

Ni 含量对 NiO/CeO₂ 催化剂催化 CO 氧化性能的影响

金石山¹, 张大山¹, 冯旭浩², 张财顺¹, 庆绍军³, 张磊^{1,*}, 高志贤^{1,*}

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中国石油天然气股份有限公司 抚顺石化分公司石油三厂, 辽宁 抚顺 113001; 3. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001)

摘 要: 以 CeO₂ 为载体, Ni 为活性组分, 采用球磨法制备了低温条件下性能较好的 CO 氧化 NiO/CeO₂ 催化剂。通过 XRD、BET、H₂-TPR、XRF 和 XPS 等技术对催化剂进行了表征, 考察了镍含量对催化剂结构和 CO 低温氧化性能的影响。结果表明, 不同 Ni/Ce 比主要影响催化剂表面晶格氧空位的数量以及活性组分和载体之间的相互作用。其中, Ni/Ce 物质的量比为 1:9 时, 催化剂表面氧空位数量较多, 因此, 表现出优良的催化性能。在反应温度为 200 °C、氧过量系数为 5、气体总空速为 60000 mL/(g_{cat}·h) 的条件下, CO 转化率为 99.2%。此外, 与传统液相制备催化剂技术相比, 球磨法具有污染小、成本低、易操作等特点, 有利于节约能源。

关键词: 球磨法; CO 氧化; CeO₂; 低温

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of Ni content on catalytic oxidation of CO over NiO/CeO₂ catalyst

JIN Shi-shan¹, ZHANG Da-shan¹, FENG Xu-hao², ZHANG Cai-shun¹,
QING Shao-jun³, ZHANG Lei^{1,*}, GAO Zhi-xian^{1,*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. No.3 Refinery of Fushun Petrochemical Company, CNPC, Fushun 113001, China;

3. Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The NiO/CeO₂ catalytic materials were prepared with ball milling method using CeO₂ as carrier and Ni as active component with good CO oxidation performance at low temperature. The catalysts were characterized by XRD, BET, H₂-TPR, XRF and XPS. The effects of nickel content on the structure and low temperature oxidation performance of CO were investigated. The results show that the Ni-Ce ratio mainly affects the number of lattice oxygen vacancies and the interaction between the active ingredient and the carrier. Among them, When the Ni/Ce mole ratios is 1:9, there are more oxygen vacancies on the surface of the catalyst, so it shows excellent catalytic performance. When the reaction temperature is 200 °C, oxygen excess coefficient is 5 and the total space velocity is 60000 mL/(g_{cat}·h), the CO conversion reaches 99.2%. In addition, compared with the traditional liquid phase catalyst preparation technology, ball milling has the advantages of low pollution, low cost and easy operation, which is beneficial to save energy.

Key words: method of ball mill; CO oxidation; CeO₂; low temperature

CO 主要来源于汽车尾气以及工厂中化石燃料的燃烧。而且一氧化碳(CO)作为一种无色、无味、有毒的气体不但会对人体健康造成危害,还会对地球的自然环境造成破坏。因此, CO 的消除是个亟待解决的问题,这其中最简单有效的方法是用合适的催化剂将有毒的 CO 转化为无毒的 CO₂。近年来, CO 催化氧化技术在环保和军事等诸多工业领域备受关注。例如在空气净化、气体检测、汽车尾气排放和质子交换膜燃料电池等方

面都具有较高实用价值的 CO 催化氧化技术引起了人们的广泛关注^[1-3]。

近年来,已经报道的 CO 氧化反应的催化剂载体可分为惰性载体(SiO₂^[4]、NiO^[5]、Al₂O₃^[6]等)和活性载体(CeO₂^[7]、ZnO^[8]、Nb₂O₅^[9]等)两大类。其中, CeO₂ 具有萤石结构,可以在富氧下储存氧,在贫氧下释放氧^[10]。因此,铈基催化剂得以在 CO 催化领域广泛应用。但是 CeO₂ 单独使用时的催化性能较差,需要引入低价金属阳离子才能提高其催

Received: 2021-12-25; Revised: 2022-02-08

* Corresponding author. E-mail: lnpuzhanglei@163.com, gaozx@lnpu.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21673270) and the Scientific Research Funds project of Education Department of Liaoning Province (L2019012).

