

铜锰盐前驱体对铜锰催化剂变换反应性能的影响

何润霞, 智科端, 王 斌, 武 芳, 姜浩强, 刘全生*

(内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古工业催化重点实验室, 呼和浩特 010051)

摘要:以铜锰硝酸、铜锰硫酸、铜锰醋酸和铜锰氯化盐为前驱体, 采用共沉淀法制备了铜锰催化剂, 利用 XRD、TPR、STPR(表面氧化程序升温还原)、TPD 和 XPS 等对样品进行了表征, 并考察了其水煤气变换反应催化性能。结果表明, 所制备的催化剂主晶相均为尖晶石结构的 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 金属固溶体, 经变换反应后均被还原分解为 Cu 和 MnO, 其中以铜锰醋酸盐制备得到的样品出现了较为明显的 MnCO_3 特征衍射峰。铜锰醋酸盐制备的样品因单质铜和氧化锰协同效应良好, 可显著增加对 CO_2 的吸附能力, 提高其表面铜的分散性, 具有良好的热稳定性和低温变换反应活性。以铜锰硝酸盐制备的样品在 400 ~ 450 °C 维持了较高的热稳定性及催化活性, 但在 300 °C 以下 CO 转化率明显下降, 而以铜锰硫酸盐及铜锰氯化盐制备的样品在 200 ~ 450 °C 测试温区内催化性能较差。

关键词:铜锰催化剂; 铜锰盐前驱体; 变换反应; 催化性能

中图分类号: TQ426.6, O643.32

文献标志码: A

煤由于储量丰富、价格低廉, 逐渐成为人们关注的一种能源, 其中褐煤占全国煤炭储量的 13% 左右。褐煤是一种高挥发分、高水分、高灰分、低热值、低灰熔点的劣质燃料, 因此, 转化为高附加值的化学产品是提高褐煤经济价值更为重要的途径。煤气化制合成气及其碳氢比调整是煤炭转化的必经之途。一氧化碳变换反应在煤制合成气的精制与净化中占有重要地位, 为调节 H_2/CO 的比例, 同时为满足燃料电池技术发展的需求^[1], 对 CO 变换反应提出新的要求, 因此, 新型变换催化剂的研制工作在国内得到了很大的重视^[2-4]。在过去的 10 多年, 变换催化剂的研究主要集中在贵金属负载型催化剂上, 如负载型贵金属 Au、Pt 催化剂^[5-9]对水煤气变换反应表现出良好的低温活性。但由于贵金属昂贵的价格, 新型变换催化剂的研究重点更多已转向过渡金属催化剂上^[10], 铜锰催化剂是除工业化外研究较多的一种变换催化剂^[11-20]。铜锰催化剂通常采用沉淀法制备, 但沉淀反应过程所具有的多相、动态、非线性等特点使其过程控制复杂。近年来, 研究者逐渐认识到催化剂的根源结构设计 (ra-

tional catalyst design) 不能单纯依赖于沉淀终产物的焙烧、还原等后处理过程, 而是应当从沉淀反应开始就进行催化剂组成、结构的设计与控制合成^[21-23]。对于铜锰催化剂, 相关研究只注重了不同组成及不同制备工艺所造成的催化剂成品织构的变化^[24-25], 却对中和母液在溶解、混合等一系列过程所发生的变化缺乏认识和研究, 对其改变中和过程的特性更是缺乏深入研究, 即忽略了对形成催化剂主体织构有着重要影响甚至是决定性作用的中和母液及中和过程的研究, 特别是将催化剂性能与中和母液性质和中和过程关联的研究报道很少。姜浩强等^[26]研究了不同阴离子环境对铁基变换催化剂性能的影响, 发现 SO_4^{2-} 环境下制备的催化剂活性较好, 而 Cl^- 环境下制备的催化剂活性较差。杨丽等^[27]研究了沉淀反应体系中的阴离子种类对所制备铜锰催化剂的织构、热稳定性和催化性能的影响, 表明其与 $2[\text{OH}^-]/[\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{2+}]$ 密切相关, 当 $2[\text{OH}^-]/[\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{2+}] = 1.2$ 时, 在 CH_3COO^- 环境下制备的催化剂活性远高于其它阴离子制备的样品。Kusama 等^[28]考察了醋酸铈、氯化铈和硝酸铈 3

收稿日期: 2015-10-03; 修回日期: 2015-11-10.

基金项目:国家自然科学基金项目 (21266017, 21566028, 21566029)、内蒙古科技计划项目 (20101502) 及内蒙古自然科学基金项目 (2015BS0206, 2014MS0220) 资助 (This work has been financed by the Natural Science Foundation of P. R. China (21266017, 21566028, 21566029), Inner Mongolia Science and Technology Project (20101502) and Inner Mongolia Natural Science Foundation (2015BS0206, 2014MS0220)).

作者简介:何润霞 (1964-), 女, 博士, 副教授, 硕士研究生导师 (He Run-xia (1964-), Female, Doctor, Associate Professor, Master Instructor).

* 通讯联系人, Tel: 0471-6575722, E-mail: liuqs@imut.edu.cn.

种前驱体制备的 Rh/SiO₂ 催化剂,发现在 CO₂ 加氢反应中以氯化铑为前驱体制备的催化剂,CO₂ 转化率最低,而以醋酸铑、硝酸铑为前驱体制备的催化剂主要产物为 CO,以氯化铑为前驱体制备的催化剂主要产物为甲烷. 职国娟等^[29]考察了镍盐前驱体对 CO₂ 甲烷化 Ni/SiC 催化剂性能的影响,结果表明,以醋酸镍和乙酰丙酮镍为前驱体制备的催化剂活性相近,且明显高于以氯化镍和硝酸镍制备的催化剂. 陈吉祥等^[30]研究了不同镍盐前驱体对 CH₄-CO₂ 重整 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响,发现在催化剂的制备过程中镍盐中的阴离子影响着镍离子在催化剂中的分散及存在状态,影响着镍与载体的相互作用.

在实验室前期研究工作的基础上,考察了以不同铜锰盐为前驱体制备的催化剂结构特点及在水煤气变化反应中的催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共沉淀(正沉淀)法制备了不同铜锰盐为前驱体的铜锰变换催化剂样品. 制备过程如下:分别将铜锰硝酸盐、铜锰硫酸盐、铜锰醋酸盐和铜锰氯化物的混合物按 1:1(mol)的比例配制成浓度为 0.225 mol/L 的混合液,置于 45 ℃ 的恒温水浴锅中,搅拌速率保持在 300 rad/min,当溶液完全溶解混合均匀后,用恒流泵(YZ1515X)控制 NaOH 溶液(4 mol/L)的滴加速度(10.5 rad/min),过程中采用 PE640 型酸度计实时监测记录体系 pH 值变化,反应沉淀和热煮老化过程均在 45 ℃ 恒温水浴中进行,搅拌速度为 300 rad/min,热煮老化时间为 30 min,所得到的沉淀物经洗涤后(中性, pH 为 7 左右)于烘箱中 80 ℃ 干燥 4 h,在空气气氛中 550 ℃ 焙烧 4 h,制得催化剂样品. 所制备样品分别以 CuMn-NO₃、CuMn-SO₄、CuMn-OAc 和 CuMn-Cl 表示.

