

烟草模板制备掺杂过渡金属铈锆固溶体 及其催化氧化 CO 性能研究

冒德寿¹, 罗子豪², 李智宇¹, 洪 塗¹, 曲荣芬¹, 王家强^{2*}, 姜 亮²

(1. 云南中烟工业有限责任公司 技术中心, 云南 昆明 650231;

2. 云南大学 国家光电子能源材料国际联合研究中心, 昆明市污水处理新材料重点实验室,

云南绿色褐煤能源化学协同创新中心, 云南省工业废水的光催化处理工程研究中心,

云南大学水污染光催化治理技术省创新团队, 云南大学 化学科学与工程学院, 云南 昆明 650091)

摘要: 以烟梗丝、烟叶片和烟梗条等材料为模板掺杂过渡金属合成了一系列铈锆固溶体材料. 对合成的材料进行了扫描电子显微镜(SEM)、N₂吸附-脱附、程序升温还原(H₂-TPR)、X-射线衍射法(XRD)、储氧量(OSC)、X-射线光电子能谱(XPS)等表征. 对铈锆固溶体材料进行 CO 氧化活性评价, 结果表明不同烟草模板制备的铈锆固溶体性能不同. 以烟叶片为模板制备的掺铜铈锆固溶体具有极高的储氧量, 高达 2961 $\mu\text{mol/g}$, 但该材料催化氧化 CO 的活性并非最强. 以烟梗丝为模板制备的掺铜铈锆固溶体在铈锆比为 45 : 45 : 10 时, 对 CO 氧化有着很好的催化活性, 起燃活性温度(T50)为 91 $^{\circ}\text{C}$.

关键字: 铈锆固溶体; 烟草模板; 储氧量; 催化氧化 CO

中图分类号: O69

文献标志码: A

随着社会的迅速发展, 环境污染情况日益严峻, 空气中的污染物包括一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)和碳氢化合物等有害物质, 这些污染气体严重威胁到了人们的身体健康. 尤其一氧化碳会直接给人们的生命安全带来危害, 去除或降解这些有毒气体成为了亟待解决的问题. 各种途径产生的 CO 都是因为碳在贫氧环境中的不完全氧化, 当 CO 与氧气 O₂ 充分结合, O₂ 提供一个氧原子给 CO, 有毒气体 CO 便可生成无毒性气体 CO₂, 这样便减少了有毒气体一氧化碳所造成的危害. 具有储放氧性能材料的研究备受关注, 而铈锆固溶体正是这样一种有着良好储放氧的材料.

铈锆固溶体有着良好的氧化还原性、高温稳定性和极高的储氧能力^[1], 这种材料已普遍应用于催化氧化汽车尾气、催化氧化 CO 和催化氧化水煤气等催化领域.

CeO₂ 作为催化剂具有催化活性高, 活性成分可以被其均匀负载, 增加活性位点, 进而提高催化活性等优点^[2-3]; CeO₂ 有着很好的储放氧的能力, 在富氧的环境中, CeO₂ 可以储存氧, 而在缺氧的环境中, CeO₂ 又可以将储存的氧释放出来, 改善缺氧环境. CeO₂ 存在一些自身缺陷, CeO₂ 处于 850 $^{\circ}\text{C}$ 环境温度时会发生烧结, 导致颗粒团聚增大, 进而使材料比表面积减小. 为了弥补 CeO₂ 存在的缺陷, Mu-

收稿日期: 2018-06-19; **修回日期:** 2018-07-19.

基金项目: 云南中烟工业有限责任公司技术中心研究项目(2017539200370194); 国家自然科学基金(21573193); 云南省创新团队; 云南省应用基础研究项目(2015FB106); 昆明市污水处理新材料重点实验室; 云南省水利厅项目(2016530101000395); 云南省教育厅科学研究基金项目(2016CYH04); 中央引导地方科技发展专项资金项目; 云南省交通厅科技项目资助(Research Project of Technology Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd. 2017539200370194); National Natural Science Foundation of China(21573193); Innovation Team of Yunnan Province(2015FB106); Key Laboratory of Advanced Materials for Wastewater Treatment of Kunming; Science and Technology Project for Yunnan Water Conservancy(2016530101000395); Scientific Research Fund of Yunnan Educational Committee(2016CYH04); Fund of Central Government Guided Developing of Local Science and Technology; Science and Technology Project of Yunnan Provincial Transportation Department).

作者简介: 冒德寿(1975-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为烟用香精香料, E-mail: maodeshou@hongta.com(MAO De-shou (1975-), Male, Master candidate, Engineer, Research direction is tobacco flavors and fragrances), E-mail: maodeshou@hongta.com).

* 通讯联系人, E-mail: jqwang@ynu.edu.cn.

rota 等^[4]首次提出在 CeO_2 中引入 Zr^{4+} , 在二氧化铈晶格中引入 Zr, 使其形成铈锆固溶体, 从而使材料改性. Nagai 等^[5] 和 Madier 等^[6] 也提出了相同的理论, 由于 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的半径分别为 0.097 和 0.114 nm, 而 Zr^{4+} 的半径更小, 仅为 0.084 nm, 当晶格中的一部分 Ce 被 Zr 所代替, 则 CeO_2 原有的晶格将会收缩, 面心立方体结构也会产生缺陷, 结构发生改变, 进而增强了晶格中 O^{2-} 的流动性, 并且 Ce^{4+} 的氧配位数大于 Zr^{4+} 的氧配位数, 当 Ce 被 Zr 代替之后, 氧空穴浓度也会随之增大, 这也使得 O^{2-} 的流动性增强, 铈锆固溶体因此便提高了储放氧的能力^[7-8].

在铈锆固溶体中掺杂 Au^[9] 或 Pt^[10] 等贵金属元素可得到活性很强的催化剂. 但是由于贵金属在实际应用中成本较大, 为了得到廉价高效的催化剂, 研究工作者选择较为廉价易得的非贵金属, 如 Zr, Y, Ti, Pr, Fe^[11], Nd^[12], Td^[13] 或者碱土金属元素及其氧化物如 Ca^[14], CaO 和 MgO^[15] 作为掺杂元素, 以二氧化铈或铈锆固溶体为铈基合成高活性的多元复合物催化剂.

