

铈基催化材料中贵金属-载体相互作用研究进展

翁端,李敏

清华大学材料科学与工程系;先进材料教育部重点实验室,北京 100084

摘要 铈基催化材料中,贵金属-载体相互作用的发生机理及其对催化活性的影响,是目前贵金属铈基催化材料研究的热点。简要介绍了贵金属-铈基载体相互作用产生的机理、对催化反应的影响及对该相互作用调控的研究进展,提出了贵金属-铈基载体相互作用预期的研究方向。

关键词 贵金属;氧化铈;相互作用;催化反应

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.22.013

Research Progress of the Precious Metal-support Interaction in CeO₂-based Catalysts

WENG Duan, LI Min

The Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education; School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Precious metal (PM)-support interaction is one of the most attractive directions in current research on PM supported ceria-based catalysts. In this paper, the possible mechanisms that explain the occurrence of PM-support interaction, the influence of this interaction on catalytic reactions as well as the corresponding research progress in control of this interaction are summarized. Moreover, potential research orientations on PM-support interaction in the future are prospected.

Keywords precious metal; ceria; interaction; catalytic reactions

催化技术是可以产生巨大经济效益和社会效益的技术。第11届国际催化大会称,发达国家国民生产总值的20%~30%直接来自催化剂。贵金属催化剂以其优良的活性、选择性及稳定性倍受重视,广泛用于石油化工、环保和新能源等领域^[1-3]。然而,贵金属具有高昂而波动的价格,中国又是一个贵金属资源较为匮乏的国家,如何降低催化剂中贵金属的用量成为中国催化产业急需解决的实际问题之一。稀土元素具有独特的4f电子层结构,这使其在石油裂化、机动车尾气净化等领域表现出良好的助催化性能与功效^[4,5]。中国是稀土资源大国,稀土储量约占世界探明储量的57%,居世界各国首位。但随着中国稀土永磁、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大量积压,造成中国稀土资源利用的不平衡。

因此,将稀土与贵金属相结合制备催化剂,一方面可以有效降低催化剂成本,另一方面可以实现中国稀土资源的高质、高效利用,具有重要的现实意义。

为充分发挥贵金属和稀土材料的优势,将二者结合的最常见方式为:以稀土材料作为载体,在其表面负载少量贵金属。这样一方面能够实现贵金属的高分散,以提高其利用效率;另一方面可以使得贵金属与稀土载体紧密结合,有助于二者共同发挥催化性能。在各种贵金属负载稀土催化材料中,最引人关注的是铈基贵金属催化剂。由于氧化铈(CeO₂)中的铈元素能受环境影响在Ce³⁺↔Ce⁴⁺之间发生可逆转变,这使得CeO₂可以作为三效催化剂(TWC,主要活性组分为Pd、Pt、Rh等贵金属)中的储氧材料,有效调节尾气中的氧含量,从而极大地提高三效催化剂的催化效果^[6]。由于CeO₂的储放

收稿日期:2014-06-04;修回日期:2014-06-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51372137)

作者简介:翁端,教授,研究方向为环境材料及工业生态学,电子邮箱:duanwend@tsinghua.edu.cn

引用格式:翁端,李敏.铈基催化材料中贵金属-载体相互作用研究进展[J].科技导报,2014,32(22):77-83.

氧能力(OSC)可因贵金属的负载而大幅提高,因此铈基贵金属催化剂对一氧化碳(CO)、碳氢(HC)、挥发性有机物(VOC)、碳烟(soot)等物质的催化氧化具有明显优势^[7-9]。此外,铈基贵金属催化剂还广泛应用于CO选择性氧化(PROX)、水煤气转化(WGS)等反应,具有良好的应用前景^[10,11]。

在对铈基贵金属催化剂的研究中,人们发现铈基载体除了能够实现贵金属的高度分散,并发挥自身储放氧能力之外,在贵金属-铈基载体的界面处还会发生二者的相互作用,进而显著影响催化剂的性能。例如,铈基材料在高温氧化条件下对贵金属具有“绑定”作用,可明显提高贵金属催化剂的热稳定性^[11,12]。反之,如果将铈基贵金属催化剂置于高温还原气氛下,由于CeO₂会对贵金属产生包覆,以至于会发生合金化作用,进而使得催化剂失活^[13-15]。除贵金属状态的变化外,这种相互作用也会影响铈基载体氧空位的形成,进而改变催化剂的供氧能力^[6,16]。由于铈基催化剂中贵金属-载体相互作用的本质较为复杂,Forge等^[17]将该作用较为模糊地定义为:由于载体与贵金属之间的电子转移或化学键生成,而使得贵金属结构及电子状态发生改变,进而直接影响贵金属或载体的理化性质及催化活性的作用。下面对该相互作用的形成机理、对催化反应的影响及如何调控该相互作用几个方面做一些总结。

