

掺杂钇铋 Ce-Zr-Al 储氧材料的制备及性能研究

祝清超, 黎秀敏, 李红梅, 郑灵敏, 陈耀强, 龚茂初

(四川大学 化学学院 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 采用共沉淀法制备了掺杂 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 的 CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 (CZA) 储氧材料, 并通过 XRD、低温 N_2 吸附-脱附、氧脉冲吸附 (OSC) 及 H_2 -TPR 等手段进行了表征. XRD 结果表明, 600℃ 和 1000℃ 焙烧后, Y^{3+} 、 Bi^{3+} 的加入没有改变物相结构, 所有样品均形成单一立方相萤石结构固溶体. 低温 N_2 吸附结果表明, Y^{3+} 掺杂的 $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{1.95}$ - Al_2O_3 (CZYA) 材料, 其织构性能及热稳定性都有很大的改善, 1000℃ 老化 5h 后, 比表面积和孔容可分别达 $80.75m^2/g$ 和 $0.22mL/g$. OSC 和 H_2 -TPR 结果表明, 同时掺杂 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 的 $Ce_{0.6}Zr_{0.2}Y_{0.1}Bi_{0.1}O_{1.9}$ - Al_2O_3 (CZYBA) 材料, 其储氧性能明显增强, 经 600 和 1000℃ 焙烧后分别达到 461 和 $242\mu mol/g$; 同时掺杂 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 增强了 CZA 材料的还原性能, 1000℃ 老化 5h 后还原峰温度从 546℃ 降低到 429℃.

关键词: CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 ; Bi_2O_3 ; 储氧性能; 还原性能

中图分类号: TB33; O643

文献标识码: A

Preparation and Property of Ce-Zr-Al Oxygen Storage Materials

Modified by Y^{3+} and Bi^{3+} Addition

ZHU Qing-Chao, LI Xiu-Min, LI Hong-Mei, ZHENG Ling-Min, CHEN Yao-Qiang, GONG Mao-Chu

(Key Laboratory of Green Chemistry & Technology (Ministry of Education), College of Chemistry Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: A series of CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 oxygen storage materials were prepared by co-precipitation method and characterized by means of X-ray diffraction (XRD), low temperature nitrogen adsorption-desorption, oxygen storage capacity (OSC) and H_2 -temperature programmed reduction (H_2 -TPR). The results of XRD show that the phase structure of CZA are not changed by the addition of Y^{3+} and Bi^{3+} , and all samples remain the single cubic fluorite structure after calcination at 600℃ and 1000℃. According to the results of low temperature nitrogen adsorption, the textural properties and thermal stability of $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{1.95}$ - Al_2O_3 (CZYA) make a great progress after the introduction of Y^{3+} , and after calcination at 1000℃ for 5h, specific surface area and pore volume of CZYA achieve $80.75m^2/g$ and $0.22mL/g$, respectively. The results of OSC and H_2 -TPR show that co-doping Y^{3+} and Bi^{3+} into CZA exhibit positive effect on OSC of the materials. The OSC of $Ce_{0.6}Zr_{0.2}Y_{0.1}Bi_{0.1}O_{1.9}$ - Al_2O_3 (CZYBA) calcinated at 600℃ and 1000℃ reach $461\mu mol/g$ and $242\mu mol/g$, respectively. Meanwhile the redox property of CZYBA is enhanced, the reduction peak temperature can be reduced from 546℃ to 429℃ after calcination at 1000℃ for 5h.

