

文章编号: 0253-2409(2014)05-0597-06

焙烧温度对 Pd-Cu/凹凸棒土 CO 常温催化氧化性能的影响

王永钊, 程慧敏, 范莉渊, 石晶, 赵永祥

(山西大学化学化工学院 精细化学品教育部工程研究中心, 山西 太原 030006)

摘要:以凹凸棒土(APT)为载体,采用等体积浸渍法制备了Pd-Cu/APT催化剂,以CO氧化为探针反应,在连续流动微反装置上,考察了焙烧温度对催化剂CO常温催化氧化性能的影响。通过N₂-物理吸附、XRD、TG、FT-IR和H₂-TPR等手段对催化剂的结构和性质进行了表征。结果表明,随焙烧温度升高,Pd-Cu/APT中载体逐步脱水,进而引起催化剂结构和织构变化,其中,Cu物种由Cu(OH)Cl逐渐向CuO转变,同时,高分散的Pd物种与Cu物种间相互作用先增强后减弱。经300℃焙烧的催化剂比表面积大,Cu物种以Cu(OH)Cl形式存在,且具有良好的分散状态,与Pd物种之间产生较强的相互作用,显著提高了其还原性能。在空速6000 h⁻¹、CO体积分数0.5%、水蒸气体积分数3.3%的反应条件下,常温可将CO完全转化800 min以上。焙烧温度高于或低于300℃均引起CO常温催化氧化性能的下降。

关键词: Pd-Cu/APT; 凹凸棒土; 焙烧温度; CO常温催化氧化

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effect of calcination temperature on catalytic performance of Pd-Cu/attapulgite clay catalyst for CO oxidation at room temperature

WANG Yong-zhao, CHENG Hui-min, FAN Li-yuan, SHI Jing, ZHAO Yong-xiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Engineering Research

Center for Fine Chemicals of Ministry of Education, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Using attapulgite clay (APT) as the support, the catalysts Pd-Cu/APT were prepared by wet impregnation method. The effect of calcination temperature on the catalytic performance for CO oxidation at room temperature was investigated in a fixed-bed continuous flow reactor. Structure and property of the catalysts were characterized by N₂-physisorption, XRD, TG, FT-IR and H₂-TPR. The results showed that as the calcination temperature increased, structure and texture of the catalysts changed due to the desorption of water in the support. Cu species changed from Cu(OH)Cl to CuO gradually, while interactions between highly dispersed Pd and Cu species increased firstly and then decreased. The catalyst calcined at 300 °C possessed the highest surface area, dispersed Cu(OH)Cl, and strong interaction between Pd and Cu species, which significantly improved the reducibility of the catalyst. At the reaction conditions of CO 0.5%, GHSV 6000 h⁻¹, water content 3.3% and room temperature, the catalyst was able to maintain its activity for CO complete oxidation more than 800 min. Calcination temperatures higher or lower than 300 °C caused the lower catalytic activity.

Key words: Pd-Cu/APT; attapulgite clay; calcination temperature; CO oxidation at room temperature

CO造成的环境污染涉及工业、军事、环保以及人类生活的各个方面,直接威胁着人类生存。CO低(常)温催化氧化在空气净化器、防毒面罩以及潜水艇、航天器等密闭系统内CO消除等方面具有较高的实用价值和广阔的应用前景,实现低(常)温下CO的催化消除一直是催化领域研究的热点问题。目前,研究的CO氧化催化剂主要有贵金属催化剂和非贵金属氧化物催化剂两大类。贵金属催化剂^[1-5](Pt、Pd、Au等)具有催化活性高、稳定性好等优点,但存在贵金属含量高、对毒物敏感等不足。非贵金属氧化物催化剂^[6-8](如CuO、MnO_x、Co₃O₄等)在低温下具有较高的催化性能,但存在抗水性

差的问题。

负载型Wacker催化剂低温下对CO催化氧化具有较高的催化活性,微量水的存在可以促进反应的进行,在水汽条件下CO氧化反应速率较干燥条件下提高2~3倍^[9]。目前,针对该催化体系研究的载体有活性炭^[10,11]、氧化铝^[12,13]、玄武岩^[14]等。Choi等^[10]发现,负载在疏水性活性炭上的催化剂比负载在亲水性氧化铝上的活性高,这是因为在高相对湿度条件下,在亲水性氧化铝载体上更容易发生毛细管冷凝现象,不仅影响反应气体的扩散,也会覆盖活性位,从而降低催化反应活性,而在疏水性载体上则不容易发生这种现象。Wang等^[11]采用浸渍

