文章编号: 1004-0609(2009)02-0298-05

纳米CeO2及其复合催化剂的制备及对CO氧化的催化性能

陈杨^{1,2},陈志刚¹,陈丰¹,刘强¹,陈爱莲¹

(1. 江苏工业学院 材料科学与工程学院, 常州 213164;

2. 江苏工业学院 常州市高分子新材料重点实验室, 常州 213164)

摘 要:以硝酸铈和氢氧化钠为原料,使用超声雾化工艺实现微区反应制备纳米 CeO₂ 粉体和掺铜 CeO₂ 复合粉体; 再以硝酸铈为铈源,氨水为沉淀剂,用凹凸棒石为载体合成凹凸棒石负载 CeO₂ 纳米复合材料。利用 XRD、TEM、 HRTEM 和 BET-N₂ 等手段对所得产物的成分、物相结构和形貌进行表征,研究所制备的纳米 CeO₂ 及其复合催化 剂对 CO 氧化的催化性能。结果表明:所制备的纳米 CeO₂ 粉体和掺铜 CeO₂ 复合粉体呈球形,粒径均为 4~5 nm, 且单分散性好;所合成的 CeO₂/凹凸棒石纳米复合材料中,CeO₂ 颗粒均匀包覆在凹凸棒石表面。催化实验结果表 明:CeO₂ 颗粒越小、比表面积越大,对 CO 氧化的催化活性就越高;凹凸棒石负载 CeO₂ 纳米复合催化剂具有很 强的协同催化效应,可提高其催化活性;Cu(5%)-Ce-O 催化剂对 CO 氧化具有最好的催化活性,表明铜的掺入有 利于提高 CeO₂ 在 CO 催化氧化反应中的低温活性,降低起燃温度。

关键词:氧化铈;凹凸棒石;超声雾化;掺杂;复合催化剂;催化氧化

中图分类号: O 643.36 文献标识码: A

Preparation and catalytic performance for CO oxidation of nano-CeO₂ and its composite catalysts

CHEN Yang^{1, 2}, CHEN Zhi-gang¹, CHEN Feng¹, LIU Qiang¹, CHEN Ai-lian¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, 213164, China;
 2. Changzhou Key Laboratory of Polymer Materials, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: CeO_2 and Cu-doped CeO_2 nano-particles were prepared by ultrasonic automization method using cerium nitrate, copper nitrate and sodium hydroxide as raw materials, and the palygorskite supported with CeO_2 composite nanocatalyst was synthesized by liquid phase precipitation process using cerium nitrate as cerium resource and ammonia as precipitating agent. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffractometry(XRD), transmission electron microscopy(TEM), high resolution TEM and Brunauer-Emmett-Teller procedure(BET-N₂). The catalytic performances of samples for CO oxidation were examined. The results show that the well dispersed and uniformly distributed CeO₂ and Cu-doped CeO₂ particles with size of about 4–5 nm are obtained, and the nano-CeO₂ particles are coated on the surface of palygorskite homogeneously and densely by the above methods. The results of catalytic tests exhibit that the supported-catalyst has a positive synergistic catalytic effect, thus shows excellent catalytic activity for CO oxidation. The catalytic activity for CO oxidation obviously depends on the size of CeO₂ particles, and Cu dopant significantly enhances the catalytic efficiency.

Key words: ceria; palygorskite; ultrasonic automization; doping; composite catalyzer; catalytic oxidation

CeO₂是一种典型的稀土氧化物,具有立方萤石结构有着多方面的功能特性。现有的研究表明^[1-5],由于

CeO₂ 具有独特的储放氧功能及高温快速氧空位扩散 能力,因此,可以作为催化材料应用于一氧化碳氧化

基金项目: 江苏省工业支撑计划资助项目(BE2008037); 常州市工业科技攻关资助项目(CE2007068; CE2008083)

