

La、Ba 的添加对 Pd/Y₂O₃-ZrO₂ 催化氧化 CH₄ 性能的影响

郑婷婷^{1,2}, 王成雄², 赵云昆^{1,2*}, 陆炳², 杜君臣^{1,2}, 夏文正², 杨冬霞²

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 昆明贵研催化剂有限责任公司 云南省贵金属催化材料工程技术研究中心, 昆明 650106)

摘要: 以浸渍法制备了 1.0%Pd/Y₂O₃-ZrO₂ 催化剂, 考察了 Pd 负载过程中 La 和 Ba 的添加对 Pd/Y-ZrO₂ 催化氧化 CH₄ 性能的影响, 用 BET、XRD、CO 脉冲、TEM 和 H₂-TPR 等方法对所制备的催化剂进行表征。结果表明, La 和 Ba 的添加降低了 Pd/Y₂O₃-ZrO₂ 催化剂氧化 CH₄ 的活性。催化剂中活性金属的分散度及体相 PdO 的还原性影响催化剂对 CH₄ 的氧化活性, La、Ba 的添加降低了 Pd/Y₂O₃-ZrO₂ 催化剂中活性金属 Pd 的分散性, 使 Pd 在高温老化后更容易团聚, 同时增强了 PdO 与载体的相互作用, 使 PdO 不容易被还原。

关键词: 催化化学; Pd/Y₂O₃-ZrO₂ 催化剂; La; Ba; CH₄ 催化氧化

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)03-0048-06

Influence of La and Ba as Promoters on Pd/Y₂O₃-ZrO₂ Catalysts for Methane Oxidation

ZHENG Tingting^{1,2}, WANG Chengxiong², ZHAO Yunkun^{1,2*},
LU Bing², DU Junchen^{1,2}, XIA Wenzheng², YANG Dongxia²

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. State-Local Joint Engineer Laboratory of Precious Metal Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: 1.0% Pd/Y₂O₃-ZrO₂ catalysts were prepared by impregnation method. The effect of La and Ba addition on the catalytic oxidation of methane by Pd/Y₂O₃-ZrO₂ was studied. The properties of catalysts were characterized by BET, XRD, TEM, CO-pulse and TPR techniques. The results showed that the addition of La and Ba reduced the performance of the Pd/Y₂O₃-ZrO₂ catalysts for oxidizing CH₄, and that the dispersion of active metals in the catalysts and the reduction of bulk PdO affected the oxidation activity on methane. The addition of La and Ba reduced the dispersion of the active metal Pd in Pd/Y₂O₃-ZrO₂, made Pd easier to agglomerate after high temperature aging, and enhanced the interaction between PdO and supporting, which made PdO not easily to be reduced.

Key words: catalytic chemistry; Pd/Y₂O₃-ZrO₂ catalyst; La; Ba; methane catalytic oxidation

随着汽车尾气排放法规进一步严格, 燃油经济性的提高及对 CO₂ 排放控制的限制加强, 出于环保和能源方面考虑, 发展适用的代用燃料发动机清洁汽车成为必然的发展趋势。

因其兼具高燃烧效率和低污染物排放的优势, 天然气发动机(CNG)比传统的汽油和柴油发动机更利于环境保护, 然而天然气发动机运行过程中未完全燃烧的 CH₄ 及其它较轻的 HC 化合物难以被氧

收稿日期: 2019-02-14

基金项目: 云南省应用基础研究项目(2016FD123, 2017FB143)

第一作者: 郑婷婷, 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 新型稀贵金属催化材料。E-mail: tingting.zheng@spm-catalyst.com

*通讯作者: 赵云昆, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属催化材料。E-mail: yk.zhao@spm-catalyst.com

