[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201504145

www.whxb.pku.edu.cn

稀土掺杂对氯化氢氧化制氯气 CuO-CeO₂-SiO₂ 催化剂结构和性能的影响

谢兴星^{1,2} 费兆阳^{1,2,*} 邹冲^{1,2} 李郑州^{1,2} 陈献²
汤吉海² 崔咪芬² 乔旭^{1,2,*}

(¹南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009; ²南京工业大学化学化工学院, 南京 210009)

摘要: 采用模板法制备了 CuO-CeO₂-SiO₂ 和稀土掺杂的 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ (M=La, Pr, Nd) 催化剂. 运用 X 射线衍射(XRD), N₂ 吸附-脱附, 透射电镜(TEM), 拉曼(Raman)光谱, X 射线光电子能谱(XPS)和氢气-程序升温还原(H₂-TPR)等手段对催化剂的结构进行表征, 并考察稀土掺杂对氯化氢氧化制氯气性能的影响. 结果表明, 稀土掺杂进入 CeO₂ 晶格中形成良好的固溶体结构, 获得更小的晶粒尺寸和更高的比表面积, 并且显著提高了固溶体的表面氧空位浓度. 稀土掺杂显著影响了催化剂的氯化氢氧化活性, 活性顺序为: CuO-Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂>CuO-Ce_{0.9}Nd_{0.1}O₂-SiO₂>CuO-Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂-SiO₂>CuO-CeO₂-SiO₂, 固溶体氧空位浓度的高低与氯化氢氧化活性直接相关. 通过与 Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂的结构和性能的对比, 发现氧空位浓度的提高并不能增强在固溶体表面发生的氯化氢氧化反应. 动力学测试显示, 稀土掺杂后, 氧分子的吸附成为反应过程的决速步骤. 但在 V(O₂):V(HCl)=1 条件下, 更高的氧空位浓度导致了固溶体更低的氯化氢氧化反应速率. 结合机理分析认为, CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂更高的氧空位浓度增强了固溶体表面的“氧溢流”, 加快了氯化氢氧化整体反应速率, 这是 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 具备高活性的关键.

关键词: 稀土; 铈铜复合氧化物; 氯化氢; 催化氧化; 氯气; 氧空位

中图分类号: O643

Effects of Rare-Earth Additives on Structures and Performances of CuO-CeO₂-SiO₂ Catalysts for Recycling Cl₂ from HCl Oxidation

XIE Xing-Xing^{1,2} FEI Zhao-Yang^{1,2,*} ZOU Chong^{1,2} LI Zheng-Zhou^{1,2} CHEN Xian²
TANG Ji-Hai² CUI Mi-Fen² QIAO Xu^{1,2,*}

(¹State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, P. R. China;

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, P. R. China)

Abstract: CuO-CeO₂-SiO₂ and rare-earth-doped CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ (M=La, Pr, Nd) catalysts for recycling Cl₂ from HCl oxidation were prepared by a template method, using activated carbon as a hard template. The catalyst structures were determined using X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption, transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR). The catalytic performances were also investigated. The results showed that

Received: December 23, 2014; Revised: April 14, 2015; Published on Web: April 14, 2015.

*Corresponding authors. FEI Zhao-Yang, Email: zhaoyangfei@njtech.edu.cn; Tel: +86-25-83587168. QIAO Xu, Email: qct@njtech.edu.cn; Tel: +86-25-83172298.

The project was supported by the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2011BAE18B01), Research and Development Program of Jiangsu Province, China (BE2011830), Higher Education Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (13KJB530006), National Natural Science Foundation of China (21306089) and China Postdoctoral Science Foundation (2013M531340).

国家科技支撑计划(2011BAE18B01), 江苏省科技支撑计划(BE2011830), 江苏省高校自然科学基金面上项目(13KJB530006), 国家自然科学基金(21306089)和中国博士后基金(2013M531340)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

La, Pr, and Nd cations were incorporated into the CeO_2 lattice and formed nanosized solid solutions; this greatly reduced the catalyst grain sizes, leading to higher surface areas. In addition, the oxygen vacancy concentrations were significantly improved. The changes in the structures and surface properties of the solid solutions significantly affected the HCl catalytic oxidation performances. The order of the activities of various catalysts was $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2 > \text{CuO-Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2 > \text{CuO-Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2 > \text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$. The oxygen vacancy concentrations of the solid solutions were strongly related to their catalytic activities. However, the structures and performances of the $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ catalysts showed that an increase in the number of oxygen vacancies resulted in decreased catalytic activities of the solid solutions. Kinetic studies showed that oxygen adsorption could be the rate-determining step for rare-earth-doped catalysts; a higher oxygen vacancy concentration in the solid solution led to a slower reaction rate when the volumetric flow ratio of O_2 to HCl was 1. For the $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ catalysts, spillover of oxygen species in the solid solution into the highly dispersed CuO interfaces was enhanced, which increased the overall reaction rate and gave high activity.

