

研究论文

# Au 改性 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的催化燃烧性能

卢哈锋, 黄海凤, 刘华彦, 陈银飞, 刘化章

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 采用共沉淀 (CP) 和沉积-沉淀法 (DP) 分别制备了 0.5% (质量分数) 金掺杂的 Au-LSM 和 Au/LSM 钙钛矿催化剂, 以甲苯催化燃烧为模型反应测试催化剂活性, 并用 XRD、BET、 $\text{H}_2$ -TPR 对其进行表征。结果表明, Au 掺杂并不改变  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  催化剂的织构性质, 但明显增强了催化剂表面氧的活动性, 提高了其低温催化氧化活性。与 DP 法制备的 Au/LSM 相比, Au-LSM 表现出更好的催化性能, 其催化活性与商业贵金属 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  相当。通过对焙烧温度考察以及 50 h 的变温活性测试, Au-LSM 催化性能并没有发生较大变化, 催化剂具有良好的稳定性。

**关键词:** 金掺杂; 钙钛矿; 催化燃烧; 甲苯

**中图分类号:** TQ 032; O 643

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438-1157 (2008) 04-0892-06

## Catalytic combustion performance of Au doping $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskites

LU Hanfeng, HUANG Haifeng, LIU Huayan, CHEN Yirfei, LIU Huazhang

(School of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University  
of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

**Abstract:** Perovskite-type oxides of Au-LSM and Au/LSM with 0.5% (mass) Au doping were synthesized by the coprecipitation (CP) and the deposition-precipitation (DP) processes respectively. They were tested in a flow reactor for total combustion of toluene, and characterized by XRD, BET,  $\text{H}_2$ -TPR. The results showed that Au doping did not affect the texture properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , but Au actually enhanced the surficial oxygen mobility of catalysts, and increased catalytic oxidation activity at a low temperature. Compared with Au/LSM, Au-LSM showed better catalytic performance, and its activity was similar to that of the commercial catalyst Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Au-LSM also had good stability because its performance did not change significantly after 50 h on stream in the temperature range of 280–400°C.

**Key words:** Au doping; perovskites; catalytic combustion; toluene

### 引 言

催化燃烧法被认为是消除可挥发性有机废气 (VOCs) 环境友好、运行费用低、净化效果好的治理工艺之一<sup>[1-3]</sup>。催化燃烧工艺的关键技术是催

化剂的开发, 目前工业应用较为成功的是蜂窝陶瓷 Pt、Pd 贵金属催化剂<sup>[3-5]</sup>。虽然贵金属催化剂具有良好的低温催化活性, 但热稳定性和抗毒性差却是其致命的缺点<sup>[6]</sup>, 尤其是在一些高浓度有机废气净化中, 由于强放热反应易导致催化剂床层局部高

2007-08-07 收到初稿, 2007-11-14 收到修改稿。

**联系人:** 陈银飞。**第一作者:** 卢哈锋 (1977-), 男, 博士研究生, 讲师。

**基金项目:** 浙江省科技厅重点项目 (2005C33041)。

**Received date:** 2007-08-07.

**Corresponding author:** Prof. CHEN Yinfei. E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

温,使贵金属颗粒烧结失活。其次贵金属催化剂催化燃烧处理含卤基团的有机废气(如氯苯、氯甲烷)时易中毒失活<sup>[7]</sup>。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  钙钛矿型复合金属氧化物是一种较有应用前景的贵金属替代催化剂,它不仅具有优良的高温结构稳定性(它可以承受近  $1000^\circ\text{C}$  的高温而不失活)<sup>[8]</sup>,而且具有高抗氯性<sup>[9-10]</sup>。但不足的是钙钛矿型氧化物与贵金属相比,其低温催化活性尚不能满足商业应用要求<sup>[11]</sup>。

