

文章编号: 1001-3555(2022)01-0058-13

铈基催化剂在挥发性有机物催化燃烧治理中的研究进展

张 迎^{1,2,3}, 朱文杰^{*1,2,3}, 富 特^{1,2,3}, 李英豪^{1,2,3}, 罗永明^{1,2,3}, 陆继长^{1,2,3}

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500; 2. 昆明理工大学 挥发性有机物污染防治与资源化省创新团队, 云南 昆明 650500; 3. 云南省高校恶臭挥发性有机物控制重点实验室, 云南 昆明 650500)

摘要: 铈基催化剂由于其特殊的氧化还原性能在催化反应中得到了广泛应用, 在非均相催化反应中其表面性质尤为为重要。二氧化铈晶格中的氧缺陷对表面催化反应起着非常重要的作用, 而二氧化铈可以有效调节催化剂表面酸碱性, 修饰催化活性中心的结构, 提高催化剂的储放氧能力, 增强其结构稳定性和提高活性组分的分散度等。我们分别从二氧化铈催化剂的制备方法、催化剂活性位点和种类、氧缺陷性质及与催化性能之间的构效关系、纯二氧化铈及作为载体的二氧化铈基催化材料催化燃烧挥发性有机物等方面综述了二氧化铈基催化剂的最新研究进展。最后提出了二氧化铈基催化剂在挥发性有机物治理应用中的建议与展望。

关键词: 二氧化铈; 氧缺陷; 铈基催化剂; 催化性能; 催化剂载体; 挥发性有机物; 结构及形貌

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.01.007

挥发性有机物(VOCs)排放所引起的环境污染问题, 以及对人体健康造成的威胁一直以来都备受人们关注。据统计, 我国的 VOCs 主要来源于化工行业, 以及制药、涂料、印刷、橡胶油墨等行业。可分为非甲烷总烃、卤代烃、醛酮类、醚类、醇类、酰胺类等^[1-4]。2019 年起, 我国对于 VOCs 储存、工艺过程、泄露等无组织排放废气要求更为严格, 同时也对排放、监测和监督管理方面提出了严格要求。当前, 催化燃烧技术因其具有环保、低能耗、高降解效率等优点被认为是 VOCs 去除最有潜力的技术之一, 因此研发高效、稳定的催化剂是提升该技术核心竞争力的关键。因贵金属型催化剂存在高成本, 贵金属资源匮乏, 且大多数贵金属容易中毒等缺点, 近年来非贵金属型催化剂已成为越来越多研究者的研究重点。中国拥有丰富的稀土元素, 其具有独特的 4f 电子层结构使其功能更加多元化。稀土材料本身可作为催化剂, 同时稀土元素还可以作为助剂调节催化剂表面的酸碱性、提高催化剂的储/放氧能力、增强结构稳定性、提高

金属组分的分散度等, 从而显著提高催化剂的性能^[5-6]。其中二氧化铈(CeO_2)作为稀土材料的重要组成部分, 富含表面羟基、表面晶格缺陷, 具有优异的储、放氧能力, 快速的氧自迁移性和高温稳定性, 与 VOCs 具有较强亲和性。

关于铈基催化剂在 VOCs 方面催化消除的研究已有很多, 其中戴启广等^[7]就 CeO_2 基催化剂在含氯挥发性有机物(CVOCs)的低温催化燃烧方面开展了大量的研究工作, 主要涉及高活性、高稳定性以及高选择性 CeO_2 基催化剂的制备, 在此基础上探究了纯 CeO_2 在 CVOCs 催化燃烧中的催化性能, 初步确定了氧缺陷、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 为活性中心; 同时还解释了 CeO_2 催化剂失活的原因主要是解离吸附在活性中心的无机氯物种无法及时移出, 从而导致活性中心被占据而失活。Zhang 等^[8-9]采用了“自上而下”的策略, 通过调控 CeO_2 表面氧缺陷, 以及 Pd 纳米催化活性位的电子结构, 探究了 CeO_2 基催化剂在有机催化反应中的机理研究。正是由于铈基催化剂“氧缺陷”的独特优势, 目前学者们都以某一

收稿日期: 2021-09-08; 修回日期: 2021-11-10。

基金项目: 国家自然科学基金(4203000504); 云南省科技厅科技计划项目(202001AT070035); 云南省教育厅科学研究基金项目(2020J0060); 云南省基础研究计划项目(140520210099, 140520210018); 云南省微纳材料与技术重点实验室开放课题资助(National Natural Science Foundation of China (4203000504); Science and Technology Planning Project of Yunnan Provincial Department of Science and Technology (202001AT070035); Scientific Research Fund Project of Yunnan Education Department (2020J0060); Basic Research Project of Yunnan Province (140520210099, 140520210018); Micronano Materials and Technology of Yunnan Province Funding for open projects of key laboratories)。

作者简介: 张迎(1998—), 女, 硕士研究生, 铈基催化剂制备及其在挥发性有机物治理的应用。E-mail: zhangyinghazou@163.com(Zhang Ying (1998—), female, Postgraduate, Cerium-based catalysts preparation and its application in the treatment of volatile organic compounds)。

* 通讯联系人, E-mail: zhuwenjie17@163.com。

或多种污染物的催化消除为研究内容，通过不同合成方法制备得到不同形貌结构和氧缺陷浓度的铈基催化剂，并结合各类测试技术对其降解有机物的反应机理进行研究^[7,10-16]。因此，我们在论述 CeO₂ “氧缺陷”的基础上，分别就 CeO₂ 制备、其氧缺陷调控、以及 CeO₂ 基催化剂在 VOCs 催化燃烧中的应用与机理模型，总结了近年来的研究进展，并对未来的研究方向作了展望。

1 二氧化铈的制备

制备纳米二氧化铈的方法繁多，常用的有固相烧结法、液相法、气相法等^[15]。与其他方法相比，液相法具有设备简单，易操作，耗能低的优点，因此液相法制备 CeO₂ 纳米材料成为最常用的制备方法。液相法包括溶胶-凝胶法、微乳法、水热法、金属盐水解法和电解沉积法等^[15,17-21]，液相法中各方法的优缺点如表 1 所示。水热法是液相法中最为常见的，而水热反应中用得较多的是水热结晶，即反应物以离子、分子的形式进入到溶液中，利用高温高压的条件结晶。该方法的优点主要有：（1）制备的材料形貌、大小可控；（2）试样分散性较好；

（3）纯度高、结晶度好；（4）操作方便、成本低，可用于大规模工业生产等。缺点主要是：设备利用率低、产生大量酸碱废水以及该方法在安全性能上有一定的隐患。Mai 等^[17]以 3 价铈作为铈源，利用水热法并通过改变 NaOH 浓度以及反应温度，进而选择性地制备了单晶且均匀，不同形貌的 CeO₂ 纳米多面体、纳米棒和纳米立方体。Zhang 等^[22]通过水热法和溶剂热法分别合成了铈钛纳米管和纳米片催化剂，催化性能研究发现形貌可控的铈基催化剂具有优异脱硝性能，原因归于特殊的纳米结构增加了催化剂的比表面积，使其暴露了更多的活性位点。近年来，多孔二氧化铈的可控合成越来越受到研究者的关注，而模板法可精确控制其孔道尺寸和形状，能显著提高二氧化铈的催化性能。Kong 等^[11,23]通过胶体晶体模板法制备了一系列不同预处理以及 Pt、Cu 浸渍的三维有序大孔二氧化铈（3DOM CeO₂），实现了在光热协同催化条件下对 VOCs 的高效去除，同时 3D 大孔结构的二氧化铈大大降低了积碳对催化性能的负面影响。因此，当前选择合适的方法对二氧化铈的氧缺陷进行调控，从而提升催化性能得到越来越多研究者的关注。

表 1 二氧化铈制备方法—液相法及其优缺点

Table 1 The preparation methods of CeO₂, liquid phase methods and their advantages and disadvantages

