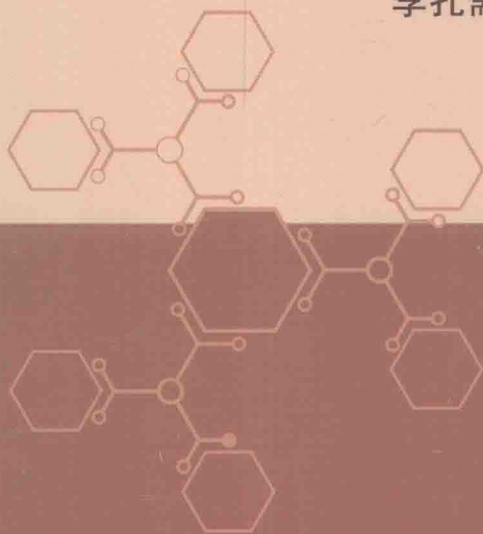


钕铁复合氧化物的 理化性质及其催化应用

李孔斋 王 华 / 著



 科学出版社

铈铁复合氧化物的理化性质及其催化应用

李孔斋 王 华 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统介绍了铈铁复合氧化物的物理化学特征，重点讨论了铈基掺铁固溶体的形成规律与高温结构演化行为，考察了铈铁复合材料（铈基和铁基）的结构特点、还原性能、储氧能力、热稳定性和高温氧化—还原循环行为以及材料在循环过程的宏观和微观结构演变规律等。利用丙烯燃烧（气—气催化反应）和甲烷化学链部分氧化（气—固直接反应）两个有典型意义的重要反应作为探针反应考察了铈铁材料在不同反应条件下的催化行为，并与其结构特征相关联，揭示了不同铈、铁物种及其交互作用在不同类型催化反应中所起的特殊作用。

本书适合从事化工、材料、能源和环境等相关领域科技人员及高等院校相关专业师生阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

铈铁复合氧化物的理化性质及其催化应用/李孔斋, 王华著. —北京: 科学出版社, 2017. 1

ISBN 978-7-03-051112-6

I. ①铈… II. ①李… ②王… III. ①铈化合物—铁—氧化物—研究 IV. ①TF5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 309593 号

责任编辑: 杨岭 郑述方/责任校对: 韩雨舟

责任印制: 罗科/封面设计: 墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

成都锦瑞印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 1 月第 一 版 开本: 16 (787×1092)

2017 年 1 月第一次印刷 印张: 9.5

字数: 240 千字

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



作者简介

李孔斋，男，1981年8月生，博士，教授。2005年获郑州大学材料科学与工程专业工学学士学位，2008年3月获昆明理工大学有色金属冶金专业工学硕士学位。2011年7月至2012年5月由日方资助在日本名古屋工业大学进行博士论文课题研究，主要从事能源催化方面的研究。2012年12月获昆明理工大学（与日本名古屋工业大学联合培养）冶金物理化学专业工学博士学位。主持国家自然科学基金项目2项、云南省自然科学基金项目2项和校企合作项目1项，参与国家自然科学基金项目5项课题的研究，以第一作者或通讯作者在国内期刊发表学术论文35篇，其中被SCI收录27篇，论文他引610余次。以第一申请人获授权国家发明专利17项，硕士论文被评为“云南省优秀硕士论文”，博士论文被评为“云南省优秀博士论文”，获云南省科技进步奖一等奖1项、云南省自然科学奖二等奖1项。入选云南省中青年学术和技术带头人后备人才。

王华，男，博士，教授，国家“百千万人才工程”入选者，日本京都大学能源科学研究生院博士后，昆明理工大学副校长。2001~2005年任昆明理工大学研究生部主任。2005年12月~2007年1月任昆明理工大学校长助理兼研究生部主任。2007年2月至今任昆明理工大学主管科研的副校长。兼任中国有色金属学会理事；中国金属学会冶金热能学会理事；中国学位与研究生教育学会工科委员会理事，云南省热工热能学术委员会主任委员等。主持了30余项国家科技支撑计划重大项目、国家自然科学基金重点及面上项目、云南省自然科学基金重点项目或科技攻关项目等课题的研究，科研总经费逾5000万元。先后发表学术论文350余篇，SCI、EI收录209篇，出版学术专著19部，先后获国家科技进步奖一等奖1项，省部级科技进步奖一等奖3项、省自然科学奖二等奖4项，获授权发明专利87项；2005年被评为云南省十大杰出青年，2006年被评为云南省教育改革与发展优秀教师，2007年入选新世纪百千万人才工程国家级人选，2014年入选云南省科技领军人才，2016年所领导的团队入选科技部重点领域创新团队。

前 言

氧化铈 (CeO_2) 和氧化铁 (Fe_2O_3) 是两类重要的催化材料, 在石油化工、天然气转化、城市空气污染治理和新能源等关系国民经济可持续发展的关键领域起着重要作用。由于这两类氧化物都有本质上的缺陷, 例如 CeO_2 热稳定性较差, 而单一 Fe_2O_3 略显惰性, 造成其在催化领域很难被直接应用。而通过添加其他氧化物形成结构稳定、活性高、对苛刻环境适应能力强的复合氧化物是此类氧化物催化材料走向实际应用最简单有效的方法之一。

铈铁复合氧化物具有超高的储氧能力和铈/铁离子耦合变价特性, 在涉及储/释氧和氧化还原循环过程的催化领域具有良好的应用前景。铈基催化材料的催化性能与其氧空位 (缺陷)、比表面积、氧化还原能力和结构特征等因素密切相关。

