

铈掺杂对 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂 丙烯选择性氧化性能的影响

张鑫^{1,2}, 杨艳艳^{1*}, 周如金², 许松冷^{2,3}, 单书峰², 曾兴业²

(1. 吉林化工学院化学与制药工程学院, 吉林 吉林 132000;

2. 广东石油化工学院广东高校劣质油加工重点实验室, 广东 茂名 525000;

3. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510000)

摘要:采用快速微波辅助水热法制备了4种不同的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂。在制备过程中通过调节铈的掺杂量可以改变合成催化剂的形貌和结构,成功地提高了 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的比表面积。结果表明,煅烧温度为 500°C 、pH 为 3、掺杂量 $x=0.05$ 时制备的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂具有最高的丙烯选择性氧化性能,丙烯转化率为 42.1%,丙烯醛选择性为 88.3%。 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的性能与结晶度呈负相关。用 XPS 表征了 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的氧迁移率, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的催化性能与其氧流动性呈正相关。

关键词: $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$; 丙烯; 丙烯醛

中图分类号: TQ203

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)07-0145-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.026

Effect of cerium doping on performance of $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nanosheet catalysts for selective oxidation of propylene

ZHANG Xin^{1,2}, YANG Yan-yan^{1*}, ZHOU Ru-jin², XU Song-ling^{2,3},
SHAN Shu-feng², ZENG Xing-ye²

(1. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132000, China;

2. Key Laboratory of Inferior Crude Oil Processing of Guangdong Provincial Higher Education Institutes,

Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China; 3. School of Chemistry and

Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510000, China)

Abstract: Four kinds of $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nanosheet catalysts are prepared by rapid microwave assisted hydrothermal method. The surface area of catalysts is successfully increased through adjusting the doped amount of cerium to change the morphology and structure of the synthesized catalysts. It is shown by the results that $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nanosheet catalyst prepared at a calcination temperature of 500°C , a pH of 3 and a doping amount of 0.05 exhibits the highest performance for selective oxidation of propylene, delivering a propylene conversion of 42.1% and an acrolein selectivity of 88.3%. The performance of the catalyst is negatively correlated with its crystallinity, because higher crystallinity will inhibit the flow of lattice oxygen between the lattices, thus inhibiting the selective oxidation and reducing the conversion rate of the reaction. The oxygen mobility of $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ is characterized by XPS. The catalytic performance of $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ is positively correlated with its oxygen fluidity.

Key words: $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$; propylene; acrolein

在多相催化领域,丙烯氧化为丙烯醛一直受到广泛的关注^[1]。这是由于丙烯醛是生产丙烯酸和甲硫氨酸的关键中间体,在过去60年中为该反应开发的催化剂也被用作 Mars-van-Krevilen 机理的反应模型^[2-3]。钼酸盐是一种常见功能材料,通式为 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ (n 分别为 1、2、3)^[4-5]。通过调节反应条件和 Mo/Bi 比例可以形成具有不同晶相的钼酸

铋,如 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ ^[6-7]。钼酸铋由于具有较高的催化活性和稳定性,已成为环境净化和能源生产领域的研究热点^[8-9]。钼酸盐通常是在高温下通过固态反应合成的^[10]。近年来,研究主要集中在低温合成方面,如普通水热法^[11-13]、共沉淀法^[14]、喷雾干燥法^[15]、溶胶-凝胶法^[16]、燃烧法^[17]、声化学法^[18]和微波水热法^[19]。

收稿日期:2023-11-06;修回日期:2024-04-27

基金项目:广东省基础与应用基础研究基金(2021A1515010278,2020A1515110729);广东石油化工学院博士启动项目(2020bs002);茂名绿色化工新材料产业人才振兴(扬帆计划)项目(MMGCIRI-XM-2022-003,MMGCIRI-2022YFJH-Y-052)

