

## 第二组分对 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂甲醇部分氧化性能的影响

陈清波, 罗来涛<sup>1)</sup>

(南昌大学 应用化学研究所, 江西 南昌 330047)

**摘要:** 本文研究了 Pd、Pt、Ru 和 Ag 对 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂以及 Pd 含量对 Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂甲醇部分氧化性能的影响, 并运用 XRD、TPD 和 TPR 等手段对 Au/CeO<sub>2</sub> 和 Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂进行了表征. 结果表明, Pd 和 Pt 的加入能提高 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂的活性, 而 Ru 和 Ag 的加入效果正好相反. 不同的 Au/Pd 比对 Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂的活性和 H<sub>2</sub> 选择性的影响不同, 其中 Au/Pd = 60:40 的效果最好, 因为 Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂形成的富 Au 型 Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 较多, 甲醇的吸附温度较低和对反应产物 H<sub>2</sub> 的吸附较少.

**关键词:** Au-Pd 催化剂; 甲醇部分氧化; 纳米 CeO<sub>2</sub>; 制氢

**中图分类号:** O643.32      **文献标识码:** A

甲醇作为液体燃料因具有高能量密度、低碳含量以及运输和贮存方便等优势成为车载制氢的理想燃料. 在甲醇催化制氢的几种线路中, 甲醇部分氧化制氢更具有优势, 反应物为空气, 原料易得; 反应为放热, 反应一旦启动, 放出的热量可供下一反应的进行, 不需要外界提供热源, 可使装置简化; 反应速度快, 较适用于燃料电池反应的初始阶段. 氧化铈具有较高的储氧能力 (OSC) 和释放氧的能力、较强的氧化-还原性能 (Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>), 受到了人们极大关注, 被广泛应用于氧化还原反应中. Cu 系催化剂<sup>[1~3]</sup> 和 Pd 系催化剂<sup>[4,5]</sup> 被广泛应用于甲醇氧化制氢. 据报道<sup>[6~9]</sup>, 高分散的 Au 催化剂对于 CO 低温完全氧化反应具有很好的催化活性, 并应用于甲醇部分氧化制氢反应<sup>[10,11]</sup>. 然而, 高温下 Au 易烧结使其在应用上受到很大的限制, Venezia<sup>[12]</sup> 等人将 Au-Pd 合金用于 CO 的氧化, 由于 Pd 与 Au 发生强烈相互作用有利于 Au 颗粒的变小和活性的提高. 本文以第二组分 M (Pd、Pt、Ru 和 Ag) 对 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂进行改性, 制备了 Au-M/CeO<sub>2</sub> 催化剂, 以期对催化剂的性能进行改进, 获得了一些有益的结果.

## 1 实验部分

### 1.1 CeO<sub>2</sub> 载体的制备

以 0.1 mol/L 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 溶液为沉淀剂, 快速倒入加有表面活性剂聚乙二醇-4 000 的

0.1 mol/L Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 溶液, 使 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O: Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O = 2:3. 真空抽滤, 用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 超声波分散, 过滤, 343 K 真空干燥过夜, 673 K 焙烧 1 h.

### 1.2 Au-M/CeO<sub>2</sub> 催化剂的制备

催化剂采用聚合物保护乙醇还原法. 分别将一定量的 PdCl<sub>2</sub>、RuCl<sub>3</sub>、AgNO<sub>3</sub> 或 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (10<sup>-2</sup> mol/L) 和 HAuCl<sub>4</sub> (10<sup>-2</sup> mol/L) 溶液混合制得溶液 1, 将一定量的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 溶解在一定量的乙醇中得溶液 2, 以 PVP:(HAuCl<sub>4</sub> + M 盐) = 5:1 (质量比), 将溶液 1 和溶液 2 混合后倒入三口瓶中, 加入与乙醇相同体积的水和纳米 CeO<sub>2</sub> 载体, 在氮气保护下 363 K 回流 5 h, 用旋转蒸发器除去过量水份, 再用水洗涤 3~4 次, 以除去过量的 PVP 和 Cl<sup>-</sup>. 343 K 干燥过夜, 673 K 焙烧 1 h. 制得的 Au-M/CeO<sub>2</sub> 催化剂金属总负载量均为 2%, 其中 Au:M = 7:3 (mol 比).

