

# Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂上 Pt-CeO<sub>2</sub> 接触界面的相互作用

毕亚东, 张 微, 徐恒泳, 李文钊

(中国科学院大连化学物理研究所应用催化研究室, 大连 116023)

**摘要** 通过沉积沉淀法 (Deposition precipitation, DP) 将 CeO<sub>2</sub> 纳米粒子高度分散在 SBA-15 分子筛上, 进一步采用浸渍法负载 Pt 后制备了 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂. 紫外-可见漫反射光谱分析表明, 在 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂上可以形成更多的 Pt-CeO<sub>2</sub> 接触界面, 有利于从 CeO<sub>2</sub> 到 Pt 的电子转移过程. CO 程序升温还原 (CO-TPR) 测试证实, Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂上 CeO<sub>2</sub> 表面氧化物具有较高的还原能力.

**关键词** 氧化铈; SBA-15 分子筛; 铂; 紫外-可见漫反射光谱; CO 程序升温还原

**中图分类号** O643 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)10-2032-04

可还原氧化物(如 CeO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub><sup>[2]</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[4]</sup>等)负载的贵金属催化剂是目前常用的水煤气变换反应 (Water gas shift reaction, WGS) 的催化剂. 研究表明<sup>[1-5]</sup>, 贵金属与载体氧化物接触界面上的相互作用对 WGS 催化活性具有重要影响. 近年来, 关于载体氧化物粒子的纳米尺寸效应已有很多报道<sup>[6-8]</sup>, 通过减小氧化物载体的粒子尺寸, 可以增大金属和载体的接触面积, 从而促进二者间的相互作用.

介孔 SBA-15 分子筛具有高比表面积和规整的孔结构, 利用其规整空间的限域作用可以制备纳米活性相. 最近, 我们研究了 CeO<sub>2</sub> 粒子在 SBA-15 孔道内的组装<sup>[9]</sup>, 结果发现, 与浸渍法 (Incipient wetness impregnation, IMP) 相比, 沉积沉淀法 (Deposition precipitation, DP) 可以将 CeO<sub>2</sub> 粒子有效地限制在 SBA-15 的孔道内, 从而制备出高分散的 CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 纳米复合材料. 采用浸渍法负载 Pt 后制备的 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂具有较高的 WGS 活性. 本文进一步利用紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis diffuse reflectance spectrum) 和 CO 程序升温还原 (CO-TPR) 等表征方法, 研究了 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂上 Pt-CeO<sub>2</sub> 界面的相互作用.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (中国医药集团上海化学试剂公司, 分析纯); H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (北京化工厂, 分析纯); CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (沈阳市联邦试剂厂, 分析纯); SBA-15 分子筛 (吉林大学高科技股份有限公司).

OmniStar™ GSD 301 型四极质谱仪 (瑞士 Blazer 公司); V-550 型 UV-Vis 光谱仪 (日本 JASCO 公司).

### 1.2 实验过程

分别采用沉积沉淀法 (DP) 和浸渍法 (IMP) 在 SBA-15 介孔分子筛上负载 CeO<sub>2</sub>, 具体的制备过程参见文献<sup>[9]</sup>, CeO<sub>2</sub> 的质量分数均为 20%, 进一步采用浸渍法负载 Pt 的催化剂, 其中 Pt 的质量分数为 1%.

紫外-可见漫反射光谱分析在配有积分球附件的 JASCO V-550 UV-Vis 光谱仪上进行. 波长范围 190 ~ 800 nm, 以 MgO 作为参比物, 扫描速率 100 nm/min, 数据点间隔 0.5 nm, 信号带宽 5 nm. CO 程

收稿日期: 2008-12-05.

基金项目: 国家“九七三”计划 (批准号: 2005CB221401) 资助.

