

铈基氧化物储氧材料研究进展

郑婷婷^{1,2}, 卢 军², 赵云昆^{1,2}

(1. 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;

2. 昆明贵研催化剂有限责任公司 云南省贵金属催化材料工程技术研究中心, 昆明 650106)

摘 要: 储氧材料是汽车尾气净化三效催化剂的关键材料之一, 决定了催化剂的性能及使用寿命。随着欧 V 排放法规的实施, 对铈基储氧材料的性能提出了更严格的要求。CeO₂ 是汽车尾气净化催化剂的一个重要组分, 稀土、过渡金属、贵金属的掺杂都能在一定程度上提高 CeO₂ 的热稳定性、储氧能力和催化活性。综述了用于三效催化剂中的储氧材料铈基氧化物近年来的研究状况, 阐述了 Zr、La、Pr、Sn 和 Ti 等非贵金属的掺杂、Pd、Ru、Pt 等贵金属的掺杂对 CeO₂ 储氧性能的影响, 总结了金属掺杂的 CeZr 基多元氧化物和 CeZrAl 的研究现状。

关键词: CeO₂-ZrO₂; 非贵金属; 贵金属; 储氧能力

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

Review on cerium-based composite oxides as oxygen storage materials

ZHENG Ting-ting^{1,2}, LU Jun², ZHAO Yun-kun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. Precious Metal Catalytic Materials Engineering Technology Research Center in Yunnan Province, Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co., Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Oxygen storage material is one of the key materials in automobile exhaust catalyst which determines the catalytic performance and life of three-way catalyst. With the implementation of Euro V emission regulations, more strict requirements are presented for the performance of ceria-based material. As an important component in the catalyst, its thermal stability, oxygen storage capacity and catalytic activity can be improved by doping of rare earth, transition metals and precious metals to some extent. The recent research status about ceria-based oxygen storage materials which used in three-way catalyst were reviewed, the effects of non-noble metal doping such as Zr, La, Pr, Sn, Ti, precious metals doping such as Pt, Pd, Ru on the properties of CeO₂ oxygen storage capacity were expounded, and the current research situation about metal modification ternary CeZr-based composite oxides and CeZrAl were also introduced.

Key words: CeO₂-ZrO₂; non-noble metals; precious metals; oxygen storage capacity

汽车尾气产生的污染问题在当今社会已引起了越来越多的重视, 催化转化技术的应用是实现汽车超低排放的最有效手段。三效催化剂^[1](TWC)自 20 世纪 70 年代开始就用于净化机动车尾气, 它能有效地将尾气中的 CO、HC 和 NO_x 转化为无害的 CO₂、H₂O 和 N₂。

在汽车尾气三效催化剂(TWC)中, 储氧材料是汽车尾气净化催化剂的关键材料, 决定了催化剂的性能和寿命。CeO₂ 是一个重要的组分, 它最主要的作用是通过 $2\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ 反应实现储氧和放氧, 拓宽催化剂的三效窗口。此外, 它还能够促进贵金属的分散,

增加 Al_2O_3 载体的热稳定性, 增强水气转化及水蒸气重整反应, 提高金属-载体界面位的催化活性^[2]。但在 1 123 K 以上, CeO_2 容易发生烧结, 失去多孔结构, 从而使储氧能力和比表面积降低, 进而导致催化活性的下降。三效催化剂在高温高空速下必须具有较好的热稳定性, 因此, 提高材料的热稳定性及活性非常重要。大量研究表明, 稀土、碱土和过渡金属等外来离子的添加可以提高 CeO_2 的热稳定性和氧化还原能力, 如 Zr^{4+} ^[3-4], Pr^{4+} ^[5], La^{3+} ^[6], Fe^{2+} ^[5], Y^{3+} ^[5] 等的加入能增强 CeO_2 的抗老化性能及储氧能力(OSC)。

1 金属改性的 Ce 基复合氧化物

对 CeO_2 的掺杂改性主要是基于引入外来离子带来的尺寸效应及电价平衡效应和元素自身具有的氧化还原性。对 CeO_2 改性的效果跟掺杂的元素、掺杂量和制备方法等有关。

1.1 Zr^{4+} 离子掺杂

早期, 对铈基储氧材料研究较多的是 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体, 国内外关于 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合物的专利也很多。美国专利 U.S. 7612011^[7], U.S. 7314846^[8] 等公开了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的制备方法及其在催化剂中的应用, 显示了其优异热稳定性和催化性能。中国专利 CN 1935359 A^[9]、CN 101269963 A^[10] 等也公开了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的制备方法。大量的研究认为 Zr^{4+} 对 CeO_2 的改性效果尤佳, 离子半径较小的 Zr^{4+} (0.084 nm) 取代了离子半径较大的 Ce^{4+} (0.097 nm), 引起 CeO_2 晶格畸变, 一方面可形成更多缺陷和晶格应力, 另一方面可以补偿由 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 变化引起的体积膨胀, 从而降低氧离子扩散的活化能, 有利于体相氧的迁移和扩散, 提高其氧化还原性能。相比于纯 CeO_2 , 其热稳定性较高, 另一方面, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的高储氧能力可以减少 TWC 中贵金属的用量, 从而降低 TWC 的成本。KASPAR 等^[1, 6] 已全面总结了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 体系的结构特点及制备方法对其性能的影响, 主要讨论了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 体系的储氧能力。

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 混合氧化物的氧化还原行为和储氧能力取决于多种因素: 包括氧化物的组成、结构、织构、相均一性和预处理等, 其中相均一性起到了重要作用。与纯 CeO_2 相比, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 比表面积与其还原性无直接的关系^[11] (见表 1), 这说明了体相性质如相结构性质比比表面积重要。ZHAO 等^[12] 研究了比表面积和体相结构对 $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ 储氧的影响, 结果表明, 比表面

积对动态储氧的影响与温度有关, 随温度升高比表面积对动态储氧的影响减小, 而总储氧量与比表面积无关, 由氧迁移而引起的氧空穴扩散对储氧能力很重要, 体相氧的迁移主要跟材料的体相结构有关, 尤其是氧空穴的数量。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的储氧能力本质上取决于其结构, 氧化还原处理能形成更均匀的结构, Zr^{4+} 的引入增强了形成结构缺陷的能力, 这些缺陷有利于还原性质的提高。DATURI 等^[13] 认为随 Ce 含量(摩尔分数)由 15% 增加至 80%, 还原峰向低温方向移动, 说明材料中 Ce^{4+} 浓度提高有利于氧的移动, 添加适量的 Zr 对储氧能力有促进作用, 与纯 CeO_2 相比, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 混合氧化物具有更好的氧化还原性质、低的起始还原温度和更高的还原度。而 VIDAL 等^[14-15] 的研究则表明, 随着 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 中 Zr 含量的增加, 还原度增加(表 1), 并对 Zr 的作用赋予了新定义, 即骨架中的 Zr 作为“输送者的角色”帮助捕获氧原子并转移给 Ce 原子, 进而提高其储氧能力^[16]。总的来说, 低温和中温下高 Ce 组成的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 体系性能较好, 而高温下, 高 Zr 含量的样品由于其固有的热稳定性和相对低的烧结速率能维持材料的性能, 尽管 Ce 含量较低而限制了 Ce^{4+} 能被还原的总量。为平衡 Ce 和 Zr 的作用, 有待于寻找 Ce、Zr 的最佳摩尔比。VIDAL^[15] 则认为 CeO_2 中加入 20%~50% (摩尔分数) 的 Zr 可得到储氧值高的材料。表 1 列出不同 Ce 与 Zr 比和不同比表面积的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的 O_2 吸附量及 Ce^{4+} 的还原度, 表中 HS 代表高比表面积, LS 表示低比表面积。

