

CeO₂、TiO₂ 及 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化载体的 制备及性能研究

刘欣^{1,2,3}, 贾伟^{1,4}, 张爱琴¹, 申倩倩^{1,4}, 贾虎生^{1,4}, 许并社^{1,4}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

(3. 中海油太原贵金属有限公司, 山西 太原 030006)

(4. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

摘要: 采用热分解法、溶胶-凝胶法、沉淀法和水热法制备了 CeO₂ 载体, SEM、XRD 表征、N₂ 低温吸脱附和氢气程序升温还原(H₂-TPR)实验和结果分析显示, 溶胶-凝胶法制备样品具有更优的比表面积、孔容、孔径和氧化还原性能, 故选择溶胶-凝胶法制备 Ti_{0.5}Ce_{0.5}O₂ 混合氧化物催化载体。使用 XRD、SEM、N₂ 低温吸脱附、H₂-TPR 等分析手段对产物的物相特征、吸附性能和氧化还原性能进行了表征。Ti_{0.5}Ce_{0.5}O₂ 的 H₂-TPR 在 261、529 和 749 °C 处出现耗氢峰, 分别归属于表面吸附氧的还原、表面晶格氧的还原和体相晶格氧的还原, TEM 结果表明 Ti⁴⁺ 离子进入 CeO₂ 晶格形成 TiO₂-CeO₂ 填隙固溶体, 固溶体的形成有利于载体氧化还原能力的增强。

关键词: 氧化铈; 二氧化钛; 制备方法; 氧化还原能力; 催化载体

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)04-0401-09

Preparation and Properties of CeO₂, TiO₂ and Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ Catalytic Carriers

LIU Xin^{1,2,3}, JIA Wei^{1,4}, ZHANG Aiqin¹, SHEN Qianqian^{1,4},
JIA Husheng^{1,4}, XU Bingshe^{1,4}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. China National Offshore Oil Taiyuan Precious Metals Co., Ltd., Taiyuan 030006, China)

(4. Research Centre of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The CeO₂ carriers were prepared by thermal decomposition, sol-gel, precipitation and hydrothermal methods. The results of XRD and SEM analysis, N₂ adsorption-desorption isotherms and H₂-temperature-programmed reduction (H₂-TPR) patterns showed that the CeO₂ particles obtained by sol-gel method possess good specific surface area, pore volume, pore diameter, and redox performance. Therefore, The mixed oxide catalyst carrier Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ was prepared by sol-gel method. The phase analysis, adsorption and redox properties of samples were investigated. The positions of hydrogen consumption peak of Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ H₂-TPR pattern were 261, 529 and 749 °C, attributed to adsorbed oxygen redox on the surface, lattice oxygen redox on the surface and the body phase

lattice oxygen redox, respectively. The result of TEM showed that Ti⁴⁺ entered into the CeO₂ lattice and formed interstitial solid solution, it not only reduced the reduction temperature of CeO₂ and TiO₂, but also enhanced the redox property.

Key words: ceria; titania; preparation method; redox property; catalytic carriers

收稿日期: 2018-09-08 修回日期: 2018-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51402209); 山西省基础研究项目(2015021075, 201601D102020, 201701D221083); 山西省科技攻关计划项目(20140321012-01, 201603D121017); 山西省高校科技创新研究项目(2016124); 太原理工大学校级基金项目(2015MS046, 2016QN86, 2017QN83)

第一作者: 刘欣, 男, 1982 年生, 博士研究生

通讯作者: 贾虎生, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师, Email:
jia_husheng@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.04.11

1 前言

稀土催化剂在氧化还原反应中具有较高的活性, 使

其可以部分替代贵金属催化剂或作为催化剂助剂^[1, 2]。汽车尾气催化剂中添加镧(La)和铈(Ce)后,不仅可以有效提高催化剂抗 Pb, S 中毒性能和高温稳定性,还可以减少贵金属的用量,降低成本。稀土催化剂中使用最多的是 CeO₂, 因其具有高储氧/释氧能力,可以在氧化反应中作为载体或助剂使用,也可直接作为催化剂使用^[3, 4]。如在一氧化碳催化氧化中, Au/CeO₂是一种高效的催化剂^[5]。Mn-CeO₂催化剂在催化消除含氯有机废气反应中显示出良好的活性和稳定性^[6, 7]。CeO₂也是甲烷催化燃烧中常用的载体,可以负载贵金属 Pd 或过渡金属 Co, Fe, Ni 等^[8, 9]。在 CeO₂中添加第二组分形成固溶体可以显著提高 CeO₂的热稳定性、氧化还原性和催化活性,因此复合氧化物的制备和性能引起了研究者的广泛关注。

TiO₂具有较高的物理化学稳定性及其较强的光催化氧化性能^[10],广泛应用于有机污染物降解、废气废水处理、重金属回收、以及氮气和一氧化碳等气体的还原等领域^[11-13]。最近的一些研究中,一氧化碳和二氧化碳以及其混合物在 5% Ru/TiO₂ 催化剂上的甲烷化反应被详细地分析,该催化剂对于一氧化碳甲烷化反应显示了高活性、高选择性和长寿命等特征。天津大学刘楠等^[14]研究了 CuO/CeO₂-TiO₂ 催化剂对一氧化氮还原反应的催化作用。

近年来,可修饰的纳米金属颗粒(NP)成为半导体物理、医药和催化领域研究的方向,NP 负载已经应用在各种催化材料基体中,例如:5% Rh-γ-Al₂O₃ 甲烷部分氧化的应用^[15]。Schäffer 等^[16]开展了 CeO₂-TiO₂、Pt/CeO₂-TiO₂ 氨氧化反应生成 NO 的研究,在 600~800 °C 温度区间,NO 选择性达到了 98%。Rico-Francés^[17]开展了 Ti_xCe_(1-x)O₂/Pt 选择性氧化 CO 的研究。

