

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201703312

www.whxb.pku.edu.cn

铈基复合氧化物催化剂在 SiO₂ 表面的失活机制

占林军 孙晓燕 周 瑛* 朱秋莲 陈银飞 卢晗锋

(浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014)

摘要: 以甲苯催化燃烧为模型反应, 通过调节不同Cu-Mn-Ce (CMC)复合氧化物在多孔SiO₂ (KIT-6)上的负载量, 研究了SiO₂表面与CMC作用对催化剂物理化学性能的影响。发现低负载量下CMC氧化物出现明显失活现象, 与SiO₂接触会抑制氧化物活性相的形成, SiO₂量的减少可使CMC复合氧化物活性得到逐步恢复。X射线衍射(XRD)、程序升温还原(H₂-TPR)、N₂吸附(BET)和透射电镜(HRTEM)等表征表明, SiO₂不对CMC晶相结构产生影响, 这种失活机制是由于SiO₂表面的丰富羟基作用, 导致表面氧化物高度分散, 活性物种从晶格氧转变为表面氧。复合氧化物的晶格氧对催化燃烧起到关键性作用, 通过焙烧去除SiO₂表面羟基和减少SiO₂用量, 可使复合氧化物晶格氧的数量增加, 恢复复合氧化物催化剂活性。

关键词: SiO₂; Cu-Mn-Ce复合氧化物; 失活; 载体效应; 催化燃烧

中图分类号: O643

Deactivation Mechanism of CeO₂-Based Mixed Oxide Catalysts Supported on SiO₂

ZHAN Lin-Jun SUN Xiao-Yan ZHOU Ying* ZHU Qiu-Lian
CHEN Yin-Fei LU Han-Feng

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China)

Abstract: Here we reported the effect of the Cu-Mn-Ce-SiO₂ (CMC-SiO₂) interaction on the physical and chemical aspects of the catalytic combustion of toluene by adjusting the loading amount of the CMC mixed oxide on SiO₂. Notably, the CMC/KIT-6 catalyst with low CMC loading performed poorly with an obvious deactivation, owing to the inhibition of the metal oxides active sites, while the activity recovered after washing away some SiO₂. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR), N₂ adsorption, and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Although there is no change in crystal structure after loading on SiO₂, active oxygen species immigrate from lattice to surface for SiO₂ surface rich in hydroxyl groups and having high dispersion of CMC, leading to deactivation of the CMC catalyst. However, it is worth mentioning that the lattice oxygen played a key role in catalytic combustion. The activity of the CMC catalyst recovered when the quantity of lattice oxygen increased upon removing surface -OH groups by calcination or removing some SiO₂ by alkali washing.

Key Words: SiO₂; Cu-Mn-Ce mixed oxide; Deactivation; Supporting effect; Catalytic combustion

Received: January 13, 2017; Revised: March 10, 2017; Published online: March 31, 2017.

*Corresponding author. Email: wifx@zjut.edu.cn; Tel: +86-571-88320767.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21506194, 21676255), and Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Y14E080008, Y16B070025).

国家自然科学基金(21506194, 21676255)和浙江省自然科学基金(Y14E080008, Y16B070025)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

在氧化物材料中, SiO₂ 可构造性最强, 通过自组装技术, 可以构建不同规整孔道结构的介孔材料¹⁻³, 如 MCM-41⁴⁻⁷, SBA-15⁸⁻¹⁰, KIT-6¹¹⁻¹³ 等。这些材料的合成为新型催化剂发展提供了强有力的推动力。尤其是一些难以合成介孔结构的活性金属氧化物材料¹⁴, 可以以这些介孔 SiO₂ 作为硬模板剂, 通过纳米铸造(Nanocasting)技术来合成高比表面积的规整的氧化物介孔材料, 从而进一步提高比表面积和催化活性位的分散, 并为反应物和产物分子提供扩散通道, 提高氧化物催化剂的催化性能¹⁵⁻¹⁷。这个技术虽然得到相当广泛的应用, 但也发现, 在以 SiO₂ 为模板构筑过程中, 需要把 SiO₂ 模板通过碱液或 HF 洗涤掉^{18,19}。但多次洗涤总是会有 SiO₂ 残留^{20,21}, 这些残留的 SiO₂ 会对活性金属氧化物物理化学特性产生怎样的影响? 目前还没有系统的研究。

另外许多文献认为, SiO₂ 是相对较为惰性的载体, 以高比表面积的介孔 SiO₂ 作为活性氧化物催化剂载体, 使活性金属氧化物在表面充分暴露, 是目前新型氧化物催化剂构筑方面的一个热点研究方向²²⁻²⁴。但我们前期研究发现, SiO₂ 虽然惰性, 但也会对表面活性氧化物组分结构产生特定的影响, 尤其是铈基复合氧化物催化剂, 在极低的负载量情况下, 铈基氧化物催化剂会出现明显的失活现象²⁵。而这种失活现象是怎样产生的, SiO₂ 和铈基氧化物之间的作用机制如何? 都需要进一步研究和探索。

而论文正是基于此, 通过浸渍法制备了以 KIT-6 为载体的负载型 Cu-Mn-Ce 复合氧化物(缩写为 CMC)催化剂并用碱液多次洗涤去除 SiO₂, 以甲苯催化燃烧为模型反应, 考察 SiO₂ 对铈基复合氧化物催化特性影响, 并利用 XRD, BET, HRTEM, H₂-TPR 等表征手段揭示 SiO₂ 和铈基氧化物之间的失活作用机制。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