为理解 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 还原性的增强, 已有许多工作者对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的物理结构性质做了大量

表 1 不同 Ce、Zr 比和不同比表面积的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的 O_2 吸附量(700 °C 测量值)及 Ce^{4+} 的还原度

Table 1 O_2 uptakes measured at 700 °C over HS/LS $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ oxides and reduction degree of Ce^{4+}

Sample	O_2 uptake/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Reduction degree of $\text{Ce}^{3+}/\%$	Reference
CeZr-100/0-HS	550	38	[15]
CeZr-100/0-LS	580	40	[14]
CeZr-80/20-HS	670	55	[15]
CeZr-80/20-LS	690	56	[14]
CeZr-68/32-HS	720	66	[15]
CeZr-68/32-LS	720	66	[14]
CeZr-50/50-HS	740	87	[15]
CeZr-50/50-LS	620	73	[14]
CeZr-15/85-HS	260	92	[15]
CeZr-15/85-LS	250	87	[14]

的研究,并得出了不同的结论,一般认为晶格中的缺陷、氧空穴的产生和氧空穴的数量对Ce基材料的储氧能力起到了重要作用。理想的立方萤石晶格具有密堆积结构,因此理想的阳离子与阴离子半径比 r^+/r^- 应该等于0.723,但是纯CeO₂的阳离子与阴离子半径比为0.693,低于理想值,因此为维持结构的稳定晶格倾向于更紧密的排列,离子半径小的元素的加入加速了晶格收缩过程。而Ce⁴⁺还原为Ce³⁺,半径增大, r^+/r^- 更接近0.732,因此Zr的引入引起的晶格收缩得到了补偿,使晶格结构更均匀,进而增强了体相Ce⁴⁺的还原^[17]。MAMONTOV等^[18]采用脉冲中子衍射研究了CeO₂和CeO₂-ZrO₂固体原子水平的结构,新鲜样品的阳离子亚晶格含有大量的四面体氧间隙离子和四面体氧空穴,CeO₂中氧空穴的浓度与间隙离子的浓度相等,所以总化学计量氧得到了维持。CeO₂-ZrO₂中空穴数多于间隙离子,净氧缺陷总计为8%。但是高温下由于间隙离子与空穴的重组CeO₂中Frenkel型缺陷消失,只保留了小部分缺陷,而CeO₂-ZrO₂中由于Zr⁴⁺的引入局部原子被收缩在紧密的四面体位,导致间隙氧离子很难到达四面体位与空穴结合,所以间隙离子和空穴没有变化。因此,与CeO₂相比CeO₂-ZrO₂的氧缺陷在高温下得到了维持,其储氧能力得到了增强。NAGAI等^[19]研究了具有不同均匀性的CeO₂-ZrO₂样品Zr和Ce的局部结构,结果表明样品的不同均匀性导致Zr离子周围有不同的配位数,而Ce离子的配位数在所有样品中都为8,根据VLAIC等^[20]的研究,Zr离子太小以至于在第一个配位范围内不能容纳8个氧原子,这有利于来自于Zr离子非键位的一个氧原子的取代,CeO₂中Zr的引入导致的氧亚晶格的有序或无序增强了混合氧化物的还原性。而HEGDE小组的研究则认为CeO₂-ZrO₂固溶体的高还原性是氧亚晶格扭曲产生长短不一的Ce—O和Zr—O键的结果。DUTTA等^[21]用第一性原理计算结合EXAFS研究了由溶液燃烧法制备的CeO₂-ZrO₂具有高储氧能力的原因,计算得出的局部原子结构说明长短M—O键的存在使阳离子成4配位,EXAFS也证实了这一点。微结构价态及能量分析得出样品中存在不同强度的M—O键。图1所示为Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂阳离子局部配位的理想结构示意图。如图1所示,O1、O3、O6、O8形成短的Zr—O键,而O2、O4、O5、O7形成长Zr—O键,8个最近的氧原子中有4个靠近Zr,使得配位数为4,O3形成一个短的Zr—O键和一个长Ce—O键,而O7则形成一个长的Zr—O键和一个短的Ce—O键。长短键的存在形成了两种类型的氧:强束缚和弱束缚的氧,CeO₂-ZrO₂中氧空穴的存在导致了长Mⁿ⁺—O键的

形成,长Mⁿ⁺—O键减弱了强束缚氧进而增加了储氧能力。

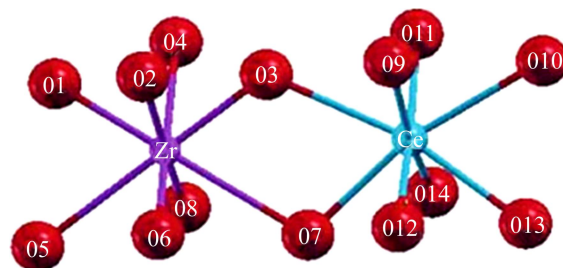


图1 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂阳离子局部配位的理想结构示意图^[21]

Fig. 1 Schematic diagram of local coordination of cations in optimized structure of Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂^[21]

从概念上来说,CeO₂-ZrO₂固溶体只是一种很简单的氧化材料,然而其结构和性质的复杂性一直制约人们对它的进一步认识。

1.2 其他非贵金属元素掺杂

除Zr⁴⁺以外,La³⁺、Pr⁴⁺、Hf⁴⁺、Tb⁴⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺和Sn⁴⁺等掺杂改性CeO₂也有文献报道^[5,22-27],而不含Zr,单纯其他过渡金属、稀土和碱土掺杂CeO₂的专利报道则很少。就高温热稳定性而言,大于临界半径的元素改性效果较好。La³⁺(0.116 nm)主要的作用是能增强CeO₂的热稳定性。但也有研究表明,Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}固溶体中每两个La³⁺取代两个Ce⁴⁺形成一个网状的氧空穴,这种缺陷提高了氧交换的速率。DEGANELLO等^[22]用柠檬酸法合成了Ce-La基三效催化助剂,O₂的吸附能力取决于Ce-La固溶体中La的含量,与比表面积和CeO₂的晶粒大小无关,O₂的吸附值随Ce-La固溶体中La与Ce摩尔比的增加而增加,但当La与Ce的摩尔比大于0.18时,O₂的吸附量减小。REDDY等^[23]用共沉淀法制备了Ce_{0.8}Hf_{0.2}O₂和Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂,XRD结果表明1073 K焙烧后Ce_{0.8}Hf_{0.2}O₂中只存在单相产物,而Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂中出现了相分离(Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂及Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂)。Ce_{0.8}Hf_{0.2}O₂的储氧能力、催化活性均比Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂的好。

Ce_{1-x}Zr_xO₂固溶体的形成虽然增强了CeO₂的还原性和储氧能力,但ZrO₂不能被H₂还原,而PrO₂、TbO₂、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃与CeO₂类似,具有特定的变价特性,能与CeO₂同时被还原,另外Ti⁴⁺和Sn⁴⁺等离子半径较小的离子取代Ce⁴⁺,由于氧亚晶格的扭曲产生了长短不一的Ce—O、Ti—O和Sn—O键^[27-30],长键较弱,低温下易被CO或H₂还原。REDDY等^[24]用共沉淀法,在不同温度下焙烧制备了Ce-Pr纳米固溶体,

