

文章编号: 0253-2409(2015)09-1076-07

氨浓度对氨蒸发法制备 Pd-Cu/凹凸棒土催化剂 常温 CO 氧化性能的影响

王永钊, 范莉渊, 武瑞芳, 石晶, 李潇, 赵永祥

(山西大学化学化工学院, 精细化学品教育部工程研究中心, 山西太原 030006)

摘要:以凹凸棒土 (APT) 为载体, 采用氨蒸发法制备了 Pd-Cu/APT 催化剂, 以 CO 氧化为探针反应, 在连续流动微反应装置上, 考察了初始氨浓度对催化剂 CO 常温催化氧化性能的影响。通过 N_2 -physisorption、XRD、FT-IR、TEM 和 H_2 -TPR 等手段对催化剂的结构和性质进行了表征。结果表明, 在较低或过高氨浓度条件下, 制备的 Pd-Cu/APT 中 Cu 物种均主要以 CuO 为主, 仅有少量 $Cu_2(OH)_3Cl$; 适宜的氨浓度有利于稳定 $Cu_2(OH)_3Cl$ 物相的形成, 其薄片状的形貌特征、良好的分散状态以及与 Pd 物种间较强的相互作用, 显著提高了 CO 催化氧化性能。在空速 6000 h^{-1} 、CO 体积分数 1.5%、水蒸气体积分数 3.3% 的反应条件下, Pd-Cu/APT 催化剂表现出优异的 CO 室温催化氧化活性和稳定性。

关键词: Pd-Cu/APT; 凹凸棒土; 氨蒸发法; 氨浓度; CO 常温催化氧化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Effect of ammonia concentration on the catalytic activity of Pd-Cu supported on attapulgite clay prepared by ammonia evaporation in CO oxidation at room temperature

WANG Yong-zhao, FAN Li-yuan, WU Rui-fang, SHI Jing, LI Xiao, ZHAO Yong-xiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Engineering Research Center for Fine
Chemicals of Ministry of Education, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: With attapulgite clay (APT) as support, the Pd-Cu/APT catalysts were prepared by an ammonia evaporation method and characterized by N_2 -physisorption, XRD, FT-IR, TEM and H_2 -TPR. The effect of ammonia concentration on the catalytic performance of Pd-Cu/APT in CO oxidation at room temperature was investigated in a fixed-bed continuous flow microreactor. The results showed that CuO appears as the main Cu species in the Pd-Cu/APT catalysts prepared with over low or over high ammonia concentration, whereas the quantity of $Cu_2(OH)_3Cl$ phase is much less. However, a proper concentration of ammonia is of benefits to forming stable $Cu_2(OH)_3Cl$ species in Pd-Cu/APT; owing to its high dispersion, nano-platelet morphology and strong interaction with Pd species, the presence of stable $Cu_2(OH)_3Cl$ can significantly promote the catalytic performance of Pd-Cu/APT in CO oxidation. Under a gas hourly space velocity (GHSV) of 6000 h^{-1} for a feed stream containing 1.5% CO and 3.3% water, the Pd-Cu/APT catalyst exhibits excellent activity and stability in CO oxidation even at room temperature.

Key words: Pd-Cu/APT; attapulgite clay; ammonia evaporation; ammonia concentration; room-temperature CO oxidation

CO 造成的环境污染涉及工业、军事、环保以及人类生活的各个方面, 直接威胁着人类生存。CO 低(常)温催化氧化在空气净化器、防毒面罩、烟草降害以及潜艇、航天器等密闭系统内的 CO 消除等方面具有重要的实用价值, 实现低(常)温下 CO 的催化消除一直是催化领域研究的热点问题。目前, 研究的 CO 氧化催化剂主要有贵金属和非贵金属氧化物两大类。贵金属催化剂^[1~5] (Pt、Pd、Au 等) 具有催化活性高、稳定性好等优点, 但存在对 Cl^- 等毒

物敏感、贵金属含量高等不足。非贵金属氧化物催化剂^[6~10] (CuO 、 MnO_x 、 Co_3O_4 等) 在低温下具有较高的催化活性, 但存在抗水性差的问题。

负载型 Wacker 催化剂由于其组成富含 Cl^- 离子, 同时水汽分子参与其催化的反应过程, 在常温原料气中含水汽和有机卤化物的条件下, 不仅表现出高的 CO 催化氧化活性, 而且具有氧化物催化剂和贵金属催化剂难以比拟的抗水性、抗卤化物中毒等优势, 受到研究者的青睐^[11~20]。对于该催化体系,

