

# 纳米形貌对 Ce-V 催化剂降解氯苯活性影响

Effect of nanostructure on catalytic degradation of chlorobenzene over Ce-V catalysts

施 琦<sup>1</sup>, 丁 龙<sup>1</sup>, 龙红明<sup>1,2</sup>, 王毅璠<sup>1</sup>, 春铁军<sup>1</sup>

(1 安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032; 2 安徽工业大学  
冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

SHI Qi<sup>1</sup>, DING Long<sup>1</sup>, LONG Hong-ming<sup>1,2</sup>,

WANG Yi-fan<sup>1</sup>, CHUN Tie-jun<sup>1</sup>

(1 School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, Anhui, China; 2 Anhui Province Key Laboratory of Metallurgy Engineering & Resources Recycling, Maanshan 243002, Anhui, China)

**摘要:** 利用水热合成法制备了 Ce-V 催化剂, 研究了纳米形貌对 Ce-V 催化剂降解氯苯活性的影响。通过 NaOH/氨水调节溶液化学环境、添加表面修饰剂 P123, 对 Ce-V 催化剂晶粒生长方向进行调控, 分别获得纳米立方状(CV-1)、纳米颗粒状(CV-2)和纳米棒状(CV-3)形貌的催化剂。对比不同纳米形貌催化剂降解氯苯活性差异, 并利用 XRD, BET 和 TEM 对 Ce-V 催化剂理化特性进行了表征。结果表明: 三种 Ce-V 催化剂纳米颗粒大小顺序为 CV-1>CV-2>CV-3, 降解活性顺序为 CV-3>CV-2>CV-1。其中, 氨水调节后的 CV-2 和 CV-3 催化剂中形成了 CeVO<sub>4</sub> 新相, 缓解了 VO<sub>x</sub> 在催化剂表面团聚, 有效提升了催化剂氯苯降解活性。Ce-V 催化剂动力学计算结果说明, CV-3 的表观活化能最高, 为  $(9.26 \pm 3.76) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与实测结果一致。

**关键词:** 纳米形貌; 催化降解; Ce-V 催化剂; 氯苯; 水热法

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.001111

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)08-0162-07

**Abstract:** Ce-V catalysts were synthesized by a hydrothermal method. In order to change the chemical environment of solution during the preparation process, NaOH solution and ammonia were used to adjust the pH value, and surfactant P123 was added to limit the grain growth direction of Ce-V catalysts. And then different Ce-V catalysts with nano-cubic(CV-1), nano-particles (CV-2) and nano-rods (CV-3) were obtained, respectively. The chlorobenzene conversion of Ce-V catalysts with different nano-structure were investigated. The Ce-V catalysts were characterized by XRD, BET and TEM, and the controlling mechanism of nano-structure on the catalytic activity was analysed. The results show that the particles size order of Ce-V catalysts is CV-1 > CV-2 > CV-3, and the catalytic activity order of Ce-V catalysts is CV-3 > CV-2 > CV-1. New phase CeVO<sub>4</sub> forms in CV-2 and CV-3 catalysts, which weakens the agglomeration of VO<sub>x</sub> on the catalyst surface and promotes catalytic activity. The kinetics calculation results of Ce-V catalysts show that the apparent activation energy of CV-3 is the highest, which is  $9.26 \pm 3.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . It is consistent with the catalytic activity test.

**Key words:** nano-structure; catalytic degradation; Ce-V catalyst; chlorobenzene; hydrothermal method

二氧化铈(CeO<sub>2</sub>)作为稀土催化材料中的重要组成成分, 由于具有未充满电子的 4f 轨道和镧系收缩等特征, CeO<sub>2</sub>表现出优异的氧化还原性能、较高的储/释氧容量以及良好的 Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> 切换能力, 在催化降解

含氯挥发性有机污染物(CVOCs)等领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。在水热合成法过程中, 通过添加表面活性剂或者修饰剂, 可获得不同纳米结构的 CeO<sub>2</sub><sup>[2]</sup>。纳米级 CeO<sub>2</sub>具有特殊的性能及应用, 纳米形貌的变化对性能

影响较大<sup>[3]</sup>。例如,纳米球状 CeO<sub>2</sub>具有较高的热稳定性和良好的导电性等电化学性能;纳米棒状、线状或纤维状 CeO<sub>2</sub>具有较大的比表面积和较小的孔径结构,可改善催化剂的活性和储氧能力;纳米管状 CeO<sub>2</sub>具有较高的催化性能和氧化还原能力,可用作高效催化剂<sup>[4-5]</sup>。

