

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

二氧化铈形貌对氧空位的调控及其甲苯催化氧化性能

马小非^{1,2}, 封帆^{1,2}, 范鸿霞^{1,2}, 李文英^{1,2}

(¹ 太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024; ² 太原理工大学化学与化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 可凝结颗粒物气态有机前体的高效脱除是当前环境催化领域的研究重点。本研究以甲苯为目标污染物, 采用水热合成法, 可控制备三种具有特定暴露晶面的 CeO₂ 催化剂, 探究其在甲苯催化氧化中的晶面效应及影响机制。性能测试结果表明, 主要暴露 (110) 和 (100) 晶面的 CeO₂ 纳米棒具有优异的催化活性与稳定性, 225 °C 时即可实现甲苯 90% 的转化, 其表观活化能 (71.6 kJ·mol⁻¹) 及比反应速率均优于暴露 (100) 晶面的纳米立方体和暴露 (111) 晶面的纳米多面体。催化剂构效关系分析表明, 暴露晶面的精准调控有效调节了催化剂表面氧空位的浓度, 其中, CeO₂ 纳米棒中高能晶面的暴露有利于产生更丰富的氧空位, 不仅有利于活性氧物种的迁移与高活性表面吸附氧的形成, 还可加速 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 的氧化还原循环, 进而提升甲苯氧化活性。

关键词: 二氧化铈; 晶面; 氧空位; 甲苯; 催化氧化

中图分类号: TQ 13; X 511

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-10

Morphology dependent regulation of oxygen vacancies in CeO₂ and its catalytic performance for toluene oxidation

MA Xiaofei^{1,2}, FENG Fan^{1,2}, FAN Hongxia^{1,2}, LI Wenying^{1,2}

(¹ State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; ² College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Shanxi, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Efficient elimination of gaseous organic precursors of condensable particulate matter is a major research focus in environmental catalysis. Herein, using toluene as a model pollutant, CeO₂ catalysts with distinct exposed crystal facets were controllably synthesized via a hydrothermal method. This work systematically investigates the facet-dependent performance in the catalytic oxidation of toluene. Catalytic performance tests show that CeO₂ nanorods predominantly enclosed by the (110) and (100) facets exhibit outstanding catalytic activity and stability, achieving 90% toluene conversion at a relatively low temperature of 225 °C. Notably, CeO₂ nanorods exhibit a lower apparent activation energy (71.6 kJ·mol⁻¹) and higher specific reaction rates than the (100)-faceted nanocubes and (111)-faceted nanopolyhedra. The structure-activity relationship analysis indicates that precise control of the exposed crystal facets effectively regulates the concentration of surface oxygen vacancies. The exposure of high-energy facets on the CeO₂ nanorods generates more abundant oxygen vacancies, which not only facilitates the migration of reactive oxygen species and the formation of highly active surface adsorbed oxygen, but also accelerates

收稿日期: 2026-04-29 修回日期: 2026-07-11

通信作者: 范鸿霞 (1988—), 女, 博士, 副教授, fanhongxia@tyut.edu.cn; 李文英 (1968—), 女, 博士, 教授, ying@tyut.edu.cn

第一作者: 马小非 (2000—), 男, 硕士研究生, 2023510611@link.tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U22A20211; 22308248)

引用本文: 马小非, 封帆, 范鸿霞, 李文英. 二氧化铈形貌对氧空位的调控及其甲苯催化氧化性能[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–10

Citation: MA Xiaofei, FENG Fan, FAN Hongxia, LI Wenying. Morphology dependent regulation of oxygen vacancies in CeO₂ and its catalytic performance for toluene oxidation[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–10

the redox cycle of $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, thereby enhancing the toluene oxidation activity.

Keywords: cerium dioxide; crystal facet; oxygen vacancy; toluene; catalytic oxidation

引 言

可凝结颗粒物(CPM)的大量排放对大气环境和人体健康构成严重威胁。近年来,随着燃煤电厂等行业“超低排放”改造的深入推进,CPM中无机组分的含量已得到有效控制,但有机组分的排放占比呈反超趋势。其大部分具有较强的毒性,并有可能二次生成有机气溶胶而引发更严峻的环境问题。因此,针对CPM有机组分的高效治理变得越来越重要。

CPM有机组分在高温烟道内以气态形式存在,排入大气冷却后即凝结为颗粒物^[1]。因此,在烟气排放前对其气态前体进行原位催化氧化脱除,是抑制其生成颗粒物的高效途径。甲苯具有稳定的苯环结构,是燃煤电厂烟气及众多工业废气中最典型、排放量最大的芳烃类CPM有机组分之一,将其作为CPM气态有机前体的模型化合物,对CPM有机组分的治理具有代表意义。催化氧化技术凭借高效、节能的优势得到了广泛应用^[2-3],其中,催化剂是CPM气态有机前体在烟道温度窗口下氧化脱除的核心,而催化剂结构的精准调控是关键。

过渡金属氧化物因其低温活性高、抗毒性强、热稳定性好、成本相对较低且具有较高的甲苯催化氧化性能而备受关注^[4]。过渡金属氧化物催化氧化甲苯的过程中,反应主要遵循 Mars-van Krevelen (MvK)机理^[5]:反应物分子(如甲苯)首先吸附在催化位点,消耗催化剂表面晶格氧反应生成 CO_2 和 H_2O ,再由吸附和解离的气相氧补充消耗的晶格氧进行氧化还原循环。其中,气相氧分子在催化剂表面的吸附、解离与活化(即活性氧物种的生成)普遍被认为是该反应的关键步骤。催化剂中氧空位的引入能够有效调控催化剂的晶体结构和电子结构^[6]。这不仅可以增强催化剂对气相氧分子的吸附与活化能力,提高催化剂的氧转移速率,同时,氧空位本身也可以作为反应的活性位点,从而有效降低反应的活化能,使目标分子的起燃温度大幅降低或在相同温度下具有更高的转化率,进而提升整体催化活性^[7-8]。因此,合理调控氧空位的浓度与空间分布,是开发高效甲苯氧化催化剂的关键。

