

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的制备与表征及其对 NO+CO 反应的催化活性

赵秀华 蒋晓原* 陈宏桦 郑小明

(浙江大学理学院化学系催化研究所, 杭州 310028)

摘要: 以 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 为载体, 采用浸渍法制备了不同负载量的 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂, 通过 TPR、XRD 和激光 Raman 光谱等技术对其进行了表征, 并在色谱-微反装置上考察了催化剂对 NO+CO 反应催化性能. 结果表明, CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂对 NO+CO 反应的活性与 CuO 负载量有关; 500 °C 焙烧的催化剂, 当 CuO 的负载量(*w*)为 22% 时, 催化剂的活性最好; 14% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 在 700 °C 焙烧具有最佳催化活性, 这可能与复合载体形成了 CeTi₂O₆ 的结构有关. TPR 结果表明, CuO 在 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 上出现了四种还原能力不同的物种, α 和 β 峰是载体表面高度分散的 CuO 物种, γ 峰是与 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 相互作用较强的孤立 CuO 晶簇的还原峰, δ 峰是载体表面晶相 CuO 的还原峰; XRD 结果表明 700 °C 焙烧的样品中已出现了新复合氧化物 CeTi₂O₆ 的晶相峰, 随焙烧温度的升高, 此晶相峰也变得更加明显, 这说明高温焙烧有利于 Ce 与 Ti 发生固相反应而形成 CeTi₂O₆ 结构; Raman 结果表明, 焙烧后的 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 并不是简单的 TiO₂ 和 CeO₂ 的复合, 而是形成了新的晶相结构, 这也进一步验证了 CeTi₂O₆ 结构的生成.

关键词: CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂; NO+CO 反应; CeTi₂O₆; Raman 光谱

中图分类号: O643.3

Preparation and Characterization of CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ and Its Catalytic Activity for NO+CO Reaction

ZHAO Xiu-Hua JIANG Xiao-Yuan* CHEN Hong-Hua ZHENG Xiao-Ming

(Institute of Catalysis, Department of Chemistry, College of Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, P. R. China)

Abstract: Using Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ as carrier, CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ catalysts with different CuO loadings were prepared by the impregnation method. The catalytic activities of the catalysts for NO+CO reaction were examined with a micro-reactor gas chromatography reaction system and the catalysts were characterized by of TPR, XRD, and Raman spectroscopy. It was found that the activity of CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ for NO+CO reaction was depended on CuO loading, and became maximal when CuO loading was 22% and the calcined temperature was 500 °C. However, after calcination at 700 °C 14% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ had the highest activity, possibly due to the formation of CeTi₂O₆-mixed oxide. The TPR analysis showed that CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ had four TPR reduction peaks (α , β , γ , and δ peaks). The α and β peaks were the reduction of highly dispersed CuO species; the γ peak was due to the isolated bulk CuO interacted intensively with Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂; and the δ peak was due to the bulk CuO on the surface of CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂. As shown by XRD, CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ calcined at 700 °C had new oxide CeTi₂O₆, and the diffraction peaks of CeTi₂O₆ became obvious as the calcined temperature increased, indicating that high temperature enhanced solid reaction of Ce and Ti, and formation of CeTi₂O₆. The Raman results indicated that after calcination Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ was no longer a simple combination of TiO₂ and CeO₂, but had formed new crystal structure.

Key Words: CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂; NO+CO reaction; CeTi₂O₆; Raman spectroscopy

NO_x 是主要的大气污染物之一, 它不仅能造成 酸雨、臭氧层空洞和光化学烟雾等环境问题, 还能

Received: November 27, 2007; Revised: March 18, 2008; Published on Web: April 25, 2008.

*Corresponding author. Email: xyjiang@mail.hz.zj.cn; Tel: +86571-88206290-8314.

