

• 研究简报 •

Au/ZrO₂ 催化 CO 氧化反应中 ZrO₂ 纳米粒子的尺寸效应

张 鑫 徐柏庆*

(清华大学化学系有机光电子与分子工程教育部重点实验室分子催化与定向转化研究室 北京 100084)

摘要 从同一 ZrO(OH)₂ 出发制备了三种不同尺寸的 ZrO₂ 纳米颗粒(ZrO₂-CP: 40~200 nm, ZrO₂-AN: 18~25 nm, ZrO₂-AD: 10~15 nm), 采用沉积-沉淀方法制备了相应的 Au/ZrO₂ 催化剂. 用 XRD, XRF, TEM 和低温 N₂ 吸附对 ZrO₂ 和 Au/ZrO₂ 进行了表征. XRD 和 TEM 分析表明 Au/ZrO₂ 样品中 Au 粒子的平均尺寸为 4~5 nm, 而 ZrO₂ 的晶相和颗粒大小没有因为“负载”Au 粒子而发生变化. CO 催化氧化反应的结果表明, Au/ZrO₂ 催化活性随着 ZrO₂ 纳米粒子尺寸的减小活性明显增加. TEM/HRTEM 结果表明, Au/ZrO₂ 催化剂中 Au 粒子与 ZrO₂ 颗粒接触界面随 ZrO₂ 颗粒尺寸的减小而明显增加, 这很可能是含有更小尺寸 ZrO₂ 纳米粒子的 Au/ZrO₂ 催化剂具有更高催化活性的重要原因.

关键词 纳米 Au 催化剂; CO 氧化反应; 纳米 ZrO₂; 纳米尺寸效应; 催化剂表征

Nano-size Effect of Zirconia in Au/ZrO₂ Catalyst for CO Oxidation

ZHANG, Xin XU, Bo-Qing*

(Innovative Catalysis Program, Key Lab of Organic Optoelectronics & Molecular Engineering, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract This work explores the size-effect of zirconia nanoparticles on the catalysis of Au/ZrO₂ for CO oxidation. Zirconia particles with different sizes (ZrO₂-CP: 40~200 nm; ZrO₂-AN: 18~25 nm; ZrO₂-AD: 10~15 nm) was prepared from a single source of ZrO(OH)₂ and the deposition-precipitation method was employed to prepare the Au/ZrO₂ catalysts. The samples were characterized with XRD, TEM, XRF and nitrogen adsorption measurements. While the Au particles in all the Au/ZrO₂ catalysts appeared to show similar sizes (4~5 nm), the catalytic activity order of Au/ZrO₂-AD > Au/ZrO₂-AN > Au/ZrO₂-CP revealed clearly that smaller zirconia nanoparticles led to Au/ZrO₂ catalyst with higher catalytic activity. The activity improvement by reducing zirconia nanoparticle size seems attributable to the increased Au-zirconia junctions in the catalysts.

Keywords Au catalyst; CO oxidation; zirconia nanoparticle; nano-size effect; catalyst characterization

自从 Haruta 研究小组^[1]报道负载在一些氧化物上的 2~5 nm Au 粒子对 CO 氧化反应具有比 Pt, Pd 催化剂更高的催化活性以来, 纳米 Au 催化剂的研究引起了人们极大兴趣^[2-6]. 然而, 迄今为止研制负载型纳米 Au 催化剂工作的重点一直停留在提高 Au 的分散度, 也即控制 Au 粒子的尺寸(粒度)方面, 尚缺少对载体氧化物尺寸效应的系统研究. 尽管在 CO 氧化反应中高活性的 Au 催化剂通常含有 2~5 nm 的 Au 粒子, 但 Au 粒子的尺寸并

不是产生高催化活性的充分条件^[5,6]. 目前 Au 催化剂上 CO 氧化反应机理的确定还存在争议, 越来越多的研究者^[2,5-7]认为载体或载体与 Au 的界面对 O₂ 的活化起着重要的作用, CO 吸附在 Au 粒的表面和 Au 粒与载体的界面, 氧化反应很可能在 Au 与载体的界面周边上发生. 我们最近发现, 在纳米尺寸范围减小载体氧化物的粒子尺寸可以制备出与传统负载型金属催化剂相区别的纳米复合型“金属/氧化物”催化剂; 在这类催化剂中, 纳

* E-mail: bqxu@mail.tsinghua.edu.cn

Received March 5, 2004; revised July 6, 2004; accepted September 7, 2004.

