



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190022

溶胶-凝胶温度对 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.375}\text{Zr}_{0.125}\text{O}_x$ 结构及 催化降解甲苯性能的影响

闫宁娜, 郝庆兰, 赵若竹, 赵晨晨, 豆宝娟
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 采用简单的溶胶-凝胶法在不同的温度下制备 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.375}\text{Zr}_{0.125}\text{O}_x$ 复合氧化物催化剂, 通过 XRD、 H_2 -TPR、 O_2 -TPD 和 Raman 技术表征催化剂的结构, 在固定床反应器中对其降解甲苯性能进行研究. 结果表明: 溶胶-凝胶的温度对催化剂的结构和活性具有一定影响, 适宜的溶胶-凝胶温度有利于增强金属离子的流动性, 促进 CuO 和 CeO_2 的相互作用, 使 Cu^{2+} 更容易进入到 CeO_2 晶格中形成 Cu-Ce 固溶体, 形成缺陷结构, 产生更多的氧空位. 当催化剂制备的溶胶-凝胶温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 催化剂降解甲苯的活性最好, 其完全降解甲苯的温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$. 这归因于该催化剂具有高达 0.95 的氧空位浓度和对活性起主要作用的活性物种较高的耗氢量.

关键词: Cu-Ce-Zr 催化剂; 溶胶-凝胶; 催化氧化; 甲苯

中图分类号: TQ426.83

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2020)03-0033-07

Effects of Sol-gel Temperature on the Structure of $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.375}\text{Zr}_{0.125}\text{O}_x$ Composite Oxide for Toluene Degradation

YAN Ningna, HAO Qinglan, ZHAO Ruozhu, ZHAO Chenchen, DOU Baojuan
(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.375}\text{Zr}_{0.125}\text{O}_x$ composite oxide catalysts were prepared at different sol-gel temperature with the simple sol-gel method. The structural properties of the catalysts were characterized by XRD, H_2 -TPR, O_2 -TPD and Raman, and their performance in catalytic decomposition of toluene was tested in a fixed bed reactor. The results show that the sol-gel temperature can affect the structure and activity of the catalysts. The optimized sol-gel temperature is beneficial to the mobility of metal ions, and can promote the interaction between CuO and CeO_2 . The formation of Cu-Ce solid solution should be ascribed to Cu^{2+} more easily entering the CeO_2 lattice, which results in the forming of a defect structure and thus generating more oxygen vacancies. The prepared catalyst using sel-gel at $70\text{ }^\circ\text{C}$ exhibits the best catalytic activity, and the temperature for complete catalytic degradation of toluene (T_{100}) is $250\text{ }^\circ\text{C}$. The high oxygen vacancy concentration (0.95) and the high hydrogen consumption of the active species should be responsible for the excellent activity of the catalyst using sel-gel at $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: Cu-Ce-Zr catalyst; sol-gel; catalytic oxidation; toluene

甲苯是挥发性有机物 (VOCs) 中最典型的污染物之一, 具有致癌、致突变和致畸等特点, 给人体健康和环境带来巨大的危害^[1]. 净化效率高和起燃温度低的催化氧化法是处理中、低浓度的 VOCs 废气的主要

方法之一^[2-4]. 贵金属催化剂^[5]和过渡金属氧化物催化剂^[6]均可用作催化氧化法处理 VOCs 的催化剂. Cu-Ce-Zr 催化剂因在铜催化剂中引入具有高储氧/释氧能力和丰富氧空位的 CeO_2 ^[7]以及高温稳定性

收稿日期: 2019-01-17; 修回日期: 2019-05-24

作者简介: 闫宁娜 (1991—), 女, 河北邢台人, 硕士研究生; 通信作者: 豆宝娟, 副教授, bjdou@tust.edu.cn

好的 ZrO_2 ^[4,8]在催化氧化 VOCs 的应用方面具有明显优势. 采用浸渍法^[9]、溶胶-凝胶法^[10]、模板法^[11]和水热合成法^[12]等均可制备出对乙酸乙酯、苯和甲苯等 VOCs 具有降解活性的 Cu-Ce-Zr 催化剂. 而溶胶-凝胶法因工艺流程简单、反应温度低, 制备的催化剂具有较好的活性和稳定性而被广泛采用.

