

文章编号: 1001-3555(2008)05-0429-05

制备方法对 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂的氧缺位和 CO 氧化活性的影响

洪庆红^{1,2}, 宋宇鹏², 贾爱平¹, 普志英¹, 罗孟飞^{1*}

(1. 浙江师范大学 物理化学研究所 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 浙江 金华 321004;

2. 金华职业技术学院 化工与制药学院, 浙江 金华 321017)

摘要: 采用溶胶-凝胶法和溶胶-凝胶+浸渍法两种方法制备了 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂, 并对催化剂进行了 XRD、Raman 等表征, 考察了催化剂的 CO 氧化性能. 研究表明, 溶胶-凝胶法制备的 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂的 CO 氧化活性明显高于溶胶-凝胶+浸渍法制备的 $\text{CuO/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂, $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂容易形成氧缺位和表面高分散 CuO 的颗粒较大, 从而提高催化活性.

关键词: $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂; 分散度; 氧缺位; CO 氧化

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

CeO_2 是重要的催化材料^[1~6], 主要用于汽车尾气三效催化剂、CO 氧化、CO-NO 反应、水汽转换反应、甲烷氧化偶联、催化加氢等反应. 近年来 CuO-CeO_2 催化剂 CO 完全氧化的高氧化活性多有报道^[7,8], 研究人员发现其 CO 氧化活性远远超过传统的 Cu 基催化剂的反应活性. 高活性主要和 CeO_2 中氧缺位有关, 当 CeO_2 经高温还原, 可形成非化学计量的缺氧化合物 CeO_{2-x} ($0 < x \leq 0.5$)^[9]. 尽管大量氧从 CeO_2 晶格中失去, 但其萤石结构保持不变. 当缺氧化合物暴露于含氧环境中既可迅速氧化^[10,11]. 这种快速储放氧能力是 CeO_2 具有高活性的原因. 但是 CeO_2 在 850 °C 以上容易发生烧结, 从而使其储氧能力降低, 影响了它的催化性能^[12,13]. 近十年来, 主要采用添加其它阳离子形成固溶体的办法来改善 CeO_2 的热稳定性和缺氧容量性能, 如 Ce-Zr-O 和 Ce-Pr-O 固溶体^[14].

当其它阳离子添加到 CeO_2 中氧缺位就形成了. 由于伴随晶格中不同的离子半径和价键, 氧缺位的形成加强了氧的移动性和还原与氧化能力, 同时增强了其热稳定性^[15,16].

采用溶胶-凝胶法制备了纳米 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体, 旨在探索制备方法对 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化

剂的氧缺位和表面 CuO 分散度对 CO 氧化活性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用两种方法制备 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂. 方法一: 在 $n(\text{Ce}): n(\text{Zr}) = 7: 3$ 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 混合水溶液中, 加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液使得 CuO 的质量占整体氧化物质量的 2.5%, 再加入 2 倍于金属阳离子物质的量的柠檬酸得到柠檬酸盐溶液, 搅拌条件下, 95 °C 水浴加热至粘稠的凝胶, 110 °C 烘干 8 h, 得到蓬松的海绵状粉末. 经过空气气氛下 400 °C 焙烧 4 h 的催化剂记为 CuO-CZO-400 ; 经过空气气氛下 650 °C 焙烧 4 h 的催化剂记为 CuO-CZO-650 . 采用同样的方法 400 °C 焙烧 4 h 制备出了 ZrO_2 , 记为 ZO-400.

方法二: 在 $n(\text{Ce}): n(\text{Zr}) = 7: 3$ 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 混合水溶液中, 加入 2 倍于金属阳离子物质的量的柠檬酸得到混合溶液, 在搅拌条件下, 95 °C 水浴加热蒸发水分至粘稠的凝胶, 凝胶经 110 °C 干燥 8 h 后得到蓬松的海绵状粉末(即复合氧化物前驱体), 将前驱体在空气气氛下 400 °C 焙烧 4 h, 得到 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体. 以 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固

收稿日期: 2008-01-29; 修回日期: 2008-05-13.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20473075).

作者简介: 洪庆红, 女, 生于 1965 年, 硕士生.