Key Words: Rare earth; CuO-CeO_2 ; HCl; Catalytic oxidation; Chlorine; Oxygen vacancy

1 引言

氯气作为一种重要的基础化工原料,广泛应用于造纸、医药、纺织、石油化工、环保等行业。但是,以氯气为原料的许多生产过程会副产大量的氯化氢,以快速发展的聚氨酯和聚碳酸酯行业为例,全部氯元素都是以副产氯化氢的形式排出。¹ 副产氯化氢如果不能被合理的利用,不仅会造成氯资源的极大浪费,同时还会对环境造成严重的污染。氯化氢通过催化氧化法制氯气,能够实现氯资源的循环利用,是具有广阔应用前景的绿色环保工艺。²⁻⁴

目前,住友和拜耳公司分别开发了 RuO_2 催化剂,其具备较好的低温活性和催化稳定性,成功实现了催化氯化氢氧化制氯气的工业应用。^{5,6} 但是, RuO_2 催化剂存在成本昂贵,且活性温区窄,高温易流失等问题,限制了其进一步大规模使用。⁷ 因此,成本较低且具备高活性和稳定性的催化剂的开发已成为氯化氢氧化研究的热点。 CeO_2 及铈基复合氧化物因其优异的储释氧性能而被广泛应用。⁸⁻¹⁰ 最近研究显示 CeO_2 在较宽温区范围内具有较好的氯化氢氧化催化性能,被认为是可替代 RuO_2 的新型氯化氢氧化催化剂。¹¹ 以 ZrO_2 为载体采用浸渍法制备了负载型 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂, CeO_2 高度分散在 ZrO_2 的表面形成了纳米薄层,显示出良好的氧化还原能力和抗氯化性能。¹² 铜铁矿结构的 CuCrO_2 与 CeO_2 复合后氯化氢氧化催化活性较单组分提高四倍,而 CeO_2 的氧空位的存在显著增强了其催化性能。¹³ 在前期的工作中,¹⁴ 我们采用 Y 分子筛为载体,制备出的 $\text{CuO-CeO}_2/\text{Y}$ 催化剂在氯化氢氧化反应中表现出极高的活性和稳定性,具备良好的工业应用前景。详细的研究表明,¹⁵ 高分散的 CuO 为最主要的活性组分,

CuO 和 CeO_2 之间存在着协同作用,铈铜固溶体的表面氧空位能够促进氧分子在催化剂表面的吸附和活化,这是催化剂具备高活性的关键。

稀土的掺杂可以有效改变 CeO_2 的结构和物理化学性质,尤其是表面氧空位浓度和氧化还原性能。^{16,17} 然而,对于稀土掺杂对氯化氢氧化 CuO-CeO_2 催化剂结构和性能影响的研究甚少。本文采用模板法制备了 $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ ($\text{M}=\text{La, Pr, Nd}$) 催化剂,通过多种表征手段考察稀土掺杂对催化剂的结构以及氯化氢氧化性能影响。同时还制备了 $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ ($\text{M}=\text{La, Pr, Nd}$) 催化剂,通过与其结构和性能的对比,并结合动力学手段,尝试阐述氯化氢氧化在 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 表面反应过程。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

$\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂采用模板法制备,合成方法和条件如下:取原硅酸四乙酯(TEOS) 1.50 g(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),乙醇 1.82 g(无锡亚盛化工有限公司,分析纯),加入到 6 g 活性炭中搅拌均匀(江苏竹溪活性炭有限公司,20-50 目,分析纯),于管式炉 350 °C 焙烧 0.5 h 得到“ SiO_2 -活性炭”混合物。将 0.30 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 6.2 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,分析纯)溶于 3.8 mL 去离子水中配成溶液,然后在搅拌下将该溶液加入到上述的“ SiO_2 -活性炭”混合物中,搅拌均匀后于管式炉 550 °C 焙烧 3 h,即制得 $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂。采用相同的制备方法,将上述体系中一部分 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、

Pr(NO₃)₃·6H₂O 或者 Nd(NO₃)₃·6H₂O(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)替换, 使体系中的铈离子与掺杂稀土金属离子的摩尔比为9:1, 制备出的催化剂记为 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ (M=La, Pr, Nd).

2.2 催化剂表征

XRD 在日本 Rigaku 公司 SmartLab 衍射仪上进行检测, 采用 Cu K_α 为射线源 (λ=0.15406 nm), 激发电压为 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速率 20 (°)·min⁻¹, 扫描范围 2θ=10°–80°. 比表面积(BET)测试在日本贝尔公司 BELSORP II 型吸附仪上进行采用 N₂ 吸附法进行, 样品在 200 °C 下真空预处理 3 h, 然后在 -196 °C 下进行吸脱附实验. TEM 是在日本 JEM-2100 型投射电子显微镜上进行测试的. Raman 光谱是在 Confocal Renishaw 公司的 RM-1000 型表面增强激光拉曼光谱仪上进行测试, 激光光源采用 He-Cd 光源器, 波长为 514 nm, 扫描范围 100–2000 cm⁻¹, 将在每个样品表面的三个不同位置重复扫描三次后的结果进行重合, 对照标准样品的激光拉曼光谱 (LRS) 谱进行峰的指认. XPS 实验使用 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪测试, 实验中使用 Al K_α 光源(1486.6 eV), 能量分辨率 20 eV, 实验数据以 C 1s 谱的标准结合能位置(284.6 eV)为基准校准. H₂-TPR 实验在美国麦克公司 AutoChem II 2920 上进行, 称取 50 mg 样品置于石英反应管中, 通入高纯 Ar 并升温至 200 °C 预处理 1 h, 冷却至 50 °C, 然后再通入 H₂(10%)-Ar(90%) 的还原气, 开始程序升温还原至 900 °C, 气体流速为 50 mL·min⁻¹, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 采用热导检测器(TCD)检测.