联系人简介: 徐恒泳, 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事多相催化、氢能及膜分离研究. E-mail: xuhy@dicp.ac.cn

序升温还原(CO-TPR)实验在自组装实验装置上进行. 称取 40 mg 样品装入石英反应管中, 首先在 723 K 的 He 气氛下处理 30 min 后降至室温, 然后切换 5% CO/He(30 mL/min)混合气程序升温还原至 1100 K, 升温速率为 10 K/min. 尾气中的 CO, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 用质谱仪在线检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外-可见漫反射光谱分析

紫外-可见漫反射光谱用来表征固体体相中价带和导带的结构<sup>[10]</sup>. 图 1 为样品的紫外-可见漫反射谱图, 可见各样品在紫外区都有强烈的吸收, 对应于 O<sub>2p</sub> 到 Ce<sub>4f</sub> 的电荷转移 (Charge transfer, CT)<sup>[11]</sup>. 负载 Pt 的催化剂在可见光区出现宽的谱带, 这是由 Pt 粒子的表面等离子谐振 (Surface plasma resonance) 所致<sup>[12]</sup>.

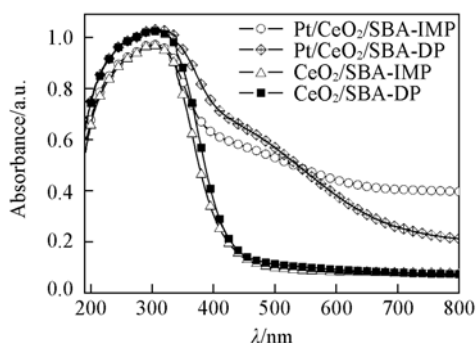


Fig. 1 UV-Vis diffuse reflectance spectra of CeO<sub>2</sub>-modified SBA-15 and Pt catalyst supported on CeO<sub>2</sub> modified SBA-15

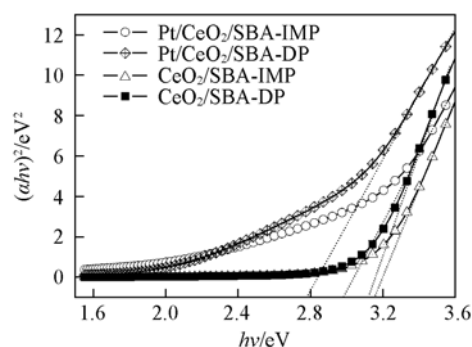


Fig. 2 Plot of  $(\alpha h\nu)^2$  vs. photon energy of CeO<sub>2</sub>-modified SBA-15 and Pt catalyst supported on CeO<sub>2</sub> modified SBA-15

在可见光和紫外光能量范围内, 源于电子跃迁的谱带通常是宽化的, 对其解释和具体结构的归属都很困难, 但由于吸收边能量可以精确测量, 从而可精确地描述金属氧化物的电子性质<sup>[13]</sup>. 带隙能 (吸收边能量) 的计算根据 Tauc 定律, 靠近吸收边的  $\alpha$  的表达式如下:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_d)^{1/2}}{h\nu} \iff (\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_d) \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  为吸收系数,  $h\nu$  为光子的能量 (eV),  $E_d$  为直接跃迁的带隙能 (eV). 图 2 给出了各样品  $(\alpha h\nu)^2$  对应于  $h\nu$  的曲线,  $E_d$  由线性部分外推到横轴的截距给出. 从图 2 可以看出, CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 载体和 CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP 载体的带隙能很接近, 均在 3.1 eV 附近. 从 X 射线衍射 (XRD) 分析可知<sup>[9]</sup>, CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 载体上 CeO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸为 2.9 nm, 而 CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP 载体上 CeO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸为 7.3 nm. 虽然两种方法制备的 CeO<sub>2</sub> 粒子尺寸差别较大, 但却没有观察到由于量子限域效应引起的蓝移. 文献<sup>[11]</sup> 报道, 当粒子尺寸小于 4 nm 时, CeO<sub>2</sub> 的带隙能几乎保持不变, 认为这是由于量子限域和介电限域共同影响的结果. 负载 Pt 的催化剂, 带隙能明显减小, 其中 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP 的带隙能为 3.0 eV, 而 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 的带隙能则进一步减小到 2.8 eV.

