

负载型金属 CO 氧化催化体系的研究进展

郑修成 黄唯平 张守民 王淑荣 吴世华*

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文结合近年来我们的研究工作以及国内外相关研究, 概述了负载型金属 CO 氧化催化体系的研究进展, 并进一步展望了今后的研究、发展方向以及应用前景。

关键词: CO 氧化 负载型金属催化剂 进展
分类号: O614 O613.71 O611.62

0 引言

CO 氧化在 CO₂ 激光器中气体纯化、CO 气体探测器、呼吸用气体净化装置、消除封闭体系内微量 CO 以及空气污染控制尤其是汽车尾气控制中起重要作用, 同时在石油化工中, 多数烃类加工催化剂表面积焦致使催化剂性能变差以致失活、催化剂氧化再生过程也涉及到 CO 的催化氧化, 而且 CO 氧化反应因其相对简单具有代表性, 常被用作模型反应来研究完全氧化催化剂的催化行为。基于上述原因, CO 氧化反应成为当今世界催化领域研究的热门课题之一^[1]。

相对非负载的金属催化剂而言, 负载型金属催化剂使金属催化剂活性组分有更高的分散度和更合适的粒度、载体与金属还可能存在着协同效应特性, 表现出较高的催化活性, 而且降低了催化活性组分金属的消耗量, 降低了实验和应用成本, 因而 CO 氧化反应中多采用负载型催化剂。

本文归纳了负载型 CO 氧化纳米金属催化剂的研究状况, 并展望了该类型催化剂的研究和应用前景。

1 贵金属催化剂

1.1 金催化剂

块状金属呈现化学惰性, 长期以来人们一直

认为金不宜做为催化剂的活性组分, 但近来研究表明, 当粒度处于纳米级 ($< 10\text{nm}$) 的时候, 金有大量的低配位数目的表面原子, 表现出优良的催化活性^[2]。

Guzman 等^[3]将 $[\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})]$ (其中 acac 为乙酰丙酮) 吸附在 MgO 粉体上制得 Au/MgO 催化剂。EXAFS 研究表明, 金主要有两种形式, 一种金主要以近似于 Au₆ 团簇存在, 在第一和第二壳层里 Au-Au 配位数分别是 4.0 ± 0.4 、 1.0 ± 0.1 ; 另一种是较大的团簇 (平均包含 100 个金原子), 平均直径约是 3nm, 在第一和第二壳层里 Au-Au 配位数分别是 9.4 ± 0.9 、 3.5 ± 0.4 。在催化剂制备过程中加入适当的修饰剂可以提高其催化活性, 如抗坏血酸 (维生素 C) 修饰 Au/MgO, 使得其低温 CO 氧化反应催化活性大大提高^[4], 原因之一是抗坏血酸的加入微调了金离子/金金属在母体催化剂 Au/Mg(OH)₂ 以及活性催化剂 Au/MgO 中的比率, 再者是抑制了致使催化剂失活的碳酸盐成分的生成。

Au/TiO₂ 是室温下有效的室内空气净化催化剂, TiO₂ 的晶相影响催化剂的活性, 溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 只有锐钛型晶相, 商品 TiO₂ 则锐钛型和金红石型共存^[5], 二者分别为载体制得的 Au/TiO₂ 催化剂上金的粒度分别是 3.5nm、2.5nm, Au/TiO₂(sol-gel) 的点火温度比 Au/TiO₂(commercial) 低 150℃。

收稿日期: 2003-05-22。收修改稿日期: 2003-07-01。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20271028)。

