

# Advance in the Catalysis of Hexaaluminate Compound

Fangfang Zhang, Lei Li, Ke Zhang

College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou  
Email: zhangke81@zzu.edu.cn

Received: Aug. 10<sup>th</sup>, 2013; revised: Aug. 24<sup>th</sup>, 2013; accepted: Aug. 29<sup>th</sup>, 2013

Copyright © 2013 Fangfang Zhang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Abstract:** This paper reviews the structure of hexaaluminate and its application as the catalysis. On the other hand, we also briefly summarize the relative research of hexaaluminate compound and forecast the prospect of the future application of it.

**Keywords:** Hexaaluminate; Catalyst; Crystal Structure

## 六铝酸盐催化剂的研究进展

张芳芳, 李 雷, 张 轲

郑州大学化学分子工程学院, 郑州  
Email: zhangke81@zzu.edu.cn

收稿日期: 2013 年 8 月 10 日; 修回日期: 2013 年 8 月 24 日; 录用日期: 2013 年 8 月 29 日

**摘 要:** 本文从六铝酸盐复合氧化物的晶体结构及作为催化剂的应用方面入手, 综述了相应的研究成果, 并对六铝酸盐复合氧化物未来的应用进行了展望。

**关键词:** 六铝酸盐; 催化剂; 晶体结构

### 1. 引言

自上世纪 70 年代以来, 六铝酸盐复合氧化物的出现, 已经在许多领域得到广泛的应用。如: 可以做超导材料<sup>[1]</sup>, 荧光的晶体基质<sup>[2]</sup>, 激光材料<sup>[3]</sup>, 也可用于核废料处理<sup>[4]</sup>等方面。同时, 由于六铝酸盐制备温度高, 具有良好的高热稳定性, 机械强度大以及较强的抗热冲击能力和抗水能力, 也多用于高温催化燃烧反应的催化材料, 是一种很好的高温热稳定材料, 引起了很多研究者的关注<sup>[5,6]</sup>。本文从六铝酸盐复合氧化物的结构特点、性质、应用研究以及未来可能的研究热点等方面进行了评述。

### 2. 六铝酸盐复合氧化物的研究现状

#### 2.1. 六铝酸盐复合氧化物的结构

六铝酸盐通式可以表示为  $AAI_2O_9$ 。其结构有两种: 磁铅石型(MP Magnetoplumbite)和  $\beta$ - $Al_2O_3$  ( $\beta$ -Alumina)型, 这两种结构都是由互成镜相的尖晶石结构单元(尖晶石块)和镜面交替堆积形成的层状结构。如图 1 所示, 这两种结构的主要区别在于镜面上: MP 结构含有一个  $A^{n+}$ 、一个  $Al^{3+}$ 和三个  $O^{2-}$ ; 而  $\beta$ - $Al_2O_3$  结构只有一个  $A^{n+}$ 、一个  $O^{2-}$ , 结构较为疏松<sup>[7]</sup>。六铝酸盐结构属于哪一种, 取决于 A 位大阳离子的离子半径和价态; 当 A 为碱金属离子和  $Ba^{2+}$ 离子时, 为  $\beta$ - $Al_2O_3$  结构; 当 A 为碱土金属离子或稀土金属离子时, 为磁铅石结构。尖晶石结构单元(尖晶石块)由  $Al^{3+}$ 和  $O^{2-}$ 离子构成, 结构较为紧密。晶格中的  $Al^{3+}$ 可以部分

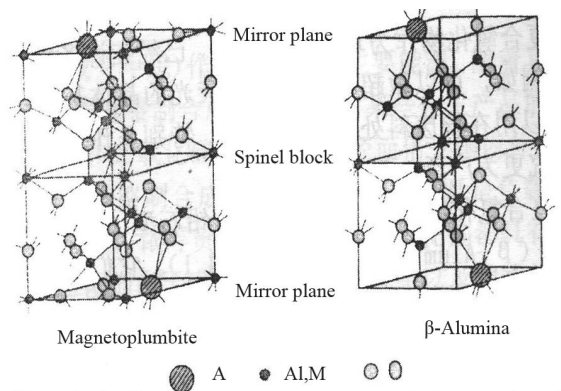


Figure 1. Crystal structure of hexaaluminates  $AMAl_{11}O_{19}$   
图 1.  $AMAl_{11}O_{19}$  六铝酸盐晶体结构