Preparation Methods	Advantages	Disadvantage
Sol-gel method	Easy homogenisation of trace elements for doping; low synthesis temperature; simple operation [21]	The concentration of the components of the reaction, the pH of the solution, the temperature of the reaction and the time have a great influence on the sol-gel process
Microemulsion method	Uniform particle distribution and effective control of particle size; different surfactant encapsulation of nanoparticles can improve the interfacial properties of nanomaterials and thus their catalytic properties [19]	The dispersion and stability of the nano-catalyst particles prepared by this method still need further improvement
Hydrothermal method	Good crystallinity of nanoparticles, homogeneous morphology, easy to control particle size; low production cost and mass production	Long preparation cycle, high energy consumption and agglomeration of the resulting product; the reaction process is not easy to observe
Hydrolysis of metal salts	Simple operation and low cost; good dispersion and uniform size of the prepared CeO ₂ nanocrystals, one of the most promising methods in the liquid phase method [19]	The calcination process tends to agglomerate the nanomaterials, making the preparation process complex and energy intensive
Electrolytic deposition method	Low production cost, simple process, no need for high temperature roasting, good prospects for industrial application [19]	Lower productivity
Electrolytic deposition method	Simple method, low cost, low contamination, easy post-processing; the nanomaterials prepared by this method have high purity and good dispersion [24]	The use of surfactants and precipitants can easily cause secondary contamination
Template method (soft template, hard template)	The morphology of the product is highly consistent with that of the template, allowing the preparation of nanomaterials with different pore structures	Soft templating agents are more complex to prepare; hard templates are more costly and greatly limit the scale up of cerium dioxide production

2 氧缺陷及其调控

2.1 二氧化铈氧缺陷

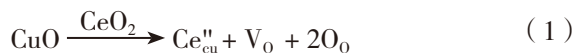
CeO₂ 具有立方晶系萤石结构, 在二氧化铈晶胞中, Ce⁴⁺ 按面心立方点阵排列, 每个 Ce⁴⁺ 被 8 个 O²⁻ 包围, 每个 O²⁻ 占据四面体位置, 与 4 个 Ce⁴⁺ 配位^[25]. 高温下, CeO₂ 会释放出一部分的氧, 从而形成非化学计量的氧化物 CeO_{2-x} (0 < x < 0.5), 该氧化物 CeO_{2-x} (0 < x < 0.5) 再次暴露于氧化气氛中, 又能迅速氧化成 CeO₂. 因此, 二氧化铈具有独特的储放氧性能和优异的氧化还原能力. 研究发现^[26], 二氧化铈上氧缺陷的形成伴随着氧物种的释放, 氧缺陷的消除对应着氧物种的储存. 从组成形式的不同, 氧缺陷有两种类型: 单原子氧缺陷(SVC)和氧空穴团簇(VCs). 一般来说氧缺陷团簇的活性要优于孤立的单氧缺陷, 氧缺陷团簇是催化反应的高效活性位点^[27]. 此外, 具有合适尺寸和分布的氧缺陷团簇对于吸附和活化气相中的 O₂, 在催化反应中具有重要作用.

当前, 由于氧缺陷对 CeO₂ 催化剂的性质及催化活性、稳定性有着极为重要的影响, 研究者们通常运用各项测试技术对氧缺陷的分布、类型和浓度进行表征. 利用扫描隧道显微镜 (STM)^[16]、球差校正透射电子显微镜 (STEM) 和原子力显微镜 (AFM) 可直接观察到二氧化铈中氧缺陷分布. 原位拉曼可以分析出氧缺陷的类型 (Frenkel 型氧缺陷、Intrinsic 型氧缺陷^[12]). X 光电子能谱 (XPS)、正电子湮没技术 (PALS)、电子顺磁共振 (EPR)、X 射线吸收精细光谱 (XAFS) 和电子能量损失谱 (EELS) 等表征技术可以进一步分析氧缺陷的浓度. 除相关仪器表征手段外, 目前密度泛函 (DFT) 理论计算在催化领域有着广泛的应用, 其通过构建理论模型来证明催化机理, 因此可以证明吸附位点和吸附能、活化势垒、几何和能带结构、电子密度以及态密度^[28-29]. Mao 等^[30]建立了理论模型, 通过计算 CeO₂ 厚片中晶格氧的去除能量或氧空位的形成能 (表示为 EO_V), 研究金属载体的相互作用对晶格氧活性的影响.

2.2 二氧化铈氧缺陷的调控

为了清晰地了解氧缺陷与 CeO₂ 催化活性之间的关系, 二氧化铈催化剂中氧缺陷的可控调控显得格外重要. CeO₂ 的氧缺陷形成途径主要有以下几

种: 1) 原位构筑方法, 研究发现许多材料在合成过程中就可实现缺陷结构的形成, 如 Wang 等^[31]利用琼脂前驱体中的多糖长链在老化过程中的构象变化以及氧化-水解反应, 原位调控了催化剂中的氧缺陷位点, 提高了催化剂单位面积上的缺陷位点密度, 该方法适用于所有金属元素催化剂的制备. 另外, 相关研究表明二氧化铈颗粒尺寸、不同的形貌结构、以及晶格缺陷(畸变)对氧缺陷浓度具有重要影响^[32]. 2) 通过对二氧化铈进行改性以构筑氧缺陷, 研究发现^[33]在纯 CeO₂ 催化剂中掺杂杂原子会增加晶格缺陷从而加速晶格氧向材料表面的迁移. 当 Au 掺杂进入 CeO₂ 催化剂, 二者的界面相互作用会诱导 CeO₂ 载体表面产生更多的氧缺陷, 因此 Au 的掺杂进一步增强了 CeO₂ 载体表面氧的还原. 同时, 掺杂杂质原子还能降低 CeO₂ 中晶格缺陷的形成能量, 更容易产生氧缺陷和活化自由电子^[34]. Wang 等^[35]通过实验证明 Cu 的存在促进了 CeO₂ 中氧缺陷的形成, 其氧缺陷产生如缺陷反应式(1)所示:



3) 后处理方法, 即先制备 CeO₂ 催化剂前体, 然后通过缺陷工程策略引入缺陷, 如氢气还原处理、蚀刻策略(热蚀刻、酸碱蚀刻等). 研究人员通过控制不同蚀刻参数, 可以在 CeO₂ 催化剂上产生不同浓度的氧缺陷. Gao 等^[36]曾报道了在使用抗坏血酸和过氧化氢对二氧化铈表面进行处理后, 二氧化铈的氧缺陷含量有显著的增加. 综上, CeO₂ 催化剂上的氧缺陷可通过上述措施进行有效调控, 从而影响其催化性能. 因此 CeO₂ 催化剂在环境催化氧化领域, 特别是 VOCs 降解方面有着极为广泛的应用.

3 挥发性有机物降解

3.1 在挥发性有机物降解反应中的应用

近年来, 相关研究者在纯 CeO₂ 催化剂、负载型以及固溶体型铈基催化剂等方面开展了卓有成效的研究工作, 实现了具有特定催化性能的 CeO₂ 催化剂的可控合成, 并将其应用于 VOCs 催化燃烧研究中(见表 2). 其中具有高氧缺陷、高氧迁移率的铈基催化剂是研究热点之一, 而其结构(如不同形貌、暴露晶面和缺陷等)与催化性能的关系是研究的重点.

