



## 第十九届全国稀土催化学术会议

The 19<sup>th</sup> National Conference on Rare Earth Catalysis of China

# 论文集

2013年7月16-18日

甘肃 兰州

**主办单位：**中国稀土学会催化专业委员会

**承办单位：**中国科学院兰州化学物理研究所

# 前 言

第十九届全国稀土催化学术会议于2013年7月16日到18日在兰州召开，本次会议将充分展示和交流近年来我国稀土催化技术及催化材料领域取得的最新成果和新进展，包括“新型稀土催化材料的制备与表征”、“稀土催化反应机理研究”、“稀土催化与环境保护”、“稀土催化与石油精细化工”、“稀土催化与新能源”等，深入探讨稀土催化所面临的机遇和挑战及未来发展方向，内容涉及能源、材料、环保等高新技术领域相关的基础和应用研究，致力于促进学术界与产业界的沟通，推动我国稀土催化以及相关领域科学和技术的发展。

受中国稀土学会催化委员会委托，第十九届全国稀土催化学术会议由中国科学院兰州化学物理研究所承办。大会组委会还邀请到4位国内催化领域中的知名学者作大会邀请报告。会议期间还安排了Keynote报告和口头报告(Oral)。此外，墙报展示(Poster Section)也是本次会议的重要组成部分。

本次会议得到了中国稀土学会稀土催化专业委员会的指导和支持、各方同仁的热情关心和支持，在此向他们表示衷心感谢，也向各位代表、论文作者以及其他参与和支持本届会议的单位和个人表示衷心的感谢！

夏天的兰州凉爽宜人，我们期待与您相聚在兰州，共同交流稀土催化在各领域的发展。

中国稀土学会稀土催化专业委员会  
第十九届全国稀土催化学术会议组织委员会

2013年7月

# 第十九届全国稀土催化学术会议

**主办单位：**中国稀土学会催化专业委员会

**承办单位：**中国科学院兰州化学物理研究所

**支持单位：**

华东理工大学

无锡威孚力达催化净化器公司

中国科学院生态环境中心

昆明贵研催化有限公司

中国石油大学

桂林巴斯夫公司

北京化工大学

北京英泰世纪环境科技有限公司

浙江大学

北京创导奥福精细陶瓷有限公司

四川大学

美国康塔仪器公司

天津大学

北京精微高博科技有限公司

南京大学

天津中环实验电炉有限公司

南昌大学

路易企业有限公司

济南大学

阿美特克有限公司

山西大学

华南理工大学

中国科学院化学研究所

中国科学院长春应用化学研究所

中国科学院大连化学物理研究所

# 大会组织机构

## 学术委员会

主席：卢冠忠

委员：

卢冠忠 陈耀强 郝郑平 沈美庆 田辉平 王家明 赵云昆  
鲍晓峰 邓水平 王树东 杨向光 赵 震 周仁贤 何 洪  
陈鸿巍 丑凌军 崔梅生 达建文 董 林 胡瑞生 季生福  
姜亚昌 李 军 李 梅 李全新 林漫群 刘 茜 刘忠文  
毛东森 宁 平 潘吉庆 潘陆陆 上官文峰 王公应 王庆伟  
王 翔 王新平 肖 彦 许延辉 颜伏武 叶代启 俞小源  
张 强 张昭良 郭 耘 吴晓东

## 组织委员会

主席：丑凌军

委员：张兵，牛建中，宋焕玲，李鑫恒，杨建，赵军，张龙珠，  
赵华华，吴妹，苗智超，候风君，向贤梅，许海梅

秘书：牛建中，杨建，宋焕玲，赵军

# 目 录

## 大会报告

- PL-01 稀土材料在重油催化裂化催化剂开发中的应用.....2  
庞新梅 中国石油天然气股份有限公司
- PL-02 含稀土大孔基催化剂的设计、制备与柴油车尾气排放 PM2.5 氧化消除反应的催化性能.....3  
赵 震 中国石油大学
- PL-03 纳米孔材料上污染物吸脱附与反应过程的研究.....5  
郝郑平 中国科学院生态环境中心
- PL-04 介孔纳米结构调控催化反应研究.....6  
宋卫国 中国科学院化学所

## 口头报告

- KA-01 稀土复合氧化物催化碳烟燃烧活性氧的定性定量与活性评价体系.....8  
张昭良 济南大学
- OA-01 氧化碳烟的  $MnO_{x(0.4)}-CeO_2$  催化剂表面活性物种研究..... 11  
林俊敏 华南理工大学
- OA-02 The Study of Lean NO<sub>x</sub> Traps behavior of two different CeO<sub>2</sub> oxides mixed with Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at low temperature (100 - 300 °C).....19  
吕良方 天津大学
- OA-03 污染物小分子与二氧化铈表面作用的 DFT+U 研究.....30  
张洁 华东理工大学
- OA-04 3DOM ZrO<sub>2</sub> 负载 Au@CeO<sub>2</sub> 核壳纳米颗粒催化剂的设计、制备以及催化柴油炭烟燃烧性能.....33  
韦岳长 中国石油大学
- OA-05 铜铈催化剂中氧化铜物种存在状态对 NO 还原活性的影响.....36

曹原 南京大学	
OA-06 用于氯乙烯催化氧化反应的铈钴复合氧化物·····	39
王超 华东理工大学	
OA-07 含不同稀土 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石负载 Ni 用于天然气水蒸气重整制氢·····	42
刘文明 南昌大学	
OA-08 $\text{Ce}_y\text{V}_{1-y}\text{O}_x$ 对二氯甲烷的催化氧化性能 ·····	44
张丽雷 中科院成都有机化学研究所	
OA-09 二氧化铈催化 $\text{CH}_4$ 氧化的 DFT+U 研究 ·····	47
尹莉莉 华东理工大学	
OA-10 La-Ni <sub>2p</sub> /SBA-15/堇青石整体式催化剂及其加氢脱硫性能·····	50
刘想 北京化工大学	
OA-11 稀土对钒氧化物在催化裂化降硫催化剂中应用的影响·····	57
王鹏 北京石油化工科学研究院	
OA-12 $\text{LaMO}_3$ (M=Mn,Fe,Co,Ni)钙钛矿催化剂的制备与煤层气脱氧反应性能·····	65
赵振阳 华东理工大学	
OA-13 $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ 多孔球形颗粒：雾化反应法制备及其载 Pt 三效催化剂性能研究 ·····	67
张辉 北京交通大学	
OA-14 稀土金属 La 改性的 TS-1 催化丁二烯环氧化·····	72
吴妹 中科院兰州化学物理研究所	
KB-01 甲烷氧化菌素介导纳米金合成·····	75
辛嘉英 哈尔滨商业大学	
OB-01 Synthesis of Pd@CeO <sub>2</sub> -doped ZrO <sub>2</sub> core/shell nanostructure catalyst with high CO oxidation activity and a profound investigation of the mechanism·····	80
汪淼 天津大学	
OB-02 Ir/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 催化剂用于低温 CO 催化氧化的研究·····	87
张艳慧 华东理工大学	
OB-03 助剂对 Pd/凹凸棒催化剂低温催化氧化 CO 活性的影响·····	90
唐志诚 中科院兰州化学物理研究所	
OB-04 铜铈固溶体中铜物种随温度变化的迁移及其催化氧化 CO 的性能研究·····	97

汤常金 南京大学	
OB-05 Synthesis of nanorod perovskite catalysts and their catalytic performances for CO oxidation	102
刘坚 中国石油大学	
OB-06 介孔铈锆固溶体负载 Ni 基催化剂用于甲烷二氧化碳重整反应	110
赵华华 中科院兰州化学物理研究所	
OB-07 稀土促进催化甲醇羰基化一步合成醋酸甲酯	116
肖文 重庆大学	
OB-08 Sm 掺杂 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合氧化物的催化性能	123
韩红 南昌大学	
OB-09 贵金属掺杂稀土钙钛矿催化剂的制备及热稳定性研究	126
张桂臻 北京工业大学	
OB-10 氧空位对于氢在稀土二氧化铈表面反应及迁移影响的密度泛函理论研究	129
吴新平 华东理工大学	
OB-11 Study on Acid Properties of Rare-earth Exchanged Y Zeolites	132
于善青 石油化工科学研究院	
OB-12 一种具有等级孔结构的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备方法	136
李明阳 清华大学深圳研究生院	
OB-13 多孔 $\text{LaMnO}_3$ 和 $\text{LaCoO}_3$ 的制备、表征和催化性能研究	143
刘雨溪 北京工业大学	
OB-14 氢氧化镧纳米棒的水热合成与热转换研究	146
候风君 中科院兰州化学物理研究所	

## 墙报

P-01 $\text{Ag-Co}_x\text{Ce}_{1-x}$ 同时催化去除碳烟及 $\text{NO}_x$ 的研究	151
邹谷初 上海交通大学	
P-02 稀土钆对锰基催化剂上 $\text{NO}_x$ 低温 $\text{NH}_3$ -SCR 性能的影响	155
孟冬梅 华东理工大学	
P-03 CO 预处理对 $\text{CuO/CeO}_2$ 催化 CO 还原 NO 反应的影响	158
顾贤睿 南京大学	

P-04	3DOM Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 担载氧化铈催化剂的制备及催化柴油炭烟·····	165
	靳保芳 中国石油大学	
P-05	K-MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> 催化剂催化氧化碳烟颗粒物的研究 ·····	168
	商周 华东理工大学	
P-06	CuO/Ce <sub>0.67</sub> Ti <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub> 催化剂的制备及其催化消除 NO 性能研究·····	171
	姚小江 南京大学	
P-07	稀土金属 La、Ce 修饰的介孔铬铝氧化物催化剂的异丁烷脱氢反应·····	175
	赵华华 中科院兰州化学物理研究所	
P-08	Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂的还原性能·····	178
	李海涛 山西大学	
P-09	Ce-Zr-Al 稀土储氧材料在 TWC 中的老化研究·····	183
	郭子峰 中海油天津化工研究设计院	
P-10	固相浸渍法制备铜铈催化剂及其对 CO 氧化性能的影响·····	189
	邹伟欣 南京大学	
P-11	Ba <sup>2+</sup> 掺杂 Cd <sub>0.1</sub> Zn <sub>0.9-x</sub> S 固溶体的制备及可见光光催化分解水产氢性能·····	191
	连菊红 西北师范大学	
P-12	一步法合成有序介孔磷酸锆固体酸催化剂·····	193
	苗智超 中科院兰州化学物理研究所	

# 大会报告

PL-01

## 稀土材料在重油催化裂化催化剂开发中的应用

庞新梅

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100195)

**摘要:** 稀土是生产炼油催化剂的重要原料, 稀土分子筛是炼油催化剂重要的活性组分。本文介绍了稀土改性 Y 型分子筛的功能及其在重油催化裂化催化剂开发中的应用, 并介绍了降低汽油硫含量的重油 FCC 催化剂、FCC 烟气脱硫助剂等的工业应用效果。

**个人简介:** 庞新梅: 女, 1965 年 3 月生, 高级工程师, 1989 年获中科院理学硕士学位, 2003 年获中科院理学博士学位。1989 年 7 月毕业于中科院兰州化学物理研究所, 毕业后就职于兰州石化公司石油化工研究院, 历任石油炼制研究所主任工程师、副所长、所长等职务, 一直从事炼油催化剂研发, 实现工业化 FCC 催化剂产品 10 多个, 先后获省部级成果奖 9 项, 在国内外公开刊物发表论文 60 余篇, 申请专利 59 件, 其中授权 32 件。现任中石油石油化工研究院催化材料研究室副主任。

PL-02

## 含稀土大孔基催化剂的设计、制备与柴油车尾气排放 PM2.5 氧化消除反应的催化性能\*

赵震\*\*, 刘坚, 韦岳长, 段爱军, 姜桂元

(中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

**关键词:** 稀土, 大孔基催化剂, 设计, 制备, PM2.5 氧化消除, 催化性能

柴油车尾气排放的炭烟颗粒物 (PM) 是城市大气污染物 PM2.5 的主要来源之一, 能够导致呼吸系统疾病, 严重危害人类的身体健康<sup>[1]</sup>, 因此必须加以治理。利用过滤器与氧化催化剂相结合连续过滤再生技术 (CRT) 是最经济和最有效的柴油机后处理技术, 该技术的关键, 是开发高活性的催化剂在柴油车尾气的较低温度下将炭烟氧化消除。炭烟颗粒物催化氧化反应是典型的固 (炭烟颗粒) —固 (催化剂) —气 (O<sub>2</sub>) 多相复杂的催化反应, 高活性炭烟氧化催化剂不仅应具有强氧化还原性能 (活化氧能力) 这一本征特性, 而且还应具有与固体炭烟颗粒间良好的固—固接触能力这一外在条件。由于柴油炭烟颗粒尺寸一般都大于 25nm, 而普通催化材料的孔道尺寸一般都小于 10nm, 在文献[2-5]和本组前期工作关于利用 NO<sub>2</sub> 的强氧化性 (作为气体催化剂) [6-9]、利用纳米粒子的表面自由能高、活动性好的特点, 设计纳米及其复合催化剂[8-14]和低共熔点催化剂[15-17]等催化剂的工作基础上, 进一步开展了大孔基催化剂的设计、制备研究工作 [18-30], 主要包括: 无序大孔氧化物催化剂 [18], 三维有序大孔 (three-dimensionally ordered macroporous, 3DOM) 氧化物催化剂 [19-23], 三维有序大孔氧化物担载贵金属催化剂 [23-26], 和三维有序大孔基核壳结构催化剂 [28-30]。大孔氧化物载体或催化剂组份能大大提高 PM 与催化剂的接触效率; 纳米 (贵) 金属颗粒可以大大提高催化剂对氧分子的低温活化能力, 进而大大降低 PM 的起燃温度, 提高催化剂的低温燃烧活性; 核壳结构催化剂不仅可以增大氧化物与金属或金属与金属之间的相互作用, 进而进一步提高催化剂的本征活性, 而且还能够防止贵金属纳米颗粒的团聚造成的催化剂失活, 因而, 大大地提高了催化剂的稳定性。

\* 国家自然科学基金 (NO. (21177160, 20833011, 20803093, 20473053)), 国家科技部 863 计划 (2009AA06Z313), 中国石油大学 (北京) 前瞻导向项目 (QZDX-2011-02) 资助项目。

\*\* 通讯联系人 (Tel: 010-89731586, Email : zhenzhao@cup.edu.cn)

## 参 考 文 献

- [1] H. Puxbaum, B. Gomiscek, M. Kalina, et al., *Atmospheric Environ.*, 2004, 38: 3949-3958.
- [2] Y. Yamada, T. Homma, A. Tomita and Y. Tamai, *Carbon* 22:135(1984).
- [3] J. van Doorn, J. Varloud, P. Meriaudeau, V. Perrichon, M. Chevrier, and C. Gauthier, *Appl. Catal. B*, 1:117 (1992).
- [4] P. Ciambelli, V. Palma and S. Vaccaro, *Catal. Today*, 17:71(1993)
- [5] J. Oi Uchisawa, A. Obuchi, Z. Zhao, S. Kushiyama, *Appl. Catal. B*, 18 : L183 (1998).
- [6] J. Liu, Z. Zhao, Q. Wang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, *J. Phys. Chem. C* 112: 5930(2008).
- [7] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, W. Lin, I. Wachs, *Catal. Lett.* 120: 148(2008).
- [8] J. Liu, Z. Zhao, Q. Wang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, Q. Yang, *Appl. Catal. B* 84: 185(2008).
- [9] J. Liu, Z. Zhao, J F Xu, C M Xu, A J Duan, G Y Jiang, H He, *Chem. Commun.*, 47:11119 (2011)。
- [10] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, *Appl. Catal. B* 78: 61(2008).
- [11] J. Liu, Z. Zhao, J. Lan, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, *J. Phys. Chem. C* 113: 17114(2009).
- [12] H. Wang, Z. Zhao, C. Xu, J. Liu, *Catal. Lett.* 102: 251 (2005)
- [13] H. Wang, Z. Zhao, P. Liang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, J. Xu, J. Liu, *Catal. Lett.* 124: 91(2008).
- [14] H. Wang, Z. Zhao, Jian Liu, Zhen Zhao, Yuechang Wei, Chunming Xu, *Catalysis Today*, 184 : 288(2012).
- [15] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Zhu, X. Wang, *Appl. Catal. B* 61: 36 (2005).
- [16] Z. Zhao, J. Liu, C. Xu, T. Kobayashi, I. E. Wachs, *Topics in Catalysis* , 38: 309 (2006)
- [17] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Zhu, X. Wang, *Catal. Today* 118: 315(2006).
- [18] G. Zhang, Z. Zhao, J. Liu, J. Xu, A. Duan, G. Jiang, *J. Rare Earths* 27: 955 (2009).
- [19] G. Zhang, Z. Zhao, J. Liu, G. Jiang, A. Duan, J. Zheng, S. Chen, R. X. Zhou, *Chem. Commun.*, 46: 457(2010).
- [20] G. Zhang, Z. Zhao, J. F. Xu, J X Zheng, J Liu, *Appl. Catal. B*, 107:302 (2011).
- [21] J. F. Xu, J. Liu, Z. Zhao, C M Xu, J X Zheng, A J Duan, G Y Jiang, *J. Catal.*, 282:1 (2011).
- [22] J. F. Xu, J. Liu, Z. Zhao, J. X. Zheng, G. Z. Zhang, A. J. Duan, G. Y. Jiang, *Catal. Today*, 153: 136(2010).
- [23] J. Zheng, J. Liu, Z. Zhao, J. Xu, A. Duan, G. Jiang, *Catal. Today*, 191: 146(2012).
- [24] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 2326-2329.
- [25] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 2959-2970.
- [26] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, et al., *J. Catal.*, 2012, 287: 13-29.
- [27] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, et al. *Appl. Catal. A* 2013, 453, 250-261.
- [28] Y. Wei, Z. Zhao, J. Liu, et al., *Small*, In press.
- [29] Y. Wei, Z. Zhao, T. Li, et al., *Appl. Catal. B* In press. DOI:10.1016/j.apcatb.2013.03.019.
- [30] Y. Wei, Z. Zhao, X. Yu, et al., *Catal. Sci. Technol.*, In press. DOI: 10.1039/C3CY00248A.

PL-03

## 纳米孔材料上污染物吸脱附与反应过程的研究

郝郑平

(中国科学院生态环境中心, 北京 100085)

### 个人简介:

中国科学院生态环境研究中心研究员、博士生导师、环境纳米材料与技术研究室主任, 中心学术委员会委员。国家杰出青年基金获得者、入选新世纪千百万人才工程国家级、中科院青联常委。

中国环保产业协会理事、化学会催化专业委员会、环境化学委员会委员、《Catalysis Communication》、《J. Hazardous Materials》、《J. Rare. Earth》、《Intern. J. Chem. Eng》、《环境科学》编委。主要从事有关催化科学、纳米孔材料、环境工程、污染减排、环境政策方面的研究和开发的工作。发表 SCI 论文 160 多篇, SCI 引用 2000 多次, 申请与授权发明专利 30 件, 部分推广应用。培养博士 20 名, 硕士 5 名, 有 1 名获得全国优秀博士学位奖、1 名获得中科院院长特别奖、2 名获得中科院优秀博士学位奖。

2007 年获得国家杰出青年科学基金, 2009 年入选“新世纪百千万人才工程”国家级, 2009 年获得全国优秀博士学位论文导师奖, 2010 年卢嘉锡优秀导师奖和 UniSA Distinguished Researcher Award。十多年来组织召开多个全国、亚太地区的学术与技术研讨会, 为政府、行业与国际组织做不少的咨询与服务。

PL-04

## 介孔纳米结构调控催化反应研究

宋卫国

(中科院北京化学研究所, 北京 100190)

### 个人简介:

中国科学院化学研究所研究员, 博士生导师。1969年11月出生于江西奉新; 1992年7月北京大学化学专业本科毕业; 1992年至1996年在北京石油化工科学研究院从事工业催化研究工作; 2001年获得 University of Southern California (USC) 理学博士学位。2001年至2005年分别在 USC 和 University of Iowa 从事博士后研究工作。2005年7月入选中国科学院“百人计划”, 加入化学所分子纳米结构与纳米技术重点实验室, 2006年获得百人计划择优支持, 2007年获得国家杰出青年科学基金资助。2008年起担任科技部纳米重大研究计划项目首席科学家。

近年研究方向主要是功能纳米材料与多孔材料的合成表征及其应用。研究纳米结构材料的可控构筑以得到具有理想形貌和丰富表界面官能团的材料, 用于催化和吸附等方面的应用。目前已在 Journal of the American Chemical Society, Angewandte Chemie, Advanced Materials, Accounts of Chemical Research, PNAS 等国际期刊上发表文章 100 余篇。

# 口头报告

KA-01

## 稀土复合氧化物催化碳烟燃烧活性氧的定性

## 定量与活性评价体系\*

常伟, 陈慧, 王晓, 辛颖, 李倩, 张昭良\*\*

(济南大学化学化工学院, 济南 250022)

**关键词:** 碳烟燃烧; 活性氧; 转换频率; 原位红外; 原位拉曼

2013年1、2月份,我国1/4的国土面积,6亿人,17个省份,多次遭受严重的雾霾侵袭,而雾霾的形成与柴油车排放的PM<sub>2.5</sub>(Soot)密切相关。当前,主要采用催化燃烧技术控制Soot的排放,但是尚未得到有效的根治,主要存在以下亟待解决的问题: Soot催化燃烧反应为气(NO<sub>x</sub>+O<sub>2</sub>)-固(Soot)-固(催化剂)反应,导致与催化剂的接触松散、不能有效发挥催化剂的作用,而且由于Soot不透光,催化反应中间物种、活性氧和反应机理研究困难,不能指导高活性催化剂的开发。

稀土金属复合氧化物,如CeO<sub>2</sub>基复合氧化物和钙钛矿复合氧化物,在汽油车三效催化剂中得到广泛应用。该类催化剂的活性中心为活性氧物种,一般可分为两类:一类是与金属键合的氧,如M=O、M-O-M(M为金属),被称为晶格氧;另一类是氧离子自由基,如O<sub>2</sub><sup>-</sup>和O<sup>•</sup>等,被称为表面氧。对活性氧的深入认识可以推测碳烟燃烧的反应机理,并为催化剂的设计提供理论依据。

我们课题组的一个重要方向是不同金属复合氧化物催化体系的机理和新型催化剂的研究。已采用离线红外、原位红外以及原位拉曼等技术对活性氧物种进行定性分析,发展了厌氧滴定法用于活性氧的定量,由此得到碳烟催化燃烧的转换频率(TOF)并作为内在活性评价的指标。目前已对K负载的CeO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>、Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub><sup>[3]</sup>、Ce<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub><sup>[4]</sup>和LaMnO<sub>3</sub><sup>[5,6]</sup>等催化体系进行了细致的工作。

在研究K负载的氧化物催化碳烟燃烧过程中,我们利用离线红外<sup>[1]</sup>和原位红外<sup>[7]</sup>技术均发现了活性氧从K位上溢流到碳烟表面形成的“烯酮”物种,进而提出了氧溢流机理。但这仅是基于中间产物的一个推测,并没有发现活性氧存在的直接证据。幸运的是,我们在研究LaMnO<sub>3</sub>催化碳烟燃烧反应时,采用原位Raman技术直接观察到了不同活性氧物种<sup>[5]</sup>,它们是O<sub>2</sub><sup>2-</sup>(795和913cm<sup>-1</sup>),O<sub>2</sub><sup>-</sup>(1070cm<sup>-1</sup>)和

\*国家自然科学基金(批准号21077043和21107030)资助项目

\*\*张昭良. Tel: (0531)89736032; Fax: (0531)89736032; E-mail: chm\_zhangzl@ujn.edu.cn.

$O_2^m$  ( $1400\text{cm}^{-1}$ )。这些活性氧在无氧状态下来源于催化剂体相的晶格氧，在氧化气氛中来源于吸附在催化剂表面的气相氧，气相氧可以依次接受电子而被活化： $O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow O_2^{2-}$  [8]。

为了对这些活性氧进行定量分析，我们发展了以碳烟为探针分子的厌氧滴定法：在动力学温度区间，催化剂与碳烟紧密接触的样品在  $O_2$  气氛下反应一段时间使得碳烟的转化率恒定，随后将  $O_2$  快速切换为惰性气体 He，这时与碳烟反应生成  $CO_2$  的氧就是来自催化剂上的活性氧，通过检测  $CO_2$  的生成量并经过相应的计算，最终可实现对催化剂中活性氧的定量分析（图 1）。利用该技术，我们测得  $LaMnO_3$  催化剂的活性氧量为  $3.7 \times 10^{-5} \text{molg}^{-1}$  [5]，Xu 等 [9] 用同样方法测得  $La_{1-x}K_xCoO_3$  ( $x = 0-0.3$ ) 的活性氧量在  $4.14-4.99 \times 10^{-5} \text{molg}^{-1}$  之间，两者的结果非常接近。对  $Fe^{[3]}$  和  $Cr^{[4]}$  掺杂的  $CeO_2$ ，活性氧量分别为  $3.45-5.72 \times 10^{-5} \text{molg}^{-1}$ ，和  $3.47-6.8 \times 10^{-5} \text{molg}^{-1}$ ，均高于  $CeO_2$  的活性氧量 ( $2.55 \times 10^{-5} \text{molg}^{-1}$ )。

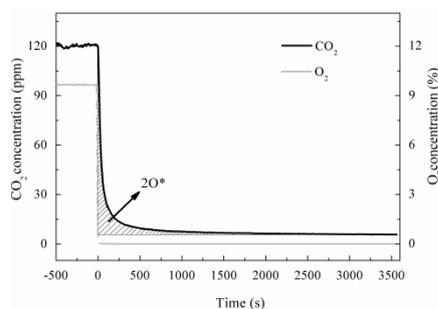


图 1 厌氧滴定过程中  $CO_2$  的浓度变化

基于等温反应的碳烟燃烧速率和活性位密度，我们得到更能真实地表征催化剂内在活性的 TOF 并将其作为活性评价的重要指标，以此取代评价催化剂活性的传统判据——特征温度。 $Ce_{1-x}Fe_xO_2$  [3] 催化剂中，基于特征温度  $T_{10}$ ，我们得到的活性顺序为  $Ce_{0.8}Fe_{0.2}O_2 > Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2 > Ce_{0.9}Fe_{0.1}O_2$ ，若以 TOF 作为评判标准，则  $Ce_{0.8}Fe_{0.2}O_2 \approx Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2 \approx Ce_{0.9}Fe_{0.1}O_2$ 。这一结论可以解释文献中对最优催化剂认识的不统一。以 TOF 为评价指标，我们可以得出 Fe 掺杂对  $CeO_2$  催化碳烟燃烧性能的促进作用比 Cr 的掺杂要大得多 [4]，而这两者活性的差距通过特征温度是不能体现出来的。 $LaMnO_3$  在  $280^\circ\text{C}$  的 TOF 值为  $2.24 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ，接近于  $La_{1-x}K_xCoO_3$  ( $x = 0-0.3$ ) [9]  $320^\circ\text{C}$  时的  $2.06-2.17 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ，说明前者的内在活性要高于后者。上述几个例子充分证实了 TOF 这个反映催化剂内在活性的评价指标对含晶格氧的氧化还原型催化剂有一定的普遍适用性。

## 参 考 文 献

- [1] Z. L. Zhang, Y. X. Zhang, Z. P. Wang, X. Y. Gao, *J. Catal.*, 2010, **271**(1): 12
- [2] Y. Xin, X. Yang, P. Jiang, Z. L. Zhang, Z. P. Wang, Y. X. Zhang, *ChemCatChem*, 2011, **3**(11): 1772
- [3] Z. L. Zhang, D. Han, S. J. Wei, Y. X. Zhang, *J. Catal.*, 2010, **276**(1): 16
- [4] X. Li, S. J. Wei, Z. L. Zhang, Y. X. Zhang, Z. P. Wang, Q. Y. Su, X. Y. Gao, *Catal. Today*, 2011, **175**(1): 112
- [5] X. Wang, Y. X. Zhang, Q. Li, Z. P. Wang, Z. L. Zhang, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**(9): 1822
- [6] X. Guo, M. Meng, F.F. Dai, Q. Li, Z. L. Zhang, Z. Jiang, S. Zhang, Y. Y. Huang, *Appl. Catal. B*, 2013, **142-143**: 278

- [7] Z. L. Zhang, Y. X. Zhang, Q. Y. Su, Z. P. Wang, Q. Li, X. Y. Gao, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**(21): 8254
- [8] T. Wei, Y. H. Huang, R. Zeng, L. X. Yuan, X. L. Hu, W. X. Zhang, L. Jiang, J. Y. Yang, Z. L. Zhang, *Sci. Rep.*, 2013, **3**: 1125
- [9] J. F. Xu, J. Liu, Z. Zhao, C. M. Xu, J. X. Zheng, A. J. Duan, G. Y. Jiang, *J. Catal.*, 2011, **282**(1): 1

OA-01

氧化碳烟的  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$  催化剂表面活性物种研究\*林俊敏<sup>a</sup>, 付名利<sup>ab</sup>, 朱文波<sup>a</sup>, 叶代启<sup>abc\*\*</sup><sup>a</sup> 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006<sup>b</sup> 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广州 510006<sup>c</sup> 大气污染控制广东高校工程技术研究中心, 广州 510006)

**摘要:** 用柠檬酸络合燃烧法和共沉淀法制备了  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$  催化剂, 通过 XRD、BET、Raman、 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 、 $\text{O}_2\text{-TPD}$  与 XPS 等研究催化剂的结构和表面性质. 结果表明柠檬酸络合燃烧法制备的  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  催化剂中更多的 Mn 进入  $\text{CeO}_2$  的立方萤石结构, 比表面积更大、氧空位、 $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  更多, 氧化还原性能更好, 催化氧化碳烟的活性更高.  $\text{O}^-$  在反应中起重要作用,  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  有利于氧化反应的进行, 氧空位的增加能提高氧的吸附、迁移和转化能力, 促进了碳烟的氧化. 反应路径为  $\text{O}^-$  溢出参与碳烟的氧化, 部分晶格氧  $\text{O}^{2-}$  补充  $\text{O}^-$ , 气相氧不断吸附到氧空位上得到活化生成  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$  转化为  $\text{O}^-$  (可进一步转化为  $\text{O}^{2-}$ ),  $\text{O}^-$  迁移至碳烟颗粒表面参与反应, 生成 CO 和  $\text{CO}_2$ .

**关键词:**  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ , 碳烟氧化, 催化, 表面活性物种, 机理

当前, 柴油机动车因其良好的动力性和经济性等优势而受到广泛关注, 但其排气中的污染物尤其是碳烟 (soot) 对大气环境和人类健康产生威胁<sup>[1, 2]</sup>. 颗粒物过滤器 (DPF) 是目前柴油车排气碳烟去除的有效手段, 其关键是高活性的催化剂<sup>[3, 4]</sup>.  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  复合氧化物因具有优异的低温催化活性而成为研究热点<sup>[5, 6]</sup>. 在碳烟的催化氧化中, Aneggi<sup>[7]</sup>等的研究表明储氧容量发挥重要作用. 然而, Makkee、Machida 和 Lopez<sup>[1, 8, 9]</sup>等研究则表明催化剂的活性与储氧容量关系不大, 参与反应的活性物种才是碳烟催化氧化的关键因素. 总之, 目前对催化剂氧化碳烟的决定因素以及反应路径的认识还存在着争论.

前期研究工作发现在系列 Mn/(Mn+Ce) (摩尔比) 的  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  复合氧化物中  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$  具有最高的碳烟氧化活性<sup>[10]</sup>. 因此, 本文用柠檬酸络合燃烧法和共沉淀法制备了  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 、 $\text{MnO}_x$  和  $\text{CeO}_2$  催化剂, 通过多种表征手段研究催化剂的结构与表面性质, 探讨催化剂表面活性物种与催化活性的关系, 并提出  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  氧化碳烟的反应路径.

## 1. 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

\*基金项目: 国家自然科学基金(51108187, 50978103)和中央高校科研业务费(2012ZM0041).

作者简介: 林俊敏 (1988-), 男, 硕士研究生.

\*\*通讯联系人\*, E-mail: [cedqye@scut.edu.cn](mailto:cedqye@scut.edu.cn).

柠檬酸络合燃烧法 (CA) : 以  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为前驱物, 按照金属元素的摩尔比  $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$  为 0.4 配制溶液. 具体制备过程参考前期研究工作<sup>[11]</sup>.

共沉淀法 (CP) : 以  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为前驱物, 氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 为沉淀剂, 按照金属元素的摩尔比  $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$  为 0.4 配制溶液. 具体制备过程参考前期研究工作<sup>[10-12]</sup>.

## 1.2 催化剂的表征

比表面积 (SSA, BET 法) 采用美国 Micromeritics 仪器公司 ASAP 2020N 全自动比表面积及微孔孔隙分析仪测量, 样品量为 100~300mg, 在 300℃ 抽真空预处理 4 h, 以  $\text{N}_2$  为吸附质, 于 -196℃ 进行测定. XRD 采用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪测定, 实验条件为铜靶, 入射线波长 0.15418nm, Ni 滤波片, 管压 40kV, 管流 40mA, 扫描步长 0.02°. Raman 测试使用法国 HJY LabRAM Aramis 显微激光拉曼光谱仪, 应用 HeNe 激光器测定.  $\text{H}_2$ -TPR 在美国 Micromeritics AutoChem II 2920 全自动程序升温化学吸附仪上完成. 载气组成为 10% $\text{H}_2/\text{Ar}$ , 流速为 50ml·min<sup>-1</sup>, 催化剂用量为 150mg. 先用 Ar 气在 300℃ 下吹扫 30min 后降温至 60℃, 切换气路为 10% $\text{H}_2/\text{Ar}$ , 待基线稳定后从 60℃ 升至 900℃ 进行还原, 升温速率为 10℃·min<sup>-1</sup>.  $\text{O}_2$ -TPD 测试使用的仪器同  $\text{H}_2$ -TPD. 载气组成为 5% $\text{O}_2/\text{He}$ , 流速为 50ml·min<sup>-1</sup>, 催化剂用量为 200mg. 先用 He 气在 300℃ 下吹扫 30min, 待自然降温至 60℃, 切换至 5% $\text{O}_2/\text{He}$  使样品吸附 60min, 待基线稳定后继续用 He 气吹扫样品, 并从 60℃ 升温至 900℃ 进行脱附实验, 升温速率为 10℃·min<sup>-1</sup>. XPS 运用美国 Thermo-VG Scientific ESCALAB250 光电子能谱仪测定, 条件为 Mg Ka 射线 ( $h\nu=1253.6\text{eV}$ ), C1s 校准结合能为 284.6eV.

## 1.3 催化剂的活性测试

实验装置、模拟碳烟和测试条件参见前期研究工作<sup>[13]</sup>.  $T_i$  为碳烟的起燃温度, 即为当反应器尾气中  $\text{CO}_2$  浓度达到  $5000 \times 10^{-6}$  时的温度;  $T_m$  为  $\text{CO}_2$  的浓度达到最大值时的温度<sup>[14]</sup>; 并用  $\Delta T = T_m - T_i$  表示碳烟的燃烧速率,  $\Delta T$  越小, 燃烧速率越快.

## 2. 结果与讨论

### 2.1 活性评价

根据活性评价结果, 各催化剂的  $T_i$ 、 $T_m$  和  $\Delta T$  归纳于表 1. 由表 1 可知将  $\text{MnO}_x$  引入  $\text{CeO}_2$  后碳烟的起燃温度降低, 催化剂的活性提高.  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  对应的起燃温度为 328℃, 比单一  $\text{CeO}_2\text{-P}$  或  $\text{MnO}_x\text{-P}$  降低 52℃, 降幅不明显, 且碳烟燃烧速度稍微减慢.  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  的起燃温度低至 218℃, 比单一  $\text{CeO}_2\text{-CA}$  和  $\text{MnO}_x\text{-CA}$  分别降低 170℃ 和 103℃, 与  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  和  $\text{MnO}_x\text{-CA}$  相比, 碳烟燃烧速度明显加快. 总之, 共沉淀法 (CP) 与柠檬酸络合燃烧法 (CA) 制备的  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$  的催化活性均优于单一组分  $\text{MnO}_x$  和  $\text{CeO}_2$ , 其中 CA 制备的复合氧化物活性最高, 可能是复合氧化物 (特别是 CA 法制备的) 具有更优异的表面性质, 可促进碳烟的燃烧.

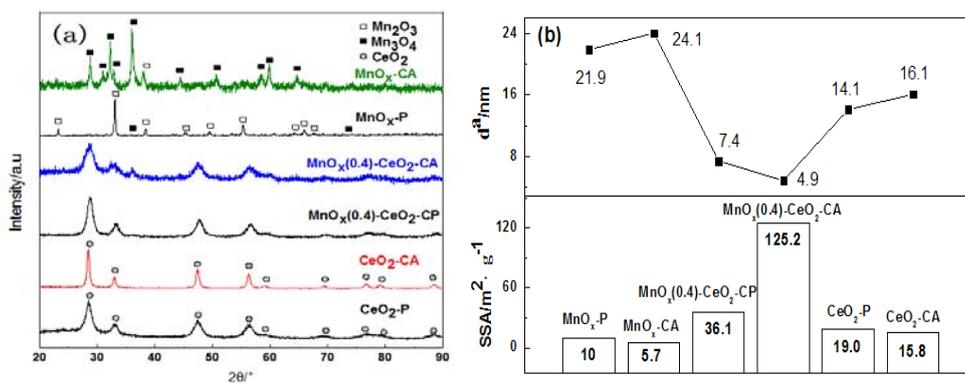
表 1  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  上碳烟氧化的  $T_i$ 、 $T_m$  和  $\Delta T$ Table 1  $T_i$ ,  $T_m$  and  $\Delta T$  for soot oxidation on  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts

Soot+Catalysts	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
Blank(without catalyst)	460	573	113
$\text{CeO}_2\text{-P}$	380	560	180
$\text{MnO}_x\text{-P}$	380	542	162
$\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$	328	520	192
$\text{CeO}_2\text{-CA}$	388	411	23
$\text{MnO}_x\text{-CA}$	321	392	71
$\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$	218	275	57

## 2.2 XRD 和 SSA

图 1 是催化剂的 XRD 谱图 (a) 以及比表面积和平均晶粒尺寸谱图 (b), 从 XRD 图中可以看出  $\text{CeO}_2\text{-CA/P}$  均呈现良好的立方萤石结构<sup>[1, 5]</sup>. 引入 Mn 后,  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$  都只观测到  $\text{CeO}_2$  的立方萤石相. 即  $\text{MnO}_x$  复合到  $\text{CeO}_2$  中可形成萤石结构的固溶体<sup>[10, 14-16]</sup>. 根据图 1 (a),  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  中  $\text{CeO}_2$  的特征衍射峰较  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  的宽化和钝化, 表明 CA 制备的  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$  复合氧化物要比 CP 制备的催化剂复合程度更高, 更多 Mn 取代了 Ce 导致晶格缺陷增多, 使峰高和峰宽变化更大.

从图 1 (b) 可知单一催化剂的比表面积低至  $5.7\text{-}19.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 与之相比,  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$  复合氧化物的比表面积急剧增大, 其中  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  的比表面积高达  $125.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 远大于  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  的  $36.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . 然而 CA 制备的单一  $\text{MnO}_x$  和  $\text{CeO}_2$  的比表面积均比 CP 制备的稍小, 再次说明  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  中  $\text{MnO}_x$  和  $\text{CeO}_2$  复合程度更高,  $\text{MnO}_x$  和  $\text{CeO}_2$  存在相互作用更强, 这印证了 XRD

图 1  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  的 XRD(a) 和 SSA/ $d^3$ (b) 图谱Fig. 1 XRD(a) and Specific surface area/average crystallite size(b) patterns of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts

检测的结果.另由图 1 (b)可知比表面积和平均晶粒尺寸呈负相关关系,即比表面积增大时平均晶粒尺寸减小。

### 2.3 Raman

图 2 是催化剂的 Raman 谱图,图 2 (a) 中  $463\text{cm}^{-1}$  附近的峰归属于  $\text{CeO}_2$ <sup>[15, 17]</sup>,  $630$ 、 $644$  和  $665\text{cm}^{-1}$  出现的峰分别归属于  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}_2$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ <sup>[18]</sup>.与单一氧化物相比,  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  中的  $\text{CeO}_2$  和  $\text{MnO}_x$  特征峰都出现宽化现象,半高宽分别升至  $25.3\text{cm}^{-1}$ 、 $50.0\text{cm}^{-1}$ ,且其中  $\text{CeO}_2$  衍射峰向低波数偏移;而  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  则无宽化和偏移现象.推测  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  中 Mn 很好地进入  $\text{CeO}_2$  晶格中,复合程度高,产生的氧空位更多(图 2b).这再次印证了 XRD 和 SSA 检测结果.

图 2 (b) 是  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$  的 Raman 局部谱图,  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  在  $570\text{cm}^{-1}$  处有一峰,归属于  $\text{CeO}_2$  晶格中的氧空位,而在  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  并未观察到此现象.这是因为 CA 法制备的复合氧化物中,更多的 Mn 进入  $\text{CeO}_2$  晶格后,可形成更多氧空位,从而促进了氧物种的迁移和转化,进而提高了催化剂的活性<sup>[6, 9]</sup>,这解释了  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  具有最高活性(表 1)。

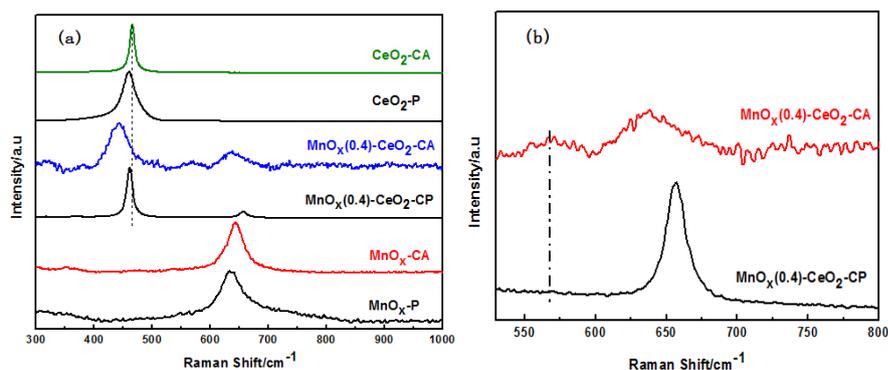


图 2  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  的 Raman 图谱, (a) 全图 (b) 局部图

Fig. 2 Raman patterns of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts, (a) total graph (b) topography

### 2.4 $\text{O}_2$ -TPD 和 $\text{H}_2$ -TPR

图 3 是催化剂的  $\text{O}_2$ -TPD 和  $\text{H}_2$ -TPR 图.在  $\text{O}_2$ -TPD 图中,单一  $\text{MnO}_x\text{-CA/P}$  对应  $100^\circ\text{C}$  附近的峰归属于分子吸附氧( $\text{O}_2$ ),  $400\text{-}600^\circ\text{C}$  的脱附峰是原子吸附氧( $\text{O}^\cdot$ ), 大于  $700^\circ\text{C}$  的峰为晶格氧( $\text{O}^{2-}$ )<sup>[13, 14]</sup>,  $\text{MnO}_x\text{-P}$  中没有发现  $\text{O}^\cdot$ .单一  $\text{CeO}_2\text{-CA/P}$  中只观察到  $\text{O}_2$ .引入 Mn 后催化剂的氧脱附峰面积有很大提高,且脱附温度向低温方向偏移,预示催化剂的氧化还原性能提高,其中 CA 法制备的  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$  催化剂最为显著.结合 BET、XRD 和 Raman 测试结果可知, Mn 引入  $\text{CeO}_2$  导致比表面积增大,同时晶格缺陷增多,形成了更丰富的氧物种和氧空位,有利于氧的吸附、迁移和转化.  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  的氧脱附峰往低温偏移最多,且氧脱附量(特别是  $\text{O}^\cdot$ , 见图 3 a)明显大于  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ , 而碳烟催化燃烧主要区间也是在中温区(见表 1), 并关联 TPO 活性测试结果可以推测出  $\text{O}^\cdot$  在催化剂催化氧化碳烟中起重要作用.

从TPR图中可知,  $\text{MnO}_x\text{-CA/P}$  在 200-500 $^\circ\text{C}$  出现两个明显的还原峰, 分别归属于  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  还原为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  还原成  $\text{MnO}^{[19]}$ .  $\text{CeO}_2\text{-CA/P}$  在 450 $^\circ\text{C}$  和 800 $^\circ\text{C}$  附近的还原峰分别是表面和体相中  $\text{Ce}^{4+}$  还原为  $\text{Ce}^{3+}$ <sup>[8, 20]</sup>. 在  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP/CA}$  复合氧化物中, 出现了三处相似的峰, 其中低温处的两个峰(约 210 $^\circ\text{C}$  和 340 $^\circ\text{C}$ ) 是高价态 Mn 典型的两步还原<sup>[19]</sup>, 高温处(约 780 $^\circ\text{C}$ ) 是体相中  $\text{Ce}^{4+}$  的还原峰, 与单一氧化物相比还原峰向低温方向偏移且耗氢量增大. 说明  $\text{CeO}_2$  中引入 Mn 后, 催化剂的可还原性提高了, 这与  $\text{O}_2\text{-TPD}$  测试结果一致. 虽然  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  与  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  还原温度相近, 但前者在中温区耗氢量最大, 这印证了 TPO 中  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  催化性能优于  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$ .

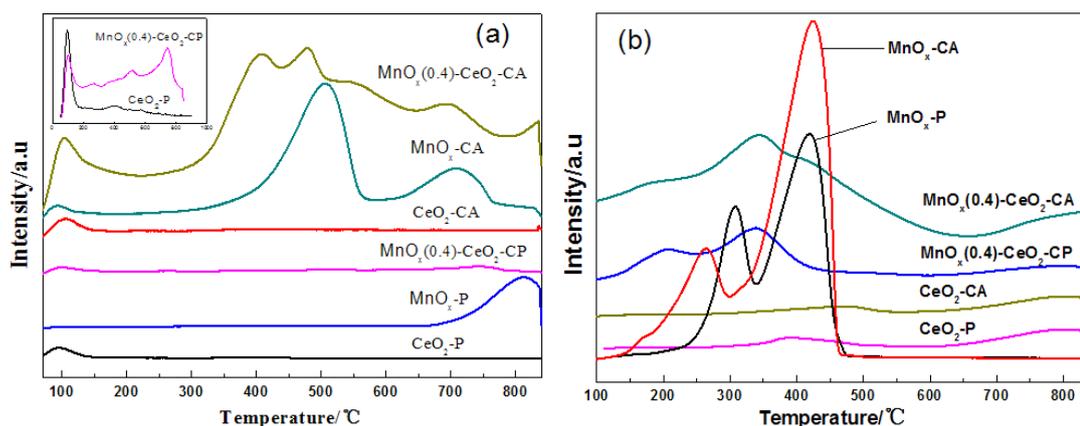


图 3  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  的  $\text{O}_2\text{-TPD}$  (a) 和  $\text{H}_2\text{-TPR}$  (b) 图

Fig. 3  $\text{O}_2\text{-TPD}$  (a) and  $\text{H}_2\text{-TPR}$  (b) curves of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts

## 2.5 XPS

对反应前后的  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$  催化剂进行 XPS 测试, 结果列于表 2.  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  TPO 前后的  $\text{O}1s$  和  $\text{Mn}2p$  谱图见图 4,  $\text{O}1s$  图中结合能在 531.77-532.22eV 间归属于分子吸附氧  $\text{O}_2^-$ , 在 529.96-530.33eV 间为原子吸附氧  $\text{O}^-$ , 在 528.84-529.06eV 间是晶格氧  $\text{O}^{2-}$ .  $\text{Mn}2p$  谱图中特征峰 642.6eV 属于  $\text{Mn}^{4+}$ , 641.2eV 则为  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$ <sup>[21]</sup>.

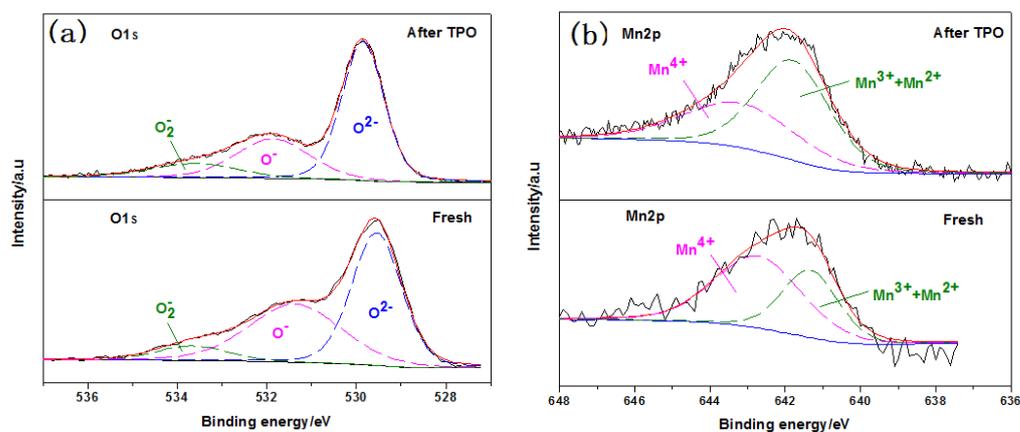


图 4 反应前后  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  的 XPS 谱图, (a) $\text{O}1s$ , (b) $\text{Mn}2p$

Fig. 4 XPS spectra of  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  before and after TPO, (a) $\text{O}1s$ , (b) $\text{Mn}2p$

由表 2 可知, 在  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  中, 70.6%的氧物种为  $\text{O}^-$ 和  $\text{O}^{2-}$ , 而在  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  中 92%的氧物种为  $\text{O}^-$ 和  $\text{O}^{2-}$ , 这与  $\text{O}_2\text{-TPD}$  测试结果一致.两种方法制备的  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$  中 Ce 都主要以  $\text{Ce}^{4+}$ 存在, Mn 也主要以  $\text{Mn}^{4+}$ 存在. $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$  反应后,  $\text{O}_2^-$ 所占比例增加,  $\text{O}^-$ 和  $\text{O}^{2-}$ 含量减少, 说明原子吸附氧和晶格氧参与反应被消耗掉. $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  反应后, 表面 Ce、Mn 含量减少,  $\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{2+})$ 比例减少,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比例增加, 这表明反应过程中  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  中 Ce、Mn 迁入体相, 且表面  $\text{Mn}^{4+}$ 向低价态  $\text{Mn}^{n+}(n=3 \text{ 或 } 2)$ 转化, 但  $\text{Ce}^{3+}$ 向高价态  $\text{Ce}^{4+}$ 转化.  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  反应后, 表面 Ce 含量减少、Mn 却增加,  $\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{2+})$ 和  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比例均减少, 这表明反应过程中  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  中 Ce 迁入体相, 而 Mn 却在表面富集, 且表面  $\text{Mn}^{4+}$ 和  $\text{Ce}^{4+}$ 向低价态  $\text{Mn}^{n+}(n=3 \text{ 或 } 2)$ 和  $\text{Ce}^{3+}$ 转化.

综合 XPS 测试结果, 并根据电荷守恒原理, 可以初步推出: 1)  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  中,  $\text{Mn}^{4+}$ 是唯一的电子受体被还原, 同时发生  $\text{O}^{2-}$ 和  $\text{Ce}^{3+}$ 分别向  $\text{O}^-$ 和  $\text{Ce}^{4+}$ 转化;  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  中,  $\text{Mn}^{4+}$ 和  $\text{Ce}^{4+}$ 均作为电子受体被还原, 同时发生  $\text{O}^{2-}$ 向  $\text{O}^-$ 转化. 2)  $\text{O}^-$ 和  $\text{Mn}^{4+}$ 在反应中被消耗可直接关联碳烟氧化, 故可视为主要活性物种, 这种情况在  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  中更为显著; 结合 Raman 和  $\text{O}_2\text{-TPD}$ 、 $\text{H}_2\text{-TPR}$  测试结果,  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  中形成了更多氧空位, 促进了活性物种  $\text{O}^-$ 的迁移和转化与  $\text{Mn}^{4+}$ 的转化, 因而活性最高<sup>[6, 9]</sup>.

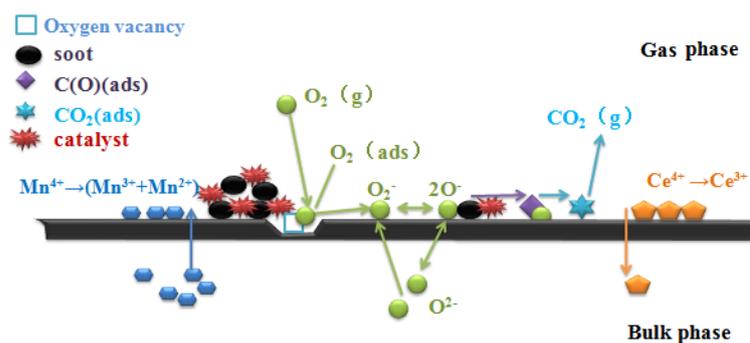
表 2 XPS 表面成分分析得到的原子比

Table 2 Atomic ratios by XPS surface compositional analysis

$\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$	O/at. %			O /at. %	Ce /at. %	Mn /at. %	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{3+})$
	$\text{O}_2^-$	$\text{O}^-$	$\text{O}^{2-}$					
CP-Fresh	29.40	20.00	50.60	66.37	23.84	9.79	3.19	1.38
CP-After TPO	68.40	14.90	16.70	81.53	13.28	5.19	3.90	1.01
CA-Fresh	8.00	41.50	50.50	66.71	25.38	7.91	4.46	1.75
CA-After TPO	49.56	28.85	21.59	67.06	24.65	8.29	3.61	0.68

综上所述, 并根据氧化还原循环机制, 气相氧不断吸附至催化剂表面氧空位上得到活化生成  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$ 转化为  $\text{O}^-$ , 进一步转化为晶格氧  $\text{O}^{2-}$ <sup>[9, 22]</sup>, 这些为活性氧物种和高价态  $\text{Mn}^{4+}$ 活性物种参与反应准备了条件.

图 5 为碳烟催化氧化可能的路径图, 具体过程为  $\text{O}^-$ 溢出并迁移至碳烟表面生成  $\text{C}(\text{O})$ , 同时产生氧空位, 部分晶格氧  $\text{O}^{2-}$ 活化逸出<sup>[14]</sup>补充  $\text{O}^-$ , 气相氧吸附到氧空位上不断补充被消耗的活性氧物种, 使反应持续进行.

图 5  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$  催化氧化碳烟路径Fig. 5 The pathway for  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA/CP}$  catalyzes soot oxidation

### 3. 结论

1、CP 和 CA 法制备的  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$  都形成了具有立方相萤石结构的固溶体，催化活性均比单一  $\text{CeO}_2$  和  $\text{MnO}_x$  高，其中  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  的催化活性最高。

2、与  $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CP}$  相比， $\text{MnO}_x(0.4)\text{-CeO}_2\text{-CA}$  中有更多 Mn 取代 Ce 进入  $\text{CeO}_2$  晶格，形成了小晶粒尺寸、大比表面积的良好固溶体，催化剂氧空位、氧物种数量（尤其是  $\text{O}^-$ ）和表面  $\text{Mn}^{4+}$  增多，强化了活性氧的释放，进而促进碳烟氧化。

### 参 考 文 献

- [1] A. Bueno-López, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.033>.
- [2] L. Pahalagedara, H. Sharma, C.H. Kuo et al., *Energy & Fuels*, 2012, **26**:6757-6764.
- [3] P.A. Kumar, M.D. Tanwar, S. Bensaid et al., *Chem. Eng. J.*, 2012, **207-208**:258-266.
- [4] N. Russo, D. Fino, G. Saracco et al., *Catal. Today*, 2008, **137(2-4)**:306-311.
- [5] X.D. Wu, H.R. Lee, S. Liu et al., *Journal of Rare Earths*, 2012, **30(7)**:659-664.
- [6] W.J. Shan, N. Ma, J.L. Yang et al., *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, **19(1)**:86-90.
- [7] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti et al., *Catal. Today*, 2006, **114(1)**:40-47.
- [8] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **75(3-4)**:189-200.
- [9] M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa et al., *Chem. Mater.*, 2008, **20(13)**:4489-4494.
- [10] M. Zhang, M.L. Fu, J.L. Wu et al., *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2011, **29(3)**:303-303.
- [11] M.L. Fu, X.H. Yue, D.Q. Ye et al., *Catal. Today*, 2010, **153(3-4)**:125-132.
- [12] M.L. Fu, K.L. Wang, R.P. Yu et al., *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **28(8)**:1593-1600.
- [13] 欧阳杰宏, 林俊敏, 刘有发等, *中国环境科学*, 2013, **33(2)**:243-250.
- [14] Q. Liang, X.D. Wu, D. Weng et al., *Catal. Today*, 2008, **139(1-2)**:113-118.
- [15] X.D. Wu, S. Liu, D. Weng et al., *J. Hazard. Mater.*, 2011, **187(1-3)**:283-290.
- [16] L.W. Jia, M.Q. Shen, J. Wang et al., *Journal of Rare Earths*, 2008, **26(4)**:523-527.
- [17] T. Sato, T. Komanoya, *Catal. Commun.*, 2009, **10(7)**:1095-1098.
- [18] M. Ferrandon, J. Carnö, S. Järås et al., *Applied Catalysis A: General*, 1999, **180(1-2)**:141-151.

- [19] S. Liu, X.D. Wu, D. Weng et al., *Chem. Eng. J.*, 2012, **203**:25-35.
- [20] K.Krishna, A.Bueno-López, M. Makkee et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **75(3-4)**:201-209.
- [21] X. D.Wu, S. Liu, D. Weng et al., *Catal. Commun.*, 2011, **12(5)**:345-348.
- [22] L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo et al., *Applied Catalysis A: General*, 2008, **347(1)**:81-88.

OA-02

## The Study of Lean NO<sub>x</sub> Traps behavior of two different CeO<sub>2</sub> oxides mixed with Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at low temperature (100 - 300 °C)

Liangfang Lv(吕良方), Meiqing Shen\*\*(沈美庆),  
Qingqing Zhang(张青青), Jun Wang(王军)

Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

**Abstract:**The present work investigates the catalytic performances of two types of CeO<sub>2</sub> (S, I) NO<sub>x</sub> storage catalysts at low temperatures ( $\leq 300$  °C), where 2 wt. % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mechanically blended in. The interests were concentrated on the difference between these two CeO<sub>2</sub> for the physical-chemical properties and lean NO<sub>x</sub> trapping capacity. XRD, BET and SEM were used to characterize the physical properties. XPS and H<sub>2</sub>-TPR were used to characterize the surface Ce<sup>3+</sup> concentration and the surface-active oxygen. DRIFTS were used to characterize the NO<sub>x</sub> adsorbed species. CeO<sub>2</sub>-S catalyst presents outstanding NO<sub>x</sub> trapping capacity and higher thermal stability than CeO<sub>2</sub>-I catalysts, and CeO<sub>2</sub>-S catalysts present richer physical properties and higher content of active [O] species. The interaction between Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>-S results in easier surface oxygen utilization of CeO<sub>2</sub> and more NO<sub>2</sub> formation, which benefits for the NO<sub>x</sub> trapping process at low temperature. Direct loading Pt on aged CeO<sub>2</sub> supports can enhance the NO<sub>2</sub> formation and improve NO<sub>x</sub> adsorbed species formation and NO<sub>x</sub> trapping capacity, which is comparable with fresh CeO<sub>2</sub> catalysts.

**Keywords:**Lean NO<sub>x</sub> traps; CeO<sub>2</sub>; Thermal stability; Interaction; Surface active oxygen

### 1 Introduction

Some recent studies have showed that the support oxides is not only for dispersing noble metal and NO<sub>x</sub> storage components, but is of great role for participating in NO<sub>x</sub> trapping[1]. It is known that support oxides such as CeO<sub>2</sub> presents moderate basicity. Besides, CeO<sub>2</sub> support shows the oxygen storage capacity [2], which presents surface active oxygen below 500 °C. It is reported that addition of CeO<sub>2</sub> to LNT catalysts can improve the NO<sub>x</sub> storage capacity at low temperature [3-6] and the sulfur- resistance [7-8]. However, sintering of CeO<sub>2</sub> at high temperatures is also noted [9]. In the diesel engine, the NO<sub>x</sub> emission is serious and it presents low exhaust temperature [10]. Thus, the application of CeO<sub>2</sub> in LNT catalyst is very necessary to reduce the NO<sub>x</sub>

emission. Therefore, the properties of CeO<sub>2</sub> support at low temperature during the NO<sub>x</sub> trapping reactions should be investigated carefully. Furthermore, the thermal stability of CeO<sub>2</sub> supports oxides and the change of NO<sub>x</sub> trapping capacity needs to be investigated.

In the present work, two types of CeO<sub>2</sub> (S and I) mixed with Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as NO oxidation catalysts have been investigated, focusing on the difference among two CeO<sub>2</sub> samples for NO<sub>x</sub> trapping and the nitrates/nitrites trapped on CeO<sub>2</sub>.

## 2 Experimental

### 2.1 Sample preparation

2 wt.% Pt was loaded on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by incipient wetness impregnation, using Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solutions to get the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PA). Impregnated materials were dried in air overnight at 100 °C and subsequently calcinated in air at 500 °C for 5 h to get the fresh samples. Two fresh CeO<sub>2</sub> (S and I) materials were commercial oxides, which were donated as FCS and FCI. CeO<sub>2</sub> materials were aged in 10 % steam/air at 800 °C for 5 h, which are named as ACS and ACI. The CeO<sub>2</sub> support oxides were mechanically mixed with Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to get the lean NO<sub>x</sub> trapping catalysts.

### 2.2 Reaction test & characterizations

For lean NO<sub>x</sub> trapping activity tests, 0.5 g catalyst (PA: CeO<sub>2</sub>=4:6) was mixed with quartz sand. The space velocity was 30,000 h<sup>-1</sup>. FT-IR was used to detect the outlet concentrations of NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O (g). Prior to testing each temperature, samples were reduced at 450 °C in 7.5% CO/ 10% CO<sub>2</sub>/ 5% H<sub>2</sub>O/ N<sub>2</sub> balance for 5 min. Then, cooling down to the testing temperature, the NO<sub>x</sub> trapping was investigated in 500 ppm NO/ 7.5% O<sub>2</sub>/ 10% CO<sub>2</sub>/ 5% H<sub>2</sub>O/ N<sub>2</sub> balance between 150 -300 °C.

The powder X-ray diffraction (XRD) patterns were tested at room temperature with a Bruker D8 Focus, operating at 40 kV and 40 mA equipped with nickel-filtered Cu K $\alpha$  radiation ( $k = 1.54056 \text{ \AA}$ ), ranging from 10° to 90° with a 0.02 stepsize. Cell sizes of crystallized CeO<sub>2</sub> were calculated by JADE 5.0.

The specific surface areas and porous structures of the samples were measured by N<sub>2</sub> adsorption at 77 K with a Tristar 3000 Micromeritics apparatus. The morphology of the fresh and aged CeO<sub>2</sub> was characterized by scanning electron microscopy (SEM), which was coated with Au-Pd and measured on a HITACHI S4800 field

emission microscope.

For H<sub>2</sub>-TPR, 0.2 g CeO<sub>2</sub> materials were treated at 500 °C for 0.5 h with 2% O<sub>2</sub> in He, cooling down to room temperature (RT) under the same gas condition. Then the 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> was introduced. The catalysts were heated from RT to 900 °C at 10 °C/min. TCD detector was used. For the mixture of PA and CeO<sub>2</sub>, the ratio of PA and CeO<sub>2</sub> was the same as the reaction test, and the pretreatment was at 450 °C in N<sub>2</sub> for 5 min.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiment was carried out on a PHI-1600 ESCA system by employing an Mg K source operating at 250 W. The binding energy was calibrated internally by the carbon deposit C 1 s binding energy (BE) at 284.8 eV.

In situ DRIFTS were performed on NICOLET 6700 FT-IR equipped with MCT detector conducting at a resolution of 1 cm<sup>-1</sup> and 10 scans for each spectrum. Powder samples were treated at 500 °C in 10% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> balance for 30 min. Samples were cooled down to 300 °C in N<sub>2</sub> purge. Then the background was collected at 300 °C. For steady state NO/O<sub>2</sub> adsorption, it was performed until spectra saturation.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Lean NO<sub>x</sub> trapping performance

Lean NO<sub>x</sub> trapping capacity of two (CeO<sub>2</sub> +PA) catalysts at 150-300 °C is displayed in Table 1. The NO<sub>x</sub> trapping capacity is increasing as temperature rising. Compared with fresh catalysts, aged CeO<sub>2</sub> presents lower NO<sub>x</sub> trapping capacity. As to these two CeO<sub>2</sub> supports, CeO<sub>2</sub>-S catalyst presents higher storage capacity than that for CeO<sub>2</sub>-I, no matter for fresh or aged samples. In addition, the decrease degree of trapping capacity after ageing for CeO<sub>2</sub>-S is less than that for CeO<sub>2</sub>-I.

Table 1 Static NO<sub>x</sub> trapping capacity of fresh and aged CeO<sub>2</sub> (S, I) +PA with temperature at 40 min tests.

Samples	T (°C)	NO <sub>x</sub> trapping capacity (μmol/g <sub>cat</sub> )	
		CeO <sub>2</sub> -S+PA	CeO <sub>2</sub> -I+PA
Fresh	150	62.7	31.8
	200	164.7	158.7
	250	513.7	353.1
	300	516.6	454.0
Aged	150	53.3	53.9
	200	178.5	85.5
	250	315.5	164.1
	300	414.4	281.6

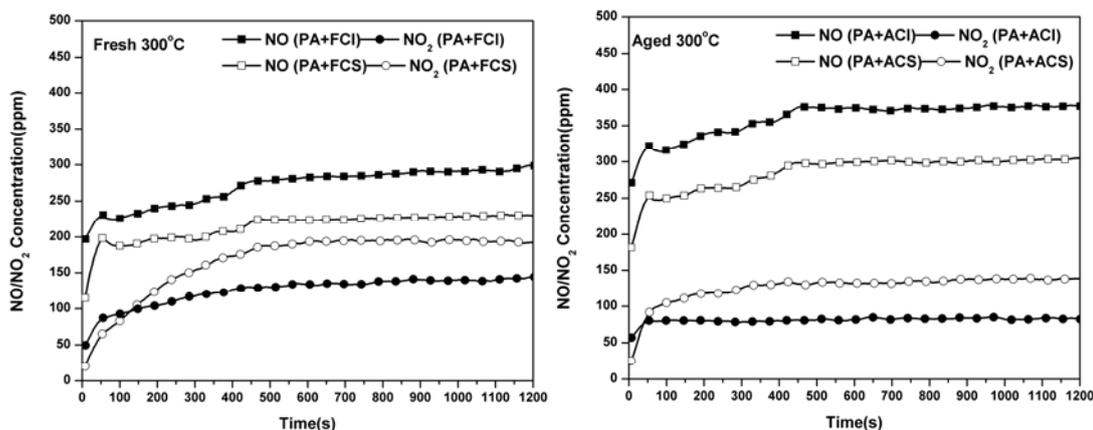


Fig.1. NO<sub>x</sub> concentration of fresh and aged CeO<sub>2-x</sub> (x=S, I) samples with 300 °C at 1200 s tests.

The NO<sub>x</sub> profiles during the adsorption process at 300 °C are shown in Fig.1. In the initial NO<sub>x</sub> trapping stage, both NO<sub>2</sub> and NO rise to around 50 ppm and 200 ppm for fresh samples, 50 ppm and 250 ppm for aged catalysts. Then, the concentrations increase gradually and then reach almost unchanged after longer NO<sub>x</sub> contact. Detailedly, PA+CeO<sub>2</sub>-S presents slower NO<sub>x</sub> growth rate as function of adsorption time. Besides, PA+CeO<sub>2</sub>-S catalyst presents higher NO<sub>2</sub> concentrations and lower NO concentrations after longer adsorption than PA+CeO<sub>2</sub>-I. For aged catalysts, they show lower NO<sub>2</sub> concentrations and higher NO concentrations, which indicate that aged catalysts show inferior NO<sub>x</sub> trapping capacity. It is known that the NO<sub>2</sub> amount, when outlet NO<sub>x</sub> concentration reaches saturation, can stand for the NO oxidation activity. As to the same NO oxidation catalysts for the mixture, the NO<sub>2</sub> amount for these catalysts are supposed to at the same level. However, the work reveals that PA mechanically mixed these oxides present different NO<sub>2</sub> amount at the end of adsorption. So the different NO<sub>2</sub> amount can be ascribed to the different interaction between Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and different CeO<sub>2</sub>. For the purpose of investigating the different NO<sub>x</sub> storage capacity of these catalysts, textural and chemical analysis will be explored below.

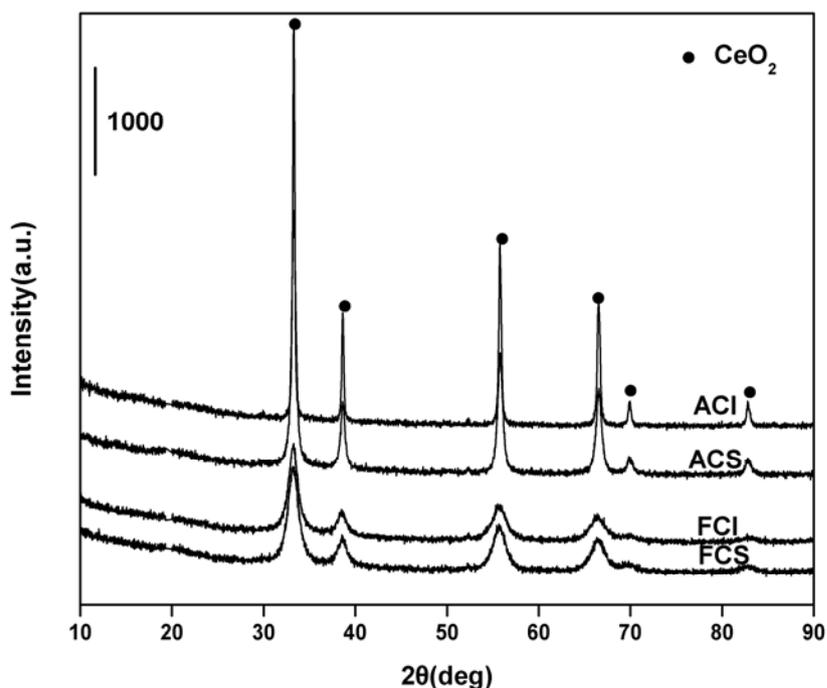
### 3.2 The structural properties of the catalysts

The structural properties of different CeO<sub>2</sub> oxides are listed in Table 2. Fresh CeO<sub>2</sub>-S presents almost twice surface area as large as fresh CeO<sub>2</sub>-I. Also fresh CeO<sub>2</sub>-S shows richer pore structure than fresh CeO<sub>2</sub>-I. After the ageing treatment, the surface area of CeO<sub>2</sub>-I drops significantly to only 1.7 m<sup>2</sup>/g, while CeO<sub>2</sub>-S still possesses high value. The decrease degree of surface area for CeO<sub>2</sub>-S is 60.2%, which is lower than 97.7% for CeO<sub>2</sub>-I. It indicates the relative higher thermal stability for CeO<sub>2</sub>-S. Furthermore, the XRD patterns are

displayed in Fig.2. All CeO<sub>2</sub> oxides show the same peak positions and cubic CeO<sub>2</sub> structure. The cell sizes for CeO<sub>2</sub> are listed in Table 2. Fresh CeO<sub>2</sub> oxides present similar peak intensity, which is also verified by the comparable cell sizes of CeO<sub>2</sub>. While for aged CeO<sub>2</sub> oxides, CeO<sub>2</sub>-I sample presents higher peak intensity than CeO<sub>2</sub>-S sample. The cell size of aged CeO<sub>2</sub>-I is 497 Å, which is far larger than 178 Å of aged CeO<sub>2</sub>-S. This indicates thermal treatment lead to the severe sintering of CeO<sub>2</sub> particle of CeO<sub>2</sub>-I. As to themorphology of these two CeO<sub>2</sub> supports, Fig.3 shows the SEM images for different CeO<sub>2</sub> oxides. Fresh CeO<sub>2</sub>-S present globular shape of particles and aged treatment has no obvious change for the particles. As to the fresh CeO<sub>2</sub>-I samples, they show flocculent and tabular shape of particles. Aged CeO<sub>2</sub>-I sample show obvious particle growth. Based on above results, CeO<sub>2</sub>-S shows much more rich physical structure and higher thermal stability than CeO<sub>2</sub>-I.

Table 2 Structural properties of different CeO<sub>2</sub> supports

Samples	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (m <sup>3</sup> /g)	Cell size (Å)
FCI	73.5	0.019	82(2)
ACI	1.7	0.016	497(6)
FCS	132.6	0.30	73(10)
ACS	52.8	0.28	178(3)

Fig.2 The XRD patterns for the different CeO<sub>2</sub> supports

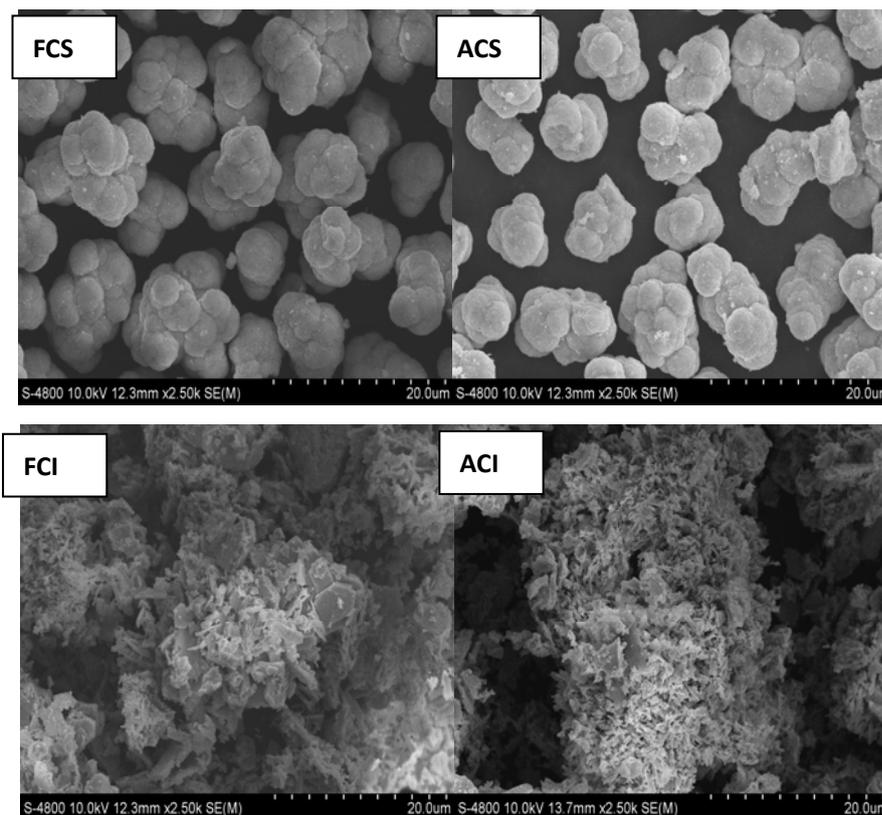


Fig.3 The SEM images for different CeO<sub>2</sub> oxides.

