

层状粘土负载的金催化剂制备及其常温催化氧化活性

祝琳华, 李奉隆, 司甜, 何艳萍

(昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 为了研究粘土的性质对其负载的金催化剂在 CO 常温氧化反应中的催化活性的影响, 将金溶胶分别负载到类水滑石 (LDHs) 和经过壳聚糖改性的蒙脱石 (CS-MMT) 表面, 得到纳米金颗粒呈高度分散状态的金催化剂样品. 通过 XRD、XRF、TEM、XPS 等手段表征了金催化剂样品的物相、金的含量、金颗粒的粒径分布及金的存在价态, 测试了催化剂样品对 CO 的常温转化率. 结果表明: Au^0 是粘土负载的金催化剂对 CO 常温氧化反应的主要活性物种, 碱性载体 LDHs 负载的金催化剂样品 1.83% $\text{Au}/\text{MgAl-}\text{CO}_3^{2-}$ -LDHs 表面只检测到 Au^0 , 金颗粒的平均粒径为 2.6 nm, 对 CO 的常温转化率能够达到 100%, 而酸性载体 CS-MMT 负载的金催化剂样品 1.71% $\text{Au}/\text{CS-MMT}$ 表面同时存在氧化态和金属态的金, 且 $\text{Au}^{8+}/\text{Au}^0 = 1.1$, 金颗粒的平均粒径为 2.1 nm, 对 CO 的常温转化率仅为 25%.

关键词: 蒙脱石负载的金催化剂; 类水滑石负载的金催化剂; CO 常温催化氧化活性

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

金催化剂在 CO 催化氧化反应中表现出明显的粒径效应和载体效应, 确保金催化剂在低温下具有优良催化氧化活性的条件之一是制备出高分散小尺度的纳米金颗粒, 此外, 载体的性质对金催化剂的低温氧化活性也有很大影响^[1]. 许多氧化物都可以作为负载型金催化剂的载体, 根据氧化物载体本身催化 CO 氧化反应的难易程度, Schubert 等^[2]将用于制备负载型金催化剂的载体分为惰性载体和活性载体.

虽然以各种金属氧化物为载体制备的金催化剂已经有大量的报道, 但粘土负载的金催化剂却少有报道, 从天然膨润土提纯改型得到的钠基蒙脱石 (MMT) 和人工合成的类水滑石 (LDHs) 均为具有纳米层间距的层状粘土材料, 有较高的比表面积. 蒙脱石的结构单元由硅氧四面体和铝氧八面体按 2:1 排列方式组成, 具有很强的阳离子交换能力^[3], 其理化性质呈微酸性^[4]; 而类水滑石则是由层间阴离子与带正电荷的层板有序组装形成的层状化合物, 位于层板上的 2 价金属阳离子 M^{2+} 可以在一定的范围内被离子半径相近的 3 价金属阳离子 M^{3+} 同晶取代, 从而使得主体层板带部分正电荷, 层间可

交换的阴离子 A^n 与层板正电荷相平衡, 属于阴离子交换型层状材料^[5], 其理化性质主要偏碱性^[6].

这两类具有相似的层状结构特征但理化性质有明显差异的粘土载体是研究负载型金催化剂在 CO 常温氧化反应中的载体效应的理想模板, 此外, 层状结构的载体也为反应物分子的有效碰撞提供了更多的空间.

我们以上述两种具有层状结构但化学组成和表面酸碱性质不同的粘土为载体, 以氯金酸为前驱体, 预先制备粒径可控的金溶胶, 分别基于静电吸附和配位俘获的原理, 将金溶胶负载到采用沉淀法合成的类水滑石^[7]和经过壳聚糖改性的蒙脱石^[8]表面, 获得层状粘土负载的金催化剂样品, 表征其物性及在 CO 常温氧化反应中的催化活性, 着重研究载体的性质对其负载的金催化剂的常温催化氧化活性的影响.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

钠基蒙脱石 (Na-MMT) 载体从云南砚山膨润土矿提纯和钠化改型得到, 具体方法参阅文献^[9],

收稿日期: 2015-10-28; **修回日期:** 2015-12-13.

基金项目: 国家自然科学基金 (21166010) (Supported by National Science Foundation of China 21166010).

作者简介: 祝琳华 (1967-), 女, 博士, 教授, E-mail: hualing67731@126.com. 主要从事新型催化材料的制备及性能研究 (ZHU Lin-hua (1967-), female, PhD, Professor, E-mail: hualing67731@126.com. Focus on the preparation and its performance of novel catalytic materials).

得到的钠基蒙脱石纯度约为96%,阳离子交换容量为87.3 mmol/100 g.

MgAl-CO₃²⁻-LDHs 载体按照文献[7]报道的方法,采用恒定 pH 法制备,产物经 XRD 分析确定其具有典型的层状结构.

制备金催化剂使用的主要试剂包括:氯金酸(国药集团化学试剂有限公司产品);四羟甲基氯化磷(THPC,西格玛奥德里奇贸易有限公司产品),以上试剂均为分析纯,购买后未经其它处理,直接使用.

