

吸附柱色谱法制备负载型纳米金催化剂

翟新磊, 徐金光, 徐秀峰, 邹旭华, 齐世学, 祁彩霞, 安立敦

烟台大学应用催化研究所, 山东省黄金工业应用研究开发中心, 山东烟台 264005

摘要: 采用吸附柱色谱新方法制备 Au/Al₂O₃ 催化剂, 并用于低温 CO 氧化反应, 考察了 Au 盐溶液 pH 值及其与载体的液固比、载体比表面积和竞争吸附质等对 Au 催化剂性能的影响。结果表明, Au 前驱体溶液的 pH 值为 9, 液固比为 6, 优先吸附丙酮制得的催化剂 Au 颗粒大小分布均匀, 粒径为 5 nm 左右, 在 -25 °C 即可实现 CO 完全转化。载体 Al₂O₃ 比表面积对催化剂性能影响也较大。另外, 优先加入的竞争吸附质的极性越低, 所制催化剂上 Au 颗粒的分布越均匀。该法可提高 Au 利用率, 有效去除有毒 Cl⁻, 为大规模制备 Au 催化剂提供了一条有效途径。

关键词: 吸附柱色谱法; 金; 一氧化碳; 氧化; 纳米结构; 液固比

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of Supported Nano-gold Catalyst by Adsorption Column Chromatography

ZHAI Xinlei, XU Jinguang*, XU Xiufeng, ZOU Xuhua, QI Shixue, QI Caixia, AN Lidun

Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Shandong Gold Industrial Applied Research and Development Center, Yantai 264005, Shandong, China

Abstract: A new method called adsorption column chromatography for the preparation of supported nano-gold catalysts was proposed. Au/Al₂O₃ was used as the model catalyst, and low-temperature CO oxidation was used as the model reaction. Effects of pH value of gold precursor solution, liquid-to-solid ratio of the gold precursor solution to the support, specific surface area of the support, and competition adsorbates such as water, ethanol, isopropanol, and acetone on the nano-structure of the gold catalyst were investigated. The optimal conditions are the pH value of gold precursor solution of 9, the liquid-to-solid ratio of 6:1, and acetone as the preferential adsorbate. Gold particles on the prepared Au/Al₂O₃ catalyst are well distributed and about 5 nm in diameter. The temperature for CO complete conversion is -25 °C. The specific surface area of Al₂O₃ has great impact on the Au/Al₂O₃ catalyst. The lower the polarity of the preferential adsorbate, the better the distribution of gold particles on the support. This method can improve the utilization ratio of gold and effectively remove toxic chlorine ions, and therefore it provides an effective way for the large-scale preparation of gold catalysts.

Key words: adsorption column chromatography; gold; carbon monoxide; oxidation; nano-structure; liquid-to-solid ratio

自从 Huruta 等^[1]和 Hutchings^[2]发现纳米 Au 具有低温催化活性以来, Au 催化已经成为催化学科中最为活跃和最具挑战性的前沿领域之一^[3-7]。尽管人们对纳米 Au 催化剂的制备和改进以及催化应用和反应机理等方面进行了广泛的研究, 但仍存在许多问题有待于解决, 其中较为突出的就是 Au 催化剂的稳定性及其制备过程中 Au 利用率和有毒 Cl⁻ 的去除。制备 Au 催化剂的方法主要有传统的浸渍法^[8,9]、

改进的等体积浸渍法^[10-13]、共沉淀法^[14-16]、沉积-沉淀法^[17-19]、溶胶-凝胶法^[20,21]、离子交换法^[22]、化学气相沉积法^[23]和有机配合物固载法^[24]等, 湿式化学法是目前采用的主要方法, 其中普通的浸渍法简单易行, 但制得催化剂上 Au 的分散度较低, 残留的 Cl⁻ 会引起催化剂中毒。另外, 在共沉淀法制得的催化剂中, 相当一部分 Au 被包埋在载体内部而造成 Au 利用率降低; 沉积沉淀法是应用较为广泛的方法

收稿日期: 2010-10-08. 接收日期: 2010-12-03.

联系人: 徐金光. Tel: (0535)6915360; Fax: (0535)6902233; E-mail: xujinguang66@163.com

基金来源: 国家自然科学基金(20976149); 烟台大学科技创新基金(090510).