众多非贵金属氧化物催化剂中,二氧化铈

(CeO_2)凭借其优异的储释氧能力(OSC)以及灵活的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 可逆氧化还原循环^[9],在CPM气态有机前体的催化氧化领域展现出巨大的应用潜力。然而,传统无定形 CeO_2 由于表面活性位点利用率低,通常需要在较高温度下($>300\text{ }^\circ\text{C}$)才能实现甲苯的完全转化^[10]。研究表明,金属氧化物的催化性能与其表面暴露的晶面密切相关^[11]。理论计算与实验均证实, CeO_2 不同晶面上氧空位的形成能均存在差异,其大小顺序依次为:(111) $>$ (100) $>$ (110)。这表明,低配位、高表面能的(110)晶面更有利于氧空位的生成^[12]。因此,选择性地暴露 CeO_2 的高能晶面(如(110)晶面),能够从原子尺度上优化氧空位的浓度与分布,促进气相氧的吸附活化,进而降低反应能垒。这些高浓度的氧空位作为关键活性中心,有效克服了催化剂活性不足的缺点,最终实现了甲苯等有机物在更低温度下的高效催化转化。

目前,对于 CeO_2 晶面效应的探讨多集中于CO氧化等简单的短链小分子反应,其内在规律与活性位点机制已建立了相对完善的认知^[13-16],而甲苯等芳香族CPM气态有机前体,其反应路径极其复杂,远比CO氧化更为苛刻^[17-18]。基于此,本研究创新性地将晶面调控策略拓展至复杂芳烃污染物的深度氧化领域,通过精准调控水热合成参数,成功实现了对 CeO_2 晶体生长的形貌控制,定向制备了 CeO_2 纳米棒($\text{CeO}_2\text{-R}$)、 CeO_2 纳米立方体($\text{CeO}_2\text{-C}$)和 CeO_2 纳米多面体($\text{CeO}_2\text{-P}$)三种形貌 CeO_2 催化剂,使其分别选择性地暴露不同的优势晶面。在此基础上,系统研究 CeO_2 形貌、晶面结构、氧空位浓度及氧化还原性能与甲苯催化活性之间的构效关系,期望能为未来设计和开发针对CPM气态有机前体的高效、高稳定性的催化材料提供坚实的实验依据与理论指导。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用水热法制备 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-P}$ 三种不同形貌的 CeO_2 催化剂。 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 的制备:在搅拌条件下,将5 mmol $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于20 mL去离子水中。向上述溶液中加入60 mL浓度为

6 M的NaOH溶液,并在室温下持续搅拌30 min。将混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬中并密封于反应釜内,在120 °C下进行水热处理24 h。待反应结束,离心收集产物,用去离子水洗涤三次后,在90 °C下干燥12 h。 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 的合成步骤与 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 相同,区别仅在于水热处理的温度设定为180 °C, $\text{CeO}_2\text{-P}$ 的合成步骤与 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 相同,区别仅在于NaOH溶液浓度为0.1 M。最后,将上述所有干燥后的前驱体置于马弗炉中,以2 °C·min⁻¹的升温速率加热至500 °C,焙烧3 h。

1.2 催化剂表征

本研究通过多种表征手段对催化剂的物化性质进行了系统分析。采用Autosorb-iQ3物理吸附仪在-196 °C下测试N₂吸脱附等温线以测定样品的比表面积(S_{BET}),并采用Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型计算其孔径分布。样品的晶体结构与物相纯度通过配备Cu K α 辐射源的Rigaku Ultima IV型X射线衍射仪(XRD)进行分析。表面化学态及元素价态采用X射线光电子能谱仪(XPS)(Kratos Analytical AXIS SUPRA, Al K α 射线源)测定,所有结合能均以C1s峰(284.8 eV)为基准进行荷电校正。样品的微观形貌、晶面结构以及元素分散状态通过Jem F200型透射电子显微镜(TEM)观察。催化剂表面的氧空位特征使用布鲁克(Bruker)A200型电子顺磁共振(EPR)波谱仪(德国)进行测试,扫描时间40 s/次,g值扫描范围1.975~2.035。催化剂的氧化还原性能采用VDSorb-91i全自动化学吸附仪进行氢气程序升温还原(H₂-TPR)测试,反应在10% H₂/Ar混合气氛下进行,气体流量为50 mL·min⁻¹,升温速率为10 °C·min⁻¹,测试区间为50~1000 °C。

1.3 催化性能评价

催化性能评价在自搭建的固定床上进行,反应气由1000 uL/L的甲苯(C_7H_8)和20%的O₂/N₂组成,N₂用作平衡气,总流速为100 mL·min⁻¹,空速为60000 mL·g⁻¹·h⁻¹。甲苯氧化反应在固定床石英反应器(内径8 mm)进行,每次实验称取100 mg粒径为0.250~0.425 mm的催化剂与1.5 ml同样粒径的石英砂,将二者混合均匀后装入石英管进行反应,通过在线气相色谱仪(FULI 9790 II)对进出口气体进行检测。记录150~300 °C数据,每20 °C一个间隔,到达每个温度点后稳定30 min再开始测样。 C_7H_8 转化率($X_{\text{C}_7\text{H}_8}$)用式(1)计算:

$$X_{\text{toluene}} = \frac{(C_7H_8)_{\text{in}} - (C_7H_8)_{\text{out}}}{(C_7H_8)_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $(C_7H_8)_{\text{in}}$ 和 $(C_7H_8)_{\text{out}}$ 分别是反应器入口和出口气流中的甲苯浓度。

1.4 动力学测试

表观活化能 E_a (kJ·mol⁻¹)指参与反应的分子从常态转变成活跃状态而易于发生化学反应所需要的最小能量,表观活化能数值的大小反映了甲苯能够发生氧化反应的难易程度。 E_a 计算公式如下:

$$r = k \times c = \left[-A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \times c \quad (2)$$

$$r = \frac{N_{\text{toluene}} \times X_{\text{toluene}}}{W_{\text{cat}}} \quad (3)$$

