

Influence Factors of CeO₂ Nanoparticle's Catalytic Rate on CO Oxidation

Hui Li¹, Xiaojia Yu¹, Peng Liu¹, Fanming Meng^{1,2*}

¹School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei

²Anhui Key Laboratory of Information Materials and Devices, Anhui University, Hefei

Email: *mrmeng@ahu.edu.cn

Received: Jul. 4th, 2014; revised: Aug. 1st, 2014; accepted: Aug. 10th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

CeO₂ has been widely used as catalyst in our daily life. It can be applied in many professional fields. The research achievements of scholars domestic and overseas in recent years about the influence factors of CeO₂ nanoparticle's catalytic oxidation on CO were discussed in this paper briefly, mainly including different morphologies, different preparation methods and different preparation conditions such as temperature, pH value, pretreatment conditions and reaction time. Meanwhile, the future of the research was put forward.

Keywords

CeO₂, Catalytic Oxidation, Catalytic Rate, Influence Factors

CeO₂催化氧化CO反应速率的影响因素

李 卉¹, 俞晓嘉¹, 刘 鹏¹, 孟凡明^{1,2*}

¹安徽大学物理与材料科学学院, 合肥

²安徽大学安徽省信息材料与器件重点实验室, 合肥

Email: *mrmeng@ahu.edu.cn

收稿日期: 2014年7月4日; 修回日期: 2014年8月1日; 录用日期: 2014年8月10日

*通讯作者。

摘要

CeO₂作为催化剂被广泛地应用于我们生活的各个方面,也可应用于专业领域。本文简要概述了最近几年来中外学者对于CeO₂催化氧化CO反应速率的影响因素这一问题的研究成果。主要包括形貌不同,制备方法不同和制备条件(温度, pH值, 预处理方法, 反应时间)不同等原因,并对CeO₂催化特性的研究进行了展望。

关键词

CeO₂, 催化氧化, 反应速率, 影响因素

1. 引言

CeO₂ 纳米材料作为活性非常高的稀土元素氧化物,不仅在防紫外线材料,化学电池方面有所应用,还是很好的催化剂载体。因为 CeO₂ 表面有大量的氧空位,并且自身可以发生还原反应,所以有很多研究着眼于 CeO₂ 的催化效率。其中 Au-CeO₂ 就是以 CeO₂ 为载体的一种催化剂。在 Au-CeO₂ 的化合物合成中, CeO₂ 表面的多孔结构很好的为 Au 提供了空位,并在与 CO 的催化氧化实验中展现出较高的活性。在 CeO₂ 和 Au-CeO₂ 的对比中,可以发现后者具有更高的催化活性,因为 Au 和 CeO₂ 间很强的氧化协同作用,多孔的 CeO₂ 能够体现出更好的催化 CO 转化的活性[1]。

2. 二氧化铈催化 CO 反应速率的影响因素

2.1. CeO₂ 的形貌不同

大连理工大学的 Jia 等[2]人对于不同形貌的 CeO₂ 催化 CO 氧化反应的活性做了比较,得出如果没有 Au 的加入,那么三种形貌的 CeO₂ 在 200℃时才反映出活性,棒状和多角体状的 CeO₂ 晶体具有较高的催化活性,而立方体状的晶体活性最低。多角状的 CeO₂ 晶体在高温下活性更高,棒状的 CeO₂ 晶体在低温下活性更高。氧化物的表面积越大,越有利于吸附并提高反应物的活性,但是在低温范围 60℃到 140℃却没有出现相同的预测,所以并不是因为表面积造成反应活性的不同,而是因为晶体内部的特定结构对催化速率造成了影响。常州大学的 Zhao 等[3]人发现 CeO₂ 纳米管是由 Ce(OH)₃ 晶种的溶解再结晶-异向生长-自我卷曲形成的。如图 1 所示,相对于 CeO₂ 纳米颗粒和 CeO₂ 纳米棒, CeO₂ 纳米管对染料的脱色率有明显提高,有相对较好的催化效果。这与 CeO₂ 纳米管孔道的吸附作用有关,纳米管的表面存在大量的晶界,位错等缺陷,提供了良好的储氧能力。