国家自然科学基金(21673270)和辽宁省教育厅科学研究经费项目(L2019012)资助

化活性。金属元素作为催化剂的活性组分,分为贵金属(Pt^[11]、Au^[12]等)和非贵金属(Cu^[13]、Ni^[5]、Co^[10]等)两大类。考虑到贵金属价格昂贵,开发低成本的替代品是当今研究的热点。在非贵金属中,因为Ni具有优良的氧化还原性能,已经被一些研究者尝试与Ce形成负载或混合氧化物催化剂进行催化性能的研究。李树娜等^[14]用水热合成法制备了一系列Ce-M(M=Fe、Ni和Cu)复合氧化物催化剂,发现掺杂得到的复合氧化物还原能力相比CeO₂得到了提升,并且掺杂后催化剂CO低温氧化活性明显高于CeO₂。Deshetti等^[15]用共沉淀法制备了Ce-Ni催化剂,研究表明,掺杂剂的加入明显提高了CeO₂表面氧空位的数量,从而提高了催化活性,在286℃时CO的转化率达到了50%。Tanga等^[16]用浸渍法制备了Ce-Ni催化剂,研究发现Ni的引入使CeO₂的孔隙结构发生了明显的改变,导致氧空位的数量增加,使CO催化氧化性能大幅提高,在225℃时Ni_{0.05}Ce催化剂的CO转化率为90%。肖卫明^[17]分别用共沉淀法和球磨法制备了CuO_x-CoO_y-CeO₂催化剂,研究表明,相较于共沉淀法合成催化剂,球磨法合成催化剂的过程中可以阻碍CuO的生长,并且抑制Co₃O₄的分解,可以很好地保持表面晶格氧。同时球磨法合成催化剂催化性能也更好,当反应温度为110℃时,CO的转化率即为100%,其中,上述共沉淀法制备的催化剂不仅活性不高,还存在制备方法污染高、能耗大、操作繁琐的缺点。

由于Ni具有优良的氧化还原性能以及CeO₂具有良好的储氧放氧能力。因此,本研究采用球磨法制备了一系列NiO/CeO₂催化剂,重点研究了不同Ni含量对CeO₂结构的影响。用XRD、BET、H₂-TPR、XRF、XPS等技术对催化剂进行表征,并系统评价了催化剂的性质与结构对催化性能的影响,为CO氧化催化剂设计的进一步研究与拓展提供思路 and 理论依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂: Ni(NO₃)₂、CeO₂, 以上均为分析纯级试剂, 国药集团化学试剂有限公司; 实验用水为去离子水。

仪器: 南京弛顺科技发展有限公司的PMQW04型全方位行星式球磨机。

1.2 催化材料的制备

采用机械球磨法制备NiO/CeO₂催化剂。根据

不同Ni/Ce物质的量比($n_{\text{Ni}}:n_{\text{Ce}}$ 分别为0.5:9.5、1:9、2:8), 称取40 g的Ni(NO₃)₂和相应计量的CeO₂放入烧杯中, 加40 mL去离子水混合均匀后, 放入玛瑙球磨罐中球磨6 h, 所得物料在干燥箱内干燥8 h。随后在400℃下焙烧4 h, 冷却后将固体粉末研磨、压片, 粉碎成60–80目的固体颗粒催化剂, 并命名为NC- x ($x=0.5、1、2$), 其中, x 为Ni/Ce物质的量比中Ni所占比例。此外, 用上述相同的制备方法处理CeO₂, 并将其做为参比催化剂。

1.3 催化剂的表征

XRD表征采用德国Bruker公司D8 Advance型X射线衍射仪。测试条件为Cu-K α 1靶, 入射波长 $\lambda=0.154$ nm, 管电压40 kV, 管电流40 mA, 20°–90°扫描。

BET表征采用贝士德仪器公司BSD-PM型分析仪。通过低温N₂进行吸附-脱附等温线测定, 由BET多点法计算比表面积, BJH法计算孔体积和孔径。

XRF表征采用美国Bruker公司S8 Tiger型X射线荧光光谱仪, 对样品组成元素进行含量测试。

H₂-TPR表征采用浙江泛泰仪器公司FINESORB-3010型化学吸附仪。取30 mg粒径为60–80目的催化剂。在Ar中以10℃/min的升温速率升温至200℃预处理1 h, 然后冷却至室温。调整基线平稳后, 通入5% H₂-Ar混合气体, 以10℃/min的速率由30℃升温至950℃, 用TCD检测耗氢量。

