

# The Investigation of Relationship between Redox Reversibility and Catalytic Activity of CuO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Three-Way Catalysts

Jie Zhu, Fengjuan Ge, Yuxiao Wang\*, Wenchang Zhuang

Xuzhou engineering research centre of biofuel, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou, Jiangsu, China, 221006

Email: wangyuxiao@xzit.edu.cn

**Abstract:** The TPR1-TPO-TPR2 has been performed for CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples, implying that the CeO<sub>2</sub>-modified CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have much better redox reversibility. Furthermore, the relationship between redox properties and catalytic activities for “NO+CO” reaction has been discussed, the result indicates that the catalysts with better redox reversibility has higher catalytic activities.

**Keywords:** CeO<sub>2</sub>-modified, TPR, reversibility, catalytic activity

## CuO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 汽车尾气三效催化剂的氧化还原可逆性与其催化活性的关系研究

朱捷, 葛奉娟, 王欲晓\*, 庄文昌

徐州工程学院徐州市生物质燃料工程技术研究中心, 江苏徐州, 中国, 221006

Email: wangyuxiao@xzit.edu.cn

**摘要:** 本文采用 TPR1-TPO-TPR2 对 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuO-CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的氧化还原可逆性进行了表征。结果表明, 对于分别在 400 °C 和 800 °C 下焙烧的样品, 用 CeO<sub>2</sub> 改性过的 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化还原可逆性均明显优于未改性样品, 具体表现为改性后样品的 TPR1 和 TPR2 峰形相似, 还原峰位置偏差不大, TPR1 和 TPR2 的耗氢量也比较接近。此外对氧化还原可逆性和催化活性以及催化剂寿命之间的关系进行了讨论。

**关键词:** CeO<sub>2</sub> 改性, TPR, 可逆性, 催化活性

### 1 引言

众所周知, 大气污染是环境保护中最为人们所关注的问题之一。实践证明, 催化净化是一项行之有效的净化技术。在过去的若干年间, 国内外就如何净化和治理常见有害气体 (如汽车尾气及工业废气中的 NO<sub>x</sub>, CO, CH<sub>x</sub> 等) 进行了大量的研究工作[1-5]。其中关于催化剂的氧化还原可逆性 (即: TPR1-TPO-TPR2) 的研究显然是一个重要的课题。这是由于尾气净化中所涉及的化学反应几乎都是氧化还原反应, 因此催化剂能否在复杂的氧化还原环境中保持良好的可逆性质十分重要, 这是保持催化剂良好活性和寿命的基础。CeO<sub>2</sub> 具有极好的储存氧和释放氧的能力, 作为汽车尾气三效催化剂(TWC)

的储氧组分, CeO<sub>2</sub> 助剂具有多种催化功能, 在控制汽车尾气排放中, 其优良的催化性能已显示出十分诱人的前景。本文通过 TPR-TPO 手段研究了 CeO<sub>2</sub> 助剂的加入对 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的氧化还原可逆性的影响, 并探讨了这种可逆性与催化活性以及催化剂寿命之间的内在联系。

### 2 实验部分

#### 2.1 催化剂的制备

催化剂采用浸渍法制备: 先将所需量的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液浸渍到  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (比表面积为 245 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 上, 在 80 °C 下搅拌、蒸干溶液, 100 °C 干燥 12 h, 然后在流动空气气氛中 (流速 25 ml·min<sup>-1</sup>), 以 5 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率升到 400 °C, 焙烧 4 h, 得到 CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

资助信息: 本课题受 2009 年徐州工程学院科研项目青年项目 (项目批准号: XKY2009113) 资助

载体。然后将所需量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液浸渍到得到的载体上,经相同条件搅拌、蒸干、干燥之后,以  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率升到设定温度 ( $400^\circ\text{C}$  或  $800^\circ\text{C}$ ), 焙烧 4 h, 得到  $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  样品, 简记为  $\text{CuCeAl-400}$  和  $\text{CuCeAl-800}$ 。为了便于比较, 在相同条件下又制备了相同铜含量的  $\text{CuO}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  样品, 简记为  $\text{CuAl-400}$  和  $\text{CuAl-800}$ 。