收稿日期: 2008-06-30; 修订日期: 2008-11-30

通讯作者: 陈志刚, 教授; 电话: 0519-86330002; E-mail: cy.jpu@126.com

和氦氧化物还原反应中。而传统方法制备的纳米粉体 普遍存在颗粒团聚严重、粒度分布不均匀、单分散性 差等问题,严重影响粉体的使用性能^[6]。

在多相催化领域,催化剂活性组分的最重要的作 用就是提供催化反应的活性位^[7],其表面特性是最关 键的指标之一,因为它可提供催化反应所需要的场所。 减小催化剂的粒度不仅可增大接触面积,更重要的是 可增加表面能,提高催化剂材料活性位的有效利用率。 因此,利用纳米粒子的表面效应对于促进催化过程的 进行具有很重要的意义。此外,负载型催化剂以其优 良的传热传质性能,以及容易实现连续化反应等特点, 在催化剂体系中占据重要地位,特别是在石油化工行 业其使用量占催化剂总量的 70%以上。对催化剂载体 的要求是比表面积大、机械强度高、热稳定性和化学 稳定性好,目前常用的催化剂载体包括分子筛、沸石、 硅藻土、活性炭、海泡石和 y-Al₂O₃等^[7]。

凹凸棒石(palygorskite)是一种纤维状的天然一维 纳米材料,属于具有链层状结构的镁铝硅酸盐粘土矿 物。凹凸棒石直径约为 20~40 nm,长度约为几百纳米 至几微米,其晶体结构骨架中贯穿有 0.38 nm×0.63 nm 的沸石型孔道,因此具有很高的比表面积,从而表 现出优秀的化学活性、表面活性和吸附活性^[8-10],且 质轻、成本低廉,是一种很有潜力的催化剂载体材料, 而目前将凹凸棒石用作催化剂载体的报道尚不多见。

本文作者采用超声雾化工艺实现微区反应,制备 出粒径细小、粒度分布均匀、单分散性好的纳米 CeO₂ 粉体和掺铜 CeO₂ 复合粉体,并采用液相沉淀法制备 凹凸棒石负载 CeO₂ 纳米复合材料,将所制备的样品 作为催化剂考察其对 CO 氧化的催化性能。

1 实验

1.1 纳米 CeO₂ 粉体和掺铜 CeO₂ 复合粉体的制备

按照一定的化学计量比,分别称取一定量的硝酸 铈和氢氧化钠,用蒸馏水溶解得到反应母液,其中 Ce³⁺ 的浓度为 0.2 mol/L, [Ce³⁺]/[OH⁻]为 1/4。将两种反应 溶液分别用 F980 型超声雾化器(镇江福林医疗设备有 限公司,超声功率为 50 W,超声频率为 1.7 MHz)中 雾化,再将雾化后的反应液滴通入反应器中使之相互 接触发生反应,将生成的悬浮状沉淀物引入收集器中 收集,再通过离心分离得到沉淀物。将沉淀物洗涤(蒸 馏水洗 3 次,无水乙醇洗 1 次)至中性,再将前驱体置 入 70 ℃鼓风干燥箱中烘干,最后经过 300 ℃煅烧 2 h,即可得到淡黄色的纳米 CeO₂粉体。 再配制一定化学计量比的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 Cu(NO₃)₂·3H₂O(掺入量为 5%)混合溶液以及一定浓度 的 NaOH 溶液,按照上述工艺过程制备掺铜 CeO₂(由 于过渡金属氧化物的价态不稳定,本研究中采用金属 铜与催化剂的质量比来定量)复合粉体。

1.2 凹凸棒石负载 CeO₂纳米复合材料的制备

实验所用凹凸棒粘土取自江苏省盱眙(苏皖凹凸 棒石粘土矿带),相关产出地质背景、分布、成因和组 成见文献[11],再经提纯处理后可得凹凸棒石(经测定 BET-N₂为165.5 m²/g)。

称取一定量经提纯后的凹凸棒石分散在蒸馏水 中,并加入适量六偏磷酸钠作为分散剂,再经电磁搅 拌均匀和超声分散,按照一定浓度比加入适量硝酸铈, 其中[Ce³⁺]为0.04 mol/L。再配制浓度为0.2 mol/L 氨 水溶液,并在电磁搅拌的条件下采用滴加的方式加入 到上述凹凸棒石浆料中至 pH=9,待反应完全后陈化2 h。将产物离心分离,再将沉淀物洗洗至中性,之后再 置于70℃鼓风干燥箱中烘干,经研磨后最终经300℃ 煅烧2h,即可得到凹凸棒石负载 CeO₂纳米复合材料。

