

Ce 改性的 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于富氢气氛下 CO 选择氧化

刘焕玲¹, 马 磊¹, 邵赛兵^{1,2}, 李增和², 王爱琴¹, 黄延强¹, 张 涛¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 研究了 Ce 改性的 Pt/ γ -Al₂O₃ 对于富氢气氛下 CO 选择氧化反应的催化行为. 考察了制备条件(共沉积沉淀法、分步沉积沉淀法以及沉积沉淀温度)对催化活性的影响. 结果表明, 在 80 °C 时用共沉积沉淀方法制备的催化剂 Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-80 对 CO 氧化反应表现出良好的活性和选择性, CO 转化率在 120 °C 时可以达到 85%. 利用氢气程序升温还原和原位漫反射红外光谱对不同条件下制备的催化剂进行了表征, 分析了 Ce 的促进作用.

关键词: 铂; 铈; 氧化铝; 共沉积沉淀法; 一氧化碳; 选择性氧化; 燃料电池

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preferential CO Oxidation on Ce-Promoted Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts under H₂-Rich Atmosphere

LIU Huanling¹, MA Lei^{1*}, SHAO Saibing^{1,2}, LI Zenghe²,
WANG Aiqin¹, HUANG Yanqiang¹, ZHANG Tao^{1*}

(1 Dalian Institute of Chemical and Physics, The Chinese Academy of Science, Dalian 116023, Liaoning, China;
2 Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Preferential CO oxidation (PROX) under hydrogen-rich atmosphere was investigated over Ce-promoted Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. The preparation procedures and conditions including co-deposition-precipitation (CP), sequential deposition-precipitation (SP), and deposition-precipitation temperature, had great impacts on the catalytic activity. Among the catalysts investigated, the Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-80 catalyst prepared by co-deposition-precipitation at 80 °C showed the best catalytic performance with the maximum CO conversion of 85% at 120 °C. The catalysts prepared under different conditions were further characterized by temperature-programmed reduction (H₂-TPR) and *in situ* DRIFTS, and the promoting role of Ce was clarified.

Key words: platinum; cerium; alumina; co-deposition-precipitation; carbon monoxide; preferential oxidation; fuel cell

聚合物电极膜燃料电池 (PEMFC) 能高效地将化学能转换为电能且无污染环境, 被誉为用于运输工具的最有发展前景的燃料电池技术. 氢用作该系统的燃料, 可以由随带重整装置制取, 重整过程中同时会产生大量的 CO, 随后的水汽重整可以将 CO 的浓度降至 0.5%~1%^[1]. 由于 PEMFC 的操作温度 (80~120 °C) 比较低, 在该温度区间, 电极催化剂

容易被微量 CO 毒化而显著降低其工作效率. 因此, 除去氢源中微量的 CO 显得非常必要, 同时要尽可能减少氢气的损耗. 目前, 富氢气氛下 CO 选择氧化 (PROX) 被认为是最有发展前景的方法^[2~8]. 对于该反应, 过去研究较多的是 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 它虽然在 170~230 °C 范围内有很好的催化性能, 但在低温 (80~120 °C) 时的活性很低, 无法满足

收稿日期: 2007-06-01. 第一作者: 刘焕玲, 女, 1983 年生, 硕士研究生.

联系人: 马 磊. Tel: (0411) 84379573; E-mail: leima@dicp.ac.cn.

张 涛. Tel: (0411) 84379015; Fax: (0411) 84691570; E-mail: taozhang@dicp.ac.cn.

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

PEMFC 对 H_2 纯度的要求. 因此, 近些年来, 科研工作者致力于向 Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂中添加非贵金属来提高其低温选择氧化 CO 的能力. 许多非贵金属如 $K^{[9]}$, $Fe^{[10-12]}$, $Ni^{[13]}$, $Co^{[14-16]}$ 和 $Ce^{[17,18]}$ 改性的 Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂都显示了比 Pt/ γ - Al_2O_3 更为优越的催化性能.