国家杰出青年基金(No. 20125310)和国家 973 计划(No. 2003CB615804)资助项目.

金属和纳米氧化物粒子具有相近的尺寸^[8-10]. 最近, Rolison 等^[11,12]将这类新型催化剂称为纳米建筑催化剂(catalytic architecture); 他们发现用小尺寸的 TiO₂ 纳米粒子(约 12 nm)作为“载体”, 可以调节 Au-TiO₂ 的界面性质获得高性能的 Au/TiO₂ 催化剂. 本文选用不同尺寸的 ZrO₂ 纳米晶作为 Au 催化剂的“载体”, 发现 Au/ZrO₂ 催化剂对 CO 氧化反应的催化活性明显受到 ZrO₂ 纳米粒子尺寸的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

化学试剂为: ZrOCl₂·8H₂O(分析纯, 北京刘李店化工厂), 氨水(25%~28%, 分析纯, 北京益利精细品化学有限公司), AuCl₃·HCl·4H₂O(Au 含量≥47.8%, 昆明贵金属研究所), 乙醇(分析纯, 北京化工厂). 样品的物相分析在 Bruker 公司 D8 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 液氮温度下的 N₂ 吸附-脱附测定采用 Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪, ZrO₂ 和 Au/ZrO₂ 的形貌和尺寸分析在透射电镜 JEM-200CX(200 kV)上进行, HRTEM 在场发射电镜 Tecnai F30(300 kV)上进行, Au 的负载量使用 XRF-1700 型仪器测定.

1.2 Au/ZrO₂ 催化剂的制备

ZrO(OH)₂ 水凝胶的制备方法如前文^[9,10]所述, 水凝胶在空气中 383 K 下干燥 12 h, 973 K 焙烧 5 h, 得到 ZrO₂-CP. 水凝胶经无水乙醇洗涤四遍后, 得到 ZrO(OH)₂ 醇凝胶. 醇凝胶在流动氮气中于 383 K 干燥 12 h, 973 K 焙烧 5 h, 得到 ZrO₂-AN. 水凝胶经无水乙醇洗涤四遍后, 再用无水乙醇在 350 K 蒸煮回流 12 h, 过滤后再在流动氮气中于 383 K 干燥 12 h, 973 K 焙烧 5 h 得到 ZrO₂-AD.

Au/ZrO₂ 催化剂的制备采用沉积-沉淀方法^[4]. 室温下, 在质量浓度为 0.1% 的 HAuCl₄·4H₂O 溶液中使用质量浓度为 0.35% 的氨水溶液调节 pH=9.0 (pH 值用奥立龙

CHN060 型电极测定), 再加入经仔细研磨的 ZrO₂-CP, ZrO₂-AN 或 ZrO₂-AD 粉末, 剧烈搅拌 6 h, 静置 2 h, 然后过滤并用去离子水充分洗涤至无 Cl⁻ 为止(用 AgNO₃ 检测). 所得到的样品在 383 K 真空干燥 12 h, 673 K 空气中焙烧 5 h. 得到 Au/ZrO₂-CP, Au/ZrO₂-AN 和 Au/ZrO₂-AD 催化剂.

1.3 CO 氧化反应

CO 氧化反应在固定床石英管反应器($\Phi_{in}=6$ mm)中进行, 100 mg 催化剂(80~120 目, 用石英砂稀释至 550 mg)在 523 K 用 H₂ (30 mL/min)预处理 2 h 后再降到设定的反应温度, 切换为含 CO ($\varphi=1\%$)的干空气进行催化反应, 空速为 20400 mL/(h·g-cat), 从反应器出来的气体直接连接到 HP6890 色谱仪(5A 分子筛为吸附剂)进行在线检测.