浙江省自然科学基金(Y504131)资助项目

损害人体的中枢神经系统和造血组织. 如何有效地消除 NO_x 污染, 一直是全球研究的热点. CO 催化还原 NO 是消除 NO_x 污染中的一个重要反应. 目前, 在 NO_x 的脱除处理中应用较成熟的催化剂是贵金属催化剂^[1-5], 但它具有价格昂贵, 储量有限, 高温不稳定等缺点. 以金属氧化物为载体的负载型过渡金属氧化物催化剂由于具有良好的催化性能, 有取代贵金属催化剂的趋势. TiO_2 ^[6,7] 作为载体具有大的比表面积, 较好的抗水、抗痕量 SO_2 效能, 克服了载体与 SO_2 作用生成硫酸盐, 导致载体结构崩溃, 活性组分粒子聚集以及活性表面减少等缺点, 并且具有极好的 NO 转化活性和 N_2 选择性, 使它成为脱除 NO_x 中研究最多的载体. 但它同时也存在许多缺点, 例如, 机械不稳定性、载体的烧结、钛晶相转变对催化活性的影响等, 而添加稀土氧化物则可以对催化剂进行改性. CeO_2 ^[8] 是稀土氧化物中一种最常见的添加剂, 它作为催化剂的结构助剂和电子助剂, 可以提高催化剂的催化活性、选择性和热稳定性. 这是因为 CeO_2 是优良的贮氧剂^[9], 铈有两种氧化态, 在不同的环境下发生氧化还原循环, 晶格氧和气相氧存在一个平衡, 在贫氧条件下可失去晶格氧, 在富氧条件下又可以贮氧. 因此, 可以起到稳定载体结构和贮氧的作用. 研究表明^[10,11], 在 TiO_2 中添加 CeO_2 可以提高 TiO_2 的热稳定性, 防止颗粒的烧结和孔结构的坍塌, 铈钛复合氧化物也具有特殊的还原特性, 以铈钛复合氧化物为载体的负载型催化剂也具有良好的催化性能. CuO 是多相催化研究最多, 应用最广的非贵金属催化剂组分. 与其他贱金属相比, CuO 具有较好的反应活性. CuO 物种具有多种价态: 0、+1、+2. 大多数研究者认为, 在 $\text{NO}+\text{CO}$ 反应中, 金属氧化物往往处于氧化-还原的循环中, 在该循环中不同价态的物种所起的作用不同. 据报道^[12-14], TiO_2 表面存在不同形态的 Cu^{2+} , 它们的比率取决于 Cu 的浓度和催化剂制备的方法, 同时 TiO_2 和 CuO 之间的强相互作用是影响催化剂还原性能和载体晶相转变的重要因素. Maria 等^[15] 认为, 铜物种以 Cu^{2+} 的形式高度分散在载体的表面, $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 的催化活性比 CuO 单独负载在 TiO_2 或 CeO_2 上都要好, 这主要是因为 CuO 与铈钛复合氧化物之间存在强相互作用. 楼莉萍等^[16] 的研究表明, TiO_2 可以进入 CeO_2 晶格, 形成 Ce-Ti 固溶体, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的试样已形成以无定型状态存在的 CeTi_2O_6 . 由于 CuO 与 CeTi_2O_6 之间的强相互作用使二者的还原温度都有所提高, $\text{CuO}/$

$\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 对 $\text{NO}+\text{CO}$ 反应具有较好的活性, 且活性随 x 值的变化而变化. 本文在以上研究的基础上, 利用 XRD、TPR、BET 等表征手段研究了负载 CuO 的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂的结构及其对 $\text{NO}+\text{CO}$ 反应的催化还原性能.

1 实验部分

1.1 $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 的合成

$\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 采用共沉淀法制备, 将同浓度的 TiCl_4 溶液 ($\text{TiCl}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, A.R., 中国欣彬化工实业有限公司) 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, A.R., 上海跃泾化工有限公司) 均匀混合, 返滴入浓氨水中, 调节 pH 值, 陈化 24 h, 离心洗涤, 用 AgNO_3 (AgNO_3 , A.R., 杭州长征化工厂) 检验除去 Cl^- , $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, 空气气氛下分别在 500 、 600 、 700 、 800 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h, 计为 $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2(T)$, T 为焙烧温度.

1.2 $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 的制备

$\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 的制备采用计算量的硝酸铜溶液 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, A.R., 上海振欣试剂厂) 以等体积浸渍在共沉淀法合成的 $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 上, 静置 24 h, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛下焙烧 2 h.

1.3 $\text{NO}+\text{CO}$ 反应活性评价

在常压固定床流动法微反应装置上, 考察了催化剂对 $\text{NO}+\text{CO}$ 反应性能的影响. 反应气体积分数为 6% NO , 6% CO , 88% He . 空速为 5000 h^{-1} . 催化剂样品 0.12 g, 装入内径为 5 mm 的石英玻璃反应器内, 在室温下用反应气吹扫 0.5 h. 用热导检测反应物和产物的组成, 其中 13X 分子筛柱检测 N_2 、 CO 和 NO , Porapak Q 填充柱检测 N_2O 和 CO_2 .

1.4 催化剂表征

1.4.1 H_2 -TPR 实验

采用色谱法、用热导检测升温过程中的 H_2 的消耗量, 以 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 混合气 (H_2 的体积分数为 5%) 作还原气, 将定量的样品装入石英管中, 用 $\varphi(\text{H}_2)=5\%$ 的 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 吹扫 0.5 h, 流速为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 至基线稳定后, 以 $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 程序升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 测得 TPR 谱图.

1.4.2 TG-DTA 测定

TG-DTA 实验分别在美国 Perking Elmer 的 TGA/9091447 型热重分析仪和 DTA/9050311 高温差热仪上进行. 取 10 mg 催化剂在空气气氛中检测, 然后以 $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通入干燥的高纯 N_2 , 升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 得 TG-DTA (DTA 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比图).