1 贵金属-铈基载体相互作用机理

根据贵金属-铈基载体相互作用产生条件的不同,可分为氧气气氛下的相互作用与还原气氛下的相互作用,两类相互作用的机理各不相同。

1.1 氧化气氛下相互作用机理

由于汽车尾气净化催化剂中的Pd、Pt、Rh等贵金属需要长期暴露于氧化性气氛中,故对氧气气氛下Pd、Pt、Rh与铈基载体间相互作用的研究具有较强的背景。大量研究结果表明,在高温含氧气气氛下铈基载体会与Pt、Pd发生相互作用,在铈基载体上生成“Pt—O”、“Pd—O”或“Rh—O”物种。该物种的形成一方面会导致表层贵金属发生氧化,另一方面则会对贵金属颗粒产生“绑定”作用,抑制其在高温氧化气氛下的迁移和烧结,进而有利于维持贵金属的高分散状态,其作用机理如图1所示^[11,12,13]。1991年,Murrell等^[18]通过拉曼光谱分析手段确认了绑定于CeO₂表面Pt—O键的存在。1994年,Brogan等^[19],将位于550、690 cm⁻¹处的2个强拉曼峰分别归为Pt—O—Ce键的非对称振动和对称振动。近来随着检测手段的进步,这类贵金属—O—Ce键位进一步被X射线吸收精细结构谱(XAFS)和密度泛函理论(DFT)计算所证实^[12,13,16]。Nagai等^[13]通过比较不同载体负载Pt基催化剂老化前后Pt状态的变化,结合透射电子显微镜(TEM)和XAFS结果,发现Pt—O—载体键的形成与载体的碱性强弱有关。与常见其他载体如SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂等相比,铈基载体具有明显更强的碱性,因此Pt—O—Ce键的形成十分容易。Yoshida等^[20,21]进一步通过细致分析不同载体铂催化剂中Pt的价态,用电子理论

解释了这一现象:碱性载体(如铈基材料)具有较强的给电子能力,使得负载在其表面的Pt的5d轨道充满电子。在氧化气氛中,这种富电子的Pt很容易被气氛中的O₂攻击,进而形成Pt—O键。这种Pt—O键进一步形成包裹住金属Pt颗粒的氧化层,以至于绑定整个Pt颗粒。Pd的成键机理与Pt相似,而Rh则稍有不同,在氧化气氛下,由于Rh的氧化比Pd和Pt更为容易,故在形成Rh⁺—O—Ce及[Rh—O₂]²⁺等物种后,Rh还可能进一步被彻底氧化形成Rh₂O₃,并逐渐出现Rh原子向CeO₂晶格内部迁移的现象^[22,23]。

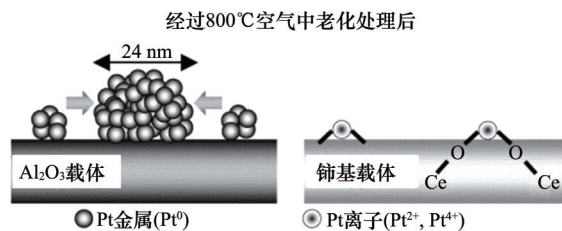


图1 不同载体老化过程中对Pt状态影响模型

Fig. 1 Model of influence of different supports on the state of Pt during thermal ageing

近年来,人们研究不同材料体系发现,产生Pt—O—Ce及Pd—O—Ce键并不一定需要以纯CeO₂作为催化剂载体。如Alvarez-Galvan等^[24]在Pt/La₂O₃-CeO₂-Al₂O₃体系中发现CeO₂对Pt具有绑定作用;而Wang等^[25]则在Pd/Ce-Zr-Y/Al₂O₃体系中发现了类似的Pd—O—Ce绑定现象。Krause等^[23]发现在Rh/CeO₂-SiO₂体系中也存在Rh与CeO₂的相互作用。由此可见,贵金属—O—Ce键的形成相当容易,只要催化剂中含有CeO₂组分并暴露于高温含氧气气氛下,则该类键对贵金属的氧化及绑定作用必然发生。与此同时,贵金属的存在本身也会对载体产生一定影响。Shyu等^[26]发现,在氧化气氛下,Pd会促进CeO₂-Al₂O₃混合载体中的CeAlO₃化合物中的Ce³⁺氧化为CeO₂。类似的现象也在Pt/CeO₂-Al₂O₃和Rh/Ce-SiO₂体系中被广泛报导^[19,23,24]。可以认为,在氧化气氛下,一方面铈基材料会促进贵金属的氧化,另一方面贵金属也会促进Ce元素的氧化。其具体机理一般被认为与超氧化物的形成有关^[19,15,16,23,26],在氧化气氛下,贵金属会与载体中的Ce³⁺(如CeAlO₃)发生作用生成如图2所示的超氧化物^[26]。继而O—O键发生断裂,生成氧化态的贵金属(如PdO)和CeO₂。因此,在贵金属作用下,铈基载体本身的氧化能力也会提高。

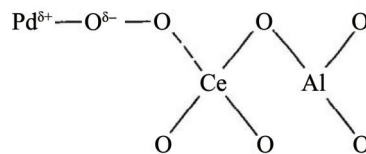


图2 Pd/CeO₂-Al₂O₃中超氧化物结构示意图

Fig. 2 Scheme of O₂ species in Pd/CeO₂-Al₂O₃

1.2 还原气氛下相互作用机理

还原气氛下金属与载体之间的相互作用一般被称为金属-载体强相互作用(SMSI)。自1978年Tauster等^[27]在TiO₂载体上发现SMSI现象以来,该现象在各类材料体系中被广泛地研究。一般认为,SMSI现象具有如下特点^[14,15]:1) 需要载体具有可还原性能,并且样品在还原气氛升温到一定温度才能发生SMSI现象;2) 发生时严重抑制金属的吸附能力,改变其催化性能;3) 具有可逆性,在氧化气氛下处理后SMSI现象即消失。由于钪基材料具有极高的可还原性能,因此贵金属(Pt、Pd、Rh等)与钪基载体的SMSI相当普遍^[14,15,19,28,29]。然而,由于SMSI作用通常是通过探测金属对CO或H₂吸附能力变化的方式表征,而钪基载体本身也会吸附CO及H₂,这就对表征贵金属-钪基载体的强相互作用造成很大困难,也使得各项研究中对该类材料的SMSI机理阐述产生较大分歧^[14,15]。研究发现,SMSI的机理与还原处理的温度直接相关,在不同温度下存在不同的机理,按照还原温度不同可以分为低于500℃,500℃到700℃及高于700℃ 3个温度区间。

