

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201704243

www.whxb.pku.edu.cn

抗烧结 Rh-Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂的制备和表征及其 甲烷部分氧化制合成气性能

郑芳芳 李倩 张宏 翁维正* 伊晓东 郑燕萍 黄传敬 万惠霖*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以乙酰丙酮铑(Rh(acac)₃)和乙酰丙酮钐(Sm(acac)₃)为前驱体, 用浸渍法制备了 Rh/SiO₂ 和 Rh-Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂。采用原位红外光谱、热重分析、低温 N₂ 吸附、X 射线粉末衍射、高分辨透射电子显微镜、H₂-程序升温还原和 X 射线光电子能谱等实验技术对催化剂的制备过程, 比表面积和物相以及 Rh 与 Sm₂O₃ 间的相互作用进行了表征, 并以甲烷部分氧化制合成气为目标反应对催化剂的稳定性进行了考察。研究表明: 以 Rh(acac)₃ 和 Sm(acac)₃ 为前驱体采用简单的浸渍法即可制备出 Rh 平均粒径为 2.3 nm 且具有良好的抗烧结性能的 Rh-Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂。在浸渍过程中乙酰丙酮化合物通过与 SiO₂ 表面羟基形成氢键而负载于载体表面。Sm(acac)₃ 在 SiO₂ 表面的单层负载量(质量分数)约为 31%, 对应于 Sm₂O₃ 的质量分数约为 15%, 只要 Sm(acac)₃ 的质量分数低于这一阈值, 均可保证分解后生成的 Sm₂O₃ 以高分散形式负载于 SiO₂ 上, 且不会因高温(800 °C)焙烧而团聚。高分散于 SiO₂ 表面的 Sm₂O₃ 与 Rh 之间存在强的相互作用, 可显著提高 Rh 的分散度, 防止其在高温反应条件下烧结, 进而使低 Rh 负载量的催化剂表现出良好的甲烷部分氧化制合成气反应活性和稳定性。

关键词: Rh-Sm₂O₃/SiO₂; 乙酰丙酮铑; 乙酰丙酮钐; 抗烧结; 甲烷部分氧化; 合成气

中图分类号: O643

Preparation and Characterization of Sinter-Resistant Rh-Sm₂O₃/SiO₂ Catalyst and Its Performance for Partial Oxidation of Methane to Syngas

ZHENG Fang-Fang LI Qian ZHANG Hong WENG Wei-Zheng* YI Xiao-Dong
ZHENG Yan-Ping HUANG Chuan-Jing WAN Hui-Lin*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid State Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Rh/SiO₂ and Rh-Sm₂O₃/SiO₂ catalysts were synthesized by the conventional impregnation method using rhodium acetylacetonate (Rh(acac)₃) and samarium acetylacetonate (Sm(acac)₃) as precursors. The preparation and catalytic properties, as well as the interaction between Rh and Sm₂O₃, were characterized in detail by *in situ* infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TG), N₂

Received: February 21, 2017; Revised: April 7, 2017; Published online: April 24, 2017.

*Corresponding authors. WENG Wei-Zheng, Email: wzweng@xmu.edu.cn, WAN Hui-Lin, Email: hlwan@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2185192.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (2013CB933102), National Natural Science Foundation of China (21473144, 21373168), National Talent Development of Basic Research Program of China (J1310024) and Program for Innovative Research Team in University, China (IRT_14R31).

国家重点基础研究发展规划项目(2013CB933102), 国家自然科学基金(21473144, 21373168), 国家基础科学人才培养基金项目(J1310024)及教育部创新研究团队项目(IRT_14R31)资助

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

physisorption (Brunauer-Emmett-Teller (BET) method), X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The performance of the catalysts for the partial oxidation of methane (POM) to syngas was also investigated. The results showed that a sinter-resistant Rh-Sm₂O₃/SiO₂ catalyst with an average Rh particle size of ~2.3 nm could be synthesized using the conventional impregnation method with Rh(acac)₃ and Sm(acac)₃ as precursors. The surface silanol groups of SiO₂ acted as the centers to interact with M(acac)₃ (M=Rh, Sm) molecules when SiO₂ was impregnated in the M(acac)₃ solution, leading to the formation of a hydrogen-bonded M(acac)₃ layer on the SiO₂ surface. In this experiment, the monolayer coverage of Sm(acac)₃ on the SiO₂ surface was equal to a Sm(acac)₃ loading (mass fraction) of approximately 31%, which in turn corresponded to a Sm₂O₃ loading of approximately 15%. When a Sm(acac)₃/SiO₂ sample with Sm(acac)₃ loading below 31% was heated in air to approximately 360 °C, the monolayer Sm(acac)₃ species decomposed into highly dispersed Sm₂O₃ species on the SiO₂ surface, which displayed superior stability against sintering at high temperature. No aggregation of the Sm₂O₃ species was observed even when the sample was heated to 800 °C in air. The strong interaction between the highly dispersed Sm₂O₃ and Rh plays a key role in increasing the dispersion of Rh species in the catalyst and preventing the Rh species from sintering under high temperature conditions. This factor should also be responsible for the superior activity and stability of the Rh-Sm₂O₃/SiO₂ catalyst with extremely low Rh loading for the catalytic partial oxidation of methane to syngas.

Key Words: Rh-Sm₂O₃/SiO₂; Rh(acac)₃; Sm(acac)₃; Sinter-resistant; Partial oxidation of methane; Syngas

1 引言

甲烷部分氧化(POM)制合成气因有望部分取代传统的甲烷水蒸汽重整反应成为制备合成气的新工艺近年来备受关注¹⁻⁶。该反应的催化剂多为负载型催化剂,活性组分主要为贵金属和非贵金属,其中负载于SiO₂或Al₂O₃上的Ni和Rh催化剂是人们研究最多的两种体系⁷⁻⁹。Ni基催化剂的优点在于价格低廉,但该催化剂在反应条件下易因积碳失活,因此如何提高Ni基催化剂的抗积碳性能是人们关注的热点问题之一。与Ni基催化剂相比,Rh基催化剂具有活性高、抗积碳性能强等优点,但由于Rh的价格昂贵,提高Rh的分散度并降低其负载量对Rh基催化剂显得更为重要。此外由于POM反应的温度较高,如何提高催化剂上负载的金属组分的抗烧结性能也是高性能POM催化剂研制必需解决的关键问题之一。随着纳米技术的发展以及在新催化材料合成上的创新,人们在改善负载型金属催化剂稳定性方面已取得了许多进展。如:将金属组分限域在分子筛、介孔SiO₂或碳管等多孔材料的孔道内,使得纳米粒子间彼此隔离,进而抑制由迁移引起的粒子长大,提高催化剂的抗烧结性能¹⁰⁻¹⁵;或在金属纳米粒子表面包覆(含介孔)氧化物壳层,隔离活性组分,防止因粒子彼此接触所导致的颗粒长大,进而改善催化剂热稳定性¹⁶⁻²³。但是从实际应用的角度看,这些催化剂的制备过程均较为复杂,有些体