蒙脱石有机改性使用的主要试剂壳聚糖(CS,脱乙酰度80%~95%)为国药集团化学试剂有限公司产品,冰醋酸为天津市风船化学试剂科技有限公司产品,具体改性方法参阅文献[8].

1.2 金溶胶的制备

按文献[10]报道的方法制备金溶胶,在一定体积的去离子水中分别加入7.5 mL 0.2 mol/L NaOH 和3 mL 0.96% THPC(质量分数)作为还原剂,再加入适量25 mmol/L 的 HAuCl₄·4H₂O 水溶液,剧烈搅拌30 min,得到金溶胶.

1.3 负载型金催化剂的制备

1.3.1 LDHs 负载的金催化剂样品的制备 以 MgAl-CO₃²⁻-LDHs 为载体,按照金的理论负载量为载体质量的2%确定金溶胶的用量,将预先制备的金溶胶与 LDHs 载体混合,搅拌30 min,离心分离沉淀,水洗至无 Cl⁻,得到的沉淀在50 ℃,0.06 MPa 下真空干燥过夜,研磨即得类水滑石负载的金催化剂样品,标记为2% Au/MgAl-CO₃²⁻-LDHs.

1.3.2 蒙脱石负载的金催化剂样品的制备 将0.5 g 壳聚糖溶解于质量分数为1.5% 乙酸水溶液中,在室温下搅拌3 h,用2 mol/L NaOH 调 pH 值为5,按壳聚糖占 Na-MMT 的质量为5%~10% 的比例加入 Na-MMT,继续搅拌,调 pH 值为13,离心分离沉淀,多次水洗,得到的沉淀在100 ℃ 下干燥过夜,研磨即得到经壳聚糖改性的有机蒙脱石载体,记为 CS-MMT.

以 CS-MMT 为载体,按照金的理论负载量为载体质量的2%确定金溶胶的用量,将预先制备的金溶胶与 CS-MMT 载体混合,用1 mol/L HNO₃ 调节 pH=6,搅拌,离心分离沉淀,水洗至无 Cl⁻,得到的沉淀在50 ℃,0.06 MPa 下真空干燥过夜,研磨即得蒙脱石负载的金催化剂样品,标记为2% Au/CS-MMT.

1.4 金催化剂样品的物性表征

用 X 射线衍射(XRD)分析两种载体负载纳米金前后的物相,测试仪器为日本理学公司生产的 D/max-3B 型 X 射线粉末衍射仪,条件为:Cu 靶(石墨单色器),K α 线($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),扫描电压40 kV,工作电流30 mA,扫描范围3°~80°,步长0.01°,扫描速度1°/min. 催化剂样品中金元素的实际负载量通过 X 射线荧光(XRF)分析确定,所用设备为日本理学 ZSX100e 波长色散型 X 射线荧光光谱仪,Rh 靶,粉末压片制样.采用透射电子显微镜(TEM)观察纳米金颗粒在载体表面的形貌并统计粒径分布,所用设备为日本电子株式会社 JEM-2100 型电子显微镜.用 X 射线光电子能谱(XPS)分析催化剂表面金的价态,所用设备为 PerkinElmer 公司生产的 PHI5300X 射线光电子能谱仪,以碳 C 1s(284.8 eV)进行校正.利用热重-差示扫描(TG-DSC)分析壳聚糖及催化剂样品的热分解性能,所用仪器为德国耐驰 STA-449C 型综合热分析仪,测试条件:升温速度为10 ℃/min,考察升温区间为20~800 ℃.

1.5 金催化剂样品的活性测试

以 CO 常温催化氧化为模型反应,表征两种不同载体负载的金催化剂样品的催化活性,反应在固定床微反应装置中进行,反应管长度为64 cm,内径8 mm,催化剂装填量为0.1 g,原料气(含1% CO 的空气)空速20 000 mL/g·h,使用 GC7900 型气相色谱仪检测反应前后气体中 CO 的体积百分含量 V_{COin} 和 V_{COout} ,色谱柱为碳分子筛、热导检测,氢气作为载气.CO 的转化率用下式计算:

$$X_{\text{CO}} = \frac{V_{\text{COin}} - V_{\text{COout}}}{V_{\text{COin}}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 载体及其负载的金催化剂的 XRD 及 XRF 分析

经壳聚糖改性钠基蒙脱石 Na-MMT 得到的有机蒙脱石载体 CS-MMT 及其负载金溶胶制备的金催化剂样品 2% Au/CS-MMT 的 XRD 谱如图1所示.