被过渡金属离子(如: Cr、Mn、Fe、Ni、Co 等)同晶取代, 取代后的过渡金属离子能稳定存在于六铝酸盐复合氧化物晶体的晶格中, 形成新的结构相同和不同化学组成的双取代型六铝酸盐复合氧化物<sup>[8-10]</sup>。

## 2.2. 六铝酸盐具有高温热稳定性的原因

六铝酸盐是六方层状结构, 尖晶石单元被层状分布的离子半径较大的阳离子分割。氧离子在尖晶石单元中填充得很紧密, 在镜面层上填充较松散, 使镜面层更有利于氧的扩散, 因而六铝酸盐更容易沿垂直于  $c$  轴的方向生长, 并且  $c$  轴方向的尖晶石单元被镜面分离, 使晶体沿  $c$  轴方向的生长受到抑制。六铝酸盐具有各向异性, 当  $c/a$  较大时晶体不稳定, 因为会增加表面能, 所以六铝酸盐晶体沿  $a$  轴方向的生长同样受到抑制, 这就是六铝酸盐具有高热阻和高比表面积的主要原因<sup>[11,12]</sup>。Machida 等人<sup>[13]</sup>的实验结果表明, 1300℃ 煅烧的六铝酸盐晶粒是片状六边形, 厚度约 20 nm, 是直径的五到十分之一。

## 2.3. 六铝酸盐在催化氧化反应中的作用机理

以甲烷为例, 对于此类催化剂的催化氧化作用机理, 可用图 2 来说明<sup>[11]</sup>, 六铝酸盐是由层状的尖晶石相构成的疏松结构, 在层间的镜面上, 由于大离子如  $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $La^{3+}$  等的支撑作用, 提供了氧扩散的通道。对  $BaMnAl_{11}O_{19-\delta}$  样品采用  $^{18}O$  同位素进行的测定结果也表明,  $^{18}O$  沿  $[110]$  方向的渗透速度远高于沿  $[001]$  方向的速度,  $^{18}O$  的渗透不仅由体相扩散控制, 而且与晶体各个面上的同位素交换能力有关。在六铝酸盐微晶中平行于  $c$  轴的晶体侧面的同位素交换能力较强, 具有较高的供氧能力, 活性也较高。在尖晶石相

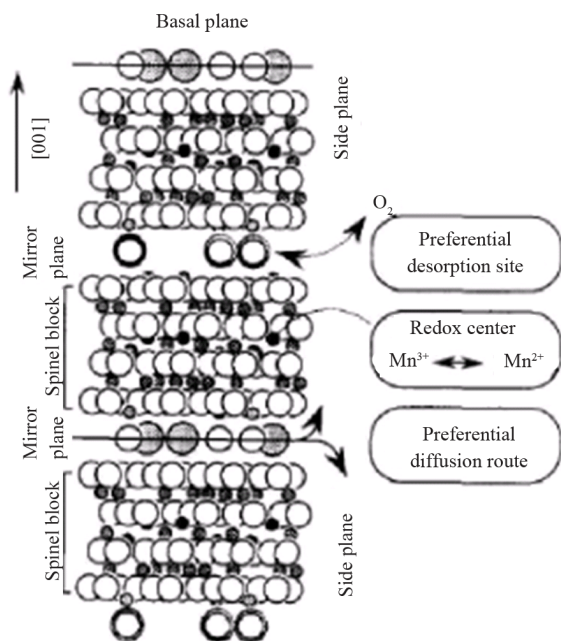


Figure 2. Crystal structure and catalysis mechanism of  $BaMnAl_{11}O_{19}$   
图 2.  $BaMnAl_{11}O_{19}$  六铝酸盐催化剂的结构及催化作用机制