收稿日期: 2015-02-15; 修回日期: 2015-06-01。

基金项目: 国家自然科学基金(21073114); 国际合作项目(2013DFA40460); 山西省科技创新重点团队项目(2012021007)。

联系作者: 王永钊, Fax: +86-351-7011688, E-mail: catalyst@sxu.edu.cn; 赵永祥, E-mail: yxzhao@sxu.edu.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/18725813>)。

目前,普遍认为以 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 形式存在的 Cu 物种由于其与 Pd 物种间易于发生氧化还原作用,从而使催化剂表现出更高的催化活性。因此,获得稳定存在的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 物相是制备高活性负载型 Wacker 催化剂的关键,研究者就此开展了大量相关工作。Park 等^[11]采用经硝酸预处理的活性炭为载体,同时通过添加 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 助剂制得具有 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 活性铜物相的 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{AC}$ 催化剂,发现硝酸处理后活性炭载体表面产生丰富的羧基和羰基,由于这些基团增加了载体的亲水性从而促进了 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的形成。Wang 等^[12]采用浸渍法制备了 $\text{Pd-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pd-Cu}/\text{TiO}_2$ 催化剂,发现与 $\text{Pd-Cu}/\text{TiO}_2$ 相比, $\text{Pd-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表现出更好的 CO 催化氧化性能,这主要取决于 Al_2O_3 较高的亲水性有助于 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的形成。本课题组^[17,18]前期以凹凸棒石黏土为载体,采用浸渍法制备了 $\text{Pd-Cu}/\text{APT}$ 催化剂,并分别考察了添加 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 助剂和焙烧温度对催化剂 CO 催化氧化性能的影响,结果表明,该催化体系中 Cu 物种以 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 形式存在,且经 300 °C 焙烧后仍具有高的稳定性。目前,相关研究工作主要集中在寻找合适的催化剂载体和助剂等方面,有关从新的制备方法入手,通过调整制备参数,获得具有稳定 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 物相的负载型 Wacker 催化剂的报道极少。

研究在课题组前期研究工作的基础上,以凹凸棒石黏土为载体,采用氨蒸发法,通过控制初始溶液中氨浓度,制备了具有稳定 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 物相的 $\text{Pd-Cu}/\text{APT}$ 催化剂,考察了初始氨浓度对制备催化剂 CO 催化氧化性能的影响规律,旨在深入认识 $\text{Pd-Cu}/\text{APT}$ 催化剂的结构性质、催化性能与其制备化学的关系,为获得具有实用价值的 CO 常温氧化催化剂提供有益参考。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取一定浓度和一定体积的 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ 混合溶液,分别加入 5、10 或 15 mL 浓氨水(25%,质量分数),搅拌均匀,加入凹凸棒石黏土(300 目,安徽省明美矿物化工有限公司),充分搅拌后在 60 °C 水浴上加热,缓慢蒸发过量的氨至体系 pH 值约为 7.5。再经抽滤,洗涤后依次在 80 和 120 °C 干燥 3 h,干燥后的样品分为两份,一份分别记作 PC-AE-5U、PC-AE-10U 和 PC-AE-15U;另一份在 300 °C 下焙烧 3 h,分别记作 PC-AE-5、PC-AE-10 和 PC-AE-15 (Pd 负

载量 0.4%,Cu 负载量 12%)。催化剂经压片筛分,取粒径 40~60 目用于活性评价。

1.2 催化剂的表征

低温 N_2 物理吸附测定在美国 Micromeritics 公司 ASAP-2020 型物理吸附仪上进行。催化剂预先在 150 °C 真空条件下脱气预处理 5 h,然后在液氮浴下进行 N_2 的吸脱附测定,分别用 BET 公式和 BJH 模型计算样品的比表面积和孔径分布。

催化剂的 XRD 表征在德国 Bruker D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪上室温下进行,使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),Ni 滤波,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,5°~80°扫描,步长 0.02°,扫描速率 2.4(°)/min,万特探测器检测。

采用德国 Bruker Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪对催化剂进行红外光谱测定,样品与溴化钾以质量比为 1:100 混合,研磨制片,室温下对催化剂进行测定,分辨率 4 cm^{-1} ,400~4000 cm^{-1} 扫描。

催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 表征在美国 Micromeritics 公司 AutochemII 2920 型化学吸附分析仪上进行,将 30 mg (40~60 目) 催化剂置于反应管,通入 5% H_2/N_2 混合气,流量 20 mL/min,待基线平稳后,以 10 °C/min 的升温速率程序升温至 600 °C,采用热导池检测器(TCD)检测耗氧量。

