

不同结构类型贵金属-二氧化铈纳米材料的制备及催化性能

刘子恩^{①②}, 葛雪莹^②, 荔雅文^②, 尹骏闻^②, 彭叶青^②, 李保民^①, 袁荃^{②*}

① 中国矿业大学化工学院, 徐州 221008;

② 武汉大学化学与分子科学学院, 教育部生物医学分析化学重点实验室, 武汉 430072

* 联系人, E-mail: yuanquan@whu.edu.cn

2015-04-29 收稿, 2015-05-28 接受, 2015-07-17 网络版发表

国家自然科学基金(21201133, 51272186)资助

摘要 纳米CeO₂是一种性质独特的稀土氧化物, 具有优异的催化活性、良好的热稳定性和化学稳定性以及电子、氧空位传递能力, 常被用作贵金属催化剂的载体来提升材料的催化性能. 贵金属-二氧化铈(M-CeO₂)复合催化剂被广泛应用于CO催化氧化、水煤气转换、NO_x还原以及固态氧化物燃料电池等领域, 对治理环境污染和解决能源危机做出了重要贡献. CeO₂与贵金属之间存在复杂的相互作用, 这种相互作用对M-CeO₂复合催化剂的催化性能有重要影响, 而M-CeO₂的结构类型与这种相互作用之间有着密切的关系, 不同的结构类型会影响催化剂的稳定性、活性和选择性等. 本文从M-CeO₂复合催化剂的结构类型出发, 以传统CeO₂表面直接负载贵金属(M/CeO₂)以及M@CeO₂的核-壳结构、卵黄-壳结构、核-鞘结构和层状结构等类型作为对象, 总结了贵金属与载体之间相互作用以及这种相互作用对催化剂性能的影响, 分析了M/CeO₂结构类型中CeO₂形貌与催化活性之间的关系, 归纳了不同类型M-CeO₂催化剂的结构特点、合成方式以及在催化领域的应用表现, 阐述了材料结构对催化活性的影响. 这项工作将有利于合理地设计高效的M-CeO₂复合型催化剂, 实现经济高效的催化反应.

关键词

贵金属
CeO₂
催化
核-壳结构
卵黄-壳结构

纳米CeO₂作为重要的稀土氧化物纳米材料, 其Ce³⁺/Ce⁴⁺之间的可逆变化以及与之伴随的氧吸收和释放、氧空位产生和消除、电子接受与给出, 赋予了CeO₂多种性质^[1-6], 被广泛应用于催化、传感、电化学、光学以及近期备受关注的生物医药领域^[7]. 此外, CeO₂良好的热稳定性和化学稳定性, 以及其电子、氧空位的迁移能力, 都表明它是一种优秀的催化剂载体材料^[8,9]. 贵金属Au^[10], Ag^[11], Pt^[12], Pd^[13], Ru^[14], Rh^[15], Ir^[16]等负载在CeO₂上应用于催化领域已有众多报道. CeO₂纳米材料作为载体能够稳定贵金属, 同时贵金属与CeO₂纳米材料之间存在的特殊相互作用也为复合催化剂带来了新的催化性质^[17-20]. 贵金属-

二氧化铈(M-CeO₂)复合催化剂在CO氧化^[21]、重整反应^[22]、NO_x还原^[23]、固态氧化物燃料电池^[24]等领域有着突出的表现, 为治理环境污染以及缓解能源压力做出了重要贡献.

目前有关纳米CeO₂以及M-CeO₂复合纳米材料的综述性文章主要集中在研究纳米CeO₂的形貌尺寸^[25,26]、表面缺陷^[2,27]、不同M-CeO₂类型^[28]、CeO₂载体的形态对催化性能的影响^[29-31], 以及M-CeO₂之间相互作用的理论计算和模拟^[17,32]等方面, 对了解CeO₂基纳米材料的催化性能至关重要. 然而贵金属与CeO₂形成催化剂的结构类型, 如简单负载^[33]、核-壳结构^[34]、卵黄-壳结构^[35]、孔壁负载^[36,37]以及层状

引用格式: 刘子恩, 葛雪莹, 荔雅文, 等. 不同结构类型贵金属-二氧化铈纳米材料的制备及催化性能. 科学通报, 2015, 60: 2288-2303

Liu Z E, Ge X Y, Li Y W, et al. Controlled synthesis and investigation of the catalytic properties of noble metal-CeO₂ nanocomposites with different structures (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2288-2303, doi: 10.1360/N972015-00467

复合结构^[38]等对催化剂的催化性能也会产生影响:

(1) 载体为贵金属提供空间限制, 抑制由贵金属颗粒烧结导致的团聚以及二次长大现象, 或是改善溶液反应体系中贵金属颗粒浸出现象, 有助于提高催化剂的稳定性^[39]. 不同复合结构对金属颗粒的限制能力不同, 稳定性也各不相同; (2) 不同M-CeO₂结构类型中CeO₂对贵金属活性位点的屏蔽能力不同, 这种作用会影响催化底物与活性位点之间的接触, 降低催化反应的活性, 但是同时也会带来选择性催化的效果; (3) M-CeO₂的结构类型会影响底物与产物的传递扩散, 进而影响催化效率; (4) 虽然有些结构复杂的M-CeO₂具有很好的催化性能, 但是其制备过程相对复杂, 制备成本较高, 不适用于实际大规模生产; (5) 通过改变贵金属与载体的复合形式来调节催化剂催化性能, 是设计高效催化剂的一种简单可行的方法.

关注催化剂的结构类型及其对催化性能的影响将有利于实现高效、经济催化剂的研制与开发. 但是, M-CeO₂或贵金属与载体CeO₂之间形成的不同类型复合结构的综述性文章较少^[28,40-43]. 本文将介绍贵金属与载体CeO₂之间存在的相互作用以及这种相互作用对催化剂性能的影响, 归纳载体CeO₂形貌与复合催化剂活性之间的关系, 分析不同结构类型的M-CeO₂复合催化剂, 总结各结构所具有的独特性质, 列举各种结构类型的合成方法以及催化表现, 指出各结构的优缺点, 为后续相关研究提供借鉴与指导. 本文将M-CeO₂复合催化剂的结构类型分为2类: (1) 将贵金属直接负载在CeO₂上的传统形式(M/CeO₂); (2) 核-壳结构和卵黄-壳结构代表, 包括其他新型结构类型(贵金属-多孔CeO₂结构以及层状结构等).

1 M-CeO₂之间的相互作用

CeO₂作为催化载体具有以下优点: (1) 提高活性贵金属的分散性, 减少贵金属的用量, 降低材料成本; (2) 抑制活性贵金属的烧结、团聚和浸出, 提高催化剂的稳定性; (3) 提高催化剂的活性和催化选择性; (4) 提高催化剂的抗中毒能力, 延长催化剂的使用寿命; (5) 提高催化剂的抗积碳能力; (6) 提高催化剂在快速氧化-还原气氛变化过程中的稳定性. 贵金属与CeO₂复合后, 二者之间会产生一个强的金属-载体相互作用(strong metal-support interaction, SMSI), 这种作用除了能够稳定贵金属, 还有助于提升CeO₂的氧化还原能力和氧存储能力, 这2种作用会产生协同效

应, 极大地提升催化剂的催化性能. CeO₂被认为是金纳米催化剂的最好载体之一, 这是因为CeO₂具有很高的氧存储和释放性能以及灵活的氧空位. CeO₂表面能够产生丰富的氧空位^[44,45], 而金颗粒又可以与这些空位牢固地结合在一起^[46,47], 使Au更容易被氧化, 形成的Au^{δ+}能够增强CO的吸附能力, 使Au-CeO₂在CO催化氧化反应中表现出很高的活性. Pd被认为是甲烷氧化的最好催化剂之一, 它具有最低的甲烷起燃温度, 但Pd催化剂的缺点在于容易因水或是微量SO_x而中毒失活^[48]. Pd-CeO₂被证实具有很高的甲烷催化氧化活性, 其中Pd以金属颗粒或Pd的氧化物PdO_x形式存在于CeO₂上, 二者之间存在界面混合氧化物相以及强的相互作用力, 计算结果表明这种界面混合氧化物相具有更低的活化势垒, 在提高催化剂的烃类氧化性能方面具有很高的潜能^[49].

M-CeO₂界面之间的相互作用比较复杂, 但会显著影响催化剂的催化性能. 关于贵金属与载体CeO₂之间的相互作用已有众多的实验和理论研究报道^[50-57]. 贵金属与CeO₂载体之间的相互作用主要包括3个方面: (1) 改变另一种材料的性质, 如改变价态、改变存储氧性能; (2) 二者之间形成的新的界面; (3) 两种材料之间的物质以及电子的传输. 翁端和李敏^[8]根据贵金属与CeO₂相互作用条件的不同, 从氧化气氛和还原气氛条件下贵金属与CeO₂的作用机理这2个方面进行分析. 在高温氧化气氛下, 载体CeO₂会与贵金属之间形成“M-O”物种, 而该物种会导致贵金属的表层发生氧化, 同时也会将贵金属颗粒“绑定”在CeO₂上, 抑制了金属颗粒在高温氧化气氛条件下的迁移和烧结, 因此能够提高贵金属在这种气氛条件下的稳定性^[58]. 同时贵金属也会反过来促进Ce元素的氧化, 提高CeO₂载体的氧化能力. 而在还原气氛条件下, 贵金属与CeO₂之间的相互作用则属于SMSI. 由于CeO₂可还原性很高, 很容易与贵金属之间发生SMSI, 这种现象将会严重抑制金属的吸附能力, 强烈地影响其催化能力, 而且在高温下, CeO₂会对贵金属产生包覆作用以及合金化作用, 最终会导致催化剂失活^[59]. 但这种SMSI是可逆的, 通过氧化气氛处理材料的性能即可恢复.

贵金属与CeO₂之间的相互作用对催化反应的影响则可以分为3种类型: (1) M-O-Ce键对催化反应的影响. 这种类型主要涉及贵金属的表面氧化、CeO₂载体储放氧能力的提升以及载体对贵金属的“绑定”.

而这3个方面主要发生在氧化气氛条件下,通过共同作用,能够提高催化剂的催化性能;(2) 贵金属与 CeO_2 之间的电子相互作用对催化反应的影响.该类相互作用属于SMSI,贵金属与 CeO_2 载体间的相互作用有利于维持 CeO_2 中的氧空位浓度,推动体相向贵金属迁移.这种电子相互作用一般有利于催化反应的进行;(3) 贵金属与 CeO_2 产生修饰/包埋、合金化以及固溶体对催化反应的影响.这些情况都会导致贵金属表面的催化活性位点减少从而降低催化剂的催化活性.张涛和张亚文^[42]将金属与氧化物载体之间的相互作用归结为界面电荷迁移过程和界面物质传递过程2个因素,而其中界面物种传递过程又可以将金属-氧化载体之间的化学相互作用分为氧化还原过程、合金化过程、封装过程以及相互扩散过程.