1.2 活性测试

变换反应催化性能测试在内径为 $\phi 6$ mm 的不锈钢管式积分固定床反应器中进行,催化剂装量为 500 mg(粒径 0.450~0.180 mm),空速为 20 000 mL $\cdot$ g⁻¹ $\cdot$ h⁻¹,水气比:4.0,原料气组成为 CO:65.60%、CO₂:1.76%、H₂:31.72% 及 Ar 平衡. 通入原料气后,催化剂床层温度从室温以 2 ℃/min 速度升温到 450 ℃,在 190 ℃ 时按计量通入水蒸气,在 450 ℃ 恒温 180 min. 再以 2 ℃/min 的速度降温,

进行活性测试,直至降到 200 ℃. 干基原料气和变换气组成使用 SP3420 气相色谱仪在线分析,热导检测,文中活性数据均是 3 次测量的平均值.

1.3 样品表征

XRD:采用德国 D8 Advance 型 X-射线衍射仪, Cu 靶, Ni 滤波, Si-Li 探测器, 40 kV $\times$ 40 mA, 扫描范围:20°~80°,扫描速度:2°/min,晶粒尺寸由谢乐公式计算得到.

TPR、STPR、TPD 测试均在美国 Micromeritics 公司 AutoChem2920 化学吸附仪上进行.

TPR:催化剂的装样量为 20 mg. 在 Ar 气氛下从室温升到 120 ℃,吹扫 30 min 后降到室温,然后切换为含 H₂ 为 8.9%(v/v)的 H₂-Ar 混合气,流速为 30 mL/min. 系统稳定后,以 10 ℃/min 的速率从室温升至 600 ℃.

STPR(表面氧化程序升温还原):催化剂装样量为 20 mg. 在 Ar 气氛下从室温升到 120 ℃,吹扫 30 min 后再降到室温. 切换流量为 50 mL/min 的 8.9% H₂/Ar(v/v)混合气,系统稳定后,以 10 ℃/min 的速率从室温升温至 600 ℃, H₂ 还原峰峰面积用 A₁ 表示;然后降到 60 ℃,用 Ar 气吹扫至系统稳定,再以 30 mL/min 的流量通入 N₂O 气体进行表面氧化 30 min,再用 Ar 气吹扫至系统稳定,通入流量为 50 mL/min 的 8.9% H₂/Ar(v/v)气,以 10 ℃/min 升到 600 ℃, H₂ 还原峰峰面积用 A₂ 表示.

TPD:催化剂变换反应后样品 50 mg,在 Ar 气氛下由室温升到 120 ℃,吹扫 30 min 后,降温到室温,系统稳定后在 Ar 气氛下从室温升温至 600 ℃,进行程序升温脱附,得到变换反应后样品脱附的 TPD 曲线.

XPS:X 射线光电子能谱分析在英国 VG Scientific 公司产 ESCALAB-210 型仪器上进行. Mg-K α 靶,功率 200 W,系统真空度为 10⁻⁸ Pa,以污染碳的 C 1s(BE=284.6 eV)作荷电校准. 采集到的数据用 XPS-PEAK4.1 软件进行拟合.

2 结果与讨论

2.1 催化性能

图 1 为不同铜锰盐为前驱体制备的催化剂经 450 ℃ 耐热 180 min 后降温过程的 CO 转化率. 由图可知, CuMn-OAc 样品在 300~400 ℃ 之间 CO 转化率基本保持不变,为 97% 左右, 250 ℃ 时为 70%, 200 ℃ 时降为 33%. CuMn-NO₃ 样品的 CO 转化率

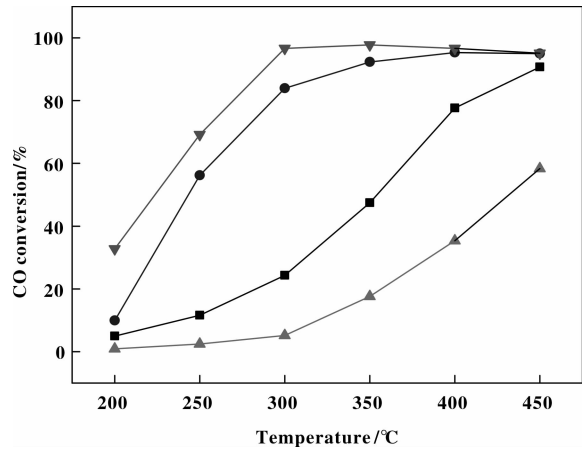


图 1 不同铜锰盐制备催化剂的 CO 转化率

Fig. 1 CO conversion of catalysts with prepared by different copper-manganese salt

CuMn-NO₃ (●), CuMn-SO₄ (■), CuMn-OAc (▼), CuMn-Cl (▲)

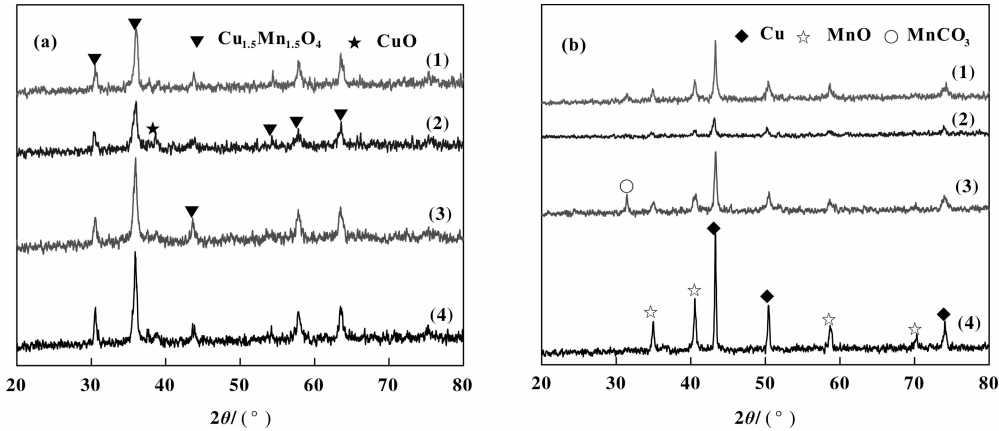


图 2 不同铜锰盐制备催化剂的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of catalysts with prepared by different copper-manganese salt

a. calcined patterns; b. spent patterns

(1) CuMn-NO₃; (2) CuMn-SO₄; (3) CuMn-OAc; (4) CuMn-Cl

表 1 不同铜锰盐制备催化剂的结构参数				
Table 1 structural parameters of catalysts with prepared by different copper-manganese salt				
Sample	Crystalline phase(PDF) Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄ (35-1172)		Average partical size/nm	
	2θ/° (hkl) (311)	d/nm	Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄	Cu ^a
CuMn-NO ₃	36.07	0.2490	22.36	52.87
CuMn-SO ₄	36.10	0.2486	18.93	40.05
CuMn-OAc	36.03	0.2491	18.69	40.68
CuMn-Cl	36.04	0.2487	35.56	130.8
Standard card	35.97	0.2495	—	—

a. Calculated by Scherrer equation using (111) plane (cubic Fm-3m225)