收稿日期: 2013-11-11; 修回日期: 2014-01-06。

基金项目: 国家自然科学基金(21073114); 山西省青年科技研究基金(2010021008-3)。

联系作者: 王永钊, Fax: +86-351-7011688, E-mail: catalyst@sxu.edu.cn; 赵永祥, E-mail: yxzhao@sxu.edu.cn。

法制备了以改性活性炭为载体的 Pd-Cu/活性炭催化剂,重点研究了活性炭载体化学预处理对催化剂 CO 常温催化氧化活性的影响,发现载体经干氧化和湿氧化处理后有利于 Pd²⁺、Cu²⁺ 活性组分均匀分散,从而表现出良好的催化活性。Rakitskaya 等^[14]以天然的玄武岩和酸改性的玄武岩(N-BT)为载体,采用浸渍法制备了 Pd-Cu/N-BT 催化剂,发现载体吸附水能力导致催化剂中水分含量不同,通过改性载体可控制催化剂中水分含量,从而使其催化性能达到最佳。可见,载体种类及其性质在提高催化剂性能方面起着重要作用,因此,探索性能优良且廉价易得的载体构建新型高效 CO 催化氧化体系具有十分重要的意义。凹凸棒石黏土(APT)是以凹凸棒石为主要成分的一种晶质水合镁铝硅酸盐黏土矿物,与一般催化剂载体相比,其具有独特的分散性能和较高的吸附能力,来源广泛且成本低廉。到目前为止,关于 Pd-Cu/APT 催化剂的制备及其 CO 常温催化氧化性能的研究报道较少。本课题组^[15]前期以天然凹凸棒石黏土为载体,制备了负载型 Pd-Cu 催化剂,该催化剂表现出明显优于 Pd/APT 和 Cu/APT 的 CO 催化氧化性能。实验在课题组前期研究工作的基础上,考察了焙烧温度对 Pd-Cu/APT 结构性质及其 CO 常温催化氧化性能的影响规律,旨在深入认识 Pd-Cu/APT 催化剂结构性质与其催化性能的关系,为制备具有实用价值的 CO 常温氧化催化剂提供参考。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取一定浓度的 PdCl₂、CuCl₂ 和 Cu(NO₃)₂ 混合溶液,等体积浸渍于载体 APT 上,搅拌均匀,静置过夜,然后依次在 80 和 120 °C 干燥 3 h(标记为 PC/APT),将干燥后的样品分为四份,分别在 200、300、400 和 550 °C 下焙烧 3 h,制得催化剂,分别记作 PC/APT-200、PC/APT-300、PC/APT-400 和 PC/APT-550(Pd 负载量 0.4%、铜负载量 12%)。催化剂经压片筛分,取粒径 40~60 目用于活性评价。

1.2 催化剂的表征

低温 N₂ 物理吸附测定在美国 Micromeritics 公司 ASAP-2020 型物理吸附仪上进行。催化剂预先在 150 °C 真空条件下脱气预处理 5 h,然后在液氮浴条件下进行 N₂ 的吸脱附测定,分别用 BET 公式和 BJH 模型计算催化剂的比表面积和孔径分布。

催化剂的 XRD 表征在德国 Bruker D8-Advance

型 X-射线粉末衍射仪上室温下进行,使用 Cu Kα 射线(λ = 0.154 18 nm),Ni 滤波,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,5°~80°扫描,步长 0.02°,扫描速率 2.4(°)/min,万特探测器检测。

采用德国 Bruker Tensor27 傅里叶变换红外光谱仪对催化剂进行红外光谱测定,催化剂与溴化钾以质量比为 1:100 混合,研磨制片,室温下对催化剂进行测定,分辨率 4 cm⁻¹,400~4 000 cm⁻¹扫描。

催化剂的 H₂-TPR 表征在美国 Micromeritics 公司 AutochemII2920 型化学吸附分析仪上进行,将 30 mg(40~60 目)催化剂置于反应管,通入 5% H₂/N₂ 混合气,流量 20 mL/min,待基线平稳后,以 10 °C/min 的升温速率程序升温至 700 °C,采用热导池检测器(TCD)检测耗氢量。