内掺杂部分  $Al^{3+}$  的 Mn 离子通过还原-氧化机制提供活性物种, 来促进甲烷氧化反应的进行<sup>[14,15]</sup>。

## 3. 双取代型六铝酸盐复合氧化物在催化反应中的研究现状

根据以上对热稳定性和催化剂结构的分析可以把六铝酸盐的结构分成两个部分<sup>[16]</sup>: 一是维持高比表面积, 二是提供催化活性。镜面层上的大阳离子如 Ba、Sr、La 起着维持比表面的作用。没有过渡金属掺杂的六铝酸盐对甲烷燃烧几乎是没有活性的, 六铝酸盐晶格中的  $Al^{3+}$  离子被过渡金属离子(M)掺杂后提高了催化活性。人们进行了各种尝试以提高其热稳定性及催化活性, 包括用较大的离子掺杂镜面层上的离子, 用对甲烷氧化有活性的过渡金属离子掺杂  $Al^{3+}$  等。

对于双取代型六铝酸盐复合氧化物( $AMAl_{11}O_{19-\delta}$ ), 不同 A、M 取代的六铝酸盐体系, 其晶相也不同。当 A 为 La, M 为过渡金属时, 能形成纯的六铝酸盐  $LaMAl_{11}O_{19-\delta}$  晶相; 当 A 为碱土金属或稀土金属 Ln, M 为 Ni 时, 也能形成纯六铝酸盐  $ANiAl_{11}O_{19-\delta}$  晶相; 而当 A 为碱土金属, M 为过渡金属时, 产物中不同程度地存在着  $\beta-Al_2O_3$  和尖晶石相<sup>[17]</sup>。Machida<sup>[18]</sup>研究 A、M 位离子改变, 对六铝酸盐  $AMAl_{11}O_{19-\delta}$  (A = La、Pr、Sm、Nd; M = Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu)性能

的影响,发现  $\text{LnMnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  催化剂随着 Ln 系离子半径的增加活性上升。Ln 系离子中  $\text{La}^{3+}$  的半径最大,因此  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  的活性最佳。对于  $\text{LaMAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  和  $\text{BaMAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  这两个系列催化剂, M 位改换不同离子时,以 Mn 和 Cu 离子效果最好。

### 3.1. La 或 Ba 离子 A 位掺杂的双取代型六铝酸盐复合氧化物的研究概况

镜面层上的大阳离子研究的重点是 La 和 Ba。翟彦青<sup>[19]</sup>研究了单独以  $\text{La}^{3+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  作为镜面阳离子,对六铝酸盐的结构、热稳定性和甲烷燃烧催化活性的影响。结果表明(见表 1), La 系列六铝酸盐的比表面积均高于 Ba 系列,这可能是由于  $\text{La}^{3+}$  的离子半径小于  $\text{Ba}^{2+}$ ,容易迁移进入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶格中,可以在较低温度下形成六铝酸盐结构,从而保持相对高的比表面积。Groppi<sup>[20]</sup>的研究也证实,以  $\text{La}^{3+}$  作为镜面离子时可以在更低的温度下形成六铝酸盐结构,能够更有效的抑制烧结。 $\text{La}^{3+}$  作为镜面阳离子,增加了材料热稳定性,同时也增加了其活性表面<sup>[21,22]</sup>。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  构型中的  $\text{Mn}^{2+}$  倾向于分布在尖晶石结构中四面体位,晶体沿 a、b 方向生长的同时,减少了活性位  $\text{Mn}^{2+}$  暴露在表面的几率, c 向生长的抑制并不能削弱 a 向生长对活性位的掩盖作用,而稀土离子的存在限制了晶体沿 a、b 方向的生长,增加了表面燃烧反应活性位的数目,使反应活性有所增加<sup>[23,24]</sup>。对  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  系列催化剂的研究表明,甲烷燃烧活性随 x 变化的趋势与比表面积的变化是相同的,均在  $x = 0.2$  时达到最大<sup>[18]</sup>。

