高效氧化铜-二氧化铈催化剂的研究进展

于文竹, 王伟伟*, 贾春江*

胶体与界面化学教育部重点实验室, 特种功能聚集体材料教育部重点实验室, 山东大学化学与化工学院, 济南 250100

*通讯作者, E-mail: jiaojia@sdu.edu.cn; wangww@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-02-01; 接受日期: 2021-03-08; 网络版发表日期: 2021-05-19

国家自然科学基金(编号: 21771117, 21805167, 22075166)、山东省泰山学者项目和山东大学青年学者未来计划(编号: 11190089964158)资助项目

摘要 二氧化铈(CeO_2)因其独特的储存和释放氧的能力, 通过调控晶畴尺寸和表面结构, 可与活性组分形成结构稳定且化学性质活泼的界面相互作用, 显著提高催化剂的性能, 从而被广泛应用. 对于活性组分的选择, 氧化铜因其价廉易得、活性和稳定性良好等特点成为贵金属的优良替代品. 因此, 氧化铜-二氧化铈(CuO-CeO_2)复合材料成为当下催化多种工业反应如一氧化碳氧化、水煤气变换反应等经济有效的催化剂. 然而, 由于 CeO_2 的形貌、尺寸以及暴露晶面等都会对金属载体间的相互作用产生影响, 导致催化剂的结构十分复杂, 造成了对活性位点及其作用机理的认知不充分. 本文总结了本课题组对 CuO-CeO_2 体系中的活性位点进行精确指认的策略, 以及以此为基础对活性位点的调控, 探讨了新的反应机理, 并对其未来发展方向进行了展望.

关键词 氧化铜-二氧化铈, 高分散 CuO_x 团簇, 晶面效应, 晶面重构, “体相-纳米”界面

1 引言

众所周知, CeO_2 由于其独特的变价性质($\text{Ce(IV)} \leftrightarrow \text{Ce(III)}$)而具备极强的储放氧能力, 从而被广泛应用于各类多相催化氧化反应中, 如废气转化、碳氢化合物重整、水煤气变换反应等^[1]. CeO_2 除自身具备可用于催化反应的氧化还原位点外, 与其他金属作用形成负载型铈基催化剂时有着更加优异的性能. 金属与载体间产生相互作用, 可以实现高分散金属的稳定、界面电子的转移等效果, 从而达到调控催化活性的目的^[2,3]. 大量研究表明, CeO_2 作为载体负载贵金属构建的催化剂(如 Pt/CeO_2 、 Pd/CeO_2 和 Au/CeO_2 等)在很多反应中都表现出很好的催化活性, 尤其是低温CO

氧化、富氢环境中CO优先氧化(PROX)反应和水煤气变换(WGS)反应等^[4-9], 但贵金属成本昂贵且在工作条件下稳定性较差, 限制了其实际应用.

相比之下, 铜是贵金属的优良替代品. 除了因其价廉易得外, 一系列研究也表明 CuO-CeO_2 间产生相互作用后, 可以通过以下多个方面对催化活性起作用: (1) 形成 Cu^{2+}/Cu 和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 还原电子对; (2) 与各自 CuO 和 CeO_2 的单体相比, CuO 的加入可以促进催化剂的还原性质; (3) 形成大量的表面氧空缺; (4) 使得活性位点在界面稳定存在等^[10-12]. 因此, CuO-CeO_2 催化体系在多种催化反应中具备优异性能, 但是高负载量的 CuO 带来的复杂的表面结构以及真实反应过程中的动态变化都限制了在原子层面上对 CuO-CeO_2 体系构效

引用格式: Yu WZ, Wang WW, Jia CJ. The recent developments and applications of efficient copper-ceria catalysts. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 703–713, doi: 10.1360/SSC-2021-0027

关系的准确认识^[13]。

另外, 载体 CeO_2 的形貌、尺寸、晶面、缺陷等信息的调控对催化活性的影响也至关重要。常见的具有规则形貌的 CeO_2 主要有纳米棒、纳米球、纳米立方块、纳米颗粒等, 不同形貌的 CeO_2 暴露的晶面又各不相同。其中, 纳米棒主要暴露 $\{110\}$ 和 $\{100\}$, 纳米球和纳米颗粒主要暴露 $\{111\}$ 和 $\{100\}$, 纳米立方块主要暴露 $\{100\}$ 等。其中 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 都以氧作为终端面, 而 $\{110\}$ 以氧和铈作为终端面^[14-16]。这些不同晶面的稳定性各不相同, 且氧离子空缺陷形成能也差别较大, 说明在将不同形貌的 CeO_2 用作载体时会与 CuO 产生不同的相互作用, 从而影响 CuO 的存在状态, 这为剖析构效关系、指认活性位点等研究工作带来了极大的困难。

多相催化反应是分子吸附、解离、反应、脱附的动态过程, 常见的非原位表征手段很难获取真实有效的表面信息, 发展先进有效的原位手段, 在工作条件下表征催化剂局部表面结构, 追踪反应中间体及产物, 据此精确指认活性位点, 合理推断反应机理是当前催化研究工作的关键。Rodriguez等^[17,18]通过原位漫反射傅里叶变换红外光谱(*in situ* DRIFTS)、时间分辨原位X射线粉末衍射(TR-XRD)以及X射线吸收光谱(XAS)清楚地揭示了传统 CuO-CeO_2 催化剂中金属态的Cu作为水汽反应的活性位点以及 $\text{Cu-O}_{\text{vacancy}}$ 协同作用在反应过程中的重要作用。除此之外, 现有的催化剂也不可避免地存在高温或者工作条件下烧结的缺陷。催化剂的烧结往往会带来比表面积的降低、活性位点的损失等问题。另一方面, 烧结意味着催化剂表面发生了变化, 进行了表面重构^[3,19-21]。这势必会改变某些原子的配位结构等情况, 并可能活化原本惰性的原子。因此, 催化剂烧结是一种潜在的构造新的活性位点的方法。

