

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

张 涛, 张亚文*

(稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学-香港大学稀土材料和生物无机化学联合实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

摘要: 从金属-氧化物界面出发, 分析了金属-氧化物相互作用的两个决定因素——界面电荷迁移过程和界面物质输运过程。简要介绍了金属-载体强相互作用的发现过程和研究成果, 对于金属间成键、特殊形貌结构、界面电荷迁移和界面物质输运这四种常见的金属-载体强相互作用的机制进行了讨论。最后介绍了典型的金属-载体强相互作用体系——贵金属-氧化铈负载型催化剂体系, 以及最近在该体系中所取得与金属-载体相互作用相关的研究进展。

关键词: 金属-载体强相互作用; 电荷迁移; 物质输运; 催化机制; 氧化铈; 纳米催化

中图分类号: O643.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4343(2014)02-0129-14

负载型金属催化剂作为一类重要的工业催化剂, 在异相催化中有着广泛的应用。金属-载体强相互作用 (Strong Metal-Support Interaction, SMSI) 是 Tauster 等^[1,2] 在 20 世纪 70 年代末提出的用于解释 Pt/TiO₂ 催化剂在高温 H₂ 处理后对 H₂ 和 CO 化学吸附能力显著降低现象的理论。在过去 30 多年的研究中, 随着人们对于金属-氧化物界面研究的不断深入, 一些新的金属-载体强相互作用体系被发现, 同时材料学家对于具体的金属-载体强相互作用体系提出了多种不同的机制解释, 取得一系列令人欣喜的成果。本文从金属-氧化物的界面入手, 探讨了金属和氧化物载体相互作用的两个过程, 介绍并分析了几种现有的金属-载体强相互作用机制。在此基础上, 总结了人们针对贵金属-氧化铈体系, 在一些典型异相催化反应中发现的金属-载体相互作用类型及其机制, 最后就该领域的研究发展趋势提出一些看法。

1 金属-氧化物界面

金属-载体界面, 特别是金属-氧化物载体界面, 在材料科学和异相催化中曾被人们进行了广泛的研究。一般说来, 金属-氧化物复合材料的粘附强度、机械稳定性和颗粒分散度都与金属-氧化物之间的相互作用密切相关^[3]。近年的研究也表明, 金属-氧化物载体相互作用严重影响催化剂的反应活性和稳定性, 金属-载体强相互作用就是其中一类典型代表。就具体体系而言, 金属-氧化物相互作用包括界面电荷重新分配和界面物质输运两个过程, 这两个过程共同决定了金属-氧化物界面的性质^[3]。

1.1 金属-氧化物界面电荷迁移理论

Schottky-Mott 理论^[4,5] 是最经典的金属-氧化物界面电荷迁移理论, 金属与氧化物接触形成的 Schottky 势垒可以用图 1(a) 表示^[5]。对于 n 型半导

收稿日期: 2013-09-17; 修订日期: 2013-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21025101, 21271011, 21321001) 资助

作者简介: 张 涛 (1989-), 男, 博士研究生

* 通讯联系人 (E-mail: ywzhang@pku.edu.cn)

DOI: 10.11785/S1000-4343.20140201

体,其功函数 φ_M 可表示为半导体的电子亲合势 χ_s 与费米能级至导带底的能量之和。当金属与半导体接触,金属的功函数大于 φ_M ,电子将从半导体转移至金属,使二者的费米能级趋于一致,同时在半导体一侧发生能带弯曲。定义势垒高度 $\varphi_{B,n}$ 为金属-半导体界面处导带底至费米能级的能量差,则有

$$\varphi_{B,n} = \varphi_M - \chi_s \quad (1)$$

此时空间电荷密度分布可以用 Poisson 方程求出^[6]。

由于 Schottky-Mott 理论只考虑长程电荷迁移而忽略任何局域相互作用,其势垒高度与金属功函数之间的关系与实验结果并不十分相符。Bardeen^[7]首先提出半导体带隙存在表面态,如果考虑表面态密度足够高的情况,此时半导体被表面态完全掩蔽,如图 1(b)此时 Schottky 势垒高度:

$$\varphi_{B,n} = E_g - \varphi_0 \quad (2)$$

E_g 是半导体的带隙能, φ_0 是表面态被电子填充到禁带中的位置,整个表面呈电中性,表面态密度足够高,费米能级处于 φ_0 附近。

Bardeen 理论完全忽略了长程电荷迁移过程,作为改进, Cowley 和 Sze^[8]假设存在连续的表面态且态密度为常数,为了分析界面电荷平衡,他们将 Schottky 和 Bardeen 极限混合,得到如下关系式

$$\varphi_{B,n} = \gamma(\varphi_M - \chi_s) + (1 - \gamma)(E_g - \varphi_0) \quad (3)$$

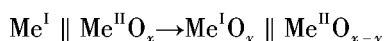
其中界面参数 γ 与表面层的厚度和介电常数有关。

一般来说,共价固体具有较小的 γ ,宽带隙的离子型半导体的 γ 值较大。

1.2 金属-氧化物界面物质输运理论

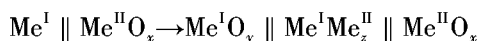
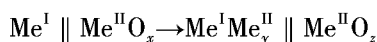
金属-氧化物化学相互作用是界面化学反应的结果,在反应过程中可能发生一层以上的相互扩散或者新相的生成。固体中物质输运的驱动力是固体的电化学势梯度,包括电势梯度和化学势梯度两部分。由于反应产物的不同,可以将金属-氧化物的化学相互作用分为氧化还原过程、合金化过程、封装过程和相互扩散过程四种^[9, 10]。

氧化还原过程是最常见的一种金属-氧化物相互作用,在这个过程中活泼金属被载体氧化,同时在载体上生成氧空位,其反应式可以写成



比较典型的发生氧化还原过程的体系是活泼金属和 TiO_2 或 $SrTiO_3$ 载体体系^[11, 12]。

合金化过程是金属和氧化物载体通过扩散形成二元合金的过程,是阳离子扩散的结果,金属活性决定了合金化反应的两种路径



通常情况下贵金属的迁移能力较弱,其合金化过程主要通过第一种路径来完成^[13, 14]。活泼金属的迁移能力强,其合金化一般通过第二种路径实现,在合金化的同时伴随着氧化还原反应的发生^[15, 16]。

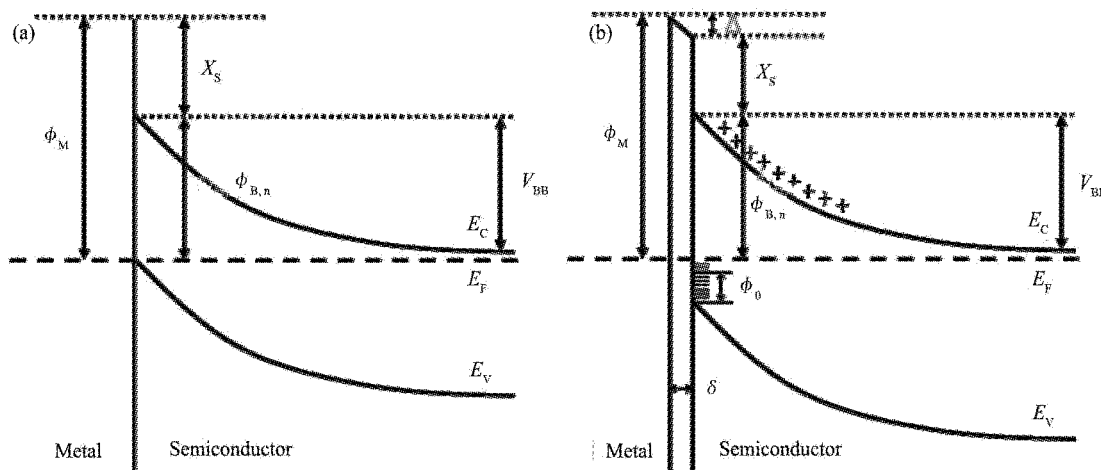
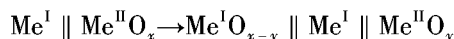