利用 Rigaku X-III 射线衍射仪(XRD)分析样品的 物相结构, Cu 靶 K_a(λ=1.540 6 Å), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 100 mV, 扫描角度范围为 5°~80°, 步宽为 0.02°。用 Philips 公司 Tecnai-12 型透射电镜(TEM)和 日本电子 JEM-2010 高分辨透射电镜(HR TEM)观察 样品的形貌、大小和团聚情况。用氮气吸附的方法用 ASAP-2010C 型吸附仪测定样品的比表面(BET-N₂)。

纳米CeO₂及其复合催化剂对CO氧化的催化活性 测试在自建的固定床反应器中进行,原料气体组成的 摩尔比 n(CO):n(O₂):n(N₂)=1:5:44,流量为 60 mL/min, 催化剂用量为 300 mg,用配有 TCD 检测器的气相色 谱仪(GC-950 型,上海海欣色谱仪器有限公司)分析原 料和产物。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CeO₂粉体的表征

所制备的样品经不同温度煅烧2h后的XRD谱如 图1所示,可以看出,前驱体的峰强较弱,其特征峰 (2θ为28.8°、33.1°、48.1°和56.8°)的位置同标准卡 (JCPDS 34-0394)一致,分别对应于(111)、(200)、(220) 和(311)晶面,说明前驱体已是立方晶萤石结构的 CeO₂,但结晶不够完整。经煅烧后样品的衍射峰的位 置和相对强度均与标准卡完全一致,这说明所制备的



图1 经不同温度煅烧后样品的XRD谱 Fig.1 XRD patterns of nano-CeO₂ particles calcined at various temperatures

纳米 CeO₂ 粒子均为单相立方晶系,属荧石型结构。 同时随着煅烧温度的提高,衍射峰的强度逐渐增加, 经 200 和 300 ℃煅烧后样品的半高峰宽较大,说明晶 粒较小,而经 600 ℃煅烧的样品,其衍射峰的强度明 显增强,衍射峰变得很尖锐,同时半高峰宽减小,说 明晶粒发生长大。图 2 所示为经 300 ℃煅烧后样品的 HRTEM 像,可以看出,所制备的纳米 CeO₂粉体呈球 形,为多晶结构,其粒径在 4~5 nm 左右,粒度分布 均匀,单分散性很好,无团聚情况。以氮气吸附法测 定该样品的比表面,其 BET-N₂达到 139.2 m²/g。

2.2 掺铜 CeO₂复合粉体的表征

所制备掺铜 CeO2 复合粉体的 XRD 谱以及掺铜量



图 2 纳米 CeO₂粉体的 HRTEM 像和 SAED 谱 Fig.2 HRTEM images and selected area diffraction (SAED) pattern of nano-CeO₂

为5%的CeO₂复合粉体的TEM像如图3所示。可以看出,掺铜CeO₂复合粉体的XRD谱在2*θ*=35°~40°范围内并没有出现CuO的特征峰,其衍射峰的位置同CeO₂标准卡一致,这表明所制备的样品属立方莹石结构。可能是因为铜离子掺入了CeO₂晶格,形成了Cu-Ce-O固溶体,也可能CuO是以极细小的粒子高度分散在CeO₂颗粒表面。从图3中的TEM像可以看出,所制备的掺铜(5%)CeO₂复合粉体的分散性也很好,无明显团聚,样品的BET-N₂达130.2m²/g,与图2所示样品(139.2 m²/g)相差不大。



图3 掺铜CeO2粉体的XRD谱和TEM像 Fig.3 XRD patterns (a) and TEM image (b) of nano Cu-doped CeO2

2.3 凹凸棒石负载 CeO2 纳米复合材料的表征

凹凸棒石和经 300 ℃煅烧后凹凸棒石负载 CeO₂样 品的 XRD 谱如图 4 所示,可以看出,所制备的凹凸 棒石负载 CeO₂ 复合材料中出现明显的立方莹石结构 CeO₂ 的特征衍射峰,说明样品中存在 CeO₂。凸棒石 负载 CeO₂ 复合材料的 XRD 谱中,20 为 9°的最强峰为 凹凸棒石的(110)特征衍射峰的强度明显降低,但位置