由图1(a)可见,在 $2\theta=7.03^\circ$ 处对应的(001)晶面的 $d(001)=1.26\ \text{nm}$,与文献报道的钠基蒙脱石的 $d(001)=1.2\sim1.3\ \text{nm}$ 相符合;图1(b)为经过壳聚糖改性的有机蒙脱石的 XRD 谱,其(001)峰向小角度发生偏移,对应的 $d(001)$ 值为 $1.51\ \text{nm}$,这是由于在有机改性的过程中,壳聚糖结构中的胺

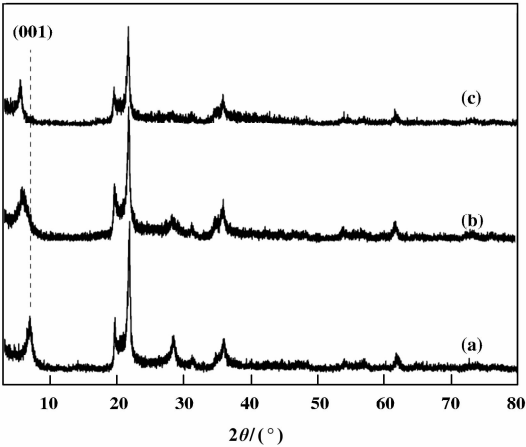


图 1 钠基蒙脱石、壳聚糖改性蒙脱石及其负载的金催化剂样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns for samples of (a) Na-MMT(b)chitosan modified montmorillonite CS-MMT and (c) montmorillonite-supported gold catalyst sample 2% Au/CS-MMT

基发生了质子化，通过与钠基蒙脱石中的钠离子发生阳离子交换，使部分壳聚糖插层到蒙脱石层间，增大了蒙脱石的层间距，在经过壳聚糖改性的蒙脱石上负载金溶胶制备的金催化剂样品的 XRD 谱(如图 1(c)所示)与负载金之前的改性蒙脱石的谱图基本一致，并未出现金的特征衍射峰。

图 2 所示为 MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 载体及其负载金溶胶制备的金催化剂样品 2% Au/MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 的 XRD 谱，两者的 XRD 谱上均出现了代表层状结构的 (003) 和 (006) 衍射峰，但金催化剂样品的 XRD 谱上并未观察到金的特征峰。

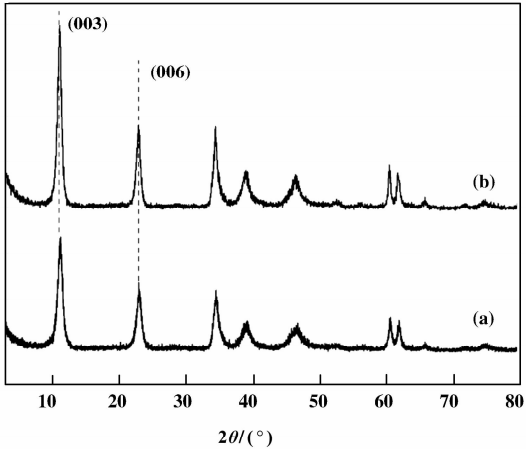


图 2 LDHs 载体及其负载的金催化剂样品的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns for samples of (a) MgAl-CO_3^{2-} -LDHs and (b) 2% Au/MgAl-CO_3^{2-} -LDHs

为了证实金确实已经被负载在蒙脱石和 LDHs 载体上，用 XRF 分析上述两种载体负载的金催化剂样品 2% Au/MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 和 2% Au/CS-MMT 中金元素的实际含量，结果如表 1 所示。

表 1 两种粘土载体负载的金催化剂样品中金元素的实际含量

Table1 Gold loading in the gold catalysts supported on the two types of clay

Samples	gold loading / wt%
2% Au/MgAl-CO_3^{2-} -LDHs	1.83
2wt% Au/CS-MMT	1.71

表 1 数据显示，这两个催化剂样品上金元素的实际负载量都很接近 2% 的理论负载量，表明金溶胶已经负载到了 MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 和 CS-MMT 载体上，在这两个催化剂样品的 XRD 谱上观察不到金的特征衍射峰的原因之一可能是金颗粒的尺寸很小，但这还需要 TEM 分析结果加以佐证。

2.2 金催化剂的 TEM 表征

上述两个新鲜制备的金催化剂样品 1.83% Au/MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 和 1.71% Au/CS-MMT 以及经 350 °C 焙烧 2 h 的样品 1.71% $\text{Au/CS-MMT-350}^\circ\text{C}$ 上金颗粒的形貌及粒径分布统计结果如图 3 所示。

图 3(a) 所示为载体 MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 通过静电吸附金溶胶制备的新鲜金催化剂样品 1.83% Au/MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 中纳米金颗粒的形貌和粒径分布，金颗粒呈高度分散状态，平均粒径为 2.6 nm；图 3(b) 为蒙脱石负载的新鲜金催化剂样品 1.71% Au/CS-MMT 中金颗粒的形貌和粒径分布，可以看出样品中的金颗粒同样呈高度分散状态，平均粒径仅为 2.1 nm，该催化剂样品经过 350 °C 焙烧 2 h(如图 3(c)所示)，金颗粒的平均粒径略有增大，但仍只有 3.5 nm，且分散性良好。

2.3 金催化剂的 XPS 表征

除了金颗粒的尺寸外，负载在催化剂表面的金的价态是影响其催化活性的另一个主要因素，为了进一步考察两种载体负载的金催化剂样品 1.83% Au/MgAl-CO_3^{2-} -LDHs、1.71% Au/CS-MMT 以及 1.71% $\text{Au/CS-MMT-350}^\circ\text{C}$ 的表面金的价态及相对含量，对以上催化剂样品做 XPS 表征，得到的 XPS 谱如图 4 所示。