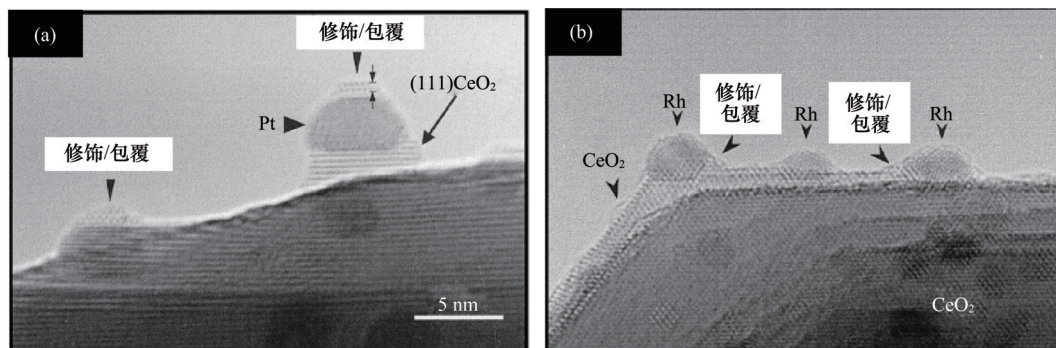


图3 700℃时Pt/CeO₂(a)与Rh/CeO₂(b)中载体对贵金属的修饰/包覆现象

Fig. 3 Decoration/Encapsulation effect in Pt/CeO₂ (a) and Rh/CeO₂ (b) at 700℃

3) 当还原温度进一步升高至700℃以上时,贵金属与钪基载体会发生最强的相互作用。根据贵金属种类的不同,SMSI的机理也各不相同。对于Pt而言,在900℃时绝大部分Pt(约80%以上)会与包覆于其表面的CeO₂反应,形成以CePt₅合金为内核,并包覆有一层CeO₂的复合物(图4)^[14,33];对于Pd而言,经过900℃左右的长时间高温还原处理,部分Ce会进入

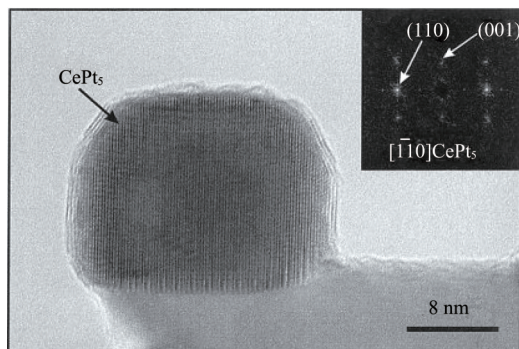


图4 900℃时Pt/CeO₂中CePt₅合金的形成

Fig. 4 Formation of CePt₅ in Pt/CeO₂ at 900℃

1) 当还原温度不超过500℃时,SMSI现象较不显著,还不足以使得贵金属结构发生变化。此时,SMSI体现为贵金属与钪基载体电子云之间的相互影响^[14,15]。在还原气氛下,载体中的Ce⁴⁺被大量还原为Ce³⁺。由于Ce⁴⁺/Ce³⁺的氧还电位为1.61 eV,远高于贵金属氧化态间的电位(Pd²⁺/Pd⁰=0.951 eV, Rh³⁺/Rh⁰=0.758 eV, Pt²⁺/Pt⁰=1.118 eV),因此贵金属所含的电子会很容易地流向钪基载体中缺电子的Ce³⁺,进而形成处于缺电子状态的贵金属(如Pt^{δ+})。

2) 当还原温度处于500~700℃时,在键荷与温度的驱动力下,处于还原态的CeO₂会逐渐向贵金属顶部“迁移”,最终造成载体对贵金属的修饰或包覆现象(图3)^[14,15,30-33]。这种包覆作用在Pd/CeO₂催化剂上发生的所需温度为600℃,而在Pt/CeO₂和Rh/CeO₂催化剂上所需温度更高,达到700℃^[30-33]。此时贵金属-钪基载体间的电子相互作用仍然存在,但SMSI被修饰/包覆作用所主导。后者大幅度减少了暴露在外的贵金属表面积,会显著抑制贵金属的吸附能力。

Pd的晶格,形成面心立方(FCC)结构的Pd-Ce固溶体^[14,30];对于Rh而言,由于Ce与Rh既不会形成合金,也不会形成固溶体,因此高温还原处理只会一方面使得Rh颗粒逐渐长大,另一方面加重中温段即产生的修饰/包覆作用。最终形成包覆有一层CeO₂的金属Rh大颗粒^[14,32]。

虽然目前的研究一般认为传统的SMSI是在样品经受高温下还原气氛处理时发生的,但近来也有研究表明,材料在高温氧化气氛处理时也能够发生类似于SMSI的现象。如Fan等^[34,35]通过XRD、XPS及HRTEM等手段证明对于Pt/CeO₂-ZrO₂-La₂O₃材料进行高温氧化处理后,也发生了类似于SMSI机理中的包覆或修饰机理。综合可见,虽然目前贵金属-钪基载体间相互作用的机理已经较为明确,但反应气氛对贵金属-钪基载体间相互作用的影响并不是绝对的。

2 贵金属-钪基载体相互作用对催化反应的影响

在不同作用机理下,贵金属-钪基载体相互作用对催化剂的影响可归为3大类:1) 贵金属-O-Ce键形成对贵金属的影响;2) 贵金属-钪基载体电子相互作用产生的影响;

