

不同模板对介孔 CeO_2 结构及催化氧化性能的影响

周视玉, 杨 鹏, 雷家珩, 郭丽萍*

(武汉理工大学化学系, 湖北 武汉 430070)

摘要: 为了研究模板对介孔氧化铈催化性能的影响, 采用 KIT-6 和介孔碳模板合成了 2 种介孔氧化铈, 考察并比较了其 CO 的催化氧化性能。通过 X 射线衍射、透射电镜、氮气吸脱附、傅里叶红外光谱分析、X 射线荧光光谱分析等测试手段对介孔氧化铈结构进行了分析。结果表明, 2 种介孔氧化铈均为有序介孔材料, 且比表面积及孔结构差别不大, 但以 KIT-6 为模板制备的介孔氧化铈表面含有 3.3% 的氧化硅。以介孔碳为模板制备的氧化铈催化活性更好, 主要原因是以 KIT-6 为模板制备的氧化铈表面残留的 SiO_2 阻碍催化反应。

关键词: 硬模板法; 介孔氧化铈; 一氧化碳; 催化氧化

中图分类号: TQ426.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0061-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.11.014

Catalytic oxidation of CO over ordered mesoporous ceria prepared by nanocasting of different templates

ZHOU Shi-yu, YANG Peng, LEI Jia-heng, GUO Li-ping*

(Department of Chemistry, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Mesoporous ceria-based catalysts are synthesized by the hard template method. The as-synthesized mesoporous ceria-based catalysts are used to catalyze CO oxidation. The effect of template type is investigated. Moreover, various characterization techniques are employed to study the relationship between catalyst feature and catalytic properties. The results indicate that ceria-based catalysts prepared by using mesoporous carbon as template possess ordered mesoporous architectures and exhibit much better catalytic activity compared with those prepared by using KIT-6 as template. The residual SiO_2 from KIT-6 is demonstrated to be the main reason for much worse catalytic activities by the characterization results of XRF and FT-IR spectra.

Key words: hard-template method; mesoporous CeO_2 ; carbon monoxide; catalytic oxidation

1992 年 Mobil 公司首次成功合成了介孔氧化硅 M41S 分子筛^[1], 随后多种介孔材料相继被成功合成^[2-5]。目前, 介孔材料具有高比表面积和均匀可调的孔径等优点, 在催化、传感器和吸附等领域发挥着越来越重要的作用。氧化铈 (CeO_2) 是一种重要的稀土金属氧化物, 广泛应用于汽车尾气三效催化剂 (TWC)、燃料电池氢气的制备和纯化以及烃类燃烧和 CO 氧化^[6-9]。氧化铈的催化活性主要受其比表面积和氧化铈的尺寸的影响^[6]。介孔 CeO_2 有高的比表面积, 而且含有细小尺寸的多孔晶粒, 这些特点有利于提高 CeO_2 的催化性能。软模板法合成的介孔材料热稳定性差, 难以耐受催化过程中的高温^[10]。硬模板法通常以刚性材料为模板, 可以轻易合成出高热稳定性的介孔氧化铈。如用 SiO_2 作硬

模板制备的有序介孔 CeO_2 显示出高的比表面积和大的孔容, 并且这种材料的骨架是由晶型 CeO_2 构成^[10]。然而, 硬模板的种类对介孔氧化铈的结构及性能具有重要的影响。因此, 笔者采用 KIT-6 和介孔碳 (MC) 为模板, 通过硬模板法合成有序介孔氧化铈, 研究了硬模板对催化剂结构及催化氧化 CO 性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

KIT-6 和介孔碳根据文献[11-12]中所述的方法合成。介孔氧化铈的制备过程: 1.0 g 硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aladdin) 溶于 10 mL 乙醇 (Aladdin), 加入 0.5 mL KIT-6 或介孔碳后于 60℃

收稿日期: 2016-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21476177)

作者简介: 周视玉 (1992-), 男, 硕士生, 研究方向新材料合成, zsywhut@163.com; 郭丽萍 (1960-), 女, 硕士, 教授, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, 2187@whut.edu.cn。

