

镨铽掺杂铈锆复合氧化物的氧缓冲作用

樊国栋¹, 张 昭¹, 冯长根²

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 西安 710021

2. 北京理工大学 爆炸灾难预防、控制国家重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备三效催化剂促进剂 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.35}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-y}$ 和 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-y}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$), 将其作为水洗层的储氧组分。制备的三效催化剂的活性测试表明, 在铈锆氧化物固溶体储氧材料中掺杂少量 Pr 和 Tb, 可降低三效催化剂对 CO、 C_3H_6 和 NO 的起燃温度。以 C_3H_6 的转化率为水洗层氧缓冲能力的探针, 实验发现, 含储氧材料的水涂层在贫氧气氛中, 起到氧缓冲的作用, 提高 C_3H_6 的转化率。通过实验和理论推导得出表征三效催化剂氧缓冲能力大小的参数 K 。此方法简单可行, 表征的结果与以起燃温度表征的三效催化剂氧化还原活性的实验结果相一致。

关键词: 氧缓冲能力; 起燃温度; 氧化铈基储氧材料; 掺杂; 三效催化剂

中图分类号: O 643.36; TQ 426.96

文献标识码: A

Oxygen buffering capacity of Pr/Tb doped CeO_2 - ZrO_2 mixed oxides

FAN Guo-dong¹, ZHANG Zhao¹, FENG Chang-gen²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology,
Xi'an 710021, China;

2. State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters, Beijing Institute of Technology,
Beijing 100081, China)

Abstract: The three-way catalysts (TWCs) promoters $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.35}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{2-y}$ and $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-y}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$) were prepared by sol-gel method, and the catalytic performance was measured for the fully formulated Pt, Rh and Pd TWCs (high ratio of Pd) containing this kind of promoters as the oxygen storage materials of washcoat. The results show that the introduction of Pr and Tb ions into ceria-zirconia solid solution can decrease the light-off temperature of fresh TWCs. C_3H_6 conversion was used as a probe to test the oxygen buffering capacity of washcoat. The washcoats play a role of oxygen storage and the TWCs containing ceria-based oxygen storage materials have higher conversion rate for C_3H_6 oxidation under the oxygen-deficient condition. Parameter K was put forward through theoretical analysis and test, which offers a method to characterize the oxygen buffering capacity of oxygen storage materials. This method is simple and feasible, and the parameter K coincides with the results of catalytic activity test.

Key words: oxygen buffering capacity; light-off temperature; ceria-based oxygen storage materials; doping; three-way catalyst

在三效催化剂的水洗层中添加储氧材料, 一个重要的作用是在富燃/贫燃交替波动的尾气气氛中起氧

缓冲作用^[1]。在储氧材料中起这种作用的活性成分是氧化铈, 它在催化体系中能发生 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 氧化还原变

基金项目: 陕西科技大学博士启动基金资助项目(BJ06-07); 陕西省自然科学基金资助项目(2004B13)

收稿日期: 2007-10-10; 修订日期: 2008-06-10

通讯作者: 樊国栋, 教授, 博士; 电话: 029-33579225; E-mail: fangd@sust.edu.cn

换反应^[2-3],具有储存和释放氧气的能力(Oxygen storage/release capacity, OSC)^[4]。曾有研究报道^[5-8],在氧化铈中掺杂Zr、Pr和Tb,可形成固溶体,维持相对较高的比表面积,同时提高氧空穴的浓度,增强氧在催化剂表面和本体的迁移能力,从而表现出更高的OSC。