### 3.2. M 位过渡金属掺杂的双取代型六铝酸盐复合氧化物的研究概况

尖晶石块内的 Al 被离子半径与之相近的过渡金属取代可以显著提高催化活性,取代金属的种类不

同,对活性和稳定性有很大的影响。Machida 等<sup>[25]</sup>研究了过渡金属部分取代的  $\text{BaMAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) 的热稳定性和甲烷燃烧活性,结果表明,所有催化剂 1573 K 煅烧以后, Cr 和 Co 取代后表面积维持不变,催化活性升高; Ni 取代后表面积明显降低,催化活性没有变化; Mn 和 Fe 取代后表面积下降,但催化活性明显提高。尤其是 Mn 取代,催化活性可大幅度提高。Duart<sup>[26]</sup>对 Mn 取代六铝酸盐的研究结果表明,甲烷燃烧的活性随 Mn 取代量的增加而提高,但是当第四个 Mn 取代时,由于表面积减小而使甲烷转化率降低。翟彦青<sup>[19]</sup>的研究结果与此相同,在所考察的催化剂系列中以  $\text{LaMn}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19-\delta}$  具有最高的甲烷燃烧活性。过渡金属氧化物做燃烧催化剂时, CuO 被认为是活性较高的<sup>[27]</sup>。Artizzu<sup>[28]</sup>通过 sol-gel 方法制备了  $\text{BaCuAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , XRD 表明形成了单一晶相的六铝酸盐。紫外可见光谱分析表明,  $\text{Cu}^{2+}$  主要存在于六铝酸盐的四面体位上。对于甲烷燃烧,单个 Cu 活性位的活性要比 Mn 活性位高,但是每一个晶胞单元内,取代铝的锰可以有三个,而取代铝的铜仅有 1.3 个,同时铜基催化剂的比表面积要比锰基催化剂的小,所以铜取代的六铝酸盐活性要低于锰取代的六铝酸盐。

### 3.3. A 位双取代型六铝酸盐复合氧化物的研究概况

六铝酸盐晶相结构中, A 位未经掺杂的催化剂具有高的热力学稳定性,但催化活性非常低,掺杂后(例如:  $\text{La}_x\text{B}_{1-x}\text{MAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ),催化活性得到提高。根据这一现象,纪敏<sup>[29]</sup>选择了具有磁铅石结构的  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  作为甲烷二氧化碳重整反应系列催化剂。在  $800^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$  的反应条件下,该系列催化剂的  $\text{CH}_4$  转化率均在 90% 以上,  $\text{CO}_2$  转化率在 92% 以上,其中  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$  经过 30 小时稳定实验表明,该催化剂性能稳定,  $\text{CH}_4$  转化率保持在 92% 左右,  $\text{CO}_2$  转化率保持在 93% 左右,而且该催化剂较负载型 Ni 催化剂稳定性和抗积碳能力大为加强。徐占林<sup>[10]</sup>选择了具有六铝酸盐结构的  $\text{LaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$  和  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  作为甲烷二氧化碳重整反应系列催化剂,分别在  $750^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$  的反应条件下,反应 2 小时,  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  催化剂上,甲烷和二氧化碳转化率分别保持在 90.8% 和 92.9% 以上,而且该系列催化剂具有良好的催化活性、催化稳定性和抗积碳

Table 1. Surface areas of Ba and La hexaaluminates calcined at  $1200^\circ\text{C}$  for 5 h  
表 1.  $1200^\circ\text{C}$  焙烧 5h 后 Ba 和 La 系列六铝酸盐比表面积<sup>[19]</sup>

Sample	S/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Sample	S/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	220	$\text{LaMn}_{0.5}\text{Al}_{11.5}\text{O}_{19}$	30.7
$\text{BaMn}_{0.5}\text{Al}_{11.5}\text{O}_{19}$	15.3	$\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$	28.8
$\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$	20.4	$\text{LaMn}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19}$	21.8
$\text{BaMn}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19}$	18.2	$\text{LaMn}_3\text{Al}_9\text{O}_{19}$	16.8
$\text{BaMn}_3\text{Al}_9\text{O}_{19}$	8.70		

性能；而不同 Ba 调变量六铝酸盐  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  催化剂表面，甲烷和二氧化碳转化率分别保持在 92%~93.6%和 92.8%~95.2%之间，该系列催化剂同样具有较好的高温抗积碳抗烧结能力。反应前后催化剂中活性组分镍的状态、分散度和晶粒度均无明显变化。刘延<sup>[30]</sup>选择了在  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  基础上催化剂，制备了碱金属、碱土金属部分取代的  $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  几个系列催化剂，考察所得催化剂的晶相结构和催化性能，并在此基础上对甲烷二氧化碳重整反应机理做进一步探讨。而我们则在此基础上，在 A 位进行双稀土金属掺杂修饰，制备了一系列  $\text{La}_x\text{Pr}_{1-x}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  六铝酸盐复合氧化物。结果表明，Pr 的掺入没有破坏样品的晶相结构(见图 3)。同时，提高了 Ni 粒子的分散度，促进了 Pr 取代 La 调变的六铝酸盐催化剂还原后表面活性中心  $\text{Ni}^\circ$  的增加，进而提高了催化剂的反应活性<sup>[31]</sup>。