将 6 g P123 溶解在 217 g 蒸馏水中, 并加入 11.8 g 的 36% 的盐酸。在 35 °C 下, 向溶液中加入 6 g 正丁醇, 连续搅拌 1 h; 加入 12.9 g 正硅酸乙酯, 在 35 °C 下搅拌 24 h。将得到的混合溶液转入晶化釜中, 在 100 °C 下水热晶化 24 h 后得到白色悬浮液, 过滤, 在 100 °C 下干燥 12 h, 然后在 550 °C 下焙烧 3 h, 得到 KIT-6 介孔分子筛^{26,27}。

负载型 Cu-Mn-Ce/KIT-6 (SiO₂ 载体质量分数

量分别为 79%, 65%, 34%)催化剂的制备采用浸渍法制备。以 Cu、Mn 和 Ce 的硝酸盐为原料, 配制 Cu/Mn/Ce 物质的量之比为 1 : 2 : 4 混合溶液, 再加入与总金属离子等物质量的柠檬酸, 搅拌溶解成均一溶液。然后向溶液中加入一定量的 KIT-6 载体, 室温搅拌 12 h, 在真空旋转蒸发仪中挥发水分, 在 100 °C 下干燥 12 h、研磨、500 °C 焙烧 3 h 制得催化剂, 标记为 CMC/w%-KIT-6, w 为载体量(%)。

SiO₂ 的去除在 70 °C, 浓度为 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中进行, 将制得的 CMC/w%-KIT-6 催化剂浸入 NaOH 溶液中搅拌洗涤 *N* 次(*N* = 1、2、3、4、5), 每次洗涤 30 min, 去除不同质量的 SiO₂, 之后过滤、去离子水洗涤 3 次、100 °C 下干燥 12 h 后得到的催化剂, 标记为 CMC/w%K-*N*, *N* 为碱洗次数。

2.2 催化剂的表征

样品的晶相结构在荷兰 PANalytical 公司 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(Ni 滤波, Cu K_α 辐射源)上测定, 管电压为 45 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 2θ = 10°-80°, 步长为 0.02 (°)·s⁻¹。

催化剂的织构性质(比表面积、孔体积和吸附脱附等温线)的测定采用低温(-196 °C)氮气吸附法, 在 Micromeritics 公司的 3Flex 型表面性质分析仪测试。吸附测定前, 样品先在 250 °C 脱气预处理 6 h。

H₂-TPR 实验在衢州泛泰生产的 FINESORB-3010E 型化学吸附仪上进行。活性组分装填量为 0.2 g, CuO 作为标样。首先在 Ar 气氛下 200 °C 预处理 1 h, 冷却至 100 °C, 然后通入 5% H₂/Ar 的还原气, 催化剂在 100 °C 下吹扫 20 min, 再以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 750 °C, 最后又通过 Ar 气吹扫降温, 其中载气流速均为 30 mL·min⁻¹。热导检测器(TCD)检测, TCD 池温度为 60 °C, TCD 电流为 60 mA。

样品的微观形貌采用荷兰 Philips-FEI 公司生产的 Tecnai G2 F30 S-Twin 300 kV 高分辨率透射电子显微镜观察, 加速电压为 30 kV。

2.3 催化剂的活性评价

催化剂活性测试在常压连续流动气固相反应装置上进行, 石英反应管内径为 6 mm, 按照计算催化剂活性组分用量 0.3 g, 甲苯气体发生器置于冰水物(0 °C)中, 甲苯进料浓度控制在 3000 mg·m⁻³。反应空速为 24000 mL·g⁻¹·h⁻¹。反应气氛为甲苯-空气混合气。反应尾气采用捷岛 GC1620 色谱仪六通阀直接进样在线检测出口有机物浓度,

FID 检测器检测出口有机物浓度。

3 结果与讨论

3.1 SiO₂对 CMC 复合氧化物活性影响

图 1(a)是以 KIT-6 介孔分子筛为载体的 CMC 催化燃烧甲苯活性图, 图中催化剂在测试时保持活性物质 CMC 反应空速不变(以 CMC 为重量基准来计算空速)。发现随着载体 KIT-6 用量增加, 其活性出现显著下降, 当载体量(SiO₂ 含量)为 79% 时, 催化剂完全失活。这是一个非常有趣的实验现象。为进一步考察 SiO₂ 量的影响, 通过 NaOH 碱洗方式, 把三个 CMC/SiO₂ 中 SiO₂ 溶解去除, 每个催化剂都在 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中洗涤 3 次, 得到的催化剂再次进行活性测试(见图 1(b)), 发现当把 SiO₂ 去除后, 其活性都得到了恢复。图 1(c, d)中测试了 CMC/65%KIT-6 催化剂碱洗次数和活性之间的关联, 随着碱洗次数增加 SiO₂ 量的减少, 催化剂活性得到逐步恢复, 到第 4、5 次基本去除 SiO₂ 下, 完全恢复单一 CMC 催化剂的活性。这充分表明, SiO₂ 的存在抑制了 CMC 氧化物活性相的形成, 导致催化剂失活。

同样, 把 CMC 催化剂负载在同为 SiO₂ 基材的

SBA-15 和硅胶(silica)表面, 测试了不同 CMC 负载量催化剂的催化燃烧甲苯的特性(见图 2), 发现随着 SiO₂ 载体量增加, 同样出现迅速失活的现象(图 2(a, c))。采用 70 °C NaOH 碱洗三次, 把 SiO₂ 去除掉, 无论是硅胶还是 SBA-15, 其催化活性均得到一定程度的恢复。这说明只要是 SiO₂ 为基底的载体, 均会导致铈基复合氧化物催化剂失活。