系在制备时还需用到较昂贵的试剂。

除了通过限域或包覆等手段阻止金属纳米粒子在高温环境下烧结外,人们还可通过在催化体系中引入碱土和/或稀土氧化物助剂来提高负载型金属催化剂的分散度和抗烧结性能²⁴⁻²⁸。在稀土氧化物助剂中,CeO₂因存在Ce⁴⁺/Ce³⁺氧化还原对,具有良好的储存及释放氧的能力,是人们研究最多的助剂之一²⁹⁻³⁵。Wang等³⁶研究发现,Rh-CeO₂间的相互作用导致Rh与CeO₂之间发生了电子转移,催化剂表面上Ce⁴⁺/Ce³⁺和Rh⁰/Rh^{δ+}氧化还原对共存,促进了CH₄和CO₂分子的活化,进而提高催化剂的活性和抗积碳性能。与之相比,对非变价稀土氧化物助剂的研究相对较少。

浸渍法是制备负载型金属催化剂最常用的方法之一,具有工艺简单,活性组分利用率高等特点。然而活性组分在载体上分布不均匀是该方法制备的负载型金属催化剂不容忽视的弊端之一,其原因主要源于负载于载体表面的金属活性组分在干燥和焙烧过程中易发生迁移,进而导致金属物种的团聚。如何采用浸渍法制备出粒径分布均一且具有良好抗烧结性能的负载型金属催化剂一直是人们努力的方向。近期,我们以不同Pd化合物为前驱体采用浸渍法制备了系列Pd/SiO₂催化剂,并比较了焙烧后各催化剂上Pd颗粒的分散情况³⁷。研究发现以乙酰丙酮钯为前驱体制备的样品表现出优异的抗高温烧结性能,经空气中800 °C焙

烧和 H₂ 中 600 °C 还原后, Pd 的平均粒径仍可保持在 3–4 nm。作为相关工作的延续, 本文以乙酰丙酮铑和乙酰丙酮钐为前驱体, 采用简单的浸渍法制备了具有良好抗烧结性能的 Rh-Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂。通过原位红外光谱, 热重分析, X 射线粉末衍射, 高分辨透射电子显微镜, H₂-程序升温还原和 X 射线光电子能谱等实验技术对催化剂的制备过程以及 Rh 与 Sm₂O₃ 间的相互作用进行了表征, 并以甲烷部分氧化制合成气为目标反应对催化剂在高温反应条件下的稳定性进行考察。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

将 SiO₂ 载体(Aldrich, 35–60 目, 孔径 6 nm) 浸泡在 20% 的硝酸溶液中 24 h 后用蒸馏水洗涤至中性, 在 110 °C 下烘干后备用。

A: 称取 0.10 g Rh(acac)₃(Alfa Aesar, 99.99%), 溶于 100 mL 的乙酰丙酮溶液中, 配制成 Rh 浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液备用。

按需量取 Rh(acac)₃ 溶液并加入相应量的 Sm(acac)₃·nH₂O (Alfa Aesar, 99.9%), 用乙酰丙酮稀释至总体积为 50 mL 后在 80 °C 加热 0.5 h。向上述溶液中加入 0.50 g 经 110 °C 烘干的 SiO₂, 并在室温下浸渍 24 h。在 110 °C 下加热除去溶剂后, 将所得固体在 110 °C 烘干 1 h, 再于模拟空气流(O₂/N₂ 体积比为 21/79, 100 mL·min⁻¹) 中升温(1 °C·min⁻¹)至 800 °C 焙烧 2 h, 制得 x% Rh/SiO₂, y% Sm₂O₃/SiO₂ 和 x% Rh-y% Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂, 其中 x 和 y 分别为样品中 Rh 和 Sm₂O₃ 的质量分数。

B: 称取 0.10 g Rh(NO₃)₃·xH₂O (Sigma-Aldrich, Rh 的质量百分数~36%), 溶于 100 mL 的 10% HNO₃ 水溶液中, 配制成 Rh 浓度为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液备用。

按需量取 Rh(NO₃)₃ 溶液并加入相应量的 Sm(NO₃)₃·6H₂O (上海笛柏, 99.9%), 用去离子水稀释至总体积为 50 mL。向上述溶液中加入 0.50 g 经 110 °C 烘干的 SiO₂, 并在室温下浸渍 24 h。在 90 °C 下加热除去溶剂后, 将所得固体在 110 °C 烘干 1 h, 再于模拟空气流(O₂/N₂ 体积比为 21/79, 100 mL·min⁻¹) 中升温(1 °C·min⁻¹)至 800 °C 焙烧 2 h, 制得 x% Rh-y% Sm₂O₃/SiO₂-N 催化剂, 其中 x 和 y 分别为样品中 Rh 和 Sm₂O₃ 的质量分数。

2.2 催化剂表征

(1) N₂ 物理吸附(BET): 催化剂的比表面积采用 BET 方法在 Micromeritics Tristar 3000 物理吸附仪上测定。测定前, 样品先在 300 °C 下抽真空预

处理 3 h, 之后以氮气为吸附质, 在液氮温度下吸附, 测定样品的比表面积, 孔径和孔容。

(2) X 射线粉末衍射(XRD): 催化剂的体相组成和结构采用 X 射线粉末衍射法测定。实验在日本理学公司(Rigaku)生产的多功能多晶粉末 X 射线衍射仪 Ultima IV 上进行。以 Cu K_α ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 为辐射源, 电压为 35 kV, 电流为 15 mA, 扫描区间为 10°–90°, 扫描速度为 20 (°)·min⁻¹。

(3) 程序升温还原(H₂-TPR): 以上海海欣 GC-950 色谱仪的热导检测器测量氢气的消耗量, 以 H₂/Ar 体积比为 5/95 的混合气为载气和还原气(流速为 20 mL·min⁻¹)。样品(100.0 mg)先在 O₂/Ar 体积比为 5/95 的混合气流(30 mL·min⁻¹) 中升温至 500 °C 处理 15 min 并在 O₂/Ar 气氛下降至 25 °C。切入 H₂/Ar 混合气吹扫至基线平稳后以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 900 °C。

(4) 热重分析(TG-DTG): 热重分析在美国 TA 仪器公司生产的同步热分析仪 SDT-Q600 上进行。称取约 5 mg 的样品置于干净的氧化铝坩埚内, 通入流速为 100 mL·min⁻¹ 的模拟空气(O₂/N₂ 体积比为 21/79), 待基线平稳后开始升温测试, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。

(5) 红外光谱表征(IR): IR 光谱表征实验在自行研制的装有 CaF₂ 窗片的石英衬底高温透射原位样品池³⁸ 和配有 MCT-A 检测器的 Nicolet Nexus 型 FTIR 谱仪上进行。将催化剂压成 Φ 为 13 mm 的自支撑薄片(约 10 mg) 并装入原位池, 在模拟空气流(O₂/N₂ 体积比为 21/79, 50 mL·min⁻¹) 中升温至 110 °C 预处理 2 h 后以同温下的空原位样品池为背景摄取样品的 IR 谱, 谱图分辨率: 4 cm⁻¹, 扫描范围: 4000–1300 cm⁻¹, 扫描次数: 32 次。

