

CeO₂ 及 Pt/CeO₂ 催化剂上 H₂、O₂ 的作用特性

陈燕馨* 李 灿 李文钊 陈怡萱

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要 采用TPD、TPR、FT-IR和TPEC等方法研究了CeO₂及Pt/CeO₂上H₂、O₂作用特性。结果表明, Pt促进CeO₂还原, 并形成高活性氢物种。Pt的存在使吸H₂和放氢温度下降达306°C。部分还原的CeO₂常温下吸附氧形成分子离子氧物种(O₂⁻, O₂²⁻), Pt的存在改变氧化铈催化剂在常温下吸附物种的形态, 以解离态存在。氧化铈上吸附的氧物种在升温时可部分脱附, 高于170°C时则转化为晶格氧。

关键词: 催化剂 氧化 CeO₂ Pt

1 引言

近年来发现稀土氧化物和过渡金属氧化物相比较具有某些特殊的催化性能, 因此在催化研究中日益受到人们的重视。稀土氧化物作为担体或助剂的贵金属催化剂上氧化反应和CO + H₂反应已进行了许多研究^[1-4], 结果表明, CeO₂是一种有效的烃类氧化催化剂。催化剂中添加CeO₂可提高催化活性。Jin等人^[5]在考察Pt/CeO₂上CO的氧化时发现Pt和CeO₂界面处的晶格氧起着重要作用, H₂、O₂预处理易调变界面上铈的化学状态。

CeO₂是一种非化学计量的化合物^[6], 具有n-型半导体性质^[7], 在真空或还原气氛中CeO₂表面可以产生低价铈和氧缺陷^[8,9]。在陈怡萱等人^[10]的工作中发现n-型半导体氧化物为载体的金属-半导体组合催化剂材料, 具有优异的氧化-还原催化性能和气敏功能, 特别是具有同吸附分子交换电荷, 交换物种的功能。但Pt/CeO₂催化剂在催化过程中Pt与担体CeO₂的协同作用的研究报导不多。为了解CeO₂及Pt/CeO₂的表面化学性质及其在催化过程中的作用, 本工作采用TPD、TPR、TPEC(程序升温电导)以及FT-IR技术, 以H₂、O₂作为探针分子考察在CeO₂、Pt/CeO₂催化剂上H₂、O₂的作用特性以及催化剂和吸附物种间的电荷交换能力, 为开拓稀土氧化物在催化中的应用提供信息。

2 实验部分

2.1 样品制备

CeO₂: Ce(NO₃)₃·6H₂O用氨水沉淀得到氢氧化铈, pH在8—9, 沉淀经洗涤烘干后在500°C焙烧3小时。XRD分析为CeO₂, 比表面为84.7m²·g⁻¹。

1991-02-11收到初稿, 1991-08-10收到修改稿,

Pt/CeO₂、Pt/Al₂O₃: 采用浸渍法将所需计量的氯铂酸溶液加入到悬浮的 CeO₂ 或 Al₂O₃ 中, 还原后 Pt 的质量分数为 2%。

2.2 实验方法

TPD 用氩作载气 (25ml · min⁻¹), 采用 5A 和 401 脱氧催化剂分别脱除水和氧。TPR 采用体积分数 5% H₂ 的 Ar + H₂ 混合气 (25ml · min⁻¹)。用热导池作检测器, 样品量为 200mg, 升温速度为 10°C · min⁻¹。

TPEC 用的气体同 TPD、TPR。用 70kg · cm⁻² 压力将 400mg (110目) 样品压成 1 cm² 的圆片。用 8840A 数字多用表测量电导池两端电压 $V_{电}$, 由公式 $\sigma_{电} = \frac{10 - V_{电}}{V_{电}} \cdot \sigma_{外}$ 计算样品电导。

红外光谱在 PE1800 FT-IR 仪上记录, 扫描为 8 次, 分辨率为 4 cm⁻¹。将样品压成自支撑片置于红外池中, 在 700°C 氧气氛中处理, 抽空, 降至室温吸附氧, 或在 400°C H₂ 中还原一小时后抽去 H₂ 降至室温吸附氧, 原位记录红外光谱。