* 通讯联系人, E-mail: mengfeiluo@zjnu.cn.

溶剂为载体通过常规的浸渍法浸渍 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 制备 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体负载 CuO 催化剂, 催化剂中 CuO 的质量分数为 2.5%. 空气气氛下 400 °C 焙烧 4 h 的催化剂记为 $\text{CuO}/\text{CZO-400}$; 空气气氛下 650 °C 焙烧 4 h 的催化剂记为 $\text{CuO}/\text{CZO-650}$.

1.2 催化剂的表征

X-射线粉末衍射 (XRD) 分析在荷兰 Philips 公司的 PW 3040/60 型全自动 X-射线衍射仪上进行. $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA. 扫描范围为 $20^\circ \sim 120^\circ$, 扫描速度为 $1.0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 拉曼光谱实验在 Renishaw RM 1000 型激光共焦显微拉曼光谱仪上进行, 激光波长 514.5 nm, 扫描范围 $200 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$. 透射电镜 (TEM) 实验是在 JEM1200 EX 电子显微镜上进行的, 扫描电压 80 kV. H_2 -TPR 实验是将 20 mg 粒径 0.450 ~ 0.280 mm 催化剂样品装入 4 mm 的石英管中, 通入 5% H_2 -Ar (体积比), 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率将样品从室温加热至 350 °C, 并用 TCD 气相色谱进行检测以确定 H_2 的消耗量.

1.3 催化剂的催化活性测试

以 CO 氧化反应为模型反应, 在固定床反应装置上进行. 反应管的内径为 6 mm, 催化剂经压片、粉碎、筛分粒径 0.900 ~ 0.450 mm 的颗粒, 装样量为 250 mg. 反应原料气组成为 (体积): 1% CO , 1% O_2 和 98% N_2 . 反应气流量为 $40\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进出的混合气均由装有 HP PLOT column (30m x 0.32 mm x 12.0 μm) 毛细管柱的 Agilent 6850 气相色谱仪检测, 检测器为 TCD 检测器.

1.4 CuO 分散度和 CuO 粒子大小的测定

CuO 分散度和 CuO 粒子大小的测定根据文献 [17, 18] 进行的. 即将 20 mg 新制催化剂样品装入石英 U 形管中, 先进行第一次 H_2 -TPR 测定, TPR 温度由 30 °C 加热至 300 °C (升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$), 从而获得第一个 TPR 信号峰面积为 A_1 ,

冷却还原样品至 60 °C, 催化剂在氦气中吹扫 15 min (流速 30 mL/min), 接着气体切换成 N_2O 气 (流速 40 mL/min), 60 °C 恒温保持 1 h, 使催化剂表面的铜全部被氧化, 催化剂再用氦气 (流速 30 mL/min) 吹扫残留的氧化剂, 随后进行第二次 H_2 -TPR 实验, 获得第二个 TPR 信号峰面积为 A_2 . CuO 的分散度为 $D = 2 A_2 / A_1$, 氧化铜微粒大小为 $d(\text{nm}) = 1/D$.

2 结果与讨论

图 1 是采用两种方法制备的不同样品的 XRD

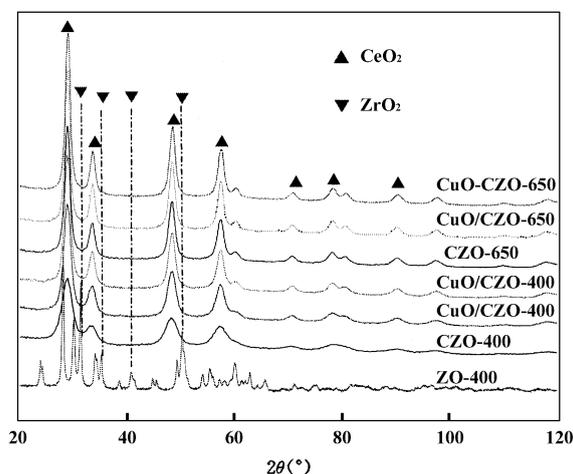


图 1 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ and $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ catalysts

图谱. 从图中可以看出所有 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂中都出现了 CeO_2 的特征衍射峰 (JCPDS: 81-0792), 这些催化剂中均观测不到 ZrO_2 的特征衍射峰, 这表明这些催化剂都形成了 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 固溶体.