* 通讯联系人。E-mail: wushihuae@eyou.com or wuhh@nankai.edu.cn

第一作者: 郑修成, 男, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 无机合成与材料。

金的粒度也是影响催化剂的活性的主要因素之一, Boccuzzi 等^[6]采用沉积-沉淀法制备出三种金粒度不同的 Au/TiO₂ 催化剂(焙烧温度分别是 200℃、300℃、500℃, 金粒度分别是 2.4nm、2.5nm、10.6nm)。在 200℃、300℃ 温度下焙烧制得的催化剂表现出较高的催化活性。-183℃ 的情况下, CO 和 O₂ 竞相吸附在金阶点上, 若 CO 预先吸附在水合催化剂上, 在 -183℃ 它就和 O₂ 反应生成 CO₂, 而若是 O₂ 预先吸附, 除非在气相中有水蒸气存在, 否则, 该反应就几乎完全被抑制。粒度是 10.6nm 的金粒子在 -183℃ 则没有催化活性。水蒸气影响催化剂的活性^[7], 当水汽浓度达到 $2.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CO 氧化反应活性提高 10 倍, 而进一步提高水汽浓度则抑制反应的进行。催化剂的焙烧方式也能影响其活性, Sayo 等^[8]研究表明, 直接焙烧制得的 Au/TiO₂ 在焙烧过程中金粒子的尺度增大, 其催化活性较低, 若采用两步进行焙烧(先在真空下 500℃ 焙烧, 随后空气氛围里 400℃ 焙烧) 则能抑制金粒子的增大, 其 CO 氧化催化活性也大大提高, 在 -10℃ 即能实现 CO 的 50% 转化。我们课题组^[9,10]采用溶剂化金属原子浸渍法(solvated metal atom impregnation, SMA) 制备了高分散 Au/TiO₂ 催化剂, 并与一般浸渍法(conventional impregnation, CI) 制备的 Au/TiO₂ 进行了结构和催化性能比较。研究表明, 随着金含量的增加, 金粒度增大(1.8~3.5nm), 采用 SMAI 法制备的催化剂中金处于金属零价态, 这些催化剂在低温就显示出较高的催化活性。如质量分数为 3.1% Au/TiO₂(SMAI) 50℃ 时 CO 转化率就达到 100%。同样条件下, Au/TiO₂(SMAI) 活性要高于相同含量的 Au/TiO₂(CI); Au/TiO₂(SMAI) 活性高于 Au/D-72(SMAI)(其中 D-72 为南开大学化工厂生产的大孔磺化聚苯乙烯), 表明不同载体对催化剂活性影响不同。

Au/Fe₂O₃ 是一种优良的 CO 氧化催化剂^[11], 原位红外光谱在不同化学态金催化剂上可以检测出两个不同的 CO 吸附谱带, 一个谱带归属为在氧化态金上的直线态 CO(2100cm⁻¹), 另一个谱带归属为在金属态金上的桥联态 CO(2085cm⁻¹)。Au/Fe₂O₃ 催化 CO 氧化是通过氧化还原机理进行的^[12], 其中包括晶格氧的迁移和填充。FTIR 光谱数据显示, 形成的 Au⁰-CO 物相便于 CO 在 Au/Fe₂O₃ 上的吸附。纳米金固有的结构缺陷便于 CO 化学吸附, 若金颗粒

较大则抑制 CO_{ad}(吸附态 CO) 的生成、减少 CO 和 O₂ 的吸附进而减低了 CO₂ 的生成量。载体的初始结构能极大地影响金的粒子尺度和 Au/Fe₂O₃ 的催化活性^[13], 小粒度的金和 α-Fe₂O₃、γ-Fe₂O₃ 混合物组成的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的活性最高。γ-Fe₂O₃ 的存在能提高金系催化剂的催化活性。焙烧过程有时候不利于提高催化剂 Au/Fe₂O₃ 的活性。Golunski 等^[14]研究表明, 在 400℃ 下焙烧 3h 的 Au/Fe₂O₃ 催化剂对 CO 氧化反应表现出很低的催化活性, 没有经过焙烧仅仅在 120℃ 下干燥 16h 的 Au/Fe₂O₃ 催化剂则表现出很高的催化活性。仅经过干燥处理的催化剂是由 4~8nm 无规则的 Fe₃(OH)₃·4H₂O 构成的微米范围的聚集物和以 AuOOH·xH₂O、Au⁰ 的混合物形式负载在其上的金组成, 而经过焙烧的催化剂则是由单一的 3~5nm 的立方八面体 Au⁰ 负载在直径是 20nm 的 α-Fe₂O₃ 上。

金在干燥后的 Au/γ-Al₂O₃ 催化剂中主要处于 Au-O 键合环境中^[15], 若催化剂在反应液 pH 值为 4.1~9.4 的情况下制备, EXAFS 分析有 Au-O-Al 键, 说明沉淀是通过表面 -OH 与金配位完成的。若催化剂是在 pH 值为 10.5 的情况下制备的, 则有 Au-O-Au 键, 表明有聚合物 Au(OH)₃ 沉淀。50℃ 时, 在反应液 pH 值为 10.5 制备出的催化剂对 CO 氧化反应表现出很高的催化活性, 而在 pH 值为 4.1 制备出的催化剂的催化活性很低。反应混合物中有氢气和水蒸气存在时能抑制室温 CO 氧化过程中最初的 Au/γ-Al₂O₃ 失活^[6], CO 氧化反应是通过在 Au⁺-OH⁻ 中插入 CO 形成一个羧基, 它被氧化成碳酸氢盐, 随后碳酸氢盐的脱羧作用完成了反应循环。Lee 等^[17]认为, Au/γ-Al₂O₃ 催化剂中 γ-Al₂O₃ 的干湿状态不影响其催化活性, 富氧情况下能提高 CO 转化率, 金的前驱体影响催化剂中金的粒度和含量, 老化 pH 值和老化时间也能影响 CO 转化率。Xu 等^[18]采用两步浸渍法制备 Au/γ-Al₂O₃, 即首先将酸化的 HAuCl₄ 溶液同 γ-Al₂O₃ 接触使 γ-Al₂O₃ 能充分吸附 HAuCl₄, 然后洗去多余的 HAuCl₄ 后将所得的固体在一定条件下氯酸盐转化为氢氧化物, 最后 400℃ 下热处理, 这样分两步处理解决了酸性条件下浸渍引发金分散度低、催化活性低的问题。该法制备的催化剂催化活性与采用沉积-沉淀法制备的催化剂活性相当, 而且在水热烧结过程中稳定。

