

非晶态 ZrO_2 镶嵌的超细 CeO_2 催化 HCl 氧化

徐希化^{1,2} 楼家伟^{1,2} 谢兴星^{1,2} 费兆阳^{*,1,2} 刘 清^{1,2} 陈 献²

汤吉海² 崔咪芬² 乔 旭^{*,1,2}

(¹南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

(²南京工业大学化工学院, 南京 210009)

摘要: 采用不同方法制备了铈锆复合氧化物催化剂用于催化 HCl 氧化反应。自发沉积策略制备的 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 催化剂中, 超细 CeO_2 纳米粒子均匀的镶嵌于非晶态 ZrO_2 中。 CeO_2 粒子显著的“尺寸效应”使得该催化剂具有更高的 Ce^{3+} 和氧空位浓度, 而较高的 Ce^{3+} 和氧空位浓度使得催化剂具有优异的低温氧化还原性能和储释氧能力。催化性能测试表明, $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 催化剂展现出最好的催化活性 ($1.90 \text{ g}_{\text{Cl}_2} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 同时 CeO_2 粒子周围非晶态的 ZrO_2 阻碍 CeO_2 的高温烧结, 提高了该催化剂的稳定性。

关键词: 催化氧化; 氧化铈; 氯循环; 氧空位; 尺寸效应

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)03-0421-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.047

Superfine CeO_2 Embedded in a Porous ZrO_2 Matrix for Catalytic HCl Oxidation

XU Xi-Hua^{1,2} LOU Jia-Wei^{1,2} XIE Xing-Xing^{1,2} FEI Zhao-Yang^{*,1,2} LIU Qing^{1,2} CHEN Xian²

TANG Ji-Hai² CUI Mi-Fen² QIAO Xu^{*,1,2}

(¹State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

(²College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Ce-Zr composite oxide catalysts were prepared by different methods for catalytic HCl oxidation. The nano-sized CeO_2 particles embedded in the amorphous ZrO_2 matrix fabricated by spontaneous deposition strategy. A significant “size effect” of CeO_2 nanoparticles leads to considerably high concentration of Ce^{3+} and oxygen vacancy sites, which makes the catalyst have excellent low-temperature oxidation reduction performance and oxygen storage capacity. Catalytic performance tests indicate that the $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ catalyst shows superior activity ($1.90 \text{ g}_{\text{Cl}_2} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) and good durability. The isolation of CeO_2 nanoparticles by the amorphous ZrO_2 is a key factor of durability of the catalyst.

Keywords: catalytic oxidation; CeO_2 ; chlorine recycle; oxygen vacancy; size effect

Cl_2 作为重要的化工原料广泛应用于许多化工生产过程, 尤其在快速增长的聚氨酯、聚碳酸酯行业, 然而这些反应过程副产大量的 HCl , 导致氯资源的极大浪费和严重的环境污染^[1]。通过催化氧化 HCl 制 Cl_2 来达到氯资源的循环利用, 是实现涉氯化学

工业绿色生产和节能减排的重要途径^[2-4]。

目前, Sumitomo Chemicals 的 Ru 基催化剂已成功实现了工业化应用, 但价格昂贵且波动较大的贵金属钌影响了该催化剂的进一步推广^[5-8]。 CeO_2 储量丰富、价格较为便宜, 在高温被还原后易于失去部分

收稿日期: 2016-08-29。收修改稿日期: 2016-12-20。

国家科技支撑计划(No.2011BAE18B01)、国家自然科学基金(No.21306089)和江苏省高校自然科学基金面上项目(No.13KJB530006)资助。

*通信联系人。E-mail: zhaoyangfei@njtech.edu.cn, qet@njtech.edu.cn

晶格氧,形成较多的氧空位,能够促进氧化还原反应的快速进行^[9-11]。已有研究表明 CeO_2 表现出与 CuO 相当的催化活性,且 CeO_2 显示出与 RuO_2 类似的抗氯化性能,其在较大的温区范围内(330~430 °C)拥有一定的催化活性和稳定性^[12-13]。但是纯 CeO_2 的 HCl 氧化催化活性有限,通过金属掺杂可以在一定程度上提高 CeO_2 的催化活性^[14-15]。在前期的工作中^[16],本课题组通过固相研磨法制备出的 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂,在 HCl 氧化反应中表现出较高的活性和稳定性。虽然过渡金属的掺杂可以较大地提高 CeO_2 的低温氧化还原性能^[17],稀土金属的掺杂可以使 CeO_2 获得更多的结构畸变和表面氧空位^[18]。但在 HCl 氧化过程中掺杂元素易从固溶体中析出,从而导致催化剂稳定性较差。以浸渍法将 CeO_2 负载在 ZrO_2 上, CeO_2 与载体 ZrO_2 之间的相互作用使活性组分 CeO_2 在载体表面形成纳米薄层,使得催化剂的氧化还原性能有一定提升;同时 ZrO_2 作为载体能够稳定 CeO_2 的纳米结构,并表现出了良好的抗氯化性能^[19]。但 CeO_2 在较低比表面积的载体 ZrO_2 上负载容量低,导致催化效率提升有限。通过调节载体性质和制备方法,获得超细纳米尺寸的高负载量 Ce 基催化材料,也是提高其催化性能的有效手段^[20-21]。

