

新型铈锆铝稀土储氧材料的研究进展

吴群英, 王林江, 肖彦, 张燕, 郭子峰
(中海油天津化工研究设计院, 天津 300131)

摘要: 铈锆铝复合氧化物($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)是一种新型的储氧材料, 兼有储氧材料和氧化铝共同的优点。介绍了铈基储氧材料的发展历程及铈锆铝储氧材料的形成, 归纳总结了浸渍法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法和机械混合法等方法制备的铈锆铝储氧材料研究成果及各方法的优缺点, 并对今后铈锆铝储氧材料的主要研究方向和工业化问题进行了展望。

关键词: 铈锆铝复合氧化物; 储氧材料; 热稳定性

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)07-0031-04

Research progress in $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ rare earth oxygen storage material

WU Qun-ying, WANG Lin-jiang, XIAO Yan, ZHANG Yan, GUO Zi-feng
(Tianjin Chemical Research & Design Institute, CNOOC, Tianjin 300131, China)

Abstract: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ compound is a new type of oxygen storage material (OSM), which combines both advantages of OSM and Al_2O_3 . In this paper, the development of CeO_2 -based oxygen storage materials including $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ compound is reviewed. The research progress and characteristics of the synthetic methods for $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, such as impregnation method, co-precipitation method, sol-gel method, micro-emulsion method and mechanical milling method, are summarized. Finally, the research and industrialization trend are also discussed.

Key words: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ compound; oxygen storage material; thermal stability

自 20 世纪 80 年代初开始, CeO_2 基稀土储氧材料在汽车尾气净化三效催化剂(TWCs)中引起了广泛应用^[1]。它最大的特点就是能够在富氧的条件下储存氧、贫氧的条件下释放氧, 在三效催化剂中起着氧缓冲器的作用。然而, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 储氧材料在高温下织构热稳定性差, 比表面积迅速下降, 从而影响储/放氧性能的发挥^[2]。因此, 对于稀土储氧材料而言, 当前需要解决的关键技术问题在于如何提高其高温热稳定性。

近年来, 在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 中掺杂 Al_2O_3 的研究已有所报道^[3], $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系材料作为三效催化剂的成分也被广泛应用了一段时期^[4-5]。Akira 等^[6]认为, Al_2O_3 能在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物中形成扩散障碍层, 阻止了高温条件下 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物粒子的聚结和长大, 从而提高了其热稳定性。同时 Kagpar^[7]提出, 用 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 等稀土材料与 Al_2O_3 相互改性, 必然使复合材料兼有储氧材料(OSM)和 Al_2O_3 的共同优点。因此, 利用大比表面积的氧化铝对具有高储氧性能的铈锆储氧材料进行改性, 制备成一种新型的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合储氧材料, 这对于提高 TWC 的性能及其实际应用具有重要的实

用价值。本文综述了储氧材料的发展历程, 重点介绍了近年来国内外有关 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稀土储氧材料制备方法的研究情况。

1 稀土储氧材料的发展

CeO_2 基储氧材料的发展过程是一个由简单到复杂、由单一组分到多组分协调发展的过程。铈基储氧材料的研究进展主要可分为 3 个阶段^[8]: 第一代铈基储氧材料的组成为纯 CeO_2 , 其主要特点是储氧性能依赖于比表面积, 热稳定性差, 高于 850℃ 老化后比表面积迅速下降, 从而失去储氧性能; 第二代铈基储氧材料的组成为 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, 其特点是储氧材料的表面和体相都可储氧, 因此储氧性能不仅依赖于材料比表面积, 热稳定性也较好; 第三代铈基储氧材料还处在发展阶段, 其中研究焦点主要集中在低价离子如 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Al^{3+} 等掺杂 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体, 目的是在体相中增加氧离子缺陷, 以改进 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的结构、织构和储氧性能。

对于 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 基储氧材料, 它的发展也经历了 3 个阶段^[9]: 第一代 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物(1st generation CZ)产生于 1987 年, 其中可溶入 CeO_2 晶格

收稿日期: 2009-03-24

基金项目: 国家高技术研究发展计划("863"计划)(2008AA06Z321)资助项目

作者简介: 吴群英(1983-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事稀土储氧材料的研究, 022-26689259, qunying2005@126.com。

