[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201311271

www.whxb.pku.edu.cn

铜物种对 Cu/Fe₂O₃ 水煤气变换反应催化剂性能的影响

林性贻* 马俊涛 陈崇启 詹瑛瑛 郑 起

(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福州 350002)

摘要: 采用共沉淀法制备了系列铜负载量不同的 Cu/Fe₂O₃ 水煤气变换(WGS)催化剂, 并考察了铜负载量对催化剂结构和水煤气变换反应性能的影响. 结果表明, Cu/Fe₂O₃ 催化剂呈现出良好的水煤气反应性能, 当 CuO 质量分数为 20% 时, 催化剂的 WGS 性能最优, 250 °C 时 CO 转化率高达 97.2%, 同时热稳定性也最好. 运用 X 射线粉末衍射(XRD)、N₂ 物理吸附脱附和 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)等手段对 Cu/Fe₂O₃ 催化剂的物相、织构特征及还原性能进行了表征, 结果表明, CuFe₂O₄ 物种的存在极大地改善了催化剂的还原性能和 WGS 反应活性. 这是由于 CuFe₂O₄ 特殊的尖晶石结构有利于 Cu 微晶的稳定; 同时, CuFe₂O₄ 在低温下即被还原为单质铜, 有利于促进催化剂体系中电子的转移. 此外, 通过 (NH₄)₂CO₃ 溶液处理, 研究了独立相 CuO 对 Cu/Fe₂O₃ 催化剂 WGS 反应性能的影响, 结果发现, 独立相 CuO 的存在, 有利于 H 原子在各组分传递, 从而促进催化剂的 CuFe₂O₄ 的还原, 改善 Cu/Fe₂O₃ 催化剂的 WGS 反应性能.

关键词: 水煤气变换; Cu/Fe₂O₃ 催化剂; 铜负载量; CuFe₂O₄

中图分类号: O643.3

Influence of Copper Species on Performance of Cu/Fe₂O₃ Catalysts for Water Gas Shift Reaction

LIN Xing-Yi* MA Jun-Tao CHEN Chong-Qi ZHAN Ying-Ying ZHENG Qi

(National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract: A series of Cu/Fe₂O₃ catalysts with different Cu loadings were prepared using a co-precipitation method, and the relationship between their structures and catalytic activities for the water gas shift (WGS) reaction was carefully examined. It was found that the as-prepared Cu/Fe₂O₃ catalysts exhibit excellent WGS performances, in particular, the one containing 20% (w) CuO (CF-20) shows the best catalytic activity, with CO conversion of 97.2% at 250 °C. Its catalytic stability is also outstanding during the temperature range of 250–400 °C. X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, and H₂ temperature program reduction (H₂-TPR) techniques were used to characterize the crystal phases, textures, and reduction properties of the Cu/Fe₂O₃ catalysts. The results show that the generation of CuFe₂O₄, which has a spinel structure in stabilizing Cu microcrystals and is easier to be reduced at low temperature, resulting in enhancing their reduction properties and facilitating electrons transfer between Cu and Fe₂O₃, thus greatly improving the catalytic performance. Furthermore, (NH₄)₂CO₃ solution treatment of the as-prepared catalysts was performed to study the effect of bulk CuO existed in the Cu/Fe₂O₃ catalysts. The result suggests that the bulk CuO is favor for H atom transfer between Cu and Fe₂O₃, thus promoting the reduction of CuFe₂O₄, finally improving the catalytic performance.

Key Words: Water gas shift; Cu/Fe₂O₃ catalyst; Copper loading; CuFe₂O₄

Received: September 2, 2013; Revised: November 27, 2013; Published on Web: November 27, 2013.

*Corresponding author. Email: linxingyi@fzu.edu.cn; Tel: +86-591-83731234-8112.

The project was supported by the Education Department of Fujian Province Class A Science & Technology Program, China (JA08021).

