

载体形貌对 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂催化 CO 氧化性能的影响

李磊^{1,2}, 杨丙星^{2,3,4}, 申宏鹏^{1,2}, 叶丽萍^{2,3,4*}, 金政伟^{1,2}, 黄金花^{3,4}

(1. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤炭化学工业技术研究院, 宁夏银川 750411;

2. 宁夏煤基合成树脂高值化产业技术协同创新中心, 宁夏银川 750411;

3. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062;

4. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062)

摘要: 在不同模板剂条件下, 采用水热法和共沉淀法制备了纤维状、片状、棉花状和页岩状 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂, 并对催化剂的结构和活性评价数据进行表征与分析。结果表明, 共沉淀法制备的页岩状 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂催化 CO 的氧化性能最好, CO 转化率达到 100% 时的温度最低 (75℃)。在常温、3 MPa 条件下可将液相丙烯中 CO 体积分数脱除至 2×10^{-8} 。页岩状 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂催化活性好的主要原因是其低温还原性能好、催化剂上 CeO_2 高度分散、 CeO_2 与载体之间有较弱的相互作用。

关键词: 载体形貌; CO 催化氧化; 液相丙烯

中图分类号: X78

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0150-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.07.032

Effect of support morphology on catalytic performance of $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ for oxidation of CO

LI Lei^{1,2}, YANG Bing-xing^{2,3,4}, SHEN Hong-peng^{1,2}, YE Li-ping^{2,3,4*},
JIN Zheng-wei^{1,2}, HUANG Jin-hua^{3,4}

(1. Research Institute of Coal Chemical Industry Technology, Ningxia Coal Industry Co., Ltd.,

China Energy Investment Corporation, Yinchuan 750411, China; 2. Ningxia Innovation Centre of

Synergetic Technology of Coal-based Value-added Synthetic Resin Industry, Yinchuan 750411, China;

3. State Key Laboratory of Polyolefin Catalytic Technology and Performance Materials, Shanghai 200062, China;

4. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

Abstract: Fiber-like, flake-like, cotton-like and shale-like $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ catalysts are prepared via hydrothermal and co-precipitation methods under different templating conditions. It is verified that shale-like $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ prepared by co-precipitation method has the best catalytic performance for CO oxidation, over which the temperature required to achieve 100% CO conversion is 75℃, being the lowest among the four kinds of catalysts. Over such shale-like catalyst, the volume fraction of CO in liquid propylene can be removed to 2×10^{-8} at room temperature and 3 MPa. Based on the characterization results and activity data, it is concluded that the main reasons for the best catalytic activity of shale-like $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ are contributed to its best low-temperature reducibility, highly dispersed CeO_2 nanoparticles, and the strong interaction between CeO_2 nanoparticles and the support.

Key words: support morphology; catalytic oxidation of CO; liquid propylene

随着聚烯烃工业的快速发展和高效烯烃聚合催化剂及高性能聚烯烃产品的推广应用, 对原料烯烃的质量要求更高, 其中要求杂质 CO 的体积分数不超过 3×10^{-8} ^[1]。其中催化氧化是选择性脱除 CO 的重要手段, 而 CuO 基催化剂以其优异的低温催化性能而得到广泛应用^[2-4]。有关 CO 催化氧化的 CuO 基催化剂多数以 CuO 为活性组分, 对 CuO 作为载体的研究报道相对较少。2010 年, Hornés 等^[5] 在粒径

21.8 nm 的 CuO 上负载 5.3 nm 的 CeO_2 , 首次报道了 CeO_2/CuO 逆负载结构的催化剂并用于 CO 优先氧化。研究结果表明, 较小粒径的 CeO_2 存在更多的表面缺陷, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电子对丰富, 利于生成 Cu^+ ($\text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^+$), 促进 CO 氧化反应。近年来, 逆负载结构的催化剂广泛应用于 CO 催化氧化领域^[6-9]。本课题组通过筛选载体组分配比和 CeO_2 负载量制备合成的 15% $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催

收稿日期: 2020-02-28; 修回日期: 2020-05-06

基金项目: 宁夏煤基合成树脂高值化产业技术协同创新中心(2017DC57); 上海人才发展资金(2018019)

