稀土催化剂(Ce、La)用于丙烷催化燃烧的研究进展

龚旭栋,王玮璐,吴　云,张贤明
重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心,重庆 400067

摘　要:目的 挥发性有机物(VOCs)对人体健康和生态环境都有不良影响,已引发研究者的广泛关注。催化燃烧是处理 VOCs 的有效技术之一,具有去除效率高、无二次污染等优势。稀土元素 Ce、La 及其氧化物因特殊的理化性质常作为催化助剂或载体,在催化燃烧中起着重要作用。因此针对稀土催化剂(主要为 Ce、La),综述了其在丙烷催化燃烧中的应用及相应的催化反应机制以及未来的发展方向。**方法** 通过对 Ce 基和 La 基催化剂在丙烷催化燃烧中的研究和应用进行综述,分析了稀土催化剂的反应机理及发展方向。**结果** 首先,Ce、La 及其氧化物可调节催化剂的整体结构、形貌和比表面积等物理性质;同时,上述物质也可与催化剂内的其他金属相互作用,从而有效调控材料中的氧空位密度,最终增强对丙烷催化燃烧的反应活性。其次,CeO_2 作为载体能与活性金属产生有赖于 CeO_2 形貌和晶面的金属-CeO_2 相互作用,这会对催化剂的结构和性能产生极大影响。此外,也讨论了通过优化合成方法和表面改性所获得的 La 系钙钛矿催化剂在丙烷催化燃烧中的应用研究。**结论** 目前,稀土基催化剂的催化作用机制探索尚处于初级阶段,应对其进行更深入系统的研究,以早日实现其工业化应用。

关键词:多相催化;催化燃烧;丙烷;稀土元素
中图分类号:X511,X-1　　**文献标识码:**A　　doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2024.0001.002

Advances in Rare Earth Element-based Catalysts (Ce, La) for Propane Catalytic Combustion

GONG Xudong, WANG Weilu, WU Yun, ZHANG Xianming
Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

Abstract: Objective Volatile organic compounds (VOCs) have adverse effects on both human health and the ecological environment, thus attracting widespread attention from researchers. Catalytic combustion is one of the effective technologies for treating VOCs, with the advantages of high removal efficiency and no secondary pollution. Rare earth elements such as Ce and La and their oxides often play an important role in catalytic combustion due to their special physicochemical properties as catalytic additives or carriers. Therefore, for rare earth catalysts (mainly Ce and La), their applications in the propane catalytic combustion and the corresponding catalytic reaction mechanisms as well as future development directions were reviewed. **Methods** Through a review of the research and applications of Ce-based and La-based catalysts in the propane catalytic combustion, the reaction mechanisms and development directions of rare earth catalysts were analyzed. **Results** Firstly, Ce, La, and their oxides modulated the physical properties of the catalyst such as the overall structure, morphology, and specific surface area. Meanwhile, these substances also interacted with other metals within the catalyst to effectively modulate the oxygen vacancy density in the material, ultimately enhancing the reactivity for the propane catalytic combustion. Secondly, when CeO_2 acted as a carrier, it was capable of producing metal-

收稿日期:2022-03-05　**修回日期:**2022-05-18　**文章编号:**1672-058X(2024)01-0012-09
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51678095);重庆市科委面上项目(CSTC2021JCYJ-MSXMX0628).
作者简介:龚旭栋(1997—),女,重庆市人,硕士研究生,从事环境热催化研究。
通讯作者:王玮璐(1989—),女,河南新乡人,助理研究员,博士,从事多相催化研究. Email: weiluwang@ctbu.edu.cn.
引用格式:龚旭栋,王玮璐,吴云,等. 稀土催化剂(Ce、La)用于丙烷催化燃烧的研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版),2024,41(1):12—20.
GONG Xudong, WANG Weilu, WU Yun, et al. Advances in rare earth element-based catalysts (Ce, La) for propane catalytic combustion[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2024, 41(1): 12—20.

CeO_2 interactions with the active metal dependent on the CeO_2 morphology and crystallographic surface, which can have a great impact on the structure and performance of the catalyst. Studies on the application of La-based chalcogenide catalysts obtained by optimizing synthesis methods and surface modification in the propane catalytic combustion were also discussed. **Conclusion** At present, the exploration of the catalytic mechanism of rare earth-based catalysts is still in its initial stage, and in-depth and systematic research should be conducted to realize its industrial application as early as possible.

Keywords: heterogeneous catalysis; catalytic combustion; propane; rare-earth elements

1 引　言

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是引发光化学烟雾及雾霾等大气环境问题的主要前体物,对人体具有极强的致癌和致畸性,是大气治理的重点研究对象[1-4]。其中,丙烷因结构稳定而难以被去除,常作为 VOCs 中烷烃组分的代表而被研究[5-6]。目前,催化燃烧是较常用的处理技术,与传统的物理吸附和热焚烧技术相比具有能耗低、去除效率高以及无二次污染等优势[7-9]。在该途径中,催化剂的性能决定丙烷的去除效率和技术能耗[10],因此这也成为研究者所关注的重点。当前用于催化燃烧的催化剂主要为贵金属基和非贵金属基两大类。其中,贵金属基催化剂(Pt、Pd、Rh)虽在低温下(T100 < 300 ℃)对丙烷的去除效果良好,但高额的成本及易中毒失活也极大限制了其工业化进程[11-13];非贵金属基催化剂,如 Co、Mn 等元素虽能在丙烷的催化燃烧中提供良好的抗毒化能力,但其活性(T100 > 300 ℃)却远低于贵金属类材料[14-15]。因此,定向设计及构筑对丙烷去除率高、抗毒性强且绿色经济的新型催化剂将成为该领域研究工作的核心。

众所周知,我国稀土资源丰富,年产量占世界的95%以上[16],被广泛应用于发光、储氢和超导等领域。此外,稀土元素(Rare Earth Element, REE)由于特殊的结构性质,也被开发用于多相催化领域[17-18]。具体来说,REE 原子中存在未被电子完全占据的 4f 轨道,导致该轨道中的电子容易发生离域、迁移,因此 REE 可有效改善材料的整体电子结构和载流子传输情况。此外,REE 作催化助剂时,可有效调控材料的化学组成、孔结构及活性位点的分散状态等,显著提高催化剂的活性和稳定性[19-20]。因此,将 REE 引入催化剂中可有效改善材料的物理化学性质,增强其催化燃烧活性,所以合理制备催化效率高且绿色经济的稀土基催化剂也是未来研究者们需攻克的重点和难点。