福建省教育厅 A 类科技项目(JA08021)

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

氢能以其清洁、高效、安全、可再生等特点,被视为21世纪最具发展潜力的能源。¹氢燃料电池能高效地将氢气的化学能转化为电能,具有高效、节能、环保的特点,被认为是本世纪全新的环境友好的利用氢能方式之一。据报道,目前大约95%的H₂由原油、煤、天然气等经重整反应得到,^{2,3}然而重整气中含有的1%–10% (体积分数)CO将导致燃料电池铂电极中毒,使燃料电池性能严重下降。⁴水煤气变换(WGS)反应不仅能够降低CO的浓度,还可提高重整气中H₂的含量,从而引起燃料电池研究者的广泛关注。^{5–7}

近年来,有关新型WGS催化剂的文献报道与日俱增,主要集中在负载型金属催化剂的研究上。^{7–9}其中,Cu基催化剂因价格低廉,且对WGS反应过程发生的H₂O解离吸附和CO氧化同时具有高活性,促使研究者不遗余力地致力于以Cu为活性组分的水煤气变换催化剂的开发。^{10–13} ZnO、CeO₂、ZrO₂、Al₂O₃等金属氧化物常被选作载体,研究发现,载体种类对Cu基WGS催化剂的性能影响显著,Cu物种和金属氧化物之间存在一定的相互作用,改善了催化剂的物理和化学性质,表现出较Cu单质优异的催化性能。¹⁴此外,CuMoO₄和Cu₂Ce_{1–x}O_{2–x}等Cu基复合氧化物也被证实具有较传统的Cu–ZnO更优越的WGS反应性能。^{15,16}近年来,有关Cu或其氧化物作为活性组分负载在具有还原性能的Fe载体上,制得的Cu/Fe₂O₃双金属催化剂的报道日益增多。^{17,18}研究表明,所合成的催化剂通常含有大量的铁酸铜(CuFe₂O₄),其在二甲醚重整、¹⁷合成气制甲醇¹⁹等领域表现出良好的催化性能。Andreev等^{20,21}还发现,当Fe–系水煤气变换中少量Cu时,由于形成了新的Cu物种使其变换性能得到明显改善。Smirniotis等^{22,23}发现Cu可进入Fe₃O₄晶格,从而改变催化剂的物理化学性质。

Estrella等¹⁸运用原位XRD和原位X射线吸收精细结构谱(XAFS)考察了商品CuFe₂O₄ (含有少量的CuO)的还原性能。研究发现,由于CuFe₂O₄晶格中存在“metal↔oxygen↔metal”结构,增强了尖晶石结构中Cu²⁺和Fe³⁺的稳定性,使得CuFe₂O₄较CuO和Fe₂O₃更加难以还原,在高于400 °C时,才能发生CuFe₂O₄→Cu+Fe₃O₄或CuFe₂O₄→Cu+Fe₂O₃的还原。Estrella等¹⁸同时考察了其水煤气反应性能,结合XRD数据发现,在WGS反应气氛中CuFe₂O₄表面高度分散的

CuO首先在175–250 °C还原为单质Cu,然后单质Cu进入CuFe₂O₄晶格的八面体位中,当温度高于250 °C时,单质Cu再从CuFe₂O₄晶格的八面体位中迁移出来,出现Cu单质;随着温度的升高,CuFe₂O₄复合氧化物中的CuO不稳定,在高于250 °C时,Cu²⁺离子会从CuFe₂O₄晶格的八面体位中迁移出来,发生Cu²⁺→Cu的还原,从而使得催化剂表现出良好的水煤气变换反应活性。虽然Estrella等¹⁸发现CuFe₂O₄对WGS反应性能影响显著,研究者认为Fe₂O₃表面的非CuFe₂O₄相Cu物种的物理化学性质对Cu/Fe₂O₃催化剂也有较大的影响。²³因此,本文采用共沉淀法制备了一系列不同Cu含量的Cu–Fe水煤气变换催化剂,运用X射线衍射(XRD)、N₂物理吸附和H₂程序升温还原(H₂-TPR)等表征手段研究其结构及还原性能,进而详细探讨Cu/Fe₂O₃催化剂表面Cu物种和Fe₂O₃之间的相互作用及其水煤气变换性能之间的关系。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