通过自发沉积策略制备了 ZrO_2 、 CeO_2 及 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 催化剂, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别通过水解作用诱发促成 ZrO_2 凝胶和 CeO_2 的原位自发沉积,通过它们之间的相互协同效应,实现其在原子水平上的均匀结合,该方法反应条件温和、简单有效并且易于开展放大实验。同时,采用共沉淀法和湿法浸渍分别制备了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂作为对比,考察不同制备方法制备的 Ce 基复合氧化物催化剂的结构对 HCl 催化氧化性能的影响。通过多种表征手段考察了催化剂的理化性质和 HCl 氧化制 Cl_2 的催化性能。在此基础上,通过动力学测试对表面反应过程进行初步探究。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

$\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 催化剂的制备:按一定物质的量之比($n_{\text{Ce}}:n_{\text{Zr}}=4:6$)取前驱体 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,分析纯)和 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (阿拉丁,99.99%)于烧杯中,加入无水乙醇(无锡亚盛化工有限公司,分析纯)和蒸馏水的混合溶剂中,搅拌至完全溶解,在搅拌的同时,依次加入 3.1 g 乙酸、4.5 g

甲酰胺、70.0 g 环氧丙烷(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),其中,甲酰胺可以控制最终的催化剂获得更均一的孔道结构。在 70 °C 油浴中老化 6 h,然后在室温下老化 12 h。用无水乙醇洗涤去除体系中的杂质,再用无水乙醇浸泡 48 h,抽滤去除多余乙醇后,在 60 °C 真空干燥 50 h,最后在 500 °C 空气中焙烧 3 h,即制得所需样品,所得样品命名为 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 。采用同样的方法制备了单组份的 CeO_2 和 ZrO_2 催化剂作为对比。

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂的制备: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂采用氨水共沉淀法制备;采用常规的湿法浸渍制备 CeO_2 负载于 ZrO_2 载体的 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂, ZrO_2 载体采用上述的自发沉积策略制备。

1.2 催化剂的表征

XRD 在日本 Rigaku 公司 SmartLab 衍射仪上进行检测,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 为射线源($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),激发电压为 40 kV,电流 100 mA,扫描速率 $20^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。Raman 光谱是在 Confocal Renishaw 公司的 RM-1000 型表面增强激光拉曼光谱仪上进行测试,激光光源采用 He-Cd 光源器,波长为 514 nm。在日本贝尔公司 BELSORP II 型吸附仪上进行 N_2 吸附-脱附实验。SEM 和 TEM 是在荷兰 FEI 公司 QUANTA-200 仪器和日本 JEOL 公司的 JEM-2100 型透射电子显微镜上进行测试的。XPS 实验使用 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪测试,实验数据以 C1s 谱的标准结合能位置为 284.6 eV 为基准校准。 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 及 OSC 实验在美国麦克公司 AutoChem II 2920 上进行,称取 50 mg 样品置于石英反应管中,预处理后通入还原气开始程序升温还原至 900 °C,采用 TCD 检测器;OSC 用 100 mg 样品在 $\text{H}_2(10\%)\text{-Ar}(90\%)$ 的混合气中升温至 600 °C,保持该温度 0.5 h,再切换为 He 气对样品进行吹扫,待温度降到 400 °C,切换为 $\text{O}_2(4\%)\text{-He}(96\%)$ 混合气进行 O_2 脉冲,热导检测器(TCD)检测还原过程中的 O_2 脉冲量。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂活性评价采用内径为 24 mm 的常压石英管固定床反应器,催化剂用量为 2.5 g,反应温度为 350~430 °C,原料气 HCl 和 O_2 经质量流量计通入反应管中, HCl 的体积流量控制在 $80\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $V_{\text{O}_2}/V_{\text{HCl}}=2$ 。反应产物用 KI 溶液进行吸收后,采用碘量法及酸碱滴定法测定生成的氯气及未反应的氯化氢^[22]。催化剂的活性用在单位时间内单位质量催化

剂上生产的 Cl_2 质量表示,即 Cl_2 的空时产率(STY),其计算方式如下:

$$\text{STY} = 0.095 \times \frac{F_{\text{HCl}}}{W_{\text{cat}}} \times X_{\text{HCl}} \quad (1)$$

