



稀土催化材料的制备、结构及催化性能

詹望成, 郭耘, 郭杨龙, 龚学庆, 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: 2012-05-05; 接受日期: 2012-06-05; 网络版发表日期: 2012-07-13

doi: 10.1360/032012-282

摘要 稀土催化材料的研究和发展为 La 和 Ce 等高丰度轻稀土元素的高质、高效利用提供了有效的途径. 稀土元素具有未充满电子的 4f 轨道和镧系收缩等特征, 作为催化剂的活性组分或载体使用时表现出独特的催化性能. 本文从稀土氧化物、稀土复合氧化物、稀土-贵金属催化剂、稀土改性多孔催化材料等稀土催化材料出发, 重点介绍和讨论了稀土的添加对催化剂的结构、活性和稳定性等的影响, 阐述了稀土与过渡金属及氧化物、稀土与贵金属之间的相互作用, 及对催化剂催化性能的影响. 并对稀土催化材料的研究和发展提出了思考和展望.

关键词

稀土氧化物
催化材料
氧化还原性能
酸碱性能
催化性能
催化剂制备

1 引言

稀土由镧系元素(15 个元素)和与其密切相关的两个元素—钪(Sc)和钇(Y)组成, 具有特殊的光、电、磁和催化等特性, 其应用领域已从冶金机械、石油化工、玻璃陶瓷、农业等传统领域拓展到磁性材料、储氢材料、发光材料、催化材料、高温超导材料等功能材料领域. 由于我国稀土矿以轻稀土组分为主(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%), 因此, 随着稀土永磁、冶金、荧光粉等产业的迅速发展, 中、重稀土的用量不断增加, 导致铈和镧等高丰度轻稀土元素的大量积压, 造成了稀土利用的不平衡.

稀土元素具有未充满电子的 4f 轨道和镧系收缩等特征, 作为催化剂的活性组分或载体使用时表现出独特的性能, 如 Ce 的 4f 轨道可以起到电子“储存器”的功能, 有效地储存伴随氧空位形成所产生的自由电子, 而这些高度局域化的表面电子可以很好地促进分子氧的吸附和活化, 从而赋予催化剂良好的储/放氧能力及氧化性能. 又如 La 在分子筛催化剂中的存在可以调节催化剂表面的酸性能, 增强结构的

稳定性, 从而提高催化剂的性能. 因此, 充分发挥 Ce 和 La 等轻稀土元素在催化材料中的作用, 是改善相关催化剂性能, 实现稀土资源的高质、高效利用的最有效的途径之一.

本文将从稀土氧化物、稀土复合氧化物、稀土-贵金属、稀土改性多孔材料等不同种类的稀土催化材料出发, 着重讨论催化材料的组成、结构与催化性能之间的关系, 以及稀土在这些催化材料中所起的作用及作用原理, 从而理解稀土与过渡金属或贵金属之间的相互作用.

2 稀土氧化物

基于 Ce 元素具有 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 的可变价特性, 氧化铈具有良好的储/放氧性能, 在贫氧或还原条件下, CeO_2 表面的一部分 Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} , 并产生氧空位; 而在富氧或氧化条件下, Ce^{3+} 又被氧化为 Ce^{4+} , 即 CeO_{2-x} 又转化成 CeO_2 , 从而实现氧的释放-存储这一循环过程. 基于 CeO_2 的强储/放氧能力, 到目前为止, CeO_2 直接作为催化剂的应用过程主要有 CO 氧化^[1, 2]和氯代烃催化燃烧^[3, 4]等氧化反应. 由于 CeO_2

氧空位具有较好的 NO 吸附和解离能力, 因此 CeO_2 也被用于 NO_x 还原反应过程中^[5, 6].

目前, 具有特殊结构和形貌的 CeO_2 的制备已有大量研究, 包括 CeO_2 纳米线^[7]、纳米薄片^[8, 9]、纳米棒^[10]、纳米立方体^[11]、纳米多面体^[11]、纳米球^[12, 13]、纳米管^[14]以及多级复合结构^[15-19]等(见图 1). 通过提高 CeO_2 的比表面积、降低 CeO_2 的粒径或者暴露更多具有较高活性的晶面, 可以提高 CeO_2 在氧化反应中的活性. 例如, 严纯华和李亚栋等^[20-23]制备了系列具有不同维数或不同形貌特征的纳米 CeO_2 , 这些颗粒大小减小至数个纳米的 CeO_2 对 CO 氧化反应的活性要远高于采用传统方法制备的块状 CeO_2 . 这是由于当颗粒尺寸减小到纳米尺度时, CeO_2 的比表面积和缺陷浓度(如氧空位)显著增加, 从而提高了其 CO 氧化活性^[24, 25]. 更进一步的研究表明, CeO_2 的比表面积

是影响活性晶格氧量的重要参数, 较高的比表面积有利于提高 CO 氧化反应中控速步骤(晶格氧提取)的反应速度, 从而提高 CO 氧化性能^[26]. 除了比表面积和颗粒大小, 纳米 CeO_2 优先暴露晶面对其储/放氧能力和催化氧化活性也有很大的影响. 例如, 与三维 CeO_2 纳米材料相比, 由于表面具有大量的(100)晶面, 使得二维的 CeO_2 纳米片具有更好的储/放氧能力^[27]. 研究还发现, 与(111)晶面相比, (100)、(111)或(001)晶面占主导的表面结构通常具有更高的 CO 氧化活性^[28-30]. 但是, 最近李亚栋等通过比较具有不同氧空位分布和类型的两种 CeO_2 纳米棒, 认为氧空位簇的浓度才是决定其对 CO 氧化反应活性的最主要因素, 而不是 CeO_2 优先暴露的晶面^[31].

与催化 CO 氧化反应一样, CeO_2 的结构和形貌对其在氯代烃催化燃烧反应中的催化性能也有较大的影响. 如图 2 所示, 对于 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 , 在二氯乙烷催化燃烧反应中, 纳米棒的催化燃烧活性要明显高于纳米立方体和八面体^[32]. 其原因是二氯乙烷在 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/放氧能力和结构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.

除了各种结构和形貌的纳米 CeO_2 的制备, 如何提高纳米 CeO_2 的结构稳定性是另一研究难点. 严纯华和 Corma 等分别将 CeO_2 纳米颗粒均匀包埋在介孔 Al_2O_3 和薄层 SiO_2 中, 利用介孔 Al_2O_3 和薄层 SiO_2 的限域效应, 抑制 CeO_2 颗粒的长大, 在保持 CeO_2 原有高储氧性能的同时增强其高温稳定性^[20, 33].

除了 CeO_2 , 其他稀土氧化物在 NO 还原^[34, 35]、甲烷部分氧化^[36, 37]、甲烷氧化偶联^[38]等反应中的催化性能也有研究报道. 对于甲醇还原 NO 的催化反应, La_2O_3 的反应速率为 Al_2O_3 或 ZSM-5 负载金属盐催化剂的 2~5 倍, 活性是 Al_2O_3 或 ZSM-5 负载金属盐催化剂的两个数量级, 显示出很好的催化性能^[35]. 在甲烷氧化偶联反应中, 由于 La_2O_3 和 Nd_2O_3 表面具有较高的碱度以及较多的中强碱性位, 使得这两种氧化物的活性远高于 ZrO_2 和 Nb_2O_5 ^[38].

3 稀土复合氧化物

虽然稀土氧化物对某些化学反应显示出一定的

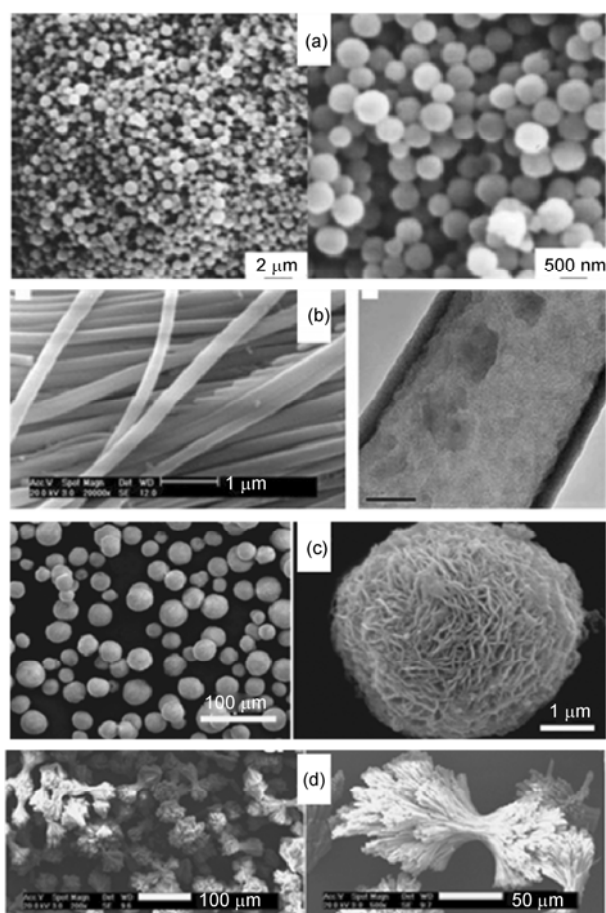


图 1 各种形貌的 CeO_2 的 SEM 照片: (a) 纳米球^[13], (b) 纳米管^[14], (c) 花状^[16], (d) 哑铃状^[17]

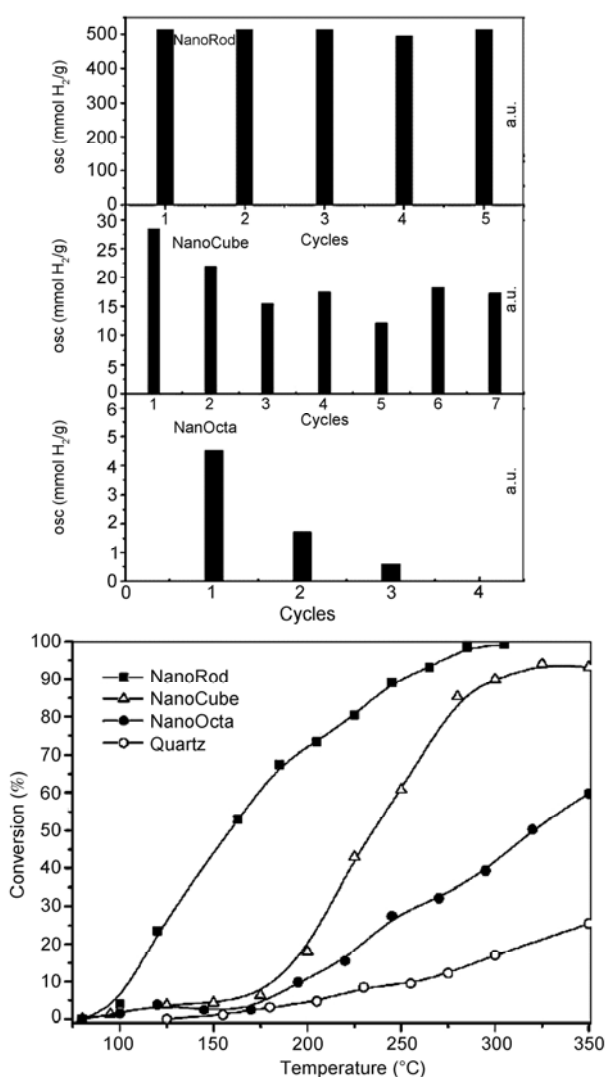


图2 不同形状的纳米 CeO₂ 的储/放氧能力及对二氯乙烷燃烧反应的催化活性(反应条件: 200 mg 催化剂, 空速 15000 h⁻¹, 二氯乙烷 275 ppm)

催化活性, 并可通过纳米化制备减小其颗粒尺寸、增大比表面积或调变表面晶面组成等提高其催化活性, 但还是远低于反应所需的理想状态, 而且稀土氧化物的热稳定性也不能令人满意, 在高温下容易烧结, 从而导致催化活性的下降. 因此, 通过在稀土氧化物中引入其他组分形成固溶体、特定结构(如钙钛矿型和六铝酸盐型)的复合氧化物, 以及将稀土氧化物作为载体负载其他活性组分等来提高它的性能是一个有效的途径, 一直受到研究者的关注. 本节将对铈基固溶体和稀土基钙钛矿型复合氧化物等方面的研究

进行重点介绍.

