

制备方法对 CuO-CeO₂/ZrO₂ 催化 CO 氧化性能的影响

杨志强 毛东森* 杨超杰 郭强胜 卢冠忠

(上海应用技术学院化学与环境工程学院应用催化研究所, 上海 201418)

摘要: 以 ZrO₂ 为载体, 采用不同的浸渍次序制备了 3 种 CuO-CeO₂/ZrO₂ 催化剂并在不同的温度(500, 650 和 800 °C)下进行焙烧, 利用 X 射线衍射(XRD)、程序升温还原(H₂-TPR 和 CO-TPR)及 CO 程序升温脱附(CO-TPD)技术对所制备的催化剂进行了表征, 并采用色谱流动法考察了其催化 CO 低温氧化反应性能。结果表明, 当焙烧温度为 650 °C 时, 3 种催化剂的 CO 催化氧化活性均最佳, 且三者的催化活性大小顺序为: CuO/CeO₂/ZrO₂>CuO-CeO₂/ZrO₂>CeO₂/CuO/ZrO₂。结合催化剂的表征和活性测试结果, 我们认为高分散的 CuO 是 CO 的吸附中心, 有利于 CO 的低温氧化反应, 而大颗粒的 CuO 几乎对 CO 没有吸附作用, 不利于 CO 的低温氧化反应。在 3 种催化剂中, CuO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂具有最佳的低温还原特性和最大的 CO₂ 脱附峰面积, 相应地具有最佳的催化氧化活性。

关键词: 浸渍法; CuO-CeO₂/ZrO₂; 催化活性; CO 氧化

中图分类号: O643.3; O614.33*2; O614.41*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1353-07

Effect of Preparation Method on Catalytic Performance of CuO-CeO₂/ZrO₂ for CO Oxidation

YANG Zhi-Qiang MAO Dong-Sen* YANG Chao-Jie GUO Qiang-Sheng LU Guan-Zhong
(Research Institute of Applied Catalysis, School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Three types of CuO-CeO₂/ZrO₂ catalysts were prepared with ZrO₂ as the support by different impregnation sequences, and were calcined at different temperatures (500, 650 and 800 °C). These catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction by H₂ or CO (H₂-TPR, CO-TPR), and temperature-programmed desorption of CO (TPD) techniques. Their catalytic activities for low temperature CO oxidation were investigated using a microreactor-gas chromatograph system. The results indicate that the catalytic activity for the catalysts calcined at 650 °C is the highest and is in the following order: CuO/CeO₂/ZrO₂>CuO-CeO₂/ZrO₂>CeO₂/CuO/ZrO₂. Based on the results of characterizations and catalytic activity measurements, we propose that the well-dispersed CuO is the center for adsorption of CO and is favorable for low-temperature CO oxidation, and the bulk CuO contributes little to the catalytic activity because of its inability to adsorb CO. Among the three types of catalysts, CuO/CeO₂/ZrO₂ has better low-temperature redox property, larger CO₂ desorption peak area and higher catalytic activity for CO oxidation.

Key words: impregnation method; CuO-CeO₂/ZrO₂; catalytic activity; CO oxidation

CO 的低温消除在许多方面都有重要的使用价值, 如用于汽车尾气净化处理、燃料电池中微量 CO 的消除、CO 中毒防护以及密闭系统中微量 CO 的脱除等。因此, 实现 CO 在较低温度下转化为 CO₂ 已经

收稿日期: 2011-12-05。收修改稿日期: 2011-03-15。

上海市教委曙光跟踪计划(10GG23)和上海市教委重点学科建设(J51503)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dsmao@sit.edu.cn; Tel: 021-60877221

成为催化研究的热点问题之一^[1-2]。由于贵金属催化剂存在价格昂贵且易发生硫中毒等的缺点, CuO/CeO₂ 催化剂受到国内外同行的广泛关注^[1-4]。研究表明, CuO/CeO₂ 催化剂的 CO 氧化活性远高于单一组分 CuO 或 CeO₂^[5-6], 这主要归因于 CeO₂ 能够提高 CuO 在其表面的分散性并对活性组分 CuO 起到一个“氧缓冲器”的作用。近年来, CuO/CeO₂-ZrO₂ 三元复合氧化物催化剂因比 CuO/CeO₂ 催化剂具有更高的热稳定性^[7-9]和更长的使用寿命^[9]而得到了广泛的研究^[7-22]。