作者简介:张鑫(1994-),男,硕士生,研究方向为工业催化,2581377822@qq.com;杨艳艳(1981-),女,博士,教授,研究方向为多酸材料,通讯联系人, yangyan@jilict.edu.cn。

与传统的钼酸铋制备方法相比,微波辅助制备方法具有简单、高效、绿色、环保的优点^[20-23]。

铈元素因其优异的变价能力在氧化还原体系中得到广泛研究。Wan 等^[24]通过共沉淀法制备的 BiMoCex 催化剂有效提升了丁烯氧化脱氢反应的性能。XPS 表征结果显示,加入铈元素显著提高了催化剂的氧流动性。此外,铈元素还被广泛应用于低碳烷烃的氧化脱氢反应。Yun 等^[25]将铈元素引入 MoVTeNb 混合氧化物催化剂中,用于乙烷氧化脱氢制乙烯的反应。XPS 和脉冲实验结果显示,引入铈元素增加了可参与反应的晶格氧的数量,提高了催化剂的活性。Solsona 等^[26]研究了 NiO-CeO₂ 催化乙烷氧化脱氢反应。少量氧化铈掺入 NiO 后,乙烯的收率增加了 7 倍,表明铈元素具有良好的氧化还原性能。Wang 等^[27]利用不同金属(Fe、Ce、Al、Cr)与钒的混合氧化物进行丙烷氧化脱氢,结果表明,Ce-V 混合氧化物具有最佳的催化活性,证明了铈元素优异的氧化还原性能。

笔者采用简单快速的微波辅助水热法制备了 4 种 Bi_{2-x}Ce_xMo₃O₁₂ 纳米片催化剂。考察了铈的掺杂量对 Bi_{2-x}Ce_xMo₃O₁₂ 纳米片催化剂结构的影响,并测试了 Bi_{2-x}Ce_xMo₃O₁₂ 纳米片催化剂作为丙烯选择性氧化制备丙烯醛的催化剂的氧化性能。初步建立了该氧化物的催化性能与其结构和性质之间的关系。

1 实验材料及方法

1.1 材料与试剂

硝酸、硝酸铈、硝酸铋、钼酸铵及氨水,均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产;实验用水均为去离子水,自制。

1.2 催化剂的制备

采用微波水热法制备 4 种 Bi_{2-x}Ce_xMo₃O₁₂ 纳米片催化剂,该方法最近被证明非常适合钼酸盐的合成^[28]。将硝酸铋溶解于稀硝酸中,将钼酸铵溶解于稀氨水中。按照 Bi 与 Ce 原子质量比(1:0、0.95:0.05、0.90:0.10、0.80:0.20)将硝酸铋溶液与硝酸铈溶液配置成混合溶液。根据金属离子 Bi+Ce 与 Mo 的摩尔比 2:3 准确量取适量的混合溶液和钼酸铵溶液。在剧烈搅拌的条件下,以 10 mL/min 的滴加速度缓慢滴加硝酸铋溶液到钼酸铵溶液中,并同时加入适量氨水以调节其 pH 为 3。然后将溶液转移到微波反应器中,微波功率为 1 500 W,反应温度控制在 175℃,升温时间为 5 min,在搅拌下将溶液在该温度下保持 20 min,并冷却至室温。通过高速

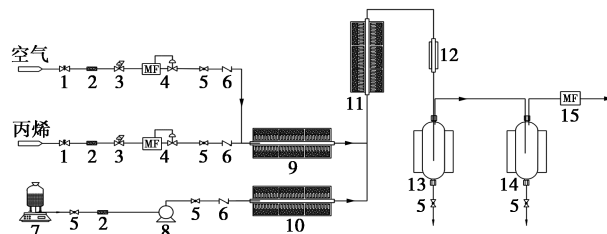
离心回收固体产物,用水洗涤 3 次,然后在 120℃ 下干燥,过夜。前驱体干燥后放入马弗炉中,在 500℃ 煅烧 4 h,制得 4 种 Bi_{2-x}Ce_xMo₃O₁₂ 纳米片催化剂。