图1 金属-半导体界面 Schottky-Mott 模型(a)和 Bardeen 模型(b)

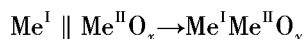
Fig.1 Schottky-Mott model (a) and Bardeen model (b) at metal-semiconductor interface

封装过程,即可变价氧化物载体在金属表面发生迁移的物质输运过程,它使得金属颗粒表面逐渐被还原氧化物载体所覆盖,反应可以表示为



通常情况下,封装反应会影响金属表面的催化活性位点,从而促使金属-载体强相互作用(SMSI)的形成,金属-载体强相互作用常发生在贵金属和 TiO_2 或 CeO_2 等可变价活泼载体之间^[12-14, 17]。

相互扩散过程是金属原子进入载体或载体表面原子扩散到金属内部的过程,它可以看作是以上两种或多种传质过程共同作用的结果,通常可以导致相互扩散区域及混合氧化物的形成^[18, 19]



将 4 种金属-氧化物界面反应的典型体系和传质方式总结如表 1 所示^[3]。以上 4 种金属-氧化物界面物质输运过程包括了全部常见的金属与载体之间的相互作用类型。而其中封装过程,即金属-载体强相互作用对于催化反应的活性和选择性调节具有重要意义,是催化研究中的热点问题。

2 金属-载体强相互作用

负载型催化剂是一类重要的催化材料,在很长一段时间,人们认为催化剂载体在催化反应中的作用只局限于提供高比表面积,提高催化剂的分散度和循环稳定性。随着对金属-载体相互作用研究的不断深入,活性催化剂载体对催化性能的影响受到研究工作者的广泛关注。

2.1 金属-载体强相互作用的发现

1978 年, Tauster 等^[1]报道了负载在 TiO_2 上的

第 VIII 族贵金属 Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir 在 500 °C 下 H_2 气氛还原后,室温下对 H_2 和 CO 的化学吸附力大大降低趋于零的现象,而同样的材料在 200 °C 下经 H_2 还原后对 H_2 和 CO 的吸附能力没有影响。Tauster 给这种现象取名为“金属-载体强相互作用”(Strong Metal-Support Interaction, SMSI)。存在金属-载体强相互作用的催化剂具有特殊的吸附特性、颗粒结构、电学和催化性质,引发了新的研究热潮。

Tauster 等^[2]在随后的研究中发现,在众多的氧化物载体中,只有 TiO_2 , V_2O_3 , Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 可以与金属之间发生金属-载体强相互作用,这表明金属-载体强相互作用发生的载体氧化物必须是可被还原的过渡金属氧化物,载体氧化物在氢气气氛下表面被还原,与金属催化剂之间产生电荷和化学相互作用。后来 Sadeghi 等^[20, 21]根据对 TiO_2 载体的研究结果指出产生金属-载体强相互作用需要一个充分的“可还原”气氛,并不限定在氢气气氛下,超高真空同样可以满足这样的条件。Arjad 等^[22]利用低能离子散射研究了 $\text{TiO}_2(110)$ 表面上的 Pt 纳米簇的电子结构,发现用 Ar^+ 轰击表面产生的能量使得基质发生移动,在 Pt 与 TiO_2 之间产生了金属-载体强相互作用。科学地给出有关金属-载体强相互作用的产生机制的合理解释,对于更好的理解和利用金属-载体强相互作用具有重要意义。

2.2 金属-载体强相互作用的机制研究

自从金属-载体强相互作用的概念被提出以来,金属-载体强相互作用的产生机制研究一直是人们关注的热点。前人已经使用透射电镜^[23-30]、粉末 X 射线衍射^[27, 31, 32]、X 射线光电子能谱^[32-39]、

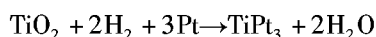
表 1 金属-氧化物界面反应总结

Table 1 Summary of metal-oxide interface reactions

界面反应	反应产物	传质方式	典型体系
氧化还原过程	$\text{Me}^{\text{I}} \parallel \text{Me}^{\text{II}}\text{O}_x \rightarrow \text{Me}^{\text{I}}\text{O}_y \parallel \text{Me}^{\text{II}}\text{O}_{x-y}$	氧离子	TiO_2 或 SrTiO_3 上的活泼金属
合金化过程	$\text{Me}^{\text{I}} \parallel \text{Me}^{\text{II}}\text{O}_x \rightarrow \text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}} \parallel \text{Me}^{\text{II}}\text{O}_z$	阳离子	CeO_2 或 SiO_2 上的贵金属
封装过程	$\text{Me}^{\text{I}} \parallel \text{Me}^{\text{II}}\text{O}_x \rightarrow \text{Me}^{\text{I}}\text{O}_y \parallel \text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}} \parallel \text{Me}^{\text{II}}\text{O}_x$	阳离子	Al_2O_3 或 SiO_2 上的活泼金属
	$\text{Me}^{\text{I}} \parallel \text{Me}^{\text{II}}\text{O}_x \rightarrow \text{Me}^{\text{I}}\text{O}_{x-y} \parallel \text{Me}^{\text{I}} \parallel \text{Me}^{\text{II}}\text{O}_y$		TiO_2 或 CeO_2 上的贵金属
相互扩散过程	$\text{Me}^{\text{I}} \parallel \text{Me}^{\text{II}}\text{O}_x \rightarrow \text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{O}_y$	金属或载体	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Al}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$

X 射线同步辐射^[40~42]、程序升温脱附^[43~45]等方法对金属-载体强相互作用的机制进行了大量研究, 尝试从不同角度解释这种现象, 但并没有提出一个对不同负载催化剂体系有普遍适用性的理论。其中, 金属间成键、特殊形貌结构、界面电荷迁移和物质运输是最常见的有关金属-载体强相互作用机制的解释。

金属间成键是 Tauster 等^[1]提出的对于金属-载体强相互作用的解释, 他认为 Pt/TiO₂ 表面在高温还原后有 TiPt₃ 生成, 贵金属与钛离子或者钛原子之间作用可以分为两种: 一种是贵金属离子占据的 d 轨道与 Ti⁴⁺ 的空 d 轨道之间的金属-金属键, 另一部分是由有内部配对 d 电子的原子向空 d 轨道原子贡献形成的金属间化合物。Pt 与 Ti 的金属间化合物的形成可以用下面的反应方程式表示



Horsley^[46]用分子轨道的方法, 计算并给出了金属-载体强相互作用的模型, 再结合之前 Tauster 的热力学计算结果, 表明 H₂ 还原使得 Pt 原子与 Ti 原子紧密接触而导致金属间成键及金属间化合物 TiPt₃ 形成。扩展的 Brewer 离子间成键相互作用理论^[47,48] (Extended Brewer Interactive Interionic Bonding Theory, EBIIBT) 认为含有空或半满 d 轨道的左半边过渡金属元素 (或称缺 d 电子元素, hypo-d-electronic element) 与含有反键 d 带的右半边过渡金属元素 (或称富 d 电子元素, hyper-d-electronic element) 之间会形成金属间相和具有化学计量整比的化合物, 同样支持了金属间成键的观点。

除了金属间成键, 特殊形貌结构的产生同样被认为是可能产生金属-载体强相互作用的机制之一。Baker 等^[23~25]、Tauster 等^[49,50]通过透射电镜观察发现 Pt/TiO₂ 体系中 Pt 颗粒产生二维筏状结构, 其形貌可以通过改变高温还原和氧化处理条件发生可逆变化。图 2 所示的就是 Ti₄O₇ 载体表面的 Pt 颗粒在 O₂ 氧化和 H₂ 还原过程中的形貌变化^[50]。近期 Bruix 等^[51]发现了 Pt₈/CeO₂ 催化剂在水气转化反应中, Pt₈ 颗粒的形貌随着吸附质种类