本文综述了近几年丙烷催化燃烧的研究,发现 Ce、La 及其氧化物作为催化剂中的促进或改性组分,可有效调控材料的形貌结构、化学组成及活性位点的分散状态等物理化学性质;同时可与其他金属产生相互作用,调控材料中的氧空位密度,显著提高催化剂的活性和稳定性。除作为催化剂助剂以外,Ce 的氧化物(CeO_2)在丙烷催化燃烧中也有较多应用。CeO_2 载体可与活性金属产生较强的电子效应,有效分散和稳定活性金属,提高催化活性。同时,在研究中发现催化丙烷燃烧的结果会受到 CeO_2 不同形貌和晶面的影响。此外,La 系钙钛矿具有良好的热稳定性和氧化还原性,但其较高的成相温度所致的低比表面积和相应的低活性限制了其应用。通过改进 La 系钙钛矿的合成方法,可以使其具有较高比表面积及催化活性。最后,以 Ce 基催化剂,La 基催化剂在催化燃烧中的研究现状及作用机理为理论基础,提出了稀土催化剂存在的问题和未来发展方向。

2 Ce 基催化剂

2.1 Ce 及其氧化物作助催化剂

Ce 属于镧系元素,由于具有未被电子完全占据的 4f 轨道而具有独特的催化性能。将 Ce 及其氧化物作为结构助剂引入催化剂可有效调节材料的形貌和分散性。例如,胡等[21]在 MnO_x 中引入 Ce 元素,催化剂整体形貌会从大小不均一的团聚体逐渐转变为尺寸均一且分散良好的球形颗粒,同时其比表面积也会从 8 $m^2 \cdot g^{-1}$ 显著提高至 102 $m^2 \cdot g^{-1}$。同样地,Wang 等[22]将 CeO_2 引入 MnO_x/Nb_2O_{5-x} 中,发现 CeO_2 的存在可有效降低催化剂的尺寸,提升 MnO_x 的分散性。

与此同时,研究者们还发现 Ce 元素可与活性金属产生良好的相互作用,调节催化剂表面的氧空位密度。因此将 Ce 及其氧化物引入催化剂中能显著提高单元素氧化物(Co_3O_4[23])、混合或复合氧化物($CoCeO_x$[24]、Fe_2O_3-CuO[25]等)材料中氧活性物种丰度,最终提升催化活性。与单一的 CeO_2、Co_3O_4 催化剂相比,Zhu 等[23]发现 Co_3O_4-CeO_2 二元氧化物对丙烷的完全催化氧化表现出更高的活性。这是因为 Co_3O_4 和 CeO_2 之间的相互作用导致 Co^{3+} 被部分还原成 Co^{2+} 或金属 Co,而这些被还原的 Co 或 Co^{2+} 会与周围的 CeO_2 氧物种结合,发生如下反应:$Co_3O_4 \rightarrow Co^{2+}/Co^{3+} + [O] \rightarrow Co^0 + [O]$;$Co^0(Co^{2+}) + CeO_2 \rightarrow Co^{2+}/Co^{3+}(Co^{3+}) + CeO_{2-x} + [O]$,从而在 Co_3O_4-CeO_2 界面附近产生大量氧空位。氧气在这些氧空位上被吸附形成活性氧物种,从而提高催化剂在丙烷催化燃烧中的活性。然而 Ce 及其氧化物

的添加量存在最优配比,添加过多会覆盖部分活性位点,添加过少则不能达到最佳协同效应[25]。这在 Li 等[24]采用双模板结合溶胶-凝胶法制备的一系列不同 Co/Ce 摩尔比(1∶4、1∶1、4∶1)的微介孔 $CoCeO_x$ 催化剂用于丙烷催化燃烧的研究中得到印证。研究表明,催化剂中 Co/Ce 摩尔比为 1(Co_1Ce_1)时,具有较好的裂解丙烷 C-H 键生成 CO_2 的能力(图 1),在 238 ℃时转化率达到 90%。在该比例下材料中催化剂存在 $Co_xCe_{1-x}O_{2-\sigma}$ 固溶体及大量氧空位,使得 Co_1Ce_1 还原性大幅提高,表面活性氧物种数量也显著增加。但 Co/Ce 的摩尔比过大及过小均会导致上述活性位点和比表面积的减少,导致催化剂活性降低。

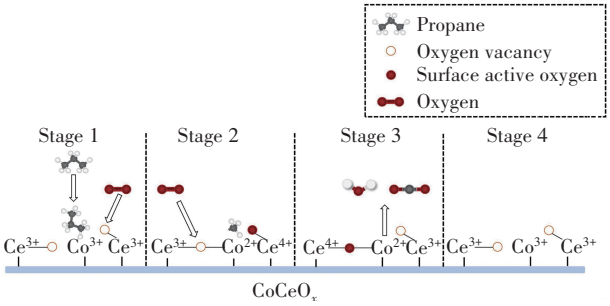
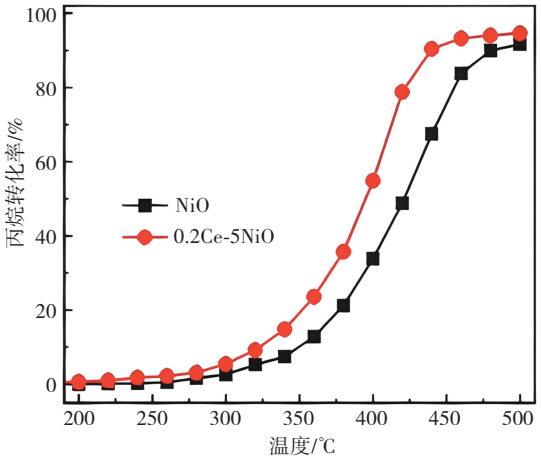


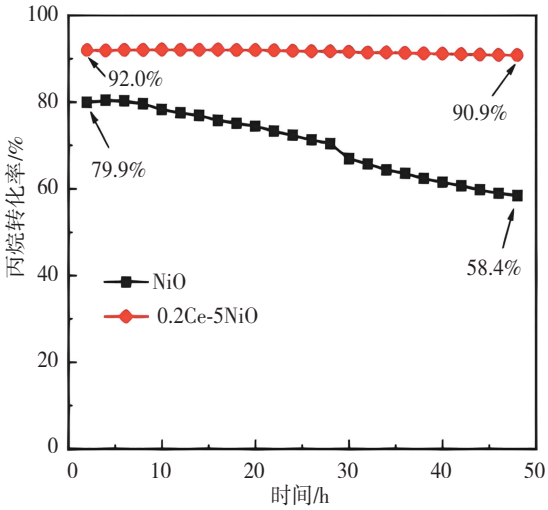
图 1 $CoCeO_x$ 催化剂表面反应机理[24]