1.3 催化剂的表征

利用 Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)测定晶相结构,使用 40 kV 和 40 mA 下的 Cu Kα(λ = 0.154 18 nm)辐射射线,在 5~80° 范围内以 10°/min 的速度进行扫描。利用 Regulus8220 扫描电子显微镜观察合成的纳米片的形貌和均匀程度,加速电压为 3.0 kV。将适量粉末样品涂抹在导电胶上,喷金后进行观察。利用 Tecnai G2 F30 场发射透射电子显微镜对催化剂进行表征,电压为 300 kV。样品加入无水乙醇或其他适当溶剂中进行超声分散处理,然后滴到铜网上自然晾干,高真空观察形貌。BET 表征在麦克默瑞提克仪器有限公司生产的 ASAP2460 型全自动快速比表面积与孔径分析仪上完成,样品首先于 200℃ 抽真空处理 3 h,以高纯氮为吸附质,液氮温度下进行吸附,测定样品的孔容、比表面积和孔径。比表面积计算采用的是多分子层物理吸附方法(即 BET 方程),孔容和孔径分布采用毛细管凝法计算(即 BJH 方程)。利用美国赛默飞世尔科技公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电电子能谱仪(XPS)对催化剂进行测定。以单色 Al Kα(hν = 1 486.6 eV)为 X-射线源,功率为 150 W,直径束斑为 500 μm。

1.4 催化剂的活性评价

采用固定床反应器进行 Bi_{2-x}Ce_xMo₃O₁₂ 纳米片催化剂性能评价,如图 1 所示。Bi_{2-x}Ce_xMo₃O₁₂ 纳米片催化剂成型为 20~40 目颗粒,取 3 mL 装于反应器中部。催化剂的装填方式为底层纯石英砂,中间为石英砂和 Bi_{2-x}Ce_xMo₃O₁₂ 按体积比 1:1 混合,顶部为纯石英砂。反应条件为温度为 340℃,压力为常



1—针阀;2—过滤器;3—减压阀;4—质量流量控制器;
5—球阀;6—单向阀;7—水罐;8—计量泵;9—预热炉;
10—蒸汽汽化炉;11—反应炉;12—急冷器;13—冷凝分离罐;
14—深冷分离罐;15—尾气流量计

图 1 固定床反应器

压,空速为 $1\ 000\ \text{h}^{-1}$,反应原料 $n(\text{丙烯}):n(\text{空气}):n(\text{水蒸气})=1:8:2$ 。

丙烯的转化率和丙烯醛的选择性的计算式分别为:

$$A_i = f_r \times C_n \times A_i' \quad (1)$$

$$S_i = A_i / \sum A_i \quad (2)$$

$$C_{\text{C}_3\text{H}_6} = \sum A_i / (\sum A_i + A_{\text{C}_3\text{H}_6}) \quad (3)$$

其中: A_i 为产物*i*的相对量; A_i' 为产物气相色谱中产物*i*的峰面积; f_r 为以丙烯为基础的校正因子;不同产物的 f_r 如表1所示; C_n 为反应物或产物的含碳数; S_i 为丙烯生成产物*i*的选择性; $C_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 为丙烯的转化率; $A_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 为产物气相色谱中丙烯的峰面积。

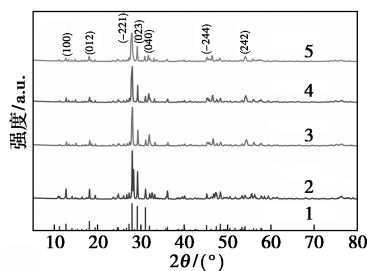
表1 不同产物相对于丙烯的校正因子

物质	C_2H_6	C_3H_6	CH_3CHO
f_r	3	2	5.42
物质	CH_3COOH	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$
f_r	4.54	2.7	5.32