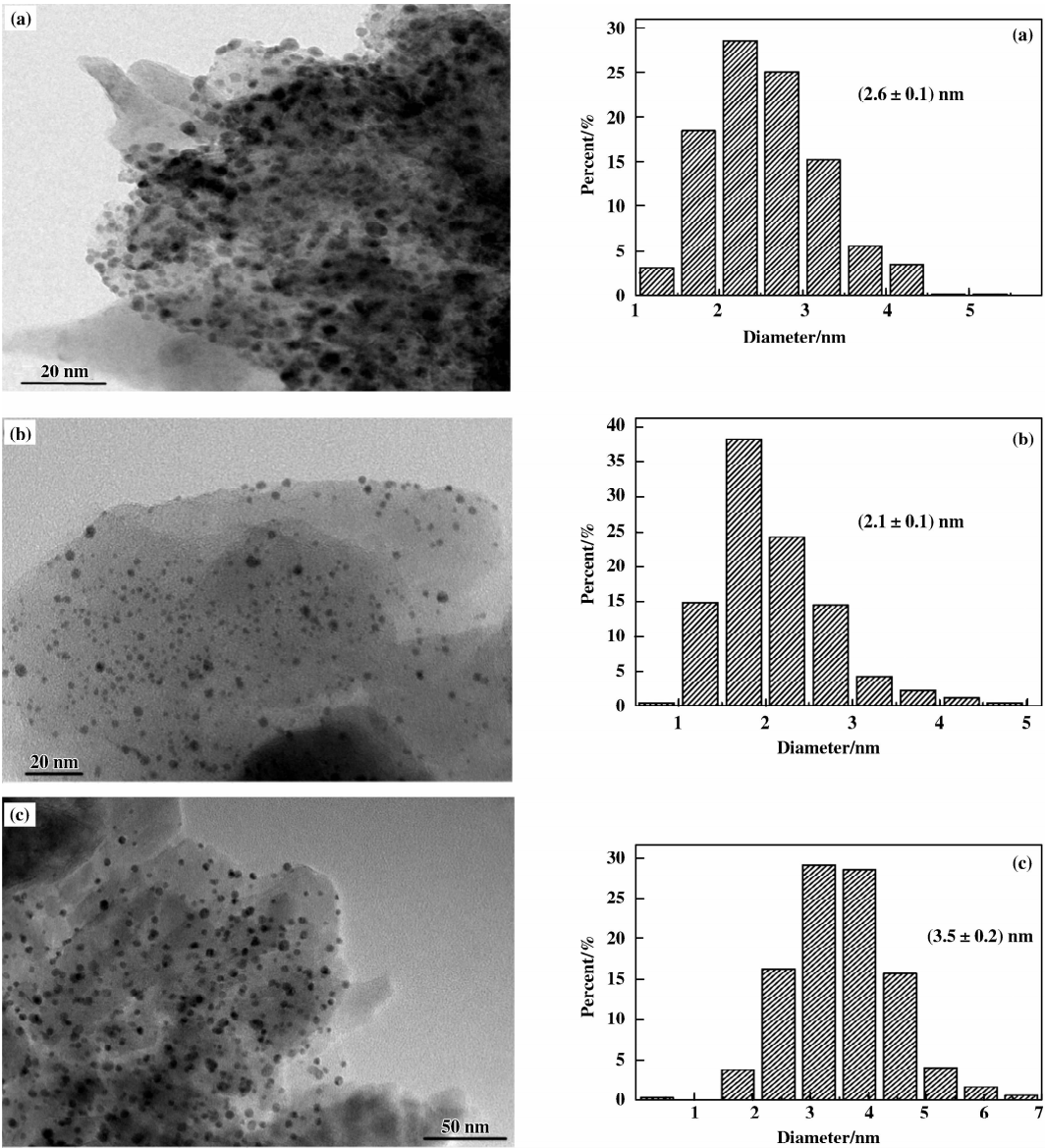


图 3 金催化剂样品的 TEM 照片及金颗粒的粒径分布

Fig. 3 TEM photographs of supported gold catalyst samples and gold nanoparticle size distribution

(a) 1.83% Au/MgAl-CO₃²⁻-LDHs (b) 1.71% Au/CS-MMT (c) 1.71% Au/CS-MMT-350 °C

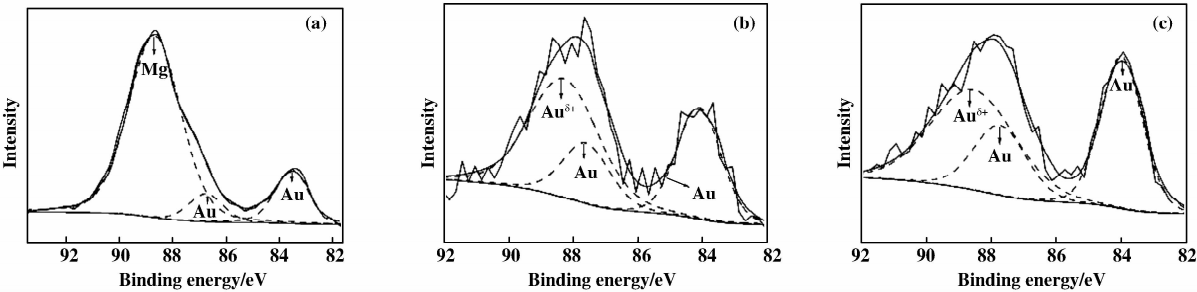


图 4 金催化剂样品的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of supported gold catalysts