近年来,Haruta<sup>[12]</sup>发现金催化剂具有较好的低温催化氧化活性,当 Au 负载在活性氧化物载体(如  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ ) 上时能弱化金属-氧键<sup>[13-15]</sup>,提高氧化物表面氧的移动性和反应活性,从而加快催化剂表面遵循 Mars-van Krevelen 机理的 Redox 反应过程。负载型 Au 催化剂的制备方法是保持其较高活性的关键<sup>[16]</sup>,而共沉淀(CP)和沉积-沉淀(DP)法被认为是活性载体表面 Au 较佳的负载方法<sup>[17]</sup>。本文通过 CP 和 DP 方法制备了 0.5% (质量分数) Au 改性的  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  催化剂,用 XRD、BET、TPR 表征催化剂,通过催化燃烧甲苯反应来考察其催化剂活性,并与商用贵金属 Pd 催化剂进行了对比,讨论了 Au 改性  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  催化剂的催化燃烧性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用共沉淀法(CP)制备  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  催化剂,将镧、锶、锰的硝酸盐按照原子比 0.8 : 0.2 : 1 配成水溶液,以  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  摩尔比为 2 : 1 的混合碱液为沉淀剂进行滴加,终点 pH 值控制在 10 左右。沉淀物老化 10 h 后抽滤、洗涤,并用无水乙醇洗涤 3 次,  $110^\circ\text{C}$  下干燥 24 h,所得样品在一定温度下焙烧 5 h。催化剂标为“LSM-T”(T 为焙烧温度)。

采用共沉淀法(CP)制备 0.5% Au 改性的  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  催化剂,按 0.5% Au 掺杂量,取一定量氯金酸溶液 ( $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),加入到镧、锶、锰的硝酸盐溶液中,共沉淀合成过程与上相同。催化剂标为“Au-LSM-T”(T 为焙烧温度)。

采用沉积-沉淀法(DP)制备 0.5% Au 改性的  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  催化剂,在 50 ml 去离子水中加入一定量氯金酸溶液 ( $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 搅拌,滴加 0.3% (质量分数) 的氨水,调节 pH 值至 9.0,

然后加入一定量纯 LSM-700 催化剂粉末,调节 pH 值至 9.0,搅拌 5 h,室温下老化 10 h,过滤,用去离子水洗涤。经  $110^\circ\text{C}$  干燥 10 h 后,于一定温度的空气下焙烧 5 h。催化剂标为“Au/LSM-T”(T 为焙烧温度)。

商业蜂窝陶瓷 Pd 催化剂来自某催化剂厂,蜂窝陶瓷材料为堇青石,涂层为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,其负载量为 9% (质量分数),贵金属 Pd 的负载量为 0.2% (质量分数),在  $500^\circ\text{C}$  下焙烧,催化剂标为 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -500。

### 1.2 催化剂表征

样品的晶相结构在 ARL SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射仪 (Ni 滤波,  $\text{CuK}\alpha$  辐射源) 上测定,管电压为 45 kV,管电流为 40 mA,扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ\sim 80^\circ$ ,步长为  $0.04^\circ\cdot\text{s}^{-1}$ 。样品比表面积和孔体积在 Micromeritics ASAP2010C 型吸附仪上测定,样品先在  $250^\circ\text{C}$  脱水预处理 5 h。 $\text{H}_2$ -TPR 实验在 Micromeritics Autochem 2910 型化学吸附仪上进行,催化剂在 He 中  $200^\circ\text{C}$  下吹扫 2 h,然后降至室温,通入  $\text{H}_2$ ,以  $15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  升温至  $900^\circ\text{C}$ ,热导池检测信号。

### 1.3 催化活性评价

甲苯催化燃烧测试在内径 9 mm 不锈钢反应管内进行(图 1),LSM 催化剂用量 0.1 g,并用 1 g 石英砂稀释;商业陶瓷蜂窝 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -500 催化剂粉碎后称取 1g。甲苯蒸气发生器置于冰水混合物 ( $0^\circ\text{C}$ ),甲苯进料体积分数为 0.5%,反应空速 (WHSV) 控制在  $200000\text{ cm}^3\cdot(\text{g cat})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,催化燃烧反应尾气经 Agilent 6890N 色谱气动阀直接进样在线分析,填充柱内担体为硅藻土,固定液

