

堇青石整体式 CO 催化剂的制备及催化性能评价

李艳昌, 王春浩*

(辽宁工程技术大学安全科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要:为了解决煤矿防爆柴油机尾气 CO 超限问题,以草酸和氧化铝溶胶对堇青石蜂窝陶瓷载体进行预处理,通过溶液浸渍法制备了负载不同铜铈比例的 CO 整体式催化剂,并采用高锰酸钾改性和过渡金属掺杂对制备的催化剂的性能进行了优化。实验结果发现,以铜铈比例 $n(\text{Cu}):n(\text{Ce})=5:5$, 0.15 mol/L 高锰酸钾改性和 0.3 mol/L 硝酸钴掺杂处理后的催化剂展现出最好的 CO 催化效果,在 165°C 时最大 CO 转化率可达 100%。结合催化剂性能测试的结果,利用氮气等温吸附-脱附实验(N_2 -adsorption desorption)、X 射线光电子能谱(XPS)、氢气程序升温还原(H_2 -TPR)和一氧化碳程序升温脱附(CO-TPD)对催化剂的比表面积、孔隙特征、元素变化情况、还原特性和 CO 吸附特性进行了研究,深入分析了高锰酸钾改性和过渡金属离子掺杂对于催化剂催化性能的影响机制。研究结果丰富了 CO 催化剂的研究工作,对于治理煤矿防爆柴油机尾气 CO 超限问题具有一定的指导意义。

关键词:一氧化碳;蜂窝陶瓷;催化氧化法;浸渍法;改性;掺杂

中图分类号:TQ116

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)03-0190-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.03.031

Preparation and evaluation of catalytic performance of cordierite monolithic CO catalyst

LI Yan-chang, WANG Chun-hao*

(Safety Science and Engineering College, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract:In order to solve the problem of over-limit of CO in the exhaust gas of explosion-proof diesel engine in coal mine, the monolithic CO catalyst with different ratio of Cu and Ce was prepared by solution impregnation method with oxalic acid and alumina sol. The performance of the catalyst was optimized by potassium permanganate modification and transition metal doping. The experimental results showed that the catalyst with a copper cerium ratio of $n(\text{Cu}):n(\text{Ce})=5:5$, modified with 0.15 mol/L potassium permanganate, and doped with 0.3 mol/L cobalt nitrate exhibited the best CO catalytic effect, with a maximum CO conversion rate of 100% at 165°C. Based on the results of catalyst performance testing, the specific surface area, pore characteristics, elemental changes, reduction characteristics, and CO adsorption characteristics of the catalyst were studied using N_2 adsorption desorption, XPS, H_2 -TPR, and CO-TPD. The influence mechanism of potassium permanganate modification and transition metal ion doping on the catalytic performance of the catalyst was analyzed in depth. The research results have enriched the research work on CO catalysts and have certain guiding significance for addressing the problem of CO exceeding the limit in the exhaust gas of explosion-proof diesel engines in coal mines.

Key words: carbon monoxide; honeycomb ceramics; catalytic oxidation method; immersion method; modified; adulterate

在煤炭开采的各环节当中,井下辅助运输系统作为煤矿生产系统中的重要一环,其承载着运送人员、物料和设备的任务,有效保障矿井开采的顺利进行。柴油机具有动力强劲、可靠性高、环境适应能力强等特点,因此被广泛应用于各种重型机械或运输设备^[1]。然而由于井下空间狭小,通风不畅,且因柴油特性、柴油机运转方式以及加装防爆组件等因素影响,导致柴油不完全燃烧,进而在尾气中生成大量一氧化碳,同时还伴随着颗粒物、碳氢化合物和氮氧化物等有害物质^[2]。防爆柴油机的尾气不仅对井

下的通风环境造成了污染,危害工人的身体健康,同时也给煤矿的运输作业带来了一定的安全隐患^[3]。

一氧化碳作为一种无色、无味、无刺激性的有害气体^[4],其治理问题一直是煤炭行业的重点关注对象和亟待攻克的难题。目前,针对一氧化碳(CO)的分离或净化方法主要有吸附法、溶液吸收法以及催化氧化法等^[5-10]。催化氧化法具有催化效率高、消除 CO 更彻底、效果更显著的特点,科研学者们对此进行了大量的实验研究。Kaneti 等^[11]基于载金介孔磁赤铁矿纳米薄片制备了 CO 催化剂,通过高比

收稿日期:2025-05-26;修回日期:2025-12-25

作者简介:李艳昌(1976-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为矿井通风、矿井火灾防治方面的科研,80703402@qq.com;王春浩(1998-),男,硕士生,研究方向为矿井火灾防治方面的科研,通讯联系人,1324281740@qq.com。