并用 XRD, TEM-HREM, RS 和 XPS 等表征方法研究了其结构及氧化还原性质。Pr 加入 CeO₂ 中增加了比表面积, XPS 结果表明, Ce 和 Pr 以 Ce³⁺ 及 Pr⁴⁺ 共存, Pr 的加入增加了氧空穴的数量, 通过快速改变其氧化态有利于 Ce⁴⁺ 还原为 Ce³⁺。Ce-Pr 的储氧能力值是纯 CeO₂ 的 5 倍, 低温体相还原得到了增强, 与 Ce-Zr 相比, Ce-Pr 对 CO 的氧化活性更高。SHIGAPOV 等^[25] 用有机模板法合成了高比表面积的 Pr-Ce 基混合氧化物, 并作为汽车尾气净化催化剂的载体。结果表明, 这些材料在低温下(≤350 °C)比 Ce-Zr 能提供更多的储氧能力, Zr、Y 或 Ca 的加入增加了比表面积和热稳定性, 但是低温储氧能力下降。SINGH 等^[5] 采用二乙烯三胺(DETA)和三聚氰胺为络合剂水热合成了晶粒度为 5~10 nm 的 Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M=Zr, Ti, Pr, Y 和 Fe) 复合氧化物, 结果表明, Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} 的还原温度比 Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M=Zr, Ti) 的要低, Ce_{0.85}Fe_{0.15}O_{1.85} 在低温下对 CO 的氧化活性比 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 的高。电化学方法制备的 Ce_{1-x}Tb_xO_{2-δ} 固溶体对 CO 氧化也有高活性^[26]。与 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 相比, Sn⁴⁺ 取代 CeO₂ 产生的活性物种使储氧能力更佳^[27]。50%(摩尔分数)的 Sn 取代 CeO₂ 仍能维持立方萤石结构, 并且在 700 °C 能稳定存在。由于在 200~400 °C 温度区间 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 和 Sn⁴⁺/Sn²⁺ 氧化还原电对的存在使 Ce_{1-x}Sn_xO₂ 的储氧能力比 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 的强^[28]。不同离子取代的 Ce_{1-x}M_xO₂ 的储氧值见表 2。

1.3 贵金属掺杂的 Ce 基复合氧化物

贵金属以离子态取代 CeO₂ 不仅能增强储氧能力, 而且贵金属离子能作为还原性分子的吸附位, 增强低温下对 CO、NO 和 HC 的催化活性。用 Pt、Pd、Rh 和 Ru(摩尔分数不超过 3%) 离子取代 CeO₂ 可以减少催化剂中贵金属的用量^[33-34]。研究表明贵金属以离子态取代 CeO₂ 形成 Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} 复合物相比于贵金属直接负载于 Al₂O₃、CeO₂ 上具有更高的催化活性^[33-35]。HEGDE 等^[31-36] 研究团队对 Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M=Pt, Pd, Rh, Ru) 这类材料做了许多研究, 认为 Pt^{4+/2+/0}, Pd^{2+/0}, Rh^{3+/0}, Ru^{4+/3+}, Ce^{3+/4+} 氧化还原电对之间的电子相互作用是 Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} 具有高储氧能力和高催化活性的原因, 通过氧化还原电对之间的协同还原氧化使 Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M=Pt, Pd, Rh, Ru) 具有可逆的储氧能力, 如 Ce_{1-x}Ru_xO_{2-δ} 样品中就存在以下氧化还原反应^[32]:



以上反应对 Ce_{1-x}Ru_xO_{2-δ} 的可逆储放氧起到了重要作用。—O²⁻—Ce⁴⁺—O²⁻—Mⁿ⁺—O²⁻ (n=2, 4)^[34-35] 或 —□—Rh³⁺—O—Ce⁴⁺^[33] 的存在则增强了贵金属与 CeO₂ 的作用。

SINGH 等^[32] 以三聚氰胺为络合剂利用水热法合成了 8~10 nm 的 Ce_{1-x}Ru_xO_{2-δ} (x=0.05, 0.10) 纳米晶体。用 XRD、TEM、XPS 和 EDX 进行了表征。该化合物晶体具有萤石结构, Ru 为 +4 价, Ce 为 (+3~+4)

表 2 不同催化剂的储氧值及 H₂-TPR 还原后的产物对比

Table 2 Oxygen storage capacity measured from H₂/TPR experiment and composition of reduced oxides

Catalyst	Oxygen storage capacity/(μmol·g ⁻¹)	Composition of reduced sample	Reference
CeO ₂	180	CeO _{1.97}	[27]
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	1 130	Ce _{0.8} Zr _{0.2} O _{1.81}	[27]
Ce _{0.8} Sn _{0.2} O ₂	1 720	Ce _{0.8} Sn _{0.2} O _{1.71}	[27]
Ce _{0.8} Ti _{0.2} O ₂	1 110 (H ₂ uptake up to 675 °C)	Ce _{0.8} Ti _{0.2} O _{1.83}	[30]
Ce _{0.9} Fe _{0.1} O ₂	665 (H ₂ uptake up to 550 °C)	Ce _{0.9} Fe _{0.1} O _{1.77}	[29]
Ce _{0.99} Pt _{0.01} O _{2-δ}	290 (H ₂ uptake up to 675 °C)	Ce _{0.99} Pt _{0.01} O _{1.95}	[30]
Ce _{0.95} Pt _{0.05} O _{2-δ}	1 160	Ce _{0.95} Pt _{0.05} O _{1.95}	[31]
Ce _{0.95} Pd _{0.05} O _{2-δ}	620	Ce _{0.95} Pd _{0.05} O _{1.90}	[31]
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O _{1.97}	1 334.8 (H ₂ uptake up to 500 °C)	Ce _{0.95} Ru _{0.05} O _{1.75}	[32]
Ce _{0.90} Ru _{0.10} O _{1.94}	2 512.6 (H ₂ uptake up to 500 °C)	Ce _{0.90} Ru _{0.10} O _{1.52}	[32]
Ce _{0.78} Sn _{0.2} Pd _{0.02} O _{1.98}	1 650	Ce _{0.78} Sn _{0.2} Pd _{0.02} O _{1.70}	[27]
Ce _{0.78} Zr _{0.2} Pd _{0.02} O _{1.98}	620	Ce _{0.78} Zr _{0.2} Pd _{0.02} O _{1.88}	[27]
Ce _{0.84} Ti _{0.15} Pt _{0.01} O _{2-δ}	1 570 (H ₂ uptake up to 675 °C)	Ce _{0.84} Ti _{0.15} Pt _{0.01} O _{1.75}	[30]
Ce _{0.89} Fe _{0.1} Pd _{0.01} O _{2-δ}	780 (H ₂ uptake up to 550 °C)	Ce _{0.89} Fe _{0.1} Pd _{0.01} O _{1.71}	[29]

的混合价。部分取代 CeO_2 的 Ru^{4+} 离子激活晶格氧, $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{2-x/2}$ 在 $x=0.05$ 和 0.10 时分别可逆释放 $0.22[\text{O}]$ 和 $0.42[\text{O}]$, 这比 $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ 可能的最大储氧能力 $0.22[\text{O}]$ 高。对于 Ru^{4+} 离子, $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{2-\delta}$ 不只是一个高储氧材料, 也显示出三效催化剂对 CO 和 HC 的高氧化活性和 CO 低温还原 NO 为 N_2 的高选择性。ROY 等^[37] 比较了 $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}$) 对 $\text{CO}+\text{NO}$ 反应的催化活性, Pd 取代的 $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ 对 NO 的去除反应活性最高, $\text{Ce}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ 对 NO 的转化速率及 N_2 的选择性最好, 而 Ru 取代的样品性能更好^[32]。