之一, 无论采用 Au^{3+} 离子, 还是 Au^0 粒子作为前驱物, 制得的催化剂上 Au 分散度均较高, 也大幅度降低了 Cl^- 离子的残留, 但 Au 利用率仍有待于提高. 本课题组采用改进等体积浸渍法制得了高稳定性 Au 催化剂^[25], 但仍存在脱出 Cl^- 工艺繁琐、 Au^{3+} 离子沉淀不完全及 Au 组分在脱出 Cl^- 过程中流失等不足.

针对存在的上述问题, 本文依据吸附柱色谱法原理, 提出新的色谱吸附法制备纳米 Au 催化剂, 以期为进一步改进和开发 Au 催化剂提供帮助.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在 1 L 烧杯中加入一定量 0.6 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 磁力搅拌下缓慢滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至溶液 $\text{pH} = 5.5$, 再快速滴加至溶液 $\text{pH} = 7$, 然后再次缓慢滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至 $\text{pH} = 9$. 滴加完毕后, 继续搅拌 0.5 h, 室温陈化 12 h, 过滤, 先用无水乙醇洗涤两次, 再用去离子水洗涤两次. 在 110°C 干燥 12 h, 然后在 700°C 焙烧 3 h, 制得 Al_2O_3 载体, 研磨, 80~100 目过筛备用.

称取约 1.5 g 上述制得的 Al_2O_3 , 装填入 $\phi 10$ 色谱柱中, 按照 Au 担载量为 1% 量取 1.6 ml HAuCl_4 溶液 (Au 浓度为 9.56 g/L), 并按照不同的液固比 (HAuCl_4 溶液与 Al_2O_3 的质量比) 稀释至适当的浓度, 用 1.0 mol/L KOH 溶液调节到适当的 pH 值, 然后用 HAuCl_4 溶液从上往下循环淋洗载体 2 h, 再用 $\text{pH} \leq 10$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 淋洗载体直至无 Cl^- (用 AgNO_3 检测), 去离子水洗涤至中性, 于 110°C 干燥 12 h, 300°C H_2 还原 1 h, 即得 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.

1.2 催化剂的活性测定

催化剂活性用 CO 氧化反应来评价, 该反应在小型固定床装置上进行. 催化剂用量为 0.20 g, 内径为 4 mm 的石英玻璃反应器放置于冷阱内以便控制反应温度, 原料气组成为 1% CO , 12% O_2 和 87% N_2 , 气体流量 100 ml/min. 使用 GC-950 型气相色谱仪在线分析反应混合气中 CO 含量, 采用 5A 分子筛色谱填充柱, TCD 检测器, CO 最低可检测体积浓度为 5.0×10^{-5} . 催化剂活性以 CO 最低全转化温度 $T_{100\%}$ 表示.

1.3 催化剂的表征

催化剂中 Au 含量采用美国热电公司 IRIS Advantage 1000 型诱导耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 分析. 样品的比表面积采用 NOVA-3000e

型比表面及孔径测定仪 (美国 Quantachrome 公司) 测定, 根据吸附曲线采用五点 BET 法计算. Au 粒子形貌及其颗粒大小采用日本 JEOL JEM-1400 型透射电子显微镜 (TEM) 测定, 电压 80 kV, 放大倍数 40 万倍.

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 对催化剂活性的影响

用 1 mol/L KOH 溶液将 HAuCl_4 溶液的 pH 值分别调节为 5, 7, 9 和 11, 再分别淋洗装有 Al_2O_3 的色谱柱, 从淋洗现象可观察到色谱柱中分层明显, 上层颜色较深, 下层较浅, 这说明上层 Au 浓度较高. 这是由于 Au^{3+} 在 Al_2O_3 上吸附量和吸附作用力不同所致. Au^{3+} 在 Al_2O_3 上是化学吸附, 当吸附饱和后就不再发生吸附, 因此, 吸附下移, 从而导致 Au^{3+} 在色谱柱中 Al_2O_3 上的吸附量自上而下依次降低, 即颜色逐渐变淡. 另外, 当 $\text{pH} = 9$ 时, Au^{3+} 主要以 $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ 形式存在^[26], 主要是化学吸附在 Al_2O_3 表面, 淋洗时, 化学吸附在 Al_2O_3 表面上的 $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ 离子与淋洗液还存在着亲和力. 当化学键力大于亲和力时, $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ 离子吸附在 Al_2O_3 表面; 反之则随淋洗液向下移动. HAuCl_4 溶液淋洗结束后的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 淋洗 (沉淀 Au^{3+} 离子) 及去离子水洗涤 (脱除 Cl^-) 过程同样存在着这种现象.