鉴于 CeO₂、TiO₂ 及 CeO₂-TiO₂ 混合氧化物在催化载体领域的重要性,本文考察研究了 CeO₂、TiO₂ 的多种制备方法以及对性能的影响,通过对各种方法获得产物的组织、性能对比,选择溶胶-凝胶法制备 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, 并进行了表征。

2 实验

2.1 CeO₂ 催化载体的制备

2.1.1 热分解法

将一定量的硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O)置于马弗炉中,在空气气氛下由室温程序升温(升温速率 2 °C/min)至一定的温度,并在此温度下维持 4 h,得到的催化剂样品标记为 1-CeO₂-X(X 为焙烧温度 350, 450, 500, 650, 800 °C)。将制得样品压片、研碎,取孔径为 250~380 μm 的筛网过筛备用(以下其他方法制备的样品,采用相同方

法进行压片、研碎、过筛)^[18]。

2.1.2 沉淀法

将原料 Ce(NO₃)₃·6H₂O 配置成 0.2 mol/L 的盐溶液 250 mL,滴加 10 mL H₂O₂,然后加入一定量的聚乙二醇(PEG2000),将上述溶液加到氨水中(反向沉淀),搅拌 12 h(6 h: 在 80 °C 水浴锅,加热期间多次加入去离子水; 6 h: 磁力搅拌),陈化 12 h,再加入 10 倍于溶胶的正丁醇,然后超声波震荡,充分搅拌,然后蒸馏瓶中蒸馏,直至蒸干,在 450 °C 下焙烧 4 h,样品标记为 2-CeO₂。

2.1.3 溶胶-凝胶(sol-gel)法

将 21.7 g 的固体 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和柠檬酸(CA)按照一定的物质的量比($n_{CA}/n_{Ce} = 2$)溶解在 250 mL 水中,并在 80 °C 搅拌下蒸发至透明凝胶,再置于 120 °C 下烘干,最后将其在 450 °C 下焙烧 4 h,样品标记为 3¹-CeO₂。

将原料 Ce(NO₃)₃·6H₂O 配置成 0.2 mol/L 的盐溶液 250 mL,加入 0.29 mol 尿素和 8.68 g 聚乙烯吡咯烷酮,90 °C 水浴加热,搅拌 12 h,逐滴加入氨水进行沉淀,离心分离,样品在 60 °C 下干燥 24 h,在 450 °C 下焙烧 4 h,样品标记为 3²-CeO₂。

2.1.4 水热法

将 21.7 g 的固体 Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶解于 250 mL 乙醇溶液中,并在该溶液中加入一定量的聚乙烯吡咯烷酮(10~30 g/L),然后一滴一滴地加入烷基胺(丁胺、十六烷基胺或三乙胺,12 mmol),搅拌 10 min,将混合液倒入内衬四氟乙烯晶化釜,放入烘箱内 180 °C 水热晶化 24 h。取出得到胶体,加入过量的 1:10 的水-丙酮溶液洗涤分离。在恒温干燥箱中干燥后转移到马弗炉中于 300 °C 焙烧 4 h,样品标记为 4¹-CeO₂。

将 21.7 g 的固体 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 CA、CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)按物质的量之比为 5:1:1 混合,加入氨水调节,使体系 pH=9,水浴条件下搅拌 2 h,将反应物转移到具有聚四氟乙烯(内衬)的高压反应釜中于 120 °C 晶化 12 h,取出后将沉淀用无水乙醇和蒸馏水洗涤,在恒温干燥箱中干燥后转移到马弗炉中于 450 °C 下焙烧 4 h,得到介孔 CeO₂ 产物,样品标记为 4²-CeO₂。

2.2 TiO₂ 催化载体的制备

2.2.1 溶胶-凝胶法

以钛酸丁酯作为钛源与乙醇混合均匀,然后将混合溶液滴加到水溶液中,使钛醇盐发生水解反应生成溶胶,经过凝胶化过程及热处理,最终制备出 TiO₂ 纳米颗粒。

(1)取 5 mL 钛酸丁酯、50 mL 乙醇,混合均匀待用,量取 50 mL 蒸馏水、50 mL 乙醇,混合均匀待用,磁力剧烈搅拌混合液条件下,将钛酸丁酯和乙醇混合液逐滴加入蒸馏水和乙醇混合液,平均 3 s/滴。滴加结束后,

将所得混合溶液继续用磁力搅拌 1 h, 使反应所得溶胶经陈化凝胶化, 再使用离心, 将所得前驱体分离出。用乙醇将前驱体洗涤 3 次, 每次使用 50 mL 乙醇超声分散样品后再离心。洗涤结束后, 将样品 60 °C 干燥 6 h 得到前驱体, 将前驱体样品 320 °C 煅烧 2 h, 以除去样品内所含有机杂质, 最终得 TiO₂ 非晶纳米颗粒。样品标记为 1¹-TiO₂。

(2) 通过添加 PEG(2000) 0.1 g, 减少制备过程中的团聚。样品标记为 1²-TiO₂。

(3) 通过添加冰醋酸调节反应溶液的 pH 值抑制水解。样品标记为 1³-TiO₂。

2.2.2 沉淀法

采用直接沉淀法, 以钛酸丁酯为钛源, 3 mol/L 氨水为沉淀剂, 电磁搅拌下, 逐滴加入配置好的氨水, 3 s/滴, 至 pH=8~11 之间时, 停止滴加。使用无水乙醇超声波清洗 3 次, 离心分离。制备出 TiO₂ 前驱体, 60 °C 干燥。前驱体样品在空气气氛中 320 °C 烧结 2 h。样品标记为 2¹-TiO₂。

采用均匀沉淀法, 以钛酸丁酯为钛源, 使用 50 mL 纯水和 50 mL 乙醇的混合溶液作为溶剂。钛酸丁酯 6 mL, 加入 8 mL 冰乙酸抑制水解。将 9 g 固体尿素配制的 50 mL 乙醇溶液逐滴加入上述溶液。同时加热至沉淀剂分解温度 160 °C, 50 mL 乙醇清洗 3 次, 离心分离。将前驱体样品 160 °C 烘干, 然后在空气气氛中 320 °C 下煅烧 2 h 制备出 TiO₂ 样品。样品标记为 2²-TiO₂。