$$\ln r = \frac{-E_a}{RT} + B \quad (4)$$

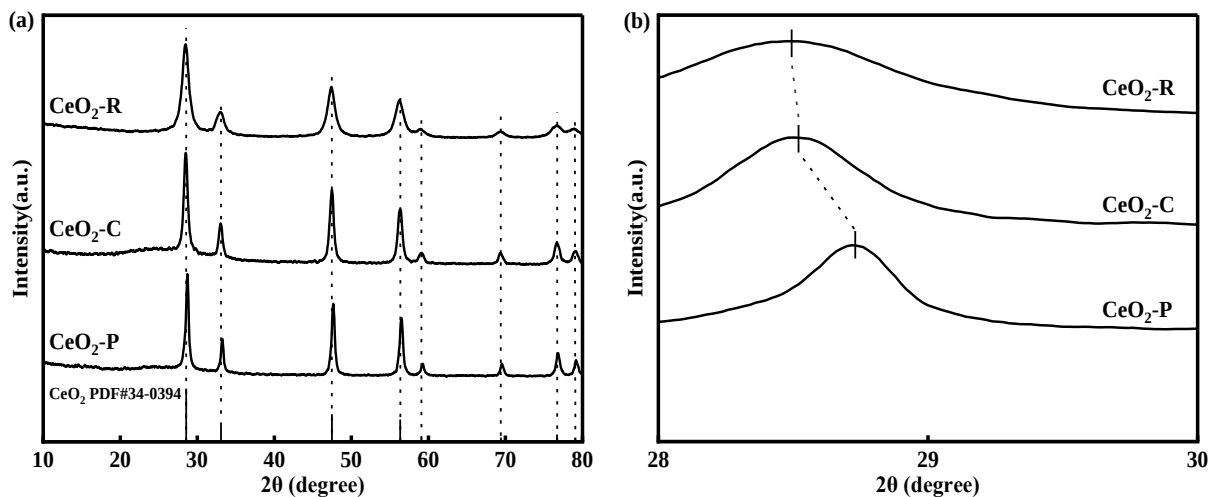
其中, N_{toluene} 、 W_{cat} 、 r 、 k 和 A 分别表示甲苯的气体流速(mol·s⁻¹),催化剂质量(g),反应速率(mol·g⁻¹·s⁻¹),速率常数(s⁻¹)和指前因子, B 是常数。

2 实验结果与讨论

2.1 CeO₂结构表征

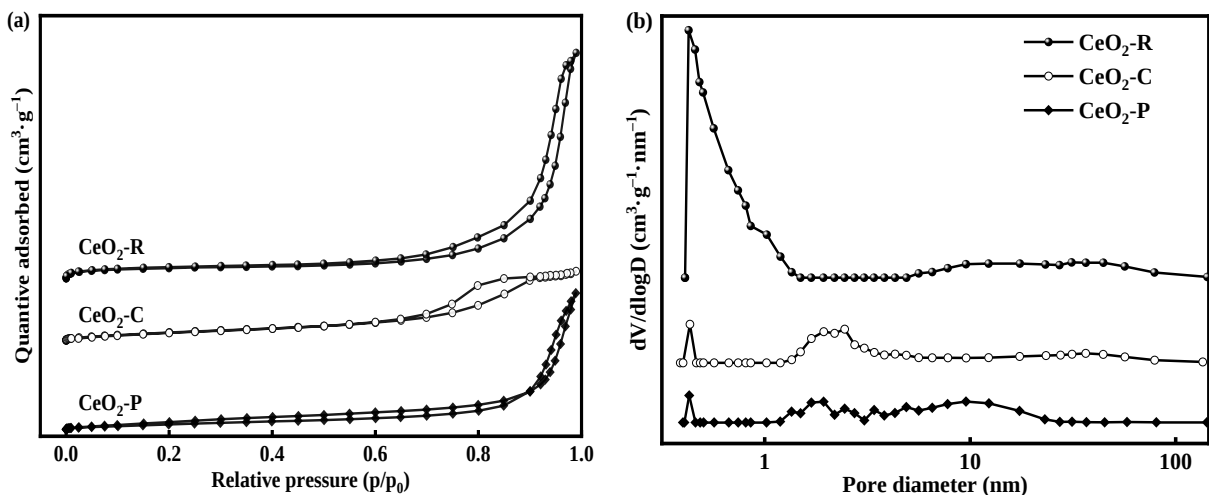
图1(a)所示为三种不同形貌CeO₂催化剂的XRD谱图。结果显示,所有样品在2 θ 为28.5、33.1、47.5、56.3、59.1、69.4、76.7和79.1°处均出现明显的衍射峰,分别对应于萤石型立方结构CeO₂(PDF#34-0394)的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)和(420)晶面,谱图中未检测到其他杂质峰,表明通过水热法成功合成了高纯度的CeO₂。对比三种形貌发现,CeO₂-R的衍射峰表现出明显的宽化现象,表明纳米棒具有更小的晶粒尺寸。对强度最高的(111)晶面特征衍射峰进行局部放大分析,如图1(b)所示,与CeO₂-P相比,CeO₂-C以及CeO₂-R的(111)主衍射峰依次向低角度方向发生了偏移。这表明晶体内部晶面间距的增大以及晶格的膨胀。在纯CeO₂中这种晶格膨胀通常归因于部分离子半径较小的Ce⁴⁺被还原为离子半径较大的Ce³⁺,Ce³⁺浓度的增加通常伴随着氧空位的生成^[19]。因此,XRD局部微观偏移的特征证实了形貌对催化剂本征缺陷的调控作用。

图2所示为三种形貌CeO₂的N₂吸附解吸等温线与孔径分布图。如图2(a)所示,三种催化剂均呈现出典型的IV型吸附等温线与H3型滞后环,表明三种样品均具备典型的介孔结构^[20]。所有样品的比表面积和介孔参数如表1所示,CeO₂-R的比表面积

图1 不同形貌CeO₂催化剂的(a)XRD谱图与(b)局部放大图Fig.1 (a) XRD patterns and (b) partially enlarged view of CeO₂ catalysts with different morphologies

和孔容分别为 $86.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.472 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 优于 CeO₂-C 和 CeO₂-P。在甲苯的深度催化氧化过程中, 比表面积越大, 催化剂表面暴露的活性位点越

多, 越有利于反应的进行^[21]。发达的介孔网络能够有效降低空间位阻, 促进甲苯大分子以及反应中间体在催化剂孔道内部的内扩散与传质^[22]

图2 不同形貌CeO₂催化剂的(a)N₂吸脱附曲线与(b)孔径分布图Fig.2 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of CeO₂ catalysts with different morphologies表1 不同形貌CeO₂催化剂的N₂吸脱附测试数据Table 1 N₂ adsorption-desorption results for CeO₂ catalysts with different morphologies

Catalysts	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore Volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average Pore size (nm)
CeO ₂ -R	86.9	0.472	21.7
CeO ₂ -C	51.6	0.145	11.2
CeO ₂ -P	50.1	0.280	22.3

通过TEM对催化剂形貌进行分析, 如图3所示。CeO₂-R呈均一的纳米棒状结构, 棒体直径分布均

匀; CeO₂-C呈规则的纳米立方体结构, 边缘清晰、轮廓分明; CeO₂-P则呈具有多边形特征的纳米多面体结构, 表明制备条件实现了对晶体生长取向的有效调控。对应的HRTEM图像(a1-a3)均显示清晰且高度有序的晶格条纹。CeO₂-R样品中测得的晶格间距分别为0.271 nm和0.192 nm, 分别对应萤石结构CeO₂的(200)和(220)理论晶面间距(分别为0.273和0.193 nm)。结合纳米棒的一维长轴形貌与晶格条纹的取向关系, 可以判断该CeO₂纳米棒优先沿[110]晶向生长^[23-24], 并主要暴露(110)和(100)晶