此外, 研究发现, 铈锆固溶体中掺杂过渡金属效果显著; 但是, 材料的性质与过渡金属的种类、过渡金属的掺杂量息息相关^[16]. 其中掺杂 Cu 的铈锆固溶体, 由于 Cu 的作用促进了二氧化铈的还原, 降低了二氧化铈的还原温度, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 离子相互转化过程中供氧的能力得到提高, 从而增大了固溶体的储氧能力^[17-18]. 而使用不同方法制备的铈锆固溶体材料对于催化氧化 CO 又显现出了不同的活性^[19-20].

我们以低次烟草材料为模板, 制备出掺杂过渡金属的铈锆固溶体, 探究材料的结构和氧化还原能力. 应用 N_2 吸附-脱附、XRD、SEM、 H_2 -TPR、XPS 等方法对催化剂进行了详细表征, 探究催化剂的 CO 催化氧化活性.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 制备掺杂过渡元素铈锆固溶体的方法 以水合硝酸氧锆、六水合硝酸铈、过渡金属的硝酸盐和柠檬酸(分析纯, 西陇化工)为原料, 滴加蒸馏水溶解, 呈粘稠状液体(硝酸氧锆、硝酸铈和过渡金属硝酸盐的摩尔比为 $x:x:y$, 而且 $x+x+y=100$); 将上述液体置于 90 °C 烘箱中, 恒温静置 12 h 后, 将得到的粉末材料置于程序升温马弗炉中, 升温程序

为: ①以 4 °C/min 的升温速率由室温升至 280 °C, 恒温 2 h; ②以 2 °C/min 的升温速率由 280 升至 500 °C, 恒温 2 h. 得到掺杂过渡金属铈锆固溶体催化剂 CZX(C 为 Ce, Z 为 Zr, X 为过渡金属).

1.1.2 以烟草材料为模板制备掺杂过渡元素铈锆固溶体的方法 将烤后的烟草材料(烟叶片、烟梗丝、烟梗条)进行预处理, 称取适量的烟草材料, 用 5% 的 HCl 浸泡后, 经无水乙醇梯度脱水, 制备 3 种同种植物不同结构生物模板的催化剂; 称量水合硝酸氧锆、六水合硝酸铈、过渡金属的硝酸盐和柠檬酸(分析纯, 西陇化工)于烧杯中, 滴加蒸馏水至固体溶解, 呈粘稠状液体(硝酸氧锆、硝酸铈和过渡金属硝酸盐的摩尔比为 $x:x:y$ 而且 $x+x+y=100$), 将经过盐酸浸泡和无水乙醇脱水后的模板置于粘稠液体中浸泡 3 d; 过滤模板, 室温干燥, 置于 90 °C 烘箱中 24 h; 将干燥后的模板置于程序升温马弗炉中, 升温程序为: ①以 4 °C/min 的升温速率由室温升至 280 °C, 恒温 2 h; ②以 2 °C/min 的升温速率由 280 升至 500 °C, 恒温 2 h. 分别得到以烟叶片为模板掺杂过渡金属铈锆固溶体、以烟梗条为模板掺杂过渡金属铈锆固溶体和以烟梗丝为模板掺杂过渡金属铈锆固溶体催化剂 TCS-CZX、TSL-CZX、TS-CZX(分别表示为以烟梗丝、烟叶片和烟梗条为模板制备的掺杂过渡金属铈锆固溶体).

1.2 催化剂评价

我们测定了铈锆固溶体的活性, 主要是通过材料催化氧化 CO 的活性来评价材料的活性, CO 的氧化活性评价装置是本课题组自制的反应-检测联用装置^[21]. 装置中反应装置由温度控制仪和固定床两部分组成. 温度控制仪的型号为为 JC-K-220-1 的程序升温加热炉, 工作频率为 50 Hz, 工作电压为 220 V, 功率为 1000 W. 固定床是内径为 8 mm 的石英玻璃 U 型管, U 型管两端分别连接氮气和气相色谱仪. 检测器为福立 GC-9790 型气相色谱仪检测, 载气为氦气, 柱温设为 70 °C, 采用六通阀进样检测, 分离柱为 TDX-01 分子筛填充柱, 热导电流设置为 120 mV.

实验具体操作为: 称取 100 mg 样品置于 U 型管中, 通反应气体(1% 一氧化碳, 99% 空气), 调节载气阀, 保证总压压力为 0.3 MPa, 柱流量控制在 30 mL/min, 气流稳定后开始程序升温, 测定各温度阶段的 CO 含量, 计算出催化剂催化氧化 CO 的起燃温度(T50, 表示反应气体中 50% 的 CO 被氧

化)和完全燃烧温度(T90,表示反应气体中90%的CO被氧化).

1.3 催化剂表征

采用美国 Micromeritics TriStar II 型的分析仪进行 N₂ 吸附-脱附实验检测时,检测材料处于-196 ℃ 的液氮环境下. 采用美国 Quanta 200FEG 型扫描电镜进行 SEM 测试,仪器的扫描加速电压设为 151 kV,样品室真空度低于 2.7×10⁻⁵ Pa,仪器的最大放大倍速为 3×10⁵ 倍,为了更好的检测非导电材料,检测前会对材料进行镀金处理,这一处理不仅强化成像效果,还避免了材料的因热而造成的塌陷、变形等损害. 采用日本理学 TTR III 型对材料进行 XRD 测试,仪器工作时,电压为 40 kV,电流为 30 mA,使用的射线为 Cu Kα 射线,扫描范围 2θ 为 3° 至 80°,速度 10°/min,步宽 0.02°. 采用 PHI5000

Versaprobe-II 型对材料进行 XPS 测试,工作电压为 15 kV,功率 50 W,Pass energy 过能 46.95 eV,阳极 Al 靶,所有的 XPS 数据均使用 C 1s 能量(284.8 eV)校正. 催化剂的程序升温还原(H₂-TPR)表征是在 Chembet Pulsar TPR/TPD 型化学吸附仪上进行程序升温还原测试,将 50 mg 粉末材料置于 U 型管中,在室温条件下以 10 ℃/min 的升温速率程序升温至 800 ℃,通过检测器获取氢气消耗量,绘制出 H₂-TPR 谱图,进而计算出材料的储氧量(OSC).