催化剂的 TEM 表征采用日本 Jeol 公司 JEM-2100 型透射电子显微镜进行测定,测试前,取粉末状样品先用乙醇分散,经超声波超声处理 30 min,使其分散均匀,然后用滴管移取滴在铜网格中的碳支持膜上,晾干后进行观察分析。样品的加压电压为 200 kV。

1.3 催化剂的评价

CO 催化氧化活性评价在连续流动微反装置上室温下进行。采用 GC-930 型气相色谱仪在线分析反应前后 CO 和 CO_2 含量,检测器为氢火焰离子化检测器(FID),色谱柱为碳分子筛,柱后与内装 Ni 催化剂的甲烷转化器相连,使未反应的 CO 和生成的 CO_2 全部转化为 CH_4 后进行检测。催化剂用量为 0.3 g,原料气进入反应管前经过一鼓泡器,鼓泡器水浴温度为 25 °C,CO 体积分数 1.5%,空速 6000 h^{-1} ,水蒸气体积分数 3.3%。催化活性用 CO 转化率评价,按公式(1)计算:

$$x = \frac{A_{\text{CO}} - A'_{\text{CO}}}{A_{\text{CO}}} \times 100\% \quad (1)$$

公式(1)中,x 为 CO 转化率, A'_{CO} 为反应后剩余 CO 的峰面积, A_{CO} 为原料气中 CO 的峰面积。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图1为凹凸棒石黏土载体和不同Pd-Cu/APT催化剂的XRD谱图。由图1可知,载体在 8.41° 处出现衍射峰,为凹凸棒土(110)晶面的特征衍射峰,属于其基础框架结构的特征峰^[21],此外, 27.1° 的衍射峰归属于载体中 SiO_2 的特征峰^[22]。与载体相比,催化剂PC-AE-5和PC-AE-15的XRD谱图上,在 35.45° 和 38.69° 处均出现了明显的CuO特征衍射峰,此外还有极其微弱的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 部分特征峰,表明催化剂上少量 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 以高分散或微晶态形式存在,而在PC-AE-10上除了依稀可见的CuO衍射峰外,主要检测到了 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的特征峰(16.2° 、 32.2° 和 39.6°)。各催化剂上均未检测到Pd物种的特征衍射峰,可能是由于Pd含量较低。

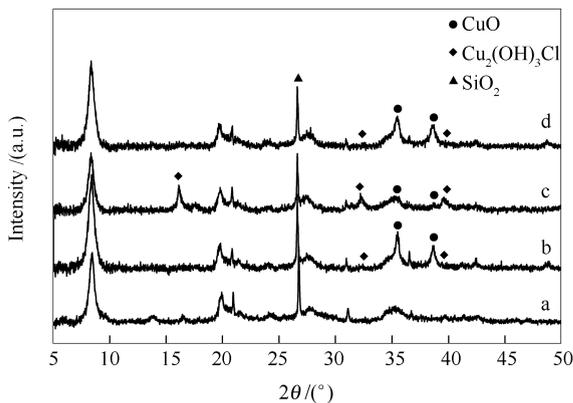


图1 载体和不同氨浓度制备的Pd-Cu/APT催化剂XRD谱图

Figure 1 XRD patterns of the APT support and Pd-Cu/APT catalysts prepared with different NH_3 concentrations

a: APT; b: PC-AE-5; c: PC-AE-10; d: PC-AE-15

图2为各催化剂焙烧前的XRD谱图。由图2可知,在未焙烧的催化剂前驱体中都检测到了明显的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 特征衍射峰,其中,PC-AE-10U和PC-AE-15U催化剂上 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 衍射峰峰型尖锐,表明 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 晶型完整且晶粒粒径较大。而PC-AE-5U上相应的衍射峰峰型弥散。结合图1焙烧后催化剂的XRD谱图可知,在经历氨蒸发、干燥等过程后各催化剂前驱体中均已形成了 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 物相,且相对高的氨浓度有利于晶型 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的形成,但其热稳定性有较大差别。其中,PC-AE-5U和PC-AE-15U上 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 经焙烧后主要转变成了CuO,PC-AE-10U则相对稳定。可见,对于氨蒸发制备Pd-Cu/APT而言,初

