



二氧化铈表面氧的活化及对氧化反应的催化作用



詹望成, 郭耘, 龚学庆, 郭杨龙, 王艳芹, 卢冠忠*

结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室; 华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237

*通讯作者, E-mail: gzhlu@ecust.edu.cn

收稿日期: 2011-11-17; 接受日期: 2012-01-19; 网络版发表日期: 2012-03-07

doi: 10.1360/032010-755

摘要 稀土催化材料的研究和发展为 La 和 Ce 等高丰度稀土元素的高质、高效利用提供了有效的途径. Ce 基催化剂由于具有优异的储放氧性能, 在氧化反应中得到广泛应用. 本文介绍了采用理论模拟的方法, 在研究 Ce 的 4f 轨道和结构弛豫对 CeO₂ 氧空位的形成和迁移中的作用以及作为载体时助催化作用的最新研究成果, 提出了铈锆固溶体高储放氧性能的本质原因, 为进一步制备高性能的氧化铈基储放氧材料和催化剂提供了理论基础. 同时, 对铈基催化剂在甲烷催化燃烧、CO 催化氧化和卤代烃催化燃烧等反应中的应用和催化作用进行了综述, 重点讨论了 CeO₂ 及其复合催化剂的氧化还原性能与其活性之间的关系. 最后对在铈基催化剂研究中存在的问题和发展思路提出了思考和展望.

关键词

二氧化铈
氧化还原性能
催化性能
CO 催化氧化
甲烷催化燃烧
CVOCs 催化燃烧

1 引言

稀土有 17 种元素组成, 随着稀土在永磁、冶金、用作荧光粉等方面的迅速发展, 中、重稀土的用量不断增加, 铈和镧等高丰度轻稀土元素的大量积压(其中铈和镧在包头矿和四川冕宁矿中的含量约占 80%, 在南方离子矿中的含量约占 30%), 造成稀土利用的严重不平衡. 因此, 要实现稀土资源的高质、高效利用, 必须解决好高丰度稀土元素铈和镧的利用问题.

稀土元素具有未充满电子的 4f 轨道和镧系收缩等特征, 表现出独特的化学性能. 作为催化剂组分, 铈和镧在石油化工^[1, 2]、化石燃料的催化燃烧^[3]、机动车尾气净化^[4, 5]和有毒有害气体的净化^[6]、燃料电池^[7]等许多重要的化学过程中得到了广泛应用. 研究表明, 稀土的存在可以调节催化剂表面的酸碱性、提高催化剂的储/放氧能力、增强结构稳定性、提高贵金属组分的分散度等, 从而明显提高催化剂的性能.

Ce 作为稀土催化材料中最重要的组分, 认识其催化氧化的作用和拓展它在催化剂中的应用具有十分重要的意义.

本文着重介绍 CeO₂ 氧空位的形成和迁移、作为载体时的助催化作用以及铈锆固溶体高储放氧性能的本质等方面的最新理论研究成果, 重点讨论了 Ce 4f 轨道和结构弛豫对铈基催化剂活性的影响. 并介绍了铈基催化剂在甲烷催化燃烧、CO 氧化和氯代烃催化燃烧等氧化反应中的催化性能, 重点讨论了铈基催化剂的氧化还原性能对其在氧化反应中催化性能的影响, 以及 CeO₂ 载体对贵金属催化剂的氧化性能和稳定性的作用机制.

2 CeO₂ 表面氧的活化及催化作用

2.1 CeO₂ 氧空位的形成与迁移

众多的研究表明, 氧化铈作为催化材料, 在实际

应用过程中, 其表面及体相的晶格氧原子能够直接参与反应并被消耗, 同时形成氧空位. 另外, 作为性能优异的储放氧材料, CeO_2 中氧空位的产生与消除直接伴随着氧的放出和存储过程. 因此, 表面氧空位是氧化铈催化材料的重要参数和活性物种, 开展 CeO_2 表面氧空位的研究有利于深入认识 CeO_2 的储放氧性能以及稀土元素 4f 轨道在提高催化剂性能方面的作用.

相比于其他氧化物, CeO_2 表面氧空位的形成能较低. 例如, $\text{CeO}_2(111)$ 表面的氧空位形成能(2.0 eV 左右)要远低于 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的氧空位形成能(4.8 eV), 但是 CeO_2 表面的氧空位形成能受其形貌和晶面影响较大^[8, 9]. 而且, 在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面和次表面上都可以形成氧空位, 两种氧空位的形成能差别也不大, 其中次表面氧空位的稳定性稍好^[10, 11]. 研究还发现, 由于 CeO_2 表面几何结构的弛豫以及 4f 电子的高度局域化, 在 CeO_2 表面和次表面形成氧空位后留下的两个电子可以多种形式局域在 Ce 原子上, 同时 Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} . 早期密度泛函方法(DFT)计算的结果认为, 留下的两个电子是被局域在与氧空位紧密相邻的 Ce 原子上的^[12-14]. 然而, 近期的一些研究却认为, 多余电子是被局域在与氧空位次相邻或者更远的 Ce

原子上的^[10, 15, 16]. 我们通过研究 $\text{CeO}_2(111)$ 表面和次表面氧空位的电子结构后发现(图 1), 无论是在表面和次表面上, 形成氧空位时留下的两个电子都是被局域在距离空位第二近位置的两个不相邻的 Ce 原子上^[11]. 而且, 当氧分子吸附在这两个 Ce 原子上时, 会将局域的多余电子转移给氧分子, 增强氧分子在表面的吸附并活化, 使其作为活性氧物种参与到催化反应中.

除了表面氧空位的形成, 氧空位的迁移也是影响催化材料储放氧性能的关键因素. 对于 CeO_2 表面氧空位的迁移机理, 目前存在着一些不同的观点. Namai 等^[17]利用扫描隧道显微镜和原子力显微镜, 发现在室温下 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的单个氧空位具有很好的流动性. 而 Esch 等^[12]认为在室温条件下单个氧空位在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面并不具有流动性, 但是在高温条件下氧空位会发生移动并线性排列成氧空位群. 我们采用密度泛函方法(DFT+U)研究了 $\text{CeO}_2(111)$ 表面氧空位的迁移, 提出了新的氧空位迁移机理——两步交换机理(图 2), 即在表面氧空位存在的条件下, 首先是表面氧空位周围的次表面氧填充到表面氧空位上, 伴随形成一个次表面的氧空位, 然后是次表面氧空位周围的表面氧回填到次表面氧空位上, 伴随

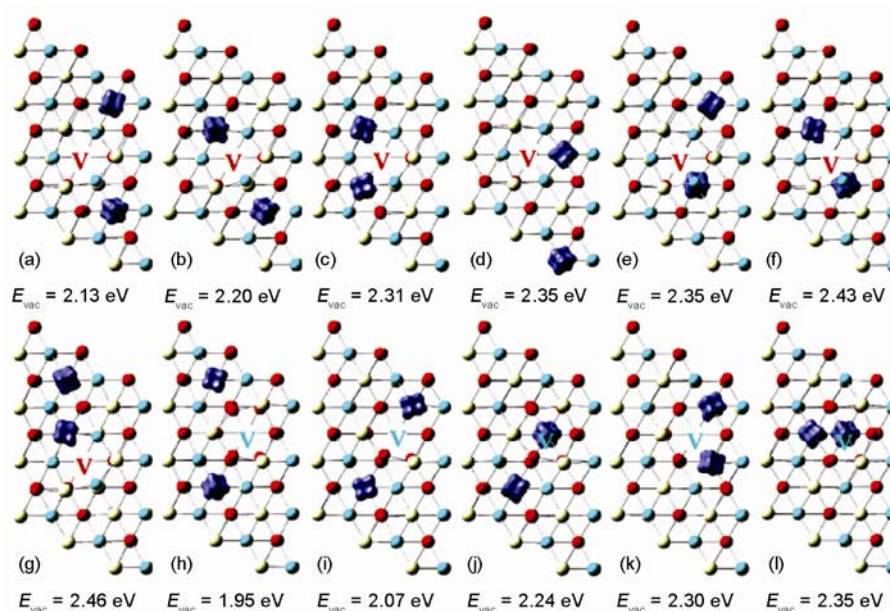


图 1 $\text{CeO}_2(111)$ 表面(a~g)和次表面(h~l)空位(V)的结构俯视图和形成能(E_{vac}). 蓝色为局域电子云, 红色为表层 O 原子, 绿色为次表层 O 原子, 白色为 Ce 原子

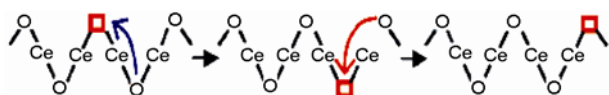


图2 $\text{CeO}_2(111)$ 表面氧空位的两步交换机理

着形成一个新的表面氧空位^[18].

