

Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂在高浓度 CO 室温催化氧化中的活性*

李澜澜, 王洪林

(云南大学 化学科学与工程学院, 云南 昆明 650091)

摘要: 以柠檬酸溶胶凝胶法制备的铈锆氧化物为载体, 采用沉积-沉淀法制备了 Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂. 探讨了载体组成、焙烧温度、金担载量对该催化剂催化氧化一氧化碳性能的影响, 并对催化剂进行 XRD 表征, 优化了制备条件. 结果表明: 当载体为 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, 焙烧温度为 550 °C, 金担载量为 4.7% 的催化剂在室温下催化氧化 CO 的效果最好. 该催化剂的优点是具有较强的耐水性; 在用量少, 一氧化碳浓度高的条件下仍能氧化 CO 30%~40% 左右.

关键词: 负载型金催化剂; 铈锆氧化物; 制备方法; 高浓度一氧化碳; 室温

中图分类号: O 643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2008)03-0291-05

CO 是释放到大气中含量较多的一种有毒气体污染物. 由于一氧化碳与血红蛋白的亲合力约为氧气的 250 倍, 当人体吸入较多的一氧化碳时, 一氧化碳与血红蛋白结合形成大量的碳合血红蛋白, 而氧合血红蛋白大大减少, 造成组织和器官缺氧, 引发大脑、心脏等多种器官损伤, 严重时导致死亡. 因此, 有必要对 CO 进行净化. 目前, CO 低温氧化净化是环保过程和工业生产的重要研究课题, 如内封闭式 CO₂ 激光器中气体纯化、烟草降害、CO 气体传感器、汽车尾气、封闭体系(如飞机、潜艇、航天器等)中微量 CO 的消除等^[1-5].

本文采用能得到样品颗粒为大比表面积、均匀性好的柠檬酸溶胶凝胶法制备铈锆氧化物^[6,7], 本着金颗粒负载的过渡金属氧化物是低温下 CO 氧化反应的高效催化剂这一思路^[8,9], 用传统的沉积-沉淀法制备了 Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂^[10], 并考察了载体组成、焙烧温度、金担载量对室温催化一氧化碳氧化性能的影响. 该催化剂的最大优点是: ①克服了以往 Hopcalite 催化剂(铜锰氧化物)抗水性差的缺点, 使用前未经任何预处理, 就具有相当好的耐水性; ②较其他文献报道的催化剂: 只适用于稀薄浓度下的 CO 催化氧化来说, 我们的实验

加大了 CO 的气体流量, 减少了催化剂的用量, 即催化剂单位表面接触到的 CO 的量大大增加, 是其他文献所用 CO 浓度的几十倍, 甚至上百倍^[11~13]. Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂在这种情况下, 仍可以使 CO 的转化率达到 30%~40% 左右, 表现出相当高的催化活性和应用价值.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 试剂 硝酸铈、硝酸锆、柠檬酸、乙醇、聚乙二醇、氯金酸、碳酸铵等均为分析纯.

1.1.2 仪器 FA/JA 电子天平(上海精密科学仪器有限公司), AM-3250c 型恒温磁力搅拌器(天津奥特赛恩斯仪器有限公司), 101 A-1 型电热鼓风干燥箱(上海市实验仪器总厂), SRJX-4-13 马福炉(沈阳电炉厂), XH-3011B 型红外线气体分析仪(北京市华云分析仪器研究所有限公司), D/max-3B 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)等.

1.2 催化剂的制备及表征

1.2.1 铈锆氧化物的制备 用柠檬酸溶胶凝胶法制备铈锆氧化物. 取一定比例的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 Zr(NO₃)₄·H₂O 混合溶解于去离子水中, 加入一

* 收稿日期: 2007-12-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20567004).

作者简介: 李澜澜(1980-), 女, 辽宁人, 硕士生, 主要从事催化剂制备及应用方面的研究.

通讯作者: 王洪林(1972-), 男, 云南人, 副教授, 主要从事分子筛及其复合材料、催化剂的合成及应用方面的研究.