Key words: CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 ; Bi_2O_3 ; oxygen storage capacity; redox property

从上世纪八十年代初, 环境保护就引起了世界性的关注, 汽车尾气是空气污染的主要来源之一, 消除污染的有效方式之一是催化净化. 载体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寿命^[1-2]. 以 CeO_2 为主体的各类复合储氧材料由于具

备良好的储放氧能力而在汽车尾气净化催化剂等研究领域受到广泛关注. 与 CeO_2 相比, CeO_2 - ZrO_2 (CZ) 具有较高的储氧性能及抗老化性能, 因而在三效催化剂中得到广泛应用. 但在 1000℃ 之后, 其比表面迅速下降, 低于 $10m^2/g$, 热稳定性不佳, 不能满足催化

剂高温下使用要求. 随着排放标准越来越严格, 含 CeO_2 的储氧材料和耐高温高比表面积的 Al_2O_3 材料, 在织构性能及结构性能等方面还存在不足. 为解决此问题, Kaspar 等^[3]提出, 用 CZ 改性 Al_2O_3 , 制备成 CZA 材料, 使载体兼有储氧材料和 Al_2O_3 的优点. Di Monte 等^[4]用共浸渍法和 Fernandez-Garcia 等^[5]用微乳法使 CZ 在 Al_2O_3 表面高度分散, 经 1000°C 老化后没有发生物相分离, 但这些方法制备过程复杂. Morikawa 等^[6]用共沉淀法制备了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比为 1:1:1) 载体材料和负载的 Pt 催化剂, 1000°C 老化 5h 后材料比表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$, 催化剂储氧量 (OSC) 低于 $200\mu\text{mol}/\text{g}$. 蔡黎等^[7]用共沉淀法制备的 CZA (Al_2O_3 占样品质量的 77%) 材料, 900°C 老化 3h 后 OSC 为 $94\mu\text{mol}/\text{g}$; Wei 等^[8]考察了用共沉淀法制备的 CZA (Al_2O_3 占样品质量的 50%) 材料, 结果表明, 1000°C 老化 5h 后 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 还原峰温度降到了 630°C . 从 2003 年开始, CZA 材料广泛应用于汽车尾气净化三效催化剂^[9], 对于 CZA 材料应用及性能方面的深入研究也一直在进行中^[10-12].

为了提高材料的热稳定性、增强氧化还原性能和简化制备工艺, 本工作采用共沉淀法, 通过添加 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 助剂制备了一系列改性 CZA 材料, 研究了新型载体材料的结构和织构性能、氧化还原性能, 考察了掺杂 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料性能的影响.

1 实验部分

1.1 样品的制备

以化学纯 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和用 HNO_3 溶解的 ZrOCO_3 、 Y_2O_3 及 Bi_2O_3 , 溶解后配成混合水溶液, 以碳酸铵-氨水缓冲溶液为沉淀剂, 采用并流法进行沉淀反应, 制备了一系列样品 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_{1.9}\text{-Al}_2\text{O}_3$, 分别记为: CZA、CZYA、CZBA 和 CZYBA (其中 Al_2O_3 占各样品质量的 50%). 所得沉淀经陈化、喷雾干燥, 然后在马弗炉中 600°C 焙烧 3h 后得到未老化样品, 未老化样品在高温炉中 1000°C 煅烧 5h 后得到老化样品.

1.2 表征

样品的结构用中国丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-2500 旋转阳极 X 射线衍射仪进行表征. 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 石墨单色器, Ni 滤波片, 电压 40kV , 管电流 25mA , 在 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 范围进行扫描.

样品的织构性能用西北化工研究院设计 ZXF-06 型自动吸附仪测定. 样品先于 350°C 下真空处理 1h,

以氮气为吸附质, 在液氮温度 (-196°C) 下进行测量.

样品的储氧量在自组装的实验装置上进行测定, 样品用量 200mg . 实验前, 样品在流速为 $40\text{mL}/\text{min}$ 氢气流中加热到 550°C , 并保持 45min, 然后切换为 N_2 , 流速为 $20\text{mL}/\text{min}$, 自然降温至 200°C , 脉冲注入 O_2 , TCD 检测.

样品的还原性能采用 H_2 -程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 表征. 样品在氮气中加热升温至 400°C , 保持 45min 后降至室温, 再通入 $\text{H}_2(5\%) + \text{N}_2(95\%)$ 的混合气, 并以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 800°C , TCD 检测.