2.3 催化剂的活性评价

催化剂活性评价是在固定床管式反应器中进行, 反应管内径为 24 mm, 热电偶套管外径为 4 mm, 催化剂装填量为 5 g, 粒径为 0.45–1.25 mm (16–40 目), 用十倍石英砂对催化剂进行稀释, 将其装填于石英反应器中部. 反应温度为 350–410 °C, 反应气体为 HCl 和 O₂, HCl 流量为 80 mL·min⁻¹, V(O₂):V(HCl)=1, 反应产物用 KI 溶液进行吸收后, 用碘量法及酸碱滴定法测定生成的氯气及未反应的氯化氢, 计算出氯化氢的转化率(X_{HCl}):

$$X_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}} \times 100\% \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 表征

3.1.1 XRD 表征

CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示. 可以看到, CuO-CeO₂-SiO₂ 的衍射图谱出现对应于 CeO₂ 立方萤石结构的特征衍射峰; 在 15°–20° 出现对应于 SiO₂ 短程有序、长程无序的无定型形式的特征衍射峰;¹⁸ 未观察到对应于晶相 CuO 的特征衍射峰, 这表明 Cu 物种可能以氧化物形式在 CeO₂-SiO₂ 表面, 高度分散或者部分可能掺入 CeO₂ 的晶格中. 从 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 的衍射图谱看到对应于无定型 SiO₂ 的特征衍射峰出现偏移, 这表明稀土掺杂后导致 SiO₂ 短程结构发生了一定的改变. 此外, 只观察到对应于 CeO₂ 立方萤石结构的特征衍射峰, 而特征峰均向低角度偏移, 这表明掺杂的稀土金属进入了 CeO₂ 的晶格中并形成了固溶体结构.¹⁶ 根据 Bragg 公式计算的各催化剂的晶胞参数列于表 1. 从表 1 可以看到, 稀土掺杂后的催化剂晶胞参数均变大, 这是因为离子半径比 Ce⁴⁺(0.097 nm) 更大的 Pr³⁺(0.113 nm), Nd³⁺(0.111 nm) 和 La³⁺(0.110 nm) 进入了 CeO₂ 的晶格中, 导致了晶胞的扩张. 此外, 由 Scherrer 公式计算的各催化剂的平均晶粒尺寸列于表 1. 可以看到, 采用模板法制备的 CuO-CeO₂-SiO₂ 晶粒尺寸为 5.1 nm, 稀土掺杂后可以获得更小的晶粒尺寸. 其中, CuO-Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂ 平均晶粒尺寸最小仅为 4.1 nm.

3.1.2 N₂ 吸附-脱附测试

图 2 是 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂的 N₂ 吸脱附等温线. 从图中可以看出催化剂的 N₂ 吸脱-脱附等温线属于 IV 型等温线, 表明所有样品均具有介孔结构. 此外, H3 型回滞环的存在表明这些催化剂的孔道并不规则, 它们具有主要为堆积孔构成的混合孔

图1 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ catalysts

表1 CuO-CeO₂-SiO₂和CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂的物理化学性质
Table 1 Physical chemical properties of CuO-CeO₂-SiO₂ and CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ catalysts

Catalyst	Cell parameter/nm	Crystal size/nm ^a	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^b$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^b$	$(A_{605}/A_{459})/\%$ ^c	Consumption amount of H ₂ /(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) ^d	$X_{\text{Cu}^{2+}}/\%$ ^e	$X_{\text{M}^{3+}}/\%$ ^f	$X_{\text{Ce}^{3+}}/\%$ ^g
CuO-CeO ₂ -SiO ₂	0.0538	5.1	127.7	0.2450	9.54	34.96	29.9	—	11.59
CuO-Ce _{0.9} Pr _{0.1} O ₂ -SiO ₂	0.0540	5.0	128.5	0.2157	26.80	35.10	30.3	9.1	11.74
CuO-Ce _{0.9} Nd _{0.1} O ₂ -SiO ₂	0.0541	4.4	139.0	0.2576	29.80	36.13	30.3	8.5	12.01
CuO-Ce _{0.9} La _{0.1} O ₂ -SiO ₂	0.0541	4.1	151.9	0.2597	41.43	41.92	31.8	8.6	14.76

^a calculation from the peak during 28.4° in the XRD pattern using the Scherrer equation. ^b surface area derived from BET method.

^c A_{605}/A_{459} calculated from Raman results. ^d calculation from the peak at 210 °C in H₂-TPR profiles. ^e surface atomic ratio of Cu 2p/(Ce 3d+M 3d) determined by XPS, M= La, Pr, Nd. ^f Surface atomic ratio of M 3d/(Ce 3d+M 3d) determined by XPS,

^g surface atomic ratio of Ce³⁺/(Ce³⁺+ Ce⁴⁺) determined by XPS

道结构. CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂的比表面积和孔容数据列于表1中,可见各催化剂孔容比较接近,为0.2157–0.2597 m³·g⁻¹.而CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂均具有较高比表面积,CuO-CeO₂-SiO₂为127.7 m²·g⁻¹,稀土掺杂后催化剂比表面积有所提高,这主要归因于稀土的掺入固溶体抑制了其个体在焙烧过程中的结晶,¹⁹从而导致了较小的晶粒尺寸,显示出更大的比表面积.其中,CuO-Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂比表面积显著提高至151.9 m²·g⁻¹.