相比于单金属取代的 CeO_2 , 双金属共同取代 CeO_2 的催化活性更好^[27-30, 38-39]。如 Pd 粒子置换 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ 使氧的活化进一步得到了增强, Pd^{2+} 的取代有利于低温下催化剂的协同还原。实验结果也说明 Ce^{4+} 和 Sn^{4+} 被 Pd^0 同时还原是协同作用的结果, 并使得催化剂在低温下具有高的储氧能力^[27]。同样, $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 中 Pd 离子的存在有利于 Fe^{3+} 完全还原为 Fe^{2+} 和低温下 ($105\text{ }^\circ\text{C}$) Ce^{4+} 部分还原为 Ce^{3+} ^[29]。

SHARMA 等^[40] 将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ce}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ 分两步负载于堇青石载体上, 制得的催化剂对 3 种主要污染物在温度低于 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 即完全转化, 由于在氧化物载体上直接生长氧化物, 活性相在载体上的粘接性很强。相比于贵金属直接负载于 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 上其完全转化温度降低了许多^[41]。虽然贵金属以离子态取代 CeO_2 形成的固溶体对 HC 和 CO 有很高的低温催化活性, 但是用简单的制备方法制备这类化合物, 贵金属不能有效地进入 CeO_2 晶格, 制备方法限制了其工业应用, 而且这类材料热稳定性不好, 一般在 $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内就析出贵金属^[31]。

2 CeZrM 多元复合氧化物

尽管相比于纯 CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体在热稳定性、氧化还原性质及储氧能力方面有了很大的提高, 但 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 依然存在很多问题, 如高温下的织构性能稳定性较差, 比表面积较小, 在较高温下易发生相分离, 游离出富铈相和富锆相, 使单一的立方相转变成多相共存, Zr^{4+} 及 Ce^{4+} 离子半径相差大, 在室温下 Ce 和 Zr 的氧化物结构不同 (ZrO_2 : 单斜相, $P2_1/c$; CeO_2 : 立方萤石, $Fm3m$), 致使其在整个成分范围内不易形成热力学及动力学上稳定的固溶体。为满足越来越严格的排放法规, 有待于开发一种更好的储氧材料, 因此近年来对 CeZrM 多元复合氧化物的研究成为了一个热点。对于 CeZrM 多元复合氧化物, 技术一流

的法国罗地亚公司已申请了很多基于铈锆、稀土 La 、 Sm 、 Nd 、 Gd 、 Pr 等和过渡金属 Y 等改性的相关专利^[42-46]。清华大学等也公开过 CeZrLa ^[47] 和 CeZrLaPr ^[48] 等三元或四元氧化物的相关专利。这类材料具有特定的比表面积和还原性能, 并且热稳定性很好。

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体改性的效果取决于掺杂离子的性质和掺杂量。研究表明, 高 Zr 组成的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体和添加大离子半径的元素能增加 Ce 基氧化物的热稳定性, 相反, 小离子半径元素的添加则会增加烧结的速率。例如, 添加 Y ^[49] 可增加铈锆固溶体的比表面积和热稳定性, 添加少量 La ^[50-51] 对铈锆的热稳定性有增强作用, 而大量的 La 会使比表面积和耐热性能下降^[41, 52]。SI 等^[53] 研究了 $\text{RE}(\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y})$ 掺杂改性的 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.4\sim 0.6$) 固溶体的热稳定性和储氧能力, 认为能完全稳定固溶体 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{RE}_y\text{O}_{2-z}$ 中间亚稳相 t' 所需的最低掺杂量随 RE^{3+} 掺杂离子半径的减小而增加, 即随着离子半径从 La 到 Y 的逐渐减小, 掺杂量增加。 RE 的掺杂提高了 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.4\sim 0.6$) 的比表面积、储氧能力。

WANG 等^[41] 研究了 La 的添加对 $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 结构和负载 Pd 后催化性能的影响, 结果表明 La 的加入有利于 CZ 织构性能的稳定和还原性的增强, La 加入量为 5% (摩尔分数) 时样品具有最高的热稳定性和最高的储氧能力。 $\text{Pd/CeZrLa}(5\%)$ 的动态储氧值最高归因于 La 的添加增强了 Pd 与 CeZr 间的作用。 Pr 、 Nd 的加入也能增强 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的热稳定性和储氧能力。与 Ce 相同, Pr 也能通过捕获移动氧空穴的电子而改变价态以维持萤石结构, Pr 的添加引起氧空穴周围粒子的扭曲使得氧移动的活化能相对较低, 促进 Ce 的氧传输能力 (OTC) 及氧扩散能力 (OBC)^[54]。WANG 等^[55] 制备了 Y 、 Ca 、 Ba 改性的 $\text{Pd/Ce-Zr-M/Al}_2\text{O}_3$, Y 的掺杂提高了催化剂对丙烷的氧化活性。HE 等^[56] 制备了 CZ 、 CZY 及 M/CZY , 表征结果说明 CZ 样品比表面积为 $52.9\text{ m}^2/\text{g}$, 表面 Ce 与 Zr 比为 0.34 , Y^{3+} 的添加使得 CZY 的比表面积增加为 $69.1\text{ m}^2/\text{g}$, 表面 Ce 与 Zr 比为 0.78 , Y 的添加降低了 TPR 还原峰的温度, 促进了 H_2 气氛中 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} 及 O_2 气氛中 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} 。由于 Y^{3+} 离子半径比 Ce^{4+} 离子的大, 且氧化态低于 Ce^{4+} , 因此 Y 进入 CZ 晶格产生了氧空穴进而促进了晶格氧的向外扩散。

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 中引入 Bi 能有效维持低温下的还原性质 ($<300\text{ }^\circ\text{C}$), Ag 的添加也能维持固溶体的低温还原性能^[57], 与 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 在低温下能有效释放及存储 O_2 , 且还原温度远低于前者^[58]。 Sr 的添加增加了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的热稳定性^[59], Si

的加入增加了比表面积和储氧能力^[11]。WANG 等^[59]对比了 Pd/CeZrSr 与 Pd/CeZr 对 CO、C₃H₈、NO 的催化活性,新鲜样品 Pd/CeZrSr 和 Pd/CeZr 对 CO 的氧化活性基本相同,CO 的转化率在空燃比 $\lambda > 1$ 的条件下达到了 100%,但是在 $\lambda < 1$ 的情况下转化率下降,而 Sr 改性的样品在整个 λ 范围内对 C₃H₈ 的转化率有所提高。老化后,在 $\lambda < 1$ 的条件下 Pd/CeZrSr 样品对 CO、C₃H₈ 和 NO 的催化活性均高于 Pd/CeZr 的。

一种提高 CeO₂-基材料热稳定性的方法是加入 Al₂O₃ 形成一种纳米结构氧化物,这种方法可追溯至 1980 年代,那时发现了 CeO₂ 与 Al₂O₃ 的作用有利于在 Al₂O₃ 表面形成高分散的还原 Ce³⁺物种^[2]。2001 年 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 基固溶体被用于 TWC 中,CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 材料结合了储氧材料 (OSM) 和 Al₂O₃ 的共同优点,同时具有储氧材料的储氧能力和 Al₂O₃ 的耐高温能力。MORIKAWA 等^[60]认为,Al₂O₃ 能在 CeO₂-ZrO₂ 氧化物中形成扩散障碍层,预制高温下 CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物粒子聚集长大,因而热稳定性增加,其原理图如图 2 所示。同时 CeO₂-ZrO₂ 也阻止了 Al₂O₃(γ 和 δ) 向 α 相的转变。日本专利 JP2005104799^[61]和 JP2005104798^[62]公开了一种尾气净化催化剂,即将 Pt 或 Rh 负载于 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物上,催化剂的低温活性得到了增强,优化 Al₂O₃ 和 CeO₂-ZrO₂ 的比例能有效抑制 Pt 或 Rh 粒子的增长。近年来,已有用各种方法制备 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃^[63-66]和 CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃^[3, 67-69]并对其做了大量的研究。

