

Pd/ CZ/ Al_2O_3 催化剂的制备、表征与三效催化性能

房师平, 陈宏德, 田群, 姚青, 韩芸

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 以共浸渍法制得的氧化铝负载铈锆固溶体为载体, 并浸渍贵金属 Pd 得到了 Pd/ CZ/ Al_2O_3 催化剂. 实验结果表明, 该催化剂在老化前后都表现出良好的三效催化活性, 新鲜样品 Pd/ CZ/ Al_2O_3 活性与 Pd/ CZ 相当, 老化后样品前者优于后者. 结合 XRD, BET, TPR 等表征手段, 讨论了 Pd/ CZ/ Al_2O_3 的催化活性特别是高温老化后活性与其组成结构之间的内在关系, 揭示了其老化后仍具有较高活性的主要原因在于保持了 Pd 与 CZ/ Al_2O_3 复合载体之间的强相互作用 (SMSI).

关键词: 三效催化剂; 铈锆固溶体; 储氧能力; 金属与载体间强相互作用

中图分类号: X511, O643 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)05-0012-05

Preparation, Characterization and Three Way Catalytic Performance for Pd/ CZ/ Al_2O_3 Catalyst

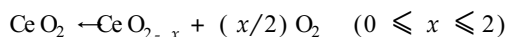
FANG Shi-ping, CHEN Hong-de, TIAN Qun, YAO Qing, HAN Yun

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Pd/ CZ/ Al_2O_3 catalyst was prepared by impregnating a noble metal solution to the support CZ/ Al_2O_3 which was prefabricated by co-impregnation. The investigation results show that Pd/ CZ/ Al_2O_3 has a superior three-way catalytic performance, which is comparable to Pd/ CZ for the fresh sample and a better one after thermal ageing. Based on the XRD, BET and TPR characterizations, the internal relationship between catalytic performance, composition and structure was discussed. The relatively high activity after thermal ageing is ascribed to the maintenance of the Strong Metal-Support Interaction (SMSI).

Key words: three-way catalyst; (Ce, Zr) O_2 solid solution; oxygen storage capacity; strong metal-support interaction

汽油车排放净化三效催化剂对发动机空燃比的要求很苛刻, 只有在理论空燃比 ($A/F = 14.6$) 附近很小的范围内, 才能对 CO , HC , NO_x 等 3 种污染物的同时转化去除表现出最高的转化效率. 在催化剂的组成中添加二氧化铈 (CeO_2) 能够拓宽催化剂的三效窗口, 因为元素 Ce 能够通过如下的价态可逆变化来储存或者释放氧 (OSC)^[1].



但是单纯的 CeO_2 不耐高温, 当尾气温度超过 900 °C 后, CeO_2 很容易发生烧结, 导致其 OSC 和比表面积的大幅度下降^[2]. 在氧化铈晶格中引入氧化锆 (ZrO_2) 形成铈锆固溶体与单纯的氧化铈相比, 具有更强的储放氧能力^[3], 其原因是 Zr 的引入使 CeO_2 的晶格氧更多更容易的参与到了催化反应中. Monte, Fornasiero 等^[4]发现, 通过一定的方法将铈锆固溶体负载到氧化铝上能够进一步提高材料的储放氧能力, 在 1 100 °C 高温老化 24h 之后, 仍能达到或接近单纯的铈锆固溶体新鲜样品的水平.

CZ/ Al_2O_3 载体既然较 CZ (铈锆固溶体) 具有更强的储氧能力, 可以想象负载贵金属 Pd 之后, Pd 与这 2 种形式的 CZ 之间的相互作用一定存在很大的

差异, 而这种差异必然导致催化能力的差异. 本文以共浸渍法制取的氧化铝负载型铈锆固溶体 CZ/ Al_2O_3 作为催化剂载体, 浸渍贵金属制得单钯催化剂 Pd/ CZ/ Al_2O_3 , 旨在考察 Pd 与单纯的 CZ 载体和 CZ/ Al_2O_3 载体之间相互作用的异同, 初步探讨了 Pd/ CZ/ Al_2O_3 催化剂在组成结构, 催化活性, Pd 与载体之间的相互作用, CZ 与 Al_2O_3 之间的相互作用等方面的内在关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

载体 CZ/ Al_2O_3 的制备: 采用共浸渍法. 按照组成为 $\text{Ce}_{0.5} \text{Zr}_{0.5} \text{O}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, 配制一定浓度的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (试剂均是分析纯) 混合水溶液, 共浸渍到一定量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (淄博铝厂) 粉末上, 于烘箱中 100 °C 干燥过夜, 然后取出置马福炉中 550 °C 焙烧 2h, 得到 CZ/ Al_2O_3 , 其中 CZ 占整体质量分数为 30%.