2.2 CeO_2 作为载体时的助催化作用

虽然已有报道 CeO_2 在 CO 氧化、氯代烃催化燃烧等氧化反应中可直接用作催化剂^[19, 20], 而且从理论计算研究中也发现 CeO_2 的表面氧与吸附态 CO 之间极易发生反应^[21], 说明 CeO_2 的表面氧具有较高活性. 但是, 与单独作为催化剂相比, CeO_2 更多的是用作催化剂的载体. 与其他氧化物相比, CeO_2 用作催化剂载体时, 不仅可以对负载的金属起到分散、塑型及稳定作用^[22~24], 还能够在反应过程中提供活性氧直接参与体系的氧化还原过程. 另外, 由于 Ce 元素具有高度局域化的 4f 轨道, 可以有效的储存还原电子, 并通过传递给吸附物小分子(CO、NO、 O_2 等), 增加其在表面的吸附而使其活化, 从而提高催化剂的氧化性能. 例如, 通过密度泛函计算发现, 纳米金颗粒在 $\text{CeO}_2(111)$ 、 (110) 、 (100) 表面以及重构的 $\text{CeO}_2(110)$ 表面上的负载均能在表面上产生被局域在表面 Ce 原子 4f 轨道上的局域电子, 而 O_2 分子可以接受该局域电子并被活化, 从而较强地吸附在 CeO_2 载体上^[25]. 另外, 由于 CO 无法吸附在 CeO_2 载体上而只能吸附在金颗粒中配位数较低的金原子上, 且 CO 的吸附不改变体系中局域电子的存在状态, 因此 CO 和 O_2 在 CeO_2 负载纳米金颗粒的催化剂体系中不会出现竞争吸附, 从而赋予其很高的 CO 氧化活性. 这已在实验中得到了验证^[26, 27]. 我们以 $\text{CeO}_2(110)$ 表面负载 8 个 Au 原子的纳米颗粒为模型, 通过详细计算 CO 与 O_2 在其表面发生反应的各基元步骤的反应能垒, 发现该反应过程即使在室温下也极易发生. 同样, 被局域在 Ce 原子上的电子也可以活化并促进 NO 二聚体分子 N_2O_2 的吸附. 由于 CO 和 NO 在 CeO_2 负载的金原子上存在竞争吸附, 且 CO 更易吸附, 因此 CeO_2 负载 Au 纳米颗粒的表面为 CO 与 NO 的共吸附及反应提供了合适的环境.

2.3 铈锆固溶体的储放氧性能

已知 CeO_2 具有较低的氧空位形成能及良好的储

放氧性能, 但在高温下 CeO_2 容易烧结, 使得颗粒长大和比表面积减小, 从而导致其储放氧性能降低. 因此, 提高 CeO_2 的热稳定性具有非常重要的意义, 而 ZrO_2 的加入通过形成铈锆固溶体可以明显提高 CeO_2 的高温稳定性, 同时还可以提高其低温活性. 有关铈锆固溶体的储放氧能力及其影响因素的研究较多, 其中影响最大的因素是 Ce/Zr 原子比. 实验研究结果表明, Ce/Zr 原子比为 1 时的铈锆固溶体通常具有最好的储放氧性能, 尤其是结构均匀的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体, 具有高达 89% 的储放氧效率(相对于理论储放氧值)^[28].

为了理解这些实验现象, 科研工作者开展了大量的研究工作. 例如, Yang 等^[29]发现在 96 个原子的体相 CeO_2 结构中引入 1 个 Zr^{4+} , 可使邻近的氧空位生成能降低 0.6 eV. Kašpar 和 Dutta 等^[30, 31]认为引入 Zr^{4+} 会造成 CeO_2 的结构扭曲, 从而产生一些易移动的氧或成键较弱的氧, 使铈锆固溶体的氧化还原性能得到提高. 但到目前为止, 还没有一个统一的模型可以解释为什么 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 具有最好的储放氧性能, 以及 Zr 的存在能提高 CeO_2 储放氧性能的作用原理等. 我们采用密度泛函理论的计算方法, 系统研究了一系列 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) 的氧空位形成能, 首次提出了以与形成氧空位相关的成键强度和结构弛豫程度为手段来理解和定量分析材料储放氧性能的理论模型, 如图 3 所示^[32]. κ 相铈锆固溶体在铈锆比为 1:1 的情况下, 在产生氧空位时

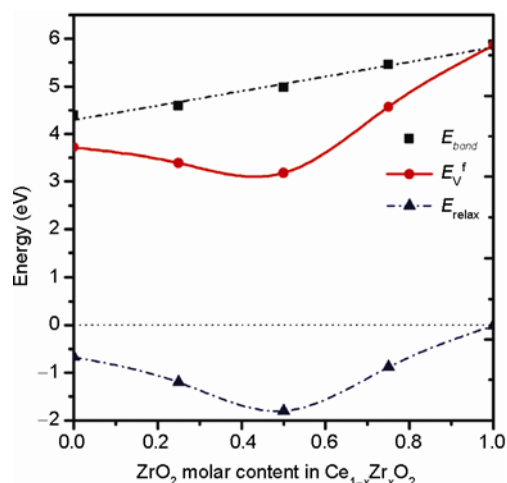


图3 空位形成能(红色)、键能(蓝色)及结构弛豫能(黑色)随铈锆固溶体中 ZrO_2 摩尔含量的变化关系图

能通过局部的结构弛豫降低其能量损耗^[33]. 正是由于在 κ 相 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 体系中氧空位产生时可以实现结构弛豫的最大化, 且具有最多的局域化结构形变单元, 使得 κ 相 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 体系相对于其他铈锆固溶体材料具有更为优异的储放氧性能. 这为预测和设计具有较高储放氧性能的稀土氧化物催化材料提供了理论依据.

3 铈基催化剂对甲烷燃烧反应的性能

铈基催化剂广泛应用于甲烷部分氧化^[34]、甲烷催化燃烧、甲烷二氧化碳重整^[35]和甲烷氧化偶联等甲烷催化转化反应中. 在甲烷催化燃烧反应中, Ce 是复合氧化物催化剂的重要组成部分^[36], 也可作为贵金属催化剂中的助催化剂^[37, 38], 提高催化剂的氧化还原性能、热稳定性和甲烷催化燃烧活性.

研究表明, 对于氧化物和复合氧化物催化剂, 表面晶格氧的可还原性是影响其甲烷催化燃烧活性的重要因素^[39, 40]. 在单一稀土氧化物 REO (RE = Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Y 等) 催化甲烷燃烧反应时, 对于甲烷与 REO 表面氧反应所产生的中间产物一羟基, 晶格氧的活性是控制其最终生成 H_2O 或 H_2 的关键因素. 由于稀土氧化物表面晶格氧的活性较低, 因此在 O_2/CH_4 比明显高于理论值的条件下(如 0.8% CH_4 , 21% O_2), 仍检测到大量 H_2 的生成^[41].

氧化物和复合氧化物催化剂的甲烷催化燃烧活性还受到晶格氧的迁移能力、表面氧空位浓度等因素的影响. 因此, 可以通过调变这些因素来提高铈基催化剂的氧化还原性能, 从而提高对甲烷催化燃烧活性. 例如, 当采用过渡金属 Cu、Mn、Fe、Co 或 Ni 对 CeO_2 进行改性时, 改性离子可取代 Ce 离子进入氧化铈晶格形成固溶体, 提高其氧化还原性能和对甲烷催化燃烧活性^[42]. 当在 CeO_2 中掺杂 La、Pr 或 Fe 时, 可以通过增加 CeO_2 表面的氧空位浓度和提高氧的流动性, 从而提高 CeO_2 对甲烷催化燃烧的活性^[43, 44]. 对于 CeO_2 -NiO 和 CeO_2 -CuO 等铈基复合氧化物, 少量 Ca 的掺杂也可提高催化剂的比表面积和氧空位浓度, 从而提高其对甲烷燃烧的催化活性^[45, 46].

