

P123 软模板对 CuO-CeO₂ 结构及其 CO 催化氧化性能的影响

张秋林 徐利斯 刘 昕 宁 平*

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500)

摘要: 采用软模板水热法制备了不同 Cu/Ce 物质的量之比的 CuO-CeO₂ ($n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}=1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3$) 催化剂。考察了 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}$ 和制备方法(软模板水热法和无模板共沉淀法)对 CuO-CeO₂ 催化剂低温催化氧化 CO 性能的影响, 并采用 XRD、N₂-吸附脱附、TEM、H₂-TPR 和 XPS 等表征手段对催化剂的结构、氧化还原特性和表面化学状态等进行了分析。结果表明, 随着 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}$ 的增加, CuO-CeO₂ 催化剂的 CO 催化氧化活性先升高后降低。当 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}=5:5$ 时, 催化剂在 100 °C 时 CO 转化率即达到 90% 以上。采用软模板水热法制备的 CuO-CeO₂ 催化剂大的比表面积、狭窄的孔道分布结构、活性 CuO 物种高的分散状态和 CuO 与 CeO₂ 之间存在强相互作用是其具有优异的 CO 催化氧化活性的主要原因。

关键词: 软模板; CuO-CeO₂ 催化剂; CO 氧化

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)08-1555-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.192

Effect of P123 on Structure and CO Catalytic Oxidation Performance of CuO-CeO₂ Catalysts

ZHANG Qiu-Lin XU Li-Si LIU Xin NING Ping*

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: A series of CuO-CeO₂ ($n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}=1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3$) catalysts with different Cu/Ce molar ratios ($n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}$) were prepared by soft template hydrothermal method. The effect of $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}$ and preparation methods (soft template hydrothermal method and co-precipitation without template method) on CO catalytic oxidation performance was investigated, and the structure, reduction features and surface chemical states of the CuO-CeO₂ catalysts were characterized by XRD, TEM, low temperature adsorption-desorption, temperature programmed reduction (H₂-TPR) and XPS. The results show that with the increase of $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}$, the CO catalytic oxidation activities of CuO-CeO₂ catalysts increase firstly and then decrease. When the $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}$ is 5:5, the CO catalytic oxidation activity of the catalyst is more than 90% at 100 °C. The large specific surface area, narrow pore structure distribution, high dispersion of active CuO species and the strong interaction between CuO and CeO₂ of CuO-CeO₂ catalyst prepared by soft template hydrothermal method are the main factors for its excellent CO catalytic oxidation activity.

Key words: soft template; CuO-CeO₂ catalyst; CO oxidation

近年来, 由于具有氧空位缺陷和高的储释氧能力, CeO₂ 和 Ce 基催化剂引起了广泛的关注^[1-3]。CeO₂ 良好的储释氧能力得益于该体系中较易发生的 Ce⁴⁺

/Ce³⁺氧化还原循环。大量的研究表明通过不同的金属氧化物掺杂 CeO₂ 能显著提高催化剂的储释氧能力^[4-6]。CeO₂ 晶格掺杂 Cu 后的催化剂由于其具有良

收稿日期: 2015-03-13。收修改稿日期: 2015-05-25。

国家自然科学基金(No.21307047、U1137603)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ningping_58@126.com

好的 CO 低温催化氧化性能和价廉易得的优点,被广泛应用于空气净化器和机动车尾气净化当中^[7-9]。CuO-CeO₂ 催化剂较高的催化活性是由 CuO 纳米颗粒和 CeO₂ 之间强烈的相互作用产生的,并使催化剂具有极好的氧化还原能力^[10-11]。大量关于 CuO-CeO₂ 催化剂的研究表明,高分散的铜物种作为主要活性物种,其分散度增加能明显的提高 CO 的催化氧化活性^[12-14]。目前对 CuO-CeO₂ 上 CO 催化氧化的研究主要是关于制备方法的优化和催化机理方面的深入探究,而探讨活性组分与载体间的相互作用以及由于这种相互作用而导致催化剂物理化学性质的变化,对于深入认识 CuO-CeO₂ 催化剂上 CO 催化氧化反应机理十分重要。

CuO-CeO₂ 催化剂的制备方法有很多种,制备过程不同会导致催化剂形貌和铜物种分散度的不同。现较常用的是沉淀法^[15-16]、沉积沉淀法^[17-18]、浸渍法^[19-20]、溶胶凝胶法^[21-22]和硬模板法^[23-24]。已有的研究表明^[7,23,25],在制备固体金属氧化物催化剂过程中引入恰当的模板剂能有效的导向固体金属氧化物的形成,并能构筑具有特定孔道结构的大比表面积催化剂,而催化剂均一的孔道结构和大的比表面积能为气固相催化反应过程提供良好的反应物与产物的扩散通道,并能有效的保证活性物种的高分散,因而对催化剂的催化性能有着至关重要的影响。然而,目前已有的研究主要集中在采用硬模板制备 CuO-CeO₂ 催化剂,如采用 KIT-6 多孔硅分子筛为硬模板制备的 CuO-CeO₂ 催化剂^[23,26]具有较大的比表面积,相比于采用无模板制备的催化剂具有更好的催化性能。然而采用硬模板制备催化剂具有明显的缺陷,即硬模板较难去除,一般需要用强碱(NaOH、KOH 等)或氢氟酸(毒性大)等,处理工序复杂,还可能对催化剂的结构性能造成负面影响。最近,软模板法由于其简易的制备过程和优越的催化性能而在制备催化剂方面应用的越来越多^[7,27-28]。Luo 等^[7]采用 CTAB(溴化十六烷三甲基铵)为软模板制备的 CuO-CeO₂ 催化剂具有大的比表面积和较低的 CO 完全转化温度(100 °C 完全转化)。Wang 等^[28]采用 CTAB 为软模板制备出了比表面积大、孔径分布集中的介孔 CuO-CeO₂ 催化剂。P123(聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物)作为非离子表面活性剂近年来在催化材料制备方面被广泛应用^[29-31],然而目前关于以 P123 为模板剂制备具有均一孔道的 CuO-CeO₂ 催化剂的研究还未见报道。

