

富氢气体中 CO 选择性氧化的绣球状 CuO-CeO₂ 催化剂的研究

林倩倩, 李杰, 陈秋月, 李涛, 刘运权*, 李水荣
(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要:以草酸为沉淀剂制备了一种绣球状 CuO-CeO₂ (简称 CuCe) 催化剂, 考察了其用于富氢条件下 CO 选择性氧化时工艺条件、活性组分的负载量等对催化性能的影响。结果表明, 600℃ 的焙烧温度有利于催化剂的催化活性; 且 5% CuCe 催化剂具有最佳的催化活性和稳定性。CO 完全转化温度区间为 105~150℃, 且在 105℃ 时 O₂ 对 CO 的选择性高达 95%; 同时, 在 110 h 内 CO 转化率基本保持在 100%。XRD 与 Raman 表征结果表明, 活性组分 CuO 被高度分散于载体 CeO₂ 表面, 且部分 Cu 物质与 CeO₂ 晶格形成了 Cu-Ce 固溶体, 从而产生了更多的氧空位和 Ce³⁺。XPS 测试结果表明, 5% CuCe 催化剂具有更高的氧空位浓度与 Cu⁺ 的相对质量分数, 导致其具有最佳的催化性能。

关键词: CuO/CeO₂; CO 选择性氧化; 制氢; 草酸盐

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)05-0147-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.029

Study on hydrangea-like CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in H₂-rich gas

LIN Qian-qian¹, LI Jie, CHEN Qiu-yue, LI Tao, LIU Yun-quan*, LI Shui-rong
(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: A kind of hydrangea-like CuO-CeO₂ catalyst for CO selective oxidation in hydrogen-rich condition is prepared by using oxalic acid as the precipitant, and the effects of process conditions and the loading amount of active component on the catalytic performance of CuO-CeO₂ catalyst are investigated. The results indicate that the calcination temperature at 600℃ is more favorable to the catalytic activity. The 5% CuO-CeO₂ catalyst has the best catalytic activity and better stability, over which the temperature window for full conversion of CO is 105–150℃, and the selectivity of O₂ to CO is as high as 95% at T=105℃. Meanwhile, the conversion rate of CO basically maintains at 100% within 110 h of operation time. Through XRD and Raman analysis, it is found that CuO, the active component, disperses highly on the surface of CeO₂ support, and even part of Cu material enters into CeO₂ lattice to form a Cu-Ce solid solution, which generates more oxygen vacancies and Ce³⁺. Through XPS test, it is suggested that 5% CuO-CeO₂ catalyst has more oxygen vacancies and higher Cu⁺ content, which results in the best catalytic activity.

Key words: CuO/CeO₂; CO selective oxidation; hydrogen production; oxalate

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 因具有较高的能源转化率、零污染、低噪音等优点而受到广泛关注, 以其为动力的燃料电池汽车被认为是未来新能源汽车的发展方向, 具有广阔的发展前景^[1]。PEMFC 一般需要纯氢作燃料, 氢气中若存在少量的 CO 会导致燃料电池 Pt 电极中毒失活, 影响其正常运行。一般富氢气体中 CO 体积分数必须低于 10×10⁻⁶^[2]。但是, 随着燃料电池的发展, 近几年来对燃料电池车用氢气的标准提出了更严苛的要求, 目前氢气中 CO 的体积分数已要求降至 0.2×10⁻⁶ 以下。中国加氢站的氢气主要来源于钢铁、焦化、煤化工等

化工产业的副产氢, 经变压吸附纯化可以得到纯净的氢气。但变压吸附设备占地空间大、投资高, 不适合于车载制氢方面的应用。目前, CO 选择性催化氧化 (CO-PrOX) 是除去富氢气氛中少量 CO 的简单而有效方法^[3-4], 但该方法的关键在于所用催化剂的性能, 因此, 有必要继续对 CO 选择性氧化催化剂进行研究。

CO-PrOX 催化剂主要分为贵金属催化剂与非贵金属催化剂^[5]。贵金属主要是 Pt 系金属和 Au, 其中 Pt 系催化剂在高温时具有较高的 CO 转化率, 但是 O₂ 的选择性较低; 而纳米 Au 催化剂虽在较低

收稿日期: 2022-05-06; 修回日期: 2023-03-02

基金项目: 厦门大学校企合作横向项目基金 (20213160A0377)

作者简介: 林倩倩 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向为富氢气氛下 CO 选择性氧化 (H₂ 的纯化), linqianqian0107@163.com; 刘运权 (1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为制氢与燃料电池、环境催化、生物质能源化工, 通讯联系人, yq_liu@xmu.edu.cn。