其中, F_{HCl} 为反应气体 HCl 的体积流量, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; W_{cat} 为所使用催化剂质量, g ; X_{HCl} 为算得的 HCl 的转化率, %; 空时产率 (STY), $\text{g}_{\text{Cl}_2} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 催化剂上进行动力学测试,在 370°C 下,以 N_2 为平衡气,通过改变 $V_{\text{O}_2}/V_{\text{HCl}}$ 的值来测定 O_2 和 HCl 的反应级数。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图1是催化剂的XRD图。图1中除 ZrO_2 外所有样品均出现了立方萤石结构的 CeO_2 特征峰^[23]。其中, $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 催化剂中 CeO_2 特征峰较弱,而共沉淀法和湿法浸渍制备的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂中 CeO_2 特征峰较强,这说明自发沉积策略制备的 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 中 CeO_2 以较小的纳米尺寸存在(4.9 nm),而相同 Ce 含量不同方法制备的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 以及纯 CeO_2 催化剂晶粒尺寸较大,分别为 6.7、8.2、10.9 nm(表1)。

ZrO_2 催化剂在 $15^\circ\sim 40^\circ$ 出现一个宽包峰,这表明 ZrO_2 呈现出短程有序、长程无序的非晶结构^[24]。 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 也均未检测到 ZrO_2 的特征峰,表明自发沉积策略制备的催化剂中的 ZrO_2 以非晶态形式存在。而 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 显现出不对称的衍射峰,根据峰位置认为这可能是由于 CeO_2 立方相和 ZrO_2 四方相的衍射峰重叠以及 Zr^{4+} 掺杂进入 CeO_2 晶格中形成了铈锆固溶体造成的^[25]。比较各催化剂的晶胞参数可以看到(表1), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的晶胞参数

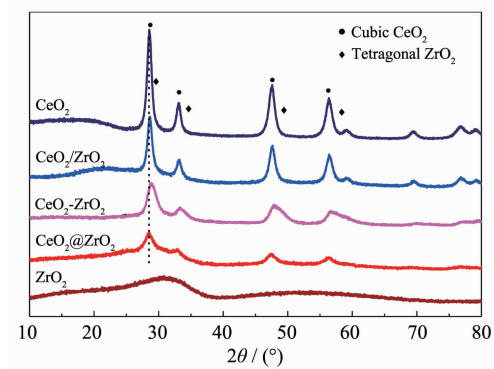


图1 催化剂的XRD图

Fig.1 XRD patterns of the catalysts

为 0.533 nm, 明显小于纯 CeO_2 的晶胞参数(0.541 nm),这是由于原子半径较小的 Zr^{4+} 进入 CeO_2 晶胞中所致; $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 的晶胞参数与纯 CeO_2 的晶胞参数一致,这说明自发沉积策略制备的 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 和浸渍法制备的 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂并没有形成铈锆固溶体结构^[26]。

2.2 Raman 光谱

图2是催化剂的Raman光谱图。所有含Ce样品中均出现 CeO_2 在 460 cm^{-1} 处的 F_{2g} 对称振动的吸收峰^[27],其中纯 CeO_2 的峰强度最强,而 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 的峰强度最弱,这是由于 CeO_2 在 ZrO_2 底物中高度分散并且颗粒尺寸较小造成的。

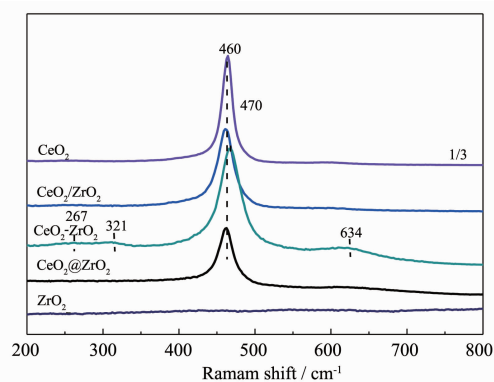


图2 催化剂的Raman谱图

Fig.2 Raman spectroscopy of the catalysts

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 在 267、321、470 和 634 cm^{-1} 处显示出 ZrO_2 四方结构的特征峰,而其他催化剂未检测到 ZrO_2 的任何特征峰存在,这表明只有共沉淀法制备的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 中出现了晶态 ZrO_2 ,而 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 及 ZrO_2 中的 ZrO_2 均以非晶态的形式存在。此外, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 中归属于 CeO_2 立方萤石结构的特征峰位置向高波数偏移,说明部分 Zr^{4+} 掺杂进入 CeO_2 的晶格中,形成铈锆固溶体结构^[20],Raman 表征很好的验证了 XRD 的分析结果。

2.3 N_2 吸附-脱附测试

催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布如图3所示,所有样品的 N_2 吸附-脱附等温线均为IV型等温线,显示出介孔结构。而根据回滞环分类, $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 为 H2 型回滞环,这是一种有典型的“墨水瓶”孔结构^[28],这表明 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 是具有不同形状、不同尺寸并且相互交联孔隙结构的介孔材料; $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 为 H3 型回滞环,这表明这些催化剂的孔道并不规则,是具有多种孔道结构的混合孔道。从催化剂的孔径分布图(图4中插图)可