Fig. 1 The surface reaction mechanism of $CoCeO_x$ catalyst[24]

此外,Ce 还可与活性金属产生相互作用,有效改善催化剂的稳定性和活性[26]。Tang 等[27]采用低温水热工艺使 NiO 纳米片阵列均匀生长在堇青石蜂窝状孔道的表面,形成整体式催化剂。对于纯 NiO 纳米片催化剂,其 T90 为 481 ℃,并且在 1 h 运行后丙烷的转化率由 79.9%下降到 58.4%,在 48 小时后下降到 21.5%,稳定性较差。将 Ce 引入到 NiO 后,催化剂的低温还原性和活性在 Ce 和 Ni 的相互作用下得到显著改善,其 T90 降低至 440 ℃,且丙烷转化率在 48 h 后仅降低了 1.1%。因此 Ce 掺杂不仅能有效改善催化剂活性,还能显著提高催化剂的稳定性(图 2)。



(a) NiO 和 0.2Ce-NiO 纳米阵列丙烷催化燃烧活性测试



(b) 在 425 ℃时 NiO 和 0.2Ce-NiO 催化剂稳定性测试

图 2 原始 NiO 和 0.2Ce-NiO 纳米阵列催化剂性能评价,丙烷浓度=3 000 ppm,SV=24,000 h^{-1}[27]

Fig. 2 Performance evaluation of pristine NiO and 0.2Ce-NiO nanoarray monolithic catalysts, C_3H_8 concentration=3 000 ppm, and SV=24 000 h^{-1}[27]

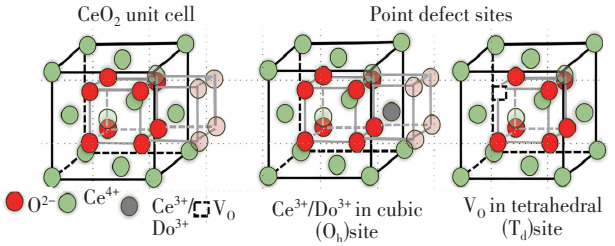
在其他 VOCs 催化燃烧中,Ce 也显示出良好的促进作用。Piumetti 等[28]采用溶液燃烧合成技术(Solution Combustion Synthesis, SCS)合成了一系列不同 Ce/Cu 摩尔比的铈铜氧化物催化剂,将其用于催化乙烯总氧化反应。发现 CuO_x 与 CeO_2 相互作用的小团簇很容易被还原,促进了 Cu^+ 物种和结构缺陷(氧空位)的形成,导致更高的催化氧化活性。Mo 等[29]发现 Ce 能与 MnAl 复合氧化物中的 Mn 通过 $Ce^{4+}-Mn^{3+} \leftrightarrow Ce^{3+}-Mn^{4+}$ 反应产生协同作用,提高晶格氧的迁移率和有效性,在 210 ℃时苯的转化率可达到 90%。

简而言之,Ce 及其氧化物作为结构助剂可有效调节催化剂的整体结构和形貌、增加其比表面积并改善活性金属的分散性,从而提升材料的催化性能。同时,Ce 元素由于具有电子未完全占据的 4f 轨道,可与其他金属发生相互作用,有效调控材料中的氧空位密度,提高催化剂表面的活性氧物种,进而增强丙烷催化燃烧反应活性。此外,Ce 及其氧化物也可优化催化剂的低温可还原性和稳定性。然而,许多研究表明在不同 Ce 添加量的情况下,催化剂活性会有所差异,因此,稀土催化剂中 Ce 及其氧化物的添加比例值得进一步研究。

2.2 CeO_2 作载体

Ce 元素具有特殊的电子结构和结构弛豫,能够加强活性金属(Ru、Pd、Ni)与其氧化物 CeO_2 表面间的电子电荷转移,从而更好地稳定活性金属位点,提升催化剂的活性和稳定性[30-32]。

由于常见的 Al_2O_3 及 SiO_2 等载体材料的化学惰性较强,与活性金属相互作用较差,因此以这些氧化物作载体的催化剂在 VOCs 氧化中的催化活性仍存在较大提升空间。一般来说,金属与载体的相互作用是影响催化剂性能的重要因素之一,它通常决定了活性金属的氧化状态和氧化还原反应的路径[33-35]。CeO_2 中存在 Ce^{4+}/Ce^{3+} 氧化还原循环对(图 3),可与活性金属进行电子转移并产生良好的相互作用,这能极大改善催化剂的结构和催化性能。同时,在氧化过程中,CeO_2 还能为氧化还原反应提供丰富的活性氧物种,提升丙烷催化燃烧的去除效率。

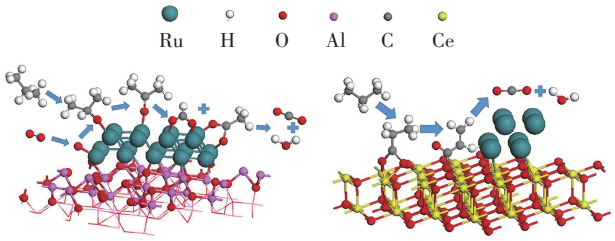


(a) CeO_2 晶胞　(b) CeO2 晶胞中 Ce^{3+}/Do^{3+} 位点　(c) CeO_2 晶胞中的氧空位 Vo

图 3　氧化铈及其与其他金属元素形成的氧化物固溶体的晶体结构和缺陷示意图[32]。(Do^{3+} 代表外来离子;(a)和(b)右侧的 4 个半透明氧原子属于下一个单胞)

Fig. 3　Schematic diagram of the crystal structure and defects of cerium oxide and its oxide solid solutions formed with other metallic elements[32] (Do^{3+} represents foreign ions; the 4 semi-transparent oxygen atoms on the right in (a) and (b) belong to the next unit cell)