XPS表征采用美国Thermo Fisher公司250xi光电电子能谱仪。X射线源使用Al-K α , 结合能(E)用284.6 eV的污染炭作校准。

1.4 催化剂的评价

采用华思仪器有限公司定制的反应器(石英管内径为6 mm)对样品进行性能评价。称取0.2 g催化剂(40–60目), 反应气的体积分数为0.6% CO、1.5% O₂、97.9% Ar。反应条件为常压, 由质量流量计控制混合气的流量为200 mL/min, 空速为60000 mL/(g_{cat}·h), 在20℃下以1℃/min升温直到200℃, 反应后的尾气用MOT500-Y2在线气体检测仪分析。

CO转化率:

$$x_{\text{CO}}(\%) = \frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $[\text{CO}]_{\text{in}}$ 为反应器进口CO的体积分数, $[\text{CO}]_{\text{out}}$ 为反应器出口CO的体积分数。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征

图 1 为 NiO/CeO₂ 催化剂和参比样的 XRD 谱图, 表 1 为 NiO/CeO₂ 催化剂的 XRD 分析。由图 1 中的曲线 a 可知, 参比样 CeO₂ 与标准 CeO₂(PDF#78-0694) 对比, 参比样 CeO₂ 与标准 CeO₂ 的 2 θ 均一一对应。

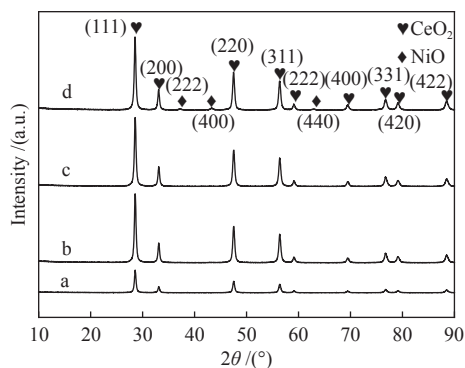


图 1 NiO/CeO₂ 催化剂和参比样的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of the NiO/CeO₂ catalysts and reference sample
a: CeO₂; b: NC-0.5; c: NC-1; d: NC-2

表 1 NiO/CeO₂ 催化剂的 XRD 分析
Table 1 XRD data of NiO/CeO₂ catalysts

Sample	Cell parameter/nm	Crystallite size of CeO ₂ /nm
CeO ₂	0.5410	22.0
NC-0.5	0.5408	21.9
NC-1	0.5399	20.9
NC-2	0.5409	20.8

NiO/CeO₂ 催化剂均在 2 θ = 28.6°、33.1°、47.5°、56.4°、59.1°、69.4°、76.8°、79.1°附近出现衍射峰, 分别对应 CeO₂ 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420) 晶面, 同时 NiO/CeO₂ 催化剂衍射峰与参比样 CeO₂ 相比均逐渐向高 2 θ 值方向移动, 且 NiO/CeO₂ 催化剂的晶胞参数要小于 CeO₂ 的晶胞参数, 这可能是一部分 Ni²⁺ 进入 CeO₂ 晶格中形成了固溶体造成的^[14]。NC-0.5 和 NC-1 催化剂没有出现 NiO 的衍射峰, 这可能是 NiO 的含量较少或者是 NiO 以高分散的形式存在^[15], 当 Ni/Ce 物质的量比为 2:8 时, 催化剂出现 NiO 的衍射峰, 表明 NC-2 催化剂中出现 NiO 晶体。由表 1 可知, 随着 Ni 含量的增加, 晶粒尺寸逐渐减小, 这可能是随着第二组分含量的增加, 引起了介孔的周期性程度降低, 导致介孔 CeO₂ 骨架部分坍塌^[16]。

2.2 催化剂的 BET 表征

不同镍含量 NiO/CeO₂ 催化剂的 BET 表征结果见表 2。由表 2 可知, 球磨处理后的 CeO₂ 的比

表面积为 34.6 m²/g, 负载 NiO 后 NC-0.5、NC-1 和 NC-2 催化剂的比表面积分别为 36.1、34.5 和 32.3 m²/g。通过比较发现, 球磨过后 CeO₂(34.6 m²/g) 的比表面积相较于未经过球磨的 CeO₂(29.5 m²/g) 的比表面积有所增大, 这可能是由于球磨作用, 使催化剂的孔道发生了重建造成的。但是随着 Ni 含量的增加, 催化剂的比表面积又逐渐减小, 这是由于 Ni 含量增加, NiO 占据了 CeO₂ 中的部分孔道造成的^[17]。