### 3.3 Chemical properties of the catalysts

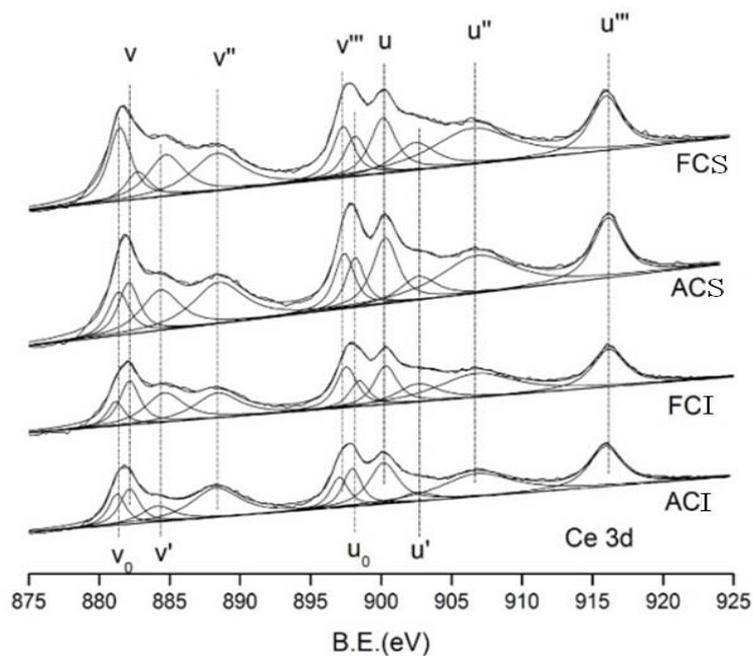


Fig.4 Ce3d spectra for different CeO<sub>2</sub> oxides

In order to investigate the surface Ce<sup>3+</sup> on the surface of CeO<sub>2</sub> oxides, XPS characterization is used. The

Ce 3d spectra for different CeO<sub>2</sub> oxides are shown in Fig.4. Peaks at  $v_0$ ,  $v'$ ,  $u_0$ ,  $u'$  stand for Ce<sup>3+</sup>, and peaks at  $v$ ,  $v''$ ,  $v'''$ ,  $u$ ,  $u''$ ,  $u'''$  represent Ce<sup>4+</sup> [11]. The Ce<sup>3+</sup> content for different CeO<sub>2</sub> oxides is 35.3%, 29.1%, 29.3% and 23.4% for FCS, ACS, FCI and ACI, respectively. It can be noted that fresh CeO<sub>2</sub>-S presents most amount of Ce<sup>3+</sup>. Ageing treatment leads to the decrease of Ce<sup>3+</sup> contents. In order to investigate the active oxygen of different CeO<sub>2</sub> oxides, H<sub>2</sub>-TPR is used and the corresponding profiles are shown in Fig.5.

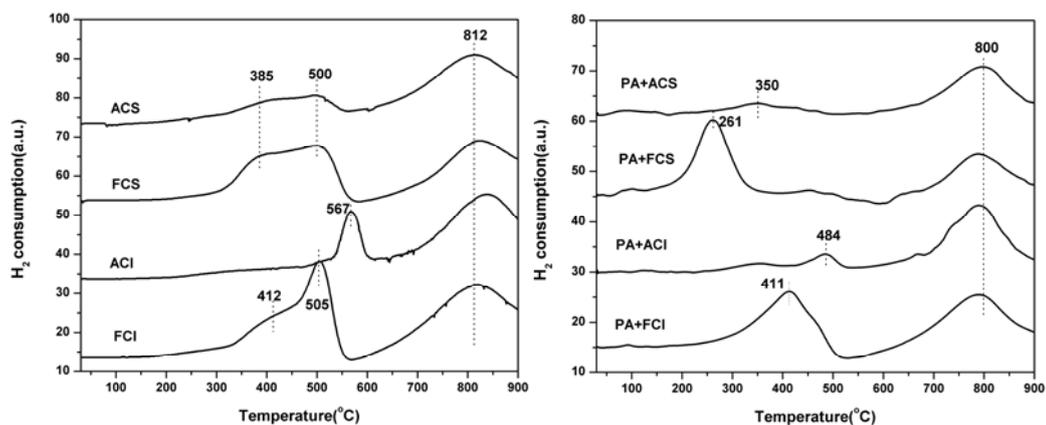


Fig.5. H<sub>2</sub>-TPR profiles for different oxides. Left: CeO<sub>2</sub> oxides; Right: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CeO<sub>2</sub> oxides

Due to the utilization of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mechanically mixed CeO<sub>2</sub>, the H<sub>2</sub>-TPR characters of these mixtures are also studied. As shown in the left profiles for CeO<sub>2</sub> oxides, fresh CeO<sub>2</sub> oxides present generally two peaks around 500 °C and 800 °C, which are ascribed to the surface oxygen and bulk oxygen reduction, respectively [12]. By integrating the peak areas, the surface oxygen amount below 500 °C for fresh CeO<sub>2</sub>-S and CeO<sub>2</sub>-I is similar. Differently, the surface oxygen of fresh CeO<sub>2</sub>-S is reduced at relative lower temperature. For aged CeO<sub>2</sub> oxides, CeO<sub>2</sub>-S show obvious peak intensity decrease for surface oxygen below 500 °C. For CeO<sub>2</sub>-I, besides the peak intensity decrease, the surface oxygen reduction is shifted to higher temperature at 567 °C.

The TPR profiles for themechanically mixed Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> is significantly changed. The surface oxygen reduction for all the mixtures is shifted to low temperature. Moreover,the surface oxygen reduction of PA+FCS presents most obvious shift, which is located at 261 °C. And PA+FCI catalyst shows at 411 °C. Based on these results, it is obtained that the interaction between Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> results in the improved surface oxygen reduction of CeO<sub>2</sub>. Due to the crucial importance of surface oxygen species involving in the NO<sub>x</sub> trapping process, the surface oxygen species should be taken into consideration [13]. The surfaceactive oxygen species may participate in the NO<sub>x</sub> trapping process. As the NO<sub>x</sub> trapping capacity is investigated at below 300 °C. Therefore, the enhanced reduction of surface oxygen of CeO<sub>2</sub> is very crucial to form nitrates/nitrites and the NO<sub>x</sub> trapping at low temperature. This may result in more NO<sub>2</sub> formation. The improved oxygen reduction of

CeO<sub>2</sub>-S by interaction with Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contributes to the high NO<sub>x</sub> trapping capacity.

As to the aged CeO<sub>2</sub> oxides, the interaction with Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is weak and the surface oxygen species are less enhanced compared with fresh CeO<sub>2</sub> oxides. The NO<sub>x</sub> trapping capacity for aged CeO<sub>2</sub> oxides is lowered due to the decrease of structure.

Table 3 Static NO<sub>x</sub> trapping capacity Pt loaded aged CeO<sub>2</sub>-x (S, I) samples +PA with temperature at 40 min tests.

T (°C)	NO <sub>x</sub> trapping capacity(μmol/g <sub>cat</sub> )	
	PACS+PA	PACI+PA
150	143.1	96.7
200	368.7	200.7
250	470.4	327.3
300	446.9	376.0

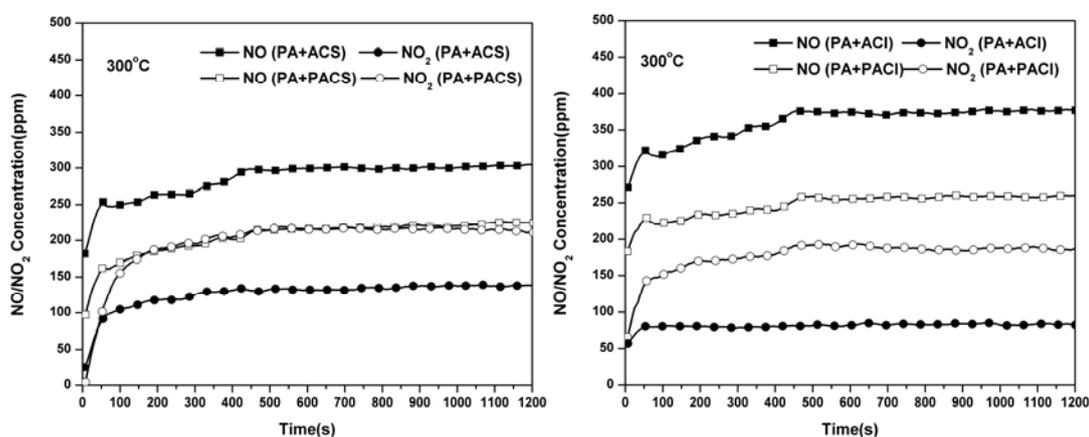


Fig.6. NO<sub>x</sub> concentration of Pt loaded aged CeO<sub>2</sub>-x (x=S, I) samples with 300 °C at 1200 s tests.

Table 4 The structure properties for Pt loaded aged CeO<sub>2</sub> oxides

Samples	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (m <sup>3</sup> /g)	Cell size (Å)
PACS	58.9	0.30	176(3)
PACI	2.94	0.019	489(7)

So in order to improve the trapping capacity of aged CeO<sub>2</sub> oxides, little amount of Pt is loaded on the aged CeO<sub>2</sub> oxides, which are named as PACS and PACI. The NO<sub>x</sub> trapping capacity for Pt loaded aged CeO<sub>2</sub> oxides is listed in Table 3, and the NO<sub>x</sub> profiles for trapping process at 300 °C are shown in Fig.6. It can be noted that the NO<sub>x</sub> trapping capacity for Pt loaded aged CeO<sub>2</sub> is significantly enhanced, which is comparable with fresh CeO<sub>2</sub> catalysts. NO<sub>2</sub> amount plays critical role in low temperature NO<sub>x</sub> adsorption. Therefore, the increase of NO<sub>2</sub> amount can significantly improve the NO<sub>x</sub> trapping capacity at low temperature. As to the almost unchanged physical structure shown in Table.4, the enhanced NO<sub>x</sub> trapping capacity is ascribed to the direct interaction Pt and aged CeO<sub>2</sub>. This interaction may improve the NO<sub>2</sub> formation to some extent, thus enhance the

NO<sub>x</sub> adsorption process, which is shown in Fig.6.

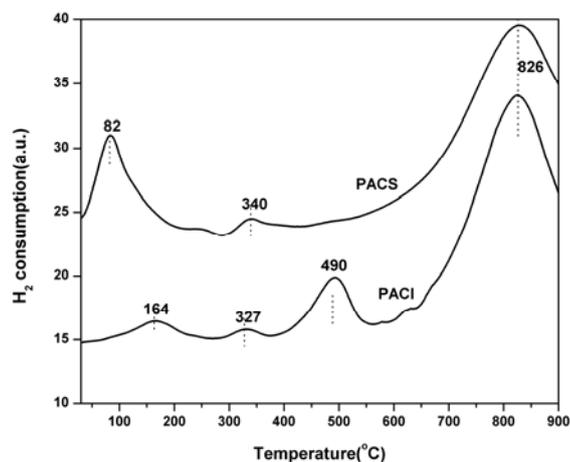
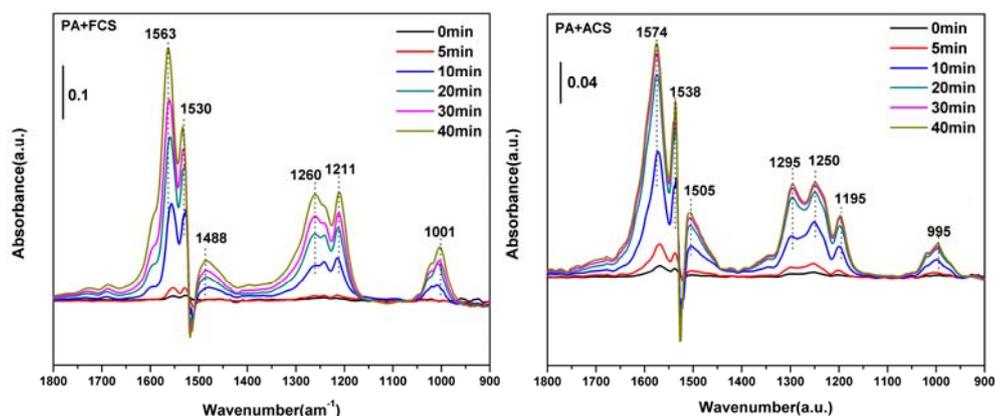


Fig.7 TPR profiles for the Pt loaded aged CeO<sub>2</sub> oxides

As shown in Fig.7, Pt loaded aged CeO<sub>2</sub>-S present one major peak at 82 °C, which is ascribed to the reduction of PtO<sub>x</sub> accompanied with CeO<sub>2</sub> surface oxygen in close contact with Pt species [14]. The surface oxygen species, which are far away from Pt, are reduced at relative high temperature 340 °C. As to the reduction of Pt loaded aged CeO<sub>2</sub>-I, the reduction behavior at low temperature exhibits three peaks. Moreover, the major peak is located at 490 °C. Combined with the NO<sub>x</sub> trapping capacity, the value at 150 °C is enhanced most significantly. Therefore, it can be deduced that the CeO<sub>2</sub> may not only provide the NO<sub>x</sub> trapping sites, but also present interaction with the noble metals, which can improve the NO<sub>x</sub> trapping to some extent, especially at low temperature.

### 3.4 The NO /O<sub>2</sub> adsorption by *in situ* DRIFTS

For the purpose of investigating the NO<sub>x</sub> adsorbed species difference for different CeO<sub>2</sub> oxides, NO and O<sub>2</sub> adsorption was tested by *in situ* DRIFTS. The spectra at 300 °C for different catalysts are shown in Fig.8.



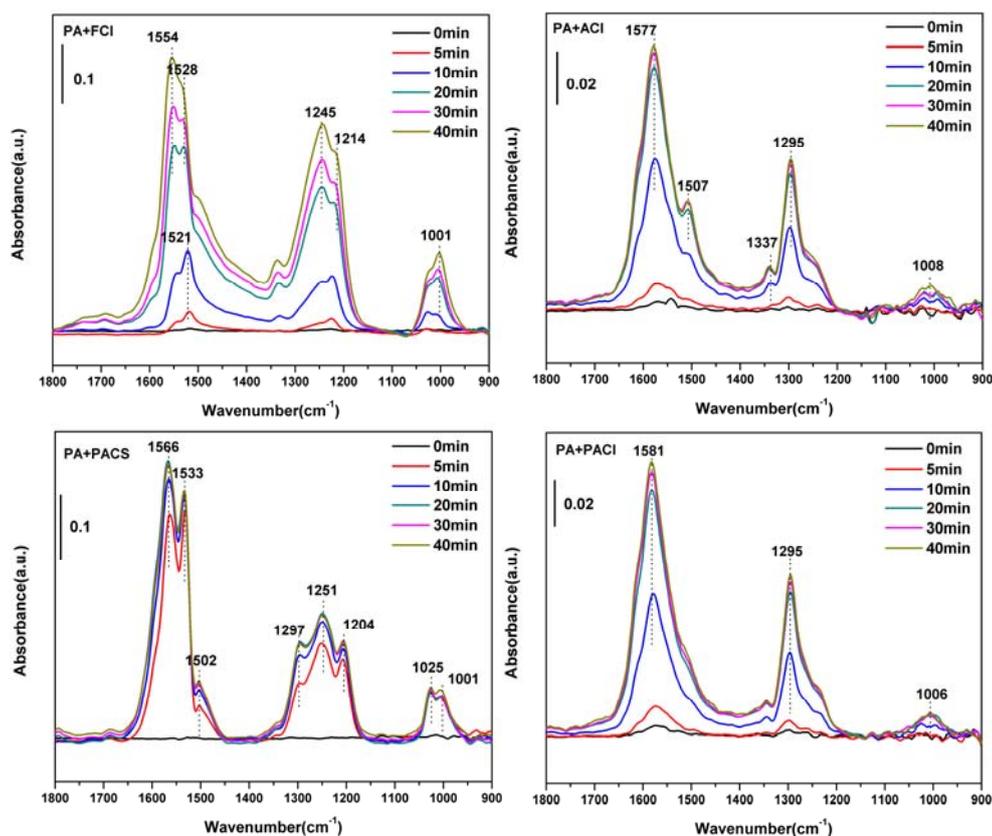


Fig.8 The NO/O<sub>2</sub> adsorption spectra at 300 °C for different catalysts

From the spectra shown in Fig.8, the NO<sub>x</sub> adsorbed species for different samples can be compared. As to the PA+FCS and PA+FCI catalysts, they present similar adsorbed species, which are mainly different nitrates species [13, 15], while they show different adsorption process. PA+FCS sample exhibits mainly nitrates at high wavenumbers (1563 cm<sup>-1</sup>) at 10min NO/O<sub>2</sub> contact, while PA+FCI presents nitrates at 1521 cm<sup>-1</sup>. As to the aged samples, NO<sub>x</sub> adsorbed species shift to higher wavenumbers, which may due to the decrease of surface area. Moreover, for the PA+ACI sample, the kind of adsorbed species decrease, which may due to the low specific surface area (1.7 m<sup>2</sup>/g) and result in low NO<sub>x</sub> trapping capacity. After loading Pt on aged CeO<sub>2</sub>, the adsorption process is enhanced significantly, especially for PA+PACS sample. The NO<sub>x</sub> adsorbed species already reach large amount at 5 min. It can be due to the improved surface active oxygen after loading Pt on CeO<sub>2</sub>. The improvement of NO<sub>x</sub> adsorbed species for PA+PACI is less enhanced.

#### 4 Conclusion

- (1) CeO<sub>2</sub>-Scatalyst presents outstanding NO<sub>x</sub> trapping capacity, in comparison with CeO<sub>2</sub>-I, because of higher surface areas, richer porous texture, stronger aging-resistant ability, higher content of active [O] species,

larger quantity of NO<sub>x</sub> trapping sites and strong interaction with the NO oxidation components.

- (2) The interaction between CeO<sub>2</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NO oxidation component) results in improved surface active oxygen of CeO<sub>2</sub>, which may participate in NO<sub>x</sub> trapping.
- (3) The different surface properties for these two CeO<sub>2</sub> lead to different NO<sub>x</sub> adsorbed species process. Pt loaded aged CeO<sub>2</sub> enhance the NO<sub>x</sub> trapping capacity of aged CeO<sub>2</sub> oxides, by enhancing the surface active oxygen and improving the NO<sub>x</sub> adsorbed species formation.

## References

- [1] Y. Ji, T.J. Toops, M. Crocker, *Catal Lett*, 2007, 119: 257-264
- [2] E. Aneggi, M. Boaro, C.de Leitenburg et.al, *J. Alloy. Compd*, 2006, 408: 1096-1102
- [3] Y. Ji, T.J. Toops, J.A. Pihl, et al, *Appl. Catal., B: Environ*, 2009, 91: 329-338
- [4] Y. Ji, C. Fisk, V. Easterling, et al, *Catal. Today*, 2010, 151: 362-375
- [5] Y. Ji, T.J. Toops, M. Crocker, *Catal. Lett*, 2007, 119: 257-264
- [6] Y. Ji, J.S. Choi, T.J. Toops, et al, *Catal. Today*, 2008, 136: 146-155
- [7] V. Easterling, Y. Ji, M. Crocker, et al, *Catal. Today*, 2010, 151: 338-346
- [8] E.C. Corbos, S. Elbouazzaoui, X. Courtois, et al, *Top. Catal*, 2007, 42-43: 9-13
- [9] S. Roy, A. Baiker, *Chem. Rev*, 2009, 109: 4054-4091
- [10] H. Liu, N. Henein, W. Bryzik, *SAE Techn.Pap*, 2003, 112: 352-372
- [11] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, *Surf Sci*, 2004, 563: 74-82
- [12] H. C. Yao, Y. F. Y. Yao, *J. Catal*, 1984, 86: 254-265
- [13] B. Azambre, L. Zenbourny, A. Koch, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 13287-13299
- [14] S. E. Golunski, H. A. Hatcher, R. R. Rajaram, et al, *Appl. Catal., B: Environ*, 1995, 5: 367-376
- [15] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno Lopez, et al, *Appl. Catal., B: Environ*, 2009, 92: 126-137

OA-03

## 污染物小分子与二氧化铈表面作用的 DFT+U 研究\*

张洁<sup>a, b</sup>, 龚学庆<sup>a, b\*\*</sup>, 卢冠忠<sup>a\*\*</sup><sup>a</sup>华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237;<sup>b</sup>华东理工大学理论计算中心, 上海 200237)

关键词: 二氧化铈, NO, CO, 金颗粒, DFT+U

## 1. 前言

稀土氧化物二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )一直被用作三效尾气净化的优良催化剂<sup>[1]</sup>, 能够有效地催化 CO 氧化, NO 还原, 以及 $(\text{CH})_x$ 水汽重整等反应<sup>[2]</sup>。随着实验和理论方面对氧化铈的深入研究, 氧化铈作为载体不仅能对负载的金属起到分散, 塑形和稳定作用<sup>[3-5]</sup>, 而且能够在反应过程中提供较高的活性位来活化小分子<sup>[6]</sup>(比如  $\text{O}_2$ ) 进而直接参与体系的氧化还原过程。

## 2. 计算方法:

本工作所有计算是在基于 DFT<sup>[7]</sup>的平面波赝势<sup>[8]</sup>方法的 VASP 程序包中完成的。用广义梯度近似(GGA)的方法描述电子与电子相互作用的交换项和相关项。同时, 采用加入 Hubbard U<sup>[9]</sup>参数来准确描述 Ce 的 4f 电子 ( $U=5\text{eV}$ )。计算模型是 5 层的  $P(2\times 3)$   $\text{CeO}_2$  (110) 表面, 在计算时, 最底下 2 层原子被固定住, 平面波截断能为 400eV,  $K$  点网格为  $2\times 2\times 1$ , 真空层为 10Å。原子结构弛豫的力收敛标准为 0.02eV/Å。

## 3. 结论:

在  $\text{Au}_n/\text{CeO}_2(110)$  催化 CO+NO 氧化还原体系中, 我们经过计算, 发现 CO 相比 NO 能够较好的吸附于 Au 颗粒上,  $\text{NO}_x$  的则以双分子聚体的形式 $(\text{NO})_2$  在 Au 颗粒和  $\text{CeO}_2(110)$  的界面处能有效吸附, 从而催化 CO+ $\text{N}_2\text{O}_2$  的催化氧化还原反应。在 Au 颗粒负载的  $\text{CeO}_2(110)$  体系中,  $\text{CeO}_2$  起到了良好的电子存储作用, 使电子局域在 Ce 的 4f 空轨道上, 从而促进 $(\text{NO})_2$  在界面处吸附。

在  $\text{CeO}_2$  三个低米勒指数面(110) (111) (100)中, 由于  $\text{CeO}_2(110)$  的空穴形成能很小, (单个氧空穴的形成能约为 1.99eV)。同时在实验中, 通过高温  $\text{H}_2$  还原可以使得  $\text{CeO}_2$  表面暴露出大量的氧空穴, 这样

\*国家自然科学基金(项目编号:21073060); 国家重点基础研究发展计划(973 计划) (项目编号:2010CB7323002011CB808505) 资助项目

\*\* 龚学庆 E-mail: xgong@ecust.edu.cn

\*\* 卢冠忠 E-mail: gzhl@ecust.edu.cn

能够对直接降解 NO 起到良好的催化效果<sup>[10]</sup>。我们发现 NO 在干净 CeO<sub>2</sub>(110)表面的吸附很弱, 仅为 0.41eV, 而如果表面存有氧空穴的情况下, NO 在单个氧空穴上的吸附能将增大到 1.03eV。如果 CeO<sub>2</sub>(110)表面含有近邻的双氧空穴存在, 那么两分子的 NO 在近邻的氧空穴处吸附有 2.28eV, 只需克服 0.31eV 的能垒就能形成 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 双分子构型, 并且 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在双空穴的表面能够稳定存在。N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 通过断裂一根 N-O 键, 产生气相 N<sub>2</sub>O 分子, 留下的一个 O 原子将会填补一处氧空穴, 该步反应的能垒也仅为 0.28eV。因此双空穴的产生成为 NO 直接降解的有利活性位。N<sub>2</sub>O 可进一步降解为 N<sub>2</sub>, 从而达到消除尾气 NO<sub>x</sub> 的目的。其反应路径为:

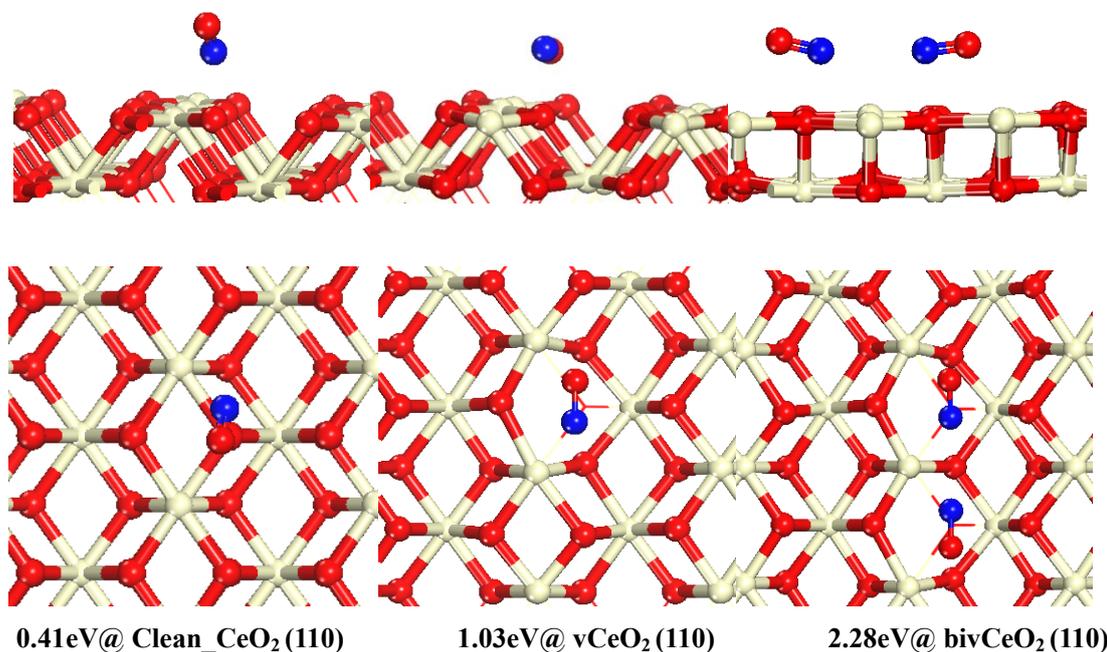
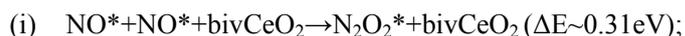


图 1 干净 CeO<sub>2</sub>(110), 单空穴 CeO<sub>2</sub>(110), 双空穴 CeO<sub>2</sub>(110) 上单个 NO 分子和 2 个 NO 分子的吸附能以及吸附构型 (上层为侧视图; 下层为俯视图)

### 参 考 文 献

- [1] J. Kaspar; P. Fornasiero; M. Graziani, *Catal. Today*, 1999, 50 (2): 285-298.  
 [2] L. Ilieva; G. Pantaleo; I. Ivanov et al., *Catal. Today*, 2008, 139 (3): 168-173.  
 [3] M. Baron; H. Abbott; O. Bondarchuk et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48 (43): 8006-8009.  
 [4] J. A. Farmer; C. T. Campbell, *Science*, 2010, 329 (5994): 933-936.  
 [5] Q. Fu; H. Saltsburg; M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science*, 2003, 301 (5635): 935-938.  
 [6] W.-J. Zhu; J. Zhang; X.-Q. Gong et al., *Catal. Today*, 2011, 165 (1): 19-24.

- [7] N. J. Mosey; E. A. Carter, *Phys. Rev. B*, 2007, *76* (15): 155123-155136.
- [8] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, 1994, *50* (24): 17953-17979.
- [9] S. Fabris; S. De Gironcoli; S. Baroni et al., *Phys. Rev. B*, 2005, *71* (4): 041102-041106.
- [10] M. Daturi; N. Bion; J. Saussey et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, *3* (2): 252-255.

OA-04

## 3DOM ZrO<sub>2</sub> 负载 Au@CeO<sub>2</sub> 核壳纳米颗粒催化剂的设计、制备以及催化柴油炭烟燃烧性能\*

韦岳长, 赵震\*\*, 靳保芳, 于学华, 刘坚, 段爱军, 姜桂元

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

**关键词:** 三维有序大孔氧化物, 贵金属, 气膜辅助还原法, 炭烟燃烧, PM<sub>2.5</sub>

柴油车排放的炭烟颗粒物(PM)是城市大气污染物PM<sub>2.5</sub>的主要来源之一,能够导致呼吸系统疾病,严重危害人类的身体健康<sup>[1]</sup>。利用过滤器与氧化催化剂相结合的连续过滤再生技术(CRT)是最有效的柴油机后处理技术之一,该技术的关键因素是如何设计开发高活性的柴油炭烟颗粒物燃烧催化剂。炭烟颗粒物催化燃烧反应是典型的固(炭烟颗粒)—固(催化剂)—气(O<sub>2</sub>)多相催化反应,高活性炭烟燃烧催化剂的设计应该遵循能够提供良好的固—固接触与强活化氧能力相结合的创新性设计思路<sup>[2-8]</sup>。三维有序大孔(three-dimensionally ordered macroporous, 3DOM)氧化物具有大孔径和内部贯通的孔道结构等特点,能够有效提高炭烟颗粒和催化活性中心的接触性能。同时纳米Au颗粒在大孔氧化物表面的负载可以有效提高催化剂的本征活性。但是,纳米Au颗粒催化剂的热稳定性较差,这制约了担载型纳米Au颗粒催化剂在柴油尾气后处理技术中的应用<sup>[2-4]</sup>。本论文从柴油炭烟颗粒物催化燃烧反应的本质出发,设计并制备高炭烟燃烧催化活性和热稳定性的3DOM氧化物负载Au基催化剂,并系统研究了3DOM氧化物负载Au基催化剂催化炭烟燃烧的作用机理。

本论文选用3DOM ZrO<sub>2</sub>作为载体,设计了一种制备3DOM氧化物负载贵金属@氧化物纳米颗粒催化剂的新方法—气膜辅助还原/沉淀法。该方法制备的担载型Au@CeO<sub>2</sub>核壳结构纳米颗粒尺寸可控,粒径规整,高度分散且壳层纳米CeO<sub>2</sub>薄膜的厚度可控在3DOM氧化物载体的内壁上。制备装置和机理如图1所示<sup>[4-6]</sup>。

\*国家自然科学基金(NO. 21177160, 21173270), 国家科技部863计划(2009AA06Z313), 中国石油大学(北京)科研启动基金(YJRC-2013-13)资助项目。

\*\*通讯联系人(Tel: 010-89731586, Email :zhenzhao@cup.edu.cn)

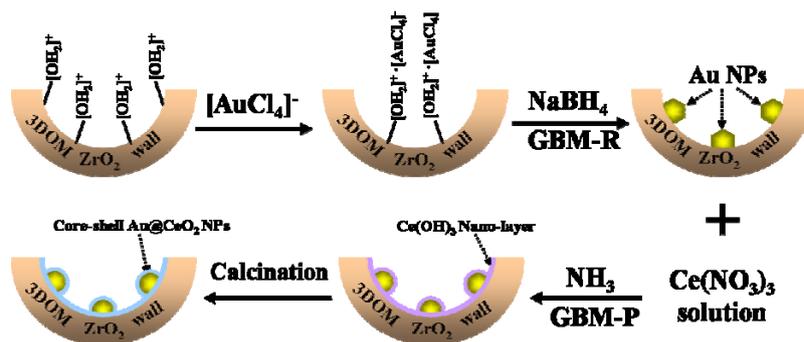
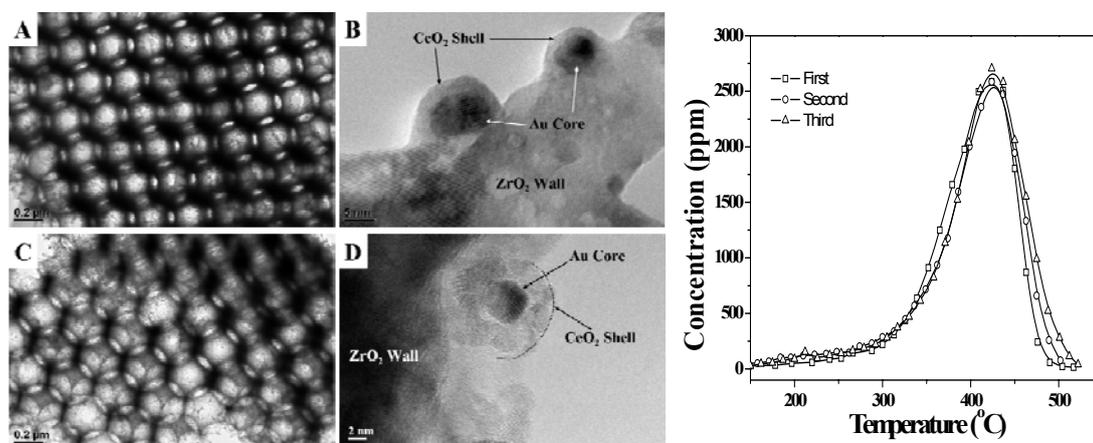
图1 气膜辅助还原-沉淀法的工艺流程示意图<sup>[8]</sup>

图2展示了3DOM ZrO<sub>2</sub> 负载 Au@CeO<sub>2</sub> 核壳纳米颗粒催化剂的TEM和HRTEM照片。由图2(A)和2(C)可以看出,催化剂具有规整的3DOM结构,平均孔径尺寸约为260 nm;大孔之间由多个小孔窗连接形成三维贯通的拓扑结构,小孔窗的直径大约为65 nm;孔壁厚度均匀,大约为30 nm。从图2(B)和2(D)中可以看出,具有核壳结构的纳米 Au@CeO<sub>2</sub> 颗粒均匀分布在3DOM ZrO<sub>2</sub> 载体的大孔孔壁上,分散均匀,粒径分布均一(5~10 nm),纳米 Au 颗粒(核)被 CeO<sub>2</sub> (壳)完全包覆且 CeO<sub>2</sub> 壳层的厚度约为1~2 nm。这种纳米级别的核(Au)与纳米级别的壳层组分(CeO<sub>2</sub>)组成的核壳型纳米颗粒,有助于增强纳米 Au 颗粒与氧化物 CeO<sub>2</sub> 之间的强相互作用。

图2. 3DOM Au@CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的TEM和HRTEM图<sup>[8]</sup>图3. 3DOM Au@CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化炭烟燃烧稳定性考察<sup>[8]</sup>

3DOM Au@CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂展示了高的催化炭烟颗粒物燃烧活性,其中,3DOM Au@CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-2 催化剂的催化活性最高, T<sub>50</sub> 仅 364°C。图3为3DOM Au@CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-2 催化剂连续测试三次催化炭烟燃烧生成 CO<sub>2</sub> 的浓度曲线图,如图所示,CO<sub>2</sub> 的浓度曲线没有发生明显的变化,这表明 Au@CeO<sub>2</sub> 核壳纳米颗粒的结构效应能够有效提高在 Au 基催化剂催化炭烟燃烧活性的稳定性。本论文研制出的大孔氧化物负载 Au@CeO<sub>2</sub> 核壳纳米颗粒催化剂,不仅活性高,而且稳定性很好。同时深入探讨了柴油炭烟颗粒物燃烧的反应机理,这对催化剂的设计和纳米材料的研究具有一定的理论指导意义,为进一步开发高活性催化剂打下了良好的理论和实践基础。

参 考 文 献

- H. Puxbaum, B. Gomiscek, M. Kalina, et al., *Atmospheric Environ.*, 2004, **38**: 3949-3958.
- Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**: 2326-2329.
- Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**: 2959-2970.
- Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, et al., *J. Catal.*, 2012, **287**: 13-29.
- Y. Wei, Z. Zhao, J. Liu, et al., *Small*, In press.
- Y. Wei, Z. Zhao, T. Li, et al., *Appl. Catal. B* In press. DOI:10.1016/j.apcatb.2013.03.019.
- Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, et al. *Appl. Catal. A* 2013, **453**, 250-261.
- Y. Wei, Z. Zhao, X. Yu, et al., *Catal. Sci. Technol.*, In press. DOI:10.1039/C3CY00248A.

OA-05

## 铜铈锆催化剂中氧化铜物种存在状态对 NO 还原活性的影响\*

曹原<sup>a</sup>, 葛成艳<sup>a</sup>, 高飞<sup>b</sup>, 董林<sup>a,b\*\*</sup><sup>a</sup> 南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室, 南京 210093;<sup>b</sup> 南京大学现代分析中心江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京 210093)

关键词: 铈锆固溶体, 氧化铜, NO 还原, 存在状态

## 1. 前言

NO 是主要大气污染物之一, 对于 NO 净化消除迫在眉睫。在 NO 的众多消除方法中, 催化消除是十分行之有效的的方法之一。研究表明, 铜基催化剂由于在 NO 消除反应中有良好活性<sup>[1,2]</sup>, 将有取代昂贵稀少的贵金属的可能。而 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 固溶体(以下简记为 CZ)由于较好的储释氧性能(OSC), 在三效催化剂中有着广泛的运用。许多研究结果表明 CuO 在载体上的存在状态是影响铜基催化剂活性的重要因素, 比如在 CeO<sub>2</sub> 载体上, 高分散的 CuO 物种活性明显高于晶相 CuO<sup>[3]</sup>。而当催化剂中 Cu 含量较小时, Cu<sup>2+</sup> 离子可以嵌入 CeO<sub>2</sub> 的晶格中并形成固溶体。本工作主要希望探索表面负载和体相掺杂 CuO 物种对铜铈锆催化剂在 NO 消除反应中活性的影响, 并通过研究 NO 和 CO 分子在不同催化剂表面的吸附行为, 讨论其可能的反应机理。

## 2. 实验部分

以 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 和 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 为前驱体, 通过水热法制备铈锆固溶体载体和铜铈锆固溶体, 分别简记为 CZ, Cu-CZ。在 CZ 载体上使用浸渍法负载 CuO, 简记为 Cu/CZ。Cu-CZ 和 Cu/CZ 中的 Cu 含量均为 0.6 wt%, 其晶粒大小和比表面积没有明显差别。XRD 结果表明 CZ、Cu-CZ、Cu/CZ 均为立方萤石结构<sup>[1]</sup>, 未出现 CuO 的晶相衍射峰, 说明铜物种处于高度分散状态。比较发现, CZ 与 Cu/CZ 晶格常数一致, 而 Cu-CZ 则明显收缩, 同时 UV-vis 和 EPR 结果(图 1)表明二者中 Cu<sup>2+</sup> 离子的存在状态有明显差异, 说明在 Cu-CZ 中 Cu<sup>2+</sup> 离子嵌入了 CZ 的晶格。Cu-CZ 中 CuO 物种所处的配位环境与 Cu/CZ 有较大差异, 氧化铜物种的存在状态和所处化学环境不同, 导致了它和载体之间相互作用不同, 这可能是导致其催化性能差异的主要因素。

H<sub>2</sub>-TPR 结果(图 2)表明催化剂还原峰温度顺序为 Cu/CZ < Cu-CZ < CZ, 证明 CuO 的加入促进了 CZ 的还原, Cu/CZ 在低温下最容易被还原, 说明表面负载的 Cu 物种与载体有着更强的协同作用。

\*国家自然科学基金(00000000); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 00000000)资助项目

\*\*通讯联系人: 董林 E-mail: donglin@nju.edu.cn

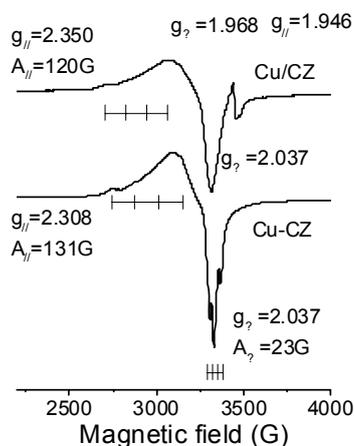
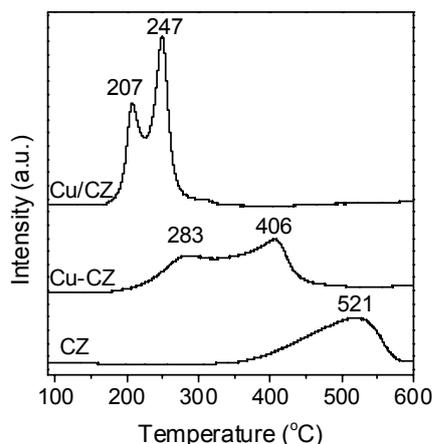
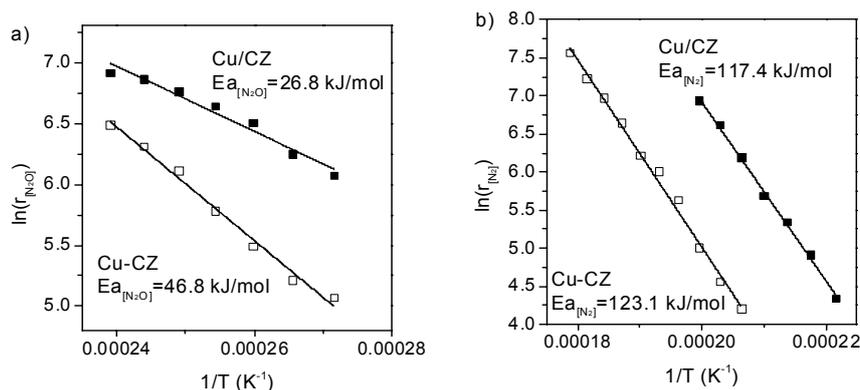


图 1 铜基催化剂的 EPR 结果


 图 2 铜基催化剂和 CZ 载体的 H<sub>2</sub>-TPR 结果

之前的研究认为, CO 还原 NO 主要分两个步骤, 首先是将 NO 部分还原为 N<sub>2</sub>O, 之后再将 N<sub>2</sub>O 转化为 N<sub>2</sub>。在较低温度下(140–230 °C), NO 转化为 N<sub>2</sub>O 是主要发生的反应, 高温段(>250 °C)反应产物则以 N<sub>2</sub> 为主。为了进一步研究其中的反应机理, 我们测量了 Cu-CZ 与 Cu/CZ 在这两个步骤中的活化能(图 3)。催化剂在第一步反应中(NO 部分还原到 N<sub>2</sub>O)的活化能有较大差别, 我们结合原位红外结果讨论了可能的反应机理, 如图 4 所示。Cu<sup>2+</sup>物种被 CO 还原后, 形成了 Cu<sup>+</sup>-CO, 这一物种可以促进表面吸附硝酸盐物种的分解, 并产生 N<sub>2</sub>O。Cu/CZ 中的铜物种由于充分暴露, 其结构的不稳定性使得它很容易被还原, 并产生 Cu<sup>+</sup>-CO, 而 Cu-CZ 中的 Cu<sup>2+</sup>由于进入 CZ 晶格, 处在相对稳定的配位环境中, 较难产生变化<sup>[4]</sup>。铜物种存在状态的差异使得 Cu-CZ 和 Cu/CZ 在较低温度下的活性和表观活化能有较大差别。


 图 3 铜基催化剂的阿伦尼乌斯曲线 (a) NO 还原为 N<sub>2</sub>O; (b) NO 还原为 N<sub>2</sub>

在较高温度下(>250 °C), 主要发生的是 NO 的完全还原, 反应产物以 N<sub>2</sub> 为主。此时 CO 夺取催化剂的表面氧, 形成了氧空位, 这些空位可以促进-NCO 物种的生成, 并随后分解为 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>。Cu-CZ 和 Cu/CZ 在这步的活化能几乎相同, 证明该步的控速步骤可能与 Cu 物种的存在状态关联较小, 结合原位红外结果我们推测-NCO 物种的分解为该步的控速步骤。然而 Cu/CZ 的反应速率明显大于 Cu-CZ, 这一

点可以结合红外结果进行说明, Cu/CZ 中 -NCO 物种有多种不同的吸附位, 能同时观察到 Ce-NCO 和 Cu-NCO 物种, 而在 Cu-CZ 中只能观察到 Ce-NCO 物种, 这是由于 Cu/CZ 中的铜物种高度暴露, 提供了额外的吸附点位所致; 另一方面, Cu/CZ 样品由于比 Cu-CZ 更容易被还原, 在相同温度下可以产生更多表面氧空位, 促进 -NCO 物种的形成。因此相比于 Cu-CZ, Cu/CZ 在较高温度下有更高的活性。

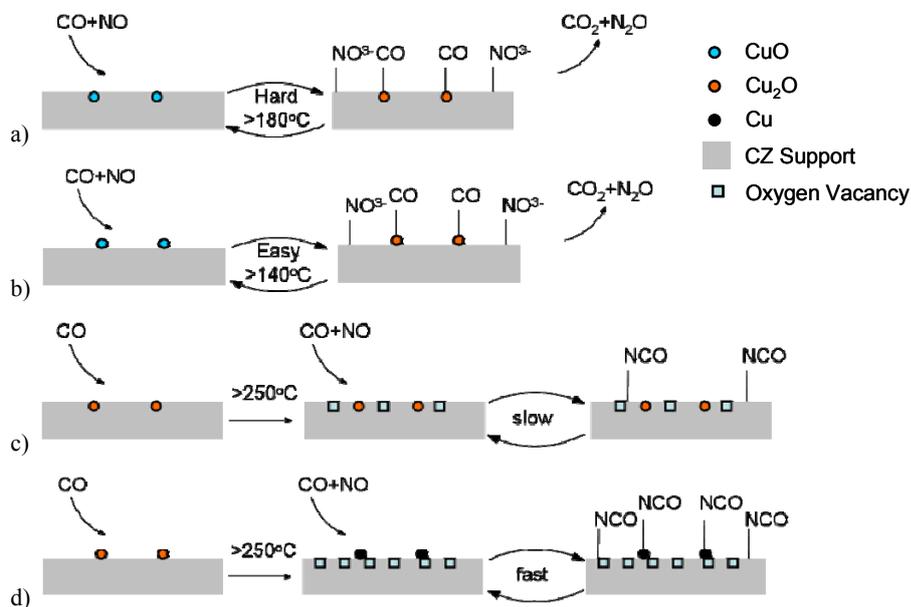


图 4 可能的反应机理 (a) 低温下 Cu-CZ; (b) 低温下 Cu/CZ; (c) 高温下 Cu-CZ; (d) 高温下 Cu-CZ;

### 3. 结论

通过上述研究, 可以初步得出以下结论: (1) Cu-CZ 中 Cu<sup>2+</sup>物种主要嵌入铈锆晶格, 而在 Cu/CZ 中则分散在载体表面。(2) 表面负载和体相掺杂铜物种有着明显不同的化学环境。(3) 相比 Cu-CZ, Cu/CZ 中表面负载的铜物种由于和载体有较强的协同作用, 更容易被还原, 且表现出更高活性。(4) 在较低温度下, NO 主要通过形成硝酸盐, 并分解为 N<sub>2</sub>O, 实现不完全还原; 在高温下 N<sub>2</sub> 为主要产物, -NCO 是高温下重要的反应中间体。

### 参 考 文 献

- L.J. Liu, Y. Chen, L. Dong et al. *Appl. Catal. B: Environ.* 2009, **90**, 105.  
M. Manzoli, R. Di Monte, F. Bocuzzi, S. Coluccia, J. Kašpar, *Appl. Catal. B: Environ.* 2005, **61**, 192.  
W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 1995, **153**, 304.  
Z. Liu, W.J. Ji, L. Dong et al. *J. Catal.* 1997, **172**, 243.

OA-06

## 用于氯乙烯催化氧化反应的铈钴复合氧化物\*

王超, 张传辉, 华文超, 郭杨龙\*\*, 詹望成, 郭耘, 卢冠忠

(结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 华东理工大学, 上海 200237)

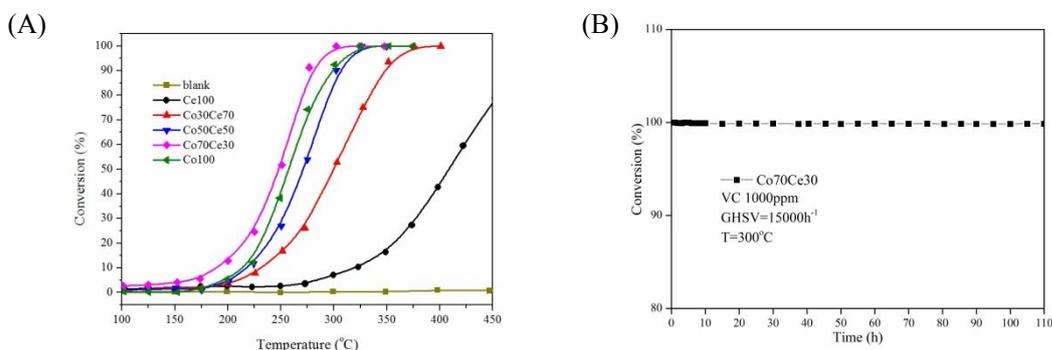
关键词: 氯乙烯, 稀土催化氧化, 铈钴复合氧化物

在聚氯乙烯生产过程中会排放大量的低浓度氯乙烯废气, 采用催化氧化法进行深度净化处理, 具有燃烧温度低和净化效率高等优点, 相比于传统的高温焚烧技术具有更好的工业应用前景<sup>[1]</sup>。铈钴复合氧化物催化剂对于碳烟燃烧、CO 低温氧化以及 VOCs 催化氧化反应具有良好的催化氧化性能, 将铈钴复合氧化物用于氯乙烯催化氧化反应, 可以有效降低尾气中氯乙烯的浓度, 对于保护大气环境有着非常重要的研究意义。

## 1. 实验部分

本文采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 及  $\text{Co}_x\text{Ce}_{100-x}$  (摩尔比  $x=30, 50, 70$ ) 复合氧化物催化剂。制备方法如下: 将  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配成一定浓度的溶液, 将一定摩尔数的柠檬酸加入到溶液中, 混合液在  $80^\circ\text{C}$  磁力搅拌下蒸发至凝胶状, 于  $100^\circ\text{C}$  烘箱过夜,  $500^\circ\text{C}$  焙烧 4h 制备不同比例的催化剂。用于考察对氯乙烯催化氧化反应 (氯乙烯浓度为  $1000\text{ppm}$ , 空速为  $15000\text{h}^{-1}$ ) 的性能和稳定性。转化率是在相对稳定的条件下测定, 通常在某一温度下平衡 30min, 连续取样平均值。

## 2. 结果与讨论

图 1 (A)  $\text{Co}_x\text{Ce}_{100-x}$  催化剂的催化氧化性能(B)  $\text{Co}_{70}\text{Ce}_{30}$  催化剂的稳定性

\*国家 973 计划(2010CB732300) 和国家 863 计划 (2011AA03A406) 资助项目

\*\*通讯联系人 (Tel: 021-64252923, Email: ylguo@ecust.edu.cn)

从图 1 和表 1 可知, 随着铈钴复合氧化物中 Co 含量的增加,  $T_{90}$  逐渐降低, 适量 Ce 的加入提高了催化活性,  $\text{Co}_{70}\text{Ce}_{30}$  催化剂对于氯乙烯催化氧化的活性最高,  $T_{90}$  为  $280^{\circ}\text{C}$ 。  $\text{Co}_x\text{Ce}_{100-x}$  催化剂的催化活性 (以  $T_{90}$  为参考依据) 从高到低依次为:  $\text{Co}_{70}\text{Ce}_{30} > \text{Co}_{100} > \text{Co}_{50}\text{Ce}_{50} > \text{Co}_{30}\text{Ce}_{70} > \text{Ce}_{100}$ 。图 2 为  $\text{Co}_{70}\text{Ce}_{30}$  催化剂的稳定性评价, 从图中可以看出, 当反应温度为  $300^{\circ}\text{C}$  时氯乙烯可以被完全氧化, 在 110h 的连续催化性能评价中没有出现明显的失活现象。

 表 1  $\text{Co}_x\text{Ce}_{100-x}$  复合氧化物的物化性质及其催化性能

Samples	VC Conversion		Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total $\text{H}_2$ consumption ( $\text{mmol}/\text{g}$ )	Average Crystallite size (nm)	$\text{O}/(\text{Co}+\text{Ce})$	$\text{O}_{\text{sur}}/\text{O}_{\text{total}}$
	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$					
$\text{Ce}_{100}$	409	480	49	1.1	11.4	2.11	0.32
$\text{Co}_{30}\text{Ce}_{70}$	300	347	51	3.2	7.7	2.31	0.38
$\text{Co}_{50}\text{Ce}_{50}$	273	307	53	5.64	7.7	2.28	0.52
$\text{Co}_{70}\text{Ce}_{30}$	248	280	59	8.71	6.1	2.08	0.66
$\text{Co}_{100}$	259	298	18	17.48	31.7	1.66	0.59

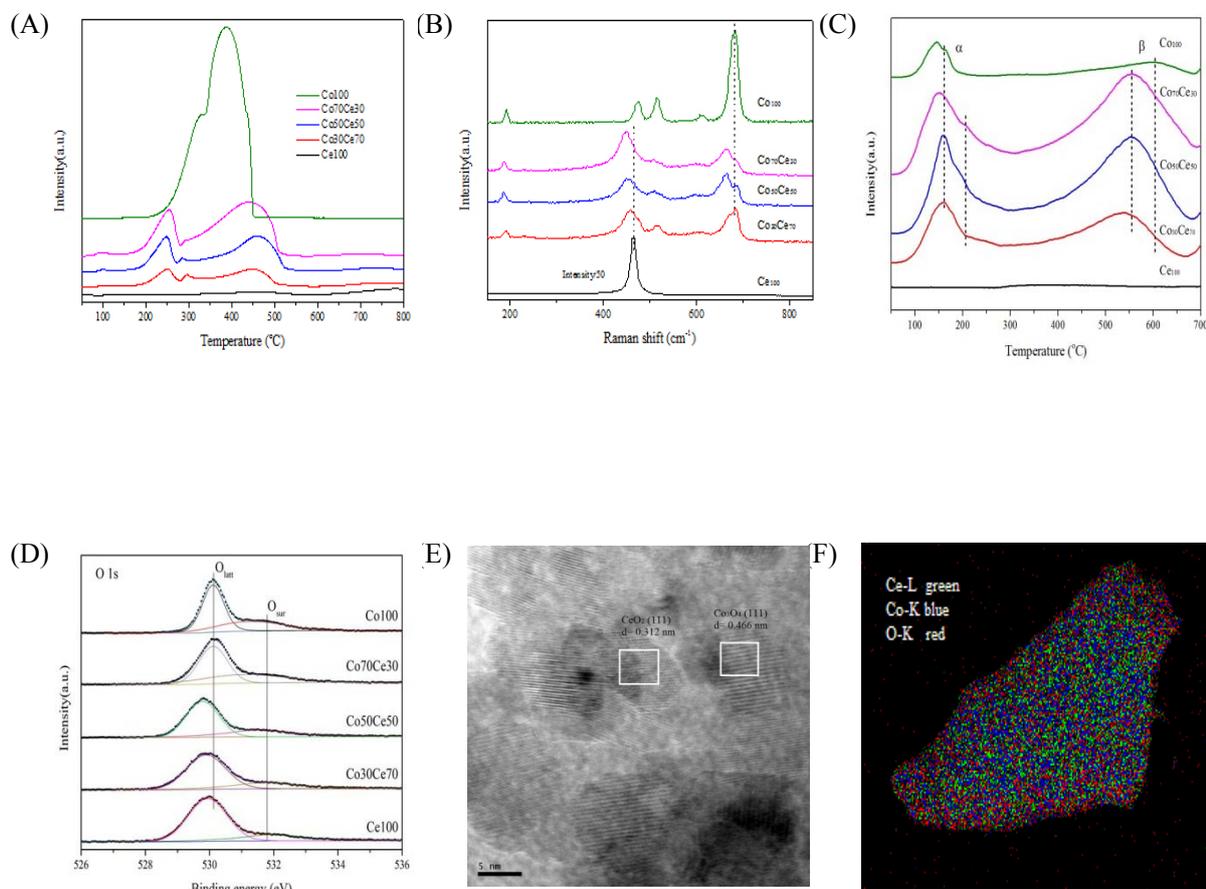

 图 2 (A) $\text{H}_2$ -TPR; (B)Raman 光谱; (C) $\text{O}_2$ -TPD; (D) $\text{O}1s$  XPS; (E)HRTEM; (F)EDX-Mapping

图 2 中的  $H_2$ -TPR 表征知, Ce 的引入使得  $Co^{3+}$ - $Co^{2+}$  还原峰从  $320^\circ C$  向低温方向移动至  $250^\circ C$  附近, 而  $Co_{70}Ce_{30}$  催化剂在低温段相比  $Co_{100}$  催化剂也有比较明显的氢消耗峰, 这表明  $Co_{70}Ce_{30}$  复合氧化物催化剂有更多易还原的氧物种, 提高了其催化氧化活性; 在 Raman 表征中, 铈钴复合氧化物和  $CeO_2$  都有  $F_{2g}=464cm^{-1}$  萤石结构的特征峰出现, 表明铈钴复合氧化物都保持了  $CeO_2$  的萤石结构, 但是随着 Co 含量的增加, 使得  $F_{2g}$  峰强度变弱, 且峰形宽化不对称, 峰位置从  $464cm^{-1}$  偏移到了  $448cm^{-1}$ , 是由于部分 Co 阳离子进入到 Ce 的晶格中, 导致立方相萤石结构的晶格收缩, 使得晶格内的氧空穴增加, 氧流动性增强;  $O_2$ -TPD 表征中, 与催化活性相关是氧物种在  $220^\circ C$  附近的氧脱附, 这是吸附在氧空位上的氧物种, 可以在相对低温的反应条件下脱附出来参与氧化反应<sup>[2]</sup>; 同时也证实了 Ce 的引入, 晶格氧的脱附峰从  $605^\circ C$  向低温  $554^\circ C$  移动, 表明晶格氧更易活化, 更容易迁移到表面, 能完成氧化还原循环<sup>[3]</sup>; 在 O 1s XPS 表征中, 通过定量分峰结果得到  $O_{sur}/O_{latt}$  定量关系, 与  $Co_xCe_{100-x}$  复合氧化物的催化活性顺序一致, 表明了以表面氧为主要的活性氧物种在氯乙烯催化氧化反应中起着非常关键的作用<sup>[4]</sup>。HRTEM 表征中也明显的看到了  $CeO_2$  (111) 和  $Co_3O_4$  (111) 的晶格条纹, EDX-Mapping 也显示了 Ce 和 Co 元素是均匀分布的。

### 3. 结论

溶胶凝胶法制备的铈钴复合氧化物对于氯乙烯的催化氧化反应表现出良好的催化活性和稳定性。Ce 的引入, 使得铈钴复合氧化物晶粒变小, 比表面积增大, 增加了表面氧物种的含量并促进了其氧化还原性能, 从而提高了催化剂的催化活性和稳定性。

### 参 考 文 献

- C. H. Zhang, W. C. Hua, C. Wang et al., *Appl. Catal. B*, 2013, **134-135**: 310-315  
L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo et al., *Appl. Catal. A*, 2008, **347**:81-88  
B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Jiménez-González et al., *J. Catal.*, 2011, **281(1)**: 88-97  
C. H. Zhang, C. Wang, W. C. Zhan et al., *Appl. Catal. B*, 2013, **129**: 509-515

OA-07

含不同稀土  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  烧绿石负载 Ni 用于天然气水蒸气重整制氢

马友河, 游小娟, 刘建军, 方修忠, 徐香兰, 刘文明, 张荣斌, 王翔\*\*

(南昌大学化学系, 南昌市 330031)

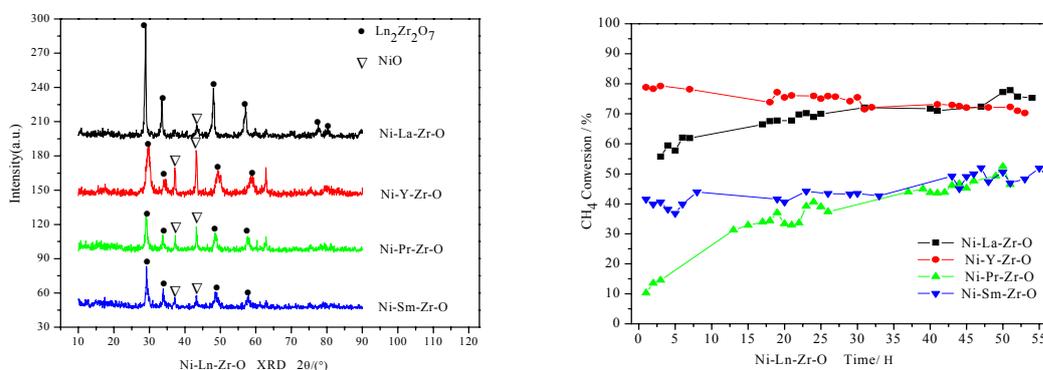
**关键词:**  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  烧绿石; Ni 基催化剂; 甲烷水蒸气重整

天然气水蒸气重整是目前工业制氢的有效方法, 但所用 Ni 基催化剂存在效率低, 易积碳失活等缺陷。烧绿石是近十年来受到广泛关注的一类新型无机非金属材料, 它具有熔点高, 热稳定性好<sup>[1]</sup>等优点。胡瑞生等<sup>[2]</sup>把 Ni 负载在  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  烧绿石载体上, 发现烧绿石载体可促使 NiO 活性中心的均匀分布, 得到活性和抗积碳性能高于 Ni-ZrO<sub>2</sub> 和 Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化剂。Pakhare 等<sup>[3]</sup>采用贵金属 Rh, Pt 掺杂取代  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的烧绿石催化剂用于甲烷干气重整表现出良好的催化活性。但系统探讨不同稀土烧绿石型复合氧化物做载体的 Ni 基催化剂应用于甲烷水蒸气重整反应的研究, 目前鲜见报导。

**实验部分**

本文以硝酸锆和稀土硝酸盐为原料, 选用共沉淀法制备了一系列含 La、Y、Pr、Sm 的稀土烧绿石化合物做为载体, 采用浸渍法将一定量 Ni 负载到载体上, 800℃空气氛中焙烧 4h。催化剂表示为 Ni-Ln-Zr-O, Ln 代表 La、Pr、Sm、Y 四种稀土元素。考察了 Ni-Ln-Zr-O 催化剂对甲烷水蒸气重整反应的催化活性, 并通过 N<sub>2</sub>-BET, XRD, TGA-DSC 和 H<sub>2</sub>-TPR 测试手段对催化剂的结构和性能进行分析, 以期阐明不同稀土掺杂的影响。

图 1 是样品在 800℃焙烧 4h 后的 XRD 谱图, 从图看 Ni-Ln-Zr-O 体系样品在 28.9°, 47.7°, 57.6°等处出现了单相烧绿石结构的特征衍射峰, 同时 Ni-Y-Zr-O, Ni-Pr-Zr-O, Ni-Sm-Zr-O 体系在 37.7°, 43.3°处出现 NiO 的衍射峰, 而 Ni-La-Zr-O 体系的 NiO 晶相的衍射峰极其弥散, 仅在 43.3°有处极小的衍射峰, 这可能是因为在 Ni-La-Zr-O 体系中 NiO 以接近无定形细小晶粒分散在其表面。



\*江西省南昌市科技局支撑项目

\*\*通讯联系人: 王翔 (Tel: 15979149877, e-mail: xwang23@ncu.edu.cn)

图 1 Ni-Ln-Zr-O 体系的 XRD 谱图图 2 Ni-Ln-Zr-O 体系的甲烷水蒸气反应活性

反应条件: CH<sub>4</sub> 流速, 40mL/min, H<sub>2</sub>O/C=2:1, GHSV=3600 ml·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>

图 2 为 Ni-Ln-Zr-O 体系催化剂用于甲烷水蒸气重整反应的甲烷转化率曲线。从图中可以看出在 Ni-Pr-Zr-O 和 Ni-Sm-Zr-O 催化剂上的甲烷转化率较低。虽然其转化率有上升的趋势,但在反应 50h 后无明显提高,并最终保持在 50%左右; Ni-Y-Zr-O 催化剂虽然起始的转化率接近 80%,但是随着反应的进行,甲烷转化率逐渐降低,说明该样品的反应稳定性较差,热重分析结果亦表明长时间反应后该催化剂表面产生了大量的积碳,因此逐渐失活。Ni-La-Zr-O 样品的起始转化率相对较高,并且其转化率随着反应时间推移逐渐升高,说明该催化剂存在一定的诱导期,长时间反应后催化活性未见降低,表现出较好的稳定性和优良的抗积碳性能,具有工业应用前景。

表 1 催化剂的比表面积

催化剂	比表面(m <sup>2</sup> /g)	催化剂	比表面(m <sup>2</sup> /g)
La-Zr-O	6	Ni-La-Zr-O	5
Y-Zr-O	2	Ni-Y-Zr-O	3
Pr-Zr-O	2	Ni-Pr-Zr-O	4
Sm-Zr-O	3	Ni-Sm-Zr-O	5

Ni-Ln-Zr-O 体系样品的比表面积如表 1 所示。单纯烧绿石载体的比表面积较小, Ni 修饰后无明显变化。甲烷水蒸气重整反应主要以金属镍为反应中心,而烧绿石载体的比表面积通常较小,限制了 Ni 的负载量和分散度,使得催化剂的催化性能受到制约。考虑到提高 Ni-La-Zr-O 烧绿石的比表面积,对其转化率或许有较大的提高作用。因此,我们开展了进一步实验尝试,将 Ni-La-Zr-O 催化剂负载到大比表面的载体上,发现甲烷转化率有较大的提升,同时催化剂仍然保持着优良的稳定性和抗积碳性能。

## 参 考 文 献

- [1] Xu, X. L.; Zhang, R. B.; Zeng, X. R.; Han, X.; Li, Y. C.; Liu, Y.; Wang, X. \*, Effects of La, Ce, and Y Oxides on SnO<sub>2</sub> Catalysts for CO and CH<sub>4</sub> Oxidation, *ChemCatChem*, 2013, 5(7), 2025–2036.
- [2] 孟和; 胡瑞生; 张晓菲; 逯高清; 苏海全, 稀土烧绿石型催化剂上 CO<sub>2</sub> 重整 CH<sub>4</sub> 制合成气反应研究, *中国稀土学报*, 2006, 24(z2), 62-67.
- Pakhare, D.; Haynes, D.; Shekhawat, D.; Spivey, J., Role of metal substitution in lanthanum zirconate pyrochlores (La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) for dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane (DRM), *Appl. Petrochem. Res.*, 2012, 2 (1), 27-35.

OA-08

## Ce<sub>y</sub>V<sub>1-y</sub>O<sub>x</sub> 对二氯甲烷的催化氧化性能\*

张丽雷<sup>a, b</sup>, 刘绍英<sup>a</sup>, 王公应<sup>a\*\*</sup><sup>a</sup> 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041;<sup>b</sup> 中国科学院大学, 北京 100038)**关键词:** 铈基催化剂, 二氯甲烷, 催化氧化

含氯易挥发性有机物 (Chlorinated Volatile Organic Compounds, CVOC) 是一类广泛应用于医药、电子和化工等领域的工业原料, 但是其易挥发至大气中造成光化学烟雾, 臭氧层破坏等污染问题, 会造成呼吸道和精神类疾病<sup>[1]</sup>。催化氧化法是处理 CVOC 污染的有效方法, 其关键是研究高效的催化剂。由于 CeO<sub>x</sub> 优越的储放氧能力和 Ce(III)/Ce(IV) 转化的性质, 是催化氧化 CVOC 的一类重要催化剂。本文采用热分解法与乙二醇溶热法制备了不同类型的 Ce<sub>y</sub>V<sub>1-y</sub>O<sub>x</sub> 催化剂, 采用 FT-IR、H<sub>2</sub>-TPR、TEM、BET 等分析方法对催化剂织构进行了表征, 考察了催化剂对二氯甲烷的催化氧化性能。球形 Ce<sub>y</sub>V<sub>1-y</sub>O<sub>x</sub> 催化剂对 DCM 的催化活性最好, T50 和 T98 分别为 240°C 和 297°C, T98 时 CO<sub>2</sub> 选择性为 81.7%、HCl 选择性为 91.7%。

### 1. 实验部分

#### 1.1 催化剂制备

**热分解法:** 将一定量的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 于 500°C 条件下加热分解 5h 制得 CeO<sub>2</sub> 催化剂(记为 A-CeO<sub>2</sub>)。

**溶剂热法:** 取 5mL 1mol·L<sup>-1</sup>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液, 加入 70mL 乙二醇溶液, 超声分散 30min 后于水热釜中, 在 180°C 条件下反应 15h, 离心分离并用去离子水和乙醇洗涤, 最后在 500°C 条件下煅烧活化 3h (记为 B-CeO<sub>2</sub>)。将一定量的 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 溶解于草酸溶液中, 加入 B-CeO<sub>2</sub> 中, 加入 70mL 乙二醇, 于 180°C 条件下水热反应 8h, 离心分离后用去离子水和乙醇洗涤, 并于 500°C 条件下煅烧活化 3h (记为 B-CeVO<sub>x</sub>)。

#### 1.2 催化剂活性评价

选用二氯甲烷 (DCM) 作为测试原料气, 在石英管固定床反应器中评价催化剂活性, 反应管内径 5mm, 装载量 1mL (堆积体积), 反应空速 10000h<sup>-1</sup>, DCM 浓度 1500ppm, 反应尾气由装备 FID 检测器的气相色谱检测。

\*国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2008AA062601) 资助项目

\*\*王公应, 研究员, 博士生导师。Tel: (028)85215405; Fax: (028)85220713; E-mail: gywang@cioc.ac.cn

## 2 结果与讨论

$Ce_yV_{1-y}O_x$  催化剂对 DCM 的催化氧化性能结果如图 1 和表 1 所示。由图 1 可见, DCM 的转化率随着温度的升高而增大。三种催化剂的活性顺序为  $B-CeVO_x > B-CeO_2 > A-CeO_2$ 。表明溶热法制备的  $CeO_2$  具有更好的催化氧化性能, V 的掺杂进一步提高了其性能。

由  $Ce_yV_{1-y}O_x$  催化剂吸附 DCM 的 FT-IR 表征可见, 三种催化剂吸附 DCM 的特征峰的强度  $B-CeVO_x > B-CeO_2 > A-CeO_2$ , 与催化剂的反应活性顺序一致。表明溶热法制备的  $Ce_yV_{1-y}O_x$  催化剂由于 V 的掺杂提高了 DCM 的吸附能力, 从而提高了其催化氧化 DCM 的活性。 $Ce_yV_{1-y}O_x$  催化剂对 DCM 的吸附能力是影响其催化氧化活性的重要因素<sup>[2]</sup>

由表 1 可见, 三种催化剂 HCl 的选择性均大于 90%, HCl 较  $Cl_2$  更易回收, 是 DCM 催化氧化的理想产物。催化剂  $A-CeO_2$  与  $B-CeO_2$  的产物中有少量的  $CH_3Cl$  副产物, 而  $B-CeVO_x$  催化剂上未发现  $CH_3Cl$  副产物, 表明 V 的掺杂有利于消除  $CH_3Cl$  副产物。 $B-CeO_2$  较  $A-CeO_2$  的  $CO_2$  选择性高。TEM 表征发现  $B-CeO_2$  为粒径 100nm 左右的均一球状颗粒, BET 表明这种颗粒具有较  $A-CeO_2$  更高的比表面积, 另外纳米  $CeO_2$  具有更好的储放氧性能<sup>[3]</sup>, 是其有较高氧化性的主要原因。 $B-CeVO_x$  具有更好的  $CO_2$  选择性。TPR 测试表明 V 的添加提高了 Ce 基催化剂的氧化性能<sup>[4]</sup>, 从而提高了反应的  $CO_2$  选择性。

表 1. CeV 基催化剂对 DCM 的催化氧化活性与 T98 温度下产物选择性

Catalyst	T50/°C	T98/°C	selectivity /%				
			$CO_2$	CO	HCl	$Cl_2$	$CH_3Cl$
A- $CeO_2$	295	372	54.9	43.9	92.4	6.4	1.2
B- $CeO_2$	271	345	62.6	36.7	92.2	7.1	0.7
B- $CeVO_x$	240	297	81.7	18.3	91.7	8.3	*

\* 未检测到

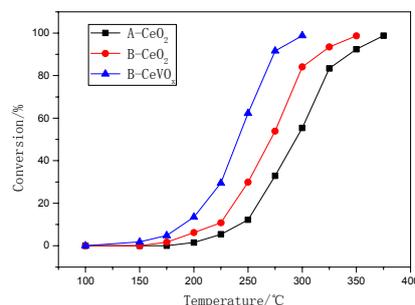


图 1.  $Ce_yV_{1-y}O_x$  催化剂对 DCM 的催化氧化活性

## 参 考 文 献

Dobrzynska E, Posniak M, Szewczynska M, et al. Crit Rev Anal Chem, 2010, 40(1): 41-57

Ruihong M, Panjing H, Lingyun J, et al. Catal Tod, 2011, 175: 598-602

Sun C W, Li H, Chen L Q. et al. *Energ Environ Sci*, 2012, 5(9): 8475-8505

Chagas, C. A.Dieguez, L. C.Schmal, M. *Catal Lett*, 2012, 142(6): 753-762.

OA-09

## 二氧化铈催化 $\text{CH}_4$ 氧化的 DFT+U 研究\*

尹莉莉<sup>a,b</sup>, 龚学庆<sup>a,b\*\*</sup>, 卢冠忠<sup>a\*\*</sup>

1. <sup>a</sup> 华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237
2. <sup>b</sup> 华东理工大学理论计算中心, 上海 200237)

关键词: 二氧化铈,  $\text{CH}_4$ , DFT+U

### 1. 研究背景

随着石油资源的日益枯竭, 开发以天然气为原料制液体燃料及其它化学品的新工艺路线具有重大的现实意义. 天然气的主要成分是甲烷, 甲烷在自然界的分布很广, 也是沼气、可燃冰的主要成分. 由于其分子具有高度对称性, 极其稳定, 因此甲烷的活化成为催化领域研究的热点和难点<sup>[1]</sup>. 甲烷的研究包括完全燃烧<sup>[2]</sup>、水蒸气重整或  $\text{CO}_2$  重整制合成气<sup>[3]</sup>和甲烷直接选择氧化制甲醇<sup>[4]</sup>、甲醛<sup>[5]</sup>等.

二氧化铈因其独特的储放氧性能有着广泛的应用, 尤其用于汽车尾气三效催化剂方面, 展现了其对碳氢化合物优良的氧化能力<sup>[6]</sup>. 本文主要采用 DFT+U 计算探究甲烷在  $\text{CeO}_2(110)$  上的吸附和解离, 旨在弄清甲烷活化机理, 尤其是第一个 C-H 键的断裂, 并探究反应过程可能出现的中间产物.

