

Ce/Zr 系列催化剂上碳颗粒物燃烧行为

朱玲¹, 王学中², 郝郑平^{1*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 分别在 TG 和 TPO 上考察了 CeO₂、ZrO₂ 及不同 Ce/Zr 比的 Ce_xZr_{1-x}O₂ 固溶体催化剂上 soot 的燃烧性能, 同时考察了反应气氛对活性的影响。结果表明: Ce 基催化剂能明显降低 soot 的起燃温度, Ce/Zr 比的不同导致 Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂性能的差异。反应的速度控制步骤随 O₂ 浓度的不同而改变; H₂O 对 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 上 soot 的氧化活性基本没有影响; 由于 NO 氧化产生的 NO₂ 具有更强的氧化能力, 因此 NO 对 soot 的燃烧具有促进作用, 起燃温度降低了 30 ℃。催化剂上的 β 氧种参与了 soot 燃烧过程。

关键词: Ce-Zr 固溶体; soot; 催化氧化; 反应气氛

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)05-0007-05

Catalytic Performance of Ce/Zr Series Catalysts on Soot Combustion

ZHU Ling¹, WANG Xue-zhong², HAO Zheng-ping¹

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: Catalytic performances of Ce/Zr series catalysts (Ce_xZr_{1-x}O₂) on soot combustion and the influence of feed gas were investigated by TG and TPO. The catalytic activity is high, and affects by the Ce/Zr ratio. The concentration of O₂ affects the speed-limited step during the process of soot combustion. H₂O showed no effect on the catalytic activity for soot combustion on Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. NO could promote soot combustion by presenting NO₂, a more powerful oxidant than O₂, and the ignition temperature of soot decreased 30 ℃. Results of TG and TPO show that the β species oxygen on the catalyst take part in the combustion process.

Key words: Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solution; soot; catalytic combustion; feed gas

柴油车排放的黑烟由于碳烟粒子含量高, 碳颗粒粒径小, 这些粒子极易被吸入肺部而致病, 对人体健康造成危害。使用过滤器 (Diesel Particulate Filter, DPF) 捕集颗粒物并再生是去除颗粒污染物最直接有效的方法, 但是 soot 的热力学燃烧温度远高于柴油机的正常排气温度, 因此应用于 soot 燃烧的低温活性催化剂是制约 DPF 使用的一个重要因素。目前已有的研究体系主要集中在低熔点的金属熔盐催化剂, 贵金属催化剂和钙钛矿类复合氧化物体系^[1~5]。

Ce 基催化剂作为一种储氧剂和氧化剂在三效催化剂 (Three-way catalyst, TWC) 中得到广泛应用, 同时是柴油添加剂的主要组分^[6], 但是将其应用于催化氧化去除柴油机排放颗粒物研究尚不多见。本研究以不同比例的铈锆固溶体为催化剂 (Ce_xZr_{1-x}O₂), 进行了 XRD 和 O₂-TPD 分析, 并在 TG 和 TPO 上对催化剂催化氧化 soot 的活性进行了评价, 同时考察了反应气氛对催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂样品的制备

通过共沉淀法制备了不同铈锆比的催化剂^[7,8]。按化学计量比例加入 Ce、Zr 的硝酸盐混合溶液, 在剧烈搅拌情况下, 把一定浓度 NH₄HCO₃ 溶液缓缓滴加到上述溶液中至 pH = 10, 继续滴加一定量的 NH₃·H₂O 溶液, 待沉淀完全后静置 10 h。生成的沉淀进行抽滤洗涤, 100 ℃ 烘干, 在空气中 700 ℃ 煅烧 4 h。催化剂的主要性质比表面积 (surface area, SA) 和储氧量 (oxygen storage capacity, OSC) 见表 1。

表 1 Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂的主要性质¹⁾

Table 1 Characteristic parameters of Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts

catalyst	SA (fresh)	<i>D</i> ₅₀	OSC (age d ¹)
	/ m ² ·g ⁻¹	/ μm	/ μmol·g ⁻¹
CeO ₂	58.22		37.09
Ce _{0.7} Zr _{0.3} O ₂	130.82	2.94	396.05
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	132.61	1.55	439.85
Ce _{0.3} Zr _{0.7} O ₂	121.8	4.3	277
ZrO ₂	30.9		0

1) 老化条件: 100 ℃, 2 h。

收稿日期: 2004-12-03; 修订日期: 2005-03-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2001 AA324050); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2004 CB719500)

作者简介: 朱玲 (1975 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气污染控制。

* 通讯联系人

1.2 催化剂的表征

XRD 分析:使用日本理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪对催化剂的物相进行分析.操作条件为: Cu 靶, K_α 射线, 40 kV-120 mA.扫描速率 $10^\circ/\text{min}$.

