

摘 要

质子交换膜燃料电池以其低温快速启动、高比功率和高能量转换率等方面的优势成为未来电动车的首选电源。用于质子交换膜燃料电池的燃料，研究较多的有氢气和甲醇。当以纯氢为燃料时，氢的贮存和输送具有一定的危险性，而甲醇通过催化转化即时产生氢气，可以有效地解决氢能利用中存在的多种问题，是理想的氢替代燃料。但甲醇重整气体中含有少量的 CO (~1.0%) 会使电池阳极 Pt 催化剂发生中毒，导致电池性能严重下降，因此重整气在进入燃料电池之前必须对其中的 CO 进行去除。在去除 CO 的各种方法中，CO 选择性氧化反应最为简单且经济有效。

富氢气体中 CO 选择性氧化催化剂，目前大多采用负载 Pt 催化剂，不但其使用温度较高，而且 Pt 资源匮乏，价格昂贵，会进一步提高质子交换膜燃料电池的生产成本。寻求价格便宜的金属或金属氧化物取代或部分取代现有的 Pt 催化剂用于重整气中 CO 的去除，对于促进甲醇重整制氢技术在燃料电池电动车上的应用尤为重要。本论文以此为出发点，制备了负载 Au 催化剂和 CeO₂ 基复合氧化物催化剂，在较为接近实际甲醇重整气体组成的条件下对其 CO 选择性氧化反应性能进行研究。

首先，本文研究了负载 Au 催化剂的 CO 选择性氧化反应性能。采用共沉淀法制备了不同氧化物负载的 Au 催化剂，通过对载体进行筛选发现，Au/Fe₂O₃ 催化剂在较低的反应温度，CO 氧化活性与 Pt 催化剂在 150~200℃ 的反应活性相当，并具有较好的稳定性。详细研究了 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 CO 选择性氧化反应性能，考察了制备方法、加料方式、金负载量、沉淀剂种类、焙烧温度、预处理条件以及氯离子含量等制备工艺条件对催化剂结构和性能的影响，确定了最佳的反应工艺条件，并对催化剂的失活和再生进行了研究。研究表明，通过共沉淀法、加料方式为正加法、以 Na₂CO₃ 为沉淀剂、300℃ 空气中焙烧、无需其它预处理条件制得的 1.5%Au/Fe₂O₃ 催化剂表现出很好的 CO 选择性氧化性能。反应温度为 40℃、气体空速为 14400h⁻¹ 时，CO 转化率为 100.0%，相应的选择性为 66.5%，连续反应 120h 催化剂性能没有明显下降。重整气中的 CO₂ 会使催化剂活性降低，而 H₂O 则会使催化剂的选择性有所提高。失活的 Au/Fe₂O₃ 催化剂可以通过在氧气气氛下焙烧使部分活性得以恢复。

其次, 本文研究了 CeO_2 基复合氧化物催化剂的 CO 选择性氧化反应性能。通过共沉淀法制备了系列 CeO_2 复合氧化物催化剂, 研究发现, CuO/CeO_2 催化剂能够在较宽的温度范围 ($120\sim 180^\circ\text{C}$) 对富氢气体中的 CO 进行很好的去除。详细研究了 CuO/CeO_2 催化剂制备工艺条件如 CuO 含量和焙烧温度对催化剂结构和性能的影响, 确定了最佳的反应工艺条件。研究表明, CuO 含量为 7.2mass%, 500°C 空气中焙烧制备的 CuO/CeO_2 催化剂表现出很好的 CO 选择性氧化性能, 反应温度为 120°C 、气体空速为 14400h^{-1} 时, CO 转化率为 100.0%, 相应的选择性为 87.4%, 连续反应 80h 催化剂性能没有明显下降。重整气中的 CO_2 和 H_2O 会使催化剂性能下降。采用在氧气气氛下间歇吹扫的方式会进一步提高催化剂的稳定性。

最后, 研究了以多孔泡沫镍网为负载基体的 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 和 $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{Ni}$ 催化剂的 CO 选择性氧化反应性能。主要考察了反应工艺条件如反应温度、气体空速、 H_2O 和 CO_2 对催化剂性能的影响, 并对其稳定性进行研究。研究表明, $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 催化剂在考察的温度范围内没有对富氢气体中的 CO 进行很好的去除, 而 $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{Ni}$ 催化剂在反应温度为 160°C 、气体空速为 18.7h^{-1} 时, CO 转化率为 100.0%, 选择性为 93.9%, 并表现出一定的稳定性。

关键词 质子交换膜燃料电池; 富氢气体; CO 选择性氧化; $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂;
 CuO/CeO_2 催化剂

Abstract

There has been an increasing interest in the potential use of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) for electric vehicles. This is due to the advantageous characteristics including a low operating temperature for quick start-up, high energy efficiency and high power density. The main fuels for PEMFC are hydrogen and methanol. Pure hydrogen, though promising as a fuel, is dangerous for storage and transportation. Methanol as the ideal liquid fuel is one attempt at solving these problems because it produces hydrogen on board by steam reforming. The final reformed gas contains approximately 1% CO. However, this amount of CO contained in the reformed gas causes major problems because it poisons the Pt anode and dramatically degrades the performance of PEMFC. Therefore, it is essential to remove the trace CO in methanol reformed gas. Among the currently available methods for removing CO from hydrogen rich gas, CO selective oxidation is undoubtedly the most straightforward, simplest, and the most economic one.

Catalysts so far proposed for the CO selective oxidation in hydrogen rich gas are mainly Pt supported catalysts. However, Pt is very expensive and enhances the production cost of PEMFC. Seeking for more economic catalysts of base metal or oxide for CO selective oxidation in methanol reformed gas is the research focus of the near future. It is very important to advance the utilization of methanol steam reforming technology for electric vehicles. Due to the above reason, Au supported catalysts and CeO₂ based catalysts have been prepared, and the catalytic performance of these catalysts for CO selective oxidation in approximately real simulated reformed gas has been investigated.

Firstly, the performance of Au supported catalysts prepared by co-precipitation method of CO selective oxidation in hydrogen rich gas has been investigated. Catalyst screening studies have revealed that Au/Fe₂O₃ catalyst showed higher activity and stability at lower temperature correspond to Pt supported catalyst at 150~200°C. The effects of preparation process such as preparation method, addition order of reagents, Au loading, different precipitant, calcination temperature, different

pretreatment and Cl contents on the structure and performance of catalysts, the optimum reaction conditions of CO selective oxidation, as well as deactivation and regeneration of Au/Fe₂O₃ catalyst are investigated. The 1.5% Au/Fe₂O₃ catalyst prepared by co-precipitation method, regular addition order of reagents, Na₂CO₃ as precipitant, without pretreatment and calcined at 300°C was found to be the most active and selective among the studied catalysts, CO conversion of 100.0%, selectivity of 66.5% and stability of 120h were obtained. The corresponding reaction conditions of CO selective oxidation were as follows: reaction temperature was 40°C, space velocity was 14400 h⁻¹, without CO₂ and H₂O. Addition of CO₂ reduced the CO oxidation activity, whereas addition of H₂O increased the selectivity. The deactivated Au/Fe₂O₃ catalyst could be largely regenerated by calcination in a oxygen-containing atmosphere.

Secondly, the performance of CeO₂ based catalysts prepared by co-precipitation method of CO selective oxidation in hydrogen rich gas has been investigated. Catalyst screening studies have revealed that CuO/CeO₂ catalyst showed higher activity within the wider range of 120~180°C. The effects of preparation process including CuO content and calcination temperature on the structure and performance of catalysts, as well as the optimum reaction conditions of CO selective oxidation are investigated. The 7.2 mass%CuO/CeO₂ catalyst calcined at 500°C was found to be the most active and selective among the studied catalysts, CO conversion of 100.0%, selectivity of 87.4% and stability of 80h were obtained. The corresponding reaction conditions of CO selective oxidation were as follows: reaction temperature was 120 °C, space velocity was 14400h⁻¹, without H₂O and CO₂. Addition of CO₂ and H₂O reduced the CO oxidation activity. Stability of catalyst could be increased by switching to a oxygen-containing atmosphere.

Finally, the performance of Au/Fe₂O₃/Ni and CuO/CeO₂/Ni catalysts prepared by using conductive porous foamed nickel as matrix of CO selective oxidation in hydrogen rich gas has been investigated. The effects of reaction temperature, space velocity, H₂O and CO₂ on performance of catalysts, as well as the stability are studied. Au/Fe₂O₃/Ni catalyst showed a bad activity for CO selective oxidation within the reaction temperature, whereas CuO/CeO₂/Ni catalyst showed a

considerably higher activity and better stability for CO selective oxidation. CO conversion of 100.0% and selectivity of 93.9% were obtained. The corresponding reaction conditions were as follows: reaction temperature was 160°C, space velocity was 18.7h⁻¹, without H₂O and CO₂.

Keywords proton exchange membrane fuel cell, hydrogen rich gas, CO selective oxidation, Au/Fe₂O₃ catalyst, CuO/CeO₂ catalyst

第1章 绪论

1.1 课题研究背景

当今时代，环境保护已成为人类社会可持续发展战略的核心，是影响当前世界各国能源决策和科技导向的关键因素。二十世纪所建立起来的庞大能源系统已无法适应未来社会对高效、清洁、经济、安全的能源体系的要求，能源发展将面临着巨大挑战。由于一次能源的匮乏和环境问题的日益突出，要求开发利用新的清洁再生能源。在许多国家积极开发新能源的今天，燃料电池由于具有能量转换效率高、对环境污染小等优点，无疑给人们提供了解决能源问题的新途径，受到世界各国的普遍重视。

机动车作为一个重要的能源消耗大户和环境污染大户，首当其冲受到各国政府的广泛关注。传统汽车以汽油、柴油为燃料，不仅消耗了大量的石油资源，而且汽车尾气中所含的氮氧化物、碳氢化物、一氧化碳等造成大气的严重污染。现在汽车或柴油汽车发动机虽然比六十年代的先进，但仍没有解决汽车工业排污问题，排放的废气既污染生态环境，又危害人类身体健康。解决问题的根本方法就是开发新的燃料代替现有的石化燃料，开发“零排放”的电动车来取代目前的内燃机汽车^[1-2]。

与传统汽车相比，燃料电池电动车运用丰富的可再生资源—氢作为燃料，只排放水和热，具有零尾气排放和高能源使用率的优势。据英国能源政策研究中心的一项关于燃料电池汽车与现代汽车的能源消耗及污染物排放情况的报告表明^[3]，甲醇燃料电池汽车的一氧化碳、硫化物、氮氧化物和颗粒物的排放比普通汽车少 1~2 个数量级，二氧化碳排放量只是汽油动力汽车的 62%。此外，燃料电池电动车还可减少人类对石油资源的依赖。以目前石油的开采速度，过不了多少年地球上的石油资源就会枯竭，如果没有替代能源，到那时汽车将会变成一堆废铁。在全球环境污染日益严重的今天，燃料电池公共汽车技术被认为是二十一世纪最有前景的技术之一，燃料电池电动车开启了以氢气为燃料的新时代，推动了人类社会进入新的洁净能源—氢能的时代。

目前，发达国家都在致力于燃料电池电动车的研究，美国三大汽车公司按照美国能源部的分工，通用公司着重研究甲醇重整的燃料电池电动车，福特公

司研究车载氢气的燃料电池电动车，而克莱斯勒公司则研究汽油重整的燃料电池电动车。日本的丰田公司也正与美国通用公司联合开发燃料电池电动车。德国的戴姆勒—克来斯勒公司、美国的福特公司和加拿大的巴拉德公司组成联盟，投资了十亿加元开发燃料电池电动车。另外，世界各大石油公司，如美国的 Arco 公司、壳牌公司、Texaco 公司均已投资参与了燃料电池电动车的开发。

我国正在电动车的研制方面积极开展工作，由中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院电工研究所与东风汽车工程研究院联合承担的国家“九五”重点科技攻关项目“30 千瓦质子交换膜燃料电池电动汽车”已在湖北十堰市试车成功。“十五”期间，混合动力电动车和燃料电池电动车又被列入国家科技攻关计划和 863 计划。对于我国而言，研究发展燃料电池电动车是当前发展汽车事业的好机会。

1.2 质子交换膜燃料电池

燃料电池电动车应用的关键是电动车电源的开发，质子交换膜燃料电池有望成为未来电动车的首选电源^[4]。巴拉德公司于 1993 年推出了第一台氢作为燃料的质子交换膜燃料电池为动力的公共汽车。质子交换膜燃料电池以全氟磺酸型固体聚合物薄膜为电解质，因此也称其为聚合物电解质膜燃料电池（PEMFC）。它的最大优越性体现在工作温度低，最佳工作温度为 80~120℃，在室温也能正常工作，适宜于较频繁启动的场合，而且启动快。比其他类型的燃料电池具有更高的电流密度，其体积相对较小。这种电池工作效率很高，能够获得 40~50% 的最高理论电压，能快速地根据用电的需求而改变输出。相对于低温的碱性燃料电池，由于对 CO₂ 不敏感，可以采用空气作为氧化剂，因而降低了使用成本。PEMFC 是汽车和家庭应用的理想动力源。

1.2.1 质子交换膜燃料电池燃料的研究现状

用于 PEMFC 的燃料有多种，包括纯氢^[5]、甲醇^[6]、乙醇^[7]、甲烷^[8]、天然气和汽油^[9]等，由于受到使用场合、储氢密度和成本等因素的限制，目前普遍采用的是纯氢和甲醇。

氢作为一种理想的清洁能源，有着石化燃料无法比拟的优点。其使用效率高，比常规石化燃料的热效率高 10~15%，且无污染，用于燃料电池电动车上基

本可以实现零排放，以纯氢为燃料，电池具有很好的性能。氢能要得到大规模的应用，必须在技术方面不断取得实质性的进步^[10]。氢的最终来源主要有两条途径，一是通过化工石油燃料制备氢，二是通过可再生能源制备氢，制氢技术日益成熟。但由于氢密度小、易气化爆炸，而且着火点能量很小，在较大的氧气或空气浓度范围内，氢的化学活泼性与渗透能力使它能与多种金属在一定条件下发生反应造成金属组织的脆化，经常造成储氢系统的泄漏和管道容器破裂，储氢技术的落后限制了氢的大规模应用。尤其是 PEMFC 用于电动车电源时，车载氢源和供氢基础设施问题显得尤为突出。

目前，车载氢源主要采用的三种形式有高压气罐储氢、液态储氢和金属氢化物储氢。高压气罐储氢，采用先进的玻璃纤维增强铝合金作罐体材料，其储氢压力可达 30MPa，但由于储氢压力太大，安全性差。液态储氢，则需要开发出绝热性非常好的真空储氢罐，防止液氢的挥发和泄露。金属氢化物储氢，则储氢量太低。最近，碳纳米材料以其较低的密度和较高的比表面积等优势在储氢领域备受关注，在碳纳米纤维和碳纳米管储氢研究方面取得了一些突破^[11-13]，这将推动氢氧燃料电池电动车以及用氢设备的发展，但在实际应用中仍存在很多问题，碳纳米管吸氢离商业化还有一段距离。

在燃料电池中，甲醇可以直接应用，也可以间接应用。以甲醇为燃料的 PEMFC 可分为直接甲醇燃料电池（DMFC）和甲醇重整燃料电池（MRFC）。从理论上讲，DMFC 由于不需要重整设备，设计和运行简单，可靠性高，是最理想的一种燃料电池类型，但目前在技术上还存在较大的问题，制约 DMFC 大规模应用的障碍主要有两个，一是甲醇氧化阳极电催化剂的催化性能较低，易使铂中毒，要通过改变铂的表面成分来提高其催化活性^[14]；二是以 Nafion 膜为电解质的 DMFC，甲醇会透过电解质膜到阴极侧，使阴极催化剂中毒，引起阴极极化损失^[15]。只有解决了这两个重大关键问题，DMFC 才能得以实用化。专家认为，目前采用高度集成的车载甲醇重整制氢作为质子交换膜燃料电池电动车的电源是切实可行的^[16]。

1.2.2 甲醇重整制氢的发展及研究现状

甲醇作为燃料制取氢气，目前采用的制备工艺主要有：甲醇分解制氢^[17]，甲醇部分氧化制氢^[18-19]，甲醇水蒸汽重整制氢^[20-22]以及氧化蒸汽重整制氢^[23-24]。早在 1975 年，Pour^[25]就对甲醇分解反应体系进行热力学理论计算，认为在适当

的条件下, 甲醇可以完全分解为 CO 和 H₂。Amphlett 等人^[26]对甲醇水蒸气重整反应热力学进行了更为详尽的分析, 对反应平衡常数和理论气体产率进行计算, 认为甲醇水蒸气重整反应是制取高含量氢的有效方法。此后, 人们对甲醇水蒸气重整制氢催化反应的研究日益增多, 对甲醇氧化重整制氢的研究较晚, 氧化蒸汽重整制氢则处于刚刚起步阶段。

在甲醇制氢的几种方法中, 甲醇分解法产生的富氢气体含有 30% 以上的 CO, 当用作燃料电池的氢源时, CO 会使燃料电池的铂电极严重中毒, 需将 CO 转化, 将其含量控制在 0.01% 以下, 这样就需要较大的转化器, 不宜直接用于燃料电池电动汽车上。甲醇部分氧化重整制氢是放热反应, 反应速度快, 但由于通入空气氧化, 空气中氮气的引入将会降低混合气中氢气的含量, 使其含量可能低于 50%, 这不但增加了氢气提纯的难度, 而且不利于 PEMFC 的正常工作^[27]。而甲醇水蒸气重整制氢的特点是产物中氢气含量高, 反应条件温和, CO 含量相对较少, 易于净化处理, 因此, 该反应的研究颇具吸引力, 受到广泛关注。但甲醇水蒸气重整制氢的不足之处在于该反应是吸热反应, 原料水的汽化也要吸热, 用于燃料电池电动汽车时须燃烧部分燃料供热。

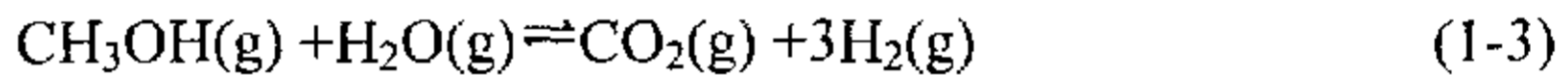
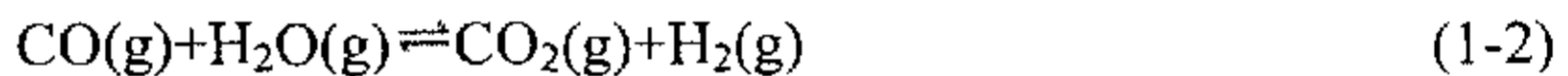
对于甲醇水蒸气重整制氢反应的研究, 主要集中在催化剂制备、反应工艺条件、反应动力学以及反应机理等四个方面, 其中重整催化剂的研究最为成熟。用于甲醇水蒸气重整的催化剂主要有镍系催化剂、铂钯系催化剂和铜系催化剂。根据催化剂的可逆性, 甲醇合成反应的催化剂可以用作甲醇水蒸气重整催化剂, 铜系催化剂是高效合成甲醇的催化剂, 该类催化剂具有较高的活性、高氢选择性、高 CO₂ 选择性以及很好的稳定性。国外对其进行了广泛的研究, 如: Idem^[28]研制了 Cu/Al₂O₃ 催化剂, 并通过添加第三组分 Cr、Mn 和 Zn 等提高催化剂的活性, 在 250℃ 时, 甲醇转化率提高到了 99%, 氢的选择性提高到了 93%。Agrell^[29]研究发现碳酸盐共沉淀法制备的 Cu/ZnO 催化剂比草酸盐共沉淀法制备的 Cu/ZnO 催化剂对甲醇水蒸气重整反应具有更高的活性, 作者还通过添加 ZrO₂ 对催化剂进行改性^[30]以进一步提高反应活性, 取得了很好的效果。Shishido^[31]则采用尿素通过均相沉淀法制备了 Cu/ZnO 及 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂, 两种催化剂都呈现出很高的催化活性, 其中 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在 250℃ 反应时, 甲醇转化率为 97.3%, CO₂ 选择性为 99%, 出口 CO 含量小于 1.0%。

国内对甲醇水蒸气重整制氢催化剂的研究工作, 主要体现在对传统的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂进行改性方面, 如: 兰州化学物理研究所蔡迎春等人^[32]研

制的 Cu/Zn/La/Al 催化剂以及华南理工大学董新法^[33]研制的 Cu/Zn/Ce/Al 催化剂都表现出较好的催化活性和稳定性。特别是哈尔滨工业大学张新荣^[34]研制的 Mn 改性 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂用于甲醇水蒸气重整反应中，甲醇最高转化率为 99.8%，氢气选择性为 99.9%，CO₂ 选择性为 97.9%，出口 CO 含量小于 1.0%，是比较理想的甲醇水蒸气重整制氢催化剂。随着研究的不断深入，甲醇水蒸气重整制氢反应取得了很好的甲醇转化率和氢气产率，但重整气中 CO 含量仍然较高（约为 1.0%），而且催化剂的低温活性也有待提高。

1.2.3 甲醇重整产品气中 CO 的毒性

在甲醇水蒸气重整的反应体系中主要存在 CH₃OH、H₂O、CO、CO₂、H₂ 等组分，反应体系内主要发生的反应有^[35-36]：



使得甲醇重整产品气中含有 40~75% H₂、15~20% CO₂、~10% H₂O、0~25% N₂ 以及 0.5~1.0% 的 CO。当 PEMFC 直接采用甲醇重整气作为燃料时，CO 的存在会对电池性能产生很大影响。大量研究表明，极微量的 CO 就能使电池性能严重下降^[37-39]。Oetjen 的研究最具有代表性，他考察了含有少量 CO 的氢气作为燃料时，燃料电池电压与电流密度的关系，研究结果如图 1-1 所示^[40]。

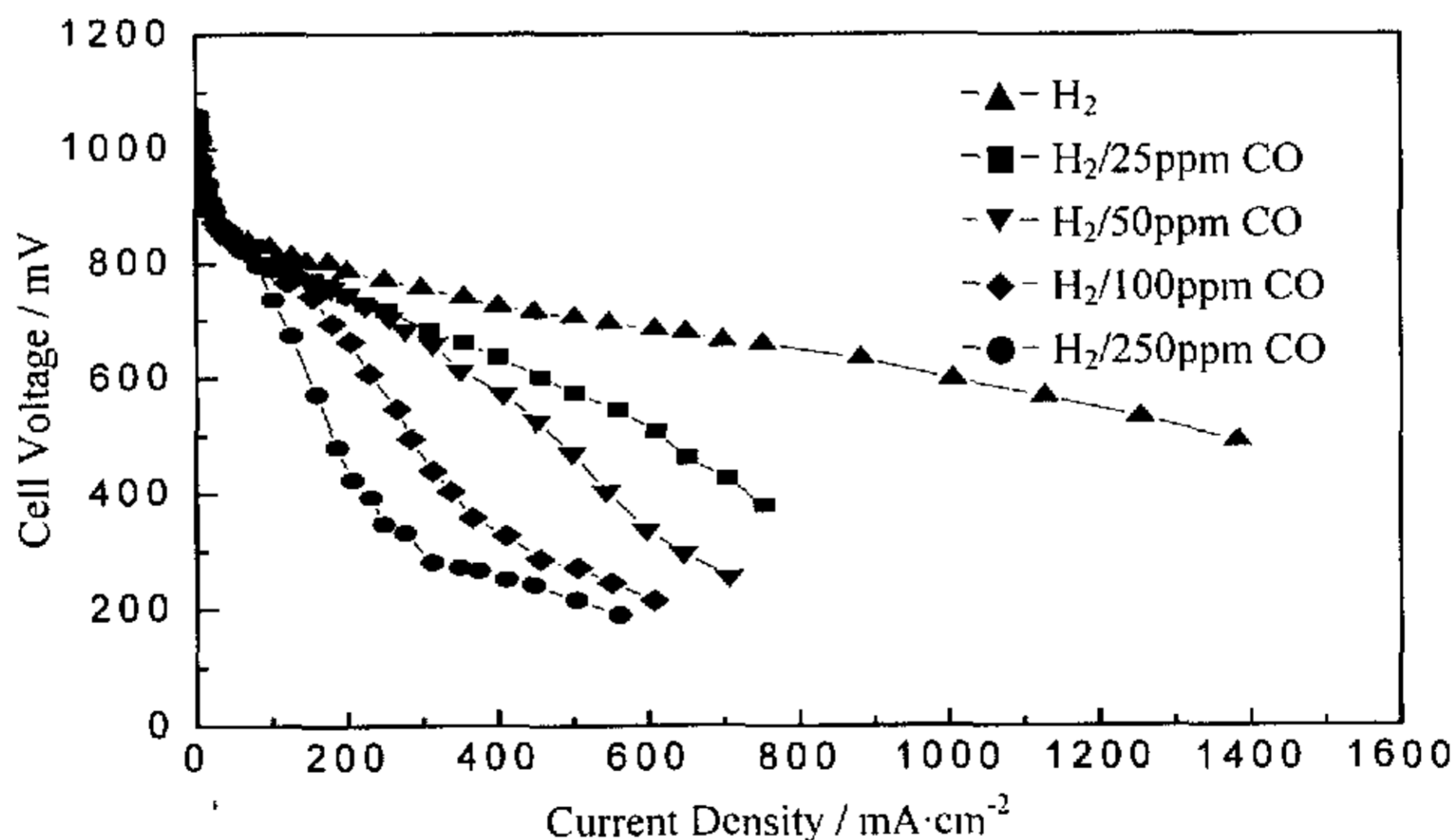


Fig.1-1 Illustration of the effect of CO on a proton exchange membrane fuel cell

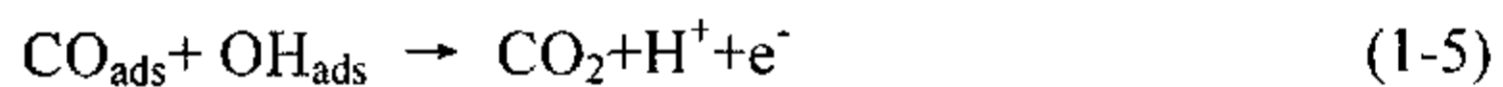
从图中可以看出, 氢气中 CO 含量越大, 电池性能下降越严重, 特别是在高电流密度时。由于贵金属 Pt 对氢气氧化具有足够高的催化能力, 因此大多采用 Pt 作为 PEMFC 的阳极催化剂。PEMFC 在低温工作时, Pt 对 CO 非常敏感, CO 强烈吸附在 Pt 电极的活性位上, 即使是极微量的 CO, 在电极表面上的覆盖率也在 0.98 以上^[41], 吸附态的 CO 阻碍了 H₂ 的解离吸附, 从而阻碍了燃料的催化氧化, 给电池阳极带来很大的过电势, 导致电池性能大幅度下降。因此, 解决重整气中 CO 的中毒问题对推进质子交换膜燃料电池的实际应用具有重大意义。

1.3 解决 CO 中毒问题主要方法的研究概况

目前, 针对 PEMFC 的 Pt 电极上 CO 中毒问题可采用的主要方法有: 抗 CO 催化剂、阳极注氧以及重整气的分离与净化。

1.3.1 抗 CO 催化剂

由于 Pt 具有很强的催化能力, 为不降低催化剂对燃料的催化活性, 对抗 CO 催化剂的研究大多集中在 Pt 系合金上, 其基本思想是以 Pt 为基础, 通过掺入其它元素组成合金催化剂。改进 Pt 催化剂抗 CO 性能的关键是增加所吸附的 CO_{ads} 的氧化速度。CO_{ads} 的氧化分为两步:



因此, 在 Pt 合金中掺入的其它元素或者是对 H₂O 具有较高的催化活性, 能够在较低的电位下分解 H₂O 产生 OH_{ads}, 促进 CO_{ads} 的氧化, 或者是能够改变 Pt 的电子轨道性能, 降低 Pt-CO 的结合强度来提高 CO_{ads} 的氧化速度, 从而增强催化剂的抗 CO 中毒能力^[42]。

二元组分合金催化剂研究较多, 其中 PtRu 合金的研究最为成熟应用最为广泛^[43-45], 因为 Ru 具有较强的吸附和分解 H₂O 的能力, 通过与 Pt 的协同作用提高了催化剂的抗 CO 性能, 研究表明, PtRu 合金催化剂对 CO 含量低于 0.002% 的氢气, 表现出了很好的抗 CO 中毒性能。以外, PtMo、PtW、PtSn、PtIr 等二元合金催化剂也是多年来研究的重点, 许多合金都表现出较好的抗 CO 中毒能力, 特别是 PtMo 合金^[46], 比 PtRu 合金抗 CO 中毒能力提高了近三倍多, 是很

有应用前景的二元合金抗 CO 催化剂。

多组分合金催化剂的研究相对较少，主要是三元组分合金催化剂，大多以 PtRu 二元合金为基础，如 PtRuW^[47]、PtRuAl^[48]、PtRuNb 以及 PtRuTa^[49]等，大都表现出较好的催化活性，但遗憾的是，抗 CO 中毒水平都没有超过 0.01%。

在国内，研究抗 CO 催化剂的科研单位相对较少，大连化学物理研究所最早开展了这方面的研究。于红梅^[50]在 PtRu 合金催化剂的基础上，开发了一种复合结构的抗 CO 电极，内层富 Pt 催化剂，外层富 PtRu 催化剂，这种复合结构的电极表现出了很强的抗 CO 能力，当以 CO 含量为 0.005% 的氢气作为燃料时，电池性能没有明显下降。三元合金催化剂 PtRuW 和 PtRuMo^[51]的研究工作也取得了一定的进展。

清华大学研制的抗 CO 催化剂^[52]在常用的电压范围 0.6~0.8V 内，其性能已经超过美国 E-Tech 公司同类产品，抗 CO 多元催化剂的研究正在进行之中。

目前抗 CO 催化剂的研究工作，主要集中在探索新的制备方法和提高 Pt 或 PtRu 合金的催化活性上，以获得尽可能小而均匀的催化剂颗粒和更大的比表面积。从目前的研究现状来看，抗 CO 催化剂只能对氢气中含量为 0.005% 以下的 CO 起到抗中毒作用，对于甲醇重整气中含量约 1.0% 的 CO，还需要其它更为合适的去除方法。

1.3.2 阳极注氧

采用阳极注氧的方法去除甲醇重整气中的 CO，就是在 PEMFC 的阳极燃料气中直接掺入氧化剂，如空气或氧。氧化剂可以氧化少许的 CO，使电池性能明显提高。Gottesfeld 等人^[53]研究表明，在阳极燃料气中注入 2~5% 的氧，能使 Pt 电极抵抗 0.05% 的 CO，但 Amphlett 等人^[54]研究发现，当使用薄膜电极时，阳极注氧则不起作用，这同时也表明，采用阳极注氧时，为使 CO 氧化则需要更多的 Pt 催化剂，这样就使得电极催化剂寿命有所下降。

另一种工艺是使阳极燃料气在进入 PEMFC 之前先通过 H₂O₂ 加湿器^[55]，实现在线注氧。H₂O₂ 分解释氧，在催化剂表面将燃料气中少量的 CO 氧化除掉。使用 H₂O₂ 来取代 O₂ 的主要原因是在 PEMFC 的操作条件下，H₂ 和 O₂ 的混合物比较危险，而 H₂O₂ 和 H₂O 的混合物就相对安全些。用阳极注氧的方法虽然可以除去少许的 CO，但却降低了燃料利用率，同时也会引起电极烧结，使电池寿命缩短。由此可见，阳极注氧不是解决 CO 中毒问题最为合适的方法。

1.3.3 重整气的分离与净化

从以上的研究现状来看，无论是采用抗 CO 催化剂还是阳极注氧的方法都不能从根本上解决重整气中 CO 的中毒问题，必须对进入 PEMFC 之前的重整气进行预处理^[56]，即对其进行分离或者净化。目前，对氢气进行分离常用的物理方法主要有变压吸附法、深冷法和膜分离法；对 CO 进行脱除常用的化学方法主要有水气变换反应法、CO 选择性甲烷化和 CO 选择性氧化。

1.3.3.1 氢气的分离 对氢气进行分离净化，常用的三种物理方法（变压吸附法、深冷法和膜分离法）的技术参数^[57]如表 1-1 所示：

表 1-1 氢气提纯方法的比较
Table 1-1 comparison of hydrogen purification methods

分离方法	分离原理	氢气纯度 /%	氢气回收率 /%
变压吸附法	选择性吸附气流中的杂质	99.999	75~85
深冷法	低温下部分气体冷凝	90~95	95
钯膜分离	钯合金膜对氢的选择性扩散	>99.999	99

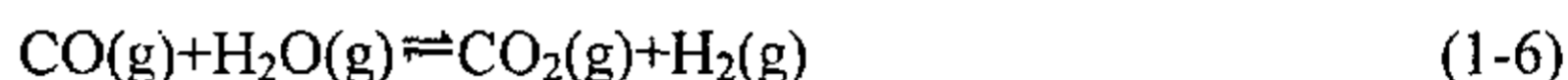
对于燃料电池电动车上 CO 净化装置的要求是：体积小，重量轻，连续工作，操作温度低，工艺简单。从表 1-1 可以看出，变压吸附法和深冷法不易采用。相对而言，膜分离法具有操作简便以及氢的选择渗透性高等特点，有望用于车载甲醇重整制氢系统上。常用的分离膜是 Ag-Pd 合金膜，由于传统的膜工艺（80~100 μm ）生产成本低，价格昂贵，研究人员正致力于通过多种方法将钯膜载于无机型微孔基质（如微孔玻璃、微孔不锈钢等）上制成复合膜^[58-59]，这种用无机多孔膜作底膜制备的“金属/陶瓷”复合膜与传统的无支撑膜相比，不但减少了钯的用量，降低了成本，而且有利于抑制氢脆现象。

从目前分离膜的研究和生产状况来看，将其应用于车载甲醇重整制氢系统中 CO 的净化仍然存在不少的缺憾，如：膜分离需在较高的压差（约 1~2 MPa）和相当高的温度下（300~400 $^{\circ}\text{C}$ ）进行，操作温度明显高于甲醇重整制氢反应和 PEMFC 的工作温度，导致总体耗能过大，同时无法使整个供氢系统结构紧凑化。

此外, 有研究表明^[60-61], 水蒸气和 CO 均易于在 Pd 膜上发生化学吸附, 导致 H₂ 在 Pd 膜上的渗透性能下降, 而且水蒸气的吸附作用比 CO 更强。对于 PEMFC 的燃料气来说, 水蒸气和 CO 对氢渗透效率的负面影响都存在。另外, 由于陶瓷载体与 Pd 膜的热膨胀系数不同, Pd 膜易于脱落, 使得部分 CO 漏出, 这部分 CO 仍然会对电极造成毒害作用。

1.3.3.2 CO 的去除 CO 的去除是指通过化学方法除去富氢气体中的 CO, 使 CO 含量达到 PEMFC 电极所能接受的水平, 防止 Pt 电催化剂中毒, 可采用的方法有水气变换反应法、CO 选择性甲烷化和 CO 选择性氧化。

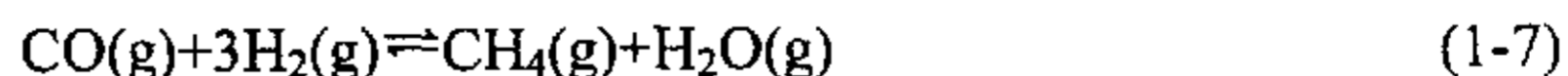
(1) 水气变换反应法 即将 CO 与水蒸气反应转化为 CO₂, 同时产生氢。



水气变换反应因其在工业领域的重要性, 已被广泛研究和应用。此反应属于中等程度放热, 反应温度易于控制, 是去除大量 CO 的理想方法^[62]。按照操作温度, 可分为低温水气变换反应(180~250℃)和中温水气变换反应(220~350℃), 低温水气变换反应通常用于甲醇重整制氢反应中大量 CO 的去除, 采用 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂。Sekizawa 等人^[63]研究表明, 在 250℃时, Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂对 CO 去除率可以达到 90%, 通入适量的氧气^[64]能够提高 CO 的转化率, 由于反应自身的特点, 受热力学反应平衡浓度的限制, 当 CO 浓度很低(<0.6%)时, 反应温度超过 300℃, 就会引起可逆水气变换反应发生, 反而使 CO 含量大大增加, 这说明单纯通过水气变换反应将重整气中出口 CO 的含量降至 0.01% 以下是有很大难度的, 除非继续降低反应温度。

目前, 研究人员正在降低水气变换反应温度方面努力开展工作, 一方面是通过传统 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的制备工艺进行改进^[65-66], 另一方面是寻求新型的低温水气变换反应催化剂, 如 Utaka^[67]制备的 Ru 催化剂、Li^[68]制备的 Au/CeO₂ 催化剂、Idakiev^[69]制备的 Au/TiO₂ 催化剂以及 Venugopal^[70]制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂等, 这些催化剂均呈现出一定的低温活性, 但出口 CO 的含量仍很难达到 PEMFC 电极对氢气纯度的要求, 还需要进一步净化。

(2) 选择性甲烷化反应 CO 的选择性甲烷化, 即 CO 与 H₂ 反应转化成甲烷, 同时生成水蒸气。



从理论上讲, 在 240℃以下, 甲烷化反应可将平衡组分中的 CO 一次性脱除到 0.001% 以下^[71], 但要将其应用于车载甲醇重整制氢系统的净化技术上则难以

实现。从上面的反应式可以看出，将 1mol 的 CO 甲烷化，要消耗 3mol 的 H₂，导致氢耗过大。另外，重整气中存在着大量的 CO₂ (~25%)，CO₂ 也能与 H₂ 发生甲烷化反应而消耗大量的氢，使得 CO 的甲烷化反应难以进行。最近有研究表明^[72]，采用 Ni/ZrO₂ 和 Ru/TiO₂ 为催化剂，通过甲烷化反应可以使重整气中的 CO 完全去除掉，但催化剂的使用温度范围过窄，稍提高温度，就会引起可逆的水气变换反应发生，不易于燃料电池电动车较频繁起动的场合，因此，选择性甲烷化反应不易采用。

(3) 选择性氧化反应 即直接向重整气中加入少量的氧或空气，在催化剂作用下，使之氧化成 CO₂，而氢气不被氧化。



此法一方面消除了 CO，另一方面又为系统回收了部分热量，被认为是当前对重整气中 CO 进行去除的最简单可行的且低成本的方法，能够使富氢气体中 CO 含量降至 0.001%，下面将详细介绍富氢气体中 CO 选择性氧化反应的研究状况。

1.4 CO 选择性氧化反应的研究概况

长期以来，人们对 CO 的氧化进行了广泛的研究，该技术的应用范围正不断扩大，有相当数量的文献对此项研究进行了报道。对于富氢气体中 CO 选择性氧化的研究还相当有限，近年来，随着人们对 PEMFC 在电动车电源应用上的关注，CO 选择性氧化的研究才逐渐开展起来。目前国外研究的较多，主要是日本、德国、荷兰以及美国等发达国家，大连化学物理研究所、华东理工大学和同济大学也正在开展此项研究。

对 CO 选择性氧化反应，主要研究工作包括三个方面，即 CO 选择性氧化催化剂的研制、选择性氧化反应器的设计以及 CO 选择性氧化反应动力学的研究。相比之下，由于研制催化剂避免了复杂的硬件要求，使之在这方面的研究略为广泛深入。CO 选择性氧化反应要求催化剂不但要有很高的 CO 氧化活性，在较宽的温度范围内对 CO 的转化率在 99%以上，而且还要有很高的选择性，即对氢气的氧化呈惰性，且对燃料气中的 CO₂ 和 H₂O 具有抵抗性。目前用于 CO 选择性氧化反应的催化剂主要有负载铂系催化剂、负载金催化剂、氧化物催化剂以及负载银催化剂。

1.4.1 铂系催化剂的研究进展

Pt 系催化剂是最早用于 CO 选择性氧化反应的催化剂，考察的载体主要有 Al_2O_3 和沸石。

美国 Engelhard 公司于 1963 年研制开发了 Selectoxo™ 催化剂 (Pt/ Al_2O_3 系列催化剂)^[73]用于合成氨工业氢气中 CO 的净化，并申请了专利。这项研究为富氢气体中 CO 选择性氧化去除提供了很好的思路和最初的实验数据。八十年代, Los Alamos 国家实验室^[74]开展了富氢气体中 CO 选择性氧化反应的研究, 结果表明, 反应温度为 177°C 时, CO 在 Pt/ Al_2O_3 催化剂上的氧化反应明显优先于氢气的氧化反应, 当 $\text{O}_2/\text{CO}=2$ 时, CO 全部转化, 同时却发生大量氢耗, 选择性较低, 反应温度难以控制。

1993 年, 美国通用公司为满足间接甲醇燃料电池应用于交通工具上的需要, 开始对甲醇重整气中 CO 的去除进行研究。Oh 等人^[75]考察了贵金属 (Pt、Pd、Ru、Rh) 和非贵金属 (Co/Cu、Ni/Co/Fe、Ag、Cr、Fe、Mn) 等许多催化材料, 载体为 Al_2O_3 。实验用模拟反应气体组成为 0.85% H_2 、0.09%CO、0.08% O_2 , 其余为 N_2 。研究发现, 非贵金属的催化活性普遍较差, 而铂系元素在 130~200°C 范围内均呈现出很好的活性和选择性, 对 CO 可达到 100% 的去除, 活性顺序为: Ru > Rh > Pt > Pd。然而这样的研究结果是在相对温和的条件下获得的, 实验所用气体组成与甲醇重整气的实际气体组成相差较大, 在更接近真实氢气含量的条件下, 要实现同样的 CO 转化率, 催化剂的选择性明显降低。

1995 年, 日本学者 Watanabe 等人^[77]采用价格更为便宜的沸石 (zeolite-A) 作为载体制备负载 Pt 催化剂用于富氢气体中 CO 的选择性氧化, 所用气体组成为 1.0%CO, 0.5~2.5% O_2 , 其余为氢气。在与 Pt/ Al_2O_3 催化剂对比研究中发现, 在 CO 转化率相同时, Pt/zeolite-A 催化剂上 CO 氧化反应的选择性是 Pt/ Al_2O_3 的 10 倍以上, 降低氧气浓度和反应温度有利于 CO 选择性氧化, 降低反应温度引起的转化率的降低可通过延长反应时间来弥补。

1997 年, Igarashi^[78]进一步研究了以不同种类沸石 (zeolite-A、mordenite、zeolite-X) 为载体的 Pt 催化剂, 研究发现, 不同种类的沸石作载体对 CO 选择性氧化反应的催化性能有很大影响, 在 200°C 时, 催化剂的选择性顺序依次为: Pt/zeolite-A > Pt/mordenite > Pt/zeolite-X > Pt/ Al_2O_3 。催化剂的选择性随着分子筛孔尺寸的减小而提高, 作者认为这是分子筛效应的结果。而 CO 转化率的顺序

依次为: Pt/mordenite > Pt/zeolite-A > Pt/zeolite-X > Pt/Al₂O₃。综合考虑选择性与转化率两个因素,认为 Pt/mordenite 用于富氢气体中 CO 的选择性氧化更为合适,若采用两阶反应器,只需要 0.7%O₂ 就可以完全消除氢气中含量为 1.0%的 CO,总的选择性能达到 71%。

Igarashi^[79]又进一步拓宽了催化剂的研究范围,把其它类型的金属 Ru、Pd、Co 以及 Pt-Ru 合金负载在 mordenite 分子筛上用于 CO 的选择性氧化,气体组成为 1%CO, 0.5%O₂, 其余为氢气。研究发现,在 200℃时, Pt-Ru/mordenite 催化剂呈现出相当高的催化活性,CO 的转化率和选择性均达到 90%以上。作者为此做出了解释,认为是“协同作用”机制的结果,即吸附在 Pt 上的 CO 与吸附在相邻位置 Ru 上的 O₂ 发生反应。如果催化剂表面预先吸附 O₂ 或 CO,那么催化剂上主要发生 CO 氧化反应,从而抑制了副反应的发生, Pt-Ru/mordenite 被认为是比较有应用前景的 CO 选择性氧化催化剂。

上述提到的用于 CO 选择性氧化反应的 Pt 催化剂最佳使用温度都在 150~250℃之间,虽然可以用于转换反应器中,但催化剂的使用温度很高,容易引起体系内可逆的水气转换反应发生,从而使 CO 转化率下降。

考虑到燃料电池电动车的冷启动功能,降低 Pt 催化剂的使用温度至关重要,而且,催化剂的使用温度较低,可以直接将催化剂添加到燃料电池中,形成一个双层电极,这样还可以减小车载甲醇重整器的体积,使燃料电池电动车能源系统结构更为紧凑。如何提高 Pt 催化剂的低温反应活性就成为当前研究的热点,主要表现在对原有的 Pt 催化剂进行改性、探索新的制备工艺、预处理条件以及寻求更为合适的载体等方面。主要的研究现状如下所述:

Engelhard 公司^[80-81]通过加入贱金属 (Fe) 氧化物对原有 Selectoxo™ 催化剂进行改进,研究表明,催化剂的低温活性得到明显提高,在 90℃, O₂/CO=0.5 时,CO 的转化率可达到 68%,而传统的 Pt/Al₂O₃ 催化剂,在相同的条件下,CO 转化率只有 13%。Son^[82]研究发现添加 CeO₂ 明显提高了 Pt/Al₂O₃ 催化剂的低温活性,在 100℃时,CO 转化率由原来的 35%提高到了 90%。严菁^[83]研究表明,添加 K₂O 助剂的 Pt/Al₂O₃ 催化剂,在 160℃时可使 CO 去除至 0.005%以下,而未添加助剂的催化剂要达到同样的去除效果,反应温度要升高到 200℃以上。

以往的 Pt 催化剂通常采用浸渍法 (Al₂O₃ 为载体) 或离子交换法 (以沸石为载体) 制备,美国 Michigan 大学的 Manasilp^[84]研究发现采用溶胶-凝胶法制备的 Pt/Al₂O₃ 催化剂,比表面积较大且孔径范围分布较窄,金属与载体间的相

互作用更强，催化剂表现出了更高的氧化活性，在 170℃ 时，CO 转化率可达到 80%。添加 10% H₂O 到反应体系中，明显提高了催化剂的反应活性（170℃ 时，CO 转化率可达到 90% 以上）。

对于 Pt/Al₂O₃ 催化剂，采用传统的预处理方式（氢气还原）可使催化剂在 150~250℃ 范围内具有很好的活性，但在低温时催化剂的活性却很低（CO 转化率低于 10%）。最近 Son 等人^[85-86]发现反应前的水汽预处理可以使 Pt/Al₂O₃ 催化剂在更宽的温度范围内（27~200℃）呈现活性。30℃ 时，CO 转化率有较大幅度的提高，可达到 80%，150℃ 时，可使 CO 完全转化。这是由于催化剂经过水汽预处理后形成更小的 Pt 粒子（~2nm），发生了更强的金属与载体之间的相互作用，提高了 CO 的低温氧化活性。然而，催化剂在低于 100℃ 反应时，很快就会因为表面水的累积而失活，失活后的催化剂，虽经过 100℃ 以上加热可以重新获得活性，但却使得整个工艺过程变得复杂化。

以 Al₂O₃ 和沸石作为 Pt 催化剂的载体已有较多的研究，在寻求新的载体方面，俄罗斯的 Snytnikov^[87]选用了 Sibunit（一种多孔的碳材料）作为载体制备 Ru 和 Pt 催化剂。研究发现，在没有 CO₂ 和 H₂O 存在的情况下，反应温度分别为 105~120℃、135~160℃ 时 CO 可达到完全转化，对应的选择性均为 50%，反应活性明显高于 Pt/Al₂O₃ 催化剂。Ozkara^[88]研究发现 Ce 和 Sn 的添加明显提高活性碳负载的 Pt 催化剂的反应性能。此外，以 CeO₂^[89]、Ce_xZr_{1-x}O₂^[90]、TiO₂^[91]、TiO₂/CeO₂^[92]等为载体的 Pt 催化剂的研究工作也正在进行中。

综上所述，负载 Pt 催化剂在适宜的温度范围内，能够对重整气中的 CO 达到 100% 的去除，是活性很高的选择性氧化催化剂。但将其应用在燃料电池电动车上仍存在不足之处，使用温度较高，通常为 150~250℃，高温反应时易引起可逆的水气变换反应发生。另外，Pt 是贵金属，资源匮乏，价格昂贵，采用它作为 CO 选择性氧化催化剂会进一步提高 PEMFC 的成本，因而研制低 Pt 或非 Pt 催化剂用于重整气的净化显得尤为重要。

1.4.2 负载金催化剂的研究进展

金一直被认为是化学惰性很高的金属，由于它的低熔点和难于高分散，一般不被用作催化剂。然而八十年代后期，日本科学家 Haruta^[93]发现，将单质金负载在过渡金属氧化物载体上形成超微粒子后，它表现出了超强的催化性能，这就打破了长期以来认为金没有催化活性的传统观念，致使人们对金催化剂产

生了极大的兴趣和关注。2001年4月在南非开普顿召开了由企业界出资筹办的首届金催化剂国际学术会议,同年10月在爱尔兰召开的欧洲第五届国际催化会议上也首次将金催化剂单独列为会议中心议题之一,可见国际学术界、企业界对金催化剂研究和开发的重视。此后,有关金催化剂的研究和开发日益活跃,特别是在CO的低温催化氧化研究方面^[94]。

最近,有关金催化剂在PEMFC应用上的研究报告和相关专利逐渐增多^[95],Au与Pt相比,不但储量丰富,而且价格相对便宜、稳定,Au催化剂的迅猛发展,给PEMFC降低成本带来了可能和希望。Haruta^[96]研究发现,Au催化剂相对于Pt催化剂,CO氧化反应速率明显高于H₂氧化反应速率,最近,研究人员将其应用于重整气中CO的选择性氧化去除。有关负载Au催化剂选择性氧化去除重整气中CO的研究概况,见表1-2所示。