3 结果和讨论

3.1 CeO₂、Pt/CeO₂ 上氢的作用特性

3.1.1 TPR 结果

由图 1 中 CeO₂、Pt/CeO₂ 的 TPR 结果看出, 在 CeO₂、Pt/CeO₂ 上均出现了很大的耗氢峰。Yao 等人^[2]认为 CeO₂ 上有两种晶格氧, 即表面复盖氧(500°C)和体相氧(750°C), 这两种氧均可在 TPR 过程中和氢反应而被除去。图 1 CeO₂ 在 530°C 的耗氢峰为表面晶格氧的还原。然而, Pt/CeO₂ 的耗氢起始温度明显降低, 约 200°C 左右。Al₂O₃、Pt/Al₂O₃ 在同样条件下却没有检测到耗氢峰。结果表明, 氢和 CeO₂ 有明显的作用, 贵金属 Pt 的存在使这种作用增强。另外, 图 1 还看出, Pt/CeO₂ 在 280°C 左右有相当量的氢开始脱出(倒峰), 而 CeO₂ 在 580°C 左右也有氢脱出(倒峰)。如果把经过 TPR 实验的样品再进行 TPD, 可检测到大量氢脱出。Pt/CeO₂ 上脱氢温度比 CeO₂ 低得多, 说明 Pt 的存在既有利于氢的吸入反应, 也有利于氢的脱出。

3.1.2 TPD 结果

图 2 是 CeO₂、Pt/CeO₂ 样品分别经过不同温度(室温、115°C、225°C、330°C 和 440°C) 氢处理半小时后的 TPD 曲线。从图看出, CeO₂、Pt/CeO₂ 室温下氢处理都没有检测到氢脱出。Pt/CeO₂ 在 115°C 氢处理可脱出相当量的氢, 进入 Pt/CeO₂ 的氢在 50°C 就开始脱出。CeO₂ 在 330°C 氢处理未见氢脱出, 在大于 330°C 氢处理时, 进入 CeO₂ 的氢需要高于 350°C 才脱出。TPD 曲线还可看到, CeO₂、Pt/CeO₂ 均有二个脱氢峰, Pt/CeO₂ 在 200°C 以前脱出的第一个峰可认为是氢处理过程通过 Pt 溢流到担体上的氢, 这部分氢在升温过程又可通过金属-担体界面反溢流。随着氢处理温度升高, 溢流氢向载体内部移动, 因此第一个氢脱附峰的峰温略后移。Hulziga 的工作认为^[11], 低温还原时生成的羟基上的氢具有较高的活性。由前面 TPR 可知, Pt/CeO₂ 在较低温度就发生还原, 因此, 第二个脱氢峰则与氢处理过程形成的羟基有关, 羟基上的 H⁺ 能够转化为氢而脱出, 同时使 Ce³⁺ 恢复为 Ce⁴⁺, 随氢处理温度升高, 表面羟基增加, 脱氢量也相应增加。CeO₂ 温度较高(~300°C) 氢才能与 CeO₂ 表

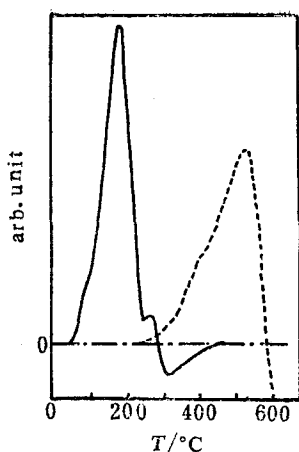


图1 不同样品的TPR曲线
Fig.1 TPR curves of different samples

—Pt/CeO₂;
---CeO₂;
-·-·-Al₂O₃, Pt/Al₂O₃

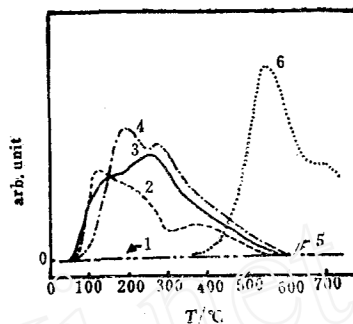


图2 样品经不同温度H₂处理后的TPD曲线
Fig.2 TPD curves of samples after H₂ treatment at different temperature

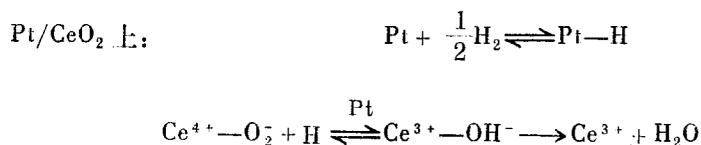
1) Pt/CeO₂ RT;
2) Pt/CeO₂ 150°C;
3) Pt/CeO₂ 225°C;
4) Pt/CeO₂ 330°C;
5) CeO₂ RT, 115°C, 225°C, 330°C;
6) CeO₂ 440°C

