



用于金属催化剂表征的微量热研究进展

李林, 林坚, 王晓东*, 王爱琴, 张涛*

中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023

*通讯作者, E-mail: xdwang@dicp.edu.cn; taozhang@dicp.ac.cn

收稿日期: 2013-12-30; 接受日期: 2014-01-08; 网络版发表日期: 2014-05-26

doi: 10.1360/N032013-00083

摘要 催化反应过程伴随着气体分子与催化剂活性中心之间键的形成与转化, 并以热量的形式表现出来. 采用 Tian-Calvet 型微量热量计测量这些热量, 则可能从能量角度研究气体分子在催化剂表面上的吸附与反应行为, 为探索催化剂反应性能及机理提供依据. 微量热量计与真空系统相结合的吸附量热技术已经广泛用于催化研究. 本文总结了近十年来吸附量热技术在金属催化剂研究中的应用, 阐述了这种技术在活性中心表征和反应性能关联方面的研究进展. 此外, 还介绍了我们研究组发展的脉冲量热装置进行催化反应过程研究的最新进展.

关键词

吸附量热
多相催化
脉冲量热
催化剂表征

1 引言

多相催化反应中, 催化剂活性中心起到了活化反应物分子、促进反应进行的关键作用. 催化反应过程即活性中心与反应物、中间体或产物相互作用的过程. 具体而言, 反应物分子首先与催化剂活性中心成键(吸附), 吸附的分子进行键的重新组合形成产物(反应), 最后产物断键离开催化剂表面(脱附), 从而完成催化循环. 此过程包含不同物种与活性中心之间键的形成和转化, 并且以热量的形式表现出来, 测量和研究这种热量有助于理解气-固相互作用以及认识催化剂活性中心本质.

吸附是催化反应的起始步骤, 吸附热的强弱影响催化剂的反应性能. 基于 Tian-Calvet 型的微量热量计与真空系统相结合建立的吸附量热方法是目前最直接和可靠的吸附热测量方法^[1], 已经广泛用于直接测量固体催化剂表面的吸附热. 例如, 通过测量碱性探针分子(如 NH_3)吸附热, 吸附量热技术可以定量给出氧化物和分子筛上酸性位的强度和数量^[2, 3]. 与之相比, 吸附量热技术在金属催化剂上的研究要少

得多. 这可能是由于金属催化剂的表面易受到高真空系统中痕量氧化物杂质的污染, 不容易制备和保持金属催化剂的还原态. 本研究组在参考文献的基础上^[4], 搭建了一套用于金属催化剂研究的高灵敏、宽温区吸附量热装置^[5], 并应用该装置开展了金属催化剂表征研究.

尽管如此, 吸附量热技术只能用于吸附热测量, 并且这种方法采用真空容量法测量吸附量, 不适合研究催化反应过程的热量. 因为催化反应涉及反应物种在催化剂表面键的形成和转化, 并且以热量的形式表现出来, 测量和研究这种热量变化有助于认识催化反应过程. 然而, 目前相关的研究非常有限. Tripathi 等^[6]曾进行了初步的尝试, 但未见后续的进展报道. 基于吸附量热工作, 本研究组^[7]将 Tian-Calvet 微量热量计与脉冲反应系统相结合, 发展了用于催化反应研究的脉冲量热装置并用于催化反应过程研究. 本文结合本研究组的工作综述了近十年来微量热技术在担载型金属催化研究中的进展. 更早的研究综述请参考文献[8~10]. 用于金属单晶和多晶膜的超高真空量热研究进展可参考相关综述[11, 12].

2 微量吸附量热技术及其催化研究应用

2.1 微量吸附量热技术简介

我们实验室建立的吸附量热系统由三大部分组成: 热量测定部分、吸附量测定部分和吸附量热池。

热量测定部分使用基于 Tian-Calvet 原理的微量热量计(BT2.15 型, Setaram 公司, 法国), 可精确测量吸附过程中的微小热量变化。

吸附量测量部分由真空系统、探针分子处理系统和可以进行精密压力测量的气体进样区组成。其作用包括: (1) 对样品进行必要的氧化或还原处理; (2) 对样品进行抽真空脱气处理; (3) 在储气球中储存探针分子; (4) 进样并测定吸附量。

吸附量热池是吸附量热装置中的重要部件, 由于微量热量计所附带的量热池不能在高真空条件下工作, 同时考虑到一些高活泼金属催化剂在吸附热测定前必需进行一系列的预处理, 所以, 我们在参照文献的基础上设计、制作了一种可在高真空、宽温区条件下操作的吸附量热池以及与之配套、可对试样进行原位预处理的试样处理池。样品处理池能够对金属催化剂样品进行原位、动态处理, 在处理完成后, 通过煤气灯密封形成玻璃安瓶, 避免在吸附量热实验前样品被真空中痕量氧化物杂质污染。

进行吸附热测量时, 通过原位量热池上的真空旋进装置将玻璃安瓶压碎, 使表面干净的催化剂样品暴露出来, 随后, 连续通入微量的探针分子(1~10 μmol) 进行吸附, 每次气体吸附在催化剂表面会产生随时间变化的热流曲线, 对该曲线进行积分可以得到吸附产生的热量(mJ), 而气体的吸附量($\mu\text{mol/g}$) 可以根据滴定和平衡的压力、系统体积和温度, 通过真空容量法得到。气体吸附产生的热量除以吸附量即可得到微分吸附热(kJ/mol)。

2.2 活性中心表征

催化剂的设计往往需要对活性中心的结构和电子性质进行调变, 采用合适的探针分子(如 CO 和 H_2 等), 应用吸附量热技术即可定量地测量催化剂活性中心强度和数量的变化。

2.2.1 助剂的影响

添加助剂是最常用的调变催化剂性能的手段之一。助剂的加入能够改变催化剂的电子和几何结构,

进而引起催化剂吸附性质的改变。

Pt 催化剂常用于碳氢化合物转化。Li 等^[13]研究了 Ag 的添加对 Pt 催化剂活性位的影响, 结果表明, Ag 的加入降低了 Pt 表面活性位几何尺寸, 减少了乙烯的解离吸附, 说明 Ag 的加入有助于提高 Pt 在碳氢反应中的稳定性和选择性。Serrano-Ruiz 等^[14]研究了 PtSn/C 双金属催化剂体系, 发现 Pt 和 Sn 之间的相互作用能够显著降低 CO 的初始吸附热, 而引入 CeO_2 能引起 Pt 上乙烯吸附热显著下降。Shabaker 等^[15]研究了 Sn 对 Ni 的修饰作用, 发现 Sn 和 Ni 能够形成合金, 进而降低对 CO 和 H_2 的吸附强度。Tanksale 等^[16]研究了 Pt 和 Pd 作为助剂对 Ni 催化剂的影响, 发现助剂修饰的催化剂上 CO 微分吸附热更低, 表明活性中心不容易被强吸附物种所覆盖。Muhler 研究组^[17]研究了用于甲醇合成的 Cu 催化剂中 ZnO 助剂的影响。结果表明, CO 的初始吸附热与甲醇合成的活性成反比, 例如, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的初始吸附热为 81 kJ/mol, 但其活性最低; 而 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的初始吸附热是 68 kJ/mol, 但其活性最高。CO 初始吸附热的下降可归结为强的金属-载体强相互作用(SMSI)使 ZnO_x 物种覆盖了 Cu 活性位的表面。碱金属可能是最常见的催化剂助剂。该研究组^[18]也探讨了用于 Fischer-Tropsch (F-T) 合成的铁催化剂中 K 的加入对 CO 吸附热的影响, 结果表明, 303 和 613 K 时铁催化剂上的 CO 初始吸附热分别为 102 和 165 kJ/mol, 而加入 K 助剂后, 吸附热分别增加到 110 和 225 kJ/mol, 表明 K 的加入显著增加了 Fe-C 键的键强。Lillebo 等^[19]研究了不同含量的碱金属修饰的 F-T 合成 Co 基催化剂, 结果发现, 低浓度的 Na 不影响 CO 和 H_2 的吸附, 而高浓度的 Na 则增加了 CO 和 H_2 的吸附热。碱金属修饰的样品反应活性均降低, 表明碱金属能够影响催化剂表面活性中心。