表 2 NiO/CeO₂ 催化剂的 BET 分析
Table 2 BET analysis of NiO/CeO₂ catalyst

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm
CeO ₂	24.3	9.49
CeO ₂	34.6	9.46
NC-0.5	36.1	12.85
NC-1	34.5	11.90
NC-2	32.3	9.18

图 2 为不同含镍量的 NiO/CeO₂ 催化剂 N₂ 吸附-脱附等温线, 这四种催化剂都符 IV 型的吸附等温线, 这说明 NiO/CeO₂ 催化剂是一种具有介孔性质的催化剂材料。此外, 从图 2 中还可知, 该四个催化剂的回滞环类型都属于 H3 型回滞环^[17], 说明了该类型的催化剂是一种可以具有类似平板状的狭缝、裂隙或者小的楔形狭缝结构的介孔材料。

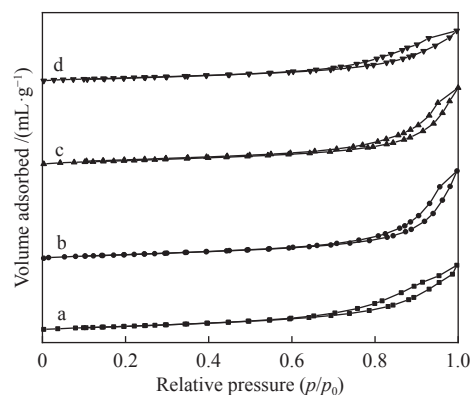


图 2 NiO/CeO₂ 催化剂 N₂ 吸附-脱附等温线
Figure 2 N₂ adsorption desorption and desorption isotherms of NiO/CeO₂ catalysts
a: CeO₂; b: NC-0.5; c: NC-1; d: NC-2

2.3 催化剂的 XRF 表征

表 3 为不同镍含量 NiO/CeO₂ 催化剂的 Ni 元素含量。由表 3 可知, 不同镍含量的 NiO/CeO₂ 催化材料中镍的含量与目标含量基本吻合。

表 3 NiO/CeO₂ 催化剂的 Ni 元素含量
Table 3 Ni element content of NiO/CeO₂ catalyst

Sample	Target content of Ni/%	Ni content/% ^a
CeO ₂	—	—
NC-0.5	2.20	2.08
NC-1	4.06	3.76
NC-2	9.80	9.85

^a: determined by XRF experiment

2.4 催化剂的 H₂-TPR 表征

图 3 为 NiO/CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱图。与文献对比发现^[18], CeO₂ 在 400–900 °C 的还原温度有两个明显的还原峰, 其中, ε' 处还原峰归属为表相铈的还原, k' 处还原峰归属为体相铈的还原^[19]。由图 3 可知, NiO/CeO₂ 催化剂有五个不同的还原峰, α 还原峰归属为与 CeO₂ 相互作用较弱的表相镍的还原, β 还原峰归属为与 CeO₂ 相互作用较强的表相镍的还原, γ 还原峰归属为体相镍的还原, ε 还原峰归属为 CeO₂ 中一部分表相铈的还原, k 还原峰归属为 CeO₂ 中体相铈的还原^[20–23]。表 4 为各催化剂还原峰的位置, NC-1 催化剂的 α 、 β 和 γ 还原峰温度均低于 NC-0.5 和 NC-2。结合 XRD 和 XPS 分析可能 Ni²⁺ 进入 CeO₂ 晶格中形成了固溶体, 其中, NC-1 催化剂形成固溶体时可能产生更多氧空位。而氧空位是可以加快体相氧的迁移速率, 因此, NiO 更容易被还原, 催化活性较好。

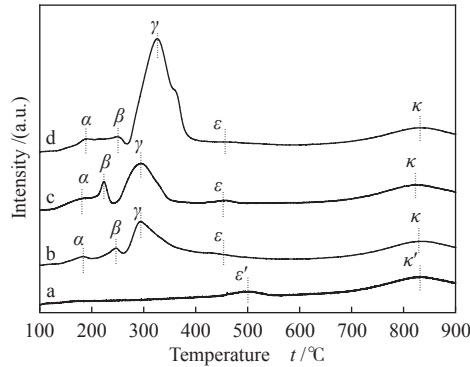


图 3 NiO/CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 3 H₂-TPR spectra of NiO/CeO₂ catalysts
a: CeO₂; b: NC-0.5; c: NC-1; d: NC-2