为了比较 Au 颗粒在载体上分布的均匀性及其催化活性, 把色谱柱中样品等分为上下两层, 各自的催化 CO 氧化活性见图 1. 可以看出, 随着溶液 pH 值的增加, 相应催化剂上 CO 完全转化温度先降低后逐渐升高, 即催化剂活性先升高再降低. 当溶液 $\text{pH} = 9$

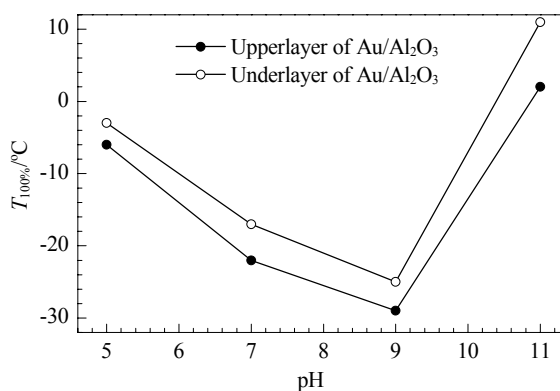


图1 HAuCl_4 溶液的 pH 值对 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 CO 氧化活性的影响

Fig. 1. Effect of the pH value of HAuCl_4 solution (adjusted with 1 mol/L KOH) on catalytic activity of 1% $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

时, 催化剂活性最高, 上层催化剂可于 $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ 将 CO 完全转化, 而下层催化剂活性略低于上层. Cl^- 是催化剂毒物, 随着 pH 的增加, Au 在溶液中的主要存在形式 $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ 中部分 Cl^- 会被 OH^- 置换出来, 使得吸附到载体表面的 Cl^- 减少, 因而, 有利于提高催化剂活性. 但当 $\text{pH} > 9$ 时, Au 物种主要以 $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ 和 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 形式存在, 它们的聚集体会随 pH 增加而变大, 经活化处理后形成的 Au 颗粒长大, 导致其活性下降. 这与我们前期采用等体积浸渍法制得的催化剂性能一致^[27,28].

图 2 为 $\text{pH} = 9$ 条件下所得催化剂上下两层的 TEM 照片. 可以看出, 上下层催化剂中 Au 颗粒都比

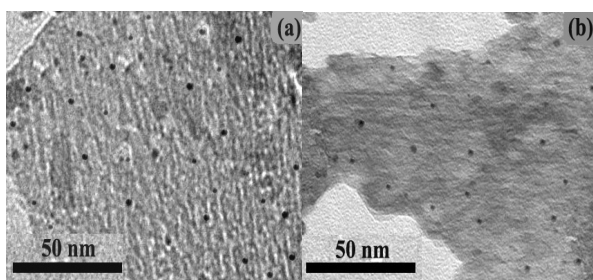


图 2 $\text{pH} = 9$ 条件下所得 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的 TEM 照片

Fig. 2. TEM images of the 1% $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample prepared with the HAuCl_4 solution adjusted with 1 mol/L KOH to $\text{pH} = 9$. (a) Upper-layer catalyst; (b) Underlayer catalyst.

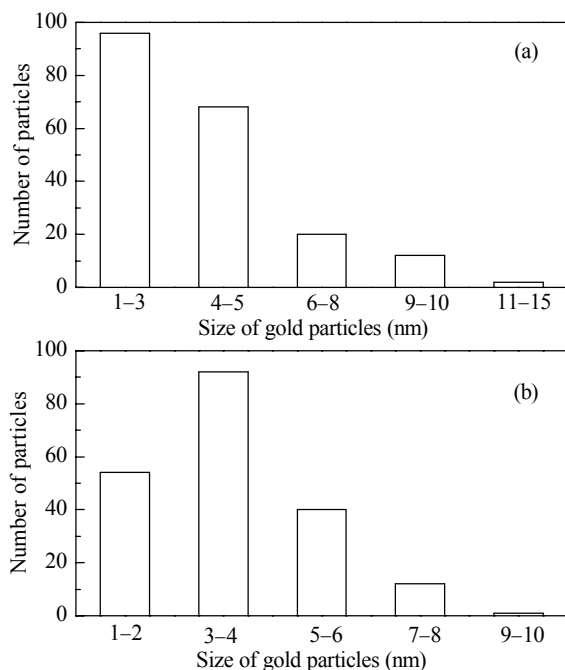


图 3 $\text{pH} = 9$ 条件下所得 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的粒径分布

Fig. 3. Particle size distribution of 1% $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared with the HAuCl_4 solution adjusted with 1 mol/L KOH to $\text{pH} = 9$. (a) Upper-layer catalyst; (b) Underlayer catalyst.