Wu 等[35]使用无氯前驱体合成的 Ru/CeNs 催化剂,发现由于 Ru 与 Ce 之间存在的强相互作用,使其表面形成了均匀且高密度的 Ru-O-Ce 界面。此界面是丙烷吸附和解离的首选活性位点,其存在可显著提高催化剂对丙烷的催化燃烧活性。Hu 等[30]将 1.5~3.2%(wt)的 Ru 纳米颗粒(~3 nm)负载于 CeO_2 和 Al_2O_3 基底上(Ru/CeO_2、Ru/Al_2O_3)。在不同载体性质的影响下,丙烷催化燃烧展示出不同的反应路径(图 4)。在 Ru/Al_2O_3 催化剂上,丙烷只能吸附在 Ru 纳米颗粒上形成异丙基,再转化为丙酮基,随后分解成甲酸或乙酸,最终生成 CO_2 和 H_2O。而对于 Ru/CeO_2 催化剂,除上述路径外,丙烷也可以作为含有丙烯酸基团的物种在 $Ru-CeO_2$ 界面上吸附并被部分氧化。归因于 CeO_2 载体作为氧气储层,在反应过程中为丙烷吸附提供额外的位点,即 $Ru-CeO_2$ 界面。同时,具有高储氧能力的 CeO_2 还为催化剂提供了丰富的活性氧物种,从而氧化反应速率得到提升(T90=180 ℃)。



(a) Ru/Al_2O_3 催化剂上的丙烷氧化反应路径　(b) Ru/CeO_2 催化剂上的附加反应路径

图 4　催化剂表面丙烷氧化反应路径示意图[30]

Fig. 4　Schematic diagram of propane oxidation reaction path on the surface of two catalysts[30]

此外,研究者观察到强烈依赖于 CeO_2 形貌的金属-CeO_2 相互作用对 CeO_2 负载催化剂结构和催化性能的强烈影响。Zhang 等[32]发现负载于 CeO_2 纳米立方体(c-CeO_2)、纳米颗粒(p-CeO_2)、纳米棒(r-CeO_2)上 Ni 的理化状态有明显差异。由于 CeO_2 与 Ni 的相互作用不同,负载于 r-CeO_2 表面的 NiO 呈分散状态;在 p-CeO_2 中 NiO 则会聚集成团;负载于 c-CeO_2 催化剂表面上的 Ce 与 Ni 间的相互作用最强,则形成 Ni-O-Ce 结构,此结构可削弱 CeO_2 中相邻的 Ce-O 键并激活其晶格氧,进而提升催化剂活性。这也在 C_3H_8 催化燃烧反应活性对比实验中得到证实,相比于 r-CeO_2 催化剂,负载 Ni 后的催化剂活性大约提升了 27%。由于不同的 CeO_2 形貌其主要暴露晶面有所差异,因此也有研究表明不同晶面会对催化性能产生明显影响。Hu 等[31]合成了棒状(r)、立方体(c)以及八面体(o)的 CeO_2 纳米晶体,其中 r-CeO_2 暴露(110)和(100)晶面、c-CeO_2 暴露(100)晶面、o-CeO_2 暴露(111)晶面(图 5)。进一步将 Pd 负载于 CeO_2 表面时,发现在 o-CeO_2 的(111)面上存在较强的表面 Ce-O 键,有利于 C_3H_8 催化燃烧活性位点 PdO_x 纳米颗粒的存在。因此 Pd/o-CeO_2 催化剂在 300 ℃时的 TOF (3.52×10^{-2}/s)远高于 Pd/c-CeO_2(2.59×10^{-3}/s) 和 Pd/r-CeO_2(6.97×10^{-4}/s) 催化剂。

此外,研究者们发现 CeO_2 形貌差异也会影响催化剂在苯系物和有机氯化物等其他 VOCs 中的催化性能。Feng 等[36]发现空心球状的 CeO_2 暴露的(111)面最易形成氧空位,导致其表面氧活性更高,氧化还原性能更好。因此,在 207 ℃时甲苯转化率可达 90%。Wang 等[37]采用直接煅烧 $Ce(NO_3)_3\cdot6H_2O$ 的方法合成 CeO_2(CeO_2-DC),并在其上负载 Pd 得到 Pd/CeO_2-DC 催化剂。CeO_2-DC 暴露的(200)晶面与 PdO_x 产生的相互作用,提高了催化剂表面 Ce^{3+} 和 Pd^{2+} 的丰度,这极大地提升了催化剂的氧化还原性能和催化活性,因此

在 260 ℃时可实现苯的完全燃烧。Zhang 等[38]发现三维有序(3DOM)CeO_2 负载的 Au-Pd 合金纳米粒子催化剂可在 450 ℃实现三氯乙烯的完全转化。3DOM 结构有利于活性组分的分散,也利于增强反应物分子的吸附和传质,其较高的比表面积使反应物更容易接近表面活性位点。此外,3DOM 的 CeO_2 与 Au-Pd 合金之间的强相互作用可提高表面活性氧的迁移率,从而进一步提升催化剂活性。

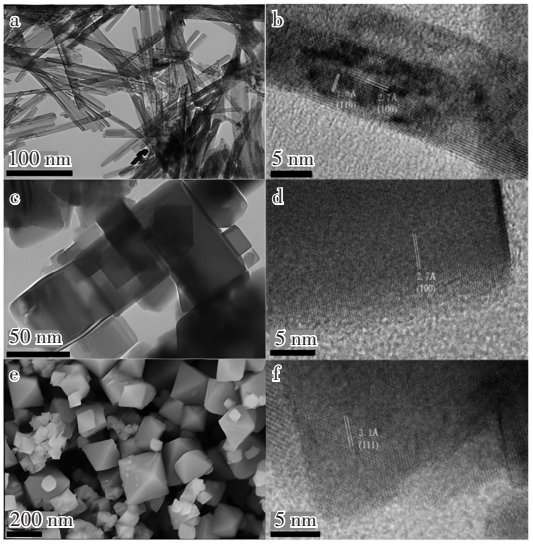


图 5 (a,b)CeO_2-R、(c,d)CeO_2-C 和(e,f)CeO_2-O 的 TEM、HRTEM 和 SEM 图像[31]

Fig. 5 TEM, HRTEM and SEM images of (a, b) CeO_2-R, (c, d) CeO_2-C, and (e, f) CeO_2-O[31]

CeO_2 具有 Ce^{4+}/Ce^{3+} 氧化还原循环对,作为载体可与活性金属产生较强的电子效应,提高活性位点的分散度和催化活性。同时,CeO_2 还能为氧化还原反应提供丰富的活性氧物种,从而提高丙烷催化燃烧的转化率。此外,可设计合成形貌和暴露晶面不同 CeO_2,使其发挥最佳的催化性能,这展示了 CeO_2 在催化燃烧中具有的良好应用前景。