(6) X 射线光电子能谱(XPS): XPS 测试在 Omicron Sphera II hemispherical 型能谱仪上进行。以 Al K_α (1486.6 eV, 300 W) 为 X 射线辐射源, 谱图分辨率为 0.2 eV。以催化剂样品上 Si 1s 的结合能(103.3 eV) 为内标校正其它元素的结合能。

(7) 高分辨透射电镜(TEM): 催化剂活性组分的颗粒大小及形貌表征在 Phillips FEI Tecnai 20 型高分辨透射电子显微镜上进行, 加速电压为 200 kV, 分辨率为 0.1 nm。取少量粉末样品分散在 1.5 mL 无水乙醇中, 经 1 h 超声分散后, 用喷有碳膜的铜网捞取浊液 5 次, 随后自然晾干, 备用。对每个样品上的金属颗粒做粒径统计和加权平均, 测量约 300 个颗粒的尺寸后, 绘制粒径分布图并计算出纳米颗粒的平均粒径。

2.3 催化剂的性能评价

催化剂的甲烷部分氧化制合成气反应的性能评价在微型固定床流动反应装置上进行。催化剂(42.0 mg)在 700 °C 通高纯 H₂ 预还原 60 min 后,于同温下切换成 CH₄/O₂/Ar 体积比为 2/1/4 原料气(空速为 $1 \times 10^5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)进行反应。原料气配比和反应尾气组成用配有热导检测器(TCD)和碳分子筛填充柱(TDX-02, 3 m)的上海海欣 GC-950 型气相色谱仪在线分析,载气为高纯 Ar (99.999%, Linde)。以酒精/液氮浴为冷阱除去反应尾气中的 H₂O。甲烷转化率, CO 和 H₂ 选择性参照文献³⁹中所列的公式计算。

3 结果与讨论

3.1 比表面积(BET)测试和 TEM 表征

表 1 为经空气中 800 °C 焙烧的样品的比表面积和孔性质数据。从表中可以看出,在 SiO₂ 上负载 Rh 和/或 Sm₂O₃ 并经过高温焙烧后,样品的比表面积和孔容均有不同程度的下降,同时含有 Rh 和 Sm₂O₃ 的 0.5% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂ 的比表面积最小。

图 1 为经空气中 800 °C 焙烧并在 700 °C 下用 H₂/Ar 体积比为 5/95 还原后的 0.5% Rh/SiO₂ 和 0.5% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂ 的 TEM 图。从图中可以看出,0.5% Rh/SiO₂ 上的 Rh 物种出现明显团聚, Rh 的平均粒径为 5.7 nm, 粒径分布也较宽。与之相比,0.5% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂ 上 Rh 物种的平均粒径仅为 2.3 nm 且粒径分布狭窄,说明在催化剂上引入 Sm₂O₃ 后显著提高了 Rh 物种的分散度和抗烧结性能。

表 1 样品的比表面积(S_{BET})和孔性质

Table 1 Specific surface areas (S_{BET}) and pore properties of the samples.

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Aperture/nm
SiO ₂	480	0.89	5.8
0.5% Rh/SiO ₂	436	0.86	6.5
10% Sm ₂ O ₃ /SiO ₂	381	0.76	7.0
0.5% Rh-10% Sm ₂ O ₃ /SiO ₂	350	0.73	7.0

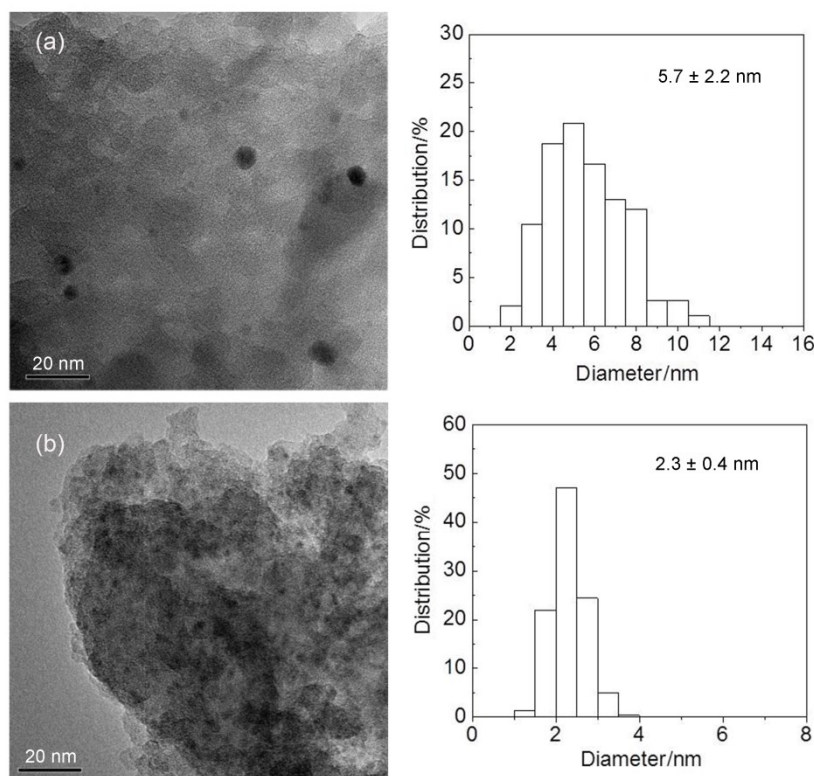


图 1 Rh/SiO₂ 和 Rh-Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂的 TEM 照片和 Rh 的粒径分布图

Fig.1 TEM images and size distribution of the Rh nanoparticles of the Rh/SiO₂ and Rh-Sm₂O₃/SiO₂ samples.

(a) 0.5% Rh/SiO₂; (b) 0.5% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂.

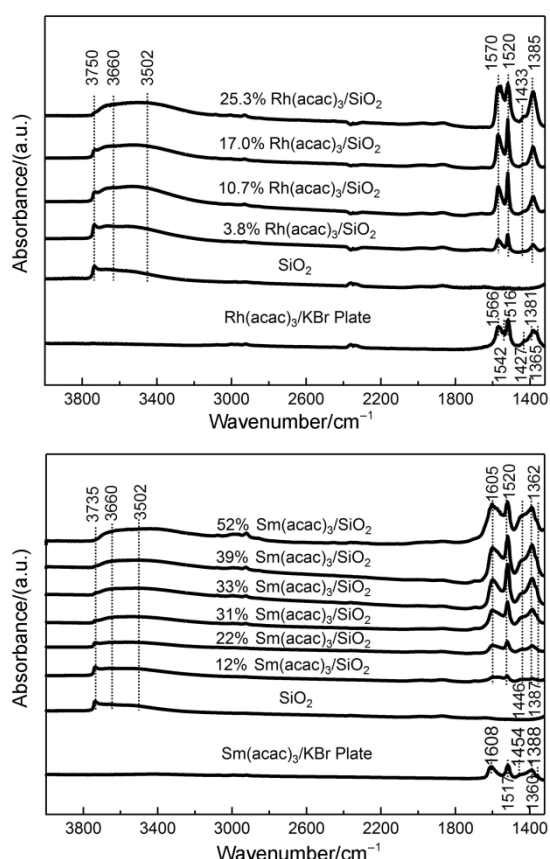


图2 不同负载量的 Rh(acac)₃/SiO₂ 和 Sm(acac)₃/SiO₂ 样品的红外谱图

Fig.2 IR spectra of the Rh(acac)₃/SiO₂ and Sm(acac)₃/SiO₂ with different M(acac)₃ loadings.