OSC是三效催化剂催化性能的重要指标,通常定义为单位质量或体积催化剂储存或释放氧的数量。在测定OSC时,通常是以还原性气体通过被氧饱和的催化剂,然后测定还原性气体的消耗量而确定的^[9]。测定时要求贫氧气氛,还原性和氧化性气体组成氧化还原体系,模拟尾气的实际运行条件,以低频或高频交替脉冲式注入^[10]。还原性气体作为检验储氧能力的探针,包括CO、H₂和碳氢化合物如CH₄、C₂H₄、C₃H₆和C₃H₈等。OSC的测定方法最早由YAO和YU-YAO^[11]提出,根据OSC测定方法的不同,氧的储存能力的表示分为动态OSC和完全氧储存能力(容量)(Oxygen storage complete capacity, OSCC)两种形式^[9,12]。当还原和氧化性气体交替脉冲进样时,动态OSC的大小是以首次还原性气体的消耗量计算的,其大小与催化剂中最活泼的氧化物和最易获得的氧原子有关,反映了催化剂氧储存动力学特征,主要涉及的是表面氧,而OSCC是以催化剂被还原性气体饱和后累计还原性气体的消耗量计算的,是其完全或最大氧储存量,反映了储氧材料固态整体的氧缓冲能力,包括表面氧和体相氧。

氧化还原体系脉冲式进样法作为目前通用的OSC表征方法,也存在不足之处:1)测试模拟的氧化还原气氛和真实尾气环境存在的差异^[13],真实尾气环境中的所有气体均有可能参与氧的储存和释放过程,比如NO即可作为氧化剂,也可作为还原剂参与OSC过程;2)脉冲式进样法常用的装置包括脉冲色谱系统、质谱仪等^[9],对仪器设备和测试精度的要求很高。因此,探索通过常规的分析测试手段和表征方法,确定材料的储氧能力,达到简单可行的目的,有着重要的意义。为了更好地体现三效催化剂削弱氧分压的快速波动能力,BERNALD等^[14]以装有热导检测器TCD的气相色谱仪为测试装置,提出一种表征三效催化剂的氧缓冲能力的新方法。本文作者以C₃H₆的转化率为储氧水洗层氧缓冲能力的探针,在由N₂、O₂、CO、C₃H₆、NO和N₂这5组分模拟尾气的静态贫氧气氛条件下,测定了不同水洗层存在时,C₃H₆转化率随时间的变化曲线。实验发现,储氧水洗层在贫氧气氛中,起到氧缓冲作用,提高C₃H₆的转化能力。

1 实验

1.1 实验试剂和仪器

硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸亚铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸锆(Zr(NO₃)₄·5H₂O)、氧化镧(Pr₆O₁₁)、氧化铈(Tb₄O₇)、柠檬酸、聚乙二醇(相对分子量400)、氯化钯(PdCl₂)、三氯化铑(RhCl₃·3H₂O)、氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O)等,除聚乙二醇为化学纯外,其余均为分析纯;工业级拟薄水铝石(山东铝业公司,氧化铝含量>60%);蜂窝陶瓷载体(上海彭异耐火材料厂)。

ST-03型比表面仪,SP-3420型气相色谱仪(改装,北京分析仪器厂);722型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 掺杂Pr、Tb的铈锆氧化物储氧材料及贵金属三效催化剂的制备

储氧材料的制备采用溶胶-凝胶法。首先将Pr₆O₁₁和Tb₄O₇分别溶解在适量浓硝酸,水浴加热得到镧和铈的硝酸溶液,以无水乙醇为溶剂,配制成含镧和铈浓度均为0.25 mol/L的乙醇溶液。按样品组成配比,依照文献^[15-16]的方法分别制得不同组分的混合氧化物。Ce_{0.60}Zr_{0.40}O₂记做CZ, Ce_{0.60}Zr_{0.35}Pr_{0.05}O_{2-y}记做CZP, Ce_{0.60}Zr_{0.35}Tb_{0.05}O_{2-y}记做CZT1, Ce_{0.60}Zr_{0.30}Tb_{0.10}O_{2-y}记做CZT2, Ce_{0.60}Zr_{0.25}Tb_{0.15}O_{2-y}记做CZT3。