O_2 -TPD 分析:样品在高纯 He 气氛下升温至 500°C 处理 1h,冷却至室温,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 500°C ,记录 O_2 -TPD 谱图,进行第 1 次 O_2 -TPD 实验;接着在 He 保护下冷却到室温后重新升温进行第 2 次 O_2 -TPD 实验.

1.3 催化活性的评价

在日本 Rigaku TAS-300 型差热/热重分析仪上,在空气气氛中考察了催化剂上 soot 的燃烧性能.催化剂与碳颗粒物的质量比是 10:1,充分混合.测试所用 soot 为 Degussa 公司的标准 Printex-U 样品. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参比,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.TG 实验催化剂的活性以 T_{eo} 为评价标准. T_{eo} 为 DTA 的外推起点 (Extrapolated Onset),即 soot 燃烧起始温度; T_p 为 DTA 的峰顶温度, $\Delta T = T_p - T_{\text{eo}}$, ΔT 的大小反映了不同催化剂上 soot 燃烧速度的差异.

催化剂活性评价在自制的程序升温氧化装置 (TPO) 上进行.催化剂与碳颗粒物的质量比是 10:1,充分混合,用量为 110 mg.燃烧气氛为 $\text{O}_2\text{-N}_2$ (10% O_2 , N_2 为平衡气),流速是 500 mL/min,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.使用 NDIR 型 CO_2 检测器 (TY9800A) 连续检测反应出气中 CO_2 浓度的变化. TPO 实验中以 soot 的起燃温度 (T_i) 作为催化剂活性的评价标准.实验中所用的 T_i 定义为:当 CO_2 的浓度 $c_{T+5} - c_T \geq 20 \text{ mL}/\text{m}^3$ 时, $T_i = T(^\circ\text{C})$; T_p 为 TPO 的峰顶温度; $\Delta T = T_p - T_i$, ΔT 反映了不同催化剂上 soot 燃烧速度的差异.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂的 XRD 谱图.由图 1 可见,纯 CeO_2 是萤石型立方结构,随着 ZrO_2 的加入量增加, $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 谱峰位置逐渐向 2θ 大角方向移动,催化剂逐渐由立方晶相向四方晶相转变,晶胞的大小在逐渐减小^[9],而 $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ 固溶体已明显向四方晶相发生转化.而在所有含 Ce 催化剂样品的谱图中都没有出现 ZrO_2 的特征峰,这说明所有的催化剂样品均以一种晶相存在,没有出现分相.

2.2 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂样品的 O_2 -TPD 分析

一般认为在 Ce-Zr 复合氧化物表面存在 3 类氧种: α 、 β 和 γ 氧种. α 氧种的脱附温度一般低于 350°C ,

γ 氧种的脱附温度一般高于 750°C ,归于晶格氧; β 氧种的脱附温度介于两者之间,是与氧缺陷有关的吸附氧,或称之为部分晶格氧^[10].

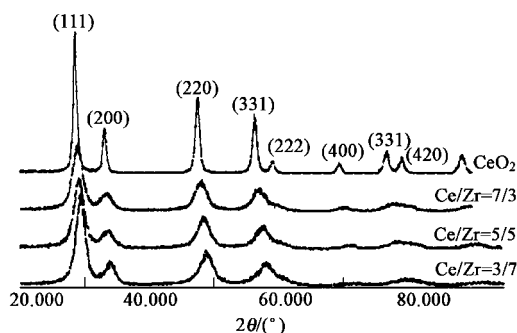
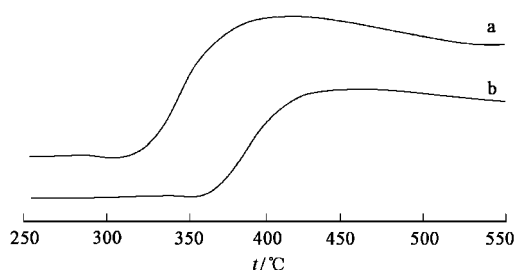