另外, 通过采用特殊的合成方法制备高比表面积和高热稳定性的铈基催化剂, 也可以提高催化剂

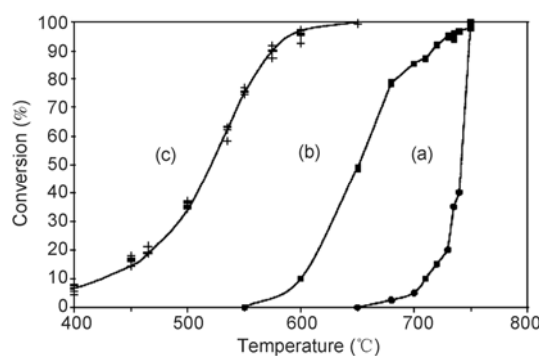


图4 不同催化剂的甲烷燃烧活性. (a)溶胶-凝胶法制备的六铝酸钡 BHA, (b)反相微乳液法制备的六铝酸钡 BHA, (c)反相微乳液法制备的 CeO_2 -BHA

的活性和高温稳定性. 例如, Zarur 等^[47]采用反相微乳液法制备了 CeO_2 -BHA 催化剂, 其活性与贵金属相当, 甲烷起燃温度(T_{10})约为 400 °C (如图 4 所示, 1 vol% CH_4/air , 空速 60000 h^{-1}), 表观活化能为 145 kJ/mol, 稍高于 0.5 wt% $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表观活化能 116 kJ/mol, 高活性源于其具有高的比表面积和 CeO_2 在载体表面的高度分散. 而且该催化剂具有很好的热稳定性, 经 1300 °C 焙烧后, 在 600 °C 的反应温度下依然能保持甲烷的完全转化.

在催化甲烷燃烧的贵金属催化剂中, 钯催化剂的活性最高, 其中 PdO 是活性位. 但是, 在高温下 PdO 容易烧结或分解转变成金属 Pd, 导致活性下降. 因此, 对于钯催化剂的研究重点是要提高其热稳定性. CeO_2 作为载体或者对催化剂进行改性后, 可显著提高催化剂中 PdO 活性相的热稳定性, 从而提高催化剂对甲烷燃烧的催化活性. 例如, 用溶液燃烧一步合成法制备的 Pd/CeO_2 , 活性位 PdO 是以平面正方形 PdO_4 的形式稳定地存在于 CeO_2 上, 因此该催化剂具有很高的甲烷燃烧活性^[48]. 在 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中掺入 Ce 也可以提高钯催化剂的热稳定性, 原因是 CeO_2 可以提供大量的晶格氧, 使 Pd 以 PdO 相态存在^[49].

4 铈在 CO 氧化催化剂中的作用

目前 CO 氧化催化剂大致可分为贵金属和非贵金属两大类. 贵金属催化剂通常具有很好的低温活性, 但是成本较高, 且稳定性和抗水性能较差^[50, 51]; 非贵金属催化剂价格低廉, 热稳定性好, 但是低温活性较差. 随着研究的不断深入, 非贵金属催化剂的低

温活性不断得到提高, 已接近贵金属催化剂^[52].

采用传统方法制备的颗粒 CeO_2 对 CO 氧化反应的活性较低, 当 CeO_2 的颗粒减小至几个纳米时, 其活性会显著提高^[53, 54]. 其原因是当 CeO_2 的颗粒尺寸减小到纳米级时, CeO_2 的比表面积和缺陷浓度(如氧空位)显著增加, 从而提高了对 CO 氧化反应的催化活性. 例如, 严纯华和李亚栋等制备了系列具有特定结构或形貌的纳米 CeO_2 ^[55-62], 研究发现这些纳米 CeO_2 对 CO 氧化反应的催化活性要远高于颗粒状的 CeO_2 , 图 5 为不同结构的纳米 CeO_2 与颗粒 CeO_2 对 CO 氧化反应催化活性的比较^[55]. 同时, 纳米 CeO_2 的表面结构对 CO 氧化反应的催化活性具有很大的影响, 与(111)晶面相比, (100)、(111)或(001)晶面占主导的表面对 CO 氧化反应具有更高的催化活性^[63-65]. 但是, 李亚栋课题组的研究发现, CeO_2 晶面并不是决定其对 CO 氧化反应催化活性的最主要的因素^[66].

虽然研究者在提高 CeO_2 对 CO 氧化反应催化活性方面做出了许多卓有成效的工作, 但到目前为止, 其活性还是远低于 Co_3O_4 等过渡金属氧化物^[52]. 为了提高 CeO_2 对 CO 氧化的催化活性, 通常采用其他元素对其进行改性形成复合氧化物或者固溶体, 如掺杂 Zr^[67]、Cu^[68, 69]、Mg^[70]、La^[71]、Pr^[72]、Eu^[73]、Fe^[74]、Hf^[75]等. 这些元素的掺杂都可以提高 CeO_2 对 CO 氧化反应的催化活性, 但是影响其催化性能的作用机理至今仍然没有统一的说法. 大部分的研究表明, 其他元素的掺杂可以提高 CeO_2 表面的氧空位浓

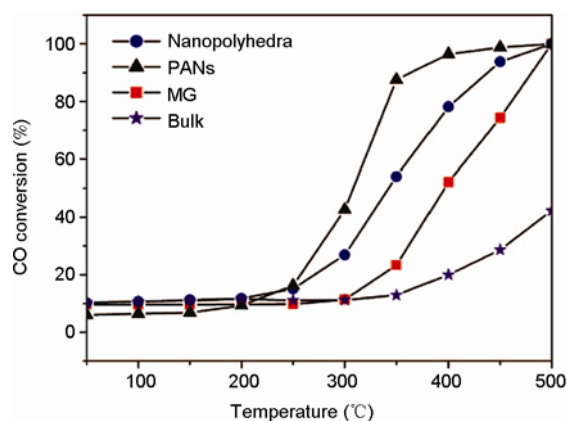


图 5 具有特定结构的纳米 CeO_2 (nanopolyhedra, 纳米晶多面体; PANs, 多晶聚集体; MG, 介孔凝胶)和颗粒 CeO_2 对 CO 氧化的催化活性^[55]. 反应条件: 50 mg 催化剂, 反应气为 0.5% CO + 10% O_2 , N_2 为平衡气, 气体流速 50 mL/min

度和(或者)增强体相氧的流动性等.

Reddy 等^[67]认为掺杂金属的离子半径对 $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$ 和 Hf)的储放氧性能和 CO 氧化活性起着决定性的作用. Balducci 等^[76]通过计算 M 掺杂的 CeO_2 (CeM-O , $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 和 La^{3+})的还原能, 发现当 M 价态相同时, M 的离子半径越大, CeM-O 的还原性越强. 而 Andersson 等^[77]通过计算 CeM-O ($\text{M} = \text{Si}$ 、 Ge 、 Sn 和 Pb)的还原性, 却得到了不同结果, 认为随着掺杂元素的离子半径增大, 催化剂的还原性减弱. Luo 等^[78]认为 $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ 的氧空位浓度主要与掺杂元素 (Gd 、 Zr 、 La 、 Sm 、 Y 、 Lu 或 Pr)和 Ce^{4+} 之间离子价态的差异有关, 而与材料的有序性无关. 我们^[79]通过研究 M (Cu 、 Ti 、 Zr 或 Tb)掺杂的 CeO_2 对 CO 氧化的催化活性, 发现催化剂的 CO 氧化活性与 M 的 Pauling 电负性(χ_P)呈线性关系(图 6), 且 M 的 χ_P 是通过调变 CeM-O 上活性晶格氧量来影响催化剂的 CO 氧化性能. M 的 χ_P 越大, CeM-O 中活性晶格氧量越多, 对 CO 氧化反应的催化活性就越好. 综上所述, 虽然人们试图在掺杂元素的离子半径或价态等性质与掺杂 CeO_2 的 CO 氧化性能之间建立联系, 但目前并没有得出一致的结论.