3.2 SiO₂对复合氧化物物相结构影响

为进一步研究 SiO₂ 载体对 CMC 结构的影响, 图 3 和表 1 给出了 65%载体量的催化剂在不同碱洗次数后样品的 XRD 表征数据。发现经过 1、3、5 次碱洗后, CMC 催化剂主晶相仍为立方相的 CeO₂, 催化剂的晶胞参数与纯的 CeO₂ (0.5410 nm) 相比均减小, 晶粒大小和峰的强度均没有变化, 文献²⁸报道这是由于 Cu、Mn 离子进入了 CeO₂ 晶格中发生了同晶取代的结果, 因为 Cu、Mn 离子的半径(Cu²⁺: 0.072 nm、Cu⁺: 0.077 nm; Mn⁴⁺: 0.056 nm、Mn³⁺: 0.062 nm、Mn²⁺: 0.080 nm)均小于 Ce 离子的半径(Ce⁴⁺: 0.092 nm)。这说明碱洗后的催化剂仍然为铜锰铈的固溶体结构²⁸, SiO₂ 并没有改变 CMC 复合氧化物的物相结构, CMC 本征结构与载体 SiO₂ 量没有关系。

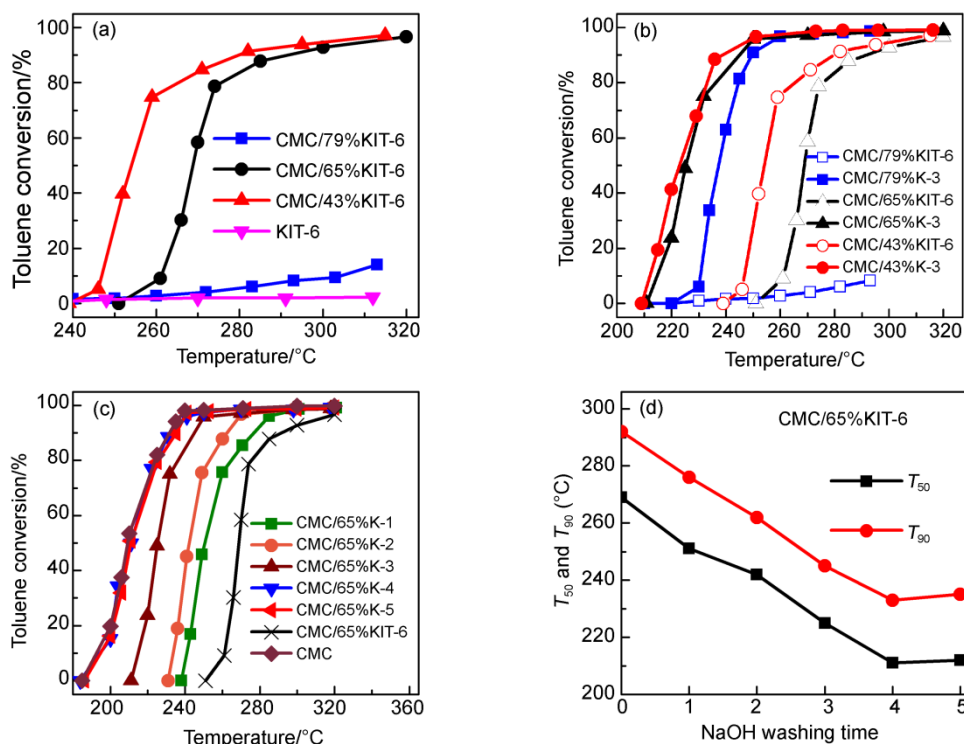


图 1 KIT-6 载体对 CMC 复合氧化物催化活性影响

Fig.1 Effect of KIT-6 on catalytic activity of CMC catalysts.

same amount of CMC at each test. (a) different SiO₂ amount; (b) treating with NaOH on CMC/KIT-6; (c) different treating times; (d) relationship between treating times and T₅₀ and T₉₀; GHSV: 24000 mL·g⁻¹·h⁻¹; toluene: 3 g·m⁻³.

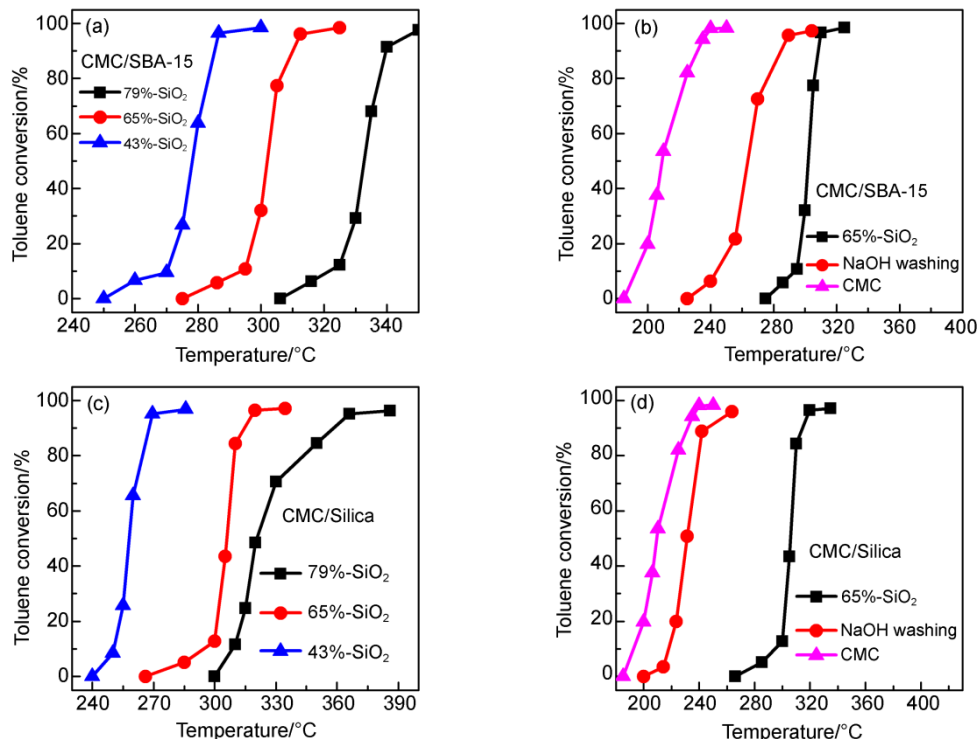


图 2 SBA-15 和硅胶载体对 CMC 复合氧化物催化活性影响

Fig.2 Effect of SBA-15 and Silica on the catalytic activity of CMC catalysts.