面。在纳米立方体 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 的高分辨图像(图 b1)中,可以清晰观测到间距为 0.271 nm 的晶格条纹,对应于立方萤石结构 CeO_2 的(200)晶面,结合晶格条纹与纳米立方体外轮廓的取向关系,可以判断

$\text{CeO}_2\text{-C}$ 表面主要暴露表面能较高的(100)晶面。在纳米多面体 $\text{CeO}_2\text{-P}$ (图 c1)的高分辨图像中,观察到间距为 0.312 nm 的晶格条纹,表明多面体 $\text{CeO}_2\text{-P}$ 倾向于暴露热力学稳定的低能(111)晶面。

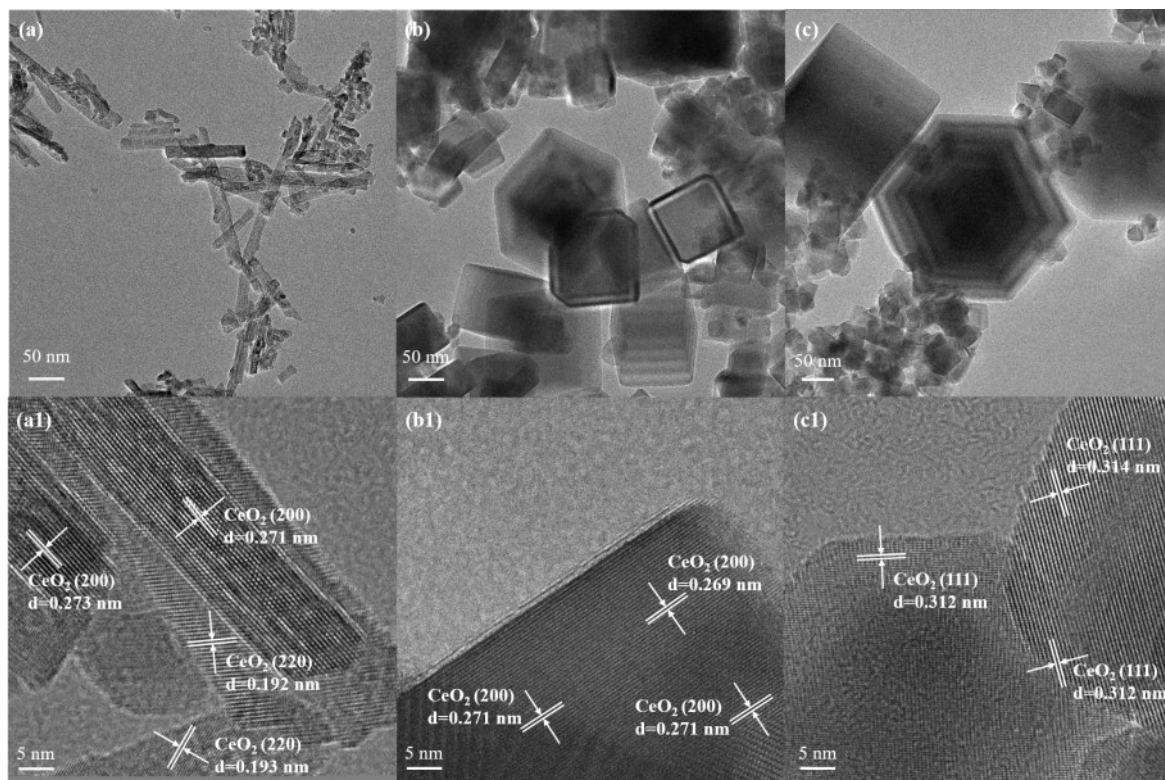


图3 不同形貌 CeO_2 催化剂的TEM图像:(a, a1) $\text{CeO}_2\text{-R}$; (b, b1) $\text{CeO}_2\text{-C}$; (c, c1) $\text{CeO}_2\text{-P}$

Fig.3 TEM images of CeO_2 catalysts with different morphologies: (a, a1) $\text{CeO}_2\text{-R}$; (b, b1) $\text{CeO}_2\text{-C}$; and (c, c1) $\text{CeO}_2\text{-P}$

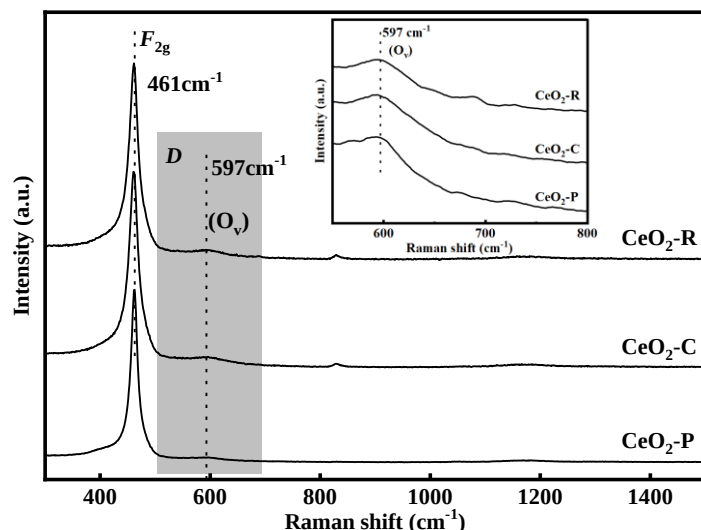
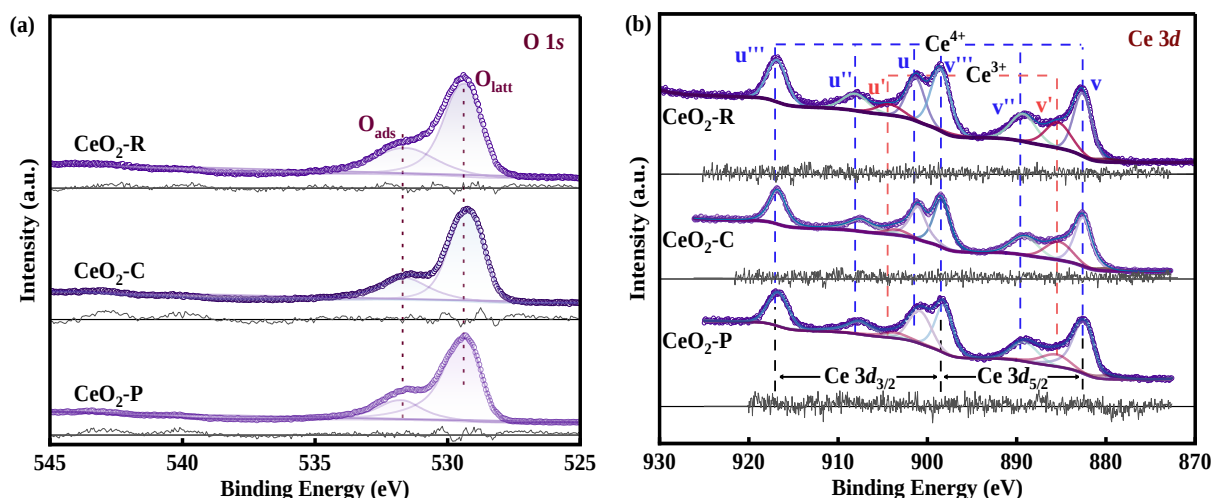
2.2 形貌调控对 CeO_2 表面氧空位的影响