其中 CuMn-OAc 和 CuMn-NO₃ 样品在 2θ=31.5° 出现了 MnCO₃ 衍射峰. 由表 1 可见, 各样品的 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ (311) 结构参数, 与标准物相 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄(311) 的衍射峰相比, 出峰位置均向高

均比 CuMn-OAc 样品低, 在 200 ~ 300 °C 之间, 比 CuMn-OAc 样品低 20% 左右. CuMn-SO₄ 样品在降温过程中 CO 转化率下降幅度较大, 250 °C 时只有 11.6%, CuMn-Cl 样品在整个测试温区 CO 转化率均较低, 300 °C 以下几乎没有活性.

2.2 物相分析

图 2 为不同铜锰盐前驱体制备的催化剂和变换反应后样品的 XRD 衍射图谱. 并将各样品主晶相 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄(311) 的结构参数和变换反应后 Cu 的晶粒尺寸列于表 1 中. 由图 a 可见, 各催化剂样品的主晶相均为尖晶石结构的 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ (JCPDS35-1172) 金属固溶体, 此外, 在各样品中均发现有少量铜氧化物晶相, 说明有部分 Cu²⁺ 没有进入到尖晶石 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 晶格中. 经变换反应后(图 b), 尖晶石结构的 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 金属固溶体均被还原分解为 Cu (JCPDS 04-0836) 与 MnO (JCPDS 07-0230),

角度偏移,说明样品中 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 311 晶面间距均缩小,晶面间距的变化量说明立方晶系尖晶石结构的 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 金属固溶体中发生了不同数量的铜锰离子间的同晶替代. CuMn-NO_3 和 CuMn-OAc 样品中 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 311 晶面间距(0.249 0、0.249 1 nm)与 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (311) 晶面间距标准值 0.249 5 nm 最为接近,大于 CuMn-SO_4 样品(0.248 6 nm)和 CuMn-Cl 样品(0.248 7 nm),表明 CuMn-OAc 和 CuMn-NO_3 样品中有较多 Cu^+ 、 Cu^{2+} (其离子半径分别为 0.096 和 0.072 nm)同晶替代 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} (其离子半径分别为 0.062 和 0.054 nm)的现象发生,意味着铜锰组分的分布均匀,金属间协同效应好. CuMn-SO_4 样品中铜锰离子同晶替代数量少的原因是硫酸根为立体空间结构,残留在其中的 SO_4^{2-} 在 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧过程中由于空间效应导致其较难脱除及分解,阻碍铜锰离子之间的同晶替代. Cl^- 在洗涤和焙烧过程中难以脱除,导致其铜锰离子同晶替代数量较少. 通过 Scherrer equation 计算得到 4 个样品的晶粒尺寸. 虽然各样品经焙烧后得到的主晶相一致,但它们的晶粒大小不同,这是因为在不同的溶液环境下,铜锰的存在状态不同,导致其前驱体形成过程和形成后的结构和织构不同^[31],最终直接影响其织构性质. 在变换反应过程中由于高温烧结 Cu 晶粒均长大. 在硫酸、硝酸和醋酸溶液环境中制备的样品 Cu 晶粒长大的幅度较小,而在氯溶液环境中制备的样品经变换反应后 Cu 的烧结较严重,由于难以脱除的 Cl^- 干扰了锰对铜的协同效应,使铜晶粒得不到有效的隔离而聚集长大.

2.3 H_2 -TPR/STPR

图 3 为不同铜锰盐前驱体制备铜锰催化剂的 H_2 -TPR 图谱,结合文献及实验分析可知^[32-34],各样品的还原主峰温度均在 250 ~ 350 $^{\circ}\text{C}$ 之间,认为是铜锰尖晶石相 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的还原,相比于 Mn_2O_3 的还原要容易^[35],该现象可解释为铜对锰的还原有促进作用. 此外,在 100 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 之间还观察到有肩峰,认为是氧化铜的还原(与 XRD 表征结果一致), Cu^{2+} 在 CuO 中比在铜锰尖晶石 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中还原容易^[35-36],且在还原反应过程中,因为没有锰的协同作用,生成的铜晶粒很容易结块变大. 由图可知,各样品除了在 171 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一较弱的 CuO 还原峰外,在 217 $^{\circ}\text{C}$ 左右还有一较明显的 CuO 还原峰, CuMn-Cl 样品的 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 还原峰明显分为两部分,这是由于 Cl^- 的体积比较小,

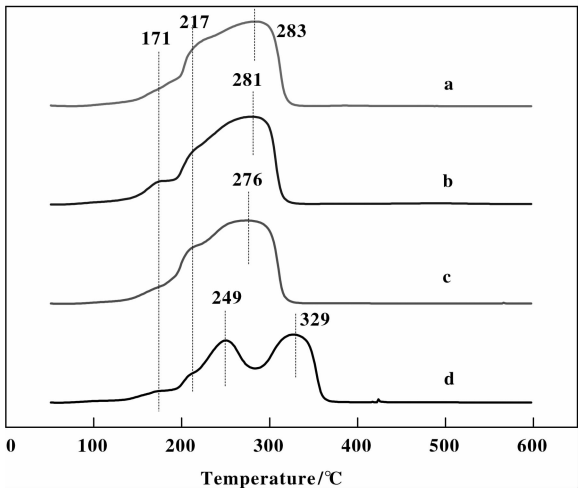


图 3 不同铜锰盐制备催化剂的 H_2 -TPR 图谱

Fig. 3 H_2 -TPR profiles of catalysts with prepared by different copper-manganese salt

a. CuMn-NO_3 ; b. CuMn-SO_4 ; c. CuMn-OAc ; d. CuMn-Cl

可能部分进入到晶格中,使铜锰周围的电子云密度减少,抑制 Cu-O 键的解离,而使 Cu 与 MnO 协同效应变差,增加了对还原速率的抑制效应,导致样品较难还原,同时还原后铜的晶粒尺寸显著增加.