载体 CZ 的制备: 采用共沉淀法. 将一定浓度的

收稿日期: 2004-10-28; 修订日期: 2005-01-14

作者简介: 房师平 (1980-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染控制工程.

Ce(NO₃)₃ · 6 H₂ O 和 Zr(NO₃)₄ · 5 H₂ O 混合水溶液 , 在剧烈搅拌下 , 缓慢滴加到 25 % 的氨水中 , 滴加完成后反应液 pH 值在 10 ~ 11 之间 , 再持续搅拌 1 h , 停止搅拌陈化 5 h , 抽滤 , 用去离子水洗涤至滤液达中性 , 滤饼干燥焙烧程序同上 .

催化剂的制备 : 将上述得到的 2 种载体充分破碎 , 筛分出 40 ~ 60 目大小的颗粒 , 称取一定重量 , 然后按照质量分数 1.0 % 的金属 Pd 负载量 , 干燥焙烧程序同上 , 得到新鲜催化剂 ; 取出一部分于马福炉中 900 ℃ 焙烧 3 h 得到对应的老化后样品 . 同时 , 以纯 Al₂ O₃ 为载体制备相同 Pd 含量的催化剂作参比 .

以 Al₂ O₃ , CZ , CZ/ Al₂ O₃ 为载体制备的催化剂分别记为 Pd/ A , Pd/ CZ , Pd/ CZA .

1.2 XRD , BET 表征

XRD 采用日本理学 (Rigaku) 公司 Dmax- RB 12 K W 旋转阳极 X 射线衍射仪 , Cu 靶 K_α 射线 , 工作电压 : 40 k V , 工作电流 : 150 m A . 平均粒径采用 Scherrer 公式进行估算 : $D = K\lambda / B \cos \theta$, K 取常数 0.89 , λ 为 X 射线波长 (本实验中 λ = 1.5406 Å) , B 为半峰宽 , θ 为布拉格角 . 通过 XRD 谱图中最强衍射峰 (111) 峰计算平均粒径 .

1.3 H₂- TPR 实验

H₂- TPR 实验在气相色谱 (Varian Model 3700) 上进行 , 热导池 (TCD) 检测器 , 样品用量 : 50 mg , 还原气组成 : 5 % H₂ + 95 % N₂ , 流量 : 40 mL / min . 程序升温控制 , 升温速率 10 ℃ / min , 升温区间由室温升至 900 ℃ .

所有样品在 TPR 之前都预先在 N₂ 气氛中 300 ℃ 吹扫 30 min , 然后在 N₂ 气氛中冷却至室温 .

1.4 活性评价

催化剂活性评价实验是在实验室汽车三效催化剂计算机模拟评价系统上进行的 . 评价装置由配气单元 , 催化反应单元 , 在线分析单元 , 数据采集及微机控制单元组成 . 反应混合气的组成为理论化学计

量数 $S = \frac{2[O_2] + [NO]}{[CO] + 9[C_3H_6]} = 1$, 各气体组成为 :

1.03 % O₂ , 1.5 % CO , 0.07 % C₃ H₆ , 0.07 % NO 和 9 % CO₂ , N₂ 为平衡气 . 反应气流量 3 000 mL / min . 用于评价的催化剂堆密度相差较大 , 为使结果有更好的可比性 , 不用体积空速 , 而采用质量空速 , 并用石英砂稀释至相同的体积后进行活性评价 , 各催化剂的评价采用统一的质量空速 45 000 mL / (g · h) . 所有催化剂在评价前都在 400 ℃ , 5 % H₂ / N₂ 气流中预还原 2 h .