作者简介: 李磊(1982-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为高分子材料研究, 15054269@chnenergy.com.cn; 叶丽萍(1981-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为催化新材料研究, 通讯联系人, ylp_by@126.com。

剂,可以在常压、75℃条件下实现 CO 的完全转化^[10]。

催化剂性能与载体密切相关,载体的形貌、表面性能以及载体与活性组分的相互作用均对催化性能有很大影响^[11]。Shi 等^[12]制备了不同表面性质的氧化铁载体,并负载 Au 纳米颗粒用于 CO 催化氧化。结果表明其催化活性不仅受 Au 纳米颗粒的尺寸影响,很大程度上取决于氧化铁载体的表面性质。谭伟等^[13]通过水热法和硼氢化钠还原法制备了棒状、线状、管状 MnO_2 及其负载 Au 催化剂,用于 CO 和甲苯的催化氧化。结果表明,棒状 Au/ MnO_2 催化活性最好。Han 等^[14]研究了 CeO_2 载体形貌对 Cu/ CeO_2 催化剂 CO-PROX 性能的影响,发现八面体形貌的 CeO_2 负载 Cu 具有最高的活性和稳定性。Zeng 等^[15]通过沉淀-浸渍法合成了不同形态的 CeO_2/CuO ,其中花瓣形貌的 CeO_2/CuO 具有最高的 CO 催化氧化活性。

笔者采用水热法和共沉淀法制备不同形貌的铜钴复合氧化物载体,并通过等体积浸渍法负载 CeO_2 ,制备了 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂并用于 CO 催化氧化及液相丙烯中痕量 CO 脱除。通过 SEM、XRD、BET 和 H_2 -TPR 对载体和催化剂进行表征,探讨载体形貌与催化性能的关系。

1 实验部分

1.1 载体制备

(1)将一定量的四丙基溴化铵(TPABr)、六水合硝酸钴、三水合硝酸铜、碳酸铵分别配制成 1 mol/L 的溶液,将金属硝酸盐溶液混合均匀后,与碳酸铵溶液同时缓慢滴加入盛有 TPABr 溶液的圆底烧瓶中。滴加结束后常温搅拌 1 h,然后将混合溶液转移至高温反应釜内,120℃保温 4 h。

(2)将一定量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、六水合硝酸钴、三水合硝酸铜、碳酸铵分别配制成 1 mol/L 的溶液,将金属硝酸盐溶液混合均匀后,与碳酸铵溶液同时缓慢滴加入盛有 CTAB 溶液的圆底烧瓶中。滴加结束后常温搅拌 1 h,然后将混合溶液转移至高温反应釜内,120℃保温 4 h。

(3)将一定量的六水合硝酸钴、三水合硝酸铜、碳酸铵分别配制成 1 mol/L 的溶液,将金属硝酸盐溶液混合均匀后,与碳酸铵溶液同时缓慢滴加入空的圆底烧瓶中。滴加结束后常温搅拌 1 h,然后将混合溶液转移至高温反应釜内,120℃保温 4 h。

(4)将一定量的六水合硝酸钴、三水合硝酸铜、碳酸铵分别配制成 1 mol/L 的溶液,将金属硝酸盐溶液混合均匀后,与碳酸铵溶液同时缓慢滴加入空的圆底烧瓶中。滴加结束后,在 80℃下搅拌老化 2 h。

用去离子水将上述 4 种沉淀物进行多次离心水洗,然后在 110℃下干燥 12 h,再经过 400℃高温焙烧 6 h,分别得到纤维状、片状、棉花状、页岩状 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 载体。

1.2 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂制备

取 1.0 g $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 载体样品测试其吸水量,并利用等体积浸渍法将 15%的 CeO_2 负载于一定量的不同形貌的 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 载体上,110℃干燥后,再经 400℃高温焙烧 6 h,制备得到相应形貌的 15% $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂。所用 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂样品均为 15% $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂。