2.2. CeO₂ 的制备方法不同

东华理工大学的 Feng 等[4]通过共沉淀法(CP)和沉积沉淀法(DP)制得 Au-CeO₂,实验得到随着温度的上升, Au-CeO₂ 的催化活性升高,共沉淀法由于所制得的金粒径较小,高度分散在氧化物的载体上,增大了金与载体相互作用的界面,从而提高反应速率。而 Guzman J 等[5]也发现金的粒径越小,氧化态金的活性位越多。这说明金是催化反应的中心。浙江医科大学的 Bian 等[6]利用浸渍、硝酸盐共分解、共沉淀、机械混合等方法制备得到 CuO-CeO₂,发现制备条件影响 CuO 物种在 CeO₂ 表面的分散和相互作用。采用机械混合制备的催化剂还原温度明显高于化学混合的催化剂,表明采用机械混合法催化剂中的 CuO 和 CeO₂ 相互作用较弱。

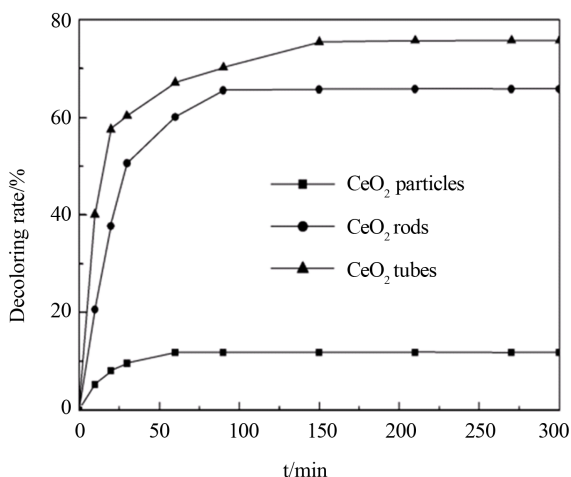


Figure 1. Catalytic reactivity of CeO₂ nanoparticles, nano-rods and nano-tubes [3]

图 1. CeO₂ 纳米管、纳米棒和纳米颗粒的催化活性[3]

2.3. 制备条件不同

2.3.1. 水热法制备 CeO₂ 反应时间不同

水热法合成的晶体具有纯度高、缺陷少、热应力小、质量好等特点。水热法制备的粉体具有晶体发育完整，粒径小且分布均匀的特性，辽宁师范大学的 Shan 等[7]在用水热法制备 CeO₂ 时，将反应时间控制为 2 h，5 h，10 h，制备了不同结构的 CeO₂，以此担载并合成了 Au-CeO₂ 催化剂。三种催化剂都具有很好的催化活性，几乎在 140℃ 可达到 99% 的转化率。Au-CeO₂ 2 h 催化剂活性最好，反应速率快，转化温度低，T50(50% CO 转化率对应的反应温度)为 78℃。Au-CeO₂ 2 h 和 Au-CeO₂ 5 h 在高温区展现了较好的反应活性，而 Au-CeO₂ 10 h 在低温区展现了较好的反应活性。