图 4 为不同铜锰盐制备催化剂的 STPR 曲线,同时得到的参数计算结果列于表 2 中. 根据文献[37-43],采用 N_2O 氧化表面 Cu 的方法来测定表面 Cu 的分散度. 首先用 8.9% 的 H_2/Ar 混合气,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,从室温升到 600 $^{\circ}\text{C}$,将催化剂完全还原,此时的还原峰面积 A_1 是全部铜氧化物还原所消耗 H_2 的量. 降温后,切换到 N_2O 对催化剂表面 Cu 进行氧化,在 60 $^{\circ}\text{C}$ (文献[38]报道,在 20 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 的温区内 N_2O 选择性氧化催化剂表面的铜)下氧化 35 min,反应方程式如下: $\text{N}_2\text{O} + 2\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$,然后再切换到 H_2/Ar 混合气,系统稳定后升温至 600 $^{\circ}\text{C}$,得到二次还原峰,峰面积 A_2 是表面 Cu 还原消耗 H_2 的量. 表面铜分散度的计算用如下公式^[39]:

$$\text{SA}_{\text{Cu}}(\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) = \frac{2 \frac{A_2}{A_1} \times A_v \times L_{\text{Cu}}}{100 \times W_{\text{Cu}} \times N_A}$$

A_v : Avogadro's number

L_{Cu} : Cu content(%) in the catalyst

W_{Cu} : atomic weight of Cu(63.5 g/mol)

N_A : $1.7 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ number of surface Cu atoms in unit surface area

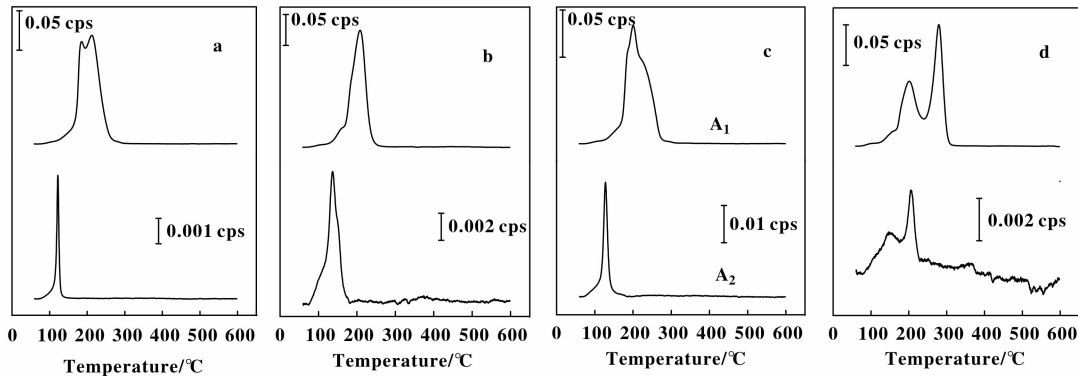


图 4 不同铜锰盐制备催化剂的 STPR 曲线

Fig. 4 STPR profiles of catalysts with prepared by different copper-manganese salt
a. CuMn-NO₃; b. CuMn-SO₄; c. CuMn-OAc; d. CuMn-Cl

表 2 不同铜锰盐制备催化剂的 STPR 计算参数

Table 2 STPR calculated parameter of catalysts with prepared by different copper-manganese salt

Sample	CuMn-NO ₃		CuMn-SO ₄		CuMn-OAc		CuMn-Cl	
	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂
Area Peak	9.56	0.48	9.12	0.43	9.51	0.68	9.64	0.15
Temperature/°C	212	122	208	136	201	128	279	204
Cu/%	50.07		46.02		48.44		52.61	
SA _{Cu} /m ² · g ⁻¹	28.04		24.19		34.10		9.13	

Cu /% representatives Weight percent in Cu catalysts

由图可知，各样品的二次还原峰温均较一次提前 80 °C 左右，说明 H₂ 二次还原的是表面氧化铜。CuMn-Cl 样品的一次和二次还原温度均是最高，表明其难还原，这是导致其催化性能较差的一个原因。CuMn-OAc 和 CuMn-NO₃ 样品的二次还原温度相近，说明两种样品的表面铜物种化学性能相近。从表 2 可看出，各样品具有不同的表面铜分散度 (SA_{Cu}(m²g⁻¹))，其大小顺序为：CuMn-OAc>CuMn-NO₃>CuMn-SO₄>CuMn-Cl，CuMn-OAc 样品具有最高的表面铜分散度 34.10 m²g⁻¹，且其表面铜物种化学活性高。

2.4 CO₂- TPD

为了考察变换反应后样品表面的吸附状态，对不同铜锰盐制备的催化剂经变换反应后样品在 Ar 气氛中进行了直接升温脱附的 TPD 实验，结果见图 5。各样品脱附气体经气相色谱分离标定均为 CO₂，表明在变换反应气氛下各样品均有一定的 CO₂ 吸附能力。CuMn-OAc 和 CuMn-NO₃ 样品均在

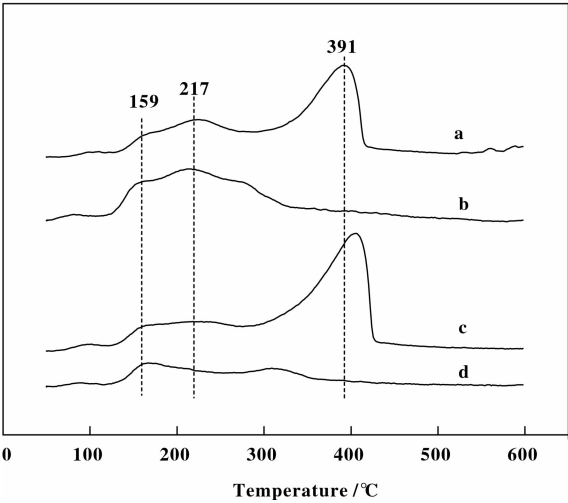


图 5 不同铜锰盐制备的催化剂经变换反应后样品的 CO₂-TPD

Fig. 5 CO₂-TPD profiles of catalysts spent with prepared by different copper-manganese salt

a. CuMn-NO₃; b. CuMn-SO₄; c. CuMn-OAc; d. CuMn-Cl

150 ~ 450 ℃ 之间出现两个脱附峰，并具有相近的 CO₂ 脱附温度，说明两者具有相同类型的 CO₂ 活性吸附位，CuMn-OAc 样品脱附峰的面积较 CuMn-NO₃ 大，表明 CuMn-OAc 表面 CO₂ 吸附中心的数目较 CuMn-NO₃ 多。CuMn-Cl 样品在 200 ℃ 以下有一个 CO₂ 脱附峰，且其 CO₂ 脱附量较小。CuMn-SO₄ 样品在 122 ~ 327 ℃ 之间有一个 CO₂ 脱附峰，温区宽，弥散，无明显的选择性，表面化学性质不均一，其 CO₂ 脱附量小于 CuMn-NO₃ 样品而大于 CuMn-Cl 样品。TPD 表征结果较好的解释了 XRD 表征中变换反应后样品出现 MnCO₃ 物相的结果，CuMn-Cl 样品没有出现 MnCO₃ 物相衍射峰的原因可能为 CO₂ 吸附量较少，CuMn-SO₄ 样品虽然有一定的 CO₂ 吸附量，但吸附强度较弱，不足以形成 MnCO₃ 物相。