CeO_2 作为添加剂和氧化还原性载体得到了广泛的研究和关注^[7,17-25]. 它成功应用于三效催化剂, 具有非常好的储放氧能力, 而且有利于水汽变换反应的发生^[19], 能够提供表面氧且能抑制贵金属的烧结^[20]. 然而, 目前报道的 Ce 改性的 Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂用于 CO 选择氧化的低温活性并不好^[16-18]. 根据文献报道, CeO_2 被 Cl^- 毒化是其催化活性降低的重要原因之一^[21-24]. 另外, 催化剂的制备方法对其活性也有重要影响^[5,7].

本文用 H_2PtCl_6 作为 Pt 的前驱体, $Ce(NO_3)_3$ 作为 Ce 的前驱体, 通过沉积沉淀的方法(包括分步沉积沉淀法和共沉积沉淀法)制备了一系列 Ce-Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂. 发现用共沉积沉淀方法制备的催化剂 Pt-Ce/ γ - Al_2O_3 -CP 对 CO 氧化反应表现出很高的活性和选择性. 利用氢气程序升温还原(H_2 -TPR)和原位漫反射红外光谱(*in situ* DRIFT)对催化剂进行了表征, 对 Ce 的促进作用进行了分析.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

氧化铝载体在空气中 650 °C 焙烧 4 h. 氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 分析纯, 沈阳强龙科技有限公司)为铂的前驱体, 硝酸亚铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)为铈的前驱体. 采用了两种制备方法: 分步沉积沉淀法(SP)和共沉积沉淀法(CP).

采用分步沉积沉淀法(SP)时按照文献[7], 将 1 g 氧化铝粉末分别分散在 150 ml H_2PtCl_6 和 150 ml $Ce(NO_3)_3$ 水溶液中(Pt 和 Ce 相对于载体的质量分数分别为 0.9% 和 2.5%), 用 0.1 mol/L NaOH (分析纯)水溶液调节 pH 值到 8.5 左右, 在 80 °C 下搅拌 1 h, 过滤, 用去离子水多次洗涤, 抽滤, 再于 100 °C 干燥过夜, 最后在空气中 400 °C 焙烧 2 h, 制备出 Pt/ γ - Al_2O_3 和 Ce/ γ - Al_2O_3 . 然后将它们分别分散在 $Ce(NO_3)_3$ 水溶液和 H_2PtCl_6 溶液中, 再按上述的沉积沉淀法制备出 Ce/Pt/ γ - Al_2O_3 -SP 和 Pt/Ce/

γ - Al_2O_3 -SP 催化剂.

采用共沉积沉淀法(CP)时将 1 g 氧化铝粉末分散在 150 ml H_2PtCl_6 和 $Ce(NO_3)_3$ 的混合水溶液中, 用 0.1 mol/L NaOH 水溶液调节 pH 值到 8.5 左右, 在一定温度下搅拌 1 h, 过滤, 用去离子水多次洗涤, 抽滤, 再于 100 °C 干燥过夜, 最后在空气中 400 °C 焙烧 2 h. 在 30, 60 和 80 °C 下沉积沉淀所得的催化剂分别记作 Pt-Ce/ γ - Al_2O_3 -CP-30, Pt-Ce/ γ - Al_2O_3 -CP-60 和 Pt-Ce/ γ - Al_2O_3 -CP-80.

1.2 催化剂活性测试

催化剂活性评价在常压固定床流动反应器中进行, 催化剂装填量为 0.1 g, 用石英砂稀释, 气体总流量为 67 ml/min (STP, GHSV = 40 L/(g·h)). 反应前用 H_2 在 400 °C 原位还原 0.5 h. 反应气体成分为(体积比): 1% CO, 1% O_2 , 40% H_2 , He 为平衡气. 出口气体用气相色谱仪(Agilent GC-8800)在线分析, 热导池检测器(TCD)检测. 在反应温度区间内所有催化剂上的产物只有二氧化碳和水, 没有甲烷生成. 氧气对 CO 选择性定义为氧化 CO 消耗的氧气量与总的氧气消耗量的比值.