温度具有较好的活性,即能耗低,但其对水蒸气、CO₂ 的耐受性能相对较差。近年来,非贵金属催化剂凭借价格低廉、催化性能良好以及对 H₂O 和 CO₂ 良好的耐受性等优势已成为研究热点。

在各种非贵金属催化剂中,CuCe 催化剂因具有较好的选择性氧化性能且价格相对低廉而展现出潜在的应用前景,为此,笔者主要通过简单的草酸盐共沉淀法制备了一系列 CuO-CeO₂ 催化剂,并考察了制备工艺条件(如焙烧温度)与活性金属负载量对 CO 选择性氧化催化活性的影响。通过 SEM、XRD、XPS 等表征手段对铜铈催化剂的微观形貌、结构、化合价等进行分析,并考察其对催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:Cu(NO₃)₂·3H₂O、CH₃CH₂OH,均为分析纯,国药集团生产;C₂H₂O₄·2H₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O,均为分析纯,麦克林生化科技公司生产。

仪器:场发射扫描电子显微镜(SUPRA55 SAPPHERE)、全自动微孔吸附仪(ASAP2020)、X 射线粉末衍射仪(Rigaku Ultima IV)、PLUS 全自动拉曼光谱仪(HORIBA XploRA)、XPS(Thermo Scientific K-Alpha)、程序升温化学吸附仪 TPD/TPR(康塔 Autosorb-iQ-C-TCD)。

1.2 催化剂的制备

CuO-CeO₂ 催化剂的制备方法采用简单的草酸盐共沉淀法。按照铜铈质量比的不同制备出 CeO₂、5% CuCe、10% CuCe、15% CuCe 及 20% CuCe 等几种催化剂。具体制备步骤如下:将一定质量比的 Cu(NO₃)₂·3H₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶于 60 mL 无水乙醇中,磁力搅拌 30 min;然后将配制的草酸乙醇溶液(1 mol/L)缓慢加入至上述溶液中产生沉淀,待沉淀结束后保持搅拌 1 h。将含沉淀的溶液进行真空抽滤洗涤,然后置于 80℃ 的烘箱中干燥过夜。最后移入马弗炉中 600℃ 下焙烧 4 h,即得到所需的催化剂。

1.3 催化剂的活性测试

催化剂的活性测试在实验室自行搭建的固定床微型反应器中进行,通过程序控制升温速率和反应温度。活性测试具体过程如下:将 200 mg 的催化剂置于微反石英管中的恒温区,然后以 3×10⁴ mL/(g·h) 的空速通入含 1% CO、1% O₂、50% H₂ 及 N₂(平衡气体)原料气。反应器出口尾气通入 GC2060 色谱仪中进行在线检测,以分析反应后气体的组成。

尾气检测步骤如下:气体先通过 TDX-01 柱区分出 CO₂;剩下未分离的组分(H₂、N₂、O₂、CO)再经过 5A 分子筛柱分离。其中,H₂、N₂、O₂ 由 TCD 检测器检测;剩下气体成分由 FID 检测器进行检测。CO 的转化率(*X*)和 O₂ 对 CO 的选择性(*S*)的计算式为:

$$X = [\varphi(\text{CO}_{\text{in}}) - \varphi(\text{CO}_{\text{out}})] / \varphi(\text{CO}_{\text{in}}) \quad (1)$$

$$S = [\varphi(\text{CO}_{\text{in}}) - \varphi(\text{CO}_{\text{out}})] / 2[\varphi(\text{O}_{2,\text{in}}) - \varphi(\text{O}_{2,\text{out}})] \quad (2)$$

式中: $\varphi(\text{CO}_{\text{in}})$ 、 $\varphi(\text{CO}_{\text{out}})$ 分别为 CO 在反应器进、出口的体积分数; $\varphi(\text{O}_{2,\text{in}})$ 、 $\varphi(\text{O}_{2,\text{out}})$ 分别为 O₂ 在反应器进、出口的体积分数。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的活性测试

2.1.1 焙烧温度对催化性能的影响

不同焙烧温度下的活性测试结果如图 1 所示。由图 1 可知,在焙烧温度为 600℃ 时,CO 的转化率可达 99% 以上,其对应的温度区间为 95~155℃。特别地,CO 完全转化的温度区间为 100~130℃,且在该温度区间内 O₂ 对 CO 的选择性保持在 66% 以上。因此,600℃ 焙烧温度下得到的催化剂具有较优异的催化性能。