3.2 红外(IR)和热重(TG-DTG)表征

为了考察浸渍过程中乙酰丙酮化合物与 SiO₂ 表面的相互作用,我们采用原位 IR 光谱对不同负载量 Rh(acac)₃/SiO₂ 和 Sm(acac)₃/SiO₂ 样品进行了表征,相关结果由图 2 所示,图中 3735 cm⁻¹ 处的谱峰归属于 SiO₂ 表面孤立羟基的振动⁴⁰, ~3660 cm⁻¹ 处的谱峰归属于乙酰丙酮化合物与 SiO₂ 表面

羟基形成的弱氢键的振动⁴⁰⁻⁴³,而位于~3502 cm⁻¹ 处的宽峰源于乙酰丙酮化合物与 SiO₂ 表面羟基形成的氢键的振动⁴⁰。随着 Rh(acac)₃ 或 Sm(acac)₃ 负载量的增加,3735 cm⁻¹ 处的振动峰强度逐渐减弱,在 Rh(acac)₃ 和 Sm(acac)₃ 的质量分数分别达到 25.3%和 31%时,该振动峰基本消失,而位于~3502 cm⁻¹ 处的宽峰强度则随 M(acac)₃ 负载量的增加逐渐增强,说明乙酰丙酮化合物主要通过 SiO₂ 表面羟基上的 H 形成了氢键而负载于载体上⁴⁴,表面孤立羟基消失时所对应的 Rh(acac)₃ 和 Sm(acac)₃ 的负载量可视为相关物种在 SiO₂ 表面的最大单层吸附量,分别约为 25.3%和 31%,对应于 Rh 和 Sm₂O₃ 的质量分数分别约为 8%和 15%。表 2 列出了负载前后的 Rh(acac)₃ 和 Sm(acac)₃ 在 1300-1650 cm⁻¹ 范围内的谱峰及其指认,其中位于~1570 和~1520 cm⁻¹ 处的谱峰为乙酰丙酮环上 C=O 的对称伸缩振动和 C=C-C 的非对称伸缩振动的耦合^{45,46}。1542 cm⁻¹ 处的谱峰为 C-H 面外变形振动的倍频峰,~1433 和~1446 cm⁻¹ 处的谱峰为甲基上 C-H 的非对称变形振动,~1387 和~1385 cm⁻¹ 处为乙酰丙酮环上 C=O 的非对称伸缩振动,~1362 cm⁻¹ 处的谱峰为甲基上 C-H 的对称变形振动⁴⁶⁻⁵⁰。负载后 Rh(acac)₃ 上位于 1542 cm⁻¹ 和 1365 cm⁻¹ 的振动峰消失,其原因可能是由于负载后乙酰丙酮化合物受到氢键的扰动或源于构型发生了变化^{48,51}。而 Sm(acac)₃ 在负载后相关振动峰只是发生了位移,说明负载后乙酰丙酮化合物并未发生分解或解离^{47,48,51}。

图 3 为 3.8% Rh(acac)₃/SiO₂ (对应于 1% Rh/SiO₂)、22% Sm(acac)₃/SiO₂ (对应于 10% Sm₂O₃/SiO₂)以及 3.3% Rh(acac)₃-22% Sm(acac)₃/SiO₂ (对应于 1% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂)样品在空气中加热分解过程的 TG-DTG 曲线。所有样品在 200 °C 之

表 2 Rh(acac)₃, Sm(acac)₃, Rh(acac)₃/SiO₂ 以及 Sm(acac)₃/SiO₂ 样品的红外谱峰(cm⁻¹)及其归属^a

Table 2 Observed frequency (cm⁻¹) and band assignments for the IR spectra of Rh(acac)₃, Sm(acac)₃, Rh(acac)₃/SiO₂ and Sm(acac)₃/SiO₂ samples^a.

Rh(acac) ₃	Rh(acac) ₃ /SiO ₂	Sm(acac) ₃	Sm(acac) ₃ /SiO ₂	Assignment	Ref.
-	-	1608	1605	δ(OH)	48
1566	1570	-	-	ν _{as} (C=C-C) + ν _s (C=O)	45,46
1542	-	-	-	2[γ(C-H)]	46,48
1516	1520	1517	1520	ν _{as} (C=C-C) + ν _s (C=O)	45,46
1427	1433	1454	1446	δ _{as} (CH ₃)	46,48
1381	1385	1388	1387	ν _{as} (C=O)	49
1365	-	1360	1362	δ _s (CH ₃)	46,50

^aν: stretching vibrations; δ: deformation vibrations; γ: out-of-plane vibrations; s: symmetric vibrations; as: antisymmetric vibrations.

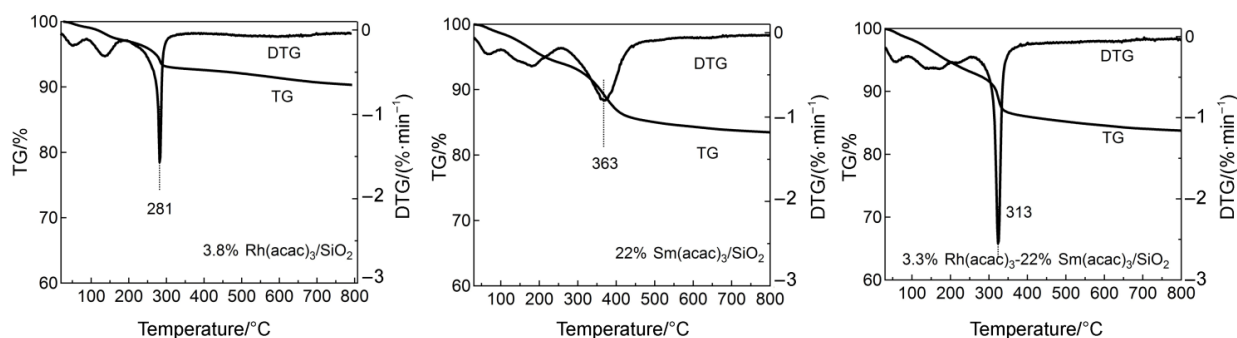


图3 Rh(acac)₃-Sm(acac)₃/SiO₂ 样品在空气中加热分解过程的 TG-DTG 曲线

Fig.3 TG-DTG curves recorded during the decomposition of Rh(acac)₃-Sm(acac)₃/SiO₂ samples in air.