2 结果与讨论

2.1 SEM 结果与分析

图 1 为烟草模板原材料的 SEM 图,图 2 分别为烟梗丝模板、烟叶片模板、烟梗条模板制备的掺铜钨钼固溶体的 SEM 图.

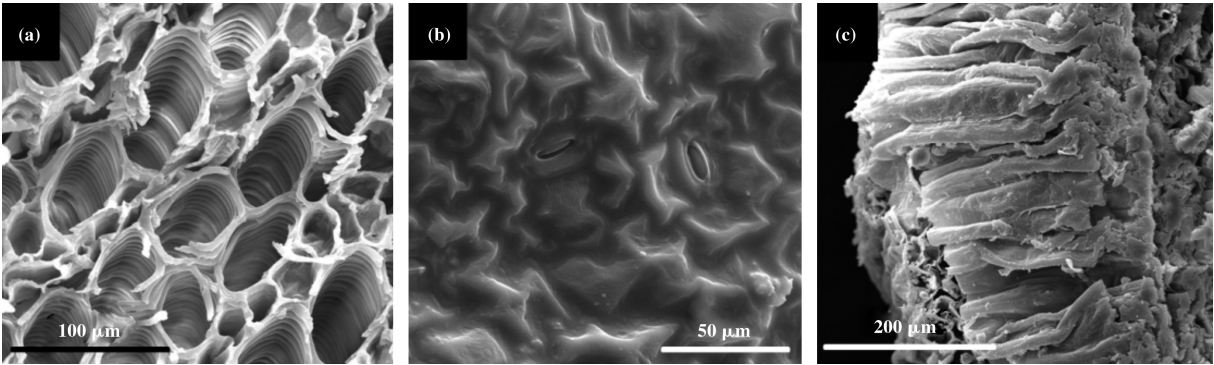


图 1 烟草模板:烟梗丝(TCS)(a)、烟叶片(TSL)(b)和烟梗条(TS)(c)的 SEM 图
Fig.1 SEM images of tobacco template

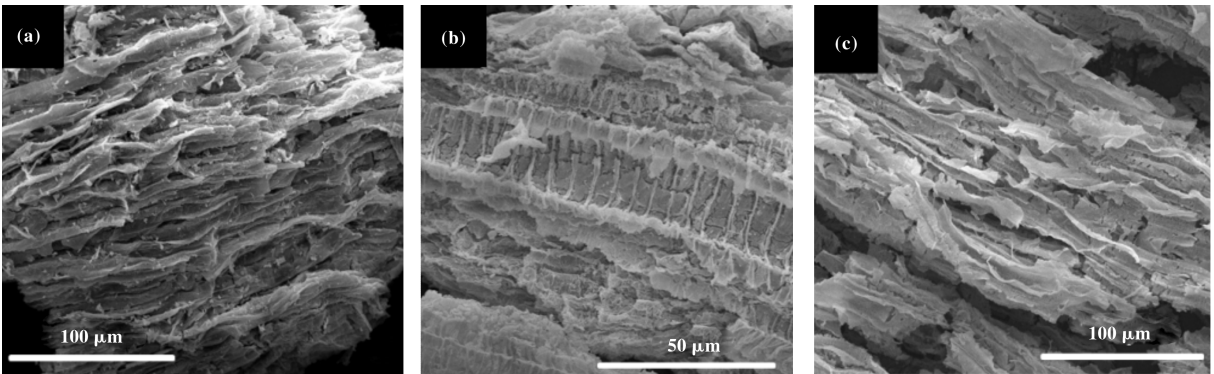


图 2 以烟梗丝(a)、烟叶片(b)、烟梗条(c)为模板制备的掺铜钨钼固溶体的 SEM 图
Fig.2 SEM images of TCS-CZCu20 (a), TSL-CZCu20 (b) and TS-CZCu20 (c)

图 2(a) 为烟梗丝为模板制备的掺铜钨钼固溶体 TCS-CZCu20 的 SEM 图,对比图 1(a) 烟梗丝的

SEM 图,可以看出材料 TCS-CZCu20 很好地复制了烟梗丝的组织结构,烟草的导管和维管等植物所特

有的结构被材料 TCS-CZCu20 成功地复制。

图 2(b) 是以烟叶片为模板制备的掺铜铈锆固溶体 TSL-CZCu20 的 SEM 图, 对比图 1(b) 烟叶片的 SEM 图, 材料 TSL-CZCu20 很好地复制了烟叶片的形貌结构, 在 SEM 图中, 烟叶片表面所特有的长柄腺毛和短柄纤毛都被很好地复制^[22], 材料 TSL-CZCu20 的 SEM 图中还可以看见因腺毛膨胀所引起的凸起和凹陷的结构。

图 2(c) 是以烟梗条为模板制备的掺铜铈锆固溶体 TS-CZCu20 的 SEM 图, 对比图 1(c) 烟梗条的 SEM 图, 可以发现材料 TS-CZCu20 很好地复制了烟梗条的植物组织结构, 烟梗条中紧密排列的导管和维管结构很好地被保留下来, 材料 TS-CZCu20 成功地复制了烟梗条模板。

2.2 试样 BET 结果

表 1 中数据表明, 材料 TCS-CZCu 的比表面积 (BET)、孔容孔径大小与掺铜量不成比例关系, 但是, 掺铜铈锆固溶体的比表面积和孔容都略小于不掺铜的铈锆固溶体以及无模板剂且不掺铜的铈锆固溶体. 在掺铜固溶体中, 材料 TCS-CZCu10 的比表面积最大, 达到 $92.45\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 材料 TCS-CZCu20 的比表面积也能达到 $81.39\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而且其孔容大小可以达到 $0.109\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 但材料经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温老化 4 h 后, 比表面积和孔容大幅度减小, 说明此材料的比表面积受到高温影响. 表中数据还显示出烟梗丝为模板制备的掺铜铈锆固溶体 TCS-CZCu 的孔径大小集中分布在 $4\sim 10\text{ nm}$ 之间, 此项数据再次证明烟梗丝为模板制备的掺铜铈锆固溶体属于介孔材料。

表 1 烟梗丝为模板制备掺铜铈锆固溶体 TCS-CZCu 的织构参数

Table 1 Textural properties of copper-doped cerium-zirconium solid solution from tobacco stems template