不同 Au: Pd mol 比 (5:5、6:4、7:3) 的 Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂制备方法同上.

### 1.3 催化剂的表征

1.3.1 X-射线衍射 (XRD) 样品的 XRD 分析在德国 Bruker-AXS 公司 D8 ADVANCE X-射线衍射仪上进行, 采用 CuKα 辐射, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速度 1°, 步宽 0.03°, 扫描范围 25°~65°.

1.3.2 H<sub>2</sub>-TPR 催化剂 (0.100 g) 在 N<sub>2</sub> (40 mL/

min)中以 10 K/min 的升温速率升至 1 073 K, 恒温至基线平直, 冷至室温, 切换成 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气 (40 mL/min), 以同样的升温速率升至 1073K, 尾气经冷阱除水分后进入热导池检测。

1.3.3 CH<sub>3</sub>OH-TPD 和 H<sub>2</sub>-TPD 催化剂 (0.100 g) 在 H<sub>2</sub> (30 mL/min) 中以 10 K/min 的速率从室温升至 623 K 还原 2 h, 切换成 Ar 并降至 373 K (H<sub>2</sub>-TPD 降至室温), 脉冲吸附甲醇 (H<sub>2</sub>) 至饱和, 在 Ar (40 mL/min) 中以 5 K/min 速率升至 650 K 得 CH<sub>3</sub>OH-TPD (H<sub>2</sub>-TPD)

#### 1.4 催化剂活性评价

以甲醇部分氧化为探针反应, 催化剂 (0.100 g) 从室温升至 623 K, 在 H<sub>2</sub> 中 (30 mL/min) 还原 2 h. 反应条件为常压、反应温度 523-723 K、SV = 18 000 mL/(h·g) 和 O<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH = 0.3 (mol 比). 102G 气相色谱在线分析, 热导池检测, Porapak Q 柱分离 H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>OH、CO<sub>2</sub> 和 HCOOCH<sub>3</sub>, 0.5 nm 分子筛分离 H<sub>2</sub>、CO 和 CH<sub>4</sub>. 以甲醇的转化率表示催化剂的活性, H<sub>2</sub> 选择性可按下式计算:

$$S_{H_2}(\%) = \left( \frac{\text{moles of } H_2 \text{ produced}}{\text{moles of methanol consumed} \times 2} \right) \times 100$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 第二组分 M 对 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂活性的影响

图 1 给出了 Au/CeO<sub>2</sub> 和 Au-M/CeO<sub>2</sub> 催化剂甲醇部分氧化制氢反应的活性. 从图可看出, Pd 或 Pt 的加入能使 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂的活性提高, 而 Ru 或 Ag 的加入反而使催化活性降低, 催化剂的活性顺序 Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> > Au<sub>70</sub>Pt<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> > Au/CeO<sub>2</sub> > Au<sub>70</sub>Ru<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> > Au<sub>70</sub>Ag<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub>. 随着反应温度的升高, 催化剂的活性增加, 其中以 Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂甲醇部分氧化的活性最高, 转化率从 523 K 时 76.6% 提高到 723 K 时的 100%. 由于第二组分 Pd 或 Pt 本身具有一定的氧化活性, 同时 Au 与 Pd(Pt) 发生了一定的相互作用, 从而有利于 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂活性的提高. 众所周知, Ru 和 Ag 的电离势分别为 7.37 eV 和 7.58 eV 均低于 Au (9.233 eV) 的电离势, Au 更容易被乙醇还原而沉积速率更快<sup>[13]</sup>, 较多的 Ru 和 Ag 原子暴露在 Au 的表面, 同时 Ru 和 Ag 的氧化性能较差, 致使 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂的活性降低.

