

## 铝掺杂对铜铈复合氧化物催化一氧化碳氧化性能的影响

王 倩 毛东森\* 方珍妮 俞 俊 杨志强

(上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海 200235)

**摘要:** 以金属硝酸盐为原料、碳酸钠为沉淀剂, 采用共沉淀法制备了一系列  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  复合氧化物催化剂, 并用低温氮气吸附/脱附、X-射线衍射(XRD)和氢-程序升温还原( $\text{H}_2$ -TPR)等对样品进行了表征, 利用微反-色谱评价装置考察了催化剂对 CO 低温氧化反应的活性, 研究了 Al 含量( $x=0\sim 0.3$ )和催化剂焙烧温度(350、500 和 650  $^\circ\text{C}$ )对  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化活性的影响。结果表明, 随着催化剂中 Al 含量( $x$ )的增加,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  的催化活性先提高, 至  $x=0.1$  时达到最大, 之后又逐渐降低; 当催化剂的焙烧温度为 500  $^\circ\text{C}$  时,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  的催化活性最大。  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  的催化活性与其 CuO 的还原性之间有很好的对应关系。

**关键词:** 铝; CuO-CeO<sub>2</sub> 催化剂; CO 低温氧化; 共沉淀

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1639-07

### Effect of Aluminum Addition on Performance of CuO-CeO<sub>2</sub> Catalyst for Oxidation of CO

WANG Qian MAO Dong-Sen\* FANG Zhen-Ni YU Jun YANG Zhi-Qiang

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235)

**Abstract:** A series of  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  catalysts were prepared by co-precipitation using metal-nitrates and sodium carbonate as raw materials and precipitating agent, respectively. The obtained catalysts were characterized by low temperature  $\text{N}_2$  adsorption/desorption, XRD and  $\text{H}_2$ -temperature-programmed reduction ( $\text{H}_2$ -TPR) techniques. Their catalytic activities for the low temperature oxidation of CO were evaluated by using a microreactor-GC system. The effects of Al content and catalyst calcination temperature on the activity of the  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  catalysts were investigated. The results show that the catalytic activity of the prepared  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  increases firstly with Al content, reaches a maximum at  $x=0.1$ , and then decreases. On the other hand, the CO conversion reaches a maximum over the  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  catalyst calcined at 500  $^\circ\text{C}$ . The activity of the  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  catalyst for CO oxidation is well correlated with the reducibility of CuO.

**Key words:** aluminum; CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst; low temperature CO oxidation; co-precipitation

CO 消除在许多方面都有重要的使用价值, 随着人们对环境污染问题关注程度的不断提高, 如何高效、低成本地消除 CO 更具有实际意义。因此, 实现 CO 在较低温度下氧化转化已经成为催化研究的热点问题之一<sup>[1]</sup>。

用于 CO 低温氧化反应的催化剂主要有贵金属

和非贵金属两大类。贵金属催化剂如 Pt、Pd 和 Au 等具有很高的催化活性, 但由于贵金属的资源有限、价格高昂, 限制了其在工业中的广泛应用。因此, 人们对非贵金属催化剂如 Cu、Co 和 Mn 等进行了大量的研究。其中, CuO-CeO<sub>2</sub> 复合氧化物因具有较高的活性而被认为是最有希望替代贵金属的一类非贵金

收稿日期: 2010-04-12。收修改稿日期: 2010-06-08。

上海市教委重点学科建设项目(No.J51503)、上海应用技术学院研究生创新能力培养专项资金项目(No.YC200906)和上海应用技术学院科技发展基金(No.KJ2008-01)资助。