CeO<sub>2</sub> 是一种 n 型半导体, 氧空位是其主要缺陷. 没有金属存在时, 主要的缺陷平衡在于氧空位的产生及随后的离子化. 对于 CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 和 CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP 载体, 带隙能  $E_d$  为 CeO<sub>2</sub> 价带顶端和导带底部之间的能量差, 即  $E_c - E_v$ , 也就是所谓的禁带宽度. 氧空位的生成焓主要是使 2 个电子从价带跃迁到导带所需的能量, 即 2 倍的带隙能. Frost<sup>[14]</sup> 曾提出, 在金属/半导体氧化物催化剂体系上存在“结效应” (Junction effect), 认为金属和半导体氧化物接触时可以在其界面上形成肖特基势垒 (Schottky barrier), 电子从氧化物转移到金属, 使前者氧空位的生成焓降低. 对于 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 和 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP 催化剂, 由于 Pt-CeO<sub>2</sub> 接触界面的存在, CeO<sub>2</sub> 的氧空位离子化产生的电子在 CeO<sub>2</sub> 的导带和 Pt 的 Fermi 能级 ( $E_f$ ) 间重新分布并建立起平衡. 由于 CeO<sub>2</sub> 电子性质的复杂性, 文献中没有关于 CeO<sub>2</sub> 的功函数的报道, 但 Herrmann 等<sup>[15]</sup> 利用原位电导技术发现, 在 Pt/CeO<sub>2</sub> 催化剂上确实存在从 CeO<sub>2</sub> 到 Pt 的电子转移过程, 证实了 CeO<sub>2</sub> 的导带边能量  $E_c$  比 Pt 的 Fermi 能级要高. 对于 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 和

Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP 催化剂, CeO<sub>2</sub> 的电子跃迁到 Pt 的 Fermi 能级使得带隙能  $E_d$  降低了  $E_c - E_f = \varphi(b)$ ,  $\varphi(b)$  即肖特基势垒. 由于电子跃迁所需的能量减小了, 氧空位的生成焓也随之降低, 原有的缺陷平衡被破坏, 这样有利于氧空位浓度的增加. 可以预见, Pt-CeO<sub>2</sub> 接触界面上的相互作用和二者之间的接触面积密切相关. 与 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP 催化剂相比, Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂的带隙能进一步减小, 这是因为用 DP 法在 SBA-15 上沉积 CeO<sub>2</sub> 可以制备出高分散的 CeO<sub>2</sub> 纳米活性相, Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂上可以形成更多的 Pt-CeO<sub>2</sub> 接触界面, 有利于从 CeO<sub>2</sub> 粒子到 Pt 金属粒子的电子转移过程.

## 2.2 CO 程序升温还原

对于有 CO 参与的反应, CO-TPR 是考察催化剂或载体还原能力的最有效的手段之一, 可以提供关于表面物种和活性物质分散状态的信息<sup>[1,16]</sup>. 在 CO-TPR 过程中, 伴随着 CO 的消耗, 有可能生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>. 其中 CO<sub>2</sub> 的生成来源于可还原物质 (PtO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub>) 的还原, 同时 CO 与催化剂上表面羟基 (OH<sup>-</sup>) 反应可以生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub><sup>[16]</sup>, 反应式如下:



图 3 为 CeO<sub>2</sub>/SBA-15 的 CO-TPR 谱图, 在还原过程中没有检测到 H<sub>2</sub> 气的生成, 说明催化剂的表面羟基 (OH<sup>-</sup>) 在焙烧过程中已被除去. CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 载体在还原过程中有 2 个 CO<sub>2</sub> 生成峰, 低温峰位于 650 K, 可归属为 CeO<sub>2</sub> 的表面还原, 高温峰位于 1025 K, 可归属为 CeO<sub>2</sub> 的体相还原<sup>[16]</sup>. 对于 CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP 载体, CO<sub>2</sub> 的生成从 450 K 开始, 750 K 以下只产生少量 CO<sub>2</sub>, 随着温度升高, CeO<sub>2</sub> 的体相还原过程开始, CO<sub>2</sub> 的生成逐渐增加. 从图 3 可以看出, CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 载体在低温还原生成的 CO<sub>2</sub> 量远远高于 CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP 载体, 这说明用 DP 法在 SBA-15 上沉积 CeO<sub>2</sub> 时, 尺寸较小的纳米 CeO<sub>2</sub> 粒子高度分散在 SBA-15 表面上, 因此具有更多的表面 CeO<sub>2</sub> 物种.

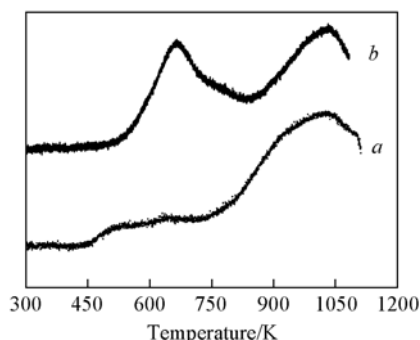


Fig. 3 CO-TPR profiles of CeO<sub>2</sub>-modified SBA-15

a. CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP; b. CeO<sub>2</sub>/SBA-DP.

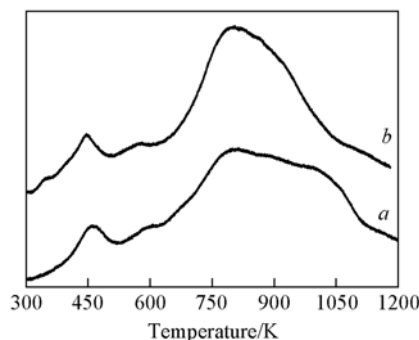


Fig. 4 CO-TPR profiles of Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-15 catalysts

a. Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP; b. Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP.

图 4 为 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂的 CO-TPR 谱图, 对于 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂, 还原温度进一步降低, 400 ~ 550 K 还原产生的 CO<sub>2</sub> 可以归属为和 Pt 粒子紧密接触的 CeO<sub>2</sub> 表面物种与 PtO<sub>2</sub> 的共同还原. Fu 等<sup>[11]</sup> 在研究 Au/CeO<sub>2</sub> 的 CO-TPR 时也发现, Au 可以促进 CeO<sub>2</sub> 表面物种的还原, 并且认为是由于 Au<sup>δ+</sup> 离子掺杂后占据了一部分 CeO<sub>2</sub> 的晶格, 从而产生出额外的氧空位所致. 而从带隙能的结果可知, Pt-CeO<sub>2</sub> 接触界面上相互作用的存在使得 CeO<sub>2</sub> 的表面氧空位更容易生成, 因而促进了 CeO<sub>2</sub> 表面物种的还原. 在 550 ~ 850 K 宽温度范围内的还原过程可归属为与 Pt 粒子相互作用较弱的 CeO<sub>2</sub> 的表面还原. 从图 4 还可以看到, 与 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP 催化剂相比, Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂上 CeO<sub>2</sub> 的体相还原也更容易进行.

前期的研究<sup>[9]</sup> 表明, 与 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-IMP 催化剂相比, Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂的 WGS 活性显著提高. 通常, 在可还原氧化物载体负载的贵金属催化剂上, WGS 遵循双功能机理<sup>[17]</sup>, 具体的催化循环过程为吸附在贵金属上的 CO 和氧化物载体的晶格 O<sup>2-</sup> 反应生成 CO<sub>2</sub>, 然后 H<sub>2</sub>O 又将被还原的载体重新氧化, 释放出 H<sub>2</sub> 气. 因此, WGS 活性与氧化物载体的氧转移能力有很大的关系. 通过紫外-可见漫反射光谱和 CO-TPR 的表征结果可知, 对于 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂, 高分散的 CeO<sub>2</sub> 粒子和 Pt 金