本工作采用 P123 为软模板,尿素为沉淀剂,硝酸铈和硝酸铜为前驱体,经水热沉淀而后干燥焙烧使 P123 完全分解,制备了不同 Cu 含量的 CuO-CeO₂ 系列催化剂,该催化剂表现出了较好的 CO 催化氧化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

P123 购自 Sigma-Aldrich 中国有限公司。Ce(NO₃)₃·6H₂O(分析纯)、Cu(NO₃)₂·3H₂O(分析纯)、尿素(分析纯)、氨水(25%)均为国药集团化学试剂有限公司产品。

方法 A:软模板水热法

称取 4 g P123 溶解在 200 mL 去离子水中, Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 Cu(NO₃)₂·3H₂O 按不同 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}}$ 比(从 1:9 到 7:3)加入上述溶液中,再加入化学计量的尿素($n_{\text{尿素}}=4(n_{\text{Ce}}+n_{\text{Cu}})$),室温搅拌 1 h,将上述所得溶液转移到反应釜中 110 °C 晶化 24 h。而后过滤,用乙醇和去离子水洗涤沉淀,60 °C 干燥过夜,500 °C 焙烧 4 h 去除模板得到粉末状样品。催化剂用 Cu_xCe_{1-x}O₂($x=0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7$)表示, x 为 Cu 物质的量百分比,即 $x=n_{\text{Cu}}/(n_{\text{Cu}}+n_{\text{Ce}})$,其中 Cu 物质的量含量为 50%的催化剂记作 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H。

方法 B:共沉淀法

作为对比,还采用共沉淀法制备了 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}=5:5$ 的 CuO-CeO₂ 催化剂。称取化学计量的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 Cu(NO₃)₂·3H₂O,溶解在 200 mL 去离子水中,然后边搅拌边缓慢加入 30 mL 氨水调节溶液 pH 值至 10,60 °C 水浴老化 6 h,冷却至室温后过滤,洗涤、干燥及焙烧条件同上。催化剂用 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 表示。

1.2 催化剂表征

透射电子显微镜(TEM)分析在日本电子(JEOL)公司 JEM-1200EX 型透射电镜上进行,加速电压为 100 kV。X 射线衍射(XRD)表征在 Bruker D8 Advance 衍射仪系统上进行,采用 Cu 靶 K α_1 射线(40 kV, 40 mA),波长为 0.154 06 nm,扫描速率 6°·min⁻¹,扫描范围 10°~80°。催化剂的光电子能谱(XPS)在 ULVAC PHI-5000 Versaprobe 光电子能谱仪上进行,激发源为经单色化处理后的 Al 靶为 K α (1 486.6 eV)射线,采用 C1s 结合能(284.8 eV)为参照标准。程序升温还原(H₂-TPR)测试在自制的 H₂-TPR 装置上进行。称取 30 mg 样品放置在内径 4 mm 的

石英管内,两端填充高纯石英棉,在 400 °C 用高纯氮气吹扫 40 min,然后降至 100 °C,用 H₂/Ar(H₂ 5vol%,30 mL·min⁻¹) 混合气进行程序升温还原,升温速率为 8 °C·min⁻¹,使用福立 GC-9750 型气相色谱仪 TCD 检测器检测,检测器温度 100 °C,进样口温度 80 °C。

1.3 催化剂活性及稳定性评价

以 CO 低温催化氧化为探针反应来评价催化剂的活性及稳定性。在微型固定床连续流动石英反应器(内径为 4 mm)上进行 CO 的氧化反应。催化剂颗粒取粒径 177~250 μm(60~80 目),用量为 75 mg,两端填充高纯石英棉,先在氧气气氛下,300 °C 活化 1 h,再对其通入原料气进行 CO 反应活性及稳定性评价。原料气(1% CO、10% O₂、N₂ 作平衡气)流量为 30 mL·min⁻¹,空速 24 000 h⁻¹,使用福立 GC-9790 型气相色谱仪、甲烷化炉+氢离子火焰检测器(色谱柱规格 3 mm×1.5 m,进样口温度 80 °C,进样方式不分流,甲烷化炉温度 375 °C,氢离子火焰检测器温度 150 °C,柱箱温度 80 °C,恒温,高纯氮气(30 mL·min⁻¹)作载气在线检测反应后混合气中 CO 的含量。