在催化降解 CVOCs 过程中,单组分 CeO<sub>2</sub>易被催化产物中的氯元素毒化失活,影响其催化活性<sup>[6]</sup>。一般将其与另外一种或者多种金属氧化物复合,以获得更优异的低温活性。其中,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>具有较高的抗氯中毒能力<sup>[7]</sup>。通过向 CeO<sub>2</sub>中掺杂过渡金属钒,能有效提高催化剂的低温活性。当前,Ce-V 催化剂降解氯苯的研究主要为活性组分添加比例和制备方法。Huang 等<sup>[1]</sup>向 CeO<sub>2</sub>中添加不同比例的 V,研究了活性组分比例对催化剂活性的影响,发现引入质量分数为 2.1% 的 V 对催化剂活性提升效果最明显。Guan 等<sup>[8]</sup>研究发现,不同制备方法合成的 Ce-V 催化剂降解氯苯的活性存在差异。而通过控制纳米形貌,提升催化剂低温活性的研究鲜有报道。

本工作通过添加表面修饰剂、调节溶液离子状态等不同制备条件,控制 Ce-V 催化剂的微观纳米结构,探索在不同化学环境下 Ce-V 催化剂纳米形貌的变化规律,从微观角度对 Ce-V 催化剂晶粒的纳米形貌进行调控。通过考察其低温活性,比较微观形貌控制对催化剂降解活性的影响,提高催化剂低温降解活性。并构建动力学模型,揭示微观形貌与 Ce-V 催化剂的降解活性之间的关系。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 Ce-V 催化剂合成

#### 1.1.1 实验材料

六水硝酸铈(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,化学纯,国药集团化学试剂有限公司),P123(三嵌段共聚物聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯 PEO-PPO-PEO,分子量 5800,分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司),偏钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>,化学纯,国药集团化学试剂有限公司),草酸(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O,化学纯,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH,分析纯,国药集团化学试剂有限公司),氢氧化钠(NaOH,化学纯,国药集团化学试剂有限公司),氨水(NH<sub>4</sub>OH,化学纯,国药集团化学试剂有限公司),去离子水(自制)。

#### 1.1.2 Ce-V 催化剂的制备

本工作采用水热法制备不同纳米形貌的 CeO<sub>2</sub>。将 1.86 g 的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 加入到 20 mL 乙醇和 20 mL 去离子水形成的混合溶液中,以 200 r/min 转

速搅拌;再添加 5.8 g 的 P123,并添加 NaOH 溶液(浓度约为 6 mol·L<sup>-1</sup>)或者氨水(约 3 mL)调节 pH 值至 9~10,产生红色絮状沉淀,再搅拌 30 min。将混合液(混合溶液总体积约为 40 mL)倒入 50 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中,100 ℃ 反应 10 h 后自然冷却至室温。离心洗涤得到黄色沉淀,经过多次抽滤、洗涤(水洗 2 次,醇洗 2 次),60 ℃ 干燥 12 h,得到黄色粉末状产物。所得黄色粉末状沉淀为 CeO<sub>2</sub>,是制备 Ce-V 催化剂的前驱物。

利用浸渍法制备 Ce-V 催化剂。将所得黄色 CeO<sub>2</sub>与一定量 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>溶于 60 ℃ 热水中,搅拌 30 min 后 90 ℃ 蒸干,所得黄褐色固体沉淀于 60 ℃ 干燥 12 h。然后经一定焙烧条件焙烧。设定焙烧的程序以 5 ℃/min 从 50 ℃ 升温至 450 ℃,保温 4 h 后冷却至室温。所得催化剂经压片后研磨至 60 目备用,记为 Ce-V 催化剂。利用 NaOH 溶液调节 pH 值的 Ce-V 催化剂记为 CV-1;利用氨水溶液调节 pH 值的 Ce-V 催化剂记为 CV-2;添加 P123 模板添加剂并利用氨水溶液调节 pH 值的 Ce-V 催化剂记为 CV-3;3 种 Ce-V 催化剂中 Ce 的质量分数为 15%,V 的质量分数为 2.5%。

### 1.2 Ce-V 催化剂的表征与活性检测

#### 1.2.1 催化剂表征

采用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪测定催化剂的相组成;采用 JEM-2100 型环境透射电子显微镜观察催化剂的微观结构;采用 ASAP-2020 型比表面积和孔径测定仪测定催化剂的孔结构。

#### 1.2.2 催化剂活性检测

Ce-V 催化剂活性测试在自行设计的固定反应床反应器中进行,装置如图 1 所示。该活性评价系统中催化剂填装量为 200 mg,反应空速比(GHSV)为 30 000 h<sup>-1</sup>。将催化剂试样装填在石英反应管中,打开 N<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>,氯苯(chlorobenzene,CB)等反应气体管路,升温至 100 ℃ 后保持 N<sub>2</sub>吹扫 1 h,稳定气路后检测未经过催化剂的气体中氯苯体积分数。切换气路为反应气路,检测不同温度段(100~400 ℃,间隔 50 ℃)气路中氯苯体积分数。活性评价实验中气体组成为 O<sub>2</sub> 20% (体积分数,下同),氯苯 8%,N<sub>2</sub>为平衡气体,气体总流量为 100 mL·min<sup>-1</sup>。反应前后气体中氯苯利用 GC-9860 气相色谱仪在线分析。催化剂活性评价方式,主要通过测量氯苯在不同催化剂上的转化率  $\eta_{CB}$ ,其转化率按下式计算:

$$\eta_{CB} = \frac{V_{in} - V_{out}}{V_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $V_{in}$ 和  $V_{out}$ 分别是反应器进出口的氯苯体积分数。