的不同而发生变化, DFT 计算结果也证明了这种变化的存在。

前文已经提到, 金属-氧化物界面电荷迁移将引起表面电子密度的变化, 界面电荷迁移是金属-载体相互作用的重要方面 (图 3(a))。Chen 等^[31]首先通过对负载 Pt 的钛氧化物 TiO₂, TiO 和 Ti₂O₃ 的 TEM, XPS 研究, 指出金属-载体相互作用是 TiO₂ 体相的导带电子隧穿通过 TiO₂ 表面向 Pt 颗粒迁移的结果。Short 等^[40]通过 EXAFS 研究了 Pt/

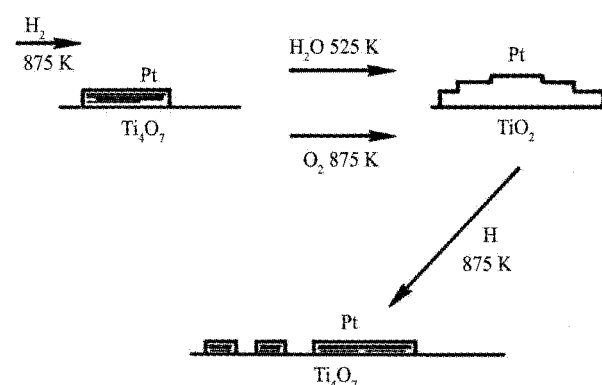


图 2 TiO₂ 表面 Pt 颗粒在氧化还原气氛中的形貌变化

Fig. 2 Shape evolution of Pt particles supported on TiO₂ under oxidizing and reducing conditions

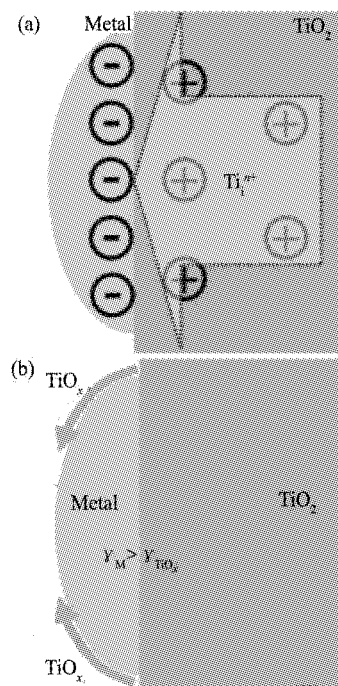


图 3 金属与 TiO₂ 载体间相互作用示意图

Fig. 3 Scheme for the metal-TiO₂ interaction

(a) Charge transfer process; (b) Mass transport process

TiO₂ 和体相 Pt 在高温 H₂ 条件下还原后的 d 电子填充率,发现金属-载体强相互作用不是载流子大量迁移的结果,而是更精细的电子结构变化。

金属-载体强相互作用的物质输运过程即封装过程,反应的驱动力是系统有降低自身表面能的趋势(图 3(b)),所以一般发生在高表面能的金属和低表面能的氧化物之间^[52]。Baker 等^[53]通过高分辨电镜观察到了被低价钛氧化物包覆的 Pd 颗粒,该体系在高温还原处理后对 H₂ 基本没有吸附作用。Belton 等^[54]利用俄歇电子能谱和程序升温静态二级质谱研究了高温真空处理的 Pt/TiO₂ 催化剂,认为还原过程中产生的可移动的 TiO_x 对金属的包覆是 H₂ 和 CO 吸附活性降低的主要原因,并认为金属与载体间的电子转移也是催化剂吸附能力下降的另一重要原因,即金属-载体强相互作用是界面物质输运和电荷迁移共同结果。除了 White 的工作,Resasco 等^[55]通过研究发现,对于 Rh/TiO₂ 催化剂体系,在低温 H₂ 还原时发生 Rh 到 TiO₂ 的载流子迁移,而高温还原的催化剂发生局部载体到金属的载流子迁移,同时伴随着载体在金属表面的迁移。Jochuma 等^[56]通过对 TiO₂ 负载贵金属催化剂在不同温度下的阻抗测量,提出电荷迁移与 H₂ 吸附能力和催化反应活性的关系,也认为金属-载体强相互作用是界面电荷迁移和界面物质输运的共同结果。

到目前为止,由于金属-载体强相互作用的多样性和复杂性,还没有一种通用的机制可以解释所有的金属-载体强相互作用体系。以上 4 种机制都是对一些常见体系研究的结果,不同体系之间的区别和联系还有待深入研究。目前越来越多的研究表明金属-载体强相互作用是界面电荷迁移和物质输运这两种金属-氧化物界面相互作用过程共同作用的结果,实现二者有机的统一还需要通过更进一步的研究来论证。但这并不影响人们在金属-载体强相互作用催化剂体系,特别是在贵金属-氧化铈负载催化剂的催化反应性方面取得一系列研究进展。

3 贵金属-氧化铈负载型催化剂中的金属-载体强相互作用研究

贵金属-氧化铈负载催化剂是一类重要的异相反应催化剂。CeO₂ 作为一种重要的催化剂载体或助剂,从 20 世纪 80 年代就被应用于控制汽车尾气污染。如今其已经成为具有最重要应用价值的稀土氧化物。氧化铈可以通过 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 之间的转换来实现氧的吸收和释放,因此作为催化剂载体和活性组分被广泛应用于低温 CO 氧化及水气转化反应等多种催化反应中^[57]。

3.1 氧化铈载体的基本特性

CeO₂ 晶体是典型的萤石立方结构,空间群为 $Fm\bar{3}m$, Ce⁴⁺ 占据八面体空隙, O²⁻ 占据四面体空隙。此前科研工作者已经成功合成了一系列低维氧化铈纳米材料,包括纳米棒、纳米管、纳米立方体以及纳米多面体等^[58-63],不同形貌的氧化铈纳米晶一般暴露不同的晶面。例如 CeO₂ 纳米棒倾向于暴露 4 个 {110} 面和 2 个 {100} 面,而 CeO₂ 纳米多面体则倾向于暴露 8 个 {111} 面或者 8 个 {111} 面和 6 个 {110} 面^[58]。基于密度泛函的理论计算结果表明,在不同 CeO₂ 晶面上的氧空位生成能顺序,即晶面稳定性顺序是 {110} < {100} < {111},而化学反应活性顺序则与之相反^[64, 65],图 4 是 CeO₂ 晶胞和不同晶面的结构示意图^[64]。和其他氧化物载体相比较, CeO₂ 具有较低的氧空位生成能,是一种强氧化剂, Ce⁴⁺/Ce³⁺ 具有较高的氧化还原电位。当 CeO₂ 被还原而生成氧空位时,缺陷因为 Ce³⁺ 的形成而稳定,根据温度及其他反应条件的不同,可以发生两种价态间的相互转化,并伴随着氧空位的产生和消失。研究表明, CeO₂ (111) 表面和次表面都可以形成氧空位,且次表面氧空位的稳定性较好^[66, 67]。

除了氧空位的产生,氧空位的迁移过程也被证明是影响 CeO₂ 催化反应性能的关键因素,但其具体过程依然存在争议。Namai 等^[68]通过扫描隧道显微镜和原子力显微镜观察,发现室温下 CeO₂

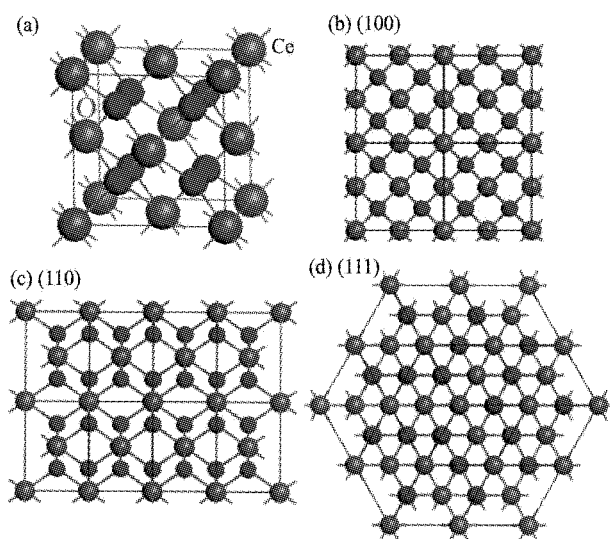


图4 CeO_2 晶胞(a)及其(100)晶面(b), (110)晶面(c), (111)晶面(d)的结构示意图

Fig.4 Atomic packing schemes for CeO_2 unit cell (a), (100) facet (b), (110) facet (c), and (111) facet (d)