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Porevolume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Poresize/nm
TCS-CZCu5	69.94	0.073	4.19
TCS-CZCu10	92.45	0.098	4.23
TCS-CZCu20	81.39	0.109	5.37
TCS-CZCu20(1000 $^\circ\text{C}$ becoming old)	2.83	0.005	6.41
TCS-CZCu30	73.70	0.081	4.37
TCS-CZCu60	41.54	0.094	9.07
TCS-CZ	99.47	0.163	5.58
CZ	102.64	0.061	4.12

表 2 中数据表明, 与烟梗丝模板制备的材料相同, 烟叶片模板掺铜固溶体 TSL-CZCu 的比表面积 (BET)、孔容孔径大小也与掺铜量不成比例关系, 而且不掺铜制备的 TSL-CZ 的比表面积等数据也不

比掺铜固溶体材料优越. 在众多材料中, 材料 TSL-CZCu5 的比表面积最大, 可达 $70.68\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而材料 TSL-CZCu20 的比表面积也能达到 $64.29\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而且其孔容也能达到 $0.110\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 表中数

表 2 烟叶片为模板制备掺铜铈锆固溶体 TSL/CuCZ 的织构参数

Table 2 Textural properties of copper-doped cerium-zirconium solid solution from tobacco leaves template

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Porevolume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Poresize/nm
TSL-CZCu5	70.68	0.090	5.09
TSL-CZCu10	55.48	0.090	5.09
TSL-CZCu20	64.29	0.110	6.83
TSL-CZCu30	66.78	0.095	5.07
TSL-CZCu60	41.54	0.094	9.07
TSL-CZ	66.24	0.127	7.24

据还显示出烟叶片为模板制备的掺铜铈锆固溶体 TSL-CZCu 的孔径大小集中分布在 5~10 nm 之间, 此项数据也再次证明烟叶片为模板制备的掺铜铈锆固溶体属于介孔材料.

2.3 XRD 表征

图 3 是烟梗丝模板掺铜铈锆固溶体 TCS-CZCu20 的 XRD 图, 并与无模板掺铜铈锆固溶体 CZCu20 和烟梗丝模板不掺铜铈锆固溶体 TCS-CZ 做了比较. 由图可知, 2θ 处于 28.59°、33.01°、47.29°、56.13°、和 69.41°的位置出现了衍射峰, 这些峰分别对应于二氧化铈立方萤石结构中的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 和 (400) 晶面的特征衍射峰 (JCPDS # 43-1002). 材料 TCS-CZCu20 与材料 CZCu20 的峰型重合度较好, 说明模板法制备的固溶体材料没有明显改变材料结构, 材料 TCS-CZCu20 与材料 TCS-CZ 的峰型也很好地保持一致, 说明在铈锆固溶体中掺铜也没有改变铈锆固溶体的立方萤石结构.

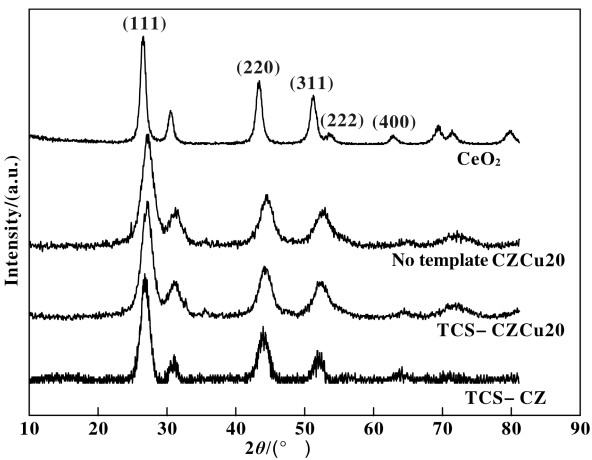


图 3 烟梗丝为模板制备掺铜铈锆固溶体 TCS-CZCu20 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of copper-doped cerium-zirconium solid solution from tobacco stems template

2.4 XPS 表征

图 4 是烟梗丝模板掺铜铈锆固溶体 TCS-CZCu20 材料 Ce 3d、Zr 3d 和 Cu 2d 的 XPS 图.