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成与形貌

4种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的XRD谱图如图2所示。从图2中可以看出,所有样品在 2θ 为 27.9° 、 29.1° 、 30.0° 处均有良好的衍射峰,分别与 (-221) 、 (023) 、 (040) 的反射相关^[29]。与标准卡片(JCPOS 21—0103)对照可知,该4种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂晶相为 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 。随着铈元素掺杂量的增加,XRD谱图的特征峰位置没有变化,表明 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的晶相结构基本保持不变,即铈元素的掺杂未破坏 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂原有的晶体结构。特征峰的衍射强度随着铈元素掺杂量的增加而逐渐降低,表明铈元素掺杂



1—PDF#21—0103;2— $\text{Ce}=0$;3— $\text{Ce}=0.05$;4— $\text{Ce}=0.10$;
5— $\text{Ce}=0.20$

图2 4种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的XRD图谱

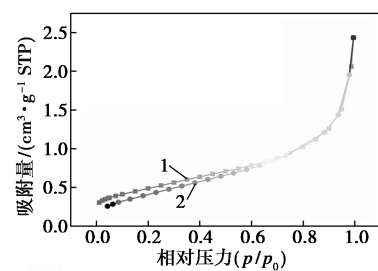
后 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的结晶度下降,并且相比原 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂具有更小的尺寸。然而,在XRD谱图中并没有出现与铈元素相关的新特征峰,这是因为铈元素的掺杂量较低且在晶格中有良好的分散。

4种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的晶胞参数如表2所示。从表2中可以看出,随着 Ce^{3+} 掺杂量的增加,晶胞体积略微增大。这是因为 Bi^{3+} 的半径为 $0.96\ \text{\AA}$,而 Ce^{3+} 的半径为 $1.01\ \text{\AA}$, Ce^{3+} 的半径较 Bi^{3+} 的半径大。在掺杂过程中, Ce^{3+} 取代了原先 Bi^{3+} 的位置,导致晶胞体积增大。

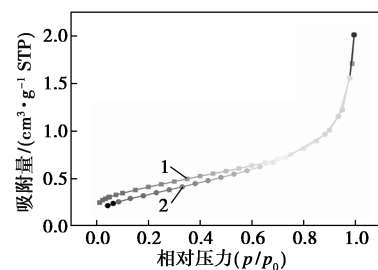
表2 4种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的晶胞参数

x	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	α	β	γ
0.00	7.7031	11.5031	11.9572	90.00	115.44	90.00
0.05	7.7150	11.5081	11.9620	90.00	115.45	90.00
0.10	7.7297	11.5121	11.9680	90.00	115.46	90.00
0.20	7.7341	11.5191	11.9769	90.00	115.47	90.00

4种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的BET等温吸脱附曲线如图3所示,通过BET方程计算的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的比表面积数据如表3所示。从图3、表3中可以看出,随着铈元素掺杂量的增加, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的比表面积逐渐增大。从 $x=0.05$ 的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 催化剂的比表面积从 $1.10\ \text{m}^2/\text{g}$ 增大至 $x=0.2$ 的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 催化剂的 $2.09\ \text{m}^2/\text{g}$,比表面积增大大约2倍。



(a) $x=0$



(b) $x=0.05$

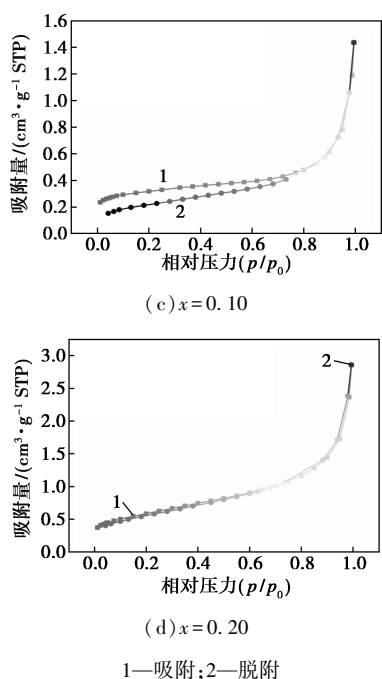


图 3 4 种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片的 BET 等温吸附脱附曲线

表 3 4 种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的比表面积及孔容、孔径

催化剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm
$x=0$	1.73	0.0035	7.9
$x=0.05$	1.10	0.0019	7.1
$x=0.10$	1.48	0.0028	7.5
$x=0.20$	2.09	0.0040	7.8