## 2.2 催化剂的表征

BET 测试在低温氮吸附仪 (Flowsorb II 2300) 上进行。催化剂中负载物种的化学组成用原子吸收光谱法 (AAS) 分析。

TPR1-TPO-TPR2 实验在脉冲装置中进行。首先进行 TPR1, 催化剂先在  $300^\circ\text{C}$  氩气气氛中吹扫 2 h, 冷却至室温后, 以  $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率升到  $450^\circ\text{C}$ 。在升温过程中, 固定量的氢气周期性地脉冲到氩气中, 每一次脉冲的氢气进量是  $0.275\text{ cm}^3$ 。剩余的  $\text{H}_2$  量采用热导检测器 (TCD) 检测。TPO 所用的装置和操作步骤与 TPR1 相同, 只是吹扫气换成氦气, 催化剂在  $450^\circ\text{C}$  氦气气氛中吹扫 2 h, 而反应气为氦气与氧气的混合气体。TPR2 所用的装置和操作步骤与 TPR1 相同, 只是吹扫温度为  $450^\circ\text{C}$ 。

## 3 结果与讨论

样品中各负载组分的含量的 AAS 结果列于表 1。根据嵌入模型[6-7],  $\text{CuO}$  和  $\text{CeO}_2$  都处于分散状态。

Table 1 The AAS results of  $\text{CuO}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  samples

表1 样品中各负载组分的含量

样品	质量分数 (wt%)	载量( $\text{mmol}/100\text{ m}^2$ )
$\text{CuO}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3(400^\circ\text{C})$	Cu: 8.83	Cu : 0.60
$\text{CuO}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3(800^\circ\text{C})$	Cu: 8.83	Cu : 0.60
$\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3(400^\circ\text{C})$	Cu: 7.34 Ce: 2.33	Cu: 0.54 Ce: 0.08
$\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3(800^\circ\text{C})$	Cu: 7.34 Ce: 2.33	Cu: 0.54 Ce: 0.08

图 1 和图 2 分别是  $400^\circ\text{C}$  和  $800^\circ\text{C}$  焙烧的样品的 TPR1 和 TPR2 结果。由图 1 可以看出, 在  $400^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{CuAl}$  样品中, 只有一个在  $274^\circ\text{C}$  左右的还原峰, 可以归属为分散在  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  表面八面体空位的  $\text{CuO}$  的还原峰 (模型)。而对于  $400^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{CuCeAl}$  样品,

除了在  $249^\circ\text{C}$  左右出现八面体配位的  $\text{CuO}$  的还原峰之外, 在  $329^\circ\text{C}$  左右还出现了一个较弱的还原峰, 应该归属为表面  $\text{CeO}_2$  物种的还原。比较用  $\text{Ce}$  改性前后的样品的 TPR 曲线, 可以得到以下结论:

(1) 用  $\text{CeO}_2$  改性的  $\text{CuCeAl}$  样品, 其  $\text{CuO}$  的还原峰温度降低了大约  $20^\circ\text{C}$ , 说明  $\text{CeO}_2$  改性大大促进了表面  $\text{CuO}$  物种的还原, 这是因为  $\text{CuO}$  和  $\text{CeO}_2$  的强相互作用促进了  $\text{CuO}$  物种的还原。[8]

(2) 对于两种样品, TPR2 的还原温度均高于 TPR1 的还原温度。这可能是因为, 样品经过一次 TPR 还原后, 表面分散的  $\text{CuO}$  被还原成金属铜, 从而产生了一定的聚集, 变成了较大的颗粒, 因此经过 TPO 再次氧化时, 产生的  $\text{CuO}$  分散状态可能不如新鲜样品, 从而使得还原峰温度向高温移动。

(3) 用  $\text{CeO}_2$  改性的  $\text{CuCeAl}$  样品, 其氧化还原的可逆性明显增强。具体表现为: 在  $\text{CuO}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  中, TPR1 和 TPR2 相比, 还原峰由  $274^\circ\text{C}$  移动到  $288^\circ\text{C}$ , 相差  $14^\circ\text{C}$ , 而在  $\text{CeO}_2$  改性过的样品中,  $\text{CuO}$  的还原峰的温度只移动了  $6^\circ\text{C}$  (从  $249^\circ\text{C}$  移动到  $255^\circ\text{C}$ ), 并且从 TPR1 和 TPR2 的还原峰形状的吻合程度上看,  $\text{CeO}_2$  改性过的样品也要明显优于未改性的样品。这说