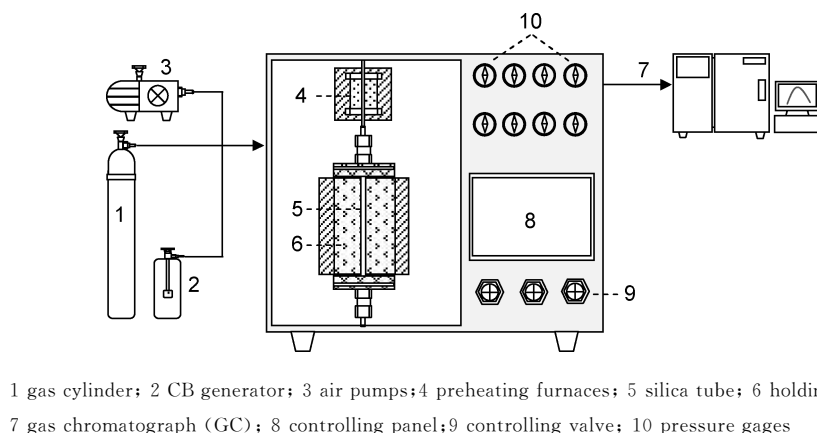


图1 催化剂活性测试-反应装置图

Fig. 1 Diagram of catalyst activity test system

## 2 结果与分析

### 2.1 Ce-V 催化剂降解氯苯活性

图2是不同纳米形貌的Ce-V催化剂在100~400℃内催化降解氯苯活性的曲线图。由图可见,3种Ce-V催化剂降解氯苯活性均随着反应温度的升高而升高;200℃以后,反应温度对催化剂活性影响更为显著。其中催化剂CV-3的降解活性最高,100℃能达到约30%的降解率,200℃能达到约40%的降解率,300℃能实现80%以上的降解率。其次是催化剂CV-2,200℃能实现30%的降解率,300℃能实现70%的降解率。催化剂CV-1的活性最低,200℃时降解率为10%,400℃时为60%。

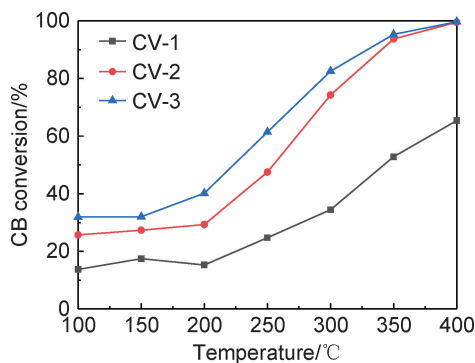


图2 Ce-V 催化剂的氯苯转化率

Fig. 2 Catalytic conversion of CB over Ce-V catalysts

### 2.2 Ce-V 催化剂的表征

图3是Ce-V催化剂XRD图谱。由图可见,在10°~80°范围内3种Ce-V催化剂XRD图谱上均存在立方萤石结构CeO<sub>2</sub>(JCPDF 01-089-8436)衍射峰<sup>[9]</sup>。CV-2和CV-3催化剂在XRD图谱上位于24°处出现了一个微弱的CeVO<sub>4</sub>的特征衍射峰<sup>[10]</sup>。固溶体

CeVO<sub>4</sub>的形成有利于VO<sub>x</sub>在Ce原子表面扎钉,造成CeO<sub>2</sub>晶格畸变,因而在催化剂表面形成更多的缺陷<sup>[11]</sup>。表面缺陷会促使催化剂表面活性位点富集,有利于提升催化剂的降解活性。3种Ce-V催化剂的XRD图谱中并没有观察到VO<sub>x</sub>的特征衍射峰,这可以归因于,VO<sub>x</sub>在CeO<sub>2</sub>表面高度分散,导致结晶度下降所致<sup>[1]</sup>。研究发现,高度分散的钒氧化物可以增加催化剂中活性氧的数量,活性氧有利于催化剂的氧化还原循环反应,从而提升催化剂的低温活性<sup>[12]</sup>。

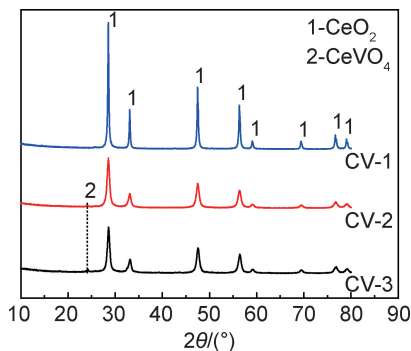


图3 Ce-V 催化剂的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of Ce-V catalysts