2 结果与讨论

2.1 掺杂 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 对 CZA 材料结构性能的影响

图 1(a) 和图 1(b) 分别为老化前后各样品的 XRD 图谱. 由图 1(a) 可以看出, 600°C 焙烧后, 各未老化样品的衍射谱峰基本相同, 物相结构为单一的立方相萤石结构 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体 (JCPDS-28-0271), 这说明 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 已经进入 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 晶格形成了均一的固溶体结构. 由图 1(b) 可以看出, 各样品老化后, 除衍射峰变得尖锐些外并未发现新的物种, 这表明 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 晶格在 1000°C 下仍能保持稳定. 图 1(a) 和图 1(b) 中并未出现 CeAlO_3 相, 这是由于 Zr^{4+} 的引入, 生成了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体, 同时阻止了 CeO_2 与 Al_2O_3 的相互作用, 与文献[13]报道一致.

图 1(a) 和图 1(b) 表明, Y^{3+} 、 Bi^{3+} 的加入并未改变 CZA 物相结构, 只是 2θ 向高角度偏移, 这表明 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 进入 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的晶格中. 使用萤石结构的 (111) 晶面计算出各样品在 600 和 1000°C 焙烧后的晶格参数见表 1. 表 1 数据显示, 经 600°C 和 1000°C 焙烧后, 掺杂 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 后的样品晶格参数均比 CZA 的小. 尽管 Y^{3+} (0.102nm)、 Bi^{3+} (0.117nm) 的离子半径比 Ce^{4+} (0.097nm)、 Zr^{4+} (0.084nm) 和 Al^{3+} (0.054nm) 的都大, 但是 CZYA、CZBA 和 CZYBA 的晶胞参数均比 CZA 的小. 晶格参数的减小是由于粒子的相互取代形成阴离子氧空穴造成的. Abrahams 等^[14]认为粒子掺杂引起晶格参数的变化有两种可能机理: (1) 半径大小不同引起的晶格参数不同, 这种不同是由半径大小不同的粒子相互取代造成的; (2) 粒子价态不同, 配位数就不同, 为了保持晶格内电荷守恒, 氧空穴就会发生变化. 本实验中 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 的加入取代了 Ce^{4+} 或 Zr^{4+} , 造成配位数减少, 致使氧离子从晶格中解析出来形成氧空穴, 导致晶胞

收缩,晶格参数随之减小.与未老化样品相比,老化样品的晶格参数都有所减小,这是因为 1000℃ 高温老化过程中,部分 Ce^{3+} (0.114nm) 向 Ce^{4+} (0.097nm) 转变,晶胞收缩,使得晶格参数变小^[15].

图 1(b) 中各样品衍射谱峰变得尖锐,谱峰变窄,表明老化后晶粒长大,晶型趋于完整,造成比表面积和孔容减小,这与后面的比表面结果一致.老化后 CZYA 和 CZYBA 的谱峰与其它两个相比,谱峰稍宽,强度稍弱,说明 Y^{3+} 的加入有利于改善 CZA 材料的热稳定性.表 1 还给出了各样品的平均晶粒度,它是采用 Scherrer 方程对前四个谱峰计算而得到的.从表 1 看出,未老化样品的晶粒度差异很小;而老化样品晶

粒度都增大,这与图 1(b) 中衍射谱峰变得尖锐相一致,说明老化后晶胞的生长趋于完整.老化后 CZYA 样品的晶粒度最小,说明 Y^{3+} 的加入,抑制了晶粒的长大,有效提高了材料的热稳定性.然而 Bi^{3+} 的加入却使 CZA 材料晶粒增大,这是因为 Bi^{3+} 的半径较大,进入 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 晶格后,高温焙烧造成晶格畸变较大,晶体结构热稳定性降低.但 CZYBA 比 CZBA 的晶粒度又小一些,进一步说明 Y^{3+} 的加入能增强 CZBA 材料的抗老化性能.