研究表明, 溶胶-凝胶温度^[13-15]对所制备的催化剂等材料的性能有较大影响. 在乙醇和水的混合溶液中制备正硅酸乙酯 (TEOS) 凝胶时, 60 °C 时形成凝胶时间明显比 27 °C 时的时间短, 制备得到的凝胶较脆, 易开裂, 进而会对制备的 SiO_2 的形貌产生影响. 但在相对较低的 26 °C 制备纳米 TiO_2 光催化剂的 TiO_2 前驱体胶凝时, 较低的温度有利于提高凝胶体系的稳定. 对于广泛应用于不同催化体系的铜系催化剂而言, 在溶胶-凝胶温度为 85 °C 时可制得 Cu^{2+} 离子分散较好的 Cu-Al-Zn 和 Cu-Ce-Zn 催化剂. 该催化剂在处理焦化废液时, 铜的溶出量较低, 具有优良的反应活性和稳定性.

本文在课题组已有研究 Cu-Ce-Zr 催化氧化 VOCs 的基础上^[16], 采用溶胶-凝胶法制备了系列 $Cu_{0.5}Ce_{0.375}Zr_{0.125}O_x$ 复合金属氧化物, 采用 X 射线衍射分析 (XRD)、程序升温还原 (H_2 -TPR)、程序升温脱附 (O_2 -TPD) 和拉曼光谱分析 (Raman) 对催化剂进行表征, 以考察溶胶-凝胶温度对 $Cu_{0.5}Ce_{0.375}Zr_{0.125}O_x$ 结构和降解甲苯性能的影响规律.

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

将一定量 $n(Cu) : n(Ce) : n(Zr) = 4 : 3 : 1$ 的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 晶体、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 晶体和 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 晶体溶解在 70 mL 的无水乙醇中, 于搅拌状态下将 500 mL 的 0.24 mol/L 草酸乙醇溶液加入到上述硝酸盐溶液中, 分别在 50、60、70、80 °C 下加热搅拌至溶液形成溶胶, 再继续搅拌至形成凝胶. 凝胶在室温下老化 48 h 后, 在烘箱中于 80 °C 下干燥 12 h 得到催化剂前驱体, 在马弗炉里于 550 °C 下焙烧 2 h 即得实验用 $Cu_{0.5}Ce_{0.375}Zr_{0.125}O_x$ 催化剂, 催化剂中 CuO 的质量分数均为 33.2%. 不同成胶温度下得到的催化剂在文中分别标记为 CCZ-50、CCZ-60、CCZ-70 和 CCZ-80.

1.2 催化剂表征

1.2.1 X 射线衍射分析

X 射线衍射分析由 XD-3 型全自动多晶 X 射线

衍射仪 (北京普析通用仪器) 进行测定, 铜靶作为光源 ($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$), X 射线管电压、管电流分别为 40 kV、30 mA, 扫面范围是 5° ~ 80°, 速度 2°/min, 扫描步长 0.02°.

1.2.2 程序升温还原

催化剂的程序升温还原使用 PCA-140 型化学吸附仪进行测定. 催化剂填充量为 100 mg, Ar 气氛 (50 mL/min) 下以 20 °C/min 升温到 500 °C, 并在 500 °C 下对催化剂预处理 1.0 h, 相同气氛下降温到室温, 切换为 H_2 体积分数为 5% 的 H_2/Ar 的混合气, 流量为 50 mL/min, 由室温以 10 °C/min 升温速率升至 800 °C, H_2 消耗量采用 TCD 进行检测.

1.2.3 程序升温脱附

O_2 -TPD 在相同的化学吸附仪上进行测定, 在 U 形石英管中填充 200 mg 催化剂, 在 O_2 气氛 (50 mL/min) 下以 20 °C/min 升温到 500 °C, 并在 500 °C 下对催化剂预处理 1.0 h, 相同气氛下降温到室温, 切换为 Ar 气氛 (50 mL/min), 以 10 °C/min 升温到 1000 °C, 该温度下维持 5 min 后降温, O_2 消耗量采用 TCD 进行检测.

1.2.4 拉曼光谱分析

采用激光共聚焦显微拉曼光谱仪 (日本 HORIBA LabRAM HR Evolution) 对催化剂进行分析. 该设备配备 488 nm 激光器, 高速光栅尺反馈平台 (HSES) 为 100 nm 步长, 行程范围为 112 mm × 76 mm, 光谱范围为 10 ~ 9000 cm^{-1} , 光谱分辨率为 1 cm^{-1} , 通光效率大于 30%.

