

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

La₂O₃ 助剂对 Au/TiO₂ 催化氧化 CO 性能的影响

俞俊¹ 吴贵升^{2,*} 毛东森² 卢冠忠^{1,2,*}¹华东理工大学工业催化研究所, 结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 上海 200237;²上海应用技术学院化学工程系应用催化研究所, 上海 200235)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 以及 La₂O₃-TiO₂ 载体, 再用沉积沉淀法制备 Au/TiO₂ 和 Au/La₂O₃-TiO₂ 催化剂, 并对催化剂的 CO 氧化反应活性进行测试. 结果表明, La₂O₃ 助剂可以显著提高催化剂催化氧化 CO 的活性. X 射线衍射(XRD)、程序升温脱附(TPD)、N₂ 吸附-脱附(BET)表征结果表明, La₂O₃ 助剂不仅提高了催化剂比表面积, 抑制了 TiO₂ 晶粒尺寸的长大, 并且增强了 TiO₂ 的晶格应变, 在 O₂ 气氛吸附过程中主要在 TiO₂ 表面形成 O⁻物种. 原位傅立叶变换红外(FT-IR)结果进一步表明, La 的掺杂不仅提高了吸附在 Au 活性位 CO 的氧化速率, 还使 TiO₂ 表面形成第二种活性位, 从而显著提高了催化活性.

关键词: Au/La₂O₃-TiO₂; CO 催化氧化; TPD; FT-IR

中图分类号: O643

Effect of La₂O₃ on Catalytic Performance of Au/TiO₂ for CO Oxidation

YU Jun¹ WU Gui-Sheng^{2,*} MAO Dong-Sen² LU Guan-Zhong^{1,2,*}¹Laboratory for Advanced Materials, Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China; ²Research Institute of Applied Catalysis, Department of Chemical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, P. R. China)

Abstract: Pure TiO₂ and La-doped TiO₂ were prepared by the sol-gel method. Au was supported on TiO₂ by the deposition-precipitation (DP) method, and its catalytic activity for CO oxidation was tested. The results showed that doping La in Au/TiO₂ could improve its catalytic activity obviously for CO oxidation. The analyses of X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed desorption (TPD), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area further showed that the presence of La in TiO₂ not only increased its surface area and restrained the growth of TiO₂ crystallites, but could also enhance the microstrain of TiO₂. In terms of O₂-TPD, a new adsorbed species O⁻ appeared on the surface of La-doped TiO₂. The results of *in-situ* Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy illustrated that the high activity of Au/La₂O₃-TiO₂ was attributed to the presence of La promoting the reactivity of CO adsorbed on the Au site and the formation of the second active site on the surface of TiO₂.

Key Words: Au/La₂O₃-TiO₂; CO catalytic oxidation; TPD; FT-IR

Au/TiO₂ 催化剂作为一种高活性的 CO 低温氧化催化剂近年来颇受关注. 研究表明, 影响催化剂活性的因素主要来自 Au 的颗粒尺寸及 Au 和 TiO₂ 之

间的相互作用两方面^[1,2]. 并且越来越多的证据表明后者尤为重要. 因为目前大多数研究者均认为^[2-6], Au 为 CO 的吸附中心, 而 TiO₂ 为 O₂ 的吸附中心, 两种

Received: May 8, 2008; Revised: June 18, 2008; Published on Web: September 9, 2008.

English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding authors. Email: gzhu@ecust.edu.cn, gswu@sit.edu.cn; Tel: +8621-64945008.

国家重点基础研究发展规划项目(973)(2004CB719500)、国家自然科学基金(20503005)、上海市科委项目(06JC14095)、上海市教委科研项目(06OZ010)和上海市重点学科建设项目(p1501)资助