搅拌至溶剂完全挥发,样品置于 N_2 气氛下 600°C 煅烧 3 h,升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 。 CeO_2 /氧化硅复合物采用 80°C 的 2 mol/L NaOH 溶液处理,除去氧化硅后即得目标产物,标记为 MS- CeO_2 。 CeO_2 /介孔碳复合物在空气气氛下 500°C 煅烧后即得目标产物,标记为 MC- CeO_2 。普通氧化铈采用沉淀法制备,1.0 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中,搅拌条件下加入 30% 的氨水调节 pH 至 11 左右,过滤、洗涤和干燥后空气气氛下 600°C 煅烧 3 h,即得目标产物,标记为 P- CeO_2 。

1.2 结构表征

粉体 X 射线衍射 (XRD) 测试采用 (日本) RIGAKU 公司生产的 D/MAX-RB 型转靶 X 射线粉末衍射仪测定 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 50 mA;透射电子显微镜 (TEM) 采用 (日本) JEM-2100F 型场发射高分辨透射电子显微镜; N_2 吸附/脱附等温线测试采用 Quantachrome Autosorb-1 吸附仪,测试温度为 77 K,测试前试样在真空条件下 200°C 脱气 6 h,比表面积采用 Barrett-Emmett-Teller (BET) 方法计算,孔径分布以及等温线吸附采用 Barrett-Joyner-Halanda (BJH) 方法计算;傅里叶红外 (FT-IR) 光谱分析在 Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪上进行;拉曼光谱在 Nicolet Almega XR 激光共聚焦拉曼光谱仪上进行;X 射线荧光光谱 (XRF) 分析采用 Axios Advanced 荧光光谱仪测定 SiO_2 质量分数。

1.3 催化性能

催化剂对 CO 的氧化活性测试在固定床反应器 (直径为 8 mm) 中利用热电偶控制恒温的条件下进行,100 mg 样品用 2 片石英棉包住。反应体系包含 1.0% CO、2.5% O_2 ,其余为 N_2 ,流速为 50 mL/min, $\text{GHSV} = 30\,000 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$ 。样品预先在 N_2 氛围 150°C 条件下处理 30 min。CO 和 CO_2 的信号采用 FID (氢火焰离子化检测器) 检测。

2 结果与讨论

样品 KIT-6、MC、MS- CeO_2 和 MC- CeO_2 的小角 X 射线衍射 (SAXRD) 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,KIT-6 和 MC 的强峰来源于三维立方 $\text{Ia}3\text{d}$,与文献[11-12]中的报道一致。在 2θ 为 1° 左右检测到 MS- CeO_2 和 MC- CeO_2 样品的唯一衍射峰[如图 1(b)所示],表明制备的样品均含有大面积的有序介孔结构。MS- CeO_2 和 MC- CeO_2 的透射电子显微镜 (TEM) 检测结果如图 2 所示。由图 2 可

以看出,高度有序的介孔结构贯穿每个样品颗粒。从 SAXRD 和 TEM 的结果来看,MS- CeO_2 和 MC- CeO_2 是有序介孔材料,其中 KIT-6 作模板制备的氧化铈显示出更多的介孔结构。

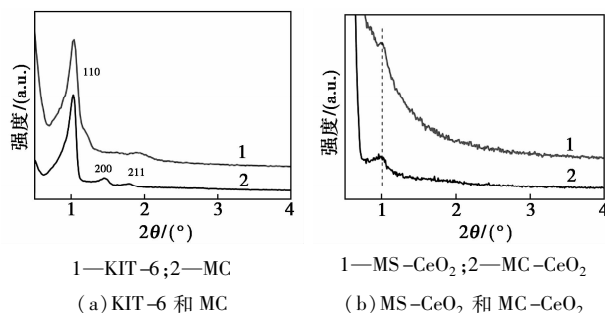


图 1 样品的小角 X 射线衍射图谱

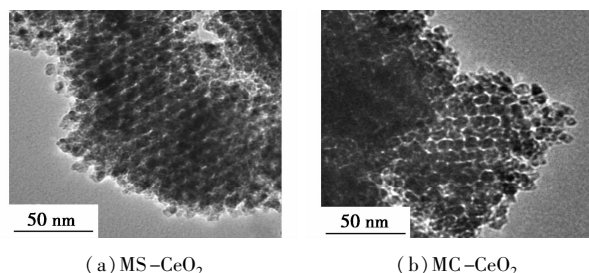


图 2 样品的 TEM 图

样品的孔结构可用氮气吸脱附进一步确定。MS- CeO_2 和 MC- CeO_2 样品氮气吸脱附等温线和 BJH 孔径分布图如图 3 所示,BET 比表面积如表 1 所示。所有样品均为 IV 型等温吸附,表明样品含有有序介孔结构(如图 2 所示),这与 SAXRD 和 TEM

