

以 TiO₂ 多孔微球为载体的 CuO/TiO₂ 催化剂的 制备、表征及 CO 氧化催化性能

郭先芝, 黄 静, 王彦美, 王淑荣, 张保龙, 吴世华
(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要 利用高分子反相悬浮聚合技术结合溶胶-凝胶法制备了纳米 TiO₂ 晶粒组成的多孔微球. 以 TiO₂ 多孔微球为载体, 利用浸渍法制备了 CuO/TiO₂ 催化剂, 用示差扫描量热法、热重分析、X 射线衍射和 X 射线光电子能谱(XPS)对 TiO₂ 多孔微球和催化剂进行了表征, 并对其进行了 CO 催化氧化性能的评价. 结果表明, 于 500 °C 焙烧的 TiO₂ 多孔微球基本为锐钛矿型结构, 其粒径为 19.5 nm. XPS 结果表明, 催化剂中载体和活性组分存在相互作用, Cu 除了以 Cu²⁺ 的形式存在外, 还以部分 Cu⁺ 和 Cu⁰ 的形式存在. CO 催化氧化研究结果表明, 催化剂的催化活性与浸渍液的浓度和催化剂的焙烧温度有关. 用 0.5 mol/L Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 溶液浸渍得到的催化剂和于 200 °C 焙烧得到的催化剂具有较好的催化活性.

关键词 二氧化钛; 多孔微球; 浸渍法; CO 催化氧化; CuO/TiO₂ 催化剂

中图分类号 O641; TQ426.65

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)06-1220-04

TiO₂ 以其活性高、热稳定性好、价格便宜、对人体无害等特征备受人们青睐, 以其为载体负载一些金属离子具有很高的催化活性, 因而近年来在催化领域中受到了很大的重视. CO 氧化反应是控制空气污染尤其是控制汽车尾气的重要反应之一, 随着人们环保意识的不断增强, 对以 TiO₂ 为载体的低温 CO 氧化催化剂体系的研究也与日俱增. 其中, CuO/TiO₂ 催化剂具有低廉的价格和高效的催化能力, 但粉末状纳米 TiO₂ 催化剂载体在使用过程中存在着易聚结和难再生等缺点, 严重地限制了其在 CO 催化氧化领域中的应用.

本文利用高分子反相悬浮聚合技术, 通过溶胶-凝胶法, 以反相悬浮的单体液滴为模板, 制备了平均粒径为几百微米且具有多孔结构的 TiO₂ 纳米晶粒微球^[1], 通过浸渍法制备了 CuO/TiO₂ 催化剂, 用示差扫描量热法、热重分析和 X 射线衍射等方法表征了其物理性质, 利用 ICP 法测定了其中铜原子的含量, 并系统地讨论了催化剂的 CO 催化氧化性能. 利用多孔微球负载 CuO 应用于 CO 低温催化不仅催化活性高, 而且可以再生, 目前此研究尚未见相关报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用钛酸四正丁酯、无水乙醇、硝酸铜等试剂均为国产优级纯.

德国 NETZSCH TG 209 型热重分析仪, 日本理学 D/Max 22500 型 X 射线衍射仪. 采用 PH I5300 System X 光电子能谱仪测定 XPS 谱. 金属离子含量分析(ICP)采用 IRIS Advantage 型 ICP 全谱直读光谱仪测定.

1.2 TiO₂ 多孔微球以及 CuO/TiO₂ 催化剂的制备

参照文献[1]的方法制备 TiO₂ 多孔微球, 将其放入所需浓度的 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 溶液中, 浸渍 7 d 后, 将所得产品用去离子水洗涤, 阴干, 置于常温真空干燥箱中干燥后, 于不同温度下焙烧 3 h, 即得到 CuO/TiO₂ 催化剂.

收稿日期: 2007-09-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20771061)资助.

联系人简介: 郭先芝, 女, 副教授, 主要从事高分子化学与物理研究. E-mail: xianzhiguo@nankai.edu.cn

1.3 催化剂的表征

所得干燥 CuO/TiO₂ 催化剂采用 TG-DTA 进行成分分析, 利用 XRD 测定样品的晶型及晶粒大小, 通过 XPS 表征催化剂中各元素的化学结合能态, 用 ICP 测定铜离子含量.