本文以本课题组的研究成果为主, 对 CuO-CeO_2 催化剂体系的构效关系进行了较为系统深入的总结。针对CO氧化、PROX和WGS三个目标反应, 以 CuO-CeO_2 复合催化材料为研究体系, 采用丰富的原位与非原位表征手段, 对催化剂结构进行了有效调控, 对表面活性位点进行了精确指认, 对载体与活性组分的相互作用规律进行了透彻研究。并以此为指导, 在烧结催化剂中成功构筑了高效的活性位点, 实现了高活性、高稳定性催化剂的制备, 为理解多相催化反应的“结构-功能”关系提供了指导。

2 活性位点的指认

质子交换膜燃料电池是目前有效利用氢能的重要方式, 而CO在 H_2 中的选择性氧化(CO-PROX), 是消除CO从而保证质子交换膜燃料电池正常工作的关键步骤^[22]。尽管已有研究表明, 多种贵金属如Pt、Au、Ru、Ir对于CO-PROX反应都有效果, 但是较低的选择性以及昂贵的价格限制了其应用^[23,24]。相比之下, CuO-CeO_2 体系对于CO-PROX反应十分有利。尽管许多研究工作致力于认识和调控 CuO-CeO_2 催化剂的结构, 但是影响活性的关键问题, 如载体的尺寸和形貌、活性位点的化学相等, 一直没有定论。因为通常情况下, 铜物种作为活性金属发挥作用时, 需要在含量较高时才有不错的效果, 但是这导致催化剂表面极其复杂。氧化铜团簇(CuO_x)与 CeO_2 有强相互作用的铜物种($\text{Cu-[O}_x\text{]-Ce}$)、 CuO 颗粒以及固溶体等结构都可能存在, 并且这些物种都被相关文献证明是活性位点^[25-29]。此外, 不同形貌的载体表面缺陷以及电荷转移等与上述问题交织在一起, 给催化剂结构的调控和活性位点的指认带来了极大挑战。

基于以上研究现状, 本课题组选用主要暴露 $\{110\}/\{100\}$ 晶面的 CeO_2 纳米棒作为载体, 通过不同的预处理方式, 调控 CuO 与 CeO_2 之间的相互作用, 构建不同状态的 CuO 负载型 CuO-CeO_2 催化剂, 以PROX反应为探针反应, 通过原位/非原位的表征手段对催化剂结构以及反应机理进行了分析, 探讨了 CuO-CeO_2 催化剂活性物种与催化反应性能间的关系^[30,31]。

图1(a, b)显示, 采用沉积沉淀法可以成功制备均一分散的 CuO-CeO_2 催化剂, 经预氧化/还原处理后分别进行PROX反应的催化剂中Cu物种依然高度分散。但是两者的还原性(图1(c))及反应活性(图1(d))差异明显。因此需要对Cu物种的电子结构及短程局域配位环境进行进一步探究。原位的X射线吸收精细结构(XAFS)技术可以有效地测定多相催化中固体的电子特征(氧化状态、电子转移等)和短程局域配位(配位数和键长等), 这对于指认反应过程中的活性位点十分准确高效, 但是目前对于Cu-Ce催化剂在CO-PROX反应过程中的局域配位结构的研究还很少。

图2(a, b)中的原位XANES结果所示, O_2 处理的催化剂反应前后Cu物种主要为 CuO , 而 H_2 处理会导致大部分 CuO 被还原为金属Cu, PROX反应后部分金属Cu

物种会再次被氧化. 原位XAFS(图2(c))表征结果证实样品在O₂中预处理后有两个明显的配位层, 分别是Cu-O和Cu-Ce, 其中Cu-O的配位数约为3. 文献中也通过H₂-TPR(图1(c))对催化剂中的铜物种进行了测定. 所有经O₂处理的催化剂都是明显的两步还原, 低温较宽

图1 经不同气氛处理进行反应的5CuCe催化剂的TEM图: (a) O₂-PROX; (b) H₂-PROX. 不同气氛预处理的5CuCe催化剂的H₂-TPR (c)和催化性能测试图(d) [30] (网络版彩图)

Figure 1 TEM pictures of spent catalysts after different pretreatment: (a) O₂-PROX; (b) H₂-PROX. The (c) H₂-TPR and (d) catalytic performance for 5CuCe after different pretreatment [30] (color online).

图2 氢气和氧气预处理的5CuCe催化剂的原位in-situ XANES (a, b)和EXAFS (c, d)谱图: (a, c) O₂和(b, d) H₂ [30] (网络版彩图)

Figure 2 The in-situ XANES (a, b) and EXAFS (c, d) spectra over 5CuCe pretreated by (a, c) O₂ and (b, d) H₂ [30] (color online).

化的还原峰对应于EXAFS分析的第一壳层的Cu-O结构, 该物种与载体相互作用较弱, 对应高分散的CuO_x团簇. 高温区尖峰, 归为强相互作用的Cu-[O_x]-Ce结构, 这与EXAFS拟合的第二壳层的Cu-Ce吻合. 该样品进行CO-PROX反应后, 其近边和扩展边的谱图几乎与O₂处理后的无异, 说明不管是高分散的CuO_x团簇还是与载体有强相互作用的Cu-[O_x]-Ce物种, 在反应过程中都有很好的稳定性. 相比之下, 当用氢气预处理样品时, 如图2(d)所示, 催化剂经还原处理后主要以金属Cu物种为主, 对应于2.5 Å处的Cu-Cu结构, 配位数为3.8左右. 虽然依然保留了少量的Cu-O壳层, 但此时的配位数已无法有效拟合获得. 这证实了20% H₂/He中经300℃的预处理后可以有效但不能彻底还原氧化态的铜物种. 预还原的样品在进行TPR(图1(c))测试中只残留了一部分低温CuO_x团簇的还原峰, 高温区对应的Cu-[O_x]-Ce结构不复存在. 这表明O₂处理后可以出现的第二壳层的Cu-Ce结构在经H₂气氛处理后未出现. 但是H₂预处理的样品经CO-PROX后, Cu-O的配位层重新出现, 其配位数为2.2, 此数值略低于经O₂预处理后进行CO-PROX时的3.4. 同时Cu-Cu的配位几乎消失, 也未见Cu-Ce配位. 上述结果说明在反应过程中金属Cu物种被氧化, 再分散成高分散CuO_x团簇物种. 对比这两种预处理样品的催化性能发现, 经H₂预处理的样品在相同温度下有着更高的转化率(图1(d)). 结合图3, H₂处理对活性的促进效应与Cu-[O_x]-Ce结构的消失以及金属Cu团簇/颗粒再分散成CuO_x团簇密切相关. 相对于Cu-[O_x]-Ce物种, 高分散的CuO_x团簇是催化PROX的主要活性位点. 借助原位XAFS, 我们对CuO_x