本书采用不同方法制备了系列铈铁复合氧化物, 系统研究了其物理化学特征, 重点讨论了铈基掺铁固溶体的形成规律与高温结构演化行为, 考察了铈铁复合材料 (铈基和铁基) 的结构特点、还原性能、储氧能力、热稳定性和高温 redox 循环行为以及材料在 redox 循环过程的宏观和微观结构演变规律等。利用丙烯燃烧 (气-气催化反应) 和甲烷化学链部分氧化 (气-固直接反应) 两个有典型意义的重要反应作为探针反应考察了铈铁材料不同反应条件下的催化行为, 并与其结构特征相关联, 揭示了不同铈、铁物种及其交互作用在不同类型催化反应中的特殊角色。

铈基掺铁固溶体制备时, 铁离子在沉淀阶段已经进入 CeO_2 晶格中取代部分 Ce^{4+} 形成了铈基固溶体, 并诱导产生丰富的氧空位。处于取代位置的铁离子并不稳定, 随着焙烧的进行部分取代位的铁离子转移到间隙位形成取代与间隙固溶体共存的状态。间隙铁离子可破坏因 Ce^{4+} 被 Fe^{3+} 取代而引起的空位补偿机制, 导致材料的氧空位浓度降低。铈基掺铁固溶体的热稳定性较差, 高温焙烧将导致固溶体分解, 形成游离的 CeO_2 和 Fe_2O_3 , 但通过优化制备方法可以缓解这一状况。对于 CeO_2 修饰的铁基复合氧化物, CeO_2 纳米颗粒可以高分散地负载在 Fe_2O_3 基体上, 使其可以在低于 400°C 的条件下被 H_2 还原。由于铈铁界面的形成, 铈铁氧化物间的简单接触也能够促进 Fe_2O_3 的还原, 进而提升材料的催化性能。

本书是国家自然科学基金 (项目编号: 51374004 和 51204083)、云南省中青年学术技术带头人后备人才项目 (项目编号: 2014HB006) 和云南省科技领军人才培养计划项目 (项目编号: 2015HA019) 的研究成果之一。在撰写过程中还得到了昆明理工大学冶金节能减排教育部工程研究中心同仁的支持与帮助, 特此致谢。

由于作者水平所限, 书中不妥之处, 恳请广大读者批评指正。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 铁掺杂的 CeO_2 基固溶体的结构与催化应用	2
1.1.1 CeO_2 基固溶体的形成与氧空位	2
1.1.2 制备方法—固溶度—氧空位浓度的关系	5
1.1.3 铁掺杂的 CeO_2 基固溶体的催化应用	7
1.2 铈修饰的 Fe_2O_3 基复合材料的催化应用	13
1.2.1 费托合成	13
1.2.2 废水中有机物、硫化物的消除	14
1.3 本书的研究主旨	14
第 2 章 实验总述	16
2.1 化学试剂	16
2.2 实验仪器设备	16
2.3 材料的制备	17
2.3.1 共沉淀法制备复合氧化物	17
2.3.2 水热法制备复合氧化物	17
2.3.3 浸渍法制备铈铁复合氧化物载体型催化剂	18
2.3.4 浸渍法制备负载贵金属催化剂	18
2.4 材料的表征	18
2.4.1 物相组成测定(XRD)	18
2.4.2 微观形貌分析(TEM)	18
2.4.3 比表面积测量(BET)	18
2.4.4 X 射线光电子能谱分析	19
2.4.5 程序升温还原(TPR)分析	19
2.4.6 程序升温氧化(O_2 -TPO)分析	19
2.4.7 储氧性能(OSC)测定	19

2.4.8	氧化还原(redox)循环性能测定	19
2.4.9	程序升温氧脱附(O ₂ -TPD)分析	20
2.4.10	热重/差热(TG/DTA)分析	20
2.4.11	拉曼测试(Raman Spectroscopy)	20
2.5	催化剂的活性评价	20
2.5.1	丙烯完全氧化反应	20
2.5.2	化学链 CH ₄ 部分氧化反应	20
2.5.3	催化剂的活性评价方法	21
第3章	铈基掺铁固溶体的结构特点与氧化还原性质	22
3.1	CeO ₂ 基固溶体的形成	22
3.2	固溶体焙烧过程中的结构特点与热稳定性	25
3.2.1	结构演变	25
3.2.2	氧空位的演变	28
3.2.3	织构性能的演变	33
3.3	结构与还原/储氧性能的相关性	34
3.3.1	铁含量对还原性能的影响	34
3.3.2	铁含量对储氧性能的影响	37
3.3.3	铁物种在还原过程中的作用	39
3.3.4	氧化还原(redox)稳定性	43
3.4	本章小结	52
第4章	CeO₂ 修饰的铁基复合氧化物结构特点与氧化还原性能	54
4.1	结构特征	54
4.1.1	焙烧过程中的结构演变	54
4.1.2	焙烧过程中的织构特征演变	63
4.2	还原性能	65
4.2.1	铈含量对还原性能的影响	65
4.2.2	结构与还原性能相关性	67
4.3	Redox 性质	71
4.4	载体的影响	73
4.4.1	结构表征	74