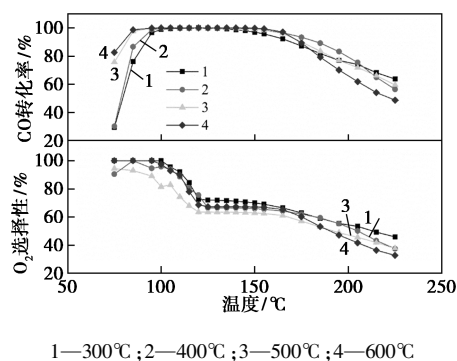
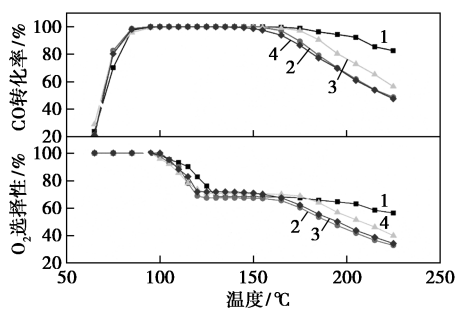


图 1 焙烧温度对催化剂性能的影响

2.1.2 活性组分的负载量对催化性能的影响

活性组分 CuO 负载量对催化活性的影响如图 2 所示。由图 2 可见,随着温度的升高,CO 的转化率急剧上升,在中间温度基本接近 100%;但由于 H₂ 和 CO 之间存在竞争反应^[6],O₂ 的选择性随之下降(这是 CO 选择性氧化催化剂需解决的难题之一)。5% CuCe 催化剂在 $T < 200^\circ\text{C}$ 时,其 CO 转化率仍然保持在 90% 以上,且 CO 完全转化温度区间为 105~150℃。特别地,在 $T = 105^\circ\text{C}$ 时,CO 的转化率为 100%,O₂ 的选择性高达约 95%。因此,无论是从转化率还是选择性来评价,5% CuCe 的负载量均优于其他几种情况。



1—5% CuCe; 2—10% CuCe; 3—15% CuCe; 4—20% CuCe

图2 活性组分负载量对催化剂性能的影响

2.2 催化剂的循环稳定性测试

最优催化剂5% CuCe的循环稳定性测试结果如图3所示。由图3可见,5% CuCe催化剂在6 600 min (110 h)内CO转化率基本保持在100%,O₂选择性基本保持在50%左右。表明5% CuCe催化剂具有较优的循环稳定性。

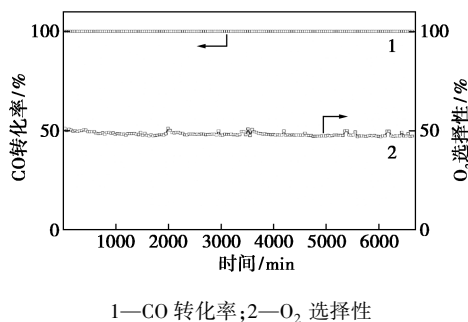
1—CO转化率; 2—O₂选择性

图3 催化剂5% CuCe的循环稳定性测试结果

注:测试条件:常压、120℃、气流:1% CO+1% O₂+50% H₂、N₂平衡气体,GHSV为30 000 mL/(g·h)。

2.3 扫描电镜(SEM)分析

催化剂载体CeO₂以及催化剂CuCe的SEM测试结果如图4所示。由图4可见,载体CeO₂是由大

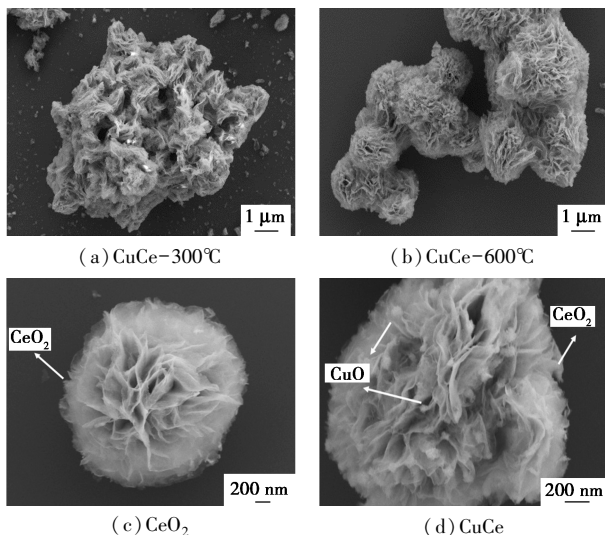
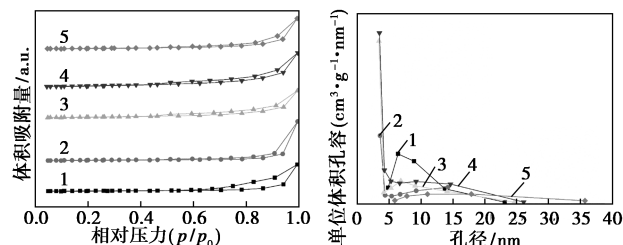