2.3 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化载体的制备

采用溶胶-凝胶法合成了 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 载体。将适量的硝酸铈 (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, 99.00%) 溶解在圆底烧瓶中所含的 HNO₃ 水溶液 (0.02 mol/L) 中。然后, 在连续搅拌下逐滴加入异丙醇钛 (Ti[OCH(CH₃)₂]₄, 97.00%), 出现白色沉淀。在 80 °C 搅拌下将悬浮液加热 30 min。在该步骤中, 醇盐水解后形成的醇的一部分被蒸发。为了获得完全凝胶化, 悬浮液在 80 °C 回流 2 h。获得的凝胶在 40 °C 烘箱中干燥 8 d。最后将所制备的固体在 500 °C 煅烧 5 h, 加热速率为 2 °C/min。

2.4 性能表征

热场发射扫描电子显微镜 (SEM) 使用 JEOL 公司的 JSM-7800F, 配有牛津 MAX50n (50 mm 大窗口能谱探测器)。透射电镜 (TEM) 使用 JEOL 公司的 JEM-2010F-200 kV。样品 XRD 图谱表征均在 PANalytical&Empyrean 型 X 射线衍射仪上进行。采用 Cu 靶 K α 射线 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 小角度衍射的扫描范围为 $2\theta = 0.8^\circ \sim 8^\circ$, 扫描步幅为 $0.002^\circ/\text{min}$, 广角衍射的扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描步幅为 $3^\circ/\text{min}$ 。样品的 N₂ 低温吸附脱附实验在 NOVA4200e Surface Area & Pore Size 型

仪器上完成, 相对压力: $0.01 \sim 0.99 [am (N_2, 77 K) = 0.162 \text{ nm}^2]$, 温度为 $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 。样品的比表面积使用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法计算, 孔径分布采用 BJH (Barrett-Joyner-Halanda) 法脱附孔径表示, 整个孔容在相对压力约为 0.985 时计算。氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 谱在康塔 Autosorb-IQ-C 上测试。

3 结果与讨论

3.1 XRD 表征

CeO₂ 的平均晶粒大小按照 (111) 晶面半高峰宽, 再根据 Scherrer 公式 $D_p = k \cdot \lambda / (\beta_{1/2} \cos \theta)$ 进行计算, 其中 D_p 为粒子直径, k 为 Scherrer 常数 (0.89), λ 为入射 X 射线波长 (0.15406 nm), θ 为衍射角 ($^\circ$), $\beta_{1/2}$ 为衍射峰的半高峰宽 (rad)。图 1 为热分解法制备的 CeO₂ 粉体的 XRD 图谱, 所有焙烧温度下得到的 CeO₂ 均为立方萤石结构, 晶化程度良好。根据 Scherrer 公式可以计算得出 CeO₂ 的晶粒尺寸, 其大小顺序依次为: 11.04 (350 °C), 11.14 (450 °C), 11.50 (500 °C), 13.09 (650 °C), 21.43 nm (800 °C), 随着热分解温度的升高, 晶粒尺寸逐渐增大。

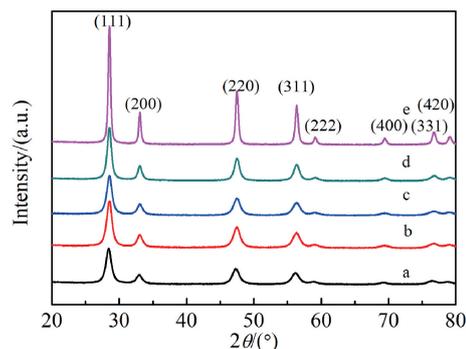


图 1 热分解法制备的 CeO₂ 粉体的 XRD 图谱: (a) 350 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 650 °C, (e) 800 °C

Fig. 1 XRD patterns of CeO₂ powders prepared by thermal decomposition: (a) 350 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 650 °C, (e) 800 °C

图 2 为沉淀法制备的 CeO₂ 粉体的 XRD 图谱, CeO₂ 为立方萤石结构, 根据 Scherrer 公式可以计算得出 2-CeO₂ 的晶粒尺寸为 17.89 nm。

图 3a 和 3b 为溶胶-凝胶法制备的 3¹-CeO₂ 和 3²-CeO₂ 粉体的 XRD 图谱, CeO₂ 为立方萤石结构, 根据 Scherrer 公式计算得出 3¹-CeO₂ 的晶粒尺寸为 11.09 nm, 3²-CeO₂ 的晶粒尺寸为 17.29 nm。

图 4 XRD 图谱显示, 水热法制备的样品 4¹-CeO₂ 为非晶态。根据 Scherrer 公式可以计算得出样品 4²-CeO₂ 的晶粒尺寸为 56.56 nm。

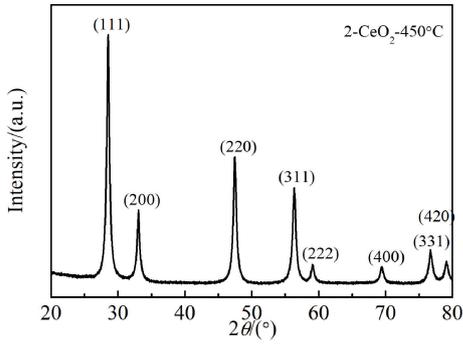


图 2 沉淀法制备的 CeO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of CeO₂ powders prepared by precipitation

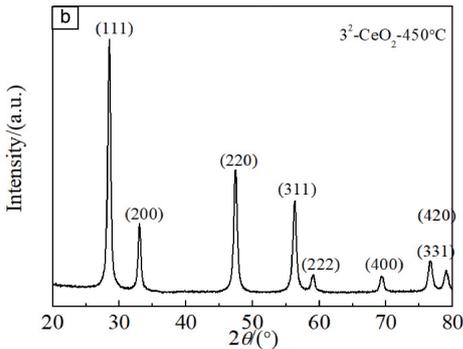
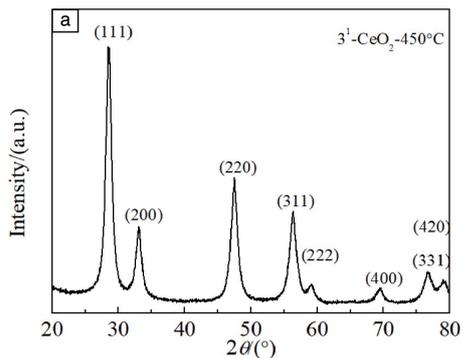