### 2.2 Pd 含量对 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂结构的影响

图 2 为 Au/CeO<sub>2</sub>、Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 和 Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/

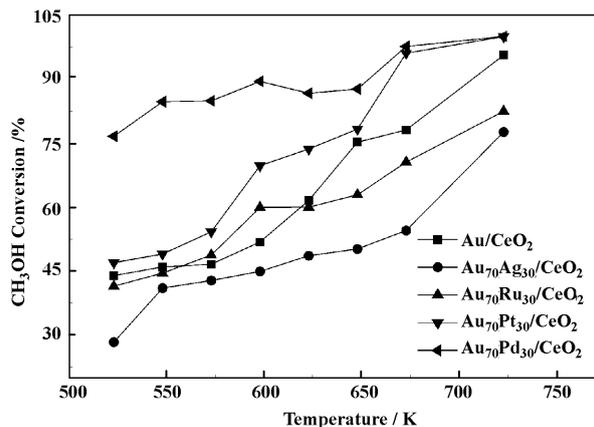


图 1 第二组分对 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂活性的影响

Fig. 1 Effect of second constituent on activity of Au-M catalysts CeO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图. XRD 图中  $2\theta = 28.5^\circ$ 、 $32.8^\circ$ 、 $47.5^\circ$  和  $57.5^\circ$  的衍射峰分别归属 CeO<sub>2</sub> 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 特征峰. 所制的催化剂均检测到单质 Au (111) 衍射峰 ( $38.18^\circ$ ) 而未检测到 Pd 的衍射峰. 据报道<sup>[14]</sup>, Au-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂出现了 Au 粒 (3.3 nm) 的衍射峰, CeO<sub>2</sub> 载体比表面较 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 小, Au 的分散度较差, Au 在焙烧过程更容易聚集. Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图中还出现了 Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 的衍射峰, Venezia 等<sup>[12]</sup> 将其归属于富 Au 型 Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 合金相, 表明 Au 与 Pd 发生了一定的相互作用. 根据 Scherrer 公式  $D = \lambda / (B_{1/2} \cos \theta)$ , 计算出 Au/CeO<sub>2</sub>、Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 和 Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂中 Au 粒的大小分别为 8.5 nm、6.4 nm 和 6.7 nm, Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 和 Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂中 Au 粒明显小于 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂, 表明第二组分 Pd 的加入有益于 Au 分散, 其中 Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂中 Au 粒最小, Au 粒小有利于催化活性的提高<sup>[10]</sup>.

### 2.3 Pd 含量对 Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂还原性能的影响

图 3 为 Au/CeO<sub>2</sub>、Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/CeO<sub>2</sub>、Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 和 Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 TPR 图. Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂在 455 K、730 K 和 1 048 K 出现 3 个还原峰, 455 K 的低温还原峰归属为 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原<sup>[11]</sup>. 据报道, 金催化剂在 673 K 焙烧 1 h 后, Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可完全转化为单质 Au<sup>[12]</sup>, Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂中由于 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 CeO<sub>2</sub> 存在较强的相互作用<sup>[13]</sup>, 致使 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂在 673 K 不能完全转化为单质 Au. 730 K 和 1 048 K 还原峰分别归属于载体表面氧和体相氧的还原<sup>[14]</sup>. Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 TPR 图中未发现 PdO 的还原峰, 可能 PdO 在焙烧过程中部分被还原成单质 Pd<sup>[15]</sup> 或在还原性气氛下于 303 K 左右被还