3.1.3 TEM 结果

CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂的TEM图见图3.可以看到,CuO-CeO₂-SiO₂催化剂的晶粒尺寸由6–8 nm左右的颗粒不规则排列而成,稀土掺杂后催化剂晶粒尺寸更小,粒径为6 nm以下.从图3中选区电子衍射图可以清晰观测到的Pr、Nd和La催化剂的CeO₂颗粒的(111)面的晶格条纹,测量的晶面间距为0.320 nm,掺杂Pr、Nd和La后(111)面的晶面间距分别增至0.322、0.322和0.326 nm,这表明稀土掺杂进入CeO₂的晶格并导致了晶胞扩张,这与XRD结果相一致.此外,对CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂任选

区域的元素的含量进行检测,如图4所示.可以看到在不同区域,稀土金属Pr、Nd和La分别在CuO-Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂、CuO-Ce_{0.9}Nd_{0.1}O₂-SiO₂和CuO-Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂-SiO₂催化剂的表面区域的分散是较为均匀的.

3.1.4 Raman 表征

CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂的Raman谱图如图5所示.CuO-CeO₂-SiO₂在459和605 cm⁻¹处只出现了两个吸收峰,459 cm⁻¹处的峰归属于CeO₂立方萤石结构的F_{2g}对称振动,²⁰而605 cm⁻¹处的峰归属为氧空位不对称振动.²¹掺杂稀土后,对应于CeO₂立方萤石结构的F_{2g}对称振动的吸收峰发生移动,这进一步证明了稀土金属掺入CeO₂的晶格形成了固溶体结构.在相同检测条件下,催化剂在605 cm⁻¹处的吸收峰和在459 cm⁻¹处峰振动峰的强度比(A_{605}/A_{459})与

图2 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂的N₂吸脱附等温线
Fig.2 Isotherm of N₂ adsorption-desorption for CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ catalysts

图3 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂的TEM图及选区电子衍射图(插图)

Fig.3 TEM images and selected area electron diffraction patterns (insets) of CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ catalysts

(a) CuO-CeO₂-SiO₂; (b) CuO-Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂-SiO₂;
(c) CuO-Ce_{0.9}Nd_{0.1}O₂-SiO₂; (d) CuO-Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂.
The unit of *d* is nm.

图4 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ (a, b), $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ (c, d) 和 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ (e, f) 的能量散射 X 线能谱(EDX)谱图

Fig.4 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) spectra of $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ (a, b), $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ (c, d), and $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ (e, f) (a-f) corresponds to the two different regions arbitrarily chosen from TEM images of $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ catalysts

图5 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂的 Raman 图谱
Fig.5 Raman spectroscopy of $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ catalysts

催化剂表面氧空位浓度成正比。^{22,23} 根据表 1 给出 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂的 A_{605}/A_{459} 结果, 稀土的掺杂可以显著提高固溶体的表面氧空位浓度, $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 氧空位浓度高达 41.43%。

3.1.5 XPS 表征

XPS 测试能够了解到催化剂表面组成和元素价态等信息, 对 $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ 样品进行了 XPS 测试。催化剂表面 Ce 3d 的光电子能谱见图 6, Ce 3d 的光电子能谱出现了八个特征峰。其中 u 、 u'' 和 u''' 为 $\text{Ce}^{4+} 3d_{3/2}$ 自旋-轨道多重谱线, v 、 v'' 和 v''' 为 $\text{Ce}^{4+} 3d_{5/2}$ 自旋-轨道多重谱线, u' 和 v' 则分别为 $\text{Ce}^{3+} 3d_{3/2}$ 和

图6 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂的 Ce 3d XPS 图谱
Fig.6 Ce 3d XPS patterns of $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ catalysts

(a) $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$; (b) $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$;
(c) $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$; (d) $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$

$\text{Ce}^{3+} 3d_{5/2}$ 的谱线。 Ce^{3+} 相对含量可以由 v' 和 u' 拟合峰面积与总峰面积估算得到(表 1)。可以看到, 稀土掺杂后催化剂含有更高的 Ce^{3+} 浓度, 而 Ce^{3+} 浓度的提高直接代表着催化剂表面形成了更多的氧空位和不饱和化学键。其中表面 Ce^{3+} 浓度顺序为: $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2 > \text{CuO-Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2 > \text{CuO-Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2 > \text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$, 这与 Raman 测得的氧空位浓度顺序是一致的。另外, 催化剂的 Pr 3d、Nd 3d 和 La 3d 的 XPS 图谱如图 7 所示, Pr 3d 在 933.8 和 953.0 eV 出现对应于 Pr $3d_{5/2}$ 和 Pr $3d_{3/2}$ 能级的峰, 这表明 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂中 Pr 元素存在 +3 和 +4 多种价态。²⁴ $\text{CuO-Nd}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 的 Nd 3d 在 983.1 eV 出现对应于 Nd $3d_{5/2}$ 的结合能峰, 而 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 在 833.6、838.0、851.1 和 854.8 eV 可以看到 La 3d 的裂开的结合能的峰, 这与配位基(O 2p)至金属元素(La 4f)之间的旋转轨道交互作用以及电子转移有关,²⁵ 这表明 Nd 和 La 主要是以单种氧化价态形式存在。样品的表面铜、稀土元素与表面铈的含量比在表 1 给出。表面稀土元素与表面铈含量比和投入比例比较接近(10.0%), 而各样品中表面铜含量均远大于试剂投入比例(8.7%), 显示铜物种在表面富集, 表明铜物种主要分散在催化剂的表面。