表面积、大孔体积和介孔结构的协同作用,使得该催化剂在室温下表现出接近100%的CO转化率。Anil等^[12]通过溶液燃烧法合成了 Mn_3O_4 及其掺杂Cu、Co和Ni的催化剂,实验结果表明,Cu掺杂的 Mn_3O_4 催化剂表现出最高的活性,完全转化CO的温度约为225℃。Li等^[13]通过水热法制备了Mn掺杂的CuO-CeO₂催化剂,发现适量Mn掺杂 $[n(Mn):n(Cu)=1:5]$ 显著提高了催化剂的活性和操作温度窗口(110~140℃),CO转化率可达99.8%。严小康等^[14]采用浸渍法制备了负载Pd和过渡金属混合氧化物的催化剂,发现Pd-Co-Mn/CC催化剂在Pd负载量为1.00%时表现出最高的催化活性,150℃时CO转化率达98%。李金林等^[15]以CuO-CeO₂为活性组分、FeCrAl薄片为载体,制备了不同Cu-Ce比例的金属基整体式催化剂,结果发现 $n(Cu):n(Ce)=5:10$ 和 $3:10$ 时的催化剂性能最佳,在142℃下即可完全氧化CO。陈婧等^[16]通过水热法制备了不同粒径的CeO₂和Ag纳米粒子及Ag-CeO₂纳米复合材料,结果表明Ag-CeO₂复合材料能够在150℃下实现CO的完全转化,其优异性能归因于Ag与CeO₂之间的相互作用,这种相互作用提高了氧缺陷数量并增强了晶格氧的活性。陈然等^[17]通过共沉淀法制备了Ce改性的Fe₂O₃催化剂,发现Ce的引入显著提升了催化剂的活性,使其在常温常压下CO转化率可达90%以上。

为了解决矿用防爆柴油机尾气CO超限问题,本文以堇青石蜂窝陶瓷为载体制备了CO整体式催化剂,并以高锰酸钾改性和过渡金属掺杂的方式对催化剂进行了优化。通过实验室自制的催化剂性能评价装置对CO催化剂的性能进行了测定,同时利用多种技术手段对催化剂的结构进行了表征,考察了高锰酸钾改性和过渡金属掺杂对催化剂性能的影响机制。实验结果丰富了CO催化剂的研究工作,对于治理煤矿防爆柴油机尾气CO超限问题具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验器材及试剂

实验所需药品分别为硝酸铜(≥97%)、硝酸铈(≥99.5%)、硝酸钴(分析纯,≥99%)、硝酸铁(分析纯)、硝酸钇(分析纯,≥99.5%)、高锰酸钾(分析纯,≥99.5%)、氧化铝溶胶(Al质量分数为11%~12%)、二水合草酸(分析纯,≥99.5%)、堇青石蜂窝陶瓷(Φ17 mm)。实验所需仪器主要有:水浴磁力

搅拌器、马弗炉、真空干燥箱、电子天平。

1.2 催化剂的制备

首先将堇青石蜂窝陶瓷载体进行预处理。将二水合草酸配制成1 mol/L的溶液200 mL,将载体浸入草酸溶液中,静置3 h,过滤后在120℃环境中烘干2 h,然后以400℃煅烧3 h。酸处理结束后,将载体浸泡在200 mL氧化铝溶胶里,实验步骤同上。

载体预处理结束后,取硝酸铜0.01 mol、硝酸铈0.09 mol放入烧杯中,加水溶解,配成100 mL的混合溶液,向其中加入预处理好的载体,浸渍3 h,过滤后以120℃烘干2 h,最后以400℃煅烧3 h,即制得CO催化剂。配制硝酸铜和硝酸铈的比例为 $n(Cu):n(Ce)=3:7,5:5,7:3,9:1$,重复以上实验步骤。

通过催化剂评价装置确定最佳铜铈比例后,将高锰酸钾配制成0.05、0.1、0.15、0.2 mol/L的溶液,对经过预处理后的堇青石载体进行改性处理,重复以上实验步骤,选出最佳改性浓度。确定最佳改性浓度后,将硝酸钴、硝酸钇、硝酸铁分别配制成0.1、0.3、0.5 mol/L的溶液,重复以上实验步骤,选出最佳掺杂离子及其浓度。

1.3 催化剂的性能评价

为了对催化剂的催化性能进行定量评价,建立了一套小型的催化剂性能测试平台,其原理如图1所示。

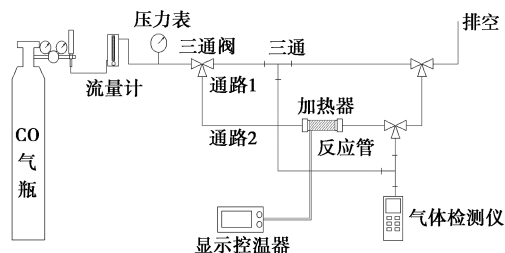


图1 催化剂性能测试平台原理图

其中,CO气瓶购买自大连科瑞气体有限公司,气瓶内压力为9 MPa,瓶中CO的体积分数为 $\varphi(CO)=0.015\%$,平衡气为空气。气体检测仪是河南中安电子检测技术有限公司生产的KP830便携式泵吸CO气体检测仪,该检测仪响应时间 ≤ 15 s、满量程(FS)示值误差为 $\pm 3\%$,具有优异的CO检测性能。CO的转化率按公式(1)计算。

$$CO_{\text{转}} = [(CO_{\text{进}} - CO_{\text{出}}) / CO_{\text{进}}] \times 100\% \quad (1)$$

式中, $CO_{\text{转}}$ 为CO的转化率,%; $CO_{\text{进}}$ 为反应管入口处CO浓度; $CO_{\text{出}}$ 为反应管出口处CO浓度。

1.4 催化剂的表征

(1) 氮气等温吸附-脱附实验

催化剂样品的孔结构特性利用美国麦克的

Tristar II Plus 全自动物理吸附仪进行测定。实验前将样品在 300℃ 真空环境下脱气 3 h, 去除样品吸附的空气及水分, 随后在液氮条件下进行 N₂ 吸附/解吸实验。利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程对催化剂进行比表面积计算, 利用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法对催化剂孔径分布和总孔体积进行分析。

(2) X 射线光电子能谱(XPS)