(a) 1.83% Au/MgAl-CO₃²⁻-LDHs (b) 1.71% Au/CS-MMT (c) 1.71% Au/CS-MMT-350 °C

按照 NIST 数据库提供的电子结合能数值, 对 3 个催化剂样品的 XPS 分析数据进行分峰拟合, 结果分别如图 4 和表 2 所示, 催化剂样品 1. 83% Au/MgAl-CO₃²⁻-LDHs 中, 结合能为 83. 7 eV 和 87. 4 eV 处的两个电子峰分别对应以金属态存在的 Au⁰ 的 Au 4f_{7/2} 和 Au 4f_{5/2} 的电子结合能, 由于载体 MgAl-CO₃²⁻-LDHs 中含有大量 Mg 元素, 在 88. 6 eV 处出现的对称性良好的高斯峰对应 Mg 离子的 Mg 2s 的

电子结合能; 样品 1. 71% Au/CS-MMT 中的金则以两种形态存在, 其中 84. 1 和 87. 6 eV 处的电子峰对应金属态 Au⁰ 的 Au 4f_{7/2} 和 Au 4f_{5/2} 的电子结合能, 88. 3 eV 处的峰则对应氧化态的 Au^{δ+}, 金属态与氧化态金的比例 Au^{δ+}/Au⁰ 为 1. 1, 该样品经过 350 °C 焙烧 2 h 后, 金的存在价态没有变化, 但 Au^{δ+}/Au⁰ 略微降低至 0. 8.

表 2 金催化剂样品表面电子结合能及 Au^{δ+}和 Au⁰ 的比例
Table 2 Binding energy and the ratio of Au^{δ+} to Au⁰ on the surface of different gold catalyst samples

Banding Energy	Samples		
	1. 83% Au/MgAl-CO ₃ ²⁻ -LDHs	1. 71% Au/CS-MMT	1. 71% Au/CS-MMT-350 °C
Au 4f _{7/2}	83. 7 eV	84. 1 eV	84. 0 eV
Au 4f _{5/2}	87. 4 eV	87. 6 eV	87. 7 eV
Au ^{δ+}	—	88. 3 eV	88. 4 eV
Au ^{δ+} /Au ⁰	0	1. 1	0. 8

2.4 金催化剂上 CO 的常温催化氧化活性

图 5 的活性表征结果显示, 负载在 LDHs 载体上的金催化剂样品 1. 83% Au/MgAl-CO₃²⁻-LDHs 常

仅能达到 45% . 从上述两个金催化剂样品的 XRF 表征结果来看, 这两种不同载体负载的金催化剂样品中金的实际负载量非常接近, 但对 CO 常温氧化反应的催化活性却出现了非常大的差异.

2.5 金催化剂活性差异的原因分析

2.5.1 金的价态对活性的影响 由以上 XPS 的分析结果可知, 负载在两种不同载体表面的金元素的价态不同, 类水滑石负载的金催化剂 1. 83% Au/MgAl-CO₃²⁻-LDHs 上的金是以金属态 (Au⁰) 的形式存在, 未检测到氧化态的金 (Au^{δ+}); 而蒙脱石负载的金催化剂 1. 71% Au/CS-MMT 中, 金分别以 Au⁰ 和 Au^{δ+} 两种形式存在, 且 Au^{δ+}/Au⁰ 为 1. 1, 亦即该样品表面 Au^{δ+} 所占的比例高于 Au⁰, 这种差异可能是导致两种不同载体负载的金催化剂上 CO 的常温催化氧化活性出现较大差异的原因之一.

关于金催化剂上 CO 催化氧化反应的机理目前尚无公认的说法, 不同载体上金的活性物种也各不相同^[11], 要得到规律性的认识存在困难, 每个负载型金催化剂体系都有其特殊性. 对我们所制备的粘土负载的金催化剂而言, 表面只检测到 Au⁰ 的催化剂样品 1. 83% Au/MgAl-CO₃²⁻-LDHs 对 CO 的常温氧化活性远远高于表面同时存在 Au⁰ 和 Au^{δ+} 的 1. 71% Au/CS-MMT, 故可以推测 Au⁰ 应该是 CO 常

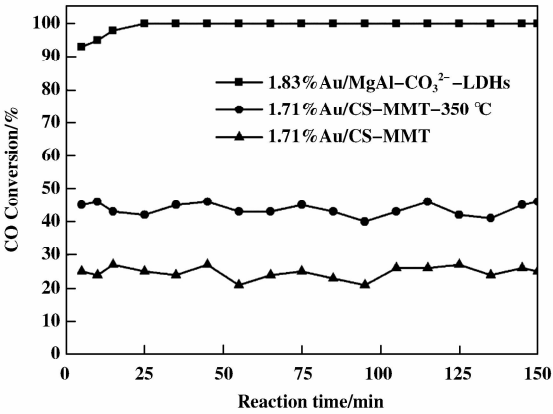


图 5 金催化剂在常温下 (25 °C) 对 CO 的转化率随反应时间的变化

Fig. 5 The change of CO conversion at room temperature (25 °C) with the reaction time on the gold catalysts

温 (25 °C) 下对 CO 的转化率可以达到 100%, 而 CS-MMT 负载的金催化剂 1. 71% Au/CS-MMT 在常温下对 CO 的转化率只有 25% 左右, 即使经过 350 °C 热处理去除壳聚糖后, 常温下对 CO 的转化率也

温催化氧化反应的主要活性物种.

2.5.2 载体表面金颗粒尺寸对活性的影响 对于 CO 常温催化氧化反应而言, 金的粒径效应是影响其催化活性的另一个主要因素, 通常认为小于 5 nm 的金颗粒才对该反应具有催化活性. 由于纳米粒子的量子尺寸效应, 在大多数情况下, 5 nm 的金颗粒已经开始失去其金属性, 当颗粒尺寸小于 2 nm 时, 金属性明显消失而非金属性上升, 小尺寸金颗粒的金属性逐渐消失影响了其对 CO 氧化反应的催化活性. 由图 3(b) 所示的 TEM 表征结果来看, 新鲜催化剂样品 1.71% Au/CS-MMT 表面的金颗粒平均粒径仅为 2.1 nm, 其金属性几乎消失, 这可能是该催化剂对 CO 常温氧化反应的催化活性较低的另一个原因.

2.5.3 蒙脱石载体的有机改性对其负载的金催化剂活性的影响 由于钠基蒙脱石表面呈电负性, 而预先制备的金溶胶因残留了氯金酸前驱体, 也带有负电荷, 因此, 无法通过静电引力直接将金溶胶吸附到钠基蒙脱石表面, 故先用壳聚糖对钠基蒙脱石改性, 得到有机蒙脱石 CS-MMT 作为负载金溶胶的载体, 通过壳聚糖中的-NH₂ 基团配位俘获金溶胶实现纳米金在蒙脱石载体上的有效负载.

为了弄清楚壳聚糖的引入是否会干扰金催化剂在 CO 氧化反应中的催化活性, 我们将金溶胶直接负载在壳聚糖上, 通过 TEM 观察发现, 壳聚糖负载的金颗粒分散均匀, 平均粒径仅 3.0 nm(TEM 照片未附), 但该样品对 CO 的常温转化率也只能达到 60% 左右, 表明壳聚糖负载的纳米金颗粒对 CO 的常温氧化活性确实不高. 尽管如此, 直接负载在壳聚糖上的纳米金的活性仍然高于壳聚糖改性的蒙脱石负载的金催化剂 1.71% Au/CS-MMT, 这一结果表明: 壳聚糖的存在可能对纳米金在 CO 常温氧化反应中的催化活性有一定的干扰, 但并不是影响金催化剂活性的主要因素.

为了消除壳聚糖对活性的干扰, 将新鲜制备的金催化剂样品 1.71% Au/CS-MMT 先在 350 °C 下焙烧 2 h 去除壳聚糖, 得到的催化剂样品 1.71% Au/CS-MMT-350 °C 对 CO 的常温转化率从焙烧前的 25% 提高到焙烧后的 45%.

为了确定 350 °C 下焙烧能否去除壳聚糖, 对新鲜制备的金催化剂样品 1.71% Au/CS-MMT 做热分析, 同时, 为便于比较, 在相同实验条件下对壳聚糖做同样的热分析, 得到的 TG-DSC 曲线如图 6 所示.

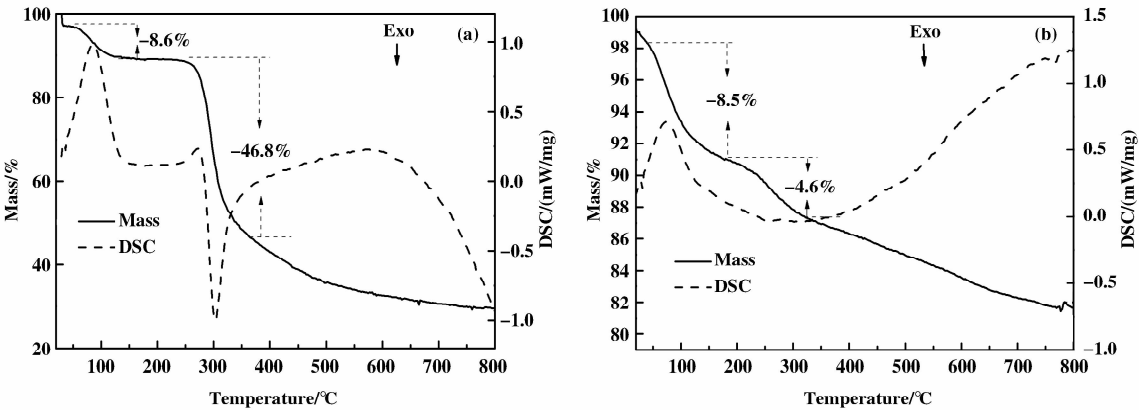


图 6 金催化剂及壳聚糖的 TG-DSC 曲线

Fig.6 TG-DSC analysis curves for samples of (a)chitosan and(b)gold catalyst1.71% Au/CS-MMT