3 La 基催化剂

3.1 La 作助催化剂

除用于丙烷催化燃烧的稀土催化剂除 Ce 基催化剂外,其同系元素 La 也常作为催化剂中的促进或改性组分,用于调节催化剂的形貌结构,并通过与其他金属相互作用促进反应物在催化剂表面的吸附和活化以提升催化效率。Xie 等[39]发现在催化剂中引入 La 可以显著减小 Pd 的粒径。与 Pd/Na-ZSM-5 催化剂上的 Pd 纳米颗粒(4~6 nm)相比,La 改性的 Pd/Na-ZSM-5 具有更小的 Pd 粒径(1~3 nm)。Xie 等[40]使用共沉淀法合成了 La 改性的 LaC-MnO_x 催化剂(C 表示 La/Mn 摩尔比)。发现 La 可促进 C_3H_8 在催化剂表面的吸附,在很大程度上加速了 C_3H_8 催化燃烧反应速率。且 La 的存在可以抑制 Mn^{4+} 向 Mn^{3+} 的转化,使 La-MnO_x 催化剂上 Mn^{4+} 和表面氧的含量增加,促使更多高迁移率的表面氧在 La-MnO_x 催化剂上参与 C_3H_8 的深度氧化。在氧空位产生后,La-MnO_x 催化剂中较高活性和迁移率的晶格氧在气态氧不足时补充了这些空位,而使催化剂具有较好的催化活性(图 6)。因此,在 MnO_x 催化剂中加入 La 可加速氧化-还原循环,增强催化剂活性。

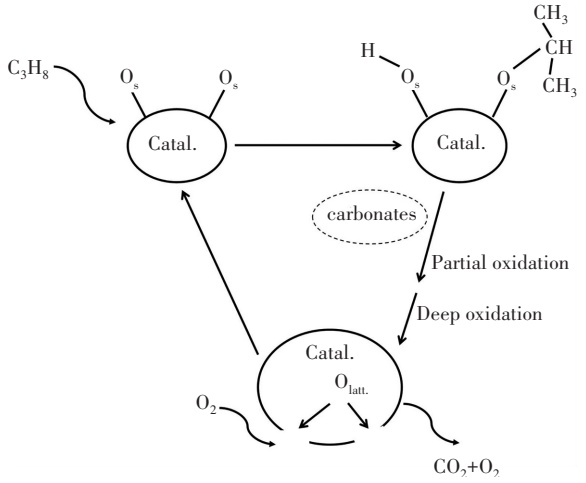


图 6 C_3H_8 在 La-MnO_x 催化剂上的催化氧化反应机理[40]

Fig. 6 The mechanism of catalytic oxidation reaction of C_3H_8 over La-MnO_x catalyst[40]

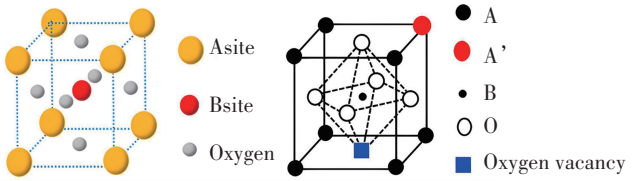
此外,La^{3+} 与过渡金属离子的大尺寸失配可能导致强晶格应变,诱导催化剂氧空位的形成,从而增加活性氧物种的数量并改善催化性能。如 Yao 等[41]通过水热法合成的 La 掺杂 Co_3O_4 催化剂在 C_3H_8 催化燃烧表现出较高活性。La 的引入导致 Co_3O_4 产生晶格畸变而形成氧空位,促进了气相氧的吸附和活化,进而产生表面活性氧物种,使得催化活性显著提升。

La 在氯化物和甲烷的催化燃烧中也发挥着重要作用。Dai 等[42]发现引入 La 后的 MnCe 催化剂在氯苯催化燃烧中表现出高活性。原因在于 La 的引入增强了 $MnCeO_x$ 固溶体的热稳定性,并且改善了活性 Mn 物种的分散性。Li 等[43]合成了掺 La 的花状介孔氧化铈微球,用于甲烷催化燃烧具有良好的活性。归因于 La^{3+} 取代 Ce^{4+} 而产生的更多氧空位和催化剂的氧迁移率的提升。

3.2 La 系钙钛矿(ABO_3(A=La))

La 系钙钛矿的化学计量比为 $LaBO_3$,其中 A 是 La^{3+} 阳离子,B 一般是第三周期的过渡金属。La 在该化合物中起结构稳定剂的作用,同时可通过改变 B 位元

素形成不同种类的 La 系钙钛矿,其催化性能可通过掺杂、离子取代等方法进行调控[44-45](图 7)。此外,La 系钙钛矿具有价格低廉、氧化还原性能好、氧迁移率高、热稳定性优异等特点[46-47],是一种常用的多相催化材料。在自然界中 La 的丰度高,可利用性强,因此 La 系钙钛矿在实际应用中很有前景,已被成功应用于甲苯完全氧化[48]、CO 氧化[49]、甲烷完全氧化[50]等反应。



(a) 理想 ABO_3 钙钛矿晶胞　　(b) A 位掺杂具有氧空位的 ABO_3 钙钛矿

图 7　ABO_3 钙钛矿晶胞[49]

Fig. 7　ABO_3 perovskite cells[49]

由于钙钛矿的成相温度较高,导致其比表面积和催化活性都相对较低[51]。针对其催化活性问题,如何调整合成方法和表面化学组成是解决上述问题的关键。溶胶凝胶法的反应条件温和且易于控制,已有研究者成功将其用于钙钛矿的合成。如 Lin 等[52]通过溶胶-凝胶法合成了 $LaCoO_3$ 钙钛矿纯相,发现使用生物质络合剂(竹粉)代替传统有机络合剂可以得到平均粒径更小、比表面积更大的钙钛矿催化剂。同时,生物质中有机碳的络合能力和生物还原能力可以有效缓解 Co^{2+} 还原为 Co^{3+},从而提升催化剂表面的 Co^{2+} 浓度。Co 价态的变化会导致晶格畸变并改变 Co-O 共价成分,从而增加氧空位的丰度并提升氧的迁移率。材料中较高的比表面积和氧空位丰度也可提供更多的酸性位点,有利于催化剂对 C_3H_8 的吸附和 C-H 键的激活,导致催化活性提升。