3.1 铈基固溶体

在 CeO₂ 晶格中引入其他组分形成固溶体是提高 CeO₂ 材料催化性能的有效方法之一, 如果引入的阳离子低于+4, 会导致电荷不平衡, 产生大量的氧空位, 提高体相氧的迁移, 从而使储/放氧能力大大增强; 如果引入的阳离子为+4, 通过改变 CeO₂ 的体相构成, 增强体相氧的迁移和扩散, 改善其氧化还原的动力学行为, 从而提高其储/放氧能力. 因此, 铈基固溶体比单纯的 CeO₂ 具有更好的氧化反应活性, 而且固溶体的高温稳定性也要远优于 CeO₂.

目前, 对 CeO₂ 进行掺杂形成铈基固溶体的元素有 Zr^[39]、Cu^[40]、Mg^[41]、Mn^[42]、Ti^[43]、Fe^[44]、Ni^[45]、Sn^[46]、Pt(Pd, Rh)^[47]、La^[48, 49]、Pr^[50]、Eu^[51]、Hf^[52] 等. 针对掺杂元素的离子半径和价态等性质对 CeO₂ 催化性能的影响做了大量的研究, 但没有形成统一的认识. Balducci 等^[53]通过计算 CeM-O 的还原能(M = Mn²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、Mn³⁺、Sc³⁺、Y³⁺、Gd³⁺ 和 La³⁺), 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^[54]通过计算 CeM-O(M = Si、Ge、Sn 和 Pb)的还原性, 却得到了不同的结果, 认为随着 M 的离子半径增大, 催化剂的还原性减弱. 相反, Reddy 等^[55]发现 Ce_{1-x}M_xO₂ (M = Si, Ti, Zr)的氧化还原性质与 M⁴⁺离子半径并没有直接的联系. 但在研究中发现, M 的离子半径越小, 制备的 Ce_{1-x}M_xO₂ (M = Zr, Hf)对 CO 氧化的催化活性越高^[39]. Luo 等^[56]认为在 Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (Gd、Zr、La、Sm、Y、Lu 或 Pr)中存在氧空位缺陷和 MO₈ 类型的复合缺陷等两种缺陷位, 分别与 M 的离子价态和离子半径有关. 除了掺杂金属离子的价态和半径之外, 最近 Chen 等^[57]发现 Ce_{1-x}M_xO₂ (M = Fe, Ru, Os, Sm, Pu)氧空位形成能与 M-O 键强和结构弛豫程度有关(如图 3 所示), 进而影响 Ce_{1-x}M_xO₂ 的储氧性能. 这与我们先前建立的以成键强度和结构弛豫程度为手段来理解和定量分析 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1)氧空位形成能的理论模型相一致^[58]. 我们通过研究 M(Cu、Ti、Zr 或 Tb)掺杂 CeO₂ 对 CO 氧化反应的催化活性, 发现催化剂对 CO 氧化反应的催化活性与 M 的 Pauling 电负性(χ_P)呈线性关系, 且 M 的 χ_P 是通过调变 CeM-O 上活性晶格氧的量来影响催化剂对 CO 氧化的催化性能. M 的 χ_P 越大, CeM-O 中活性晶格

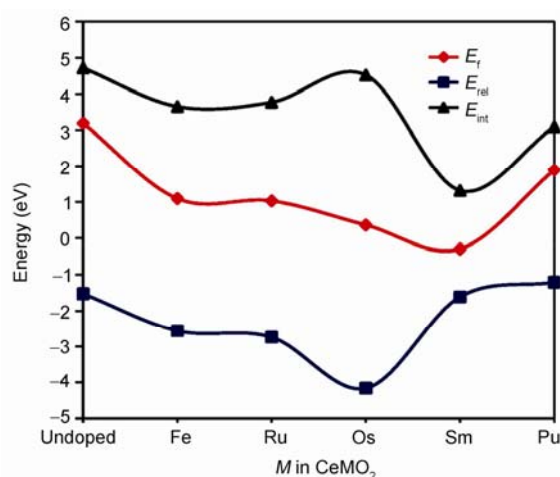


图3 掺杂金属对 $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 的氧空位形成能(E_f)、键能(E_{int})和结构弛豫能(E_{rel})的影响

氧量越多,对CO氧化反应的催化活性就越高^[59]。综上所述,虽然在掺杂元素的离子半径、价态、M-O键强等性质与 $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ 的储氧和氧化性能之间的关联做了大量的研究工作,但目前提出的理论模型的通用性仍还有待考证,需要做进一步的深入研究。

在铈基固溶体中,由于在汽车尾气净化三效催化剂^[60]、CO氧化^[61]、碳烟燃烧^[62]、固体氧化物燃料电池^[63, 64]等众多过程中的广泛应用,使得铈锆固溶体的研究最受关注,其中铈/锆摩尔比、固溶体的结构、掺杂离子的性能等是影响铈锆固溶体储/放氧性能及催化活性的关键因素。

虽然 CeO_2 具有高的储氧能力,但其体相氧的迁移速率太慢,在反应过程中并不能有效地提供体相氧,使得 CeO_2 自身的供氧能力较低,通常仅为 $0.0024 \text{ mol-O}_2/\text{mol-Ce}$ 。随着Zr的引入,储/放氧效率得到明显提高,且铈锆固溶体($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$)的储/放氧性能与 Ce/Zr 摩尔比紧密相关,当 $x = 0.5$ 时($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$)储放氧效率达到最大值,可提高两个数量级,达到 $0.23 \text{ mol-O}_2/\text{mol-Ce}$ ^[64]。当 Ce/Zr 摩尔比低于1时,随着Zr含量的增加,氧化物会从立方相转变成四方相和单斜相,导致铈锆固溶体的储/放氧效率降低。为了从本质上解释 Ce/Zr 摩尔比对铈锆固溶体储放氧性能的影响,我们采用密度泛函理论的计算方法系统研究了 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) 的氧空位形成能,发现在 Ce/Zr 摩尔比为1时的铈锆固溶体具有最低的氧空穴形成能,并提出了以形

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,结果如图4所示^[58]。

铈锆固溶体优异的催化性能取决于良好的储/放氧能力及高热稳定性,而这些性能又与其结构密切相关^[65-67]。高比表面积和单一的物相结构是铈锆固溶体获得高性能的基本条件,虽然比表面积对总的储氧能力没有影响,但是会影响其储/放氧速率,因此高的比表面积有利于提高储/放氧能力^[60, 68, 69]。此外,晶化程度、亚晶格变形、原子的排列规则等也对其性能具有较大的影响,其中晶化程度如果过高会使氧交换能力受到限制,而亚晶格变形则会增加阴离子的移动性,从而提高其储放氧能力^[70, 71]。原子排列规则对储放氧能力的影响可以用图5进行说明^[64]。

从图5可以看到, R-CZ55 的储/放氧能力总是高于其他两种样品,这是因为在 R-CZ55 中 Ce 原子和 Zr 原子的规则排列所致。由于 Zr^{4+} 的半径小于 Ce^{4+} 半径,因而 Zr^{4+} 的存在使得 CeO_2 晶格的膨胀更加容易,所以被 Zr^{4+} 包围的 Ce^{4+} 更容易在不同价态之间进行变换,从而提高储/放氧性能。在规则排列的条件下,每个 Ce^{4+} 的周围都有 Zr^{4+} , 所以其储/放氧能力均能得到提高,否则有些 Ce^{4+} 因周围无 Zr^{4+} 而使储/放氧能力受到限制。

由于 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的离子半径存在差异(Ce^{4+} 为 0.097 nm , Ce^{3+} 为 0.114 nm),使得铈锆固溶体的储/放

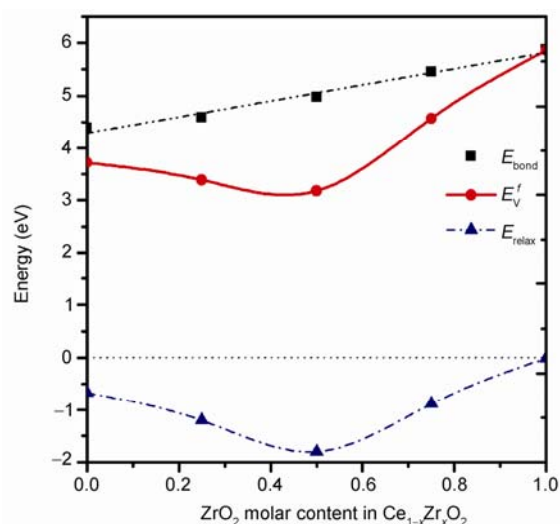


图4 铈锆固溶体中 ZrO_2 摩尔含量对其空位形成能(红色)、键能(蓝色)及结构弛豫能(黑色)的影响

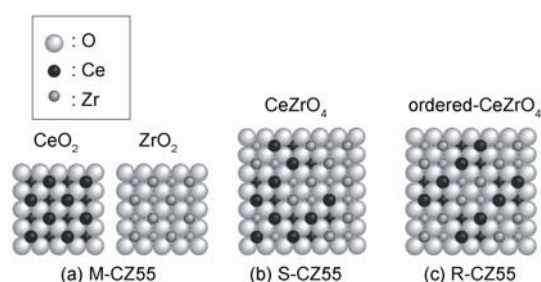


图 5 不同方法制备的 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物($\text{Ce}:\text{Zr} = 1$)的原子配位示意图, 垂直于(100)面方向: (a) 沉淀法制备, 700 °C 焙烧, Ce-Zr 固溶体、 CeO_2 和 ZrO_2 共存; (b) 在乙醇中搅拌研磨制备, 形成 Ce-Zr 固溶体单相; (c) M-CZ55 先后经 1200 °C 下 CO 还原和 500 °C 下空气焙烧, 形成规则排列的 k 相 Ce-Zr 固溶体

氧过程常伴随着体积的收缩和膨胀, 而空间上的膨胀会阻碍还原过程的进行和导致铈锆固溶体的分相, 从而降低铈锆固溶体的储/放氧性能. 因此, 在铈锆固溶体中引入 Al_2O_3 和 SiO_2 等半径比较小的粒子, 可有效缓解空间膨胀, 使还原过程更容易进行, 从而进一步提高铈锆固溶体的储/放氧能力^[72]. Sugiura 等^[64]认为, Al_2O_3 的引入对提高铈锆固溶体的高温稳定性是源于迁移势垒, 即引入的 Al_2O_3 能在铈锆固溶体颗粒之间形成扩散阻挡层, 从而抑制其在高温下的长大, 提高铈锆固溶体的高温稳定性(如图 6 所示). 另一方面, 当低于 4 价的阳离子进入到 CeO_2 晶格中时, 为了保持电中性会产生大量的氧空穴, 从而大大提高储放氧能力. 因此, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等碱土金属以及三价稀土离子的引入可进一步改善铈锆固溶体的性能. 如 Ca 的引入可明显减小铈锆氧化物的颗粒度, 强烈影响 Ce 与 O 的相互作用. 当引入适量的 Ca 时可提高表面氧的活性, 如果 Ca 的加入量过多时, 结构均匀性变差, 在表面会形成 CeCa 碳酸盐物相, 使 O 的活性受到抑制^[73]. 我们的研究也发现, 适量 Ca 的引入能够提高 CeO_2 - NiO (CeO_2 - CuO) 固溶体的比表面积, 减小晶粒尺寸, 促进氧空位的形成, 从而提高对甲烷燃烧反应的催化活性. 当过量的 Ca 添加时会使催化剂在反应过程中, 在表面形成较多数量的碳酸钙, 导致催化剂快速失活^[74, 75]. 同样, 如果在铈锆固溶体中引入 Fe (Co 、 Ni 、 Mn 和 Cr)^[76]、 Cu ^[77]、 $\text{Y}(\text{La})$ ^[78, 79]、 Bi ^[80] 元素也能提高铈锆固溶体中氧的流动性和储/放氧性能. 通过比较 Y^{3+} 、 La^{3+} 和 Ga^{3+} 三种相同价态的离子引入到 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 中对其储放氧性能的影响,

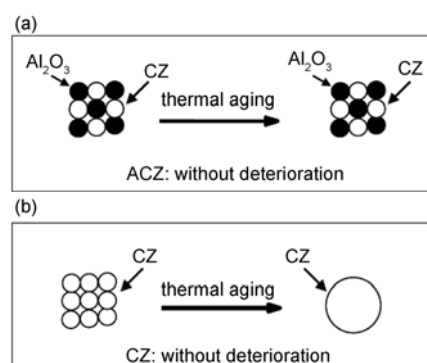


图 6 迁移势垒示意图: (a) ACZ: Al_2O_3 均匀分散在铈锆固溶体(CZ)中, 可抑制 CZ 及自身的颗粒长大; (b) CZ: 铈锆固溶体, 热处理时颗粒容易长大, 活性下降

发现离子半径越接近于 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 的临界半径的离子, 提高 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 的低温还原能力的效果越好^[81].