1.3 催化剂活性测定

以甲苯为目标污染物, 在固定床反应器^[17]内采用程序升温对 $Cu_{0.5}Ce_{0.375}Zr_{0.125}O_x$ 催化剂活性进行评价. 催化剂评价条件为: 催化剂装填量 0.8 g (20 ~ 40 目), 甲苯进气质量浓度为 225 mg/m^3 , 空速为 24000 h^{-1} . 甲苯和 CO_2 采用 GC-2014 型气相色谱仪 (日本岛津) 在线分析, 其中 CO_2 用 AE. Porapak N 填充柱和热导检测器 (TCD) 检测; 甲苯用 DB-35 MS 毛细柱和火焰离子化检测仪 (FID) 检测.

1.4 催化剂的活性与选择性计算

采用甲苯的转化率表示催化剂的活性, 计算公式见式 (1)

$$X = \frac{\rho_{in} - \rho_{out}}{\rho_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X 为甲苯的转化率, %; ρ_{in} 、 ρ_{out} 分别为反应器甲苯的进口、出口质量浓度, mg/m^3 .

催化剂的 CO_2 选择性计算公式见式 (2)

$$S_c = \frac{\rho_1}{\rho_{in} \times n} \times 100\% \quad (2)$$

式中: S_c 为 CO₂ 的选择性, %; ρ_1 为尾气中 CO₂ 的质量浓度, mg/m³; n 为甲苯的碳原子数。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的晶体结构

不同 Cu_{0.5}Ce_{0.375}Zr_{0.125}O_x 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知: 溶胶-凝胶温度对催化剂的 XRD 谱图影响不明显, 所有催化剂均在 2θ 为 28.5°、33.1°、47.5° 和 56.5° 出现了明显的 CeO₂ 萤石结构的特征衍射峰, 但与纯 CeO₂ 相比, 由于细小晶粒的形成以及较差的结晶度, 催化剂中 CeO₂ 的衍射峰都变弱变宽, 且明显向高角度偏移。这是因为催化剂中形成了 Cu-Ce-Zr 固溶体, CeO₂ 晶格中部分 Ce⁴⁺ 离子 (0.097 nm) 被离子半径小的 Cu²⁺ (0.072 nm) 和 Zr⁴⁺ (0.084 nm) 所替代, 使得 CeO₂ 晶格参数 (0.539 nm) 比纯 CeO₂ 晶格参数 (0.541 2 nm) 小, 这种 CeO₂ 晶格结构的变形^[18-19], 使得 Cu-Ce-Zr 固溶体中存在大量的晶格缺陷和氧空位, 氧空位的存在有助于增强催化剂吸附氧物种的能力, 促进催化氧化过程活性氧物种的产生^[20]。此外, 所有催化剂在 35.5° 和 38.7° 还出现了两个微弱的体相 CuO 特征衍射峰, 这是由催化剂中的部分铜物种的聚集所致^[21]。值得注意的是, 在 2θ 为 30.4° 和 50.6° 处, 4 种催化剂中并未检测到 ZrO₂ 的特征峰, 表明 ZrO₂ 高度分散于催化剂表面上。

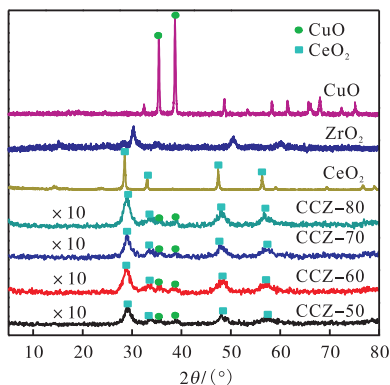


图 1 不同溶胶-凝胶温度制备的催化剂 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of catalysts at different sol-gel temperature

2.1.2 催化剂的还原性

催化剂的 H₂-TPR 谱图如图 2 所示, 相应的耗氢

量列于表 1。由图 2 可知: 所有催化剂的还原峰均可拟合为 3 个峰即 α 、 β 和 γ 峰, 150 ~ 200 °C 的 α 峰对应于催化剂中与 CeO₂ 具有强相互作用的 Cu²⁺ 的还原峰; 200 ~ 250 °C 的 β 峰则归属于高度分散的 CuO 的还原峰^[20,22]; 250 ~ 300 °C 的 γ 峰是体相 CuO 的还原峰^[19,23]。其中与 α 还原峰对应的与 CeO₂ 具有强相互作用的 Cu²⁺ 以及与 β 还原峰对应的高度分散的 CuO 是催化剂的主要 Cu 活性物种。所有催化剂的还原峰与纯 CuO 的还原峰 (约 330 °C) 相比^[20], 其还原峰都向低温偏移。这是由于 CuO 和 CeO₂ 之间强的协同作用, 提高了催化剂的低温还原性, 对催化剂的催化氧化活性是有利的。

