

Ce 改性 ZSM-5 分子筛载 Pd 催化剂的 CeO₂-Pd 协同作用研究

戴 红¹, 常仕英², 蔺广森², 黄 鉴¹

(1. 昆明学院, 昆明 650214; 2. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106)

摘 要: 采用 XRF、XRD、SEM 和 CH₄-TPR 表征手段, 研究了 Ce 改性 ZSM-5 分子筛载 Pd 催化剂在 CO、CH₄ 氧化过程中的 CeO₂-Pd 协同作用。结果表明, 经 Ce 改性后 ZSM-5 分子筛的载 Pd 量提高; Pd/Ce-ZSM-5 催化剂对 CH₄ 的起始吸附温度降低; Pd/Ce-ZSM-5 催化剂中 Ce 主要以 CeO₂ 形态存在。Pd 是 CO 的催化氧化活性物种, CeO₂-Pd 协同作用可促进 CO 的氧化。Pd 和 PdO 均是 CH₄ 的催化氧化活性物种, CeO₂ 的供氧-储氧特性有助于 Pd→PdO 的转化, CeO₂ 与 Pd 的相互作用使 Pd/Ce-ZSM-5 催化剂具有高的 CO 和 CH₄ 催化氧化活性。

关键词: Ce 改性; 催化剂; CeO₂-Pd 协同作用; 一氧化碳和甲烷; 催化氧化

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)03-0007-06

Study on CeO₂-Pd Interactions in Ce-Modified ZSM-5 Supported Pd Catalyst

DAI Hong¹, CHANG Shiyang², LIN Guangsen², HUANG Jian¹

(1. Kunming University, Kunming 650214, China; 2. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: CeO₂-Pd interactions in Ce-modified ZSM-5 supported Pd catalyst for oxidation of CO and CH₄ is investigated by XRF, XRD, SEM and CH₄-TPR. The results show that amount of supported Pd in Ce-ZSM-5 is increased. For Pd/Ce-ZSM-5, adsorption starting-temperature of CH₄ is decreased. Cerium oxide (CeO₂) is mainly in Pd/Ce-ZSM-5 catalyst. Activated species of CO oxidation is Pd. Conversion rate of CO oxidation is increased because of CeO₂-Pd interaction. Activated species of CH₄ oxidation are Pd and PdO. Transformation of Pd→PdO is promoted by supply-storage oxygen of CeO₂. Activity of Pd/Ce-ZSM-5 for CO and CH₄ oxidation is enhanced due to interaction between CeO₂ and Pd.

Key words: Ce-modified; catalyst; CeO₂-Pd interaction; CO and CH₄; catalytic oxidation

ZSM-5 分子筛是美国 Mobil 公司于 20 世纪 70 年代开发的具有独特三维骨架结构和双交联孔道的高硅沸石分子筛, 具有优良的热稳定性、耐酸性、疏水性和择形性, 并有高的低温吸附性质, 自开发以来广泛应用于石油、化工、环境等领域用作催化剂、吸附剂和分离剂等^[1-3]。以 ZSM-5 分子筛为载体的负载型 Pd 催化剂是 CO 和 CH₄ 良好的低温催化剂^[4-10], 但在应用方面存在一些如抗水热老化性能差、对反应物及产物选择性不强等缺陷^[11-15]。对 ZSM-5 分子筛改性以提高其催化活性、选择性和使用寿命十分必要。

Ce 及其氧化物具有良好的储氧-供氧性质, 并能与金属产生协同作用, 常作为氧化-还原型催化剂的改性剂和助催化剂^[9-10, 16-17]。本文作者前期研究^[18]表明, 通过离子交换法对 ZSM-5 分子筛进行 Ce 改性, Ce 对 Pd 的分散度起到很好的作用, 显著提高 ZSM-5 分子筛对甲烷的低温吸附活性和储氧能力, 并有效地降低 CO 和 THC(总烃)的起始转化温度, 提高其载 Pd 催化剂对 CO、THC 和 NO_x 的低温转化能力。本文基于 CO 和 CH₄ 的催化氧化过程, 研究 Ce 改性 ZSM-5 分子筛载 Pd 催化剂的 CeO₂-Pd 协同作用。