(a, c) CMC/SBA-15 and CMC/silica with different SiO₂ amount; (b, d) treating with NaOH on CMC/SBA-15 and CMC/silica; GHSV = 24000 mL·g⁻¹·h⁻¹; toluene: 3 g·m⁻³.

图 4(a)和图 4(b)分别为 KIT-6 载体和不同碱洗次数的 CMC/65%KIT-6 催化剂的吸脱附等温线和

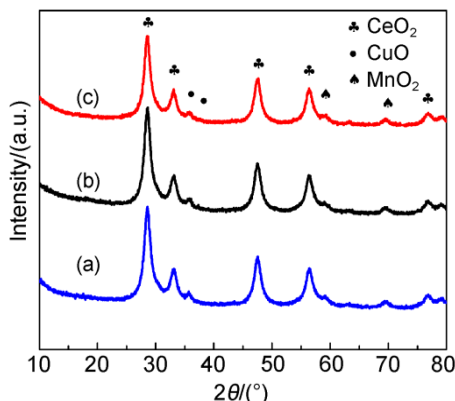


图 3 不同碱洗次数的 CMC/65%KIT-6 催化剂 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of CMC/65%KIT-6 catalysts after NaOH washing.

表 1 不同碱洗次数的 CMC/65%KIT-6 催化剂的晶体结构

Table 1 Crystal structure of CMC/65%KIT-6 catalysts.

| Sample | 2θ/(°) | Lattice constant/nm | Crystallite size/nm |
|------------|--------|---------------------|---------------------|
| CMC/65%K-1 | 28.57 | 0.5408 | 9.7 |
| CMC/65%K-3 | 28.63 | 0.5395 | 9.7 |
| CMC/65%K-5 | 28.57 | 0.5408 | 9.7 |

孔径分布图。表 2 为载体和不同碱洗次数的 CMC/65%KIT-6 催化剂的比表面积和孔容数据，通过碱洗后催化剂比表面积大幅度减小，表明 CMC/65%KIT-6 催化剂通过简单的碱洗基本除去了 KIT-6 载体。但随着碱洗次数的增加，SiO₂ 的含量继续减少，CMC/65%K-N 催化剂的等温线基本没有变化，都属于第 IV 类型吸附等温线，具有 H3 型滞后环，介孔结构以及部分堆积孔结构，且催化剂的比表面积和孔容无明显变化，这表明微量 SiO₂ 对 CMC 复合氧化物的比表面积、孔容等组织性质没有大影响。

图 5 为不同碱洗次数的 CMC/65%KIT-6 催化剂的 HRTEM 电镜扫描图，由图可知，去除 SiO₂ 后的催化剂仍然具有 CMC 复合氧化物晶相结构，催化剂中主要成分仍然以 CeO₂ 晶相($d = 0.312$ nm)和少量的 CuO_x (0.253 nm)和 MnO_x (0.187 nm)²⁹ 组成。结合 XRD 表征，说明了 Cu、Mn 离子并没有全部进入 CeO₂ 晶格中，部分 Cu-Mn 在催化剂表面形成了混合晶相结构。通过表面能谱分析，随着碱洗次数从 1 次增加到 5 次，催化剂中 SiO₂ 含量的均值由 3.41% 下降到 1.22%，结果如图 5(a-c) 所示。由图 5(d-f)可知，随着碱洗次数增加，SiO₂

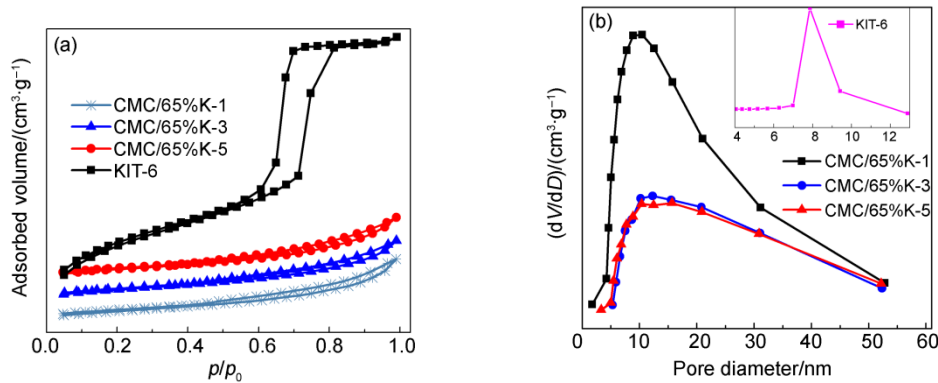


图4 不同碱洗次数的 CMC/65%KIT-6 催化剂及载体的 N₂ 吸脱附等温线和孔径分布图
Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution for CMC/65%KIT-6 catalysts after NaOH washing and KIT-6.

(a) N₂ adsorption-desorption isotherm; (b) pore size distribution.

