

高活性 Pd-Fe 催化剂对 CO 的低温氧化性能研究

范果红, 李 龙, 倪 可, 徐 红*
(安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: 用共沉淀法制得 Pd-Fe 催化剂, 考察了煅烧温度、载体、金属担载量对 CO 低温催化氧化反应活性的影响。结果表明, 负载在炭黑上的 Pd-Fe 催化剂经 200℃ 和 300℃ 煅烧, 性能最佳, 在室温下可将 CO 完全转化。采用透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线粉末衍射(XRD)和 CO 化学吸附表征发现, 催化剂的高活性是由于 Pd 与 Fe 之间具有强相互作用, 导致 Pd 向界面 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 进行电子转移, 形成还原态的 Fe^{x+} 物种。PdO 和还原态的 Fe^{x+} 物种分别是吸附 CO 和 O_2 的活性中心, 成为 CO 氧化高活性的主要原因。

关键词: 催化化学; Pd-Fe; 炭载体; CO 氧化; 活性位; 煅烧; 强相互作用

中图分类号: O643.3, O614.82⁺³ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)03-0020-07

The Study of Highly Active Pd-Fe Catalysts for Low Temperature CO Oxidation Reaction

FAN Guohong, LI Long, NI Ke, XU Hong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui, China)

Abstract: Pd-Fe catalysts were prepared via the co-precipitation technique. Effects of calcination temperature, support, metal loading amount on the catalytic performances of CO oxidation were investigated. After calcined at 200℃ or at 300℃, Pd-Fe supported on carbon black displayed the best catalytic activity and could completely oxidize CO at room temperature. Detailed characterization was carried out by using transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray powder diffraction and CO chemisorption. Results revealed that the high activity could be attributed to the strong interaction between palladium and iron. This interaction would lead to the electron transfer from Pd to the interfacial $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, forming the reduced Fe^{x+} sites. PdO and reduced Fe^{x+} sites acted as the adsorption centers for CO and O_2 , respectively, which is the main reason for the superior performance of Pd-Fe catalysts for CO oxidation.

Key words: catalytic chemistry; Pd-Fe; carbon black support; CO oxidation; active sites; calcination; strong interaction

低温 CO 氧化反应在工业应用和催化领域的学术研究中具有极其重要的价值, 如室内空气净化^[1], 汽车尾气污染控制^[2], 质子交换膜燃料电池中 CO 的消除^[3]等, 因此低温 CO 氧化反应的研究非常广泛。负载型贵金属 Pt^[4]、Au^[5]、Pd^[6]和 Ru^[7]催化剂对 CO 氧化具有很高的催化活性, 其中负载型 Pd

催化剂由于其较高的活性而具有很高的研究价值。Pd 催化剂是著名的“三效催化剂”中重要的组分^[8]。纯 Pd 催化剂的活性主要受 Pd 的颗粒尺寸, 表面形态及价态的影响^[9]。因此, 控制尺寸和形貌是调节负载型 Pd 催化剂性能的 2 个主要研究方面。

由于 CO 和 O_2 在 Pd 表面存在竞争吸附, 且 CO

收稿日期: 2017-10-16

基金项目: 国家自然科学基金(21403004、21403003)。

第一作者: 范果红, 男, 博士研究生, 讲师, 研究方向: 催化与理论计算。E-mail: ghfan8@ahut.edu.cn

*通讯作者: 徐 红, 女, 博士研究生, 副教授, 研究方向: 纳米催化。E-mail: xuhfgh@163.com

在 Pd 表面的吸附较强, 因此阻碍了 CO 氧化活性的提高^[10]。为了提高负载型 Pd 催化剂的催化活性, 使用还原性的过渡金属氧化物作载体是一种既简单又有效的方法, 如在 Pd 催化剂中添加 CeO₂、FeO_x 或 TiO₂。Satsuma 等^[11]研究了负载于各种载体 (CeO₂、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂ 和 SiO₂) 上的 Pd 催化剂的 CO 氧化活性, 结果表明金属氧化物载体的储氧性能是提高 CO 氧化活性的关键因素。因此, 负载于不同载体上的 Pd 催化剂的 CO 氧化活性受载体还原性能的影响较大。况且, 与不可还原性载体即“惰性载体”相比, 可还原性载体即“活性载体”可极大提高涉及氧化还原步骤的反应速率。鉴于负载型催化剂 CO 氧化反应机理, 通常认为反应发生在金属和氧化物载体之间的界面上。这种现象归因于金属-载体强相互作用 (SMSI)^[12], 即金属和氧化物载体之间特殊的协同效应。这种协同作用会在金属-氧化物界面上产生独特的活性位, 并形成独特的电子特性和结构特性^[13]。并且, 这种相互作用直接影响催化剂对反应气体的吸附性能, 从而影响催化活性。