表 4 NiO/CeO₂ 催化剂还原峰位置
Table 4 Location of reduction peak of NiO/CeO₂ catalyst

Sample	Location of reduction peak / °C				
	α	β	γ	ε/ε'	k/k'
CeO ₂	—	—	—	500	833
NC-0.5	182	246	294	453	831
NC-1	180	223	294	455	824
NC-2	187	249	327	456	830

2.5 催化剂的 XPS 表征

图 4 为 NiO/CeO₂ 催化剂的 Ce 3d X 射线光电子能谱。由图 4 可知, 催化剂均出现八个 Ce 3d 自旋轨道的特征峰, 其中, u 、 u' 、 u'' 、 u''' 可以归属为 Ce 3d_{3/2} 能级的电子结合能, v 、 v' 、 v'' 、 v''' 则可以归属为 Ce 3d_{5/2} 能级的电子结合能。 u' 和 v' 可以归属为 Ce³⁺ 的特征峰, u 、 u'' 、 u''' 、 v 、 v'' 、 v''' 则可以归属为 Ce⁴⁺ 的特征峰。通过计算得出各催化剂 Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) 的比值, 分别为 CeO₂ 为 16.8%、NC-0.5 为 17.4%、NC-1 为 19.0%、NC-2 为 18.8%。其中, Ce³⁺ 的比例升高可能是因为 Ni²⁺ 掺入氧化铈晶格时, 发生电荷不平衡, 氧空位在晶格中传递导致 Ce⁴⁺ 还原为 Ce³⁺。同时, Ce³⁺ 的存在也表明了 NiO/CeO₂ 催化剂表面出现了氧空位, 氧空位可以有效提高 CO 催化氧化的反应速率^[16]。

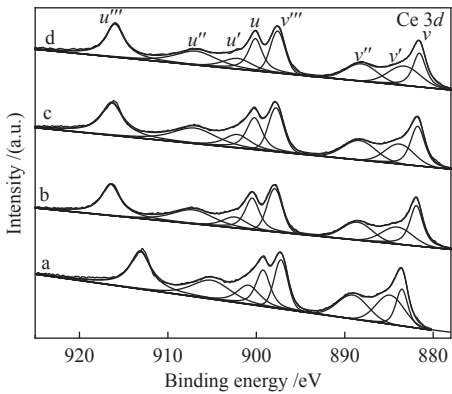
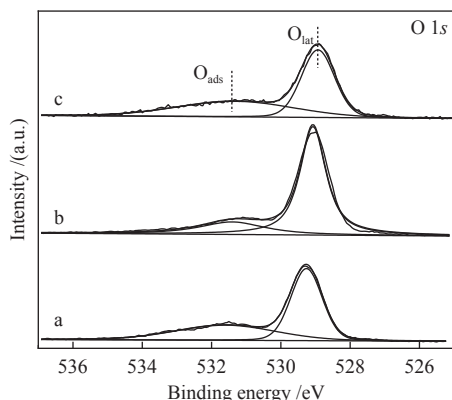


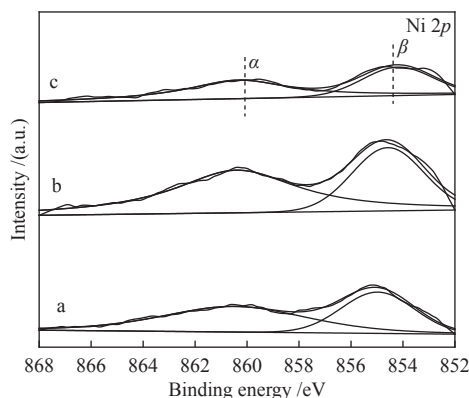
图 4 NiO/CeO₂ 催化剂的 Ce 3d XPS 谱图
Figure 4 Ce 3d XPS spectra of the NiO/CeO₂ catalysts
a: CeO₂; b: NC-0.5; c: NC-1; d: NC-2

图 5 为 NiO/CeO₂ 催化剂 O 1s 的 X 射线光电子能谱。为计算催化剂中晶格氧含量将电子能谱图拟合为两个特征峰。528.9 eV 处的特征峰 O_{lat} 可归属为催化剂中晶格氧, 531.2 eV 处的特征峰 O_{ads} 可归属为催化剂表面上吸附的 O 物种^[24,25]。表 5 为 NiO/CeO₂ 催化剂中晶格氧含量。对于非贵金属催化剂的 CO 催化氧化反应, CO 主要与催化剂上的晶格氧发生反应, 因此, 晶格氧的含量越高越有利于 CO 的氧化^[26]。在 NiO/CeO₂ 催化剂中 NC-1 催化剂的晶格氧含较多, 占到 O 物种中含量的 77%, 因此, NC-1 催化剂催化 CO 效果较好。