### 2. 理论计算

#### 2.1 计算方法

本文所有计算都是采用 vasp 程序包, 用 PW91-GGA 近似来描述体系的交换相关项, 其中 Ce 的 4f, 5s, 5p, 5d, 6s 电子和 O 的 2s, 2p 电子被看作价电子, 并采用缀加投影波(PAW)方法来描述芯电子的作用, 平面波截断能取 350eV. 通过对前人文献的调查研究<sup>[7]</sup>, 我们所使用的 DFT+U 中的 U 值设定为 5eV.  $\text{CeO}_2(110)$  采用 5 层原子的周期板层模型来模拟, 表面模型为(2×3)的超晶胞及布里渊区积分采用 2×2×1 的 Monkhorst-Pack 网格. 在所有的计算中, 吸附的计算只在板层的一边进行, 在驰豫过程中固

\*国家自然科学基金(项目编号: 21073060); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(项目编号: 2010CB732300 2011CB808505)资助项目

\*\*龚学庆 E-mail: xgong@ecust.edu.cn

\*\*卢冠忠 E-mail: gzhlu@ecust.edu.cn

定底部的两层原子层，其他所有原子都在三维方向上自由弛豫进行结构优化，收敛精度为 Hellman-Feynman 力小于  $0.05\text{eV}/\text{\AA}$ 。

## 2.2 结果与讨论

$\text{CH}_4$  在表面的吸附及解离构型如图 1 所示， $\text{CH}_4$  分子在  $\text{CeO}_2(110)$  表面吸附能很小，基本认为不发生吸附，对于  $\text{CH}_4$  的解离吸附构型，由于  $\text{CeO}_2(110)$  暴露了沿  $[\bar{1}10]$  方向成排的台阶结构，在  $[00\bar{1}]$  方向被分隔成一列列，形成 O-Ce-O 连接的 V 型缺口，因此当  $\text{CH}_4$  发生解离吸附时，存在不同的吸附构型，由于 H 是供电子基团，倾向于在 O 上吸附，形成 OH，经计算发现， $\text{CH}_3$  在 O 原子和 Ce 原子上的吸附能分别为  $-2.41\text{eV}$  和  $-0.3\text{eV}$ ，这就说明  $\text{CH}_3$  也倾向于在 O 上吸附，而不喜欢在 Ce 原子上吸附，H 和  $\text{CH}_3$  均在 O 原子上吸附的最稳定构型如图 1(b),(e) 所示， $\text{CH}_3$  和 H 分别在同一台阶两侧的氧原子上吸附，两个氧原子都发生一定程度的向外弛豫。图 1(c),(f) 可看出， $\text{CH}_4$  在解离吸附过程中，会转移两个电子给表面，而这两个电子局域在吸附位邻近的两个表面铈原子上，使得这两个铈原子由四价铈原子变成三价铈原子。

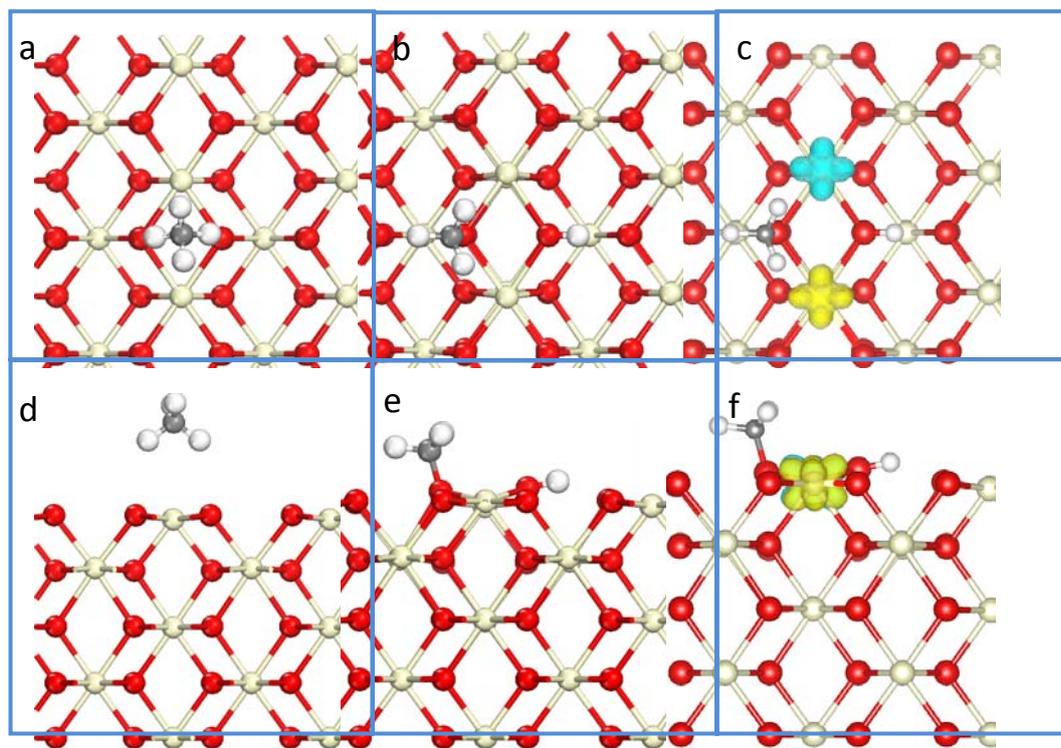


图 1.a,b 为  $\text{CH}_4$  分子吸附构型，b,e 为  $\text{CH}_4$  解离吸附构型，c,f 为  $\text{CH}_4$  解离吸附的电子局域图，其中 a,b,c 为俯视图，d,e,f 为侧视图，其中深灰色，白色，米白色，红色分别表示碳原子，氢原子，铈原子，氧原子。

### 2.3.结论

我们采用 DFT+U 计算研究了 CH<sub>4</sub> 在 CeO<sub>2</sub> (110)表面上的吸附与解离过程, 结果表明 CH<sub>4</sub> 分子在 CeO<sub>2</sub>(110)表面上吸附较弱, 更倾向于解离吸附, 且解离吸附时 H 和 CH<sub>3</sub> 都在表面 O 原子上吸附。而对于 CH<sub>4</sub> 的进一步深度解离情况及可能产生的中间物种也进行了研究。

### 参考文献

- [1] R.H. Crabtree ,Chem. Rev, 1995, 95(4): 987-1007
- [2] M. Cargnello, J.J.D. Jaen, J.C.H. Garrido et al, Science, 2012, 337:713-717.
- [3] P. Djinovic, J. Batista, A. Pintar, Int. J. Hydrogen. Energy, 2012, 37:2699-2707
- [4] P.J. Smeets, R.G. Hadt, J.S. Woertink et al, J. Am. Chem. Soc, 2010, 132:14736-14738
- [5] Z.C. Wang, N. Dietl, R. Kretschmer et al, Angew.Chem. Int. Ed., 2012, 51: 3703-3707.
- [6] E.S. Putna, J. Stubenrauch, J.M. Vohs et al. Langmuir, 1995, 11(12): 4832-4837
- [7] M. Huang, S. Fabris, J. Phys. Chem. C, 2008, 112: 8643-8648

OA-10

La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂及其加氢脱硫性能\*

王景艳, 季生福\*\*, 李庆远, 刘想

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**关键词:** 磷化镍, SBA-15, 整体式催化剂, 加氢脱硫

汽油、柴油等轻质油品在各国燃料结构中占有较高的比重, 被广泛用于运输车辆的燃料。油品中的硫化物是空气污染的主要源头, 硫化物燃烧后转化为 SO<sub>x</sub> 排放到大气中会形成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 颗粒, 严重危害环境和人体健康。同时, SO<sub>x</sub> 还会毒害汽车尾气控制装置中的铂催化剂, 使其效率降低。世界燃油 III 类和 IV 类标准对汽、柴油硫含量的限制都达到了 30 μg/g 和 5~10 μg/g<sup>[1]</sup>。因此油品深度加氢脱硫(HDS)引起了人们的广泛注意, 提高加氢脱硫催化剂的性能是油品深度脱硫的关键。

研究表明, 过渡金属磷化物特别是磷化镍显示出很好的加氢脱硫活性和稳定性<sup>[2-6]</sup>, 成为加氢脱硫催化剂研究领域的一个新热点。加氢脱硫催化剂的载体用于负载和均匀分散活性组分。目前, 人们对于载体的研究主要是活性炭<sup>[7]</sup>和酸性载体, 其中研究的一个热点就是酸性载体。在诸多酸性载体中研究最多的是 TiO<sub>2</sub>, 无定形硅酸铝, 和分子筛<sup>[8-10]</sup>。整体式催化剂广泛应用于汽车尾气及其他废气的净化处理等环保领域<sup>[11-12]</sup>, 其以独特的整体式结构打破了传统颗粒式催化剂固有的局限, 主要有陶瓷和金属合金两大类。在陶瓷材料中使用最为广泛的的就是堇青石。堇青石具有如下优点: 活性组分容易浸渍, 涂层和载体之间粘附力较高, 载体具有较高机械强度并且耐高温<sup>[13]</sup>。

本文制备的 La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂具有很高的二苯并噻吩(DBT)加氢脱硫转化率。郭亚男等<sup>[14]</sup>研究了 Mo-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂中对 DBT 加氢脱硫活性的影响, 结果表明一定量 Mo 的能够提高 DBT 转化率。而稀土元素 La 助剂对 Ni<sub>2</sub>P 催化剂的影响的报道很少。本文主要考察了不同 La 含量对 Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石催化剂的结构和加氢脱硫性能的影响。

## 1. 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将堇青石载体置于 20% 的草酸溶液中煮沸进行酸预处理, 取出后用去离子水洗涤, 放入 500 °C 的

---

\*国家重点基础研究规划项目 (973)

\*\*通讯联系人

马弗炉中焙烧 4 h, 备用。介孔分子筛 SBA-15 根据文献<sup>[15]</sup>方法制备。按照 P/Ni =0.8 的比例称取  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  配成溶液, 采用等体积浸渍法将 2gSBA-15 加入到溶液中, 干燥, 550 °C 空气中焙烧 4 h(升温速率 2 °C/min), 制备出  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$  前驱体。然后, 称取一定量  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配成溶液, 与  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$  二次浸渍后, 干燥, 焙烧, 即得  $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$  催化剂。

称取 4.0 g 不同助剂含量的  $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$  催化剂前驱体, 加入到 5%硅溶胶中, 搅拌, 即得固含量为 5%的活性胶。将预处理的堇青石放入活性胶中挂胶。重复数次后, 焙烧。然后在  $\text{H}_2$  气流(60 ml/min)下以 10 °C/min 的速率从室温升至 300 °C, 再以 1 °C/min 的速率升至 650 °C 并维持 2 h, 然后降至室温再用 1 % $\text{O}_2/\text{Ar}(\text{V}/\text{V})$ 混合气(50 ml/min)钝化 2 h, 即得堇青石整体式  $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$  催化剂。其中  $\text{Ni}_2\text{P}$  的质量含量为 25%, La 的质量含量为 0% - 2.2%。

## 1.2 催化剂的表征

催化剂的物相结构采用 Rigaku D/MAX 2500VB 2+ /PC 型 X 射线衍射仪测定, 仪光源采用 Cu K $\alpha$  辐射, 管电压为 40 kV, 管电流为 200 mA。扫描范围区域 10-90°。催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附实验在 Sorptomatic 1990 型氮气吸脱附仪上测定(液氮温度-196 °C), 测试前在 300 °C 下脱气 4 h 以上, 通过 BET 方法计算样品的比表面积, 采用 BJH 方法计算介孔的孔径分布曲线。

## 1.3 催化剂的性能评价

催化剂评价在微型固定床不锈钢反应器(内径为 9 mm)中进行。采用二苯并噻吩的十氢萘溶液(S 含量为 1.0 wt%)为模型反应物, 在液体流量为 6 mL/h, 氢气流量为 40 mL/min, 反应温度范围为 300-380 °C, 压力为 3 MPa 的条件下, 高温加压加氢脱硫装置上对制备的整体式催化剂的活性进行评价。反应产物在 SP-2100 型气相色谱仪上进行分析, HJ. PONA 毛细管柱(50 m $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.50  $\mu\text{m}$ ), 氢火焰离子化检测器(FID)。反应产物主要是联苯(BP) 和环己基苯(CHB)。以二苯并噻吩(DBT)的转化率作为评价催化剂活性的参数。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 不同 LA 含量 $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ /堇青石整体式催化剂 XRD 表征

图 1 是不同 La 含量  $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ /堇青石整体式催化剂 XRD 谱图。从图中可以看出堇青石的特征衍射峰在 18.0°, 19.0°, 21.6°, 26.4°, 28.4°, 29.4°, 33.8°, 36.8°, 38.4°, 和 42.9°, 与 PDF(089-1487) 粉末衍射卡相一致。对于没加助剂的  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$  催化剂, 2 $\theta$  在 40.6°, 44.5°, 47.3°和 54.1°处有明显的特征峰, 根据粉末衍射卡片(PDF#03-0953) 归属为  $\text{Ni}_2\text{P}$  物相。说明在载体 SBA-15 上形成了纯的  $\text{Ni}_2\text{P}$

微晶。所有的整体式催化剂，都可以看到堇青石的特征峰。对于  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{堇青石}$  整体式催化剂，除了堇青石特征峰外，在谱图中还可以明显的看到  $\text{Ni}_2\text{P}$  的衍射峰。对于  $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{cord}$  整体式催化剂，随着 La 含量的增加，没有观察到 La 的特征衍射峰。可能是因为 La 含量太低，或者 La 高度分散在 SBA-15 中。

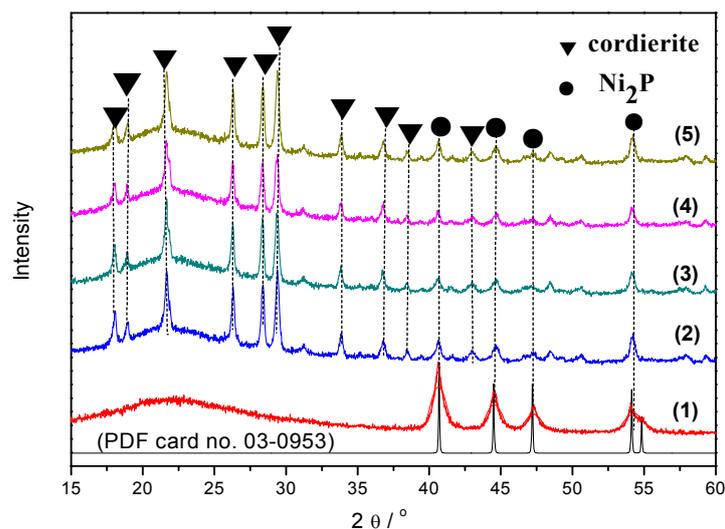


图 1 不同 La 含量  $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{堇青石}$  整体式催化剂 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{cordierite}$  monolithic catalysts with different La loading

(1)  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ ; (2)  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{cord}$ ; (3) 0.7% $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{cord}$ ; (4) 1.5% $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{cord}$ ; (5) 2.2% $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{cord}$

## 2.2 不同 LA 含量 $\text{LA-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{堇青石}$ 整体式催化剂孔结构表征

图 2 是  $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{堇青石}$  整体式催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线。所有样品均表现出 IV 型吸附等温线，并且吸脱附曲线具有 H1 型迟滞环，这些都是介孔材料的典型特征。这说明  $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{堇青石}$  整体式催化剂依然具有典型的 SBA-15 介孔结构特征。

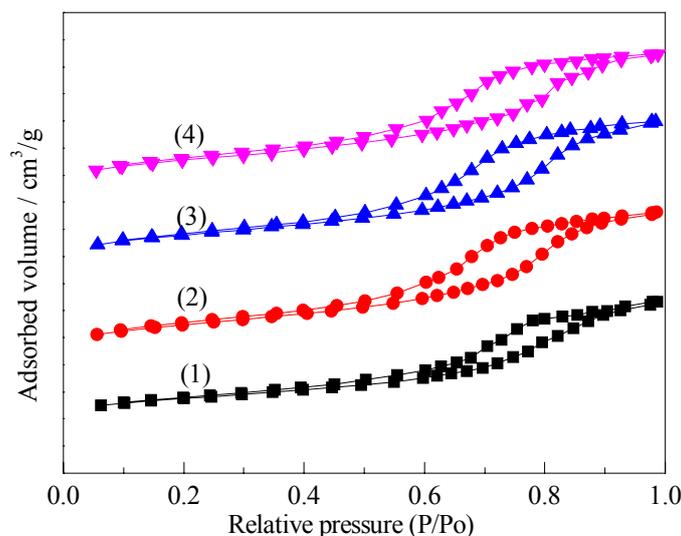


图 2 不同 La 含量 La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂 N<sub>2</sub> 吸-脱附曲线

Fig. 2 N<sub>2</sub>adsorption-desorption isotherms of the La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/ cordierite samples with different La loading

(1) Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cord; (2) 0.7%La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cord; (3) 1.5%La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cord;

(4) 2.2%La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cord

表 1 是不同 La 含量 La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂孔结构参数。对于 Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石，比表面积  $S_{\text{BET}}$  和孔体积  $V_p$  值分别为  $99.3 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.18 \text{ m}^3/\text{g}$ 。对于 La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂，La 的加入明显提高了催化剂的  $S_{\text{BET}}$  和  $V_p$  值，但孔径没有明显变化。La 含量为 1.5 wt.% 的 La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂有最大的比表面积和孔体积，分别为  $147.1 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.24 \text{ m}^3/\text{g}$ 。这可能是因为 La 的加入提高了 Ni<sub>2</sub>P 的分散性，从而增加了催化剂的比表面积。但是当 La 含量大于 1.5 wt.% 时，催化剂的比表面积有所降低，说明 La 含量超过一定量时，La 对 Ni<sub>2</sub>P 晶体的分散作用降低。

表 1 不同 La 含量 La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cordierite 整体式催化剂孔结构参数

Fig. 1 Pore structure parameters of La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cordierite samples with different La loading

Catalysts	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{BJH}}$ (nm)
Ni <sub>2</sub> P/SBA-15/cordierite	99.3	0.18	3.8
0.7%La-Ni <sub>2</sub> P/SBA-15/cordierite	140.1	0.22	3.8
1.5%La-Ni <sub>2</sub> P/SBA-15/cordierite	147.1	0.24	3.9
2.2%La-Ni <sub>2</sub> P/SBA-15/cordierite	141.1	0.21	3.9

### 2.3 不同 La 含量 La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石催化剂加氢脱硫反应性能

图 3 是不同 La 含量 La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂加氢脱硫反应性能。如图所示, La 含量在 0.7 %-2.2 % 的范围内, La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂对 DBT 的转化率均比不添加 La 的催化剂有所提高, 催化剂加氢脱硫活性升高, 并且随着 La 含量增加, 催化活性先增加后降低。La 的加入量存在最佳值。对于 Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂, 在 300 °C 和 380 °C 时, 二苯并噻吩 (DBT) 加氢脱硫转化率分别为 27.2 % 和 71.3 %。1.5 % La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石催化剂有最好的二苯并噻吩 (DBT) 加氢脱硫活性, 在 300 °C 和 380 °C 时, 二苯并噻吩 (DBT) 转化率分别为 36.8 % 和 96.3 %。这说明 La 的加入能够提高催化剂的二苯并噻吩 (DBT) 加氢脱硫活性, La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂显示出良好的深度加氢脱硫性能。这可能是因为 La 的加入增大了催化剂的比表面积、孔体积, 有利于大分子 DBT 的扩散和脱硫反应的进行。当 La 含量高于 1.5 % 时, DBT 的转化率减小, 催化剂活性降低。这表明 La 含量过多时, 不利于 DBT 加氢脱硫反应的进行。

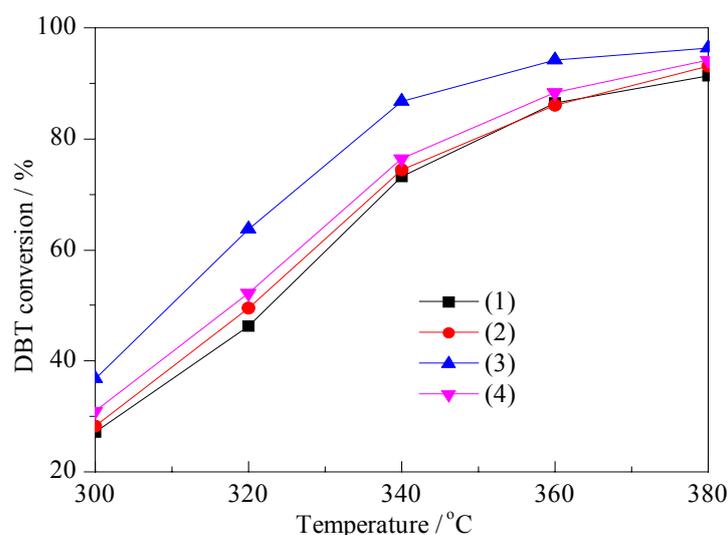


图 3 不同 La 含量 La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cordierite 整体式催化剂加氢脱硫反应性能

Fig. 3 Catalytic activity of La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cordierite monolithic catalysts with different La loading for HDS of DBT

(1) Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cord; (2) 0.7%La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cord; (3) 1.5%La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cord;

(4) 2.2%La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/cord

图 4 是不同 La 含量 La-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂的二苯并噻吩 (DBT) 加氢脱硫反应产物联

苯(BP)和环己基苯(CHB)的选择性。从图中可以看出,  $\text{Ni}_2\text{P/SBA-15/堇青石}$ 整体式催化剂有最高的 BP 选择性。加入 La 后的  $\text{La-Ni}_2\text{P/SBA-15/堇青石}$ 整体式催化剂的 BP 选择性降低, CHB 选择性升高。说明 La 的加入能够降低二苯并噻吩(DBT)加氢脱硫反应产物 BP 的选择性, 提高 CHB 的选择性。

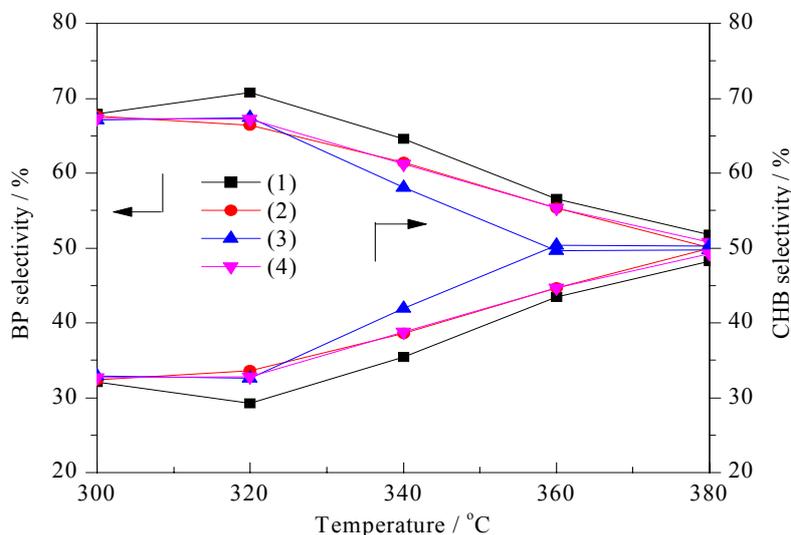


图 4 不同 La 含量  $\text{La-Ni}_2\text{P/SBA-15/堇青石}$ 整体式催化剂加氢脱硫反应产物 BP 和 CHB 选择性

Fig. 4 BP and CHB selectivity over  $\text{La-Ni}_2\text{P/SBA-15/cordierite}$  catalysts with different La loading for HDS of DBT

- (1)  $\text{Ni}_2\text{P/SBA-15/cord}$ ; (2) 0.7% $\text{La-Ni}_2\text{P/SBA-15/cord}$ ; (3) 1.5% $\text{La-Ni}_2\text{P/SBA-15/cord}$ ;  
 (4) 0.2% $\text{La-Ni}_2\text{P/SBA-15/cord}$

### 3 结论

以堇青石为载体,  $\text{La-Ni}_2\text{P/SBA-15}$  前驱体为活性涂层, 用程序升温方法制备了一系列不同 La 含量的  $\text{La-Ni}_2\text{P/SBA-15/堇青石}$ 整体式催化剂。助剂 La 加入到  $\text{Ni}_2\text{P/SBA-15/堇青石}$ 催化剂后, 提高了催化剂的比表面积和孔体积。对 DBT 加氢脱硫反应具有较高的活性。对于  $\text{Ni}_2\text{P/SBA-15/堇青石}$ 整体式催化剂, 在  $300^\circ\text{C}$  和  $380^\circ\text{C}$  时, 二苯并噻吩 (DBT) 加氢脱硫转化率仅为 27.2 %和 71.3 %。而当 La 含量为 1.5 % 时,  $\text{La-Ni}_2\text{P/SBA-15/堇青石}$ 整体式催化剂加氢脱硫活性最好, 在  $300^\circ\text{C}$  和  $380^\circ\text{C}$  时, 二苯并噻吩(DBT) 转化率分别为 36.8 %和 96.3 %。

### 参 考 文 献

- 李宝忠, 张中清, 王凤秀, *石油化工高等学校学报*, 2002, **15(3)**:31-35  
 J. A. Rodriguez, J. Y. Kim, J. C. Hanson, *J.Phys.Chem.B*, 2003, **107**:6276-6285  
 S. T. Oyama, P. Clark, V. L. S. TeixeiraSilva et al., *J. Phys.Chem.B*, 2001, **105**: 4961-4966  
 C. Li, G. Sun, C. Li et al., *Chin. J. Chem. Eng.*, 2006, **14**: 184-193

- K. S. Cho, Y. K. Lee, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2010, **621**: 690-694
- S. T. Oyama, X. Wang, Y. K. Lee et al., *J. Catal.*, 2004, **221**: 263-273
- M. Kouzu, Y. Kuriki, F. Hamdy et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, **265**: 61-67
- R. P. Gupta, W. S. K. Gang, S. C. Jain, *Zinc titanate sorbents*, US5714431, 1998
- G. P. Jung, H. K. Chang, K. B. Kwang et al., *Applied Catalysis B: Environment*, 2008, **81(3/4)**: 244-250
- G. M. Kumaran, S. Garg, K. Soni et al., *Energy Fuels*, 2006, **20**: 1784-1790
- 刘迪, 张景成, 刘晨光, *化工进展*, 2010, **29**: 643-664
- O. V. Mokhnachuk, S. O. Soloviev, A. Yu et al., *Catal. Today*, 2007, **119**: 145-151
- M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catal Today*, 2006, **111**: 111
- 郭亚男, 曾鹏晖, 季生福等, *催化学报*, 2010, **31(3)**: 329-334
- D. Y. Zhao, J. Y. Sun, Q. Z. Li et al., *Chemistry of Materials*, 2000, **12(2)**: 275

OA-11

## 稀土对钒氧化物在催化裂化降硫催化剂中应用的影响\*

王鹏, 任奎, 孙言, 田辉平\*\*, 龙军

(中石化北京石油化工科学研究院, 北京 100083)

**关键词:** 稀土, 钒, 催化裂化汽油, 脱硫

为了减少钒对降硫催化剂中裂化活性组元的破坏作用, 分别将镧和铈与钒复合, XRD 和差热结果表明, 镧和铈分别与钒形成了高熔点的  $\text{LaVO}_4$ 、 $\text{CeVO}_4$ 。镧和铈与钒复合后的 TPR 结果表明, 稀土氧化物会使氧化钒的还原温度升高, 晶格氧的活性下降。噻吩和环己烷的混合物在  $\text{CeVO}_4$ 、 $\text{LaVO}_4$  的程序升温表面反应 (TPSR-MS) 结果表明, 在  $\text{CeVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4$  上噻吩同样以氧化反应为主, 环己烷以脱氢反应为主, 但与  $\text{V}_2\text{O}_5$  相比, 噻吩与环己烷的转化率均明显降低。为了增加噻吩的反应活性, 在稀土钒酸盐中引入了镁, TPSR-MS 结果表明,  $\text{La-Mg-V}$  上噻吩的转化率明显提高。重油微反评价结果表明, 将  $\text{La-Mg-V}$  加入到降硫催化剂, 催化剂的重油转化率基本不变, 产品分布基本不变, 汽油硫含量由空白催化剂的  $722.6\mu\text{g/g}$  降低到了  $237\mu\text{g/g}$ 。

### 1. 前言

为推进机动车污染减排, 提高大气环境质量, 环保部 2012 年 1 月 10 日发布公告, 要求各地对汽油车立即严格实施国 4 标准, 全国范围内柴油车实施国 4 标准的最后时间是 2013 年 7 月。与此同时, 大量进口原油进入国内市场, 国内的原油日益劣质化和重质化。由于汽油中的硫含量主要来源于催化裂化 (FCC) 汽油, 因此降低 FCC 汽油中的硫含量的任务日益严峻。在 FCC 汽油中, 噻吩类硫化物一般占整个硫化物的 70% 左右, 它们是难以脱硫的[1]。近年来的研究表明: 在 FCC 工艺过程中同步原位脱硫硫化物, 由于投资少见效快, 已成为目前 FCC 汽油脱硫的关键技术之一[2]。与此同时, FCC 工业平衡催化剂上的重金属, 特别是钒在同步原位降低 FCC 汽油硫含量方面的作用逐渐得到了认可与肯定[3]。Lappas et al. 和 Myrstad et al. 研究显示, 在催化裂化过程中, Ni 与 V 两种金属的脱硫效果非常好, 尤其是高价态的 V[4,5]。但是钒氧化物在脱硫的过程中, 会发生催化剂中毒、失活的现象[6,7]。因为在再生器的氧化环境中, 吸附、沉积的钒会在高温条件下转变为熔融态的  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 在催化剂颗粒内和颗粒间迁移, 同时由于水蒸气的存在, 迁移到分子筛骨架上的  $\text{V}_2\text{O}_5$  会转变为钒酸, 从而使分子筛结构崩塌[8,9,10]。但当分子筛中加入镧或铈离子时, 钒优先与稀土反应生成钒酸稀土, 沉积的钒酸稀土则会抑制钒与分子筛骨架铝的进一步作用, 保护了分子筛的结构[11], 但是稀土的引入方式对捕钒效果影响很大[12]。而且钒酸稀土中的钒是否还具有原先的降硫效果需要进一步考察。因此本文制备了镧、铈与钒形

---

\*国家重点基础研究基金 (2010CB732301) 资助项目

\*\*通讯联系人

成的复合氧化物，考察了这些复合氧化物的物相、熔点和氧化还原性能，采用 TPSR-MS 测试方法，从分子水平研究了稀土钒氧化物上环己烷与噻吩共存时的反应路径与反应活性。

## 2. 实验部分

将偏钒酸铵与硝酸镧和氯化亚铈分别按 1:1 的比例混合，研磨混匀后放入马福炉中，在 760℃ 下焙烧 2h，编号为 LaV 和 CeV。采用 Dupont1600 热分析仪对样品进行 DTA 差热分析。程序升温表面反应采用美国 Micromeritics 仪器公司 Autochem II 2920 型吸附仪配 Ominstar 四级质谱检测器。反应过程中始终有一路 He 气通过温度为 20℃ 的原料瓶携带原料，与另一路 He 气汇合后进入反应管，总流量为 250mL/min。待质谱基线平稳后开始程序升温，升温速率为 10℃/min，升温区间为 30~650℃。催化剂用量为 0.4000g。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 含钒双金属氧化物的物相与相变

图 1~图 2 为双金属氧化物的 XRD 物相分析结果，图中黑线为测试结果。物相图中的红线为检索到的 XRD 谱库中标准物质的衍射峰，由图可见，每一个物相图中红线所标明的位置和高度比例与该图中样品的测试结果（黑线）相吻合。根据检索结果可以判断双金属氧化物的晶体结构（可能含有其它少量杂晶）分别为： $\text{CeVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4$ 。

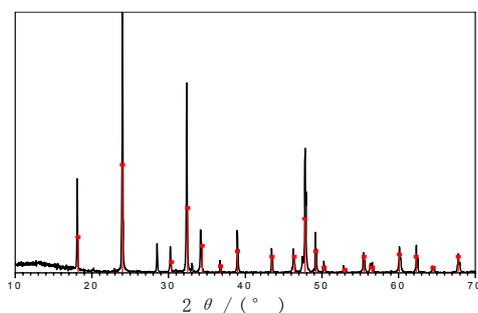


图 1 CeV 双金属氧化物的物相图

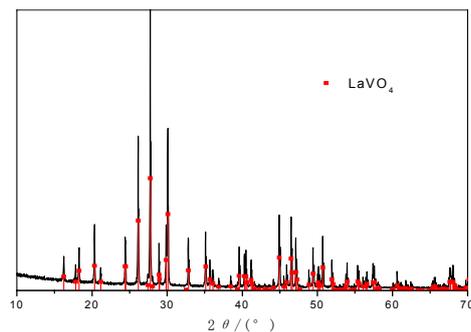


图 2 LaV 双金属氧化物的物相图

五氧化二钒的熔点为 658~690℃[13]，从差热分析结果可以看出，LaV 和 CeV 在 400~1200℃ 的温度范围内均未出现相变峰，说明 CeVO<sub>4</sub> 和 LaVO<sub>4</sub> 熔点很高。

### 3.2 钒酸稀土的氧化还原性质

钒氧化物的降硫机理研究表明，钒氧化物中的活泼的晶格氧对于噻吩硫的脱除与转化具有重要作用[14]。在体相 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中，晶格氧的脱除可以使噻吩被氧化，噻吩硫以 SO<sub>2</sub> 的形式脱除，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 自身被还原。因此当钒以钒酸稀土的形式存在时，其晶格氧是否还能够参与反应，是否还具有同样的氧化还原活性，将直接影响其脱硫活性。图 3~4 分别为 CeVO<sub>4</sub>、LaVO<sub>4</sub> 的程序升温还原实验结果，并与相同质量的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和第二金属纯氧化物的 TPR 结果进行了对比。对图中实验结果进行了分峰拟合，将不同温度下对应的峰面积汇总在表 1 中。

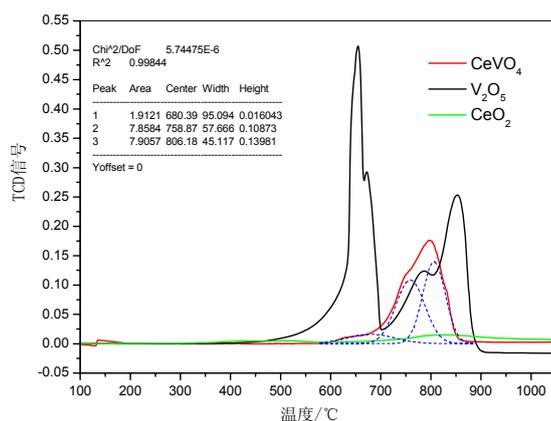


图 3 Ce、V 复合氧化物的 TPR 结果

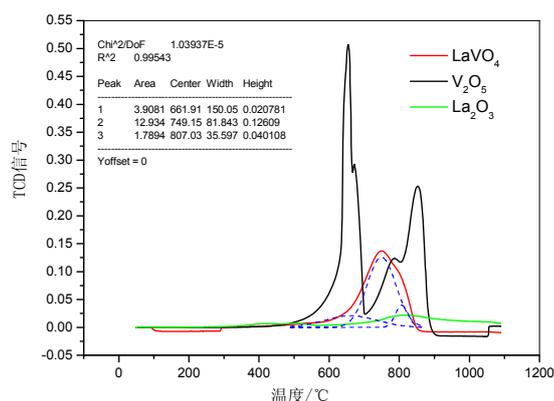


图 4 La、V 复合氧化物的 TPR 结果

表 1 相同质量的氧化物 TPR 还原峰温及峰面积比较

氧化物	平均每个分子 得电子总数	还原温度及还原峰面积							
		i		ii		iii		iv	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.08	652.06	22.58	679.78	4.050	786.43	11.39	850.71	15.79
LaVO <sub>4</sub>	1.98	661.91	3.908	749.40	12.93	807.03	1.789		
CeVO <sub>4</sub>	1.87	680.39	1.912	758.87	7.858	806.18	7.906		

由程序升温还原的结果可以看出，双金属复合氧化物的还原初始温度大都介于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和第二金属氧化物的还原初始温度之间。其中 Ce<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup> 在实验条件下基本不会被 H<sub>2</sub> 还原，表现为当其分别与钒形成复合氧化物后，第一个还原峰的峰温均高于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。说明在催化裂化过程中，如果钒与这些金属氧化物结合，会使烃类在其表面发生氧化还原反应的活化能增大。根据不同样品的总耗氢峰面积可以定量地计算出还原后平均每个样品分子的得电子总数。CeVO<sub>4</sub> 的得电子数为 1.98 个，由于 Ce<sup>3+</sup> 在实验条件下很难被还原，说明只有 V<sup>5+</sup> 在 TPR 过程被平均还原到 +3.02 价。图 5 为还原后这一样品的 XRD 物相分析结果。

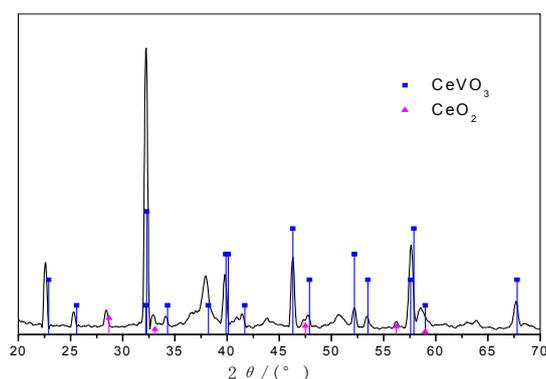


图 5 Ce、V 复合氧化物还原后的物相图

由图可见，Ce、V 复合氧化物还原后的物相图与  $\text{CeVO}_3$  十分接近，图中少量杂质  $\text{CeO}_2$  的存在说明了  $\text{Ce}^{4+}$  与  $\text{Ce}^{3+}$  同样很难被还原。在  $\text{CeVO}_4$  的还原产物  $\text{CeVO}_3$  中，钒的价态为+3 价。 $\text{LaVO}_4$  与  $\text{CeVO}_4$  的 TPR 结果相近，由得电子数可知其中钒的平均价态为+3.13，XRD 物相分析结果表明其还原产物为  $\text{LaVO}_3$ ，钒的价态同样为+3 价。尽管最终价态相近，二者在三个不同温度区域的还原峰面积存在一定差别，比较而言  $\text{CeVO}_4$  中的钒更难被还原，晶格氧活性更低，在  $800^\circ\text{C}$  以上才能被还原的晶格氧更多。这些结果说明，当  $\text{V}_2\text{O}_5$  与 La、Ce 的氧化物相结合，将使自身的氧化还原活性降低。

实际上，第二组分对钒氧化物作用还不只限于这些方面，但我们更关心的最终导致的噻吩类硫化物的吸附及反应性能变化。

### 3.3 钒酸稀土的催化性能研究（TPSR-MS）

$\text{CeVO}_4$  和  $\text{LaVO}_4$  的 TPSR 结果十分相似，过程中噻吩、环己烷和产物质谱信号的变化很小，说明噻吩和环己烷在其表面发生反应的活性都很弱，表 2 中列出了活性相对略高的  $\text{LaVO}_4$  的反应结果，表 2 中还列出了噻吩和环己烷在  $\text{V}_2\text{O}_5$  上和  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$  上的反应结果与之进行对比。从表中数据可以看出，噻吩和环己烷在双金属复合氧化物上的反应产物以氧化和脱氢产物为主，都属于氧化反应过程。同时也存在一些裂化反应，但只检测到 1,3-丁二烯而没有检测到  $\text{H}_2\text{S}$  信号的变化，而且与  $\text{V}_2\text{O}_5$  相比，1,3-丁二烯的脱附峰面积都比较高，这可能是由于双金属氧化物表面碱性中心增加使烯烃易于脱附所致[15]。也正是由于这个原因，使氧化物对酸性气体  $\text{H}_2\text{S}$  的吸附强度增大，因此在产物中检测不到其信号的变化。

从表中数据可以看出：与  $\text{V}_2\text{O}_5$  相比，在  $\text{LaVO}_4$  和  $\text{CeVO}_4$  上反应时，噻吩和环己烷的初始反应温度略有升高，在程序升温反应过程中转化的峰面积均明显降低，说明在  $\text{LaVO}_4$  和  $\text{CeVO}_4$  上噻吩和环己烷的反应活性明显下降。与之相反，在  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$  上反应时，反应物和产物的第一个质谱信号峰的峰顶温度都升高了  $100^\circ\text{C}$  以上。但产物脱附峰和原料消耗峰的面积比较高，与  $\text{V}_2\text{O}_5$  上的转化率相当，是  $\text{LaVO}_4$  的 10 倍以上。因此为了提高钒酸稀土上钒的脱硫活性，制备了由镧、镁、钒组成的多元复合氧化物

La-Mg-V, 噻吩和环己烷在 La-Mg-V 上的反应结果也列于表 2 中。表中数据表明, 添加了 Mg 的稀土钒酸盐 La-Mg-V 的反应活性明显高于 LaVO<sub>4</sub>, 特别是噻吩的反应活性仅略低于 Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>。

表 2 环己烷和噻吩在双金属复合氧化物表面的 TPSR-MS 积分结果

	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		LaVO <sub>4</sub>		Mg <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		La-Mg-V	
	峰顶温度 /°C	峰面积	峰顶温度 /°C	峰面积	峰顶温度 /°C	峰面积	峰顶温度 /°C	峰面积
环己烷(1)	424.86	-6.20E-10	482.95	-2.36E-11	550.66	-8.78E-10	485.74	-1.87E-10
环己烷(2)	475.15	-1.10E-09	616.92	-3.83E-10	620.53	-6.89E-09	616.84	-2.01E-09
环己烷(3)	627.36	-6.40E-09						
噻吩(1)	423.78	-6.02E-10	434.77	-4.52E-11	552.08	-2.00E-10	453.23	-1.76E-10
噻吩(2)	472.06	-4.08E-10			600.27	-1.17E-09	538.93	-9.71E-10
1,3-丁二烯	469.10	8.14E-12	473.44	1.84E-11	608.37	1.56E-09	466.28	8.85E-10
苯并噻吩	508.64	5.51E-12						
H <sub>2</sub>	615.29	5.84E-09	663.87	3.38E-09	617.64	5.78E-09	647.14	3.78E-09
环己烯(1)	443.58	9.64E-12	445.06	1.08E-11	508.93	5.67E-11	457.84	1.15E-11
环己烯(2)	473.46	2.85E-11	478.47	2.20E-11			489.16	2.32E-11
苯(1)	424.32	4.70E-10	440.84	7.76E-12	549.57	1.23E-09	445.75	7.15E-11
苯(2)	476.35	1.30E-09	480.02	1.74E-11	618.40	5.67E-09	488.37	1.05E-10
H <sub>2</sub> O(1)	424.54	2.51E-09	449.63	1.16E-11	553.88	2.71E-09	522.82	4.06E-10
H <sub>2</sub> O(2)	472.30	3.41E-09	496.81	1.49E-10				
SO <sub>2</sub> (1)	421.12	2.31E-10	428.21	5.43E-12	528.62	6.11E-11	490.31	4.85E-11
SO <sub>2</sub> (2)	481.74	1.87E-11			549.85	6.83E-11	465.63	1.79E-11
CO(1)	421.88	1.30E-09	435.56	3.27E-11	520.72	1.78E-11	489.02	8.10E-10
CO(2)	468.74	5.29E-10			538.85	4.64E-10	554.98	9.56E-11
CO <sub>2</sub> (1)	423.07	1.97E-09	436.79	4.62E-11	538.06	1.48E-09	489.06	7.02E-10
CO <sub>2</sub> (2)	471.61	1.48E-09	457.25	6.03E-11	549.46	3.13E-10	466.42	2.03E-10

### 3.5 催化剂制备与评价

最后将 La-Mg-V 加入到降硫催化剂当中, 使用硫含量为 2.0% 的镇海 VGO 为原料, 在连续固定床微反装置上与空白催化剂进行了反应性能对比。表 3 中数据表明, 与空白剂相比, 加入 La-Mg-V 的催化剂重油裂化活性基本不变, 产品分布与空白催化剂接近, 汽油硫含量降低了 67.2%。

#### 4. 结论

稀土元素 La、Ce 可以与 V 形成高熔点的复合氧化物  $CeVO_4$ 、 $LaVO_4$ ，但会使氧化钒的还原温度升高，晶格氧的活性下降。TPSR-MS 实验结果表明，在  $CeVO_4$  和  $LaVO_4$  上噻吩以氧化反应为主，环己烷以脱氢反应为主。噻吩与环己烷的初始反应温度均略有升高，在程序升温反应过程中转化的峰面积均明显降低，说明在  $LaVO_4$  和  $CeVO_4$  上噻吩和环己烷的反应活性明显下降。为了增加噻吩的反应活性，在稀土钒酸盐中引入了镁，La-Mg-V 上噻吩的转化率明显提高。将 La-Mg-V 加入到降硫催化剂当中时，FCC 汽油硫含量降低了 67.2%。

表 3 催化剂的重油裂化活性及裂化产品分布

催化剂编号	空白	$V_2O_5$	$Mg_3V_2O_8$	La-Mg-V
催化剂/原料油(质量比)	4.0	4.0	4.0	4.0
产品分布 ( $\omega$ ) /%				
干气+液化气	12.1	11.4	13.3	11.8
焦炭	2.0	2.1	2.9	1.9
汽油( $C_5+$ )	60.4	50.2	56.2	61.1
柴油(221~343℃)	17.1	19.0	17.2	17.0
重油(>343℃)	8.4	17.3	10.4	8.2
重油转化率/%	74.5	63.7	72.4	74.8
汽油硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	722.6	491.5	358.4	237.0

#### 参 考 文 献

- 胡英杰, 催化裂化汽油中硫化物的研究[J], *辽宁化工*, 2007, **36(12)**: 836-838
- 杜伟, 李晓刚等, 国内外催化裂化降硫助剂研究现状及展望[J], *炼油技术与工程*, 2006, **36(3)**: 31-35
- A. Humphries and C.W. Kuehler, Meeting clean fuels objectives with the FCC, *NPRA annual meeting*, March 26-28, 2003, AM-03-57
- A.A. Lappas, et al. The effect of catalyst properties on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline, *Applied Catalysis A: General*, 2004 **262(1)**: 31-41
- T. Myrstad, et al. Effect of nickel and vanadium on sulfur reduction of FCC naphtha, *Applied Catalysis A: General* 2000, **192(1)**: 299-305
- Andersson S L T, Lundin S T, Jaras S, et al. *Appl Catal*, 1984, **9(3)**: 317-323
- Upton L L, Jaras S G. Metal Resistant Catalyst for Heavy Oil Cracking. in: *NPRA Annual Meeting*, 1982. AM-82-49
- Occelli M L. in: *11 North American Meeting of the Catalysis Society*, 1989. A03
- Wormsbecher R F, Petrs A W, Maswlli J M. *J Catalysis*, 1986, **100(2)**: 130-135
- C.-Y. Li, S.-H. Yan, et al. Effect of vanadium on light olefins selectivity, *Studies in surface science and catalysis*, **134(3)**:133-139

- 宗保宁,罗一斌,舒兴田等, 稀土在催化裂化催化剂中的抗钒作用:1. 稀土对催化剂反应性能的影响[J], *石油学报(石油加工)*, 1999, **15**(1):27-31
- 于冀勇,陆善祥,陈辉, 流化床催化裂化催化剂钒污染及捕钒剂的研究与应用进展[J], *现代化工*, 2007, **6**(1): 60-64
- Gemlins Handbuch der anorganischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin. Vanadium [B]: 568
- 王鹏, 郑爱国, 田辉平等, 催化裂化条件下噻吩在氧化钒上的反应机理的初步研究, *石油炼制与化工*, 2005, **36** (7) : 41~45
- 陈明树,翁维正,万惠霖等, 负载型钒基催化剂上丙烷的氧化脱氢—酸碱性及氧化还原性质对催化性能的影响, *催化学报*, 1998,**19**(6):542~545

OA-12

# LaMO<sub>3</sub>(M=Mn,Fe,Co,Ni)钙钛矿催化剂的制备

## 与煤层气脱氧反应性能\*

赵振阳, 马健, 王丽, 卢冠忠, 郭耘\*\*

( <sup>a</sup> 华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237; )

关键词: 煤层气, 脱氧, 甲烷催化燃烧, LaCoO<sub>3</sub>

### 摘要:

本文采用共沉淀法制备了系列 LaMO<sub>3</sub>(M=Mn,Fe,Co,Ni)催化剂, 其中 LaCoO<sub>3</sub> 催化剂在煤层气甲烷脱氧反应中表现出良好的活性和稳定性, 400°C 时 O<sub>2</sub> 达到全转化, 连续反应 100 h 后活性不变。通过对 LaCoO<sub>3</sub> 氧化还原性能以及反应动力学的研究确定了反应中 O<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的反应级数, 认为在 CH<sub>4</sub> 催化燃烧反应中活化的 O 与 CH<sub>4</sub> 的反应为决速步骤, 反应遵循 Mars and van Krevelen 机理。随着反应温度的升高, 催化剂被还原形成 Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 在 700°C 以上时可使 CH<sub>4</sub> 发生裂解和部分氧化。

### 背景:

煤层气中主要成分是甲烷, 其本身以及在开采过程中混入的氧气使得煤层气在存储和利用过程中具有安全隐患[1]。针对煤层气中少量氧的脱除, 本文制备了 LaMO<sub>3</sub>(M=Mn,Fe,Co,Ni)钙钛矿[2]催化剂, 考察了催化剂的活性, 并研究了可能的反应机理[3]。

### 实验方法:

LaMO<sub>3</sub>(M=Mn,Fe,Co,Ni)催化剂采用共沉淀法制备, 利用固定床反应器考察了在甲烷过量条件下催化剂的反应性能, 反应气组成为 CH<sub>4</sub>(50%)+N<sub>2</sub>(44%)+O<sub>2</sub>(6%), 尾气组成采用在线色谱和质谱进行检测。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、BET、程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR)、Mapping 以及 XPS 等对催化剂的结构和表面性质进行了表征。

### 结果与讨论:

所制备的 LaMO<sub>3</sub>(M=Mn,Fe,Co,Ni)催化剂, 均具有完整的钙钛矿结构。不同催化剂上甲烷催化燃烧的反应性能列于图 1, 从中可看出 LaCoO<sub>3</sub> 表现出最高的活性, 在 400°C 时 O<sub>2</sub> 达到全转化, 并且在 400°C 反应 100h 后, 催化剂的活性保持不变 (未列出)。继续升高反应温度, 在 400-700°C 的范围内没有检测到 CH<sub>4</sub> 部分转化的副产物 (如 CO、H<sub>2</sub> 等)。当温度超过 700°C 后, 可观测到明显的 H<sub>2</sub> 和 CO 的生成。750°C 反应结束后催化剂以金属 Co 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在 (未列出), 这可能是由于实验所采用的反应气氛为贫氧体系, 在高温下导致催化剂还原所致。

LaCoO<sub>3</sub> 经 800°C 还原后, LaCoO<sub>3</sub> 转变为 Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 同时 Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的煤层气脱氧反应活性显著的升高。对于还原所得的 Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 金属 Co 均匀的分布在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相中(图 2), 由于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的限制作用而没有发生明显的团聚。还原后的 Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以被 O<sub>2</sub> 重新氧化为 LaCoO<sub>3</sub>(未列出), 但此时催化剂的活性和

\*国家 863 计划 (2011AA03A406) 和自然科学基金 (21171055)

\*\*通讯联系人: Tel: 021 64253703, Email: yunguo@ecust.edu.cn

稳定性都下降。

对  $\text{LaCoO}_3$  上甲烷催化燃烧的反应动力学研究表明, 无论反应气氛中含有高浓度甲烷 ( $50\%\text{CH}_4$ ) 还是低浓度甲烷 ( $1\%\text{CH}_4$ ) 下, 对氧气的反应级数为 0, 甲烷的反应级数为 0.67, 在 350 到  $450^\circ\text{C}$  间对应的活化能为  $123\text{KJ/mol}$ 。

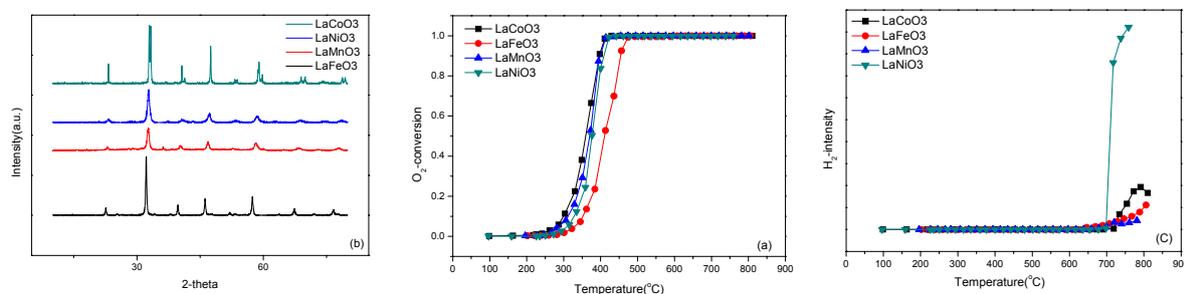


图 1  $\text{LaMO}_3$  XRD 谱图(a), 催化剂活性(b), 副产物  $\text{H}_2$  产生的温度(c)

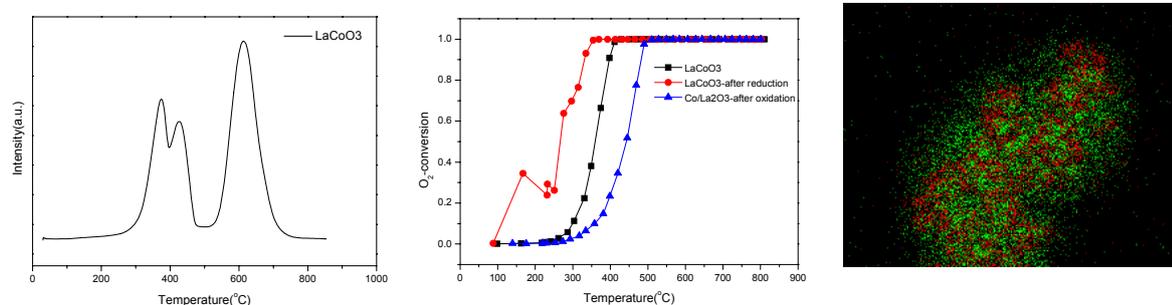


图 2  $\text{LaCoO}_3$  催化剂  $\text{H}_2$ -TPR, 反应活性和还原后的元素分布 (绿色 Co, 红色 La)

不同温度时 ( $500\text{--}800^\circ\text{C}$ )  $\text{CH}_4$  脉冲实验的结果表明, 随着脉冲数的增加,  $\text{CH}_4$  峰逐渐升高, 并达到平衡 (未列出)。同时反应分别在  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  下反应 100 h 后, 在  $\text{LaCoO}_3$  催化剂的活性保持不变, 但反应后的催化剂晶格氧减少 (XPS 表征, 结果未列出)。结合动力学分析, 可认为在  $\text{LaCoO}_3$  催化剂上,  $\text{CH}_4$  与催化剂表面晶格氧发生反应, 即反应遵循 Mars and van Krevelen 机理。

以反应后所得  $\text{Co/La}_2\text{O}_3$  为催化剂, 进行甲烷脉冲反应, 可检测到明显的  $\text{H}_2$  产生 (未列出), 而相同温度下  $\text{LaCoO}_3$  上则未发现此现象。这说明  $\text{CH}_4$  在还原态的  $\text{Co/La}_2\text{O}_3$  上可直接分解产生  $\text{H}_2$ 。因此在反应温度超过  $700^\circ\text{C}$  时,  $\text{CH}_4$  的直接分解和部分氧化导致了尾气中有大量的  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的产生。

## 结论:

用共沉淀法制备的钙钛矿型  $\text{LaMO}_3$  ( $\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) 催化剂, 其中  $\text{LaCoO}_3$  在煤层气  $\text{CH}_4$  除氧反应中表现出良好的活性和稳定性, 在  $400^\circ\text{C}$  时  $\text{O}_2$  达到全转化, 连续反应 100h 后活性不变。 $\text{LaCoO}_3$  经过高温还原后可转变为  $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ , 由于小颗粒的单质 Co 的存在, 更有利于活化氧, 从而提高了催化剂的活性。在  $\text{CH}_4$  过量的条件下,  $\text{CH}_4$  燃烧的反应机理可能为 Mars and van Krevelen 机理。在高温下  $\text{LaCoO}_3$  被还原至  $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$  的直接分解和部分氧化导致了反应中有大量的  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的生成。

## 参考文献

- [1] Jesse D, Maddaloni N, Andrew M. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, **8**: 280
- [2] Pena M A, Fierro J L G. *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981–2018.
- [3] Han Y F, Chen L W, Widjaja E, Chilukoti S, Surjani I K, Chen J S. *J. Catal*, 2008, **253**:261

OA-13

# ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 多孔球形颗粒：雾化反应法制备及其载 Pt 三效催化 性能研究\*

张辉<sup>a\*\*</sup>, 陈闯<sup>a</sup>, 张桂臻<sup>b</sup>, 李钊<sup>b</sup>, 张梅<sup>c</sup><sup>a</sup> 北京交通大学理学院化学系, 北京 100044;<sup>b</sup> 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124;<sup>c</sup> 北京科技大学冶金物理化学系, 北京 100083)**关键词:** ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 多孔微球, 载 Pt 三效催化剂, 雾化反应法制备, 催化性能

近年来, 随着各国汽车尾气排放标准的日益严格, 提高三效催化剂性能成为主要的应对措施<sup>[1-3]</sup>, 铈基材料由于具有 Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> 迅速转化的性能, 可以很好地拓展空燃窗口, 因而成为催化剂的重要组成部分<sup>[4]</sup>。但是, 在实际工况中, 尾气温度有时高达 1000 °C 以上, 而纯 CeO<sub>2</sub> 在 850 °C 时便会发生烧结, 导致材料的织构性能和氧化还原能力大大降低, 进而降低了催化剂的活性。研究表明, Zr 的添加可以提高 CeO<sub>2</sub> 的高温稳定性和氧化还原性能, 进而明显提高催化性能, 因此, 铈—锆固溶体成为近 20 年的研究热点<sup>[5-7]</sup>。本文首次采用雾化反应法制备了 CeO<sub>2</sub> 掺杂的 ZrO<sub>2</sub> 多孔球形颗粒, 并以它为载体负载 Pt 制得三效催化剂, 研究了该催化剂处理汽车尾气的三效催化性能。

## 2. 实验部分

### 1.1 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 多孔球形颗粒制备

配制总浓度为 25 wt% 的 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 和 CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O 混合溶液, Ce<sup>3+</sup>/Zr<sup>4+</sup> 摩尔比为 12%。然后倒入雾化器中待雾化, 采用雾化反应法合成 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 前驱物<sup>[8]</sup>。即先开启 NH<sub>3</sub> 气瓶, 调节 NH<sub>3</sub> 气流量为 60 L/min, 待反应器中充满 NH<sub>3</sub> 气后, 开启雾化器和真空泵, 反应开始, 由于系统处于负压状态, 生成的沉淀物颗粒被收集到颗粒收集瓶中, 然后陈化 72 h。对收集的前驱物进行 3 遍水洗、2 遍醇洗后, 进行微波“低火”干燥 6 min, 然后分别在 550、700、1000 °C 下煅烧 2 h。

\* 国家自然科学基金 (51272025, 51072022) 资助项目

\*\* 通讯联系人

## 1.2 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 载 Pt 催化剂制备

采用等体积浸渍法负载贵金属 Pt，使用 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 作为 Pt 源，Pt 负载量为载体的 1 wt%。将铈—锆固溶体粉末放入烧杯中，加入蒸馏水使之恰好没过粉体，记录所用蒸馏水体积为 V<sub>0</sub>，然后用与 V<sub>0</sub> 等量的蒸馏水溶解氯铂酸，并将氯铂酸溶液与铈—锆粉体悬浊液混合进行浸渍 12 h，之后放入烘箱中在 50 °C 下干燥，烘干后在 500 °C 下煅烧 2 h，即可得到 Pt/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 型三效催化剂样品。

## 1.3 材料表征与催化剂性能检测

使用 ZEISS SUPRA 55 型扫描电子显微镜 (SEM)、JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 对材料进行形貌、内部显微结构观测；采用 BRUKER D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相鉴定，测试条件为：Cu 靶，电流：40 mA，扫描范围 (2θ)：10-80°，扫描步长：0.02°，扫描速度：5°/min。

使用浙江泛泰仪器有限公司生产的 FineSorb3010 型程序升温还原装置 (TPR) 研究催化剂性能，测试条件为：载气为 N<sub>2</sub>，反应气为 H<sub>2</sub>，炉温为室温—600 °C，升温速率为 2 °C/min，载体流速为 10 ml/min，样品质量为 50 mg。

使用实验室自制的三元催化剂 (TWC) 催化性能评价仪器研究制备的催化剂尾气处理性能，测试条件为：气体流量为 NO<sub>x</sub> 97 ml/min，CO 145 ml/min，HC 263 ml/min，O<sub>2</sub> 200 ml/min，H<sub>2</sub> 22 ml/min，N<sub>2</sub> 510 ml/min，样品质量 0.5 g，空速为 60000 h<sup>-1</sup>。

## 3. 结果与讨论

### 2.1 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 多孔球形颗粒及载 Pt 催化剂的表征

图 1 是采用雾化反应法、1000 °C 煅烧后制备的 CeO<sub>2</sub> 掺杂 ZrO<sub>2</sub> 多孔球形颗粒的形貌图、粒径分布图以及 XRD 晶相分析结果。可以看到，ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 样品球形度很好且球表面光滑，从颗粒特写照片可看出球为介孔 (Fig. 2(a)) 或中空结构；颗粒平均粒径为 1.82 μm；对 XRD 谱分析可知样品晶相为四方 ZrO<sub>2</sub>，这说明 Ce 元素已占据 Zr 元素位置进入四方 ZrO<sub>2</sub> 晶格中。同样，550 °C 和 700 °C 煅烧样品的形貌和晶相与 1000 °C 煅烧样品相似，粒径分别为 2.25 μm 和 2.09 μm。

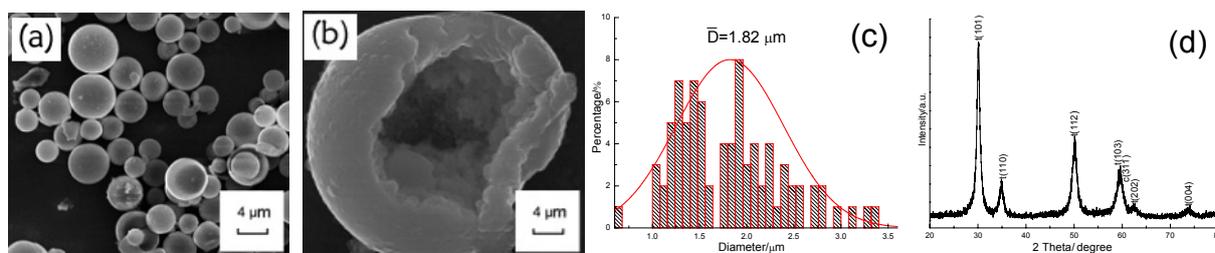


Fig.1 (a)1000 °C煅烧获得的 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 多孔球形颗粒及(b)单个颗粒的 SEM 像，以及(c)粒径分布图和 (d)XRD 谱

图 2(a)为 1000 °C 煅烧样品负载金属 Pt 后的 TEM 照片, 可以看出球内部的纳米晶粒和晶粒间的介孔, 照片中的黑色纳米小颗粒即为负载的金属 Pt 颗粒。同样 550 °C 和 700 °C 煅烧样品负载金属 Pt 后的 TEM 照片与 1000 °C 煅烧样品也相似。

图 2(b)是 Pt/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 三效催化剂的 TPR 测试结果。从 TPR 曲线可以看出, 整个还原曲线有三个峰, 121.19 °C 峰为 PtO<sub>2</sub> 的还原峰, 峰强度较大, 证明催化剂中含有 Pt 元素, Pt 已负载到铈—锆固溶体上; 463.54 °C 和 507.12 °C 分别为 Ce 和晶格中释放氧的还原峰, Ce<sup>4+</sup>被还原到 Ce<sup>3+</sup>, 由于氧化铈中的晶格氧活性较高, 容易迁移形成氧空位, 多余的氧结合成氧气释放到晶体外, 形成还原峰。

根据 TPR 还原曲线可以计算出 Pt/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂上金属 Pt 的分散度 D:

$$D = \frac{\text{催化剂表面上活性金属 Pt 的原子数}}{\text{催化剂中总的 Pt 原子数}} = \frac{2VH}{22414} \times \frac{P}{MPt} \quad (1)$$

式中, VH (mL) 表示样品消耗 H<sub>2</sub> 气的总体积, MPt 为 Pt 的相对原子质量, W 为 Pt/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂样品质量 (g), P 为催化剂中 Pt 的质量分数。

根据曲线面积得出消耗 H<sub>2</sub> 气的总体积 VH 为 0.0575 ml, 由 MPt=195, P=0.01, W=0.5 g, 根据公式 (1) 计算出 D=0.21。当 D=1 时表示金属原子全部暴露, 因此本工作制备的 1000 °C 煅烧载体样品负载金属 Pt 的分散度不甚理想。

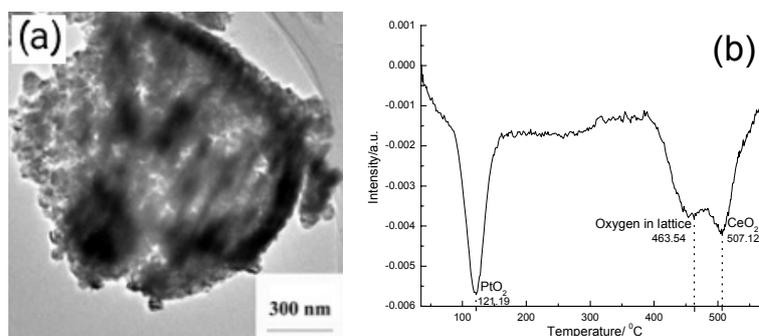


Fig. 2 (a)载 Pt 后 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 的 TEM 像, (b)三效催化剂 Pt/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 的 TPR 曲线

## 2.2 Pt/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的催化性能研究

图 3 和表 1 为不同煅烧温度制备的 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 负载 Pt 后的催化性能测试结果。由结果看出, 700 °C 煅烧铈—锆固溶体制成的三效催化剂对 CO、HC、NO<sub>x</sub> 的催化转化效率最高, 活性最好, 即可以在较低温度下使 CO、HC、NO<sub>x</sub> 三种气体有较高的转化率。700 °C 煅烧后制成的催化剂催化效率最好可能是由

于该样品比表面积较大、晶化程度较好，使得贵金属 Pt 的分散度更好所致。1000 °C 煅烧后制成的催化剂由于煅烧温度较高，导致比表面积下降使得贵金属 Pt 的分散性变差，以及 Ce 的热稳定性较差，不耐高温，煅烧温度太高，使催化剂老化，活性减弱。550 °C 煅烧后制成的催化剂可能是载体晶化程度不高导致催化剂活性较低所致。

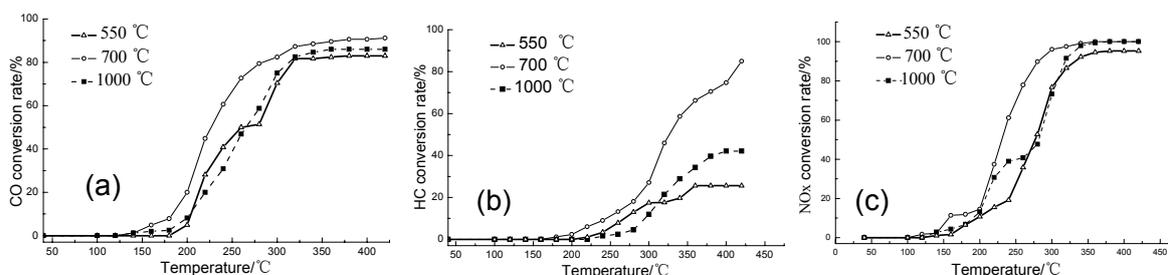


Fig. 3 不同煅烧温度制成的  $ZrO_2-CeO_2$  载 Pt 催化剂去除(a)CO、(b)HC、(c) $NO_x$  气体的转化率随温度变化曲线

Table 1 三种催化剂去除 CO、HC 和  $NO_x$  气体的效率对比

样品煅烧 温度	CO			HC			$NO_x$		
	$T_0$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)	$T_0$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)	$T_0$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
550 °C	200	260	>400	220	>400	>400	140	270	330
700 °C	140	230	380	180	330	>400	120	225	280
1000 °C	140	270	>400	240	>400	>400	140	285	318

备注： $T_0$  表示气体开始转化的温度， $T_{50}$  表示气体转化了 50% 时的温度， $T_{90}$  表示气体转化了 90% 时的温度。

550 °C 和 1000 °C 煅烧样品负载的催化剂对不同气体，两者催化性能的优劣不同，对于 CO 气和 HC 气而言，550 °C 煅烧后制成的催化剂催化效率要优于 1000 °C 煅烧后制成的催化剂，对于  $NO_x$  气体而言，1000 °C 煅烧后制成的催化剂催化效率要优于 550 °C 煅烧后制成的催化剂。 $NO_x$  是三种气体最容易去除的，三种催化剂均能在 400 °C 左右使其完全转化，HC 是三种气体最难去除的，三种催化剂对于 HC 和 CO 在 420 °C 时仍不能将其完全去除。

## 4. 结论

本文采用新颖的雾化反应法制备了掺杂 12% (摩尔比)  $\text{CeO}_2$  的  $\text{ZrO}_2$  多孔球形颗粒, 颗粒平均粒径为 1.82  $\mu\text{m}$ , 为四方相  $\text{ZrO}_2$ 。在该固溶体上负载 Pt 后, 对其三效催化性能进行了初步研究。通过 TPR 测试证明 Pt/ $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$  型三效催化剂对 CO, HC 和  $\text{NO}_x$  气体有一定吸附能力, 应用到汽车尾气净化中, 能在 225-330  $^\circ\text{C}$  温度范围内去除掉约 50% 的 CO、HC 和  $\text{NO}_x$  污染性气体, 表现出了良好的汽车尾气净化性能趋势。但目前金属 Pt 的分散度不好, 影响了催化效果, 今后需在  $\text{CeO}_2$  掺杂量、颗粒尺寸以及孔结构调变方面进行深入研究, 以获得更好催化性能三效催化剂。

## 参 考 文 献

- (2) K. Kenevey et al., Appl Catal B, 2001, **29**: 93-101
- (3) G. Z. Zhang et al., Chem Commun, 2010, **46**: 457-459
- (4) 贺小昆, 栾浩, 刘沁曦等, 稀有金属材料与工程, 2011, **40(7)**: 1220-1224
- (5) K. X. He, J. L. Sun, Y. F. Huan, J. Hu, D. X. Yang, J Rare Earth, 2010, **28(1)**: 59-63
- (6) P. S. Lambrou, A. M. Efstathiou, J Catal, 2006, **240(2)**: 182-193
- (7) L. Cai, M. Zhao, Z. Pi, M. C. Gong, Y. Q. Chen, Chinese J Catal, 2008, **29(2)**: 108-112
- (8) P. Fornasiero, J. Kaspar, T. Montini, et al., J Mol Catal A: Chem, 2003, **204-205**: 683-691
- (9) H. Zhang, H. Lu, Y. W. Zhu, F. Li, et al., Powder Technol, 2012, **227**: 9-16

OA-14

## 稀土金属 La 改性的 TS-1 催化丁二烯环氧化

吴妹<sup>a,b</sup>, 宋焕玲<sup>a\*\*</sup>, 丑凌军<sup>a\*\*</sup><sup>a</sup> 中科院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000;<sup>b</sup> 中国科学院大学, 北京 100049)**关键词:** 镧, TS-1, 丁二烯环氧化

通过原位水热合成法和超声浸渍法, 稀土金属 La 被引入至微孔分子筛 TS-1 的骨架结构中。比较两种合成方法发现: 原位水热合成法在引入 La 的同时抑制了 Ti 进入分子筛骨架, 因此 TS-1 对丁二烯环氧化反应的催化活性较差。超声浸渍法中, La 替代了 TS-1 骨架内的部分 Si, 从而进入 TS-1 骨架中与活性 Ti 中心发生相互作用。另外, 骨架外的 La-OH 和 Si-OH 含量提高, 导致 TS-1 的表面酸性增强。这些因素促进了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 参与环氧化反应, 有效提高了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的转化率和利用率。多种表征手段(XRD, FT-IR, XPS 等)结果表明, 适量 La (4-8 wt%) 修饰 TS-1 将有效提高 TS-1 对丁二烯环氧化反应的催化效果。

### 1. 前言

催化领域中, 稀土金属特别是 La 常被用于修饰金属氧化物或多孔材料<sup>1-3</sup>。Capel-Sanchez et al.<sup>4</sup>曾通过浸渍法合成 La-TS-1, 大部分 La 被负载于载体表面无法与骨架内活性中心相互作用, TS-1 的催化活性只能得到保持。由于 La<sup>3+</sup>的离子半径远大于 Si<sup>4+</sup>和 Ti<sup>4+</sup>, 因此在 TS-1 骨架内引入 La 异常困难。原位水热合成可能是一个很好的选择, 通过原位水热合成, La 被成功引入 MCM-48 介孔分子筛中<sup>5,6</sup>。La-MCM-48 对苯乙烯环氧化反应的催化活性与骨架内 La-OOH 含量有很大关联。另外, 超声辅助有利于液体在多孔固体材料内分散, 常被用于催化剂浸渍过程<sup>7,8</sup>。因此超声浸渍法也可能是引入骨架内 La 的有效方法之一。

### 2. 实验部分

TS-1 的合成方法参照 Thangaraj *et al.* 的文献<sup>9</sup>。

通过超声浸渍法合成的 La-TS-1 被记为 xLa-TS-1(U) (x 为 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量百分数, x=0.5, 4, 8 和 12)。具体的合成步骤为: 在 5 mL 去离子水中加入 1.00 g TS-1, 另加入适量 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液, 超声条件下浸渍 3 h 后在红外灯下搅拌以快速干燥, 于 120 °C 干燥一夜, 最后在 550 °C 焙烧 6 h。

原位水热合成的 La-TS-1 记为 yLa-TS-1(I) (y 为 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量百分数, y=0.075, 0.15 和 0.5)。具体的合成步骤同 TS-1 的合成, 不同之处在于 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 Ti 源同时被溶于异丙醇。

### 3. 结果与讨论

\*国家自然科学基金重点基金(批准号: 21133011); 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB201404)

\*\*通讯联系人 songhl@licp.cas.cn, ljchou@licp.cas.cn; 电话: +86 931 4968066; 传真: +86 931 496812

催化剂 TS-1, xLa-TS-1(U) (x=0.5, 4, 8 和 12) 和 yLa-TS-1(I) (y=0.075, 0.15 and 0.5)对丁二烯环氧化反应的催化活性如表 1 所示。在原位水热合成方法中, 随着 La 含量的增加, 分子筛中 Si 含量基本保持不变, 但 Ti 含量从 2.92 wt% 降低至 1.03 wt%。La 的原位引入抑制了 TS-1 对丁二烯环氧化反应的催化活性。当 La 含量提高至 0.5 wt%, 乙烯基环乙烷 (VO) 产量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 转化率和利用率都有所下降。然而在超声浸渍法中, 随着 La 含量的增加, TS-1 的 Ti 含量基本没有改变, 但 Si 含量从 96.71 wt%略降至 87.56 wt%。超声辅助引入的 La 在一定程度上提高了 TS-1 对丁二烯环氧化催化活性。当 La 的含量为 4-8 wt%, 催化剂的催化性能最佳: VO 的浓度最高达到 0.53 mol/L; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的转化率和利用率分别高达 93.31 % 和 95.29 %。

表 1 丁二烯环氧化在 TS-1, xLa-TS-1(U) (x=0.5, 4, 8, 12), yLa-TS-1(I) (y=0.075, 0.15, 0.5)催化剂上的反应性能 (反应条件: 35 °C; 60 min; 丁二烯, 0.15 MPa; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40 wt %), 0.55 mol/L; cat., 0.20 g; CH<sub>3</sub>OH, 25.00 mL).