图 1 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 的 XRD 分析谱图

Fig.1 XRD patterns of the $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

结合后面的催化剂活性评价结果,选择对 soot 燃烧催化活性最好的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 样品进行了 O_2 -TPD 分析,结果见图 2. $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 样品在 He 中 500°C 进行过预处理后直接进行 O_2 -TPD 反应,没有出现 α 氧种的脱附峰,而在 $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 出现了 β 氧种的脱附峰.在进行第一遍 O_2 -TPD 反应时脱附活化能低的氧种首先被脱附,因此在随后进行第二遍 O_2 -TPD 反应时氧的脱附峰温度升高,峰面积减小. $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 样品上 soot 的燃烧反应通常发生在 $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 之间,反应温度与 β 氧种的脱附温度相匹配,因此 β 氧种可能参与了 soot 的燃烧反应^[11].



a: the first circle; b: the second circle

图 2 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 样品的 O_2 -TPD 谱

Fig.2 O_2 -TPD chromatograms of oxygen from $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

2.3 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 对 soot 燃烧催化活性的 TG-DTA 评价结果

主要结果如表 2 和图 3 所示.

由结果可见,无催化剂时 soot 燃烧的 T_i 和 T_p 分别是 506.8°C 和 606.3°C ,除 ZrO_2 外其它催化剂

上 soot 燃烧的 T_{e0} 和 T_p 都有明显降低,表明含 Ce 样品对 soot 燃烧有促进作用;其中以 $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 和 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 降低得最为明显, T_{e0} 下降了大约 50 ℃左右; $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 和 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 样品上 soot 燃烧的 DTA 图上在 450 ℃左右出现肩峰.对照图 2 把此肩峰归于脱附的 β 氧种与 soot 反应的燃烧放出热量所致.而所有催化剂上 soot 燃烧的速率并无明显变化,这表明催化剂在较低的温度下即可提供 soot 燃烧所需的活性位,而 soot 的燃烧过程中没有发生变化.

表 2 TG 上不同催化剂上 soot 燃烧性能¹⁾

Table 2 Soot combustion activity on various catalysts in TG

Catalyst	$T_{e0}/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
无催化剂	506.8	606.3	99.5	161.60
CeO_2	478.4	567.0	88.6	154.06
$Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$	448.3	536.6	88.3	148.25
$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	454.4	543.1	88.7	149.50
$Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_2$	499.9	576.4	76.5	155.86
ZrO_2	502.3	593.4	91.1	159.12

1) 用 Redhead 方法计算^[12]

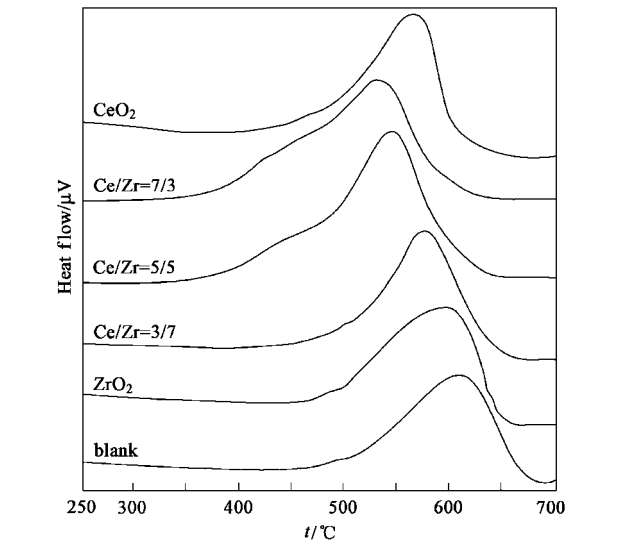


图 3 Soot 在 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 系列催化剂上燃烧的 DTA 曲线
Fig. 3 DTA curve of soot combustion on $Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts

2.4 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 对 soot 燃烧催化活性的 TPO 评价结果

实验结果如表 3 和图 4 所示. 由 TPO 结果可见,在没有催化剂时 soot 燃烧的 T_i 和 T_p 分别是 490 ℃和 595 ℃. CeO_2 对 soot 燃烧具有明显的促进作用, T_i 下降了 45 ℃; ZrO_2 对 soot 燃烧基本上没有催化作用.而 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 对 soot 燃烧的催化活性随 Ce/ Zr 比的不同而不同.这主要是