图4是催化剂Ce-V的TEM照片,从图中可观察到分布均匀的纳米立方状、纳米颗粒状和纳米短棒状CeO<sub>2</sub>。图4(a)是利用NaOH溶液调节pH值制备的催化剂CV-1,其微观形貌是纳米立方状。改用氨水调节pH值后,溶液化学环境改变,溶液中的Ce(OH)<sub>3</sub>沿着(001)面结晶,最后形成纳米颗粒状CeO<sub>2</sub>,如图4(b)所示。当添加一定浓度的模板剂P123后,Ce(OH)<sub>3</sub>沿着(001)面结晶受限,此时溶液中的Ce(OH)<sub>3</sub>沿着相反面结晶生长,最后形成棒状CeO<sub>2</sub>,如图4(c)所示<sup>[13]</sup>。



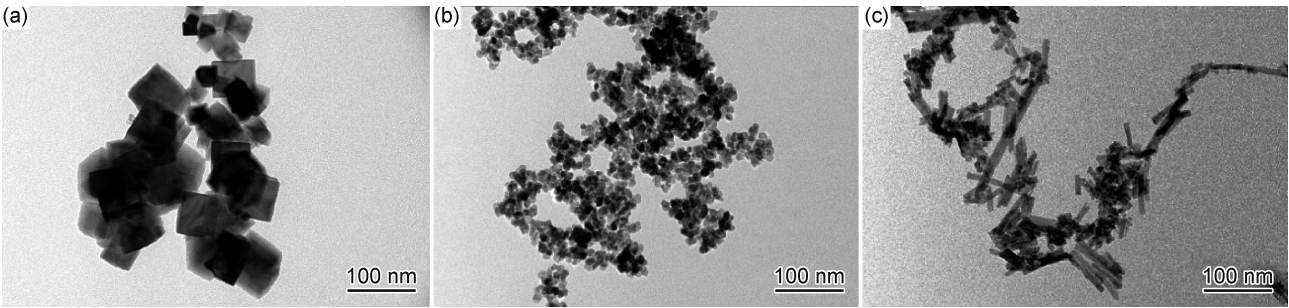


图 4 Ce-V 催化剂的 TEM 照片 (a)CV-1;(b)CV-2;(c)CV-3

Fig. 4 TEM images of Ce-V catalysts (a)CV-1;(b) CV-2;(c)CV-3

不同微观形貌的催化剂,其比表面积、孔容和孔径大小不同。表 1 列出了 Ce-V 催化剂的比表面积、孔容和孔径大小。催化剂 CV-1 的比表面积为 36.66 m<sup>2</sup>/g,孔容为 0.196 cm<sup>3</sup>/g,孔径为 47.16 nm。当改用氨水调节 pH 值后,催化剂 CV-2 的比表面积增大为 66.66 m<sup>2</sup>/g,与此同时总孔容和平均孔径都有所下降,分别为 0.118 cm<sup>3</sup>/g 和 12.87 nm。在氨水调节 pH 值的基础上,添加 P123 模板剂后,比表面积继续增大到 90.63 m<sup>2</sup>/g,孔容为 0.133 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径 8.77 nm。较大的比表面积可提升催化剂的物理吸附能力,有利于催化剂表面氯苯分子的吸附,并延长吸附时间<sup>[14]</sup>。此外,比表面积不同,催化剂表现出不同的储/释氧能力。储/释氧能力的差异性则会决定催化剂表面的氧空位数量,并最终影响催化降解活性的高低<sup>[15]</sup>。图 5 是 Ce-V 催化剂孔径分布图。由图可见,氨水调节 pH 值后的催化剂孔径集中分布在 50 nm 以内,添加表面抑制剂的 Ce-V 催化剂中孔径大小在 10~20 nm 的微孔数量更多。研究表明,催化剂中孔数量越多,越有利于提高催化剂的氯苯吸附率,促进氯苯在催化剂表面的催化降解<sup>[16]</sup>。因此,优化制备条件,控制催化剂的微观形貌,可提高低温条件下 Ce-V 催化剂的降解活性。

表 1 Ce-V 催化剂的比表面积、孔容和孔径大小			
Table 1 Surface and pore properties of Ce-Vcatalysts			
Sample	Surface area/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Pore volume/ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	Pore diameter/ nm
CV-1	36.66	0.196	47.16
CV-2	66.66	0.118	12.87
CV-3	90.63	0.133	8.77