以看出,共沉淀法制备的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 孔径在 2~7 nm

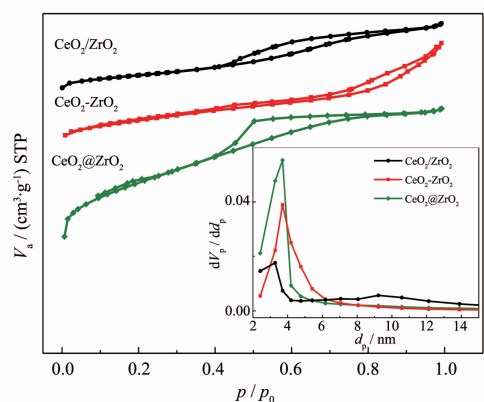


图 3 催化剂的 N_2 吸脱附等温线

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms of the catalysts

的较宽范围,而 $\text{CeO}_2\text{@ZrO}_2$ 孔径分布在 2~5 nm 的较窄范围内,这表明自发沉积策略制备的介孔铈锆复合氧化物催化剂具有更均一的孔道结构。 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 的孔径最小,这是由于浸渍的活性组分 CeO_2 阻塞了载体 ZrO_2 的部分孔道。

催化剂的比表面积和孔容数据列于表 1 中。可以看到, CeO_2 的比表面积和孔容较小,分别为 $48 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.062 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。而 ZrO_2 由于丰富的孔结构而具有最高的比表面积($214 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。与 ZrO_2 相比, $\text{CeO}_2\text{@ZrO}_2$ 的比表面有所减小而孔容均有所增大,这表明活性组分 CeO_2 会一定程度破坏 ZrO_2 骨架结构,导致比表面积的降低。相同 Ce 含量的 3 种催化剂比表面积和孔容大小顺序为 $\text{CeO}_2\text{@ZrO}_2 > \text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 。

表 1 催化剂的物理化学性质

Table 1 Physico-chemical properties of the catalysts

Sample	Cell Parameter / nm	Grain ^a size / nm	$S_{\text{BET}}^b /$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_p^b /$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Consumption amount of $\text{H}_2^c /$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	OSC ^d / ($\text{mg}_{\text{O}}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
ZrO_2	—	—	214	0.126 3	0	0
$\text{CeO}_2\text{@ZrO}_2$	0.541	4.9	179	0.170 1	32.39	2.89
$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	0.533	6.7	56	0.082 3	16.79	1.79
$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$	0.540	8.2	89	0.121 6	11.36	1.14
CeO_2	0.541	10.9	48	0.062 3	14.08	1.09

^a Calculation from the peak during 28.4° in the XRD pattern using the Scherrer equation; ^b Surface area derived from BET method; ^c Calculation from the peak below 600°C in H_2 -TPR profiles; ^d Oxygen storage capacities are measured at 400°C

2.4 SEM 和 TEM 结果

图 4(a,c)为 $\text{CeO}_2\text{@ZrO}_2$ 的高分辨率透射电镜图。从图 4(a)中可以看到铈锆复合氧化物颗粒尺寸分布

在 2~7 nm 之间,大部分较为均匀的分布在 3~6 nm 范围内。图 4(c)中出现对应于立方萤石结构 CeO_2 纳米粒的晶格条纹,其中 0.312 和 0.272 nm 分别对应

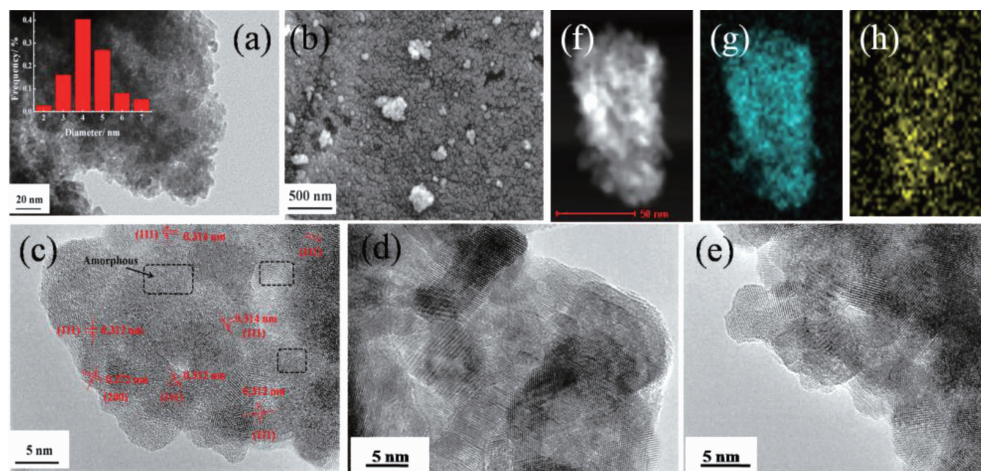


图 4 催化剂的 HR-TEM 图和 SEM 图

Fig.4 HR-TEM images of (a,c) $\text{CeO}_2\text{@ZrO}_2$, (d) $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ and (e) $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, SEM images of (b) $\text{CeO}_2\text{@ZrO}_2$, (g-h) are the element mapping data of the selected area in (f) of the $\text{CeO}_2\text{@ZrO}_2$ catalysts

