

## CO 预处理对 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂性能的影响

张丽萍<sup>1</sup> 万海勤<sup>2</sup> 朱捷<sup>2</sup> 宋春燕<sup>2</sup> 刘斌<sup>2</sup> 李丹<sup>3</sup> 董林<sup>\*,2</sup>

(<sup>1</sup>四川理工学院材料与化学工程系, 自贡 643000)

(<sup>2</sup>南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093)

(<sup>3</sup>重庆科技学院, 重庆 400042)

**摘要:** 采用 XRD, TPR, CO 吸附 *in-situ* IR, CO 氧化反应等对 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂经 CO 处理前后的结构、组成和催化性能进行了研究。结果表明, 经 CO 在 250 °C 下处理 1 h 后 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中出现了分散态 Cu<sup>+</sup> 物种, 该物种的产生使催化剂的活性明显提高。

**关键词:** CO 吸附; *in-situ* IR; CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

中图分类号: O643.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0427-05

## Effect of CO Pre-treatment on Properties of CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst

ZHANG Li-Ping<sup>1</sup> WAN Hai-Qin<sup>2</sup> ZHU Jie<sup>2</sup> SONG Chun-Yan<sup>2</sup> LIU Bin<sup>2</sup> LI Dan<sup>3</sup> DONG Lin<sup>\*,2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Materials and Chemical Engineering, Sichuan Institute of Science and Technology, Zigong, Sichuan 643000)

(<sup>2</sup>Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(<sup>3</sup>Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 400042)

**Abstract:** The dispersion of copper oxide species on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before and after CO-pretreatment was characterized by XRD, H<sub>2</sub>-TPR and *in-situ* IR. The catalytic activities of the catalysts for CO oxidation were measured to investigate the influence of the CO-pretreatment on the catalytic properties of these catalysts. The results indicate that the catalysts pretreated by CO at 250 °C show a higher activity than the fresh catalysts due to the generation of surface Cu<sup>+</sup> species, which enhances the activity of the catalysts.

**Key words:** CO adsorption; *in-situ* IR; CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 0 引言

近年来, CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂由于 CuO 组分良好的氧化活性和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为载体其优越的高温稳定性, 在催化氧化和环境保护(如汽车尾气净化)方面有着诱人的应用前景。对于将该催化剂用在 CO 完全氧化方面, 人们较系统地考察了催化剂的制备条件比如焙烧温度, 添加助剂等对其活性的影响<sup>[1-3]</sup>。得到了一些有参考价值的结果, 例如黄星亮

等认为低价铜物种具有较好的活化气相氧的能力, 从而提高催化剂的 CO 氧化活性<sup>[4]</sup>; 罗孟飞等认为高分散态的 CuO 是 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中的主要活性组分<sup>[1]</sup>; Park 等认为晶相 CuO 是其中的活性物种<sup>[5]</sup>。然而, 由于催化过程本身的复杂性, 对于 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的表面活性物种和催化机理还缺乏深入的认识, 所以目前还不能够有效地指导和设计新的催化剂。

本工作在原位条件下考察了 CO 与 CuO/ $\gamma$ -

收稿日期: 2006-11-28。收修改稿日期: 2007-01-22。

国家自然科学基金资助项目(No.20573053)。

\*通讯联系人。E-mail: donglin@nju.edu.cn

第一作者: 张丽萍, 女, 42 岁, 硕士, 副教授; 研究方向: 光化学分析, 催化材料制备及性能。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  表面铜物种的作用, 这对于深入探讨  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂在催化 CO 氧化过程中的机理有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

#### 1.1.1 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备

用不同体积的  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  水溶液浸渍  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体 (于  $700^\circ\text{C}$  焙烧 7 h,  $\text{BET}: 155.9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), 搅拌 1 h, 油浴  $100^\circ\text{C}$  蒸干水分, 在  $110^\circ\text{C}$  干燥 12 h, 空气气氛下  $500^\circ\text{C}$  焙烧 5 h。所制备的样品 CuO 含量分别是 0.3, 0.6, 1.2 mmol/100  $\text{m}^2$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。为了讨论方便, 以后的叙述中以  $x\text{Cu}$  来表示, 如 03Cu 表示: 0.3 mmol CuO/100  $\text{m}^2$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