2 传统结构类型M/CeO₂催化剂

传统形式的M/CeO₂复合催化剂中,CeO₂载体有助于贵金属分散,能够增强催化剂的稳定性.同时由于活性金属颗粒容易与催化底物直接接触,而且催化底物与产物的扩散阻力小、传递速度快,因而催化效率高.这种结构易于制备,已发展了多种合成方法,可适用于实际生产.大量的催化应用和理论研究以这种结构为基础,该结构的可靠性和重现性为研究提供了极大的便利.M/CeO₂结构中CeO₂的形貌对催化剂的催化活性产生重要影响.我们将关注CeO₂形貌引起的催化性能的变化,总结M/CeO₂结构的不同合成方法,分析这种结构的催化性能.

2.1 CeO₂形貌对催化活性的影响

目前通过不同方法可以合成出多种形貌的纳米CeO₂,如纳米方块、纳米棒、纳米多面体、纳米管、纳米线、纳米片以及纳米花等^[59-64].张登松课题组^[26]对不同形貌CeO₂纳米材料的制备方法做了系统详细的归纳.不同形貌的CeO₂所暴露的晶面有所区别,从而导致不同的催化性质^[61,65-67].形貌除了直接影响CeO₂纳米材料本身的催化性能,还会导致CeO₂与贵金属之间的相互作用产生差异.CeO₂作为Au的载体用于CO氧化时能够提高催化剂的催化活性,不管是将Au颗粒稳定在CeO₂上,还是为催化反应提供活性氧,氧空位在这其中都起到重要作用^[68].Si和Flytzani-Stephanopoulos^[69]合成了具有(110)和(100)晶面的CeO₂纳米棒、具有(100)晶面的纳米立方体以及

具有(111)和(100)晶面的纳米多面体,这些材料担载金颗粒后被用于水煤气催化转换反应.研究表明,Au/CeO₂纳米棒催化剂催化活性最高,Au/CeO₂纳米多面体其次,而Au/CeO₂纳米立方体催化效果最差.在CO的催化氧化反应中这些材料的催化活性顺序也是如此.高分辨透射电子显微镜检测结果表明,在CeO₂立方体上出现直径大约为3 nm的Au颗粒,而在纳米棒和纳米多面体上则没有发现.这是因为纳米棒上的(110)晶面不太稳定,具有最高的晶格张力,而且晶面上氧空位与Au的强相互作用能够附着和稳定高度分散的金簇,从而显示出强催化活性.不同CeO₂晶面阴离子缺陷的形成能为(111)>(100)>(110)^[70],可以很好地解释上述实验现象.CeO₂的(100)晶面虽然是高能的晶面,但是同时也是极性表面,面上具有带正电的Ce层和带负电的O层,这种非同寻常的结构在加热条件下不稳定,会弛豫成为一个低能量的表面,具有最小的晶格张力以及最低的阴离子缺陷能,导致与Au的相互作用减弱,催化活性降低^[71].

2.2 M/CeO₂催化剂的合成方法

M/CeO₂催化剂的催化活性受制备方法的影响^[72],合成M/CeO₂纳米材料的方法有多种,归纳起来主要包括共沉淀法、沉淀-固着法和化学还原法,以及较少使用的浸渍法、气相沉积法和光还原法等.普遍使用的共沉淀法和沉淀-固着法多数都是在Haruta等人^[73]提出的方法上的延续或改进.

共沉淀法就是在同时含有贵金属离子和铈离子的溶液中添加合适的沉淀剂,反应生成组成均匀的沉淀,再经过后续高温热处理得到高纯纳米材料.共沉淀法具有合成过程简单,条件易于控制,制备所需时间短,制备的材料性质稳定等优点.Liu和Flytzani-Stephanopoulos^[74]报道了利用碳酸铵或碳酸钠作为沉淀剂通过共沉淀合成Au/CeO₂纳米材料的方法,用碳酸铵的优点在于它是良好的沉淀剂,而且反应中不会引入其他的金属离子,同样氯铂酸六水合物则可以作为Pt前体通过相同的方法来合成Pt/CeO₂.此外,他们还用沉淀-固着法制备Au/CeO₂^[75],与共沉淀法不同的是,沉淀-固着法中催化剂载体是预先制备的,然后再在其表面沉积上贵金属颗粒,能够灵活地选择载体,方便控制载体的性质,而且能够通过控制反应条件来精确调节所负载贵金属的量、分布以及尺寸.相对于共沉淀法,该方法具有更好的可控性.

Tsubota课题组^[76]利用NaOH调节pH, 该方法需要过量的H₂AuCl₄, 而Flytzani-Stephanopoulos课题组^[74,75]的方法只需要计量的Au源. Kundakovic和Kudriartseva^[77]通过尿素-共沉积-凝胶化法制备了负载Cu的CeO₂材料.

严纯华课题组^[33]报道了Pt颗粒负载在小尺寸CeO₂表面的制备方法. 首先通过水热法合成表面疏水的小尺寸CeO₂(~5 nm), 然后H₂PtCl₆与NH₄OH发生氧化还原反应将Pt⁴⁺还原成Pt纳米颗粒负载在CeO₂表面, 同时通过正硅酸乙酯(TEOS)的水解制备CeO₂/Pt@SiO₂纳米颗粒, SiO₂层主要是防止煅烧过程中Pt颗粒的烧结长大. 经过450℃煅烧后, 用NaOH除掉SiO₂可以制备高活性的CeO₂/Pt纳米颗粒(图1(a)~(c)). 该材料在催化氧化CO反应上表现出优异的性能, 这主要是高度分散的小尺寸Pt纳米颗粒带来的. 图1(d)显示了该方法制备催化剂的CO催化转化活性明显高于简单地将Pt纳米颗粒与CeO₂纳米颗粒混合的催化体系. Davi课题组^[78]通过气相沉积的方法制备了Au/CeO₂, 但与传统方法相比, 该方法具有Au颗粒与CeO₂的相互作用力不够强、催化剂稳定性不够的缺点, 会对催化剂的催化活性产生影响. Kundakovic和Flytzani-Stephanopoulos^[79]利用湿法-浸渍方法制备Ag/CeO₂材料, 该方法容易制备出贵金属均匀分散在载体表面的复合材料, 操作简单且能够广泛用于同类型的材料制备. Carabineiro等人^[80]通过双浸渍法来制备了Au/CeO₂纳米材料, 能够有效去除

掉容易导致Au颗粒烧结的氯离子.

化学还原法包括液相化学还原法、光化学还原法、电化学还原法以及溶胶-凝胶法等. 化学还原法利用相对复杂的制备过程来实现对材料更加精准和多样化的调控. DiScipio^[81]首次报道了硼氢化钠或氰基硼氢化钠还原Au前体制备Au/CeO₂的方法, 通过调节原料的用量能够得到1.8~38.8 nm尺寸均一的金纳米颗粒. 但是, 该方法使用氰基硼氢化钠还原时, 需要通过透析来除掉氰根离子防止它与金属离子反应, 而该过程繁琐且代价较高. Porta和Prati^[82]对该方法进行了改进, 制备出聚乙酸醇保护的Au颗粒, 然后再负载在CeO₂表面. Kominami课题组^[83,84]在利用CeO₂产生光生电子还原Au从而形成Au/CeO₂的合成方法方面做了大量研究. 这种光还原合成方法的金属利用率非常高, 甚至能达到99.9%. 在材料合成方面, Burch^[72]系统总结了相关Au/CeO₂催化材料.

2.3 M/CeO₂催化剂的催化性能

贵金属负载在CeO₂表面制备的传统类型催化剂在催化领域有着广泛的应用, 包括典型的CO氧化^[85]、水煤气转换^[69]、光催化反应^[86,87]以及其他有机催化反应^[88]. Corma课题组^[85]研究了Au/CeO₂复合催化剂的CO催化氧化活性, 结果表明Au/CeO₂复合催化剂的CO催化活性比单纯Au颗粒提高了2倍, 主要源自CeO₂与Au的相互作用以及CeO₂的氧储放性能. 同时, Au/CeO₂在H₂存在时对CO氧化的选择性要

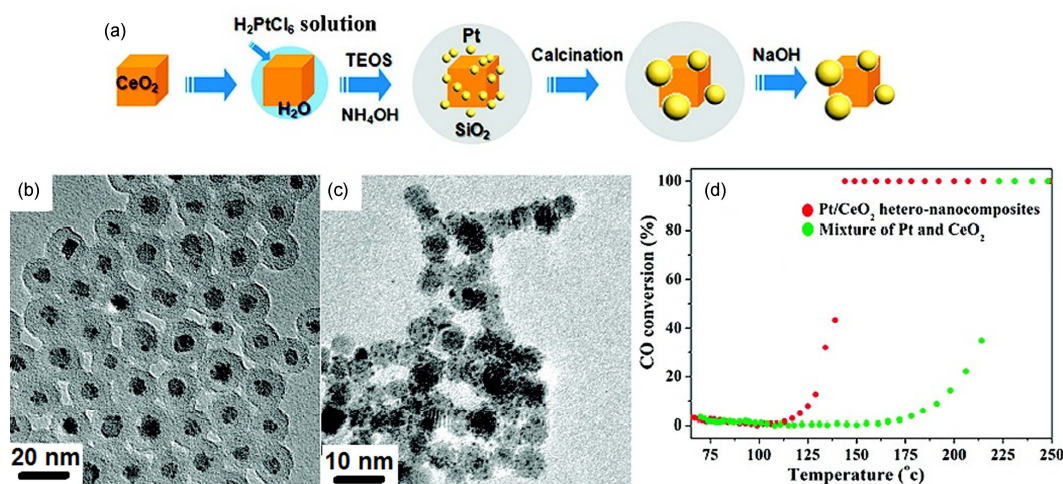


图1 (网络版彩色)(a) Pt/CeO₂@SiO₂ 纳米颗粒合成示意图; Pt/CeO₂@SiO₂ (b) 和 Pt/CeO₂ (c) 煅烧后的透射电子显微镜(TEM)照片; (d) CO 转化效率与反应温度之间的关系^[33]

Figure 1 (Color online) (a) Synthesis protocol of Pt/CeO₂@SiO₂ nanospheres; TEM image of calcined Pt/CeO₂@SiO₂ (b) and Pt/CeO₂ hetero-nanocomposites (c); (d) the relationship between the CO conversion and reaction temperature^[33]