组分强相互作用有利于两种吸附物种在催化剂不同组分之间相互溢流,从而加速反应速率.但是 Au 和 TiO_2 之间作用的具体模式还存在很大争议. La_2O_3 作为催化剂助剂,已经广泛应用于各类催化体系,目前大多数文献把该助剂对催化活性的促进作用归于其提高了活性组分的分散度和催化剂结构的热稳定性^[7-13].本文通过稀土助剂氧化镧修饰 TiO_2 ,从而改变 Au 和 TiO_2 的相互作用来提高催化活性,并通过表征催化剂对 CO 和 O_2 的吸附性能,来阐明助剂效应.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备载体.在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下将 40% (体积分数)钛酸四丁酯(化学纯)的乙醇溶液缓慢滴入溶液 A(5 mL 水, 10 mL 冰醋酸(分析纯)和 25 mL 无水乙醇(分析纯)混合液)中,并不断搅拌形成溶胶,然后升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,继续搅拌使溶剂缓慢挥发,形成凝胶,并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h.将得到的干凝胶于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h,得到 TiO_2 载体.然后将相应含量的硝酸镧(分析纯)溶于溶液 A 中,并采用同样的方法制备 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 载体.

在 HAuCl_4 (分析纯)水溶液($0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中慢慢滴加 NaOH ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液,直至溶液 pH 值保持在 7.0,然后再将一定含量的 TiO_2 或 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (颗粒度 >200 目)加入溶液中并在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 下陈化 2 h,必要时补充 NaOH ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液使体系的 pH 值保持在 7.0.过滤,洗涤至检测不到 Cl^- 为止.最后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 10 h,并于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h. Au/TiO_2 和 $\text{Au/La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 中金的含量均为 $0.4\%(w)$.

1.2 反应活性测试

采用固定床连续流动反应装置进行催化剂活性评价.将 0.1 g 新鲜催化剂(60–80 目)装入反应管(3.5 mm)中,并通入反应气(1% CO、10% O_2 和 89% N_2 混合气),控制其流速为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,然后改变反应温度(通过加热炉或冷阱控制反应温度),每隔 $5\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}$ 测定一个活性点,直到 CO 完全转化.其中 CO 含量用热导检测器(TCD)检测.

1.3 催化剂结构表征

用 X 射线衍射仪(日本理学 D/MAX-III A 型, Cu 石墨单色器, $\lambda=0.15418\text{ nm}$) 表征催化剂晶型.通过 Scherrer 公式($D=K\lambda/\beta\cos\theta$)计算纳米 TiO_2 粉末的晶粒尺寸,并利用公式 $\varepsilon=\beta/4\text{tg}\theta$ 来计算其晶格应变(式中 K 为 Scherrer 常数,与样品和实验条件有关, λ 为

衍射波长, β 为半高宽, θ 为衍射角度).用美国麦克仪器公司 ASAP-2020 比表面测定仪测试催化剂的比表面积.

1.4 氧程序升温脱附

将 0.1 g 新鲜催化剂(60–80 目)装入固定床反应器中,在 N_2 ($40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)气氛下程序升温(升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 并维持 2 h.然后降至 $30\text{ }^\circ\text{C}$,切换吸附气体 O_2 ($40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$),吸附 1 h 后再切换回 N_2 吹扫至尾气无脱附信号.然后程序升温(升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)至 $600\text{ }^\circ\text{C}$,脱附峰信号由 TCD 检测器检测.

1.5 FT-IR 表征

采用美国 Nicolet 6700 型智能红外光谱仪进行催化剂的原位红外漫反射表征.催化剂首先在氮气流($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)中于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 120 min 后降至室温,然后通入 O_2 吸附 60 min 以保证吸附饱和,接着抽真空至系统真空度达到 10^{-3} Pa ,并扫描背景.然后通入相应压力的 CO 气体($p_{\text{CO}}=8.0\text{ kPa}$)并采集红外图谱.为了排除干扰,使用纯度大于 99.997% 的高纯 CO 气体,并且再经过脱水、脱氧装置进一步净化气体.在所有实验中,红外分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 30 次.

