/Zr promoted copper/ZSM-5 catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285:536-543.
- [22] Dou B, Li S, Liu D, *et al.* Catalytic self-sustained combustion of toluene and reaction pathway over Cu_xMn_{1-x}Ce_{0.75}Zr_{0.25}/TiO₂ catalysts[J]. *RSC Advances*, 2019, 9:66-74.
- [23] Bueno-López A, Krishna K, Makkee M, *et al.* Active oxygen from CeO₂ and its role in catalysed soot oxidation[J]. *Catalysis Letters*, 2005, 99:203-205.
- [24] Madier Y, Desecorme C, Le Govic A M. Oxygen mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ compounds study by CO transient oxidation and ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 99(2):103-109.
- [25] Gutiérrez-Ortiz J I, de Rivas B, Lopez-Fonseca R, *et al.* Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2006, (65):191-200.
- [26] 许萍, 普志英, 郑遗凡. 不同形貌Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_{2-δ}复合氧化物的制备与催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(7):897-903.
- [27] 郑育英, 黄慧, 李军, 等. 铈锆氧化物固溶体前驱物热分解动力学的研究[J]. *稀有金属*, 2008, 32(4):485-488.
- [28] Fornasiero P, Balducci G, Kašpar J, *et al.* Metal loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as innovative catalysis for automotive catalytic converters[J]. *Catalysis Today*, 1996, 29:47-52.
- [29] Long G, Chen M, Li Y, *et al.* One-pot synthesis of monolithic Mn-Ce-Zr ternary mixed oxides catalyst for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360:964-973.
- [30] Azalima S, Francoa M, Brahmi R, *et al.* Removal of oxygenated volatile organic compounds by catalytic oxidation over Zr-Ce-Mn catalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188(1/3):422-427.
- [31] Fornasiero P, Fonda E, Di Monte R, *et al.* Relationships between structural/textural properties and redox behavior in Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ mixed oxides[J]. *Catalysis*, 1999, 187:177-185.
- [32] Pengpanich S, Meeyoo V, Rirksomboon T, *et al.* Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis[J]. *Applied Catalysis A General*, 2002, 234:221-233.
- [33] Gutierrez-Ortiz J I, Rivas B D, Lopez-Fonseca R, *et al.* Effect of the presence of *n*-hexane on the catalytic combustion of chlororganics over ceria-zirconia mixed oxides[J]. *Catalysis Today*, 2005, 107-108(0):933-941. ■