Au/CeO₂ 催化剂中金以 Au⁰、Au³⁺ 两种价态形

式分散在 20 ~ 30nm 的 CeO₂ 晶粒上^[19]。空气氛围中对所制 Au/CeO₂ 进行热处理时负载在 CeO₂ 上的 Au³⁺ 的浓度将升高, 而催化 CO 反应温度则相应降低, 反应活化能也从 106kJ · mol⁻¹ 降为 90kJ · mol⁻¹。

Au/ZnO 对室温 CO 氧化反应有优良的催化活性和稳定性^[20]。催化剂制备过程中沉淀剂能很大程度地影响催化剂 Au/ZnO 的结构, 以 NH₃ · H₂O 为沉淀剂所制备的 Au/ZnO 催化剂的活性和稳定性较低, 而以 Na₂CO₃、(NH₄)₂CO₃、NaOH 为沉淀剂制备的催化剂则能使 CO 氧化为 CO₂ 的转化率达到 100%, 且寿命至少是 100h。焙烧温度也能很大程度地影响催化剂的化学组成、催化活性和稳定性, 在 240℃ 下焙烧的催化剂显示出最好的稳定性。ZnO 的粒径越小、比表面积越大, Au/ZnO 催化剂的稳定性就越好。增加 CO 的浓度, 可以明显地提高 Au/ZnO 的催化活性寿命。催化剂失活可能与 Au⁰ 烧结以及碳酸盐式的物相积聚有关。

对于 CO 氧化反应, 载体的作用也很大^[21], 400℃ 下焙烧后, Au/TiO₂、Au/ZrO₂ 二者均具有高的催化 CO 氧化活性。同样条件下, Au/TiO₂ 的催化活性要高于 Au/ZrO₂, 若没有焙烧, Au/TiO₂ 具有高的 CO 氧化催化活性而 Au/ZrO₂ 则是惰性的。CO 在 Au/TiO₂、Au/ZrO₂ 催化剂中的吸附是可逆的, 催化剂表现高活性时吸附更弱, 当催化剂在 200 ~ 400℃ 焙烧, CO 吸附增强, 焙烧温度对 CO 最大吸附的影响与对 CO 氧化最大活性的影响不相符, CO 氧化很可能是通过吸附态的 CO 与吸附态的分子氧反应完成的。

我们课题组^[22]分别采用溶剂化金属原子浸渍法 (SMAI) 和一般浸渍法 (CI) 制备出相同金含量的 Au/D-72 催化剂。SMAI 法制备过程如下图。

Au/D-72 催化剂中金几乎全部以零价金属态存在, 且平均粒径要小于相同金含量的 CI 法制备的

Au/D-72 催化剂。常压下, 0 ~ 120℃ 温度范围内 SMAI 法制备的 Au/D-72 催化剂催化活性要高于相同金含量的 CI 法制备的 Au/D-72 催化剂, Au/D-72 的催化活性随着 Au 粒度的减小而提高, 二者实现 CO 100% 转化为 CO₂ 的温度分别是 100℃ 和 120℃。SMAI 法可以通过控制 Au 蒸发速率、Au 与溶剂甲苯的比率以及浸渍温度来实现对 Au 粒度的大小控制, 这是它的优点之一。

1.2 铂催化剂

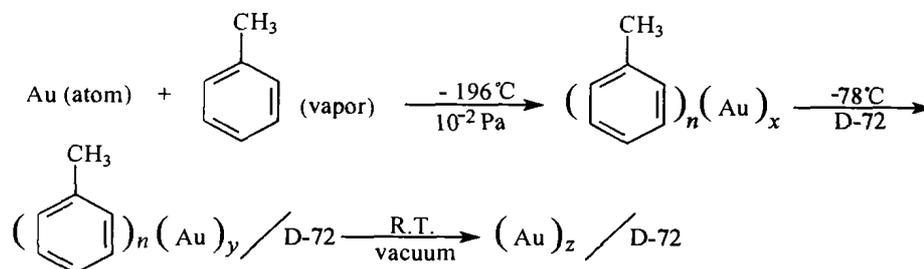
催化剂 Pt/TiO₂ 在较低温度下, 经过 UV 照射后在黑暗环境中对于 CO 氧化为 CO₂ 活性很高^[23]。单纯的 TiO₂ 没有活性, ESR 光谱研究表明, Pt/TiO₂ 能稳定 O⁻、O₃⁻ 在 TiO₂ 上的光合成, O⁻、O₃⁻ 则与 CO 氧化相关。

对催化剂 Pt/CeO₂ 进行预还原处理能提高其催化活性, 使反应温度降低 100 ~ 140℃^[24]。对于具有适当分散度的催化剂, 在 200℃ 或者 300℃ 进行预还原其催化活性要比在 500℃ 下预还原高。同位素标示氧研究表明, 反应最初的时候, CO 可能主要与催化剂体系里的氧反应。

Onsan 等^[25]研究结果表明, 1% Pt/6% SnO₂/γ-Al₂O₃ (原子物质的量比 Pt: Sn 为 1: 8) 催化活性最高且催化剂不失活。富氧 (CO: O₂ = 1: 21) 情况下能使催化活性增强, 若原料是按化学计量比 (CO: O₂ = 2: 1) 则催化剂活性低、易中毒。其机理可能是氧吸附到 SnO₂ 上, 随后从 SnO₂ 上逆溢到 Pt 位点, 反应发生在 Pt 位点处化学吸附态的 CO 与氧之间, 吸附态的氧的离解为反应的控速步骤。

Soria 等^[26]研究发现, 催化剂 Pt/CeO₂-Al₂O₃ 中 Pt 和分散态的 CeO₂ 使得 CO 的低温还原能力增强。以 O₂ 为探测分子的 EPR 研究显示, O₂ 在催化剂中最易还原的位点是在 Al₂O₃ 表面固载的二维 CeO₂ 上的 Pt。

溶胶 - 凝胶法制备的催化剂 Pt/SnO₂/TiO₂ 催



化 CO 氧化活性很高^[27], 尤其在低的 CO 分压和高 O₂/CO 比率情况下。一定温度下有水蒸气促进的 CO 氧化反应中其仍有催化活性。扫描热量测定和残余气体分析表明, 在有 CO 预吸附的表面上 O 很难存在。

Asprey 等^[28]使用温度扫描反应器来研究以 0.05% Pt/ γ -Al₂O₃ 为催化剂的 CO 氧化反应动力学。迄今有两种机理速率模型可以用来研究实验所得数据: (1) Langmuir-Hinshelwood 双位点分子吸附模型 (Langmuir-Hinshelwood dual site molecular adsorption model, MAM); (2) Langmuir-Hinshelwood 双位点离解吸附模型 (Langmuir-Hinshelwood dual site dissociative adsorption model, DAM)。两模型的区别在于阐述吸附态氧的状态不同, DAM 模型里是参与反应的氧原子和 CO 分子都吸附在同一类型的位点上, 该模型符合大多数反应条件和反应物料下得到的实验数据。MAM 模型里是假定 CO 分子和吸附态的分子氧反应, 它适合于个别反应物料比率。在 DAM 机理里控速步骤是吸附态的 CO 分子同吸附态的氧之间的反应。

1.3 钯催化剂

Pd/CeO₂ 催化剂中 Pd 与 CeO₂ 之间存在着协同作用, 具有很高的催化活性^[29]。同样反应条件下, Pd/CeO₂ 的催化活性要高于 Pd/ZrO₂、Pd/Al₂O₃、Pd/TiO₂、Pd/NaZSM-5 以及 Pd/SiO₂。当 Pd 的负载量逐渐从 0.25% 增加到 2.0% 的时候, H₂-TPR 峰位置向低温处迁移, CeO₂ 抑制氢气对 PdO 的还原。CO-TPR 分析表明有三个峰: 低温峰 (α 峰) 归属于钯的氢氧化物物相, β 峰归属于精细分散的 PdO, 高温峰 (γ 峰) 归属于晶相 PdO。晶相 PdO 比分散的 PdO 更难被 CO 还原。其中 α 型物相 (钯的氢氧化物) 对于低温 CO 氧化的催化作用贡献最大。

Tsapyuk 等^[30]研究了 TiN_{0.65}、TiO₂、Al₂O₃ 对 CO 氧化的催化活性以及分别以它们为载体负载 Pd 组成的催化剂对 CO 氧化的催化活性。研究表明, 氧化物的催化活性顺序为 TiN_{0.65} > TiO₂ > Al₂O₃, 而负载型催化剂的催化活性顺序为 Pd/Al₂O₃ > Pd/TiO₂ > Pd/TiN_{0.65}, 该实验结果可以运用从 Pd 到载体的电荷转移影响不同来解释。

Le 等^[31]研究了稀土氧化物 (CeO₂、La₂O₃) 促进的 Pd/ γ -Al₂O₃ 体系。当 Pd 的前驱体为氯化钯, 对经过焙烧、还原处理后, 氯离子能够被载体定量的吸

附, 而且被优先吸附在金属与稀土金属之间的桥位点, 这样使得金属-载体之间的相互作用很强。空气氛围中焙烧, 在界面上的钯部分呈氧化态, 钯呈 +4 价。150℃ 用 H₂ 还原, 除当钯含量为 1% ~ 5% 的情况下钯被部分还原外, 其它情况下钯被完全还原为 Pd⁰, 而钯呈 +3 价。存在于金属-载体界面处的相互作用 (当 Pd 的前驱体是硝酸盐的时候这种作用不存在) 通过产生新的活性点或促进影响来实现该类催化剂的催化行为, 这种相互作用取决于界面处载体的氧离子 (Ce³⁺ > La³⁺ > Al³⁺), 而且当钯含量为 1% ~ 5% 的情况下作用更强。

Vidal 等^[32]研究了催化剂 Pd/Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-x}/La₂O₃-Al₂O₃ 的结构和催化行为。研究表明, 700℃ 时 Pd 和混合氧化物 Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-x} 都处于纳米尺度而且高度分散在 La 修饰的 Al₂O₃ 载体上。900℃ 还原后, 金属 Pd 发生严重的烧结, 同时生成不同三价稀土离子含量的晶相 LnAlO₃ (Ln³⁺ = Ce³⁺, La³⁺, Tb³⁺), 对于 CO 氧化反应而言, 随着还原温度的升高, 催化剂有着与此类似的失活现象发生。

Soria 等^[33]分别将钯负载在 Al₂O₃、CeO₂ 和 CeO₂-Al₂O₃ 上, 并且评价了它们在 CO 氧化反应中的活性。研究表明, 由于 CeO₂ 增强了反应分子 CO、O₂ 的活性, 反应点火温度一般降低了 130℃。甚至在室温下, CeO₂ 通过在 Pd-Ce 界面提供反应空穴而有利于 CO 的活化。当 Pd 与三维 CeO₂ 载体接触的时候可以获得 CeO₂ 最佳的促进反应活性的效果, 反应温度较高的时候, 块状 CeO₂ 载体则导致钯的氧化失活, 阻碍了在 Pd-Ce 界面处与钯键合的 CO 同与 Ce 键合的 O₂ 之间的反应。

Pd/CeO₂-TiO₂ 催化剂在室温下表现出很高的催化活性^[34], 同样条件下其活性要高于 Pd/CeO₂、Pd/SnO₂-TiO₂、Pd/ZrO₂-TiO₂、Pd/CeO₂-Al₂O₃、Pd/TiO₂。钯负载量 $\geq 1.0\%$ 的时候, 催化剂 Pd/CeO₂-TiO₂ 活性最高, TiO₂ 与 CeO₂ 的物质的量之比为 1:7 ~ 1:5。在线分析这样的催化剂有 8h 稳定寿命而不失活。

1.4 其它贵金属催化剂

Akita 等^[35]采用沉积-沉淀法制得催化剂 Ir/TiO₂、Ir/Al₂O₃ 以及 Ir/Fe₂O₃, 在低于室温的情况下 Ir/TiO₂ 对 CO 氧化就能表现出很高的催化活性, 同样条件下, 它的活性要高于 Ir/Al₂O₃ 和 Ir/Fe₂O₃。TEM 分析结果表明, Ir 在 TiO₂ 上以 2nm 的薄层呈

现,而且其结构也明显不同于其它贵金属催化剂。

反应原料气中 O_2 量的相对大小能够影响催化剂的催化活性,对于 Ag-Ce/ γ - Al_2O_3 贫氧条件下的催化活性要高于富氧条件下的活性^[36],这是因为 Ce 能够促进 Ag 表面氧的吸附和再生,有利于贫氧条件下的 CO 氧化。Ce 的加入使 O_2 的反应级数从 0.4 下降为 -0.3,但对 CO 的反应级数没有影响,反应的活化能略有增加。

Kim 等^[37]采用溅射分解法合成了催化剂 Ag/ MnO_x /perovskites(钙钛矿),对其催化 CO 氧化活性的评价结果表明,在反应温度为 65℃ 的时候,该催化剂的催化活性比 $LaMnO_3$ 高出几个数量级,从 O_2 -TPD 测定结果推测,催化剂 Ag/ MnO_x /perovskite 有高活性的原因可能是在 100℃ 以下时增强了 O_2 的弱吸附。

Margitfalvi 等^[38]采用有机金属方法(organometallic method, CSR)以 $Sn^{II}(CH_3)_4$ 为前驱体制备了催化剂 Sn-Pt/ SiO_2 , Sn 的加入极大地增大了催化剂 Pt/ SiO_2 的活性。催化剂 Sn-Pt/ SiO_2 的活性依赖于 Sn/Pt 的比率(物质的量之比)和 CO 分压。催化剂表现出的高活性与原位形成的“Snⁿ⁺-Pt”位点有关,而相对稳定的 SnO_x 型表面物相则与催化剂的失活有关。

Manuel 等^[39]研究了负载型 100% 处于零价态的 Rh 以及 100% 处于氧化态的 Rh 对 CO 氧化的催化行为。研究发现,后者的催化活性要明显高于前者的催化活性,这可能是因为 CeO_2 - ZrO_2 的助催化影响使得 Rh 以氧化态存在。

2 非贵金属催化剂

由于贵金属催化剂价格昂贵,而且一般都避免不了硫毒化,所以很长时间以来研究人员一直致力于非贵金属催化剂的研究,并取得了一定的成果。

2.1 铜催化剂

催化剂 Cu/ MgO - SiO_2 上的酸碱位点的密度影响其活性,Gomez 等^[40]运用凝胶-溶胶法在 pH 分别为 3 和 9 的情况下制备了 Cu/ MgO - SiO_2 催化剂, CO_2 -TPD 和 NH_3 -TPD 分析证实了在催化剂表面上形成了酸碱位点,催化剂上碱性位点的密度越大,其 CO 氧化催化活性越高。

刘源等^[41]将铜负载在 CeO_2 气凝胶上(Cu/Ce-A),并与铜负载在 CeO_2 干凝胶上所制备的催化剂

(Cu/Ce-X)进行了催化活性比较。同样条件下,Cu/Ce-A 的活性要高于 Cu/Ce-X。当 CuO 的质量分数小于 12% 的时候,反应点火温度和 CO 完全转化温度随着铜含量的升高而降低。当 CuO 的质量分数大于 12% 的时候,由于形成了块状 CuO,多余的 CuO 对催化活性几乎没有什么影响。研究还发现,对于催化剂 Cu/Ce-A,适当的焙烧温度能使 CuO 高度分散,从而提高了其催化活性。

Soria 等^[42]采用浸渍方法制备了催化剂 Cu/ Al_2O_3 和 Cu/ CeO_2 - Al_2O_3 ,研究表明,不同的铜物相有不同的分散度,它们与载体相互作用也不同。对于催化剂 Cu/ Al_2O_3 ,存在的三种 Cu^{2+} 物相有不同的分散度和氧化性,而且 Cu^{2+} 团簇比孤立的 Cu^{2+} 更容易被还原。对于催化剂 Cu/ CeO_2 / Al_2O_3 ,部分铜离子与 CeO_2 相互作用使得 EPR 分析得到的 Cu^{2+} 强度较低,而且形成了特殊表面羰基配合物,该配合物 FTIR 光谱在 $2105cm^{-1}$ 处有一特征峰。这是因为与三维 CeO_2 相互作用铜离子在反应温度 $\leq 200^\circ C$ 的时候被 CO 还原为 Cu^0 ,从而在 FTIR 光谱上有特定的羰基谱带。与 Cu/ Al_2O_3 相比,Cu/ CeO_2 / Al_2O_3 中与 CeO_2 相互作用的 Cu^{2+} 更容易还原,而且铜的分散度更高,使得其催化 CO 氧化的活性高于 Cu/ Al_2O_3 。在催化过程中 CO 氧化机理是双官能团参与的:氧在 CeO_2 表面上阴离子空穴处被激活,而 CO 优先吸附在具有更高氧化性的铜位点上,即 CO 氧化反应发生在活性中心界面上。

Park 和 Ledford^[43]研究了催化剂 Cu/ Al_2O_3 的表面结构对催化 CO 氧化反应活性的影响,当 Cu/Al ≤ 0.051 (物质的量之比)的时候,XPS 分析表明大部分的铜以分散表面相存在。ESR 研究表明,随着铜含量的增加,铜的分散态/聚集态比率降低。对于 Cu/Al ≥ 0.077 的 Cu/ Al_2O_3 催化剂,XRD 可以检测到大量的 CuO 晶体存在,随着铜含量的增加,铜的分散度降低,不过随着铜含量的增加,CO 氧化反应的转化率增大,原因是催化剂中晶体 CuO 含量越来越多,说明晶体 CuO 是该类型催化剂的有效活性组分。

我们课题组^[44,45]采用 SMAI 法制备了 Cu/ CeO_2 催化剂和 CuO/ CeO_2 催化剂,并与 CI 法制备的 Cu/ CeO_2 催化剂以及 CuO/ CeO_2 进行了结构和催化 CO 氧化的活性比较。研究发现,SMAI 法制备的 Cu/ CeO_2 催化剂中 Cu 几乎全部为零价态,其粒度也要

小于相同 Cu 负载量采用 CI 法制备的 Cu/CeO₂ 催化剂, 催化活性也较高。SMAI 法制备的 CuO/CeO₂ 催化剂要比 CI 法制备的 CuO/CeO₂ 催化剂粒度小, 更容易被还原, 所以催化活性也较高。同一方法制备的相同 Cu 含量的 Cu/CeO₂ 催化剂和 CuO/CeO₂ 催化剂, 前者的催化活性要高于后者。TPR 研究表明 SMAI 法制备的 CuO/CeO₂ 催化剂只有一个特征峰, 说明是一步还原过程, 而 CI 法制备的 CuO/CeO₂ 催化剂有两个特征峰, 说明因为有两种类型的 CuO 物相存在而是两步还原过程。

2.2 其它非贵金属催化剂

Jansson 等^[46]采用流动反应床和原位 FTIR 光谱分析技术研究了 Co₃O₄ 以及 Co₃O₄/Al₂O₃ 对 CO 氧化的催化活性。研究结果表明, 钴系催化剂即使在室温下也表现出极高的催化活性, 但是在反应过程中生成两种碳酸盐物相和一种类似于石墨的物相而容易失活。

另外我们还采用 SMAI 法制备了一系列负载型双金属催化剂, 如 Pd-Cu/ γ -Al₂O₃^[47] 等, 在催化剂 Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 中 Pd 为零价态, Cu 为零价态或者一价态, 由于 Cu 的加入, 不仅减小了 Pd 的消耗量, 还改善了其催化性能, 研究表明, 当 Pd: Cu = 1: 1 (物质的量之比) 的时候, 催化活性最高, 在 100℃ 即可实现 CO 的 100% 转化。

3 结 语

迄今, 大家对负载型纳米金属催化体系的研究主要集中在制备方法、金属粒度以及载体与金属的相互作用等方面, 关于 CO 氧化反应的动力学、热力学、在原子水平上认识该类型催化剂微观结构、研究金属活性组分与载体之间的协同机制、催化机理等方面的研究还有很多工作要做, 同时, 包括汽车尾气处理在内的工业应用领域也急需寻找一种活性高、稳定性好而且价廉的催化体系, 所以对负载型 CO 氧化纳米催化体系进行研究、开发有着深远的理论意义和广阔的应用空间。

参 考 文 献

[1] Abdennour B., Daniel B. *J. Catal.*, **2001**, **202**(1), 34.
 [2] Bond G. C., Thompson D. T. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **1999**, **41**(3~4), 319.

[3] Guzman J., Gates B. C. *J. Phy. Chem., B.*, **2002**, **106**(31), 7659.
 [4] Margitfalvi J. L., Fasi A., Hegedus M., Lonyi F., Gobolos S., Bogdanchikova N. *Catal. Today*, **2002**, **72**(1~2), 157.
 [5] Moran P. M., Castillo S., Gomez R. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2002**, **76**(2), 375.
 [6] Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M., Lu P., Akita T., Ichikawa S., Haruta M. *J. Catal.*, **2001**, **202**(2), 256.
 [7] Date M., Haruta M. *J. Catal.*, **2001**, **201**(2), 221.
 [8] Sayo K., Deki S., Hayashi S. *J. Mater. Chem.*, **1999**, **9**(4), 937.
 [9] WU Shi-Hua (吴世华), HUANG Wei-Ping (黄唯平), ZHANG Shou-Min (张守民), WEI Wei (魏伟), ZHANG Shu-Hong (张淑红), ZHENG Xiu-Cheng (郑修成) *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catal.)*, **2000**, **21**(5), 419.
 [10] Wu S. H., Li B. Q., Huang W. P., Zhang S. M., Shi J., Zheng X. C. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2003**, **78**(1), 49.
 [11] Hao Z. P., Cheng D. Y., Guo Y., Liang Y. H. *App. Catal. B.*, **2001**, **33**(3), 217.
 [12] Tripathi A. K., Kamble V. S., Gupta N. M. *J. Catal.*, **1999**, **187**(2), 332.
 [13] Kozlova A. P., Sugiyama S., Kozlov A. I., Asakura K., Iwasawa Y. *J. Catal.*, **1998**, **176**(2), 426.
 [14] Hodge N. A., Kiely C. J., Whyman R., Hutchings G. J., Pankhurst Q. A., Wagner F. E., Rajaram R. R., Golunski S. E. *Catal. Today*, **2002**, **72**(1~2), 133.
 [15] Liu H. C., Kozlov A. I., Kozlova A. P., Shido T., Iwasawa Y. *Phy. Chem. Chem. Phy.*, **1999**, **1**(11), 2851.
 [16] Costello C. K., Kung M. C., Oh H. S., Wang Y., Kung H. H. *App. Catal., A*, **2002**, **232**(1~2), 159.
 [17] Lee S. J., Gavriilidis A. *J. Catal.*, **2002**, **206**(2), 305.
 [18] Xu Q., Kharas K. C. C., Datye A. K. *Catal. Lett.*, **2003**, **85**(3~4), 229.
 [19] Bera P., Hegde M. S. *Catal. Lett.*, **2002**, **79**(1~4), 75.
 [20] Wang G. Y., Zhang W. X., Lian H. L., Liu Q. S., Jiang D. Z., Wu T. H. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2002**, **75**(2), 343.
 [21] Grunwaldt J. D., Maciejewski M., Becker O. S., Fabrizioli P., Baiker A. *J. Catal.*, **1999**, **186**(2), 458.
 [22] Wu S. H., Zheng X. C., Huang W. P., Zhang S. M., Wei W. *Chin. J. Poly. Sci.*, **2001**, **19**(5), 503.
 [23] Einaga H., Ogata A., Futamura S., Ibusuki T. *Chem. Phy. Lett.*, **2001**, **338**(4~6), 303.
 [24] Holmgren A., Azarnoush F., Fridell E. *App. Catal., B*, **1999**, **22**(1), 49.
 [25] Akin A. N., Kilaz G., Isli A. I., Onsan Z. I. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, **56**(3), 881.