如图4所示,利用拉曼光谱表征三种 CeO_2 催化剂表面Ce离子的状态。 461 cm^{-1} 处峰对应于立方相 CeO_2 中 Ce^{4+} 阳离子周围氧离子的对称拉伸振动(F_{2g})^[25],在 597 cm^{-1} 检测到的拉曼峰归属于缺陷诱导(D)带,这通常与 CeO_2 中存在 Ce^{3+} 而产生的氧空位有关^[25-26]。文献报道表明,氧空位的浓度可以通过 597 cm^{-1} 与 461 cm^{-1} (I_{597}/I_{461}) 的相对强度来反映^[27],根据计算, $\text{CeO}_2\text{-R}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 以及 $\text{CeO}_2\text{-P}$ 的 I_{597}/I_{461} 值分别为 0.074、0.071 和 0.039。其中, $\text{CeO}_2\text{-R}$ 展现出最高的氧空位浓度,说明通过形貌工程选择性的暴露特定的高能晶面,有利于促进氧空位的形成。

进一步通过XPS研究三种催化剂的表面氧化物分布。如图5(a)所示,所有样品的O 1s谱图均可去卷积为两个特征峰。其中,位于 529.4 eV 处的峰归属于表面晶格氧(O_{latt}),位于 531.5 eV 处的峰归属于表面吸附氧(O_{ads})^[28]。结合表2发现,三种催化剂

的表面吸附氧占比 $\text{O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{ads}}+\text{O}_{\text{latt}})$ 存在明显差异,其大小顺序为 $\text{CeO}_2\text{-R}$ (0.34) > $\text{CeO}_2\text{-C}$ (0.30) > $\text{CeO}_2\text{-P}$ (0.23)。在甲苯催化氧化反应中, O_{ads} 通常被认为是更具活性的氧物种,由于其与表面金属位点之间较弱的配位键,使 O_{ads} 具有较高的表面迁移能力,这不仅加速了气相氧分子在催化剂表面的吸附与活化,还使活性氧物种能够更快速地氧化反应物,进而提升催化活性^[29]。

图5(b)的Ce 3d谱图可解卷积为Ce $3d_{3/2}$ 和Ce $3d_{5/2}$ 两个区域。其中,标记为u, u', u'', v, v', v''的六个特征峰归属于 Ce^{4+} 物种,标记为u'和v'的两个特征峰归属于 Ce^{3+} 物种^[30]。结合表2的定量拟合数据可知,三种样品的 $n(\text{Ce}^{3+})/n(\text{Ce}^{4+})$ 的顺序为: $\text{CeO}_2\text{-R}$ (0.20) > $\text{CeO}_2\text{-C}$ (0.17) > $\text{CeO}_2\text{-P}$ (0.16)。通常, Ce^{3+} 的浓度越高,催化剂表面的不饱和化学键越多,产生的氧空位越多^[31],因此可以推断 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 催化剂拥有最丰富的表面氧空位。这一趋势与O 1s谱图得出的 O_{ads} 相对含量以及拉曼光谱中缺陷带强

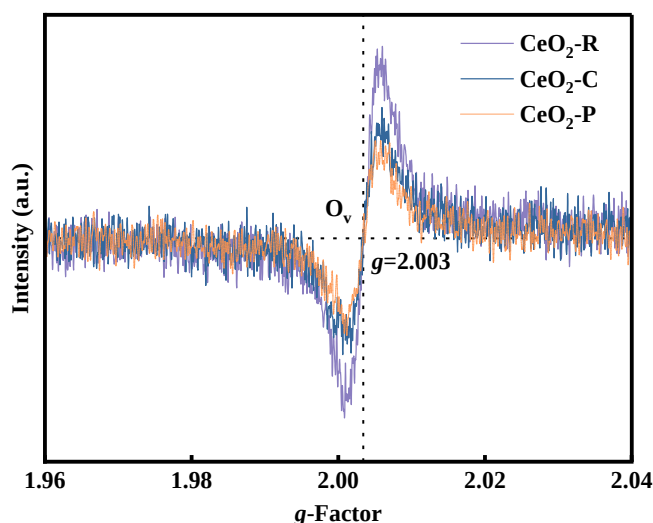
图4 不同形貌CeO₂催化剂的拉曼光谱Fig.4 Raman spectra of the CeO₂ catalysts with different morphologies图5 不同形貌CeO₂催化剂的XPS谱图(a)O 1s与(b)Ce 3dFig.5 XPS spectra of the CeO₂ catalysts with different morphologies: (a) O 1s and (b) Ce 3d

度的变化规律一致。结合Ce 3d和O 1s的分析结果可知,不同形貌对CeO₂的表面缺陷结构具有重要影响。其中,CeO₂-R催化剂暴露出最多的氧空位,这不仅导致其含有最高比例的表面Ce³⁺离子,还增强了对氧气的吸附与活化能力。