采用Au催化剂对重整气中的CO进行选择氧化去除远没有Pt催化剂成熟,还处于刚刚起步阶段,研究还不够广泛深入。但从表1-2中可以看出,Au催化剂相对于Pt催化剂,在接近PEMFC的工作温度范围内呈现出了很好的催化活性。

Bethke等人^[98]通过在催化剂的制备过程中加入柠檬酸镁,来调节金粒子的大小,进而影响催化剂的性能,取得了较好的效果,加入柠檬酸镁制备的催化剂,金晶粒大小为3~9nm,并且高度分散在Al₂O₃载体上,在100℃时,CO转化率比未加入柠檬酸镁时的催化剂提高了四倍多。Grisel^[99]通过添加MgO和MnO_x助剂对Au/Al₂O₃催化剂进行改性研究,结果表明,MgO在催化剂的制备和活性实验过程中起到了稳定金粒子大小的作用,而MnO_x则通过Mars和Van Krevelen氧化还原循环为CO氧化提供活性氧物种。从目前的实验结果来看,以Al₂O₃为载体的Au催化剂对CO的选择性氧化去除还不能满足PEMFC对CO含量的要求。

Schubert^[101]通过对不同氧化物负载的金催化剂上CO选择性氧化反应进行研究,发现催化剂的活性主要与载体本身的性质有关,易还原载体负载的Au催化剂具有较好的反应活性,其中Au/ α -Fe₂O₃是综合性能较好的CO选择性氧化催化剂^[104-105]。特别是Rohland^[103]研制出了具有Au/ α -Fe₂O₃催化剂层的PEMFC装置,在PtRu/C阳极前面加上一层很薄的Au/ α -Fe₂O₃催化剂层,以起到催化氧化CO的作用。研究表明,在有催化剂层的PEMFC中CO的毒性作用明显被减弱,这种设计减小了PEMFC氢源供应系统的体积,只需使重整气出

口 CO 的浓度降至 0.1~0.2%即可。

表 1-2 金催化剂上 CO 选择性氧化的研究概况
Table1-2 Summary of CO selective oxidation over Au supported catalysts

催化剂	实验气体组成	催化性能	文献
Au/MnO _x	1.0%CO+1.0%O ₂ +H ₂	CO 转化率>95%, 选择性: 55% (80℃)	[97]
Au/Al ₂ O ₃	1.0%CO+0.5%O ₂ +48%H ₂ +He	CO 转化率:20%, 选择性:80% (50℃) CO 转化率:35%, 选择性:50% (100℃) Au/MnO _x /Al ₂ O ₃ : (100℃)	[98]
Au/MO _x /Al ₂ O ₃ (M=Mg, Mn)	H ₂ :CO:O ₂ =4:2:1	CO 转化率:47%, 选择性: 52% Au/MgO/Al ₂ O ₃ : (100℃) CO 转化率: 60%, 选择性: 15% Au/MnO _x /MgO/Al ₂ O ₃ : (70℃)	[99]
Au/MgO/Al ₂ O ₃ (MnO _x , FeO _x)	70%H ₂ +29%He CO+O ₂ =1.2%	CO 转化率:94%, 选择性:24% Au/FeO _x /MgO/Al ₂ O ₃ : (70℃) CO 转化率: 87%, 选择性: 22%	[100]
Au/MO _x M=Fe,Co,Ce,Sn Ti,Ni,Mg,Al	1.0%CO+1.0%O ₂ +75% H ₂	活性较好:Au/Fe ₂ O ₃ ,Au/CoO _x ,Au/CeO ₂ , Au/SnO ₂ ,Au/TiO ₂ ,Au/NiO 活性中等:Au/MgO, 活性最差:Au/Al ₂ O ₃	[101]
Au/TiO ₂	CO:O ₂ :H ₂ :He= 1:2:50:25	CO 转化率:50%, 选择性:73% (80℃)	[102]
Au/Fe ₂ O ₃	1.0%CO+1.0%O ₂ +H ₂	带有 Au/Fe ₂ O ₃ 催化剂层的 PEMFC 装置 只需提前将 CO 浓度降至 0.1%左右即可	[103]
Au/Fe ₂ O ₃	1.0%CO+1.0%O ₂ +75%H ₂	CO 转化率>90%,选择性:58% (80℃)	[104]
Au/Fe ₂ O ₃	1.0%CO+1.0%O ₂ +H ₂ 25%CO ₂ ,10-15%H ₂ O	H ₂ O 略提高活性,选择性增加了 15% CO ₂ 降低活性,选择性降低了 15% (80℃)	[105]
Au/CeO ₂	1.0%CO+2.0%CO ₂ + 2.6%H ₂ O+40%H ₂ +He 0.5-2% O ₂	CO 转化率:90%, 选择性:58% (110℃)	[106]

可以看出,用 Au 催化剂取代 Pt 催化剂用于重整气中 CO 的去除,不但可以降低 PEMFC 的成本, Au 催化剂独特的低温活性,还可以提高燃料电池电动车的冷启动功能, Au 催化剂有望在车载甲醇重整制氢系统的实际应用中发挥重要作用。

1.4.3 金属氧化物催化剂的研究进展

对 CO 进行选择氧化研究,目前研究较为成熟的是 Pt 催化剂,由于贵金属价格昂贵,资源匮乏,限制了它们的大规模应用,以价格低廉、原料易得的金属氧化物替代贵金属作为 CO 选择性氧化催化剂具有很重要的实用价值。已有大量研究表明,许多金属氧化物对 CO 氧化反应都具有一定的催化作用,如 3d 过渡金属氧化物。利用氧化物之间的性质互补,还开发了复合氧化物催化剂,如已商品化的 Hopcalite 催化剂(主要组分为 Cu 和 Mn)。

将金属氧化物用于重整气中 CO 去除的文献报道,最早的是日本的 Teng^[107],考察的氧化物主要有: CoO、MnOOH、Co₃O₄、CuO、NiO、MnOx、Cr₂O₃、Fe₂O₃、CuFe₂O₄、NiFe₂O₄、BaFe₁₂O₁₉ 以及 ZnFe₂O₄ 等,实验气体组成为 1%CO、1.86%O₂、90.2%H₂,其余为 N₂,结果表明,含 Co 或 Mn 的氧化物在 50~150℃之间更有利于 CO 的氧化,其中 CoO 呈现出最好的反应活性,在 100℃时,CO 的转化率和选择性都在 95%以上。

铜催化剂由于在甲醇重整反应制氢中的应用,以及在 CO 氧化反应中表现的高活性及良好的稳定性而受到人们的关注。Liu^[108-109]研究发现 CuO/CeO₂ 催化剂对 CO 完全氧化具有很高的催化活性,远远超出传统的铜催化剂,与 Pt 催化剂的活性相当甚至超出。认为载体 CeO₂ 对催化剂的反应活性起了很大的作用,在 CuO/CeO₂ 催化剂中,部分 CuO 进入 CeO₂ 的晶格中,部分分散在表面, CuO 与 CeO₂ 之间形成了强相互作用,产生界面间的活性中心,从而提高了 CuO 完全氧化 CO 的活性。

希腊 Patras 大学的 Avgouropoulos 课题组采用多种方法如共沉淀法^[110]、溶胶-凝胶法^[111]、尿素-硝酸盐燃烧法^[112]等制备了 CuO/CeO₂ 催化剂用于富氢气体中 CO 的选择性氧化研究,实验气体组成为 1%CO, 0.5%O₂,其余为 H₂,结果表明,不同方法制备的 CuO/CeO₂ 催化剂活性基本相当,在 130℃时,CO 的转化率都在 90%以上。作者还把溶胶-凝胶法制备的 CuO/CeO₂ 催化剂、共沉淀法制备的 Au/ α -Fe₂O₃ 催化剂和浸渍法制备的 Pt/Al₂O₃ 催化剂的活性进行比较,发

现在相对较低的温度(80~120℃)下, Au/ α -Fe₂O₃更具活性, 在相对较高的温度反应时, CuO/CeO₂催化剂表现出较好的活性。在低温时, CuO/CeO₂催化剂的反应性能超出 Pt/Al₂O₃催化剂的反应性能, 与 Au/ α -Fe₂O₃催化剂相比, 虽然 CO 氧化活性相对较低, 但在 50~120℃之间有恒定的 100%的 CO 氧化选择性。

韩国的 Kim^[113]通过共沉淀法制备了 CuO/CeO₂ 催化剂, 实验气体组成为 1%CO, 1%O₂, 13.5%CO₂, 20%H₂O, 50%H₂, 其余为 He。研究发现 CuO/CeO₂ 催化剂虽能在 165~175℃时使 CO 浓度一次性降至 0.001%, 但需严格控制反应温度。

1.4.4 负载银催化剂的研究进展

到目前为止, 研究银催化剂上 CO 选择性氧化的报道还很少。Oh 等人^[75]曾经在 1993 年研究了 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 CO 的选择性氧化反应, 发现当反应温度超过 150℃时 CO 才开始转化, 300℃时达到 CO 的最高转化率(仅有 50%)。

Guldur^[114]等人通过共沉淀法制备了 Ag/Co 和 Ag/Mn 的复合氧化物催化剂用于 CO 的选择性氧化。反应气组成为: 1.0%CO, 2.0%O₂, 84%H₂, 其余为 He。结果表明, Ag/Co 催化剂表现出较好的活性, 在 200℃时, CO 转化率可达到 85%, 而 Ag/Mn 催化剂的 CO 转化率只为 20%, Ag/Co 催化剂的选择性要高于 Ag/Mn 催化剂。相对而言, Ag/Co 催化剂更适合用于 CO 的选择性氧化反应中。根据银催化剂本身的性质, 以及与其他 CO 选择性氧化催化剂比较, Ag/Co 催化剂的反应温度还需要降低, 选择性还有待于提高。

大连化学物理研究所的曲振平^[115]研究了负载 Ag 催化剂上 CO 的选择性氧化反应, 系统考察了载体、银负载量、反应温度以及预处理条件对催化剂活性及选择性的影响, 并详细研究了 Ag 催化剂的结构和粒子尺寸与催化剂活性之间的关系。研究表明, SiO₂ 是 CO 选择性氧化反应 Ag 催化剂的良好载体, 一定浓度和分布的表面羟基有利于 Ag 粒子在 SiO₂ 载体上的分散。Ag/SiO₂ 催化剂对消除 CO 有较好的低温反应活性和选择性, CO 转化率在 40℃时达到最高值, 但只有 40%, 对应的选择性为 45%。并提出了氧气—氢气处理引起的 Ag 表面再构、粒子重新分散的模型。但经过 Ag 催化剂选择性氧化处理的重整气, 不能满足 PEMFC 对燃料气体纯度的要求, 还需要进一步的研究工作, 如探索更为合适的制备方法、选择更合适的复合载体以及结构改性等, 进而提高负载 Ag 催化剂的 CO 选择性氧化活性。

1.4.5 反应机理和动力学研究进展

任何气—固多相催化化学反应的进行，必须是反应物分子首先扩散并在催化剂表面吸附，被吸附活化和解离发生催化表面反应，然后产物从催化剂表面脱附。对催化反应动力学进行研究就是要了解反应速率和反应历程，建立合理的速率模型，对催化反应的转化率和产率进行预测。对 CO 选择性氧化反应的反应机理和动力学进行研究，是为甲醇重整制氢系统在 PEMFC 上的应用提供必要的动力学数据和信息，对甲醇重整制氢系统走向实用化是非常重要的。

1.4.5.1 Pt 催化剂 在 Pt 催化剂上，单独的 CO 氧化反应和 H₂ 氧化反应的动力学研究已相当成熟，认为它们的氧化机理都遵循着 Langmuir-Hinshelwood 机理，对于 CO 氧化反应，CO 首先在 Pt 催化剂表面空的活性位上发生吸附，O₂ 在另一个空的活性位上发生解离吸附，分别形成吸附物种 CO_{ads} 和 O_{ads}，相邻的两个吸附物种生成产物 CO₂，这就意味着 CO 和 O₂ 在 Pt 催化剂表面存在竞争吸附。



在 CO 选择性氧化反应体系中，存在着 CO 氧化反应和 H₂ 氧化反应两个反应，在 Pt 催化剂表面还存在着 CO 和 H₂ 的竞争吸附，这就使得动力学研究变得极为复杂。

Kahlich^[116]对 Pt/γ-Al₂O₃ 催化剂上温度范围为 150~250℃ 的 CO 选择性氧化反应动力学进行了研究，假设反应体系中氢气的存在没有改变 CO 氧化反应机理，在没有考虑 H₂O 以及 CO₂ 影响的前提下，推导出了反应速率、反应级数和反应活化能，提出了幂级数形式的 CO 转化速率方程表达式为：

$$r_{\text{CO}} = ke^{-E/RT} P_{\text{O}_2}^{0.82} P_{\text{CO}}^{-0.4} (E = 74 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1-12)$$

式中 k —反应速率常数；

P_{CO} —CO 的分压；

P_{O_2} —O₂ 的分压。

Kim^[117]也得出了与 Kahlich 相似的结果，速率方程表达式为：

$$r_{\text{CO}} = ke^{-E/RT} P_{\text{O}_2}^{0.81} P_{\text{CO}}^{-0.5} (E = 81 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1-13)$$

Kahlich 研究认为催化剂的选择性与 CO 转化率无关，而与反应温度和反应气体组成有关，低温的选择性略高，而升高反应温度，选择性下降。这是由于

在低温时, CO 在 Pt 催化剂表面几乎为饱和吸附, 对 H₂ 吸附发生禁阻, 而升高温度, 由于 CO 吸附物种的脱附, 有利于 H₂ 在空的活性位上的解离吸附, 加速了 H₂ 的氧化。

Kim 在对 Pt/Al₂O₃ 催化剂上 CO 选择性氧化反应的研究中, 通过 DRIFTS 观察发现, 在 Pt 和载体界面形成了表面甲酸盐物种, 而且 H₂ 氧化生成的 H₂O 能促进这一物种的形成, 当吸附在 Pt 催化剂上的 CO 和水合的 Al₂O₃ 载体上的羟基形成甲酸盐, 那么就会在 Pt 表面空出 CO 氧化的活性位, 从而提高了催化剂的 CO 氧化活性。

1.4.5.2 Au 催化剂 关于负载型 Au 催化剂上单纯的 CO 氧化反应机理, 已经进行了许多研究。研究者一致认为超微的 Au 物种是吸附 CO 的活性位, 但具体是在什么位置上发生氧化反应, 还没有达成共识, 关于氧的吸附与活化机理存在着两种解释, 一种认为氧直接吸附在金粒上, 另一种认为氧吸附在载体上或金与载体的界面上。

Kahlich^[118]详细研究了 Au/ α -Fe₂O₃ 催化剂上 CO 选择性氧化反应的动力学, 并与 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂进行比较。提出了在 80°C 时, CO 选择性氧化动力学方程可以用一个简单的幂函数式表示, 表达式为:

$$r_{CO} = ke^{-E/RT} P_{O_2}^{0.27} P_{CO}^{0.55} (E = 31kJ \cdot mol^{-1}) \quad (1-14)$$

研究认为 H₂ 的氧化不受 CO 分压的影响, 在 CO 低覆盖度时, 吸附在 Au 与氧化物界面的 O_{ads} 可以同时与 H_{ads} 和 CO_{ads} 反应。降低反应温度, 提高催化剂的选择性主要是由于 H₂ 氧化比 CO 氧化需要更高的活化能。在 Au/ α -Fe₂O₃ 催化剂上, CO 氧化的选择性随着 CO 压力的减小和反应温度的升高而降低, 而在 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂上, CO 氧化的选择性在温度低于 200°C 时保持不变。作者认为这种差别就在于在反应过程中, CO 在两种催化剂上的覆盖状态不同。在 Pt 催化剂上, CO 具有很高的覆盖度, 基本上是饱和吸附, 而在 Au 催化剂上, CO 一直为低覆盖度。

1.4.5.3 其它催化剂 关于 CuO/CeO₂ 催化剂对 CO 氧化反应具有很高的催化活性, 研究者^[108-109]认为是 Cu¹⁺ 为 CO 提供了吸附位, 而载体 CeO₂ 很容易形成氧空穴, CuO 和 CeO₂ 之间强的相互作用, 引起体系的协同氧化—还原性质, 使得催化剂即使在富氢的条件下对 CO 也表现出很好的催化活性。Sedmark^[119]对 CuO/CeO₂ 催化剂上 CO 选择性氧化动力学进行了初步研究, 认为可能存在的基元反应包括 CO 在 Cu¹⁺ 和 Cu²⁺ 上的吸附、次表层的晶格氧向催化剂表面扩散、

还原活性物种的再次氧化以及 CO 生成 CO₂ 的表面反应, 作者给出了各个基元步骤活化能的大概数值范围, 却没有推导出速率模型。

对于 Ag 催化剂上 CO 选择性氧化反应机理, 曲振平^[115]提出了一个可能的反应模型, 认为 CO 首先快速与表面吸附的氧物种反应, 从而促进了氧气在催化剂表面的吸附平衡, 同时 CO 与高温氧气处理形成的次表层氧物种反应, 次表层氧物种的存在又促进了氧物种向银次表层的迁移, 补充反应掉的次表层氧物种, 然后再与吸附的 CO 反应生成 CO₂, 从而构成了 Ag 催化剂表面的氧化—还原循环。但关于 Ag 催化剂上 CO 氧化速率方程却未见报道。

从以上 Pt 催化剂和 Au 催化剂上已推导出来的 O₂ 和 CO 反应级数的分数形式可以看出, 富氢气体中 CO 选择性氧化的反应机理既不可能遵循单纯的 Langmuir-Hinshelwood 机理也不可能是单纯的 Eley-Rideal 机理, 而且由于实际重整气中 CO₂ 和 H₂O 的存在, 使得真正的反应机理远比单个反应的要复杂得多, 接近实际的反应机理及动力学速率模型还有待于进一步研究。

1.4.6 CO 选择性氧化反应器的研究进展

用于质子交换膜燃料电池电动车的车载甲醇重整器系统主要包括甲醇重整单元、热交换单元和重整产品气的净化单元。净化单元即用于去除重整气中的 CO, 使之降至燃料电池铂电极可接受的水平, 采用选择性氧化的方法去除 CO, 净化单元指的就是 CO 选择性氧化反应器 (preferential oxidizer, 简称 PROX)。由于用在质子交换膜燃料电池电动车上, 所以要求选择性氧化反应器体积小、重量轻、结构紧凑并具有良好的传热性能。

最早对 PROX 进行研究的是 Los Alamos 国家实验室, 他们通过优化反应器的设计参数来提高 Pt/Al₂O₃ 催化剂的选择性, 提出了 Multiple-stage PROX 的概念, 该实验室目前已研制出 4-stage PROX^[120], 采用 ZSM-5 负载的 Pt、PtCu 合金、Ru 等催化剂可将燃料气中 0.8%CO 脱除到 0.0035~0.005%。

英国的 Loughborough 大学燃料电池课题组^[121-122]开发研制了简捷轻便的 CO 选择性氧化反应器, 用于 20kW 的质子交换膜燃料电池组。采用 Pt-Ru/Al₂O₃ 催化剂, 在 130~200℃ 时, 可将重整气中 2.7% 的 CO 脱除到低于 0.002%。

韩国的 Korea 大学^[123]为 1kW 和 10kW 质子交换膜燃料电池研制了 CO 选择性氧化反应器, 采用二阶多管式设计, 采用的催化剂为 Pt-Ru/Al₂O₃, 对于 CO 含量为 1.2% 的重整气体, 在 3 min 内可使其浓度低于 0.002%, 氢耗仅为总氢的

1.8%。为了进一步减少氢的损耗和燃料供应系统的体积，该课题组目前正在研制 25kW 的选择性氧化反应器。

在国内，主要是大连化学物理研究所^[124]、同济大学和华东理工大学^[125]等研究较多，大多侧重于数学模型的研究。哈尔滨工业大学在甲醇重整器的研究方面做了很多工作，取得了一定进展，其中张菊香^[126]设计的板式甲醇重整反应器，不但大大提高了传热效率，还减小了重整器的体积和重量。

1.5 本课题研究的目的是和意义

随着人们对间接甲醇燃料电池电动车的高度重视，甲醇重整制氢技术得到了广泛研究，取得了较好的甲醇转化率和氢气产率，但重整富氢气体中 CO 含量仍然较高 (~1.0%)，如果直接将含有如此高浓度 CO 的重整气通入 PEMFC，会导致电池性能严重下降，必须对重整气中的 CO 进行去除，因此富氢气体中 CO 的选择性氧化研究显得尤为迫切。目前，在国内这方面的研究还很少，而国外 CO 选择性氧化催化剂大多仍为负载 Pt 催化剂，不但其使用温度较高，一般在 150~250℃ 之间，而且高温反应时易引起可逆的水气变换反应发生。尽管人们在不断地探索新的制备工艺，但仍有许多不尽人意之处。相对而言，负载型 Au 催化剂以其显著的特点——活性高、抗湿、使用温度相对较低而更具有研究及应用前景。同时，寻求廉价的具有高度 CO 氧化活性和高度选择性的金属氧化物取代或部分取代现有的 Pt 催化剂。这些新型催化剂的研制，不但对于 PEMFC 系统的开发与应用具有重要的理论意义，而且对于促进燃料电池电动车工业和清洁能源技术的发展也具有很强的现实意义。

本课题组从事的甲醇重整制氢系统的研制工作是与哈尔滨光宇蓄电池有限公司联合开展的，本论文关于重整气中 CO 选择性氧化反应的研究工作是其中一个重要组成部分。

1.6 本文主要研究内容

近年来，虽然国外在富氢气体的 CO 选择性氧化反应研究方面取得了一些的进展，但实验所用的气体组成与甲醇重整气的实际气体组成相差较大，对 CO 选择性氧化催化剂的制备工艺和选择性氧化的反应工艺条件缺少详尽的研究，在国内这项研究才刚刚起步。基于以上两点，本文在更接近实际甲醇重整气体

组成的反应条件下进行富氢气体中 CO 的选择性氧化研究。

论文的具体工作主要分为以下几个方面：

1. 制备不同氧化物负载的 Au 催化剂，通过对载体进行筛选，找出合适本文实验条件下的 CO 选择性氧化催化剂。

2. 对 Au/Fe₂O₃ 催化剂的制备工艺条件（加料方式、金负载量、沉淀剂种类、焙烧温度、预处理条件、氯离子含量、制备方法）和反应工艺条件（反应温度、气体空速、CO₂ 和 H₂O）等影响因素进行详细考察，同时对催化剂的失活和再生进行研究。

3. 制备系列 CeO₂ 基复合氧化物催化剂，对其 CO 选择性氧化性能进行考察，找出合适本文实验条件下的 CO 选择性氧化催化剂。

4. 对 CuO/CeO₂ 催化剂的制备工艺条件（CuO 含量、焙烧温度）和反应工艺条件（反应温度、气体空速、CO₂ 和 H₂O）等影响因素进行详细考察，并对催化剂的失活和再生进行研究。

5. 为了使催化剂更好的应用于甲醇重整制氢系统，制备以多孔泡沫镍网为负载基体的 Au/Fe₂O₃/Ni 和 CuO/CeO₂/Ni 催化剂，对其活性和长期稳定性进行研究。

6. 采用 XRD、XPS、BET、TEM 和 SEM 等分析手段对催化剂进行表征，从微观角度对催化剂的 CO 选择性氧化性能进行研究。

第 2 章 实验部分

实验部分主要包括 CO 选择性氧化反应催化剂的制备方法、表征与测试方法、活性评价方法、数据处理方法以及实验所涉及的药品与仪器设备清单。

2.1 催化剂制备

2.1.1 负载金催化剂

当采用氯金酸作为金的前驱体制备负载金催化剂时，常用的方法主要有浸渍法、共沉淀法和沉积-沉淀法。由于浸渍法难以制备出具有高度活性的小颗粒金催化剂，本文采用共沉淀法和沉积-沉淀法两种方法。

2.1.1.1 Au/MO_x 催化剂制备 采用共沉淀法制备。具体步骤详见第 3 章。

2.1.1.2 Au/Fe₂O₃ 催化剂制备 采用共沉淀法和沉积沉淀法制备。具体步骤详见第 4 章。

2.1.2 CeO₂ 基复合氧化物催化剂

复合氧化物催化剂的制备方法很多，常用的有盐类分解法、饱和溶液法、共沉淀法、浸渍法、溶胶—凝胶法和干混法等。本文选用硝酸盐作为前驱体，采用共沉淀法。

2.1.2.1 MO_x/CeO₂ 催化剂制备 采用共沉淀法制备。具体步骤详见第 5 章。

2.1.2.2 CuO/CeO₂ 催化剂制备 采用共沉淀法制备。具体步骤详见第 5 章。

2.1.3 多孔泡沫镍为基体的催化剂

为了使上述制备的催化剂能够更好地应用于甲醇重整制氢系统的净化装置上，采用可以导电的多孔泡沫镍网作为 CO 选择性氧化催化剂的负载基体，以 5% CMC 溶液为粘接剂，制备 Au/Fe₂O₃/Ni 和 CuO/CeO₂/Ni 催化剂。

2.1.3.1 Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂制备 具体步骤详见第 6 章。

2.1.3.2 CuO/CeO₂/Ni 催化剂制备 具体步骤详见第 6 章。

2.2 催化剂表征与测试

2.2.1 X 射线荧光光谱

催化剂样品中元素含量的测定，采用德国 BRUKER 生产的 SP4 型 X 射线荧光光谱分析仪。

2.2.2 X 射线衍射

催化剂样品的物相结构分析在日本 Rigaku D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪上进行。辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405\times 10^{-10}\text{m}$)，石墨单色器，工作电压 45kV，工作电流 50mA，扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ ， 2θ 扫描范围 $10^\circ\sim 100^\circ$ 。晶粒大小利用线宽法，根据 Scherrer 方程计算得到。

2.2.3 比表面积

催化剂样品的比表面积和孔分布在 Micromeritics ASAP2000 型比表面积测试仪上测定，623 K 温度下抽空预处理，在液氮温度下吸附，氮气分子横截面积取 0.162m^2 ，使用计算机进行数据记录和分析。比表面积采用 BET 方程，由氮气吸附等温线求得。总孔容取相对压力为 1 时吸附量对应的体积，平均孔径根据 Langmuir 吸附方程求得。

2.2.4 X 射线光电子能谱和 X 射线俄歇电子能谱

本文催化剂样品的表面元素组成和化学形态以及铜的 X 射线俄歇电子能谱分析在美国物理电子公司的 PHI-5700 型 X 射线光电子能谱仪上进行，X 射线光源为 $\text{AlK}\alpha$ (1486.60eV)，容式半球型分析器，分析室的真空度背景真空优于 $2.0\times 10^{-7}\text{Pa}$ ，谱图能量校正以污染碳的 $\text{C}1\text{s}$ 峰 (B.E.=284.6eV) 作为参比。固定通过能模式，宽程扫描采用的通用能为 187.85 eV。

2.2.5 透射电子显微镜

负载金催化剂样品的粒径大小及形貌在日本株式会社的 JEM-2010 型透射电子显微镜上进行观测，先将样品充分研细，在无水乙醇中进行超声处理，然

后负载在铜网上进行观测。

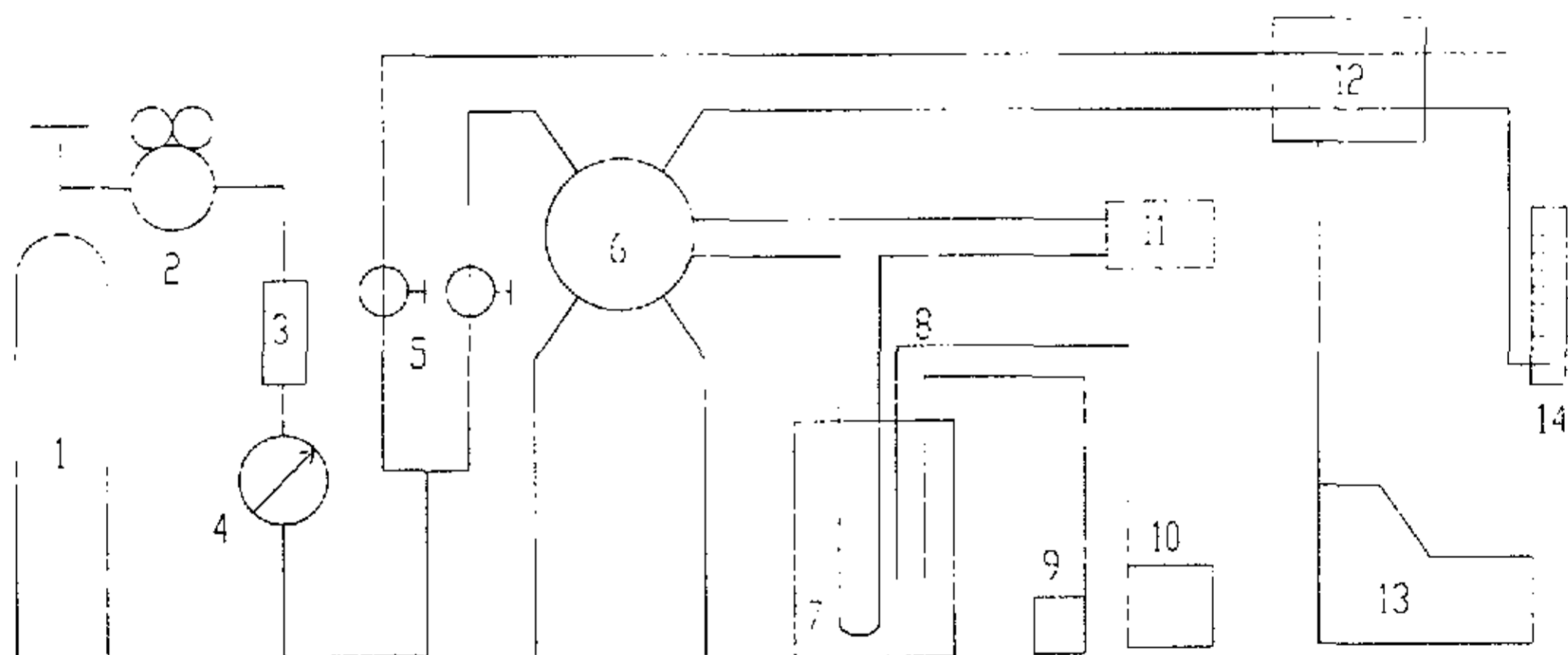
2.2.6 扫描电子显微镜

氧化物催化剂样品的表面微观形貌利用扫描电子显微镜观察，同时还可以用于某些元素的定量分析以及特定元素在样品表面的分布情况。使用的仪器为 JSM-500 型扫描电子显微镜以及 ISIS-500 型能谱仪。

2.2.7 程序升温还原测试

TPR 是目前催化领域常用的分析催化剂还原特性的手段之一。由于催化剂不同的活性位对应不同的还原活化能和还原温度，还原过程中可以观察到活性组分之间的相互作用。

本文催化剂的 TPR 实验测试流程如图 2-1 所示（自组装）。



- | | | | |
|----------|------------|--------|---------|
| 1—还原气瓶 | 2—减压阀 | 3—干燥器 | 4—稳压阀 |
| 5—稳流阀 | 6—六通阀 | 7—反应炉 | 8—热电偶 |
| 9—温度显示仪 | 10—程序升温控制仪 | 11—冷凝器 | 12—气相色谱 |
| 13—色谱工作站 | 14—皂泡流量计 | | |

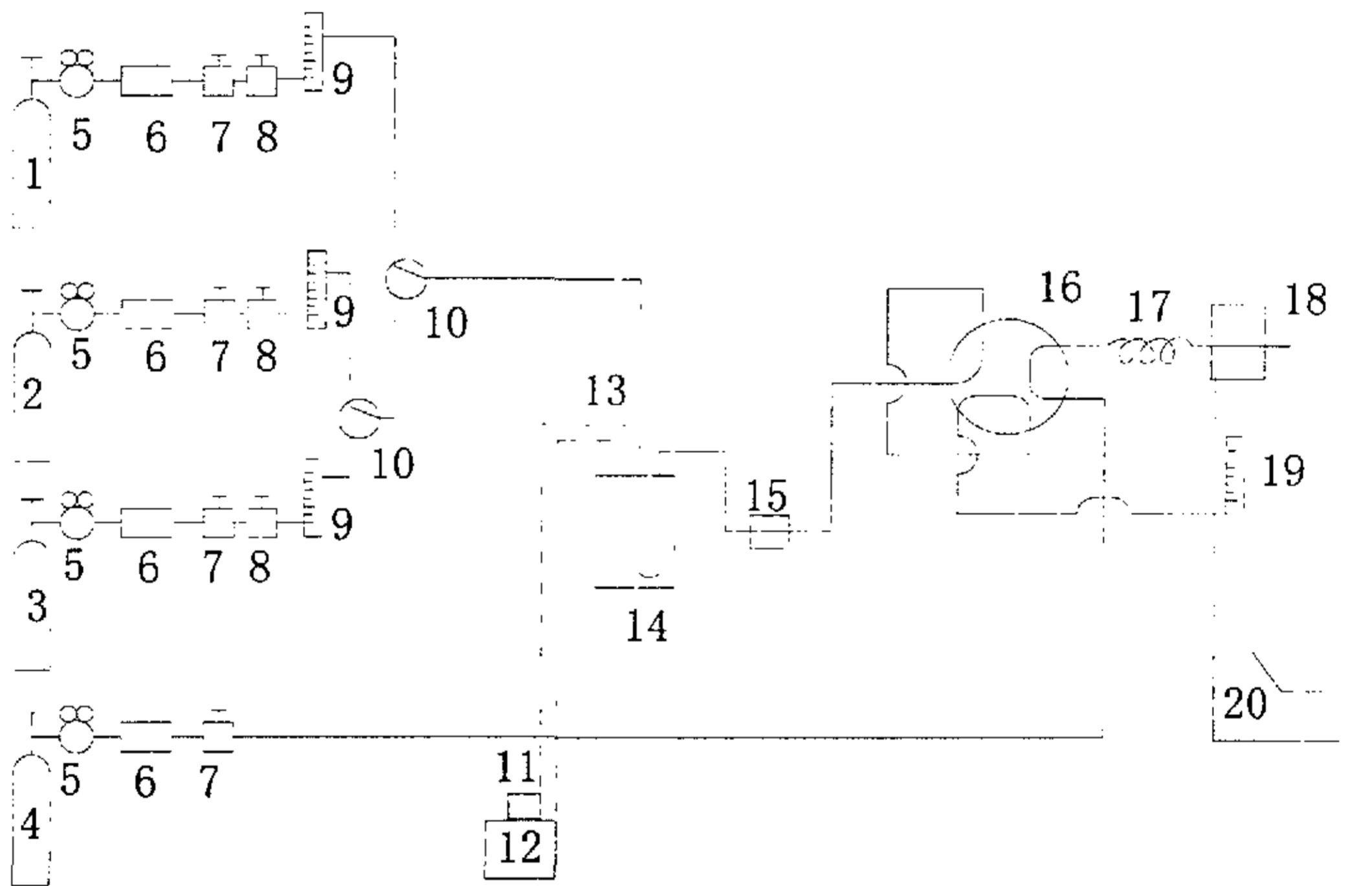
图 2-1 催化剂 TPR 测试流程图

Fig.2-1 Schematic diagram of experimental rig for reduction of catalysts

催化剂的 TPR 测试在 U 型石英管反应器中进行，反应管内径 4mm，催化剂用量 15~20mg，粒径 0.42~0.50mm。还原气组成为 5% H_2 + N_2 ，流速 50mL/min，升温速率 4 $^{\circ}C$ /min，温度测试范围 30~500 $^{\circ}C$ ，尾气中氢消耗量用热导检测器检测。

2.3 催化剂活性评价

催化剂活性评价在常压固定床流动反应体系中进行，反应气体以一定的空速通过充填催化剂的反应器，然后分析反应后产物的组成。流程如图 2-2 所示。



- | | | | |
|---------|---------|----------|------------|
| 1—反应气瓶 | 2—预处理气瓶 | 3—氢气瓶 | 4—载气瓶 |
| 5—减压阀 | 6—干燥器 | 7—稳压阀 | 8—稳流阀 |
| 9—转子流量计 | 10—三通阀 | 11—显温仪 | 12—程序升温控制仪 |
| 13—热电偶 | 14—反应炉 | 15—冷凝器 | 16—六通阀 |
| 17—检测器 | 18—气相色谱 | 19—皂泡流量计 | 20—色谱工作站 |

图 2-2 催化剂活性评价装置图

Fig.2-2 Schematic diagram of experimental rig for catalysts

反应器采用直型石英管，内径为 4mm。反应温度控制在 40~280℃之间，程序升温控制仪控制反应器温度。将催化剂和等体积的石英砂混合后放入反应器的恒温区，每次评价前，催化剂在室温下经氮气吹扫 0.5h 以产生洁净的表面，流速为 30mL/min。当考察预处理条件对催化剂活性的影响时，切换成预处理气（10%O₂+He, He 或 5%H₂+N₂）流速为 30mL/min，再切换成反应气（体积分数分别为 1%CO, 1%O₂, 50%H₂, He 平衡气），一般情况下流速为 30mL/min，当考察空速对催化剂活性的影响时，适当调整反应气体流速。当考察 H₂O 对催化剂性能的影响时，将反应气通过水饱和器，当考察 CO₂ 对催化剂活性的影响时，切换成反应气（1%CO, 1%O₂, 50%H₂, 25% CO₂, He 平衡气）。反应在设定温度下稳定 0.5h 后采样分析，产气先经过冷凝器冷却，然后再经六通阀采样后进入气相色谱在线分析，He 为载气，流速为 45mL/min。采用 TDX-01（2 m × 4 mm）分离 H₂、O₂、CO 和 CO₂，CO 和 O₂ 的最低检出限均为 20ppm。色谱柱的柱温为 353K，桥流 120mA，热导池检测，工作站控制采样过程并进行数据处理。

2.4 数据处理方法

CO 选择性氧化反应体系中各组分的浓度采用归一法求出^[127]，其中峰面积可直接从色谱工作站上得到，各组分的相对校正因子自行测定。

$$C_i\% = \frac{A_i f_i}{\sum (A_i f_i)} \times 100\% (\text{mol}\%) \quad (2-1)$$

式中 C_i —组分 i 浓度；
 A_i —组分 i 峰面积；
 f_i —组分 i 的相对校正因子。

CO 选择性氧化反应系统中存在两个并行的反应：CO 氧化反应和 H₂ 氧化反应，不存在其它副反应。所以催化剂的活性评价指标主要有：CO 转化率、O₂ 转化率和 CO 选择氧化生成 CO₂ 的选择性。

(1) CO 转化率 (X_{CO})

CO 转化率根据 CO 的减少量来计算：

$$X_{CO} \% = \frac{C_{CO,in} - C_{CO,out}}{C_{CO,in}} \times 100\% \quad (2-2)$$

式中 X_{CO} —CO 转化率;
 $C_{CO,in}$ —原料气中 CO 的浓度;
 $C_{CO,out}$ —尾气中 CO 的浓度。

(2) O₂ 转化率 (X_{O_2})

O₂ 转化率根据 O₂ 的消耗量来计算:

$$X_{O_2} \% = \frac{C_{O_2,in} - C_{O_2,out}}{C_{O_2,in}} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中 X_{O_2} —O₂ 转化率;
 $C_{O_2,in}$ —原料气中 O₂ 的浓度;
 $C_{O_2,out}$ —尾气中 O₂ 的浓度。

(3) CO 选择氧化生成 CO₂ 的选择性 (S_{CO_2})

CO 选择氧化生成 CO₂ 的选择性 (本文中简称选择性) 定义为: 在富氢气中氧化 CO 生成 CO₂ 消耗的氧气量与所有消耗的氧气量的比值。在这个反应系统中, 只存在 CO 氧化和 H₂ 氧化两个并行的反应, 没有用来氧化 CO 的氧, 就只能氧化原料气中的另一个组分—H₂, 从而降低了原料气中用于质子交换膜燃料电池的氢气含量。由于氢气氧化生成的水在色谱柱上很难准确定量, 因此, CO 选择氧化生成 CO₂ 的选择性根据氧平衡来计算:

$$S_{CO_2} = \frac{0.5(C_{CO,in} - C_{CO,out})}{C_{O_2,in} - C_{O_2,out}} \times 100\% \quad (2-4)$$

式中 S_{CO_2} —CO 选择氧化生成 CO₂ 的选择性;
 $C_{CO,in}$ —原料气中 CO 的浓度;
 $C_{CO,out}$ —尾气中 CO 的浓度;

$C_{O_2,in}$ —原料气中 O_2 的浓度;

$C_{O_2,out}$ —尾气中 O_2 的浓度。

2.5 实验药品和仪器设备

2.5.1 实验气体

本文所用的实验气体如表 2-1 所示。

表 2-1 实验使用气体一览表
Table 2-1 The gases of experiment system

气体名称	含量 /%	生产厂家
CO	≥ 99.9	北京北分气体工业公司
CO ₂	≥ 99.9	北京北分气体工业公司
He	≥ 99.999	北京北分气体工业公司
H ₂	≥ 99.995	哈尔滨气体工业公司
O ₂	≥ 99.995	哈尔滨气体工业公司
5 %H ₂ +N ₂	标准气	哈尔滨气体工业公司
10%O ₂ +He	标准气	哈尔滨气体工业公司
1%CO+1%O ₂ +50%H ₂ +He	标准气	北京北分气体工业公司
1%CO+1%O ₂ +50%H ₂ +24%CO ₂ +He	标准气	北京北分气体工业公司

2.5.2 化学试剂

本文所用的化学试剂如表 2-2 所示。

表 2-2 化学试剂一览表

Table 2-2 The chemical reagents of experiment system

试剂名称	纯度	生产厂家
$\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	AR	上海试剂一厂
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	上海化学试剂总厂
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	AR	北京化工厂
50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	AR	上海化学试剂总厂
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	AR	上海化学试剂总厂
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	AR	上海振欣试剂厂
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	上海化学浦江化工厂
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	北京益利精细化学品有限公司
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	北京益利精细化学品有限公司
Li_2CO_3	AR	北京益利精细化学品有限公司
K_2CO_3	AR	上海化学试剂总厂
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	AR	沈阳市东兴试剂厂
Na_2CO_3	AR	上海化学试剂总厂
HNO_3	AR	天津市耀华化工厂
AgNO_3	AR	北京化工厂
无水乙醇	AR	安徽特种酒厂
分子筛	$5 \times 10^{-10} \text{m}$	上海加祥分子筛厂
超纯水	电导率 $18 \text{M}\Omega \cdot \text{m}$	法国 Milli-Q 公司
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$198 \text{m}^2/\text{g}$	江苏省姜堰市化工助剂厂
石英砂	SiO_2 99%	北京化工厂
泡沫镍	孔隙率 > 90%	沈阳昌普科技有限公司
CMC	AR	威怡化工有限公司

2.5.3 实验仪器与设备

本文所用的实验仪器和设备如表 2-3 所示。

表 2-3 实验仪器和设备

Table 2-3 The instrument and equipment of experiment system

名称	生产厂家
万分之一分析天平	上海精析分析仪器有限公司
精密 pH 计	上海伟业仪器厂
反应炉	上海英雄无锡绘图仪器厂
磁力加热搅拌器	北京梵明科贸有限公司
稳流阀	北京分析仪器厂
稳压阀	北京分析仪器厂
针型阀	北京分析仪器厂
三通阀	北京分析仪器厂
六通阀	北京分析仪器厂
减压阀	上海新益气动元件有限公司
转子流量计	常州双环热工仪表有限公司
钢瓶	哈尔滨气体工业公司
马弗炉	沈阳市电炉厂
真空干燥箱	上海实验仪器厂
电接点温度计	江苏常州市新华仪表厂
粉末成型压片机	天津市科器高新技术公司
热电偶	余姚长江温度仪表厂
温度显示仪	余姚长江温度仪表厂
红外灯干燥箱	实验室自组装
程序升温控制仪	东南大学四达仪器公司

第 3 章 Au/Fe₂O₃ 催化剂的制备及其性能研究

3.1 引言

甲醇重整制氢系统作为 PEMFC 电动车的电源走向实用化, 亟待解决的关键问题之一就是含 CO 的甲醇重整气使铂电极催化剂中毒的问题。目前大多采用的选择性氧化催化剂仍为负载 Pt 催化剂, Pt 催化剂能够对甲醇重整气中的 CO 进行很好的去除, 但使用温度较高, 通常为 150~250℃, 高温反应时易引起可逆的水气变换反应发生。此外, Pt 资源匮乏, 价格昂贵, 采用它作为 CO 选择性氧化催化剂会进一步提高 PEMFC 的生产成本。

与 Pt 相比, Au 不但储量丰富, 价值相对便宜、稳定, 而且 Au 催化剂具有独特的 CO 低温氧化活性, 将其用于甲醇重整气中 CO 的选择性氧化反应有利于提高燃料电池电动车的冷启动功能。Au 催化剂在单纯的 CO 氧化方面研究较为广泛, 用于富氢气体中 CO 的选择性氧化反应研究则处于刚刚起步阶段, 研究缺乏系统性, 多为零散的文献报道, 而且实验采用的气体组成与甲醇重整气的实际气体组成相差较大。

为了更好地将 Au 催化剂应用于甲醇重整制氢系统的净化装置, 本章首先采用共沉淀法制备了不同氧化物为载体的负载 Au 催化剂, 通过对其 CO 选择性氧化反应性能进行研究, 筛选出活性较高稳定性较好的 Au 催化剂, 然后对其制备工艺条件和反应工艺条件进行详细研究, 采用 BET、XRD、TPR、XPS、TEM 等分析手段对催化剂进行表征。

3.2 Au/MO_x 催化剂

对 Au 催化剂的大量研究表明, 负载 Au 催化剂的反应活性要远远大于未负载的 Au 催化剂, 金的催化活性是由于负载在载体上才具有的或得到改善的, 载体的选择是设计和改善 Au 催化剂的前提。目前, 关于载体对 CO 选择性氧化反应性能影响的报道还很少, Schubert 等人^[101,128]做了初步的研究, 该研究小组采用共沉淀法制备了 Au/Fe₂O₃、Au/NiO 和 Au/Mg(OH)₂, 采用沉积-沉淀法制备了 Au/CeO₂ 和 Au/MnO_x, 采用浸渍法制备了 Au/γ-Al₂O₃、Au/TiO₂ 和 Au/SnO₂,

研究表明,易还原载体负载的 Au 催化剂具有较好的反应活性。但作者没有把制备方法对催化剂活性的影响因素考虑进去,对于负载 Au 催化剂,制备方法会影响催化剂中金的分散状态以及金与载体之间的接触结构及其相互作用,进而影响催化剂的整体性能^[129]。

为了避免制备方法对 Au 催化剂反应性能的影响,在本节中,负载 Au 催化剂均采用共沉淀法制备,考察的载体主要有 Fe₂O₃、ZnO、Co₃O₄、NiO、CuO、CeO₂、MnO_x 以及 Al₂O₃。

3.2.1 Au/MO_x 催化剂制备

采用共沉淀法制备 Au/MO_x 催化剂。配制一定浓度的 HAuCl₄ 和相应的硝酸盐混合液,在恒温搅拌下,滴加到碳酸钠水溶液中,滴加速度均为 3mL/min,终点 pH 控制在 8.0±0.1,反应结束后,继续搅拌 30min,静置 4h。将沉淀过滤,用热去离子水充分洗涤至无氯离子(用 0.25mol/L AgNO₃ 溶液检测),80℃真空干燥 12h,并在 300℃下空气中焙烧 4h,压片成型,粉碎至 0.20~0.50mm。前驱物中 Au 与 M 的原子比为 1.5:100。

3.2.2 Au/MO_x 催化剂活性评价

在不同温度下,其它反应条件相同时,对 Au/MO_x 催化剂上 CO 选择性氧化反应的性能进行研究。催化剂用量为 0.15g,反应温度在 40~250℃之间选择,催化剂在室温下经 He 吹扫 0.5h 以产生洁净的表面,流速为 30mL/min,再切换成反应气(体积分数分别为 1%CO, 1%O₂, 50%H₂, He 平衡气),流速为 30mL/min,活性评价结果如图 3-1 所示。

从图 3-1 中可以看出,在 Fe₂O₃ 和 ZnO 负载的 Au 催化剂上,CO 转化率和选择性均随着反应温度的升高呈单调下降趋势,在较低的反应温度具有极高的 CO 氧化活性,40~60℃时,CO 转化率可达到 100%,相应选择性分别 66%和 53%,这样的去除效果达到了 PEMFC 对燃料气体纯度的要求。

其它氧化物为载体的 Au 催化剂,CO 转化率随着温度的升高而增加,达到一个最大值,然后随着温度的升高而降低。以 MnO_x 为载体的 Au 催化剂在 140~160℃时,CO 转化率最大时可达到 97%,具有较好的 CO 氧化活性,相应的选择性为 50~60%。以 CeO₂、Co₃O₄ 和 CuO 为载体的 Au 催化剂,CO 转化率

最高时分别为 94% (100°C)、90% (160°C) 和 85% (180°C)，相应的选择性均仅为 45%左右。而 γ - Al_2O_3 和 NiO 负载的 Au 催化剂，CO 选择性氧化活性则较低，CO 转化率最大时只有 50%。