4.4.2 还原性能	76
4.4.3 Redox 性质	77
4.5 本章小结	79
第 5 章 铈基掺铁复合氧化物化学链部分氧化 CH₄ 性能	80
5.1 铈铁组分对反应性能的影响	80
5.1.1 物化性能表征	80
5.1.2 与 CH ₄ 的反应性能	84
5.2 反应机理探讨	88
5.2.1 反应路径	88
5.2.2 不同状态铈和铁物种的角色	93
5.3 与铈锆固溶体对比	96
5.3.1 物化性质表征	96
5.3.2 反应性能	97
5.4 CH ₄ /O ₂ 气氛中的 redox 性能	100
5.4.1 Redox 循环反应	100
5.4.2 Redox 循环后的物化性质演变	102
5.5 本章小结	104
第 6 章 铈铁复合氧化物催化丙烯燃烧活性	106
6.1 铈基固溶体的催化性能	106
6.1.1 结构表征	106
6.1.2 还原行为研究	113
6.1.3 催化性能	115
6.2 氧化铁基复合氧化物的催化性能	119
6.2.1 铈含量的影响	119
6.2.2 预处理还原温度的影响	125
6.3 铈基与铁基催化剂热稳定性对比	126
6.4 本章小结	131
参考文献	132
索 引	142

第 1 章 绪 论

氧化铈(CeO_2)和氧化铁(Fe_2O_3)是两类重要的催化材料,在石油化工、天然气转化、城市空气污染治理和新能源等关系国民经济可持续发展的关键领域起着重要作用。由于这两类氧化物都有本质上的缺陷(图 1-1),例如, CeO_2 热稳定性较差,而单一 Fe_2O_3 略显惰性,造成其在催化领域很难被直接应用。而通过添加其他氧化物形成结构稳定、活性高、对苛刻环境适应能力强的复合氧化物是此类氧化物催化材料获得应用最简单有效的方法之一。

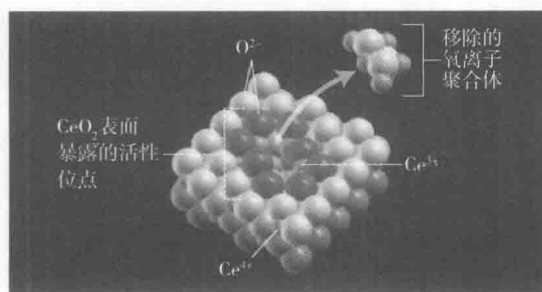
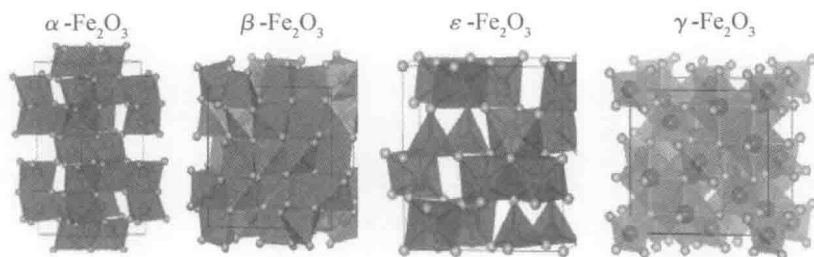


图 1-1 CeO_2 上的反应缺陷(氧空位^[1])

CeO_2 是稀土元素铈最稳定的氧化物,氧空位是 CeO_2 基催化材料的灵魂,作为表面活性位,氧空位的浓度直接关系到铈基催化剂的催化性能^[1,2]。基于缺陷化学,通过掺杂其他金属离子进入 CeO_2 晶格形成铈基固溶体,从而诱发产生更为丰富的氧空位、提高表面氧及晶格氧的迁移速率、增强材料的储氧能力,一直是铈基材料的一项重要研究内容^[3]。研究表明, CeO_2 基固溶体的结构和物化性质受掺杂离子价态和离子半径的影响较大,例如在 CeO_2 中添加三价离子(如 Pr^{3+} 和 Tb^{3+}),可以降低材料中氧的迁移活化能,提高材料晶格氧的迁移速率^[4,5],而掺杂半径较小的离子(如 Zr^{4+})能够提高材料的储氧能力及抗烧结性能^[6-8]。因此,将半径较小的低价离子(如 Fe^{3+})引入 CeO_2 晶格具有极强的研究价值^[9,10]。

Fe_2O_3 有四种晶型(α 、 β 、 ϵ 和 γ ,如图 1-2 所示),其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不仅结构稳定而且廉价易得、环境友好,有着其他催化材料无可比拟的优势^[11]。另外, Fe_2O_3 极高的晶格氧储存量使其作为重要的载氧材料在化学链燃烧和化学储氢等领域占据重要位置^[12-16]。值得注意的是,单一的 Fe_2O_3 极易烧结从而丧失其比表面积,深度还原后其消耗的晶格氧不能完全恢复,这使其在涉及高温和氧化还原反应(redox)的领域往往需要借助添加助剂或载体才能获得实际应用^[12,17-22]。考虑到 CeO_2 是优良的氧离子导体、活跃的结构和电子助剂,有学者尝试将 CeO_2 引入 Fe_2O_3 体系以提高材料的催化活性及稳定性^[10,23-28]。

图 1-2 Fe_2O_3 的四种晶型^[29]

由此可见, 不管将铁离子引入 CeO_2 晶格中形成铈基固溶体, 还是利用 CeO_2 提高铁基材料的活性和稳定性, 都可显示出铈、铁两种氧化物在结构和催化方面较强的互补性。然而, 目前大多数关于 CeO_2 基掺铁材料的研究都集中于较低的制备和反应温度 ($<600\text{ }^\circ\text{C}$) 条件下, 且大都只考察材料的表面或结构性质与催化性能的关系, 而对于该类材料的高温热稳定性、还原行为、redox 循环稳定性和铈铁相互作用形式及其在催化反应中的角色等物化特征, 还缺乏深入的认识。材料在苛刻条件下反映出的性质无疑对材料的实际应用更为重要。

