

# 铈锆固溶体催化剂催化燃烧甲苯的研究

吴昊澜, 赵朝成\*, 王永强, 时 钰

(中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘要:**采用3种不同方法制备了铈锆固溶体催化剂,考察了铈锆摩尔比、焙烧温度、空速对催化剂催化甲苯活性的影响,采用XRD、BET、SEM检测了催化剂的结构形貌。结果表明,溶胶-凝胶法制得的催化剂去除甲苯效率最高。铈锆固溶体催化剂的铈锆摩尔比为0.6:0.4时,焙烧温度为550℃,出现最大的比表面积为87.3 m<sup>2</sup>/g,此时催化甲苯的效率最高。Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>催化剂连续反应120 h仍能保持较高的催化活性。通过XRD分析,Zr<sup>4+</sup>能进入二氧化铈晶格中形成立方萤石结构的铈锆固溶体,增加了晶格缺陷,提高了二氧化铈催化活性。

**关键词:** VOCs; 铈锆固溶体; 甲苯; 催化燃烧;

中图分类号: TQ426.91

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0073-05

## Combustion of toluene catalyzed by ceria-zirconia solid solutions

WU Hao-lan, ZHAO Chao-cheng\*, WANG Yong-qiang, SHI Yu

(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** The ceria-zirconia solid solution catalysts are prepared by three different methods. The influences of Ce-Zr molar ratio, calcination temperature and space velocity on catalytic activity of combustion of toluene are investigated. Meanwhile, the morphology and structure of catalyst are characterized by XRD, BET and SEM. The results show that the catalyst obtained from sol-gel method has the highest toluene removal rate. The biggest specific surface area (87.3 m<sup>2</sup>/g) of ceria-zirconia solid solution catalyst can be obtained when the molar ratio of Ce-Zr is 0.6:0.4 and the calcination temperature is 500℃, which contributes to its highest catalytic activity of toluene combustion. The Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> catalyst remains high relative activity even after 120 hour continuous reaction. XRD result indicates that Zr<sup>4+</sup> can merge into ceria lattice and form cubic fluorite-like ceria zirconia solid solution which creates more lattice defect and improves ceria catalytic activity.

**Key words:** VOCs; ceria-zirconia solid solution; toluene; catalytic combustion

催化燃烧技术在处理 VOCs 方面有很多优点,催化燃烧温度低,耗能少,同时可以极大地减少高温副产物 NO<sub>x</sub> 的产生,避免二次污染<sup>[1]</sup>。在工业生产中,VOCs 大多为无组织低浓度排放,很难回收利用,可以通过催化燃烧将低浓度的 VOCs 直接氧化成为 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>,直接排放<sup>[2]</sup>。因此催化燃烧是解决 VOCs 污染的一种很有前景的方法。

催化燃烧技术的关键为催化剂,二氧化铈基催化剂有着良好的储氧性能,但是立方相的二氧化铈在高温下容易转变为四方相,使二氧化铈的比表面积下降,导致其储氧能力下降。掺杂 Zr<sup>4+</sup> 进入 Ce<sup>4+</sup> 晶体中能抑制二氧化铈发生晶型转变,可显著提高其热稳定性以及储氧能力。同时,当 Ce<sup>4+</sup> 被 Zr<sup>4+</sup> 部分替代时有利于形成二氧化铈-二氧化锆晶格缺陷,导致氧子格的扭曲。这种结构缺陷赋予了铈锆固溶体高效的氧转移能力和快速还原态 Ce<sup>3+</sup> 和氧化态 Ce<sup>4+</sup> 相互转化能力,使铈锆固溶体催化剂表面消耗掉的活性氧能迅速地再生。由于这种特性使铈