图 3 溶胶-凝胶法制备的 3¹-CeO₂(a) 和 3²-CeO₂(b) 粉体的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of 3¹-CeO₂(a) and 3²-CeO₂(b) powders prepared by sol-gel method

图 5 为溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 的 XRD 图谱, 煅烧温度均为 320 °C。如图 5a 所示, 样品 1³-TiO₂ 比 1¹-TiO₂ 和 1²-TiO₂ 晶化程度好。XRD 图谱中在 2θ = 25.28°, 37.8°, 48.05°, 53.89°, 62.69°, 70.31° 和 75.03° 出现明显的衍射峰。通过分析这些峰, 可知分别对应于锐钛矿(JCPDS 21-1272)结构中的(101)、(004)、(200)、(105)、(204)、(220)和(215)晶面。说明经过 320 °C 煅烧 2 h 发生晶化, 转变为锐钛矿型 TiO₂, 1¹-TiO₂、1²-TiO₂ 部分转化为锐钛矿型二氧化钛。图 5b 为直接沉淀法和均匀沉淀法制备的 TiO₂ 粉体的 XRD 图谱, 煅烧温度均为 320 °C, 2²-TiO₂ 样品比 2¹-TiO₂ 晶化程度好, 峰位置与锐钛型 TiO₂ 相符。

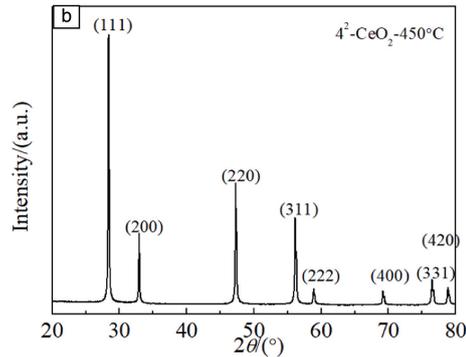
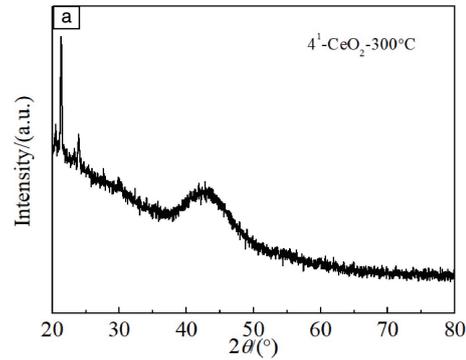


图 4 水热法制备的 4¹-CeO₂(a) 和 4²-CeO₂(b) 粉体的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of 4¹-CeO₂(a) and 4²-CeO₂(b) powders prepared by hydrothermal method

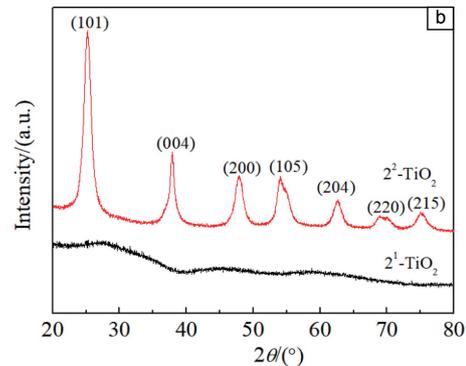
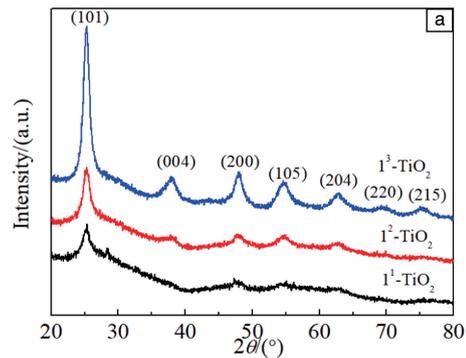


图 5 溶胶-凝胶法(a)和沉淀法(b)制备 TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of TiO₂ prepared by sol-gel (a) and precipitation (b)

3.2 SEM 表征

从图 6 和图 7 可以看出, 制备方法不同, CeO_2 粉体的形貌差异也比较大, 热分解制备的 CeO_2 有方形和球形颗粒, 沉淀法获得的为片状颗粒, 水热法制备的为球形、六面体颗粒。溶胶-凝胶法制备的 1^1-TiO_2 为球形颗粒, 团聚严重; 沉淀法制备的 2^2-TiO_2 为连续性的不规则形貌结构。

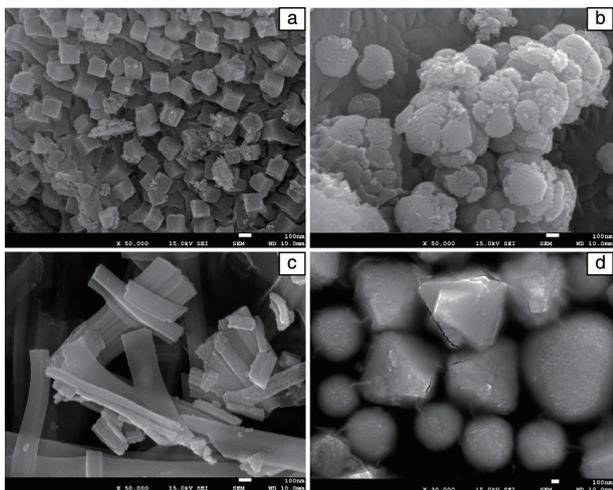


图 6 不同方法制备的 CeO_2 粉体的 SEM 照片: (a) 热分解法、 $350\text{ }^\circ\text{C}$, (b) 热分解法、 $650\text{ }^\circ\text{C}$, (c) 溶胶-凝胶法获得的 3^1-CeO_2 , (d) 水热法获得的 4^2-CeO_2