图3 CuO-CeO₂催化剂在CO-PROX反应中Cu物种结构变化示意图[30] (网络版彩图)

Figure 3 The scheme of the evolution of Cu species of copper-ceria catalysts during CO-PROX [30] (color online).

团簇在反应过程中的关键作用进行了精确指认, 也为原子层次的活性位点指认提供了方法借鉴。

3 活性位点的调控

在对活性Cu物种的精确指认过程中, 我们清晰地认识到在主要暴露{110}面的CeO₂纳米棒这一种基底上就可以形成两种不同的物种, 其对于活性的贡献存在明显差异。而CeO₂存在许多稳定的不同形貌, 且暴露的晶面各不相同, 被当作催化剂或催化剂载体时, 其不同的暴露晶面与负载其上的铜物种会发生不同的相互作用, 产生不同性能的催化位点, 因此CeO₂基催化材料的催化性能存在经典的晶面效应。根据理论计算结果可知, 相比于CeO₂的{111}晶面, CO可以在CeO₂的{110}/{100}晶面上产生强化学吸附^[32]。之后也有实验数据验证了该理论结果, 主要暴露{110}/{100}晶面的CeO₂纳米棒与与主要暴露{100}晶面的CeO₂立方块, 在CO氧化反应中比主要暴露{111}晶面的CeO₂纳米多面体表现出更优的催化活性^[33]。当不同形貌的CeO₂用作载体负载Au、Pt、Pd等用于WGS和CO氧化等反应时, 依然是负载在活性的CeO₂-{110}/{100}晶面上的催化性能比负载在惰性CeO₂-{111}晶面上的活性更加理想^[34-37]。然而对于CuO-CeO₂体系的研究却有一些不同的结果。相关理论模拟结果显示, Cu原子吸附在惰性的CeO₂-{111}表面, 优先以Cu(I)的形式存在, 在活泼的CeO₂-{110}表面以Cu(II)形式存在^[38,39]。相关实验证实, CuO与CeO₂相互作用所产生的稳定的Cu(I)是CO吸附的表面位点^[11]。此外, Yao等^[37]采用XANES和DRIFTS证实表面Cu(I)确实是CO氧化的活性位点。或许这样的理论/实验结果表明自身活性较低的CeO₂-{111}在与CuO作用时可以产生更多的Cu(I)位点, CuO负载在惰性的CeO₂-{111}面上可能产生更好的催化活性。但是, 目前不同形貌的CeO₂为载体负载CuO的催化剂在CO氧化反应中到底产生怎样的活性规律并不明确。因此, 为了准确地认识CeO₂暴露晶面、Cu物种及催化活性之间的对应关系, 需要合理设计CuO/CeO₂催化剂, 建立清晰且差异明显的相互作用去揭示真实的晶面效应。

3.1 不同暴露晶面的选择构筑CuO_x团簇催化剂

为了充分体现CuO/CeO₂催化体系中不同的载体

晶面对催化性能的影响, 本课题组^[31,40]选取CeO₂-{111}/{100}的纳米球(NS)及CeO₂-{110}/{100}的纳米棒(NR)作为载体负载1 wt% Cu。

利用极低含量的Cu确保全部Cu物种可以与CeO₂相互作用, 集中研究由晶面效应导致的物种差异以及金属-载体相互作用, 并选取CO氧化反应来研究催化剂结构与催化性能之间的关系。如图4所示的XAFS结果表明, 在以纳米球为载体时催化剂中仅存在Cu-O配位, 配位数为3.8。对应于Cu物种只以高度分散的CuO_x物种存在于表面, 与载体的相互作用较弱。这一结构明显区别于纳米棒做载体时产生的弱相互作用的CuO_x物种和强相互作用的Cu-[O_x]-Ce物种共存的现象, 此时Cu-O和Cu-Ce的配位层约为4和2.8。这说明不同的暴露晶面确实可以诱导不同物种的生成。以CO氧化为探针反应来研究催化剂结构与催化活性之间的关系, 如图5所示, 对于纯CeO₂-NR及CeO₂-NS, 在整个测试温区内都表现出极低的活性。而负载1 wt% Cu后, 1CuCe-NS和1CuCe-NR的转化率都得到了明显提升, 其中1CuCe-NS在实现完全转化时的温度大约在122℃, 明显低于1CuCe-NR的194℃。在105℃下进行的稳定性测试也体现出两个催化剂的巨大差距。从动力学测试所得表观活化能来看, 1CuCe-NR和1CuCe-NS分别为53和56 kJ mol⁻¹, 表明两个催化剂遵从相同的反应路径, 真正发挥催化作用的铜物种也应该是一致的。同时根据本课题组之前的工作, 我们发现高分散

图4 1CuCe催化剂在CO氧化反应前后的XANES (a, b)和EXAFS谱图(c, d)。 (a, c) 1CuCe-NS; (b, d) 1CuCe-NR^[40] (网络版彩图)

Figure 4 XANES (a, b) and EXAFS R space (c, d) spectra of 1CuCe catalysts before and after CO oxidation. (a, c) 1CuCe-NS and (b, d) 1CuCe-NR^[40] (color online).