1.4.3 比表面积及孔结构测定

样品的 BET 比表面积和孔结构数据测定采用美国 Coulter Omnisorp100CX 型物理吸附仪, 高纯氮作为吸附气体, 采用液氮温度(77 K)下的 N₂ 吸附法测得 BET 比表面积和孔径分布. 由吸附数据求得 BET 比表面积. 用单点凝聚($p/p_0=0.981$)法求得孔结构数据, 利用公式 $D=4V/S_{\text{BET}}$ (V 为孔体积, S_{BET} 为 BET 比表面积)计算平均孔径 $D^{[7]}$.

1.4.4 XRD 测定

催化剂的晶相结构及载体粒子尺寸的大小等实验数据采用阶梯扫描方式, 在日本理学 Rigaku D/Max III B 全自动 X 射线粉末衍射仪上测定, 以 Cu K_α 为辐射源, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA. 衍射束置石墨单色器除去 K_β 辐射, 阶宽 0.02°, 每步计数时间 4 s, 各 hkl 衍射的实验数据采用基本参数法提取晶粒尺寸和微应变值.

1.4.5 Raman 光谱测定

Raman 光谱是在法国 LabRaman HR 800 共聚焦显微拉曼光谱仪上完成. 扫描宽度为 100–2000 cm⁻¹, 以氩离子激光器为激发光源, 光源波长为 514.5 nm, 光斑大小为 250 μm, 功率 13 mW, 光谱分辨率 1 cm⁻¹, 镜头放大倍数为 50, 孔径为 10.50. 样品置于光滑玻璃片上压平.

2 结果与讨论

2.1 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的比表面积数据

图 1 是载体的吸脱附等温线和孔径分布的谱图, 其孔属于中孔偏微孔, 吸附、解吸等温线属于 BDDT 分类中的第 IV 类^[18]. 表 1 是不同温度焙烧的 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂试样的比表面积数据. 500 °C

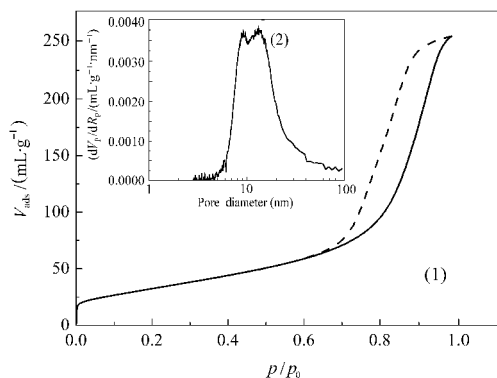


图 1 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 吸脱附等温线和孔径分布图

Fig.1 Adsorption-desorption isotherm and pore-size distribution of Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂

(1) adsorption-desorption isotherm, (2) pore-size distribution

表 1 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 及其载体的比表面积
Table 1 BET surface area of 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ and Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂

	T/°C	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)
Ce _{0.5} Ti _{0.5} O ₂	500	118.78
14%CuO/Ce _{0.5} Ti _{0.5} O ₂	500	71
	600	48
	700	25
	800	13
	900	9

焙烧的 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的比表面积是 71 m²·g⁻¹, 由表中可以看出催化剂的比表面积随着焙烧温度的升高呈下降的趋势. 这可能是因为高温焙烧导致催化剂颗粒烧结, 也可能是因为负载的 CuO 和载体 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 之间发生了固相反应. 而 500 °C 焙烧载体 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的比表面积是 118 m²·g⁻¹, 比负载活性组分后的比表面积要高得多, 这可能是由于负载的 CuO 渗透到载体的孔结构中, 造成孔体积变小甚至是阻塞引起的. 图 2 的孔径分布数据(孔体积数据未在图中给出) 表明: 500 °C 焙烧催化剂的孔径主要分布在 10–14 nm, 孔体积为 0.320 mL·g⁻¹, 孔径分布比较集中; 700 °C 焙烧催化剂的孔径主要分布在 30–40 nm, 孔体积为 0.0754 mL·g⁻¹, 孔径变大且有分散的趋势; 900 °C 焙烧催化剂的孔径主要分布在 37–75 nm, 孔体积为 0.0325 mL·g⁻¹, 孔径分布更加分散. 由此可见, 随焙烧温度的升高, 催化剂的孔体积逐渐变小, 孔径逐渐增大.