1.3 催化剂表征

1.3.1 元素分析

铂和铈的含量用美国热电公司生产的电感耦合等离子体发射光谱仪 IRIS Intrepid II XSP 测试.

1.3.2 比表面积测定

比表面积测定在 Micromeritics 公司生产的 AS-AP 2010 型物理吸附仪上进行. 样品在 350 °C 抽真空 4 h, 在液氮温度(-196 °C)下进行氮气吸附.

1.3.3 X 射线衍射(XRD)实验

XRD 测试在 PANalytical 公司生产的 X'pert Pro Super 型 X 射线衍射仪上进行. $Cu K_\alpha$ 靶线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$.

1.3.4 氢气程序升温还原实验

H_2 -TPR 实验在 Micromeritics 公司生产的 AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行. 将 0.15 g 样品装载在 U 形石英管反应器中, 用空气 400 °C 预处理 1 h 以除去杂质, 空气气氛下冷却至室温, 然后将气体切换为 10% H_2/Ar , 催化剂由室温加热到 600 °C, 升温速率为 $10^\circ/\text{min}$. 用 TCD 连续检测尾气中 H_2 浓度的变化, 并记录程序升温还原谱图. 在进入 TCD 前, 反应气先通过异丙醇/液氮混合体冷阱, 以除去反应过程中生成的水.

1.3.5 原位漫反射红外光谱测试

漫反射红外池放置于 Bruker 公司生产的 Equinox 55 型傅里叶变换红外光谱仪上, 采用 4 cm^{-1} 的分辨率. 将 0.03 g 粉末状催化剂装于反应池中, 按照活性评价条件原位 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还原, 在氢气气氛 ($40\% \text{ H}_2/\text{He}$, $100\text{ ml}/\text{min}$) 下降至室温后扫描背景谱图, 然后通入反应气 ($1\% \text{ CO}$, $2\% \text{ O}_2$, $40\% \text{ H}_2$, He 平衡气), 总流量为 $100\text{ ml}/\text{min}$ (STP) (GHSV = $200\text{ L}/(\text{g}\cdot\text{h})$). 记录红外光谱图.

2 结果与讨论

2.1 活性评价

2.1.1 制备方法的影响

制备方法对催化剂催化 CO 选择氧化活性的影响如图 1 所示. 无论沉积沉淀顺序如何, 在 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂上添加少量 Ce 显著提高了整个反应温度区间的 CO 转化率和 O₂ 转化率 (未示出). 在铈改性的 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂中, Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP 催化剂上的 CO 最高转化率温度最低. 在该催化剂上, 反应温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, CO 最高转化率可以达到 85%, 而此时, Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂上的 CO 转化率几乎为零. 而且, 在 Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP 催化剂达到

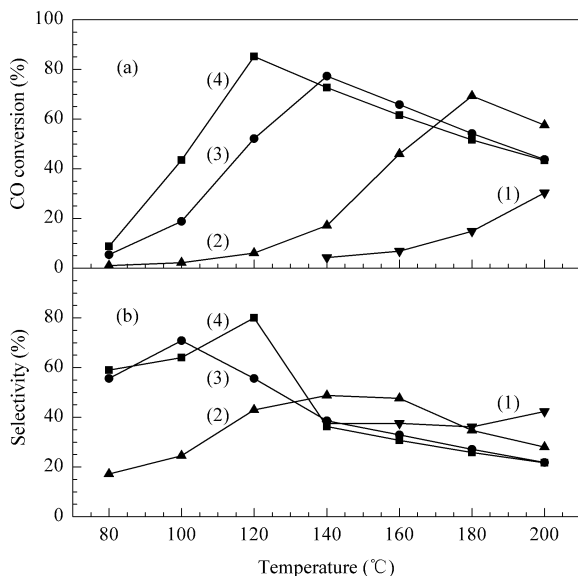


图 1 不同方法制备的催化剂上 CO 转化率和选择性

Fig 1 CO conversion and selectivity for CO on catalysts prepared by different methods

(1) Pt/ γ -Al₂O₃, (2) Ce/Pt/ γ -Al₂O₃-SP,

(3) Pt/Ce/ γ -Al₂O₃-SP, (4) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP

(Feed gas: $1\% \text{ CO}$, $1\% \text{ O}_2$, $40\% \text{ H}_2$, and He balance, GHSV = $40\text{ L}/(\text{g}\cdot\text{h})$. SP: Sequential deposition-precipitation, CP: co-deposition-precipitation.)