将上述制得的储氧材料作为水洗层的储氧材料,参照文献^[15]中的方法制备负载贵金属的三效催化剂,成品催化剂中贵金属总负载量约为2.0 g/L,不同贵金属的质量比为:m(Pd):m(Rh):m(Pt)=5:1:1。同时制备不含水洗层、只含贵金属的空白催化剂。

1.3 催化剂催化性能及水洗层氧缓冲能力的测定

催化性能评价系统由配气系统、流动反应器系统、气体检测系统这3部分组成^[17]。混合气体由N₂、O₂、CO、C₃H₆、NO和N₂这5种气体组成(体积分数):O₂ 0.75%、CO 1.0%、C₃H₆ 0.07%和NO 0.11%。N₂为平衡气体,空燃比(Air-fuel ration, A/F)为14.6(过量空气系数S=1.0),选择配气的流量为94.2 L/h,催化剂体积为1.57 mL,空速为60 000 /h。气体检测系统为自制石英反应器嵌套在控温装置的管式炉中。经催化转化的气样接入SP-3420型气相色谱仪进行分析,O₂和CO含量由热导检测器TCD检出,C₃H₆含量由氢火焰离子化检测器FID检出,NO含量按MT60—1995标准采用

分光光度法检测。

水洗层氧缓冲能力的测定实验仪器仍采用上述测试气体转化率的气相色谱仪, 仪器测试条件及模拟气体组成不变, 以响应因子较大的 C_3H_6 作为储氧能力的探针, 初始进样气体是空燃比 A/F 为 14.6($S = 1.0$)的模拟气体, 测定时, 将三效催化剂放入石英管反应器中, 通入模拟气体, 逐渐升温到 400 , 恒温稳定后测定 C_3H_6 的转化率, 在保持其它气体含量和空速不变的情况下, 迅速将配气中 O_2 的含量降至一恒定空燃比的贫氧气氛, 记录不同时刻 C_3H_6 的转化率, 作 C_3H_6 转化率随时间的变化曲线。采用origin软件对实验曲线进行拟合分析。

2 结果与讨论

2.1 储氧材料的比表面特性

采用BET氮气吸附法测定了掺杂Pr和Tb铈锆氧化物在不同焙烧温度下的比表面积, 并将样品粒子看作球体处理计算出粉体的平均粒度。表 1 列出相应的测定结果。可以看出, 当热处理温度由 650 升高到 900

时, 比表面积下降较大, 颗粒粒度由十几纳米变大到几十个纳米, 但仍属纳米尺寸。在 650 焙烧处理后, 与 $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ 的比表面积 $65.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 相比, 所有掺杂Pr和Tb的铈锆氧化物比表面积增大, 其中以Tb掺杂样品的比表面积较大, 且随着掺杂Tb含量从 5%增加到 15%时, 掺杂固溶体的比表面积从 $66.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $80.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在 900 高温焙烧处理后, Pr和Tb掺杂铈锆氧化物的比表面积相差不大。总的来看, 在 $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ 中加入Pr和Tb后, 低温条件下能够在不同程度上稳定铈锆氧化物固溶体的比表面积。

表 1 掺杂样品在不同温度下焙烧 4 h 的比表面积和平均粒度

Table 1 Surface area and average particle size of doped samples

Sample	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		Average particle size/nm	
	650 °C	900 °C	650 °C	900 °C
CZ	65.1	10.4	14.0	87.3
CZP	66.5	10.9	13.7	83.3
CZT1	66.8	13.7	13.6	66.3
CZT2	68.0	12.5	13.4	72.6
CZT3	80.4	14.1	11.3	64.4