2 结果与讨论

表 1 比较了由不同方法制备的 ZrO₂ 的组织性质和晶粒大小. 所有样品经过 973 K 热处理后含有相同的晶相组成, 主要是单斜相(为 92%). 单斜与四方两种晶相按 X 射线线宽分析(XLBA)得到的粒径大小接近. 以 ZrO(OH)₂ 醇凝胶为前体制得的 ZrO₂-AN 和 ZrO₂-AD 明显比以 ZrO(OH)₂ 水凝胶为前体的 ZrO₂-CP 具有更高的比表面和孔容. 按 XLBA 算得的 ZrO₂-AN 与 ZrO₂-AD 的平均晶粒尺寸(ZrO₂-AN: 21 nm; ZrO₂-AD: 12 nm)与 TEM 测定的颗粒尺寸(ZrO₂-AN: 18~25 nm; ZrO₂-AD: 10~15 nm)非常吻合. 这表明以 ZrO(OH)₂ 醇凝胶为前体制得是呈单分散的 ZrO₂ 纳米晶. 对于 ZrO₂-CP 样品, 由 XRD 测得的平均晶粒尺寸(即 XLBA 尺寸: 22 nm)与由 TEM 观测到的颗粒尺寸(40~200 nm)之间存在较大差别, 说明在 973 K 热处理过程中 ZrO₂-CP 纳米晶发生了较严重的烧结. 这与我们前期工作^[8-10]观测到的现象一致.

表 1 不同方法制备的 ZrO₂ 纳米晶的组织性质和晶粒大小

Table 1 Textural properties and sizes of zirconia nanoparticles prepared by using different methods

Sample	BET surface/ (m ² ·g ⁻¹)	Aver. pore size/nm	Pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	XLBA size ^a /nm	TEM size/nm	ZrO ₂ -phase ^b /%
ZrO ₂ -CP	23	16.3	0.11	M22/T23	40~200	M92/T8
ZrO ₂ -AN	36	23.5	0.26	M21/T20	20~25	M92/T8
ZrO ₂ -AD	58	17.7	0.32	M12/T11	10~15	M92/T8

^aThe average crystal size obtained with the Scherrer equation by using the ($\bar{1}11$) diffraction ($2\theta=28.5^\circ$) for monoclinic and the (111) diffraction ($2\theta=30.4^\circ$) for tetragonal crystals, respectively. ^bM and T represent monoclinic and tetragonal phase, respectively. $X_M=1.6I_M(\bar{1}11)/[1.6I_M(\bar{1}11)+I_T(111)]$.

沉积-沉淀(deposition-precipitation)方法是一种能有效控制 Au 催化剂中 Au 粒子尺寸的常用方法^[4]. 本文在严格控制 HAuCl₄ 溶液的 pH 值(9.0)、浓度、温度等条件下制备 Au/ZrO₂. 如表 2 所示, XRF 测得三种不同粒径的 ZrO₂ “载体”上 Au 的负载量接近, 质量百分含量在 0.70% 左右. Au/ZrO₂ 的比表面积与相应 ZrO₂ “载体”的非常接近, 这是因为本工作中 Au 负载量较低而 ZrO₂ “载体”预焙烧温度(973 K)又远高出催化剂的焙烧温度(673 K). Au/ZrO₂ 与相应 ZrO₂ “载体”的 XRD 谱图一致, 表明负载 Au 后, ZrO₂ 的晶相和晶粒大小并没有因为 Au 的存在而发生变化; 由于 Au 的负载量和 Au 粒尺寸太小, 在 XRD 谱图中没有检测到 Au 衍射峰的存在. TEM 分析表明 Au/ZrO₂-CP, Au/ZrO₂-AN 和 Au/ZrO₂-AD 催化剂上 Au 粒子的算术平均直径分别为 4.0, 5.3 和 4.7 nm. 从图 1 中 Au/ZrO₂ 的 TEM/HRTEM 可以注意到, 平均粒径为 4 nm 的 Au 粒子在 40~200 nm 的 ZrO₂-CP 颗粒上负载明显具有典型的负载型金属催化剂的结构特点, 即小尺寸的 Au 粒子在尺寸大很多的载体氧化物粒子表面呈分散状态. 与 Au/ZrO₂-CP 相比较, 在 Au/ZrO₂-AN (TEM: 18~25 nm), Au/ZrO₂-AD (TEM: 10~15 nm) 样品中单个 Au 粒与多个 ZrO₂ 纳米粒子接触的机会明显增

多. 特别是在 Au/ZrO₂-AD 样品中每一个 Au 粒子均能够与多个 ZrO₂ 颗粒形成接触. 因此, Au/ZrO₂ 催化剂中 Au-ZrO₂ 接触界面随着 ZrO₂ 粒子尺寸的减小而明显增加.