2.5 XPS

为进一步了解不同铜锰盐对铜锰催化剂表面物

种的化学状态、元素性质与催化活性之间关系的影响，分别对各使用后样品进行了 XPS 测试，Cu 2p_{3/2}、Mn 2p_{3/2} 的高斯分峰拟合见图 6，相关数据列于表 3 和表 4 中。从图表中可看出，各样品中均包含有 Cu⁰、Cu⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Mn³⁺、Mn⁴⁺。图 6 (a) 显示，CuMn-NO₃、CuMn-SO₄、CuMn-OAc 和 CuMn-Cl 样品 Cu 2p_{3/2} 的结合能主峰依次为 933.2 eV、933.6 eV、932.9 eV、933.2 eV，其中 CuMn-SO₄ 样品的结合能最大，而且峰型较其它样品变宽，CuMn-OAc 样品的结合能最小，其中心位置在 932.9 eV 左右，可知不同铜锰盐环境下制备得到的催化剂表面铜的电子密度不同。文献[44]报道，CuO 的 Cu²⁺ 2p_{3/2} 结合能为 933.8 eV，其伴生峰 (shake up) 位置在结合能 940 ~ 945 eV 之间，Cu₂O 的 Cu⁺ 2p_{3/2} 结合能为 932.2±0.3 eV，在含锰化合物中，其结合能有降低趋势。从上可知，各样品的

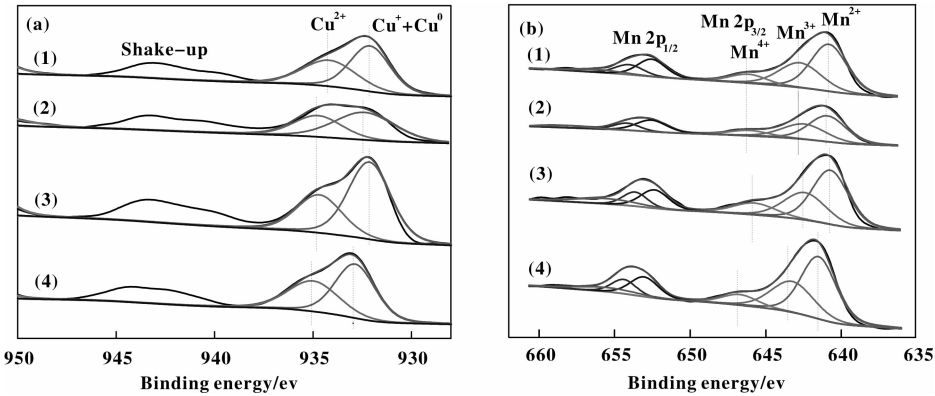


图 6 不同铜锰盐制备的催化剂变换反应后样品的 Cu 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{3/2} XPS 谱图的拟合曲线

Fig. 6 XPS spectra of Cu 2p_{3/2} and Mn 2p_{3/2} of catalysts spent with prepared by different copper-manganese salt

a: Cu 2p_{3/2}; b: Mn 2p_{3/2}
(1) CuMn-NO₃; (2) CuMn-SO₄; (3) CuMn-OAc; (4) CuMn-Cl

表 3 样品的 XPS Cu 2p_{3/2} 结合能结果

Table 3 XPS date of binding energies in the Cu 2p_{3/2} region for samples

Sample	Binding energy/eV		Cu ⁿ⁺ /% ^b	
	Cu ⁰ + Cu ⁺	Cu ²⁺	I(Cu ⁰ + Cu ⁺)	I(Cu ²⁺)
CuMn-NO ₃	932.15(2.6)	934.33(3.2)	63.5	36.5
CuMn-SO ₄	932.16(3.6) ^a	934.53(2.9)	61.4	38.6
CuMn-OAc	932.13(2.5)	934.72(2.8)	65.7	34.3
CuMn-Cl	932.86(2.4)	935.00(3.0)	58.6	41.4

a. Numbers in parentheses refer to the FWHM in eV; b. percentage of ion on the surface of sample

表 4 样品的 XPS Mn 2p_{3/2} 结合能结果

Table 4 XPS date of binding energies in the Mn 2p_{3/2} region for samples

Sample	Binding energy/eV			Mn ⁿ⁺ / % ^b		
	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	I (Mn ²⁺)	I (Mn ³⁺)	I (Mn ⁴⁺)
CuMn-NO ₃	640.82 (2.8)	642.70 (3.3)	646.09 (3.2)	53.6	35.3	11.1
CuMn-SO ₄	640.92 (2.9)	642.37 (3.4)	645.84 (3.1)	52.5	36.3	11.2
CuMn-OAc	640.73 (2.8)	642.51 (3.3)	645.90 (3.3)	54.0	32.1	13.9
CuMn-Cl	641.42 (2.8)	642.93 (3.4)	646.53 (3.0)	49.7	38.6	11.7

a. Numbers in parentheses refer to the FWHM in eV; b. percentage of ion on the surface of sample

结合能均低于 CuO 的 Cu 2p 结合能(933.8 eV), 而高于 Cu₂O 的 Cu 2p 结合能(932.5 eV), 说明催化剂中的 Cu 组分以 Cu²⁺ 和 Cu⁺(Cu⁰) 的混合形式存在. Cu⁺ 和 Cu⁰ 的结合能相差很小, XPS 分析很难区分两者, 但在 XRD 表征中变换反应后样品均出现单质铜. 为了更准确的确定 Cu 元素的价态和化学环境, 还需要参考 Cu 物种的俄歇参数, 常用改进的俄歇参数 α' ($\alpha' = \alpha + h\nu$) 来对不同样品进行比较. 通过计算得到各样品 Cu 的俄歇参数 α' 见表 5^[45]. 从表中数据可以确定 Cu 在各样品表面主要以 Cu⁰、Cu⁺、Cu²⁺ 存在.