表 1 列出了 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂中 CeO_2 的平均晶粒大小和晶胞参数. 其中样品 $\text{Cu}_{2.5}/\text{CZO-400}$ 、 $\text{Cu}_{2.5}/\text{CZO-400}$ 、

表 1 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂中 CeO_2 的平均晶粒大小和晶胞参数

Table 1 Mean crystallite size and cell parameter of $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ and $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$

| Catalyst | CeO_2 mean crystallite size (nm) | Cell parameter (nm) |
|-----------------------------|---|---------------------|
| CZO-400 | 3.2 | 0.5344 |
| $\text{CuO}/\text{CZO-400}$ | 4.6 | 0.5336 |
| CuO-CZO-400 | 5.0 | 0.5335 |
| CZO-650 | 5.8 | 0.5340 |
| $\text{CuO}/\text{CZO-650}$ | 6.0 | 0.5336 |
| CuO-CZO-650 | 5.9 | 0.5330 |

Cu_{2.5}/CZO-650 和 Cu_{2.5}-CZO-650 的 CeO₂ 平均晶胞参数大小依次为 0.5336、0.5335、0.5336 和 0.5330 nm, 均比纯 CZO 基体的晶胞参数小, 是由于 Cu²⁺ 的半径(0.079 nm) 小于 Ce⁴⁺ 的半径(0.092 nm) 和 Zr⁴⁺ 的半径(0.084 nm)^[10], 当部分 Cu²⁺ 进一步取代 Ce⁴⁺ 进入 CeO₂ 晶格后导致晶格进一步收缩.

图 2 为 CuO-CZO 和 CuO/CZO 固溶体的 H₂-TPR 图谱, 从图中可看出, 催化剂 CuO/CZO-400、

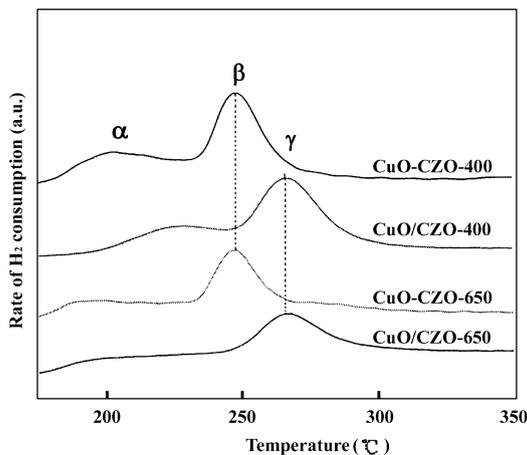


图 2 CuO-Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 和 CuO/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 催化剂的 H₂-TPR 图谱

Fig. 2 H₂-TPR patterns of CuO-Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ and CuO/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ catalysts

表 2 CuO-Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 和 CuO/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 催化剂中 CuO 分散度和颗粒大小

Table 2 Dispersion and mean crystallite size of CuO particles in Cu_{2.5}Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ catalysts

| Catalyst | CuO Mean particle size (nm) | CuO Dispersion (%) |
|-------------|-----------------------------|--------------------|
| CuO/CZO-400 | 1.45 | 71.7 |
| CuO-CZO-400 | 3.56 | 28.1 |
| CuO/CZO-650 | 1.80 | 57.9 |
| CuO-CZO-650 | 24.1 | 4.3 |

从表 2 中可以看出, CuO/CZO-400 和 CuO/CZO-650 的 CuO 晶粒大小和表面 CuO 分散度分别为 1.5 nm、71.7%; 1.80 nm、57.9%, 而 CuO-CZO-400、和 CuO-CZO-650 的 CuO 晶粒大小和表面 CuO 分散度分别为 3.56 nm、28.1%; 24.1 nm、4.3%。这可能是因为溶胶-凝胶法使固溶体内铜含量偏高, 而此部分铜并不能被 N₂O 氧化, 从而使得表面氧化铜分散度偏小. 我们在利用 XPS 表征 Ce-Pr-O 固溶体时得到类似^[15]的结论.