图 2 给出了 Au/ZrO₂ 催化剂上 CO 转化率随反应温度的关系曲线. 可以看出, 在 323~373 K 的范围内, CO 的转化率随着反应温度的增加而增加; 在反应温度相同时, Au/ZrO₂ 催化剂中 ZrO₂ 纳米粒子的尺寸愈小, CO 的转化率愈高. 反应温度为 373 K 时, 具有常规负载型催化剂特点的 Au/ZrO₂-CP 上, CO 的转化率为 47%, Haruta 研究小组^[7]在原料气组成(含体积组成为 1% CO 的空气)和空速 20000 mL/(h·g-cat)的条件下, 测得常规 Au/ZrO₂ 催化剂上 CO 氧化反应的 $T_{1/2}$ = 373 K ($T_{1/2}$: CO 转化 50% 所需的反应温度), 与本工作中 Au/ZrO₂-CP 的催化活性相当. Au/ZrO₂-AN, Au/ZrO₂-AD 催化剂上 CO 在 373 K 时的转化率分别为 82%, 96%, 远高于 Au/ZrO₂-CP 的结果. 图 3 比较了 Au/ZrO₂-CP 和 Au/ZrO₂-AD 催化剂在 CO 氧化反应的稳定性. 经过数小时的诱导期后, 两种催化剂的活性达到稳定, 并且在 40 h 内未见失活. Knell 等^[13]研究了以无定形 ZrO₂ 为载体的 Au 催化剂上 CO 的氧化反应(反应温度 373 K, N₂ 作稀释气体), 发现在

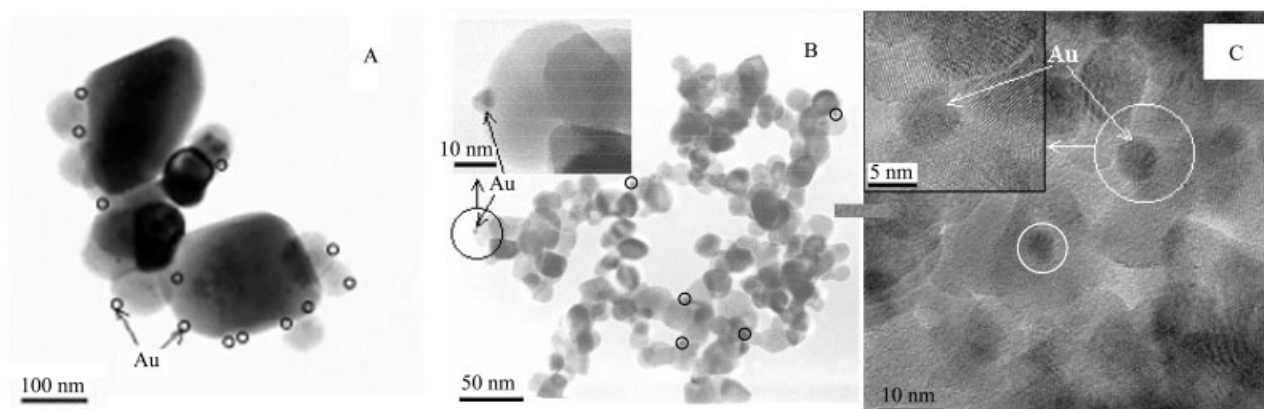


图 1 Au/ZrO₂ 催化剂的 TEM/HRTEM 照片

Figure 1 TEM images of Au/ZrO₂ catalysts

(A) Au/ZrO₂-CP; (B) Au/ZrO₂-AN; (C) Au/ZrO₂-AD. The encircled particles are Au nanoparticles; Inset: HRTEM image for selected area of Au/ZrO₂-AN and Au/ZrO₂-AD catalysts

表 2 Au/ZrO₂ 催化剂的结构性性质和在 343 K 时对 CO 催化氧化反应的活性
Table 2 Textural properties and CO oxidation activities of Au/ZrO₂ catalysts at 343 K

Catalyst	BET surface/ (m ² ·g ⁻¹)	W (gold-load)/%	D_{Au}^a /nm	Conversion/%	Rate × 10 ⁻⁷ / (mol·s·g-cat) ⁻¹	TOF ^b × 10 ⁻³ /s ⁻¹
Au/ZrO ₂ -CP	22	0.74	4.0	4.6	1.1	2.8
Au/ZrO ₂ -AN	34	0.63	5.3	12.9	2.9	9.2
Au/ZrO ₂ -AD	55	0.71	4.7	29.9	6.8	18.9

^a Au particle size was determined by TEM. About 50~200 particles were chosen to determine the mean diameter of Au particles according to equation $d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$. ^b The turnover frequency (TOF) was calculated based on the number of Au atoms exposed at the surfaces, which were estimated from the mean diameters of the Au particles.