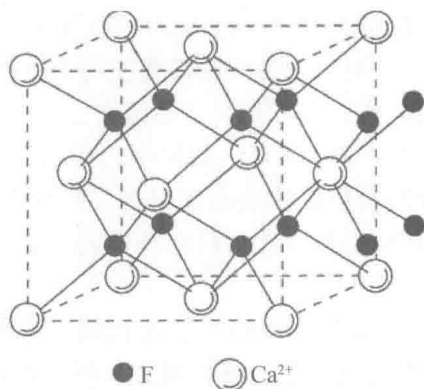
另外, 对于 CeO_2 修饰的 Fe_2O_3 基材料, 目前已开展的工作也都集中在低温催化反应 (如费托合成等), 而且还没有发现对该类材料物化性质的系统研究。我们的前期研究表明, CeO_2 修饰的 Fe_2O_3 基材料有着非常吸引人的结构及化学特征, 其在催化领域的应用潜力远没有被挖掘。

本书将根据此对 CeO_2 基掺铁材料和 CeO_2 修饰的 Fe_2O_3 基材料的结构特征与催化性能开展系统的研究。

1.1 铁掺杂的 CeO_2 基固溶体的结构与催化应用

1.1.1 CeO_2 基固溶体的形成与氧空位

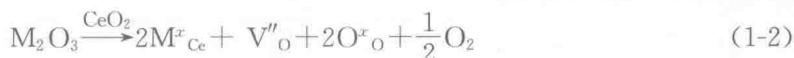
CeO_2 是典型的萤石结构氧化物。萤石结构氧化物因 CaF_2 (结构如图 1-3 所示) 而得名, 具有面心立方晶体结构。在这一结构中, 金属阳离子按面心立方点阵排列, 阴离子 (F^-) 占据所有的四面体位置, 每个 Ca^{2+} 被 8 个 F^- 包围, 而每个 F^- 则由 4 个金属阳离子配位。这样的结构中有许多八面体空位, 因此有时亦称之为敞型结构, 敞型结构允许离子快速扩散, 所以萤石型氧化物是公认的快速离子导体, 大多具有迁移性的氧空位。

图 1-3 CaF_2 的结构图

有研究表明^[3], 当低价离子掺杂进入 CeO_2 晶格中时可以发生如下反应:

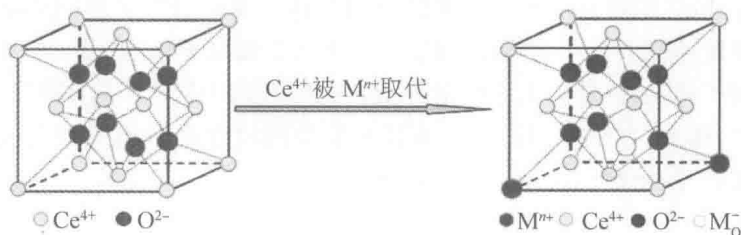


或者



其中, M^x_{Ce} 代表 CeO_2 中稳定的金属离子, O^x_{O} 是晶格中的氧空位。当 CeO_2 晶格中的部分铈原子被二价或者三价的其他阳离子取代后, 形成固溶体的同时会产生氧空位。由于掺杂阳离子与 Ce^{4+} 半径的差异, 导致 CeO_2 会产生晶格畸变和表面缺陷, 从而提高其氧化还原性能和氧化活性。此外, 固溶体的形成以及其他离子的掺杂, 还可以降低 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的还原能, 从而提高其氧化能力。

经化学计算表明^[30], 当 M^{n+} 进入 CeO_2 晶格时, 将遵循电荷补偿机理而形成氧空位(氧缺陷)。这些缺陷彼此吸引形成缺陷簇, 缺陷的排列受库仑引力和晶体弛豫效应的控制, 缺陷间的结合能是掺杂离子半径的强函数, 较小的离子半径显示出较大的缺陷结合能, 意味着氧缺陷可以稳定存在。(掺杂过程中 CeO_2 晶胞的变化见图 1-4) 按此原理, 当半径较小的 Fe^{3+} 进入 CeO_2 时, 应该有较丰富的氧空位形成, 但事实上对于铈铁固溶体中氧空位的形成却有着更为复杂的情况。

图 1-4 掺杂过程中 CeO_2 晶胞的变化^[31]

Li 等^[9] 利用 X 射线粉末衍射(X-ray powder diffraction, XRD)和拉曼(Raman)技术研究铈铁固溶体时发现, Fe^{3+} 的掺杂导致的晶格畸变和表面缺陷很容易被观察到, 而本该形成的氧空位却无法探测到。根据电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance,

EPR)的检测结果, Ce^{3+} 在此固溶体也没有因为 Fe 的掺杂而形成, 穆斯堡尔光谱 (Mossbauer spectra) 研究表明钕铁固溶体中的铁离子均为 Fe^{3+} 。他们同时给出了钕铁固溶体中氧空位和 Ce^{3+} 缺失的解释: 因为 Fe^{3+} 半径远小于 Ce^{4+} (0.064 nm vs 0.097 nm), Fe^{3+} 能够以取代和间隙两种方式进入 CeO_2 晶格中, 当三个 Ce^{4+} 离子分别被 Fe^{3+} 取代时, 只需有一个间隙 Fe^{3+} 存在便可以实现电荷平衡, 因此当取代位的 Fe^{3+} 和间隙位的 Fe^{3+} 以 3:1 的比例存在于 CeO_2 晶格时, 材料本身即处于电荷平衡状态, 没有促使氧空位或 Ce^{3+} 形成的驱动力。