收稿日期: 2012-11-21

基金项目: 云南省应用基础研究资助项目(2009CD103)资助。

第一作者: 戴 红, 女, 教授级高级工程师, 研究方向: 稀贵金属材料研究。E-mail: 195525371@qq.com

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取适量硝酸亚铈, 加入去离子水和 HZSM-5 分子筛(Si/Al=50); 调节溶液的 pH 值, 水浴加热、搅拌, 置于 120℃干燥 4 h、550℃煅烧 4 h, 得到 Ce 改性 ZSM-5 分子筛, 标记为 Ce-ZSM-5。

以硝酸钯为催化活性组分前驱体, 通过离子交换法分别负载到 HZSM-5 和 Ce-ZSM-5 上得到催化剂, 分别标记为 Pd/ZSM-5 和 Pd/Ce-ZSM-5。

1.2 催化剂表征

采用英国 AXIS Ultm 型 XRF 分析仪对催化剂进行组分分析。采用日本理学 Rigaku TTRIII 型 X 射线衍射仪对催化剂进行物相分析, Cu K α 辐射为激发源, 管电压 40 kV, 管电流 60 mA。采用美国 FEI Qanta 200 型扫描电子显微镜观测催化剂的表面形貌。在化学吸附仪上进行 CH₄-TPR 测试, 先将试样在 Ar 气流中加热至 120℃, 保温 15 min, 然后降至室温; 气体切换为 CH₄/Ar, 气体流速为 80 ml/min, 待 TCD 检测器信号稳定后开始检测; 以 10℃/min 的升温速率升至 700℃, 曲线信号代表 CH₄ 的消耗。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的组成

表 1 为 Ce-ZSM-5、Pd/ZSM-5 和 Pd/Ce-ZSM-5 的组成。表 1 中, Ce-ZSM-5 和 Pd/Ce-ZSM-5 的 CeO₂ 含量均为 7.5%(质量分数, 下同); Pd/ZSM-5 和 Pd/Ce-ZSM-5 的 Pd 含量分别为 0.25%和 0.38%。经 Ce 改性后 ZSM-5 分子筛的载 Pd 量增加。

表 1 催化剂的组成

Tab.1 Compositions of catalysts		%(质量分数)	
编号	CeO ₂	Pd	ZSM-5
Ce-ZSM-5	7.5	/	余量
Pd/ZSM-5	/	0.25	余量
Pd/Ce-ZSM-5	7.5	0.38	余量

2.2 催化剂的 Ce、Pd 物种

图 1 为试样的 X 射线衍射图。Ce、Pd 加入后, 试样仍然保持 HZSM-5 分子筛的骨架结构。Ce-ZSM-5 中出现 CeO₂ 和 Ce₂O₃ 两种 Ce 氧化物, 其中 Ce₂O₃ 量少; Pd/Ce-ZSM-5 出现 CeO₂、Ce₂O₃