催化剂的元素分析使用的是美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 K α X 射线光电子能谱仪, 采用单色化、微聚焦、低功率的 Al K-Alpha X 射线源, 对催化剂中所含元素进行检测。实验测得的元素结合能以 C 1s(284.8 eV) 为标准进行校正。

(3) 程序升温还原(H₂-TPR)

使用 AutoChem II 2920 化学吸附仪进行 H₂-TPR 实验。首先, 在 Ar 气流下以 30 mL/min 的速度将 100 mg 催化剂在 400℃ 下处理 30 min。冷却至 45℃ 后, 切换为 10% H₂/Ar 混合气, 以 30 mL/min 的速度处理 30 min, 直到基线稳定。然后将样品以 10℃/min 的升温速率从 50℃ 加热到 900℃, 通过在线热导检测器(TCD)记录 H₂ 消耗量。

(4) 程序升温脱附(CO-TPD)

使用 AutoChem II 2920 化学吸附仪进行 CO-TPD 实验。首先称量 50 mg 的催化剂, 在 30 mL/min 的 He 气流下将催化剂在 200℃ 预处理 30 min, 随后冷却至室温。接着切换至纯 CO 气体, 以 30 mL/min 的速度使催化剂在 30℃ 下吸附 1 h, 再用 30 mL/min 的 He 气吹扫至基线走平, 以去除催化剂表面物理吸附的 CO。最后将样品以 10℃/min 的速率程序升温至 400℃。

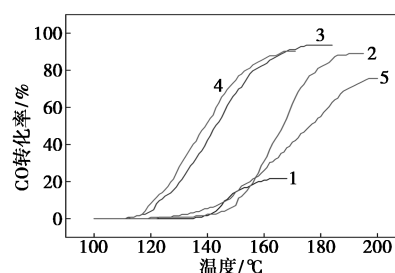
2 实验结果分析

2.1 催化剂性能测试结果

2.1.1 铜铈比例对催化剂催化性能的影响

如图 2 所示, 利用自制的催化剂性能测试平台在 100~200℃ 范围内测量了不同铜铈比例催化剂的 CO 转化率, 各催化剂的最大 CO 转化率及其最佳反应温度见表 1。从图和表中可以观察到, 当 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 1 : 9$ 时, 该催化剂的催化性能较弱, 最大 CO 转化率仅为 21.62%, 其反应温度区间也最小。随着 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce})$ 比例的逐渐上升, 其催化剂的催化性能逐渐增强, 对应的最大 CO 转化率同步提升, 当 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 5 : 5$ 时, 催化剂的催化性能最强, 在 175℃ 时达到最大, CO 转化率为 93.51%。随着

$n(\text{Cu}) : n(\text{Ce})$ 比例的继续增大, 催化剂的催化性能开始减弱, 对应的最大 CO 转化率也随之减弱。以上测试结果说明催化剂上负载的活性组分比例对催化剂的性能具有较大影响, 对于铜铈基催化剂而言, 过量的铜离子或过量的铈离子均会导致催化剂催化活性下降。根据实验结果, 最佳铜铈比例应为 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 5 : 5$ 。



1— $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 1 : 9$; 2— $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 3 : 7$;
3— $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 5 : 5$; 4— $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 7 : 3$;
5— $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 9 : 1$

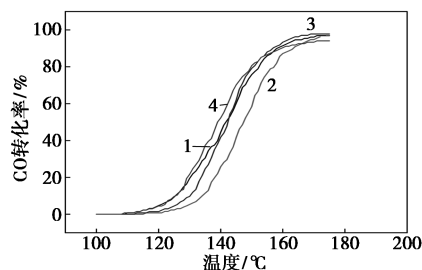
图 2 不同铜铈比例催化剂 CO 转化率曲线图

表 1 不同铜铈比例催化剂最大 CO 转化率及最佳反应温度表

实验组别	最大 CO 转化率/%	最佳反应温度/℃
$n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 1 : 9$	21.62	162
$n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 3 : 7$	88.96	190
$n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 5 : 5$	93.51	175
$n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 7 : 3$	90.21	167
$n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 9 : 1$	75.59	197

2.1.2 高锰酸钾改性对催化剂催化活性的影响

以不同浓度的高锰酸钾对载体进行改性处理, 然后再以最佳铜铈比例 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 5 : 5$ 制备了 CO 整体式催化剂。不同浓度高锰酸钾对载体进行改性处理后, 其催化剂对 CO 催化性能的变化如图 3 所示。



1—0.05 mol/L 高锰酸钾改性; 2—0.1 mol/L 高锰酸钾改性;
3—0.15 mol/L 高锰酸钾改性; 4—0.2 mol/L 高锰酸钾改性

图 3 高锰酸钾改性后催化剂 CO 转化率曲线图

表 2 展示了不同浓度高锰酸钾对载体进行改性处理后催化剂的最大 CO 转化率及最佳反应温度。

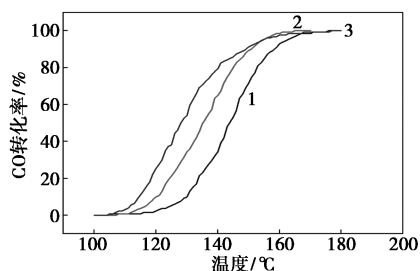
从图和表中可以观察到,经过高锰酸钾改性处理后,催化剂的催化性能得到了进一步的提升。随着高锰酸钾浓度的升高,其催化剂对应的最大CO转化率呈现出先上升后下降的变化趋势,但总体上仍然是优于未改性之前的催化剂。当高锰酸钾改性浓度为0.15 mol/L时,其催化剂的催化性能提升最大,在169℃时最大CO转化率达到97.80%,相比于未改性前提升了4.6%。实验结果表明适当浓度高锰酸钾改性处理对催化剂的催化性能具有正向的促进作用。根据实验结果,选择0.15 mol/L作为最佳的高锰酸钾改性浓度。