\*通讯联系人。E-mail: dsmao@sit.edu.cn, Tel/fax: (021)-64941386

第一作者: 王 倩, 女, 25 岁, 硕士生; 研究方向: 环境催化。

属催化体系<sup>[2-3]</sup>。

CuO-CeO<sub>2</sub> 复合氧化物对 CO 低温氧化反应具有高的催化活性表明, CuO 和 CeO<sub>2</sub> 之间存在着协同效应, 且两者之间的相互作用对其催化活性有显著的影响<sup>[4-8]</sup>。研究表明, 在 CuO-CeO<sub>2</sub> 催化剂中添加一些助剂可改善 CuO 和 CeO<sub>2</sub> 之间的相互作用, 从而提高其催化活性<sup>[9-13]</sup>。Wang 等<sup>[9]</sup>的结果表明, 添加一定量稀土钐(Sm)的 CuO/CeO<sub>2</sub>-SmO<sub>2</sub> 催化剂, 其 CO 氧化活性高于 CuO-CeO<sub>2</sub>。Lin 等<sup>[11]</sup>发现添加锡(Sn)的 CuO/Ce<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 催化剂的活性要高于 CuO/CeO<sub>2</sub>, 其催化 CO 完全氧化的反应温度分别为 90 和 100 °C。Zhang 等<sup>[12]</sup>也发现添加一定量的 Sn(*n<sub>Ce</sub>:n<sub>Sn</sub>*=8:2)可大大提高 CuO-CeO<sub>2</sub> 的催化活性, CO 完全转化所需的反应温度从 120 °C 显著降低至 75 °C。最近, Zou 等<sup>[13]</sup>的工作表明, 在 CuO-CeO<sub>2</sub> 中添加少量的 Ti(*n<sub>Ti</sub>:n<sub>Ce</sub>*=1:9 和 3:7)可提高 CuO-CeO<sub>2</sub> 的催化活性, 而添加过量的 Ti(*n<sub>Ti</sub>:n<sub>Ce</sub>*=5:5)则降低 CuO-CeO<sub>2</sub> 的催化活性。另外, 虽然在 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中添加 CeO<sub>2</sub> 以提高其催化活性的研究已不少<sup>[14-18]</sup>, 但有关添加 Al 对 CuO-CeO<sub>2</sub> 复合氧化物催化 CO 低温氧化性能影响的研究尚未见报道。

本工作以金属硝酸盐为原料、碳酸钠为沉淀剂, 采用共沉淀法制备了一系列 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合氧化物催化剂, 考察了 Al 含量和催化剂焙烧温度对 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 催化 CO 低温氧化反应性能的影响, 并将催化剂的活性与物化表征结果进行了关联。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

催化剂采用共沉淀法制备: 将准确称量的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 用适量的蒸馏水溶解, 加热至 60 °C, 然后滴加质量百分含量为 10% 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液。磁力搅拌下使沉淀完全, 沉淀终点时的 pH 值约为 7, 沉淀结束后再恒温搅拌 1 h。然后过滤并用 50~60 °C 的蒸馏水反复洗涤以除去残留的 Na<sup>+</sup>。所得到的滤饼经 80 °C 烘干过夜, 研磨后置于马弗炉中于 500 °C 焙烧 4 h 得到 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂。

Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂中 Cu 的物质的量的含量固定为 0.1, Al 的物质的量的含量为 0~0.3。为研究焙烧温度对催化剂的影响, 将 Al 含量为 0.1 的 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub> 样品分别在 350、500 和 650 °C 下焙烧 4 h。

为方便起见, 上述催化剂以 CCA-*a*-*T* 表示, 其中, *a* 代表催化剂中 Al 的物质的量, *T* 代表催化剂的焙烧温度, 如 CCA-0.10-500 表示催化剂中 Al 的物质的量为 0.1, 催化剂的焙烧温度为 500 °C。

上述所用试剂均为分析纯, 由国药集团上海化学试剂有限公司经销。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积(*S<sub>BET</sub>*)在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020M+C 型物理化学吸附仪上采用低温 N<sub>2</sub> 吸/脱附法测定, 测定前样品先在真空中于 200 °C 预处理 2 h。

X-射线衍射(XRD)分析在 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪上进行, 采用的辐射源为 Cu Kα(*λ*=0.154 18 nm), 石墨单色器, 管电压为 40 kV、管电流为 40 mA, 扫描范围为 10.0°~80.0°, 扫描速度为 6°·min<sup>-1</sup>。根据 X-射线衍射线宽法并利用 Scherrer 公式计算晶粒的平均粒径。

催化剂的还原性采用氢-程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)表征: 50 mg 样品放入石英管反应器中, 从室温以 20 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 500 °C, 还原气为 10% H<sub>2</sub> 和 90% N<sub>2</sub>(体积比)的混合气, 还原过程所消耗的氢气量由福立公司生产的 GC 9750 型气相色谱仪的热导池检测器测定, 检测器的温度为 60 °C。

CuO 的分散度和晶粒大小采用文献<sup>[19]</sup>的方法测定: 将 20 mg 样品装入石英管中, 先进行第一次 H<sub>2</sub>-TPR 测定, 温度由室温以 20 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 500 °C, 得到第一次 TPR 的信号峰面积为 *A*<sub>1</sub>, 在氮气中冷却样品至 60 °C, 然后将气体切换成 1% N<sub>2</sub>O 和 99% He(体积比)的混合气, 流速为 25 mL·min<sup>-1</sup>, 60 °C 恒温保持 10 min, 使催化剂表面的铜全部被氧化, 催化剂再用氮气吹扫后进行第二次 H<sub>2</sub>-TPR 实验, 得到第二次 TPR 的信号峰面积为 *A*<sub>2</sub>。CuO 的分散度为 *D*=2*A*<sub>2</sub>/*A*<sub>1</sub>, 氧化铜颗粒大小为 *d*(nm)=1/*D*。