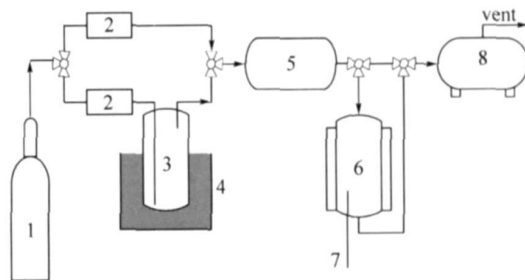


图 1 催化燃烧反应装置图

Fig. 1 Apparatus for catalytic combustion of toluene  
1—gas cylinder (air); 2—mass flow controller; 3—saturator;  
4—ice water bath; 5—mixing chamber; 6—flow reactor;  
7—thermocouple; 8—gas chromatography

为 DNP, TCD 检测器。空白实验表明, 当反应温度低于 450°C 时甲苯转化率小于 3%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 和 BET 表征

图 2 给出了 LSM、Au-LSM 和 Au/LSM 的 XRD 图谱。从图可知, LSM 催化剂为典型的钙钛矿型结构 (ABO<sub>3</sub> 结构, 特征衍射峰  $2\theta = 32.5^\circ$ )<sup>[11]</sup>, 掺杂 Au 对 LSM 钙钛矿结构没有影响。用 DP 法改性的 Au/LSM 在  $2\theta = 38^\circ$  处出现一个小衍射峰, 归属为金属 Au 的衍射峰<sup>[13]</sup>, 根据 Scherrer 公式估算, Au/LSM 表面金平均晶粒尺寸大约为 5 nm。而用 CP 法制备的 Au-LSM 没出现 Au 衍射峰, 这可能是由于大部分 Au 高度分散在 Au-LSM 催化剂体相, Au 颗粒尺寸相对较小, XRD 无法检测到。表 1 中催化剂 BET 数据显示掺杂 Au 后样品的比表面积也变化不大, 比表面积约为 14~15 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>。这表明不同的 Au 掺杂方式对催化剂本身的织构性质没有较大影响, 催化剂还是具有稳定的 ABO<sub>3</sub> 结构。

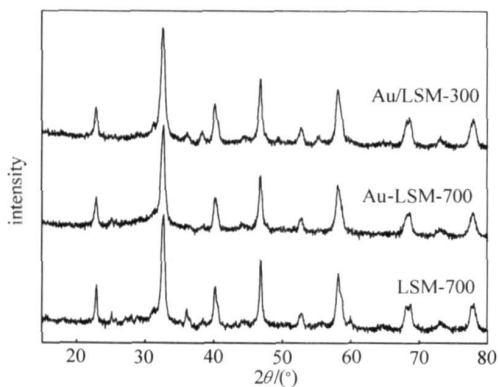


图 2 催化剂 XRD 图  
Fig. 2 XRD patterns of catalysts

### 2.2 H<sub>2</sub>-TPR 表征

图 3 为催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线。由图可知, 纯 LSM-700 催化剂出现两个还原峰, 第一个低温还原峰在 364°C, 第二个高温还原峰大约在 711°C。据文献 [18] 报道, 前者对应催化剂表面氧的脱除, 是 Mn<sup>4+</sup> 和表面 Mn<sup>3+</sup> 分别还原成 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup>; 后者对应体相晶格氧的脱除, 是体相中 Mn<sup>3+</sup> 还原成 Mn<sup>2+</sup>。