图4 催化剂的SEM测试结果

小不均一的微球组成,且微球具有层状结构,通过层层团簇形成绣球状。显然,这有利于活性组分的有效分散。从图4(b)中可以看出,CeO₂微球易团聚形成不规则的形状,从而造成催化剂的整体比表面积下降。而由图4(c)、图4(d)可知,CuO吸附在载体CeO₂表面,且CuO分散越均匀越有利于催化活性。通过比较不同焙烧温度下的SEM图并结合图1可知,催化剂的焙烧温度越高,绣球状就越明显,其对应的催化活性也越佳。为此,绣球状的结构有利于CO选择性氧化。

2.4 N₂的吸附-脱附分析

催化剂的N₂的吸附-脱附曲线及孔径分布如图5所示,其微观结构参数如表1所示。由表1可知,纯CeO₂本身的比表面积最小(约24.9 m²/g),但随着活性组分的添加,其比表面积增加,当CuO负载量为15%时比表面积最大。但活性却是在CuO负载量为5%时最佳。由此可见,比表面积并非影响活性的主要因素。进一步由图5可知,这些等温曲线均属于IV型等温线,其滞后环类型是H₄^[7-8]。通常,IV型等温线是中孔的特征表现,该结果与孔径分布图表现出与介孔范围相一致。

(a) N₂的吸附-脱附曲线

(b) 催化剂的孔径分布

1—CeO₂; 2—5% CuCe; 3—10% CuCe; 4—15% CuCe; 5—20% CuCe

图5 催化剂的比表面积与孔径分布测定

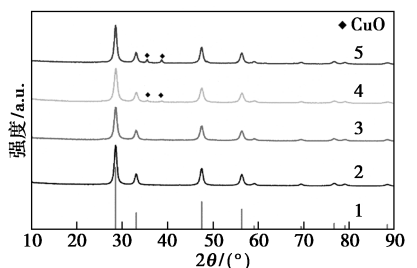
表1 催化剂的微观结构参数

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/ nm	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	晶胞参数/ nm	平均晶粒 尺寸/nm
CeO ₂	24.86	13.42	0.0659	0.5413	20.5
5% CuCe	25.01	8.21	0.0822	0.5411	13.5
10% CuCe	38.41	11.69	0.0870	0.5415	12.5
15% CuCe	50.23	12.06	0.1150	0.5411	11.3
20% CuCe	34.83	16.22	0.0911	0.5416	13.1

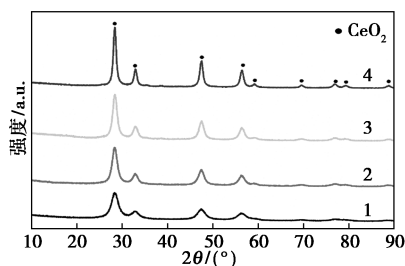
2.5 XRD 测试结果

不同的活性组分负载量下催化剂的XRD图如图6(a)所示。由图6(a)可见,CuO-CeO₂的晶体结构是以立方晶系($a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)的CeO₂(标准卡片PDF#78-0694)为主体的结构。CuO的加入

并未使其谱峰发生明显的偏移,但衍射峰却明显变宽,结晶度下降。这意味着晶体的缺陷增多,活性位点也可能增多。而且,除 20% CuO 这一高负载量以外,其余负载量的催化剂均未有明显的 CuO 相特征衍射峰。表明 CuO 能高度分散于载体表面,或部分 Cu 物种与 CeO₂ 形成固溶体^[9],从而造成 XRD 检测不到 CuO 相。然而,20% CuCe 催化剂在 2θ 为 35.6° 和 38.8° 两处出现 CuO (PDF#72-0629) 的特征衍射峰,这是部分铜物种产生团聚造成的结果。不同焙烧温度的 XRD 图如图 6(b) 所示,由图 6(b) 可知,催化剂的焙烧温度越高,特征衍射峰越尖锐,说明结晶度越高。