2.2 催化剂对 NO+CO 反应的活性

图 3 是 500 °C 焙烧的不同负载量(质量分数, w) 的 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂对 NO+CO 的反应活性数据. 随着 CuO 负载量由 6% 增加到 26%, 催化剂的

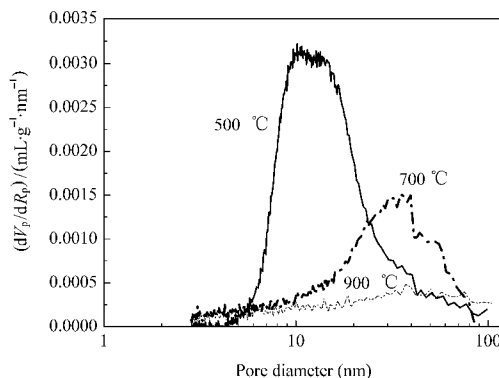


图 2 不同温度焙烧的 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的孔径分布图

Fig.2 Pore-size distribution of 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ catalysts calcined at different temperatures

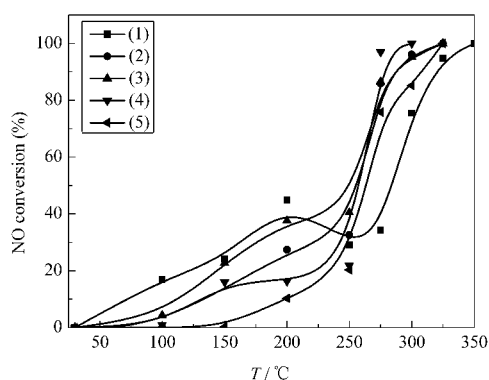


图3 不同负载量(w , %)的 $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 活性评价图
Fig.3 Effect of CuO loading (w , %) on the activity of $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ in NO+CO reaction

(1) 6%CuO/Cu_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (2) 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (3) 18%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (4) 22%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (5) 26%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂; calcined temperature: 500 °C

反应活性先上升后下降, 在 22% 时催化活性最好, NO 在 300 °C 可以完全转化. 催化剂低温时的催化活性, 随 CuO 负载量的增加而降低; 高温时的催化活性则随着负载量的增加先增加后降低. 催化效果在活性组分很高的时候才达到最佳, 这说明在 NO+CO 的催化还原过程中, 除高度分散的 Cu 物种外, 晶相的 CuO 也起了相当大的作用. 只有在晶相 CuO 的量达到一定值时, 才会表现出最佳的反应活性. 由于 500 °C 焙烧的催化剂 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 和 18% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的活性是一样的且与 22% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的活性相差不大; 600 °C 焙烧的负载量为 22%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 时的活性是差的(图未给出), 因此我们后续实验中都是选用负载量为 14% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的催化剂.

图 4 是不同温度焙烧的 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催

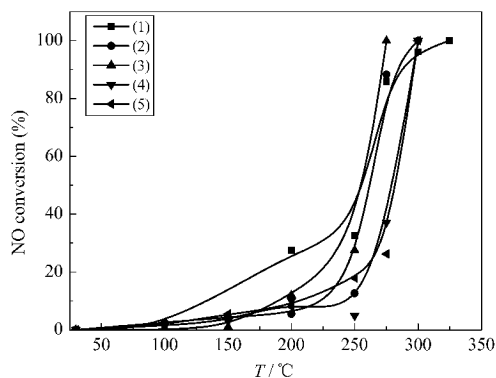


图4 不同焙烧温度的 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 活性评价图
Fig.4 Activity of 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ catalysts calcined at different temperatures

(1) 500 °C, (2) 600 °C, (3) 700 °C, (4) 800 °C, (5) 900 °C

化剂对 NO+CO 的反应活性数据. 从图中可以看出, 当催化剂焙烧温度为 700 °C 时, NO 在 275 °C 可以完全转化. 这可能与载体在 700 °C 焙烧时开始形成的新化合物 CeTi₂O₆ 有关^[19], CeTi₂O₆ 开始形成的过程促进了 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 的循环反应, 而这一循环反应在 NO+CO 反应中是非常重要的. NO 主要吸附在 CuO 的表面, CuO 与 CeTi₂O₆ 之间的协同作用促进了 NO 的吸附活化从而使催化剂的活性达到最佳. 另外, 不同温度焙烧的孔结构数据表明, 700 °C 焙烧催化剂的孔径适中, 有利于反应气进到催化剂孔道中与渗透到其中的活性组分作用, 增大反应的接触面积.

2.3 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的 TG-DTA 分析

图 5 是 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的热重和差热分析(TG-DTA)的谱图. 由 DTA 曲线可知, TG 加热升温过程的热行为在 750 °C 之前. 120 °C 左右有一个明显的吸热峰, 与此对应的 TG 曲线上有一个明显的失重台阶, 因 100 °C 是水的蒸发温度, 所以此峰是载体吸附水的脱附和蒸发过程; DTA 谱图中 250 °C 至 450 °C 左右的有一个平缓的放热峰, 而在 TG 图中, 400 °C 之前仍有平缓的失重, 推测可能是由于制备过程中硝酸铵的分解产生的; DTA 谱图中 600 至 700 °C 之间有一个明显的放热峰, 可能是因为 Ce 与 Ti 之间发生反应, 生成了新的 Ce-Ti-O 复合氧化物^[20], 新复合氧化物的形成在后面的 XRD 图谱中也得到了证实.