较均匀. 对 Au 颗粒粒径进行统计, 结果见图 3. 上下层催化剂中 Au 颗粒平均粒径分别为 3.8 和 3.2 nm.

2.2 载体与淋洗液的固液比对催化剂活性的影响

各取 1.6 ml HAuCl_4 溶液与 1.5 g 载体, 分别稀释至液固比为 3:1, 4:1, 5:1 和 6:1, 在 $\text{pH} = 9$ 条件下制备 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 其催化 CO 氧化活性见图 4. 可以看出, 随着液固比的增加, 相应催化剂上 CO 完全转化温度升高, 即催化剂活性降低.

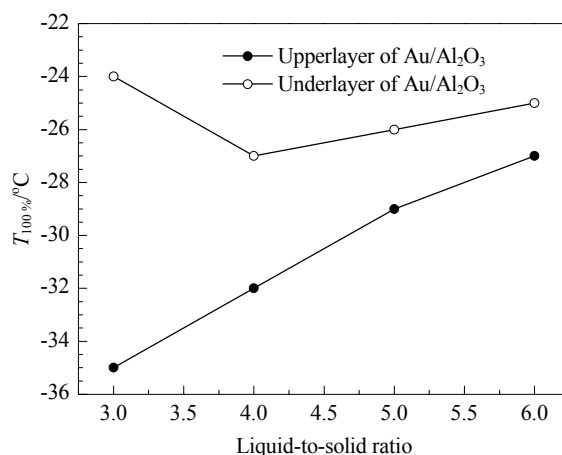


图 4 不同液固比对 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 CO 氧化活性的影响

Fig. 4. Effect of the liquid-to-solid ratio on catalytic activity of 1% $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{pH} = 9$.

表 1 为 ICP 测得各催化剂中 Au 担载量, 由表可见, 当液固比 3 时, 上下层催化剂 Au 担载量分别为 1.21% 和 0.87%. 由图 3 可知, 上下层 Au 颗粒大小基本相同, 因此, Au 担载量增加, 活性中心增多, 因而催化剂活性提高. 当液固比增至 6 时, 上层催化剂 Au 担载量降至 0.91%, CO 完全转化温度也由 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而下层催化剂 Au 担载量变化不大, 因此, CO 完全转化温度也基本相同, 可见, 催化剂活性与其 Au 担载量有关. 但液固比超过 5 时 Au 实际担载量小于理论值. 这主要是由于液固比太大, 淋洗液

表 1 不同液固比对应的 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中金的实际担载量

Table 1 Effect of liquid-to-solid ratio on the actual loading of gold in $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

Liquid-to-solid ratio	Au loading (%)	
	Upper layer	Under layer
3	1.21	0.87
4	1.12	0.95
5	0.93	0.90
6	0.91	0.89

浓度变小,部分 Au 物种不能被吸附所致. 还可以看出,随着液固比的增加,催化剂上下两层 Au 担载量接近,因而其活性差别逐渐减小. 这说明采用吸附柱色谱法完全可以通过优化制备条件,实现整个吸附柱内 Au 组分分布均匀.

2.3 载体比表面积对催化剂活性的影响

表 2 为不同温度焙烧制得的 Al_2O_3 比表面积. 可以看出,随着焙烧温度的增加, Al_2O_3 样品比表面积减小,相应地,其表面羟基的数目也在减少. 对应的 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性见图 5. 由图可见,随着 Al_2O_3 比表面积的减小,对应 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CO 完全转化温度升高,即活性下降,但上下两层催化剂活性差别缩小. Au 盐溶液在淋洗 Al_2O_3 过程中, Al_2O_3 比表面积越大,其吸附能力越强,则 Au 物种越容易负载在上层载体上,导致 Au 盐溶液向下流动的速度越慢,因此色谱柱中上层载体上负载的 Au 就越多,下层的越少,反之亦然.