化,又带来了尾气后处理的一系列问题。催化氧化是降低燃烧过程中污染物的重要技术。CH₄的催化氧化,国内外已做了很多研究,主要集中于对不同载体、活性组分(主要为 Pd、Pt)、不同助剂、贵金属前驱体的研究。载体作为催化活性组分的有效支撑体,同时对活性金属的分散、活性相态和催化剂的稳定性等均具有显著的影响,所以载体的高温水热稳定性、酸碱性、储放氧能力、氧迁移能力、比表面积的大小等都影响催化剂的性能,因此很多研究试图通过对载体的改性来提高催化剂的整体性能。催化剂的载体中被广泛应用于甲烷催化氧化的是 γ -Al₂O₃,然而 γ -Al₂O₃ 易硫中毒且高温水热稳定性不佳。为提高催化剂的抗水热稳定性和抗硫性能,其它氧化物载体被广泛研究^[1-2],包括 SiO₂-Al₂O₃^[3],稀土(La、Ce)^[4-5]和过渡金属(Zr、Nb)^[6-8]改性的 Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂^[2], SnO₂^[9], Sn-ZrO₂^[10],尖晶石型 AB₂O₄ 氧化物及 ABO₃ 钙钛矿型氧化物^[11],分子筛^[12]等。得益于新型载体和先进制备方法的贡献,在富氧条件下,CH₄的起燃温度(T_{50})及完全转化温度已降低很多,完全转化温度已从 500℃~600℃以上降低至 300℃~400℃。但如果在含水和含硫的反应条件下,催化剂的性能明显降低,如 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂^[8]在无水的条件下,CH₄氧化的 T_{90} 为 310℃,但在含水条件下, T_{90} 提高 103℃。

近年来,兼具氧化还原性和酸性优点的 ZrO₂ 被作为载体的研究成热点。ZrO₂ 是一种重要的耐高温材料,它还是 p-型半导体,容易产生氧空穴。在 CH₄ 氧化方面,与商用的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂相比, Pd/ZrO₂ 催化剂活性更高、水热稳定性更好、抗硫性能更强^[13-19],但是,相比于 Al₂O₃, ZrO₂ 比表面积较低,商用的一般在 20 m²/g 以下,高温下也容易烧结,因此很多研究者试图通过稀土和过渡金属元素的改性来提高 ZrO₂ 的稳定性^[20-21]。Escando'n 等人^[15]对比 La 和 Y 氧化物掺杂的 ZrO₂, Y₂O₃ 掺杂的 ZrO₂ 对 CH₄ 具有最好的转化效率。

本课题组前期的研究^[22-23]也证明, Y₂O₃ 改性的 ZrO₂ 比其他稀土元素改性的 ZrO₂ 作为 Pd 的载体用于 HC 氧化具有较高的活性。另一方面贵金属的负载方式也对催化剂的性能有很大影响, La₂O₃ 等助剂的添加可以通过贵金属与助剂价键的作用抑制贵金属的烧结,进而提高催化剂性能。因此,本文对 La 和 Ba 的添加对 Pd/Y₂O₃-ZrO₂ 催化性能的影响进行研究。

1 实验

1.1 催化剂制备

1) 采用水热法制备 Y₂O₃ 含量(质量分数,下同)为 10.0%Y₂O₃-ZrO₂ 复合氧化物载体。在搅拌条件下将 1.0 mol/L 的 NaOH (分析纯)溶液缓慢滴加于定量的 ZrO(NO₃)₂ 和 Y(NO₃)₃·6H₂O(分析纯)混合溶液中直至 pH=9,然后将得到的沉淀物搅拌 2 h 后移入水热反应釜中, 140℃ 晶化 4 h, 水热结束后过滤, 洗涤沉淀物, 100℃ 烘干, 600℃ 焙烧 4 h 得到氧化物。

2) 采用浸渍法分别制备 Pd/Y₂O₃-ZrO₂、La-Pd/Y₂O₃-ZrO₂、Ba-Pd/Y₂O₃-ZrO₂ 催化剂。以制备好的含 10.0%Y₂O₃ 的 Y-ZrO₂ 复合氧化物为载体, 采用浸渍法分别负载 1.0%的 Pd, 添加 La 和 Ba 的催化剂的制备先将 La(CH₃COO)₃ 或 Ba(CH₃COO)₂ 与 Pd(NO₃)₂ 溶液混合, 再滴加至分散的载体分散液中, La 和 Ba 元素的加入量为催化剂质量的 5.0%, 搅拌吸附 2 h 后, 100℃ 烘干。采用马弗炉 500℃ 焙烧 4 h 得到新鲜催化剂; 模拟催化剂长期使用的条件, 900℃ 焙烧 4 h, 得到的样品为老化催化剂。Pd/Y₂O₃-ZrO₂、La-Pd/Y₂O₃-ZrO₂ 和 Ba-Pd/Y₂O₃-ZrO₂ 样品分别标记为 Cat-1、Cat-2 和 Cat-3。