除了 CeO_2 及其掺杂的 CeO_2 用作 CO 氧化反应的催化剂外, 钕基氧化物或复合氧化物更多地是用作催化剂的载体, 负载过渡金属或贵金属. 由于钕基氧化物或复合氧化物具有优异的储放氧性能, 因此催化剂的氧化还原能力得到明显的增强, 从而改善了催化剂对 CO 氧化的催化活性. 例如, Gurbani 等^[80]通过研究共沉淀法、溶胶凝胶法和尿素燃烧法等不同

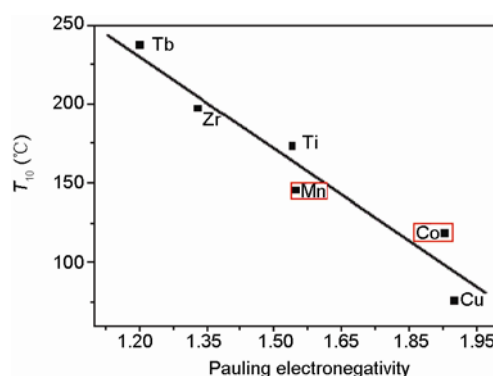


图 6 CeM-O ($\text{M} = \text{Cu}$ 、 Co 、 Mn 、 Ti 、 Zr 和 Tb)催化剂上的 T_{10} 和 M 的 Pauling 电负性之间的线性关系

方法制备的 CuO/CeO_2 催化剂的性能, 发现催化剂的 CO 氧化活性与其氧化还原能力之间存在很好的关联. 催化剂的氧化还原能力越强, CO 氧化活性也就越高. 由于 CeO_2 表面产生氧空位时伴随着局域电子的产生, 而该局域电子可传递给 O_2 , 增加 O_2 在表面的吸附或活化, 因此以 CeO_2 为载体的催化剂可获得较高的 CO 氧化反应活性. Fernández-García 等^[81]采用浸渍法制备了 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 和 Pd/CeO_2 催化剂, 研究发现当以 CeO_2 为载体时, 由于金属 Pd 物种的生成和在 Pd-Ce 界面上氧空位的产生, 分别促进了 CO 和 O_2 在 Pd 和 Pd-Ce 界面上的活化, 导致 Pd/CeO_2 催化剂上 CO 氧化反应的起始温度比 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上要低 130 °C (图 7). 而 Teschner 等^[82]通过研究 Pt/CeO_2 上的 CO 反应, 也发现 CeO_2 上大量氧空位的存在有利于气相氧的活化, 因此能极大地降低 CO 氧化反应的表现活化能.

对于贵金属催化剂而言, 贵金属的分散性和价态决定其在反应中的催化活性, 而载体的性质是影响金属分散度和价态的关键因素^[83-85]. 采用铈基氧化物或复合氧化物为载体时, Au 颗粒可以在表面的氧空位上进行成核, 形成较小的且高度分散的 Au 团簇^[86], 从而提高催化剂对 CO 氧化的催化活性. Hernandez 等^[87]研究发现, 通过对 Au/CeEu(10) 催化剂的还原处理, 可以提高载体表面的氧空位浓度和 Au/CeEu(10) 催化剂对 CO 氧化的催化活性. 他们认为, 氧空位的存在提高了载体本身参与反应的催化活性和作为金纳米颗粒的成核活性位, 调变了 Au^0 在

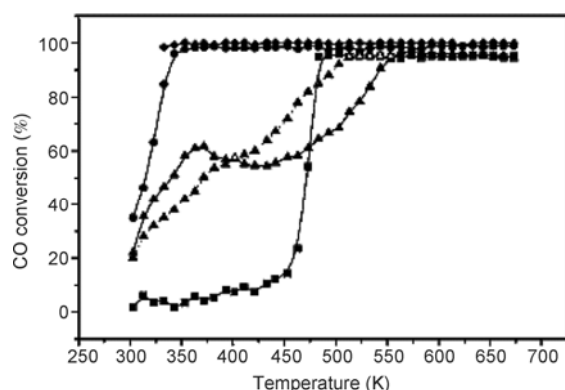


图 7 CO 氧化反应活性. -■- $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$; -▲- Pd/CeO_2 (其中虚线为第二次反应循环); -●- $\text{Pd/10 wt\% CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; -◆- $\text{Pd/39 wt\% CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. 反应条件: 1% CO + 0.5% O_2 , N_2 平衡, 空速 30000 h^{-1}

载体表面的分布. 有研究者还通过研究 CeO_2 上氧空位和铈空位等对 Au 的吸附能力, 证实了 Au 确实极易吸附在氧空位上^[88, 89].

5 氧化铈对氯代烃燃烧反应的催化性能

随着化学工业的迅速发展, 含氯有机废气 (CVOCs) 作为反应中间物或副产物被大量直接排放至空气中, 严重威胁到人类的生存环境与健康. 目前还不能从源头上完全阻止 CVOCs 污染物的产生, 对已产生的 CVOCs 污染物只能采用后处理方法加以消除. 在现有的众多的处理 CVOCs 的技术中, 催化燃烧法是消除 CVOCs 污染的最有效方法之一. 用于催化 CVOCs 燃烧反应的传统催化剂主要有负载型贵金属、过渡金属复合氧化物和固体酸催化剂. 最近的研究发现, 稀土 CeO_2 在氯代烃催化燃烧反应中可以作为主催化组分. 目前, 用于氯代烃催化燃烧的稀土基催化剂主要有 CeO_2 和过渡金属掺杂的 CeO_2 (包括铈锆固溶体), 以及分子筛负载的 CeO_2 催化剂等.

CeO_2 对二氯甲烷、二氯乙烷、四氯甲烷、四氯乙烯、三氯乙烯等氯代脂肪烃类小分子具有良好的催化消除性能, 结果如图 8 所示^[90]. 与氯代烷烃相比, 氯代烯烃的催化燃烧起燃温度和完全转化温度相对较高. 这是由于氯原子的孤对电子与烯烃双键上的 p 轨道发生共轭, 分子结构变得比较稳定, 从而增加了脱氯的难度. 另外, CeO_2 的制备方法和形貌对其在氯

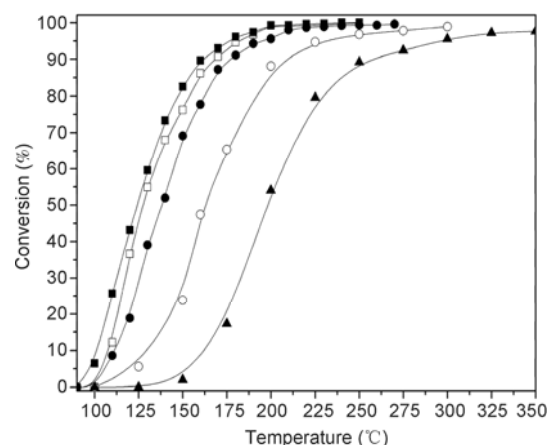


图 8 CeO_2 对不同脂肪族氯代烃类小分子的催化消除活性. -■- 二氯甲烷; -□- 1,2-二氯乙烷; -●- 四氯化碳; -○- 三氯乙烯; -▲- 四氯乙烯. 反应条件: 270 mg 催化剂, 空速 15000 h^{-1} , 氯化物浓度 1000 ppm

代烃催化燃烧反应中的性能具有很大的影响^[91]. 例如, 我们^[92]采用水热合成方法制备了 CeO_2 纳米棒、纳米立方体和纳米八面体等具有不同形貌特征的纳米 CeO_2 . 结果表明, CeO_2 的不同形貌对其在二氯甲烷、三氯乙烯、氯苯、氯代苯酚等氯代烃催化燃烧反应中的催化性能有很大的影响, 其中 CeO_2 纳米棒的催化燃烧活性明显高于纳米立方体和八面体. 其原因是氯代烃在 CeO_2 上的催化氧化反应主要是利用其晶格氧, 而不同形貌 CeO_2 的储氧能力和储氧稳定性存在很大的差异, 因此导致 CeO_2 的形貌会对氯代烃燃烧反应的催化活性产生较大的影响.