2.4 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的 TPR 数据分析

图 6 是负载量不同的催化剂的 TPR 图谱. 载体在 475 °C 有一个还原峰; CuO 负载量为 6%, 12% 和 18% 的催化剂都具有四个大小不等的还原峰(α , β , δ 和 η 峰), 但峰温并不一致, CuO 负载量为 18% 的催

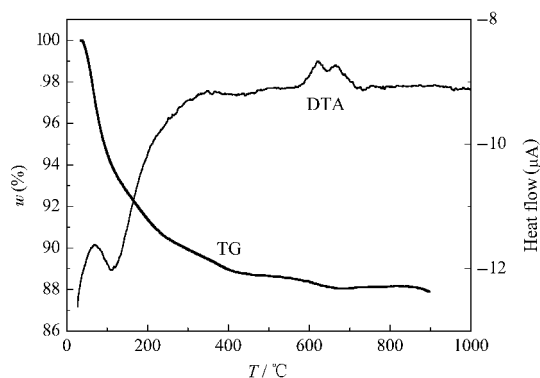


图5 载体 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的 TG-DTA 图谱
Fig.5 TG-DTA patterns of Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂

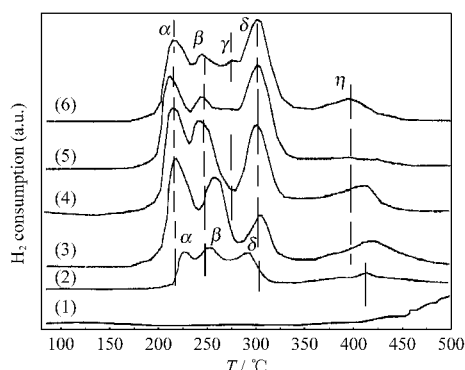


图6 负载量不同的 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂的 TPR 图谱

Fig.6 TPR profiles of CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ catalysts

- (1) Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (2) 6% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (3) 12% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂,
(4) 18% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (5) 22% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂,
(6) 26% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂; calcined at 500 °C

化剂的峰温分别在 215、241、281 和 400 °C 附近。CuO 的负载量为 22% 和 26% 时出现了 γ 峰, 峰温在 278 °C 左右; α 和 β 峰的还原温度都随着 CuO 负载量的增加而向低温方向移动, 其峰面积也随 CuO 负载量的增加先升高后降低。我们认为, α 和 β 峰是载体表面高度分散的 CuO 的还原峰, 还原温度的不同是由 CuO 存在的环境不同引起的; γ 峰是与 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 相互作用较强的孤立的 CuO^[21]; δ 峰是载体表面晶相 CuO 的还原峰; η 峰是 CuO 催化下的 CeO₂ 表面氧的还原峰。比较 H₂-TPR 和催化活性的结果(图 3)可以看出, α 、 β 和 γ 峰的峰面积与 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂的 NO+CO 反应活性成正比增长, 说明分散和晶相 CuO 都是催化剂的活性中心。

图 7 是不同温度焙烧的 14% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂的 TPR 图谱。由图中可以看出, 500 和 600 °C 焙

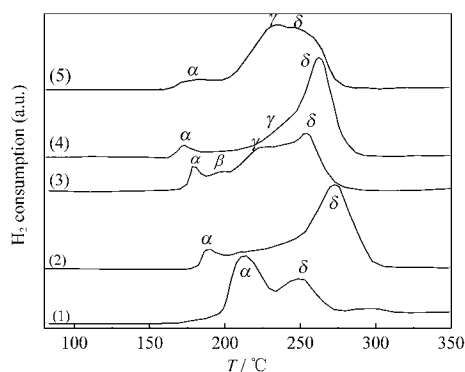


图7 不同温度焙烧的 14% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂的 TPR 图谱

Fig.7 TPR profiles of 14% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ catalysts calcined at different temperatures

- (1) 500 °C, (2) 600 °C, (3) 700 °C, (4) 800 °C, (5) 900 °C

烧的催化剂存在两个还原峰(α 和 δ 峰), 500 °C 焙烧的峰温分别在 218 和 258 °C 左右。而 700 °C 焙烧的催化剂除了以上的还原峰外, 还在 200 °C 出现了不明显的 β 峰, 在 230 °C 附近出现了一个宽的 γ 峰。随焙烧温度的升高, α 和 δ 峰都向低温方向移动且 α 峰面积随之减小; γ 峰焙烧温度的升高向高温方向移动, 峰面积随之增加。800 °C 焙烧催化剂的 γ 峰并不明显, 是因为 δ 峰太大, 把 γ 峰掩盖掉了。我们认为, α 峰是高度分散的 Cu 物种的还原峰, β 峰是与载体发生相变有关的还原峰, 因此只在 700 °C 焙烧的催化剂图谱中出现; δ 是 CuO 晶相的还原峰; γ 峰与新形成的复合氧化物 CeTi₂O₆ 有关, 可能是载体的还原峰, 随焙烧温度的升高而催化。