前均有两个失重峰，主要源于样品脱去物理吸附的水以及所吸附的乙酰丙酮⁵²。3.8% Rh(acac)₃/SiO₂、22% Sm(acac)₃/SiO₂ 和 3.3% Rh(acac)₃-22% Sm(acac)₃/SiO₂ 样品分别在 281、363 和 313 °C 处出现尖锐的失重峰，对应于相关样品上乙酰丙酮化合物的分解温度。对比三个样品的 DTG 曲线可以看出，3.3% Rh(acac)₃-22% Sm(acac)₃/SiO₂ 的分解温度介于 3.8% Rh(acac)₃/SiO₂ 和 22% Sm(acac)₃/SiO₂ 之间，且只出现一个失重峰，说明在 3.3% Rh(acac)₃-22% Sm(acac)₃/SiO₂ 上，Rh(acac)₃ 和 Sm(acac)₃ 物种同时发生了分解，这有助于加强分解所生成的 Rh₂O₃ 和 Sm₂O₃ 物种之间的融合，增加两者之间的相互作用。

3.3 X 射线粉末衍射(XRD)

图 4(a) 为经空气中 800 °C 焙烧的 $x\%$ Sm₂O₃/SiO₂ 样品的 XRD 图。从图中可以看出，当 Sm₂O₃ 的负载量在 10% 以下时，样品上并没有出现明显的与 Sm₂O₃ 相关的晶相衍射峰，说明这些样品上的 Sm₂O₃ 很好地分散于 SiO₂ 表面，并不会因高温焙烧而发生团聚。当 Sm₂O₃ 的负载量增大到 15% 和 20% 时，在 $2\theta = 28.3^\circ$ 和 47.0° 等处开始出现微弱的立方 Sm₂O₃ 晶相衍射峰。结合图 2 的 IR 表征结果可以发现，只要 Sm(acac)₃ 的负载量不超过以 SiO₂ 表面孤立羟基(3735 cm^{-1}) 完全消失为标志的最大单层负载量，均可保证焙烧后生成的 Sm₂O₃ 在 SiO₂ 表面呈高分散状态。当 Sm₂O₃ 的负载量增大至 30% 后，立方 Sm₂O₃ 衍射峰的强度显著增大，说明当 Sm(acac)₃ 的负载量超过其在 SiO₂ 表面的最大单层负载量之后，分解生成的部分 Sm₂O₃ 物种开始团聚。所以为了保证催化剂上的 Sm₂O₃ 物种的分散度，在浸渍时 Sm(acac)₃ 的负载量不宜大于其在 SiO₂ 表面的最大单层负载量，即 Sm₂O₃ 的质量分数不大于 15%。在后续实验中，除表征需要外，我们在制备催化剂时均将 Sm₂O₃

的负载量定在 10%。

图 4(b) 为 800 °C 焙烧的 0.5% Rh- $y\%$ Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂的 XRD 图。从图中可以看出，0.5% Rh-30% Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂在 $2\theta = 28.3^\circ$, 32.8° , 47.0° 和 55.8° 等位置可检出明显的立方 Sm₂O₃ 晶相衍射峰，但与 30% Sm₂O₃/SiO₂ 相比，0.5% Rh-30% Sm₂O₃/SiO₂ 上立方 Sm₂O₃ 的衍射峰明显宽化，说明 Rh 与 Sm₂O₃ 之间存在着相互作用，Rh 的加入

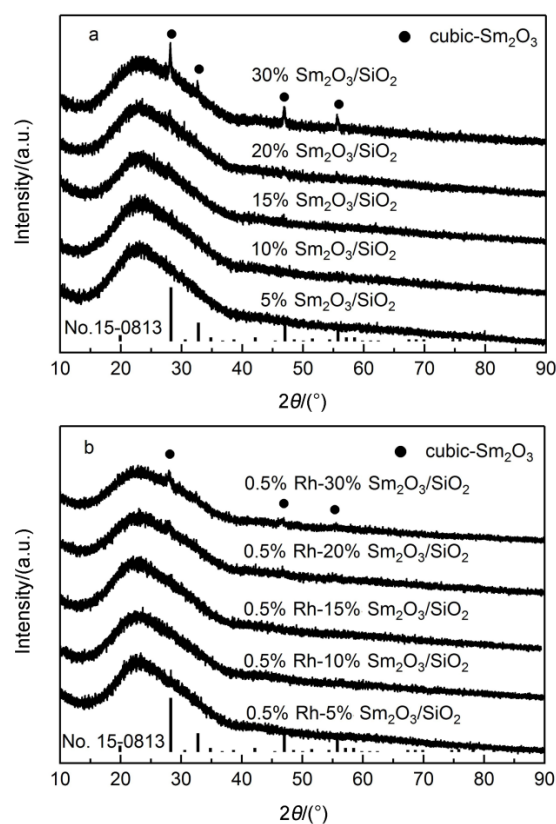
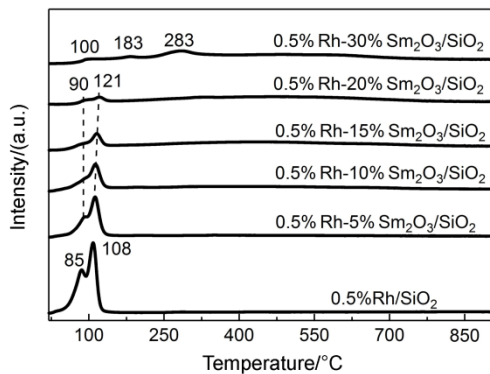


图4 Sm₂O₃/SiO₂ 和 Rh-Sm₂O₃/SiO₂ 样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the Sm₂O₃/SiO₂ and Rh-Sm₂O₃/SiO₂ samples.

(a) $x\%$ Sm₂O₃/SiO₂; (b) 0.5% Rh- $y\%$ Sm₂O₃/SiO₂.

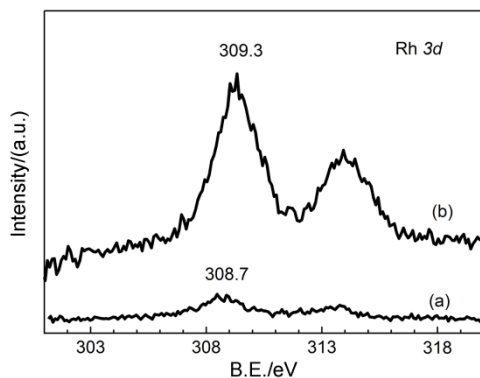
图5 0.5% Rh-y% Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂的 TPR 图Fig.5 H₂-TPR profiles of the 0.5% Rh-y% Sm₂O₃/SiO₂ catalysts.