CO 最高转化率时, 选择性同时也达到最高点约 80%. Pt/Ce/ γ -Al₂O₃-SP 催化剂的 CO 最高转化率温度比 Ce/Pt/ γ -Al₂O₃-SP 催化剂的低. 各催化剂的 CO 最高转化率温度遵循以下顺序: Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP < Pt/Ce/ γ -Al₂O₃-SP < Ce/Pt/ γ -Al₂O₃-SP < Pt/ γ -Al₂O₃.

2.1.2 沉淀温度的影响

沉淀温度对催化剂活性的影响如图 2 所示. 随着沉淀温度的升高, CO 的最高转化率温度降低但相应转化率升高. $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 沉积沉淀制得的催化剂在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 CO 转化率可以达到 85%, 而 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 沉积沉淀制得的催化剂在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时才可以达到 CO 最高转化率 70%.

由此可见, 沉积沉淀温度对催化剂的活性有很重要的影响. 要得到高活性的催化剂, 需要足够高的沉积沉淀温度. 这可能是因为 Pt 与 Ce 之间的强相互作用是在 Pt⁴⁺ 和 Ce³⁺ 之间发生氧化还原反应的过程中形成的, 而这种氧化还原反应过程只有在高于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的碱性水溶液中才能有效地发生^[24]. 所形成的这种 Pt 与 Ce 之间的强相互作用提高了 CO 选择氧化的低温活性和选择性.

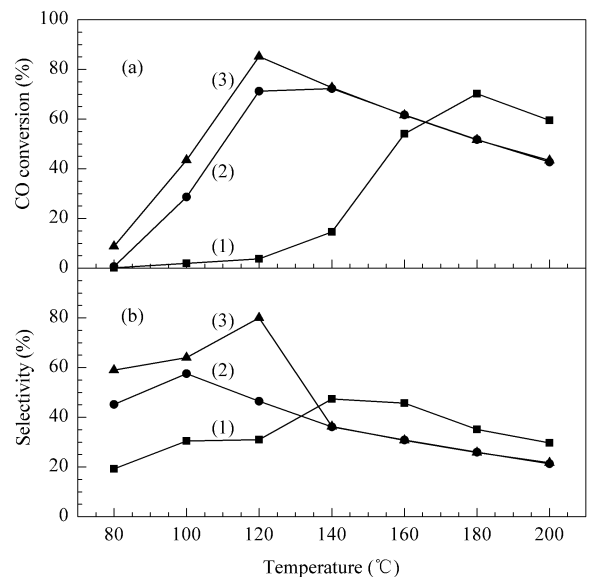


图 2 不同沉积沉淀温度制备的催化剂的 CO 转化率和选择性

Fig 2 CO conversion and selectivity for CO on catalysts prepared at different deposition-precipitation temperatures

(1) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-30, (2) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-60,

(3) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-80

(The numbers after CP mean the deposition-precipitation temperatures. Feed gas: $1\% \text{ CO}$, $1\% \text{ O}_2$, $40\% \text{ H}_2$, and He balance, GHSV = $40\text{ L}/(\text{g}\cdot\text{h})$.)

2.2 催化剂的表征

2.2.1 物化性质

三种 Ce 改性的 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂的物化性质如表 1 所示. 由氮气吸附测定的比表面积几乎相同. 共沉积沉淀法制备的催化剂上 Pt 与 Ce 的含量分别是 0.84% 和 2.28%, 与实际投料值相当, 表明共沉积沉淀法有很高的担载效率. 而分步沉积沉淀法的担载效率相对较低, Pt 含量都是 0.82%.