MORIKAWA 等^[60]用共沉淀法制备了 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 和 CeO₂-ZrO₂,以下用 ACZ 及 CZ 表示。在 700 °C 焙烧后,ACZ 的比表面积是 CZ 的 2 倍,900 °C 焙烧后比表面积 $S_{\text{BET}}^{\text{ACZ}} = 40 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{BET}}^{\text{CZ}} = 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。新鲜

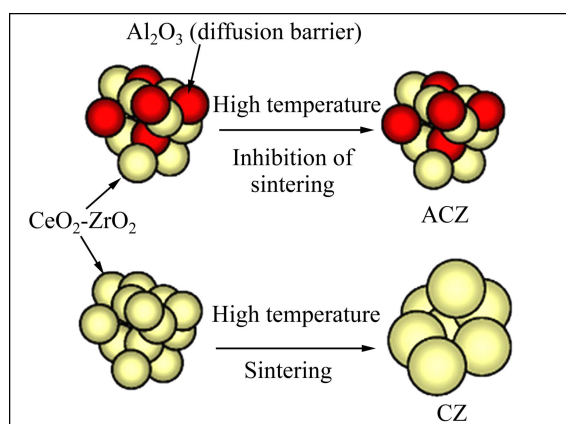


图 2 ACZ 的扩散屏障作用图^[60]

Fig. 2 Diffusion barrier concept for ACZ compared with CZ^[60]

ACZ、CZ、CZ+Al₂O₃ 的粒子尺寸在 6~8 nm,三者无区别,但 1 000 °C 处理后 ACZ 的晶粒尺寸是 CZ 及 CZ+Al₂O₃ 的一半。新鲜 ACZ 和 CZ 有相同的氧释放总量;而新鲜 ACZ 的氧释放速率是 CZ 的 2 倍,老化后是 5 倍。CZ+Al₂O₃ 的热稳定性介于 ACZ 及 CZ 的之间。

2.1 Al₂O₃ 及 CeO₂-ZrO₂ 固溶体含量的影响

Al₂O₃ 含量越高,样品的比表面积及孔容越大,抗老化性能越强。研究表明,CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 中含 10%~75%(质量分数)的 Al₂O₃ 能稳定样品的结构,且其热稳定性、储氧能力和还原性质都得到了增强^[64]。DIMONTE 等^[68]用柠檬酸络合负载法制备了 CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃,结果表明,Al₂O₃ 载体上 Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 的负载量影响催化剂的织构性能稳定及 CeO₂-ZrO₂ 的晶粒尺寸,随着 Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 的增加,晶粒尺寸增大。老化后 Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 负载量为 7%(质量分数)的样品团聚程度最低。另外,高锆含量的样品可增加 Ce 原子的利用率^[63],稳定 γ -Al₂O₃,而高铈含量的样品则能稳定 θ -Al₂O₃ 和 δ -Al₂O₃,Ce 与 Al₂O₃ 的作用程度随着 CeO₂-ZrO₂ 固溶体负载量的减小而增加^[68]。

2.2 制备方法的影响

不同制备方法会导致 CeO₂-ZrO₂ 与 Al₂O₃ 相互作用的不同,进而引起织构、结构和催化活性的不同^[70]。DIMONTE^[68]认为,Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 与 Al₂O₃ 粒子的共生是 Al₂O₃ 稳定的原因,这种共生有利于在煅烧温度升高时 Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 晶粒的稳定和维持氧化铝的有序结构,有利于材料中各组分之间的相互作用。CHUANG 等^[65]用化学共沉淀法合成了 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 及分别用共沉淀法和机械混合法合成了 Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂,并用 XRD、BET 和 Raman 进行了表征。结果表明,当温度低于 1 000 °C 时,CZ 以单相存在,温度高于 1 100 °C 就发生相分离。以机械法制备的 ACZ-M,Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 在 1 100 °C 发生相分离,1 200 °C 时有 α -Al₂O₃ 形成。化学共沉淀法制备的 ACZ-C,500~1 200 °C 范围内无相分离,但有 θ -Al₂O₃ 形成,而 Al₂O₃ 在 1 100 °C 时就有 α -Al₂O₃ 形成。500~1 200 °C 范围内 CZ、ACZ-M 和 ACZ-C 的晶粒尺寸分布分别为 4.8~92.3 nm、5.2~68.4 nm 和 2.6~23.1 nm。ACZ-M、ACZ-C 的比表面积高于 CZ 的,这可归因于 Al₂O₃ 的作用。900 °C 煅烧后,孔容由大至小的顺序为 Al₂O₃、ACZ-C、ACZ-M、CZ,1 000 °C 烧结后孔容由大至小的顺序为 Al₂O₃、ACZ-C、ACZ-M、CZ。因此,化学共沉淀法制备的 ACZ 能抑制晶粒的长大及相分离,进而提高储氧能力。

ZHANG 等^[71]研究了不同混合方法对 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 性能的影响,结果表明原子混合的样品催化活性最好,而沉淀混合的样品有最好的热稳定性。ADAMOPOULOS 等^[72]用共沉淀及分步沉淀制备了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$,分步沉淀法制备的样品比共沉淀制备的储氧能力小,起燃温度高,由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 覆盖了更多的活性位使催化活性下降。MASUI 等^[73]用微乳法制备的 $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 由于其粒子尺寸较小,对 CO 的氧化活性高于用共沉淀法制备的。FERNANDEZ-GACCI 等^[67]用微乳法制备了含 ZrCeO_4 10%和 33%(质量分数)的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品。结果表明:微乳法适合制备 Ce 与 Zr 摩尔比为 1.0、高度分散于氧化铝载体上、具有适中粒子大小(平均粒径为 2 nm)的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体。

Al_2O_3 的加入增加了 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 的热稳定性,另一方面将 Ce、Zr 简单地共沉淀于 Al_2O_3 表面制备的样品在 1 273~1 373 K 焙烧 5~100 h 后比表面积仍有 60~80 m^2/g 。使用简单的浸渍方法,用硝酸盐为前驱体并不是一种合适的方法,由于非均相 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 的形成有利于中间组成相的形成^[2]。微乳及溶胶-凝胶被认为是一种能形成均相组成的可行方法,但这些方法很难工业化应用。目前,有关 CeZrAl 制备方面的专利很少,浓美庆等^[74]公开了一种制备 CeZrAl 的方法,将 Ce、Zr 的可溶性盐混合溶液使用碱性溶液共沉淀,Al 的可溶性溶液使用碱性溶液单独沉淀,通过控制陈化时间调控 Ce、Zr 与 Al 的相互作用程度,获得具有均一立方相结构的 CeZrAl,大大提高了 CeZrAl 基涂层材料的比表面积、热稳定性和储氧能力,优于一般 CeZrAl 共沉淀涂层材料的。袁忠勇等^[75]采用简单的表面活性剂(CTMACI)法一步制备出高比表面积(200~250 m^2/g)的介孔 $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($x=0.10\sim 0.45$; $y=0.10\sim 0.45$)固溶体。周舟等^[76]公开的 CeZrAl 材料 1 000 °C 焙烧 10 h 后,比表面积至少可达 60 m^2/g ,经 1 100 °C 焙烧 5 h 后,比表面积至少可达 40 m^2/g ,优于现有技术复合氧化物材料的抗老化性能。