和 PdO 三种物相, 即 Ce、Pd 在 HZSM-5 分子筛表面分别形成 Ce⁴⁺/Ce³⁺态氧化物和 Pd²⁺态氧化物。

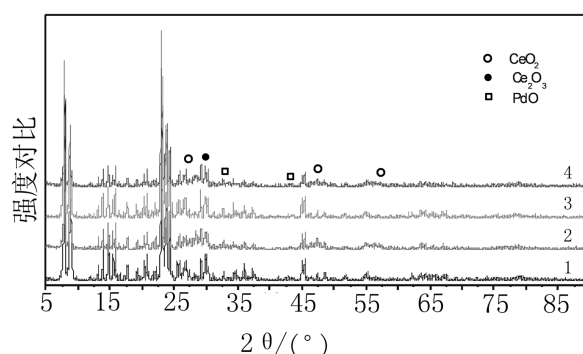


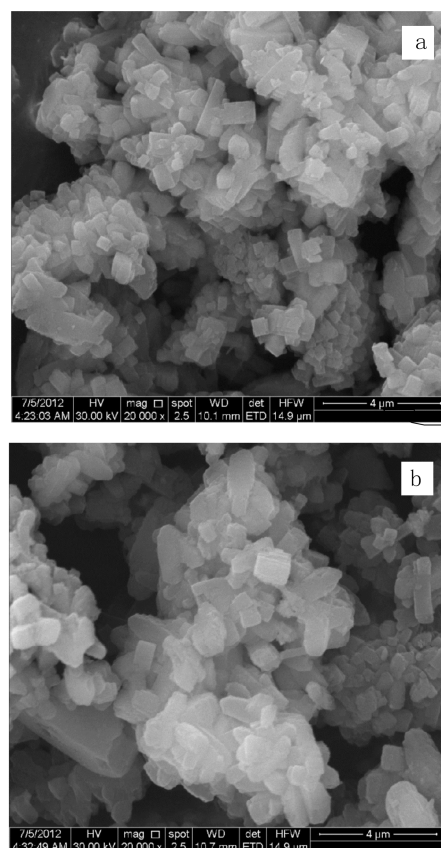
图 1 试样的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of specimens

(1. HZSM-5; 2. Ce-ZSM-5; 3. Pd/ZSM-5; 4. Pd/Ce-ZSM-5)

2.3 催化剂的形貌

图 2 为试样的 SEM 形貌。从图 2 可看出, Ce、Pd 加入 HZSM-5 分子筛中, 结晶态结构没有发生明显改变, 骨架结构保持完好, 与图 1 结果吻合; Ce 加入后晶粒变得均匀, 具有稳定比表面积的作用; Pd 的加入使颗粒细化, 增加了 HZSM-5 分子筛的比表面积。



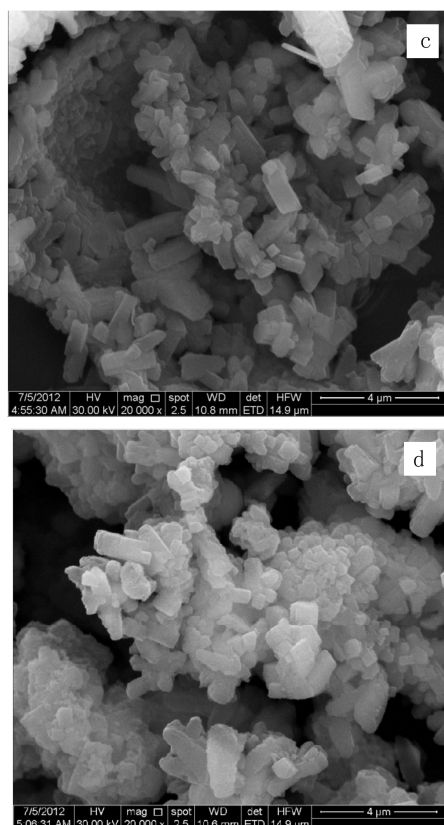


图2 试样的SEM形貌

Fig.2 SEM images of specimens

(a. HZSM-5; b. Ce-ZSM-5; c. Pd/ZSM-5; d. Pd/Ce-ZSM-5)