从图 6(a) 所示壳聚糖的 TG-DSC 曲线可以看到: 在 80 ~ 130 °C 有一个吸热峰, 且伴随着质量的减少, 这个过程主要是壳聚糖中水份的脱除(质量减少 8.6%), 在 250 ~ 350 °C 之间出现了一个大且尖锐的放热峰, 对应的 TG 曲线在此温度区间有明显的失重, 表明壳聚糖在此温度范围内发生了明显的热分解并放出热量; 图 6(b) 所示的催化剂

1.71% Au/CS-MMT 的 TG-DSC 曲线显示, 当壳聚糖与蒙脱石结合之后, 其热分解温度范围明显变宽, 处于 200 ~ 500 °C 之间, 在 300 °C 左右失重明显, 而在 450 °C 以后失重趋于平缓, 由此可知, 催化剂样品 1.71% Au/CS-MMT 经过 350 °C 焙烧 2 h 后, 虽然已经分解除去了一部分壳聚糖, 但要完全去除壳聚糖, 焙烧温度大约需要提高到 500 °C 以上.

由此可见,与新鲜制备的催化剂样品 1.71% Au/CS-MMT 相比,经 350 °C 焙烧的样品 1.71% Au/CS-MMT-350 °C 在常温下催化氧化 CO 的活性有所提高并非是因为除去了壳聚糖. 从样品的 XPS (如表 2 示)和 TEM(如图 3 示)表征结果来看,350 °C 焙烧后的催化剂样品中, $\text{Au}^{\delta+}/\text{Au}^0$ 从焙烧前的 1.1 降低到 0.8,表明 Au^0 所占的比例略有升高,样品表面的金颗粒平均粒径从焙烧前的 2.1 nm 增大到焙烧后的 3.5 nm,使得纳米金的金属性有所上升,这应该是焙烧后的催化剂样品比新鲜制备的样品活性高的主要原因.

2.5.4 载体的性质对催化活性的影响 以蒙脱石为载体制备的金催化剂在 CO 常温氧化反应中催化活性偏低除了与金的价态和粒径有关外,也与蒙脱石载体的性质有关. 蒙脱石本身是一类固体酸,表面同时存在 B 酸位和 L 酸位^[4],其中 L 酸位作为电子对的受体,可能影响了负载在蒙脱石上的金的价态,导致氧化态的 $\text{Au}^{\delta+}$ 所占的比例升高,因而不利于对 CO 的催化氧化活性. 此外,有研究者发现对 CO 的催化氧化活性最有效的金催化剂载体是 VIII ~ X 族的金属以及碱土金属氧化物^[12-13],而 SiO_2 和 Al_2O_3 负载的金催化剂的催化活性通常很差. 蒙脱石正是由硅氧八面体与铝氧四面体构成,属于类似 SiO_2 - Al_2O_3 的惰性载体,故我们制备的蒙脱石负载的金催化剂在 CO 的常温氧化反应中催化活性很低.

3 结论

将预先制备的金溶胶分别负载在层状的类水滑石粘土 MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 和经壳聚糖改性的天然的蒙脱石粘土 CS-MMT 上,获得了金的负载量接近 2% 的金催化剂样品 1.83% Au/ MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 和 1.71% Au/CS-MMT,纳米金颗粒在两种粘土载体上均呈高度分散状态,平均粒径分别为 2.6 nm 和 2.1 nm,但催化剂表面金的价态不同,1.83% Au/ MgAl-CO_3^{2-} -LDHs 表面的金元素以金属态 (Au^0) 存在,对 CO 的常温(25 °C)转化率可以达到 100%,而蒙脱石负载的催化剂 1.71% Au/CS-MMT 表面的金元素同时以金属态 (Au^0) 和氧化态 ($\text{Au}^{\delta+}$) 存在,对 CO 的常温转化率只有 25% 左右,金的价态、金颗粒的粒径以及载体的性质差异是影响这两类粘土负载的金催化剂对 CO 常温催化氧化反应活性的主要因素.