目前, 对于界面上活性位/活性相本质的探讨仍在继续。Gulaev 等^[14]制备的 Pd/CeO₂ 催化剂具有良好的 CO 氧化活性, 经不同气氛处理后, Pd 与 CeO₂ 载体之间的强相互作用使得催化剂表面形成 2 个 Pd 物种: Pd_xCe_{1-x}O_{2-δ} 固溶体和钯原子簇。Cargnello 等^[15]揭示了在真实条件下, CeO₂-金属界面活性位对提高 CO 氧化速率的作用。在 CeO₂ 基催化剂上, 界面上的周边原子是 CO 氧化的活性位。

此外, Bi 等^[16]用共浸渍法和连续浸渍法制备了一系列双组分 Pd-M-O_x/NaZSM-5 (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo 和 Zr) 催化剂。其中, 共浸渍法制备的 Pd-Fe-O_x/NaZSM-5 催化剂对低温 CO 氧化活性最佳。这些结果表明, 在 Pd 基催化剂中, 添加 Fe 可以提高 CO 氧化的催化活性。Liu 等^[17]用共沉淀法制备了 Pd/FeO_x 催化剂并展现出低温下 CO 氧化的高活性, 转换频率为 0.0368 s⁻¹。由于金属-载体强相互作用, 使得 FeO_x 载体上 Pd 的电子环境发生改变, 从而削弱了 CO 的吸附。并且, 大量的氧吸附在部分还原的 FeO_x 载体上, 也提高了 CO 氧化的活性。Han 等^[18]制备的 Pd-Fe/meso-C 催化剂在最优条件下, 展现了卓越的催化性能。研究发现, Pd 的表面价态及具有高储氧能力的 FeO(OH) 物种, 在促进 Pd-Fe/meso-C 催化剂达到最佳活性的过程中发挥了至关重要的作用。

负载在金属氧化物载体上的 Pd 催化剂的活性

和活性结构可能受到制备方法、前驱体含量、预处理气氛和温度等许多因素的影响。为此本文系统考察负载 Pd-Fe 催化剂的活性控制因素, 研究载体、金属负载量和煅烧温度对低温 CO 氧化反应催化活性的影响。为深入了解 Pd 的氧化态及催化剂的储氧能力, 采用透射电镜 (TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS)、X 射线粉末衍射 (XRD) 和 CO 化学吸附 4 种手段对催化剂进行表征分析。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

使用共沉淀法制备 Pd-Fe/炭黑 (CB) 催化剂。首先将前驱体 Pd(NO₃)₂ 和 Fe(NO₃)₃ 混合在 100 mL 去离子水中, 并将 0.2 g CB 分散在该混合溶液中, 搅拌约 30 min。之后再用 0.4 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液缓慢滴定上述悬浮液并不断搅拌, 直到溶液 pH 值达到 8.5。继续搅拌 4 h 后, 将混合物进行抽滤并用去离子水洗涤多次。最终得到的固体放入 80℃ 烘箱中干燥一夜, 并在空气气氛中不同温度下煅烧 2 h, 记作 Pd-Fe/CB-T(温度)。负载在其它载体上的 Pd-Fe 样品用类似的方法制备。Pd/FeO_x 催化剂的制备方法与上述过程类似, 只是不添加 CB。

1.2 催化剂的表征

使用 FEI TECNAI G2 20 显微镜进行 TEM 观察。使用 Rigaku D/Max 2500 衍射仪 (铜靶 (λ=0.15406 nm) 作为 X 射线源) 进行 XRD 扫描, 扫描速率控制在 2°/min, 扫描范围 10°~70°。使用 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi (铝靶作为 X 射线源) 进行 XPS 测量 (用 C 1s (284.6 eV) 的结合能对 XPS 光谱进行校正)。使用微粒学化学吸附作用分析仪 (Auto Chem II 2920) 在 50℃ 进行 CO 化学吸附实验, 并依据催化剂上化学吸附的 CO 数量与催化剂中 Pd 原子数量的摩尔比, 计算 Pd 的分散度、活性比表面积和平均粒径 (假设化学吸附的 CO 数量与表面 Pd 原子数量的化学计量比为 1)。在每一项测试之前, 样品需在 100℃ 氩气中处理 30 min 以去除物理吸附的气体。

1.3 活性测试

大气压下, 在固定床微型反应器中进行 CO 氧化反应测试。将 60 mg 催化剂置于石英管中, 并将组分 (体积分数) 为 1% CO, 20% O₂, 79% Ar 的反应混合气以 30 mL/min 的速率通过催化剂床层, 即空速为 30000 mL/(g·h)。以 1℃/min 的速率, 从室温升到 200℃ 并同时用热电偶测量催化剂床层的实际温

度。由配备了热导检测器的气相色谱仪测出初始 CO 浓度及反应后的 CO 浓度,并用如下公式计算 CO 转化率(X_{CO}):

$$X(\%) = (\text{CO}_{\text{进}} - \text{CO}_{\text{出}}) / \text{CO}_{\text{进}} \times 100 \quad (1)$$

式中, X 指 CO 转化率, $\text{CO}_{\text{进}}$ 指进入催化剂床层的 CO 浓度, 而 $\text{CO}_{\text{出}}$ 指经过催化剂床层后并通过气相色谱仪后的 CO 浓度。