锆固溶体催化剂被广泛应用于汽车尾气三效催化<sup>[3-5]</sup>、一氧化碳氧化<sup>[6-7]</sup>、轻碳氢化合物氧化<sup>[8-9]</sup>、VOC 氧化<sup>[10-11]</sup>、柴油尾气碳烟氧化<sup>[12-13]</sup>、蒸汽重整<sup>[14-15]</sup>以及水煤气变换反应<sup>[16-17]</sup>。其中铈锆固溶体作为三效催化剂的助催化剂的研究最多,但作为 VOCs 燃烧催化剂的研究较少,因此笔者研究了铈锆固溶体催化剂对甲苯的催化燃烧。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用溶胶凝胶法、共沉淀法和 CTAB 模板剂法 3 种方法制备铈锆固溶体催化剂,以便对催化剂的制备方法进行优选。

#### 1.1.1 溶胶凝胶法

将所需比例及物质的量的硝酸铈、硝酸锆溶于去离子水中,向溶液中加入 2 倍金属离子摩尔数的柠檬酸,完全溶解后再加入一定质量的聚乙二醇 2000,放入 80℃ 的水浴中恒温搅拌蒸发,形成胶体

后,在室温下陈化 12 h,105℃干燥 24 h,在 750℃下焙烧 5 h,得到铈锆固溶体催化剂。

### 1.1.2 普通共沉淀法

将所需比例及物质的量的硝酸铈、硝酸锆溶解于去离子水中,滴加 25% 的氨水溶液(质量分数),控制 pH 为 10~11,继续搅拌 2 h,过滤,洗涤至 pH=7,得到的固体在 120℃下干燥 24 h,在 750℃下焙烧 5 h,得到铈锆固溶体催化剂。

### 1.1.3 CTAB 模板剂共沉淀法

将所需比例及物质的量的硝酸铈、硝酸锆溶解于去离子水中,一滴滴地加入溶解有十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的水溶液中,搅拌均匀,再逐滴加入氨水,直至 pH 到 11,搅拌 2 h,陈化 24 h,过滤,用 500 mL 去离子水洗涤,再用 500 mL 甲醇洗去剩余的表面活性剂。得到的固体在 120℃下干燥 24 h,在 750℃下焙烧 5 h,得到铈锆固溶体催化剂。

## 1.2 催化剂的活性测试

催化剂催化燃烧甲苯的实验装置如图 1 所示。装置由鼓泡法甲苯发生装置和催化反应装置组成。反应器为不锈钢管反应器,反应管长为 550 mm,内径为 20 mm,催化剂装填区为 50 mm。用流量计控制原料气的 2 个气路,通过调节空气流量和甲苯流量来控制原料气中甲苯浓度。量取 5 mL 催化剂装入反应管中,调节甲苯进气流量为 1.0 L/min(反应空速为 6 000 h<sup>-1</sup>),甲苯进气质量浓度为 300 mg/m<sup>3</sup>左右。从 150~450℃每隔 50℃采样测定甲苯的进出口质量浓度,甲苯质量浓度由 VARIAN CP-3800 气相色谱仪进行检测,通过甲苯去除率评价催化剂

的活性。

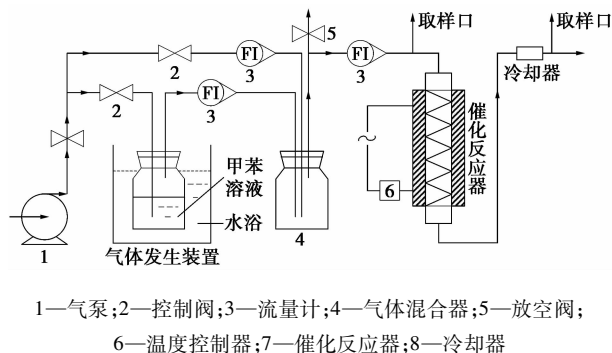
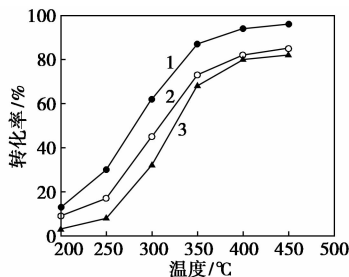