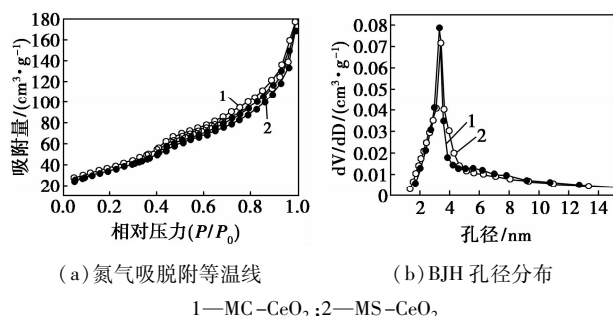


图 3 MS- CeO_2 和 MC- CeO_2 的氮气吸脱附等温线和 BJH 孔径分布

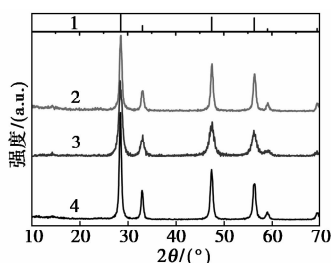
表 1 氧化铈样品结构参数和氧化性能

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	平均晶粒 尺寸 ^① /nm	$T_{50}/$ $^\circ\text{C}$
MS- CeO_2	137.6	3.4	8.2	284
MC- CeO_2	118.2	3.0	9.1	268
P- CeO_2	43.4		11.8	320

注:①平均晶粒尺寸通过晶体 (111) 面的半峰宽用谢乐公式计算。

的结果一致。样品表现为 H_3 型磁滞回线,表明部分孔道由聚合物颗粒与颗粒之间堆积形成。MS- CeO_2 和 MC- CeO_2 的比表面积分别是 $137.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $118.2 \text{ m}^2/\text{g}$ (如表 1 所示),平均孔径分别为 3.4 nm 和 3.0 nm 。

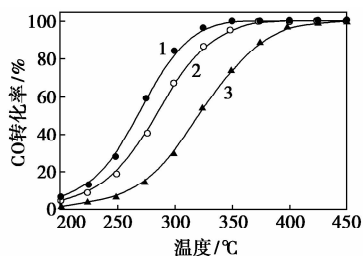
MS- CeO_2 、MC- CeO_2 和 P- CeO_2 的广角 XRD 图谱如图 4 所示。与表 1 的描述一致。所有的衍射图谱都包含萤石晶胞结构的特征衍射,分别对应于 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 面^[10]。由此可知,所制备的样品均为立方结构,且均为萤石型 CeO_2 。样品 MC- CeO_2 、MS- CeO_2 和 P- CeO_2 的平均晶粒大小分别为 9.1 nm 、 8.2 nm 和 11.8 nm 。表明模板 KIT-6 和 MC 阻碍了 CeO_2 晶粒的生长。



1— CeO_2 ; 2—MC- CeO_2 ; 3—MS- CeO_2 ; 4—P- CeO_2

图 4 MC- CeO_2 、MS- CeO_2 和 P- CeO_2 的 XRD 图谱

催化剂催化氧化 CO 的转化率与温度的关系曲线如图 5 所示,表 1 中展示的 T_{50} 即为当 CO 转化率为 50% 时的温度。由图 5 可以看出,MC- CeO_2 和 MS- CeO_2 的催化活性明显高于 P- CeO_2 ,因为前两者相比后者有更高的比表面积和更小的晶粒尺寸 (如表 1 所示),这有利于提高催化剂的活性^[2]。与 MS- CeO_2 相比,MC- CeO_2 表现出对 CO 氧化更高的催化活性。2 种介孔的制备方法和制备过程相同,而用到的模板不同,考虑到该因素,可设想是由于脱除 KIT-6 模板时残留的 SiO_2 使得其活性稍弱于 MS- CeO_2 。