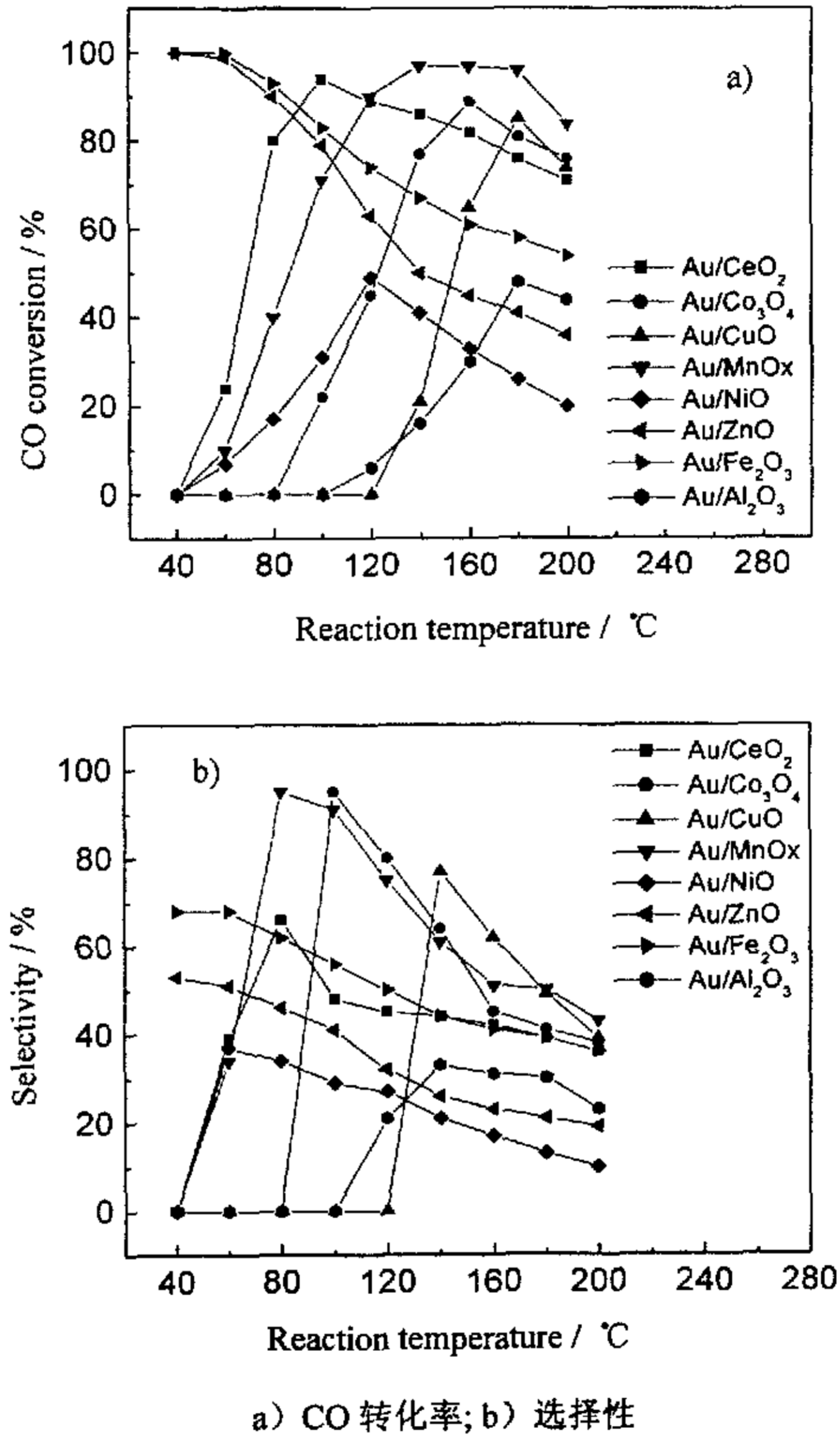


图 3-1 不同氧化物负载 Au 催化剂的 CO 选择性氧化反应性能
Fig.3-1 Catalytic performance of CO selective oxidation over Au catalysts supported on different oxides

3.2.3 Au/MO_x 催化剂表征

为了了解 Au 负载在金属氧化物载体上对氧化物晶相结构的影响,对不同氧化物负载的 Au 催化剂进行了 XRD 测试,图 3-2 至图 3-9 分别是 Au/MO_x 催化剂及其相应的氧化物经 300℃ 焙烧后的 XRD 谱图。

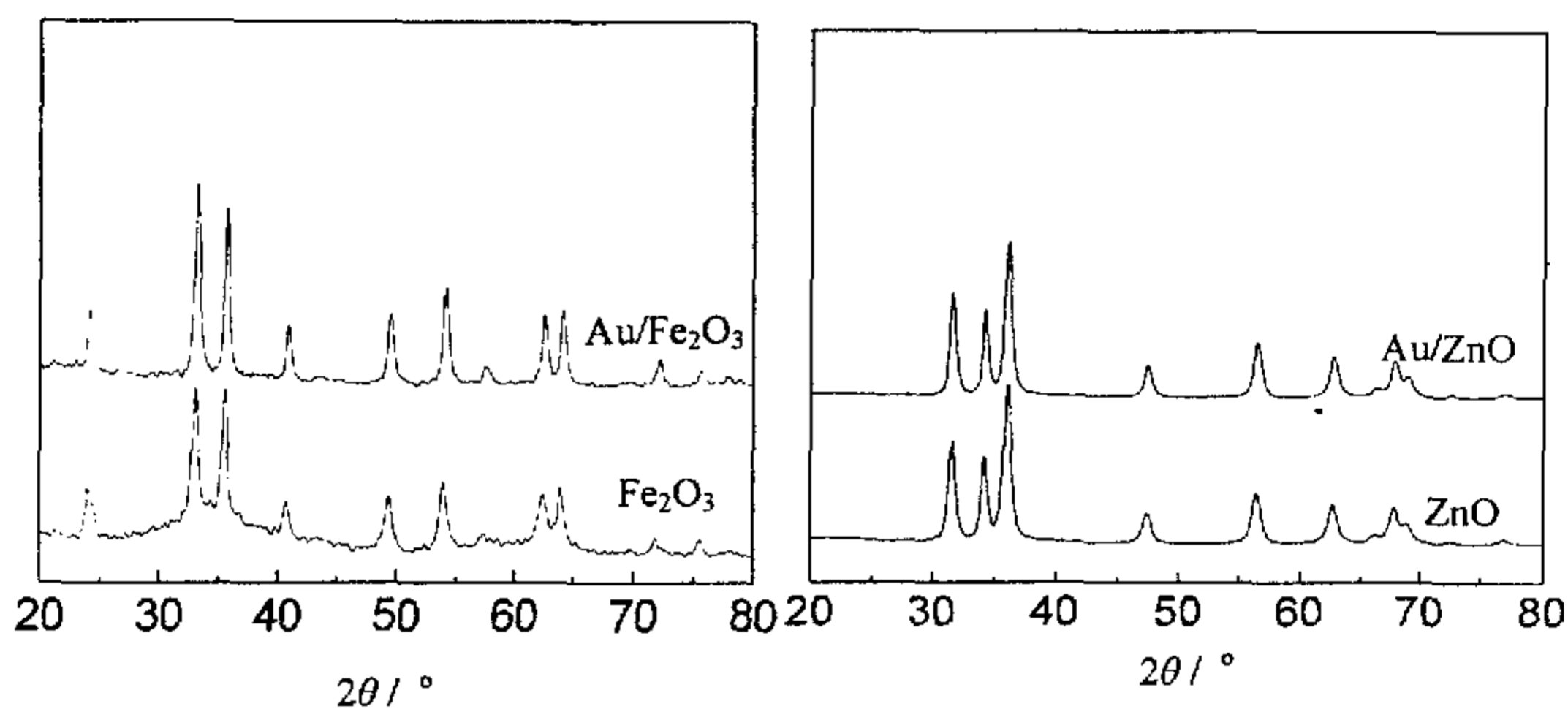


图 3-2 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图
Fig.3-2 XRD patterns of Au/Fe₂O₃ catalyst

图 3-3 Au/ZnO 催化剂的 XRD 谱图
Fig.3-3 XRD patterns of Au/ZnO catalyst

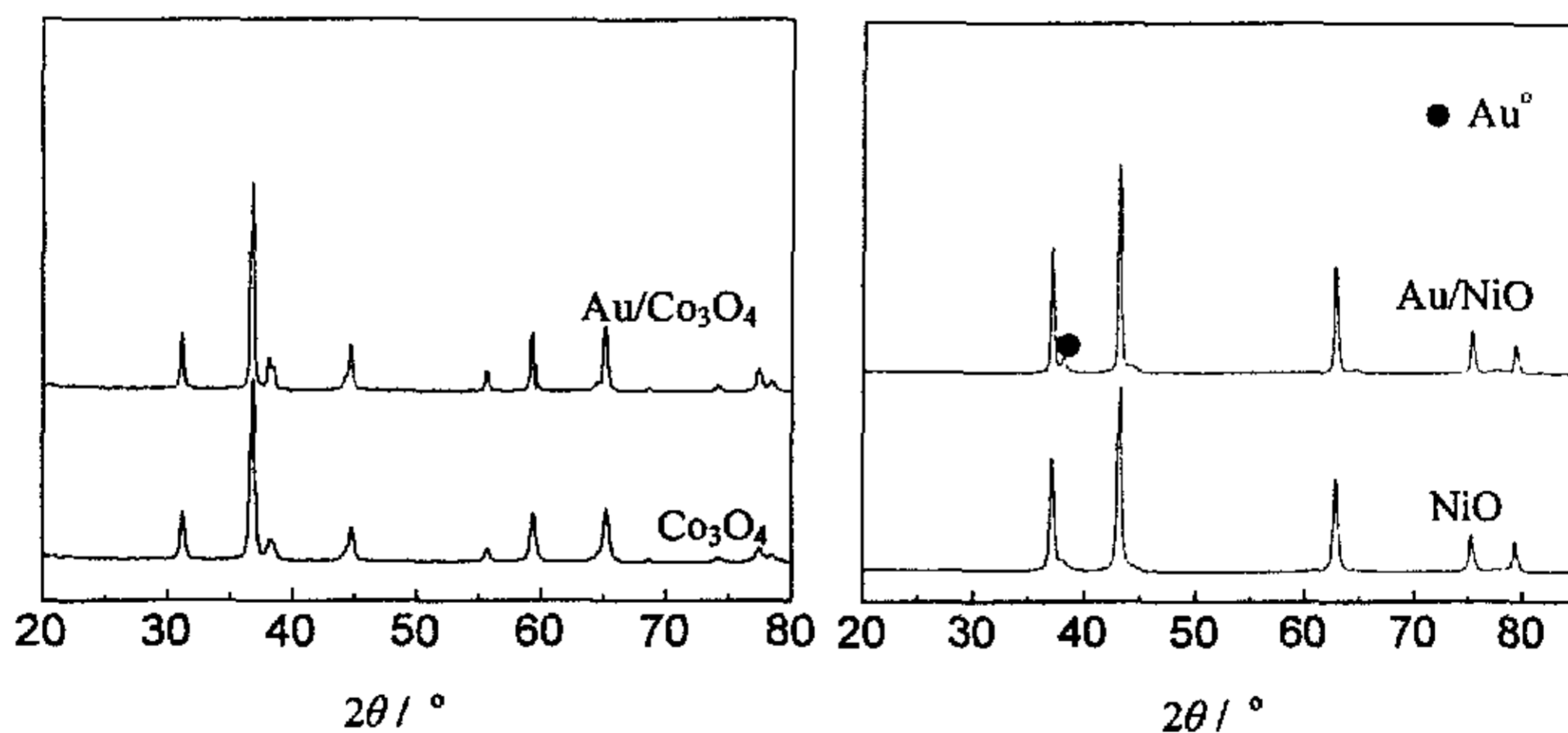


图 3-4 Au/Co₃O₄ 催化剂的 XRD 谱图
Fig.3-4 XRD patterns of Au/Co₃O₄ catalyst

图 3-5 Au/NiO 催化剂的 XRD 谱图
Fig.3-5 XRD patterns of Au/NiO catalyst

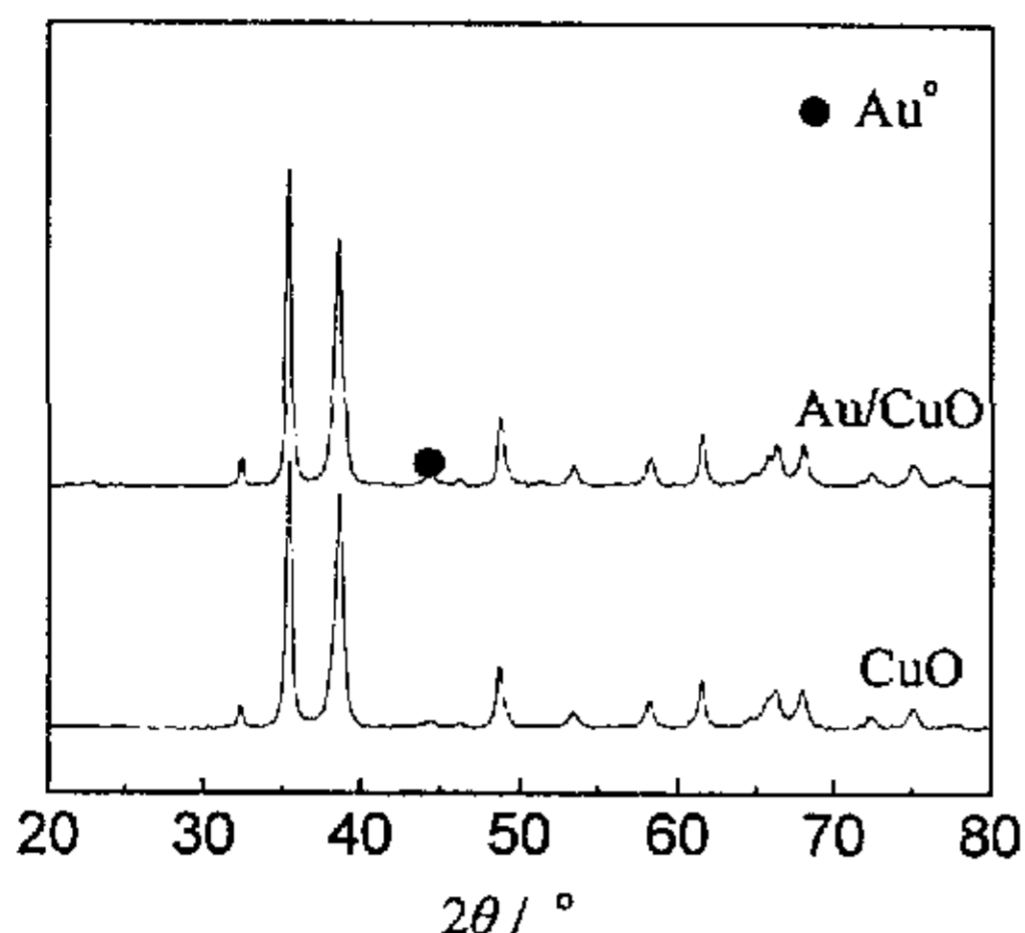


图 3-6 Au/CuO 催化剂的 XRD 谱图
Fig.3-6 XRD patterns of Au/CuO catalyst

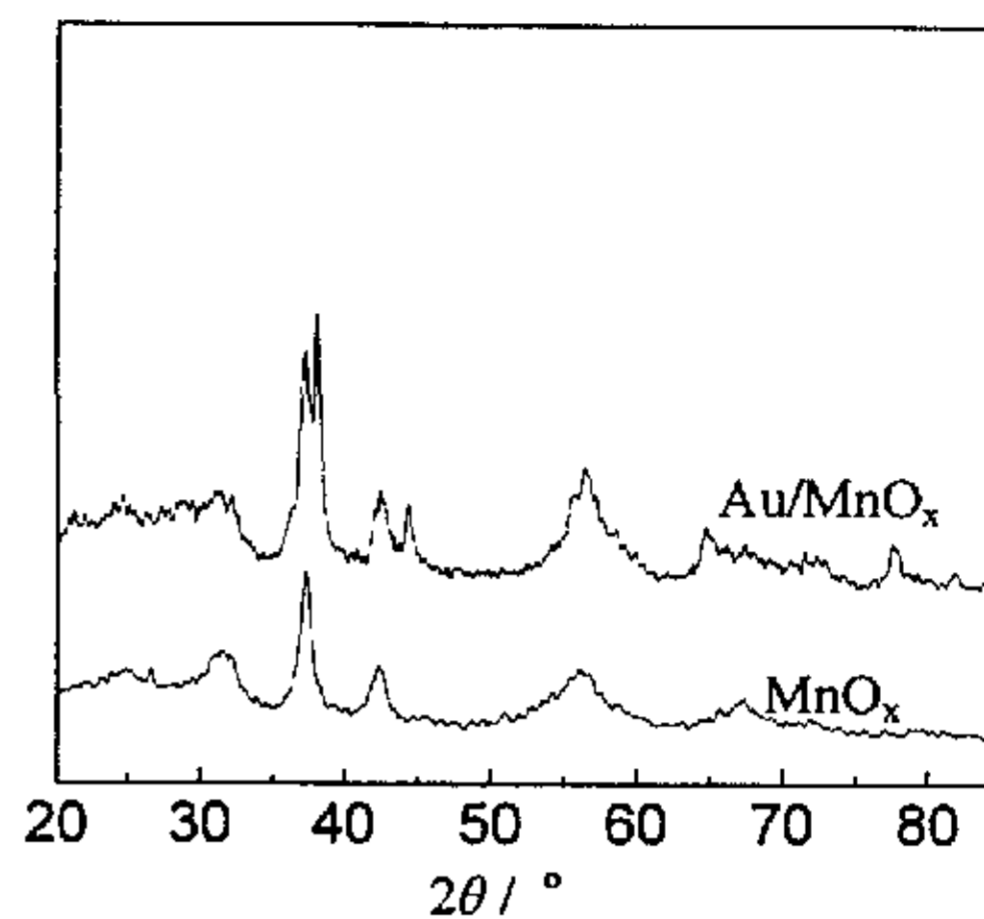


图 3-7 Au/MnO_x 催化剂的 XRD 谱图
Fig.3-7 XRD patterns of Au/MnO_x catalyst

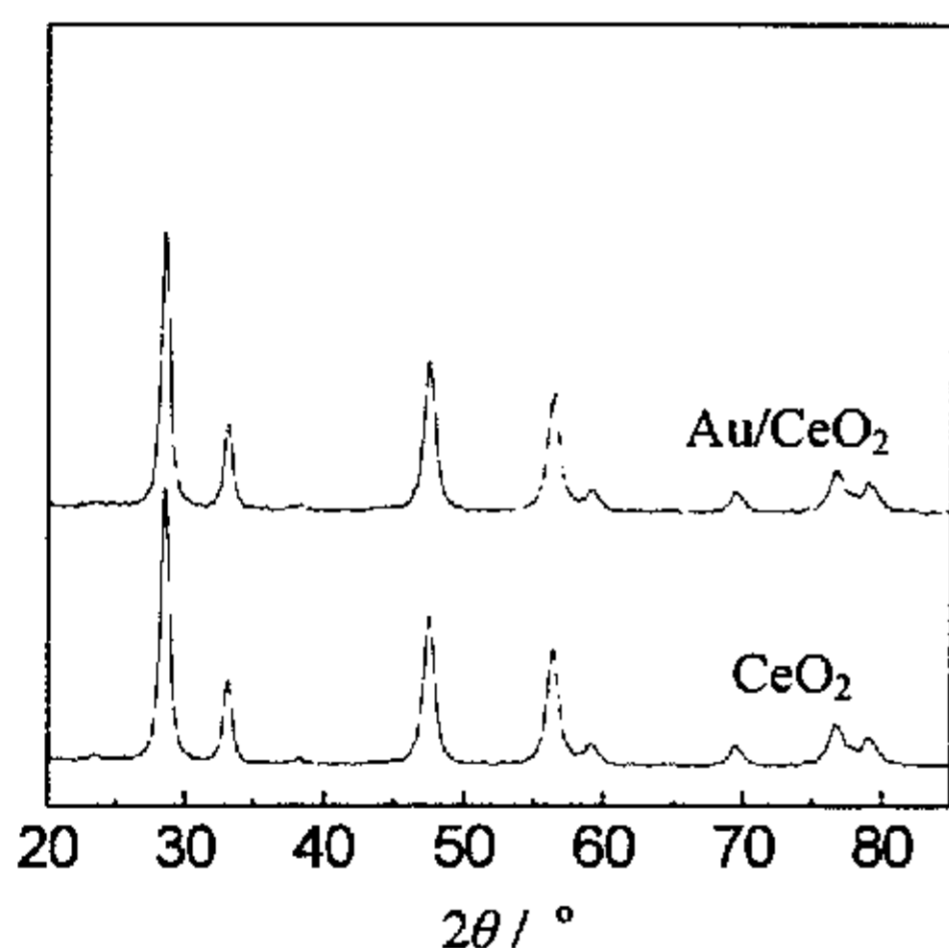


图 3-8 Au/CeO₂ 催化剂的 XRD 谱图
Fig.3-8 XRD patterns of Au/CeO₂ catalyst

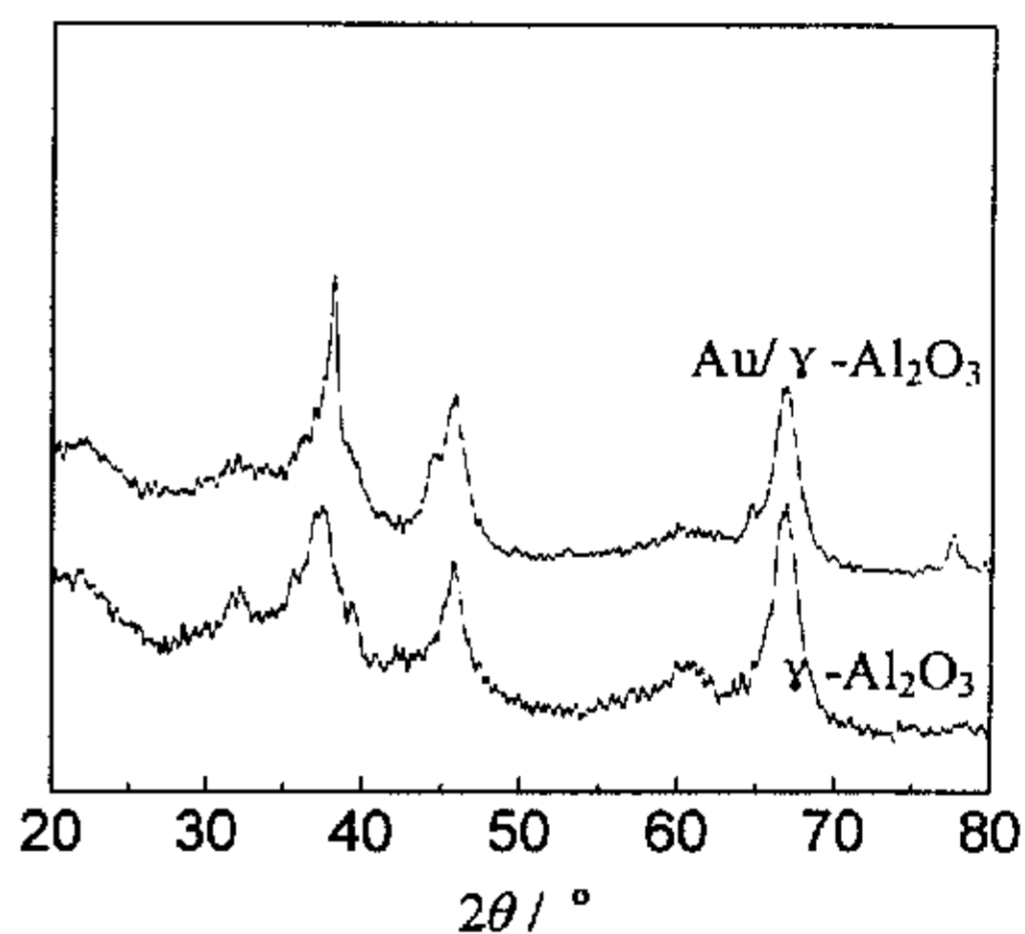


图 3-9 Au/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图
Fig.3-9 XRD patterns of Au/γ-Al₂O₃ catalyst

从上述 XRD 谱图中可以看出, 不同负载 Au 催化剂的载体均表现为对应的金属氧化物晶相, 即 α -Fe₂O₃、ZnO、Co₃O₄、NiO、CuO、MnO_x、CeO₂ 以及 γ -Al₂O₃。催化剂的衍射峰及半峰宽有明显差别, 表明载体氧化物的晶化程度及颗粒大小不同, 由 Scherrer 公式计算可知, Au/ α -Fe₂O₃、Au/ZnO、Au/Co₃O₄、Au/NiO、Au/CuO、Au/MnO_x、Au/CeO₂ 以及 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂上相应载体的晶粒大小分别为 13nm、14nm、20nm、17nm、25nm、24nm、15nm 以及 19nm。

Au 负载在不同的金属氧化物载体上,氧化物的种类会影响金粒子的大小及其分布。在 Au/NiO 和 Au/CuO 的 XRD 谱图上可以观察到单质金 $2\theta=38.2^\circ$ [Au(111)]或 44.4° [Au(200)]的特征衍射峰,由 Scherrer 公式计算可知, Au/NiO 和 Au/CuO 催化剂上的 Au 晶粒尺寸分别为 12 nm 和 17 nm。由于 Co₃O₄ 和 γ -Al₂O₃ 的特征衍射峰掩盖了单质金 ($2\theta=38.2^\circ$ [Au(111)]、 44.4° [Au(200)]、 64.6° [Au(220)]) 的部分衍射峰,所以用 XRD 无法确定 Au/Co₃O₄ 和 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 Au 晶粒尺寸,根据文献^[130]这两个催化剂中的金粒子平均粒径均小于 5 nm。其它氧化物 α -Fe₂O₃、ZnO、MnO_x 和 CeO₂ 为载体的 Au 催化剂上没有观察到单质金及其氧化物 Au₂O₃ ($2\theta=25.5^\circ$ 、 32.5° 、 32.3°) 的特征衍射峰,表明 Au 颗粒高度分散在这些氧化物载体上,平均粒径可能小于 3 nm^[130]。

对不同氧化物负载 Au 催化剂的 BET 比表面积、孔容和平均孔径进行测试,结果如表 3-1 所示。从表中可以看出,不同金属氧化物负载的 Au 催化剂, BET 比表面积表现出较大的差异。Au/ γ -Al₂O₃ 具有最高的比表面积和相对较高的孔容, Au/MnO_x 次之,其它 Au 催化剂的比表面积则相差不大。结合 XRD 的测试结果可以看出,晶化程度较差的催化剂如 Au/ γ -Al₂O₃ 和 Au/MnO_x, 其比表面积大些,而其它晶化程度较好的催化剂比表面积相对较小。

表 3-1 Au/MO_x 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径的实验结果Table 3-1 Results of BET, total pore volume and average pore size of Au/MO_x catalysts

Catalysts	BET / m ² ·g ⁻¹	Total pore volume / cc·g ⁻¹	Average pore size / nm
Au/Al ₂ O ₃	271.31	0.49	6.89
Au/MnO _x	115.91	0.18	8.65
Au/Fe ₂ O ₃	79.34	0.20	9.73
Au/Co ₃ O ₄	44.23	0.12	13.73
Au/NiO	61.30	0.11	11.21
Au/CuO	49.45	0.08	15.68
Au/ZnO	63.47	0.14	6.64
Au/CeO ₂	38.00	0.10	10.41

为了更好的了解不同氧化物载体对 Au 催化剂 CO 选择性氧化反应性能的影响

响, 利用 XPS 对 Au 催化剂表面的氧元素进行测试, 并根据 XPS 方法原理和相应氧化物氧元素的标准 XPS 数据, 对催化剂表面的 O1s 进行分析。研究发现催化剂表面 O1s 的 XPS 谱图皆为单一谱峰, 谱峰较宽且不对称, 曲线扣除积分背景后, 采用 Gaussian-Lorentzian 对其进行分峰拟合, 拟合曲线如图 3-10 所示 (以 Au/Fe₂O₃ 催化剂为例)。不同氧化物负载 Au 催化剂表面氧元素的分峰拟合结果见表 3-2。

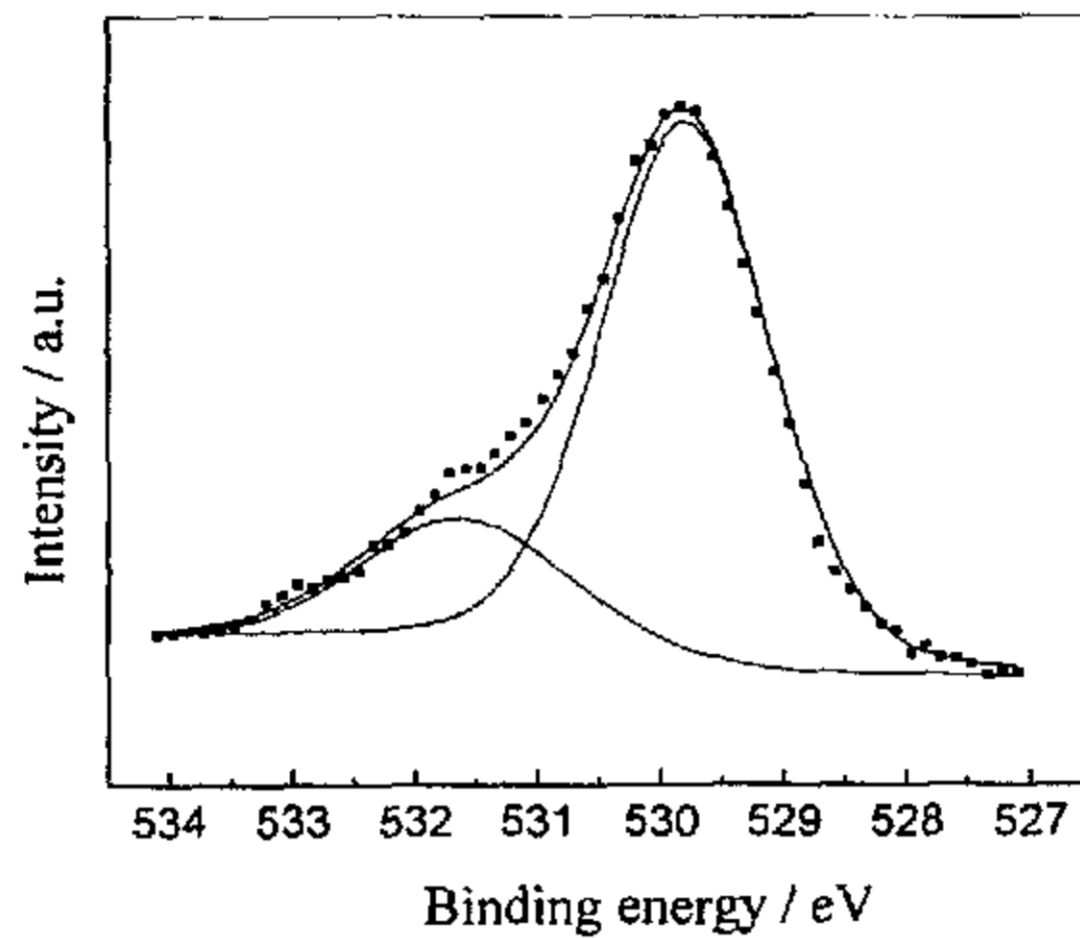


图 3-10 Au/Fe₂O₃ 催化剂表面 O1s 的 XPS 谱图
Fig.3-10 O1s of XPS profiles of Au/Fe₂O₃ catalyst

表 3-2 Au/MO_x 催化剂表面氧物种的 XPS 分析数据

Table 3-2 XPS data of two kinds of O on the surface of Au/MO_x catalysts

Catalysts	Lattice oxygen		Adsorbed oxygen	
	/ eV	/%	/ eV	/%
Au/Al ₂ O ₃	530.81	69.16	532.09	30.84
Au/MnO _x	530.33	66.32	531.72	33.68
Au/Fe ₂ O ₃	529.80	78.76	531.62	21.24
Au/Co ₃ O ₄	530.00	72.65	531.83	27.35
Au/NiO	529.67	60.21	531.61	39.79
Au/CuO	529.60	72.58	531.67	27.42
Au/ZnO	530.15	70.98	532.07	29.02
Au/CeO ₂	529.18	73.70	531.70	26.30

从图 3-10 和表 3-2 可以看出, 催化剂表面均存在两个氧物种, 即低结合能的晶格氧和高结合能的吸附氧, 其中 Au/Fe₂O₃ 催化剂表面晶格氧的相对含量较高, 达到 78.76%, Au/NiO 催化剂表面晶格氧的相对含量最低, 仅为 60.21%, 其它 Au 催化剂表面晶格氧的相对含量相差不大。

结合 Au/MO_x 催化剂的 XRD 表征结果和活性评价结果可以看出, Au/NiO 和 Au/CuO 催化剂上 CO 选择性氧化活性较差, 可能是由于这两个催化剂中金晶粒尺寸(分别为 12 nm 和 17 nm)较大的原因。Haruta^[96]研究认为, 金粒子是吸附 CO 的活性中心, 氧吸附在载体的空位上形成 O²⁻, 溢流到金与载体的界面上, 同吸附在金颗粒上的 CO 反应生成类碳酸根, 然后分解为 CO₂, Au 催化剂的 CO 氧化活性同 Au 粒径的平方成反比, Au 粒子越大活性越低, 本章中 Au/NiO 和 Au/CuO 的活性评价结果验证了这一看法。其它氧化物负载 Au 催化剂上金晶粒尺寸差别不大(XRD 均检测不到金物种的存在), CO 选择性氧化性能却有明显不同, 说明还有其它因素对催化剂的反应性能产生影响。

从 Au/MO_x 催化剂的 BET 测试结果可以看出, 反应活性与催化剂的比表面积之间没有确切的对应关系, Au/γ-Al₂O₃ 的比表面积最大, 但其 CO 选择性氧化性能却不是最好, 而 Au/Fe₂O₃ 的比表面积为 79.34m²/g, 却表现出最佳的反应性能, 表明比表面积不是影响 Au/MO_x 催化剂性能的主要因素。

从 Au/MO_x 催化剂表面氧元素的 XPS 测试结果来看, Au/Fe₂O₃ 催化剂表现出较强的 CO 选择性氧化活性, 可能与催化剂表面晶格氧参与了氧化反应有关, 因为在晶格氧相对含量较高的催化剂表面, 除了化学吸附氧是催化反应的活性物种以外, 晶格氧也可以移动到金与载体的界面上参与反应, 即通过第二途径为 CO 氧化反应供氧。许多研究表明^[131], 对于负载型催化剂, 载体不再是一个简单的活性组分支撑物, 载体本身的性质将影响到负载的金属粒子的电子态、尺寸、拓扑结构和催化性能。Au/MO_x 催化剂上 CO 选择性氧化反应研究表明, Au/MO_x 催化剂 CO 选择性氧化反应性能的差异, 可能与金颗粒的大小以及载体氧化物表面的晶格氧参与反应有关。

3.2.4 Au/MO_x 催化剂的稳定性研究

从图 3-1 中可以看出, Au/Fe₂O₃ 和 Au/ZnO 催化剂在较低的反应温度对富氢气体中的 CO 转化率可以达到 100%, 满足了 PEMFC 对燃料气体纯度(CO 含量低于 0.01%)的要求。所以本文选用这两种催化剂对其稳定性进行考察, 反

应温度为 40℃，气体空速为 14400h⁻¹，反应气体组成为 1%CO，1%O₂，50%H₂，He 为平衡气，反应时间为 120 h，结果分别如图 3-11 和图 3-12 所示。

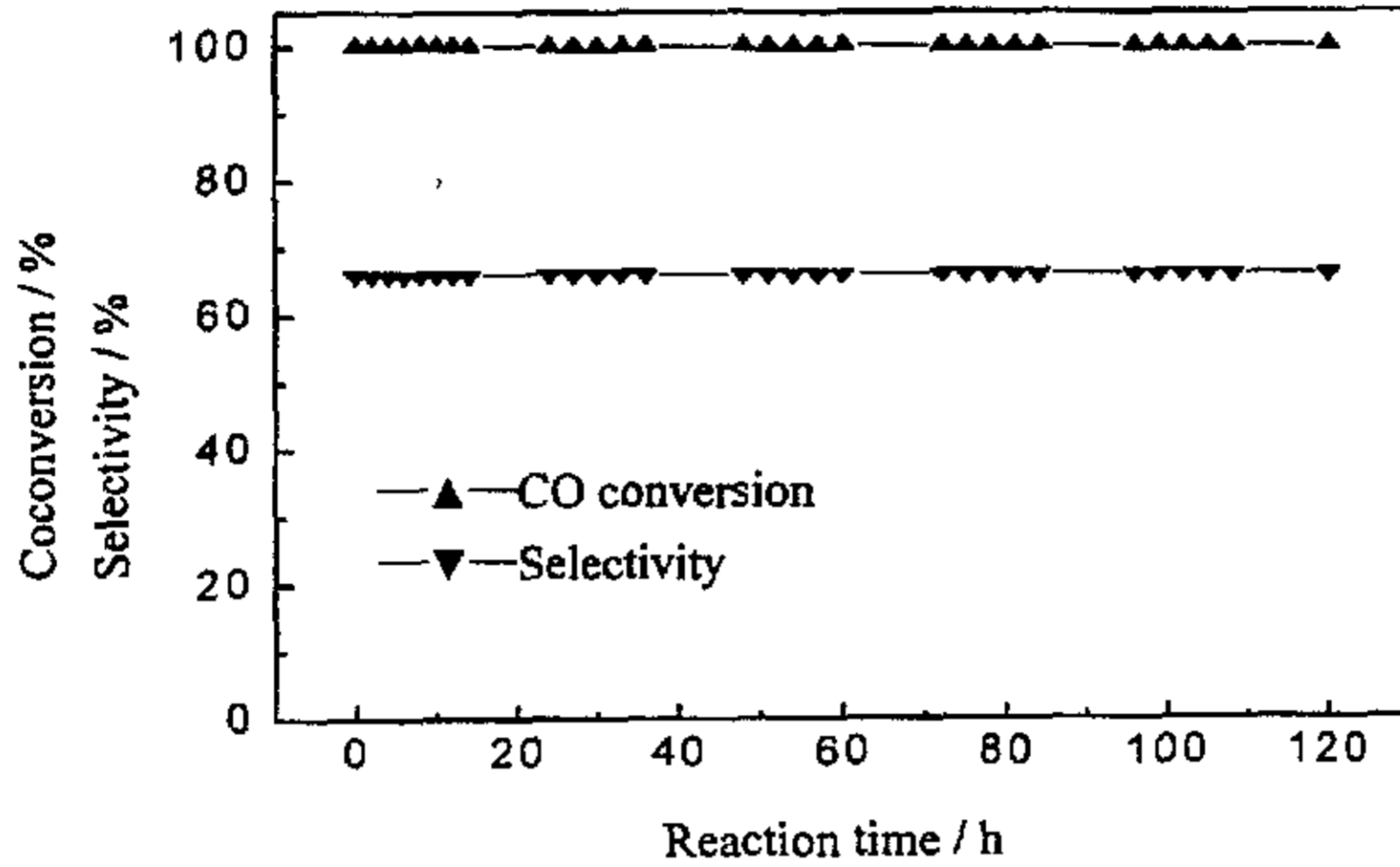


图 3-11 Au/Fe₂O₃ 催化剂的稳定性

Fig.3-11 Stability of Au/Fe₂O₃ catalyst for CO selective oxidation

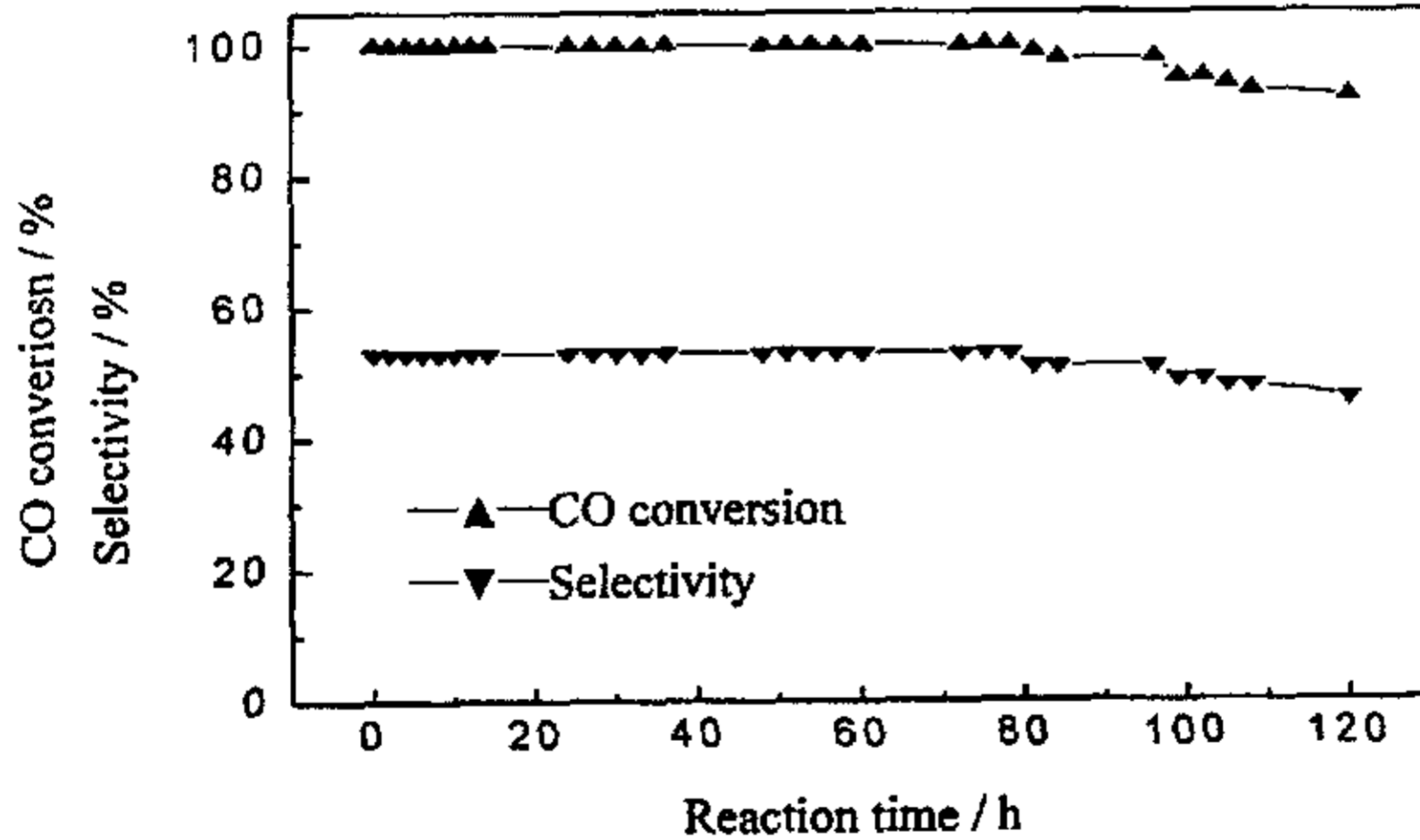


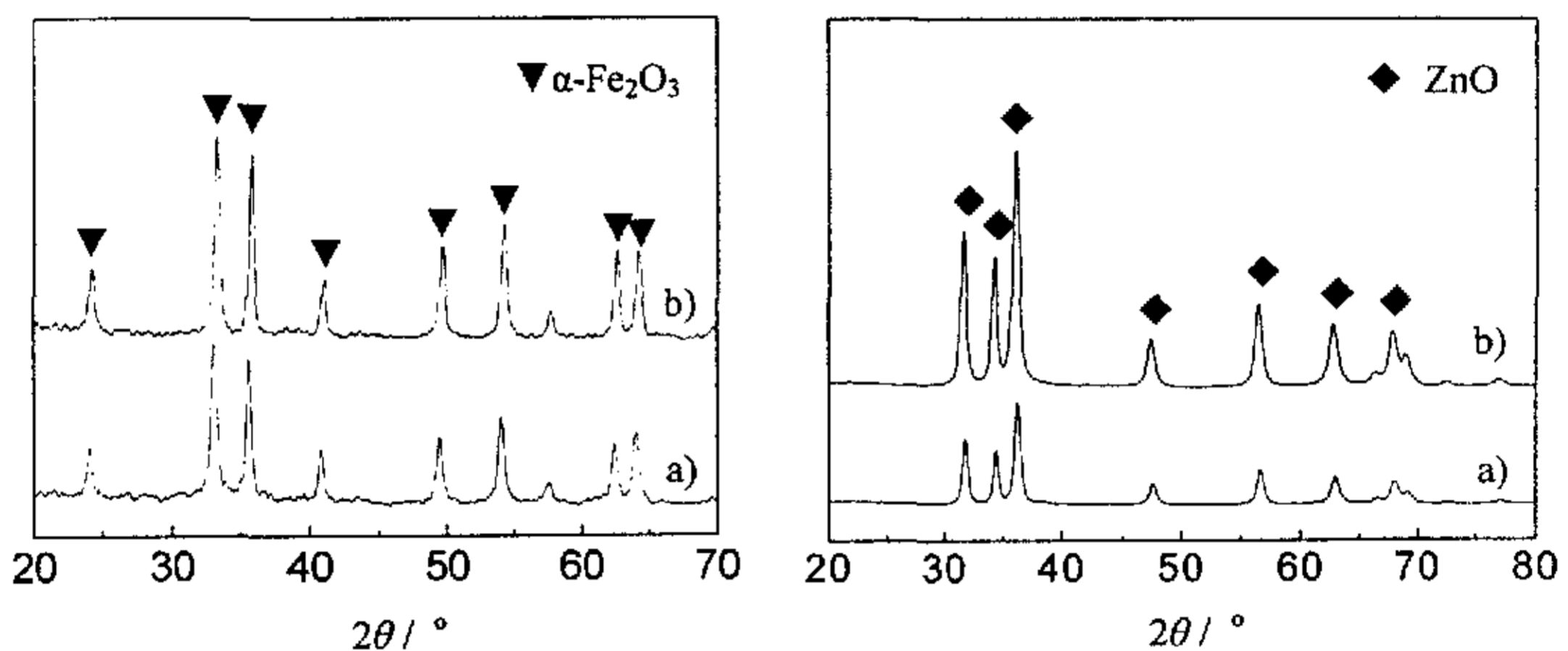
图 3-12 Au/ZnO 催化剂的稳定性

Fig.3-12 Stability of Au/ZnO catalyst for CO selective oxidation

从图 3-11 和图 3-12 可以看出，Au/Fe₂O₃ 催化剂在 120h 内连续反应，对 CO 选择性氧化反应仍具有很好的活性和选择性，CO 转化率为 100%，选择性为

66%，表现出了很好的稳定性。而 Au/ZnO 催化剂在最初的 80h 内 CO 氧化活性没有发生变化，反应 80h 后，CO 转化率和选择性均有所下降，反应到 120h 时，CO 转化率由最初的 100% 降至 92%，选择性由 53% 降至 46%，其稳定性明显不如 Au/Fe₂O₃ 催化剂好。

为了更好地了解 Au/Fe₂O₃ 和 Au/ZnO 催化剂稳定性的差别，对反应前后催化剂的晶相结构和比表面积分别进行了测试。图 3-13 和图 3-14 分别为 Au/Fe₂O₃ 和 Au/ZnO 催化剂反应前后的 XRD 测试结果。



a) before reaction; b) after reaction

图 3-13 Au/Fe₂O₃ 反应前后的 XRD 图

Fig. 3-13 XRD patterns of Au/Fe₂O₃ before and after reaction

a) before reaction; b) after reaction

图 3-14 Au/ZnO 反应前后的 XRD 图

Fig. 3-14 XRD patterns of Au/ZnO before and after reaction

从图 3-13 和图 3-14 中可以看出，Au/Fe₂O₃ 催化剂连续反应 120h 后，载体的晶相结构较为稳定，基本没有发生变化，仍然表现为 α -Fe₂O₃ 晶相，衍射峰强度没有明显增强，反应后的 XRD 谱图上没有观测到金的特征衍射峰，表明金颗粒在反应过程中没有明显增长，晶粒尺寸小于 4nm，高度分布在载体上。Au/ZnO 催化剂连续反应 120h 后，载体的晶相结构也没有发生变化，仍然表现为 ZnO 晶相，但衍射峰强度明显增加，峰形尖锐，表明反应过程中 ZnO 结晶程度有所提高，但金粒子一直以较小的粒径分布在载体上，因为在 XRD 谱图上没有观测到金的特征衍射峰。

Au/Fe₂O₃ 和 Au/ZnO 催化剂反应前后的比表面积测试结果如表 3-3 所示。

表 3-3 催化剂反应前后的比表面积、孔容和平均孔径的实验结果

Table 3-3 Results of BET, total pore volume and average pore size of catalysts before and after CO selective oxidation

Catalysts	Reaction	BET / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Total pore volume / $\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$	Average pore size / nm
Au/Fe ₂ O ₃	before	79.34	0.20	9.73
	after	76.49	0.20	9.61
Au/ZnO	before	63.47	0.14	6.64
	after	50.12	0.09	9.46

尽管反应后 Au/Fe₂O₃ 和 Au/ZnO 催化剂的晶相结构与反应前相比都没有发生较大的变化, 但 Au/ZnO 催化剂的比表面积却明显下降, 同反应前相比约下降了 20% 多, 这可能是由于在反应过程中, ZnO 结晶程度升高, 颗粒聚集长大所致, 这与 XRD 测试结果相一致。ZnO 载体聚集长大, 使得 Au 颗粒与 ZnO 载体之间的相互作用减弱, 使得 Au/ZnO 催化剂的 CO 选择性氧化活性降低, 这也表明对于负载 Au 催化剂, 载体本身的性质会影响到催化剂的整体性能, 选择合适的载体对于富氢气体中 CO 选择性氧化反应至关重要。

3.3 Au/Fe₂O₃ 催化剂

本文的研究目的就是要制备出对于富氢气体中 CO 选择性氧化反应具有良好性能的催化剂, 为在甲醇重整制氢系统净化装置上的应用提供最初的实验数据。这就要求催化剂不但要有很好的 CO 氧化活性, 对 CO 转化率达到 99% 以上, 使得 CO 在富氢体系中的浓度降到 0.01% 以下, 低于 Pt 电极的 CO 容忍水平, 而且还要求催化剂具有很高的选择性, 即对富氢气体中的氢气氧化呈惰性。