催化剂前体 PC/APT 的 TG 测试在德国 NETZSCH STA449C 型热分析仪上进行,将 10 mg 催化剂放入坩埚中,然后由室温升至 800 °C,升温速率 10 °C/min,载气为高纯 N₂,流量为 60 mL/min。

1.3 催化剂的评价

CO 催化氧化活性评价在连续流动微反装置上进行。采用 GC-930 型气相色谱仪在线分析反应前后 CO 和 CO₂ 含量,检测器为氢火焰离子化检测器(FID),色谱柱为碳分子筛,柱后与内装 Ni 催化剂的甲烷转化器相连。催化剂用量为 0.3 g,原料气进入反应管前经过一鼓泡器,鼓泡器水浴温度为 25 °C,CO 体积分数 0.5%,空速 6 000 h⁻¹,水蒸气体积分 3.3%。催化活性用 CO 转化率评价,按下式计算:

$$x = \frac{S_{\text{CO}} - S'_{\text{CO}}}{S_{\text{CO}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中,x 为 CO 转化率,S'_{CO} 为反应后剩余 CO 的峰面积,S_{CO} 为原料气中 CO 的峰面积。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 FT-IR 表征

图 1 为不同温度焙烧的催化剂红外光谱谱图。由图 1 可知,各催化剂在 3 631、3 567、3 464、3 343、1 639 和 1 026 cm⁻¹ 波数处有吸收峰出现。根据文献报道^[16],3 631 cm⁻¹ 处的吸收峰是由凹凸棒土中结构水羟基的伸缩振动引起的,3 567、3 464 和 3 343 cm⁻¹ 处的吸收峰是由凹凸棒土表面吸附水、孔道吸附水和结晶水羟基伸缩振动引起的,1 639 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为凹凸棒土中各种羟基的弯曲振动。1 026 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为载体结构中 Si-O

-Si 的伸缩振动。此外, PC/APT-200 在 1379 cm^{-1} 附近出现明显的吸收峰, 这是由于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧未使前驱物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 分解完全, 残留的 NO_3^- 造成的。随焙烧温度升高, 3567 、 3464 、 3343 和 1639 cm^{-1} 特征峰逐渐减弱, 表明表面吸附水、孔道吸附水及结晶水逐渐脱除, 焙烧温度为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 3631 cm^{-1} 处吸收峰明显减弱, 同时 533 cm^{-1} 吸收峰逐渐减弱直至消失, 表明催化剂载体中部分结构水脱除, 从而导致孔道坍塌, 孔结构被破坏。

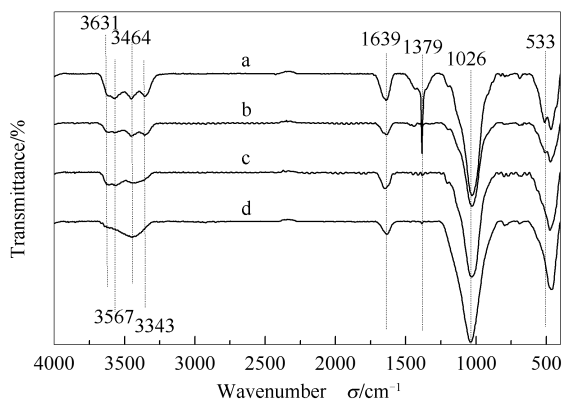


图1 不同温度焙烧的 Pd-Cu/APT 催化剂的 FT-IR 谱图

Figure 1 FT-IR spectra of the catalysts calcined at different temperatures
a: PC/APT-200; b: PC/APT-300;
c: PC/APT-400; d: PC/APT-550