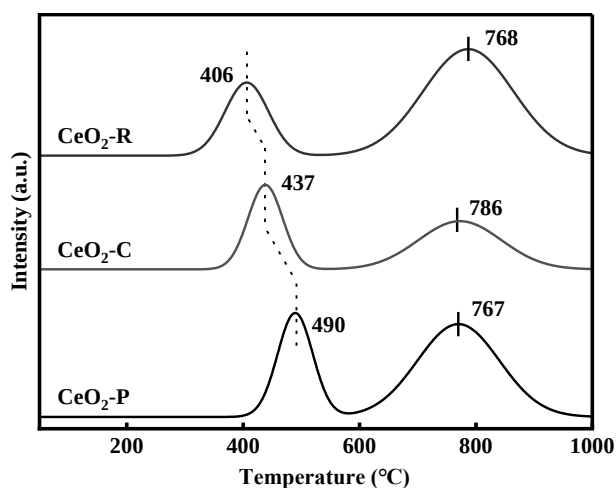
表2 不同形貌CeO₂催化剂的XPS分析结果
Table 2 XPS analysis results of CeO₂ catalysts with different morphologies

Catalysts	$O_{ads}/(O_{ads}+O_{latt})$	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺
CeO ₂ -R	0.34	0.20
CeO ₂ -C	0.30	0.17
CeO ₂ -P	0.23	0.16

图6所示为不同形貌CeO₂的EPR谱图,可以看出,三种催化剂均在 $g=2.003$ 处出现明显的电子顺磁共振信号,该信号通常归属于与表面氧空位俘获的未配对电子。在相同测试条件下,EPR信号强度直接反映材料中氧空位的相对浓度。三种形貌催化剂的氧空位信号强度依次为CeO₂-R>CeO₂-C>CeO₂-P,表明CeO₂-R具有最高的氧空位相对含量。该结果与XPS的O 1s、Ce 3d及拉曼光谱的分析结果一致,进一步说明(110)和(100)等表面能较高晶面的暴露有利于氧空位的形成。也进一步印证CeO₂-R纳米棒中丰富的表面氧空位是赋予其优异甲苯催化氧化活性的重要因素。

图6 不同形貌CeO₂催化剂的EPR谱图Fig.6 EPR spectra of CeO₂ catalysts with different morphologies

2.3 形貌调控对CeO₂氧化还原性的影响

图7 不同形貌CeO₂催化剂的H₂-TPR曲线Fig.7 H₂-TPR profiles of CeO₂ catalysts with different morphologies

研究表明,催化剂的氧化还原性质对其催化活性具有很大影响,本文采用H₂-TPR研究不同形貌CeO₂的氧化还原性能。如图7所示,三种样品均展现出两个典型的特征还原峰:归属于催化剂表面晶格氧还原的低温峰(400~500 °C)以及体相晶格氧还原的高温峰(760~800 °C)^[32]。随着催化剂形貌的改变,其表面晶格氧的还原峰温度有所差别:CeO₂-R (406 °C)<CeO₂-C(437 °C)<CeO₂-P(490 °C)。还原峰向低温方向的迁移,表明催化剂具有更好的还原性,CeO₂-R纳米棒优先暴露低配位、高表面能的(110)和部分(100)优势晶面,相比于CeO₂-P暴露的

热力学最稳定(111)晶面,其具备更低的氧空位形成能。这种热力学上的不稳定性促进了表面活性氧物种的解吸与生成,从而降低了其表面发生还原反应的温度。另一方面,三种样品的高温还原峰位置则相对集中且相近。这表明水热法主要对催化剂的表面化学态与局部缺陷结构产生影响,而对其体相影响较小。H₂-TPR结果证实CeO₂-R凭借特定的高能晶面暴露,具备优异的低温可还原性与丰富的表面氧物种,这也是其具有最佳活性的主要原因。

4 甲苯催化氧化活性的形貌依赖性 在150~300 °C的温度区间内,系统评估了各催化剂对甲苯的催化氧化活性。如图8(a)所示,CeO₂-R的甲苯催化活性最好,其 T_{50} 和 T_{90} 分别低至208 °C和225 °C;CeO₂-C的活性次之, T_{90} 升高至241 °C,CeO₂-P的性能最差,即使在300 °C的高温下,其甲苯转化率仍不足60%。这种显著的活性差异表明,甲苯在CeO₂上的催化氧化过程具有明显的形貌/晶面依赖性:暴露(110)晶面的纳米棒结构比暴露(100)的立方体和(111)的多面体更利于甲苯分子的活化与转化。

为排除比表面积差异对催化活性的影响,并揭示CeO₂暴露晶面的本征催化活性,计算了三种催化剂在190 °C下的比表面积归一化反应速率。在该温度下,三种催化剂的甲苯转化率均低于15%(图a),满足微积分反应器条件。同时,Arrhenius曲线(图c)在该温度区间内呈现线性关系,未发生传质限制导致的非线性偏移,表明所有体系均处于动力

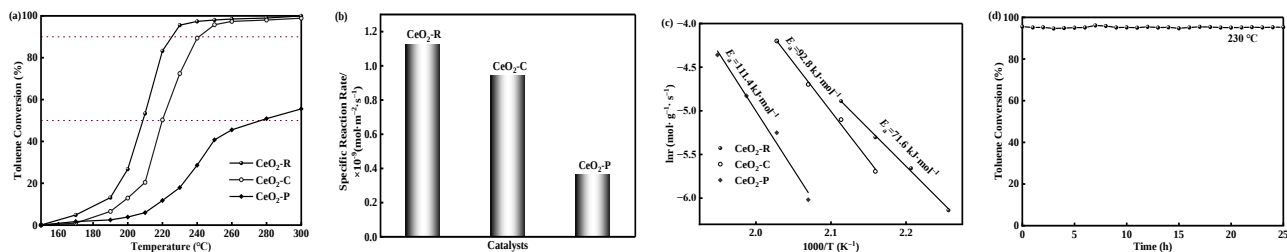


图8 (a)不同形貌 CeO_2 催化剂的甲苯氧化活性;(b)比表面积归一化反应速率;(c)表观活化能;(d) CeO_2 -R在230 °C条件下的稳定性测试

Fig.8 (a) Catalytic activities of CeO_2 catalysts with different morphologies for toluene oxidation; (b) Reaction rates normalized by BET surface area; (c) Apparent activation energies; and (d) Stability test of CeO_2 -R at 230 °C

学控制区。如表3所示, CeO_2 -R的比表面积归一化反应速率为 $1.125 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,依然高于 CeO_2 -C ($0.944 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)和 CeO_2 -P ($0.365 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)。这一结果排除纳米棒的高甲苯氧化

活性仅仅来源于高比表面积的可能,证明 CeO_2 -R优异的催化性能从根本上归因于其表面暴露的高活性(110)、(100)晶面,使催化剂具有更高的本征反应速率。

表3 不同形貌 CeO_2 催化剂的 T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90} 、 E_a 以及比反应速率

Table 3 The T_{10} , T_{50} , T_{90} , E_a and specific reaction rates of CeO_2 catalysts with different morphologies