Catalyst	SiO <sub>2</sub> (wt%)	TiO <sub>2</sub> (wt%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	Y <sub>VO</sub> (mol/L)	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (%)	U <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (%)	TON
TS-1	97.08	2.92	-	0.42	83.3	76.5	978
0.075La-TS-1(I)	97.75	2.21	0.04	0.39	75.2	70.3	898
0.15La-TS-1(I)	98.21	1.72	0.07	0.36	72.3	65.21	831
0.5La-TS-1(I)	98.78	1.03	0.19	0.22	41.3	39.8	6
0.5La-TS-1(U)	96.71	2.80	0.50	0.46	89.4	84.4	1079
4La-TS-1(U)	93.09	2.93	3.98	0.51	93.3	92.9	1188
8La-TS-1(U)	90.37	2.82	6.81	0.53	89.9	95.3	1219
12La-TS-1(U)	87.56	2.69	9.75	0.47	82.1	85.9	1098

为了研究超声浸渍法引入的 La 对 TS-1 骨架酸性的影响, 我们对 xLa-TS-1(U) (x=0, 0.5, 4, 8, 12)进行了 NH<sub>3</sub>-TPD 表征 (如图 1 所示)。结果显示只有极少的弱酸位存在于未被修饰的 TS-1 中, 这是由材料表面少量的缺陷而产生的。随着 La 的引入且负载量增加, 除了位于 200-300°C 左右的弱酸位逐渐增加外, 另外在 550°C 出现逐渐增多的强酸位。弱酸位的增加是由于骨架外 La-OH 含量的增加。而强酸位的增加是由于部分 La 替换 Si 进入 TS-1 骨架内, 导致表面 Si-OH 含量增加。催化剂表面酸性的增加有利于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 活化, 从而提高了其对丁二烯的环氧化活性。但酸性过强在另一方面将促进溶剂解等副反应的发生。因此只有适量的 La 对 TS-1 修饰效果最佳。

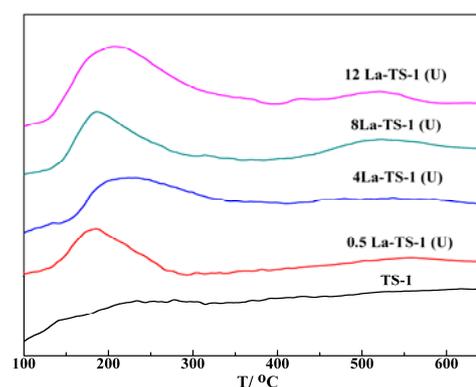


图 1 xLa-TS-1(U)(x=0, 0.5, 4, 8 and 12)的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

分别通过原位水热合成法和超声浸渍法成功将 La 引入 TS-1 骨架内。其中超声浸渍法有效提高了载体 TS-1 的表面酸性。另外通过多种其他的表征手段 (XRD, FT-IR, XPS 等), 我们详细研究了超声浸渍

法所引入的骨架内 La 与 TS-1 中活性中心 Ti 的相互作用方式。当 La 负载量为 4-8 wt% 时, TS-1 对丁二烯环氧化的催化活性被有效提高。

#### 参考文献

- [1] R. Burch and T. C. Watling, *Appl. Catal., B: Environ.*, 1997, **11(2)**, 207-216.
- [2] K. Kili and F. Le Normand, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **140(3)**, 267-285.
- [3] Y. J. Wu, J. Wang, P. Liu, W. Zhang, J. Gu and X. J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132(51)**, 17989-17991.
- [4] M. Capel-Sanchez, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, **246(1)**, 69-77.
- [5] W. C. Zhan, Y. L. Guo, Y. Q. Wang, Y. Guo, X. H. Liu, Y. S. Wang, Z. G. Zhang and G. Z. Lu, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113(17)**, 7181-7185.
- [6] W. C. Zhan, Y. L. Guo, Y. Q. Wang, X. H. Liu, Y. Guo, Y. S. Wang, Z. G. Zhang and G. Z. Lu, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111(42)**, 12103-12110.
- [7] C. L. Bianchi, E. Gotti, L. Toscano and V. Ragaini, *Ultrason. Sonochem.*, 1997, **4(4)**, 317-320.
- [8] G. Dantsin and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122(21)**, 5214-5215.
- [9] A. Thangaraj, R. Kumar and P. Ratnasamy, *Applied Catalysis*, 1990, **57(1)**, L1-L3.

# 甲烷氧化菌素介导纳米金合成\*

辛嘉英<sup>ab\*\*</sup>, 陈丹丹<sup>a</sup>, 张兰轩<sup>a</sup>, 范宏臣<sup>a</sup>, 夏春谷<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>哈尔滨商业大学食品科学与工程重点实验室, 哈尔滨 150076;

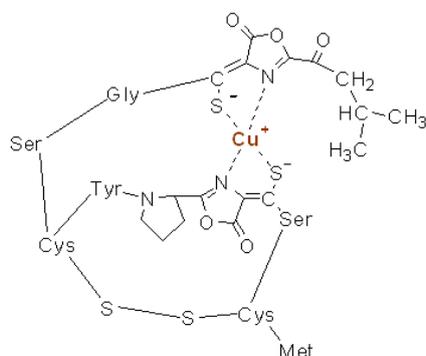
<sup>b</sup>中科院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

**关键词:** 纳米金, 甲烷氧化菌素, 对苯二酚, 单分散

**摘要:** 制备单分散性好、粒径可控的纳米金颗粒一直是纳米金合成技术追求的目标。甲烷氧化菌素 (Methanobactin, Mb) 是甲烷氧化菌向周围环境中释放的一种铜捕获小肽, 文献报导甲烷氧化菌素还能够结合 Au (III) 并将其催化还原为 Au (0)。本论文采用简便的甲烷氧化菌素介导合成法, 使用对苯二酚作为还原剂, 一步制得了单分散的纳米金颗粒, 透射电镜分析显示粒径在 15nm 左右。采用 UV-可见光谱、荧光光谱和红外光谱对纳米金进行了表征, 并对反应机理进行了探讨。

## 1. 前言

纳米金是一种常见的金属纳米材料, 具有良好的催化、吸附性质及化学稳定性。纳米金的这些优良性质使得其在生物标记、生物芯片、微型传感器以及化学催化等方面有着重要的应用。与传统的物理和化学合成方法相比, 生物合成方法清洁、无毒、无污染, 而且反应条件温和可控, 产量高, 价格低廉, 逐渐成为纳米金制备领域的研究热点。甲烷氧化菌素



**图 1. 甲基弯菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b 的 Mb 结构<sup>[3]</sup>**

(methanobactin, mb) 是甲烷氧化菌分泌的一种可结合铜的小分子荧光肽, 与铜结合后将 Cu (II) 还原为 Cu (I)<sup>[1]</sup>。结合铜的 Mb 会被甲烷氧化菌重新识别吸收并将铜富集在细胞内供 pMMO 表达需要。2004 年 Kim 等在 Science 上首先发表了 Mb 的结构数据, 分子量为 1200 Da 左右的 Mb 由 7 个氨基酸和包含硫酰羟咪唑生色团的特殊部分组成, 通过 2 个咪唑 N 和 2 个硫酰 S 与铜络合<sup>[2]</sup>。2008 年又对 Mb 结构进行了修正, 将羟咪唑改为唑酮, 将异丙酯改为甲基丁酰基(图 1)<sup>[3]</sup>。文献报道 Mb 还能够结合 Cd(II)、Co(II)、Fe(III)、Hg(II)、Mn(II)、Ni(II)、Pb(II)、U(IV)、Zn(II)、Ag (I)

和 Au (III) 等金属离子并将 Au(III)还原为 Au(0), Mb 还可以利用分子中的硫酰基团与单质金结合<sup>[1]</sup>。Mb 具有催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化对苯二酚的过氧化物酶活性<sup>[4]</sup>。本文根据 Mb 的上述性质, 利用对苯二酚作为电子供体, 合成单分散的纳米金颗粒。

\*国家自然科学基金 (20873034,21073050) 资助项目, 黑龙江省杰出青年科学基金 (jc201106) 资助项目

\*\*通讯联系人: 教授, 博士, xinjiayingvip@163.com

## 2. 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

日本岛津 UV-2550 可见分光光度计；日本日立 F-7000FL220-240V 荧光光谱仪；Sigma 公司 Z-16K 高速冷冻离心机。Diaion HP-20 大孔吸附树脂和 C18 固相萃取柱购于美国 Supelco 公司；甲基弯菌 *Methylosinus trichosporium* IMV 3011 由俄罗斯科学院催化研究所提供；NMS 培养基按参考文献[5]配制。

### 2.2 实验过程

Mb 的制备按文献[5]的方法培养甲烷氧化菌。参考文献[3,6]的方法,将发酵液 4 °C 条件下使用 Z-16K 高速冷冻离心机(Sigma 公司)9000 r/min 离心取上清液。上清液采用动态吸附法使用活化的 Diaion HP-20 大孔径树脂 (美国 Supelco 公司, 1.1 cm×80 cm 层析柱)进行吸附, 分别用 2 倍柱体积的双蒸水和 30%乙醇洗涤除去未被吸附的杂质, 再用 60%乙醇洗脱吸附的 Mb。洗脱液经透析除乙醇后上 C18 固相萃取柱 (美国 Supelco 公司), 经 10 倍柱体积去离子水洗涤除去未被吸附的杂质后, 用 60%乙醇洗出产物, 60 °C 旋转蒸发后真空冷冻干燥得白色粉末状 Mb。

纳米金合成将一定浓度的 Mb 溶液添加到  $1.0 \times 10^{-2}$  M 的氯金酸溶液中, 使用 NaOH 调节 pH5.0 左右, 完全混合后添加一定量对苯二酚溶液启动反应, 每隔一定时间取样稀释 10 倍后使用日本岛津 UV-2550 进行全波长扫描。

透射电镜观察取 10 $\mu$ L 样品按 1:5 稀释后滴加在覆碳铜网上采用日本 JEOL 公司 JEM2100 透射电镜观察。纳米金粒径采用 e-ruler 软件进行测定分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 结合 Cu (II) 和 Au (III) 前后 Mb 的 UV/可见光谱和荧光光谱

文献报道 Mb 分子中的酪氨酸在 282 nm 激发波长下在 310-350nm 附近产生特征发射峰, 硫酰

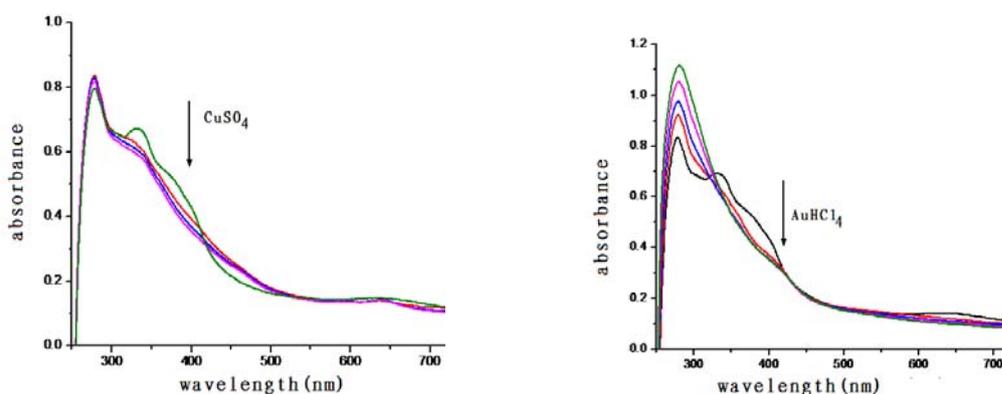


图 2. 结合 Cu (II) 和 Au (III) 前后 Mb 的 UV/可见光谱

唑酮基团在 340 nm 激发波长下会在 450nm 和 610nm 附近产生特征发射峰。Mb 结合 Cu (II) 后上述发射峰的变化可以提示 Cu (II) 与 Mb 的结合方式<sup>[7,8]</sup>。从甲基弯菌 *Methylosinus trichosporium* IMV 3011 中纯化的 Mb 结合 Cu (II) 和 Au (III) 前后的 UV/可见光谱变化如图 2 所示。当 Mb 分子与 Cu (II) 或 Au(III)配位后, 硫酰唑酮基团产生的 341nm 吸收峰均减小, 说明 Mb 通过分子中硫酰唑酮基团与 Cu (II) 或 Au(III)配位结合。Mb 结合 Cu (II) 和 Au (III) 前后的荧光光谱如图 3 所示。采用日本日立 F-7000 FL220-240V

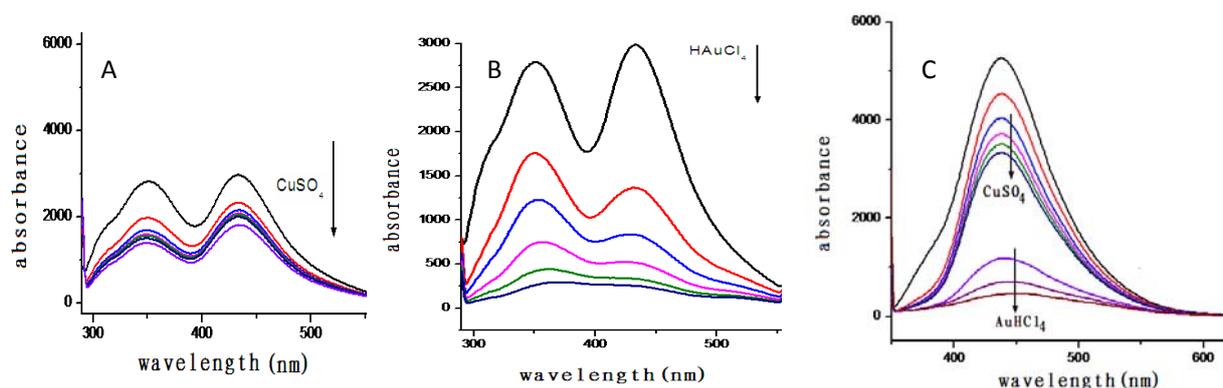


图 3. Mb 分子结合 Cu (II) 和 Au (III) 前后在 282nm (A,B) 和 341nm(C)激发波长下荧光光谱

荧光光谱仪, Mb 在激发波长 282 nm 下在 350 nm 和 445 nm 有发射峰; 激发波长 341 nm 下有宽发射峰, 最高值在 430 nm 附近。添加 Cu (II) 和 Au (III) 明显降低了这些发射峰, 推测这可能是 Cu (II) 和 Au (III) 与 Mb 的硫酰唑酮基团结合造成的。添加 Au (III) 还会引起这些发射峰的明显淬灭, 证明了纳米金的产生和 Mb 分子在纳米金表面的结合<sup>[9]</sup>。

### 3.2 紫外-可见吸收光谱

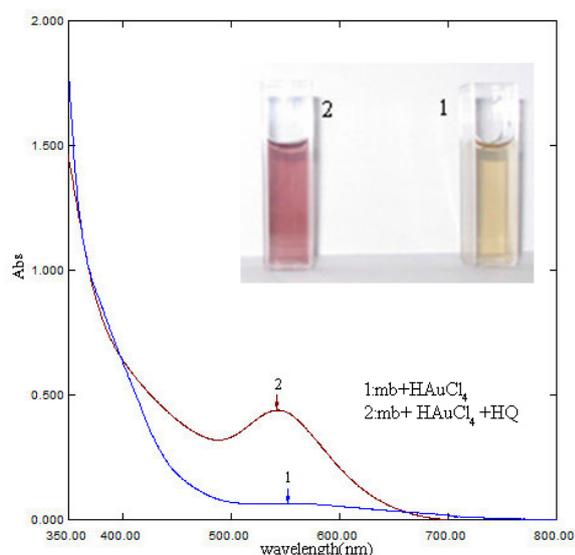


图 4. 电子供体存在对 Mb 介导纳米金合成的影响

如图 4 所示, 1 号样品在 552nm 出现吸收峰, 2 号样品在 542.5nm 出现吸收峰。对比 1、2 号样品谱图可知, Mb 本身具有催化 Au(III)还原能力, 可直接催化 Au(III)还原为 Au(0)生成纳米金, 但由于缺乏电子供体, 不能持续还原 Au(III), 所以只有少量纳米金合成。加入电子供体对苯二酚 (HQ) 后, Mb 可催化纳米金持续合成, 生成大量的纳米金。

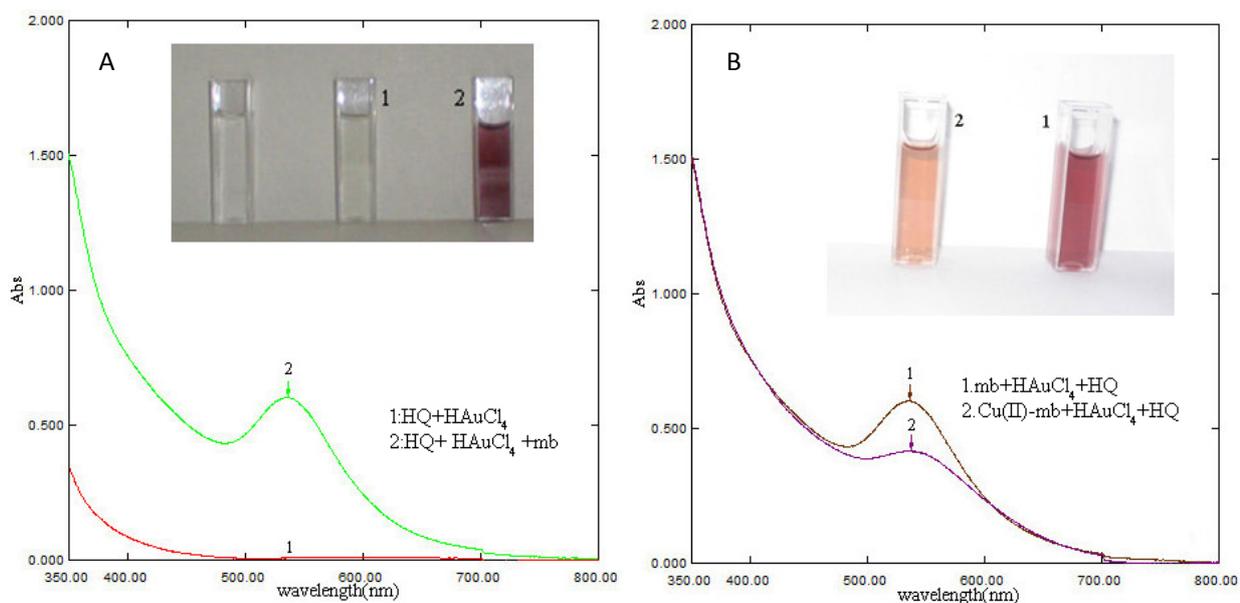


图 5. Mb 存在形式对其介导纳米金合成反应的影响

如图 5-A 所示, 1 号样品在 400-800nm 之间没有出现吸收峰, 2 号样品在 536nm 出现吸收峰。说明 HQ 本身不具有还原 Au(III)能力, 而 Mb 具有催化电子由电子供体向 Au(III)传递作用。图 5-B 显示体系中 Cu(II)的存在会导致 Mb 介导纳米金合成能力的减弱。这可能是因为 Cu(II)和 Au(III)均可以与 Mb 的金字塔型结构底部硫酰咪唑基团配位结合, 由于 Cu(II)和 Au(III)在 Mb 上具有相同的结合位点, Cu(II)可能会竞争性抑制 Au(III)在 Mb 硫酰咪唑基团上的配位结合从而减少了纳米金的生成。

### 3.3 透射电子显微镜(TEM)分析

如图 6 所示, 得到的是球形纳米金颗粒, 根据 TEM 的结果用 e-ruler 图像软件分析颗粒的粒径得出长短轴比为 1.19, 取 126 个点平均粒径为 15.0 nm 左右, 标准偏差 2.1nm。

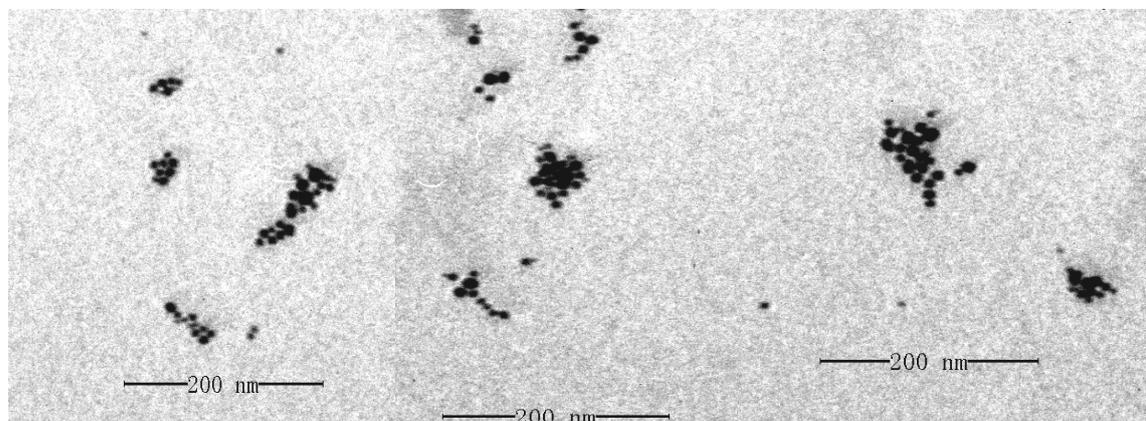


图 6. 形成的纳米金颗粒的 TEM 照片

## 3.4 可能的反应机理

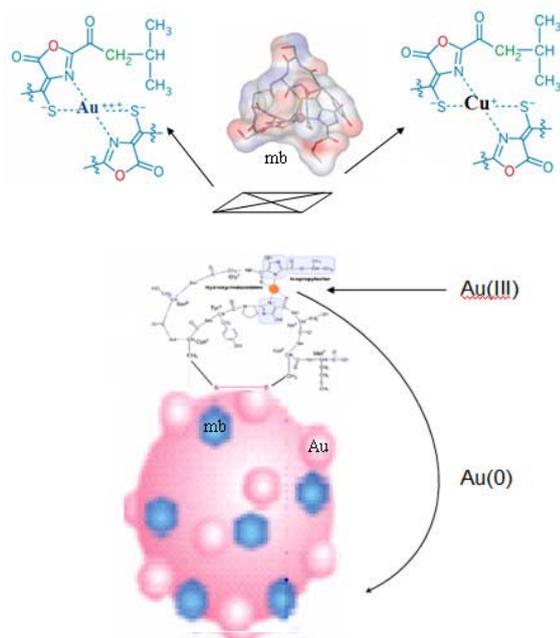


图 7. 可能的反应机理示意图

可能的反应机理如图 2 所示：Mb 首先催化 Au (III) 还原为 Au (0) ， Au (0) 聚集后形成结合 Mb 的单质金纳米岛，接下来在单质金纳米岛表面持续发生 Mb 催化的 Au (III) 还原，产生的 Au (0) 在纳米岛周围聚集导致纳米金不断生长。在纳米岛外的溶液中由于没有游离的 Mb 存在，不会发生单质金晶核的二次形成过程，因此该方法可以合成出粒径可控的单分散纳米金颗粒。

## 参 考 文 献

- [10] D. W. Choi, Y. S. Do, C. J. Zea et al., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2006, 100: 2150–2161
- [11] H. J. Kim, D. W. Graham, A. A. DiSpirito et al., *Science*, 2004, 305:1612-1615
- [12] L. A. Behling, S. C. Hartsel, D. E. Lewis et al., *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(38):12604-12605
- [13] 辛嘉英, 姜加良, 张帅等, *高等学校化学学报*, 2013, 34(5): 1233-1239
- [14] 辛嘉英, 董静, 闫超泽等. *中国生物工程杂志*, 2011, 31(8): 40-46
- [15] D. W. Choi, J. D. Semrau, W. E. Antholine et al., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2008, 102(8):1571-1580
- [16] D. W. Choi, C. J. Zea, Y. S. Do et al., *Biochemistry*, 2006, 45(5):1442-1453
- [17] H. J. Kim, N. Galeva, C. K. Larive et al., *Biochemistry*, 2005, 44(13):5140-5148
- [18] S. Y. Lim, J. H. Kim, J. S. Lee et al., *Langmuir*, 2009, 25(23), 13302-13305

OB-01

## Synthesis of Pd@CeO<sub>2</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> core/shell catalyst with high CO oxidation activity and a profound investigation of the mechanism

Miao Wang, Guangxi Wei, Hang Li, Jiaojiao Tang, Meiqing Shen\*

*Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, PR China, State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, PR China, and China Automotive Technology & Research Center, Tianjin 300162, PR China*

### Abstract

Pd@CeO<sub>2</sub> catalyst was facilely synthesized by a seed-mediated hydrothermal method, which exhibiting higher CO oxidation activity than the conventionally impregnated Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst. Interestingly, only doping a small amount of ZrO<sub>2</sub> (0.5%) on the as-synthesized core/shell structure could have a significant improvement on the activity of CO oxidation. Based on the CO oxidation reaction and the corresponding characterizations, mechanism for the high CO oxidation activity was explored. Specifically, the reason for high CO oxidation activity of Pd@CeO<sub>2</sub> could be mainly ascribed to the weaker interaction between Pd core and CeO<sub>2</sub> shell than that of the Pd/CeO<sub>2</sub> sample. Moreover, due to the presence of crystal defects in the Pd@CeO<sub>2</sub> sample, doping ZrO<sub>2</sub> on the Pd@CeO<sub>2</sub> sample led to the formation of Ce-Zr solid solution, which led to improvement of CO oxidation activity, while no Ce-Zr solid solution was formed for the Pd/CeO<sub>2</sub> sample.

### Introduction

Core-shell nanostructures are nanoparticles encapsulated and protected by an outer shell that isolates the nanoparticles and prevents their migration and coalescence during the catalytic reactions<sup>1</sup>. Due to this unique structure, Pd@CeO<sub>2</sub> core-shell catalysts draw a lot of attentions when it comes to carbon monoxide (CO) and hydrocarbon (CH) oxidation because Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts exhibit good activity for catalyzing oxidation of CO and CH, and the sintering of precious metal is a big challenge faced by conventional catalyst<sup>2</sup>. Initially, Cargnello, *et al.* synthesized durable Pd@CeO<sub>2</sub> catalyst by using a facile microemulsion procedure, but the catalytic activity was rather poor as the shell was blocked and chemical species were not allow free access from outside to the core<sup>3</sup>. Recently, they successfully synthesized self-assembled Pd@CeO<sub>2</sub> and supported it on hydrophobic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, although the procedure was complex, the catalyst exhibited excellent activity and durability toward CH<sub>4</sub> oxidation.<sup>4</sup> Thus, increasing modification is needed for optimizing the Pd@CeO<sub>2</sub>. And when it comes to optimize the Pd@CeO<sub>2</sub> nanostructure for catalyzing, understanding the interaction between Pd and CeO<sub>2</sub> and their respective nanostructure is badly necessary as high catalytic activity of the Pd@CeO<sub>2</sub> catalyst was always attributed to maximizing interaction between Pd and CeO<sub>2</sub>. However, little profound research had been conducted, which might stem from the complexity of oxidation reaction or the structure of core-shell nanostructure.

In this work, we reported a facile synthesis of Pd@CeO<sub>2</sub> catalyst by hydrothermal method, which exhibiting higher CO oxidation activity than that the conventionally impregnated Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst. Interestingly, only a small amount of Zr doping on the as-synthesized core-shell structure could have a significant improvement on the catalytic activity of CO oxidation. The results coming from H<sub>2</sub>-TPR (Temperature programmed reduction) and CO-drift (Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) is consistent with the CO oxidation catalytic performance and help throw light on the interaction between Pd and CeO<sub>2</sub> over CO oxidation. Furthermore, XRD (X-ray diffraction) indicated the formation of Ce-Zr solid solution in the core/shell sample while no Ce-Zr solid solution was formed in the supported sample. The difference could be ascribed to unique of CeO<sub>2</sub>

shell in the core/shell sample. To our best knowledge, the interaction between Pd core and CeO<sub>2</sub> shell was firstly to be investigated so profoundly, and the special CeO<sub>2</sub> shell in the Pd@CeO<sub>2</sub> sample worth further modification to achieve higher catalytic activity.

**Key word:** Pd@CeO<sub>2</sub> nanostructure    ZrO<sub>2</sub> doping    CO oxidation

## Experimental section

**Samples preparation** 0.5% Pd@CeO<sub>2</sub> catalysts were synthesized by a seed-mediated hydrothermal method. Firstly, homogeneous palladium seeds were synthesized by the alcohol reduction method. A mixture of Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution, ethanol, and PVP solution was refluxed at 363 K for 3 h. Then, a mixture solution of Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOH and urea were dissolved in deionized water completely followed by addition of as-prepared noble metal Pd seed with the desired molar ratio. The mixture was blended evenly and then transferred to a Teflon-lined stainless steel autoclave. The hydrothermal treatment was conducted at 363 K for 24 h. After that, the products were cooled at room temperature and separated by centrifugation and washed with deionized water. Followed by a dry process at 333 K and calcination at 673 K for 2 h in air, the multicore@shell Pd@CeO<sub>2</sub> was obtained. For the synthesis of Pd@CeO<sub>2</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> nanostructure, the 0.5 wt % Zr loading was achieved by wet impregnation.

For the synthesis of 0.5% Pd/CeO<sub>2</sub> samples, CeO<sub>2</sub> was synthesized by coprecipitation. Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solutions in distilled water were added to ammonia under vigorous stirring and ending at pH ~9. The precipitator was deposited at 70 °C for 12 h. The filtered precipitates were subsequently calcined at 773 K for 5 h to obtain CeO<sub>2</sub> powder. The Pd loading was achieved by impregnating CeO<sub>2</sub> mixed oxides with Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aqueous solution with 0.5 wt % Pd loading. And the Zr loading was achieved by impregnating ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aqueous solutions with 0.5 wt % Zr loading. The Pd/CeO<sub>2</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> nanostructure was obtained by a co-impregnation of Zr and Pd. Both catalyst were separated, dried at 100 °C overnight, and then calcined at 500 °C for 5 h to obtain the sample.

### Characterization and model reaction

The XRD patterns were acquired using X'Pert Pro diffractometer operating at 30 kV and 30 mA with nickel-filtered Co K $\alpha$  radiation, at a 0.02° step size. Percentages of detected crystallites in samples were estimated by comparing the obtained XRD patterns with the monocomponents patterns of standardized crystallites in HIGHSCORE software database. Crystal sizes are calculated by JADE5.

BET surface areas were measured using N<sub>2</sub> adsorption with a Quantachrome NOVA 1200. Scanning electron microscopy (SEM) of the samples coated with Au was measured on a HITACHI S4800 field emission microscope. TEM and HR-TEM images were obtained using a Philips Tecnai G<sup>2</sup>F20 system operating at 200 kV.

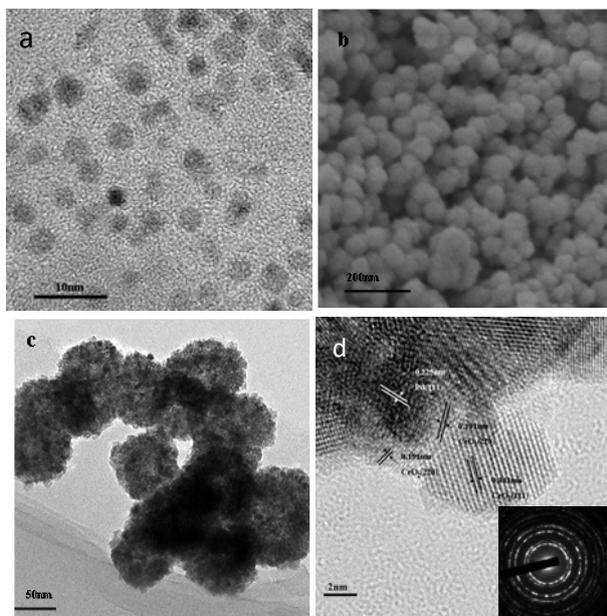
In situ DRIFTS of CO isothermal adsorption were performed on a NICOLET 6700 FTIR equipped with a commercial reaction chamber (ThermoFisher) at the resolution of 1 cm<sup>-1</sup>. Ten scans were operated for each spectrum. Powder samples were purged in 20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> balance from RT to 400 °C. The sample cell was then cooled to room temperature under N<sub>2</sub>. CO adsorption measurements were conducted by introducing freshly mixed 50% CO/50% N<sub>2</sub> balance to the chamber at room temperature for 30 minutes. The gas flow rate in all circumstances was 100 ml/min, and the tiny IR interference from gas molecules was subtracted.

H<sub>2</sub>-TPR was conducted using a Micromeritics AutoChem 2910 analyzer with a U-tube containing 50 mg of sample. The catalysts were first purged under 20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL/min) at 400 °C for 0.5 h and then cooled to room temperature. A flow of 10% H<sub>2</sub>/Ar (30 mL/min) was switched into the system with the temperature ramped from room temperature (RT) to 900 °C at a rate of 10 °C/min.

In CO oxidation activity tests, 2.0 g catalyst (0.2 g of Pd/CeO<sub>2</sub>) was mixed with quartz sand in a volume ratio of 1:9. The total flow rate is 1 L/min, with the space velocity of 300,000 h<sup>-1</sup>. A NICOLET 380 FT-IR equipped with a 2-m gas cell was used to

detect the outlet concentrations of CO, CO<sub>2</sub> at 4 s intervals. IR spectra of the multiple gases were collected at the same time. These spectra were automatically quantified by comparing them with the standardized spectra of diluted monocomponent gases at different concentrations, which were already set into mathematical functions as a method file. Home-developed software, OMNIC, TQ Analyst, and Macros Basic were connected to effectuate the calculations. All results were obtained by running at least three times.

## Result and discussion



**Figure 1.** (a) TEM image of the original Pd colloid nanoparticles, (b) SEM image, (c) TEM image and (d) HRTEM image of the as-synthesized Pd core@CeO<sub>2</sub> shell nanostructure.

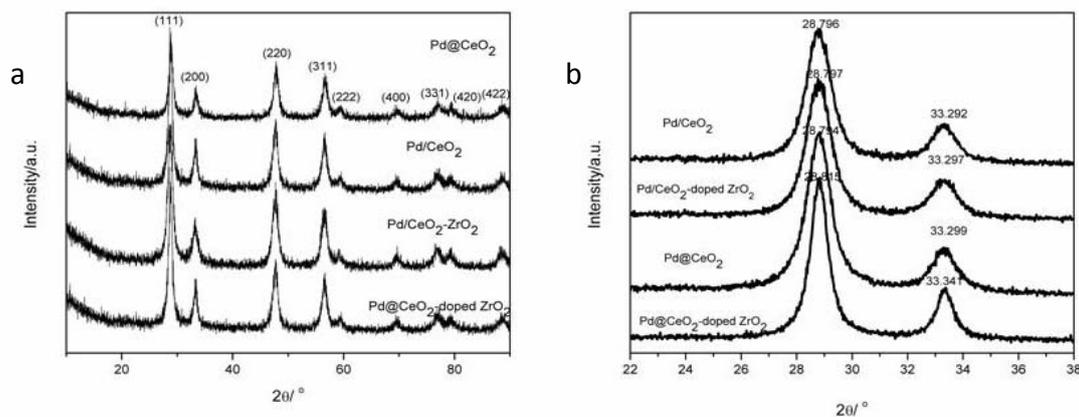
Figure 1a displays the well-dispersed 2-4 nm Pd nanoparticles that can be used as Pd core for synthesizing Pd@CeO<sub>2</sub> nanostructure. No obvious aggregation of Pd nanoparticles can be contributed to the robust protection from PVP. With the help of PVP and 6-Aminocaproic acid, which acting as a co-surfactant in the system, homogeneous Pd@CeO<sub>2</sub> have been prepared (Figure 1b). Specifically, 6-Aminocaproic acid shows a special affinity to Ce(OH)<sub>3</sub><sup>5</sup> and connects PVP with Ce(OH)<sub>3</sub> to obtain multicore@shell nanostructure. TEM image of the as-synthesized Pd@CeO<sub>2</sub> (Figure 1c) exhibits that the average diameter of the as-prepared nanostructure is about 60-70 nm. To confirm the core/shell structure, HR-TEM (Figure 1d) shows the edge area of Pd consists of only the CeO<sub>2</sub> phase. The fringe spacing of 0.313 and 0.191 nm corresponds to the (111) and (220) crystallographic planes of CeO<sub>2</sub>, respectively; that of 0.225 nm can be ascribed to the (111) facet of palladium. The inset of Figure 1d displays the selected area electron diffraction (SAED) pattern of Pd@CeO<sub>2</sub>, suggesting the sample has a polycrystalline structure, which is in accordance with the XRD result (Figure 2). It should be noted that the crystal facet of CeO<sub>2</sub> shell around Pd core is (220), which is different from crystal facet (111) that mainly consists of CeO<sub>2</sub>.

**TABLE 1:** Structural and Textual Characterization of Catalysts

Sample	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Crystalline sizes (Å)
Pd/CeO <sub>2</sub>	79	122
Pd@CeO <sub>2</sub>	90	110

Pd/CeO <sub>2</sub> -doped ZrO <sub>2</sub>	69	139
Pd@CeO <sub>2</sub> -doped ZrO <sub>2</sub>	85	120

Lattice constants and crystal sizes are referred to CeO<sub>2</sub>; crystal size is calculated by the (111) plane; latticeconstant is based on the Jade program.



**Figure 2.** XRD patterns for Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd@CeO<sub>2</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> and Pd@CeO<sub>2</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> samples (a) with  $2\theta$  from  $10^\circ$  to  $90^\circ$  and a step length of  $6^\circ/\text{min}$ , and (b) with  $2\theta$  from  $22^\circ$  to  $38^\circ$  and a step length of  $1^\circ/\text{min}$ .

A summary of the physical properties of the Pd-ceria samples examined in this study is given in Table 1. Average crystallite dimensions of the CeO<sub>2</sub> phase were calculated applying Scherrer's equation to the (111) reflection. Although the BET surface areas for samples Pd/CeO<sub>2</sub> and Pd@CeO<sub>2</sub> are similar, doping of ZrO<sub>2</sub> decreases the BET surface areas for both samples slightly. And the corresponding crystal sizes for ZrO<sub>2</sub> doped samples increased slightly. The enlarging of crystal size might be caused by the formation of Ce-Zr solid solution as Zr atoms might insert into the crystal of CeO<sub>2</sub> in the calcinations process. A couple of Bragg reflections are distinctly exhibited in the XRD pattern of the CeO<sub>2</sub> (Figure 2a). Similarly, no reflection related to Pd or PdO phase could be observed on all samples due to the very low metal loading. Formation of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution cannot be distinguished from Figure 2a too, because the little amount of ZrO<sub>2</sub> doping. Therefore, the step length was decrease from  $6^\circ/\text{min}$  to  $1^\circ/\text{min}$  to further investigate the shift of peaks. Figure 2b shows the XRD results for the (111) and (200) crystal facets of all samples, no further investigation for other XRD peaks because the higher of the diffraction angle, the weaker of the signal, and the larger error would be brought in. Specifically, after doping of ZrO<sub>2</sub>, the peak of (111) crystal facet shifts from  $28.794^\circ$  to  $28.815^\circ$  and the peak of (200) crystal facet shifts from  $33.299^\circ$  to  $33.341^\circ$  for the core/shell sample. However, the peak of (111) and (200) crystal facets for the supported samples have almost no shift due to the presence of error. Red shift indicated the doping of element, which had smaller radius than the bulk element and easy to insert into the larger element. Therefore, the result clearly shows that the formation of Ce-Zr solid solution in the core/shell sample while no Ce-Zr solid solution formed in the supported sample. It is interesting that doping of the same amount of ZrO<sub>2</sub> (0.5%) into both the core/shell and the supported sample would lead to such a big difference. I believe the difference stemming from the difference between preparation methods. In the formation of Pd@CeO<sub>2</sub> sample, nucleation was initiated by the presence of homogeneous Pd seeds, and the CeO<sub>2</sub> crystal grew around the Pd seed will inevitably get some defects in their crystal structure<sup>6</sup>, therefore, Zr atoms in the calcinations process would have a bigger chance to insert into the crystal cell of CeO<sub>2</sub> to form the Ce-Zr solid solution. This is further confirmed by the XRD and TEM analysis. TEM results showed that the crystal facets around the Pd core was the (220) crystal facet of CeO<sub>2</sub>, which shows weaker intensity than that in the supported sample. Therefore, the high-energy crystal facets of the CeO<sub>2</sub> in the core/shell sample indeed have more crystal defects than that in the supported one. Besides, the Pd@CeO<sub>2</sub> sample used to dope Zr was only calcinated at  $400^\circ\text{C}$  for 2h, while the CeO<sub>2</sub> synthesized by co-precipitation was calcinated on  $500^\circ\text{C}$  for 5h, it is very likely that the latter condition lead to a more stable CeO<sub>2</sub> crystal, which gets much less chance for the Zr atoms to insert.

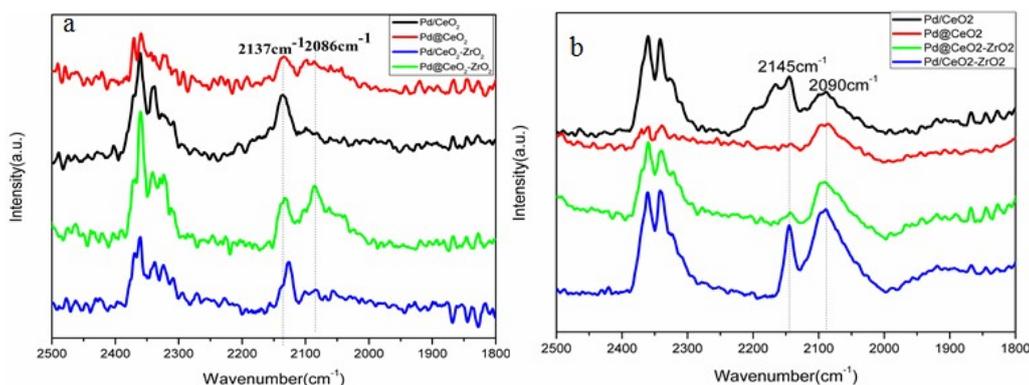


Figure 3. CO-DRIFT for all samples (a) after reaction for 1minute, and (b) after reaction for 30minutes.

Groups of CO DRIFTS analyses were carried out for the initial 0-30 minutes after the beginning of adsorption to study the chemical evolution of the  $\text{PdO}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) species by studying the adsorptive state of CO on  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{+1}$ , and  $\text{Pd}^0$  sites, including atop, bridge, or/and 3-fold types. To simplify the analysis, CO drift for 1 minute after adsorption (a), and that for 30 minutes after adsorption (b) were analyzed here. Specifically, CO adsorption after 1 minute represented the initial absorptive state of CO and the CO adsorption after 30 minutes represented the balance state of CO absorption. Absorbance in  $2137 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 3a) and  $2145 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 3b) are attributed to CO- $\text{Pd}^{2+}$  and absorbance in  $2086 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 3a) and  $2090 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 3b) are attributed to atop CO- $\text{Pd}^0$  respectively<sup>7</sup>. The CO adsorption shows that Pd species exist mostly as PdO for Pd/CeO<sub>2</sub> sample at the initial 1 minute (Figure 3a), while Pd and PdO both exist for Pd@CeO<sub>2</sub> sample (Figure 3a). Because the interaction between Pd and CeO<sub>2</sub> is in the presence of Pd-O-Ce, therefore, the less metallic Pd, the stronger interaction between Pd and CeO<sub>2</sub>. Therefore, the Pd species in Pd@CeO<sub>2</sub> sample have weaker interaction with CeO<sub>2</sub> than Pd species in Pd/CeO<sub>2</sub> sample, which is consistent with the H<sub>2</sub>-TPR result (Figure 4). The weaker Pd-CeO<sub>2</sub> interaction in Pd@CeO<sub>2</sub> sample than that in Pd/CeO<sub>2</sub> sample stemmed from the differences between the two preparation methods. Thermal decomposition of Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in the preparation of Pd/CeO<sub>2</sub> sample provides Pd atoms that have tighter contact with CeO<sub>2</sub> than Pd nanoparticles that had been used as seed in the hydrothermal synthesis of Pd@CeO<sub>2</sub> sample. Besides, larger size of Pd nanoparticles (2-4 nm) in the Pd@CeO<sub>2</sub> sample than that (1-2 nm) in the Pd/CeO<sub>2</sub> sample also lead to less contact surface between Pd and CeO<sub>2</sub>. With the increase of adsorption time, the PdO in both samples have been gradually reduced to Pd. Finally, when the CO adsorption has reached balance as the adsorptive time increases to 30 minutes, the PdO in Pd@CeO<sub>2</sub> sample has almost been reduced to Pd totally (Figure 3b), while there is still part of PdO existing in the Pd/CeO<sub>2</sub> sample (Figure 3b). This indicates that the Pd species in Pd@CeO<sub>2</sub> sample are easier to be reduced by CO, and also easier to absorb CO than Pd species in Pd/CeO<sub>2</sub> sample because the presence of more metallic Pd. Comparing samples without doping of ZrO<sub>2</sub> and those doping of ZrO<sub>2</sub>, the CO adsorption for both Pd/CeO<sub>2</sub> and Pd@CeO<sub>2</sub> samples change little with the doping of ZrO<sub>2</sub>. Therefore, the doping of ZrO<sub>2</sub> exhibits no influence on the adsorption state of CO on PdO<sub>x</sub> species.

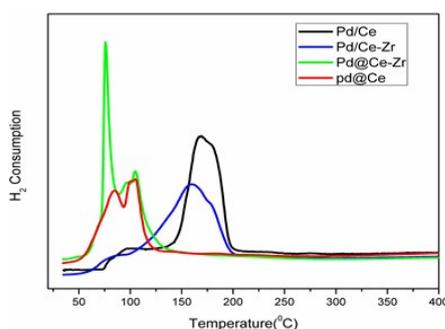
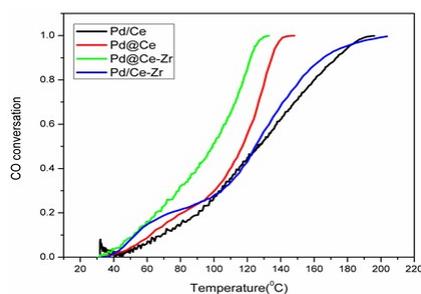


Figure 4. H<sub>2</sub>-TPR profiles of different samples.

Redox properties of the catalysts are characterized by H<sub>2</sub>-TPR (Figure 4). The reduction peaks above 200 °C are dominated by consumption of surface oxygen species associated with Pd<sup>8</sup>. Being different from the Pd supported CeO<sub>2</sub> samples, core/shell samples have two reduction peaks below 200 °C. The first reduction peak can be attributed to the reduction of crystal phase PdO<sup>9</sup>, which comes from the large size of Pd nanoparticles (2-4 nm). And the second reduction peak is caused by reduction of finely dispersed PdO<sup>9</sup>, which exhibiting tighter interaction with CeO<sub>2</sub> than the crystal phase PdO.<sup>3</sup> The reduction temperatures for Pd@CeO<sub>2</sub> and Pd@CeO<sub>2</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> are lower than that for Pd/CeO<sub>2</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, indicating the oxygen species associated with Pd-CeO<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub>) interface in core shell samples is easier to be consumed than that in supported samples<sup>8</sup>. It is widely accepted the oxygen species exist as Pd-O-Ce in the Pd-CeO<sub>2</sub> system, and lower reduction temperature in H<sub>2</sub>-TPR always means the easier broken of the Pd-O-Ce bond and the easier release of the oxygen.<sup>10</sup>In other word, Pd species have weaker interaction with CeO<sub>2</sub>, which has been explained in the discussion of CO drift. After doping of ZrO<sub>2</sub>, reduction temperature decreases for both Pd/CeO<sub>2</sub> and Pd@CeO<sub>2</sub> samples. While the total OSC (oxygen storage capacity) for Pd/CeO<sub>2</sub> sample is almost not changed after doping of ZrO<sub>2</sub>, the corresponding OSC for Pd@CeO<sub>2</sub> samples increases a lot after doping ZrO<sub>2</sub>, especially the increase of intensity of first reduction peak. The difference comes from the formation of Ce-Zr solid solution in the core/shell sample, which had been confirmed in the XRD results. Besides, the much more evident increase of OSC for the first peak than the second peak in the core/shell sample might due to the larger interface between CeO<sub>2</sub> and crystal PdO, which is larger than the final dispersed PdO.



**Figure 5.** Light-off curves for CO oxidation over different catalysts. Condition: 1 vol% CO, 5 vol% O<sub>2</sub> and balance N<sub>2</sub>, Flow rate: 1L/min

Compared with Pd/CeO<sub>2</sub> sample, Pd@CeO<sub>2</sub> shows higher CO oxidation under the same reaction condition. The presence of more metallic Pd, which stemming from the weak interaction between Pd and CeO<sub>2</sub>, benefits the adsorption of CO can mainly explain the higher CO oxidation activity. Though it is widely accepted that core/shell nanostructure shows high catalytic activity due to maximizing interaction between core and shell<sup>11</sup>, there are some difference for Pd-CeO<sub>2</sub> catalyst in CO oxidation. In the core/shell sample, Pd species play dual roles in the CO oxidation: adsorbing CO and interacting with CeO<sub>2</sub> to accept active oxygen from CeO<sub>2</sub> in low reaction temperature. If the Pd species have too strong interaction with CeO<sub>2</sub>, they would be weak for adsorbing CO. Therefore, a little weak interaction between Pd species and CeO<sub>2</sub> is better for CO oxidation. However, the result for high CO oxidation catalytic activity for Pd@CeO<sub>2</sub> sample than Pd/CeO<sub>2</sub> sample is complex. The Pd@CeO<sub>2</sub> sample shows increase of catalytic activity after doping ZrO<sub>2</sub> while the catalytic activity for Pd/CeO<sub>2</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> sample was almost the same as that for Pd/CeO<sub>2</sub> sample. The result can be explained by the H<sub>2</sub>-TPR and XRD results. Due to the presence of crystal defects in the Pd@CeO<sub>2</sub> sample, doping ZrO<sub>2</sub> on the Pd@CeO<sub>2</sub> sample led to the formation of Ce-Zr solid solution, which had been confirmed by the XRD analysis. Also, the H<sub>2</sub>-TPR results showed the increase of the amount of active oxygen for the Pd@CeO<sub>2</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> sample due to the formation of Ce-Zr solid solution. However, no Ce-Zr solid solution was formed for the Pd/CeO<sub>2</sub>. In sum, by modification of the CeO<sub>2</sub> shell to form Ce-Zr solid solution, the Pd@CeO<sub>2</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> sample shows better CO oxidation activity than the Pd/CeO<sub>2</sub>-doped ZrO<sub>2</sub>.

## Conclusion

Pd@CeO<sub>2</sub> catalyst was facilely synthesized by a seed-mediated hydrothermal method, which exhibiting higher CO oxidation activity than the conventionally impregnated Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst. Interestingly, only doping a small amount of ZrO<sub>2</sub> (0.5%) on the as-synthesized core/shell structure could have a significant improvement on the activity of CO oxidation. Based on the CO oxidation reaction and the corresponding characterizations, mechanism for the high CO oxidation activity was explored. Specifically, the reason for high CO oxidation activity of Pd@CeO<sub>2</sub> could be mainly ascribed to the weaker interaction between Pd core and CeO<sub>2</sub> shell than that of the Pd/CeO<sub>2</sub> sample. Moreover, due to the presence of crystal defects in the Pd@CeO<sub>2</sub> sample, doping ZrO<sub>2</sub> on the Pd@CeO<sub>2</sub> sample led to the formation of Ce-Zr solid solution, which led to improvement of CO oxidation activity, while no Ce-Zr solid solution was formed for the Pd/CeO<sub>2</sub> sample.

## Reference

- 1 Zhang, Q., Lee, I., Joo, J. B., Zaera, F. & Yin, Y. Core-Shell Nanostructured Catalysts. *Accounts of chemical research* (2012).
- 2 Cargnello, M. *et al.* Exceptional Activity for Methane Combustion over Modular Pd@ CeO<sub>2</sub> Subunits on Functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Science***337**, 713-717 (2012).
- 3 Cargnello, M. *et al.* Novel embedded Pd@ CeO<sub>2</sub> catalysts: a way to active and stable catalysts. *Dalton* **T39**, 2122-2127 (2010).
- 4 Cargnello, M., Wieder, N. L., Montini, T., Gorte, R. J. & Fornasiero, P. Synthesis of Dispersible Pd@ CeO<sub>2</sub> Core- Shell Nanostructures by Self-Assembly. *J Am Chem Soc***132**, 1402-1409 (2009).
- 5 Bouchara, A., de AA Soler-Illia, G. J., Chane-Ching, J.-Y. & Sanchez, C. Nanotectonic approach of the texturation of CeO<sub>2</sub> based nanomaterials. *Chem Commun*, 1234-1235 (2002).
- 6 Millstone, J. E., Métraux, G. S. & Mirkin, C. A. Controlling the Edge Length of Gold Nanoprisms via a Seed - Mediated Approach. *Adv Funct Mater***16**, 1209-1214 (2006).
- 7 Yang, M. *et al.* Pd-Supported Interaction-Defined Selective Redox Activities in Pd- CeO<sub>2</sub>. 7ZrO<sub>2</sub>. 3O<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Model Three-Way Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C***113**, 12778-12789 (2009).
- 8 Shen, M. *et al.* Pd/Support Interface-Promoted Pd- CeO<sub>2</sub>. 7ZrO<sub>2</sub>. 3O<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Automobile Three-Way Catalysts: Studying the Dynamic Oxygen Storage Capacity and CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and NO Conversion. *The Journal of Physical Chemistry C***113**, 3212-3221 (2009).
- 9 Luo, M.-F., Hou, Z.-Y., Yuan, X.-X. & Zheng, X.-M. Characterization study of CeO<sub>2</sub> supported Pd catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Catal Lett***50**, 205-209 (1998).
- 10 Mayernick, A. D. & Janik, M. J. Ab initio thermodynamic evaluation of Pd atom interaction with CeO surfaces. *The Journal of chemical physics***131**, 084701 (2009).
- 11 Qi, J. *et al.* Facile synthesis of core-shell Au@ CeO<sub>2</sub> nanocomposites with remarkably enhanced catalytic activity for CO oxidation. *Energ Environ Sci***5**, 8937-8941 (2012).

Ir/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂用于低温 CO 催化氧化的研究\*

张艳慧, 娄阳, 王丽, 詹望成, 郭杨龙, 卢冠忠, 郭耘\*\*

(华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237; )

关键词: 铱, 铈钛复合氧化物, 一氧化碳氧化

摘要:

Ir/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂对 CO 氧化表现出良好的活性, CO 全转化温度为 22℃。H<sub>2</sub>-TPR, Raman 及理论计算结果表明 Ir 与高分散 CeO<sub>2</sub> 之间具有强相互作用, 有利于氧空位的产生。CO 滴定实验结果证明载体上吸附的氧气能与 CO 反应生成 CO<sub>2</sub>。原位 DRIFTS 实验表明 Ir 具有良好的 CO 吸附能力, 吸附的 CO 与 Ir-Ce 界面的活性氧发生反应生成 CO<sub>2</sub>, 进而提高了催化活性。

背景:

负载型贵金属催化剂目前被广泛用于低温 CO 消除<sup>1</sup>。铱具有较多 d 电子, 和铂, 金同属于第六周期, 近几年铱基催化剂的研究逐渐受到关注<sup>2</sup>。本文制备了铈钛复合氧化物为载体的负载型铱催化剂, 研究了其 CO 低温氧化的性能。

实验方法:

CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 采用溶胶凝胶法制备, 负载铱催化剂(Ir/CexTi, x 为铈钛比) 采用等体积浸渍法制备。反应气组成为 CO(1500ppm)+Air, 空速 15000ml g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>。催化剂表征采用 X 射线衍射(XRD), 拉曼光谱(Raman), 氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR), CO 滴定及原位红外漫反射光谱(In-situ DRIFTS)等。

结果与讨论:

Ir/CexTi 上 CO 催化氧化性能评价结果表明 (图 1), Ir/CexTi 氧化活性明显高于 Ir/CeO<sub>2</sub> 和 Ir/TiO<sub>2</sub>, 并且 Ce/Ti 比对催化剂的活性有显著的影响, 其中 Ir/Ce<sub>0.2</sub>Ti 的活性最高, CO 全转化温度为 22℃, 其表观活化能为 24 kJmol<sup>-1</sup>。

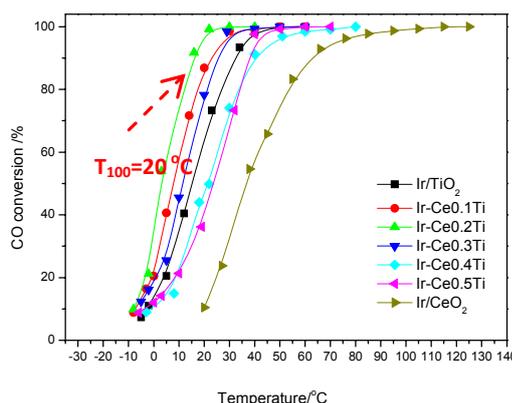


图 1 Ir/CexTi 催化剂上 CO 氧化的活性

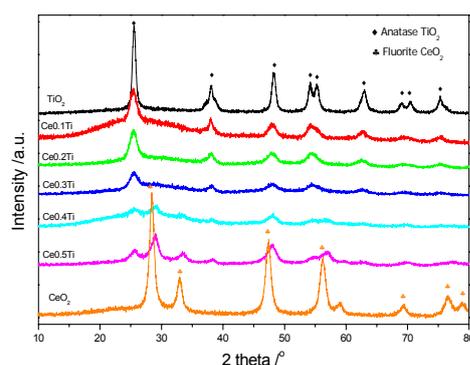


图 2 CexTi 载体的 XRD 谱图

XRD (图 2) 可观察到当 Ce/Ti 比  $\leq 0.3$  时, 未检测到 CeO<sub>2</sub> 的特征衍射峰, 同时 TiO<sub>2</sub> 峰强度降低, 且向低  $\theta$  角迁移。当 Ce/Ti 比  $> 0.3$  时, 出现 CeO<sub>2</sub> 相, 并且衍射峰向高  $\theta$  角方向迁移。H<sub>2</sub>-TPR (图 3)

\*国家 973 计划 (2010CB732300) 和自然科学基金 (21171055)

\*\*通讯联系人: Tel: 021 64253703, Email: yunguo@ecust.edu.cn

表明, 对  $Ce_xTi$  在  $300-550^\circ C$  的区间可观测到  $CeO_2$  的还原, 当  $Ce/Ti \leq 0.3$  时该还原峰的面积随  $CeO_2$  含量的升高而快速增加。当  $Ce/Ti > 0.3$  时, 该还原峰的面积基本保持不变, 同时在  $600^\circ C$  以上的范围内还观测到了一个显著的还原峰, 且该峰的温度显著低于  $CeO_2$  的体相还原温度。结合 XRD 可认为, 当  $Ce/Ti$  比  $\leq 0.3$  时  $CeO_2$  可进入  $TiO_2$  的晶格形成固溶体, 或以高分散的形式存在于  $TiO_2$  的表面。当  $Ce/Ti$  比  $> 0.3$  时, 出现  $CeO_2$  相, 但部分  $TiO_2$  进入  $CeO_2$  的晶格。 $CeO_2$  以高分散或者形成  $Ti-Ce$  固溶体后, 都可促进  $CeO_2$  的还原。

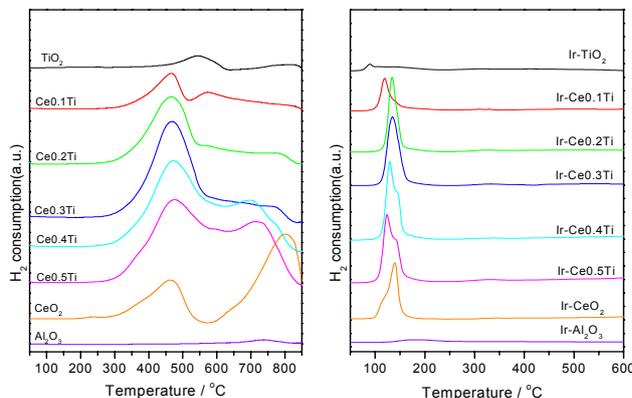


图 3  $Ce_xTi$  和  $Ir/Ce_xTi$  的  $H_2$ -TPR 谱图

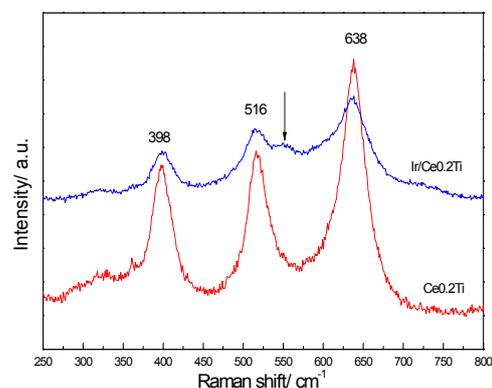


图 4  $Ir/Ce_{0.2}Ti$  的 Raman 谱图

当负载  $Ir$  后, 金属与  $Ce_xTi$  的强相互作用显著促进了  $CeO_2$  的还原, 同时当  $Ce/Ti \geq 0.3$  时, 还原峰的面积随  $CeO_2$  含量的增加基本保持不变。说明  $Ir$  与表面高分散或者是进入  $TiO_2$  晶格的  $CeO_2$  之间的强相互作用可更为显著的提高催化剂的氧化还原性能。理论计算 bader charge 分析表明,  $Ce$  的  $4f$  轨道得到  $Ir$  传递过来的电子, 并且  $Ir$  失去  $d$  电子从而成为低正价金属离子。 $Ir/Ce_{0.2}Ti$  的 Raman 结果 (图 4) 也证明负载  $Ir$  之后催化剂出现氧空位, 可有利于低温下  $O_2$  的活化。

室温下的时间分辨  $CO$  滴定实验 (图 5) 表明吸附在  $Ce_xTi$  ( $x \leq 0.3$ ) 上的  $O_2$  具有很高的活性, 在室温下可与  $CO$  反应生成  $CO_2$ 。 $Ir/Ce_{0.2}Ti$  的 In-situ DRIFTS 研究表明 (图 6), 金属  $Ir$  具有良好的  $CO$  吸附能力, 吸附的  $CO$  可与  $Ir-CeO_2$  界面的活性氧发生反应。

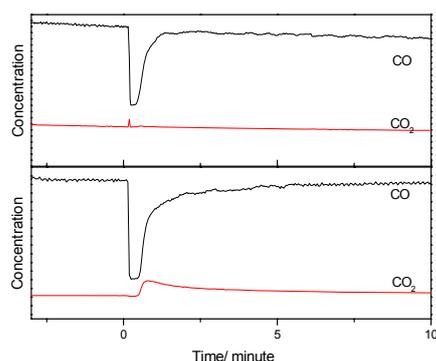


图 5  $Ir/Ce_{0.2}Ti$  的时间分辨  $CO$  滴定

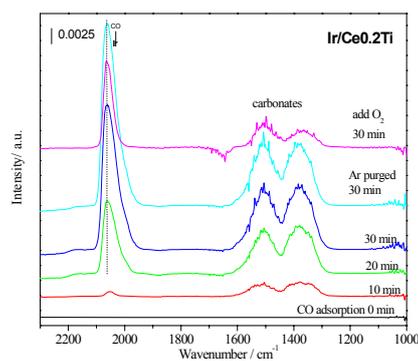


图 6  $Ir/Ce_{0.2}Ti$  的 In-situ DRIFTS 谱图

结论:

$Ir/Ce_{0.2}Ti$  具有良好的  $CO$  催化氧化性能。当  $CeO_2$  以高分散或者形成  $Ti-Ce$  固溶体后, 可显著促进  $CeO_2$  的还原。金属  $Ir$  具有良好的  $CO$  吸附能力, 同时  $Ir$  与表面高分散或者是进入  $TiO_2$  晶格的  $CeO_2$  之间的强相互作用可促进  $O_2$  的活化, 进而提高催化剂的活性。

### 参考文献

M.S. Chen, Y. Cal, Z. Yan, K.K. Gath, D.W. Goodman, *Surf. Sci.*, 2007, **601(23)**: 5326-5331

Y.Q. Huang, A.Q. Wang, L. Li, X.D. Wang, D.S. Su, T. Zhang. *J. Catal.*, 2008, **255**(2): 144-152

OB-03

## 助剂对 Pd/凹凸棒催化剂低温催化氧化 CO 活性的影响

韩维亮, 张朋, 唐志诚\*, 吕功煊\*

(中国科学院兰州化学物理研究所精细石油化工中间体国家工程研究中心, 兰州 730000)

关键词: 稀土催化, 低温催化氧化, CO, 凹凸棒, 助剂

### 1 Introduction

During the past decades, low temperature catalytic oxidation of CO had attracted considerable attention because it played an important role in the practical applications and academic studies in catalysis field, such as, air-purification for respiratory, CO gas sensors, removing trace quantities of CO from the ambient air in sealed cabins and purification of hydrogen for proton-exchange fuel cells[1,2], etc. Among various heterogeneous catalysts, noble metals catalysts (Pt, Pd, Rh, Ru, Au and Ag catalysts) showed excellent performance for CO oxidation at low temperature, especially Pd-based catalysts[3].

Attapulgite clay or palygorskite (PATP) was a kind of hydrated magnesium aluminum silicate nonmetallic mineral  $[(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  with commonly a lath or fibrous morphology[4]. The crystal diameter was an average of 10-50 nm, with length ranging from several hundred nanometers to several micrometers. Due to its unique structure, considerable textural property and superior physico-chemical properties (surface area, pore volume and swelling capacity, etc), attapulgite was getting more and more attention[5]. In addition, Attapulgite was cheap and there was abundant resource of it, and attapulgite could endow the prepared composite materials with the dimensional stability, thermal stability and the property of barrier. APT clay had been widely used as adsorbent, drilling fluids, paints, adhesive, catalyst and catalyst support[6].

In our previous work, it was researched that the attapulgite clay (ATP) was purified by sodium hexametaphosphate, and then ATP and PATP clay (ATP after purification) were used as a support for preparing the Pd/ATP and Pd/PATP catalysts. The catalytic activity of Pd/ATP and Pd/PATP catalyst for low-temperature CO oxidation was investigated, and the results showed the PATP clay was more suitable support materials for CO oxidation. The complete conversion temperature of Pd/PATP catalyst was about 60°C. The results showed

that the catalyst still have much space for improvement.

In order to improve the performance of Pd/PATP catalyst, a series of promoter (Fe, Cu and Ce) for enhancing the activity were investigated. In this paper, PATP was used as support and a series of Pd-M/PATP catalysts (M=Fe, Cu and Ce) were successfully prepared by deposition-precipitation (DP) method and applied to low temperature CO oxidation. The catalysts were characterized by XRD, XPS and TEM in detailed.

## 2 Experimental

### 2.1 Attapulgite clay

The attapulgite clay ore (PATP clay), gray in color, was obtained from Jiangsu Xuyu Corp., and used further purification by sodium hexametaphosphate. Its chemical composition was 63.22~66.05% of SiO<sub>2</sub>, 6.68~8.03% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.32~3.67% of MgO, 10.95~14.48% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.26~2.90% of TiO<sub>2</sub>, 3.03~3.21% of K<sub>2</sub>O and 5.93~6.36% of CaO.

### 2.2 Catalyst preparation

The Pd-xM/PATP catalyst (M = Ce, Cu and Fe, x=M loading content) was prepared by the deposition-precipitation (DP) method. 0.5 g PATP clay were firstly suspended in the mixture aqueous solution of Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and MnO<sub>3</sub>. Then 0.4 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions was gradually added into the above suspended solution until the pH value of the mixed solution reached 9. After stirring for 2 h, the mixture was filtered and washed with distilled water. The resulting solid was dried at 80°C for overnight and subsequently calcined for 5 h. Pd loading content was 1.25%. Pd-Fe/PATP-R was further reduced at 100 °C for 1 h with pure H<sub>2</sub> at a flow rate of 30 ml/min.

### 2.3 Measurements of catalytic performance

Catalytic activity tests were performed in a continuous-flow fixed-bed microreactor. A glass tube with an inner diameter of 6 cm was chosen as the reactor tube. About 300 mg catalyst powder was placed into the tube. The reaction gas mixture consists of 1% CO balanced with air was passed through the catalyst bed at a total flow rate of 50 ml·min<sup>-1</sup>. A typical weight hourly space velocity (WHSV) was 10000 ml·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. The composition of the influent and effluent gas was detected with an online GC-7890II gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector. The CO conversion was calculated based on the outlet of CO:

$$\text{Conversion of CO\%} = \frac{([\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}})}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100\%$$

## 3 Results and discussion

### 3.1 XRD characterization

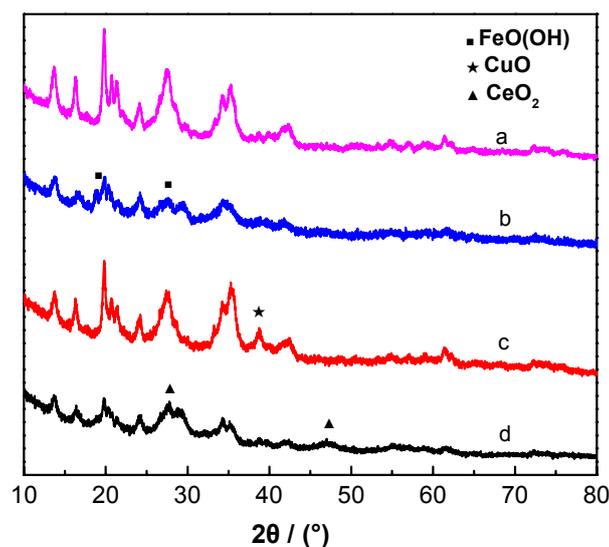


Fig.1 XRD patterns of different catalysts: (a) PATP clay; (b) Pd-Fe/PATP; (c) Pd-Cu/PATP; (d)Pd-Ce/PATP.

Fig.1 showed the XRD patterns of a series of catalysts prepared by deposition-precipitation method. It was clear that all of the samples contain the framework of PATP (a). The characteristic diffraction peaks of Pd particles were not observed in all catalysts, which indicated that Pd species were dispersed highly in the PATP supports. However, the peaks of FeO(OH) appeared in Fig.1 (b), at  $2\theta=18.9^\circ$  and  $27.7^\circ$ , respectively, corresponding to the (002) and (301) faces. One sharp peak at  $38.75^\circ$  which was (111) crystalline plane of CuO was observed from Fig.1 (c). As can be seen from Fig.1(d), the diffraction peak were around  $2\theta=27.5$  and  $47.0$ , which were attributed to (111) and (220) crystalline plane of CeO<sub>2</sub>. The promoter deposited on the surface of PATP because of high loading, so the diffraction peak of promoter appeared in the XRD spectrum.

### 3.2 XPS characterization

The Pd-Fe/PATP, Pd-Cu/PATP and Pd-Ce/PATP catalyst were tested by XPS, and the results were shown in Table 1 and Fig.2. The Pd<sub>5/2</sub> spectrum of three catalysts showed only PdO<sub>2</sub> peaks at 337.7, 337.6 and 337.6 eV [7], which was considered to be the active Pd species for Pd-Fe/PATP, Pd-Cu/PATP and Pd-Ce/PATP catalyst. The spectrum of Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> and Ce<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> showed peaks at 711.5, 935.3 and 885.5 eV, respectively, which was assigned to FeO(OH), CuO and CeO<sub>2</sub>. The result was same as the result of XRD.

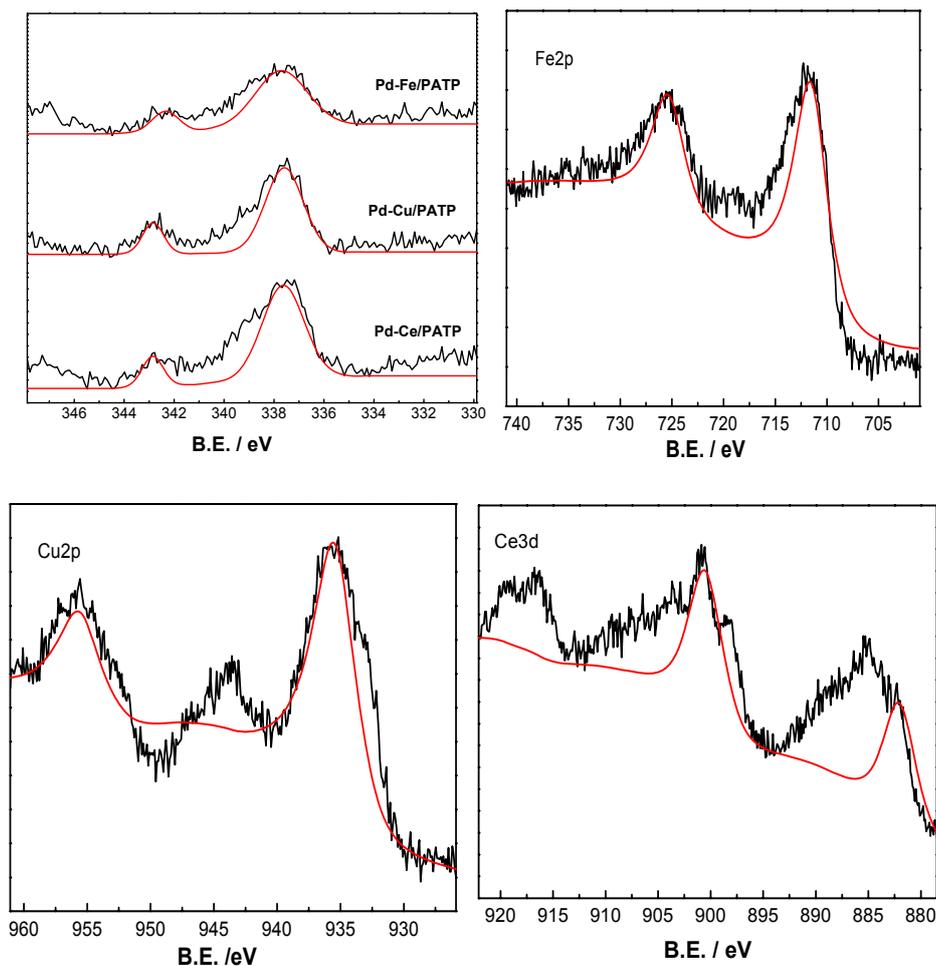


Fig.2 XPS peak of Pd and promoter.

Table 1 XPS data of Pd-Fe/PATP, Pd-Cu/PATP and Pd-Ce/PATP catalyst.

Catalyst	Pd3d <sub>5/2</sub>		promoter		
	B. E. (eV)	[at]%	element	B. E. (eV)	[at]%
Pd-Fe/PATP	337.7	0.28	Fe2p <sub>3/2</sub>	711.5	2.8
Pd-Cu/PATP	337.6	0.37	Cu2p <sub>3/2</sub>	935.5	3.5
Pd-Ce/PATP	337.6	0.43	Ce3d <sub>5/2</sub>	882.0	1.32

### 3.3 TEM characterization

Fig.3 showed the TEM image of PATP, Pd-Fe/PATP catalyst, Pd-Cu/PATP catalyst and Pd-Ce/PATP catalyst. The PATP (Fig.3 a) emerged as rods (or fibers) and dispersed very well with average diameter of about 10-40nm. And the fibers of APT clay had smooth surfaces. The fibers of APT clay attenuated and the surfaces of

APT fibers became quite rough after Pd nanoparticles and promoters loading. The average diameter of Pd nanoparticle was 1.2, 3.2 and 2.5nm, respectively, corresponding to Pd-Fe/PATP, Pd-Cu/PATP and Pd-Ce/PATP catalyst. It was clear to see from Fig.3 that the Pd dispersion of three catalysts was following: Pd-Fe/PATP>Pd-Cu/PATP>Pd-Ce/PATP.