表2 高锰酸钾改性后催化剂最大CO转化率及最佳反应温度表

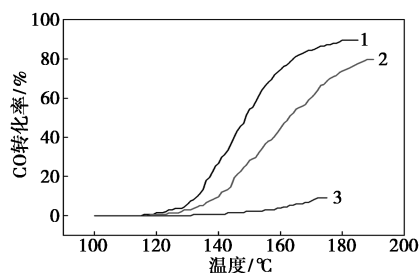
实验组别	最大CO转化率/%	最佳反应温度/℃
0.05 mol/L 高锰酸钾改性	96.90	171
0.1 mol/L 高锰酸钾改性	96.99	173
0.15 mol/L 高锰酸钾改性	97.80	169
0.2 mol/L 高锰酸钾改性	94.07	171

2.1.3 过渡金属离子掺杂对催化剂催化活性的影响

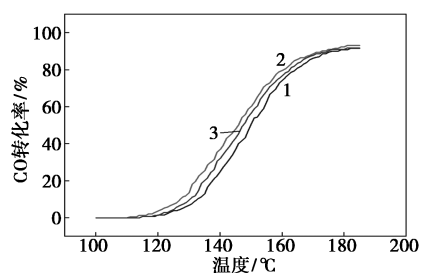
为了进一步提升催化剂的最大CO转化率,缩短最佳反应温度,在此前实验的基础上,采用硝酸钴(Co)、硝酸钇(Y)、硝酸铁(Fe)这3种包含过渡金属离子的盐溶液对此前实验制备的催化剂进行了离子掺杂处理,其催化剂性能测试结果如图4所示。



1—0.1 mol/L Co 掺杂;2—0.3 mol/L Co 掺杂;
3—0.5 mol/L Co 掺杂
(a) Co 离子掺杂



1—0.1 mol/L Y 掺杂;2—0.3 mol/L Y 掺杂;
3—0.5 mol/L Y 掺杂
(b) Y 离子掺杂



1—0.1 mol/L Fe 掺杂;2—0.3 mol/L Fe 掺杂;
3—0.5 mol/L Fe 掺杂
(c) Fe 离子掺杂

图4 不同离子掺杂后催化剂CO转化率曲线图

不同过渡金属离子掺杂后催化剂对应的最大CO转化率及其最佳反应温度如表3所示。从图和表中可以发现,经过Co元素掺杂后,催化剂的催化效果最佳,最大CO转化率可达到100%。而Y元素和Fe元素掺杂后,并未提升催化剂的性能,反而降低了其对CO的催化氧化能力。其中,随着硝酸钴浓度的提升,其最佳反应温度先降后增,当硝酸钴浓度为0.3 mol/L时,最佳反应温度最低为165℃。Y元素掺杂并不能提升催化剂的催化性能,对催化剂具有严重的负面影响,且随着硝酸钇浓度的升高这种负面影响越强烈。Fe元素掺杂同样没有提升催化剂的催化性能,但与Y元素不同的是,Fe元素掺杂对催化剂性能的影响比较小,不同浓度硝酸铁处理后,催化剂的最大CO转化率仍能达到90%以上。根据实验结果,选择钴(Co)元素作为最佳的掺杂元素,最佳浓度为0.3 mol/L。

表3 金属离子掺杂后催化剂的最大CO转化率及其最佳反应温度表

实验组别	最大CO转化率/%	最佳反应温度/℃
0.1 mol/L Co 掺杂	100.00	176
0.3 mol/L Co 掺杂	100.00	165
0.5 mol/L Co 掺杂	100.00	177
0.1 mol/L Y 掺杂	89.57	180
0.3 mol/L Y 掺杂	79.85	188
0.5 mol/L Y 掺杂	9.11	172
0.1 mol/L Fe 掺杂	91.67	182
0.3 mol/L Fe 掺杂	93.26	181
0.5 mol/L Fe 掺杂	91.79	181

2.2 催化剂的表征

根据催化剂性能测试的结果,以未经活性组分浸渍的蜂窝陶瓷为空白组,以铜铈比 $n(\text{Cu}):n(\text{Ce})=5:5$ 、0.15 mol/L高锰酸钾改性、0.3 mol/L钴元素掺杂的3种催化剂作为对照组,依次记为A组、B组和C组。

2.2.1 N₂ 吸脱附测试

为了研究催化剂的孔隙结构以及高锰酸钾改性和过渡金属掺杂对催化剂比表面积的影响,对空白组和 A、B、C 这 3 组催化剂分别进行了氮气吸脱附实验,结果如图 5 所示。4 组样品的 N₂ 等温吸附-脱附曲线均符合 IV 型吸附-脱附曲线的特征,图中 P/P_0 在 0.4~0.99 的范围内展现出典型的 H₂ 型滞回环,说明催化剂的内部可能存在典型的“墨水水瓶”孔、管形孔和密堆积球形颗粒间隙孔等介孔结构^[18]。从孔径分布图中可以发现,4 组样品的孔径分布情况比较相似,其孔径大小主要集中于 2~10 nm 之间。各组催化剂的孔结构特征参数如表 4 所示,由表中数据可知,A、B、C 3 组催化剂的比表面积、总孔体积和介孔体积相比于空白组均有不同程度的增加,说明浸渍、改性、掺杂等处理会对蜂窝陶瓷的孔隙结构产生一定的影响。催化剂的比表面积越大,将越有利于活性组分的分散以及气体的吸附,从而提高催化剂的催化性能。由于 C 组催化剂具有最高的比表面积,因此展现出了极好的催化效果。