2 结果与讨论

2.1 载体对 CO 氧化活性的影响

沉积在不同载体上的 Pd-Fe 催化剂, 其 Pd 和 Fe 的担载量(质量分数, 下同)分别为 2% 和 30%, 这与电感耦合等离子体原子发射光谱法测量结果一致。图 1 显示了载体对 2%Pd-30%Fe 催化剂(300°C 煅烧)的 CO 氧化活性的影响。

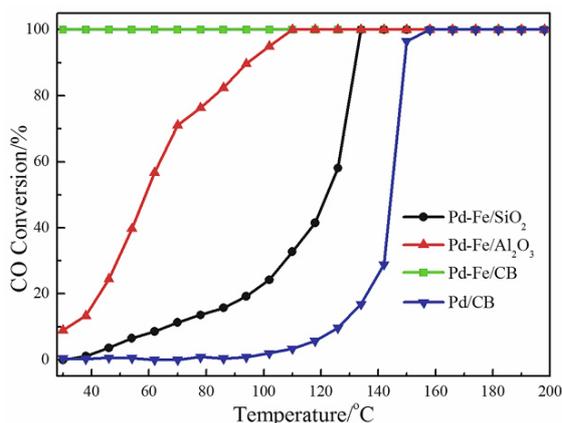


图 1 载体对 2%Pd-30%Fe 和 2%Pd 催化剂 (经 300°C 煅烧) 的 CO 氧化活性的影响

Fig.1 Influence of the support on catalytic activity of CO oxidation over 2%Pd-30%Fe and 2%Pd catalysts calcined at 300°C

由图 1 可见, 负载在 SiO_2 上的 Pd-Fe 活性较低, 室温下 CO 转化率几乎为 0, 且 CO 完全转化温度高达接近 130°C。当 Al_2O_3 作载体时, Pd-Fe 显示了相对高的活性, 室温下 CO 转化率达到 10%, 且在 110°C 可实现 CO 的完全转化。与之相比, 负载在 CB 上的 Pd-Fe 则显示出最高的催化活性, 从室温直到 200°C, CO 的转化率均为 100%。参照文献^[9], 300°C 煅烧的纯钯催化剂在温度高于 150°C 时才具有 CO 氧化活性。以上结果表明负载型 Pd 催化剂添加了 Fe 之后, 活性提升; 且与其它载体相比, 负载

在 CB 上的 Pd-Fe 催化剂活性最佳。

2.2 煅烧温度对 CO 氧化活性的影响

图 2 显示了煅烧温度对 Pd-Fe/CB 催化剂的 CO 氧化活性的影响。

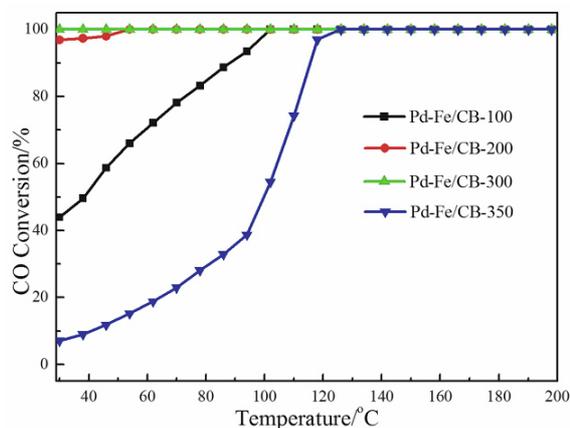


图 2 煅烧温度对 2%Pd-30%Fe/CB 催化剂的 CO 氧化活性的影响

Fig.2 Effect of the calcination temperature on the activity of CO oxidation over 2%Pd-30%Fe/CB catalysts

由图 2 可见, 随着煅烧预处理温度的升高, Pd-Fe/CB 的催化活性呈现先增高后降低的变化趋势。经 100、200 和 300°C 煅烧后的 Pd-Fe/CB 样品, 其室温下 CO 转化率分别为 45%、97% 和 100%, 且 CO 达到 100% 转化的反应温度分别是 110、54 和 30°C。当 Pd-Fe/CB 经 350°C 煅烧后, 活性明显降低, 室温下 CO 转化率为 8%, 且在 128°C 时才能实现 100% 转化。这些结果表明 Pd-Fe/CB 催化剂经 200 和 300°C 煅烧后, 活性最佳。为深入探究煅烧温度对 CO 氧化活性的影响, 对不同温度煅烧后的 Pd-Fe/CB 样品进行 TEM、XRD、XPS 和 CO 化学吸附表征。

2.3 煅烧温度对 Pd-Fe/CB 结构的影响

在空气中于不同温度下煅烧的 Pd-Fe/CB 催化剂的 TEM 图像如图 3 所示。由图 3 可见, 纳米颗粒都均匀分散在 CB 载体的表面, 并未观察到较大颗粒。Pd-Fe/CB 样品经 100、200 和 300°C 煅烧后, Pd 的平均粒径不超过 2 nm。然而, 样品经 350°C 煅烧后, 平均粒径增大到 3~4 nm。这些 TEM 图像证实: 共沉淀法制备的催化剂中, Pd 均匀分散在载体上。且由于衬底和无定型 Fe 化合物之间的对比度太低, 很难从 CB 载体中辨别出 Fe 的化合物。