2.2 催化剂的 XRD 表征

图2为凹凸棒石黏土载体和经不同温度焙烧的催化剂的 XRD 谱图。由图2可知, 载体在 8.41° 处出现衍射峰, 为凹凸棒石 110 晶面的特征衍射峰, 属于其基础框架结构的特征峰^[17], 该峰相对强度越大, 表明凹凸棒石的晶型越完整。随焙烧温度升高, 催化剂中载体 110 晶面的衍射峰逐渐减弱, 其中, 经 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧后该峰显著减弱, 经 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧则导致其进一步减弱且向高角度移动, 表明高温焙烧引起催化剂结构被破坏。一方面, 是由于活性组分进入载体孔道并与其发生相互作用^[18]; 结合 FT-IR 表征结果, 另一方面, 是由于载体中结晶水和结构水的脱除, 造成其结构发生收缩坍塌^[19]。与载体相比, PC/APT-200 和 PC/APT-300 在 15.97° 、 32.47° 、 35.65° 和 39.48° 处出现了 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 特征衍射峰, PC/APT-400 除了具有 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 的部分特征峰外, 同时在 35.45° 、 38.69° 处还出现了明显的 CuO 特征衍射峰, 而 PC/APT-550 的 XRD 谱图上只检测到了 CuO 的特征衍射峰。随焙烧温度升高, 催化剂中 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 特征衍射峰强度逐渐减弱, 直至消

失, 同时逐渐出现 CuO 特征衍射峰, 并不断增强。可见, 在焙烧温度升高过程中, Cu 物相逐渐由 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 向 CuO 转变。不同温度焙烧的催化剂中均未检测到 Pd 物种的特征衍射峰, 可能是由于 Pd 含量较低, Pd 物种以微晶或无定形态高分散于催化剂中。分别结合 XRD 谱图中 15.97° 和 35.45° 处衍射峰半峰宽, 利用 Scherrer 公式 ($d = 0.89\lambda/B\cos\theta$) 计算得各催化剂中 Cu 物种晶粒粒径, 焙烧温度由 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 铜物种 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 晶粒粒径由 23.8 nm 减小到 13.6 nm , 分散性显著提高。焙烧温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 晶粒粒径略微变大, 同时出现晶粒粒径约 21.3 nm 的 CuO 。当焙烧温度由 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 催化剂中 CuO 物种晶粒粒径增大至 26.3 nm 。可见, 对 Pd-Cu/APT 而言, 焙烧温度对催化剂中载体结构, 活性组分 Cu 物种的物相及其分散状态都产生了显著影响。

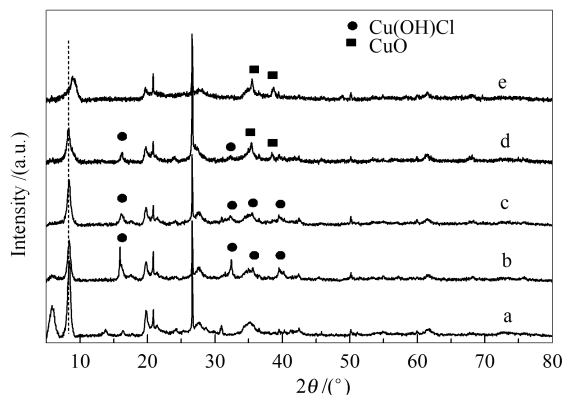


图2 载体和不同温度焙烧的 Pd-Cu/APT 催化剂 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of the support and the catalysts calcined at different temperatures
a: APT; b: PC/APT-200; c: PC/APT-300;
d: PC/APT-400; e: PC/APT-550

2.3 催化剂的 N_2 -物理吸附表征

载体 APT 和经不同温度焙烧的催化剂比表面积与孔结构数据见表1。由表1可知, 与载体相比 ($107\text{ m}^2/\text{g}$), 负载活性组分后, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧的催化剂比表面积显著下降, 减小到 $52\text{ m}^2/\text{g}$, 同时, 孔容明显减小, 但平均孔径却增大, 这主要是由于在催化剂制备过程中, 活性组分分布在载体表面以及孔道中, 造成部分孔道堵塞所致^[20]。焙烧温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 催化剂的比表面积和孔容分别增至 $86\text{ m}^2/\text{g}$ 和 0.19 mL/g , 同时平均孔径减小, 结合 XRD 表征结果, 一方面, 是由于 Cu 物种晶粒粒径减小, 分散性

提高;结合 FT-IR 表征结果,另一方面,是由于载体孔道中吸附水的脱除和残留 NO_3^- 的分解,致使载体中部分孔道暴露。焙烧温度升高到 400 和 550 $^\circ\text{C}$ 时,催化剂比表面积分别下降至 78 和 56 m^2/g ,平均孔径和孔容却增大,结合 FT-IR 和 XRD 表征结果,认为这是由于进一步提高焙烧温度使催化剂载体中结晶水和结构水脱除,导致其部分孔道坍塌^[21],同时伴随着 Cu 物种晶相转变和 CuO 粒子团聚。