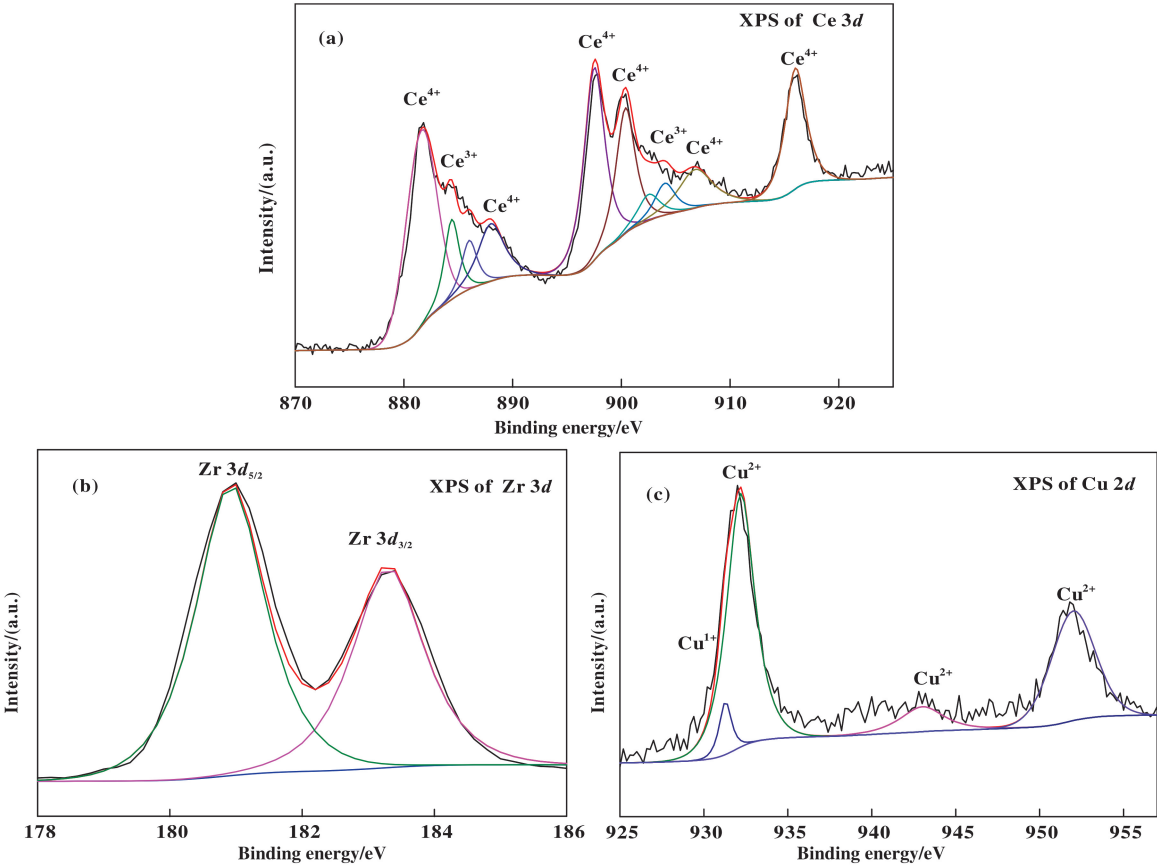


图 4 铈锆固溶体中 Ce 3d (a)、Zr 3d (b) 和 Cu 2p (c) 的 XPS 图

Fig.4 XPS spectra of Ce 3d (a), Zr 3d (b) and Cu 2p (c) in cerium-zirconium solid solutions

图 4(a) 为材料 TCS-CZCu20 中 Ce 3d 的 XPS 谱图, 该谱图主要由 $3d_{5/2}$ 特征峰构成, Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 离子形成的峰相互重叠. 在 881.6、888.0 和 897.5 eV 处形成的特征峰代表着 $3d_{5/2}$ 峰, 在 900.3、906.7 和 916.0 eV 处形成的特征峰代表着 $3d_{3/2}$ 峰, 这些特征峰证明了 Ce^{4+} 离子的存在^[23-24], 而在 884.4 和 904.0 eV 为 Ce 3d 区域, 这两个峰被视为还原离子 Ce^{3+} 出现的特征峰^[25]. 图 4(b) 是材料 TCS-CZCu20 中 Zr 3d 的 XPS 谱图, 谱图主要出现两个信号峰, 分别是出现在 180.9 eV 处的 Zr $3d_{5/2}$ 特征峰和出现在 183.3 eV 的 Zr $3d_{3/2}$ 特征峰, 此结果与 Paparazzo 等^[26] 研究一致. 图 4(c) 是料 TCS-CZCu20 中 Cu 2p 的 XPS 谱图, 在 931.2、932.1、943.0 和 952.0 eV 处出现 Cu 2p 的特征峰, 其中, 931.2 eV 处为 Cu^{1+} 的特征峰, 其它峰是 Cu^{2+} 的特征峰, Chen 等^[27] 也有过相同研究.

2.5 掺铜铈锆固溶体的 H_2 -TPR 和储氧量 OSC

图 5 分别是以烟梗丝掺铜铈锆固溶体 TCS-

CZCu20、烟叶片掺铜铈锆固溶体 TSL-CZCu20 和烟梗条掺铜铈锆固溶体 TS-CZCu20 的 H_2 -TPR 谱图. 实验时所选用的是 TCD 检测器, 材料由室温程序升温至 800 °C, 全过程都与 H_2 发生还原反应, 图中出现的峰都是还原峰. 图 5(a) 中出现 3 个峰, 245 和 344 °C 出现的两个尖峰为低温还原峰, 589 °C 处出现的矮平峰为高温还原峰, Yao 等^[28] 认为 H_2 与 Ce^{4+} 的还原反应是由表入里, 表面的 Ce^{4+} 先与 H_2 发生反应, 之后体相中的 Ce^{4+} 再与 H_2 发生还原反应, 低温还原峰来源于表面 Ce^{4+} , 高温还原峰来源于相内 Ce^{4+} . 图 5(b) 的低温还原峰出现在 283 和 391 °C, 高温还原峰出现在 651 °C, 而且出现的高温还原峰很宽, 此材料的总峰面积要大于另外两种材料. 图 5(c) 的只有一个低温还原峰和一个高温还原峰, 低温还原峰出现在 342 °C, 高温还原峰出现在 560 °C. 在这 3 个图中, 出现峰的个数和宽度都不一样, 说明同为烟草材料的不同组织模板所制备的材料性质不完全相同.