2.3 纳米形貌控制机理分析

对于催化循环反应,催化剂氧化能力决定了其催化活性。在氯苯降解过程中,Ce-V 催化剂表面 CeO<sub>2</sub> 的氧化性越强,催化剂活性就越高。一般认为 CeO<sub>2</sub> 表面氧主要包括以下两类:(1)吸附态的氧,主

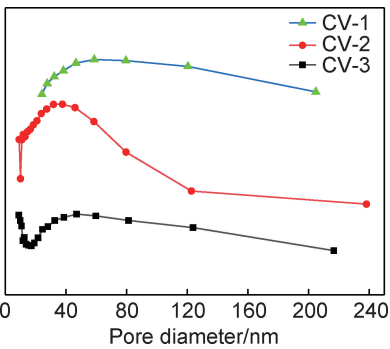


图 5 Ce-V 催化剂孔径分布图

Fig. 5 Pore diameter distribution of Ce-V catalysts

要是表面吸附的分子氧;(2)晶格氧,主要为 CeO<sub>2</sub> 中较难还原的晶格氧<sup>[17]</sup>。两种不同状态的氧在适当的条件下可以相互转化,氧的数量决定了 CeO<sub>2</sub> 的氧化性能差异。

立方萤石结构的 CeO<sub>2</sub> 微观结构中有 3 个低指数面,分别是非常稳定的中性面 {111} 面,不太稳定的 {110} 面和高表面能的 {001} 面<sup>[18]</sup>。而 CeO<sub>2</sub> 表面的氧空位的形成与该表面的稳定性有关。表面越稳定,该面上的反应能越低,能形成的氧空位越少。CeO<sub>2</sub> 中 3 种表面的稳定性排序为:{111}>{110}>{001},晶面 {111} 的表面固有反应能最低,且可形成的氧空位最少<sup>[19-21]</sup>。此外,有研究表明,CeO<sub>2</sub> 中的面 {111} 和 {110} 上具有不同吸附特征,其中面 {111} 上仅有弱吸附,而面 {110} 上既存在弱吸附也存在强吸附<sup>[22]</sup>。因此,如果催化剂中暴露的晶面具有较高的表面能,就能在催化反应过程中产生更多的活性位点。通过控制催化剂的制备过程,可影响催化剂的形核方式,获得更多不稳定晶面,从而增加催化剂表面的氧空位和活性位点,获得更好的降解活性。

图 6 是利用氨水调节 pH 值制备的 Ce-V 催化剂高倍透射电镜(HRTEM)照片、微观结构模型及其形核机制。由图 6(a)可见,纳米颗粒状 CV-2 催化剂中,{111} 晶面为主要暴露晶面,其次为 {001} 晶面<sup>[18]</sup>。因

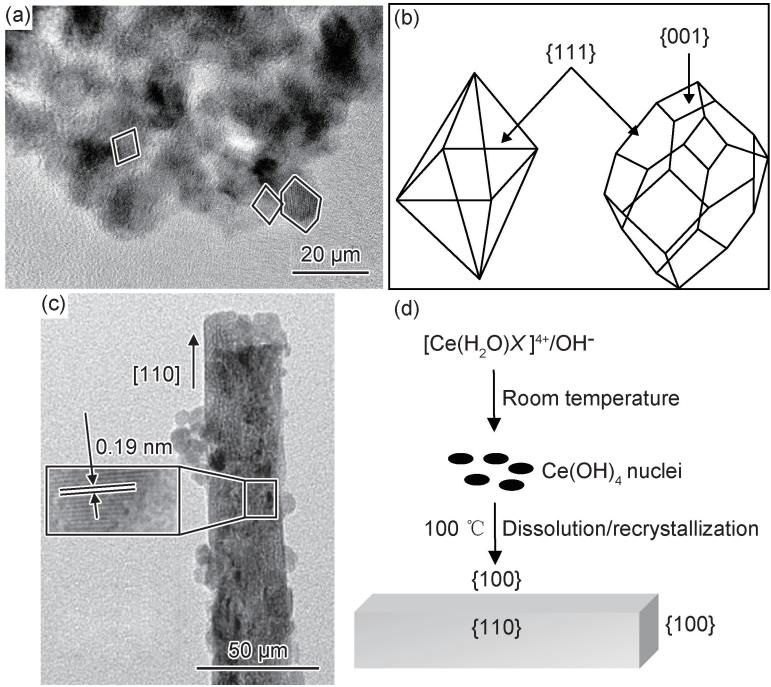


图 6 氨水调节 pH 值的 CV 催化剂 HRTEM 照片和微观结构模型

(a) 催化剂 CV-2 的 HRTEM 照片; (b) 催化剂 CV-2 的微观结构模型;  
(c) 催化剂 CV-3 的 HRTEM 照片; (d) 催化剂 CV-3 的微观结构模型

Fig. 6 HRTEM image and microstructural models of CV catalysts with ammonia adjusting the pH value  
(a) HRTEM image of CV-2 catalysts; (b) microstructural models of the CV-2 catalysts;  
(c) HRTEM image of CV-3 catalysts; (d) microstructural models of the CV-3 catalysts