表 5 不同铜锰盐制备催化剂变换反应后样品 Cu 的 Auger 参数

Table 5 Cu Auger parameters of catalysts spent with prepared by different copper-manganese salt

sample	Auger parameters(α')/eV	
CuMn-NO ₃	1850.5	1852.4
CuMn-SO ₄	1850.8	1851.2
CuMn-OAc	1850.1	1852.6
CuMn-Cl	1850.7	1851.1

由表 3 可知, 不同价态的铜物种, 在含锰化合物中, Cu⁰+Cu⁺ 的化学位移与标准结合能相比, 除 CuMn-Cl 样品外, 均向低结合能方向移动, 表明 Cu⁺ 所带的正电荷数减少, Cu⁰+Cu⁺ 周围的电荷密度增加^[46], 原子之间存在较强的相互作用, 各样品中以 CuMn-Ac 样品 Cu⁰+Cu⁺ 电荷密度增加最多, 而 Cu²⁺ 均向高结合能方向移动. 表面 (Cu⁺+Cu⁰)/Cu²⁺ 之比较多, 有利于 CO+H₂O 变换反应的进行. 4 个样品中的 (Cu⁺+Cu⁰)/Cu²⁺ 之比大小顺序为 CuMn-

OAc>CuMn-NO₃>CuMn-SO₄>CuMn-Cl, 因此 CuMn-OAc 样品更有利于 CO+H₂O 变换反应的进行. 变换反应后样品 Mn 2p_{3/2} 的主峰出现在结合能 641.0 ~ 642.0 eV 之间, 没有出现 Mn 2p_{3/2} 的伴生峰, Mn 2p_{1/2} 主峰出现在结合能 653.0 ~ 654.0 eV 之间, 同样没有出现 Mn 2p_{1/2} 的伴生峰. 据文献[47-48], Mn 2p_{3/2} 谱峰在高结合能处不出现伴生峰可以说明样品表面存在 Mn²⁺ 物种. 由表 4 可知, 各样品均存在 Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺, 但各锰物种的结合能位置由于铜物种的影响均较纯 MnO (640.9 eV)、Mn₃O₄ (641.7 eV)、Mn₂O₃ (641.8 eV) 和 MnO₂ (642.4 eV) 的 Mn 2p_{3/2} 结合能位置向增大的方向偏移, 尤以 Mn⁴⁺ 结合能位置偏离更为严重, 说明催化剂表面 Mn⁴⁺ 电子密度较小, 对催化剂性能的影响可以忽略, 所以影响催化剂性能的锰物种主要是 Mn²⁺ 和 Mn³⁺, 据文献[49]可知, 表面 Mn²⁺ 多, 有利于氧化还原反应的进行, 这主要是由于铜锰之间协同效应的结果. 上面 4 个样品主要均以结合能 641.0 ~ 642.0 eV 位置的 Mn²⁺ 为主, 样品表面的 Mn²⁺/Mn³⁺ 分别为 1.518, 1.446, 1.682, 1.288, 可知 CuMn-OAc 样品的活性锰物种最强.

由活性测试结果与 XRD、TPR、STPR、TPD、XPS 表征可知, CuMn-OAc 样品具有良好的耐热性能及低温变换反应活性, CuMn-NO₃ 样品高温催化性能及热稳定性良好, 而 CuMn-SO₄ 和 CuMn-Cl 样品在 200 ~ 450 °C 测试温区内催化性能均较差. 各样品的主晶相均为尖晶石结构的 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 金属固溶体, 经变换反应后均被还原为 Cu 和 MnO, 其中 CuMn-OAc 样品出现了较为明显的 MnCO₃ 特征衍射峰, 该样品中铜锰离子间同晶替代的数量较多, 铜锰组分的分散较均匀, 金属协同效应良好. 各样品铜表面分散度大小顺序为 CuMn-OAc、

CuMn-NO₃、CuMn-SO₄、CuMn-Cl。CuMn-Cl 样品由于残余的 Cl⁻ 不容易被除掉, Cl⁻ 的强电负性改变了铜锰的周边环境, 使得其电子密度减少而抑制 Cu—O 键的解离, 导致样品较难还原, 产生活性中心较困难, 对 CO₂ 活化吸附性能较弱, 增加了表观活化能, 使铜锰组分的协同效应下降, 同时还原后铜的晶粒尺寸显著增加, 导致其催化活性很差。CuMn-SO₄ 样品在其表面虽有一定的铜分散性, 但相对于 CuMn-OAc 样品小很多, 且在变换反应气氛下 CO₂ 脱附峰温区宽, 弥散, 表面化学性质不均一, 因此催化活性较 CuMn-OAc 差, 但优于 CuMn-Cl 样品。

3 结论

铜锰催化剂的催化性能与沉淀反应体系中铜锰盐的种类密切相关。CuMn-NO₃、CuMn-SO₄、CuMn-OAc 和 CuMn-Cl 样品的主晶相均为尖晶石结构的 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 金属固溶体, 经变换反应后均被还原为 Cu 和 MnO, CuMn-OAc 样品在 31.5° 出现有较为明显的 MnCO₃ 特征衍射峰。CuMn-OAc 样品中铜锰组分分散均匀, 表面化学性质均一, 金属协同效应良好, 铜表面分散度较大, 具有良好的热稳定性和低温变换反应活性。CuMn-NO₃ 样品的铜表面分散度及低价铜与高价铜比例较 CuMn-OAc 小, 其 300℃ 以下的低温活性较 CuMn-OAc 差。CuMn-Cl 样品中铜锰组分的协同效应下降, 还原后铜的晶粒尺寸显著增加, 导致其催化活性很差。CuMn-SO₄ 样品表面虽有一定的铜分散性, 但化学性质不均一, 与锰的协同效应较差, 因此催化活性较差。

参考文献:

[1] a. Liu Quan-sheng(刘全生), Zhang Qian-cheng(张前程), Ma Wen-ping(马文平), *et al.* Progress in water-gas-shift catalysts(变换催化剂研究进展)[J]. *Prog In Chem*(化学进展), 2005, **17**(3): 389-398.
b. Zhang Yan-xin(张颜鑫), Zhang Yin(张因), Zhao Yong-xiang(赵永祥). Effect of ZrO₂ polymorph on catalytic performance of Ni/ZrO₂ catalysts for CO methanation (ZrO₂ 晶型对 Ni/ZrO₂ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(4): 349-355.
c. Chen Lun-gang(陈伦刚), Liu Yong(刘勇), Long Jin-xing(龙金星), *et al.* The effect of Ru loading on the cleavage of C—C Bond for propanoic acid aqueous-phase

hydrogenation(丙酸水相加氢反应中 Ru 负载量对 C—C 键断裂的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(1): 29-38.

d. Li Gui-xian(李贵贤), Zhang Qi(张琪), Ji Dong(季东), *et al.* Ionothermal synthesis of amorphous vanadium phosphate catalyst in eutectic mixture for the oxidation reaction(低共熔混合物体系中合成无定型的磷酸钒催化剂及应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(2): 105-111.