2.2 掺杂 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 对 CZA 材料织构性能的影响

表 2 列出了老化前后各材料的比表面积、孔容和平均孔径结果.由表 2 可以看出,对于未老化样品,与 CZA 相比,CZYA 的比表面积和孔容增大不明显;而 Bi^{3+} 加入后比表面积和孔容都有了较大提高,可能是由于 CZBA 材料的孔增多,孔径较小,这与 CZBA 平均孔径结果一致.与其它材料相比,CZYBA 的比表面积和孔容最大,说明 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 在 CZA 材料中有较好的协同作用.与未老化样品相比,老化样品的比表面积和孔容都有所降低,这是因为老化后晶粒长大,剧烈的结构变化直接导致最为剧烈的织构性能变化.CZBA 老化后比表面积和孔容却迅速减小,一方面高温老化促进晶粒长大,另一方面高温煅烧后小孔烧结形成中、大孔,这些都是造成比表面积下降、孔容减小的原因^[16].但 CZYA 仍保持最大的比表面积和孔容,CZYBA 的比表面积和孔容较 CZBA 又有所增大.主要是由于半径较大而电荷较低的 Y^{3+} (0.102nm) 在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶界上聚集,有利于晶界能的降低,从而有利于控制粒子的长大,老化前后均保持较大的比表面积^[17].

图 2(a) 和图 2(b) 分别为老化前后各样品的孔径分布图.图 2(a) 中可见,各样品的孔集中在 2 ~ 20nm 之间,小孔较多,这与比表面积结果一致.图 2(b) 表明,经 1000℃ 老化后,所有样品 10nm 以下的小孔大量烧结,15 ~ 40nm 之间的孔增多,孔径分布向大孔方向移动,集中在 10 ~ 40nm 之间.但 CZYA 材料在 2 ~ 10nm 之间的孔减少最少,小孔还保持较

图 1 样品老化前(a)后(b)的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of the samples before (a) and after (b) aging

表 1 样品的晶格参数和晶粒尺寸				
Table 1 Lattice parameter and crystallite size of samples				
Samples	Lattice parameter/nm		Crystallite size/nm	
	600℃	1000℃	600℃	1000℃
CZA	0.5382	0.5366	3.2	13.1
CZYA	0.5342	0.5341	3.5	10.8
CZBA	0.5351	0.5342	3.0	17.3
CZYBA	0.5377	0.5345	3.2	16.3

表 2 掺杂 Y^{3+} 、 Bi^{3+} 对 CZA 材料织构性能的影响						
Table 2 Effect of Y^{3+} , Bi^{3+} additions on the performance of texture of CZA						
Samples	Surface area		Pore volume		Average pore diameter/nm	
	600℃	1000℃	600℃	1000℃	600℃	1000℃
CZA	183.10	68.62	0.30	0.17	6.218	6.736
CZYA	189.30	80.75	0.33	0.22	6.008	9.122
CZBA	208.90	45.81	0.35	0.10	5.790	8.842
CZYBA	214.80	61.55	0.38	0.14	6.210	8.632