在评价结果的分析中 , 采用 4 项指标 T₅₀ , T₉₀ , Δ T₉₀₋₅₀ , Δ T₅₀ . T₅₀ 和 T₉₀ 是污染物在催化剂的作用下分别转化 50 % 和 90 % 的温度 ; T₉₀ 和 T₅₀ 的差 Δ T₉₀₋₅₀ 表示同一个催化剂对某种污染物的转化从一半到接近完全时的温度差 , 差值越小 , 表明这个催化剂的动态催化能力越强 ; 用 Δ T₅₀ 来表示同一个催化剂在老化前后的起燃温度差 , Δ T₅₀ 越小 , 表明一个催化剂耐高温老化的能力越强 .

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 BET 表征

2 种催化剂 Pd / CZ , Pd / CZA 老化前后的 XRD 谱图如图 1 所示 , 由 XRD 的谱图计算得到的钨钨固溶体晶胞参数 , 粒径和催化剂的 BET 比表面积见表 1 .

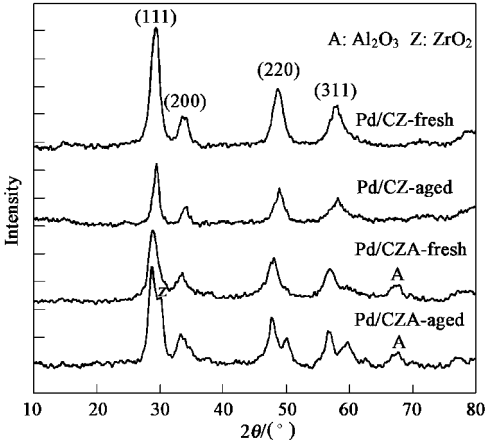


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig .1 XRD patterns of catalysts

表 1 催化剂的结构特征

Table 1 Cell parameters , diameters and BET specific surface areas of catalysts

催化剂	晶胞参数	粒径 D	BET 比表面积
	/ Å	/ nm	/ m ² · g ⁻¹
Pd/ A fresh			171.7
Pd/ A aged			111.0
Pd/ CZ- fresh	5.272	5.3	53.8
Pd/ CZ- aged	5.255	9.5	14.0
Pd/ CZA- fresh	5.335	5.6	117.4
Pd/ CZA- aged ¹⁾			70.8

1) Pd/ CZA- aged 样品在老化后的 XRD 峰发生分裂 , 故无法用来估算晶胞参数和粒径 .

Pd / CZ- fresh , Pd / CZA- fresh 和 Pd / CZA- aged 主要特征峰均呈现出单峰 , Pd / CZA- aged 主要特征峰均呈现出双峰或多峰 . 对于含有 Al₂ O₃ 的样品 ,

Al_2O_3 的衍射峰并不明显,只在 $2\theta=68^\circ$ 附近出现一宽化的衍射峰.所有谱图中都没有出现与 Pd 相关物种的衍射峰,其原因是催化剂中 Pd 的含量不高,没有达到 XRD 的检测限,同时也说明老化后的催化剂中 Pd 微粒没有发生显著的聚集.

由于 $\text{Zr}(\text{IV})$ 的离子半径 $0.84\text{ \AA}$ 小于 $\text{Ce}(\text{IV})$ 的离子半径 $0.97\text{ \AA}$,所以 Zr 的含量越高,固溶体的晶胞参数就越小.对于 Pd/CZ 样品,老化后各特征谱峰稍稍右移, 2θ 略有增加,晶胞参数由 $5.272\text{ \AA}$ 减小到 $5.255\text{ \AA}$,表明 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 中铈的含量有所减少,Zr 含量有所增加.

对于新鲜的 Pd/CZA 样品,CZ(111)特征峰的位置与新鲜的 Pd/CZ 相比均偏左 0.3° ,说明以 Al_2O_3 负载的铈锆固溶体 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 中,铈的含量 x 大于 0.5 ,Zr 的含量小于 0.5 ,即有相当部分的 Zr 没有形成固溶体,但同时 XRD 谱中却没有出现 ZrO_2 的衍射峰,由此推知必然有以其它形式存在的 Zr,而且粒径非常小,应该是分散度很高的 ZrO_2 和/或铈锆固溶体,它们大量的分布在 Al_2O_3 的表面上,与文献[5]报道的结果一致.