中 Zr 的摩尔分数不超过 20%，但是与单独的 CeO_2 相比，其性能已得到了很大提高，当用作三效催化剂的助剂时，贵金属及氧化物都因 ZrO_2 的引入而更稳定^[9]；第二代 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物(2nd generation CZ)产生于 1996 年，溶于 CeO_2 晶格中 Zr 的摩尔分数可超过 20%， CeO_2 和 ZrO_2 可以相互溶解得相当完美，从而进一步提高了其性能；第三代 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 基复合氧化物(3rd generation CZ)产生于 1998 年，基于扩散障碍理论(如图 1)，在第二代 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物中加入了 Al_2O_3 以后形成的^[10]。如图 1 所示， Al_2O_3 分布 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 颗粒周围，形成了扩散障碍层，抑制了高温条件下复合氧化物粒子的聚结和长大，从而提高了其热稳定性能。

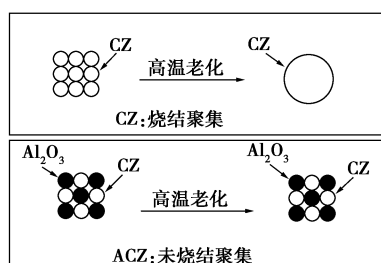


图 1 扩散障碍示意图

从 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在不同焙烧温度下的比表面积及晶粒大小^[6]可以看到，不论是以何种方式引入 Al_2O_3 ，添加 Al_2O_3 后的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的比表面积明显增大，晶粒尺寸减小，有效抑制了颗粒烧结。

2 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料的制备方法

目前，文献已报道的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料制备方法有浸渍法^[11-13]、共沉淀法^[6,14-15]、溶胶-凝胶法^[16]、微乳液法^[17]和机械混合法^[18]等。

2.1 浸渍法

该法一般是将铈和锆的可溶性盐配成溶液，再浸渍到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上。虽然浸渍法工艺简单，但组分分布不均匀，由于铈锆铝之间的相互作用

较弱，易得到不同的富铈、富锆及氧化铝物相峰，导致储氧性能较差。

一般地，浸渍法常见于稀土对 Al_2O_3 载体的改性方面。Yao 等^[11]将一定比例的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 混合盐溶液共浸渍到比表面为 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 的 Al_2O_3 上，在 120°C 烘干后， 400°C 焙烧 4 h 制得新鲜样品。研究表明， $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的加入明显提高了 Al_2O_3 高温热稳定性，其中铈锆比为 1 的样品在 $1\ 000^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 后比表面为 $51\text{ m}^2/\text{g}$ ，但物相中同时出现了富铈、富锆及氧化铝的晶相峰，储氧性能较差。专利^[19]也公开了一种采取浸渍法制备铈基储氧材料的方法，即通过浸渍方式将氧化铈及氧化铈稳定剂浸渍在大面积的氧化铝上，在 900°C 的条件下煅烧 10 h 后，所制备的铈基储氧材料最好比表面积为 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 左右。物相的 X 射线衍射图呈现出 CeO_2 和 Al_2O_3 的衍射峰，但未介绍材料的储氧性能。

2.2 共沉淀法

共沉淀法主要用 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等沉淀 Ce^{3+} 、 Zr^{4+} 和 Al^{3+} ，反应过程可以利用 H_2O_2 作为氧化剂来促进 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 向 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 转化，最后得到的黄色沉淀抽滤，在不同的温度下进行焙烧即可制得所需样品。虽然共沉淀法工艺简单，但影响 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料性能的因素有很多，如沉淀剂、pH、氧化物组成、反应前后的处理过程等。