尽管对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 也做了大量的研究,但尚处于起步阶段, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 仍然存在如下许多问题:1)高温下热稳定性差;2)大多数 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不均匀,存在富 Ce 立方相和富 Zr 四方相;3) $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体直接负载在 Al_2O_3 上,高温下 Ce 与 Al 易发生反应生成 CeAlO_3 ,该化合物不易被还原,导致储氧能力(储氧能力)下降;4)制备过程中如果 Zr 与 Al 形成固溶体,则热稳定性更差;5)成本高,制备工艺复杂等。因此,仍然需要对其做大量的研究,以提高 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的性能,另外,必须从工业

化角度探索其最佳制备工艺。

3 结语

综述了用于三效催化剂中的涂层材料新型铈基复合氧化物近 10 年的研究状况。稀土、过渡金属、贵金属的掺杂都能在一定程度上提高 CeO_2 的热稳定性、储氧能力和催化活性。Zr 的掺杂效果尤佳,国内外对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的掺杂研究也较多,但 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物也存在许多问题,有待于进一步研究。Pr、Sn 和 Fe 等因具有特定的变价特性,用它们改性的 CeO_2 比用 Zr 改性的具有较高的储氧能力及低的还原温度。贵金属(Pt、Pd、Ru 和 Rh)以离子态取代 CeO_2 形成 $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ 复合物对 CO、HC 的低温氧化有很好的催化活性。 Al_2O_3 能在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 氧化物中形成扩散障碍层,预制高温下 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物粒子聚集长大,增加热稳定性,能同时具有 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 Al_2O_3 的共同优点。目前,在国际上,对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 储氧材料的研究尚处于起步阶段,其结构稳定性和储氧性能还有待深入研究。储氧材料是汽车尾气净化催化剂的关键材料,决定催化剂的性能和使用寿命,随着排放法规的日益严格,提高其热稳定性及氧化还原性能显得尤其重要。

REFERENCES

- [1] KASPAR J, FORNASIERO P. Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 171: 19–29.
- [2] DIMONTE R, KASPAR J. Heterogeneous environmental catalysis—a gentle art: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides as a case history[J]. *Catalysis Today*, 2005, 100: 27–35.
- [3] YAO M H, BAIRD R J, KUNZ F W, HOOST T E. An XRD and TEM investigation of the structure of alumina-supported ceria-zirconia[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 166: 67–74.
- [4] KASPAR J, FORNASIERO P, BALDUCCI G, DIMONTE R, HICKEY N, SERGO V. Effect of ZrO_2 content on textural and structural properties of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions made by citrate complexation route[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 349: 217–226.
- [5] SINGH P, HEGDE M S. Controlled synthesis of nanocrystalline CeO_2 and $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Y}, \text{Ti}, \text{Pr}$ and Fe) solid solutions by the hydrothermal method: Structure and oxygen storage capacity[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181: 3248–3256.
- [6] DIMONTE R, KASPAR J. Nanostructured $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed

- oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15: 633–648.
- [7] VANDERSPUR T H, WIJZEN F, TANG X, LEFFLER M P, WILLIGAN R R, NEWMAN C A, RADHAKRISHNAN R, FENG F, LAUBE B L, DARDAS Z, M. OPALKA S, SHE Y. Ceria-based mixed-metal oxide structure, including method of making and use: USA, US 7612011[P]. 2009–11–03.
- [8] KUNO O. Method for preparing metal oxide particles and an exhaust gas purifying catalyst: USA, US 7314846[P]. 2008–01–01.
- [9] 卢冠忠, 郭 耘, 张志刚, 郭杨龙, 王筠松, 王艳芹, 刘晓晖, 王幸宜. 一种球形铈钴基复合氧化物及其制备方法: 中国, CN1935359 A[P]. 2007–03–28.
- LU Guan-zhong, GUO Yun, ZHANG Zhi-gang, GUO Yang-long, WANG Jun-song, WANG Yan-qin, LIU Xiao-hui, WANG Xing-yi. A method of preparation spherical $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ based mixed oxides: CN1935359 A[P]. 2007–03–28.
- [10] 杨华明, 欧阳静, 唐爱东, 杜春芳, 阚开静. 一种具有介孔结构的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的制备方法: 中国, CN 101269963 A[P]. 2008–09–24.
- YANG Hua-ming, OUYANG Jing, TANG Ai-dong, DU Chun-fang, HAN Kai-jing. A method of preparation $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution with mesoporous structure: CN 101269963 A[P]. 2008–09–24.
- [11] RAJU V, JAENICKE S, CHUAH G K. Effect of hydrothermal treatment and silica on thermal stability and oxygen storage capacity of ceria-zirconia[J]. *Applied Catalysts B: Environmental*, 2009, 91: 92–100.
- [12] ZHAO Min-wei, SHEN Mei-qing, WANG Jun. Effect of surface area and bulk structure on oxygen storage capacity of $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 248: 258–267.
- [13] DATURI M, FINOCCHIO E, BINET C, LAVALLEY J C, FALLY F, PERRICHON V, VIDAL H, HICKEY N, KASPAR J. Reduction of high surface area $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104: 9186–9194.
- [14] VIDAL H, KASPAR J, PIJOLAT M, COLONG, BERNAL S, CORDÓN A, PERRICHON V, FALLY F. Redox behavior of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides II: Influence of redox treatments on low surface area catalysts[J]. *Applied Catalysts B: Environmental*, 2001, 30: 75–85.
- [15] VIDAL H, KASPAR J, PIJOLAT M, COLONB G, BERNAL S, CORDÓN A, PERRICHON V, FALLYD F. Redox behavior of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides I: Influence of redox treatments on high surface area catalysts[J]. *Applied Catalysts B: Environmental*, 2000, 27: 49–63.
- [16] DONG Fei, SUDA A, TANABE T, NAGAI Y, SOBUKAWA H, SHINJOH H, SUGIURA M, DESCORME C, DUPREZ D. Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Zr atoms in three-way catalysts of $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [J]. *Catalysis Today*, 2004, 93/95: 827–832.
- [17] OUYANG Jing, YANG Hua-ming. Investigation of the oxygen exchange property and oxygen storage capacity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ nanocrystals[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 6921–6928.
- [18] MAMONTOV E, EGAMI T, BREZNY R, KORANNE M, TYAGI S. Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104: 11110–11116.
- [19] NAGAI Y, YAMAMOTO T, TANAKA T, YOSHIDA S, NONAKA T, OKAMOTO T, SUDA A, SUGIURA M. X-ray absorption fine structure analysis of local structure of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides with the same composition ratio ($\text{Ce/Zr}=1$)[J]. *Catalysis Today*, 2002, 74: 225–234.
- [20] VLAIC G, FORNASIERO P, GEREMIA S, KASPAR J, GRANZIANI M. Relationship between the zirconia-promoted reduction in the Rh-loaded $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ mixed oxide and the Zr-O local structure[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 168: 386–392.
- [21] DUTTA G, WAGHMARE U V, BAIDYA T, HEGDE M S, PRIOLKAR K R, SARODE P R. Reducibility of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$: origin of enhanced oxygen storage capacity[J]. *Catalysis Letters*, 2006, 180: 165–172.
- [22] DEGANELLO F, MARTORANA A. Phase analysis and oxygen storage capacity of ceria-lanthana-based TWC promoters prepared by sol-gel routes[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, 163: 527–533.
- [23] BENJARAM M R, BHARALI P, SAIKIA P. Structural characterization and catalytic activity of nanosized $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Zr}$ and Hf) mixed oxides[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 11729–11737.
- [24] BENJARAM M R, THRIMURTHULU G, KATTA L. Structural characteristics and catalytic activity of nanocrystalline ceria praseodymia solid solutions[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 15882–15890.
- [25] SHIGAPOV A N, JEN H W, GRAHAM G W, CHUN W, MCCABE R W. Thermally stable, high-surface-area, $\text{PrO}_3\text{-CeO}_2$ -based mixed oxides for use in automotive-exhaust catalysts[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 130: 1373–1378.
- [26] LI Gao-ren, QU Dun-lin, WANG Zi-long, SU Cheng-yong, TONG Ye-xiang, ARURAUULT L. Ceria-terbia solid solution nanobelts with high catalytic activities for CO oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2009, 48: 7557–7559.
- [27] GUPTA A, HEGDE M S, PRIOLKAR K R, WAGHMARE U V, SARODE P R, EMURA S. Structural investigation of activated lattice oxygen in $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Pd}_y\text{O}_{2-\delta}$ by EXAFS and DFT calculation[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21: 5836–5847.
- [28] BAIDYA T, GUPTA A, PARAAG A, DESHPANDEY G M, HEGDE M S. High oxygen storage capacity and high rates of CO oxidation and NO reduction catalytic properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.78}\text{Sn}_{0.2}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ [J]. *Journal of Physical*