4 种的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的 SEM 和 TEM 图像如图 4 所示。经测量和统计分析发现,在少量铈元素掺杂后, $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的形貌从原先的 400~500 nm 变为 200~300 nm、厚度从 90~120 nm 变为 40~60 nm。表明铈元素的掺杂改变了 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的形貌,显著减小了 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的尺寸和厚度,同时 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的形状也更加破碎。这一结果与 BET 表征结果一致,即随着铈元素掺杂量的增加, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的尺寸减

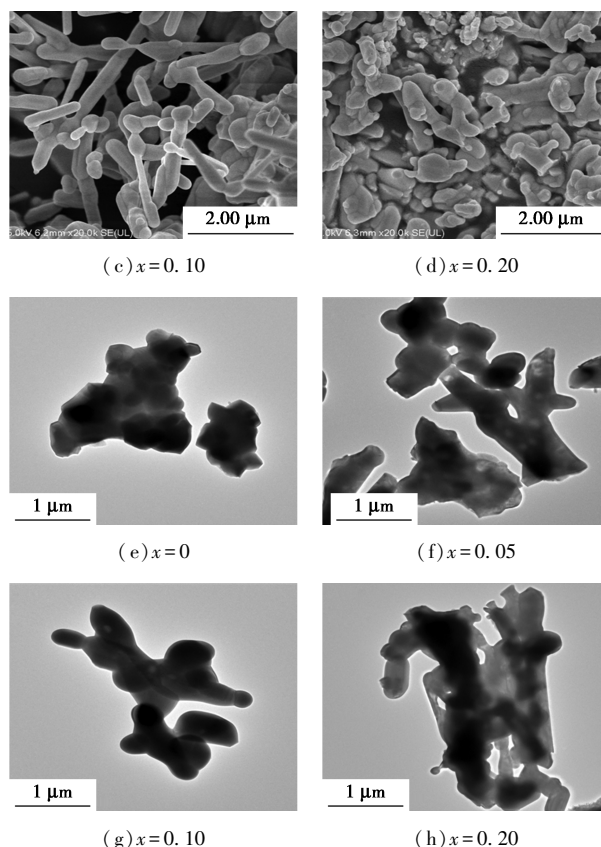
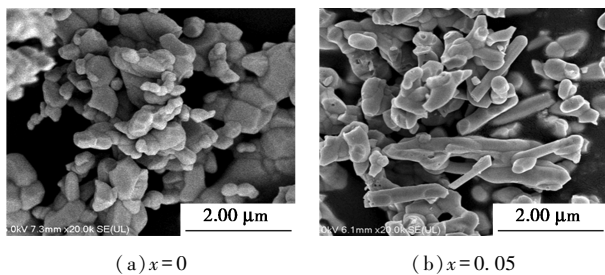


图 4 4 种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的 SEM 图像及 TEM 图像

小,比表面积增大。结果表明铈元素的掺杂能够有效改变 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的形貌。

2.2 催化剂性能影响因素

在丙烯选择性氧化制备丙烯醛的反应中, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的氧流动性的强弱是决定其催化性能的重要因素。通过 XPS 表征来研究 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的性能与氧流动性之间的关系。

4 种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的 XPS 谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂主要由 Bi、O、Ce 和 Mo 元素组成。4 种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的 O1s 分峰谱图如图 6 所示。从图 6 中可以看出, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂表面的氧物种根据其氧结合能的不同,可以分为第 I 类氧物种和第 II 类氧物种。第 I 类氧物种是 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂表面的强结合氧,第 II 类氧物种的强弱与 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的氧流动性直接相关^[30]。第 II 类氧物种的结合能越大,表明 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的氧流动性越强。 $x=0.05$ 的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂具有较高的第 II 类氧结合能,为 531.97 eV,说明其氧流动