2.2 三效催化剂的催化活性

表 2 所列为采用不同组成混合氧化物固溶体作为水洗层制备的三效催化剂对 CO 、 C_3H_6 和 NO 的起燃温度。从表 2 中可以看出, 和含铈锆氧化物的催化剂相比, 所有掺杂Pr和Tb的新鲜催化剂起燃温度均有不同程度的降低, 其中以掺杂Tb的降低程度较大。对于掺杂Tb的新鲜催化剂, 各气体的起燃温度降低程度与掺杂Tb的比例几乎无关。当三效催化剂经高温老化处理后, 和含铈锆氧化物的催化剂相比, 含 $Ce_{0.60}Zr_{0.35}Pr_{0.05}O_{2-y}$ 和 $Ce_{0.60}Zr_{0.35}Tb_{0.05}O_{2-y}$ 催化剂对各气体的起燃温度稍有下降, 其余的均有不同程度的上升, 可见高温耐老化性能以掺杂Pr和Tb的量为 5%较好。

表 2 三效催化剂的起燃温度

Table 2 Light-off temperature of catalysts

Catalyst	Light-off temperature/					
	Fresh sample			Aged sample ¹⁾		
	CO	C_3H_6	NO	CO	C_3H_6	NO
PM-CZ	243	271	249	285	305	302
PM-CZP	231	265	236	282	287	300
PM-CZT1	225	252	228	284	297	292
PM-CZT2	225	259	227	294	309	302
PM-CZT3	226	258	228	296	307	306

1) Calcination at 900 for 4 h in atmosphere

新鲜催化剂对各气体起燃温度降低的原因是氧化谱和氧化铈属于非化学计量比氧化物, 氧化物中+3 和 +4 价离子平衡共存, 具有与氧化铈类似的 Ce^{4+}/Ce^{3+} 变价性质^[16, 18]。同时高价态氧化物的热力学稳定性顺序为 $CeO_2 > PrO_2 > TbO_2$ ^[17], 因此, 不稳定的 PrO_2 和 TbO_2 在低温条件下更容易释放出氧, 发生氧化还原循环, 具有更高的储氧性能和氧缓冲能力。在铈锆氧化物中掺杂低价 Pr^{3+} 和 Tb^{3+} , 导致固溶体中氧缺位空穴的增加, 更有利于 Ce^{4+}/Ce^{3+} 之间的变换反应, 提高了三效催化剂的催化活性。各掺杂新鲜催化剂起燃温度的降低程度与其所含储氧材料的比表面积大小无关, 这说明起氧缓冲作用的不仅包括表面氧, 而且还包括体相氧, 各新鲜催化剂起燃温度的高低反映了储氧材料固态整体的氧化还原能力。

2.3 水洗层的氧缓冲能力

2.3.1 空燃比与 C_3H_6 转化率的关系

图 1 所示为 400 时不同空燃比条件下, 含

$\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.25}\text{Tb}_{0.15}\text{O}_{2-y}$ 水洗层的催化剂催化氧化 C_3H_6 的转化率随时间变化的曲线。

由图1可知,测试条件一定时,对于含储氧材料水洗层的催化剂,在富氧气氛时($S > 1$), C_3H_6 的转化率很快趋于一个不变量,但当配气转换为贫氧气氛后($S < 1$), C_3H_6 的转化率在初始阶段随时间会出现一逐步下降过程,要达到平衡趋向一个常数需要一段时间,且对于同一样品,贫氧气氛中氧气的含量愈低(S 值愈小),达到平衡所需的时间愈长。而不含储氧材料水洗层的空白载体却没有此现象,这是储氧组分作用的结果。可见,以 C_3H_6 作为储氧能力的探针,能较好地反映储氧材料的氧缓冲能力。

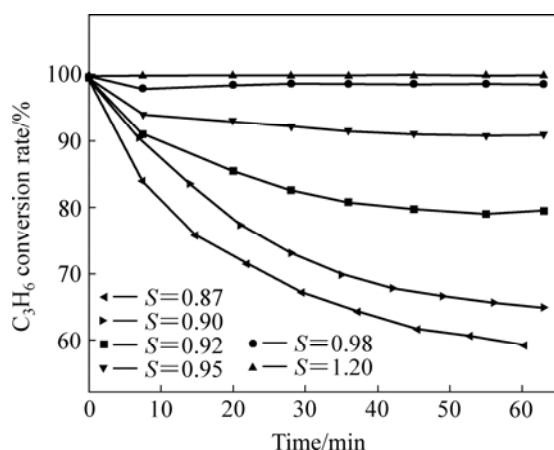


图1 空燃比对 $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.25}\text{Tb}_{0.15}\text{O}_{2-y}$ 催化氧化 C_3H_6 转化率的影响