表 2 不同温度焙烧的 Al_2O_3 比表面积

Table 2 Specific surface area of Al_2O_3 calcined at different temperatures

Calcination temperature ($^{\circ}\text{C}$)	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$
500	216
600	204
700	196
800	178
900	159

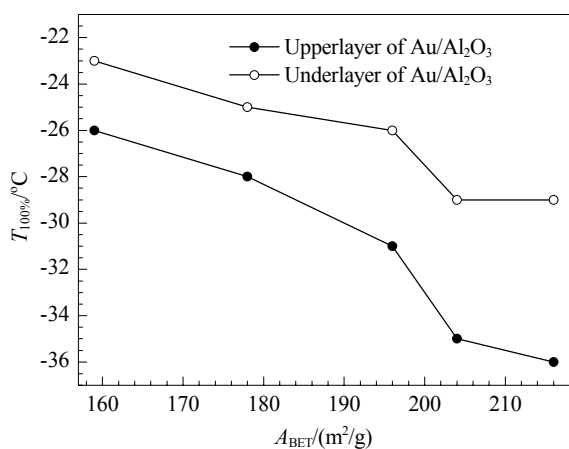


图 5 Al_2O_3 比表面积对 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 CO 氧化活性的影响
Fig. 5. Effect of the specific surface area of Al_2O_3 on catalytic activity of 1% $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$. pH = 9, liquid-to-solid ratio = 4.

2.4 竞争吸附质对催化剂活性的影响

在用 HAuCl_4 溶液淋洗载体 Al_2O_3 之前,分别优

先用水、乙醇、异丙醇和丙酮等体积浸没载体,然后再按上述步骤制备催化剂. 所制得的 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性见图 6,其中, Au 担载量见表 3.

由图 6 可见,随着添加溶剂极性的降低(极性大小:水>乙醇>异丙醇>丙酮),制备的催化剂上下两层活性差别明显减小(丙酮: 1°C ; 异丙醇: 2°C ; 乙醇: 3°C ; 水: 5°C). 结合表 3 可以认为,催化剂活性仍取决于 Au 担载量. 当优先加入水、乙醇和异丙醇时,上层催化剂 Au 担载量仍高于下层;而加入丙酮,上下层催化剂 Au 担载量基本一致,因而活性差别很小. 加入的竞争吸附剂会优先吸附在 Al_2O_3 表面,在进行 Au 前驱体溶液淋洗时, Au 物种与预先吸附的溶剂分子在 Al_2O_3 表面发生竞争吸附. 竞争吸附质分子与 Al_2O_3 吸附作用力和它与 Au 盐溶液间的亲和力差异,不仅影响它在 Al_2O_3 表面的吸附,也影响 Au 物种的吸附. 竞争吸附质极性越小,它与 Au 盐溶液亲和力则越小,因而更容易吸附在 Al_2O_3 表面,使 Au 物种在 Al_2O_3 表面的吸附降低,因而 Au 担载量减小. 这说

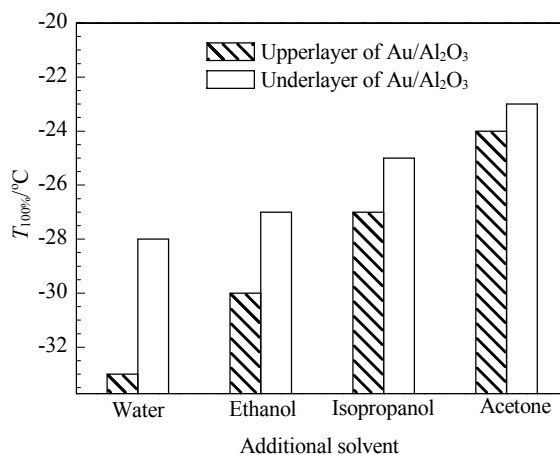


图 6 优先加入不同溶剂对 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 CO 氧化活性的影响

Fig. 6. Effect of additional solvents on catalytic activity of 1% $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$. pH = 9, liquid-to-solid ratio = 4.

表 3 优先加入不同溶剂制备的催化剂中 Au 实际担载量

Table 3 Effect of additional solvent to HAuCl_4 solution on the actual loading of gold

Solvent	Au loading (%)	
	Upperlayer	Underlayer
Water	1.00	0.93
Ethanol	0.96	0.91
Isopropanol	0.92	0.88
Acetone	0.86	0.85

明调节 Al_2O_3 表面吸附性能可调控 Au 物种在其表面的分布, 从而实现整个色谱柱中 Au 物种的均匀分布. 需要注意的是, Au 理论担载量为 1%, 而上下层催化剂实现 Au 均匀分布时的担载量只有 0.83%, 说明部分 Au 未被吸附. 但此部分未吸附的 Au 盐溶液仍可循环使用, 因此该方法既可保持 Au 组分的均匀性, 又能提高其利用率. 如何有效控制 Au 实际担载量仍需进一步研究.