图 6 为 x-NiO/CeO₂ 催化剂的 Ni 2p 的 X 射线光电子能谱。由图 6 可知, 860 eV 处的特征峰 α 可归属为 Ni³⁺, 853.9–855.1 eV 处的特征峰 β 可归属为 Ni²⁺。说明 NiO/CeO₂ 催化剂中 Ni 的物种主要是以 Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 的形式存在。

图 5 NiO/CeO₂ 催化剂的 O 1s XPS 谱图Figure 5 O 1s XPS spectra of the NiO/CeO₂ catalysts
a: 0.5-NiO/CeO₂; b: 1-NiO/CeO₂; c: 2-NiO/CeO₂表 5 NiO/CeO₂ 催化剂中晶格氧含量Table 5 Lattice oxygen content in NiO/CeO₂ catalyst

Catalyst	O _{lat} /(O _{lat} +O _{ads})/%
0.5-NiO/CeO ₂	60
1-NiO/CeO ₂	77
2-NiO/CeO ₂	55

图 6 NiO/CeO₂ 催化剂的 Ni 2p XPS 谱图Figure 6 Ni 2p XPS spectra of the NiO/CeO₂ catalysts
a: 0.5-NiO/CeO₂; b: 1-NiO/CeO₂; c: 2-NiO/CeO₂

2.6 CO 催化氧化性能的评价

由图 7 可知, 在 60–200 °C, 纯相 CeO₂ 的 CO 转化率提升缓慢, 说明单独的 CeO₂ 载体虽然自身具有活性, 但活性较差。随着活性组分 Ni 的引入, 催化剂的活性有大幅度提升, 三种 NiO/CeO₂ 催化剂都会在 100–160 °C 有一个较大幅度的转化率提升, 这可能是 CO 氧化反应是一种放热反应, 达到起燃温度后, 自身的放热有利于 CO 以更快的速率转化^[27]。NC-1 的催化性能最好, 其次是 NC-2, 最后是 NC-0.5, 说明合适的 Ni 含量才会发挥出高的催化性能。NC-1 催化剂在 200 °C 时的 CO 转化率大约为 99.2%, 尾气中 CO 的体积分数仅为

0.005%。结合前文中 XRD、H₂-TPR、BET、XPS 等分析结果可知, Ni 对 CeO₂ 的掺杂能够有效地促进其表面氧空位形成, 从而可以使催化剂的还原性能和催化活性都有所增加。其中, NC-1 催化剂的比表面积较大、NiO 还原峰的温度低、氧空位量较多, 因此, 催化活性较好。

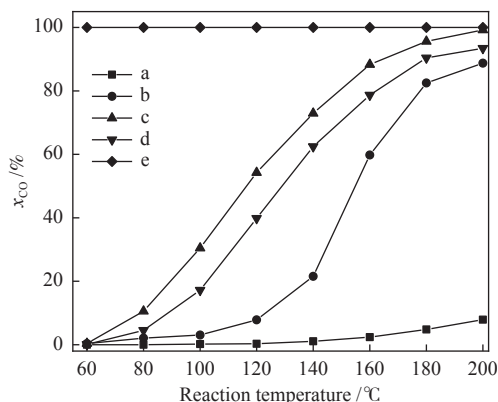
图 7 NiO/CeO₂ 催化剂的 CO 转化率Figure 7 CO conversion diagram of NiO/CeO₂ catalyst
a: CeO₂; b: NC-0.5; c: NC-1; d: NC-2; e: complete conversion

表 6 为 1-NiO/CeO₂ 催化剂与文献中同类催化剂催化性能的对比。本研究制备的 NC-1 催化剂在气体总空速为 60000 mL/(g_{cat}·h)、反应温度为 200 °C、氧过量系数 λ(2O₂/CO) 为 5 的条件下, CO 的转化率可以达到 99.2%。相较于文献中的催化剂, NC-1 催化剂在低氧过量系数条件下, 有更好的催化性能。

表 6 NC-1 催化剂与同类文献的转化率对比

Table 6 Comparison of conversion rate between NC-1 catalyst and similar literatures