图5 1CuCe催化剂的CO转化曲线。(a) 瞬态测试; (b) 稳态测试(105 °C, 1% CO/20% O₂/79% N₂, 80000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹); (c) 活化能; (d) 根据阿伦尼乌斯计算所得的CO反应速率(r_{CO})^[40] (网络版彩图)

Figure 5 CO conversions over 1CuCe catalysts measured (a) under transient-state conditions and (b) at a constant temperature of 105 °C (1% CO/20% O₂/79% N₂, 80000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹). (c) Arrhenius plots and (d) CO reaction rates (r_{CO}) for 1CuCe catalysts calculated from Arrhenius plots [40] (color online).

的CuO_x团簇是活性位点, 而Cu-[O_x]-Ce结构是惰性的, 对活性贡献极低。因此, 我们认为在这个体系中仍然是高分散的CuO_x团簇是活性位点。相似温度下的1CuCe-NR和1CuCe-NS的CO氧化反应速率分别为 $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol}_{CO} \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (118 °C)和 $5.7 \times 10^{-6} \text{ mol}_{CO} \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (104 °C), 纳米球上的铜物种的速率是纳米棒的3倍。再结合原位DRIFTS追踪反应过程中的吸附状态, 结果表明, 相比活泼的CeO₂-{110}晶面, 惰性的CeO₂-{111}晶面上几乎只产生与载体相互作用较弱的CuO_x团簇, 使得Cu(II)更易被CO分子还原为Cu(I), 从而有效促进催化CO氧化反应的活性。因此, 通过对载体暴露晶面的选择, 在低活性的CeO₂-{111}表面上产生高活性的CuO_x团簇物种, 从而催生了高活性的CuO/CeO₂催化剂。

在上述工作的基础上, 我们进一步对铜负载在CeO₂纳米棒(NR)及纳米立方体(NC)上所体现的性质及活性差异进行了深入研究^[41], 以完善CuO负载的CeO₂催化剂晶面效应在CO氧化反应中的构效关系研究。在CeO₂-NR及CeO₂-NC上负载1 wt% Cu分别得到1CuCe-NR和1CuCe-NC, 并对所合成催化剂的结构和吸附性能进行了表征。高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图片显示, CeO₂纳米棒主要暴露{110}晶面, 而CeO₂纳米立方体以{100}晶面为主。图6中的催化测

图6 1CuCe催化剂的催化性能。(a) 瞬态活性; (b) 稳定性测试(100 °C, 1% CO/20% O₂/79% N₂, 80000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹)^[41] (网络版彩图)

Figure 6 CO conversions over 1CuCe catalysts measured (a) under transient-state conditions and (b) at a constant temperature of 100 °C (1% CO/20% O₂/79% N₂, 80000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹) [41] (color online).

试结果表明, 1CuCe-NC在130 °C时已实现完全转化, 而相同温度下1CuCe-NR只有50%的CO转化率, 这说明相对于{110}晶面来说, {100}晶面上负载铜所制备的催化剂对于CO氧化反应更加理想。并且H₂-TPR的结果也显示, 1CuCe-NC中只有高分散的CuO_x物种, 与上面工作中纳米球为载体时所产生的物种一致。该物种在反应过程中, 可以产生更多的Cu(I)位点, 导致活性Cu(I)-CO物种增多, 这些优异的化学性质导致其具有较高的催化CO氧化活性。通过这两个工作, 我们对CuO-CeO₂体系的晶面效应获得了深入的了解。不同于之前的文献报道, 在惰性的CeO₂-{111}和活泼的CeO₂-{100}晶面上负载铜物种, 都可以产生与载体有着弱相互作用的CuO_x物种, 该物种在反应过程中更容易产生Cu(I)位点, 可以对CO进行有效的吸附, 有着更加优异的活性。相比之下, 活泼的CeO₂-{110}面则容易与铜物种产生强相互作用的Cu-[O_x]-Ce物种, 该物种对反应的贡献较小, 导致了较低的催化性能。

3.2 高温晶面重构稳定不饱和配位的Cu₁O₃位点

随着对CeO₂认识的不断深入, 发现高温老化可以促使暴露晶面发生重构。主要暴露{100}晶面的纳米立方体和主要暴露{111}面的八面体, 在高温煅烧中出现表面积下降的不利影响, 但它会通过促进边缘和角处的不规则截断形成更多高反应性的暴露面。从立方体或八面体颗粒开始的热处理, 最终可能会诱导形成相似的不规则颗粒^[20]。对于初始暴露高活性的{110}晶面的CeO₂纳米棒, 高温煅烧引起形貌变化的同时, 主要暴露晶面会重构到更加稳定的{111}面^[3,19]。结合之前的工作, 在稳定的{111}晶面可以诱发高活性的铜物

种, 那么由{110}晶面重构而来的{111}面与氧化铜作用会给原本活性较低的CuO-CeO₂纳米棒催化剂带来怎样的影响?

CO氧化不仅是用于基础催化研究的模型反应, 也是消除环境污染如汽车尾气中未完全燃烧产生的CO的关键方法. 实际反应过程中的温度区间往往非常宽, 因此产生了很严峻的挑战, 即要求催化剂必须同时在低温和高温下具有良好的活性和结构稳定性. 根据之前的研究, 贵金属催化剂对于消除CO有着很好的效果, 但贵金属的高成本以及低稳定性严重限制了其应用. 针对高温失活的问题, 聂磊等^[42]通过在800℃的高温煅烧, 在CeO₂上得到了热稳定极高的Pt单原子. 该单原子克服了贵金属的烧结问题, 但是反应活性不理想. 相比之下, 非贵金属铜基催化剂是一种优良的潜在替代品, 尤其是当高含量(>5 wt%)的铜负载在CeO₂上时^[23]. 目前, CuO-CeO₂催化剂已经被广泛应用于消除和利用CO的反应中. 但是, 很难同时获得高活性和高热稳定性.