1.4 CO 催化氧化性能评价

将 200 mg 催化剂装入到内径为 7 mm 的微型玻璃管反应器中, 原料气为经分子筛、硅胶和活性炭净化过的含体积分数为 1% 的 CO 空气混合气体, 总流量 33.6 mL/min, 空速 $4.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$. 反应产物用 GC-508A 型气相色谱仪在线分析, 氢气为载气, 热导检测器. 色谱柱为 2 m × 3 mm 的 TDX01 碳分子筛不锈钢柱, 柱温采用一阶程序升温, 初始温度 90 °C, 起始时间 3 min, 升温速率 30 °C/min, 终止温度 150 °C, 保持时间 3 min.

2 结果与讨论

2.1 热重-差热(TG-DTA)分析

图 1 为未经焙烧处理的聚合物-TiO₂ 复合微球的 TG-DTA 曲线. 由图 1 可以看出, 在 200 °C 左右的放热峰为样品中钛酸正丁酯分解生成的正丁醇等燃烧所放出来的热量; 在 250 °C 左右出现的明显的吸热峰源于样品中所含有机物的挥发, 在 TG 曲线的相应温度中可观察到失重现象; 在 450 °C 附近出现的明显的放热峰则对应于 TiO₂ 由锐钛矿态向金红石型转化的晶形转化峰.

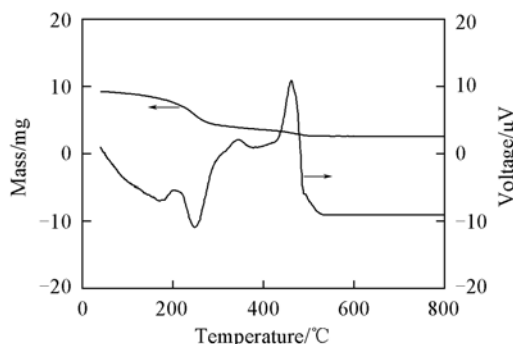


Fig. 1 TG-DTA curves of TiO₂ microspheres without heat treatment

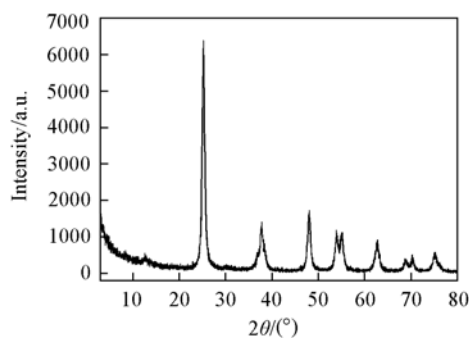


Fig. 2 XRD pattern of TiO₂ microspheres calcined at 500 °C for 3 h

2.2 XRD 分析

将聚合物-TiO₂ 复合微球在 500 °C 下焙烧 3 h, 冷却后进行 XRD 测试, 结果如图 2 所示. 经 500 °C 焙烧后的 TiO₂ 复合微球得到了锐钛矿型 TiO₂ 的特征谱图, 其中锐钛矿型 TiO₂ 在 $2\theta = 25.3^\circ$ 和金红石型 TiO₂ 在 $2\theta = 27.4^\circ$ 的最强吸收峰的比例为 100:2, 经测算其锐钛矿型晶粒大小为 19.5 nm.

大量的研究表明^[2-5], 作为载体的 TiO₂ 的晶形及粒径大小会直接影响催化剂的催化活性, 锐钛矿型结构和纳米级的晶粒尺寸是使其具有较高催化活性的关键. 综合热重分析和 XRD 测定结果可以看出, 在 500 °C 焙烧 3 h 得到的 TiO₂ 多孔微球主要由催化活性较高的锐钛矿型 TiO₂ 纳米晶粒组成. 因此, 选用此温度下焙烧处理得到的 TiO₂ 多孔微球作为负载活性组分的载体.