(111)面上的单个氧空位具有很好的流动性。而 Esch 等^[69]则认为室温条件下的氧空位并不具有流动性,但在高温下氧空位会发生移动并排列成氧空位簇。Li 等^[70]通过 DFT + U 的方法研究了 CeO_2 (111)面上氧空位的迁移过程,提出了两步交换的迁移机制,即在表面氧空位存在的条件下,表面氧空位周围的次表面氧首先填充到表面氧空位上,形成一个次表面的氧空位,次表面氧空位周围的表面氧回填到次表面氧空位上,再形成一个新的表面氧空位。由于其卓越的性质,与贵金属之间满足产生金属-载体强相互作用的物理化学条件,氧化铈在 CO 氧化、甲烷氧化以及有机废气处理等一系列催化反应中作为催化剂、催化助剂及载体被广泛使用^[71~75]。

3.2 贵金属-氧化铈催化剂与金属-载体强相互作用

氧化铈拥有独特的氧化还原特性和高储氧能力,是一种优良的催化剂载体。由于 Ce 易变价的特性, CeO_2 载体与贵金属界面上很容易通过电荷迁移和物质输运过程产生金属-载体强相互作用,使得贵金属和 CeO_2 二者原有的催化特性发生变化。Vayssilov 等^[76]以 Pt/ CeO_2 体系为例,运用密度

泛函计算和同步辐射光电子能谱的方法确认了贵金属与 CeO_2 载体之间的相互作用包含由 Pt 向 CeO_2 的电子转移与 CeO_2 向 Pt 的活性氧转移两方面,这说明贵金属与 CeO_2 之间的确存在金属-载体强相互作用。过去几十年在此领域获得的研究成果,使得贵金属-氧化铈催化剂被用于提高低温 CO 氧化、水气转化反应、甲烷催化燃烧等的催化反应性能。

3.2.1 低温 CO 氧化

CO 是含碳化合物不完全燃烧而产生的气体污染物,对人和环境都有极大的危害。在一般条件下,CO 氧化处理要在高温、高能耗的剧烈条件下进行。如何安全节能环保地实现 CO 完全氧化一直是研究工作者所关心的问题。1989 年 Haruta 等^[77]发现在金属氧化物表面高度分散的 Au 纳米颗粒有非常好的低温 CO 催化活性,引起了广泛地关注。进一步研究表明,尺寸在 5 nm 以下的金颗粒具有较高的反应活性, Schubert 等^[78]将活泼性不同的载体进行了催化性质的比较,发现 CeO_2 、 TiO_2 等易还原的活泼性载体负载的金纳米颗粒表现出更高的催化活性。而其中 CeO_2 为载体的催化剂由于优异的低温 CO 氧化和水汽转化反应活性受到特别关注。

CeO_2 载体的作用在于通过表面的氧空位稳定表面负载的金颗粒并提高颗粒的分散度,而这一性质在很大程度上取决于 CeO_2 晶体的大小和形貌。Carrettin 等^[79]发现 3~4 nm 表面具有大量氧空位的 CeO_2 可以使金颗粒 CO 氧化速率提高两个数量级。Huang 等^[80]合成了 CeO_2 纳米棒和纳米颗粒,负载金颗粒的 CO 氧化结果表明 CeO_2 纳米棒由于表面有更丰富的氧空位,使得金颗粒的活性大大增强。Lee 等^[81]通过 Raman 光谱监测了不同形貌的 Au/ CeO_2 催化剂在 CO 氧化过程中氧空位水平的变化,同样说明负载 Au 的 CeO_2 纳米棒有最高的氧空位比例,即有最好的催化 CO 反应活性。虽然以上提及的 Au/ CeO_2 催化剂有很高的 CO 活性,但在实际的工业催化条件下,通常会由于金

颗粒的烧结而失活, 催化剂失活与反应温度和反应气引起的 Au-CeO₂ 界面坍塌和重构有关。Ta 等^[82]使用环境透射电子显微镜 (ETEM) 观察到了接近反应温度下的 Au/CeO₂ 催化剂的结构变化, 发现在 673 K 下煅烧处理过的尺寸在 2 ~ 4 nm 的金纳米颗粒与 CeO₂ 纳米棒之间存在强烈的锚合相互作用, 该催化剂不仅具有高活性, 还能在接近真实反应条件 (573 K 下的氧化和还原气氛处理) 下保持稳定 (图 5)。Cargnello 等^[83]利用单分散尺寸可调的第 VIII 族金属 Ni, Pd 和 Pt 纳米晶在 CeO₂ 载体上负载的研究, 发现 CeO₂ 上的第 VIII 族金属的 CO 氧化有尺寸依赖性, 金属-载体界面附近的金属与 CeO₂ 载体中的晶格氧共同参与反应, 极大地提高了 CO 氧化反应的速率。同时也发现 CeO₂ 载体上的 Ni 具有与 Pd, Pt 相近的反应活性。

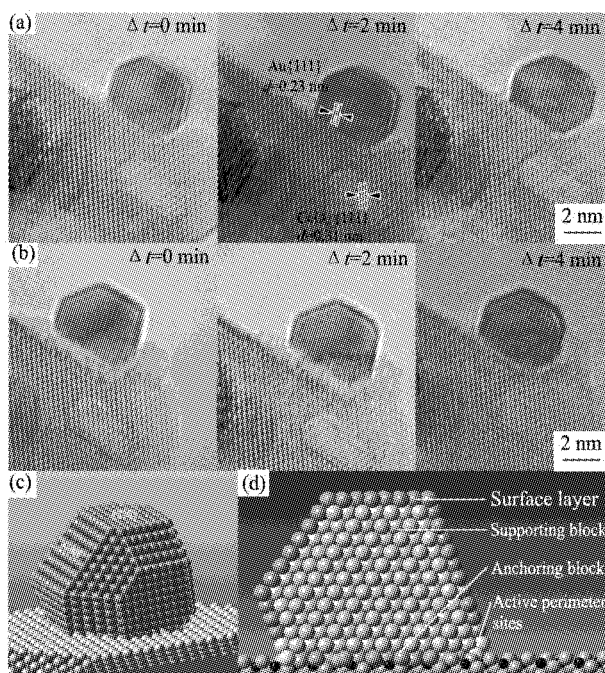
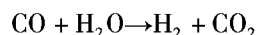


图 5 Au-673 催化剂在 573 K 的氧化 (a) 和还原 (b) 条件下的 ETEM 图, (c) 一个典型的金颗粒的 {111} 和 {100} 表面示意图, (d) CeO₂ 纳米棒上金颗粒不同位置原子的功能示意图^[82]

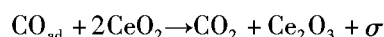
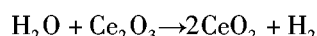
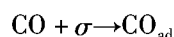
Fig. 5 ETEM images of Au-673 catalyst under oxidizing (a) and reducing (b) conditions at 573 K, (c) Schematic illustration for the {111} and {100} facets of a gold particle, (d) Functions of various atom domains of the gold particle supported on CeO₂ nanorods^[82]

3.2.2 水气转化反应

工业上, 水气转化 (Water-gas shift, WGS) 反应被广泛地应用于氢气的制备以及合成氨、燃料电池反应原料中 CO 的消除, 反应式如下:



水气转化反应提供了另一种氧化 CO 的方法, 特别是在富燃条件下, 同时反应产生的 H₂ 又是一种非常有效的 NO 还原剂。Bunluesin 等^[84]提出了 CeO₂ 载体催化剂上水气转化反应机制, 认为 CeO₂ 载体在反应中的作用可以分为两步, 在 CO 被贵金属吸附的前提下, 还原性 Ce₂O₃ 被 H₂O 氧化成 CeO₂, 再由 CeO₂ 完成对吸附 CO 的氧化, 用方程式表示为



其中 σ 代表金属上的吸附位点。

Fu 等^[72]首先报道了纳米结构的 Au/CeO₂ 催化剂用于低温水气转化反应, Au 的加入增强了 CeO₂ 载体表面氧的可还原性, 表面可被还原的氧的多少与 CeO₂ 晶体大小有关。随后的研究表明, 这种催化剂中的金原子或者金颗粒与 CeO₂ 载体之间存在强烈的相互作用, 或形成非金属性的 Au 和 Pt 物种在 CeO₂ 表面完成催化过程^[85]。Si 等^[86]发现 Au/CeO₂ 催化剂的活性与 CeO₂ 载体的形貌和暴露晶面有关。作者通过两步法 (图 6) 将 Au 负载在 CeO₂ 纳米棒、纳米立方体和纳米多面体的不同晶面上, 通过比较发现暴露 {110} 和 {100} 表面的 CeO₂ 具有最好的 Au 催化活性和稳定性。这与之前提到的 CeO₂ 表面化学活性顺序相一致。随后 Yi 等^[87]发现 CeO₂ 载体的形貌和晶面会影响 Au 颗粒的尺寸和分散度, 例如分散在 CeO₂ 纳米棒 {110} 面的 Au 颗粒 (小于 1 nm) 有很高的水气转化反应活性, 而 CeO₂ 立方体 {100} 面上的约 3 nm 的 Au 颗粒则完全失活。Pt 与 CeO₂ 之间的相互作用同样也有新的进展, 文章前面已经提到 Rodriguez 等^[51, 88]利用光电子发射试验和密度泛函计算研究了负载在 CeO₂ (111) 和 CeO_x/TiO₂ (110) 面上的 Pt

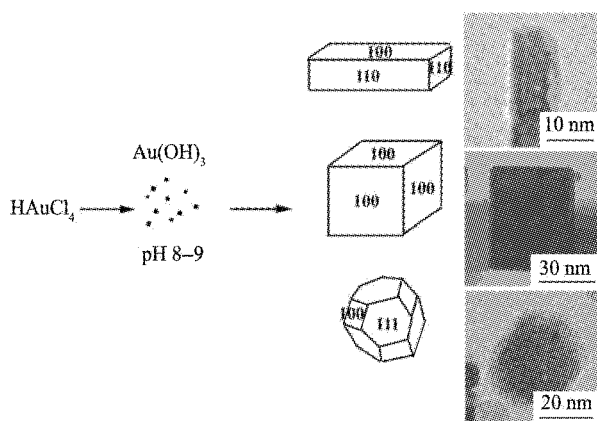


图6 两步法合成不同形貌的 Au/CeO₂ 催化剂 (纳米 CeO₂ 载体的形貌由水热法控制合成)

Fig. 6 Au/CeO₂ nanocatalysts synthesized by a two-step liquid method (for which the CeO₂ nanocrystal seeds with different shapes were obtained by a hydrothermal approach)

纳米颗粒的电子特性,发现金属-载体强相互作用的电子扰动可以增强 H₂O 中 O-H 键解离的能力。DFT 计算结果如图 7。从图中可以看出,从 Pt (111)到 Pt₈/CeO₂ (111), H₂O 的解离变成放热反应。他们通过将 Pt 和 CeO_x 共沉积在 TiO₂ (110)面上得到了一种新型催化剂,在水气转化反应中表现出很好的反应活性,并认为反应活性提高的原因是 O 由 CeO₂ 向 Pt 的迁移。

3.2.3 甲烷催化燃烧

汽油作为内燃机燃料已经有几十年的历史,但由于近年来环境问题成为需要迫切解决的一大

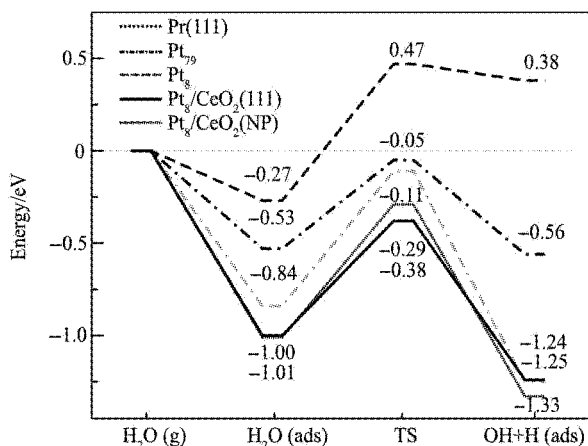


图7 不同催化剂表面水解离过程的能量变化图

Fig. 7 Energy diagrams for water dissociation on surfaces of different catalysts

难题。其中的一种解决方案就是使用天然气作为汽油的替代品,与汽油相比,天然气燃烧对环境更友好,以天然气为燃料的车辆氮氧化物、惰性烃类和一氧化碳排放量相比汽油动力车减少了一半以上^[89]。从机制上来说,甲烷的氧化过程非常复杂,包含了 150 个以上的反应,具体的反应路径与反应的热力学和动力学行为密切相关,而其中甲烷分子的活化是整个反应过程中的关键步骤,由于甲烷分子的稳定性,需要较高的能量才能进行^[90]。

甲烷在贵金属表面的吸附解离可以有效地活化反应,钯被认为是最好的甲烷氧化催化剂之一,它拥有最低的甲烷起燃温度,但是 Pd 催化剂的缺点是很容易因为水或者是微量的 SO_x 而中毒失活^[91, 92]。Pd/CeO₂ 负载催化剂被证明有很高的甲烷催化氧化活性。其中 Pd 在 CeO₂ 表面可以以金属颗粒或者 PdO_x 的形式存在, Pd 与 CeO₂ 之间的强相互作用形成了表面的混合氧化物相。而且 DFT 结果表明 Pd_xCe_{1-x}O₂ (111) 面与 Pd 以原子形式存在的 CeO₂ (111) 面相比稳定性更高^[93]。更进一步的计算结果表明 Pd_xCe_{1-x}O₂ (111) 面具有最低的活化势垒,这种混合氧化物对于提高烃类氧化性能有很好的潜力^[94]。Ramírez-López 等^[95] 研究了 CeO₂-Al₂O₃ 复合载体中 CeO₂ 的比例对于甲烷催化氧化的作用,发现在低 CeO₂ 掺入的条件下体系的晶化程度较差但具有更高的比表面积,而表现出比高 CeO₂ 比例催化剂更好的催化活性。甲烷氧化反应的活性同铈氧化物载体的存在形式,即结构、形貌及组成有关。Colussia 等^[96] 利用程序升温氧化和热重分析的方法研究了 CeO₂ 存在对于 Pd-PdO 之间转化的影响,认为稀土可以加速 Pd 的再氧化过程,产生高反应活性的 PdO 位点,特别对于 CeO₂ 而言,对 Pd 再氧化过程的影响包括直接表面相互作用和间接控制 Pd 的分散性两个方面,这两方面都是金属-载体强相互作用的具体体现。

3.2.4 汽车尾气处理用三效催化剂

从 20 世纪 80 年代开始,氧化铈在汽车尾气处

理中的广泛应用使得它逐渐成为最重要的稀土氧化物。发展三效催化剂 (Three-way catalysts, TWCs) 的意义就在于它可以将汽车尾气中所含的大量烃类、CO 和 NO_x 同时转化为无害的 H₂O, CO₂ 和 N₂。传统的 TWC 中一般用 Rh, Pd 和 Pt 作为活性贵金属, CeO₂ 作为储氧成分, 当气体组分为反应化学计量比时达到最大反应效率。作为几种催化反应的综合应用, 将 CeO₂ 引入三效催化剂被认为有以下作用^[97]: 促进贵金属在载体上的分散, 提高 Al₂O₃ 载体的热力学稳定性, 加快了水气转化和蒸汽重整反应速率, 提高了金属-载体界面的催化活性, 晶格氧氧化促进 CO 转化, 在适当条件下储存和控制氧的释放。