2.5 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的 XRD 物相分析

图 8 是采用共沉淀法制得负载量不同的 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂的 XRD 图谱。在图中主要为晶相 CeO₂ 的吸收峰^[22,23]。在 2θ 值为 35.6°、38.7° 和 48.8° 处^[24], 出现了 CuO 的特征吸收峰 ($d=2.52$ 、 2.33 和 1.87) 且其峰面积随着 CuO 负载量的增加而增加。催化剂的反应活性与 CuO 峰面积的趋势是一致的。在 CuO 负载量为 12% 时, 已有晶相形成, 而最佳负载量为 22%, 大大高于其分散阈值, 因而我们认为晶相 CuO 具有反应活性, 但不排除高度分散的铜物种的活性。

图 9 是不同焙烧温度的负载量为 14% 的 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂的 XRD 图谱。500 °C 焙烧催化剂的图谱中立方晶相 CeO₂ 的峰非常明显, 而 TiO₂ 的锐钛矿峰不是很明显, 说明有一部分的 Ti⁴⁺ 取代 Ce⁴⁺ 进入到立方晶相的结构中形成了固溶体。随焙烧温度的升高, 锐钛矿和立方 CeO₂ 的峰都随之增大。另

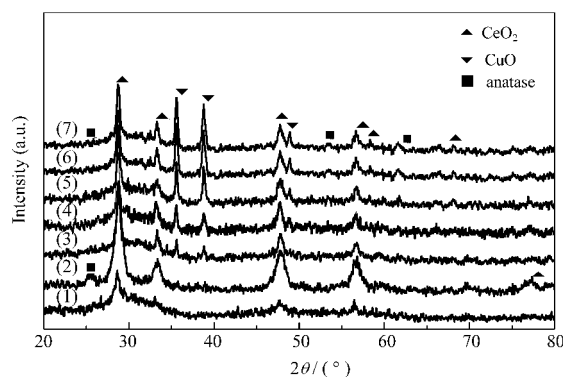


图8 负载量不同的 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of CuO(w, %)/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ catalysts

- (1) Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (2) 6% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (3) 12% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (4) 14% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (5) 18% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (6) 22% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (7) 26% CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂

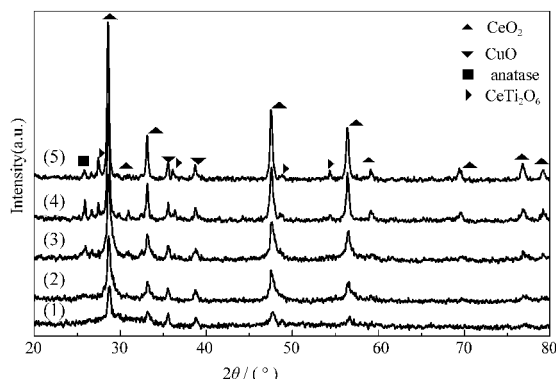


图9 不同焙烧温度的 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的 XRD 谱图
Fig.9 XRD patterns of 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ catalysts calcined at different temperatures
(1) 500 °C, (2) 600 °C, (3) 700 °C, (4) 800 °C, (5) 900 °C

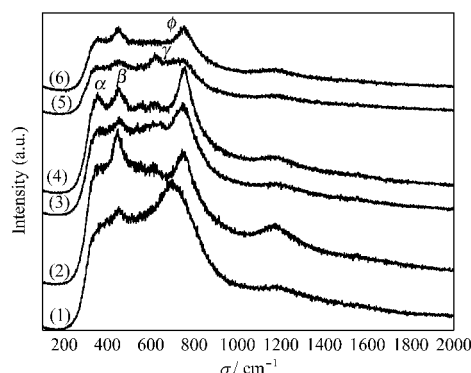


图11 不同负载量的 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的 Raman 图谱
Fig.11 Raman spectra of CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ catalysts
(1) Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ (2) 6%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (3) 12%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂,
(4) 18%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂, (5) 22%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂,
(6) 26%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂; calcined at 500 °C

