

掺杂碱金属与碱土金属的 CuO-CeO₂ 催化剂的漫反射红外光谱分析

邹汉波, 陈胜洲, 王琪莹, 刘自力, 林维明

广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006

摘要 CuO-CeO₂ 系列催化剂是高效的 CO 选择性氧化反应的催化剂, 通过原位漫反射红外光谱对掺杂碱金属和碱土金属氧化物的 CuO-CeO₂ 催化剂表面的吸附物种进行了研究。结果表明 CuO-CeO₂ 系列催化剂上, 2 106 cm⁻¹ 处出现 CO 的红外吸附峰。在反应气氛中, 此峰的强度随着温度先升高后降低, 说明 Cu⁺ 是 CO 主要的活性吸附中心。低温下催化剂表面吸附的 CO 主要以可逆形式脱附出来, 而高温下 CO 则以不可逆的形式脱附出来。催化剂表面在 3 660 cm⁻¹ 处出现尖锐的红外峰, 归属于 CeO₂ 经还原产生的 Ce⁺(OH)₂ 偕式基团。在 1 568, 2 838 和 2 948 cm⁻¹ 附近处出现甲酸根的红外谱峰, 以及 1 257 和 1 633 cm⁻¹ 处出现碳酸根物种的红外峰。甲酸根物种是气相的 CO 与表面的羟基反应生成的产物, 该物种的 C-H 键断裂生成碳酸根物种, 这两物种均会降低催化剂的高温活性。Cu₁Li₁Ce₉O 催化剂出现较强的 CO₂ 和甲酸根的红外峰, 温度高于 180 ℃ 时, 该催化剂上还能看到微弱的 CO 红外峰, 说明锂离子的给电子性质有利于提高 Cu₁Li₁Ce₉O 催化剂上 CO 的不可逆脱附, 抑制氢的活化吸附, 同时促进了甲酸根物种的生成。低温下 Cu₁Mg₁Ce₉O 和 Cu₁Ba₁Ce₉O 催化剂上 CO 的吸附量较多, 但主要以可逆脱附形式脱附出来, 对 CO 选择性氧化没有贡献。

关键词 一氧化碳选择性氧化; CuO-CeO₂ 系列催化剂; 原位漫反射红外光谱; 气体吸附

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)03-0672-05

引言

甲醇重整制氢技术是解决质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 移动氢源最有效的方法之一, 但是如何将重整气中约占 0.5~2 Vol% 的 CO 降至 PEMFC 铂电极能够承受的浓度范围 (<5 × 10⁻⁵)^[1], 是 PEMFC 研究推广的瓶颈。CO 选择性氧化被认为是最简单、最行之有效的去除富氢气体中 CO 的方法之一。研究表明, 廉价的铜、铈等复合氧化物^[2,3] 催化剂在 CO 选择性氧化反应中表现出了较高的活性、选择性, 成为最有可能替代贵金属催化剂的体系。

对于 CO 参与的选择性氧化反应, 吸附态的 CO 和 H₂ 与氧物种之间的反应是决定催化性能的重要步骤。利用漫反射红外光谱 (DRIFTS) 实时表征催化剂表面的吸附物种, 进而研究催化反应的机理, 已引起众多学者的重视^[4]。本文利用原位红外测试手段对掺杂不同的碱金属和碱土氧化物对 CuO-CeO₂ 催化剂进行了表征, 力图弄清不同氧化物和表面吸附物种对催化剂性能的影响。

1 实验部分

采用沉淀浸渍法制备 CuO-CeO₂ 系列催化剂, 记为 Cu₁M₁Ce₉O (M 为掺杂金属), 其红外实验采用德国 Bruker 公司 EQUINOX55 型红外光谱仪, 配有 MCT 检测器。设定分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 64 次, 扫描范围为 4 000~500 cm⁻¹。经充分碾磨的催化剂装入到原位反应池中, 氧气预处理后通入氦气吹扫, 在室温下吸附 CO 气体 1 h, 然后用氦气流吹扫 1 h, 以 20 ℃ 的温度间隔升温脱附, 记录吸附 CO 前后的红外谱峰, 差谱为吸附物种的特征谱峰。经氧气处理的催化剂通入氦气吹扫, 并记录背景峰, 然后通入反应气体, 升温并记录不同温度下的红外谱峰, 差谱为不同温度下催化剂的反应谱峰。