2 结果与讨论

2.1 不同 CuO-CeO₂ 催化剂的物相结构

图 1 为不同 CuO-CeO₂ 催化剂的 X 射线衍射图。由图 1 可见,在以 P123 为软模板制备的 Cu_xCe_{1-x}O₂ 系列催化剂中,当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}} \leq 1$ 时,不同 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}}$ 的 Cu_xCe_{1-x}O₂ 催化剂上仅出现立方相 CeO₂(PDF No.34-0394) 的特征衍射峰,衍射峰晶面分别为:(111),(200),(220),(311),(400),(331),未见其它物种的衍射峰。然而,当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}} > 1$ 时,Cu_xCe_{1-x}O₂ 催化剂中不仅出现立方相 CeO₂(PDF No.34-0394)的特征衍射峰,还可清晰观察到单斜晶型 CuO (PDF No.48-1548)物相的衍射峰,且随着 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}}$ 的增加,其衍射峰强度逐渐增强,可见过高的 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}}$ 导致 Cu_xCe_{1-x}O₂ 催化剂中 CuO 物种的分散度降低,并导致 CuO 颗粒的聚集和结晶化。此外由图 1 还可以看出,软模板制备的 Cu_xCe_{1-x}O₂ 催化剂中,随着 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}}$ 的增加,CeO₂ 的衍射峰强度逐渐减弱,而且衍射峰逐渐宽化。这是由于 Cu 离子进入 CeO₂ 体相后,无序地取代部分 Ce 离子,形成复合氧化物,晶格发生了畸变所引起。由共沉淀无模板法制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 催化剂($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}}=1$)的 XRD 图可见,该催化剂上也仅出现立方相 CeO₂(PDF No.34-0394)的特征衍射峰,

未见 CuO 物种的衍射峰,但由其 CeO₂ 的衍射峰强度可以看出,其衍射峰强度明显低于软模板制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 催化剂,可见共沉淀无模板法制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 催化剂中 CeO₂ 粒子的结晶度明显低于软模板制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 催化剂。

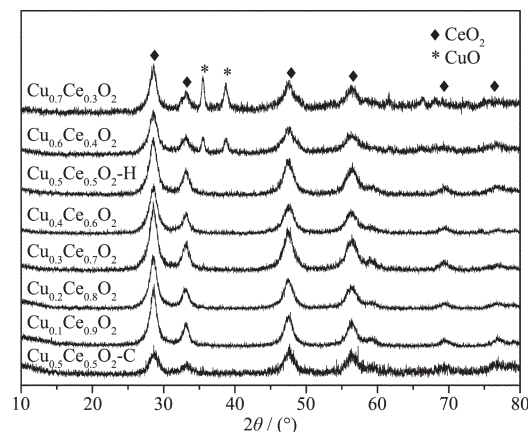


图 1 Cu_xCe_{1-x}O₂ 系列催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Cu_xCe_{1-x}O₂ catalysts

2.2 不同 CuO-CeO₂ 催化剂 CO 催化氧化性能

图 2(a)为采用 P123 为软模板水热法制备的不同铜含量的 Cu_xCe_{1-x}O₂ 催化剂的 CO 催化氧化活性结果。由图可见,以 P123 为软模板制备的 Cu_xCe_{1-x}O₂ 催化剂上 CO 催化氧化活性随着反应温度的升高而快速提高,反应温度为 150 °C 时,该系列催化剂上 CO 催化氧化转化率均接近 100%。由图 2(a)可知,Cu 含量对以 P123 为软模板制备的 Cu_xCe_{1-x}O₂ 催化剂上 CO 催化氧化活性影响明显,当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}} < 1$ 时,增加 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}}$,Cu_xCe_{1-x}O₂ 的 CO 催化氧化活性逐渐增加。然而当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}} > 1$ 时,进一步增加 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}}$ 导致催化剂 CO 催化氧化活性降低。当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}}=1$ 时,催化剂上的 CO 催化氧化活性最佳,100 °C 时 CO 转化率即达到 92%。作为对比,图 2(a)中增加了无模板采用共沉淀法制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 催化剂 ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}}=1$) 的活性结果。结果表明,采用 P123 为软模板水热法制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 催化剂具有更为优越的低温 CO 氧化活性。

图 2(b)分别给出了采用 P123 为软模板水热法制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 催化剂和采用共沉淀法无模板制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 催化剂在 125 °C 条件下催化氧化 CO 的短期活性稳定性的测试结果。由图可见,采用 P123 为软模板水热法制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 催化剂在 100 h 连续反应时间内 CO 催化氧化的转化率几乎一直保持在 100% 左右。而采用共沉淀法无