根据催化剂组成,称取一定量的Cu(NO₃)₂·3H₂O (分析纯)和Fe(NO₃)₃·9H₂O (分析纯)溶解于400 mL去离子水中;按化学计量比称取一定量的KOH (分析纯),并配成500 mL的溶液。在搅拌条件下,采用并流共沉淀法,将混合金属盐溶液和KOH溶液同时加入三口烧瓶中。反应过程控制水浴温度80 °C,反应体系pH=10;待混合金属盐溶液滴加完毕后,在80 °C下,继续搅拌并陈化4 h。所得沉淀物经过离心、洗涤8次(脱除K⁺离子等)、110 °C干燥12 h后,在静态空气气氛中650 °C焙烧4 h,即得系列Cu/Fe₂O₃催化剂样品,分别标记为CF-*X* (*X*%为CuO的质量分数)。纯Fe₂O₃的制备过程同上。

CF-20样品的还原预处理过程如下:取适量共沉淀法制备的CF-20催化剂于管式炉中,用10% (体积分数) H₂/Ar混合气体分别升温还原至180、230和300 °C,然后降至室温,分别记作:CF20-180、CF20-230和CF20-300。

CF-20催化剂的碳酸铵处理流程为:称取1.0 g共沉淀法制备的CF-20催化剂,将其浸泡在20 mL、1 mol·L⁻¹的碳酸铵((NH₄)₂CO₃)溶液中5 h;随后将未溶解的固体样品过滤、洗涤直至pH为中性;最后在120 °C下干燥12 h,获得的样品记作CF20-AC。

2.2 催化剂表征

XRD 分析采用荷兰 Panalytical 公司 X'per Pro 型粉末衍射仪. X'Celerator 超能探测器, Co 靶($\lambda = 0.1789$ nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描步长为 0.02° , 扫描速率 $0.25 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$.

样品的比表面积和孔结构在美国 Micrometrics 公司 ASAP 2020 型气体吸附仪上测定. 准确称取一定量样品, 在 200°C 抽真空处理 4 h, 然后用 N₂ 吸附法在液氮温度 (-196°C) 下测量. 样品的比表面积按 BET 方程计算, 孔体积和孔径分布则采用 BJH 法求得.

H₂ 程序升温还原实验在美国 Micrometrics 公司 AutoChem 2910 型自动化学吸附仪上进行. 在高纯 He ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 气氛下, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 300°C , 保持 30 min 后降至室温; 改用 10% H₂/Ar 混合气 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 吹扫样品, 待基线稳定以后, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 800°C , 热导检测器 (TCD) 记录耗 H₂ 量.

2.3 活性评价

催化剂活性评价在固定床 CO 水煤气变换反应活性测试装置上进行. 反应器为内径 12 mm 的不锈钢管, 采用程序升温控制反应温度. 活性测试条件为: 常压、体积空速为 4500 h^{-1} 、催化剂装填量 1.4 mL (20–40 目)、汽气比 1:1. 活性测试温度范围 200– 400°C , 测试间隔 50°C , 每个温度点保持 4 h. 原料气组成(体积分数): 10% CO, 60% H₂, 12% CO₂, 其余为 N₂, 反应前后 CO 含量通过福立 GC9750 型气相色谱仪检测. 催化剂活性用 CO 转化率(η_{CO})表示:

$$\eta_{\text{CO}} = (1 - \varphi_{\text{CO}} / \varphi_{\text{CO}_0}) / (1 + \varphi_{\text{CO}}) \times 100\%$$

式中 φ_{CO_0} 为原料气中 CO 的体积分数, φ_{CO} 为变换气出口 CO 的体积分数.

稳定性评价: 在完成第一轮活性测试之后, 继续将其置于 400°C 下保持 10 h, 再降温到 200°C 并稳定 2 h, 重新在 200– 400°C 范围内进行第二轮水煤气变换反应性能测试.