图 1 催化燃烧实验装置流程

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备方法对催化剂性能的影响

为了考察制备方法对催化剂催化活性的影响,用 3 种不同的方法(溶胶凝胶法、普通共沉淀法、CTAB 模板剂共沉淀法)分别制备了 Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> 催化剂,催化剂的焙烧温度为 550℃,3 种催化剂对甲苯燃烧效率与反应温度的影响如图 2 所示。



1—溶胶凝胶法;2—CTAB 模板剂法;3—普通共沉淀法

图 2 不同制备方法对催化活性的影响

(上接第 72 页)

从反渗透浓水的分析结果可知,浓水的 pH 在 7~9 之间,符合水煤浆的 pH 要求,TDS 与自来水水质相近,其他指标对水煤浆的成浆性能没有明显影响。浓水总硬度相对较高,分析认为,一定量的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等金属阳离子加入到水煤浆体系中,会形成一种较稳定的空间络合作用,使得水煤浆不易分层沉淀,可增加水煤浆稳定性。因此,从理论分析和试验证明,该浓水可作为实际生产中水煤浆制备的水源。

## 3 结论

(1)以四海煤为试验煤种,在自制添加剂 SWF-1 的作用下,利用反渗透浓水可制得水煤浆,成浆性能良好,与使用自来水制备的水煤浆的性能无明显差异。

(2)使用浓水制浆的试验结果均满足以下气化工艺技术要求:成浆质量分数为 58%~63%时,水煤浆黏度 ≤ 1 200 mPa·s,72 h 析水率 ≤ 7%,无硬沉淀产生,水煤浆 pH 为 7~9,粒度分布满足: < 20 目 98%~100%; < 40 目 90%~95%; < 120 目 48%~53%; < 200 目 34%~40%; < 325 目 25%~35%。

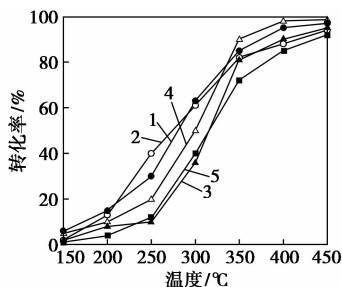
## 参考文献

- [1] 赵春霞,顾平,张光辉. 反渗透浓水处理现状与研究进展[J]. 中国给水排水,2009,(18):1-5.
- [2] 苏艳敏,郑化安,付东升,等. 煤化工反渗透浓水浓缩的研究现状[J]. 洁净煤技术,2014,(1):104-109.
- [3] 赵世刚,石维平. 反渗透浓水回收利用的探讨[J]. 工业用水与废水,2005,(3):58-59.
- [4] 官赞赞,顾锡慧,雷太平,等. 反渗透浓水处理技术的试验研究[J]. 工业水处理,2014,(2):33-36. ■

从图2中可以看出,溶胶凝胶法制备出的铈锆固溶体催化剂的催化效果优于普通共沉淀法和CTAB模板剂共沉淀法。随着温度的升高只有溶胶凝胶法制备的催化剂的甲苯转化率大于90%。原因是由于沉淀法在沉淀剂的滴加过程中,溶液局部pH突然升高,导致沉淀不均匀,以及滴定终点的确定存在误差,从而较难获得高储氧能力以及高比面积的催化剂<sup>[18]</sup>。溶胶凝胶法由于反应体系均衡,溶胶中各组分受热均匀,在交联剂的作用下,凝结成溶胶,再经过焙烧,从而可以获得粒径分布均匀、热稳定好、相组成单一的固溶体。