图 3 为 CuO-CZO-400、CuO/CZO-400、CuO-CZO-650 和 CuO/CZO-650 催化剂的激光拉曼图谱. 从图中可以看出, 以上四种催化剂在 466 和 614

CuO-CZO-400 和 CuO/CZO-650 和 CuO-CZO-650 与 H₂ 发生还原反应时均出现两个低温还原峰. 根据文献, 第一个峰 α 属于催化剂表面高分散的 CuO 中的氧被 H₂ 还原, 第二个峰 β 归属于存在于 CeO₂ 晶格中的 CuO 中的氧被还原^[19]. 从图中可看出, 低温焙烧的 CuO-CZO-400 的 α 还原峰为 200 °C, 高温焙烧的 CuO-CZO-650 的 α 还原峰仅需 190 °C, 表明催化剂 CuO-CZO-650 表面高分散的 CuO 更容易被还原; 这两种不同温度焙烧的催化剂的 β 还原峰位基本一致, 在 250 °C 附近. 催化剂 CuO/CZO-400 和 CuO/CZO-650 的 α 还原峰较弱, 原因可能是溶胶-凝胶法 + 浸渍法制备的催化剂表面高分散的 CuO 较少, 而溶胶-凝胶法能提高 CuO 在催化剂表面的分散程度. 催化剂 CuO-CZO-400 和 CuO-CZO-650 在 250 °C 出现一还原峰 β, 而 CuO/CZO-400 和 CuO/CZO-650 在 270 °C 出现一还原峰 γ. 结合文献, 我们认为 CuO-CZO 催化剂的 β 还原峰低于 CuO/CZO 催化剂的 γ 峰的原因在于溶胶-凝胶法容易形成固溶体, CuO 更容易进入 CeO₂ 晶格. 而 β 还原峰是进入 CeO₂ 晶格的 CuO 的还原引起的, γ 还原峰是大晶粒的体相 CuO 的还原. 体相 CuO 更难被 H₂ 还原, 所以 CuO-CZO 催化剂的 β 还原峰温度较低而 CuO/CZO-400 催化剂的 γ 还原峰温度较高.

表 2 为 CuO 的分散度及表面 CuO 的晶粒大小,

cm⁻¹ 附近均有两个 Raman 振动峰, 466 cm⁻¹ 处的 Raman 谱峰是具有 CaF₂ 结构的 CeO₂ 的 F_{2g} Raman 活性特征峰. 614 cm⁻¹ 处的 Raman 峰是由固溶体中氧缺位的形成而产生的^[15]. 从上图中可看出, 因溶胶-凝胶法制得的 CuO-CZO-400、CuO-CZO-650 催化剂有大量氧从 CeO₂ 晶格中失去, 导致 466 cm⁻¹ 处的 CeO₂ 活性特征峰强度减少, 而 CuO/CZO-400、CuO/CZO-650 催化剂因用溶胶-凝胶 + 浸渍法制得, 使得从 CeO₂ 晶格中失去的氧量相对较少, 则导致 466 cm⁻¹ 处的 CeO₂ 活性特征峰强度较大. 4 个催化剂中均出现 614 cm⁻¹ Raman 峰这也进一步证明了 CuO - CZO 和 CuO /CZO 中形成了固溶体. Xie^[20]

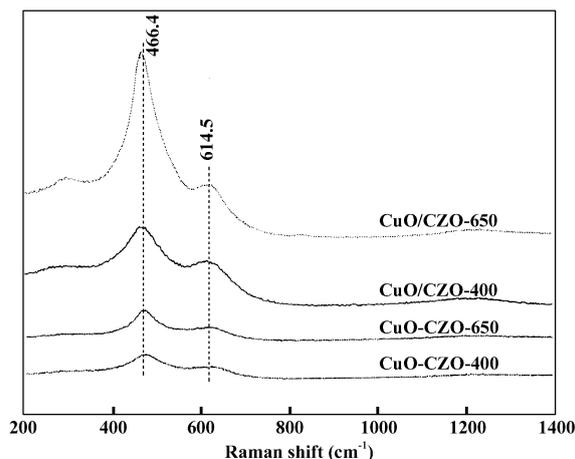


图3 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{CuO/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂的 Raman 谱图

Fig. 3 Raman spectra of $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ and $\text{CuO/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ catalysts

在 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_Y$ 体系中也观测到类似的现象.