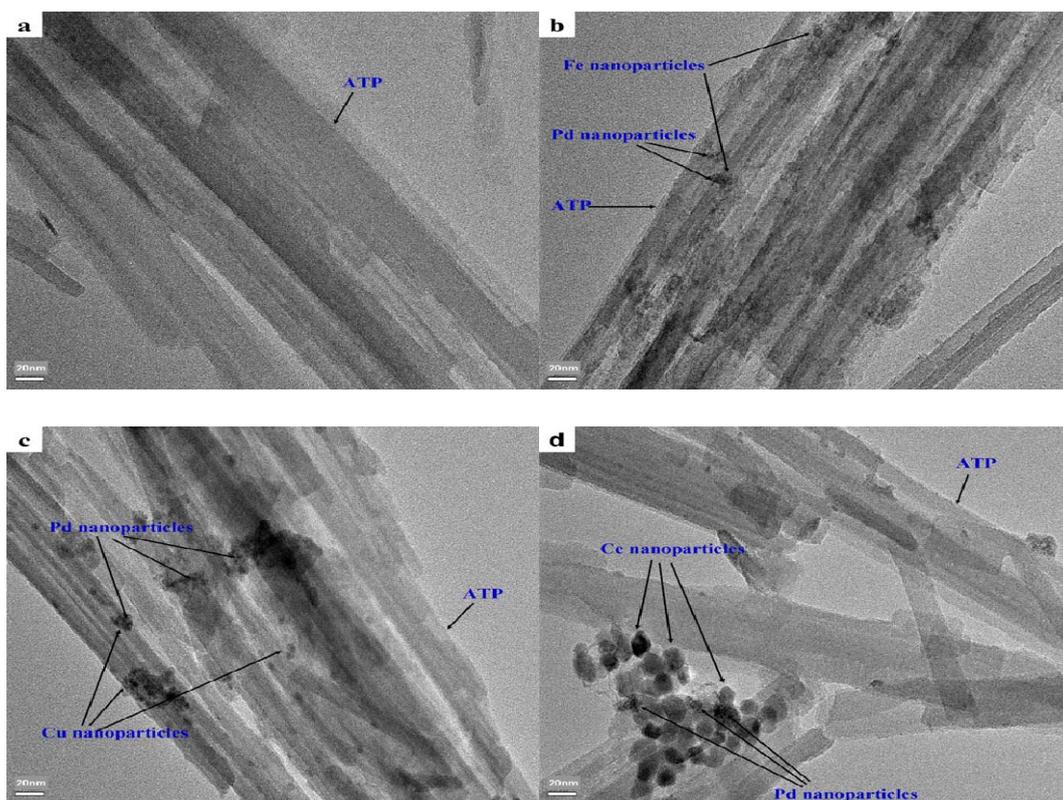


Fig.3 TEM image of PATP clay(a), Pd-Fe/PATP catalyst (b), Pd-Cu/PATP catalyst (c) and Pd-Ce/PATP catalyst(d).

### 3.4 The effect of promoter types on CO catalytic oxidation

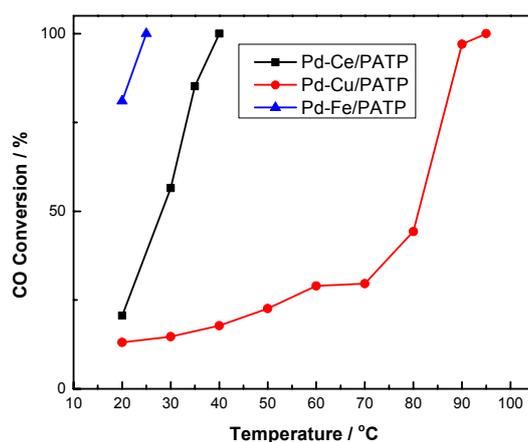


Fig.4 The effect of promoter type on CO catalytic oxidation.

Fig.4 showed the results of CO oxidation over Pd/PATP catalysts with various promoter types. These results indicated that promoter type significantly affected the activity of Pd/PATP catalysts. The total conversion temperature was 25, 95 and 40°C corresponding to the catalysts of Pd-Fe/PATP, Pd-Cu/PATP and Pd-Ce/PATP catalyst. It was obvious that the addition of Fe could improve activity for CO oxidation. As we all known, heterogeneous reaction occurred on the surface of catalyst and the surface composition was often different from that in bulk. It was clear from Fig.3 that Pd-Fe/PATP catalyst had the highest Pd dispersion and the minimum Pd size. All of them were conducive to CO oxidation. Compared with Fig.4 and Fig.3, Pd nanoparticles size was more important than Pd nanoparticles dispersion for catalyst activity.

#### 4. Conclusions

A series of PATP supported Pd-M catalysts for CO oxidation at low temperature were prepared by deposition-precipitation method. The results suggested that the Pd-Fe/PATP catalyst had superior activity on CO low-temperature oxidation compared with Pd-Cu/PATP and Pd-Ce/PATP catalyst. The influence of Fe content, calcination temperature and H<sub>2</sub> reduction on the activity of low temperature CO catalytic oxidation is the next step work.

#### Acknowledgements

The financial support of The National Basic Research Program of China (2013CB933201), West Light Foundation of The Chinese Academy of Sciences is gratefully acknowledged.

#### 参 考 文 献

- [1] S. Paldey, S. Gedevisishvili, W. Zhang, et al., Appl. Catal. B: Environ., 56 (2005) 241-250.

- [2] Y.F. Han, M.J. Kahlich, M. Kinne, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 50 (2004) 209-218.
- [3] Y.S. Bi, G.X. Lu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 41 (2003) 279-286.
- [4] J.L. Cao, G.S. Shao, Y. Wang, et al., *Catal. Commun.*, 9 (2008) 2555-2559.
- [5] J. Xu, W. Li, Q. Yin, et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, 315 (2007) 170-176.
- [6] J.H. Huang, Y.F. Liu, Q.Z. Jin, et al., *J. Hazard. Mater.*, 143 (2007) 541-548.
- [7] K.S. Kim, A.F. Gossmann, N. Winograd, *Anal. Chem.*, 46(1974)197-200.

OB-04

# 铜铈固溶体中铜物种随温度变化的迁移及其催化氧化 CO 的性能研究\*

汤常金<sup>a</sup>, 高飞<sup>b</sup>, 董林<sup>a, b\*\*</sup><sup>a</sup> 南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093;<sup>b</sup> 南京大学现代分析中心, 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京 210093)**关键词:** 铜铈固溶体, 掺杂 Cu<sup>2+</sup>, 物种迁移, CO 氧化, 反应机理

追踪催化剂在真实反应条件下的变化规律, 对于深入理解催化活性位本质以及在此基础上的催化剂设计具有重要意义。催化反应通常在特定温度、压力下进行, 反应物分子、温度和压力的变化会带来催化剂组成和结构的相应变化。目前, 这方面的研究主要集中于负载型催化剂上, 如 Hansen 等考察了气相小分子 (H<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub>O) 对 Cu/ZnO 催化剂中铜纳米晶形貌的影响[1], Newton 等研究了负载 Pd 催化剂在 CO/NO 循环切换过程中的 Pd 颗粒尺寸变化[2]。而有关固溶体催化剂随反应条件的变化规律, 至今仍鲜见报道。作为一类有重要工业应用前景的催化剂(或载体), 稀土铈基固溶体材料近年来吸引了研究者的广泛关注, 并在众多反应中表现出良好的性能。在本研究中, 我们以铜铈固溶体为研究对象, 通过 ESR、Uv-vis、原位红外等手段考察了催化剂中 Cu<sup>2+</sup>存在状态随处理温度的变化规律。实验结果揭示了, 固溶体中体相掺杂 Cu<sup>2+</sup>物种对温度敏感, 会随处理温度的升高而向催化剂表面迁移。CO 氧化反应结果表明, 催化剂活性随着表面铜物种的出现而显著提高, 且活化能同时降低。结合表征结果, 我们给出了铜铈催化剂上 CO 氧化反应的可能机理。

## 1. 实验部分

通过湿浸渍法制备了铜铈催化剂, 结合文献报道, 其中同时存在表面分散和体相掺杂铜物种 (CuO/Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) [3]。为了得到全部处于 CeO<sub>2</sub> 晶格中的体相掺杂 Cu<sup>2+</sup>, 对催化剂进行表面酸洗处理, 酸洗条件: 室温下 50% HNO<sub>3</sub> 溶液搅拌 4 天。得到的催化剂记为 CuCe-H, 其中 Cu 含量为 1.7 at.%。在此基础上, 考察温度变化对 CuCe-H 中体相 Cu<sup>2+</sup>迁移规律的影响。催化剂在流动空气气氛中分别于 250 °C、350 °C 和 450 °C 焙烧 4 h, 所得样品分别记为 CuCe-H-250、CuCe-H-350 和 CuCe-H-450。

\*国家重点基础科学研究计划 (2010CB732300), 国家自然科学基金 (21273110), 江苏省科技工业支撑项目计划 (BE2011167) 资助

\*\*通讯联系人: 董林, Tel: (025)83592290, Fax: (025)83317761, E-mail: donglin@nju.edu.cn

## 2 结果与讨论

图 1a 是样品的 XRD 结果。所有样品都只观测到对应于萤石结构  $\text{CeO}_2$  的晶相衍射峰，未出现任何铜物种的特征衍射峰，表明铜物种处于高度分散或掺入  $\text{CeO}_2$  晶格的状态。此外，经不同温度处理后， $\text{CeO}_2$  峰强度几乎不变，反映了  $\text{CeO}_2$  晶粒尺寸未发生明显变化。为了考察酸洗后铜铈固溶体表面的  $\text{NO}_3^-$  残留情况，图 1b 给出了样品的红外图谱。从图中可以看出，经  $\text{HNO}_3$  酸洗后样品在  $1384\text{ cm}^{-1}$  处出现一个振动峰，对应于  $\text{NO}_3^-$  离子的特征振动。经不同温度处理后，此峰消失，这与  $\text{NO}_3^-$  在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  以上温度就发生分解的结论一致[4]。

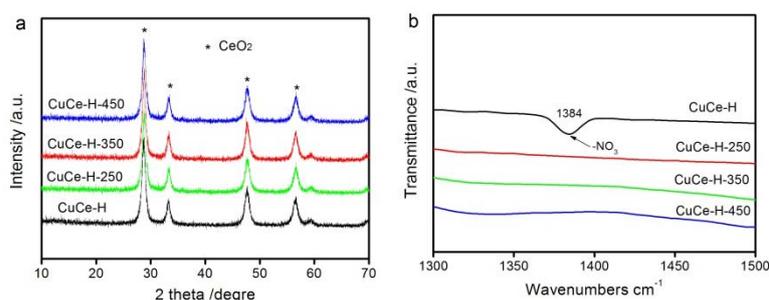


图 1 经  $\text{HNO}_3$  酸洗及不同温度处理后催化剂的 (a) XRD, (b) 红外光谱结果

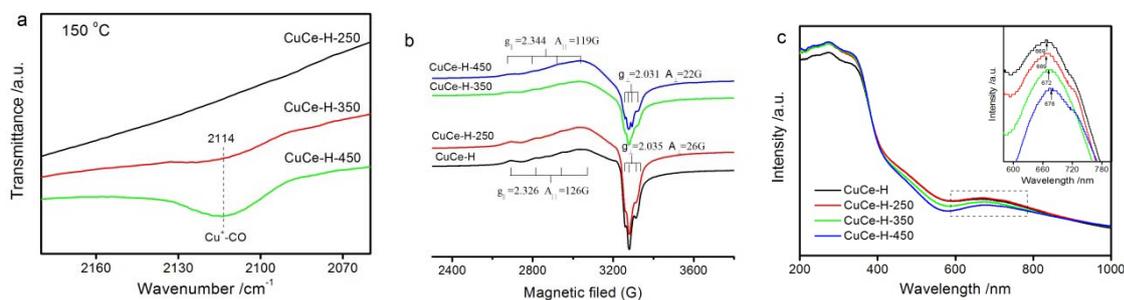


图 2 样品的 (a) CO 吸附红外, (b) 顺磁共振, (c) 固体紫外-可见吸收光谱结果

CO 作为一种有效的探针分子，可以与  $\text{Cu}^+$  形成稳定配位，在  $2100\text{ cm}^{-1}$  附近出现铜羰基 ( $\text{Cu-CO}$ ) 特征振动峰。图 2a 给出了不同温度处理后样品的 CO 吸附原位红外结果。由于 CO 分子主要与催化剂表面的铜物种作用，因此  $\text{CuCe-H-350}$  和  $\text{CuCe-H-450}$  样品中的 CO 振动峰反映了有部分铜物种处于催化剂表面，且根据红外吸收峰的强度可大致判断，相比于  $\text{CuCe-H-350}$ ， $\text{CuCe-H-450}$  样品中有更多的铜分散在催化剂表面。值得注意的是，在  $\text{CuCe-H-250}$  样品中，我们并未发现 CO 吸附振动峰的存在，反映绝大部分铜物种都位于  $\text{CeO}_2$  晶格中，由于  $\text{CeO}_2$  的空间阻隔作用使得 CO 不能在 Cu 上吸附。图 2b 是样品的 ESR 图谱。酸洗未焙烧的样品中出现了四条清晰可见的等间距的超精细分裂峰，对应于孤立  $\text{Cu}^{2+}$  的特征信号。对于  $\text{CuCe-H-250}$  样品， $\text{Cu}^{2+}$  在水平及垂直方向上的自旋电子共振强度、自旋哈密顿参数及超精细分裂峰都未发生明显变化，表明  $\text{Cu}^{2+}$  所处的状态与未焙烧样品相似。进一步提高焙烧温度，我们发现，一方面对应于  $g_{\parallel}$  的超精细分裂峰和  $g_{\perp}$  信号变弱，且同时自旋哈密顿参数也发生偏移，表明  $\text{Cu}^{2+}$

的配位状态发生了变化。由于相比于处于表面的  $\text{Cu}^{2+}$ ，位于  $\text{CeO}_2$  晶格内的  $\text{Cu}^{2+}$  周围的配体场更为均一。因此，ESR 信号强度的减弱有力说明了部分铜物种从晶格内迁移到  $\text{CeO}_2$  表面。

紫外-可见吸收光谱可用于检测金属离子在所处环境中的配位状态。图 2c 是样品的固体紫外可见光谱图。对于铜物种信号，其主要有两个，分别是位于 400-600 和 600-800 nm 处的对应于  $\text{Cu}^{2+}$  的电荷跃迁 ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ) 以及 d-d 电子跃迁[5]。从图中可以看出，CuCe-H 和 CuCe-H-250 的信号完全重合，这与 ESR 以及 CO 吸附原位红外结果一致，进一步说明了当经过 250 °C 焙烧处理后，催化剂中 Cu 物种的状态未发生变化。随着处理温度的提高， $\text{Cu}^{2+}$  的吸收强度减弱，同时图 2c 插图中显示 d-d 跃迁的峰位置也进一步向高波长处偏移。由于 d-d 跃迁主要来自于孤立  $\text{Cu}^{2+}$ ，因此信号强度的减弱反映了处于  $\text{CeO}_2$  晶格中的高对称的孤立  $\text{Cu}^{2+}$  数目减少，也和 ESR 及 CO 吸附红外结果一致，说明有部分铜迁移至  $\text{CeO}_2$  表面。

结合上述表征结果，我们给出了酸洗后 CuCe 样品在不同温度下的演变规律，如图 3 所示。经酸洗后，所有表面铜物种都被洗去，同时催化剂表面残留一定量的  $\text{NO}_3^-$ 。当催化剂经过 250 °C 焙烧处理，表面硝酸根被除去，但铜仍处于  $\text{CeO}_2$  晶格内。进一步提高焙烧处理温度，逐渐有部分体相掺杂铜离子迁移至催化剂表面，且迁移量与焙烧温度直接相关。温度越高，迁移至表面的铜物种数量越多。

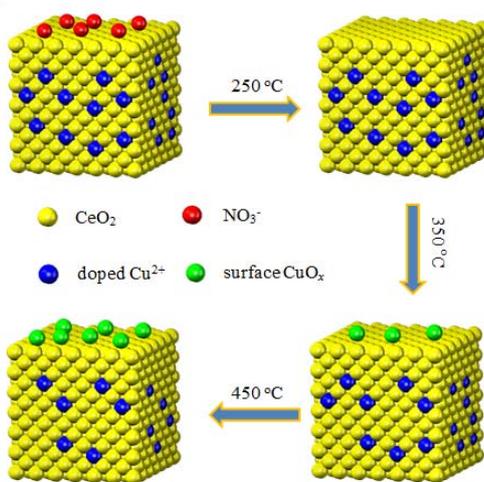


图 3 铜铈固溶体中铜物种状态随温度变化示意图

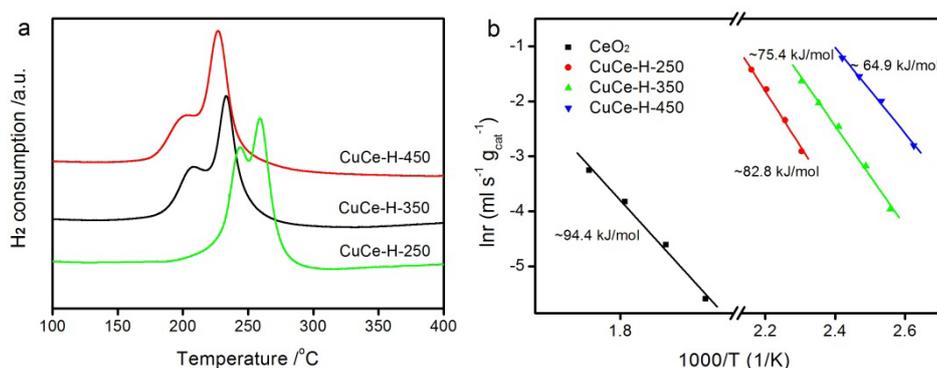


图 4 不同温度处理后铜铈催化剂的 (a)  $H_2$ -TPR 和 (b) CO 氧化反应结果

为了考察不同状态铜物种对其氧化还原性质的影响，我们对催化剂进行了  $H_2$ -TPR 表征。从图 4a 中可以看出，所有样品都出现两个还原峰，且还原峰面积远大于铜所对应的耗氢量，表明在铜物种还原的同时还出现了  $CeO_2$  的还原。纯  $CeO_2$  有两个还原峰，分别位于 300-550 °C 和 550-800 °C 范围内，对应于  $CeO_2$  表面氧和体相氧的还原。在本研究中，我们发现当掺入铜后，即使其含量非常低 (<1 wt%)， $CeO_2$  中的氧的迁移变得更为容易，这可能与  $Cu^{2+}$  掺入  $CeO_2$  晶格后带来氧空位浓度的增加有关。对于 CuCe-H-250 样品，其两个还原峰分别位于 244 °C 和 259 °C，结合文献可以归属为  $CeO_2$  表层和次表层氧的还原[3]。随着表面铜物种的出现，催化剂的还原峰位置明显向低温偏移，对于 CuCe-H-350 和 CuCe-H-450 样品，其还原峰位置分别为：(207 °C, 233 °C) 和 (201 °C, 227 °C)。由于物种的复杂性，我们无法对这两个峰进行准确地归属。但是，可以肯定的一点是，随着催化剂表面铜物种含量的增多，其还原变得更为容易。

为了进一步了解不同铜物种对反应物分子活化的影响，我们计算了各催化剂的表观活化能，其结果在图 4b 中给出。从图中可以看出，催化剂的活性存在如下关系：CuCe-H-450 > CuCe-H-350 > CuCe-H-250 >  $CeO_2$ ，所有催化剂都表现出良好的  $\ln r \sim 1/T$  线性关系。通过计算直线的斜率，我们可以了解各催化剂在 CO 氧化反应中的表观活化能  $E_{app}$ ，其顺序是： $CeO_2$  > CuCe-H-250 > CuCe-H-350 > CuCe-H-450。由于  $CeO_2$  和 CuCe-H-250 都不含有表面铜物种，且纯  $CeO_2$  对 CO 分子的活化主要体现在生成碳酸盐上，而通常认为碳酸盐的形成容易覆盖活性位，对 CO 氧化反应不利[6]。因此我们认为，Cu 引入后其活化能的减低可能主要来自于对  $O_2$  活化能力的提高，这也与  $Cu^{2+}$  掺入  $CeO_2$  晶格后，由于晶格扭曲及电荷失配会增加催化剂的氧空位浓度结论一致。

当催化剂表面有铜物种出现时，即对于 CuCe-H-350 和 CuCe-H-450 样品，其活化能也有所差别，说明催化剂活性的差异不仅仅跟表面铜物种的数量有关。通常认为，与  $CeO_2$  紧密接触的铜物种是 CO 氧化反应的活性物种。从分子层面来考虑，我们认为在催化剂表面大致存在着如下几种结构单元：Cu-O-Cu、Ce-O-Ce、Cu-O-Ce。与 Ce-O-Ce、Cu-O-Cu 相比，Cu-O-Ce 更容易还原，被认为与活性直接相关。结合  $H_2$ -TPR 结果，我们认为 Cu-O-Ce 中 O 物种的还原难易是导致活化能差异的主要原因。图 5 给出了铜铈催化剂表面 CO 氧化反应的可能机理，其中经 CO 还原后的  $Cu^+ - \square - Ce^{3+}$  是反应的单元催化位 (Catalytic Domain, CD)， $\square$  代表位于异种离子间的表面协同氧空位 SSOV，其还原性与铜含量紧密相关。

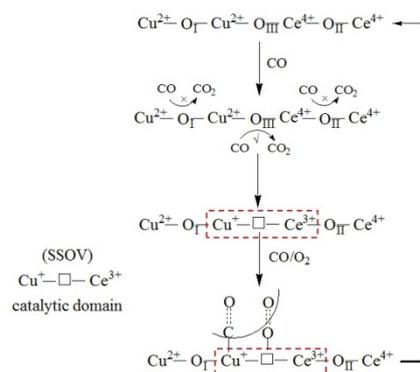


图5 铜铈催化剂表面 CO 氧化反应的可能机理

### 参 考 文 献

- [1] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, et al., *Science*, 2002, **295**:2053-2055
- [2] M. A. Newton, C. B. Coldeira, A. Martinez-Arias, et al., *Nature Mater.*, 2007, **6**:528-532
- [3] A. P. Jia, G. S. Hu, L. Meng, et al., *J. Catal.*, 2012, **289**:199-209
- [4] J. R. A. Sietsma, J. D. Meeldijk, J. P. den Breejen, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**:4547-4549
- [5] C. Prestipino, L. Regli, L. G. Vitillo, et al., *Chem. Mater.*, 2006, **18**:1337-1346
- [6] C.H. Kim, L.T. Thompson, *J. Catal.*, 2005, **230**:66-74.

OB-05

## Synthesis of nanorod perovskite catalysts and their catalytic performances for CO oxidation

Jian Liu, Jiqui Wang, Zhen Zhao<sup>\*</sup>, Chunming Xu, Yuechang Wei, Aijun Duan, Guiyuan Jiang  
State Key Laboratory of Heavy Oil, College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

**Abstract:** The nanorod  $\text{La}_x\text{K}_{1-x}\text{CoO}_3$  perovskite complex oxide catalysts were synthesized by sol-gel method using polyvinyl alcohol (PVA) as additive. These perovskite-type complex oxide catalysts were characterized by the techniques of XRD, IR, BET and SEM. And the results showed that nanorods of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  perovskite-type complex oxides calcined at 700 °C for 4 h have been fabricated by sol-gel method when the mass concentration of PVA was 4%. The catalytic oxidation of CO showed that the  $\text{La}_x\text{K}_{1-x}\text{CoO}_3$  catalysts had high activity.  $\text{LaCoO}_3$  nanorods exposed more {110} plane than  $\text{LaCoO}_3$  nanoparticles, which is beneficial to CO catalytic oxidation.  $\text{LaCoO}_3$  nanorods had the best activity for the oxidation of CO. At 200 °C, the CO conversion could reach 100%.

**Keywords:** Perovskite, Nanorod, Catalyst, Catalytic oxidation, CO

The diesel engines have been attracting much attention by the automobile industry in the world for their lower fuel consumption, high economy benefit, lower upkeep cost, less emission of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), and so on. But the application of diesel engines has been restricted because the exhaust gas emitted from diesel engines makes harm to the human health and cause pollutions to the atmosphere. The main pollutants from diesel engines are particulate matter (PM), carbon monoxide (CO), hydrocarbons (HC) and nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ). It has become a focus for the researchers to eliminate the pollutants emitted from diesel engines by means of catalytic conversion<sup>[1-3]</sup>. Perovskite complex oxides have special crystal structures and physicochemical properties, and they are usually used as the catalysts for the treatment of pollutants from diesel engines<sup>[4,5]</sup>. Nano-materials with special physicochemical properties have been attracting more and more attention in catalytic research field. Thus, it has a great theoretical significance for us to study the nano-perovskite complex oxide catalysts for the oxidation of CO. In this paper, the  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  perovskite nanorod catalysts were prepared by sol-gel method using polyvinyl alcohol (PVA) as additive, and the influence of different morphology on the CO catalytic oxidation activities were investigated for  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  perovskite catalysts.

### 1 Experimental

<sup>\*</sup>**Foundation item:** NSFC (21173270, 21177160), the 863 program (2013AA065302), and NCET-10-0811.

<sup>\*\*</sup>**Corresponding authors:** E-mail: zhenzhao@cup.edu.cn

## 2.1 Catalyst preparation

The nitrates of La, K and Co were used as starting materials for obtaining an aqueous solution of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{KNO}_3$  and  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  with given stoichiometry according to the specific molecular formula. A solution of citric acid 100% in excess was chosen as a ligand, and the PVA solution with different concentration (2%, 4%, weight percent ratio) were added in the solution of nitrates. The resulting solution was heated by constant stirring at temperature of 80 °C for 10 h. Then, the wet gel was dried homogeneously in a stream of air 120 °C for 12 h. The dried powder were well ground and heated in air at a rate of 1 °C/min in a muffle furnace to 400 °C and kept this temperature for 2 h., and then heated to a selected temperature (700 °C and 800 °C) and maintained at this temperature for 4 h to obtain the catalysts. For comparison purpose,  $\text{LaCoO}_3$  nanoparticles were prepared by carbon nanotubes-templated method similar to that described in Ref. [6].

## 2.1 Catalyst characterization

The BET specific surface areas were measured with linear parts of the BET plot of the  $\text{N}_2$  isotherms, using a Micromeritics ASAP 2010 analyzer. The crystal structure of the fresh samples were determined by a powder X-ray diffractometer (Shimadzu XRD 6000), using  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154184$  nm) radiation combined with Nickel filter operating at 40 kV and 10 mA. The diffractometer data were recorded for  $2\theta$  values between 10 to 80°. The patterns were compared with JCPDS reference data for phase identification. The crystal sizes were determined with XRD data of the (111) reflection according to the Scherrer equation. The surface morphology of catalyst was observed by SEM (S-4300, Japan). FT-IR absorbance spectra were obtained in the wave number ranging from 6000 to 400  $\text{cm}^{-1}$  via a FTS-3000 spectrophotometer manufactured by American Digilab company. 150 mg pellet was produced by pressing a mixture of each treated catalyst and KBr (1:100 weight ratio).

## 2.3 Catalytic activity measurement

The catalytic oxidation activities of the prepared samples were evaluated on a fixed-bed tubular quartz system. The reaction temperature was controlled through a PID-regulation system based on the measurements of a K-type thermocouple and varied from 200°C to 600°C. Reactant gases containing 10%  $\text{O}_2$  and 0.2% CO balanced with He were passed through the catalyst beds at a flow rate of 50 ml/min. The outlet gas composition from the reactor was analyzed by an on-line gas chromatograph (GC). The GC used both a thermal conductivity detector (TCD) and a flame ionization detector (FID) to analyze the components of gaseous mixture. The FID was employed to determine CO and  $\text{CO}_2$  concentrations after separating these gases over a Porapak N column and converting them to methane over a Ni catalyst at 380°C.

## 2 Results and discussion

2.1 The  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  perovskite complex oxide catalysts were prepared by sol-gel method.

### (1) The influence of PVA concentration

Fig. 1 gives the XRD patterns of the  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  catalysts calcined at 700°C for 4h, when the PVA concentrations were 2% and 4%, respectively. The XRD patterns give several large peaks at 23.2°, 33°, 40.6°, 47.3°, 58.8° and 69.8°. It reveals that the complex oxides of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  possessed  $\text{ABO}_3$  perovskite structures [7]. When the PVA concentration is 4%, the diffraction peaks of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  crystals become sharper.

It indicates that  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  crystals have grown to some extent. The XRD patterns show that the chelation of PVA intensively affects the form of perovskite structures. When the PVA concentration increases, the structure of perovskite is more perfect because it leads to the enhancement of the chelation of PVA.

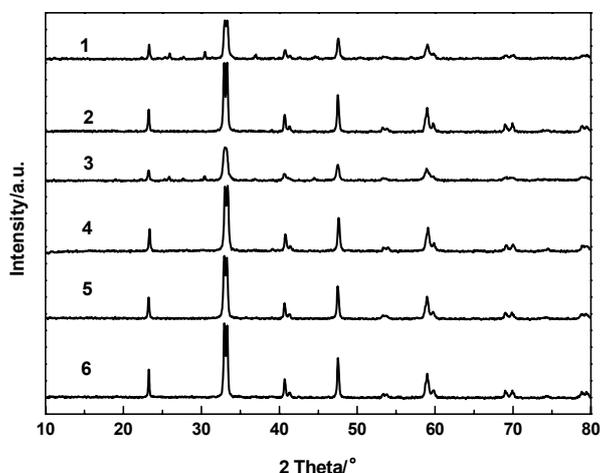


Fig.1 X-ray diffraction patterns of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  catalysts (calcined  $700^\circ\text{C}$  for 4 h). 1.  $\text{LaCoO}_3$ ; 2.  $\text{La}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{CoO}_3$ ; 3.  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$  (2% PVA); 4.  $\text{LaCoO}_3$ ; 5.  $\text{La}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{CoO}_3$ ; 6.  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$  (4% PVA)

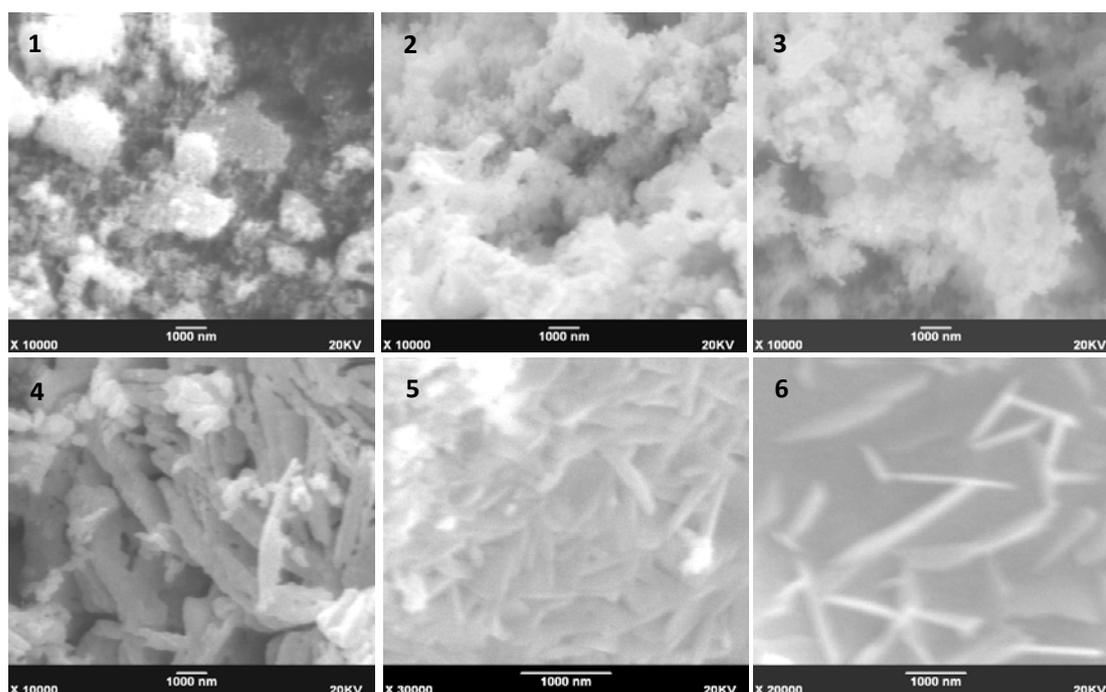


Fig.2 SEM photographs of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  catalysts (calcined  $700^\circ\text{C}$  for 4 h). 1.  $\text{LaCoO}_3$ ; 2.  $\text{La}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{CoO}_3$ ; 3.  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ ; (2% PVA) 4.  $\text{LaCoO}_3$ ; 5.  $\text{La}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{CoO}_3$ ; 6.  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ ; (4% PVA)

The surface morphology of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  was observed by SEM, as shown in Fig. 2. SEM photographs of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  exhibit that the morphology of catalysts is nanoparticle when the PVA concentration is 2%. With the increasing of PVA concentration to 4%,  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  nanoparticles disappeared and lots of nanorods were formed. In the process of sol-gel reaction, the PVA firstly ionized and formed negative ions. The negative

polymeric ions and  $\text{La}^{3+}/\text{K}^{+}/\text{Co}^{2+}$  cations formed stable complexes. The difference of chelation abilities among  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  and PVA leads to the anisotropies of crystal. The superficial energy gap of different crystal planes increased, which is beneficial to the oriented growth of crystal. When the PVA concentration is 4%, it is more beneficial for the production of perovskite nanorods.

## (2) The influence of the calcination temperature

Fig. 3 gives the XRD patterns of the  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  catalysts calcined at  $700^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$ , respectively, as the PVA concentration was 4%. The XRD patterns give several large peaks at  $23.2^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $40.6^\circ$ ,  $47.3^\circ$ ,  $58.8^\circ$  and  $69.8^\circ$ . It reveals that the complex oxides of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  possessed  $\text{ABO}_3$  perovskite structures. The diffraction peaks of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  crystal calcined at  $800^\circ\text{C}$  were become sharper than those of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  calcined  $700^\circ\text{C}$ . It means that the increase of calcination temperature is favorable to the formation of perovskite structures.

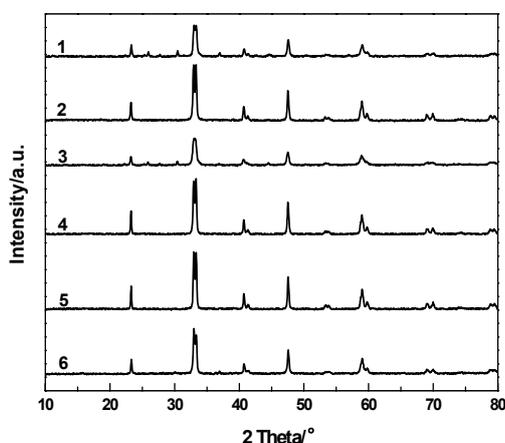


Fig.3 X-ray diffraction patterns of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  catalysts. 1.  $\text{LaCoO}_3$ ; 2.  $\text{La}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{CoO}_3$ ; 3.  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ ; ( $700^\circ\text{C}$  4 h) 4.  $\text{LaCoO}_3$ ; 5.  $\text{La}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{CoO}_3$ ; 6.  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ ; ( $800^\circ\text{C}$  4 h)

SEM photographs of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  samples are shown in Fig. 4. Compare with Fig. 2, the  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  catalysts calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 4h agglomerated partly, even forming the flake morphology. When calcination temperature increased, the sinter among the nanorods led to the agglomeration of catalysts. It indicated that the increase of calcination temperature is unbeneficial to the forming of perovskite nanorods.

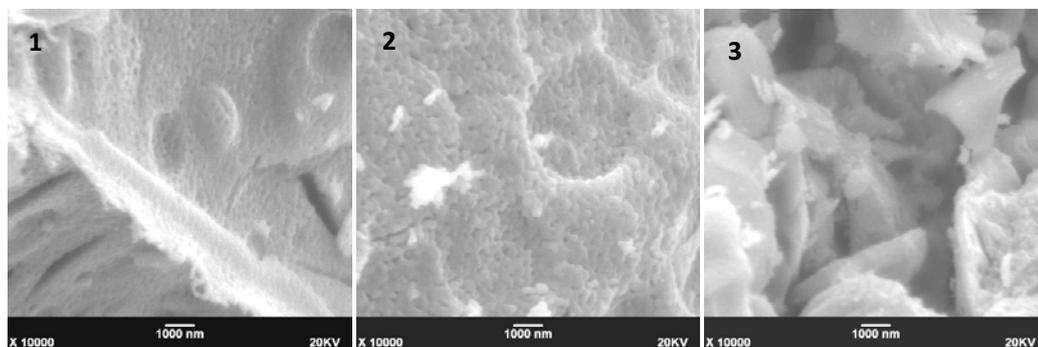


Fig.4 SEM photographs of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  catalysts (calcined  $800^\circ\text{C}$  for 4h, 4% PVA)

1.  $\text{LaCoO}_3$ ; 2.  $\text{La}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{CoO}_3$ ; 3.  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$

Fig. 5 shows the IR spectra of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$ ) perovskite-type oxides as the PVA concentration was 4%. There are three vibration bands, at 427, 558, and 602  $\text{cm}^{-1}$ , in the IR spectra of all  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  samples. The vibration band at 427  $\text{cm}^{-1}$  belongs to the bending vibration of Co–O bonding in the  $\text{BO}_6$  octahedron, and the bands at 558 and 602  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to two kinds of Co–O bond stretching vibration in the  $\text{BO}_6$  octahedron [7]. These results further prove that the complex oxides of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  possessed  $\text{ABO}_3$  perovskite-type structures. The IR results are consistent with the XRD analysis.

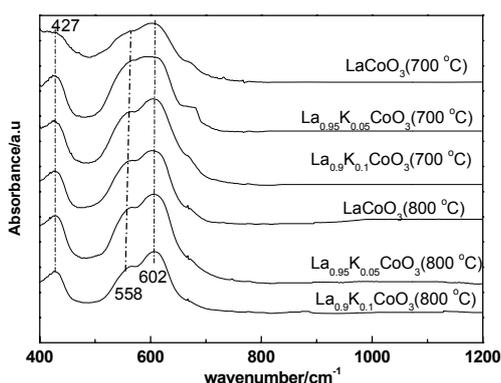


Fig.5 IR spectra of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  and  $\text{LaCoO}_3$  catalysts calcined at different temperatures.

## 2.2 The catalytic performances of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ complex oxides for CO oxidation

Fig. 6 gives the CO catalytic oxidation performances of the  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  catalysts calcined 700 °C for 4h when PVA concentration is 4%. The  $\text{LaCoO}_3$  catalyst exhibits the best catalytic activity on the CO catalytic oxidation. At 200 °C, the CO conversion of CO to  $\text{CO}_2$  could reach 100%. When  $\text{La}^{3+}$  in the  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  perovskite complex oxides was partly substituted by  $\text{K}^+$ , the catalytic activity of  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$  was higher than that of  $\text{La}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{CoO}_3$ . When  $\text{La}^{3+}$  at A-site is replaced by  $\text{K}^+$ , according to the principle of electron neutrality, the reduction of the positive charge could be balanced either by the formation of higher oxidation state ion at B-site or by the formation of oxygen vacancy. The formation of oxygen vacancy leads to the increase of surface adsorbed oxygen. Observed from the results of BET in Table 1,  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$  catalyst had higher surface area than that of  $\text{La}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{CoO}_3$ , which leads to the increase of surface adsorbed oxygen. The surface adsorbed oxygen is beneficial for the catalytic oxidation of CO. Thus,  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$  catalyst has higher catalytic activity than  $\text{La}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{CoO}_3$  catalyst. According to the results of BET,  $\text{LaCoO}_3$  catalyst had the highest surface area, and it contains the most surface adsorbed oxygen. When  $\text{La}^{3+}$  at A-site was replaced by lower valency cation  $\text{K}^+$ , the symmetry of the structures of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  catalysts became more high, oppositely the catalytic activity lowered down. Thus, the  $\text{LaCoO}_3$  catalyst had the best catalytic activity.

Table 1 The specific surface areas of the catalysts

Catalyst (700°C, 4 h)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
LaCoO <sub>3</sub> (nanorods)	9.6
La <sub>0.95</sub> K <sub>0.05</sub> CoO <sub>3</sub> (nanorods)	5.2
La <sub>0.9</sub> K <sub>0.1</sub> CoO <sub>3</sub> (nanorods)	7.6
LaCoO <sub>3</sub> (nanoparticles)	20.9

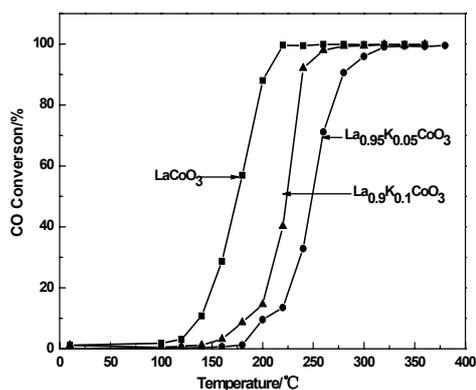


Fig.6 The activities of CO oxidation on La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> and LaCoO<sub>3</sub> catalysts

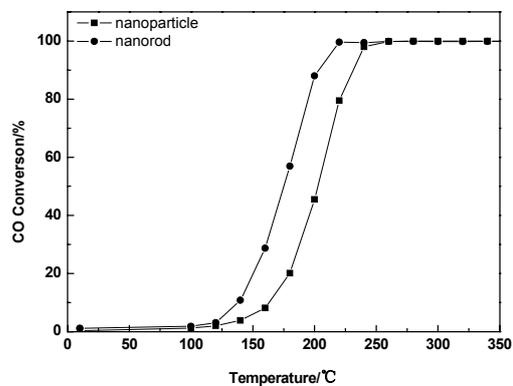


Fig. 7 The activities of CO oxidation on different morphology (calcined 700°C for 4 h)

Fig. 7 gives the catalytic activities of CO oxidation on LaCoO<sub>3</sub> nanorods and LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles. The complete conversion of CO over LaCoO<sub>3</sub> nanorods and nanoparticles were achieved at 200°C and 240°C, respectively. From Table 1, the surface of LaCoO<sub>3</sub> nanorods was 9.6m<sup>2</sup>/g, but LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles had larger surface area, which reached 20.9m<sup>2</sup>/g. If the surface area of catalysts is considered, LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles should have better catalytic activity than LaCoO<sub>3</sub> nanorods. In fact, the LaCoO<sub>3</sub> nanorods had the better catalytic activity according to Fig. 6 results. The better catalytic activity of LaCoO<sub>3</sub> nanorods is attributable to the influence of morphology of catalysts. The different morphology affects the exposed crystal faces and surface energy of catalysts, which lead to different catalytic abilities.

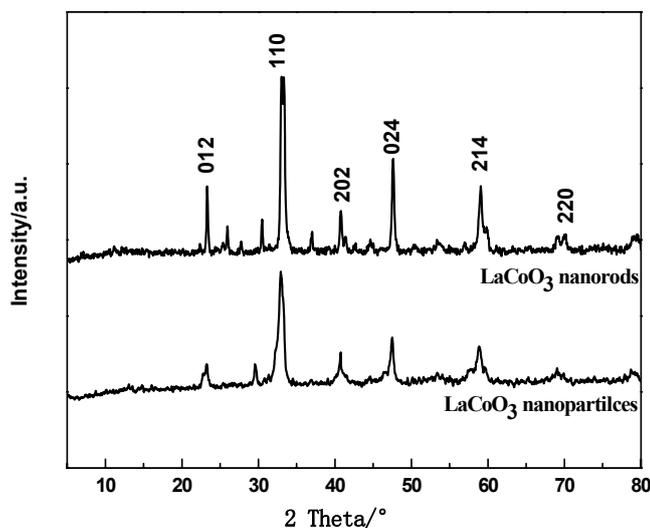


Fig.8 X-ray diffraction patterns of LaCoO<sub>3</sub> nanorods and LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles

It was reported<sup>[8]</sup> that Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods are more active than Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on the catalytic oxidation of CO. The HRTEM results revealed that Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods predominantly exposed the well-defined and less stable {001} and {110} crystal planes, whereas in the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles the most stable {111} planes were predominantly exposed. The activity data show that the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods were more active than the “classical” Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Yang et al.<sup>[9]</sup> found that there are different adsorption features for CO on {111} and {110} planes. Whereas only weak adsorption are found on the {111} planes, there are both weak and strong adsorption on {110} planes. There are different low-index planes in the perovskite structure. If exposed planes with higher surface energy could be generated and stabilized, they could provide active site for catalytic reaction<sup>[10]</sup>. Fig. 7 gives the XRD pattern of LaCoO<sub>3</sub> nanorods and LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles. The diffraction peak of {110} plane of LaCoO<sub>3</sub> nanorods is higher than LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles. It means that the LaCoO<sub>3</sub> nanorods expose more {110} plane than LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles. {110} plane is beneficial to the catalytic oxidation of CO, so LaCoO<sub>3</sub> nanorods had better catalytic activity than LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles.

### 3 conclusions

The nanorods of perovskite-type complex  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  oxides were prepared by the sol-gel method using PVA as a ligand agent. Influences of different PVA concentration and calcined temperature on the structure and morphology of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  catalysts were systematically investigated. It was found that homogenous nanorods of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  perovskite catalysts could be synthesized when the PVA concentration was 4% and calcination temperature was at  $700^\circ\text{C}$ . The performances of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  nanorods on CO catalytic oxidation were not improved when  $\text{La}^{3+}$  was partly substituted by  $\text{K}^+$  in the perovskite complex oxides.  $\text{LaCoO}_3$  nanorods had better catalytic activity than  $\text{LaCoO}_3$  nanoparticles, and  $\text{LaCoO}_3$  nanorod catalyst had the highest catalytic activity on CO oxidation. It indicated that the morphology influenced the catalytic activity of catalysts.

### References

- [1] C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li. Strontium-doped perovskites rival platinum catalysts for treating NO<sub>x</sub> in simulated diesel exhaust[J]. *Science*, 2010, 26: 1624-1627.
- [2] H. He, J. Li, H. He, W. Shangguan, C. Hu, J. Hao, *Environmental Catalysis: Theory and Application* [M]. Edited by Science Press 2008. (贺泓, 李俊华, 何洪, 上官文峰, 胡春, 郝吉明. 环境催化:原理及应用[M]. 科学出版社 2008)
- [3] S. Liu, X. Wu, D. Weng, M. Li, J. Fan, Sulfation of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for soot oxidation: High utilization of NO<sub>2</sub> and oxidation of surface oxygenated complexes[J]. *Appl. Catal. B*, 2013, 138-139: 199-211.
- [4] J. Deng, L. Li, J. Chen, R. Yu, X. Xing. Facile molten salt synthesis of ordered perovskite Ba(Sr<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> powders[J]. *Inorg. Chem. Commun.* 2012, 21: 92-95.
- [5] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, Y. Chen, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, H. He. Highly active catalysts of gold nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous LaFeO<sub>3</sub> for soot oxidation[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 2326-2329.
- [6] F. Teng, S. Liang, B. Gaugeu. Carbon nanotubes-templated assembly of LaCoO<sub>3</sub> nanowires at low temperatures and its excellent catalytic properties for CO oxidation[J]. *Catal. Commun.* 2007, 8: 1748-1754.
- [7] H. Wang, Z. Zhao, P. Liang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, J. Xu, J. Liu. Highly active  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  perovskite-type complex oxide catalysts for simultaneous removal of soot and nitrogen oxides from diesel engine exhausts under loose contact conditions[J]. *Catal. Lett.* 2008, 124(1-2): 91-99.
- [8] X. Xie, Y. Li, Z. Liu, M. Haruta, W. Shen. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods[J]. *Nature*, 2009, 458: 746-749.
- [9] Z. Yang, T. K. Woo, K. Hermansson. Strong and weak adsorption of CO on CeO<sub>2</sub> surfaces from first principles calculations [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 396: 384-392.
- [10] H. Li, S. Lv, L. Han, Y. Xia, X. Liu, J. Meng. First-principles investigation of magnetic coupling mechanism in A-site-ordered perovskite CaFe<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>[J]. *Comp. Mater. Sci.* 2012, 53: 329-332.

OB-06

# 介孔铈锆固溶体负载 Ni 基催化剂用于甲烷二氧化碳

## 重整反应

徐磊磊<sup>a,b</sup>, 赵华华<sup>a,b</sup>, 宋焕玲<sup>a</sup>, 丑凌军<sup>a\*\*</sup><sup>a</sup>中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000;<sup>b</sup>中国科学院大学, 北京 100049)**关键词:** 挥发诱导自组装, 介孔铈锆固溶体, 甲烷二氧化碳重整

运用挥发诱导自组装方法(EISA)成功制备了一系列具有不同Ce/Zr比的介孔纳米态铈锆固溶体。该系列材料具有优良的结构和热稳定性。将其作为载体采用等体积浸渍法负载Ni制备了一系列Ni基催化剂用于催化甲烷二氧化碳重整反应。研究发现当Ce/Zr比为50/50, Ni含量为7-10 wt%表现出最高的催化活性。铈锆固溶体的氧化还原(redox)性能有助于CO<sub>2</sub>的活化和积碳的抑制;介孔孔道的“限域效应”可以有效抑制Ni纳米颗粒的热烧结。介孔催化剂的大比表面积、大孔容以及有序的孔道结构为反应物提供更多的“可接触到的”活性位。固溶体介孔骨架使得该系列催化剂具有出色的热稳定性。因此,该系列催化剂应该具有高的催化活性和好的稳定性。

### 1.前言

目前如何将甲烷和二氧化碳这两种温室气体转化为高附加值的化工产品已经吸引了全球研究者的广泛注意。甲烷二氧化碳重整反应可以将这两种温室气体同时转化为有用的合成气,合成气是许多化工产品的基本构筑单元。然而,甲烷二氧化碳重整反应最大的限制就是催化剂快速失活问题。因此开发具有稳定性的催化剂是这个领域的研究重点和难点。虽然Ni基催化剂表现出高初始活性和低成本,但是该系列催化剂最致命的缺点就是催化剂由于金属活性中心热烧结以及表面积碳造成催化剂的快速失活。因此,我们的研究目标是制备高催化活性和高稳定性的Ni基催化剂。

### 2.实验部分

本文以Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O(Ce和Zr的摩尔量之和为10 mmol)为原料,通过改

\*国家重点基础研究发展计划资助项目(973 项目 No. 2011CB201404)

\*\*通讯联系人: 丑凌军 (Tel: 0931-4968066, e-mail: ljzhou@licp.cas.cn)

进的挥发诱导自组装的策略制备了一系列具有不同Ce/Zr比的介孔纳米态铈锆固溶体。通过超声波辅助的等体积浸渍法制备了一系列负载在M-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>-T和N-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>-T(其中M代表“介孔”的意思, x、y分别指的是Ce、Zr的摩尔百分数( $x \text{ mol}\% = n_{\text{Ce}}/(n_{\text{Ce}} + n_{\text{Zr}}) \times 100\%$ ,  $x + y = 100$ ), T代表煅烧温度)载体上的Ni基催化剂, 其中Ni的质量分数 $z \text{ wt}\% = m_{\text{Ni}}/(m_{\text{Ni}} + m_{\text{carrier}}) \times 100\%$ 。浸渍后的催化剂经干燥后在600℃下煅烧5 h。上述催化剂被简称为z%Ni/M-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>和z%Ni/N-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>。

### 3.结果与讨论

XRD表征发现随着材料中Ce含量的增加, M-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>的衍射峰逐渐向低角度位移, 这是由于离子半径大的Ce<sup>4+</sup>同晶取代离子半径小的Zr<sup>4+</sup>的缘故。N<sub>2</sub>吸脱附表征显示材料均呈IV H1滞后环和窄的孔径分布, 说明合成的铈锆固溶体为介孔材料。以M-Ce<sub>20</sub>Zr<sub>80</sub>-600、M-Ce<sub>40</sub>Zr<sub>60</sub>-600和M-Ce<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>-600为例, 进行了TEM表征(图1)。观察发现材料[110]方向具有有序介孔孔道, 这说明材料中存在长程有序的介孔结构。还可以看到“圆柱形”的介孔孔道, 与N<sub>2</sub>吸脱附表征所得出的推论一致。另外可以发现SAED的衍射环(见图1 (a)、(c)和(e)的插图)比较清晰, 这进一步说明了介孔孔壁的结晶性比较好。O<sub>2</sub>-TPD表征表明该系列介孔铈锆固溶体释放O<sub>2</sub>的窗口比较宽, 而且随着Ce含量的增加储氧能力逐渐增强。总之, 各种表征显示一系列具有晶态介孔孔壁的有序介孔铈锆固溶体材料被成功地合成出来。

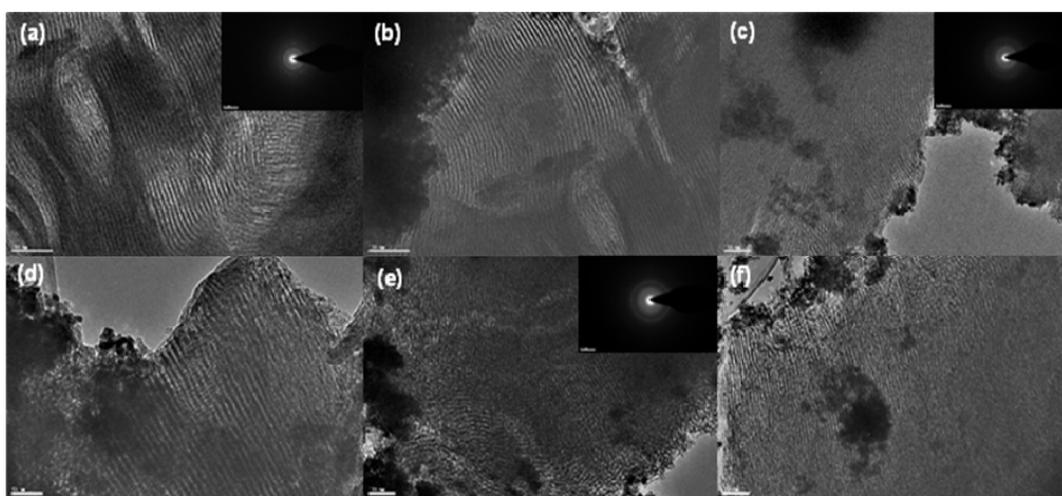


图1 不同Ce/Zr摩尔比的M-Ce<sub>x</sub>Zr(100-x)-600的TEM图: (a)和(b)M-Ce<sub>20</sub>Zr<sub>80</sub>-600; (c)和(d) M-Ce<sub>40</sub>Zr<sub>60</sub>; (e)和(f) M-Ce<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>.

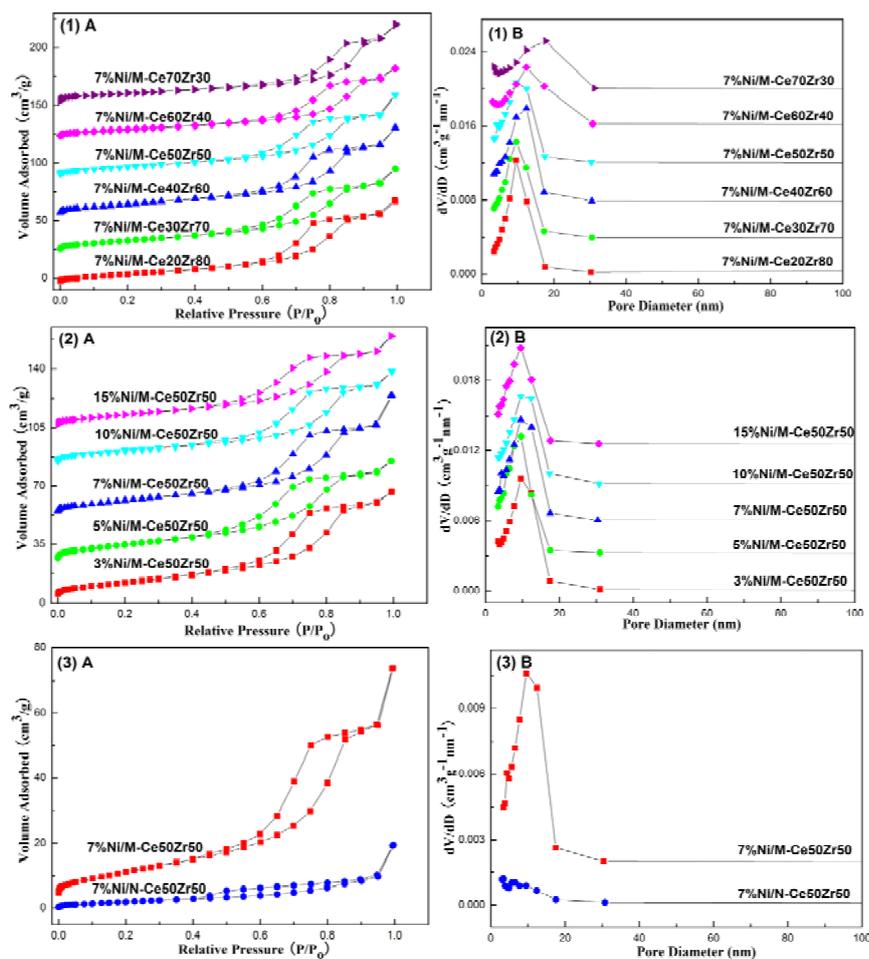


图 2 介孔 Ni 基催化剂的  $N_2$  吸脱附等温线(A)和孔径分布曲线(B)

图2给出了各催化剂 $N_2$ 吸脱附等温线(A)和孔径分布曲线(B)。7%Ni/M-CexZry和z%Ni/M-Ce50Zr50催化剂均呈IV H1型滞回环,这说明在催化剂介孔骨架内部仍然保持着有序“圆柱形”的介孔孔道结构。相比而言,7%Ni/N-Ce50Zr50催化剂表现出IV H3型滞后环和极其宽泛的孔径分布。另外,对于大多数催化剂而言,与相应载体相比,它们的比表面积和孔容都有一定程度的下降,这是由于负载的NiO物种部分阻塞孔道的缘故。但它们呈现相似甚至更大的平均孔径,说明这些材料强的热稳定性。XRD衍射谱图表征显示NiO在介孔载体上要比非介孔载体上的衍射峰低,说明分散度要高。

我们考察了不同Ce/Zr比的7%Ni/M-CexZry催化剂在不同反应温度下( $CH_4/CO_2 = 1$ , GHSV = 15000 mL/(g.h), P = 1 atm)的催化活性。结果发现随着反应温度的升高, $CH_4$ 和 $CO_2$ 的转化率迅速上升,说明该反应是强吸热反应。催化剂均在800℃时表现出各自的最高催化活性。所有催化剂的 $H_2/CO$ 比均低于1,并且随着反应温度升高逐渐增大。这应该是由逆水汽变换始终伴随着甲烷二氧化碳重整反应,该反应消耗 $H_2$ 产生CO,此现象随着反应温度的升高逐渐得到抑制。随着Ce/Zr比的升高, $CH_4$ 和 $CO_2$ 转化率上升并且在Ce含量为50%时达

到最大值；然而，进一步增加Ce含量却导致催化活性的下降。研究还发现随着Ni含量的升高，CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的转化率最初迅速增加，在7-10 wt%含量时达到较大值，可能是由于活性中心数目的增加。当Ni含量高达15%时，CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>转化率却有所下降，可能是由于高Ni负载量时，Ni活性中心发生热烧结而引起活性中心数目下降。

为了考察介孔骨架的作用，我们对比分析了7%Ni/M-Ce50Zr50和7%Ni/N-Ce50Zr50催化剂的反应活性(图3)。7%Ni/M-Ce50Zr50催化剂上CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的转化率明显要比7%Ni/N-Ce50Zr50高，显示了介孔催化剂的优越性。与非介孔催化剂相比，介孔催化剂呈现出更大的比表面积和孔容以及更加均一的孔道结构。因此，Ni物种在介孔催化剂上的分散性会更好，这与催化剂的XRD分析表征结果一致。介孔催化剂可以为气态反应物提供更多的“可接触到”的Ni活性位，因此介孔催化剂表现出更高的催化活性。

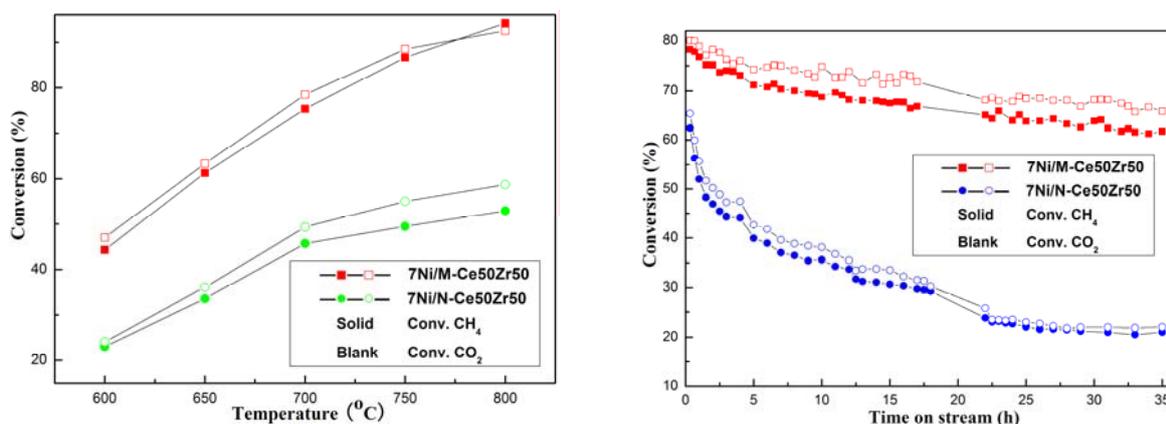


图3 不同催化剂上 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化率图4 不同催化剂的稳定性实验测试

我们在一定反应条件下(CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1, GHSV = 15000 mL/(g.h), 700 °C, P = 1 atm)分别对催化剂7%Ni/M-Ce50Zr50和7%Ni/N-Ce50Zr50进行了35 h的反应稳定性测试(图4)。经过35 h反应稳定性实验后，这两种催化剂催化活性都有所下降。无介孔结构的7%Ni/N-Ce50Zr50催化剂只保持了32%的初始活性，而具有介孔结构的7%Ni/M-Ce50Zr50催化剂保持了大约80%的初始活性。因此，与无介孔结构的催化剂相比，介孔催化剂在保持催化反应稳定性方面有很大优势。介孔的“限域效应”限制了Ni颗粒在反应过程中的长大，小尺寸的Ni颗粒具有较强的抑制积碳的能力。因此由于“尺寸效应”的存在，进一步促进了催化剂的反应稳定性。除此之外，介孔载体优异的氧化还原循环特性可以活化CO<sub>2</sub>并参与消除积碳的过程。因此，介孔催化剂7%Ni/M-Ce50Zr50表现出更优越的催化反应稳定性。另外，在图中清晰看到稳定性实验过程中介孔催化剂7%Ni/M-Ce50Zr50活性始终要比非介孔7%Ni/N-Ce50Zr50的高。这是由

于介孔催化剂可以为气相反应物提供更多“可以接触到”的Ni 活性位。

我们对35 h稳定性实验后的7%Ni/M-Ce50Zr50催化剂进行了TEM分析(图5)。发现该催化剂表面积碳的主要形式为碳纳米管，分布在催化剂的不同部位，这与我们之前研究的Ni基催化剂体系表面积碳形式相同。Ni颗粒被碳纳米管完全包覆或者部分顶端包裹，这可能是造成催化剂失活的最终原因。另外，可以发现在反应过程中在催化剂表面生成的碳纳米管主要是多壁碳纳米管。但是，在催化剂表面仍然没有发现明显的无定型碳物种，这说明无定形碳均匀分布在整个催化剂骨架之中。

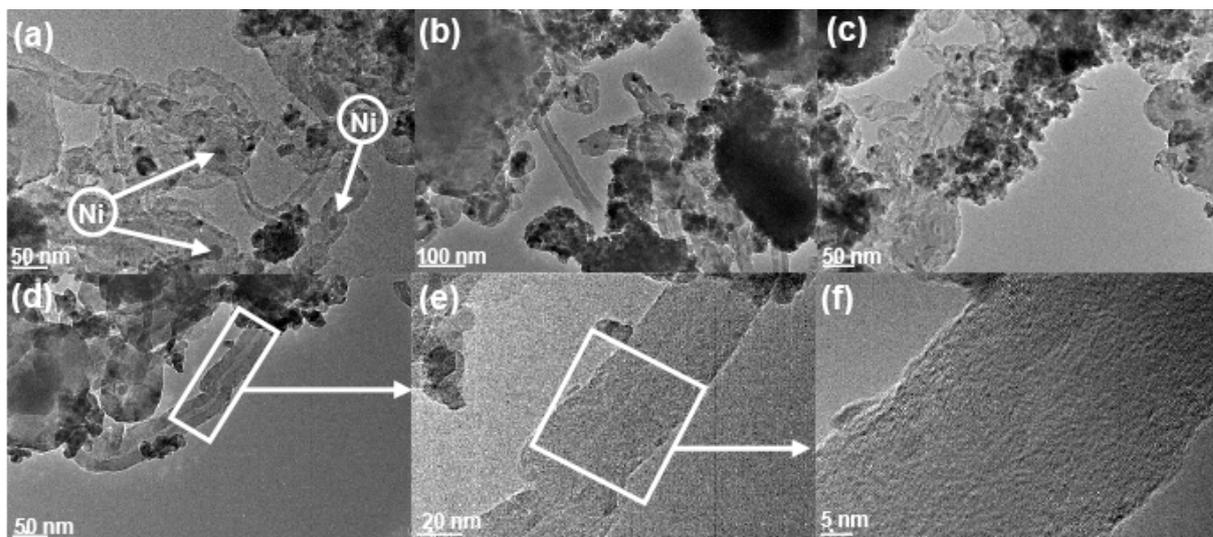


图5 反应稳定性实验后7%Ni/M-Ce50Zr50催化剂的TEM图。

#### 4. 结论

我们通过改进的溶剂挥发诱导自组装的方法成功地制备了一系列具有不同Ce/Zr比的有序介孔纳米态铈锆固溶体。研究发现该系列材料具有优良的结构和热稳定性，可以作为Ni基催化剂载体并运用到甲烷二氧化碳重整反应。当Ce/Zr比为50/50，Ni含量为7-10 wt%表现出最高的催化活性。介孔结构在提高催化剂的催化活性和稳定性所起的促进作用。介孔催化具有优越的结构特性，可以为气相反应物提供更多的“可接触到”的Ni活性位，表现出高的催化活性；另外，催化剂的介孔结构的“限域效应”可以在苛刻的还原和反应条件下稳定Ni纳米颗粒，体现出较好的催化稳定性。介孔铈锆固溶体载体具有较强的储氧能力，并通过自身的redox循环参与甲烷二氧化碳重整反应和积碳消除反应等过程，对于提高催化剂的活性和抗积碳性能起到重要作用。

参 考 文 献

- [1] S.B. Wang, G.Q. Lu, Energy & Fuels. 1998, **12**:248-56.
- [2] Z. Hou, J. Gao, J. Guo et al., Journal of Catalysis, 2007, **250**:331-41.
- [3] M.S. Fan, A.Z. Abdullah, S.Bhatia, Chemcatchem. 2009, **1**:192-208.
- [4] S Abdollahzadeh-Ghom, C. Zamani, T. Andreu, M. Epifani, J.R. Morante, Applied Catalysis B: Environmental., 2011, **108**:32-8.