1.3 催化剂表征

利用德国 Zeiss 公司生产的 Merlin Compact 扫描电镜(SEM)观察载体形貌,取少量载体样品并用导电胶黏附于样品台,然后置于离子溅射仪中镀膜处理,装入样品室观察其形貌;利用日本 D/max-RA 型 X-射线衍射仪对催化剂进行表征,Cu-K α 射线,单色光波长 $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 20 ~ 80°,扫描速率是 0.02(°)/min;利用北京金埃谱公司生产的 V-Sorb 2800TP 型吸附仪测定催化剂的比表面积及孔结构,在 77 K 的低温液氮冷阱中进行低温 N_2 吸附和脱附实验,比表面积采用 Brunauer Emmett Teller(BET)方程计算得到,孔容积采用 t-Plot 方法进行计算;利用浙江泛泰生产的 FineSorb-3010D 型 H_2 -TPR 仪测定催化剂的还原性能,称取 0.2 g 催化剂样品,在 Ar 气氛下升温至 300℃预处理 30 min,冷却至室温后接入 10% H_2/Ar 混合气,流量控制为 15 mL/min,升温速率控制为 10℃/min。

1.4 催化剂活性评价

活性评价采用固定床微型反应器,CO 氧化反应在 $\Phi 16 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ 的不锈钢管中进行,等温段处催化剂装填量为 3 mL,与同粒度石英砂以等体积混合装填。气相原料气组成(体积分数)为 3% $\text{CO} + 3\% \text{ O}_2 + 94\% \text{ N}_2$,体积空速为 2 000 h^{-1} ,反应温度为 50 ~ 120℃;液相原料为含 CO 体积分数 2.5×10^{-6} 的液相丙烯,体积空速为 8.0 h^{-1} ,反应温度为常温,压力为 3 MPa。

气-固反应产物采用上海锐敏生产的 GC2060 气相色谱仪进行在线分析。液固反应产物经减压气化后在上海华爱生产的 GC-9560-HG 氦离子色谱仪上进行检测,配置美国 VACOL 公司的氦离子 (PDD) 检测器。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

2.1.1 SEM 分析

$\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 载体的 SEM 图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,不同制备方法得到的载体表面形貌差异明显,TPABr 水热法、CTAB 水热法、无模板水热法和共沉淀法分别可以制备得到纤维状、片状、棉花状和页岩状为主的 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 载体。对比图 1(a)、图 1(b)和图 1(c)可知,模板剂对于载体形貌具有一定的导向作用。对比图 1(b)和图 1(d)可知,CTAB 水热法和共沉淀法都能得到片状的 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 载体,由于 CTAB 模板剂的定向诱导作用,CTAB 水热法得到的载体片状尺寸较大。Tang 等^[16]研究表明,片状 Co_3O_4 可暴露更多的 (110) 的晶面,表面存在较多的 Co^{3+} ,可促进 CO 催化氧化性能。

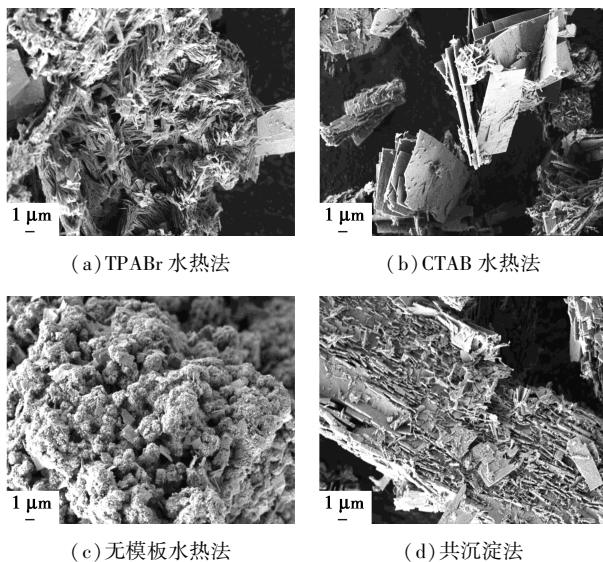


图 1 载体 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 形貌

2.1.2 BET 测试

不同方法制备的载体 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 及 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 催化剂的物化性质如表 1 所示。TPABr 水热法、CTAB 水热法和无模板剂水热法所制备的载体 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 的比表面积和孔容积相差不大,基本一致。共沉淀法制备得到的 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 载体