高于其他同类型的Au-载体催化剂。

Si和Flytzani-Stephanopoulos^[69]研究了负载Au后的CeO₂形貌、晶面对水煤气转换反应催化活性的影响。图2(a)~(c)展示了不同形貌CeO₂纳米材料负载Au纳米颗粒后的TEM照片,图2(d)展示了3种材料的催化转化性能,结果表明催化性能为Au-CeO₂纳米棒>Au-CeO₂纳米立方体>Au-CeO₂多面体。CeO₂纳米棒暴露的是氧空位形成能相对较低的(110)和(100)晶面,这2种晶面所含的氧空位较多,与Au的相互作用更强,更有利于Au的稳定和活化,因此纳米棒表现出更强的水煤气催化转换活性。朱怀勇课题组^[86]利用Au/CeO₂在光照条件下选择性还原芳香硝基化合物等一系列物质,特别是,通过调节光的波长可以控制该材料还原能力的强弱,该反应中Au纳米颗粒表面的Au-H起到了重要作用。徐艺军课题组^[87]制备了Pt/CeO₂纳米催化剂,可以光选择性催化还原硝基为氨基,同时还原氧化醇为醛,该研究具有重要意义。Vivier和Duprez^[88]对CeO₂基催化剂在有机催化方面的应用做了全面细致的总结。研究结果表明,CeO₂基催化剂在有机合成领域有广泛的应用,合理地开发高效CeO₂基催化剂将对催化及有机合成领域带来重大机遇,其潜在价值不可估量。

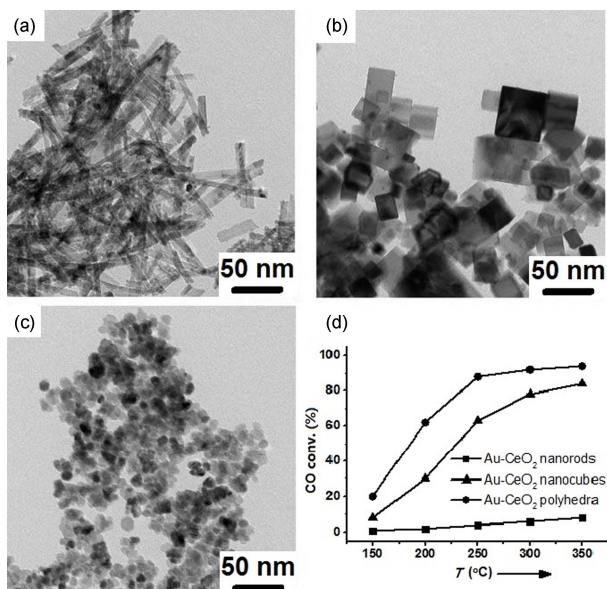


图2 (a)~(c) 不同形貌CeO₂纳米材料负载Au纳米颗粒后的TEM照片。(a) 纳米棒;(b) 纳米立方体;(c) 纳米多面体;(d) CO转化率与“点火”温度之间的关系^[69]

Figure 2 (a)~(c) TEM images of Au on CeO₂ nanorods (a), nanocubes (b), and polyhedra (c); (d) the relationship between “light-off” temperature and CO conversion^[69]

虽然M/CeO₂具有众多优点,但也有其局限性。这种结构类型中CeO₂载体对贵金属颗粒的限制能力有限,在高温或多次循环催化条件下,具有高表面活化能的金属颗粒将产生烧结或团聚,使颗粒尺寸变大,催化性能下降。而且在液相催化中,金属颗粒容易变成金属离子而浸出,使金属颗粒产生损耗,催化性能也会下降。

3 M@CeO₂核-壳结构催化剂

除M/CeO₂的传统结构类型外,还有多种结构新颖的M-CeO₂复合形式,如核-壳结构、卵黄-壳结构、核-鞘结构、孔道负载以及层状结构等。各种结构都具有其独特之处,对反应体系的影响也不同。

核-壳是由一种纳米材料通过化学键或其他作用力将另一种纳米材料包覆起来形成的纳米尺度的有序组装结构,活性贵金属包裹在CeO₂内部能够将金属颗粒隔离,相对于传统的M/CeO₂结构,能更好地抑制金属颗粒之间的团聚,有利于提高催化剂的稳定性和催化活性。同时,核-壳结构增大了内部贵金属颗粒与外部CeO₂的接触面积,提升了二者之间的电荷、活性氧以及氧空位的传递能力。此外核-壳结构还具有优良的热稳定性和重复利用性,这些优点使得核-壳结构材料具备成为高效催化剂的潜能。

3.1 M@CeO₂核-壳结构的合成方法

核-壳结构虽然是比较常规的异质材料,但是其合成却受到多种因素的影响,包括前驱体、溶剂、pH、温度、搅拌速率和反应时间等。合成的关键在于有效地控制成核过程以及金属表面的金属氧化物生长过程。M@CeO₂材料的合成方法可分为2类:(1)先合成均一尺寸和形貌的贵金属核,然后在核上形成金属氧化物壳,即所谓的种子法;(2)在一个反应中同时形成核与壳层,即所谓的一锅法^[89]。

种子法具有易于控制材料的尺寸、形貌以及结构等优点,被广泛用于合成各种核-壳结构纳米材料。Fornasiero课题组^[90]利用微乳液过程,通过共沉淀法用酸化的Pd颗粒和Ce(NO₃)₃·5H₂O制备了Pd@CeO₂纳米材料,但该方法制备的Pd@CeO₂纳米颗粒难以调控Pd颗粒尺寸以及CeO₂壳层的厚度。于是,他们改进了合成方法,利用11-巯基烷酸功能化的Pd和四价铈醇盐之间的自组装合成了Pd@CeO₂,能够灵活地调控Pd颗粒尺寸和CeO₂壳层厚度^[91]。Gorte课题组^[92]

也通过自组装制备了Pd@CeO₂核-壳纳米结构, Pd核的大小以及CeO₂壳层可以很容易地进行调控. 得到的CeO₂壳层具有孔道, 有助于物质的扩散, 该材料在CO氧化、水煤气转换、重整制氢等催化方面具有很好的应用.

徐艺军课题组^[93]利用绿色温和的水热法合成了尺寸大小和壳层厚度可调的Pd@CeO₂纳米颗粒, 与传统的湿化学方法制备核-壳结构中提到的纳米柯肯特效应、奥斯瓦尔德熟化过程以及定向接触的机理不同, 该合成过程包括异相晶体生长及奥斯瓦尔德熟化过程. 随后, 该课题组^[94]又通过水热法, 利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)修饰的Pd纳米颗粒、CeCl₃和尿素制备了“李子-布丁”状、多Pd核单CeO₂壳纳米材料(图3(a)), 该结构在稳定Pd纳米颗粒以及增大Pd与CeO₂的界面方面具有独特的优势. 他们还以碳球为硬模板, 负载Pd颗粒后, 再生长1层CeO₂, 除掉碳球后便制备出Pd颗粒镶着在CeO₂壳层内表面的中空、多核单壳的核-壳结构催化材料, 该结构能够有效地抑制Pd颗粒的团聚及Pd变成离子浸出(图3(b))^[95]. 王建方课题组^[96]首先在Au颗粒和Au棒上修饰上十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)使其表面带上正电, 而Ce³⁺则与EDTA螯合, 降低Ce³⁺水解速度的同时使表面带上负

电. 通过静电相互吸引, Ce³⁺吸附到金颗粒表面, 在随后的加热过程中Ce³⁺离子复合物水解和凝结, 最终在金颗粒上均匀地覆盖上1层CeO₂(图3(c)). 该方法能够在大尺寸的金颗粒外包裹上一层比较薄的CeO₂层, 薄的CeO₂层更有利于物质的扩散, 能够有效地提高材料的催化效率.

一锅法的制备过程则相对简单, 能够同时制备出贵金属与CeO₂, 缩短反应时间, 减少制备成本. 这种方法的一个最大优势为, 可以利用氧化性高价贵金属离子与还原性三价铈离子之间实现的氧化与还原, 避免添加其他氧化剂或还原剂. Yeung等人^[98]利用微乳液技术以(NH₄)₂PtCl₄为Pt前体, 六水合硝酸亚铈作为铈源, 将Pt颗粒封装在CeO₂中. 该方法首次实现了将Pt或PtAu封装在每个CeO₂颗粒中, 而且颗粒的尺寸还能够调节, 材料中贵金属以最佳方式与CeO₂壳层结合, 从而产生了一个最佳的两相界面, 在催化方面具有优异性能. 张涛课题组^[99]以H₂IrCl₆和Ce(NO₃)₃为原料, 用共沉淀法在NaOH溶液中将Ir封装在CeO₂中. 他们还用同样的方法将Au和Pt封装在CeO₂中. 李广社课题组^[100]用一锅法制备了Ag@CeO₂纳米材料, 煅烧后能够增强Ag与CeO₂之间的相互作用, 并且增加CeO₂表面的氧空位, 提升材料的

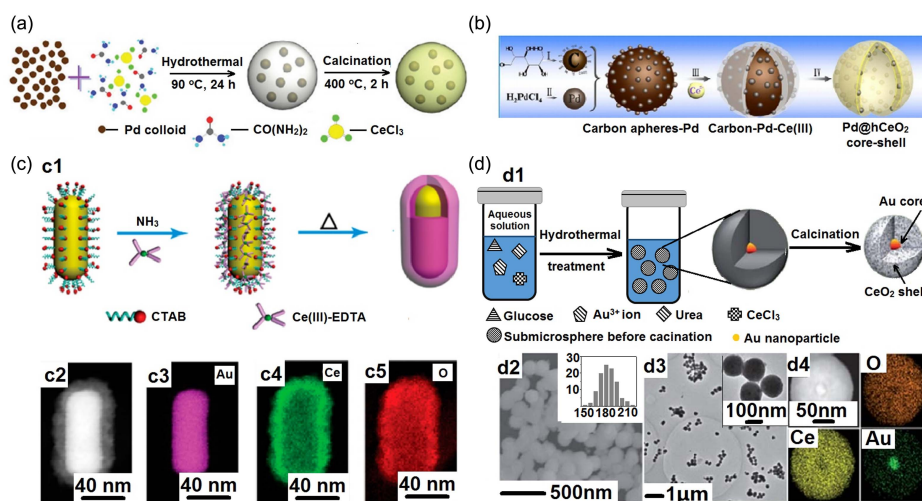


图3 (网络版彩色)(a) 多Pd核@CeO₂壳结构的合成示意图^[94]. (b) Pd@CeO₂核-壳结构合成示意图^[95]. (c) Au棒@CeO₂核-壳结构纳米材料; (c1) 合成示意图; (c2) 单个Au棒@CeO₂颗粒的高角环形暗场TEM照片; (c3)~(c5) Au, Ce, O元素面分布图^[96]. (d) Au@CeO₂亚微米球体的核-壳结构通过一锅法制备; (d1) 流程图, (d2) 扫描电子显微镜(SEM)照片, 插图为纳米颗粒的粒径分布图; (d3) 低放大倍数TEM照片, 插图为高放大倍数TEM照片; (d4) 单个Au@CeO₂颗粒的元素面分布图^[97]