表 2 不同碱洗次数 CMC/65%KIT-6 催化剂比表面积与孔结构

Table 2 Surface area and pore characterization of CMC/65%KIT-6 catalysts after NaOH washing.

| Sample | Surface area/(m ² ·g ⁻¹) | Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹) | Average pore diameter/nm |
|------------|---|---|--------------------------|
| CMC/65%K-1 | 119 | 0.209 | 7.8 |
| CMC/65%K-3 | 110 | 0.196 | 7.5 |
| CMC/65%K-5 | 106 | 0.216 | 7.3 |
| KIT-6 | 863 | 1.058 | 4.9 |

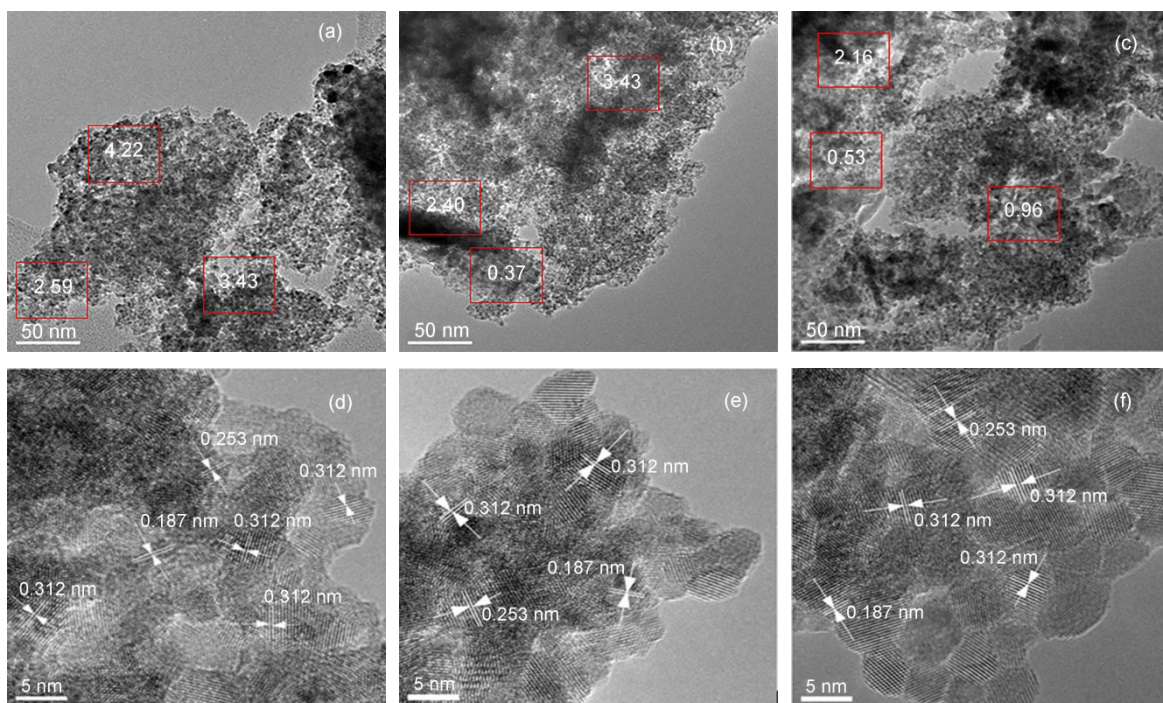
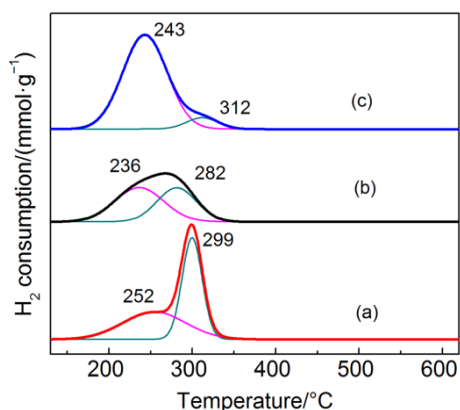


图5 不同碱洗次数的 CMC/65%KIT-6 催化剂的 HRTEM 图
Fig.5 HRTEM images of CMC/65%KIT-6 catalysts with different treating times.

(a, d) CMC/65%K-1; (b, e) CMC/65%K-3; (d, f) CMC/65%K-5.

含量减少, CMC 复合氧化物相变为明显, 碱洗 5 次后基本呈现复合氧化物混合晶相, 这表明, SiO₂

不会改变 CMC 复合氧化物的晶相结构, 通过碱洗去除 SiO₂ 后, CMC 复合氧化物的活性位就会重新

图 6 不同催化剂的 H₂-TPR 图谱Fig.6 H₂-TPR profiles of different catalysts.

same amount of CMC at each test. (a) CMC/43%KIT-6;
(b) CMC/65%KIT-6; (c) CMC/79%KIT-6.

暴露出来，催化剂的活性得到恢复，这与甲苯催化燃烧的活性规律也是相一致的。

3.3 SiO₂ 对催化剂氧化-还原性能的影响

图 6 为不同载体量催化剂的 H₂-TPR 谱图，表 3 为相应催化剂的还原峰的温度以及耗氢量，图中催化剂在测试时保持活性物质 CMC 量不变。由图 6 可知，当载体量从 43% 增加到 79%，低温还原峰从 252 °C 偏移至 243 °C，且低温还原峰面积逐渐增加，低温耗氢量从 1.60 mmol·g⁻¹ 增加至 3.27 mmol·g⁻¹，但催化剂的活性降低，根据文献³⁰报道，催化剂的 H₂-TPR 还原温度越低，其氧化还原性能越佳。但在这里却发现完全相反的结果，CMC/79%-KIT-6 虽然具有更低的还原温度，并且其活性氧数量大，但催化活性却表现不佳，甚至出现明显的失活(见图 1(a))。而 CMC/43%-KIT-6 高温还原峰面积大，低温还原峰面积小，却表现出高的活性。对于复合氧化物催化剂参与氧化还原反应，其活性氧起到整个氧化过程中关键性作用。一般我们把活性氧种类分成两个种类，一是表面活性氧，二是体相的晶格氧。从图 6 分类，低温还原峰应为表面氧脱除，高温还原峰为体相