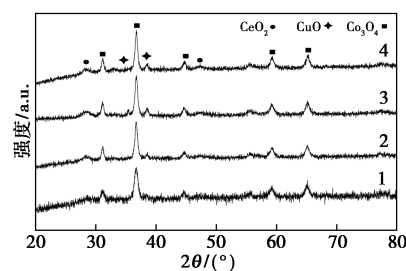
具有相对较大的比表面积 ($55.26 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔容积 ($0.421 \text{ cm}^3/\text{g}$)。等体积浸渍负载 CeO_2 对催化剂的比表面积和孔容积影响不大,共沉淀-浸渍法制备的 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 具有最大的比表面积 ($58.89 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔容积 ($0.456 \text{ cm}^3/\text{g}$)。

表 1 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 及载体的物化性质

制备方法	$\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 载体		$\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$	
	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
TPABr 水热法	23.37	0.199	27.51	0.264
CTAB 水热法	25.22	0.230	29.02	0.275
无模板水热法	24.79	0.225	28.43	0.256
共沉淀法	55.30	0.421	58.89	0.456

2.1.3 XRD 测试

不同载体形貌的 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出,各催化剂样品均在 2θ 为 31.2° 、 36.8° 、 59.3° 和 65.2° 处出现立方相 Co_3O_4 特征衍射峰。但是由于制备方法不同,衍射峰强度略有差异,其中共沉淀-浸渍法制备的 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 催化剂中 Co_3O_4 特征衍射峰型较为弥散,表明其结晶程度较低、粒径较小,而水热-浸渍法制备的样品峰型较尖锐、晶粒较大^[17]。晶粒较小的样品通常具有较大的比表面积,这与 BET 的表征结果相一致。



1—共沉淀-浸渍法;2—无模板水热-浸渍法;
3—CTAB 水热-浸渍法;4—TPABr 水热-浸渍法

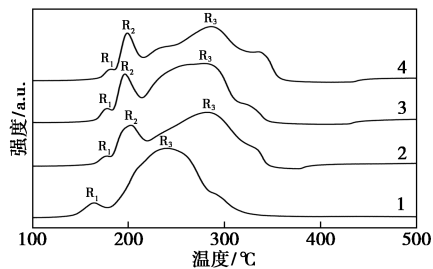
图 2 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 催化剂的 XRD 谱图

与水热-浸渍法相比,共沉淀-浸渍法制备的催化剂样品未见清晰的 CuO (2θ 为 36° 、 38.6°) 特征衍射峰,且 Co_3O_4 特征衍射峰向小角方向偏移,表明 CuO 进入 Co_3O_4 晶格形成固溶体^[18]。浸渍负载的 CeO_2 同样未见明显的特征衍射峰 (CeO_2 , 2θ 为 28.5° 、 33.0° 、 47.4° 、 56.3°),表明 CeO_2 在铜钴固溶体载体表面分散度较高,有利于形成更多的接触界面,

促进 CO 氧化反应^[19-20]。

2.1.4 H_2 -TPR 测试

不同方法制备的 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在实验温度范围内,TPABr 水热-浸渍法、CTAB 水热-浸渍法和无模板剂水热-浸渍法所制备的 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 均出现 3 个重叠的还原峰,其还原峰位置基本一致,而共沉淀-浸渍法制备的催化剂样品出现 2 个还原峰,且还原温度更低。其中, R_1 可归属于高度分散的 Cu_xO 物种或界面处的活性氧物种 (O^{2-} 、 O^- 等)^[17], R_2 可归属于尺寸较大的 CuO 团簇^[21-22]。结合 XRD 可知,在共沉淀-浸渍法制备的样品中没有明显的 CuO 特征衍射峰,因此没有 R_2 还原峰。通常, CeO_2 的 H_2 -TPR 约在 500℃ 和 800℃ 分别出现表面和体相 CeO_2 的还原,同时文献^[23]中的研究表明,纯 Co_3O_4 在 380℃ 附近出现明显的还原峰。因此,各样品的高温还原峰 R_3 均归属于 Co_3O_4 的还原,但还原温度均向低温移动,这主要是由于 CuO 进入 Co_3O_4 的晶格,形成 Cu—O—Co 固溶体,增强了表面晶格氧活性。Wang 等^[24]研究发现,比表面积大的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 氧化物可以削弱 Co—O 键,促使更多表面晶格氧脱附,进而使还原温度降低,而共沉淀-浸渍法制备的样品晶粒较小、比表面积较大,载体 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 与 CeO_2 的相互作用较强,因此还原温度最低(164.4℃)。