表 1 Ce 改性的 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂的物化性质

Table 1 Physico-chemical properties of the Ce-promoted Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts

Catalyst	A_{BET} (m ² /g)	Content ^a (w/%)		Pt phase ^b
		Pt	Ce	
Pt-Ce/ γ -Al ₂ O ₃ -CP	224	0.84	2.28	—
Pt/Ce/ γ -Al ₂ O ₃ -SP	223	0.82	2.12	—
Ce/Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -SP	229	0.82	2.26	—

^a Determined by inductively coupled plasma.

^b Determined by XRD.

XRD 结果如图 3 所示. 所有的催化剂上都没有检测到金属 Pt 或者其氧化态的晶相峰. 这是由于 Pt 的担载量比较小, 分散比较好^[2, 18].

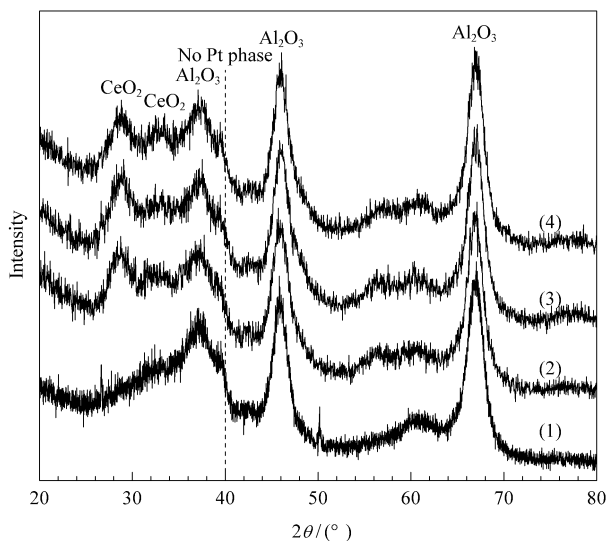


图 3 不同催化剂的 XRD 谱

Fig 3 XRD patterns of different catalysts

(1) Pt/ γ -Al₂O₃, (2) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-80, (3) Pt/Ce/ γ -Al₂O₃-SP-80, (4) Ce/Pt/ γ -Al₂O₃-SP-80

2.2.2 H₂-TPR 结果

图 4 示出了 Pt/ γ -Al₂O₃, Ce/ γ -Al₂O₃ 和 Ce 改性的 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱. Ce/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 380 °C 有一个宽峰, 可归属为表面的氧化铈的还原峰^[7, 24, 25]. Ce/Pt/ γ -Al₂O₃-SP 催化剂在 200 °C 出现了还原峰, Pt 与 Ce 之间的协同效应开

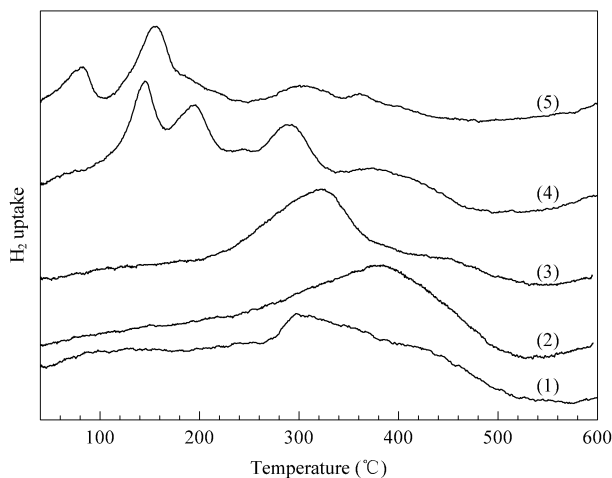


图 4 不同方法制备的催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig 4 H₂-TPR profiles of catalysts prepared by different methods

(1) Pt/ γ -Al₂O₃, (2) Ce/ γ -Al₂O₃, (3) Ce/Pt/ γ -Al₂O₃-SP, (4) Pt/Ce/ γ -Al₂O₃-SP, (5) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP

始略有体现^[2, 7, 25]; 而在 Pt/Ce/ γ -Al₂O₃-SP 催化剂上, Pt 与 Ce 之间的协同效应增强, 它在 145 °C 左右出现了还原峰; Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP 催化剂在 82 °C 左右又出现了还原峰, 说明 Pt 与 Ce 之间的协同效应表现得更强. 这种金属与氧化物之间的强相互作用是由于 Pt⁴⁺ 与 Ce³⁺ 在碱性溶液中发生氧化还原反应造成的, 这种强相互作用促使低温下氧化物表面产生氧空位, 进而提高低温 CO 的氧化活性^[24, 26, 27].