#### 4. 六铝酸盐复合氧化物未来的研究方向

六铝酸盐催化剂兼具高催化活性和高热稳定性的优点，可以通过成型技术制成满足催化燃烧反应的活性整体材料，但是材料组成和结构的特殊性对制备过程提出了较高的要求。另外迄今对于双取代型六铝酸盐复合氧化物中含氧非化学计量  $\delta$  值的变化和其与相应反应的催化性能间的关联研究未见详细报道，所以使其应用范围受到了限制。

一般而言，晶体化物结构在形成中会发生化学计量偏离，这种化学计量偏离是由于晶体内存在着原子

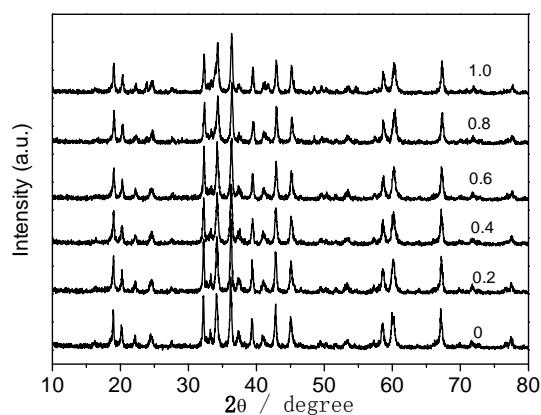


Figure 3. XRD patterns of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) catalysts before reduction

图 3. 还原前  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 催化剂 XRD 谱图

或电子的缺陷<sup>[32]</sup>。热力学上平衡的晶体，由于无序、非化学计量以及存在外来的和内在的异价(aliovalent)元素时常含有缺陷。例如，在许多氧化物体系中，在高温下，都能找到非化学计量相，特别是在那些阳离子有很多种氧化价态的氧化物，诸如过渡金属、稀土和镧系元素氧化物，甚至有时还观察到与化学计量偏离很大的情况，因为也有明显的缺陷。所以，固体中普遍地存在着缺陷，而完整的固体则反而是少见的<sup>[33]</sup>。

这对氧化物的电、磁、光等性质发生影响是不言而喻的。不过更重要的还是因此在固体表面和相、界面上产生与体相不同的化学组成。近年来，正在研究和开发的一系列高技术材料，诸如压敏电阻(varistor)，正温度系数热敏电阻(PTCR Thermistor)、超导材料、光敏传感器件等，就是利用相界面和晶面上由这一效应产生的各种特性。因此，探讨固体表面、相、界面上的非化学计量性以及无序结构有着十分重要的理论和实际意义。

近年来，已经有很多的学者对氧化物的这种固体的缺陷性进行了研究。林晓敏等<sup>[34]</sup>发现掺杂 Eu 的颜色较浅的  $\text{CeO}_2$  基复合氧化物就存在很少的氧缺位；这种现象也被 Dohcevic-Mitrovic 等<sup>[35]</sup>掺杂 Nd 时所发现。吴越等在(类)钙钛石型稀土复合氧化物方面，发现钙钛石( $\text{ABO}_3$ )结构中 A 位三价稀土离子( $\text{La}^{3+}$ )以异价离子( $\text{Sr}^{2+}$ )取代时，都将导致 B 位过渡金属离子形成混合价态和生成氧空位<sup>[36]</sup>。由此形成的氧化-还原体系是决定这类催化剂活性的重要因素。McBride 等<sup>[37]</sup>利用 Raman 光谱研究了系列稀土的掺杂，发现系列低价稀土离子的掺入能提高样品中的氧缺位浓度。罗孟飞则通过 Laman 光谱技术对 Ce 基固溶体所形成的氧缺位进行了系统的研究，开辟了新的分析氧化物固体缺陷的表征方法<sup>[38]</sup>。