#### 1.1.2 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 CO 还原气氛处理

将 200 mg  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  样品置于石英样品管内, 先在  $100^\circ\text{C}$  下用  $\text{N}_2$  吹扫 1 h, 再在  $250^\circ\text{C}$  下, 以  $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  流速的 CO +  $\text{N}_2$  混合气, 其中 CO 占 1.6%(体积百分比), 处理 1 h。这类样品则记为  $x\text{Cu-CO}$ , 例如 03Cu-CO 表示: 经 CO 处理过的 0.3 mmol CuO/100  $\text{m}^2$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

### 1.2 催化剂表征方法

#### 1.2.1 XRD

在 Philips X'pert Pro 衍射仪上进行, 采用 Cu 靶  $K\alpha$  辐射 ( $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ ), Ni 滤波片。管压为 40 kV, 管流为 40 mA。

#### 1.2.2 $\text{H}_2$ -TPR

在自组装的 TPR 仪器上进行, 采用热导池检测器, 样品装入 U-型石英管中, 升温前经  $\text{N}_2$  在  $100^\circ\text{C}$  吹扫 1 h, 冷却至室温后, 切换成  $\text{H}_2$  + Ar 混合气, 其中  $\text{H}_2$  占 7%(体积百分比), 其流速为  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 升温速率为  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 样品用量为 100 mg。

### 1.2.3 CO 吸附原位红外

在 Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪上进行测试。取一定量样品压制成自支撑片, 放入 HTC-3 高温原位池, 在室温吸附 CO + He 混合气 20 min, 其中 CO 占 10%(体积百分比), 开始升温并在设定温度下采集红外谱图。CO 还原气氛处理是对同一片样品在 HTC-3 高温原位池中进行的, 样品经 CO + He 混合气在  $250^\circ\text{C}$  预处理 1 h, 在高纯  $\text{N}_2$  气氛中降至室温, 然后在室温吸附 CO + He 混合气 20 min, 再升温并在设定温度下采集红外谱图。

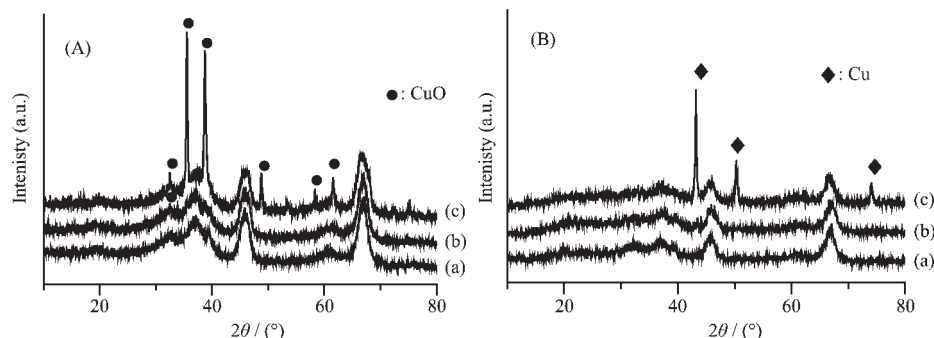
### 1.3 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 CO 氧化活性测试

在流动体系内进行。石英微反应器, 催化剂用量 25 mg, 反应气的体积组成: CO 1.6%,  $\text{O}_2$  20.8%,  $\text{N}_2$  77.6%。产物经 13X 分子筛(分离  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  和 CO)分离后用热导检测器检测, 空速  $30000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果