对于 CVOCs 催化燃烧催化剂, 要解决的关键问题之一是要提高催化剂的使用寿命. 尽管 CeO_2 对氯代烃的催化燃烧表现出十分优异的性能, 但是在使用过程中容易失活. 这主要是由于反应过程中产生的 Cl 不能及时从催化剂表面脱附, 并与 CeO_2 发生强的吸附作用, 使 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间的氧化还原过程受到抑制, 导致表面活性氧量下降和 CeO_2 催化剂的迅速失活^[93]. 通过在 CeO_2 中引入 Cu 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Mn 等过渡金属氧化物, 可提高催化剂的活性和稳定性, 其中以 MnO_2 的效果最为显著, 如图 9 所示^[94, 95]. 研究表明, MnO_2 可与 CeO_2 形成固溶体, 提高催化剂表面活性氧的流动性, 使得反应过程中产生的 Cl 通过 $\text{MnO}_x \rightarrow \text{MnO}_y\text{Cl}_x (\text{MnCl}_2) \rightarrow \text{MnO}_x$ 化学循环带出反应体系, 从而避免 Cl 在 CeO_2 催化活性位上的吸附, 提高 CeO_2 催化剂的稳定性^[96]. 同时, 通过优化制备方法, 调变 Ce-MnO_x 复合氧化物的结构性质,

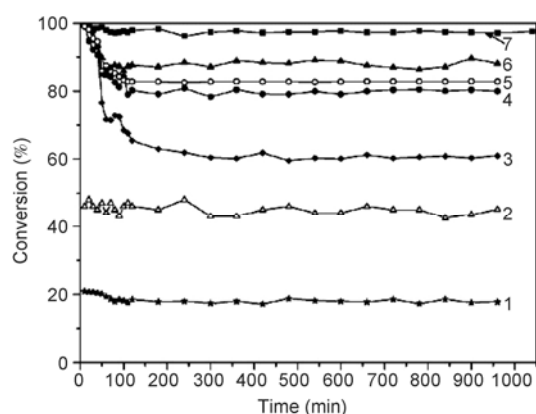


图 9 不同 $\text{Mn}/\text{Mn}+\text{Ce}$ 摩尔比的催化剂在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的反应稳定性. (1) CeO_2 ; (2) MnO_x ; (3) 0.27; (4) 0.5; (5) 0.69; (6) 0.78; (7) 0.86. 反应条件: 1000 ppm 氯苯 + 10% O_2 , N_2 平衡, 空速 15000 h^{-1}

提高其比表面积和表面氧空位浓度, 以及增强氧的流动性, 可进一步提高 Ce-Mn-O 复合氧化物对三氯乙烯催化燃烧反应中的催化活性^[97]. 但在高温条件下, Mn-Ce-O 固溶体的结构不太稳定, CeO_2 和 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 容易从固溶体中析出, 导致催化剂的活性下降. 为了提高 Ce-Mn-O 催化剂的高温稳定性, 可在该体系中引入 La 或 Mg , 或者将其负载在 Al_2O_3 上, 提高催化剂的活性和高温稳定性^[97-99].

在铈基复合氧化物中, 铈锆固溶体具有比 CeO_2 更好的储放氧性能, 因此在众多反应过程中具有广泛的应用. 研究表明, 铈锆固溶体对 1,2-二氯甲烷和三氯乙烯等氯代烃的催化燃烧具有较好的活性, 反应主要产物是 CO_2 、 HCl 、 Cl_2 以及少量的多氯副产物. 铈锆固溶体的催化活性取决于 Ce/Zr 比, 当 Ce/Zr 为 1 时, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 的催化活性最好, 原因是 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 具有较高的表面酸性和晶格氧流动性^[100, 101]. 铈锆固溶体催化剂经高温处理后会使得催化活性下降, 且部分氧化的副产物增多(高温处理降低了完全氧化能力), 但是高温处理有利于 HCl 的生成^[102]. 另外, 在反应气如果存在水蒸汽、正己烷或甲苯等, 会与反应物产生竞争吸附造成活性位的堵塞, 导致铈锆固溶体的催化燃烧活性下降, 但会明显提高 HCl 的选择性^[103-105].

Ce 改性的分子筛在氯代烃催化燃烧中也具有较好的催化活性, 报道较多的是 Y 型分子筛和介孔分子筛等. Zhou 等^[106]研究了 USY 、 HY 和 SSY 三种不同 Y 型分子筛负载 CeO_2 后对 1,2-二氯乙烷催化燃烧的活性. 结果表明, CeO_2/Y 型分子筛具有很好的催化活性和对 CO_2 、 HCl 的选择性, 当使用 CeO_2/USY 为催化剂时, 在空速 10000 h^{-1} 和 1000 ppm 时, 1,2-二氯乙烷的反应条件下, T_{98} 为 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. 研究还发现, CeO_2 的负载方式对 CeO_2/USY 催化剂的活性有很大的影响. 原因是不同的负载方式对 CeO_2 的分散度和氧物种的流动性产生明显的影响, 从而影响 CeO_2/USY 对氯代烃氧化反应的催化活性^[107, 108].

由于 Y 型分子筛具有三维孔道, 能够避免氯代烃在固体酸催化剂表面的积碳失活, 使得 CeO_2/Y 型分子筛催化剂对二氯乙烷催化燃烧反应具有很好的稳定性^[108, 109]. 除 Y 性分子筛, 如将 Ce 掺入 MCM-41 介孔分子筛, 也表现出较好的催化三氯乙烯燃烧反应的催化活性和对 CO_2 、 HCl 的高选择性^[110].

6 结论与展望

如何高质、高效利用好稀土资源对我国具有非常重要的意义, 而稀土催化材料的研究和发展为其提供了很好的途径. 目前, 稀土元素已在多种催化剂中发挥了重要的作用, 尤其是铈基催化剂由于具有良好的储放氧性能而在诸多催化氧化反应中得到广泛应用.

基础理论的研究表明, CeO_2 高度局域化的 4f 轨道及结构弛豫决定了氧空穴所产生电子的分布方式和稳定性. 局域化的表面电子对促进分子氧的吸附和活化具有重要的作用, 4f 轨道起到电子“储存器”的功能, 而结构弛豫则决定了氧空穴的迁移模式. 对于铈锆固溶体这一广泛应用的催化材料, 提出了以计算体相氧空穴相关的成键强度和结构弛豫程度为手段来理解和定量分析其储放氧性能的理论模型.

与基础理论研究相比, 对铈基催化剂的制备和应用研究更为广泛, 尤其是较多地集中在对甲烷催化燃烧、CO 氧化、氯代烃催化燃烧等氧化反应的催

化性能的研究. 大量的研究表明, 对于 CeO_2 和铈基复合氧化物, 催化剂的氧化还原性能往往决定其在氧化反应中的活性, 而氧化还原性能通常由表面氧的活性、氧空位浓度、体相氧的流动性等因素所决定. 当将 CeO_2 或复合氧化物用作载体负载贵金属时, 载体与贵金属之间的相互作用往往是决定其活性的关键因素, 通过影响贵金属的分散度和存在状态影响其催化氧化活性和稳定性. 同时 CeO_2 载体的优异的氧性能也对催化活性起促进作用.

目前有关铈基催化剂的研究, 主要还是集中在性能评价与应用开拓上, 有关其催化作用的本质与活性位结构等方面的研究尚需加强. 对于 Ce 在复合催化剂中的作用, 也还有许多内在规律有待探索.

随着纳米技术和材料制备新技术的发展, 以 CeO_2 为代表的稀土催化材料在组成、结构和形貌、性能等方面的规律性探索仍需加强并有很大的研究和发展空间; 同时要积极探索稀土催化材料在一些新的化学反应中的应用和催化作用, 尤其是在能源化工和环境治理等领域中的应用.

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2004CB719500, 2010CB732300)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Carvajal R, Chu PJ, Lundord JH. The role of polyvalent cations in developing strong acidity: A study of lanthanum-exchanged zeolites. *J Catal*, 1990, 125: 123–131
- 2 Corma A, Planelles J, Sánchez-Marín J, Tomás F. The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts. *J Catal*, 1985, 93: 30–37
- 3 卢冠忠, 郭耘, 郭杨龙. 稀土在化石燃料催化燃烧中的作用及其研究. *中国基础科学*, 2003, (4): 19–23
- 4 Nishihata Y, Mizuki J, Akao T, Tanaka H, Uenishi M, Kimura M, Okamoto T, Hamada N. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. *Nature*, 2002, 418: 164–167
- 5 Kim CH, Qi G, Dahlberg K, Li W. Strontium-doped perovskites rival platinum catalysts for treating NO_x in simulated diesel exhaust. *Science*, 2010, 327: 1624–1627
- 6 Pieter VA, Bert MW. Low-temperature destruction of chlorinated hydrocarbons over lanthanide oxide based catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 4730–4731
- 7 Deluga GA, Salge JR, Schmidt LD, Verykios XE. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science*, 2004, 303: 993–997
- 8 Sayle TXT, Parker SC, Sayle DC. Oxidising CO to CO_2 using ceria nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7: 2936–2941
- 9 Martin P, Parker SC, Sayle DC, Watson GW. Atomistic modeling of multilayered ceria nanotubes. *Nano Lett*, 2007, 7: 543–546
- 10 Ganduglia-Pirovano MV, Da Silva JL, Sauer J. Density-functional calculations of the structure of near-surface oxygen vacancies and electron localization on $\text{CeO}_2(111)$. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 026101–026104
- 11 Li HY, Wang HF, Gong XQ, Guo YL, Guo Y, Lu GZ, Hu P. Multiple configurations of the two excess 4f electrons on defective $\text{CeO}_2(111)$: Origin and implications. *Phys Rev B*, 2009, 79: 193401
- 12 Esch F, Fabris S, Zhou L, Montini T, Africh C, Fornasiero P, Comelli G, Rosei R. Electron localization determines defect formation on ceria substrates. *Science*, 2005, 309: 752–755