三效催化剂作为一种复合型催化剂, 在反应过程中涉及到多种催化组分和载体组分之间的协同作用, 而其中的每一类反应, 从本质上说都与金属-载体强相互作用密切相关。由于该催化体系的复杂性, 在此不作过多赘述。

4 总结与展望

以金属-氧化物界面作为出发点, 介绍了金属-氧化物界面电荷重新分配和界面物质输运理论。以此为基础介绍了一种特殊的金属-氧化物界面相互作用——金属-载体强相互作用的产生和发展, 以及过去几十年间所提出的用于解释金属-载体强相互作用的四种主要机制。最后以几个典型催化反应为例, 介绍了贵金属-氧化铈催化剂与金属-载体强相互作用相关的一些研究进展。

自 Tauster 提出金属-载体强相互作用以来, 围绕着金属-载体强相互作用的应用和机制研究不断有优秀的工作发表。通过金属-氧化物体系的物理和化学行为的研究, 可以使我们加深对于金属-载体强相互作用的认识。现阶段先进的原位表征技术和计算化学的发展也为催化反应机制的研究提供了有力手段。贵金属-氧化铈催化剂是金属-载体强相互作用的典型代表, 从金属-载体强相互作用方面出发, 在催化活性、选择性以及催化剂的稳定

性之间综合考虑, 有利于新型贵金属-氧化物催化剂及其催化机制研究。金属-载体强相互作用的机制研究, 仍是目前需要迫切解决的问题, 如何将各种不同的金属-载体强相互作用体系有机统一起来, 得到具有普适性的机制, 还有待更加深入的实验和理论研究。

参考文献:

- [1] Tauster S J, Fung S C, Garten R L. Strong metal-support interaction group 8 noble metals supported on TiO₂ [J]. J. Am. Chem. Soc., 1978, 100: 170.
- [2] Tauster S J, Fung S C. Strong metal-support interaction: occurrence among the binary oxides of group IIA - IIB [J]. J. Catal., 1978, 55: 29.
- [3] Fu Q, Wagner T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces [J]. Surf. Sci. Rep., 2007, 62: 431.
- [4] Schottky W. Halbleiterteorie der sperrschicht [J]. Naturwissenschaften, 1938, 26: 843.
- [5] Mott N F. Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor [J]. Proc. Camb. Phil. Soc., 1938, 34: 568.
- [6] Lüth H. Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films [M]. Berlin: Springer, 2010.
- [7] Bardeen J. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact [J]. Phys. Rev., 1947, 71: 717.
- [8] Cowley A M, Sze S M. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems [J]. J. Appl. Phys., 1965, 36: 3212.
- [9] Lad R J. Interactions at metal/oxide and oxide/oxide interfaces studied by ultrathin film growth on single-crystal oxide substrates [J]. Surf. Rev. Lett., 1995, 2: 109.
- [10] Campbell C T. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties [J]. Surf. Sci. Rep., 1997, 27: 1.
- [11] Wagner T, Fu Q, Winde C, Tsukimoto S, Phillipp F. A comparative study of the growth of Cr on (110) TiO₂ rutile, (0001) α-Al₂O₃ and (100) SrTiO₃ surfaces [J].

- Inter. Sci., 2004, 12: 117.
- [12] Fu Q, Wagner T. Metal-oxide interfacial reactions: Oxidation of metals on TiO_2 (110) and SrTiO_3 (100) [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 11697.
- [13] Bernal S, Calvino J J, Cauqui M A, Gatica J M, Larese C, Perez-Omil J A, Pintado J M. Some recent results on metal/support interaction effects in NM/ CeO_2 (NM: Noble metal) catalysts [J]. Catal. Today, 1999, 50: 175.
- [14] Penner S, Wang D, Su D S, Rupprechter G, Podloucky R, Schlögl R, Hayek K. Platinum nanocrystals supported by silica, alumina and ceria: Metal-support interaction due to high temperature reduction in hydrogen [J]. Surf. Sci., 2003, 276: 532.
- [15] Zhao X A, Kolawa E, Nicolet M A. Reaction of thin metal films with crystalline and amorphous Al_2O_3 [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, 4: 3139.
- [16] Pretorius R, Harris J M, Nicolet M A. Reaction of thin metal films with SiO_2 substrates [J]. Solid State Electron, 1978, 21.
- [17] Haller G L, Resasco D E. Metal-support interaction: Group VIII metals and reducible oxides [J]. Adv. Catal., 1989, 36: 173.
- [18] Zhong Q, Ohuchi F S. Surface science studies on the $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ interface [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1990, 8: 2107.
- [19] Yu Y, Mark J, Ernst F, Wagner T, Raj R. Diffusion reactions at $\text{Al-MgAl}_2\text{O}_4$ interfaces and the effect of applied electric fields [J]. J. Mater. Sci., 2006, 41: 7785.
- [20] Sadeghi H R, Hemrich V E. SMSI in Rh/TiO_2 model catalysts: evidence for oxide migration [J]. J. Catal., 1984, 87: 279.
- [21] Sadeghi H R, Hemrich V E. Electronic interactions in the Rh/TiO_2 system [J]. J. Catal., 1984, 87: 1690.
- [22] Arjad A B, Yarmoff J A. Ion-impact-induced strong metal surface interaction in Pt/TiO_2 (110) [J]. J. Phys. Chem. C, 2012, 116: 23377.
- [23] Baker R T K, Prestidge E B, Garten R T. Electron microscopy of supported metal particles: I. behavior of Pt on TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 and carbon [J]. J. Catal., 1979, 56: 390.
- [24] Baker R T K, Prestidge E B, Garten R T. Electron microscopy of supported metal particles: II. Further studies of Pt/TiO_2 [J]. J. Catal., 1979, 59: 293.
- [25] Baker R T K, Prestidge E B, Murrell L L. Electron microscopy of supported metal particles: III. The role of the metal in an SMSI interaction [J]. J. Catal., 1983, 79: 348.
- [26] Hussain S T. Investigating the SMSI (strong metal support interaction) effect on supported Ru:Mn bimetallic catalysts by SSIMS, TEM, GC and AAS [J]. J. Trace Micro. Tech., 1996, 14: 367.
- [27] Shen X F, Garces L J, Ding Y S, Laubernds K, Zerger R P, Aindow M, Neth E J, Suib S L. Behavior of H_2 chemisorption on Ru/TiO_2 surface and its application in evaluation of Ru particle sizes compared with TEM and XRD analyses [J]. Appl. Catal. A, 2008, 335: 187.
- [28] Kliewer C E, Miseo S, Baumgartner J E, Stach E, Zakharev D. Early stage strong metal support interaction (SMSI) effects in an experimental titania-supported platinum catalyst: an environmental TEM study [J]. Microsc. Microanal., 2009, 15: 1066.
- [29] 陈怡萱, 刘蕙菁, 蔡海林, 谢炳炎. 金属-半导体催化剂 Pt/TiO_2 的表面微观结构 [J]. 催化学报, 1984, 5(3): 253.
- Chen Y X, Liu H J, Cai H L, Xie B Y. Microscopic structure of metal-semiconductor Pt/TiO_2 catalyst surface [J]. Chinese Journal of catalysis, 1984, 5(3): 253.
- [30] 唐胜, 熊国兴, 蔡海林, 王弘立. Pt-TiO_2 , $\text{Pt-Ti}_2\text{O}_3$ 与 Pt-TiO 共溅射薄膜模型催化剂上的金属-担体间相互作用 I, TEM 与 HEED 考察 [J]. 催化学报, 1987, 8(3): 225.
- Tang S, Xiong G X, Cai H L, Wang H L. The metal-support interaction on the model catalysts Pt-TiO_2 , $\text{Pt-Ti}_2\text{O}_3$ and Pt-TiO co-sputtering film I. TEM and HEED studies [J]. Chinese Journal of catalysis, 1987, 8(3): 225.
- [31] Chen B H, White J M. Behavior of Ti^{3+} centers in the low temperature reduction of $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{K}$ systems [J]. J. Phys. Chem., 1983, 87: 1327.