3 结果与讨论

3.1 铜负载量对 Cu/Fe₂O₃ 催化剂 WGS 性能的影响

不同 CuO 负载量的 Cu/Fe₂O₃ 催化剂 WGS 反应性能评价结果如图 1 所示. 从图中可以看出, 纯 Fe₂O₃ 在 200– 300°C 温区内 CO 转化率几乎为零, 400°C 时也仅有 60.7% 的转化率; CuO 的引入显著提高了催化剂的 WGS 变换反应活性, 随着 CuO 负

图1 不同 CuO 负载量 Cu/Fe₂O₃ 催化剂水煤气变换(WGS)活性图

Fig.1 Catalytic activity of Cu/Fe₂O₃ catalysts with different CuO loadings for the water gas shift (WGS) reaction

CF-10 is the label of Cu/Fe₂O₃ catalyst with 10% (w) CuO loading, and the CF-15, CF-20, and CF-25 are for 15%, 20%, and 25% (w) CuO loadings, respectively.

载量的增加, 催化剂在 200°C 的 CO 转化率提高显著, 当 CuO 负载量为 10% (w, 质量分数, CF-10) 时, 催化剂还未起活, 但当 CuO 负载量达 20% (w) 时 (CF-20), CO 的转化率高于 90%; 进一步提高 CuO 的负载量 ($>20\%$ (w)), 催化剂活性基本保持不变. 由此可见, Cu/Fe₂O₃ 催化剂 WGS 活性温区随 CuO 负载量的增多而向低温方向移动, 说明该催化剂的低温活性组分可能为 Cu 物种; 同时, Cu 作为助剂提高了 Fe 系催化剂的高温 WGS 反应活性.²⁴ 耐热后 (图 1, second cycle), CuO 负载量高于 20% (w) 的样品也表现出良好的热稳定性, 其中 CF-20 样品仅在 200°C 时 CO 转化率有所下降, 而在 250 – 400°C 温度区间内, 活性基本保持不变. 为了进一步考察 CF-20 样品的稳定性, 将该样品在 400°C 下进行 WGS 反应活性评价, 结果如图 2 所示. 从图中可以看出, 经过 46 h 的活性测试, CO 转化率未见明显下降, 接近该温度下的平衡转化率, 说明该样品的耐热稳定性和使用寿命均较优异. 由此可以看出, Cu/Fe₂O₃ 催化剂不是 CuO 和 Fe₂O₃ 的简单线性叠加, CuO 的引入改变了 Cu/Fe₂O₃ 催化剂的组成、结构等, 从而影响催化剂的活性物种的种类、活性中心的起活温度等.

3.2 XRD 表征

图 3 为系列新鲜制备 Cu/Fe₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图, “#” 标记为单斜相 CuO (JCPDS: 05-0661) 的特征衍射峰, “*” 为斜方相 Fe₂O₃ (JCPDS: 89-0596) 的特征衍射峰, “†” 为四方相 CuFe₂O₄ 复合氧化物 (JCPDS: 34-0425) 的特征衍射峰. 由图 3 可以看出, 谱图中各

图2 CF-20样品在400 °C下的WGS活性图
Fig.2 Catalytic activity of CF-20 catalyst for the WGS reaction at 400 °C

组分的特征衍射峰强度随CuO负载量的不同而有所差异:随着CuO负载量的增加,Fe₂O₃衍射峰呈现出强度减小且峰宽变大的趋势,这可能是由于一方面样品中Fe₂O₃含量减少,另一方面负载CuO和CuFe₂O₄物种起着分散阻隔作用,抑制了Fe₂O₃晶粒生长;当CuO添加量为15% (w, CF-15)时,出现了微弱的CuFe₂O₄特征衍射峰,继续增大CuO负载量,CuFe₂O₄的衍射峰也随之增强;特别值得注意的是,除CF-20样品外,其余各个样品均在 $2\theta=45.3^\circ$ 出现了CuO衍射峰。仔细观察各峰强度的变化可以发现:CuO含量从15% (w)提高到20% (w)时,CuFe₂O₄的含量显著增大;但从20% (w)提高到25% (w),CuFe₂O₄的衍射峰强度变化不显著,说明CuFe₂O₄的形成与Cu:Fe原子比密切相关,当Cu:Fe原子比为1:2 (CF-20)时,形成了大量的CuFe₂O₄,同时CuFe₂O₄的生成有利于CuO的分散,从而观察不到CuO的衍射峰;随着CuO负载量的进一步增大将发生CuO晶粒团聚,出现体相的CuO衍射峰。