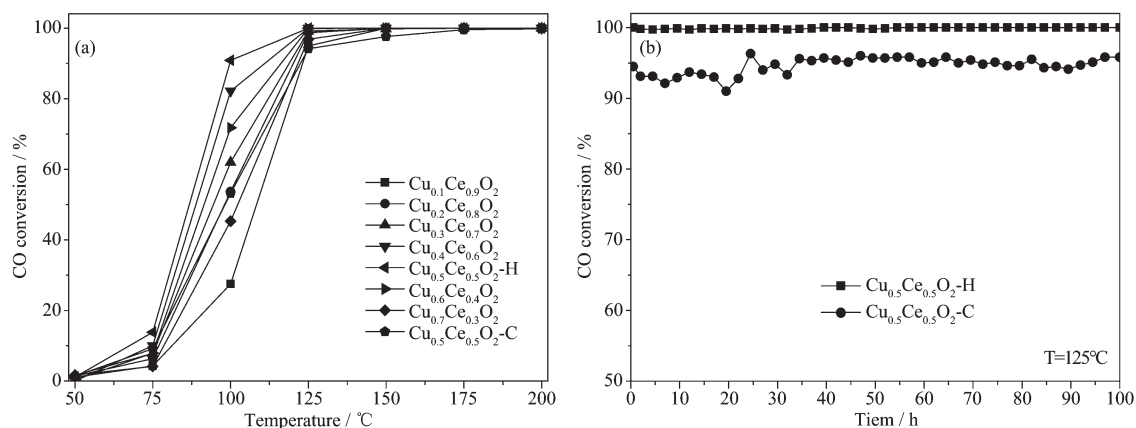


图 2 (a) $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 系列催化剂 CO 催化氧化活性; (b) 125 °C 条件下 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-H}$ 和 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$ 催化剂 CO 催化氧化反应稳定性测试结果

Fig.2 (a) Variation of CO conversion with the reaction temperature over $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts; (b) Variation of CO conversion with the reaction time at 125 °C over $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-H}$ and $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$

模板制备的 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$ 催化剂上 CO 催化氧化的转化率虽然有微小的波动,但也始终保持在 95% 左右。由此可见,采用 P123 为软模板水热法和采用无模板共沉淀法制备的 CuO-CeO_2 催化剂在 125 °C 条件下均表现出了良好 CO 催化氧化的活性稳定性。

2.3 催化剂的织构性质

采用 P123 为软模板水热法和采用共沉淀无模板法制备的 CuO-CeO_2 催化剂的织构性质列于表 1 和图 3。

表 1 CuO-CeO_2 催化剂的织构性质

Table 1 Textural properties of CuO-CeO_2 catalysts

Catalyst	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size / nm
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-H}$	77	0.07	4.2
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$	45	0.05	4.0

由表 1 可见, $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-H}$ 的比表面积 ($77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 明显大于 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$ ($45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。但 2 种方法制备的催化剂的孔体积均较小 (分别为 0.07 和 $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), 二者的差别较小, 基本在仪器测试误差覆盖范围内。由图 3 可见, $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-H}$ 和 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$ 的吸附等温线都属于典型的 IV 型, 但 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$ 拥有 H_2 类回滞环, 表明 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$ 的孔道是堆积孔, 而 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-H}$ 拥有 H_4 类回滞环, 属于由层状结构产生的狭缝孔。由图 3 还可以看出, 采用软模板水热法和采用共沉淀无模板法制备的 CuO-CeO_2 催化剂的孔径基本上都分布在 2~20 nm 之间, 由此可以断定 2 种催化剂的孔道主要为介孔。而且 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-H}$ 的孔径主要分布在 2~7 nm 狭窄的范

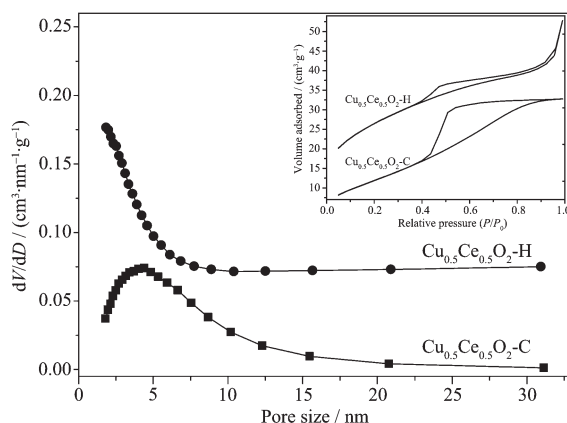


图 3 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-H}$ 和 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$ 催化剂的孔径分布和 N_2 吸脱附曲线

Fig.3 BJH pore size distribution and N_2 adsorption-desorption isotherms curves of $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-H}$ and $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$ catalysts

围, 而 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$ 则主要分布在 2~15 nm 相对较宽的孔径范围。然而, 众所周知的是固体氧化物的比表面积计算中, 小孔径的孔道贡献更大。因此, $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-H}$ 的比表面积大于 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-C}$ 。显然, 采用软模板水热法制备的 $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂大的比表面积得益于材料合成的过程中模板剂 P123 对晶种的导向作用和晶粒形成过程中的造孔作用。我们知道, 固体催化剂在气固相催化反应过程中, 催化剂的孔道结构和比表面积是实现催化剂高性能的关键参数之一。均一丰富的孔道结构能为反应物脱附的产物提供良好的扩散空间和通道, 也能导致催化剂具有更大的比表面积。而催化剂大的比表面积有利于催化剂活性物种的分散, 而且单位表面积

下暴露的活性物种越多,单位体积催化剂可参与反应的活性物种就越多,进而进一步促进催化剂催化性能的提高。而由上述活性结果可知,Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 的 CO 催化氧化活性明显优于 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C。由此可见,软模板水热法制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 催化剂大的比表面是催化剂具有更好 CO 催化氧化活性的关键因素之一。