2 结果与讨论

2.1 CO 催化氧化活性

催化剂的活性测试结果(见图 1)表明, Au/TiO_2 催化活性较差,在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下具有一定的催化活性(CO 转化率为 4% 左右),并且随着温度增加其活性逐渐

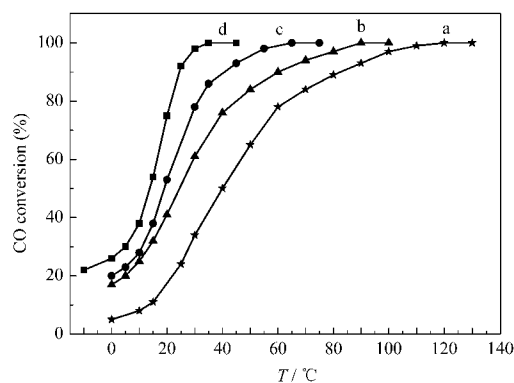


图 1 Au/TiO_2 (a) 及不同 La_2O_3 含量的 $\text{Au/La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂 (b–d) 的 CO 催化氧化活性

Fig.1 Catalytic activities of catalysts Au/TiO_2 (a) and $\text{Au/La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ with different La_2O_3 contents (b–d) for CO oxidation

$w(\text{La}_2\text{O}_3)$: (b) 1%, (c) 3%, (d) 5%

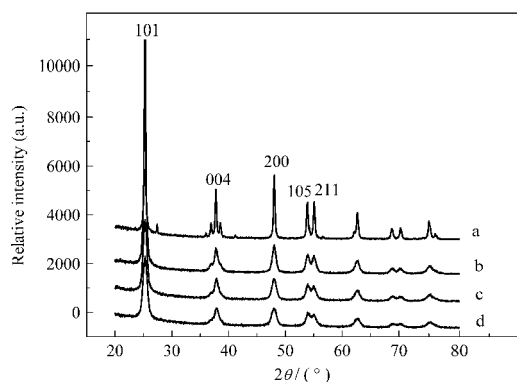


图2 Au/TiO_2 (a)及不同 La_2O_3 含量的 $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (b-d)催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of catalysts Au/TiO_2 (a) and $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ with different La_2O_3 contents (b-d)

$w(\text{La}_2\text{O}_3)$: (b) 1%, (c) 3%, (d) 5%

增加,到 120 $^\circ\text{C}$ 时 CO 转化率达到 100%. 加入 La_2O_3 可以显著增加其催化活性,并随镧含量增加,活性增加幅度也变大,加入 5%(w , 质量分数)的 La_2O_3 , 其 CO 完全转化所对应温度降低至 35 $^\circ\text{C}$ 左右.

2.2 催化剂的 XRD 分析

样品的 XRD 结果(见图 2)表明, Au/TiO_2 催化剂中 TiO_2 主要呈现锐钛矿晶相,并且观测不到 Au 的衍射峰,说明 Au 为高分散状态. 随着 La 含量的增加, TiO_2 的衍射峰明显变宽,并且 TiO_2 的晶粒尺寸明显变小,其晶格应变显著增加(见表 1),比表面积 (S_{BET})数据也表明催化剂的比表面积随 La 含量的增加而显著增加. 这些结果表明掺杂 La 后可以显著增加催化剂的比表面积,抑制 TiO_2 晶体的长大,并且增强载体的晶格应变,从而提高催化剂的催化活性. 并且在图 2 中也未发现 La_2O_3 的衍射峰,说明 La 物种在催化剂中也呈高度分散状态.

2.3 催化剂对 O_2 的吸附

催化剂的氧 TPD 结果(见图 3)表明,纯 TiO_2 在 100–350 $^\circ\text{C}$ 范围内出现了一个很宽的包峰,对应于三个脱附峰(α , β 和 γ)的重叠. 并且, Au/TiO_2 结果(见

表 1 Au/TiO_2 及不同 La_2O_3 含量的 $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的催化剂物化性质

Table 1 Physico-chemical properties of catalysts Au/TiO_2 and $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ with different La_2O_3 contents

$w(\text{La}_2\text{O}_3)$ (%)	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	D/nm	ε (%)
0	24	33.3	0.25
1	60	11.2	0.75
3	65	9.3	0.85
5	71	8.5	0.94