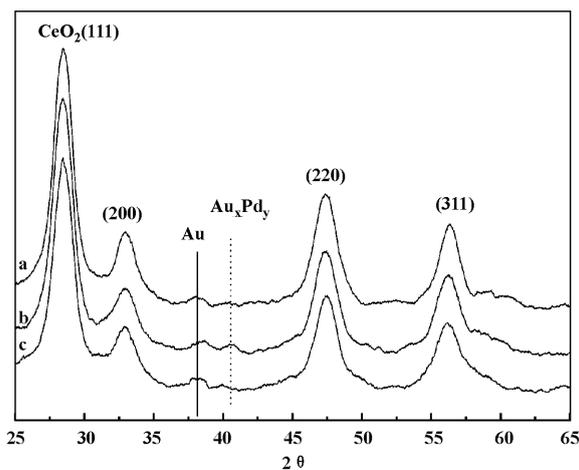


图2 催化剂的XRD图

Fig. 2 XRD patterns of the catalysts

(a) Au/CeO<sub>2</sub> (b) Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> (c) Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub>

原<sup>[16]</sup>. 与 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂相比, Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂的低温还原峰均向低温方向移动, 由于 Pd 具有解离氢的能力, 使更多的氢溢流到 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上, 同时 Pd 的第一电离能 (804.3 kJ/mol) 比 Au (890 kJ/mol) 低, 电子由 Pd 向 Au 转移, 负电荷在 Au 表面积累, 从而降低了 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原温度. Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub>、Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> 和 Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂分别存在 1、2 和 3 个低温还原峰. XRD 的结果表明, Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂形成的 Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 最多, Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 和 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原峰出现重叠使催化剂在低温仅出现一个还原峰. Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂出现的低温还原峰分别归属为 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (345 K) 和 Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> (380 K) 的还原, Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/CeO<sub>2</sub> 在 323 K、347 K 和 414 K 出现的低温还原峰分别为 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 和 PdO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> 中 Pd<sup>2+</sup> 的还原<sup>[10]</sup>. 从图还可看出, Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂 Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 的还原峰面积最大, Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂次之, Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂最小, Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 的还原峰面积与催化剂的活性测定结果是一致的. Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 的还原峰面积大表明 Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 含量多, Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 越多对甲醇部分氧化反应越有利.

#### 2.4 Pd 含量对 Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂 H<sub>2</sub> 脱附性能的影响

H<sub>2</sub> 是甲醇部分氧化制氢反应的产物, H<sub>2</sub> 的吸附量越大, 所占据的活性位越多, 对制氢反应越不利. 图 4 为 Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/CeO<sub>2</sub> 和 Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 的 H<sub>2</sub>-TPD 图, 从图可看出, Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂 H<sub>2</sub>-TPD 峰面积小于 Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/CeO<sub>2</sub>, 表明 Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂吸附 H<sub>2</sub> 的量较少. 由于在常温下 Au 对 H<sub>2</sub> 不吸

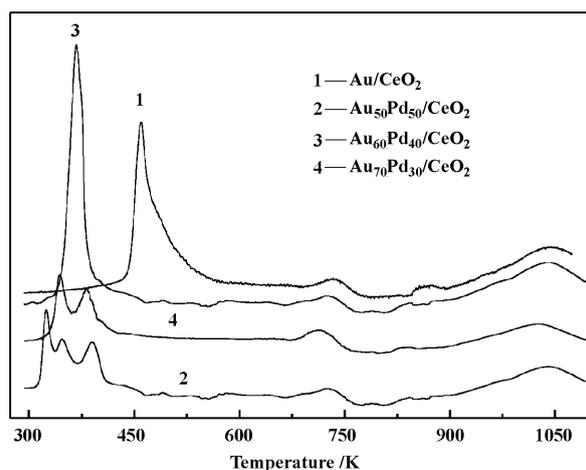
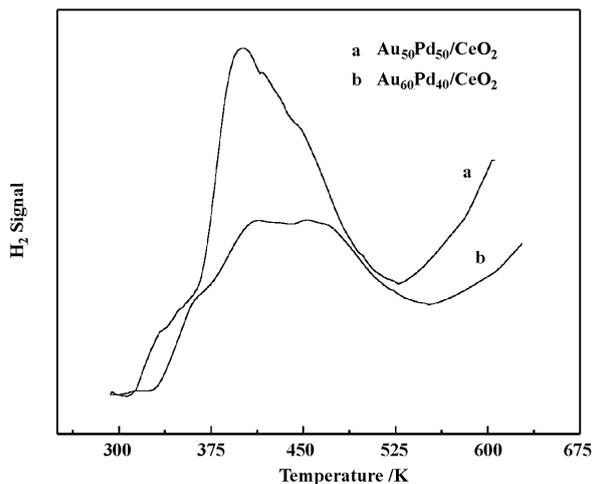