过渡金属氮化物、碳化物和磷化物是氮、碳和磷原子进入过渡金属晶格而产生的一类具有金属性质的间充化合物, 在催化反应中具有类贵金属性质^[20]。因此, 这类化合物作为一种新型的催化材料引起了极大关注^[21, 22]。Wu 等^[23]应用吸附量热和红外考察了 CO 在 Mo_2N 上的吸附, 结果表明, 随着吸附量的增加, CO 会逐步地吸附在 4 重空位, $\text{Mo}^{\delta+}$ ($0 < \delta < 2$) 和 N 位上。而担载到 Al_2O_3 之后, 会降低 CO 的吸附强度, 改变不同活性位上 CO 的吸附比例。Cheng 等^[24, 25]制备了高比表面积的 Mo_2P 催化剂, 与常规方法制备

的 Mo_2P 进行比较后发现, 新方法能够得到高比表面积样品, 但不改变催化剂活性位的能量分布. Sun 等^[26, 27]应用 CO 吸附量热研究了碳化钨晶相转变过程中催化剂的表面活性位, 结果表明, 随 W_2C 晶相的生成, 催化剂对 CO 的吸附活化能力逐渐增强.

2.2.2 载体和担载量的影响

担载 Ir 催化剂被广泛用于航天和航空飞行器姿态控制用肼分解反应, 与通常的工业催化剂相比, Ir 的担载量超过 30 wt%. 本研究组^[28]对 Al_2O_3 和 SiO_2 担载的不同 Ir 含量催化剂进行了研究. 结果表明, $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 H_2 的饱和吸附量和强吸附活性位比例高于相同含量的 Ir/SiO_2 , 并且这个比例会随着铱担载量的增加而增加, 这可归结为 Ir 和 Al_2O_3 之间强的相互作用促进了 Ir 在载体上的分散. CO 吸附量热和原位红外研究表明, 还原后的 $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上存在金属态 Ir^0 和氧化态 $\text{Ir}^{\delta+}$ 两种活性位, CO 主要以线式和孪生吸附态存在, 测量的吸附热为两种吸附形式的平均, 提高还原温度和 Ir 担载量, $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上线式吸附物种的比例增加, 导致吸附热值升高. 而在 Ir/SiO_2 上, Ir 物种主要为金属态 Ir^0 , CO 以线式吸附为主, 在所考察的条件下 CO 吸附热随担载量和还原温度的变化不明显^[29]. 类似地, Dongil 等^[30]的量热研究也证明了 Al_2O_3 和 SiO_2 担载的 Ir 催化剂活性中心的性质与载体密切相关. Lin 等^[31]比较了不同含量的 Ir/CeO_2 担载型和包裹型催化剂的 CO 和 H_2 吸附性质, 结果表明, 担载型样品表面暴露更多的 Ir , 因此, H_2 的吸附热和吸附量远高于包裹型样品. 而 CO 在两种样品上的吸附量相当, 这可能是由于包裹性样品中 Ir 和 CeO_2 之间的强相互作用促进了载体上 CO 的吸附. Xia 等^[32]研究了不同载体担载的 Au 催化剂上 CO 和 O_2 的吸附, 结果表明, CO 吸附产生非常高的热量, 这可归结为 CO 在催化剂上吸附、反应、进而形成碳酸盐所放出的热量. KL 分子筛、 ZrO_2 和石墨担载的 Ru 催化剂的 CO 量热研究表明, Ru/KL 上 CO 活性位能量分布均一, 而其他两种载体担载样品活性位能量分布很不均一. 并且样品越容易还原, CO 吸附热值越高^[33].

2.2.3 制备和预处理条件的影响

活性炭担载的 Ru 、 Co 和 Ni 催化剂的 CO 吸附量热研究表明, 炭材料的性质和还原处理条件能够影响催化剂表面活性位的吸附性能. 使用高比表面

积的石墨作为载体会增加担载 Ru 活性位的电子密度, 使催化剂表面活性位的分布具有非均一性. 而去除表面氧官能团的炭分子筛载体会影响表面担载的金属活性位结构, 使 Co 和 Ru 产生更高的 CO 吸附热^[34]. Guerrero-Ruiz 研究组^[35]考察了 Al_2O_3 担载的不同含量(1%和 3%) Rh 催化剂, 发现 Rh 的担载量几乎不影响吸附热随覆盖度的变化, 但 H_2O 处理能够影响不同结构 Rh 活性位的比例, 使催化剂表面活性位能量分布发生改变. 另外, 他们也研究了不同前驱体对 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面活性位的影响, 结果发现, Ru 活性位的能量分布与所用的前驱体直接相关^[36].

Serrano-Ruiz 等^[37]分别制备了优先暴露(111)和(100)晶面以及晶面随机分布的 Pt/C 催化剂, CO 吸附量热研究表明, 晶面随机分布的 Pt/C 催化剂初始吸附热更高, 这可能与这种催化剂表面具有更多的配位不饱和和活性位有关.

Uner 等^[38]应用不同的焙烧温度得到了不同粒径尺寸的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 进而研究了 H_2 、 CO 和 O_2 吸附的结构敏感性, 结果表明, 吸附 H_2 的 Pt 活性位能量分布随着粒径增加而改变, 而吸附 CO 和 O_2 的 Pt 活性位能量分布与粒径基本无关. Patanou 等^[39]研究了用于 F-T 合成的 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 改变制备参数得到不同粒径的样品, 吸附量热结果表明, 不同粒径样品的 CO 和 H_2 初始吸附热很接近, 并且吸附热随覆盖度的变化基本保持一致.

Cu/ZnO 样品的金属-载体强相互作用研究表明, 在 493 K, CO 预处理后 Cu 活性位被 ZnO_x 物种覆盖, 导致 CO 吸附热下降. 然而在 493 K, 甲醇反应后, 催化剂的活性位基本保持不变^[40].

综上, 吸附量热技术的确能够定量地给出助剂、载体和担载量以及制备和处理条件等所引起的催化剂活性中心的改变, 进而从能量的角度认识催化剂活性中心的本质.

2.3 与反应性能的关联

吸附是催化反应的起始步骤, 吸附键的强弱影响催化剂的反应性能. 采用可能的反应物、中间体或产物作为探针分子进行吸附量热研究就有可能认识催化剂的反应性能. 1,2-二氯乙烷加氢脱氯生成烃类的反应有着一定的经济和环保价值, Pt/SiO_2 能够催化该反应生成乙烷, 而 $\text{Pt-Cu}/\text{SiO}_2$ 能够高选择地将 1,2-二氯乙烷转化为乙烯^[41]. Li 等^[42]采用 1,2-二氯乙烷加

氢脱氯反应物和中间体作为探针分子研究了 Cu 的加入对 Pt 反应性能的影响(图 1). 对于加氢脱氯的反应过程, 存在着两个关键步骤: 首先, 1,2-二氯乙烷在催化剂表面脱氯形成中间体, 随后加氢除掉催化剂表面吸附的氯^[43]. 1,2-二氯乙烷在 Pt 和 Cu 上吸附产生的初始吸附热分别为 250 和 150 kJ/mol, 表明形成的 Pt-Cl 和 Cu-Cl 键很强. 然而, Pt 上 H₂ 的吸附热和吸附量远高于 Cu, 表明 Pt 对 H₂ 的吸附/活化能力远高于 Cu, 这导致 Cu 催化剂上的 Cl 很难脱除, 进而失活^[43]. Cu 在 Pt 催化剂中的引入显著降低了 H₂ 和 1,2-二氯乙烷的初始吸附热, 双金属催化剂上 1,2-二氯乙烷和 H₂ 的吸附热相当, 表明 H₂ 能够和 1,2-二氯乙烷竞争吸附到双金属活性位上, 使反应得以进行. 乙烯吸附物种可能是这个反应的中间体, 乙烯在 Pt 上的初始吸附热为 157 kJ/mol, 随着吸附量的增加, 吸附热先下降, 在大约 10 $\mu\text{mol/g}$ 处增加并出现极值, 这种现象可归结为乙烯解离吸附产生吸附态的 H 与随后吸附的乙烯加氢生成乙烷所致^[44], 说明在 Pt 催化剂上存在着乙烯的自加氢反应. 而在 Pt-Cu 催化剂上,

乙烯的初始吸附热为 116 kJ/mol, 与 Pt 模型催化剂上乙烯分子吸附产生的热值相当^[45]. 随吸附量的增加, 在 Pt-Cu 催化剂上并不出现乙烯自加氢所引起的极值现象. 根据吸附热和脱附温度的近似关系可以推断^[46], 在反应温度下, 在 Pt 催化剂上中间体的吸附不可逆, 而 Pt-Cu 催化剂上的吸附可逆. 这个结果很好地解释了 Pt 和 Pt-Cu 在 1,2-二氯乙烷加氢脱氯反应中选择性的差异.

CO 选择氧化反应(PROX)能够有效降低质子交换膜燃料电池氢源中 CO 的浓度, 防止阳极催化剂 CO 中毒. Zhang 等^[47, 48]发展了一种 IrFe/Al₂O₃ 双功能催化剂, 以 PROX 反应物 CO 和 O₂ 为探针分子进行了吸附量热研究. 结果表明, 相对于 Ir/Al₂O₃, IrFe/Al₂O₃ 的 CO 吸附热基本保持不变, 然而 O₂ 的吸附热和吸附量显著增加, 这可归属为 O₂ 在 FeO_x 上的活化. 因此, IrFe/Al₂O₃ 上的 PROX 反应过程可能是 Ir 上吸附的 CO 与 FeO_x 上吸附的 O₂ 在 Ir 和 FeO_x 的界面处进行反应. Qiao 等^[49]发展了一种 FeO_x 负载的高分散 Pd 电极模型催化剂, 原位红外和量热研究表明, CO

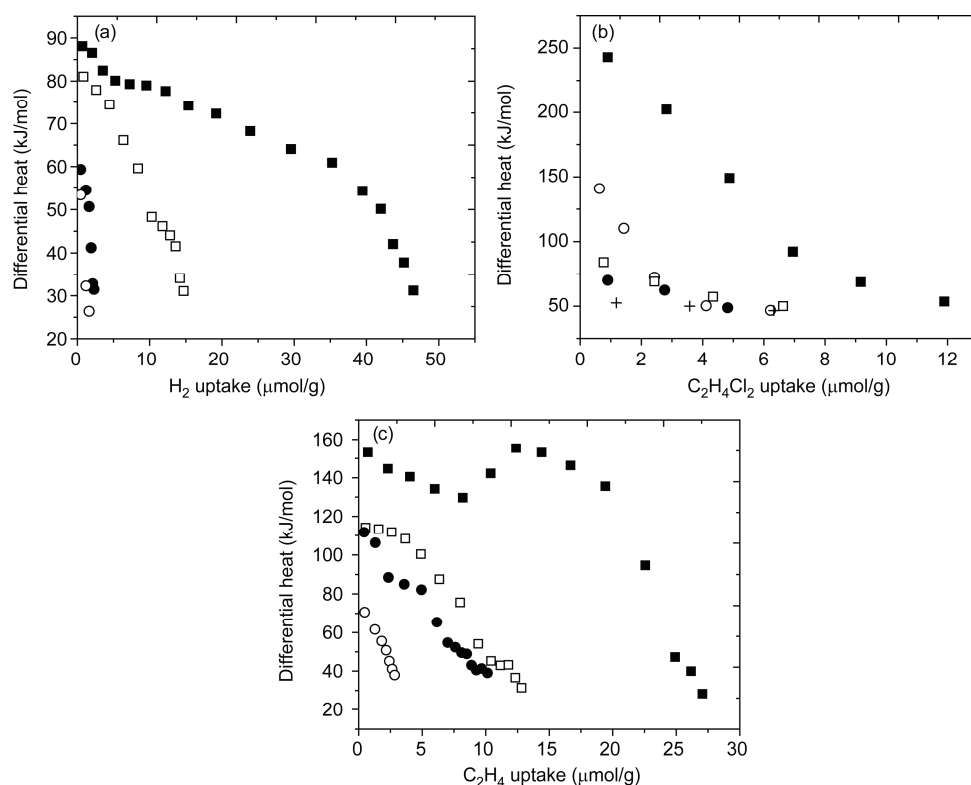


图 1 H₂ (a)、1,2-二氯乙烷(b)和乙烯(c)的吸附热随吸附量的变化曲线^[42]. ■ Pt; □ Pt-Cu (1:1); ● Pt-Cu (1:3); ○ Cu

优先线式吸附在小的 Pd 原子簇或单原子上, 进而降低了 CO 的吸附强度, 但增强了 H₂ 的吸附强度, 表明小的 Pd 原子簇或单原子能够提高电极催化剂的抗 CO 中毒能力. Postole 等^[50, 51]模拟燃料电池工作条件, 研究了 H₂、CO 和 NH₃ 在三种商品化阳极催化剂上的吸附行为, 发现在三种气体中, CO 的吸附热最高, 在实际工作中 CO 将优先吸附, 而 H₂ 和 NH₃ 将与 CO 竞争吸附到催化剂的活性位上.

Cheng 等^[52]比较了 Mo₂P 和 Mo₂N 上肼的分解活性和稳定性, 结果发现, Mo₂P 在肼分解反应中的稳定性高于 Mo₂N, 反应产物 NH₃ 的吸附量热结果表明, Mo₂N 上 NH₃ 吸附的强度和数量显著高于 Mo₂P, 强吸附的 NH₃ 可能抑制反应物的吸附, 导致稳定性的下降. O₂ 的脱附是 N₂O 分解的速率控制步骤, 为了降低 Pd 催化剂上 O₂ 的脱附强度, Wei 等^[53]在 Pd 催化剂中添加惰性助剂 Au, 吸附量热结果表明, O₂ 的吸附热和吸附量随着 Au/Pd 比值的增加而下降, 表明 AuPd 合金的形成有利于 O₂ 的脱附.

Re 修饰的 Pt/C 催化剂在丙三醇的转化中表现出优异的反应性能. 吸附量热研究表明, Re 的加入降低了产物 CO 与催化剂之间的相互作用, 减少了中间体/产物在催化剂活性位上的覆盖, 提高了反应活性^[54].

Guil 等^[55]研究了用于乙醇水汽重整反应的 Co/ZnO 催化剂. 在反应初始阶段, 乙醇和反应中间体乙醛的吸附热相当, 乙醇能够高选择性地生成乙醛. 乙醛转化为醋酸盐进而生成 H₂ 和 CO₂. 随着反应进行, 催化剂表面积碳会减少乙醇强吸附位, 然而会增加乙醛的吸附热, 强吸附的乙醛覆盖催化剂表面导致聚合, 最后分解形成 CO 和 CH₄.

高担载 Co-ZrO₂/SiO₂ 催化剂在 F-T 合成中有很好的催化活性, Shen 研究组^[56]采用反应物 H₂、CO 和可能的中间体 C₂H₄ 为探针分子考察了 ZrO₂ 助剂对反应性能的影响. 结果发现, 在预吸附 CO 的催化剂上, ZrO₂ 能够增加分子态吸附乙烯的吸附热和吸附量, 这有利于吸附的 CO 与 C₂H₄ 进一步加氢生成链状的碳氢化合物. 该研究组^[57]也研究了用于乙炔加氢的 K-Ni/MgAlO 催化剂中 K₂CO₃ 助剂的作用. K₂CO₃ 的引入增加了 Ni 上 CO 吸附热, 表明 K₂CO₃ 增加了 Ni 的表面电子密度. K₂CO₃ 的加入对反应物 H₂ 和乙炔的影响相反, 它弱化了 Ni-H 键强但是增加了乙炔吸附强度, 同时, 也弱化了产物乙胺在 Ni 上的吸附强度, 提高了生成乙胺的选择性.

3 脉冲量热技术及催化研究应用

以上研究表明, 吸附量热技术在金属催化剂活性位表征和反应性能关联上有一定的特点. 然而, 这种技术只针对吸附过程中的热量测量, 进而间接与催化反应性能进行关联. 众所周知, 催化过程存在反应物种在催化剂表面键的形成和转化, 并且以热量的形式表现出来, 测量和研究这种热量变化并与反应物种的吸附/反应动力学结果直接关联能够更好地理解催化剂本质. 本研究组^[7]将脉冲反应系统与高灵敏微量热量计结合, 发展了一种新型的原位脉冲量热装置. 通过脉冲反应气体到催化剂表面吸附/反应, 通过高灵敏微量热量计测量反应过程的热量变化, 同时结合在线色谱获得相应的吸附/反应动力学结果.

3.1 脉冲量热技术介绍

原位脉冲量热装置主要由三部分组成: 热量测量部分、原位反应量热池和脉冲微反系统.

热量测量部分使用法国 Seteram 公司生产的 Tian-Calvet 型微量热量计 (HT-1000) 测量反应过程中放出的热量, 该热量计的工作温区为室温~1000℃.

原位量热池是本装置的一个重要部件. 我们在原有吸附量热池的基础上设计了一种可在高温下对样品进行原位动态处理, 并且处理后将样品与外界环境隔离的原位量热池 (图 2). 原位量热池是由 Inconel 600™ 的惰性不锈钢构成, 在高温氧化或还原气氛中不发生结构变化. 量热池包括两个样品杯: 一个放置催化剂样品; 另一个置空或放置惰性材料如石英砂. 样品杯与热量计热电堆紧密接触以减少热导损失. 量热池上的四通阀切换通入不同气氛处理催化剂, 处理后切换该阀使样品与外界隔离, 避免接触 O₂、H₂O 和 CO₂ 等杂质, 具体操作如图 2 所示.

脉冲微反系统由 Agilent 6890 色谱和反应气路组成.

预处理时, 一般称取 20~40 目 0.1~0.2 g 的样品放入样品杯中, 切换四通阀 (图 2(b)) 通入高纯 (99.999%) 处理气如 H₂ 程序升温处理样品, 处理结束后通入高纯 He (99.999%) 吹扫催化剂表面, 除去表面吸附的 H₂ 物种, 最后在 He 吹扫下降至室温, 切换四通阀使处理后的样品与外界隔开 (图 2(c)).

测量时, 将装有处理好样品的原位量热池插入热量计中, 通过四通阀将热量计和色谱相连, 此时色

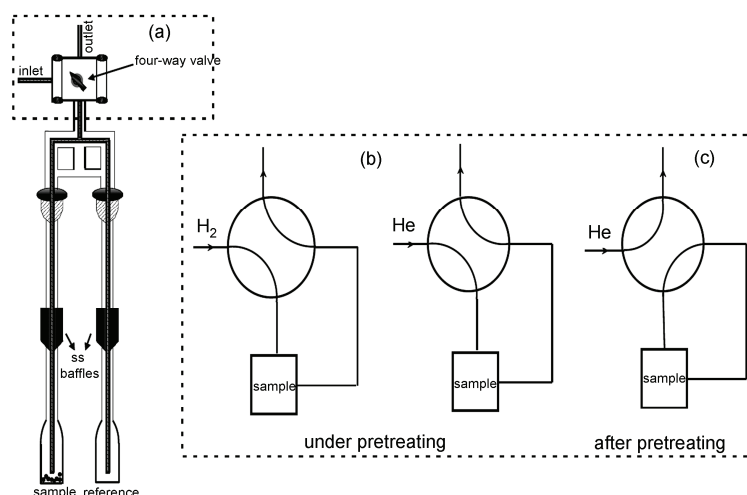


图 2 原位反应量热池(a)及样品预处理过程示意图(b, c)

谱载气流过四通阀, 而不流过量热池中的样品. 色谱基线稳定后脉冲定量管内的气体, 由色谱 TCD 检测器得到原料气峰面积. 随后, 切换四通阀使载气流过样品杯的催化剂床层. 当热量计和色谱基线稳定后, 脉冲通入反应气在催化剂表面吸附、反应和脱附, 根据反应前后反应物以及产物峰面积变化确定吸附/反应的反应物转化率 X_a 以及产物产率, 同时通过微量热量计检测吸附/反应过程中的热值 Q . 吸附/反应热 Q_d (kJ/mol)按下列公式计算:

$$Q_d = \frac{Q}{n_i \lambda X_a}$$

式中 X_a 为一个脉冲反应物吸附/反应的转化率(%), n_i 为一个脉冲的气体摩尔量(μmol), λ 为样品杯中气体流速与总气体(样品杯和参比杯)流速之比(1/2).

3.2 不同结构 Ir/CeO₂ 的 CO 氧化过程研究

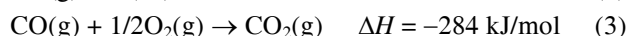
原位脉冲量热技术主要用于测量和研究催化反应过程的热量, 为了更好地对这种热量进行归属, 需要得到尽可能多的热力学数据, 如反应物或产物的吸附热和反应热数据等, 根据热力学计算, 并结合相应的吸附/反应量, 认识催化反应的过程. 下面将结合不同结构 Ir/CeO₂ 的 CO 氧化反应进行介绍.

CeO₂ 负载的贵金属催化剂(NM-on-CeO₂)广泛用于催化反应. Yeung 等^[58]研究发现, CeO₂ 包裹的贵金属催化剂(NM-in-CeO₂)表现出类似于 NM-on-CeO₂ 的催化活性, 甚至不同的催化行为, CeO₂ 本身也参与反应. 我们研究组前期的工作发现, 在 CO 选择氧化反

应中, Ir-in-CeO₂ 和 Ir-on-CeO₂ 的 CO 氧化行为表现出明显的结构-活性关系^[59], 下面通过脉冲量热技术比较二者反应行为的差异^[7].

首先, 以 CO 氧化反应的反应物和产物作为探针分子测量了样品的吸附键强(表 1). 可以看到, Ir-in-CeO₂ 和 Ir-on-CeO₂ 上的 CO 和 O₂ 吸附热值不同, 而 CO₂ 的吸附热值基本一致.

根据 CO 氧化反应热(反应(3))以及 O₂ 吸附热(反应(4)), 计算得到 CO 与预吸附氧样品反应生成 CO₂ (反应(1))的热值约为 110 kJ/mol. 由反应(1)和 CO₂ 的吸附热(反应(5))得到生成碳酸盐(反应(2))的热值约为 252 kJ/mol.



其中, 反应(3)为理论值, 反应(4, 5)为实验测试值, 反应(1, 2)为根据反应(3~5)得到的计算值.

最后, 根据这些数值可以进一步研究 CO 和 O₂

表 1 313 K 时, CeO₂、Ir-in-CeO₂、Ir-on-CeO₂ 和 Ir-on-SiO₂ 催化剂上 O₂、CO 及 CO₂ 的初始吸附热和饱和吸附量^[7]

Sample	Heat (kJ/mol)			Uptake ($\mu\text{mol/g}$)		
	O ₂	CO	CO ₂	O ₂	CO	CO ₂
CeO ₂	469	141	141	220	41	185
Ir-in-CeO ₂	347	142	142	257	108	422
Ir-on-CeO ₂	400	156	139	195	104	202
Ir-on-SiO ₂	346	153	—	32	68	—

共吸附/反应过程(图3). 在 Ir-in-CeO₂ 上, 前4个脉冲中 O₂ 的吸附/反应量几乎为100%, 但是检测不到 CO₂ 的生成, 产生的热值为 250~280 kJ/mol, 表明 O₂ 与 CO 首先吸附/反应生成碳酸盐(反应(4, 2)). 根据所累积的碳酸盐量以及表面氧原子密度^[60], 可计算相应的碳酸盐积累量为0.06个单层. 进一步增加脉冲, 可以看到 CO₂ 逐渐产生. CO₂ 的生成热值(反应(1))较低, 导致测量的热值随之降低. 而在 Ir-on-CeO₂ 上, CO 吸附/反应量和 CO₂ 的生成量明显更高. 由表1可见, Ir-in-CeO₂ 具有更低的 Ce-O 键强和更多的氧空位. 氧空位有利于碳酸盐产生^[61], 因此, Ir-in-CeO₂ 表面吸附的氧物种和 CO 反应首先生成碳酸盐(反应(2)). 当形成0.06个单层覆盖度的碳酸盐后, 吸附的氧物种与 CO 则按照氧化还原路径生成 CO₂ (反应(4, 1)). 而 Ir-on-CeO₂ 表面暴露更多金属 Ir 活性位, Ir 位上吸附的 CO 可直接和 CeO₂ 位上的氧物种反应生成 CO₂, 其中部分 CO₂ 以碳酸盐形式累积在催化剂表面(反应(5)). 因该催化剂表面氧空位较少, 其碳酸盐积累量也相对较少. 根据脉冲量热的结果可以给出在不同结构催化剂上 CO 氧化反应过程示意图(图4).

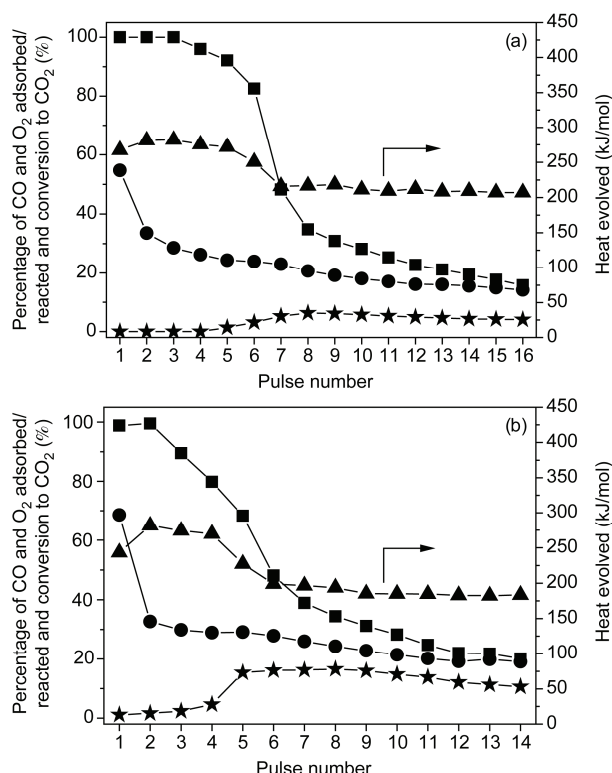


图3 313 K下, Ir-in-CeO₂ (a)和 Ir-on-CeO₂ (b)上 CO + O₂ (2:1)脉冲过程 CO (●)和 O₂ (■)吸附/反应量、CO₂ (★)生成量以及相应的热值(▲)随脉冲数的变化^[7]

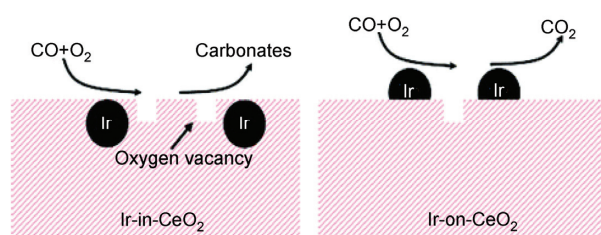


图4 Ir-in-CeO₂和 Ir-on-CeO₂上 CO 氧化反应示意图^[7]

以上研究表明, 氧空位对于 CO 氧化有重要的影响. 为了研究氧空位数和 CO 氧化活性的关系, 我们以 Ir-in-CeO₂ 作为模型体系, 脉冲不同数量的 CO 气体处理催化剂, 随后进行脉冲量热研究. 图5为 Ir-in-CeO₂ 催化剂上 CO 脉冲还原产生的氧空位数与 CO 氧化反应达到稳态时单个 CO + O₂ (2:1)脉冲的 CO₂ 生成量随预处理 CO 脉冲数的变化曲线. 可以看到, Ir-in-CeO₂ 催化剂的 CO 氧化活性与氧空位数呈火山型曲线关系, 当预处理 CO 脉冲数为2、氧空位数为1.5%时, 其 CO 氧化活性最高. 进一步的脉冲量热研究发现, 氧空位数的增加促进了 O₂ 的吸附以及碳酸盐的累积, 而强吸附的碳酸盐抑制了反应过程 CO 的吸附和活化进而降低了 CO 氧化活性^[62].

为了研究反应过程中 Ce 价态的变化对碳酸盐稳定性的影响, 本研究组通过氧化和还原处理得到具有不同 Ce 价态的 Ir-in-CeO₂ 样品. 脉冲量热研究表明, 473 K 下 Ce³⁺位上 CO₂ 初始吸附热(146 kJ/mol)高于 Ce⁴⁺位(91 kJ/mol), 表明碳酸盐与 Ce³⁺位的相互作用较强. CO 氧化过程中, CO 首先与表面吸附氧反应形成约 0.07 MLs 的不可逆吸附碳酸盐. 随着碳酸盐覆

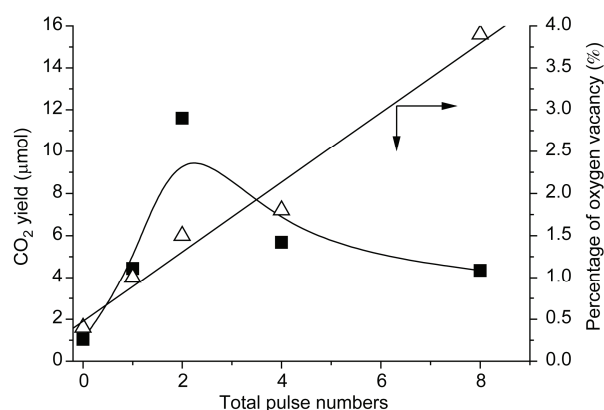


图5 393 K下, Ir-in-CeO₂ 催化剂上 CO 氧化达到稳态时的氧空位数(Δ)及每个 CO + O₂ (2:1)脉冲产生的 CO₂ 量(■)与预处理 CO 脉冲数的关联^[62]

盖度增加, 进一步形成约 0.02 MLs 的可逆吸附碳酸盐并伴随着 Ce^{3+} 转变为 Ce^{4+} 而分解^[63].

3.3 Au/FeO_x 上 CO 氧化反应机理

Ir/CeO₂ 的工作表明, 可变价氧化物的氧化-还原过程对 CO 氧化反应有重要的影响. 类似地, 可变价氧化物负载的纳米金催化剂在 CO 低温氧化反应中表现出优异的催化性能, 但其反应机理还有待于进一步研究^[64]. 最近, 本研究组^[65]应用脉冲量热技术结合红外和拉曼光谱研究了 Au/FeO_x 催化剂上 CO 氧化反应, 光谱研究表明, 载体表面的晶格氧能够直接参与反应. 为了进一步定量研究该反应, 进行了 CO-O₂ 循环脉冲量热研究, 结果如图 6 所示. 可以看到, 脉冲 CO 产生 CO₂, 表明 CO 能够与载体上的晶格氧反应生成 CO₂, 同时伴随着载体的还原. 随后, 脉冲 O₂ 产生 400 kJ/mol 的反应热, 与 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 氧化热值一致^[66], 表明 O₂ 能够氧化载体同时伴随着载体晶格氧的补充, 从而完成催化循环.

CO-O₂ 循环反应过程中产生的 CO₂ 主要来自于载体的氧化-还原过程, 而 CO + O₂ 共吸附/反应实验中产生的 CO₂ 除了载体的氧化-还原过程外, 还包括其他反应路径, 如 Langmuir-Hinshelwood 路径. 通过定量比较这两个实验产生的 CO₂ 可以发现, 载体的氧化-还原路径产生的 CO₂ 比例达到 70%, 表明 Au/FeO_x 上 CO 氧化主要通过载体的氧化-还原路径进行^[65].

4 结论

综上所述, 采用合适的探针分子(如 CO 和 H₂), 吸附量热技术能够定量测量金属催化剂活性中心的强度、数量及分布. 因此, 能够给出助剂、载体、负载量、制备和处理条件等因素对金属催化剂活性中心的影响. 采用反应物、中间体或产物为探针分子, 吸附热的性质能够与催化反应性能进行关联. 并且, 发展了一种新型的用于催化反应过程量热研究的脉冲

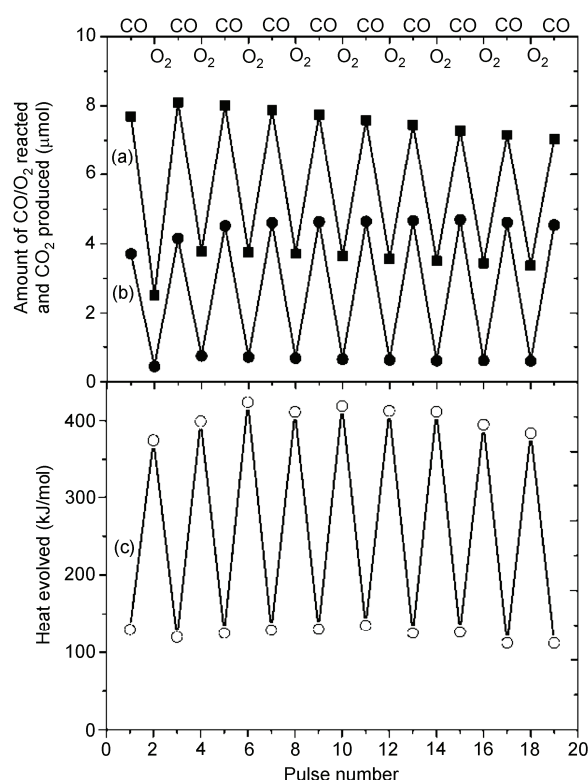


图 6 CO 和 O₂ 在 Au/FeO_x 上的循环吸附结果^[66]. (a) CO 或 O₂ 的反应量; (b) CO₂ 的生成量; (c) 产生的热量

量热技术, 该技术能够同时测量催化反应过程中的热量变化以及相应的吸附/反应动力学结果, 并且成功用于不同结构 Ir/CeO₂ 反应过程和 Au/FeO_x 上 CO 氧化反应机理研究, 表明脉冲量热技术能够从能量角度研究气相分子在催化剂表面上的吸附/反应行为, 为探索催化剂反应性能及机理提供依据.

微量热技术结合吸附探针分子的红外光谱研究, 能够更深入地认识催化剂活性中心性质^[49], 如金属活性位是桥式还是线式、固体表面元素间有无相互作用和电子转移等. 而结合原位拉曼光谱研究, 则可认识催化反应过程中催化剂分子结构的变化^[65], 进而实现对催化反应过程的全面理解和认识.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21076211, 21173218, 21203181)资助, 特此致谢.

参考文献

- Cardonamartinez N, Dumesic JA. Applications of adsorption microcalorimetry to the study of heterogeneous catalysis. *Adv Catal*, 1992, 38: 149–244

- 2 Auroux A. Acidity characterization by microcalorimetry and relationship with reactivity. *Top Catal*, 1997, 4: 71–89
- 3 Auroux A. Microcalorimetry methods to study the acidity and reactivity of zeolites, pillared clays and mesoporous materials. *Top Catal*, 2002, 19: 205–213
- 4 Spiewak BE, Dumesic JA. Microcalorimetric measurements of differential heats of adsorption on reactive catalyst surfaces. *Thermochim Acta*, 1997, 290: 43–53
- 5 李林, 王晓东, 沈俭一, 周立幸, 张涛. 高灵敏宽温区吸附热测定装置的建立. 催化学报, 2003, 24: 872–876
- 6 Tripathi AK, Kamble VS, Gupta NM. Microcalorimetry, adsorption, and reaction studies of CO, O₂, and CO+O₂ over Au/Fe₂O₃, Fe₂O₃, and polycrystalline gold catalysts. *J Catal*, 1999, 187: 332–342
- 7 Lin J, Li L, Huang YQ, Zhang WS, Wang XD, Wang AQ, Zhang T. *In situ* calorimetric study: structural effects on adsorption and catalytic performances for CO oxidation over Ir-in-CeO₂ and Ir-on-CeO₂ catalysts. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 16509–16517
- 8 Spiewak BE, Dumesic JA. Applications of adsorption microcalorimetry for the characterization of metal-based catalysts. *Thermochim Acta*, 1998, 312: 95–104
- 9 Guerrero-Ruiz A, Maroto-Valiente A, Cerro-Alarcon M, Bachiller-Baeza B, Rodriguez-Ramos I. Surface properties of supported metallic clusters as determined by microcalorimetry of CO chemisorption. *Top Catal*, 2002, 19: 303–311
- 10 Ostrovskii VE. Review of the heats of chemisorption of gases at metals in the context of the problem of “heterogeneous” vs. “homogeneous” catalytic surfaces. *J Therm Anal Calorim*, 2009, 95: 609–622
- 11 Campbell CT, Sellers JRV. Enthalpies and entropies of adsorption on well-defined oxide surfaces: experimental measurements. *Chem Rev*, 2013, 113: 4106–4135
- 12 Cerny S. Adsorption microcalorimetry in surface science studies sixty years of its development into a modern powerful method. *Surf Sci Rep*, 1996, 26: 3–59
- 13 Li L, Wang XD, Shen JY, Zhou LX, Zhang T. Study on chemisorption of H₂, O₂, CO and C₂H₄ on Pt-Ag/SiO₂ catalysts by microcalorimetry and FTIR. *J Therm Anal Calorim*, 2005, 82: 103–107
- 14 Serrano-Ruiz JC, Sepulveda-Escribano A, Rodriguez-Reinoso F. Bimetallic PtSn/C catalysts promoted by ceria: application in the nonoxidative dehydrogenation of isobutane. *J Catal*, 2007, 246: 158–165
- 15 Shabaker JW, Simonetti DA, Cortright RD, Dumesic JA. Sn-modified Ni catalysts for aqueous-phase reforming: characterization and deactivation studies. *J Catal*, 2005, 231: 67–76
- 16 Tanksale A, Beltramini JN, Dumesic JA, Lu GQ. Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts: a TPR/TPO/TPD and microcalorimetry study. *J Catal*, 2008, 258: 366–377
- 17 d'Alnoncourt RN, Kurtz M, Wilmer H, Löffler E, Hagen V, Shen JY, Muhler M. The influence of ZnO on the differential heat of adsorption of CO on Cu catalysts: a microcalorimetric study. *J Catal*, 2003, 220: 249–253
- 18 Graf B, Muhler M. The influence of the potassium promoter on the kinetics and thermodynamics of CO adsorption on a bulk iron catalyst applied in Fischer-Tropsch synthesis: a quantitative adsorption calorimetry, temperature-programmed desorption, and surface hydrogenation study. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 3701–3710
- 19 Lillebo AH, Patanou E, Yang J, Blekkan EA, Holmen A. The effect of alkali and alkaline earth elements on cobalt based Fischer-Tropsch catalysts. *Catal Today*, 2013, 215: 60–66
- 20 Levy RB, Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*, 1973, 181: 547–549
- 21 Chen XW, Zhang T, Zheng MY, Wu ZL, Wu WC, Li C. The reaction route and active site of catalytic decomposition of hydrazine over molybdenum nitride catalyst. *J Catal*, 2004, 224: 473–478
- 22 Ji N, Zhang T, Zheng MY, Wang AQ, Wang H, Wang XD, Chen JGG. Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8510–8513
- 23 Wu ZL, Maroto-Valiente A, Guerrero-Ruiz A, Rodriguez-Ramos I, Li C, Xin Q. Microcalorimetric and IR spectroscopic studies of CO adsorption on molybdenum nitride catalysts. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 1703–1707
- 24 Cheng RH, Shu YY, Li L, Sun J, Wang XD, Zhang T. CO adsorption on highly dispersed MoP/Al₂O₃ prepared with citric acid. *Thermochim Acta*, 2006, 450: 42–46
- 25 Cheng RH, Shu YY, Li L, Zheng MY, Wang XD, Wang AQ, Zhang T. Synthesis and characterization of high surface area molybdenum phosphide. *Appl Catal A*, 2007, 316: 160–168
- 26 Sun J, Zheng MY, Wang XD, Wang AQ, Cheng RH, Li T, Zhang T. Catalytic performance of activated carbon supported tungsten carbide for hydrazine decomposition. *Catal Lett*, 2008, 123: 150–155
- 27 孙军, 王兴棠, 王晓东, 郑明远, 王爱琴, 张涛. 不同晶相碳化钨的肼分解性能及其 CO 微量吸附量热研究. 催化学报, 2008, 29:

710–714

- 28 Li L, Wang XD, Zhao XQ, Zheng MY, Cheng RH, Zhou LX, Zhang T. Microcalorimetric studies of the iridium catalyst for hydrazine decomposition reaction. *Thermochim Acta*, 2005, 434: 119–124
- 29 王兴荣, 李林, 黄延强, 王晓东, 张涛. 担载型铱催化剂上 CO 吸附量热和红外光谱研究. *催化学报*, 2008, 29: 1231–1236
- 30 Dongil AB, Bachiller-Baeza B, Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A, Mondelli C, Baiker A. Structural properties of alumina- and silica-supported iridium catalysts and their behavior in the enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate. *Appl Catal A*, 2013, 451: 14–20
- 31 Lin J, Huang YQ, Li L, Qiao BT, Wang XD, Wang AQ, Zhang T. Exerting the structural advantages of Ir-in-CeO₂ and Ir-on-CeO₂ to widen the operating temperature window for preferential CO oxidation. *Chem Eng J*, 2011, 168: 822–826
- 32 Xia XY, Strunk J, Busser W, Comotti M, Schuth F, Muhler M. Thermodynamics and kinetics of the adsorption of carbon monoxide on supported gold catalysts probed by static adsorption microcalorimetry: the role of the support. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 9328–9335
- 33 Alvarez-Rodriguez J, Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A, Gallegos-Suarez E, Arcoya A. Influence of the nature of support on Ru-supported catalysts for selective hydrogenation of citral. *Chem Eng J*, 2012, 204: 169–178
- 34 Cerro-Alarcon M, Maroto-Valiente A, Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. Surface sites on carbon-supported Ru, Co and Ni nanoparticles as determined by microcalorimetry of CO adsorption. *Thermochim Acta*, 2005, 434: 100–106
- 35 Maroto-Valiente A, Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. Surface study of rhodium nanoparticles supported on alumina. *Catal Today*, 2004, 93–95: 567–574
- 36 Maroto-Valiente A, Cerro-Alarcon M, Guerrero-Ruiz A, Rodriguez-Ramos I. Effect of the metal precursor on the surface site distribution of Al₂O₃-supported Ru catalysts: catalytic effects on the *n*-butane/H₂ test. *Appl Catal A*, 2005, 283: 23–32
- 37 Serrano-Ruiz JC, Lopez-Cudero A, Solla-Gullon J, Sepulveda-Escribano A, Aldaz A, Rodriguez-Reinoso F. Hydrogenation of alpha, beta unsaturated aldehydes over polycrystalline, (111) and (100) preferentially oriented Pt nanoparticles supported on carbon. *J Catal*, 2008, 253: 159–166
- 38 Uner D, Uner M. Adsorption calorimetry in supported catalyst characterization: adsorption structure sensitivity on Pt/gamma-Al₂O₃. *Thermochim Acta*, 2005, 434: 107–112
- 39 Patanou E, Tveten EZ, Chen D, Holmen A, Blekkan EA. Microcalorimetric studies of H₂ and CO on Co/gamma-Al₂O₃ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catal Today*, 2013, 214: 19–24
- 40 d'Alnoncourt RN, Xia X, Strunk J, Löffler E, Hinrichsen O, Muhler M. The influence of strongly reducing conditions on strong metal-support interactions in Cu/ZnO catalysts used for methanol synthesis. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 1525–1538
- 41 Wei X, Wang AQ, Yang XF, Li L, Zhang T. Synthesis of Pt-Cu/SiO₂ catalysts with different structures and their application in hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane. *Appl Catal B*, 2012, 121: 105–114
- 42 Li L, Wang XD, Wang AQ, Shen JY, Zhang T. Relationship between adsorption properties of Pt-Cu/SiO₂ catalysts and their catalytic performance for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane to ethylene. *Thermochim Acta*, 2009, 494: 99–103
- 43 Vadlamannati LS, Kovalchuk VI, d'Itri JL. Dechlorination of 1,2-dichloroethane catalyzed by Pt-Cu/C: unraveling the role of each metal. *Catal Lett*, 1999, 58: 173–178
- 44 Shen JY, Hill JM, Watwe RM, Spiewak BE, Dumesic JA. Microcalorimetric, infrared spectroscopic, and DFT studies of ethylene adsorption on Pt/SiO₂ and Pt-Sn/SiO₂ catalysts. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 3923–3934
- 45 Stuck A, Wartnaby CE, Yeo YY, King DA. Microcalorimetric study of ethylene on Pt(110)-(1×2). *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 578–581
- 46 Li MH, Shen JY. Microcalorimetric adsorption characterizations of supported vanadia catalysts for the selective oxidation of propylene to acetone. *J Catal*, 2002, 205: 248–258
- 47 Zhang WS, Wang AQ, Li L, Wang XD, Zhang T. Design of a novel bifunctional catalyst IrFe/Al₂O₃ for preferential CO oxidation. *Catal Today*, 2008, 131: 457–463
- 48 Zhang WS, Wang AQ, Li L, Wang XD, Zhang T. Promoting role of Fe in the preferential oxidation of CO over Ir/Al₂O₃. *Catal Lett*, 2008, 121: 319–323
- 49 Qiao BT, Lin J, Li L, Wang AQ, Liu JY, Zhang T. Highly active small palladium clusters supported on ferric hydroxide for carbon monoxide-tolerant hydrogen oxidation. *ChemCatChem*, 2014, 6: 547–554
- 50 Postole G, Auroux A. The poisoning level of Pt/C catalysts used in PEM fuel cells by the hydrogen feed gas impurities: the bonding strength. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36: 6817–6825
- 51 Postole G, Bennici S, Auroux A. Calorimetric study of the reversibility of CO pollutant adsorption on high loaded Pt/carbon catalysts used in PEM fuel cells. *Appl Catal B*, 2009, 92: 307–317

- 52 Cheng RH, Shu YY, Zheng MY, Li L, Sun J, Wang XD, Zhang T. Molybdenum phosphide, a new hydrazine decomposition catalyst: microcalorimetry and FTIR studies. *J Catal*, 2007, 249: 397–400
- 53 Wei X, Yang XF, Wang AQ, Li L, Liu XY, Zhang T, Mou CY, Li J. Bimetallic Au-Pd alloy catalysts for N₂O decomposition: effects of surface structures on catalytic activity. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 6222–6232
- 54 Kunkes EL, Simonetti DA, Dumesic JA, Pyrz WD, Murillo LE, Chen JGG, Buttrey DJ. The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum-rhenium catalysts. *J Catal*, 2008, 260: 164–177
- 55 Guil JM, Homs N, Llorca J, de la Piscina PR. Microcalorimetric and infrared studies of ethanol and acetaldehyde adsorption to investigate the ethanol steam reforming on supported cobalt catalysts. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 10813–10819
- 56 Chen L, Shen JY. Microcalorimetric adsorption studies of highly loaded Co-ZrO₂/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *J Catal*, 2011, 279: 246–256
- 57 Zhao J, Chen H, Tian XC, Zang H, Fu YC, Shen JY. Microcalorimetric adsorption and infrared spectroscopic studies of K-Ni/MgAlO catalysts for the hydrogenation of acetonitrile. *J Catal*, 2013, 298: 161–169
- 58 Yeung CMY, Yu KMK, Fu QJ, Thompson D, Petch MI, Tsang SC. Engineering Pt in ceria for a maximum metal-support interaction in catalysis. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 18010–18011
- 59 Huang YQ, Wang AQ, Li L, Wang XD, Su DS, Zhang T. “Ir-in-ceria”: a highly selective catalyst for preferential CO oxidation. *J Catal*, 2008, 255: 144–152
- 60 Madier Y, Descorme C, Le Govic AM, Duprez D. Oxygen mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ compounds: study by CO transient oxidation and O₁₈/O₁₆ isotopic exchange. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 10999–11006
- 61 Shapovalov V, Metiu H. Catalysis by doped oxides: Co oxidation by Au_xCe_{1-x}O₂. *J Catal*, 2007, 245: 205–214
- 62 Lin J, Huang YQ, Li L, Wang AQ, Zhang WS, Wang XD, Zhang T. Activation of an Ir-in-CeO₂ catalyst by pulses of CO: the role of oxygen vacancy and carbonates in CO oxidation. *Catal Today*, 2012, 180: 155–160
- 63 林坚, 李林, 王晓东, 黄延强, 王爱琴, 张涛. Ir-in-CeO₂ 催化剂上 CO 氧化过程中表面碳酸盐的量热研究. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 1409–1414
- 64 Haruta M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal Today*, 1997, 36: 153–166
- 65 Li L, Wang AQ, Qiao BT, Lin J, Huang YQ, Wang XD, Zhang T. Origin of the high activity of Au/FeO_x for low-temperature CO oxidation: direct evidence for a redox mechanism. *J Catal*, 2013, 299: 90–100
- 66 Lide DR. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press Incorporation, 2004

Recent advances in microcalorimetric studies for the characterization of metal based catalysts

LI Lin, LIN Jian, WANG XiaoDong^{*}, WANG AiQin, ZHANG Tao^{*}

State Key Laboratory of Catalysis; Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

^{*}Corresponding authors (email: xdwang@dicp.ac.cn; taozhang@dicp.ac.cn)

Abstract: The heat evolved during a catalytic reaction is related to the energy of formation and conversion of chemical bonds between a solid catalyst and the reacting gas molecules. Thus, the measurements and studies for the heat using a Tian-Calvet heat flux microcalorimeter is of primary importance in catalysis. Such studies lead to an understanding of the adsorption and reaction behavior from the point of view of energetics, and give insight into the catalytic properties of catalysts and the mechanisms of catalytic reaction. Microcalorimeter combined with a vacuum system has been widely used to measure the adsorption heat with which probe molecules adsorb on solid catalyst surface. This paper will review the progress of microcalorimetry studies for the metal catalysts over the past ten years, especially in the characterization of active sites and the relationship between adsorption heat and reaction activities. In addition, we develop a pulse calorimetry system for the studies of catalytic reaction. The latest development for the catalytic reaction studies using this technique will also be reviewed in this paper.

Keywords: microcalorimetry, heterogeneous catalysis, pulse calorimetry, characterization of catalysts