2.4 催化剂的 CH_4 -TPR 表征

图3为HZSM-5分子筛在Ce改性过程中不同离子交换次数的 CH_4 -TPR图。

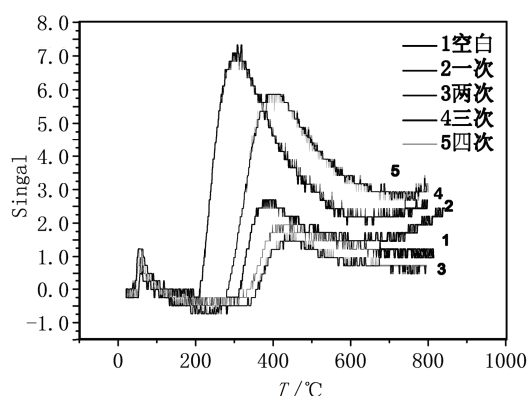
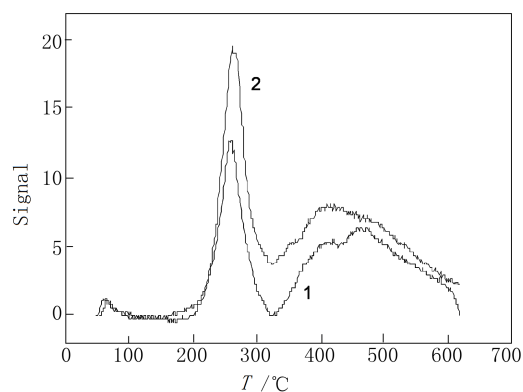
图3 HZSM-5分子筛在Ce改性过程中不同离子交换次数的 CH_4 -TPR图Fig.3 CH_4 -TPR image of HZSM-5 with different ion exchange in Ce-modified process

图3中曲线均出现2个峰,即在约50°C左右处

出现第一个峰,这是由分子筛内物理吸附物的脱附产生;第二个峰为 CH_4 的吸附峰。空白HZSM-5分子筛的 CH_4 -TPR曲线第二个峰起始温度为319.6°C,经Ce离子交换1、2次后,起始温度略有升高,但随着离子交换次数的增加,第二个峰的起始温度降低(交换3、4次的起始温度分别为212°C和268°C)。 CH_4 -TPR分析结果表明,经Ce离子交换3次及以上后,随着附着Ce元素含量增加, CH_4 的还原温度降低。

图4为Pd/ZSM-5和Pd/Ce-ZSM-5的 CH_4 -TPR图。

图4中,Pd/ZSM-5存在4个峰,第一个峰出现在50°C左右,归属于分子筛内物理吸附物的脱附;第二个峰出现在260°C左右,属于Pd对 CH_4 的吸附峰;第三、四个峰分别出现在410°C和484°C,均归属于晶态Pd-O对 CH_4 的吸附峰^[19]。Pd/Ce-ZSM-5存在三个峰,第一个峰与Pd/ZSM-5的相同,出现在50°C左右;第二个峰也归属于Pd对 CH_4 的吸附峰,峰值出现温度为265°C,较Pd/ZSM-5的第二峰温度高5°C,原因可能是 CeO_2 与Pd的相互作用促使PdO的形成,晶态Pd-O的增加,提高了Pd/Ce-ZSM-5的吸附温度,使第二峰位向高温区偏移了5°C;第三个峰出现在410°C,归属于晶态Pd-O对 CH_4 的吸附峰,未出现如Pd/ZSM-5曲线的第四个峰,Pd/Ce-ZSM-5曲线的第三峰可以认为是Pd/ZSM-5的第三、四峰的合并。图4中2条曲线对比分析,Pd/Ce-ZSM-5的起始吸附温度(第二个峰的起峰温度)较Pd/ZSM-5的低24°C(Pd/ZSM-5和Pd/Ce-ZSM-5第二个峰的起峰温度分别为210°C和186°C);Pd/Ce-ZSM-5曲线的积分面积较大(即对 CH_4 的吸附量较大),表明经Ce改性后, CeO_2 -Pd的相互作用使载Pd催化剂对 CH_4 的起始吸附温度降低、吸附量增加、吸附效率提高。

图4 Pd/ZSM-5和Pd/Ce-ZSM-5的 CH_4 -TPR图Fig.4 CH_4 -TPR image of Pd/ZSM-5 and Pd/Ce-ZSM-5