图 5 显示了不同温度下共沉淀法制得的 Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP 催化剂的 H₂-TPR 谱. 随着沉积沉淀温

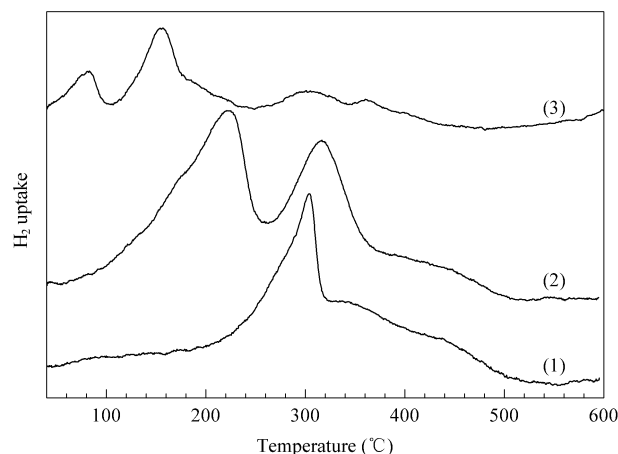


图 5 不同沉积沉淀温度制备的催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig 5 H₂-TPR profiles of catalysts prepared at different deposition-precipitation temperatures

(1) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-30, (2) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-60, (3) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-80

度的升高, 催化剂的还原峰向低温移动. 沉淀温度为 30 °C 时所得 Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-30 催化剂的 H₂-TPR 谱图在 300 °C 左右有一个很宽的峰. 沉积沉淀温度为 60 °C 制得的催化剂在 200 °C 左右又出现了一个新的还原峰. 而 80 °C 沉积沉淀制得的催化剂主要在 82 °C 和 160 °C 左右出现两个还原峰, 300 °C 处的还原峰变得很弱. 结合催化剂的活性数据, 证实了金属与氧化物之间存在强相互作用, 而且这种强相互作用在 80 °C 以上的碱性水溶液中才能有效地发生^[24]. 80 °C 沉积沉淀制得的催化剂上能在 82 °C 左右还原的那些物种对催化剂的低温催化性能有直接的贡献.

2.2.3 原位 DRIFTS 结果

图 6 显示了 Ce 改性的 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂的原位漫反射红外光谱. 根据文献报道^[10, 5, 19, 27], 2 363 和 2 343 cm⁻¹ 处的双峰是 CO₂ 的气相峰, 2 063 cm⁻¹ 处的吸收峰及 2 085 cm⁻¹ 处的肩峰归属为 CO 在铂原子上的线性吸附^[10, 15], 1 826 cm⁻¹ 峰归属为 CO 在 Pt 原子上的桥式吸附. 比较图 6 所示的四条谱线可以清楚地看出, Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-30 和 Ce/Pt/ γ -Al₂O₃-SP-80 催化剂谱图非常相似, 既没有 CO 在铂原子上的吸附峰, 也没有 CO₂ 的气相峰, 而且这两种催化剂的颜色也相同, 均表现出氧化铈的颜色. 结合催化活性测试结果(图 1 和图 2)和 H₂-TPR 谱图(图 4 和图 5), 可以推断出这两种催化剂具有类似的表面结构, 即 CeO₂ 覆盖了绝大部分的

Pt, 导致 CO 很难吸附在 Pt 上, CO 氧化反应难以发生. 红外光谱上没有 CO₂ 气相峰, 这与催化剂活性测试结果吻合. 对于 Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-30 催化剂, 红外光谱进一步证明了 Pt⁴⁺ 与 Ce³⁺ 的氧化还原反应在 30 °C 的碱性溶液中几乎不能发生, 从而无法形成 Pt 与 CeO₂ 间的强相互作用^[24]. 在没有强相互作用的情况下, 氢氧化铂优先沉淀在 γ -Al₂O₃ 载体上, 氢氧化铈后沉淀在铂的表面, 使得 Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-30 催化剂与用分步沉淀法制备的先沉淀铂后沉淀铈的催化剂(Ce/Pt/ γ -Al₂O₃-SP-80)有类似的表面结构.