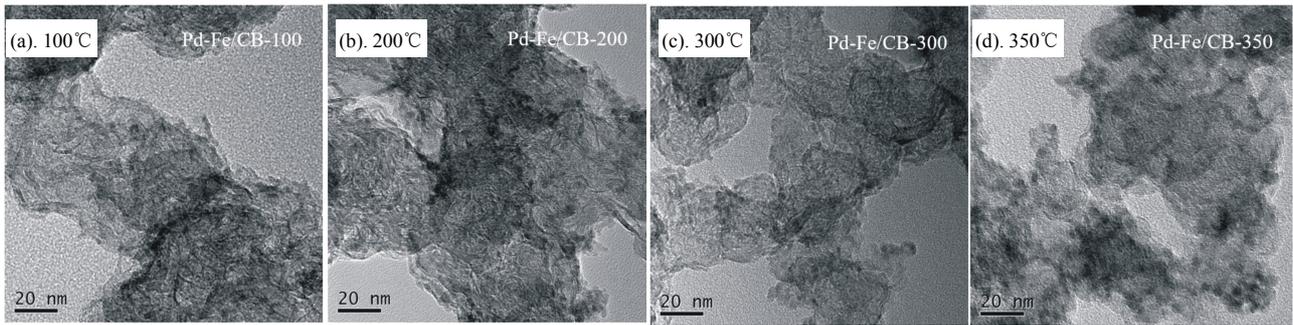


图 3 不同温度下煅烧后的 2%Pd-30%Fe/CB 催化剂的 TEM 图像

Fig.3 TEM images of 2%Pd-30%Fe/CB catalysts calcined at different temperatures

催化剂的制备方法和反应气氛不同,使得活性 Pd 物种的氧化态一直是人们讨论的焦点^[20]。对不同温度下煅烧的 Pd-Fe/CB 样品进行了 XPS 表征, Pd 物种的 3d 能谱如图 4 所示。

图 4(a)~(d)中, Pd 3d_{5/2} 和 Pd 3d_{3/2} 的峰分别位于 337.9 和 343.1 eV。为进行对比,对 300°C 煅烧的 Pd/CB(图 4(e)), 及 300°C 煅烧后再于 100°C 氢气中还原的 Pd-Fe/CB(图 4(f))也进行了 XPS 表征。图 4(e)中含有 2 组峰, 分别位于 336.2、341.4 以及 337.4、342.7 eV, 对应金属 Pd 以及 PdO^[21]。因此, 图 4(a)~(d)中位于 337.9 eV 的 Pd 3d_{5/2} 峰应归属于 Pd²⁺。此外, 并未观察到其它价态的 Pd 物种。由此可知, 催化剂中添加 Fe 以后, Pd 物种均以 PdO 的形式存在, 与煅烧温度无关, 且 Pd²⁺的峰向高结合能方向位移了 0.5 eV, 这与文献中报道的类似^[22]。例如, 在 Pd/Fe₂O₃ 中, Pd 3d 结合能向高值方向位移了 1 eV, 这表明由于 Pd-Fe₂O₃ 之间的相互作用, 电子由 Pd 转移至 Fe^[22]。XPS 结果说明, 添加 Fe 之后, Pd 与 Fe 之间存在强相互作用, 改变了 Pd 的电子环境。此外, 如图 4f 所示, Pd 3d_{5/2} 的 2 个峰分别位于 336.1 eV 和 338.0 eV, 说明有部分 Pd²⁺被还原成金属 Pd, 与图 4e 相比, Pd²⁺的峰向高结合能方向位移了 0.6 eV, 说明 Pd-Fe 之间存在强相互作用。

图 5 为不同温度下煅烧的 Pd-Fe/CB 的 Fe 2p 能谱图; 图 6 为不同温度煅烧后催化剂的 XRD 谱图。由图 5(a)~(d)可见, Fe 的存在形式为 Fe³⁺, 其峰位于 711.2 及 724.8 eV。由 XPS 谱图计算得出所有样品中的 Pd 与 Fe 表面原子摩尔比约为 0.065, 与理论担载量一致。各样品的 Pd/C 原子摩尔比值及 Fe/C 原子摩尔比值分别近似。对于 300°C 煅烧后再于 100°C 经 H₂ 还原的 Pd-Fe/CB(图 5(e)), Fe 2p_{3/2} 的结合能为 710.7 eV, 说明有 H₂ 从 Pd 表面溢流至邻近的 Fe³⁺而导致 Fe³⁺被部分还原^[13]。XPS 结果证明了所有煅烧过的催化剂中, 均含有 Pd²⁺物种和 Fe³⁺物种。