外,在800 °C时,图谱中开始出现CeTi₂O₆的晶相峰^[19],900 °C焙烧后变得更加明显。

2.6 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的 Raman 检测分析

图 10 是不同温度焙烧的载体的 Raman 图谱。在低温时图谱中有四个峰(α、β、φ 和 γ 峰),随焙烧温度的升高,图谱中出现了 δ 峰,我们推测此峰可能是载体表面新形成的 CeTi₂O₆。α 峰为 TiO₂ 锐钛矿的吸收峰,β 峰为晶相 CeO₂ 的吸收峰^[25-27]; φ 峰不能简单归属为 TiO₂ 和 CeO₂ 的振动峰,因为焙烧后的 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 并不是简单的 TiO₂ 和 CeO₂ 的复合,而是形成了新的晶相结构。Long 等^[28]研究了铈氧化物的 Raman 谱图,认为高温焙烧的铈氧化物在 460 和 1170 cm⁻¹ 附近存在两个峰,分别为 CeO₂ 和吸附在表面的 O₂ 物种的峰;而 Davydov 等^[29]研究表明, TiO₂ 的 Raman 谱图在 1170 cm⁻¹ 附近也存在氧化物表面吸附的 O₂ 物种的峰。因此我们推测,1170 cm⁻¹ 处的

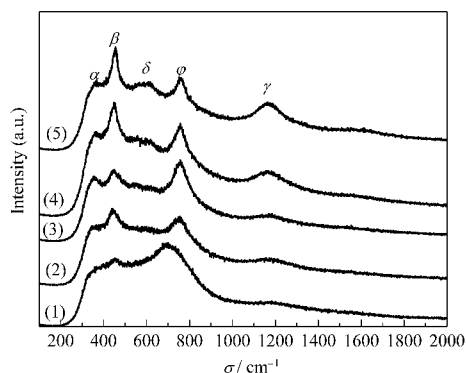


图10 不同温度焙烧的载体的 Raman 图谱
Fig.10 Raman spectra of Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ calcined at different temperatures
(1) 500 °C, (2) 600 °C, (3) 700 °C, (4) 800 °C, (5) 900 °C

γ 峰可能是复合氧化物表面吸附的 O₂ 物种的峰。

图 11 是不同负载量 CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 的 Raman 图谱。与曲线(1)的载体峰相比,β 峰随 CuO 负载量增加先升高后降低;继续增加 CuO 的负载量,则有 γ 峰出现。我们推测 β 峰可能是载体表面高度分散的 CuO 与载体的 CeO₂ 峰的叠加,γ 峰则可能是 CuO 晶相的吸收峰。α 峰随 CuO 的负载量的增加逐渐升高,我们推测其为晶相 CuO 和载体中 TiO₂ 锐钛矿峰的叠加。φ 峰对应着 Ti-O-Ce 的振动模,之所以强度逐渐减小是因为 Raman 散射信号同时来自于样品的体相和表面,但当样品对激光和散射光有很强的吸收时,来自体相的信号会很大程度的衰减,这种情况下,Raman 谱图主要反应的是样品表面的信息^[30]。

3 结论

(1) CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂对 NO+CO 的催化活性随 CuO 负载量的增加而逐渐升高;500 °C 焙烧的催化剂,当 CuO 的负载量为 22% 时,催化剂的活性最好,超过这个负载量,催化剂的活性就会下降。700 °C 焙烧的 14%CuO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂在具有最佳的催化活性,这可能是由于活性组分与在 700 °C 时开始形成的 CeTi₂O₆ 发生了协同作用。

(2) 孔结构数据表明, Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 复合氧化物的比表面积是 118 m²·g⁻¹,孔径分布属于中孔偏微孔物质,吸-脱附等温线属于 BDDT 分类中的第 IV 类。

(3) TPR 结果显示,不同负载量的 CuO 在 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 上存在五种还原能力不同的物种,在不同的温度区间内出现了四种 CuO 的还原峰(即 α、β、γ

和 δ 峰), 我们推测 α 和 β 峰为载体表面高度分散的 CuO, γ 峰为与 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 相互作用较强的孤立 CuO 晶簇的还原峰, δ 峰是载体表面晶相 CuO 的还原峰, 而在 450 °C 的 η 峰是 CuO 催化下的 CeO₂ 表面氧的还原峰。

(4) XRD 检测表明, 700 °C 焙烧的催化剂中开始出现新复合氧化物 CeTi₂O₆ 的晶相峰, 随焙烧温度的升高, 此晶相峰也变得更加明显, 说明高温焙烧有利于 Ce 与 Ti 发生固相反应生成 CeTi₂O₆; 低负载量时, CuO 主要以非晶相存在; 高负载量时, 在 2θ 35.6° 和 38.7° 可以检测到 CuO 的晶相衍射峰, 并随 CuO 负载量的增加而增强。

(5) Raman 谱图显示, 焙烧后的 Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 并不是简单的 TiO₂ 和 CeO₂ 的复合, 而是形成了新的晶相结构, 甚至有新的复合氧化物 CeTi₂O₆ 形成。