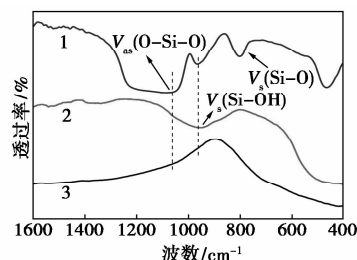


1—MC- CeO_2 ; 2—MS- CeO_2 ; 3—P- CeO_2

图 5 所有样品对 CO 催化氧化的转化率

为了验证猜想,用 XRF 测定样品 MS- CeO_2 和

MC- CeO_2 中二氧化硅的质量分数。发现样品 MS- CeO_2 脱除模板后残留的二氧化硅的质量分数为 3.3%,而 MC- CeO_2 脱除模板后不含二氧化硅。XRD 图谱中并未观察到 SiO_2 的特征衍射峰,表明残留的 SiO_2 高度分散在样品中。MS- CeO_2 和 MC- CeO_2 的傅里叶红外吸收光谱如图 6 所示。由图 6 可以看出,在 $1300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 1090 cm^{-1} 处的吸收峰来源于 Si—O—Si 的伸缩振动; 970 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 Si—OH 和 Si—O—Ce 的伸缩振动; 500 cm^{-1} 处的强吸收峰是萤石结构的 CeO_2 特征吸收。可以清楚地看到 MS- CeO_2 中 Si—O—Si、Si—OH、Si—O—Ce 键的对称伸缩振动吸收^[3,13]。



1—KIT-6; 2—MS- CeO_2 ; 3—MC- CeO_2

图 6 MS- CeO_2 和 MC- CeO_2 的傅里叶红外光谱

结合催化剂的性质和结构表征结果可以推断出催化剂中残留的 SiO_2 是抑制 MS- CeO_2 活性的关键因素,主要原因是 MS- CeO_2 样品中高度分散的 SiO_2 阻碍了氧化铈表面 ($-\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{O}-$ 连接部位) CO 与氧原子之间的接触。

3 结论

用 KIT-6 和介孔碳为模板,成功制备了有序介孔萤石结构的氧化铈。制备的 CeO_2 含有高度有序的结构,并显示出对 CO 很高的催化氧化活性。然而,采用硬模板法 KIT-6 为模板比介孔碳为模板制备的介孔 CeO_2 对催化氧化 CO 显示出稍低的活性,原因是残留的 SiO_2 阻碍了 CO 与氧化铈活性位之间的接触,导致其催化氧化 CO 活性降低。

参考文献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, 359(6397): 710–712.
- [2] Jiao F, Hill A H, Harrison A, et al. Synthesis of ordered mesoporous NiO with crystalline walls and a bimodal pore size distribution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(15): 5262–5266.

(下转第 65 页)

AR,天津永大化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂制备

将偏钨酸铵、氯化镍、氯化铝按 $m(\text{WO}_3):m(\text{NiO}):m(\text{Al}_2\text{O}_3)=2:1:1$ 的比例配制成金属混合溶液,在温度 $T^\circ\text{C}$ 下,金属混合溶液与 $\omega(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=10\%$ 的氨水并流成胶,制备出含有 W-Ni-Al 的活性金属反应物,经过滤后,在 W-Ni-Al 反应物中按 $m(\text{MoO}_3):m(\text{Al}_2\text{O}_3)=1:1$ 均匀加入 $\omega(\text{MoO}_3)=99\%$ 的 MoO_3 的固体粉末,得到含有 W-Mo-Ni-Al 活性金属反应物,反应物中活性金属氧化物的质量分数为 70%,得到反应物经过干燥后三叶草成型,再经过洗涤、焙烧后,制成体相催化剂 A (FTX 催化剂)。保持活性金属质量分数、比例及制备条件不变,在成胶反应时分别按 $n(\text{NH}_4\text{HCO}_3):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1:1$ 、 $n(\text{CO}(\text{NH}_2)_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1:1$ 的比例加入碳酸氢铵和尿素,分别制备催化剂 B 和催化剂 C。