始氨浓度对Cu物种物相的形成、热稳定性及其分散状态都产生了显著影响。

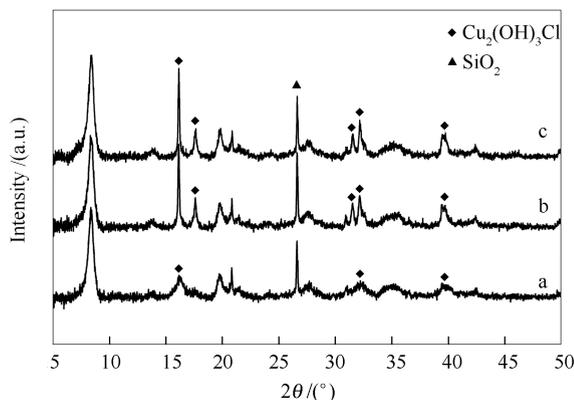


图2 不同氨浓度制备的未焙烧Pd-Cu/APT催化剂XRD谱图
Figure 2 XRD patterns of the uncalcined Pd-Cu/APT catalysts prepared with different NH_3 concentrations
a: PC-AE-5U; b: PC-AE-10U; c: PC-AE-15U

2.2 FT-IR 表征

图3为凹凸棒石黏土载体和不同Pd-Cu/APT催化剂的FT-IR谱图。

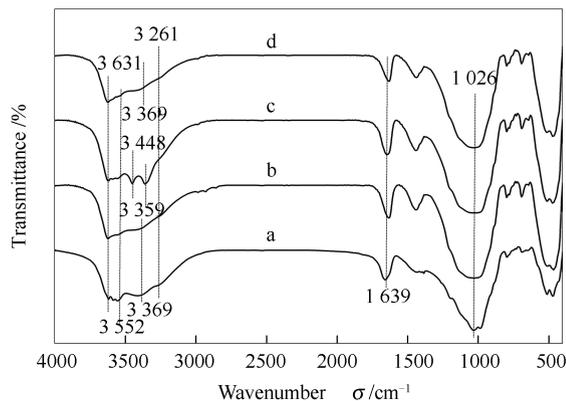


图3 载体和不同氨浓度制备的Pd-Cu/APT催化剂FT-IR谱图

Figure 3 FT-IR spectra of the APT support and Pd-Cu/APT catalysts prepared with different NH_3 concentrations
a: APT; b: PC-AE-5; c: PC-AE-10; d: PC-AE-15

由图3可知,各催化剂在 3631 、 3552 、 3369 、 3261 、 1639 和 1026 cm^{-1} 波数处均有吸收峰出现。根据文献报道^[21,23], 3631 和 3552 cm^{-1} 处的吸收峰分别是由凹凸棒土中结晶水和结构水羟基的伸缩振动引起, 3369 和 3261 cm^{-1} 处的吸收峰则是由凹凸棒土孔道中的沸石水羟基和表面吸附水羟基伸缩振动引起, 1639 cm^{-1} 处的吸收峰归属为上述各种羟基的弯曲振动, 1026 cm^{-1} 处的吸收峰归属为载体结构中Si-O-Si键的伸缩振动。与载体、PC-AE-5和PC-AE-15的红外光谱谱图相比,PC-AE-10在 3448 、

3 359 cm^{-1} 附近出现明显的吸收峰,该峰则是由 PC-AE-10 催化剂上 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 铜物种中羟基的振动引起^[24]。3 448、3 359 cm^{-1} 处吸收峰的出现,从另一个侧面印证了 PC-AE-10 催化剂中铜物种主要以 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 形式存在,这与 XRD 结果一致。

图4进一步给出各催化剂焙烧前的 FT-IR 谱图。由图4可知,各催化剂焙烧前在 3 448、3 359 cm^{-1} 附近均出现了明显的吸收峰,其中,PC-AE-10U 和 PC-AE-15U 催化剂前驱体上 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 中羟基振动吸收峰相对较强且强度接近,而 PC-AE-5 上的此两个吸收峰则显著减弱,表明焙烧前各催化剂前驱体上均已形成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,但其相对含量有一定差别,这同样与 XRD 结果相一致。

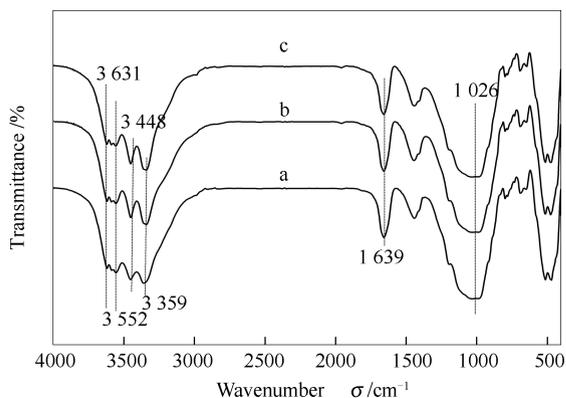


图4 不同氨浓度制备的未焙烧 Pd-Cu/APT 催化剂的 FT-IR 谱图

Figure 4 FT-IR spectra of uncalcined Pd-Cu/APT catalysts prepared with different NH_3 concentrations
a: PC-AE-5U; b: PC-AE-10U; c: PC-AE-15U