参考文献:

- [1] Haruta M, Date M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **222**(1/2): 427-437.
- [2] Schubert M M, Hackenberg S, Van Veen A C, *et al.* CO oxidation over supported Au catalysts “inert” and “active” support materials and their role for the oxygen supply during reaction [J]. *J Catal*, 2001, **197**(1): 113-122.
- [3] Jiang Gui-lan (姜桂兰), Zhang Pei-ping (张培萍). Process and application of bentonite (膨润土加工与应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press (北京化学工业出版社), 2005. 12.
- [4] Liu Dong (刘冬), Yan Peng (严鹏), Liu Hong-mei (刘红梅), *et al.* A study on the acidity of montmorillonite by using ammonia DRIFT spectroscopy (利用氨吸附漫反射红外光谱法探测蒙脱石的固体酸性)[J]. *Acta Mineral Sin* (矿物学报), 2010, **30**(1): 33-38.
- [5] a. Duan Xue (段雪), Zhang Fa-zhi (张法智), Zhang Hui (张慧), *et al.* Intercalation assembly and functional material (插层组装与功能材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press (北京化学工业出版社), 2007. 1.
b. Zhao Yuan-yuan (赵媛媛), Duan Zhen-wei (段振伟), Qi Sheng-jie (祁胜杰), *et al.* Synthesis and performance of hydro-desulfurization (HDS) catalyst $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with Ni-Al hydrotalcite-like compounds as precursors (Ni-Al 类水滑石的制备及其 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加氢脱硫研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 418-426.
c. Zhang Yan-ping (张颜萍), Jia Mei-lin (贾美林), Bao Yong-sheng (包永胜), *et al.* The research of C—N coupling over catalysts obtained from CuZnAl hydrotalcite precursors (以类水滑石 CuZnAl 为前驱体制备的催化剂对 C—N 交叉偶联反应的性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 315-322.
- [6] a. Guo Jun (郭军), Jiao Qing-ze (矫庆泽), Min En-ze (闵恩泽), *et al.* Studies on synthesis, thermal stabilities and acid-base properties of heteropolyanions pillared layered double hydroxides (杂多阴离子柱撑水滑石的合成、热稳定性、酸碱性质研究)[J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 1996, **54**(4): 357-362.
b. Yu Xiao-peng (余晓鹏), Zhang Fu-bao (张付宝). Ni-Ru/ MgAl catalysts derived from hydrotalcites for the dry reforming of methane (甲烷干重整反应 Ni-Ru/ MgAl 类水滑石催化剂的研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(5): 448-457.

- [7] Huo Yan-shan(霍彦杉). Master's thesis of Kunming University of Science and Technology(昆明理工大学硕士论文)[D]. 2014.
- [8] Wang S F, Shen L, Tong YJ, *etal.* Biopolymerhitosan/montmorillonite nanocomposites; preparation and characterization [J]. *Poly Degra Sta*, 2005, **90**: 123–131.
- [9] Yao Peng-quan(姚鹏泉), Zhu Lin-hua(祝琳华), Si Tian(司甜). Preparation of Na-montmorillonite catalytic support from natural bentonite(从天然膨润土制备钠基蒙脱石催化剂载体) [J]. *Non-Met Min*(非金属矿), 2013, **36**(1): 24–26.
- [10] Duff D G, Baiker A. A new hydrosol of gold clusters. 1. Formation and particle size variation [J]. *Langmuir*, 1993, **9**: 2301–2309.
- [11] Bond G C, Louis C, Thompson D T. Catalysis by gold [M]. London: Imperial College Press, 2006. 5.
- [12] Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, *et al.* Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃ and Co₃O₄ [J]. *J Catal*, 1993, **144**(1): 175–192.
- [13] Haruta M, Kageyama H, Kamijo N, *et al.* Fine structure of novel gold catalysts prepared by coprecipitation [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1989, **44**: 33–42.

Preparation of Layered Clay-supported Gold Catalysts and Catalytic Activity for CO Oxidation at Room Temperature

ZHU Lin-hua, LI Feng-long, SI Tian, HE Yang-ping

(College of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to investigate the influence of the properties of different clay supports on the catalytic activity of clay-supported gold catalysts for CO oxidation at room temperature, the catalysts with highly dispersed gold nanoparticles were obtained by loading gold sol on the layered double hydroxides (LDHs) and montmorillonite modified by chitosan (CS-MMT) respectively. The physical phase, gold loading, diameter distribution of gold particles and valence state of gold element of the catalyst samples supported on the two types of layered clay were characterized by XRD, XRF, TEM and XPS respectively, and the conversion of CO on different catalyst samples at room temperature was tested. The results showed that Au⁰ is the active species in the clay-supported gold catalysts for CO oxidation at room temperature. Only Au⁰ was detected on the surface of basic LDHs-supported gold catalyst sample of 1.83% Au/MgAl-CO₃²⁻-LDHs on which the CO conversion at room temperature achieved 100%, and average diameter of gold particles was 2.6 nm. However, both Au^{δ+} and Au⁰ were found (Au^{δ+}/Au⁰=1.1) on the surface of acid montmorillonite-supported gold catalyst sample of 1.71% Au/CS-MMT which CO conversion was only 25%, and average size of gold particles was 2.1 nm.

Key words: montmorillonite-supported gold catalyst; layered double hydroxides-supported gold catalyst; catalytic activity for CO oxidation at room temperature