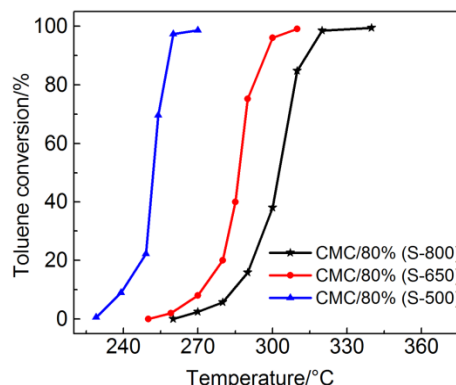


图 7 CMC/80%(S-T) 催化剂催化燃烧甲苯活性曲线

Fig.7 Activity curves of toluene combustion over CMC/80%(S-T) catalysts.

的晶格氧脱除。因此，在 SiO₂ 载体含量大的催化剂中，复合氧化物高度分散，表面氧数量更多，而 SiO₂ 载体含量小的催化剂中，复合氧化物存在聚集，显示出更多的晶格氧数量。而这些晶格氧对整个催化完全氧化过程起到更为关键的作用。

3.4 SiO₂ 载体效应机制验证

为了验证 SiO₂ 对催化剂的载体效应，我们将硅胶(SiO₂)载体在 500、650、800 °C 下分别焙烧 3 h (标记为 Silica-T, T 为温度)，以此来调节 SiO₂ 比表面积大小和表面羟基数量，并把焙烧后的 SiO₂ 作为 CMC 催化剂载体(标记为 CMC/80%(S-T), S 为硅胶, T 为温度)，考察其催化燃烧甲苯特性，催化燃烧结果如图 7 所示，800 °C 焙烧的硅胶负载催化剂活性要明显好于 500 °C 焙烧载体的催化剂活性。对样品进行 BET 分析(表 4)，发现焙烧温度由 500 °C 升高到 800 °C，载体的比表面积和孔容有所下降，但变化不大。对样品进行 H₂-TPR 表征(图 8)，发现 800 °C 焙烧的硅胶载体高温还原峰的峰面积更大。同时，对 CMC/80%(S-500) 和 CMC/80%(S-800) 两个样品进行 XPS 表征(图 9)，O 1s 结果如表 5 所示，从中可知，CMC/(80%S-800) 催化剂中晶格的含量为 0.22，CMC/80%(S-500) 催化剂中晶格氧的含量为

表 3 不同载体量的催化剂的 H₂-TPRTable 3 H₂-TPR of catalysts of different carrier weight.

| Sample | Temperature of peak and H ₂ consumption(H ₂ -TPR) | | | | Total H ₂ consumption/(mmol·g ⁻¹) |
|---------------|---|--|--------|--|--|
| | Peak 1 | | Peak 2 | | |
| | T/°C | n(H ₂)/(mmol·g ⁻¹) | T/°C | n(H ₂)/(mmol·g ⁻¹) | |
| CMC/79% KIT-6 | 243 | 3.27 | 312 | 0.29 | 3.56 |
| CMC/65%KIT-6 | 236 | 1.34 | 282 | 1.07 | 2.40 |
| CMC/43% KIT-6 | 252 | 1.60 | 299 | 1.35 | 2.94 |

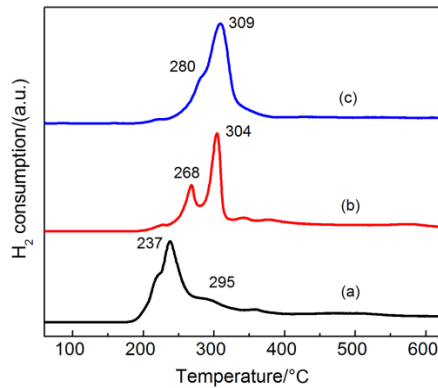
表 4 不同焙烧温度的硅胶及 CMC/80%SiO₂ 催化剂的比表面积和孔道表征Table 4 Specific surface area and pore characterization of silica and CMC/80%SiO₂ catalysts.

| Sample | Surface area/(m ² ·g ⁻¹) | Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹) | Average pore diameter/nm |
|----------------|---|---|--------------------------|
| Silica-500 | 363 | 0.917 | 10.2 |
| Silica-650 | 340 | 0.858 | 10.0 |
| Silica-800 | 316 | 0.792 | 9.8 |
| CMC/80%(S-500) | 110 | 0.074 | 2.7 |
| CMC/80%(S-650) | 45 | 0.029 | 2.6 |
| CMC/80%(S-800) | 7 | 0.032 | 18.5 |

表 5 不同催化剂的 O 1s 结合能

Table 5 O 1s binding energies of different catalysts.

| Catalyst | $E_B(O_{ads})/eV$ | $E_B(O_{lat})/eV$ | $n(O_{ads})/(n(O_{ads}) + n(O_{lat}))$ | $n(O_{lat})/(n(O_{ads}) + n(O_{lat}))$ |
|----------------|-------------------|-------------------|--|--|
| CMC/80%(S-500) | 532.7 | 529.0 | 0.88 | 0.12 |
| CMC/80%(S-800) | 532.7 | 529.3 | 0.78 | 0.22 |

图 8 CMC/80%(S-T) 催化剂的 H₂-TPR 图谱Fig.8 H₂-TPR profiles of CMC/80%(S-T) catalysts.

(a) CMC/80%(S-500); (b) CMC/80%(S-650); (c) CMC/80%(S-800).