3) 修饰/包覆、合金化作用及固溶体形成产生的影响。这三类不同影响又会进一步造成催化剂对于不同反应催化活性的变化,其具体影响机理归结如下。

2.1 贵金属—O—Ce 键的形成对催化反应的影响

在氧化气氛下发生的反应多为氧化反应,此时贵金属—O—Ce 键的形成对催化剂的影响主要有3点:1) 在贵金属表面生成一层氧化层;2) 提高铈基载体本身的储放氧(氧化)能力;3) 对贵金属颗粒造成“绑定”。因此,对任何一个反应而言,这3个因素都会共同作用造成综合影响。

首先,贵金属表面的氧化层对于不同氧化反应的影响各异。例如,对于CO氧化反应而言,处于氧化态的Pt是其主活性位点。因此Pt/CeO₂催化剂中“锁定”在氧化态的PtO使得该催化剂具有远高于纯Pt的CO氧化能力^[36];对于丙烷氧化反应而言,一般认为介于Pd和PdO之间的PdO_x物种是主活性位点,此时贵金属表面氧化层对反应的调控就存在争议:Shyu等^[26]发现向Pd/Al₂O₃中引入CeO₂会影响其Pd价态,进而降低其丙烷氧化活性。而Wang等^[37]则认为Pd/Ce-Zr-Y/Al₂O₃体系中的Pd可以借助贵金属-载体相互作用而保持在中间价态,进而有效提高催化剂对于丙烷的氧化能力;对于NO氧化反应而言,由于金属态的Pt才是活性位点,故此时铈基载体促进贵金属氧化反而会抑制催化反应的进行(图5)^[38]。

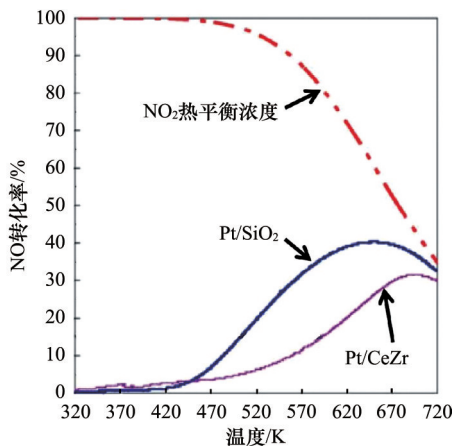


图5 Pt/SiO₂及Pt/CeZr样品NO氧化能力比较
Fig. 5 Comparison between Pt/SiO₂ and Pt/CeZr for NO oxidation

其次,铈基载体本身储放氧能力的提高,一般对于氧化反应是有利的。如Liu等^[39]通过对Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂和Pt/Al₂O₃催化剂的对比发现,负载在铈锆载体表面的Pt可以起到“氧泵”的作用,使得催化剂释放活性氧的能力大幅提高,进而有效增强催化剂氧化碳烟的能力(图6)。Luo等^[40]通过对比不同Pd含量的Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}样品,发现催化剂氧化甲烷的能力与其储放氧能力正相关。此外,由于CO氧化反应是验证催化剂储氧性能的探针反应,故铈基载体储放氧能力的提高必然会导致催化剂氧化CO能力的提高^[9,34,35]。

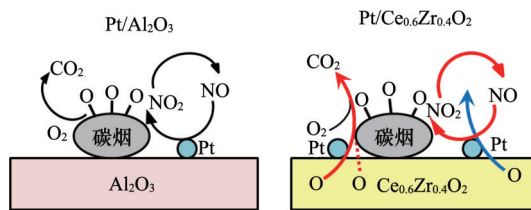


图6 Pt/Al₂O₃及Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂氧化碳烟机理示意
Fig. 6 Mechanisms of soot oxidation over Pt/Al₂O₃ and Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂

第三,贵金属—O—Ce键对贵金属颗粒的“绑定”作用,会使得高温老化后催化剂保持较小的贵金属颗粒,这对于大多数反应也是有利的。Zhou等^[41]制备了不同结构的Pt/CeO₂催化剂,发现增强Pt—O—Ce键可在高温老化后有效保持催化剂的CO氧化能力;Wang等^[25]则发现Pd/Ce-Zr-Y/Al₂O₃催化剂中Pd与铈基载体的相互作用越强,则经过1100℃老化后催化剂中Pd分散度越高,其氧化丙烷的能力也越好。然而,对于某些结构敏感反应(如NO氧化),大尺寸的贵金属颗粒反而有利于催化反应的进行,因此催化剂中的贵金属—O—Ce键反而会使得催化剂热老化后活性降低^[42]。

2.2 贵金属-铈基载体电子相互作用对催化反应的影响

贵金属-铈基载体电子相互作用属于SMSI的一种。为满足SMSI产生的条件(高温还原气氛),对SMSI的研究一般需要在还原气氛下对催化剂进行预处理,再进行各类催化反应。常用的预处理条件为H₂或CO气氛下于不超过500℃的温度保温。对应探针反应包括三效催化(TWC)反应、饱和碳氢化合物的氢解反应、CO、CO₂及丙酮的加氢反应等^[43-52]。

一般而言,还原气氛下贵金属-铈基载体电子相互作用有利于催化反应的进行。Leitenburg等^[43]研究了不同贵金属(Rh、Ir、Ru、Pt、Pd)负载于CeO₂制得的催化剂对于CO₂的加氢反应,发现经过适当条件的H₂还原预处理,催化剂的活性能够大大提高,其作用机理如图7所示。