Pd/CZA 样品老化后,CZ 峰发生分裂,并且在 $2\theta=30.3^\circ$ 处出现了 ZrO_2 的衍射峰,在 $2\theta=28.7^\circ$ 处出现一固溶体尖峰,对应的组成为 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$,因此老化后 Pd/CZA 中 CZ 的组成是介于 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 和 ZrO_2 之间的一系列 Ce/Zr 比不同的固溶体;值得注意的是在文献中[6],对于只含有 CeO_2 和 Al_2O_3 的体系, 800°C 焙烧 3h 就会有 CeAlO_3 生成,本实验 900°C 老化后的样品并没有出现 CeAlO_3 峰,原因可能是由于细微的铈锆固溶体颗粒(10 nm 左右,表 1)和更小的 ZrO_2 粒子覆盖在 Al_2O_3 的表面上阻止了 CeO_2 和 Al_2O_3 的作用形成 CeAlO_3 ;老化后的 Pd/CZA 衍射图中出现了 ZrO_2 的衍射峰,产生的原因应是部分固溶体发生了相分裂和/或 Pd/CZA 新鲜样品中高分散态的 ZrO_2 在高温下发生聚集所致.同时在衍射图中也没有出现其它晶型的 Al_2O_3 的峰,说明 CZ 的引入,稳定了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶型,使其不易发生相变.

Pd/A,Pd/CZA,Pd/CZ 3 种催化剂的比表面积在老化后分别下降了 34.96% 、 39.72% 和 74.04% ,可见在抗热冲击维持比表面方面,Pd/CZA 要强于 Pd/CZ,而且 CZ 和 Al_2O_3 表现出了一定程度上的协同稳定作用.

2.2 H_2 -TPR 实验

如图 2 所示,所有催化剂不论老化前后在 TPR 图中都表现出低温和高温 2 个还原区域,低温还原在 $60^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 之间,出现 α 峰;高温还原出现在 $300^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 之间较宽的温度范围内,出现 β 峰,它们分别对应铈锆固溶体表面氧和体相氧的还原,由于负载了 PdO 而导致 2 个还原区都向低温方向迁移,原因是 PdO 和铈锆载体之间的强相互作用和/或 H_2 溢出效应[7].值得注意的是 PdO 在室温下就开始被 H_2 还原[8],所以 α 峰只能代表部分 PdO 的还原和铈锆表面氧的还原.

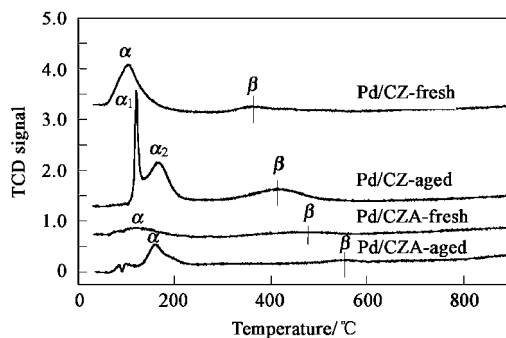


图 2 催化剂 Pd/CZ 和 Pd/CZA 老化前后的 TPR 图

Fig. 2 TPR profiles of catalysts Pd/CZ and Pd/CZA before and after thermal ageing

表 2 为 TPR 图中 α 峰和 β 峰的位置.从图 2 和表 2 上可以清楚的看到,老化后样品 2 个还原峰均向高温方向发生了迁移,说明高温老化导致的晶粒聚集长大使得催化剂可还原性降低.

对于老化后的 Pd/CZ, α 峰分裂成 2 个单峰 α_1 和 α_2 , α_1 峰峰形尖锐,位置在 120°C ,对应 PdO 的还原峰, α_2 峰在大约 165°C ,归属于铈锆表面氧的还原,但二者没有明显的分开,表明贵金属和载体间的强相互作用在老化后下降程度较大,但依然存在;对应的 Pd/CZA 的 α 峰却没有发生分裂,表明贵金属和载体间的强相互作用在老化后下降不明显.

表 2 催化剂 TPR 图中 α 、 β 峰的位置

Table 2 Positions of α and β peaks in the TPR figures

催化剂	α 峰/ $^\circ\text{C}$	β 峰/ $^\circ\text{C}$
Pd/CZ-fresh	103	360
Pd/CZ-aged	$\alpha_1=120, \alpha_2=166$	415
Pd/CZA-fresh	120	472
Pd/CZA-aged	160	550

由于 Pd/CZA 样品中铈锆的含量只有 30% ,因而在图中其 α 峰和 β 峰的面积都小于 Pd/CZ 对应峰的面积.另外,对于 Pd/CZA 样品,老化前后,尤其以

老化后样品最为明显,在 92 °C 处出现一负峰,其产生的原因为 PdH_2 (PdH_2 来源于由 PdO 还原得到的 Pd 与 H_2 相结合) 受热分解释放出 H_2 所致^[9].