2.3 XPS 分析

图 3 给出的是以 0.5 mol/L Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 溶液浸渍得到的 CuO/TiO₂ 催化剂中 Ti_{2p} 与 Cu_{2p} 的 XPS 谱. 图 3(A) 中 Ti_{2p_{3/2}} 的峰出现在 458.7 eV 处, 而 Ti_{2p_{1/2}} 的峰则出现在 464.4 eV 处, 这一结果与 An 等^[6] 的研究结果一致. 同时, 这个结果略低于针对钛合金研究^[7-10] 中 Ti_{2p_{3/2}} 的峰出现在 459.2 eV 处和 Ti_{2p_{1/2}} 的峰出现在 465 eV 的结论. 根据以前的一些研究结果认为, 这主要是由于载体 TiO₂ 负载活性组分后, 活性组分与载体之间发生相互作用, 导致 Ti_{2p} 的峰位置发生变化.

图 3(B) 为催化剂中 Cu_{2p} 的 XPS 谱图. 在 932.7 和 952.3 eV 处的峰归属为 Cu_{2p_{3/2}} 和 Cu_{2p_{1/2}} 峰, 与 Zheng 等^[11] 的研究结果一致. 其余的组峰暗示了在催化剂中, Cu 除了以 Cu²⁺ 的形式存在之外, 也可能存在 Cu₂O 和 Cu⁰ 等形式.

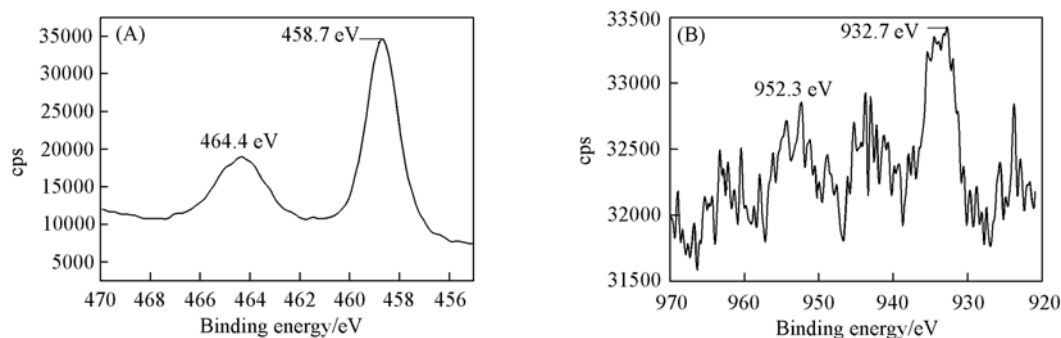


Fig. 3 XPS spectra of Ti_{2p} (A) and Cu_{2p} (B) in CuO/TiO_2 catalysts

2.4 ICP 分析

对样品进行了金属离子含量分析(ICP),结果表明,采用 0.2 mol/L $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 溶液中浸渍,得到的 CuO/TiO_2 催化剂中, CuO 的含量约为 0.4%, 在 0.5 mol/L $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 溶液中浸渍,得到的 CuO/TiO_2 催化剂中, CuO 的含量约为 1.3%, 在 1 mol/L $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 溶液中浸渍,得到的 CuO/TiO_2 催化剂中, CuO 的含量约为 0.9%.

2.5 催化剂的活性评价

2.5.1 催化剂的焙烧温度对催化剂催化活性的影响 图 4 给出了在 0.5 mol/L $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 溶液中浸渍得到的 CuO/TiO_2 催化剂分别在 200, 300 和 400 °C 焙烧后的 CO 转化率和反应温度的关系曲线. 可以看出, 在 200 和 300 °C 焙烧的催化剂相比于 400 °C 焙烧的催化剂具有较好的催化活性, 尤其是 200 °C 焙烧的催化剂, 在 120 °C 就能将 CO 完全转化. 根据 Haller 等^[12]的报道, 催化剂中活性组分 CuO 的晶形和粒径大小直接影响催化剂的催化性能. Huang 等^[13]的研究结果证实, 将 CuO/TiO_2 催化剂在 200 °C 焙烧后出现明显的 CuO 晶形. 而随着温度的逐渐升高, CuO 的粒径越来越大, 这也导致催化剂的活性降低. XPS 结果也显示了催化剂中, Cu 除了以 Cu^{2+} 的形式存在外, 同时也存在其它形式.