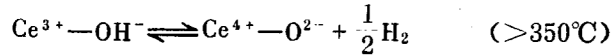
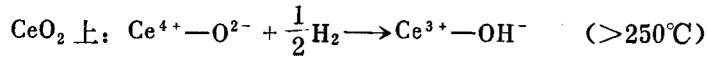
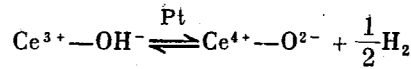
面氧发生作用,生成的羟基活动能力较差,脱氢温度就较高(>350°C)。

3.1.3 TPEC 结果

图3是CeO₂、Pt/CeO₂在不同气氛中的程序升温电导曲线。由图看出,CeO₂、Pt/CeO₂样品于氩气中在300°C以前没有电导变化,300°C以上随温度升高电导值逐渐增大。在Ar-H₂气氛中样品电导变化规律和在氩气氛中明显不同。在50°C左右CeO₂和Pt/CeO₂电导开始变化,在300°C以前Pt/CeO₂电导随温度升高增加的速度大于CeO₂。这显然与Pt的催化作用有关。在Pt上解离吸附的氢通过Pt-CeO₂界面溢流进入晶格给出电子,n-型载流子浓度增加,电导上升。随温度升高Pt/CeO₂被氢还原产生低价铈和氧空位,电导上升较快,电导变化温区与图1 Pt/CeO₂ TPR温区基本一致。300°C以后电导上升幅度缓慢,由TPR结果(图1)可知,在此温区开始有氢放出,电导变化进一步说明样品被还原的同时表面部分活动性较强的羟基上的氢在可逆脱出,而羟基上的氧又进入空位。CeO₃与Pt/CeO₂不同,300°C以后电导才上升较快。对照CeO₂的TPR结果(图1)可知,CeO₂被氢还原,产生的低价铈和氧空位增加了载流子浓度,致使电导增加。

上述结果表明,CeO₂担Pt后,由于Pt的催化作用,使氢与CeO₂的作用温度大幅度下降,Pt在催化剂的贮氢和脱氢过程起到了类似窗口的作用。氢和CeO₂、Pt/CeO₂作用的同时伴随着发生电荷交换。样品上氢的作用行为可表示为





3.2 氢还原样品上氧的吸附和脱附

3.2.1 TPD、FT-IR 结果

CeO_2 、 Pt/CeO_2 在氢中 440°C 下还原半小时分别标记为 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 和 $\text{Pt/CeO}_2(\text{H})$ 。样品在吸附氧前均经过在氢中程脱到 700°C ，然后在不同温度下脉冲吸附氧至吸附平衡（脉冲体积为 0.124ml ）。氧吸附量和吸附温度的关系以及吸氧后的程序升温脱附曲线见图 4 和 5。由

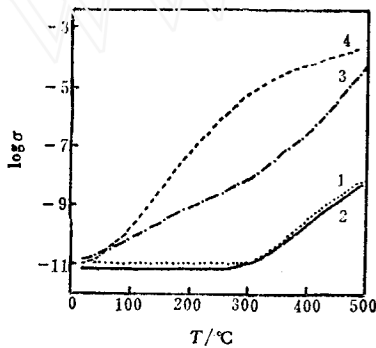


图 3 样品在不同气氛中的 TPEC 曲线
Fig. 3 TPEC curves of samples in different atmosphere
1) $\text{CeO}_2(\text{Ar})$; 2) $\text{Pt/CeO}(\text{Ar})$
3) $\text{CeO}_2(\text{Ar} + \text{H}_2)$;
4) $\text{Pt/CeO}_2(\text{Ar} + \text{H}_2)$

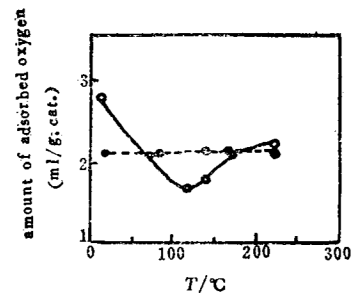


图 4 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 、 $\text{Pt/CeO}_2(\text{H})$ 上氧吸附量和温度的关系
Fig. 4 The relation between the amount of adsorbed oxygen and adsorption temperature on $\text{CeO}_2(\text{H})$ and $\text{Pt/CeO}_2(\text{H})$
• $\text{CeO}_2(\text{H})$;
• $\text{Pt/CeO}_2(\text{H})$