图 1 是样品的 XRD 结果。从图 A 中可以看出, 当 CuO 含量为 0.3 mmol/100  $\text{m}^2$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  时, 只能看到载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰, 当 CuO 的含量为 0.6 mmol 时, 在  $2\theta=35.5^\circ$  左右能看到微弱的 CuO 的特征衍射峰, 随着 CuO 的含量增加到 1.2 mmol 时, 出现了很强的 CuO 的特征衍射峰, 表明此时样品中出现了大量的晶相 CuO。图 B 中给出了样品经 CO 处理后的 XRD 结果。对于 03Cu 和 06Cu 2 个样品只能看到载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰。而 12Cu 样品除了载体的特征峰还出现了金属 Cu 的衍射峰, 但未检测到晶相 CuO 的存在, 该结果说明经 CO 还原处理后, 样品中晶相 CuO 被还原成  $\text{Cu}^0$  而存在较多的晶相金属 Cu。此时分散态的铜物种也可能会被还原, 比如以  $\text{Cu}_2\text{O}$  的形式处于催化剂的表面等。



a~c: 0.3, 0.6, 1.2 mmol/100  $\text{m}^2$ ; A: calcined samples, B: samples pretreated by CO

图 1 不同 CuO 含量的  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  samples with different CuO loading amounts

## 2.2 H<sub>2</sub>-TPR 结果

图2给出的是样品经CO还原处理前后的H<sub>2</sub>-TPR结果。未经CO处理的样品,只有06Cu样品有2个还原峰,还原温度分别为205和237℃,从还原峰的面积来看,205℃的还原峰应该归属于分散态的CuO的还原,而237℃的峰则是晶相CuO的还原峰,这与XRD结果一致。对于03Cu和12Cu 2个样品,03Cu对应一个250℃的还原峰是分散态的CuO,其还原温度比06Cu的样品要高45℃,可能是因为在低铜含量的样品中,表面分散态的CuO之间的相互作用较弱,而与载体间的相互作用相对较强,所以导致这些分散态的CuO物种更难还原。而对12Cu的样品,从还原峰的不对称性上可以发现,是2个很接近的峰不能分开所导致的。因为分散态和晶相态的CuO在所占的比例和还原的温度上都比较接近,最后形成了一个不太对称的还原峰。且还原温度接近晶相CuO的还原温度。

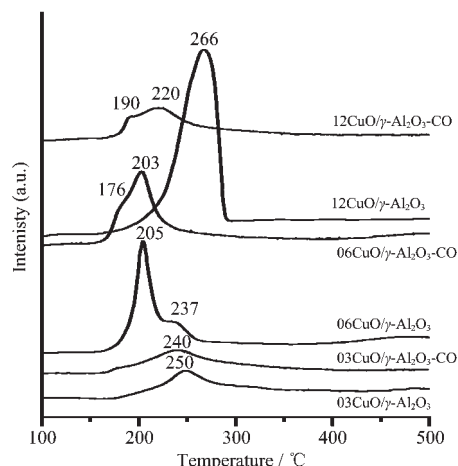


图2 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品经CO处理前后的H<sub>2</sub>-TPR结果

Fig.2 TPR profiles of CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts pretreated or untreated by CO

而对于CO处理过的样品,除了03Cu样品,其他2个样品都存在较明显的肩峰。因为经CO还原后,样品中的铜可能以Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup>和Cu<sup>2+</sup>3种形式存在。再结合CO处理前后样品的还原峰面积变化可以看出,处理后的样品只有12Cu的面积明显的减少,说明经CO处理后,样品中的晶相CuO被还原成了Cu<sup>0</sup>,所以在H<sub>2</sub>-TPR中耗氢的量明显减少,该结论与XRD结果一致。分散态的CuO只有部分被还原生成了Cu<sup>+</sup>,导致在06Cu和12Cu中出现了肩峰。由此,我们对CO处理后样品的还原峰大致的归属:对03Cu还原峰比较宽可能是由于Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>+</sup>和

Cu<sup>+</sup>-Cu<sup>0</sup>的还原难于分开所致;对06Cu和12Cu,前面的176和190℃肩峰就对应于Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>+</sup>的还原,后面的203和220℃对应于Cu<sup>+</sup>-Cu<sup>0</sup>的还原,这也与文献报道<sup>[6]</sup>的结果一致。