表 1 载体和不同温度焙烧的 Pd-Cu/APT 催化剂织构性质

Table 1 Texture properties of the support and the catalysts calcined at different temperatures

Support and catalyst	$A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d / nm	$v / (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
APT	107	6.5	0.31
Pd-Cu/APT-200	52	14.2	0.13
Pd-Cu/APT-300	86	10.7	0.19
Pd-Cu/APT-400	78	13.1	0.23
Pd-Cu/APT-550	56	12.4	0.25

2.4 催化剂的 TG 表征

图 3 为经 120 $^\circ\text{C}$ 干燥后催化剂前驱体 PC/APT 和凹凸棒石黏土载体的热重分析曲线。

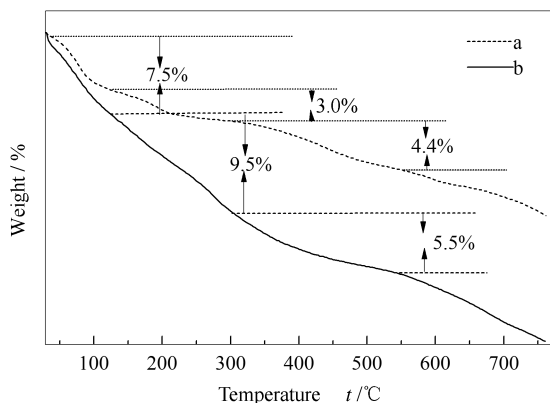


图 3 PC/APT 催化剂和载体的 TG 曲线

Figure 3 TG curves of the PC/APT catalyst and the support
a: APT; b: PC/APT

由图 3 可知,PC/APT 在 30 ~ 120 $^\circ\text{C}$ 约 7.5% 的失重是由表面物理吸附水脱除引起的,120 ~ 300 $^\circ\text{C}$ 的失重可归结为载体孔道吸附水的脱除和活性组分前驱物硝酸铜分解。300 $^\circ\text{C}$ 时载体与催化剂失重率相差 6.5%,这主要是由于催化剂前驱体中硝酸铜的分解(理论值为 7.1%),同时,FT-IR 表征结果也证实了这一点。PC/APT 在 300 ~ 550 $^\circ\text{C}$ 失重率约 5.5%,根据 XRD 和 FT-IR 表征结果,归属为载体中部分结晶水、结构水脱除和 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 的分解,在此温度区间内,单一载体的失重率为 4.4%,与催化

剂相差 1.1%,推测主要是由于 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 分解为 CuO 引起的(理论值为 1.3%)。高于 550 $^\circ\text{C}$ 的失重归属为剩余结晶水和结构水的脱除,PC/APT 与载体的失重率基本一致。

2.5 催化剂的 H_2 -TPR 表征

图 4 为不同温度焙烧的催化剂的 H_2 -TPR 谱图。

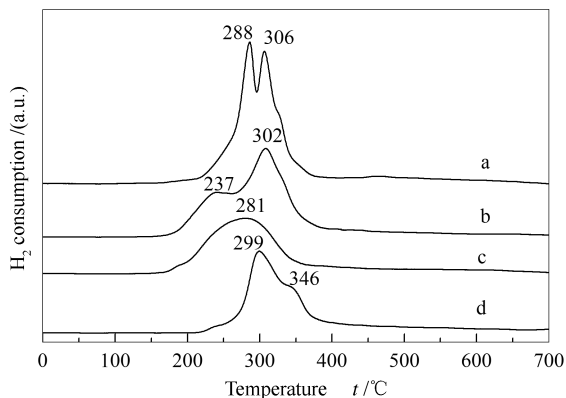


图 4 不同温度焙烧的 Pd-Cu/APT 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Figure 4 H_2 -TPR profiles of the catalysts calcined at different temperatures