3.2 稀土基钙钛矿复合氧化物

稀土基钙钛矿型复合氧化物是催化反应中常用的催化剂, 广泛应用于汽车尾气净化^[82-84]、 NO_x 消除^[85]、挥发性有机化合物催化燃烧、加氢、光催化、电催化等众多过程和化学传感器中^[86]. 在典型的稀土基钙钛矿复合氧化物中, La 、 Pr 、 Nd 和 Gd 等稀土元素占据 A 位, Mn 、 Co 等过渡金属元素占据 B 位, 其中 LaMO_3 ($\text{M} = \text{Co}$ 或 Mn) 在催化氧化反应中的研究最为广泛, 包括用 Eu^{2+} ^[87]、 Sr^{2+} ^[88]、 Ce^{4+} ^[89, 90]、 K^{+} ^[91] 对 A 位的 La^{3+} 进行取代, 以及 Fe^{3+} ^[92] 和 $\text{Ni}^{[93]}$ 对 B 位进行取代. 通常, 低价态的金属离子取代 A 位, 会形成氧空位及低于化学计量比的钙钛矿 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 除外, 因为 Sr 对其进行 A 位取代会导致氧过量并形成阳离子空位); 高价态的金属离子取代 A 位, 将形成 A 空位. B 位取代可以形成非化学计量比的钙钛矿. 影响稀土基钙钛矿复合氧化物催化性能最关键的两个因素是氧的流动性和 B 位离子的价态(即氧化-还原性能), 通过 A 位或 B 位取代所产生的氧空位或晶格空隙有利于提高钙钛矿氧的流动性, 同时可很好地调变 B 位离子的价态, 从而提高其对氧化反应的催化活性.

除了 A 位和 B 位的元素组成, 稀土基钙钛矿复合氧化物的组织性质对其性能也有较大的影响, 尤其是比表面积. 研究发现, 在不同温度下焙烧制备的稀土基钙钛矿复合氧化物, 对甲烷氧化的催化活性

与其比表面积具有较好的线性关系^[94, 95]. 由于钙钛矿结构通常需要在高温下焙烧合成, 导致其比表面积普遍较低($\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$), 因此许多研究者致力于设计新的制备方法来合成具有高比表面积的稀土基钙钛矿复合氧化物, 以提高这类催化剂的催化活性, 这些方法包括自燃烧法^[96]、高能球磨法^[97, 98]以及最近报道的硬模板法^[99, 100]. Szabo 等^[97]采用球磨法制备了多种稀土基钙钛矿复合氧化物, 由于反应温度较低, 因此合成的催化剂具有较大的比表面积, 最高可达 $47.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Li 等^[101]采用水热-热分解两步法制备了中空球体形貌的 LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Tb}$), 由于在外壳中存在大量的孔, 使得该 LnFeO_3 钙钛矿复合氧化物具有较大的比表面积, 因此对 CO 还原 NO 反应的催化活性远高于采用 Pechini 法制备的 LnFeO_3 纳米颗粒(图 7 所示).

提高稀土基钙钛矿复合氧化物比表面积的另一方法是将负载在具有高比表面积的载体上(如 Al_2O_3)或者分散在介孔 SiO_2 孔道内^[102, 103]. 采用 Al_2O_3 作为载体时, 某些稀土基钙钛矿复合氧化物在高温下容易和氧化铝反应形成铝酸盐, 导致催化剂

活性下降^[104]. 因此, 采用 Al_2O_3 为载体来提高稀土基钙钛矿复合氧化物的比表面积时, 需要抑制活性相与载体之间发生相互作用. 通过掺入 La 可以抑制 Al 在钙钛矿晶格中的迁移, 但不能有效抑制活性相与载体之间发生反应^[105]. 如果采用具有尖晶石结构的 NiAl_2O_4 替代 Al_2O_3 为载体时, 可很好地抑制载体与活性相之间的相互作用, 合成出具有较高比表面积的稀土基钙钛矿复合氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ ^[106]. 当利用介孔 SiO_2 对稀土基钙钛矿复合氧化物进行分散时, 需要选择具有较大孔径尺寸的介孔 SiO_2 , 以避免孔道被堵塞^[107].

也有的研究者认为, 比表面积并不是影响稀土基钙钛矿复合氧化物催化活性的决定因素, 相反, 表面结构、形态、粒度等性质是决定其催化性能的关键因素. 例如, $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ 的比表面积超过 $10\sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ 时, 进一步增加其比表面积, 对甲烷燃烧反应的表观动力学常数并没有变化^[108]. 采用水热法或共沉淀法制备的 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ 纳米立方体或纳米颗粒, 虽然前者的比表面积($7.1 \text{ m}^2/\text{g}$)仅为后者的一半($15.8 \text{ m}^2/\text{g}$), 但纳米立方体具有较好的晶体几何结构和较小程度的 Jahn-Teller 畸变, 使得纳米立方体对 CO 氧化和甲烷氧化反应的催化活性要高于纳米颗粒^[109].

4 稀土-贵金属催化剂

与稀土氧化物和稀土复合氧化物等非贵金属催化剂相比, 贵金属催化剂在反应中通常具有更高的催化活性, 尤其是在 CO 氧化^[110-115]、甲烷催化燃烧^[116, 117]、易挥发性有机化合物催化燃烧(VOCs)^[118, 119]等氧化反应中. 在上述贵金属氧化催化剂中, 无论是作为载体还是助催化剂, 稀土的添加可以提高贵金属催化剂的活性或稳定性^[120-122]. 例如, 对于浸渍法制备的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Pd/CeO_2 催化剂, 由于在 Pd-Ce 界面上产生了氧空位, 促进了 O_2 在 Pd-Ce 界面上的活化, 使得 Pd/CeO_2 催化剂上 CO 氧化反应的起始温度比 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上低 130°C (原料气 $1\% \text{ CO} + 0.5\% \text{ O}_2 + 98.5\% \text{ N}_2$, 空速 30000 h^{-1})^[123]. 如果在 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中添加 Ce, 由于 CeO_2 可以提供可移动的晶格氧, 可使 Pd 以活性相 PdO 存在, 从而可提高 Pd 催化剂的活性和热稳定性^[124]. 对于 CO 氧化催化剂, 研究发现 Rh/CeO_2 在 CO 氧化反应中的反应活

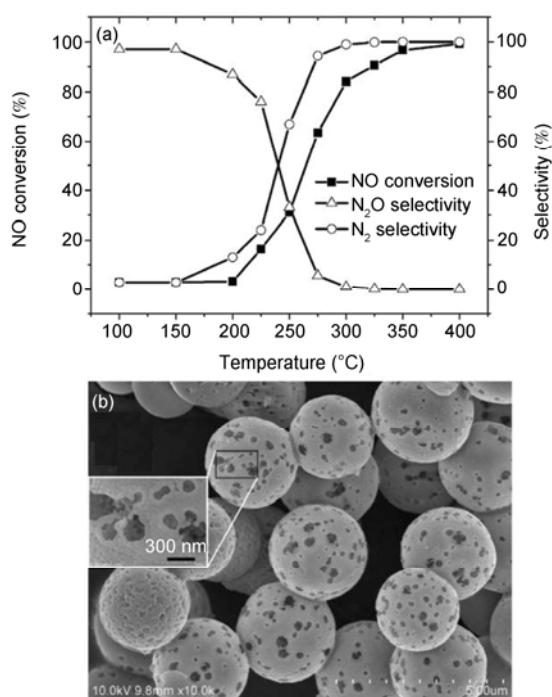


图 7 LaFeO_3 中空球体对 NO+CO 反应的催化活性(a)和 FESEM 图(b). (反应条件: NO-CO-He 体积比为 5:10:85, 50 mg 催化剂, 空速 24000 h^{-1})

化能(13 kcal/mol)仅为 Rh/Al₂O₃ 活化能(28 kcal/mol)的一半^[125]. 除了改善催化剂的活性和稳定性之外, 稀土在贵金属催化剂中的存在还能: (1)提高贵金属的分散度及在氧化气氛下的稳定性^[126~129], 如 CeO₂ 表面的氧空位具有较强的 Au 吸附能力, 可作为 Au 颗粒在其表面成核的活性位, 促使 Au 以较小的团簇高度分散在载体上^[130~132]; (2)提高催化剂抗硫中毒和抗积碳的能力, 延长催化剂寿命^[133]; (3)增强氧化/还原气氛快速交替变换条件下催化剂的适应性^[134].

与其他负载型催化剂一样, 对于稀土(复合)氧化物负载的贵金属催化剂, 载体的性质、载体与贵金属之间的相互作用是影响其催化氧化活性的关键因素. 采用 CeO₂ 或铈基复合氧化物为载体时, 催化剂的高催化氧化活性主要是源于载体良好的储/放氧性能, 即在氧化反应过程中载体体相中的 O 可迁移到表面或载体-贵金属的界面, 促进氧化反应的进行^[135~138]. 如果对 CeO₂ 载体进行掺杂改性, 可以进一步提高其储/放氧性能进而提高贵金属催化剂的活性^[139~141]. 当 CeO₂ 载体组成完全相同时, 载体的比表面积、颗粒大小和晶面等结构性性质往往对其负载的贵金属催化剂的催化氧化活性具有很大的影响. 例如, 当 CeO₂ 的粒径从 16 减小到 4 nm 时, 比表面积可从 70 增加到 180 m² g⁻¹, 在原料气为 CO:Air:He (摩尔比) = 0.2:19.8:80 和 5 °C 反应温度下, Au/CeO₂ 对 CO 氧化反应的催化活性可增加两个数量级^[142]. 这是由于 O₂ 吸附在不同晶粒上和性质不同的表面时会形成不同的氧物种(如图 8): O₂ 吸附在 CeO₂ 纳米晶(4~5 nm)上时以超氧和过氧物种形式存在, 而吸附在沉淀法制备的 CeO₂ 上(16~20 nm)时 O₂ 以 O₂^{δ-} (0 < δ < 1) 和分子氧形式存在, 导致 Au/纳米晶 CeO₂ 催化剂的 CO 氧化反应活性要远高于沉淀法制备的 Au/CeO₂ 催化剂^[143, 144].

除了颗粒大小, CeO₂ 载体的不同暴露晶面也是影响贵金属/CeO₂ 催化剂活性的重要因素. 研究发现, 相对于 CeO₂(100)和(111)等低指数晶面, 高指数晶面和具有较多氧空位的表面释放氧的能力较强, 导致不同晶面组成的 CeO₂ 载体负载 Rh 催化剂的催化氧化活性存在较大差异^[138]. 对于 Au/纳米 CeO₂ 催化剂, CeO₂ 不同晶面对稳定和活化 Au 的作用也存在较大差异, 与 CeO₂ 纳米立方体和纳米多面体相比, CeO₂ 纳米棒具有丰富的(110)和(100)晶面, 从而具有最强的稳定和活化 Au 的能力, 因此对水煤气变换反应具

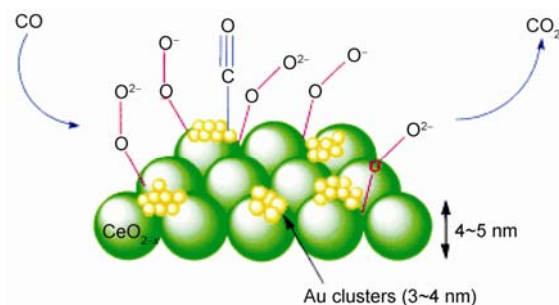


图 8 在纳米晶 CeO₂ 上 CO 氧化反应示意图: CO 吸附在 Au 原子上, CeO₂ 纳米晶载体提供 O₂⁻ 和 O₂²⁻ 氧物种, 生成 CO₂

有很高的催化活性^[11].