OB-07

## 稀土促进催化甲醇羰基化一步合成醋酸甲酯

肖文, 杜军, 刘作华, 范兴, 陶长元\*

(重庆大学, 重庆 400030)

关键词: 甲醇, 羰基化, 钕

### 1. 前言

醋酸甲酯是一种重要的溶剂和有机化工原料。在工业上常用作硝酸纤维素和醋酸纤维素的快干性溶剂,广泛用于纺织、香料、医药及食品等行业[1]。醋酸甲酯的制备方法主要有[2]: 醋酸与甲醇以硫酸为催化剂直接酯化; 甲醇与一氧化碳进行羰基化反应; 甲醇与乙酸酐或乙酰氯反应。采用传统的浓硫酸催化酯化法生产醋酸甲酯,存在设备腐蚀严重、转化率低、反应时间长等缺点,醋酸甲酯能与水或甲醇形成共沸物,分离难度大,难以得到高纯度的醋酸甲酯。为此,人们用离子交换树脂、Lewis 酸等催化剂代替浓硫酸,但是仍不能避免上述弊端。近年来工业上采用反应精馏法生产醋酸甲酯,使反应物的转化率及产品纯度都有了很大的提高,并且为了避免其催化剂浓硫酸对设备的腐蚀性,许多研究开始用到离子液体,酸性离子液体同时具有固体酸的非挥发性和无机液体酸的流动性,因此可应用于有机合成反应中[3]。除了这三种方法外,近年来出现很多其他方法,如甲烷与 $N_2O$ 和CO直接转换为醋酸甲酯[4],二甲醚的羰基化反应合成醋酸甲酯等[5,6]。这些方法虽然新颖,但其所得到的醋酸甲酯选择性却不高,因此对传统的甲醇羰基化方法进行研究仍有意义。甲醇羰基化法合成醋酸甲酯,目前工业上应用的主要是两步法,即甲醇在催化剂的作用下羰基化合成醋酸,醋酸再与甲醇酯化合成醋酸甲酯。

稀土金属拥有独特的性质,稀土元素能与元素周期表中几乎所有金属元素形成金属间化合物,稀土金属在某些反应中具有比过渡金属更优良的性能,因此稀土金属化合物作为催化剂的研究引起了人们的普遍重视[7, 8]。将稀土化合物添加剂加入到铑配合物催化体系中催化甲醇羰基化反应,羰基化产物醋酸和醋酸甲酯的产率有明显的提高[9]。将适量稀土添加到镍基催化剂中,用于催化气相甲醇羰基化反应,结果表明,稀土对羰基化反应的诱导期、甲醇转化率和羰基化产物的收率产生了有力的影响, Ni(5%)-La(3.8%)/AC 表现出较好的催

---

\*通讯联系人, Tel.: 023-65105106; E-mail: [taocy@cqu.edu.cn](mailto:taocy@cqu.edu.cn); 重庆市科技攻关项目 (CSTC,2009AB4012)

化活性，比单金属负载 Ni/AC 催化剂在相同条件下，转化率提高了 11.52%，羰基化主产物收率提高了 12.16%[10]。

本文合成了镧的有机配合物，实验考察了该配合物对铱基催化体系催化液相甲醇羰基化反应的影响，进一步比较了三氯化镧对该催化反应体系的影响，初步分析了稀土化合物对液相甲醇羰基化反应产物选择性的影响机制。

## 2. 实验部分

### 2.1 联吡啶镧配合物 La(bipy)的合成

搅拌下将溶于无水乙醇中的 2,2-联吡啶 (bipy) 缓慢地加入到  $\text{LaCl}_3$  的乙醇溶液中 (bipy/ $\text{La}^{3+}$  摩尔比分别为 1, 2, 3)，升温至  $80^\circ\text{C}$  回流反应一定时间(1h, 2h)，反应结束后冷却到室温后抽滤，固体经过干燥后，采用溴化钾压片法测定其红外光谱 (IRPrestige-21, 日本岛津)。

### 2.2 甲醇羰基化反应

甲醇羰基化反应在 0.5L 锆质反应釜中(KCFD 05-10 型, 山东科立)进行。将一定量的催化剂  $\text{IrCl}_3$ ，自制碘甲烷[11]、以及反应原料依次加入反应釜中，密封反应釜，充 CO 置换空气两次后，再充入 CO 至设定压力 3.0 MPa 或 3.5 MPa，逐渐升温至  $160^\circ\text{C}$  或  $190^\circ\text{C}$  后开动搅拌恒温反应 2 h。反应后的液体产物经蒸馏后，由微量注射器进样进行气相色谱检测 (GC 1100, 北京谱析)，色谱柱为 Porapak-Q 型填充柱，热导池检测器；高纯氢为载气，流速为  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。测定反应产物中未反应的甲醇量和生成醋酸的量，分别计算催化剂对甲醇的转化率，醋酸和醋酸甲酯的选择性。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 镧配合物的合成与表征

稀土金属离子属于硬酸，易与 O 和 N 等硬碱发生配位作用，具有强的亲氧、亲氮性，因此我们选择了含 N 有机配体 2, 2-联吡啶与镧结合制备配合物。由图 1 可知，在  $80^\circ\text{C}$  反应 1-2h，物料摩尔比在 1:1-1:3 范围内，所得产物的红外图谱一致。

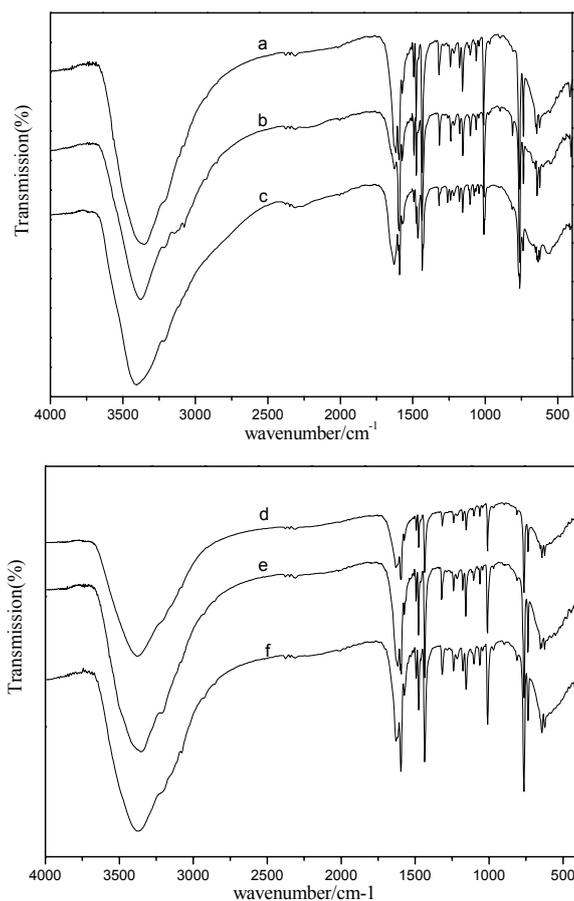


图 1. 不同合成条件所得镧配合物红外谱图

反应时间 1h, bipy/La 摩尔比分别为: a.1; b. 2; c.3;

反应时间 2h, bipy/La 摩尔比分别为: d.1; e.2; f.3

取所得配合物 La(bipy)的红外谱图与配体 2,2-联吡啶的红外谱图进行对比(如图 2), 从图 2 上可明显看出, 所得配合物红外谱图上有 2,2-联吡啶的特征峰, 只是波数有所移动, 这初步说明金属镧与 2,2-联吡啶形成了配合物。将波数发生移动的部分放大, 配合物的红外谱图 (b) 中某些谱带的位置及相对强度发生了明显的变化, 表明稀土离子与配体之间有键合作用, 形成了配合物。并且曲线 b 在  $3100\text{cm}^{-1}\sim 3500\text{cm}^{-1}$  处有一宽吸收峰, 为水分子的 O-H 吸收峰, 表明配合物中含有水分子。配合物中吡啶环的特征吸收峰相比原配体总体向高频移动, 这是由于联吡啶的两个氮原子与中心离子配位后, 吡啶环的呼吸振动受阻, 能量升高的结果[12]。芳环的 C—H 弯曲面外伸缩振动由配位前的  $993\text{cm}^{-1}$  移至  $1017\text{cm}^{-1}$  附近, 且未与其它峰重叠, 这表明 2,2-联吡啶以两个氮原子同稀土离子配位[13]。另外, 配合物中 C-H 面外弯曲振动  $758\text{cm}^{-1}$  发生分裂, 变成  $761\text{cm}^{-1}$ ,  $736\text{cm}^{-1}$  两个峰, 这也说明配体是通过杂环氮原子进行配位的[14]。

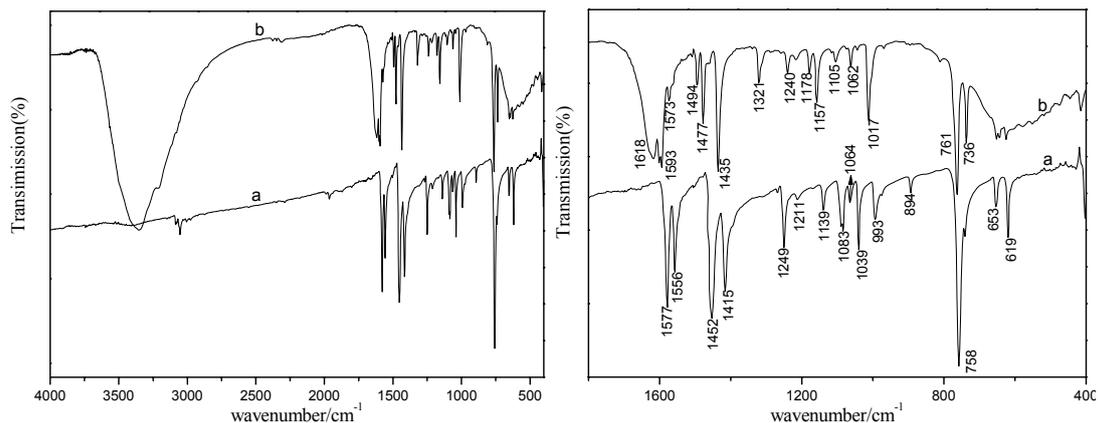


图 2. 配体 2, 2-联吡啶(a)与所得镧配合物(b)红外对比图

### 3.2 La(bipy)对甲醇羰基化反应产物分布的影响

实验分别考察了三种反应物料组成的情况下,上述合成的镧配合物 La(bipy)(1500ppm)对催化反应效果的影响:(I) CH<sub>3</sub>OH(0.79 mol), CH<sub>3</sub>I(0.05 mol); IrCl<sub>3</sub>(0.20mmol), 并加入极性调节剂 HAc: 0.018 mol, MeOAc: 0.06 mol, H<sub>2</sub>O: 0.06 mol; (II) CH<sub>3</sub>OH(0.321mol),CH<sub>3</sub>I(0.064mol), IrCl<sub>3</sub>(0.166mmol); (III) CH<sub>3</sub>OH(0.321mol),CH<sub>3</sub>I(0.064mol), IrCl<sub>3</sub>(0.166mmol), 离子液体[Bmim]Tf<sub>2</sub>N(6.63 g)。所得实验结果如表 1 所示。发现随着镧配合物的加入,醋酸的选择性降低,但醋酸甲酯的选择性显著升高,表明镧配合物对催化反应的方向产生影响。

表 1 镧配合物对甲醇羰基化反应的影响

编号	催化剂组成	甲醇转化率%	选择性%	
			HAc	MeOAc
I	Ir+La(bipy)	65.5	3.2	50.8
II	Ir+ La(bipy)	60.1	10.7	55.7
III	Ir+ La(bipy)+IL	83.3	13.6	53.4

Reaction condition: (I) CH<sub>3</sub>OH(0.79 mol), CH<sub>3</sub>I(0.05 mol); IrCl<sub>3</sub>(0.20mmol), HAc(0.018 mol), MeOAc(0.06 mol), H<sub>2</sub>O(0.06 mol); (II) CH<sub>3</sub>OH(0.321mol),CH<sub>3</sub>I(0.064mol), IrCl<sub>3</sub>(0.166mmol); (III)离子液体[Bmim]Tf<sub>2</sub>N(6.63 g, 其余条件同反应(II))。

### 3.3 三氯化镧对甲醇羰基化产物的影响

将三氯化镧(n(La)=0.838mmol)分别添加到不同的铱基催化体系中进行甲醇羰基化反应,所得结果如表 2 所示,从表中数据看出,VI与V相对比,在加入三氯化镧后醋酸的选择

性由原来的 80.1%降低到 0.1%，而醋酸甲酯的选择性却由 1.7%提高到 56.7%，增加了 50%左右，说明在此催化体系和反应条件下铱的加入不利于醋酸的生成，但大大促进了醋酸甲酯的形成。VI与VII的对比以及VIII与IX的对比均得到相同的结论，加入三氯化铱后醋酸的选择性比未加入时大大降低，而醋酸甲酯的选择性则分别增加了 27.9%和 62.8%。

表 2 三氯化铱对甲醇羰基化反应的影响

编号	催化剂	甲醇转化率%	选择性%	
			HAc	MeOAc
VI	Ir	99.8	80.1	1.7
V	Ir-La	68.0	0.1	56.7
VI	Ir	98.0	67.0	22.8
VII	Ir-La	58.6	0.43	50.7
VIII	Ir-IL	99.0	98.0	0.2
IX	Ir-IL-La	80.2	19.0	63.0

Reaction condition: (VI and V:  $n(\text{CH}_3\text{OH})=0.79$  mol,  $n(\text{HAc})=0.018$  mol,  $n(\text{MeOAc})=0.06$  mol,  $n(\text{H}_2\text{O})=0.06$  mol,  $n(\text{CH}_3\text{I})=0.05$  mol,  $n(\text{Ir})=0.20$  mmol,  $P_{\text{CO}}=3.5$  MPa,  $T=190^\circ\text{C}$ ,  $t=2$  h;

VI and VII:  $n(\text{CH}_3\text{OH})=0.321$  mol,  $n(\text{CH}_3\text{I})=0.064$  mol,  $n(\text{Ir})=0.166$  mmol,  $P_{\text{CO}}=3.0$  MPa,  $T=160^\circ\text{C}$ ,  $t=2$  h;

VIII and IX:  $n(\text{CH}_3\text{OH})=0.321$  mol,  $n(\text{CH}_3\text{I})=0.064$  mol,  $n(\text{Ir})=0.166$  mmol,  $m(\text{IL}=[\text{Bmim}]\text{Tf}_2\text{N})=6.63$  g,  $P_{\text{CO}}=3.0$  MPa,  $T=160^\circ\text{C}$ ,  $t=2$  h )

### 3.4 稀土促进催化反应机理的初步分析

根据已有研究，铱基催化体系催化甲醇羰基化反应中存在两个循环，一个是阴离子物种 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 的循环，另一个是中性物种 $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}]$ 的循环。将阴离子物种 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 的循环简化如图 3 所示，并且已有大量研究表明 CO 的插入是甲醇羰基化制醋酸的决速步骤[15]。

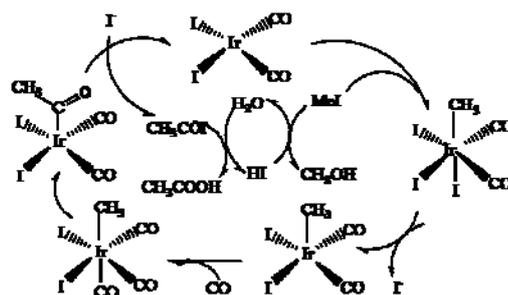
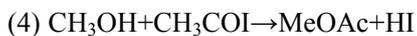


图 3.  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  催化甲醇羰基化机理图

而在甲醇羰基化反应中，要生成醋酸甲酯，可能涉及的反应有：



在体系中加入稀土金属镧后，无论是以三氯化镧的形式还是镧配合物的形式，其结果都使产物中醋酸甲酯的选择性升高，表明镧的加入会影响图 3 所示的铱基催化循环，结合反应 (1)，镧最可能的作用位置在碘甲烷加成步骤，阻碍碘甲烷与  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  的加成，进而阻碍整个铱基催化循环形成醋酸。由于镧离子的价电子具有能量相同的未充满的 d 轨道和空的 s 轨道，它们容易发生价电子层的重新排布，腾出空轨道接受配位体提供的孤对电子，易形成配合物。而在整个甲醇羰基化反应中，有大量能够提供孤对电子的分子、原子及离子，如 CO，I 等。镧与碘等结合形成配合物 [16] 的作用方式就从某种程度上阻碍了碘甲烷对活性中间体  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  的加成，让反应向着更易于醋酸甲酯的方向进行。对于镧配合物  $\text{La}(\text{bipy})$ ，仍有大量的空轨道可以接受外来配体的孤对电子，为其他配体的配位提供了空的配位位置，易于形成新配合物，例如  $[\text{LaI}_2(\text{bipy})(\text{bipy})(\text{DME})]$  [17]，也正是因为这种作用方式阻碍了铱基催化循环中碘甲烷的加成，而使反应后醋酸选择性降低，醋酸甲酯选择性升高。

#### 4. 结论

将三氯化镧和镧配合物分别添加到铱基催化液相甲醇羰基化反应中，发现与未添加稀土金属镧相比，醋酸的选择性降低，醋酸甲酯的选择性升高。镧在此反应中的作用机理主要是它能与其他反应物料形成配合物，阻碍碘甲烷与原活性物种  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  的加成，从而阻碍醋酸产物的生成，使反应向利于醋酸甲酯生成的方向进行。

#### 参 考 文 献

- [1] 吴文炳, 张世玲, 天然气化工, 2004, 29(4): 62-65
- [2] 高树藩, 吴长美, 徐嫔, 精细与专用化学品, P1
- [3] 田敕, 王孝科, 石油化工, 2009, 38(6) : 603-607
- [4] Y. Qiang, Z. Qinghong, W. Ye, J. Catal, 2005, (233): 221-233
- [5] S. K. Maxim, V. L. Mikhail, G. V. Galina et al., J. Catal, 2012, (291):9-16

- [6] L. Junlong, X. Huifu, H. Xiumin et al., *Chin. J. Catal*, 2010, (31): 729–738
- [7] 申有青, 张富尧, 张一峰等, *高分子学报*, 1995, (2): 222-227
- [8] D. V. Vitanova, K. Hampel, K. C. Hultsch, *J. Organomet. Chem*, 2005,(690):5182–5197
- [9] 彭文庆, 袁国卿, *高分子学报*, 1996, (5): 637-640
- [10] 马正飞, 石磊, 姚虎卿, *燃料化学学报*, 2003, 2(31): 128-131
- [11] S. K. Harold, F. F. Louis, *Org. Synth. Coll. Vol*, 1943, (2): 399
- [12] 杨瑞娜, 朱文祥, 赵继周等, *高等学校化学学报*, 1991, 3(12): 295-298
- [13] 李颖, 赵永亮, 傅晓涛, *稀土*, 2010, 10(31): 1-6
- [14] 王文举, 高广刚, 许林, *东北师大学报自然科学版*, 2005, 2(37): 137
- [15] H. J. Jane, *The Cativa™ Process for the Manufacture Plant of Acetic Acid. Platinum metals Rev.*, 2000, (3): 94-105
- [16] E. M. Nour, M. S. Refat, *J. Mol. Struct.*, 2011, (994): 289-294
- [17] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, V. I. Nevodchikov, et al., *J. Organomet. Chem*, 1996, (524): 125-131

OB-08

## Sm 掺杂 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合氧化物的催化性能\*

徐香兰, 韩红, 刘文明, 王翔\*\*

(南昌大学化学系, 南昌市 330031)

**关键词:**  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; Sm; CO 催化氧化;  $\text{CH}_4$  催化氧化

尖晶石  $\text{Co}_3\text{O}_4$  基催化剂对  $\text{CH}_4$ <sup>[1]</sup>、 $\text{CO}$ <sup>[2]</sup> 氧化等反应均具有较高的催化活性, 被认为是一种潜在应用价值的过渡金属氧化物催化剂。采用稀土金属掺杂制备  $\text{Co}_3\text{O}_4$  基复合氧化物催化剂, 目前研究主要集中于 Ce 元素掺杂改性<sup>[3,4]</sup>, 而对于其它元素如 Sm 对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的掺杂改性且用于  $\text{CH}_4$  和 CO 氧化鲜见报道<sup>[5]</sup>。

本文以  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  为原料, 采用共沉淀法制备一系列不同 Co/Sm 摩尔比的复合氧化物催化剂, 所有催化剂在  $500^\circ\text{C}$  空气氛中焙烧 4h。催化剂表示为  $\text{Co}_{1-x}\text{Sm}_x(x \leq 0.5)$ , x 表示 Sm/(Co+Sm) 摩尔比。考察了  $\text{Co}_{1-x}\text{Sm}_x$  催化剂对  $\text{CH}_4$  和 CO 氧化反应的催化活性, 并通过  $\text{N}_2$ -BET, XRD, TGA-DSC,  $\text{H}_2$ -TPR 和 XPS 测试手段对催化剂的结构和性能进行研究, 以期阐明 Sm 掺杂的影响。

图 1、图 2 分别为  $\text{Co}_{1-x}\text{Sm}_x$  催化剂对  $\text{CH}_4$  和 CO 氧化反应的转化率曲线。纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  对  $\text{CH}_4$  和 CO 氧化反应均具有较好的活性, 而纯  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  在该反应条件没有活性。 $\text{Co}_{1-x}\text{Sm}_x$  催化剂对  $\text{CH}_4$  和 CO 氧化反应的活性均不低于纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 但随着 Sm 含量的增加催化剂的活性也逐渐降低。加入少量 Sm 的样品  $\text{Co}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}$  和  $\text{Co}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}$  对  $\text{CH}_4$  氧化具有最高的催化活性, 而  $\text{Co}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}$  样品对 CO 氧化反应活性最高。表明对于  $\text{Co}_{1-x}\text{Sm}_x$  复合氧化物催化剂,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  为活性组分, 而 Sm 为助剂。

\*国家自然科学基金 (21263015, 21203088) 资助项目

\*\*通讯联系人: 王翔 (xwang23@ncu.edu.cn)

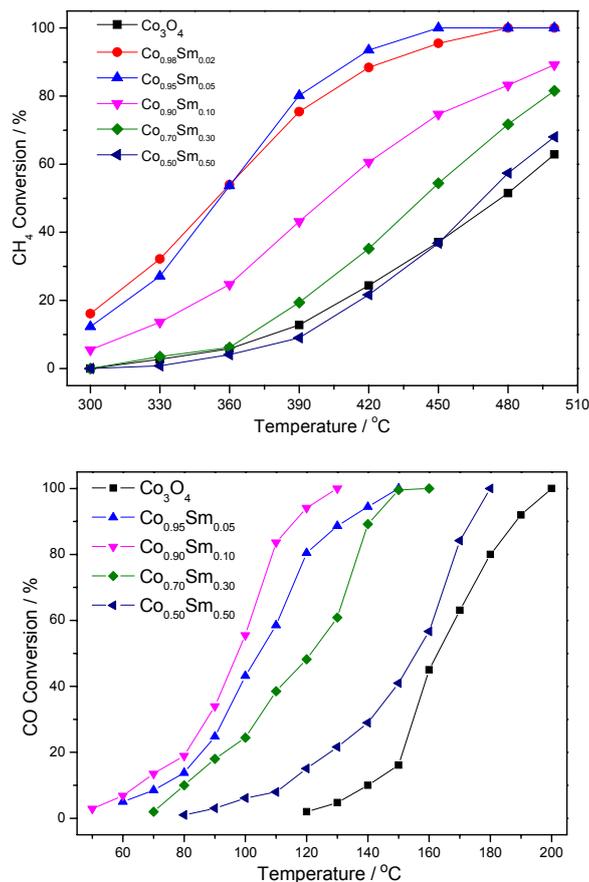


图 1 不同 Co/Sm 摩尔比催化剂催化 CH<sub>4</sub> 燃烧活性图 2 不同 Co/Sm 摩尔比催化剂催化 CO 氧化活性

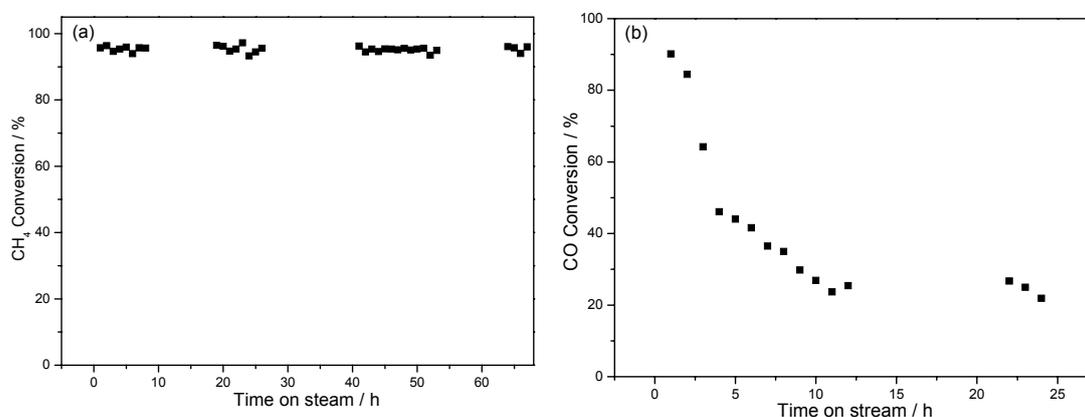
Reaction conditions: 1%CH<sub>4</sub>, 4%O<sub>2</sub>, 95%N<sub>2</sub>, GHSV=18000 ml·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> Reaction conditions: 1% CO, 21% O<sub>2</sub>, 78%N<sub>2</sub>, GHSV=18000 ml·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>

Co<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub> 催化剂的比表面积如表 1 所示。加入少量 Sm 的 Co<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub> 样品, 与纯 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相比, 比表面积大幅度增加, 这说明加入少量的 Sm 后抑制了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶粒增长, 使其比表面积变大, 增加了催化剂的热稳定性。结合 XRD, TGA-DSC, H<sub>2</sub>-TPR 结果, 得出 Co<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub> 催化剂物相, 见表 1。结果表明, 少量 Sm 的加入, 产生了非晶相的 SmCoO<sub>3</sub>, 并分散于尖晶石 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面。由于 SmCoO<sub>3</sub> 中 Co 仅为+3 价, 从而导致样品表面的 Co<sup>3+</sup>离子浓度增大。XPS 分析表明, 表面的 Co 物种为 Co<sup>3+</sup>离子, 且少量 Sm 的加入, 使表面活性氧物种增加。对于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 基催化剂, 表面 Co<sup>3+</sup>离子和表面活性氧物种被认为是该类催化剂对氧化反应活性高的原因<sup>[6]</sup>。因此, 少量 Sm 的掺杂, 大大提高了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 CH<sub>4</sub> 和 CO 氧化反应的催化活性。

表1 催化剂的比表面积和相组成

Catalyst	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Phase composition
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20	Spinel Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Co <sub>0.98</sub> Sm <sub>0.02</sub>	51	—
Co <sub>0.95</sub> Sm <sub>0.05</sub>	65	Spinel Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , amorphous SmCoO <sub>3</sub>
Co <sub>0.90</sub> Sm <sub>0.10</sub>	75	Spinel Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , amorphous SmCoO <sub>3</sub>
Co <sub>0.70</sub> Sm <sub>0.30</sub>	64	Amorphous Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , amorphous SmCoO <sub>3</sub>
Co <sub>0.50</sub> Sm <sub>0.50</sub>	31	Amorphous SmCoO <sub>3</sub>
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	Sm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

此外,对优选的 CH<sub>4</sub> 和 CO 氧化反应催化剂的抗水失活性能进行了测试。在 5%水汽中, Co<sub>0.95</sub>Sm<sub>0.05</sub> 催化剂在反应温度 450 °C 时对 CH<sub>4</sub> 氧化具有优良的稳定性;而在较低温 110 °C 时, Co<sub>0.90</sub>Sm<sub>0.10</sub> 对 CO 氧化的转化率明显随反应时间下降,这可能是由于水分子在表面吸附占据活性中心导致。由于具有高活性、高比表面,和优良的抗水性能, Co<sub>0.95</sub>Sm<sub>0.05</sub> 具有应用于实际 CH<sub>4</sub> 氧化过程的潜在价值。而对于较低温度 CO 氧化, Co<sub>0.90</sub>Sm<sub>0.10</sub> 催化剂的抗水失活性能有待于进一步提高。

图3 反应的稳定性测试(5%水汽存在时)(a) on Co<sub>0.95</sub>Sm<sub>0.05</sub> for CH<sub>4</sub> oxidation at 450 °C (b) on Co<sub>0.90</sub>Sm<sub>0.10</sub> for CO oxidation at 110 °C

## 参 考 文 献

- J. McCarty, Y.-F. Chang, V. Wong, et al., *Div. Petrol. Chem.*, 1997, **42 (1)**: 158-162  
 X. W. Xie, Y. Li, Z. Q. Liu, et al., *Nature*, 2009, **458 (7239)**: 746-749  
 L. Xue, C. B. Zhang, H. He, et al., *Appl. Catal., B* 2007, **75 (3-4)**: 167-174  
 X. D. Hou, Y. Z. Wang, Y. X. Zhao, *Catal. Lett.*, 2008, **123 (3-4)**: 321-326  
 S. Imamura, K. Fukuda, T. Nishida, et al., *J. Catal.*, 1985, **93 (1)**: 186-191  
 X.L. Xu, E. Yang, J.Q. Li, et al., *ChemCatChem*, 2009, **1 (3)**: 384-392

OB-09

## 贵金属掺杂稀土钙钛矿催化剂的制备及热稳定性研究\*

张桂臻, 何洪, \*\*王锐, 訾学红, 邱文革

(北京工业大学环境与能源工程学院化学化工系, 北京 100124)

**关键词:** 贵金属; 稀土钙钛矿; 三效催化剂; 热稳定性

随着机动车尾气排放标准的日益严格及贵金属资源日渐匮乏, 三效催化剂 (TWCs) 产业面临着降低贵金属含量和提高催化剂活性及热稳定性的挑战。近几年来, 纳米催化科学的发展和纳米 TWCs 的应用为迎接这一挑战带来了曙光。然而, 在实际应用中, 如何提高纳米贵金属催化剂的热稳定性一直是人们关注的热点问题。近年来, Tanaka 等<sup>[1-3]</sup>成功合成了一系列贵金属 Pt, Rh, Pd 掺杂的钙钛矿催化材料, 研究表明, 这种新型材料具有很好的高温热稳定性。然而, 在其合成过程中为了保证金属原子能够进入钙钛矿晶格结构中, 使用了价格昂贵的金属醇盐和乙酰丙酮盐等试剂作为前驱体, 提高了催化剂的成本, 不利于工业应用。本文利用超声辅助膜扩散还原法 (UAMR)<sup>[4]</sup>, 以价格低廉的硝酸盐为原料, 成功合成了贵金属掺杂的  $\text{LaFe}_{0.94}\text{Pd}_{0.06}\text{O}_3$  (LFPO) 稀土钙钛矿催化剂。为了对比, 还采用共沉淀法制备了相应的 LFPO 催化剂。另外, 还采用等体积浸渍法制备了相同 Pd 含量的负载型催化剂  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 其中 Pd 的负载量和 LFPO 所含 Pd 原子量相当, 为 2.6 wt%, 并对它们的三效催化性能和高温热稳定性进行研究。

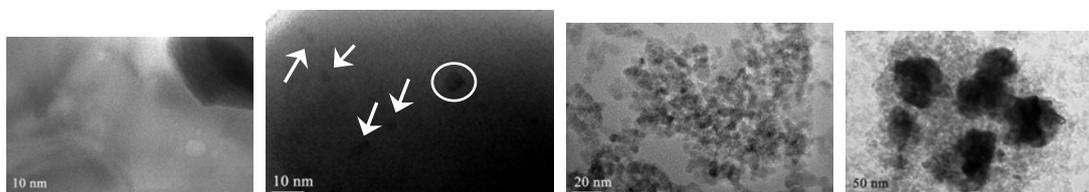


图 1 老化前后催化剂 TEM 照片。(从左至右:  $\text{LaFe}_{0.94}\text{Pd}_{0.06}\text{O}_3$  老化前, 老化后;  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  老化前, 老化后.)

为了考察催化剂的热稳定性, 所有样品以 900 °C 高温老化 8h。根据 TEM 分析可知, 老化前 UAMR 法制备的 LFPO 形貌呈现为大块晶体, 在其高分辨 TEM 照片 (图 1a) 中也未观察到聚集态的贵金属粒子。900 °C 老化后, 由图 1b 可以明显观察到聚集态 Pd 粒子出现 (白色圆圈内和箭头所指处), Pd 粒子尺寸在 2-5 nm 范围内, 属于非常小的纳米级粒子, 表现出优异抗烧结性能。图 1c 和 1d 为老化前后  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 TEM 照片。对于新鲜

\*国家稀土稀有金属新材料和产业化专项-高性能稀土基汽车尾气催化器研发及国 V 催化器产业化; 国家自然科学基金 (21007002); 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2011AA03A40); 北京市创新团队项目 (PHR 201107104)

\*\*通讯联系人 (Tel: 010-67392080, Email: [hehong@bjut.edu.cn](mailto:hehong@bjut.edu.cn))

样品, Pd 纳米粒子以高度分散的状态负载于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上, 平均粒径约为~5 nm。然而, 在经过 900 °C 高温老化后, Pd 粒子尺寸急剧增大, 平均粒径增长到 150 nm 以上, 该结果表明传统浸渍法制备的贵金属催化剂的热稳定性较差。

根据 XRD 结果 (未列出) 可知, 无论是 UAMR 法还是共沉淀法制备的 LFPO, 均得到了 LaFeO<sub>3</sub> 钙钛矿结构, 且均未检测到 Pd 或者 PdO 物种, 这表明 Pd 原子被成功地引入到钙钛矿 LaFeO<sub>3</sub> 结构中。对于共沉淀法制备的样品, 在 30° 附近有 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS No. 83-1344) 的衍射峰出现, 然而, 在 UAMR 法制备的样品中则没有检测到 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂相的特征衍射峰。该结果说明, UAMR 优化了共沉淀过程, 所得到的样品纯度有较大的提高, 是一种制备贵金属掺杂型钙钛矿的有效方法。UAMR-LFPO 老化之后, 依然保持着完好的 LaFeO<sub>3</sub> 晶体结构, 没有 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 PdO 等物种出现。对于 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 测试前用 H<sub>2</sub> 进行还原处理, 所以其 XRD 谱图中出现了较强的金属态 Pd 相的衍射峰, 而经过高温老化后, 金属态 Pd 相消失, 出现了 PdO 晶相, 表明负载催化剂中的 Pd 纳米粒子在老化过程中全部被氧化, 再次说明传统浸渍法制备的贵金属催化剂的热稳定性较差。

表 1 含 Pd 催化剂的老化前后的三效催化活性对比

catalysts	UAMR-LFPO (°C)	UAMR-LFPO-aged (°C)	Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -aged (°C)	
			<sub>3</sub> (°C)		
50	C	214	219	213	241
	O				
	T H	243	250	245	273
	C <sub>x</sub>				
90	N	190	202	179	223
	O <sub>x</sub>				
	C	251	262	236	276
	O				
90	T H	363	> 400	285	> 400
	C <sub>x</sub>				
	N	221	234	237	269
	O <sub>x</sub>				

含 Pd 催化剂老化前后的三效催化活性数据在表 1 中列出, 由表 1 可知, 对于新鲜的 UAMR-LFPO, 具有较好的三效催化活性, 其初始活性 ( $T_{50}$ ) 可与相同负载量的 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相媲美。且老化之后, 三效催化性能基本不变, 仍具有较好的三效催化活性。然而, 对于 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载催化剂, 老化后, 其三效催化活性明显下降, 其 CO, NO<sub>x</sub> 和 HC<sub>x</sub> 转化的  $T_{50}$  数据普遍升高了 30-40 °C 左右, 尤其是对于 HC<sub>x</sub> 消除, 其完全转化温度 ( $T_{90}$ ) 由 245 °C 升高为 273 °C。结合 XRD 和 TEM 结果可知, 对于 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd 物种在 900 °C 高温处理的

条件下, 会发生热还原生成 Pd 原子, Pd 原子则会迁移, 团聚形成更大的 Pd 粒子, 当温度低于热还原温度时, 在空气气氛下, Pd 粒子被氧化为 PdO 物种, 其粒径尺寸远远大于新鲜样品中的 Pd 物种的粒径, 因此, 活性比表面大大下降, 导致三效催化活性明显下降。然而对于 UAMR-LFPO, 钙钛矿特殊的晶体结构可以有效的限制贵金属原子的移动, 避免其受热迁移和团聚, 大大提高了贵金属催化剂的抗烧结性能, 因而, 老化之后仍然具有较好的三效催化活性。

综上, 采用 UAMR 法, 以硝酸盐为原料成功制备了贵金属掺杂的稀土钙钛矿催化剂, 该催化剂具有较好的三效催化活性。研究表明, 贵金属 Pd 原子嵌入  $\text{LaFeO}_3$  钙钛矿材料的晶体结构中, 从而避免了 Pd 原子迁移、聚集生长为粒径较大的 Pd 粒子, 提高了贵金属催化剂的高温热稳定性。

### 参考文献

- Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, et al., *Nature*. 2002, 418(11):164-167.  
H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, et al., *Angew. Chem.* 2006, 118:6144-6148.  
H. Tanaka, M. Uenishi, M. Taniguchi, et al., *Catal. Today*. 2006, 117:321-328.  
He H, Dai H X, Zi X H. US 8 133 411. 2006

OB-10

# 氧空位对于氢在稀土二氧化铈表面反应及迁移影响的密度泛函理论研究\*

吴新平<sup>a, b</sup>, 龚学庆<sup>a, b\*\*</sup>, 卢冠忠<sup>a\*\*</sup><sup>a</sup>华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237;<sup>b</sup>华东理工大学理论计算中心, 上海 200237)

关键词: 氧空位, 二氧化铈, H, DFT+U

## 1. 前言

目前, 稀土二氧化铈已被广泛认可为有效地用于太阳能热解水制氢的催化剂<sup>[1,2]</sup>。此外, 二氧化铈也有许多其它应用, 如作为固体氧化物燃料电池(SOFCs)的阳极、防氢脆、氧化脱氢(ODH)反应和甲烷催化燃烧的催化剂等。而氢气在实验当中也多作为一种还原性气体用于还原二氧化铈表面并产生氧空位。因此, 了解 H 在二氧化铈表面的反应、迁移及其相互竞争关系有助于更深入地理解上述所有二氧化铈含 H 体系的催化机理。由于氧空位本身在二氧化铈的催化(如 CO 氧化)中也起着至关重要的作用。故在此项工作中, 我们不光研究了化学配比的 CeO<sub>2</sub> (111)面上吸附的 H 的行为, 同样也关注了含氧空位的情况, 借此探索了氧空位在其中所起的作用。

通过 DFT+U 研究, 我们发现氧空位的存在所带来的结构弛豫及电子结构的改变对于 H 在二氧化铈(111)面的反应及迁移有着显著的影响。造成这种影响的深层原因来自氧空位的存在会削弱该氧空位附近 H 的吸附强度, 且影响的幅度随着局部氧空位浓度的增大而增强。

## 2. 计算方法:

本文计算基于 VASP 程序包, 运用投影缀加平面波(PAW)方法描述离子与价电子的赝势作用, 其中 Ce (5s, 5p, 6s, 5d, 4f), O (2s, 2p)及 H (1s)作为价电子处理, 交换关联泛函采用 GGA-PW91。对于 Ce 的 4f 电子, 通过引入 Hubbard U 能够更准确地描述二氧化铈体系的电子结构。Nolan 等人<sup>[3]</sup>的研究表明, U 值取 5.0eV 较为合适。计算采用板层模型, 含 12 个原

\*国家自然科学基金(项目编号:21073060); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(项目编号:2010CB7323002011CB808505)资助项目

\*\*龚学庆 E-mail: xgong@ecust.edu.cn

\*\*卢冠忠 E-mail: gzhl@ecust.edu.cn

子层  $p(3\times 3)$  的  $\text{CeO}_2$  (111) 面, 底下 3 个原子层在计算中固定以模拟体相性质。为避免板层之间的相互作用, 上下板层间的真空层大于  $10\text{\AA}$ 。所有计算的收敛精度为 Hellman-Feynman 力小于  $0.02\text{eV}/\text{\AA}$ 。平面波截断能取  $400\text{eV}$ , 布里渊区积分采用  $2\times 2\times 1$  的 Monkhorst-Pack 网格。

### 3. 结论:

首先, 我们测试并确定了不同氧空位浓度下  $\text{CeO}_2$  (111) 面的构型(见图 1)。结果表明, 在氧空位浓度比较低的情况下( $3\times 3$  表面含 1 个氧空位), 次表层氧空位的结构在热力学上要比表层氧空位的结构更稳定, 且电子局域至氧空位次邻近的两个 Ce 原子上最有利, 这在以前也有所报道<sup>[4,5]</sup>。在氧空位浓度比较高的情况下( $3\times 3$  表面含 3 个氧空位), 同样也是生成次表层氧空位在热力学上最有利, 并且我们发现, 这与氧空位的排布方式关联性较弱(3 个次表层氧空位不同构型之间能量最优及最差的差值在  $0.1\text{eV}$  以内)。为研究氧空位浓度的影响, 局部高度还原的构型能够更清晰地体现出趋势, 故 3 个氧空位的情况取 3 个在空间上构成三角形的次表层氧空位(图 1c)作为研究对象。

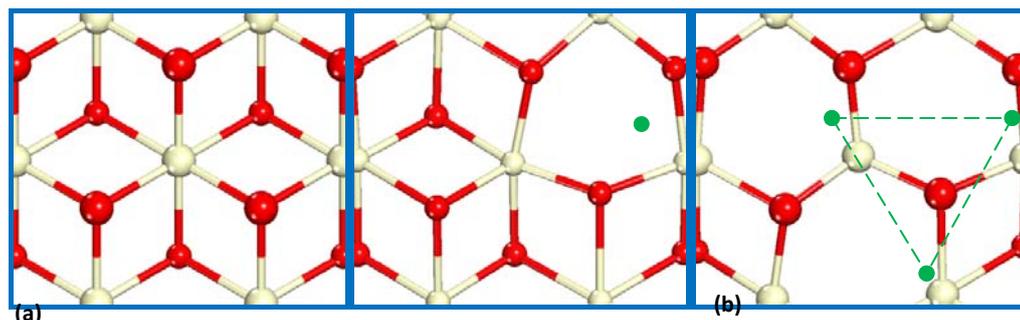


图 1 (a)化学配比的  $\text{CeO}_2$  (111) 面; (b)含 1 个氧空位的  $\text{CeO}_2$  (111) 面; (c) 含 3 个氧空位的  $\text{CeO}_2$  (111) 面。  
(顶视图) (绿色圆点标记处为氧空位)

之后, 我们研究了不同氧空位浓度的结构上 H 的吸附能(吸附构型见图 2)。结果表明, 随着氧空位浓度的增大, H 的吸附强度是逐步降低的。在此基础上, 继续探索了 H 在  $\text{CeO}_2$  (111) 表面的反应及迁移。我们发现, 在化学配比的  $\text{CeO}_2$  (111) 面, 生成  $\text{H}_2\text{O}$  是最为有利的一条途径。而随着氧空位浓度的增大,  $\text{H}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的热力学稳定性发生扭转。此外, 在高浓度氧空位的情况下, H 在表面的迁移及 H 从表面迁移至体相将变得更为容易。

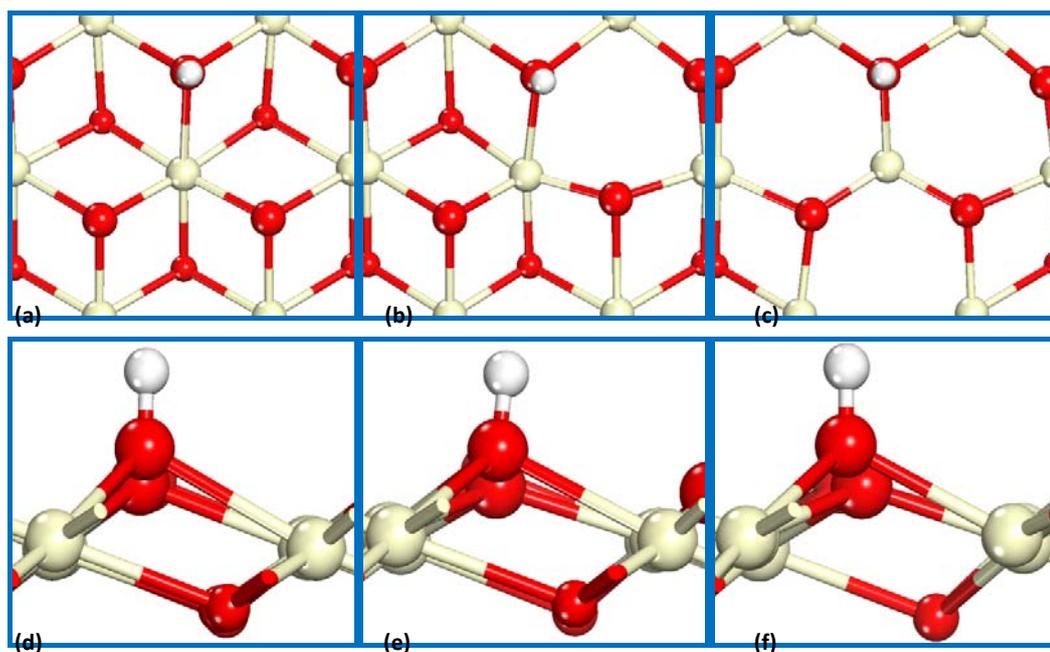


图 2 (a)(b)(c)分别为图 1 中(a)(b)(c)吸附 H 的最佳构型, (d)(e)(f)为对应侧视图。

### 参 考 文 献

- [1] W. C. Chueh, C. Falter, M. Abbott et al., *Science*, 2010, **330(6012)**:1797-1801
- [2] S. Abanades, G. Flamant, *Solar Energy*, 2006, **80(12)**:1611-1623
- [3] a) M. Nolan, S. C. Parker, G. W. Watson, *Surf. Sci.*, 2005, **595(1-3)**:223-232 b) M. Nolan, S. Grigoleit, D. C. Sayle et al., *Surf. Sci.*, 2005, **576(1-3)**:217-229
- [4] M. V. Ganduglia-Pirovano, J. L. F. Da Silva, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102(2)**:026101-026104
- [5] H. Y. Li, H. F. Wang, X. Q. Gong et al., *Phys. Rev. B*, 2009, **79(19)**:193401-193404

OB-11

## Study on Acid Properties of Rare-earth Exchanged Y Zeolites Using Solid-state $^{31}\text{P}$ NMR

Shanqing Yu<sup>a\*\*</sup>, Shang-Bin Liu<sup>b</sup>, Huiping Tian<sup>a</sup><sup>a</sup> Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China;<sup>b</sup> Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academic Sinica, Taipei 10617, Taiwan)**Keywords:** zeolite; rare earth; acid site; solid-state  $^{31}\text{P}$  NMR

### Introduction

Rare-earth (RE) exchanged Y zeolites play an important role due to their use as fluid catalytic cracking (FCC) catalysts with superior catalytic performances, such as the high stability and activity[1]. Therefore, the detailed properties of the acidity (types, strengths, concentrations and locations of acid sites) of rare-earth exchanged Y zeolites are inevitable in understanding the detailed reaction mechanism and related catalytic features of the catalysts. A novel solid state  $^{31}\text{P}$  NMR technique reveals the propensity in simultaneous qualitative and quantitative determination of acidity features using trimethylphosphine oxide (TMPO) and tributylphosphine oxide (TBPO). Unlike TBPO (kinetic diameter ca. 0.82 nm), which can only be adsorbed on the external surfaces of Y zeolites, TMPO (ca. 0.55 nm) is capable of entering the channels of the zeolites and hence rendering simultaneous detection of internal and external acidity[2]. In this paper, the solidstate  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy has been employed to investigate the acid properties of rare-earth exchanged Y zeolites.

### Experimental

The zeolites are prepared from a commercial NaY type zeolite with a Si/Al ratio of 2.5 by the conventional ion-exchange method. The characteristics of these samples are depicted in Table 1. The solidstate  $^{31}\text{P}$  NMR experiments are carried out on a Bruker MSL-500P spectrometer at room temperature (298 K). The density functional theory calculations are carried out with Dmol3 software developed by Accelrys Inc.

**Table 1.** Physical properties of various zeolites

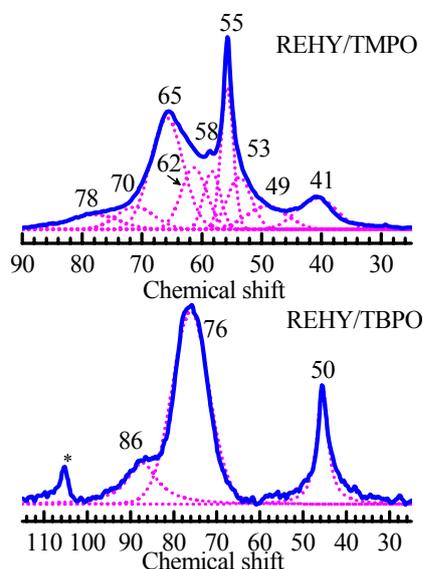
Samples	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	$\alpha_0^*$ (nm)	Crystallinity* (%)	Si/Al ratio	$S_{\text{Micro}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{Micro}}$ (ml/g)
REHY-4	3.1	2.458)	66.0	4.4	586	0.269
REHY-8	7.6	2.461	59.7	3.8	591	0.272
REHY-14	13.7	2.466	51.3	3.4	535	0.247
REHY-28	26.2	2.482	49.2)	2.4	512	0.236

## Results and discussion

Figure 1 shows the  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of TMPO and TBPO absorbed on REHY sample. It is found that up to five acid sites are identified to be associated with the internal sites of Y zeolite. Four of five are from the Brønsted acid sites with  $^{31}\text{P}$  NMR/TMPO chemical shifts at 65, 62, 58 and 53, and one of five is from the Lewis acid site with  $^{31}\text{P}$  NMR/TMPO chemical shifts at 55. The peaks at 78 and 70 obtained from  $^{31}\text{P}$

\*The national science and technology support program (125 program)(2012BAE05B01)funding  
 \*\*yusq.ripp@sinopec.com

NMR/TMPO can be correlated to the resonances at 86 and 76 obtained from  $^{31}\text{P}$  NMR/TBPO, which were found to have similar respective  $\Delta\delta$  values[3]. Therefore, it is concluded that the peaks at 78 and 70 observed for the REHY/TMPO system are consisted of internal and external acid sites.



**Fig. 1.**  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra for TMPO and TBPO adsorbed on REHY sample.  
 (The dashed curves indicate results of spectra analyses by Gaussian deconvolution)

**Table 2.** Assignments of  $^{31}\text{P}$  MAS NMR chemical shifts for TMPO and TBPO adsorbed on REHY zeolite

		[L]	[B]	B	B	B	L	B
	$\delta_c$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_5$	$\delta_6$	$\delta_7$
		$(\delta_1 - \delta_c)$	$(\delta_2 - \delta_c)$	$(\delta_3 - \delta_c)$	$(\delta_4 - \delta_c)$	$(\delta_5 - \delta_c)$	$(\delta_6 - \delta_c)$	$(\delta_7 - \delta_c)$
TMPO	39	78 (39)	70 (31)	65 (26)	62 (23)	58 (19)	55 (16)	53 (14)
TBPO	47	86 (39)	76 (29)					

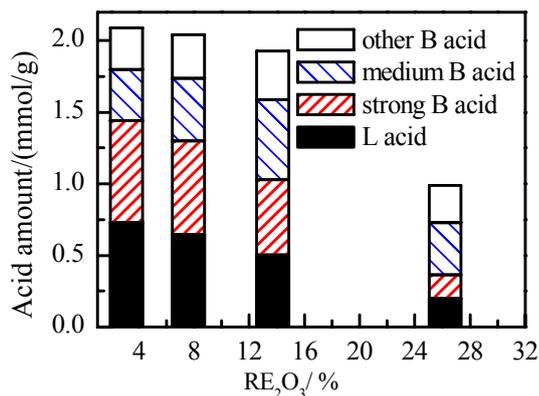


Fig. 2. Distribution of acid amount of REHY sample

Figure 2 shows the distribution of acid site of REHY sample. With the increasing content of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the amount of Brønsted acid sites with medium strength (with <sup>31</sup>P NMR/TMPO chemical shifts at 62 and 58) is found to increase obviously, while those of strong Brønsted acid sites (with <sup>31</sup>P NMR/TMPO chemical shifts at 65) and weaker strength Lewis acid sites (with <sup>31</sup>P NMR/TMPO chemical shifts at 55) are found to decrease respectively. Furthermore, it is found that the total acid amount and the Brønsted acid amount decrease obviously when the content of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is high.

Figure 3 shows the mechanism model of rare earth cations on the acidity of Y zeolites. Under heat treatment conditions, the decrease of framework Al content and the existence of extra-framework Al species lead to the strongest Brønsted acid strength of dealuminated Y zeolite (USY). As for the REHY, the hydrated RE(OH)<sup>2+</sup> in the sodalite cage I' sites of Y zeolite bonds strongly with O3 and O2 and enhances the stability of REHY zeolite, which restrains the release of framework Al and the formation of extra-framework Al, hence leads to weaker Brønsted acid strength of REHY zeolite than that of dealuminated Y zeolites. Meanwhile, RE(OH)<sup>2+</sup> results in stronger Brønsted acid strength of REHY zeolites than that of HY zeolites. Therefore, the Brønsted acid strength is in the order of USY > REHY > HY. In the aspect of Brønsted acid amount, HY zeolite shows the most Brønsted acid amount. USY zeolite shows the least Brønsted acid amount. However, the more stability of REHY zeolite restrains the dealuminum of zeolite, hence leads to the Brønsted acid amount is more than that of USY. Therefore, the Brønsted acid amount is in the order of HY > REHY > USY.

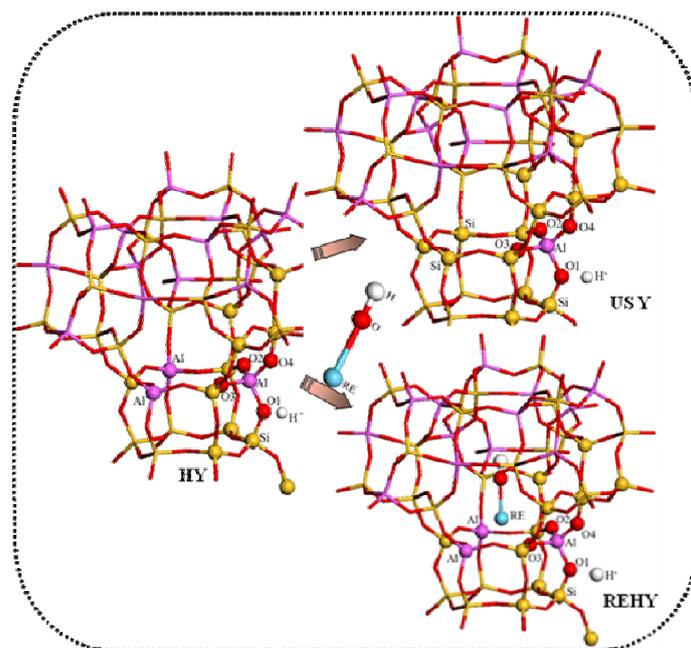


Fig. 3. Mechanism model of rare-earth on the acidity of Y zeolites

## Conclusions

The detailed acid properties (i.e., types, locations, concentrations, and strengths of acid sites) of REHY zeolites are characterized by solidstate  $^{31}\text{P}$  NMR of adsorbed phosphine oxide probe molecules (TMPO and TBPO). Combined with the density functional theory calculations, a model is proposed to describe the mechanism of rare earth on the acidity of Y zeolite.

## References

- [1] Noda T, Suzuki K, Katada N, et al., *J Catal*, 2008, **259**:203-210
- [2] Li S H, Zheng A M, Su Y C, et al., *J Am Chem Soc*, 2007, **129**, 11161-11171
- [3] Zheng A, Huang S J, Chen W H, et al., *J Phys Chem A*, 2008, **112**: 7349-7356

OB-12

# 一种具有等级孔结构的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备方法

李明阳<sup>1</sup>, 於俊<sup>1</sup>, 司知鑫\*<sup>2</sup>, 吴晓东<sup>2</sup>, 翁端<sup>2</sup>, 康飞宇<sup>1,2</sup><sup>1</sup>清华大学深圳研究生院, 深圳, 518055;<sup>2</sup>清华大学材料学院, 北京, 100084)关键词: 等级孔结构;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 超声辅助沉淀; 喷雾干燥; 载体

## 1 前言

具有等级孔结构的材料在催化、吸附、传感器等领域有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。具有大孔-介孔等级孔结构的材料作为催化剂载体有利于反应物的传输:一方面反应物更容易接触到催化剂的活性位点,另一方面反应后的产物可以更迅速地在反应位脱附,因此制备高性能的等级孔径结构载体材料对提高催化剂的催化性能至关重要<sup>[4-6]</sup>。

具有等级孔结构的材料的合成方法有多种,最常用的方法是软/硬模板法<sup>[7,8]</sup>,基于奥氏熟化机制的自组合法<sup>[9,10]</sup>和喷雾干燥或者热分解法<sup>[12-14]</sup>。模板法有利于合成有序的大孔-介孔结构,但在模板的去除可能会造成材料孔结构的坍塌,而且此方法所采用的模板剂或者模板材料往往比较昂贵,用于合成价格相对便宜的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  经济上并不划算。基于奥氏熟化机制的自组合法往往采用无机铝源和尿素或氨水作为沉淀剂,尽管可以不外加模板,但得到的材料的孔分布并不均匀。近年来发展起来的喷雾干燥或者喷雾热解法制备等级孔径结构的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在经济上更为可行,最大的优势是具有连续生产的能力,而且通过调控工艺参数可以方便的实现粉体形貌和孔径结构的可调化,方便工业化生产<sup>[12-14]</sup>。

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是一种广泛应用的催化剂或者催化剂载体及粘结材料,作为载体材料其稳定性对催化剂稳定性和活性具有显著影响,如 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是汽油车尾气净化用三元催化剂的重要载体涂层材料,主要起到分散铈锆固溶体和贵金属的作用<sup>[15-17]</sup>。国内外的研究表明,在 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中引入稀土元素Ce、La及碱土金属Ba、Sr等对提高其热稳定性和负载铈锆储氧材料的热稳定性有重要作用<sup>[18,19]</sup>。

本研究采用超声辅助沉淀的方法制备(La, Ba)掺杂的水合氧化铝前躯体料浆,采用喷雾干燥的方法制备粉末,经500℃下焙烧3h得到具有等级孔结构的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,热稳定性较好。

\*2通讯作者: 司知鑫, 男, 博士, 研究方向: 稀土催化、环境催化、多孔材料合成及性能研究。

## 2 实验部分

### 2.1 等级孔结构 (La, Ba) 掺杂 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备

将一定量的  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶解于一定量的  $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 CTAB 水溶液中, 使溶液中摩尔比  $\text{La}^{3+}:\text{Ba}^{2+}:\text{Al}^{3+} = 1.6:1:300$ , 在剧烈搅拌辅以超声分散的条件下往上述水溶液中滴加浓氨水至  $\text{pH}=8$ , 制得喷雾料浆, 然后将此料浆在室温条件下搅拌 2h 后经喷雾干燥获得干燥的粉末; 所得粉末以  $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$  的速度加热至  $500^\circ\text{C}$  保温 3h 即制得具有等级孔结构的(La, Ba)掺杂  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。调节喷雾料浆的固体浓度 (按  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计算) 制备出新鲜样, 命名为 A1、A2 和 A3, 将新鲜样以  $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$  升温至  $1100^\circ\text{C}$  并老化 3h, 获得的老化样命名为 A1-aged、A2-aged 和 A3-aged, 样品标号及孔结构数据如表 1 所示。

表 1. 样品配制参数

样品	喷雾料浆固浓 ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	BET ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{sp}}^{[\text{a}]}$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{mic}}^{[\text{b}]}$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )
A1	15	307	0.72	0.10
A2	30	315	0.48	0.11
A3	40	299	0.52	0.10
A1-aged	15	51	0.28	0.01
A2-aged	30	50	0.17	0.01
A3-aged	40	68	0.26	0.02

[a]单点吸附总孔容( $P/P_0=0.975$ ); [b]微孔孔容

### 2.2 样品表征

样品的物相结构通过全自动 X 光衍射仪(D/MAX-2000, 日本理学)分析, 辐射源为  $\text{CuK}\alpha(\lambda=0.15432\text{nm})$ , X 光管电压 40kV, 电流 100mA, 石墨单色器, 测量范围  $2\theta$  为  $20^\circ\sim 80^\circ$ 。氧化铝的形貌由捷克 TESCAN 公司的 MIRA3 型场发射扫描电子显微镜观察, 场电压为 10KV。由美国麦克公司的 ASAP 2020 型比表面积及孔容分析仪测量样品的比表面积、孔容及孔径分布, 样品经  $220^\circ\text{C}$  真空脱气 4h 后测量。由马尔文(Malvern) Mastersizer 2000 测量样品的粒径分布。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 XRD

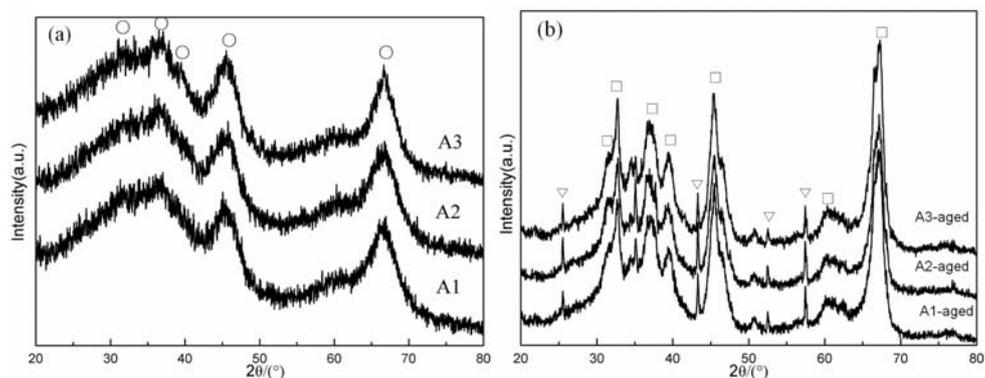


图1氧化铝样品的XRD图谱；a) 新鲜样；b) 老化样

○:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ▽:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; □:  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

图1为(La, Ba) 掺杂氧化铝新鲜样和老化样的XRD图谱。如图1(a)所示，所有新鲜样的物相均为 $\gamma$ 相 (pdf卡片10-0425)，衍射峰宽化明显，说明 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 结晶并不完整，喷雾料浆固含量的变化并没有影响最终产物 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的物相。

从图1(b)可以看出，新鲜样品经1100℃热老化3h后从 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF卡片: 46-1131) 及少量的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF卡片: 10-0173)，说明在高温下，镧和钡的加入具有抑制 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 向高温稳定型 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 转变的作用。镧和钡对氧化铝的稳定机制已有不少报道，一般认为钡以氧化钡的形态引入氧化铝中进入氧化铝的晶粒表面或体相空位，阻止了 $\text{Al}^{3+}$ 的扩散，从而提高了 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的高温热稳定性<sup>[20]</sup>。镧同样可以与氧化铝表面发生作用形成 $\text{LaAlO}_3$ 类锐钛矿，从而有效阻止 $\text{Al}^{3+}$ 在高温时的表面扩散<sup>[21]</sup>。由于镧和钡添加量少，在XRD图谱中并没有观察到除氧化铝之外其他的物种。

#### 3.2 SEM

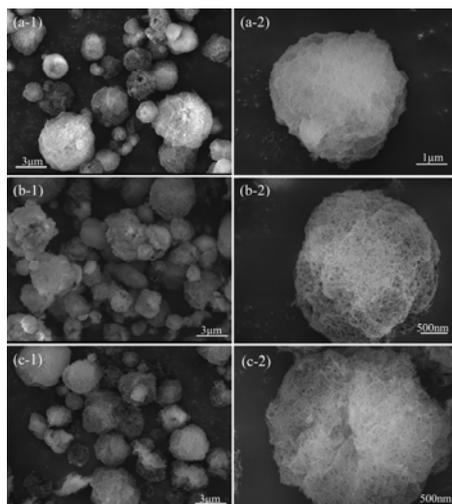


图2 (La, Ba)掺杂 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 新鲜样的SEM图谱

A1 ((a-1)、(a-2)); A2 ((b-1)、(b-2)); A3 ((c-1)、(c-2));

样品的SEM如图2所示,从图可以看出,所有样品均呈球形,粒度为2-6 $\mu\text{m}$ ,其中A1样品的球形度最好。从单个颗粒的放大图可以看出,多孔状的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 球是由一次 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒聚集而成,通过观察氧化铝球表面可以发现大量的介孔-大孔存在。

### 3.3 粒度分布

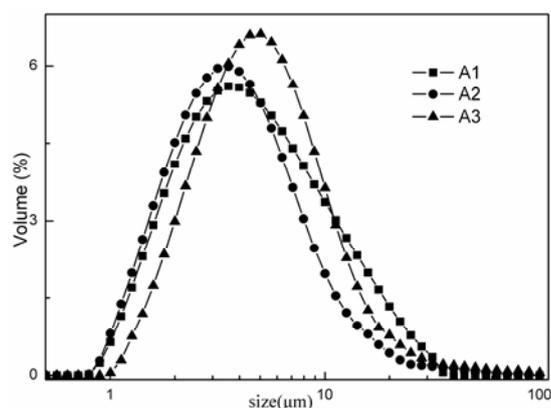


图3 (La, Ba)掺杂 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 新鲜样的粒径分布

图3为 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的粒径分布图,从图可以看出,随着喷雾料浆固浓度的增加,样品的最可几粒径逐渐增大,由样品A1的3.5 $\mu\text{m}$ 增加到样品A3的5.0 $\mu\text{m}$ ,与SEM的分析结果基本一致。喷雾干燥后得到的颗粒的直径与固浓度存在着正相关,当固浓度在一定范围内时,随着固浓度的增加,颗粒的直径增大。

### 3.4 比表面及孔径分布

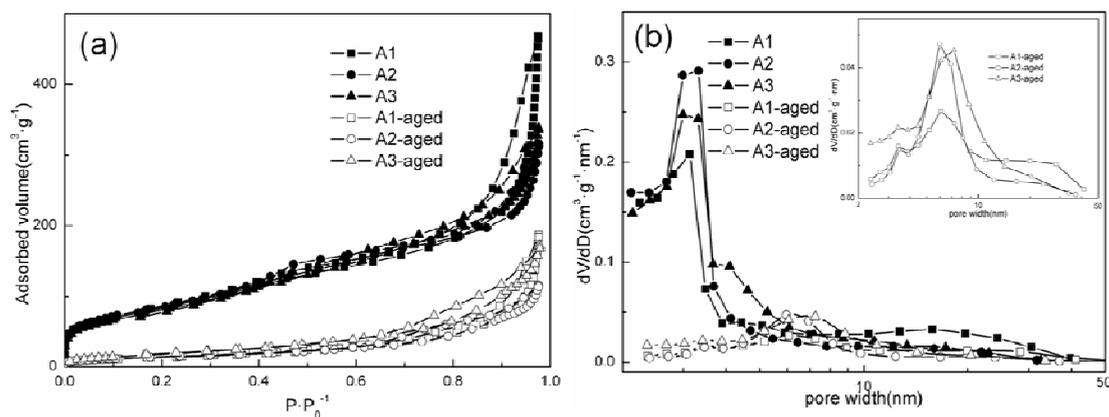


图4氧化铝样品的等温吸附脱附曲线及孔径分布

(a) 等温吸附脱附图; (b) 孔径分布图

图4为样品的等温吸附脱附曲线及孔径分布图。从图4(a)可以看出,所有新鲜样的氮气等温吸附脱附曲线均为IV型。在较低的 $P/P_0$ 时(0.2-0.45)存在显著的吸附量,意味在新鲜样中存在着大量微孔与较小的介孔;在较高的 $P/P_0$ (0.45-1.0)时,吸附等温线存在着H3型的回滞曲线,表明样品中的介孔来源于纳米颗粒堆积形成的狭缝,且在吸附压力接近于1时, $N_2$ 吸附脱附量陡增,意味着样品中存在较大的介孔和大孔<sup>[22]</sup>。经过1100℃老化3h的老化样品在较低的 $P/P_0$ (0.2-0.45)时的 $N_2$ 吸附量很少,意味经高温老化样品中的晶粒发生了部分烧结现象导致样品的微孔及较小的介孔( $<5\text{nm}$ )消失;而在较高的 $P/P_0$ (0.45-1.0)时,所有老化样的等温吸附脱附曲线仍然存在着H3型的回滞曲线,表明经过高温焙烧后,老化样中主要存在较大的介孔和大孔。

从图4(b)所示的孔径分布图可以看出,所有新鲜样均含有大量3nm左右的介孔。A1还存在孔径集中在15.8nm左右的介孔,但样品A2和A3中较大介孔的孔径大小不均匀,没有形成集中分布,说明随着喷雾料浆固浓的增加,制备的样品中较大孔径的介孔孔径分布更加不均匀。图4(b)右上的插图是老化样品的孔径分布图,可以看出老化后的样品孔径明显增大,所有老化样的样品均大量存在6nm左右的介孔,且存在较大的介孔和大孔,但孔容要明显小于新鲜样。

样品的比表面积及孔容数据如表1所示,可以看出喷雾料浆固浓对最终产品的比表面积影响不大,但对产品的孔容有较大的影响: A1号样品孔容最大,而A2和A3样品的孔容最小,说明喷雾料浆的固浓越低,制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔容越大。在经过1100℃3h的老化后,老化样的比表面积均大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容最大为 $0.28\text{cm}^3/\text{g}$ ,表明其具有较高的热稳定性。

本论文采用超声辅助沉淀和喷雾干燥相结合的方法制备具有等级孔结构的球形

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 沉淀过程中采用超声辅助的方式更利于生成高分散的固体颗粒, CTAB在溶液中起到模板剂和表面活性剂的作用, 一方面更好的分散沉淀生成的沉淀物, 另一方面形成胶束起到造孔剂和结构导向剂的作用; 在喷雾过程中, 喷雾形成的液滴在加热过程中水分快速蒸发, 在表面张力的作用下氧化铝颗粒团聚呈球形, 料浆中的CTAB浓度在水分蒸发的过程中相对增加导致胶束聚集从而引起固体颗粒的蒸发诱导自组装, CTAB胶束促进介孔的形成, 同时CTAB可以有效的降低表面张力, 有利于生成均匀的球形颗粒, 而小颗粒的堆积形成较大的介孔及大孔。

喷雾料浆固浓度的增加会引起料浆粘度的增加, 不利于喷雾过程中球形颗粒的形成, 故在较高固浓度的情况下, 产品的球形度会有所降低。

#### 4. 结论

通过超声辅助沉淀和喷雾干燥的方法制备了具有等级孔结构的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 球形颗粒, 其具有较高的比表面积及较大的孔容, 具有良好的热稳定性。

#### 致谢:

本论文研究得到了国家自然科学基金项目(51202126)和深圳市基础研究项目(YCYJ2012061915)的资助, 以及清华大学深圳研究生院新材料所的设备支持, 在此一并表示感谢。

#### 参 考 文 献:

- [1] X. Y. Yang, A. Léonard, A. Lemaire et al, *Chemical Communications*, 2011, **47(10)**: 2763–2786
- [2] W. Q. Cai, J. G. Yu, B. Cheng et al, *The Journal of Physical Chemistry. C*, 2009, **113(33)**:14739–14746
- [3] S. F. Zhang, F. Ren, W. Wu et al, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15( 21)**: 8228-36
- [4] D. Z. Han, X. Li, L. Zhang, Y. H et al, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **158(1)**:1-6
- [5] X. Y. Yang, Y. Li, G. V. Tendeloo et al, *Advanced Materials*, 2009, **21(13)**: 1368–1372
- [6] J. G. Yu, Y. R. Su, B. Cheng, *Advanced Functional Materials*, 2007, **17(12)**: 1984–1990
- [7] X. F. Song, L. Gao, *Langmuir*, 2007, **23 (23)**:11850–11856
- [8] W. J. Li, M. O. Coppens, *Chemistry of Materials*, 2005, **17 (9)**: 2241–2246
- [9] X. X. Yu, J. G. Yu, B. Cheng et al, *The Journal of Physical Chemistry. C*, 2009, **113(40)**: 17527–17535
- [10] J. Zhang, S. J. Liu, J. Lin et al, *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2006, **110(29)**:14249-14252
- [11] B. S. Rathod, T. L. Ward. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17(22)**: 2329–2335

- [12] C. Boissiere, D. Grosso, A. Chaumonnot et al, *Advanced Materials*, 2011, **23(5)**: 599–623
- [13] R. Vehring, *Pharmaceutical Research*, 2008, **25(5)**: 999-1022
- [14] N. E. Motl, A. K. P. Mann, S. E. Skrabalak et al, *Journal of Materials Chemistry. A*, 2013, **1(17)**: 5193-5202
- [15] C. A. Franchini, D. V. Cesar, S. Martin, *Catalysis Letters*, 2010, **137(1-2)**: 45-54
- [16] B. H. Yue, R. X. Zhou, X. M. Zheng, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **114(2-3)** : 722-727
- [17] B. H. Yue, R. X. Zhou, X. M. Zheng, *Fuel Processing Technology*, 2008, **89(8)**: 728-735
- [18] 龚茂初, 章洁, 林之恩等, *高等学校化学学报*, 2002, **23(5)**: 947 - 949
- [19] B. H. Yue, R. X. Zhou, Y. J. Wang, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **295(1)**: 31-39
- [20] H. Arai, M. Machida, *Applied Catalysis A: General*, 1996, **138(2)**: 161 – 176
- [21] H. Schaper, E.B.M. Doesburg, P.H.M. DeKorte et al, *Solid State Ionics*, 1985, **16**: 261-265
- [22] Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole et al, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16(1)**: 77–82

OB-13

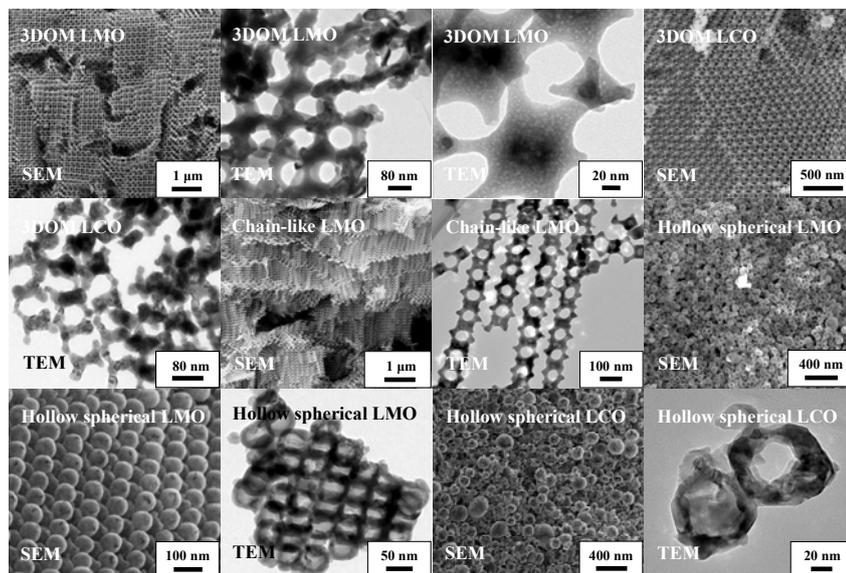
多孔  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  的制备、表征和催化性能研究\*

刘雨溪, 李欣尉, 邓积光, 戴洪兴\*\*

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

关键词: 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 硬模板法, 三维有序大孔, 钙钛矿型氧化物, 甲苯氧化

绝大多数挥发性有机物 (VOC) 严重危害大气环境和人身健康。催化氧化法是消除 VOC 的有效途径之一。催化剂是实现该过程的关键。 $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  对 VOC 氧化显示出良好的催化性能, 其催化活性与晶相结构、比表面积、晶格缺陷和孔结构相关。传统方法难以获得具有高比表面积和多孔结构的钙钛矿型氧化物。因此, 迫切需要研发具有高比表面积的多孔钙钛矿型氧化物的可控制备方法。本文采用 PMMA 硬模板法分别制备了具有三维有序大孔 (3DOM) 结构的  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$ , 记为 3DOM LMO 和 3DOM LCO; 具有链条状大孔 (Chain-like) 结构的  $\text{LaMnO}_3$ , 记为 Chain-like LMO; 和具有空心球 (Hollow spherical) 结构的  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$ , 记为 Hollow spherical LMO 和 Hollow spherical LCO。为了比较, 采用柠檬酸络合法制备了体相  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$ , 记为 bulk LMO 和 bulk LCO。采用多种技术表征了材料的物化性质, 测定了其对于甲苯氧化的催化活性 (1000 ppm 甲苯 +  $\text{O}_2$  +  $\text{N}_2$  平衡气, 空速为 20,000 mL/(g h))。

图 1 多孔  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  样品的 SEM 和 TEM 照片

\*国家自然科学基金 (20973017; 21077007) 资助项目

\*\*戴洪兴, 教授 (Tel: 010-67396118, E-mail: hxdai@bjut.edu.cn)

XRD 结果表明, 所得  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  样品均为单相斜方钙钛矿晶体结构。由图 1 可知, 所得 3DOM LMO 和 3DOM LCO 样品均具有规整的 3DOM 结构。链条状  $\text{LaMnO}_3$  样品大孔尺寸均匀, 孔径约为 50 nm。而空心球  $\text{LaMnO}_3$  样品粒径约为 65–75 nm, 壁厚约为 12 nm。这些多孔  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  样品的比表面积为 28.2–37.8  $\text{m}^2/\text{g}$ 。XPS 结果表明, 多孔  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  样品表面  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ) 和  $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$  摩尔比均高于其体相样品的。 $\text{H}_2$ -TPR 结果显示, 多孔  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  样品的低温还原性强于其体相样品的。

表 1 所得催化剂的比表面积、表面元素组成和催化活性

Sample	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ (mol/mol)	$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ or $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (mol/mol)	Toluene oxidation activity $T_{90\%}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
3DOM LMO	37.8	1.31	1.88	249
3DOM LCO	28.2	1.44	1.63	238
Chain like LMO	31.5	1.08	1.32	260
Hollowspherical LMO	31.1	0.89	1.05	254
Hollowspherical LCO	29.2	1.28	1.82	237
bulk LMO	7.3	0.87	0.80	294
bulk LCO	4.5	1.02	1.98	301

由图 2 可知, 多孔  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  样品对甲苯氧化的催化活性优于其体相样品的。3DOM LMO 和 3DOM LCO 对甲苯氧化反应的  $T_{90\%}$  分别为 249  $^{\circ}\text{C}$  和 238  $^{\circ}\text{C}$ 。与 bulk LMO 和 bulk LCO 相比, 分别降低了 45  $^{\circ}\text{C}$  和 63  $^{\circ}\text{C}$ 。3DOM LMO 和 Chain-like LMO 催化剂上甲苯氧化反应的表观活化能 (59 和 62  $\text{kJ}/\text{mol}$ ) 明显低于 bulk LMO 催化剂上的 (97  $\text{kJ}/\text{mol}$ )。在 250  $^{\circ}\text{C}$  下反应 50 小时, 甲苯在 3DOM LMO 催化剂上的转化率没有明显下降, 且催化剂晶体结构、比表面积和多孔结构基本上未发生改变, 这表明所得多孔  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  样品具有优良的稳定性。

基于以上结果, 我们认为多孔钙钛矿型氧化物优良的催化氧化 VOC 的性能与其拥有较高的比表面积和发达的孔道结构、较高的吸附氧物种浓度以及良好的低温还原性有关<sup>[1]</sup>。

## 参 考 文 献

- [1] (a) Y.X. Liu, H.X. Dai, Y.C. Du, et al., *Appl. Catal. B*, 2012, **119-120**: 20-31; (b) Y.X. Liu, H.X. Dai, Y.C. Du, et al., *J. Catal.*, 2012, **287**: 149-160; (c) Y.X. Liu, H.X. Dai, J.G. Deng, et al., *Appl. Catal. B*, 2013,

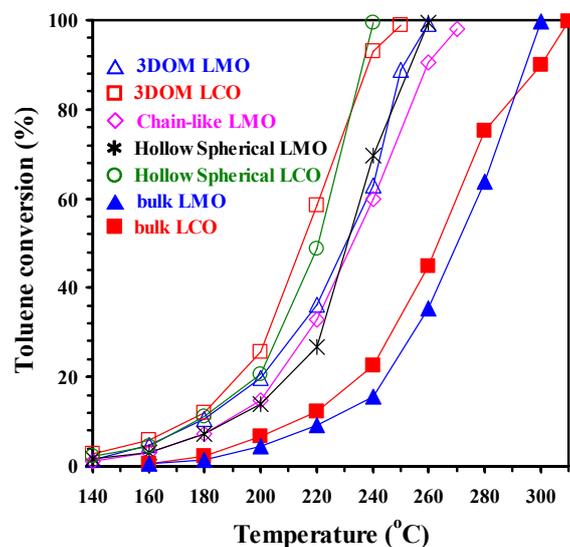


图 2 甲苯在各催化剂上转化率与反应温度的关系

**140-141**:493-505; (d) Y.X. Liu, H.X. Dai, J.G. Deng, et al., *Appl. Catal. B*, 2013, **140-141**:317-326; (e) X.W. Li, H.X. Dai, J.G. Deng, et al., *Chem. Eng. J.*, 2013, *in press*; (f) Y.X. Liu, H.X. Dai, J.G. Deng, et al., *Inorg. Chem.*, 2013, *in press*

OB-14

## 氢氧化镧纳米棒的水热合成与热转换研究

侯风君<sup>a,b</sup>, 丑凌军<sup>a</sup>, 宋焕玲<sup>a\*\*</sup><sup>a</sup> 中科院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000;<sup>b</sup> 中国科学院大学, 北京 100049)**关键词:** 镧, 水热法, 纳米棒

通过简单、低耗的水热法, 在无模板条件下合成了La(OH)<sub>3</sub>纳米棒。研究了不同溶液pH值、水热时间和温度对La(OH)<sub>3</sub>纳米棒形成的影响规律。采用XRD、TEM对产物的物相和形貌、尺寸进行表征, 并考察了La(OH)<sub>3</sub>纳米棒经不同温度热处理的热转换行为。结果表明: 当溶液pH=12, 水热温度为200℃, 水热时间为24 h时, 可制备出晶形良好、形貌规整有序的La(OH)<sub>3</sub>纳米棒; 所制备的La(OH)<sub>3</sub>纳米棒直径为25-45nm, 长度为400-600nm。La(OH)<sub>3</sub>纳米棒经400℃、700℃热处理分别得到La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米棒, 形貌得以良好维持; 且在同等热处理条件下, 以氯化镧为镧源制备的La(OH)<sub>3</sub>纳米棒比以硝酸镧为镧源制备的La(OH)<sub>3</sub>纳米棒能更好地维持原有的形貌。

### 1. 前言

稀土纳米材料, 兼具稀土元素独特的4f层电子结构与纳米材料的优越性, 在催化剂、涂料、陶瓷、发光材料等领域都有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。镧, 作为一种重要的稀土元素, 常被用作助剂<sup>[2]</sup>、载体<sup>[3]</sup>、催化剂<sup>[4]</sup>而在催化领域有着广泛的应用。目前纳米稀土化合物的合成方法主要有溶胶凝胶法、沉淀法、固相合成法和水热法等。通过水热法合成大小均一、形貌有序的纳米稀土氢氧化物, 再经过脱水、硫化、氟化处理得到相应的稀土氧化物、硫氧化物和氟氧化物纳米材料, 是一种简单有效的合成方法<sup>[5]</sup>。

### 2. 实验部分

#### 2.1 La(OH)<sub>3</sub> 纳米棒的水热合成

2.5mmol La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O或LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O溶于2mL蒸馏水和10mL无水乙醇中形成澄清溶液, 然后用4MNaOH溶液调节溶液pH值。室温搅拌30min后, 将所得溶液转入50mL反应釜中, 控制反应釜的填充度为60-80%。在不同温度的烘箱中反应一定时间。反应结束后, 抽滤得到沉淀物, 用蒸馏水、无水乙醇多次洗涤, 将产物转入80℃烘箱干燥6h。收集产物以待表征。

\*\* 宋焕玲 Tel.: (0931)4968066; Fax: +86 931 4968129; 电子邮件: songhl@licp.cas.cn

## 2.2 La(OH)<sub>3</sub> 纳米棒的热转换

将溶液pH=12, 200℃水热处理24h制得的产物(标记为LH)分别在400℃, 700℃马弗炉中焙烧3h, 分别标记为LH-400, LH-400, 收集样品以待表征。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 La(OH)<sub>3</sub> 纳米棒的水热合成条件

#### 3.1.1 溶液pH对产物的影响

为考察溶液pH对产物的影响, 用4M氢氧化钠调节溶液的pH值分别为6, 8, 10和12。在水热温度200℃反应24h后, 得到相应的产物, 并对其进行XRD物相分析(图1)和TEM形貌观察(图2)。从图1可以看出, 当溶液pH=6时, 没有La(OH)<sub>3</sub>相生成; 当溶液pH=8时, 开始生成La(OH)<sub>3</sub>相, 但有杂相存在; 当溶液pH增加至10时, 生成纯六方相的La(OH)<sub>3</sub>; 当pH进一步增加到12时, La(OH)<sub>3</sub>衍射峰增强, 说明晶形越来越好。从图2可以看出, 产物的形貌随着溶液pH的改变而呈现较大的变化。溶液pH为6时, 产物为大的板状结构; 当溶液pH为8时, 生成大量的纳米线; 而pH增加到10时, 有纳米棒生成; 当pH增加至12后, 生成的产物为大小均一、形貌规整的纳米棒。

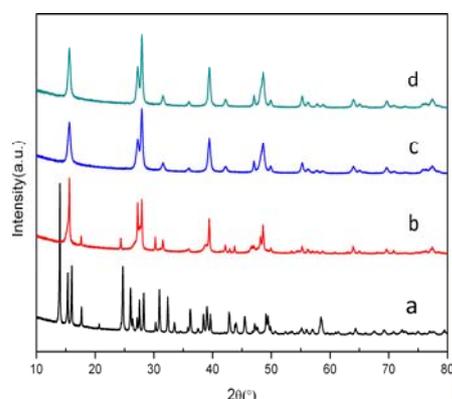


图1 不同溶液 pH 条件下, 200℃水热 24h 后产物的 PXRD 图: (a) pH=6; (b) pH=8; (c) pH=10; (d) pH=12

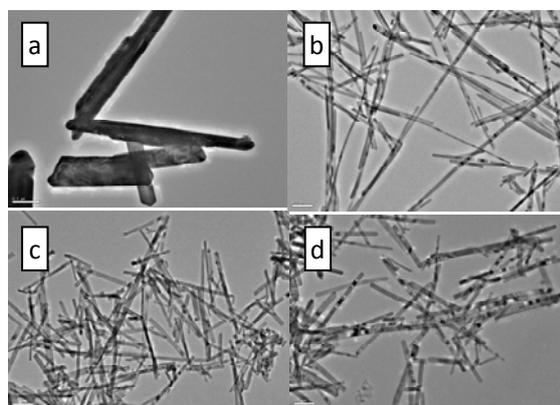


图2 不同溶液 pH 条件下, 200℃水热 24h 后产物的 TEM 图: (a) pH=6; (b) pH=8; (c) pH=10; (d) pH=12

#### 3.1.2 水热温度对产物的影响

用 4M 氢氧化钠调节溶液的 pH=12, 分别做了 120℃, 160℃和 200℃温度下水热 24h 的对比实验, 并对其产物进行 XRD 和 TEM 表征, 如图 3 和图 4 所示。XRD 结果显示, 在 120℃, 160℃和 200℃三个温度条件下, 均生成纯六方相的 La(OH)<sub>3</sub>; 且随着反应温度升高, 衍射峰增强。由产物的 TEM 图片可知, 120℃时得到的产物为纳米颗粒和少量小尺度的棒状物; 160℃时, 生成大量纳米棒和少量板状物; 200℃时, 得到的产物为大小均一、形貌规整的纳米棒。

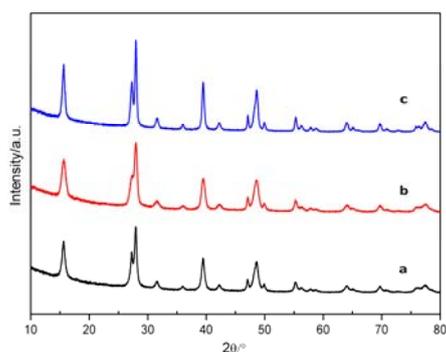


图 3 溶液 pH=12, 在不同水热温度反应 24h 后产物的 PXRD 图: (a) 120°C; (b) 160°C; (c) 200°C

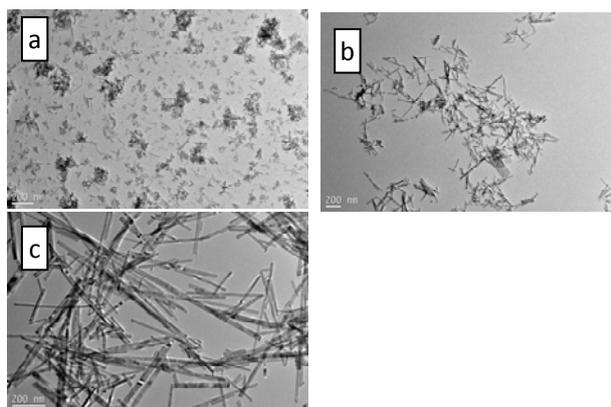


图 4 溶液 pH=12, 在不同水热温度反应 24h 后产物的 TEM 图: (a) 120°C; (b) 160°C; (c) 200°C

### 3.1.2 水热时间对产物的影响

用 4M 氢氧化钠调节溶液的 pH=12, 分别做了 200°C 水热处理 6h、12h、24h 和 48h 的对比实验, 并对其产物进行 XRD 和 TEM 表征, 如图 5 和图 6 所示。XRD 结果显示, 水热反应时间为 6-48h 时, 产物均为纯六方相的  $\text{La}(\text{OH})_3$ ; 且随着反应时间延长, 衍射峰增强, 产物的晶形越来越好。由产物的 TEM 图片可知, 水热反应 6h 时, 产物为纳米颗粒和小尺度的棒状物; 水热反应 12h, 生成大量纳米棒和少量颗粒; 水热反应时间延长至 24h 时, 生成大小均一、形貌有序的纳米棒; 当反应时间进一步延长至 48h 后, 纳米棒直径变化不大, 长度有所增加。

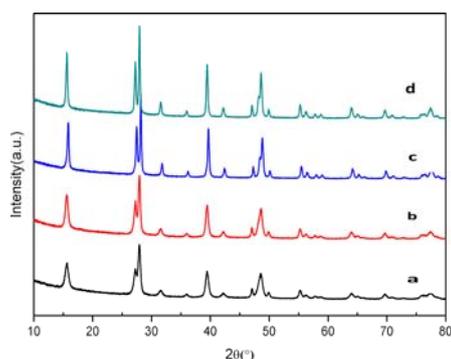


图 5 溶液 pH=12, 200°C 水热不同时间后产物的 PXRD 图: (a) 6h; (b) 12h; (c) 24h; (d) 48h

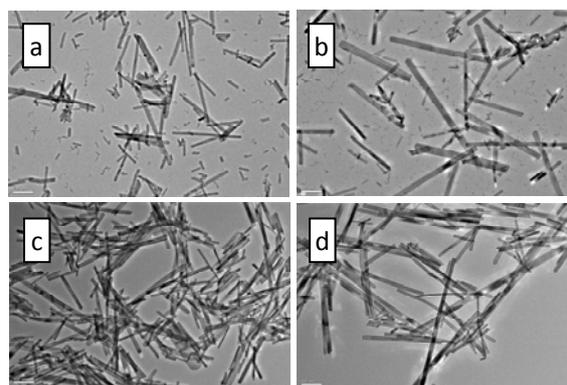


图 6 溶液 pH=12, 200°C 水热不同时间后产物的 TEM 图: (a) 6h; (b) 12h; (c) 24h; (d) 48h

### 3.2 $\text{La}(\text{OH})_3$ 纳米棒的热转换

$\text{La}(\text{OH})_3$  在不同热处理温度下, 得到不同的分解产物。分别对经 400°C、700°C 热处理的 LH-400 和 LH-700 样品进行 XRD 和 TEM 表征, 如图 7 和图 8 所示。XRD 结果表明,  $\text{La}(\text{OH})_3$  (JCPDS No.83-2034) 经 400°C, 700°C 热处理 3h 后分别转化为  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (JCPDS No.