促进了 Sm₂O₃ 的分散。

3.4 程序升温还原(TPR)和 X 射线光电子能谱(XPS)表征

为了进一步考察 Rh 物种与 Sm₂O₃ 之间的相互作用,我们对相关样品进行了 H₂-TPR 和 XPS 表征。图 5 为 0.5% Rh/SiO₂ 和 0.5% Rh-y% Sm₂O₃/SiO₂ 的 TPR 图。由图可知,经 800 °C 焙烧后的 0.5% Rh/SiO₂ 在 85 和 108 °C 处出现了两个还原峰,分别对应于与载体 SiO₂ 相互作用较弱和较强的 Rh₂O₃ 的还原⁵³。随着 Sm₂O₃ 含量的增加,Rh₂O₃ 的还原峰温逐渐向高温方向移动,且还原峰逐渐宽化,在 Sm₂O₃ 的负载量达到 30%时,在 283 °C 处出现了一个新的还原峰,说明 Sm₂O₃ 与 Rh 之间存在着较强的相互作用。

为了进一步证实 Sm₂O₃ 与 Rh 间的相互作用,我们对相关样品进行了 XPS 表征,所得结果见图 6。从图 6 可以看出,800 °C 焙烧的 Rh/SiO₂ 的 Rh 3d 峰的结合能位于 308.7 eV,对应于 Rh₂O₃ 物种⁵⁴。

图6 Rh/SiO₂ 和 Rh-Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂的 XPS 谱Fig.6 XPS spectra of Rh/SiO₂ and Rh-Sm₂O₃/SiO₂ catalysts.

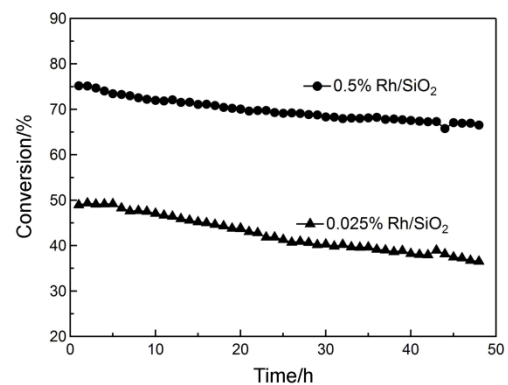
(a) 1% Rh/SiO₂; (b) 1% Rh-20% Sm₂O₃/SiO₂.

加入 Sm₂O₃ 并经 800 °C 焙烧后,相关样品的 Rh 3d 峰向高结合能方向位移了 0.6 eV,谱峰的强度也显著增大,这些结果均表明高分散于 SiO₂ 表面的 Sm₂O₃ 与 Rh 之间存在着强的相互作用,进而促进了 Rh 物种的分散并保证其在高温下不被烧结。

3.5 催化剂的甲烷部分氧化(POM)制合成气性能测试

为了进一步验证催化剂的高温稳定性,我们以甲烷部分氧化制合成气为目标反应,对 Rh/SiO₂ 和 Rh-Sm₂O₃/SiO₂ 的性能进行了考察。图 7 为 700 °C 下 Rh 负载量分别 0.025% 和 0.5% 的 Rh/SiO₂ 催化剂的 POM 反应转化率随时间的变化情况。在近 50 h 的反应时间内,两个催化剂的反应活性均显著下降。从图 5 的 TPR 表征结果可以看出,Rh/SiO₂ 上 Rh₂O₃ 物种的还原峰峰温较低,说明 Rh 与 SiO₂ 之间的相互作用较弱,因此在高温反应过程中容易发生团聚。相关的 TEM 的表征结果表明,经 700 °C 下反应 200 h 后,0.5% Rh/SiO₂ 上 Rh 的平均粒径由 5.7 nm (图 1)增大至 7.8 nm (图 8),说明反应过程 Rh 物种的烧结是导致催化剂活性降低的主要原因。

图 9 为 0.025% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂、0.025%Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂-N 和 0.5% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂的 POM 反应性能。由图可知 Sm₂O₃ 的添加显著改善了催化剂的活性。在 100 h 内,0.025% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂ 和 0.5% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂的 CH₄ 转化率以及 CO 和 H₂ 的选择性均未出现显著下降。TEM 表征结果表明,

图7 不同 Rh 负载量的 Rh/SiO₂ 催化剂的 POM 反应转化率随时间的变化Fig.7 Plot of CH₄ conversion as a function of reaction time for the POM reaction over Rh/SiO₂ catalysts with different Rh loadings.

Reaction temperature 700 °C, Feed: CH₄/O₂/Ar volume ratio is 2/1/4,

GHSV = 1 × 10⁵ mL·g⁻¹·h⁻¹.

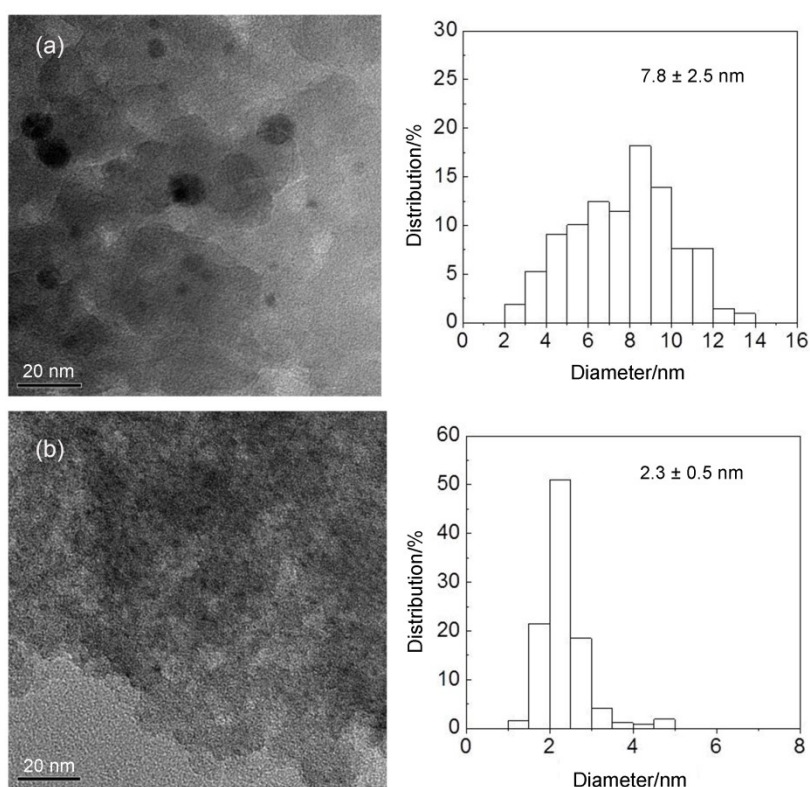


图8 经 700 °C 下 POM 反应后的 Rh/SiO₂ 和 Rh-Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂的 TEM 照片和 Rh 纳米颗粒粒径分布图
Fig.8 TEM images and size distribution of the Rh nanoparticles of the Rh/SiO₂ and Rh-Sm₂O₃/SiO₂ catalysts after the POM reaction at 700 °C.