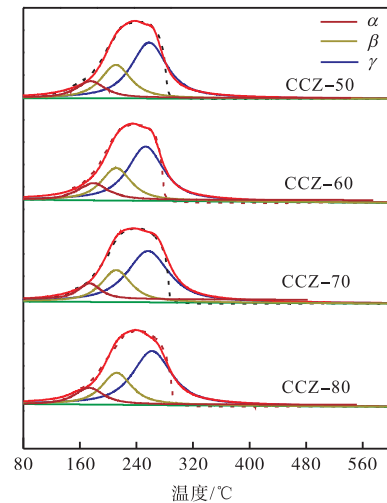


图 2 不同溶胶-凝胶温度制备的催化剂 H₂-TPR 谱图

Fig. 2 H₂-TPR profiles of catalysts at different sol-gel temperature

表 1 不同溶胶-凝胶温度制备的催化剂的耗氢量

Tab. 1 H₂ consumption of catalysts at different sol-gel temperature

催化剂	耗氢量/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			总计
	α 峰	β 峰	γ 峰	
CCZ-50	22	116	280	418
CCZ-60	30	128	273	431
CCZ-70	40	139	265	444
CCZ-80	26	120	287	433

催化剂的耗氢量是影响催化剂活性的主要因素之一, 由表 1 催化剂的耗氢量可知, 溶胶-凝胶温度对催化剂的总耗氢量的影响不明显, 但对催化剂活性起主要作用的 α 和 β 峰的耗氢量以及体相氧化铜 γ 峰的耗氢量具有一定的影响。CCZ-70 催化剂的 α 峰和 β 峰耗氢量之和最大 (179 $\mu\text{mol/g}$), 这是因为随溶胶-凝胶温度由 50 °C 升高到 70 °C 时, 催化剂制备过程中体系的黏度降低, 使得体系中的金属离子流动性

增强, Cu^{2+} 更容易进入到 CeO_2 晶格中形成 Cu-Ce 固溶体或更好地分散到 CeO_2 的表面. CCZ-80 的体相 CuO γ 峰的耗氢量最大, 这是因为当温度升高至 80°C 时, 接近了形成溶胶-凝胶前的溶液的沸点 80.3°C (乙醇的沸点为 78.3°C , 由溶剂的依数性计算知, 草酸盐的加入会使溶液的沸点升高 2°C), 溶剂的快速蒸发在造成溶液浓度升高的同时, 也使形成溶胶和凝胶的时间均缩短, 影响凝胶的均匀性, 最终导致体相 CuO 的生成. 体相 CuO 的存在会削弱 CuO 和 CeO_2 之间强的相互作用力, 这对催化剂活性是不利的.

2.1.3 催化剂的氧物种

催化剂的 O_2 -TPD 谱图如图 3 所示, 对应的氧脱附量列于表 2.

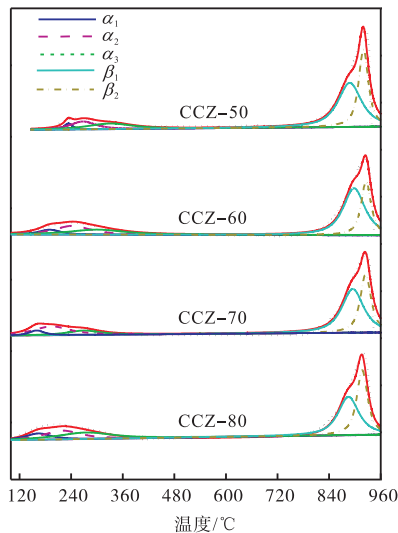


图 3 不同溶胶-凝胶温度制备的催化剂的 O_2 -TPD 谱图
Fig. 3 O_2 -TPD profiles of catalysts at different sol-gel temperature