### 1.3 催化活性的评价

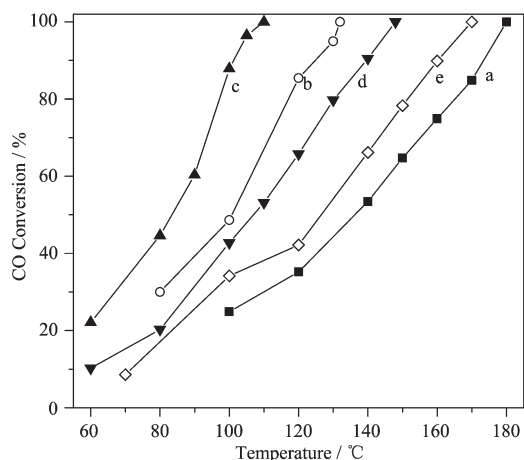
催化剂的 CO 低温氧化活性测试在自建的微反-色谱装置上进行<sup>[20]</sup>。将 0.2 g 颗粒大小为 40~60 目的催化剂与 0.6 g 相同粒度的石英砂均匀混合后装入内径为 6 mm 的不锈钢反应器中, 原料气为 1% CO、10% O<sub>2</sub> 和 89% N<sub>2</sub>(体积比)的混合气, 其流量为 100 mL·min<sup>-1</sup>, 采用 Brooks 公司生产的 5850E 型质量流量控制器控制。反应原料气和产物的组成采用福立公司生产的 GC 9790 型气相色谱仪进行在线

分析,氢气为载气,流速为  $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,热导池检测器,进样口和检测器的温度均为  $110^\circ\text{C}$ ,色谱柱为  $2 \text{ m} \times 3 \text{ mm}$  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  $40^\circ\text{C}$ ,保持 5 min 后以  $30^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升温至  $130^\circ\text{C}$ ,然后保持 5 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的活性

图 1 为不同 Al 含量的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂对 CO 氧化反应的催化性能。由此可见,添加 Al 的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y (x > 0)$  催化剂的活性均高于  $\text{CuO-CeO}_2$ , 而且随着 Al 含量  $x$  值的增加,CO 的转化率先逐渐增大,至  $x=0.1$  时达到最大,之后又逐渐减小。上述结果表明,添加适量的 Al 可以提高  $\text{CuO-CeO}_2$  催化 CO 氧化反应的活性,且当 Al 的物质的量的含量为 0.10 时达到最佳。这与 Wang 等<sup>[9]</sup>所报道的情况相似,他们在用浸渍法制备的  $\text{CuO/CeO}_2\text{-SmO}_2$  催化剂时也发现,添加物质的量的含量分别为 2%, 5%, 8% 的 Sm 可提高  $\text{CuO-CeO}_2$  的催化活性且当 Sm 的含量为 5% 时达到最大。

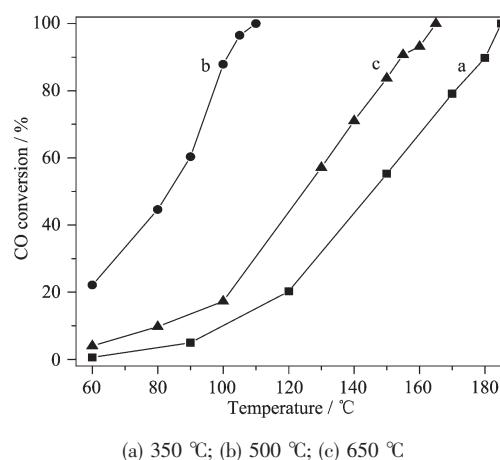


$x$ : (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.1; (d) 0.2; (e) 0.3

图 1 不同 Al 含量  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂的 CO 氧化活性

Fig.1 CO oxidation activity of  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  catalysts with different Al contents

图 2 为不同焙烧温度下所制备的 Al 含量  $x$  为 0.1 的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  催化 CO 氧化反应的结果。由此可见,当催化剂的焙烧温度由  $350^\circ\text{C}$  升高至  $500^\circ\text{C}$  时,CO 的转化率显著增大,CO 完全转化所需的反应温度由  $185^\circ\text{C}$  显著降低至  $110^\circ\text{C}$ 。然而,当催化剂的焙烧温度由  $500^\circ\text{C}$  进一步升高至  $650^\circ\text{C}$  时,