## 2.2 铈锆摩尔比对催化剂性能的影响

Aneggi等<sup>[19]</sup>研究发现,当铈元素在铈锆固溶体中的比例大于锆元素,铈锆固溶体的储氧效果好,因此用溶胶凝胶法制备了不同铈锆摩尔比的5种催化剂,催化剂的焙烧温度为550℃,3种催化剂对甲苯燃烧效率与反应温度的关系如图3所示。



1— $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ ; 2— $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ ; 3— $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ ;  
4— $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ ; 5— $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

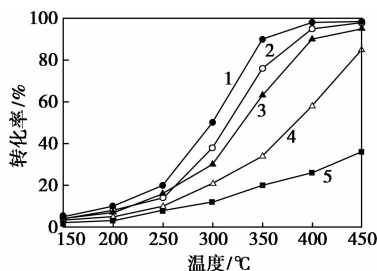
图3 不同铈锆摩尔比 Ce/Zr 对催化活性的影响

从图3中可以得到,当 $x=0.4$ 时,即 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 对甲苯的催化活性最高。二氧化锆质量分数的增加能增加晶格缺陷,但是高的二氧化锆质量分数会减少活性氧化还原点位的数量,降低储氧能力。同时 $\text{Zr}^{4+}$ 在低质量分数时( $x < 4$ ),催化剂能保持二氧化铈原有的立方相结构,当 $\text{Zr}^{4+}$ 质量分数大于 $\text{Ce}^{4+}$ 的质量分数时( $x > 0.5$ ),结构逐渐向四方相转变。Aneggi等<sup>[19]</sup>的研究表明,立方相结构的铈锆固溶体储氧能力最好,四方相的出现会降低储氧能力,导致催化活性降低。因此随着锆所含比例的增加,铈锆固溶体的储氧能力先增加后减小,在 $x=0.4$ 时储氧能力最强。储氧能力强,氧空位多,因此催化效果好。

## 2.3 焙烧温度对催化剂性能的影响

用溶胶凝胶法制备 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 催化剂,在马弗炉中分别在550、750、850、950、1100℃焙烧5h,制

备出5组不同温度焙烧的催化剂。甲苯在5种催化剂作用下的催化燃烧特性曲线如图4所示。



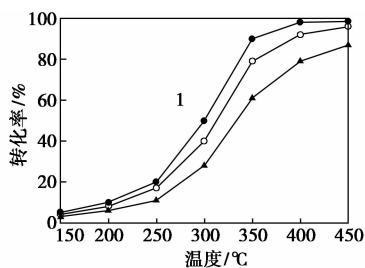
1—550℃; 2—750℃; 3—950℃; 4—1150℃; 5—未焙烧

图4 不同焙烧温度对催化活性的影响

由图4可以看出,550℃焙烧的 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 铈锆固溶体催化剂对甲苯的催化活性最高,如果温度继续上升,相同温度下反应物的转化率降低。进一步分析可以得出,催化剂的催化活性受焙烧温度的影响很大<sup>[20]</sup>。焙烧温度对于催化剂介孔结构的形成有着很大的关系。当未焙烧时,催化剂的活性很小,且随温度的变化不明显,从150℃到450℃温度增加了300℃,而转化率却只增加了大约30%。但随着温度的升高,会导致催化剂晶体颗粒烧结变大,使得催化剂的比表面积减小,催化活性明显下降。950℃焙烧而成的催化剂的 $T_{90}$ 为403℃,而550℃焙烧而成的催化剂的 $T_{90}$ 只有352℃。

## 2.4 空速对催化剂甲苯燃烧性能的影响

为了考察反应空速对 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 催化剂催化燃烧甲苯性能的影响,考察了3种不同空速(6000、12000、18000 $\text{h}^{-1}$ )下甲苯转化率随反应温度的变化关系,甲苯进气质量浓度为4000 $\text{mg}/\text{m}^3$ 左右。结果如图5所示。