2.4 TEM 结果

图 4 为采用 P123 为软模板水热法和采用共沉淀无模板法制备的 CuO-CeO₂ 两种催化剂的 TEM 图。由低放大倍数的 TEM 图 4 (a) 和 4 (b) 可见,Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 为基本均一的不规则球状颗粒 (直径为 250~450 nm),而 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 为基本均匀小尺寸的纳米颗粒(3~15 nm)。而由高放大倍数的 TEM 图 4 (c)可见,Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 的晶格条纹比较清晰规则,并检测到晶格条纹间距为 0.303~0.310 nm 之间,与立方结构 CeO₂ 的(111)晶面间距相符^[17,32]。未检测到 CuO 物种的晶格条纹,由此可见 CuO 物种较好的分散于 CuO-CeO₂ 催化剂中。而通过图 4(d)可见,Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 中晶格条纹混乱复杂,存在多处交叉

晶格,表明该催化剂中存在多种结晶态的物种,通过仔细分析发现,该催化剂中不仅出现了立方结构的 CeO₂(111)晶面,还检测到了单斜晶体 CuO(110)晶面。由此可见,采用共沉淀无模板法制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 催化剂中 CuO 物种以微晶的形态存在,该微晶的晶粒尺寸小于 XRD 的检测限,因而 XRD 分析中未检出。而软模板水热法制备的 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 催化剂中 CuO 物种主要以高分散态或无定型态存在,而高分散态或无定型态存在的 CuO 物种更有利于 CO 的催化氧化。

2.5 H₂-TPR 结果

H₂-TPR 研究表明,纯的 CeO₂ 分别在 480 °C 和 750 °C 左右出现 H₂ 还原峰^[33],而纯的 CuO 只在 330 °C 左右出现一个 H₂ 还原峰^[34]。而通常 CuO-CeO₂ 催化剂的 H₂ 还原温度均明显低于纯 CeO₂ 和纯 CuO,这主要是由于高分散的 CuO 和 CeO₂ 之间存在的相互作用降低了催化剂的 H₂ 还原温度^[29,31]。研究表明 CuO-CeO₂ 催化剂的 H₂ 还原过程主要分为两步:较低温度下与 CeO₂ 有强烈相互作用的高分散的 CuO 的还原;较高温度下与 CeO₂ 没有相互作用的晶相

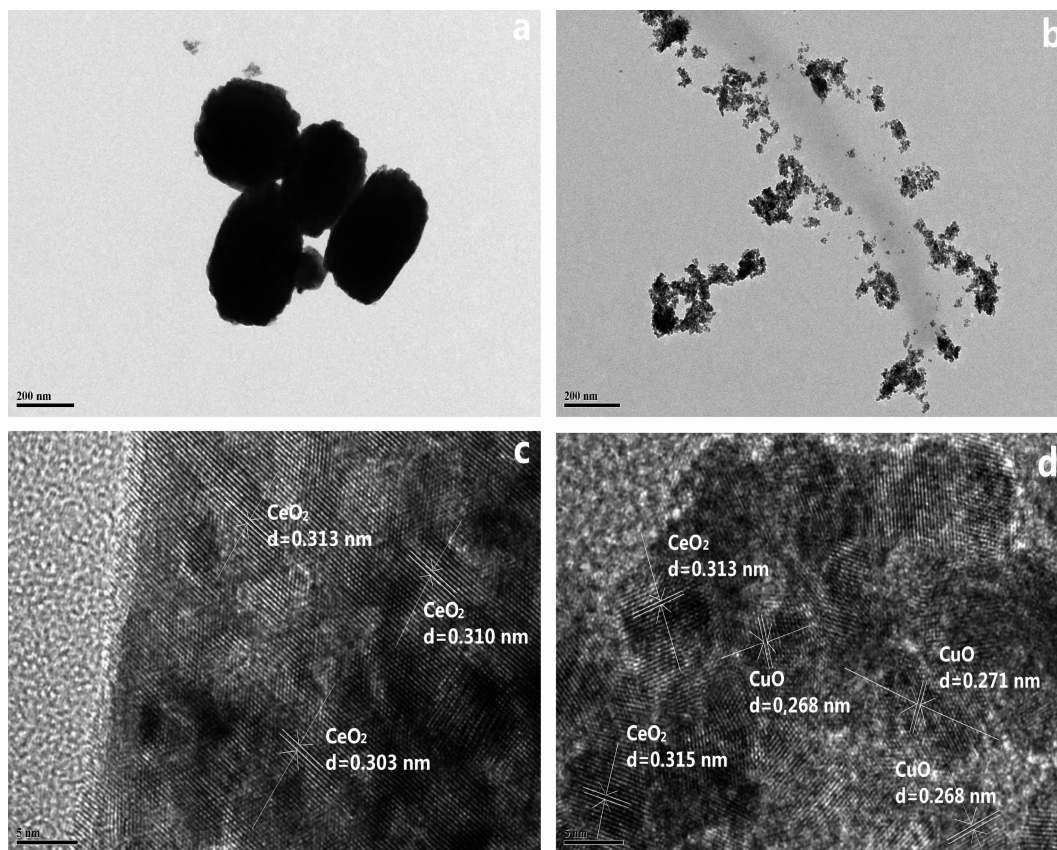


图 4 CuO-CeO₂ 催化剂的 TEM 图:(a)和(c)Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H, (b)和(d)Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C