[2] a. Ghenciu A F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems [J]. *Curr Opin Sol Sta Mat Sci*, 2002, **6**(5): 389-399.

b. Kang Li-na(亢丽娜), Guo Jiang-yuan(郭江湖), Zhang Hong-xi(张鸿喜), *et al.* Activity and stability of Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalyst in the aqueous phase hydrogenation system(Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂在水相加氢体系中的活性及稳定性研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(2): 119-125.

c. Zhao Yuan-yuan(赵媛媛), Duan Zhen-wei(段振伟), Qi Sheng-jie(祁胜杰), *et al.* Synthesis and performance of hydro-desulfurization (HDS) catalyst Ni/Al₂O₃ with Ni-Al hydrotalcite-like compounds as precursors(Ni-Al 类水滑石的制备及其 Ni/Al₂O₃ 加氢脱硫研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(5): 418-426.

[3] Trimm D L, Önsan Z I. Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel-cell-driven vehicles [J]. *Catal Rev - Sci Eng*, 2001, **43**(1/2): 31-84.

[4] Tabakova T, Boccuzzi F, Manzoli M, *et al.* FTIR study of low-temperature water-gas shift reaction on gold/ceria catalyst [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2003, **252**(2): 385-397.

[5] Hua Jin-ming(华金铭), Zheng Qi(郑起), Ling Xing-Yi(林性怡), *et al.* Influence of Au loading on the structure and catalytic performance of Au/α-Fe₂O₃ catalysts for low-temperature water-gas shift reaction(金负载量对低温水煤气 Au/α-Fe₂O₃ 变换催化剂结构和性能的影响)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2003, **31**(6): 558-563.

[6] Hua J M, Wei K M, Zheng Q, *et al.* Influence of calcinations temperature on the structure and catalytic performance of Au/iron oxide catalysts for water-gas shift reaction [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, **259**(1): 121-130.

[7] Cui Mei-sheng(崔梅生), Yang Dong(杨东), He Zhu-sheng(何柱生), *et al.* Effect of CuO/CeO₂ catalyst on methane combustion(氧化钨负载 CuO 催化材料对甲烷燃烧的催化作用)[J]. *J Chin Rare Earth Soc*(中国稀

- 土学报), 2004, **5**(4): 605–608.
- [8] Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. Active Non-metallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts [R]. *Science*, 2003, **301**(5635): 935–938.
 - [9] Kim C H, Thompson L T. On the importance of nano-crystalline gold for Au/CeO₂ water-gas shift catalysts[J]. *J Catal*, 2006, **244**(2): 248–250.
 - [10] Koryabkina N A, Phatak A A, Ruettinger W F, *et al.* Determination of kinetic parameters for the water-gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications [J]. *J Catal*, 2003, **237**(1): 233–239.
 - [11] Tabakova T, Idakiev V, Avgouropoulos G, *et al.* Highly active copper catalyst for low-temperature water-gas shift reaction prepared via a Cu-Mn spinel oxide precursor [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2013, **451**(1): 184–191.
 - [12] Du X R, Yuan Z S, Cao L, *et al.* Water gas shift reaction over Cu-Mn mixed oxides catalysts: Effects of the third metal [J]. *Fuel Process Technol*, 2008, **89**(2): 131–138.
 - [13] Zhang Z C, Zhang Q X, Yin Y Q, *et al.* Reducing and catalytic behaviors of copper and manganese oxides water gas shift catalyst [J]. *Ind Catal*, 2008, **16**(7): 30–35.
 - [14] Liu Q, Wang L C, Chen M, *et al.* Waste-free soft reactive grinding synthesis of high-surface-area copper – manganese spinel oxide catalysts highly effective for methanol steam reforming [J]. *Catal Lett*, 2008, **121**(1/2): 144–150.
 - [15] Tanaka Y, Takeguchi T, Kikuchi R, *et al.* Influence of preparation method and additive for Cu-Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, **279**(1/2): 59–66.
 - [16] Zhi K D, Liu Q S, Zhang Y G, *et al.* Effect of precipitator on the texture and activity of copper-manganese mixed oxide catalysts for the water gas shift reaction[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2010, **38**(4): 445–451.
 - [17] He Run-xia(何润霞), Liu Quan-sheng(刘全生), Zhi Ke-duan(智科端), *et al.* Effect of adding rate of precipitator on the texture and activity of the copper-manganese mixed oxide catalyst for water gas shift reaction(沉淀剂加入速度对 Cu-Mn 复合氧化物结构和变换反应活性的影响)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2008, **36**(6): 767–771.
 - [18] He Run-xia(何润霞), Zhi Ke-duan(智科端), Liu Quan-sheng(刘全生), *et al.* Copper-manganese catalysts prepared by precursor method for water-gas shift reaction(前提法制备铜锰催化剂及其变换反应催化性能的研究)[J]. *J Mol Catal*(分子催化)(China), 2012, **26**(6): 522–528.
 - [19] He R X, Liu Q S, Wu F, *et al.* Effects of La-doping on the structure and performance of copper-manganese oxides for the water-gas shift reaction[J]. *Adv Mater Res Vol*, 2012, **512/515**: 2131–2134.
 - [20] He R X, Jiang H Q, Wu F, *et al.* Effect of doping rare earth oxide on performance of copper-manganese catalysts for water gas shift reaction[J]. *J Rare Earth*, 2014, **32**(4): 298–305.
 - [21] Schur M, Bems B, Dassenoy A, *et al.* Continuous coprecipitation of catalysts in a micromixer: nanostructured Cu/ZnO composite for the synthesis of methanol[J]. *Angew Chem -Int Edit*, 2003, **42**(32): 3815–3817.
 - [22] Kniep B L, Girsig F, Ressler T, *et al.* Effect of precipitate aging on the microstructural characteristics of Cu/ZnO catalysts for methanol steam reforming[J]. *J Catal*, 2005, **236**(1): 34–44.
 - [23] Kniep B L, Ressler T, Rabis A, *et al.* Rational design of nanostructured copper-zinc oxide catalysts for the steam reforming of methanol [J]. *Angew Chem -Int Edit*, 2004, **43**(1): 112–115.
 - [24] Zhang Y J, Hu Q X, Hu B, *et al.* Preparation, characterization and application of a new kind of mesoporous composite [J]. *Mater Chem Phys*, 2006, **96**(1): 16–21.
 - [25] Liu Q S, He R X, Cui X L, *et al.* A thermostable Cu-Mn based catalyst for high temperature water-gas-shift reaction[J]. *Am Chem Soc, Div Fuel Chem*, 2005, **50**(2): 642–643.
 - [26] Jiang Hao-qiang(姜浩强), He Run-xia(何润霞), Liu Quan-sheng(刘全生), *et al.* Effect of Anions on catalytic properties of the Fe-based water-gas shift catalyst(阴离子环境对铁基高温变换催化剂结构与性能的影响)[J]. *J Inner Mong Univer Technol*(内蒙古工业大学学报), 2013, **32**(3): 190–193.
 - [27] Yang Li(杨丽). Master dissertation of Inner Mongolia University of Technology(内蒙古工业大学硕士学位论文)[D]. 2011.
 - [28] Kusama H, Bando K K, Okabe K. CO₂ hydrogenation reactivity and structure of Rh/SiO₂ catalysts prepared from acetate, chloride and nitrate precursors [J]. *Appl Catal A*, 2001, **205**(1): 285–294.
 - [29] Zhi Guo-juan(职国娟), Wang Ying-yong(王英勇), Jin Guo-qiang(靳国强), *et al.* Effect of nickel precursor