CeO_2 的(111)和(200)晶面,而未发现对应于 ZrO_2 (0.294 nm) 的晶面间距,XRD 和 Raman 表征也均未检测到晶相 ZrO_2 的特征峰。因此,小尺寸晶态 CeO_2 纳米粒周围分布的非晶态物质可能是 ZrO_2 。而 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (图 4(d))> $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (图 4(e))出现大量明显的晶格条纹。 $\text{CeO}_2@/\text{ZrO}_2$ (图 4(b))表面比较平整,且颗粒均匀,排列有序。对图 4(f)中的粒径约为 50 nm 的 $\text{CeO}_2@/\text{ZrO}_2$ 颗粒进行元素扫描,发现 CeO_2 、 ZrO_2 较为均匀的分散于大颗粒催化剂(图 4(f))中。

2.5 H_2 -TPR 和 OSC 结果

图 5 为催化剂的 H_2 -TPR 表征结果。从图 5 中可以看到,纯 ZrO_2 在测试温区内没有观察到还原峰出现,所以还原峰主要为 CeO_2 的还原。纯 CeO_2 出现 3 个还原峰,2 个晶相 CeO_2 表面氧物种的低温还原峰 α_1 和 α_2 (<600 °C),一个 CeO_2 体相氧物种的高温还原峰 β (600~850 °C)^[20,29]。 $\text{CeO}_2@/\text{ZrO}_2$ 未出现体相 CeO_2 的高温还原峰,这与晶相 CeO_2 的还原性质有很大不同,这可能是由于自发沉积策略所制备的样品中 CeO_2 均以很小尺寸的纳米粒存在于 ZrO_2 底物骨架中造成的,导致其具有最强的低温氧化还原性能。而 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 出现 3 个还原峰,这说明共沉淀法及湿法浸渍制备的铈锆复合氧化物催化剂形成了较大尺寸的 CeO_2 纳米粒。其中 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 表面氧物种还原峰的比值更大,显示出较强的低温还原性能,这说明共沉淀法比湿法浸渍制备的铈锆复合氧化物催化剂具有更小的 CeO_2 粒子以及形成了铈锆固溶体。催化剂的 H_2 -TPR 耗氢量结果列于表 1,其中 $\text{CeO}_2@/\text{ZrO}_2$ 的低温耗氢量最高($32.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$),显示出最强的低温还原性能。

不同方法制备的催化剂的低温(<600 °C) H_2 -TPR 耗氢量顺序为: $\text{CeO}_2@/\text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$,均

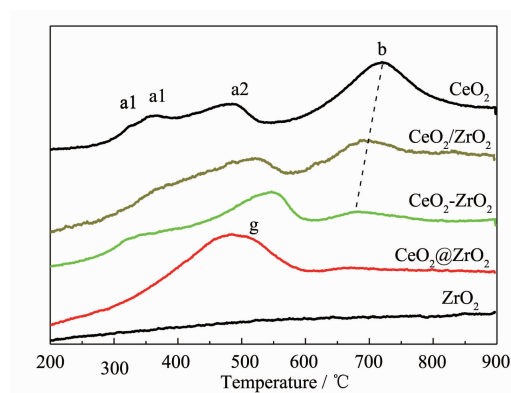


图 5 催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig.5 H_2 -TPR profiles of the catalysts

高于纯 CeO_2 的还原耗氢量。

催化剂的储氧量结果列于表 1。从表 1 可以看到,各催化剂的储氧量顺序与 H_2 -TPR 结果一致。其中, $\text{CeO}_2@/\text{ZrO}_2$ 中 CeO_2 以更小尺寸的 CeO_2 纳米粒子均匀的镶嵌于非晶态 ZrO_2 中,并具备更高的比表面积和氧空位,这两个因素对催化剂的高储氧量有着直接决定作用。而 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂虽然比表面积较小,但是共沉淀法制备的催化剂所产生的结构缺陷同样会导致一定的氧空位浓度^[30]。 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 中较大的 CeO_2 晶粒尺寸导致其储氧量最小。