此,推测纳米颗粒状的 CV-2 催化剂的微观结构模型如图 6(b) 所示,一共有两个晶体模型,分别是 8 个 {111} 晶面组成八面体,以及 8 个 {111} 晶面和 6 个 {001} 晶面组成的异形八面体<sup>[23]</sup>。图 6(c) 是纳米短棒状 CV-3 催化剂 HRTEM 照片。由该照片可以看出, CV-3 催化剂为单晶纳米棒状,沿 {100} 面生长<sup>[15,24-26]</sup>。因此推测其微观结构为立方长方体,主要由两个 {001} 晶面和两个 {110} 晶面构成。纳米棒状的 CV-3 催化剂的微观结构模型如图 6(d) 所示。添加表面抑制剂后,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  形核方向在 {110} 面受到限制,沿 {100} 继续生长,最终形成棒状的纳米结构。通过上述分析,可得出催化剂 CV-3 比 CV-2 中存在的 {001} 晶面要多的结论。由于该晶面的不稳定性和强吸附性,在催化剂 CV-3 表面可形成更多的氧空位和活性位点。这对催化反应均有提高作用。

2.4 Ce-V 催化剂动力学研究

在 100~250 °C 范围内,等温检测催化剂的降解活性,并将结果带入式(2)计算氯苯催化降解速率  $r_{\text{CB}}$ :

$$r_{\text{CB}} = -k C_{\text{CB}}^m C_{\text{O}_2}^n \tag{2}$$

式中:  $k$  为氯苯催化降解速率常数;  $C_{\text{CB}}^m$  表示某一时刻下氯苯的浓度;  $C_{\text{O}_2}^n$  表示氧气浓度。实验中  $C_{\text{O}_2} \gg C_{\text{CB}}$ , 因此认为氧气浓度为常数。又因催化降解是燃

烧反应,该过程属于一级反应,  $m=1, n=0$ , 式(2)可简化为式(3):

$$r_{\text{CB}} = -k C_{\text{CB}} = dC_{\text{CB}}/dt \tag{3}$$

通过对等式变形化简后:

$$\ln(1 - \eta_{\text{CB}}/100) = -kt \tag{4}$$

式中  $k$  为:

$$k = -Q/C_{\text{CB}} \times V \times \ln(1 - \eta_{\text{CB}}/100) \tag{5}$$

式中:  $Q$  为反应物的流量,  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $C_{\text{CB}}$  是反应物的初始浓度,  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $V$  是催化剂体积,  $\text{cm}^3$ 。将各个催化剂不同温度下的氯苯转化率带入式(5)中,可计算得到催化剂 CV-1, CV-2 和 CV-3 在 100~250 °C 温度范围内的反应速率常数  $k_{\text{CV-1}}$ ,  $k_{\text{CV-2}}$  和  $k_{\text{CV-3}}$ , 具体数值见表 2。

表 2 催化剂 CV-1, CV-2 和 CV-3 在不同反应温度条件下的反应速率常数

Table 2 Reaction rate constant of catalysts CV-1, CV-2 and CV-3 at different temperatures

Temperature/°C	$k_{\text{CV-1}}$	$k_{\text{CV-2}}$	$k_{\text{CV-3}}$
100	3.93	7.93	10.25
150	5.12	8.52	10.28
200	4.42	9.24	13.70
250	7.57	17.19	25.39

由表 2 可以看出,同一温度下催化剂 CV-3 的反应速率常数  $k_{CV-3}$  最大,是催化剂 CV-1 的反应速率常数  $k_{CV-1}$  的 3~4 倍。这主要归因于催化剂 CV-3 具有更高的吸附能力和催化活性。表观活化能  $E_a$  与反应速率常数  $k$  可代入阿伦尼乌斯方程 (Arrhenius equation)<sup>[27]</sup>:

$$\ln(k) = -(E_a/RT) + C \tag{6}$$

式中: $R$  为气体常数,  $R=8.314\text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ;  $T$  为气体温度,  $\text{K}$ ;  $C$  为常数。反应所需表观活化能可通过绘制  $-\ln k \propto 1000/T$  曲线,由曲线斜率 ( $E_a/R$ ) 换算获得,计算结果如表 3。

根据阿伦尼乌斯方程绘制曲线如图 7 所示。 $-\ln k$  与  $1000/T$  表现出很好的线性关系,拟合相关系数  $r$  在 0.7~0.9 之间。催化剂 CV-1, CV-2 和 CV-3

的氯苯降解表观活化能分别为  $(5.60\pm3.01)$ ,  $(7.30\pm3.56)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $(9.26\pm3.76)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据阿伦尼乌斯方程,表观活化能越大,反应速率越大,因此催化反应越容易进行。催化剂 CV-3 的反应速率和表观活化能均大于 CV-1 和 CV-2,因此催化剂 CV-3 上的催化降解反应比催化剂 CV-1 和 CV-2 更容易发生。