- sors on catalytic performance of Ni/SiC catalysts for CO₂ methanation(镍盐前驱体对 CO₂ 甲烷化 Ni/SiC 催化剂性能的影响)[J]. *Nat Gas Chem Indus*(天然气化工), 2012, **37**(5): 10-14.
- [30] Chen Ji-xiang(陈吉祥), Wang Ri-jie(王日杰), Li Yu-min(李玉敏), *et al.* Influences of different nickel precursors on the performance of Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for CH₄-CO₂ reforming(不同镍盐前驱物对 CH₄-CO₂ 重整 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2001, **29**(6): 494-498.
- [31] Zhi Ke-duan(智科端). Doctoral dissertation of Inner Mongolia University of Technology(内蒙古工业大学博士学位论文)[D]. 2010.
- [32] Morales M R, Barbero B P, Cadús L E, *et al.* Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2006, **67**(3/4): 229-236.
- [33] Reddy A S, Gopinath C, Chilukuri S, *et al.* Selective ortho-methylation of phenol with methanol over copper manganese mixed-oxide spinel catalysts [J]. *J Catal*, 2006, **243**(2): 278-291.
- [34] Marzaei A A, Shaterian H R, Habibi M, *et al.* Characterisation of copper-manganese oxide catalysts: effect of precipitate ageing upon the structure and morphology of precursors and catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2003, **253**(2): 499-508.
- [35] Zhang Ya-gang(张亚刚). Master Dissertation of Inner Mongolia University of Technology(内蒙古工业大学硕士学位论文)[D]. 2010.
- [36] Yahiro H, Nakaya K, Yamamoto T, *et al.* Effect of calcination temperature on the catalytic activity of copper supported on γ -alumina for the water-gas-shift reaction [J]. *Catal Commun*, 2006, **7**(4): 228-231.
- [37] Antonella G, Simona B. Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR) [J]. *Appl Catal A*, 2005, **281**(1): 199-205.
- [38] Jensen J R, Johannessen T, Livbjerg H. An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion [J]. *Appl Catal A*, 2004, **266**(1): 117-122.
- [39] Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, *et al.* Distinction between Surface and Bulk Oxidation of Cu through N₂O Decomposition [J]. *J Catal*, 2000, **196**(1): 195-199.
- [40] Moradi G R, Nosrati S, Yaripor F. Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas [J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(3): 598-606.
- [41] Dandekar A, Vannice M A. Decomposition and reduction of N₂O over copper catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1999, **22**(3): 179-200.
- [42] Dečev J, Čapek L, Sazama P. Control of metal ion species in zeolites by distribution of aluminium in the framework. From structural analysis to performance under real conditions of SCR-NO_x and NO, N₂O decomposition [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2011, **391**(1): 244-253.
- [43] Djinić P, Batista J, Levec J. Comparison of water-gas shift reaction activity and long-term stability of nanostructured CuO-CeO₂ catalysts prepared by hard template and co-precipitation methods [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, **364**(1): 156-165.
- [44] Li F, Zhang L, Evans D G, *et al.* Structure and surface chemistry of manganese-doped copper-based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides [J]. *Coll Surf A Phys Eng Asp*, 2004, **244**(1): 169-177.
- [45] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, *et al.* Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, perkin-elmer [M]. USA, 1992.
- [46] Ma Hong-qin(马红钦), Tan Xin(谭欣), Zhu Hui-ming(朱慧铭), *et al.* XPS characterization of La_{1-x}Ce_xFeO₃ perovskite as high-temperature water-gas shift catalysts (La_{1-x}Ce_xFeO₃ 钙钛石高变催化剂的 XPS 研究) [J]. *J Chin Rare Earth Soc*(中国稀土学报), 2003, **21**(4): 445-448.
- [47] Wöllner A, Lange F, Schmelz H, *et al.* Characterization of mixed copper-manganese oxides supported on titania catalysts for selective oxidation of ammonia [J]. *Appl Catal A: Gen*, 1993, **94**(2): 181-203.
- [48] Galakhov V R, Demeter M, Bartkowski S, *et al.* Mn 3s exchange splitting in mixed-valence manganites [J]. *Phys Rev B*, 2002, **65**(11): 113102.1-113102.4.
- [49] Guo Jin-ling(郭金玲), Jia Mei-lin(贾美林), Zhao Ri-Ge-tu(照日格图), *et al.* Effect of Cu-Mn-O structure on the activity for the reduction of NO by propane (Cu-Mn-O 催化剂的结构对丙烷还原 NO 反应的性能影响) [J]. *Acta Chim Sin*(化学学报), 2011, **69**(5): 555-564.

Influence of Copper-Manganese Salt Precursors on Catalytic Performance of Copper-Manganese Catalysts for Water-Gas Shift Reaction

HE Run-xia, ZHI Ke-duan, WANG Bin, WU Fang, JIANG Hao-qiang, LIU Quan-sheng

(*Department of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Inner Mongolia*

Key Laboratory of Industrial Catalysis, Hohehaot 010051, China)

Abstract: Copper-manganese catalysts were prepared using different Copper manganese salt precursors, copper manganese nitrate, copper manganese sulfate, copper manganese acetate and copper manganese chloride by co-precipitation method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed reduction of oxidized surfaces (STPR), temperature-programmed desorption (TPD), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), and tested for water gas shift (WGS) reaction. The results show the main crystalline phase of samples prepared as starting materials was a $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel structure. After WGS reaction, the main crystalline phases were transformed into Cu and MnO. The sample prepared with acetate as starting materials showed the most obvious MnCO_3 characteristic diffraction peaks, the Cu and MnO showed better synergistic effects in it, which increased the adsorption of CO_2 and improved the dispersion of Cu on the catalyst surface, meanwhile, it showed the best thermal stability and the highest low temperature catalytic activity. Sample prepared with nitrate as starting materials maintained high thermal stability and catalytic performance from 400 to 450 °C, but the CO conversion decreased below 300 °C. The catalytic performance of sample prepared with sulfate and chloride as starting materials was poor, ranging from 200 to 450 °C.

Key words: copper-manganese catalyst; copper-manganese salt precursors; water-gas shift reaction; catalytic performance