1.2 催化剂表征

1) 催化剂的物相采用 D/MAX-2200 型全自动 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学)进行表征。辐射源为 CuK α ($\lambda=0.15406$ nm), X 射线光管电压为 40 kV, 电流 80 mA, 石墨单色器, 测量范围 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$, 扫描速率为 0.02 °/s。

2) 催化剂微观结构观察采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM, 日本电子)。先将催化剂样品研磨为粉末, 并置于无水乙醇中超声分散 15 min 获得悬浮液, 将悬浮液滴到具有支持膜的铜网上, 最后置于 TEM 上观察其微观结构和颗粒尺寸, 加速电压为 200 kV。

3) 催化剂样品的氢气程序升温还原(H₂-TPR)在 CHEMBET 3000(TCD)化学吸附仪(美国康塔)上进行。将 100 mg 样品置于 U 型石英管中, TPR 测试前催化剂样品先预先在高纯氩气中 200℃ 预处理 30 min 除去样品表面吸附的水和其他杂质气体, 然后冷却至室温, 通入 H₂(10.4%, 体积分数)/Ar, 气体流速为 75 mL/min, 待吸附平衡后从室温程序升温至 800℃, 升温速率为 10℃/min。

4) 催化剂中 Pd 的分散度在 CHEMBET 3000(TCD)仪器(美国康塔)上采用 CO 脉冲测定^[23]。100 mg 样品在 H₂(10.4%, 体积分数)/Ar (75 mL/min) 气氛中升温至 450℃, 保温 1 h, 之后通入 Ar 气(75 mL/min), 吹扫 1.5 h, 待温度降为 80℃后, 脉冲注入定量的 CO(99.999%), 直至 TCD 信号不再变化。假设 Pd 对 CO 的吸附为单分子吸附, CO/Pd=1:1, 基于吸附的 CO 的量, 可以计算 Pd 的分散度。

5) 采用氮气物理吸附法测定催化剂样品的比表面积(BET)。所用仪器为 NOVA 2000e 物理吸附仪(美国康塔公司), 测定温度为液氮温度(-196℃)。

1.3 催化剂活性测试

于固定床反应器上进行 Pd/Y₂O₃-ZrO₂ 催化剂的催化性能测试。模拟反应气体组成(体积分数)为 0.005% CO, 0.01% CH₄, 0.001% NO, 7.5% CO₂, 1.5% O₂, 10% H₂O, N₂ 作为平衡气体。反应气体流速为 800 mL/min, 测试样品质量为 0.5 g, 目数为 40~60, 测试温度为 100~600℃(加热速率 5℃/min), 反应产物采用 MKS 2030(FTIR)测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对 CH₄ 的催化氧化性能

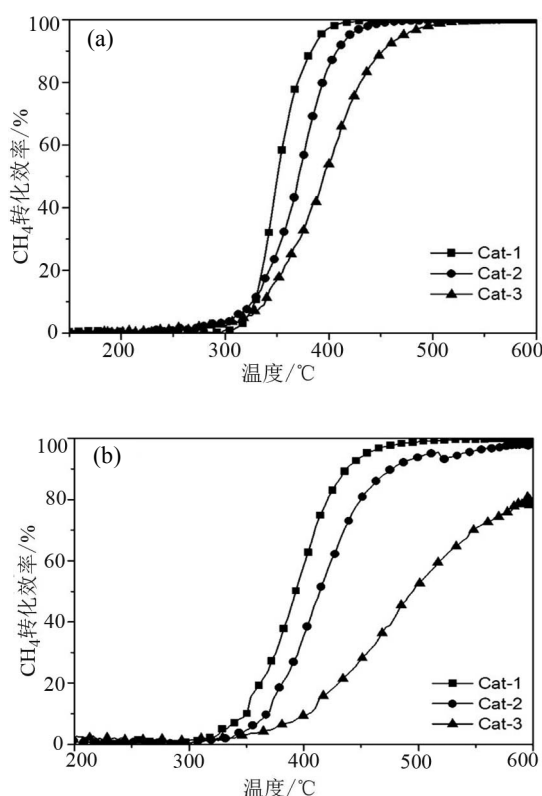
不同催化剂用于含水条件下 CH₄ 氧化反应, 新鲜及老化的 Cat-1、Cat-2 和 Cat-3 催化剂在不同温度下对 CH₄ 的转化效率如图 1 所示, 起燃温度(T_{50})及完全转化温度(T_{100})列于表 1。