2.3.2. 焙烧温度不同

Feng 等[4]考察了 423 K，473 K，523 K 和 573 K 焙烧 3 h 过后 Au-CeO₂ 的催化活性。发现在 423 K 温度下的催化剂活性最低，随着温度升高，催化活性逐渐增加，有利于金转化成氧化态的金，分解反应越完全。但当焙烧温度达到 473 K 之后，进一步升高温度，会使得金粒聚集变大，导致催化活性降低。Mao 等[8]人通过室温固相法制得 CuO-CeO₂，发现铜含量和焙烧温度对室温固相反应法所影响。最佳值分别为 15% 和 650℃。与 CeO₂ 相互作用较强，易于还原的铜物种反应活性较高，而颗粒的大小与反应速率有直接关系。Hai 等[9]通过改变焙烧温度依次为 200℃，250℃，300℃，400℃ 发现在 400℃ 左右金粒会变大，温度在 300℃ 左右催化活性最好。升温促进了活性组分与载体之间的作用，但是继续升温，催化活性反而降低，这是由于金粒子聚集增大。Zhao 等[3]在 500℃、600℃、700℃、800℃、900℃ 下焙烧制得 CuO-CeO₂ 催化剂，发现 700℃ 条件下的样品具有最高的催化活性。说明了 CeO₂ 与 CuO 之间的相互作用是影响催化活性的重要原因，并且推测 700℃ 能刚好形成表面铈铜氧化物结构层，随着焙烧温度继续升高，大量铈离子由 CuO 表层向体相扩散，从而形成铈铜氧化物结构层。综上所述温度可以影响载体和负载物之间的相互作用和负载物的颗粒大小等。

2.3.3. 洗涤沉淀的温度不同

Feng 等[4]人通过实验发现冷水(293 K)洗涤沉淀，得到的催化活性较低，热水(343 K)洗涤沉淀催化活性较高。洗涤温度进一步上升，催化活性反而下降，可能是因为热水洗涤有利于除去对催化活性有影响

的氯离子和钠离子，而温度过高活性组分损失会较大，而使反应活性降低。

2.3.4. 预处理条件不同

Feng 等[4]人分别用 H₂ 和 O₂ 对催化剂进行预处理。H₂ 处理下的催化剂活性较低。因为氧化态金是活性组分，金和载体之间具有协同效应。在氧化气氛里，更易在金属氧化物载体表面形成富氧表面。Zou 等[10]发现用氧气处理过的 Cu₁Zr₁Ce₉O₅ 催化 CO 的转化率为 99.1%，略高于经其它方法处理的催化剂，180℃时达到最高值 99.8%。随着温度继续升高，活性下降偏少，并且在整个温度区间催化剂的选择性相对较高，这说明经氧气处理的 Cu₁Zr₁Ce₉O₅ 催化剂有较好的催化活性和热稳定性。氧气预处理过的催化剂表面吸附氧浓度较高，催化剂上 Cu⁺/Cu²⁺氧化还原离子对和表面的晶格氧含量均影响催化剂的活性。Wu 等[11]采用溶胶-凝胶法制得 CuO-CeO₂ 催化剂。以未作任何处理的催化剂作为参比，考察了高温还原、低温还原、高温氧化和低温氧化四种预处理方式对催化剂 CO-PROX 反应性能的影响，对比 T50(50%CO 转化率对应的反应温度)和 T90(90%CO 转化率对应的反应温度)的数据发现氧化预处理可以提高催化剂活性，而还原预处理则降低了其催化活性，低温处理的效果优于相应的高温处理。

2.3.5. pH 值不同

Wu 等[11]通过实验得出 CeO₂ 载体沉淀 pH 值(9~14)对 CuO-CeO₂ 催化剂 CO 转化率和 PROX 选择性的影响。低温下(40℃~80℃)，CO 转化率较低，pH 值为 9 的催化剂 CO-PROX 活性略高于其它 pH 值，并且随着反应温度继续升高，100%CO 转化率保持一段温度区间后，缓慢下降。

3. 结论

单纯的 CeO₂ 的催化效率并不高，但是通过加入三价的稀土元素离子代替 Ce⁴⁺，从而增加氧空位和 Ce³⁺含量[12]。加入金属氧化物，例如 Ga₂O₃ 和 ZnO 等有取向依附性的并且具有薄层结构的氧化物与 CeO₂ 结合后，会显示出很强的氧化 CO 的能力，主要原因在于 CeO₂ 表面的阳离子和含有氧空位的氧化物表面的阳离子在反应时会减少[13]。综上所述可以看出金粒径大小，氧空位和负载粒子与 CeO₂ 之间的相互作用对反应速率有直接影响。现在 CeO₂ 在汽车尾气净化催化上有广泛的应用，研究表明，纳米 CeO₂ 颗粒尺寸小，表面键态和电子态与颗粒内部不同，表面原子配位不全，导致表面活性位置增加，而且随着粒径的减小，表面光滑度变差，形成凹凸不平的原子台阶，从而增加反应接触面，具有很强的催化作用[14]，这对于环境保和资源的有效利用有重大的进步意义。