图3 不同CuO负载量Cu/Fe₂O₃催化剂的XRD图谱
Fig.3 XRD patterns of Cu/Fe₂O₃ catalysts with different CuO loadings
(a) CF-10; (b) CF-15; (c) CF-20; (d) CF-25

关联活性数据可以发现:CF-10样品未观察到CuFe₂O₄物种,其WGS反应活性和稳定性也最差;CF-20样品相较于CF-15样品,催化剂中CuFe₂O₄的含量显著增大,同时催化剂的低温(200–250 °C)WGS反应活性大幅提高,耐热稳定性也明显增强;当CuO负载量 $\geq 20\%$ (w)时,催化剂中CuFe₂O₄的含量基本保持不变,催化剂WGS反应活性和稳定性与CF-20样品基本相当。由此可见,CuFe₂O₄物种的出现及其含量的变化对Cu/Fe₂O₃催化剂的WGS反应性能影响显著。

3.3 结构表征

运用N₂物理吸附实验测定催化剂的结构特征,表征结果见表1。

从表中可以看出,负载CuO后各样品的结构参数均发生了一定程度的变化。结合XRD表征结果可知:CF-10样品由于出现体相的CuO,从而使部分Fe₂O₃孔道被覆盖,孔容减小,平均孔径增大;当CuO的负载量大于15% (w)时,由于生成新的CuFe₂O₄物种,导致Fe₂O₃骨架发生重构,结构特征随之改变。其中CF-20样品的BET比表面积、孔容和孔径均最大,这可能是由于CuO呈高分散状态;当进一步增加CuO,孔容和孔径均减小,说明多余的CuO可能分布于载体Fe₂O₃的孔道内壁。比较活性与孔结构数据可知,在所研究的铜含量范围内,当CuO负载量低于20% (w)时,Cu/Fe₂O₃催化剂的低温活性和孔容、比表面积存在着线性对应关系;当CuO负载量高于20% (w)时,虽然催化剂的比表面积和孔容变小,但是催化剂的活性基本保持不变,说明Cu/Fe₂O₃催化剂的结构特征不是影响催化剂WGS反应性能的唯一因素。

3.4 还原性能表征

图4是Cu/Fe₂O₃系列催化剂在50–800 °C范围内进行H₂-TPR表征的结果。纯Fe₂O₃在450 °C处的还原峰对应于Fe₂O₃→Fe₃O₄的还原,500–800 °C的

表1 不同CuO负载量的Cu/Fe₂O₃结构参数

Table 1 Texture parameters of the Cu/Fe₂O₃ catalysts with different CuO contents

Sample	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size nm
Fe ₂ O ₃	26.0	0.34	58.9
CF-10	11.1	0.18	81.3
CF-15	13.9	0.22	72.9
CF-20	16.1	0.37	92.4
CF-25	15.6	0.24	68.7

图4 不同CuO负载量Cu/Fe₂O₃催化剂的TPR图谱Fig.4 TPR profiles of Cu/Fe₂O₃ catalysts with different CuO loadings

(a) CF-10; (b) CF-15; (c) CF-20; (d) CF-25

宽还原峰对应于Fe₃O₄→FeO→Fe的还原。^{20,25}从图中不难看出,Cu的引入使得Fe₂O₃在450 °C处的还原峰消失,在150–300 °C温度范围内出现新的还原峰: CuO负载量≤20% (w)的三个样品,随着CuO负载量的增加,整个还原峰向低温方向移动,且随着CuO负载量的增大,该区间的还原峰逐渐由两个分裂为三个;继续增加CuO负载量,CF-25样品相对于CF-20样品,整体还原峰又向高温方向移动。

关于Cu/Fe₂O₃催化剂还原峰归属的报道较少,但有关CuFe₂O₄氧化还原性能的研究较多。Yang等²⁶发现,CuFe₂O₄的H₂-TPR曲线包含两个峰:分别位于187 °C尖峰和600 °C的宽峰,归属为CuFe₂O₄还原为Cu和Fe₃O₄以及Fe₃O₄还原为Fe。Kameoka²⁷和Faungnawakij²⁸等也观察到类似的还原峰,并将峰温位于200 °C以下的还原峰归属为CuFe₂O₄的还原。但是,图4中在150–300 °C温度范围内,各Cu/Fe₂O₃样品均观察到多个(两个或三个)还原峰的叠加,为此我们对催化剂进行进一步的还原预处理,进而探究其还原峰的归属。