Fig. 6 SEM images of CeO_2 powders: (a) by thermal decomposition, $350\text{ }^\circ\text{C}$; (b) by thermal decomposition, $650\text{ }^\circ\text{C}$; (c) 3^1-CeO_2 by sol-gel method; (d) 4^2-CeO_2 by hydrothermal method

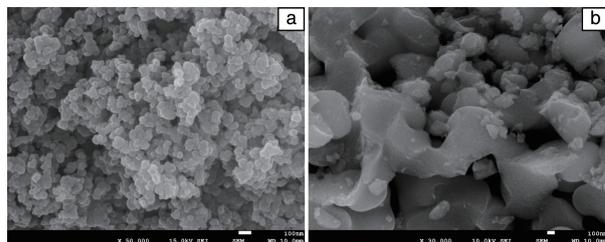


图 7 TiO_2 粉体的 SEM 照片: (a) 溶胶-凝胶法制备的 1^1-TiO_2 , (b) 沉淀法获得的 2^2-TiO_2

Fig. 7 SEM images of TiO_2 powders: (a) 1^1-TiO_2 by sol-gel method, (b) 2^2-TiO_2 by precipitation

3.3 N_2 低温吸脱附结果

图 8a 显示热分解法制备的 CeO_2 不同样品的 N_2 低温吸脱附等温线存在滞后环, 为第 IV 类 H1 型回滞环等温线, 有饱和吸附平台的趋势, 表明孔径分布较均匀, 应该为两端开口的管径分布均匀的圆筒状孔。沉淀法制备的 CeO_2 粉体的吸脱附等温线为第 IV 类 H2 型回滞环等温线, 有饱和吸附平台的趋势, 表明孔径分布较均匀。溶胶-凝胶法和水热法制备的 CeO_2 粉体的吸脱附等温线为第 IV 类 H3 型回滞环等温线^[19]。

如图 9a 和 9b 所示, 溶胶-凝胶法和沉淀法制备的 TiO_2 粉体的吸脱附等温线均为 IV 等温线, 1^1-TiO_2 的吸附量可以达到 $600\text{ cm}^3/\text{g}$ 。从吸附的角度分析, 非晶态的 TiO_2 具有更大的吸附量。制备方法不同, 等温吸附方式有所差别, 与 TiO_2 的相变、团聚和表面结构有很大关系。

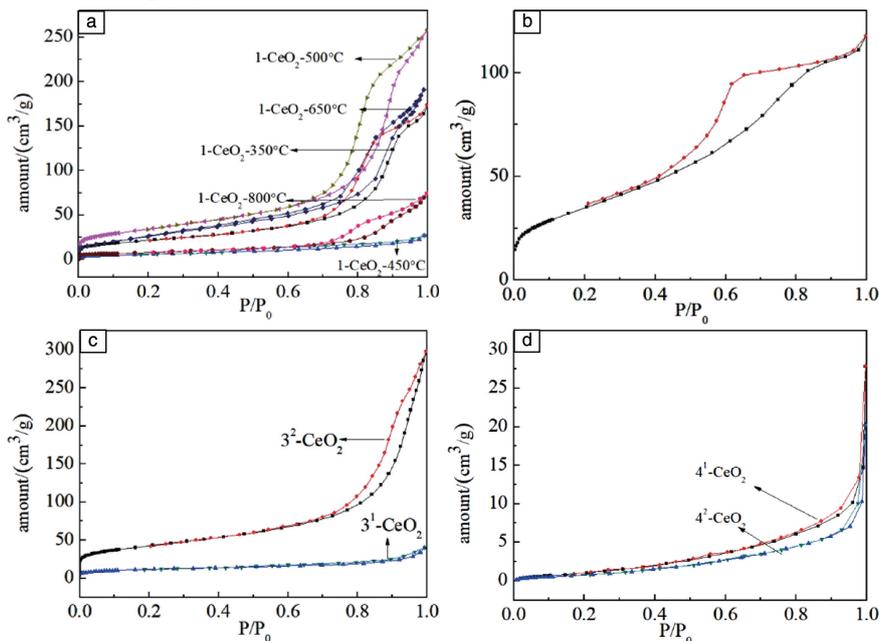


图 8 不同方法制备的 CeO_2 粉体的 N_2 低温吸脱附等温线: (a) 热分解法, (b) 沉淀法, (c) 溶胶-凝胶法, (d) 水热法

Fig. 8 N_2 adsorption-desorption isotherms of CeO_2 powders prepared by different method: (a) thermal decomposition, (b) precipitation, (c) sol-gel, (d) hydrothermal

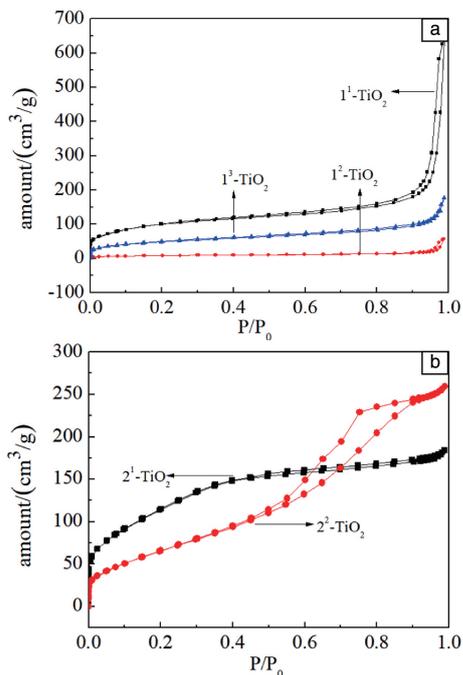


图 9 溶胶-凝胶法 (a) 和沉淀法 (b) 制备的 TiO₂ 粉体的 N₂ 低温吸附脱附等温线

Fig. 9 N₂ adsorption-desorption isotherms of TiO₂ powders prepared by sol-gel (a) and precipitation (b) method