D : crystal size; ε : microstrain

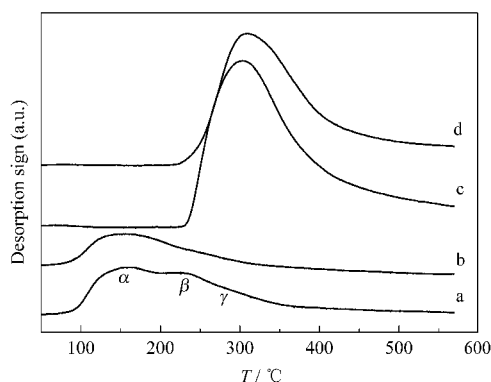


图3 TiO_2 (a)、 Au/TiO_2 (b)、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (c)和 $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (d)催化剂的氧 TPD 图

Fig.3 O_2 -TPD profiles of catalysts TiO_2 (a), Au/TiO_2 (b), 3% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (c), and $\text{Au}/3\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (d)

图 3) 表明, Au 的引入除了使脱附峰强度略微降低外,并未使 O_2 的脱附峰形状和位置发生明显的变化. 该结果与 Masakazu 等^[14]的研究结果基本一致,电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)结果^[14]进一步说明这三种吸附物种对应于吸附在不同类型 Ti^{4+} 上的 O_2 物种. 随着 La 的引入(见图 3),催化剂上氧的低温脱附峰消失,在 250–400 $^\circ\text{C}$ 范围内出现一强氧气脱附峰(见图 3(d)),并且该位置氧脱附峰的强度随镧含量增加而增加(见图 4). Pajares^[15]和 Hooff^[16]等认为这一区域的脱附峰对应吸附于 TiO_2 表面的 O^- 物种的脱附. 这说明 La 组分引入不仅改变了 TiO_2 的晶体结构,而且还有效地促进了 TiO_2 表面对 O_2 的解离吸附形成 O^- . 吸附态 O^- 在 CO 氧化反应中比吸附态 O_2 具有更强的活泼性,因此 Au/TiO_2 催化剂的催化活性随 La_2O_3 含量增加而显著提高. Bollinger 等^[9]采用原位红外漫反射手段得出,在 CO 氧化反应

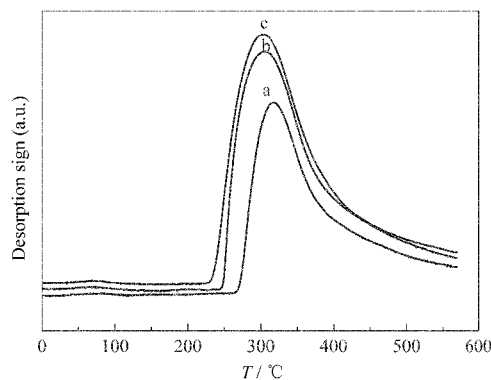


图 4 不同 La_2O_3 含量的催化剂 $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的氧 TPD 图

Fig.4 O_2 -TPD profiles of catalyst $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ with different La_2O_3 contents

$w(\text{La}_2\text{O}_3)$: (a) 1%, (b) 3%, (c) 5%

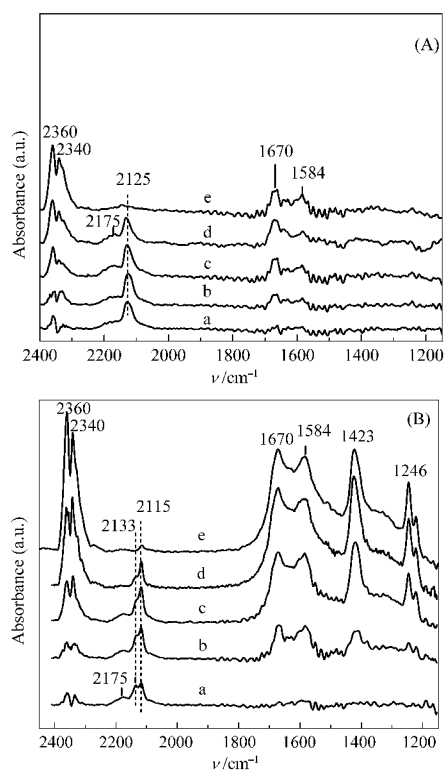


图5 室温下CO在Au/TiO₂ (A)和Au/La₂O₃-TiO₂ (B)上的吸附随时间变化的FT-IR光谱

Fig.5 FT-IR spectra of CO adsorbed on catalysts Au/TiO₂ (A) and Au/La₂O₃-TiO₂ (B) at room temperature for different adsorption times

t/min: (a) 1, (b) 3, (c) 8, (d) 18, (e) 60 (for Au/TiO₂) or 30 (for Au/La₂O₃-TiO₂); p_{CO}=8.0 kPa

中TiO₂为O₂的活性吸附中心,而Au为CO活性吸附中心,这也暗示了TiO₂表面氧对催化活性的重要性.