李红梅^[14]以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 ZrOCO_3 为原料，与碱性溶液(碳酸铵、氨水、碳酸铵-氨水)进行并流法沉淀，考察了沉淀剂对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料性能的影响。其中以碳酸铵-氨水作沉淀剂所得 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.15}\text{Y}_{0.075}\text{La}_{0.075}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ 样品在老化前后具有比较大的比表面积和孔容，该新鲜样品的比表面积为 $149.8\text{ m}^2/\text{g}$ ，储氧量为 $513\ \mu\text{mol}/\text{g}$ ，经 $1\ 000^\circ\text{C}$ 老化后的比表面积为 $53\text{ m}^2/\text{g}$ ，表现出较好的织构性能和抗老化性能。这主要是由于以碳酸铵-氨水为混合沉淀剂时，所得的沉淀粒子已经不是单纯的氢氧化物或碳酸盐，而是某种复盐沉淀，导致粒子界面张力

(上接第 30 页)

- [15] Nagano H, Ku J. Start-up behavior of a miniature loop heat pipe with multiple evaporators and multiple condensers[C]//Collection of Technical Papers-45th AIAA Aerospace Sciences Meeting, Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc, 2007: 14486-14494.
- [16] Singh R, Akbarzadeh A, Mochizuki M. Operational characteristics of a miniature loop heat pipe with flat evaporator[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2008, 47(11): 1504-1515.

- [17] 徐荣吉, 王瑞祥, 丛伟. 脉动热管启动过程的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2007, 41(5): 530-533.
- [18] Khandekar S, Gautam A P, Sharma P K. Multiple quasi-steady states in a closed loop pulsating heat pipe[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2009, 48(3): 535-546.
- [19] Xu J L, Zhang X M. Start-up and steady thermal oscillation of a pulsating heat pipe[J]. Heat Mass Transfer, 2005, 41(8): 685-684.
- [20] 曲伟, 周岩, 马鸿斌. 尺度效应对脉动热管启动和运行的影响[J]. 工程热物理学报, 2007, 28(1): 140-142. ■

降低,因此干燥过程中粒子的团聚有所减缓;而且碳酸盐的分解温度远高于氢氧化物,使得沉淀在焙烧过程中缓慢转化为氧化物,从而有效地保护了样品的孔道结构。但高温老化后样品储氧性能较差,其储氧量仅为 245 $\mu\text{mol/g}$ 左右。

吕臻^[15]考察了 Al_2O_3 含量对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品性能的影响。当氧化铝的质量分数为 10% ~ 75% 时,样品在老化前后均保持氧化铈的立方晶相结构,经 1 000 $^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h 后的比表面积仍高达 38.0 ~ 114.5 m^2/g ,储氧量为 300 ~ 380 $\mu\text{mol/g}$,适合作为高空速下使用的催化剂载体。但当氧化铝的质量分数达到 90% 时,样品的物相为多相共存,其比表面积开始减小。同时,Akira 等^[6]以共沉淀法制得了 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{CeO}_2):n(\text{ZrO}_2) = 1:1:1$ 固溶体材料,该材料经 1 000 $^\circ\text{C}$ 老化后的比表面积为 20 m^2/g ,储氧量为 300 $\mu\text{mol/g}$ 。与同种方法制得的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 相比,样品的总储氧量没有得到明显的提高,但其动态储氧量为 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的 2 倍,且老化后的储氧/放氧速度为 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的 5 倍左右。

沉淀法制备前驱物简单易行,但得到的前驱物的处理过程是决定材料性能的关键步骤之一。为得到高比表面积、高孔容的储氧材料,可采取添加高聚物、喷雾干燥等处理方法对前驱体进行脱水处理。这种方法的主要优点是可以加强铈锆铝之间的相互作用,容易制备出均匀的固溶体。杨春清等^[20]以硝酸铝、硝酸亚铈和硝酸氧锆为原料,并用氨水调节 pH,室温陈化得湿凝胶,该湿凝胶用蒸馏水充分洗涤后,利用超临界干燥技术进行处理,制得的 Ce-Zr-Al 复合氧化物具有很高的热稳定性。经 1 100 $^\circ\text{C}$ 焙烧后,各样品的比表面积均高于 95 m^2/g ,并未出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 物相。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶是固体颗粒分散于液体中形成胶体,当移去稳定剂粒子或悬浮液时,溶胶中的粒子形成稳定的三维网络结构。凝胶是由固体骨架和连续液相形成的,除去液相后,凝胶收缩成干凝胶,将干凝胶煅烧即可得到均匀的粉体。此方法具有混合均匀、化学计量易于控制(不需要抽滤)、粒径分布窄、合成温度低等优点。但反应周期长,凝胶容易板结。