(a)  $350^\circ\text{C}$ ; (b)  $500^\circ\text{C}$ ; (c)  $650^\circ\text{C}$

图 2 不同温度焙烧  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  催化剂的 CO 氧化活性

Fig.2 CO oxidation activity of  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  catalysts calcined at different temperatures

CO 的转化率又明显降低,CO 完全转化所需的反应温度由  $110^\circ\text{C}$  升高至  $160^\circ\text{C}$ 。

为了更好地了解 Al 掺杂对  $\text{CuO-CeO}_2$  催化 CO 氧化反应性能的影响,将  $500^\circ\text{C}$  焙烧所制备的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  和  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_y$  催化剂的活性稳定性进行了比较。结果表明,在原料气空速相同(以 CO 计为  $480 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )的反应条件下, $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_y$  催化剂维持 CO 完全转化的反应时间仅为 23 h,反应第 30 h 时的 CO 转化率已下降至 86%,而  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  催化剂连续反应 67 h 的 CO 转化率仍然维持 100%。上述结果表明,适量的 Al 掺杂可同时提高  $\text{CuO-CeO}_2$  催化 CO 低温氧化反应的活性和稳定性。

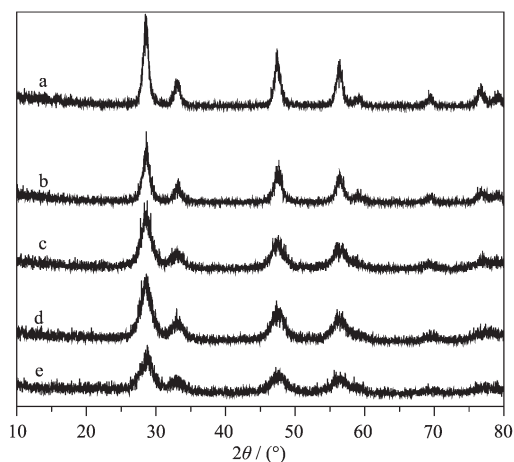
### 2.2 XRD 分析

图 3 和 4 分别为不同 Al 含量和不同焙烧温度所制备的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  和  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  催化剂的 XRD 图。由此可见,所有样品的衍射峰基本与纯  $\text{CeO}_2$  的特征衍射峰(PDF: 81-0792)一致,表明所制备催化剂中的  $\text{CeO}_2$  都呈萤石结构立方相体系。另外,从图 3 可以看出,添加 Al 使  $\text{CuO-CeO}_2$  催化剂中  $\text{CeO}_2$  的衍射峰的强度减弱而且峰形变宽,表明添加 Al 使  $\text{CuO-CeO}_2$  催化剂中  $\text{CeO}_2$  的晶粒变小,这与表 1 中  $\text{CeO}_2$  晶粒大小的计算结果相一致。该结果表明添加 Al 对  $\text{CuO-CeO}_2$  催化剂中  $\text{CeO}_2$  晶粒的生长具有一定的抑制作用,而且这种抑制作用随 Al 含量的增加而有所增大。

由图 4 可见,对于 Al 含量  $x$  为 0.1 的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  催化剂,随焙烧温度的升高,催化剂中  $\text{CeO}_2$  的衍射峰强度增强,而且峰形变窄,表明其

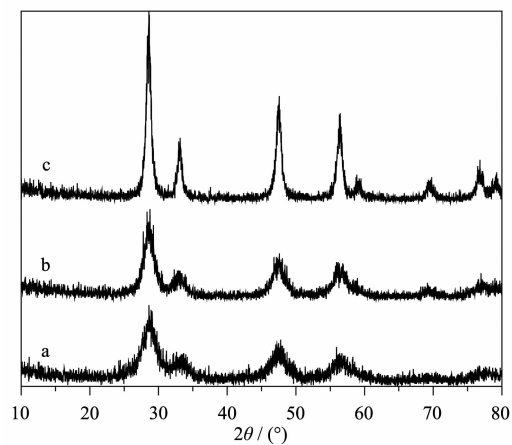
结晶度变高,  $\text{CeO}_2$  的晶粒增大。尤其是当焙烧温度由 500  $^{\circ}\text{C}$  升高至 650  $^{\circ}\text{C}$  时, 其  $\text{CeO}_2$  衍射峰的强度显著增强, 峰宽明显变窄, 表明其  $\text{CeO}_2$  的晶粒显著增大。表 1 中  $\text{CeO}_2$  晶粒大小的计算结果证明了这一点。