- 13 Fabris S, Vicario G, Balducci G, Gironcoli S, Baroni S. Electronic and atomistic structures of clean and reduced ceria surfaces. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 22860–22867
- 14 Nolan M, Parker SC, Watson GW. The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria. *Surf Sci*, 2005, 595: 223–232
- 15 Zhang C, Michaelides A, King DA, Jenkins SJ. Oxygen vacancy clusters on ceria: Decisive role of cerium f electrons. *Phys Rev B*, 2009, 79: 075433
- 16 Jerratsch JF, Shao X, Nilus N, Freund HJ, Popa C, Ganduglia-Pirovano MV, Asbjörn MB, Sauer J. Electron localization in defective ceria films: A study with scanning-tunneling microscopy and density-functional theory. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 246801–246804
- 17 Namai Y, Fukui K, Iwasawa Y. Atom-resolved noncontact atomic force microscopic observations of CeO₂(111) surfaces with different oxidation states: Surface structure and behavior of surface oxygen atoms. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 11666–11673
- 18 Li HY, Wang HF, Guo YL, Lu GZ, Hu P. Exchange between sub-surface and surface oxygen vacancies on CeO₂(111): A new surface diffusion mechanism. *Chem Comm*, 2011, 47: 6105–6107
- 19 Lee Y, He GH, Akey AJ, Si R, Flytzani-Stephanopoulos M, Herman IP. Raman analysis of mode softening in nanoparticle CeO_{2-δ} and Au-CeO_{2-δ} during CO oxidation. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12952–12955
- 20 Li JF, Lu GZ, Li HF, Wang YQ, Guo Y, Guo YL. Facile synthesis of 3D flowerlike CeO₂ microspheres under mild condition with high catalytic performance for CO oxidation. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 360: 93–99
- 21 Chen F, Liu D, Gong XQ, Lu GZ. A DFT+U study of the lattice oxygen reactivity toward direct CO oxidation on the CeO₂(111) and (110) surfaces. *to be submitted*
- 22 Baron M, Abbott H, Bondarchuk O, Stacchiola D, Uhl A, Shaikhutdinov S, Freund HJ, Popa C, Ganduglia-Pirovano MV, Sauer J. Resolving the atomic structure of vanadia monolayer catalysts: Monomers, trimers, and oligomers on ceria. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8006–8009
- 23 Farmer JA, Campbell CT. Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding. *Science*, 2010, 329: 933–936
- 24 Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science*, 2003, 301: 935–938
- 25 Zhu WJ, Zhang J, Gong XQ, Lu, GZ. A density functional theory study of small Au nanoparticles at CeO₂ surfaces. *Catal Today*, 2011, 165: 19–24
- 26 Carrettin S, Concepción P, Corma A, López Nieto JM, Puentes VF. Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2538–2540
- 27 Li QL, Zhang YH, Chen GX, Fan JQ, Lan HQ, Yang YQ. Ultra-low-gold loading Au/CeO₂ catalysts for ambient temperature CO oxidation: Effect of preparation conditions on surface composition and activity. *J Catal*, 2010, 273: 167–176
- 28 Sugiura M. Oxygen storage materials for automotive catalysts: Ceria-zirconia solid solutions. *Catal Surv Asia*, 2003, 7: 77–87
- 29 Yang ZX, Woo TK, Hermansson K. Effects of Zr doping on stoichiometric and reduced ceria: A first-principles study. *J Chem Phys*, 2006, 124: 224704–224710
- 30 Vlaic G, Fornasiero P, Geremia S, Kašpar J, Graziani M. Relationship between the zirconia-promoted reduction in the Rh-loaded Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ mixed oxide and the Zr-O local structure. *J Catal*, 1997, 168: 386–392
- 31 Dutta G, Waghmare UV, Baidya T, Hegde MS, Priolkar KR, Sarode PR. Reducibility of Ce_{1-x}Zr_xO₂: Origin of enhanced oxygen storage capacity. *Catal Lett*, 2006, 108: 165–172
- 32 Wang HF, Gong XQ, Guo YL, Guo Y, Lu GZ, Hu P. Maximizing the localized relaxation: The origin of the outstanding oxygen storage capacity of kappa-Ce₂Zr₂O₈. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8289–8292
- 33 Wang HF, Gong XQ, Guo YL, Guo Y, Lu GZ, Hu P. A model to understand the oxygen vacancy formation in Zr-doped CeO₂: Electrostatic interaction and structural relaxation. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 10229–10232
- 34 Boullosa-Eiras S, Zhao T, Chen D. Effect of the preparation methods and alumina nanoparticles on the catalytic performance of Rh/Zr₅Ce_{1-x}O₂-Al₂O₃ in methane partial oxidation. *Catal Today*, 2011, 171: 104–115
- 35 Daza EC, Moreno S, Molina R. Ce-incorporation in mixed oxides obtained by the self-combustion method for the preparation of high performance catalysts for the CO₂ reforming of methane. *Catal Commun*, 2010, 12: 173–179
- 36 Levasseur B, Kaliaguine S. Effects of iron and cerium in La_{1-y}Ce_yCo_{1-x}Fe_xO₃ perovskites as catalysts for VOC oxidation. *Appl Catal B*, 2009, 88: 305–314
- 37 Colussi S, de Leitenburg C, Dolcetti G, Trovarelli A. The role of rare earth oxides as promoters and stabilizers in combustion catalysts. *J Alloy Compd*, 2004, 374: 387–392