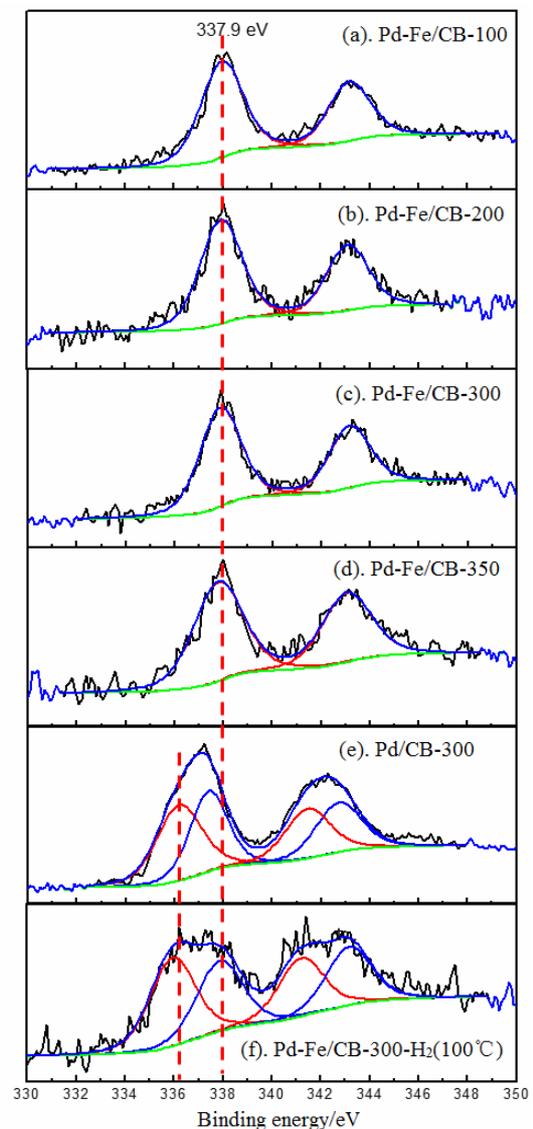


图 4 各催化剂的 Pd 3d XPS 谱图

Fig.4 Pd 3d XPS spectra of various catalysts

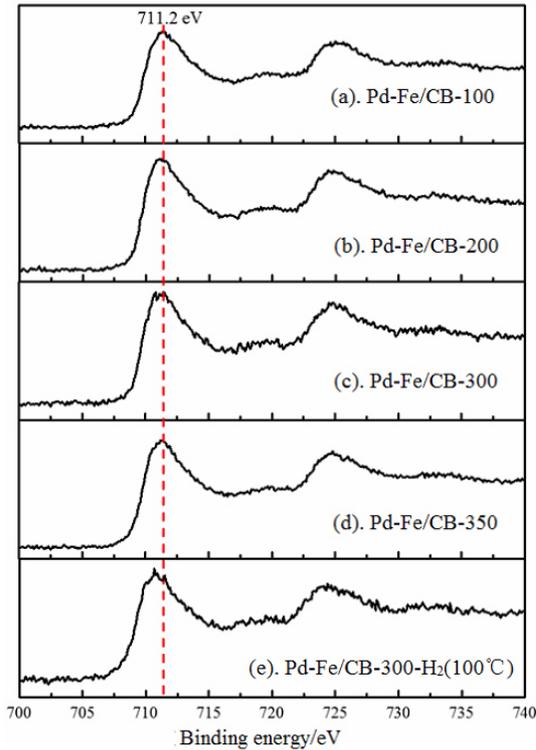


图 5 各催化剂的 Fe 2p XPS 谱图

Fig.5 Fe 2p XPS spectra of various 2%Pd-30%Fe/CB catalysts

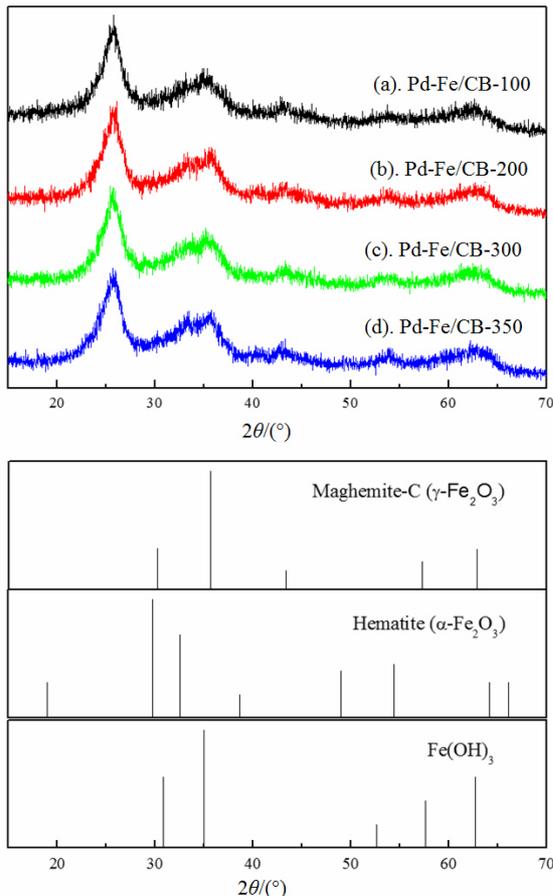


图 6 不同 Pd-Fe/CB 催化剂不同温度下煅烧后的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of Pd-Fe/CB catalysts calcined at different temperatures