3.1.6 H_2 -TPR 结果

$\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图如图 8 所示。 $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂在 230 °C 左右出现较强的还原峰, 可认为这主要归属于在固溶体表面高分散的 CuO 的还原,^{15,26} 同时也可能含有少量固溶体中 Cu^{2+} 的还原;²⁷ 在 480 和 700 °C 左右出现两个还

图7 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂的Pr 3d, Nd 3d和La 3d的XPS图谱Fig.7 Pr 3d, Nd 3d, and La 3d XPS patterns of CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ catalysts

原峰, 这应归属于CeO₂的两步还原: 较低温度时发生CeO₂表面氧物种的还原以及在较高温CeO₂体相氧物种的还原.²⁵ CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂对应于铜物种的还原峰未出现明显的移动, 且除CuO-Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂外其还原耗氢量未有明显的提升(表1). 但是, 归属于CeO₂表面氧物种的还原峰强度有所增加, 同时归属于CeO₂体相氧物种的还原峰均明显向低温移动, 这可能与氧空位浓度的提高有关. 因为稀土掺入CeO₂的晶格中形成了固溶体结构并

提高了氧空位浓度, 在一定程度上能够促进氧物种在晶格中的流动, 这增强了表面氧和体相氧物种之间的平衡, 使部分的体相氧物种能够在较低温度时被还原. 总而言之, 稀土的掺杂未能明显改变铜物种的氧化还原能力, 但固溶体的表面氧空位浓度却影响了晶格中氧物种的氧化还原性能.

3.2 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂的性能测试

图9是CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂在不同温度下活性测试结果. 可以看到, CuO-CeO₂-SiO₂拥有良好的催化活性, 且随温度的升高显著提高, 410 °C时, 氯化氢的转化率为55.0%. 稀土掺杂后催化剂的活性进一步提高, CuO-Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂在410 °C的氯化氢转化率提升至66.8%. 各催化剂的活性顺序为: CuO-Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂>CuO-Ce_{0.9}Nd_{0.1}O₂-SiO₂>CuO-Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂-SiO₂>CuO-CeO₂-SiO₂.

图8 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂和Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂催化剂的H₂-TPR图Fig.8 H₂-TPR profiles of CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ and Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ catalysts

(a) CuO-Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂; (b) CuO-Ce_{0.9}Nd_{0.1}O₂-SiO₂; (c) CuO-Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂-SiO₂; (d) CuO-CeO₂-SiO₂; (e) Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂; (f) Ce_{0.9}Nd_{0.1}O₂-SiO₂; (g) Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂-SiO₂; (h) CeO₂-SiO₂

图9 不同反应温度下催化剂的活性

Fig.9 Catalytic activities of catalysts with different reaction temperatures

结合 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂的表征结果, 稀土掺入 CeO₂ 晶格中形成了固溶体结构, 获得更小的晶粒尺寸和更大的比表面积, 并且显著增强了表面氧空位浓度. 固溶体的结构(尤其表面氧空位的浓度)显著影响了其氯化氢催化氧化活性. 表面氧空位浓度越高的 CuO-Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂, 其催化活性也越高. 因此, 可认为固溶体的表面氧空位浓度的提高是导致氯化氢催化氧化性能获得提升的关键.

3.3 Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂表征和性能测试

对 Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ (M=La, Pr, Nd) 催化剂的结构和性能的研究, 一定程度上能够有效地验证稀土掺入所形成固溶体结构的差异, 是否为各催化剂性能有所不同的关键. Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂的表征结果列于表 2. 从表 2 可见, 掺杂稀土后, 催化剂的晶格常数均变大, 这表明稀土进入了 CeO₂ 晶格形成了固溶体结构. 从 Scherrer 公式和 BET 法计算的平均晶粒尺寸和比表面积结果看到, Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 可以获得更小的晶粒尺寸和显著增大的比表面积. 此外, Raman 结果显示催化剂的表面氧空位浓度均显著提高, 其中 Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂ 约为 CeO₂-SiO₂ 表面氧空位的 3 倍. 从图 8 中的 Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 结果看到, 在低温出现的两个还原峰(β₁、β₂)均对应于 CeO₂ 表面氧物种的还原, 其峰强度明显增大且向高温偏移, 而在高温出现对应于 CeO₂ 体相氧物种的还原峰(γ), 峰强度减小并明显向低温移动. 结合 Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂的 Raman 结果, 更高的氧空位浓度能够增强表面氧和体相氧物种的之间的平衡, 使更多的体相氧物种能够在较低温被还原. 对比 Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 和 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂的表征结果, 稀土掺杂均能形成良好的固溶体结构, 获得更小的晶粒尺寸和更大的比表面积, 且均不同程度的增强了表面氧空位浓度以及表面氧和体相

氧物种之间的平衡.

Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂在不同温度下活性测试如图 9 所示. CeO₂-SiO₂ 具备一定的催化活性, 410 °C 时氯化氢的转化率为 38.5%. 稀土掺杂后催化剂的活性却不同程度地降低, 各催化剂的活性顺序为: Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂ < Ce_{0.9}Nd_{0.1}O₂-SiO₂ < Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂-SiO₂ < CeO₂-SiO₂. 对比 Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 和 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂的性能结果, 稀土掺杂后, CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化活性显著提高, Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化活性却显著降低. 另外, 对于 CuO-Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂, 氧空位浓度越高其催化活性越高, 而对于 Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂, 较高的氧空位浓度却导致了更低的催化活性. 显然, 稀土掺杂导致了氧空位浓度的增加以及表面氧和体相氧物种之间的平衡的增强, 并不能直接增强固溶体表面发生的氯化氢氧化反应.

3.4 反应级数测试

为了更加深入了解稀土掺杂对催化剂的氯化氢氧化表面反应过程的影响, 对 CuO-CeO₂-SiO₂, CuO-Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂, CeO₂-SiO₂ 和 Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-SiO₂ 四个催化剂的反应级数进行了测定. 由于 HCl 催化氧化反应为可逆反应, 反应速率的幂函数方程可以表达为:

$$r_{\text{HCl}} = k p_{\text{O}_2}^{\alpha} p_{\text{HCl}}^{\beta} - k' p_{\text{Cl}_2}^{\gamma} p_{\text{H}_2\text{O}}^{\delta} \quad (2)$$

式中, p_{O_2} 和 p_{HCl} 分别为反应物 O₂ 和 HCl 的分压, p_{Cl_2} 和 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 则分别为逆反应时 Cl₂ 和 H₂O 的分压. 其中 α、β、γ 和 δ 分别为催化剂对 O₂、HCl、Cl₂ 和 H₂O 的反应级数. 在催化剂动力学测试过程中将转化率限制在 5%–20%, 故反应式中 $k p_{\text{O}_2}^{\alpha} p_{\text{HCl}}^{\beta} \gg k' p_{\text{Cl}_2}^{\gamma} p_{\text{H}_2\text{O}}^{\delta}$, 因此这里忽略逆反应的影响并简化方程如下:

$$r_{\text{HCl}} = k p_{\text{O}_2}^{\alpha} p_{\text{HCl}}^{\beta} \quad (3)$$

反应级数 α、β 可采用微分法测得. 测试时以 N₂ 为平衡气, 保持 HCl 的分压(p_{HCl})不变, 测得不同 p_{O_2} 下 r_{HCl} 值, 以 $\ln p_{\text{O}_2}$ 对 $\ln r_{\text{HCl}}$ 作图, 斜率即为 α, 同理可测得 β.

各催化剂对 O₂ 和 HCl 的反应级数测试结果列

表 2 Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ 催化剂的物理化学性质

Table 2 Physical chemical properties of Ce_{0.9}M_{0.1}O₂-SiO₂ catalysts

Sample	Cell parameter nm	Crystal size/nm ^a	$\frac{S_{\text{BET}}}{(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^b}$	$(A_{605}/A_{459})^c$ %
CeO ₂ -SiO ₂	0.5401	5.0	149.4	5.54
Ce _{0.9} Pr _{0.1} O ₂ -SiO ₂	0.5412	4.7	170.0	12.09
Ce _{0.9} Nd _{0.1} O ₂ -SiO ₂	0.5418	4.4	156.2	14.86
Ce _{0.9} La _{0.1} O ₂ -SiO ₂	0.5424	4.2	159.0	17.35

^a calculation from the peak during 28.4° in the XRD pattern using the Scherrer equation, ^b surface area derived from BET method,

^c A_{596}/A_{461} calculated from Raman results

表 3 各催化剂对 O₂ 和 HCl 的反应级数

Table 3 Reaction orders of O₂ and HCl of the catalysts

Catalyst	$\alpha(\text{O}_2)^a$	$\beta(\text{HCl})^b$
CeO ₂ -SiO ₂	0.50	0.42
CuO-CeO ₂ -SiO ₂	0.46	0.73
Ce _{0.9} La _{0.1} O ₂ -SiO ₂	0.77	0.10
CuO-Ce _{0.9} La _{0.1} O ₂ -SiO ₂	0.65	0.15

^a the reaction rate of O₂ over the catalysts,

^b the reaction rate of HCl over the catalysts

于表3. 可以看到, $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 对 O_2 和 HCl 的反应级数分别为0.50和0.42, 这表明 O_2 分压和 HCl 分压均显著影响氯化氢氧化反应速率. 在反应过程中, 生成的 Cl_2 首先会吸附于催化剂的表面, 而 O_2 和 HCl 作为反应物将会与生成的 Cl_2 在催化剂表面产生竞争吸附, 因此更高的 O_2 分压以及 HCl 分压均会加快 Cl_2 的脱附, 从而提高 Cl_2 产率. 可依此推断, 在此过程中 Cl_2 的脱附是这个反应过程的决速步骤. $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ 对 O_2 和 HCl 的反应级数也较大, 分别为0.46和0.73, 表明 Cl_2 的脱附仍为反应过程的决速步骤. 但是 $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ 对 HCl 的反应级数明显更大, 此时 HCl 的分压对氯化氢氧化反应速率的影响更加显著, 这主要因为 CuO 的存在能够提供更多的活性点位用来吸附和活化 HCl .