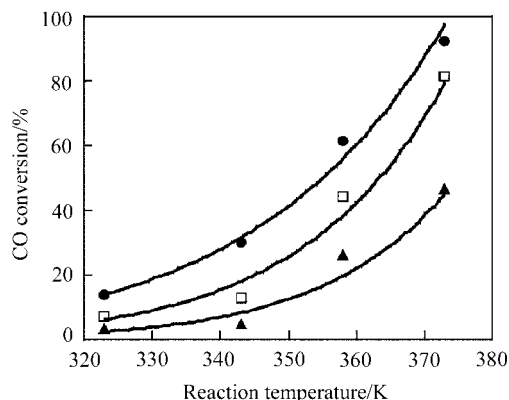


图2 CO 氧化反应在 Au/ZrO₂ 催化剂上的反应活性

Figure 2 Catalytic activity of Au catalysts supported on zirconia nanoparticles

(▲) Au/ZrO₂-CP; (□) Au/ZrO₂-AN; (●) Au/ZrO₂-AD

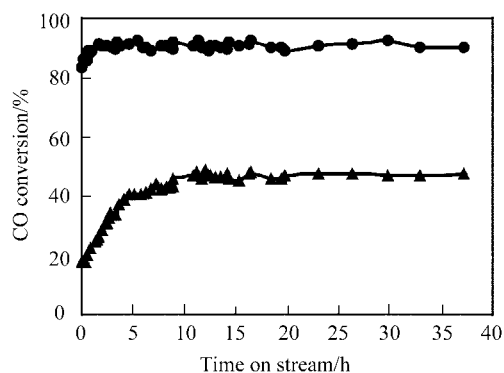


图3 在 373 K 时 Au/ZrO₂-CP 和 Au/ZrO₂-AD 催化剂上 CO 氧化反应的稳定性

Figure 3 Catalytic stability of Au/ZrO₂-CP and Au/ZrO₂-AD catalysts at 373 K

(▲) Au/ZrO₂-CP; (●) Au/ZrO₂-AD

反应原料气中 O₂ 过量(O₂/CO=1, 40)时, 会有含氧碳物种(Oxygenated carbon species, 如 HCO, H₂CO, H₃C₂O)在催化剂表面形成强的吸附而使催化剂迅速失活; 当原料中 O₂/CO 符合反应的化学计量比(即: O₂/CO=0.5)时, 在催化剂表面没有吸附的含氧碳物种, 而具有稳定的催化活性(20 h 内没有失活). 本工作中所有的 Au/ZrO₂ 催化剂在 O₂ 严重过量(O₂/CO=19.8)时也未出现失活(如图 3). 表 2 给出了反应温度为 343 K 时 CO 氧化反应的速率数据. 以单位重量 Au 表示的反应速率和单位表面 Au 原子上的转换频率(TOF)表示的反应速率都清楚表明, Au/ZrO₂ 催化剂的活性随着 ZrO₂ 纳米粒子尺寸的减小而明显增加, 如 Au/ZrO₂-AD 催化剂上的 TOF 为 Au/ZrO₂-CP 的 5.7 倍.