1—PDF#78-0694;2—5% CuCe;3—10% CuCe;
4—15% CuCe;5—20% CuCe
(a) 不同活性组分负载量的催化剂



1—300°C;2—400°C;3—500°C;4—600°C
(b) 不同焙烧温度的催化剂

图 6 不同活性组分负载量和不同焙烧温度的催化剂的 XRD 谱图

由表 1 中可见,催化剂具有相对较小的粒径尺寸,范围为 11~14 nm。随着平均晶粒尺寸降低,比表面积 S_{BET} 会增大^[3],这与表 1 结果相对应。通过观察 5% CuCe 与 CeO₂ 的晶胞参数的变化可以看出,CuO 的添加造成 CeO₂ 晶胞收缩。这是由于 Cu 物种的离子半径(Cu²⁺ 为 0.073 nm;Cu⁺ 为 0.077 nm)均小于 Ce⁴⁺ (0.092 nm),因此铜离子易进入 CeO₂ 的晶格,与其形成固溶体,从而产生更多的氧空位和 Ce³⁺。

2.6 H₂-TPR 测试结果

5% CuCe 催化剂的 H₂-TPR 图如图 7 所示。从

图 7 中可以看出,纯 CeO₂ 在 500°C 与 800°C 左右各存在 1 个还原峰,分别对应着 CeO₂ 的表面氧和体相氧的还原。而纯 CuO 通常在 250°C 以上被还原^[3,10]。然而,小于 250°C 有 2 个明显的还原峰,这应属于 CuO 物质;而在 500°C 及 800°C 附近的小包峰均属于 CeO₂。CuO 的还原峰 α 对应于固溶体/高分散的 CuO 与载体 CeO₂ 的强烈相互作用的还原^[10-12],即催化剂的主要活性位点。β 峰对应于高分散在 CeO₂ 表面的 CuO 颗粒^[13]。根据文献[14-15],在 150~250°C 内,通常 CuO-CeO₂ 中铜物种具有 3 个还原峰,分别为 α、β 和 γ 峰,其中 γ 峰为块状 CuO 的还原峰。而本催化剂无 γ 峰,说明 Cu 物质是高度分散于载体 CeO₂ 表面,这与前面 XRD 的测试结果相吻合。

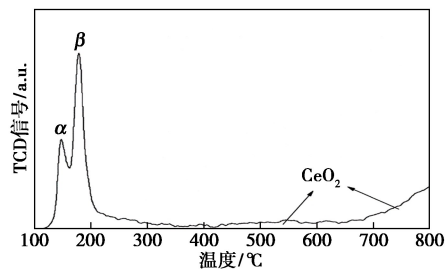
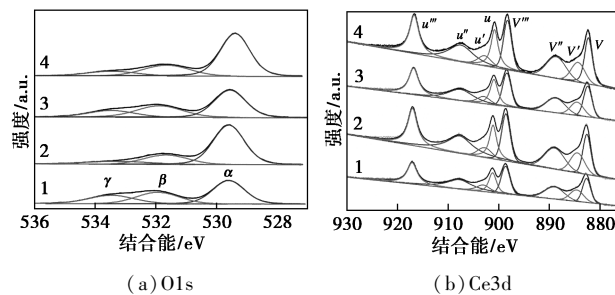


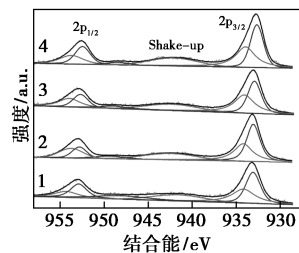
图 7 5% CuCe 催化剂的 H₂-TPR 图

2.7 XPS 分析

催化剂的 XPS 光谱图与 Raman 谱图如图 8 所示。



(a) O1s (b) Ce3d



(c) Cu2p

1—5% CuCe;2—10% CuCe;3—15% CuCe;4—20% CuCe

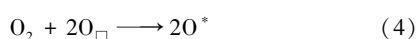
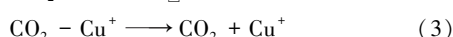
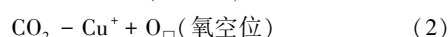
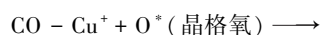
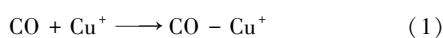
图 8 催化剂的 XPS 光谱图