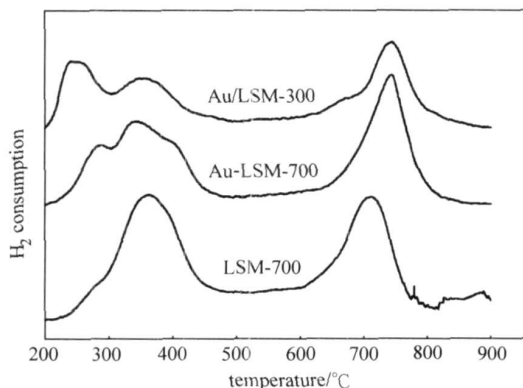


图 3 催化剂 TPR 曲线  
Fig. 3 H<sub>2</sub>-TPR profiles of catalysts

CP 法制备的 Au-LSM-700 催化剂在低温段出现了两个还原峰, 分别在 289°C 和 345°C, 而高温段则没有变化; DP 法制备的 Au-LSM-700 催化剂也在低温段出现两个还原峰, 分别在 249°C 和 348°C, 249°C 处的还原峰强度要明显超过 348°C 处。文献 [19-20] 认为贵金属 (Pt、Pd) 可以活化 H<sub>2</sub>, 解离的 H 会溢流到周边载体上, 从而导致金属氧化物载体还原温度急剧下降。但是到目前为止, 还没有发现 Au 可活化氢的直接证据, 相反有文献<sup>[13-14]</sup>认为, Au 的存在弱化了载体表面的金属-氧键, 提高了催化剂表面氧的活动性, 这种现象在以 CeO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的 Au 催化剂上最为明显。

表 1 催化剂 BET 和 TPR 表征结果

Table 1 BET surface areas and TPR characterization of LSM based catalysts

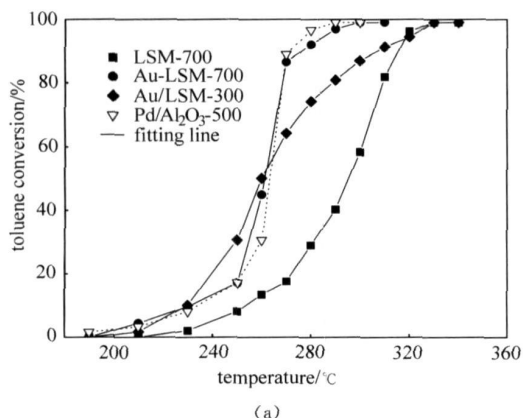
| Catalyst   | BET surface area /m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> | Temperature of peak and its area percentage(H <sub>2</sub> -TPR) |        |        |        |        |        |
|------------|--|--|--------|--------|--------|--------|--------|
|            |  | Peak 1   |        | Peak 2 |        | Peak 3 |        |
|            |  | T/°C   | Area/% | T/°C   | Area/% | T/°C   | Area/% |
| LSM-700    | 14.8   | —  | —      | 364    | 55     | 711    | 45     |
| Au-LSM-700 | 15.2   | 289  | 14     | 345    | 40     | 744    | 46     |
| Au/LSM-300 | 15.5   | 249  | 26     | 348    | 29     | 745    | 45     |

TPR 还原峰面积直接对应着耗氢量, 表 1 列出了催化剂各还原峰面积占总还原峰面积的百分比, 纯 LSM-700 出现的两个还原峰耗氢分别为 55% 和 45%, 而 Au 的掺杂并没有改变高温和低温还原峰面积比例, 说明了 Au 并不改变催化剂中 Mn 的平均氧化态, 但 Au 却可以增强表面氧的流动性, 尤其是 Au/LSM-300 催化剂大约有 26% 的表面氧被 Au 所活化。Haber 等<sup>[21]</sup> 研究认为, 过渡金属氧化物催化剂上吸附物种主要有  $O_2^-$ 、 $O_2^{2-}$ 、 $O^-$  和  $O^{2-}$ , 其中  $O_2^{2-}$ 、 $O^-$  为亲电性氧化物种 (表面氧), 易参与过度氧化和完全氧化,  $O^{2-}$  为亲核氧化物种 (晶格氧), 主要起选择性氧化作用。根据以上分析, 可以认为不同形式的 Au 掺杂只能活化表面氧化物种, 对体相晶格氧影响不大。

### 2.3 活性表征

图 4 (a) 给出了各催化剂表面甲苯转化率随温度变化的曲线, 由图 3 可知, 无论是 DP 法还是 CP 法制备, Au 掺杂均提高了 LSM 催化剂的催化燃烧活性, Au 掺杂后反应达到 10%、50% 转化率的温度 ( $T_{10}$ 、 $T_{50}$ ) 均下降了近 30°C (见表 2), Au-LSM-700 的催化燃烧性能与商业贵金属 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂相当, 而 Au/LSM-300 则具有最优的低温活性 (在 250°C 时, 反应速率达到 13.43 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)。由 TPR 结果可知, Au 掺杂促进了表面氧的活动性, 提高了催化剂的低温氧化能力。