对于 Pt/Ce/ γ -Al₂O₃-SP-80 和 Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-80 催化剂, CO 在 Pt 粒子上的吸附很强(见 2 063 和 1 826 cm⁻¹), 可以推断大部分的铂粒子暴露在催化剂表面. 而且, 后者的 CO 在 Pt 粒子上的吸附峰和 CO₂ 的气相峰要比前者的略高, 这与活性测试结果也符合. 另外, CO 在 Ce³⁺ 或 Ce⁴⁺ 上的吸附非常弱或者几乎不吸附. 因此, Pt 粒子对于吸附 CO 很重要, 而与 Pt 相邻的氧化铈的主要功能在于吸附活化氧. 邻近的 Pt 和氧化铈粒子间产生氧溢流效应, 促进了 CO 低温氧化^[10, 15]. 原位红外漫反射光谱研究结果进一步证明, 高温(80 °C 以上)沉淀过程中, Pt⁴⁺ 与 Ce³⁺ 可以发生强的氧化还原反应, 生成的 Pt 和氧化铈粒子结合紧密且存在强的相互作用^[24]. 这种金属-金属氧化物强相互作用促进了氧化铈表面氧的还原生成氧空位, 提高了活化氧的能力, 同时促进了氧溢流效应, 进而提高了催化剂的低温 CO 氧化能力.

3 结论

通过对 Pt/ γ -Al₂O₃ 及 Ce 改性的 Pt/ γ -Al₂O₃ 进行 CO 选择氧化反应、氢气程序升温还原和原位漫反射红外光谱研究发现, 共沉积沉淀法能有效地制备高活性 Ce 改性的 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂. 沉积沉淀温度是制备高活性催化剂的关键因素. 只有沉积沉淀温度高于 80 °C 时, Pt⁴⁺ 与 Ce³⁺ 才能发生强的氧化还原反应. 反应温度为 120 °C 时, 80 °C 沉淀制得的 Ce 改性的 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂上, CO 转化率可以达到 85%, 比 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂的催化性能有显著提高. 在富氢气氛下的 CO 选择氧化反应中, 在 Ce 改性的 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂上, CO 主要吸附在金属 Pt 粒子上, 几乎不吸附在铈上, 铈的主要功能是吸附和活化氧.

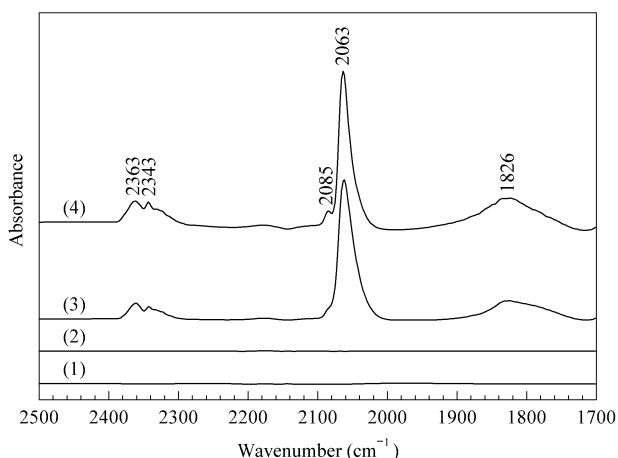


图 6 不同催化剂的原位 DRIFTS 光谱

Fig 6 *In situ* DRIFTS spectra of different catalysts
 (1) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-30, (2) Ce/Pt/ γ -Al₂O₃-SP-80,
 (3) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-SP-80, (4) Pt-Ce/ γ -Al₂O₃-CP-30
 (Feed gas: 1% CO, 2% O₂, 40% H₂/He, GHSV = 200 L/(g·h).
 DRIFTS spectra were measured at 120 °C.)