Figure 3 (Color online) (a) Overall flowchart for fabrication of the multi-Pd core@CeO₂ shell semiconductor nanocomposite^[94]. (b) Schematic illustration for fabrication of Pd@CeO₂ core-shell nanocomposite^[95]. (c) Au rod@CeO₂ core-shell nanocomposite; (c1) schematic illustrating for fabrication; (c2) high-angle annular dark-field scanning TEM image of a single nanostructure; (c3)~(c5) elemental maps of Au, Ce, and O, respectively^[96]. (d) Au@CeO₂ submicrospheres with the core-shell structure via one-step method; (d1) schematic illustration for preparation; (d2) SEM image, the inset is the corresponding size histogram; (d3) TEM image, the inset is the magnified TEM image. (d4) the elemental mapping image of one submicrosphere^[97]

催化活性,可以高效地催化CO氧化.唐智勇课题组^[97]通过水热法以 HAuCl_4 和 CeCl_3 为前体,在尿素和葡萄糖存在的条件下,制备出形貌规整的 Au@CeO_2 纳米颗粒,该方法被称为“子模板”法.葡萄糖在反应中起到多种作用,首先它是 Au^{3+} 的还原剂,能够将 Au^{3+} 还原为金颗粒;同时还是 Ce^{3+} 吸附在金颗粒表面的吸附剂,为 CeO_2 的生长提供了模板,且有助于 CeO_2 壳层形成孔道.该方法是利用葡萄糖高效制备核-壳结构非常成功的例子,具有重要的参考价值.金颗粒和 CeO_2 之间很大的接触面积能够提升CO催化氧化性能,并且具有孔道的 CeO_2 壳层有助于物质的传递(图3(d)).张洪杰课题组^[101]利用还原态的 Ce^{3+} 直接还原 Pt^{2+} ,在不加其他任何还原剂的情况下制备得到 Pt@CeO_2 ,并且材料的热稳定性很好,在 600°C ,5 h下处理后还能够保持原有结构.这种直接利用核与壳的原材料之间的氧化还原反应来实现合成的方法,避免了使用外加的氧化剂和还原剂,方法简单易行,符合绿色化学的特点,同时制备出来的材料具有规整的形貌、均一的尺寸,是一种非常新颖的制备多Pt核单 CeO_2 壳的核-壳结构的方法.

此外,研究者还制备出金属氧化物@贵金属的核-壳结构纳米颗粒. Kayama等人^[102]利用共沉淀法制备了 $\text{CeO}_2@Ag$ 纳米颗粒.将三价铈的硝酸盐和银的硝酸盐加入氨水溶液中,搅拌共沉淀后煅烧,制备出 $\text{CeO}_2@Ag$ 纳米颗粒. Gao课题组^[103]通过 NaBH_4 将金颗粒还原到 CeO_2 外,形成一层金颗粒组成的壳层,得到 $\text{CeO}_2@Au$ 纳米材料.

3.2 M@CeO₂核-壳结构的催化性能

核-壳结构在催化方面的突出特点在于提高了材料的稳定性以及催化选择性. Yeung课题组^[98,104]利用微乳液技术将Pt颗粒封装在 CeO_2 中. CO的化学吸附数据表明,即使金属的负载量达到5%(质量分数),CO也不能接触到活性金属相;但该催化剂却能催化水煤气转化,在这个反应中,传统结构类型的催化剂在催化时容易产生副产物 CH_4 ,而核-壳结构则不会产生 CH_4 .推测原因可能是:封装在内部的Pt提升了 CeO_2 壳层的电子性能,而反应中抑制 CH_4 的产生主要是由于 CeO_2 上没有相应的金属催化活性位点.该例子也充分地证明核-壳结构能够为复合材料带来选择性催化的性质.张涛课题组^[98]通过一步法制备的 Ir@CeO_2 催化剂在 H_2 存在的条件下对CO的选择性氧

化活性高,转化率达到80%,选择性达到70%.虽然当混合气体中含有 CO_2 和 H_2O 时,该材料的催化活性会降低,但相比于利用传统浸渍法制备的 Ir/CeO_2 ,其催化活性和选择性还是要高出不少.

徐艺军课题组^[93]制备了 Pt@CeO_2 核-壳纳米催化剂,该催化剂能够在可见光条件下利用分子氧选择性氧化乙醇为乙醛.包覆在 CeO_2 中的Pt颗粒增强了 CeO_2 壳层选择性氧化的性能.随后,徐艺军课题组^[94]又制备了一种多核@单壳“李子-布丁”状的 Pd@CeO_2 纳米结构,这种结构新颖的催化剂在可见光照射下利用分子氧选择性将各种苜醇氧化为对应的醛.他们还制备了中空多Pd核单 CeO_2 壳的纳米催化剂,同时具有光催化和热催化选择性还原硝基为氨基的能力,且其催化性能较传统的 Pd/CeO_2 要好^[95].他们报道的这几种新颖的核-壳结构在材料的设计、合成过程、乃至应用类型等方面都具有创新性,有利于拓展该材料的制备及应用研究.王建方课题组^[96]制备了 Au 颗粒@ CeO_2 和 Au 棒@ CeO_2 ,同时比较了2种材料在可见光照射条件下选择性氧化苯甲醇为苯甲醛的性能,通过研究 Au 颗粒等离子体共振光催化机理,深入分析了光热催化以及光生电子催化这2个不同的反应过程.作者认为该材料具有很好的可见光催化活性的原因是:内部 Au 纳米颗粒具有强烈的光吸收能力,而外部的 CeO_2 则为反应提供了氧化还原的活性位点,内部 Au 纳米颗粒吸收的光能可以高效地传递到外部 CeO_2 壳层上,从而进行催化反应. Kaneda课题组^[105]报道了 Ag@CeO_2 的核-壳结构,与之前的报道不同,其 CeO_2 的壳是由尺寸为3~5 nm的 CeO_2 纳米颗粒组成,这种形式的核-壳结构一方面能够稳定内部的 Ag 颗粒,提高催化剂的稳定性;另一方面,由于壳层是由纳米颗粒堆积而成,颗粒之间存在缝隙,有利于催化反应的底物和产物的传递运输,能够提高催化剂的催化效率.该核-壳结构应用于3-硝基苯乙烯的还原反应中,结果表明其能够高选择性地还原硝基为氨基,且 $\text{C}=\text{C}$ 键不受影响;而使用传统结构的 Ag/CeO_2 催化剂时,则有部分 $\text{C}=\text{C}$ 键被还原,作者认为这是由结构引起的催化选择性差异. Ag@CeO_2 结构中, Ag 完全包覆在 CeO_2 中, H_2 只在 Ag 与 CeO_2 界面产生异裂,从而还原具有极性的 $\text{N}=\text{O}$ 双键(图4(a));但是 Ag/CeO_2 催化剂中 Ag 还有部分表面裸露, H_2 能够在 Ag 表面产生均裂,从而具有还原 $\text{C}=\text{C}$ 双键的能力(图4(b)).因此, Ag@CeO_2 的核壳结

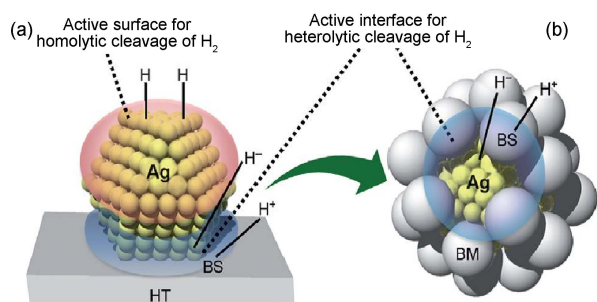


图4 (网络版彩色)Ag@CeO₂(a)Ag/CeO₂(b)催化剂对H₂催化的不同断裂方式^[105]

Figure 4 (Color online) Different cleavages of H₂ in Ag@CeO₂ (a) and Ag/CeO₂ (b)^[105]

构具有更好的选择性催化能力. 张洪杰课题组^[101]制备的Pt@CeO₂材料在CO催化氧化反应中具有很好的表现, 材料在高温条件下的稳定性很好; 而且该核-壳结构负载在还原型氧化石墨烯上得到的催化剂能够利用NH₃BH₃还原硝基苯酚, 与用H₂或NaBH₄作为还原剂的催化反应相比, 更加绿色安全.

虽然核-壳结构具有众多优点, 但与M/CeO₂的传统结构类型相比, 其制备过程复杂, 而且将活性金属颗粒包覆在CeO₂中会导致一部分金属的活性位点被覆盖, 使催化活性降低, 同时催化底物和产物的传递受到一定的阻碍. 壳层的厚度对催化剂的催化活性影响较大, 但合成适合厚度的壳层具有一定的挑战性.

4 M@CeO₂卵黄-壳结构

卵黄-壳纳米结构也被称为“纳米铃铛”, 其结构特点是一个空的壳中包有其他粒子并且二者之间存在间隙, 其与核-壳结构的区别在于, 卵黄-壳结构中的核纳米颗粒可以自由移动. 这种结构具有低密度、高比表面积以及内部空心等特点. M@CeO₂卵黄-壳结构与核-壳结构在功能上具有相似之处, 都能防止金属颗粒的团聚, 卵黄-壳结构还能有效地减弱壳层对于金属颗粒活性位点的覆盖作用. 卵黄-壳结构中作为卵黄的金属颗粒被包裹在薄层CeO₂壳中, 金属颗粒可以在壳中自由滚动, 表面的活性位点完全地暴露, 贵金属与底物的接触面更大, 有助于提高催化剂的催化活性.

4.1 M@CeO₂卵黄-壳结构的合成方法

卵黄-壳结构的合成方法一般采用模板法, 包括硬

模板法和软模板法, 此外也有少量无模板合成方法.

硬模板法利用形貌比较规整的材料作为模板, 首先将贵金属核颗粒包裹在模板内, 然后将壳层材料覆盖在模板上, 通过除掉硬模板后即可得到卵黄-壳结构的材料. SiO₂纳米球、碳纳米球以及聚苯乙烯(PS)球都是很好的硬模板.