a: PC/APT-200; b: PC/APT-300;
c: PC/APT-400; d: PC/APT-550

由图 4 可知,200 $^\circ\text{C}$ 焙烧的催化剂在 288、306 $^\circ\text{C}$ 出现两个还原峰,结合 XRD 和 FT-IR 结果,分别归属为分散态 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 、残留 NO_3^- 的还原和晶相 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 的还原。当焙烧温度升至 300 $^\circ\text{C}$ 时, H_2 -TPR 谱图中的还原峰明显向低温方向移动,峰强度降低,且峰型宽化,这是由于提高焙烧温度使 Pd、Cu 活性组分之间以及与载体之间的相互作用增强^[22],促进了 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 的分散,从而变得易于还原,提高了催化剂的还原能力。Soares 等^[23]在考察焙烧温度和还原温度对 Pd-Cu/AC 催化性能影响时,也发现 Pd、Cu 间相互作用可明显使铜物种的还原峰向低温移动。当焙烧温度升到 400 $^\circ\text{C}$ 时,只在 281 $^\circ\text{C}$ 处出现了一个还原峰,结合 XRD 表征结果,400 $^\circ\text{C}$ 时铜物种由 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 向 CuO 转变,推测一方面,CuO 的生成使晶相 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 粒子被均匀隔离分散^[24],使 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 易于还原;另一方面,分散态 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 发生聚集晶粒变大,且与 Pd 物种之间相互作用减弱,变得难以还原,可见,这是 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 CuO 共同作用的结果。经 500 $^\circ\text{C}$ 焙烧的催化剂在 299 $^\circ\text{C}$ 出现还原主峰,同时在 346 $^\circ\text{C}$ 伴有还原肩峰,结合文献分别归属为分散态 CuO 和晶相 CuO 的还原。

2.6 催化剂的活性评价

经不同温度焙烧制备的催化剂 CO 催化氧化活性结果见图 5。

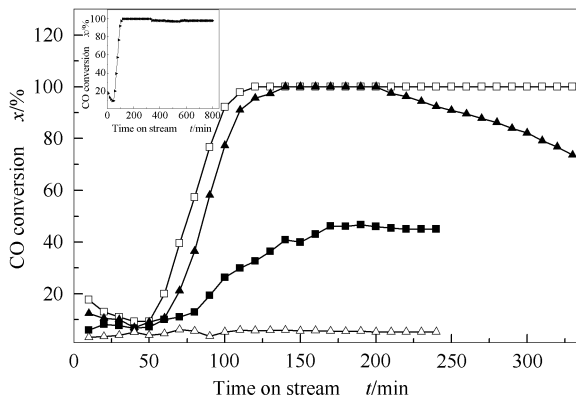


图 5 不同温度焙烧的催化剂催化性能

Figure 5 Catalytic performance of the catalysts calcined at different temperatures

reaction conditions: 0.5% CO,

GHSV 6 000 h⁻¹, water vapor 3.3%, temperature 25 °C

inserted figure: 300 °C, 800 min

■: PC/APT-200; □: PC/APT-300;

▲: PC/APT-400; △: PC/APT-550

由图 5 可知,在常温 25 °C 和原料气经水蒸气加湿的条件下,催化剂上 CO 催化氧化反应存在一定的诱导期。随着反应进行,PC/APT-200、PC/APT-300 和 PC/APT-400 三种催化剂上 CO 转化率均呈明显上升趋势,其中,经 200 °C 焙烧的催化剂在反应 130 min 后可使 CO 转化率维持在 40% 左右,经 300 和 400 °C 焙烧的催化剂上,分别在反应进行到 120 和 150 min 时,CO 转化率可达 100%。经 300 °C 焙烧的催化剂在 800 min 内可保持 CO 完全转化(见插图),经 400 °C 焙烧的催化剂则在反应 200 min 后

活性开始逐步下降。当焙烧温度升高至 550 °C 时,PC/APT-550 上没有表现出明显的 CO 催化氧化活性。可见,焙烧温度对 Pd-Cu/APT 催化剂 CO 催化氧化性能具有较大影响,其中,经 300 °C 焙烧制得的 Pd-Cu/APT 催化剂表现出最好的催化性能。

结合表征结果可知,焙烧温度低于 300 °C 时,催化剂上 Cu 物种以 Cu(OH)Cl 形式存在,晶粒粒径较大,分散性较差,与 Pd 物种相互作用弱,不易还原,催化活性不高。在 300 °C 焙烧温度下,由于活性组分前驱物分解完全和催化剂载体孔道吸附水的脱除,比表面积明显变大,Cu(OH)Cl 分散性提高,且与 Pd 物种相互作用增强,还原性能显著提高,具有优良的 CO 常温催化氧化性能。当焙烧温度升高至 400 °C 时,Cu(OH)Cl 向相对惰性的 CuO 转变,催化性能较 300 °C 焙烧的变差。焙烧温度达到 550 °C 时,Cu(OH)Cl 完全转变为 CuO,同时由于载体结晶水和结构水的脱除引起催化剂结构折叠、塌陷,并导致 CuO 显著团聚,因而在室温下没有表现出 CO 催化氧化活性。