Fig.4 TEM images of the CuO-CeO₂ catalysts: (a) and (c) Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H, (b) and (d) Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C

态的 CuO 颗粒的还原^[35]。

不同 CuO-CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图及其 H₂ 还原峰的温度分别列于图 5 和表 2。由图 5 可见,软模板水热法制备的 Cu_xCe_{1-x}O₂ 系列催化剂中,当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}} \leq 1$ 时,CuO-CeO₂ 催化剂中不仅出现与 CeO₂ 有强烈相互作用的高分散的 CuO 的还原峰(α 峰),还出现与 CeO₂ 相互作用较弱的 CeO₂ 晶格中 Cu²⁺的还原峰(β 峰)。且随着 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}}$ 的增加,与 CeO₂ 有强烈相互作用的高分散的 CuO 的还原峰逐渐向低温方向移动,说明 CuO 和 CeO₂ 之间的相互作用增强,由 α 峰的峰面积(表 2)可推断出高分散的 CuO 的含量也在增加。而正是这部分 CuO 物种对 CO 催化氧化活性起主要作用^[7,17],因此催化剂的 CO 氧化活性也逐渐提高,与活性测试结果一直。当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ce}} > 1$ 时,Cu_xCe_{1-x}O₂ 催化剂中开始出现与 CeO₂ 没有相互作用的结晶相 CuO 颗粒的还原峰(γ 峰),且该 H₂ 还原峰强度逐渐增强。这是由于 CuO 大量聚集,形成了大量的结晶相 CuO 颗粒,与 XRD 的检测结果一致。并

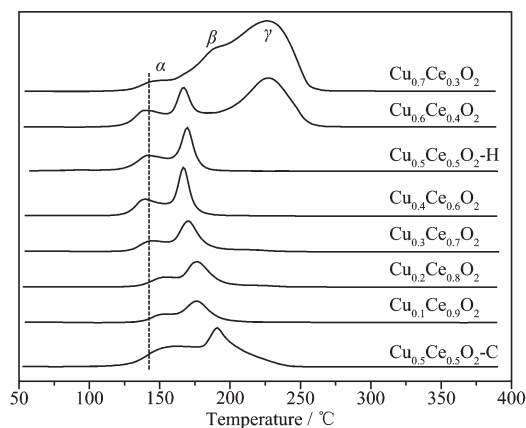


图 5 Cu_xCe_{1-x}O₂ 系列催化剂的 H₂-TPR 图
Fig.5 H₂-TPR patterns of Cu_xCe_{1-x}O₂ catalysts

由此导致 CuO-CeO₂ 催化剂中高分散的 CuO 的含量不断降低,进而导致催化剂 CO 氧化活性降低。

而比较采用软模板水热法和采用共沉淀无模板法制备的 CuO-CeO₂ 两种催化剂的 H₂-TPR 图可知,Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 的还原峰温度略高于 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 的还原峰温度。此外,Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 中还出现了结晶相 CuO 颗粒的 H₂ 还原峰,表明 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 中有部分结晶相 CuO 颗粒的存在,与 TEM 结果一致。以上分析表明 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 中 CuO 和 CeO₂ 之间的相互作用较弱,并且高分散 CuO 物种的含量较低,而 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 中 CuO 和 CeO₂ 之间存在强相互作用,且其高分散 CuO 物种的含量明显高于 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C,这可能是 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 的 CO 催化氧化活性低于 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 的主要原因。

2.6 XPS 结果

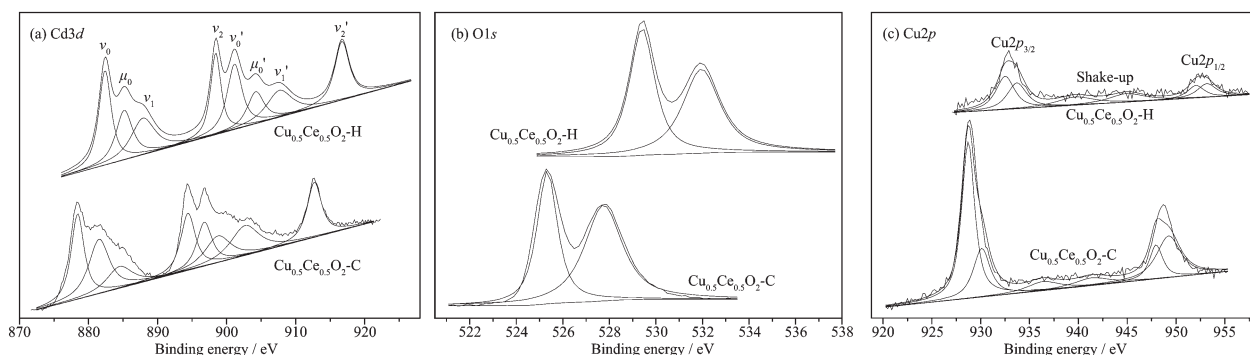
为了进一步研究 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 和 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 两种 CuO-CeO₂ 催化剂中 Cu 与 Ce 之间的相互作用及各组成原子的化学状态,我们对 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 和 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 进行了 XPS 测试分析,其 Ce3d、O1s 和 Cu2p 的电子结合能谱列于图 6,催化剂表面原子含量列于表 3。研究表明^[28,36],Ce3d 能谱图由 6 个(不含 Ce³⁺)或 8 个(含 Ce³⁺)结合能谱峰组成。由图 6(a)可见, ν_0' 、 ν_1' 、 ν_2' 、 ν_0 、 ν_1 、 ν_2 表明 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 和 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 中均存在 Ce⁴⁺,而 μ_0' 和 μ_0 结合能峰的出现表明表示 Cu_{0.5}Ce_{0.5}-H 和 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 中存在 Ce³⁺物种。由此可见,Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 和 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 2 种催化剂均存在 Ce⁴⁺和 Ce³⁺,且表 3 中 2 种催化剂 Ce³⁺的相对含量相差不大。