针对这种现状, 本课题组^[43]通过在CeO₂纳米棒(CeO₂-NR)上沉积非常少量的铜(1 wt%), 制备了CuO/CeO₂催化剂, 然后在800℃下进行煅烧处理制备了烧结的铜铈催化剂(图7). 煅烧后的催化剂呈现不规则短粗棒状, 较未煅烧的样品出现了明显的烧结团聚现象, 但表面的铜元素依然高度分散. 与预期完全相反, 该催化剂并未因为烧结而失活, 反而体现出非常优异的CO氧化反应的活性, 该CuO-CeO₂催化剂在120℃下的CO转化速率为6100 μmol_{CO} g_{Cu}⁻¹ s⁻¹, 至少比其他报道的铜基催化剂高20倍以上. 同时, 它在苛刻的高低温循环反应条件(200~600℃)下具有优异的长期稳定性, 且稳定性不受水蒸气的影响. 在此, 通过我们的实验也证实了铜物种的特殊性. 当将贵金属以相同方式负载到纳米棒载体上并进行稳定性实验时, 发现金物种并不能稳定存在, 极易团聚失活. 因此, 通过高温烧结的方法获得了苛刻条件下高催化活性和高结构稳定性的CuO-CeO₂催化剂, 实现了催化剂烧结和活性位点构筑这两个看似对立面的统一.

通过XAFS、DRIFTS并结合理论计算(DFT), 我们发现该高效活性位点的来源是烧结过程引发了配位不饱和的Cu₁O₃活性位点. 如图8所示, CuO-CeO₂催化剂在经低温400℃煅烧后, 1CuCe-NR-400的EXAFS谱图中显示Cu-O和Cu-Ce配位, 配位数约为3.7和2.7. 在本

图7 (a, b) 1CuCe-800催化剂在600~200℃之间的周期性稳定性测试后的像差校正后的HAADF-STEM图. 反应后的1CuCe-800催化剂的像差校正HAADF-STEM图(c)和EDS元素分布图(d)^[43] (网络版彩图)

Figure 7 (a, b) Aberration-corrected HAADF-STEM images of the 1CuCe-800 catalyst after the periodic stability test between 600 and 200 °C. (c) Aberration-corrected HAADF-STEM images and (d) EDS elemental mapping images of the used (after the light-off test) 1CuCe-800 catalyst ^[43] (color online).

图8 从1CuCe-400中的配位饱和和活性位点到1CuCe-800中的配位不饱和和活性位点的结构演变的示意图^[43] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic illustration of the structure evolution from coordination-saturated active sites in 1CuCe-400 to coordination-unsaturated active sites in 1CuCe-800 ^[43] (color online).

工作中, 结合理论计算以{110}面为基础搭建模型, 其键长配位数等与EXAFS中的拟合结果吻合度非常好, 说明此时模型的搭建十分符合实际催化剂, 铜物种以较强的相互作用与CeO₂结合, 铜处于配位饱和的Cu₁O₄状态(平面4配位). 将新鲜制备的催化剂在800℃下进行煅烧, 通过电子显微镜结果发现CeO₂-NR确实

存在表面重构的现象, 此时1CuCe-800主要暴露{111}晶面, 与文献报道一致. 载体在高温下进行表面重构同时引发了Cu原子配位环境的改变, EXAFS测试中只显示Cu-O配位. DFT结果表明, 在{111}晶面上构建的模型中, Cu原子与3个O键合时是最稳定的结构, 与EXAFS结果中的Cu-O配位数约为3.3吻合, 说明经过高温煅烧晶面重构后, Cu原子从配位饱和的 Cu_1O_4 (平面四配位)结构转化为配位不饱和的 Cu_1O_3 (三配位)结构. 这一过程是在高温下将铜铈之间的强相互作用($\text{Cu}-[\text{O}_x]-\text{Ce}$)打开而实现的.

该工作在总结前期工作的基础上, 通过高温引发的 CeO_2 表面重构, 在原位形成的{111}面上建立了弱相互作用的铜物种, 它的催化性能远远高于 CeO_2 -{110}面上的强相互作用物种. 在对催化剂的结构演变研究之后, 紧接着利用实验与理论结合的方法揭示了 CeO_2 表面的不饱和配位的 Cu_1O_3 位点的新催化机理. 传统CuO- CeO_2 催化剂催化CO氧化, CO吸附于Cu原子上, 而 O_2 分子在 CeO_2 的氧空位上活化, 即双位点协同机理. 然而在该烧结的CuO- CeO_2 中, 我们发现反应物分子CO和 O_2 的吸附和活化竞争发生在同一配位不饱和 Cu_1O_3 位点上, 该配位不饱和的 Cu_1O_3 中的Cu原子是CO氧化反应的活性中心. 因此, 与传统的CuO- CeO_2 催化剂不同, 新的 Cu_1O_3 活性位点催生了新的催化反应路径. 综上, 我们利用高温充分烧结催化剂的载体, 使其由{110}晶面重构到{111}晶面. 尽管比表面积下降明显, 但铜物种保持了高度分散的特性, 从而实现了高活性、高抗烧结特点催化剂的制备, 为高效催化剂的制备提供了思路.

4 “体相-纳米”界面的构筑

在多相催化中, 反应物分子与催化剂表面之间接触和相互作用的问题一直是制约高性能催化剂制备的主要因素. 高效且清晰的反应位点一直是研究者关注的热点问题, 但目前的难点在于大部分催化剂即使初始时有着十分明确的结构, 但是实际催化反应中极易存在结构坍塌、界面破坏等问题而使催化剂同时存在失活现象. 因此, 为了改善催化剂的稳定性, 越来越多的研究者开始关注稳定的催化剂结构的构筑问题. 通常在催化反应中, 催化剂往往会因尺寸增大而失活. 针对上述问题, 一种行之有效的方式是通过预先处理,

使得新鲜制备的催化剂的活性组分充分长大, 获得稳定的结构之后, 通过调控活性组分之间的相互作用等来实现高稳定性和高活性并存.