由图 8(a) 可见,O1s 的 XPS 谱图中存在 3 个不

同的氧物质峰,分别标记为 α 、 β 、 γ ,其中, α 是处于529.8 eV的主峰,属于金属氧化物的晶格氧; β 是峰值在531.3 eV的肩峰,其对应于表面氧(O²⁻、O₂⁻、O⁻); γ 是532.8 eV的小肩峰,属于弱结合氧物质^[13,16]。晶格氧的含量用 $A_{\alpha}/(A_{\alpha}+A_{\beta}+A_{\gamma})$ 来表示,记为 O_1 ;表面氧的含量用 $A_{\beta}/(A_{\alpha}+A_{\beta}+A_{\gamma})$ 来表示,记为 O_2 。其中 Ra 是反映催化剂活性的重要参数,用 O_2 与 O_1 的比值来表示。其结果如表2所示。由表2可见,5% CuCe的 Ra 值大于其他催化剂,说明该催化剂的氧空位最多。

由图8(b)中可以看出,Ce3d是由8个峰、2种自旋轨道态 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 组成的复杂光谱,记 $v(882.0\text{ eV})$, $v'(884.1\text{ eV})$, $v''(888.6\text{ eV})$, $v'''(898.1\text{ eV})$ 为 $Ce3d_{5/2}$;而 $u(900.6\text{ eV})$, $u'(902.6\text{ eV})$, $u''(907.5\text{ eV})$, $u'''(916.6\text{ eV})$ 记为 $Ce3d_{3/2}$ ^[3]。其中 v' 与 u' 为 Ce^{3+} 的特征峰,剩下均属 Ce^{4+} 的特征峰。因 Ce^{4+} 与 Ce^{3+} 的价态变化遵循 $Ce^{4+}+e^{-}\rightarrow Ce^{3+}+O_v$ (氧空位)^[13],所以 Ce^{3+} 浓度与氧空位的形成有关^[17]。从表2可知, Ce^{3+} 的含量与氧空位的相对浓度成正相关关系(相对应)。其中5% CuCe催化剂的氧空位浓度最高,这与O1s的XPS谱图相一致。

由图8(c)中可以看出,Cu 2p轨道的XPS谱图主要分为 $2p_{2/3}$ (928~936.8 eV)和 $2p_{1/2}$ (949.3~960 eV) 2个轨道。 Cu^{2+} 的结合能比 Cu^0 、 Cu^+ 高,约933.5 eV,且具有明显的震荡峰^[15,18]。所有的催化剂均带有明显的震荡峰(卫星峰),这意味着催化剂一定存在 Cu^{2+} 物种。对应于峰位934、954.3 eV及强的卫星峰(约941.6 eV),属于 Cu^{2+} 物种。此外, $Cu2p_{2/3}$ 的结合能表现出向低结合能的方向偏移,证明其中也存在Cu还原物种(Cu^0/Cu^+)^[19]。最后,由于 Cu^0 与 Cu^+ 结合能相近而无法区分,但由于所有催化剂均未在 H_2 氛围下进行还原,故排除 Cu^0 物种的存在。因此,可推测出图中蓝线位于933、952.8 eV的峰及较弱的卫星峰(约948.3 eV)属于 Cu^+ 物种。XPS的计算结果也列于表2中。一般认为,CO选择性氧化遵循Mars van Krevelen机理^[20],具体如下:



其中,步骤(2)是决定步骤。因 Cu^+ 是CO选择性氧

化的活性位点^[13],所以 Cu^+ 的相对含量起着关键作用,即 Cu^+ 含量越高,则催化性能越好。也就是说,氧空位相对浓度越高,越有利于步骤(4)的反应;而步骤(4)反过来进一步促进步骤(2)。另外,由表2可知,5% CuCe催化剂的 Cu^+ 相对含量以及氧空位相对浓度都最高,因此,与其他负载量的催化剂相比,该催化剂具有最佳的催化活性。

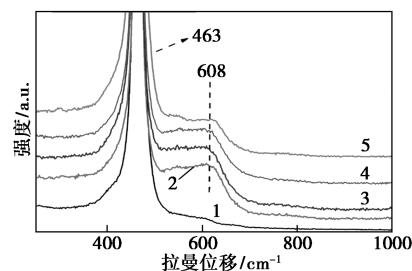
表2 催化剂的XPS与拉曼测试结果

样品	O_1	O_2	$[Ce^{3+}]$	$[V_0]$	$[Cu^+]$	A_{608}/A_{463}	Ra
5% CuCe	0.48	0.29	0.15	0.037	0.51	0.2114	0.60
10% CuCe	0.69	0.21	0.13	0.033	0.46	0.2100	0.30
15% CuCe	0.51	0.30	0.13	0.033	0.43	0.1342	0.59
20% CuCe	0.66	0.25	0.13	0.033	0.45	0.0401	0.38