图 4 给出了在 0.5 mol/L $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 溶

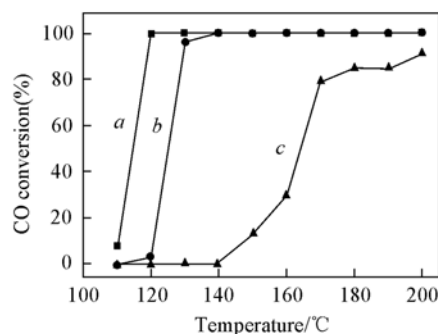


Fig. 4 Influence of calcination temperature of CuO/TiO_2 catalysts on catalytic activity of CO oxidation

a. 200 °C; b. 300 °C; c. 400 °C.

2.5.2 浸渍溶液的浓度对催化剂催化活性的影响 图 5 为 3 种不同焙烧温度下, 经不同浓度的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 溶液浸渍所得到的 CuO/TiO_2 催化剂的催化氧化性能. 可以看出, 0.5 mol/L 的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 溶液浸渍得到的催化剂均具有最好的催化活性. 根据 Yu 等^[14]的研究结果可认为, 载体上活性组分的负载量并不是可以无限增加的, 活性组分的负载量有一个最大值, 称为单层分散阈值, 与其载体和活性组分有关. 当负载量在单层分散阈值附近时, 催化剂具有较好的催化活性, 过低

图 5 为 3 种不同焙烧温度下, 经不同浓度的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 溶液浸渍所得到的 CuO/TiO_2 催化剂的催化氧化性能. 可以看出, 0.5 mol/L 的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 溶液浸渍得到的催化剂均具有最好的催化活性. 根据 Yu 等^[14]的研究结果可认为, 载体上活性组分的负载量并不是可以无限增加的, 活性组分的负载量有一个最大值, 称为单层分散阈值, 与其载体和活性组分有关. 当负载量在单层分散阈值附近时, 催化剂具有较好的催化活性, 过低

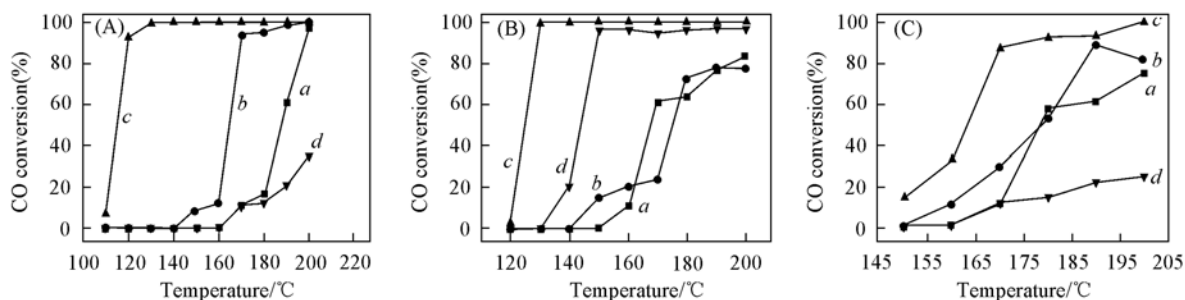


Fig. 5 CO conversion over the CuO/TiO_2 catalysts

$c[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]/(mol \cdot L^{-1})$: a. 0.1; b. 0.2; c. 0.5; d. 1.0. (A) 200 °C; (B) 300 °C; (C) 400 °C.

或过高的负载量都会影响其催化活性. 经 0.5 mol/L Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 溶液浸渍后得到的催化剂中的 CuO 的含量在载体 TiO₂ 中 CuO 的单层分散阈值附近, 因而具有较高的催化活性. 而当浸渍溶液的浓度进一步增大后, 由于载体表面单层分散的 CuO 含量已经达到最大, 增加浸渍溶液的浓度, 会使 CuO 以块状聚集在载体的表面, 反而会降低催化剂的催化活性. Friedman 等^[15] 也有类似的研究结果.