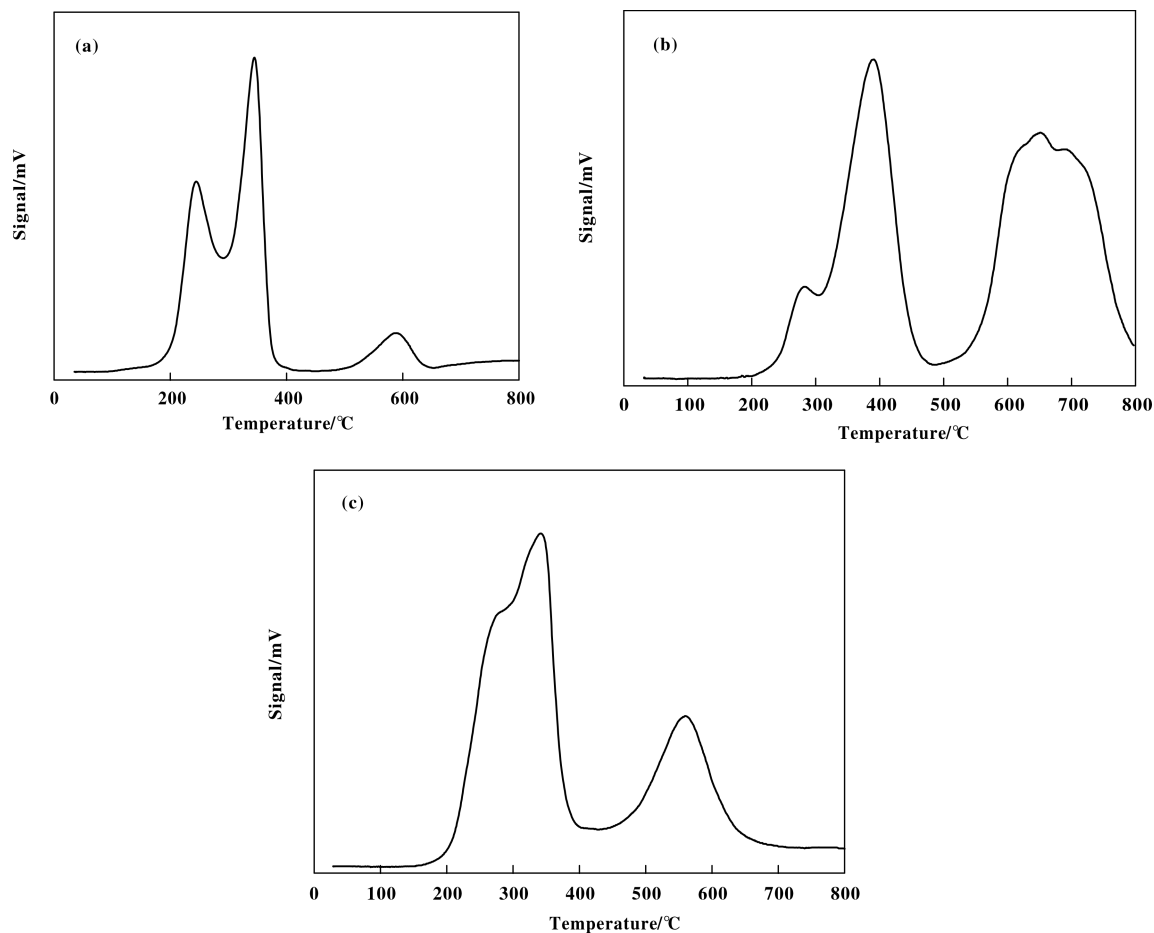


图 5 烟梗丝 TCS-CZCu20(a)、烟叶片 TSL-CZCu20(b) 和烟梗条 TS-CZCu20(c) 的 H_2 -TPR 图

Fig.5 H_2 -TPR profiles of TCS-CZCu20 (a), TSL-CZCu20 (b) and TS-CZCu20 (c)

由材料的 H₂-TPR 谱图，通过 Cu₂O 标定耗氢量，计算出 3 种材料的储氧量，材料 TCS-CZCu20 的储氧量为 1787 μmol/g，材料 TS-CZCu20 的储氧量为 1984 μmol/g，材料 TSL-CZCu20 的储氧量最大，高达 2961 μmol/g.

2.6 铈锆固溶体的 CO 催化氧化活性的研究

2.6.1 不同模板剂制备的铈锆固溶体的 CO 催化氧化活性的研究 表 3 是分别以烟梗丝、烟叶片和

烟梗条为模板制备的铈锆固溶体以及无模板剂制备的铈锆固溶体催化氧化 CO 的起燃活性温度 (T50) 和完全转化温度 (T90). 根据表 3，烟草模板对铈锆固溶体催化氧化 CO 的活性影响不一：以烟叶片为模板的铈锆固溶体材料较之无模板剂的铈锆固溶体材料，对 CO 的催化氧化活性有所降低；而烟梗丝与烟梗条为模板的铈锆固溶体材料对于 CO 的催化氧化活性均有所上升.

表 3 烟草模板铈锆固溶体催化氧化 CO 的起燃活性温度 (T50) 和完全转化温度 (T90)
Table 3 Light-off activity temperature (T50) and complete conversion temperature (T90) of CO catalytic oxidation by ceria-zirconia solid solution tobacco template

Catalyst	Light-off activity temperature (T50)/℃	Complete conversion temperature (T90) /℃
TCS-CZ	153	196
TSL-CZ	500	650
TS-CZ	324	380
CZ	278	346

2.6.2 掺杂不同过渡金属铈锆固溶体的 CO 催化氧化活性的研究 表 4 是以烟梗丝为模板制备不同

过渡金属铈锆固溶体 TCS-CZX20 (X: Cu、Co、Cr、Fe、Mn、Ni) 各材料的起燃活性温度 (T50) 和完全

表 4 TCS-CZX20 催化氧化 CO 的起燃活性温度 (T50) 和完全转化温度 (T90)
Table 4 Light-off activity temperature (T50) and complete conversion temperature (T90) of CO catalytic oxidation by TCS-CZX20

Catalyst	Light-off activity temperature (T50)/℃	Complete conversion temperature (T90) /℃
TCS-CZCu20	98	107
TCS-CZCo20	190	207
TCS-CZNi20	202	226
TCS-CZMn20	208	245
TCS-CZCr20	245	284
TCS-CZFe20	270	317

转化温度 (T90)，这些过渡金属廉价易得，从表中可以看出烟梗丝为模板掺杂不同过渡金属 (Ce : Zr : X 为 40 : 40 : 20) 所制备的铈锆固溶体，催化氧化 CO 的活性效果不同. 由表可知，固溶体材料催化氧化活性由强到弱的顺序为：TCS-CZCu20> TCS-CZCo20 > TCS-CZNi20 > TCS-CZMn20 > TCS-CZCr20>TCS-CZFe20.

表 4 很清晰地表明以烟梗丝为模板掺杂过渡金属元素，制备的铈锆固溶体，催化氧化 CO 效果最

佳的是掺铜铈锆固溶体，材料 TCS-CZCu20 的起燃温度仅为 98 ℃，而其它材料高达 200 ℃左右.

2.6.3 不同配比掺铜铈锆固溶体的 CO 催化氧化活性的研究 为了更好地研究烟草材料为模板制备的掺铜固溶体对 CO 的催化氧化作用，我们制备了不同配比的掺铜铈锆固溶体，并将材料作用于 CO 的催化氧化.