此外, 图 3 和 4 中所有样品均未出现晶相  $\text{CuO}$  的特征衍射峰, 表明催化剂中的  $\text{CuO}$  一部分进入了  $\text{CeO}_2$  的晶格形成了  $\text{Cu-Ce-O}$  固溶体, 一部分以高分散的形式存在于  $\text{CeO}_2$  的表面, 还有一部分以微小的晶粒存在而无法被 XRD 所检测到<sup>[17-18,21-22]</sup>。由于铜离子的价态和半径均与铈离子相差较远, 故铜离子难以进入  $\text{CeO}_2$  的体相<sup>[23]</sup>。张继军等<sup>[24]</sup>采用电感耦合等



x: (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.10; (d) 0.20; (e) 0.30

图 3 不同 Al 含量  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂的 XRD 图  
Fig.3 XRD patterns of  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  catalysts with different Al contents



(a) 350  $^{\circ}\text{C}$ ; (b) 500  $^{\circ}\text{C}$ ; (c) 650  $^{\circ}\text{C}$

图 4 不同温度焙烧  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  催化剂的 XRD 图  
Fig.4 XRD patterns of  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  catalysts calcined at different temperatures

表 1  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂的比表面积和  $\text{CeO}_2$  的晶粒大小  
Table 1  $S_{\text{BET}}$  and  $\text{CeO}_2$  crystallite size of the  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  catalysts

| Catalyst     | $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $d_{\text{CeO}_2} / \text{nm}$ |
|--------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------|
| CCA-0-500    | 57                                                  | 9.0                            |
| CCA-0.05-500 | -                                                   | 6.7                            |
| CCA-0.1-500  | 98                                                  | 5.4                            |
| CCA-0.2-500  | -                                                   | 3.8                            |
| CCA-0.3-500  | 102                                                 | 3.2                            |
| CCA-0.1-350  | 117                                                 | 4.0                            |
| CCA-0.1-650  | 55                                                  | 6.7                            |

离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和 XRD 相定量法分别测定催化剂中总的铜含量和晶相  $\text{CuO}$  的含量, 发现由柠檬酸络合法所制备的  $\text{CuO-CeO}_2$  催化剂中进入  $\text{CeO}_2$  晶格的  $\text{CuO}$  量很少, 最多不超过 6%(原子百分比)。

### 2.3 $\text{CuO}$ 分散度及晶粒大小的测定

由于所制备的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂中  $\text{CuO}$  的分散度较高、 $\text{CuO}$  的晶粒较小, 低于 XRD 的检测限 (4~5 nm) 而无法被检测到。为此, 采用文献<sup>[19]</sup>的方法测定了不同  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂中  $\text{CuO}$  的分散度及表面  $\text{CuO}$  的晶粒大小, 结果见表 2。由此可见, 所有样品中  $\text{CuO}$  的晶粒大小均小于 3 nm, 这与上述 XRD 测定结果相一致。

表 2  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂中  $\text{CuO}$  的分散度和晶粒大小  
Table 2 Dispersion and crystallite size of  $\text{CuO}$  in the  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  catalysts

| Catalyst     | $D / \%$ | $d_{\text{CuO}} / \text{nm}$ |
|--------------|----------|------------------------------|
| CCA-0-500    | 37.6     | 2.7                          |
| CCA-0.05-500 | 56.3     | 1.8                          |
| CCA-0.1-500  | 85.1     | 1.2                          |
| CCA-0.2-500  | 85.0     | 1.2                          |
| CCA-0.3-500  | 84.8     | 1.2                          |
| CCA-0.1-350  | 68.6     | 1.5                          |
| CCA-0.1-650  | 57.1     | 1.8                          |

由表 2 可见, Al 的添加使  $\text{CuO-CeO}_2$  中  $\text{CuO}$  的分散度提高, 而且随着 Al 含量的增加而逐渐增大, 至  $x=0.1$  时达到最大, 之后基本不变。与此相对应, Al 的添加使  $\text{CuO-CeO}_2$  中  $\text{CuO}$  的晶粒减小, 而且随着 Al 含量的增加而逐渐减小, 至  $x=0.1$  时达到最小, 之后基本不变。

对于不同焙烧温度下所制备的 Al 含量  $x$  为 0.1 的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  催化剂, 当焙烧温度由 350  $^{\circ}\text{C}$  升高至 500  $^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{CuO}$  的分散度明显提高, 然而, 当焙烧