图 6 中的低信噪比和低响应值可能与形成非晶形材料或纳米晶体材料有关^[19]。所有的样品在 $2\theta=25.8^\circ$ 出现 CB 载体的峰。图 6(a) 中, $2\theta=35.2^\circ$ 、 43.1° 、 57.6° 和 62.6° 的衍射峰是氢氧化铁的特征峰^[18]; 在 $2\theta=33.2^\circ$ 、 53.9° 出现了 Fe_2O_3 的峰。这表明 Pd-Fe/CB 经 100°C 煅烧, Fe 主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式存在, 少量以 Fe_2O_3 的形式存在。随着煅烧温度增加到 200、300 和 350°C , 可以观察到 2 种 Fe_2O_3 物种。 $2\theta=35.6^\circ$ 、 43.3° 和 53.9° 的峰是磁赤铁矿 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (JCPDS PDF#39-1346) 的特征峰, 而 $2\theta=33.2^\circ$ 、 35.6° 、 40.7° 、 49.5° 、 53.9° 和 62.6° 的峰归属于赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (JCPDS PDF#33-0664)^[18]。Pd-Fe/CB 经 350°C 煅烧后, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的峰强度略微增大。所有 XRD 谱图中均未出现 Pd 颗粒(或 Pd 氧化物)的特征峰, 说明 Pd-Fe/CB 样品经不同温度煅烧后中, Pd 物种均高度分散, 这与 TEM 结果一致。由此可知, 随着煅烧温度的升高, 氢氧化铁向氧化铁逐渐转变。金属氧化物载体的储氧及放氧能力对于负载型 Pd 催化剂的低温活性至关重要^[17]。 Fe_2O_3 作为一种储氧材料, 通过与 Pd 之间特殊的协同作用, 可以提高催化剂的 CO 氧化活性。

为研究煅烧温度对 Pd-Fe/CB 催化剂吸附性能的影响, 对样品进行了 CO 化学吸附表征, 相关数据如表 1 所列。

表 1 由 CO 化学吸附得出煅烧后催化剂的物理化学性质

Tab.1 Physical and chemical properties based on the CO chemisorption of the calcined catalysts

样品	CO 吸附量/ $(\mu\text{mol/g})$	分散度/%	比表面积/ (m^2/g)	平均粒径/nm	TEM 尺寸/nm
Pd-Fe/CB-100	22.8	12.1	1.1	9.2	< 2
Pd-Fe/CB-200	53.1	28.3	2.5	4.0	< 2
Pd-Fe/CB-300	67.4	35.8	3.2	3.1	< 2
Pd-Fe/CB-350	88.4	47.1	4.2	2.4	3-4

由表 1 数据得出, 随着煅烧温度从 100°C 升高到 350°C , Pd-Fe/CB 的 CO 单层吸附量、金属分散度及活性 Pd 比表面积均增大, 而 Pd 的平均粒径随之减小。相比 TEM 结果, 由 CO 化学吸附得出的粒径准确性较差。

综合以上表征可知, 不同的煅烧温度会形成不同的 Fe 物种且 Pd 与 Fe 之间存在相互作用。对于 100°C 煅烧的 Pd-Fe/CB, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是主要物种, 且 Pd 与 Fe 之间的相互作用太强, 从而大大削弱了 Pd

表面对 CO 的吸附性能。煅烧温度为 200 和 300℃ 时, Pd 与 Fe 之间的相互作用适中, 且 Fe 以 Fe_2O_3 的形式存在。煅烧温度为 350℃ 时, Pd 与 Fe 之间的相互作用变弱, 但对 CO 的吸附性能并没有影响。结合 TEM 图像, Pd-Fe/CB 经 350℃ 煅烧后, 粒径变大且 Pd-Fe 相互作用变弱, 这是催化剂活性较低的原因。因此, 当相互作用的强度在一定范围内时, 会促进反应活性的提升, 如煅烧温度为 200 和 300℃ 的样品。实验中可通过调节煅烧温度来控制 Pd-Fe 相互作用的强度, 从而影响 CO 氧化活性。

2.4 担载量对 CO 氧化活性的影响

选定煅烧温度为 300℃, 探究担载量对 Pd-Fe/CB 活性的影响。首先固定 Pd 担载量为 2%, 考察 Fe 担载量的影响, 结果如图 7 所示。

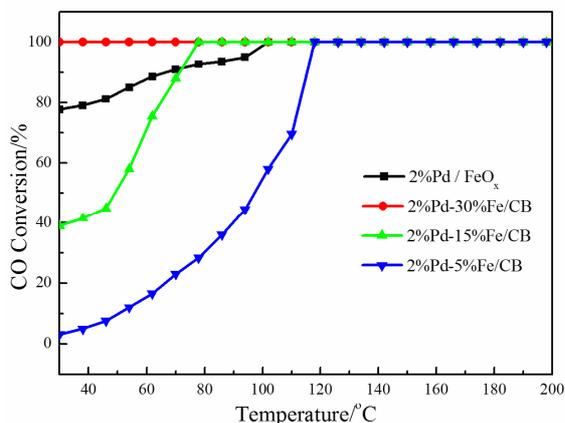


图 7 Fe 担载量对 2%Pd-Fe/CB 催化剂活性的影响

Fig.7 Effect of the Fe-loading amounts on the activity of CO oxidation over 2%Pd-Fe/CB