图4 凹凸棒石及负载CeO₂凹凸棒石样品的XRD谱 **Fig.4** XRD patterns of palygorskite and palygorskitesupported CeO₂ composite sample

并没有发生偏移,以上分析均表明 CeO₂ 负载到了载 体上,样品的 TEM 像也同样说明了这一点。

图 5 所示为经提纯天然凹凸棒石和负载 CeO2 凹



图5 凹凸棒石及负载CeO2凹凸棒石样品的TEM像和SEAD像 Fig.5 TEM and SAED images of palygorskite (a) and palygorskite-supported CeO2 composite (b)

凸棒石样品的 TEM 像和 SEAD 像,可以看出,纳米 CeO₂颗粒均匀地包覆在凹凸棒石表面,这与以上 XRD 谱分析的结果一致。此外,凹凸棒石上负载的 CeO₂ 颗粒很细小,粒径均在 10 nm 以下,该样品的 BET-N₂ 达 217.3 m²/g,且 SEAD 像中 CeO₂的特征衍射环也与 XRD 谱相对应。

2.4 对 CO 氧化的催化性能

所制备的纳米CeO,及其复合催化剂对CO氧化的 催化性能曲线如图 6 所示,其中 CeO2 标样(样品 A) 的比表面积为 56.53 m²/g。可以看出,样品 B 的催化 效率远高于 CeO₂ 标样,原因在于其粒径小、比表面 积大,从而增大了催化氧化反应过程中的接触面积, 且粒径小的中氧空位的数量更多,储氧能力增强,有 利于加速反应,从而大大提高催化活性和催化效率[12]。 凹凸棒石负载 CeO2 复合催化剂(样品 C)也表现出比样 品 B 更佳的催化性能,由于该负载型复合催化剂具有 很高的比表面积,从而具有很好的表面的吸附活性, 能够更好地吸附通过催化剂表面的 CO 气体分子。此外, 由于凹凸棒石中含有过渡金属氧化物,具有较多的晶 格空位,当CeO2颗粒在负载到凹凸棒石表面时,Ce4+ 会向载体的晶格空位扩散,而 CeO2 颗粒越细小、分 散性越好,扩散的深度越大,同时这部分扩散进入载 体晶格的 Ce4+加强了活性组分与载体间的相互作用, 进而增加了 CeO2 晶粒中晶格氧,因此产生了纳米粒 子与载体之间的协同催化效应[13],增强了催化活性。

同时从图 6 中也可以看出, Cu(5%)-Ce-O 复合催 化剂(样品 D)具有最高的催化活性和催化效率相, 这



图5 不同催化剂样品对CO氧化的催化活性

Fig.5 Catalytic activity for CO oxidation of various catalysts: Sample A—CeO₂ standard sample; Sample B—CeO₂(prepared by ultrasonic automization method); Sample C—Palygorskite-supported CeO₂ composite; Sample D—Cu(5%)-Ce-O

表明铜的掺入有效地促进了催化剂在 CO 催化氧化反应中的低温活性,从而降低了起燃温度,提高了催化活性,与文献[14]和[15]的结论一致。

4 结论

1) 以硝酸铈、硝酸铜和氢氧化钠为原料,采用超 声双雾化工艺可以制备出粒径在 4~5 nm 左右,粒度 分布均匀,且单分散性很好,无团聚的球形纳米 CeO₂ 粉体和掺铜 CeO₂ 复合粉体,表明超声雾化工艺是制 备单分散纳米粉体的有效方法。

2) 以硝酸铈和氨水为原料、天然凹凸棒石为载体, 采用液相沉淀法制备了分散性好,包覆均匀的凹凸棒 石负载 CeO₂纳米复合材料,所负载的 CeO₂颗粒粒径 均在 10 nm 以下。

3) 催化结果表明, CeO₂ 粉体的粒径越小、比表面积越大,对 CO 氧化的催化活性越高。凹凸棒石负载 CeO₂ 复合催化剂具有协同催化效应,使得催化活性进一步提高。Cu(5%)-Ce-O 复合催化剂对 CO 氧化具有最好的催化活性,表明铜的掺入提高了催化剂在 CO 催化氧化反应中的低温活性,降低了起燃温度。