- 38 Yue B H, Zhou R X, Wang Y J, Zheng X M. Effect of rare earths (La, Pr, Nd, Sm and Y) on the methane combustion over Pd/Ce-Zr/Al₂O₃ catalysts. *Appl Catal A*, 2005, 295: 31–39
- 39 Royer S, Alamdari H, Duprez D, Kaliaguine S. Oxygen storage capacity of La_{1-x}A'_xBO₃ perovskites (with A' = Sr, Ce; B = Co, Mn)-relation with catalytic activity in the CH₄ oxidation reaction. *Appl Catal B*, 2005, 58: 273–288
- 40 Pengpanich S, Meeyoo V, Rirksomboon T, Bunyakiat K. Catalytic oxidation of methane over CeO₂ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis. *Appl Catal A*, 2002, 234: 221–233
- 41 Wen C, Liu Y, Guo Y, Wang YQ, Lu GZ. Strategy to eliminate catalyst hot-spots in the partial oxidation of methane: Enhancing its activity for direct hydrogen production by reducing the reactivity of lattice oxygen. *Chem Commun*, 2010, 46: 880–882
- 42 Qiao DS, Lu GZ, Guo Y, Wang YQ, Guo YL. Effect of water vapor on the CO and CH₄ catalytic oxidation over CeO₂-MO_x (M = Cu, Mn, Fe, Co, and Ni) mixed oxide. *J Rare Earth*, 2010, 28: 742–746
- 43 Qiao DS, Lu GZ, Liu XH, Guo Y, Wang YQ, Guo YL. Preparation of Ce_{1-x}Fe_xO₂ solid solution and its catalytic performance for oxidation of CH₄ and CO. *J Mater Sci*, 2011, 46: 3500–3506
- 44 Li HF, Lu GZ, Wang YQ, Guo Y, Guo YL. Synthesis of flower-like La or Pr-doped mesoporous ceria microspheres and their catalytic activities for methane combustion. *Catal Commun*, 2010, 11: 946–950
- 45 Qiao DS, Lu GZ, Mao DS, Guo Y, Guo YL. Effect of Ca doping on the performance of CeO₂-NiO catalysts for CH₄ catalytic combustion. *J Mater Sci*, 2011, 46: 641–647
- 46 Qiao DS, Lu GZ, Mao DS, Liu XH, Li HF, Guo Y, Guo YL. Effect of Ca doping on the catalytic performance of CuO-CeO₂ catalysts for methane combustion. *Catal Commun*, 2010, 11: 858–861
- 47 Zarur AJ, Ying JY. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion. *Nature*, 2000, 403: 65–67
- 48 Colussi S, Gayen A, Camellone MF, Boaro M, Llorca J, Fabris S, Trovarelli A. Nanofaceted Pd-O sites in Pd-Ce surface superstructures: Enhanced activity in catalytic combustion of methane. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8481–8484
- 49 Simplicio LMT, Brandao ST, Domingos D, Bozon-Verduraz F, Sales EA. Catalytic combustion of methane at high temperatures: Cerium effect on PdO/Al₂O₃ catalysts. *Appl Catal A*, 2009, 360: 2–7
- 50 Chen MS, Goodman DW. The structure of catalytically active gold on titania. *Science*, 2004, 306: 252–255
- 51 Shen YX, Lu GZ, Guo Y, Wang YQ. A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation. *Chem Commun*, 2010, 46: 8433–8435
- 52 Xie XW, Li Y, Liu ZQ, Haruta M, Shen WJ. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods. *Nature*, 2009, 458: 746–749
- 53 Zhang YW, Si R, Liao CS, Yan CH. Facile alcoholothermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 10159–10167
- 54 Yuan Q, Duan HH, Li LL, Sun LD, Zhang YW, Yan CH. Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 335: 151–167
- 55 Zhou HP, Zhang YW, Si R, Zhang LS, Song WG, Yan CH. Dimension-manipulated ceria nanostructures (0D uniform nanocrystals, 2D polycrystalline assembly, and 3D mesoporous framework) from cerium octylate precursor in solution phases and their CO oxidation activities. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 20366–20374
- 56 Yuan Q, Duan HH, Li LL, Li ZX, Duan WT, Zhang LS, Song WG, Yan CH. Homogeneously dispersed ceria nanocatalyst stabilized with ordered mesoporous alumina. *Adv Mater*, 2010, 22: 1475–1478
- 57 Zhou HP, Zhang YW, Mai HX, Sun X, Liu Q, Song WG, Yan CH. Spontaneous organization of uniform CeO₂ nanoflowers by 3D oriented attachment in hot surfactant solutions monitored with an *in situ* electrical conductance technique. *Chem Eur J*, 2008, 14: 3380–3390
- 58 Wang DS, Xie T, Peng Q, Zhang SY, Chen J, Li YD. Direct thermal decomposition of metal nitrates in octadecylamine to metal oxide nanocrystals. *Chem Eur J*, 2008, 14: 2507–2513
- 59 Liang X, Xiao JJ, Chen BH, Li YD. Catalytically stable and active CeO₂ mesoporous spheres. *Inorg Chem*, 2010, 49: 8188–8190
- 60 Ge JC, Zhong LS, Zhuo LH, Tang B, Song WG. Hierarchically nanoporous ceria nanoparticles with a high-surface area: Synthesis, characterization, and their catalytic activity. *J Nanosci Nanotech*, 2011, 11: 125–130
- 61 Lawrence NJ, Brewer JR, Wang L, Wu TS, Wells-Kingsbury J, Ihrig MM, Wang G, Soo YL, Mei WN, Cheung CL. Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation. *Nano Lett*, 2011, 11: 2666–2671
- 62 Wang YG, Zhang FY, Guo Y, Wang YQ, Ren JW, Qiao DS, Liu XH, Lu GZ. 3D navicular ceria micro/nanocomposite structure with multi-layered arrangement and its application in CO oxidation. *Mater Chem Phys*, 2010, 120: 23–30
- 63 Zhou KB, Wang X, Sun XM, Peng Q, Li YD. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *J Catal*, 2005, 229: 206–212

- 64 Zhou K, Xu R, Sun XM, Chen HD, Tian Q, Shen DX, Li YD. Favorable synergetic effects between CuO and the reactive planes of ceria nanorods. *Catal Lett*, 2005, 101: 169–173
- 65 Mai HX, Sun LD, Zhang YW, Si R, Feng W, Zhang HP, Liu HC, Yan CH. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 24380–24385
- 66 Liu XW, Zhou KB, Wang L, Wang BY, Li YD. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3140–3141
- 67 Reddy BM, Bharali P, Saikia P, Park SE, van den Berg MWE, Muhler M, Grunert W. Structural characterization and catalytic activity of nanosized $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$ and Hf) mixed oxides. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 11729–11737
- 68 Gamarra D, Bolver C, Fernández-García M, Martínez-Arias A. Selective CO oxidation in excess H_2 over copper-ceria catalysts: Identification of active entities/species. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 12064–12065
- 69 Luo MF, Ma JM, Lu JQ, Song YP, Wang YJ. High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation. *J Catal*, 2007, 246: 52–59
- 70 Yu Q, Wu XX, Tang CJ, Qi L, Liu B, Gao F, Sun KQ, Dong L, Chen Y. Textural, structural, and morphological characterizations and catalytic activity of nanosized $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Al^{3+} , Si^{4+}) mixed oxides for CO oxidation. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 354(1): 341–352
- 71 Reddy BM, Katta L, Thirumurthulu G. Novel nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.2$) solid solutions: Structural characteristics and catalytic performance. *Chem Mater*, 2010, 22: 467–475
- 72 Reddy BM, Thirumurthulu G, Katta L. Structural characteristics and catalytic activity of nanocrystalline Ceria-Praseodymia solid solutions. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 15882–15890
- 73 Hernandez WY, Centeno MA, Romero-Sarria F, Odriozola JA. Synthesis and characterization of $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ mixed oxides and their catalytic activities for CO oxidation. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 5629–5635
- 74 Ma SM, Lu GZ, Shen YX, Guo Y, Wang YQ, Guo YL. Effect of Fe doping on the catalytic performance of CuO-CeO₂ for low temperature CO oxidation. *Catal Sci & Technol*, 2011, 1: 669–674
- 75 Reddy BM, Thirumurthulu G, Katta L. Design of efficient $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Zr}$, Hf , Tb and Pr) nanosized model solid solutions for CO oxidation. *Catal Lett*, 2011, 141: 572–581
- 76 Balducci G, Islam MS, Kaspar J, Fornasiero P, Graziani M. Reduction process in $\text{CeO}_2\text{-MO}$ and $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ mixed oxides: A computer simulation study. *Chem Mater*, 2003, 15: 3781–3785
- 77 Andersson DA, Simak SI, Skorodumova NV, Abrikosov IA, Johansson B. Theoretical study of CeO_2 doped with tetravalent ions. *Phys Rev B*, 2007, 76: 174119
- 78 Li L, Chen F, Lu JQ, Luo MF. Study of defect sites in $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.2$) solid solutions using Raman spectroscopy. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 7972–7977
- 79 Liu Y, Wen C, Guo Y, Lu GZ, Wang YQ. Modulated CO oxidation activity of M-doped ceria ($\text{M} = \text{Cu}$, Ti , Zr , and Tb): Role of the pauling electronegativity of M. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 9889–9897
- 80 Gurbani A, Ayastuy JL, Gonzalez-Marcos MP. CuO-CeO₂ catalysts synthesized by various methods: Comparative study of redox properties. *Int J Hydrogen Energ*, 2010, 35: 11582–11590
- 81 Fernández-García M, Martínez-Arias A, Salamanca LN, Coronado JM, Anderson JA, Conesa JC, Soria J. Influence of ceria on Pd activity for the $\text{CO} + \text{O}_2$ reaction. *J Catal*, 1999, 187: 474–485
- 82 Teschner D, Woortsch A, Pozdnyakova-Tellinger O, Krohnert J, Vass EM, Havecker M, Zafeiratos S, Schnorch P, Jentoft PC, Knop-Gericke A, Schlögl R. Partial pressure dependent in situ spectroscopic study on the preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) over Pt/ceria catalysts. *J Catal*, 2007, 249: 318–327
- 83 Si R, Flytzani-Stephanopoulos M. Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au-CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2884–2887
- 84 Carrettin S, Concepcion P, Corma A, Nieto JML, Puentes VF. Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2538–2540
- 85 Fu Q, Weber A, Flytzani-Stephanopoulos M. Nanostructured Au-CeO₂ catalysts for low-temperature water-gas shift. *Catal Lett*, 2001, 77: 87–95
- 86 Zhang C, Michaelides A, King DA, Jenkins SJ. Positive charge states and possible polymorphism of gold nanoclusters on reduced ceria. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 2175–2182
- 87 Hernandez WY, Romero-Sarria F, Centeno MA. In situ characterization of the dynamic gold-support interaction over ceria modified Eu^{3+} :