表 1 总结了 CeO₂ 和 TiO₂ 部分样品的比表面积、孔容、孔径和粒径的数据。溶胶-凝胶法制备的 3²-CeO₂-450°C 样品具有较大的比表面积、孔容、孔径和较小的粒径, 有利于活性金属的负载。

表 1 CeO₂ 和 TiO₂ 样品的物理性能

Table 1 Physical properties of prepared CeO₂ and TiO₂ powders

Sample	Specific surface area / (m ² /g)	Pore volume / (cm ³ /g)	Pore size/nm	Grain size /nm
1-CeO ₂ -350°C	77.40	0.28	13.87	11.04
1-CeO ₂ -450°C	75.80	0.26	13.12	11.14
1-CeO ₂ -500°C	124.66	0.41	12.78	11.50
1-CeO ₂ -650°C	104.09	0.29	2.72	13.09
1-CeO ₂ -800°C	28.39	0.12	16.29	21.43
3 ¹ -CeO ₂ -450°C	40.66	0.058	6.16	11.09
3 ² -CeO ₂ -450°C	150.70	0.46	12.22	17.29
4 ¹ -CeO ₂ -300°C	5.04	0.047	34.24	—
4 ² -CeO ₂ -450°C	3.57	0.034	35.03	56.56
1 ¹ -TiO ₂	337.38	0.87	2.72	36.12
1 ² -TiO ₂	29.32	0.079	2.72	13.58
1 ³ -TiO ₂	168.58	0.22	2.73	7.05

3.4 H₂-TPR 表征

图 10a~10d 分别为热分解法、沉淀法、溶胶凝胶法和水热法制备的 CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图谱。在 500 °C 以下出现的低温还原峰可归属为 CeO₂ 催化剂表面吸附氧的还原; 在 500~700 °C 之间的中温还原峰可归属为 CeO₂ 催化剂表面晶格氧的还原; 在 800 °C 以上出现的高温还原峰可归属为 CeO₂ 催化剂体相晶格氧的还原^[23]。从图 10a 中可以看出, 热分解法制备的 CeO₂ 还原峰位置一致, 但是

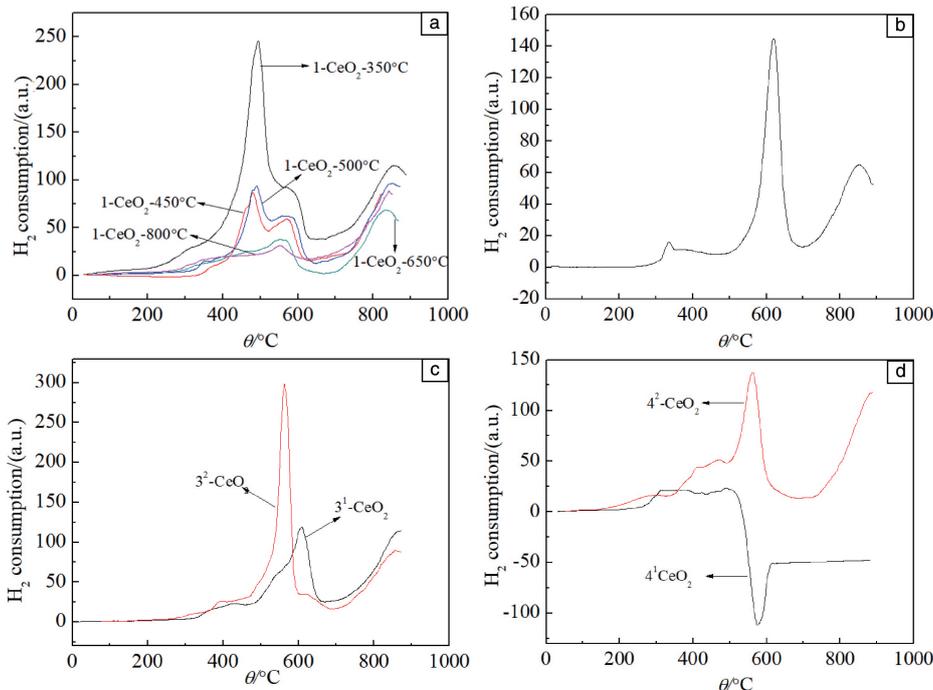


图 10 热分解法 (a)、沉淀法 (b)、溶胶-凝胶法 (c) 和水热法 (d) 制备的 CeO₂ 的 H₂-TPR 图谱

Fig. 10 H₂-TPR spectra of CeO₂ prepared by thermal decomposition (a), precipitation (b), sol-gel (c) and hydrothermal (d) method

热分解温度越高还原峰面积越小,表明还原能力随热分解温度的升高而降低。图 10b 为沉淀法制备的 CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图谱,还原峰温度为 619 °C,而且还原反应比较集中。溶胶-凝胶法制备的 3¹-CeO₂ 样品的主要还原峰温度为 607 °C, 3²-CeO₂ 样品的主要还原峰温度为 562 °C。水热法制备的 4¹-CeO₂ 样品的 H₂-TPR 图谱有明显的负峰,这可能是由助剂高温脱氢造成的, 4²-CeO₂ 样品的主要还原峰温度为 562 °C。通过比较上述 H₂-TPR 还原峰温度可以发现,溶胶-凝胶法制备的 3²-CeO₂ 样品在中温条件下具有较强的氧化还原能力,可以认为是由于较大的比表面积和较大的孔容使体相晶格氧的还原温度下降形成的。

上述结果表明, CeO₂ 的催化活性与比表面积、粒径大小、孔容、孔径有密切关系,比表面积大、粒径小, H₂ 高温还原峰向低温方向移动。比表面积、粒径与表面氧还原、体相氧还原也有相关性,有待于进一步证明。