由于在萤石结构的材料中阴离子的移动性要比阳离子的大几个数量级,特别是在缺阴离子的 CeO_{2-x} 相中.在八配位体结构的 CeO_2 中加入七配位体结构的 ZrO_2 后使晶胞中原子数目下降^[13],导致临近氧原子的畸变,使其容易脱离晶格位置变成间隙原子,在原来的晶格位置形成氧空位,产生结构缺陷,催化剂表面氧的流动性增加,这有利于吸附氧的解离;同时离子半径更小的 Zr^{4+} 的加入减小了晶胞体积,使得晶格中的氧离子迁移需要的能量降低,促进了氧的迁移和扩散,有利于氧的移动性和还原,因此 soot 的起燃温度逐渐降低.在 ZrO_2 加入量 $x = 0.5$ 时, Zr^{4+} 离子的邻位氧配位数从 8 下降到 6, $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 的活性最高,soot 的起燃温度比没有催化剂时下降了 80 ℃.随着 ZrO_2 加入量的继续增加, $Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_2$ 向四方晶相发生转变,晶型 c/a 比值增加,各向异性增加,阻碍了氧的移动.叶青等人通过 XPS 发现^[14],对于存在四方晶相的固溶体,随着 Zr 含量的增加吸附氧的浓度降低,氧空位减少,表明缺陷浓度同时减少,不利于氧的移动和解离,因此 $Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_2$ 的活性明显降低.

表 3 TPO 上不同 Ce/ Zr 比催化剂上 soot 的燃烧活性

Table 3 Soot combustion activity on various catalysts in TPO

Catalyst	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
无催化剂	490	595	105	159.43
CeO_2	445	573	128	155.20
$Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$	425	543	118	149.47
$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	410	525	115	146.04
$Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_2$	460	559	119	152.53
ZrO_2	490	595	105	159.40

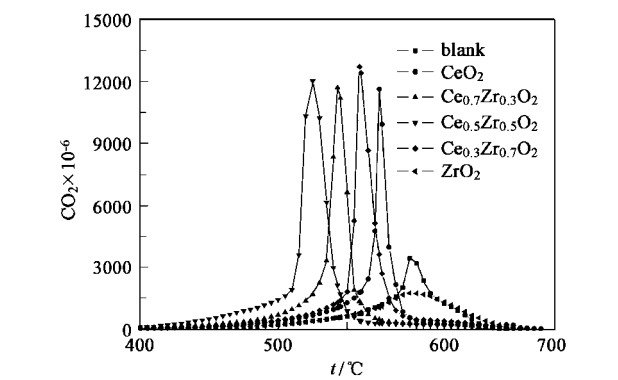


图 4 Soot 在 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 催化剂上燃烧的 TPO 曲线
Fig. 4 TPO curve of soot combustion on $Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts

2.5 O_2 浓度对 soot 在 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 催化剂上的燃烧性能的影响

在 TPO 实验中改变 O_2 浓度(1 % ~ 10 %) ,考察 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 催化剂上 O_2 浓度变化对 soot 燃烧过程的影响 ,结果见图 5 .

由实验结果可见 ,当 O_2 浓度高于 8.5 % 时 ,氧浓度的变化对 soot 燃烧的过程没有影响 , T_i 和 T_p 仍然是 410 $^{\circ}C$ 和 525 $^{\circ}C$;当 O_2 浓度低于 8.5 % 时 ,随着浓度的降低 ,soot 燃烧的起燃温度没有变化 ,而 T_p 逐渐升高 ,反应速率变慢 .Tomoyuki Inui 通过对氧化物催化氧化 soot 的动力学过程的研究发现^[15] , O_2 浓度对决定 soot 燃烧过程中的速度控制步骤有很大的影响 . O_2 在催化剂表面的吸附是一个速度很快 ,强度很大的过程 ,当气流中 O_2 浓度较高时 ,反应的速度控制步骤是 O_2 在催化剂体相的传递 ,反应中表面活性氧种 (O^*) 主要来源于空气中氧的吸附解离 ,而由催化剂释放出的活性氧起到补充作用 ;而当气流中 O_2 浓度低时 ,反应的速度控制步骤是 O_2 在催化剂表面的吸附这一过程 ,此时在催化剂体相内氧的传递过程很快 ,随着 O_2 浓度的降低 ,催化剂表面的吸附氧量减少 ,产生的活性氧种相应减少 ;同时还还原态的 CeO_{2-x} 氧化过程减慢 ,导致 CeO_2 的放氧过程变慢 ,因此随着氧浓度的降低 ,soot 的燃烧速率变得缓慢 ,对应的 T_p 温度升高 .