目前, 我们尚不知道改变 Au/ZrO₂ 催化剂体系中纳米颗粒 ZrO₂ 的尺寸(氧化物“载体”的分散度)是否会引

起纳米 Au 粒子电子结构和吸附性能的变化. Bollinger 和 Vannice^[5]曾报道在对 CO 氧化反应呈惰性的 Au 粉(10 μm)表面沉积相当于 10 个单分子层厚度的 TiO_x 能够获得对 CO 氧化反应具有较高催化活性的 TiO₂-Au 催化剂. 他们认为这是由于 TiO_x 物种的移动使得在 Au-TiO_x 界面产生了活性位. 对于 CO 氧化反应, Rolison 等^[11,12]发现 10~12 nm 的 TiO₂ 颗粒“负载”平均尺寸为 6 nm 的 Au 粒子得到的催化剂与通常文献上所报道的含有相同尺寸 Au 粒子的 Au/TiO₂ 催化剂相比, 明显具有更高的活性. 本工作中具有相同尺寸 Au 粒子(4~5 nm)的 Au/ZrO₂ 催化剂随着 ZrO₂ 纳米粒子尺寸的减小, 其催化活性明显增加, TEM/HRTEM 分析表明随着 ZrO₂ 纳米尺寸的减小, Au 粒子与 ZrO₂ 纳米粒子的接触界面明显增加. Au 粒子与 ZrO₂ 纳米颗粒接触界面的增加很可能就是 Au/ZrO₂ 催化剂随 ZrO₂ 颗粒尺寸的减小而活性增加的一个重要原因. 这种解释与近年来关于纳米 Au 催化剂上 CO 氧化反应属于双功能催化反应的认识相一致^[2,4,6], 即 CO 分子在纳米 Au 表面形成活化吸附, 而 O₂ 的活化主要发生在 Au 与载体的接触边界附近. 因此, 在 Au 粒子大小不发生明显变化的情况下, 增加 Au-ZrO₂ 接触界面有利于活性物种和吸附态 CO 物种的迁移和反应. 因此 Au/ZrO₂ 催化剂随 ZrO₂ 粒子尺寸的减小而明显增高. 应当提出的是, 对于 Au/ZrO₂ 催化剂而言, 在纳米 Au 粒子的尺寸与 ZrO₂ 颗粒尺寸之间可能会有一个合适的匹配范围, 使得 Au/ZrO₂ 催化剂对 CO 氧化反应呈现出最佳催化性能. 由于在制备具有高热稳定性的小尺寸 ZrO₂ 纳米粒子(<10 nm)方面尚有困难, 寻找有关最适匹配尺寸的工作有待将来完成. 本研究小组和相关国际学者的工作表明^[9-12], 当载体氧化物粒子的尺寸减小到约为金属粒子尺寸的 1~2 倍时, 常规的负载型金属催化剂将会因为组成粒子(金属纳米粒子和氧化物纳米粒子)尺寸的相近性而转变成“纳米复合型”^[8-10,14]或“纳米建筑型”^[11,12]“金属/氧化物”催化剂, 对这类新型催化剂的催化作用特点作系统的研究将会是十分有意义的.

3 结论

本文考察了三种不同尺寸的 ZrO₂ 纳米粒子(ZrO₂-CP: 40~200 nm; ZrO₂-AN: 18~25 nm; ZrO₂-AD: 10~15 nm)在负载平均尺寸为 4~5 nm 的 Au 粒子后对 CO 氧化反应的催化性能. 随着 ZrO₂ 纳米尺寸的减小, Au/ZrO₂ 催化剂的活性明显增加, 从而预示出 ZrO₂ 纳米尺寸的变化将对 Au-ZrO₂ 的界面性质有重要的影响, 为 Au 催化剂的研制提供了一种新的设计思路.

References

- 1 Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301.
- 2 Bond, G. C.; Thompson, D. T. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319.
- 3 Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* **1998**, *281*, 1647.
- 4 Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, *36*, 153.
- 5 Bollinger, M. A.; Vannice, M. A. *Appl. Catal. B: Environ.* **1996**, *8*, 417.
- 6 Kung, H. H.; Kung, M. C.; Costello, C. K. *J. Catal.* **2003**, *216*, 425.
- 7 Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B. *J. Catal.* **1993**, *144*, 175.
- 8 Wei, J.-M.; Xu, B.-Q.; Li, J.-L.; Cheng, Z.-X.; Wang, Y.-Q.; Zhu, Q.-M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*, 92 (in Chinese).
- 9 Xu, B.-Q.; Wei, J.-M.; Yu, Y.-T.; Li, J.-L.; Zhu, Q.-M. *Top. Catal.* **2003**, *22*, 77.
- 10 Xu, B.-Q.; Wei, J.-M.; Yu, Y.-T.; Li, Y.; Li, J.-L.; Zhu, Q.-M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5203.
- 11 Rolison, D. R. *Science* **2003**, *299*, 1698.
- 12 Pietron, J. J.; Stroud, R. M.; Rolison, D. R. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 545.
- 13 Knell, A.; Barnickel, P.; Baiker, A.; Wokaun, A. *J. Catal.* **1992**, *137*, 306.
- 14 Xu, B.-Q. In *Physical Chemistry in the New Century: Frontiers and Perspectives*, Eds.: Liang, W.-P.; Yang, J.-L.; Chen, Y.-J.; Li, C., Science Press, Beijing, **2004**, pp. 181~186.
(梁文平, 杨俊林, 陈拥军, 李灿编, 新世纪的物理化学—学科前沿与展望, 徐柏庆著, 科学出版社, 北京, **2004**, pp. 181~186.)

(A0403051 SONG, J. P.)