在前一节中, 通过对不同氧化物负载的 Au 催化剂 CO 选择性氧化反应进行研究, 发现 Au/Fe₂O₃ 催化剂在较低的反应温度下, CO 氧化活性就与 Pt/ γ -Al₂O₃ 和 Ru/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 150~200°C 时的反应活性相当, 特别是在 40°C 反应时, CO 转化率为 100%, 连续反应 120h, CO 转化率没有下降, 呈现出了很好的稳定性。表明 Au/Fe₂O₃ 催化剂用于甲醇重整制氢系统的净化装置上, 便于将 CO

选择性氧化处理部分与 PEMFC 装置联合起来。所以有必要对 Au/Fe₂O₃ 催化剂的制备工艺条件、选择性氧化反应工艺条件以及催化剂的失活和再生进行详细研究。

本节主要考察在 Au/Fe₂O₃ 催化剂的制备过程中, 制备方法、加料方式、金负载量、沉淀剂种类、焙烧温度、预处理条件以及氯离子含量对催化剂 CO 选择性氧化反应性能的影响, 优化出 Au/Fe₂O₃ 催化剂的最佳制备工艺条件。

3.3.1 制备方法对 Au/Fe₂O₃ 催化剂性能的影响

目前, 负载 Au 催化剂的制备方法^[129]主要有浸渍法、共沉淀法、沉积-沉淀法、共溅渡法、化学气相沉积法、有机金配合物固载法、液相嫁接法、气相嫁接法、阳离子交换法以及溶剂化金属原子浸渍法等。当采用 HAuCl₄ 为 Au 催化剂前驱体时, 通常采用浸渍法、共沉淀法和沉积-沉淀法。研究表明^[132], 由于金的低熔点和难于高分散, 采用浸渍法很难制备出具有高度活性的小颗粒 Au 催化剂。相对而言, 共沉淀法和沉积-沉淀法则是应用较为广泛的制备 Au 催化剂的方法。

为此, 本节在相同前驱物组成的条件下, 分别采用共沉淀 (co-precipitation) 法和沉积-沉淀 (deposition-precipitation) 法制备 Au/Fe₂O₃ 催化剂, 对其 CO 选择性氧化反应性能进行研究, 并采用 XRD 和 XPS 等分析手段对催化剂进行表征。

3.3.1.1 共沉淀 (CP) 法制备 Au/Fe₂O₃ 催化剂 在恒温搅拌下, 将一定浓度的 HAuCl₄ 和硝酸铁的混合液, 滴加到碳酸钠水溶液中, 滴加速度为 3mL/min, 终点 pH 控制在 8.0±0.1。反应结束后, 继续搅拌 30min, 静置 4h。将沉淀过滤, 用热去离子水充分洗涤, 80℃真空干燥 12h, 并在 300℃下空气中焙烧 4h, 压片成型, 粉碎至 0.20~0.50 mm 的颗粒。

3.3.1.2 沉积-沉淀 (DP) 法制备 Au/Fe₂O₃ 催化剂 首先制备 Fe₂O₃ 载体: 同时滴加硝酸铁与碳酸钠水溶液到反应器中, 滴加速度均为 3mL/min, 终点 pH 控制在 8.0±0.1。反应结束后, 继续搅拌 30min, 静置 4h。将沉淀过滤, 充分洗涤, 80℃真空干燥 12h, 并在 300℃下空气中焙烧 4h, 压片成型, 粉碎至 0.20~0.50mm 的颗粒。

制备 Au/Fe₂O₃ 催化剂: 用 0.1mol/L NaOH 溶液将 HAuCl₄ 溶液调至 pH=8.0±0.1, 在不断搅拌下, 将载体 Fe₂O₃ (0.20~0.50mm) 分散到上述溶液中, 在一

定温度下反应 1h, 将悬浮液过滤, 用热去离子水充分洗涤, 80℃真空干燥 12h, 并在 300℃下空气中焙烧 4h。

在相同的反应条件下, 对共沉淀法和沉积-沉淀法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂 CO 选择性氧化反应性能进行研究。催化剂用量均为 0.15g, 反应温度控制在 40~250℃之间, 催化剂在室温下经 He 吹扫 0.5h 以产生洁净的表面, 流速为 30mL/min, 再切换成反应气 (体积分数分别为 1%CO, 1%O₂, 50%H₂, He 平衡气), 流速为 30mL/min, 活性评价结果如表 3-4 所示。

表 3-4 制备方法对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应性能的影响

Table 3-4 Effect of preparation method on catalytic performance of

CO selective oxidation over Au/Fe ₂ O ₃ catalysts					
Reaction temperature	Preparation	X_{CO}	X_{O_2}	S_{CO_2}	$C_{CO,out}$
/ °C	method	/ %	/ %	/ %	/ %
40	CP	100.0	75.2	66.5	—
	DP	93.7	73.5	63.7	0.06
80	CP	94.4	75.9	62.2	0.06
	DP	87.2	72.3	60.3	0.13

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa, Space velocity=14400h⁻¹

从表 3-4 中可以看出, 共沉淀法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂 CO 选择性氧化反应性能明显好于沉积-沉淀法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂。在 40℃时, 共沉淀法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂 CO 转化率为 100%, 相应的选择性为 66.5%, 出口已检测不到 CO 的存在, 对模拟甲醇重整气中的 CO 进行了很好的去除。而沉积-沉淀法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂, 40℃时 CO 转化率仅为 93.7%, 出口气体中仍然含有 0.06%的 CO, 如果将这样的富氢气体通入到 PEMFC 中, 会对 Pt 电极产生严重影响。

图 3-15 为共沉淀法和沉积-沉淀法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图。从图中可以看出, 两种方法制备的催化剂载体都表现为 α-Fe₂O₃ 晶相, 沉积-沉淀法制备的催化剂衍射峰强度略高于共沉淀法制备的催化剂, 峰形变得尖锐, 在这两个 XRD 谱图上都没有观测到金的特征衍射峰, 表明 Au 粒子高度分散在载体上, 颗粒较小, 平均晶粒可能小于 4nm^[130]。

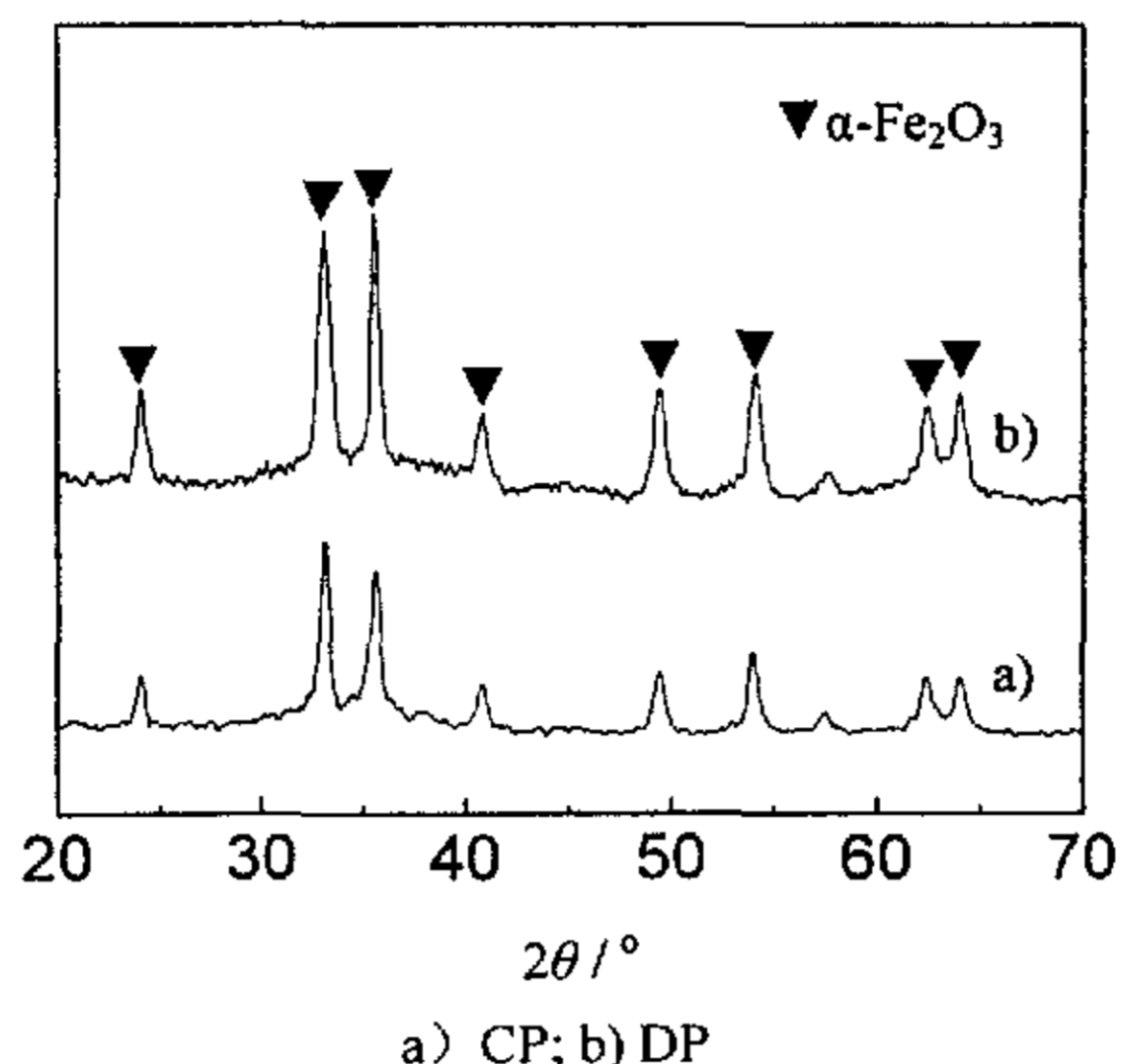


图 3-15 不同方法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3-15 XRD patterns of Au/Fe₂O₃ catalyst prepared by different methods

表 3-5 为共沉淀法和沉积-沉淀法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XPS 分析结果。

表 3-5 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XPS 分析数据
Table 3-5 XPS data of Au/Fe₂O₃ catalysts

Preparation method	Au / %	Fe / %	O / %	Au/ Fe / %
CP	0.18	31.78	68.04	0.57
DP	0.06	30.91	69.03	0.19

由表中可以看出，共沉淀法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂，表面 Au 元素含量相对较高，Au/Fe 原子百分比为 0.57，表现出较好的 CO 选择性氧化活性。而沉积-沉淀法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂，表面 Au 元素含量相对较低，Au/Fe 原子百分比仅为 0.19，其之所以表现出较低的 CO 选择性氧化活性，可能与催化剂表面 Au 元素含量较低有关，因为对于负载型 Au 催化剂上的 CO 氧化反应，超微的金物种是吸附 CO 的活性中心，Au 元素含量过低，使得 CO 氧化反应的催化活性中心减少，导致 CO 转化率降低。

由此可见，采用共沉淀法和沉积-沉淀法均可以制备出颗粒较小、高度分散

且分布均匀的 Au 催化剂, 但沉积-沉淀法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂表面 Au 元素含量过低, 导致 CO 氧化活性较低。所以下述 Au/Fe₂O₃ 催化剂均采用共沉淀法制备。

3.3.2 加料方式对 Au/Fe₂O₃ 催化剂性能的影响

根据加料方式的不同, 共沉淀法制备 Au/Fe₂O₃ 催化剂, 可分为三种情况即正加法、反加法和并流法。在恒温搅拌下, 将一定浓度的 HAuCl₄ 和硝酸铁的混合液, 滴加到碳酸钠水溶液中, 此为正加法(regular); 将碳酸钠水溶液滴加到 HAuCl₄ 和硝酸铁的混合液中, 此为反加法(inverse); 同时滴加 HAuCl₄ 和硝酸铁的混合液与碳酸钠水溶液到反应器中, 此为并流法(co-current)。三种方法滴加速度均为 3mL/min, 终点 pH 控制均在 8.0±0.1。反应结束后, 继续搅拌 30min, 静置 4h。将沉淀过滤, 用热去离子水充分洗涤, 80℃真空干燥 12h, 并在 300℃下空气中焙烧 4h, 压片成型, 粉碎至 0.20~0.50 mm 的颗粒。前驱物中 Au 与 Fe 摩尔比为 1.5:100。

表 3-6 加料方式对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应性能的影响

Table 3-6 Effect of different methods of reagent addition on catalytic performance of CO selective oxidation over Au/Fe₂O₃ catalysts

Reaction temperature / °C	Reagent addition	X_{CO} / %	X_{O_2} / %	S_{CO_2} / %	$C_{CO,out}$ / %
40	regular	100.0	75.2	66.5	—
	inverse	81.4	73.5	55.4	0.19
	co-current	100.0	75.6	66.1	—
80	regular	94.4	75.9	62.2	0.06
	inverse	79.9	74.7	53.5	0.20
	co-current	94.1	71.6	65.7	0.06

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa, Space velocity=14400h⁻¹

加料方式对 Au/Fe₂O₃ 催化剂选择性氧化 CO 反应性能的影响结果见表 3-6 所示。从表中可以看出, 正加法和并流法制备的催化剂反应性能基本相当, 表现出大致相同的反应活性及选择性。在 40℃反应时, CO 转化率均可达到 100%,

选择性都在 65%以上, 这样的去除效果可以满足 PEMFC 对燃料气体纯度的要求。而反加法制备的催化剂在 40℃ 反应时, CO 的转化率较低, 只有 81.4%, 相应的选择性也较其它两种方法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂要低。

图 3-16 是三种不同加料方式制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图。由图可见, 各催化剂样品的载体全部表现为 α -Fe₂O₃ 的晶相结构。由正加法和并流法制备的催化剂样品中没有观察到金的特征衍射峰, 表明金粒子高度分散在载体上, 平均晶粒可能小于 4nm^[130]。而反加法制备的催化剂 XRD 谱图上, 除观测到载体 α -Fe₂O₃ 的衍射峰外, 还出现了单质 Au ($2\theta=38.2^\circ$ [Au(111)]; $2\theta=44.4^\circ$ [Au(200)]) 的特征衍射峰, 由 Scherrer 公式根据 Au(111)晶面计算可知, 金颗粒的平均晶粒大小为 6.3 nm。

图 3-17 是正加法和反加法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 TEM 照片。从图中可以看出, 正加法制备的催化剂中金颗粒较小, 平均粒径为 2~4 nm, 并以球形小颗粒高度分散在载体 α -Fe₂O₃ 上, 反加法制备的催化剂中金颗粒较大, 平均粒径为 5~7nm, 并且颗粒间发生了聚集, 这与 XRD 的测试结果一致。表明加料方式能够影响负载金催化剂上 Au 晶粒的大小, 进而影响了催化剂的反应性能。Haruta 认为^[93,96], 小颗粒产生强的催化活性, 金粒子越大则催化活性越低, 本文也得到了同样的结果。

下述 Au/Fe₂O₃ 催化剂均采用正加法制备。

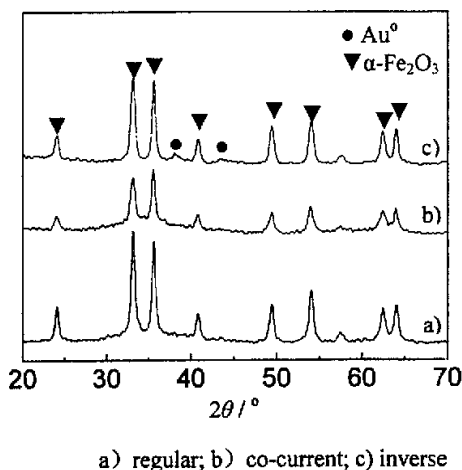
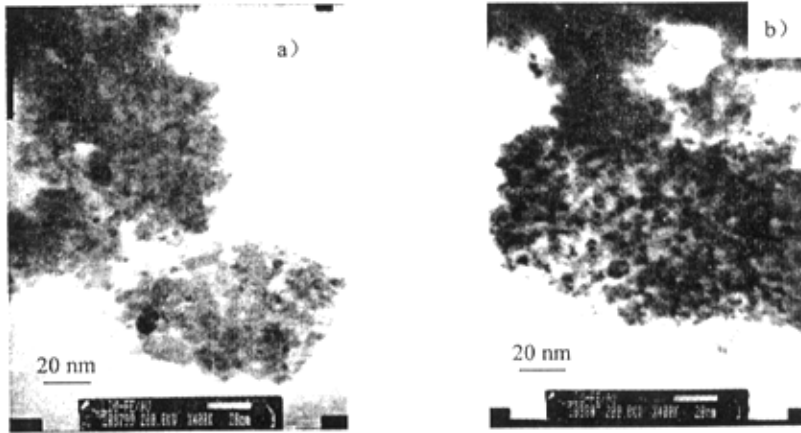


图 3-16 不同加料方式制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂 XRD 谱图

Fig.3-16 XRD patterns of Au/Fe₂O₃ catalysts prepared by different methods of reagent addition



a) regular; b) inverse

图 3-17 不同加料方式制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂 TEM 图

Fig.3-17 TEM images of Au/Fe₂O₃ catalysts prepared by different methods of reagent addition

3.3.3 金负载量对 Au/Fe₂O₃ 催化剂性能的影响

目前大家普遍认为,对于负载型 Au 催化剂上的 CO 氧化反应,超微的金物种是吸附 CO 的活性中心。金粒子的大小、分布与金负载量有很大关系,金负载量是影响 Au 催化剂 CO 氧化性能的关键因素。

本节制备了不同金负载量的 Au/Fe₂O₃ 催化剂,用于富氢气体中 CO 的选择性氧化反应,实验结果如表 3-7 所示。结果显示,在所考察的实验条件下,单纯的 Fe₂O₃ 载体对 CO 选择性氧化反应无任何催化活性,而 Au/Fe₂O₃ 催化剂对富氢气体中的 CO 则具有较好的低温活性和较高的选择性。这表明反应的活性中心是金物种,并且金负载量和反应温度对 Au/Fe₂O₃ 催化剂性能有很大的影响。对于任何一个负载量的金催化剂,CO 转化率随着反应温度的升高而下降,O₂ 转化率随着反应温度的增加变化不明显,都在 70%左右,选择性随反应温度的升高而呈单调递减趋势。说明了 Au/Fe₂O₃ 催化剂更有利于低温的 CO 选择性氧化反应。在 40℃时,CO 转化率随着负载量的增加而增大,当金负载量为 1.5% 时,CO 转化率为 100%,O₂ 转化率随着金负载量的增加而略有提高,选择性则呈现出与 CO 转化率相似的变化趋势。催化剂的活性随着负载量的增加而提高,这是由于金在载体表面形成分散均匀的催化活性中心增多的缘故。

表 3-7 金负载量对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应性能的影响

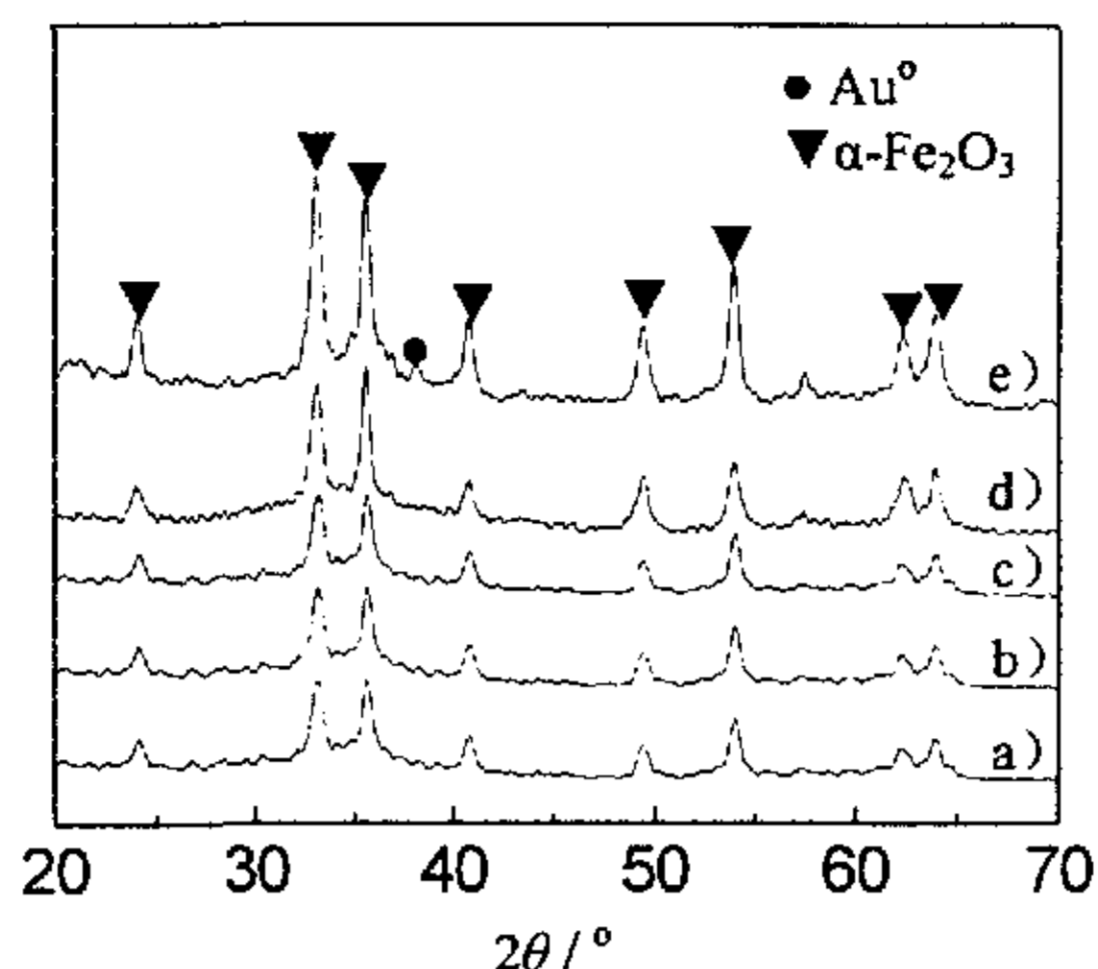
Table 3-7 Effect of Au loading on catalytic performance of

CO selective oxidation over Au/Fe₂O₃ catalysts

Reaction temperature / °C	Au loading / %	X_{CO} / %	X_{O_2} / %	S_{CO_2} / %	$C_{CO,out}$ / %
40	0	—	—	—	1.00
	0.5	82.3	71.3	57.7	0.18
	1.0	94.7	72.5	65.3	0.05
	1.5	100.0	75.2	66.5	—
	2.0	100.0	75.4	66.3	—
	5.0	100.0	75.2	66.5	—
80	0	—	—	—	1.00
	0.5	76.2	69.6	54.7	0.24
	1.0	88.1	71.9	61.3	0.12
	1.5	94.4	75.9	66.2	0.06
	2.0	89.5	72.2	62.0	0.11
	5.0	87.0	71.8	60.6	0.13

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa. Space velocity=14400h⁻¹

图 3-18 为不同金负载量的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图。从图中可以看出，金负载量较低（0.5~2.0%）时，从 XRD 谱图上观察不到金的特征衍射峰，一方面可能是由于金含量较低，低于 X 射线衍射仪的最低检测限；另一方面可能是由于金颗粒较小，并高度分散在载体 Fe₂O₃ 上，致使衍射峰弥散。当金负载量为 5.0% 时，出现了单质 Au（ $2\theta=38.2^\circ$ [Au(111)； $2\theta=44.4^\circ$ [Au(200)]）的特征衍射峰，由 Scherrer 公式计算可知，金颗粒的平均晶粒大小为 6.4 nm（根据 Au(111) 晶面计算）。从 XRD 谱图上还可以看出，随着金负载量的增加，载体的衍射峰强度也逐渐增强和尖化。表明随着金负载量的增加，金颗粒明显长大，同时金颗粒的存在也提高了载体的晶化程度。金负载量为 1.5% 时，Au/Fe₂O₃ 催化剂表现出最佳的反应性能，再继续增加金含量，虽然催化剂表面金物种增多，催化活性中心相应增多，但由于部分金颗粒的聚集长大，催化剂的反应性能不再发生变化，选择性没有明显增加。



a) 0.5%; b) 1.0%; c) 1.5%; d) 2.0%; e) 5.0%

图 3-18 不同金负载量的 Au/Fe₂O₃ 催化剂 XRD 谱图

Fig.3-18 XRD patterns of Au/Fe₂O₃ catalysts with different Au loading

3.3.4 沉淀剂种类对 Au/Fe₂O₃ 催化剂性能的影响

分别采用 Na₂CO₃、K₂CO₃、Li₂CO₃ 和 (NH₄)₂CO₃ 作为沉淀剂制备 Au/Fe₂O₃ 催化剂，考察其对 CO 选择性氧化反应性能的影响，结果如表 3-8 所示。

表 3-8 沉淀剂种类对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应性能的影响

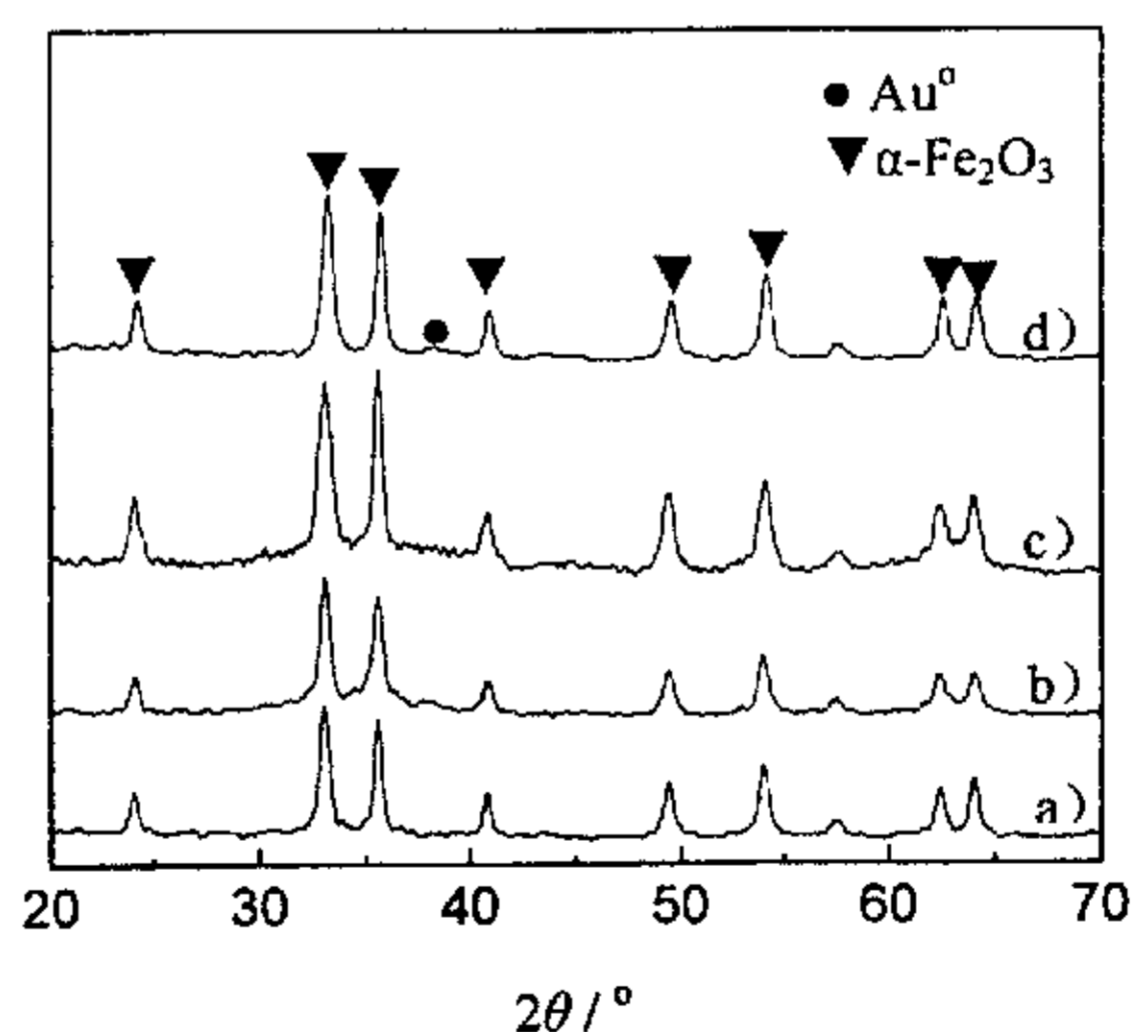
Table 3-8 Effect of precipitant on catalytic performance over Au/Fe₂O₃ catalysts

Reaction temperature / °C	Precipitant	X_{CO} / %	X_{O_2} / %	S_{CO_2} / %	$C_{CO,out}$ / %
40	Na ₂ CO ₃	100.0	75.2	66.5	—
	K ₂ CO ₃	100.0	75.4	66.3	—
	Li ₂ CO ₃	100.0	75.1	66.6	—
	(NH ₄) ₂ CO ₃	96.4	74.7	64.5	0.04
80	Na ₂ CO ₃	94.4	75.9	66.2	0.06
	K ₂ CO ₃	94.1	73.5	64.0	0.06
	Li ₂ CO ₃	94.2	72.9	64.6	0.06
	(NH ₄) ₂ CO ₃	86.3	73.7	58.5	0.14

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa, Space velocity=14400h⁻¹

从表中可以看出,以 Na₂CO₃、K₂CO₃、Li₂CO₃ 为沉淀剂制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂对 CO 选择性氧化反应具有大致相同的氧化活性和选择性。在 40℃ 反应时,CO 转化率均可达到 100%,选择性都在 66%以上,在 80℃ 反应时氧化活性也基本相同。相对而言,以(NH₄)₂CO₃ 作为沉淀剂制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂活性较差,在 40℃ 时,CO 转化率为 96.4%,选择性略低于其它三种催化剂。80℃ 反应时,活性更低。以下考察的 Au/Fe₂O₃ 催化剂均采用 Na₂CO₃ 为沉淀剂。

图 3-19 为不同沉淀剂制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图。由图可见,不同沉淀剂制备的催化剂样品经 300℃ 焙烧后,载体均表现为 α-Fe₂O₃ 晶相结构,只是衍射峰强度略有不同。在以 Li₂CO₃、Na₂CO₃、(NH₄)₂CO₃ 为沉淀剂制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图上都没有观测到金的特征衍射峰,表明金平均晶粒大小可能小于 4nm,并高度分散在载体上。以 K₂CO₃ 为沉淀剂制备的催化剂 XRD 谱图上却出现了单质金的特征衍射峰,由 Scherrer 公式根据 Au(111) 晶面计算可知,金晶粒大小为 4.7 nm,相对而言,金颗粒较大。但从评价结果来看,以 K₂CO₃ 为沉淀剂制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂仍然获得了较高的 CO 氧化活性,而以(NH₄)₂CO₃ 为沉淀剂制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂,金颗粒较小,CO 氧化活性却较差。说明 Au/Fe₂O₃ 催化剂的活性不仅同金晶粒大小有关,还有其它的影响因素。



a) Li₂CO₃; b) Na₂CO₃; c) (NH₄)₂CO₃; d) K₂CO₃

图 3-19 不同沉淀剂制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂 XRD 谱图

Fig.3-19 XRD patterns of Au/Fe₂O₃ catalysts prepared by different precipitant

对四种沉淀剂制备的 $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的元素组成进行了 XPS 分析, 测试结果如表 3-9 所示, 表中 M 为相应的碱金属离子。

表 3-9 $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂上碱金属 M 元素的含量Table 3-9 The alkali metals content (%) of $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ catalysts

Precipitant	Au	Fe	O	M
	/ %	/ %	/ %	/ %
Li_2CO_3	0.18	31.82	68.00	—
Na_2CO_3	0.18	31.78	68.04	—
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0.18	31.79	68.03	—
K_2CO_3	0.17	31.86	67.95	0.02

从表中可以看出, 在相同的制备条件下, 各催化剂样品中金元素含量没有明显的差别。以 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂制备的 $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂中没有检测到 Na^+ 和 Li^+ , 一方面可能是由于洗涤过程充分, 使得碱金属离子含量过低, 另一方面可能是由于 X 射线光电子能谱仪对 Na^+ 和 Li^+ 的信号太弱的缘故。以 K_2CO_3 为沉淀剂制备的 $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂表面上检测到了 K^+ 的存在。

Hoflund 等人^[133]对 Au/MnO_x 研究表明, 催化剂中残存的碱金属离子如 Na^+ 、 K^+ 和 Li^+ 对 CO 氧化活性有促进作用。因此, 可以认为, 在金元素含量相近的条件下, 以 K_2CO_3 为沉淀剂制备的 $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂, 虽然金晶粒尺寸略大, 但由于催化剂表面残存 K^+ 的促进作用, 仍能获得很高的催化活性。

3.3.5 焙烧温度对 $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂性能的影响

焙烧是催化剂制备的关键步骤, 通过焙烧加热过程, 可以除去催化剂前驱物中的化学结合水和挥发性杂质, 使之转化为所需的活性组分, 同时通过烧结和结晶过程, 在一定温度下, 控制晶粒大小, 从而影响催化剂的孔结构、比表面积、化学形态以及晶相结构, 并提高催化剂的机械强度。每个催化剂都存在着适宜的焙烧温度。本节详细考察了焙烧温度对 $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂物化结构及其 CO 选择性氧化反应性能的影响, 采用 XRD、BET、TPR、XPS 和 TEM 等多种分析手段对催化剂进行表征, 并关联催化剂物化结构和催化性能的关系, 确定出用于 CO 选择性氧化反应的 $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的最佳焙烧温度。

表 3-10 焙烧温度对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应性能的影响Table 3-10 Effect of calcination temperature on catalytic performance of CO selective oxidation over Au/Fe₂O₃ catalysts

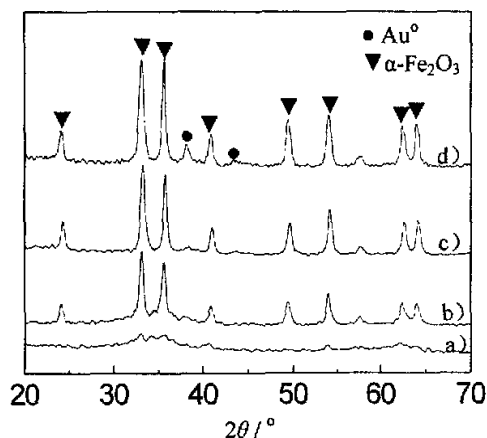
Reaction temperature / °C	Calcination temperature / °C	X_{CO} / %	X_{O_2} / %	S_{CO_2} / %	$C_{CO,out}$ / %
40	200	87.1	61.1	71.3	0.13
	300	100.0	75.2	66.5	—
	400	100.0	75.9	65.9	—
	500	26.3	20.9	62.9	0.74
80	200	81.0	73.6	55.0	0.19
	300	94.4	75.9	66.2	0.06
	400	87.4	73.5	59.4	0.13
	500	20.7	18.9	54.8	0.80

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa. Space velocity=14400h⁻¹

从表 3-10 中可以看出, 焙烧温度对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应性能有很大影响。经过 300~400℃焙烧的催化剂, 在 40℃, 表现出很高的氧化活性, 对 CO 达到 100% 的去除; 200℃焙烧的催化剂呈现出一定的催化活性, 但去除效果不理想, 出口 CO 含量较高, 仍有 0.13% 的 CO 未被去除; 500℃焙烧的催化剂反应性能明显下降, 对 CO 只进行了少量的去除。表明 Au/Fe₂O₃ 催化剂存在着适宜的焙烧温度, 300℃焙烧更有利于 CO 选择性氧化反应。

图 3-20 为不同焙烧温度制得的 Au/Fe₂O₃ 催化剂样品的 XRD 谱图。从图中可以看出, 焙烧温度不同, 催化剂的晶相结构有较大的差别。200℃焙烧的催化剂没有明显的 XRD 衍射峰, 表明催化剂以无定型形态存在, 300℃、400℃和 500℃焙烧的催化剂, 载体均表现为 α -Fe₂O₃ 的特征衍射峰, 提高焙烧温度, 衍射峰变得相对较窄, 峰形变得尖锐。认为低温焙烧时, 催化剂结晶度较差, 不能形成衍射峰, 表现出峰形弥散。随着焙烧温度的提高, 载体逐渐由无定型的水铁矿 (Ferrihydrite, Fe₃O₄(OH) 4H₂O) 转化为 α -Fe₂O₃, 催化剂结晶完美, 颗粒变大, 从而使衍射峰强度增强, 峰形变窄, 载体的结晶程度提高。在 500℃焙烧的 Au/Fe₂O₃ 催化剂样品的 XRD 谱图上还观察到了单质金的特征衍射峰, 由

Scherrer 公式计算可知,金颗粒的平均晶粒大小分别为 11.7 nm(根据[Au(111)]晶面计算)。



a) 200°C; b) 300°C; c) 400°C; d) 500°C

图 3-20 不同焙烧温度的 Au/Fe₂O₃ 催化剂 XRD 谱图

Fig.3-20 XRD patterns of Au/Fe₂O₃ catalysts calcined at different temperatures

表 3-11 为不同焙烧温度的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径的测试结果。

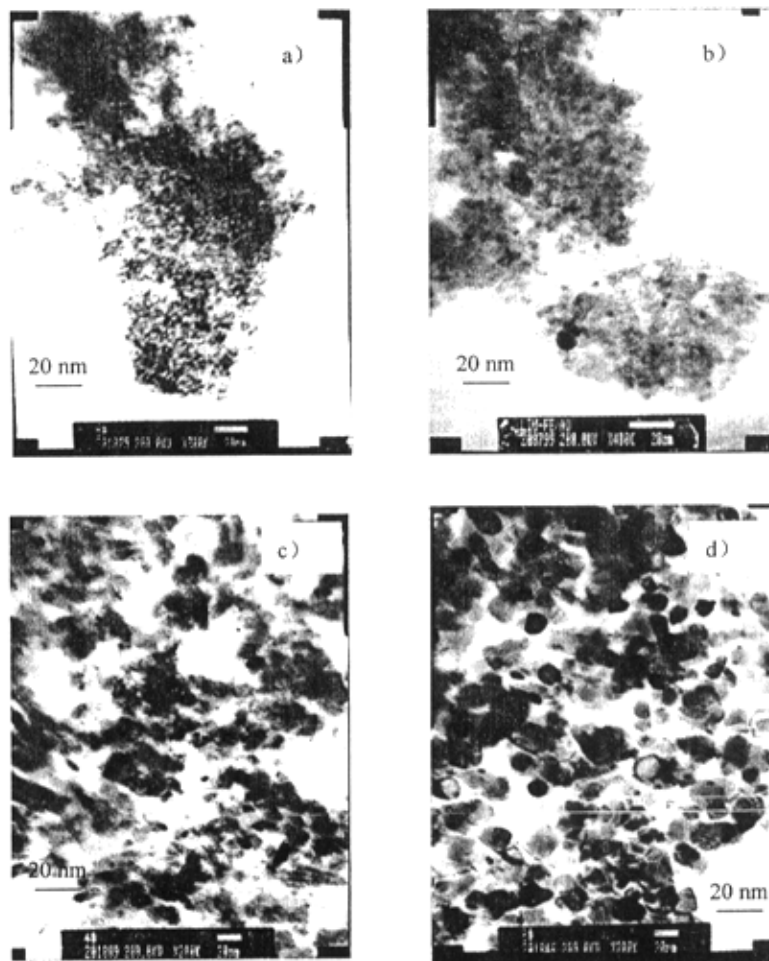
表 3-11 Au/Fe₂O₃ 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径的实验结果

Table 3-11 Results of BET, total pore volume and average pore size of Au/Fe₂O₃ catalysts

Calcination temperature / °C	BET / m ² ·g ⁻¹	Total pore volume / cc·g ⁻¹	Average pore size / nm
200	132.52	0.23	8.94
300	79.34	0.20	9.56
400	54.04	0.11	9.73
500	22.90	0.05	10.02

由表 3-11 可见,随着焙烧温度的提高, Au/Fe₂O₃ 催化剂的比表面积迅速降低,孔容也随之减小,平均孔径略为增大,但变化不明显,由 XRD 测试结果可知,焙烧温度升高,载体的结晶程度提高, BET 测试结果与之相一致。

不同焙烧温度制得的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 TEM 照片如图 3-21 所示。



a) 200°C; b) 300°C; c) 400°C; d) 500°C

图 3-21 不同焙烧温度的 Au/Fe₂O₃ 催化剂 TEM 照片

Fig.3-21 TEM photographs of Au/Fe₂O₃ catalysts calcined at different temperatures

由图可见，焙烧温度不同，载体的形貌和金粒子的大小及分布有较大差别。200°C焙烧的催化剂，载体呈现絮状，很难分辨出金粒子。随着焙烧温度的升高，载体的结晶程度提高，颗粒明显增大。在 300°C焙烧的 Au/Fe₂O₃ 催化

剂的 TEM 照片上, 能清晰地观察到 Au 粒子的大小, Au 颗粒平均为 2~4nm, 并以球形小颗粒高度分布在载体上。从 400℃ 和 500℃ 焙烧的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 TEM 照片上可以看到, Au 颗粒进一步增大, 这些表征结果也与 XRD 的测试结果相一致。

利用 XPS 测定了不同焙烧温度制得的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的表面元素组成, 结果如图 3-22 和表 3-12 所示。从图 3-22 中可以看出, XPS 没有检测到 Na 和 Cl 的存在, 这说明虽然在催化剂制备过程中, 使用了 Na₂CO₃ 作为沉淀剂, 金的前驱物中引入了氯离子, 但由于洗涤充分, 这两种离子含量太低, 没有达到 XPS 的最低检出限。催化剂表面主要存在着 Fe、O 和 Au 三种元素, 这与催化剂的制备工艺相一致。

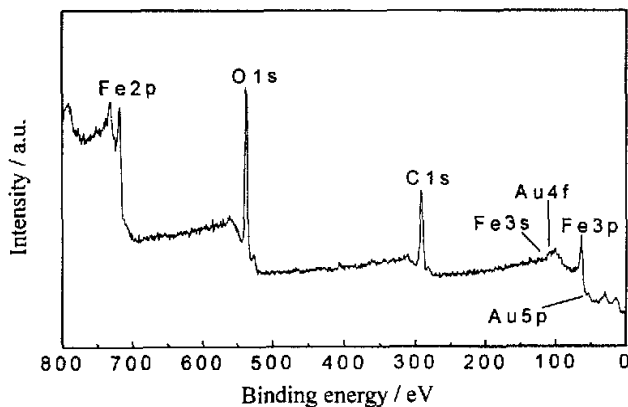


图 3-22 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XPS 全谱(300℃)

Fig.3-22 The survey of XPS for Au/Fe₂O₃ calcined at 300℃

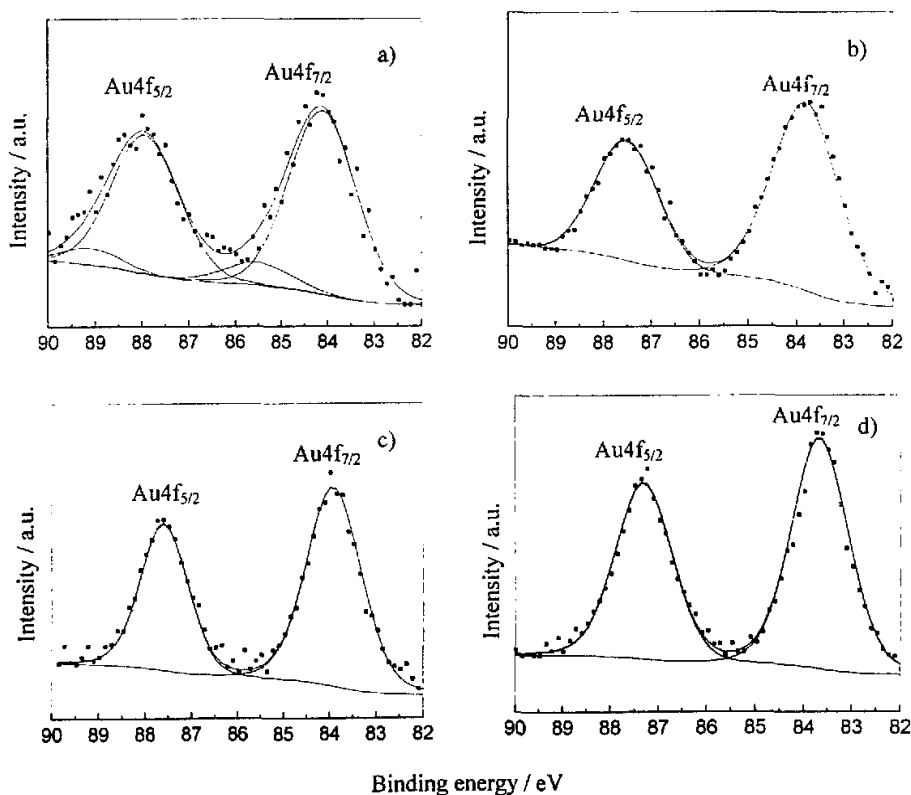
表 3-12 不同焙烧温度的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XPS 分析数据

Table 3-12 XPS data of Au/Fe₂O₃ catalysts calcined at different temperatures

Calcination temperature / °C	Au / %	Fe / %	O / %	Au/Fe / %
200	0.21	31.49	68.30	0.67
300	0.18	31.78	68.04	0.57
400	0.16	31.91	67.93	0.50
500	0.08	31.62	68.30	0.25

从表 3-12 中可以看出,不同焙烧温度制得的 Au/Fe₂O₃ 催化剂中 Au/Fe 原子百分比明显低于前驱物中 Au/Fe 原子百分比,说明在催化剂的制备过程中,特别是在洗涤氯离子的过程中,发生了金的流失现象。随着焙烧温度的提高,催化剂表面 Au 元素含量降低,Au/Fe 原子百分比从 0.67 降至 0.25,这是由于焙烧过程中金粒子发生了聚集,在催化剂表面出现的机会减少,使得催化剂表面 Au/Fe 原子百分比下降。

为了分析催化剂样品表面金物种的化学形态,对不同焙烧温度下得到的 Au/Fe₂O₃ 催化剂表面 Au 元素进行了 XPS 测试,结果如图 3-23 所示。



a) 200°C; b) 300°C; c) 400°C; d) 500°C

图 3-23 不同焙烧温度的 Au/Fe₂O₃ 催化剂 Au 4f XPS 谱图

Fig.3-23 XPS spectra of Au 4f for Au/Fe₂O₃ catalysts calcined at different temperatures

从图中可以看出, 每个催化剂的 XPS 谱图上都有两个谱峰, 分别归属于 $Au4f_{7/2}$ 和 $Au4f_{5/2}$, 曲线扣除积分背底后, 采用 Gaussian-Lorentzian 对 $Au4f_{7/2}$ 谱峰进行分峰拟合, 能量标度以 $Au4f_{7/2}$ (84.0eV) 为参考。结果发现, 200 °C 焙烧的 Au/Fe_2O_3 催化剂, 金物种除大量以单质金的形态存在外, 还有少量以氧化态金的形态存在。本文采用硝酸铁为原料制备 Au/Fe_2O_3 催化剂, 由于原料中少量杂质 Fe^{2+} 的存在, 使得催化剂在制备过程中就有单质金生成, 但低温焙烧却不能使氧化态金全部转化为单质金。随着焙烧温度的升高, $Au4f$ 峰形变得尖锐, 并逐渐向低结合能方向位移, 300 °C 焙烧的催化剂已表现出单质金 $Au4f$ 的特征峰 (结合能为 83.9eV 和 87.6eV), 说明在此焙烧温度下金物种已完全转化为单质金。400 °C 和 500 °C 焙烧的 Au/Fe_2O_3 催化剂, 金物种只以单质金形态存在。

TPR 是催化领域常用的分析催化剂还原特性的手段之一。由于催化剂不同的活性位对应不同的还原活化能和还原温度, 同时还还原过程中还可以观察到活性组分之间的相互作用。本文分别对 Fe_2O_3 载体和不同焙烧温度制得的 Au/Fe_2O_3 催化剂进行了 TPR 测试。

图 3-24 为 Fe_2O_3 (300 °C 焙烧) 载体的 TPR 图谱, 从图中可以看出, 纯 Fe_2O_3 载体的 TPR 图谱包括两个还原峰, 分别为在 395 °C 的低温还原峰和在 660 °C 的高温还原峰, 前者归属为 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 的还原峰, 后者归属为 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ 的还原峰, 且高温还原峰的面积远大于低温还原峰。

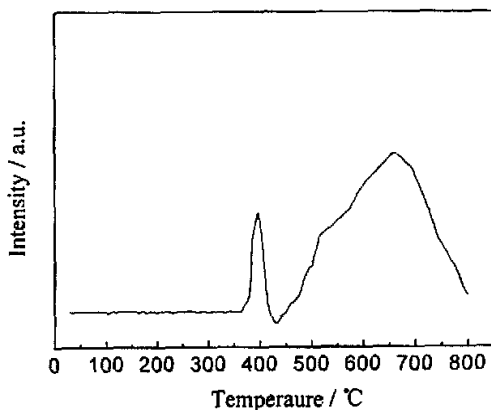
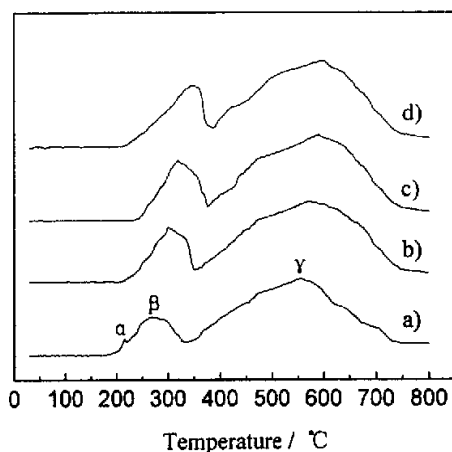