Sample	<i>t</i> /°C	GHSV/(mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	λ	Conversion/%
NC-1	200	60000	5	99.2
Meso-Ni _{0.1} Ce ^[16]	200	120000	21	80.0
Ni-CeO ₂ NRs ^[15]	200	28800	10	10.0
Ce-Ni ^[14]	200	30000	28	100.0

3 结 论

本研究采用球磨法制备不同 Ni 含量的 NiO/CeO₂ 催化剂, 探讨了催化剂结构和性质对催化性能的影响。实验表明, NC-1 表现出了优良的低温催化性能, 在反应温度为 200 °C、氧过量系数为 5、气体空速为 60000 mL/(g_{cat}·h) 的条件下, CO 转化率为 99.2%, 可以把低初始含量的 CO(0.6%) 处理到更低(0.005%)的水平。催化剂活性的主要影响因素为催化剂的还原性能、活性组分与载体之

间相互作用强度以及载体中的氧空位量。其中, NC-1 催化剂的 NiO 还原峰的温度低, 并具有更多的氧空位, 因此, 表现出较好的催化性能。此外, 球磨法相较于传统液相制备方法, 具有污染小、能

耗低、操作简单的特点。因此, 以机械球磨法制备的 NiO/CeO₂ 催化剂不仅表现出了良好的催化活性还解决了液相法制备技术废液多和能耗高的缺点, 为未来 CO 氧化催化剂的开发奠定了基础。