CuO/CeO₂-ZrO₂ 催化 CO 氧化反应的性能与其制备方法密切相关。CuO/CeO₂-ZrO₂ 催化剂的制备方法主要有浸渍法^[7,9-18]、柠檬酸溶胶-凝胶法^[8,18-19]和表面活性剂模板法^[20]等。其中, 浸渍法因具有制备简单、活性组分利用率高和催化活性好等的优点而被广泛采用。目前, 浸渍法制备 CuO/CeO₂-ZrO₂ 催化剂绝大多数都是先制得 CeO₂-ZrO₂, 然后再采用浸渍法将 CuO 负载在 CeO₂-ZrO₂ 的表面, 而以 ZrO₂ 为载体来制备 CuO-CeO₂/ZrO₂ 催化剂则鲜有报道^[22]。此外, 浸渍法所制备催化剂的性能与活性组分的浸渍次序紧密相关。靳广洲等^[23]发现 Ce 与 Cu 同时浸渍比先浸 Ce 再浸 Cu 所制备的 CuO-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂具有更好的催化 CO 氧化活性。

本工作以 ZrO₂ 为载体, 采用顺序浸渍法和共浸渍法制备了 3 种负载型 CuO-CeO₂/ZrO₂ 催化剂, 即 CuO 负载于 CeO₂ 型 (CuO/CeO₂/ZrO₂)、CuO 与 CeO₂ 共浸渍型 (CuO-CeO₂/ZrO₂) 和 CeO₂ 负载于 CuO 型 (CeO₂/CuO/ZrO₂)。利用 XRD、H₂-TPR、CO-TPR 和 CO-TPD 等测试手段对其物化性质进行了表征, 并以 CO 氧化为探针反应考察了不同浸渍方法所制备的 CuO-CeO₂/ZrO₂ 催化剂对 CO 的催化氧化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用二次顺序浸渍法制备 CuO/CeO₂/ZrO₂ 和 CeO₂/CuO/ZrO₂ 催化剂, 其具体步骤如下: 将 6.936 1 g 的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶解于去离子水中, 缓慢加入 3.601 1 g 的商品 ZrO₂ 粉末 ($S_{\text{BET}}=7.46 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径为 17.5 nm), 磁力搅拌下浸渍 4 h 后加热烘干至粘稠状, 再放入微波炉中快速干燥。然后在空气气氛中于一定温度 (500、650 或 800 °C) 下焙烧 4 h, 即制得 CeO₂/ZrO₂ 前驱体。再以 CeO₂/ZrO₂ 为载体, 加入含 2.572 6 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 的水溶液中进行浸渍,

其操作步骤同上, 焙烧温度相同, 即制得 CuO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂。ZrO₂ 载体上浸渍硝酸铜和硝酸铈溶液的顺序相反, 则可制得 CeO₂/CuO/ZrO₂ 催化剂。

采用共浸渍法制备 CuO-CeO₂/ZrO₂ 催化剂: 将 3.601 1 g 的 ZrO₂ 粉末缓慢倒入含 6.936 1 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 2.572 6 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 的混合水溶液中, 其余操作步骤同上。

上述催化剂中 CuO 和 CeO₂ 的总质量百分含量为 50%, CuO 和 CeO₂ 的物质的量的比均为 2:3。所用试剂均为分析纯, 由国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂的表征

采用荷兰 Philips 公司生产的 XPert PRO 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 以 Cu K α 作辐射源 ($\lambda=0.154 18 \text{ nm}$), 电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描速度为 $1.0^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 步长为 0.02° 。根据 X-射线衍射线宽法并利用 Scherrer 公式计算粒子的平均粒径。

H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 实验在常压微型石英管反应器上进行, 试样用量为 50 mg, 以 10% H₂-90% N₂ (体积百分数) 的混合气为还原气, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 气体流量为 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。还原过程中所生成的水汽用 5A 分子筛吸收, 升温过程中 H₂ 的消耗量用浙江温岭福立公司生产的 GC9750 型气相色谱仪的热导池检测器 (TCD) 进行检测, 检测器的温度为 60 °C。CO 程序升温还原 (CO-TPR) 与 H₂-TPR 相似, 只是还原气为 5% CO/He 的混合气, 且尾气中的 CO₂ 用瑞士 Balzers 公司生产的 Omnistar-200 型质谱仪跟踪测定。

CO 程序升温脱附实验 (CO-TPD) 采用瑞士 Balzers 公司生产的 Omnistar-200 型质谱仪为检测器, 控制 m/z 为 28(CO) 和 44(CO₂)。将 0.1 g 新鲜催化剂 (40-80 目) 装入微型石英管反应器中, 在 He ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 气氛下以 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 500 °C 并维持 30 min, 然后降至 30 °C, 切换吸附气体 CO ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 吸附 30 min 后再切换回 He 吹扫至无脱附信号, 然后以 $15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 500 °C 进行 CO 脱附实验。