1—6000 $\text{h}^{-1}$ ; 2—12000 $\text{h}^{-1}$ ; 3—18000 $\text{h}^{-1}$

图5 不同空速对催化活性的影响

由图5可以看出,相同温度下,随着空速的提高,甲苯的转化率逐渐降低。空速越大,转化率越低。400℃条件下,空速从6000 $\text{h}^{-1}$ 升高到18000 $\text{h}^{-1}$ 后,甲苯转化率降低了24%。原因是甲苯发生反应首先要进入催化剂的孔隙结构及表面上并发生化学

吸附,发生化学吸附后和催化剂表面的活性氧反应,当空速加大时,单位时间内通过相同体积催化剂的甲苯增加,导致甲苯不能充分与催化剂接触,甲苯在催化剂表面的停留时间减少,反应不能完全进行,以至于甲苯的去除效率降低。

## 2.5 催化剂稳定性研究

为了考察催化剂的热稳定性,将  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  催化剂在反应温度为  $400^\circ\text{C}$ ,空速为  $6\,000\text{ h}^{-1}$ ,甲苯质量浓度为  $4\,000\text{ mg/m}^3$  的反应条件下,甲苯进行了 120 h 的连续催化燃烧反应实验,结果如图 6 所示。

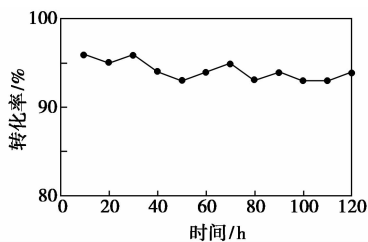


图 6 催化剂稳定性的考察

由图 6 可以看出,经过 120 h 的连续催化燃烧反应,铈锆固溶体催化剂  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  表现出了良好的催化活性,催化剂对甲苯的去除率随时间变化只有轻微的波动,但没有出现大幅度的下降,始终保持在 93% 以上,总体上保持了较高的催化活性。

## 3 催化剂的表征

### 3.1 XRD (X-ray diffraction) 分析

将  $550^\circ\text{C}$  下焙烧得到的不同铈锆摩尔比的催化剂用 XRD 表征,结果如图 7 所示。不同铈锆摩尔比的固溶体催化剂都有 (111)、(200)、(220)、(311) 衍射面,说明催化剂的结构为类似于  $\text{CaF}_2$  的萤石立方对称结构。图 7 中未出现四方晶型氧化锆 (特征衍射峰  $2\theta = 30.16^\circ$ ) 和单斜晶型氧化锆 (特征衍射峰  $2\theta = 28.18^\circ$ 、 $31.43^\circ$ ) 的特征衍射峰,说明  $\text{Zr}^{4+}$  进入  $\text{CeO}_2$  晶格中形成了固溶体。同时,随着二氧化锆质量分数的增加,特征衍射峰向高角度方向迁移,

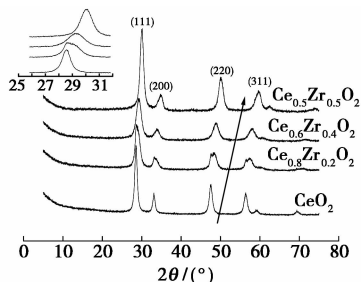


图 7 X 射线衍射图谱

高角度晶面的偏移更明显,原因是  $\text{Zr}^{4+}$  的半径 ( $0.084\text{ nm}$ ) 小于  $\text{Ce}^{4+}$  的半径 ( $0.097\text{ nm}$ ),  $\text{Zr}^{4+}$  进入  $\text{CeO}_2$  中占据  $\text{Ce}^{4+}$  的立方晶格引起晶格收缩,使晶格参数及晶胞体积变小。晶格收缩能使催化剂出现更多的结构缺陷,产生更多的活性点位,增加催化剂的催化活性<sup>[21]</sup>。