由图 1 可以看出, 在相同的评价条件下, La 和 Ba 的加入均降低了催化剂对 CH₄ 的转化效率。由表 1 可见, La 和 Ba 的添加导致 CH₄ 催化氧化的 T_{50} 和 T_{100} 均明显提高, 催化性能下降。对新鲜催化剂, 添加 La 和 Ba 后, T_{50} 分别升高了 20℃和 45℃, T_{100} 分别升高了 20℃和 100℃。添加 La 和 Ba 后的老化催化剂, T_{50} 分别升高了 33℃和 90℃; La 的添加使 CH₄ 的 T_{100} 升高了 75℃, 而添加 Ba 的老化催化剂在 600℃都不能完全氧化 CH₄。综合上述结果, La 和 Ba 的添加均降低了催化剂的性能, 后文通过对催化剂的表征, 探讨相关的机理。

2.2 催化剂的表征

2.2.1 XRD 表征

图 2 为 3 种催化剂的新鲜和老化样品的 XRD 图谱。由图 2(a)可以看出, 500℃焙烧的 3 个新鲜催化剂样品衍射谱峰出现的位置基本相同, 在 2θ 为



(a). 新鲜(Fresh), 500℃/4 h; (b). 老化(Aged), 900℃/4 h

图 1 不同催化剂焙烧对 CH₄ 的转化效率

Fig.1 Catalytic performance for CH₄ oxidation over various catalysts

表 1 不同催化剂对 CH₄ 氧化反应的 T_{50} 及 T_{100}

Tab.1 Comparisons of the T_{50} and T_{100} of various catalyst for CH₄ oxidation

样品	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$		$T_{100}/^{\circ}\text{C}$	
	新鲜	老化	新鲜	老化
Cat-1	350	394	421	504
Cat-2	370	414	454	579
Cat-3	395	494	511	N/A

30.1°、35.0°、50.2°、59.8°、62.7°、73.9°、81.8°和 84.3°出现了四方相(tetragonal) ZrO_{1.99} 的特征峰(PDF#80-2155); 其中 2θ 为 30.1°、35.0°、50.2°出现了 Y_{0.1}Zr_{0.9}O_{1.95} 的特征峰(PDF#82-1241)。3 个催化剂中均未出现 Y₂O₃ 的特征峰, 说明 Y 进入了 ZrO₂ 晶格, 形成了四方相的固溶体。Cat-2 催化剂未检出 La₂O₃ 的特征峰, Cat-3 在 $2\theta=23.94^{\circ}$, 出现了单斜相(monoclinic) ZrO₂, 说明 Ba 的加入导致了载体相态的分离。