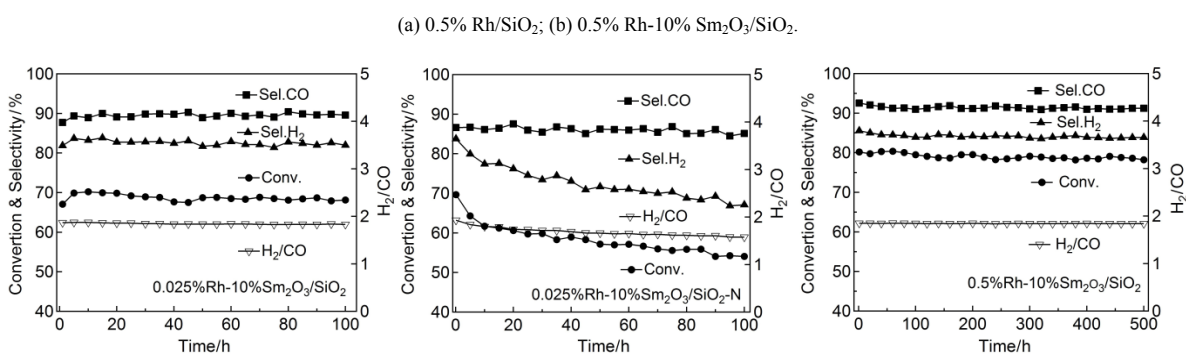


图9 Rh-Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂的 POM 反应性能

Fig.9 POM performance of the Rh-Sm₂O₃/SiO₂ catalysts.

Reaction temperature 700 °C, Feed: CH₄/O₂/Ar volume ratio is 2/1/4, GHSV = 1 × 10⁵ mL·g⁻¹·h⁻¹.

经 700 °C 反应 500 h 后, 0.5% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂上 Rh 的平均粒径仍保持在 2.3 nm 左右(图 8), 说明 Sm₂O₃ 的加入不仅显著提高了 Rh 物种的分散度和利用率, 也极大的改善了 Rh 颗粒的稳定性, 防止其在高温反应条件下烧结, 进而使低负载量(0.025%)的催化剂表现出良好的 POM 反应活性和稳定性。对比 0.025% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂ 和 0.025% Rh-10% Sm₂O₃/SiO₂-N 的 POM 反应性能可以发现, 在相同的反应条件下, 以乙酰丙酮化

合物为前驱体制备的催化剂表现出更好的稳定性, 其原因可能与由硝酸盐前驱分解生成的物种在高温焙烧过程中容易发生团聚有关^{37,55}。

4 结论

以 Rh(acac)₃ 和 Sm(acac)₃ 为前驱体采用简单浸渍法即可制备出 Rh 平均粒径为 2.3 nm 且具有良好的抗烧结的 Rh-Sm₂O₃/SiO₂ 催化剂。Sm₂O₃ 的添加可显著提高 Rh 的分散度和抗烧结性能, Rh 负

载量为 0.025% 的催化剂的甲烷部分氧化制合成气性能在 100 h 内保持稳定。Rh 负载量为 0.5% 的催化剂经 700 °C 反应 500 h 后, 催化剂上的 Rh 粒子未出现明显团聚。对催化剂制备机理的研究结果表明, 在浸渍过程中, 乙酰丙酮化合物主要通过 SiO₂ 表面羟基上的 H 形成氢键均匀分散于 SiO₂ 载体表面, 在比表面积约为 480 m²·g⁻¹ 的 SiO₂ 表面, Sm(acac)₃ 的最大单层负载量约为 31%, 对应于 Sm₂O₃ 的负载量约为 15%。只要 Sm(acac)₃ 的负载量低于 31%, 均可保证焙烧后生成的 Sm₂O₃ 在 SiO₂ 表面呈高分散状态, 经 800 °C 焙烧后也不发生团聚。高分散于 SiO₂ 表面的 Sm₂O₃ 与 Rh 之间存在着强相互作用, 进而促进了 Rh 物种的分散并保证其在高温反应条件下不被烧结。

References

- (1) Ashcroft, A. T.; Cheetham, A. K.; Green, M. L. H.; Vernon, P. D. F. *Nature* **1991**, *352*, 225. doi: 10.1038/352225a0
- (2) Hickman, D. A.; Schmidt, L. D. *Science* **1993**, *259*, 343. doi: 10.1126/science.259.5093.343
- (3) York, A. P.; Xiao, T.; Green, M. L. *Top. Catal.* **2003**, *22*, 345. doi: 10.1023/A:1023552709642
- (4) Hu, H.; Ruckenstein, E. *Adv. Catal.* **2004**, *48*, 297. doi: 10.1016/S0360-0564(04)48004-3
- (5) Liu, H.; He, D. *Catal. Surv. Asia* **2012**, *16*, 53. doi: 10.1007/s10563-012-9133-4
- (6) Al-Sayari, S. A. *Open Catal. J.* **2013**, *6*, 17. doi: 10.2174/1876214X20130729001
- (7) Enger, B. C.; Lødeng, R.; Holmen, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *346*, 1. doi: 10.1016/j.apcata.2008.05.018
- (8) Kondratenko, V. A.; Berger-Karin, C.; Kondratenko, E. V. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3136. doi: 10.1021/cs5002465
- (9) Ding, C.; Wang, J.; Jia, Y.; Ai, G.; Liu, S.; Liu, P.; Zhang, K.; Han, Y.; Ma, X. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 10707. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.110
- (10) Wang, S.; Zhao, Q. F.; Wei, H. M.; Wang, J. Q.; Cho, M. Y.; Cho, H. S.; Terasaki, O.; Wan, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11849. doi: 10.1021/ja403822d
- (11) Sun, J. M.; Ma, D.; Zhang, H.; Liu, X. M.; Han, X. W.; Bao, X. H.; Weinberg, G.; Pfänder, N.; Su, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15756. doi: 10.1021/ja064884j
- (12) Jin, Y. X.; Liu, Z. J.; Chen, W. X.; Xu, Z. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2002**, *18*, 459. [金亚旭, 刘宗健. 物理化学学报, **2002**, *18*, 459.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20020516
- (13) Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Chiriac, A.; Royer, S.; Duprez, D.; Dumitriu, E. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12529. doi: 10.1039/C1JM10971E
- (14) Zhao, P. J.; Wu, R.; Hou, J.; Chang, A. M.; Guan, F.; Zhang, B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 1971. [赵鹏君, 吴荣, 侯娟, 常爱民, 关芳, 张博. 物理化学学报, **2012**, *28*, 1971.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201206111
- (15) Zhu, H. G.; Lee, B.; Dai, S.; Overbury, S. H. *Langmuir* **2003**, *19*, 3974. doi: 10.1021/la027029w
- (16) De Rogatis, L.; Cargnello, M.; Gombac, V.; Lorenzuti, B.; Montini, T.; Fornasiero, P. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 24. doi: 10.1002/cssc.200900151
- (17) Yang, X. Y.; Sun, S.; Ding, J. J.; Zhang, Y.; Zhang, M. M.; Gao, C.; Bao, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 1957. [杨晓艳, 孙松, 丁建军, 张义, 张曼曼, 高琛, 鲍骏. 物理化学学报, **2012**, *28*, 1957.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201206011
- (18) Lu, J. L.; Fu, B. S.; Kung, M. C.; Xiao, G. M.; Elam, J. W.; Kung, H. H.; Stair, P. C. *Science* **2012**, *335*, 1205. doi: 10.1126/science.1212906
- (19) Joo, S. H.; Park, J. Y.; Tsung, C. K.; Yamada, Y.; Yang, P. D.; Somorjai, G. A. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 126. doi: 10.1038/NMAT2329
- (20) Forman, A. J.; Park, J. N.; Tang, W.; Hu, Y. S.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1318. doi: 10.1002/cctc.201000015
- (21) Arnal, P. M.; Comotti, M.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *118*, 8404. doi: 10.1002/ange.200603507
- (22) Radloff, C.; Halas, N. J. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 674. doi: 10.1063/1.1389322
- (23) Xu, Y.; Ma, J. Q.; Xu, Y. F.; Xu, L.; Xu, L.; Li, H. X.; Li, H. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 851. doi: 10.1039/C2RA22832G
- (24) Ruckenstein, E.; Hu, Y. H. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *183*, 85. doi: 10.1016/S0926-860X(99)00047-2
- (25) Chu, W.; Yan, Q.; Liu, S.; Xiong, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 3573. doi: 10.1016/S0167-2991(00)80577-7
- (26) Djinović, P.; Batista, J.; Pintar, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 2699. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.107
- (27) Miyazawa, T.; Okumura, K.; Kunimori, K.; Tomishige, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2574. doi: 10.1021/jp076385q
- (28) Fu, Q.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Science* **2003**, *301*, 935. doi: 10.1126/science.1085721
- (29) Bera, P.; Priolkar, K. R.; Gayen, A.; Sarode, P. R.; Hegde, M. S.; Emura, S.; Kumashiro, R.; Jayaram, V.; Subbanna, G. N. *Chem Mater.* **2003**, *15*, 2049. doi: 10.1021/cm0204775
- (30) Matolinová, I.; Fiala, R.; Khalakhan, I.; Vorokhta, M.; Sofer, Z.; Yoshikawa, H.; Kobayashi, K.; Matolin, V. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 2161. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.02.119