表 2 不同溶胶-凝胶温度制备的催化剂氧脱附量

Tab. 2 O_2 desorption of catalysts at different sol-gel temperature

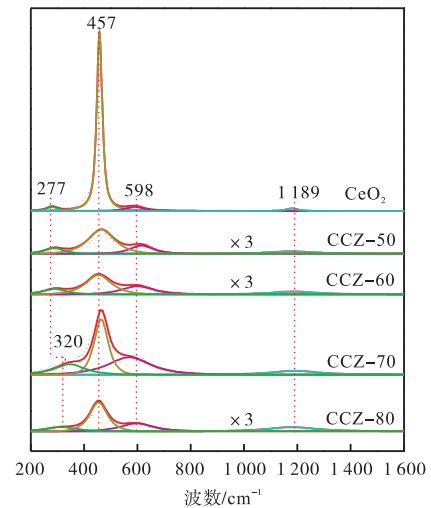
催化剂	氧脱附量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$					总计
	α_1	α_2	α_3	β_1	β_2	
CCZ-50	0.2	1.1	1.4	6.0	4.3	13.0
CCZ-60	0.6	1.8	1.5	5.8	3.0	12.7
CCZ-70	0.9	1.8	2.0	4.5	4.0	13.2
CCZ-80	0.4	1.8	1.8	5.4	3.6	12.0

由图 3 知: 所有的催化剂都在 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ 出现吸附氧的脱附峰 (α 峰), 在 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 出现晶格氧的脱附峰 (β 峰). 谱图中的 α 峰可拟合 3 个峰即 α_1 、 α_2 和 α_3 峰, 其中 α_1 峰是物理吸附氧 O_2 的脱附峰^[24-26]; α_2 和 α_3 峰分别归属于化学吸附氧 O_2^- ^[18] 和

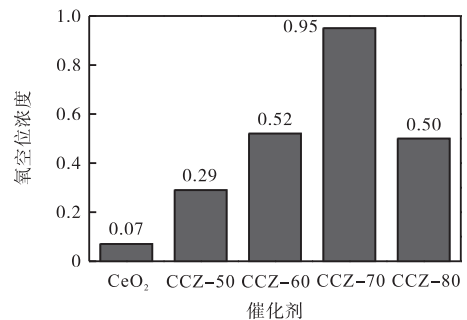
$\text{O}^{[27]}$ 的脱附峰. 谱图中的 β 峰可拟合为 2 个峰即 β_1 和 β_2 峰, β_1 峰为表面晶格氧的脱附峰^[6], β_2 峰是体相晶格氧脱附峰^[28]. 催化剂的 O_2 -TPD 结果表明, 溶胶-凝胶温度对催化剂的氧物种和氧脱附量几乎没有影响, 但对 α 峰的出峰温度有影响, 与 CCZ-60、CCZ-70 和 CCZ-80 催化剂相比, CCZ-50 催化剂的 α 峰明显向高温偏移, 说明 CCZ-50 催化剂的表面吸附氧的流动性较差. 催化剂中氧的流动性与催化剂的活性相关, 氧的流动性好, 催化剂的活性相应也较好. 后文催化剂的活性表征也证明了这一结论.

2.1.4 催化剂的氧空位浓度

所制备催化剂的 Raman 谱图及氧空位浓度如图 4 所示.



(a) Raman 光谱图



(b) 氧空位浓度

图 4 不同溶胶-凝胶温度制备的催化剂的 Raman 谱图及氧空位浓度

Fig. 4 Raman spectra and oxygen vacancy concentration of catalysts at different sol-gel temperature

由图 4 可知: 与纯 CeO_2 一样, 催化剂的 Raman 峰均可拟合为 4 个峰, 277 cm^{-1} 处峰对应的是理想萤石结构氧原子的重排, 表明缺陷结构的出现^[29]; 在 598 cm^{-1} 处宽的 Raman 峰归属于 CeO_2 晶格中的氧空位 (O_v) 的谱峰^[30]; 1189 cm^{-1} 处的 Raman 峰为 CeO_2

的 A_{1g} 不对称振动峰^[31]; 457 cm^{-1} 处归属于 Ce^{4+} 周围氧原子的三重 F_{2g} 振动峰^[32]。

与纯 CeO_2 的Raman峰相比,所有催化剂Raman峰都变弱变宽,这是因为 Cu^{2+} 和 Zr^{4+} 进入到 CeO_2 晶格中,导致 CeO_2 晶格参数变小,这与催化剂的XRD表征结果一致。与CCZ-50和CCZ-60催化剂不同,CCZ-70和CCZ-80催化剂的 CeO_2 对应的理想萤石结构氧原子的重排峰向高波数偏移,这说明当溶胶-凝胶温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时形成的Cu-Ce-Zr固溶体中 CeO_2 晶格扭曲程度较大,导致较多的缺陷结构的形成。