2 结果与讨论

2.1 CuO-CeO₂ 系列催化剂上 CO 吸附态的考察

利用红外光谱技术研究了 Cu₁Ce₉O 催化剂上 CO 的脱

收稿日期: 2009-06-06, 修订日期: 2009-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20806017) 和广州市属高校科技计划项目 (08C085) 资助

作者简介: 邹汉波, 女, 1976 年生, 广州大学化学化工学院副教授 e-mail: zouhbb2000@sohu.com; zouhbb2000@163.com

附情况,如图1所示。由图可知,室温下 $\text{Cu}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 催化剂上在 2106 和 2078 cm^{-1} 有两个明显的 CO 吸收双峰,不过后者的强度很弱,两个吸收峰分别归属于铜上不同的线式吸附中心(S1 和 S2 中心)^[5]。Gamarra 等^[6,7]认为 $2120\sim 2110\text{ cm}^{-1}$ 处的红外峰对应于 Cu^+-CO 物种,而 2080 cm^{-1} 处的吸收峰则归属于载体边界处与载体有相互作用的还原态 Cu^+ ($0 < x < 1$) 物种的吸收峰^[8],由吸收峰的强度大小可以推断出 S1 中心数量多于 S2 中心。随着温度的升高,这两个 CO 吸收峰峰强度逐渐减弱,并逐渐向低波数移动。这主要是由于吸附初期,CO 的吸附通常能保持在较高的常数附近,随着温度的升高,催化剂表面 CO 的含量不断减少,覆盖度降低,吸附能下降,从而波数向低处移动^[9]。红外吸收峰的红移,使 CO 的脱附变得容易^[10],因此当温度升到 160°C 以上,CO 吸收峰消失;温度高于 100°C 时,在 2360 和 2336 cm^{-1} 位置出现 CO_2 的特征吸收峰,并且其峰强度随着温度的升高而提高。由于化学吸附的 CO 有可逆和不可逆两类,前者以 CO 形式脱附,后者以 CO_2 的形式脱附。由此推断低温下 $\text{Cu}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 催化剂上 CO 的吸附较强,占据了氧气的吸附位,CO 很难与催化剂表面氧物种发生反应,CO 主要以可逆脱附为主,而高温下 CO 脱附增加, O_2 的吸附加快,CO 主要以不可逆形式脱附出来。

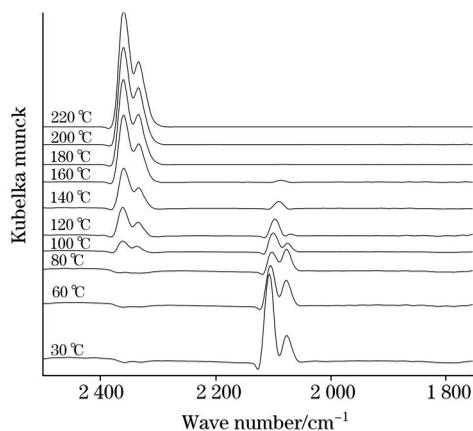


Fig 1 In situ DRIFTS spectra of CO adsorbed over $\text{Cu}_1\text{Ce}_9\text{O}$ catalyst

2.2 $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ 系列催化剂上选择性氧化反应谱

图2为 $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ 系列催化剂上发生选择性氧化反应的原位红外光谱。由图可知, 2106 cm^{-1} 处的 CO 红外峰强度随着温度的升高先增大后减小。说明在还原性气氛中,催化剂表面上还原性 Cu^+ 物种的含量有所提高,为 CO 的吸附提供了更多的吸附位^[11]。由于 CO 的吸附较弱,温度继续升高,催化剂上 CO 的脱附加快,CO 的红外峰强度降低,由此可知催化剂上 Cu^+ 物种是 CO 的主要吸附中心。低温下 $\text{Cu}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 和 $\text{Cu}_1\text{Li}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 催化剂上 CO 红外峰强度相对较弱,但是温度高于 180°C 时,仅 $\text{Cu}_1\text{Li}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 上还能看到微弱的 CO 红外峰,而高温时催化剂上 CO 的吸附对 CO 选择性氧化反应是至关重要的。

另外,低温时 $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ 系列催化剂上位于 2360 和 2336 cm^{-1} 处均出现的 CO_2 的特征吸收峰,其峰强度随着温