### 3.2 BET 比表面积检测

采用氮气物理吸附法 (BET) 在美国 Micromeritics ASAP2010 型自动吸附仪上测定催化剂的比表面积,结果如表 1 所示。

表 1 样品的 BET 测试结果

样品	平均粒径/ nm	晶格参数 $a/\text{nm}$	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$\text{CeO}_2$	45.3	0.5412	32.7	0.031
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	13.6	0.5395	68.7	0.073
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	11.4	0.5362	73.1	0.078
$\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$	8.5	0.5336	80.4	0.081
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$	8.2	0.5315	87.3	0.085
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	8.0	0.5271	85.8	0.082
$\text{ZrO}_2$	31.7	0.5147	22.6	0.027

注:晶格参数  $a$  根据 XRD 图谱的 (111) 晶面的半峰宽通过谢乐公式计算得出。

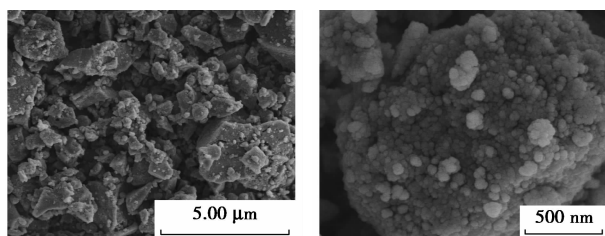
由表 1 可以看出,随着二氧化锆质量分数的增加,平均粒径及晶格参数逐渐降低, $\text{CeO}_2$  的平均粒径为  $45.3\text{ nm}$ ,晶格参数  $a$  为  $0.5412$ ,当二氧化锆的质量分数上升到 50% 时, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  的平均粒径减小到  $8\text{ nm}$ ,晶格参数减小到  $0.5147$ 。从表 1 中还可以得出,掺杂了  $\text{Zr}^{4+}$  的  $\text{CeO}_2$  的比表面积明显大于纯  $\text{CeO}_2$  的比表面积。随着  $\text{ZrO}_2$  质量分数的增加,铈锆固溶体催化剂的比表面积先增大后减小,最大值出现在铈锆摩尔比为  $0.6:0.4$  时,比表面积值为  $87.3\text{ m}^2/\text{g}$ ,不同铈锆摩尔比的催化剂比较, $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  的比表面积最大,这与 2.2 中不同铈锆摩尔比催化剂催化甲苯时  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  效率最高相符。

### 3.3 SEM

利用日本日立公司 S-4800 型扫描电镜 (SEM) 观察了催化效果最好的  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  铈锆固溶体催化剂的表观形貌,结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出, $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  铈锆固溶体催化剂为片状结构,块状的表面分布着  $1\text{ }\mu\text{m}$  左右的球形铈锆固溶体,这种结构有助于氧气分子在活性点位上化学吸附,拆分成 2 个活性氧离子<sup>[22]</sup>,氧化有

机废气中的甲苯分子。



(a) 放大 1 万倍

(b) 放大 6 万倍

图 8  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  催化剂的扫描电镜图

## 4 结论

(1) 通过溶胶凝胶法在  $750^\circ\text{C}$  焙烧制备的铈锆摩尔比为 0.6:0.4 的催化剂对低质量浓度的甲苯 ( $4\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$ ) 有良好的催化效果, 当温度为  $400^\circ\text{C}$  时, 甲苯的转化率能达到 100%。

(2) 空速对甲苯的催化燃烧效果影响较大, 空速的提高会严重降低处理效率。

(3)  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  催化剂为片状结构, 比表面积为  $87.3\ \text{m}^2/\text{g}$ , 具有良好的高温稳定性, 经过 120 h 的连续不间断反应, 甲苯的转化率依然能保持在 92% 以上。