温度由 500 ℃ 进一步升高至 650 ℃ 时, CuO 的分散度又显著降低。与此相对应, 催化剂中 CuO 的晶粒先减小后又明显增大。

## 2.4 N<sub>2</sub> 吸/脱附表征

表 1 列出了不同 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂的 BET 比面积的测定结果。由此可见, 对于在 500 ℃ 焙烧的样品, 添加 Al 的 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (x>0) 催化剂的比表面积均高于 CuO-CeO<sub>2</sub>, 而且随着 Al 含量 x 值的增加, 催化剂的比表面积逐渐增大。这与上述 XRD 的表征结果相一致, 即 Al 的加入对 CuO-CeO<sub>2</sub> 催化剂中 CeO<sub>2</sub> 的烧结过程具有抑制作用, 而且这种抑制作用随 Al 含量的增加而不断增大。

对于 Al 含量 x 为 0.1 的 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub> 样品, 随着焙烧温度的不断升高, 样品的比表面积逐渐减小, 尤其当焙烧温度由 500 ℃ 升高至 650 ℃ 时, 比表面积更是显著降低, 这主要是由催化剂中 CeO<sub>2</sub> 的高温烧结所致(表 1)。

## 2.5 H<sub>2</sub>-TPR 分析

不同 Al 含量和不同焙烧温度所制备的 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 和 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果分别见图 5 和图 6。此外, 作为比较, 在图 5 中还示出了纯 CuO 的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线。由图 5 可见, 纯 CuO 在 250~415 ℃ 出现 1 个很大的包峰, 这与文献<sup>[7]</sup>的结果相一致。500 ℃ 焙烧的不同 Al 含量的

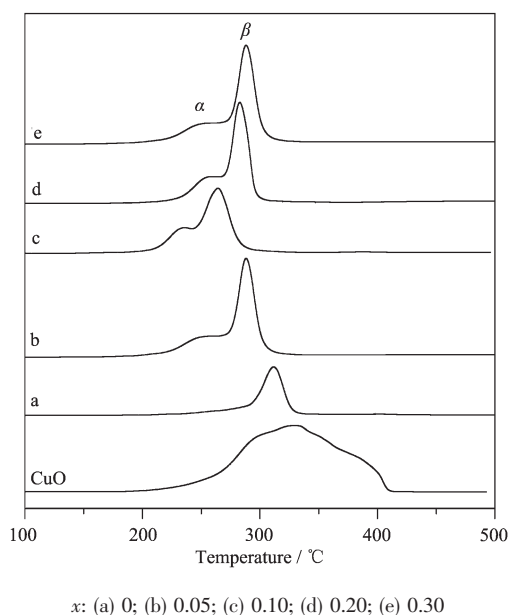
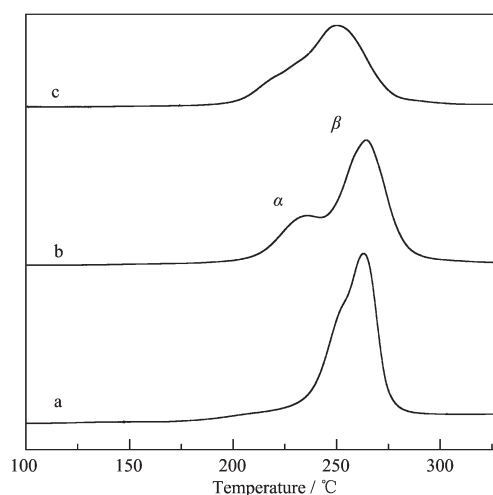


图 5 CuO 及不同 Al 含量的 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

Fig.5 H<sub>2</sub>-TPR curves of CuO and the Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> catalysts with different Al contents



(a) 350 ℃; (b) 500 ℃; (c) 650 ℃

图 6 不同温度焙烧 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

Fig.6 H<sub>2</sub>-TPR curves of the Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub> catalysts calcined at different temperatures

Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂均具有 2 个还原峰(α 和 β), 随着催化剂中 Al 含量的增加, α 峰和 β 峰的温度先逐渐向低温方向发生位移, 至 x=0.1 时达到最低, 之后又逐渐升高。

从图 6 可以看出, 对于 350 ℃ 焙烧的 Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub> 催化剂, 分别在约 265 和 250 ℃ 处出现一个主峰(β)和一个肩峰(α); 当焙烧温度由 350 ℃ 升高至 500 ℃ 时, 2 个峰发生了明显的分裂, 而且 α 峰的温度明显向低温方向移动, 峰顶温度由 250 ℃ 位移至 230 ℃, β 峰的温度基本不变。当焙烧温度进一步升高至 650 ℃ 时, α 峰又以肩峰的形式存在, 峰形变得弥散, 这可能是高温焙烧后 CuO 的存在形式发生了变化所致。