由图 7 可见, 添加少量 Fe 之后, Pd/CB 催化剂活性提高。当 Fe 担载量为 5% 时, 室温下 CO 的转化率只有 5%, CO 完全转化温度高达 125℃。随着 Fe 担载量的增加, 催化剂的活性不断提高。当 Fe 担载量达到 30% 时, 室温下 CO 可以完全转化。反之, 当不含 CB 时, Pd/FeO_x 的活性略微下降, 其室温下的 CO 转化率为 80%, 在 110℃ 时实现 CO 的完全转化。这是因为 Fe 含量过高导致 Fe_2O_3 颗粒变大或结晶, 从而降低其催化活性。

Pd 物种是 Pd-Fe/CB 催化剂的主要活性物种, 因而选定煅烧温度为 300℃, Fe 担载量为 30%, 考察 Pd 担载量对催化剂活性的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可见, 当 Pd 担载量为 1.0% 时, 活性很低, CO 完全转化温度大约在 140℃。当 Pd 担载量

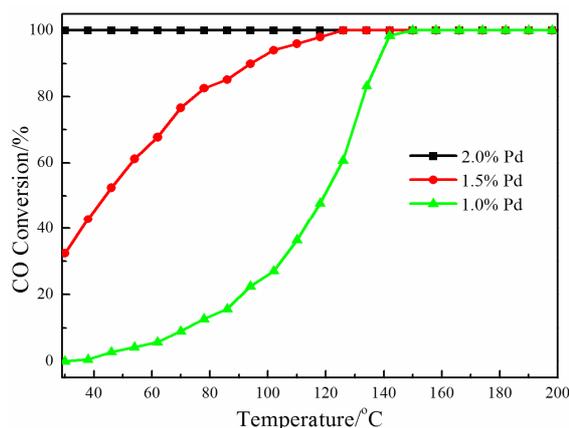


图 8 Pd 担载量对 Pd-30%Fe/CB 催化剂活性的影响

Fig.8 Effect of the Pd-loading amounts on the activity of CO oxidation over Pd-30%Fe/CB

增加至 1.5% 或 2.0% 时, 活性大幅提高, 室温下 CO 转化率分别为 32% 和 100%。因为 Pd 担载量增加会产生更多用于 CO 吸附和活化的活性位。

为探究 CO 氧化机理, 研究人员做了大量实验性和理论性的工作, 所得机理分为 3 种: Langmuir-Hinshelwood (LH) 机理^[23], Eley-Rideal (ER) 机理^[20] 以及 Mars-van Krevelen 机理^[24]。Liu 等^[25]曾提出 Pd-Ce³⁺ 双重活性位为低温下 CO 氧化的主要反应路径。Pd 将电子转移给界面处的 Ce⁴⁺ 产生 Ce³⁺。随后, 在 Pd-Ce³⁺ 双重活性位上, 电子由 Ce³⁺ 转移给吸附的 O₂, 形成活性更高的氧物种, 显著提高 CO 氧化活性。根据不同的预处理条件, 可形成不同的 Fe 氧化物, 这与 Ce 性质相似。此外, Liu 等^[17]还发现 Pt、Pd 催化剂中, 部分还原的 FeO_x 可以吸附并活化大量的氧。Hong 等^[22]发现表面 Pd 会将部分电子给予表面 Fe, 从而导致氧化物中 Fe 具有很高的电子亲和性, 并且 Pd 与 Fe, Pd 与 O 之间具有电子间相互作用。正如 XPS 谱图所示, Pd²⁺ 向 Fe 氧化物进行了电子转移, 因而 Pd 3d 的结合能向高值方向位移了 0.5 eV。因此, 在 Pd-Fe 边界处会形成还原态的 Fe^{x+} (x<3) 活性位, 它具有很高的活化氧的能力^[13, 17, 26]。由于 Fe 担载量较高, Fe 2p 结合能并没有发生明显的位移。在 100℃ 煅烧的 Pd-Fe/CB 中, Fe 主要以 Fe(OH)₃ 形式存在且其活化 O₂ 的能力不佳。当煅烧温度为 200℃ 和 300℃ 时, 会形成 Fe₂O₃ 物种。表面 Pd²⁺ 和 Fe 氧化物的界面处存在一定的相互作用, 使得 CO 在 PdO 表面的吸附变弱。当煅烧温度升高到 350℃, Pd-Fe 相互作用很弱, Pd 颗粒粒径变大, 导致活性降低。由此得知 PdO 是吸附 CO 的