结合表 3 和表 5，烟梗丝、烟叶片和烟梗条为模板制备的掺铜铈锆固溶体催化氧化 CO 的效果都

表 5 烟草模板掺铜铈锆固溶体催化氧化 CO 的起燃活性温度 (T50) 和完全转化温度 (T90)
Table 5 Light-off activity temperature (T50) and complete conversion temperature (T90) of CO catalytic
oxidation by copper doped ceria-zirconia solid solution tobacco template

Catalyst	Light-off activity temperature (T50)/℃	Complete conversion temperature (T90) /℃
TCS-CZCu5	131	157
TCS-CZCu10	91	107
TCS-CZCu20	98	107
TCS-CZCu30	111	125
TCS-CZCu60	103	119
TSL-CZCu5	146	170
TSL-CZCu10	154	175
TSL-CZCu20	123	145
TSL-CZCu30	139	159
TSL-CZCu60	175	195
TS-CZCu20	196	208

明显优于未掺铜的材料. TS-CZ 的起燃活性温度 (T50) 为 324 ℃, 当掺铜之后, T50 大幅降低, 掺铜材料 TS-CZCu20 的起燃活性温度将为 196 ℃. 烟叶片模板制备的材料效果更加明显, 未掺铜材料 TSL-CZ 的起燃活性温度 (T50) 高达 500 ℃, 而所有掺铜材料 TSL-CZCu 起燃活性温度都集中在 100~200 ℃, 当铈锆铜的配比为 40:40:20 时, T50 仅为 123 ℃, 当铈锆铜的配比为 20:20:60 时, 烟叶片掺铜铈锆固溶体材料 TSL-CZCu60 的 T50 最高, 也仅为 175 ℃, 烟叶片掺铜铈锆固溶体材料效果显著. 对于烟梗丝模板所制备的固溶体材料来说, 掺铜材料催化氧化 CO 的起燃活性温度的降幅虽然没有另外两种模板那么明显, 但是材料 TCS-CZCu20 和 TCS-CZCu10 的起燃活性温度为 98 和 91 ℃, 对比不掺铜的 TCS-CZ 的 153 ℃, 降幅虽然不明显, 但是 T50 却可以低于 100 ℃, 而 100 ℃ 是油浴与水浴的分界线, 这可以大大降低工艺成本.

总而言之, 烟梗丝模板制备的铈锆固溶体材料优于烟叶片和烟梗条模板所制备的材料, 而且材料催化氧化 CO 的活性与铈锆固溶体中的掺铜量不呈正比关系, 以烟梗丝模板掺铜铈锆固溶体为例, 当掺铜量过大或过小时, 材料催化氧化 CO 的起燃活性温度 (T50) 都比较高, 当铈锆铜的配比为 40:40:20 和 45:45:10 所制备出的烟梗丝模板掺铜铈锆固溶体 TCS-CZCu20 和 TCS-CZCu10 催化氧化

效果最为优越. 烟叶片为模板制备的掺铜铈锆固溶体也有相同的表现, 结合成本问题, 铜的来源广泛, 廉价易得, 我们主要研究铈锆铜配比为 40:40:20 的掺铜铈锆固溶体.

3 结论

以烟草材料为模板制备了掺杂过渡金属铈锆固溶体, 重点研究了掺铜铈锆固溶体, 并对材料进行了扫描电子显微镜 (SEM)、N₂ 等温吸附-脱附、X-射线衍射 (XRD)、X-射线光电子能谱 (XPS)、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 等表征. 以烟草材料为模板制备的铈锆固溶体都有着很高的储氧量, 而且掺铜铈锆固溶体的储氧量明显高于未掺铜的固溶体材料, 其中烟叶片模板制备的掺铜铈锆固溶体的储氧量能够达到高达 2961 μmol/g, 此项数值高于文献报道的同类材料. 烟草材料模板制备的掺铜铈锆固溶体在催化氧化 CO 的研究中, 掺铜固溶体材料也是优于同模板的未掺铜固溶体材料, 烟梗丝模板制备的掺铜固溶体材料 TCS-CZCu10 活性尤为突出, 催化氧化 CO 的起燃活性温度仅为 91 ℃, 完全转化温度也仅为 107 ℃.

参考文献:

[1] Bozo C, Guilhaume N, Herrmann J M. Role of the ceria-zirconia support in the reactivity of platinum and palla-