2.4 催化剂吸附CO后的原位红外光谱

为了进一步说明镧改性后催化剂表面活性位的变化,利用FT-IR技术比较了Au/TiO₂和Au/La₂O₃-TiO₂两种催化剂预吸附O₂后对CO的吸附变化情况(见图5).结果表明,CO在Au/TiO₂上的吸附主要在2175和2125 cm⁻¹位置出现两个特征振动峰,而在Au/La₂O₃-TiO₂上则出现了2175、2133和2115 cm⁻¹三个吸附峰.一般认为,2175 cm⁻¹对应于CO在Ti⁴⁺活性位上的吸附,2160–2125 cm⁻¹对应于CO在(Au_n)^{δ+}活性位上的吸附^[5,17–24],2115 cm⁻¹对应于CO在Au活性位上的吸附^[25–27].结果表明CO在Au/La₂O₃-TiO₂的(Au_n)^{δ+}活性位上的吸附特征峰相对于Au/TiO₂蓝移到更高波数位,说明Au颗粒与更多氧原子相配位.随着吸附时间的延长,TiO₂表面2125 cm⁻¹吸附峰逐渐减弱,气相CO₂逐渐增强,并在1670和1584 cm⁻¹处出现弱吸附峰,对应于吸附态羧基峰和

羧酸盐的羧基峰^[28].而在Au/La₂O₃-TiO₂表面,随着吸附时间的延长,2133 cm⁻¹特征吸收峰强度迅速降低,气相CO₂特征峰显著增强,说明吸附在(Au_n)^{δ+}位CO与氧反应形成CO₂.催化剂的氧TPD结果表明,在Au/La₂O₃-TiO₂催化剂表面存在大量的吸附态O⁻,进一步验证了吸附态O⁻促进了CO₂的形成.而在1100–1700 cm⁻¹区域,除了特别强的吸附态羧基峰和羧基峰外,还在1584、1423和1246 cm⁻¹等位置出现强吸收峰,对应于双配位和单配位的碳酸盐的碳酸基团特征吸收峰^[5,29,30].该特征峰相对比较稳定,如果在体系中通入一定的氧气,碳酸盐物种逐渐消失,并伴随着气相CO₂的进一步生成(图未示出).这些结果表明,La₂O₃助剂不仅使Au组分与更多的氧原子相配位,增强了对CO的吸附,还促进了吸附态O⁻的形成,从而提高了CO氧化的反应速率;并且催化剂中还存在第二种活性位,也就是吸附在Au上CO物种向载体表面溢流,形成碳酸盐,在原子氧的进攻下形成CO₂,从而进一步提高了CO的氧化速率.

3 结论

La₂O₃助剂可以显著提高催化剂催化氧化CO的活性,并且随着La含量的增加催化剂的活性依次增加.催化剂的结构表征结果表明,La₂O₃助剂不仅可以提高催化剂的比表面积,抑制TiO₂的晶粒尺寸长大,增强了TiO₂的晶格应变,而且在O₂气氛中,还促进了TiO₂表面O⁻的形成,从而提高了催化活性.在催化剂中引入La₂O₃助剂,还可诱导TiO₂表面第二活性位的形成.