表 2 铈基催化剂在 VOCs 催化燃烧的应用

Table 2 The VOCs oxidation performance of Cerium based catalysts

CATALYSTS	Preparation Methods	Pollutant type/Concentration /Flow rate	WHSV/ (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	T ₉₀ /℃ ^a	Ref
Pt-CeO ₂ (Rod)	Hydrothermal method	Toluene (4107.14 mg/m ³)+Dry Air (20%O ₂ /N ₂ , 160 mL·min ⁻¹)	48 000	150	[37]
Pt-CeO ₂ (Nanoparticles)				175	
Pt-CeO ₂ (Cube)				190	
Pt-CeO ₂ (R)-1.3				159	
Pt-CeO ₂ (R)-1.5				156	
Pt-CeO ₂ (R)-1.8	Hydrothermal method	Toluene (4107.14 mg·m ⁻³)+ Dry Air (20% O ₂ /N ₂ , 160 mL·min ⁻¹)	48 000	143	[38]
Pt-CeO ₂ (R)-2.1				151	
Pt-CeO ₂ (R)-2.5				155	
3D Ordered macropores Cr ₂ O ₃ - CeO ₂	Templating and incipient wetness Impregnation method	Trichloroethylene (4399.22 mg·m ⁻³) + 20% O ₂ + N ₂ 16.7 mL·min ⁻¹	20 000	255	[39]
Ag/CeO ₂	Incipient wetness method	Naphthalene (686.68 mg·m ⁻³) + 10% O ₂ +N ₂	240 000	210	[40]
2.5VCe	Hydrothermal method/ Impregnation	Toluene (4107.14 mg·m ⁻³) +18.8% O ₂ + 5.8% Ar +75.4% N ₂	-	300	[41]
Ce					
2.5AuCe	Hydrothermal method/ Impregnation	Toluene (4107.14 mg·m ⁻³) + Dry Air	-	253	[42]
CoSr-CeO ₂					
Pd 3D CeO ₂	Templating method	Benzene (3482.14 mg·m ⁻³) +O ₂ +N ₂ 16.7 mL·min ⁻¹	20 000	187	[43]
0.5Pd/kit-CeO ₂	Equal volume impregnation method	Benzene (3482.14 mg·m ⁻³) + Dry Air 125 mL·min ⁻¹	20 000	238	[44]
10%MnCe (9 : 1)/ KL-NY					
CeO ₂ -R	Hydrothermal method	Toluene (4107.14 mg·m ⁻³) + Dry Air 100 mL·min ⁻¹	48 000	239	[14]
CeO ₂ -HS				207	
CeO ₂ -C				296	
3D CeO ₂ -PS	Hydrothermal method	Toluene (4107.14 mg·m ⁻³) + Dry Air 100 mL·min ⁻¹	48 000	238	[45]
3D CeO ₂ -RS				249	
3D CeO ₂ -HS				205	
CeO ₂				400	
Ce _{0.75} Y _{0.25} O ₂ -Ce _{0.5} Y _{0.5} O ₂ -Ce _{0.25} Y _{0.75} O ₂	Hydrothermal method	CH ₃ SH (1%) +N ₂ , 30 mL·min ⁻¹	-	420	[46]
				440	
				450	
PtCu/CeO ₂	Colloidal crystal template method	N-pentane (161.05 mg·m ⁻³)	30 000	380	[19]
ARCeO ₂	Colloidal crystal template method	Styrene (232.48 mg·m ⁻³)	30 000	225	[11]
RCeO ₂				240	
CeO ₂				250	
Mn-Ce-CMS-MnO _x /CeO ₂ = 3 : 1	Impregnation	Benzene (348.21 mg·m ⁻³) + Synthetic air 200 mL·min ⁻¹	5 581	244	[47]
5.0%Ce-OMS	Hydrothermal method	Chlorobenzene (5025 mg·m ⁻³) +5% H ₂ O	60 000	350	[48]

T₉₀/℃: The temperature required by the catalyst when the pollutant conversion is 90%.

3.1.1 纯 CeO₂ 催化剂的应用 研究者在二氧化铈催化剂方面最初主要关注比表面积对氧缺陷的浓度、活性氧物种数量的影响,进而考察其催化性能. Liao 等^[49]利用超声辅助水热法合成铈纳米棒和纳米颗粒,探究了其对于甲苯氧化的催化性能. 催化活性结果表明, CeO₂ 纳米棒优于纳米颗粒,其主要原因是纳米棒在较低温度下比纳米颗粒更容易还原

和更具活性, 纳米棒的表面氧含量比纳米颗粒的高得多. Hu 等^[50]采用水热驱动组装法制备了分级结构 CeO₂ 微球, 该催化剂是由纳米线自组装而成的分层微球. 与传统水热法制备球形 CeO₂ 相比, 该催化剂具有更好的活性, 在 60 000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ 高空速的条件下, 210 ℃ 就可实现甲苯催化燃烧 90% 的转化率. 相关表征结果表明, 具有分层结构的 CeO₂ 微球,

具有较大的比表面积和更多的表面氧缺陷,因此其表面活性氧含量更高,氧化还原性能更好。Feng等^[14]分别探究了 CeO_2 -R(棒状)、 CeO_2 -HS(空心球状)、 CeO_2 -C(立方状)对甲苯的催化燃烧活性,其中 CeO_2 -HS因其最大的比表面积和最多的氧缺陷数量,从而对甲苯表现出最好的活性和稳定性。Feng等^[45]还以不同小的组成部分(其中PS: 粒子状、RS: 棒状、HS: 空心球)自组装形成3种不同结构的3D CeO_2 纳米球,并探究其对甲苯的催化燃烧活性。其中3D CeO_2 -HS对甲苯具有最高的催化燃烧活性,主要原因是3D CeO_2 -HS具有较大的比表面积,同时分层多孔结构使其具有大量的氧缺陷,并且这样的结构使得该材料具有较好的稳定性和耐水性。还有研究者计算发现,棒状 CeO_2 (9.4%)上形成的氧空位比在立方状 CeO_2 (8.8%)上形成的氧空位多^[51]。因此,通过制备多孔结构、大比表面积的 CeO_2 进而增加活性位点是研究者们初期重点关注的。随着研究的深入,研究者们开始对二氧化铈进行功能化修饰。Chen等^[52]以棒状 CeO_2 为研究对象,在其表面修饰不同含量的硅钨杂多酸,经过活性实验对比测试, CeO_2 经过5%HSiW修饰后,80%氯苯完全矿化温度降为342℃,其温度远远低于未经POMs功能化的棒状 CeO_2 (460℃)。该现象也进一步证明,POMs修饰产生的Brönsted酸功能化会促进CVOCs的活化并起到抑制氯中毒的作用,其中二氧化铈表面晶格氧是CVOCs氧化的活性中心。

近年来,越来越多的研究人员开始关注纯二氧化铈催化剂的不同形貌对催化性能的影响^[53-57],因为不同形貌的 CeO_2 催化剂会暴露出不同的活性晶面和具有不同的尺寸^[58],例如球状氧化铈主要暴露晶面为(111)晶面,棒状氧化铈主要暴露晶面为(111)和(100)晶面^[59],暴露的晶面的不同往往具有不同的氧缺陷浓度,从而赋予其不同的催化活性^[60]。Zhang等^[22]通过相关实验表明:氧空穴团簇存在于不同形貌的二氧化铈(氧化铈纳米棒、纳米立方体以及纳米颗粒)上,其尺寸和相对含量与其暴露晶面密切相关,主要暴露(111)晶面与(100)晶面的纳米颗粒中氧缺陷团簇(VCs)的浓度是最高的。因此, CeO_2 的催化活性可以通过改变形貌进而改变尺寸与暴露晶面来进行调控^[37,50,59,61-63]。Quan等^[64]研究表明 CeO_2 -A由于(100)和(111)晶面同时暴露以及更高的晶格氧迁移率,导致相比棒状和片状的氧化铈来看具有更多的吸附位点暴露(更大

比表面积)和更好的氧化还原性能。

随着研究进一步深入,研究者开始深度解析不同形貌的 CeO_2 与其所主要暴露的晶面对整个反应体系机理的影响,同时越来越多的研究也从DFT理论计算的角度对氧缺陷形成能等进行计算分析。然而研究者们也发现较低的氧缺陷形成能虽然有利于氧缺陷的生成,但此时氧缺陷的反应性却较低,因此合适的氧缺陷才会对催化性能的提升起到显著的促进作用^[4]。另外通过理论计算,研究者发现晶格结构的有序度、氧缺陷的形成能与二氧化铈尺寸有关,二氧化铈粒径越小越容易发生晶格膨胀,越有利于氧空位的形成^[65]。因此关于 CeO_2 不同形貌的研究中,针对不同污染物或不同形貌可以探讨得出不同结论。通过控制不同形貌及结构的 CeO_2 ,研究者可以得到最优晶型结构以及暴露更多高活性晶面,增加表面活性物种浓度,加速金属氧化物氧流动性,最终达到提升反应活性的目的。此外,探索成本低、工艺简单,并能有效调控纳米 CeO_2 形貌和尺寸的制备方法仍是今后研究的重点。