定量乙醇助溶的柠檬酸溶液和少量聚乙二醇,控制总盐浓度为 0.25 mol/L,柠檬酸浓度与之相同.室温下搅拌均匀.升温至一定温度以去除水和乙醇,得到具有一定流动性和粘稠度的淡黄色凝胶.迅速于 120 °C 下发泡.得到的蓬松的固体泡沫于 400, 550, 700 °C 下焙烧 3 h.得到 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 氧化物 ($0.5 \leq x < 1$, 按照 $x = 0.5, 0.63, 0.75$ 和 0.9 的比例制备).

1.2.2 金催化剂的制备 用沉积-沉淀法制备 Au/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 催化剂.取一定量 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 氧化物分散于去离子水中,加入适量的碳酸铵,滴加氯金酸溶液,搅拌 1 h,此过程保证 pH=8,静置 3 h.将下层沉淀于 110 °C 下干燥,400 °C 焙烧 10 h,得到灰黑色固体粉末.金担载量的计算公式如下:

Au 担载量(%) =

$$100\% \times \frac{m_{Au} M_{Au}}{m_{Au} / M_{Au} + m_{Ce} / M_{Ce} + m_{Zr} / M_{Zr}}$$

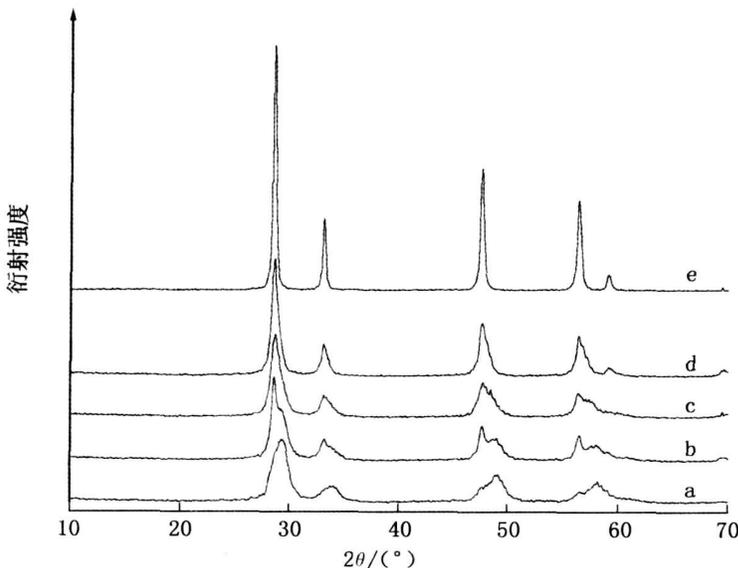
不同组成的铈锆氧化物担载金的量分别为 0.9% 和 4.7%.

1.2.3 催化剂表征 X 射线粉体衍射的表征仪器为日本理学公司生产的 D/max-3B 型 X 射线衍射仪, Cu K α 辐射,入射波长为 0.154 056 nm,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$,管压 40 kV,管流 30 mA,步长 0.02° ,扫描速率 $10^\circ/\text{min}$.

1.3 催化剂活性评价 CO 氧化反应在室温下进行,反应管为内径 6 mm 的硬质玻璃管,装催化剂样品 200 mg,调节原料气($\theta(\text{CO}) = 1\%$ 的空气)流速以维持气体流量 200 mL/min,使用 GXH-3011B 型红外线气体分析仪检测反应混合气中 CO 的含量.