图4给出了4种催化剂的CO氧化活性. CuO-

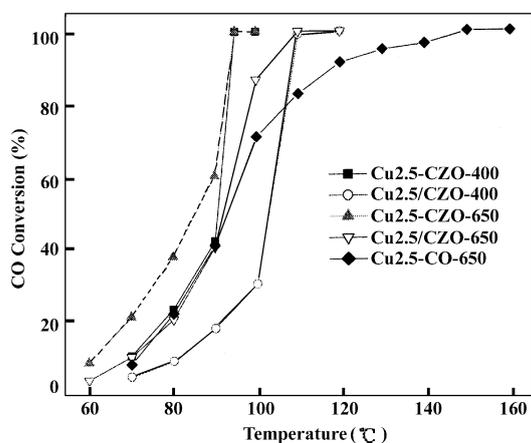


图4 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{CuO/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂的CO氧化活性

Fig. 4 Catalytic activities of $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ and $\text{CuO/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ catalysts for CO oxidation

CZO-400 、 CuO/CZO-400 、 CuO-CZO-650 、 CuO/CZO-650 的 T_{90} (转化率为90%时所需的反应温度)分别为92、105、92和105 °C. 溶胶-凝胶法制备的催化剂 CuO-CZO 的活性明显高于溶胶-凝胶 + 浸渍法制备的催化剂 CuO/CZO , CeO_2 表面高分散的 CuO 被认为是低温CO氧化的活性中心. 但是对照表2中的 CuO 粒子大小, 可以发现 Cu2.5-CZO-400 、 Cu2.5-CZO-650 中的晶体表面的氧化铜晶粒较大, 分别为3.56和24.1 nm, 因此我们认为可能是固溶体的形成和氧缺位促使CO氧化活性提高. 而我们知道, 在铜铈催化剂体系中 Cu 、 Ce 的相互作用是

普遍存在的, 那么是否溶胶-凝胶法制备的催化剂的活性高的原因主要来源于 Cu 、 Ce 的相互作用比溶胶-凝胶 + 浸渍法的更强? 为了更清楚地说明这个问题, 我们又采用溶胶-凝胶法制备了不含 ZrO_2 的催化剂 Cu2.5-CO-650 , 并比较它们的活性. 由图可见, 催化剂 Cu2.5-CZO-650 活性高于 Cu2.5-CO-650 , 而两者都存在 Cu 、 Ce 的相互作用, 说明 Cu 、 Ce 的相互作用不是催化剂活性高的主要原因. 这样我们推测催化剂具有较高活性的主要原因可能来源于氧缺位.

参照文献[14], 用从 614 cm^{-1} 和 466 cm^{-1} 峰的 Raman 峰面积之比 (A_{614}/A_{466}), 来表征催化剂中氧缺位的浓度. CuO-CZO-400 、 CuO/CZO-400 、 CuO-CZO-650 、 CuO/CZO-650 催化剂的 A_{614}/A_{466} 的值分别为55%、34%、52%、38%. 表3给出了

表3 CO氧化活性与催化剂中氧缺位的关系

Table 3 Relationship between CO conversion and A_{614}/A_{466} ratio

| Catalyst | CO conversion (%) | A_{614}/A_{466} |
|----------------------|-------------------|-------------------|
| CuO/CZO-400 | 17.4 | 34 |
| CuO-CZO-400 | 41.7 | 55 |
| CuO/CZO-650 | 40.0 | 38 |
| CuO-CZO-650 | 59.8 | 52 |

90 °C下催化剂的CO转化率和催化剂对应的 A_{614}/A_{466} 的对应关系. 从中可看出CO的转化率大小与固溶体氧缺位比重有一定对应关系. 因此进一步说明了溶胶凝胶法制得的 CuO-CZO 的活性较高主要是由于固溶体和氧缺位形成.