根据文献报道<sup>[7]</sup>,在适当温度(低于750℃)下焙烧CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品,表面分散态的氧化铜组分的铜离子优先进入 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体表面的八面体空位。考虑到 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体优先暴露面是(110),以及Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, O<sup>2-</sup>离子的半径,结合嵌入模型<sup>[8]</sup>的处理方法得到图3A所示Cu<sup>2+</sup>进入 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体(110)面的示意图(以C层为例)<sup>[9]</sup>。样品经CO 250℃处理1h后,表面分散的CuO被还原为Cu<sub>2</sub>O,其结果可以表示为图3B。当用H<sub>2</sub>去还原样品的时候,图3B中的Cu<sup>+</sup>表面的O<sup>2-</sup>相对A中Cu<sup>2+</sup>表面的O<sup>2-</sup>由于有氧缺陷存在,更容易与H<sub>2</sub>分子发生作用,所以导致CO处理过的样品的H<sub>2</sub>-TPR还原温度比未处理的样品向低温方向移动。

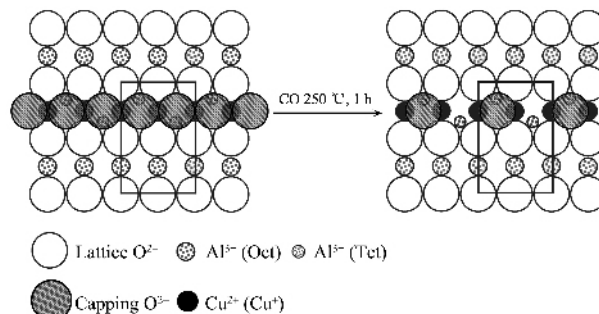


图3 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中CuO表面分散示意图

Fig.3 Schematic diagram of copper oxide species dispersed on the surface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 2.3 CO 吸附原位红外结果

图4是03CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的CO吸附原位红外在2200~2000 cm<sup>-1</sup>区间的结果。根据文献报道,对于铜物种吸附CO的红外振动,2100 cm<sup>-1</sup>以下的峰归属到金属铜的CO吸附,2100 cm<sup>-1</sup>以上则归属到氧化态铜物种的CO吸附<sup>[10]</sup>。由图4A可以看出在25℃时有2172, 2117和2058 cm<sup>-1</sup>3个峰。其中2172 cm<sup>-1</sup>对应Cu<sup>2+</sup>上吸附CO的吸收振动峰<sup>[11-13]</sup>,随温度升高到75℃时该峰消失。同时2058 cm<sup>-1</sup>位置的峰是伴随2172 cm<sup>-1</sup>处的峰一同出现和消失的,我们推测2058 cm<sup>-1</sup>处的峰也是Cu<sup>2+</sup>上吸附CO所产生的振动。而据文献报道<sup>[12,13]</sup>Cu<sup>2+</sup>吸附CO的信号很弱,在低温下能观测到,所以随温度升高即使有Cu<sup>2+</sup>存在也不能用CO吸附的红外光谱检测到,在图中50℃以上就不能看到2172 cm<sup>-1</sup>的吸收。随

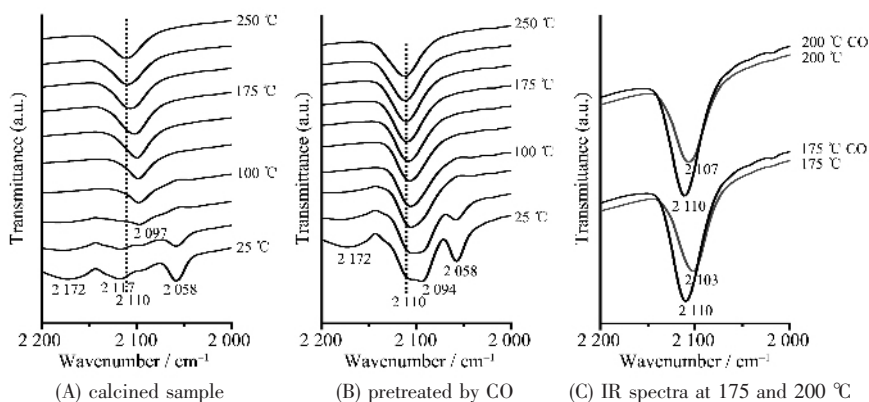


图 4 03Cu 样品的不同温度下 CO 吸附原位红外谱图

Fig.4 FTIR spectra of CO adsorbed on the 03Cu sample at different temperatures (2 200~2 000  $\text{cm}^{-1}$ )