参考文献

- [1] SETH D, NIU M. Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2002, **27**(3): 235–264.
- [2] 王子良, 李瑞军, 解东来. 一种CO优先氧化装置的实验研究[J]. *化工进展*, 2012, **31**(3): 523–527.
(WANG Zi-liang, LI Rui-jun, XIE Dong-lai. An experimental study on a CO preferential oxidation reactor[J]. *J Energy Chem*, 2012, **31**(3): 523–527.)
- [3] PATRICK M, DAMON H. Hydrogen's role in an uncertain energy future[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**(1): 31–39.
- [4] AGUILA G, GRACIS F, AMYA P. CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂ and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2008, **343**(1): 16–24.
- [5] HAN S W, KIM D H, JEONG M G, PARK K J, KIM Y D. CO oxidation catalyzed by NiO supported on mesoporous Al₂O₃ at room temperature[J]. *Chem Eng J*, 2016, **283**(1): 992–998.
- [6] LU R, HE L, WANG Y, GAO X Q, LI W C. Promotion effects of nickel-doped Al₂O₃-nanosheet-supported Au catalysts for CO oxidation[J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(2): 350–356.
- [7] BANSMANN J, KUCEROVA G, ABDEL-MAGEED A M, EL-MOEMEN A A, BEHM R J. Influence of re-activation and ongoing CO oxidation reaction on the chemical and electronic properties of Au on Au/CeO₂ catalyst: A XANES study at the Au Ledge[J]. *J Electron Spectr*, 2017, **220**(34): 86–90.
- [8] KAST P, FRIEDRICH M, GIRGSDIES F, KRÖHNERT J, TESCHNER D, LUNKENBEIN T, BEHRENS M, SCHLÖGL R. Strong metal support interaction and alloying in Pd/ZnO catalysts for CO oxidation[J]. *Catal Today*, 2015, **260**(62): 21–31.
- [9] LEUNG E, SHIMIZU A, BARMAK K, FARRAUTO R. Copper oxide catalyst supported on niobium oxide for CO oxidation at low temperatures[J]. *Catal Commun*, 2017, **97**(87): 42–46.
- [10] WANG Y Z, ZHAO Y X, GAO C G, LIU D S. Preparation and catalytic performance of Co₃O₄ catalysts for low-temperature CO oxidation[J]. *Catal Lett*, 2007, **116**(3/4): 136–142.
- [11] LEE J, RYOU Y, KIM J, CHAN X J, KIM T, KIM D H. Influence of the defect concentration of ceria on the Pt dispersion and the CO oxidation activity of Pt/CeO₂[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(9): 4972–4983.
- [12] LU R, HE L, WANG Y, GAO X Q, LI W C. Promotion effects of nickel-doped Al₂O₃-nanosheet-supported Au catalysts for CO oxidation[J]. *Chin J Catal*, 2019, **02**(12): 350–358.
- [13] SUN J, ZHANG L, GE C, TANG C, DONG L. Comparative study on the catalytic CO oxidation properties of CuO/CeO₂ catalysts prepared by solid state and wet impregnation[J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(8): 1347–1358.
- [14] 李树娜, 石奇, 李小军, 方振华, 孙平, 周跃花, 张杏梅, 杨晓慧. 金属掺杂Ce-M(M=Fe、Ni和Cu)催化剂的CO低温氧化性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2017, **45**(6): 707–713.
(LI Shu-na, SHI Qi, LI Xiao-jun, FANG Zhen-hua, SUN Ping, ZHOU Yue-hua, ZHANG Xing-mei, YANG Xiao-hui. Low temperature CO oxidation over the ceria oxide catalysts doped with Fe, Ni and Cu[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2017, **45**(6): 707–713.)
- [15] DESHETTI J, VENKATASWAMY P, VICTORIA E C, REDDY B M, BHARGAVA S K. Low-temperature CO oxidation over manganese, cobalt, and nickel doped CeO₂ nanorods[J]. *RSC*, 2016, **6**(84): 80541–80547.
- [16] TANGA C J, LI J C, YAO X J, SUN J F, CAO Y, ZHANG L, GAO F, DENG Y, DONG L. Mesoporous NiO-CeO₂ catalysts for CO oxidation: Nickel content effect and mechanism aspect[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2015, **494**(1): 77–86.
- [17] 肖卫明. 过渡金属催化剂的球磨法制备及其催化CO氧化性能研究[D]. 南昌: 南昌大学研究生院, 2018.
(XIAO Wei-ming. Transition metal catalyst prepared by ball milling and their activities for the CO oxidation[D]. Nanchang: Graduate School of Nanchang University, 2018.)
- [18] ZHENG Y, LI K, WANG H, ZHU X, WEI Y G, ZHEBG M, WANG Y H. Enhanced activity of CeO₂-ZrO₂ solid solutions for chemical-looping reforming of methane via tuning the macroporous structure[J]. *Energy Fuels*, 2016, **30**(1): 638–647.
- [19] ASHOK J, ANG M. L, KAWI S. Enhanced activity of CO₂ methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts: Influence of preparation methods[J]. *Catal Today*, 2017, **281**(2): 304–311.
- [20] MAHAMMADUNNIS S, REDDY P M K, LINGAIAH N, SUBRAHMANYAM C. NiO/Ce_{1-x}Ni_xO_y as an alternative to noble metal catalysts for CO oxidation[J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(3): 730–736.
- [21] AHMED S, KRUMPELT M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2001, **26**(4): 291–301.
- [22] SANGSEFIDI F S, SALAVATI-NIASARI M, SHABANI-NOOSHABADI M. Characterization of hydrogen storage behavior of the as-synthesized p-type NiO/n-type CeO₂ nanocomposites by carbohydrates as a capping agent: The influence of morphology[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, **43**(1): 14557–14568.
- [23] LI J, ZHU P F, ZHOU R X. Effect of the preparation method on the performance of CuO-MnO_x-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in H₂-rich streams[J]. *J Power Sources*, 2011, **196**(22): 9590–9598.
- [24] LIU L J, YAO Z J, DENG Y, GAO F, LIU B, DONG L. Morphology and crystal - plane effects of nanoscale ceria on the activity of CuO/CeO₂ for NO reduction by CO[J]. *ChemCatChem*, 2011, **3**(6): 978–989.

- [25] 闫宁, 周安宁, 张亚刚, 杨志远, 贺新福, 张亚婷. CeO₂的形貌特征对Ni/CeO₂催化剂CO甲烷化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2020, **48**(4): 466–475.
(YAN Ning, ZHOU An-ning, ZHANG Ya-gang, YANG Zhi-yuan, HE Xin-fu, ZHANG Ya-ting. Morphologic effect of CeO₂ on the catalytic performance of Ni /CeO₂ in CO methanation [J]. J Fuel Chem Technol, 2020, **48**(4): 466–475.)
- [26] LIN H K, CHIU H C, HSIN C T, CHIEN S H, WANG C B. Synthesis characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over cobalt oxide[J]. Catal Lett, 2003, **88**(1): 169–174.
- [27] LUSTEMBERG P G, FERIA L, GANDUGLIA-PIROVANO M V. Single Ni sites supported on CeO₂(111) reveal cooperative effects in the water-gas shift reaction[J]. J Phys Chem, 2018, **3**(1): 2–28.