3.1.2 负载型 CeO_2 基催化剂的应用 近年来,负载型 CeO_2 催化剂因其能稳定分散金属,并且能通过金属-载体相互作用调控界面电子结构并表现出优异的催化活性引起了研究人员的广泛关注。与纯载体 CeO_2 相比,金属/贵金属负载型 CeO_2 由于其金属与载体之间的相互作用,更容易实现在低温下对VOCs的完全氧化。Peng等^[38]选择了棒状形貌的Pt- CeO_2 ,研究了不同尺寸Pt的Pt- CeO_2 催化燃烧甲苯的性能,Pt/ CeO_2 -1.8样品由于材料中Pt分散度和氧缺陷浓度的平衡而表现出最佳的催化性能。Zhou等^[66]制备了壳数可调控的空心多壳 CeO_2 同时负载Pt-Co纳米粒子, CeO_2 空心多壳的结构与双金属协同作用大大提高了甲苯的催化氧化活性。因此, CeO_2 的加入不仅可以提供一定的氧化还原能力和活性氧,其加入还可以优化催化剂的结构,增加其他活性成分的分散性。Peng等^[37]研究了Pt- CeO_2 (棒状)、Pt- CeO_2 (纳米粒子状)、Pt- CeO_2 (立方状)对甲苯的催化燃烧性能,通过原位UV-Raman技术证明了表面氧缺陷对提高气态氧的补充能力、加速氧循环、增强活性具有重要作用。Zhang等^[67]在丙烷燃烧和丙烷氧化脱氢反应中对Ni- CeO_2 催化剂中载体 CeO_2 的形貌进行了研究,以纳米立方、纳米粒子、纳米棒状的 CeO_2 为载体,负载过渡金属镍(Ni),实验结果表明含有大量强活性氧的Ni/棒状- CeO_2 在丙烷燃烧

反应中活性最高,而含有大量弱活性氧的Ni/C-CeO₂在丙烷氧化脱氢反应中活性最高;该研究进一步证明二氧化铈的形貌可以有效地微调CeO₂与负载金属之间的相互作用与物种的反应性,以满足不同催化氧化反应的要求. Huang等^[68]采用阳极电沉积和N₂退火的方法在钛基体上制备了掺杂铕(Eu)的CeO₂纳米片,通过调整Eu/Ce的比例,可以很容易地调节掺杂到CeO₂纳米片中的Eu离子的组成,从而促进表面缺陷的形成. 与纯载体CeO₂纳米片相比,制备的4%Eu/CeO₂对甲醛完全转化的催化氧化温度(120℃)要低很多,并且寿命长达100 h. 实验表明:Eu离子的掺杂促进了氧缺陷的形成,增强了氧化还原能力,同时增强了光吸收能力,使表面反应更加容易进行. 总之,金属载体之间的相互作用能够调控界面电子结构因而催化剂表现出优异的活性,晶面效应在负载型CeO₂催化体系中显得尤为复杂. 近年来,由于贵金属催化剂在制备成本上较高,不易实现在工业实际应用中的大规模生产,过渡金

属催化剂越来越成功受到研究人员的关注,以期期望制备出低温下催化性能仍然较好的低成本催化剂. 钒^[41]、铬^[39]、锰^[69]、铜^[70]、锌^[71]等过渡金属负载的CeO₂催化材料近年来也是研究热点之一.

当前,单原子催化剂的合成在多相催化领域为开发高活性与高稳定性的催化剂提供了新的机遇与挑战. Gao等^[36]构建了Pt-O-Ce活性界面,Pt₁-CeO₂ [100]上的Pt-O-Ce活性界面具有最高的畸变程度,因此催化剂具有优异的催化效率和热稳定性,超过90%(1001.25 mg/m³)甲醇仅在52℃可以分解,且该温度下转化率在800 min内保持不变,这是一种由金属与载体相互作用促进的现象. Chen等^[72]通过氧化还原刻蚀沉淀法(REP)成功地将单原子Au固定在CeO₂的特定面上,由于Au与CeO₂的协同作用,产生了更多的氧空位和更多的活性氧;研究发现Au负载在棒状的CeO₂上对甲醛具有最好的活性与稳定性,如图1所示.

3.1.3 固溶体型CeO₂催化剂的应用 Balzer等^[73]

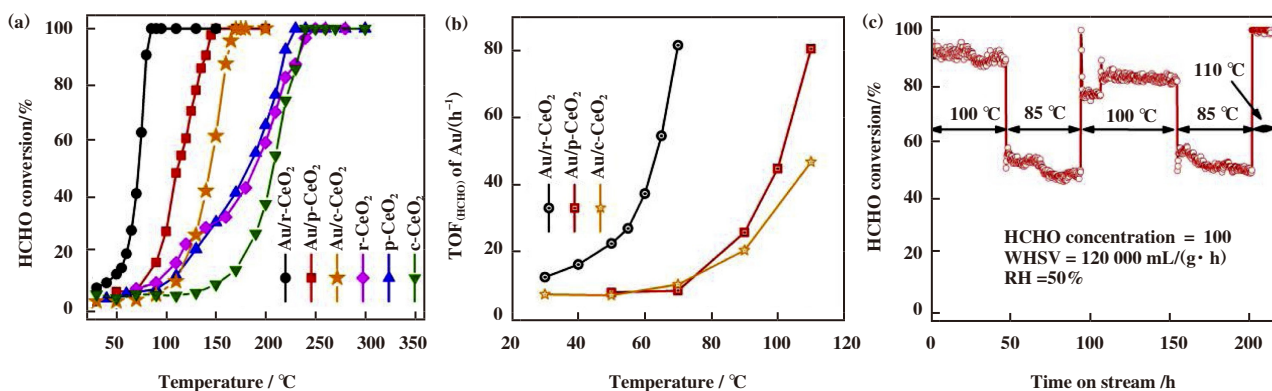


图1 Au/r-CeO₂在甲醛催化氧化中活性以及稳定性试验^[72]

Fig.1 Activity and stability tests of Au/r-CeO₂ in catalytic oxidation of HCHO^[72]

利用微波辅助水热合成法制备了5种固溶体型Ce_{1-x}Co_xO₂纳米棒,并利用“三苯”(苯、甲苯和邻二甲苯)催化氧化作为模型反应评估其催化性能. 研究表明,Co的引入不仅增加了氧缺陷的数量,进而又增强了催化剂表面氧和体相氧的迁移率,同时也会暴露更多的Co活性位点,最终对催化氧化苯系物起到一个明显的促进作用. 因此x=0.20时,催化性能最佳,在750℃左右,Ce_{0.8}Co_{0.2}O₂催化剂可以降解约100%的苯、甲苯和70%的邻二甲苯. He等^[74]用柠檬酸配合法制备了一系列固溶体型Ce_{0.75}RE_{0.25}O_{2-δ}(RE=Y, Sm及La)稀土复合氧化物,其中氧缺陷和碱性位点的协同作用促进了催化性能

的提升,Ce_{0.75}Y_{0.25}O_{2-δ}对CH₃SH的分解具有最佳的稳定性. Chen等^[46]将钇(Y)金属通过浸渍法与CeO₂形成Ce_xY_{1-x}O₂固溶体,探究对甲硫醇的催化燃烧性能. 通过巧妙设计的H₂-TPR表征,证明了催化稳定性的提高与体相晶格氧通过其更快的迁移来补充表面晶格氧从而参与CH₃SH的分解密切相关. 因此,对于固溶体型铈基催化剂一般将二氧化铈作为氧载体,进一步研究掺杂金属在铈基催化剂中的作用.

3.1.4 CeO₂复合纳米材料催化剂的应用

近年来,考虑到CeO₂负载型金属催化剂虽然能提高其氧化能力,但由于过渡金属暴露在外面会导致催化剂中毒失活以及副产物的产生^[1],因此CeO₂

复合纳米材料受到了越来越多研究者的关注^[75-76]. 单独的H型分子筛类固体酸催化剂因其氧化能力较弱以及酸性较强容易产生积碳而失活, Dai等^[77]分别在干湿条件下研究了 $Mn_xCe_{1-x}O_2$ /H-ZSM5催化剂催化氧化氯苯的机理, 其中 $Mn_xCe_{1-x}O_2$ 作为活性相, H-ZSM5的存在可以使得氯苯在230 ℃具有90%转化率, 但只有20%的氯苯转化为 CO_2 ; 另外 H_2O 的存在不仅可以防止活性中心 $Mn_{0.8}Ce_{0.2}O_2$ 累积的氯中毒, 而且可以作为氢和羟基自由基的来源来深度氧化氯苯. 此外研究者^[78]从纳米材料合成角度, 采用原位两步水热生长法制备了“三明治结构”的 CeO_2 @HZSM-5核壳型复合材料, 扫描电镜显示氧化铈纳米片被HZSM-5颗粒完全包裹, 形成连续致密的沸石膜; 该材料应用于二氯乙烷的催化燃烧, 并与 CeO_2 /HZSM-5(CeO_2 分散在HZSM-5上)以及 CeO_2 +HZSM-5(CeO_2 与HZSM-5混合物)这两类催化剂进行对比, 尽管由于 CeO_2 与HZSM-5沸石的协同作用, 后两者催化剂具有更佳活性, 但是 CeO_2 @HZSM-5上多氯化烃副产物形成被显著抑制, 并且在二氯乙烷催化燃烧上具有较好的稳定性, 具有较好抗结焦性和抗氯中毒性.