SiO₂纳米球制备方法已经比较成熟, 容易得到尺寸非常均一的SiO₂球, 巩金龙课题组^[106]用SiO₂作为硬模板制备出形貌非常规整的Pt@CeO₂卵黄-壳结构, 是常规硬模板法. 他们首先制备了十四烷基三甲基溴化铵稳定的Pt纳米颗粒, 然后用Stöber法在Pt颗粒外包覆上SiO₂层, 再通过化学沉淀在Pt@SiO₂表面沉积1层CeO₂溶胶, 高温煅烧得到Pt@SiO₂@mCeO₂(mCeO₂表示介孔CeO₂)复合结构, NaOH刻蚀掉SiO₂壳层后便得到Pt@CeO₂卵黄-壳结构纳米材料(图5(a)). 焦恒课题组^[108]以碳球为硬模板制备了Au@CeO₂卵黄-壳结构: 首先以HAuCl₄和葡萄糖为原料制备出Au@C核-壳结构, 然后通过Ce(NO₃)₃·6H₂O的水解在表面形成CeO₂壳层, 最后在高温煅烧处理下得到卵黄-壳结构. 这种方法中, C球的前驱体聚合物或长链烷基容易通过静电作用或疏水相互作用在核上形成一层非常柔软的软模板, 调节或改变前驱体就能够非常容易地调节C球的尺寸.

郑南峰课题组^[107]首先将疏水性的Pd颗粒与乙酰丙酮铁相互作用, 在Pd表面形成一层Fe₂O₃壳层, 然后将Pd@Fe₂O₃颗粒包裹在SiO₂中, 形成Pd@Fe₂O₃@

SiO₂复合纳米材料. 最后通过溶剂热法将多个Pd@Fe₂O₃@SiO₂颗粒封装在一个CeO₂纳米球中, 除掉Fe₂O₃和SiO₂层后便得到结构新颖的空心介孔结构CeO₂(hm-CeO₂)纳米材料Pd@hm-CeO₂(图5(b)). 这种结构有效地增加单个材料中贵金属与CeO₂之间的界面, 显著提高催化剂的催化性能, 该创新思维值得后续材料设计者借鉴.

软模板法一般都以表面活性剂、聚合物甚至是生物病毒这些两性的分子为模板, 这类分子容易形成胶束、反胶束、乳滴或囊泡结构.

以上2种依靠模板的合成方法中, 模板有益于结构的形成, 但去除模板的过程会对卵黄-壳颗粒造成损害. 为实现无模板法, 研究者用Ostwald熟化过程形成该结构. 徐艺军课题组^[35]通过低温水热处理, 以Pt和CeCl₃以及尿素为起始物, 利用奥斯瓦尔德熟化过程制备出Pt@CeO₂卵黄-壳结构材料. 通过调节

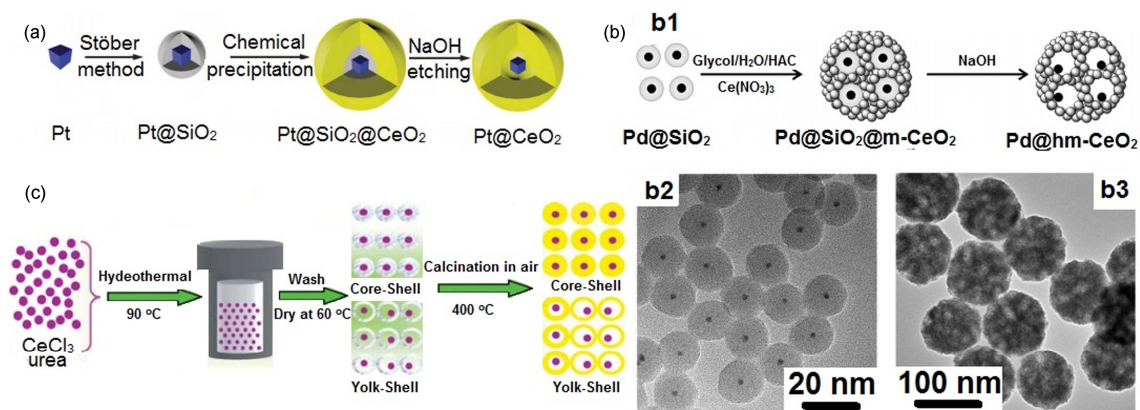


图5 (网络版彩色)(a) 硅球作为模板合成Pt@CeO₂卵黄-壳结构示意图^[106]; (b) 具有中空介孔结构CeO₂壳层的Pd@hm-CeO₂卵黄-壳结构; (b1) 合成示意图; (b2) Pd@SiO₂ TEM照片; (b3) Pd@hm-CeO₂ TEM照片^[107]; (c) 无模板制备Pt@CeO₂核-壳结构或卵黄-壳结构^[35]

Figure 5 (Color online) (a) Schematic illustration for fabrication of Pd@CeO₂ yolk-shell nanocomposite by using SiO₂ nanosphere as the hard template^[106]; (b) Pd yolk core and hollow mesoporous CeO₂ shell; (b1) scheme of the synthetic procedure; (b2) TEM image of Pd@SiO₂; (b3) TEM image of Pd@hm-CeO₂^[107]; (c) schematic illustration for template-free approach to fabrication of Pd@CeO₂ core-shell or yolk-shell nanocomposites^[35]

CeCl₃与Pt的比例, 还可以容易地控制合成核-壳或卵黄-壳结构(图5(c)).

4.2 M@CeO₂卵黄-壳结构的催化性能

卵黄-壳结构同样也能提高材料的稳定性和选择性, 同时由于其空心结构, 以及具有孔隙的壳层, 具有较高的催化活性. Pt@CeO₂卵黄-壳结构用于CO催化氧化的实验结果表明, Pt@CeO₂卵黄-壳结构比传统Pt/CeO₂具有更低的CO点火温度, 卵黄-壳结构增加了Pt与CeO₂之间的界面, 极大地提高了Pt与CeO₂载体之间的相互作用^[106]. 同时, 研究结果验证了卵黄-壳结构能够增强催化剂稳定性的猜测. 对照材料在700 °C高温下煅烧2 h后, Pt@CeO₂和Pt@SiO₂@CeO₂的催化活性基本无变化, 但Pt@SiO₂和Pt/CeO₂的催化活性下降非常明显. TEM结果表明, Pt@SiO₂中SiO₂层全部烧结在一起, 而Pt则生长成大颗粒; Pt/CeO₂中Pt和CeO₂都有明显的烧结现象. 相对而言, Pt@CeO₂和Pt@SiO₂@CeO₂依然保持完好的结构, 因此证明CeO₂壳层具有稳定贵金属颗粒的能力.

焦桓课题组^[108]制备的Au@CeO₂卵黄-壳结构用于室温光催化降解甲基蓝染料. 研究表明, 该卵黄-壳结构催化剂具有很高的催化活性, 40 min内甲基蓝的降解率达到100%, CeO₂壳的介孔结构对催化效率有重要影响; 并且其光催化降解能力高于其他结构CeO₂材料. Pd@hm-CeO₂复合结构纳米催化剂在110 °C下能够高效地催化氧化CO, 转化率达到100%; 相同条件下, Pd/SiO₂则需要180 °C^[107]. 这种结构能够

增强Pd的稳定性, 即使在550 °C下处理6 h, 其催化活性也没有变化. Pd@hm-CeO₂复合结构在肉桂醇醛选择性氧化反应中同样表现出优良的催化活性和稳定性. Gu课题组^[109]用硬模板法制备的Au@CeO₂卵黄-壳结构纳米催化剂, 通过调节葡萄糖的用量, 可以控制Au与CeO₂之间的距离. 对照实验结果表明, 小尺寸的金颗粒、大的孔穴尺寸有助于CO催化氧化, 同时CeO₂壳能够稳定Au颗粒, 提高催化剂的稳定性.

与核-壳结构类似, 相比于金属颗粒直接负载在CeO₂表面的结构类型, 卵黄-壳结构合成方法较复杂, 壳层对底物和产物的扩散阻碍也是该结构的缺点之一. 此外, 复杂的模板去除过程对形貌及催化性能影响较大.

5 其他M-CeO₂结构类型

除上述介绍的核-壳结构和卵黄-壳结构之外, 还有其他结构新颖、催化性能优越的复合型M-CeO₂纳米催化剂. 例如, 多孔结构CeO₂具有很高的比表面积, 可以提升贵金属颗粒的负载量, 能有效地稳定贵金属, 增强金属与催化底物的接触, 促进底物和产物有效地扩散, 有助于提高催化剂的催化效率. 李鹏课题组^[110]报道了将金颗粒负载在介孔CeO₂纳米颗粒孔道中的方法(图6(a)). 由于介孔的存在, Au纳米簇不容易团聚, 经过煅烧处理后介孔中的金颗粒尺寸约2.5 nm, 而直接负载在CeO₂, SiO₂, TiO₂和Fe₂O₃等表面的Au颗粒尺寸会长大到5甚至10 nm. 这说明介孔结构CeO₂能够明显地抑制Au颗粒的烧结和团聚.

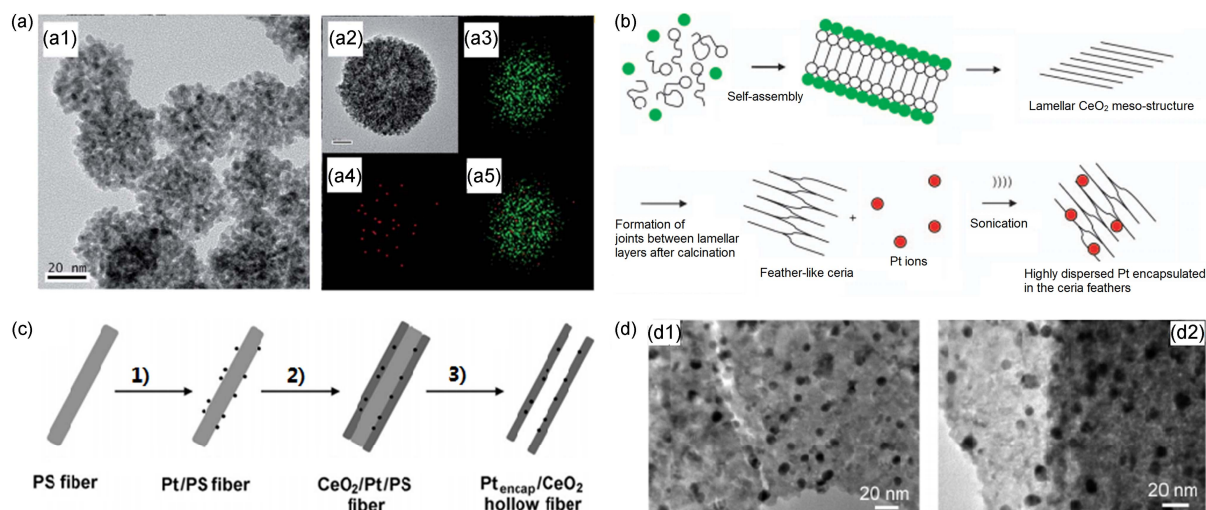


图6 (网络版彩色)(a) 金纳米簇-介孔 CeO_2 纳米材料; 介孔 CeO_2 (a1)和单个金纳米簇-介孔 CeO_2 (a2)TEM 照片, (a3~a5) (a2)中 Au 和 Ce 元素面分布图^[110]; (b) 核鞘结构 $\text{Pt}_{\text{encap}}/\text{CeO}_2$ 示意图^[111]; (c) Pt -层状 CeO_2 纳米材料制备示意图^[112]; (d) Au-3D 花状 CeO_2 纳米材料催化前(d1)和催化后(d2)的 TEM 照片^[113]