- Influence of the oxygen vacancies on the CO oxidation reaction. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 10857–10865
- 88 Zhang C, Michaelides A, King DA, Jenkins SJ. Anchoring sites for initial Au nucleation on CeO₂{111}: O vacancy versus Ce vacancy. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 6411–6417
- 89 Liu ZP, Jenkins SJ, King DA. Origin and activity of oxidized gold in water-gas-shift catalysis. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 196102-1~4
- 90 Dai QG, Wang XY, Lu GZ. Low-temperature catalytic destruction of chlorinated VOCs over cerium oxide. *Catal Commun*, 2007, 8: 1645–1649
- 91 Li HF, Lu GZ, Dai QG, Wang YQ, Guo Y, Guo YL. Hierarchical organization and catalytic activity of high-surface-area mesoporous ceria microspheres prepared via hydrothermal routes. *ACS Appl Mater Interf*, 2010, 2: 838–846
- 92 Dai QG, Huang H, Zhu Y, Deng W, Bai SX, Wang XY, Lu GZ. Catalysis oxidation of 1,2-dichloroethane and ethyl acetate over ceria nanocrystals with well-defined crystal planes. *Appl Catal B*, 2012, doi:10.1016/j.apcatb.2012.02.001
- 93 Dai QG, Wang XY, Lu GZ. Low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over cerium oxide and catalyst deactivation. *Appl Catal B*, 2008, 81: 192–202
- 94 Wang XY, Kang Q, Li D. Low-temperature catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts. *Catal Commun*, 2008, 9: 2158–2162
- 95 Wang XY, Kang Q, Li D. Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts. *Appl Catal B*, 2009, 86: 166–175
- 96 Li H, Lu GZ, Dai QG. Efficient low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over flower-like mesoporous Mn-doped CeO₂ microspheres. *Appl Catal B*, 2011, 102: 475–483
- 97 Dai Y, Wang XY, Li D, Dai QG. Catalytic combustion of chlorobenzene over Mn-Ce-La-O mixed oxide catalysts. *J Hazard Mater*, 2011, 188: 132–139
- 98 Wu M, Wang XY, Dai QG, Gu YX, Li D. Low temperature catalytic combustion of chlorobenzene over Mn-Ce-O/γ-Al₂O₃ mixed oxides catalyst. *Catal Today*, 2010, 158: 336–342
- 99 Wu M, Wang XY, Dai QG, Li D. Catalytic combustion of chlorobenzene over Mn-Ce/Al₂O₃ catalyst promoted by Mg. *Catal Commun*, 2010, 11: 1022–1025
- 100 Gutiérrez-Ortiz JI, de Rivas B, López-Fonseca R, González-Velasco JR. Combustion of aliphatic C2 chlorohydrocarbons over ceria-zirconia mixed oxides catalysts. *Appl Catal A*, 2004, 269: 147–155
- 101 de Rivas B, López-Fonseca R, González-Velasco JR, Gutiérrez-Ortiz JI. On the mechanism of the catalytic destruction of 1,2-dichloroethane over Ce/Zr mixed oxide catalysts. *J Mol Catal A*, 2007, 278: 181–188
- 102 de Rivas B, López-Fonseca R, Sampedro C, Gutiérrez-Ortiz JI. Catalytic behaviour of thermally aged Ce/Zr mixed oxides for the purification of chlorinated VOC-containing gas streams. *Appl Catal B*, 2009, 90: 545–555
- 103 Gutiérrez-Ortiz JI, de Rivas B, López-Fonseca R, González-Velasco JR. Effect of the presence of *n*-hexane on the catalytic combustion of chlororganics over ceria-zirconia mixed oxides. *Catal Today*, 2005, 107–108: 933–941
- 104 de Rivas B, Gutiérrez-Ortiz JI, López-Fonseca R, González-Velasco JR. Analysis of the simultaneous catalytic combustion of chlorinated aliphatic pollutants and toluene over ceria-zirconia mixed oxides. *Appl Catal A*, 2006, 314: 54–63
- 105 de Rivas B, López-Fonseca R, Gutiérrez-Ortiz MA, Gutiérrez-Ortiz JI. Role of water and other H-rich additives in the catalytic combustion of 1,2-dichloroethane and trichloroethylene. *Chemosphere*, 2009, 75: 1356–1362
- 106 Zhou JM, Zhao L, Huang QQ, Zhou RX, Li XK. Catalytic activity of Y zeolite supported CeO₂ catalysts for deep oxidation of 1,2-dichloroethane (DCE). *Catal Lett*, 2009, 127: 277–284
- 107 Huang QQ, Xue XM, Zhou RX. Decomposition of 1,2-dichloroethane over CeO₂ modified USY zeolite catalysts: Effect of acidity and redox property on the catalytic behavior. *J Hazard Mater*, 2010, 183: 694–700
- 108 Huang QQ, Zuo SF, Zhao B, Zhou RX. Evaluation of USY supported CeO₂ catalysts for catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane. *J Mol Catal A*, 2010, 331: 130–136
- 109 Huang QQ, Xue XM, Zhou RX. Catalytic behavior and stability of CeO₂ or/and CuO modified USY zeolite catalysts for decomposition of chlorinated volatile organic compounds, *J Mol Catal A*, 2011, 344: 74–82
- 110 王幸宜, 戴启广, 郑翊. MCM-41 负载的 La, Ce 和 Pt 催化剂上三氯乙烯的低温催化燃烧. *催化学报*, 2006, 27: 468–470 2006, 27: 468–470

Surface oxygen activation on CeO₂ and its catalytic performances for oxidation reactions

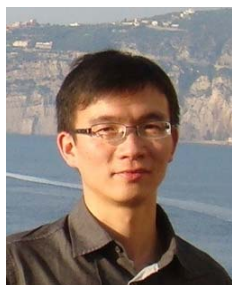
ZHAN WangCheng, GUO Yun, GONG XueQing, GUO YangLong, WANG YanQin, LU GuanZhong*

Key Laboratory for Advanced Materials and Research Institute of Industrial Catalysis, Ministry of Education; East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

*Corresponding author (email: gzhlu@ecust.edu.cn)

Abstract: The research and development of rare earth catalytic materials will greatly promote the high-efficiency use of abundant rare earth elements, such as La and Ce. Based on the excellent oxygen storage/release capacity of CeO₂-based catalytic materials, they have been widely used in many oxidation processes. In this paper, the recent progress of theoretical research on CeO₂-based materials was reviewed, including the oxygen vacancy formation/diffusion on CeO₂, the promoter effect of the carrier CeO₂ and the nature of high oxygen storage properties of cerium zirconium solid solution. Through the discussion of the effect of Ce 4f orbit, special electron structure and structural relaxation on the aspects above-mentioned, the reasons for high oxygen storage performance and high oxidation activity of CeO₂-based catalytic materials have been revealed. Furthermore, the catalytic performances of CeO₂-based catalysts for the catalytic combustion of methane and halogenated hydrocarbons and CO oxidation were reviewed, and the relationship between the redox properties of CeO₂-based catalytic materials and their catalytic activity for these oxidations were discussed. Finally, the problems and development thinking for the CeO₂-based catalysts are put forwarded and outlooked.

Keywords: cerium dioxide, redox properties, catalytic performance, CO catalytic oxidation, methane catalytic combustion, CVOCs catalytic combustion



詹望成, 1981 年生, 博士, 华东理工大学副教授。2002 年在华东理工大学应用化学专业获学士学位, 2008 年在华东理工大学工业催化专业获博士学位, 后留校任教, 2010 年晋升为副教授。主要研究方向为稀土催化新材料, 先后承担了国家 863 项目、国家自然科学基金青年基金、上海市自然科学基金等项目, 以及企业委托开发的横向项目多项, 并作为主要技术骨干参与了国家 973 计划项目(2004CB719500 和 2010CB732300)的研究工作。



卢冠忠, 博士, 华东理工大学教授, 博士生导师, 国家重点学科——工业催化学科负责人, 国家 973 计划项目首席科学家。兼任中国能源学会副理事长、中国稀土学会催化委员会主任、中国化学会催化委员会委员、国家发改委稀土专家委员会成员、中国化工教育学会副理事长等。近年来, 主要从事催化新材料的设计、制备与催化化学的研究, 并开拓相关材料在环境保护和有机化工领域中的应用。在 *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Chem. Commu.*, *Adv. Funct. Mater.*, *Chem. Mater.*, *J. Catal.*, *Green Chem.*, *Appl. Catal.B* 等学术期刊上发表论文 260 多篇。申请中国发明专利 93 项(已授权 31 项), 国际发明专利 2 项。曾获国家科技进步二等奖、上海市技术发明一等奖、上海市科技进步二等奖和中国国际工业博览会创新奖。