

Au/CeO₂ 催化剂的制备及其对 CO 催化氧化性能的研究

海 锋^{1,2}, 李彦锋², 白风荣³, 萨嘎拉¹, 召日格¹, 照日格图¹, 贾美林^{1*}

(1. 内蒙古师范大学 化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010022; 2. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000;

3. 内蒙古工业大学 化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘 要: 采用水溶液沉淀法和沉积-沉淀法分别制备了 CeO₂ 载体及相应 Au/CeO₂ 催化剂, 以 CO 氧化反应为表征反应, 考察了载体制备条件, 催化剂的焙烧温度、预处理温度和气氛以及活性组分负载量对催化剂性能的影响, 并对催化剂进行了 BET、XRD 和 TEM 表征, 分析了影响催化剂活性的原因. 结果表明, 载体的制备条件对催化剂的活性有一定影响, 经微波处理的载体负载活性组分后, 由于活性组分和载体的接触较紧密, 因此有利于催化剂活性的提高. 催化剂的最佳焙烧温度为 300 ℃, 最佳活化温度为 300 ℃, 气氛为空气, 最佳金负载量为 4%.

关 键 词: 金催化剂; CeO₂; CO 催化氧化

中国分类号: O643.3

文献标识码: A

近年来, 由于金催化剂对水煤气变换反应、CO 低温氧化反应、NO 还原生成 N₂ 反应以及各种挥发性有机物的完全燃烧反应表现出良好的催化性能^[1], 因此金催化剂的研究已经成为了热点. 目前的研究多以可还原性金属如 Fe、Co、Ni、Ti、Mn、Zn 等金属的氧化物为载体负载活性组分, 探索影响催化剂活性的因素^[2~8]. 有文献报道, Au/CeO₂ 催化剂用于 CO 的低温氧化反应中表现出较好的催化活性, 但尚缺少系统研究^[9~10]. 我国稀土储量丰富, 占全世界 43%, 其中 Ce 的含量最为丰富, 因而研究开发 Au/CeO₂ 催化剂具有良好的应用前景, 并适合我国国情.

采用水溶液沉淀法制备了四种 CeO₂ 载体, 用沉积-沉淀法制备了相应的 Au/CeO₂ 催化剂, 考察了载体的制备条件、催化剂预处理条件和金负载量对催化剂活性的影响, 为进一步优化 CO 低温氧化催化剂的催化性能提供依据.

1 实验部分

1.1 主要试剂

Ce(NO₃)₃·6H₂O, 分析纯, 北京化学试剂公司; PEG-6000, 分析纯, 天津天泰精细化学品有限公司; AuCl₃·HCl·4H₂O, 分析纯, 北京北化精细化学品公司.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 载体的制备 沉淀法制备了 CeO₂ 载体. 制备过程如下: 方法一: 取一定量 5 mol/L 的氨水在反应器里预热至 45 ℃, 加入一定量 1 mol/L 的硝酸铈溶液, 恒温搅拌 30 min, 过滤、洗涤, 80 ℃ 空气中烘干 2 h, 400 ℃ 空气中焙烧 2 h, 得到的载体记为 C; 方法二: 取一定量 5 mol/L 的氨水在反应器里预热至 45 ℃ 后, 加入适量的聚乙二醇-6000 分散剂, 再加入 1 mol/L 的硝酸铈溶液, 其余步骤同方法一, 得到的载体记为 CD; 方法三和方法四是分别将上述两种方法生成的沉淀用微波处理 20 min, 其余步骤同上, 得到的载体分别记为 CM 和 CDM.

1.2.2 化剂的制备 采用沉积-沉淀法制备了负载量为 1% 的金催化剂. 取一定量 0.0048 mol/L 的氯金酸溶液, 用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 PH 至 8 左右, 分别加入上述 4 种载体, 维持 PH 为 8 左右, 70 ℃ 恒温搅拌 2 h 后离心分离, 洗涤至无 Cl⁻, 80 ℃ 烘干 2 h, 制得样品分别记为 AC、ACD、ACM 和 ACDM.

1.3 催化剂活性的评价

采用小型固定床连续流动反应装置进行 CO 的氧化反应, 反应管为石英玻璃管, 内径为 8 mm, 将其放置于加热炉或冰盐浴内以便控制反应温度. 催化剂装量为 0.25 g, 两端填充石英砂. 原料气(1%

收稿日期: 2006-08-22; 修回日期: 2006-11-01.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20563003)和内蒙古自治区自然科学基金重点项目(200509010203).

作者简介: 海锋, 男, 生于 1978 年, 硕士.

* 通讯联系人, Tel: (0471)4392443; E-mail: jml@imnu.edu.cn.

CO、99% 空气) 流量为 25 mL/min, 使用 GC-3420 型气相色谱仪、13X-色谱柱, 热导池检测器在线检测反应混合气中 CO、N₂、CO₂ 的含量. 催化剂的活性以 CO 最低完全转化温度 (T_{100}) 表示.

1.4 催化剂表征

比表面积 (BET) 由美国 Micromeritics 公司产 ASPA-2020 型孔结构比表面积测定仪测得. 将样品经 200 °C 抽真空预处理 2 h, 然后在 77 K (液氮) 进行静态氮吸附.

X 射线粉末衍射 (XRD) 测试仪器为荷兰 Philips 公司产 RW-1729 型 X 射线衍射仪. 入射光源为 Cu K α 靶, 入射波长为 0.15405 nm, 扫描范围 5° ~ 80°, 扫描速率 3 °/min.

透射电镜 (TFM) 测试在日本电子株式会社产 GM-1210 型电子显微镜上进行, 加速电压 200 kV, 采用研磨悬浮法制备试样.

金含量的测定在日本日立公司产 Z-8000 型塞曼偏光原子吸收分光光度计上进行. 灯电流 10 mA, 波长 242.8 nm.

2 结果与讨论

2.1 载体制备条件对催化剂活性的影响

不同条件制备的载体负载活性组分 Au 后, 在 300 °C 空气中焙烧 2 h, 催化剂的比表面和活性结果列于表 1. 由表 1 可见, 在载体制备过程中加入分散剂, 有利于提高催化剂的表面积和活性; 而经微波处理的载体负载活性组分, 虽然催化剂比表面没有增加, 但催化剂活性增加较多. 研究^[11]认为微波加热具有快速和均匀的优点, 合成的样品晶粒分

布更为均匀, 但晶粒表面的缺陷较多, 这种载体表面的缺陷提高了载体与金颗粒间的相互作用, 从而提高了催化剂活性.

表 1 Au/CeO₂ 催化剂的活性和比表面积

Table 1 The activity and surface area of Au/CeO₂

Catalyst	Catalytic activity	BET surface
	T_{100} (°C)	S (m ² /g)
AC	58	67.06
ACD	26	78.34
ACM	-10	59.91
ACDM	-5	57.16

The samples calcinated at 300 °C in air for 2 h;
pre-treatment at 300 °C in air for 1 h.

催化剂的 XRD 测试结果如图 1 所示. 由图 1

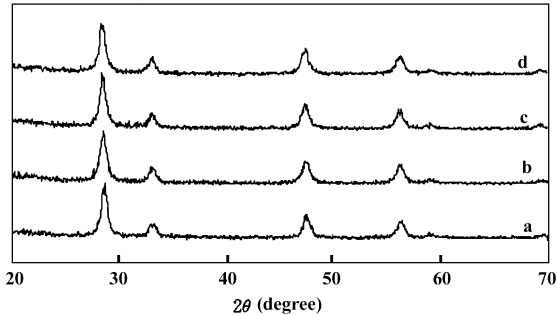


图 1 催化剂 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

a: AC; b: ACD; c: ACM; d: ACDM

可以看出, 经 300 °C 焙烧后的催化剂均只出现了强度相近 CeO₂ 特征衍射峰, 而未发现金的衍射峰, 说明活性组分分散较好.

为进一步研究影响催化剂活性的原因, 选取 AC 与 ACDM 催化剂进行了 TEM 测试, 结果如图 2 所示. 比较图 a 与 b 发现, ACDM 催化剂中活性组

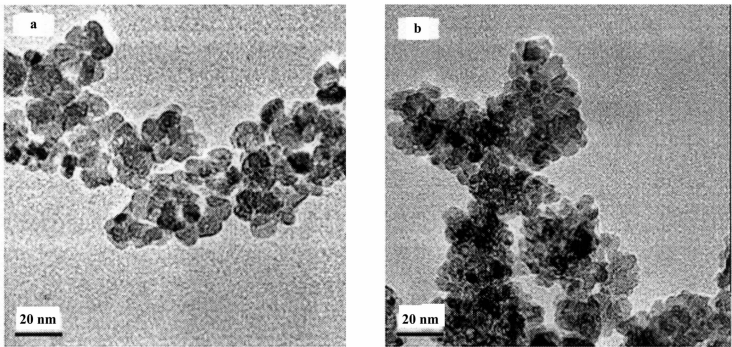


图 2 催化剂的 TEM 图

Fig. 2 TEM photographs of the catalysts

a: AC; b: ACDM

分和载体之间的接触更为紧密, 载体与金颗粒的接触面要比 AC 多. Haruta^[10] 曾提出金颗粒的粒径为

2 ~ 5 nm 是催化剂具有高活性的关键, 最近 Rolison 等提出了一种“纳米建筑型催化剂”的模型^[12], 他

们认为,氧化反应可能在 Au 与载体界面的周边发生,通过减少载体的纳米尺寸增加其与金颗粒的接触面,可以制备出高活性的催化剂. 国内徐柏庆等^[13~14]对 Au/ZrO₂ 的研究也得到了相同的结果. ACDM 催化剂中活性组分和载体接触紧密,载体与金颗粒接触面的增多是催化剂具有较高催化活性的原因.

2.2 预处理条件对活性的影响

2.2.1 焙烧温度对活性的影响 为了考察焙烧温度对催化剂活性的影响,选择了干燥后的 ACDM 在不同温度下于空气气氛中焙烧 2 h,并对催化剂进行了 XRD 和活性测试,结果如图 3 和图 4 所示. 从

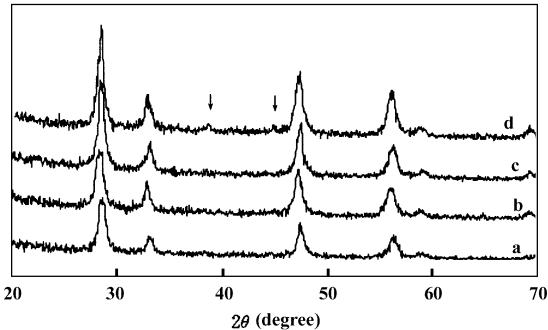


图 3 不同温度焙烧催化剂 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of the catalysts calcinated at different temperature a: 200 °C; b: 250 °C; c: 300 °C; d: 400 °C

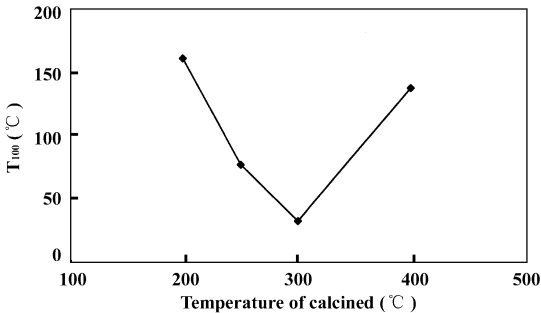


图 4 焙烧温度对催化活性的影响

Fig. 4 The influence of calcinations temperature on activity of ACDM Pre-treated at 100 °C in air for 1 h

图 3 可以看出,随着焙烧温度的提高,催化剂的结晶度提高,经 400 °C 焙烧后,图谱中出现金的微弱衍射峰,说明金颗粒变大. 从图 4 看出,催化剂焙烧温度影响了催化剂的活性,随焙烧温度的升高,催化剂的活性增加,焙烧温度为 300 °C 时催化剂活性最好,继续增加焙烧温度,催化剂活性开始下降. 这可能是由于焙烧温度升高,促进了活性组分和载体之间的相互作用^[8],有利于提高催化剂活性,但进一步提高焙烧温度会使活性组分颗粒变

大,从而降低催化剂活性.