主要活性组分,还原态的 Fe^{x+} ($x < 3$)能够在反应过程中活化 O_2 ; Pd 与 Fe 氧化物界面处的强相互作用可显著提高 Pd-Fe/CB 催化剂的活性。

3 结论

研究了 Pd-Fe 催化剂的载体、煅烧温度及金属担载量等因素对 CO 的低温氧化性能的影响。制备和表征结果表明,催化剂中的 Pd 均是高度分散的纳米颗粒,且粒径随煅烧温度的升高略微增大。Pd 以 PdO 的形式存在,且在添加 Fe 之后存在 Pd 向 Fe 的电子转移。一定温度下(200 和 300 $^{\circ}\text{C}$)煅烧后的催化剂粒径较小,形成的 Fe_2O_3 和 PdO 之间具有强相互作用,因而活性最佳。这种相互作用一方面导致 CO 在 PdO 上的吸附性能减弱,另一方面增强了还原态的 Fe^{x+} 活性位活化 O_2 的能力,从而促进了 CO 氧化活性的提高。

参考文献:

- [1] KHALIL M A K, RASMUSSEN R A. Carbon monoxide in the earth's atmosphere: Indications of a global increase [J]. *Nature*, 1988, 332(6161): 242-245.
- [2] HECK R M, FARRAUTO R J. Automobile exhaust catalysts[J]. *Appl Catal A: General*, 2001, 221(1): 443-457.
- [3] LIU K, WANG A, ZHANG T. Recent advances in preferential oxidation of CO reaction over platinum group metal catalysts[J]. *ACS Catal*, 2012, 2(6): 1165-1178.
- [4] XU H, FU Q, GUO X, et al. Architecture of PtCo bimetallic catalysts for catalytic CO oxidation[J]. *Chem Cat Chem*, 2012, 4(10): 1645-1652.
- [5] SOMODI F, BORBATH I, HEGEDUS M, et al. Promoting effect of tin oxides on alumina-supported gold catalysts used in CO oxidation[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 256(3): 726-736.
- [6] WANG B, WENG D, WU X, et al. Modification of Pd-CeO₂ catalyst by different treatments: Effect on the structure and CO oxidation activity[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(9): 3878-3883.
- [7] QADIR K, SANG H J, MUN B S, et al. Intrinsic relation between catalytic activity of CO oxidation on Ru nanoparticles and Ru oxides uncovered with ambient pressure XPS[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(11): 5761.
- [8] TWIGG M V. Catalytic control of emissions from cars[J]. *Catalysis today*, 2011, 163(1): 33-41.
- [9] ZHANG H, JIN M, XIONG Y, et al. Shape-controlled synthesis of Pd nanocrystals and their catalytic applications[J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46(8):1783.
- [10] QIAO B, LIU L, ZHANG J, et al. Preparation of highly effective ferric hydroxide supported noble metal catalysts for CO oxidations: From gold to palladium[J]. *J Catal*, 2009, 261: 241-244.
- [11] SATSUMA A, OSAKI K, YANAGIHARA M, et al. Activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Pd catalysts[J]. *Appl Catal B: Environmental*, 2013, 132: 511-518.
- [12] TAUSTER S J, FUNG S C, GARTEN R L. Strong metal-support interactions. group VIII noble metals supported on titania[J]. *J Am Chem Soc*, 1978, 100(1): 170-175.
- [13] D'ALNONCOURT R N, FRIEDRICH M, KUNKES E, et al. Strong metal-support interactions between palladium and iron oxide and their effect on CO oxidation[J]. *J Catal*, 2014, 317: 220-228.
- [14] GULAEV R V, STADNICHENKO A I, SLAVINSKAYA E M, et al. In situ preparation and investigation of Pd/CeO₂ catalysts for the low-temperature oxidation of CO[J]. *Appl Catal A: General*, 2012, 439: 41-50.
- [15] CARGNELLO M, DOAN-NGUYEN V V, GORDON T R, et al. Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts[J]. *Science*, 2013, 341(6147): 771-773.
- [16] BI Y, CHEN L, LU G. Constructing surface active centres using Pd-Fe-O on zeolite for CO oxidation[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, 266(1): 173-179.
- [17] LIU L, ZHOU F, WANG L, et al. Low-temperature CO oxidation over supported Pt, Pd catalysts: Particular role of FeO_x support for oxygen supply during reactions[J]. *J Catal*, 2010, 274: 1-10.
- [18] HAN W, TANG Z, ZHANG P, et al. Deposition of Pd-Fe nanoparticles onto carbon spheres with controllable diameters and applied for CO catalytic oxidation[J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 23262-23270.
- [19] FU Q, LI W X, YAO Y, et al. Interface-confined ferrous centers for catalytic oxidation[J]. *Science*, 2010, 328(5982): 1141-1144.
- [20] DUAN Z, HENKELMAN G. CO oxidation on the Pd(111) Surface[J]. *ACS Catal*, 2014, 4(10): 3435-3443.