图 3-24 Fe_2O_3 (300 °C) 的 TPR 图谱

Fig.3-24 TPR profiles of Fe_2O_3 calcined at 300 °C

不同焙烧温度制得的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 TPR 图谱如图 3-25 所示。由图可见，200℃焙烧的 Au/Fe₂O₃ 催化剂，主要有三个还原峰，从低温到高温依次为 α 峰 (220℃)、β 峰 (270℃) 和 γ 峰 (555℃)；300℃以上焙烧的 Au/Fe₂O₃ 催化剂，α 峰完全消失，只能观察到 β 和 γ 两个还原峰。随着焙烧温度的升高，还原峰的位置逐渐移向高温方向，500℃焙烧的 Au/Fe₂O₃ 催化剂，β 还原峰为 345℃，γ 还原峰为 600℃。结合 XPS 分析数据，认为 α 峰可能同氧化态金的还原有关，β 峰为 Fe₂O₃→Fe₃O₄ 的还原峰，γ 峰为 Fe₃O₄→FeO→Fe 的还原峰。

同 Fe₂O₃ 载体的 TPR (图 3-24 所示) 相比，Au/Fe₂O₃ 催化剂的 β 峰和 γ 峰很明显都向低温方向发生了位移，以 300℃焙烧的 Au/Fe₂O₃ 催化剂为例，β 还原峰为 300℃，γ 还原峰为 570℃，还原温度同 Fe₂O₃ 载体相比降低了近 100℃，但高温还原峰面积大于低温还原峰面积的趋势没有改变。这表明 Au/Fe₂O₃ 催化剂中金物种 (氧化态或单质态) 对载体氧化铁的还原性能产生了较大的影响，可能是由于金物种削弱了 Fe—O 键，使得氧化铁更易于还原的缘故^[130]，Au/Fe₂O₃ 催化剂中 Au 和 Fe₂O₃ 之间发生了较强的相互作用，不但改变了 Au/Fe₂O₃ 催化剂中铁氧化物的还原能力，同时也提高了其对富氢气体中 CO 的选择性氧化活性。



a) 200℃; b) 300℃; c) 400℃; d) 500℃

图 3-25 不同焙烧温度的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 TPR 图谱

Fig.3-25 TPR profiles of Au/Fe₂O₃ catalysts calcined at different temperatures

3.3.6 预处理条件对 Au/Fe₂O₃ 催化剂性能的影响

为详细考察预处理方式对催化剂活性的影响,对相同的 Au/Fe₂O₃ 催化剂前体于 300℃ 分别在不同的气氛下(10%O₂/He、He 以及 5%H₂/N₂)进行预处理 4h,并与在空气气氛中焙烧的 Au/Fe₂O₃ 催化剂进行比较,评价结果如表 3-13 所示。

表 3-13 预处理方式对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应性能的影响

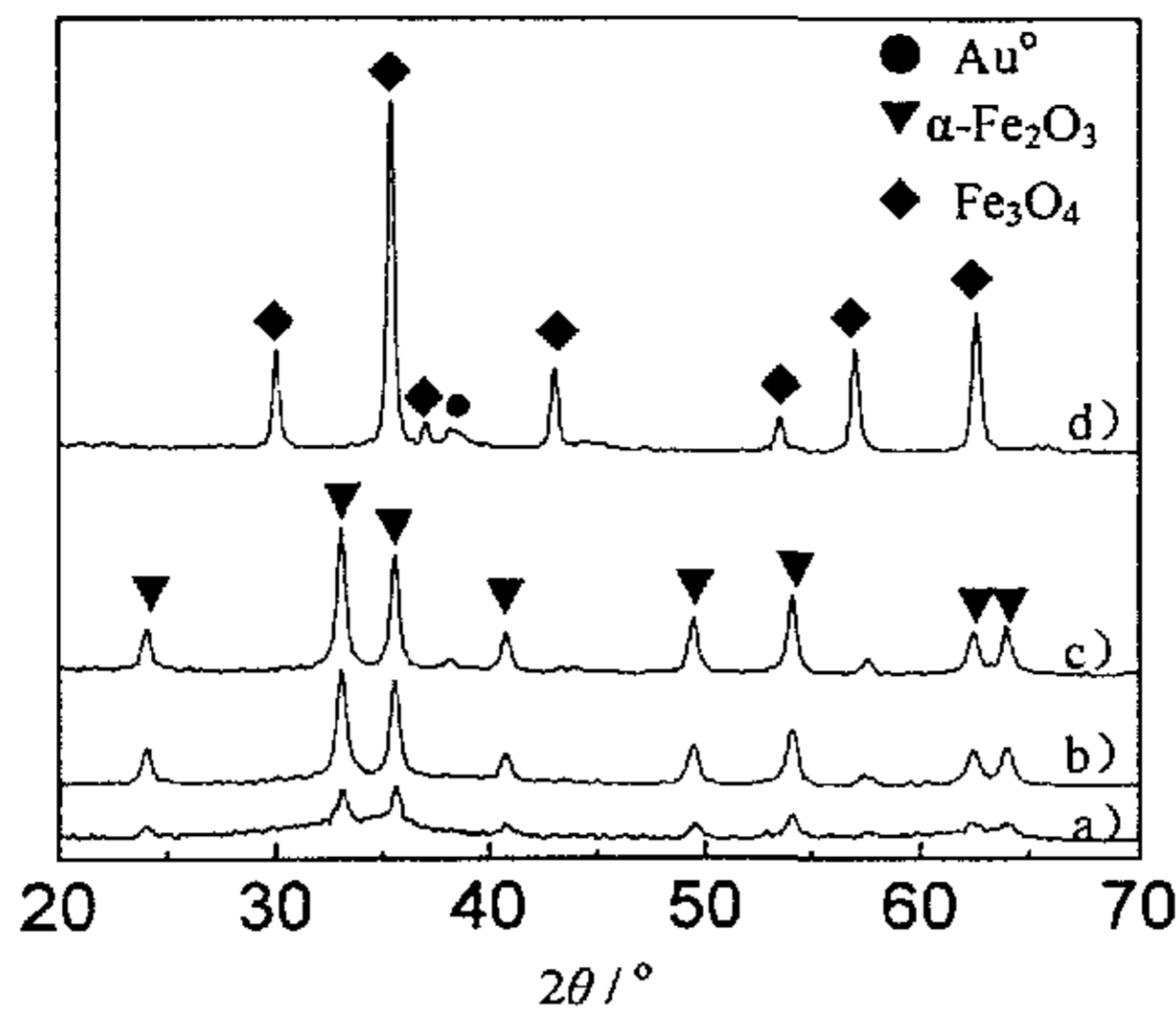
Table 3-13 Effect of pretreatment on catalytic performance of

CO selective oxidation over Au/Fe ₂ O ₃ catalysts					
Reaction temperature / °C	Pretreatment	X _{CO} /%	X _{O₂} /%	S _{CO₂} /%	C _{CO,out} /%
40	none	100.0	75.2	66.5	—
	10% O ₂ /He	100.0	73.5	68.0	—
	He	96.0	74.5	64.4	0.04
	5% H ₂ /N ₂	95.4	95.0	50.2	0.05
80	none	94.4	75.9	66.2	0.06
	10% O ₂ /He	94.7	71.1	66.6	0.05
	He	90.6	84.6	53.5	0.09
	5% H ₂ /N ₂	79.2	96.5	41.0	0.21

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa, Space velocity=14400h⁻¹

由表 3-13 可见,预处理方式不同,所得的 Au/Fe₂O₃ 催化剂活性有较大差别。由 5%H₂/N₂ 气氛下处理的催化剂,CO 氧化活性和选择性相对较低,经过 10%O₂/He 气氛下处理的催化剂性能略好于在空气中焙烧的催化剂,He 气氛下处理的催化剂性能明显变差。

图 3-26 为不同气氛下处理的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图。由图可见,除了经过 5%H₂/N₂ 气氛下处理的催化剂,载体表现为 Fe₃O₄ 晶相以外,其它催化剂载体都表现为 α-Fe₂O₃ 晶相,但衍射峰强度明显不同。经过 10%O₂/He 和空气气氛下处理的样品,没有观测到单质金的衍射峰出现,而经过 He 和 5%H₂/N₂ 气氛下处理的催化剂,在 2θ=38.2° 处有一微小衍射峰出现,表明金粒子经过惰性气氛和还原气氛处理后发生了聚集,特别是在还原气氛下。对于 5%H₂/N₂

a) 10% O₂/He; b) air; c) He; d) 5% H₂/N₂图 3-26 不同气氛下处理的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图Fig.3-26 XRD patterns of Au/Fe₂O₃ catalysts pretreated at different conditions

气氛下处理的催化剂，由 Scherrer 公式根据[Au(111)]晶面计算可知，金晶粒大小为 9.7 nm。

由 XRD 谱图可知，经过 He 和 5%H₂/N₂ 气氛下处理的催化剂，金粒径均有不同程度的增长，但仍表现出一定的催化活性，这也说明了对于 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 CO 选择性氧化反应，金晶粒大小不是影响催化活性的唯一元素，载体以及金颗粒与载体之间的相互作用对提高 CO 氧化活性也是很重要的。

结合表 3-10 和表 3-13 的评价结果，认为用于富氢气体中 CO 选择性氧化的 Au/Fe₂O₃ 催化剂，只需在空气中 300℃ 焙烧 4h，无需其它的预处理条件，对 CO 的去除效果即可满足 PEMFC 对燃料气体纯度的要求。

3.3.7 氯离子含量对 Au/Fe₂O₃ 催化剂性能的影响

氯离子的存在通常会使得催化剂活性下降或引起催化剂的烧结、积炭，从而造成催化剂中毒。由于本文采用 HAuCl₄ 为原料制备 Au/Fe₂O₃ 催化剂，因此有必要考察氯离子的含量对催化剂性能的影响。

不同氯离子含量的 Au/Fe₂O₃ 催化剂，由洗涤充分的催化剂前体，经过不同浓度的 NaCl 溶液浸泡 30min 后于 300℃ 焙烧制得，通过 XPS 对催化剂表面残存的氯离子含量进行测试，结果如表 3-14 所示。由表可见，随着催化剂表面氯

离子含量的增加，金元素含量逐渐下降，钠元素含量随着氯离子含量的增加而逐渐增加。

表 3-14 Au/Fe₂O₃ 催化剂钠元素与氯元素的含量

Table 3-14 The Na and Cl content (%) of Au/Fe₂O₃ catalysts

Code	Au %	Fe %	O %	Cl %	Na %
1#	0.18	31.78	68.04	—	—
2#	0.18	31.96	67.70	0.05	0.11
3#	0.14	31.99	65.74	0.27	1.86
4#	0.09	31.80	63.45	0.51	4.15

表 3-15 氯离子含量对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应性能的影响

Table 3-15 Effect of Cl content on catalytic performance of CO selective oxidation over Au/Fe₂O₃ catalysts

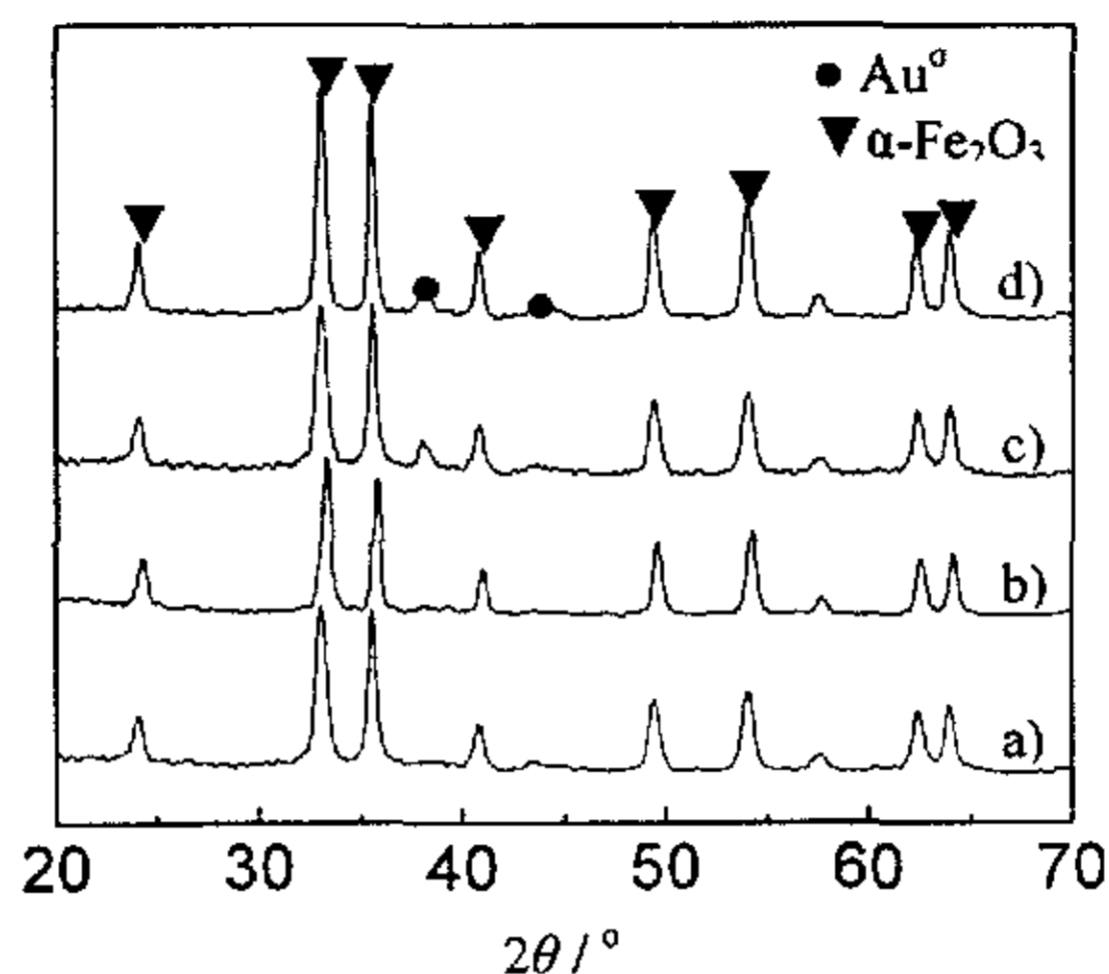
Reaction temperature / °C	Code	X_{CO} /%	X_{O_2} /%	S_{CO_2} /%	$C_{CO.out}$ /%
40	1#	100.0	75.2	66.5	—
	2#	90.0	77.4	58.1	0.10
	3#	21.6	13.3	81.2	0.78
	4#	0.06	0.03	100.0	0.94
80	1#	94.4	75.9	66.2	0.06
	2#	84.3	77.6	54.3	0.16
	3#	20.4	13.1	77.9	0.80
	4#	0.04	0.02	100.0	0.96

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa, Space velocity=14400h⁻¹

表 3-15 是氯离子含量对 Au/Fe₂O₃ 催化剂 CO 选择性氧化反应性能的影响结果。从表中可以看出，随着氯离子含量的增加，CO 转化率显著下降，在 40℃ 时，CO 转化率由原来的 100% 降至 0.06%（催化剂几乎不具有 CO 氧化活性），表明氯离子的存在对催化剂活性十分不利。因此在催化剂制备过程中，洗涤步

骤十分重要，催化剂在焙烧之前必须经过充分洗涤以除掉氯离子。

不同氯离子含量的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 测试结果如图 3-27 所示。



a) 0%; b) 0.05%; c) 0.27%; d) 0.51%

图 3-27 不同氯离子含量的 Au/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图

Fig.3-27 XRD patterns of Au/Fe₂O₃ catalysts with different Cl content

从图 3-27 可以看出，氯离子的存在对催化剂载体的晶相结构没有产生大的影响，载体仍然表现为 α -Fe₂O₃ 晶相。当氯离子含量较低时，如 1#和 2#催化剂，XRD 谱图上没有出现金的衍射峰，随着氯离子含量的增加，分别在 $2\theta=38.2^\circ$ 和 $2\theta=44.4^\circ$ 处出现了单质金的衍射峰，表明氯离子存在导致了金粒子发生聚集，金颗粒长大。对于 3#和 4#催化剂，由 Scherrer 公式根据 [Au(111)]晶面计算可知，金晶粒大小分别为 9.7 nm 和 11.4 nm。结合 XRD 测试结果，认为氯离子的存在使 Au/Fe₂O₃ 催化剂对于富氢气体中 CO 选择性氧化反应性能下降的原因，一方面是由于氯离子占据了催化剂表面的活性中心，另一方面，金颗粒增大也是导致催化活性降低的一个重要因素。

3.4 CO 选择性氧化反应工艺条件的考察

本文研究目的就是要制备出对于富氢气体中 CO 选择性氧化反应具有高活性和高选择性的催化剂，所以不但要对 Au/Fe₂O₃ 催化剂的制备工艺条件进行详细考察，还必须对 CO 选择性氧化反应的工艺条件进行优化，确定出最佳的反应工艺条件。

3.4.1 反应温度对 Au/Fe₂O₃ 催化剂性能的影响

在富氢气体的 CO 选择性氧化反应系统中存在着两个并行的反应，分别由下列反应式表示：



从上述反应式可以看出，两个反应均为明显放热反应，反应温度对催化剂性能有很大影响。反应温度对 Au/Fe₂O₃ 催化剂上 CO 选择性氧化反应性能的影响结果如图 3-28 所示。

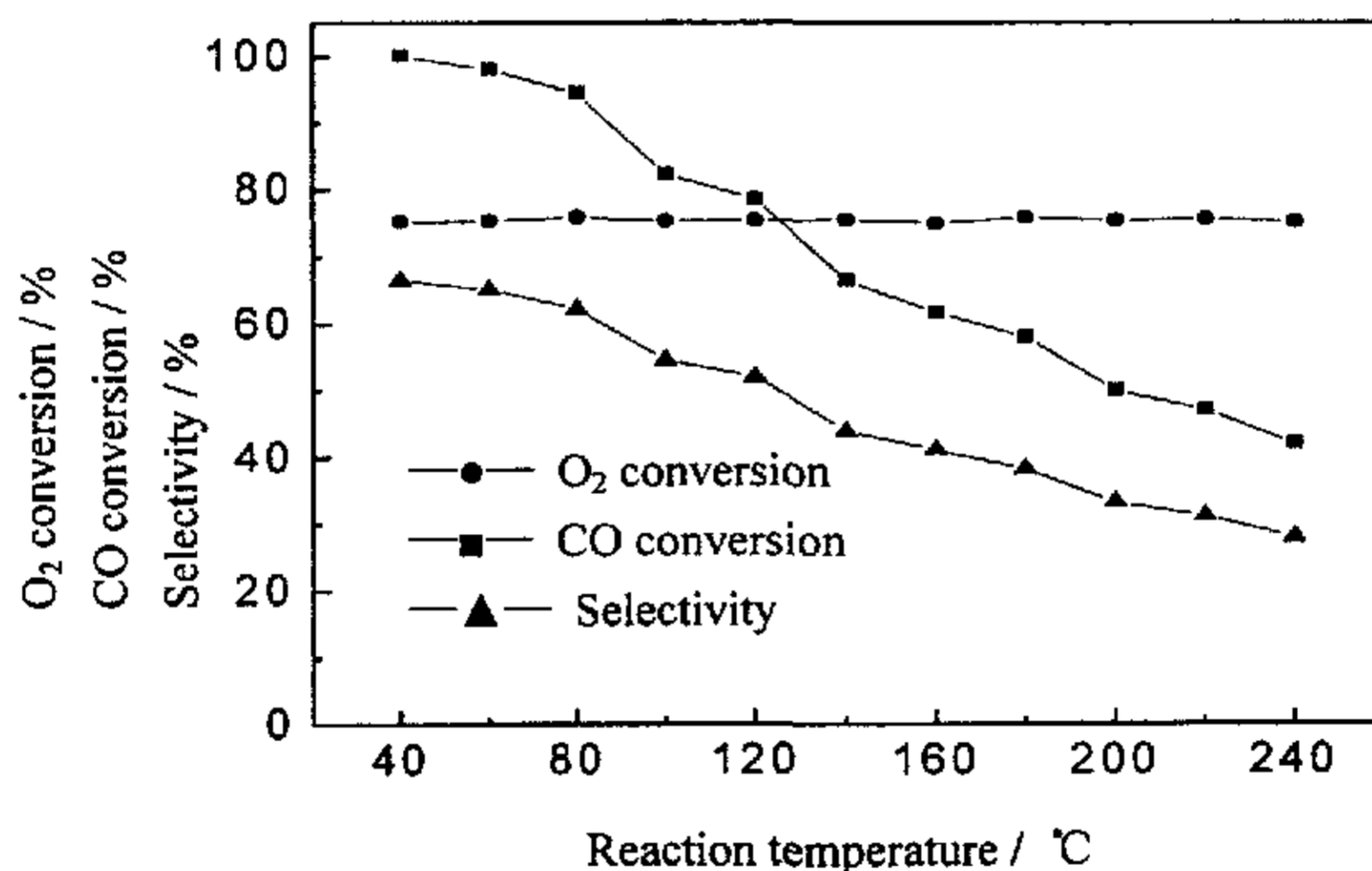


图 3-28 反应温度对 Au/Fe₂O₃ 催化剂性能的影响

Fig.3-28 Effect of reaction temperature on catalytic performance over Au/Fe₂O₃ catalyst

从图中可以看出，O₂ 转化率随着温度的升高没有发生明显变化，都在 75% 左右。CO 转化率和选择性随着温度的增加都呈单调下降趋势。考虑到质子交换膜燃料电池 Pt 电极抗 CO 的一般水平低于 0.01%，在燃料电池工作温度（80℃）时，催化剂虽表现出较高的 CO 转化率，但出口 CO 浓度仍然较高，不能满足要求。认为使用 Au/Fe₂O₃ 催化剂去除重整气中的 CO，反应温度在 40℃ 比较合适，CO 转化率为 100%，相应的选择性为 66%。

3.4.2 气体空速对 Au/Fe₂O₃ 催化剂性能的影响

本文研制的 CO 选择性氧化催化剂主要应用于车载甲醇重整制氢系统，所以要求催化剂在较宽的空速范围内具有较好的催化性能。在前面的研究中发现，Au/Fe₂O₃ 催化剂在 40℃ 时，对 CO 具有 100% 的转化率。所以本节在此温度条件下，考察气体空速对催化剂性能的影响，结果如表 3-16 所示。由表可见，气体空速增加时，O₂ 转化率变化不明显，略有下降，CO 转化率和选择性均随着气体空速的增加而下降，使得出口 CO 含量增加，这可能是由于气体空速增加时，反应气体与催化剂的接触时间减少，反应物来不及参与反应的缘故。

表 3-16 气体空速对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应性能的影响

Table 3-16 Effect of space velocity on catalytic performance of CO selective oxidation over Au/Fe₂O₃ catalysts

Space velocity	X_{CO}	X_{O_2}	S_{CO_2}	$C_{CO,out}$
h ⁻¹	%	%	%	%
14400	100.0	75.2	66.5	—
28800	94.2	74.9	62.9	0.06
43200	86.5	73.6	58.8	0.14

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa, Reaction temperature=40℃

3.4.3 CO₂ 和 H₂O 对 Au/Fe₂O₃ 催化剂性能的影响

以上的实验结果都是在模拟重整气体组成比较理想，即无 CO₂ 和 H₂O 的条件下获得的。实际上，甲醇重整气体中不但含有 CO₂ 还有 H₂O，因此有必要考察 CO₂ 和 H₂O 对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应性能的影响。表 3-17 为模拟甲醇重整气中通入 CO₂、H₂O 以及同时通入 CO₂ 和 H₂O 时催化剂的活性评价结果。

从表 3-17 中可以看出，重整气中加入 CO₂，明显降低了 CO 的氧化活性，CO 转化率由 100% 下降至 96.3%，这可能是由于大量 CO₂ 覆盖在催化剂表面，影响了催化剂表面活性中心对反应物的吸附。选择性也明显降低，与模拟重整气相比，下降了 13%。单独向重整气中通入 H₂O，在 CO 氧化活性保持不变的情况下，选择性有所提高，这可能是由于 H₂O 的存在降低了 H₂ 的氧化速率，使得 O₂ 的消耗减少，选择性达到了 71.2%；同时通过 CO₂ 和 H₂O，CO 转化率和

选择性与只通 CO₂ 时相比, 均有所提高, 但仍低于模拟重整气时催化剂的氧化性能。

表 3-17 CO₂ 和 H₂O 对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应性能的影响

Table 3-17 Effect of CO₂ and H₂O on catalytic performance of

CO selective oxidation over Au/Fe₂O₃ catalysts

Gas composition	X_{CO} / %	X_{O_2} / %	S_{CO_2} / %	$C_{CO,out}$ / %
Idealized reformat	100.0	75.2	66.5	—
CO ₂	96.3	90.8	53.0	0.04
H ₂ O	100.0	70.2	71.2	—
CO ₂ with H ₂ O	97.7	82.3	59.4	0.02

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa, Reaction temperature=40°C, Space velocity=14400h⁻¹

3.5 Au/Fe₂O₃ 催化剂的稳定性研究

在质子交换膜燃料电池电动车的实际应用中, 催化剂不但要有很好的反应活性, 更要具有长期稳定性。本文对 Au/Fe₂O₃ 催化剂在 40°C 反应时的稳定性进行考察, 反应气体组成为 1%CO, 1%O₂, 50%H₂, He 为平衡气, 气体空速为 14400h⁻¹, 反应时间为 200h, 实验结果如图 3-29 所示。

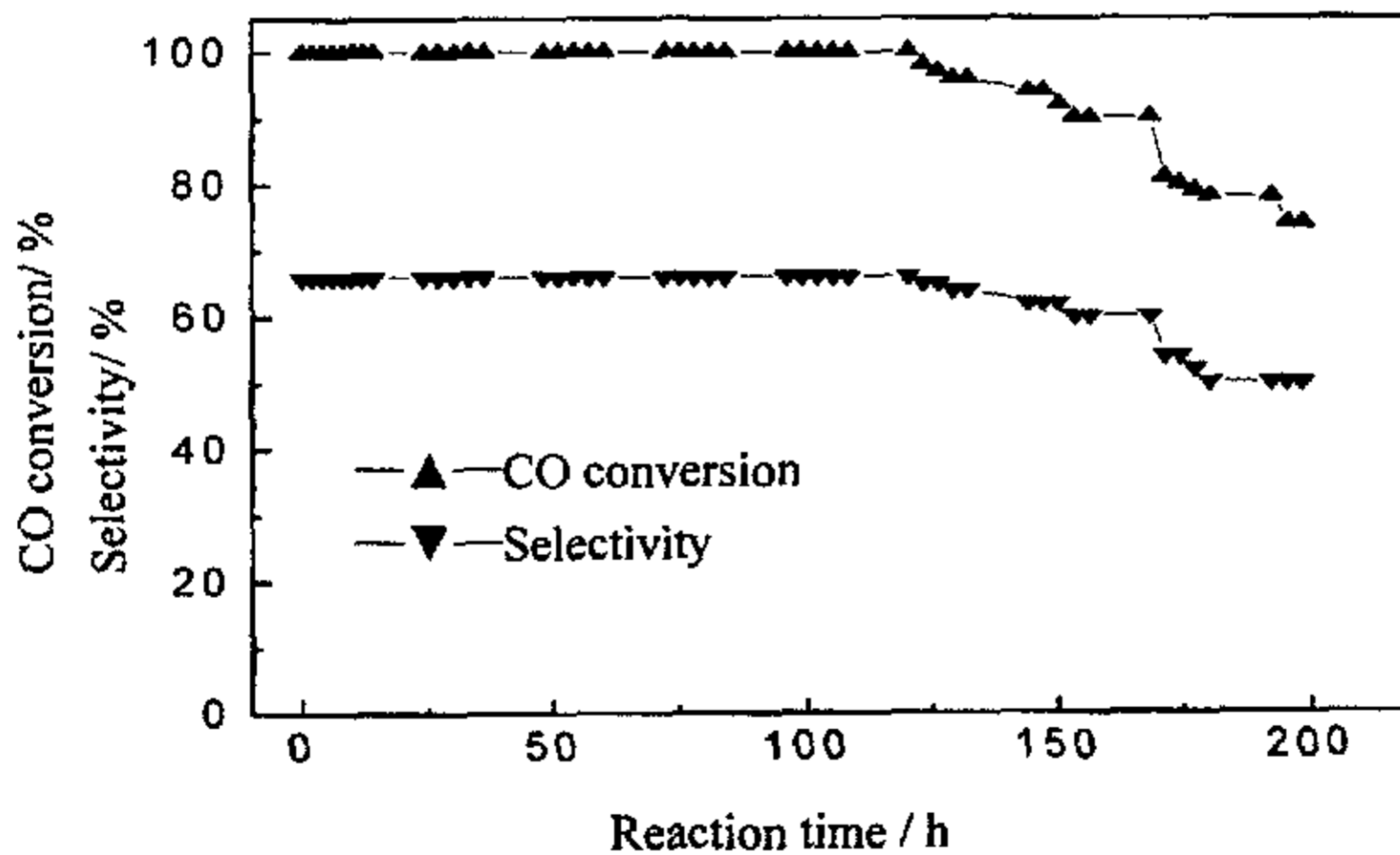


图 3-29 Au/Fe₂O₃ 催化剂的稳定性

Fig. 3-29 Stability of Au/Fe₂O₃ catalyst for CO selective oxidation

从图中可以看出, Au/Fe₂O₃ 催化剂在最初的 120h 内连续反应, 对 CO 选择性氧化反应具有很好的活性和选择性, CO 转化率为 100%, 选择性为 66%, 表现出了很好的稳定性。反应 120h 后, CO 转化率和选择性均有所下降, 反应到 200h 时, CO 转化率由最初的 100% 降至 74%, 选择性由 66% 降至 50%。

3.6 Au/Fe₂O₃ 催化剂失活因素的研究

催化剂失活是指在恒定的反应条件下, 催化反应的活性或选择性随着运行时间而下降的现象, 故也称之为催化剂的老化。由前面 3.5 节中 Au/Fe₂O₃ 催化剂稳定性研究的实验结果可知, 催化剂连续使用 120h 后, 活性和选择性均有不同程度的下降, 这对于车载甲醇重整系统的长期运行是不利的。为了使 Au/Fe₂O₃ 催化剂更好的对富气气体中的 CO 进行去除, 本节通过采用 XRD、BET、TPR、XPS 等分析手段对失活前后的 Au/Fe₂O₃ 催化剂进行详细研究, 确定催化剂活性下降的原因及影响因素。

图 3-30 为 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后的 XRD 测试结果。

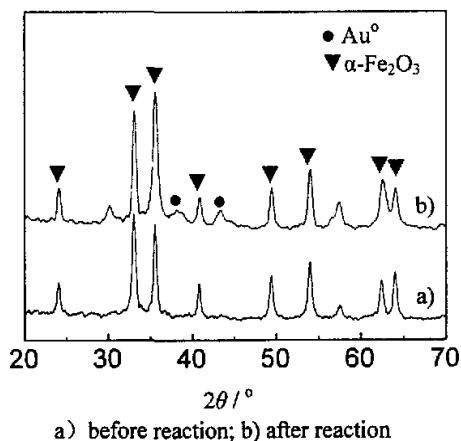


图 3-30 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后的 XRD 谱图

Fig. 3-30 XRD patterns of Au/Fe₂O₃ catalyst before and after reaction

从图中可以看出, Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后载体的晶相结构较为稳定, 没有发生太大的变化, 只是结晶程度稍有提高, 衍射峰变得略为狭窄而尖锐, 对比反应前后催化剂比表面积测试结果 (表 3-18 所示) 可知, 反应后催化剂的比表面积、孔容以及平均孔径变化不大, 进一步说明了 Fe₂O₃ 载体在反应过程中

是比较稳定的。反应前催化剂的 XRD 谱图上没有观测到单质金的特征衍射峰，这是因为金颗粒很小，使得衍射峰弥散，而反应后 XRD 谱图上在 $2\theta=38.2^\circ$ 和 $2\theta=44.4^\circ$ 处衍射峰强度明显增强，这正是单质金的[Au(111)]晶面和[Au(200)]晶面特征衍射峰的位置，说明反应前高度分散的微小金颗粒在反应过程中发生了聚集而增大，由 Scherrer 公式根据[Au(111)]晶面计算可知，粒径为 6.9nm。

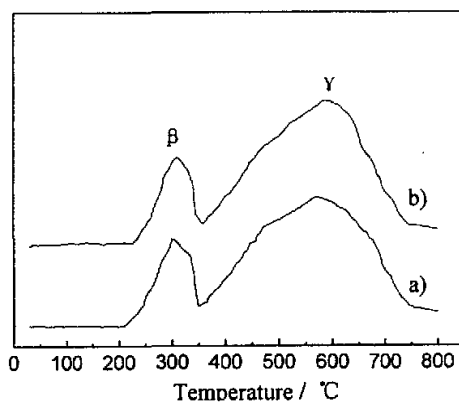
表 3-18 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后的比表面积、孔容和平均孔径的实验结果

Table 3-18 Results of BET, total pore volume and average pore size of

Au/Fe ₂ O ₃ catalysts before and after CO selective oxidation			
State	BET / m ² ·g ⁻¹	Total pore volume / cc·g ⁻¹	Average pore size / nm
before reaction	79.34	0.20	9.56
after reaction	73.13	0.19	9.69

研究表明^[93-106]，金颗粒大小是影响 Au 催化剂 CO 氧化性能的关键因素，高度分散的微小金颗粒是 Au 催化剂具有高活性的前提，CO 氧化活性同金粒子平均粒径的平方成反比，认为最佳金粒径要低于 5nm。由此看来，金颗粒发生聚集导致粒径增大是 Au/Fe₂O₃ 催化剂 CO 选择性氧化活性下降的一个主要原因。

图 3-31 为 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后的 TPR 图谱。



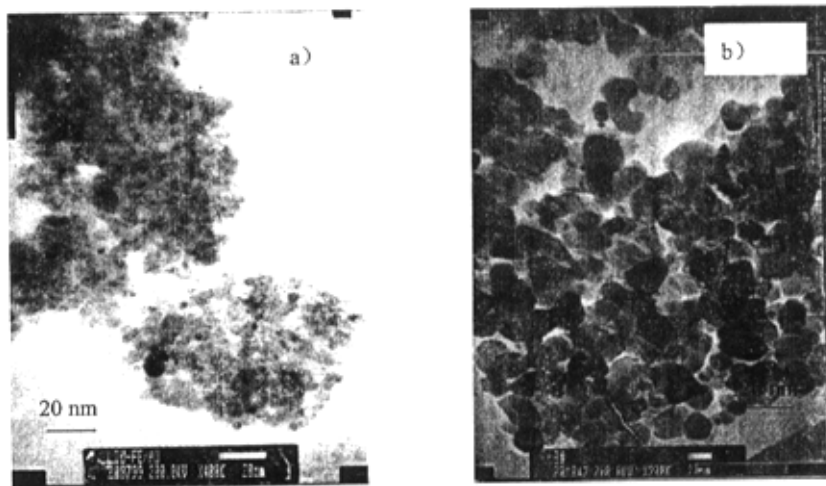
a) before reaction; b) after reaction

图 3-31 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后的 TPR 图谱

Fig.3-31 TPR profiles of Au/Fe₂O₃ catalysts before and after reaction

从 3-31 图中可以看出, 反应前后的 Au/Fe₂O₃ 催化剂都只有两个还原峰 (低温还原峰 β 和高温还原峰 γ), β 峰归属为 Fe₂O₃→Fe₃O₄ 的还原峰, γ 峰归属为 Fe₃O₄→FeO→Fe 的还原峰, 低温还原峰面积小于高温还原峰面积的趋势没有改变。反应后的催化剂与反应前的催化剂相比, β 峰和 γ 峰的峰顶还原温度均向高温方向发生了位移, β 峰增加了 10℃, γ 峰增加 15℃。表明 Au 和载体 Fe₂O₃ 之间较强的相互作用在反应过程中有所减弱, 使得氧化铁的还原温度升高, 这可能是由于金颗粒的聚集导致了 Au 和载体 Fe₂O₃ 之间相互作用减弱的缘故, 致使催化剂的 CO 选择性氧化活性下降。

Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后的 TEM 照片如图 3-32 所示。



a) before reaction; b) after reaction

图 3-32 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后的 TEM 照片

Fig.3-32 TEM photographs of Au/Fe₂O₃ catalysts before and after reaction

从图中可以看出, 反应前 Au/Fe₂O₃ 催化剂金颗粒较小, 平均粒径为 2~4 nm, 并以球形小颗粒高度分散在载体 α -Fe₂O₃ 上, 颗粒间分散比较均匀; 反应后的 Au/Fe₂O₃ 催化剂金颗粒明显增大, 颗粒间相互团聚, 分散性不好, 这与 XRD 的测试结果相一致。

利用 XPS 对 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后的表面元素组成进行测试, 结果如表 3-19 所示。

表 3-19 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后的 XPS 分析数据
Table 3-19 XPS data of Au/Fe₂O₃ catalysts before and after reaction

State	Au / %	Fe / %	O / %	C / %	Au/Fe / %
before reaction	0.12	21.12	45.21	33.55	0.57
after reaction	0.09	16.95	41.84	41.12	0.53

由表可见，反应后的 Au/Fe₂O₃ 催化剂表面的金元素、铁元素和氧元素的相对含量与反应前的相比均有所下降，而碳元素的相对含量明显增加，反应后的 Au/Fe 原子百分比比反应前的 Au/Fe 原子百分比下降了 7%，这可能是由于反应过程中金颗粒间发生了聚集，金粒径有所增长的缘故，使得较大的金颗粒在催化剂表面出现的机会相对减少。这一测试结果与 XRD 和 TEM 的测试结果相吻合。

为了更好地了解催化剂活性下降的原因，在利用 XPS 对反应前后催化剂的表面元素组成进行测定的同时，还对催化剂表面元素在反应前后的化学状态进行了分析。图 3-33、图 3-34 分别为 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后表面的金元素和铁元素的 XPS 测试结果。

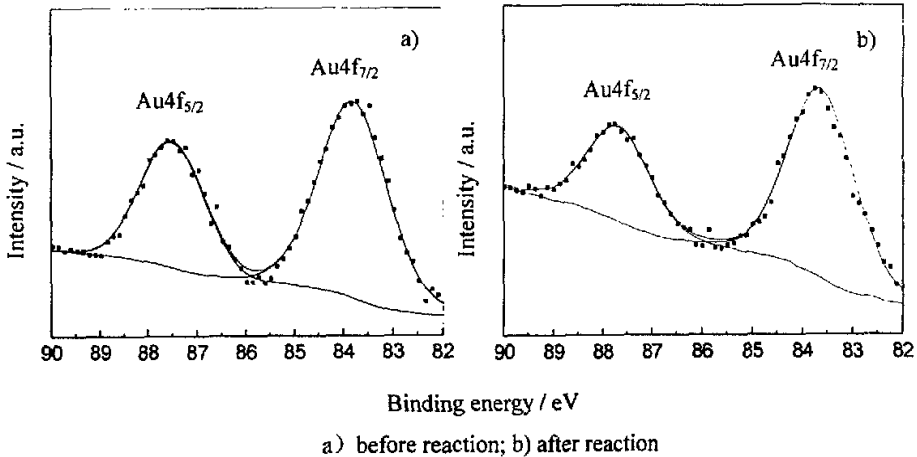
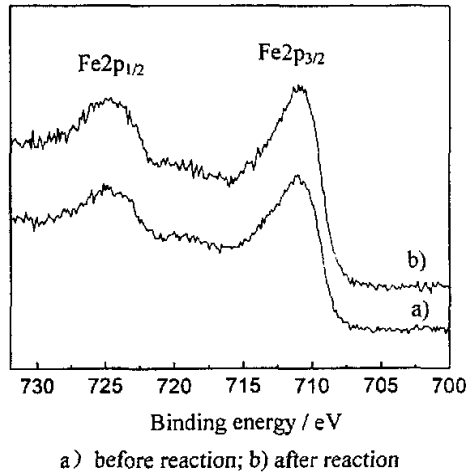


图 3-33 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后的 Au 4f XPS 谱图

Fig.3-33 XPS spectra of Au 4f for Au/Fe₂O₃ catalysts before and after reaction

图 3-34 Au/Fe₂O₃ 催化剂反应前后的 Fe 2p XPS 谱图Fig.3-34 XPS spectra of Fe 2p for Au/Fe₂O₃ catalysts before and after reaction

从图 3-33 中可以看出,反应前后 Au/Fe₂O₃ 催化剂中 Au 的 XPS 谱图上都有两个谱峰,分别归属于 Au4f_{7/2} 和 Au4f_{5/2},曲线扣除积分背底后,采用 Gaussian-Lorentzian 对 Au4f_{7/2} 谱峰进行分峰拟合,能量标度以 Au4f_{7/2} (84.0eV) 为参考,结果发现,反应前后催化剂表面金元素只存在单质金一个物种(结合能为 83.9eV 和 87.6eV)。说明在 CO 选择性氧化反应过程中,金物种没有发生化学状态的变化,一直以单质金的形态存在。

从图 3-34 中可以看出,反应前后的 Au/Fe₂O₃ 催化剂中 Fe 的 XPS 谱图上都有两个谱峰,分别归属于 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2},催化剂反应前后的 Fe2p_{3/2} 的结合能都为 710.9eV,说明催化剂通过稳定性实验以后,铁物种并没有发生变化,还是以 Fe₂O₃ 的形式存在(Fe₂O₃ 的 Fe2p_{3/2} 结合能为 711.0eV)。虽然反应是在还原性气氛下进行的,但由于反应温度较低,氢气并没有对载体 Fe₂O₃ 发生还原作用。这个结论与 XRD 测试结果相一致,又进一步说明了 Fe₂O₃ 载体在富氢气体的 CO 选择性氧化反应过程中是很稳定的。

由表 3-19 可以看出,反应后 Au/Fe₂O₃ 催化剂表面的碳元素含量明显增加,与反应前相比,增加了 23%,说明反应过程中碳元素在催化剂表面发生了累积。王桂英^[130]对 Au/Fe₂O₃ 催化剂上 CO 氧化反应的原位 IR 谱图进行研究发现,随着反应时间的延长,催化剂表面碳酸根物种的吸收强度逐渐增强,表明反应过

程中碳酸根物种逐渐在催化剂表面发生累积, 掩盖了催化剂表面的活性中心, 导致催化剂的反应速度下降。由此可见, 碳物种的累积是导致 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化活性下降的一个原因。

3.7 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的再生研究

催化剂再生是指在一定条件下处理失活催化剂使其恢复活性的操作, 失活的催化剂能否再生取决于失活的原因。

通过前面对 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂失活因素的研究发现, Au 颗粒在反应过程中逐渐聚集长大和碳物种在催化剂表面的累积是导致催化剂性能下降的主要原因。本节对失活催化剂采用在流动的氧气气氛 ($10\%\text{O}_2/\text{He}$, 流速 $50\text{mL}/\text{min}$) 300°C 下焙烧 2h 进行再生, 对再生后的催化剂进行活性评价, 反应温度为 40°C , 气体空速为 14400h^{-1} , 反应气体组成为 $1\%\text{CO}$, $1\%\text{O}_2$, $50\%\text{H}_2$, He 为平衡气, 评价结果如图 3-35 所示。

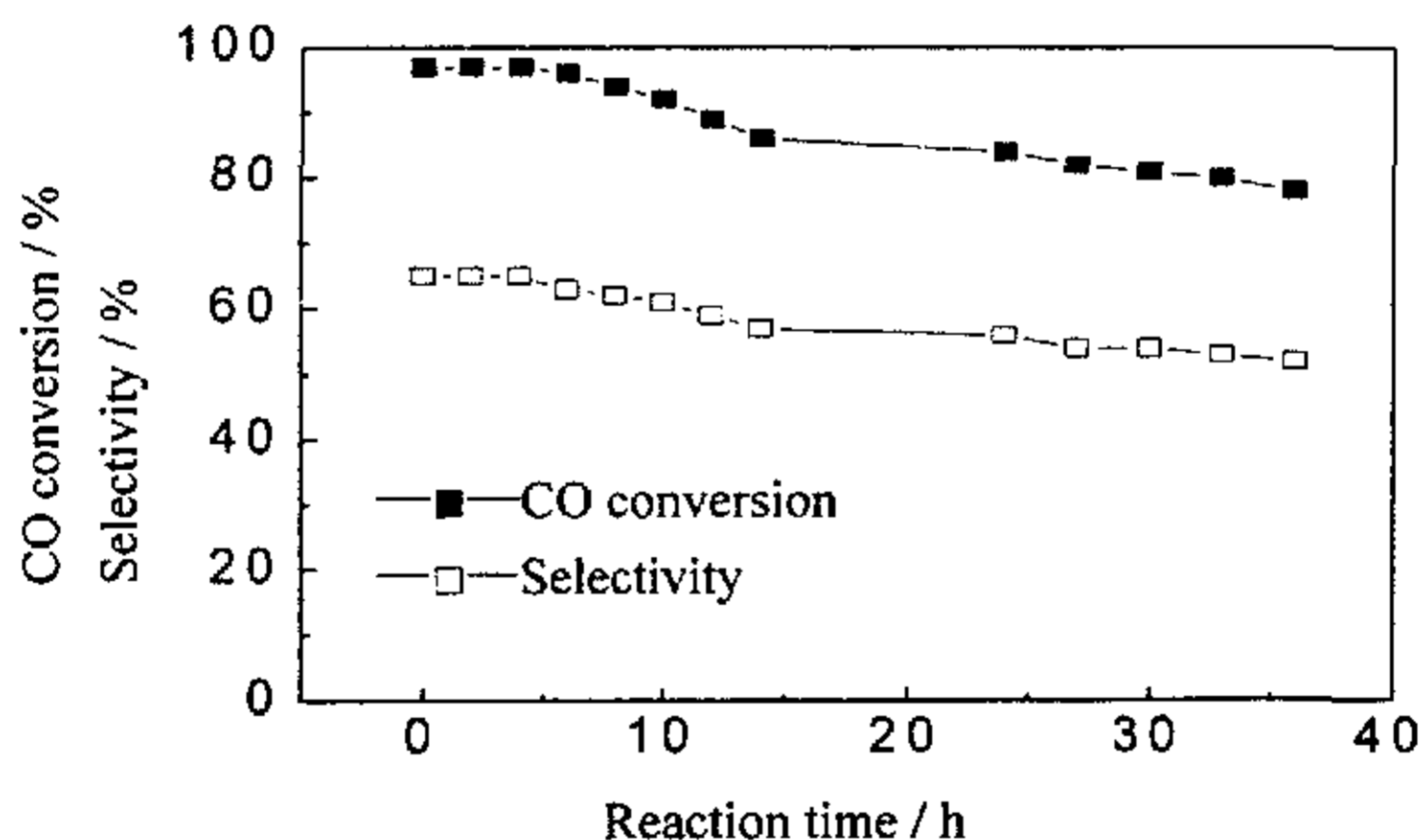


图 3-35 再生后 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化性能

Fig.3-35 Catalytic performance of $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalyst after regeneration

结合图 3-29 和图 3-35 可以看出, 再生后的 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂活性和选择性均有所提高, CO 转化率最高时可达到 97% , 选择性为 65% , 但反应性能明显不如新鲜催化剂好。这是因为经过氧气气氛 ($10\%\text{O}_2/\text{He}$) 焙烧处理后, 可以消除催化剂表面碳物种的累积, 使得一部分催化活性中心得以释放参与 CO 氧化反应, 但焙烧处理却不能使长大的金颗粒粒径变小, 所以催化剂活性只能是部分恢复, 而不能完全恢复。

3.8 本章小结

本章通过对负载 Au 催化剂的 CO 选择性氧化反应性能进行研究, 得出如下结论:

1. 不同氧化物作载体, Au 催化剂对富氢气体中 CO 选择性氧化反应性能差别很大, 可能与金颗粒的大小以及载体氧化物表面晶格氧参与了反应有关。

2. 以 Fe₂O₃ 和 ZnO 负载的 Au 催化剂, 在较低温度范围内表现出很高的 CO 选择性氧化活性, 但 Au/ZnO 催化剂稳定性明显不如 Au/Fe₂O₃ 催化剂好。

3. 在 Au/Fe₂O₃ 催化剂的制备过程中, 制备方法、加料方式、金负载量、沉淀剂种类、焙烧温度、预处理条件以及氯离子含量是影响催化剂性能的主要因素。采用共沉淀法、加料方式为正加法、用 Na₂CO₃ 作为沉淀剂、在空气中 300℃ 焙烧、无需其它预处理条件制得的 Au/Fe₂O₃ 催化剂具有很好的 CO 氧化活性和选择性。

4. 反应温度、气体空速、CO₂ 和 H₂O 等反应工艺条件也会对催化剂性能产生影响。在 40℃、气体空速为 14400h⁻¹ 时 Au/Fe₂O₃ 催化剂 CO 转化率为 100%, 选择性为 66.5%。重整气中的 CO₂ 会使催化剂活性降低, 而 H₂O 则会使催化剂的选择性有所提高。

5. Au/Fe₂O₃ 催化剂连续反应 120h, 呈现出较好的稳定性, 反应 200h 后, CO 转化率和选择性明显下降, 反应过程中 Au 颗粒聚集长大和催化剂表面碳物种的累积是导致催化剂性能下降的主要原因, 失活的催化剂可以通过在氧气气氛下焙烧使部分活性得以恢复。

第 4 章 CuO/CeO₂ 催化剂的制备及其性能研究

4.1 引言

从前面研究发现, Au/Fe₂O₃ 催化剂在较低的反应温度下, 能够很好的去除模拟甲醇重整气中的 CO, 有望取代现有的 Pt 催化剂在甲醇重整制氢系统中得到广泛应用, 其特有的低温氧化活性, 便于将 CO 选择性氧化部分与 PEMFC 装置联合起来。但 Au/Fe₂O₃ 催化剂仍然属于贵金属催化剂, 使其大规模应用受到一定限制, 为了进一步降低 PEMFC 的生产成本, 开发高活性高选择性的非贵金属催化剂用于甲醇重整气中 CO 的去除尤为重要。