图 11a 是溶胶-凝胶法制备的 1¹-TiO₂、1²-TiO₂ 和 1³-TiO₂ 样品的 H₂-TPR 图谱, 1¹-TiO₂ 的耗氢峰位于 318、521、607 和 765 °C, 1²-TiO₂ 的耗氢峰位于 374、449、553、629 和 894 °C, 1³-TiO₂ 的耗氢峰位于 298、536 和 765 °C。与单纯锐钛矿 TiO₂ 的耗氢峰(610 °C) 有较大的差别,主要原因是由于晶体相变稳定性较差造成的。

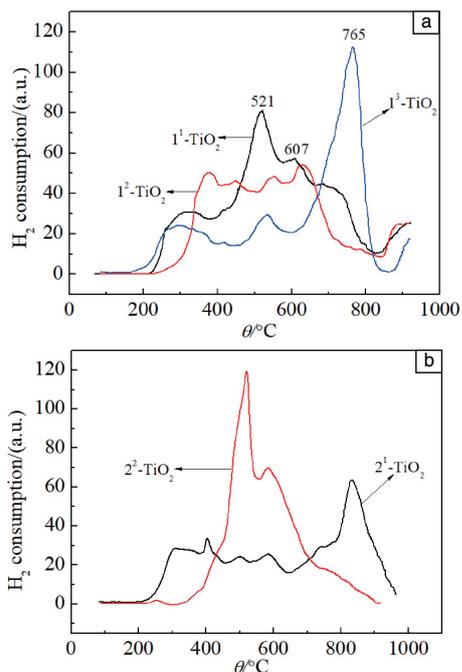


图 11 溶胶-凝胶法 (a) 和沉淀法 (b) 制备的 TiO₂ 的 H₂-TPR 图谱

Fig. 11 H₂-TPR spectra of TiO₂ prepared by sol-gel (a) and precipitation (b) method

图 11b 是沉淀法制备的 2¹-TiO₂ 和 2²-TiO₂ 样品的 H₂-TPR 图谱, 2¹-TiO₂ 的耗氢峰位于 402、500、587 和 830 °C, 2²-TiO₂ 的耗氢峰位于 519 和 585 °C。

表 2 为各种方法制备的 CeO₂ 样品的比较,溶胶-凝胶法制备的样品比表面积、孔容、孔径和氧化还原能力较大,粒径较小,这些特征有利于催化剂载体负载活性金属,另外溶胶-凝胶法有助于载体间的分子间复合,并且设备和工艺简单。因此,选用溶胶-凝胶法制备 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂。

表 2 多种制备方法获得的 CeO₂ 比较

Table 2 Comparison of the CeO₂ by various preparation methods

Method	Specific surface area	Grain size	Redox activity	Pore volume	Pore size
Thermal decomposition	Small	Small	Medium	Medium	Medium
Precipitation	Small	Small	Weak	Small	Small
Sol-Gel	Large	Small	Strong	Large	Large
Hydrothermal	Small	Large	Instability	Small	Small

3.5 溶胶-凝胶法制备 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂

溶胶-凝胶法制备的 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的吸附脱附等温线(图 12c) 为 IV 型吸脱附等温线,是非多孔性固体表面发生多分子层吸附的典型吸脱附等温线,该过程常发生于非多孔性金属氧化物离子吸附 N₂,在相对压力约 0.3 时,等温线向上凸,第一层吸附大致完成,随着相对压力的增加,开始形成第二层,在饱和蒸气压时,吸附层数无限大。其中 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 吸附量最大为 550 cm³/g。

图 12a 为溶胶-凝胶法制备的 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的 XRD 图谱。Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 中 CeO₂ 以方铈矿形式存在,其晶面指数为(111)、(200)、(311)、(331),有无定形相衍射峰。Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 衍射图谱与纯 TiO₂ 的相比,其特征峰位置没有发生改变,表面 Ce⁴⁺ 没有进入 TiO₂ 晶格并取代 Ti⁴⁺, Ce⁴⁺ 离子半径为 0.0993 nm,比 Ti⁴⁺ 离子半径(0.068 nm) 大得多,因此 Ce⁴⁺ 离子不可能进入 TiO₂ 晶格形成 CeO₂-TiO₂ 固溶体,而 Ti⁴⁺ 离子却有可能进入 CeO₂ 晶格形成 TiO₂-CeO₂ 固溶体,由于 Ti⁴⁺ 和 Ce⁴⁺ 离子半径相差很大,形成取代固溶体的可能性不大,但形成间隙固溶体则是有可能的^[20-23]。图 13 是 Ti_{0.5}Ce_{0.5}O₂ 的 TEM 照片,图中晶格常数为 3.58 和 3.7 Å,归属于 Ce₂TiO₃ 的晶格常数,该表征结果可以确定 Ti⁴⁺ 进入 CeO₂ 晶格中形成间隙固溶体。形成固溶体后,混合氧化物电子结构发生改变,形成各种缺陷结构,有利于氧化还原反应的发生。