水煤气变换(water gas shift, WGS)反应, 在工业上被用来降低合成气中的CO含量, 是纯化氢气的一个重要反应. 传统商用的低温水煤气变换催化剂是铜-锌-铝(Cu-Zn-Al)混合氧化物^[44]. 尽管已经商业化, 但是该催化剂在使用过程中依然存在易烧结失活、易自燃等弊端. 因此, 设计具有更高活性和稳定性的新型低温水煤气变换催化剂, 提高催化剂的催化活性和使用寿命, 对基础研究和工业应用都具有非常重要的意义. 根据之前的研究报道, 将铜物种负载在 CeO_2 载体上制得的催化剂, 在使用时具有稳定性好、不需预处理等优点, 但是它们的催化活性往往比Cu-Zn-Al催化剂差很多^[45,46]. 近来, 表面化学工作者发现, 将 CeO_2 负载在暴露不同晶面的单晶铜上得到的反相 CeO_2 -Cu模型催化剂, 其催化性能明显优于负载型的CuO- CeO_2 催化剂^[47]. 可惜的是, 这种反相催化剂由于缺乏有效的制备方法, 极少得到实际应用, 相关反相催化剂的研究鲜有报导. 因此, 找寻合适的制备方法, 得到高效的反相 CeO_2 -Cu催化剂, 探究其在WGS反应中的本征催化活性及构效关系, 对活性位点的指认和高效WGS铜基催化剂的开发具有十分重要的意义.

针对这些现状, 本课题组^[48,49]采用超声喷雾法合成了一系列不同配比的 CeO_2 -Cu催化剂. 如图9所示, 反相 CeO_2 -Cu催化剂在WGS反应中的催化性能明显优于正常的负载型CuO- CeO_2 催化剂. 通过超声喷雾法结合高温还原得到的反相 CeO_2 -Cu(Cu与Ce的摩尔比为9:1, Cu质量分数约为80%)催化剂在用于WGS反应时表现出极高的活性优势, 其反应速率是文献报道的参比催化剂的5倍左右. 尽管在工业反应气氛下比商业Cu-Zn-Al催化剂稍有劣势, 但在250℃超高空速($600000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)下的稳定性评价中, CeO_2 -Cu催化剂在50 h测试内未见失活, 其稳定性优于商用Cu-Zn-Al催化剂, 展现出极佳的应用潜力. 进一步结合HRTEM和XRD等表征方法(图10), 可以看到反应前小颗粒的 CeO_2 均匀地分散在CuO的晶格中, 经过高温还原处理, 催化剂发生了烧结现象, 铜物种长大成体相铜(>100 nm), 此时的 CeO_2 纳米颗粒(2~3 nm)高度分散在其表面. 根据之前的研究报道, 对于正相催化剂的失活问题, 往往来自于Cu的烧结. 而在反相 CeO_2 -Cu催化

图 9 反相 CeO_2 -Cu催化剂的催化性能。(a) 反相 CeO_2 -Cu和正相 CuO - CeO_2 催化剂的水煤气变换反应活性;(b) 反相 CeO_2 -Cu和商业 Cu-Zn-Al 催化剂的工业水汽反应活性;(c) 反应速率对比图;(d) 长期稳定性测试(相关测试条件图中有标识)^[48] (网络版彩图)

Figure 9 Catalytic performances of the inverse CeO_2/Cu catalyst. (a) Water-gas shift (WGS) activities of the inverse CeO_2/Cu and normal Cu/CeO_2 catalysts. (b) WGS activities of the inverse CeO_2/Cu catalyst and commercial Cu-Zn-Al under industrial atmosphere. (c) Comparison of WGS reaction rates for different catalysts at 300 °C. (d) Time-on-stream tests of the inverse CeO_2/Cu , normal Cu/CeO_2 catalysts, and commercial Cu-Zn-Al ^[48] (color online).

图 10 WGS反应过程中 CeO_2 -Cu催化剂的结构演变。新鲜制备(a)和反应后(b)的反相 CeO_2 -Cu催化剂的TEM图像。(c) X射线衍射图。(d) Ce 3d的X射线光电子能谱。新鲜制备(e)和反应后(f)的反相 CeO_2 -Cu催化剂的HR-TEM图像, 红色圆圈表示 CeO_2 , 蓝色圆圈表示 CuO 。(g) 反应后的反相 CeO_2 -Cu催化剂的扫描透射电子显微镜(STEM)图像和元素分布结果, 标尺为200 nm。(h) WGS反应过程中反相 CeO_2 -Cu催化剂的结构演化方案^[48] (网络版彩图)。

Figure 10 Structure evolution of inverse CeO_2/Cu catalyst during WGS reaction. TEM images of (a) fresh and (b) used inverse CeO_2/Cu catalysts. (c) XRD patterns of the fresh and used catalysts. (d) Ce 3d XPS results of the fresh and used catalysts. HR-TEM images of fresh (e) and used (f) inverse CeO_2/Cu catalyst, red circles reflect to CeO_2 , blue circles reflect to CuO . (g) Scanning transmission electron microscope (STEM) image and element mapping results of used inverse CeO_2/Cu catalyst, the inset scale bar: 200 nm. (h) Scheme of structural evolution for inverse CeO_2/Cu catalyst during WGS reaction, CeO_2 nanoparticles are well stabilized despite Cu sintering ^[48] (color online).

剂中, CeO_2 纳米颗粒在反应状态下能持续保持高度分散, 从而使体相 Cu 和纳米 CeO_2 间的界面始终稳定存在. 因此, 我们在该工作中提出“体相-纳米界面”的概念, 其是催化 WGS 反应的高效活性位点, 揭示了反相 CeO_2 -Cu 催化剂高活性高稳定性的来源.