3.2 催化理论模型研究

随着二氧化铈催化剂在挥发性有机污染物降解应用研究中不断深入, 更多的研究工作揭示了铈基催化剂在催化反应中的催化反应理论模型. 当前研究表明, CeO_2 催化剂挥发性有机污染物降解反应中主要理论模型有 Mars-van Krevelen (MVK) 机理、Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理以及 Eley-Rideal (E-R) 机理^[79-81].

3.2.1 Mars-van Krevelen(MVK) 机理 铈基催化剂在反应中主要涉及到气态氧和催化剂表面活性位点之间的循环还原和氧化反应, 因此该机理又称氧化还原机理. 在MVK机理中, 挥发性有机化合物氧化分为两步: 催化剂的还原和催化剂的再氧化. 催化剂还原过程中, 催化剂与其表面吸附氧以及气相中的氧分子发生反应, 随后在表面生成产物并从表面解析该产物, 催化剂表面产生氧空位而被还原; 而催化剂再氧化过程中, 催化剂被解离吸附的氧填补表面氧空位而被氧化, 如图2所示^[82]. 唐彤^[83]以Ag负载 $CeO_2-Co_3O_4$ 制备了一系列复合金属氧化物催化剂, 探究了甲醛低温催化氧化性能. 研究发现 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} 有利于甲醛的催化氧化, CeO_2 促进了氧化-还原循环, 因此该反应符合MVK机理, 即

甲醛通入后, $Ag/CeO_2-Co_3O_4$ 与氧分子和表面氧化物发生反应, 催化剂中的金属氧化物发生还原, 进而被还原的 $CeO_2-Co_3O_4$ 又被气相中 O_2 氧化, 甲醛的催化燃烧过程进行了一个完整的吸附、去氧、解吸、补氧和再生的氧化还原反应.

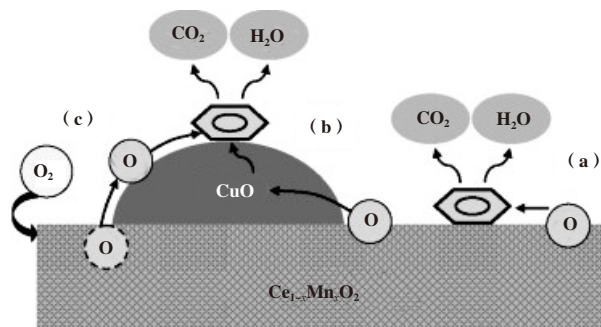


图2 VOC(苯)在金属氧化物上反应的MVK机理示意图^[82]

Fig.2 The mechanism diagram of Volatile organic compound (benzene) oxidation over Metal oxides catalysts^[82]

3.2.2 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 机理 L-H机理模型认为反应发生在吸附的VOCs和被吸附的氧之间, 如图3所示^[84]. 因此催化剂表面对于VOCs和氧气的吸附在L-H机理中显得尤为重要. Zeng等^[85]采用3种传统沉淀法、溶胶-凝胶法和直接煅烧法制备了3种 CeO_2 , 并用浸渍法合成了 CuO/CeO_2 , 在低温(280 ℃)下探究对甲苯催化氧化性能影响. 相关机理研究发现甲苯在 CeO_2 和 $CuCe$ 上催化氧化的关键步骤是氧的吸附与活化, 且低温(<300 ℃)下该反应符合L-H机理. 研究发现, 在一个反应中不止存在一种机理, Jiang等^[86]通过实验揭示了单原子材料上的甲醇氧化机理, 在较低温度下甲醇的活化符合L-H机理, 随着温度的升高逐渐满足MVK机理.

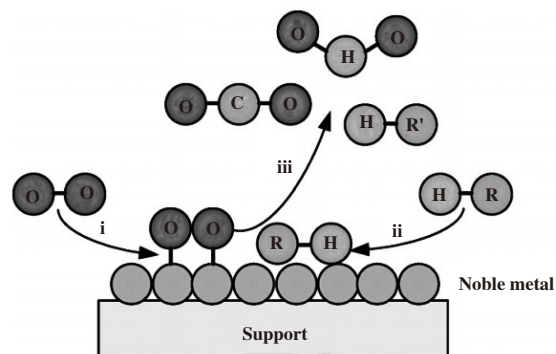


图3 VOC在催化剂上反应的L-H机理示意图^[84]

Fig.3 The mechanism diagram of Volatile organic compound oxidation over catalysts^[84]

3.2.3 Eley-Rideal (E-R) 机理 E-R 机理认为 VOCs 催化氧化反应主要发生在吸附的氧物种和气相中反应物之间, 其适用于一个强吸附的原子/分子与表面弱吸附(如物理吸附)的分子间的反应. Abbasi 等^[87]研究发现, 甲苯在 Pt 和 CeO₂ 上被氧化, 催化剂中 Pt 的存在增强了 CeO₂ 的氧化还原行为, 即在 Pt 上, 甲苯与气相中的 O₂ 发生反应, O₂ 被弱吸附在 Pt 上. 然而, 在 CeO₂ 上, 甲苯可以与弱吸附的 O₂ 和晶格氧反应. 因此, Pt 上氧化的反应理论模型可能符合 E-R 或 L-H 机制, 但在 CeO₂ 上氧化的机理符合 MVK 机制.

总而言之, 铈基催化剂对于不同体系的 VOCs 催化燃烧降解遵循不同的反应理论模型, 后续的研究中应该进一步完善与探究其在不同体系下的反应理论模型, 以及明确实际工业应用中的反应理论模型是否与实验室阶段探究得到的理论模型一致.

4 总结与展望

纯载体不同形貌的 CeO₂ 因其性能优异, 在处理 VOCs 或其他大气污染物时具有广阔的应用前景. 当 CeO₂ 作为金属催化剂载体时, 其表面存在的氧缺陷能起到锚定金属颗粒的作用, 提升催化剂稳定性; 另外氧缺陷不仅为 O₂ 捕捉、激活提供合适的位置, 还加速了电子转移. 除此之外, CeO₂ 自身可以参与氧化还原过程, 为反应提供新的活性位点. 总之, 二氧化铈的氧缺陷在诸多非均相催化(如氧化、脱氢等)反应中扮演着重要的角色^[86]. 因此, 如何利用氧缺陷, 构建具有不同氧缺陷特性 CeO₂ 基催化剂来调变和控制反应物分子的吸附活化、解离, 从而获得优异的催化性能具有重要意义. 虽然目前 CeO₂ 催化氧化性能研究工作报道很多, 对其反应过程中的活性中心的识别、表征以及催化性能调控进行了较为系统的探索, 但是仍有大量的工作需要继续开展.

4.1 纯 CeO₂ 在催化燃烧过程中具有容易产生积碳从而占据活性中心, 容易失活等缺点, 因此可对 CeO₂ 进行(B 酸位点引入等)不同功能化处理, 以探索高效、低成本, 简单工艺的二氧化铈制备方法; 关于不同形貌的二氧化铈催化剂研究仅停留在实验室阶段, 距离未来进一步将其在工业化应用还有很长的一段研究路程. 铈基催化剂的研究中, 要选择合适的负载材料从而使 CeO₂ 基催化剂在具有高活性的同时也具有较好的稳定性. 此外, 为实现更高效、低成本的 VOCs 污染物处理目标, 越来越

多的研究者不仅仅局限于单一催化燃烧技术的研究, 其中光催化与热催化协同催化氧化被认为是一种更为高效、更高活性的新兴技术, 未来综合热催化、光催化、等离子体催化等单一技术的优势, 以形成复合处理技术, 将会有更广泛的应用前景, 例如光催化存在光利用效率低, 抗积碳性能差等缺点, 光热催化降解已被越来越多研究者认为是 VOCs 处理最具有前景的技术之一. 另外基于目前实际应用中, 开发集吸附与催化一体铈基催化剂也是未来需要进一步研究的.