2.3 三效催化活性

从图 3 和表 3 上可以看到,对于 Pd/A 催化剂,老化前后催化活性均不及另外 2 种催化剂,但 ΔT_{90-50} 却明显优于另外 2 种催化剂,也就是说 Pd/A 催化剂起燃虽然慢,但一旦达到起燃温度,能迅速将 3 种污染物完全转化掉.

随着铈锆的添加,催化剂的三效活性特别是氧化活性得到明显提高.对于新鲜的样品, Pd/CZ 对于 CO 和 C_3H_6 的 T_{50} 分别达到 116 °C 和 152 °C,而 Pd/CZA 也达到 141 °C 和 182 °C,因此就新鲜催化剂而言,铈锆含量越高,催化氧化活性越好;但高温老化后, Pd/CZ 转化 CO 和 C_3H_6 的 T_{50} 分别提高 64 °C 和 78 °C,提高程度要大于 Pd/CZA 的 56 °C 和 41 °C,老化后 Pd/CZ 转化 CO 的活性要好于 Pd/CZA ,转化 C_3H_6 的活性二者相当.

在 NO 的转化上,不论老化前后, Pd/CZA 的活性都要优于 Pd/CZ ;老化后, Pd/CZ 对于 NO 的转化能力不仅没有减弱,反而有所增强, T_{50} 不变, T_{90} 提高接近 10 °C,然而 Pd/CZ 的比表面积却由老化前的 53.8 m^2/g 下降至老化后的 14.0 m^2/g ,下降了 74.04 %,显然 NO 的转化和催化剂比表面积的大小没有直接的关系;对比新鲜的 Pd/A 和 Pd/CZ 2 个催化剂,发现二者也具有相当的 NO 转化能力;在文献^[10]中观察到相似的结果,并认为老化后 Ce-Zr 颗粒和 Pd 颗粒的聚集长大以及 Pd/CZ 作用位的减少和弱化对于 NO 的转化起促进作用;同时认为 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作用位是 NO 分解还原的最主要的活性位,这一点与本实验观察到的含 Al_2O_3 的样品 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pd}/\text{CZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 转化 NO 的活性在老化后下降也是一致的,因为它们的比表面积在老化后下降程度都在 30 % 以上,而比表面的下降必然导致 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 活性位的减少,进而导致 NO 转化效率的降低.

将催化剂活性数据与 TPR 谱图相结合作如下讨论:

(1) 如表 4 所示,在 TPR 图中的低温还原区域 (250 °C 以下),几乎所有的 CO ,绝大部分 C_3H_6 和 50 % 左右的 NO 已经转化,而且 Pd/CZA 的活性优于 Pd/CZ . 显示出催化剂低温下较好的氧化活性和 TPR 低温谱峰之间的内在对应关系,也可以说 α 峰

代表了 Pd/CZ 和 Pd/CZA 催化剂绝大部分的储氧能力^[8].