1.3 催化剂反应性能的评价

CO 氧化反应在常压微型固定床流动反应装置上进行。将 0.2 g 催化剂颗粒 (40~60 目, 250~420 μm) 用 0.6 g 粒度相同的石英砂均匀稀释后, 装入下端塞有玻璃棉的内径为 6 mm 的不锈钢反应器中。

在温度为 200 °C 下用高纯 N₂ 气(流速为 50 mL·min⁻¹)吹扫 30 min,降至一定温度后切换为反应混合气(体积分数为 4%CO、9.85%O₂,其余为 N₂),流速为 45 mL·min⁻¹。反应前后的气体组成用浙江温岭福立公司生产的 GC9790A 型气相色谱仪进行在线分析,氢气为载气,TCD 检测器,进样口和检测器的温度均为 110 °C,色谱柱为 2 m×3 mm 的 TDX-01 碳分子筛不锈钢填充柱。柱温采用一阶程序升温,初始温度 40 °C,保持 5 min 后以 30 °C·min⁻¹ 的速率升温至 130 °C,然后再保持 5 min。在不同温度下测定 CO 的反应转化情况,直到 CO 全部转化为 CO₂ 为止,停止测定。

2 结果与讨论

2.1 CO 催化氧化活性

图 1 是不同焙烧温度下所制备的 3 种催化剂对 CO 氧化反应的结果,其 CO 完全转化为 CO₂ 时的反应温度(T_{100})数据如表 1 所示。由图 1 和表 1 可以看出,在同一焙烧温度下,3 种催化剂的催化活性大小顺序为:CuO/CeO₂/ZrO₂>CuO-CeO₂/ZrO₂>CeO₂/CuO/ZrO₂

ZrO₂,即采用两次浸渍法制备的催化剂,当 CuO 处于最外层时对 CO 的催化活性最好。对于不同焙烧温度下制备的催化剂,当焙烧温度为 650 °C 时 3 种催化剂均具有最佳的催化活性,但与 500 °C 焙烧时的活性相差较小,而经 800 °C 焙烧后,催化剂的活性下降较为明显。该结果与 Wang 等^[19]采用柠檬酸溶胶-凝胶一步法所制备的 CuO-CeO₂-ZrO₂ 催化剂的活性相一致。

此外,从图 1 和表 1 可以发现,CuO-CeO₂/ZrO₂ 和 CeO₂/CuO/ZrO₂ 的催化活性比较接近,但与 CuO/CeO₂/ZrO₂ 的催化活性差别比较大,说明催化剂中 CuO 负载于 ZrO₂ 表面并处于 CeO₂ 的内层和 CuO 与 CeO₂ 同时负载于 ZrO₂ 表面,其催化氧化 CO 的活性没有发生大的变化,但均低于 CuO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂的活性。也就是说,当 CuO 处于催化剂的最外层时,其催化氧化 CO 的活性最高。该结果与靳广洲等^[23]的结果不同,他们发现 Ce 与 Cu 同时浸渍比先浸 Ce 再浸 Cu 所制备的 CuO-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂具有更好的催化 CO 氧化活性。

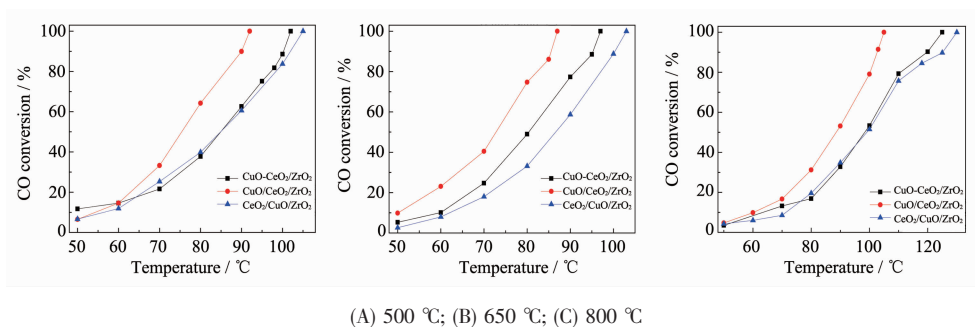


图 1 不同焙烧温度所制备 3 种催化剂的 CO 催化氧化活性

Fig.1 CO oxidation activity on three types of catalysts prepared by calcining at different temperatures

表 1 不同焙烧温度所制备 3 种催化剂的 CO 催化氧化活性

Table 1 CO oxidation activity on three types of catalysts prepared by calcining at different temperatures (T_c)