1—共沉淀-浸渍法;2—无模板水热-浸渍法;
3—CTAB 水热-浸渍法;4—TPABr 水热-浸渍法

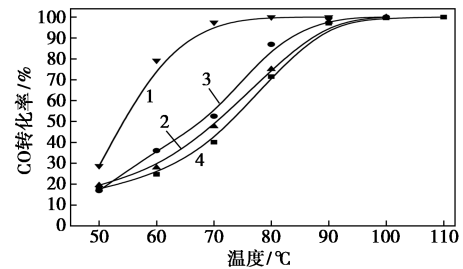
图 3 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

上述表征结果表明,不同制备方法可以得到不同的载体形貌,共沉淀法制备的页岩状 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 具有最大的比表面积和孔容,浸渍负载 CeO_2 可以制备得到具有较高 CeO_2 分散度、较强相互作用及较好还原性能的 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂,有助于 CO 催化氧化性能的提高。

2.2 CO 催化氧化活性

不同载体形貌的 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂的

CO 催化氧化性能如图 4 所示。由图 4 可知,共沉淀-浸渍法制备的 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂,CO 转化率达到 100% 时的温度 (T_{100}) 最低(75℃)、活性最高。结合表征结果可知,共沉淀-浸渍法制备的页岩状 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂, CeO_2 高度分散且与载体具有强相互作用,还原性能增强,提高了 CO 催化氧化的活性。



1—共沉淀-浸渍法;2—无模板水热-浸渍法;
3—CTAB 水热-浸渍法;4—TPABr 水热-浸渍法

图 4 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂的
CO 催化氧化性能

2.3 液相丙烯中 CO 脱除性能

在常温、3 MPa 条件下,考察共沉淀-浸渍法制备的 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 对液相丙烯中微量 CO 的脱除性能,结果如图 5 所示。该催化剂可以将液相丙烯中体积分数为 2.5×10^{-6} 的 CO 脱除至 2×10^{-8} ,达到聚合级烯烃原料对 CO 的体积分数的要求,且连续反应 1 600 min 稳定性良好。

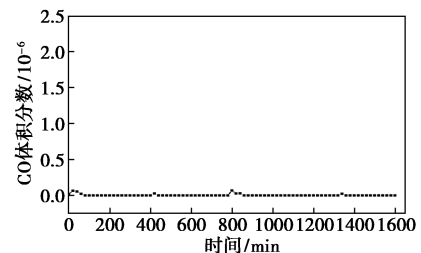


图 5 共沉淀-浸渍法制备的 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$
催化剂对液相丙烯中微量 CO 的脱除性能

3 结论

在不同模板剂的条件下,采用水热法和共沉淀法制备出不同形貌的 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 载体,并对其浸渍负载 CeO_2 得到 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 催化剂。综合催化剂结构表征和催化 CO 活性测试,得出如下结论:

(1) 共沉淀法制备的页岩状 $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_\delta$ 载体的比表面积和孔容最大,有利于 CeO_2 的高度分散,

增强还原性能。

(2) 共沉淀-浸渍法制备得到的 $\text{CeO}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_8$ 催化剂具有最优的 CO 催化氧化活性。在常温、3 MPa 条件下,可以将液相丙烯中的 CO 脱除至聚合级烯烃水平,稳定性能良好。