度的升高单调下降,其中仅 $\text{Cu}_1\text{Li}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 催化剂在整个温度区间出现很强的 CO_2 红外峰。CO 在过渡金属表面的吸附,均存在过渡金属的 d 电子对 CO 的反馈作用^[12]。由于碱金属 Li 的给电子作用,增加了金属向 CO 的 $2\pi^*$ 分子轨道反馈电子的能力,削弱了 C—O 键,使 CO 分子得以活化^[13],提高了催化剂的低温氧化活性。 $\text{Cu}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 和 $\text{Cu}_1\text{Ba}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 的 CO_2 红外峰强度很弱,在 100°C 时已经消失。说明虽然低温下这两个催化剂上 CO 的吸附量较多,但是 CO 主要以可逆脱附形式从催化剂表面脱附出来,因此催化剂的 CO 氧化活性相对较低,碱土助剂的添加并没有改善催化剂的性能。

由图还可以看出, $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ 系列催化剂在 3660 cm^{-1} 处均出现尖锐的借 OH 基团的红外峰,不同的催化剂该峰的强度有所不同, $\text{Cu}_1\text{Li}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 催化剂的强度最弱,并按照 $\text{Cu}_1\text{Ce}_9\text{O}$, $\text{Cu}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_9\text{O}$, $\text{Cu}_1\text{Ba}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 的顺序依次增强。由于碱金属 Li 的给电子作用,增加了过渡金属的 d 电子对 H_2 的反馈作用,对 H_2 的吸附不利^[14],生成的借 OH 较少。低温时催化剂上借 OH 峰强度很弱,随着温度的升高,峰强度先升高, 180°C 时强度达到最大然后变弱。前期 XPS 测试发现,富氢气氛中 $\text{Cu}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 催化剂表面的 Ce^{4+} 物种部分被还原成 Ce^{3+} ^[15,16]。随着温度的升高, CeO_2 表面不断被氢气还原,借 OH 基团的红外峰强度增强,说明此物种是 CeO_2 经还原之后才产生的,这与 Jacobs 等^[17]的结论相一致。另外, $\text{Cu}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 催化剂在 1670 和 1633 cm^{-1} 附近出现相互重叠的红外峰,分别对应于催化剂上羟基和碳酸根的伸缩振动峰。这两个峰的强度的变化趋势不同,后者随着温度的升高不断变强,并且与 1257 cm^{-1} 处红外峰强度的变化趋势相同,归属于双齿状的碳酸根物种红外峰。同时温度高于 180°C 时, 1568 , 2838 和 2948 cm^{-1} 处出现甲酸盐的红外谱峰,其峰强度随着温度的升高而增大,其中 1568 cm^{-1} 归属于甲酸盐中 $-\text{OCO}$ 不对称伸缩振动峰,而 2838 cm^{-1} 附近的峰归属为甲酸根中 C—H 键的伸缩振动峰^[18]。由于此时催化剂表面上 CO 吸附物种基本脱除完全,则表面的甲酸根物种可以认为是气相的 CO 与表面的羟基反应生成的产物: $\text{HO}^- + \text{CO} \rightarrow \text{HCOO}^-$ ^[19]。由红外谱图可以发现, $\text{Cu}_1\text{Li}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 催化剂上甲酸根所对应的红外峰强度较高,说明 Li 的掺杂能够促进甲酸盐物种的生成,这与陈光文等^[20]在 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上得出的结论是一致的。由于 HCOO^- 可以进一步脱出并生成 CO_2 和 H_2 ; 同时甲酸根物种的 C—H 键断裂生成碳酸根物种。因此 $\text{Cu}_1\text{Li}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 催化剂的活性比其他催化剂要高,但是高温下由于碳酸根物种的存在,本身的活性会呈现下降的趋势。

3 结论

原位红外测试表明,低温下 $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ 催化剂上 CO 的吸附较强,CO 主要以可逆脱附为主。而高温下 CO 脱附和 O_2 的吸附加快,CO 主要以不可逆形式脱附。掺杂 Li_2O 的 $\text{Cu}_1\text{Li}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 催化剂,由于锂离子的给电子性质,强化了 CO 的解离活化和脱附,同时不利于氢的活化吸附。虽然 $\text{Cu}_1\text{Ba}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 和 $\text{Cu}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_9\text{O}$ 催化剂低温时吸附的 CO 较