另一方面, 大量的研究表明稀土(复合)氧化物载体和贵金属之间的相互作用是影响稀土-贵金属催化剂性能的重要因素^[145, 146]. 对于 CeO₂ 负载的 Rh、Pt 和 Pd 等贵金属催化剂, 由于载体和贵金属之间存在相互作用, 使得在一定还原条件下贵金属晶粒在 CeO₂ 载体上的生长与载体晶面取向具有很好的一致性. 由于不同贵金属与 CeO₂ 之间的相互作用程度不同, 导致 CeO₂ 负载贵金属催化剂经过高温还原后 Rh、Pt 和 Pd 等贵金属晶粒在 CeO₂ 载体上存在的状态明显不同^[145]. 通过对 Al₂O₃、MgO、SiO₂、TiO₂、ZnO、ZrO₂ 和 CeO₂ 等不同载体上负载 Pd 催化剂的研究, 发现前三种载体与 Pd 之间不存在相互作用, 其 Pd 3d_{5/2} 结合能与块状的 PdO 相一致. 当采用 CeO₂ 为载体时, 由于载体与 Pd 之间的强相互作用, 使得 Pd 3d_{5/2} 结合能从 336.1 上升至 337.4 eV, 而且 CeO₂ 可以迁移到 Pd 表面覆盖部分 Pd 活性位, 导致对氧化偶联反应的催化活性下降^[147].

最近, Vayssilov 等^[148]采用 DFT+U 对 Pt₈ 金属簇与 Ce₂₁O₄₂ 和 Ce₄₀O₈₀ 之间的相互作用进行了理论计算研究, 结果表明, 与 Pt 金属簇的相互作用会影响 CeO₂ 氧空位的形成能, 如 Ce₂₁O₄₂ 氧空位的形成能可从 1.67 降到 1.23 eV, 而 Ce₄₀O₈₀ 氧空位的形成能反而从 0.80 增加 1.08 eV. 同时, 载体与贵金属之间的相互作用对贵金属催化剂的使用寿命产生影响. 对于 Pt/CeZrY 复合氧化物催化剂, 由于 Pt 与载体之间的强相互作用, 在氧化-还原-氧化过程中会可逆地发生贵金属的烧结和再分散, 从而延长催化剂的使用寿命, 机理如图 9 所示. 相反, 由于 Pt 与 Al₂O₃ 载体之间的弱相互作用, 烧结的 Pt 颗粒无法进行再分散, 导致活性急剧下降^[134].

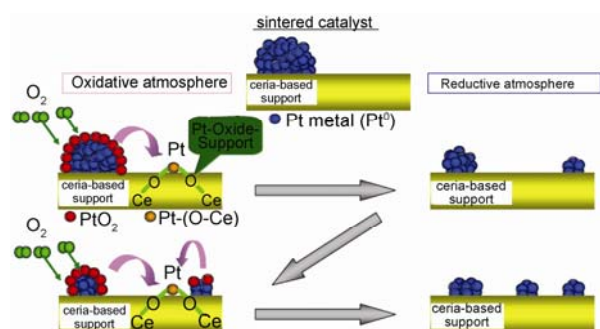


图9 Pt在CeZrY载体上的再分散机理示意图

目前,描述稀土(复合)氧化物载体和贵金属之间的相互作用主要有两种模型:氧空位模型和电子相互作用模型.氧空位模型认为贵金属主要与氧化物载体表面的氧空位发生相互作用,贵金属占据了氧化物载体表面的氧空位,因此,活性中心的最终性能将与氧化物载体的结构致密性密切相关.对于萤石结构的氧化物载体,其紧密堆积的阳离子对贵金属的迁移产生较大的壁垒,阻止贵金属向体相迁移,因此载体与贵金属的相互作用主要限于贵金属离子占据在表面氧空位,而使其在载体表面高度分散,从而提高了催化剂的活性和高温稳定性.对于金红石结构的氧化物载体,由于阳离子亚晶格的堆积比较松散,使得贵金属在还原过程中可迁移到载体体相的氧空位中并被包埋,而在氧化过程中重新迁移回到载体表面^[126, 149].电子相互作用模型认为载体与贵金属之间的相互作用主要体现在两者之间存在电子转移,降低了载体氧空位的形成能,提高了晶格氧的流动性,使氧空位数增加,从而提高催化剂的催化氧化活性^[148, 150].也有报道,在Pt/ReO₂ (Re为稀土)催化剂表面会形成Pt-O-Re键,抑制了载体表面Pt的流动,从而提高了在氧化气氛下Pt的高温稳定性^[127, 133].

虽然贵金属催化剂具有较高的催化活性,但与氧化物和复合氧化物催化剂相比,高温稳定性较差,尤其在氧化气氛中进行高温反应时催化剂的活性会急剧降低,这主要与载体比表面积的减少和贵金属组分的烧结等有关.为了提高稀土(复合)氧化物负载贵金属催化剂的高温稳定性,必须要提高载体的热稳定性和抑制贵金属的烧结.在提高载体的热稳定性方面,可以通过调变载体的组成和制备方法来实现,如第3节中所述,以CeO₂为代表的稀土氧化物自

身的热稳定性较差,通过Zr、La、Y、Ga等的掺杂可显著提高载体的热稳定性,同时还有利于提高催化剂的活性.在控制高温下贵金属的烧结及颗粒长大方面,严纯华等^[151]利用SiO₂对Pt/CeO₂的包覆,抑制Pt/CeO₂在高温焙烧过程中的团聚,然后除去SiO₂壳层制得了单个CeO₂纳米晶负载数个Pd纳米粒子的Pt/CeO₂催化剂(如图10所示),在空气中450℃焙烧4h后CeO₂载体颗粒和Pt颗粒都没有明显长大,保持了原有的CeO₂/Pd界面和高的催化活性,显示出很好的热稳定性.另一种方法是在制备过程中直接将贵金属掺入到稀土复合氧化物晶格中形成Ce_{0.66}Zr_{0.32}Pt_{0.02}O₂固溶体,与传统浸渍法制备的Pt/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂催化剂相比,两种催化剂中Pt和Ce的协同作用完全不同,前者更有利于提高钨钨固溶体中氧的流动性和在高温时金属态Pt的稳定性^[129].同样,也可以将Pd引入到LaFe_xCo_{1-x}钙钛矿的B位,当催化剂在氧化-还原气氛间交替循环时,Pd能可逆地进入和迁出钙钛矿晶格,抑制了金属Pd颗粒的生长,从而使催化剂在长时间使用和老化过程中能够保持高的催化活性^[152].

5 稀土改性多孔材料

目前,多孔材料在催化、离子交换和分离等过程中已有广泛的研究和应用,对于其结构、组成和形貌的控制、稳定性的提高、应用领域的拓展等方面有大量的文献.但对于稀土改性硅基(或铝基)微孔和介孔分子筛、稀土改性黏土材料等在催化方面的应用研究还不是很多.利用稀土对硅基多孔材料进行修饰,可

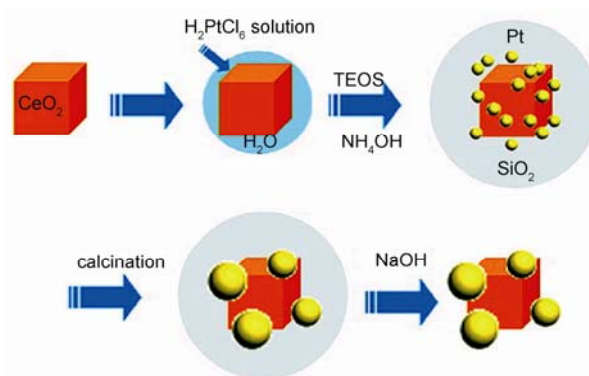


图10 Pt/CeO₂@SiO₂纳米球和Pt/CeO₂纳米复合材料的合成过程示意图

以起到如下作用: (1)调节分子筛的酸中心数目、酸强度分布; (2)产生电子缺陷, 形成氧化还原活性中心; (3)提高分子筛的水热稳定性.

5.1 稀土改性微孔分子筛

早在 20 世纪 60 年代, 稀土-Y 分子筛(ReY)代替无定形硅铝酸盐作为催化裂化催化剂, 使汽油产率增加了 10%以上, 被誉为“炼油工业的技术革命”, 至今仍然占据重要的地位. 稀土离子的引入不仅显著增强了 Y 型分子筛的结构稳定性, 而且调变了分子筛的酸性, 从而提高了 ReY 分子筛对催化裂化反应的催化性能^[153-155]. 但是, 传统的 FCC 汽油具有烯烃含量高(40%~45%, 甚至可达到 65%)的特点, 不符合当前世界燃料清洁化的发展要求. 相对于 Y 和 β 分子筛, ZSM-5 分子筛的孔径较小, 对 FCC 汽油具有很好的裂化选择性, 能够使汽油中的烯烃选择性地裂化为 C3 和 C4 烯烃, 从而达到在降低 FCC 汽油烯烃含量的同时增产丙烯^[156]. 如果采用稀土元素对 ZSM-5 分子筛进行改性, 可有效调节 ZSM-5 分子筛表面的酸量和酸强度, 从而进一步调整产物的选择性^[157-159]. 例如, 邵潜等人的研究发现, 采用稀土改性可增加 ZSM-5 型分子筛的强酸量, 从而提高 FCC 汽油催化裂解反应中烯烃的转化率和丙烯的选择性, 在 550 °C、常压、加入水蒸气条件下, 烯烃的转化率为 74.3%, 裂解汽油烯烃质量分数为 18.2%, 丙烯选择性达 45.9%^[160]. 同样, 与未改性的 ZSM-5 涂覆于整体式载体上所制备的催化剂相比, 稀土改性 ZSM-5 分子筛为活性组分的整体式催化剂, 可显著提高石脑油催化裂解过程中烯烃的转化率和丙烯的选择性, 在石脑油中烯烃总量减少 15%的同时, 丙烯的得率提高至 31%左右^[161].

除了传统的催化裂化应用领域, 稀土改性微孔分子筛在乙醇脱水制乙烯^[162]、乳酸脱水制丙烯酸^[163]、甲烷活化及碳链增长^[164]、正丁烷直接转化制异丁烯^[165]、1-丁烯的双键位置异构化^[166]、甲苯酰基化^[167]等反应中的应用也有不少的报道, 其高活性几乎都与稀土对于分子筛酸性质的调节作用有关.

我们研究了稀土-微孔分子筛催化剂对烷烃选择性氧化^[168, 169]和氯代烃催化燃烧^[170, 171]反应的催化性能, 取得了很好的结果. 我们制备了 Re/AlPO-5(Re = Ce、Sm、Dy、Y、La、Gd)分子筛催化剂, 用于无溶剂环己烷催化氧化反应. 当用 Ce/AlPO-5 为催化剂时,

0.5 MPa O₂, 140 °C 和无溶剂条件下反应 4 h, 环己烷转化率可达 13.5%, 环己酮和环己醇总选择性可达 92%^[168], 且使用 4 次后催化活性几乎没有变化; 当使用 Gd(60)/AlPO-5(Al/Gd = 60)为催化剂时, 在 1 MPa O₂、150 °C 和无溶剂条件下反应 4 h, 环己烷转化率可达 12.2%, 环己酮和环己醇总选择性可达 92%^[169]. 以上的结果展示了稀土元素不仅可以用作性能优异的助催化剂, 也可以用作主催化剂组分.

5.2 稀土改性介孔分子筛

与微孔分子筛相比, 介孔分子筛具有连续可调的孔径和较高的表面积, 结构上的特性使得其作为催化材料使用时对大分子参与的催化反应表现出较好适应性. 本节重点叙述稀土改性对硅基介孔材料催化性能的影响, 而有关稀土改性对硅基介孔材料和 TiO₂ 等发光性能和光催化性能的影响不在此赘述.

纯硅介孔分子筛的孔壁为无定型, 水热稳定性较差, 且硅氧四面体为电荷平衡体系, 骨架中缺少晶格缺陷, 导致介孔分子筛缺少表面酸性位及氧化还原活性位. 因此, 在实际应用过程中需要对硅基介孔分子筛进行功能化制备, 赋予其催化功能, 制备方法包括对其进行杂原子取代、表面嫁接和作为载体负载活性组分等. 采用浸渍法将稀土氧化物直接负载到介孔分子筛表面是最简易的制备方法, 由于硅基介孔材料具有较大的比表面积, 因此稀土氧化物在介孔材料中具有较好的分散性^[172], 但是在反应过程中稀土氧化物易流失, 导致其催化活性较低. 在嫁接法制备时, 通过稀土金属配合物与介孔分子筛表面的 -OH 或者经过修饰的介孔分子筛表面反应, 以点对点的方式将稀土物种(活性组分)嫁接到介孔分子筛表面, 因此具有较高的活性组分分散度和稳定性. Anwender 等利用 Re[N(SiHMe₂)₂]₃(THF)₂ 与表面 -OH 反应将其嫁接在 MCM-41 表面, 再利用 N(SiHMe₂)₂ 基团与各种手性配体进行交换反应, 最终制得了 MCM-41 表面嫁接具有手性催化中心的金属有机配合物催化剂, 制备过程如图 11 所示.