3 结 论

溶胶-凝胶法制备的 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂的CO氧化活性明显高于溶胶-凝胶 + 浸渍法制备的 $\text{CuO/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂; 溶胶-凝胶法制备的 $\text{CuO-Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 催化剂 CeO_2 表面高分散的 CuO 颗粒较大及容易形成氧缺位比重增加, 导致CO氧化活性提高.

参考文献:

- [1] Roberta D M, Paolo F. *Appl. Catal. B* [J], 2000, **24**: 157 ~ 167
- [2] Li Yong-xiu (李永绣), Cheng Chang-ming (程昌明), Chen Wei-fan (陈伟凡), et al. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报) [J], 2006, **22**(4): 733 ~ 737

- [3] Guan Ye-jun(关业军), Li Can(李 灿). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2007, **28**(5): 392 ~ 394
- [4] Tan Jian-hua(谭建华), Zhong Shun-he(钟顺和). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2006, **20**(3): 245 ~ 248
- [5] Wang Wei(王 伟), Wang Jian-bing(王建兵), Zhu Wan-peng(祝万鹏), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2007, **21**(5): 401 ~ 405
- [6] Wu Shao-liang(吴韶亮), Gao Xiao(高 晓), Liu Xin-mei(刘欣梅), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2007, **21**(4): 338 ~ 343
- [7] Zheng Xiu-cheng(郑修成), Zhang Xiao-li(张晓丽), Wang Shu-rong(王淑荣), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2005, **26**(11): 971 ~ 976
- [8] Hori C E, Permana H, Simon N, *et al.* *Appl. Catal. B* [J], 1998, **1**: 105 ~ 117
- [9] Ricken M, Nolting J, Riess I. *J. Sol. Sta. Chem.* [J], 1984, **54**: 89 ~ 99
- [10] Fornasiero P, DiMonte R, Ranga R G, *et al.* *J. Catal.* [J], 1995, **1**: 168 ~ 177
- [11] Laachir A, Perrichon V, Badri A, *et al.* *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* [J], 1991, **87**(10): 1 601 ~ 1 610
- [12] Schmiege S J, Belton D N. *Appl. Catal. B* [J], 1995, **6**: 127 ~ 144
- [13] Shyu J Z, Weber W H, Gandhi H S. *J. Phys. Chem.* [J], 1988, **92**: 4 964 ~ 4 970
- [14] Pu Z Y, lu J Q, Luo M F, *et al.* *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 18 695 ~ 18 702
- [15] Luo M F, Yan Z L, Jin L Y, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2006, **110**: 13 068 ~ 13 071
- [16] Luo M F, Yan Z L, Jin L Y. *J. Mol. Catal. A* [J], 2006, **260**: 157 ~ 162
- [17] Jensen J R, Johannessen T, Livbjerg H. *Appl. Catal. A* [J], 2004, 117 ~ 122
- [18] Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, *et al.* *J. Catal.* [J], 2000, 195 ~ 199
- [19] Luo M F, Zhong Y J, Yuan X X, *et al.* *Appl. Catal. A* [J], 1997, **162**: 121 ~ 131
- [20] Xie G Q, Luo M F, He M, *et al.* *J. Nanopart. Res.* [J], 2007, **9**: 471 ~ 478

Effect of Preparation Method on Catalytic Activity of CO Oxidation over CuO-Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ Catalysts

HONG Qing-hong^{1,2}, SONG Yu-peng², JIA Ai-ping¹, PU Zhi-ying¹, LUO Meng-fei¹

(1. Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

2. College of Chemistry and Medicine Engineering, Jinhua College of Profession and Technology, Jinhua 321017, China)

Abstract: CuO-Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ catalysts were prepared by two sol-gel methods and tested for CO oxidation. H₂ temperature programmed reduction results revealed that the CuO particles are more finely dispersed in the catalyst prepared by sol-gel method. Also, Raman spectra of the catalysts indicated that more oxygen vacancies were formed in the catalyst prepared by sol-gel method than that by sol-gel impregnation method. These two facts contributed to the higher activity for the sol-gel. The catalyst prepared by sol-gel method was easy to form oxygen vacancies and larger size finely dispersed CuO, which can enhance the catalytic activity.

Key words: CuO-Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ catalysts; Dispersion; Oxygen vacancies; CO oxidation