注:晶格氧的含量 $O_1=A_{\alpha}/(A_{\alpha}+A_{\beta}+A_{\gamma})$;表面氧的含量 $O_2=A_{\beta}/(A_{\alpha}+A_{\beta}+A_{\gamma})$; Ce^{3+} 的相对浓度 $[Ce^{3+}]=A(Ce^{3+})/A(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ ^[21];氧空位的相对浓度 $[V_0]=1-(3[Ce^{3+}]+4[Ce^{4+}])$ ^[18,22];相对浓度 $[Cu^+]=A(Cu^+)/A(Cu^{2+}+Cu^+)$ 。

2.8 Raman 光谱分析

催化剂的拉曼光谱测试结果如图9所示。



1—CeO₂; 2—5% CuCe; 3—10% CuCe; 4—15% CuCe; 5—20% CuCe

图9 催化剂的拉曼光谱

由图9可见,463 cm⁻¹为最强的拉曼峰,代表立方萤石结构CeO₂的F_{2g}振动模式^[23],且掺杂前后该峰偏移不大。CeO₂材料存在晶格缺陷,所以其拉曼光谱在540 cm⁻¹和600 cm⁻¹处存在小谱带,即所谓的D波段,分别为D₁和D₂^[24]。因此608 cm⁻¹处的宽峰代表催化剂中存在缺陷的氧空位^[25],且活性组分CuO的掺杂造成氧空位的峰明显变强和拉曼峰发生蓝移。说明CuO改变了CeO₂的晶胞参数,即部分Cu²⁺进入了CeO₂晶格,形成了Cu-Ce固溶体。目前,被广泛认可且能衡量氧缺陷浓度的重要指标是拉曼谱带608 cm⁻¹和463 cm⁻¹的面积比(标记为 A_{608}/A_{463})^[26-27]。因此,根据表2可知,5% CuCe催化剂的 A_{608}/A_{463} 比值最高,即其氧缺陷浓度最高,因此,5% CuCe催化剂具有最高的催化活性。该结果

也与前面 XPS 的分析结果也一致。

3 结论

采用草酸盐共沉淀法制备了一系列的 CuO-CeO₂ 催化剂,研究了其应用于富氢气氛下 CO 的选择性氧化性能。结果表明,活性组分负载量为 5% CuO 的催化剂在经 600℃ 焙烧处理后其催化活性最佳。通过对该催化剂进行各种测试与表征发现,该催化剂具有最高的氧空位浓度和 Cu⁺ 的含量。而氧空位浓度与 Cu⁺ 的相对含量是影响 CO 选择性氧化的重要因素,因此,负载量为 5% CuCe 的催化剂具有优于其他几种催化剂的催化性能。此外,通过与文献中的同类型催化剂相比发现,5% CuCe 催化剂的完全转化温度区间也较宽,同时其稳定性也较好。因此,5% CuCe 催化剂是一种具有较大应用潜力的优异选择性氧化催化剂。