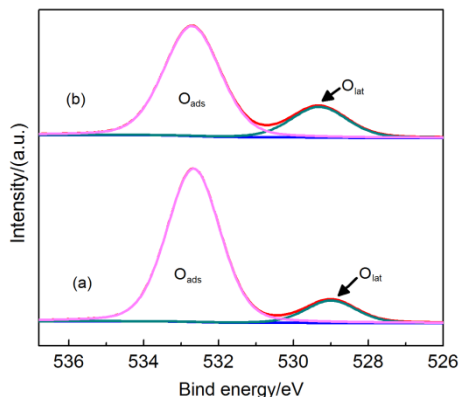


图 9 CMC/80%(S-T) 催化剂的 XPS 图谱

Fig.9 XPS spectra of CMC/80%(S-T) catalysts.

(a) CMC/80%(S-500); (b) CMC/80%(S-800).

0.12, 结果表明 CMC/80%(S-800) 催化剂中晶格氧物种含量更多。通过对硅胶进行 TG 表征(图 10), 以及硅胶高温焙烧前后的红外图谱(图 11), 可以

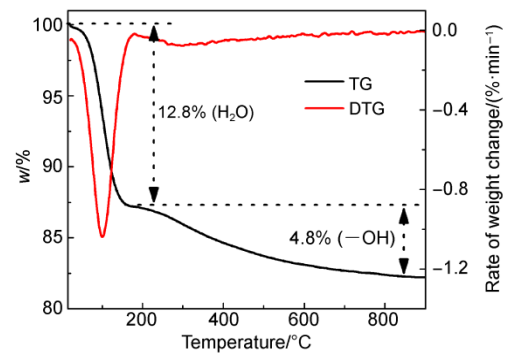


图 10 硅胶的 TG 和 DTG 曲线图

Fig.10 TG and DTG curves of silica.

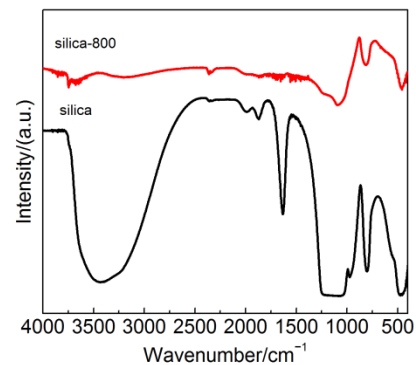


图 11 高温焙烧后的硅胶的傅里叶变换红外光谱图

Fig.11 FTIR spectra of silica gel after high temperature roasting.

看出硅胶经过高温焙烧后, 其表面的羟基大量减少。综合上述表征结果, 可以发现硅胶载体经过高温焙烧后, 消除载体表面的羟基, 使 CMC 的分散度下降, 提高催化剂体相中晶格氧的含量, 与表面氧相比, 晶格氧需在更高的温度被还原, 因

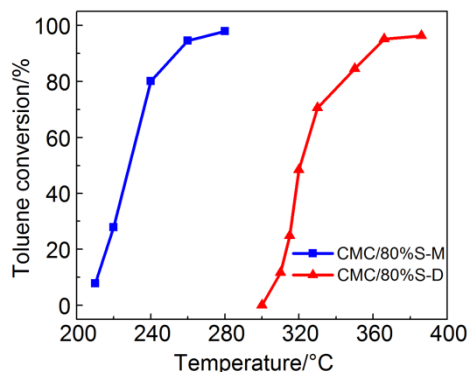


图 12 机械混合和浸渍法制备催化剂催化燃烧甲苯
Fig.12 Toluene combustion over catalysts prepared with different methods.

GHSV = 24000 mL·g⁻¹·h⁻¹; toluene: 3 g·m⁻³.

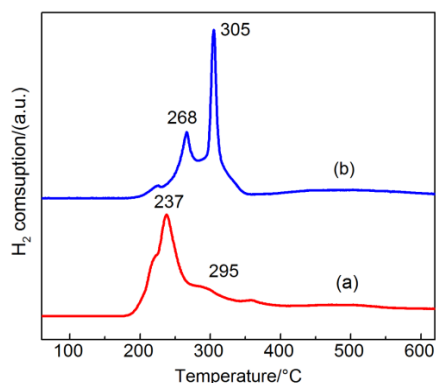


图 13 机械混合和浸渍法制备催化剂 H₂-TPR 图
Fig.13 H₂-TPR profiles of catalysts prepared with different methods.

(a) CMC/80%S-D; (b) CMC/80%S-M.

此其 H₂-TPR 还原峰往高温移动。这充分说明羟基数量的减少，更有利于复合氧化物表面构建具有丰富晶格氧的活性相。由此说明，在复合氧化物催化甲苯燃烧中，复合氧化物中的晶格氧是至关重要的，SiO₂ 表面丰富的羟基不利于催化剂的催化活性，会导致 CMC 复合氧化物高度分散在 SiO₂ 表面，使活性物种主要以表面物种形式存在，降低 CMC 复合氧化物的催化活性。

同样，为进一步验证 SiO₂ 表面羟基和高分散影响，我们把 CMC 复合氧化物与硅胶(SiO₂)机械混合得到的催化剂，标记为 CMC/80%S-M，并将其与浸渍法制备的催化剂(标记为 CMC/80%S-D)进行活性对比，结果如图 12 所示，采用机械混合法制备的负载型催化剂的活性有了很大的提升，甲苯完全燃烧由 365 °C 降低至 260 °C，而其低温还原峰面积更小，高温还原峰面积更高，体相中的晶格氧含量更多，如图 13 所示，这与上文的结果都是相一致的。这进一步证明了 SiO₂ 表面的羟基对