Catalysts	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)	E_a (kJ·mol ⁻¹)	Specific reaction rate ($\times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
CeO_2 -R	181	208	225	71.6	1.125
CeO_2 -C	195	220	241	92.8	0.944
CeO_2 -P	217	278	/	111.4	0.365

基于 Arrhenius 方程计算了三种催化剂的表观活化能 E_a ,结果如表3所示,其大小顺序为 CeO_2 -R ($71.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < CeO_2 -C ($92.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < CeO_2 -P ($111.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。其中, CeO_2 -R具有最低的表观活化能,这可能是其更有利于甲苯的吸附和气态分子氧的活化,这些结果与催化性能的测试结果一致。进一步与文献结果对比发现, CeO_2 -R也表现出具有竞争力的甲苯氧化活性(表4)。此外,如图8(d)所示,在230 °C下对 CeO_2 -R进行25 h的连续稳定性测试,甲苯转化率始终维持在95%左右,未出现明显的活性波动,催化剂表现出优异的催化稳定性。这可能是由于 CeO_2 -R中含有丰富的氧空位,有利于加速晶格氧的迁移与补充,从而有助于减缓催化剂表面积碳,进而提升催化剂的抗失活能力。

3 结论

通过调控水热参数制备出纳米棒(CeO_2 -R)、纳米立方体(CeO_2 -C)和纳米多面体(CeO_2 -P)三种不同形貌的 CeO_2 催化剂。在甲苯催化氧化反应中,催化性能表现出明显的形貌依赖性,其活性顺序依次为 CeO_2 -R > CeO_2 -C > CeO_2 -P。系列表征结果表

表4 不同 CeO_2 催化剂的甲苯氧化活性对比

Table 4 Comparison of the catalytic activities of different CeO_2 catalysts for toluene oxidation

催化剂	甲苯浓度 (uL/L)	空速 (mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	T_{90} (°C)	文献
CeO_2	1000	50000	363	[33]
CeO_2	1000	60000	252	[27]
CeO_2 -R	1000	78000	259	[34]
CeO_2 -C	1000	48000	296	[35]
CeO_2	1000	60000	300	[36]
CeO_2 -RS	1000	48000	249	[37]
CeO_2 -R	1000	60000	>250	[38]
CeO_2 -R	1000	60000	225	本文

明, CeO_2 的甲苯催化氧化活性受多种因素的协同影响,其中特定暴露晶面诱导生成的高浓度氧空位是关键因素。 CeO_2 -P和 CeO_2 -C分别以(111)和(100)晶面为主,而 CeO_2 -R同时暴露(110)和(100)两种高能晶面。这种高能晶面的组合暴露,促进催化剂表面生成大量氧空位,增强了催化剂的氧化还原性能以及对甲苯分子的吸附能力,从而加速了活性氧物种的迁移与反应。尽管 CeO_2 -R具有较大的比表面积,但比表面积归一化反应速率和表观活化能的分

析结果表明,比表面积并非决定其催化活性的唯一因素。 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 优异的甲苯催化氧化性能主要归因于表面能较高晶面的选择性暴露及由此形成的丰富氧空位。

符号说明

- A —— 指前因子
 B —— 常数
 d —— 晶体晶格间距, nm
 E_a —— 表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 g —— 电子顺磁共振 g 因子
 I —— 拉曼特征峰相对强度
 k —— 速率常数, s^{-1}
 N_{toluene} —— 甲苯的气体流速, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 $\text{O}_{\text{ads}}, \text{O}_{\text{latt}}$ 和 O_v —— 分别表示催化剂表面吸附氧、晶格氧和氧空位
 r —— 反应速率, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
 S_{BET} —— 比表面积, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
 T, T_{10}, T_{50} 和 T_{90} —— 分别为反应温度以及甲苯转化率达到 10%、50% 和 90% 时的温度, $^{\circ}\text{C}$
 W_{cat} —— 催化剂质量, g
 $X_{\text{C}_7\text{H}_8}$ —— 甲苯转化率, %
 θ —— X 射线衍射角, $^{\circ}$