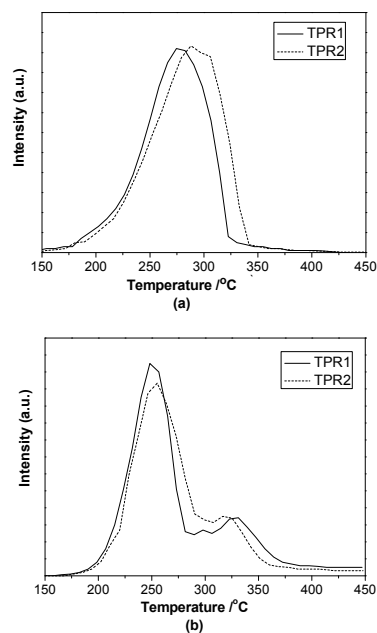


Figure 1 The TPR1 and TPR2 results of  $\text{CuAl-400}$  and  $\text{CuCeAl-400}$

图 1  $400^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{CuO}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  样品的 TPR1 和 TPR2 结果 (a)  $\text{CuAl-400}$ ; (b)  $\text{CuCeAl-400}$ 。

明  $\text{CeO}_2$  改性后, 样品在氧化还原气氛反复处理过程中, 其表面物种的分散、配位状态基本保持不变。

(4) 根据还原峰面积计算出来的实际耗氢量 (见表 2), 改性样品前后两次的差别 (TPR1: 103%, TPR2: 95.4%) 比未改性的 (TPR1: 96.4%, TPR2: 96.1%) 要

大, 而且改性样品 TPR1 的耗氢量超过了 100% 的理论值。这可能是因为改性的样品中,  $\text{CuO}$  的还原产生的金属铜小颗粒促进了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的  $\text{CeO}_2$  的还原, 消耗了一部分  $\text{H}_2$ 。

Table 2 The CuO contents and  $\text{H}_2$  consumption of the samples

表2 各样品中CuO的含量及 $\text{H}_2$ 的消耗量

样品	催化剂质量(mg)	CuO含量 $\text{mmol}\cdot 10^{-2}$	TPR 1的 $\text{H}_2$ 消耗		TPR2的 $\text{H}_2$ 消耗	
			$\text{mmol}\cdot 10^{-2}$	还原率	$\text{mmol}\cdot 10^{-2}$	还原率
$\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400\text{ }^\circ\text{C})$	46.59	6.43	6.20	96.4%	6.18	96.1%
$\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400\text{ }^\circ\text{C})$	47.88	5.49	5.67	103.3%	5.24	95.4%
$\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(800\text{ }^\circ\text{C})$	33.97	4.68	3.88	82.9%	4.25	90.8%
$\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(800\text{ }^\circ\text{C})$	38.94	4.47	3.97	88.8%	4.01	89.7%

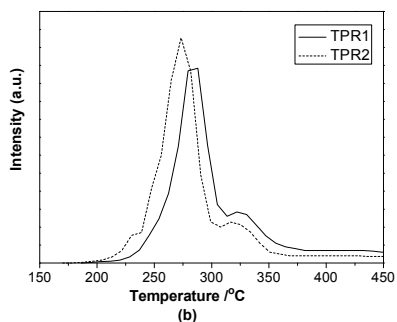
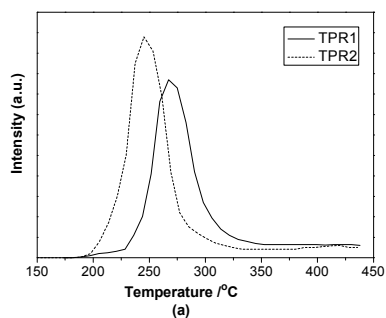


Figure 2 The TPR1 and TPR2 results of CuAl-800 and CuCeAl-800

图1 400 °C焙烧的  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  样品的 TPR1 和 TPR2 结果  
(a) CuAl-800; (b) CuCeAl-800.