Figure 6 (Color online) (a) Au nanocluster-mesoporous CeO_2 nanocomposite; (a1) TEM image of mesoporous CeO_2 , (a2) TEM image of single Au- CeO_2 nanocomposite, (a3~a5) elemental maps of Au and Ce in (a2)^[110]; (b) schematic illustration for $\text{Pt}_{\text{encap}}/\text{CeO}_2$ core-sheath nanocomposite^[111]; (c) schematic representation of the formation of Pt /feather-like CeO_2 nanocomposite^[112]; (d) TEM images of Au/3D flowerlike- CeO_2 nanomaterial before catalysis (d1) and after catalysis (d2)^[113]

这些材料用于化学选择性还原芳香硝基类化合物为氧化偶氮类化合物反应时, 载体为介孔 CeO_2 的催化剂的催化转化数和转换效率都高于其他类型催化剂, 具有更高的催化活性. Nakajima 课题组^[114]用软模板法制备出介孔 CeO_2 微球, 随后通过紫外光照射, 利用 CeO_2 产生的光生电子将 Au 颗粒还原到 CeO_2 微球的介孔及表面. 光催化降解气相 2-丙醇的实验结果表明, Au-介孔的 CeO_2 催化活性远高于无介孔 CeO_2 负载 Au 催化剂. 研究者认为这是由于 CeO_2 介孔在吸附和解吸附底物中发挥了重大作用, 促进了光催化的进行.

夏幼南课题组^[111]利用硬模板法制备了核-鞘类 $\text{Pt}_{\text{encap}}/\text{CeO}_2$. 这类结构的特点是贵金属核附着在 CeO_2 鞘的内壁, 鞘除了能够稳定贵金属核外, 还能够增大与贵金属之间形成的界面, 更加重要的是这种鞘两端开口, 非常利于物质的传递(图6(b)). 该结构催化剂用于 CO 氧化时, 相同催化条件下比 Pt 负载在 TiO_2 和 SiO_2 上的催化效率高出 3 个数量级, 并且在 700°C 下依然具有很好的稳定性.

层状结构是指贵金属纳米颗粒镶嵌在层状 CeO_2 纳米层中, 具有大的表面积以及更多的贵金属-载体界面. Yu 课题组^[112]制备了新型羽毛状结构的 CeO_2 纳米材料, 并将 Pt 颗粒封装在其中(图6(c)). 在水煤气转换催化反应中, 这种羽毛状结构的 Pt- CeO_2 催化剂

的催化活性明显高于传统结构的 Pt/ CeO_2 催化剂. 这可能是由于羽毛状的 CeO_2 结构能够有效地稳定 Pt 颗粒, 同时该类型的 CeO_2 具有更大的表面积和孔体积, 可以更加有效地传递参与反应的物质. 万立骏课题组^[113]制备了花状微/纳米 CeO_2 材料, 本身就具有非常优异的吸附性能, 能够用于高效的污水处理. 此外, 在 CeO_2 微/纳米花上负载 Au 颗粒后(图6(d)), 此复合材料更是能够高效地催化氧化 CO, 在环境污染物的处理上具有独特的优势.

张洪杰课题组^[115]用超声辅助的方法制备了 Pt- CeO_2 纳米项链、纳米花及纳米卫星体材料. 如图 7(a) 所示, 通过控制制备过程中物质的用量以及反应条件, 可以得到不同结构类型的材料, 同时探讨和分析了各种结构的形成机理. 研究者还比较了 3 种不同结构的复合催化剂以及 Pt 纳米颗粒在催化 NH_3BH_3 产生 H_2 的反应中的表现, 结果表明, 暴露 Pt 活性位点越多的结构(如 Pt 纳米颗粒、Pt- CeO_2 卫星体结构), 前几次的催化效率非常高, 但随着催化循环次数的增加, 催化活性明显降低. Pt 活性位点暴露较少的结构(如项链状、花状结构), 虽然最初的催化活性要低于前一种情况, 但是随着循环试验次数的增加其催化活性下降不是非常明显, 这说明 Pt 活性位点暴露较少的结构具有更好的稳定性(图(7)). 因此, 需要通过调

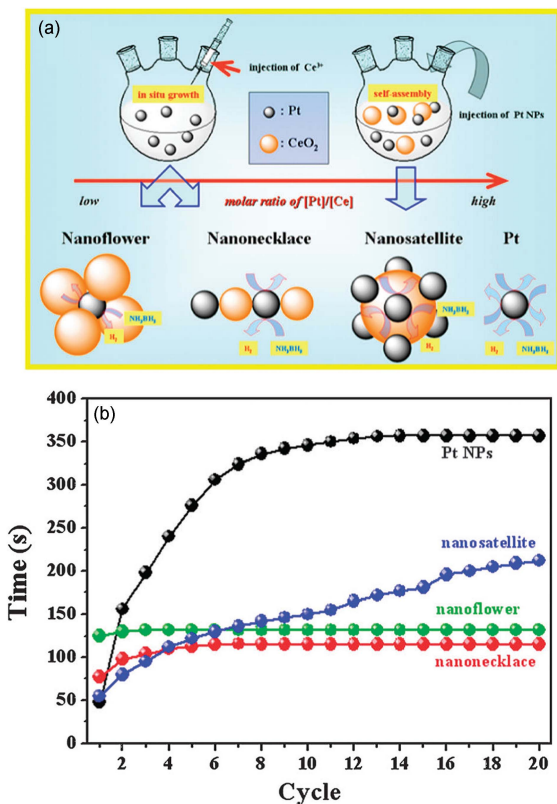


图7 (网络版彩色)(a) 不同结构类型 Pt-CeO₂ 纳米结构合成过程和可能的催化过程示意图; (b) 不同结构类型 Pt-CeO₂ 纳米材料完全催化 NH₃BH₃ 所需时间与循环次数之间的关系^[115]

Figure 7 (Color online) (a) Schematic diagram of the formation of Pt-CeO₂ hybrid nanostructures and their possible catalytic process; (b) the reaction time plots of different nanocomposites for catalyzing hydrolytic dehydrogenation of NH₃BH₃ until complete release of H₂^[115]

节贵金属与CeO₂的结构类型, 找到催化活性与催化稳定性之间的最佳平衡点, 从而得到效果最佳的复

合结构催化剂.

6 总结和展望

设计高效、经济的催化剂一直是催化领域和材料领域研究的重点. CeO₂作为极具特色、应用广泛的催化剂载体, 对它全面深入的了解具有重要实际意义. 复合催化剂的催化性能涉及到众多方面, 如所选择的材料、各组分所占的比例、材料的形貌尺寸效应等. 目前有众多关于金属-CeO₂复合材料的研究, 关于CeO₂的形貌尺寸、表面缺陷、元素掺杂等各方面都已有了较深入的了解, 但通过简单的结构设计来调控M-CeO₂的催化性能却被人们忽视.

本文从贵金属与CeO₂结构类型出发, 总结M-CeO₂的结构类型对催化剂催化活性的影响, 关注贵金属与CeO₂之间的相互作用, 了解这种相互作用与催化性能之间的关系, 归纳各种结构的典型合成方法, 并分析各复合结构在相关重要催化反应中的表现. 通过总结前人的工作, 提出了自己的见解, 希望能够引起研究者的关注, 为以后M-CeO₂催化材料乃至其他相似类型催化剂的合成提供思路, 实现M-CeO₂催化剂更有价值的开发和应用. 基于CeO₂的催化材料还有很多其他相关的研究领域, 如掺杂离子对CeO₂基催化剂催化活性的调控; CeO₂与其他金属氧化物(如典型的ZrO₂, TiO₂)组成的复合载体催化剂的研究; CeO₂与碳纳米管、石墨烯等其他功能材料形成复合载体催化剂的研究等^[116-121], 同样具有重要的意义, 只有全面细致地了解各相关领域, 才能真正做到准确合理地设计和应用CeO₂基催化剂.

参考文献

- 1 Reed K, Cormack A, Kulkarni A, et al. Exploring the properties and applications of nanoceria: Is there still plenty of room at the bottom? *Environ Sci Nano*, 2014, 1: 390-405
- 2 Paier J, Penschke C, Sauer J. Oxygen defects and surface chemistry of ceria: Quantum chemical studies compared to experiment. *Chem Rev*, 2013, 113: 3949-3985
- 3 Loschen C, Bromley S T, Neyman K M, et al. Understanding ceria nanoparticles from first-principles calculations. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 10142-10145
- 4 Yan C H, Yan Z G, Du Y P, et al. Controlled synthesis and properties of rare earth nanomaterials. *Handbook on Phys Chem Rare Earths*, 2011, 41: 275-472
- 5 Campbell C T, Peden C H F. Chemistry-oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. *Science*, 2005, 309: 713-714
- 6 Zhan W C, Guo Y, Gong X Q, et al. Surface oxygen activation on CeO₂ and its catalytic performances for oxidation reactions (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2012, 42: 433-445 [詹望成, 郭耘, 龚学庆, 等. 二氧化铈表面氧的活化及对氧化反应的催化作用. *中国科学: 化学*, 2012, 42: 433-445]