- [32] Liotta L F, Longo A, Macaluso A, Martorana A, Pantaleo G, Venezia A M, Deganello G. Influence of the SMSI effect on the catalytic activity of a Pt(1%)/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalyst: SAXS, XRD, XPS and TPR investigations [J]. Appl. Catal. B, 2004, 48: 133.
- [33] Fung S C. XPS studies of strong metal-support interactions (SMSI)-Pt/TiO₂ [J]. J. Catal., 1982, 76: 225.
- [34] Chen B H, White J M. Properties of Pt supported on oxides of titanium [J]. J. Phys. Chem., 1982, 86: 3534.
- [35] Sun Y M, Belton D N, White J M. Characteristics of Pt thin films on TiO₂(110) [J]. J. Phys. Chem., 1986, 90: 5178.
- [36] Cagnoli M V, Alvarez A M, Gallegos N G, Bengoa J F, Duarte de Souza C D, Schmal M, Marchetti S G. Mössbauer and XPS spectroscopies studies of SMSI effect on Fe/Nb₂O₅ catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis [J]. Appl. Catal. A, 2007, 326: 113.
- [37] Larichev Y V, Netskina O V, Komova O V, Simagina V I. Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis [J]. Inter. J. Hydro. Energy, 2010, 35: 6501.
- [38] Lewera A, Timperman L, Roguska A, Vante N A. Metal-support interactions between nanosized Pt and metal oxides (WO₃ and TiO₂) studied using X-ray photoelectron spectroscopy [J]. J. Phys. Chem. C, 2011, 115: 20153.
- [39] 唐 胜, 熊国兴, 王弘立. Pt-TiO₂, Pt-Ti₂O₃ 与 Pt-TiO 共溅射薄膜模型催化剂上的金属-担体间相互作用 II, 电子能谱考察 [J]. 催化学报, 1987, 8(3): 234.
- Tang S, Xiong G X, Wang H L. The metal-support interaction on the model catalysts Pt-TiO₂, Pt-Ti₂O₃ and Pt-TiO co-sputtering film II. AES and XPS studies [J]. Chinese Journal of catalysis, 1987, 8(3): 234.
- [40] Short D R, Mansour A N, Cook J W, Sayers D E, Katzer J R. X-Ray absorption edge and extended X-ray absorption fine structure studies of Pt/TiO₂ catalysts [J]. J. Catal., 1983, 82: 299.
- [41] Martens J H A, Prins R, Zandbergen H, Koningsberger D C. Structure of Rh/TiO₂ in the normal and the SMSI state as determined by extended X-ray absorption fine structure and high-resolution transmission electron microscopy [J]. J. Phys. Chem., 1988, 92: 1903.
- [42] Salama T M, Hattori H, Kita H, Ebitani K, Tanaka T. X-ray absorption spectroscopic and electron paramagnetic resonance studies on the strong metal-support interaction of platinum supported on titania dispersed on silica [J]. J. Chem. Soc. Fara. Trans., 1993, 89: 2067.
- [43] Wickham D T, Logsdon B W, Cowley S W, Butler C D. A TPD and XPS investigation of palladium on modified alumina supports used for the catalytic decomposition of methanol [J]. J. Catal., 1991, 128: 198.
- [44] 谢茂松, 郭燮贤, 辛 勤. 担载 Pt 催化剂上金属-载体强相互作用与氢热脱附的关系 [J]. 催化学报, 1986, 7(3): 134.
- Xie M S, Guo X X, Xin Q. Relation between metal-support interaction and thermal desorption of hydrogen on the supported Pt-catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 1986, 7(3): 134.
- [45] 谢茂松, 郭燮贤. CO 和氢在 Pt/Al₂O₃ 和 Pt/TiO₂ 催化剂上的吸附态特征 [J]. 催化学报, 1990, 11(4): 140.
- Xie M S, Guo X X. Adsorption features of CO and H₂ on Pt/Al₂O₃ and Pt/TiO₂ catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 1990, 11(4): 140.
- [46] Horsley J A. A molecular orbital study of strong metal-support interaction between platinum and titanium dioxide [J]. J. Am. Chem. Soc., 1979, 101: 2870.
- [47] Neophytides S G, Zafeiratos S, Papakonstantinou G D, Jaksic J M, Paloukis F E, Jaksic M M. Extended brewer hypo-hyper-d-interionic bonding theory - I. Theoretical considerations and examples for its experimental confirmation [J]. Inter. J. Hydro. Energy, 2005, 30: 131.
- [48] Neophytides S G, Zafeiratos S, Papakonstantinou G D, Jaksic J M, Paloukis F E, Jaksic M M. Extended Brewer hypo-hyper-d-interionic bonding theory II. Strong metal-support interaction grafting of composite electrocatalysts [J]. Inter. J. Hydro. Energy, 2005, 30: 393.
- [49] Tauster S J. Strong metal-support interactions [J].

- Acc. Chem. Res., 1987, 20: 389.
- [50] Tauster S J, Fung S C, Baker R T K, Horsley J A. Strong interactions in supported-metal catalysts [J]. Science, 1981, 211: 1121.
- [51] Bruix A, Rodriguez J A, Ramirez P J, Senanayake S D, Evans J, Park J B, Stacchiola D, Liu P, Hrbek J, Illas F. A new type of strong metal support interaction and the production of H_2 through the transformation of water on Pt/CeO_2 (111) and $Pt/CeO_x/TiO_2$ (110) catalysts [J]. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134: 8968.
- [52] Fu Q, Wagner T, Olliges S, Carstanjen H D. Metal-oxide interfacial reactions: Encapsulation of Pd on TiO_2 (110) [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 944.
- [53] Baker R T K, Prestidge E B, Mcvicker G B. The interaction of palladium with alumina and titanium oxide support [J]. J. Catal., 1984, 89: 422.
- [54] Belton D N, Sun Y M, White J M. Metal-support interactions on Rh and Pt/TiO_2 model catalysts [J]. J. Phys. Chem., 1984, 88: 5172.
- [55] Resasco D E, Haller G L. A model of metal-oxide support interaction for Rh on TiO_2 [J]. J. Catal., 1983, 82: 279.
- [56] Jochuma W, Ederb D, Kaltenhauser G, Kramer R. Impedance measurements in catalysis: charge transfer in titania supported noble metal catalysts [J]. Topics in Catal., 2007, 46: 49.
- [57] Zhou H P, Wu H S, Shen J, Yin A X, Sun L D, Yan C H. Thermally stable Pt/CeO_2 hetero-nanocomposites with high catalytic activity [J]. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132: 4998.
- [58] Mai H X, Sun L D, Zhang Y W, Si R, Feng W, Zhang H P, Liu H C, Yan C H. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 24380.
- [59] Zhou H P, Zhang Y W, Mai H X, Sun X, Liu Q, Song W G, Yan C H. Spontaneous organization of uniform CeO_2 nanoflowers by 3D oriented attachment in hot surfactant solutions monitored with an in situ electrical conductance technique [J]. Chem. Eur. J., 2008, 14: 3380.
- [60] Li Z X, Li L L, Yuan Q, Feng W, Xu J, Sun L D, Song W G, Yan C H. Sustainable and facile route to nearly monodisperse spherical aggregates of CeO_2 nanocrystals with ionic liquids and their catalytic activities for CO oxidation [J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112: 18405.
- [61] Yu T, Joo J, Park Y I, Hyeon T. Large-scale non-hydrolytic sol-gel synthesis of uniform-sized ceria nanocrystals with spherical, wire, and tadpole shapes [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 7411.
- [62] Yang S W, Gao L. Controlled synthesis and self-assembly of CeO_2 nanocubes [J]. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 9330.
- [63] Godinho M, de F Goncalves R, Leite E, Raubach C, Carrenño N, Probst L, Longo E, Fajardo H. Gadolinium-doped cerium oxide nanorods: novel active catalysts for ethanol reforming [J]. J. Mater. Sci., 2010, 45: 593.
- [64] Wang Z L, Feng X. Polyhedral shapes of CeO_2 nanoparticles [J]. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 13563.
- [65] Sayle T X T, Parker S C, Sayle D C. Oxidising CO to CO_2 using ceria nanoparticles [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2005, 7: 2936.
- [66] Ganduglia-Pirovano M V, Da Silva J L, Sauer J. Density-functional calculations of the structure of near-surface oxygen vacancies and electron localization on CeO_2 (111) [J]. Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 026101.
- [67] Li H Y, Wang H F, Gong X Q, Guo Y L, Guo Y, Lu G Z, Hu P. Multiple configurations of the two excess 4f electrons on defective CeO_2 (111): Origin and implications [J]. Phys. Rev. B, 2009, 79: 193401.
- [68] Namai Y, Fukui K, Iwasawa Y. Atom-resolved non-contact atomic force microscopic observations of CeO_2 (111) surfaces with different oxidation states: Surface structure and behavior of surface oxygen atoms [J]. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 11666.
- [69] Esch F, Fabris S, Zhou L, Montini T, Africh C, Fornasiero P, Comelli G, Rosei R. Electron localization determines defect formation on ceria substrates [J]. Science, 2005, 309: 752.
- [70] Li H Y, Wang H F, Guo Y L, Lu G Z, Hu P. Ex-