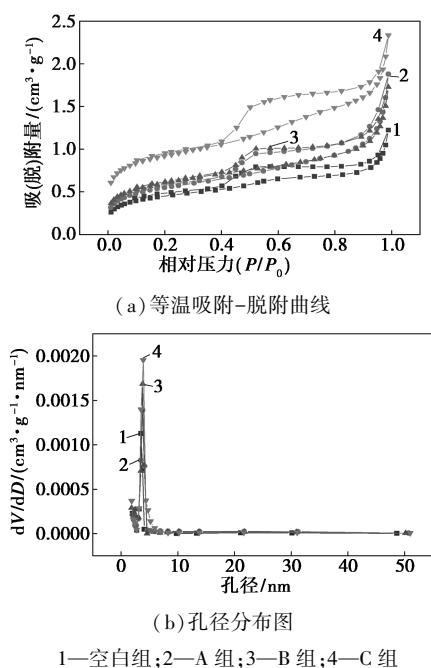


图 5 空白组和 3 组催化剂的等温吸附-脱附曲线及孔径分布图

表 4 催化剂的孔结构特征参数表

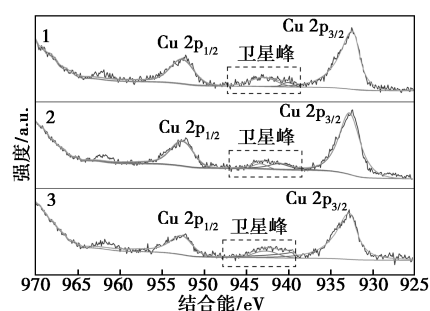
组别	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	介孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
空白组	1.64730	0.00189	0.00133	5.40880
A 组	2.00940	0.00290	0.00257	6.91060
B 组	2.19810	0.00267	0.00202	5.77510
C 组	3.41480	0.00361	0.00284	5.34340

2.2.2 XPS 测试结果分析

为了研究高锰酸钾改性和过渡金属元素掺杂对于催化剂表面元素氧化态的影响,对 A、B、C 组催化剂进行了 XPS 实验,分别检测了 Cu 2p、Ce 3d 和 O 1s 的 XPS 谱图,结果如下所示。

(1) Cu 元素分析

A、B、C 3 组催化剂的 Cu 2p 谱如图 6 所示。3 组样品的光谱均展现出 2 个主峰和 1 个振动卫星峰。其中,933 eV 处的峰值与 Cu 2p_{3/2} 相对应,953 eV 处的峰值与 Cu 2p_{1/2} 相对应,位于 937.6~945.4 eV 范围内的振动卫星峰全部归属为 Cu²⁺^[19]。



1—A 组;2—B 组;3—C 组

图 6 3 组催化剂的 Cu 2p 谱图

从 XPS 谱图上可以看出,经过浸渍后,蜂窝陶瓷载体上成功负载了 CuO 物种。有研究指出^[20-21],在 CuO/CeO₂ 催化剂中存在着 $Ce^{3+} + Cu^{2+} \rightarrow Ce^{4+} + Cu^+$ 电子交换,Cu⁺ 的出现有利于 CuO 与 CeO₂ 物种之间的相互作用,从而影响催化剂的性能,Cu⁺ 物种还可以作为 CO 吸附和活化的位点,从而有助于催化反应的进行。通过卫星峰与 Cu 2p_{3/2} 主峰的面积比 A_s/A_m 可以评估催化剂表面 Cu⁺ 物种含量。在纯 CuO 中, A_s/A_m 比值等于 0.55^[22],若样品的 A_s/A_m 比值小于 0.55,则说明样品表面存在 Cu⁺ 物种。由于 Cu⁺ 和 Cu²⁺ 的 XPS 特征峰比较接近,在缺乏俄歇谱峰数据的情况下,难以将二者区分开来,因此 Biesinger 等^[23] 提出了一种不需要俄歇谱峰和 Wagner Plot 数据即可评估样品表面 Cu⁺ 物种的方法,如公式(2)所示。

$$Cu^+ \% = [A_m - (A_1/A_s)A_s] / (A_m + A_s) \quad (2)$$

式中, A_m 为 Cu 2p_{3/2} 主峰的面积; A_s 为卫星峰的面积; $A_1/A_s = 1.57$ 。

根据公式,计算了 A、B、C 3 组催化剂的 A_s/A_m 比值和 Cu⁺ 物种含量,如表 5 所示。从表中可以观察到,A、B、C 3 组样品的 A_s/A_m 均小于 0.55,说明催化剂的表面存在 Cu⁺ 物种。未经过改性和金属掺