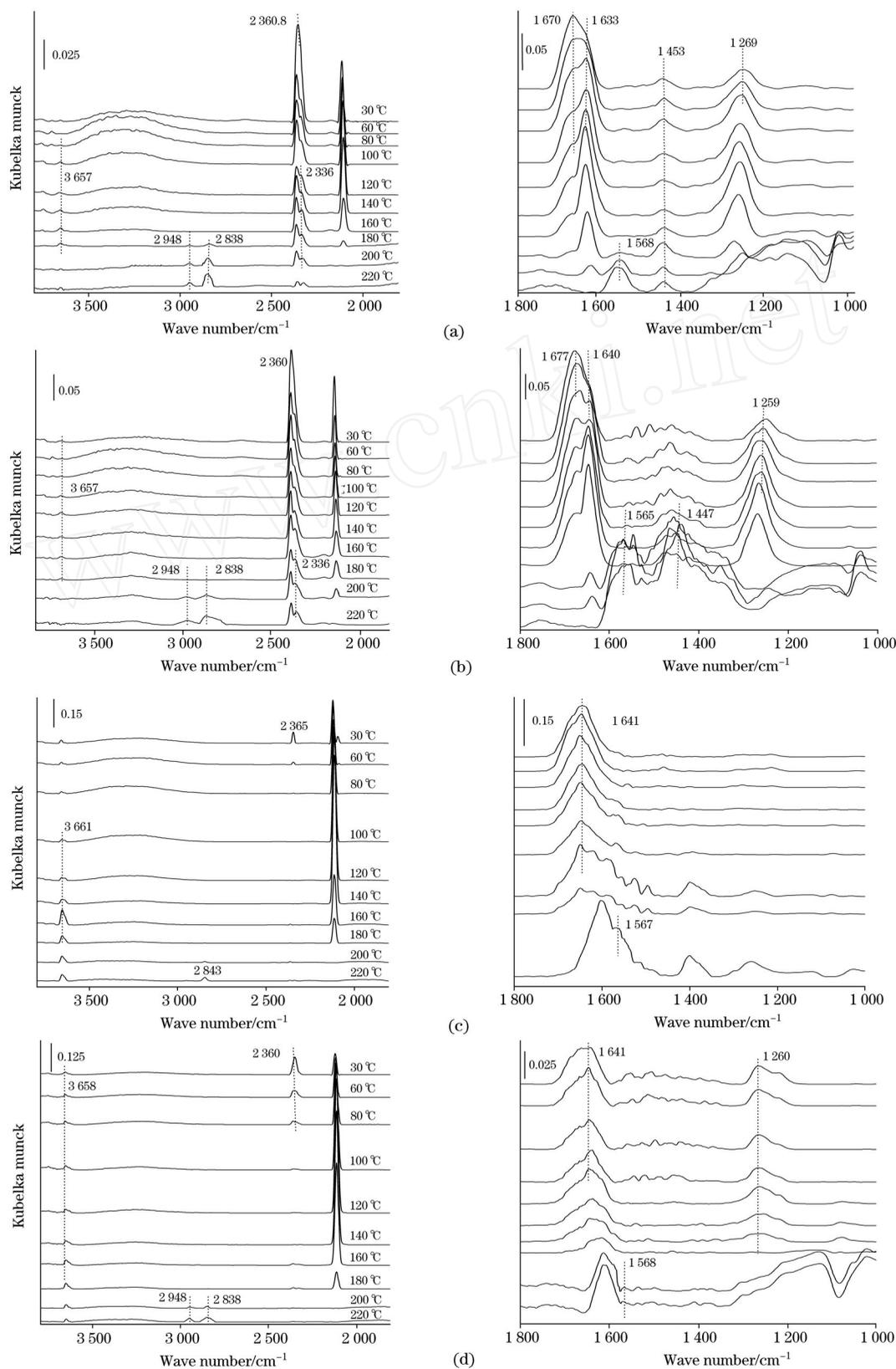


Fig 2 In situ DRIFTS spectra of $\text{Cu}_1\text{M}_1\text{Ce}_9\text{O}$ catalysts doped with alkali and alkaline earth metal oxides