随着温度升高到 75  $^{\circ}\text{C}$  逐渐出现了 2 097  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收振动峰, 对应于  $\text{Cu}^0$  上的 CO 吸附<sup>[10]</sup>。说明在 CO 气氛下分散态的  $\text{CuO}$  有部分被还原到  $\text{Cu}^0$ 。但是随着温度的进一步升高, 2 097  $\text{cm}^{-1}$  处的峰逐渐向高频移动。到 175  $^{\circ}\text{C}$  时移动到了 2 106  $\text{cm}^{-1}$  附近, 该吸收对应于  $\text{Cu}^+$  上 CO 的吸附<sup>[10,11,14]</sup>。说明另一部分  $\text{CuO}$  被逐渐还原生成了  $\text{Cu}^+$ 。同时, 随温度的升高  $\text{Cu}^0$  上的 CO 开始脱附, 所以到 100  $^{\circ}\text{C}$  时只观测到吸附到  $\text{Cu}^+$  上的 CO 的振动吸收。继续升高温度时, 由于还原的进一步进行, 催化剂表面产生的  $\text{Cu}^+$  的量也在增加, 所以吸收峰强度逐渐增加。

图 4B 是 A 中样品在 CO 气氛下, 250  $^{\circ}\text{C}$  处理 1 h 后, 换至高纯氮气气氛降至室温后再吸附 CO 的原位红外结果。从图上可以看出, 在室温的时候出现了 2 172, 2 110, 2 094 和 2 058  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰, 分别对应于  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^0$  和  $\text{Cu}^{2+}$  上 CO 的吸收, 说明经 CO 处理后样品表面的铜物种由于被还原生成了  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^0$  新物种。值得注意的是, B 中也出现了  $\text{Cu}^{2+}$  上 CO 吸附的 2 172 和 2 058  $\text{cm}^{-1}$  两处振动峰, 这应该是 CO 的还原性不如  $\text{H}_2$  强, 还有部分  $\text{CuO}$  未被还原, 这也与  $\text{H}_2$ -TPR 结果一致。与前面类似, 由于  $\text{Cu}^{2+}$  吸附 CO 信号很弱且受温度影响较大, 所以随温度升高其吸附信号就消失。而对于  $\text{Cu}^+$  吸附 CO 的峰的强度变化不大, 同时对于  $\text{Cu}^0$  上 CO 的吸附也是和 A 中的一样, 随着温度升高而脱附。

#### 2.4 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化 CO 氧化活性结果

经过 CO 处理前后的样品对于 CO 氧化反应的催化活性研究结果示于图 5。样品经 CO 处理后的活性都有明显提高, 如反应温度 175  $^{\circ}\text{C}$  时 03Cu, 06Cu 和 12Cu 样品的活性分别由处理前的 0%, 11%, 9% 提高到了处理后的 25%, 57%, 49%; 200  $^{\circ}\text{C}$

时由 2%, 26%, 27%, 提高到了 57%, 100%, 100%。结果表明, 经 CO 还原处理后产生的低价铜物种是活性物种。再结合图 4 的 C 图可以看出, 在 175  $^{\circ}\text{C}$  和 200  $^{\circ}\text{C}$  下, 对应  $\text{Cu}^+$  上 CO 吸附的峰从强度上看, 经 CO 处理过的样品比未经 CO 处理的吸收峰要强。说明  $\text{Cu}^+$  越多, 活性越高。再结合 CO 处理前后的  $\text{H}_2$ -TPR 结果, 也表明 CO 处理后样品表面出现了分散态的  $\text{Cu}^+$ 。