由图4的氧空位浓度(O_v/F_{2g})可知,CCZ-70催化剂的氧空位浓度高达0.95。这是因为当溶胶-凝胶温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时,体系的黏度较低,金属离子的流动性增强,促进了 Cu^{2+} 和 Zr^{4+} 离子进入到 CeO_2 晶格中形成Cu-Ce-Zr固溶体,导致 CeO_2 出现缺陷结构,产生更多的氧空位。氧空位有利于氧物种的迁移,氧空位浓度越高, Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 价态间储氧和释氧转化能力越强,有助于提高催化剂的活性。

2.2 催化剂的活性评价

不同溶胶-凝胶温度下制备的催化剂降解甲苯的转化率和 CO_2 选择性如图5所示。

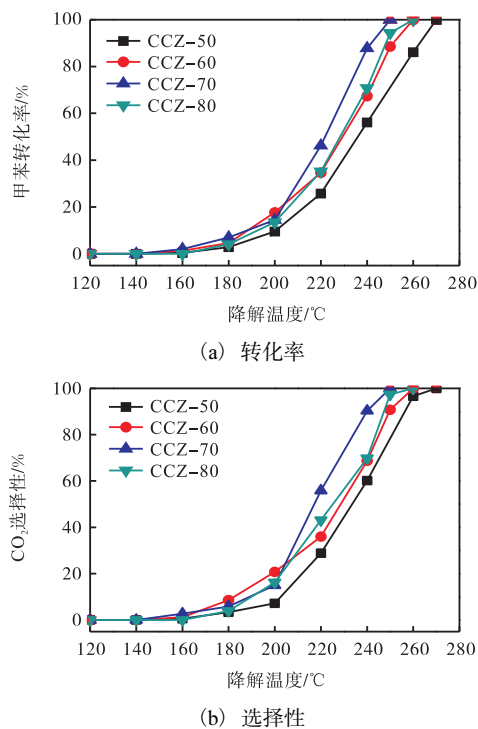


图5 不同溶胶-凝胶温度制备的催化剂降解甲苯的转化率和 CO_2 选择性

Fig. 5 Catalytic activity and CO_2 selectivity of catalysts at different sol-gel temperature for toluene degradation

由图5(a)可知:溶胶-凝胶温度对催化剂降解甲苯的活性有影响,相对应的催化剂的活性顺序为:CCZ-70>CCZ-60=CCZ-80>CCZ-50。其中CCZ-70催化活性最好,其 T_{10} (甲苯转化率达到10%的温度)为 $185\text{ }^\circ\text{C}$,且完全降解甲苯的转化温度 T_{100} 为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。结合表征结果可知,高达0.95的氧空位浓度是CCZ-70具有较好活性的主要原因,氧空位的存在可以促进气相氧分子的活化并有利于活性氧物种的形成。此外,与 CeO_2 具有强相互作用的 Cu^{2+} 还原峰($\text{H}_2\text{-TPR}$ 的 α 峰)和高度分散的CuO还原峰($\text{H}_2\text{-TPR}$ 的 β 峰)的较高的耗氢量也是CCZ-70具有较好活性的原因, α 峰和 β 峰高的耗氢量有利于提高催化剂中 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 和 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 电子对之间的氧化还原循环,提高催化剂表面活性氧物种扩散和吸附能力。而CCZ-50催化剂的 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 表征的 α 峰,即吸附氧的脱附峰明显向高温偏移,对其活性不利,吸附氧的脱附峰向高温偏移会抑制催化剂中表面吸附氧的流动性,从而导致了催化剂活性的降低。

由图5(b)可知: CO_2 选择性随着降解温度的升高而增加,且4种催化剂催化降解甲苯的最终产物均为 CO_2 和 H_2O ,实验过程并未检测到其他副产物。

3 结论

(1)溶胶-凝胶温度对 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.375}\text{Zr}_{0.125}\text{O}_x$ 复合氧化物催化剂的结构有明显影响。溶胶-凝胶制备催化剂的温度应低于所用溶剂的沸点,适宜的溶胶-凝胶温度可降低催化剂制备体系的黏度,增强金属离子流动性,使 Cu^{2+} 更容易进入到 CeO_2 晶格中形成Cu-Ce固溶体,形成缺陷结构,产生更多的氧空位。

(2)高的氧空位浓度和较好的还原性是催化剂具有降解甲苯较好活性的主要原因。大量的晶格缺陷和氧空位,提高了催化剂表面活性氧物种的流动性,加速 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 和 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 之间的氧化还原循环,促进催化氧化VOCs性能的活性氧物种的产生。与其他溶胶-凝胶温度下制备的催化剂相比,CCZ-70催化剂的氧空位浓度高达0.95,所以其降解甲苯的活性最好。

参考文献:

- [1] 张德亮. 中国城市大气挥发性有机物控制现状和建议[J]. 科技经济导刊, 2016(16): 90-92.
- [2] 张广宏, 赵福真, 季生福, 等. 挥发性有机物催化燃烧消除的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(5): 624-631.