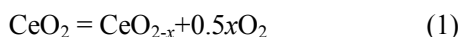
(1. Pd/ZSM-5; 2. Pd/Ce-ZSM-5)

2.5 催化剂的 CeO₂-Pd 协同作用

2.5.1 CeO₂ 的助催作用

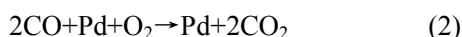
Ce 常作为氧化-还原型或燃烧型催化剂的助催化剂,这是由于 Ce 具有变价性质,使得 Ce 化合物的氧化-还原状态容易转化^[20-21]。Ce 的氧化物主要以 CeO₂ 和 Ce₂O₃ 形态存在, CeO₂ 中的晶格氧有传递表面氧的能力,可为催化体系提供活性氧,同时体相中氧物种会不断地向其表面迁移,从而使 CeO₂ 具有供氧-储氧的能力^[20-23]。Ce₂O₃ 不稳定,易氧化为 CeO₂。

CeO₂ 助催作用可表述为: CeO₂ 在贫氧状态下放出 O₂ 参与氧化反应,在富氧状态下储存 O₂。其助催原理可用方程式(1)来表示^[21]:

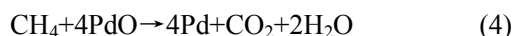


2.5.2 Pd 的催化作用

CO 与 CH₄ 的氧化反应中, Pd 吸附 CO、CH₄ 和 O₂(即 Pd·CO、Pd·CH₄ 和 Pd·O₂), 得到活性 CO、CH₄ 和 O₂, 然后进行氧化反应^[23]。Pd 的催化氧化原理可分别用方程式(2)和(3)来表示^[21-22, 24-25]:



Pd 在有氧环境加热时,在 300~750℃ 氧化形成 PdO,在 750~850℃ 温区 PdO 发生分解反应,转变为 Pd^[19, 26]。在 CH₄ 的氧化过程, PdO 也是催化活性物种,其催化氧化原理可用方程式(4)表示^[24]:



2.5.3 CeO₂ 对 Pd-PdO 转变的影响

在 PdO-CeO_x 催化体系中,存在 Pd^{δ+}(Pd²⁺和 Pd⁺) 价态^[27],高价态的 Pd²⁺在 CeO₂ 上具有较高的稳定性^[6]。CeO₂ 能与近邻 Pd 发生协同作用, CeO₂ 晶格氧释放出活性 O⁻ 离子,使吸附在 Pd 上的 CO、CH₄ 氧化^[20],同时 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 转化可促进 PdO 的形成^[26]。即 CeO₂ 的供氧-储氧性质有利于 PdO 的形成和稳定,具有加速 Pd 重新氧化形成 PdO 的功效^[24, 28-29]。

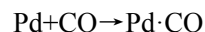
Ce 作为改性剂对 HZSM-5 分子筛改性后, Pd/Ce-ZSM-5 催化剂在 CO、CH₄ 催化氧化过程中 CeO₂ 与 Pd 的相互作用,促进 Pd⁰→Pd²⁺ 的转化,使 PdO 形成速率加快。PdO 作为 CH₄ 的催化活性物种, Pd→PdO 转化速率的加快,必然加快 CH₄ 的氧化速率,这就解释了图 4 中 Pd/Ce-ZSM-5 的 CH₄-TPR 曲线积分面积增加(即对 CH₄ 的吸附量增加)的现象。

2.5.4 催化剂中 CeO₂-Pd 协同作用

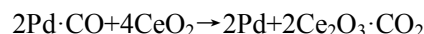
CO 在 Pd/Ce-ZSM-5 催化剂上的催化氧化过程

及 CeO₂-Pd 协同作用机理可表述如下^[24, 30-33]:

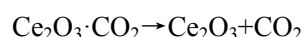
① CO 吸附在 Pd 的表面:



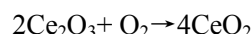
② CeO₂ 提供晶格氧使 CO 氧化成 CO₂, CeO₂ 还原成 Ce₂O₃:



③ CO₂ 从 Ce₂O₃ 上脱附:



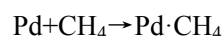
④ Ce₂O₃ 与 O₂ 反应生成 CeO₂:



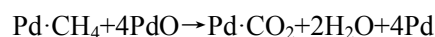
Pd/Ce-ZSM-5 催化剂在 CO 催化氧化过程中 CeO₂-Pd 协同作用主要表现为: Pd 吸附 CO, CeO₂ 提供晶格氧使 CO 氧化成 CO₂。

CH₄ 在 Pd/Ce-ZSM-5 催化剂上的催化氧化过程及 CeO₂-Pd 协同作用机理可表述如下^[6, 24]:

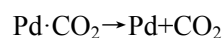
① CH₄ 吸附在 Pd 表面:



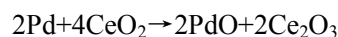
② 吸附态 CH₄ 被 PdO 氧化成 CO₂ 和 H₂O, PdO 还原为 Pd:



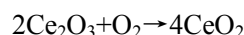
③ CO₂ 从 Pd 上脱附:



④ CeO₂ 晶格氧使 Pd 重新氧化成 PdO, CeO₂ 还原成 Ce₂O₃:



⑤ Ce₂O₃ 被氧化为 CeO₂:



Pd/Ce-ZSM-5 催化剂在 CH₄ 催化氧化过程中 CeO₂-Pd 协同作用表现为: Pd 吸附 CH₄, PdO 提供活性氧,使吸附态的 CH₄ 氧化为 H₂O 和 CO₂, CeO₂ 提供晶格氧使还原态的 Pd 氧化为 PdO。

综上所述, CO 催化活性物种为 Pd, CH₄ 的催化活性物种为 Pd 和 PdO^[23-25, 30-35], Pd 及 Pd 的氧化物与 CO、CH₄ 的氧化转化有密切关系^[26]; CeO₂ 的供氧-储氧性质以及 CeO₂ 促进 Pd→PdO 转化效能,是 Ce 改性 ZSM-5 分子筛载 Pd 催化剂获得高的 CO、CH₄ 氧化转化率的原因。

3 结论

(1) 经 Ce 改性后 ZSM-5 分子筛的结构未发生变化,可使负载 Pd 量提高。

(2) Ce 在 Pd/Ce-ZSM-5 催化剂中主要以 CeO₂ 的形态存在, CeO₂ 与 Pd 的相互作用,降低对 CH₄

的起始吸附温度,增大对 CH₄ 的吸附量。

(3) Pd 是 CO 的催化氧化活性物种, Pd 和 PdO 均是 CH₄ 的催化氧化活性物种, CeO₂ 的供氧-储氧性质以及 CeO₂ 促进 Pd⁰→Pd²⁺ 的转化,有助于 CO 和 CH₄ 氧化转化率的提高。

参考文献:

- [1] 胡宏杰, 赵恒勤, 王立卓, 等. 沸石分子筛的制备及应用[J]. 矿产保护与利用, 1998(5): 10-13.
Hu Hongjie, Zhao Hengqin, Wang Lizhuo, et al. Preparation and application of zeolite molecular sieve[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1998(5): 10-13.
- [2] 王绪绪, 陈旬, 徐海兵, 等. 沸石分子筛的表面改性技术进展[J]. 无机化学学报, 2002, 18(6): 541-549.
Wang Xuxu, Chen Xun, Xu Haibing, et al. Advance in modification method of zeolite molecular sieve surface[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(6): 541-549.
- [3] 季东, 苏怡, 刘涛, 等. ZSM-5 沸石分子筛增产丙烯表面改性的研究进展[J]. 分子催化, 2007, 21(4): 371-377.
Ji Dong, Su Yi, Liu Tao, et al. Research progress of propylene use in surface modification of ZSM-5 zeolite [J]. Journal of Molecular Catalysis(China), 2007, 21(4): 371-377.
- [4] Lampert J A, Kazi M S, Farrauto R J. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles[J]. Appl Catal B: Env, 1997, 14(3): 211-223.
- [5] Mowery D L, Graboasky M, Ohno T R, et al. Deactivation of PdO-Al₂O₃ oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: aged catalyst characterization and studies of poisoning by H₂O and SO₂[J]. Appl Catal B: Env, 1999, 21(3): 157-169.
- [6] Gélin P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review[J]. Appl Catal B: Env, 2002, 39(1): 1-37.
- [7] Mowery D L, McCormick R L. Deactivation of alumina supported and unsupported PdO methane oxidation catalyst: the effect of water on sulfate poisoning[J]. Appl Catal B: Env, 2001, 34(4): 287-297.
- [8] Li Y, Armor J N. Catalytic combustion of methane over palladium exchanged zeolites[J]. Appl Catal B: Env, 1994, 3(4): 275-282.
- [9] 毕玉水 吕功煊. 铈改性 NaZSM-5 分子筛担载 Pd 催化剂上 CO 氧化性能研究[J]. 化学学报, 2003, 61(4): 635-640.
- Bi Yushui, Lu Gongxuan. Studies of CO oxidation over Ce-modified Pd/NaZSM-5 supported catalyst[J]. Acta Chimica Sinica, 2003, 61(4):635-640
- [10] Bi Yushui, Lu Gongxuan. Catalytic CO oxidation over palladium supported NaZSM-5 catalysts[J]. Appl Catal B: Env, 2003, 41(3): 279-286.
- [11] 王辉, 张汉军, 孔德金, 等. ZSM-5 催化剂水蒸汽处理甲苯选择性歧化性能的影响[J]. 石油化工, 2000, 29(6): 401-404.
Wang Hui, Zhang Hanjun, Kong Dejin, et al. Effects of hydrothermal treatment on selective toluene disproportionation[J]. Petrochemical Technology, 2000, 29(6): 401-404.
- [12] 葛晓萍, 牛淑妍, 王世权. 水热处理前后不同改性 ZSM-5 催化剂性能的研究[J]. 齐鲁石油化工, 1997, 25(1): 22-27.
Ge Xiaoping, Niu Shuyan, Wang Shiquan. Studies of catalyst properties of modified ZSM-5 zeolite before and after the hydrothermal treatment[J]. Qilu Petrochemical Technogy, 1997, 25(1):22-27.
- [13] Burch R, Crittle D J, Southward B W L, et al. The effect of SO₂ on the activity of Pd-based catalysts in methane combustion[J]. Catalysis Letters, 2001, 72(3/4): 153-155.
- [14] Gélin P, Urfels L, Primet M, et al. Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds[J]. Catalysis Today, 2003, 83(1): 45-57.
- [15] Jones J M, Dupont V A, Brydson R, et al. Sulphur poisoning and regeneration of precious metal catalysed methane combustion[J]. Catalysis Today, 2003, 81(4): 589-601.
- [16] 杨少华, 崔英德, 陈循军, 等. ZSM-5 沸石分子筛的合成和表面改性研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(4): 47-50.
Yang Shaohua, Cui Yingde, Chen Xunjun, et al. Development of synthesis and surface modification of ZSM-5 zeolite molecular sieves[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2003, 4(4): 47-50.
- [17] Fukui K I, Namai Y, Iwasawa Y. Imaging of surface oxygen atoms and their defect structures on CeO₂(111) by noncontact atomic force microscopy[J]. Applied Surface Science, 2002, 188(3): 252-256.