根据文献报道^[37],在含氧化合物的形成变化过程中,存在表面吸附氧和晶格氧两种氧。由图 6(b) O1s 谱可知,结合能为 529.5 eV 处峰对应于晶格

表 2 H₂-TPR 测试的还原温度及峰面积

Table 2 Reduction temperatures and areas of H₂ reduction peak from H₂-TPR

Catalyst	α		β	γ
	$T / ^\circ\text{C}$	Area / a.u.	$T / ^\circ\text{C}$	$T / ^\circ\text{C}$
Cu _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ -C	159	416	191	210
Cu _{0.1} Ce _{0.9} O ₂	153	157	176	—
Cu _{0.2} Ce _{0.8} O ₂	152	192	176	—
Cu _{0.3} Ce _{0.7} O ₂	145	247	170	—
Cu _{0.4} Ce _{0.6} O ₂	139	482	167	—
Cu _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ -H	140	576	169	—
Cu _{0.6} Ce _{0.4} O ₂	138	345	167	227
Cu _{0.7} Ce _{0.3} O ₂	145	234	191	227

图 6 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 和 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 催化剂的 (a) Ce3d, (b) O1s, (c) Cu2p 的 XPS 谱图Fig.6 (a) Ce3d, (b) O1s, (c) Cu2p XPS patterns of Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H and Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C表 3 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 和 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 催化剂表面原子含量Table 3 Surface atomic percentage of Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H and Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C catalysts

Catalyst	Surface composition / %						
	O	O _{surface} :O	O _{lattice} :O	Ce	Ce ³⁺ :Ce	Ce ⁴⁺ :Ce	Cu
Cu _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ -H	20	49	51	71	20	80	8
Cu _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ -C	15	57	43	67	27	73	18

I_{sat} : Intensity of shake-up satellite peak for Cu2p; I_{mp} : Intensity of the main Cu2p_{3/2} peak.

氧, 而结合能为 532.2 eV 处的峰对应于表面吸附氧。由表 3 可知, Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 中的表面氧相对含量为 49%, 低于 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 的表面氧相对含量 (57%)。这可能是由于软模板水热法合成催化剂在制备过程中经历了 24 h 的水热晶化, 使得催化剂形成更完整的 CeO₂ 晶体结构, CeO₂ 的结晶度更高 (与 XRD 及 TEM 结果一致), 可见 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 中形成了更多的晶格氧, 而共沉淀无模板法合成的样品的结晶度明显低于 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H, 其存在的表面结构缺陷可能更多, 因而形成了更多的表面吸附氧。而已有的研究表明, 表面吸附氧对于 CO 催化氧化的促进作用有一个阈值, 当表面吸附氧的含量达到这一阈值时, 进一步提高催化剂表面吸附氧的含量对催化剂活性无影响。可见水热法合成催化剂的表面吸附氧含量已经达到这一阈值, 因此尽管 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 的表面吸附氧含量高于 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H, 但其 CO 催化氧化活性却低于 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H。

Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 和 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 中 Cu2p 高结合能端有明显的卫星(shake-up)峰, 标志有 Cu²⁺物种的存在^[38], 但 2 种催化剂中 Cu2p 的结合能谱峰峰形均较宽, 具有明显的不对称性, 说明 2 种催化剂表面 Cu 物种的存在形态较复杂。Cu2p_{3/2} 的结合能峰的高斯分峰拟合结果表明, 2 种催化剂中 Cu2p 结合能为 934.2 eV 对应于 Cu²⁺, 可将其归属为 CuO, 而低结合能 932.6 eV 对应于低价态的 Cu 物种。由

此可见 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 和 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 中 Cu 物种存在 Cu²⁺, 同时存在低价态的 Cu 物种。另外铜物种的可还原程度可由卫星峰与主要峰强度比确定 ($I_{\text{sat}}/I_{\text{mp}}$, 表 3)。这 2 种催化剂的 $I_{\text{sat}}/I_{\text{mp}}$ 值都比 CuO 的 $I_{\text{sat}}/I_{\text{mp}}$ 值 (0.55) 低, 表明部分还原性 Cu⁺ 的存在^[39]。

通过比较 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-H 和 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 中各元素电子结合能谱图发现, Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 中各元素结合能谱均向低结合能方向发生偏移, 这可能是由于共沉淀法制备 Cu_{0.5}Ce_{0.5}O₂-C 催化剂过程中, 催化剂所处的化学环境出现了较大的变化, 导致催化剂表面电子密度显著增加, 进而导致催化剂各元素结合能向低结合能方向发生位移。