性更强。这一结果与 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂丙烯选择性氧化性能结果相一致。

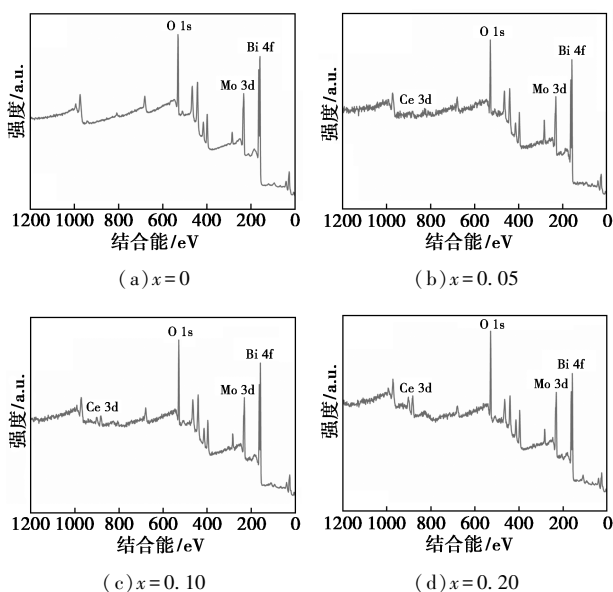


图5 4种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的XPS谱图

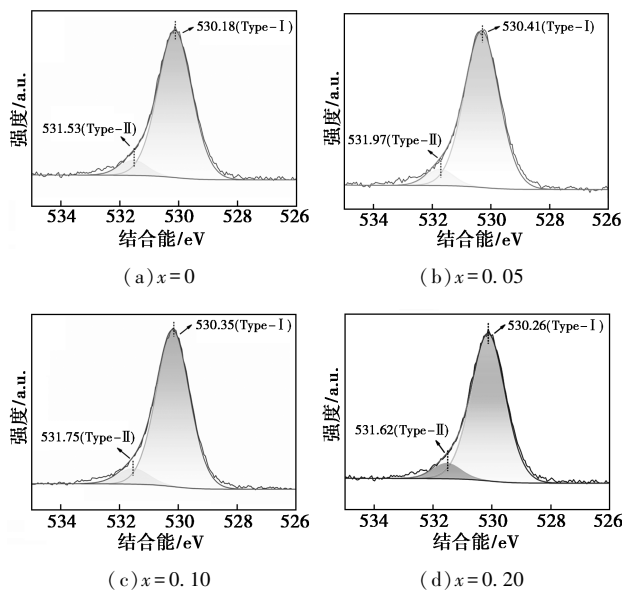


图6 4种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的O1s分峰谱图

2.3 催化剂性能对比

4种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的丙烯选择性氧化性能如图7所示。从图7中可以看出, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的性能随着铈元素含量的变化呈现火山型曲线。在 $x=0.05$ 时, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂展现出最佳的催化性能,丙烯转化率为42.1%,丙烯醛选择性为88.3%。结合XRD表征发现, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂

的性能与其结晶度呈负相关。随着铈元素质量分数的进一步增加, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的丙烯醛选择性显著下降,这是因为过多的铈元素导致 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的氧化性过强。

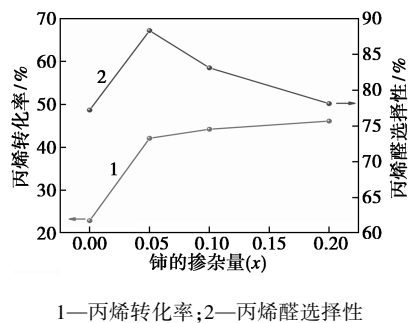


图7 4种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂丙烯选择性氧化性能结果

随后,对 $x=0.05$ 的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂进行稳定性的长时间考评,评估结果如图8所示。从图8中可以看出,持续反应10 h后, $x=0.05$ 的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的性能仍然保持稳定。