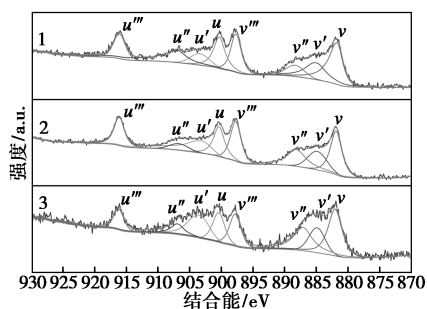
杂的催化剂,其 Cu^+ 物种含量为 45.94%,经过 0.15 mol/L 高锰酸钾改性后, Cu^+ 物种含量得到了明显提升,这表明高锰酸钾改性处理可以促进铜、铈活性组分之间的相互作用,形成更多的氧空位,使之生成大量的 Cu^+ 物种,进而提升催化剂的催化性能。经过钴元素掺杂后, Cu^+ 物种含量有所下降,可能是由于钴元素的引入,导致 CeO_2 的晶格发生了收缩或畸变,这使得原本在 CeO_2 晶格中稳定的 Cu^+ 位点变得不稳定,从而导致了 Cu^+ 物种含量的减少。

表5 催化剂表面 Cu 元素参数表

组别	A_s/A_m	$\text{Cu}^+/\%$
A	0.15	45.94
B	0.11	61.92
C	0.21	47.37

(2) Ce 元素分析

A、B、C 3 组催化剂的 Ce 3d 谱如图 7 所示。Ce 3d 的光电子能谱可分为 v 和 u 两种双自旋轨道分裂峰,分别对应于 Ce 3d_{3/2} 和 Ce 3d_{5/2}。其中, u (~901 eV)、u'' (~906 eV)、u''' (~916 eV)、v (~881 eV)、v'' (~888 eV)、v''' (~897 eV) 归属于 Ce^{4+} 的特征峰, v' (~885 eV) 和 u' (~903 eV) 归属于 Ce^{3+} 的特征峰^[24]。



1—A 组; 2—B 组; 3—C 组

图7 3组催化剂的 Ce 3d 谱图

CeO_2 中的 Ce 元素的价态主要为 Ce^{4+} , 当出现 Ce^{3+} 时, 表明部分 Ce^{4+} 被还原。 Ce^{3+} 的产生是由于 CeO_2 晶格中 Ce 配位不饱和所导致的, 这一过程会形成部分氧空位^[25], 而氧空位的存在有利于催化剂吸附氧气分子, 从而有利于 CO 氧化反应的进行。 Ce^{3+} 的含量与催化剂的催化性能密切相关, 通过 Ce^{3+} 物种与总铈物种拟合峰的面积比可以表示 Ce^{3+} 相对于总铈的比例^[26]。从表 6 中可以观察到, A 组催化剂的 Ce^{3+} 物种含量最少, 只有 20.66%, 经过 0.15 mol/L 高锰酸钾改性处理后, Ce^{3+} 物种含量提升到了 24.51%, 再经过钴元素掺杂后, Ce^{3+} 物种含

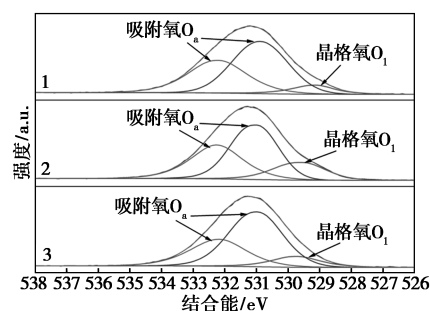
量进一步提升至 27.61%。以上结果说明, 高锰酸钾改性和钴元素掺杂会调节催化剂表面的 Ce^{3+} 物种含量, 增加 Ce^{3+} 位点, 促进催化剂表面氧空位的形成, 从而对催化剂的性能起到了一定的促进作用。

表6 催化剂表面 Ce 元素参数表

组别	$\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})/\%$
A	20.66
B	24.51
C	27.61

(3) O 元素分析

A、B、C 3 组催化剂的 O 1s 谱如图 8 所示。根据所属峰位不同, 将 O 1s 谱图拟合成 3 个峰, 其中位于 529~530 eV 范围内的峰归属于催化剂表面金属氧化物的晶格氧 O_l , 位于 530~533 eV 范围内的 2 个峰归属于催化剂表面的化学吸附氧物种 O_a , 包括羟基 (OH^-)、碳酸盐 (CO_3^{2-})、过氧化物 (O_2^{2-}) 以及超氧化物 (O^{2-}) 等^[27]。



1—A 组; 2—B 组; 3—C 组

图8 3组催化剂的 O 1s 谱图

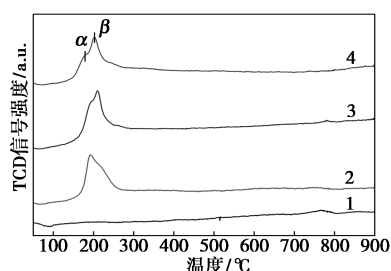
表面吸附氧的含量会影响氧空位的形成, 进而影响催化剂对空气中氧气的吸附能力与活化能力, 可以通过 $\text{O}_a/(\text{O}_a+\text{O}_l)$ 面积比来体现。从表 7 可以观察到, 未经过高锰酸钾改性和钴元素掺杂时, 催化剂表面吸附氧的含量仅为 7.95%, 经过 0.15 mol/L 高锰酸钾改性后, 吸附氧的含量显著提升至 17.5%, 再经过钴元素掺杂后, 吸附氧的含量降低至 11.06%, 但仍然高于未经过改性和掺杂之前的催化剂。从表中数据可以发现, 吸附氧含量与 Cu^+ 物种含量二者的变化趋势比较相似, 进一步证明了高锰酸钾改性和钴元素掺杂会对催化剂中氧空位的形成产生影响。钴元素掺杂后虽然吸附氧含量与 Cu^+ 物种含量均有所降低, 但由于钴元素具有多种价态, 其在催化剂表面形成的钴氧化物同样能对 CO 起到催化作用, 因此钴元素掺杂对催化剂性能的影响仍然是正向的。