Fig.1 Effect of air-to-fuel-ratio on C_3H_6 conversion rate of $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.25}\text{Tb}_{0.15}\text{O}_{2-y}$

2.3.2 水洗层的氧缓冲能力

图2所示为含不同储氧材料水洗层的催化剂对 C_3H_6 的转化率曲线。实验条件选取 $S = 0.90$,反应温度为 400°C 。从图中可以看到,在贫氧条件下,对无储氧水洗层的催化剂, C_3H_6 的转化率随时间下降极快,曲线很陡,很快达到平衡,即趋于一常量,这说明空白载体几乎无氧缓冲作用。而对于含铈锆固溶体和镨、铈掺杂铈锆固溶体储氧水洗层催化剂, C_3H_6 的转化率随时间下降缓慢。这是因为在贫氧气氛条件下,储氧层中 CeO_2 会向 C_3H_6 提供氧,起到氧缓冲作用,提高 C_3H_6 的转化率。由于氧缓冲作用的测试与催化性能表征采用同一仪器和同一模拟气体,属于原位静态贫氧条件,所以, C_3H_6 的转化率随时间的变化曲线包含储氧材料的氧缓冲能力的信息,曲线下降的快慢反映催化剂整体氧化还原能力的大小。

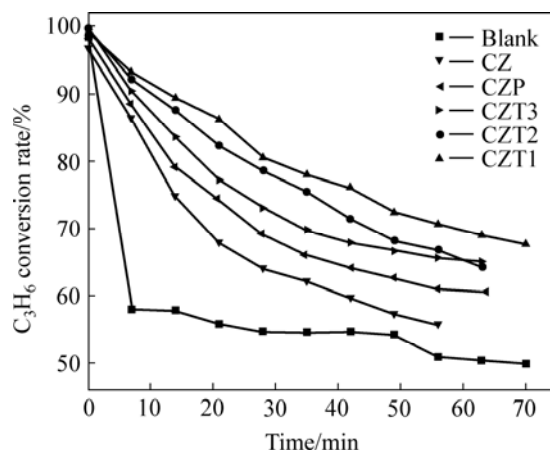
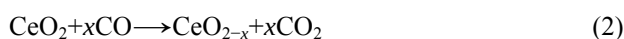
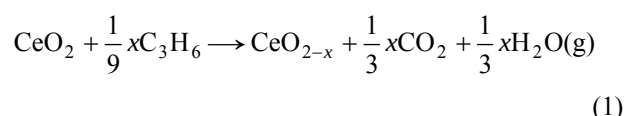


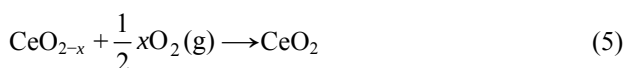
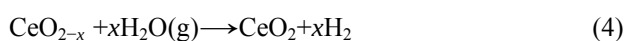
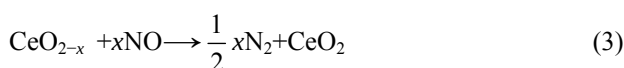
图2 含不同储氧材料水洗层的催化剂对 C_3H_6 转化率的影响

Fig.2 Effect of three-way catalysts with various washcoats on C_3H_6 conversion rate

当尾气处于贫氧条件下,活性较高的 O_2 完全参与反应,将尾气中部分 C_3H_6 和 CO 氧化为 CO_2 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,同时储氧材料中 CeO_2 释放出部分氧,起到增强 C_3H_6 和 CO 氧化反应的转化率的作用。