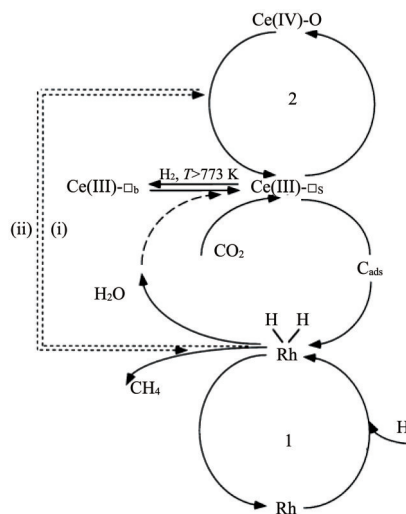


图7 Rh/CeO₂中二氧化碳加氢机理示意
Fig. 7 Mechanistic cycle proposed for CO₂ methanation with Rh/CeO₂

经过H₂还原后,CeO₂载体中产生大量可以有效活化CO₂的体相氧空位(循环2)。而维持体相氧空位浓度的关键在于多余体相氧由铈基载体向贵金属(如Rh)迁移,其根本驱动力即是贵金属(如Rh)与铈基载体间的电子相互作用。

对于氧化反应,这种促进作用体现得更为明显。早在1984年,Yao等^[44]就观察到PM/CeO₂(PM=Pt、Rh或Pd)催化剂在经过300℃含CO气氛预还原后,催化剂氧化CO和HC的能力明显改善。Serre等^[45]进一步通过对比Pt-CeO₂/Al₂O₃和Pt/Al₂O₃的CO氧化性能,发现预还原处理仅能够提升前者的活性,并且这种性能的提升会因氧化处理而消失。由于该实验中预处理仅在490℃下进行,结合SMSI形成机理,可以认为是Pt-Ce之间的电子相互作用促进了催化剂氧化CO的能力。同时,在三效催化反应中,Pt/CeO₂、Rh/CeO₂等催化剂的性能也会在经过还原预处理后大幅度提升^[46,47]。Hunan等^[46]的研究结果甚至表明,即使预处理气氛中只含有微量H₂(<体积分数0.26%),也能够有效提升催化剂的三效催化性能。如图8所示,新鲜Pt-Rh/Ce-Al₂O₃催化剂氧化CO的T₅₀(CO转化率50%时温度)约为300℃,当经过一次还原预处理后,其活性大大提升,T₅₀急降至120℃,紧接着的氧化预处理又使得样品性能有所降低,但继续施加还原处理,则样品T₅₀仍能恢复到120℃附近。这一方面说明SMSI电子相互作用具有高效性,另一方面也符合SMSI现象的可逆性。

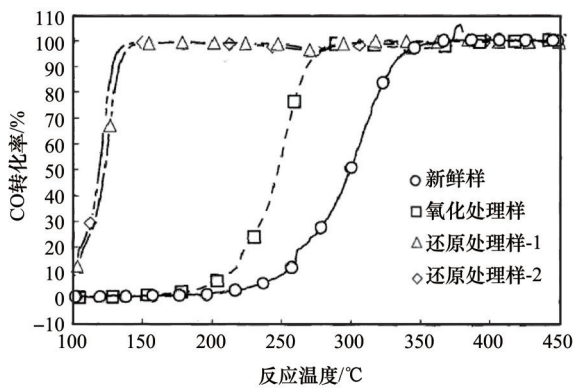


图8 不同预处理条件对Pt-Rh/Ce-Al₂O₃催化剂CO催化氧化能力的影响

Fig. 8 Influence of pretreatments on catalytic CO oxidation over Pt-Rh/Ce-Al₂O₃

2.3 修饰/包覆、合金化作用及固溶体形成对催化反应的影响

铈基载体与表面贵金属产生修饰/包覆、合金化作用或形成固溶体,其原因既可能是传统的SMSI现象,也可能是氧化气氛下高温处理导致的类似SMSI现象。无论其产生原因如何,该类作用均会导致催化剂表面贵金属活性位点明显损失,进而抑制催化剂发挥催化效果^[48-52]。Deleitenburg等^[48]的研究表明,经过高温还原预处理后,在Rh/CeO₂、Rh/TiO₂和Rh/Nb₂O₅中,Rh/CeO₂的CO₂加氢催化能力损失最为严重。Craciun等^[50]则发现,经过高温还原预处理,Pd/CeO₂/Al₂O₃样品

的甲烷蒸汽重整能力比Pd/Al₂O₃明显降低;类似的现象也发生在Pt/CeO₂催化剂上,由于CePt₃合金高度稳定,故对大多数反应均无活性。合金化的出现即意味着催化剂开始失活^[51]。

值得注意的是,Cao等^[52]近期的研究表明,无论经过何种高温预处理,Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂催化剂中贵金属Pd的状态始终取决于降温时的气氛。如图9^[52]所示,在经过第一步1050℃热老化后,无论老化气氛如何,只要降温过程在含氧气氛下进行,则会生成Pd-O-Ce键,绑定生成表面小颗粒PdO,这样得到的老化样品具有较高的CO氧化活性;而若降温过程在无氧气氛下进行,则会发生Pd-Ce间的强相互作用,导致CeZr载体对Pd物种的修饰/包覆,进而显著抑制催化剂的CO氧化能力。

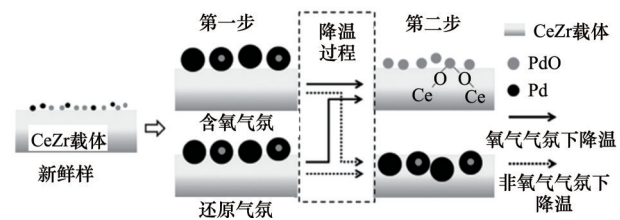


图9 不同处理条件对PdCeZr催化剂表面Pd状态影响

Fig. 9 Influence of thermal treatments on Pd state over PdCeZr

3 贵金属-铈基载体相互作用的调控

根据产生条件和应用反应的不同,贵金属-铈基载体的相互作用对催化剂活性的影响大相径庭。目前许多研究已经开始将重点向材料设计制备转移,以期选择合适的制备方法实现对贵金属-铈基载体相互作用的调控,进而针对性地应用于不同的催化反应。