有关 CuO-CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> 催化剂中 CuO 的还原性研究已有不少报道, 如罗金勇等<sup>[17]</sup>将 CuO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 168 和 212 ℃ 处的还原峰分别归属于与 CeO<sub>2</sub> 强烈作用的高分散 Cu 物种和与 CeO<sub>2</sub> 作用的 CuO 微晶(这种微晶尺寸小, XRD 无法检测)。于一夫等<sup>[18]</sup>发现经 La(或 Y)CeZr 改性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的 CuO 催化剂在 200~270 ℃ 存在 2 个还原峰, 低温峰(200~230 ℃)为高分散 CuO 的还原, 高温峰(240~270 ℃)为孤立的 CuO 微晶的还原。洪庆红等<sup>[19]</sup>报道了采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备的 CuO-Ce<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 催化剂存在 2 个还原峰, 190~200 ℃ 处的低温峰为高分散 CuO 的还原, 250 ℃ 处的高温峰为存在于 CeO<sub>2</sub> 晶格中 CuO 的还原。根据这些文献并结合前述的 XRD

测试结果,我们认为本文  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂中的  $\alpha$  还原峰可归属于与  $\text{CeO}_2$  强相互作用的高分散  $\text{CuO}$ ,  $\beta$  还原峰可归属于进入  $\text{CeO}_2$  晶格或与  $\text{CeO}_2$  弱相互作用且 XRD 无法检测到的颗粒较大的  $\text{CuO}$  的还原。

### 2.6 影响催化活性的因素

大量的研究表明,  $\text{CuO}$ - $\text{CeO}_2$  催化  $\text{CO}$  氧化反应的活性与其  $\text{CuO}$  的还原性密切相关, 催化剂中的  $\text{CuO}$  越容易还原, 则  $\text{CuO}$  越容易和  $\text{CO}$  反应生成  $\text{CO}_2$ , 催化剂的活性也就越高<sup>[6,25-28]</sup>。

在本文中,  $\text{Al}$  的添加可抑制  $\text{CuO}$ - $\text{CeO}_2$  催化剂中  $\text{CeO}_2$  的烧结, 使其比表面积增大(表 1), 有利于  $\text{CuO}$  的分散,  $\text{CuO}$  的晶粒减小(表 2), 从而使  $\text{CuO}$  更容易还原(图 5), 这与催化活性的提高相一致(图 1)。然而, 当  $x \geq 0.1$  时, 随着  $x$  值的进一步增大,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂的比表面增大不明显(表 1),  $\text{CuO}$  的分散度和晶粒大小基本相同(表 2)。此外, 催化剂中会有一部分  $\text{CuO}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相接触发生相互作用, 而与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用的  $\text{CuO}$  比与  $\text{CeO}_2$  相互作用的  $\text{CuO}$  难还原<sup>[17]</sup>, 从而使  $\text{CuO}$  的还原温度逐渐升高, 故催化剂的活性也相应地降低。钟依均等<sup>[29]</sup>的研究结果表明,  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  的催化活性明显大于  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。由此可见,  $\text{Al}$  的添加对  $\text{CuO}$ - $\text{CeO}_2$  催化剂具有双重作用: 一方面, 可提高  $\text{CuO}$ - $\text{CeO}_2$  催化剂的比表面积, 有利于  $\text{CuO}$  的分散, 从而提高  $\text{CO}$  的氧化活性; 另一方面,  $\text{Al}$  会与  $\text{CuO}$  发生相互作用, 减少与  $\text{CeO}_2$  相互作用的  $\text{CuO}$  数量, 从而使催化剂的活性降低。在本文中, 当  $\text{Al}$  含量  $x \leq 0.1$  时, 前者起主要作用, 故随  $x$  值的不断增大,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂的活性逐渐提高; 而当  $x \geq 0.1$  时, 后者起主要作用, 故随  $x$  值的进一步增大,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂的活性反而降低(图 1)。

对于不同焙烧温度下制备的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_y$  催化剂, 当焙烧温度由  $350\text{ }^\circ\text{C}$  升高到  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{CuO}$  与  $\text{CeO}_2$  之间的相互作用增强<sup>[22-23]</sup>,  $\text{CuO}$  的分散度提高,  $\text{CuO}$  的晶粒减小(表 2), 从而使  $\text{CuO}$  的还原温度显著降低(图 6), 表明其还原性明显增强, 故催化剂的活性也相应地大幅度提高(图 2); 当焙烧温度进一步升高到  $650\text{ }^\circ\text{C}$  时, 由于催化剂中  $\text{CeO}_2$  的高温烧结, 使催化剂的比表面积减小(表 1), 不利于  $\text{CuO}$  的分散; 此外, 高温焙烧时  $\text{CuO}$  本身容易烧结, 两者共同作用的结果使  $\text{CuO}$  的晶粒增大(表 2), 从而使  $\text{CuO}$  的还原性明显变差, 故催化剂的活性也相应地减弱