在平衡体系中具有还原性的 CeO_{2-x} 与尾气中含氧化合物 NO 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 发生反应,又转化为高价态的 CeO_2 。



反应(4)生成具有还原性的 H_2 ,也能促进 CeO_2 转化为 CeO_{2-x} 。

由以上分析可见,在贫氧气氛下,反应体系中 CeO_2 和 CeO_{2-x} 存在上述循环反应, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 氧化还原循环反应的快慢以及达平衡时比率的大小决定催化剂的氧缓冲能力和催化活性。

在富氧气氛下,催化体系的 Ce^{4+} 含量较高, C_3H_6 有较高的转化率。当体系变为贫氧气氛时, CeO_2 释放出氧起到氧缓冲作用,提高了 C_3H_6 和 CO 的转化率,因此含有储氧水洗层的三效催化剂,在初始阶段 C_3H_6 的转化率有一缓冲下降过程,此时 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比率较高,随

着上述循环反应趋向平衡, C_3H_6 的转化率降低并趋向一常数, 此时 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比率也趋向常数。

由反应(1)~(5)以及文献[19~21]可知, CeO_2 的消耗速率和 C_3H_6 、CO 和 CeO_2 的浓度相关, $CeO_{1.5}$ 的生成速率和 NO、 $H_2O(g)$ 、 O_2 和 $CeO_{1.5}$ 的浓度相关。为简化处理, 假定 CeO_2 的消耗速率方程为

$$\gamma_1 = -\frac{d[CeO_2]}{dt} = k_1 A_s [C_3H_6]^m [CO]^n [CeO_2] \quad (6)$$

$CeO_{1.5}$ 的生成速率方程为

$$\gamma_2 = \frac{d[CeO_{1.5}]}{dt} = k_2 A_s [NO]^c [H_2O]^d [O_2]^e [CeO_{1.5}] \quad (7)$$

式中 A_s 是三效催化剂的表面积。达到平衡时, 由 $\gamma_1 = \gamma_2$ 可得:

$$\frac{[CeO_2]}{[CeO_{1.5}]} = \frac{[NO]^c [H_2O]^d [O_2]^e}{[CO]^n [C_3H_6]^m} \quad (8)$$

可近似认为, $[NO]$ 、 $[H_2O]$ 、 $[O_2]$ 和 $[CO]$ 均为定值, 设 α 为 C_3H_6 的转化率, 则 $[C_3H_6] = C_0(1-\alpha)$, 式(8)可简化为:

$$\frac{[CeO_2]}{[CeO_{1.5}]} = k(1-\alpha)^{-m} \quad (9)$$

图 2 中曲线表明, 转化率 α 随时间 t 的变化符合如下函数关系:

$$\alpha = a + b \exp(-Kt) \quad (10)$$

式中 b 和 K 值的大小不同, C_3H_6 的转化率 α 随时间衰减的程度不同。其中 K 值是表征 α 随时间衰减快慢程度的主要参数。按照式(10), 采用 Origin 软件进行非线性曲线拟合, 得到的各参数数据如表 3 所列。

表 3 非线性曲线拟合得到的各参数数据

Table 3 Parameter values of nonlinear curve fitting

Catalyst	R^2	a	b	K
PM(blank)	0.966 79	53.420 50	41.979 10	0.283 94
PM-CZ	0.996 19	53.707 89	44.267 43	0.050 76
PM-CZP	0.998 67	57.876 39	40.522 29	0.044 72
PM-CZT1	0.996 32	55.958 92	43.432 08	0.019 12
PM-CZT2	0.998 76	59.598 70	39.560 07	0.031 73
PM-CZT3	0.997 76	61.539 17	37.622 61	0.040 91

可以看到, 所有确定系数 R^2 均大于 0.96, 表明回归拟合原资料较好。空白载体 K 值最大, α 值随时间衰减很快, 说明不含水洗层催化剂几乎没有氧缓冲能