参考文献

- [1] 卢小林,刘子魁,马素芳,等. Dy 和 Y 掺杂改性对 CuO/CeZrO₂ 催化剂在富氢气氛中 CO 优先氧化催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(7): 870-875.
- [2] 高万贤,李新刚,田野. 草酸盐热解法制备 CoCeZrO 复合氧化物用于催化 CO-PROX 的研究[J]. 化学工业与工程, 2018, 35(5): 1-6.
- [3] Shi L, Zhang G. Improved low-temperature activity of CuO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in H₂-rich streams[J]. Catalysis Letters, 2016, 146(8): 1449-1456.
- [4] 樊祺源,白雪,曾尚红. 表面活性剂模板法制备 CeO₂/CuO 催化剂用于富氢气氛中 CO 优先氧化[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(5): 603-608.
- [5] 杨志强,毛东森,郭强胜,等. 制备方法对 CuO/CeO₂-ZrO₂ 催化 CO 低温氧化活性的影响[J]. 物理化学学报, 2010, (12): 7.
- [6] Mohamed Z, Dasireddy V D B C, Singh S, et al. The preferential oxidation of CO in hydrogen rich streams over platinum doped nickel oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180: 687-697.
- [7] Miao Y X, Wang J, Li W C. Enhanced catalytic activities and selectivities in preferential oxidation of CO over ceria-promoted Au/Al₂O₃ catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(10): 1721-1728.
- [8] Kruk M, Jaroniec M. Gas Adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(10): 3169-3183.
- [9] Zou Z Q, Meng M, Guo L H, et al. Synthesis and characterization of CuO/Ce_{1-x}Ti_xO₂ catalysts used for low-temperature CO oxidation[J]. J Hazard Mater, 2009, 163(2-3): 835-42.
- [10] Zeng S, Zhang W, Sliwa M, et al. Comparative study of CeO₂/CuO and CuO/CeO₂ catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(9): 3597-3605.
- [11] Sun S, Mao D, Yu J, et al. Low-temperature CO oxidation on CuO/CeO₂ catalysts: The significant effect of copper precursor and calcination temperature [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(6): 3166-3181.
- [12] Hossain S T, Azeeva E, Zhang K, et al. A comparative study of CO oxidation over Cu-O-Ce solid solutions and CuO/CeO₂ nanorods catalysts[J]. Applied Surface Science, 2018, 455: 132-143.
- [13] Cam T S, Omarov S O, Chebanenko M I, et al. One step closer to the low-temperature CO oxidation over non-noble CuO/CeO₂ nanocatalyst: The effect of CuO loading[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105373.
- [14] Arango-Díaz A, Moretti E, Talon A, et al. Preferential CO oxidation (CO-PROX) catalyzed by CuO supported on nanocrystalline CeO₂ prepared by a freeze-drying method[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 477: 54-63.
- [15] Zeng S, Zhang W, Liu N, et al. Inverse CeO₂/CuO catalysts prepared by hydrothermal method for preferential CO oxidation[J]. Catalysis Letters, 2013, 143(10): 1018-1024.
- [16] Jiang F, Wang S, Liu B, et al. Insights into the influence of CeO₂ crystal facet on CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/CeO₂ catalysts[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(19): 11493-11509.
- [17] Wu J, Zhao X, Xue L, et al. Barrier effect of SiO₂ shell over hollow CeO₂/CuO@SiO₂ catalysts for broadening temperature window of total CO conversion[J]. Journal of Rare Earths, 2020, (1): 46-51.
- [18] Papavasiliou J, Rawski M, Vakros J, et al. A novel post-synthesis modification of CuO-CeO₂ catalysts: Effect on their activity for selective CO oxidation[J]. ChemCatChem, 2018, 10(9): 2096-2106.
- [19] Iglesias-González A, Ayastuy J L, González-Marcos M P, et al. CuO/Ce_xSn_{1-x}O₂ catalysts with low tin content for CO removal from H₂-rich streams[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(10): 5213-5224.
- [20] Gong L, Luo L T, Wang R, et al. Effect of Preparation methods of CeO₂-MnO_x Mixed oxides on preferential oxidation of CO in H₂-rich gases over CuO-based catalysts B [J]. Journal of the Chilean Chemical Society, 2012, 57(1): 1048-1053.
- [21] Shi L, Gao C, Guo F, et al. Catalytic performance of Zr-doped CuO-CeO₂ oxides for CO selective oxidation in H₂-rich stream [J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(7): 720-725.
- [22] Chen S, Li L, Hu W, et al. Anchoring high-concentration oxygen vacancies at interfaces of CeO_{2-x}/Cu toward enhanced activity for preferential CO oxidation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(41): 22999-3007.
- [23] Davó-Quiñero A, Navlani-García M, Lozano-Castelló D, et al. Role of hydroxyl groups in the preferential oxidation of CO over vopper oxide-ceria catalysts[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(3): 1723-1731.
- [24] Davó-Quiñero A, Bailón-García E, López-Rodríguez S, et al. Insights into the oxygen vacancy filling mechanism in CuO/CeO₂ catalysts: A key step toward high selectivity in preferential CO oxidation[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(11): 6532-6545.
- [25] Juan Antonio Cecilia A A D, Verónica Rico-Pérez, Agustín Bueno-López, et al. The influence of promoters (Zr, La, Tb, Pr) on the catalytic performance of CuO-CeO₂ systems for the preferential oxidation of CO in the presence of CO₂ and H₂O [J]. Catalysis Today, 2015, 253: 115-125.
- [26] Zhang Z, Chen K, Lu J, et al. Sn-induced CuO-CeO₂ catalysts with improved performance for CO preferential oxidation in H₂-rich streams [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(43): 22508-22518.
- [27] Guo X, Qiu Z, Mao J, et al. Doping effect of transition metals (Zr, Mn, Ti and Ni) on well-shaped CuO/CeO₂ (rods): Nano/micro structure and catalytic performance for selective oxidation of CO in excess H₂ [J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(40): 25983-25994. ■