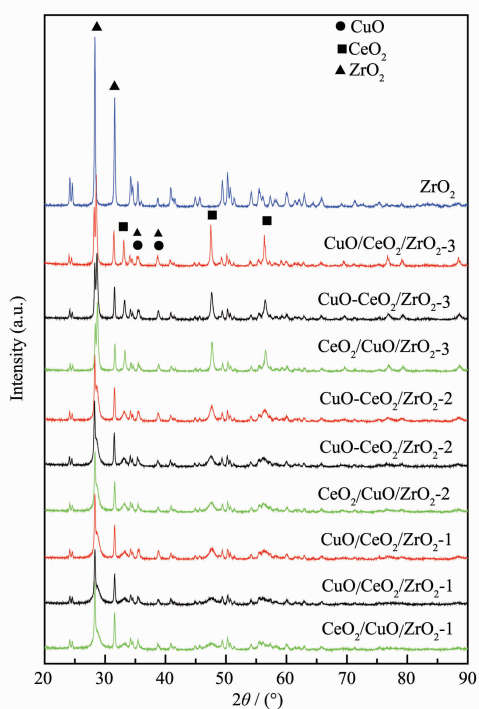
Catalyst	$T_{100}^*/$ °C		
	$T_c=500$ °C	$T_c=650$ °C	$T_c=800$ °C
CuO/CeO ₂ /ZrO ₂	92	87	105
CuO-CeO ₂ /ZrO ₂	102	97	125
CeO ₂ /CuO/ZrO ₂	105	103	130

* T_{100} : Temperature for 100% conversion of CO

2.2 催化剂的 XRD 分析

图 2 为载体 ZrO₂ 及不同焙烧温度下所制备 3 种催化剂的 XRD 图谱。由此可见,ZrO₂ 在 28.2° 和 31.5° 处出现两个较强的衍射峰,表明其以单斜相存

在^[24]。所有催化剂除出现 ZrO₂ 衍射峰外,均在 $2\theta=28.68^\circ$ 、 33.21° 、 47.69° 和 56.32° 处出现了晶相 CeO₂ 的特征衍射峰^[25], 而且在同一焙烧温度下,CuO/CeO₂/ZrO₂ 中 CeO₂ 衍射峰的强度最强,而 CeO₂/CuO/ZrO₂



(1) 500 °C; (2) 650 °C; (3) 800 °C

图 2 ZrO₂ 及不同焙烧温度所制备 3 种催化剂的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of ZrO₂ and three types of catalysts prepared by calcining at different temperatures

ZrO₂ 和 CuO-CeO₂/ZrO₂ 中 CeO₂ 衍射峰的强度相近且较弱;对于同一种催化剂,随焙烧温度的升高,其 CeO₂ 衍射峰的强度逐渐增强,尤其是当焙烧温度从 650 °C 升高至 800 °C 时,CeO₂ 衍射峰增强的幅度较大。

表 2 不同焙烧温度所制备 3 种催化剂中 CeO₂ 的晶粒大小Table 2 Crystallite size (*D*) of CeO₂ in the three types of catalysts prepared by calcining at different temperatures

Catalyst	<i>D</i> _{CeO₂} / nm		
	500 °C	650 °C	800 °C
CuO/CeO ₂ /ZrO ₂	10	15	57
CuO-CeO ₂ /ZrO ₂	8	11	33
CeO ₂ /CuO/ZrO ₂	6	10	36

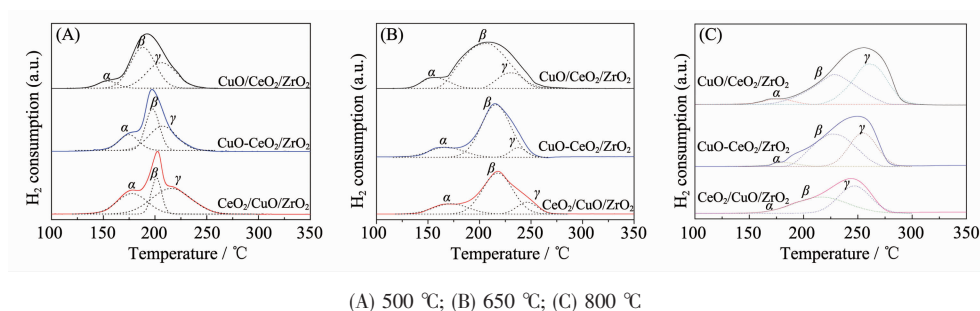
2.3 催化剂的 H₂-TPR 分析

图 3 是不同焙烧温度下所制备 3 种催化剂的 H₂-TPR 曲线。由此可见,所有样品在 125~250 °C 之间出现部分重叠的宽峰。为此,利用 Gaussian 法对其进行分峰处理,结果如图中的虚线所示。可见,所有样品均出现 2~3 个还原峰,按温度由低到高分别被标记为 α、β 和 γ 峰。根据我们前期研究的结