Laguna 等^[32,33]也观察到了氧空位和 Ce^{3+} 在钕铁固溶体中缺失的现象, 同时他们也发现氧空位的出现与否与材料的制备方法密切相关, 利用热分解金属盐法得到的钕铁固溶体没有氧空位, 而利用微乳液法制备的钕铁固溶体能够产生明显的氧空位^[34]。更为有趣的是, Li 等^[9]以水热法合成的钕铁固溶体中观察不到氧空位, 而 Yan 等^[35]以同样方法仅改变沉淀剂 (Li 等用 NaOH, 而 Yan 等用氨水作为沉淀剂), 获得的固溶体却显示出了明显的对应于氧空位的 Raman 峰 (598 cm^{-1}), 如图 1-5 所示。同样, Liang 等^[36,37]以模板法也获得了含有氧空位的钕铁固溶体。这也进一步印证了钕铁复合氧化物中氧空位的形成与材料制备方法和制备条件密切相关。

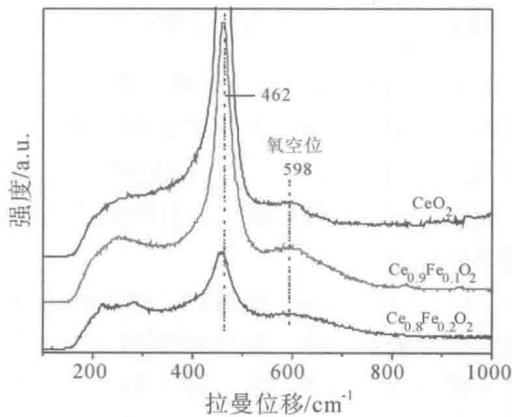
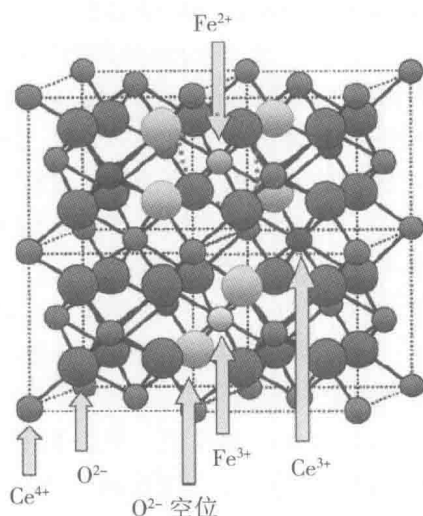


图 1-5 钕铁复合氧化物的 Raman 图谱^[35]

Kaneko 等^[38]在利用尿素燃烧法制备的钕铁固溶体中不仅观察到了氧空位与 Ce^{3+} , 而且还检测到了 Fe^{2+} 的存在。对于这类钕铁固溶体, 他们给出了可能的结构示意图, 如图 1-6 所示。在此结构中, 八面体配位的 Ce^{4+} 被八个氧离子包围, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 主要以取代形式占据部分 Ce^{4+} 的位置, 由于电荷平衡, Fe^{3+} 被六个氧原子包围而 Fe^{2+} 被四个氧原子包围, 被 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 占据的原 Ce^{4+} 的其余配位的位置则形成了氧空位, 氧空位形成的同时也导致 Ce^{3+} 的出现。

图 1-6 铁掺杂的 CeO_2 基固溶体的结构模型^[38]

其他学者的研究也证实,选择合适的制备方法可以在铈铁固溶体中形成氧空位,而且氧空位的浓度与 Fe^{3+} 在 CeO_2 中的掺杂量有一定关系,同时他们的研究还表明, Fe^{3+} 在 CeO_2 晶格中的固溶度还受前驱体种类、溶液性质、水热环境和焙烧温度等材料的制备条件所控制^[10,38-45]。

1.1.2 制备方法—固溶度—氧空位浓度的关系

铁掺杂的 CeO_2 基固溶体大都经由溶液制得,因为使用固相合成的方法在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温焙烧下铁的固溶度只能达到 1% ^[46]。目前,依据溶液化学,能成功获得铈铁固溶体的方法有:水热法^[9,35,47,48]、共沉淀法^[41-44,49,50]、柠檬酸熔融盐法^[51]、溶胶凝胶法^[32,52-54]、液相沉积技术^[39]、自燃烧法^[38,55,56]、柠檬酸盐法^[57]、模板法^[36,37]和微乳液法^[34]。

比较不同制备条件下获得的铈铁固溶体可以发现, Fe^{3+} 在 CeO_2 晶格中的固溶度并不是一个恒定值,而是由制备方法和后处理条件所决定的。Li 等^[9]在 2001 年以水热法率先合成了铈铁固溶体,并认为在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 水热 48 h 条件下, Fe^{3+} 在 CeO_2 晶格中最大的摩尔掺杂度(固溶度)为 15% 。Singh 等^[28]在较温和的水热条件($200\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h)下获得了类似的结果。然而,王海利^[47]在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、3 h 的水热条件下,获得了 40% 的固溶度。这说明,对于水热法而言,较温和的水热条件有利于铁离子向 CeO_2 晶格的迁移。

比较不同的制备方法和制备条件所得的固溶度还可以得到一些有趣的现象。Kamimura 等^[51]以柠檬酸熔融盐法、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧获得了铁的固溶度达到 50% 的铈铁固溶体;Lv 等^[57]通过柠檬酸盐法, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧前驱体获得了 Fe 掺杂量为 20% 的铈基固溶体;Kaneko 等^[38]采用自燃烧法, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧燃烧产物也获得了 20% 的固溶度;Liang 等^[36]利用大比表面积碳材料作为模板,浸渍铈铁硝酸盐后将干燥的前驱体 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧三小时,仅获得了 15% 的固溶度。而 Laguna 等^[32]以溶胶凝胶法,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的焙烧温度下却只获得了 10% 的最大掺杂量,但他们在另一项研究中,通过微乳液法,同样在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的焙烧温度下却获得了高达 50% 左右的固溶度^[34]。经分析可知, Kaneko 和 Liang 等的研究中