4.2 目前关于 VOCs 污染物催化氧化的研究大多以单一污染物为研究对象, 但在真实的工业排放情况中, 通常是多组分 VOCs 同时存在, 对多种 VOCs 污染物进行协同去除势必是未来研究人员需要重点关注的; 并且二氧化铈基催化剂因其制备成本、机械强度等问题仅停留在实验室基础研究阶段, 现有的研究中铈基催化剂大多以纳米颗粒的形式在管式炉中进行催化氧化 VOCs 污染物的性能和机理研究, 那么如何实现在工业催化装置中, 保持催化剂高活性、高稳定性的同时, 又能够以整体式或蜂窝式的催化剂形式很好地应用在实际工业排放中, 这仍是未来研究者们所要面对的一大挑战.

参考文献:

- [1] a. Hao Di (郝迪). Research status and control measures of indoor air VOCs pollution(室内空气 VOCs 污染研究现状及防治措施) [J]. *Coal and Chem Ind* (煤炭与化工), 2019, **42**(4): 153-154.
b. Fan Rong-rong (樊蓉蓉), Li Zhao-qiang (李兆强), Wang Yu (王雨), et al. Influence of calcination temperature on performance of diesel oxidation catalyst Pt-Pd-(x)ZrO₂/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂-Al₂O₃ (焙烧温度对柴油车氧化催化剂 Pt-Pd-(x)ZrO₂/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂-Al₂O₃ 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(5): 428-439.
- [2] Zhu Shao-fen (朱少峰), Huang Xiao-feng (黄晓锋), He Ling-yan (何凌燕), et al. Characteristics of changes in atmospheric VOCs concentration and chemical reactivity in Shenzhen (深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性) [J]. *Chin Environ Sci* (中国环境科学), 2012, **32**(12): 2140-2148.
- [3] Tian Jing (田静), Shi Zhao-cheng (史兆臣), Wan Ya-meng (万亚萌), et al. Advances in terminal treatment techniques for volatile organic compounds (挥发性有机物组合末端治理技术的研究进展) [J]. *Appl Chem Ind*

- (应用化工), 2019, **48**(6): 1433–1439.
- [4] Wen Xu-bin (温旭斌), Jiang Wen-ting (蒋雯婷). Overview and development trends of VOCs governance technologies (VOCs治理技术概述及发展趋势) [J]. *East Chin Sci & Technol (Synthesis)* (华东科技(综合)), 2019, **5**: 0001.
- [5] a. Kan Jia-wei (阚家伟), Li Bing (李兵), Li Ling (李林), *et al.* Catalytic combustion catalysts for volatile organic compounds containing chlorine (含氯挥发性有机化合物催化燃烧催化剂的研究进展) [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2016, **35**: 499–505.
- b. Lu Jin-zhi (鲁金芝), Ma Zhan-wei (马占伟), Wei Xue-mei (魏雪梅), *et al.* CeO₂ supported NiCo bimetal catalyzes liquid phase hydrogenation of phenol (CeO₂负载 NiCo 双金属催化苯酚液相加氢) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2020, **34**(1): 36–44.
- c. Huang Yu (黄钰), Bao Gui-rong (包桂蓉), Luo Jia (罗嘉), *et al.* Study on Ce/Cu/Zn/Al catalyzed conversion of lignin to phenols in supercritical methanol (超临界甲醇中 Ce/Cu/Zn/Al 催化木质素制备酚类化合物的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2020, **34**(1): 58–64.
- [6] Huang Xiu-bing (黄秀兵), Wang Peng (王鹏), Tao Jin-zhang (陶进长), *et al.* CeO₂ modified Mn-Fe-O composites and their catalytic performance for NH₃-SCR of NO (CeO₂ 修饰 Mn-Fe-O 复合材料及其 NH₃-SCR 脱硝催化性能) [J]. *J Inorg Mater* (无机材料学报), 2020, **35**(5): 573–580.
- b. Xing Jin-yuan (邢金媛), Zhu Meng-ting (朱梦婷), Wang Ting (王婷), *et al.* CO Oxidation over Pt/MO_x (M = Ni, Fe, Co, Ce) catalysts and their tolerance to CO₂ and H₂O (Pt/MO_x (M = Ni, Fe, Co, Ce) 催化剂上 CO 氧化反应中抗 H₂O 与 CO₂ 的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(4): 309–322.
- [7] Dai Qi-guang (戴启广), Wang Xing-yi (王幸宜). Low-temperature catalytic combustion purification of chlorine-containing volatile organic compounds on CeO₂-based catalysts: from high activity to high stability to high selectivity (含氯挥发性有机物废气在 CeO₂ 基催化剂上的低温催化燃烧净化: 从高活性到高稳定性再到高选择性) [J]. *Ind Catal* (工业催化), 2020, **28**: 1–15.
- [8] Zhang S, Xia Z, Ni T, *et al.* Strong electronic metal-support interaction of Pt/CeO₂ enables efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature [J]. *J Catal*, 2018, **359**: 101–111.
- [9] Zhang S, Chang C R, Huang Z Q, *et al.* High catalytic activity and chemoselectivity of subnanometric Pd clusters on porous nanorods of CeO₂ for hydrogenation of nitroarenes [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(8): 2629–2637.
- [10] Jiang F, Wang S S, Liu B, *et al.* Insights into the influence of CeO₂ crystal facet on CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/CeO₂ catalysts [J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(19): 11493–11509.
- [11] Kong J J, Xiang Z W, Li G Y, *et al.* Introduce oxygen vacancies into CeO₂ catalyst for enhanced coke resistance during photothermocatalytic oxidation of typical VOCs [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **269**: 118755.
- [12] Lin X T, Li S J, He H, *et al.* Evolution of oxygen vacancies in MnO_x-CeO₂ mixed oxides for soot oxidation [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **223**: 91–102.
- [13] May Y A, Wang W W, Yan H, *et al.* Insights into facet-dependent reactivity of CuO-CeO₂ nanocubes and nanorods as catalysts for CO oxidation reaction [J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(6): 1017–1027.
- [14] Feng Z T, Ren Q M, Peng R S, *et al.* Effect of CeO₂ morphologies on toluene catalytic combustion [J]. *Catal Today*, 2019, **332**(15): 177–182.
- [15] Lan Yuan-pei (兰苑培). Preparation of nano-cerium dioxide particles and the effect of oxygen vacancies on their performance (纳米二氧化铈颗粒的制备及氧空位对其性能的影响研究) [D]. Chongqing (重庆): Chongqing University (重庆大学), 2017.
- [16] Xie C, Yan D F, Li H, *et al.* Defect chemistry in heterogeneous catalysis: Recognition, understanding, and utilization [J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(19): 11082–11098.
- [17] 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]. *J Phys Chem B*, 2006, **109**(51): 24380–24385.
- [18] Zhao L Y, Siu A C, Leung K T. Anomalous electrodeposition of metallic Mn nanostructured films on H-terminated Si(100) at anodic potential [J]. *Chem Mater*, 2007, **19**(26): 6414–6420.
- [19] Chen Yong (陈勇). Controllable synthesis and characterization of nano-cerium oxide exposed to a specific surface (暴露特定面的纳米氧化铈的可控合成与表征的研究) [D]. Chongqing (重庆): Chongqing University (重庆大学), 2013.
- [20] Liao Yin-nian (廖银念). Morphology and dimensional effect of cerium-based metal oxide catalyzed oxidation of toluene (铈基金属氧化物催化氧化甲苯的形貌及尺寸效应) [D]. Guangzhou (广州): South China University of Technology (华南理工大学), 2013.