References

- Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science*, **1998**, *281*: 1647
- Bond, G. C.; Thompson, D. T. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1999**, *41*: 319
- Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B. *J. Catal.*, **1993**, *144*: 175
- Bollinger, M. A.; Vannice, M. A. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1996**, *8*: 417
- Bocuzzi, F.; Chiorino, A.; Tsubota, S.; Haruta, M. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 3625
- Konova, P.; Naydenov, A.; Venkov, C.; Mehandjiev, D.; Andreeva, D.; Tabakova, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *213*: 235
- Yang, P.; Lu, C.; Hua, N. P. *Mater. Lett.*, **2002**, *57*: 794
- Li, H. Q.; Li, Y. X.; Zhou, X. M.; Peng, S. Q.; Lü, G. X.; Li, S. B. *J. Mol. Catal. (China)*, **2004**, *18*: 304 [李慧泉, 李越湘, 周新木, 彭绍琴, 吕功煊, 李树本. *分子催化*, **2004**, *18*: 304]

- 9 Cimino, S.; Colonna, S.; Rossi, S. D.; Faticanti, M.; Lisi, L.; Pettiti, I.; Porta, P. *J. Catal.*, **2002**, **205**: 309
- 10 Wu, X. H.; Ding, X. B.; Qin, W.; He, W. D.; Jiang, Z. H. *J. Hazard. Mater. B*, **2006**, **137**: 192
- 11 Atribak, I.; Such-Basanez, I.; Bueno-Lopez, A.; Garcia, A. *Catal. Commun.*, **2007**, **8**: 478
- 12 Hou, K. J.; Meng, M.; Zou, Z. Q.; Lv, Q. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2007**, **23**: 1538 [侯凯军, 孟明, 邹志强, 吕倩. 无机化学学报, **2007**, **23**: 1538]
- 13 Chen, J. X.; Qiu, Y. J.; Zhang, J. Y.; Su, W. H. *Acta. Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(1): 76 [陈吉祥, 邱业君, 张继炎, 苏万华. 物理化学学报, **2004**, **20**(1): 76]
- 14 Masakazu, I.; Yukihiro, Y. *J. Phys. Chem.*, **1978**, **82**: 2564
- 15 Chon, H.; Pajares, J. *J. Catal.*, **1969**, **14**: 257
- 16 van Hooff, J. H. C. *J. Catal.*, **1968**, **11**: 277
- 17 Tabakova, T.; Boccuzzi, F.; Manzoli, M.; Sobczak, J. W.; Idakiev, V.; Andreeva, D. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, **49**: 73
- 18 Pestryakov, A.; Lunin, V.; Kharlanov, A.; Kochubey, D.; Bogdanchikova, N.; Stakheev, A. *J. Mol. Struct.*, **2002**, **642**: 129
- 19 Venkov, T.; Fajerweg, K.; Delannoy, L.; Klimev, H.; Hadjiivanov, K.; Louis, C. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**, **301**: 106
- 20 Venkov, T.; Klimev, H.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A.; Hadjiivanov, K. *Catal. Commun.*, **2006**, **7**: 308
- 21 Riahi, G.; Guillemont, D.; Polisset-Thfoin, M.; Khodadadi, A.; Fraissard, J. *Catal. Today*, **2002**, **72**: 115
- 22 Grunwaldt, J. D.; Maciejewski, M.; Becker, O.; Fabrizioli, P.; Baiker, A. *J. Catal.*, **1999**, **186**: 458
- 23 Guillemot, D.; Borokov, V.; Kazansky, V.; Polisset-Thfoin, M.; Fraissard, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, **93**: 3587
- 24 Fierro-Gonzalez, J. C.; Anderson, B. G.; Ramesh, K.; Vinod, C. P.; Niemant-Sverdried, J. W. H.; Gates, B. C. *Catal. Lett.*, **2005**, **101**: 265
- 25 Minico, S.; Scire, S.; Crisafalli, C.; Visco, A. M.; Galvagno, S. *Catal. Lett.*, **1997**, **47**: 273
- 26 Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M. *Surf. Sci.*, **2000**, **454-456**: 942
- 27 Boccuzzi, F.; Chiorino, A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 5414
- 28 Nishiyama, S.; Hara, T.; Tsuruya, S.; Masai, M. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 4435
- 29 Pollard, M. J.; Weinstock, B. A.; Bitterwolf, T. E.; Griffiths, P. R.; Newbery, A. P.; Paine, J. P. *J. Catal.*, **2008**, **254**: 219
- 30 Debeila, M. A.; Wells, R. P. K.; Anderson, J. A. *J. Catal.*, **2006**, **239**: 165