(a) : $\text{Cu}_1\text{Ce}_9\text{O}$; (b) : $\text{Cu}_1\text{Li}_1\text{Ce}_9\text{O}$; (c) : $\text{Cu}_1\text{Ba}_1\text{Ce}_9\text{O}$; (d) : $\text{Cu}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_9\text{O}$

Reaction conditions : 65 % H_2 , 25 % CO_2 , 1 % CO , He as balance gas at a flow rate of 25 mL · min⁻¹

多,但是大多数以可逆形式脱附出来。CuO-CeO₂ 系列催化剂上 Cu⁺ 物种是 CO 的主要吸附中心, 催化剂表面的偕 OH 基团与气相的 CO 反应生成甲酸根物种, 甲酸根物种和碳酸

根物种是催化剂高温活性下降的主要原因。

致谢: 感谢中山大学纪红兵教授和广州大学的张平教授在测试中给予的无私帮助和指导。

参 考 文 献

- [1] Goetz M, Wendt H J. Appl. Electrochem., 2001, 31: 811.
- [2] Mozer T S, Dziuba D A, Vieira C T P, et al. J. Power Sources, 2009, 187: 209.
- [3] Chen Y Z, Liaw B J, Wang J M, et al. Int. J. Hydrogen Energ., 2008, 33: 2389.
- [4] 纪红兵, 许建华, 谢俊锋, 等. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(6): 1246.
- [5] Bordiga S, Platero E E, Arean C O, et al. J. Catal., 1992, 137: 179.
- [6] Gamarra D, Munuera G, Hungr á A B, et al. J. Phys. Chem., 2007, 111: 11026.
- [7] Gamarra D, Belder C, Fernández Garc á M, et al. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 12064.
- [8] Ma Z Y, Yang C, Wei W, et al. J. Mol. Catal. A: Chem., 2005, 231: 75.
- [9] Hoffmann F M, Bradshaw A M. J. Catal., 1976, 44: 328.
- [10] Hungr á A B, Iglesias-Juez A, Martínez-Arias A, et al. J. Catal., 2002, 262: 281.
- [11] Martínez-Arias A, Hungr á A B, Fernández Garc á M, et al. J. Power Sources, 2005, 151: 32.
- [12] Palazov A, Chang C C, Kokes R J. J. Catal., 1975, 36: 338.
- [13] WANG Fang, L Ü Gong-xuan(王 芳, 吕功煊). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2007, 28(1): 27.
- [14] Ojeda M, Granados M L, Rojas S, et al. Appl. Catal. A: Gen., 2004, 261: 47.
- [15] Zou H B, Dong X F, Lin W M. Appl. Surf. Sci., 2006, 253: 2893.
- [16] Zou H B, Chen S Z, Lin W M. J. Nat. Gas Chem., 2008, 17: 208.
- [17] Jacobs G, Chenu E, Patterson P M, et al. Appl. Catal. A: Gen., 2004, 258: 203.
- [18] Li C, Sakata Y, Arai T, et al. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1989, 85: 1451.
- [19] JIANG Zong-xuan, LI Can, XIN Qin(蒋宗轩, 李 灿, 辛 勤). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 1993, 14(3): 185.
- [20] CHEN Guang-wen, LI Shu-lian, YUAN Quan, et al(陈光文, 李淑莲, 袁 权, 等). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2005, 26(9): 809.

Study on CuO-CeO₂ Catalysts Doped with Alkali and Alkaline Earth Metal Oxides by In-Situ DRIFTS