2.3 N_2 -physisorption 分析

凹凸棒石黏土载体 (APT) 和不同 Pd-Cu/APT 催化剂的比表面积与孔结构数据见表1。

表1 载体和不同氨浓度制备的 Pd-Cu/APT 催化剂结构性质
Table 1 Texture properties of support and catalysts prepared by different NH_3 concentrations

Sample	$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm	$v/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
APT	137	10.9	0.37
PC-AE-5	107	11.0	0.29
PC-AE-10	117	10.7	0.34
PC-AE-15	114	10.8	0.30

由表1可知,与载体相比(137 m^2/g),负载活性组分后,各催化剂的比表面积均有所下降,同时孔隙略有减小,但平均孔径变化不大。与 PC-AE-5 和 PC-AE-15 催化剂相比,PC-AE-10 的比表面积和孔

容稍大,分别为 117 m^2/g 和 0.34 mL/g 。可见,对于氨蒸发法制备的 Pd-Cu/APT 催化剂而言,初始氨浓度的改变并未引起催化剂织构性质的显著变化。

2.4 TEM 表征

图5为凹凸棒石黏土载体和不同 Pd-Cu/APT 催化剂的 TEM 照片。由图5(a)可知,凹凸棒土载体呈明显的棒状结构,直径为 30 ~ 50 nm。图5(b)显示 PC-AE-5 催化剂上活性组分呈现出片层状、颗粒状等不同形貌特征,晶粒粒径大多集中在 10 ~ 15 nm。在制备过程中氨初始浓度最高的 PC-AE-15 催化剂上(图5(d)),活性组分晶粒粒径显著增大,且大多以棱角分明的多边形块体状存在。相对于 PC-AE-5 和 PC-AE-15 而言,PC-AE-10 催化剂上活性组分形貌则以薄片状多边形为主(图5(c)),粒径大小约 10 nm,透过薄片层甚至可依稀观察到载体的孔道结构,推测这可能与氨蒸发过程中液相体系内氨浓度、体系 pH 值等随时间动态变化有关。综合载体和各催化剂的 TEM 结果可知,在采用氨蒸发法制备 Pd-Cu/APT 催化剂中,初始氨的浓度对于催化剂活性组分的形貌、粒径分布都有明显影响。

2.5 H_2 -TPR 表征

图6为载体和不同初始氨浓度制备 Pd-Cu/APT 催化剂的 H_2 -TPR 谱图。由图6可知,与各催化剂相比,载体的 H_2 -TPR 谱图在室温 ~ 400 $^\circ\text{C}$ 没有任何耗氢峰出现。就 PC-AE-5 而言,其 H_2 -TPR 谱图通过分峰拟合可得到 α 、 β 、 γ 和 η 四个耗氢峰,其中, η 峰面积最小,峰顶温度在 136 $^\circ\text{C}$,结合文献^[12],可归属为孤立 Pd 物种的还原,这主要是由于初始氨浓度较低导致部分 Pd 离子未能形成络合物,而是在氨蒸发前以 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 形式沉积于载体上,经焙烧形成孤立的 Pd 物种。结合 XRD 和 FT-IR 结果, α 和 β 峰可分别归属为高分散态 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、微晶态 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 与 Pd 物种共同作用的还原峰,该部分还原峰面积较小,表明催化剂上此种形式的物种含量较低;峰面积最大、峰顶温度最高的 γ 峰则是由晶相 CuO 还原引起的。PC-AE-15 的 H_2 -TPR 谱图同样可分为 4 个耗氢峰,其中,峰面积较小的 α 和 β 峰分别归属为高分散态 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、微晶态 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 与 Pd 物种共同作用的还原峰, γ 峰归属为晶相 CuO 的还原引起的,而对于还原温度更高,峰型相对尖锐的 θ 峰而言,根据 TEM 结果,推测是由晶粒粒径较大的孤立 CuO 还原。相较于 PC-AE-5 和 PC-AE-15 而言,PC-AE-10 催化剂的 H_2 -TPR 谱图包含 α 、 β 和 γ 三个峰,与 PC-AE-15 相

似, α 和 β 峰可分别归属为高分散态 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、微晶态 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 与 Pd 物种共同作用的还原峰, 该部分还原峰面积较大; γ 峰相较于 PC-AE-5 的 θ 峰峰顶温度降低, 且峰面积显著变小, 其主要是由催化剂中少量微晶态 CuO 还原引起的。进一步由分