- [3] 刘媛,龙千明,白云鹤,等. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂的制备及催化燃烧甲苯性能[J]. 化工进展,2010,29(11):2090-2094.
- [4] Deng Q F, Ren T Z, Agula B, et al. Mesoporous $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions supported CuO nanocatalysts for toluene total oxidation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2014,20(5):3303-3312.
- [5] Vigneron S, Deprelle P, Hermia J. Comparison of precious metals and base metal oxides for catalytic deep oxidation of volatile organic compounds from coating plants: Test results on an industrial pilot scale incinerator[J]. Catalysis Today,1996,27(1/2):229-236.
- [6] He C, Xu B T, Shi J W, et al. Catalytic destruction of chlorobenzene over mesoporous ACeO_x (A = Co, Cu, Fe, Mn, or Zr) composites prepared by inorganic metal precursor spontaneous precipitation[J]. Fuel Processing Technology,2015,130(1):179-187.
- [7] He C, Yu Y, Yue L, et al. Low-temperature removal of toluene and propanal over highly active mesoporous CuCeO_x catalysts synthesized via a simple self-precipitation protocol[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2014,147:156-166.
- [8] Sellick D R, Aranda A, Garcia T, et al. Influence of the preparation method on the activity of ceria zirconia mixed oxides for naphthalene total oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2013,132/133:98-106.
- [9] 李淑敏. Cu-Ce-Zr 基催化剂催化脱除挥发性有机物[D]. 天津:天津科技大学,2016.
- [10] Tang W X, Wu X F, Liu G, et al. Preparation of hierarchical lay-stacking Mn-Ce composite oxide for catalytic total oxidation of VOCs[J]. Journal of Rare Earths,2015,33(1):62-80.
- [11] 兰海,周桂林,杨兴会,等. 硬模板法制备铈基复合氧化物及其对甲苯燃烧的催化性能[J]. 燃料化学学报,2015,43(4):483-489.
- [12] 程琥,王雪,陈卓. 制备方法对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 催化碳烟燃烧性能的影响[J]. 石油炼制与化工,2017,48(4):78-82.
- [13] 王剑华,郭玉忠,刘荣佩. 溶胶-凝胶法制备 SiO_2 薄膜的研究[J]. 材料科学与工艺,1999(3):1-5.
- [14] 陈曦,陈孝云,郭成,等. 溶胶-凝胶制备工艺对纳米 TiO_2 光催化活性的影响[J]. 科学技术与工程,2006,6(18):2813-2816.
- [15] 韩利华,梁英华,郭绍义,等. 溶胶凝胶法制备铜系催化剂及其稳定性研究[J]. 环境工程学报,2007,1(2):78-81.
- [16] 杨青. 溶胶凝胶法制备 Ce-Zr 基复合金属氧化物催化降解 VOCs[D]. 天津:天津科技大学,2018.
- [17] 杨青,郝庆兰,闫宁娜,等. 溶胶凝胶法由细菌纤维素制备 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 复合氧化物及其低温催化降解甲苯性能[J]. 燃料化学学报,2017,45(11):1401-1408.
- [18] Luo Y J, Qian Q R, Chen Q H. On the promoting effect of the addition of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ to palladium based alumina catalysts for methanol deep oxidation[J]. Materials Research Bulletin,2015,62:65-70.
- [19] Luo M F, Ma J M, Lu J Q, et al. High-surface area CuO- CeO_2 catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation[J]. Journal of Catalysis,2007,246(1):52-59.
- [20] Zhou G L, Lan H, Gao T T, et al. Influence of Ce/Cu ratio on the performance of ordered mesoporous CeCu composite oxide catalysts[J]. Chemical Engineering Journal,2014,246:53-63.
- [21] Tang X L, Zhang B C, Li Y, et al. Carbon monoxide oxidation over CuO/ CeO_2 catalysts[J]. Catalysis Today,2004,93/94/95:191-198.
- [22] Zhang Q L, Xu L S, Ning P, et al. Surface characterization studies of CuO- CeO_2 - ZrO_2 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Applied Surface Science,2014,317:955-961.
- [23] Dong X F, Zou H B, Lin W M. Effect of preparation conditions of CuO- CeO_2 - ZrO_2 catalyst on CO removal from hydrogen-rich gas[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2006,31(15):2337-2344.
- [24] Luo J J, Xu H Y, Liu Y F, et al. A facile approach for the preparation of biomorphic CuO- ZrO_2 catalyst for catalytic combustion of methane[J]. Applied Catalysis A: General,2012,423:121-129.
- [25] Hu C Q, Zhu Q S, Jiang Z. Nanosized CuO- $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$ aerogel catalysts prepared by ethanol supercritical drying for catalytic deep oxidation of benzene[J]. Powder Technology,2009,194(1/2):109-114.
- [26] Zhang L F, He Y C, Yang X J, et al. Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate by Pd/MO-MnFe₂O₄ magnetic catalyst[J]. Chemical Engineering Journal,2015,278:129-133.
- [27] Yang P, Yang S S, Shi Z N, et al. Deep oxidation of chlorinated VOCs over CeO_2 -based transition metal mixed oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2015,162:227-235.