2.2.2 活化条件对活性的影响 为选择合适的活化条件,我们在不同的温度、气氛下对 ACDM 催化剂预处理 1 h,考察了活化条件对催化性能的影响,结果如表 2 所示. 由表 2 可见,预处理气氛影响催

表 2 活化条件对催化剂活性的影响

Table 2 Influence of activation condition on activity of ACDM

	H ₂			Air			Steam
T(°C)	100	200	300	100	200	300	300
T ₁₀₀ (°C)	168	86	70	30	8	-5	6

Calculated at 300 °C in air for 2 h.

化剂活性,在同样温度条件下,在空气气氛中活化的催化剂活性好于 H₂ 气氛中活化的催化剂活性. 文献认为部分氧化态的金是活性组分,在空气气氛中进行预处理,有利于金与金属氧化物之间形成富氧的表面,使催化剂中的金保持一定的氧化态,从而催化剂活性较高;而在 H₂ 气氛中预处理使氧化态的金还原成为金属态,使催化剂的催化活性降低^[15]. 在同样的预处理气氛下,300 °C 活化的催化剂活性好于 100 °C 活化的催化剂活性,这可能是随着预处理温度的升高,活性组分和载体之间的作用增强,文献认为^[16]这种强相互作用不仅可以稳定小的金颗粒,并能保持金以部分氧化态的形式存在,从而提高了催化活性. 在 300 °C 含水气氛中活化的催化剂 T₁₀₀ 为 6 °C,说明催化剂具有较好的低温抗潮能力,这一结果与王桂英^[17]等对 Au/ZnO 的测试结果相一致.

2.3 不同金负载量的催化剂活性

为考察活性组分的负载量对催化剂性能的影响,制备了理论负载量为 1%、2%、3%、4%、5% 和 6% 的金催化剂 ACDM(实际负载量分别为 1.07%、2.05%、2.86%、3.83%、4.62%、5.56%),活性测试结果见图 5,由图 5 可见,金负载量在

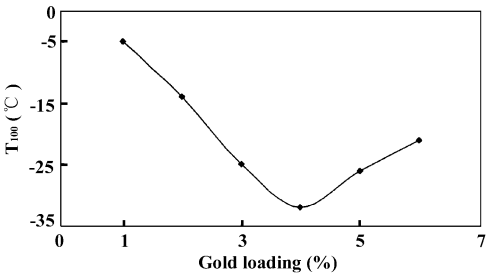


图 5 不同金负载量的催化剂活性

Fig. 5 The influence of gold loading on the catalyst activity
Calculated at 300 °C in air for 2 h;
pre-treatment at 300 °C in air for 1 h

1% ~ 4% 范围内, 随着金负载量的增加催化剂的活性提高, 金负载量为 4% 时 T_{100} 已达到 $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, 随着活性组分金负载量的进一步增加, 催化剂的活性开始下降, 这可能与随着负载量的继续增加, 活性组分金发生聚集, 而使金颗粒变大有关。

3 结 论

3.1 载体的处理条件对催化剂活性有一定影响。在载体制备过程中加入分散剂, 催化剂的表面积和活性均有所增加。经微波处理的载体负载活性组分后, 催化剂的比表面积虽然下降, 但催化剂活性较高, 这可能和载体与金颗粒接触面较多有关。

3.2 催化剂的最佳焙烧温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最佳活化条件为空气气氛中 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 活化 1 h, 催化剂的最佳金负载量为 4%。

参考文献:

- [1] Canteno M A, Paulis M, Montes M, *et al.* *Appl. Catal. A: Gener.* [J], 2002, **234**: 65 ~ 78
- [2] Alexander I K, Anguelina P K, Kiyotaka A, *et al.* *J. Catal.* [J], 2000, **196**: 56 ~ 65
- [3] Zou Xu-hua(邹旭华), Qi Shi-xue(齐世学), He Hong-jun(贺红军), *et al.* *Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2003, **17**(4): 264 ~ 269
- [4] Qi Shi-xue(齐世学), Zou Xu-hua(邹旭华), Xu Xiu-feng(徐秀峰), *et al.* *Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2002, **16**(3): 209 ~ 212
- [5] Qi Shi-xue(齐世学), Zou Xu-hua(邹旭华), Xu Xiu-feng(徐秀峰), *et al.* *Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2002, **16**(2): 139 ~ 143
- [6] Grisel R J H, Weststrate C J, Goosens A, *et al.* *Catal. Today.* [J], 2002, **72**: 123 ~ 132
- [7] Maella M, Anna C, Flora B. *Appl. Catal. B: Envir.* [J], 2004, **57**: 201 ~ 209
- [8] Hao zheng-ping, An Li-dun, Wang Hong-li, *et al.* *React. Kinetic. Catal. Lett.* [J], 2000, **70**: 153 ~ 160
- [9] Meilin Jia, Yuenian Shen, Changyan Li, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2005, **99**(3 ~ 4): 235 ~ 239
- [10] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, *et al.* *J. Catal.* [J], 1989, **115**: 301 ~ 309
- [11] Zhao guang-ping(赵光平), Hong pin-jie(洪品杰). *Acta. Phys. Chim. Sin.* (China) (物理化学学报) [J], 1996, **12**(10): 937 ~ 938
- [12] Rolison D R. *Science* [J], 2003, **299**: 1 698
- [13] Zhang Xin(张 鑫), Xu Bo-qing(徐柏庆). *Chem. J. Chin. Univer.* (China) (高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(1): 106 ~ 110
- [14] Zhang Xin(张 鑫), Xu Bo-qing(徐柏庆). *Act. Chem. Sin.* (China) (化学学报) [J], 2005, **63**(1): 86 ~ 90
- [15] Feng Xue-feng(冯雪凤), Luo Lai-tao(罗来涛). *Jian-gXi. Science.* (China) (江西科学) [J], 2003, **21**(2): 80 ~ 83
- [16] Suk-Yin Lai, Yongfu Qiu, Shuiju Wang. *J. Catal.* [J], 2006, **237**: 303 ~ 313
- [17] Wang Gui-ying(王桂英), Li Xue-mei(李雪梅), Bai Ni(白 妮), *et al.* *Chem. J. Chin. Univer.* (China) (高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(3): 431 ~ 434

Study on Preparation of Au/CeO₂ Catalyst and Catalytic Performance for CO Oxidation

HAI feng^{1,2}, LI Yan-feng², BAI Feng-rong³, SAGALA¹, ZHAORIGE¹, ZHAORIGETU¹, JIA Mei-lin^{1*}

(1. College of Chemistry & Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010051, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

3. College of Chemical Engineering, Inner Mongolia Polytechnique University, Huhhot 010051, China)

Abstract: In order to investigate the influence of preparation condition of support, the calcination temperature of catalyst, the pre-treatment condition and the loading of gold on the catalyst activity, several Au/CeO₂ catalysts were prepared by deposition-precipitation method. And CeO₂ supports were prepared by aqueous precipitation method. The catalytic combustion of CO was taken as the probe reaction for comparing the catalyst activity. The BET, XRD and TEM were carried out to analyze the influence of the factors on the catalysts activity. The results indicated that catalyst supported CeO₂ treated by microwave showed high activity, which seemed related to the intimate contacting between the active component and support. The optimal conditions for the catalyst were: calcination temperature $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, pre-treatment condition $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air and 4% gold loading.

Key words: Gold catalyst; CeO₂; Catalytic combustion of CO