因此，利用固体晶格缺陷研究技术，将晶体化合物中含氧非化学计量的研究与六铝酸盐的晶体结构和催化性能相结合，既能够为已有的研究成果提供更多的理论支持外，还能够为拓宽未来实际生产中六铝酸盐复合氧化物的应用奠定坚定地理论基础。

#### 5. 展望

六铝酸盐催化剂兼具高催化活性和高热稳定性的优点，可以通过成型技术制成满足催化燃烧反应的

活性整体材料, 引起人们极大兴趣。随着理论研究的深入、制备技术的成熟和制备成本的降低, 有理由相信, 在不久的将来, 以六铝酸盐为基体的无机功能材料, 必将在人类工业和日常生活中发挥越来越重要的作用。

## 参考文献 (References)

- [1] N. Iyi, S. Takekawa and W. Kimura. Crystal chemistry of hexaaluminates:  $\beta$ -alumina and magnetoplumbite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 1989, 83(1): 8-19.
- [2] 张俊英, 张中太, 唐子龙. 六铝酸盐基荧光粉的发光性能[J]. *材料科学与工艺*, 2002, 10(2): 213-219.
- [3] A. Kahn, A. M. Lejus, M. Madsac, et al. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(11): 6864-6869.
- [4] C. M. Jantzen, P. R. Neugronkar. Solid-state reaction in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ : A system pertinent to radioactive disposal. *Materials Research Bulletin*, 1981, 16(5): 519-524.
- [5] J. Kirchnerova, D. Klvana. Design criteria for high-temperature combustion catalysts. *Catalysis Letters*, 2000, 67(2-4): 175-181.
- [6] D. L. Trimm. Materials selection and design of high temperature catalytic combustion units. *Catalysis Today*, 1995, 26(3-4): 231-238.
- [7] G. Groppi, F. A. Ssandri. The crystal structure of Ba- $\beta$ -alumina materials for high-temperature catalytic combustion. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 114(2): 326-336.
- [8] M. Machida, K. Eguchi and H. Arai. Effect of additives on the surface area of oxide supports for catalytic combustion. *Journal of Catalysis*, 1987, 103(2): 385-393.
- [9] J. G. Park, A. N. Cormack. Crystal/Defect structure and phase stability in Ba hexaaluminates. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 121(2): 278-290.
- [10] 徐占林. 六铝酸盐  $\text{AMAl}_{11}\text{O}_{19}$  催化剂上甲烷二氧化碳重整制合成气反应研究[D]. 吉林大学, 2000.
- [11] M. Machida, A. Sato, T. Kijima, et al. Catalytic properties and surface modification of hexaaluminate microcrystals for combustion catalyst. *Catalysis Today*, 1995, 26(3): 239-245.
- [12] B. W. L. Jane, R. M. Nelson, James, et al. Catalytic oxidation of methane over hexaaluminates and hexaaluminate-supported Pd catalyst. *Catalysis Today*, 1999, 47(1-4): 103-113.
- [13] M. Machida, K. Eguchi and H. Arai. Effect of additives on the surface area of oxide supports for catalytic combustion. *Journal of Catalysis*, 1987, 103(2): 385-393.
- [14] 王军威, 田志坚, 徐金光等. 甲烷高温燃烧催化剂研究进展[J]. *化学进展*, 2003, 15(3): 242-248.
- [15] G. Groppi, M. Bellotto, C. Cristiani, et al. Preparation and characterization of hexaaluminate based materials for catalytic combustion. *Applied Catalysis A*, 1993, 104(2): 101-108.
- [16] H. Sadamori. Application concepts and evaluation of small-scale catalytic combustors for natural gas. *Catalysis Today*, 1999, 47(1-4): 325-338.
- [17] 徐占林, 崔运城, 李青仁等.  $\text{ABAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  的制备和对  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  制合成气反应的催化性能[J]. *松辽学刊*, 2000, 1: 14-16.
- [18] M. Machida, K. Eouchi and H. Arai. Effect of structural modification on the catalytic property of Mn-substituted hexaaluminates. *Journal of Catalysis*, 1990, 123(2): 477-485.
- [19] 翟彦青, 孟明, 李永丹等. La、Ba 离子对高温燃烧催化剂六铝酸盐结构和性质的影响[J]. *应用化学*, 2005, 22(3): 320-325.