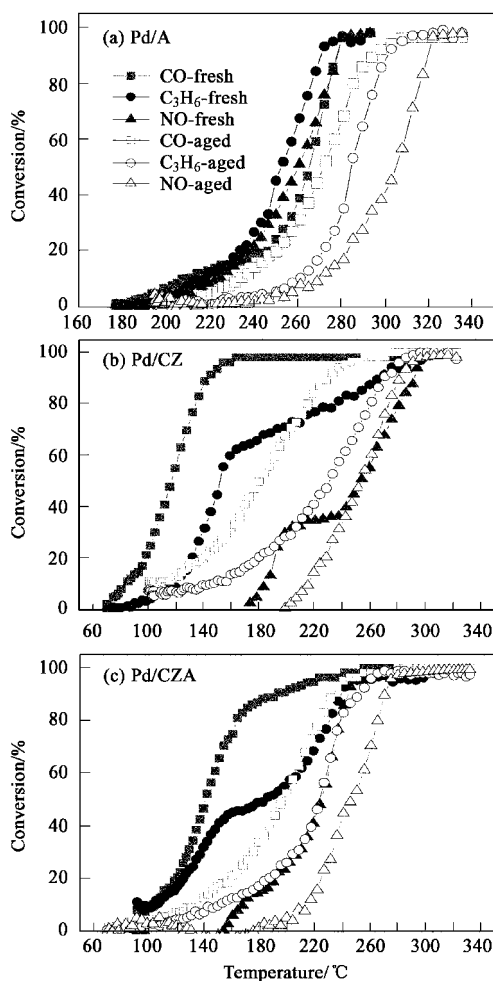


图 3 理论化学计量数下催化剂对 CO , C_3H_6 , NO 的起燃温度曲线

Fig. 3 Light off curves of catalysts for conversion of CO , C_3H_6 and NO in stoichiometric ($s=1$) reactant gas

(2) 老化后催化剂起燃温度 T_{50} (对 CO 和 C_3H_6 而言) 的增加值 ΔT_{50} 与老化后 TPR 图中 α 峰右移的数值有很好的对应关系:对于 Pd/CZ ,老化后 α 峰右移 60 °C (以主峰 α_2 计), CO 和 C_3H_6 的 ΔT_{50} 分别为 64 °C 和 78 °C;对于 Pd/CZA ,老化后 α 峰右移 40 °C, CO 和 C_3H_6 的 ΔT_{50} 分别为 56 °C 和 41 °C,即耐高温老化性能越好, ΔT_{50} 就越小, α 峰右移程度也就越小.

(3) 在新鲜样品中,铈锆的含量越高, Pd/Ce 作用位数量必然越多,而 Pd/CZ 作用位是 CO 氧化反应的最主要的活性位^[11,12],这可能是新鲜 Pd/CZ 转化 CO 和 C_3H_6 的活性强于新鲜 Pd/CZA 的原因.但老化后,催化剂表面的性质发生了很大的变化, Pd/CZ 的 α 峰发生显著分裂,表明此时催化剂表面

上 PdO 的还原和表面 Ce (IV) 的还原不再是同步进行的 , 而是 PdO 的还原先于 Ce (IV) 的还原 , 原因很可能是 CZ 的大量烧结 , 颗粒变大 , 导致 Pd+Ce 作用位在数量上大量减少 , 作用强度上也大大减弱了 ; 反之 , 由于 Pd/ CZA 在老化后表面积下降程度较小 , 尽

管表面 CZ 发生了一定程度上的相分裂 , 但各组分粒径仍然比较小 , Pd+Ce 作用位的数量和强度都没有太大的损失 , 因此 α 峰没有发生分裂 , 这很可能就是 Pd/ CZA 较 Pd/ CZ 更耐高温老化的原因所在 .

表 3 理论化学计量数下催化剂的起燃温度特性数据 / $^{\circ}\text{C}$

Table 3 Temperatures of T_{50} , T_{90} , ΔT_{90-50} and ΔT_{50} in activity test under $s=1$ / $^{\circ}\text{C}$

催化剂	CO				C_3H_6				NO			
	T_{50}	T_{90}	ΔT_{90-50}	ΔT_{50}	T_{50}	T_{90}	ΔT_{90-50}	ΔT_{50}	T_{50}	T_{90}	ΔT_{90-50}	ΔT_{50}
Pd/ A-fresh	265	278	13	7	252	271	19	32	260	278	18	45
Pd/ A-aged	272	295	23		284	301	17		305	319	14	
Pd/ CZ-fresh	116	143	27	64	152	267	115	78	252	292	40	1
Pd/ CZ-aged	180	230	50		230	270	40		253	284	31	
Pd/ CZA-fresh	141	190	49	56	182	239	57	41	224	244	20	22
Pd/ CZA-aged	197	232	35		223	254	31		246	271	25	

表 4 Pd/ CZ 和 Pd/ CZA 催化剂在 250°C 时的转化率 / %

Table 4 Conversions of three pollutants CO, C_3H_6 and NO of Pd/ CZ and Pd/ CZA at 250°C / %

催化剂	CO 转化率	C_3H_6 转化率	NO 转化率
Pd/ CZ-fresh	98	83	47
Pd/ CZ-aged	96	71	44
Pd/ CZA-fresh	98	95	96
Pd/ CZA-aged	96	89	53

3 结论

(1) Pd/ CZA 表现出了良好的低温起燃活性 , 在 250°C 时的活性优于 Pd/ CZ , 高温老化后催化剂活性和比表面积的下降低度都小于 Pd/ CZ ; 老化后 Pd/ CZA 中 CZ 的组成是介于 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 和 ZrO_2 之间的一系列 Ce/ Zr 比不同的铈锆固溶体 .