参考文献

- [1] 马晶,夏先知,张天一,等.微量杂质对丙烯聚合性能的影响[J].石油化工,2013,42(7):767-770.
- [2] Hasegawa Y, Fukumoto K, Ishima T, *et al.* Preparation of copper-containing mesoporous manganese oxides and their catalytic performance for CO oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(3-4):420-424.
- [3] Jia A P, Jiang S Y, Lu J Q, *et al.* Study of catalytic activity at the CuO-CeO₂ interface for CO oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114, (49):21605-21610.
- [4] 范晓丽,刘燕,杜秀娟,等.甲硫醇在 Cu(111) 表面的解离吸附:密度泛函理论研究[J].物理化学学报,2013,29(2):263-270.
- [5] Hornés A, Hungría A B, Bera P, *et al.* Inverse CeO₂/CuO catalyst As an alternative to classical direct configurations for preferential oxidation of CO in hydrogen-rich stream [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(1):34-35.
- [6] Xu X J, Fu Q, Guo X G, *et al.* A highly active "NiO-on-Au" surface architecture for CO oxidation [J]. ACS Catalysis, 2013, 3(8):1810-1818.
- [7] Jose A, Ping L, Jesus G, *et al.* Inverse oxide/metal catalysts in fundamental studies and practical applications: A perspective of recent developments[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(13):2627-2639.
- [8] Zeng S H, Wang Y, Ding S P, *et al.* Active sites over CuO/CeO₂ and inverse CeO₂/CuO catalysts for preferential CO oxidation[J]. Journal of Power Sources, 2014, 256:301-311.
- [9] Fan Y, Jesus G, Jaime E, *et al.* CO Oxidation on inverse CeO_x/Cu(111) catalysts: High catalytic activity and ceria-promoted dissociation of O₂ [J]. Journal of the American Chemistry Society, 2011, 133(10):3444-3451.
- [10] 谷荣彩,叶丽萍,杨丙星,等.逆 $\gamma\text{-CeO}_2/\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_8$ 催化剂的制备及其 CO 催化氧化性能[J].精细化工,2020,37(3):540-546.
- [11] Bezkrvnyi O S, Li siecki R, Kepinski L. Relationship between morphology and structure of shape-controlled CeO₂ nano-crystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: Relationship between morphology and structure[J]. Crystal Research & Technology, 2016, 51(10):554-560.
- [12] Shi W, Gao T T, Zhang L Y, *et al.* Tailoring the surface structures of iron oxide nanorods to support Au nanoparticles for CO oxidation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(12):1884-1894.
- [13] 谭伟,袁震,蒋进元,等.不同形貌 MnO₂ 及其负载 Au 催化剂的制备与 CO 和甲苯催化氧化性能研究[J].环境工程技术学报,2018,8(2):142-148.
- [14] Han J, Kim H J, Yoon S, *et al.* Shape effect of ceria in Cu/ceria catalysts for preferential CO oxidation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 335(1-2):82-88.
- [15] Zeng S H, Wang Y, Liu K W, *et al.* CeO₂ nanoparticles supported on CuO with petal-like and sphere-flower morphologies for preferential CO oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(16):11640-11649.
- [16] Tang C W, Kuo C C, Kuo M C, *et al.* Influence of pretreatment conditions on low-temperature carbon monoxide oxidation over CeO₂/Co₃O₄ catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 309(1):37-43.
- [17] 吕义浩,李凝,马庆丰,等.制备方法对 Co₃O₄-CeO₂ 催化剂催化性能的影响研究[J].分子催化,2010,24(5):450-455.
- [18] Antonio G C, Yasser M, Jesús A A, *et al.* Selective CO oxidation in excess of H₂ over high-surface area CuO/CeO₂ catalysts[J]. Catalysis Today, 2008, 133-135:743-749.
- [19] Song C X, Zhao Z Y, Li H H, *et al.* CeO₂ decorated CuO hierarchical composites as inverse catalyst for enhanced CO oxidation[J]. RSC Advances, 2016, 6(105):102931-102937.
- [20] Zeng S H, Liu K W, Chen T J, *et al.* Influence of crystallite size and interface on the catalytic performance over the CeO₂/CuO catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(34):14542-14549.
- [21] Zhang T Y, Wang S P, Yu Y, *et al.* Synthesis, characterization of CuO/Ce_{0.8}Sn_{0.2}O₂ catalysts for low-temperature CO oxidation [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(6):1259-1264.
- [22] 龚磊,黄忠,刘倩,等.制备方法对 CuO/CeO₂-MnO_x 催化剂富氢条件下催化氧化 CO 性能的影响[J].中国稀土学报,2015,33(4):409-417.
- [23] 孟明,林培琰,俞寿明. Ba, Sr, Ca 在 Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 CO 氧化的作用机制(I) [J]. 化学物理学报, 1995, 8(1):66-74.
- [24] Wang C B, Tang C W, Gau S J, *et al.* Effect of the surface area of cobaltic oxide on carbon monoxide oxidation [J]. Catalysis Letter, 2005, 101(1-2):59-63. ■