稀土掺杂后, $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 对 O_2 的反应级数分别增大到0.77和0.65, 而对 HCl 的反应级数均显著较小至0.10和0.15, 这说明 O_2 分压对氯化氢氧化反应速率的影响远大于 HCl 分压, 此时氧分子的吸附成为这个反应过程的决速步骤.

3.5 机理分析

根据前期的研究工作,¹⁵ $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂上氯化氢氧化表面反应过程可用图10表示. HCl 主要通过以下三种途径发生氧化反应: (1) 这一过程主要遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理,²⁸ HCl 和 O_2 均吸附于表面高分散的 CuO 上并发生反应. (2) 这一个过程比较复杂, 可以用 Mar-van-Krevelen 机理进行描述: 一分子 HCl 首先与固溶体的晶格氧发生反应生成 $-\text{OH}$, Cl 原子会占据氧空位, 另一分子 HCl 与 $-\text{OH}$ 反应生成 H_2O , 生成 H_2O 脱附后留下的氧空位被 Cl 原子占据, 占据氧空位的 Cl 原子活化到固溶体的表面并生成 Cl_2 , 而 O_2 是通过氧空位进行吸附和活化.^{11,29} (3) 这一过程可以被认为是途径

图10 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂上氯化氢氧化表面反应过程图

Fig.10 Possible reaction pathways of HCl oxidation on the surface of $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ catalyst

(1)的补充, O_2 通过氧空位实现氧的吸附, 并存在“氧溢流”现象: 氧物种从固溶体的溢流至在其表面高分散 CuO 上, 并与在高分散 CuO 上吸附的 HCl 发生反应. 对于 $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂, 其表面发生的反应主要是通过途径(1)和(3)上进行的.

对于 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂, 其表面反应过程为途径(2). 稀土改性后, 氧空位浓度显著增强但催化活性却有所下降. 根据密度泛函理论计算研究结果, 稀土掺杂后导致固溶体晶胞扩张, 使较低的 O_2 分压下 ($V(\text{O}_2):V(\text{HCl})=1$), 占据氧空位的 Cl 原子更难被 O 所取代并进行脱附, 从而导致了更低的反应速率.¹⁷ 反应级数结果表明 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 与 $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂一样, 分子氧从催化剂氧空位的的吸附和活化为其决速步骤, 此时途径(2)的反应速率同样会降低. 然而, 此时催化剂表面的反应还存在途径(1)和(3). 稀土掺杂增强了固溶体的表面氧空位浓度, 使固溶体表面氧空位吸附的氧物种快速溢流至表面高分散 CuO 上, 并与在 CuO 上吸附的 HCl 发生反应. 可见, 稀土掺杂后固溶体表面更高的氧空位浓度增强了固溶体表面的“氧溢流”, 使进行途径(3)的比重更大, 加快了催化剂氯化氢氧化的整体反应速率, 这是 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 具备更高活性的关键.

4 结 论

采用模板法制备了 $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ 以及稀土掺杂的 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂. 表征结果显示稀土掺杂进入 CeO_2 形成良好的固溶体结构, 导致更小的晶粒尺寸和更高的比表面积以及显著增强的表面氧空位浓度. 性能测试结果显示, 稀土掺杂的 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂的氯化氢氧化反应活性均显著提升, 且固溶体氧空位浓度的高低与氯化氢氧化活性直接相关. 通过与 $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂的结构和性能的对比, 发现氧空位浓度的提高不能导致固溶体表面发生的氯化氢氧化反应活性的提升. 稀土掺杂后分子氧的吸附成为反应过程的决速步骤, 但在 $V(\text{O}_2):V(\text{HCl})=1$ 条件下, 更高的氧空位浓度反而降低了固溶体表面的反应速率. 机理分析认为, 对于 $\text{CuO-Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2\text{-SiO}_2$, 稀土掺杂提高了固溶体的表面氧空位, 这能够增强固溶体表面的“氧溢流”: 氧空位吸附的氧物种快速溢流至表面高分散 CuO 上, 并与在 CuO 上吸附的 HCl 发生反应, 加快了催化剂氯化氢氧化的整体反应速率. 这是 CuO-