除了溶胶-凝胶法,溶剂法也是钙钛矿的有效合成方法之一。在溶剂热合成中,溶剂作为反应介质发挥着重要作用。首先,它可以控制溶液中化学物质的浓度,从而影响反应动力学;其次,它还能够改变溶解物种的配位,影响成核和晶体生长步骤,诱导特定结构的形成[53]。因此可通过选择合适的溶剂合成具有良好性能的 La 系钙钛矿,如 Miniajluk 等[54]分别以 1,2-乙二醇(EG)、1,2-丙二醇(PG)和 1,4-丁二醇(BG)为溶剂成功制备了 $LaMnO_3$ 钙钛矿(LM 材料)。结果表明,使用 EG 制备的 LM-EG 具有较高的表面活性氧物种数量、良好低温还原性以及较大的表面积和孔体积,在 300 ℃左右对丙烷去除率与 1% Pt/Al_2O_3 相当,但其本征活性却是后者的近六倍(表 1)。

表 1　LM 材料在丙烷氧化中的催化性能[54]

Table 1　Catalytic performances in propane oxidation of LM materials[54]

Sample	T_{10}/℃	T_{50}/℃	T_{95}/℃ [a]	Ea/(kJ/mol)
LM-EG	231	275	325	88.7
LM-BG	302	358	450	89.9
LM-PG	385	437	492	84.9
1%Pt/Al_2O_3 [b]	217	260	307	85.9

[a] 分别对应于 10%、50%和 95%转化率的温度,[b] 参考催化剂(铂分散度:63%;S_{BET} = 168 $m^2 \cdot g^{-1}$)。

此外,La 系钙钛矿具有良好的氧化还原性、高氧迁移率以及优异的热稳定性,是作为催化剂载体的良好材料。Luo 等[55]通过使用高表面积(31 m^2/g)的电纺 $LaCoO_3$ 纳米棒负载 Pt,然后分别在 He、O_2 和 H_2 氛围中连续热退火得到了具有高 Pt 分散性的 0.29%(wt) $Pt/LaCoO_3$ 纳米棒催化剂。Pt 与 $LaCoO_3$ 载体之间的相互作用有利于 Co^{2+} 物种、Co^{3+}/Co^{2+} 氧化还原循环对和更多氧空位的形成,可有效改善材料的氧迁移率,最终提升丙烷催化燃烧活性(图 8)。

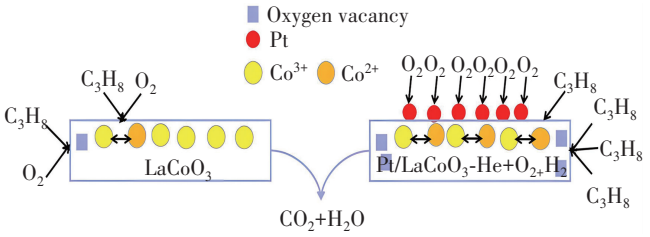


图 8　$LaCoO_3$ 和 Pt/ $LaCoO_3$-He+O_2+H_2 催化剂上丙烷催化氧化机理[55]

Fig. 8　The mechanism of catalytic oxidation of propane over $LaCoO_3$ and Pt/ $LaCoO_3$-He+O_2+H_2 catalysts[55]

在脂肪烃及苯系物的催化燃烧中,La 系钙钛矿也有较多应用。Wang 等[56]通过乙酸(HAc)选择性蚀刻 $LaCoO_3$-La_2O_3 复合材料上的 La_2O_3 颗粒,获得了多孔 $LaCoO_3$ 钙钛矿催化剂。经 HAc 刻蚀的 $LaCoO_3$ 产生了表面 La 缺陷和丰富的氧空位,而且催化剂的孔隙率和氧化还原性能均得到改善。因此,多孔 $LaCoO_3$ 可以有效地接触和激活反应物,在 220 ℃实现乙酸乙酯的完全催化燃烧。Yarbay 等[57]采用柠檬酸盐技术制备了 $LaMnO_3$ 钙钛矿型催化剂,发现 $LaMnO_3$ 中存在单斜相 $LaMn_2O_5$,两者产生协同作用,可促进活性晶格氧的形成和还原性的提升,导致甲苯催化燃烧反应活性的提高。Luo 等[58]采用 SBA-15 辅助静电纺丝合成了高表面积菱面体 $LaCoO_3$ 钙钛矿催化剂,并将其用于苯的催

化燃烧。静电纺丝技术有利于 $LaCoO_3$ 表面 Co 元素的暴露,导致氧空位和 Co^{2+} 活性位点数量增加,从而提升催化剂的氧迁移率和活性,因此在 330 ℃时苯的转化率可达 90%。

总之,La 系钙钛矿的催化性能受到制备方法的影响较大,如高温制备的钙钛矿结构催化剂具有较低的表面积和反应活性,而其他合成方法如溶胶凝胶法和溶剂热合成法制备的材料则能够有效改善催化剂的比表面积和粒径等,使其催化燃烧活性更佳。因此,通过调整材料合成方法和合成条件以获得性能优良的钙钛矿催化剂将是研究者们未来亟需探索的方向。

4 结束语

本研究简要综述了近年来应用于丙烷催化燃烧的稀土催化剂,主要为 Ce 和 La 元素参与形成的稀土类催化材料。Ce 及其氧化物作为助剂能够调节催化剂的结构和形貌等物理性质,并通过与活性金属进行电子传递($Ce^{4+} + M^{n+} \rightarrow Ce^{3+} + M^{(n-1)+}$)而产生强烈的相互作用形成氧空位,进而增强丙烷催化燃烧反应活性。此外,CeO_2 载体能够与活性金属产生良好的相互作用,从而改善催化剂的结构和催化性能。同时,研究发现催化燃烧受到 CeO_2 不同形貌和晶面的影响。因此,可基于对形貌和晶面调整,使得 CeO_2 能在丙烷催化燃烧中发挥最佳效果。

La 及其氧化物作为催化助剂能有效调节催化剂的形貌结构,诱导其产生氧空位,从而有效改善材料的催化活性。而以 La 为 A 位制备的钙钛矿氧化物可通过表面改性和优化合成方法来改变其比表面积和粒径等以提升催化性能。但稀土元素在丙烷催化燃烧的应用仍存在诸多不足:

(1) 稀土催化剂作为助催化剂和载体都有较优异的丙烷催化燃烧性能。但稀土元素与其他元素间的相互作用及其对催化剂整体的结构和性能的影响机理较为复杂,因此深入系统地研究稀土元素与其他元素的相互作用机理是重要的研究方向。

(2) 稀土元素在催化中发挥了重要作用,能显著优化催化剂结构与性能,但其应用仅限于实验室阶段。因此,设计开发兼具多样性和普适性的稀土催化剂,将其推广至其他工业催化反应中是进一步的研究方向。

虽然诸多研究表明稀土元素在丙烷催化燃烧中起到了积极的作用,但其与催化剂整体性能的构效关系尚有进一步探索的空间,如何设计合成活性优良且兼具稳定性的催化剂仍是未来研究者要面临的一大挑战。

参考文献(References):

[1] HE C, CHENG J, ZHANG X, et al. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(7): 4471—4568.