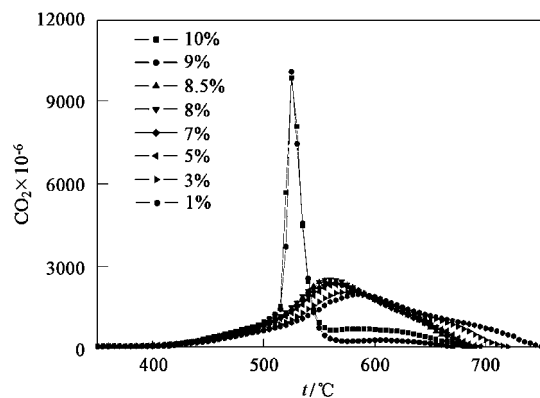


图 5 O_2 浓度变化对 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 催化氧化 soot 活性的影响
Fig.5 Effect of concentration of O_2 on soot catalytic combustion on $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$

2.6 NO和 H₂O 加入的影响

在 TPO 实验 中加入 NO 和 H_2O , 考察 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 催化剂上 NO [1000×10^{-6} (V/V)] 和 H_2O (7 %) 对 soot 燃烧过程的影响 ,结果见表 4 和图 6 .

由实验结果可见 ,无论反应气氛中 NO 是否存在 ,添加 7 % H_2O 后 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 催化剂上 soot 的

燃烧过程几乎没有发生变化 ,这说明了铈锆固溶体催化剂具有良好的耐水性能 ,催化活性不受 H_2O 的影响 .这与 Neef 得出的在没有催化剂存在时 ,soot 在 10 % O_2-N_2 和 10 % $O_2-10\% H_2O-N_2$ 2 种气氛中反应活化能的实验值分别为 168 kJ/mol 和 169 kJ/mol 几乎相一致^[16] .

表 4 反应气氛对 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 催化剂上 soot 燃烧过程的影响
Table 4 Effect of feed gas composition on the soot combustion on $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$

反应气氛	$T_i/ ^{\circ}C$	$T_p/ ^{\circ}C$	$T/ ^{\circ}C$
O_2-N_2	410	525	115
$O_2-H_2O-N_2$	410	525	115
O_2-NO-N_2	380	500	120
$O_2-H_2O-NO-N_2$	385	500	115

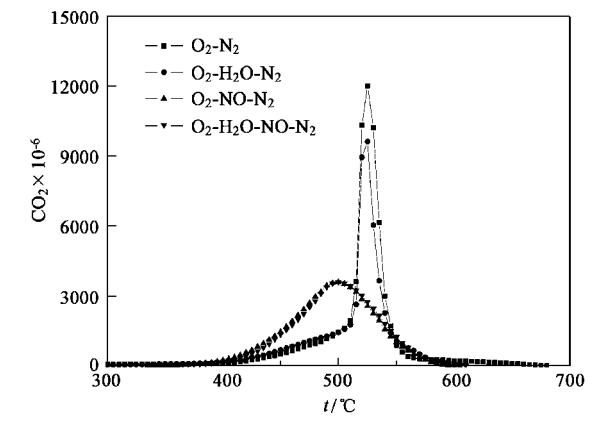
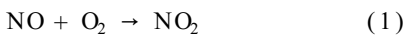
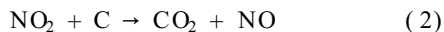


图 6 反应气氛对 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 上 soot 燃烧过程的影响
Fig.6 Effect of the composition of reaction gas on the soot combustion on $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$

在 NO 存在时 ,在 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 表面产生的活性氧种 (O^*) 与气相中的 NO 反应生成 NO_2 ,而 NO_2 本身具有的空间立体结构很容易使 N—O 发生断裂 ,因此 NO_2 的氧化性高于 O_2 ,而且从热力学上讲 NO_2 氧化 soot 这一反应在 275 $^{\circ}C$ 即可发生 ,因此催化剂上 soot 的起燃温度降低了 30 $^{\circ}C$.随着反应的进行 ,NO 和 CO_2 均吸附在 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 表面的碱中心 ,导致中间产物的吸附-脱附速率减慢 ;同时 soot 与 NO 都能与 O^* 发生氧化反应 ,二者之间可能存在着竞争关系 ,因此反应过程变得平缓 .Junko Ohtachisawa 在考察在 NO 存在的气氛中 Pt/ SiO_2 催化氧化 soot 时也发现了同样的现象^[3] .