References

- Wang, J.; He, H.; Feng, Q. C.; Yu, W. B.; Kiyohide, Y. *Catal. Today*, **2004**, **93–95**: 783
- Macleod, N.; Lambert, R. M. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2003**, **46**: 483
- Costa, C. N.; Stathopoulous, V. N.; Belessi, V. C.; Efstathiou, A. *M. J. Catal.*, **2001**, **197**(2): 350
- Li, J. H.; Hao, J. M.; Fu, L. X.; Zhu, T.; Liu, Z. M.; Cui, X. Y. *Appl. Catal. A: General*, **2004**, **265**(1): 43
- Shen, W. J.; Mitsutaka, O.; Yasuyuki, M.; Masatake, M. *Appl. Catal. A: General*, **2001**, **213**(2): 225
- Santos, A.; Garcia-Ochoa, F.; Acila, P.; Garcia-Ochoa, F. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1996**, **8**(3): 299
- Ingemar, C. U.; Blanco, J.; Avila, P. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1999**, **23**: 37
- Zhu, H. Q.; Qin, Z. F.; Wang, J. G. *Chin. J. Catal.*, **2005**, **26**(5): 377 [朱华青, 秦张峰, 王建国. 催化学报, **2005**, **26**(5): 377]
- Mamontov, E.; Egami, T. *Phys. Chem. Solids*, **2000**, **61**(8): 1345
- Tessy, L.; Fernando, R.; Roberto, A.; Galindo, F.; Alexander, B.; Antonio, B. *J. Solid State Chemistry*, **2004**, **177**(6): 1873
- Rynkowski, J.; Farbotko, J.; Touroude, R.; Hilaire, L. *Appl. Catal. A: General*, **2000**, **203**(2): 335
- Yu, X. F.; Wu, N. Z.; Xie, Y. C.; Tang, Y. Q. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**: 1629
- Komova, O. V.; Simakov, A. V.; Rogov, V. A.; Kochubei, D. I.; Odegova, G. V.; Kriventsov, V. V.; Paukshtis, E. A.; Ushakov, V. A.; Sazonova, N. N.; Nikoro, T. A. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, **161**: 191
- Xu, B.; Dong, L.; Chen, Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, **94**(13): 1905
- Maria, S. P.; Valmor, R. M.; Pedro, A. P. N.; Arioaldo, O. F. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 10515
- Lou, L. P.; Jiang, X. Y.; Chen, Y. X.; Lü, G. L.; Zhou, R. X.; Zheng, X. M. *J. Chin. Rare Earths*, **2003**, **21**(4)(4): 435 [楼莉萍, 蒋晓原, 陈英旭, 吕光烈, 周仁贤, 郑小明. 中国稀土学报, **2003**, **21**(4): 435]
- Seiicki, K.; Tatsuo, I.; Ikuo, A. *Adsorption science. Trans. Li, G. X.* Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 72 [吸附科学. 李国希译. 北京: 化学工业出版社, 2006: 72]
- Liu, X. R. *Introduction to characterization and testing of industrial catalysts.* Beijing: Chinese Petrochemical Press, 1990: 44 [刘希尧. 工业催化剂分析测试表征. 北京: 中国石化出版社, 1990: 44]
- Jiang, X. Y.; Lou, L. P.; Chen, Y. X.; Zheng, X. M. *Catalysis Letters*, **2004**, **94**(1–2): 49
- Lou, L. P. Ph. D. Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 2003 [楼莉萍. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2003]
- Ding, G. H.; Jiang, X. Y.; Wang, Y. J.; Zheng, X. M. *Chin. J. Inorgan. Chem.*, **2004**, **20**(7): 805 [丁光辉, 蒋晓原, 王月娟, 郑小明. 无机化学学报, **2004**, **20**(7): 805]
- Yang, S. X.; Zhu, W. P.; Jiang, Z. P.; Chen, Z. X.; Wang, J. B. *Applied Surface Science*, **2006**, **252**(24): 8499
- Nian, J. N.; Chen, S. A.; Tsai, C. C.; Teng, H. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 25817
- Zhu, H. Y.; Wu, Y.; Zhao, X.; Wang, H. Q.; Yang, L. J.; Hong, J. M.; Yu, Q.; Dong, L.; Chen, Y.; Jian, C.; Wei, J.; Xu, P. H. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, **243**(1): 24
- Benjaram, M. R.; Ataulhah, K.; Pandian, L.; Mimoun, A.; Stephane, L.; Volta, J. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 3355
- Benjaram, M. R.; Pandian, L.; Ataulhah, K. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 16855
- Benjaram, M. R.; Ataulhah, K.; Yusuke, Y.; Tetsuhiko, K.; Stephane, L.; Volta, J. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 5162
- Long, R. Q.; Huang, Y. P.; Wan, H. L. *J. Raman Spectrosc.*, **1997**, **28**: 29
- Davydov, A. A.; Komarova, M. P.; Anufrienko, V. F.; Maksimov, N. G. *Kinet. Katal.*, **1973**, **14**: 1342
- Li, C.; Li, M. J. *J. Raman Spectrosc.*, **2002**, **33**: 301