由图 2 可以看出, 在 800 °C 焙烧的 CuAl 样品中,  $\text{CuO}$  物种的还原峰约为 267 °C。而对于 800 °C 焙烧的

CuCeAl 样品, 分散态  $\text{CuO}$  的还原峰移动到 284 °C, 同时 322 °C 出现了表面  $\text{CeO}_2$  物种的还原峰。比较 Ce 改性前后的样品的 TPR 曲线, 可以得到以下结论:

(1) 用  $\text{CeO}_2$  改性的 CuCeAl 样品, 其  $\text{CuO}$  的还原峰温度比 CuAl 提高了大约 20 °C。这可能是因为  $\text{CeO}_2$  在高温下烧结, 因此失去了对  $\text{CuO}$  的促进作用所致的。

(2) 根据还原峰面积计算出来的实际耗氢量可知 (见表 2), 800 °C 焙烧的样品, 其耗氢量均明显低于 100% 的理论耗氢量。根据文献报道[9], 在较低的焙烧温度下,  $\text{CuO}$  趋向于分散在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的八面体空位上, 而在较高的焙烧温度下,  $\text{CuO}$  则趋向于分散在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的四面体空位上, 形成铜铝尖晶石, 达到热力学稳定状态。因此, 可以推测在 800 °C 的焙烧条件下, 少部分  $\text{CuO}$  迁移到高温下更稳定的四面体空位中, 形成铜铝尖晶石结构。这种四面体配位的  $\text{CuO}$  稳定性很高, 在本实验的还原温度范围内很难被还原, 即只有八面体空位的  $\text{CuO}$  被还原, 因此, 还原峰的耗氢量仅有理论值的约 90%。

(3) 对于两种样品, TPR2 的还原温度均低于 TPR1 的还原温度, 且 TPR2 的还原峰面积均大于 TPR1 的峰面积。这可能是因为, 在经过一次 TPR 还原之后, 在 450 °C 的吹扫条件下, 部分四面体空位上的氧化铜脱离了原来位置, 迁移到低温下更稳定的八面体空位, 使其更易于还原, 同时使 TPR2 的还原峰的面积变大。

(4) 对于 800 °C 焙烧的 CuAl 样品,其氧化还原的可逆性比 400 °C 焙烧的样品有明显下降。CuAl 样品的 TPR1 和 TPR2 还原峰温度相差 22 °C (从 267 °C 移动到 245 °C), 且两次 TPR 的耗氢量由 82.9%增加到 90.8%。而同样温度下焙烧的 CeO<sub>2</sub> 改性的样品,其氧化还原的可逆性下降程度不大,表现为 TPR1 和 TPR2 的还原峰温度相差只有 11 °C (从 284 °C 移动到 273 °C), 且前后两次的耗氢量变化不大 (TPR1: 88.8%, TPR2: 89.7%)。这说明,在 800 °C 的焙烧条件下,改性样品的氧化还原可逆性明显强于未改性样品。

由上述分析可知,经过 CeO<sub>2</sub> 改性后的样品其氧化还原可逆性都有提高。为了研究催化剂的氧化还原可逆性和其在汽车尾气净化反应中的催化活性之间的关系,我们考察了 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuO/CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在“CO + O<sub>2</sub>”模型反应中的活性。根据我们以前的实验,对于低温下(400 °C)焙烧的样品,用 CeO<sub>2</sub> 对 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行改性得到的样品对于“CO+O<sub>2</sub>”反应的催化活性明显高于未改性的样品[10]。图 3 是 CuAl-800 和 CuCeAl-800 样品的“CO + O<sub>2</sub>”活性结果,可以看出,在高温焙烧条件下,CeO<sub>2</sub> 改性后的样品,其活性同样明显高于未改性的 CuAl 样品。尤其值得注意的是,对于 800 °C 焙烧的样品,虽然 CeO<sub>2</sub> 改性之后的 CuO 还原温度更高,CuO 更难还原。这说明,表面分散态 CuO 的还原难易并不是 CuAl 样品活性高低的关键因素。根据 TPR 结果分析,催化剂的氧化还原可逆性与催化活性之间可能存在着内在的联系:可逆性越好,催化活性越高。CuO 是催化剂表面的活性组分,在催化反应的过程中,CuO 通过释放氧原子,