经不同温度还原预处理的CF-20样品的XRD表征结果如图5(a)所示。经180 °C还原预处理后,2θ=21.3°, 40.5°处(标记为“†”)的CuFe₂O₄特征衍射峰明显变弱,且在2θ=50.6°处(标记为“#”)出现微弱的Cu单质的衍射峰,说明部分CuFe₂O₄在180 °C下即发生还原;然而Fe₂O₃的特征衍射峰(标记为“*”)较CF-20样品未发生明显的变化,结合图5(b)的TPR曲线可知,γ峰应归属为Fe₂O₃的还原。当还原温度升至230 °C时(记为CF-20-230),产物中Fe₃O₄(标记为“‡”)和单质Cu的特征衍射峰明显增强,说明该温度下Fe₂O₃开始被还原,这与图5(b)中CF-20的γ峰

图5 经不同温度还原预处理CF-20催化剂的XRD图谱(a)和H₂-TPR曲线(b)Fig.5 XRD patterns (a) and H₂-TPR profiles (b) of CF-20 catalysts after reduction treatment at different temperatures

CF-20-180, CF-20-230, and CF-20-300 denote the CF-20 sample treated at 180, 230, and 300 °C, respectively.

的起始还原峰温相一致;进一步将还原温度升至300 °C,Fe₃O₄的特征衍射峰继续增强,进一步证实了γ峰的归属。从图5(b)中我们还可以看出,CF-20-180样品的α和β还原峰面积较CF-20样品发生了明显的变化,这是由于经180 °C还原后,还原产物中仍保留了少量的CuFe₂O₄,同时还原产物中单质Cu较易发生氧化转变为CuO,从而表现为CF-20-180的CuO还原峰变大,由此,α峰可归属为CuO的还原,而β为催化剂中CuFe₂O₄的还原。

综合上述表征结果可以发现,由于CuO的引入,极大地促进了Fe₂O₃→Fe₃O₄的还原(还原峰温降幅大于150 °C),这可能是由于CuO较易还原,其还原后可以吸附氢;同时,催化剂各组元之间存在一定的相互作用,使Cu可以向较难还原的Fe溢流原子氢,促使Fe在较低温度下向低价态转化;²⁶当CuO负载量较低时,仅观察到α和γ两个还原峰,当CuO负载量达到20% (w)以上时,还原峰分裂为三个,这与XRD的物相表征结果相一致;特别值得关注的是,

CuO 负载量的变化对还原峰温的影响较大, CuFe_2O_4 物种的出现使还原峰温进一步降低, 其中 CF-20 样品的还原峰温最低; 此外, 虽然 CF-25 样品较 CF-20 样品, α 和 γ 峰面积略有减小, β 峰面积略微增大, 但是其整体还原峰却向高温方向移动, 说明 CuFe_2O_4 物种不是影响催化剂还原性能的唯一因素, 催化剂表面 CuO 物种也起着至关重要的作用.

3.5 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液处理

据报道,^{29,30} $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂经 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液处理可以在不移除高度分散的 CuO 和 CuAl_2O_4 尖晶石的前提下, 仅除去不与载体发生相互作用的孤立的 CuO. 通过使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液处理合成的 CF-20 样品发现, 在处理过程中, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液的颜色由无色逐渐变为蓝色, 说明发生了 CuO 脱除过程, 形成 Cu^{2+} 溶液; 从图 6(a) 中也可以看出, 经 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液处理后的 CF-20-AC 样品的 Fe_2O_3 衍射峰强度变强, 表明随 CuO 的移除, 其相对强度有所增大.