- [20] G. Groppi, C. Cristiani and P. Fozzatti. Preparation, characterization and catalytic activity of pure and substituted La-hexaaluminate systems for high temperature catalytic combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 35(2): 137-148.
- [21] 陈笃慧, 毛双通, 杨乐夫等.  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{La}^{3+}$  对提高六铝酸盐热稳定性燃烧活性的作用[J]. *天然气化工*, 1996, 21(4): 24-27.
- [22] S. R. Jansen, J. W. de Haan, L. J. M. Vande, et al. Incorporation of nitrogen in alkaline-earth hexaaluminates with a  $\beta$ -aluminate or a magnetoplumbite-type structure. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(7): 1516-1523.
- [23] R. Gadow, M. Lischka. Lanthanum hexaaluminate-novel thermal barrier coatings for gas turbine applications-materials and process development. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 151-152: 392-399.
- [24] G. Groppi, M. Bellotto, C. Cristiani, et al. Thermal evolution crystal structure and cation valence of Mn in substituted Ba- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared via coprecipitation in aqueous medium. *Journal of materials science*, 1999, 34(11): 2609-2620.
- [25] M. Machida, K. Eguchi and H. Arai. Catalytic properties of  $\text{BaMA}_{11}\text{O}_{19}$  (M=Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) for high-temperature catalytic combustion. *Journal of Catalysis*, 1989, 120(2): 377-386.
- [26] P. A. Duart, Y. Brullé, F. Gaillard, et al. Catalytic combustion of methane over copper- and manganese-substituted barium hexaaluminates. *Catalysis Today*, 1999, 54(1): 181-190.
- [27] 谭亚军, 蒋展鹏, 祝万鹏等. 用于有机污染物湿式氧化的铜系催化剂活性研究[J]. *化工环保*, 2000, 20(3): 6-10.
- [28] P. Artizzu, N. Guilhaume, E. Garbowski, et al. Catalytic combustion of methane on copper-substituted barium hexaaluminates. *Catalysis Letters* 1998, 51(1-2): 69-75.
- [29] 纪敏, 毕颖丽, 甄开吉, 吴越. 甲烷与二氧化碳重整制合成气反应的研究[J]. *分子催化*, 1998, 12(3): 199-206.
- [30] 刘延, 周广栋, 王君霞等.  $\text{Ni/AA112O19}$  (A = Ca, Sr, Ba, La) 催化  $\text{CO}_2$  重整甲烷制合成气[J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2001, 22(2): 150-151.
- [31] K. Zhang, G. Zhou, J. Li and T. Cheng. The electronic effects of Pr on  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  for  $\text{CO}_2$  reforming of methane. *Catalysis Communications*, 2009, 10: 1816-1820.
- [32] 吴越. 氧化物的非化学计量性和催化作用[J]. *科学通报*, 1992, 2: 97-106.
- [33] 吴越. 催化化学[M]. 科学出版社, 1998: 705.
- [34] 林晓敏, 宋文福, 李莉萍等.  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0.05 \sim 0.50$ ) 固溶体的溶胶-凝胶法合成与性质研究[J]. *化学学报*, 2004, 62(10): 951-955.
- [35] Z. D. Dohcevic-Mitrovic, M. J. Scepanovic, Z. V. Grujic-Brojcin, et al. The size and strain effects on the Raman spectra of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) nanopowders. *Solid State Communications*, 2006, 137(7): 387-390.
- [36] T. X. Cheng, X. G. Yang and Y. Wu. Synthesis, characterization and catalytic behaviour of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4+\delta}$  ( $x = 0 - 2$ ) in complete oxidation, *Science in China*, 1995, 38(9): 1025-1037.
- [37] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, et al. Raman and x-ray studies of  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-\gamma}$ , where RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76(4): 2435-2441.
- [38] 李岚, 郭明, 普志英, 鲁继青, 罗孟飞. 吸光度对  $\text{Ce}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  固溶体氧缺位浓度观测值的影响[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(5): 840-844.