48-1113)和纯六方相的  $\text{La}_2\text{O}_3$ (JCPDS No. 05-0602)。产物的 TEM 照片显示,溶液  $\text{pH}=12$ 、 $200^\circ\text{C}$  水热 24h 制得了尺寸均一、形貌规整的  $\text{La}(\text{OH})_3$  纳米棒,直径约 25-45nm,长约 400-600nm;  $\text{La}(\text{OH})_3$  纳米棒经  $400^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  热处理 3h 后均能较好地维持原有的棒状形貌。另外,在同等热处理条件下,以  $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为镧源 (LH-700-C) 制备的  $\text{La}(\text{OH})_3$  纳米棒比以  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为镧源 (LH-700-N) 制备的  $\text{La}(\text{OH})_3$  纳米棒能更好地维持原有的形貌,后者发生棒的断裂和变形。这可能是由于产物中残留有少量的  $\text{NaCl}$  作为熔融盐,在一定程度上能够防止  $\text{La}(\text{OH})_3$  纳米棒的热烧结和形变<sup>[5]</sup>。

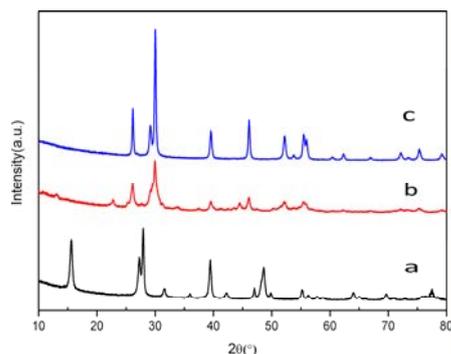


图 7 溶液  $\text{pH}=12$ ,  $200^\circ\text{C}$  水热 24 h 后产物的 PXRD 图: (a)LH; (b)LH-400; (c)LH-700

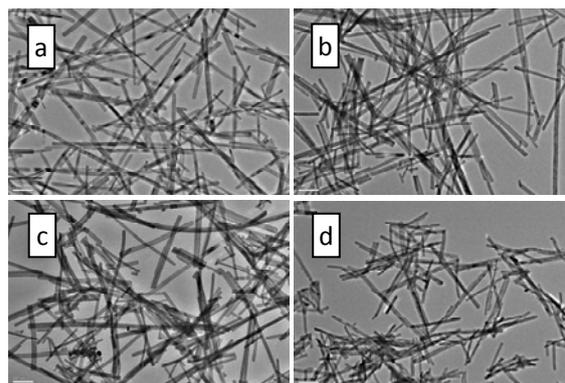


图 8 溶液  $\text{pH}=12$ ,  $200^\circ\text{C}$  水热 24 h 后产物的 TEM 图: (a)LH; (b) LH-400; (c) LH-700-C; (d) LH-700-N

#### 4. 结论

在无模板条件下,通过水热法合成了尺寸均一、形貌规整的  $\text{La}(\text{OH})_3$  纳米棒,直径约 25-45nm,长约 400-600nm。并探讨了不同溶液  $\text{pH}$ 、水热温度和时间对产物物相和形貌的影响。所制得的  $\text{La}(\text{OH})_3$  纳米棒经  $400^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  热处理分别得到  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  纳米棒,形貌得以良好维持。另外,在热转换过程中,适量  $\text{NaCl}$  的存在有利于产物形貌的维持。

#### 参 考 文 献

- [1] 照日格图, 嘎日迪, 李霞等,  $\text{La}_2\text{O}_3$  纳米晶的制备及表征[J]. 稀土, 2007, **28(5)**: 28-31.
- [2] Y. J. Wu, J. Wang, P. Liu, W. Zhang, J. Gu and X. J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132(51)**, 17989-17991.
- [3] Jin, L., Zhang, Y., Dombrowski, J. P., Chen, C. H., Pravatas, A., Xu, L., *J. Appli. catal., B, Environ.*, 2011, **103(1-2)**: 200-205.
- [4] Russbuedt, B. M., & Hoelderich, W. F. (2010). *J. Catal.*, 271(2), 290-304.
- [5] Xun Wang and Yadong Li, *J. Chem. Eur.* 2003, **9**: 5627-5635.
- [6] W. C. Zhu, Q. Zhang, L. Xiang, F. Wei, X. T. Sun, X. L. Piao, S. L. Zhu, *J. Cryst. Growth Des.* 2008, **8**, 2938.

# 墙报

P-01

## Ag-Co<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub> 同时催化去除碳烟及 NO<sub>x</sub> 的研究

邹谷初, 陈铭夏, 上官文峰<sup>\*a</sup><sup>(a</sup> 上海交通大学燃烧与环境技术中心, 上海 200240)关键词: 碳烟, NO<sub>x</sub>, 同时去除, Ag-Co<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>

### 1. 前言

柴油机排放的碳烟与 NO<sub>x</sub> 呈现负相关的关系, 无法通过机内净化的方式解决, 因此需借助于后处理技术; SCR, NSR 等后处理技术均需要引入额外的能量, 增加后处理系统的复杂性, 而碳烟与 NO<sub>x</sub> 同时催化去除的技术因其成本低, 后处理系统简化等优势受到了广泛的关注和深入的探索<sup>[1]</sup>。此技术路线利用尾气中的碳烟与 NO<sub>x</sub> 在催化剂的作用下发生氧化还原反应, 生成对环境无害的 CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub>。不过此技术的难点在于找到一种可以降低碳烟的起燃温度、提升碳烟的反应速率及增加 NO<sub>x</sub> 转化为 N<sub>2</sub> 的转化率的催化剂, 在解决这些问题基础上不断提升改进催化剂的耐久性 & 稳定性。本研究开发了 Ag-Co<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub> 系列催化剂, 对碳烟及 NO<sub>x</sub> 有较好的同时去除效果。

### 2. 催化剂制备方法 & 表征测试

以 Co(Ac)<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> 及 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为前驱体, 利用柠檬酸络合法制备了 Ag-Co<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>(A) 系列催化剂, 并利用 XRD, XPS 等手段进行了表征。将催化剂和碳烟 (Printex U) 研磨后置于石英管反应器中, 200°C He 气氛下预处理 1 小时, 降温至 100°C 后, 通入 2000ppmNO, 5%O<sub>2</sub> (He 作为平衡气) 程序升温测试评价催化剂活性。

### 3. 结果 & 讨论

XRD 结果 (没有给出) 表明, Ag-Co<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub> 系列催化剂的主相分别为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub> 及单质 Ag。不负载 Ag 的 Co<sub>0.933</sub>Ce<sub>0.067</sub> 催化剂及负载 Ag 的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的样品的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 峰均向小角度偏移, 这表明 Ag 离子及 Ce 离子是 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶格的膨胀的原因; 在所有 Ag-Co<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>(A) 系列样品中, CeO<sub>2</sub> 峰均向小角度偏移, 这可能是由于部分 Ag 离子进入了 CeO<sub>2</sub> 的晶格。

催化活性测试表明 Ag-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 体系中加入少量的 Ce 可以提升碳烟的起燃活性 (图 1)。当 Co 与 Ce 比例为 14 (x=0.933) 时同时去除碳烟与 NO<sub>x</sub> 效果最佳。此时, 碳烟起燃温度 T<sub>10</sub> 仅为 226°C、T<sub>50</sub> 为 260°C、T<sub>90</sub> 为 296°C; NO 转化为 N<sub>2</sub> 最大转化率在 268°C 时达到 56%。测试中没有发现 CO 生成, 反应中碳烟氧化为 CO<sub>2</sub> 的选择性高达 100%, 这表明催化剂具有

---

\* 通讯联系人

很强的氧化性。 $\text{Ag-Co}_{0.933}\text{Ce}_{0.067}(\text{A})$  催化剂的具有较好的耐久性；经历了 7 次循环测试后，活性无显著的下降（图 2）。

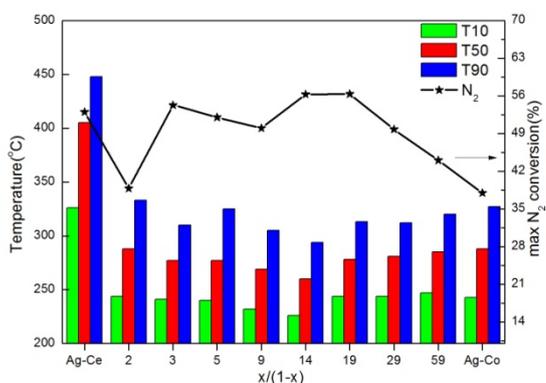


图 1  $\text{Ag-Co}_x\text{Ce}_{1-x}$  中不同 Co:Ce 值对催化活性影响

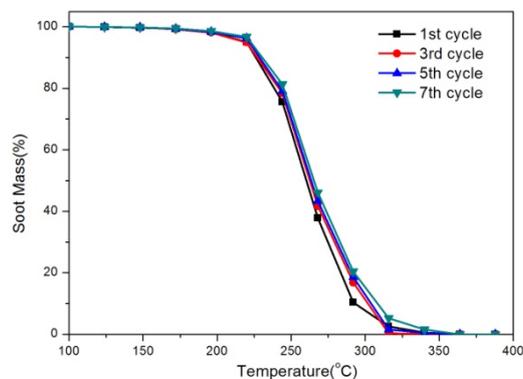


图 2  $\text{Ag-Co}_{0.933}\text{Ce}_{0.067}(\text{A})$  耐久性测试

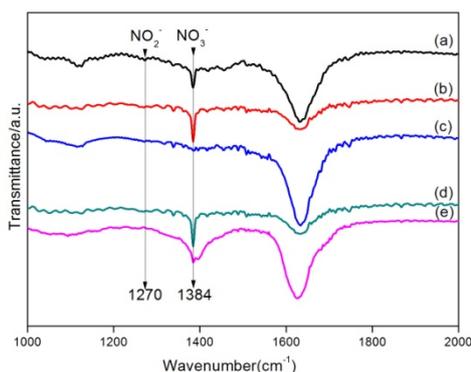


图 3-1 催化剂 FTIR 表征；

(a)新鲜  $\text{Ag-Co}_{0.933}\text{Ce}_{0.067}(\text{A})$ ；(b)样品 a 经过 3 个循环；(c) a 在  $700^\circ\text{C}$  He 气氛下处理 2h；(d) c 在反应气氛下预处理 4h；(e)利用  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  为前驱体制备  $\text{Ag-Co}_{0.933}\text{Ce}_{0.067}(\text{N})$

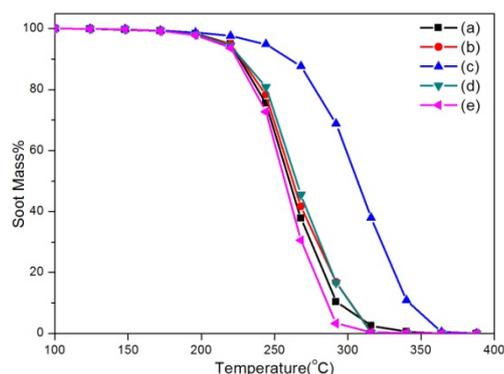


图 3-2 催化剂活性；

图 3-1 所示的 FTIR 表征中，新鲜催化剂表面存在  $\text{NO}_3^-$  物种 ( $1384\text{cm}^{-1}$ )，这是由于前驱体中  $\text{AgNO}_3$  及  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  中引入的；而  $\text{NO}_2^-$  ( $1270\text{cm}^{-1}$ ) 峰并没有被检出，这可能是由于催化剂表面氧化性较强，将催化剂表面的  $\text{NO}_2^-$  物种氧化成了  $\text{NO}_3^-$ 。将催化剂置于石英管中  $700^\circ\text{C}$  He 吹扫后，在 FTIR 图中没有观察到  $\text{NO}_3^-$ ，表明  $\text{NO}_3^-$  无法在高温下稳定存在；催化剂表面的  $\text{NO}_3^-$  物种很可能是催化剂活性保持稳定的重要因素，反应气氛中的 NO 及  $\text{O}_2$  不断在催化剂表面吸附补充  $\text{NO}_3^-$  物种， $\text{NO}_3^-$  物种不断脱附分解生成氧化能力较强的  $\text{NO}_2$  等其他物种促进碳烟起燃； $\text{NO}_3^-$  脱去后催化活性明显下降（图 3-2），碳烟与催化剂的接触使催化剂表面  $\text{NO}_x$  吸附位减少或者抑制碳烟与催化剂表面硝酸盐物种的接触，这些原因均可

能导致活性明显下降；不过催化剂在  $\text{NO}_x$  下预处理 2 小时后，伴随着催化剂表面  $\text{NO}_3^-$  的生成，催化活性也基本恢复到了循环测试时的稳定水平，这进一步证明了碳烟与催化剂表面原有的  $\text{NO}_3^-$  的作用是碳烟起燃活性的关键因素。为了验证硝酸根离子对催化反应的重要性，本研究以  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  为前驱体制备了  $\text{Ag-Co}_{0.933}\text{Ce}_{0.067}(\text{N})$ ，在前驱体中进一步引入  $\text{NO}_3^-$ ，其活性略高于  $\text{Ag-Co}_{0.933}\text{Ce}_{0.067}(\text{A})$ ；以上结果均表明催化剂表面的硝酸盐物种在碳烟  $\text{NO}_x$  同时催化去除反应中起到了重要的作用。

当碳烟紧密接触  $\text{Ag-Co}_{0.933}\text{Ce}_{0.067}(\text{A})$  时，催化剂表面检出超氧离子 ( $\text{O}1s$  结合能  $535\text{eV}^{[2]}$ ) (图 4)，同时，部分  $\text{Ce}^{4+}$  被还原为  $\text{Ce}^{3+}$  ( $903\text{eV}, 885\text{eV}^{[3]}$ )；超氧物种在  $\text{Ag-Co}_x\text{Ce}_{1-x}$  负载的催化剂与碳烟紧接触时检出，而在  $\text{Co}_x\text{Ce}_{1-x}$ 、 $\text{Ag-Co}_3\text{O}_4$  及  $\text{Ag-CeO}_2$  与碳烟紧接触时并未检出，这表明很可能  $\text{Ag}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Co}$  与碳烟存在着很强的相互作用，超氧物种可能为活性物种之一。

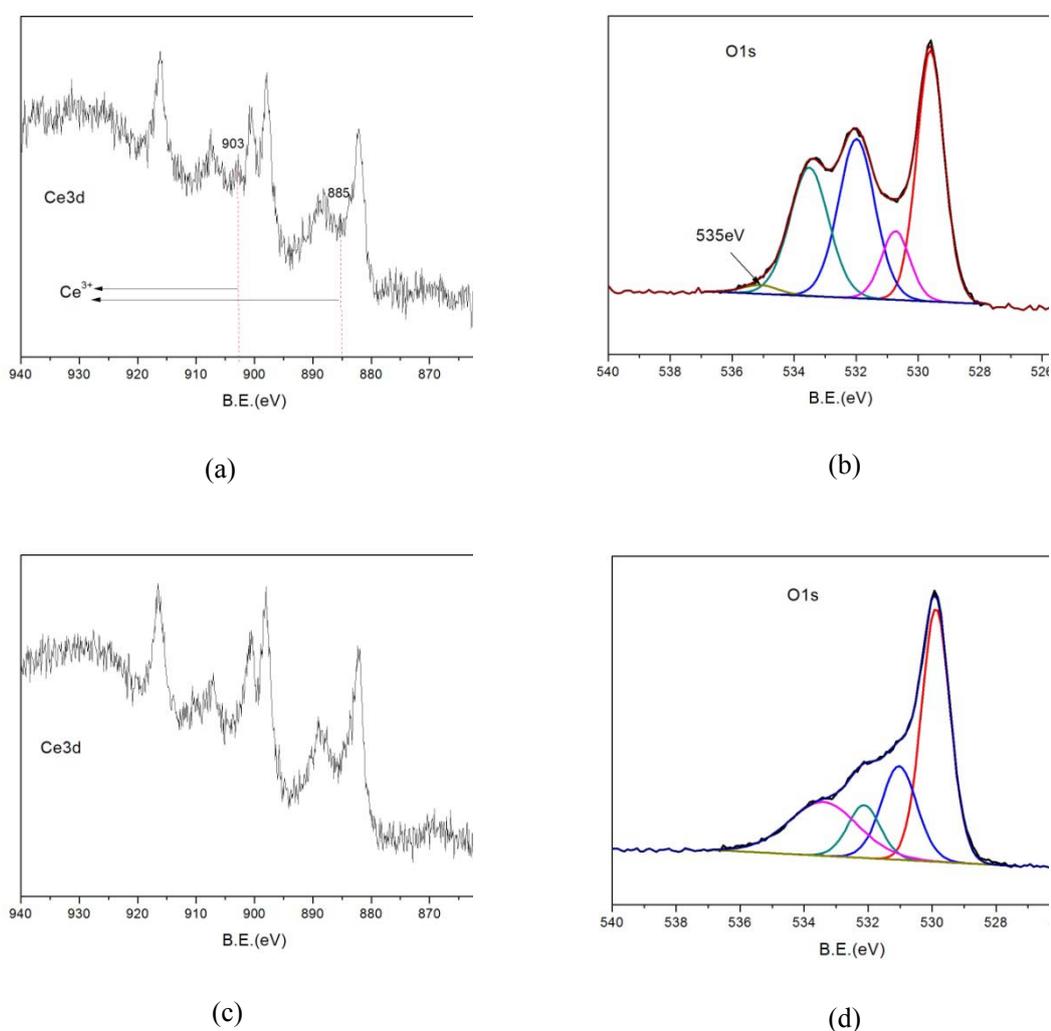


图 4  $\text{Ag-Co}_{0.933}\text{Ce}_{0.067}(\text{A})$  与碳烟紧接触混合后  $\text{Ce}3d$  (a) 及  $\text{O}1s$  (b) 的 XPS 图谱,  $\text{Ag-Co}_{0.933}\text{Ce}_{0.067}(\text{A})$  与碳烟松接触混合后  $\text{Ce}3d$  (c) 及  $\text{O}1s$  (d) 的 XPS 图谱

#### 4. 结论

Ag-Co<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub> 系列催化剂对于碳烟及 NO<sub>x</sub> 具有很好的同时催化去除的效果, 其中 Ag-Co<sub>0.933</sub>Ce<sub>0.067</sub> 活性最佳(T<sub>10</sub>=226°C, T<sub>90</sub>=296°C), NO<sub>x</sub> 转化为 N<sub>2</sub> 的最高转化率也高达 56%。催化剂表面 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>与 O<sub>2</sub><sup>-</sup>均可能是影响催化活性的关键因素。

#### 参 考 文 献

- [1] W.F. Shanguan, Y. Teraoka, S. Kagawa. Appl. Catal, B 1996, 8, 217-227.
- [2] D. Krix, H. Nienhaus, Appl Surf Sci , 2013, 270: 231-237。
- [3] E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau et al., Surf. Interface Anal, 2008, 40: 264-267.

P-02

## 稀土钐对锰基催化剂上 $\text{NO}_x$ 低温 $\text{NH}_3$ -SCR 性能的影响\*

孟冬梅, 袁梦龙, 王丽, 詹望成, 郭耘, 卢冠忠\*\*

(华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237)

**关键词:** 稀土钐,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ -SCR**摘要:**

本文制备了稀土钐掺杂的氧化锰基催化剂, 考察了 Sm 含量、焙烧温度等对 Sm- $\text{MnO}_x$  催化剂上  $\text{NH}_3$  选择性催化还原  $\text{NO}_x$  ( $\text{NH}_3$ -SCR) 性能的影响。采用 X 射线衍射 (XRD), BET, 程序升温脱附 (TPD), 原位红外 (In-situ DRIFT), 扫描电镜 (SEM), 透射电镜 (TEM) 等对催化剂进行了系统的表征。结果表明, 当 Sm/Mn=0.1:1 时, Sm- $\text{MnO}_x$  催化剂的活性最高, 50 °C 时 NO 转化率为 80% (空速 48600 $\text{h}^{-1}$ ), 当反应温度超过 70 °C 时, NO 转化率大于 98%。同时, 所制备的 Sm- $\text{MnO}_x$  催化剂具有较高的稳定性和抗水、抗硫性能。

### 1. 背景

氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 是一种重要的大气污染物, 其主要来自工厂燃煤发电以及机动车尾气排放<sup>[1]</sup>。目前, 氨气选择性催化还原 ( $\text{NH}_3$ -SCR) 是广泛使用的  $\text{NO}_x$  净化技术。燃煤电厂尾气除了  $\text{NO}_x$  外, 还有氧化硫和粉尘, 在  $\text{NH}_3$ -SCR 之前, 常需经过除尘、除硫等, 此时烟气温度一般会低于 250 °C。本文研究钐掺杂对氧化锰基催化剂低温  $\text{NH}_3$ -SCR 性能的影响。

### 2. 实验方法

以过渡金属锰<sup>[2]</sup>作为催化剂的活性组分, 以稀土钐 (Sm) 为助催化剂, 采用共沉淀方法制备了 Sm- $\text{MnO}_x$  催化剂。 $\text{NH}_3$ -SCR 性能评价采用固定床反应器, 反应空速为 48600 $\text{h}^{-1}$ , 反应气中 NO 与  $\text{NO}_2$  的含量采用 42i-HL 化学发光 NO- $\text{NO}_2$ - $\text{NO}_x$  分析仪测定。

### 3. 结果与讨论

不同 Sm- $\text{MnO}_x$  催化剂  $\text{NH}_3$ -SCR 性能的评价结果表明(图 1): 钐的添加有效促进了  $\text{MnO}_x$  的反应活性, 经 450 °C 焙烧后所得 Sm- $\text{MnO}_x$  催化剂 ( $n_{\text{Sm}}: n_{\text{Mn}}=0.1:1$ ) 的活性最高, 50 °C 时 NO 转化率为 80%, 当反应温度高于 70 °C 时 NO 转化率大于 98%。XRD 结果(图 2) 表明所得催化剂主要为  $\text{MnO}_2$ , 同时有  $\text{Mn}_3\text{O}_8$  的形成。Sm 的添加明显降低  $\text{MnO}_x$  的结晶度, 并使催化剂具有较大比表面积。

\*国家 973 计划 (2010CB732300) 和 863 计划 (2012AA111717)

\*\*通讯联系人: Tel: 021 64253703, Email: gzhlu@ecust.edu.cn

从透射电镜照片可看出,  $\text{Sm}_{0.1}\text{-MnO}_x$  催化剂中主要含有纳米颗粒及其鱼鳞状纳米片两种结构, 而  $\text{MnO}_x$  催化剂中仅含鱼鳞状纳米片(未列出)。晶格条纹间距分别为 0.276 和 0.320 nm, 分别对应于  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  (002)和  $\text{MnO}_2$  (110), 说明  $\text{MnO}_x$  中引入 Sm 后, 形成了高分散的  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ 。NO-TPD (图 3-5) 研究表明, 少量 Sm 的引入显著提高了  $\text{MnO}_x$  对 NO 的吸附量, 并且有效调节了催化剂对 NO 的吸附强度。通过原位红外确定了不同温度脱附的氮氧化物物种。

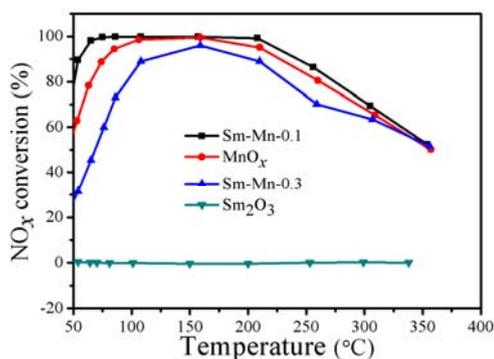


图 1.  $\text{NO}_x$  在不同催化剂上的转化率

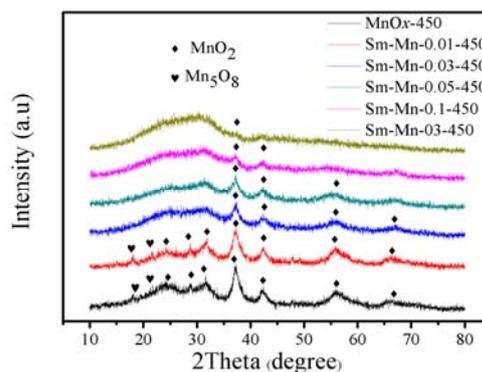


图 2.不同催化剂上的 XRD 谱图

同时研究还发现, Sm 的加入有效提高了催化剂的抗水抗硫性能。当同时通入 2% $\text{H}_2\text{O}$  和 100ppm  $\text{SO}_2$  时 (图 6),  $\text{Sm}_{0.1}\text{-MnO}_x$  催化剂上  $\text{NO}_x$  转化率为 80%左右, 明显优于  $\text{MnO}_x$  催化剂 (59%)。

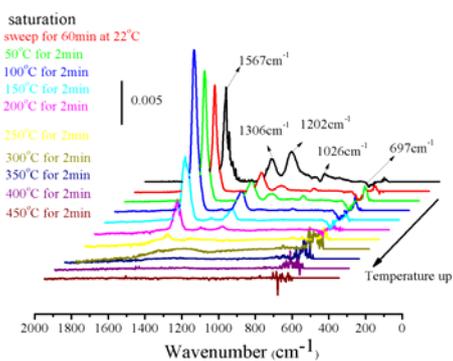


图 3.  $\text{MnO}_x$  上 NO-TPD 红外谱图

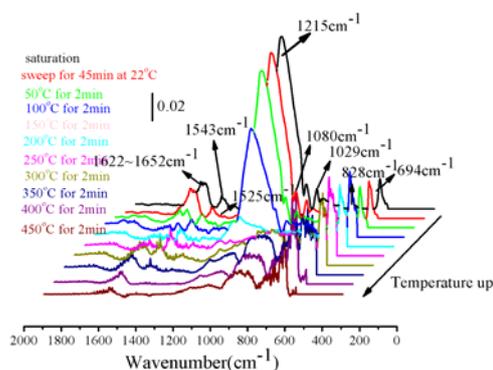


图 4.  $\text{Sm}_{0.1}\text{-MnO}_x$  上 NO-TPD 红外谱图

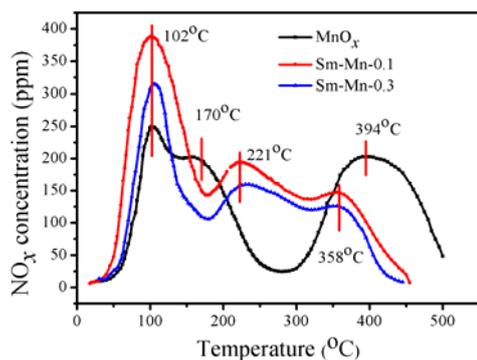


图 5. 不同 Sm 含量催化剂的 NO-TPD 图

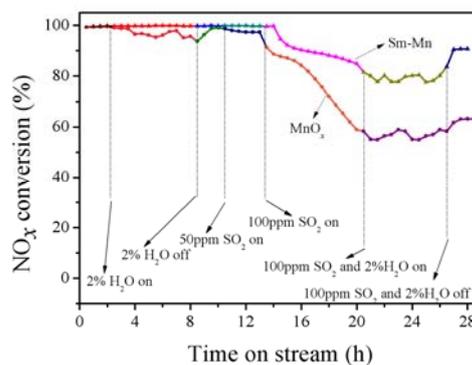


图 6.  $\text{MnO}_x$  和  $\text{Sm}_{0.1}\text{-MnO}_x$  催化剂抗水抗硫性能

测试图

### 参 考 文 献

- [1] Z. H. Chen, Q. Yang, H. Li, X. H. Li et al., J. Catal., 2010, **276**, 56–65
- [2] X. L. Tang, J. M. Hao, W. G. Xu et al., Catal. Commun., 2007, **8**, 329 -334

P-03

## CO 预处理对 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化 CO 还原 NO 反应的影响\*

顾贤睿<sup>a</sup>, 李昊<sup>a</sup>, 刘礼晨<sup>a</sup>, 汤常金<sup>a</sup>, 高飞<sup>a,b</sup>, 董林<sup>a,b\*\*</sup><sup>a</sup> 南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 江苏南京 210093;<sup>b</sup> 南京大学现代分析中心, 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 江苏南京 210093)**关键词:** CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂, CO 预处理, 氧空位, NO 的还原

铜基催化剂在许多催化反应中的应用已被广泛报道, 尤其是 CO 氧化反应, NO 还原反应和水煤气变换反应<sup>[1-3]</sup>。很多方法被用来提高铜基催化剂的催化活性, 例如掺杂活性组分, 改变铜物种的价态以及改变载体与活性组分的相互作用<sup>[4-6]</sup>。在这其中, 还原预处理是一种非常有效的办法。这种方法能够改变催化剂表面的物化性质, 并且影响催化剂的活性。另一方面, CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂在消除机动车尾气上的优异活性备受研究者的关注<sup>[1]</sup>, 通过预处理原来提高其 CO 氧化活性的工作已经有过报道<sup>[7-9]</sup>。然而, 对于预处理还原提高反应活性的原因的解析的工作还比较少。本文将对 CO 预处理影响 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化 CO 还原 NO 的原因进行讨论。

本文中采用了 CO 来对 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂进行还原, 并测试了其预处理前后催化 NO+CO 反应的活性。采用了 XRD, LRS, XPS, H<sub>2</sub>-TPR 和原位红外的方法对催化剂的物化性质以及 NO 和 CO 在催化剂表面的吸附情况进行了表征。

### 1. 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

CeO<sub>2</sub> 的载体通过 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 的热分解法进行制备。取 5g 载体于坩埚中, 通空气的条件下在 500°C 下加热分解 5h, 研磨备用。

CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂采用浸渍法来制备。将合浓度的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与 CeO<sub>2</sub> 载体混合, 室温下搅拌 2h, 之后再 80°C 下搅拌 4h, 之后在 110°C 下搅拌蒸发 12h, 最后在 450°C 下煅烧 4.5h 制备得到样品。

CO 预处理的在一个石英玻璃管中进行。将催化剂置入石英玻璃管中, 在 N<sub>2</sub> 下 500°C 处理 0.5h, 在冷却至室温之后, 向石英玻璃管中通入 CO-He 气体 (10% 体积含量的 CO 气体), 空速为 8.4 mL/min, 并在 150°C 下加热 1h。被处理的催化剂在 N<sub>2</sub> 下冷却至室温, 得到

\* 江苏省科技工业支撑项目-稀土材料在机动车尾气催化剂中的研究与应用(BE2011167)

\*\* 通讯联系人 电话: (025)83592290; 传真: (025)83317761; 电子信箱: donglin@nju.edu.cn

的催化剂被记为  $x\text{CuCe-CO}$ ， $x$  代表  $100\text{m}^2$  面积的  $\text{CeO}_2$  上的  $\text{CuO}$  的 mmol 数。

## 1.2 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD) 测试在 Philips X'Pert Pro 型多晶粉末衍射仪上进行, 采用 Cu 靶 ( $\lambda = 0.15\text{ nm}$ ) 为辐射源, Ni 滤波片。管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA,  $2\theta$  扫描范围为  $10\sim 80^\circ$ 。

拉曼光谱(LRS)的测试在 Jobin-Yvon T64000 型拉曼光谱仪上进行, 光谱仪采用了  $\text{Ar}^+$  激光线, 516nm 的波长, 功率为 300 mW。

X 射线光电子能谱(XPS)测试在 PHI 5000 Versaprobe 仪器上进行。采用了 25W 的  $\text{Al K}\alpha$  射线 (1486.6 eV)。样品在室温下进过超高真空的处理, 所有的键能是根据 284.6 eV 下的 C 1s 峰来测定。实验误差在 0.1eV 范围内。

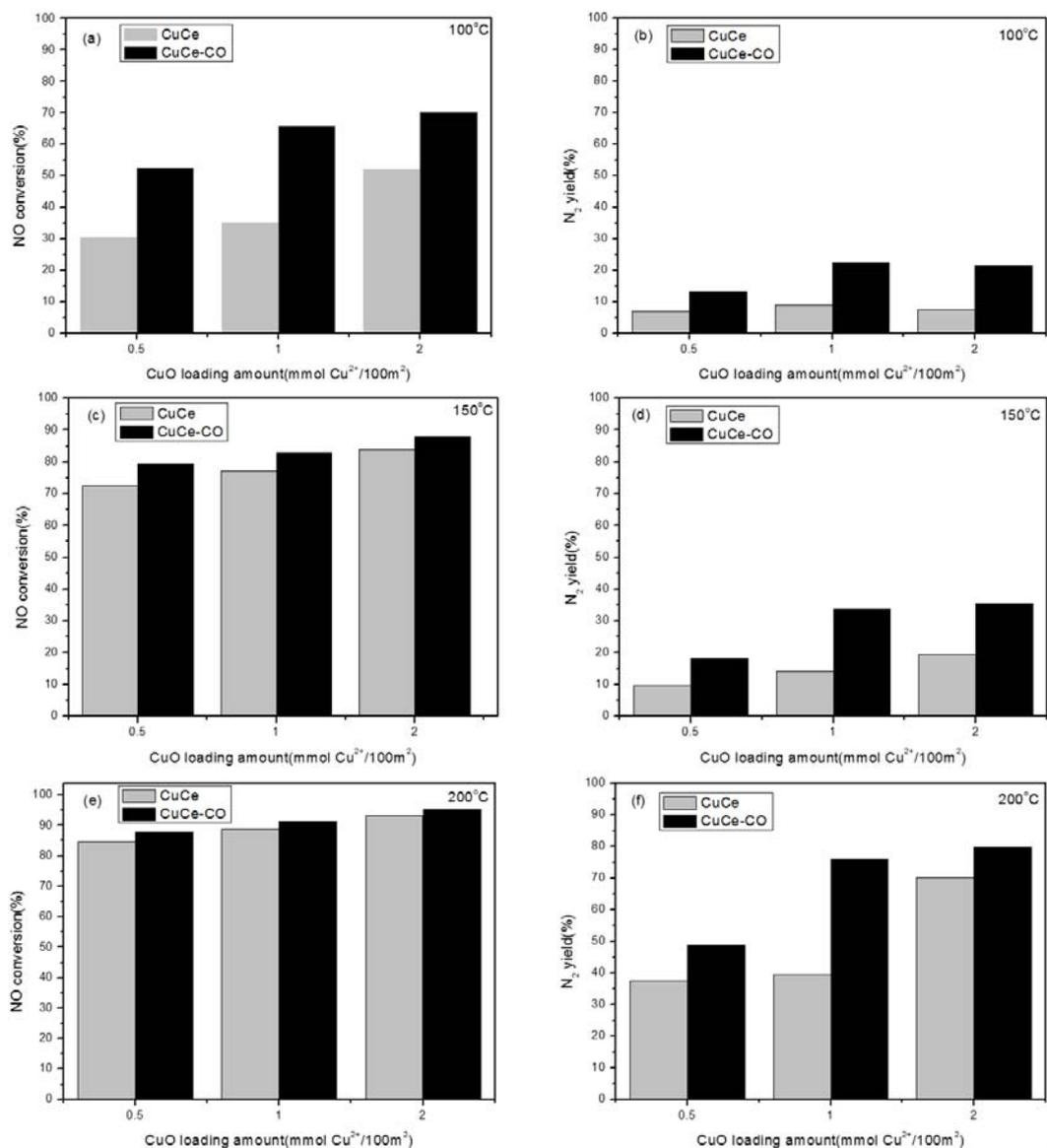
$\text{H}_2$ -TPR 的测试在石英 U 型管中进行, 采用  $\text{H}_2$ -Ar (7.3%体积比的  $\text{H}_2$ ) 混合气的热导检测仪, 每次用 50.0mg 的样品进行测试, 在  $300^\circ\text{C}$  下  $\text{N}_2$  处理 0.5h, 冷却至是问候通入  $\text{H}_2$ -Ar。TPR 的升温速率为  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 。

原位的红外光谱(in-situ DRIFT FTIR)在 Nicolet 5700 FT-IR 仪器上进行, 采集的波长范围为  $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ , 一次谱图的扫描次数为 32 次, 一次上样装填 10 mg 的样品, 并在氮气下  $300^\circ\text{C}$  处理 0.5h。在冷却到室温后, 采用与制备实验相同的办法在原位红外池中进行 CO 预处理, 预处理和未进行预处理的样品都冷却至室温后进行  $\text{CO-N}_2$ (10%体积含量的 CO)和  $\text{NO-He}$ (10%体积含量的 NO)的吸附, 空速为  $5.0\text{ml/min}$ , 吸附 30min。CO 预处理在不同的温度下进行。

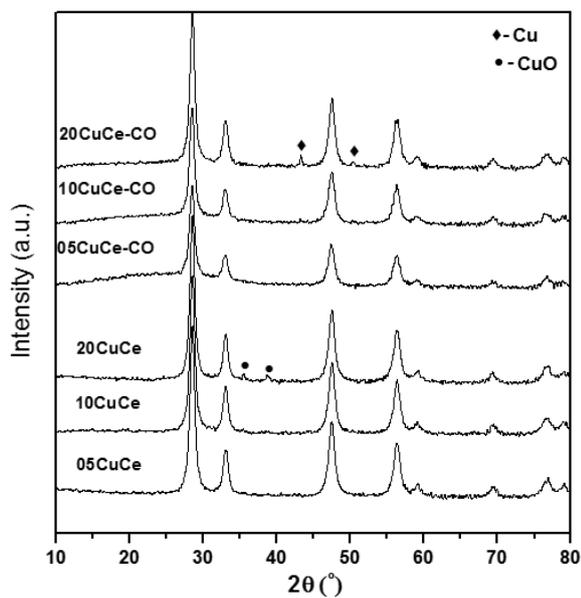
## 1.3 催化剂的活性测试

催化剂的活性和选择性的测试在一个流动的混合气体中进行, 气体的体积比例为 NO 5%, CO 10%, He 85%。采用石英玻璃反应管一次装填 50mg 的催化剂样品。催化剂首先在  $\text{N}_2$  下  $300^\circ\text{C}$  预处理 0.5h, 之后冷却至室温通入混合反应气。反应在不同的温度下取样测试反应的转化率和反应的选择性。

## 2. 结果与讨论



图一、不同 CuO 负载量以及不同温度下 NO+CO 反应的 NO 转化率(a,c,e)和生成 N<sub>2</sub> 的选择性(b,d,f)

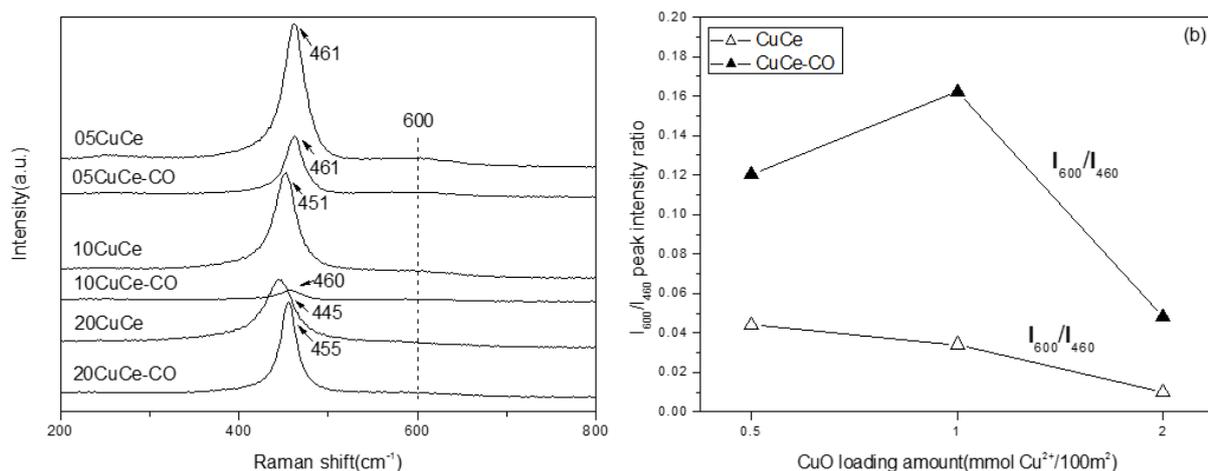


图二、CuCe 和 CuCe-CO 样品的 XRD 结果图

图一显示了反应在不同温度下的 NO 的转化率和生成 N<sub>2</sub> 的选择性。当反应的温度在 100°C 时, CO 的预处理能够大大增加催化剂的催化反应活性。随着温度的升高, 这种 CO 预处理带来的活性提高大大地降低。在 200°C 时, CO 预处理前后的活性基本上趋紧一致。然而, 三种温度下, CO 预处理后的 N<sub>2</sub> 生成的选择性都得到了大大地提高。为了解释 CO 预处理提高活性的原因, 作者对 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂的物化性质进行了研究。

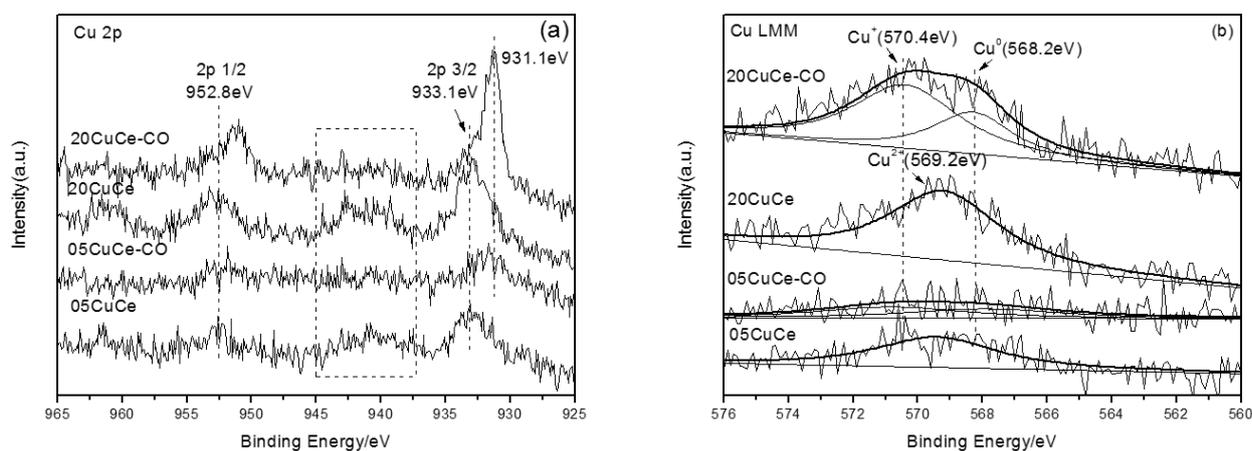
图二显示了 CuCe 样品和 CuCe-CO 样品的 XRD 衍射图, 05CuCe 和 10CuCe 样品中未见 CuO 的晶相衍射峰, 说明在这两种样品中, CuO 都是以高分散的形式存在。而在 20CuCe 样品上可以观察到 CuO 的衍射峰<sup>[6]</sup>。对于 CO 预处理的样品, 05CuCe 和 10CuCe 的样品的衍射峰与 CO 未处理的相类似, 而对于 20CuCe, CuO 的峰消失, 同时出现了金属 Cu 的衍射峰<sup>[6]</sup>, 可见晶相 CuO 转变成了 Cu<sup>0</sup>。

为了更好地探究 CO 预处理下, 催化剂表面 Cu 物种和 Ce 物种的变化, 作者进行了 Raman



图三、CuCe 和 CuCe-CO 样品的 Raman 结果图 (a) 以及 I<sub>600</sub>/I<sub>460</sub> 的峰值强度图(b)

和 XPS 测试表征。图三(a)为拉曼光谱的结果, 445.0-461.8cm<sup>-1</sup> 处为萤石型 CeO<sub>2</sub> 的三重简并 F<sub>2g</sub> 的信号峰<sup>[10]</sup>。对于未处理的样品来说, 还有一个 600 cm<sup>-1</sup> 的信号峰归属于催化剂的晶格缺陷和氧空位, 这个峰在 CO 预处理后出现了蓝移, 这说明了催化剂表面的氧空位的浓度出

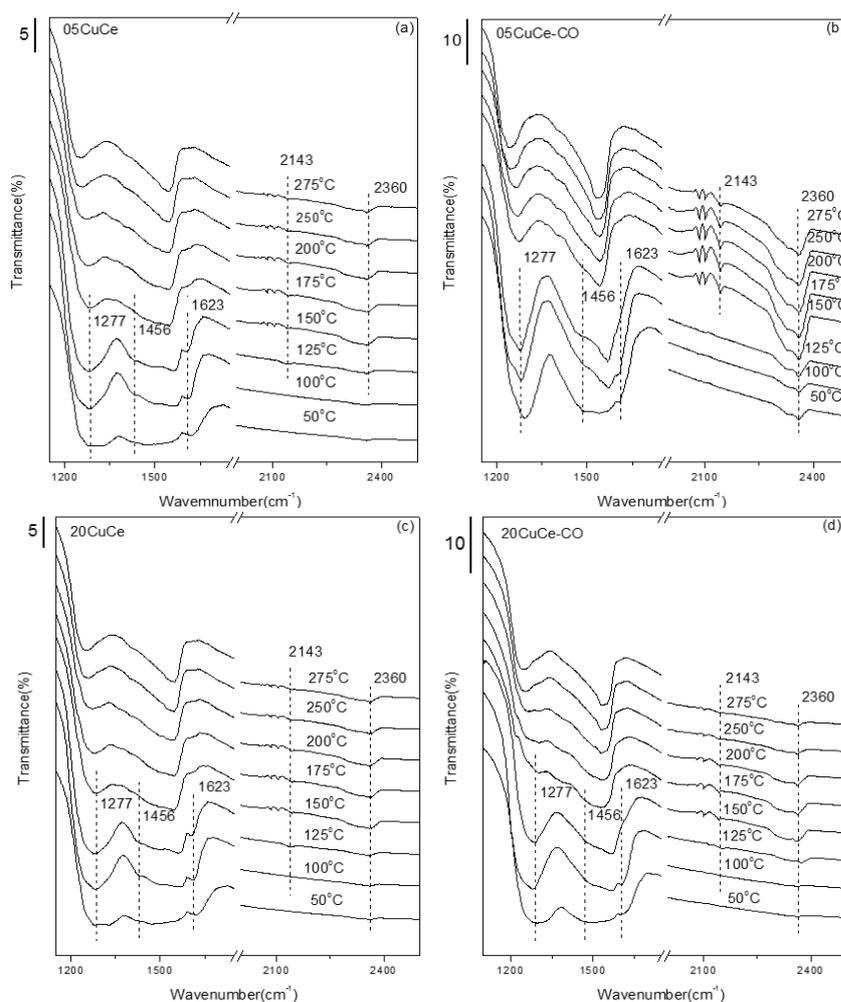


图四、CuCe 和 CuCe-CO 样品的 Cu 2p 的 XPS 结果图 (a) 和 Cu LMM 结果图(b)

现了变化。用  $I_{600}/I_{460}$  可以给出氧空位的相对浓度，该值越高，氧空位的浓度越大<sup>[11]</sup>。从图三(b)的结果可以看出，CO 预处理的样品的氧空位浓度相比于未处理前都大大地提高了。

从图四(a)的 XPS 结果来看，对于所有的未处理的样品都表现出了 Cu 的二价峰信号。对于预处理的样品来说，它们的 933.1eV 的信号峰移到了 931.1eV，这说明出现了低价态的 Cu 物种<sup>[11]</sup>，在 940eV 处二价 Cu 的 Shake-up 峰几乎完全消失也能印证此观点。进一步来说，从图四(b)的 Cu LMM 的结果可以看出，处理前二价 Cu 的 569.2eV 的信号峰变为了 570.4eV 和 568.2eV 的双峰，这两个峰归属为  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^0$ <sup>[12]</sup>，可以说，在处理过后，Cu 物种的价态变低了。同时，作者还通过 Ce 3d 的 XPS 发现 Ce 物种在处理之后，价态也发生了降低，催化剂表面出现了更多的三价 Ce 的物种。

之后，作者又进行了  $\text{H}_2$ -TPR 的表征，对于未处理的样品来说，05CuCe 和 10CuCe 的样品出现了 127°C 和 149°C 两个还原峰，都对应为 CuO 的还原峰，分为归属为  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$  两个过程<sup>[13]</sup>。对于 20CuCe 来说，样品还出现了 172°C 的还原峰，归属为晶相 CuO



图五、NO+CO 的原位红外共吸附结果图(a) 05CuCe (b) 05CuCe-CO (c) 20CuCe (d)

的还原峰<sup>[14]</sup>。而 CeO<sub>2</sub> 表面 O 的还原峰则被 Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>0</sup> 的信号所覆盖。对于经过 CO 处理的样品, Cu<sup>2+</sup>的还原峰几乎消失了, 说明大部分样品中的 Cu<sup>2+</sup>被还原了, 而 Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>0</sup> 的信号峰则移向了低温区, 这可能与表面上出现的 Cu 团簇产生的氢逸散作用有关, 这种作用有利于 Cu<sup>+</sup>和 Ce 的还原。同时, 观察三个样品在 CO 处理后的峰可以发现, 随着 CuO 负载量的增加, 样品的还原温度逐渐地降低, 这是由于氢逸散作用会随着 Cu 团簇尺寸的增加而增加。总的来说, H<sub>2</sub>-TPR 的结果说明了 CO 预处理后, 样品表面出现了较多的低价 Cu, 这与 Raman 以及 XPS 的结果相吻合。

为了更好地解释不同温度下, 预处理对活性和选择性的影响的区别, 作者进行了样品的 NO 与 CO 的共吸附的原位红外表征(图五)。对于所有的样品来说, 都有着 NO 物种的三个吸附峰: 1277 cm<sup>-1</sup> 处的亚硝酸盐的直线吸附, 1456 cm<sup>-1</sup> 处亚硝酸盐的单齿吸以及 1623 cm<sup>-1</sup> 处的亚硝酸盐的桥式吸附峰<sup>[15-17]</sup>。而 CO 的吸附主要出现在 2101 cm<sup>-1</sup> 的 CO-Cu<sup>+</sup>峰以及 2143 cm<sup>-1</sup> 处的 (CO)<sub>2</sub>-Cu<sup>+</sup>峰, 还有 CO<sub>2</sub> 在 2360 cm<sup>-1</sup> 处的吸附峰<sup>[15-17]</sup>。对比 CO 处理前后可以发现, 亚硝酸盐物种在处理过后信号峰大大减弱, 说明氮氧化物变得更易分解。而 CO 物种的吸附峰则在更低的温度下出现, 同时峰强度更加高。结合 Raman 和 XPS 可以得出结论, 处理前后对反应活性的促进主要和 Cu 物种价态的降低以及 O 空位的增加有关, 低价 Cu 的增加有利于 CO 的吸附, O 空位的增加有利于 NO 的解离。在 100°C 时, 两者的作用让催化剂活性增加。而温度升高后, NO 在催化剂表面的吸附变得不稳定, CO 的吸附变成了主导, 表面的 Ce 可以被反应气中的 CO 还原得到 O 空位, 因此温度升高后处理前后的催化剂活性类似。但温度升高后, 由于 Cu<sup>+</sup>物种依然是 CO 处理后的样品多, Cu<sup>+</sup>有利于 N<sub>2</sub>O 与 CO 的反应生成 N<sub>2</sub>, 因此反应的 N<sub>2</sub> 的选择性依然是 CO 处理后的较高。

### 3. 结论

经过表征可以确定, 在 CO 预处理之后, 催化剂表面的低价铜以及氧空位的含量得到了提高, 使得 CO 在催化剂表面的吸附以及 NO 的解离变得容易, 这些原因可能导致了反应和选择性的增加。

### 参 考 文 献

- [1] J Kašpar, P Fornasiero, N Hickey, *Catalysis Today*. 2003, **77**: 419-449.
- [2] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, et al., *Catalysis Today*. 2004, **93-95**: 191-198.

- [3] F. Boccuzzi, E. Guglielminotti, G. Martra, et al., *Journal of Catalysis*. 1994, **146**: 449-459.
- [4] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, et al., *Applied Catalysis A: General*. 2008, **348**: 42-53.
- [5] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, et al., *Applied Catalysis A: General*, 2005, **288**: 116-125.
- [6] X. Wang, Jose' A. Rodriguez, Jonathan C. Hanson, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**: 428-434.
- [7] M. Fern'andez-Garc', E. G'omez Rebollo, A. Guerrero Ruiz, et al. *Journal of Catalysis*, 1997, **172**: 146-159.
- [8] C. Tang, C. Kuo, M. Ku, et al., *Applied Catalysis A: General*. 2006, **309**: 37-43.
- [9] H. Wan, D. Li, Y. Dai, et al., *Applied Catalysis A: General*. 2009, **360**: 26-32.
- [10] P. Zhu, J. Li, S. Zuo, et al., *Applied Surface Science*. 2008, **255**: 2903-2909.
- [11] R. Kydd, W. Y. Teoh, K. Wong, et al., *Advanced Functional Materials*. 2009, **19**: 369-377.
- [12] Y. Tanaka, R. Kikuchi, T. Takeguchi, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005, **57**: 211-222.
- [13] P. Zimmer, A. Tschope, R. Birringer. *Journal of Catalysis*. 2002, **205**: 339-345.
- [14] J. Chen, J. Zhu, Y. Zhan, et al., *Applied Catalysis A: General*. 2009, **363**: 208-215.
- [15] R. Zhang, Wey Yang Teoh, Rose Amal, et al., *Journal of Catalysis*. 2010, **272**: 210-219.
- [16] L. Liu, Q. Yu, J. Zhu, et al., *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010, **349**: 246-255.
- [17] Q. Yu, L. Liu, L. Dong, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, **96**: 350-360.

P-04

# 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担载氧化铈催化剂的制备及催化柴油炭烟 燃烧性能研究\*

靳保芳, 韦岳长, 赵震\*\*, 于学华, 彭扬, 刘坚, 段爱军, 姜桂元  
(中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

关键词: 三维有序大孔 氧化铝 氧化铈 炭烟燃烧

## 1 前言

相对于汽油发动机, 柴油发动机具有热效率高、CO<sub>2</sub> 排放低、寿命长、续航里程远和经济性好等优点, 可以大大的缓解能源短缺和降低 CO<sub>2</sub> 的排放量, 因而, 机动车柴油化是当前发展的趋势<sup>[1]</sup>。但柴油机在使用过程中会排放大量的炭烟颗粒物, 其中 70%的粒径小于 0.3 $\mu$ m, 是城市大气 PM<sub>2.5</sub> 的主要来源, 对人类健康危害极大, 因此控制炭烟颗粒的排放已成为环境催化研究的重点<sup>[2]</sup>。三维有序大孔(3DOM)材料具有均匀有序的大孔结构, 孔径在 50 nm 以上, 可以有效的改善炭烟与催化剂的有效接触<sup>[3]</sup>。Ce 基金属氧化物作为稀土元素, 被广泛应用于汽车尾气净化催化剂中<sup>[4]</sup>。本文以胶体晶体模板法制备的 3DOM 氧化铝为载体, 利用气膜辅助还原/沉淀法将氧化铈担载在 3DOM 氧化铝上, 并对 3DOM CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化炭烟燃烧进行评价, 取得了较好的效果。

## 2 实验部分

### 2.1 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球的制备

将一定量的甲基丙烯酸甲酯(MMA)和去离子水加到 1000 ml 四口烧瓶中, 通 Ar 气抽真空, 加热到反应温度。将预热到反应温度的引发剂过硫酸钾(KPS)水溶液加入烧瓶中, Ar 气保护下搅拌 2 h, 冷却抽滤得到反应产物。

### 2.2 3DOM 氧化铝载体的制备

将制备的 PMMA 微球, 在 3000 r/min 条件下离心 10 h, 弃去上层清液,

\* 国家自然科学基金 (NO. 21177160, 21173270), 国家科技部 863 计划 (2009AA06Z313), 中国石油大学(北京) 科研启动基金 (YJRC-2013-13) 资助项目。

\*\* 通讯联系人 (Tel: 010-89731586, Email :zhenzhao@cup.edu.cn)

室温下得到干燥后的规整有序的胶体晶体模板。以硝酸铝和一定量的柠檬酸的乙醇溶液为前驱体，浸渍模板，待充分浸渍后，真空抽滤除去残余液体物质，将抽滤后的模板置于 50℃ 真空干燥箱中烘干，利用管式炉升温至 600℃ 焙烧 4 h 去除模板剂得到目的产物。

### 2.3 3DOM 氧化铝负载氧化铈催化剂的制备

利用实验室自制的气模辅助还原装置<sup>[5]</sup>，将硝酸铈与 3DOM 氧化铝按比例配制成一定浓度的水溶液，在蠕动泵的作用下进入膜反应器，同时启动氢气输入装置，控制氢气流量 100mL/min，按照预定的化学计量比配置一定浓度的氨水溶液，利用平流泵使氨水溶液透过另外两根陶瓷膜管上 40 nm 的微孔扩散到膜管外，与溶液混合，使得纳米氧化铈颗粒从溶液中沉淀出来并负载在 3DOM 氧化铝载体上，过滤分离催化剂。然后将其干燥焙烧，得到 3DOM 氧化铝负载的氧化铈催化剂。

## 3 结果与讨论

由图 1 可知利用胶体晶体模板法成功地制备了三维有序大孔氧化铝载体，通过气模辅助还原法将氧化铈负载在氧化铝上，并没有破坏大孔结构。每个大孔都与周围大孔有序排列并通过 12 个小窗口相互连通，构成内部交联的三维孔道网络，具有良好的开放性。孔孔相连大大扩展了 3DOM 氧化物的孔体积，有效降低了分子的传质阻力。

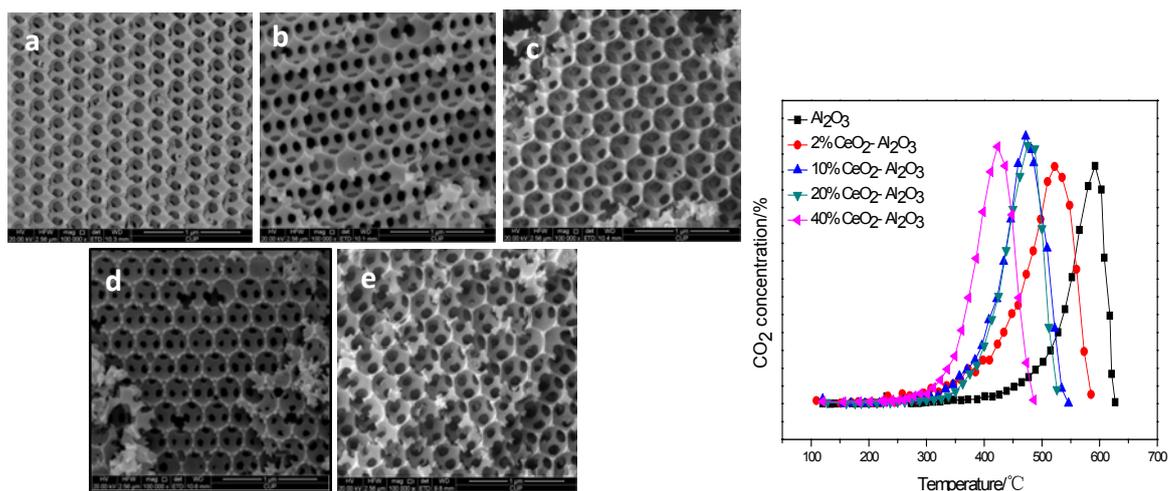


图 1 a:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  b:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载 2% $\text{CeO}_2$  c:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载 10% $\text{CeO}_2$

图 2 为炭烟颗粒物在 3DOM  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  上催化

图 2 为炭烟颗粒物在 3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上负载不同量氧化铈上催化燃烧时生成

的 CO<sub>2</sub> 浓度曲线图。由图所示，相比纯氧化铝载体，通过气膜辅助还原法负载纳米氧化铈颗粒以后，活性均有所提高，并且随着氧化铈负载量的增加，CO<sub>2</sub> 浓度峰值对应的温度逐渐降低，说明氧化铈负载不同量时，会与 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体产生不同的相互作用，因铈基材料具有良好的储放氧性能，这可能造成催化剂表面的活性氧物种的数量和种类不同，从而造成了催化剂效率的不同。本论文制备的 3DOM CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂，对炭烟催化燃烧反应具有较好的效果，并且原料易得，成本较低，对工业应用具有重要的现实意义。

### 参 考 文 献

- [1] Oi-Uchisawa J, Obuchi A, Zhao Z et al. *Appl. Catal. B.*, 1998, **18**: 183-187.
- [2] 裘著革, 晁福寰, 孙咏梅等., 中国公共卫生, 2004, **20(4)**: 419-42
- [3] N D Yordanov, S Lubenova, S Sokolova., *Atmos. Environ.*, 2001, **35(5)**: 827-831
- [4] J. Liu, Z. Zhao, C Xu, et al., . *Catal. Commun.*, 2007, **8**: 220-224.
- [5] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**: 2326-2329.