利用 Scherrer 公式计算了各个催化剂中 CeO₂ 的平均粒径,结果如表 2 所示。从表 2 中的数据可以看出,当焙烧温度从 500 °C 升高到 650 °C 时,催化剂中 CeO₂ 平均粒径的增幅不大,但焙烧温度从 650 °C 进一步升高到 800 °C 时,CeO₂ 平均粒径的增幅达到 3 倍以上,说明 3 种催化剂在 800 °C 的高温下焙烧后,其 CeO₂ 晶粒均开始快速长大。另外,对于 3 种不同的催化剂,CuO/CeO₂/ZrO₂ 中 CeO₂ 晶粒大小随焙烧温度升高而增大的幅度要明显大于 CeO₂/CuO/ZrO₂ 和 CuO-CeO₂/ZrO₂ 催化剂中 CeO₂ 晶粒的增大。这是因为 ZrO₂ 作为载体,因其比表面积较小(仅不到 8 m²·g⁻¹),能够承担 CeO₂ 颗粒在其表面分散的能力有限,CeO₂ 颗粒经高温焙烧时很容易生长变大。然而,当 CuO 和 CeO₂ 同时分散于 ZrO₂ 颗粒表面时,CeO₂ 颗粒由于受到周围 CuO 颗粒的“隔离”作用,抑制了其快速的生长,因此,CuO-CeO₂/ZrO₂ 中 CeO₂ 颗粒的平均粒径小于 CuO/CeO₂/ZrO₂ 中 CeO₂ 晶粒的粒径。其实,在我们前期研究中已经发现 CuO 对 CeO₂ 颗粒增长有显著的抑制作用^[21,26]。出于同样的原因,在 ZrO₂ 表面先负载一层 CuO 后再负载 CeO₂ 得到的 CeO₂/CuO/ZrO₂ 催化剂,其 CeO₂ 晶粒的粒径也明显小于 CuO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂中的 CeO₂。此外,由于晶相 CuO 的最强特征衍射峰(2θ=35.5°和 38.7°)与 ZrO₂ 的衍射峰重叠较为严重,故无法准确测定其晶粒大小。但由图 2 可见,不管随催化剂浸渍次序的变化或是焙烧温度的变化,上述衍射峰强度的变化都不明显,这可能是由于 CeO₂ 或 ZrO₂ 对 CuO 的烧结均具有较好的抑制作用所致。

果^[14-15],我们认为图中的 α 峰应归属于催化剂表面与 CeO₂ 紧密接触的高分散 CuO 的还原,β 峰应归属于催化剂表面较小颗粒 CuO(XRD 无法检测)的还原,γ 峰应归属于较大颗粒的 CuO(XRD 可以检测)的还原。各还原峰的峰顶温度(*T*_{max})及峰面积(*S*)列于表 3 中。

由表 3 可见,对于不同焙烧温度所制备的催化

图 3 不同焙烧温度所制备 3 种催化剂的 H₂-TPR 曲线Fig.3 H₂-TPR profiles for three types of catalysts prepared by calcining at different temperatures表 3 不同焙烧温度所制备 3 种催化剂的还原峰的温度(T_{\max})和面积(S)Table 3 Temperatures and areas(S) of reduction peaks for the three types of catalysts prepared by calcining at different temperatures

Catalyst	$T_{\alpha} / ^{\circ}\text{C}$ ($S_{\alpha} / \text{a.u.}$)			$T_{\beta} / ^{\circ}\text{C}$ ($S_{\beta} / \text{a.u.}$)			$T_{\gamma} / ^{\circ}\text{C}$ ($S_{\gamma} / \text{a.u.}$)		
	500 °C	650 °C	800 °C	500 °C	650 °C	800 °C	500 °C	650 °C	800 °C
A	155(74.2)	154(159.0)	174(81.9)	188(548.8)	206(987.3)	228(650.0)	207(411.8)	231(220.6)	261(719.0)
B	174(167.3)	165(188.6)	177(53.6)	197(311.9)	215(828.5)	228(648.2)	208(359.9)	237(84.5)	255(483.7)
C	177(334.3)	172(194.8)	-	201(197.6)	218(664.1)	218(447.9)	218(542.7)	247(130.9)	247(456.4)