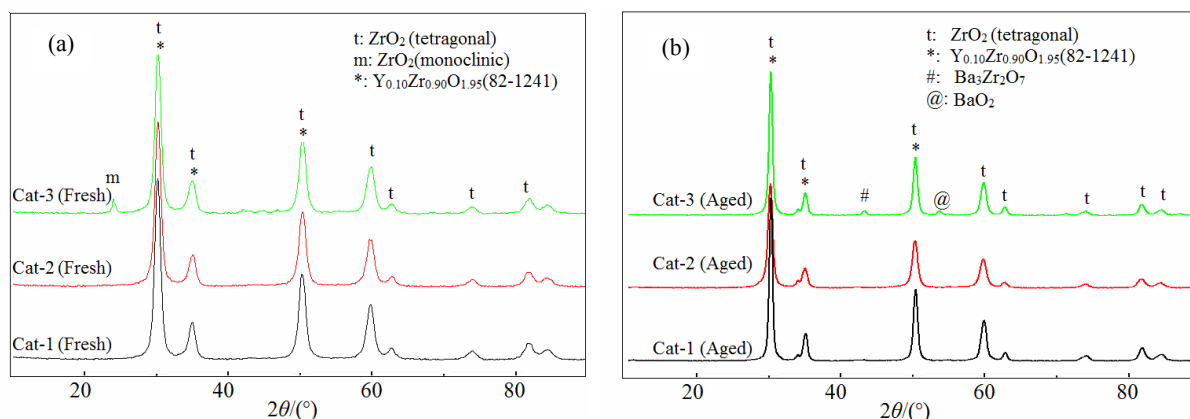


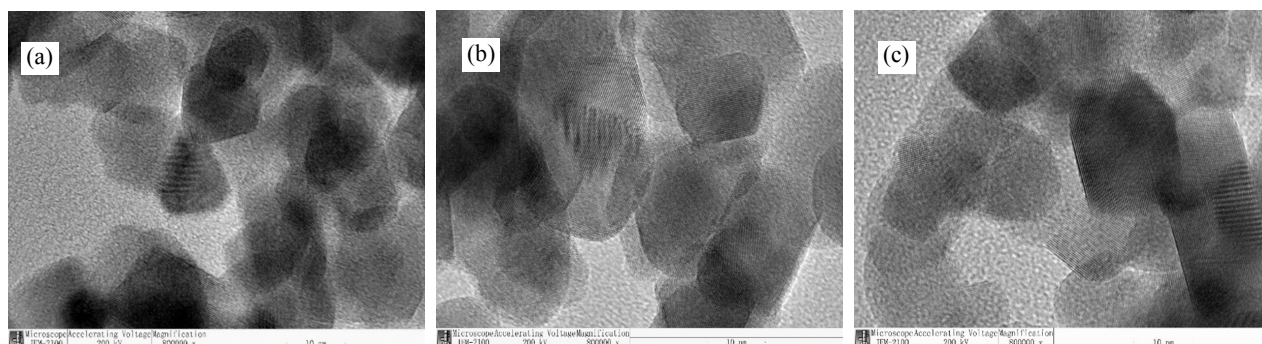
图2 新鲜(a)和老化(b)的3种催化剂的XRD图谱 Fig.2 XRD patterns of three types of fresh (a) and aged (b) catalysts

催化剂在 900℃焙烧老化后(图 2(b)), Cat-1 和 Cat-2 催化剂包含 Y_{0.1}Zr_{0.9}O_{1.95} 和 ZrO_{1.99} 的特征峰。但 Cat-3 催化剂除了这 2 种特征峰外,分别在 43.2° 和 53.6°出现了 Ba₃Zr₂O₇ 和 BaO₂ 的特征峰,并且 Cat-3 催化剂峰高(2θ=30.1)比 Cat-1 和 Cat-2 高,说明老化后 Cat-3 晶粒增长较大,出现了其它杂峰,因此 Ba 的添加不利于 Y₂O₃-ZrO₂ 相结构的稳定。在

所测试的样品中,没有发现 Pd 或 PdO 的谱峰,这是由于 Pd 负载量较低,或 Pd 的谱峰被 ZrO₂ 的峰掩盖^[14]造成的。

2.2.2 TEM 表征

采用高分辨率透射电镜(HRTEM)对催化剂的表面形貌及结构特性进行观察,3 个老化催化剂的 HRTEM 如图 3 所示。



(a). Cat-1; (b). Cat-2; (c). Cat-3

图3 不同老化催化剂的高分辨率透射电镜图像 Fig.3 HRTEM images of various aged catalysts

对比 3 个老化样品的形貌,Cat-1 催化剂颗粒较小,约 10 nm, Cat-2 和 Cat-3 催化剂的颗粒较大,约 15~20 nm,这说明 La 和 Ba 的加入导致催化剂粒子增长较快,降低了催化剂的热稳定性能。由于低的 Pd 负载量及 Pd 与 Zr 相似的原子重量,通过 HRTEM 没有观察到 Pd 粒子。