在 O_2-NO-N_2 气氛中 ,soot 氧化过程中发生了如(1) ~ (3)主要反应 :





3 结论

(1) 向 CeO_2 中引入 ZrO_2 后,对 CeO_2 的催化性能产生影响;随 Ce/Zr 比的不同, $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂对 soot 燃烧的催化作用也不相同;在 ZrO_2 加入量 $x=0.5$ 时, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 的活性最高,soot 的起燃温度比没有催化剂时下降了 80°C 。

(2) $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂具有较好的耐水热性能。

(3) 反应的速度控制步骤随 O_2 浓度的不同而改变。

(4) $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 对 NO 转化成 NO_2 具有良好的催化活性,由于 NO_2 的氧化性高于 O_2 ,因此 NO 对催化剂上 soot 的燃烧具有促进作用, T_i 降低了 30°C 。

参考文献:

- [1] Claudio Badini, Guido Saracco, Vinentina Serra. Combustion of carbonaceous materials by Cu-K-V based catalysts I. Roles of copper and potassium vanadates [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, **11**: 307 ~ 328.
- [2] John P A Neeft, Wiebe Schipper, Guido Mul, *et al.* Feasibility study towards a Cu/ K/ Mo/ Cl soot oxidation catalysts for application diesel exhaust gases [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, **11**: 65 ~ 382.
- [3] Junko O Uchisawa, Akira Obuchi, Ryuji Enomoto, *et al.* Catalytic performance of Pt supported on various metal oxides in the oxidation of carbon black [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, **26**: 17 ~ 24.
- [4] Baker R T K, Chludzonski J J JR. Catlytic gasification of graphite by chromium and copper in oxygen, steam and hydrogen[J]. Carbon, 1981, **19**: 75 ~ 82.
- [5] Badini C, Saracco G, Specchia V. Combustion of carbon particulate catalysed by mixed potassium vanadates and KI [J]. Catalysis Lettters, 1998, **85**: 201 ~ 206.
- [6] Jelles S J, Makkee M, Moulijn J A, *et al.* Diesel particulate control-application of an activated particulate trap in combination with fuel additives at an ultra low dose rate [J]. SAE, 1999-01-0113.
- [7] Rossignol S, Madier Y, Duprez D. Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry [J]. Catalysis Today, 1999, **50**: 261 ~ 270.
- [8] 罗孟飞,林瑞,陈敏,等. Ce-Zr-O 固溶体的制备和表征[J]. 中国稀土学报, 2000, **18**: 35 ~ 37.
- [9] Kaspar J, Fornasiero P, Graziani M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis [J]. Catalysis Today, 1995, **50**: 285 ~ 298.
- [10] 赵震. 氮氧化物分解、还原复合氧化物催化剂的研究[D]. 中国科学院长春运用化学研究所, 1996.
- [11] Zhu Ling, Wang Xuezhong, Hao Zhengping. Catalytic Performance of Ce/Zr Oxides Catalysts for Soot Combustion [J]. Journal of Rare Earths, 2004, **22**: 844 ~ 847.
- [12] Dernaika B, Uner D. A simplified approach to determine the activation energies of uncatalyzed and catalyzed combustion of soot [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, **40**: 219 ~ 229.
- [13] 钱逸泰. 结晶化学导论[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2002.
- [14] 叶青,徐柏庆. $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 的氧化还原性及其对 CO_2 氧化 C_2H_6 反应的影响[A]. 第十届全国稀土催化学术会议论文集[C]北京:中国科学院生态环境研究中心, 2003, 192 ~ 194.
- [15] Inni T, Otowa T, Takegami Y. Enhance ment of Oxygen Transmission in the Oxidation of Active Carbon by the Composite Catalyst[J]. Jouranl of catalysis, 1982, **76**: 84 ~ 92.
- [16] John P A, Neeft T, Xander Nijhuis, Erik Smakman, *et al.* Kinetic of the oxidation of diesel soot[J]. Fuel, 1997, **76**(12): 1129 ~ 1136.