表 3 催化剂 CV-1, CV-2 和 CV-3 降解氯苯所需表观活化能

Table 3 Apparent activation energy of catalysts CV-1, CV-2 and CV-3 for catalytic degradation of CB

Sample	Apparent activation energy / ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
CV-1	$5.60\pm3.01$
CV-2	$7.30\pm3.56$
CV-3	$9.26\pm3.76$

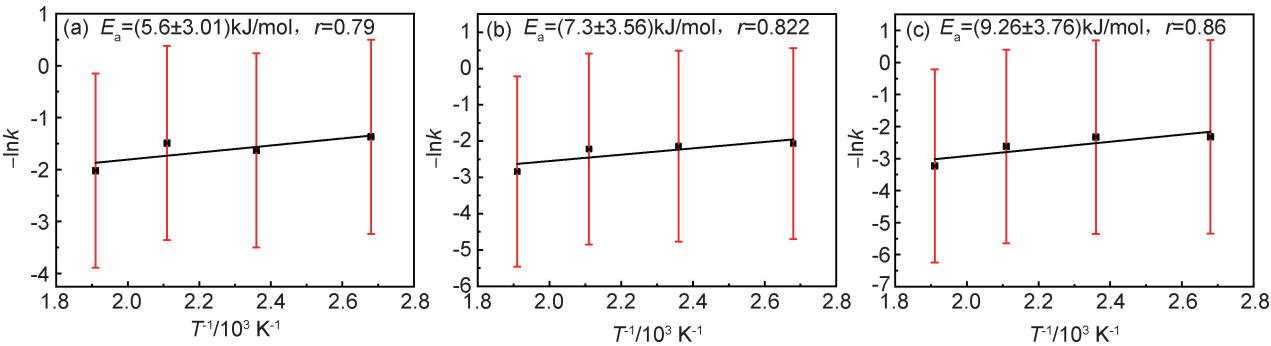


图 7 催化剂 Ce-V 阿伦尼乌斯曲线 (a)CV-1;(b)CV-2;(c)CV-3

Fig. 7 Arrhenius curves of Ce-V catalysts (a)CV-1;(b)CV-2;(c)CV-3

3 结论

(1)催化剂制备方法决定了其晶体形态的差异。水热法制备的 Ce-V 催化剂均为纳米结构,其中 NaOH 溶液调节 pH 值得到的 Ce-V 催化剂为纳米立方状;氨水调节 pH 值得到的 Ce-V 催化剂为纳米颗粒状;在氨水调节 pH 值的基础上添加表面修饰剂 P123,可得到纳米棒状 Ce-V 催化剂。不同纳米结构 Ce-V 催化剂,纳米颗粒大小顺序为:CV-1>CV-2>CV-3,降解氯苯活性顺序为:CV-3>CV-2>CV-1。

(2)利用氨水调节 pH 值的 Ce-V 催化剂中出现了新物相  $\text{CeVO}_4$ 。 $\text{CeVO}_4$  能缓解  $\text{VO}_x$  在催化剂表面团聚,也能造成  $\text{CeO}_2$  晶格畸变,增加催化剂表面的氧空位和活性氧数量,从而有利于催化剂表面氯苯的降解。

(3)动力学计算分析表明,反应速率常数随着温度升高而逐渐增大,且 3 种 Ce-V 催化剂的反应速率常数顺序为:CV-3>CV-2>CV-1;其氯苯降解表观活化能分别为  $(5.60\pm3.01)$ ,  $(7.30\pm3.56)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

和  $(9.26\pm3.76)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,与催化剂活性检测结果一致。

参考文献

[1] HUANG H, GU Y, ZHAO J, et al. Catalytic combustion of chlorobenzene over  $\text{VO}_x/\text{CeO}_2$  catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2015, 326: 54-68.

[2] MAI H, SUN L, ZHANG Y, et al. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes[J]. The Journal of Physical Chemistry: B, 2005, 109(51): 24380-24385.

[3] LI J, ZHANG Z, TIAN Z, et al. Low pressure induced porous nanorods of ceria with high reducibility and large oxygen storage capacity: synthesis and catalytic applications[J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2014, 2: 16459-16466.

[4] ZHANG H, FANG Y. Temperature dependent photoluminescence of surfactant assisted electrochemically synthesized ZnSe nanostructures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781: 201-208.

[5] HOU X J, WANG Y, YANG Y L, et al. Microstructure evolution and controlled hydrolytic hydrogen generation strategy of Mg-rich Mg-Ni-La ternary alloys [J]. Energy, 2019, 188: 116081-116091.