图 4 看出，在 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 和 $\text{Pt/CeO}_2(\text{H})$ 上氧吸附行为有明显的不同。 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 在室温具有较大的吸氧量 ($2.8\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)，随吸附温度升高吸氧量在 120°C 左右出现低谷，当温度继续升高时吸氧量又逐渐增加，在 170°C 左右渐趋平衡。从样品吸氧后的 TPD 结果（图 5 (a)）看出，室温吸附的氧在 40°C 左右开始脱附，在 120°C 时脱附量最大。比较不同温度下吸氧后的 TPD 结果 (2、3、4) 看出，随吸附温度升高氧脱附峰面积减小，峰温逐渐向高温方向移动。在 175°C 、 225°C 时，吸氧量分别为 2.1 、 $2.2\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ，但图 5 (a) 却没有检测到氧的脱附。结果说明，在不同温度时 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 上吸附氧是不同的。低温时吸附氧和 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 作用较弱，这部分氧在升温时易脱附。较高温度下吸氧时，吸附较强的那部分氧物种不易脱附，随温度升高可发生转化并进入晶格形成晶格氧。

为进一步阐明氧吸附和温度的关系，用 FT-IR 方法对 400°C 下氢还原的 CeO_2 经抽氢后

在原位室温吸附氧，再在氧气氛中从 -60°C 开始跟踪升温测试。从图 6 可清楚看到，在部分还原的 CeO_2 上有两种吸附氧物种，波数为 1128cm^{-1} 的是 O_2^- 物种，波数为 883cm^{-1} 的是 O_2^{2-} 物种^[12,13]。随着温度升高这两种氧物种的红外特征峰强度均明显下降。在 200°C 时， O_2^- 物种的特征峰很微弱，而 O_2^{2-} 物种的特征峰已观察不

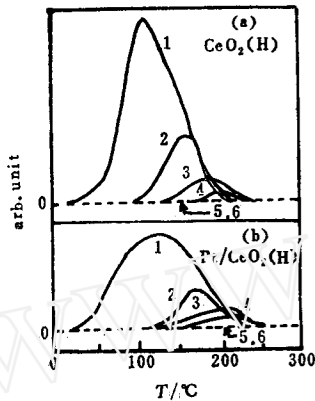


图 5 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 、 $\text{Pt}/\text{CeO}_2(\text{H})$ 不同温度吸附氧后的 TPD 曲线
Fig. 5 TPD curves of $\text{CeO}_2(\text{H})$ 、 $\text{Pt}/\text{CeO}_2(\text{H})$ after oxygen adsorption at different temperature
a. $\text{CeO}_2(\text{H})$;
1) RT, 2) 75°C , 3) 115°C ;
4) 130°C , 5) 175°C , 6) 225°C ;
b. $\text{Pt}/\text{CeO}_2(\text{H})$;
1) RT, 2) 80°C , 3) 118°C ;
4) 135°C , 5) 163°C , 6) 225°C

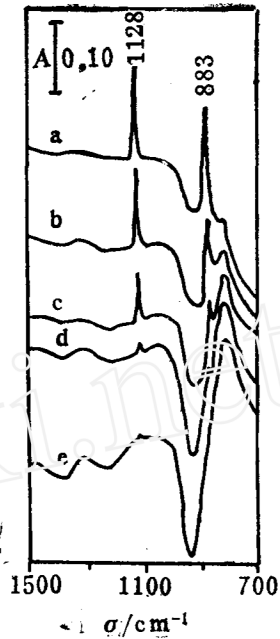


图 6 CeO_2 上氧物种的红外谱图-还原 CeO_2 样品 (400°C 、 H_2 、3hr.) 室温吸氧后在 O_2 中原位升温检测
Fig. 6 IR spectra of adsorbed dioxygen species on CeO_2 --oxygen adsorbed at room temperature on reduced $\text{CeO}_2(\text{H}_2, 400^{\circ}\text{C}, 3\text{ hr})$ and IR determination carried out *in situ* in O_2 during temperature elevation.
a) -60°C ; b) 27°C ; c) 50°C
d) 100°C ; e) 200°C