在获得了催化剂结构演变的清晰认识后, 该工作进一步对催化剂的反应机理进行了探索. 经 H_2 -TPR、CO-TPD 及原位 DRIFTS 等技术表征证实, 反相 CeO_2 -Cu 催化剂中的 CeO_2 纳米颗粒极易被 CO 夺走表面氧, 从而生成氧空位. 这极大地促进了 H_2O 分子在氧空位上解离, 从而推进 WGS 反应的发生. 进一步结合程序升温表面还原 (TPSR)、反应动力学测试和原位拉曼光谱, 证明反相 CeO_2 -Cu 催化剂遵循氧化-还原与缔合并存的混合反应机理, 而正相的 CuO- CeO_2 催化剂只存在缔合的反应机理. 区别于以往的研究工作中大量依赖于理论计算, 本工作中使用的 TPSR-原位拉曼的组合技术对于验证 WGS 反应机理非常有效, 为发展探索反应机理的实验手段提供了重要参考. 综上, 本工作采用烧结的方式制备的反相 CeO_2 -Cu 催化剂因其稳定的纳米-体相界面, 实现了高活性与高稳定性共存, 对机理的表征方法也将为后来的研究工作提供有效的借鉴思路.

5 总结与展望

本文以本课题组工作为主, 总结了 CuO- CeO_2 体系

中, 利用不同的预处理条件结合先进有效的原位/非原位表征技术, 对反应过程中的活性位点进行精确指认的方法. 并且以此为基础, 通过不同暴露晶面的选择, 实现了对 CeO_2 表面铜物种的调控, 并且探寻出独特的通过对活性组分或者载体烧结, 控制另一组分高度分散来构筑高效活性位点的方法, 为实际工业应用提供了可能性, 也为制备高活性催化剂提供了借鉴思路. 通过总结上述工作, 我们发现不同形貌的 CeO_2 暴露的不同晶面可以与铜物种产生不同的相互作用, 对铜物种的活化程度各不相同, 从而导致了根本的催化性能差异. CeO_2 对于铜物种的活化作用在我们的工作中得到了详尽的研究. 但是, 负载其上的铜物种对载体的活化作用的研究工作需要进一步深入, 从而建立完备的载体-活性金属互相影响的工作体系, 实现对催化过程中催化剂动态变化的全面了解, 进而指导更加高效催化剂的制备.

另外, 在对 CeO_2 的应用研究中发现, 其独特的氧化-还原性能可以促进其表面氧空位的生成, 这对于许多反应的进行都十分有利. 而其他稀土元素的氧化物被认为是非/弱氧化还原性载体, 其不含或者含有少量氧空位, 目前研究者对于这类氧化物载体研究甚少且不深入. 我国是世界上最大的稀土资源国, 充分利用这些资源对我国发展具有重要的战略意义. 因此, 除了继续深入挖掘 CeO_2 本身的性质外, 拓展其他非/弱氧化还原性稀土氧化物在催化领域中的应用是值得关注的重要问题.

参考文献

- 1 Montini T, Melchionna M, Monai M, Fornasiero P. *Chem Rev*, 2016, 116: 5987–6041
- 2 Polster CS, Zhang R, Cyb MT, Miller JT, Baertsch CD. *J Catal*, 2010, 273: 50–58
- 3 Ta N, Liu JJ, Chenna S, Crozier PA, Li Y, Chen A, Shen W. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20585–20588
- 4 Cargnello M, Doan-Nguyen VVT, Gordon TR, Diaz RE, Stach EA, Gorte RJ, Fornasiero P, Murray CB. *Science*, 2013, 341: 771–773
- 5 Tibiletti D, Amieiro-Fonseca A, Burch R, Chen Y, Fisher JM, Goguet A, Hardacre C, Hu P, Thompson D. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 22553–22559
- 6 Carrettin S, Concepción P, Corma A, López Nieto JM, Puentes VF. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2538–2540
- 7 Shido T, Iwasawa Y. *J Catal*, 1992, 136: 493–503
- 8 Rodriguez JA, Hanson JC, Stacchiola D, Senanayake SD. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 12004–12025
- 9 Chen S, Luo L, Jiang Z, Huang W. *ACS Catal*, 2015, 5: 1653–1662
- 10 Soria J, Conesa J, Martinezarias A, Coronado J. *Solid State Ion*, 1993, 63-65: 755–761
- 11 Liu W, Flytzanistephanopoulos M. *J Catal*, 1995, 153: 304–316
- 12 Martinez-Arias A, Fernández-García M, Gálvez O, Coronado JM, Anderson JA, Conesa JC, Soria J, Munuera G. *J Catal*, 2000, 195: 207–216