3 结论

研究了焙烧温度对 Pd-Cu/APT 催化剂物化性质、物相结构的影响,同时考察了催化剂 CO 常温催化氧化性能。300 °C 焙烧的催化剂活性组分前驱物分解完全且比表面积最大,促进了活性相 Cu(OH)Cl 的分散,增强了其与 Pd 物种的相互作用,提高了催化剂的还原性能。低温焙烧活性组分前驱物分解不完全,且形成的 Cu(OH)Cl 晶粒粒径较大,不利于还原。较高焙烧温度使 Cu(OH)Cl 转变为相对惰性的 CuO,导致催化活性较低。因此,300 °C 焙烧制备的催化剂表现出最好的催化性能。

参考文献

- [1] QI C X, SU H J, GUAN R G, XU X F. An investigation into phosphate-doped Au/alumina for low temperature CO oxidation[J]. J Phys Chem, 2012, **116**(33): 17492-17500.
- [2] LI L, WANG A Q, QIAO B T, LIN J, HUANG Y Q, WANG X D, ZHANG T. Origin of the high activity of Au/FeO_x for low-temperature CO oxidation: Direct evidence for a redox mechanism[J]. J Catal, 2013, **299**: 90-100.
- [3] SATSUMA A, OSAKI K, YANAGIHARA M, OHYAMA O J, SHIMIZU K. Activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Pd catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, **132-133**: 511-518.
- [4] JONES C, TAYLOR S H, BURROWS A, CRUDACE M J, KIELY C J, HUTCHINGS G J. Cobalt promoted copper manganese oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation[J]. Chem Commun, 2008, **14**: 1707-1709.
- [5] ZHU H, QIN Z F, SHAN W J, SHEN W J, WANG J G. Low-temperature oxidation of CO over Pd/CeO₂-TiO₂ catalysts with different pretreatments[J]. J Catal, 2005, **233**(1): 41-50.
- [6] WANG Y Z, ZHAO Y X, GAO C G, LIU D S. Origin of the high activity and stability of Co₃O₄ in low-temperature CO oxidation[J]. Catal Lett, 2008, **125**(1/2): 134-138.
- [7] XIE X W, LI Y, LIU Z Q, HARUTA M, SHEN W J. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods[J]. Nature, 2009, **458**: 746-749.
- [8] LUO M F, MA J M, LU J Q, SONG Y P, WANG Y J. High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation[J]. J Catal, 2007, **246**(1): 52-59.
- [9] SHEN Y X, LU G Z, GUO Y, WANG Y Q. A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation[J].

Chem Commun, 2010, **46**: 8433-8435.