到。另外，从室温吸氧时氧物种红外峰强度随时间的变化（图 7）看出， O_2^- 的峰强度随时间增长却逐渐下降并趋平衡。红外结果说明，部分还原的 CeO_2 上吸附的氧以氧分子离子氧物种形式存在。这种氧物种较低温度即可发生缓慢的物种转变，随温度的升高吸附氧物种可发生解离并进入晶格形成晶格氧。 O_2^- 和 O_2^{2-} 物种是吸附氧解离或形成晶格氧过程的中间物种。氧物种的变化可图示为：

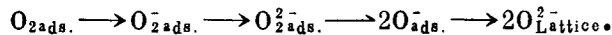


图 4 看出， $\text{Pt}/\text{CeO}_2(\text{H})$ 吸氧行为和 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 有明显不同。 $\text{Pt}/\text{CeO}_2(\text{H})$ 室温吸氧量约是 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 的 60% 左右，其吸氧量从室温到 225°C 基本不变，它与 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 平衡时的吸氧量基本一致 ($2.1\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)。比较经 400°C 氢还原并抽去氢的 CeO_2 、 Pt/CeO_2 原位室温吸附氧的红外结果（图 8）看到， Pt/CeO_2 上 $1128\text{cm}^{-1}(\text{O}_2^-)$ 和 $883\text{cm}^{-1}(\text{O}_2^{2-})$ 的峰很微弱，而 CeO_2 上则很强。关联吸氧量 ($2.1\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$) 结果说明， Pt/CeO_2 上由于 Pt 的催化作用使吸附氧在室温就可以发生解离，并通过界面发生溢流。因此， Pt/CeO_2 的 IR 谱只观察到微弱的分子离子氧物种存在。然而，不同温度吸氧后的 TPD 结果（图 5 (b)) 和 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 有相似的变化规律，说明虽然低温下 Pt/CeO_2 上的氧物种与 CeO_2 上的氧物种不同，但升温过程有一部分仍可逆

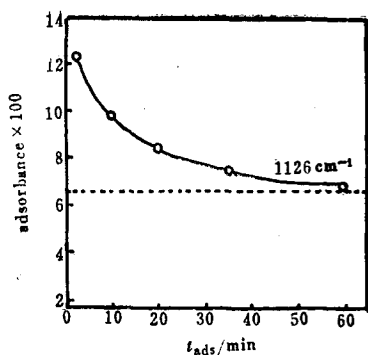


图7 CeO₂上室温吸氧时氧物种红外峰强度随时间的变化
Fig. 7 Variation of band intensities VS adsorption time during oxygen adsorption on CeO₂ at room temperature

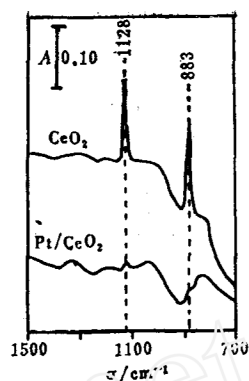


图8 400°C氢还原的CeO₂、Pt/CeO₂上室温吸氧形成的氧物种的红外谱图
Fig. 8 IR spectra of adsorbed dioxygen species formed on CeO₂ and Pt/CeO₂ (both prerduced in H₂ for 3 hr. at 400°C) at room temperature

转为分子氧而脱附。当温度高于160°C时，Pt/CeO₂和CeO₂上的氧物种均可进入晶格形成晶格氧。

3.2.2 TPEC 结果

CeO₂(H)、Pt/CeO₂(H)在氩气中的程升电导和室温吸氧平衡后在氩气中程升脱氧过程电导变化见图9。σ₀表示在氩气中的室温电导。由图看出，两种样品室温吸氧时均可引起电导下降，说明氧在吸附时有电荷转移发生，氧取得电子吸附在催化剂上。CeO₂担Pt样品吸附氧引起电导下降幅度远大于CeO₂(H)样品，进一步说明Pt-CeO₂界面不仅有解离氧的能力，而且被解离的氧可通过界面溢流入晶格，获得电子占据空位。在程序升温过程，吸附氧的CeO₂(H)和Pt/CeO₂(H)电导有相似的变化规律。在100°C左右电导随温度上升迅速增加，表明部分氧脱附时电荷可返回催化剂。200°C左右开始出现电导下降。关联IR和TPD结果说明，当达到一定温度时吸附氧发生转化形成晶格氧。300°C以上进入催化剂的氧又逐渐脱出，电导又有所增加。