(4)  $\text{Zr}^{4+}$  进入二氧化铈晶格中形成立方萤石结构的铈锆固溶体, 增大了催化剂的比表面积, 增加了催化剂催化燃烧甲苯的反应活性。

## 参考文献

- [1] 张广宏, 赵福真, 季生福, 等. 挥发性有机物催化燃烧消除的研究进展[J]. 化工进展, 2007, (5): 624-631.
- [2] 黎维彬, 龚浩. 催化燃烧去除 VOCs 污染物的最新进展[J]. 物理化学学报, 2010, 26(4): 885-894.
- [3] Kaspar J, Fornasiero P. Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2003, 171(1/2): 19-29.
- [4] 金向亮, 孟明.  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$  固溶体三效催化剂研究进展[J]. 化学工业与工程, 2007, (4): 345-349.
- [5] 胡玉才, 冯长根, 王丽琼, 等. 含  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$  固溶体三效催化剂的制备及性能研究[J]. 精细化工, 2003, (2): 72-73, 104.
- [6] Thammachart M, Meeyoo V, Rirksomboon T, et al. Catalytic activity of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation[J]. Catalysis Today, 2001, 68(1/2/3): 53-61.
- [7] 袁福龙, 杨德强, 朱宇君.  $\text{CuO}/\text{Ce}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$  催化剂制备及催化氧化 CO 的研究[J]. 黑龙江大学: 自然科学学报, 2011, (4): 502-507.
- [8] 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.

- [9] Bozo C, Guillaume N, Herrmann J M. Role of the ceria-zirconia support in the reactivity of platinum and palladium catalysts for methane total oxidation under lean conditions[J]. Journal of Catalysis, 2001, 203(2): 393-406.
- [10] Gutierrez-Ortiz J I, DE Rivas B, Lopez-Fonseca R A, et al. Combustion of aliphatic C-2 chlorohydrocarbons over ceria-zirconia mixed oxides catalysts[J]. Applied Catalysis A-GENERAL, 2004, 269(1/2): 147-155.
- [11] DE Rivas B, Lopez-Fonseca R, Sampedro C A, et al. Catalytic behaviour of thermally aged Ce/Zr mixed oxides for the purification of chlorinated VOC-containing gas streams[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2009, 90(3/4): 545-555.
- [12] Bueno-Lopez A. Diesel soot combustion ceria catalysts[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2014, 146(S1): 1-11.
- [13] 韦岳长, 刘坚, 赵震, 等.  $\text{Co}_{0.2}/\text{Ce}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$  催化剂的制备、表征及其催化碳烟燃烧反应性能[J]. 催化学报, 2010, (3): 283-288.
- [14] Srinivas D, Satyanarayana C, Potdar H S, et al. Structural studies on  $\text{NiO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  catalysts for steam reforming of ethanol[J]. Applied Catalysis A-GENERAL, 2003, 246(2): 323-334.
- [15] Halabi M H, DE Croom M M, Van Der Schaaf J A, et al. Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria-zirconia supported rhodium[J]. Applied Catalysis A-GENERAL, 2010, 389(1/2): 68-79.
- [16] Marta B, Vicario M, Llorca J, et al. A comparative study of water gas shift reaction over gold and platinum supported on  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 88(3/4): 272-282.
- [17] Deshpande P A, Hegde M S, Madras G. Pd and Pt ions as highly active sites for the water-gas shift reaction over combustion synthesized zirconia and zirconia-modified ceria[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2010, 96(1/2): 83-93.
- [18] Colussi S, DE Leitenburg C, Dolcetti G, et al. The role of rare earth oxides as promoters and stabilizers in combustion catalysts[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 374(1/2): 387-392.
- [19] Aneggi E, Boaro M, DE Leitenburg C, et al. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408(1): 1096-1102.
- [20] Bozo C, Guillaume N, Garbowski E, et al. Combustion of methane on  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  based catalysts[J]. Catalysis Today, 2000, 59(1/2): 33-45.
- [21] 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.
- [22] Reddy B M, Katta L, Thirumurthulu G. Novel nanocrystalline  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0.2$ ) solid solutions; Structural characteristics and catalytic performance[J]. Chemistry of Materials, 2009, 22(2): 467-475. ■