2.2.3 H₂-TPR 表征

为了研究催化剂中 PdO 的还原行为,对系列催化剂进行了 H₂-TPR 表征,结果如图 4 所示。

新鲜催化剂的 H₂-TPR(图 4(a))主要有 2 个还原峰:低温还原峰(178℃)归属为不稳定的表面 PdO 的还原;高温还原峰归属为 PdO 与载体相互作用形成

的稳定 PdO 的分解。对比 3 个催化剂,Cat-2 和 Cat-3 高温还原峰的温度相当(390℃),高于 Cat-1(345℃),说明 La 和 Ba 的添加增强了 PdO 与载体的作用,抑制了稳定 PdO 的还原。此外, Cat-1 催化剂在 100℃出现了 PdH_x 分解负峰,说明 Cat-1 催化剂中 PdO 与载体的相互作用较弱。值得注意的是,还原温度与催化剂的性能相关,太高或太低的温度均不利于催化剂的性能,结合催化剂性能的测定结果(2.1),不稳定的表面 PdO 的还原温度越高,则催化剂对 CH₄ 的性能越好,而稳定的 PdO 的还原温度也影响催化剂的性能。

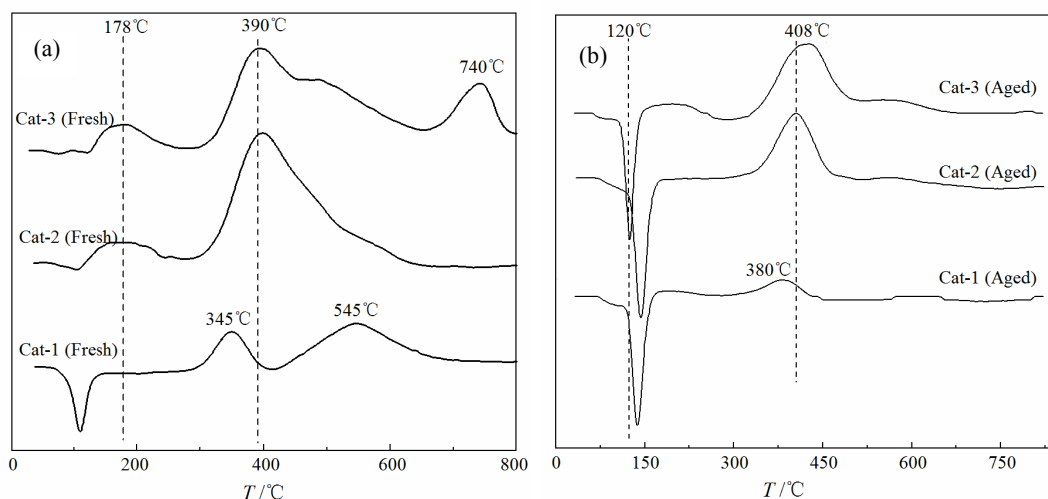


图 4 新鲜(a)和老化(b)催化剂样品的 H_2 -TPR 图 Fig.4 H_2 -TPR profiles of fresh (a) and aged (b) catalysts

老化后催化剂的 H_2 -TPR(图 4(b))显示, 3 种催化剂老化后在 120°C 附近均出现强的 PdH_x 分解负峰, PdH_x 是由 PdO 还原得到的 Pd 与 H_2 结合而形成的^[6]。说明 900°C 老化后, PdO 粒子发生了团聚, Pd 与载体间作用减弱。与新鲜催化剂相比, 老化催化剂中 PdO 的高温还原峰向高温方向偏移, 峰强度降低。这说明 900°C 高温处理后, 催化剂载体表面的 PdO 发生了团聚或迁移以及与载体相互作用的 PdO 分解成了金属 Pd 。