力。含不同储氧材料的三效催化剂相比较, 其 K 值由大到小的顺序依次为: PM-CZ > PM-CZP > PM-CZT。

K 值愈小, α 值随时间衰减的程度就愈小, 这是储氧组分氧缓冲作用的结果。在其它参数相同或相近条件下, K 值愈小, 储氧材料的氧缓冲能力愈强, K 值的大小能定量地反映储氧材料的氧缓冲能力的大小。 K 值反映的结果与表 2 中 C_3H_6 的起燃温度能较好地符合, 验证了该方法的可行性。

将式(10)代入式(9)得:

$$\frac{[CeO_2]}{[CeO_{1.5}]} = k[1 - a - b \exp(-Kt)]^{-m} \quad (11)$$

式(11)表明, K 值的大小与平衡时 $[CeO_2]/[CeO_{1.5}]$ 的比率相关。

由文献[22~23]可知, 用于表示 CeO_2 还原程度的 $[CeO_2]/[CeO_{1.5}]$ 的大小与三效催化剂所处气氛中的氧气分压及储氧材料的组成和结构相关, 与三效催化剂的表面积并无依赖关系。因此, K 值的大小与储氧材料的组成和结构相关, 与其比表面积无关, K 值表征的是三效催化剂的整体的氧缓冲能力, 氧的交换过程涉及到表面氧和体相氧。这与 2.2 节中 C_3H_6 的起燃温度降低程度与其所含储氧材料的比表面积大小无关的结论相一致。

3 结论

1) 在铈锆氧化物中掺杂少量的 Pr 和 Tb 后, 能增加固溶体的比表面积, 降低三效催化剂对 CO、 C_3H_6 和 NO 催化转化的起燃温度。

2) 在贫氧条件下, 三效催化剂中不同储氧水洗层的存在起到氧的缓冲作用, 提高了丙烯 C_3H_6 的转化率。

3) 以丙烯 C_3H_6 的转化率作为储氧水洗层的氧缓冲能力的探针, 通过实验和理论推导得出, 表征三效催化剂氧缓冲能力大小的参数 K 。此方法简单可行, 表征的结果与以起燃温度表征的三效催化剂氧化还原活性的实验结果相一致。

REFERENCES

- [1] FENG Chang-gen, FAN Guo-dong. Recent developments in doping and structural modification of ceria based catalysts[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(3): 309-313.
- [2] KAŠPAR J, FORNASIERO P, GRAZIANI M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis[J]. Catalysis Today,