图 4 (b) 给出了催化燃烧反应的 Arrhenius 曲



线。由于甲苯催化燃烧反应在甲苯浓度 (体积分数) 为 0.5% (其余为空气)、高空速 [GHSV =  $2 \times 10^5 \text{ cm}^3 \cdot (\text{g cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]、催化剂用量为 0.1 g 的实验条件下进行, 可以假设催化剂床层等温。从表 2 催化剂反应活化能数据看 (假设反应为零级反应), Au-LSM ( $E_a = 114.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 和 LSM ( $E_a = 90.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 都具有较高的活化能, 且 Au-LSM 对温度响应敏感, 表明 Au 掺杂只改变了 LSM 催化剂的氧活动性, 起主要催化作用的还是 LSM。而用 DP 法制备的 Au/LSM 催化剂反应活化能出现了明显的下降 ( $E_a = 54.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 虽然在低温段 ( $\leq 250^\circ\text{C}$ ) 具有较高的甲苯转化率, 但甲苯转化率对温度响应不敏感, 在 320°C 才能达到完全燃烧, 这可能是 Au 大部分存在于 LSM 催化剂表面, 使 Au 取代了 LSM 而成为表面起主要催化氧化作用的活性位。

### 2.4 催化剂稳定性测试

图 5 给出了不同温度焙烧的 Au-LSM 催化剂上甲苯催化燃烧活性。由图可知, 随着焙烧温度升高, Au-LSM 催化剂起燃温度 (转化率为 10% 的反应温度) 有较大的提高, 从 220°C (Au-LSM-550) 上升到 260°C (Au-LSM-850)。但是其完全燃烧温度 (转化率大于 99% 的反应温度) 却没有明显的变化, 经过 850°C 焙烧后, 温度只提高了 20°C。这是由于在高温焙烧下, Au 颗粒尺寸变大, 使其助催化能力变弱, 但并不影响钙钛矿型金属氧化物良好的热稳定性。

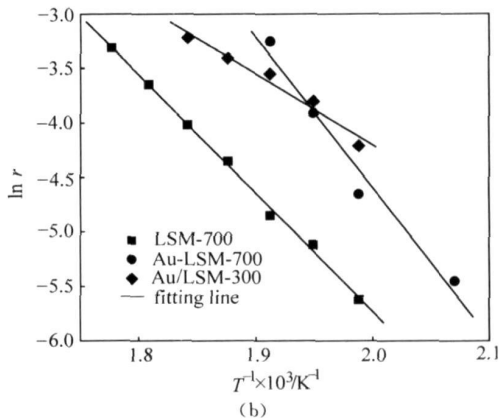


图 4 温度对催化剂表面甲苯转化率影响和对应的 Arrhenius 曲线

Fig. 4 Effect of temperature on toluene combustion for powder catalysts and corresponding Arrhenius plots

[0.5% toluene, GHSV =  $2 \times 10^5 \text{ cm}^3 \cdot (\text{g cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]

表 2 LSM 催化剂催化燃烧性能

Table 2 Catalytic performances in toluene combustion of LSM based catalysts

| Catalyst                               | $T_{10}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{50}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{100}/^{\circ}\text{C}$ | $E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | Reaction rate/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ |                        |
|--|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------|--|------------------------|
|  |                           |                           |                            |                                     | 250 $^{\circ}\text{C}$   | 280 $^{\circ}\text{C}$ |
| LSM-700                                | 258                       | 296                       | 320                        | 90.21                               | 3.611  | 12.92                  |
| Au-LSM-700                             | 235                       | 262                       | 300                        | 114.7                               | 7.633  | 41.07                  |
| Au/LSM-300                             | 230                       | 260                       | 320                        | 54.11                               | 13.43  | 33.12                  |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -500 | 240                       | 265                       | 290                        | —                                   | 7.672  | 43.12                  |