Alexander 等^[16]将异丙醇铝加入到 2-甲基-2,4-戊二醇液体中,在 120 $^\circ\text{C}$ 下不断搅拌。然后冷却至 90 $^\circ\text{C}$,加入水($\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 摩尔比 = 10:1)。另外将乙酰丙酮铈的水合物和乙酰丙酮氧锆的水合物在另一个容器中,并将其加热升温至 90 $^\circ\text{C}$,再向混合溶液中

加入少量硝酸以使乙酰丙酮铈溶解,然后将 2 个容器中的液体混合在一起,在 90 $^\circ\text{C}$ 下继续搅拌 20 h 固化,过滤后在 100 $^\circ\text{C}$ 下烘干,所得粉末在 700 $^\circ\text{C}$ 焙烧即可获得新鲜样品。采用该溶胶-凝胶法制备的铈锆铝基储氧材料比表面积较大,低温还原性能良好,在 200 $^\circ\text{C}$ 左右出现还原峰。此法所用的原料价格成本高,不适合大规模的工业化生产。

2.4 微乳液法

微乳液通常由表面活性剂、助表面活性剂(通常为醇类)、油(通常为碳氢化合物)和水(或电解质水溶液)组成,各向同性,热力学稳定,它包括正相和反相 2 种形式,其中水包油型微乳液为正相微乳液,油包水型微乳液为反相微乳液。利用微乳液作介质可控制水解和缩聚速率,从而获得超细粒子,所以微乳液法已成为合成纳米微粒的一种主要方法,具有所得产品粒径分布较容易控制、稳定性好等特点,并能通过表面改性以获得特殊功能的材料。

Fernandez 等^[17]用微乳法制备了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料:首先将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 分散在庚烷中,再加入表面活性剂 Triton X-100 和己烷,配制成乳状溶液。然后将比表面积为 186 m^2/g 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入到该乳状溶液中,形成悬浮液。在该悬浮液中加入碱性的氢氧化四甲基铵溶液,并不断搅拌 24 h,然后离心分离,用甲醇溶液冲洗。在 80 $^\circ\text{C}$ 干燥过夜后,将载体在 500 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h,即得新鲜样品。

近年来,王晓红^[21]利用反相微乳液法制备了 Al_2O_3 改性的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体。他们先将聚乙二醇辛基苯基醚、正己醇和环己烷有机试剂混合作为油相,再分别将铈锆铝的硝酸盐溶液和氨水溶液分散于该油相中,形成 2 种反相微乳液,然后在室温条件下混合进行反应。其中 550 $^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的比表面积为 118 m^2/g 左右,经 900 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 6 h 后,比表面积为 53 m^2/g ,高于未改性的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 样品。该方法制备出的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品未出现单独的 Al_2O_3 的衍射峰。但此法所用的原料价格成本高,不适合大规模工业化生产。

2.5 机械混合法

崔梅生等^[18]采用机械混合法,把铈锆固溶体储氧材料与活性氧化铝载体进行机械混合,然后通过 500 $^\circ\text{C}$ 焙烧制得新鲜样品。新鲜样品的比表面积为 188.9 m^2/g ,经 1 050 $^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 后,样品的比表面积仍高达 70 m^2/g 。机械混合法制备催化材料的最大

优势在于操作过程简单易行和省时省力, 缺点是很难均匀混合。

3 展望

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稀土储氧材料是一种性能优异的新型功能材料, 其应用开发前景十分广阔, 因此它的制备及产业化研究成为一个迫切的课题。目前, 在国际上, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料的研究尚处于起步阶段, 其织构稳定性和储氧性能还有待深入研究。虽然 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料在高温条件下的织构热稳定性较好, 保持了较高的比表面积, 但其储氧性能仍较差, 有待进一步改善。为解决以上问题, 需要进行以下方面的工作:

(1) 探索适宜的工艺路线和处理方法, 并对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行改性处理, 以增加体相中氧离子缺陷。