参考文献

- [1] Feng Y P, Li Y Z, Cui L. Critical review of condensable particulate matter[J]. Fuel, 2018, **224**: 801–813.
- [2] Zhang Z X, Jiang Z, Shangguan W F. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: a state-of-the-art review[J]. Catalysis Today, 2016, **264**: 270–278.
- [3] 徐怀钰, 彭秀德, 何德东, 等. 催化氧化技术处理甲苯研究进展[J]. 应用化工, 2025, **54**(7): 1852–1856, 1860.
 Xu H Y, Peng X D, He D D, et al. Research progress of catalytic oxidation technology for toluene treatment[J]. Applied Chemical Industry, 2025, **54**(7): 1852–1856, 1860.
- [4] 王辰, 史秀锋, 武鲜凤, 等. 氧化还原法制备 Mn_3O_4 催化剂及其甲苯催化氧化性能与机理研究[J]. 化工学报, 2023, **74**(6): 2447–2457.
 Wang C, Shi X F, Wu X F, et al. Preparation of Mn_3O_4 catalyst by redox method and study on its catalytic oxidation performance and mechanism of toluene[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(6): 2447–2457.
- [5] Wang P F, Ma X L, Hao X G, et al. Oxygen vacancy defect engineering to promote catalytic activity toward the oxidation of VOCs: a critical review[J]. Catalysis Reviews, 2024, **66**(2): 586–639.
- [6] Kumar A, Raizada P, Khan A A P, et al. Phenolic compounds degradation: insight into the role and evidence of oxygen vacancy defects engineering on nanomaterials[J]. Science of the Total Environment, 2021, **800**: 149410.
- [7] 孙敬方, 葛成艳, 安冬琦, 等. 稀土铈基催化材料氧空位的表征方法综述[J]. 化工学报, 2020, **71**(8): 3403–3415.
 Sun J F, Ge C Y, An D Q, et al. Review on characterization methods of oxygen vacancy in rare earth cerium-based catalysts[J]. CIESC Journal, 2020, **71**(8): 3403–3415.
- [8] Zhao S H, Yang Y, Bi F K, et al. Oxygen vacancies in the catalyst: efficient degradation of gaseous pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **454**: 140376.
- [9] 王玉亭, 任凯, 沈伯雄, 等. 燃煤烟气条件下锰铈基催化剂对邻二甲苯催化氧化[J]. 化工进展, 2020, **39**(8): 3102–3109.
 Wang Y T, Ren K, Shen B X, et al. MnCe based catalyst for o-xylene catalytic oxidation from coal-combustion flue gas[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, **39**(8): 3102–3109.
- [10] Ismail A, Zahid M, Hu B R, et al. Effect of morphology-dependent oxygen vacancies of CeO_2 on the catalytic oxidation of toluene[J]. Catalysts, 2022, **12**(9): 1034.
- [11] Xin Y, Cheng L, Lv Y N, et al. Experimental and theoretical insight into the facet-dependent mechanisms of NO oxidation catalyzed by structurally diverse Mn_2O_3 nanocrystals[J]. ACS Catalysis, 2022, **12**(1): 397–410.
- [12] Deori K, Gupta D, Saha B, et al. Design of 3-dimensionally self-assembled CeO_2 nanocube as a breakthrough catalyst for efficient alkylarene oxidation in water[J]. ACS Catalysis, 2014, **4**(9): 3169–3179.
- [13] Sun C W, Li H, Chen L Q. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications[J]. Energy & Environmental Science, 2012, **5**(9): 8475.
- [14] Ha H, Yoon S, An K, et al. Catalytic CO oxidation over Au nanoparticles supported on CeO_2 nanocrystals: effect of the Au – CeO_2 interface[J]. ACS Catalysis, 2018, **8**(12): 11491–11501.
- [15] Bolden A L, Kwiatkowski C F, Colborn T. New look at BTEX: are ambient levels a problem? [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(9): 5261–5276.
- [16] Wang L, Yang T Y, Guo X L, et al. Combined experimental and density functional theory study on the mechanism of catalytic oxidation of methanol over CeO_2 with various exposed crystal facets[J]. Environmental Science & Technology, 2025, **59**(40): 21749–21758.
- [17] Genty E, Brunet J, Poupin C, et al. Influence of CO addition on the toluene total oxidation over Co based mixed oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, **247**: 163–172.
- [18] Cao Y J, Zhang C, Xu D H, et al. Low-temperature oxidation of toluene over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ nanorod composites with high sinter resistance: dual effect of synergistic interaction on hydrocarbon adsorption and oxygen activation[J]. Inorganic Chemistry, 2022, **61**(38): 15273–15286.
- [19] Yan D F, Mo S P, Sun Y H, et al. Morphology-activity correlation of electrospun CeO_2 for toluene catalytic combustion[J]. Chemosphere, 2020, **247**: 125860.
- [20] Chen J, Chen X, Chen X, et al. Homogeneous introduction of CeO_y into MnO_x -based catalyst for oxidation of aromatic VOCs[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, **224**: 825–835.
- [21] Zhang Q L, Yang S Y, Zhang H X, et al. Unveiling the confinement and interface effect on low temperature degradation of toluene over mesoporous zeolite encapsulated Pt– CeO_2 catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **485**: 150004.

- [22] Li Q, Huang W T, Deng C Y, et al. Macroporosity-heightened mass transfer enabling complete benzene oxidation over Pt/SiO₂ catalyst[J]. *Langmuir*, 2025, **41**(4): 2436–2442.
- [23] 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]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 24380–24385.
- [24] Zhang L J, Chen R H, Tu Y, et al. Revealing the crystal facet effect of ceria in Pd/CeO₂ catalysts toward the selective oxidation of benzyl alcohol[J]. *ACS Catalysis*, 2023, **13**(4): 2202–2213.
- [25] 张延焱, 周婷玉, 朱慧敏, 等. 基于氧空位调控的CeO₂催化剂催化氧化甲苯性能[J]. *化工学报*, 2026, **77**(2): 691–701.
- Zhang Y Y, Zhou T Y, Zhu H M, et al. Catalytic performance of CeO₂ catalysts for the oxidation of toluene based on oxygen vacancy modulation[J]. *CIESC Journal*, 2026, **77**(2): 691–701.
- [26] Chen X, Chen X, Yu E Q, et al. *In situ* pyrolysis of Ce-MOF to prepare CeO₂ catalyst with obviously improved catalytic performance for toluene combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **344**: 469–479.
- [27] Wang L D, Li Y L, Liu J, et al. Regulation of oxygen vacancies in cobalt-cerium oxide catalyst for boosting decontamination of VOCs by catalytic oxidation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, **277**: 119505.
- [28] Mei J, Ke Y, Yu Z J, et al. Morphology-dependent properties of Co₃O₄/CeO₂ catalysts for low temperature dibromomethane (CH₂Br₂) oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **320**: 124–134.
- [29] Torrente-Murciano L, Gilbank A, Puertolas B, et al. Shape-dependency activity of nanostructured CeO₂ in the total oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **132/133**: 116–122.
- [30] Taniguchi A, Kumabe Y, Kan K, et al. Ce³⁺-enriched spherical porous ceria with an enhanced oxygen storage capacity[J]. *RSC Advances*, 2021, **11**(10): 5609–5617.
- [31] Liu W, Liu X F, Feng L J, et al. The synthesis of CeO₂ nanospheres with different hollowness and size induced by copper doping[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(18): 10693–10700.
- [32] Yang P, Yang S S, Shi Z N, et al. Deep oxidation of chlorinated VOCs over CeO₂-based transition metal mixed oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **162**: 227–235.
- [33] Yu Y, Zhang M J, Shi H G, et al. Engineering surface and subsurface oxygen vacancies of Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solution for enhanced total toluene oxidation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, **158**: 39–49.
- [34] 权燕红, 苗超, 李涛, 等. 不同制备方法对氧化铈结构及甲苯催化燃烧性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2021, **49**(2): 211–219.
- Quan Y H, Miao C, Li T, et al. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of CeO₂ for toluene combustion[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, **49**(2): 211–219.
- [35] Feng Z T, Ren Q M, Peng R S, et al. Effect of CeO₂ morphologies on toluene catalytic combustion[J]. *Catalysis Today*, 2019, **332**: 177–182.
- [36] Su Z A, Li X S, Si W Z, et al. Probing the actual role and activity of oxygen vacancies in toluene catalytic oxidation: evidence from *in situ* XPS/NEXAFS and DFT +U calculation[J]. *ACS Catalysis*, 2023, **13**(6): 3444–3455.
- [37] Feng Z T, Zhang M Y, Ren Q M, et al. Design of 3-dimensionally self-assembled CeO₂ hierarchical nanosphere as high efficiency catalysts for toluene oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **369**: 18–25.
- [38] Su Z A, Yang W H, Wang C Z, et al. Roles of oxygen vacancies in the bulk and surface of CeO₂ for toluene catalytic combustion[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(19): 12684–12692.