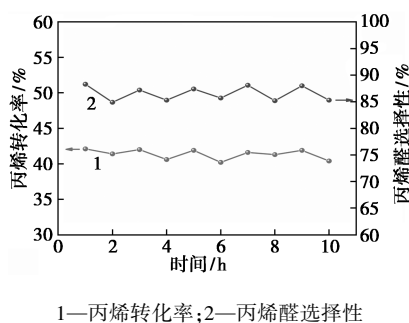


图8 $x=0.05$ 的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂10 h丙烯选择性氧化性能结果

3 结论

在催化剂合成过程中通过调节铈元素的掺杂量使得到的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂越来越规整,尺寸略有增大。丙烯选择性氧化实验表明, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的结构组成和形貌决定了其丙烯选择性氧化性能。煅烧温度为 500°C 、pH为3时制备的 $x=0.05$ 的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂具有最高的丙烯选择性氧化性能,丙烯转化率为42.1%,丙烯醛选择性为88.3%。 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的性能与其结晶度呈负相关。用XPS表征了4种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的氧迁移率,结果表明, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的催化性能与其氧流动性呈正相关。采用快速微波辅助法

制备了不同结构和形态的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂,系统评价了 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米片催化剂的丙烯选择性氧化性能,为丙烯选择性氧化催化剂的结构设计提供了思路。