由于在嫁接手性活性中心的同时, 表面通过硅烷化提高了 MCM-41 表面的疏水性, 从而使得该催化剂对二烯和苯甲醛之间的 Diels-Alder 环加成反应具有很高的转化率和选择性^[173]. Zhou 等^[174]利用嫁接在 SBA-15 表面的 γ -氨丙基三甲氧基硅烷与多金属氧酸盐 K₁₁[Re(PW₁₁O₃₉)₂]反应制得催化剂, 由于多金属

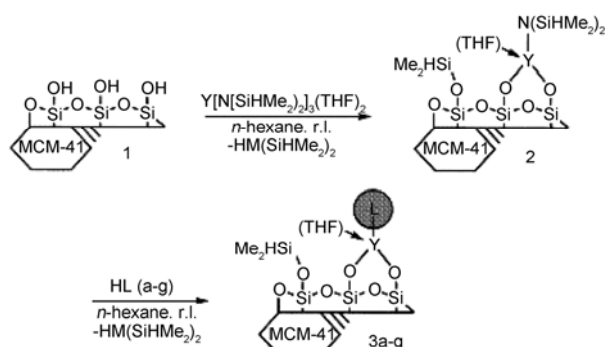


图 11 MCM-41 表面嫁接稀土金属有机配合物的制备过程示意图: 首先将钪基硅基氨基化合物嫁接到 MCM-41 表面, 同时进行表面硅烷化处理, 随后进行配体交换, 并释放出硅基氨基化合物

氧酸盐和氨基之间的相互作用, 使得该催化剂在双氧水氧化环己烯反应中表现出很好的催化活性和稳定性. 由于表面嫁接法对介孔分子筛的孔径和孔容影响较大, 通常采用具有更大孔径的介孔分子筛作为基体, 且分子筛表面 $-OH$ 数量对稀土金属的引入量具有决定性的影响, 因此在制备介孔分子筛过程中需要尽量保留其表面的 $-OH$.

杂原子取代是在介孔结构形成过程中直接引入稀土离子, 使得在制备得到的材料中含有适量稀土离子取代 Si 离子存在于介孔分子筛的骨架中. 稀土离子的取代会形成 Si 骨架电荷或增加缺陷位, 使分子筛表面产生酸性中心或氧化还原中心. Araujo 等^[175]的研究发现, 稀土 Ce 和 La 的取代可大大提高 MCM-41 表面的酸性, 且 Ce -MCM-41 的表面酸性要强于 La -MCM-41. 我们的研究表明, 稀土 Ce 和 La 的取代可显著提高 MCM-41 或 MCM-48 介孔分子筛的氧化还原能力, 在环己烷氧化^[176]、苯乙烯氧化^[177, 178]以及三氯乙烯催化燃烧^[179]等反应中表现出较好的活性. 例如, 采用水热法合成的各种稀土取代的 Ln -MCM-48 催化剂, 在苯乙烯氧化反应中都表现出一定的催化活性, 其中 La -MCM-48 具有最高的催化氧化性能, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h , 苯乙烯转化率达 17.9% , 苯甲醛和环氧苯乙烷的选择性分别为 74.2% 和 23.4% ^[177]. 而且, 通过调节该反应体系的 pH 值, 可大大提高反应活性和调整反应产物的分布. 如图 12 所示, 如果将反应体系的 pH 值从 5.5 增加到 11.5 时, 苯乙烯转化率可以从 17.9% 提高到 54.5% , 同时环氧苯乙烷选择性从 23.4% 增加到 96.6% ^[178].

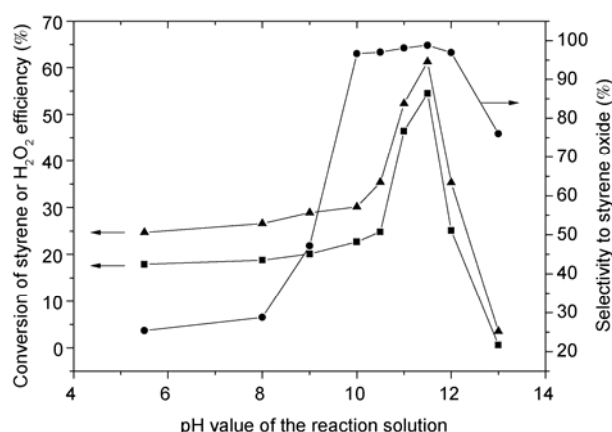


图 12 反应体系的 pH 值对 La -MCM-48 催化苯乙烯氧化反应活性的影响: $\blacksquare$, 苯乙烯转化率; $\bullet$, 环氧苯乙烷的选择性; $\blacktriangle$, 双氧水有效利用率. (反应条件: 催化剂 100 mg , 反应混合物为苯乙烯 5 mmol /双氧水 5 mmol /乙腈 4.5 mL /二甲基甲酰胺 0.5 mL , $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h)

与采用浸渍法制备的介孔分子筛负载稀土氧化物催化剂相比, 水热法可使少量 Ce 以四配位 Ce^{4+} 存在于 Ce -MCM-41 介孔分子筛骨架中, 导致其活性远高于采用浸渍和交换法制备的 Ce -Ex-MCM-41 和 Ce -Im-MCM-41 催化剂^[180]. 为了控制稀土离子进入分子筛骨架的量, 对制备条件和制备方法也有一些研究报道. 通常介孔材料的合成是在碱性条件下进行的, 在碱性条件下金属离子容易转变成高度聚物种(如沉淀物), 使得其不易与硅羟基结合形成独立的四配位物种, 因此在碱性条件下只有非常少量的稀土离子能够替代 Si 进入分子筛的骨架. 当合成体系为强酸性时, $M-O-Si$ 键容易解离, 同样使得金属离子很难进入分子筛骨架. 为了有效地将杂原子引入介孔分子筛的骨架, 我们采用 pH 值调节两步法合成了 Ce -SBA-15 介孔分子筛, 即首先将硅源、铈盐和模板剂在强酸性条件下进行水解和初步晶化, 然后调节合成体系的 pH 值, 并经第二次晶化后制备得到 Ce -SBA-15 介孔分子筛. 研究还发现, 骨架中 Ce 的存在价态与合成体系的 pH 值密切相关^[181]. 最近, Wu 等^[182]也采用两步法将 Ce 和 La 引入了 MCM-22 分子筛的骨架, 首先将硅源和稀土盐在酸性条件下($pH \sim 2$)发生共水解, 使得稀土离子分散在合成体系中, 然后加入碱性模板剂, 用并通过水热晶化和焙烧制备得到 Ce 或 La 取代的 MCM-22 分子筛, 在焙烧过程中 2D MWW 薄层状 MCM-22 前驱体表面末端的稀土离

子配合物(TO_4)中的 $-\text{OH}$ 与最近薄层的表面末端 $-\text{OH}$ 发生脱水聚合,形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ln}$ 连接,从而将稀土金属引入分子筛的骨架中,如图13所示.此外,在室温下不经过高温水热晶化也可制得稀土离子取代的介孔分子筛催化剂^[183].

在制备稀土离子取代的硅基介孔分子筛时,由于稀土离子半径远大于 Si^{4+} ,使得稀土离子进入骨架的位阻很大,导致在制备过程中只有少量的稀土离子能够进入骨架,其余稀土离子以高分散的状态存在介孔分子筛表面.由于目前还没有一种非常有效和直接的表征手段对这两种不同存在状态的稀土离子进行鉴别.因此,稀土离子在介孔分子筛中存在的位置和状态对其催化性能的影响还有待于进一步深入研究.

5.3 稀土复合柱撑黏土材料

黏土具有纳米级层间域以及层间交换、层间吸附等物化特性,因而可用特定离子或离子团替代黏土纳米层间域中的可交换离子固定在层间形成支柱,从而制备具有一定孔径或孔道的柱撑黏土材料(PILC).目前,对于柱撑黏土材料的制备、表征及应用已有大量的研究报道,其中含稀土柱撑黏土材料的研究相对较少^[184-187].稀土引入黏土的方式主要有两种,一是与Al或Zr形成稀土复合交联剂,在具有剥层结构的黏土基体中进行组装,得到稀土复合Al或Zr共柱撑黏土材料;二是以Al或Zr柱撑黏土为

载体,负载稀土氧化物或复合氧化物.

与单独Al或Zr柱撑黏土相比,稀土复合Al或Zr共柱撑黏土具有更大的层间距、比表面积和孔体积.例如,Ce复合Al共柱撑黏土(AlCe-PILC)具有比Al柱撑黏土(Al-PILC)更大的孔径和更高的介孔表面积,因此制备的 AlCe-PILC 负载Pd催化剂对苯的完全氧化温度要比负载在 Al-PILC 上的Pd催化剂低 60°C (空速 20000 h^{-1} 、 $0.3\sim 0.35\text{ g}$ 催化剂、 $130\sim 160\text{ ppm}$)^[188].研究表明,制备交联剂的金属盐前驱体的种类对柱撑黏土的层间距、比表面积和孔体积等性能具有较大的影响.例如,当铝盐为 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,采用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铈盐前驱体时并不能得到 AlCe-PILC ,而采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体时则可得 AlCe-PILC .在柱撑黏土中稀土的存在除了能调变黏土的织构性质外,还能提高黏土的热稳定性,经高温焙烧后仍可保持较高的比表面积及酸性^[189, 190].

除了利用稀土对层间黏土进行柱撑外,也可以将稀土氧化物或复合氧化物负载到Al或Zr柱撑黏土上,制备具有高表面积的催化剂.如以柱撑黏土(Al-PILC 、 Zr-PILC 、 Ti-PILC 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-PILC}$)为载体浸渍 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,在柱撑和焙烧过程中会形成一种具有介孔结构的“卡片窝”结构,使其具有较大的比表面积、介孔体积和一定的酸性位,从而提高催化剂的活性.对于具有 $-\text{NH}_2$ 基团的正丁胺和乙二胺很容易吸附在 CrCe/Ti-PILC 、 CrCe/Zr-PILC 或 CrCe/Al-PILC 等催化剂的酸性位上,进而被深度催化氧化生成 N_2 和 NO_x ,其中在 $T_{98}\sim T_{98}+50^\circ\text{C}$ 的温度区间, NO_x 的得率始终低于2%,显示出很好的 N_2 选择性^[191].如果在 Al-PILC 上同时负载过渡金属M($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 和 Cu)和Ce,Ce的存在可提高M的分散度,通过M氧化物和Ce氧化物的相互作用提高了M氧化物的氧化还原能力,从而提高 MCe/Al-PILC 对苯完全氧化反应的催化活性^[192].