因为有机物或碳的燃烧可能导致前驱体制备或焙烧过程中实际温度高于炉温,从而不利于铈铁固溶体形成。而 Kamimura、Lv 和 Laguna 等的研究,特别是 Laguna 小组极有对比性的研究结果(焙烧条件相同而前驱体制备条件不同)表明,在铈铁样品制备过程中,焙烧前的前驱体制备阶段对铈铁固溶体的影响非常巨大。另外,王海利^[47]的研究表明,利用水热法制备铈铁材料时,铈铁前驱盐混合溶液沉淀过程中的溶液温度对焙烧后铈铁复合氧化物的比表面积影响很大,较低的沉淀温度可获得较大的比表面积,这也说明前驱体的制备条件是铈铁固溶体物形成的一个重要环节。

前驱体的后处理阶段同样影响 CeO_2 中 Fe^{3+} 的固溶度。Pérez-Alonso 等^[10]的研究表明,以共沉淀法也可以使铁在 CeO_2 中的摩尔掺杂量达到 50%,但是必须在较低的焙烧温度(300 °C)下才能获得,如提高材料的焙烧温度(≥ 500 °C),形成的固溶体则会部分分解。Bao 等^[41]的结果验证了 Pérez-Alonso 等发现,他们利用共沉淀法在 650 °C 焙烧 8 h 只获得了 30% 的 Fe^{3+} 的最大掺杂量。将焙烧温度提高至 800 °C 时, Fe^{3+} 在 CeO_2 中的固溶度则降至 10%^[42]。而对于由水热法获得的铈铁固溶体,即便 Fe^{3+} 的掺杂量只有 10%, 800 °C 老化 10 h 后也会导致 CeO_2 和 Fe_2O_3 从固溶体分离形成简单混合物^[48]。这些现象说明,铁在 CeO_2 中的固溶度受焙烧温度的影响非常明显,高温不利于固溶体的形成,而已经形成的固溶体在高温条件下也不稳定。

值得关注的是,与 Bao 等^[41]的研究相比,尽管同样采用共沉淀法,Reddy 等^[43]、Zhang 等^[44]和 Qiao 等^[50]在较低或相同焙烧温度(500~650 °C)和较短焙烧时间(2~6 h)却只能获低于 30%(大约 20%)的固溶度。详细比较其制备条件发现,这些不一致的结果应该是由于各研究者使用的前驱盐不同所致。例如, Bao 等采用 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 作为获得 CeO_2 的前驱体,而其他研究者都用的是 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。另一方面,尽管 Reddy、Zhang 和 Qiao 等研究者采取了不同的沉淀工艺,例如 Reddy 用十六烷三甲基溴化铵(CTAB)作为表面活性剂并以 KOH 作为沉淀剂室温沉淀, Zhang 仅以氨水作为沉淀剂并采用了反滴法室温沉淀,而 Qiao 同样只以氨水作为沉淀剂但采用了正滴法且将沉淀后的固液混合物加热至 70 °C 搅拌数小时,但是三个小组获得的铁的固溶度却相差不大(20% 左右)。这表明,就共沉淀法而言,铈铁固溶体的形成受所采用的前驱盐的种类影响较大,而对沉淀工艺(沉淀温度、沉淀剂、沉淀方式和搅拌时间)不十分敏感。

必须强调,铈铁固溶体中氧空位的形成虽然与样品的固溶度有一定关系,但是氧空位的浓度却不随铁离子的掺杂量而线性增加。Bao 等^[41]研究了氧空位对应 Raman 峰的相对强度与铁掺杂量的关系,结果表明当铁含量低于 10% 时,氧空位的浓度随铁掺杂量的增加而线性升高,但当铁含量高于 10% 时,氧空位的浓度随铁含量增加逐渐降低,直至铁含量高于 40% 时氧空位消失。尽管制备方法和工艺条件各不相同,但此后的研究结果都证实铁离子掺杂摩尔比例为 10% 的铈铁固溶体含有最高的氧空位浓度,而当掺杂量过高时氧空位自动消失^[34,36,44,50]。

这一现象较为合理的解释是:由于 Fe^{3+} 可以通过取代和间隙两种形式形成固溶体,当取代固溶体形成时由于电荷补偿会产生氧空位,而当间隙固溶同时存在时,间隙位的 Fe^{3+} 作为额外的阳离子会与取代位的 Fe^{3+} 一起与周围氧离子形成电荷平衡,从而抑制氧空位的形成。根据此理论,当铁的掺杂量较低时,很可能只形成取代固溶体从而使材料

在铁含量相对较高时(即10%)拥有较高的氧空位浓度,而当铁的掺杂量继续增加时,新增的 Fe^{3+} 会占据 CeO_2 晶格的间隙位从而导致氧空位浓度的降低直至消失。需要强调的是,尽管此理论已被大多数铈铁材料的研究者所接受,但是依然缺乏直接证明其正确性的证据。