针对Pt-O-Ce键对Pt的绑定作用,Hatanaka等^[53]设计了一系列具有不同Pt含量的Pt/CeO₂催化剂,以三效反应为探针反应,通过老化及再生考察铂基催化剂最佳的Pt负载量。通过建模计算,发现在Pt/CeO₂催化剂中每个Pt被5个Pt-O-Ce键所绑定,进而进一步得出每100g CeZrLaPr载体负载0.25g Pt,则可实现对Pt-O-Ce键绑定作用的最高效利用。

Yeung等^[54]采用微乳液法制备了具有核壳结构的Pt@CeO₂材料,结构如图10^[54]所示,采用该合成方法制备的催化剂实现了Pt在CeO₂晶格中的弥散分布,可以通过控制合成

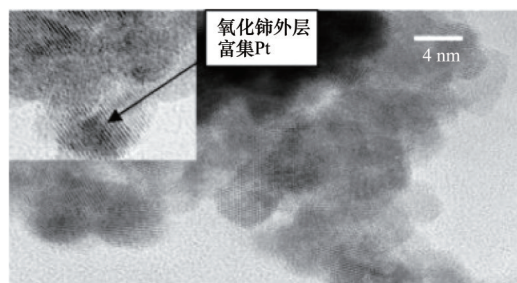


图10 核壳结构Pt@CeO₂催化材料结构

Fig. 10 Structure of core-shell Pt@CeO₂ catalyst

条件来调节贵金属的尺寸。由于在此结构中Pt与CeO₂是三维接触的,进而具有远强于传统Pt/CeO₂催化剂的Pt-Ce相互作用^[15]。进一步对该催化材料的催化活性测试结果表明,该材料具有较高的水煤气转换反应活性,而几乎没有甲烷催化燃烧活性。作者认为这主要是因为2个反应的活性位不同造成的,这也意味着通过材料设计能够控制催化剂对于不同催化反应的选择性。

Roy等^[55,56]采用溶液燃烧法制备了Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-x}催化材料,研究表明采用该制备方法得到的材料在CO、HC催化氧化、CO+NO反应及氮氧化物催化去除等过程中表现出了优异的催化活性。作者认为该材料具有优异活性的原因是来自于制备工艺带来的结构变化,XPS及EXAFS表征证明贵金属Pd部分掺入了CeO₂的晶格,由于Pd-Ce间的相互作用而保持Pd⁴⁺的状态,进而对各类催化反应造成了一系列影响。

Meng等^[57]采用溶液燃烧法合成了同时具有2种Pd/CeO₂界面的PdO/Ce_{1-x}Pd_xO_{2-δ}材料,表面上的Pd物种和体相的Pd物种与铈基载体均存在相互作用,但相互作用的影响方式完全不同。进一步研究表明,表面存在的Pd会与Ce形成Pd-O-Ce键进而产生PdO_x物种,该物种对于CO氧化反应具有很高的活性;而掺杂在体相中的Pd会由于相互作用而形成Pd⁴⁺离子,该物种对于CH₄的氧化反应有利。由此可见,通过调节催化剂的制备工艺,可以有效结合不同贵金属-铈基载体相互作用的优势,提高催化剂的综合性能。

4 结论

经过30多年的发展,对贵金属-铈基载体相互作用及其可能机理的相关研究已经取得了许多重要成果,这对于铈基贵金属催化剂的改进有重要的参考意义。然而,由于表征手段和分析技术等多方面原因的限制,目前对贵金属-铈基载体相互作用机理的研究仍有许多悬而未决的问题,其中一个较为突出的问题就是对催化剂中铈元素价态的分析。由于贵金属-铈基载体相互作用产生时,铈基载体中会出现大量Ce³⁺离子,这些离子的生成对不同催化反应具有重要影响,但其含量、具体分布以及对催化反应的影响机理均有待进一步探究。在已有工作的基础上,合理设计催化剂对于提升催化剂性能,延长催化剂寿命意义重大。如针对得益于贵金属-铈基载体相互作用的催化反应如CO、碳烟氧化、CO₂加氢、三效催化反应等,可通过改良制备工艺制备具有更强贵金属-铈基载体相互作用的催化剂;而对于那些对相互作用较为敏感的催化反应如NO氧化等,应考虑不使用铈基材料作为催化剂载体。另外,由于相互作用的发生具有可控性,同时对催化剂的结构和性能具有十分复杂的影响,因此通过对相互作用的设计调控,实现催化剂的智能化、多功能化,也是值得探讨的研究方向。

参考文献(References)

[1] 卢雯婷,陈敬超,冯晶,等. 贵金属催化剂的应用研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(1): 184-188.

Lu Wenting, Chen Jingchao, Feng Jing, et al. Research progress of noble metal catalyst application[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(1): 184-188.

[2] 康新婷, 汤慧萍, 张健, 等. 汽车尾气净化用贵金属催化剂研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(2): 442-447.

Kang Xinting, Tang Huiping, Zhang Jian, et al. Research progress of noble metal catalysts for purifying vehicle exhaust gas[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(2): 442-447.

[3] 张长斌, 贺泓, 王莲, 等. 负载型贵金属催化剂用于室温催化氧化甲醛和室内空气净化[J]. 科学通报, 2009, 54(3): 278-286.