2.6 XPS 表征

催化剂表面 Ce 元素的 3d 的光电子能谱在图 6 (a)中给出,Ce 元素的 3d 的光电子能谱出现了 8 个特征峰。其中 u 、 u' 和 u'' 为 $\text{Ce}^{4+} 3d_{3/2}$ 自旋-轨道多重谱线, v 、 v' 和 v'' 为 $\text{Ce}^{4+} 3d_{5/2}$ 自旋-轨道多重谱线, u' 和 v' 则分别为 $\text{Ce}^{3+} 3d_{3/2}$ 和 $\text{Ce}^{3+} 3d_{5/2}$ 的谱线, Ce^{3+} 可以引起催化剂表面电荷的失衡,从而产生更多的氧空位和不饱和化学键^[31],从而提高氧的活动性。 Ce^{3+} 相对含量可以由 v' 和 u' 拟合峰面积与总峰面积估算得到(表 2)。

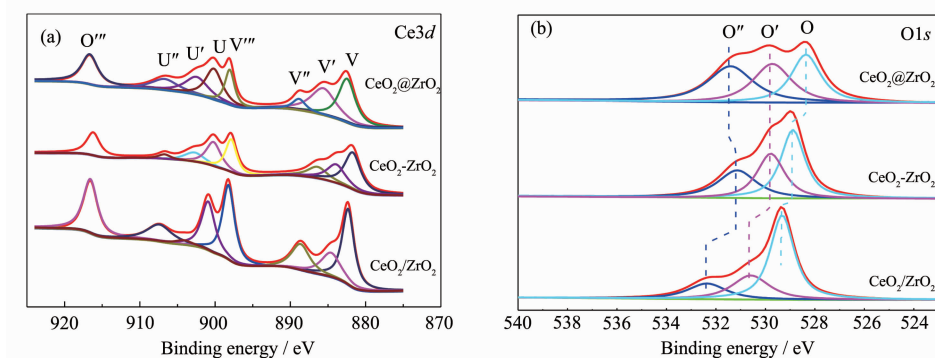


图 6 催化剂的 XPS 图谱

Fig.6 $\text{Ce}3d$ (a) and $\text{O}1s$ (b) XPS patterns of the catalysts

表 2 催化剂的表面原子浓度

Table 2 Surface atomic concentration of the catalysts

Sample	Ce_T	Zr_T	O_T	$Ce_T / \%$		$O_T / \%$		
				$x_{Ce^{3+}} / Ce_T$	$x_{Ce^{4+}} / Ce_T$	O / O_T	O' / O_T	O'' / O_T
$CeO_2@ZrO_2$	15.4	5.6	79.0	30.1	69.9	31.2	35.9	32.9
CeO_2-ZrO_2	11.3	16.5	72.2	19.7	80.3	41.5	31.7	26.8
CeO_2/ZrO_2	21.9	0.8	77.3	11.6	88.4	57.3	25.5	17.2

Ce_T : total cerium; Ce^{3+} : trivalent cerium; Ce^{4+} : tetravalent cerium; O_T : total oxygen; O : lattice oxygen; O' : chemical adsorbed oxygen/weekly bonded oxygen; O'' : oxygen in hydroxyl and surface adsorbed water

可以看到,自发沉积策略制备 $CeO_2@ZrO_2$ 含有更高的 Ce^{3+} 浓度(30.1%),明显高于共沉淀法和湿法浸渍制备的 CeO_2-ZrO_2 (19.7%)和 CeO_2/ZrO_2 (11.6%),这也与 OSC 表征结果一致(表 1)。O 元素的 1s 的光电子能谱如图 6(b)所示,其中 O 为晶格氧的能谱峰,更高键合能的 O' 和 O'' 分别为催化剂表面化学吸附的羟基以及表面弱吸附的水中的氧^[32]。不同氧物种的相对含量列于表 2,与氧化反应关联的 O' 的含量顺序为: $CeO_2@ZrO_2$ (35.9%)> CeO_2-ZrO_2 (31.7%)> CeO_2/ZrO_2 (25.5%),这与上述 Ce^{3+} 的分析结果一致。

2.7 催化性能评价

催化剂在不同温度下 HCl 氧化反应活性结果如图 7(a)所示,所有催化剂的催化活性随着温度升高而显著提升。相同 Ce 含量不同制备方法的 $CeO_2@ZrO_2$ 、 CeO_2-ZrO_2 和 CeO_2/ZrO_2 活性差别较大,催化剂的活性顺序为 $CeO_2@ZrO_2 > CeO_2-ZrO_2 > CeO_2/ZrO_2$,这与各催化剂的还原耗氢量及 Ce^{3+} 浓度的顺序是一致的,催化剂中 Ce^{3+} 的存在会引起电荷的不平衡,从而提高氧空位浓度,增强氧的移动性,使得催化剂在 HCl 氧化反应过程中可以快速的进行氧化还原转换。纯 ZrO_2 的催化活性最差,而纯 CeO_2 与