还需要强调的另一点是,对于铈铁复合氧化物,不管形成固溶体与否,铈铁间强烈的相互作用都可以通过催化作用表现出来。

1.1.3 铁掺杂的 CeO_2 基固溶体的催化应用

CeO_2 基材料由于其良好的储放氧能力和增加贵金属活性与分散度的特性,在机动车尾气净化、催化氧化、 H_2 或合成气制备、有机物合成和固体氧化物燃料电池等领域有着重要的应用。在比较了 Ce-M-O ($\text{M}=\text{Zr}$ 、 Ti 、 Pr 、 Y 和 Fe)等五种典型铈基复合氧化物后,Singh等发现 Ce-Fe-O 复合材料具有更高的储氧能力和更活泼的晶格氧^[28]。下面将要介绍的研究也表明,铈铁复合氧化物(包括铈铁固溶体和游离氧化铁)在上述领域都表现出了良好的应用前景。

1. 机动车尾气净化

机动车(汽油机和柴油机)尾气是城市空气污染物的主要来源之一,其含有的主要有害物质为碳氢化合物(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)和碳烟。其中汽油机尾气中主要包括前三种,因此其催化剂体系被称为“三效催化剂”,而柴油机尾气有害物质含有上述全部四种,而且除碳烟含量较高外, NO_x 浓度也远远高于汽油机尾气。因为柴油机与汽油机相比有更强的动力和更低的油耗,柴油机尾气中高浓度 NO_x 和碳烟的催化处理一直备受关注^[58]。

选择性还原(SCR)被认为是处理较高浓度 NO_x 最有效的方法之一。Carja等^[59]采用乙腈作为溶液将铈和铁物种引入ZSM-5分子筛中,所获得的 Fe-Ce-ZSM-5 复合催化剂,以 NH_3 为还原剂在氧气存在的条件下选择性还原 NO (NO/NH_3 摩尔比1:1),在250~550℃的温度范围内, NO 转化率为75%~100%。在300℃,容易引起催化剂失活的 H_2O 和 SO_2 存在的环境中, NO 转化率可长时间保持在85%左右,说明催化剂有很强的抗水热能力和抗中毒能力。

除SCR外, NO_x 还可以通过分解实现脱除。不同类型及形貌的 Fe_2O_3 是 NO_x 分解反应的重要催化剂,而铈铁物种间的协同作用在 NO_x 分解反应中也有表现^[24]。在 NO_x 分解过程中,催化剂上易还原的表面氧起着至关重要的作用,由于铈铁的结合,部分 Fe^{3+} 掺杂到了 CeO_2 晶格中形成了铈基固溶体,而部分 Ce^{4+} 也进入到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中形成了铁基固溶体,两类固溶体共存大大促进了材料的表面还原能力,特别是表面 Fe^{3+} 的还原,进而增强了催化剂的 NO_x 分解活性。

碳烟处理的难点在于碳烟的起燃温度(550℃左右)较高而尾气的温度窗口较宽(200~600℃),并且碳烟作为固体颗粒在高空速下很难与催化剂达到充分接触。这就要求催化剂必须有优良的低温氧化活性和较强的捕获碳烟颗粒的能力,而催化剂的这些性质同样与其表面氧化还原活性密切相关。因为铈锆固溶体($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$)具有较强的氧化还原能

力而且其在三效催化剂中已获得成功应用,目前在碳烟催化燃烧领域,铈锆固溶体也受到了前所未有的重视。然而,与铈锆材料相比,铈铁材料有其独特的优势。Aneggi 等^[49]比较了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($M=\text{La}_2\text{O}_3$ 、 Pr_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Tb_2O_3) 等复合氧化物催化碳烟的燃烧活性。结果发现,在铈锆体系中掺杂 La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Tb_2O_3 等稀土氧化物并不能提高材料催化碳烟的低温燃烧活性,而 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合氧化物显示出了明显高于 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 材料的催化活性。他们将铈铁样品的高活性归因于两方面:①铈铁固溶体的形成提高了材料的氧迁移能力;②铈铁复合材料表面的无定形 Fe_2O_3 以及其与铈铁固溶体紧密接触而产生的界面层,有可能作为活性位提高了材料对氧气和碳烟的吸附能力。然而需要指出的是,这一铈铁材料在高温老化后 (750°C 、12 h) 其活性会大大降低,说明提高抗老化能力是铈铁催化剂走向应用必须解决的问题。

将 Mn、Fe 和 Cu 等过渡金属的氧化物引入 CeO_2 体系以提高其催化活性和稳定性在碳烟燃烧催化剂研究领域也一直非常活跃。Muroyama 等^[60]比较了几种 $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ ($M=\text{La}$ 、 Nd 、 Mn 、 Fe 和 Cu) 复合氧化物的催化碳烟燃烧活性。结果表明, Ce-Mn-O 、 Ce-Fe-O 和 Ce-Cu-O 三种复合氧化物的催化活性处于同一水平同时远远高于其他两种 (Ce-La-O 和 Ce-Nd-O) 催化剂。对比 MnO_2 、 Fe_2O_3 和 CuO 的价格及环境友好性等因素, Fe_2O_3 作为 CeO_2 的掺杂剂具有明显的优势。

宴冬霞等^[35,48]系统地研究了系列铈铁(摩尔比 $\text{Ce/Fe}=0\sim 1$) 复合氧化物催化剂催化碳烟燃烧活性,发现当形成的铈铁固溶体表面有微量游离纳米 Fe_2O_3 共存时,催化剂的性能最好,而且表面 Fe_2O_3 的存在还能一定程度上提高铈铁催化剂的高温抗老化能力,这主要是由于 Fe_2O_3 的还原性能受比表面积影响较小。为了提高铈复合铁材料的热稳定性,她还将 Zr 引入到了铈铁体系,研究了 Zr 含量对材料催化活性的影响,结果表明适当引入锆离子(Zr 摩尔百分比 20% 左右)不仅可以改善材料的热稳定性,还能提高材料的催化性能。与此同时,她还比较了不同制备方法,如水热合成法、机械混合法、浸渍法、模板法、溶胶凝胶法及共沉淀法等,对其铈铁锆三元复合氧化物催化剂催化碳烟燃烧活性的影响,结果表明水热法制备的材料显示出了最高的活性和稳定性。