1.3 催化剂表征

利用日本理光 D/MAX-2500X 射线衍射仪测定催化剂物相结构;利用美国 ASAP-2405 型 BET 氮吸附仪测定载体比表面积、孔体积和孔径分布;利用日本 JSM-7500F 电子扫描显微镜和 EDX 能谱仪研究催化剂的氧化物颗粒度和活性金属分散性;利用日本 JSM-2100 电子透射显微镜研究催化剂上活性相微观结构;利用美国 Micromeritics Autochem 2910 化学吸附仪进行 TPR(程序升温还原)表征;利用大连智能试验机厂 ZQJ-2 智能颗粒强度实验机测定催化剂的压碎强度。

1.4 催化剂活性评价

催化剂活性评价采用 200 mL 小型加氢反应装置,催化剂装填量为 60 mL,以扬子混合油为原料油进行了催化剂的柴油超深度加氢脱硫活性对比评价试验;以催化柴油为原料油进行了催化剂劣质柴油超深度加氢脱硫活性对比评价试验。

2 结果与讨论

2.1 无机试剂对催化剂物化性质影响

实验室制备的催化剂物化性质和孔分布分别如表 1 和表 2 所示,孔径分布曲线如图 1 所示。从表 1 和图 1 可以看出,与催化剂 A 相比,催化剂 B 和催化剂 C 的比表面积和孔体积明显增加,最可几孔径峰都发生了偏移,说明无机助剂的加入使体相催化剂孔径向大孔方向移动。从表 2 可以看出,催化剂 B 中孔径为 4~8 nm 的孔占总孔的比例为 53.19%,孔径 > 15 nm 的孔没有明显增加,而催化剂 C 孔分布较为分散,孔径 > 15 nm 的孔占总孔的比例为 34.22%。加入无机助剂后,体相催化剂的孔径增大,但碳酸氢铵和尿素对体相催化剂孔分布的影响并不相同。同时,催化剂 B 具有良好的压碎强度,而催化剂 C 的压碎强度大幅度降低。原因主要是并流成胶反应过程中,反应物在水热体系中即时发生反应, NH_4HCO_3 在水热体系中更易水解,水解后产生的 HCO_3^- 能均匀参与成胶反应,生成颗粒大小均匀的 Ni-W-Al 氧化物,加入碳酸氢铵后不但改善了孔结构,且易于成型,催化剂压碎强度好。而尿素

(上接第 63 页)

- [3] Liu B, Baker R T. Factors affecting the preparation of ordered mesoporous ZrO_2 using the replica method[J]. J Mater Chem, 2008, 18 (43): 5200-5207.
- [4] Jiao F, Jumas J C, Womes M, et al. Synthesis of ordered mesoporous Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with crystalline walls using post-temple reduction/oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128 (39): 12905-12909.
- [5] Jiao F, Bruce P G. Two- and three-dimensional mesoporous iron oxides with microporous walls[J]. Angewandte Chemie, 2004, 116 (44): 6084-6087.
- [6] Zhao Z, Jin R, Bao T, et al. Mesoporous ceria-zirconia supported cobalt oxide catalysts for CO preferential oxidation reaction in excess H_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011 (110): 154-163.
- [7] Di Monte R, Kašpar J. Nanostructured $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15 (6): 633-648.
- [8] Aneggi E, Divins N J, de Leitenburg C, et al. The formation of nanodomains of Ce_6O_{11} in ceria catalyzed soot combustion[J]. Journal

of Catalysis, 2014, 312: 191-194.

- [9] Yuan Q, Liu Q, Song W G, et al. Ordered mesoporous $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ solid solutions with crystalline walls[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129 (21): 6698-6699.
- [10] Abdollahzadeh-Ghom S, Zamani C, Andreu T, et al. Improvement of oxygen storage capacity using mesoporous ceria-zirconia solid solutions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011 (108/109): 32-38.
- [11] Laha S C, Ryoo R. Synthesis of thermally stable mesoporous cerium oxide with nanocrystalline frameworks using mesoporous silica templates[J]. Chemical Communications, 2003 (17): 2138-2139.
- [12] Liu D, Lei J H, Guo L P, et al. One-pot aqueous route to synthesize highly ordered cubic and hexagonal mesoporous carbons from resorcinol and hexamine[J]. Carbon, 2012, 50 (2): 476-487.
- [13] Dai Q, Wang X, Chen G, et al. Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 100 (1): 268-275. ■