峰拟合所得耗氢峰的面积可知, PC-AE-10 中 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 与 Pd 物种共同作用的还原峰 (α 和 β 峰) 面积最大, 约为 PC-AE-5 和 PC-AE-15 中相应还原峰面积的 2~3 倍。

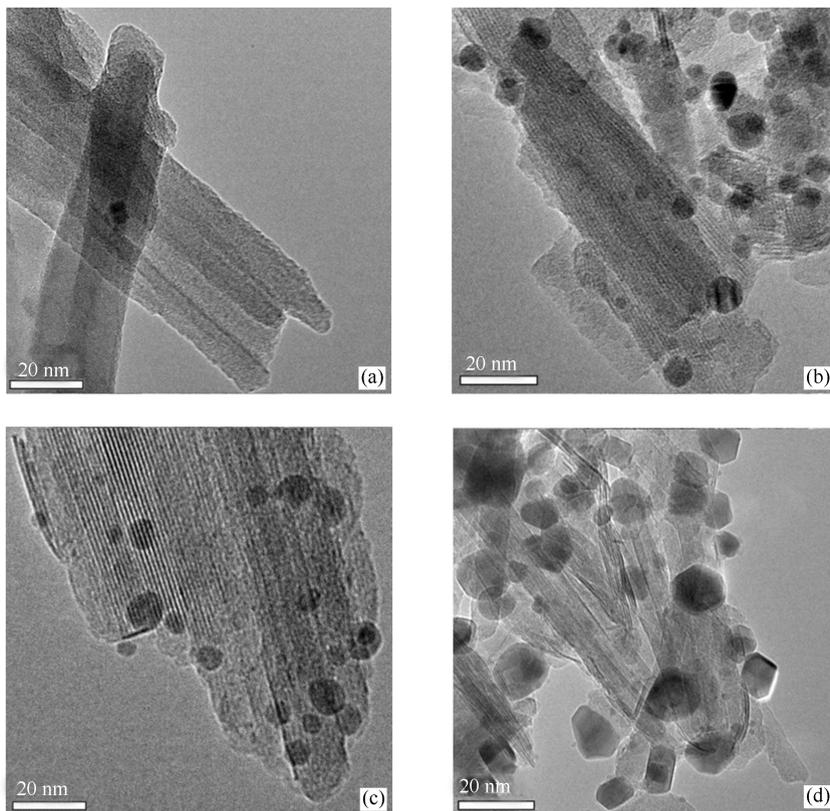


图5 载体和不同氨浓度制备的 Pd-Cu/APT 催化剂 TEM 照片

Figure 5 TEM images of the APT support and Pd-Cu/APT catalysts prepared with different NH_3 concentrations

(a): APT; (b): PC-AE-5; (c): PC-AE-10; (d): PC-AE-15

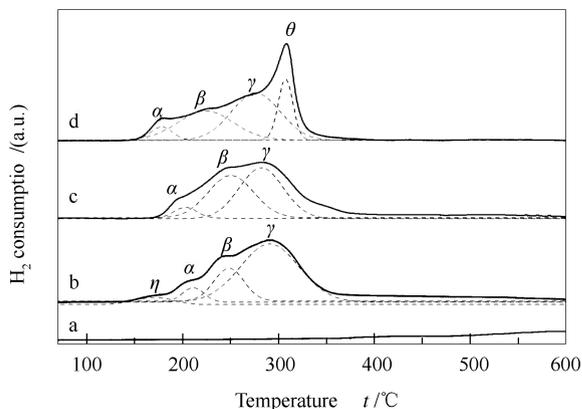


图6 载体和不同氨浓度制备的 Pd-Cu/APT 催化剂 H_2 -TPR 谱图

Figure 6 H_2 -TPR profiles of the APT support and Pd-Cu/APT catalysts prepared with different NH_3 concentrations

a: APT; b: PC-AE-5; c: PC-AE-10; d: PC-AE-15

2.6 催化活性评价结果

不同氨浓度制备的 Pd-Cu/APT 催化剂 CO 催化氧化活性结果见图7。由图7可知, 在常温 25°C 、CO 体积分数 1.5%、空速 6000 h^{-1} 和原料气经水蒸气饱和的条件下, 各催化剂上 CO 均有不同程度的转化。其中, PC-AE-10 催化剂初始活性最高, CO 转化率高达 70%, 随反应进行 CO 转化率略有下降, 约 30 min 后维持在 60% 左右。在相同反应条件下, PC-AE-5 和 PC-AE-15 催化剂上 CO 转化率明显降低, 前者约 30%, 后者仅有 20%; 但两者均与 PC-AE-10 催化剂一致, 即在实验考察的反应时间范围内, CO 转化率几乎保持不变, 表现出良好的催化稳定性。可见, 不同初始氨浓度制备的催化剂上 CO 催化氧化性能有较大差别, 其中, 适宜氨浓度制备的 Pd-Cu/APT 催化剂具有最优异的催化性能。