- [10] CHOI K I, VANNICE M A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts II. Unreduced bimetallic PdCl₂-CuCl₂ dispersed on Al₂O₃ or carbon[J]. J Catal, 1991, **127**: 489-511.
- [11] WANG L, ZHOU Y B, LIU Q F, GUO Y, LU G Z. Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts[J]. Catal Today, 2010, **153**(3/4): 184-188.
- [12] FENG Y F, WANG L, ZHANG Y H, GUO Y, GUO Y L, LU G Z. Deactivation mechanism of PdCl₂-CuCl₂/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation at temperatures[J]. Chin J Catal, 2013, **34**(5): 923-931.
- [13] SHEN Y X, LU G Z, GUO Y, WANG Y Q, GUO Y L, GONG X Q. Study on the catalytic reaction mechanism of low temperature oxidation of CO over Pd-Cu-Cl₂/Al₂O₃ catalyst[J]. Catal Today, 2011, **175**(1): 558-567.
- [14] RAKITSKAYA T L, KIOSE T A, OLEKSENKO L P, LUTSENKO L V, DLUBOVSKII R M, VOLKOVA V J. Influence of water content in the Pd(II)-Cu(II) catalyst fixed on acid-modified basalt tuff on its activity in the carbon monoxide oxidation by oxygen[J]. Russ J Appl Chem, 2012, **85**(9): 1339-1344.
- [15] 王永钊, 张卓, 李凤梅, 赵永祥. Pd-Cu/凹凸棒石黏土催化剂催化 CO 氧化性能[J]. 工业催化, 2011, **11**(19): 75-79. (WANG Yong-zhao, ZHANG Zhuo, LI Feng-mei, ZHAO Yong-xiang. Catalytic performance of Pd-Cu/attapulgite clay catalyst for CO oxidation[J]. Industrial Catalysis, 2011, **11**(19): 75-79.)
- [16] YANG H M, TANG A D, OUYANG J, LI M, MANN S. From natural attapulgite to mesoporous materials: Methodology, characterization and structural evolution[J]. J Phys Chem B, 2010, **114**(7): 2390-2398.
- [17] YOU J, CHEN F, ZHAO X B, CHEN Z G. Preparation, characterization and catalytic oxidation property of CeO₂/Cu²⁺-attapulgite (ATP) nanocomposites[J]. J Rare Earth, 2010, **28**(9): 347-352.
- [18] CAO J L, SHAO G S, WANG Y, LIU Y P, YUAN Z Y. CuO catalysts supported on attapulgite clay for low-temperature CO oxidation[J]. Catal Commun, 2008, **9**(15): 2555-2559.
- [19] 陈丰, 李霞章, 陆晓旺, 王健美, 倪超英, 陈志刚. 凹凸棒石/CeO₂复合纳米材料的合成、表征及催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, **37**(1): 52-56. (CHENG Feng, LI Xia-zhang, LU Xiao-wang, WANG Jian-mei, NI Chao-ying, CHEN Zhi-gang. Preparation and characterization of attapulgite/CeO₂ nano-composite material and its catalytic performance[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, **37**(1): 52-56.)
- [20] 徐慧远, 罗靖洁, 严春蓉, 张燕, 尚书勇. 二氧化硅孔结构对 CO 氧化用担载型纳米金催化剂的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(11): 1397-1402. (XU Hui-yuan, LUO Jing-jie, YAN Chun-rong, ZHANG Yan, SHANG Shu-yong. Impact of silica porosity on the catalytic activity of nanosize gold catalyst for CO oxidation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(11): 1397-1402.)
- [21] 陈天虎, 王健, 庆承松, 彭书传, 宋垠先, 郭燕. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, **34**(11): 1406-1410. (CHEN Tian-hu, WANG Jian, QING Cheng-song, PENG Shu-chuan, SONG Yin-xian, GUO Yan. Effect to heat treatment on structure, morphology and surface properties of palygorskite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, **34**(11): 1406-1410.)
- [22] 武应全, 解红娟, 寇永利, 谭理, 韩怡卓, 谭猗生. 焙烧温度对 K-Cu/Zn/La/ZrO₂ 催化剂上异丁醇合成的影响[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(7): 868-874. (WU Ying-quan, XIE Hong-juan, KOU Yong-li, TAN Li, HAN Yi-zhuo, TAN Yi-sheng. Effect of calcination temperature on performance of K-Cu/Zn/La/ZrO₂ for isobutanol synthesis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, **41**(7): 868-874.)
- [23] SOARES O S G P, ÓRFÃO J J M, RUIZ-MARÍNEZ J, SILVESTRE-ALBERO J, SEPLVEDA-ESCRIBANO A, PEREIRA M F R. Pd-Cu/AC and Pt-Cu/AC catalysts for nitrate reduction with hydrogen: Influence of calcination and reduction temperatures[J]. Chem Eng J, 2010, **165**(1): 578-88.
- [24] 李娟, 海航, 闫常峰, 胡蓉蓉, 么志伟, 罗伟民, 郭常青, 李文博. 焙烧温度对二甲醚水蒸气重整制氢 Cu/ZnO/Al₂O₃/Cr₂O₃+H-ZSM-5 双功能催化剂性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(10): 1240-1245. (LI Juan, HAI Hang, YAN Chang-feng, HU Rong-rong, YAO Zhi-wei, LUO Wei-min, GUO Chang-qing, LI Wen-bo. Effect of calcination temperature on properties of Cu/ZnO/Al₂O₃/Cr₂O₃+H-ZSM-5 bi-functional catalysts for steam reforming of dimethyl ether[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(10): 1240-1245.)