6 展望

如何高质、高效利用La、Ce等轻稀土元素对我国稀土资源的平衡利用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一个很好的途径.目前,稀土元素已在催化裂化、机动车尾气后处理净化、易挥发性有机废气催化燃烧等多种催化剂中发挥重要和不可替代的作用.但在这些催化剂中,如

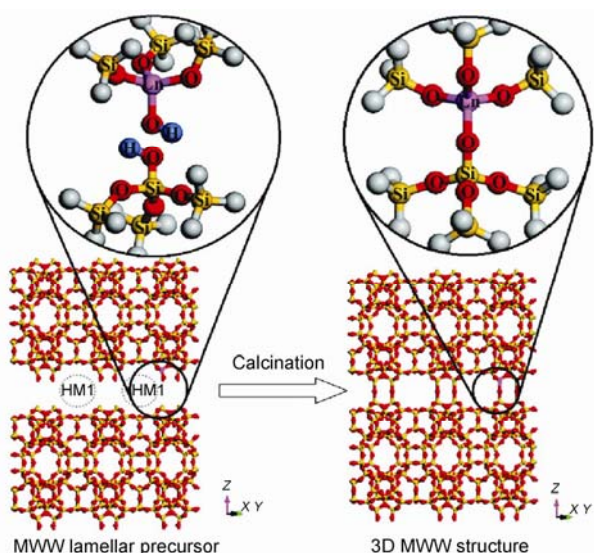


图13 初始态Ln-MCM-22在焙烧过程中发生的结构变化

何进一步提高催化剂的性能, 利用稀土的添加和作用进一步降低贵金属的用量, 仍有很多的研究工作要做, 且有很大研究空间和取得成功的机会。

近年来, 稀土作为主催化剂组分的研究也取得了一些进展, 在 CO 氧化、氯代烃催化燃烧、烯烃环氧化和烷烃转化等反应中表现出较高的催化活性, 正像目前许多已商业化应用的催化剂一样, 为了提高其综合性能, 通常还需要用其他元素对其进行改性, 通过稀土与过渡金属或贵金属之间的协同作用, 调变催化剂的织构和物化性能, 获得具有高活性和稳定性的稀土型催化剂。同时要不断探索稀土元素作为主催化剂反应, 以拓展它作为主催化剂的应用领域。

随着能源化工和环境治理等领域的快速发展, 催化技术成为这些领域中技术进步的重要手段, 而且稀土催化材料则在其中可以发挥非常重要的甚至不可替代的作用, 但缺少如催化裂化催化剂、铈锆固溶体等实现大规模应用的稀土催化材料。因此, 必须加强稀土催化新材料的创制, 强化对稀土催化材料性能的认识, 使得其在某些应用过程中凸显出无法取代的特性, 为实现工业化应用奠定基础。

此外, 稀土在催化材料中的作用机理和稀土元素的催化理论仍相当缺乏, 需要在微观上的理论研究和实验研究密切结合, 从原子尺度上认识稀土的作用本质, 为高性能稀土催化材料的设计和制备提供基础理论的指导。

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

参考文献

- 1 Lee Y, He GH, Akey AJ, Si R, Flytzani-Stephanopoulos M, Herman IP. Raman analysis of mode softening in nanoparticle $\text{CeO}_{2-\delta}$ and Au- $\text{CeO}_{2-\delta}$ during CO oxidation. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12952–12955
- 2 Li JF, Lu GZ, Li HF, Wang YQ, Guo Y, Guo YL. Facile synthesis of 3D flowerlike CeO_2 microspheres under mild condition with high catalytic performance for CO oxidation. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 360: 93–99
- 3 Dai QG, Wang XY, Lu GZ. Low-temperature catalytic destruction of chlorinated VOCs over cerium oxide. *Catal Commun*, 2007, 8: 1645–1649
- 4 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
- 5 Roy S, Hegde MS, Madras G. Catalysis for NO_x abatement. *Appl Energy*, 2009, 86: 2283–2297
- 6 Liu LJ, Cao Y, Sun WJ, Yao ZJ, Liu B, Gao F, Dong L. Morphology and nanosize effects of ceria from different precursors on the activity for NO reduction. *Catal Today*, 2011, 175: 48–54
- 7 Yu TY, Joo J, Park YI, Hyeon T. Large-scale nonhydrolytic sol-gel synthesis of uniform-sized ceria nanocrystals with spherical, wire, and tadpole shapes. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 7411–7414
- 8 Yu T, Lim B, Xia YN. Aqueous-phase synthesis of single-crystal ceria nanosheets. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4484–4487
- 9 Wen C, Liu Y, Guo Y, Wang YQ, Lu GZ. Synthesis of the rare earth compound nanosheets induced by lamellar liquid crystal. *Solid State Sci*, 2009, 11: 1985–1991
- 10 Zhang DS, Fu HX, Shi LY, Pan CS, Li Q, Chu YL, Yu WJ. Synthesis of CeO_2 nanorods via ultrasonication assisted by polyethylene glycol. *Inorg Chem*, 2007, 46: 2446–2451
- 11 Si R, Flytzani-Stephanopoulos M. Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au- CeO_2 catalysts for the water-gas shift reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2884–2887
- 12 Wang YG, Wang YQ, Ren JW, Mi Y, Zhang FY, Li CL, Liu XH, Guo Y, Guo YL, Lu GZ. Synthesis of morphology-controllable mesoporous Co_3O_4 and CeO_2 . *J Solid State Chem*, 2010, 183: 277–284
- 13 Zhou F, Zhao XM, Xu H, Yuan CG. CeO_2 spherical crystallites: synthesis, formation mechanism, size control, and electrochemical property study. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1651–1657
- 14 Yu KL, Ruan GL, Ben YH, Zou JJ. Convenient synthesis of CeO_2 nanotubes. *Mater Sci Eng B*, 2007, 139: 197–200
- 15 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
- 16 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

- 17 Zhang GJ, Shen ZR, Liu M, Guo CH, Sun PC, Yuan ZY, Li BH, Ding DT, Chen TH. Synthesis and characterization of mesoporous ceria with hierarchical nanoarchitecture controlled by amino acids. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 25782–25790
- 18 Zhong LS, Hu JS, Cao AM, Liu Q, Song WG, Wan LJ. 3D Flowerlike ceria micro/nanocomposite structure and its application for water treatment and CO removal. *Chem Mater*, 2007, 19: 1648–1655
- 19 Corma A, Atienzar P, Garcia H, Chane-Ching JY. Hierarchically mesostructured doped CeO₂ with potential for solar-cell use. *Nat Mater*, 2004, 3: 394–397
- 20 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
- 21 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
- 22 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
- 23 Liang X, Xiao JJ, Chen BH, Li YD. Catalytically stable and active CeO₂ mesoporous spheres. *Inorg Chem*, 2010, 49: 8188–8190
- 24 Zhang YW, Si R, Liao CS, Yan CH. Facile alcohothermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 10159–10167
- 25 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
- 26 Liu Y, Wen C, Guo Y, Lu GZ, Wang YQ. Effects of surface area and oxygen vacancies on ceria in CO oxidation: Differences and relationships. *J Mol Catal A*, 2010, 316: 59–64
- 27 Wang, DY, Kang YJ, Doan-Nguyen V, Chen J, Kungas R, Wieder NL, Bakhmutsky K, Gorte RJ, Murray CB. Synthesis and oxygen storage capacity of two-dimensional ceria nanocrystals. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 4378–4381
- 28 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
- 29 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
- 30 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
- 31 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
- 32 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, 117–118: 360–368
- 33 Chane-Ching JY, Airiau M, Sahibed-dine A, Daturi M, Brendlé E, Ozil F, Thorel A, Corma A. Surface characterization and properties of ordered arrays of CeO₂ nanoparticles embedded in thin layers of SiO₂. *Langmuir*, 2005, 21: 1568–1574
- 34 Huang SJ, Walters AB, Vannice MA. The adsorption and reaction of NO, CH₄ and O₂ on La₂O₃ and Sr-promoted La₂O₃. *Appl Catal B*, 1998, 17: 183–193
- 35 Toops TJ, Walters AB, Vannice MA. NO reduction over La₂O₃ using methanol. *Catal Lett*, 2000, 64: 65–75
- 36 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
- 37 Fleys M, Shan WJ, Simon Y, Marquaire PM. Detailed kinetic study of the partial oxidation of methane over La₂O₃ catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 1063–1068
- 38 Kuś S, Otremba M, Taniewski M. The catalytic performance in oxidative coupling of methane and the surface basicity of La₂O₃, Nd₂O₃, ZrO₂ and Nb₂O₅. *Fuel*, 2003, 82: 1331–1338
- 39 Reddy BM, Bharali P, Saikia P, Park SE, van den Berg MWE, Muhler M, Grunert W. Structural characterization and catalytic activity of nanosized CexM_{1-x}O₂ (M = Zr and Hf) mixed oxides. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 11729–11737
- 40 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
- 41 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 CeO₂-MO_x (M = Mg²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺) mixed oxides for CO oxidation. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 354: 341–352
- 42 Li HF, Lu GZ, Dai QG, Wang YQ, Guo Y, Guo YL. Efficient low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over flower-like mesoporous Mn-doped CeO₂ microspheres. *Appl Catal B*, 2011, 102: 475–483
- 43 Singh P, Hegde MS. Controlled synthesis of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Zr, Y, Ti, Pr and Fe) solid solutions by the

- hydrothermal method: Structure and oxygen storage capacity. *J Solid State Chem*, 2008, 181: 3248–3256
- 44 Qiao DS, Lu GZ, Liu XH, Guo Y, Wang YQ, Guo YL. Preparation of $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ solid solution and its catalytic performance for oxidation of CH_4 and CO. *J Mater Sci*, 2011, 46: 3500–3506
- 45 Qiao DS, Lu GZ, Guo Y, Wang YQ, Guo YL. Effect of water vapor on the CO and CH_4 catalytic oxidation over CeO_2-MO_x (M=Cu, Mn, Fe, Co, and Ni) mixed oxide. *J Rare Earths*, 2010, 28: 742–746
- 46 Baidya T, Gupta A, Deshpandey PA, Madras G, Hegde MS. High oxygen storage capacity and high rates of CO oxidation and NO reduction catalytic properties of $Ce_{1-x}Sn_xO_2$ and $Ce_{0.78}Sn_{0.2}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4059–4068
- 47 Hegde MS, Madras G, Patil KC. Noble metal ionic catalysts. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 704–712
- 48 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
- 49 Reddy BM, Katta L, Thirumurthulu G. Novel nanocrystalline $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.2$) solid solutions: Structural characteristics and catalytic performance. *Chem Mater*, 2010, 22: 467–475
- 50 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
- 51 Hernandez WY, Centeno MA, Romero-Sarria F, Odriozola JA. Synthesis and characterization of $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ mixed oxides and their catalytic activities for CO oxidation. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 5629–5635
- 52 Reddy BM, Thirumurthulu G, Katta L. Design of efficient $Ce_xM_{1-x}O_{2-\delta}$ (M = Zr, Hf, Tb and Pr) nanosized model solid solutions for CO oxidation. *Catal Lett*, 2011, 141: 572–581
- 53 Balducci G, Islam MS, Kaspar J, Fornasiero P, Graziani M. Reduction process in CeO_2-MO and $CeO_2-M_2O_3$ mixed oxides: A computer simulation study. *Chem Mater*, 2003, 15: 3781–3785
- 54 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
- 55 Reddy BM, Khan A, Lakshmanan P. Structural characterization of nanosized CeO_2-SiO_2 , CeO_2-TiO_2 , and CeO_2-ZrO_2 catalysts by XRD, Raman, and HREM techniques. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 3355–3363
- 56 Li L, Chen F, Lu JQ, Luo MF. Study of defect sites in $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.2$) solid solutions using Raman spectroscopy. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 7972–7977
- 57 Chen HL, Chang JG, Chen HT. Origin of doping effects on the oxygen storage capacity of $Ce_{1-x}M_xO_2$ (M = Fe, Ru, Os, Sm, Pu). *Chem Phys Lett*, 2011, 502: 169–172
- 58 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 $\kappa-Ce_2Zr_2O_8$. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8289–8292
- 59 Liu Y, Wen C, Guo Y, Lu GZ, Wang YQ. Modulated CO oxidation activity of M-doped ceria (M = Cu, Ti, Zr, and Tb): Role of the pauling electronegativity of M. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 9889–9897
- 60 Kašpar J, Fornasiero P, Graziani M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. *Catal Today*, 1999, 50: 285–298
- 61 Thammachart M, Meeyoo V, Risksomboon T, Osuwan S. Catalytic activity of CeO_2-ZrO_2 mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation. *Catal Today*, 2001, 68: 53–61
- 62 Atribak I, López-Suárez FE, Bueno-López A, García-García A. New insights into the performance of ceria-zirconia mixed oxides as soot combustion catalysts. Identification of the role of “active oxygen” production. *Catal Today*, 2011, 176: 404–408
- 63 Murray EP, Tsai T, Barnett SA. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. *Nature*, 1999, 400: 649–651
- 64 Sugiura M. Oxygen storage materials for automotive catalysts: Ceria-zirconia solid solutions. *Catal Surv Asia*, 2003, 7: 77–87
- 65 Zhao MW, Shen MQ, Wang J. Effect of surface area and bulk structure on oxygen storage capacity of $Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$. *J Catal*, 2007, 248: 258–267
- 66 Si R, Zhang YW, Xiao CX, Li SJ, Lin BX, Kou Y, Yan CH. Non-template hydrothermal route derived mesoporous $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ nanosized powders with blue-shifted UV absorption and high CO conversion activity. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6: 1056–1063
- 67 Li CL, Gu X, Wang YQ, Wang YJ, Wang YG, Liu XH, Lu GZ. Synthesis and characterization of mesostructured ceria-zirconia solid solution. *J Rare Earth*, 2009, 27: 211–215
- 68 Rossignol S, Madier Y, Duprez D. Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry. *Catal Today*, 1999, 50: 261–270
- 69 Kašpar J, Monte RD, Fornasiero P, Graziani M, Bradshaw H, Norman C. Dependency of the oxygen storage capacity in zirconia-ceria solid solutions upon textural properties. *Topics Catal*, 2001, 16/17: 83–87
- 70 Vlaic G, Fornasiero P, Geremia S, Kašpar J, Graziani M. Relationship between the zirconia-promoted reduction in the Rh-loaded $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ mixed oxide and the Zr-O local structure. *J Catal*, 1997, 168: 386–392
- 71 Si R, Zhang YW, Li SJ, Lin BX, Yan CH. Urea-based hydrothermally derived homogeneous nanostructured $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0-0.8$) solid