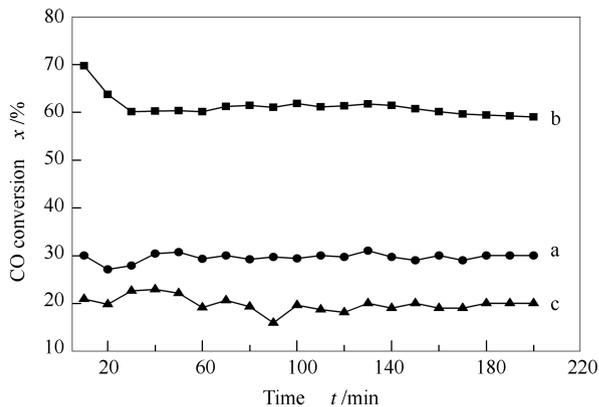


图7 不同氨浓度制备的Pd-Cu/APT催化剂CO催化氧化性能

Figure 7 Performance of the Pd-Cu/APT catalysts prepared with different NH_3 concentrations reaction conditions: 1.5% CO, GHSV 6 000 h^{-1} , water vapor 3.3%, temperature 25 $^{\circ}\text{C}$ a: PC-AE-5; b: PC-AE-10; c: PC-AE-15

综合上述表征结果可知,PC-AE-10催化剂比表面积相对最大,其Cu物种主要以薄片状形貌的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 形式存在,且具有良好的分散性,尤其

是大量 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 物种与Pd物种间产生较强的相互作用,提高了催化剂的还原性能,从而使其表现出高的CO室温催化氧化活性。初始氨浓度偏低或过高制备的PC-AE-5和PC-AE-15催化剂上Cu物种主要以CuO的形式存在,仅有少量与Pd物种产生相互作用的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,因而催化性能相对较差。

3 结论

研究了氨浓度对氨蒸发法制备Pd-Cu/APT催化剂物化性质、物相结构和形貌特征等的影响,同时考察了催化剂CO常温催化氧化性能。适宜氨浓度制备的PC-AE-10催化剂具有大的比表面积,存在大量与Pd物种产生较强相互作用,且分散良好的薄片状 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 物种。低氨浓度制备的催化剂上铜物种主要以小晶粒的CuO存在,而较高氨浓度下则更多形成块体状CuO,两者均只有少量与Pd物种产生相互作用的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,导致催化活性较低。因此,控制适宜的氨浓度可获得具有高活性的CO氧化催化剂。