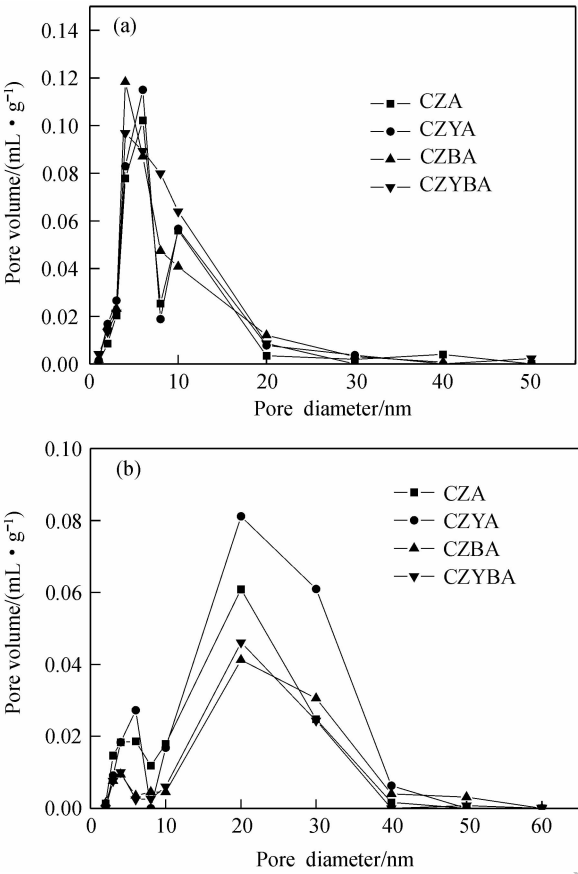


图2 样品老化前(a)后(b)的孔径分布图
Fig. 2 Pore diameter distributions of the samples before (a) and after (b) aging

多, 稳定性最好. 同时, CZYA 在 10 ~ 40nm 之间孔的峰面积最大, 说明了 Y³⁺ 的添加使材料保持最大的孔容, 提高了材料的热稳定性.

2.3 掺杂 Y³⁺、Bi³⁺ 对 CZA 材料氧化还原性能的影响

表 3 列出了老化前后各材料的储氧量数据. 由表 3 可知, 对于未老化样品, 掺杂 Y³⁺ 提高了材料的储氧量, 表明 Y³⁺ 的添加能增强材料的储氧性能. 正如文献[18-19]报道, Y³⁺ 能进入 CZ 晶格形成固溶体, 增强氧离子的传导性, 体相中氧空穴增多, 有利于体相氧的迁移, 进而提高材料的储氧量. 而 Bi³⁺ 的添加则大幅提高了材料的储氧量, 大大增强了材料的储氧性能. Minami 等^[20]认为: (1) Bi₂O₃ 自身有高的氧阴离子传导性, (2) 与 Ce⁴⁺、Zr⁴⁺ 相比, Bi³⁺ 有较低的价态, 能促使氧空穴的形成, 增强晶格中氧离子的移动和扩散. Bi³⁺ 的加入, 与 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 形成固溶体, 促进了氧空穴的增多, 增强了离子的移动性, 使储氧性能大幅度提高. Y³⁺ 与 Bi³⁺ 共同添加后, 进一步增强了材料的储氧性能, 说明二者共同添加的优越性. 对于老化样品, Y³⁺ 与 Bi³⁺ 添加后, 仍能保持较高的储氧性能, 更表明了掺杂 Y³⁺ 与 Bi³⁺ 的

必要性. 但老化样品的储氧量比未老化时都降低较多, 主要是因为老化后晶粒长大, 晶胞的生长趋于完整, CeO₂ 晶体中的氧空穴减少, 不利于氧的迁移, 晶格中氧的传导性降低, 这与 XRD 结果一致.