我国稀土资源丰富, 从八十年代开始, 稀土氧化物就被广泛用作助活性组分。近年来, CeO₂ 和含有 CeO₂ 材料由于具有独特的催化性能, 已被应用于氧化、加氢、合成氨、汽车尾气净化等各种催化反应中。具有萤石矿型结构的 CeO₂ 在氧化还原反应中作为催化活性材料, 两个最重要的特点是^[134]: (1) 铈可以四价的 Ce⁴⁺ 存在, 也可以 Ce³⁺ 存在, 而且在不同的氧化还原气氛下, 其氧化态可在 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 之间相互转化, 因此具有较高的储氧能力; (2) 它易于形成氧空位, 并且这些氧空位具有较高的流动性和易还原性, 经过其它贱金属调变的萤石型复合氧化物具有更高的催化氧化活性。CeO₂ 在催化剂中起分散剂的作用, 可以提高催化剂中金属组分的分散度, 增进催化剂的稳定性和抗烧结能力。例如 CuO 和 CeO₂ 组成的复合氧化物具有极高的 CO 氧化活性, 其活性超过 Pt/Al₂O₃ 催化剂, 认为其氧化活性的提高并非简单的加和作用而是一种协同效应, 在 CeO₂ 的晶格中, Ce⁴⁺ 被低价的金属离子 Cu²⁺ 取代, 由此掺杂得到具有氧空位的复合氧化物, 氧空位的存在为 CO 的氧化提供了高的催化活性。

目前, 将氧化物催化剂用于甲醇重整气中 CO 的选择性氧化反应研究还较少, 只见零星报道, 且实验所用气体组成过于理想化, 与实际重整气的气体组成相差较大。鉴于以上研究现状, 本章通过共沉淀法制备了系列 CeO₂ 复合氧化物, 用于模拟甲醇重整气中 CO 的选择性氧化反应, 对催化性能较好的催化剂的制备工艺条件和选择性氧化反应工艺条件进行考察, 并采用 BET、XRD、TPR、XPS、SEM 等多种分析技术对催化剂进行表征。

4.2 MO_x/CeO₂ 催化剂

4.2.1 MO_x/CeO₂ 催化剂制备

通过共沉淀法制备 MO_x/CeO₂ 复合氧化物催化剂。将 M (Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mn、Al) 和 Ce 的硝酸盐按适当的比例配成一定浓度的混合液，在恒温搅拌下，滴加到碳酸钠水溶液中，滴加速度为 3mL/min，终点 pH 控制在 7.0±0.1。反应结束后，继续搅拌 30 min，静置 6 h，将沉淀过滤，充分洗涤，110 °C 下干燥 10 h，随后在 500 °C 下焙烧 4 h，最后压片成型，粉碎至 0.20~0.50 mm 颗粒备用。催化剂中 M 与 M+Ce 的摩尔比为 15:100。

4.2.2 MO_x/CeO₂ 催化剂活性评价

在相同的反应条件下，对 MO_x/CeO₂ 复合氧化物催化剂上 CO 选择性氧化反应的性能进行研究。催化剂用量为 0.20g，反应温度均控制在 40~280 °C 之间，催化剂在室温下经 He 吹扫 0.5h 以产生洁净的表面，流速为 30mL/min，再切换成反应气（体积分数分别为 1%CO，1%O₂，50%H₂，He 平衡气），流速为 30mL/min，活性评价结果如图 4-1 所示。

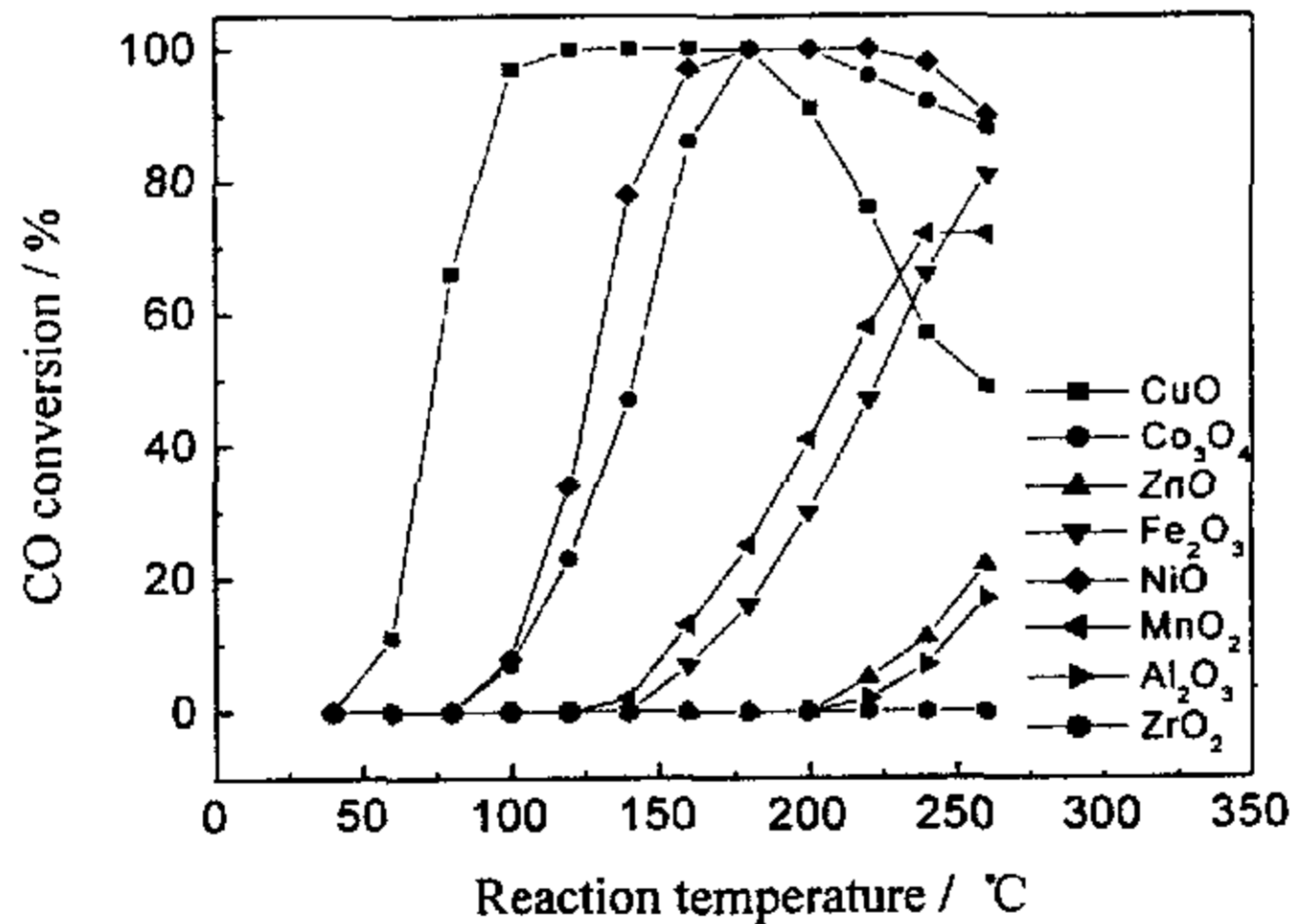


图 4-1 MO_x/CeO₂ 催化剂的 CO 选择性氧化活性

Fig.4-1 Catalytic activities of CO selective oxidation over MO_x/CeO₂ catalysts

由图中可见，MO_x/CeO₂ 复合氧化物用于富氢气体中的 CO 选择性氧化反应，

催化活性差别很大。其中 CuO/CeO₂、NiO/CeO₂ 和 Co₃O₄/CeO₂ 复合氧化物在一定的温度范围内对 CO 转化率为 100%，实验结果如表 4-1 所示。其它类型的复合氧化物，如 ZnO/CeO₂、Fe₂O₃/CeO₂、MnO₂/CeO₂、Al₂O₃/CeO₂ 等活性较差，特别是 ZrO₂/CeO₂，对 CO 几乎不具有任何活性。

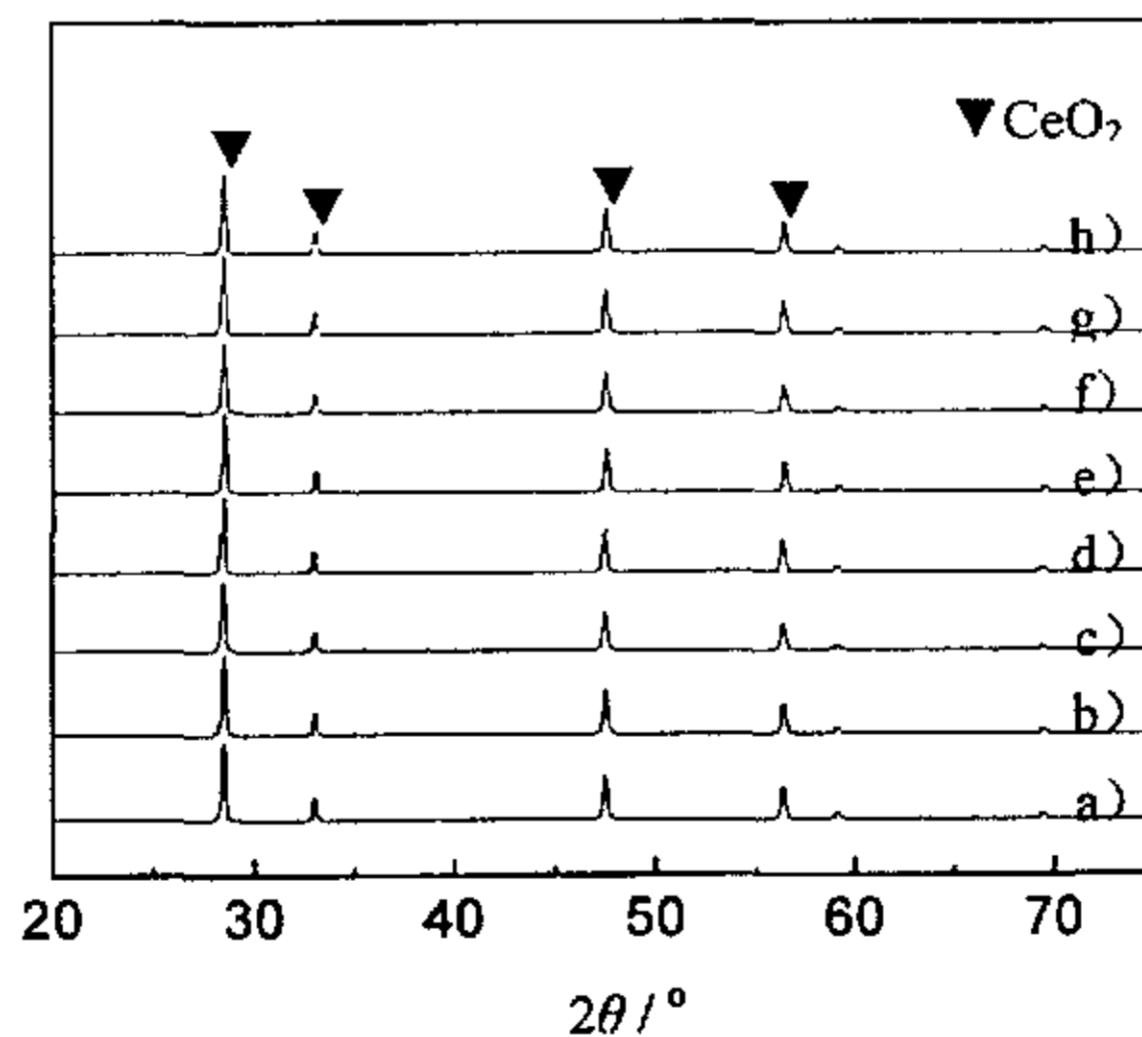
表 4-1 CuO/CeO₂、NiO/CeO₂ and CoO_x/CeO₂ 催化剂的 CO 选择性氧化反应性能

Table 4-1 Catalytic performance of CO selective oxidation over CuO/CeO₂、

Catalysts	NiO/CeO ₂ and CoO _x /CeO ₂ catalysts			Reaction temperature / °C
	X _{CO} / %	X _{O₂} / %	S _{CO₂} / %	
CuO/CeO ₂	100.0	57.2~100.0	87.4~50.0	120~180 °C
NiO/CeO ₂	100.0	68.6~100.0	72.9~50.0	180~220 °C
Co ₃ O ₄ /CeO ₂	100.0	76.6~100.0	65.3~50.0	180~200 °C

4.2.3 MO_x/CeO₂ 催化剂的 XRD 表征

对 MO_x/CeO₂ 复合氧化物催化剂进行 XRD 测试，结果如图 4-2 所示。



a)CuO/CeO₂; b)NiO/CeO₂; c) Co₃O₄/CeO₂; d)ZnO/CeO₂
e)Fe₂O₃/CeO₂; f) MnO₂/CeO₂; g) Al₂O₃/CeO₂; h)ZrO₂/CeO₂

图 4-2 MO_x/CeO₂ 催化剂的 XRD 谱图 (500 °C)

Fig.4-2 XRD patterns of MO_x/CeO₂ catalysts calcined at 500 °C

从图 4-2 可以看出, MO_x/CeO₂ 复合氧化物经 500℃ 焙烧后, XRD 谱图上只出现了 CeO₂ 萤石结构的特征衍射峰, 且衍射峰强度和半峰宽没有明显的差别。没有观测到 MO_x 的衍射峰, 这可能是由于 MO_x 氧化物含量太低, 同时以细小的粒子状态在催化剂表面呈高度分散的缘故。表 4-2 是 MO_x/CeO₂ 复合氧化物的晶胞常数和 CeO₂ 粒径的测试结果。

表 4-2 MO_x/CeO₂ 催化剂的 XRD 测试结果Table 4-2 Results of XRD of MO_x/CeO₂ catalysts

Catalysts	Lattice constants	Particle size	Ionic radius of M
	/ nm	/ nm	/ nm
CeO ₂	0.541108	16.1	0.1034
Al ₂ O ₃ /CeO ₂	0.540405	15.6	0.0535
MnO ₂ /CeO ₂	0.540345	16.9	0.0460
Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	0.540278	15.9	0.0645
Co ₃ O ₄ /CeO ₂	0.540348	15.5	0.0745
NiO/CeO ₂	0.540222	17.5	0.0690
CuO/CeO ₂	0.540592	16.4	0.0730
ZnO/CeO ₂	0.540368	16.0	0.0740
ZrO ₂ /CeO ₂	0.540620	16.3	0.0720

从表 4-2 中可以看出, 单纯的 CeO₂ 晶胞常数为 0.541108nm, MO_x/CeO₂ 复合氧化物中, CeO₂ 的晶胞常数值发生了变化(从 0.540222 nm 到 0.540620 nm), 均小于 0.541108nm, 说明 MO_x 和 CeO₂ 形成复合氧化物后, CeO₂ 不同程度地发生了晶格畸变, 有部分离子半径小于 Ce⁴⁺ 的 M 离子进入到了 CeO₂ 的晶格中, 得到具有氧空位的复合氧化物, 改变了 CeO₂ 的催化性能, 使 CeO₂ 基复合氧化物在较低的温度范围内呈现出较强的 CO 氧化活性。

4.3 CuO/CeO₂ 催化剂

从前面的研究发现, CuO/CeO₂ 催化剂在较宽的温度范围(120~180℃)内, 对于富氢气体中 CO 的转化率为 100%, 表现出了很好的 CO 选择性氧化活性, 有必要对其制备工艺条件进行详细研究。

4.3.1 CuO 含量对 CuO/CeO₂ 催化剂性能的影响

从表 4-3 中可以看出, 单纯的 CeO₂ 对 CO 不具有任何活性, CuO 和 CeO₂ 形成复合氧化物后, 对富氢气体中的 CO 表现出了相当好的活性和选择性, CuO 含量对催化剂活性有很大影响。随着催化剂中 CuO 含量的增加, CO 转化率逐渐增加, 当 CuO 含量为 7.2% 时, CO 转化率达到 100%, 继续增加 CuO 含量, CO 转化率不再发生变化, O₂ 转化率随着 CuO 含量的增加而单调增加, CO₂ 选择性则呈单调下降趋势。综合考虑 CO 转化率和 CO₂ 选择性两种因素, 认为 CuO 含量的最佳值为 7.2%。

表 4-3 CuO 含量对 CuO/CeO₂ 催化剂反应性能的影响

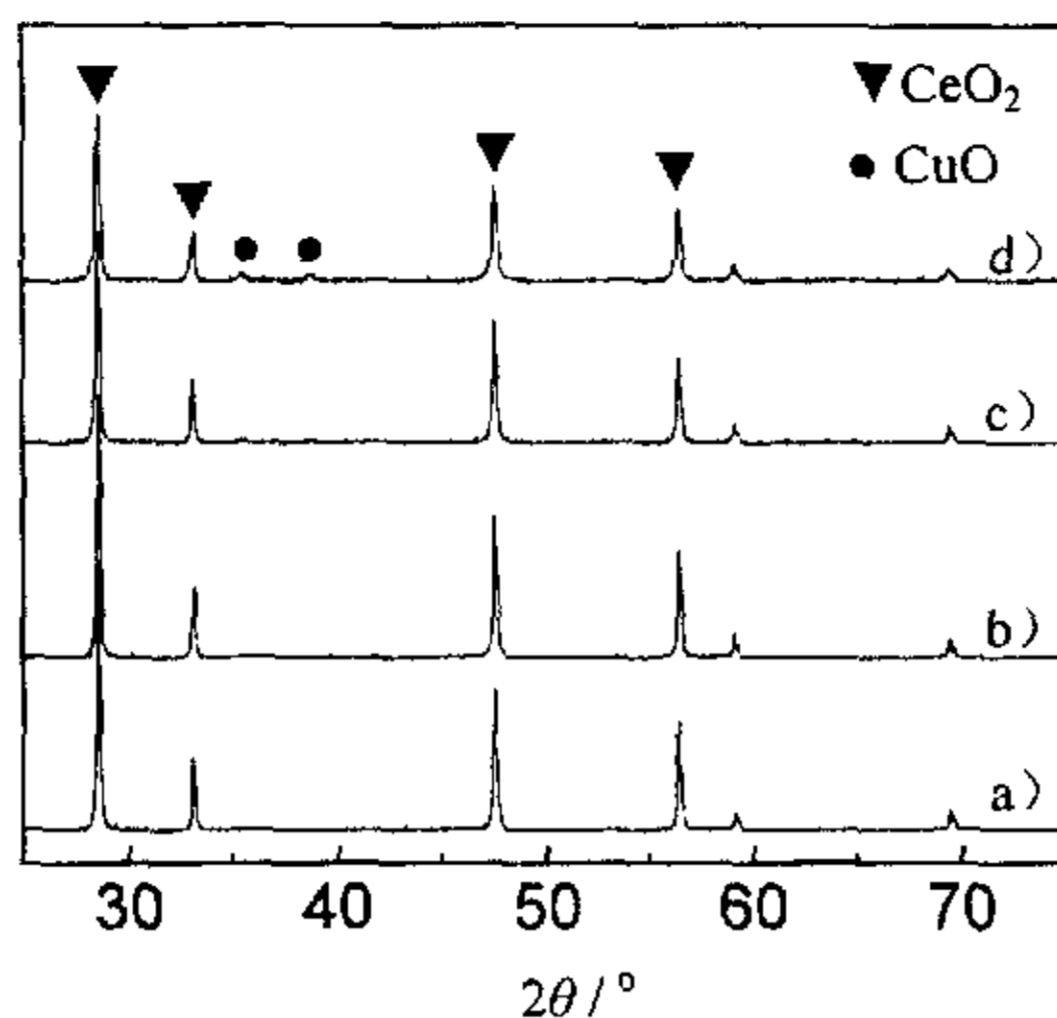
Table 4-3 Effect of CuO content on catalytic performance of

CO selective oxidation over CuO/CeO ₂ catalysts				
CuO content	X_{CO}	X_{O_2}	S_{CO_2}	$C_{CO,out}$
/ mass%	/ %	/ %	/ %	/ %
0	0	0	0	1.00
1.4	25.8	12.9	100.0	0.36
4.1	70.2	35.1	100.0	0.30
7.2	100.0	57.2	87.4	—
14.8	100.0	92.2	54.2	—

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa, Reaction temperature=120°C, Space velocity=14400h⁻¹

图 4-3 为不同 CuO 含量的 CuO/CeO₂ 催化剂 XRD 谱图, 从图中可以看出, 各催化剂中 CeO₂ 均清晰地表现为 CaF₂ 结构, 当 CuO 含量较低时, 没有观察到 CuO 或 Cu₂O 的特征衍射峰, 可能是由于铜物种在 CeO₂ 表面以高分散状态或无定型状态存在。当 CuO 含量为 14.8% 时, 在 $2\theta=35.6^\circ$ 和 $2\theta=38.7^\circ$ 处出现了单斜晶系 CuO 的特征衍射峰, 表明随着 CuO 含量的增加, 催化剂样品中除了高分散的 CuO 外, 还有部分晶相 CuO 存在。

在第 4.2.3 节对 CuO/CeO₂ 复合氧化物晶胞常数测定中发现, CuO/CeO₂ 复合氧化物中 CeO₂ 的晶胞参数值为 0.540592, 小于纯 CeO₂ 的晶胞参数值, 蒋晓原认为这是由于部分 CuO 进入到 CeO₂ 晶格中形成固溶体的结果^[135]。



a) 1.4%; b) 4.1%; c) 7.2%; d) 14.8%

图 4-3 不同 CuO 含量的 CuO/CeO₂ 催化剂的 XRD 谱图

Fig.4-3 XRD patterns of CuO/CeO₂ catalysts with different CuO content

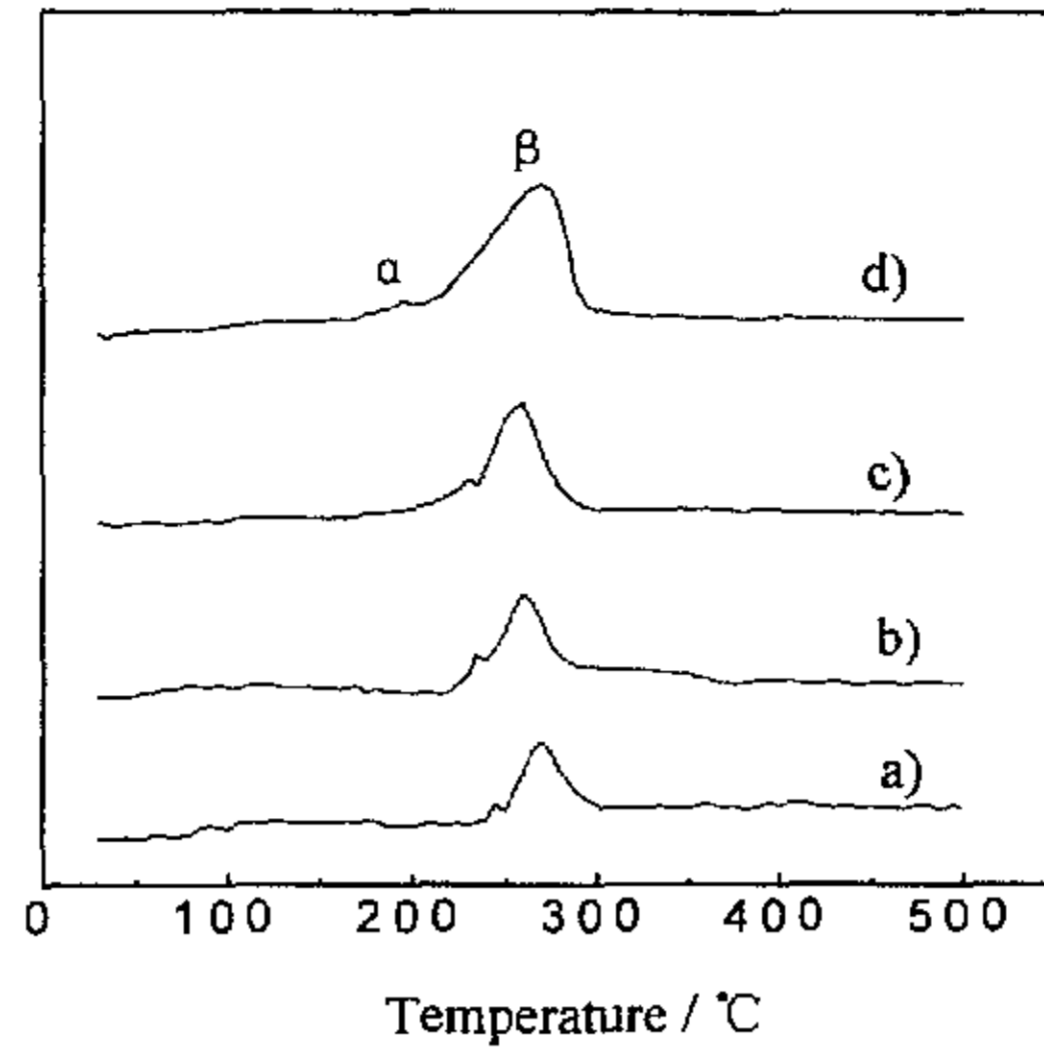
在图 4-3 CuO/CeO₂ 催化剂的 XRD 谱图中并没有观测到固溶体的衍射峰, 这可能是由于形成的固溶体含量过低的缘故。本文的 CuO/CeO₂ 催化剂采用共沉淀法制备, 更易使铜离子进入到 CeO₂ 晶格中。对不同 CuO 含量的 CuO/CeO₂ 催化剂的晶胞常数进行测定发现, 晶胞常数值随着 CuO 含量的增加而逐渐减小, 结果如表 4-4 所示。

表 4-4 不同 CuO 含量的 CuO/CeO₂ 催化剂的 XRD 测试结果

Table 4-4 Results of XRD of CuO/CeO₂ catalysts with different CuO content

Code	CuO content	Lattice constants	Particle size
	/ mass%	/ nm	/ nm
1#	1.4	0.541009	16.5
2#	4.1	0.540784	16.1
3#	7.2	0.540592	16.4
4#	14.8	0.540290	17.2

图 4-4 为不同 CuO 含量的 CuO/CeO₂ 催化剂 TPR 图谱, 从图中可以看出, 催化剂在整个 TPR 过程中均出现两个还原峰(低温还原峰 α 和高温还原峰 β),



a) 1.4%; b) 4.1%; c) 7.2%; d) 14.8%

图 4-4 不同 CuO 含量的 CuO/CeO₂ 催化剂的 TPR 图

Fig.4-4 TPR profiles of CuO/CeO₂ catalysts with different CuO content

说明 TPR 还原过程存在两种铜物种。随着 CuO 含量的增加，还原峰向低温方向移动，对于 7.2% CuO/CeO₂ 催化剂，α 低温还原峰为 230°C，β 高温还原峰为 260°C；继续增加 CuO 的含量，还原峰却又向高温方向移动，14.8%CuO/CeO₂ 催化剂的高温还原峰为 270°C。纯 CuO 的 TPR 谱线为单一还原峰，峰顶温度为 392°C，如图 4-5 所示。

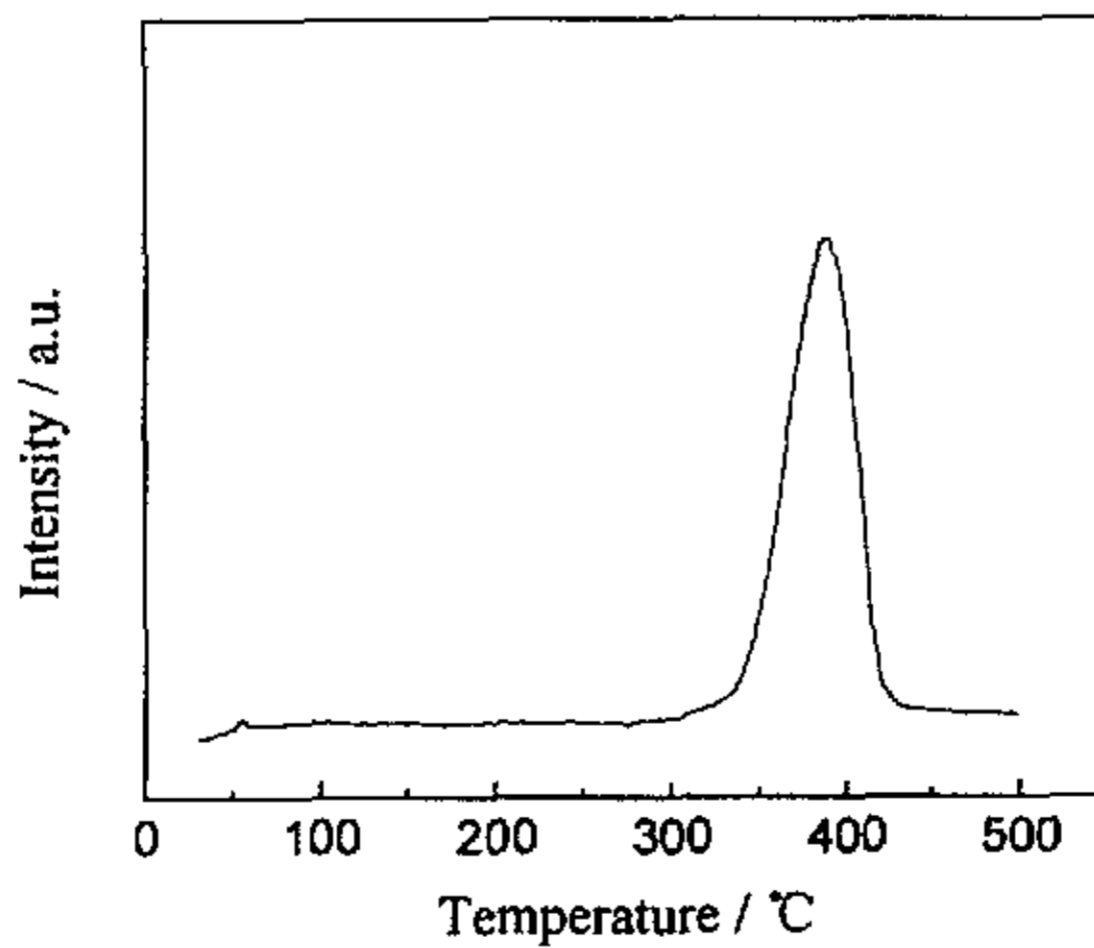


图 4-5 纯 CuO (500°C) 的 TPR 图谱

Fig.4-5 TPR profiles of pure CuO calcined at 500°C

比较图 4-4 和图 4-5 可以看出, CuO/CeO₂ 形成复合氧化物后, 催化剂的还原温度明显降低, 表明 CeO₂ 不但促进了铜物种的分散还促进了铜物种的还原。关于还原峰 α 和 β 的归属, 根据文献^[136]认为, 还原峰 α 为高度分散的 CuO 的还原, 还原峰 β 为晶相 CuO 的还原, 并认为还原峰 α 可能是与 CeO₂ 发生相互作用的高分散状态的铜物种及进入 CeO₂ 晶格的铜物种的还原。由于高度分散的铜物种与 CeO₂ 结合紧密, 相互作用较强, 从而有效地促进了铜物种的还原。

利用 XPS 对不同 CuO 含量的 CuO/CeO₂ 催化剂的表面元素组成进行研究, 结果如表 4-5 所示。

表 4-5 不同 CuO 含量的 CuO/CeO₂ 催化剂的 XPS 分析数据
Table 4-5 XPS data of CuO/CeO₂ catalysts with different CuO content

CuO content mass%	Cu 2p _{3/2} / eV	Ce 3d _{5/2} / eV	Cu / %	Ce / %	Cu/(Cu+Ce)	
					XPS	nominal
1.4	932.76	882.37	31.28	68.72	0.31	0.03
4.1	932.62	882.37	31.81	68.19	0.32	0.09
7.2	932.87	882.49	32.98	67.02	0.33	0.14
14.8	933.12	882.49	34.11	65.89	0.34	0.27

很明显, 催化剂样品体相组成中 Cu/(Cu+Ce) 原子比相差较大(从 0.03 至 0.27), CuO 与 CeO₂ 形成复合氧化物后, XPS 测定结果显示, 各催化剂样品表面的 Cu/(Cu+Ce) 原子比均有显著增加(从 0.31 至 0.34), 大大高于整个样品中的 Cu/(Cu+Ce) 原子比, 表明铜物种在催化剂表面高度富集。

4.3.2 焙烧温度对 CuO/CeO₂ 催化剂性能的影响

焙烧温度对催化剂活性也有重要影响, 催化剂存在着最适宜的焙烧温度。下面从催化剂的物相结构、还原性能以及表面元素组成等方面考察焙烧温度对 CuO/CeO₂ 催化剂 CO 选择性氧化反应性能的影响, 从微观角度分析焙烧温度对催化活性的影响。本文选用 7.2%CuO/CeO₂ 催化剂, 考察其在 350℃、500℃、650℃和 800℃焙烧对催化剂性能的影响, 实验结果如表 4-6 所示。

表 4-6 焙烧温度对 CuO/CeO₂ 催化剂反应性能的影响

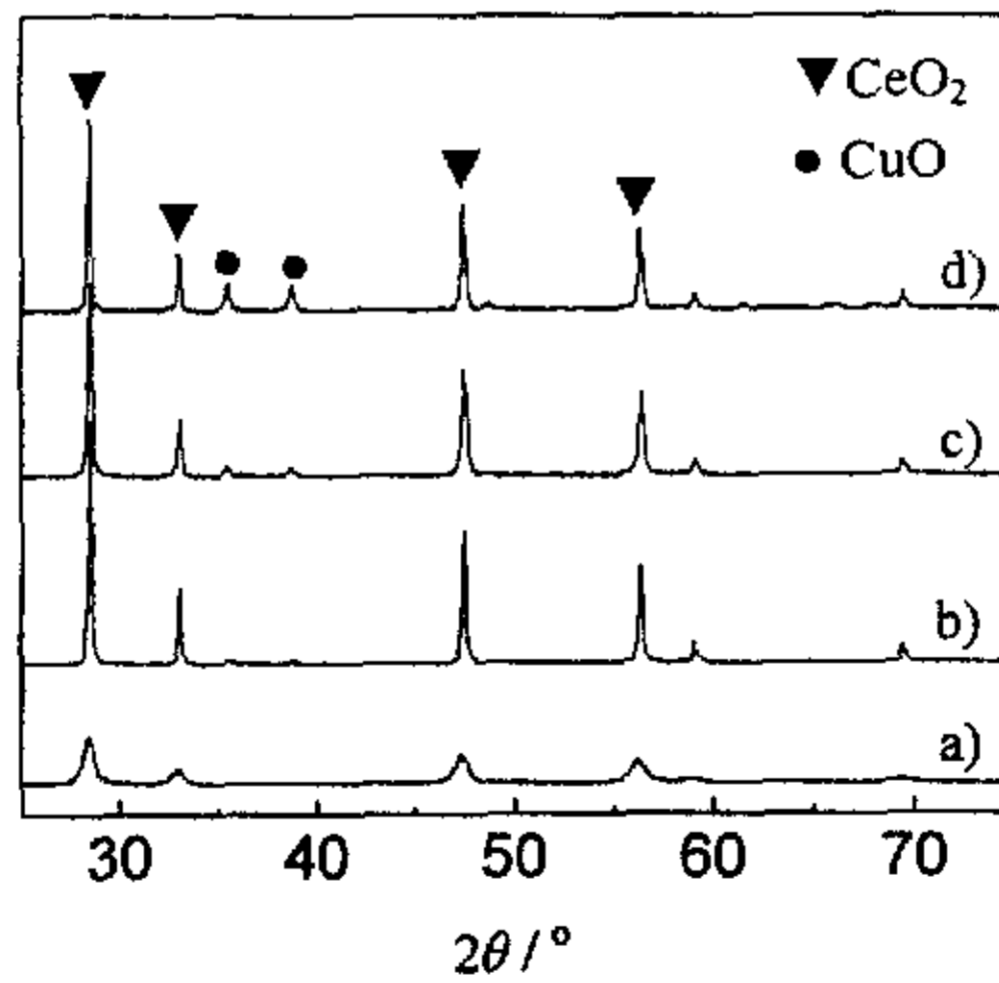
Table 4-6 Effect of calcination temperature on catalytic performance of CO selective oxidation over CuO/CeO₂ catalysts

Calcination temperature / °C	X_{CO} /%	X_{O_2} /%	S_{CO_2} /%	$C_{CO,out}$ /%
350	69.1	34.6	100.0	0.31
500	100.0	57.2	87.4	—
650	100.0	67.4	74.2	—
800	86.4	80.2	53.9	0.14

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa, Reaction temperature=120°C, Space velocity=14400h⁻¹

从表中可以看出,焙烧温度对 CuO/CeO₂ 催化剂 CO 选择性氧化反应性能有很大影响。在 500~650°C 焙烧时,催化剂表现出较高的活性,对 CO 转化率为 100%,出口已检测不到 CO。350°C 和 800°C 焙烧时,催化剂活性较差,CO 去除效果不理想。O₂ 转化率随着焙烧温度的升高而增加,选择性则呈单调下降趋势。由此可见,CuO/CeO₂ 催化剂的最佳焙烧温度为 500°C。

图 4-6 为 CuO/CeO₂ 催化剂在不同焙烧温度下的 XRD 谱图。



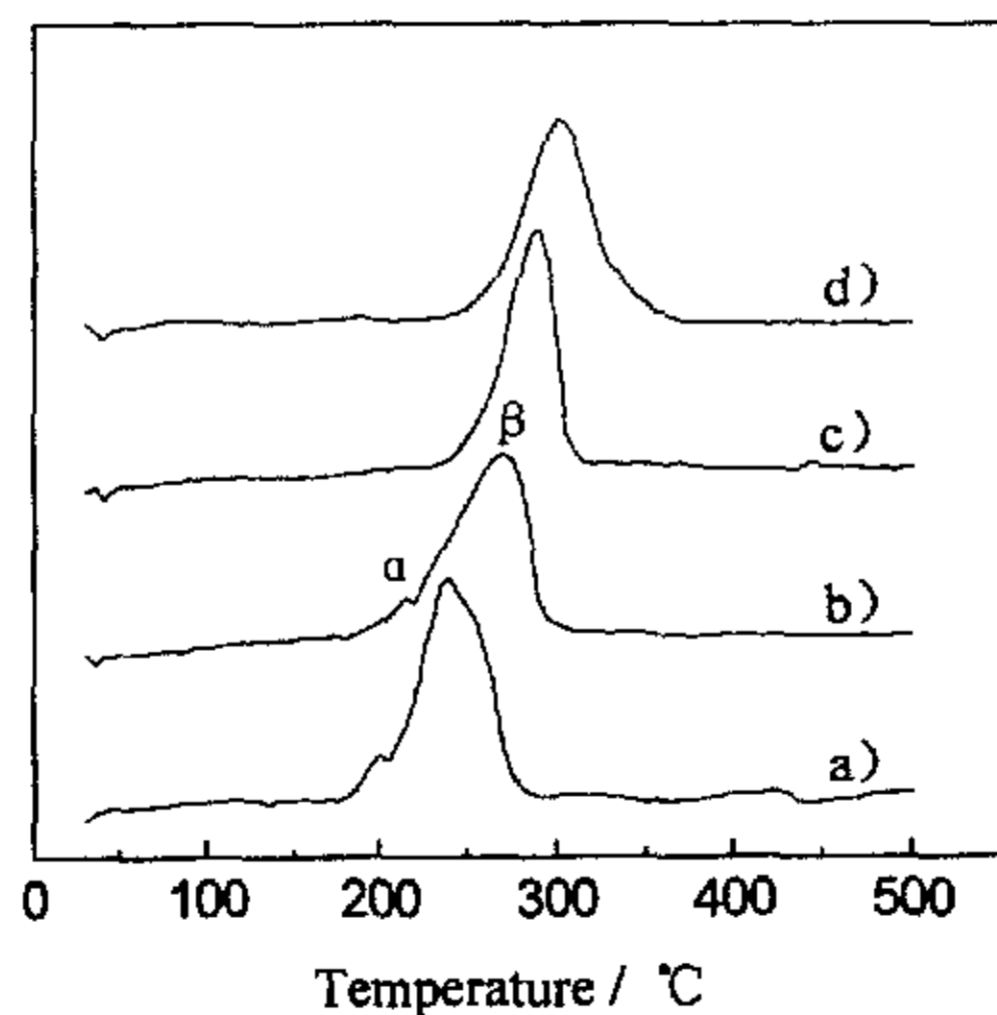
a) 350°C, b) 500°C, c) 650°C, d) 800°C

图 4-6 不同焙烧温度的 CuO/CeO₂ 催化剂 XRD 谱图

Fig 4-6 XRD patterns of CuO/CeO₂ catalysts calcined at different temperatures

从图 4-6 中可以看出, 350℃ 焙烧的 CuO/CeO₂ 催化剂, 衍射峰虽宽化弥散, 但基本表现出了 CeO₂ 的 CaF₂ 结构, 500℃ 以上焙烧催化剂时, 衍射峰变得相对较窄, 峰形尖锐。350℃ 和 500℃ 焙烧催化剂的 XRD 谱图上, 没有观测到铜物种的特征衍射峰, 可能是由于铜物种呈高度分散状态。650℃ 焙烧时, 谱图上开始出现 CuO 的衍射峰, 800℃ 焙烧时, 有明显的晶相 CuO 特征峰出现, 表明大部分 CuO 以聚集态形式存在。这是由于高温焙烧催化剂时, CeO₂ 晶格趋于完善, 掺杂进入 CeO₂ 晶格中的 CuO 会逐渐偏析出来。

图 4-7 为 CuO/CeO₂ 催化剂不同焙烧温度下的 TPR 图谱。从图中可以看出, 随着焙烧温度的升高, 还原峰向高温方向发生了位移 (从 240℃ 到 300℃), 350℃ 和 500℃ 焙烧下催化剂表现为两个还原峰 (低温还原峰 α 和高温还原峰 β), 说明 TPR 还原过程存在两种铜物种, 认为还原峰 α 可能是与 CeO₂ 发生相互作用的高分散状态的铜物种及进入 CeO₂ 晶格的铜物种的还原。650℃ 和 800℃ 焙烧下催化剂只有一个高温还原峰 β , 认为这是晶相 CuO 的还原。随着焙烧温度的升高, 催化剂中 CuO 主要以聚集态形式存在, 只有少量高度分散的铜物种, 这部分铜物种的还原峰可能被大量存在的晶相 CuO 的还原峰所掩盖, 所以在 TPR 图谱上只出现了一个高温还原峰。与图 4-5 相比, TPR 谱峰明显移向低温方向, 说明不同焙烧温度下的 CuO/CeO₂ 催化剂中, CeO₂ 不同程度地促进了铜物种的还原。



a) 350℃, b) 500℃, c) 650℃, d) 800℃

图 4-7 不同焙烧温度的 CuO/CeO₂ 催化剂的 TPR 图谱

Fig.4-7 TPR profiles of CuO/CeO₂ catalysts calcined at different temperatures

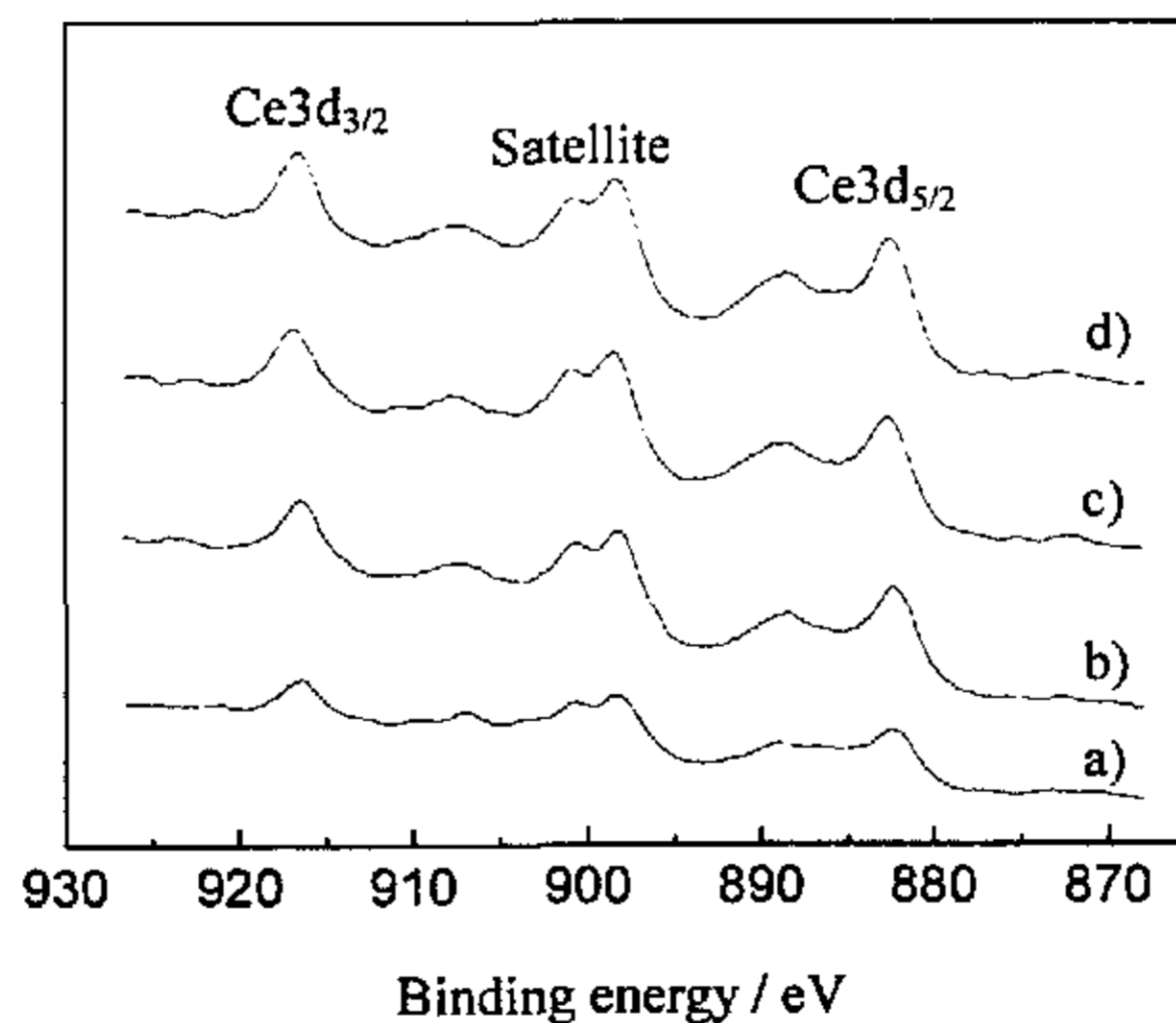
利用 XPS 对不同焙烧温度的 CuO/CeO₂ 催化剂表面元素组成进行测试, 结果如表 4-7 所示。从表中可以看出, 焙烧温度对催化剂的表面元素组成有较大影响。500℃焙烧的催化剂具有相对较高的 Cu/(Cu+Ce) 原子比, 表明铜物种在催化剂表面发生富集的程度相对较高。

表 4-7 不同焙烧温度的 CuO/CeO₂ 催化剂的 XPS 分析数据

Table 4-7 XPS data of CuO/CeO₂ catalysts calcined at different temperatures

Calcination temperature / °C	Cu 2p _{3/2} / eV	Ce 3d _{5/2} / eV	Cu / %	Ce / %	Cu/(Cu+Ce)
350	932.62	882.37	24.48	75.52	0.24
500	932.87	882.49	32.98	67.02	0.33
650	933.02	882.49	30.98	69.02	0.31
800	933.16	882.49	25.53	74.47	0.26

图 4-8 为不同焙烧温度的 CuO/CeO₂ 催化剂表面 Ce3d 的 XPS 谱图。



a) 350°C; b) 500°C; c) 650°C; d) 800°C

图 4-8 不同焙烧温度的 CuO/CeO₂ 催化剂 Ce 3d XPS 谱图

Fig.4-8 XPS spectra of Ce 3d for CuO/CeO₂ catalysts calcined at different temperatures

从图 4-8 中可以看出, 焙烧温度没有对催化剂中 Ce3d 的 XPS 谱峰产生影响, Ce3d_{5/2} 的结合能主要集中在 882.37-882.49eV 处, Ce3d_{3/2} 的结合能主要在 916.49-916.62eV 处, 并且在 900.6eV 处出现了明显的卫星峰, 这正是 CeO₂ 中 Ce⁴⁺ 的 XPS 特征 (Ce3d_{5/2} 结合能为 881.6-883.1 eV、Ce3d_{3/2} 结合能为 914.0-917.6 eV), 这说明不同焙烧温度的 CuO/CeO₂ 催化剂中铈物种的主要存在形式表现为 Ce⁴⁺。