2.2.4 比表面和分散度

表 2 列出了系列催化剂比表面积和分散度测定的结果。

表 2 不同催化剂的比表面积和分散度

Tab.2 Surface area and Pd dispersion ratio of various catalysts

样品	类型	比表面积/(m^2/g)	分散度/%
Cat-1	新鲜	75.5	35.3
	老化	40.8	8.5
Cat-2	新鲜	73.7	29.6
	老化	38.5	6.9
Cat-3	新鲜	71.3	26.8
	老化	39.1	3.7

对比表 2 列出的数据, 老化处理之后, 催化剂的比表面积明显降低, 这是由于高温造成 Y_2O_3 - ZrO_2 氧化物载体粒子团聚, 孔结构坍塌。同时, 3 种新鲜催化剂的比表面积差别不大, 3 种老化催化剂的比表面积也接近, 说明 La 和 Ba 的添加没有影响催化剂的比表面积。

分散度是催化剂表面活性金属原子数与催化剂上总金属原子数之比。在 3 种催化剂中, 不添加 La

或 Ba 的催化剂活性金属 Pd 的分散度最高, 这也说明了 La 和 Ba 与贵金属的共浸渍负载影响催化剂中 Pd 的分散。醋酸铜或醋酸钡 2 种弱酸盐的加入与硝酸钡首先形成颗粒较大的贵金属粒子, 从而抑制了金属 Pd 在 Y_2O_3 - ZrO_2 载体表面的吸附, 导致制备的催化剂 Pd 分散度降低, 进而降低了催化剂对 CH_4 催化氧化性能。

3 结论

La 或 Ba 的添加降低了 Pd/Y_2O_3 - ZrO_2 催化剂催化氧化 CH_4 的性能。导致性能降低的主要因素可能包括:

- 1) La 、 Ba 的添加使活性金属在高温下更容易团聚, 降低了活性金属的分散度。
- 2) La 、 Ba 的加入造成载体相态变化, 降低了载体的热稳定性。
- 3) La 、 Ba 增强了 PdO 与载体的作用, 使 PdO 不容易在较低温度下被还原, 体相 PdO 的还原性影响催化剂的性能。

参考文献:

- [1] 邓积光, 刘雨溪, 张磊, 等. 天然气催化燃烧催化剂的研究进展(上)[J]. 石油化工, 2013, 42(1): 1-6.
DENG J G, LIU Y X, ZHANG L, et al. Advancements in catalysts for catalytic combustion of natural gas[J]. Petrochemical technology, 2013, 42(1): 1-6.
- [2] 杜君臣, 常仕英, 黄卫强, 等. 甲烷低温氧化 Pd 催化剂的研究进展[J]. 分子催化, 2015, 29(5): 482-493.
DU J C, CHANG S Y, HUANG W Q, et al. Progress of the Pd catalysts for methane oxidation under low