CeO_2/ZrO_2 的催化活性接近,这说明浸渍法制备的催化剂活性组分承载量有限。其中活性最好的 $CeO_2@ZrO_2$ 在 HCl 空时为 $0.015\ 62\ g \cdot min \cdot mL^{-1}$, $V_{O_2}/V_{HCl}=1$, 温度为 $430\ ^\circ C$ 的条件下, Cl_2 空时产率可以达到 $1.90\ g_{Cl_2} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ 。而 Moser 等^[19]制备的负载型 CeO_2/ZrO_2-1 催化剂在更温和的条件下, Cl_2 空时产率仅有 $1.23\ g_{Cl_2} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ 。

在 $430\ ^\circ C$ 对催化剂进行了稳定性考察,结果如图 7(b)所示, $CeO_2@ZrO_2$ 催化剂的活性和稳定性均明显优于单组份 CeO_2 。 $CeO_2@ZrO_2$ 初始转化率为 $1.48\ g_{Cl_2} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ 左右,在前 60 h 的测试过程中其活性有较小程度的下降,而在随后时间里其催化活性基本未有明显的下降,维持在 $1.3\ g_{Cl_2} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ 左右,较初始活性下降了 12%,这是因为活性组分 CeO_2 周围的非晶态 ZrO_2 可以阻碍小颗粒 CeO_2 的高温团聚,使得 $CeO_2@ZrO_2$ 具有较好的高温稳定性。 CeO_2 的初始活性为 $1.05\ g_{Cl_2} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ 左右,从开始就出现一定程度的下降,在 40 h 后活性下降更为明显,100 h 后反应活性仅为 $0.48\ g_{Cl_2} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ 左右,较初始活

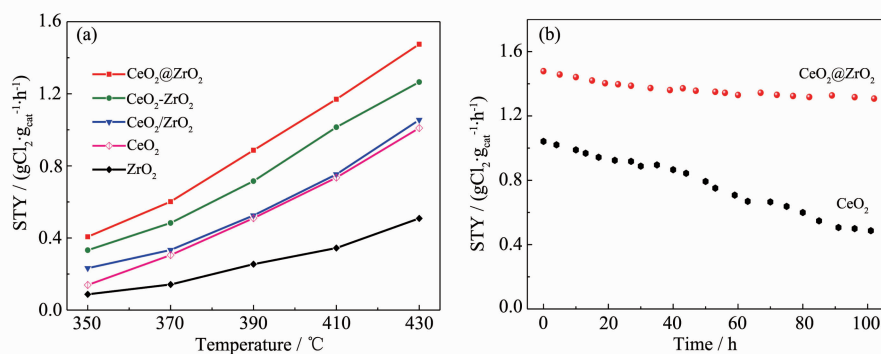


图 7 催化剂在不同温度下的 HCl 氧化活性(a)和稳定性(b)

Fig.7 HCl oxidation over the catalysts at various temperatures(a) and Catalyst durability tests(b). Conditions: $V_{O_2}/V_{HCl}=2$, $W_{cat}/F_{HCl}=0.031\ 3\ g_{min} \cdot mL^{-1}$

性下降了 54%。可见, $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 催化剂不仅可以获得更高的催化活性, 而且其稳定的骨架结构同时保证催化剂具备优异的 HCl 氧化催化稳定性。

2.8 催化剂动力学测试与机理分析

不同方法制备的 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂上 HCl 氧化反应的表观活化能通过阿伦尼乌斯方程和速率方程计算得到^[16], 列于表 3。从表 3 可以看到, 不同催化剂上该反应的表观活化能均在 63~71 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 且比较接近, 说明这 3 个催化剂的反应机理相同。活性最高的 $\text{CeO}_2@$

ZrO_2 上 HCl 氧化反应的表观活化能较低, 仅为 63.02 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这可能由于 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 中 CeO_2 较小尺寸的纳米粒使反应物 HCl 和氧气更易于在催化剂表面的吸附和活化, 从而促进了 HCl 氧化反应的快速进行。各催化剂对 HCl 和氧气的反应级数采用微分法测得^[22], 从表 3 可以看到, 与 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 相比, $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 对 HCl 和氧气均显示出较大的反应级数, 这表明同样的氧分压和 HCl 分压, $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 能更快的产生 Cl_2 , 同时可推断 Cl_2 在催化剂上的脱附是该反应的决速步骤。

表 3 催化剂活化能和反应级数测定

Table 3 Reaction orders and activation energies (E_a) for the catalysts

Catalysts	$E_a / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Reaction order	
		$\alpha(\text{O}_2)$	$\beta(\text{HCl})$
$\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$	63.02	0.46	0.43
$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	66.21	0.44	0.39
$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$	70.38	0.34	0.42