ZOU Han-bo, CHEN Sheng-zhou, WANG Qi-ying, LIU Zi-li, LIN Wei-ming

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

Abstract CuO-CeO₂ series catalysts are the effective catalysts for the selective CO oxidation in hydrogen-rich gas. The adsorption species on the CuO-CeO₂ catalysts doped with alkali and alkaline earth metal oxides were investigated with in situ diffuse reflectance FTIR spectroscopy (*insitu* DRIFTS) technique. The results showed that a band at 2 106 cm⁻¹, due to the carbonyl species, appeared on the CuO-CeO₂ catalysts. In the reaction atmosphere, the intensity of this band increased first and then decreased with increasing the temperatures. It was noted that the main active adsorption sites of the CuO-CeO₂ catalysts were Cu⁺ species. At lower temperatures, the carbonyl species were desorbed from the surface of CuO-CeO₂ catalysts in the reversible form, while they were desorbed mainly in the irreversible form at the higher temperatures. A sharp peak at 3 660 cm⁻¹, attributed to the geminal Ce(OH)₂ group, was also apparent on the surface of reduced CuO-CeO₂ catalyst. The peaks at 1 568, 2 838 and 2 948 cm⁻¹ were attributed to formate species and the peaks centered at 1 257 and 1 633 cm⁻¹ were assigned to carbonate species. CO could react with the active hydroxyl species and generate formate species. At higher temperatures, the C—H bond of formate species could break and form carbonate species. These two species would decrease the performance of CuO-CeO₂ catalysts at higher temperatures. The stronger IR peaks attributed to CO₂ and formate species were observed, moreover there was still a weak IR peak assigned to carbonyl species for Cu₁Li₁Ce₉O catalyst when the temperature was above 180 °C. It was shown that as the electron donor, the doping of Li₂O on CuO-CeO₂ catalyst could contribute to the irreversible desorption of CO at lower temperatures and inhibit the adsorption of H₂ on the catalytic surface, and benefit the formation of formate species as well.

Although the amounts of CO adsorption on $\text{Cu}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_9\text{O}$ and $\text{Cu}_1\text{Ba}_1\text{Ce}_9\text{O}$ catalysts were much more than other catalysts at lower temperatures, they were mainly desorbed in the reversible form, which had no contribution to the selective CO oxidation.

Keywords Selective carbon monoxide oxidation; CuO-CeO_2 series catalysts; *In situ* DRIFTS; Gas adsorption

(Received Jun. 6, 2009; accepted Sep. 8, 2009)

广东省光学学会2009年学术交流大会 粤港澳光学界产学研合作交流大会 广东省光学学会第六次会员代表大会 成功落幕

广东省光学界的盛会, 粤港澳光学界产学研合作的交流平台, 光学领域新进展、新应用、新技术、新设备的展示舞台——广东省光学学会 2009 年学术交流大会、粤港澳光学界产学研合作交流大会和广东省光学学会第六次会员代表大会于 2009 年 12 月 18~20 日在东莞市石龙镇隆重召开, 中国科学院院士徐至展、姚建铨、牛憨笨、刘颂豪、姜中宏、许宁生等六位院士, 东莞市政府冷晓明常务副市长, 广东省科学技术协会汤世华常务副主席, 国家自然科学基金委员会何杰处长等领导和嘉宾以及来自全省各地、港澳地区和兄弟省市学会的光学科技工作者 300 多人参加了大会。

在院士报告专场中, 徐至展院士(报告题目: 强场超快光科学研究近期新进展)、刘颂豪院士(报告题目: 纳米成像进展)、牛憨笨院士(报告题目: 纳米光子学研究进展)、姜中宏院士(报告题目: 中国激光玻璃)、姚建铨院士(报告题目: 从激光到太赫兹技术看现代科学技术的发展)等五位院士作了长篇幅的前沿性和综述性特邀报告。

大会共收到论文 83 篇。在产学研交流专场中, 来自中山大学、华南理工大学、暨南大学、华南师范大学、华南农业大学、广东工业大学、深圳大学、广州大学、汕头大学、广东海洋大学(湛江)、广东医学院、五邑大学、东莞理工学院、嘉应学院等高校, 中科院广州电子研究所、广州有色金属研究院、广州光机电技术研究院等科研院所, 广东威创、深圳大族、佛山国星光电、日本岛津公司等企业以及香港理工大学、香港光学工程学会、香港生产力促进局等港澳光学界同行、广西光学学会等兄弟学会的专家教授、企业负责人和工程技术人员在大会上进行了热烈的交流。

大会选举产生了广东省光学学会第六届理事会, 并举行了广东省光学学会第六届理事会第一次会议, 会议选举产生了广东省光学学会第六届理事会理事长、副理事长、秘书长和常务理事, 汪河洲当选为理事长, 李耀棠、伍成柏、李景镇、江绍基、郭周义、彭俊彪、王小辉、陈长缨等 8 人当选为副理事长, 江绍基当选为秘书长(兼)。

本次大会得到了广东省科学技术协会的具体指导和帮助, 东莞市各界特别是石龙镇政府为大会的顺利召开, 不仅在经费上给予大力支持, 在安保、卫生、交通等多方面都做了周密的安排, 在此表示衷心感谢。

广东省光学学会