- solutions: A strong correlation between oxygen storage capacity and lattice strain. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 12481–12488
- 72 Schulz H, Stark WJ, Maciejewski M, Pratsinis SE, Baiker A. Flame-made nanocrystalline ceria/zirconia doped with alumina or silica: Structural properties and enhanced oxygen exchange capacity. *J Mater Chem*, 2003, 13: 2979–2984
 - 73 Fernández-García M, Martínez-Arias A, Guerrero-Ruiz A, Conesa JC, Soria J. Ce-Zr-Ca ternary mixed oxides: Structural characteristics and oxygen handling properties. *J Catal*, 2002, 211: 326–334
 - 74 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
 - 75 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
 - 76 Li GF, Wang QY, Zhao B, Zhou RX. The promotional effect of transition metals on the catalytic behavior of model Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ three-way catalyst. *Catal Today*, 2010, 158: 385–392
 - 77 Terribile D, Trovarelli A, de Leitenburg C, Primavera A, Dolcetti G. Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions. *Catal Today*, 1999, 47: 133–140
 - 78 He H, Dai HX, Ng LH, Wong KW, Au CT. Pd-, Pt-, and Rh-loaded Ce_{0.6}Zr_{0.35}Y_{0.05}O₂ three-way catalysts: An investigation on performance and redox properties. *J Catal*, 2002, 206: 1–13
 - 79 Ikryannikova LN, Aksenov AA, Markaryan GL, Muraveva GP, Kostyuk BG, Kharlanov AN, Lunina EV. The redox treatments influence on the structure and properties of M₂O₃-CeO₂-ZrO₂ (M D Y, La) solid solutions. *Appl Catal A*, 2001, 210: 225–235
 - 80 Minami K, Masui T, Imanaka N, Dai L, Pacaud B. Redox behavior of CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ and CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ solid solutions at moderate temperatures. *J Alloys Compd*, 2006, 408–412: 1132–1135
 - 81 Vidmar P, Fornasiero P, Kašpar J, Gubitosa G, Graziani M. Effects of trivalent dopants on the redox properties of Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ mixed oxide. *J Catal*, 1997, 171: 160–168
 - 82 Libby WF. Promising catalyst for auto exhaust. *Science*, 1971, 171: 499–500
 - 83 Voorhoeve RJH, Remeika JP, Freeland PE, Matthias PT. Rare-earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust. *Science*, 1972, 177: 353–354
 - 84 Voorhoeve RJH, Johnson DW, Remeika JP, Gallagher PK. Perovskite oxides: Materials science in catalysis. *Science*, 1977, 195: 827–833
 - 85 Hwan KC, Qi GS, Dahlberg Kevin, Li W. Strontium-doped perovskites rival platinum catalysts for treating NO_x in simulated diesel exhaust. *Science*, 2010, 327: 1624–1627
 - 86 Peña MA, Fierro JL. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem Rev*, 2001, 101: 1981–2018
 - 87 Ferri D, Forni L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. *Appl Catal B*, 1998, 16: 119–126
 - 88 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
 - 89 Forni L, Oliva C, Vatti FP, Kandala MA, Ezerets AM, Vishniakov AV. La-Ce-Co perovskites as catalysts for exhaust gas depollution. *Appl Catal B*, 1996, 7: 269–284
 - 90 Zhang-Steenwinkel Y, Beckers J, Blik A. Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum-manganese oxides. *Appl Catal A*, 2002, 235: 79–92
 - 91 Ng Lee Y, Lago RM, Fierro JLG, Cortés V, Sapina F, Martinez E. Surface properties and catalytic performance for ethane combustion of La_{1-x}K_xMnO_{3+δ} perovskites. *Appl Catal A*, 2001, 207: 17–24
 - 92 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
 - 93 Klvana D, Vaillancourt J, Kirchnerova J, Chaouki J. Combustion of methane over La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₃ and La_{0.4}Sr_{0.6}Fe_{0.4}Co_{0.6}O₃ prepared by freeze-drying. *Appl Catal A*, 1994, 109: 181–193
 - 94 Royer S, Van Neste A, Davidson R, McIntyre S, Kaliaguine S. Methane oxidation over nanocrystalline LaCo_{1-x}Fe_xO₃: Resistance to SO₂ poisoning. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 5670–5680
 - 95 Gunasekaran N, Saddawi S, Carberry JJ. Effect of surface area on the oxidation of methane over solid oxide solution catalyst La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃. *J Catal*, 1996, 159: 107–111
 - 96 Berger D, Matei C, Papa F, Voicu G, Fruth V. Pure and doped lanthanum cobaltites obtained by combustion method. *Prog Sol State Chem*, 2007, 35: 183–191
 - 97 Szabo V, Bassir M, VanNeste A, Kaliaguine S. Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding Part II: Catalytic properties of LaCo_{1-x}Fe_xO₃ in VOC oxidation. *Appl Catal B*, 2002, 37: 175–180
 - 98 Kaliaguine S, Szabo V, Van Neste A, Gallot JE, Bassir M, Muzychuk R. Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding. *J Metastable Nanocrystalline Mater*, 2001, 11: 39–56

- 99 Wang YG, Ren JW, Wang YQ, Zhang FY, Liu XH, Guo Y, Lu GZ. Nanocasted synthesis of mesoporous LaCoO₃ perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 15293–15298
- 100 Su H, Jing L, Shi K, Yao C, Fu H. Synthesis of large surface area LaFeO₃ nanoparticles by SBA-16 template method as high active visible photocatalysts. *J Nanoparticle Res*, 2010, 12: 967–974
- 101 Li X, Tang CJ, Ai M, Dong L, Xu Z. Controllable synthesis of pure-phase rare-earth orthoferrites hollow spheres with a porous shell and their catalytic performance for the CO + NO reaction. *Chem Mater*, 2010, 22: 4879–4889
- 102 Nguyen SV, Szabo V, Trong On D, Kaliaguine S. Mesoporous silica supported LaCoO₃ perovskites as catalysts for methane oxidation. *Micropor Mesopor Mater*, 2002, 54: 51–61
- 103 Yi N, Cao Y, Su Y, Dai WL, He HY, Fan KN. Mesoporous silica supported LaCoO₃ perovskites as catalysts for methane oxidation. *J Catal*, 2005, 230: 249–253
- 104 孙燕华, 沈岳年, 贾美林, 胡瑞生. 负载型 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 燃烧催化剂的载体效应. 物理化学学报, 1999, 15: 720–724
- 105 Nudel J N, Umansky BS, Lomardo EA. Bulk, surface and catalytic characterization of the cobalt oxide-lanthana-alumina system. *Appl Catal*, 1987, 31: 275–289
- 106 Burch R, Harris PJF, Pipe C. Preparation and characterization of supported La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x}. *Appl Catal A*, 2001, 210: 63–73
- 107 Sellam D, Bonne M, Arrii-Clacens S, Lafaye G, Bion N, Tezkratt S, Royer S, Marécot P, Duprez D. Simple approach to prepare mesoporous silica supported mixed-oxide nanoparticles by in situ autocombustion procedure. *Catal Today*, 2010, 157: 131–136
- 108 Kirchnerova J, Klvana D. Synthesis and characterization of perovskite catalysts. *Solid State Ionics*, 1999, 123: 307–317
- 109 Liang SH, Xu TG, Teng F, Zong RL, Zhu YF. The high activity and stability of La_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃ nanocubes in the oxidation of CO and CH₄. *Appl Catal B*, 2010, 96: 267–275
- 110 Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J Catal*, 1989, 115: 301–309
- 111 Yoshida H, Kuwauchi Y, Jinschek JR, Sun KJ, Tanaka S, Kohyama M, Shimada S, Haruta M, Takeda S. Visualizing gas molecules interacting with supported nanoparticulate catalysts at reaction conditions. *Science*, 2012, 335: 317–319
- 112 Chen MS, Goodman DW. The structure of catalytically active gold on titania. *Science*, 2004, 306: 252–255
- 113 Goodman DW. Chemistry-precious little catalyst. *Nature*, 2008, 454: 948–949
- 114 Zhang X, Wang H, Xu BQ. Remarkable nanosize effect of zirconia in Au/ZrO₂ catalyst for CO oxidation. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 9678–9683
- 115 Shen YX, Lu GZ, Guo Y, Wang YQ. A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl₂/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation. *Chem Commun*, 2010, 46: 8433–8435
- 116 Gelin P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review. *Appl Catal B*, 2002, 39: 1–37
- 117 Wang XH, Guo Y, Lu GZ, Hu Y, Jiang LZ, Guo YL, Zhang ZG. An excellent support of Pd catalyst for methane combustion: Thermal-stable Si-doped alumina. *Catal Today*, 2007, 126: 369–374
- 118 Liotta LF. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Appl Catal B*, 2010, 100: 403–412
- 119 Spivey JJ. Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26: 2165–2180
- 120 Concepcion P, Corma A, Silvestre-Albero J, Franco V, Chane-Ching JY. Chemoselective hydrogenation catalysts: Pt on mesostructured CeO₂ nanoparticles embedded within ultrathin layers of SiO₂ binder. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5523–5532
- 121 Masui T, Imadzu H, Matsuyama N, Imanaka N. Total oxidation of toluene on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ catalysts prepared in the presence of polyvinyl pyrrolidone. *J Hazard Mater*, 2010, 176: 1106–1109
- 122 Wang F, Lv GX. Influences of promoters on active centers over noble metal catalysts for CO selective oxidation. *Prog Chem*, 2010, 22: 1538–1549
- 123 Fernández-García M, Martínez-Arías A, Salamanca LN, Coronado JM, Anderson JA, Conesa JC, Soria J. Influence of ceria on Pd activity for the CO+O₂ reaction. *J Catal*, 1999, 187: 474–485
- 124 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
- 125 Bunluesin T, Cordatos H, Gorte RJ. Study of CO oxidation kinetics on Rh/ceria. *J Catal*, 1995, 157: 222–226
- 126 Papavasiliou A, Tsetsekou A, Matsouka V, Konsolakis M, Yentekakis IV. An investigation of the role of Zr and La dopants into Ce_{1-x-y}Zr_xLa_yO₃ enriched-Al₂O₃ TWC washcoats. *Appl Catal A*, 2010, 382: 73–84
- 127 Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, Takagi N, Minami T, Shinjoh H, Matsumoto S. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction. *J Catal*, 2006, 242: 103–109
- 128 Alvarez-Galvan MC, Navarro RM, Rosa F, Briceño Y, Ridao MA, Fierro JLG. Hydrogen production for fuel cell by oxidative reforming of