- change between sub-surface and surface oxygen vacancies on CeO_2 (111): A new surface diffusion mechanism [J]. *Chem. Comm.*, 2011, 47: 6105.
- [71] Atribak I, Bueno-Lopez A, Garcia-Garcia A. Combined removal of diesel soot particulates and NO_x over CeO_2 -ZrO mixed oxides [J]. *J. Catal.*, 2008, 259: 123.
- [72] Fu Q, Weber A, Flytzani-Stephanopoulos M. Nanostructured Au- CeO_2 catalysts for low-temperature water-gas shift [J]. *Catal. Lett.*, 2001, 77: 87.
- [73] Dai Q G, Wang X Y, Lu G Z. Low-temperature catalytic combustion of trichloroethene over cerium oxide and catalyst deactivation [J]. *Appl. Catal. B*, 2008, 81: 192.
- [74] Li Y X, Guo Y H, Xue B. Catalytic combustion of methane over M (Ni, Co, Cu) supported on ceria-magnesia [J]. *Fuel Process Technol.*, 2009, 90: 652.
- [75] Thaicharoensutcharittham S, Meeyoo V, Kitiyanan B, Rangsunvigit P, Rirksomboon T. Catalytic combustion of methane over $\text{NiO/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ catalyst [J]. *Catal. Commun.*, 2009, 10: 673.
- [76] Vayssilov G N, Lykhaev Y, Migani A, Staudt T, Petrova G P, Tsud N, Skála T, Bruix A, Illas F, Prince K C, Matolín V, Neyman K M, Libuda J. Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles [J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10: 310.
- [77] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide [J]. *J. Catal.*, 1989, 115: 301.
- [78] Schuberta M M, Hackenberg S, van Veenb A C, Muhlerb M, Plzakc V, Behm R J. CO oxidation over supported gold catalysts—"Inert" and "Active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction [J]. *J. Catal.*, 2001, 197: 113.
- [79] Carrettin S, Concepción P, Corma A, López Nieto J M, Puentes V F. Nanocrystalline CeO_2 increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 2538.
- [80] Huang X S, Sun H, Wang L C, Liu Y M, Fan K N, Cao Y. Morphology effects of nanoscale ceria on the activity of Au/ CeO_2 catalysts for low-temperature CO oxidation [J]. *Appl. Catal. B*, 2009, 90: 224.
- [81] Lee Y, He G, Akey A J, Si R, Flytzani-Stephanopoulos M, Herman I P. Raman analysis of mode softening in nanoparticle $\text{CeO}_{2.8}$ and Au- $\text{CeO}_{2.8}$ during CO oxidation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 12952.
- [82] Ta N, Liu J Y, Chenna S, Crozier P A, Li Y, Chen A, Shen W J. Stabilized gold nanoparticles on ceria nanorods by strong interfacial anchoring [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 20585.
- [83] Cargnello M, Doan-Nguyen Vicky, Gordon T R, Diaz R E, Stach E A, Gorte R J, Fornasiero P, Murray C B. Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts [J]. *Science*, 2013, 16: 771.
- [84] Bunluesin T, Gorte R J, Graham G W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties [J]. *Appl. Catal. B*, 1998, 15: 107.
- [85] Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts [J]. *Science*, 2003, 301: 935.
- [86] Si R, Flytzani-Stephanopoulos M. Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au- CeO_2 Catalysts for the water-gas shift reaction [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47: 2884.
- [87] Yi N, Si R, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. Active gold species on cerium oxide nanoshapes for methanol steam reforming and the water gas shift reactions [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3: 831.
- [88] Campbell C T. Catalyst-support interactions: Electronic perturbations [J]. *Nat. Chem.*, 2012, 4: 597.
- [89] Goyal P, Sidhartha. Present scenario of air quality in Delhi: a case study of CNG implementation [J]. *Atmos. Environ.*, 2003, 37: 5423.
- [90] Quiceno R, Chejne F, Hill A. Proposal of a methodology for determining the main chemical reactions involved in methane combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16: 536.
- [91] Carstens J N, Su S C, Bell A T. Factors affecting the

- catalytic activity of Pd/ZrO₂ for the combustion of methane [J]. J. Catal. , 1998, 176: 136.
- [92] Centi G. Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions [J]. J. Mol. Catal. A, 2001, 173: 287.
- [93] Mayernick A D, Janik M J. Ab initio thermodynamic evaluation of Pd atom interaction with CeO₂ surfaces [J]. J. Chem. Phys. , 2009, 131: 084701.
- [94] 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]. J. Catal. , 2011, 278: 16.
- [95] Ramírez-López R, Elizalde-Martínez I, Balderas-Tapia L. Complete catalytic oxidation of methane over Pd/CeO₂-Al₂O₃: The influence of different ceria loading [J]. Catal. Today, 2010, 150: 358.
- [96] Colussia S, Trovarelli A, Cristiani C, Lietti L, Groppic G. The influence of ceria and other rare earth promoters on palladium-based methane combustion catalysts [J]. Catal. Today, 2012, 180: 124.
- [97] Kaspar J, Fornasiero P, Graziani M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis [J]. Catal. Today, 1999, 50: 285.

Research Advances on Strong Metal-Support Interactions at Metal-Oxide Interfaces and Their Roles in Regulating Catalytic Properties of Noble Metal-Ceria Supported Catalysts

Zhang Tao, Zhang Yawen* (*Beijing National Laboratory for Molecular Science, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications PKU-HKU Joint Laboratory in Rare Earth Materials and Bioinorganic Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract: Proceeding from the metal-oxide interface, two determinants about metal-oxide interactions——surface charge transfer process and surface mass transport process were analyzed, and a brief introduction of the discovery and development in strong metal-support interaction (SMSI) was presented. Four common SMSI mechanisms——metal-metal bonding, special morphology and structure, surface charge transfer and surface mass transport, were concisely discussed. The last section of the review summarized recent research advances achieved on the roles of strong metal-support interactions in regulating the catalytic functions of noble metal-ceria supported catalysts.

Key words: strong metal-support interaction; charge transfer; mass transport; catalytic mechanism; ceria; nanocatalysis