- [28] Scirè S, Minicò S, Crisafulli C. Pt catalysts supported on H-type zeolites for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 45(2): 117–125.
- [29] Guo X L, Li J, Zhou R X. Catalytic performance of manganese doped CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich gas[J]. *Fuel*, 2016, 163: 56–64.
- [30] Liu Z G, Zhou R X, Zheng X M. Influence of preparation methods on CuO-CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in excess hydrogen[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2008, 17(2): 125–129.
- [31] Jia A P, Hu G S, Meng L, et al. CO oxidation over CuO/Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} and Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} catalysts: Synergetic effects and kinetic study[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 289: 199–209.
- [32] Tsoncheva T, Issa G, Blasco T, et al. Catalytic VOCs elimination over copper and cerium oxide modified mesoporous SBA-15 silica[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 453: 1–12.

责任编辑:周建军

(上接第 21 页)

- [14] He H, Liu X, Wang D, et al. SAHA inhibits the transcription initiation of HPV18 E6/E7 genes in HeLa cervical cancer cells[J]. *Gene*, 2014, 553(2): 98–104.
- [15] Wang G, Fu Y, Hu F, et al. Loss of BRG1 induces CRC cell senescence by regulating p53/p21 pathway[J]. *Cell Death & Disease*, 2017, 8(2): e2607.
- [16] Calcinotto A, Alimonti A. Aging tumour cells to cure cancer: “pro-senescence” therapy for cancer[J]. *Swiss Medical Weekly*, 2017, 147: w14367.
- [17] Lecot P, Alimirah F, Desprez P Y, et al. Context-dependent effects of cellular senescence in cancer development[J]. *British Journal of Cancer*, 2016, 114(11): 1180–1184.
- [18] Perez-Mancera P A, Young A R, Narita M. Inside and out: The activities of senescence in cancer[J]. *Nature Reviews Cancer*, 2014, 14(8): 547–558.
- [19] Ma L, Cong X, Shi M, et al. Distribution of human papillomavirus genotypes in cervical lesions[J]. *Experimental and Therapeutic Medicine*, 2017, 13(2): 535–541.
- [20] Castle P E, Stoler M H, Wright T C, et al. Performance of carcinogenic human papillomavirus (HPV) testing and HPV16 or HPV18 genotyping for cervical cancer screening of women aged 25 years and older: A subanalysis of the ATHENA study[J]. *Lancet Oncology*, 2011, 12: 880–890.

责任编辑:郎婧

(上接第 32 页)

- tion to determine loss in shear strength of fiber-fiber bonds upon pulp drying[J]. *Tappi Journal*, 1996, 79(9): 206–210.
- [18] 陶劲松,刘焕彬,闫东波,等. 纤维间剪切结合强度的一种测量方法[J]. *中国造纸学报*, 2006, 21(4): 74–80.
- [19] 薛崇昀,贺文明,张睿玲. 人工种植构树的材性特点及制浆性能研究[J]. *中国造纸*, 2006, 25(9): 1–5.
- [20] Sundberg K E, Holmbom B R, Pranovich A V. Chemical changes in thermomechanical pulp at alkaline conditions[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2003, 23(1): 89–112.
- [21] 璩爱玉. 速生材制浆性能综合评估研究[D]. 北京:中国林业科学研究院, 2008.
- [22] 徐宁攀,刘苇,侯庆喜,等. MgO 部分替代 NaOH 对杨木 CTMP 过氧化氢漂白的影 响[J]. *中国造纸*, 2015, 34(7): 6–12.

责任编辑:周建军