2 结果与讨论

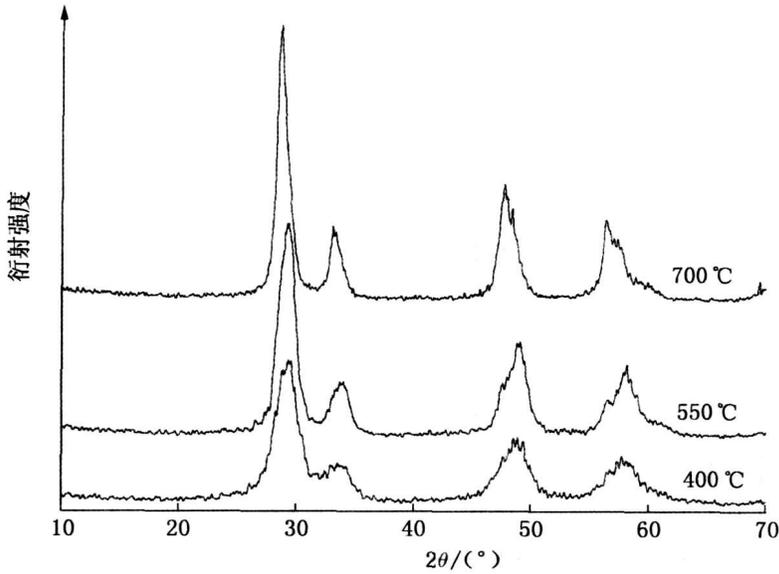
2.1 铈锆氧化物 XRD 表征结果 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 氧化物的 XRD 表征结果如图 1, 2 所示.在图 1 中,与 CeO_2 的标准谱图比较,所得样品的 X 射线衍射峰的位置不同,说明不同铈锆比例可引起氧化物的体相结构变化.550 °C 焙烧后, $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 氧化物表现为立方相结构.对于不同比例的铈锆氧化物,通过 Scherrer 公式 $D = K \lambda / \beta \cos \theta$ 计算可知,铈锆氧化物颗粒随 Zr^{4+} 的量的减少而逐渐变大,与图中 a ~ d 衍射峰逐渐尖化相符.图 2 中,随着焙烧温度的升高,衍射峰逐渐尖化,晶化程度增大,晶粒度变小. $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 氧化物晶粒在 700 °C 焙烧过程中发生了烧结并有部分相变,说明溶胶凝胶法制备的铈锆氧化物在高温条件下稳定性欠佳.上述情况说明铈锆比例、焙烧温度是影响铈锆氧化物晶粒大小的重要因素,同时也是影响催化剂催化活性的关键因素.



a: $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$; b: $Ce_{0.63}Zr_{0.37}O_2$; c: $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$; d: $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$; e: CeO_2

图 1 550 °C 焙烧 3 h 的 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 及 CeO_2 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ and CeO_2 prepared at 550 °C for 3 h

图2 不同温度焙烧3 h的 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂的 XRD图Fig. 2 XRD patterns of Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ prepared at different temperatures for 3 h

2.2 催化剂活性评价及讨论 表1是关于不同载体组成、焙烧温度及金担载量在室温下的 Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂催化氧化 CO 转化率的数据结果。如表1所示,从整体上来看,当载体为550 °C焙烧的 Ce_xZr_{1-x}O₂, Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂催化 CO 的效果较400 °C和700 °C焙烧的效果好。这说明550 °C焙烧,得到大小合适的颗粒载体有利于和金粒子作用催化氧化 CO。用柠檬酸溶胶凝胶法制备的 Ce_xZr_{1-x}O₂ 氧化物经550 °C焙烧后以立方相结构存在,和其他相比较,立方相在动力学上更有利于钕锆氧化物的还原,从而提供更多的活性氧催化氧化 CO。亦如图3所示,以550 °C焙烧的 Ce_xZr_{1-x}O₂ 氧化物为载体的催化剂催化 CO 的效

果更好一些,且随着 Zr⁴⁺ 的含量的降低,CO 转化率呈现逐渐上升到达峰值后又下降的趋势。即钕锆比会影响催化效果。从图4亦可以看出,当载体为550 °C下焙烧的 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, 金担载量为4.7%时,CO 的转化率最高,且随着焙烧温度的升高,CO 转化率亦呈现逐渐上升到达峰值后又下降的趋势。即载体焙烧温度也会影响催化效果。由此我们知道无论是钕锆比还是焙烧温度都是制约载体颗粒大小的重要因素,同时也是影响催化剂催化活性的重要因素。另外,CO 的室温转化率随金担载量的增加而增加。究其原因,可能是与钕锆氧化物和金协同作用后,随着金担载量的增加,载体活性中心的数目增加有关。

表1 室温下 Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂的 CO 转化率Tab. 1 The CO conversion over Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalyst at room temperature

Au/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ 催化剂	CO 转化率/ %		
	400 °C	550 °C	700 °C
Au/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	22.0 ^{a)} , 23.1 ^{b)}	21.8, 27.9	11.6, 15.6
Au/Ce _{0.65} Zr _{0.35} O ₂	16.6, 23.5	33.0, 34.6	20.0, 22.1
Au/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	22.7, 33.9	35.5, 44.9	22.1, 25.6
Au/Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂	22.2, 30.6	26.6, 34.8	18.0, 22.3

a): 0.9% Au/Ce_xZr_{1-x}O₂; b): 4.7% Au/Ce_xZr_{1-x}O₂.