- [6] YANG S, ZHAO H, DONG F, et al. Highly efficient catalytic combustion of o-dichlorobenzene over three-dimensional ordered mesoporous cerium manganese bimetallic oxides: a new concept of chlorine removal mechanism[J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 463: 119-129.
- [7] GANNOUN C, DELAIGLE R, DEBECKER D P, et al. Effect of support on  $V_2O_5$  catalytic activity in chlorobenzene oxidation[J]. *Applied Catalysis: A*, 2012, 447/448(24): 1-6.
- [8] GUAN Y, LI C. Effect of  $CeO_2$  redox behavior on the catalytic activity of a  $VO_x/CeO_2$  catalyst for chlorobenzene oxidation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28(5): 392-394.
- [9] XIANG X, SHENG Z, LIU Y, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$  over a manganese and cerium oxide/graphene composite prepared by a hydrothermal method [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 6(5): 1507-1514.
- [10] COUSIN R, COURCOT D, ABI-AAD E, et al. 51 V MAS NMR characterization of V-Ce-O catalysts[J]. *Colloids & Surfaces: A*, 1999, 158(1/2): 43-49.
- [11] WU Z, RONDINONE A J, OVERBURY S H. Structure of vanadium oxide supported on ceria by multiwavelength raman spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry: C*, 2011, 115(51): 25368-25378.
- [12] MILLER D D, CHUANG S S C. *In situ* infrared study of NO reduction over Pd/ $Al_2O_3$  and Ag-Pd/ $Al_2O_3$  catalysts under  $H_2$ -rich and lean-burn conditions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2009, 40(6): 613-621.
- [13] SHI Q, DING L, LONG H M, et al. Study of catalytic combustion of dioxins on Ce-V-Ti catalysts modified by graphene oxide in simulating iron ore sintering flue gas[J]. *Materials*, 2020, 13, 125.
- [14] ZHOU X J, BUEKENS A, LI X D, et al. Adsorption of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans on activated carbon from hexane[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1264-1269.
- [15] MAI H X, SUN L D, ZHANG Y W, et al. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes[J]. *Journal of Physical Chemistry: B*, 2005, 109(51): 24380-24385.
- [16] LEE J H, KIM S. The determination of the adsorption performance of graphite for VOCs and formaldehyde[J]. *Energy & Buildings*, 2012, 46(4): 56-61.
- [17] LIN H L, WU C Y, CHIANG R K. Facile synthesis of  $CeO_2$  nanoplates and nanorods by [100] oriented growth[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2010, 341(1): 12-17.
- [18] ZHANG F, JIN Q, CHAN S W. Ceria nanoparticles: size, size distribution, and shape[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(8): 4319-4326.
- [19] SAYLE D C, MAICANEANU S A, WATSON G W. Atomistic models for  $CeO_2(111)$ , (110), and (100) nanoparticles, supported on yttrium-stabilized zirconia[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(38): 11429-11439.
- [20] B SKÅRMAN, T NAKAYAMA, D GRANDJEAN, et al. Morphology and structure of  $CuO_x/CeO_2$  nanocomposite catalysts produced by inert gas condensation: an HREM, EFTEM, XPS, and high-energy diffraction study[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(9): 3686-3699.
- [21] LUNDBERG M, SKÅRMAN B, WALLENBERG L R. Crystallography and porosity effects of CO conversion on mesoporous  $CeO_2$ [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2004, 69(3): 187-195.
- [22] YANG Z, WOO T K, HERMANSSON K. Strong and weak adsorption of CO on  $CeO_2$  surfaces from first principles calculations [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 396(4): 384-392.
- [23] WANG Z L, FENG X. Polyhedral shapes of  $CeO_2$  nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry: B*, 2003, 107(49): 13563-13566.
- [24] SU D S, CHEN X, WEINBERG G, et al. Hierarchically structured carbon: synthesis of carbon nanofibers nested inside or immobilized onto modified activated carbon[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 44(34): 5488-5492.
- [25] KUNG H H, KUNG M C. Heterogeneous catalysis: what lies ahead in nanotechnology[J]. *Applied Catalysis: A*, 2003, 246(2): 193-196.
- [26] ZHOU K, XUN W, SUN X, et al. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(1): 206-212.
- [27] YANG C C, SHU H C, BAO Z H, et al. Innovative PCDD/F-containing gas stream generating system applied in catalytic decomposition of gaseous dioxins over VO-WO/TiO-based catalysts[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(6): 890-895.

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51674002);国家自然科学基金重点资助项目(U1660206)

收稿日期:2019-12-02;修订日期:2020-04-10

通讯作者:龙红明(1979—),男,教授,博士,研究方向为铁矿烧结及冶金固废资源利用技术,联系地址:安徽省马鞍山市雨山区安徽工业大学(东校区)冶金工程学院(243032),E-mail: yaflhm@126.com

(本文责编:宗希宽)