剂,当焙烧温度为 650 °C 时,3 种催化剂的 α 还原峰的温度均最低,说明在这一焙烧温度下 CuO 颗粒的分散性均最好,其中 CuO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂的 α 峰还原温度最低,表明 CuO 颗粒在 CeO₂ 载体表面的分散度最高。其次是 CuO-CeO₂/ZrO₂ 催化剂,由于 CuO 和 CeO₂ 同时被引入至 ZrO₂ 的表面,使得 CuO 同时在 CeO₂ 和 ZrO₂ 表面分散。但由于 CuO 在 ZrO₂ 表面的分散性不如在 CeO₂ 表面好^[16],故 CuO-CeO₂/ZrO₂ 催化剂中 CuO 的分散度低于 CuO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂。对于 CeO₂/CuO/ZrO₂ 催化剂,由于 CuO 浸渍于 ZrO₂ 的表面,其分散性最差,因而 α 峰的温度最高。此外,当焙烧温度从 650 °C 升高至 800 °C 时,CuO 颗粒发生较大程度的烧结, α 峰的峰面积均明显减小且还原温度也显著升高。而且, α 峰的峰面积随 CuO/CeO₂/ZrO₂、CuO-CeO₂/ZrO₂ 和 CeO₂/CuO/ZrO₂ 的顺序逐渐减小,直至分不出 α 峰。

从表 3 还可以看出,当焙烧温度为 500 和 650 °C 时, β 峰和 γ 峰的 T_{\max} 随焙烧温度的升高而升高,但从同一焙烧温度来看,两还原峰的 T_{\max} 均依 CuO/CeO₂/ZrO₂、CuO-CeO₂/ZrO₂ 和 CeO₂/CuO/ZrO₂ 的次序逐渐升高,说明 CuO 颗粒大小不仅与焙烧温度有关也与制备方法有关。然而经 800 °C 高温焙烧后, β 峰和 γ 峰的 T_{\max} 和面积却均依 CuO/CeO₂/ZrO₂、CuO-CeO₂/ZrO₂ 和 CeO₂/CuO/ZrO₂ 的次序逐渐降低,

这可能是因为 CuO 存在于 CuO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂的最外层,无论是较小颗粒或较大颗粒的 CuO 都可以被 H₂ 还原,因此 H₂-TPR 高温还原峰是催化剂中大颗粒 CuO 的真实反映。而在 CeO₂/CuO/ZrO₂ 催化剂中,由于 CuO 被 CeO₂ 包裹,特别是大颗粒的 CuO 被 CeO₂ 颗粒紧密包裹,CuO 无法被 H₂ 充分还原,因此其 H₂-TPR 的高温还原峰不仅峰面积较小而且还原峰的温度较低。

将上述不同催化剂的 H₂-TPR 表征结果与其催化活性进行关联可以发现,其催化 CO 氧化反应的活性主要与 α 还原峰相关,即 α 还原峰的温度越低,其催化活性越高。该结果与 Li 等^[28]的结果基本一致,他们在比较 CuO/TiO₂、CuO/SnO₂ 和 CuO/TiO₂-SnO₂ 催化剂的性能时也发现,其催化 CO 氧化反应的活性与 α 还原峰相关, α 还原峰的温度越低、面积越大,催化剂的活性越高。由此可见,催化剂表面高度分散的 CuO 物种是其催化 CO 氧化反应的主要活性中心。

2.4 催化剂的 CO-TPR 表征

图 4 是 800 °C 焙烧所制备 3 种催化剂的 CO-TPR 图。可以发现,所有催化剂在 200 °C 左右都出现了一个较大的低温还原峰(α),而在 260 °C 左右出现一个较小的高温还原峰(β)。根据文献^[29], α 峰对应易还原 Cu 物种的还原, β 峰对应孤立 Cu 物种的还原。

表 4 焙烧温度为 800 °C 时所制备 3 种催化剂的 CO₂ 脱附峰的温度 (T_{\max}) 和面积 (S)Table 4 Temperatures and areas of CO₂ desorption peaks for three types of catalysts prepared by calcining at 800 °C

Catalyst	$T_{\alpha} / ^{\circ}\text{C} (S_{\alpha} / \text{a.u.})$	$T_{\beta} / ^{\circ}\text{C} (S_{\beta} / \text{a.u.})$
CuO/CeO ₂ /ZrO ₂	195(9.69×10 ⁻⁷)	260(0.17)
CuO-CeO ₂ /ZrO ₂	205(6.91×10 ⁻⁷)	255(0.75)
CeO ₂ /CuO/ZrO ₂	205(4.51×10 ⁻⁷)	269(4.05)

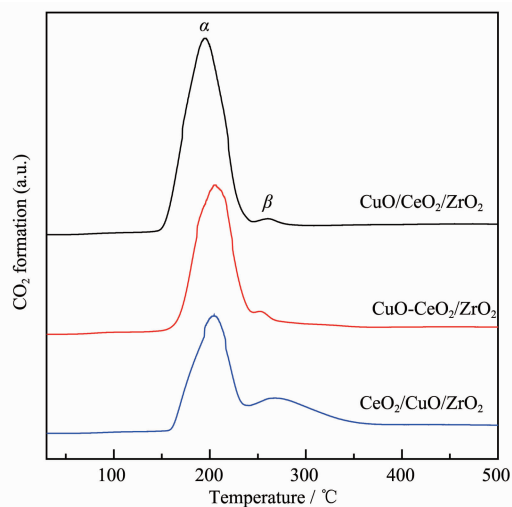
A: CuO/CeO₂/ZrO₂; B: CuO-CeO₂/ZrO₂; C: CeO₂/CuO/ZrO₂