- [21] Liu Zhi-ping (刘志平), Hu She-jun (胡社军), Huang Hui-min (黄慧民), *et al.* A study on preparation of nanometer CeO_2 by Sol-Gel method (溶胶-凝胶法制备纳米二氧化铈的工艺研究) [J]. *Inorg Chem Ind* (无机盐工业), 2008, **40**(11): 31–33.
- [22] Zhang Z P, Li R M, Wang M J, *et al.* Two steps synthesis of CeTiO_x oxides nanotube catalyst: Enhanced activity, resistance of SO_2 and H_2O for low temperature NH_3 -SCR of NO_x [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, **282**: 119542.
- [23] Kong J J, Li G Y, Wen M C, *et al.* The synergic degradation mechanism and photothermocatalytic mineralization of typical VOCs over PtCu/CeO_2 ordered porous catalysts under simulated solar irradiation [J]. *J Catal*, 2019, **370**: 88–96.
- [24] Ren Xiao-ning (任晓宁). A study on the surface active sites of cerium dioxide and its synergistic catalysis (二氧化铈表面活性位点及其协同催化研究) [D]. Dalian (大连): Dalian University of Technology (大连理工大学), 2019.
- [25] Zhan W C, Guo Y, Gong X Q. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis [J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(8): 1238–1250.
- [26] Wang Shao-xin (王少莘), Xie wen (解文), Yu Yun-bo (余运波). Oxygen hole cluster trapping sites of active oxygen species on nano-cerium dioxide (纳米二氧化铈上活性氧物种的氧空穴团簇捕集位点) [J]. *Chin J Environ Eng* (环境工程学报), 2018, **12**(4): 140–147.
- [27] Jiang D E, Dai S. The role of low-coordinate oxygen on Co_3O_4 (110) in catalytic CO oxidation [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, **13**(3): 978–984.
- [28] Sun X C, Lin J, Guan H L, *et al.* Complete oxidation of formaldehyde over TiO_2 supported subnanometer Rh catalyst at ambient temperature [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **226**(15): 575–584.
- [29] Zhang X D, Bi F K, Zhu Z Q, *et al.* The promoting effect of H_2O on rod-like MnCeO_x derived from MOFs for toluene oxidation: A combined experimental and theoretical investigation [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, **297**: 120393.
- [30] Mao M Y, Lv H Q, Li Y Z, *et al.* Metal support interaction in Pt nanoparticles partially confined in the mesopores of micro-sized mesoporous CeO_2 for highly efficient purification of volatile organic compounds [J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(1): 418–427.
- [31] Wang P F, Wang J, An X W, *et al.* Generation of abundant defects in Mn-Co mixed oxides by a facile agar-gel method for highly efficient catalysis of total toluene oxidation [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, **282**: 119560.
- [32] Feng Zhen-tao (冯振涛). Controllable preparation of CeO_2 -based catalysts and study on their mechanism of toluene catalytic degradation (铈基催化剂的可控制备及其催化降解甲苯机理研究) [D]. Guangzhou (广州): South China University of Technology (华南理工大学), 2019.
- [33] Zhang Xiao-lan (张晓岚), Yuan jing (袁静), Cai Ting (蔡婷), *et al.* Research progress of Au/ CeO_2 base materials in catalytic combustion of volatile organic compounds (Au/ CeO_2 基材料在挥发性有机物催化燃烧反应中的研究进展) [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2017, **36**(12): 4453–4461.
- [34] Holgado J P, Munuera G, Espinós J P, *et al.* XPS study of oxidation processes of CeO_x defective layers [J]. *Appl Surf Sci*, 2000, **158**(1/2): 164–171.
- [35] Wang X Q, Jos é A R, Hanson J C, *et al.* In situ studies of the active sites for the water gas shift reaction over Cu- CeO_2 catalysts: Complex interaction between metallic copper and oxygen vacancies of ceria [J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(1): 428–434.
- [36] Gao W, Zhang Z Y, Li J, *et al.* Surface engineering on CeO_2 nanorods by chemical redox etching and their enhanced catalytic activity for CO oxidation [J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(27): 11686–11691.
- [37] Peng R S, Sun X B, Li S J, *et al.* Shape effect of Pt/ CeO_2 catalysts on the catalytic oxidation of toluene [J]. *Chem Eng J*, 2016, **306**(15): 1234–1246.
- [38] Peng R S, Li S J, Sun X B, *et al.* Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/ CeO_2 catalysts [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **220**: 462–470.
- [39] Zhang X, Liu Y X, Deng J G, *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous Cr_2O_3 - CeO_2 : High-performance catalysts for the oxidative removal of trichloroethylene [J]. *Catal Today*, 2020, **339**(1): 200–209.
- [40] Liu M H, Wu X D, Liu S, *et al.* Study of Ag/ CeO_2 catalysts for naphthalene oxidation: Balancing the oxygen availability and oxygen regeneration capacity [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **219**(15): 231–240.
- [41] Wang Q Y, Yeung K L, Bañares Miguel A. Operando raman-online FTIR investigation of ceria, vanadia/ceria and gold/ceria catalysts for toluene elimination [J]. *J Catal*, 2018, **364**: 80–88.
- [42] Feng X Y, Guo J X, Wen X R, *et al.* Enhancing performance of Co/ CeO_2 catalyst by Sr doping for catalytic combustion of toluene [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **445**(1): 119560.

- 145–153.
- [43] Guo Y L, Gao Y J, Li X, *et al.* Catalytic benzene oxidation by biogenic Pd nanoparticles over 3D-ordered mesoporous CeO₂ [J]. *Chem Eng J*, 2019, **362**(15): 41–52.
- [44] Yang P, Li J R, Zuo S F. Promoting oxidative activity and stability of CeO₂ addition on the MnO_x modified kaolin-based catalysts for catalytic combustion of benzene[J]. *Chem Eng Sci*, 2017, **162**(27): 218–226.
- [45] Feng Z T, Zhang M Y, Ren Q, *et al.* Design of 3-dimensionally self-assembled CeO₂ hierarchical nanosphere as high efficiency catalysts for toluene oxidation[J]. *Chem Eng J*, 2019, **369**(1): 18–25.
- [46] Chen D K, He D D, Lu J C, *et al.* Investigation of the role of surface lattice oxygen and bulk lattice oxygen migration of cerium-based oxygen carriers: XPS and designed H₂-TPR characterization[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **318**: 249–259.
- [47] Cuo Z X, Deng Y Z, Li W H, *et al.* Monolithic Mn/Ce-based catalyst of fibrous ceramic membrane for complete oxidation of benzene[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **456**: 594–601.
- [48] Chen J, Chen X, Yan D Y, *et al.* A facile strategy of enhancing interaction between cerium and manganese oxides for catalytic removal of gaseous organic contaminants[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, **250**: 396–407.
- [49] Liao Y N, He L F, Zhao M Q, *et al.* Ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of ceria nanorods and their catalytic properties for toluene oxidation[J]. *J Environ Chem Eng J*, 2017, **5**(5): 5054–5060.
- [50] Hu F Y, Chen J J, Peng Y, *et al.* Novel nanowire self-assembled hierarchical CeO₂ microspheres for low temperature toluene catalytic combustion[J]. *Chem Eng J*, 2018, **331**: 425–434.
- [51] Mehmood R, Wang X C, Koshy P, *et al.* Engineering oxygen vacancies through construction of morphology maps for bio-responsive nanoceria for osteosarcoma therapy[J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, **20**(11): 1536–1545.
- [52] Chen J, Xu W, Jiang M, *et al.* Polyoxometallate functionalizing CeO₂ via redox-etching precipitation to synergistically catalyze oxidation of gaseous chlorinated pollutants: From lab to practice[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **278**: 119263.
- [53] Wang Y F, Qin L, Zhang X B, *et al.* Shape dependence of nanoceria on complete catalytic oxidation of *o*-xylene[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(13): 4840–4848.
- [54] Yan D F, Mo S P, Sun Y H, *et al.* Morphology-activity correlation of electrospun CeO₂ for toluene catalytic combustion[J]. *Chemosphere*, 2020, **247**: 125860.
- [55] Yu Xiao-fang (于晓芳), Mao Li-bo (茅臻波), Ge Jin (葛进), *et al.* Fabrication of 3D materials for sponge-supported gold/ceria nanowires and in situ reduction of *p*-nitrophenol in a continuous flow system(以海绵为载体负载金/二氧化铈纳米线的三维材料的制备及其在连续流动系统中原位还原对硝基苯酚的研究)[J]. *Chemistry*(科学通报), 2016, **61**: 2426.
- [56] Zhang W, Niu X Y, Chen L Q, *et al.* Soot combustion over nanostructured ceria with different morphologies[J]. *Sci Rep*, 2016, **6**: 29062.
- [57] Dai Q G, Huang H, Zhu Y, *et al.* Catalysis oxidation of 1,2-dichloroethane and ethyl acetate over ceria nanocrystals with well-defined crystal planes[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2012, **117/118**: 360–368.
- [58] Guo Y L, Gao Y J, Li X, *et al.* Catalytic benzene oxidation by biogenic Pd nanoparticles over 3D-ordered mesoporous CeO₂ [J]. *Chem Eng J*, 2019, **362**: 41–52.
- [59] Zou Q, Zhao Y H, Jin X, *et al.* Ceria-nano supported copper oxide catalysts for CO preferential oxidation: Importance of oxygen species and metal-support interaction[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **494**: 1166–1176.
- [60] López J M, Gilbank A L, García T, *et al.* The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2015, **174/175**: 403–412.
- [61] Hao H, Dai Q G, Wang X Y. Morphology effect of Ru/CeO₂ catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, **158/159**: 96–105.
- [62] Wang W, Zhu Q, Dai Q G, *et al.* Fe doped CeO₂ nanosheets for catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane: Effect of preparation method[J]. *Chem Eng J*, 2017, **307**: 1037–1046.
- [63] Wang Q, Yeung K L, Banares M A. Ceria and its related materials for VOC catalytic combustion: A review[J]. *Catal Today*, 2020, **356**: 141–154.
- [64] Quan Y H, Miao C, Li T, *et al.* Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of CeO₂ for toluene combustion[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(2): 211–219.
- [65] Hao X, Yoko A, Chen C, *et al.* Atomic-scale valence state distribution inside ultrafine CeO₂ nanocubes and its size