REFERENCES

- [1] HU Chao-quan, ZHU Qing-shan, JIANG Zheng, ZHANG Ya-yuan, WANG Yong. Preparation and formation mechanism of mesoporous CuO-CeO₂ mixed oxides with excellent catalytic performance for removal of VOCs[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 113(1/3): 427–434.
- [2] KRISHNA K, BUENO-LÓPEZ A, MAKKEE M, MOULIJN J A. Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation part II: Characterisation and catalytic activity with NO + O₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 75(3/4): 201–209.
- [3] WANG Yong, ZHU Ai-min, ZHANG Yu-zhuo, AU C T, YANG Xue-feng, SHI Chuan. Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO₂ catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O₂ reaction[J].Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 81(1/2): 141–149.
- [4] KOBUNE M, SATO S, TAKAHASHI R. Surface-structure sensitivity of CeO₂ for several catalytic reactions[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 279(1): 10–19.
- [5] WU Xiao-dong, LIANG Qing, WENG Duan, LU Zhen-xiang. The catalytic activity of CuO-CeO₂ mixed oxides for diesel soot oxidation with a NO/O₂ mixture[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(1): 2110–2114.
- [6] CHEN H I, CHANG H Y. Homogeneous precipitation of cerium

dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents[J]. Colloids and surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2004, 242: 61–69.

[7] 阎子峰. 纳米催化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 33-34, 173-190.

YAN Zi-feng. Nanocatalytic techniques[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003: 33–34, 173–190.

[8] 彭书传,谢晶晶,庆承松,陈天虎,徐慧芳,陈菊霞,袁 君. 负载TiO₂凹凸棒石光催化氧化法处理酸性品红染料废水[J]. 硅酸盐学报,2006,34(10):1208-1212.
PENG Shu-chuan, XIE Jing-jing, QING Cheng-song, CHEN Tian-hu, XU Hui-fang, CHEN Ju-xia, YUAN Jun.

Photocatalysis oxidation process of acid fuchsine dyestuff wastewater by titania coated palygorskite[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2006, 34(10): 1208–1212.

- [9] 周广宏,韩 涛,丁红燕,林岳宾.纳米 TiO₂/凹凸棒土复合体的制备及其表征[J].煤炭学报,2007,32(3):314-316.
 ZHOU Guang-hong, HAN Tao, DING Hong-yan, LIN Yue-bin.
 Preparation and characterization of nano TiO₂-attapulgite composites[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(3): 314-316.
- [10] ZHAO Di-fang, ZHOU Jie, LIU Ning. Characterization of the structure and catalytic activity of copper modified palygorskite/TiO₂ (Cu²⁺-PG/TiO₂) catalysts[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 431(1/2): 256–262.
- [11] 陈天虎.苏皖凹凸棒石黏土纳米矿物学及地球化学[M].北京: 科学出版社, 2004: 65-87.
 CHEN Tian-hu. Nanometer scale mineralogy and geochemistry of palygorskite clay in border of Jiangsu and Anhui provinces[M]. Beijing: Science Press, 2004: 65-87.
- [12] LAOSIRIPOJANA N, ASSABUMRUNGRAT S. Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 66(1/2): 29–39.
- [13] 雷 波,徐悦华,郭来秋,罗海燕.Ce-TiO2/硅藻土的制备、表 征及其光催化活性[J].中国有色金属学报,2007,17(5): 795-799.

LEI Bo, XU Yue-hua, GUO Lai-qiu, LUO Hai-yan. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Ce-TiO₂/kieselguhr[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 795–799.

- [14] MARIÑO F, SCHÖNBROD B, MORENO M, JOBBÁGY M, BARONETTI G, LABORDE M. CO preferential oxidation over CuO-CeO₂ catalysts synthesized by the urea thermal decomposition method[J]. Catalysis Today, 2008, 133/135: 735–742.
- [15] KIM K Y, HAN J, NAM S W, LIM T H, LEE H I. Preferential oxidation of CO over CuO/CeO₂ and Pt-Co/Al₂O₃ catalysts in micro-channel reactors[J]. Catalysis Today, 2008, 131(1/4): 431–436.