图3 催化剂的TPR图

Fig. 3 TPR profiles of the catalysts

附<sup>[17]</sup>, Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂中吸附氢的组分主要为 Pd, Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂中 Pd 负载量较少, 同时有较多的 Pd 与 Au 形成 Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 合金, 从而减少了对氢气的吸附. Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/CeO<sub>2</sub> 及 Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂中 Pd 的负载量分别为 1% 和 0.8%, 而两催化剂中 H<sub>2</sub> 的脱附量分别为 35.8 和 22.2 μmol/g, 大于两催化剂中 Pd 的负载量比, 进一步表明 Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂中有较多的 Pd 与 Au 发生了相互作用.

图4 催化剂的H<sub>2</sub>-TPD图Fig. 4 H<sub>2</sub>-TPD profiles of the catalysts

#### 2.5 Pd 含量对 Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂甲醇脱附性能的影响

反应物的吸附是催化反应的重要过程之一, 因此考察甲醇的吸附性能具有较重要的意义. 图 5 为 Au/CeO<sub>2</sub>、Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/CeO<sub>2</sub>、Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 和 Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 CH<sub>3</sub>OH-TPD. 从图可看出, 这些催化剂均有二个脱附峰. Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂的甲醇

脱附峰在 640 K 及 700 K 左右, 随着 Pd 的加入低温脱附峰均向低温方向移动, 而高温脱附峰变化不大. 脱附峰向低温方向移动, 表明甲醇与催化剂表面的吸附键能变弱, 有利于吸附态的甲醇在催化剂表面的迁移, 从而有利于表面反应. 与 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂相比, Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> 和 Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂低温脱附峰面积减小, 而 Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂的低温脱附峰增大, 大量甲醇吸附致使 Au/CeO<sub>2</sub> 和 Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂对 O<sub>2</sub> 吸附量的减少, 甲醇部分氧化活性下降.