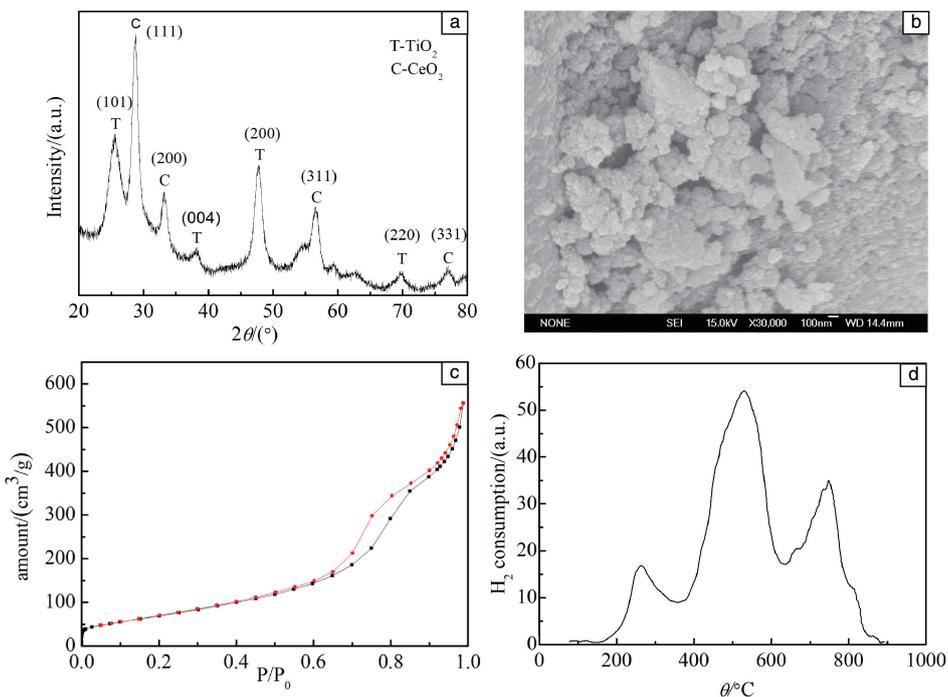


图 12 溶胶-凝胶法制备的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱(a)、SEM 照片(b)、吸附脱附等温线(c)和 H_2 -TPR 图谱(d)

Fig. 12 XRD pattern(a), SEM image(b), adsorption-desorption isotherm (c) and H_2 -TPR spectrum (d) of $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ by sol-gel method

图 12d 显示, $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 的 H_2 -TPR 图谱在 261、529 和 749 °C 处出现耗氢峰, 高温处出现氧化还原能力, 主要是由于 Ti^{4+} 离子进入 CeO_2 晶格形成 TiO_2 - CeO_2 间隙固溶体, 既降低了 CeO_2 和 TiO_2 的还原温度, 而且增强了高温氧化还原能力。

比表面积、孔容、孔径等特点, 有利于活性金属负载催化载体的应用。

(2) $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 样品中, H_2 -TPR 结果显示低、中、高不同温度出现耗氢峰, 且由于 Ti^{4+} 离子进入 CeO_2 晶格形成 TiO_2 - CeO_2 填隙固溶体, 增强了其高温氧化还原能力。

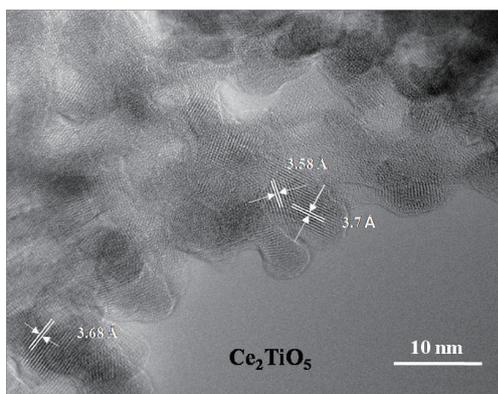


图 13 溶胶-凝胶法制备的 $\text{Ti}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ 的 TEM 照片

Fig. 13 TEM image of $\text{Ti}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ by sol-gel method

4 结论

(1) 通过 SEM、XRD 表征和 N_2 低温吸附脱附和氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 实验对不同方法制备的 CeO_2 、 TiO_2 和 $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 的物相、吸附性能及氧化还原性能进行了研究, 结果表明溶胶-凝胶法制备的样品具有较大的

参考文献 References

- [1] Teraoka Y, Kanada K, Kagawa S. *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2001, 34(1): 73-78.
- [2] Qi G S, Yang R T. *Journal of Catalysis*[J], 2003, 217(2): 434-441.
- [3] Atribak I, Bueno-Lopez A, Garcia-Garcia A. *Journal of Catalysis*[J], 2008, 259(1): 123-132.
- [4] Pengpanish S, Meeyoo V, Rirksomboon T, et al. *Applied Catalysis A: General*[J], 2002, 234(1-2): 221-233.
- [5] Fu Q, Weber A, Flytzani-Stephanopoulos M. *Catalysis Letters* [J], 2001, 77(1-3): 87-95.
- [6] Dai Q G, Wang X Y, Lu G Z. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2008, 81(3): 192-202.
- [7] Li H F, Lu G C, Dai Q G, et al. *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2011, 102(3-4): 475-483.
- [8] Li Y X, Guo Y H, Xue B. *Fuel Process Technology*[J], 2009, 90(5): 652-656.
- [9] Thacharoensutcharitham S, Meeyoo V, Kitiyanan B, et al. *Catalysis Communications*[J], 2009, 10(5): 673-677.
- [10] Jiang Y, Bao C Z, Liu S J, et al. *Aerosol and Air Quality Research*

- [J], 2018, 18: 2121–2130.
- [11] Vieira G B, José H J, Peterson M, et al. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*[J], 2018, 353(15): 325–336.
- [12] Deng X Y, Zhang H X, Guo R N, et al. *Separation and Purification Technology*[J], 2018, 193(20): 264–273.
- [13] Manibalan G, Murugadoss G, Thangamuthu R, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 773(30): 449–461.
- [14] Liu Nan(刘楠). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [15] Berger-Karin C, Sebek M, Pohl M, et al. *ChemCatChem*[J], 2012, 4(9): 1368–1375.
- [16] Schäffer J, Kondratenko V A, Steinfeldt N, et al. *Journal of Catalysis*[J], 2013, 301(5): 210–216.
- [17] Rico-Francés S, Jardim E O, Wezendonk T. A, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 180: 169–178.
- [18] 近藤精一, 石川达熊, 安部郁夫. 吸附科学[M]. Translated by Li Guoxi(李国希译). Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [19] Sanchez M G, Gazquez J L. *Journal of Catalysis*[J], 1987, 104(1): 120–135.
- [20] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. *Journal of Catalysis*[J], 2002, 207(2): 151–157.
- [21] Zhu Huaqing(朱华青), Qin Zhangfeng(秦张峰), Wang Jianguo(王建国). *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2005, 26(5): 377–382.
- [22] Yao H C, Yu Yao Y F. *Journal of Catalysis*[J], 1984, 86(2): 254–265.
- [23] Li Junfeng(李俊峰). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012: 45.

(编辑 惠琼)