(图 2)。

## 3 结 论

适量的铝掺杂可显著提高  $\text{CuO}$ - $\text{CeO}_2$  催化  $\text{CO}$  低温氧化反应的活性和稳定性。铝含量( $x$ )和焙烧温度对  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  催化剂的催化活性有显著的影响, 其最佳值分别为  $0.1$  和  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  的催化活性与其  $\text{CuO}$  的还原性密切相关:  $\text{CuO}$  越容易还原, 则催化剂的活性越高。

### 参考文献:

- [1] ZHENG Xiu-Cheng(郑修成), HUANG Wei-Ping(黄唯平), ZHANG Shou-Min(张守民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(11):1153-1159
- [2] 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
- [3] 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
- [4] Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. *J. Catal.*, **1995**, **153**(2): 317-332
- [5] Luo M F, Zhong Y J, Yuan X X, et al. *Appl. Catal. A*, **1997**, **162**(1):121-131
- [6] FAN Yu(范煜), WANG Li-Qiu(王力秋), ZHANG Shou-Chen(张守臣), et al. *J. Dalian Univ. Technol. (Dalian Ligong Daxue Xuebao)*, **2001**, **41**(4):421-425
- [7] JIANG Xiao-Yuan(蒋晓原), ZHOU Ren-Xian(周仁贤), YUAN Jun(袁骏), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2002**, **20**(2):111-115
- [8] Tang X L, Zhang B C, Li Y, et al. *Catal. Today*, **2004**, **93**:95-191-198
- [9] Wang J B, Shih W H, Huang T J. *Appl. Catal. A*, **2000**, **203**(2):191-199
- [10] Huang T J, Kung Y C. *Catal. Lett.*, **2003**, **85**(1/2):49-55
- [11] Lin R, Luo M F, Zhong Y J, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **255**(2):331-336
- [12] Zhang T Y, Wang S P, Yu Y, et al. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**(6):1259-1264
- [13] Zou Z Q, Meng M, Guo L H, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **163**(2/3):835-842
- [14] Park P W, Ledford J S. *Catal. Lett.*, **1998**, **50**(1/2):41-48
- [15] JIANG Xiao-Yuan(蒋晓原), ZHOU Ren-Xian(周仁贤), MAO Jian-Xin(毛建新), et al. *J. Mol. Catal. (China) (Fenzhi Cuihua)*, **1999**, **13**(3):176-180

- [16]Shiau C Y, Ma M W, Chuang C S. *Appl. Catal. A*, **2006**,**301** (1):89-95
- [17]LUO Jin-Yong(罗金勇), MENG Ming(孟 明), ZHA Yu-Qing(查宇清), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(5):861-866
- [18]YU Yi-Fu(于一夫), ZOU Zhi-Qiang(邹志强), MENG Ming(孟 明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(2):223-238
- [19]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):429-433
- [20]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
- [21]HE Mai(何 迈), FANG Ping(方 萍), XIE Guan-Qun(谢冠群), et al. *Acta Phys.-Chim. Sinica (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(9):997-1000
- [22]ZHENG Xiu-Cheng(郑修成), ZHANG Xiao-Li(张晓丽), WANG Shu-Rong(王淑荣), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2005**,**26**(11):971-976
- [23]LIU Yuan(刘 源), XUN Hai-Long(孙海龙), LIU Quan-Sheng(刘全生), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2001**,**22**(5):453-456
- [24]ZHANG Ji-Jun(张继军), LIU Ying-Jun(刘英骏), LI Neng(李 能), et al. *Acta Phys.-Chim. Sinica (Wuli Huaxue Xuebao)*, **1999**,**15**(1):15-21
- [25]BIAN Yan-Feng(边平风), LIN Rui(林 瑞), LUO Meng-Fei(罗孟飞), et al. *Chin. Chem. (Huaxue Tongbao)*, **1998**, (5): 50-53
- [26]Sundar R S, Deevi S. *J. Nanopart. Res.*, **2006**,**8**(3/4): 497-509
- [27]YANG Zhi-Qiang(杨志强), MAO Dong-Sen(毛东森), ZHU Hui-Lin(朱慧琳), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(10):997-1000
- [28]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
- [29]ZHONG Yi-Jun(钟依均), CHEN Ping(陈 平), ZHOU Bi(周 碧), et al. *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **1997**,**14**(1):49-52