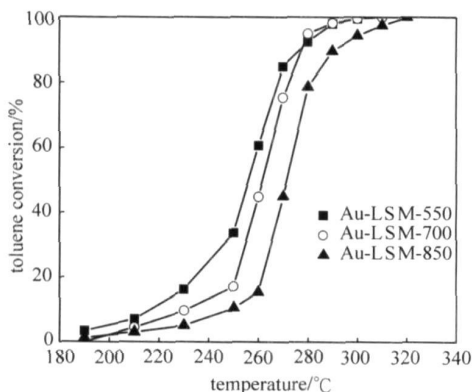


图 5 焙烧温度对 Au-LSM 催化剂活性影响

Fig. 5 Thermal stability of Au-LSM

为进一步考察 Au-LSM-700 在反应过程中的稳定性, 对催化剂在温度波动下进行了寿命测试。图 6 为 Au-LSM-700 变温活性变化图 ( $T_F$  为反应温度), 由图可知, 催化剂分别在 350、400 $^{\circ}\text{C}$  各经历了 10 h 的反应后, 其在 280 $^{\circ}\text{C}$  甲苯转化率并没有发生变化, 仍能维持在 95% 左右, 表明催化剂具有良好的稳定性。

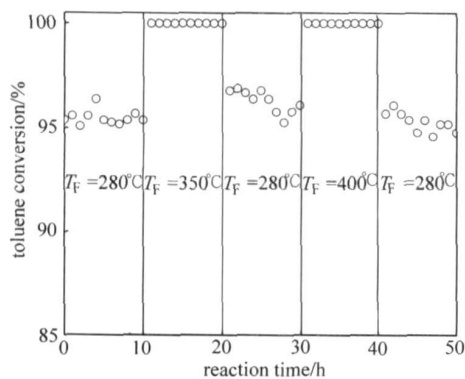


图 6 Au-LSM-700 催化剂反应稳定性考察

Fig. 6 Reaction stability of Au-LSM-700

图 7 给出了不同温度焙烧的 Au/LSM 催化剂上甲苯催化燃烧活性。由图可知, Au/LSM 经过 700 $^{\circ}\text{C}$  焙烧后, 低温活性下降 (起燃温度从 230 $^{\circ}\text{C}$

提高到 258 $^{\circ}\text{C}$ ), 其整体催化性能和不掺杂 Au 的 LSM-700 接近。众多研究<sup>[22]</sup>发现, Au 催化剂活性与其颗粒尺寸密切相关, 当 Au 粒子在 3 nm 左右具有最高的活性<sup>[23]</sup>。而 DP 法制备的 Au/LSM 催化剂表面存在大量的 Au 颗粒, 在高温处理后表面 Au 颗粒尺寸增大, 与 LSM-700 载体相互作用力下降, 从而使 Au 助催化能力下降 (活化 LSM 表面氧的能力减弱)。

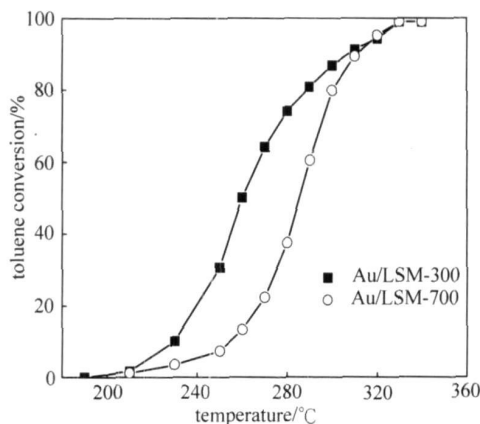


图 7 焙烧温度对 Au/LSM 催化剂活性影响

Fig. 7 Thermal stability of Au/LSM

### 3 结 论

Au 掺杂能明显增强 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 催化剂表面氧的活动性, 提高催化剂甲苯低温完全氧化活性。与 DP 法改性的 Au/LSM 比较, CP 法改性的 Au-LSM 催化完全氧化性能更好, 其催化特性与商业 Pd 催化剂相似。经过焙烧温度考察和波动温度下的活性测试表明, Au-LSM 具有良好的稳定性。

### References

[1] Guo Jianguang (郭建光), Li Zhong (李忠), Xi Hongxia (奚红霞), Xia Qibin (夏启斌). Effect of preparation by ultrasound-assisted impregnation on properties of CuO/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for catalytic combustion of VOCs.

- Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, 57 (4): 815-820
- [2] Huang Haifeng (黄海凤), Chen Yinfei (陈银飞), Tang Wei (唐伟), Lu Hanfeng (卢晗锋). Catalytic combustion of volatile organic compounds on  $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuMn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2004, 18 (2): 152-155
- [3] Takeguchi T, Aoyama S, Ueda J, Kikuchi R, Eguchi K. Catalytic combustion of volatile organic compounds on supported precious metal catalysts. *Topics In Catal.*, 2003, 23: 159-162
- [4] Maldonado-Hodar F J, Moreno-Castilla C, Perez-Cadenas A F. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2004, 54 (4): 217-224
- [5] Musialik-Piotrowska A. Destruction of trichloroethylene (TCE) and trichloromethane (TCM) in the presence of selected VOCs over Pt-Pd-based catalyst. *Catal. Today*, 2007, 119 (1/2/3/4): 301-304
- [6] Harris P. Growth and structure of supported metal catalyst particles. *Int. Mater. Rev.*, 1995, 40 (3): 97-115
- [7] Finocchio E, Busca G, Notaro M. A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waster gases. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2006, 62: 12-20
- [8] Burch R, Harris P, Pipe C. Preparation and characterisation of supported  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ . *Appl. Catal. A: General*, 2001, 210 (1/2): 63-73
- [9] Schneider R, Kiessling D, Wendt G, Burckhardt, Winterstein G. Perovskite-type oxide monolithic catalysts for combustion of chlorinated hydrocarbons. *Catal. Today*, 1999, 47: 429-435
- [10] Liu Yaqin (刘亚琴), Cai Wenxiang (蔡文祥), Yu Zhongping (余中平), Huang Haifeng (黄海凤). The study of catalytic oxidation of chlorobenzene over  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ . *Journal of Zhejiang University of Technology* (浙江工业大学学报), 2007, 35 (5): 477-481
- [11] Blasin-Aube V, Belkouch J, Monceaux L. General study of catalytic oxidation of various VOCs over  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$  perovskite catalyst— influence of mixture. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2003, 43 (2): 175-186
- [12] Haruta M. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Catal. Tech.*, 2002, 6 (3): 102-115
- [13] Qi F, Adam W, Maria F S. Nanostructured Au-CeO<sub>2</sub> catalysts for low temperature water-gas shift. *Catal. Letters*, 2001, 77 (1/2/3): 87-95
- [14] Minico S, Scire S, Crisafulli C, Maggiore R, Galvagno. Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2000, 28 (3/4): 245-251
- [15] Qi Shixue (齐世学), Zou Xuhua (邹旭华), Xu Xiufeng (徐秀峰), An Lidun (安立敦), Li Shuben (李树本). XRD, TEM, TPR and XPS characterization studies on Au/NiO catalysts. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2002, 16 (3): 209-212
- [16] Zou Xuhua (邹旭华), Qi Shixue (齐世学), Suo Zhanghuai (索掌怀), An Lidun (安立敦), Li Feng (李锋). Deactivation and stability of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low-temperature oxidation. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2006, 27 (2): 161-165
- [17] Haruta M, Date M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Appl. Catal. A: General*, 2001, 222: 427-437
- [18] Cimino S, Lisi L, Pirone R, Russo G, Turco M. Methane combustion on perovskites-based structured catalysts. *Catal. Today*, 2000, 59: 19-31
- [19] Boaro M, Vicario M, de Leitenburg C, Dolcetti G, Trovarelli A. The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis; characterization of ceria-based, model three-way catalysts. *Catal. Today*, 2003, 77 (4): 407-417
- [20] Zhu H Q, Qin Z F, Shan W J, Shen W J, Wang J G. Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation at low temperature; a TPR study with H<sub>2</sub> and CO as reducing agents. *J. Catal.*, 2004, 225 (2): 267-277
- [21] Bielanski A, Haber J. Oxygen in catalysis on transition metal oxides. *Catal. Rev-Sci. Eng.*, 1979, 19: 1-41
- [22] Bond G C. Catalysis by gold. *Catal. Rev-Sci. Eng.*, 1999, 41: 319-388
- [23] Chen M S, Goodman D W. The structure of catalytically active gold on titania. *Science*, 2004, 306: 252-255