Zhang Changbin, He Hong, Wang Lian, et al. Review of noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde and air purification in indoor environment at room temperature[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(3): 278-286.

[4] 崔梅生, 张娜. 稀土催化材料及其应用[J]. 新材料产业, 2013(5): 27-30.

Cui Meisheng, Zhang Na. Rare earth catalytic materials and their applications[J]. Advanced Materials Industry, 2013(5): 27-30.

[5] 詹望成, 郭耘, 郭杨龙, 等. 稀土催化材料的制备、结构及催化性能[J]. 中国科学: 化学, 2012, 42(9): 1289-1307.

Zhan Wangcheng, Guo Yun, Guo Yanglong, et al. Preparation, structure and catalytic performances of rare earth catalytic materials[J]. Scientia Sinica: Chemica, 2012, 42(9): 1289-1307.

[6] Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives[J]. Catalysis Today, 2003, 77(4): 419-449.

[7] Silva F A, Ruiz J A C, Souza K R, et al. Partial oxidation of methane on Pt catalysts: Effect of the presence of ceria-zirconia mixed oxide and of metal content[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 364(1/2): 122-129.

[8] Gaállová J, Topka P, Kaluža L, et al. Gold versus platinum on ceria-zirconia mixed oxides in oxidation of ethanol and toluene[J]. Catalysis Today, 2011, 175(1): 231-237.

[9] Machida M, Murata Y, Kishikawa K, et al. On the reasons for high activity of CeO₂ catalyst for soot[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(13): 4489-4498.

[10] Pozdnyakova O, Teschner D, Wootsch A, et al. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions[J]. Journal of Catalysis, 2006, 237(1): 1-16.

[11] Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts[J]. Science, 2003, 301(5635): 935-938.

[12] Suzuki A, Nakamura K, Sato R, et al. Multi-scale theoretical study of support effect on sintering dynamics of Pt[J]. Surface Science, 2009, 603(20): 3049-3056.

[13] Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, et al. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction[J]. Journal of Catalysis, 2006, 242(1): 103-109.

[14] Bernal S, Calvino J J, Cauqui M A, et al. Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM: noble metal) catalysts[J]. Catalysis Today, 1999, 50(2): 175-206.

[15] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials [J]. Catalysis Reviews-science and Engineering, 1996, 38(4): 439-520.

[16] Yang Z X, Lu Z S, Luo G X. First-principles study of the Pt/CeO₂ (111) interface[J]. Physical Review B, 2007, 76(7): 075421.

[17] Fogar K. Catalysis Science and Technology, Vol. 6 (J. R. Anderson and M. Boudart eds.)[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1981.

[18] Murrell L L, Tauster S J, Anderson D R. Laser raman characterization of surface phase precious metal oxides formed on CeO₂[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1991, 71: 275-289.

[19] Brogan M S, Dines T J, Cairns J A. Raman spectroscopic study of the Pt-CeO₂ interaction in the Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalyst[J]. Journal of the