复合氧化物活性的抑制作用，复合氧化物的高度分散反而会影响晶格氧生成，降低复合氧化物的催化活性。

4 结论

铈基复合氧化物与载体或模板剂 SiO₂ 表面接触，并不会改变铈基复合氧化物催化剂的物理结构，但 SiO₂ 表面丰富的羟基会使低负载量的铈基氧化物在表面高度分散，导致复合氧化物晶格氧数量减少，表面氧数量增加，催化活性迅速下降。通过碱洗去除 SiO₂ 或高温焙烧去除 SiO₂ 表面羟基，都可以使负载的铈基复合氧化物保持丰富的晶格氧数量，恢复高的催化氧化活性。

References

- (1) Mesa, M.; Sierra, L.; Patarin, J.; Guth, J. L. *Solid State Sci.* **2005**, *7* (8), 990. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.04.006
- (2) Tsung, C. K.; Fan, J.; Zheng, N.; Shi, Q.; Forman, A. J.; Wang, J.; Stucky, G. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (45), 8682. doi: 10.1002/anie.200802487
- (3) Brezesinski, T.; Groenewolt, M.; Antonietti, M.; Smarsly, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (5), 781. doi: 10.1002/anie.200502332
- (4) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710. doi: 10.1038/359710a0
- (5) Hammami, R.; Aissa, S. B.; Batis, H. *Appl. Catal. A-Gen.* **2009**, *353* (2), 145. doi: 10.1016/j.apcata.2010.05.048
- (6) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Olson, D.H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Chu, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10834. doi: 10.1021/ja00053a020
- (7) Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (1-2), 57. doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990115)38:1/2<56::AID-ANIE56>3.0.CO;2-E
- (8) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548. doi: 10.1126/science.279.5350.548
- (9) Wang, Y. G.; Wang, Y. Q.; Liu, X. H.; Guo, Y.; Guo, Y. L.; Lu, G. Z. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9* (2), 933. doi: 10.1166/jnn.2009.C057
- (10) Asefa, T.; Lennox, R. B. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (10), 2481. doi: 10.1021/cm047800j
- (11) Kleitz, F.; Choi, S. H.; Ryoo, R. *Chem. Commun.* **2003**, *9* (17), 2136. doi: 10.1039/b306504a
- (12) Kleitz, F.; Liu, D.; Anilkumar, G. M.; Park, I. S.; Solovyov, L. A.; Shmakov, A. N.; Ryoo, R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (51), 14296. doi: 10.1021/jp036136b

- (13) Ryoo, R.; Kim, J. M.; Ko, C. H.; Shin, C. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (45), 17718. doi: 10.1021/jp9620835
- (14) Dickinson, C.; Zhou, W.; Hodgkins, R. P.; Shi, Y.; Zhao, D.; He, H. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (13), 3088. doi: 10.1021/cm060014p
- (15) Yue, X. L.; Liu, L.; Zhang, M.; Yang, M.; Dong, Y. L.; Cheng, M. *J. Chinese J. Catal.* **2009**, *30* (2), 95. [岳响玲, 柳林, 张敏, 董永来, 程谟杰. 催化学报, **2009**, *30* (2), 95.] doi: 10.3321/j.issn:0253-9837.2009.02.005
- (16) Zhu, J. J.; Xiao, D. H.; Li, J.; Yang, X. G. *Catal. Lett.* **2009**, *129* (1-2), 240. doi: 10.1007/s10562-008-9807-8
- (17) Laha, S. C.; Ryoo, R. *Chem. Commun.* **2003**, *9* (17), 2138. doi: 10.1039/b305524h
- (18) Yang, H.; Zhao, D. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (12), 1217. doi: 10.1039/b414402c
- (19) Wang, Y.; Yang, C. M.; Schmidt, W.; Spliethoff, B.; Bill, E.; Schüth, F. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (1), 53. doi: 10.1002/adma.200400777
- (20) Jun, S.; Sang Hoon, J.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *122* (43), 10712. doi: 10.1021/ja002261e
- (21) Fan, J. X.; Yang, S.; Qian, W.; Shi, F. T.; Huang, H. F. *Chin. Med. J.-Peking* **2016**, *129* (7), 785. doi: 10.4103/0366-6999.178954
- (22) Jermy, B. R.; Kim, S. Y.; Bineesh, K. V.; Selvaraj, M.; Park, D. W. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26* (5), 1235. doi: 10.1007/s11814-009-0199-2
- (23) Tüysüz, H.; Salabaş, E. L.; Weidenthaler, C.; Schüth, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (1), 280. doi: 10.1021/ja075528j
- (24) Mizoshita, N.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 789. doi: 10.1039/c0cs00010h
- (25) Zhang, J.; Zhang, G.; Gao, Y.; Sun, R.; Wong, C. P. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51* (17), 7966. doi: 10.1007/s10853-016-0066-6
- (26) Kim, T. W.; Kleitz, F.; Paul, B.; Ryoo, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (20), 7601. doi: 10.1021/ja042601m
- (27) Kleitz, F.; Bérubé, F.; Guillet-Nicolas, R.; Yang, C. M.; Thommes, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (20), 9344. doi: 10.1021/jp909836v
- (28) Lu, H.; Huang, J.; Zhou, Y.; Zhu, Q.; Chen, Y. *CIESC Journal* **2015**, *66* (6), 2105. [卢晗锋, 黄金星, 周瑛, 朱秋莲, 陈银飞. 化工学报, **2015**, *66* (6), 2105.] doi: 10.11949/j.issn.0438-1157.20141930
- (29) Okumura, K.; Kobayashi, T.; Tanaka, H.; Niwa, M. *Appl. Catal. B-Environ.* **2003**, *44* (4), 325. doi: 10.1016/s0926-3373(03)00101-2
- (30) Tang, W.; Wu, X.; Li, S.; Shan, X.; Liu, G.; Chen, Y. *Appl. Catal. B-Environ.* **2015**, *162*, 110. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.06.030