- 7 Sun C, Li H, Chen L. Nanostructured ceria-based materials: Synthesis, properties, and applications. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8475–8505
- 8 Wen D, Li M. Research progress of the precious metal-support interaction in CeO₂-based catalysts (in Chinese). *Sci Tech Rev*, 2014, 32: 77–83 [翁端, 李敏. 钼基催化材料中贵金属-载体相互作用研究进展. *科技导报*, 2014, 32: 77–83]
- 9 Vernoux P, Lizarraga L, Tsampas M N, et al. Ionically conducting ceramics as active catalyst supports. *Chem Rev*, 2013, 113: 8192–8260
- 10 Singh S K, Piscitelli C L, Yamashita A, et al. Gold-catalyzed synthesis of aromatic azo compounds from anilines and nitroaromatics. *Science*, 2008, 322: 1655–1661
- 11 Mitsudome T, Mikami Y, Matoba M, et al. Design of a silver-cerium dioxide core-shell nanocomposite catalyst for chemoselective reduction reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 136–139
- 12 Yu T, Lim B, Xia Y. Aqueous-phase synthesis of single-crystal ceria nanosheets. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4484–4487
- 13 Cargnello M, Jaen J J D, Garrido J C H, et al. Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO₂ subunits on functionalized Al₂O₃. *Science*, 2012, 337: 713–717
- 14 Nilius N, Kozlov S M, Jerratsch J F, et al. Formation of one-dimensional electronic states along the step edges of CeO₂ (111). *ACS Nano*, 2012, 6: 1126–1133
- 15 Zhu Y, Zhang S R, Shan J J, et al. *In situ* surface chemistries and catalytic performances of ceria doped with palladium, platinum, and rhodium in methane partial oxidation for the production of syngas. *ACS Catal*, 2013, 3: 2627–2639
- 16 Ferencz Z, Erdohelyi A, Baan K, et al. Effects of support and Rh additive on CO-based catalysts in the ethanol steam reforming reaction. *ACS Catal*, 2014, 4: 1205–1218
- 17 Zhang C J, Michaelides A, Jenkins S J. Theory of gold on ceria. *PhysChemChemPhys*, 2011, 13: 22–33
- 18 Cargnello M, Doan-Nguyen V V T, Gordon T R, et al. Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts. *Science*, 2013, 341: 771–773
- 19 Spiel C, Blaha P, Suchorski Y, et al. CeO₂/Pt(111) interface studied using first-principles density functional theory calculations. *Phys Rev B*, 2011, 84: 2593–2598
- 20 Branda M M, Hernandez N C, Sanz J F, et al. Density functional theory study of the interaction of Cu, Ag, and Au atoms with the regular CeO₂(111) surface. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 1934–1941
- 21 Carrettin S, Concepcion P, Corma A, et al. Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of an for CO oxidation by two orders of magnitude. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2538–2540
- 22 Zhang B C, Tang X L, Li Y, et al. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 2367–2373
- 23 Atribak I, Bueno-Lopez A, Garcia-Garcia A. Combined removal of diesel soot particulates and NO_x over CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *J Catal*, 2008, 259: 123–132
- 24 Ge X M, Chan S H, Liu Q L, et al. Solid oxide fuel cell anode materials for direct hydrocarbon utilization. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1156–1181
- 25 Ta N, Liu J, Shen W. Tuning the shape of ceria nanomaterials for catalytic applications. *Chin J Catal*, 2013, 34: 838–850
- 26 Zhang D, Du X, Shi L, et al. Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials. *Dalton Trans*, 2012, 41: 14455–14475
- 27 Gao P, Wang Z, Fu W, et al. *In situ* TEM studies of oxygen vacancy migration for electrically induced resistance change effect in cerium oxides. *Micron*, 2010, 41: 301–305
- 28 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. *Catal Today*, 1999, 50: 175–206
- 29 Zhou K, Li Y. Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 602–613
- 30 Li G, Tang Z. Noble metal nanoparticle@metal oxide core/yolk-shell nanostructures as catalysts: Recent progress and perspective. *Nanoscale*, 2014, 6: 3995–4011
- 31 Wang Y J, Liu R, Lü G M, et al. Ceria nanostructures and their catalytic applications (in Chinese). *J Chin Sci Rare Earths*, 2014, 32: 257–269 [王艳杰, 刘瑞, 吕广明, 等. 纳米CeO₂的催化基础及应用研究进展. *中国稀土学报*, 2014, 32: 257–269]
- 32 Yang, Z X, Lu Z S, Luo G X. First-principles study of the Pt/CeO₂(111) interface. *Phys Rev B*, 2007, 76: 7
- 33 Zhou H P, Wu H S, Shen J, et al. Thermally stable Pt/CeO₂ hetero-nanocomposites with high catalytic activity. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4998–4999
- 34 Liu S Q, Zhang N, Xu Y J. Core-shell structured nanocomposites for photocatalytic selective organic transformations. *Part Part Syst Charact*, 2014, 31: 540–556

- 35 Zhang N, Fu X, Xu Y J. A facile and green approach to synthesize Pt@CeO₂ nanocomposite with tunable core-shell and yolk-shell structure and its application as a visible light photocatalyst. *J Mater Chem*, 2011, 21: 8152–8158
- 36 Liu Y X, Liu B C, Liu Y, et al. Improvement of catalytic performance of preferential oxidation of CO in H₂-rich gases on three-dimensionally ordered macro- and meso-porous Pt-Au/CeO₂ catalysts. *Appl Catal B Environ*, 2013, 142: 615–625
- 37 Shen Z R, Liu J, Hu F Y, et al. Bottom-up synthesis of cerium-citric acid coordination polymers hollow microspheres with tunable shell thickness and their corresponding porous CeO₂ hollow spheres for Pt-based electrocatalysts. *Crystengcomm*, 2014, 16: 3387–3394
- 38 Mak A C, Yu C L, Yu J C, et al. A lamellar ceria structure with encapsulated platinum nanoparticles. *Nano Res*, 2008, 1: 474–482
- 39 Li S, Gong J. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7245–7256
- 40 Zheng T, He J, Zhao Y, et al. Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts. *J Rare Earths*, 2014, 32: 97–107
- 41 Alijani A, Irankhah A. Medium-temperature shift catalysts for hydrogen purification in a single-stage reactor. *Chem Eng Technol*, 2013, 36: 209–219
- 42 Zhang T, Zhang Y W. Research advances on strong metal-support interactions at metal-oxide interfaces and their roles in regulating catalytic properties of noble metal-ceria supported catalysts (in Chinese). *J Chin Sci Rare Earths*, 2014, 32: 129–142 [张涛, 张亚文. 金属-氧化物界面中的金属-载体强相互作用及其对贵金属-氧化铈负载型催化材料性质调控的研究进展. *中国稀土学报*, 2014, 32: 129–142]
- 43 Li G D, Tang Z Y. Noble metal nanoparticle@metal oxide core/yolk-shell nanostructures as catalysts: Recent progress and perspective. *Nanoscale*, 2014, 6: 3995–4011
- 44 Esch F, Fabris S, Zhou L, et al. Electron localization determines defect formation on ceria substrates. *Science*, 2005, 309: 752–755
- 45 Lawrence N J, Brewer J R, Wang L, et al. Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation. *Nano Lett*, 2011, 11: 2666–2671
- 46 Baron M, Bondarchuk O, Stacchiola D, et al. Interaction of gold with cerium oxide supports: CeO₂(111) thin films vs CeO_x nanoparticles. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 6042–6049
- 47 Chen Y, Hu P, Lee M H, et al. Au on (111) and (110) surfaces of CeO₂: A density-functional theory study. *Surf Sci*, 2008, 602: 1736–1741
- 48 Centi G. Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions. *J Mol Catal A Chem*, 2001, 173: 287–312
- 49 Mayernick A D, Janik M J. Methane oxidation on Pd-Ceria: A DFT study of the mechanism over Pd_xCe_{1-x}O₂, Pd, and PdO. *J Catal*, 2011, 278: 16–25
- 50 Branda M A M, Hernández N C, Sanz J F, et al. Density functional theory study of the interaction of Cu, Ag, and Au atoms with the regular CeO₂(111) surface. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 1934–1941
- 51 Yang Z, Lu Z, Luo G. First-principles study of the Pt/CeO₂(111) interface. *Phys Rev B*, 2007, 76: 075421
- 52 Machida M, Murata Y, Kishikawa K, et al. On the reasons for high activity of CeO₂ catalyst for soot oxidation. *Chem Mater*, 2008, 20: 4489–4494
- 53 Wang Y G, Mei D H, Glezakou V A, et al. Dynamic formation of single-atom catalytic active sites on ceria-supported gold nanoparticles. *Nat Commun*, 2015, 6: 6511
- 54 Yeung C M, Yu K M K, Fu Q J, et al. Engineering Pt in ceria for a maximum metal-support interaction in catalysis. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 18010–18011
- 55 Ta N, Liu J, Chenna S, et al. Stabilized gold nanoparticles on ceria nanorods by strong interfacial anchoring. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20585–20588
- 56 Na T, Liu J, Shen W J. Tuning the shape of ceria nanomaterials for catalytic applications. *Chin J Catal*, 2013, 34: 838–850
- 57 Zheng T T, He J J, Zhao Y K, et al. Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts. *J Rare Earths*, 2014, 32: 97–107
- 58 Fu Q, Saltsburg H, Flyzani-Stephanopoulos M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science*, 2003, 301: 935–938
- 59 Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, et al. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction. *J Catal*, 2006, 242: 103–109
- 60 Yang S, Gao L. Controlled synthesis and self-assembly of CeO₂ nanocubes. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 9330–9331
- 61 Mai H X, Sun L D, Zhang Y W, et al. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 24380–24385
- 62 Zhou H P, Zhang Y W, Mai H X, et al. 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

- 63 Lu X H, Zheng D Z, Gan J Y, et al. Porous CeO₂ nanowires/nanowire arrays: Electrochemical synthesis and application in water treatment. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7118–7122
- 64 Chen G, Zhu F, Sun X, et al. Benign synthesis of ceria hollow nanocrystals by a template-free method. *CrystEngComm*, 2011, 13: 2904–2908
- 65 Sayle D C, Maicaneanu S A, Watson G W. Atomistic models for CeO₂ (111), (110), and (100) nanoparticles, supported on yttrium-stabilized zirconia. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11429–11439
- 66 Zhou K, Wang X, Sun X, et al. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *J Catal*, 2005, 229: 206–212
- 67 Zhang M, Li J, Li H, et al. Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles. *Catal Today*, 2009, 148: 179–183
- 68 Hernández W Y, Romero-Sarria F, Centeno M A, et al. *In situ* characterization of the dynamic gold-support interaction over ceria modified Eu³⁺. Influence of the oxygen vacancies on the CO oxidation reaction. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 10857–10865
- 69 Si R, Flytzani-Stephanopoulos M. Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au-CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2884–2887
- 70 Sayle T X, Parker S C, Sayle D C. Oxidising CO to CO₂ using ceria nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7: 2936–2941
- 71 Zhou K B, Li Y D. Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 602–613
- 72 Burch R. Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: Activity, structure and reaction mechanism. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 5483–5500
- 73 Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J Catal*, 1989, 115: 301–309
- 74 Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts: I. Catalyst composition and activity. *J Catal*, 1995, 153: 304–316
- 75 Fu Q, Weber A, Flytzani-Stephanopoulos M. Nanostructured Au-CeO₂ catalysts for low-temperature water gas shift. *Catal Lett*, 2001, 77: 87–95
- 76 Fu Q, Kudriavtseva S, Saltsburg H, et al. Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. *Chem Eng J*, 2003, 93: 41–53
- 77 Kundakov L, Flytzani-Stephanopoulos M. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. *Appl Catal A Gen*, 1998, 171: 13–29
- 78 Jacobs G, Ricote S, Patterson P M, et al. Low temperature water-gas shift: Examining the efficiency of Au as a promoter for ceria-based catalysts prepared by CVD of a Au precursor. *Appl Catal A Gen*, 2005, 292: 229–243
- 79 Kundakov L, Flytzani-Stephanopoulos M. Cu- and Ag-modified cerium oxide catalysts for methane oxidation. *J Catal*, 1998, 179: 203–221
- 80 Carabineiro S, Silva A M, Dražić G, et al. Gold nanoparticles on ceria supports for the oxidation of carbon monoxide. *Catal Today*, 2010, 15: 21–30
- 81 DiScipio R G. Preparation of colloidal gold particles of various sizes using sodium borohydride and sodium cyanoborohydride. *Anal Biochem*, 1996, 236: 168–170
- 82 Porta F, Prati L. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: An insight into reaction selectivity. *J Catal*, 2004, 224: 397–403
- 83 Kominami H, Tanaka A, Hashimoto K. Mineralization of organic acids in aqueous suspensions of gold nanoparticles supported on cerium (IV) oxide powder under visible light irradiation. *Chem Commun*, 2010, 46: 1287–1289
- 84 Tanaka A, Hashimoto K, Kominami H. Preparation of Au/CeO₂ exhibiting strong surface plasmon resonance effective for selective or chemoselective oxidation of alcohols to aldehydes or ketones in aqueous suspensions under irradiation by green light. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14526–14533
- 85 Carrettin S, Concepción P, Corma A, et al. Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2538–2540
- 86 Ke X, Zhang X, Zhao J, et al. Selective reductions using visible light photocatalysts of supported gold nanoparticles. *Green Chem*, 2013, 15: 236–244
- 87 Zhang Y, Zhang N, Tang Z R, et al. A unique silk mat-like structured Pd/CeO₂ as an efficient visible light photocatalyst for green organic transformation in water. *ACS Sustain Chem Eng*, 2013, 1: 1258–1266
- 88 Vivier L, Duprez D. Ceria-based solid catalysts for organic chemistry. *ChemSusChem*, 2010, 3: 654–678
- 89 Li G D, Tang Z Y. Noble metal nanoparticle@metal oxide core/yolk-shell nanostructures as catalysts: Recent progress and perspective. *Nanoscale*, 2014, 6: 3995–4011