Ce_{0.9}Mo_{0.1}O₂-SiO₂具备高活性的关键。

References

- (1) Pérez-Ramírez, J.; Mondelli, C.; Schmidt, T.; Schlüter, O. F. K.; Wolf, A.; Mleczko, L.; Dreier, T. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4786. doi: 10.1039/c1ee02190g
- (2) Deacon, H. Manufacture of Chlorine. U. S. Pat. 85370A, 1868.
- (3) Crihan, D.; Knapp, M.; Zweidinger, S.; Lundgren, E.; Weststrate, C. J.; Andersen, J. N.; Seitsonen, A. P.; Over, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 2131.
- (4) Tang, J. H.; Chen, X.; Fei, Z. Y.; Zhao, J. H.; Cui, M. F.; Qiao, X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 11897. doi: 10.1021/ie400200g
- (5) Seki, K. *Catal. Surv. Asia* **2010**, *14*, 168. doi: 10.1007/s10563-010-9091-7
- (6) Mondelli, C.; Amrute, A. P.; Krumeich, F.; Schmidt, T.; Pérez-Ramírez, J. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 657. doi: 10.1002/cctc.201000424
- (7) Mondelli, C.; Amrute, A. P.; Schmidt, T.; Pérez-Ramírez, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7173.
- (8) Hernandez, W. Y.; Laguna, O. H.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 3014. doi: 10.1016/j.jssc.2011.09.018
- (9) Cao, H. Y.; Wang, J. L.; Yan, S. H.; Liu, Z. M.; Gong, M. C.; Chen, Y. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28* (8), 1936. [曹红岩, 王健礼, 闫生辉, 刘志敏, 龚茂初, 陈耀强. 物理化学学报, **2012**, *28* (8), 1936.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201205173
- (10) Wang, S. Y.; Li, N.; Luo, L. F.; Huang, W. X.; Pu, Z. Y.; Wang, J. W.; Hu, G. S.; Luo, M. F.; Lu, J. Q. *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *144*, 325.
- (11) Amrute, A. P.; Mondelli, C.; Moser, M.; Novell-Leruth, G.; López, N.; Rosenthal, D.; Farra, R.; Schuster, M. E.; Teschner, D.; Schmidt, T.; Pérez-Ramírez, J. *J. Catal.* **2012**, *286*, 287. doi: 10.1016/j.jcat.2011.11.016
- (12) Moser, M.; Mondelli, C.; Schmidt, T.; Girgsdies, F.; Schuster, M. E.; Farra, R.; Szentmiklósi, L.; Teschner, D.; Pérez-Ramírez, J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, *132–133*, 123.
- (13) Amrute, A. P.; Larrazábal, G. O.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 9772. doi: 10.1002/ange.201304254
- (14) Chen, X.; Lü, G. M.; Tang, J. H.; Cui, M. F.; Zhou, Z.; Cao, R.; Qiao, X. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* **2011**, *25*, 109. [陈 献, 吕高明, 汤吉海, 崔咪芬, 周 哲, 曹 锐, 乔 旭. 高校化学工程学报, **2011**, *25*, 109.]
- (15) Fei, Z. Y.; Liu, H. Y.; Dai, Y.; Ji, W. J.; Chen, X.; Tang, J. H.; Cui, M. F.; Qiao, X. *Chem. Eng. J.* **2014**, *257*, 273. doi: 10.1016/j.cej.2014.07.033
- (16) Jampaiah, D.; Tur, K. M.; Ippolito, S. J.; Sabri, Y. M.; Tardio, J.; Bhargava, S. K.; Reddy, B. M. *RSC. Adv.* **2013**, *3*, 12963. doi: 10.1039/c3ra41441h
- (17) Farra, R.; García-Melchor, M.; Eichelbaum, M.; Hashagen, M.; Frandsen, W.; Allan, J.; Girgsdies, F.; Szentmiklósi, L.; López, N.; Teschner, D. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2256. doi: 10.1021/cs4005002
- (18) Jiang, J. T.; Wei, X. J.; Xu, C. Y.; Zhou, Z. X.; Zhen, L. *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *334*, 111. doi: 10.1016/j.jmmm.2012.12.036
- (19) Hernandez, W. Y.; Laguna, O. H.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 3014. doi: 10.1016/j.jssc.2011.09.018
- (20) Si, R.; Zhang, Y. W.; Li, S. J.; Lin, B. X.; Yan, C. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *33*, 12481.
- (21) Meng, Z. H.; Yang, P.; Zhou, R. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29* (2), 391. [孟中华, 杨 鹏, 周仁贤. 物理化学学报, **2013**, *29* (2), 391.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201212072
- (22) Yang, D.; Wang, L.; Sun, Y. Z.; Zhou, K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8926. doi: 10.1021/jp912227p
- (23) Liu, L.; Yao, Z.; Deng, Y.; Gao, F.; Liu, B.; Dong, L. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 978. doi: 10.1002/cctc.v3.6
- (24) Reddy, B. M.; Saikia, P.; Bharali, P.; Park, S. E.; Muhler, M.; Grünert, W. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2452. doi: 10.1021/jp809837g
- (25) Katta, L.; Sudarsanam, P.; Thrimurthulu, G.; Reddy, B. M. *Appl. Catal. B: Environ.* **2010**, *101*, 101. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.09.012
- (26) Gao, X.; Du, X. S.; Cui, L. W.; Fu, Y. C.; Luo, Z. Y.; Cen, K. F. *Catal. Commun.* **2010**, *12*, 255.
- (27) Menon, U.; Poelman, H.; Bliznuk, V.; Galvita, V. V.; Poelman, D.; Marin, G. B. *J. Catal.* **2012**, *295*, 91. doi: 10.1016/j.jcat.2012.07.026
- (28) Amrute, A. P.; Mondelli, C.; Miguel, A. G.; Hevia, P. J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1056.
- (29) Farra, R.; Wrabetz, S.; Schuster, E. S.; Stotz, E.; Hamilton, N. G.; Amrute, A. P.; Pérez-Ramírez, J.; López, N.; Teschner, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3454. doi: 10.1039/c2cp42767b