基金项目

安徽大学 2014 年大学生创新训练计划项目(201410357127)。

参考文献 (References)

- [1] Jiao, Y., Wang, F.F., Ma, X.M., Tang, Q.H., Wang, K., Guo, Y.M. and Yang, L. (2013) Facile one-step synthesis of porous ceria hollow nanospheres for low temperature CO oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **176**, 1-7.
- [2] 贾昆明, 张慧丽, 李文翠 (2008) 氧化铈形貌对 Au-CeO₂ 催化剂催化氧化 CO 反应活性的影响. *催化化学学报*, **11**, 1089-1092.
- [3] 赵晓兵, 游静, 陆晓旺, 陈志刚 (2011) CeO₂ 纳米管的水热合成表征及性能研究. *无机材料学报*, **2**, 159-164.
- [4] 冯雪风, 黄得超, 杨焯 (2007) 制备方法条件对于 Au-CeO₂ 低温氧化性能的研究. *环境科学与技术*, **7**, 23-25.
- [5] Guzman, J., Carretin, S. and Fierro-Gonzalez, J. (2005) CO oxidation catalyzed by supported gold: Cooperation between gold and nanocrystalline rare-earth supports forms reactive surface superoxide and preoxide species. *Angewandte Chemie*, **44**, 4778-4781.
- [6] 边平凤, 林瑞, 罗孟飞, 郑小明 (1998) 制备方法对 CuO-CeO₂ 混合氧化物的还原性能和 CO 氧化活性的影响. *化学通报*, **5**, 50-53.

- [7] 单文娟, 刘畅 (2011) CeO₂ 载体对 Au-CeO₂ 催化剂 CO 氧化活性的影响. *华章*, **3**, 283-284.
- [8] 毛东森, 陶丽华, 郭杨龙, 卢冠中 (2010) 室温固相反应法制备 CuO-CeO₂ 催化 CO 低温氧化反应的研究. *无机化学学报*, **3**, 447-452.
- [9] 海锋, 李彦绎, 白风荣, 萨嘎拉, 召日格, 照日格图, 贾美林 (2007) Au-CeO₂ 催化剂的制备及其对 CO 催化氧化性能的研究. *分子催化*, **4**, 329-332.
- [10] 邹汉波, 董新法, 林维明 (2005) 预处理条件对 CuO-CeO₂-ZrO 选择性氧化 CO 性能的影响. *第六届全国氢能学术会议文集*, 上海, 2005 年 11 月 18-21 日, 55-58.
- [11] 吴志伟, 朱华青, 秦张峰, 王辉, 梁飞雪, 王建国 (2008) 制备参数和反应条件对 CuO-CeO₂ 催化剂 CO 选择氧化反应性能的影响. *化工进展*, **z1**, 546-549.
- [12] Biswajit, C. and Amarjyoti, C. (2013) Lattice distortion and corresponding changes in optical properties of CeO₂ nanoparticles on Nd doping. *Current Applied Physics*, **13**, 217-223.
- [13] Walter, G.R., Miguel, A.B. and María, M.B. (2013) Theoretical study on the reactivity of the surface of pure oxides: The influence of the support and oxygen vacancies. *Applied Surface Science*, **274**, 1-6.
- [14] 袁慎忠, 鞠文鹏, 张燕, 等 (2003) 纳米氧化铈的制备及其催化性能的研究. *中国稀土学报*, **S2**, 84-86.