- dependence[J]. *Small*, 2018, **14**: 1802915.
- [66] Zhou Y B, Chen D Y, Li N J, *et al.* Pt-Co nanoparticles supported on hollow multi-shelled CeO₂ as a catalyst for highly efficient toluene oxidation: Morphology control and the role of bimetal synergism[J]. *J Coll Inter Sci*, 2022, **608**(1): 48–59.
- [67] Zhang X Y, You R, Li D, *et al.* Reaction sensitivity of ceria morphology effect on Ni/CeO₂ catalysis in propane oxidation reactions[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, **9** (41): 35897–35907.
- [68] Huang Y C, Long B, Tang M N, *et al.* Bifunctional catalytic material: An ultrastable and high-performance surface defect CeO₂ nanosheets for formaldehyde thermal oxidation and photocatalytic oxidation[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, **181**: 779–787.
- [69] Zhou C X, Zhang H L, Zhang Z, *et al.* Improved reactivity for toluene oxidation on MnO_x/CeO₂-ZrO₂ catalyst by the synthesis of cubic-tetragonal interfaces[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, **539**: 148188.
- [70] Zheng J, Chen Z, Fang J F, *et al.* MCM-41 supported nano-sized CuO-CeO₂ for catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *J Rare Earths*, 2020, **38**(9): 933–940.
- [71] Muñoz-chilito J F, Rodríguez-pérez J E. ZnO-CeO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and evaluation of their action on polluting gases emitted by motorcycles[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, **9**(1): 104890.
- [72] Chen J, Jiang M Z, Chen J, *et al.* Selective immobilization of single-atom Au on cerium dioxide for low-temperature removal of C1 gaseous contaminants[J]. *J Hazard Mater*, 2020, **392**: 122511.
- [73] Balzer R, Probst L F D, Cantarero A, *et al.* Ce_{1-x}Co_xO₂ nanorods prepared by microwave-assisted hydrothermal method: Novel catalysts for removal of volatile organic compounds[J]. *Sci Adv Mater*, 2015, **7**(7): 1406–1414.
- [74] He D D, Chen D K, Hao H S, *et al.* Structural/surface characterization and catalytic evaluation of rare-earth (Y, Sm and La) doped ceria composite oxides for CH₃SH catalytic decomposition[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **390**: 959–967.
- [75] Feng X S, Luo F Q, Chen Y Y, *et al.* Boosting total oxidation of propane over CeO₂@Co₃O₄ nanofiber catalysts prepared by multifluidic coaxial electrospinning with continuous grain boundary and fast lattice oxygen mobility[J]. *J Hazard Mater*, 2021, **406**: 124695.
- [76] Wang J, Wang P F, Zhao Q, *et al.* Highly dispersed Ag nanoparticles embedded on the surface of CeO₂/CF nanowires derived from three-dimensional structured Cu foam for toluene catalytic oxidation[J]. *Mol Catal*, 2020, **486**: 110879.
- [77] Dai X X, Sun P F, Wang W L, *et al.* Mechanism study on catalytic oxidation of chlorobenzene over Mn_xCe_{1-x}O₂/H-ZSM₅ catalysts under dry and humid conditions[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, **198**: 389–397.
- [78] Dai Q G, Wang W, Wang X Y, *et al.* Sandwich-structured CeO₂@ZSM-5 hybrid composites for catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane: An integrated solution to coking and chlorine poisoning deactivation[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **203**: 31–42.
- [79] Zheng Y F, Liu Q L, Shan C P, *et al.* Defective ultrafine MnO_x nanoparticles confined within a carbon matrix for low-temperature oxidation of volatile organic compounds[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, **55**(8): 5403–5411.
- [80] Zeng Y, Haw K G, Wang Z, *et al.* Double redox process to synthesize CuO-CeO₂ catalysts with strong Cu-Ce interaction for efficient toluene oxidation[J]. *J Hazard Mater*, 2021, **404**: 124088.
- [81] Dong F, Han W G, Guo Y, *et al.* CeCoO_x-MNS catalyst derived from three-dimensional mesh nanosheet Co-based metal-organic frameworks for highly efficient catalytic combustion of VOCs[J]. *Chem Eng J*, 2021, **405**: 126948.
- [82] Li T Y, Chiang S J, Liaw B J, *et al.* Catalytic oxidation of benzene over CuO/Ce_{1-x}Mn_xO₂ catalysts[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2011, **103**(1/2): 143–148.
- [83] Tang Tong (唐彤). The research of Ag/CeO₂-Co₃O₄ catalysts on their catalytic performance in low-temperature catalytic oxidation of formaldehyde(Ag/CeO₂-Co₃O₄ 催化剂低温催化氧化降解甲醛性能研究)[D]. Kunming (昆明): Kunming University of Science and Technology (昆明理工大学), 2019.
- [84] Dai Xiao-xia (戴晓霞). Reaction mechanism and optimization of the ceria-based catalysts in the catalytic destruction of chlorobenzene (铈基催化剂催化净化氯苯的反应机制及性能优化研究)[D]. Hangzhou(杭州): Zhejiang University(浙江大学), 2020.
- [85] Zeng Y Q, Wang Y N, Song F J, *et al.* The effect of CuO loading on different method prepared CeO₂ catalyst for toluene oxidation[J]. *Sci Total Environ*, 2020, **712**: 135635.
- [86] Jiang Z Y, Jing M Z, Feng X B, *et al.* Stabilizing platinum atoms on CeO₂ oxygen vacancies by metal-support interaction induced interface distortion: Mechanism

- and application[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **278**: 119304.
- [87] Abbasi Z, Haghighi M, Fatehifar E, *et al.* Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalysts for total oxidation of VOCs[J]. *J Hazard Mater*, 2011, **186**(2/3): 1445–1454.

Research Progress of Ce-based Catalysts in Catalytic Combustion Control of Volatile Organic Compounds

ZHANG Ying^{1,2,3}, ZHU Wen-jie^{*1,2,3}, FU Te^{1,2,3}, LI Ying-hao^{1,2,3}, LUO Yong-ming^{1,2,3}, LU Ji-chang^{1,2,3}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. The Innovation Team for Volatile Organic Compounds Pollutants Control and Resource Utilization of Yunnan Province, Kunming 650500, China; 3. The Higher Educational Key Laboratory for Odorous Volatile Organic Compounds Pollutants Control of Yunnan Province, Kunming 650500, China)

Abstract: Cerium-based catalysts have been widely studied in catalytic reactions due to their special RE-DOX properties, and their surface properties are particularly important in heterogeneous catalytic reactions. The oxygen vacancy easily formed in the cerium oxide lattice plays a very important role in the surface catalytic reaction, and cerium oxide can effectively regulate the acidity and alkalinity of the catalyst, modify the structure of the catalytic active center, improve the oxygen storage capacity of the catalyst, enhance its structural stability, and improve the dispersion of the active components. In this paper, the preparation methods of CeO₂ catalysts, active sites and types of catalysts, the relationship between oxygen vacancy property and catalytic performance, and the recent progress in the catalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) by pure CeO₂ and CeO₂-based catalytic materials are reviewed. Finally, suggestions and prospects for the treatment of volatile organic compounds (VOCs) by cerium-based catalysts in the future are put forward.

Key words: cerium oxide (CeO₂); oxygen vacancies; cerium-based catalysts; catalytic performance; catalyst support; volatile organic compounds (VOCs); structure and morphology