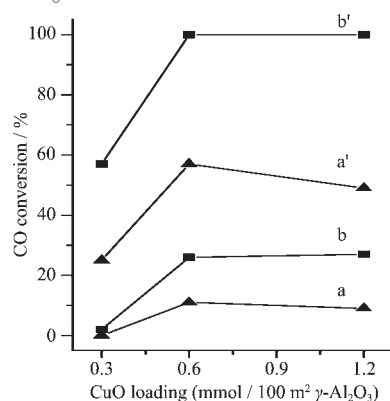
a: 175  $^{\circ}\text{C}$ , b: 200  $^{\circ}\text{C}$ , a', b': samples pretreated by CO

图 5 不同温度下, 不同 CuO 含量样品的 CO 催化活性

Fig.5 CO conversion as a function of the CuO loading in  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts

另外结果还显示了,  $\text{CuO}$  的含量在 0.6 mmol 之前催化剂的催化活性随铜含量增加而增加; 到了 0.6 mmol 时, 活性就达到了最大值, 说明催化剂表面的分散态的铜物种对反应的活性影响比晶相态铜物种的大。由此可见, 表面分散态的  $\text{Cu}^+$  物种是该催化剂体系中的活性组分。同时,  $\text{Cu}^0$  在反应的温度下几乎不吸附 CO, 也支持我们的结论。

### 3 结 论

(1) CO 还原  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂时, 对低铜含量

样品表面的 CuO 较难还原,只有少部分 Cu<sup>2+</sup>还原到 Cu<sup>0</sup> 或 Cu<sup>+</sup>,而对高铜含量的样品可使晶相 CuO 还原生成 Cu<sup>0</sup>。

(2) 经过 CO 处理过的 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,表面有 Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>铜物种同时存在。其中分散态的 Cu<sup>+</sup>是 CO 氧化反应的活性物种。

#### 参考文献:

- [1] Luo M F, Fang P, He M, et al. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2005**,**239**:243~248
- [2] ZHONG Yi-Jun(钟依均), CHEN Ping(陈平), ZHOU Bi(周碧), et al. *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **1997**, **14**(1):49~52
- [3] LIN Pei-Yan(林培炎), CHEN Wei-Dong(陈卫东), YU Shou-Ming(俞寿明). *Fenzi Cuihua(J. Mol. Catal. China)*, **1995**,**9** (3):179~186
- [4] HUANG Xing-Liang(黄星亮), YIN Hui-Ling(殷慧龄). *Shiyou Huagong(Petrochem. Tech.)*, **1996**,**25**(12):817~821
- [5] Par K P W, Ledford J S. *Appl. Catal. B: Environmental*, **1998**, **15**:221~231
- [6] HU Yu-Hai(胡玉海), GAO Jian(高健), WANG Jun(王军), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univer.)*, **2001**,**22**(10):1735~1737
- [7] Xia W S, Wan H L, Chen Y. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1999**,**138**:185~195
- [8] CHEN Yi, ZHANG Li-Feng. *Catal. Lett.*, **1992**,**12**:51~62
- [9] ZHU Hai-Yang(朱海洋), SHEN Ming-Min(沈明敏), LIU Tian-Dong(刘田东), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2002**,**23**:325~328
- [10] Topsøe N.Y, Topsøe H. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1999**,**141**: 95~105
- [11] Kannan S, Venkov T, Hadjiivanov K, et al. *Langmuir*, **2004**, **20**:730~736
- [12] TIAN Yang-Chao(田扬超), FU Yi-Lu(伏羲路), LIN Pei-Yan(林培琰). *Fenzi Cuihua(J. Mol. Catal. China)*, **1991**,**5**(4):325~332
- [13] TIAN Yang-Chao(田扬超), FU Yi-Lu(伏羲路), LIN Pei-Yan(林培琰). *Fenzi Cuihua(J. Mol. Catal. China)*, **1992**,**6**(6):403~409
- [14] Venkov T, Hadjiivanov K. *Catal. Comm.*, **2003**,**4**:209~213