- dium catalysts for methane total oxidation under lean conditions [J]. *J Catal*, 2001, **203**(2): 393–406.
- [2] a. Fornasiero P, Dimonte R, Rao G R, *et al.* Rh-loaded- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties [J]. *J Catal*, 1995, **151**(1): 168–177.
b. Liu Tian-xiang (刘天祥), Lan Hai-rui (兰海瑞), Zeng Yong-ming (曾永明), *et al.* Applied research of nano cerium oxide in the catalytic oxidation of preparing aromatic compounds from lignin(纳米氧化铈在催化氧化木质素制备芳香化合物中的应用研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 372–381.
- [3] Yang Chun-sheng (杨春生), Chen Jian-hua (陈建华). Application of ceria and lanthana in catalyst for cleansing exhaust gas of car (氧化铈和氧化镧在汽车尾气净化催化剂中的应用) [J]. *J Chin Rare Earth Soc* (中国稀土学报), 2003, **21**(2): 129–132.
- [4] Murota T, Hasegawa T, Aozasa S, *et al.* Production method of cerium oxide with high storage capacity of oxygen and its mechanism [J]. *J Alloys Compd*, 1993, **193**(1/2): 298–299.
- [5] Nagai Y, Nonaka T, Suda A, *et al.* Structure analysis of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides as oxygen storage promoters in automotive catalysts [J]. *R&D Rev Toyota CRDL*, 2002, **37**: 20–24.
- [6] Madier Y, Descorme C, Le Govic A M, *et al.* Oxygen mobility in CeO_2 and $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ compounds: Study by CO transient oxidation and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic exchange [J]. *J Phys Chem B*, 1999, **103**(50): 10999–11006.
- [7] Zheng Q, Farrauto R, Deeba M. Part II: Oxidative thermal aging of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pd}/\text{Ce}_x\text{O}_y\text{-ZrO}_2$ in automotive three way catalysts: The effects of fuel shutoff and attempted fuel rich regeneration [J]. *Catalysts*, 2015, **5**: 1797–1814.
- [8] Zheng Q, Farrauto R, Deeba M, Valsamakis I. Part I: A comparative thermal aging study on the regenerability of $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Rh}/\text{Ce}_x\text{O}_y\text{-ZrO}_2$ as model catalysts for automotive threeway catalysts [J]. *Catalysts*, 2015, **5**: 1770–1796.
- [9] Dobrosz-Gómez I, Kocemba I, Rynkowski J M. Carbon monoxide oxidation over $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts: effects of moisture content in the reactant gas and catalyst pretreatment [J]. *Catal Lett*, 2009, **128**(3/4): 297–306.
- [10] Ayastuy J L, González-Marcos M P, Gil-Rodríguez A, *et al.* Selective CO oxidation over $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ supported Pt catalysts [J]. *Catal Today*, 2006, **116**(3): 391–399.
- [11] Singh P, Hegde M S. Controlled synthesis of nanocrystalline CeO_2 and $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Y}, \text{Ti}, \text{Pr}$ and Fe) solid solutions by the hydrothermal method: Structure and oxygen storage capacity [J]. *J Sol State Chem*, 2008, **181**(12): 3248–3256.
- [12] Wu X, Wu X, Liang Q, *et al.* Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides [J]. *Sol State Sci*, 2007, **9**(7): 636–643.
- [13] Reddy B M, Saikia P, Bharali P, *et al.* Structural characterization and catalytic activity of nanosized ceria-terbia solid solutions [J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(42): 16393–16399.
- [14] Fernandez-Garcia M, Martinez-Arias A, Guerrero-Ruiz A, *et al.* Ce-Zr-Ca ternary mixed oxides: structural characteristics and oxygen handling properties [J]. *J Catal*, 2002, **211**(2): 326–334.
- [15] An Y, Shen M, Wang J. Comparison of the microstructure and oxygen storage capacity modification of $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ from CaO and MgO doping [J]. *J Alloys Compd*, 2007, **441**(1): 305–310.
- [16] Du Xiao-chun (杜小春), Chen Yao-qiang (陈耀强), Chen Qing-quan (陈清泉), *et al.* Mn-doped ceria-zirconia solid solutions as supports for mixed transition metal-oxides catalysts for methane combustion (Ce-Zr-Mn-O 固溶体作为甲烷燃烧过渡金属催化剂载体的研究) [J]. *J Funct Mater* (功能材料), 2005, **36**(3): 454–457.
- [17] Cai Chao (蔡超), Xue Ping (薛屏). Effects of Cu^{2+} doping on structure and catalytic activity for benzene combustion of Ce-Zr-O solid solution (Cu^{2+} 掺杂对 Ce-Zr-O 固溶体结构及苯催化燃烧性能的影响) [J]. *J Ningxia Univ: Nat Sci Ed* (宁夏大学学报(自然科学版)), 2005, **26**(4): 345–348.
- [18] Chen Y Z, Liaw B J, Chen H C. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2006, **31**(3): 427–435.
- [19] Chen W T, Chen K B, Wang M F, *et al.* Enhanced catalytic activity of $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$, and Hf) solid solution with controlled morphologies [J]. *Chem Commun*, 2010, **46**: 3286–3288.
- [20] Li J, Liu X, Zhan W, *et al.* Preparation of high oxygen storage capacity and thermally stable ceria-zirconia solid solution [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**: 897–907.
- [21] Yuan Fa-gui (袁发贵). Synthesis and catalytic oxidation performance of carbon monoxide of cerium-zirconium solid solution (铈锆固溶体的合成及其催化氧化 CO 性能研究) (云南大学硕士论文) [D]. 2015.

- [22] Cai Liu-ti (蔡刘体), Jiang Guang-hua (蒋光华), Zheng Shao-qing (郑少清), *et al.* Observation of glandular hairs morphology on tobacco leaves by scanning electron microscopy (烟草叶片表面腺毛形态的扫描电镜观察) [J]. *Chin Agric Bull* (中国农学通报), 2008, **24**(8): 110–113.
- [23] Sukonket T, Khan A, Saha B, *et al.* Influence of the catalyst preparation method, surfactant amount, and steam on CO₂ reforming of CH₄ over 5Ni/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalysts [J]. *Energ Fuel*, 2011, **25**(3): 864–877.
- [24] Reddy B M, Saikia P, Bharali P, *et al.* Structural characterization and catalytic activity of nanosized ceria-terbia solid solutions [J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(42): 11729–11737.
- [25] Abiaad E, Bechara R, Grimblot J, *et al.* Preparation and characterization of ceria under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study [J]. *Chem Mater*, 1993, **5**(6): 793–797.
- [26] Paparazzo E, Ingo G M, Zacchetti N. X-ray induced reduction effects at CeO₂ surfaces: An x-ray photoelectron spectroscopy study [J]. *J Vac Sci Technol A*, 1991, **9**(3): 1416–1420.
- [27] Chen Y Z, Liaw B J, Huang C W. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce_xSn_{1-x}O₂ catalysts [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2006, **302**(2): 168–176.
- [28] Yao H C, Yao Y F Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage [J]. *J Catal*, 1984, **86**(2): 254–265.

Transition Metal Doped Ceria-Zirconia Solid Solution Templated by Tobacco for Catalytic Oxidation of CO

MAO De-shou¹, LUO Zi-hao², LI Zhi-yu¹, HONG Liu¹, QU Rong-fen¹,
WANG Jia-qiang^{2*}, JIANG Liang²

(1. *Technology Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China*;
2. *National Center for International Research on Photoelectric and Energy Materials (MOST),
International Joint Research Center for optoelectronic energy materials, Kunming Key
Laboratory of new sewage treatment materials, Yunnan Provincial Collaborative Innovation
Center of Green Chemistry for Lignite Energy, Yunnan Province Engineering Research Center of
Photocatalytic Treatment of Industrial Wastewater, The Universities' Center for Photocatalytic
Treatment of Pollutants in Yunnan Province, School of Chemical Sciences & Technology,
Yunnan University, Kunming 650091, China*)

Abstract: A series of transition metal doped cerium-zirconium solid solutions were synthesized by using tobacco stemwire, tobacco leaf and tobacco stemwire as biotemplates. The obtained samples were characterized by a combination of physicochemical techniques such as scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption-desorption measurement, H₂ temperature programmed reduction (H₂-TPR), X-ray diffraction (XRD), oxygen storage capacity (OSC), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and so on. CO oxidation activities of the cerium-zirconium solid solutions were then estimated. Different templates led to different activities of the catalysts. The copper-cerium-zirconium solid solution templated by tobacco leaf has a very high oxygen storage capacity of 2961 μmol/g, but its activity for catalytic oxidation of CO was not the best. The copper-cerium-zirconium solid solution prepared by tobacco stem wire as template shows a good catalytic activity when the cerium-zirconium ratio is 45 : 45 : 10, and the ignition activity temperature (T₅₀) is 91 °C.

Key words: cerium-zirconium solid solution; tobacco template; oxygen storage; catalytic oxidation of CO