经 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液处理前后的 CF-20 样品的 H_2 -

图6 CF-20 催化剂经 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液处理前后的 XRD 图谱(a)和 H_2 -TPR 曲线(b)

Fig.6 XRD patterns (a) and H_2 -TPR profiles (b) of CF-20 sample before and after treated with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution
CF-20-AC: after treating the CF-20 sample with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution

表2 CF-20 和 CF-20-AC 样品的 WGS 反应活性数据

Table 2 Catalytic activities of the WGS reaction for CF-20 and CF-20-AC samples

Sample	CO conversion/%				
	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
CF-20	95.4	97.2	95.7	91.9	87.4
CF-20-AC	89.5	96.7	93.7	90.5	85.2

TPR 如图 6(b) 所示, 处理后 CF-20 样品位于 177 °C 归属为 CuO 的还原峰消失, 同时 CuFe_2O_4 的还原峰也向高温方向移动了约 30 °C. 这说明 CuO 和 CuFe_2O_4 之间存在着较强的相互作用, 适量的 CuO 存在有利于 H 原子的传递, 进而促进 CuFe_2O_4 的还原, 这与 CF-25 样品较 CF-20 样品向还原峰高温方向移动的现象相一致. 表 2 中列出了处理前后的 CF-20 样品的 WGS 反应活性数据, 相较于 CF-20, CF-20-AC 样品的 CO 转化率在 200–400 °C 测试温区内略微的降低, 其中 200 °C 温度点的降幅最大, 大约为 5.9%. 这说明 CF-20 催化剂中经 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液处理后, 移除的 CuO 颗粒对催化剂的水煤气变换性能有一定的影响, 结合图 1 的活性数据可以发现, CuFe_2O_4 物种的出现有利于大幅提高 $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的低温 WGS 变换反应活性; 同时 CuFe_2O_4 特殊的尖晶石结构有利于提升 Cu 微晶的热稳定性, 从而改善催化剂的耐热稳定性; 但是 CuFe_2O_4 物种不是影响 $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂性能的唯一因素, 催化剂中存在的适量 CuO 可促进 CuFe_2O_4 物种的还原, 进而提高催化剂的 WGS 性能.

4 结 论

采用共沉淀法成功制备了系列 WGS 反应性能优异的 $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂, 当 CuO 的负载量为 20% (w) 时, 在整个测试温区范围内 (200–400 °C) 活性和热稳定性最优. 研究发现, 铜主要以 CuFe_2O_4 复合物形式存在; CuFe_2O_4 物种的产生, 改变了催化剂的织构特征, 并使其还原性能得到改善; 同时独立相 CuO 的存在, 有利于 H 原子在各组分传递, 从而促进催化剂的 CuFe_2O_4 的还原; CuFe_2O_4 物种的生成和适量 CuO 的存在极大改善了 $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的 WGS 反应性能.

References

- (1) Hoffmann, P. *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*; MIT Press: Cambridge, Massachusetts, 2001.