参 考 文 献

- 1 Trimm D L. *Appl Catal A*, 2005, **296**(1):1
- 2 Ayastuy J L, Gil-Rodriguez A, Gonzalez-Marcos M P, Gutierrez-Ortiz M A. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, **31**(15):2231
- 3 Manasilp A, Gulari E. *Appl Catal B*, 2002, **37**(1):17
- 4 Son I H, Shamsuzzoha M, Lane A M. *J Catal*, 2002, **210**(2):460
- 5 Arena F, Famulari P, Interdonato N, Bonura G, Frusteri F, Spadaro L. *Catal Today*, 2006, **116**(3):384
- 6 曲振平. [博士学位论文]. 中国科学院大连化学物理研究所(Qu Zh P. [PhD Dissertation]. Dalian Institute of Chemical Physics, CAS), 2003
- 7 Huang Y Q, Wang A Q, Wang X D, Zhang T. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**(16):3880
- 8 Luo M F, Ma J M, Lu J Q, Song Y P, Wang Y J. *J Catal*, 2007, **246**(1):52
- 9 Minemura Y, Ito S I, Miyao T, Naito S, Tomishige K, Kunimori K. *Chem Commun*, 2005(11):1429
- 10 Liu X S, Korotkikh O, Farrauto R. *Appl Catal A*, 2002, **226**(1-2):293
- 11 唐晓兰, 张保才, 李勇, 辛勤, 申文杰. 催化学报(Tang X L, Zhang B C, Li Y, Xin Q, Shen W J. *Chin J Catal*), 2005, **26**(1):1
- 12 Sirijaruphan A, Goodwin J G Jr, Rice R W. *J Catal*, 2004, **224**(2):304
- 13 Ko E Y, Park E D, Seo K W, Lee H C, Lee D, Kim S. *Catal Lett*, 2006, **110**(3-4):275
- 14 Yan J, Ma J X, Cao P, Li P. *Catal Lett*, 2004, **93**(1-2):55
- 15 严菁, 马建新, 周伟, 邬敏忠. 催化学报(Yan J, Ma J X, Zhou W, Wu M Zh. *Chin J Catal*), 2005, **26**(6):489
- 16 Ince T, Uysal G, Akin A N, Yildirim R. *Appl Catal A*, 2005, **292**:171
- 17 Son I H, Lane A M. *Catal Lett*, 2001, **76**(3-4):151
- 18 Son I H. *J Power Sources*, 2006, **159**(2):1266
- 19 Pozdnyakova O, Teschner D, Wootsch A, Krohnert J, Steinhauer B, Sauer H, Toth L, Jentoft F C, Knop-Gericke A, Paal Z, Schlögl R. *J Catal*, 2006, **237**(1):1
- 20 Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, Takagi N, Minami T, Shinjoh H, Matsumoto S. *J Catal*, 2006, **242**(1):103
- 21 Wootsch A, Descorme C, Duprez D. *J Catal*, 2004, **225**(2):259
- 22 Kepinski L, Okal J. *J Catal*, 2000, **192**(1):48
- 23 Gracia F J, Miller J T, Kropf A J, Wolf E E. *J Catal*, 2002, **209**(2):341
- 24 Rajaram R R, Hayes J W, Ansell G P, Hatcher H A. US 5 993 762. 1999
- 25 Tiernan M J, Finlayson O E. *Appl Catal B*, 1998, **19**(1):23
- 26 Yeung C M, Yu K M, Fu Q J, Thompsett D, Petch M I, Tsang S C. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(51):18010
- 27 Golunski S, Rajaram R, Hodge N, Hutchings G J, Kiely C J. *Catal Today*, 2002, **72**(1-2):107
- 28 辛勤, 张慧, 薛俊, 郭夔贤. 催化学报(Xin Q, Zhang H, Xue J, Guo X X. *Chin J Catal*), 1981, **2**(2):100

(Ed YHM)