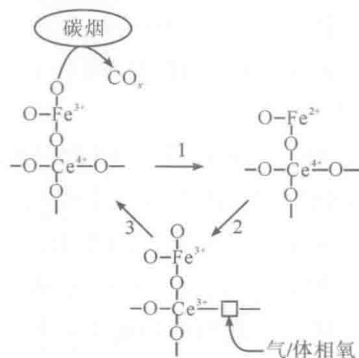


图 1-7 铈铁复合氧化物催化碳烟燃烧反应机理^[44]

Zhang 等^[44]更深入地研究了铈铁复合氧化物中 Fe_2O_3 、 CeO_2 、氧空位以及由于铈铁交互作用而产生的新物种 (Ce-O-Fe) 等在碳烟燃烧过程中的作用,并给出了可能的反应机理(如图 1-7 所示)。他们认为,铁物种在碳烟燃烧过程中起着重要作用,但仅限于 Fe_2O_3

的表面氧或浅层氧,体相 Fe_2O_3 未参与反应。在催化反应过程中,碳烟首先与 Fe_2O_3 的表面氧反应生成 CO 或 CO_2 , 然后与该 Fe^{2+} 临近的铈配位上的晶格氧可将还原的铁离子 (Fe^{2+}) 重新氧化为 Fe^{3+} , 这一过程将导致氧空位的形成,而氧空位作为活性位可捕捉反应气中的 O_2 从而补充该 Ce^{4+} 配位所损失的氧,如此便完成了一个 redox 循环的催化过程,如图 1-7 中 1→2→3 所示。这一催化过程能够高效运转的关键因素是 Ce-O-Fe 物种的出现,这是因为 Ce-O-Fe 针对碳烟的转化频率(TOF)远高于 Ce-O-Ce 和 Fe-O-Fe 物种。他们的数据还表明铈铁复合氧化物上 Ce-O-Fe 物种的浓度并未随铁含量的增加而升高,在铁摩尔含量范围为 1%~20% 的系列样品中,10%Fe/90% CeO_2 含有最丰富的氧空位和 Ce-O-Fe 物种,因此其催化活性最高。然而,如果以转化频率(TOF)为评价指标,Fe 摩尔含量范围为 5%~20% 的所有样品的活性则相差不大,这也说明所有铈铁样品上的活性位是一致的。

2. 催化氧化

催化氧化技术是提高能源利用效率和消除有机污染物的最有效的方法之一。 CO 氧化和 CH_4 燃烧一直是催化氧化领域的研究热点,而稀土基催化材料由于其独特的性质越来越受到广泛关注^[61]。 CO 催化氧化,既是机动车尾气的净化的研究内容之一,又是常规空气净化的重要课题,而富氢气体中 CO 选择性氧化(优先氧化)则是一种获得高纯 H_2 的重要方法。 CH_4 既是清洁能源又是一种重要的温室气体,其催化燃烧是近些年能源领域的研究热点。铈铁复合氧化物,既可作非贵金属催化剂又能够充当贵金属催化剂的载体,在上述催化氧化领域都有着出色的表现。

作为非贵金属催化剂,Bao 等^[41]研究了不同摩尔比铈铁($\text{Ce/Fe}=95:5\sim5:95$)复合氧化物催化 CO 氧化活性,发现 Fe 摩尔含量为 10% 的铈基固溶体($\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$)的催化活性最高。而造成这一现象的原因可以归结为该样品中的表面氧空位最丰富,过高或过低的铁掺杂量都会造成较低的氧空位浓度。作者因此认为表面氧空位是 CO 氧化的活性位。Liu 等^[53]考察了铁摩尔含量低于 50% 的铈基复合氧化物催化 CH_4 氧化活性,依然是 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 表现出了最好的催化性能,但与 Bao 等的结论不同,他们将其归因于铈基固溶体上易还原物种的出现以及较大的比表面积。Qiao 等^[50]同时研究了铈铁复合氧化物催化 CH_4 和 CO 氧化, $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 的催化活性依然最高。他们认为材料的还原能力和比表面积是决定其催化 CH_4 氧化活性的关键因素,而材料的表面氧空位浓度对 CO 氧化起着决定性的作用。

在有贵金属存在的条件下,贵金属是催化过程的活性位,而铈铁复合氧化物作为载体与其作为催化剂活性组分相比,起着完全不同的作用。Penkova 等^[62]研究了铈铁复合氧化物负载的金催化剂($\text{Au/FeO}_x/\text{CeO}_2$)催化 CO 低温氧化。利用原位红外光谱技术,他们观察到了 Au/Au^+ 在催化过程中的 redox 循环现象,而这一现象对 CO 低温氧化至关重要。经进一步研究发现, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的 redox 偶联作用导致了 Au 的氧化从而为其 redox 循环奠定了基础。这一现象表明 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的 redox 协同作用是 $\text{Au/FeO}_x/\text{CeO}_2$ 具有较强 CO 氧化催化活性的关键。Bonelli 等^[63]的研究印证了这一观点, Au 与 $\text{FeO}_x\text{-CeO}_2$ 体系中不同物种间强烈的相互作用大大提高了材料的还原性