- temperature[J]. Journal of molecular catalysis, 2015, 29(5): 482-493.
- [3] YOSHIDA H, NAKAJIMA T, YAZAWA Y. Support effect on methane combustion over palladium catalysts[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2007, 71(1/2): 70.
- [4] BARRERA A, FUENTES S, DIAZ G, et al. Methane oxidation over Pd catalysts supported on binary Al₂O₃-La₂O₃ oxides prepared by the sol-gel method[J]. Fuel, 2012, 93: 136-141.
- [5] RAMÍREZ-LÓPEZ R, ELIZALDE-MARTINEZ I, BALDERAS-TAPIA L. Complete catalytic oxidation of methane over Pd/CeO₂-Al₂O₃: the influence of different ceria loading[J]. Catalysis today, 2010, 150, (3/4): 358-362.
- [6] AMAIRIA C, FESSI S, GHORBEL A, et al. Methane oxidation behaviour over sol-gel derived Pd/Al₂O₃-ZrO₂ materials: Influence of the zirconium precursor[J]. Journal of molecular catalysis A: Chemical, 2010, 332(1/2): 25-31.
- [7] 何湘鄂, 杨乐夫, 史春开, 等. ZrO₂ 引入对 Pd/Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响[J]. 应用化学, 2003, 20(10): 924-927.
- HE X E, YANG L F, SHI C K, et al. Effect of the addition of ZrO₂ on the structure and property of Pd/Al₂O₃ catalyst[J]. Chinese journal of applied chemistry, 2003, 20(10): 924-927.
- [8] WANG Y, SHANG H Y, XU H D, et al. Effects of ZnO content on the performance of Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} catalysts used in lean-burn natural gas vehicles[J]. Chinese journal of catalysis, 2014, 35(7): 1157-1165.
- [9] ZHAO Z Y, WANG B W, MA J, et al. Catalytic combustion of methane over Pd/SnO₂ catalysts[J]. Chinese journal of catalysis, 2017, 38(8): 1322-1329.
- [10] JUAN J, LOVÓN-QUINTANA A, JOÃO B O, et al. Low-temperature oxidation of methane on Pd-Sn/ZrO₂ catalysts[J]. Journal of molecular catalysis A: Chemical, 2016, 411: 117-127.
- [11] LU Y, KEAV S, MARCHIONNI V, et al. Ageing induced improvement of methane oxidation activity of Pd/YFeO₃[J]. Catalysis science technology, 2014, 4(9): 2919-2931.
- [12] XIAO C, YANG Y, MENG D, et al. Stable and active monolithic palladium catalyst for catalytic oxidation of methane using nano-zeolite silicalite-1 coating on cordierite[J]. Applied catalysis A: General, 2017, 531: 197-202.
- [13] GUERRERO S, ARAYA P, WOLF E E, et al. Methane oxidation on Pd supported on high area zirconia catalysts[J]. Applied catalysis A: General, 2006, 298: 243-253.
- [14] PARK J H, CHO Y J, KIM E S, et al. Hydrothermal stability of Pd/ZrO₂ catalysts for high temperature methane combustion[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2014, 160-161: 135-143.
- [15] ESCANDÓN L S, ORDÓÑEZ S, VEGA A, et al. Oxidation of methane over palladium catalysts: effect of the support[J]. Chemosphere, 2005, 58(1): 9-17.
- [16] SCHMAL M, SOUZAB M M, ALEGRE V V, et al. Methane oxidation-effect of support, precursor and pretreatment conditions-in situ reaction XPS and DRIFT[J]. Catalysis today, 2006, 118(3/4): 392-401.
- [17] YANG S W, MAROTO-VALIENTE A, BENITO-GONZALEZ M, et al. Methane combustion over supported palladium catalysts: reactivity and active phase[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2000, 28(3/4): 223-233.
- [18] ESCANDÓN L S, ORDÓÑEZ S, VEGA A, et al. Sulphur poisoning of palladium catalysts used for methane combustion: effect of the support[J]. Journal of hazardous materials, 2008, 153(1/2): 742-750.
- [19] BURCH R, CRITTLE D J, SOUTHWARD B W L. The effect of SO₂ on the activity of Pd-based catalysts in methane combustion[J]. Catalysis letters, 2001, 72(3/4): 153-155.
- [20] BELLAKKI M B, SHIVAKUMARA C, BAIDYA T, et al. Synthesis, structure and oxygen-storage capacity of Pr_{1-x}Zr_xO_{2-δ} and Pr_{1-x-y}Pd_yZr_xO_{2-δ}[J]. Materials research bulletin, 2008, 43: 2658-2667.
- [21] 龙恩艳, 王云, 张晓玉, 等. Zr 基载体负载 Pd 催化剂用于贫燃天然气汽车尾气净化[J]. 催化学报, 2010, 31(3): 313-316.
- LONG E Y, WANG Y, ZHANG X Y, et al. Pd catalysts supported on Zr-based materials used in lean-burn natural gas exhaust combustion[J]. Chinese journal of catalysis, 2010, 31(3): 313-316.
- [22] ZHENG T T, HE J J, XIA W Z, et al. Study of Pd supported on Y or Ln containing ZrO₂ as catalyst for the oxidation of hydrocarbons[J]. Catalysis communications, 2015, 71: 51-55.
- [23] 杨冬霞, 郑婷婷, 宁平, 等. 不同制备方法对 Pd/Y-ZrO₂ 消除 HC 催化性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(1): 17-23.
- YANG D X, ZHENG T T, NING P, et al. Influence of preparation method on Pd /Y-ZrO₂ for oxidation of hydrocarbons[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2016, 34(1): 17-23.