- diesel surrogate: Influence of ceria and/or lanthana over the activity of Pt/Al₂O₃ catalysts. *Fuel*, 2008, 87: 2502–2511
- 129 Wu X, Fan J, Ran R, Weng D. Effect of preparation methods on the structure and redox behavior of platinum-ceria-zirconia catalysts. *Chem Eng J*, 2005, 109: 133–139
- 130 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
- 131 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
- 132 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
- 133 Araujo JCS, Zanchet D, Rinaldi R, Schuchardt U, Hori CE, Fierro JLG, Bueno JMC. The effects of La₂O₃ on the structural properties of La₂O₃-Al₂O₃ prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of Pt/La₂O₃-Al₂O₃ towards steam reforming and partial oxidation of methane. *Appl Catal B*, 2008, 84: 552–562
- 134 Nagai Y, Dohmae K, Ikeda Y, Takagi N, Tanabe T, Hara N, Guilella G, Pascarelli S, Newton MA, Kuno O, Jiang H, Shinjoh H, Matsumoto S. In situ redispersion of platinum autoexhaust catalysts: An on-line approach to increasing catalyst lifetimes? *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9303–9306
- 135 Wada K, Hosokawa S, Inoue M. Development of ceria-supported ruthenium catalysts effective for various synthetic reactions. *Catal Surv Asia*, 2011, 15: 1–11
- 136 Kundakovic Lj, Mullins DR, Overbury SH. Adsorption and reaction of H₂O and CO on oxidized and reduced Rh/CeO_x(111) surfaces. *Surf Sci*, 2000, 457: 51–62
- 137 Zafiris GS, Gorte RJ. Evidence for low-temperature oxygen migration from ceria to Rh. *J Catal*, 1993, 139: 561–567
- 138 Cordatos H, Bunluesin T, Stubenrauch J, Vohs JM, Gorte RJ. Effect of ceria structure on oxygen migration for Rh/ceria catalysts. *J Phys Chem*, 1996, 100: 785–789
- 139 Laguna OH, Centeno MA, Romero-Sarria F, Odriozola JA. Oxidation of CO over gold supported on Zn-modified ceria catalysts. *Catal Today*, 2011, 172: 118–123
- 140 Yang SX, Besson M, Descorme C. Catalytic wet air oxidation of formic acid over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts at low temperature and atmospheric pressure. *Appl Catal B*, 2010, 100: 282–288
- 141 Ivanova AS. Physicochemical and catalytic properties of systems based on CeO₂. *Kinet Catal*, 2009, 50: 797–815
- 142 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
- 143 Guzman J, Carrettin S, Corma A. Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO₂. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 3286–3287
- 144 Guzman J, Carrettin S, Fierro-Gonzalez JC, Hao Y, Gates BC, Corma A. CO oxidation catalyzed by supported gold: Cooperation between gold and nanocrystalline rare-earth supports forms reactive surface superoxide and peroxide species. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 4778–4781
- 145 Bernal S, Calvino JJ, Cauqui MA, Gatica JM, Lares C, Pérez Omil JA, Pintado JM. Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM: noble metal) catalysts. *Catal Today*, 1999, 50: 175–206
- 146 Nunan JG, Robota HJ, Cohn MJ, Bradley SA. Physicochemical properties of Ce-containing three-way catalysts and the effect of Ce on catalyst activity. *J Catal*, 1992, 133: 309–324
- 147 Neal LM, Everett ML, Hoflund GB, Hagelin-Weaver HE. Characterization of palladium oxide catalysts supported on nanoparticle metal oxides for the oxidative coupling of 4-methylpyridine. *J Mol Catal A*, 2011, 35: 210–221
- 148 Vayssilov GN, Migani A, Neyman K. Density functional modeling of the interactions of platinum clusters with CeO₂ nanoparticles of different size. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 16081–16086
- 149 Sanchez MG, Gazquez JL. Oxygen vacancy model in strong metal-support interaction. *J Catal*, 1987, 104: 120–135
- 150 Bozo C, Guilhaume N, Herrmann JM. Role of the ceria-zirconia support in the reactivity of platinum and palladium catalysts for methane total oxidation under lean conditions. *J Catal*, 2001, 203: 393–406
- 151 Zhou HP, Wu HS, Shen J, Yin AX, Sun LD, Yan CH. Thermally stable Pt/CeO₂ hetero-nanocomposites with high catalytic activity. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4998–4999
- 152 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
- 153 于善青, 田辉平, 朱玉霞, 代振宇, 龙军. 稀土离子调变 Y 型分子筛结构稳定性和酸性的机制. *物理化学学报*, 2011, 27: 2528–2534
- 154 Gao XH, Qin ZX, Wang BJ, Zhao XZ, Li JC, Zhao HJ, Liu HH, Shen BJ. High silica REHY zeolite with low rare earth loading as high-performance catalyst for heavy oil conversion. *Appl Catal A*, 2012, 413: 254–260

- 155 Trigueiro FE, Monteiro DFJ, Zotin FMZ, Falabella Sousa-Aguiar E. Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations. *J Alloys Compd*, 2002, 344: 337–341
- 156 代振宇, 邵潜, 李阳, 贺振富, 周涵. FCC 汽油模型化合物在不同分子筛中扩散行为的分子模拟. 石油学报(石油加工), 2007, 23: 41–45
- 157 Rahimi N, Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl Catal A*, 2011, 398: 1–17
- 158 张培青, 王祥生, 郭洪臣. 组合改性对纳米 HZSM-5 催化剂降低汽油烯烃性能的影响. 催化学报, 2005, 26: 911–916
- 159 Li YF, Liu H, Zhu JQ, He P, Wang P, Tian HP. DFT study on the accommodation and role of La species in ZSM-5 zeolite. *Micropor Mesopor Mater*, 2011, 142: 621–628
- 160 邵潜, 李阳, 田辉平, 贺振富, 龙军. ZRP 沸石对 FCC 汽油催化裂解产丙烯的影响. 石油学报(石油加工), 2007, 23: 8–11
- 161 Shao Q, Wang P, Tian HP, Yao RY, Sun Y, Long J. Study of the application of structural catalyst in naphtha cracking process for propylene production. *Catal Today*, 2009, 147S: S347–S351
- 162 Ouyang J, Kong FX, Su GD, Hu YC, Song QL. Catalytic conversion of bio-ethanol to ethylene over La-modified HZSM-5 catalysts in a bioreactor. *Catal Lett*, 2009, 132: 64–74
- 163 Wang HJ, Yu DH, Sun P, Yan J, Wang Y, Huang H. Rare earth metal modified NaY: Structure and catalytic performance for lactic acid dehydration to acrylic acid. *Catal Commun*, 2008, 9: 1799–1803
- 164 Zhang HQ, Kong AG, Ding YJ, Dai CY, Shan YK. Low-temperature activation of methane over rare earth metal promoted Zn/HZSM-5 zeolite catalysts in the presence of ethylene. *J Nat Gas Chem*, 2011, 20: 243–24
- 165 Machado FJ, López CM, Campos Y, Bolívar A, Yunes S. The transformation of n-butane over Ga/SAPO-11: The role of extra-framework gallium species. *Appl Catal A*, 2002, 226: 241–252
- 166 Lopes JM, Ramôa R. Effect of rare-earth nature on the basic properties of zeolite NaX containing occluded rare-earth species. *J Mol Catal A*, 2002, 179: 185–191
- 167 Sheemol VN, Tyagi B, Jasra RV. Acylation of toluene using rare earth cation exchanges zeolite β as solid acid catalyst. *J Mol Catal A*, 2004, 215: 201–208
- 168 Zhao R, Wang YQ, Guo YL, Guo Y, Liu XH, Zhang ZG, Wang YS, Zhan WC, Lu GZ. A novel Ce/AlPO-5 catalyst for solvent-free liquid phase oxidation of cyclohexane by oxygen. *Green Chem*, 2006, 8: 459–466
- 169 Li J, Li X, Shi Y, Mao DS, Lu GZ. Selective oxidation of cyclohexane by oxygen in a solvent-free system over lanthanide-containing AlPO-5. *Catal Lett*, 2010, 137: 180–189
- 170 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
- 171 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
- 172 Sauer J, Marlow F, Spliethoff B, Schüth F. Rare earth oxide coating of the walls of SBA-15. *Chem Mater*, 2002, 14: 217–224
- 173 Gerstberger G, Anwender R. Screening of rare earth metal grafted MCM-41 silica for asymmetric catalysis. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 44–45: 303–310
- 174 Zhou Y, Bao RL, Yue B, Gu M, Pei SP, He HY. Synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 immobilized rare earth metal sandwiched polyoxometalates. *J Mol Catal A*, 2007, 270: 50–55
- 175 Araujo AS, Jaroniec M. Synthesis and properties of lanthanide incorporated mesoporous molecular sieves. *J Colloid Interf Sci*, 1999, 218: 462–467
- 176 Zhan WC, Lu GZ, Guo YL, Guo Y, Wang YQ, Wang YS, Zhang ZG, Liu XH. Synthesis of cerium-doped MCM-48 molecular sieves and its catalytic performance for selective oxidation of cyclohexane. *J Rare Earths*, 2008, 26: 515–522
- 177 Zhan WC, Guo YL, Wang YQ, Liu XH, Guo Y, Wang YS, Zhang ZG, Lu GZ. Synthesis of lanthanum doped MCM-48 molecular sieves and its catalytic performance for the oxidation of styrene. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 12103–12110
- 178 Zhan WC, Guo YL, Wang YQ, Guo Y, Liu XH, Wang YS, Zhang ZG, Lu GZ. Study of higher selectivity to styrene oxide in the epoxidation of styrene with hydrogen peroxide over La-doped MCM-48 catalyst. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 7181–7185
- 179 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
- 180 Laha SC, Mukherjee P, Sainkar SR, Kumar R. Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties. *J Catal*, 2002, 207: 213–223
- 181 Dai QG, Wang XY, Chen GP, Zheng Y, Lu GZ. Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 100: 268–275
- 182 Wu YJ, Wang J, Liu P, Zhang W, Gu J, Wang XJ. Framework-substituted lanthanide MCM-22 zeolite: Synthesis and characterization. *J Am*

Chem Soc, 2010, 132: 17989–17991

- 183 Zhao Q, Xu YH, Li YH, Jiang TS, Li CS, Yin HB. Effect of the Si/Ce molar ratio on the textural properties of rare earth element cerium incorporated mesoporous molecular sieves obtained room temperature. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 9425–9429
- 184 Burch R. Pillared clays. *Catal Today*, 1988, 2: 185–367
- 185 Klopogge JT. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *J Porous Mater*, 1998, 5: 5–41
- 186 Centi G, Perathoner S. Catalysis by layered materials: A review. *Micropor Mesopor Mater*, 2008, 107: 3–15
- 187 Gil A, Korili SA, Vicente MA. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Catal Rev*, 2008, 50: 153–221
- 188 Zuo SF, Huang QQ, Zhou RX. Al/Ce pillared clays with high surface area and large pore: Synthesis, characterization and supported palladium catalysts for deep oxidation of benzene. *Catal Today*, 2008, 139: 88–93
- 189 Figueras F, Mattrod-Bashi A, Fetter G, Thrierr A, Zanchetta JV. Preparation and thermal properties of Zr-intercalated clays. *J Catal*, 1989, 119: 91–96
- 190 Hernando MJ, Pesquera C, Blanco C, Benito I, González F. Differences in structural, textural, and catalytic properties of montmorillonite pillared with (GaAl₁₂) and (AlAl₁₂) polyoxycations. *Chem Mater*, 1996, 8: 76–82
- 191 Huang QG, Zuo SF, Zhou RX. Catalytic performance of pillared interlayered clays (PILCs) supported CrCe catalysts for deep oxidation of nitrogen-containing VOCs. *Appl Catal B*, 2010, 95: 327–334
- 192 Zuo SF, Huang QQ, Li J, Zhou RX. Promoting effect of Ce added to metal oxide supported on Al pillared clays for deep benzene oxidation. *Appl Catal B*, 2009, 91: 204–209

Preparation, structure and catalytic performances of rare earth catalytic materials

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

Key Laboratory for Advanced Materials and Research Institute of Industrial Catalysis; 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 utilization of abundant rare earth elements, such as La and Ce. Rare earth elements have under-filled 4f orbits and lanthanide contraction, resulting in their unique catalytic performances when used as an active component or the carrier of catalysts. This paper reviews the progress in the preparation, structural and catalytic properties of rare earth catalytic materials, containing rare earth oxides, rare earth composite oxides, rare earth-noble metal catalysts and rare earth modified porous materials. The effects of rare earth elements on the structures, activities and stabilities of the concerned catalysts are mainly described. As well as, the interactions between rare earth metals and transition metals or noble metals are also elaborated, which are critical for the performances of the catalysts. Finally, the development thinking for rare earth catalytic materials is put forwarded and outlooked.

Keywords: rare earth oxide, catalytic materials, redox performance, acid-alkali property, catalytic performance, catalyst preparation