表 7 催化剂表面 O 元素参数表

组别	$O_a/(O_a+O_l)/\%$
A	7.95
B	17.50
C	11.06

2.2.3 H_2 -TPR 测试结果分析

探究高锰酸钾改性和钴金属掺杂对催化剂还原性能的影响,采用程序升温还原(H_2 -TPR)对催化剂的还原性能进行了表征,如图 9 所示。



1—空白组;2—A组;3—B组;4—C组

图 9 空白组和 3 组催化剂的 H_2 -TPR 曲线图

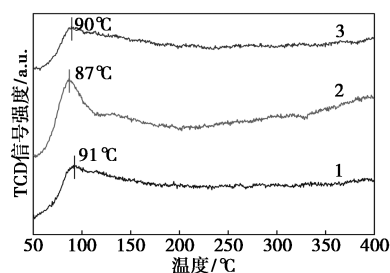
从图中可以观察到,除了空白组外,其余 3 组催化剂在 150~250°C 范围内均出现了 2 个重叠的还原峰,分别将其标记为 α 峰和 β 峰,其中,位于低温处的 α 峰代表高度分散且与载体具有强相互作用的 CuO_x 物种,位于较高温处处的 β 峰代表载体表面形成的大块 CuO 颗粒及 $Cu-[O_x]-Ce$ 物种。通过分峰拟合确定了 α 峰和 β 峰所对应的温度,其结果如表 8 所示。从表中可以发现,经过高锰酸钾和钴元素掺杂后, α 峰和 β 峰均向左移动,表明高锰酸钾改性和钴元素掺杂能够降低 Cu 物种的还原温度,这将有助于降低催化反应的驱动温度,进而提高催化剂的反应活性。

表 8 催化剂的氧化还原特性参数表

组别	出峰温度/°C	
	α 峰	β 峰
空白组	—	—
A 组	191.37	211.42
B 组	184.38	207.74
C 组	174.32	202.42

2.2.4 CO-TPD 测试结果分析

为了确定催化剂的 CO 吸附位点,以及探索高锰酸钾改性和钴金属掺杂对催化剂 CO 吸附性能的影响,对 A、B、C 3 组样品进行了 CO-TPD 实验,如图 10 所示。



1—A组;2—B组;3—C组

图 10 3 组催化剂的 CO-TPD 曲线图

从图中可以观察到,3 组催化剂在 80~100°C 范围内存在 1 个强峰,该峰对应于催化剂表面 CuO_x 物种的 CO 脱附峰^[28],这与催化剂的 H_2 -TPR 测试结果相对应。记该脱附峰为 α 峰,相关研究表明,催化剂的活性与 α 峰的位置具有一定的相关性,主要表现为 α 峰的对应温度越低,越有利于 CO_2 的脱附,对应的催化活性也就越高^[29]。经过 0.15 mol/L 高锰酸钾改性处理后,该脱附峰向低温方向移动,其对应温度由未改性前的 91°C 降低至 87°C,说明高锰酸钾改性有利于提高催化剂表面上 CuO_x 物种的含量,进而提高催化剂的活性。而经过钴元素掺杂后,该脱附峰向高温方向移动,其对应温度由未掺杂前的 87°C 升高至 90°C,说明钴元素掺杂能够降低催化剂表面上 CuO_x 物种的含量。虽然钴元素掺杂对催化剂表面的 CuO_x 物种产生了一定的消极影响,但由于 Co 与 Cu、Ce 这两种活性组分之间存在一定的协同作用,这种协同作用有利于 CO 的催化氧化,因此钴元素掺杂后催化剂的性能仍得到进一步的提升。

3 结论

本研究采用浸渍法制备了堇青石蜂窝陶瓷整体式 CO 催化剂,利用自制的催化剂评价装置对催化剂进行了性能测试,并通过多种表征手段对催化剂的物相、微观形貌等进行了研究,主要结论如下。

(1) 通过浸渍法制备了负载不同比例铜铈的催化剂,当铜铈比 $n(Cu):n(Ce)=5:5$ 时,催化剂在 175°C 时达到最大 CO 转化率 93.51%。采用 0.15 mol/L 高锰酸钾改性和 0.3 mol/L 钴元素掺杂后,催化剂的催化效果达到最佳,在 165°C 时最大 CO 转化率可达 100%。

(2) 经过浸渍、改性、掺杂处理后,催化剂的比表面积有所增加,这将有利于活性组分的分散以及气体的吸附。Cu 2p 谱图显示高锰酸钾改性后催化

剂中的 Cu^+ 物种含量明显提升, 钴元素掺杂后略有下降。Ce 3d 谱图表明高锰酸钾改性和钴元素掺杂会增加 Ce^{3+} 物种含量, 促进氧空位形成。O 1s 谱图显示高锰酸钾改性和钴元素掺杂对催化剂表面吸附氧含量有影响, 吸附氧含量与 Cu^+ 物种含量变化趋势相似。

(3) H_2 -TPR 和 CO-TPD 实验结果表明, 改性和掺杂能够降低 Cu 物种的还原温度, 这将有助于降低催化反应的驱动温度, 提高催化剂的反应活性。高锰酸钾改性后 CO 脱附峰向低温方向移动, 这有利于提高催化剂表面上 CuO_x 物种的含量; 钴元素掺杂后脱附峰向高温方向移动, 但由于 Co 与 Cu、Ce 之间存在协同作用, 因此催化剂的性能仍然得到了一定的提升。