- 13 Chen G, Xu Q, Yang Y, Li C, Huang T, Sun G, Zhang S, Ma D, Li X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 23538–23544
- 14 Nolan M, Parker SC, Watson GW. *Surf Sci*, 2005, 595: 223–232
- 15 Zhou K, Wang X, Sun X, Peng Q, Li Y. *J Catal*, 2005, 229: 206–212
- 16 Mai HX, Sun LD, Zhang YW, Si R, Feng W, Zhang HP, Liu HC, Yan CH. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 24380–24385
- 17 Wang X, Rodriguez JA, Hanson JC, Gamarra D, Martínez-Arias A, Fernández-García M. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 428–434
- 18 Wang X, Rodriguez JA, Hanson JC, Gamarra D, Martínez-Arias A, Fernández-García M. *Top Catal*, 2008, 49: 81–88
- 19 Huang W, Gao Y. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 3772–3784
- 20 Aneaggi E, Wiater D, de Leitenburg C, Llorca J, Trovarelli A. *ACS Catal*, 2014, 4: 172–181
- 21 Aneaggi E, Llorca J, Boaro M, Trovarelli A. *J Catal*, 2005, 234: 88–95
- 22 Tada M, Bal R, Mu X, Coquet R, Namba S, Iwasawa Y. *Chem Commun*, 2007, 44: 4689–4691
- 23 Scirè S, Crisafulli C, Riccobene PM, Patané G, Pistone A. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 417–418: 66–75
- 24 Kim YH, Park ED, Lee HC, Lee D, Lee KH. *Catal Today*, 2009, 146: 253–259
- 25 Gamarra D, Munuera G, Hungria AB, Fernández-García M, Conesa JC, Midgley PA, Wang XQ, Hanson JC, Rodríguez JA, Martínez-Arias A. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 11026–11038
- 26 Luo MF, Song YP, Lu JQ, Wang XY, Pu ZY. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 12686–12692
- 27 Chen A, Yu X, Zhou Y, Miao S, Li Y, Kuld S, Sehested J, Liu J, Aoki T, Hong S, Camellone MF, Fabris S, Ning J, Jin C, Yang C, Nefedov A, Wöll C, Wang Y, Shen W. *Nat Catal*, 2019, 2: 334–341
- 28 Si R, Raitano J, Yi N, Zhang L, Chan SW, Flytzani-Stephanopoulos M. *Catal Today*, 2012, 180: 68–70
- 29 Gamarra D, Belder C, Fernández-García M, Martínez-Arias A. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 12064–12065
- 30 Wang WW, Du PP, Zou SH, He HY, Wang RX, Jin Z, Shi S, Huang YY, Si R, Song QS, Jia CJ, Yan CH. *ACS Catal*, 2015, 5: 2088–2099
- 31 Wang WW. Identification of active sites in copper oxide clusters supported on ceria catalysts for CO oxidation. Dissertation for Doctoral Degree. Jinan: Shandong University, 2017 (in Chinese) [王伟伟. CeO₂负载的CuO_x团簇催化剂在CO氧化反应中的活性位点指认. 博士学位论文. 济南: 山东大学, 2017]
- 32 Huang M, Fabris S. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 8643–8648
- 33 Wu Z, Li M, Overbury SH. *J Catal*, 2012, 285: 61–73
- 34 Gao Y, Wang W, Chang S, Huang W. *ChemCatChem*, 2013, 5: 3610–3620
- 35 Hu Z, Liu X, Meng D, Guo Y, Guo Y, Lu G. *ACS Catal*, 2016, 6: 2265–2279
- 36 Si R, Flytzani-Stephanopoulos M. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2884–2887
- 37 Yao S, Mudiyansele K, Xu W, Johnston-Peck AC, Hanson JC, Wu T, Stacchiola D, Rodriguez JA, Zhao H, Beyer KA, Chapman KW, Chupas PJ, Martínez-Arias A, Si R, Bolin TB, Liu W, Senanayake SD. *ACS Catal*, 2014, 4: 1650–1661
- 38 Yang Z, He B, Lu Z, Hermansson K. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 4486–4494
- 39 Cui L, Tang Y, Zhang H, Hector LG, Ouyang C, Shi S, Li H, Chen L. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 1923–1933
- 40 Wang WW, Yu WZ, Du PP, Xu H, Jin Z, Si R, Ma C, Shi S, Jia CJ, Yan CH. *ACS Catal*, 2017, 7: 1313–1329
- 41 May YA, Wang WW, Yan H, Wei S, Jia CJ. *Chin J Catal*, 2020, 41: 1017–1027
- 42 Nie L, Mei D, Xiong H, Peng B, Ren Z, Hernandez XIP, DeLaRiva A, Wang M, Engelhard MH, Kovarik L, Datye AK, Wang Y. *Science*, 2017, 358: 1419–1423
- 43 Yu WZ, Wang WW, Li SQ, Fu XP, Wang X, Wu K, Si R, Ma C, Jia CJ, Yan CH. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17548–17557
- 44 Koryabkina N, Phatak AA, Ruettinger WF, Farrauto RJ, Ribeiro FH. *J Catal*, 2003, 217: 233–239
- 45 Qi X, Flytzani-Stephanopoulos M. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 3055–3062
- 46 Zerva C, Philippopoulos CJ. *Appl Catal B-Environ*, 2006, 67: 105–112
- 47 Rodriguez J, Graciani J, Evans J, Park J, Yang F, Stacchiola D, Senanayake S, Ma S, Pérez M, Liu P, Sanz J, Hrbek J. *Angew Chem*, 2009, 121: 8191–8194
- 48 Yan H, Yang C, Shao WP, Cai LH, Wang WW, Jin Z, Jia CJ. *Nat Commun*, 2019, 10: 3470
- 49 Yan H. Promoted multi-metal catalysts for several reactions of hydrogen production. Dissertation for Doctoral Degree. Jinan: Shandong University, 2019 (in Chinese) [严涵. 高效多金属复合纳米催化剂的制备及其在多种产氢反应中的应用. 博士学位论文. 济南: 山东大学, 2019]

The recent developments and applications of efficient copper-ceria catalysts

Wen-Zhu Yu, Wei-Wei Wang^{*}, Chun-Jiang Jia^{*}

Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry, Key Laboratory of Special Aggregated Materials, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

^{*}Corresponding authors (email: jiacj@sdu.edu.cn; wangww@sdu.edu.cn)

Abstract: Because of its unique ability in storing and releasing oxygen, ceria (CeO_2) can form structurally stable and chemically active interface with the active components by adjusting the crystal domain size and surface structure, which significantly improves the performance of the catalyst. For the selection of active components, copper has become an excellent substitute for noble metals because of its availability, good activity, and decent stability. Therefore, the copper-ceria catalytic system has become the most economical and effective material for catalyzing a variety of industrial reactions such as carbon monoxide oxidation and the water gas shift reaction. The morphology, size, and exposed crystal faces of CeO_2 will affect the interaction between the metal and supports to form complex structure of the catalyst, resulting in insufficient understanding of the active site and mechanism. Therefore, this paper briefly summarized the precise identification and rational construction of active sites in the CuO-CeO_2 system. Besides, the prospects for its future development direction are mentioned briefly.

Keywords: copper-ceria, highly dispersed CuO_x clusters, crystal plane effect, surface reconstruction, “nano-bulk” interface

doi: [10.1360/SSC-2021-0027](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0027)