图 4 800 °C 焙烧所制备 3 种催化剂的 CO-TPR 图

Fig.4 CO-TPR profiles for three types of catalysts prepared by calcining at 800 °C

由 3 种催化剂的 CO₂ 脱附峰的温度和面积(表 4)可以看出, CuO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂的 α 峰温度最低, CO₂ 脱附量最大, CeO₂/CuO/ZrO₂ 催化剂的 CO₂ 脱附峰的温度与 CuO-CeO₂/ZrO₂ 相近, 但 CO₂ 的脱附量最小。表明 CuO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂具有与 CO 在低温下反应生成 CO₂ 的活性中心数目最多, CuO-CeO₂/ZrO₂ 次之, CeO₂/CuO/ZrO₂ 最少, 这与它们的催化活性(表 1)相一致。

2.5 催化剂的 CO-TPD 表征

图 5 为 800 °C 焙烧的 3 种催化剂吸附 CO 后的 TPD 图。图中的虚线表示 CO 的质谱信号 ($m/z=28$), 实线表示 CO₂ 的信号 ($m/z=44$)。可以看出, 3 种催化剂具有相似的 CO₂ 脱附曲线, 其中在 60~200 °C 区间有一个大的 CO₂ 脱附峰, 峰顶温度在 124 °C 左右。在 200~500 °C 区间有一个非常弱的脱附峰, 峰顶温度在 310 °C 左右。其中, CuO/CeO₂/ZrO₂ 吸附 CO 的能力最强, CO₂ 的脱附量最大, CuO-CeO₂/ZrO₂ 与 CeO₂/CuO/ZrO₂ 相近。Luo^[30] 等发现在纯的 CuO 或 CeO₂ 颗粒表面上几乎没有任何的 CO 吸附,

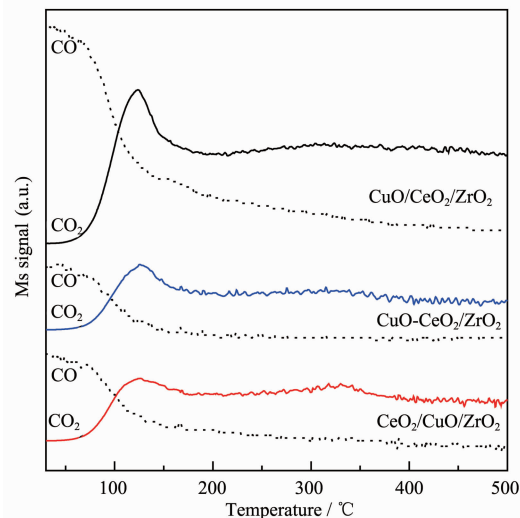


图 5 800 °C 焙烧所制备 3 种催化剂吸附 CO 后的 TPD 图

Fig.5 TPD profiles of CO adsorbed on the three types of catalysts prepared by calcining at 800 °C

Avgouropoulos 等^[31]发现纯的 CuO 表面会产生一个峰顶温度约为 100 °C 的很弱的 CO₂ 拖尾峰; 而纯的 CeO₂ 表面在此温度范围几乎看不到 CO₂ 脱附峰。据此可以推测, 容易与 CO 反应的晶格氧来自于 CeO₂ 表面上高分散的或较小颗粒的 CuO, 它们也是催化 CO 氧化的活性中心。

3 结论

采用不同的浸渍方式制备了 3 种不同的 CuO-CeO₂/ZrO₂ 催化剂, 当焙烧温度为 650 °C 时, 催化剂对 CO 氧化反应的活性均最佳, 且三者的催化活性大小依次为: CuO/CeO₂/ZrO₂ > CuO-CeO₂/ZrO₂ > CeO₂/CuO/ZrO₂。结合 XRD、H₂-TPR、CO-TPR、CO-TPD 和活性测试结果, 我们认为高分散的 CuO 是 CO 的吸附中心, 有利于 CO 的低温氧化反应, 而较大颗粒的 CuO 几乎对 CO 没有吸附作用, 不利于 CO 的低温氧化反应。3 种催化剂中, CuO/CeO₂/ZrO₂ 具有最佳的低温还原特性和最大的 CO₂ 脱附峰面积, 相应地具有最佳的催化氧化活性。同时也说明, 活性组分

CuO 负载于催化剂的外层比分散于催化剂的内层具有更优的催化活性和更佳低温还原特性。

参考文献:

- [1] ZHENG Xiu-Cheng(郑修成), WANG Xiang-Yu(王向宇), YU Li-Hua(于丽华), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2006**,**18**(2/3):159-167
- [2] LIANG Fei-Xue(梁飞雪), ZHU Hua-Qing(朱华青), QIN Zhang-Feng(秦张峰), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2008**,**20**(10):1453-1464
- [3] Luo M F, Ma J M, Lu J Q, et al. *J. Catal.*, **2007**,**246**(1):52-59
- [4] MAO Dong-Sen(毛东森), TAO Li-Hua(陶丽华), WANG Qian(王倩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(3):447-452
- [5] Luo M F, Yan Z L, Jin L Y. *J. Mol. Catal. A*, **2006**,**260**(1/2):157-162
- [6] Radhakrishnan R, Willigan R R, Dardas Z, et al. *AIChE J.*, **2006**,**52**(5):1888-1894
- [7] Wang S P, Zheng X C, Wang X Y, et al. *Catal. Lett.*, **2005**,**105**(3/4):163-168
- [8] Wang S P, Wang X Y, Huang J, et al. *Catal. Commun.*, **2007**,**8**(3):231-236
- [9] Wang S P, Zhang T Y, Su Y, et al. *Catal. Lett.*, **2008**,**121**(1/2):70-76
- [10] Luo M F, Zheng X M. *Acta Chem. Scand.*, **1998**,**52**(10):1183-1187
- [11] JIANG Xiao-Yuan(蒋晓原), ZHOU Ren-Xian(周仁贤), CHEN Yu(陈煜), et al. *J. Zhejiang Univ.: Sci. Ed. (Zhejiang Daxue Xuebao: Lixueban)*, **2001**,**28**(6):653-658
- [12] Chen H L, Zhu H Y, Wu Y, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2006**,**255**(1/2):254-259
- [13] Wang S P, Wang X Y, Zheng X C, et al. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2006**,**89**(1):37-44
- [14] YANG Zhi-Qiang(杨志强), MAO Dong-Sen(毛东森), ZHU Hui-Lin(朱慧琳), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(10):997-1000
- [15] YANG Zhi-Qiang(杨志强), MAO Dong-Sen(毛东森), GUO Qiang-Sheng(郭强胜), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(12):3278-3284
- [16] Ayastuy J L, Gurbani A, González-Marcos M P, et al. *Appl. Catal. A*, **2010**,**387**(1/2):119-128
- [17] Zhu J, Zhang L L, Deng Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,**96**(3/4):449-457
- [18] HONG Qing-Hong(洪庆红), SONG Yu-Peng(宋宇鹏), JIA Ai-Ping(贾爱平), et al. *J. Mol. Catal. (China) (Fenzi Cuihua)*, **2008**,**22**(5):29-433
- [19] Wang E G, Chen S Y. *J. Rare Earths*, **2002**,**20**(5):533-537
- [20] Cao J L, Wang Y, Zhang T Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2008**,**78**(1/2):120-128
- [21] YANG Zhi-Qiang(杨志强), MAO Dong-Sen(毛东森), WU Ren-Chun(吴仁春), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(5):1163-1168
- [22] Águila G, Gracia F, Araya P. *Appl. Catal. A*, **2008**,**343**(1/2):16-24
- [23] JIN Guang-Zhou(靳广洲), YIN Hui-Ling(殷慧玲). *J. Univ. Pet., China: Nat. Sci. Ed. (Shiyou Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **1997**,**21**(2):76-78
- [24] ZHANG Jing(张静), YAN Song(阎松). *Chinese J. Petrochem. Univ. (Shiyou Huagong Gaodeng Xuexiao Xuebao)*, **2011**,**24**(1):30-33
- [25] YANG Zhi-Qiang(杨志强), MAO Dong-Sen(毛东森), ZHU Hui-Lin(朱慧琳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(5):812-817
- [26] WANG Qian(王倩), MAO Dong-Sen(毛东森), FANG Zhen-Ni(方珍妮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(9):1639-1645
- [27] Martínez-Arias A, Fernández-García M, Gálvez O, et al. *J. Catal.*, **2000**,**195**(1):207-216
- [28] Li K R, Wang Y J, Wang S R, et al. *J. Nat. Gas Chem.*, **2009**,**18**(4):449-452
- [29] Gurbani A, Ayastuy J L, González-Marcos M P, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**(1):547-553
- [30] Luo M F, Zhong Y J, Yuan X X, et al. *Appl. Catal. A*, **1997**,**162**(1/2):121-131
- [31] Avgouropoulos G, Ioannides T. *J. Mol. Catal. A*, **2008**,**296**(1/2):47-53