P-05

K-MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂催化氧化碳烟颗粒物的研究\*

商周, 吴迪, 孙敏, 王丽, 詹望成, 卢冠忠, 郭耘\*\*

(华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237)

**关键词:** 碳烟颗粒物, 催化消除, 氧化铈, 氧化锰, 钾

**摘要:** 本文通过柠檬酸法制备了系列 Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 及 K<sub>z</sub>-Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 催化剂, 考察了其在 O<sub>2</sub> 气氛下对于催化燃烧柴油机尾气碳烟颗粒物的催化活性, 并探索了 K 对于促进 Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体的催化活性的原因。研究表明, K<sub>0.5</sub>-Ce<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 具有最低的燃烧峰温 (紧密接触下 T<sub>m</sub> = 325 °C; 松散接触下 T<sub>m</sub> = 410 °C)。XRD 和 FT-IR 证明了掺杂量较小时 (z < 0.5) K 以高分散的碳酸盐形式存在于铈锰固溶体表面。由 H<sub>2</sub>-TPR 和 O<sub>2</sub>-TPD 结果可知, 体系中掺入 K 显著提高了催化剂低温氧化还原能力和活性物种浓度, 从而改善了铈锰固溶体对于催化燃烧碳烟颗粒物的活性。

**背景:**

随着机动车排放法规的日趋严格, 柴油机尾气催化净化技术尤其是碳烟颗粒物的净化引起了越来越多的关注。CeO<sub>2</sub> 由于具有优良的储放氧性能而在汽车尾气三效催化体系中得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>。已有大量的研究证明, CeO<sub>2</sub> 基材料同样适用于柴油机尾气中碳烟颗粒物的催化氧化反应<sup>[2,3]</sup>。MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂已被证明在 O<sub>2</sub> 或 NO/O<sub>2</sub> 气氛下均有显著的活性<sup>[4]</sup>。K 是一种优良的催化助剂, 可显著地提高体系在催化剂与碳颗粒松散接触下的催化活性<sup>[5]</sup>。本文研究了 K 掺杂对于 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 固溶体催化碳烟颗粒燃烧性能的影响。

**1. 实验方法**

采用柠檬酸法制备了系列 K-MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂, 并在 8 % O<sub>2</sub>/Ar 气氛下分别考察了松散和紧密接触条件下碳烟颗粒的催化燃烧性能。

**2. 结果讨论**

图 1 为 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 固溶体的紧密接触活性评价结果, 可以看出形成 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 固溶体后催化剂活性得到改善, Ce<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub> 具有最佳的活性。相比 CeO<sub>2</sub> (T<sub>m</sub> 为 400 °C) 和 MnO<sub>x</sub> (T<sub>m</sub> 为 420 °C), Ce<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub> 的最大燃烧速率温度 T<sub>m</sub> 降低了约 15 °C。

图 2 和图 3 为 K<sub>z</sub>-Ce<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub> 的活性评价结果。体系掺入 K 后, 紧密接触活性得到了显著地提高。随着 K 的掺入量的增加, 燃烧峰温逐渐降低, 当 z = 0.5 时, 催化剂活性达到最佳值 (T<sub>m</sub> 为 325 °C), 进一步提高 K 的掺入量活性略有降低。

在松散接触下, K 的引入可大幅度提高体系的催化活性。随着 K 含量的增加, 燃烧峰温逐渐降低, 当 z = 0.5 时活性达到最佳值, T<sub>m</sub> 为 410 °C, 进一步增加 K 的含量活性没有明显的变化。

\*国家 863 计划(2012AA111717)和自然科学基金 (21171055)

\*\*通讯联系人: Tel: 021 64253703, Email: yunguo@ecust.edu.cn

图 4 为  $K_z\text{-Ce}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$  的 XRD 谱图。可以看出在  $K_z\text{-Ce}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$  中并未检测到 K 物种的存在，说明 K 物种以高分散状态存在于催化剂表面。FTIR 表征证实，K 主要以碳酸盐的形式存在（结果未列出）。图 5 为  $K_z\text{-Ce}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$  的  $\text{H}_2\text{-TPR}$  谱图。 $\text{Ce-Mn}$  固溶体中掺入 K 后出现新的低温还原峰（峰温约  $250^\circ\text{C}$ ），随着 K 含量的增加该还原峰逐渐增强，当  $z = 0.5$  时达到最大值（与活性评价结果一致）。

由  $K_z\text{-Ce}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$  的  $\text{O}_2\text{-TPD}$  谱图可以看出，掺入 K 显著地增加了体系的可移动氧物种量， $K_{0.5}\text{-Ce}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$  具有最多含量的可移动氧物种。

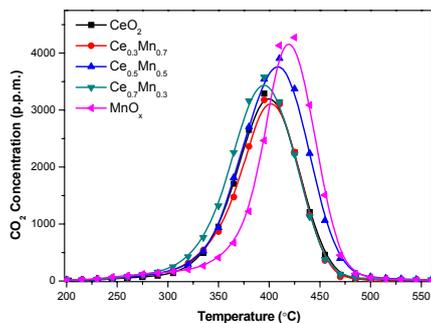


图 1.  $\text{Ce}_x\text{Mn}_y$  的紧密接触催化活性

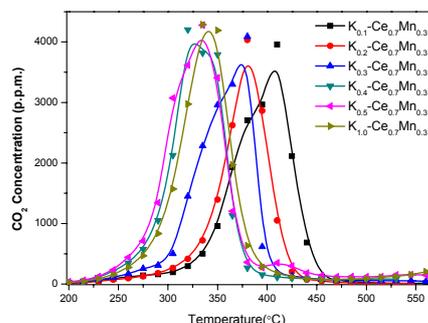


图 2.  $K_z\text{-Ce}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$  的紧密接触催化活性

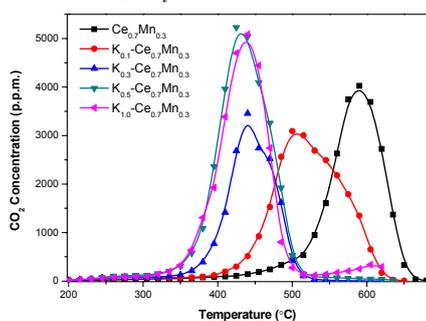


图 3.  $K_z\text{-Ce}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$  的松散接触催化活性

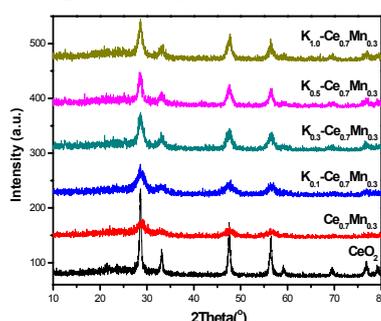


图 4.  $K_z\text{-Ce}_x\text{Mn}_y$  的 XRD 谱图

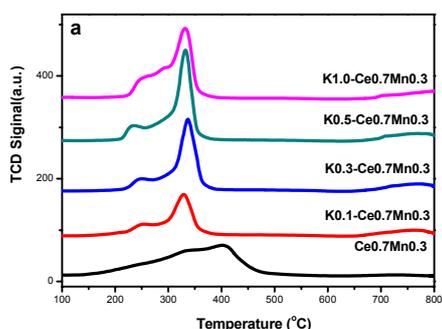


图 5.  $K_z\text{-Ce}_x\text{Mn}_y$  的  $\text{H}_2\text{-TPR}$  谱图

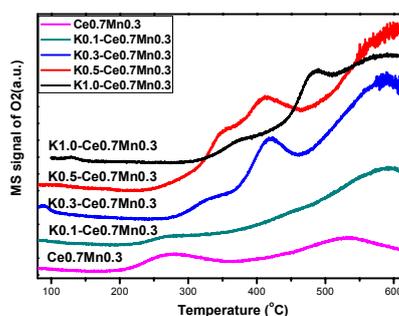


图 6.  $K_z\text{-Ce}_x\text{Mn}_y$  的  $\text{O}_2\text{-TPD}$  谱图

## 结论

对于制备的系列  $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  及  $K_z\text{-Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  催化剂，在 8%  $\text{O}_2$  气氛下， $K_{0.5}\text{-Ce}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  具有最佳的催化活性，紧密接触条件下  $T_1$  为  $262^\circ\text{C}$ ， $T_m$  为  $325^\circ\text{C}$ ；在松散条件下  $T_1$  为  $338^\circ\text{C}$ ， $T_m$  为  $410^\circ\text{C}$ 。少量的 K ( $z < 0.5$ ) 主要以碳酸盐的形式高度分散在催化剂表面，当 K 过量时 ( $z > 0.5$ ) 会在催化剂表面富集而影响催化剂活性。催化剂的低温氧化还原能力及活性氧物种含量对于促进碳颗粒物燃烧起到了重要作用。K 对于促进铈锰固溶体催化燃烧碳烟颗粒物的作用主要表现在增强了体系的低温氧化还原能力，同时提高了催化剂表面的活性氧物种浓度。

参 考 文 献

- [1] Martyn V. Twigg, *Applied Catal. B*, 2007, **70**, 2-15.
- [2] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, 2005, **230**, 237-248
- [3] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Catal.*, 2008, **259**, 123-132
- [4] Q. Liang, X.D. Wu, D. Weng, H.B. Xu, *Catal. Today*, 2008, **139**, 113-118
- [5] M. Sun, L. Wang, B.N. Feng, Z.Z. Zhang, G.Z. Lu, Y. Guo, *Catal. Today*, **175**, 100-105

P-06

# CuO/Ce<sub>0.67</sub>Ti<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> 催化剂的制备及其催化消除 NO 性能研究\*

姚小江<sup>a,b</sup>, 熊燕<sup>a,b</sup>, 董娴<sup>c</sup>, 汤常金<sup>a,b</sup>, 高飞<sup>b</sup>, 邓昱<sup>b</sup>, 陈卓<sup>c</sup>, 董林<sup>a,b\*\*</sup><sup>a</sup> 南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093;<sup>b</sup> 南京大学现代分析中心, 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京 210093;<sup>c</sup> 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001)**关键词:** 稀土催化, 铈钛固溶体, 还原性能, NO 消除

通过氨水反滴加共沉淀法制备了 Ce<sub>0.67</sub>Ti<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> 固溶体, 并采用传统湿浸渍法来负载 CuO 得到不同 CuO 含量的 CuO/Ce<sub>0.67</sub>Ti<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> 催化剂。运用 X 射线衍射 (XRD)、程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 等手段对上述样品进行表征, 并通过 NO+CO 模型反应对其催化性能进行评价。研究表明, CuO/Ce<sub>0.67</sub>Ti<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> 催化剂的催化性能与分散态 CuO 的量以及催化剂的还原性能密切相关, 铜铈之间的表面协同氧空位 (SSOV) 在反应中起着十分重要的作用。

## 1. 研究背景及目的

上世纪 80 年代以来, CeO<sub>2</sub> 被广泛用于机动车尾气净化催化剂的制备中, 成为控制 NO<sub>x</sub> 排放的最重要稀土金属氧化物。CeO<sub>2</sub> 优异的储释氧特点以及 Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> 氧化还原循环有利于催化性能的提升, 然而其在经过 750 °C 以上温度焙烧之后会出现严重的烧结现象, 这将导致催化剂的活性明显下降[1]。为了增强 CeO<sub>2</sub> 的抗烧结性能, 研究者们将一些外来金属离子掺入 CeO<sub>2</sub> 的晶格形成复合氧化物或固溶体[2]。其中, Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体研究最为广泛, 并已成功用于三效催化剂的制备。相比之下, 其它铈基复合氧化物或固溶体的研究进展相对缓慢。由于 Ti 能在+3 价和+4 价之间变换, 将其引入到 CeO<sub>2</sub> 的晶格形成铈钛固溶体势必会改善其氧化还原性能、储释氧能力以及抗烧结性能, 从而提高其催化性能。在本研究中, 我们采用氨水反滴加共沉淀法制备 Ce<sub>0.67</sub>Ti<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> 固溶体, 并以其为载体来负载活性组分 CuO, 进而考察 CuO 负载量对其催化消除 NO 性能的影响。

\* 国家自然科学基金(Nos. 20973091; 21273110), 江苏省普通高校研究生科研创新计划(No. CXZZ12\_0038) 资助项目

\*\* 通讯联系人: 董林. Tel: (025)83592290; Fax: (025)83317761; E-mail: donglin@nju.edu.cn

## 2. 实验部分

以硝酸铈铵和四氯化钛为前驱盐,采用氨水反滴加共沉淀法,经过洗涤、干燥、焙烧制备  $\text{Ce}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$  固溶体,简记为:CT。进而以硝酸铜为前驱盐,通过传统湿浸渍法制备一系列不同 CuO 含量的  $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$  催化剂,简记为:  $xx\text{CuO}/\text{CT}$ , 其中  $xx$  代表 CuO 的含量,如  $12\text{CuO}/\text{CT}$  表示  $1.2\text{ mmol CuO/g CT}$  载体的铜铈钛催化剂。

## 3. 结果与讨论

图 1 为催化剂及载体的 XRD 结果。对于 CT 载体,我们之前的研究表明  $\text{Ti}^{4+}$  很好地掺入了  $\text{CeO}_2$  的晶格形成了均一的固溶体[3]。对于  $xx\text{CuO}/\text{CT}$  催化剂,当 CuO 含量不超过  $1.2\text{ mmol CuO/g CT}$  载体时,观测不到晶相 CuO 的衍射峰,表明 CuO 主要以高分散态形式存在于 CT 载体表面;当 CuO 含量达到  $1.6\text{ mmol CuO/g CT}$  载体时,在  $35.5$  和  $38.8^\circ$  处出现晶相 CuO 的衍射峰,表明部分 CuO 以晶相态形式存在。

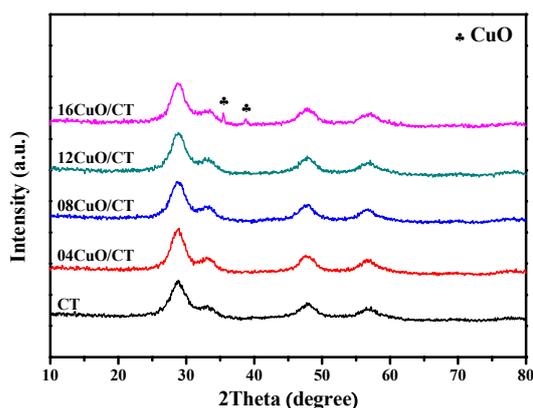


图 1 催化剂及载体的 XRD 结果。

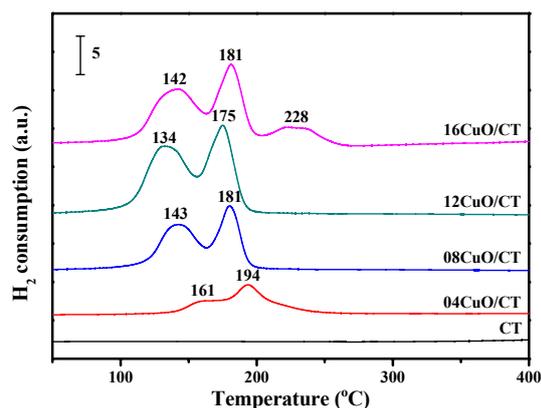


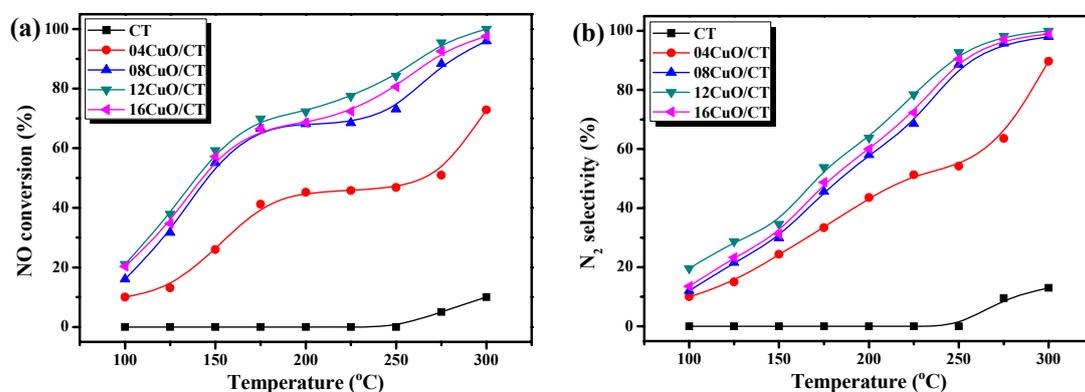
图 2 催化剂及载体的  $\text{H}_2$ -TPR 结果。

催化剂及载体的  $\text{H}_2$ -TPR 结果如图 2 所示。从图中我们可以看出 CT 载体在  $400^\circ\text{C}$  之前几乎不会被  $\text{H}_2$  还原;对于  $xx\text{CuO}/\text{CT}$  催化剂,在出现晶相 CuO 之前,随着 CuO 含量的增加,还原峰面积逐渐增大,还原峰温也逐渐向低温方向移动,并且都呈现出两个关于高分散态 CuO 的还原峰;当 CuO 含量继续增加至出现晶相 CuO 时,还原峰面积会继续增加,然而还原峰温向高温方向移动,并且在  $228^\circ\text{C}$  处出现一个晶相 CuO 的还原峰,这主要是由于晶相 CuO 晶粒较大,不易被  $\text{H}_2$  还原。

表 1 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 定量分析结果。

Catalysts	The actual H <sub>2</sub> consumption	The theoretical H <sub>2</sub> consumption	A/B
	( $\mu\text{mol/g}$ , A)	( $\mu\text{mol/g}$ , B)	
04CuO/CT	763	400	1.91
08CuO/CT	1548	800	1.94
12CuO/CT	2429	1200	2.02
16CuO/CT	2493	1600	1.56

表 1 给出了催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 定量分析结果。从表中我们可以看出对于不同 CuO 含量的铜铈钛催化剂, 其实际耗氢量都远大与理论耗氢量 (按 Cu<sup>2+</sup>还原到 Cu<sup>0</sup> 计算), 表明 CuO 与 CT 载体之间存在强相互作用, CuO 的还原促进了 CT 载体的还原。很容易理解实际耗氢量 (A) 和理论耗氢量 (B) 的比值 (A/B) 与促进 CT 载体还原的程度成正相关关系, 即: A/B 越大, 表明促进 CT 载体还原的程度越大, 也就是说 CuO 与 CT 载体之间的相互作用越强。综上所述, 我们可以发现在这一系列铜铈钛催化剂中, 12CuO/CT 催化剂具有最优的还原性能, 且其活性组分 CuO 与载体 CT 之间的相互作用也最强。

图 3 催化剂及载体的催化性能结果: (a) NO 转化率; (b) N<sub>2</sub> 选择性。

催化性能结果 (图 3) 表明, 当未出现晶相 CuO 时, 随着 CuO 含量的增加, 催化性能逐步提升, 这主要是由于活性组分的量在增加所致; 然而, 当 CuO 含量增加到 1.6 mmol CuO/g CT 载体出现晶相 CuO 时, 催化性能有所下降, 这表明晶相 CuO 的出现不利于催化性能的提升。此外, 我们还可以发现 12CuO/CT 表现出最佳的催化性能, 这主要与其具有最多的分散态 CuO 以及最优的还原性能密切相关, 在反应过程中易于产生更多的低价态铜物种 (Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup>) 以及更多的氧空位, 进而提升催化性能, 这与我们之前的研究结果一致[4,5]。

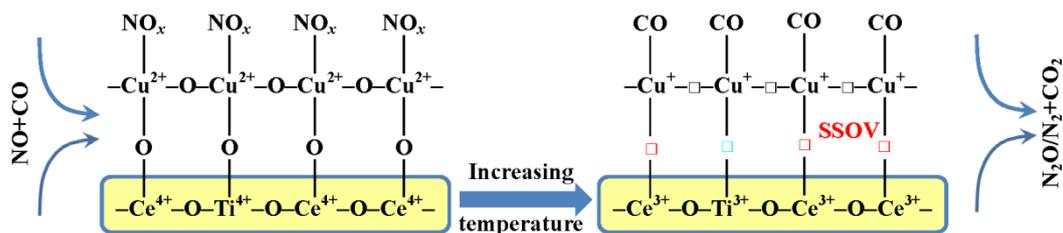


图 4 NO+CO 反应在  $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$  催化剂表面可能的反应模型 (□代表铜铈间表面协同氧空位)。

在此基础上,我们提出了 NO+CO 反应在  $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$  催化剂表面可能的反应模型,如图 4 所示。在室温下通入 NO 和 CO 反应气, NO 分子由于具有未成对的孤电子会优先吸附在催化剂表面,从而抑制 CO 的吸附。随着温度的升高,催化剂表面逐渐被 CO 还原产生更多的  $\text{Cu}^+$ 和各种氧空位。然而  $\text{Cu}^+$ 有利于吸附 CO,氧空位能促进 NO 的解离,它们之间的协同作用有利于催化性能的提升。根据我们之前的研究结果可知,由于铜铈之间存在强相互作用,加之  $\text{Cu}^+$ 对 CO 的吸附,铜铈之间的表面协同氧空位(SSOV)在 NO+CO 反应中起着十分重要的作用[6,7]。

#### 参 考 文 献

- [1] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca et al., *J. Catal.*, 1998, **178**: 299
- [2] H. Vidal, J. Kaspar, M. Pijolat et al., *Appl. Catal. B*, 2000, **27**: 49
- [3] X.J. Yao, C.J. Tang, L. Dong et al., *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 688
- [4] C.Z. Sun, J. Zhu, L. Dong et al., *Appl. Catal. B*, 2011, **103**: 206
- [5] X.J. Yao, Q. Yu, L. Dong et al., *Appl. Catal. B*, 2013, **130-131**: 293
- [6] L. Qi, Q. Yu, L. Dong et al., *Appl. Catal. B*, 2012, **119-120**: 308
- [7] D. Li, Q. Yu, L. Dong et al., *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**: 5668

P-07

# 稀土金属 La、Ce 修饰的介孔铬铝氧化物催化剂的异丁烷脱氢反应

赵华华<sup>a,b</sup>, 宋焕玲<sup>a</sup>, 丑凌军<sup>a\*\*</sup><sup>a</sup>中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000;<sup>b</sup>中国科学院大学, 北京 100049)**关键词:** 稀土金属, 介孔铬铝氧化物, 异丁烷脱氢

将金属有机骨架材料(MIL-101)作为分子容器及铬盐前驱体,以异丙醇铝( $\text{Al}(i\text{-C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3)$ )为铝盐前驱体一步法制备了介孔铬铝氧化物催化剂,初步考察了该催化剂对异丁烷脱氢反应性能的影响。将稀土金属La和Ce通过一步法引入到该催化剂中,发现稀土金属La和Ce的引入大大提高了异丁烷催化脱氢反应的活性。

## 1.前言

铬铝氧化物催化剂上异丁烷催化脱氢是工业上制备异丁烯来源的一个重要途径之一。异丁烯是合成石油添加剂甲基叔丁基醚(MTBE)和乙基叔丁基醚(ETBE)的重要原料之一。由于热力学限制,脱氢反应一般在相对较高的温度和较低压力下进行,然而高温往往导致热裂解和积碳现象等副反应的发生,从而导致低异丁烷转化率、低异丁烯选择性和严重的催化剂失活现象。因此开发具有高活性、高选择性、高热稳定性及抑制积碳的高效催化剂是目前研究异丁烷催化脱氢的关键。文献报道加入稀土元素会增加活性中心位点,从而提高催化剂的活性。另外还可以提高催化剂的抗积碳能力,从而提高催化剂的稳定性。我们初步探索了稀土金属La和Ce在以金属有机骨架材料做分子容器制备的催化剂体系中对异丁烷催化脱氢性能的影响,从而研制出高异丁烷转化率和高选择性的脱氢催化剂。

## 2.实验部分

本文以 MIL-101 为分子容器。将一定量的  $\text{KNO}_3$  和  $\text{Al}(i\text{-C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3)$ 于超声条件下溶解在一定量的无水乙醇 (100.0 mL)中,然后加入 MIL-101 (0.56 g, 150°C真空处理 12 h),继续超

\*\* 通讯联系人: 丑凌军 (Tel: 0931-4968066, e-mail: ljchou@licp.cas.cn)

声 1.5 h 后, 恒温 50℃ 搅拌至溶液基本挥发完毕, 于 120℃ 干燥过夜得绿色粉末。将产物于空气气氛下以 1℃·min<sup>-1</sup> 升温到 800℃ 下焙烧 4 h, 得 K<sub>2</sub>O 负载量为 1.5wt.% 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量为 10wt.% 的催化剂 K<sub>2</sub>O-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。为考察稀土金属 La 和 Ce 对催化剂结构和性能的影响, 溶解过程中分别加入 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.12g), 制得 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量均为 2.5wt.% 的催化剂 K<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 K<sub>2</sub>O-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

异丁烷脱氢活性评价在常压连续流动固定床微型石英管反应器上进行。催化剂装填量为 0.60 g (60-80 目)。催化剂底部装有石英砂 3.00 g (20-40 目)。催化剂在 N<sub>2</sub> 气氛下加热至预定温度后, 开始通入异丁烷气体, 5 min 后在线分析产物。反应产物通过气相色谱仪(北分 3420, 北京北分瑞利分析仪器公司)双柱双检测器在线分析。烃类产物由  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30 m×0.53 mm×10.0 $\mu$ m) 氢炔柱分离, FID 检测。CO 由 TDX 填充柱分离, TCD 检测。

### 3. 结果与讨论

各催化剂的比表面积和孔结构信息如表1和图1所示。催化剂的等温吸附曲线上均出现吸脱附滞后环, 表明了催化剂的孔径在介孔范围内。催化剂的平均孔径在6.6-7.8 nm之间, 表明了催化剂具有介孔孔径。用MIL-101作为硬模板制备的K<sub>2</sub>O-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂具有较大的比表面积144.4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和高孔体积0.60 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>。引入稀土金属La后, 催化剂的比表面积和孔体积大大降低, 分别为77.3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和0.34 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>。而引入稀土金属Ce后, 催化剂的比表面积和孔体积略有降低, 分别为142.2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和0.52 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>。由此可见, 引入稀土金属会导致催化剂的比表面积和孔体积的降低, 引入La得到的催化剂比表面积和孔体积降低得更明显。

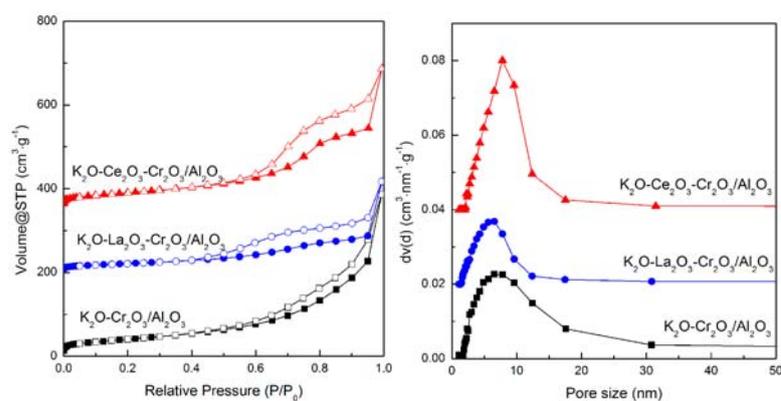


图1 催化剂的N<sub>2</sub>吸脱附曲线和孔径分布

表1 催化剂的比表面积和孔结构信息

Sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
$\text{K}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	144.4	0.60	6.6
$\text{K}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	77.3	0.34	6.6
$\text{K}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	142.2	0.52	7.8

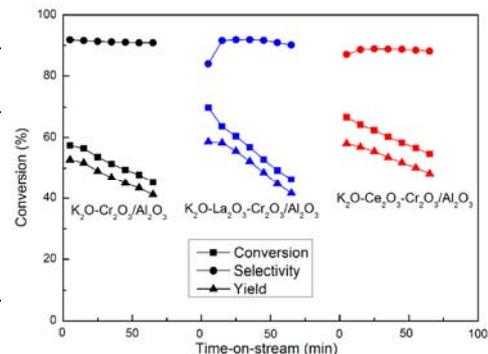


图2 催化剂的异丁烷脱氢应结果

催化剂的异丁烷脱氢反应结果如图2所示。催化剂 $\text{K}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的异丁烷初始转化率和异丁烯初始选择性分别为57.4%和91.8%，稍低于我们之前用KOH制备的催化剂体系(转化率60.1%和选择性93.2%)。引入稀土金属La后，催化剂的异丁烷初始转化率大大升高，为69.9%，异丁烯初始选择性基本保持在91.6%。引入稀土金属Ce后，催化剂的异丁烷初始转化率也大大升高，为66.7%，异丁烯选择性略有降低，为88.6%。对比发现，引入稀土金属均可大大提高催化剂的异丁烷转化率，这可能是稀土金属有利于提高催化剂的活性中心位点，从而导致高活性，但是对异丁烯选择性的提高影响不大。相比之下，引入La更有利于催化剂活性的提高。

#### 4. 结论

将金属有机骨架材料(MIL-101)作为分子容器及铬盐前驱体，以异丙醇铝( $\text{Al}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_3$ )为铝盐前驱体一步法制备了介孔铬铝氧化物催化剂，初步考察了稀土金属对该催化剂体系的异丁烷脱氢反应性能的影响。结果发现稀土金属La和Ce的引入虽然降低了催化剂的比表面积和孔体积，但是大大提高了异丁烷催化脱氢反应的活性。

#### 参 考 文 献

- [1] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre et al., *Science*, 2005, **309**: 2040-2042.
- [2] H.H. Zhao, H.L. Song, L.L. Xu et al., *Applied Catalysis A: General*, 2013, **456**: 188-196

P-08

Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的还原性能\*

李海涛, 宋美婷, 赵永祥\*\*

(山西大学化学化工学院, 精细化学品教育部工程研究中心, 山西太原 030006)

**关键词:** Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 还原; 1,4-丁二醇; 活性组分聚集;

1,4-丁二醇(BDO)作为一种重要的基本有机原料,被广泛应用于生产四氢呋喃(THF)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚氨酯(PU)等高附加值化工产品<sup>[1-5]</sup>。

Reppe法生产1,4-丁二醇工艺是目前使用最多,经济效益最显著的技术路线。该路线中由乙炔、甲醛合成的1,4-丁炔二醇加氢制1,4-丁二醇,通常采用负载型镍作为催化剂<sup>[6,7]</sup>,载体主要为氧化铝<sup>[8,9]</sup>。由于氧化铝载体的水热不稳定性,催化剂在长时间的以水为溶剂的1,4-丁炔二醇加氢体系中发生水合相变,导致催化剂不可逆失活。提高氧化铝载体的抗水合性能,成为延长催化剂使用寿命的必然要求。本课题组开发出高水热稳定性的1,4-丁炔二醇加氢Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。该催化剂中SiO<sub>2</sub>的引入提高了催化剂的抗水合性能,延长了催化剂使用寿命。然而,由于Ni与载体表面相互作用的改变,致使催化剂活性组分分散度稍有下降,初始活性降低。大量文献<sup>[10]</sup>报道了助剂引入改善镍基催化剂性能的相关研究,获得了Ni-La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO、La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>、Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,研究表明,镧的掺杂能使催化剂的活性组分分散度提高。同时,使活性组分与载体间相互作用有所增加,还原行为发生变化。

本工作在Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中引入La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>助剂,对制备的Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂进行不同温度下的氢气还原,考察还原条件对催化剂活性组分存在状态、催化反应性能的影响。为获得具有高活性的催化剂提供理论依据。

## 1. 实验部分

### 1.1 催化剂制备

以工业 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,正硅酸乙酯的乙醇溶液为浸渍液,采用等体积浸渍法制备3%Si含量的SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体,该载体经120℃干燥、450℃焙烧。以相同的制备方法,先后分别以硝酸镧的水溶液及硝酸镍水溶液为浸渍液,经同样的干燥、焙烧条件制备

\* 国家自然科学基金(21073114)资助项目

\*\* 通讯联系人: 赵永祥, 1965年生,男,教授,博士生导师,主要从事多相催化研究。E-mail: yxzhao@sxu.edu.cn

Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 编号 NL。将 NL 样品分别在纯氢气氛下经 350 °C、400 °C、450 °C、500 °C、550 °C 还原, 编号 NL-350、NL-400、NL-450、NL-500、NL-550。

## 1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价采用高压釜(大连第四仪表厂, FYX 型)。反应原料含约 65% H<sub>2</sub>O, 30% 1,4-丁二醇及其他加氢不饱和羰基化合物, 羰基值 7.21 mg(KOH)·g<sup>-1</sup>。催化剂用量 1.0 g, 反应原料 40 mL, 反应压力 4 MPa, 反应温度 150 °C, 反应时间 3 h。催化剂活性以加氢后样品羰基值为评价标准, 羰基值低, 则催化剂活性高。羰基值按照 GB 6324.5-86 标准测定<sup>[11]</sup>。

## 1.3 催化剂表征

XRD 表征采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪。TG 分析采用 NETZSCH STA449C 型热分析仪。H<sub>2</sub> 程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 分析在自制装置上进行, 采用 TCD 检测器检测耗氢量。

## 2. 结果与讨论

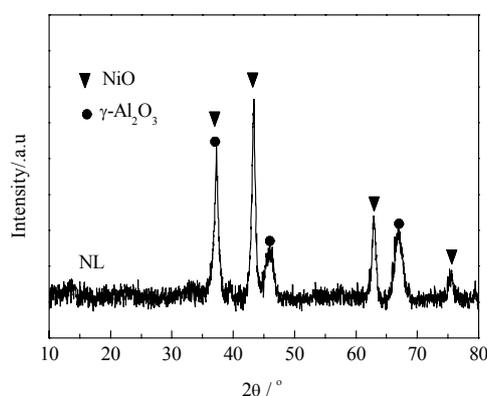


图 1 焙烧后催化剂的 XRD 谱  
Fig 1 XRD patterns of catalysts after calcination

图 1 为焙烧催化剂的 XRD 谱, 在  $2\theta$  为 37.0°、46.0°、66.5° 处出现  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(311)、(400) 和 (440) 晶面的特征峰; 在  $2\theta$  为 37.2°、43.3°、75.4° 处为 NiO(101)、(012) 和 (113) 晶面的特征衍射峰。未观察到其他衍射峰, 表明 Si 或 La 物种以无定形或高分散状态存在于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面<sup>[12]</sup>。

图 2 为焙烧后催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图。NL 催化剂的还原耗氢峰较为宽化, 表明 Ni 物种的存在形态较为复杂。在较低温度区出现 384 °C 的主耗氢峰及 411 °C 的肩峰, 归属为与载体具有弱相互作用 Ni 物种的还原; 在 561 °C 较高温度下的还原耗氢峰归属为与载体具有强相

相互作用，高分散 Ni 物种的还原<sup>[13]</sup>。

图 3 为经不同温度还原 NL 的 XRD 谱。经 350 °C 与 400 °C 还原的样品，出现了 Ni 的特征衍射峰，同时观察到 NiO 的特征衍射峰，表明还原并不完全。由 H<sub>2</sub>-TPR 图也可以看出，在低于 400 °C 条件下，NiO 仅有少量被还原。还原温度为 450 °C 时，NiO 的特征衍射峰消失，说明 NiO 基本被还原为零价 Ni。进一步提高还原温度，Ni 的衍射峰未发生明显变化，表明催化剂中 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入不仅提高了活性组分的初始分散度，而且有效提高了还原过程中 Ni 物种的稳定性，避免了高温还原造成的催化剂活性组分烧结。

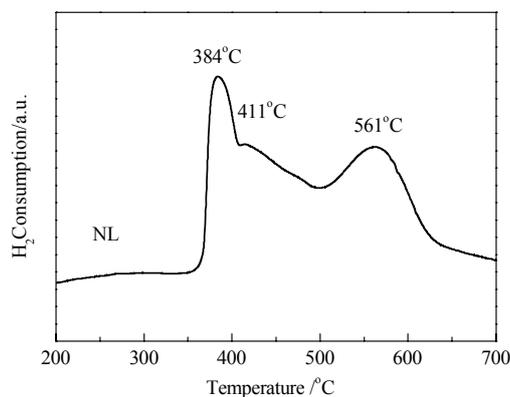


图 2 焙烧后催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 图  
Fig 2 H<sub>2</sub>-TPR profiles of catalysts after calcinations

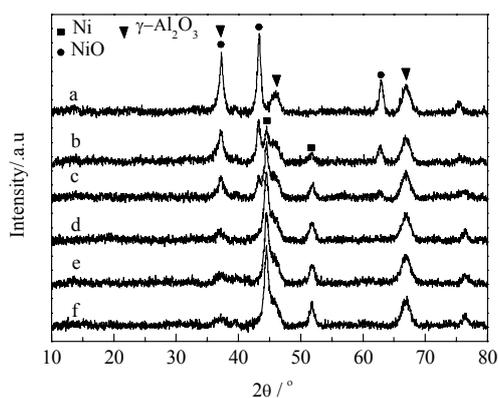


图 3 NL 催化剂不同还原温度的 XRD 谱  
Fig 3 XRD patterns of catalysts after different reduction temperature  
(a)NL; (b)NL-350; (c)NL-400; (d)NL-450; (e)NL-500; (f)NL-550

表 1 不同还原温度催化剂的评价结果

Table 1 Hydrogenation activity of catalysts after reduction by different temperatures

Reduction temperature(°C)	Carbonyl number/mg(KOH)g <sup>-1</sup>
350	3.63
400	1.14
450	0.48
500	0.43
550	0.51

Reaction conditions: 1.0 g catalyst, 40 mL raw materials, 400 r/min,  $P = 4$  MPa,  $T=150$  °C, reaction time = 3 h, feed carbonyl number =  $7.21\text{mg(KOH)}\cdot\text{g}^{-1}$

表 1 为不同温度还原催化剂的评价结果。随着还原温度的升高，加氢产物羰基值先下降后趋于稳定，表明催化剂活性先增加后不变。结合 XRD 表征结果，低于 400 °C 时催化剂表现出的低活性，归因于 NiO 低的还原度，而高于 450 °C 后催化剂活性的持续稳定则是由于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入避免了高温还原造成的催化剂活性组分烧结。

### 3. 结论

对不同温度还原后 Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的表征及活性评价结果显示：在较低的还原温度下仅有少量的 NiO 被还原，催化剂表现出低的加氢活性。随着还原温度的升高，活性组分 Ni 含量增加，催化剂活性提高。450 °C~550 °C 区间，由于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入抑制了活性组分 Ni 高温还原引起的烧结，催化剂加氢活性得以保持。

### 参 考 文 献

- [1] HAAS T, JAEGER B, WEBER R, *et al.* New Diol Processes: 1,3-Propanediol and 1,4-Butanediol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, **280**(1): 83-88.
- [2] Nan Ya in BDO Force Majeure[J]. *Chemical Market Reporter*, 2006, **269**(23): 17.
- [3] 安福, 周树理, 惠泉. 1,4-丁二醇发展概况及市场前景[J]. *当代石油石化*, 2010, **5**: 19-22.
- [4] Butanediol. *Urethanes Technology*, 2008, **25**(2): 20.
- [5] 李瑞香, 范春芳, 白淑梅. 1,4-丁二醇的生产及应用[J]. *山西化工*, 2009, **29**(6): 50-52.
- [6] 赵永祥, 李海涛, 杨学英, 等. 丁炔二醇两步法加氢制丁二醇二段加氢催化剂的制备方法[P]. CN, 101306368A. 2008.
- [7] 冯利民. 1,4-丁二醇的生产及应用[J]. *湖南化工*, 1992, **1**: 8-11.
- [8] 梁旭, 李海涛, 张因, 等. 载体孔结构对丁炔二醇二段加氢 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂加氢性能的

- 影响[J]. 分子催化, 2009, **23**(3): 209-214.
- [9] 赵永祥, 梁旭, 杨学英, 等. 一种氧化铝载体及其制备方法[P]. CN101322949A. 2008.
- [10] 刘少文, 涂文艳, 包传平.  $\text{La}_2\text{O}_3$  助剂对 Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /堇青石结构化催化剂催化加氢合成间苯二胺性能的影响[J]. 化工进展, 2012, **31**(1): 122-126.
- [11] 有机化工产品中羰基化合物含量的测定-容量法.GB[S]. 6324.5-86.
- [12] 谢有畅, 钱民协, 唐有祺. 添加剂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 对甲烷化催化剂中镍的分散度和热稳定性的影响[J]. 中国科学B辑, 1983, **9**: 788-795.
- [13] 吴大新, 朱卉, 郭慎独. 稀土氧化物对镍的分散作用及镍催化剂的甲烷化活性[J]. 催化学报, 1987, **8**(2): 138-144.

P-09

## Ce-Zr-Al 稀土储氧材料在 TWC 中的老化研究\*

郭子峰\*\*，王林江，张燕，肖彦，袁慎忠

(中海油天津化工研究设计院，天津 300131)

**摘要:** 采用涂覆法分别制备了含 Ce-Zr-Al 稀土储氧材料和 Ce-Zr 稀土储氧材料的 TWC (三效催化剂) 新鲜及老化样品, 并利用实验室性能评价装置对其活性进行了对比研究。研究表明, 比起传统的含 Ce-Zr 稀土储氧材料的 TWC 来说, 含 Ce-Zr-Al 稀土储氧材料的新鲜 TWC 样品并未在起燃温度和最终转化率上表现出太大的差别, 但老化后的样品却表现出了一定的优势, 尤其是在老化中期对 NO<sub>x</sub> 的转化, 这对于提高 TWC 的耐温性能有重要的意义。

**关键词:** 铈锆铝, 稀土, 尾气净化, 老化, TWC

自上个世纪 80 年代初开始, CeO<sub>2</sub> 基稀土储氧材料在汽车尾气净化三效催化剂(TWC) 中得到了广泛应用。它的应用是因为能够在富氧的条件下储存氧, 贫氧的条件下释放氧, 可以帮助三效催化剂 (TWC) 应对空燃比的波动, 起着氧缓冲器的作用, 从而保证催化剂在理论空燃比下发挥最大的作用。然而, CeO<sub>2</sub> 及 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 储氧材料在高温下结构和织构的热稳定性较差, 导致储/放氧能力下降。已有研究表明<sup>[1,2]</sup>, 在 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物中掺杂适量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能有效提高其高温热稳定性能; 同时 Kagpar 等<sup>[3]</sup>提出, 利用高储氧性能的 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 稀土材料和高比表面积的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相互改性, 可以使复合材料兼有储氧材料和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的共同优点。因此, 本文在 TWC 制备中采用 Ce-Zr-Al 复合稀土储氧材料, 并和 Ce-Zr 稀土储氧材料制备的样品作对比研究, 这对于其应用和提高 TWC 的耐温性能具有重要的意义。

### 1. 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

Ce-Zr-Al 稀土储氧材料源自于实验室制备<sup>[4]</sup>, 作为对比的 Ce-Zr 稀土储氧材料为 TWC 所使用的工业产品。

TWC 采用浆液涂覆法制备。在 TWC 制备过程中分别使用了 Ce-Zr 和 Ce-Zr-Al 作为稀

\* 国家发改委、财政部、工业和信息化部稀土稀有金属新材料研发和产业化项目-国 V 汽车尾气净化催化剂产业化资助项目

\*\* 通讯联系人: 郭子峰 (1983-) 男, 本科, 工程师, 主要从事废气废水净化的研究。 [zvile@hotmail.com](mailto:zvile@hotmail.com)

土储氧材料，浆液涂覆在堇青石载体上，然后经干燥、焙烧后即得新鲜 TWC 样品，并分别标记为 1#和 2#，然后将上述样品分别进行 1000℃ 5h、10h、20h 和 50h 的高温老化处理，得到老化样品。

## 1.2 催化剂的活性评价

催化剂的性能评价采用实验室模拟配气装置进行，空速为 20000 h<sup>-1</sup>，模拟配气体积为  $\varphi(\text{CO})=1.5\%$ 、 $\varphi(\text{H}_2\text{O})=10\%$ 、 $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)=0.1\%$ 、 $\varphi(\text{C}_3\text{H}_8)=0.05\%$ 、 $\Phi(\text{O}_2)=4\%$ 、 $\varphi(\text{NO}_x)=0.1\%$ 、 $\text{N}_2$  为载气。采用红外分析仪分析 CO 含量，化学发光分析仪分析  $\text{NO}_x$  含量，氢火焰离子分析仪分析 HC 含量。

## 2. 结果与讨论

一般认为，催化剂从起燃温度  $T_{50}$ （转化率达到 50%时对应的温度）到完全转化温度  $T_{90}$ （转化率达到 90%时对应的温度）范围越窄，说明催化剂的起燃活性越好，如果  $T_{50}$  越低，催化剂的低温活性越好。

两种稀土储氧材料分别制备的 TWC 的活性评价结果如下图 1。从图中可以看出，二种不同稀土制备的 TWC 中，1#催化剂 CO、 $\text{NO}_x$  和 HC 的起燃温度分别位于 248℃，236℃，266℃附近，2#催化剂 CO、 $\text{NO}_x$  和 HC 的起燃温度分别位于 246℃，238℃，253℃附近，两者 CO 和  $\text{NO}_x$  起燃温度差别不大，2#在 HC 上具有相对较好的低温活性；1#当反应温度到达 293℃左右时，HC 和 CO 的转化率均达到 90%以上， $\text{NO}_x$  的转化率可达到 80%以上，而 2#达到同样的水平则需 326℃左右。这些表明 1#催化剂相对来说具有稍好的催化活性。

两种稀土储氧材料分别制备的 TWC 经 1000℃老化 5h、10h、20h 和 50h 后的活性评价结果如图 2 至图 5。老化 5h（老化早期）后两种催化剂之间的 CO、 $\text{NO}_x$  和 HC 的起燃温度和完全转化温度均差别不大，但与新鲜样品相比，1#经老化后性能下降较快；老化 10h 后（中期早期），2#相同温度下  $\text{NO}_x$  的转化率明显高于 1#，这与 2#稀土中 Al 的掺杂密切相关，提高了其高温后热稳定性能，使得 2#在低温条件下仍能保持较强的储氧/放氧能力，高的储放氧能力能有效的调节反应气氛中的氧含量，使  $\text{NO}_x$  能及时转化。同时也与稀土和贵金属活性组分的相互作用较强，转移电子能力较高有关。在老化 20h 后（老化中期），2#相同温度下  $\text{NO}_x$  的转化率仍高于 1#，表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在稀土中起到的高温骨架支撑作用可以保持一定时间。而在老化 50h 后（老化后期），根据结果可知，2#与 1#的  $\text{NO}_x$  转化率再次趋于相同，推测是两种稀土晶格均已塌陷至相同程度， $\text{Al}_2\text{O}_3$  在稀土中起到的作用减弱。

### 3. 结论

本文采用 Ce-Zr-Al 稀土储氧材料制备了 TWC，与传统含 Ce-Zr 稀土储氧材料的 TWC 相比，新鲜样品的起燃温度、催化活性差别不大，但含 Ce-Zr-Al 稀土储氧材料的样品在老化中期 NO<sub>x</sub> 的转化率较高，表明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂对于提高 TWC 的老化性能具有重要的意义。

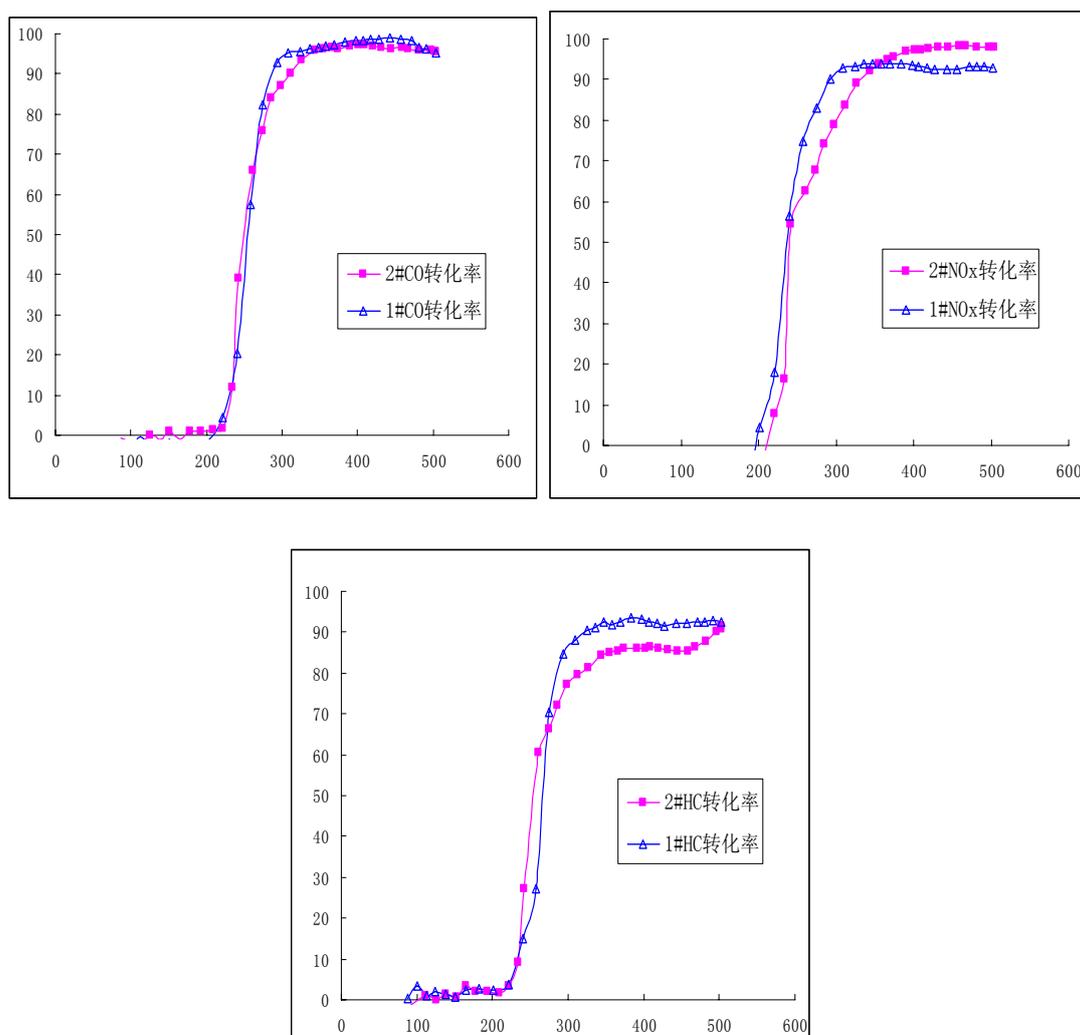


图 1 两种催化剂上 CO, NO<sub>x</sub> 和 HC 转化率和温度的关系曲线

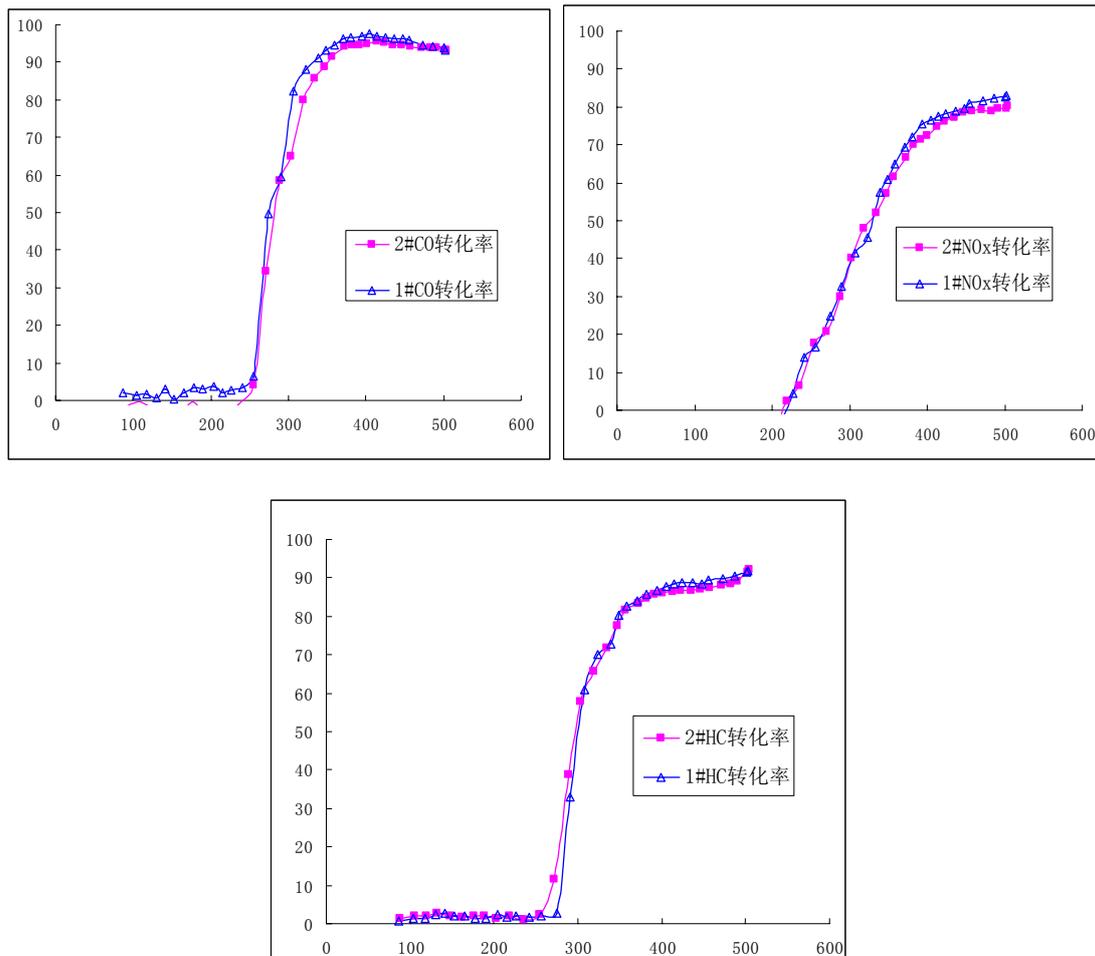
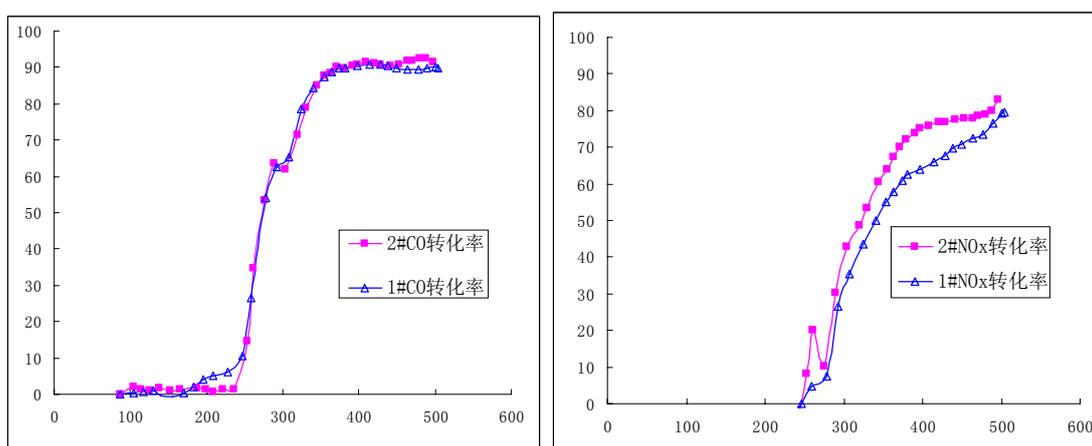


图 2 老化 5h 后 CO, NOx 和 HC 转化率和温度的关系曲线



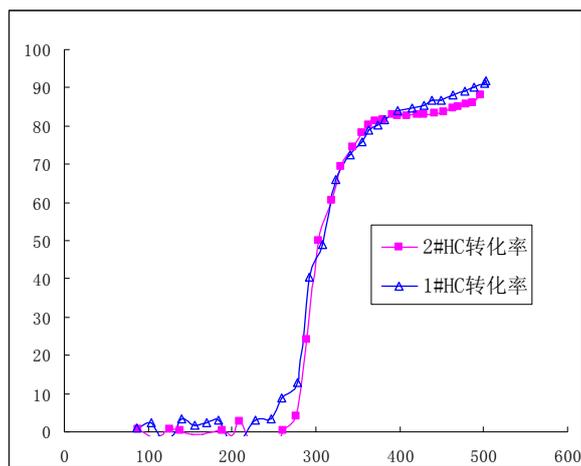


图3 老化 10h 后 CO, NO<sub>x</sub> 和 HC 转化率和温度的关系曲线

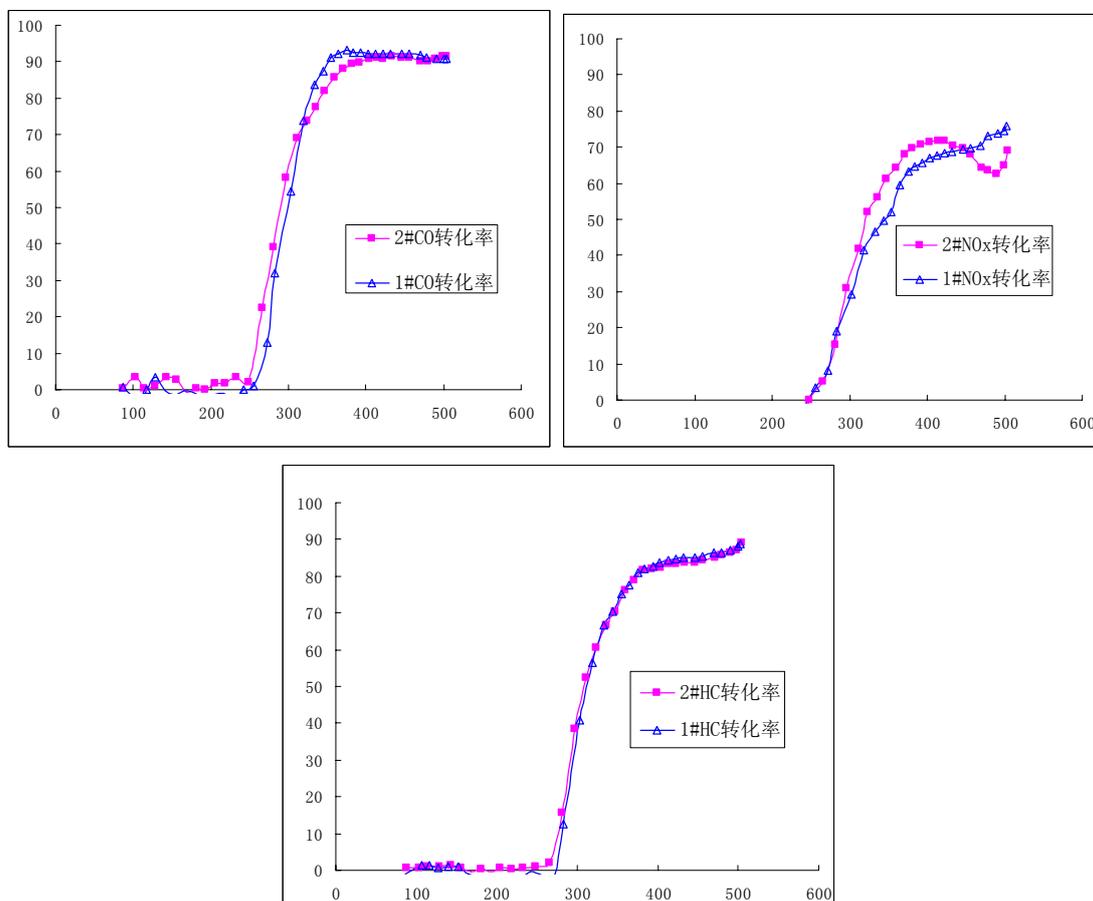


图4 老化 20h 后 CO, NO<sub>x</sub> 和 HC 转化率和温度的关系曲线

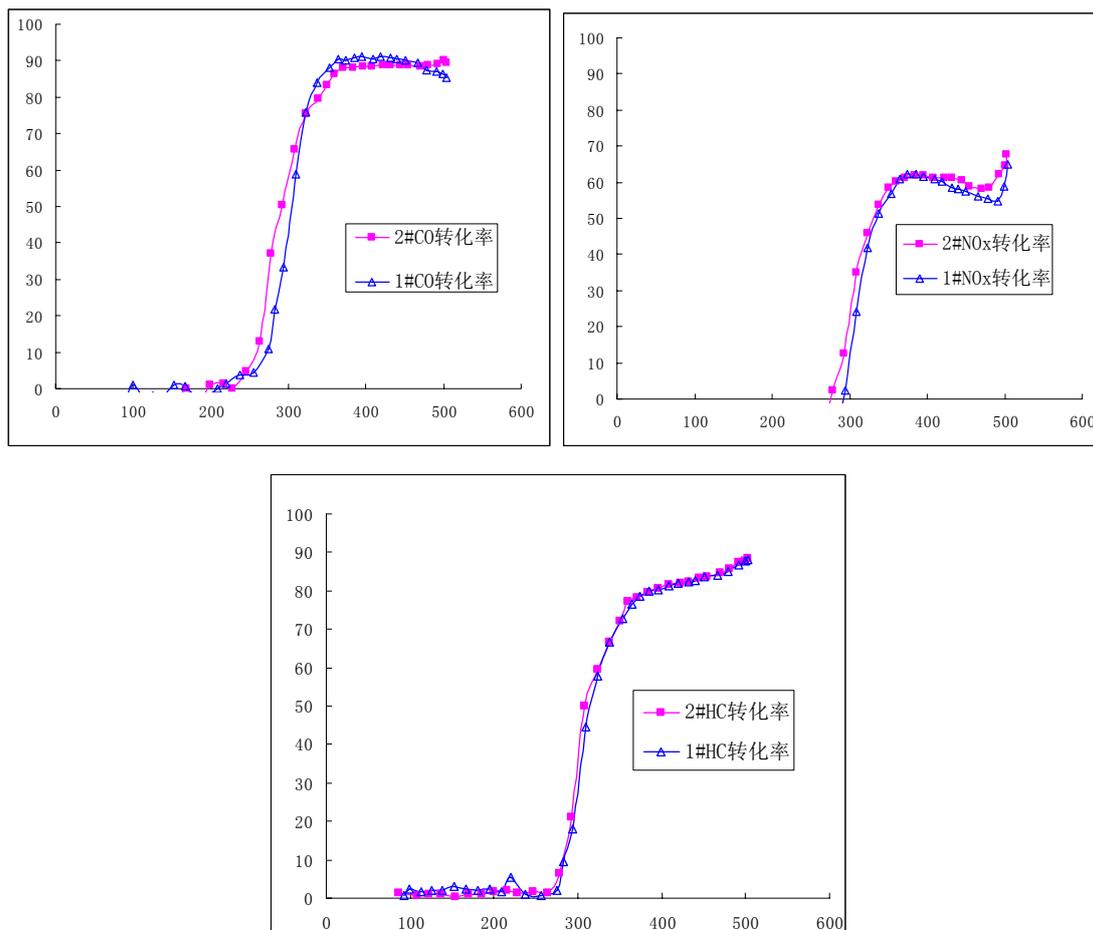


图 5 老化 50h 后 CO, NO<sub>x</sub> 和 HC 转化率和温度的关系曲线

### 参 考 文 献

- [1] Akira Morikawa, Tadashi Suzuki, Takaaki Kanazawa, et al.. A new concept in high performance ceria-zirconia oxygen storage capacity material with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a diffusion barrier[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78:210.
- [2] Tadashi Suzuki, Akira Morikawa, Akihiko Suda. Alumina-Ceria-Zirconia Composite Oxide for Three-Way Catalyst[J]. R&D Review of Toyota CRDL, 2008, 37 (4):28.
- [3] Kagpar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives[J]. Catalysis Today, 2003, 77(4):419.
- [4] 吴群英, 肖彦, 张燕等, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稀土储氧材料制备工艺的研究, 中国稀土学报, 2010, 28 卷, 1 期

P-10

## 固相浸渍法制备铜铈催化剂及其对 CO 氧化性能的影响\*

邹伟欣<sup>a</sup>, 葛成艳<sup>a</sup>, 孙敬方<sup>a</sup>, 汤常金<sup>a</sup>, 高飞<sup>b</sup>, 董林<sup>a,b\*\*</sup>

(a 南京大学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093;

b 南京大学现代分析中心, 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京 210093)

**关键词:** 固相浸渍, 氧化铜, 二氧化铈, CO 氧化

负载型催化剂是工业上广泛使用的一类催化剂, 在环境保护、能源转化及化学品生产中发挥着重要作用。众所周知, 催化剂的性能会受到制备方法的影响。湿浸渍法作为目前负载型催化剂的主要制备方法, 吸引了众多研究者的目光。近年来, 有研究表明在无溶剂条件下, 通过一种简便的固相浸渍法可以使活性物种在载体表面分散[1-3]。在本工作中, 我们以 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂为研究对象, CO 氧化反应为模型反应, 考察了固相浸渍法在制备高性能催化剂中的应用。

### 1. 实验部分

固相浸渍法: 将计算量的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 和 CeO<sub>2</sub> 研磨均匀, 于马弗炉中空气气氛下 450 °C 焙烧 4 h。所得到样品记为 *m*CuO/CeO<sub>2</sub>-SSI (solid state impregnation), 其中 *m* 代表 CuO 在样品中所占的摩尔百分数。

作为比较, 用传统湿浸渍法制备另一催化剂样品, 标记为 *m*CuO/CeO<sub>2</sub>-WI (wet impregnation)。

### 2. 实验结果

图 1 为不同制备方法制备的 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂 CO 氧化活性结果。可看出, 催化剂的活性随着铜负载量的增加而提高。对于 005CuO/CeO<sub>2</sub> 和 01CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂样品, 固相浸渍法制备的样品 CO 氧化催化活性高于相同负载量条件下传统湿浸渍法制备的样品。催化剂活性高低主要受铜负载量限制, 随着铜负载量的增加, 固相浸渍法的优势进一步凸显, 可以看到 03CuO/CeO<sub>2</sub>-SSI 的活性明显要高于 05CuO/CeO<sub>2</sub>-WI。

\*\*通信联系人: 董林. Tel: (025)83592290; Fax: (025)83317761; E-mail: [donglin@nju.edu.cn](mailto:donglin@nju.edu.cn)

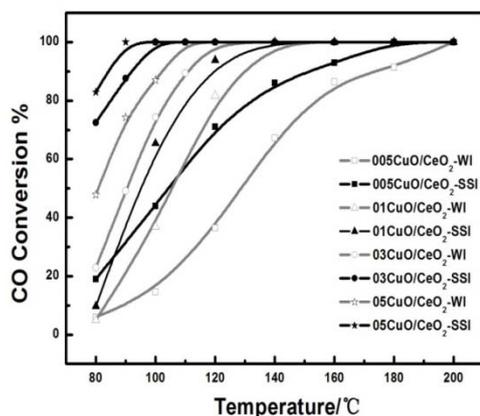


图 1 催化剂的 CO 氧化结果

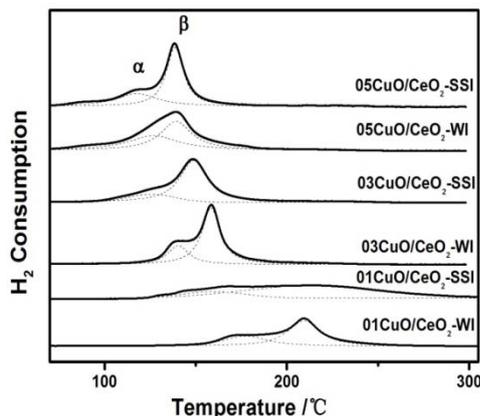
图 2 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 结果

图 2 是 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 结果。比较催化剂的还原峰位置，发现其还原性明显地受到铜含量和制备方法的影响。对于相同铜含量的样品，固相浸渍法制得的 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂更易被 H<sub>2</sub> 还原，推测固相浸渍法制备的催化剂中，CuO 与 CeO<sub>2</sub> 之间有更强的协同作用，促进了彼此的还原。图中所有样品都出现两个还原峰（ $\alpha$ 、 $\beta$ ）， $\alpha$  峰可以归属为高度分散且与载体紧密接触的界面 CuO 的还原， $\beta$  峰归属为 CuO 团簇的还原。根据 Martínez-Arias 等人的报道[4]，高分散的 CuO 的还原能够促进 CeO<sub>2</sub> 的还原性。

为了证明固相浸渍法有利于铜物种在载体表面富集这一猜想，用 XPS 表征了表面 Cu/Ce 原子比，结果如表 1 所示，表面 Cu/Ce 原子比均高于相应的实际投料比。但对于相同铜负载量的催化剂，固相浸渍法制备的样品表面铜铈比均高于湿浸渍法制备样品，这说明固相浸渍法有利于铜物种在载体表面的富集，而表面铜物种对 CO 氧化反应更有利。

表 1 铜铈催化剂的化学组成

	03CuO/CeO <sub>2</sub> -WI	03CuO/CeO <sub>2</sub> -SSI	05CuO/CeO <sub>2</sub> -WI	05CuO/CeO <sub>2</sub> -SSI
Cu/Ce <sup>a</sup>	0.031	0.031	0.053	0.053
Cu/Ce <sup>b</sup>	0.197	0.223	0.201	0.287

a: 实际 Cu/Ce 比（根据投料比）

b: 表面 Cu/Ce 比（根据 XPS 结果）

### 参考文献

- [1] Y. M. Wang, Z. Y. Wu, L. Y. Shi et al., *Adv. Mater.*, 2005, **17**:323-327
- [2] T. M. Eggenhuisen, J. P. den Breejen, D. Verdoes et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**:18318-18325
- [3] C. J. Tang, J. F. Sun, X. J. Yao, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.05.060
- [4] K. N. Rao, P. Bharali, G. Thrimurthulu et al., *Catal. Commun.*, 2010, **11**:863-869

P-11

## Ba<sup>2+</sup>掺杂Cd<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.9-x</sub>S固溶体的制备及可见光光催化分解水产氢性能\*

连菊红, 李佳佳, 惠娟, 贡国霞, 王其召\*\*

(西北师范大学化学化工学院, 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州, 730070)

**关键词:** 硫化镉, 光催化, 固溶体, 产氢

环境和能源是当前社会的两大焦点问题, 节能减排、利用太阳能等洁净能源和探索新型高效的能量转换是解决能源与环境问题的有效途径<sup>[1]</sup>。半导体光催化技术在利用太阳能解决环境与能源问题方面表现出巨大的潜力, 而研发新型半导体光催化材料是开发利用太阳能制备氢能源技术的关键。

固溶体由于具有禁带宽度可调等优点而引起了人们的广泛关注。研究发现, 部分金属硫化物能显著提高催化剂的活性<sup>[2-3]</sup>, 而在硫化物中研究较多的是CdS、ZnS及其固溶体。CdS具有合适的禁带宽度( $E_g=2.42\text{eV}$ )和带边位置(其导带电位比氢电极电位 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ 负, 而价带电位则比氧电极电位 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 正), 能够被可见光激发而进行光催化分解水或降解水体中的有机污染物, 具有很高的可见光光催化活性, 被广泛地应用于光催化领域<sup>[4]</sup>。然而, CdS中的S<sup>2-</sup>易被光生空穴氧化而发生光腐蚀, 同时, Cd<sup>2+</sup>被释放到溶液中而引起环境的污染, 这极大限制了它的应用<sup>[5-6]</sup>。为了充分发挥它的优势, 本课题组通过水热法合成了Ba<sup>2+</sup>掺杂Cd<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.9-x</sub>S固溶体并探讨了其在Na<sub>2</sub>S和Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>为牺牲剂的条件下光催化分解水产氢的性能。

图1为不同比例的Ba<sup>2+</sup>掺杂CdS-ZnS光解水产氢性能, 从图中可以看出Ba<sup>2+</sup>的掺杂有效的提高了催化剂的催化分解水产氢量, 当参掺杂1% Ba<sup>2+</sup>时催化剂的活性最好。

\* 国家自然科学基金(No. 51262028), 甘肃省高校基本科研业务费专项项目, 甘肃省自然科学基金(No.1107RJZA194)资助项目

\*\* 通讯联系人: 王其召, 男, 副教授, 主要从事光电新能源材料、环境催化和功能高分子的研究。  
E-mail: wangqizhao@163.com; qizhaosjtu@gmail.com

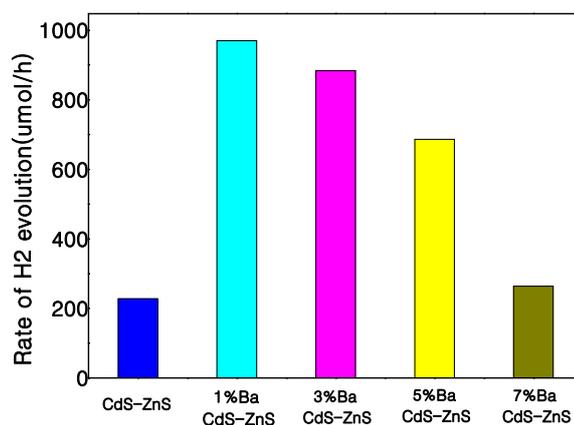
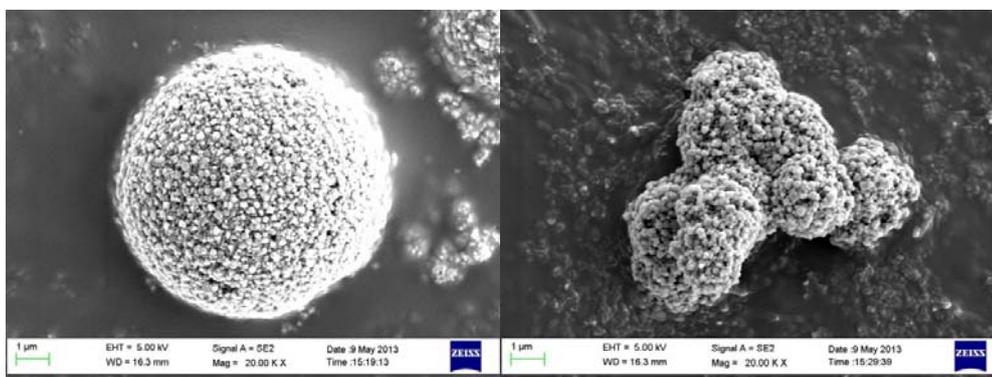
图1 不同比例Ba<sup>2+</sup>掺杂CdS-ZnS的光解水产氢性能图 2 样品的 SEM 图 ( 1: CdS-ZnS; 2: 5%Ba<sup>2+</sup>/CdS-ZnS)

图 2 分别是 CdS-ZnS 和 Ba<sup>2+</sup>掺杂 CdS-ZnS 的 SEM 图,从图可以看出它们的形貌相似,都是由团聚的纳米颗粒组成,表明 Ba<sup>2+</sup>的掺杂并没有改变 CdS-ZnS 光催化剂的形貌。

### 参 考 文 献

- [1] Kudo A. Int. J. Hydrogen. Energy, 2007, 32, 2673.
- [2] Xu Z, Yan HJ, Wu GP, Ma GJ, Wen FY, Wang L, Li C. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 7176
- [3] Zhang W, Wang YB, Wang Z, Zhong ZY, Xu R. Chem. Commun., 2010, 46, 7631-7633.
- [4] Wang QZ, Li JJ, Bai Y, An N, Lu XL, Li J, Ma HC, Wang RF, Wang FP, Lei ZQ, Shangguan WF. Int. J. Hydrogen Energy, 2013, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.02.045.
- [5] Yan H, Yang J, Ma G, et al. J. Catal. 2009, 266(2): 165-168.
- [6] Xu Z, Yan HJ, Wu GP, et al. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130(23): 7176-7177.

## 一步法合成有序介孔磷酸锆固体酸催化剂

苗智超<sup>a,b</sup>, 宋焕玲<sup>a</sup>, 丑凌军<sup>a\*\*</sup>

(<sup>a</sup>中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃兰州, 730000;

<sup>b</sup>中国科学院大学, 北京, 100049)

**关键词:** 磷酸锆; 有序介孔; 固体酸催化剂

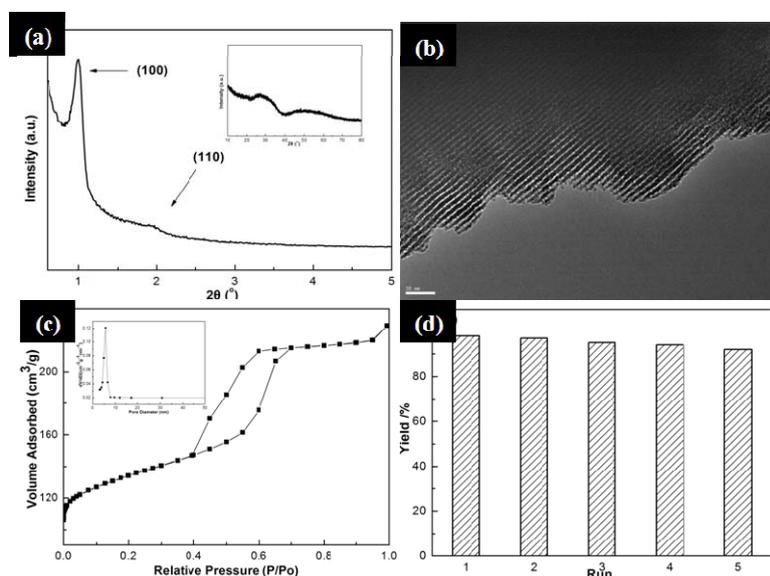
**摘要:** 固体酸催化剂由于其高的转化效率, 易分离, 重复利用率高等优点, 被称为环境友好的绿色催化剂, 并且广泛的应用于各种酸催化反应中。磷酸锆作为一种性能良好的固体酸催化剂已经在许多反应中得到了应用, 如: 傅克反应, 醇类脱水反应, 异构化反应等, 并且得到了越来越多的关注。<sup>1,2</sup> 而介孔磷酸锆材料(M-ZrPO)由于其具有高比表面积, 大孔径, 孔径大且分布均一等特点, 能允许更多的反应物进入到材料的孔道中, 从而为反应物提供更多的酸性活性位, 因此更适合用于固体酸催化反应。而制备具有高比表面, 大孔径, 高热稳定性的有序介孔磷酸锆材料的仍然是有个有挑战性的课题。<sup>3</sup>

本文采用溶剂挥发诱导自组装(EISA)的方法, 以嵌段共聚物(F127)作为模板剂, 氧氯化锆和磷酸酯为原料制备了一系列不同磷锆比例的介孔磷酸锆材料(磷锆摩尔比例 0.25-1 之间可调), 通过 SXR D、TEM、和 N<sub>2</sub> 等温吸脱附曲线对其进行表征(见图 1a, b, c), 证明所合成的介孔磷酸锆材料为有序的介孔孔道结构。通过对比不同磷锆比例的介孔磷酸锆的理化性质, 发现磷的引入对材料的理化性质有很大的影响, 材料的比表面积、孔径、孔容随着磷含量的增加而逐渐增大, 当磷锆比例为 0.75 时达到最大, 从 0.75 到 1 变化不大。通过对材料进行 FT-IR, UV-vis, XPS 表征发现随着磷含量的逐渐增加, 材料中主要以 Zr-O-P 键形式存在, 我们推测正是由于 Zr-O-P 的存在使得材料在煅烧过程中在一定程度上阻止了材料的晶相转变, 从而使得材料的理化性质以及热稳定性都得到了较大的改善。

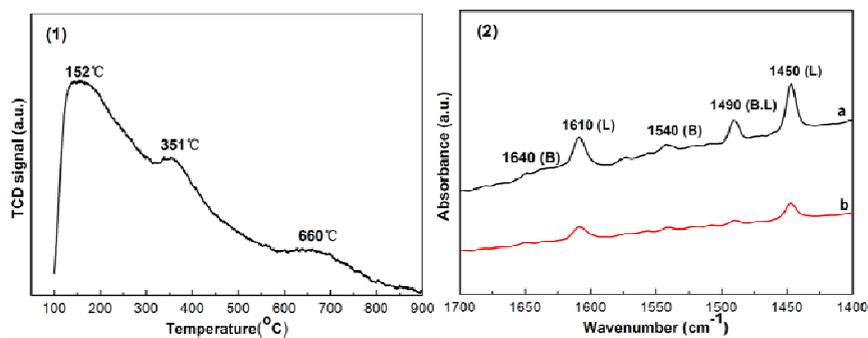
最后通过 NH<sub>3</sub>-TPD, Pyridine-IR(图 2)对所制备的介孔磷酸锆的酸性进行表征, 发现所制备的介孔磷酸锆材料在不同脱附温度有脱附峰说明材料有弱、中、强不同强度的酸性位, 并且既包含 B 酸活性位又有 L 酸活性位, 因此材料有良好的固体酸酸性, 在此基础上我们探讨了有序介孔磷酸锆作为固体酸催化剂用来催化醛、酮与乙二醇的缩合反应, 以环己酮为例, 在最优的反应条件下, 转化率可以到达 95%以上, 而选择性近似 100%。通过考察催化剂的循环利用发现, 经过 5 次的循环使用(图 1d), 催化剂的转化率和选择性都基本保持一

\*\* Tel: (0931) 4968066; Fax: (0931) 4968129; E-mail: [lchou@licp.cas.cn](mailto:lchou@licp.cas.cn)

致，没有明显的下降，说明材料有很好的重复利用性。此外通过对不同种类的醛酮与乙二醇的缩合反应进行了探讨，所探讨的不同种类的醛酮缩合的收率都在 80%以上。因此所合成的有序介孔磷酸锆是一种性能良好的固体酸催化剂。



**Figure 1.** (a) XRD patterns of M-ZrPO, (b) TEM image of M-ZrPO, (c) The nitrogen adsorption and desorption isotherms and the pore size distributions of M-ZrPO, (d) Reusability of the catalyst.



**Figure 2.** NH<sub>3</sub>-TPD profile (1) of the M-ZrPO-0.75-500; IR spectra (2) for pyridine desorption on M-ZrPO-0.75-500 at different temperatures: (a) 150 °C, (b) 250 °C.

## 参考文献

- 1 Sinhamahapatra A, Sutradhar N, Roy B, Pal P, Bajaj H C, Panda A B. *Appl Catal B*, 2011, **103**: 378
- 2 Das S K, Bhunia M K, Sinha A K, Bhaumik A. *Acs Catal*, 2011, **1**: 493.
- 3 Tian B Z, Liu X Y, Tu B, Yu C Z, Fan J, Wang L M, Xie S H, Stucky G D, Zhao D Y. *Nature Mater*, 2003, **2**: