

高分散 CuO/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂中铜物种的精细结构表征

罗金勇¹ 孟 明^{*,1} 查宇清¹ 贺 博² 韦世强²

(¹ 天津大学化工学院催化科学与工程系, 天津 300072)

(² 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 采用化学吸附-水解法制备了系列 CuO/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂, 运用 XANES、EXAFS、XRD 和 H₂-TPR 等方法对催化剂的结构进行了表征, 探讨了不同焙烧温度对催化剂中高分散 Cu 物种的微观局域结构、分散状态和存在形式的影响, 并与样品的 CO 氧化性能关联。结果表明, 500 °C 焙烧样品中 Cu 物种主要以高分散的 CuO 微晶形式存在, 与载体及 CeO₂ 的作用相对较弱; 当焙烧温度提高至 650 °C, 存在 3 种铜物种, 即与 Al₂O₃ 接触的五配位的、缺角八面体结构的表面尖晶石相, 与 CeO₂ 接触的小晶粒 Cu 物种, 以及存在于 CeO₂ 表面的无定形 CuO 物种, 这些 Cu 物种与 CeO₂ 的作用较强; 在更高的焙烧温度(800 °C)下, CeO₂ 发生了较严重烧结, Cu 与 Al₂O₃ 作用显著增强, 一部分八面体配位的 Cu²⁺ 离子扩散进入四面体位。CO 氧化活性评价结果表明, 650 °C 焙烧的样品, 氧化性能最佳, 该温度下 Cu 与 CeO₂ 产生有效的相互作用使部分 Cu²⁺ 取代 Ce⁴⁺ 进入 CeO₂ 晶格, 形成 -Cu²⁺-O-Ce⁴⁺- 链, 导致 Cu-O 键拉长, 而易活化。500 °C 焙烧样品中 Cu 与 CeO₂ 相互作用不显著, 其催化协同性没有完全体现; 而 800 °C 焙烧时, Cu 与 Al₂O₃ 发生强相互作用, 部分铜物种转化为尖晶石相, 致使 Cu-O 键收缩, 加上 CeO₂ 的烧结, 活性明显下降。

关键词: 化学吸附-水解法; CuO/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂; XANES; EXAFS; CO 氧化; 结构表征

中图分类号: O614.121; O614.33*2; O614.3*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0861-06

Characterization on the Fine Structures of the Copper Species in the Highly Dispersed CuO/CeO₂-Al₂O₃ Catalysts

LUO Jin-Yong¹ MENG Ming^{*,1} ZHA Yu-Qing¹ HE Bo² WEI Shi-Qiang²

(¹Department of Catalysis Science and Technology, School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

(²National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science & Technology of China, Hefei 230029)

Abstract: A series of CuO/CeO₂-Al₂O₃ catalysts were prepared by chemisorption-hydrolysis method. The techniques of XANES, EXAFS, XRD and H₂-TPR were employed for the structural characterization of the catalysts. The effect of calcination temperature on the fine structures, the dispersion and the existing state of the copper species was investigated carefully. The characterization results reveal that the copper species in the sample calcined at 500 °C mainly exist as highly dispersed CuO crystallites, which weakly interact with the support Al₂O₃ and the promoter CeO₂. When the calcination temperature is elevated to 650 °C, three kinds of copper species are detected, namely the small crystallites CuO, the amorphous CuO-CeO₂ interacting phase and the Cu-Al surface spinel phase. At higher calcination temperature of 800 °C, CeO₂ is obviously sintered, and the interaction between copper species and Al₂O₃ is remarkably promoted, leading to the diffusion of partial octahedrally coordinated Cu²⁺ into tetrahedral sites. The results of the activity evaluation show that the catalyst calcined at 650 °C is the most active one for CO oxidation. In this catalyst, Cu and CeO₂ effectively interact with each other, and a part of Cu²⁺ ions have diffused into the lattice of CeO₂, leading to the lengthening of Cu-O bond and easier activation of it during the CO oxidation process by forming the -Cu²⁺-O-Ce⁴⁺- linkage. However, after calcination at 800 °C, the

收稿日期: 2005-12-26. 收修改稿日期: 2006-03-07.

国家博士点专项基金(No.20040056028); 天津市自然科学基金(No.05YFJMJC09700); 天津大学“985 教育振兴行动计划”资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mengm@tju.edu.cn; Tel: 022-27892275

第一作者: 罗金勇, 24 岁, 男, 博士生; 研究方向: 环境催化。

interaction between Cu and Al_2O_3 is prominently enhanced, and most Cu species transform into bulk spinel phase, which possesses shorter Cu-O bond length than CuO and Cu-Ce interaction phases. Additionally, the CeO_2 phase is seriously sintered at this temperature. All of these make the remarkable decrease of the oxidation activity of the catalyst.

Key words: chemisorption-hydrolysis method; CuO/ CeO_2 - Al_2O_3 catalysts; XANES; EXAFS; CO oxidation; structural characterization

0 引言

未来随着环保法规的日益严格,对碳氢化合物和一氧化碳零排放的要求将成为必然。然而,在汽车冷启动的最初几十秒,废气中含有大量的 CO(1%~7%)和烃(0.1%~0.7%)^[1],此时由于尾气及催化剂床层的温度较低(<150 °C),三效催化剂(TWC)的效率较为低下,仍有约 70%的 CO 和烃类污染物被排放出去。因此,开发性能优越的低温氧化型催化剂显得尤为重要。Cu-Ce-O 复合氧化物催化剂对 CO 低温氧化具有优异的催化性能,是目前非贵金属低温氧化催化剂的研究热点之一^[2-5]。将其负载在 γ - Al_2O_3 上,不仅可以降低 Ce 的含量,而且还能保持较高的比表面积,大大提高组分 Cu 的分散度,抑制其烧结,这对尾气中存在的含氧有机物以及一些烃类的催化氧化是极为重要的。Cu/ CeO_2 - Al_2O_3 催化剂的性能与活性组分 Cu 的微观精细结构和分散状态密切相关,但到目前为止,对铜物种微观精细结构仍缺乏系统的认识。本文详细考察了 Cu 物种的微观配位对称性、配位数、键长、Cu-Ce、Cu-Al 间的相互作用等随焙烧温度的变化,探讨了 CuO/ CeO_2 - Al_2O_3 催化剂的微观精细结构与催化氧化性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用吸附沉淀法制备 CeO_2 - Al_2O_3 载体。首先将 10 g 干燥处理过的 γ - Al_2O_3 (比表面积 204 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)粉末加入到 100 mL 0.116 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中搅拌 1h 进行吸附,然后缓慢滴加氨水(25%浓氨水稀释 1 倍),调节其 pH 值为 8,使沉淀完全,过滤洗涤后于 110 °C 烘干,500 °C 焙烧 4 h。其中 CeO_2 质量分数为 20%。

采用化学吸附-水解法负载 Cu。具体做法为:滴加 25%浓氨水于 50 mL 0.3125 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中,调节 pH 值为 9,制得 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液,在此溶液中加入 10 g 上述 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末载

体,搅拌 20 min 后将此悬浊液置于冰水混合物中,保持温度为 0 °C,搅拌下缓慢加入约 500 mL 去离子水使配合物水解。然后过滤洗涤,将得到的绿色粉末于 110 °C 烘干,并分别在 500、650、800 °C 焙烧 4 h,所得样品分别记为 CH500、CH650 和 CH800。其中 Cu 的质量分数为 6.2%(原子吸收光谱分析, AAS)。为便于比较,也制备了相同 Cu 含量、500 °C 焙烧的 CuO/ γ - Al_2O_3 和 CuO/ CeO_2 催化剂,分别记为 CA500 和 CC500,其中 CeO_2 载体通过空气气氛中于 650 °C 焙烧 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4 h 而制备。

1.2 粉末 X-射线衍射(XRD)

XRD 测试采用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert Pro 型多晶粉末衍射仪,Co $K\alpha$ ($\lambda=0.17902$ nm)为辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 20°~100°,步长为 0.02°。

1.3 程序升温还原(H_2 -TPR)

H_2 -TPR 测试在 Thermo-Finnigan 公司生产的 TPDRO 1100 SERIES 动态吸附仪上进行。以氢的体积分数为 5%的氢氮混合气为还原气,样品用量 100 mg,气体流速 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,样品温度从室温升到 900 °C,升温速率 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.4 Cu-K 边 X-射线吸收精细结构(XAFS)

XAFS (包括 X 射线吸收近边结构 XANES 和扩展 X 射线吸收精细结构 EXAFS)测试在合肥国家同步辐射实验室 XAFS 实验站进行。用透射法在常温常压下测定粉体样品及标样 CuO 和 CuAl_2O_4 的 Cu-K 边 X-射线吸收谱。用 FEFF 8 软件作理论计算,得到样品和标样中 Cu 物种第一配位壳层的结构参数。

1.5 催化剂活性评价

活性测试在内径为 8 mm 的石英管式固定床反应器中进行,石英管长约 50 cm。原料气组成为 $V_{\text{CO}}:V_{\text{O}_2}:V_{\text{N}_2}=1:3:96$,空速约 15 000 h^{-1} 。用配有 TCD 和 FID 检测器(内置甲烷转化炉)的气相色谱仪(北京分析仪器厂,SP 3430 型)分析原料和产物。

2 结果与讨论

2.1 样品的 CO 氧化性能

不同温度焙烧样品对 CO 氧化活性示于图 1。从图中可以看出, CuO/CeO₂ 显示出最高的活性, 在 100 °C 左右即可将 CO 完全氧化。对于 CuO/CeO₂-Al₂O₃ 体系, 500 °C 焙烧样品显示出较高的活性。起燃温度 T_{50} 仅为 98 °C, 并在约 130 °C 可将 CO 完全氧化。而对于 CA500 样品, T_{50} 高达 220 °C。在 CO 氧化过程中, CeO₂ 表面阴离子空位可以吸附活化氧物种, 活性位 Cu 主要吸附活化 CO, 两者的协同作用使在 Cu-Ce 界面上进行的反应的活化能大大降低^[9], 因此, 含 CeO₂ 的样品氧化活性更高。样品于 650 °C 焙烧后, 活性不但没有下降, 反而有所提高, 起燃温度 T_{50} 降至 92 °C; 但进一步提高焙烧温度至 800 °C, 样品活性显著下降, T_{50} 增加至 129 °C, 完全氧化温度则高达 221 °C。一般而言, 随着焙烧温度的提高, 样品比表面积会下降, 表面活性物种聚集长大, 活性中心减少, 反应性能降低。对于 CH 系列催化剂, 却在中间焙烧温度 650 °C 下具有最佳的 CO 氧化性能, 其原因可能是不同热处理条件下活性组分的存在形式发生了变化或者是组分与载体之间的作用本质发生了改变, 因此有必要对催化剂微观结构进行深入表征, 寻求结构与催化性能之间的关联。

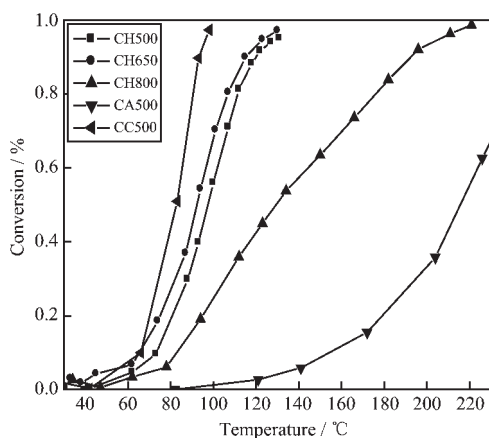


图1 样品的 CO 转化率曲线

Fig.1 CO conversion curves of the samples

2.2 XRD 结果

样品的 XRD 分析如图 2 所示。不同温度焙烧的 CH 系列样品均只检测到 γ -Al₂O₃ 和 CeO₂ 的衍射峰。对 γ -Al₂O₃ 而言, 由于 CeO₂ 的加入增强了其热稳定性, 随着焙烧温度提高, 对应的衍射峰只是稍微有所增强, 没有明显烧结现象的发生。对于 CeO₂, 当焙

烧温度从 500 °C 增加至 650 °C 时, 其对应的衍射峰强度增加不明显, 但进一步提高焙烧温度至 800 °C, CeO₂ 的衍射峰显著增强, 且峰形极为尖锐, 说明 CeO₂ 发生了较严重的烧结, 并因此导致了比表面积的下降和储氧能力的降低, 这可能是 CO 氧化活性降低的重要原因之一。各样品的衍射图中均未发现任何 Cu 物种的衍射峰, 表明其处于高分散状态。

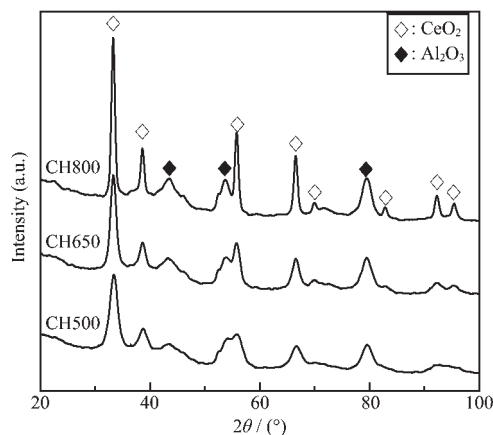


图2 样品的 XRD 谱图

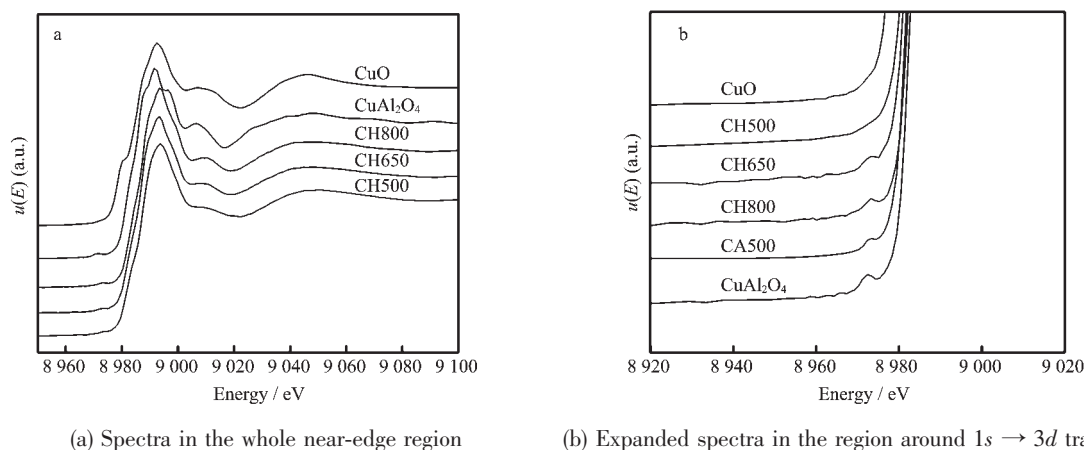
Fig.2 XRD spectra of the samples

2.3 样品的 XAFS 结果

2.3.1 Cu-K 边 XANES 谱

高分散的金属氧化物仅具有短程有序结构, 常规的表征方法不能得到结构方面有价值的信息, 而 XAFS 技术不依赖于晶体结构, 是表征高分散或非晶物质结构的有力工具。图 3(a) 示出了样品和标样中 Cu-K 边的近边结构 (XANES)。图中吸收主峰为 Cu 原子偶极允许的 $1s \rightarrow 4p$ 跃迁, 吸收强度很大。标样 CuO 在吸收系数上升处有一肩峰, 为 $1s \rightarrow 4s$ 不允许跃迁, 这种跃迁的发生是由于 $4s$ 与 $4p$ 轨道杂化, 使 $4s$ 轨道具有 $4p$ 特性而产生的^[7]。标样 CuAl₂O₄ 的吸收主峰发生了分裂现象, 出现了精细结构。在 CuAl₂O₄ 晶体结构中, 60% 的 Cu 处于四面体配位^[8], 配体分布的不对称破坏了 p 轨道的简并, 引起 $1s$ 电子向能量不同的 p 轨道跃迁, 从而导致较为明显的精细结构的出现。样品 CH500 没有发生主峰的分裂, 但随着焙烧温度提高, 主峰也发生了一定程度的分裂, 表明样品中 Cu 的配位对称性有所降低^[9]。

图 3(a) 中样品在吸收边低能侧有一弱吸收峰, 对应 $1s \rightarrow 3d$ 跃迁, 将该区域放大后示于图 3(b)。虽然 $1s \rightarrow 3d$ 跃迁是不符合偶极跃迁选择定则, 但当配体对称性打破了中心反演操作时, 如在四面体或更低的对称性时, $3d$ 与 $4p$ 轨道杂化, 使得这种跃迁



(a) Spectra in the whole near-edge region

(b) Expanded spectra in the region around $1s \rightarrow 3d$ transition

图3 样品和标样的 Cu-K 边近边结构

Fig.3 Cu K-edge XANES spectra of the samples and reference compounds

成为可能^[10]。CuO 中 Cu-O 为八面体配位,其中 4 个配位 O 原子处于同一平面上,Cu-O-Cu 夹角接近 90° ,尽管上下顶点氧原子对应的 Cu-O 键键长较大 (0.277 nm),但总体对称性较好,未出现 $1s \rightarrow 3d$ 跃迁。然而 CuAl_2O_4 的配位对称性较 CuO 低,因而出现了明显的 $1s \rightarrow 3d$ 跃迁。样品 CA500 出现了较为微弱的 $1s \rightarrow 3d$ 跃迁峰。众所周知, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 优先暴露的 (110) 晶面上存在四面体和八面体空位,Xia 等人^[11]从能量角度出发,曾对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上负载金属氧化物与载体的表面作用进行理论计算发现, Cu^{2+} 与八面体空位中心作用更强,因此 Cu^{2+} 优先占据八面体位置,生成表面尖晶石物种。这种表面尖晶石在较低温度 (300 $^\circ\text{C}$) 即可生成,Cu 离子处于缺角八面体中心^[8]。因为此缺角八面体的对称性居于四面体和八面体之间,CA500 出现了微弱的 $1s \rightarrow 3d$ 的跃迁。对于 CH500 样品,虽然也在 500 $^\circ\text{C}$ 焙烧,但与 CA500 不同的是,该样品并未出现 $1s \rightarrow 3d$ 跃迁,这可能是由于 Ce 的加入导致 Al_2O_3 与之作用,而在一定程度上削弱了 Cu 物种与 Al_2O_3 的作用所致,Cu 仍主要以 CuO 形式存在。但当焙烧温度提高至 650 $^\circ\text{C}$ 时,样品出现了微弱的 $1s \rightarrow 3d$ 跃迁,进一步提高焙烧温度至 800 $^\circ\text{C}$, $1s \rightarrow 3d$ 跃迁随着增强。

2.3.2 Cu-K 边 EXAFS 谱

样品的扩展 X-射线吸收精细结构谱(EXAFS)经 Fourier 变换后得到的径向结构函数(RSF)示于图 4。从图 4 可以看出,样品 CH500 与标样 CuO 类似,在 0.25 nm 和 0.30 nm 处均出现了高壳层配位峰,0.25 nm 处的峰更强一些,但这 2 个峰都比 CuO 弱很多,表明样品中 Cu 以高分散的 CuO 形式存在。 CuAl_2O_4

在 0.25 nm 和 0.30 nm 处虽然也有配位峰,但它们的强度顺序与 CuO 不同,0.25 nm 处的峰更弱一些。随着焙烧温度增加,样品的径向结构函数逐渐与 CuAl_2O_4 接近。采用 FEFF 8 对各样品第一配位壳层的结构参数进行理论拟合,得到较好的结果,示于表 1。从表 1 可以看出,CA500 样品中 Cu-O 配位距离为 0.192 nm,与 Al_2O_3 中八面体配位的 Al-O 键长 (0.193 nm) 接近,进一步表明 Cu 进入表面八面体配位的 Al^{3+} 空位,生成表面尖晶石物种,同时配位数 4.8 与表面尖晶石缺角八面体结构对应的理论配位数 5 也很吻合。而 CH500 样品的近边结构以及径向结构函数均表明 Cu 以 CuO 形式存在。拟合得到的第一壳层 Cu-O 键长 (0.196 nm),正好等于 CuO 中 Cu-O 键长,二者配位数也几乎相等,说明样品中 Cu 物种确为 CuO。对于 650 $^\circ\text{C}$ 焙烧的样品,从其近边结构分析可知,部分 Cu 可能与 Al 作用生成了表面尖晶石相,但从 Cu-O 键长 (0.199 nm) 来看,较表面尖晶

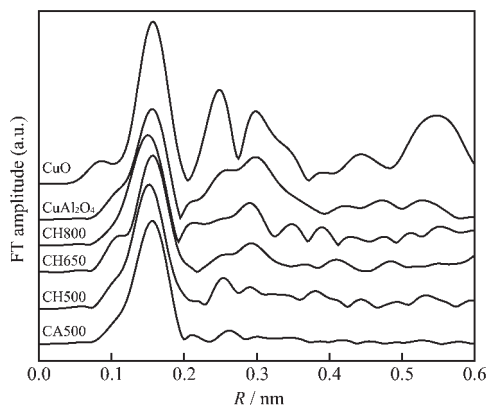


图4 样品的 Cu-K 边径向结构函数

Fig.4 RSF of Cu K-edge of the samples

石中的 Cu-O 键长(0.192 nm)大很多,这暗示还有其他形式的 Cu 物种存在,其 Cu-O 键长比 0.199 nm 更大,计算得到的 0.199 nm 只是 Cu-O 键长的平均值。进一步提高焙烧温度至 800 °C 时,Cu-O 键长明显缩短,仅为 0.191 nm,与体相尖晶石中平均 Cu-O 键长较为接近,表明一部分 Cu 进入四面体中心。结合 CO 氧化活性,发现 Cu-O 键长与样品的氧化性能密切相关,Cu-O 键越长,样品的 CO 氧化活性越高。在 CO 氧化过程中,Cu-O 键断裂的难易程度直接影响 Cu 物种参与氧化还原循环的能力。Cu-O 键的增长,使其断裂所需的活化能降低,对氧化活性有利。

表 1 EXAFS 拟合得到的样品第一 Cu-O 配位壳层结构参数

Table 1 Structure parameters of the first Cu-O coordination shell of the samples from EXAFS

Sample	Shell	R / nm	N	Residual / %
CuO	Cu-O	0.196	4.0	3.5
CA500	Cu-O	0.192	4.8	4.8
CH500	Cu-O	0.196	3.8	6.2
CH650	Cu-O	0.199	4.1	5.2
CH800	Cu-O	0.191	4.6	6.0

2.4 样品的 H₂-TPR 结果

为进一步了解 Cu 的存在形式及其与载体的相互作用,对样品进行了 TPR 测试,结果如图 5 所示。CA500 在 245 °C 出现较为宽化的还原峰,由于 XAFS 研究表明此样品中 Cu 以表面尖晶石存在,因此此还原峰对应着表面尖晶石物种的还原。XAFS 研究已表明,CH500 样品中 Cu 以 CuO 相存在,但在其 TPR 谱图中出现 2 个还原峰,峰温分别为 183 °C 和 230 °C,说明样品中 CuO 有两种分散模式。曾对载体进行 XPS 测试的结果表明(图未示出),Ce 的表面原子百分比仅为 2% 左右,而 Al 的表面原子百分比超过 60%,因此推测大部分 Cu 存在于 Al₂O₃ 表面。由于 CuO-CeO₂ 之间存在着协同效应,CuO-CeO₂ 的作用有助于 CuO 的还原,因此将 183 °C 的还原峰归属为 CeO₂ 上高分散 CuO 物种的还原,而 230 °C 的面积较大的还原峰归属为 Al₂O₃ 上高分散 CuO 的还原。同 CA500 进行比较,虽然 Cu 都分散于 Al₂O₃ 表面,但 CH500 的还原峰低 15 °C,表明该样品中 CuO 与 Al₂O₃ 作用较弱,CuO 可能以很小的晶粒物理分散于 Al₂O₃ 表面。但当焙烧温度提高,固态扩散过程加剧,分散态物种与载体的相互作用加强,还原

峰温升高。比较样品 CH500 和 CH650 的 TPR 谱图,不难发现,后者对应的与 Al 作用的 Cu 物种还原峰温较前者升高了约 18 °C,达到 248 °C,与 CA500 的还原峰温较为接近,表明这部分 Cu 也已转化为表面尖晶石物种。这与 XANES 中关于表面尖晶石的生成导致 1s → 3d 跃迁的分析结果一致。同时分散于 CeO₂ 表面的 CuO 的还原出现了双峰,峰温分别为 168 °C 和 212 °C。据报导^[12],Cu/CeO₂ 催化剂随焙烧温度的升高,会导致:(1) Cu 富集于表面,聚集成簇,Cu 与 Ce 之间作用增强,(2) CeO₂ 晶粒的长大及其活性物种的减少。而氧化活性是这些效应的综合,其中形成 CuO 簇以及 Cu-Ce 作用增强对活性有利。因此可以认为,168 °C 还原峰对应着与 CeO₂ 强烈作用的高分散的 Cu 物种还原,212 °C 还原峰对应着与 CeO₂ 作用的 CuO 微晶的还原,这种微晶尺寸小,XRD 无法检测。这与文献^[13]的分析结果一致。CeO₂ 优先的暴露面(111)上存在许多阳离子空位,由于 Cu 物种与 CeO₂ 的强相互作用,Cu 会进入其立方缺陷中心^[14],生成类似-Cu²⁺-O-Ce⁴⁺-链接。CeO₂ 中 Ce-O 键长为 0.234 nm,若 Cu 取代 Ce,会导致 Cu-O 键长增加。而 EXAFS 中 Cu-O 键长计算结果表明确实存在键长大于 0.199 nm 的铜物种,证实存在这种-Cu²⁺-O-Ce⁴⁺-结合形式。Cu-O 键长的增加,有利于反应过程中 Cu-O 键的断裂活化,促进了反应的进行。但进一步提高焙烧温度至 800 °C,CeO₂ 发生明显的烧结,与 CeO₂ 作用的 Cu 物种对应的还原峰几乎消失,大部分 Cu 物种以表面尖晶石物种存在。从能量角度考虑,焙烧温度的提高,促使与 CeO₂ 作用的 Cu 物种向表面富集^[15],当温度达到一定值时,在热力学上更有利于 Cu 物种与 Al₂O₃ 发生相互作用,导致

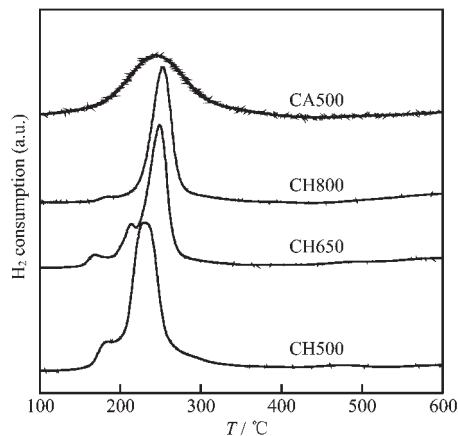


图 5 样品的 H₂-TPR 谱图

Fig.5 H₂-TPR spectra of the samples

Cu 物种在 Al_2O_3 表面再分散, 形成表面尖晶石物种^[11,16]。同时我们还发现样品 CH800 在 600~800 °C 温区出现了较为宽化的还原峰(未示出), 与 CuAl_2O_4 的 TPR 谱非常相似。这表明 800 °C 焙烧样品中一部分 Cu 离子扩散进入了四面体中心, 生成了类似体相 CuAl_2O_4 的物种, 这与 XANES 和 EXAFS 分析结果完全一致。

3 结 论

(1) 化学吸附-水解法制备的 $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中, Cu 物种具有高度分散度。不同焙烧温度对活性 Cu 物种及其与 Ce-Al 间的作用模式有显著影响。500 °C 焙烧时, Cu 主要以高分散 CuO 存在于载体 Al_2O_3 表面, 与载体及 CeO_2 物种的作用均较弱; 650 °C 焙烧的样品中存在 3 种 Cu 物种, 即与 CeO_2 作用的高分散 Cu 物种, 小晶粒 CuO 以及与 Al 作用的缺角八面体配位的表面尖晶石物种; 800 °C 焙烧样品中不仅有表面尖晶石物种, 而且有一部分 Cu 离子扩散进入四面体位, 生成了类似 CuAl_2O_4 的体相尖晶石物种。

(2) $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CO 氧化活性与 Cu-O 键长成顺变关系。Cu-O 键越长, 其断裂所需的活化能越低, 催化活性越高。当催化剂在 650 °C 焙烧时, Cu 与 CeO_2 作用增强, 部分 Cu^{2+} 进入 CeO_2 晶格, 导致 Cu-O 键增长, CO 氧化活性提高。而 500 °C 焙烧的样品, Cu 与 CeO_2 相互作用较弱, Cu-CeO₂ 间催化协同性不明显; 当焙烧温度提高到 800 °C 时, Cu 与 Al_2O_3 作用显著, 形成表面和类似体相的 CuAl_2O_4 相, 使 Cu-O 键收缩, 加上 CeO_2 的烧结, 从而导致样品的氧化活性急剧下降。

参考文献:

- [1] Ertl G, Knözinger H, Weikamp J, et al. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH Press, 1997.
- [2] Skarman B, Grandjean D, Benfield R E, et al. *J. Catal.*, 2002, 211:119~133
- [3] Bera P, Priolkar K R, Sarode P R, et al. *Chem. Mater.*, 2002, 14:3591~3601
- [4] Luo M F, Zhong Y J, Yuan X X, et al. *Appl. Catal. A.*, 1997, 162:121~131.
- [5] Martinez-Arias A, Hungria A B, Garcia M F, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108:17983~17991
- [6] ZHENG Xiu-Cheng(郑修成), HUANG Wei-Ping(黄唯平), ZHANG Shou-Min(张守民), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 2003, 19(11):1153~1159
- [7] WANG Qi-Wu(王其武), LIU Wen-Han(刘文汉). *X-Ray Absorption Fine Structure and It's Application*(X 射线吸收精细结构及其应用). Beijing: Science Press, 1994.
- [8] Strohmeier B R, Leyden D E, Field R S, et al. *J. Catal.*, 1985, 94:514~530
- [9] MENG Ming(孟 明), LIN Pei-Yan(林培炎), FU Yi-Lu(伏义路), et al. *Fenzi Cuihua(J. Mol. Catal.(China))*, 2000, 14(3): 161~165
- [10] Fulton J L, Hoffmann M M, Darab J G, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104:11651~11663
- [11] Xia W S, Wan H L, Chen Y. *J. Mol. Catal. A*, 1999, 138:185~195
- [12] Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. *Chem. Eng. J.*, 1996, 64: 283~294
- [13] Larsson P O, Andersson A. *Appl. Catal. B.*, 2000, 24:175~192
- [14] Hu Y H, Dong L, Wang J, et al. *J. Mol. Catal. A*, 2000, 162: 307~316
- [15] Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. *J. Catal.*, 1995, 153:304~316
- [16] Friedman R M, Freeman J J. *J. Catal.*, 1978, 55:10~28