- [18] 蔺广森, 戴红, 常仕英, 等. Ce 元素改性对分子筛性能的影响[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 30-34.
- Lin Guangsen, Dai Hong, Chang Shiyong, et al. The influence of the modification with Ce on the performance of molecular sieve[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 30-34.
- [19] 戴红, 宁远涛. Pd 的氧化与表面状态[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(7): 1256-1259.
- Dai Hong, Ning Yuantao. Oxidation and surface chemical species of palladium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(7): 1256-1259.
- [20] Oh S H, Eickel C C. Effects of cerium addition on CO oxidation kinetics over alumina-supported rhodium catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1988, 112(2): 543-555.
- [21] 李梅. 铈基稀土化合物的物性控制及应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- Li Mei. Investigation on the properties and application of cerium based rare earth compounds[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [22] 赫崇衡, 朱明, 金国林, 等. 氧化铈对 Pd 催化剂氧化活性和稳定性的影响[J]. 应用化学, 2004, 21(2): 154-158.
- He Chongheng, Zhu Ming, Jin Guolin, et al. Effects of cerium oxide on the oxidation activity and thermal stability of Pd/Al₂O₃ catalysts[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004, 21(2): 154-158.
- [23] Zhu Huaqing, Qin Zhangfeng, Shan Wenjuan, et al. Low-temperature oxidation of CO over Pd/CeO₂-TiO₂ catalysts with different pretreatments[J]. Journal of Catalysis, 2005, 233(1): 41-50.
- [24] Arosio F, Colussi S, Trovarelli A, et al. Effect of alternate CH₄-reducing/lean combustion treatments on the reactivity of fresh and S-poisoned Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts[J]. Appl Catal B: Env, 2008, 80(3): 335-342.
- [25] Arosio F, Colussi S, Groppi G, et al. Regeneration of S-poisoned Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane[J]. Catalysis Today, 2006, 117(4): 569-576.
- [26] 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): 387-392.
- [27] Slavinskaya E M, Boronin A I, Danilova I G, et al. Synthesis and physicochemical characterization of palladium-cerium oxide catalysts for the low-temperature oxidation of carbon monoxide[J]. Kinetics and Catalysis, 2009, 50(6): 819-823.
- [28] Shyu J Z, Otto K, Watkins W L H, et al. Characterization of Pd/ γ -alumina catalysts containing ceria[J]. Journal of Catalysis, 1988, 114(1): 23-33.
- [29] Groppi G, Cristiani C, Lietti L, et al. Effect of ceria on palladium supported catalysts for high temperature combustion of CH₄ under lean conditions[J]. Catalysis Today, 1999, 50(2): 399-412.
- [30] Zafiridis G S, Gorte R J. Evidence for low-temperature oxygen migration from ceria to Rh[J]. Journal of Catalysis, 1993, 139(2): 561-567.
- [31] Nibbelke R H, Campman M A J, Hoebink J H B J, et al. Kinetic study of the CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Pt/Rh/CeO₂/ γ -Al₂O₃ in the presence of H₂O and CO₂[J]. Journal of Catalysis, 1997, 171(2): 358-373.
- [32] Nibbelke R H, Nievergeld A J L, Hoebink J H B J, et al. Development of a transient kinetic model for the CO oxidation by O₂ over a Pt/Rh/CeO₂/ γ -Al₂O₃ three-way catalyst[J]. Appl Catal B: Env, 1998, 19(3): 245-259.
- [33] Rajasree R, Hoebink J, Schouten J C. Transient kinetics of carbon monoxide oxidation by oxygen over supported palladium/ceria/zirconia three-way catalysts in the absence and presence of water and carbon dioxide[J]. Journal of Catalysis, 2004, 223(1): 36-43.
- [34] Zhu Huaqing, Qin Zhangfeng, Shan Wenjuan, et al. Pd/CeO₂/TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents[J]. Journal of Catalysis, 2004, 225(2): 267-277.
- [35] Zafiridis G S, Gorte R J. Evidence for a second CO oxidation mechanism on Rh/ceria[J]. Journal of Catalysis, 1993, 143(1): 86-91.