3 结 论

采用自发沉积策略合成了 ZrO_2 、 CeO_2 及 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 催化剂, 同时采用共沉淀法和浸渍法制备了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂作为对比。表征结果显示, 通过自发沉积策略制备的 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 显示出更明显的结构优势, 具有更小的 CeO_2 粒子尺寸、更高的 Ce^{3+} 和氧空位浓度, 以及更强的低温还原性能和储释氧能力。催化性能测试结果表明, $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 显示出最优异的催化活性和较高的催化稳定性, 在 HCl 空时为 $0.031\ 3\ \text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mL}^{-1}$, $V_{\text{O}_2}/V_{\text{HCl}}=2$, 温度为 430 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, Cl_2 空时产率可以达到 $1.48\ \text{g}_{\text{Cl}_2}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。超细 CeO_2 及其周围分散的非晶态 ZrO_2 是该催化剂具有高活性和高稳定性的原因。动力学测试表明, $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 表现出更高的 O_2 和 HCl 反应级数和最低的 HCl 氧化活化能, 同时, O_2 和 HCl 在活性点位的竞争吸附促进 Cl_2 的脱附是该反应的决速步骤。

参考文献:

- [1] Pérez-Ramírez J, Mondelli C, Schmidt T, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*(12):4786-4799
- [2] Over H, Kim Y D, Seitsonen A P, et al. *Science*, **2000**, *287*(5457):1474-1476

- [3] Deacon H. Manufacture of chlorine. *US Patent*, 85370. 1868-12-16.
- [4] Engel W F, Freddy W. *US Patent*, 3210158.1965-10-5.
- [5] Seki K. *Catal. Surv. Asia*, **2010**, *14*(14):168-175
- [6] Seitsonen A P, Over H. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*(51):22624-22629
- [7] Zweidinger S, Crihan D, Knapp M, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, *56*(7):2305-2313
- [8] Mondelli C, Amrute A P, Krumeich F, et al. *ChemCatChem*, **2011**, *3*(4):657-660
- [9] Ricken M, Nölting J, Riess I, et al. *J. Solid. State. Chem.*, **1984**, *54*(54):89-99
- [10] Li H, Wu C Y, Li L, et al. *Fuel*, **2013**, *113*(6):726-732
- [11] CAO Hong-Yan(曹红岩), WANG Jian-Li(王健礼), YAN Sheng-Hui(闫生辉), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**, *28*(8):1936-1942
- [12] Amrute A P, Mondelli C, Moser M, et al. *J. Catal.*, **2012**, *286*(4):287-297
- [13] Crihan D, Knapp M, Zweidinger S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*(11):2131-2134
- [14] Moser M, Vilé G, Colussi S, et al. *J. Catal.*, **2015**, *331*(5):444-447
- [15] Zhang Z, Han D, Wei S, et al. *J. Catal.*, **2010**, *276*(1):16-23
- [16] Fei Z Y, Xie X X, Dai Y, et al. *Ing. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*:19438-19445
- [17] Lin J, Huang Y, Li L, et al. *Chem. Eng. J.*, **2011**, *168*(2):822-826
- [18] Rangaswamy A, Putla, Sudarsanam, et al. *J. Rare Earth*,

- 2015,33(11):1162-1169**
- [19] Moser M, Mondelli C, Schmidt T, et al. *J. Appl. Catal. B: Environ.*, **2013,132-133(9):123-131**
- [20] Katta L, Sudarsanam P, Thrimurthulu G, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010,101(1/2):101-108**
- [21] HU Jian-Dong(胡建东), LI Yong-Xiu(李永绣), CHENG Chang-Ming(程昌明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006,22(7):1354-1358**
- [22] XIE Xing-Xing(谢兴星), FEI Zhao-Yang(费兆阳), ZOU Chou(邹冲), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015,31(6):1153-1161**
- [23] Reddy B M, Katta L, Thrimurthulu G. *Catal. Today*, **2011,175(1):585-592**
- [24] Bangi U K H, Park C S, Baek S, et al. *Powder Technol.*, **2013,239(17):314-318**
- [25] Reddy B M, Ataullah K, Pian L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005,109(8):3355-3363**
- [26] ZHENG Yu-Ying(郑育英), HUANG Hui-Ming(黄慧民), DENG Shu-Hua(邓淑华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005,21(8):1227-1230**
- [27] Si R, Zhang Y, Li S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004,108(33):12481-12488**
- [28] Aramendía M A, Boráu V, Jiménez C, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997,93(7),1431-1438**
- [29] Menon U, Poelman H, Bliznuk V, et al. *J. Catal.*, **2012,295(6):91-103**
- [30] McBride J R, Hass K C, Poindexter B D, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1994,76(4):2435-2441**
- [31] Zhang Y, Yuwono A H, Wang J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009,113,21406-21412**
- [32] Dai Q, Bai S, Wang Z, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012,126(126):64-75**