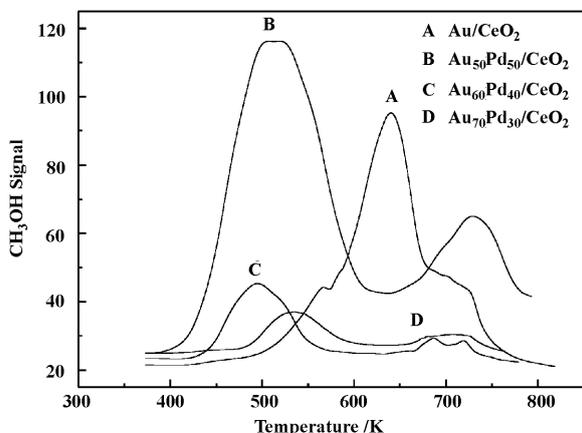


图5 催化剂的 CH<sub>3</sub>OH-TPD 图

Fig. 5 CH<sub>3</sub>OH-TPD profiles of the catalysts

## 2.6 Pd 含量对 Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂活性的影响

Pd 含量对 Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂活性和 H<sub>2</sub> 选择性的影响分别见图 6 和 7. 由图可见, 催化剂的活性均随反应温度的升高而增加, Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂甲醇转化率由 523 K 的 75.1% 升高到 723 K 的 100%. 反应温度较低时, Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> 和 Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂的活性比 Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/CeO<sub>2</sub> 高, 但反应温度较高时, 它们的催化活性较接近, 表明 Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/CeO<sub>2</sub> 和 Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂有较好的低温活性. 由图 7 可见, Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub> 选择性比 Au/CeO<sub>2</sub> 高, Pd 的加入有利于目标产物 H<sub>2</sub> 的产生. 由于甲醇部分氧化时伴随其他副反应的产生<sup>[10,11]</sup>, H<sub>2</sub> 选择性出现了几个拐点. 据报道, CH<sub>3</sub>OH 部分氧化时伴随 CH<sub>3</sub>OH 完全氧化、CH<sub>3</sub>OH 分解和 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O 重整等反应, 不同反应温度下发生了不同类型的反应, 产生副产物的量不同. 反应温度较高时, 除 CH<sub>3</sub>OH 部分氧化外, CH<sub>3</sub>OH 还与生成的 H<sub>2</sub>O 发生重整反应 (CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O → 3H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>), 产生较多的 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 从而使 H<sub>2</sub> 的选择性有较大幅度的增加, H<sub>2</sub>O 含量的下降进一步说明了这一点.

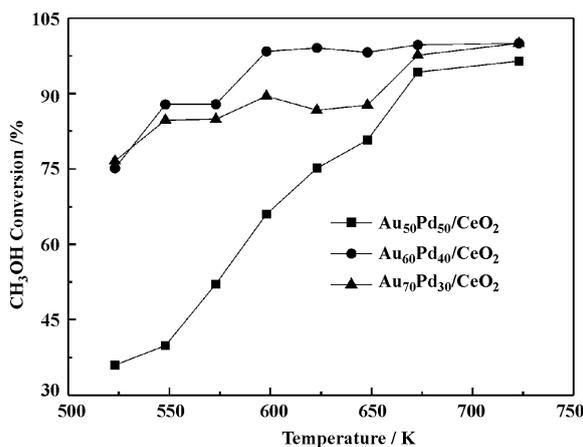


图6 Pd 含量对 Au-Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂活性的影响

Fig. 6 Effects of Pd content on activity of Au-Pd catalysts

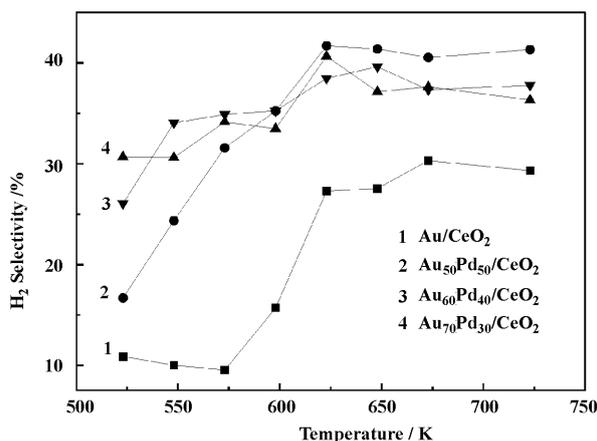


图7 Pd 对 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂 H<sub>2</sub> 选择性的影响

Fig. 7 The influence of Pd content on H<sub>2</sub> selectivity of Au-Pd catalysts

## 3 结 论

**3.1** 第二组分 M (M = Pd, Pt, Ru, Ag) 的加入对 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂的甲醇部分氧化反应活性有一定的影响, 其中 Pd 和 Pt 的加入能提高 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂的活性, 而 Ru 和 Ag 的加入效果正好相反.

**3.2** 不同 Au/Pd 比对 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂的活性和 H<sub>2</sub> 选择性的影响不同, Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂中形成了较多的富 Au 型的 Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> 合金, 降低了对甲醇的吸附温度, 有利于吸附态的甲醇在催化剂表面的迁移, 同时减少了对反应产物 H<sub>2</sub> 的吸附, 这些均对甲醇部分氧化反应有利.