以上结果表明，CeO₂、Pt/CeO₂在氢还原过程形成的低价铈（或氧空位）可吸附活化氧，并和吸附物种有直接的电荷交换。在部分还原的CeO₂上有两种以分子离子吸附的氧物种。在Pt/CeO₂上吸附氧在室温就发生解离并溢流。在高于160°C时，两种样品上的氧物种均可转化为晶格氧。

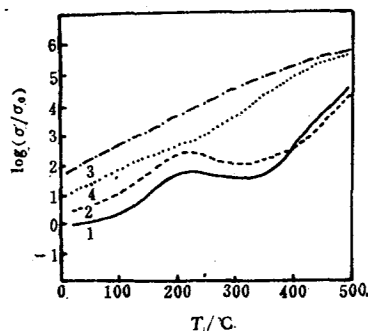


图9 氢还原样品在吸氧前后的TPEC曲线
Fig. 9 TPEC curves of reduced sample before and after the oxygen adsorption
1) Pt/CeO₂(H) } after the oxygen adsorption
2) CeO₂(H) }
3) Pt/CeO₂(H) } before the oxygen adsorption
4) CeO₂(H) }

4 结论

(1) CeO_2 在氢作用下易产生低价铈和氧空位。担 Pt 的 CeO_2 可在十分温和条件下进行还原, 并形成高活性氢物种。 CeO_2 和 Pt/ CeO_2 可吸收气相氢并再释放出来。 Pt 的存在可使吸氢和放氢的温度下降达 300°C 。

(2) 在常温下部分还原的 CeO_2 上吸附氧是以分子离子氧物种 (O_2 , O_2^{2-}) 存在。而部分还原的 Pt/ CeO_2 上吸附氧易发生解离并溢流, 观察不到分子离子氧物种。低于 170°C 时吸附氧物种可部分脱附、高于 170°C 时均可转化为晶格氧。

参 考 文 献

- 1 Hattori T, Inoko J, Murakami Y. *J.Catal.*, 1976, 42: 69
- 2 Yao H C, Yu Yao, Y F. *J. Catal.*, 1984, 86: 254
- 3 Summers J C, Ausen S A. *J. Catal.*, 1979, 53: 131
- 4 Rieck J S, Bell A T. *J. Catal.*, 1986, 99: 273
- 5 Jin T, Okuhara T, Mains G J, White J M. *J.Phys.Chem.*, 1987, 91: 3310
- 6 Posynek M P. *Catal.Rev-Sci. Eng.*, 1977, 16: 111
- 7 Henrman J M, Ramarosan E, Temper J F, Guilleux M F. *Appl.Catal.*, 1989, 53: 117
- 8 Jia T, Zhou Y, et al. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91: 5931
- 9 Normand F L, Hilaire L, Kili K, et al. *J. Phys.Chem.*, 1988, 92: 2561
- 10 陈怡萱, 李文钊, 第四届全国催化学术报告会, 1988, 1-A-06
- 11 Hulziga T, Prins R. *J.Phys.Chem.*, 1981, 85: 2156
- 12 Can Li, et al. *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1988, 1541
- 13 Can Li, et al. *J.Am.Chem.Soc.*, 1989, 111: 7683

THE CHARACTERISTIC BEHAVIOR OF H_2 AND O_2 OVER CeO_2 AND Pt/ CeO_2 CATALYSTS

Chen Yanxin* Li Can Li Wenzhao Chen Yixuan

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian 116023)

ABSTRACT

The characteristic behavior of H_2 and O_2 over CeO_2 and Pt/ CeO_2 was studied by means of TPR, TPD, FT-IR and TPEC. The reduction of CeO_2 by H_2 is greatly promoted by supported Pt and highly labile adsorbed species is resulted. The temperatures of sorption and liberation of H_2 on Pt/ CeO_2 are lowered by as much as 300°C than on CeO_2 . The oxygen adsorbed on partially reduced CeO_2 exists as dioxygen species (O_2 , O_2^{2-}) at room temperature. On Pt/ CeO_2 the oxygen species is altered and the dissociated species is formed even at ambient condition. The adsorbed oxygen on cerium oxide catalysts desorbs partly while the temperature is elevated and the retained oxygen is transformed into lattice oxygen ion above 170°C .

Keywords: Catalyst, Oxidation, CeO_2 , Pt