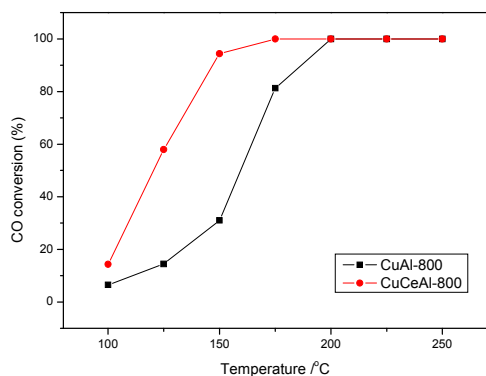


Figure 3 The “CO + O<sub>2</sub>” activity of CuAl-800 and CuCeAl-800 samples

图 3 CuAl-800 和 CuCeAl-800 样品的“CO + O<sub>2</sub>”活性测试结果

再重新氧化的过程来降低反应的活化能,从而达到催化反应的目的。这个过程类似于 TPR-TPO 循环。由此可见,氧化还原可逆性决定了催化剂的活性。CeO<sub>2</sub> 改性后的样品氧化还原可逆性提高,和 CeO<sub>2</sub> 具有较好的储氧能力有关。

## 4 结论

本文制备了不同焙烧温度下的 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuO-CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品,并进行了 TPR1-TPO-TPR2 表征,结果表明,用 CeO<sub>2</sub> 改性过的样品其氧化还原的可逆性明显增强,对应的其催化活性也明显高于未改性的样品。氧化还原可逆性和催化活性之间存在着正相关的关系,可以作为评价和筛选催化剂的一个重要标准。

## 致 谢

衷心感谢 2009 年徐州工程学院科研项目青年项目(项目批准号: XKY2009113)对本课题的资助。

## References (参考文献)

- [1] Jiang P. P., Zhang Z. G., Guo G., et al., Role of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Single Pd Three-Way Catalyst. *Journal of the Chinese Rare Earths*, 2004, 22(4), 538-542.
- [2] Wang J., Yu Y. B., Xie S. X., et al., Catalytic Activity of Novel Noble Metal Modified Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> and Reaction Mechanism. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, 25(10), 824-828.
- [3] Lou L. P., Jiang X. Y., Chen Y. X., et al., Ce<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Mixed Oxides Supported CuO Catalyst for NO Reduction by CO. *Journal of Rare Earths*, 2003, 21(3), 331-336.
- [4] Liu J. R., Song S. F., Development of Purification Technology and Catalysts for Automotive Exhaust. *Journal of Petrochemical Universities*, 2004, 17(1), 31-36.
- [5] Jen H.W., Graham G.W., Chun W., et al., Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on ceria and ceria-zirconia supports. *Catal. Today*, 1999, 50, 309-328.
- [6] Dong L., Chen Y., Study on the Interaction between Ionic Compounds and Oxide Supports — “Incorporation Model” and its Application. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2000, 16(2), 250-260.
- [7] Xia W.S., Wan H.L., Chen Y., Cluster model study on the surface interactions of  $\gamma$ -alumina-supported metal oxides. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1999, 138, 185-195.
- [8] Tang X.L., Zhang B.C., Li Y., Xu Y.D., Xin Q., Shen W.J., CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts: Redox features and catalytic behaviors. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, 288, 116-125.
- [9] Chen L.Y., Horiuchi T., Osaki T., et al., Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: influence of catalyst preparation method. *Appl. Catal. B Environ.*, 1999, 23, 259-269.
- [10] Wan H.Q., Li D., Dai Y., Hu Y.H., Zhang Y.H., Liu L.J., Zhao B., Liu B., Sun K.Q., Dong L., Chen Y., Effect of CO pretreatment on the performance of CuO/CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in CO + O<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, 360, 26-32.