- 1999, 50(2): 285–298.
- [3] BOARO M, LEITENBURG C, DOLCETTI G. The dynamics of oxygen storage in ceria-zirconia model catalysts measured by CO oxidation under stationary and cycling feedstream compositions[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 193(2): 338–347.
- [4] SAKAMOTO Y, KIZAKI K, MOTOHIRO T, YOKOTA Y, SOBUKAWA H, UENISHI M, TANAKA H, SUGIURA M. New method of measuring the amount of oxygen storage/release on millisecond time scale on planar catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 211(1): 157–164.
- [5] 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(2): 258–267.
- [6] 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(7): 636–643.
- [7] BERNAL S, BLANCO G, CAUQUI M A, CORCHADO M P, LARESE C, PINTADO J M, RODRÍGUEZ-IZQUIERDO J M. Cerium-terbium mixed oxides as alternative components for three-way catalysts: A comparative study of Pt/CeTbO_x and Pt/CeO₂ model systems[J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(4): 607–612.
- [8] FAN Guo-dong, FENG Chang-gen, ZHANG Zhao. Surface and texture properties of Tb-doped ceria-zirconia solid solution prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(1): 42–47.
- [9] TROVARELLI A. *Catalysis by ceria and related materials*[M]. London: Imperial College Press, 2002.
- [10] SONG Zhao-xia, LIU Wei, NISHIGUCHI H, TAKAMI A, NAGAOKA K, TAKITA Y. The Pr promotion effect on oxygen storage capacity of Ce-Pr oxides studied using a TAP reactor[J]. *Applied Catalysis A*, 2007, 329(1): 86–92.
- [11] YAO H C, YU-YAO Y F. Ceria in automotive exhaust catalysts (I). Oxygen storage[J]. *Journal of Catalysis*, 1984, 86(2): 254–265.
- [12] BEDRANE S, DESCORME C, DUPREZ D. Towards the comprehension of oxygen storage processes on model three-way catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2002, 73(3/4): 233–238.
- [13] DUPREZ D, DESCORME C, BIRCHEM T, ROHART E. Oxygen storage and mobility on model three-way catalysts[J]. *Topics in Catalysis*, 2001, 16/17(1/4): 49–56.
- [14] BERNAL S, BLANCO G, CAUQUI M A, CORCHADO P, PINTADO J M, RODRIGUEZ-IZQUIERDO J M. Oxygen buffering capacity of mixed cerium terbium oxide: a new material with potential applications in three-way catalysts[J]. *Chemical Communications*, 1997(16): 1545–1546.
- [15] 樊国栋, 冯长根, 张 昭, 沈 茂. 镧改性铈锆氧化物固溶体的制备与表征[J]. *稀土*, 2007, 28(4): 9–13.
- FAN Guo-dong, FENG Chang-gen, ZHANG Zhao, SHEN Mao. Synthesis of Pr-doped ceria-zirconia solid solution and their characteristics[J]. *Chinese Rare Earths*, 2007, 28(4): 9–13.
- [16] 樊国栋, 冯长根, 张 昭, 陈佑宁. 铈掺杂铈锆固溶体的合成及结构表征[J]. *功能材料*, 2007, 38(5): 767–770.
- FAN Guo-dong, FENG Chang-gen, ZHANG Zhao, CHEN You-ning. Synthesis of Tb-doped ceria-zirconia solid solution and their characteristics[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(5): 767–770.
- [17] 樊国栋. 稀土镧铈掺杂铈锆氧化物固溶体及其三效催化剂的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2005.
- FAN Guo-dong. Study on three-way catalysts containing ceria-zirconia solid solutions doped with rare earth praseodymium and terbium[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2005.
- [18] 冯长根, 樊国栋, 刘 霞. 铈改性铈锆固溶体的研究[J]. *应用化学*, 2005, 22(7): 703–708.
- FENG Chang-gen, FAN Guo-dong, LIU Xia. Studies on ceria-zirconia solid solution promoters modified with Tb[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2005, 22(7): 703–708.
- [19] BOARO M, GIORDANO F, RECCHIA S, SANTO V D, GIONA M, TROVARELLI A. On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria-zirconia model catalysts[J]. *Applied Catalysis B*, 2004, 52(3): 225–237.
- [20] KOČÍ P, SCHEJBAL M, TRDLÍČKA J, GREGOR T, KUBÍČEK M, MAREK M. Transient behaviour of catalytic monolith with NO_x storage capacity[J]. *Catalysis Today*, 2007, 119(1/4): 64–72.
- [21] LAOSIROPOJANA N, CHADWICK D, ASSABUMRUNGRAT S. Effect of high surface area CeO₂ and Ce-ZrO₂ supports over Ni catalyst on CH₄ reforming with H₂O in the presence of O₂, H₂, and CO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, doi:10.1016/j.cej.2007.05.035
- [22] HUANG S, LI L, van der BIEST O, VLEUGELS J. Influence of the oxygen partial pressure on the reduction of CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ ceramics[J]. *Solid State Sciences*, 2005, 7(5): 539–544.
- [23] FALLY F, PERRICHON V, VIDAL H, KASPAR J, BLANCO G, PINTADO G M, BERNAL S, COLON G, DATURI M, LAVALLEY J C. Modification of the oxygen storage capacity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides after redox cycling aging[J]. *Catalysis Today*, 2000, 59(3/4): 373–386.

(编辑 龙怀中)