参考文献

- [1] Liu L, Peng Y, Zhang W, *et al.* Concept of rapid and controllable combustion for high power-density diesel engines [J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 276: 116529.
- [2] 张庆广, 段华威, 李瑞川, 等. 柴油机节能减排技术研究与发展综述 [J]. *拖拉机与农用运输车*, 2024, 51(6): 1-11.
- [3] 高文才. 无轨胶轮车工况安全影响因素分析 [J]. *设备管理与维修*, 2017, 17: 78-80.
- [4] 麻凯. 井下作业有毒气体的防范与应急措施 [J]. *化学工程与装备*, 2024, 11: 140-142.
- [5] 孙思, 吴永永, 罗仕忠, 等. 葡萄糖还原法制备 CuCl/NaY 吸附剂及其 CO 吸附和 CO/H_2 分离性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(8): 1794-1798.
- [6] Gump W, Ernst I. Absorption of carbon monoxide by cuprous ammonium salts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1930, 22(4): 382-384.
- [7] 陈庚申, 严慧敏, 程宏达, 等. 甲基胺铜吸收剂分离提纯一氧化碳 [J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 1993, 3: 15-17.
- [8] Manasilp A, Gulari E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2002, 37(1): 17-25.
- [9] Qu Z, Zhang X, Yu F, *et al.* A simple one pot synthesis of mesoporous silica hosted silver catalyst and its low-temperature CO oxidation [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2014, 188: 1-7.
- [10] Wu G, Guan N, Li L. Low temperature CO oxidation on $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ catalyst prepared by photodeposition [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1(4): 601-608.
- [11] Kaneti Y V, Tanaka S, Jikihara Y, *et al.* Room temperature carbon monoxide oxidation based on two-dimensional gold-loaded mesoporous iron oxide nanoflakes [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54: 8514-8517.
- [12] Anil C, Madras G. Kinetics of CO oxidation over Cu doped Mn_3O_4 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 424: 106-114.
- [13] Li J, Zhu P, Zuo S, *et al.* Influence of Mn doping on the performance of $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich streams [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 381(1/2): 261-266.
- [14] 严小康, 王志良, 吴海锁, 等. 堇青石负载 Pd 和过渡金属氧化物催化剂的表征及其对 CO 的催化氧化活性 [J]. *化工环保*, 2013, 33(2): 162-166.
- [15] 李金林, 罗飞, 赵福真, 等. 金属基整体式催化剂上 CO 催化氧化稳定性研究 [J]. *中南民族大学学报 (自然科学版)*, 2018, 37(1): 1-5.
- [16] 陈婧, 黄新松, 李广社. 纳米 Ag, CeO_2 和 $\text{Ag}-\text{CeO}_2$ 的合成及在 CO 催化氧化中的应用 [J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(1): 155-160.
- [17] 陈然, 高晓亚, 王晶, 等. Ce 改性 Fe_2O_3 催化剂对 CO 催化氧化的影响 [J]. *化工进展*, 2017, 36(10): 3737-3742.
- [18] Li J, Han Y X, Zhou Y H, *et al.* Purification of hydrogen from carbon monoxide for fuel cell application over modified mesoporous $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 108(1): 72-80.
- [19] Wang Y, Jiang Q, Xu L. Effect of the configuration of copper oxide-ceria catalysts in NO reduction with CO: Superior performance of a copper-ceria solid solution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(51): 61078-61087.
- [20] Almá I M, Zeleňák V, Opanasenko M, *et al.* Ce(III) and Lu(III) metal-organic frameworks with Lewis acid metal sites: Preparation, sorption properties and catalytic activity in Knoevenagel condensation [J]. *Catalysis Today*, 2015, 243: 184-194.
- [21] López J M, Gilbank A L, García T, *et al.* The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174: 403-412.
- [22] Avgouropoulos G, Ioannides T. Effect of synthesis parameters on catalytic properties of $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2006, 67(1/2): 1-11.
- [23] Biesinger M C, Hart B R, Polack R, *et al.* Analysis of mineral surface chemistry in flotation separation using imaging XPS [J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(2): 152-162.
- [24] Wang C, Cheng Q, Wang X, *et al.* Enhanced catalytic performance for CO preferential oxidation over CuO catalysts supported on highly defective CeO_2 nanocrystals [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 932-943.
- [25] Kopelent R, Van Bokhoven J A, Szlachetko J, *et al.* Catalytically active and spectator Ce^{3+} in ceria-supported metal catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(30): 8852-8855.
- [26] Konsolakis M, Carabineiro S A C, Marmellos G, *et al.* Volatile organic compounds abatement over copper-based catalysts: Effect of support [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 455: 473-482.
- [27] Guo X L, Zhou R X, Zhang H, *et al.* A new insight into the morphology effect of ceria on CuO/CeO_2 catalysts for CO selective oxidation in hydrogen-rich gas [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(11): 3862-3871.
- [28] Li A, Yao D, Yang Y, *et al.* Active $\text{Cu}^0-\text{Cu}^{\text{O}^+}$ sites for the hydrogenation of carbon-oxygen bonds over Cu/CeO_2 catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(2): 1315-1325.
- [29] 张旭, 彭思嘉, 杨雅淇, 等. CeO_2 负载 Co 或 Mn 棒状复合材料对 CO 的催化氧化 [J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2221-2232. ■