- Chemical Society, Faraday Transactions, 1994, 90(10): 1461-1466.
- [20] Yoshida H, Yazawa Y, Takagi N, et al. XANES study of the support effect on the state of platinum catalysts[J]. Journal of Synchrotron Radiation, 1999, 6(3): 471-473.
- [21] Yoshida H, Yazawa Y, Hattori T. Effects of support and additive on oxidation state and activity of Pt catalyst in propane combustion[J]. Catalysis Today, 2003, 87(1): 19-28.
- [22] Bernal S, Blanco G, Calvino J J, et al. HRTEM and TPO Study of the behavior under oxidizing conditions of some Rh/CeO₂ catalysts[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, 82: 507-514.
- [23] Krause K R, Schabes-Retchkiman P, Schmidt L D. Microstructure of Rh-Ce particles on silica: Interactions between Ce and SiO₂[J]. Journal of Catalysis, 1992, 134(1): 204-219.
- [24] Alvarez-Galvan M C, Navarro R M, Rosa F, et al. Hydrogen production for fuel cell by oxidative reforming of diesel surrogate: Influence of ceria and/or lanthana over the activity of Pt/Al₂O₃ catalysts[J]. Fuel, 2008, 87(12): 2502-2511.
- [25] Wang G, You R, Meng M. An optimized highly active and thermo-stable oxidation catalyst Pd/Ce-Zr-Y/Al₂O₃ calcined at superhigh temperature and used for C₃H₈ total oxidation[J]. Fuel, 2013, 103: 799-804.
- [26] Shyu J Z, Otto K, Watkins W L H, et al. Characterization of Pd/ γ -alumina catalysts containing ceria[J]. Journal of Catalysis, 1988, 114(1): 23-33.
- [27] Tauster S J, Fung S C, Garten R L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1978, 100(1): 170-175.
- [28] Bensalem A, Bozon-verduraz F, Perrichon V. Palladium-ceria catalysts: reversibility of hydrogen chemisorption and redox phenomena[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995, 91(14): 2185-2189.
- [29] Dnye A K, Kalakkad D S, Yao M H, et al. Comparison of metal support interactions in Pt/TiO₂ and Pt/CeO₂[J]. Journal of Catalysis, 1995, 155(1): 148-153.
- [30] Kpiński L, Wołczyr M. Microstructure of Pd/CeO₂ catalyst: Effect of high temperature reduction in hydrogen[J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 150(2): 197-220.
- [31] Bernal S, Cauqui M A, Cifredo G A, et al. Chemical and microstructural investigation of Pt/CeO₂ catalysts reduced at temperatures ranging from 473 to 973 K [J]. Catalysis Today, 1996, 29(1-4): 77-81.
- [32] Bernal S, Botana F J, Calvino J J, et al. HREM study of the behaviour of a Rh/CeO₂ catalyst under high temperature reducing and oxidizing conditions[J]. Catalysis Today, 1995, 23(3): 219-250.
- [33] Bernal S, Calvino J J, Gatica J M, et al. Nanostructural evolution of a Pt/CeO₂ catalyst reduced at increasing temperatures (473-1223 K): A HREM study[J]. Journal of Catalysis, 1997, 169(2): 510-515.
- [34] Fan J, Wu X D, Wu X D, et al. Thermal ageing of Pt on low-surface-area CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ mixed oxides: Effect on the OSC performance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 81(1/2): 38-48.
- [35] Fan J, Wu X D, Yang L, et al. The SMSI between supported platinum and CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ mixed oxides in oxidative atmosphere[J]. Catalysis Today, 2007, 126(3-4): 303-312.
- [36] Bera P, Gayen A, Hegde M S, et al. Promoting effect of CeO₂ in combustion synthesized Pt/CeO₂ catalyst for CO oxidation[J]. Journal Of Physical Chemistry B, 2003, 107(25): 6122-6130.
- [37] Wang G, Meng M, Zha Y Q, et al. High-temperature close coupled catalysts Pd/Ce-Zr-M/Al₂O₃ (M = Y, Ca or Ba) used for the total oxidation of propane[J]. Fuel, 2010, 89(9): 2244-2251.
- [38] Marques R, Darcy P, Costa P D, et al. Kinetics and mechanism of steady-state catalytic NO+O₂ reactions on Pt/SiO₂ and Pt/CeZrO₂[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 221(1/2): 127-136.
- [39] Liu S, Wu X D, Lin Y, et al. Active oxygen-assisted NO-NO₂ recycling and decomposition of surface oxygenated species in diesel soot when employing a Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(3): 407-415.
- [40] Luo M F, Zheng X M. Redox behaviour and catalytic properties of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂- supported palladium catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 189(1): 15-21.
- [41] Zhou H P, Wu H S, Shen J, et al. Thermally stable Pt/CeO₂ hetero-nanocomposites with high catalytic activity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(14): 4998-4999.
- [42] Liu S, Wu X D, Weng D, et al. Combined promoting effects of platinum and MnO₂-CeO₂ supported on alumina on NO_x-assisted soot oxidation: Thermal stability and sulfur resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 203: 25-35.
- [43] Leitenburg C D, Trovarelli A, Kašpar J. A temperature-programmed and transient Kinetic study of CO₂ activation and methanation over CeO₂ supported noble metals[J]. Journal of Catalysis, 1997, 166(1): 98-107.
- [44] Yao Y F Y. The oxidation of CO and hydrocarbons over noble metal catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1984, 87(1): 152-162.
- [45] Serre C, Garin F, Belot G, et al. Reactivity of Pt/Al₂O₃ and Pt-CeO₂/Al₂O₃ catalysts for the oxidation of carbon monoxide by oxygen: II. Influence of the pretreatment step on the oxidation mechanism[J]. Journal of Catalysis, 1993, 141(1): 9-20.
- [46] Nunan J G, Robota H J, Cohn M J, et al. Physicochemical properties of Ce-containing three-way catalysts and the effect of Ce on catalytic activity[J]. Journal of Catalysis, 1992, 133(2): 309-324.
- [47] Golunski S E, Hatcher H A, Rajaram R R, et al. Origins of low-temperature three-way activity in Pt/CeO₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1995, 5(4): 367-376.
- [48] Deleitenburg C, Trovarelli A. Metal-support interactions in Rh/CeO₂, Rh/TiO₂, and Rh/Nb₂O₅ catalysts as inferred from CO₂ methanation activity[J]. Journal of Catalysis, 1995, 156(1): 171-174.
- [49] Bunluesin T, Cordatos H, Gorte R J. Study of CO oxidation kinetics on Rh/Ceria[J]. Journal of Catalysis, 1995, 157(1): 222-226.
- [50] Craciun R, Daniell W, Knözinger H. The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming [J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 230(1/2): 153-168.
- [51] Abid M, Paul-Boncour V, Touroude R. Pt/CeO₂ catalysts in crotonaldehyde hydrogenation: Selectivity, metal particle size and SMSI states[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 297(1): 48-59.
- [52] Cao Y D, Ran R, Wu X D, et al. Comparative study of ageing condition effects on Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and Pd/Al₂O₃ catalysts: Catalytic activity, palladium nanoparticle structure and Pd-support interaction [J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 457: 52-61.
- [53] Hatanaka, M, Takahashi N, Tanabe T, et al. Ideal Pt loading for a Pt/CeO₂- based catalyst stabilized by a Pt-O-Ce bond[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99(1/2): 336-342.
- [54] Yeung C M Y, Yu K M K, Fu Q J, et al. Engineering Pt in ceria for a maximum metal-support interaction in catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(51): 18010-18011.
- [55] Roy S, Marimuthu A, Hegde M S. High rates of NO and N₂O reduction by CO, CO and hydrocarbon oxidation by O₂ over nano crystalline Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2- δ} : Catalytic and kinetic studies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 71(1/2): 23-31.
- [56] Roy S, Hegde M S. Pd ion substituted CeO₂: A superior de-NO_x catalyst to Pt or Rh metal ion doped ceria[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(5): 811-815.
- [57] Meng L, Lin J J, Pu Z Y, et al. Identification of active sites for CO and CH₄ oxidation over PdO/Ce_{1-x}Pd_xO_{2- δ} catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 119-120: 117-122.

(编辑 田恬)