## 参考文献:

- [1] Agrell J, Hasselbo K, Jansson K, Sven G, *et al. Appl.*

- Catal. A* [J], 2001, **211** (2): 239 ~ 250
- [2] Wang Zhi-fei (王志飞), Xi Jing-yu (席靖宇), Wang Wei-ping (王卫平), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(5): 364 ~ 368
- [3] Wang Zhi-fei (王志飞), Wang Wei-ping (王卫平), Lv Gong-xuan (吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2003, **17** (1): 34 ~ 39
- [4] Cubeiro M L, Fierro J L G. *Appl. Catal. A* [J], 1998, **168** (2): 307 ~ 322
- [5] Agrell J, Germani G, Jaras S G, *et al. Appl. Catal. A* [J], 2003, **242**(2): 233 ~ 245
- [6] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, *et al. J. Catal.* [J], 1989, **115** (2): 301 ~ 309
- [7] Zou Xu-hua (邹旭华), Qi Shi-xue (齐世学), An Li-dun (安立敦), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(4): 246 ~ 250
- [8] Qi Shi-xue (齐世学), Zou Xu-hua (邹旭华), Xu Xiu-feng (徐秀峰) *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2002, **16**(2): 139 ~ 143
- [9] Fang De-ren (房德仁), Xu Xiang-yun (许向云), Liu De-chen (刘德臣), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2004, **18**(3): 190 ~ 193
- [10] Chang Feg-Wen, Yu Hsin-Yin, Selva R L, *et al. Appl. Catal. A: Gener.* [J], 2005, **290**: 138 ~ 147
- [11] Chang Feg-Wen, Yu Hsin-Yin, Selva R L, *et al. Appl. Catal. A: Gener.* [J], 2006, **302**: 157 ~ 167
- [12] Venezia A M, Liotta L F, Pantaleo G, *et al. Appl. Catal. A: Gener.* [J], 2003, **251**: 359 ~ 368
- [13] Gu Zhong-hua (顾忠华), Luo Lai-tao (罗来涛), Li Mao-kang (李茂康). *Chin. J. Rare Metals* (稀有金属) [J], 2006, **30**(6): 789 ~ 794
- [14] Gu-Zhong-hua (顾忠华), Luo Lai-tao (罗来涛), Cai Jian-xin (蔡建信), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20** (2): 131 ~ 135
- [15] Deng Wei-ling, Janice De Jesus, Howard Saltsburg, *et al. Appl. Catal. A: Gener.* [J], 2005, **291**: 126 ~ 135
- [16] Wang G Y (王桂英), Jia M J (贾明君), Yu J F (于剑锋), *et al. Chin. J. Catal. (China)* (催化学报) [J], 2000, **21**(6): 569 ~ 573
- [17] Tomoki Akita, Mitsutaka Okumura, Koji Tanaka, *et al. Catal. Today* [J], 2006, **117**: 62 ~ 68
- [18] Lai Suk-Yin, Qiu Yong-fu, Wang Shui-ju. *J. Catal.* [J], 2006, **237**: 303 ~ 313
- [19] Enrique R C, Josefa M R, Lourdes D, *et al. Appl. Catal. A*, [J], 2004, **260**(1): 9 ~ 18
- [20] Lin W, Zhu Y X, Wu N Z, *et al. Appl. Catal. B: Environ* [J], 2004, **50**(1): 59 ~ 66
- [21] Winkler Carsten, J Carew Alexander, Haq Sam, *et al. Laugmuir* [J], 2003, **19**(3): 717 ~ 721

## Effect of Second Constituent on the Properties of the Au/CeO<sub>2</sub> Catalyst for Partial Oxidation of Methanol

CHEN Qing-bo, LUO Lai-tao

(*Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, NanChang 330047, China*)

**Abstract:** The effects of second constituent M (Ag, Ru, Pd, Pt) and Pd content on the activities of Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for partial oxidation of methanol were studied. The catalysts were characterized by XRD, TPD and TPR. The results indicate that Au-Pd/CeO<sub>2</sub> is the best among the Au-M/CeO<sub>2</sub> catalysts and the most active catalyst is Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub>. Compared the catalysts with other Pd content, Au<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst has more Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> with rich Au, lower reduced temperature and H<sub>2</sub> chemisorption amount.

**Key words:** Au-Pd catalyst, Partial oxidation of methanol, Nanometer CeO<sub>2</sub>, Hydrogen