不但对 CuO/CeO₂ 催化剂表面的 Ce3d 进行了 XPS 测试, 还对不同焙烧温度的催化剂表面 Cu2p 进行了 XPS 测试, 如图 4-9 所示。

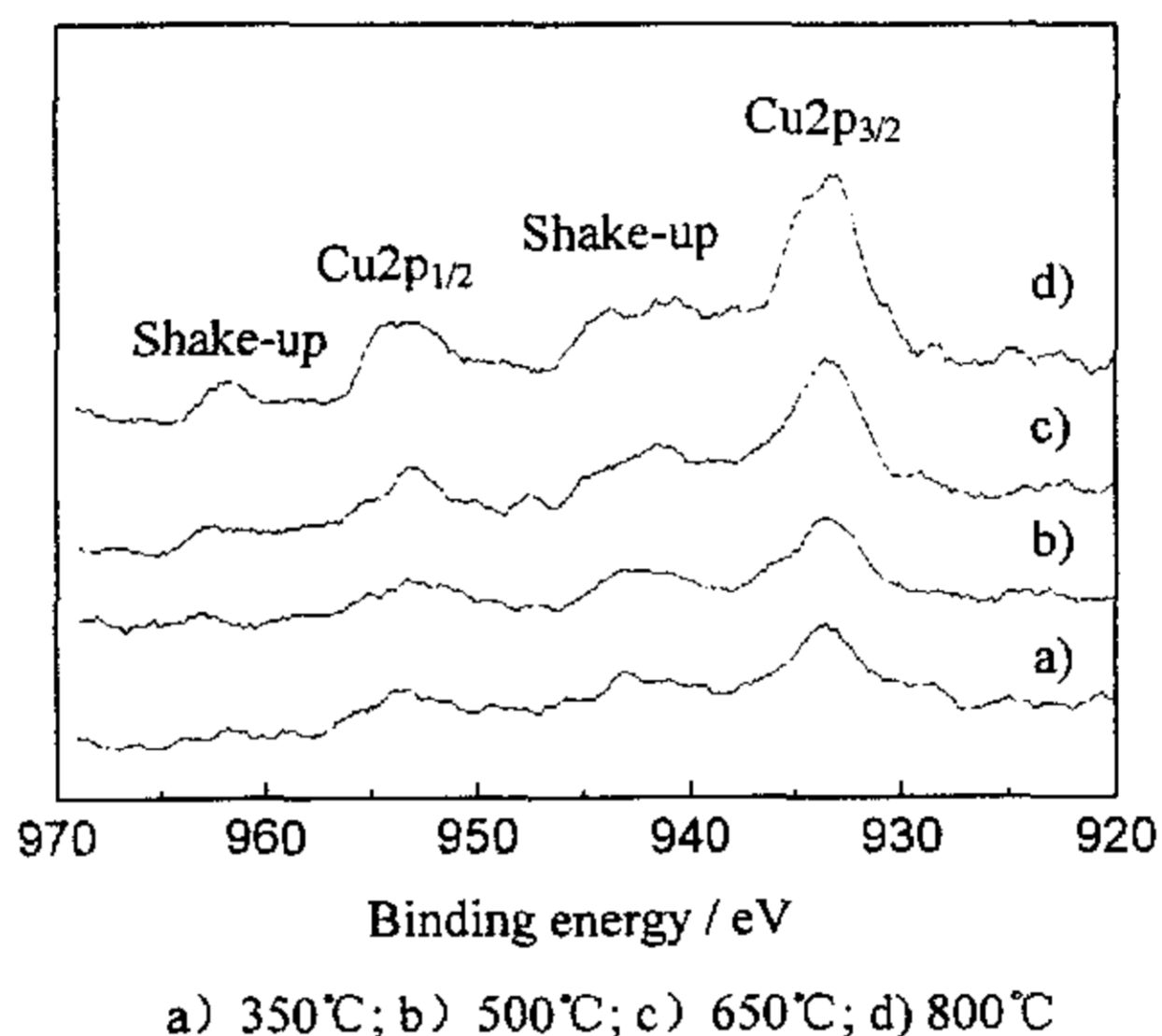


图 4-9 不同焙烧温度的 CuO/CeO₂ 催化剂 Cu 2p XPS 谱图

Fig.4-9 XPS spectra of Cu 2p for CuO/CeO₂ catalysts calcined at different temperatures

由表 4-7 和图 4-9 可见, Cu2p_{3/2} 电子结合能主要分布在 932.6-933.2 eV 之间, 在结合能为 939-944 eV 处出现了强度较弱的 shake-up 伴峰。出现 shake-up 伴峰和较高的 Cu2p_{3/2} 电子结合能 (933.0-933.8eV) 是 CuO XPS 谱图的两大主要特征; 没有 shake-up 伴峰和较低的 Cu2p_{3/2} 电子结合能 (932.2-933.1 eV) 是低价态铜物种的 XPS 特征^[108-109]。测试结果显示, 存在较低的 Cu2p_{3/2} 电子结合能和较弱的 shake-up 伴峰, 说明 CuO/CeO₂ 催化剂中可能存在还原价态的铜物种, 对 Cu2p_{3/2} 谱峰, 扣除积分背底后, 采用 Gaussian-Lorentzian 对其进行分峰拟合, 拟合曲线如图 4-10 所示 (以 500°C 焙烧的 CuO/CeO₂ 催化剂为例)。

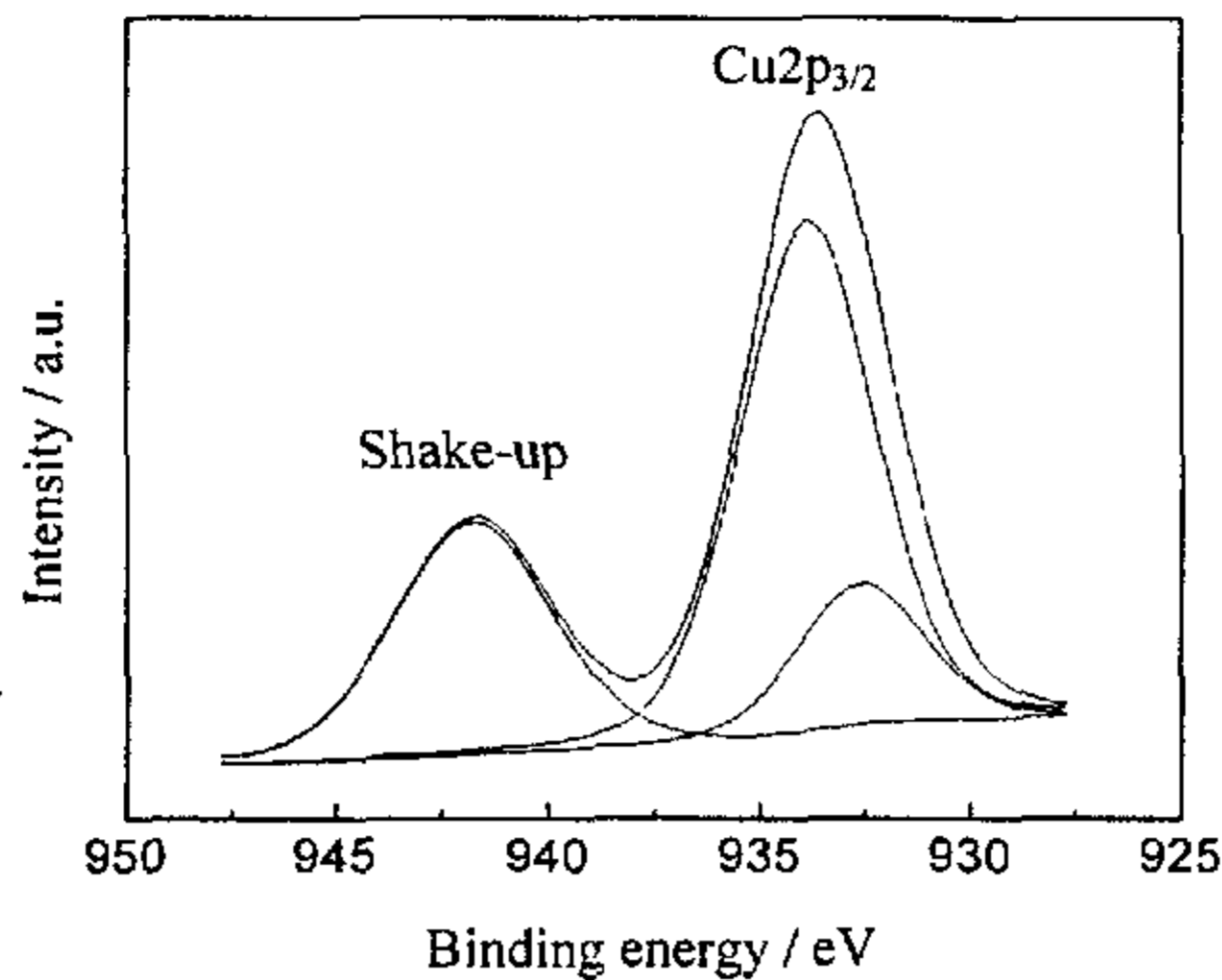


图 4-10 CuO/CeO₂ 催化剂表面 Cu2p 的 XPS 谱图

Fig.4-10 Cu2p of XPS profiles of CuO/CeO₂ catalyst

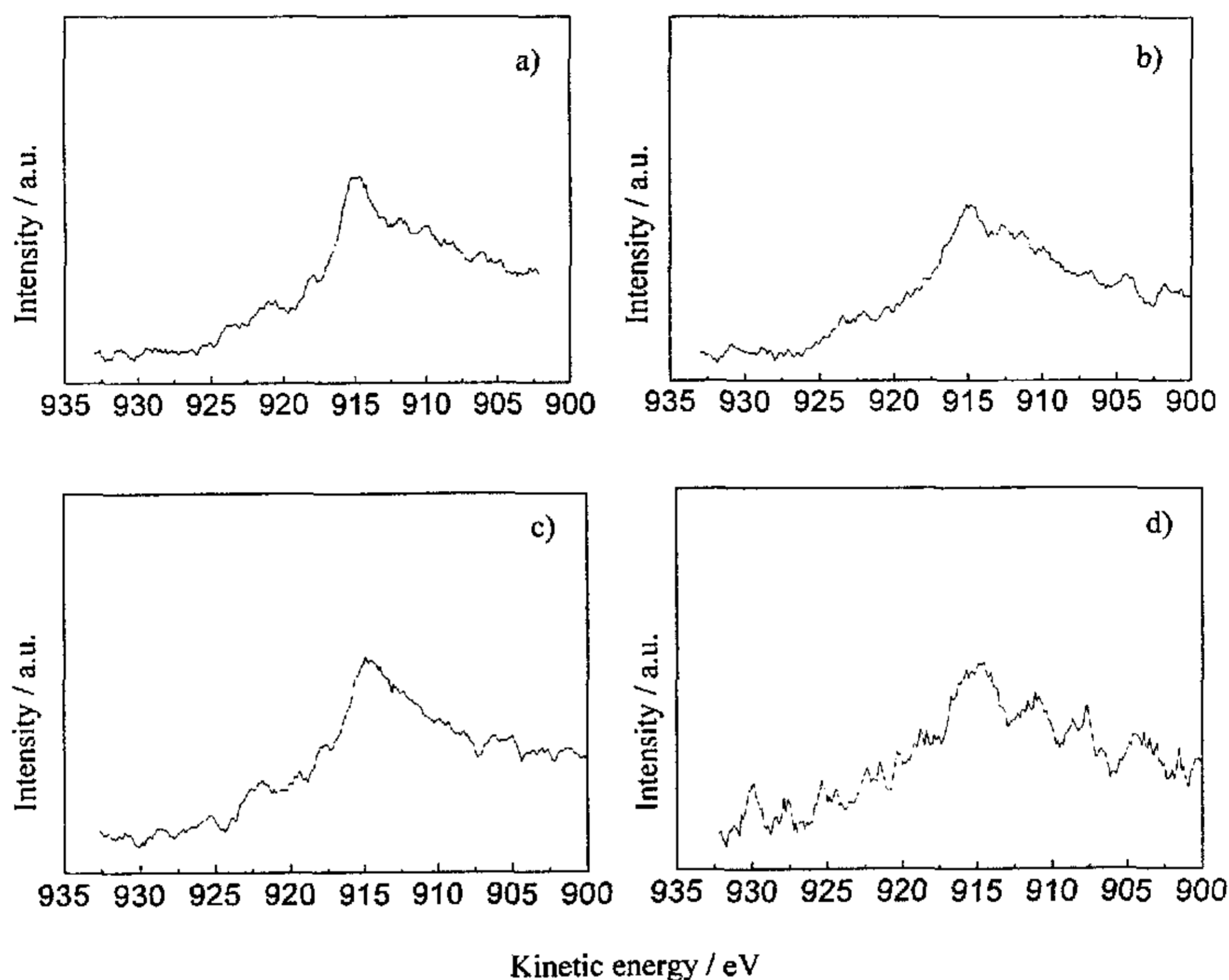
对不同温度焙烧制得的 CuO/CeO₂ 催化剂的 Cu_{2p_{3/2}} 谱峰进行分析，分峰拟合结果见表 4-8 所示。

表 4-8 不同焙烧温度的 CuO/CeO₂ 催化剂的 XPS 分析数据

Table 4-8 XPS data of CuO/CeO₂ catalysts calcined at different temperatures

Calcination temperature / °C	Cu ²⁺ / %	Reduced Cu / %
350	81.32	18.68
500	75.96	24.04
650	82.23	17.77
800	85.15	14.85

由表 4-8 可知，CuO/CeO₂ 催化剂中铜物种大部分以 Cu²⁺和少量还原价态的铜离子存在。只是焙烧温度不同，催化剂中呈还原价态的铜物种含量不同。500 °C焙烧的催化剂中还原价态的铜物种含量相对最高，为 24.04%。为了确切地了解铜物种的化学状态，对催化剂进行了 XAES 分析。由于还原价态的 Cu¹⁺和 Cu⁰具有相同的 Cu_{2p_{3/2}} 电子结合能，对 Cu_{2p_{3/2}} 进行分峰拟合，无法确定低价态铜物种究竟是 Cu¹⁺还是 Cu⁰，必须对其进行 XAES 测试，通过铜的 LMM Auger 谱峰来区分。图 4-11 为不同焙烧温度下 CuO/CeO₂ 催化剂铜物种的 XAES 图。



a) 350°C; b) 500°C; c) 650°C; d) 800°C

图 4-11 不同焙烧温度的 CuO/CeO₂ 催化剂 Cu 的 XAES 谱图

Fig.4-11 Cu XAES spectra of CuO/CeO₂ catalysts calcined at different temperatures

从图中可以看出,铜的 Auger 峰动能值分布在 914.6-915.1 eV 之间,正好处于 Cu¹⁺的 Auger 峰动能值范围内,而 Cu⁰的 Auger 峰动能值为 918.6-918.7 eV。由此可见,催化剂样品中呈还原价态的铜物种为 Cu¹⁺。通过上述对催化剂样品中铜物种的 XPS 和 XAES 分析,认为不同焙烧温度的 CuO/CeO₂ 催化剂中存在 Cu²⁺和 Cu¹⁺两个铜物种。关于 CuO/CeO₂ 复合氧化物中 Cu²⁺和 Cu¹⁺共存的原因,一种观点认为^[108],是铜的氧化物和铈的氧化物的之间较强的相互作用的结果,在两种氧化物的界面处发生了同晶取代(Ce⁴⁺和 Cu¹⁺具有较为相近的离子半径,分别为 0.111nm 和 0.115nm)。第二种观点认为^[136],除了在两种氧化物界面处的同晶取代作用以外,Ce⁴⁺和 Ce³⁺之间的还原作用促使铜离子为了维持晶格的电荷平衡而发生化学状态的变化。第三种观点认为^[137],在 CuO/CeO₂ 复合氧化

物中同时存在着两个氧化还原电对 ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$)，由于氧化还原电对 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的作用，使铜的结合能向低能端靠近，催化剂中存在少量的低价铜离子，并认为可能是由于 Ce^{3+} 含量越低，XPS 无法检测到。

4.4 CO 选择性氧化反应工艺条件的考察

4.4.1 反应温度对 CuO/CeO_2 催化剂性能的影响

由于甲醇水蒸气重整制氢反应最佳反应温度通常在 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 之间，而燃料电池在室温至 120°C 范围内均可正常工作，所以本文控制反应温度为 $40\sim 280^\circ\text{C}$ 之间，考察反应温度对 CuO/CeO_2 催化剂性能的影响，反应气体组成为 $1\%\text{CO}$ ， $1\%\text{O}_2$ ， $50\%\text{H}_2$ ，He 为平衡气，气体空速为 14400h^{-1} ，结果如图 4-12 所示。

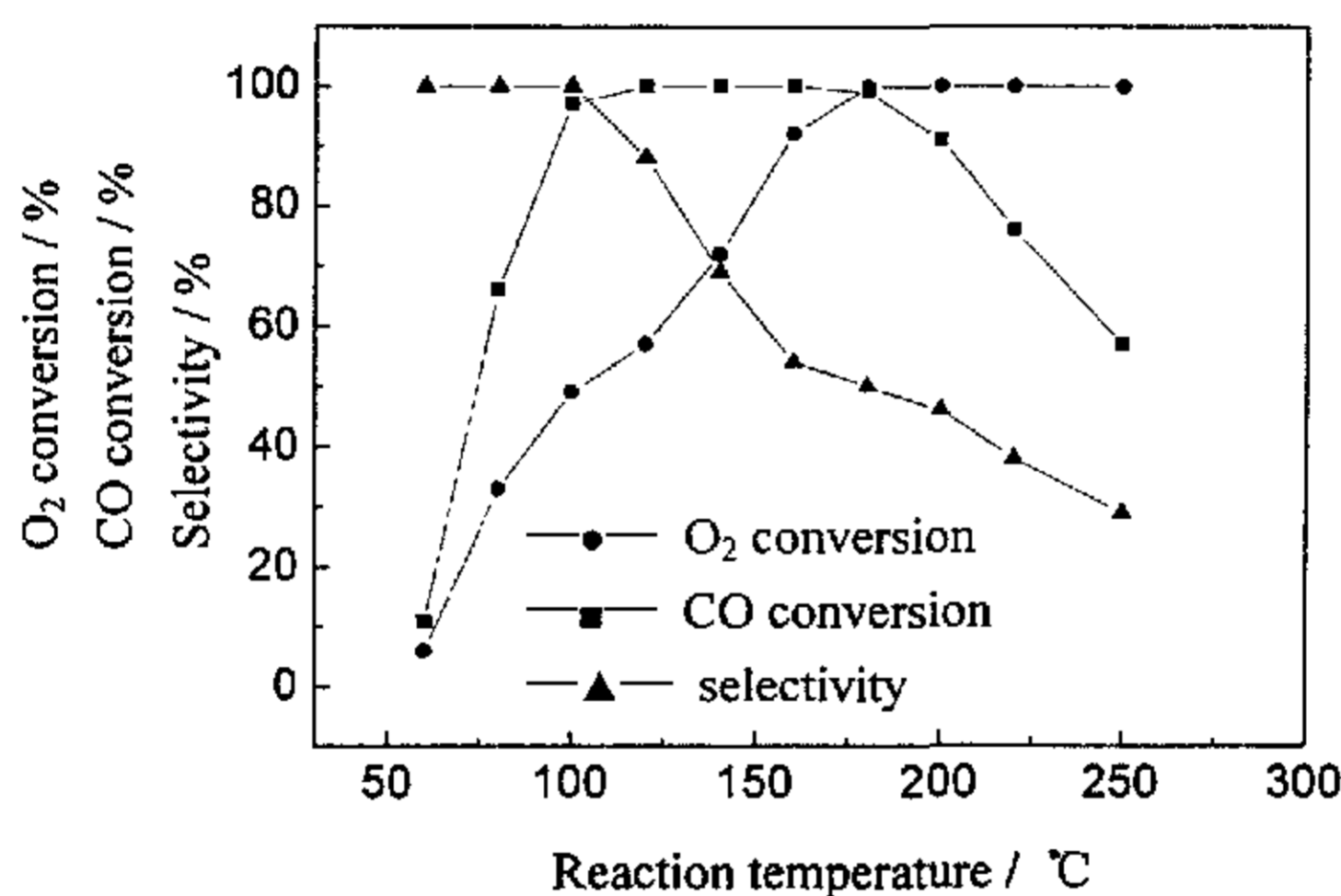


图 4-12 反应温度对 CuO/CeO_2 催化剂反应性能的影响

Fig.4-12 Effect of reaction temperature on catalytic performance over CuO/CeO_2 catalyst

从图中可以看出， O_2 转化率随着反应温度的升高而单调增加，在 180°C 时完全转化，并保持不变； CO 转化率随着反应温度的升高而增加，在 120°C 时达到 100% ，保持到 180°C 后，又随着温度的升高而降低；选择性则随着温度的升高呈单调下降趋势，由最初的 100% 降至 30% 。在 120°C 时， CuO/CeO_2 催化剂表现出较好的催化活性， CO 转化率为 100% ， O_2 转化率为 57.2% ，选择性为 87.4% 。

4.4.2 气体空速对 CuO/CeO₂ 催化剂性能的影响

以 500℃焙烧的 7.2%CuO/CeO₂ 催化剂为例,考察气体空速对其 CO 选择性氧化反应性能的影响,评价结果如表 4-9 所示。从表中可以看出,随着空速的增大,CO 转化率下降。这是因为当气体空速较小时,反应气体与催化剂的接触时间充分,催化反应完全,因而 CO 转化率较高。而当气体空速增加时,反应气体与催化剂的接触时间减少,反应气体参加反应的时间也减少,因而 CO 转化率下降。

表 4-9 气体空速对 CuO/CeO₂ 催化剂反应性能的影响

Table 4-9 Effect of space velocity on catalytic performance of

CO selective oxidation over CuO/CeO ₂ catalysts				
Space velocity	X_{CO}	X_{O_2}	S_{CO_2}	$C_{CO,out}$
h^{-1}	/%	/%	/%	/%
14400	100.0	57.2	87.4	—
28800	97.4	71.2	68.4	0.03
43200	93.0	87.6	53.1	0.07

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa, Reaction temperature=120℃

4.4.3 CO₂ 和 H₂O 对 CuO/CeO₂ 催化剂性能的影响

CO₂ 和 H₂O 对 CuO/CeO₂ 催化剂反应性能影响的实验结果如表 4-10 所示。从表中可以看出,通入 CO₂,明显降低了 CO 转化率,由模拟重整气情况下的 100%降至 81.2%,这可能是由于 CO 和 CO₂ 在催化剂表面发生了竞争吸附,CO₂ 大量占据了表面吸附活性位,使得 CO 拥有的活性中心数量减少的缘故;通入 H₂O 时,催化剂的活性同样下降,对 CO 的去除率降为 92.5%,这可能是由于 H₂O 阻塞了催化剂表面的活性中心,影响了活性中心对 CO 的吸附,使得 CO 氧化活性降低;同时向模拟重整气中通入 CO₂ 和 H₂O 时,CO 转化率和 O₂ 转化率都明显下降,CO 转化率仅为 75.4%,O₂ 转化率仅为 42.8%,选择性却没有明显变化,与模拟重整气情况下的数值基本相当,这表明 CO₂ 和 H₂O 同时存在时,几乎是同等程度地抑制了 CO 氧化和 H₂ 氧化反应。

表 4-10 CO₂ 和 H₂O 对 CuO/CeO₂ 催化剂反应性能的影响

Table 4-10 Effect of CO₂ and H₂O on catalytic performance of CO selective oxidation over CuO/CeO₂ catalysts

Gas composition	X_{CO} / %	X_{O_2} / %	S_{CO_2} / %	$C_{CO,out}$ / %
Idealized reformat	100.0	57.2	87.4	—
CO ₂	81.2	53.7	75.6	0.19
H ₂ O	92.5	61.0	75.8	0.08
CO ₂ with H ₂ O	75.4	42.8	88.1	0.25

Reaction conditions: Pressure=0.1MPa, Reaction temperature=120°C, Space velocity=14400h⁻¹

4.5 CuO/CeO₂ 催化剂的稳定性研究

通过前面研究表明, CuO/CeO₂ 催化剂能够在较宽的温度范围(120~180°C)对富氢气体中的 CO 进行很好的去除, CO 转化率为 100%。在 120°C 时选择性最高, 为 87.4%。所以本文在此温度下对其稳定性进行考察, 反应气体组成为 1%CO, 1%O₂, 50%H₂, He 为平衡气, 气体空速为 14400h⁻¹, 反应时间为 120h, 实验结果如图 4-13 所示。从图中可以看出, 催化剂在最初的 80 h 内, CO 转化率和选择性均没有发生明显变化, 保持了很好的稳定性。随着反应时间的延长, CO 转化率逐渐下降, 反应 120h 后, CO 转化率降至 89.1%, 选择性则基本保持不变。

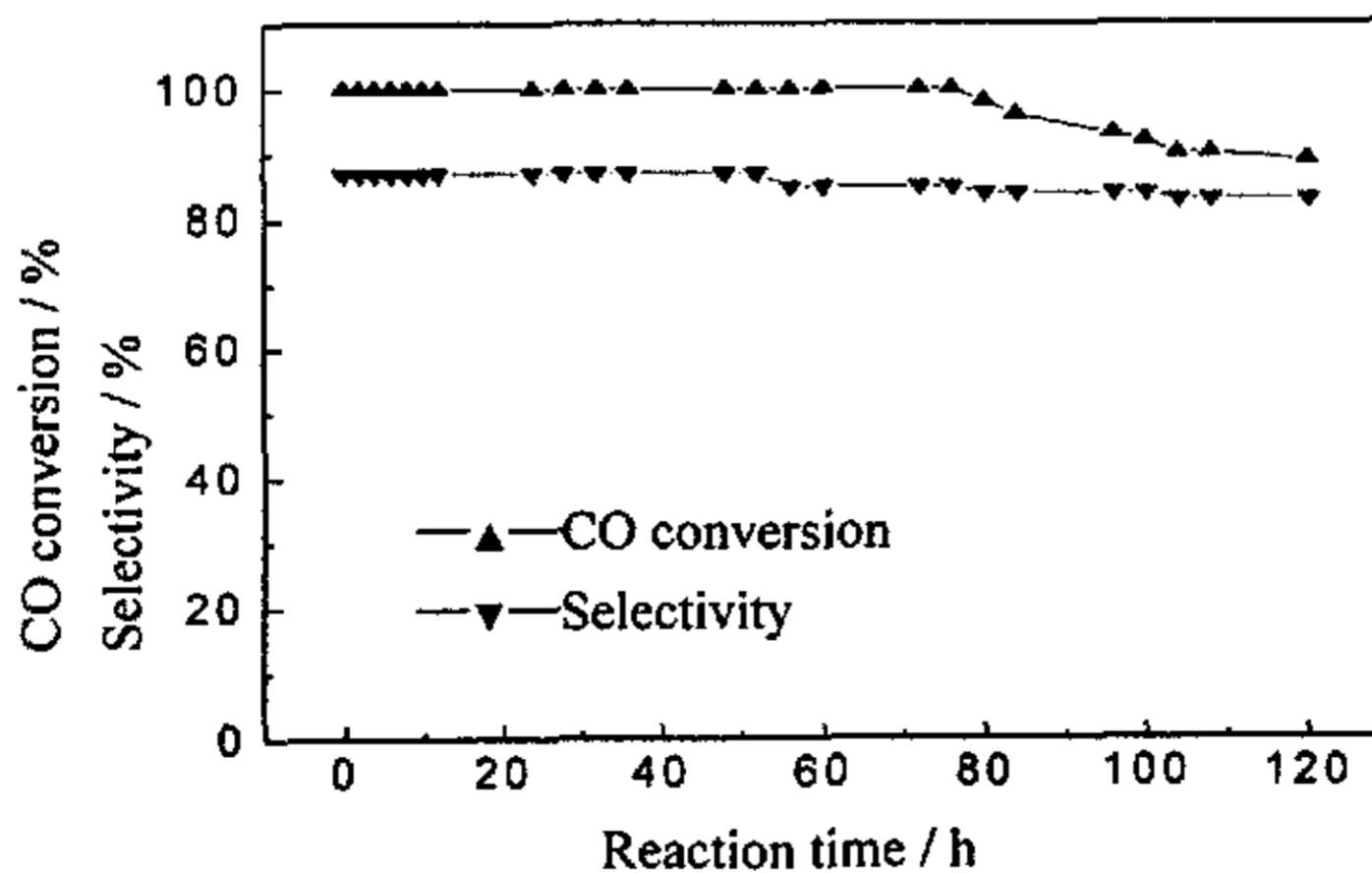


图 4-13 CuO/CeO₂ 催化剂的稳定性

Fig.4-13 Stability of CuO/CeO₂ catalyst for CO selective oxidation

4.6 CuO/CeO₂ 催化剂表面结构分析

为了更好地了解 CuO/CeO₂ 催化剂的表面结构对其 CO 选择性氧化反应性能的影响,对催化剂在反应前和反应后所发生的物理变化和化学变化进行研究,采用 XRD、SEM 和 XPS 等分析手段对 CuO/CeO₂ 催化剂进行表征。

图 4-14 是 CuO/CeO₂ 催化剂反应前后的 XRD 谱图。从图中可以看出,反应前 XRD 谱图上只有 CeO₂ 的特征衍射峰,没有观测到铜的衍射峰,表明铜物种高度分散在 CeO₂ 表面,衍射峰宽化弥散。反应后 XRD 谱图上,CeO₂ 的特征衍射峰不但有所增强,而且明显出现了晶相 CuO 的特征衍射峰,说明 CuO 在反应过程中发生聚集,颗粒增大。谱图中未见有 CuO 和 CeO₂ 以外新的衍射峰出现,表明在反应过程中没有新的物相生成。

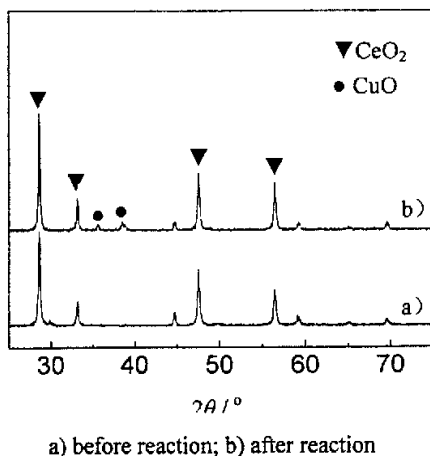
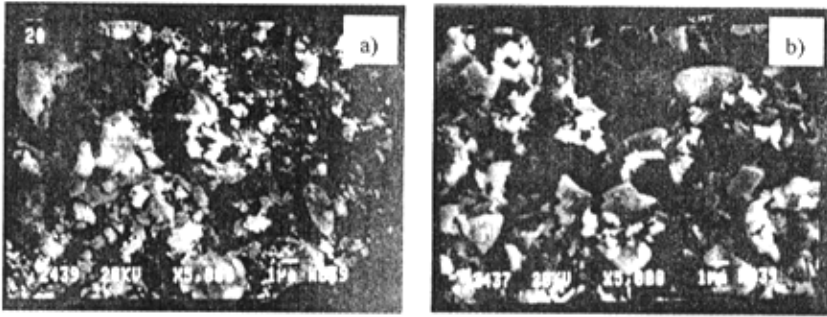


图 4-14 CuO/CeO₂ 催化剂反应前后的 XRD 谱图

Fig. 4-14 XRD patterns of CuO/CeO₂ catalysts before and after reaction

利用 SEM 对反应前后 CuO/CeO₂ 催化剂的表面形貌和表面元素面分布情况进行观察和测试,结果分别如图 4-15、图 4-16 和图 4-17 所示。从图 4-15 中可以看出,反应前后 CuO/CeO₂ 催化剂的表面形貌没有发生变化,结构蓬松、表面发达。对比反应前后催化剂的表面元素面分布图,可以看出,反应后催化剂上铜和铈的元素分布不均匀,铜元素有较为明显的团聚现象发生,这与 XRD 的测试结果相吻合。



a) before reaction; b) after reaction

图 4-15 反应前后 CuO/CeO₂ 催化剂的 SEM 照片

Fig.4-15 SEM photographs of CuO/CeO₂ catalysts before and after reaction

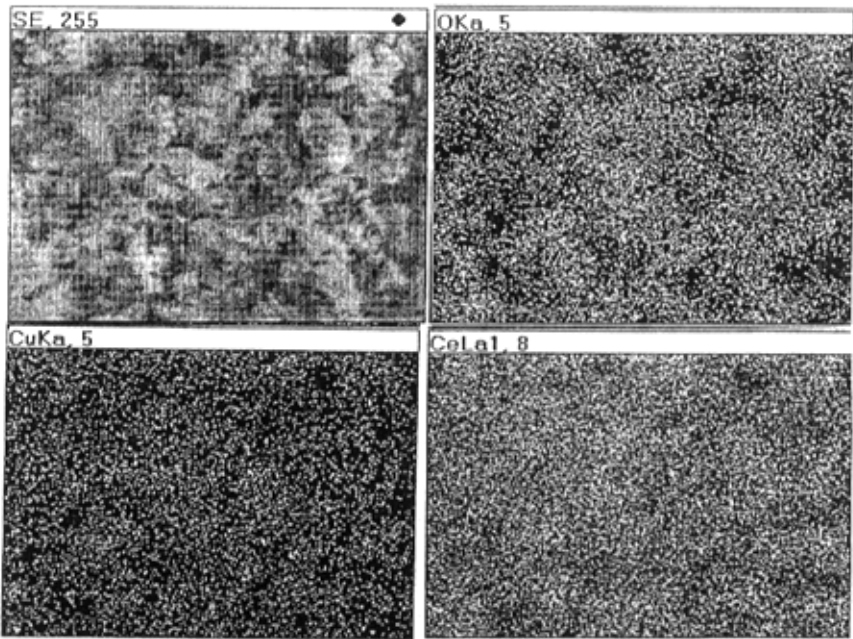


图 4-16 反应前 CuO/CeO₂ 催化剂表面元素面分布图

Fig.4-16 Surface element concentration patterns of CuO/CeO₂ catalyst before reaction

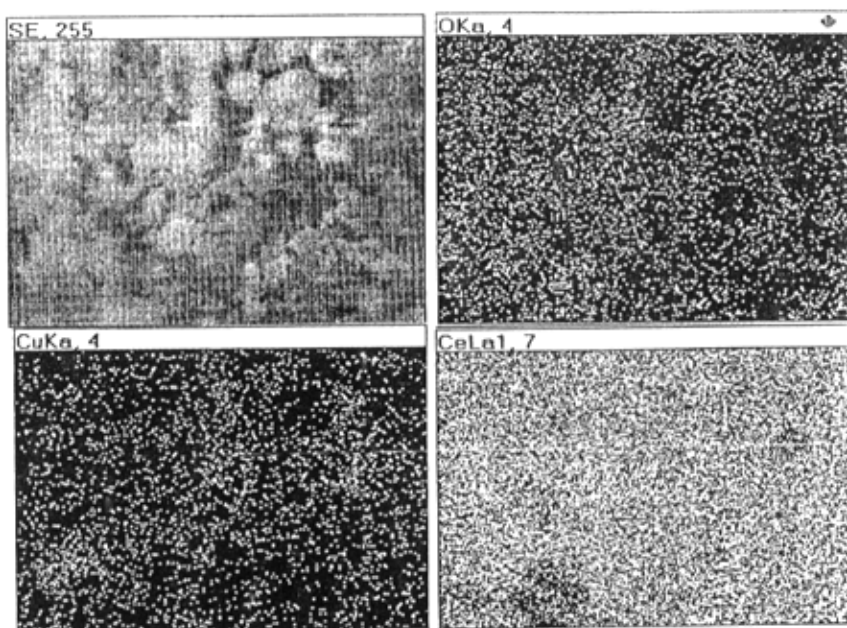


图 4-17 反应后 CuO/CeO₂ 催化剂表面元素面分布图

Fig.4-17 Surface element concentration patterns of CuO/CeO₂ catalyst after reaction

对反应前后 CuO/CeO₂ 催化剂表面的元素组成进行 XPS 测试, 结果如表 4-11 所示。

表 4-11 CuO/CeO₂ 催化剂反应前后的 XPS 分析数据

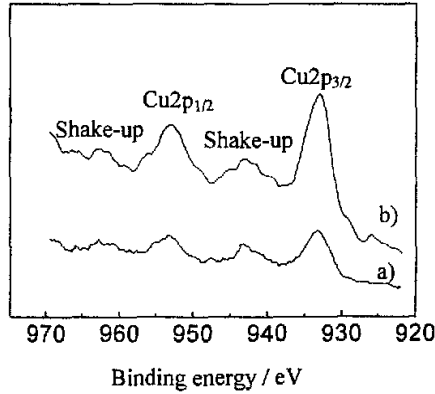
Table 4-11 XPS data of CuO/CeO₂ catalysts before and after reaction

State	Cu %	Ce %	O %	C %
before reaction	6.87	15.06	44.15	33.92
after reaction	7.32	10.50	38.28	43.90

从表中可以看出, 反应后 CuO/CeO₂ 催化剂表面铜物种的相对含量有所增加, 而铈元素和氧元素的相对含量较反应前相比均有不同程度的下降, 说明反应过程中铜物种逐渐在催化剂表面发生富集, 颗粒有所增长, 这一结果与 XRD

测试结果相一致。值得注意的是，与反应前相比，反应后 CuO/CeO₂ 催化剂表面碳元素的相对含量明显提高，增加了 30%左右，这可能是由于 CO 氧化反应生成的 CO₂ 在催化剂表面滞留，没有及时脱附的缘故。

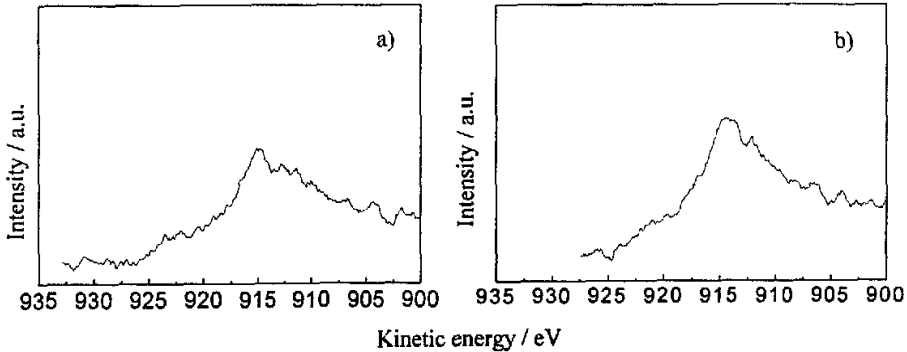
为了更好地了解反应过程中铜物种化学状态的变化，对反应前后的 CuO/CeO₂ 催化剂进行了 XPS 和 XAES 测试，结果分别如图 4-18 至图 4-19 所示。



a) before reaction; b) after reaction

图 4-18 CuO/CeO₂ 催化剂反应前后的 Cu 2p XPS 谱图

Fig.4-18 XPS spectra of Cu 2p for CuO/CeO₂ catalysts before and after reaction



a) before reaction; b) after reaction

图 4-19 CuO/CeO₂ 催化剂反应前后 Cu 的 XAES 谱图

Fig.4-19 Cu XAES spectra of CuO/CeO₂ catalysts before and after reaction

从图中可以看出，反应前铜的 Auger 峰动能值为 915.1eV，反应后铜的 Auger

峰动能值为 914.5eV, 没有发生明显的变化, 说明反应后 CuO/CeO₂ 催化剂表面除了有 Cu²⁺ 以外, 其余铜物种还是以 Cu¹⁺ 的形式存在, 没有 Cu⁰ 生成。

4.7 CuO/CeO₂ 催化剂的再生研究

通过前面对 CuO/CeO₂ 催化剂的稳定性以及对反应前后催化剂的表面结构研究表明, 随着反应时间的延长, 催化剂的活性有所下降, 在 CuO/CeO₂ 催化剂表面会逐渐发生 CuO 颗粒的聚集和 CO₂ 在催化剂表面滞留现象。

Liu^[137] 研究发现, Cu-Ce-O 复合氧化物中 Cu 存在三种形式, 即以孤立的离子态均匀地嵌入 CeO₂ 母体中、稀疏分布于 CeO₂ 母体中的铜簇 (clusters) 和被更细小的 CeO₂ 颗粒包裹而处于隔离状态的体相 CuO 颗粒晶粒, 其中 CeO₂ 上的铜簇具有很高的氧化活性, 铜簇外表面的 Cu¹⁺ 通过与 CeO₂ 中间的铜离子缔合而达到稳定状态。

本文对反应后 CuO/CeO₂ 催化剂的 XPS 研究表明, 同反应前一样, 铜物种仍然以 Cu²⁺ 和 Cu¹⁺ 两种形式存在, 说明 Cu¹⁺ 物种在反应过程中保持很好的稳定性。由此看来, CuO/CeO₂ 催化剂活性下降的主要原因是由于 CO₂ 在催化剂表面滞留, 引起 CO 和 CO₂ 的竞争吸附, 使得部分活性中心得不到充分利用的缘故。

本文采用对 CuO/CeO₂ 催化剂在反应温度下间歇吹扫 (10%O₂/He) 的方式对其稳定性进行研究, 即连续反应 12h 后, 切换到 10%O₂/He 气氛 (流速 50mL/min) 吹扫 0.5h, 再继续进行 CO 选择性氧化反应。研究结果表明, 在 120h 内, 催化剂活性没有明显下降, 保持了很好的稳定性。

4.8 本章小结

本章通过对 CeO₂ 基复合氧化物催化剂的 CO 选择性氧化反应性能进行研究, 得出如下结论:

1. CuO/CeO₂ 催化剂能够在较宽的温度范围 (120~180℃) 内对模拟重整气中的 CO 进行很好的去除。在 CuO/CeO₂ 催化剂制备过程中, CuO 含量和焙烧温度是影响催化剂活性的主要因素, CuO 含量为 7.2mass%, 500℃空气中焙烧制备的催化剂表现出很好的 CO 氧化活性和选择性。

2. 反应温度、气体空速、CO₂ 和 H₂O 等反应工艺条件会对催化剂性能产生影响。在 120℃、气体空速为 14400h⁻¹ 时 CuO/CeO₂ 催化剂 CO 转化率为 100%,

选择性为 87.4%。重整气中的 CO_2 和 H_2O 会使催化剂性能下降。

3. CuO/CeO_2 催化剂连续反应 80h, 呈现出较好的稳定性, 反应 120h 后, CO 氧化活性明显下降, 主要是由于反应过程中 CuO 颗粒聚集和 CO_2 在催化剂表面滞留的缘故。采用在反应温度下间歇吹扫 ($10\%\text{O}_2/\text{He}$) 的方式会进一步提高催化剂的稳定性。

第5章 多孔泡沫镍为基体催化剂的制备与性能研究

5.1 引言

前面研究表明, Au/Fe₂O₃ 催化剂在 40℃ 以及 CuO/CeO₂ 催化剂在 120℃ 能够对富氢气体中的 CO 进行很好的去除, CO 转化率为 100%, 出口气体已检测不到 CO, 并具有一定的稳定性, 满足了 PEMFC 对燃料气体纯度的要求, 有望取代现在的负载 Pt 催化剂在甲醇重整制氢系统的净化装置中得到应用。

质子交换膜燃料电池走向实用化的一个非常重要的方面就是设计合理的甲醇重整器。近年来, 本课题组^[34,135]在甲醇重整器的研究方面做了很多工作, 取得了一定进展, 采用可以导电的多孔泡沫镍网作为催化剂载体的甲醇重整器已申请专利。之所以选择多孔泡沫镍网作为催化剂的负载基体, 一方面是因为泡沫镍网是多孔材料, 具有高的孔隙率、重量轻, 体积小, 可以减少重整器的重量和体积, 便于车载甲醇重整制氢。另一方面, 泡沫镍网作为甲醇重整器的电启动导体, 能使催化剂床层迅速达到甲醇重整制氢催化反应所需的温度, 实现快速启动。此外, 选用泡沫镍网作为催化剂的负载基体, 避免了颗粒催化剂易于阻塞气体通道的现象, 使催化剂得到充分利用。

为了使上述研制的 Au/Fe₂O₃ 催化剂和 CuO/CeO₂ 催化剂很好地应用于车载甲醇重整器上, 本文采用 5% 的羧甲基纤维素钠 (CMC) 溶液作为粘接剂, 将 Au/Fe₂O₃ 和 CuO/CeO₂ 负载在多孔泡沫镍网基体上, 制备了 Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂和 CuO/CeO₂/Ni 催化剂, 对其 CO 选择性氧化性能进行研究, 考察了反应工艺条件如反应温度、气体空速、CO₂ 和 H₂O 对催化剂性能的影响, 并对催化剂的稳定性进行了研究。

5.2 多孔泡沫镍为基体的催化剂制备

5.2.1 多孔泡沫镍的预处理

将泡沫镍网用去离子水反复冲洗、浸泡, 并煮沸数小时, 除去吸附在泡沫镍上的杂质, 然后在红外灯下烘干, 备用。

5.2.2 Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂制备

在恒温搅拌下,将一定浓度 H₂AuCl₄ 和硝酸铁的混合液,滴加到碳酸钠水溶液中,滴加速度为 3mL/min,终点 pH 控制在 8.0±0.1。反应结束后,继续搅拌 30min,静置 4h,过滤,用热去离子水充分洗涤,在湿催化剂中加入质量浓度为 5%的 CMC 溶液,强烈搅拌至形成均匀的糊状物,将得到的催化剂糊状物均匀涂在多孔泡沫镍基体上,80℃真空干燥 12h,并在 300℃下空气中焙烧 4h,自然冷却后,得到 1.5%Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂。

5.2.3 CuO/CeO₂/Ni 催化剂制备

在恒温搅拌下,将一定浓度硝酸铜和硝酸铈的混合液滴加到碳酸钠水溶液中,滴加速度为 3mL/min,终点 pH 控制在 7.0±0.1。反应结束后,继续搅拌 30 min,静置 6 h,过滤,充分洗涤,在湿催化剂中加入质量浓度为 5%的 CMC 溶液,强烈搅拌至形成均匀的糊状物,将得到的催化剂糊状物均匀涂在多孔泡沫镍基体上,110℃下干燥 10 h,随后在 500℃下空气气氛中焙烧 4 h,自然冷却后,得到 7.2mass%CuO/CeO₂/Ni 催化剂。

5.3 多孔泡沫镍为基体催化剂的性能研究

催化剂的活性评价流程如图 2-2 所示。反应所用装置为直型石英管,内径为 12mm。反应用泡沫镍网尺寸为 120mm×40mm。程序升温控制仪控制反应器温度。反应温度控制在 40~300℃之间,每次活性评价前,先通入 He 吹扫 0.5h 以产生洁净的催化剂表面,流速为 50mL/min,再切换成反应气(体积分数分别为 1%CO, 1%O₂, 50%H₂, He 平衡气),气体空速为 18.7h⁻¹。主要考察反应工艺条件如反应温度、气体空速、H₂O 和 CO₂ 对 Au/Fe₂O₃/Ni 和 CuO/CeO₂/Ni 催化剂性能的影响。

5.3.1 反应温度对催化剂性能的影响

反应温度对 Au/Fe₂O₃/Ni 和 CuO/CeO₂/Ni 催化剂性能的影响结果分别如图 5-1 和图 5-2 所示。从图 5-1 中可以看出,O₂ 转化率随着反应温度的升高没有发生明显变化,都在 83%左右,CO 转化率和选择性都随着温度的升高而下降。在

40℃时 Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂对 CO 的去除效果较好, CO 转化率为 96.1%, 选择性为 58.4%, 出口 CO 含量为 0.04%。较 Au/Fe₂O₃ 催化剂相比, 反应性能有所下降。这可能是由于在 Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂的制备过程中加入 CMC 作为粘接剂, 对金粒子表面的活性中心产生了部分覆盖作用, 影响了金粒子对 CO 的活性吸附, 使得 Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂的 CO 氧化活性降低。