2.5.3 催化剂的稳定性 选择在 0.5 mol/L 的 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 溶液中浸渍得到的 CuO/TiO₂ 催化剂, 在 200 °C 焙烧 3 h 后进行 CO 催化氧化. 催化剂在 120 °C 将 CO 完全转化后, 将反应温度保持在 120 °C, 结果表明, 在长达 18 h 的反应中, 催化剂对于 CO 的转化率较为稳定, 均保持在约 100%, 证明该催化剂具有较好的稳定性, 并且实验后回收的催化剂形状仍然保持完整, 便于回收再利用.

参 考 文 献

- [1] SHI Ke-Yu(石可瑜), CHEN Bai-Shun(陈百顺), YANG Ke-Lian(杨克莲), *et al.*. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2002, **23**: 301—304
- [2] Liu H. C., Kozlov A. I., Kozlova A. P., *et al.*. Journal of Catalysis[J], 1999, **185**: 252—264
- [3] Guczi L., Becka A., Horváth A., *et al.*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical[J], 2003, **204/205**: 545—552
- [4] Soares J. M. C., Morrall P., Crossley A., *et al.*. Journal of Catalysis[J], 2003, **219**: 17—24
- [5] Wu S. H., Zheng X. C., Wang S. R., *et al.*. Catalysis Letters[J], 2004, **96**: 49—55
- [6] An Y. B., Oh N. H., Chun Y. W.. Scripta Materialia[J], 2005, **53**: 905—908
- [7] Ask M., Lausmaa J., Kasemo B.. Appl. Surf. Sci. [J], 1989, **35**: 283—301
- [8] Armstrong N. R., Quinn R. K.. Surf. Sci. [J], 1977, **67**: 451—458
- [9] Gopel W., Anderson J. A., Frankel D., *et al.*. Surf. Sci. [J], 1984, **139**: 333—338
- [10] Sayers C. N., Armstrong N. R.. Surf. Sci. [J], 1978, **77**: 301—306
- [11] Zheng X. C., Zhang X. L., Wang X. Y., Applied Catalysis A: General[J], 2005, **295**: 142—149
- [12] Haller G. L., Resasco D. E.. Adv. Catal. [J], 1987, **108**: 364—367
- [13] Huang J, Wang S. R., Zhao Y. Q., *et al.*. Catal. Commun. [J], 2006, **7**: 1029—1034
- [14] Yu X. F., Wu N. Z., Xie Y. C., *et al.*. J. Mater. [J], 2000, **10**: 1629—1634
- [15] Friedman R. M., Freeman J. J., Lytle F. W.. J. Catal. [J], 1978, **55**: 10—28

Preparation, Characterization and CO Oxidation Catalytic Properties of CuO/TiO₂ Catalysts Supported on Porous Microspheres Composed of TiO₂ Nanocrystals

GUO Xian-Zhi*, HUANG Jing, WANG Yan-Mei, WANG Shu-Rong, ZHANG Bao-Long, WU Shi-Hua
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract The porous TiO₂ microspheres were prepared by the reversed-phase suspension polymerization and sol-gel method. The CuO/TiO₂ catalysts with porous microspheres composed of TiO₂ nanocrystals as the support were prepared by impregnation method. The properties of the porous TiO₂ microspheres and CuO/TiO₂ catalysts were studied by TG-DTA, X-ray diffraction, XPS and ICP. The catalytic properties of the catalysts for CO oxidation were studied *via* a microreactor-GC system. The results show that the porous microspheres were mainly composed of anatase TiO₂ nanocrystals with a size of 19.5 nm. The XPS results indicate that there was interaction between the support and the active component, and Cu mainly existed as Cu²⁺ with some other form. The catalytic activity of the catalysts depends on the concentration of the impregnation solution and the calcination temperature of the CuO/TiO₂ catalysts. The catalyst impregnated in 0.5 mol/L Cu(NO₃)₂ · 3H₂O had a better catalytic activity. The optimum calcination temperature of the CuO/TiO₂ catalysts was 200 °C.

Keywords Titanium dioxide; Porous microsphere; Impregnation method; CO oxidation; CuO/TiO₂ catalyst
(Ed.: H, J, Z)