- [26] Martinez A. A., Coronado J. M., Cataluna R., Conesa J. C., Soria J. *J. Phys. Chem., B*, **1998**, **102**(22), 4357.
- [27] Sermon P. A., Walton T. J. *Solid State Ionics*, **1997**, **101**, 673.
- [28] Wojciechowski B. W., Asprey S. P. *App. Catal., A*, **2000**, **190**(1~2), 1.
- [29] Luo M. F., Hou Z. Y., Yuan X. X., Zheng X. M. *Catal. Lett.*, **1998**, **50**(3~4), 205.
- [30] Yatsymyrsky V. K., Boldyreva N. O., Ishchenko O. V., Senkevych A. I., Tsapyuk G. G. *Teoreticheskaya I Eksperimental Naya Khimiya*, **1998**, **34**(2), 118.
- [31] Kili K., Hilaire L., Le N. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, **1**(7), 1623.
- [32] Bernal S., Calvino J. J., Cifredo G. A., Finol D., Gatica J. M., Kiely C. J., Lopez C. C., Zheng J. G., Vidal H. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**(3), 1405.
- [33] Fernandez G. M., Martinez A. A., Salamanca L. N., Coronado J. M., Anderson J. A., Conesa J. C., Soria J. *J. Catal.*, **1999**, **187**(2), 474.
- [34] Dong G. L., Wang J. G., Gao Y. B., Chen S. Y. *Catal. Lett.*, **1999**, **58**(1), 37.
- [35] Okumura M., Masuyama N., Konishi E., Ichikawa S., Akita T. *J. Catal.*, **2002**, **208**(2), 485.
- [36] LUO Meng-Fei (罗孟飞), YUAN Xian-Xing (袁贤鑫) *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catal.)*, **1995**, **16**(4), 328.
- [37] Song K. S., Kang S. K., Kim S. D. *Catal. Lett.*, **1997**, **49**(1~2), 65.
- [38] Margitfalvi J. L., Borbath I., Hegedus M., Szegedi A., Lazar K., Gobolos S., Kristyan S. *Catal. Today*, **2002**, **73**(3~4), 343.
- [39] Manuel I., Thomas C., Djega M. G. *Catal. Lett.*, **2001**, **77**(4), 193.
- [40] Manriquez M. E., Lopez T., Gomez R. J. *Sol-gel Sci. and Tech.*, **2003**, **26**(1~3), 853.
- [41] LIU Yuan (刘源), SUN Hai-Long (孙海龙), LIU Quan-Sheng (刘全生), JIN Heng-Fang (金恒芳) *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catal.)*, **2001**, **22**(5), 453.
- [42] Martinez A. A., Cataluna R., Conesa J. C., Soria J. *J. Phys. Chem., B*, **1998**, **102**(5), 809.
- [43] Park P. W., Ledford J. S. *App. Catal., B*, **1998**, **15**(3~4), 221.
- [44] Zhang S. M., Huang W. P., Li B. Q., Zheng X. C., Wu S. H. *Catal. Lett.*, **2002**, **80**(1~2), 41.
- [45] Huang W. P., Zheng X. C., Zhang S. M., Qiu X. H., Wei W., Li B. Q., Wu S. H. *Chin. Chem. Lett.*, **2001**, **12**(12), 1119.
- [46] Jansson J., Skoglundh M., Thormahlen P. *Topics in Catal.*, **2001**, **16**(1~4), 385.
- [47] WU Shi-Hua (吴世华), LI Bao-Qing (李保庆), ZHANG Shou-Min (张守民), HUANG Wei-Ping (黄唯平), ZHENG Xiu-Cheng (郑修成) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(8), 811.

The Research Progress of Supported Metal Catalytic System of CO Oxidation

ZHENG Xiu-Cheng HUANG Wei-Ping ZHANG Shou-Min WANG Shu-Rong WU Shi-Hua*
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

In this contribution, the recent development in our group together with the important results of other researchers on supported metal catalytic systems of CO oxidation was reviewed and the future prospects of research and application of the catalytic system was predicted.

Keywords: CO oxidation supported metal catalyst progress