参考文献

- [1] 李庆慧,宋焕玲,赵华华.钼铋复合金属氧化物催化低碳烯烃选择氧化制备醛类研究进展[J].化工进展,2022,41(4):1873-1885.
- [2] 景志刚,刘肖飞,葛汉青,等.丙烯醛合成催化剂及工艺技术[J].现代化工,2009,29(9):30-32.
- [3] Mars P, van Krevelen D W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts [J]. Chem Eng Sci Spec Suppl, 1954, 14(3):41-59.
- [4] Liu H, Le T M N, Guillou N, et al. β (L)- $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: A new, highly active and selective, mild oxidation bismuth molybdate catalyst [J]. J Catal, 2022, 17(408):413-22.
- [5] Ono T, Utsumi K, Kataoka M, et al. A study of active sites for partial oxidation on α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ catalysts using crystal structure visualization [J]. Catal Today, 2004, 15(91):181-184.
- [6] Kulkarni A K, Tamboli M S, Nadargi D Y, et al. Bismuth molybdate (α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) nanoplates via facile hydrothermal and its gas sensing study [J]. J Solid State Chem, 2020, 21(281):121043.
- [7] Martínez-de La Cruz A, Alfaro S O. Synthesis and characterization of nanoparticles of α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ prepared by co-precipitation method: Langmuir adsorption parameters and photocatalytic properties with rhodamine B [J]. Solid State Sci, 2009, 11(4):829-835.
- [8] Xu K, Wang L, Xu X, et al. Two dimensional bismuth-based layered materials for energy-related applications [J]. Energy Storage Mater, 2019, 21(19):446-463.
- [9] Dutta V, Sharma S, Raizada P, et al. Recent progress on bismuth-based Z-scheme semiconductor photocatalysts for energy and environmental applications [J]. J Environ Chem Eng, 2020, 8(6):104505.
- [10] Zhou L, Wang W, Zhang L. Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi_2Mo_6 (M=W, Mo) photocatalysts [J]. Mol Catal A Chem, 2007, 14(268):195-200.
- [11] Beale A M, Sankar G. In situ study of the formation of crystalline bismuth molybdate materials under hydrothermal conditions [J]. Chem Mater, 2003, 15(1):146-153.
- [12] Kulkarni A K, Tamboli M S, Nadargi D Y, et al. Bismuth molybdate (α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) nanoplates via facile hydrothermal and its gas sensing study [J]. Solid State Chem, 2020, 35(218):121043.
- [13] Phuruangrat A, Jitrou P, Dumrongrojthanath P, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of Bi_2Mo_6 nanoplates and their photocatalytic activities [J]. Nanomater, 2013, 14(91):213-223.
- [14] Martínez-de la Cruz A, Obregón Alfaro S. Synthesis and characterization of nanoparticles of α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ prepared by co-precipitation method: Langmuir adsorption parameters and photocatalytic properties with rhodamine B [J]. Solid State Sci, 2009, 35(11):829-835.
- [15] Le M T, Van Craenenbroeck J, Van Driessche I, et al. Bismuth molybdate catalysts synthesized using spray drying for the selective oxidation of propylene [J]. Appl Catal A Gen, 2003, 35(249):355-364.
- [16] Le M T, Do V H, Truong D D, et al. Sol-gel synthesis of bismuth molybdate catalysts for the selective oxidation of propylene to acrolein: Influence of pH value and theoretical molar atomic ratio [J]. Chin Chem Soc, 2017, 17(64):1326-1332.
- [17] Yang Z, Du X, Shang Z, et al. Solution combustion synthesis of $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}/\text{MoO}_3$ composites with enhanced photocatalytic properties [J]. Electron Mater, 2020, 17(49):5346-5352.
- [18] Kristl M, Sinanović N, Gyergyek S, et al. Sonochemical synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [J]. Chem Commun, 2020, 38(112):107699.
- [19] Khan Z R, Shkir M, Alshahrani, et al. Facile microwave synthesis of bismuth molybdate nanostructures and their characterization for optoelectronic applications [J]. Solid State Sci, 2020, 35(107):106361.
- [20] 张鑫,杨艳艳,周如金,等.3种生产1,3-丙二醇技术路线的研究进展[J].现代化工,2023,43(S2):53-57.
- [21] Zhang T, Huang J, Zhou S, et al. Microwave hydrothermal synthesis and optical properties of flower-like Bi_2Mo_6 crystallites [J]. Ceram Int, 2013, 39(7):7391-7402.
- [22] Shih K Y, Kuan Y L, Wang E R. One-step microwave-assisted synthesis and visible-light photocatalytic activity enhancement of BiOBr/RGO nanocomposites for degradation of methylene blue [J]. Materials, 2021, 14(16):4577-4589.
- [23] 冯莎莎,刘波,李静,等.制备方法对钼铋系选择氧化制甲基丙烯醛催化剂性能的影响[J].现代化工,2022,42(2):146-150.
- [24] Wan C, Cheng D G, Chen F Q, et al. The role of active phase in Ce modified BiMo catalysts for oxidative dehydrogenation of 1-butene [J]. Catalysis Today, 2016, 38(264):180-184.
- [25] Yun Y, Lee M, Sung J, et al. Promoting effect of cerium on MoVTeNb mixed oxide catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 37(237):554-562.
- [26] Solsona B, Concepcion P, Hernandez S, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO_2 mixed oxides catalysts [J]. Catalysis Today, 2012, 180(1):51-58.
- [27] Wang N, Qiu J, Wu J, et al. A comparison of the redox properties of bulk vanadium mixed oxide catalysts [J]. Catalysis Letters, 2015, 145(9):1792-1797.
- [28] Hidalgo G, Tonelli M, Burel L, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis, characterization and catalytic performance of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in the selective oxidation of propene [J]. Catal Today, 2021, 28(363):36-44.
- [29] Zhang Q, Goldbach A, Shen W. Propylene oxidation to acrolein over Cu/MoO_3 nanobelt composites [J]. ChemNanoMat, 2023, 9(1):173-191.
- [30] Lin B, Chen W Y, Song N, et al. Mechanistic insights into propylene oxidation to acrolein over gold catalysts [J]. Chin J Chem Eng, 2023, 14(57):39-49. ■