样品老化前后的还原性能如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 由图 3 可以看出, CZA 和 CZYA 有一个还原峰, 而 CZBA 和 CZYBA 有两个还原峰. Fornasiero 等^[21]提出, 纯 CeO₂ 的 H₂-TPR 图中出现两个还原峰, 还原峰峰温分别在 500 和 800℃ 左右, 500℃ 附近的还原峰属于表面 Ce⁴⁺ 的还原, 800℃ 附近的还原峰属于体相 Ce⁴⁺ 的还原. 本文制备的一系列材料在 500℃ 附近有一个还原峰, 还原峰温高于 500℃, 而远低于 800℃, 说明表面 Ce⁴⁺ 和体相 Ce⁴⁺ 的还原峰在约 500℃ 耦合了. 而 400℃ 左右的峰为 Bi³⁺ 的还原峰, 与文献[22]报道相符. 由图 3(a) 所示, CZYBA 和 CZBA 的第一个还原峰温分别在 391 和 419℃ 左右, 为 Bi³⁺ 的作用; CZYBA 和 CZBA 的第二个还原峰温分别在 519 和 555℃ 左右, 为 Ce⁴⁺ 的作用. 与 CZA 和 CZYA 作比较, Bi³⁺ 添加后的材料还原峰温降低, 样品易还原. Minami 等^[20]认为 Bi³⁺ 掺杂取代 Ce⁴⁺、Zr⁴⁺ 后形成了固溶体, 促使了氧空穴的出现, 同时由于 Bi₂O₃ 易被还原而释放氧及 Bi₂O₃ 的氧离子传导性, 所以 Bi³⁺ 的存在增强了氧离子的移动性, 进而增强材料的还原性能. 从图 3(a) 中还可以看出, Y³⁺ 添加后还原峰温降低, 表明 Y³⁺ 的添加也增强了还原性能, 这主要是因为 Y³⁺ 添加后能形成固溶体, 促使氧空穴的出现, 进而增强还原性能. Y³⁺ 与 Bi³⁺ 共同添加后, 还原峰温进一步降低, 表明二者同时添加对还原性能的增强有协同作用. 由图 3(b) 可以看出, 与未老化样品相比, 老化样品的还原峰有相似的变化趋势, Y³⁺ 与 Bi³⁺ 添加后, 明显增强了 CZA 材料的还原性能.

由图 3(b) 还可以看出, 各老化样品的还原峰面积基本都减小, 与储氧量结果一致. 这是由于晶体趋于完整, 体系氧空穴减少, 不利于材料中 Ce⁴⁺ 的还原. 对比图 3(a) 和 3(b) 发现, 老化样品表面 Ce⁴⁺ 的还原峰温反而比未老化样品降低了, 这是因为高温

表 3 掺杂 Y³⁺、Bi³⁺ 对 CZA 材料储氧性能的影响
Table 3 Effect of Y³⁺, Bi³⁺ additions on the performance of OSC of CZA

Samples	OSC/(μmol · g ⁻¹)	
	600℃	1000℃
CZA	179	70
CZYA	284	166
CZBA	387	239
CZYBA	461	242

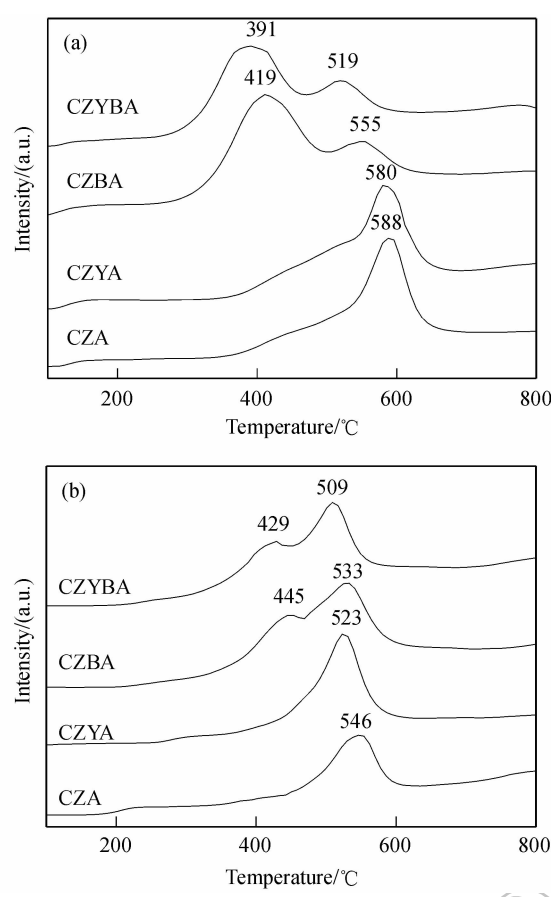


图 3 样品老化前(a)后(b)的 H₂-TPR 图谱
Fig.3 H₂-TPR spectra of the samples before (a) and after (b) aging

老化后,部分体相氧往表面移动,使体相氧空穴增多,氧移动性增强,易于被还原,导致还原峰温较未老化样品有所降低.