[2] LEWIS A. The changing face of urban air pollution [J]. Science, 2018, 359(6377), 744—745.

[3] JIAN Y, TIAN M, HE C, et al. Efficient propane low-temperature destruction by Co_3O_4 crystal facets engineering: Unveiling the decisive role of lattice and oxygen defects and surface acid-base pairs[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021(283): 1—10.

[4] ZHANG S, YOU J, KENNES C, et al. Current advances of VOCs degradation by bioelectrochemical systems: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018(334): 2625—2637.

[5] ZHAO S, HU F, LI J. Hierarchical core-shell Al_2O_3@Pd-CoAlO microspheres for low-temperature toluene combustion[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(6): 3433—3441.

[6] LIU Y, LI X, LIAO W, et al. Highly active Pt/BN catalysts for propane combustion: The roles of support and reactant-induced evolution of active sites[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(2), 1472—1481.

[7] ZHOU L, ZHANG B, LI Z, et al. Amorphous-microcrystal combined manganese oxides for efficiently catalytic combustion of VOCs[J]. Molecular Catalysis, 2020(489): 1—10.

[8] HU J, LI W, LIU R. Highly efficient copper-doped manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs[J]. Catalysis Today, 2018(314): 147—153.

[9] ZHAO P, CHEN J, YU H, et al. Insights into propane combustion over MoO_3 promoted Pt/ZrO_2 catalysts: The generation of Pt-MoO_3 interface and its promotional role on catalytic activity[J]. Journal of Catalysis, 2020(391): 80—90.

[10] DONG F, HAN W, GUO Y, et al. CeCoOx-MNS catalyst derived from three-dimensional mesh nanosheet Co-based metal-organic frameworks for highly efficient catalytic combustion of VOCs[J]. Chemical Engineering Journal, 2021(405): 1—10.

[11] LI X, LIU Y, LIAO W, et al. Synergistic roles of Pt^0 and Pt^{2+} species in propane combustion over high-performance Pt/AlF_3 catalysts[J]. Applied Surface Science, 2019(475): 524—531.

[12] DONG T, LIU W, MA M, et al. Hierarchical zeolite enveloping Pd-CeO_2 nanowires: An efficient adsorption/catalysis bifunctional catalyst for low temperature propane total degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020(393): 1—10.

[13] WU J, CHEN B, YAN J, et al. Ultra-active Ru supported on

CeO_2 nanosheets for catalytic combustion of Propane: Experimental insights into interfacial active sites[J]. Chemical Engineering Journal, 2022(438): 1—10.

[14] LIU C, HE L, WANG X, et al. Tailoring Co_3O_4 active species to promote propane combustion over Co_3O_4/ZSM-5 catalyst[J]. Molecular Catalysis, 2022(524): 1—10.

[15] SUN L, ZHAO P, LIU Y, et al. Enhancing the catalytic activity of MnO_2 via structural phase transition for propane combustion: Promotional role of ionic liquid[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 1—10.

[16] ZHANG N, YAN H, LI L, et al. Use of rare earth elements in single-atom site catalysis: A critical review—commemorating the 100th anniversary of the birth of Academician Guangxian Xu[J]. Journal of Rare Earths, 2021, 39(3): 233—242.

[17] ZHANG H, ZHENG X, XU T, et al. Atomically dispersed Y or La on birnessite-Type MnO_2 for the catalytic decomposition of low-concentration toluene at room temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(15): 17532—17542.

[18] LIU Y, HOU J. Ce ion substitution position effect on catalytic activity of OMS-2 for benzene oxidation[J]. Materials Research Bulletin, 2019(118): 110497.

[19] YE N, LI Y, YANG Z, et al. Rare earth modified kaolin-based Cr_2O_3 catalysts for catalytic combustion of chlorobenzene [J]. Applied Catalysis A: General, 2019(579): 44—51.

[20] ZHAN W, GUO Y, GONG X, et al. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(8): 1238—1250.

[21] 胡总, 黄振鹏, 王征, 等. Mn-Ce 催化剂的制备及其在丙烷催化燃烧中的应用[J]. 中国稀土学报, 2018, 36(4): 431—436.
HU Zong, HUANG Zhen-peng, WANG Zheng, et al. Synthesis of Mn-Ce composite oxide catalyst and its application for propane combustion[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2018, 36(4): 431.

[22] WANG Y, LI D, LI K, et al. Enhanced propane and carbon monoxide oxidation activity by structural interactions of CeO_2 with MnO_x/Nb_2O_{5-x} catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020(267): 118363.

[23] ZHU W, CHEN X, JIN J, et al. Insight into catalytic properties of Co_3O_4-CeO_2 binary oxides for propane total oxidation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(4): 679—690.

[24] LI X, LI X, ZENG X, et al. Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of micro/mesoporous $CoCeO_x$ mixed oxides for propane combustion[J]. Applied Catalysis A: General, 2019(572): 61—70.

[25] 张凌峰, 邓庆芳, 李敏, 等. CeO_2 改性的 Fe_2O_3-CuO 介孔催化剂及其丙烷完全氧化性能[C]//第十四届全国青年催化学术会议论文集. 中国吉林长春, 2013, 319—320.
ZHANG Ling-feng, DENG Qing-fang, LI Min, et al. CeO_2-modified Fe_2O_3-CuO mesoporous catalysts and their properties for complete oxidation of propane [C]//The 14th National Youth Congress on Catalysis Proceedings. Changchun, Jilin, China, 2013, 319—320.

[26] ZHANG Y, TAN Z, WANG X, et al. Facile fabrication of Ce-decorated composition-tunable Ce @ $ZnCo_2O_4$ core-shell microspheres for enhanced catalytic propane combustion[J]. Nanoscale, 2019, 11(11): 4794—4802.

[27] TANG W, LU X, WENG J, et al. NiO nanosheet array integrated monoliths for low temperature catalytic propane oxidation: A study on the promotion effect of Ce doping[J]. Catalysis Today, 2021(360): 194—203.