3 结论

依据吸附柱色谱法的原理, 采用同一组分 (Au 前驱体溶液) 在吸附剂 (催化剂载体) 上吸附来制备纳米 Au 催化剂. 结果表明, 通过调节 Au 前驱体溶液 pH 值、液固比、载体比表面积和加入竞争吸附质等方法可实现 Au 组分在 Al_2O_3 表面的均匀分布. 所得 Au/ Al_2O_3 催化剂中 Au 粒子大小为 3~5 nm, 在 -25°C 左右即可使 CO 完全转化. 该法可提高 Au 利用率, 有效除去 Cl^- 离子, 为大规模制备 Au 催化剂提供了一条有效途径.

参 考 文 献

- 1 Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. *J Catal*, 1989, **115**: 301
- 2 Hutchings G J. *J Catal*, 1985, **96**: 292
- 3 Comotti M, Li W C, Spliethoff B, Schüth F. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 917
- 4 Kim W B, Voithl T, Rodriguez-Rivera G J, Dumesic J A. *Science*, 2004, **305**: 1280
- 5 Corma A, Concepcion P, Serna P. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**: 7266
- 6 Corma A, Serna P, Garcia H. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**: 6358
- 7 苏继新, 张慎平, 马丽媛, 屈文, 张明博. 催化学报 (Su J X, Zhang Sh P, Ma L Y, Qu W, Zhang M B. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 839
- 8 Blick K, Mitrelias T D, Hargreaves J S J, Hutchings G J, Joyner R W, Kiely C J, Wagner F E. *Catal Lett*, 1998, **50**: 211
- 9 Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, Kageyama H, Genet M J, Pelmvn B. *J Catal*, 1993, **144**: 175
- 10 Lee S J, Gaviilidis A. *J Catal*, 2002, **206**: 305
- 11 Li W C, Comotti M, Schüth F. *J Catal*, 2006, **237**: 190
- 12 邹旭华, 齐世学, 索掌怀, 安立敦, 李峰. 催化学报 (Zou X H, Qi Sh X, Suo Zh H, An L D, Li F. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 161
- 13 林清泉, 安立敦, 陈俊勇, 秦华, 齐世学, 邹旭华. 催化学报 (Lin Q Q, An L D, Chen J Y, Qin H, Qi Sh X, Zou X H. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 506
- 14 Al-Sayari S, Carley A F, Taylor S H, Hutchings G J. *Top Catal*, 2007, **44**: 123
- 15 Wang D H, Hao Z P, Cheng D Y, Shi X C, Hu C. *J Mol Catal A*, 2003, **200**: 229
- 16 Kudo S, Maki T, Yamada M, Mae K. *Chem Eng Sci*, 2010, **65**: 214
- 17 Lin H Y, Chen Y W. *Ind Eng Chem, Res*, 2005, **44**: 4569
- 18 Khoudiakov M, Gupta M C, Deevi S. *Appl Catal A*, 2005, **291**: 151
- 19 Sakthivel R, Ntho T, Witcomb M, Scurrrell M S. *Catal Lett*, 2009, **130**: 341
- 20 Yan W F, Petkov V, Mahurin S M, Overbury S H, Dai S. *Catal Commun*, 2005, **6**: 404
- 21 Wen L, Fu J K, Gu P Y, Yao B X, Lin Z H, Zhou J Z. *Appl Catal B*, 2008, **79**: 402
- 22 Kang Y M, Wan B Z. *Appl Catal A*, 1995, **128**: 53
- 23 Okumura M, Tsubota S, Haruta M. *J Mol Catal A*, 2003, **199**: 73
- 24 Kozlova A P, Sugiyama S, Kozlov A I, Asakura K, Iwasawa Y. *J Catal*, 1998, **176**: 426
- 25 安立敦, 齐世学, 邹旭华 (An L D, Qi Sh X, Zou X H). CN ZL 200410024509. 6. 2008
- 26 Moreau F, Bond G C, Taylor A O. *J Catal*, 2005, **231**: 105
- 27 林清泉. [硕士学位论文]. 烟台: 烟台大学 (Lin Q Q. [MS Dissertation]. Yantai: Yantai University), 2009
- 28 邹旭华. [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学 (Zou X H. [PhD Dissertation]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology), 2006