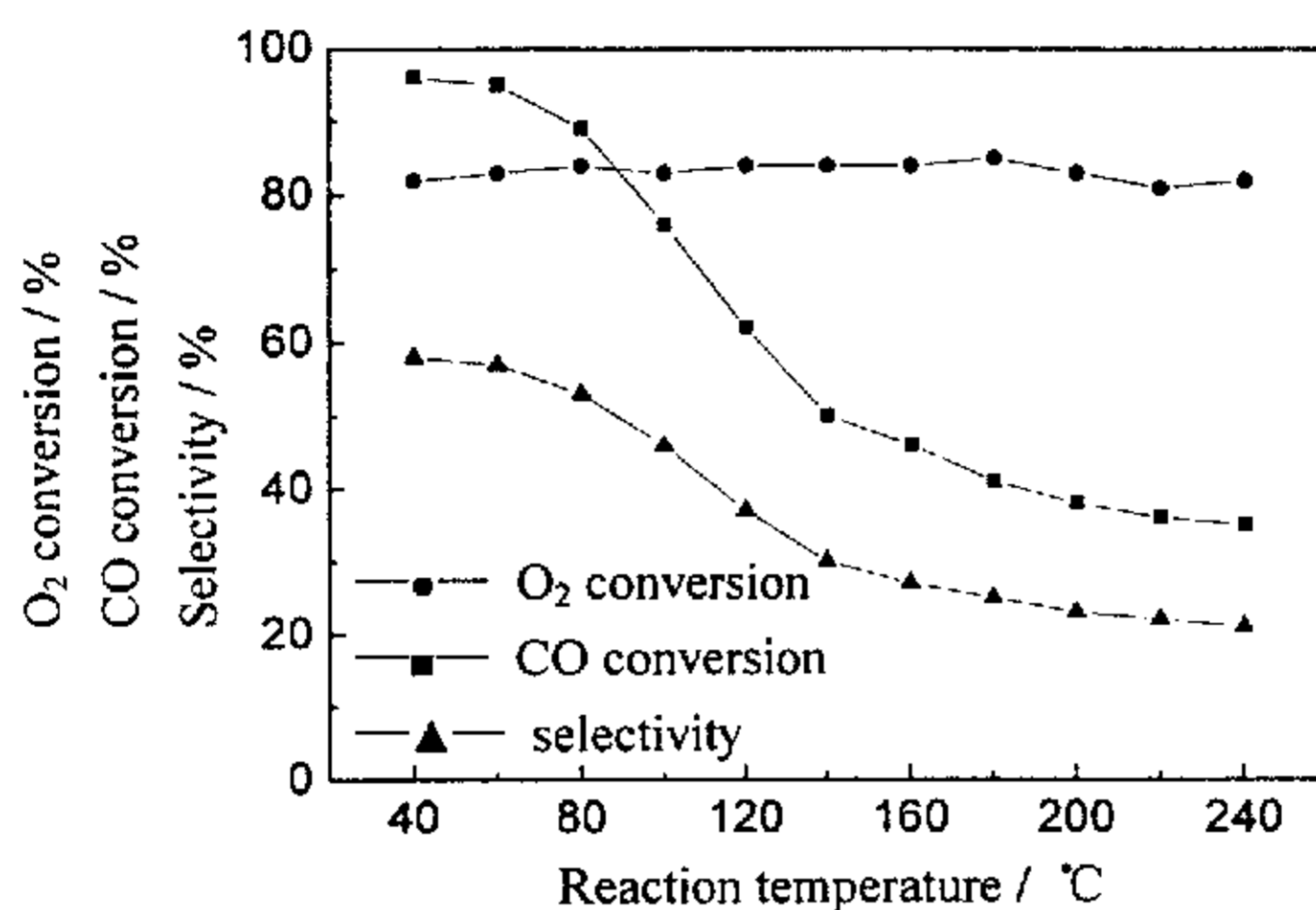


图 5-1 反应温度对 Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂性能的影响

Fig.5-1 Effect of reaction temperature on performance over Au/Fe₂O₃/Ni catalyst

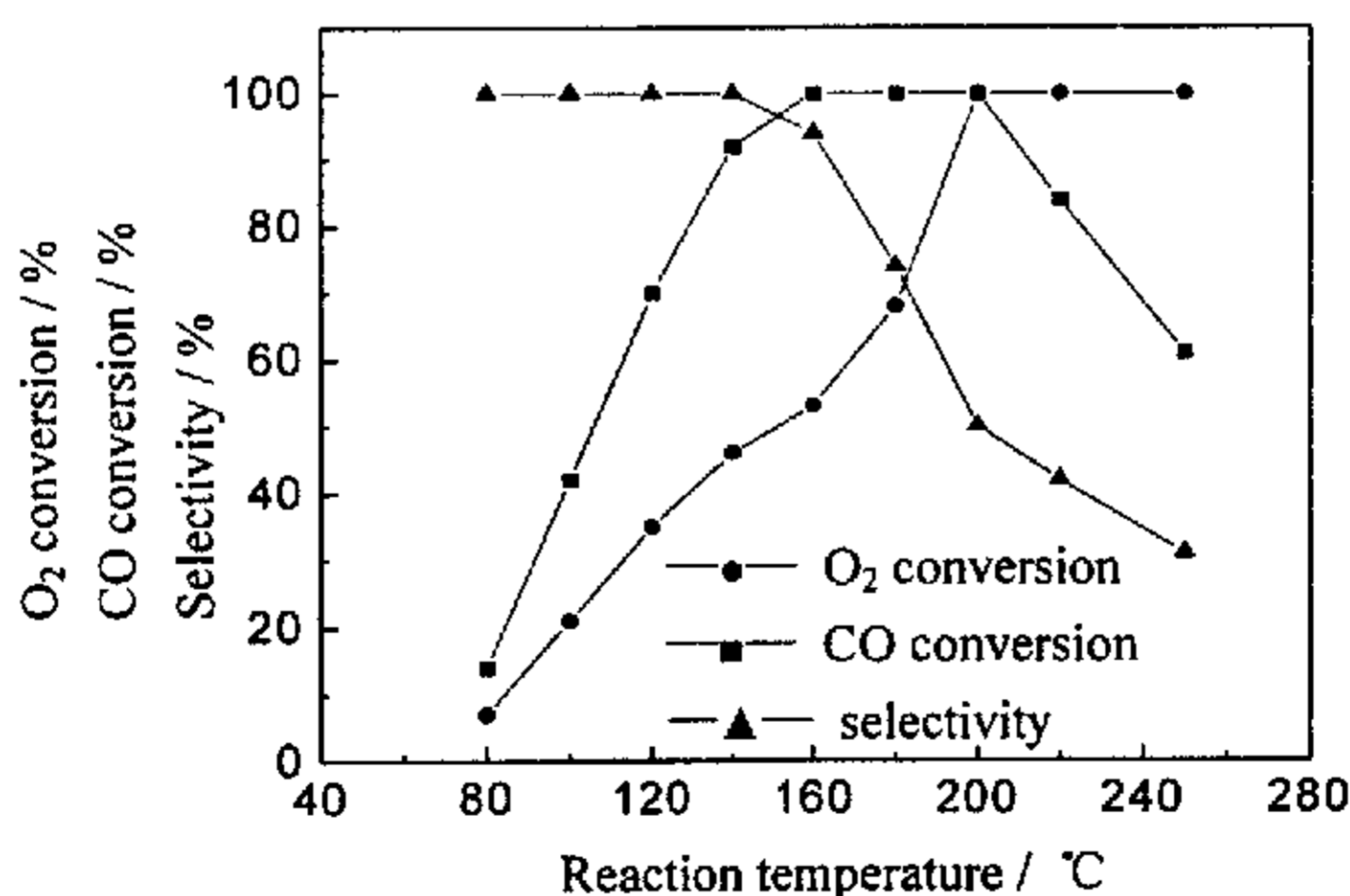


图 5-2 反应温度对 CuO/CeO₂/Ni 催化剂性能的影响

Fig.5-2 Effect of reaction temperature on performance over CuO/CeO₂/Ni catalyst

从图 5-2 中可以看出, 对于 CuO/CeO₂/Ni 催化剂, 低于 80℃, 没有发生 CO 的选择性氧化反应。从 80℃开始, 随着反应温度的升高, O₂ 转化率逐渐增加, 到 200℃时达到 100%, 随后保持不变; CO 转化率也随着反应温度的升高而增加, 160℃时达到 100%, 保持到 200℃后, 又随着温度的升高而降低, 250℃时降至 60%; 选择性则从最初 80℃时的 100%单调下降至 250℃时的 30%。综合考虑 CO 转化率和选择性两个因素, 可以看出, 160℃时 CuO/CeO₂/Ni 催化剂性能最佳, CO 转化率为 100%, O₂ 转化率为 53%, 选择性为 93.9%。与 CuO/CeO₂ 催化剂相比, CuO/CeO₂/Ni 催化剂在更高的反应温度范围 (160~200℃) 对富氢气体中的 CO 进行了很好的去除。

5.3.2 气体空速对催化剂性能的影响

为使 Au/Fe₂O₃/Ni 和 CuO/CeO₂/Ni 催化剂更好地应用于甲醇重整器, 考察了气体空速对催化剂性能的影响, 结果如表 5-1 所示。

表 5-1 气体空速对催化剂反应性能的影响

Table 5-1 Effect of space velocity on catalytic performance of CO selective oxidation

Catalysts	Space velocity h ⁻¹	X _{CO} /%	X _{O₂} /%	S _{CO₂} /%	C _{CO,out} /%
Au/Fe ₂ O ₃ /Ni	18.7	96.1	82.2	58.4	0.04
	35.7	89.7	81.3	55.1	0.10
	56.3	83.6	80.4	52.0	0.16
CuO/CeO ₂ /Ni	18.7	100.0	53.2	93.9	—
	35.7	92.6	52.4	88.4	0.07
	56.3	81.2	51.1	79.4	0.19

Au/Fe₂O₃/Ni: Pressure=0.1MPa, Reaction temperature=40℃

CuO/CeO₂/Ni : Pressure=0.1MPa, Reaction temperature=160℃

从表 5-1 中可以看出, 对于 Au/Fe₂O₃/Ni 和 CuO/CeO₂/Ni 催化剂, 气体空速为 18.7h⁻¹ 时, CO 选择性氧化性能最好, CO 转化率分别为 96.1%和 100%, 对应的选择性分别为 58.4%和 93.9%。随着气体空速的增加, CO 转化率和选择性均明有所下降, 这是由于催化剂与反应气体接触时间少, 没有充分反应的缘故。

5.3.3 CO₂ 和 H₂O 对催化剂性能的影响

实际甲醇重整气中不但含有大量的 CO₂ 还含有 H₂O, 所以有必要考察它们对催化剂性能的影响, 结果如表 5-2 所示。

表 5-2 CO₂ 和 H₂O 对催化剂反应性能的影响

Table 5-2 Effect of CO₂ and H₂O on catalytic performance of CO selective oxidation

Catalysts	Gas composition	X_{CO}	X_{O_2}	S_{CO_2}	$C_{CO,out}$
		/%	/%	/%	/%
Au/Fe ₂ O ₃ /Ni	Idealized	96.1	82.2	58.4	0.04
	CO ₂	87.3	83.9	52.0	0.13
	H ₂ O	95.4	79.3	60.2	0.05
	CO ₂ with H ₂ O	81.3	82.9	49.0	0.19
CuO/CeO ₂ /Ni	Idealized	100.0	53.2	93.9	—
	CO ₂	87.3	50.1	87.1	0.13
	H ₂ O	93.1	55.0	84.6	0.07
	CO ₂ with H ₂ O	73.4	42.6	86.2	0.27

Au/Fe₂O₃/Ni: Pressure=0.1MPa, Reaction temperature=40°C, Space velocity=18.7h⁻¹

CuO/CeO₂/Ni : Pressure=0.1MPa, Reaction temperature=160°C, Space velocity=18.7h⁻¹

从表中可以看出, 对于 Au/Fe₂O₃/Ni 和 CuO/CeO₂/Ni 催化剂, CO₂ 和 H₂O 均不同程度地使 CO 氧化活性下降, 二者共同存在时, 反应性能下降更为明显, 这可能是由于 CO₂ 在催化剂表面发生了覆盖作用, 或是 H₂O 对活性中心发生了阻塞作用, 影响了催化活性中心对 CO 的吸附, 导致反应性能下降。

5.4 CuO/CeO₂/Ni 催化剂的稳定性研究

从前面的研究可知, 将 Au/Fe₂O₃ 负载在多孔泡沫镍网上制备的 Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂, 在考察的温度范围内没有对富氢气体中的 CO 进行很好的去除, 出口 CO 含量高于 PEMFC 对燃料气体纯度的要求, 不能较好地应用于甲醇重整制氢系统的净化装置上, 所以本文未对其稳定性进行考察。而 CuO/CeO₂/Ni 催化剂在较宽的温度范围(160~200°C)对 CO 进行了很好的去除, CO 转化率为 100%,

所以本文只对 CuO/CeO₂/Ni 催化剂的稳定性进行考察。反应工艺条件：反应温度为 160℃，反应气体组成为 1%CO，1%O₂，50%H₂，He 为平衡气，气体空速为 18.7h⁻¹，反应时间为 60 h，结果如图 5-3 所示。

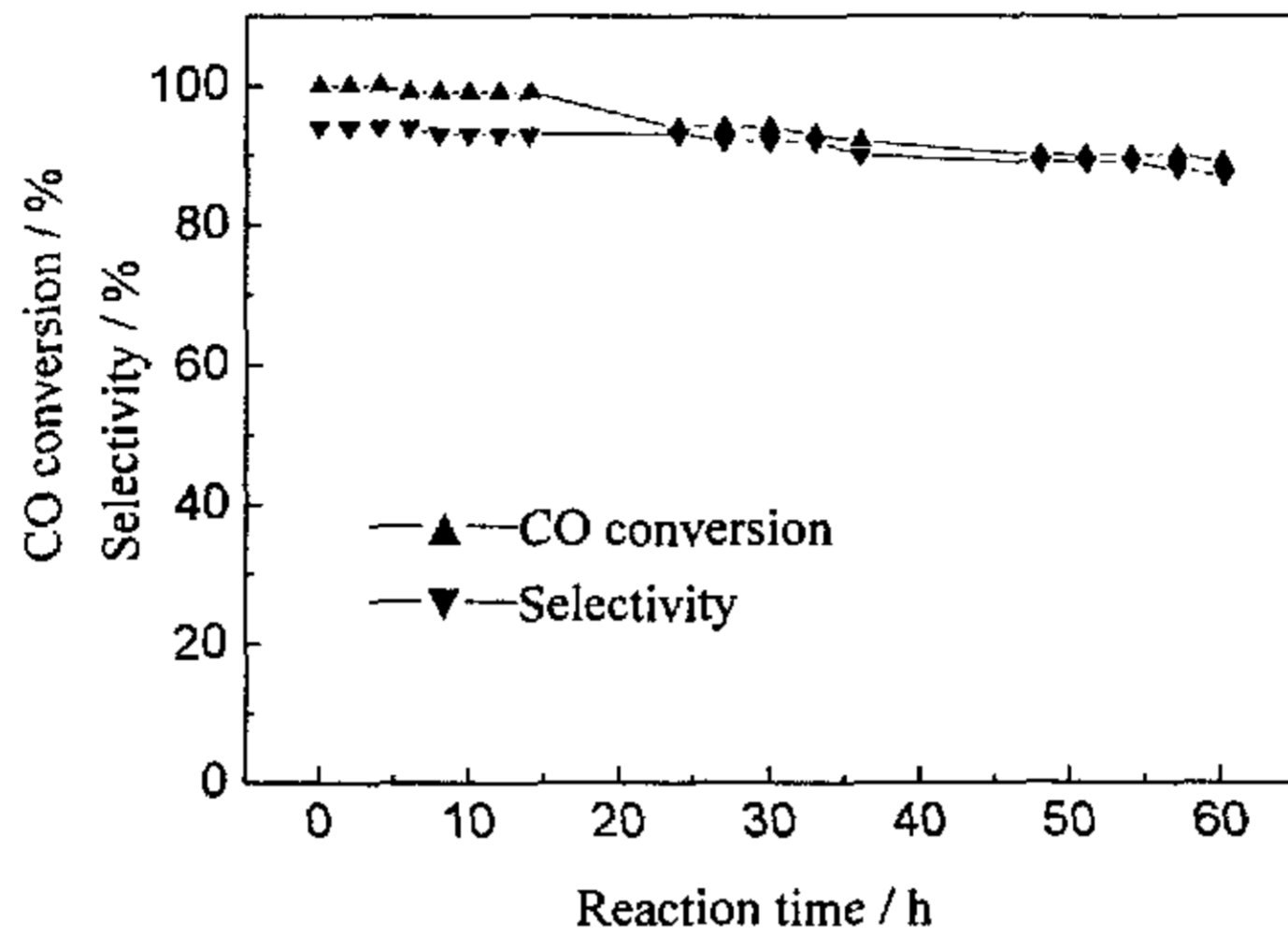


图 5-3 CuO/CeO₂/Ni 催化剂的稳定性

Fig.5-3 Stability of CuO/CeO₂/Ni catalyst for CO selective oxidation

从图中可以看出，CuO/CeO₂/Ni 催化剂在最初的 14h 内，表现出很好的 CO 选择性氧化性能，CO 转化率在 99%以上，随着反应时间的增加，CO 转化率有所下降，反应 60h 后，CO 转化率下降为 89%，出口 CO 含量为 0.11%，选择性在反应过程中没有发生明显变化。与 CuO/CeO₂ 催化剂相比，CuO/CeO₂/Ni 催化剂的稳定性明显变差。

5.5 本章小结

本章以 5%羧甲基纤维素钠 (CMC) 溶液作为粘接剂制备了 Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂和 CuO/CeO₂/Ni 催化剂，用于富氢气体中 CO 的选择性氧化反应，考察了反应温度、气体空速、CO₂ 和 H₂O 等反应工艺条件对催化剂性能的影响。通过研究得出如下结论：

1. 对于 Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂，在反应温度为 40℃、气体空速为 18.7h⁻¹ 时 CO 选择性氧化反应性能最佳，CO 转化率为 96.1%，选择性为 58.4%，出口 CO

含量为 0.04%，没有对富氢气体中的 CO 进行很好的去除，重整气中含有 CO₂ 和 H₂O 会使催化剂性能明显下降。

2. 对于 CuO/CeO₂/Ni 催化剂，在反应温度为 160℃、气体空速为 18.7h⁻¹ 时 CO 选择性氧化反应性能最佳，CO 转化率为 100%，选择性为 93.9%，并表现出一定的稳定性，在 14h 内 CO 转化率在 99%以上，选择性没有发生明显变化。

结 论

实现车载甲醇重整制氢技术要解决许多技术难题,其中之一就是含 CO 的甲醇重整气使铂电极催化剂中毒的问题。在去除 CO 的各种方法中,CO 选择性氧化反应最为简单可行。目前采用的 CO 选择性氧化催化剂大多为负载 Pt 催化剂,不但使用温度高,而且价格昂贵。因此开发研制价格便宜的金属或金属氧化物取代现在的 Pt 催化剂,对于促进车载甲醇重整制氢技术的应用十分重要。本文研制了负载 Au 催化剂和 CeO₂ 基复合氧化物催化剂,在更接近实际甲醇重整气体组成的条件下对其 CO 选择性氧化反应性能进行研究,并通过 XRD、BET、XPS、TPR、TEM 和 SEM 等多种分析手段对催化剂进行表征。得出如下结论:

1. 不同氧化物为载体的负载 Au 催化剂 CO 选择性氧化性能明显不同,这可能与 Au 颗粒大小以及载体氧化物表面的晶格氧有关。其中 Au/Fe₂O₃ 和 Au/ZnO 催化剂,在较低的反应温度表现出较高的 CO 氧化活性,但 Au/ZnO 催化剂稳定性明显不如 Au/Fe₂O₃ 催化剂好。

2. 在 Au/Fe₂O₃ 催化剂的制备过程中,制备方法、加料方式、金负载量、沉淀剂种类、焙烧温度、预处理条件以及氯离子含量是影响催化剂性能的主要因素。采用共沉淀法、加料方式为正加法、用 Na₂CO₃ 作为沉淀剂、300℃焙烧、无需其它预处理条件制得的 1.5%Au/Fe₂O₃ 催化剂,Au 颗粒较小,平均粒径为 2~4nm,并以球形小颗粒高度分布在载体上,Au 颗粒与 Fe₂O₃ 载体之间发生了强的相互作用,使得催化剂具有很好的 CO 选择性氧化性能。在 40℃、气体空速为 14400h⁻¹ 时,CO 转化率为 100%,选择性为 66.5%。重整气中含有 CO₂ 会使催化剂活性降低,H₂O 会使催化剂的选择性有所提高。

3. Au/Fe₂O₃ 催化剂的稳定性研究表明,反应过程中 Au 颗粒聚集长大和催化剂表面碳物种累积是导致催化剂性能下降的主要原因,失活的催化剂可以通过在氧气气氛下焙烧使部分活性得以恢复。

4. CeO₂ 基复合氧化物催化剂中,CuO/CeO₂ 催化剂能够在较宽的温度范围(120~180℃)对富氢气体中的 CO 进行很好的去除。CuO 含量和焙烧温度是影响催化剂性能的主要因素,CuO 含量为 7.2mass%,500℃空气中焙烧制备的 CuO/CeO₂ 催化剂,CuO 在 CeO₂ 表面高度分散,并有部分 CuO 进入到 CeO₂ 晶

格中, CuO 与 CeO₂ 之间发生了强的相互作用, 使得 CuO/CeO₂ 催化剂表现出很好的 CO 选择性氧化性能。在 120℃、气体空速为 14400h⁻¹ 时, CuO/CeO₂ 催化剂 CO 转化率为 100%, 选择性为 87.4%。重整气中的 CO₂ 和 H₂O 会使催化剂性能明显下降。

5. CuO/CeO₂ 催化剂的稳定性研究表明, 反应过程中 CuO 颗粒聚集长大和 CO₂ 在催化剂表面滞留是导致催化剂活性下降的主要原因, 可以采用在反应温度下间歇吹扫的方式提高催化剂的稳定性。

6. Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂在反应温度为 40℃、气体空速为 18.7h⁻¹ 时 CO 选择性氧化反应性能最佳, CO 转化率为 96.1%, 选择性为 58.4%, 没有对富氢气体中的 CO 进行很好的去除。CuO/CeO₂/Ni 催化剂在 160~200℃ 对 CO 进行了很好的去除, 反应温度为 160℃、气体空速为 18.7h⁻¹ 时 CO 转化率为 100%, 选择性为 93.9%, 连续反应 14h CO 转化率在 99% 以上。重整气中含有 CO₂ 和 H₂O 使催化剂性能明显下降。

进一步工作的建议:

1. 考虑到 Au 催化剂可以在较低的反应温度对富氢气体中 CO 进行很好的去除, 对如何提高 Au/Fe₂O₃/Ni 催化剂的 CO 选择性氧化性能进行深入研究。

2. 进一步研制能在较宽的温度范围和较大的气体空速条件下对富氢气体中 CO 进行去除的选择性氧化催化剂, 并对其长期稳定性进行研究。

参考文献

- 1 衣宝廉. 燃料电池—高效、环境友好的发电方式. 化学工业出版社, 2000,1~4
- 2 J. Linssen, T. Grube, B. Hoehlein, M. Walbeck. Full fuel Cycles and Market Potentials of Future Passenger Car Propulsion Systems. *Int. J. Hydrogen Energy*.2003,28(8):735~741
- 3 D. Hart, G. Hormandinger. Environmental Benefits of Transport and Stationary Fuel Cells. *J. Power Sources*.1998,71:348~352
- 4 V. Mehta, J. S. Copper. Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing. *J. Power Sources*.2003,114:32~53
- 5 K. Otsuka, C. Yamada, T. Kaburagi, S. Takenaka. Hydrogen Storage and Production by Redox of Iron Oxide for Polymer Electrolyte Fuel Cell Vehicles. *Int. J. Hydrogen Energy*.2003,28(2):335~342
- 6 B. Lindstrom, L. J. Pettersson. Development of a Methanol Fuelled Reformer for Fuel Cell Applications. *J. Power Sources*.2003,118:71~78
- 7 朱科, 陈延禧, 张继炎. 直接乙醇燃料电池的研究现状及前景. *电源技术*. 2004,28(3):187~190
- 8 M. Levent, D. J. Gunn, M. A. Bousiffi. Production of Hydrogen rich Gas from Steam Reforming of Methane in an Automatic Catalytic Microreactor. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2003,28(7):945~959
- 9 D. L. Trimm, A. A. Adesina, P. N W. Cant. The Conversion of Gasoline to Hydrogen for On-board Vehicle Applications. *Catal. Today*. 2004,93-95:17~22
- 10 毛宗强, 刘志华. 中国氢能发展战略思考. *电池*. 2002,32(3):150~152
- 11 刘靖, 毛宗强, 郝东晖等. 定向多壁碳纳米管电化学储氢研究. *高等学校化学学报*.2004,25(2):334~337
- 12 C. Liu, Y. Y. Fan, H.M. Cheng. Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature. *Science*.2000,286:1127~1129
- 13 L. Zhou, Y. P. Zhou, Y. Sun. A Comparative Study of Hydrogen Adsorption on Superactivated Carbon versus Carbon Nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004,29(4):475~479

- 14 李兰兰,魏子栋,李莉. DMFC 中甲醇氧化催化剂的催化机理. 电源技术. 2004,28(5):324~327
- 15 韩飞,刘长鹏,邢巍等. 直接甲醇燃料电池的研究进展. 应用化学. 2004,21(9):865~870
- 16 J. Han, I. S. Kim, K. S. Choi. Purifier-integrated Methanol Reformer for Fuel Cell Vehicles. J. Power Sources. 2000,86:223~227
- 17 A. W. Grant, J. H. Larsen. C. A. Perez. Methanol Decomposition on Pt/ZnO-Zn Model Catalysts. J. Phys. Chem. B. 2001,105(38):9273~9279
- 18 R. M. Navarro, M. A. Pena, J. L. G. Fierro. Production of Hydrogen by Partial Oxidation of Methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts: Influence of the Initial State of the Catalyst on the Start-up Behaviour of the Reformer. J. Catal. 2002,212(1):112~118
- 19 D. J. Moon, J. W. Ryu. Partial Oxidation Reforming Catalyst for Fuel Cell Powered Vehicles Applications. Catal. Letter. 2003,89(3):207~212
- 20 J. Agrell, M. Boutonnet, J. L. G. Fierro. Production of Hydrogen from Methanol over Binary Cu/ZnO Catalysts Part I . Catalyst Preparation and Characterisation. Appl. Catal. A. 2003,253:201~212
- 21 H. Purnama, T. Ressler, R. E. Jentoft. CO Formation/Selectivity for Steam Reforming of Methanol with a Commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. Appl. Catal. A. 2004,259:83~94
- 22 X. R. Zhang, P. F. Shi, J. X. Zhao. Production of Hydrogen for Fuel Cells by Steam Reforming of Methanol on Cu/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts. Fuel Processing Technology.2003,83:183~192
- 23 S. T. Yong, K. Hidajat, S. Kawi. Reaction Study of Auto Thermal Steam Reforming of Methanol to Hydrogen Using a Novel Nano CuZnAl Catalyst. J. Power Sources.2004,131:91~95
- 24 B. Lindstrom, L. J. Petterson. Development of a Methanol Fueled Reformer for Fuel Cell Application. J. Power Sources.2003,118:71~78
- 25 V. Pour, J. Batrton. Kinetics of Catalytic Reaction of Methanol with Water Vapour. Coll. Czechoslov Commun.1975,40:923~934
- 26 J. C. Amphlett, R. F. Mann. Hydrogen Production by the Catalytic Steam

- Reforming of Methanol.Part3:Kinetics of Methanol Decomposition Using Girdler G66B Catalyst. *Can. J. Chem. Eng.*1985,63:605~611
- 27 J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley. On Board Hydrogen Purification for Steam Reformation PEMFC Vehicle Power Plants. *Int. J. Hydrogen Energy.*1996,21(8):673~678
- 28 R. O. Idem, N. N. Bakhshi. Production of Hydrogen from Methanol over Promoted Coprecipitated Cu-Al Catalysts: the Effects of Various Promoters and Catalyst Activation Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.*1995,34:1548~ 1550
- 29 J. Agrell, M. Boutonnet, J. L G. Fierro. Production of Hydrogen from Methanol over Binary Cu/ZnO Catalysts Part II . Catalyst Activity and Reation Pathways. *Appl. Catal. A.* 2003,253:213~223
- 30 J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet. Production of Hydrogen from Methanol over Cu/ZnO Catalysts Promoted by ZrO_2 and Al_2O_3 . *J. Catal.* 2003,219(1):389~403
- 31 T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka. K. Takaki. Active Cu/ZnO and CuO/ZnO/ Al_2O_3 Catalysts Prepared by Homogenous Precipitation Method in Steam Reforming of Methanol. *Appl. Catal. A.* 2004,263:249~253
- 32 蔡迎春, 刘淑文, 徐贤伦. CuO-ZnO-La₂O₃-Al₂O₃ 催化剂上的甲醇水蒸气重整. *分子催化.* 2001,15(2):152~154
- 33 董新法, 陈兵, 简弃飞等. 甲醇水蒸气重整制氢 Cu/Zn/Ce/Al 催化剂的 XPS 研究. *分子催化.* 2002,16(5):335~338
- 34 张新荣. PEMFC 氢源—低温甲醇重整制氢催化反应和设计. 哈尔滨工业大学博士学位论文. 2003,30~64
- 35 W. Wiese, B. Emonts, R. Peters. Methanol Steam Reforming in a Fuel Cell Drive System. *J. Power Sources.*1999,84:187~193
- 36 J. C. Amphlett. On Board Hydrogen Purification for Steam Reformation PEM Fuel Cell Vehicle Power Plants. *Int. J. Hydrogen Energy,* 1996,21(8):673~678
- 37 S. H. Chan, S. K. Goh, S. P. Jiang. A Mathematical Model of Polymer Electrolyte Fuel Cell With Anode CO Kinetics. *Electrochimica Acta.* 2003,48(13):1905~1919
- 38 J. J. Baschuk, X. G. Li. Carbon Monoxide Poisoning of Proton Exchange

- Membrane Fuel Cells. *Int. J. Energy Res.* 2001, 25 (8):695~713
- 39 Z.G. Qi, C .Z. He, A. Kaufman. Effect of CO in the Anode Fuel on the Performance of PEM Fuel Cell Cathode. *J. Power Sources.* 2002, 111:239~247
- 40 H. F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila. Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H₂/CO as Fuel Gas. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143(12):3838~3842
- 41 T. R. Ralph, M. P. Hogarth. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. *Platinum Metals Rev.* 2002, 46(3):117~135
- 42 Y. Takasu, W. Sugimoto, Y. Murakami. Electrocatalytic Oxidation of Methanol and Related Chemical Species on Ultrafine Pt and PtRu Particles Supported on Carbon. *Catalysis Surveys from Asia.* 2003, 7(1):21~29
- 43 P. Liu, J. K. Norskov. Kinetics of the Anode Processes in PEM Fuel Cells-The Promoting Effect of Ru in PtRu Anodes. *Fuel Cells.* 2001, 1(3):192~201
- 44 Z. Qi, A. Kaufman. CO-tolerance of Low-loaded Pt/Ru Anodes for PEM Fuel Cells. *J. Power Sources.* 2003, 113:115~123
- 45 F. Hajbolouri, B. Andraus, G. G. Scherer, A. Wokaun. CO Tolerance of Commercial Pt and PtRu Gas Diffusion Electrodes in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cells.* 2004, 4(3):160~168
- 46 E. I. Santiago, G. A. Camara, E. A. Ticianelli. CO Tolerance on PtMo/C Electrocatalysts Prepared by the Formic Acid Method. *Electrochimica Acta.* 2003, 48:3527~3534
- 47 G. L. Holleck, D. M. Pasquariello, S. L. Clauson. Carbon Monoxide Tolerant Anodes for Proton Exchange Membrane(PEM) Fuel Cells.II.Alloy Catalyst Development. *Proceedings of the Second International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells.* 1998, 2:150~155
- 48 J. P. Dodelet, M. C. Denis, P. Guerec. Carbon Monoxide Tolerant Anodes for PEMFCs. *Proceedings of the Fuel Cell Program and Abstracts on the CO Tolerant Anode Catalysts for Fuel Cells Made by High Energy Ball Mining.* 2000, 51~54
- 49 D. C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F. A. Bruijn. The Inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu Carbon Supported Electrocatalysts in the Quest for Improved

- CO Tolerant PEMFC Anodes. *Electrochimica Acta*.2002,48:197~204
- 50 H. M. Yu, Z. J. Hou, B. L. Yi, Z. Y. Lin. Composite Anode for CO Tolerance Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *J. Power Sources*. 2002,105:52~57
- 51 Z. Hou, B. Yi, H. Yu. CO Tolerance Electrocatalyst of PtRu-HxMeO₃/C (Me=W, Mo) Made by Composite Support Method. *J. Power Sources*. 2003,123:116~125
- 52 李莉, 王恒秀, 徐柏庆. PEMFC 催化剂的研究: 自制抗 CO 中毒 Pt-Ru/C 电催化剂的性质. *化学学报*.2003,61(6):818~823
- 53 G. Shimshon, P. Jukith. A New Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisoning in Fuel Cells Operating at Low Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*1998,135:2651~2652
- 54 J. C. Amphlett. On Board Hydrogen Purification for Steam Reformation PEM Fuel Cell Vehicle Power Plants. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1996,21(8):673~678
- 55 R. J. Bellows, E. M. Soos, R. P. Reynolds. Proposed Mechanism of CO Mitigation in PEMFCs Using Dilute H₂O₂ in the Anode Humidifier. *Proceedings of the Second International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells*.1998,2:121~126
- 56 C. Z. He. Catalytic Approaches to Mitigate CO Poisoning in Fuel Cells. Doctoral Thesis. University of Connecticut. 2000
- 57 G. J. Grashoff, C. E. Pilkington, C. W. Corti. The Purification of Hydrogen: A Review of the Technology Emphasizing the Current Status of Palladium Membrane Diffusion. *Platinum Met. Rev.* 1993, 27(14):157~169
- 58 H. B. Zhao, G. X. Xiong, C. V. Baron. Preparation and Characterization of Palladium-based Composite Membrane by Electroless Plating and Magnetron Sputtering. *Catal.Today*.2000,56:89~96
- 59 S. E. Nam, S. H. Lee. Hydrogen Separation by Pd Alloy Composite Membranes: Introduction of Diffusion Barrier. *J. Mem Sci.* 2001,192: 177~173
- 60 B. Emons, J. B. Hansen, S. L. Jørgensen. Compact Methanol Reformer Test for Fuel Cell Powered Light Duty Vehicles. *J. Power Sources*.1998, 71: 291~297
- 61 A. Li, W. Liang, R. Hughes. The Effect of Carbon Monoxide and Steam on the Hydrogen Permeability of a Pd/stainless Steel Membrane. *J. Mem. Sci.*

- 2000,165:135~141
- 62 W. Ruettinger, O. Ilinin, R. J. Farrauto. A New Generation of Water Gas Shift Catalysts for Fuel Cell Applications. *J. Power Sources*.2003,118: 61~65
- 63 K. Sekizawa, S. Yano, K. Eguchi. Selective Removal of CO in Methanol Reformed Gas over Cu-supported Mixed Metal Oxides. *Appl.Catal.A*. 1998,169:291~297
- 64 T. Utaka, K. Sekizawa, K. Eguchi. CO Removal by Oxygen-assisted Water Gas Shift Reaction over Supported Cu Catalysts. *Appl.Catal.A*. 2000, 194-195:21~26
- 65 Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi. CO Removal from Reformed Fuel over Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Impregnation and Coprecipitation Methods. *Appl.Catal.A*.2003,238:11~18
- 66 Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi. Water Gas Shift Reaction over Cu-based Mixed Oxides for CO Removal from the Reformed Fuels. *Appl.Catal.A*.2003,242:287~295
- 67 T. Utaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi. CO Removal from Reformed Fuels over Cu and Precious Metal Catalysts. *Appl.Catal.A*.2003,246:117~124
- 68 T. Tabakova, F. Boxxuzzi, M. Manzoli. Effect of Synthesis Procedure on the Low-temperature Water Gas Shift Activity of Au/CeO₂ Catalysts. *Appl.Catal.B*.2004,49:73~81
- 69 V. Idakiev, T. Tabakova, Z. Y. Yuan, B. L. Su. Gold Catalysts supported on Mesoporous Titania for Low Temperature Water Gas Shift Reaction. *Appl. Catal. A*. 2004, 270:135~141
- 70 A. Venugopal, M. S. Scurrrell. Low Temperature Reductive Pretreatment of Au/Fe₂O₃ Catalysts, TPR/TPO Studies and Behaviour in the Water Gas Shift Reaction. *Appl. Catal. A*. 2004, 258:241~249
- 71 李瑛, 王林山. 燃料电池. 冶金工业出版社, 2000,189~190
- 72 S. Takenaka, T. Shimizu, K. Otsuka. Complete Removal of Carbon Monoxide in Hydrogen-rich Gas Stream Through Methanation over Supported Metal Catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*.2004,29(9):1065~1073
- 73 J. G. E. Cohn. Process for Selective Removing Carbon Monoxide from

- Hydrogen-containing Gases. U. S. Patent,3216783,1965
- 74 A. Manasilp. Selective Oxidation of CO in Fuel Processor Gas. Doctoral Thesis. University of Michigan. 2002
- 75 S. H. Oh, R. M. Sinkevitch. Carbon Monoxide Removal from Hydrogen –rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation. *J. Catal.* 1993,142(1):254~262
- 76 M. Echigo, T. Tabata. A Study of CO Removal on an Activated Ru Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cell Applications. *Appl. Catal. A.* 2003,251:157~166
- 77 M. Watanabe, H. Uchida, H. H.Igarashi. Pt Catalyst Supported on Zeolite for Selective Oxidation of CO in Reformed Gases. *Chem. Lett.* 1995, 21~22
- 78 H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe. Removal of Carbon Monoxide from Hydrogen-rich Fuels by Selective Oxidation over Platinum Catalyst Supported on Zeolite. *Appl. Catal. A.*1997,159:159~169
- 79 H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe. Mordenite-supported Noble Metal Catalysts for Selective Oxidation of Carbon Monoxide in a Reformed Gas. *Chem. Lett.*2000,1262~1263
- 80 K. Olga, F. Robert. Selective Catalytic Oxidation of CO in H₂: Fuel Cell Applications. *Catal. Today.* 2000, 62: 249~254
- 81 X. S. Liu, K. Olga, F. Robert. Selective Catalytic Oxidation of CO in H₂: Structural Study of Fe Oxide –promoted Pt/alunina Catalyst. *Appl. Catal.A.* 2002, 226:157~164
- 82 I. H. Son, A. M. Lane. Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by Ce for Preferential Oxidation of CO in H₂. *Catal. Lett.*2001, 76(3-4):151~154
- 83 严菁, 马建新. CO 选择性氧化催化剂 K-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 TPR/TPO 研究. *复旦学报(自然科学版)*.2003,42(3):376~378
- 84 A. Manasilp, G. Erdogan. Selective CO Oxidation over Pt/alumina Catalysts for Fuel Cell Applications. *Appl. Catal. B.*2002,37:17~25
- 85 I. H. Son, M. Shamsuzzoha, A. M. Lane. Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by New Pretreatment for Low Temperature Preferential Oxidation of CO in H₂ for PEM Fuel Cells. *J. Catal.*2002,210:460~464

- 86 I. H. Son, A. M. Lane, D. T. Johnson. The Study of the Deactivation of Water Pretreated Pt/ γ -Al₂O₃ for Low Temperature Selective CO Oxidation in Hydrogen. *J. Power Sources*.2003,124:415~419
- 87 P. V. Snytnikov, V. A. Sobyenin, V. D. Belyaev. Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen Over Pt-,Ru- and Pd-supported Catalysts. *Appl. Catal. A*. 2003, 239:149~156
- 88 S. Ozkara, A.E. Aksoylu. Selective Low Temperature Carbon Monoxide Oxidation in H₂-Rich Gas Streams over Activated Carbon Supported Catalysts. *Appl. Catal. A*. 2003,251:75~83
- 89 D. Tibiletti, E. A. Bart, S. P. The. Selective CO Oxidation in the Presence of Hydrogen: Fast Parallel Screening and Mechanistic Studies on Ceria Based Catalysts. *J.Catal*.2004,225:489~497
- 90 A. Wootsch, C. Descorme, D. Duprez. Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen(PROX) over Ceria-zirconia and Alumina Supported Pt Catalysts *J.Catal*.2004,225:259~266
- 91 W. S. Epling, P. K. Cheedatamarla, A. M. Lane. Reaction and Surface Characterization Studies of Titania Supported Co, Pt and Co/Pt Catalysts for the Selective Oxidation of CO in H₂-containing Streams. *Chem. Eng. J*. 2003,93:61~68
- 92 W. Li, F. J. Gracia, E. E. Wolf. Selective Combinational Catalysis Challenges and Opportunities: the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide. *Catal. Today*.2003,81:437~447
- 93 M. Haruta, N. Yamada, T. K. shi, S. Iijima. Gold Catalysts Prepared Coprecipitation for Low-temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide. *J.Catal*.1989,115(1):301~309
- 94 D. T. Thompson. Perspective on Industrial and Scientific Aspects of Gold Catalysis. *Appl. Catal. A*.2003,243:201~205
- 95 D. Cameron, R. Holliday, D. Thompson. Gold's Future Role in Fuel Cell Systems. *J. Power Sources*.2003,118:298~303
- 96 M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi. Low Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃ and Co₃O₄. *J. Catal*.1993,144(1): 175~192

- 97 M. Rosa, T. Sanchez, A. Ueda. Selective Oxidation of CO in Hydrogen over Gold Supported on Manganese Oxides. *J.Catal.*1997,168(1):125~127
- 98 G. K. Bethke, H.H. Kung. Selective CO Oxidation in a Hydrogen Rich Stream over Au/ γ -Al₂O₃ Catalysts. *Appl. Catal. A.*2000,194-195:43~53
- 99 R. J. H. Grisel, B. E. Nieuwenhuys. Selective Oxidation of CO over Supported Au Catalysts. *J.Catal.* 2001,199(1):48~59
- 100 R. J. H. Grisel, C J. Weststrate, A. Goossens, et al. Oxidation of CO over Au/MO_x/Al₂O₃ Multi Component Catalysts in a Hydrogen Rich Environment. *Catal.Today.*2002,72:123~132
- 101 M. M. Schubert, V. Plzak, J. Garche. Activity, Selectivity, and Long-term Stability of Different Metal Oxide Supported Gold Catalysts for the Preferential CO Oxidation in H₂-rich Gas. *Catal. Lett.* 2001,76(3):143~150
- 102 T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei. CO Oxidation on Supported Nano-Au Catalyst Synthesized from a [Au₆(PPh₃)₆](BF₄)₂ Complex. *J. Catal.*2002,207(2):247~255
- 103 B. Rohland, V. Plzak. The PEMFC Intergrated CO Oxidation A Novel Method of Simplifying the Fuel Cell Plant. *J. Power Sources.* 1999, 84:183~186
- 104 M. M. Schubert, M. J. Kahlich, H. A. Gasterger, et al. Correlation between CO Surface Coverage and Selectivity/Kinetics for the Preferential CO Oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃: an In-situ DRIFTS Study. *J. Power Sources.*1999,84:175~182
- 105 M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich. Influence of H₂O and CO₂ on the Selective CO Oxidation in H₂-rich gases over Au/Fe₂O₃. *J.Catal.* 2004,222:32~40
- 106 A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari. Selective Catalytic Oxidation of CO in the Presence of H₂ over Gold Catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy.*2004,29(3):429~435
- 107 Y. Teng, H. Sakurai, A.Ueda. Oxidative Removal of CO Contained in Hydrogen by Using Metal Oxide Catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy.*1999, 24:355~358
- 108 W. Liu, M. F. Stephanopoulos. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Compsite Catalysts: Catalyst

- Characterization and Reaction Kinetics. *J.Catal.* 1995,153:317~332
- 109 W. Liu, M. F. Stephanopoulos. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: Catalyst Composition and Activity. *J.Catal.* 1995,153:304~316
- 110 G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. K. Matralis. CuO-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen. *Catal. Lett.* 2001,73(1):33~40
- 111 G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papasopoulou. A Comparative Study of Pt/Al₂O₃, Au/α-Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen. *Catal. Today.* 2002,75:157~167
- 112 G. Avgouropoulos, T. Ioannides. Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ Catalysts Prepared via the Urea-nitrate Combustion Method. *Appl. Catal. A.* 2003,244:155~167
- 113 D. H. Kim, J. E. Cha. A CuO-CeO₂ Mixed-oxide Catalyst for CO Clean-up Selective Oxidation in Hydrogen Rich Mixtures. *Catal. Lett.* 2003, 86(1-3):107~112
- 114 C. Guldur, F. Balikci. Selective Carbon Monoxide Oxidation over Ag-based Composite Oxides. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2002,27:219~224
- 115 曲振平, 程谟杰, 石川等. 银负载量及反应气预处理对银催化剂上氢气中 CO 选择性氧化反应的影响. *催化学报.* 2002, 23(5):460~464
- 116 M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm. Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-rich Gas on Pt/Al₂O₃. *J. Catal.* 1997,171:93~105
- 117 D. H. Kim, M. S. Lim. Kinetics of the Selective CO Oxidation in Hydrogen Rich Mixtures on Pt/alumina Catalysts. *Appl. Catal. A.* 2002, 224:27~38
- 118 M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm. Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H₂-Rich Gas over Au/α-Fe₂O₃. *J. Catal.* 1999,182(1):430~440
- 119 G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec. Transient Kinetic Model of CO Oxidation over a Nanostructured CuCeO catalyst. *J. Catal.* 2004,222:87~99
- 120 T. R. Ralph. Clean Fuel Cell Energy for Today: Developments in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Platinum Met. Rev.* 1999, 43(1):14~17

- 121 C. D. Dudfield, R. Chen, P. L. Adcock. Evaluation and Modelling of a CO Selective Oxidation Reactor for Solid Polymer fuel Cell Automotive Applications. *J. Power Sources*.2000,85:237~244
- 122 C. D. Dudfield, R. Chen, P. L. Adcock. A Carbon Monoxide PROX Reactor for PEM Fuel Cell Automotive Application. *Int. J. Hydrogen Energy*.2001,26(5):763~775
- 123 S. H. Lee, J. Han, K. Y. Lee. Development of 10-kWe preferential oxidation system for fuel cell vehicles. *J. Power Sources*.2002,109:394~402
- 124 潘立卫, 王树东. 板式反应器中甲醇自热重整制氢的研究. *燃料化学学报*. 2004,32(3):362~366
- 125 潘相敏, 马建新, 周伟等. 燃料电池电动车车载甲醇重整器研究进展. *能源技术*. 2004, 25(1): 22~26
- 126 张菊香. 燃料电池电动车用甲醇重整器的研制. 哈尔滨工业大学硕士学位论文. 2004
- 127 陈兵. 甲醇催化氧化重整反应制氢. 华南理工大学博士论文.2000,21~30
- 128 M. M. Schubert, S. Hackenberg, C. Andre. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts-“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply During Reaction. *J.Catal.* 2001,197(1):113~121
- 129 王东辉, 程代云, 郝郑平等. 纳米金催化剂上 CO 低(常)温氧化的研究. *化学进展*. 2002,14(5):360~367
- 130 王桂英. 常温 CO 氧化氧化反应中 Au/MO_x 催化剂组成、结构与稳定性和抗水性关系的研究. 吉林大学博士学位论文.2001
- 131 刘大壮, 孙培勤. 催化工艺开发. 气象出版社,2002:3~6
- 132 S. J. Lee, A. Cavriilikis. Supported Au Catalyst for Low-temperature CO Oxidation Prepared by Impregnation. *J.Catal.*2002,206:305~313
- 133 G. B. Hoflund, S. D. Gardner, D. R. Schryer, et al. Au/MnO_x Catalytic Performance Characteristics for Low Temperature Carbon Monoxide Oxidation. *Appl. Catal. B*. 1995,6:117~126
- 134 H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann. Reactions of Acetaldehyde on CeO₂ and CeO₂ Supported Catalysts. *J.Catal.*1995,155(1):219~237
- 135 蒋晓原, 周仁贤, 袁骏等. CuO/CeO₂ 催化剂的催化氧化性能及表征. 中国

- 稀土学报. 2002, 20(2):111~116
- 136 M. F. Luo, Y. J. Zhong, X. X. Yuan, et al. TPR and TPD Studies of CuO/CeO₂ Catalysts for Low Temperature CO Oxidation. Appl. Catal. A. 1997, 162:121~131
- 137 W. Liu, A. F. Sarofim, S. M. Flytxani. Complete Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Metal-promoted Fluorite Oxide Catalysts. Chem Eng Sci. 1994, 94(A):4871~4875

攻读博士学位期间发表的论文

- 1 Liu Chuntao, Shi Pengfei, Zhang Juxiang. CuO/CeO₂ Catalysts for Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen. *J. Rare Earths*, 2004, 22(6):864~866 (SCI 源)
- 2 刘春涛, 史鹏飞, 张菊香. 焙烧温度对 Au/Fe₂O₃ 选择性氧化富氢气体中 CO 催化性能的影响. *燃料化学学报*. 2004, 32(5):632~635 (EI 源)
- 3 刘春涛, 史鹏飞. Au/ α -Fe₂O₃ 催化剂选择性氧化富氢气中 CO 的性能研究. *高校化学工程学报*. 2004, 18(5):606~610 (EI 源)
- 4 刘春涛, 史鹏飞, 张菊香. Au/Fe₂O₃ 的制备及其选择性氧化富氢气体中 CO 的性能研究. *催化学报*. 2004, 25(9):697~701 (SCIE)
- 5 刘春涛, 史鹏飞. CuO/CeO₂ 催化剂选择性氧化富氢气体中的 CO. *化工学报*. 2004, 55(10): 284~286 (EI 源)
- 6 刘春涛, 史鹏飞, 张菊香. CO 选择性氧化催化剂 Au/Fe₂O₃ 的研究. *天然气化工*. 2004, 29(5): 14~16 (核心)
- 7 刘春涛, 史鹏飞, 张新荣. 甲醇重整气中 CO 去除的研究进展. *电池*, 2003, 33(5): 316~318 (核心)
- 8 刘春涛, 史鹏飞. 焙烧温度对 CuO/CeO₂ 选择性氧化甲醇重整气中 CO 催化性能的影响. 厦门, 第二十六届全国化学与物理电源学术年会论文集. 2004, D17

哈尔滨工业大学博士学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的博士学位论文《富氢气体中 CO 选择性氧化催化剂的制备及其性能研究》，是本人在导师指导下，在哈尔滨工业大学攻读博士学位期间独立进行研究工作所取得的成果。据本人所知，论文中除已注明部分外不包含他人已发表或撰写过的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签字：刘春涛 日期：2005年3月18日

哈尔滨工业大学博士学位论文使用授权书

《富氢气体中 CO 选择性氧化催化剂的制备及其性能研究》系本人在哈尔滨工业大学攻读博士学位期间在导师指导下完成的博士学位论文。本论文的研究成果归哈尔滨工业大学所有，本论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。本人完全了解哈尔滨工业大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，允许论文被查阅和借阅。本人授权哈尔滨工业大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

保密口，在 年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密 。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：刘春涛 日期：2005年3月18日

导师签名： 日期：05年3月18日

致 谢

本论文是在导师史鹏飞教授的精心指导下完成的。从论文的选题、研究方案的设计、关键问题的解决、实验结果的总结到论文的撰写，都离不开导师的细心指导。导师渊博的学识、敏锐超前的学术意识、严谨认真的治学态度和勤奋工作的敬业精神使我受益匪浅。三年多来，导师和师母王素琴教授在学业和生活上给予我极大的关心和帮助，使我顺利完成博士论文。在此向导师和师母致以最崇高的敬意和深深的谢意！

在实验装置的设计、搭建和气体分析测试方面一直得到市政环境工程学院朱质彬老师的热情帮助和指导，在此表示深深的谢意！

衷心感谢张新荣博士在论文期间的热情帮助和鼓励。感谢张菊香在实验过程中的通力合作与帮助。

衷心感谢材料学院孙明仁老师在光电子能谱测试过程中给予的精心指导和热心帮助。感谢钱恒泽老师、葛辽海老师、李兴林老师、刘秀荣老师在催化剂测试过程中给予的帮助与支持。

感谢程新群老师、杜春雨老师、尹鸽平老师、顾大明老师、陈猛老师、黎德育老师、戴长松老师、翟淑芳老师在研究工作或其它方面给予的帮助与支持。

感谢本课题组的研究生高军、王振波、黄兵、张学伟、邓超、杨涛、郑书发、唐俊松、艾志刚、黄丽、王二东等给予的热情帮助。在攻读博士学位期间，得到了应用化学系和市政环境工程学院领导和老师的指导和帮助，在实验过程中得到电化学教研室老师和同学的帮助，在这里向他们表示感谢！

感谢哈尔滨光宇蓄电池有限公司对本课题的资助！

最后向所有关心、帮助和支持我完成学业的老师、同学和朋友表示万分感谢！

个人简历

刘春涛，女，汉族，1972年12月生，黑龙江省宾县人。

1994年7月 毕业于黑龙江大学化学系（本科）
2001年7月 毕业于哈尔滨工业大学环境科学与工程系（硕士）
2005年 月 哈尔滨工业大学理学院应用化学系（博士）