3 结论

1) 采用共沉淀法制备的 CZYA、CZYBA 材料具有优良的织构和结构性能,能形成单一的立方相萤石结构固溶体. Y³⁺ 的掺杂提高了 CZA 材料的热稳定性,1000℃老化 5h 后, CZYA 的比表面积和孔容可达 80.75m²/g 和 0.22mL/g.

2) 材料 CZYA、CZBA 和 CZYBA 有较高的储氧量,表明 Y³⁺、Bi³⁺ 的掺杂能产生氧空穴,增强氧离子的移动性,提高储氧性能.特别是 Bi³⁺ 的掺杂,使 CZYBA 在经过 1000℃老化 5h 后仍能保持较高的储氧量,达 242μmol/g.

3) 通过 Bi³⁺ 的掺杂,材料 CZBA 和 CZYBA 显示了较强的低温还原性能,经 1000℃老化 5h 后仍能在低于 450℃被还原.

参考文献:

[1] Jen H W, Graham G W, Chun W, et al. *Catal. Today*, 1999, **50** (2): 309-328.

[2] Liotta L F, Macaluso A, Longo A, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, **240**(1/2): 295-307.

[3] Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. *Catal. Today*, 2003, **77**(4): 419-449.

[4] Di Monte R, Fornasiero P, Kašpar J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2000, **24**(3/4): 157-167.

[5] Fernandez-Garcia M, Martinez-Arias A, Iglesias-Juez A, et al. *J. Catal.*, 2000, **194**(2): 385-392.

[6] Morikawa A, Suzuki T, Kanazawa T, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, **78**(3/4): 210-221.

[7] 蔡黎,赵明,皮展,等. *催化学报*, 2008, **29**(2):108-112.

[8] Wei Z L, Li H M, Zhang X Y, et al. *J. Alloy. Compd.*, 2008, **455** (1/2): 322-326.

[9] Kanazawa T, Suzuki J, Takada T, et al. *SAE Technical Paper Series No.* 2003-01-0811.

[10] Kanazawa T. *Catal. Today*, 2004, **96**(3): 171-177.

[11] Wang J, Wen J, Shen M Q. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(13): 5113-5122.

[12] Chuang C-C, Hsiang H I, Hwang J S, et al. *J. Alloy. Compd.*, 2009, **470**(1/2): 387-392.

[13] Kašpar J, Fornasiero P. *J. Solid State Chem.*, 2003, **171**(1/2): 19-29.

[14] Abrahams I, Bush A J, Chan S C M, et al. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**: 1715-1721.

[15] 毛小波,陈耀强,钟俊波,等(MAO Xiao-Bo, et al). *高等学校化学学报 (Chemical Journal of Chinese Universities)*, 2007, **28** (3):559-561.

[16] 喻瑶,林涛,张丽娟,等(YU Yao, et al). *无机材料学报(Journal of Inorganic Materials)*, 2008, **23**(1): 71-76.

[17] 郑育英,黄慧民,邓淑华,等(ZHENG Yu-Ying, et al). *无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, 2005, **21**(8): 1227-1230.

[18] Yue B H, Zhou R X, Wang Y J, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, **295**(1): 31-39.

[19] Hu Y C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(9): 2949-2951.

[20] Minami K, Masui T, Imanaka N, et al. *J. Alloy. Compd.*, 2006, **408-412**: 1132-1135.

[21] Fornasiero P, Di Monte R, Rao Ranga G, et al. *J. Catal.*, 1995, **151**(1): 168-177.

[22] Huang T J, Li J F. *J. Power Sources*, 2008, **181**(1): 62-68.