[28] PIUMETTI M, BENSAID S, ANDANA T, et al. Cerium-copper oxides prepared by solution combustion synthesis for total oxidation reactions: From powder catalysts to structured reactors [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017 (205): 455—468.

[29] MO S, LI S, LI J, et al. Promotional effects of Ce on the activity of MnAl oxide catalysts derived from hydrotalcites for low temperature benzene oxidation [J]. Catalysis Communications, 2016(87): 102—105.

[30] HU Z, WANG Z, GUO Y, et al. Total oxidation of propane over a Ru/CeO_2 catalyst at low temperature[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(16): 9531—9541.

[31] HU Z, LIU X, MENG D, et al. Effect of ceria crystal plane on the physicochemical and catalytic properties of Pd/ceria for CO and propane oxidation[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(4): 2265—2279.

[32] ZHANG X, YOU R, LI D, et al. Reaction sensitivity of ceria morphology effect on Ni/CeO_2 catalysis in propane oxidation reactions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9 (41): 35897—35907.

[33] WANG L, YU X, WEI Y, et al. Research advances of rare earth catalysts for catalytic purification of vehicle exhausts-Commemorating the 100th anniversary of the birth of Academician Guangxian Xu [J]. Journal of Rare Earths, 2021, 39(10): 1151—1180.

[34] ZHU T, HAN Y, LIU S, et al. Porous materials confining single atoms for catalysis[J]. Frontiers in Chemistry, 2021(9): 568.

[35] ZHAN W, HE Q, LIU X, et al. A sacrificial coating strategy toward enhancement of metal-support interaction for ultrastable Au nanocatalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(49): 16130—16139.

[36] FENG Z, REN Q, PENG R, et al. Effect of CeO_2 morphologies on toluene catalytic combustion[J]. Catalysis Today, 2019(332): 177—182.

[37] WANG Z, CHEN Z, ZHENG J, et al. Effect of particle size and crystal surface of CeO_2 on the catalytic combustion of benzene[J]. Materials, 2020, 13(24): 5768.

[38] ZHANG X, LIU Y, DENG J, et al. Alloying of gold with palladium: An effective strategy to improve catalytic stability and chlorine-tolerance of the 3DOM CeO_2-supported catalysts in trichloroethylene combustion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019(257): 117879.

[39] XIE Y, ZHANG L, JIANG Y, et al. Enhanced catalytic performance of methane combustion over zeolite-supported Pd catalysts with the lanthanum[J]. Catalysis Today, 2021(364): 16—20.

[40] XIE Y, GUO Y, GUO Y, et al. A highly-efficient La-MnO_x catalyst for propane combustion: The promotional role of La and the effect of the preparation method[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(23): 8222.

[41] YAO J, LU H, HOU B, et al. The promotional effect of la dopant on Co_3O_4 catalytic performance towards C_3H_8 combustion[J]. Catalysis Letters, 2021, 151(6): 1745—1754.

[42] DAI Y, WANG X, DAI Q, et al. Effect of Ce and La on the structure and activity of MnO_x catalyst in catalytic combustion of chlorobenzene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012(111): 141—149.

[43] LI H, LU G, WANG Y, et al. Synthesis of flower-like La or Pr-doped mesoporous ceria microspheres and their catalytic activities for methane combustion[J]. Catalysis Communications, 2010, 11(11): 946—950.

[44] WANG L, WANG C, XIE H, et al. Catalytic combustion of vinyl chloride over Sr doped La MnO_3[J]. Catalysis Today, 2019(327): 190—195.

[45] DAI L, LU X, CHU G, et al. Surface tuning of $LaCoO_3$ perovskite by acid etching to enhance its catalytic performance [J]. Rare Metals, 2021, 40(3): 555—562.

[46] AO R, MA L, GUO Z, et al. Effects of the preparation method on the simultaneous catalytic oxidation performances of $LaCoO_3$ perovskites for NO and HgO[J]. Fuel, 2021(305): 1—10.

[47] WU M, CHEN S, XIANG W. Oxygen vacancy induced performance enhancement of toluene catalytic oxidation using $LaFeO_3$ perovskite oxides[J]. Chemical Engineering Journal, 2020(387): 1—10.

[48] WENG X, WANG W, MENG Q, et al. An ultrafast approach for the syntheses of defective nanosized lanthanide perovskites for catalytic toluene oxidation[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(17): 4364—4372.

[49] ZHOU H, QI B. Investigation of flame spray synthesized $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ perovskites with promotional catalytic performances on CO oxidation[J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93(6): 2381—2387.

[50] YANG J, GUO Y. Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(2): 252—260.

[51] YANG X, GAO Q, ZHAO Z, et al. Surface tuning of noble metal doped perovskite oxide by synergistic effect of thermal treatment and acid etching: A new path to high-performance catalysts for methane combustion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018(239): 373—382.

[52] LIN D, LI W, FENG X, et al. Boosting low temperature propane oxidation on bamboo-mediated biosynthesis of $LaCoO_3$ via the optimized chelating effect[J]. Molecular Catalysis, 2021(499): 111315.

[53] YU S, YANG J, HAN Z, et al. Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies and particle sizes by a novel solvothermal process[J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9(6): 1283—1287.

[54] MINIAJLUK N, TRAWCZY ŃSKI J, ZAWADZKI M. Properties and catalytic performance for propane combustion of $LaMnO_3$ prepared under microwave-assisted glycothermal conditions: Effect of solvent diols[J]. Applied Catalysis A: General, 2017(531): 119—128.

[55] LUO Y, ZUO J, FENG X, et al. Good interaction between well dispersed Pt and $LaCoO_3$ nanorods achieved rapid Co^{3+}/Co^{2+} redox cycle for total propane oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019(357): 395—403.

[56] WANG S, ZHU J, CARABINEIRO S, et al. Selective etching of in-situ formed La_2O_3 particles to prepare porous $LaCoO_3$ perovskite for catalytic combustion of ethyl acetate[J]. Applied Catalysis A: General, 2022(635): 1—10.

[57] YARBAY ŞAHIN R Z, DUPLANČIC M, TOMAŠIC V, et al. Essential role of B metal species in perovskite type catalyst structure and activity on toluene oxidation[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022, 19(1): 553—564.

[58] LUO Y, WANG K, ZUO J, et al. Enhanced activity for total benzene oxidation over SBA-15 assisted electrospun $LaCoO_3$[J]. Molecular Catalysis, 2017(436): 259—266.

责任编辑:陈 芳