- 90 Cargnello M, Montini T, Polizzi S, et al. Novel embedded Pd@CeO₂ catalysts: A way to active and stable catalysts. *Dalton Trans*, 2010, 39: 2122–2127
- 91 Wieder N L, Cargnello M, Bakhmutsky K, et al. Study of the water-gas-shift Reaction on Pd@CeO₂/Al₂O₃ core-shell catalysts. *J Phys Chem C*, 2010, 115: 915–919
- 92 Cargnello M, Wieder N L, Montini T, et al. Synthesis of dispersible Pd@CeO₂ core-shell nanostructures by self-assembly. *J Am Chem Soc*, 2009, 132: 1402–1409
- 93 Zhang N, Fu X, Xu Y J. A facile and green approach to synthesize Pt@CeO₂ nanocomposite with tunable core-shell and yolk-shell structure and its application as a visible light photocatalyst. *J Mater Chem*, 2011, 22: 8152–8158
- 94 Zhang N, Liu S, Fu X, et al. A simple strategy for fabrication of “plum-pudding” type Pd@CeO₂ semiconductor nanocomposite as a visible-light-driven photocatalyst for selective oxidation. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 22901–22909
- 95 Zhang N, Xu Y J. Aggregation- and leaching-resistant, reusable, and multifunctional Pd@CeO₂ as a robust nanocatalyst achieved by a hollow core-shell strategy. *Chem Mater*, 2013, 25: 1979–1988
- 96 Li B, Gu T, Ming T, et al. (Gold core)@(ceria shell) nanostructures for plasmon-enhanced catalytic reactions under visible light. *ACS Nano*, 2014, 8: 8152–8162
- 97 Qi J, Chen J, Li G, et al. Facile synthesis of core-shell Au@CeO₂ nanocomposites with remarkably enhanced catalytic activity for CO oxidation. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8937–8941
- 98 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 Am Chem Soc*, 2005, 127: 18010–18011
- 99 Huang Y, Wang A, Li L, et al. “Ir-in-ceria”: A highly selective catalyst for preferential CO oxidation. *J Catal*, 2008, 255: 144–152
- 100 Zhang J, Li L, Huang X, et al. Fabrication of Ag-CeO₂ core-shell nanospheres with enhanced catalytic performance due to strengthening of the interfacial interactions. *J Mater Chem*, 2012, 21: 10480–10487
- 101 Wang X, Liu D P, Song S Y, et al. Pt@CeO₂ multicore@shell self-assembled nanospheres: Clean synthesis, structure optimization, and catalytic applications. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15864–15872
- 102 Kayama T, Yamazaki K, Shinjoh H. Nanostructured ceria-silver synthesized in a one-pot redox reaction catalyzes carbon oxidation. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 13154–13155
- 103 Wang W H, Li L J, Zhou Y, et al. Shell-core Au/CeO₂ nanospheres attached to indium tin oxide surface for electro-oxidation of methanol in alkaline media. *Int J Electrochem Sci*, 2013, 8: 5359–5368
- 104 Yeung C M Y, Tsang S C. Microemulsion prepared Pt in ceria: Catalytically active for water gas shift reaction but totally inert for methanation. *Catal Lett*, 2009, 128: 349–355
- 105 Mitsudome T, Mikami Y, Matoba M, et al. Design of a silver-cerium dioxide core-shell nanocomposite catalyst for chemoselective reduction reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 136–139
- 106 Zhang C, Li S, Wang T, et al. Pt-based core-shell nanocatalysts with enhanced activity and stability for CO oxidation. *Chem Commun*, 2013, 49: 10647–10649
- 107 Chen C, Fang D X, Wu B, et al. A multi-yolk-shell structured nanocatalyst containing sub-10 nm Pd nanoparticles in porous CeO₂. *ChemCatChem*, 2012, 4: 1578–1586
- 108 Zhou J, Xu L, Sun J, et al. Yolk-shell Au@CeO₂ microspheres: Synthesis and application in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Surf Coat Tech*, 2015, 271: 119–126
- 109 Wang Z, Li L, Han D, et al. CO oxidation on Au@CeO₂ yolk-shell nanoparticles with high catalytic stability. *Mater Lett*, 2014, 137: 188–191
- 110 Chong H B, Li P, Xiang J, et al. Design of an ultrasmall Au nanocluster-CeO₂ mesoporous nanocomposite catalyst for nitrobenzene reduction. *Nanoscale*, 2013, 16: 7622–7628
- 111 Yoon D K, Yang D Y, Lu D P, et al. A highly reactive and sinter-resistant catalytic system based on platinum nanoparticles embedded in the inner surfaces of CeO₂ hollow fibers. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 9543–9546
- 112 Mak A C, Yu C, Yu J C, et al. A lamellar ceria structure with encapsulated platinum nanoparticles. *Nano Res*, 2008, 1: 474–482
- 113 Zhong L S, Hu J S, Cao A M, et al. 3D flowerlike ceria micro/nanocomposite structure and its application for water treatment and CO removal. *Chem Mater*, 2007, 19: 1648–1655
- 114 Nakajima A, Kobayashi T, Isobe T, et al. Preparation and visible-light photocatalytic activity of Au-supported porous CeO₂ spherical particles using templating. *Mater Lett*, 2011, 65: 3051–3054
- 115 Wang X, Liu D P, Song S Y, et al. Synthesis of highly active Pt-CeO₂ hybrids with tunable secondary nanostructures for the catalytic hydrolysis of ammonia borane. *Chem Commun*, 2012, 48: 10207–10209

- 116 Wang X, Li X Y, Liu D P, et al. Green synthesis of Pt/CeO₂/graphene hybrid nanomaterials with remarkably enhanced electrocatalytic properties. *Chem Commun*, 2012, 48: 2885–2887
- 117 Wang X, Liu D P, Li J Q, et al. Clean synthesis of Cu₂O@CeO₂ core@shell nanocubes with highly active interface. *NPG Asia Mater*, 2015, 7: 7
- 118 Wang X, Liu D P, Li J Q, et al. Al₂O₃ supported Pd@CeO₂ core@shell nanospheres: Salting-out assisted growth and self-assembly, and their catalytic performance in CO oxidation. *Chem Sci*, 2015, 6: 2877–2884
- 119 Wang X, Liu D P, Song S Y, et al. Graphene oxide induced formation of Pt-CeO₂ hybrid nanoflowers with tunable CeO₂ thickness for catalytic hydrolysis of ammonia borane. *Chem Eur J*, 2013, 19: 8082–8086
- 120 Li X Y, Wang X, Liu D P, et al. Multifunctional nanostructures based on porous silica covered Fe₃O₄@CeO₂-Pt composites: A thermally stable and magnetically-recyclable catalyst system. *Chem Commun*, 2014, 50: 7198–7201
- 121 Wang X, Liu D P, Song S Y, et al. Synthesis of highly active Pt-CeO₂ hybrids with tunable secondary nanostructures for the catalytic hydrolysis of ammonia borane. *Chem Commun*, 2012, 48: 10207–10209

Controlled synthesis and investigation of the catalytic properties of noble metal-CeO₂ nanocomposites with different structures

LIU ZiEn^{1,2}, GE XueYing², LI YaWen², YIN JunWen², PENG YeQing², LI BaoMin¹ & YUAN Quan²

¹*School of Chemistry Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China;*

²*Key Laboratory of Analytical Chemistry for Biology and Medicine (Ministry of Education), College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China*

CeO₂, one of most attractive rare earth oxides, that displays outstanding properties such as excellent catalytic activity, marked chemical/thermal stability and the ability for the formation/diffusion of oxygen vacancies, is widely used as the support for noble metal catalysts to improve the conversion efficiencies of catalytic reaction. In the past several decades, noble metal/ceria-based composites have been extensively employed in CO oxidation, water gas shift reaction, NO_x reduction and solid oxide fuel cell, suggesting their important roles in green energy and environmental remediation. Normally, the complicated interaction between CeO₂ and noble metals has great impact not only on the conversion rates of catalytic reactions, but also on the stability, activity and selectivity of the catalysts. This review focuses on the structures of the noble metal/ceria-based composition, including the conventional structure and novel structure. Based on novel structure, such as core-shell, yolk-shell, core-sheath, lamellar structure, the interaction between noble and ceria nanomaterials and the influence of the catalytic ability on this kind of interaction were all summarized. What's more, the different structure features and synthetic methods of the catalyst, the application of the catalytic characteristic and the influence of the catalytic ability on composite structure were also systematic discussed. The researches in noble metal/ceria-based compositions hold great promise in the synthesis of different structured catalysts with abilities to manipulate catalytic reactions in more economic and efficient ways.

noble metal, CeO₂, catalysis, core-shell, yolk-shell

doi: 10.1360/N972015-00467