- (31) Matolín, V.; Matolínová, I.; Václavů, M.; Khalakhan, I.; Vorokhta, M.; Fiala, R.; Piš, I.; Sofer, Z.; Poltíerová-Vejpravová, J.; Mori, T.; Potin, V.; Yoshikawa, H.; Ueda, S.; Kobayashi, K. *Langmuir* **2010**, *26*, 12824. doi: 10.1021/la100399t
- (32) Miyazawa, T.; Okumura, K.; Kunimori, K.; Tomishige, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2574. doi: 10.1021/jp076385q
- (33) Choudhary, V. R.; Prabhakar, B.; Rajput, A. M.; Mamman, A. S. *Fuel* **1998**, *77*, 1477. doi: 10.1016/S0016-2361(98)00063-5
- (34) Duarte, R. B.; Nachtegaal, M.; Bueno, J. M. C.; Van Bokhoven, J. A. *J. Catal.* **2012**, *296*, 86. doi: 10.1016/j.jcat.2012.09.007
- (35) Bernal, S.; Calvino, J. J.; Cauqui, M. A.; Gatica, J. M.; Larese, C.; Omil, J. A. P.; Pintado, J. M. *Catal. Today* **1999**, *50*, 175. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00503-3
- (36) Wang, R.; Xu, H.; Liu, X.; Ge, Q.; Li, W. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *305*, 204. doi: 10.1016/j.apcata.2006.03.021
- (37) Li, B.; Weng, W. Z.; Zhang, Q.; Wang, Z. W.; Wan, H. L. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1277. doi: 10.1002/cctc.201100043
- (38) Weng, W. Z.; Chen, M. S.; Yan, Q. G.; Wu, T. H.; Chao, Z. S.; Liao, Y. Y.; Wan, H. L. *Catal. Today* **2000**, *63*, 317. doi: 10.1016/S0920-5861(00)00475-2
- (39) Liu, Y.; Huang, F. Y.; Li, J. M.; Weng, W. Z.; Luo, C. R.; Wang, M. L.; Xia, W. S.; Huang, C. J.; Wan, H. L. *J. Catal.* **2008**, *256*, 192. doi: 10.1016/j.jcat.2008.03.009
- (40) McDonald, R. S. *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1168. doi: 10.1021/j150568a004
- (41) Davydov, V. Y.; Kiselev, A. V.; Zhuravlev, L. T. *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 2254. doi: 10.1039/TF9646002254
- (42) Gorbunov, B. Z.; Safatov, A. S. *J. Appl. Spectrosc.* **1982**, *36*, 328. doi: 10.1007/BF00659769
- (43) Basila, M. R. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1151. doi: 10.1063/1.1732016
- (44) Xie, Y. H.; Li, B.; Weng, W. Z.; Zheng, Y. P.; Zhu, K. T.; Zhang, N. W.; Huang, C. J.; Wan, H. L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, *504*, 179. doi: 10.1016/j.apcata.2014.12.008
- (45) Mikami, M.; Nakagawa, I.; Shimanouchi, T. *Spectrochim. Acta Part A* **1967**, *23*, 1037. doi: 10.1016/0584-8539(67)80027-8
- (46) Mitchell, M. B.; Chakravarthy, V. R.; White, M. G. *Langmuir* **1994**, *10*, 4523. doi: 10.1021/la00024a023
- (47) Kenvint, J. C.; White, M. G.; Mitchell, M. B. *Langmuir* **1991**, *7*, 1198. doi: 10.1021/la00054a030
- (48) Van Der Voort, P.; White, M. G.; Vansant, E. F. *Langmuir* **1998**, *14*, 106. doi: 10.1021/la970248a
- (49) Babich, I. V.; Plyuto, Y. V.; Van Der Voort, P.; Vansant, E. F. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *189*, 144. doi: 10.1006/jcis.1997.4798
- (50) Nakamoto, K.; Martell, A. E. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 588. doi: 10.1063/1.1730741
- (51) Kiselev, A. V.; Lygin, V. I. *Infrared Spectra of Surface Compounds*; John Wiley and Sons: New York, 1975; p 211
- (52) Zhuravlev, L. T. *Colloids Surf. A* **2000**, *173*, 1. doi: 10.1016/S0927-7757(00)00556-2
- (53) Trovarelli, A.; De Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Lorca, J. L. *J. Catal.* **1995**, *151*, 111. doi: 10.1006/jcat.1995.1014
- (54) Krause, K. R.; Schabes-Retchkiman, P.; Schmidt, L. D. *J. Catal.* **1992**, *134*, 204. doi: 10.1016/0021-9517(92)90222-4
- (55) Li, B.; Li, H.; Weng, W. Z.; Zhang, Q.; Huang, C. J.; Wan, H. L. *Fuel* **2013**, *103*, 1032. doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.059