3 结 论

用软模板水热法制备了不同 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}$ 的 CuO-CeO₂ ($n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}=1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3$) 系列催化剂, 评价了该系列催化剂的 CO 低温催化氧化活性, 并研究分析了催化剂的结构、氧化还原性质和表面性质等。结果表明, CuO-CeO₂ 催化剂随着 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}$ 的增加, 其 CO 催化氧化活性呈现先升高后降低的趋势。当 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ce}}=5:5$ 时, 催化剂具有最佳的 CO 催化氧化活性, 在 100 °C 时其 CO 转化率即达到 90% 以上。通过比较采用共沉淀无模板法制备的 CuO-CeO₂ 催化剂发现, 采用软模板水热法制备的 CuO-CeO₂ 催化剂 CO 氧化活性更高, 这是因为软模板水热法制

备的 CuO-CeO₂ 催化剂具有更大的比表面积, CuO-CeO₂ 中 CuO 物种的分散性更好, 且 CuO 与 CeO₂ 之间存在强相互作用。

参考文献:

- [1] Qin J W, Lu J F, Cao M H, et al. *Nanoscale*, **2010**,**2**:2739-2743
- [2] Kalamaras C M, Americanou S, Efstathiou A M. *J. Catal.*, **2011**,**279**:287-300
- [3] Kim J R, Myeong W J, Ihm Son-Ki. *J. Catal.*, **2009**,**263**:123-133
- [4] Luo J Y, Meng M, Zha Y Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(23):8694-870
- [5] Zheng X, Wang S, Zhang S, et al. *Catal. Commun.*, **2004**,**5**: 729-732
- [6] Zhu J, Zhang L, Deng Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**,**96**:449-457
- [7] Luo M F, Song Y P, Lu J Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:12686-12692
- [8] Skårman B, Grandjean D, Benfield R E, et al. *J. Catal.*, **2002**, **211**:119-133
- [9] Rao K N, Bharali P, Thirumurthulu G, et al. *Catal. Commun.*, **2010**,**11**:863-866
- [10] Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**,**171**(1):13-29
- [11] Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. *J. Catal.*, **1998**, **179**(1):203-221
- [12] Xie X W, Li Y, Liu Z Q, et al. *Nature*, **2009**,**458**:746-749
- [13] Avgouropoulos G, Ioannides T. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**,**67**(1/2):1-11
- [14] Lee H C, Kim D H. *Catal. Today*, **2008**,**132**:109-116
- [15] Jung C R, Han J, Nam S W, et al. *Catal. Today*, **2004**,**93-95**: 183-190
- [16] Zou H B, Chen S Z, Liu Z L, et al. *Powder Technol.*, **2011**, **207**:238-244
- [17] Wang W W, Du P P, Zou S H, et al. *ACS Catal.*, **2015**,**5**: 2088-2099
- [18] Li L, Song L, Wang H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, **36**:8839-8849
- [19] Bera P, Aruna S T, Patil K C, et al. *J. Catal.*, **1999**,**186**(1): 36-44
- [20] Astudillo J, Águilab G, Díaz F, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**,**381**:169-176
- [21] Chadwick A V, Savin S L P. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**488**:1-4
- [22] Sedmak G, Hocevar S, Levec J. *J. Catal.*, **2003**,**213**(2):135-150
- [23] Gu D, Jia C J, Bongard H, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**,**152-153**:11-18
- [24] Tang C J, Sun J F, Yao X J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**,**146**:201-212
- [25] Pérez N C, Miró E E, Zamaro J M. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**,**129**:416-425
- [26] Zhou G L, Lan H, Song R Y, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:50840-50850
- [27] Niu K, Shi D J, Dong W F, et al. *J. Coll. Interf. Sci.*, **2011**, **362**(1):74-80
- [28] Wang Z, Qu Z P, Quan X, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**,**134-135**:153-166
- [29] Zou Z Q, Meng Ming, Guo L H, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**163**:835-842
- [30] Vidal H, Káspár J, Pijolat M, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2000**,**27**(1):49-63
- [31] Morris S M, Horton J A, Jaroniec M. *Microporous Mesopor. Mater.*, **2010**,**128**:180-186
- [32] Łamacz A, Krzto A, Djéga-Mariadassou G. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**,**142-143**:268-277
- [33] Vidal H, Káspár J, Pijolat M, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2000**,**27**(1):49-63
- [34] Zeng S H, Wang Y, Liu K, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**(16):11640-11649
- [35] ZHANG Li-Ping(张丽萍), WAN Hai-Qin(万海勤), ZHU Jie (朱捷), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**, **23**(3):427-431
- [36] Fan J, Wu X D, Wu X D, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**,**81**(1/2):38-48
- [37] Zeng S H, Zhang W L, Sliwa M, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**(9):3597-3605
- [38] LI Zhi-Hong(李志红), HUANG Wei(黄伟), ZUO Zhi-Jun(左志军), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2009**,**30**(2):171-177
- [39] Chen W T, Jovic V, Sun-Waterhouse D X, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**(35):15036-15048