参考文献

- [1] 徐慧远, 罗靖洁, 严春蓉, 张燕, 尚书勇. 二氧化硅孔结构对CO氧化用担载型纳米金催化剂的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(11): 1397-1402. (XU Hui-yuan, LUO Jing-jie, YAN Chun-rong, ZHANG Yan, SHANG Shu-yong. Impact of silica porosity on the catalytic activity of nanosize gold catalyst for CO oxidation[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(11): 1397-1402.)
- [2] ZHU H Q, QIN Z F, SHAN W J, SHEN W J, WANG J G. Low-temperature oxidation of CO over Pd/CeO₂-TiO₂ catalysts with different pretreatments[J]. J Catal, 2005, **233**(1): 41-50.
- [3] QI C X, SU H J, GUAN R G, XU X F. An investigation into phosphate-doped Au/alumina for low temperature CO oxidation[J]. J Phys Chem, 2012, **116**(33): 17492-17500.
- [4] LI L, WANG A Q, QIAO B T, LIN J, HUANG Y Q, WANG X D, ZHANG T. Origin of the high activity of Au/FeO_x for low-temperature CO oxidation: Direct evidence for a redox mechanism[J]. J Catal, 2013, **299**: 90-100.
- [5] ATSUSHI S, KAORU O, MASATOSHI Y, JUNYA O, KENICHI S. Activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Pd catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, **132-133**: 511-518.
- [6] XIE X W, LI Y, LIU Z Q, HARUTA M, SHEN W J. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods[J]. Nature, 2009, **458**: 746-749.
- [7] CHRISTOPHER J, STUART H T, ANDREW B, MANDY J C, CHRISTOPHER J K, GRAHAM J H. Cobalt promoted copper manganese oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation[J]. Chem Commun, 2008, **14**: 1707-1709.
- [8] WANG Y Z, ZHAO Y X, GAO C G, LIU D S. Origin of the high activity and stability of Co₃O₄ in low-temperature CO oxidation[J]. Catal Lett, 2008, **125**(1/2): 134-138.
- [9] LUO M F, MA J M, LU J Q, SONG Y P, WANG Y J. High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation[J]. J Catal, 2007, **246**(1): 52-59.
- [10] 邵建军, 朱锡, 张永坤, 王明贵. Co₃O₄/CeO₂ CO氧化的原位红外光谱研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(2): 229-234. (SHAO Jian-jun, ZHU Xi, ZHANG Yong-kun, WANG Ming-gui. In situ FT-IR study on CO oxidation over Co₃O₄/CeO₂ catalyst[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(2): 229-234.)
- [11] PARK E D, LEE J S. Effect of surface treatment of the support on CO oxidation over carbon-supported wacker-type catalysts[J]. J Catal, 2000, **193**: 5-15.
- [12] WANG F G, ZHANG H J, HE D N. Catalytic oxidation of low-concentration CO at ambient temperature over supported Pd-Cu catalysts[J]. Environ Technol, 2014, **35**(3): 347-354.
- [13] SHEN Y X, LU G Z, GUO Y, WANG Y Q. A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation[J]. Chem Commun, 2010, **46**: 8433-8435.
- [14] SHEN Y X, LU G Z, GUO Y, WANG Y Q, GUO Y L, GONG X Q. Study on the catalytic reaction mechanism of low temperature oxidation of CO over Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst[J]. Catal Today, 2011, **175**: 558-567.
- [15] JAE S L, EUN D P, BYUNG J S. Process development for low temperature CO oxidation in the presence of water and halogen compounds

- [J]. *Catal Today*, 1999, **54**: 57-64.
- [16] CHUL W L, SEOK J P, YOUNG S K, PAUL J C. Catalytic oxidation of carbon monoxide at low temperature over Pd-Cu loaded porous supports[J]. *B Kor Chem Soc*, 1995, **16**(3): 296-298.
- [17] 王永钊, 程慧敏, 范莉渊, 石晶, 赵永祥. 焙烧温度对 Pd-Cu/凹凸棒土 CO 常温催化氧化性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2014, **42**(5): 597-602.
(WANG Yong-zhao, CHEN Hui-min, FAN LI-yuan, SHI Jing, ZHAO Yong-xiang. Effect of calcination temperature on catalytic performance of Pd-Cu/attapulgite clay catalyst for CO oxidation at room temperature[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2014, **42**(5): 597-602.)
- [18] 王永钊, 张卓, 李凤梅, 赵永祥. Pd-Cu/凹凸棒石黏土催化剂催化 CO 氧化性能[J]. *工业催化*, 2011, **11**(19): 75-79.
(WANG Yong-zhao, ZHANG Zhuo, LI Feng-mei, ZHAO Yong-xiang. Catalytic performance of Pd-Cu/attapulgite clay catalyst for CO oxidation[J]. *Ind Catal*, 2011, **11**(19): 75-79.)
- [19] DYAKONOV A J. Abatement of CO from relatively simple and complex mixtures - II. Oxidation on Pd-Cu/C catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2003, **45**(4): 257-267.
- [20] PARK E D, LEE J S. Effects of copper phase on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts[J]. *J Catal*, 1998, **180**(2): 123-131.
- [21] YOU J, CHEN F, ZHAO X B, CHEN Z G. Preparation, characterization and catalytic oxidation property of CeO₂/Cu²⁺-attapulgite (ATP) nanocomposites[J]. *J Rare Earth*, 2010, **28**(9): 347-352.
- [22] CAO J L, SHAO G S, WANG Y, LIU Y P, YUAN Z Y. CuO catalysts supported on attapulgite clay for low-temperature CO oxidation[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**: 2555-2559.
- [23] YANG H M, TANG A D, OUYANG J, LI M, MANN S. From natural attapulgite to mesoporous materials: methodology, characterization and structural evolution[J]. *J Phys Chem B*, 2010, **114**: 2390-2398.
- [24] WEI W, GAO P, XIE J M, ZONG S K, CUI H L, YUE X J. Uniform Cu₂Cl(OH)₃ hierarchical microspheres: A novel adsorbent for methylene blue adsorptive removal from aqueous solution[J]. *J Solid State Chem*, 2013, **204**: 305-313.