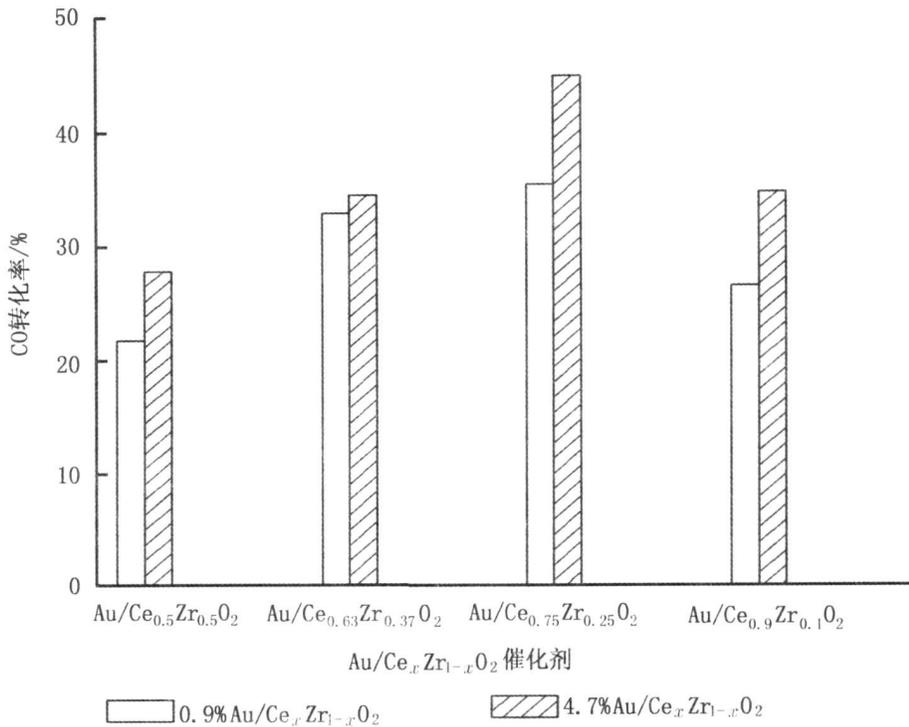


图 3 550 °C 下焙烧的不同载体对 Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂催化活性的影响(反应条件:空气中 θ(CO)= 1%, 流速 200 mL/min)

Fig. 3 Effect of different supports on catalytic activity of Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalyst(Reaction conditions: CO concentration in feed gas: 1%; space velocity: 200 mL/min)

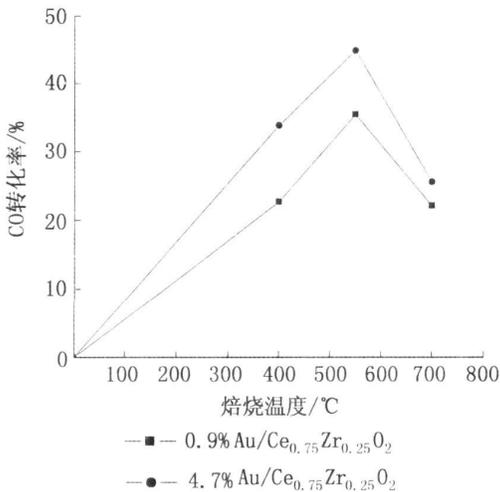


图 4 不同温度下焙烧的 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 及金担载量对 Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂催化活性的影响(反应条件同图 3)

Fig. 4 Effect of different calcination temperature and gold loading on catalytic activity of Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalyst (Reaction conditions are the same as Fig. 3)

3 结 语

以柠檬酸溶胶凝胶法制备的铈锆氧化物为载体,采用沉积-沉淀法制备的 Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂,当载体焙烧温度为 550 °C,载体为 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂,金担载量为 4.7% 时,催化剂在室温下催化 CO 的效果最好.这表明:当载体以立方相结构存在时能提供更多的活性氧;金担载量增加从而载体活性中心数目增加,二者协同作用,有利于提高催化剂的催化活性.该催化剂的优点是使用前未经任何预处理,具有较强的耐水性;在用量少,一氧化碳浓度高的条件下仍能将 CO 催化氧化 30% ~ 40% 左右,体现了相当广阔的应用前景.