- Chemistry C, 2009, 113: 4059–4068.
- [29] GUPTA A, KUMAR A, UMESH V W, HEGDE M S. Origin of activation of lattice oxygen and synergistic interaction in bimetal-ionic $\text{Ce}_{0.89}\text{Fe}_{0.1}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ catalyst[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 4880–4891.
- [30] BAIDYA T, GAYEN A, HEGDE M S, RAVISHANKAR N, DUPONT L. Enhanced reducibility of $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ compared to that of CeO_2 and higher redox catalytic activity of $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Pt}_y\text{O}_{2-\delta}$ compared to that of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_{2-\delta}$ [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110: 5262–5272.
- [31] SINGH P, HEGDE M S. Sonochemical synthesis of thermally stable hierarchical $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}=\text{Pt}$ or Pd , $0 \leq x \leq 0.10$) nanocrystallites: Redox properties and methanol electro-oxidation activity[J]. Crystal Growth Design, 2010, 10: 2995–3004.
- [32] SINGH P, HEGDE M S. $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.05, 0.10$): A new high oxygen storage material and Pt, Pd-free three-way catalyst[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 3337–3345.
- [33] GAYEN A, PRIOLKAR K R, SARODE P R, JAYARAM V, HEGDE M S, SUBBANNA G N, EMURA S. $\text{Ce}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solution formation in combustion-synthesized Rh/CeO₂ catalyst studied by XRD, TEM, XPS, and EXAFS[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16: 2317–2328.
- [34] PRIOLKAR K R, BERA P, SARODE P R, HEGDE M S, EMURA S, KUMASHIRO R, LALLA N P. Formation of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solution in combustion-synthesized Pd/CeO₂ Catalyst: XRD, XPS, and EXAFS investigation[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14: 2120–2128.
- [35] BERA P, PATILY K C, JAYARAM V, SUBBANNA G N, HEGDE M S. Ionic dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by combustion method: Effect of metal-ceria interaction on catalytic activities for NO reduction and CO and hydrocarbon oxidation[J]. Journal of Catalysis, 2000, 196: 293–301.
- [36] BERA P, PRIOLKAR K R, GAYEN A, SARODE P R, HEGDE M S, EMURA S, KUMASHIROV, JAYARAM R, SUBBANNA G N. Ionic dispersion of Pt over CeO₂ by the combustion method: structural investigation by XRD, TEM, XPS, and EXAFS[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15: 2049–2060.
- [37] ROY S, HEGDE M S. Pd ion substituted CeO₂: A superior de-NO_x catalyst to Pt or Rh metal ion doped ceria[J]. Catalysis Communications, 2008, 9: 811–815.
- [38] BAIDYA T, MARIMUTHU A, HEGDE M S, RAVISHANKAR N, MADRAS G. Higher catalytic activity of nano- $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Pd}_y\text{O}_{2-\delta}$ compared to nano- $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{2-\delta}$ for CO oxidation and N₂O and NO reduction by CO: role of oxide ion vacancy[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 830–839.
- [39] GAYEN A, BAIDYA T, BISWAS K, ROY S, HEGDE M S. Synthesis, structure and three way catalytic activity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pt}_{x/2}\text{Rh}_{x/2}\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.01$ and 0.02) nano-crystallites: Synergistic effect in bimetal ionic catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 315: 135–146.
- [40] SHARMA S, HEGDE M S. Single step direct coating of 3-way catalysts on cordierite monolith by solution combustion method: High catalytic activity of $\text{Ce}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ [J]. Catalysis Letters, 2006, 112: 69–75.
- [41] WANG Qiu-yan, LI Guang-feng, ZHAO Bo, SHEN Mei-qing, ZHOU Ren-xian. The effect of La doping on the structure of $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 101: 150–159.
- [42] VERDIER S, LARCHER O, ROHART E, PACAUD B, TAKEMORI H, SUDA E. Composition based on zirconium oxide and cerium oxide, with a high reproducibility and a stable specific surface area, method of preparation and use in the treatment of exhaust gases: WIPO, WO/2007/107546[P]. 2007–09–27.
- [43] LARCHER O, VERDIER S, ROHART E. Composition based on oxides of zirconium, cerium and lanthanum and of yttrium, gadolinium or samarium, with high specific surface and reducibility, preparation method and use as a catalyst: WIPO, WO/2007/131901[P]. 2007–11–22.
- [44] LARCHER O, VERDIER S, ROHART E, HUANG Ai-min. Composition based on oxides of zirconium, cerium, yttrium, lanthanum and of another rare earth, method for preparing same and catalytic use: WIPO, WO/2007/093593[P]. 2007–08–23.
- [45] LARCHER O, ROHART E, IFRAH S. Catalytic compositions containing zirconium, cerium and yttrium oxides and use thereof in the treatment of exhaust gases: WIPO, WO/2009/130202[P]. 2009–10–29.
- [46] FAJARDIE F, VERDIER S. Composition with high reducibility made of a nanometric cerium oxide on a support, method of preparation and use as catalyst: WIPO, WO/2008/025753[P]. 2008–03–06.
- [47] 文明芬, 于波, 宋崇立, 王兴海. 一种以铈为基的三元纳米级稀土复合氧化物及其制备方法: 中国, CN 14033767 A[P]. 2003–03–19.
- WEN Ming-fen, YU Bo, SONG Chong-Li, WANG Xing-hai. A method of preparation ternary nanoscale rare earth composite oxide: CN 14033767 A[P]. 2003–03–19.
- [48] 文明芬, 于波, 宋崇立, 王秋萍. 一种以铈为基的四元纳米级稀土复合氧化物及其制备方法: 中国, CN 1403376 A[P]. 2003–03–19.
- WEN Ming-fen, YU Bo, SONG Chong-Li, WANG Qiu-ping. A method of preparation quaternary nanoscale rare earth composite oxide: CN 1403376 A[P]. 2003–03–19.
- [49] 毛小波, 陈耀强, 龚茂初. 高性能 $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 稀土储氧材料的研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(8): 1521–1524.
- MAO Xiao-bo, CHEN Yao-qiang, GONG Mao-chu. High performance $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ rare earth oxygen storage