(2) 探索最佳的原料配比, 使其能在高温老化后仍保持固溶体结构, 其中 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 与 Al_2O_3 之间的配比非常关键, 它决定样品的整体性能。

此外, 众多制备方法真正能进入产业化的很少, 因此必须从工业化的角度研究其制备技术和制备工艺、设备的优化以及制备工艺的放大技术, 同时加速研究成果的推广和应用, 这对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稀土储氧材料的产业化和应用的发展至关重要。

参考文献

- [1] Kasipar J, Fornasiero P, Graziani M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis[J]. *Catalysis Today*, 1999, 50: 285 - 298.
- [2] Masui T, Ozaki T, Machida K, *et al.* Preparation of ceria-zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 303/304: 49 - 55.
- [3] Tadashi S, Akira M, Akihiko S, *et al.* Alumina-ceria-zirconia composite oxide for three-way catalyst[J]. *R&D Review of Toyota CRDL*, 2008, 37(4): 28 - 33.
- [4] Alessandro P, Alessandro T, Giuliano D. Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 28(2): L77 - L81.
- [5] Damyanova S, Perez C A, Schmal M, *et al.* Characterization of ceria-coated alumina carrier[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 234(1/2): 271 - 282.
- [6] Akira M, Tadashi S, Takaaki K, *et al.* A new concept in high performance ceria-zirconia oxygen storage capacity material with Al_2O_3 as a diffusion barrier[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 78: 210 - 221.
- [7] Kagpar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives[J]. *Catalysis Today*, 2003, 77(4): 419 - 449.
- [8] 燕英强, 柯秀芳, 张仁元. 三效催化剂用储氧材料的研究进展[J]. *山西化工*, 2007, 21(1): 36 - 39.
- [9] Hideo S. Development of Ceria-Zirconia solid solutions and future trends[J]. *R&D Review of Toyota CRDL*, 2008, 37(4): 1 - 5.
- [10] Kanazawa T, Suzuki J, Takada T, *et al.* Development of three-way catalyst using composite Alumina-Ceria-Zirconia[J]. *SAE Paper*, 2003, 1: 811 - 813.
- [11] Yao M H, Baird R J, Kunz F W, *et al.* An XRD and TEM investigation of the structure of Alumina-supported Ceria-Zirconia[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 166: 67 - 74.
- [12] Ozawa M, Matuda K, Suzuki S. Microstructure and oxygen release properties of catalytic alumina-supported $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ powders[J]. *Alloys and Compound*, 2000, 303/304: 56 - 69.
- [13] Damyanova S, Bueno J. Effect of CeO_2 loading on the surface and catalytic behaviors of $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -supported Pt catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 253: 135 - 150.
- [14] 李红梅, 魏振玲, 吕臻, 等. 不同沉淀剂对 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.15}\text{Y}_{0.075}\text{La}_{0.075}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ 性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(3): 234 - 237.
- [15] 吕臻, 陈耀强, 龚茂初, 等. 铈锆铝基储氧材料及其制备方法: 中国, 1695798A[P]. 2005 - 11 - 16.
- [16] Alexander K I, Heui K D, Aleksey Y. Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported Ceria-Zirconia mixed oxide[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 209: 417 - 426.
- [17] Fernandez G M, Martinez A, Iglesias J A. Structural characteristics and redox behavior of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ supports[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 194: 385 - 392.
- [18] 崔梅生, 彭新林, 张顺利. 铈锆复合氧化物制备及起甲烷燃烧催化性质研究[C]//第 11 届全国稀土催化学术会议论文集, 2004: 59 - 62.
- [19] L. 穆斯曼, R. 冯. 郁伯仑, D. 林德纳, 等. 一种具有高热稳定性的储氧材料及一种制备该材料的方法: 中国, 1200954A[P]. 1998 - 12 - 09.
- [20] 杨春清, 周仁贤, 李振国. 耐高温高比表面 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{-Al}$ 复合氧化物的制备及其单 Pd 型三效催化性能的研究[J]. *浙江大学学报: 理学版*, 2008, 35(4): 428 - 432.
- [21] 王晓红. 高热稳定的复合氧化物催化材料的制备及性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2006. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。