参考文献:

- [1] Naomi Funazaki, Akihide Hemmi, Satoshi Ito, et al. Development of carbon monoxide detector using Au fine particles doped α-Fe₂O₃[J]. Sens and Actua B: Chem, 1993, 14(1-3): 536-538.
- [2] GEDEVANISHVILI S, PALDEY S, RASOULI F. Effect of manganese-based pigment catalyst on CO removal

- during biomass pyrolysis[J]. Anal and Appl Pyrol, 2006, 76(1-2): 70-79.
- [3] ROY S, MARIMUTHU A, HEGDE M S, et al. High rates of NO and N₂O reduction by CO, CO and hydrocarbon oxidation by O₂ over nano crystalline Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-δ}: catalytic and kinetic studies[J]. Appl Catal B: Envir, 2007, 71(1-2): 23-31.
- [4] YUAN Y, KOZLOVA A P, ASAKURA K, et al. Supported Au catalysts prepared from Au phosphine complexes and as-precipitated metal hydroxides: characterization and low-temperature CO oxidation[J]. Catal, 1997, 170(1): 191-199.
- [5] GRISEL R J H, NIEUWENHUY S B E. Selective oxidation of CO over supported Au catalysts[J]. Catal, 2001, 199(1): 48-59.
- [6] XIAO D W, JUN F, RUI R, et al. Effect of preparation method on the surface and redox properties of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ mixed oxides[J]. Alloys Comp, 2005, 395: 135-140.
- [7] 叶青, 王瑞璞, 徐柏庆. 柠檬酸溶胶-凝胶法制备的 Ce_{1-x}Zr_xO₂: 结构及其氧移动性[J]. 物理化学学报, 2006, 22(1): 33-37.
- [8] HARUTA M, KOBAYASHI T, SANO H, et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature for below 0 °C[J]. Chem Lett, 1987, 181: 405-408.
- [9] HARUTA M, YAMADA N, KOBAYASHI T, et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide[J]. Catal, 1989, 115(2): 301-309.
- [10] RODOLFO Z, SUZANNE G, CHAE-HO S, et al. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea[J]. Catal, 2004, 222(2): 357-367.
- [11] Flora Boccuzz, Anna Chiorino, Maela Manzoli, et al. Au/TiO₂ nanosized samples: a catalytic, TEM, and FTIR study of the effect of calcination temperature on the CO oxidation[J]. Catal, 2001, 202(2): 256-267.
- [12] TRIPATHI A K, KAMBLE V S, GUPTA N M. Microcalorimetry, adsorption, and reaction studies of CO, O₂, and CO+ CO₂ over Au/Fe₂O₃, Fe₂O₃, and polycrystalline gold catalysts[J]. Catal, 1999, 187(2): 332-342.
- [13] TAYLOR S H, HUTCHINGS G J, MIRZAEI A A. Copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation[J]. Chem Commun, 1999(15): 1373-1374.

Catalytic activity of Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ for oxidation of high concentration CO at room temperature

LI Lan-lan, WANG Hong-lin

(School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract Gold catalysts dispersed on Ce_xZr_{1-x}O₂ oxides were prepared by deposition precipitation method, and their structures were characterized by XRD. The catalytic activity of the catalyst for CO oxidation was evaluated. The effect of preparation conditions on catalytic activity was also studied, and the preparation conditions were optimized. The best result indicated that Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ prepared under the following conditions: Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ calcined at 550 °C, and gold loading 4.7%, showed very high catalytic activity for CO oxidation at room temperature. The Au/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalyst was high resistance to moisture, 1% CO in air could be oxidized to CO₂ with 30%~40% conversions under high concentration CO conditions.

Key words: supported gold catalysts; Ce_xZr_{1-x}O₂ oxides; preparation; high concentration CO; room temperature