- material[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(8): 1521–1524.
- [50] 郭家秀, 袁书华, 龚茂初, 张磊, 吴冬冬, 赵明, 陈耀强. $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 对低贵金属 Pt-Rh 型三效催化剂性能的影响[J]. 物理化学学报, 2007, 23(1): 73–78.
- GUO Jia-xiu, YUAN Shu-hua, GONG Mao-Chu, ZHANG Lei, WU Dong-dong, ZHAO Ming, CHEN Yao-qiang. Influence of $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{La}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ solid solution on the performance of Pt-Rh three-way catalysts[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2007, 23(1): 73–78.
- [51] 蒋平平, 卢冠忠, 郭杨龙, 郭耘, 王筠松, 张顺海, 王幸宜. 在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 中加入 La 对改善单 Pd 三效催化剂性能的作用[J]. 无机化学学报, 2004, 20(12): 1390–1396.
- JIANG Ping-ping, LU Guan-zhong, GUO Yang-long, GUO Yun, WANG Yun-song, ZHANG Shun-hai, WANG Xing-yi. Effect of La_2O_3 in $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ on catalytic performance of Pd-only three-way catalyst[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 20(12): 1390–1396.
- [52] LI Mei, LIU Zhao-gang, HU Yan-hong, WANG Mi-tang, LI Hang-quan. Effect of doping elements on catalytic performance of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(3): 357.
- [53] SI Rui, ZHANG Ya-wen, WANG Li-min, LI Shi-jie, LIN Bing-xiong, CHU Wang-sheng, WU Zi-yu, YAN Chun-hua. Enhanced thermal stability and oxygen storage capacity for $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.4\text{--}0.6$) solid solutions by hydrothermally homogenous doping of trivalent rare earths[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 787–794.
- [54] WU Xiao-di, WU Xiao-dong, LIANG Qing, FAN Jun, WENG Duan, XIE Zhi, WEI Shi-qiang. Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides[J]. Solid State Sciences, 2007, 9: 636–643.
- [55] WANG Gang, MENG Ming, ZHA Yu-qing, DING Tong. High-temperature close coupled catalysts Pd/Ce-Zr-M/ Al_2O_3 (M=Y, Ca or Ba) used for the total oxidation of propane[J]. Fuel, 2010, 89: 2244–2251.
- [56] HE H, DAI H X, NG L H, WONG K W. Pd-, Pt-, and Rh-loaded $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ three-way catalysts: An investigation on performance and redox properties[J]. Journal of Catalysis, 2002, 206: 1–13.
- [57] IMANAKA N, MASUI T, MINAMI K, KOYABU K. Promotion of low-temperature reduction behavior of the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ solid solution by addition of silver[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17: 6511–6513.
- [58] MINAMI K, MASUI T, IMANAKA N, DAI L, PACAUD B. Redox behavior of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408/412: 1132–1135.
- [59] WANG Jian-qiang, SHEN Mei-qing, AN Yuan, WANG Jun. Ce-Zr-Sr mixed oxide prepared by the reversed microemulsion method for improved Pd-only three-way catalysts[J]. Catalysis Communications, 2008, 10: 103–107.
- [60] MORIKAWA A, SUZUKI T, KANAZAWA T, KIKUTA K, SUDA A, SHINJO H. 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.
- [61] MORIKAWA A, YAMAMURA Y, SUDA A. Compound oxide and catalyst for cleaning exhaust gas: Japan, JP2005104799[P]. 2005–04–21.
- [62] MORIKAWA A, YAMAMURA Y, SUDA A. Compound oxide and catalyst for cleaning exhaust gas: Japan, JP2005104798[P]. 2005–04–21.
- [63] LI Hong-mei, ZHU Qing-chao, LI Yi-le, GONG Mao-chu, CHEN Yong-dong, WANG Jian-li, CHEN Yao-qiang. Effects of ceria/zirconia ratio on properties of mixed $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ compound[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(1): 79–82.
- [64] WEI Zhen-ling, LI Hong-mei, ZHANG Xiao-yu, YAN Sheng-hui, LÜ Zhen, CHEN Yao-qiang, GONG Mao-chu. Preparation and property investigation of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxygen-storage compounds[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 455: 322–326.
- [65] CHUANG Chia-che, HSIANG H I, HWANG J S, WANG Tai-shen. Synthesis and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ powders prepared by chemical coprecipitation method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 470: 387–392.
- [66] 赵明, 王海蓉, 陈山虎, 姚艳玲, 龚茂初, 陈耀强. $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及其负载钯三效催化剂的催化性能[J]. 催化学报, 2010, 31(4): 429–434.
- ZHAO Ming, WANG Hai-rong, CHEN Shan-hu, YAO Yan-ling, GONG Mao-chu, CHEN Yao-qiang. Preparation of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and catalytic performance of palladium-based three-way catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(4): 429–434.
- [67] FERNANDEZ-GARCIA M, MARTINEZ-ARIAS A, IGLESIAS-JUEZ A, BELVER C, HUNGRIA A B, CONESA J C, SORIA J. 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: 385–394.
- [68] DIMONTE R, FORNASIERO P, DESINAN S, KASPAR J. Thermal stabilization of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ oxygen storage promoters by addition of Al_2O_3 . Effect of thermal aging on textural, structural, and morphological properties[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16: 4273–4285.
- [69] OZAWA M, MATUDA K, SUZUKI S. Microstructure and oxygen release properties of catalytic alumina-supported $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 303/304: 56–59.
- [70] WANG Jun, WEN Jing, SHEN Mei-qing. Effect of interaction between $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ and Al_2O_3 on structural characteristics: Thermal stability, and oxygen storage capacity[J]. Journal of

- Physical Chemistry C, 2008, 112: 5113–5122.
- [71] ZHANG Qing-wei, WEN Jing, SHEN Mei-qing, WANG Jun. Effect of different mixing ways in palladium/ceria-zirconia/alumina preparation on partial oxidation of methane[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(5): 700–704.
- [72] ADAMOPOULOS O, BJÖRKMAN E, ZHANG Yu, MUHAMME M, BOG T, MUSSMANN L, LOX E. A nanophase oxygen storage material: Alumina-coated metal-based ceria[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29: 677–689.
- [73] MASUI T, FUJIWARA K, PENG Yu-min, SAKATA T, MACHIDA K, MORI H, ADACHI G. Characterization and catalytic properties of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ultrafine particles prepared by the microemulsion method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 269: 116–122.
- [74] 沈美庆, 翁 端, 温 静, 王 军. 共沉淀法制备均一固溶体铈锆铝涂层材料及其工艺方法: 中国, CN 101433831 A[P]. 2009–05–20.
- SHEN Mei-qing, WENG Duan, WEN Jing, WANG Jun. Homogeneous cerium-zirconium-aluminum solid solution prepared by Co-precipitation and its technological process: CN 101433831 A[P]. 2009–05–20.
- [75] 袁忠勇, 王震宇, 明曰信. 一种介孔结构铈锆铝复合氧化物固溶体及其制备方法: 中国, CN 101112683 A[P]. 2008–01–30.
- YUAN Zhong-yong, WANG Zhen-yu, MING Yue-xin. The preparation method of cerium-zirconium-aluminum solid solution with mesoporous structure: CN 101112683 A[P]. 2008–01–30.
- [76] 周 舟, 菅永喜. 铈锆铝基复合氧化物材料及其制备方法: 中国, CN 101745375 A[P]. 2010–06–23.
- ZHOU Zhou, JIAN Yong-xi. The preparation method of cerium-zirconium-aluminum based mixed oxides: CN 101745375 A[P]. 2010–06–23.
- (编辑 龙怀中)