(2) 催化活性数据和 H_2 -TPR 结果有很好的一致性 : 在低温区域 ($< 250^{\circ}\text{C}$) 几乎所有的 CO , 绝大部分 C_3H_6 和 50 % 左右的 NO 已经转化 ; 耐高温老化性能越好 , TPR 图中低温还原峰右移程度也就越小 ; 老化后 Pd/ CZA 较 Pd/ CZ 能更大程度上保持 Pd+Ce 相互作用可能是前者更耐高温老化的主要原因 .

参考文献 :

[1] Sara Colussi, Carla de Leitenburg, *et al.* The role of rare earth oxides as promoters and stabilizers in combustion catalysts [J]. *J. alloys . comp.*, 2004 , **374** (1-2) : 387 ~ 392 .
[2] Toshiyuki Masui, Tetsuya Ozaki, Ken-ichi Machida, *et al.* Preparation of ceria-zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning [J]. *J. alloys comp.*, 2000 , **303—304** : 49 ~ 55 .
[3] Ozawa M, Kimura M, Isogai A. The application of Ce-Zr oxide

solid solution to oxygen storage promoters in automotive catalysis [J]. *J. alloys . comp.*, 1993 , **193** : 73 ~ 75 .
[4] Monte R Di, Fornasiero P, Kaspar J, *et al.* Stabilization of nanostructured $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ solid solution by impregnation on Al_2O_3 : a suitable method for the production of the mally stable oxygen storage/ release promoters for three-way catalysts [J]. *Chem. Commun.*, 2000 , (21) : 2167 ~ 2168 .
[5] Yao M H, Baird R J, Kun F W, *et al.* An XRD and TEM investigation of the structure of alumina-supported ceria-zirconia [J]. *J. Catal.*, 1997 , **166** : 67 ~ 74 .
[6] Ozawa M, Matuda K, Suzuki S. Microstructure and oxygen release properties of catalytic alumina-supported CeO_2 - ZrO_2 powders [J]. *J. alloys comp.*, 2000 , **303—304** : 56 ~ 59 .
[7] Fornasiero P, Monte R, Rao G R, *et al.* Rh-loaded CeO_2 - ZrO_2 solid solution as highly efficient oxygen exchangers : dependence of the reduction behavior and the OSC on the structural properties [J], *J. Catal.*, 1995 , **151** : 168 ~ 177 .
[8] Jen H-W, Graham G W, Chun W, *et al.* Characterization of model automotive exhaust catalysts : Pd on Ceria and Ceria-Zirconia supports [J]. *Catal. Today.*, 1995 , **50** : 309 ~ 328 .
[9] Geider Chen, Weir-tsaee Chou, Chuir-tih Yeh. The sorption of hydrogen on palladium in a flow system [J]. *Appl. Catal.*, 1983 , **8** : 389 ~ 397 .
[10] Iglesias-Juez A, Martinez-Arias A, Fernandez-Garcia M. Metal-promoter interface in Pd/ (Ce, Zr) O_x / Al_2O_3 catalysts : effect of thermal aging [J]. *J. Catal.*, 2004 , **221** (1) : 148 ~ 161 .
[11] Martinez-Arias A, Fernandez-Garcia, *et al.* New Pd/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ / Al_2O_3 three-way catalysts prepared by microemulsion : Part 2. In situ analysis of CO oxidation and NO reduction under stoichiometric $\text{CO} + \text{NO} + \text{O}_2$ [J]. *Appl. Catal. B*, 2001 , **31** : 51 ~ 60 .
[12] Martinez-Arias A, Fernandez-Garcia M, *et al.* Influence of thermal sintering on the activity for CO-O_2 and CO-O_2 -NO stoichiometric reactions over Pd/ (Ce, Zr) O_x / Al_2O_3 catalysts [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2002 , **38** : 151 ~ 158 .