属粒子可以形成更多的 Pt-CeO<sub>2</sub>接触界面,提高了 CeO<sub>2</sub>表面氧物种的活动能力,这可能是 Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-DP 催化剂具有较高 WCSR 活性的重要原因。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Fu Q. , Saltsburg H. , Flytzani-Stephanopoulos M. . Science[J] , 2003 , **301** : 935—938
- [ 2 ] Ricote S. , Jacobs G. , Milling M. , *et al.* . Appl. Catal. A[J] , 2006 , **303** : 35—47
- [ 3 ] Sakurai H. , Ueda A. , Kobayashi T. , *et al.* . Chem. Commun. [J] , 1997 : 271—272
- [ 4 ] Andreeva D. , Idakiev V. , Tabakova T. , *et al.* . J. Catal. [J] , 1996 , **158** : 354—355
- [ 5 ] Yeung C. M. Y. , Yu K. M. K. , Fu Q. J. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2005 , **127** : 18010—18011
- [ 6 ] Zhang X. , Wang H. , Xu B. Q. . J. Phys. Chem. B[J] , 2005 , **109** : 9678—9683
- [ 7 ] Abad A. , Concepci P. , Corma A. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2005 , **44** : 4066—4069
- [ 8 ] Panagiotopoulou P. , Kondarides D. I. . J. Catal. [J] , 2004 , **225** : 327—336
- [ 9 ] Bi Y. D. , Zhang W. , Xu H. Y. , *et al.* . Catal. Lett. [J] , 2007 , **119** : 126—133
- [ 10 ] ZHANG Guo-Fang(张国芳) , XUE Yan-Feng(薛燕峰) , XU Jiao-Xing(许交兴) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2007 , **28**(4) : 603—607
- [ 11 ] Zhang Y. W. , Si R. , Liao C. S. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2003 , **107** : 10159—10167
- [ 12 ] Centeno M. A. , Portales C. , Carrizosa I. , *et al.* . Catal. Lett. [J] , 2005 , **102** : 289—297
- [ 13 ] Chen K. D. , Bell A. T. , Iglesia E. . J. Catal. [J] , 2002 , **209** : 35—42
- [ 14 ] Frost J. C. . Nature[J] , 1988 , **334** : 577—580
- [ 15 ] Herrmann J. M. , Hoang-Van C. , Dibansa L. , *et al.* . J. Catal. [J] , 1996 , **159** : 361—367
- [ 16 ] Zhu H. Q. , Qin Z. F. , Shan W. J. , *et al.* . J. Catal. [J] , 2004 , **225** : 267—277
- [ 17 ] Gorte R. J. , Zhao S. . Catal. Today[J] , 2005 , **104** : 18—24

## Interaction at Pt-CeO<sub>2</sub> Contact Interface over Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-15 Catalyst

BI Ya-Dong, ZHANG Wei, XU Heng-Yong<sup>\*</sup>, LI Wen-Zhao  
(Applied Catalysis Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract** A high dispersion of CeO<sub>2</sub> within the pores of an SBA-15 mesoporous silica was achieved *via* deposition precipitation (DP) method, and Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-15 catalyst was prepared by further depositing Pt on CeO<sub>2</sub>-modified SBA-15. UV-Vis diffuse reflectance spectra show that intimate contact is formed at Pt-CeO<sub>2</sub> interface, which is in favor of the transfer of electrons from CeO<sub>2</sub> to Pt and formation of oxygen vacancies. The CO temperature-programmed reduction (CO-TPR) verified the enhanced reducibility of the surface oxygen on CeO<sub>2</sub> over Pt/CeO<sub>2</sub>/SBA-15-DP catalyst.

**Keywords** CeO<sub>2</sub>; SBA-15 molecular sieve; Pt; UV-Vis diffuse reflectance spectrum; CO temperature-programmed reduction

(Ed. : V, I)