- (2) Spivey, J. J. *Catal. Today* **2005**, *100*, 171. doi: 10.1016/j.cattod.2004.12.011
- (3) Tonkovich, A. Y.; Zilka, J. L.; LaMont, M. J.; Wang, Y.; Wegeng, R. S. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 2947. doi: 10.1016/S0009-2509(98)00346-7
- (4) Suh, D. J.; Kwak, C.; Kim, J. H.; Kwon, S. M.; Park, T. J. *J. Power Sources* **2005**, *142*, 70. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.09.012
- (5) Andreeva, D.; Idakiev, V.; Tabakova, T.; Andreev, A. *J. Catal.* **1996**, *158*, 354. doi: 10.1006/jcat.1996.0035
- (6) Li, Y.; Fu, Q.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Appl. Catal. B: Environ.* **2000**, *27*, 179. doi: 10.1016/S0926-3373(00)00147-8
- (7) Zhai, Y.; Pierre, D.; Si, R.; Deng, W.; Ferrin, P.; Nilekar, A. U.; Peng, G.; Herron, J. A.; Bell, D. C.; Saltsburg, H.; Mavrikakis, M.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Science* **2010**, *329*, 1633. doi: 10.1126/science.1192449
- (8) Zhang, Y.; Zhan, Y.; Chen, C.; Cao, Y.; Lin, X.; Zheng, Q. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 12292. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.06.025
- (9) She, Y.; Zheng, Q.; Li, L.; Zhan, Y.; Chen, C.; Zheng, Y.; Lin, X. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 8929. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.062
- (10) Sagata, K.; Imazu, N.; Yahiro, H. *Catal. Today* **2013**, *201*, 145. doi: 10.1016/j.cattod.2012.03.064
- (11) Kubacka, A.; Si, R.; Michorczyk, P.; Martínez-Arias, A.; Xu, W.; Hanson, J. C.; Rodriguez, J. A.; Fernández-García, M. *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, *132–133*, 423.
- (12) Sagata, K.; Yahiro, H. B. *Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 511. doi: 10.1246/bcsj.20110283
- (13) Rasmussen, D. B.; Janssens, T. V. W.; Temel, B.; Bligaard, T.; Hinnemann, B.; Helveg, S.; Sehested, J. *J. Catal.* **2012**, *293*, 205. doi: 10.1016/j.jcat.2012.07.001
- (14) Li, L.; Song, L.; Wang, H.; Chen, C.; She, Y.; Zhan, Y.; Lin, X.; Zheng, Q. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36*, 8839. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.137
- (15) Wang, X.; Rodriguez, J. A.; Hanson, J. C.; Gamarra, D.; Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *110*, 428.
- (16) Wen, W.; Jing, L.; White, M.; Marinkovic, N.; Hanson, J.; Rodriguez, J. *Catal. Lett.* **2007**, *113*, 1. doi: 10.1007/s10562-006-9003-7
- (17) Faungnawakij, K.; Shimoda, N.; Fukunaga, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *92*, 341. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.08.013
- (18) Estrella, M.; Barrio, L.; Zhou, G.; Wang, X.; Wang, Q.; Wen, W.; Hanson, J. C.; Frenkel, A. I.; Rodriguez, J. A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14411. doi: 10.1021/jp903818q
- (19) Yang, X.; Wei, Y.; Su, Y.; Zhou, L. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 1168. doi: 10.1016/j.fuproc.2010.03.032
- (20) Andreev, A.; Idakiev, V.; Mihajlova, D.; Shopov, D. *Applied Catalysis* **1986**, *22*, 385. doi: 10.1016/S0166-9834(00)82645-7
- (21) Idakiev, V.; Mihajlova, D.; Kunev, B.; Andreev, A. *React. Kinet. Catal. L.* **1987**, *33*, 119. doi: 10.1007/BF02066710
- (22) Khan, A.; Chen, P.; Boolchand, P.; Smirniotis, P. G. *J. Catal.* **2008**, *253*, 91. doi: 10.1016/j.jcat.2007.10.018
- (23) Reddy, G. K.; Smirniotis, P. G. *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 27. doi: 10.1007/s10562-010-0465-2
- (24) Lin, M. G.; Fang, K. G.; Li, D. B.; Sun, Y. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2008**, *24* (5), 833. [林明桂, 房克功, 李德宝, 孙予罕. 物理化学学报, **2008**, *24* (5), 833.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080517
- (25) Khan, A.; Smirniotis, P. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *280*, 43. doi: 10.1016/j.molcata.2007.10.022
- (26) Yang, S. C.; Su, W. N.; Lin, S. D.; Rick, J.; Cheng, J. H.; Liu, J. Y.; Pan, C. J.; Liu, D. G.; Lee, J. F.; Chan, T. S.; Sheu, H. S.; Hwang, B. J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *106*, 650. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.06.030
- (27) Kameoka, S.; Tanabe, T.; Tsai, A. P. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *375*, 163. doi: 10.1016/j.apcata.2009.12.035
- (28) Faungnawakij, K.; Kikuchi, R.; Fukunaga, T.; Eguchi, K. *Catal. Today* **2008**, *138*, 157. doi: 10.1016/j.cattod.2008.05.004
- (29) Strohmeier, B. R.; Levden, D. E.; Field, R. S.; Hercules, D. M. *J. Catal.* **1985**, *94*, 514. doi: 10.1016/0021-9517(85)90216-7
- (30) Severino, F.; Brito, J. L.; Laine, J.; Fierro, J. L. G.; Agudo, A. L. *J. Catal.* **1998**, *177*, 82. doi: 10.1006/jcat.1998.2094