

Ce-Zr 复合氧化物负载 Au 纳米粒子催化甲醇氧化反应中的载体效应

张鸿鹏, 刘海超*

北京大学化学与分子工程学院, 分子动态与稳态国家重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871

摘要: 采用沉积-沉淀法制备了不同 Ce/Zr 比的 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 催化剂, 研究了其催化甲醇完全氧化反应和选择氧化反应中的载体效应. 通过 X 射线衍射、拉曼光谱、X 射线光电子能谱、高分辨透射电镜、CO₂ 和 NH₃ 程序升温脱附以及 CO 吸附红外光谱等手段表征了催化剂的结构、组成和酸碱性. 结果表明, 这些催化剂具有相似的载体粒径和晶相结构、Au 担载量、Au 粒径和价态以及相似的表面酸碱性等. 在甲醇完全氧化和甲醇选择氧化反应中, Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂活性均随载体中 Ce/Zr 比的减小而降低. 与催化剂储氧量, 即表面活性氧浓度下降一致. 对于甲醇选择氧化反应, 甲酸甲酯选择性则随 Ce/Zr 比减小而升高. 这不是由于催化剂表面酸碱性差异所致, 而是与催化剂载体中 Ce 含量降低导致的表面活性氧浓度减小和催化剂的氧化能力减弱密切相关. Au 催化剂载体效应本质的认识将有助于为目标氧化反应设计具有更高活性或选择性的催化剂体系.

关键词: 氧化铈; 氧化锆; 复合氧化物; 纳米金; 甲醇氧化; 载体效应; 储氧量; 甲酸甲酯

收稿日期: 2012-05-30. 接受日期: 2012-07-16. 出版日期: 2013-01-20.

*通讯联系人. 电话/传真: (010)62754031; 电子信箱: hcliu@pku.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20825310, 20973011); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2011CB201400, 2011CB808700).

Support effects on properties of Ce-Zr mixed oxide-supported gold catalysts in oxidation of methanol

ZHANG Hongpeng, LIU Haichao*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory for Structural Chemistry of Stable and Unstable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: Ce-Zr oxide-supported nano-sized Au catalysts Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) were prepared by a deposition-precipitation method. Their catalytic properties were examined in both the combustion of methanol and the selective oxidation of methanol to methyl formate. The composition and structure of the catalysts were characterized by complementary methods including nitrogen physisorption, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and high resolution transmission electron microscopy. Their acidity and basicity were probed by CO₂ and NH₃ temperature-programmed desorption and also Fourier transform infrared spectroscopy for CO adsorption. The characterization results showed that the catalysts possessed similar particle size and phase of the Ce_{1-x}Zr_xO₂ supports, and their Au nanoparticles were of around 3.0 nm mainly in the state of Au⁰. In the CH₃OH combustion reaction (1% CH₃OH + 14% O₂), the activity of the Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts decreased with decreasing the Ce contents in the Ce_{1-x}Zr_xO₂ supports. Similar change was also found in the methanol selective oxidation (6% CH₃OH + 3% O₂), while the selectivity to methyl formate increased with decreasing the Ce contents. Such changes in the catalytic activity of the Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts were in positive parallel with their oxygen storage capacity values, which reflect the number of the lattice oxygen atoms active for the methanol oxidation. The support effects on the selectivity for methyl formate were clear not due to effects of the supports on the acid-base properties of the catalysts but to the effects on the active lattice oxygen atoms on catalyst surfaces and consequently their reducibility. Such understanding on the support effects provides useful information for design of oxide-supported Au catalysts with improved activity or selectivity for the targeted oxidation reactions.

Key words: ceria; zirconia; mixed oxide; nano-gold; methanol oxidation; support effect; oxygen storage capacity; methyl formate

Received 30 May 2012. Accepted 16 July 2012. Published 20 January 2013.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-10-62754031; E-mail: hcliu@pku.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20825310, 20973011) and the National Basic Research Program of China (973 Program, 2011CB201400, 2011CB808700).

1. 前言

自从发现氧化物负载纳米 Au 催化剂具有优异的 CO 低温氧化活性以来, Au 催化剂得到了广泛的研究, 已经在挥发性有机物燃烧、水汽变换反应、选择性加氢、醇类的选择氧化等众多反应中表现出独特的催化性能^[1~11].

Au 催化剂的组成和结构显著影响其催化性能, 如 Au 纳米粒子的尺寸^[12,13]、形貌^[14]和化学态 (Au⁰, Au⁺ 或 Au³⁺)^[4,15~17], 以及载体的粒径^[18,19]和种类^[20~22]等. 有关 Au 粒子性质影响的研究结果和认识比较一致, 但对载体效应的认识却仍存在争议, 甚至相互矛盾. 这可能与各自所采用载体的晶相结构、比表面积、粒径等不同有关^[23~27].

针对这些问题, 最近我们利用 Si 等发展的水热合成法, 制备了结构和尺寸相似的 Ce-Zr 氧化物固溶体 Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0~0.8), 考察了其负载的 Au 催化性能^[28]. 结果发现, 在 CO 氧化反应中, Au 催化剂活性随 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 中 Ce 含量的增加而增加. 这与 Ce 含量对 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 的储氧量 (OSC) 的影响相一致^[29]. 本文将载体效应的研究拓展到甲醇氧化反应中.

甲醇氧化是典型的结构敏感反应, 常用作考察催化剂表面性质和氧化还原能力的探针反应^[30]. 另外, 该反应可用于合成甲醛、二甲氧基甲烷和甲酸甲酯等化学品. 最近, 人们将 Au 催化剂用于甲醇氧化反应中. Friend 课题组^[31]在超高真空条件下, 发现甲醇氧化生成甲酸甲酯选择性随 Au 催化剂表面氧浓度的减小而提高. 他们据此设计了孔状纳米 Au 催化剂, 表现出优异的甲酸甲酯选择性^[32]; 其中催化剂中残留的 Ag 提供氧气活化的中心, 其残留量则明显影响甲酸甲酯选择性. 由此可见, 通过改变负载 Au 催化剂载体的氧化还原性质, 也可能调变甲酸甲酯选择性.

因此, 本文以具有相似晶相结构、比表面积、粒径的 Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0~0.8) 为载体, 采用沉积-沉淀法制备了 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ (~3 nm) 催化剂, 考察了载体性质对甲醇氧化反应活性和产物选择性的影响,

初步揭示载体效应的本质.

2. 实验部分

2.1. 催化剂的制备

Ce_{1-x}Zr_xO₂ 固溶体采用水热法制备^[28]. 在附有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中, 将 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (AR, 国药集团化学试剂有限公司)、ZrO(NO₃)₂·2H₂O (AR, 北京化学试剂公司) 和尿素 (AR, 北京化学试剂公司) 溶解于 80 ml 去离子水中, 其中 Ce⁴⁺: ZrO²⁺: 尿素(摩尔比) = (1-x): x: 15 (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8), 总金属离子浓度为 0.1 mol/L. 然后, 将水热釜密封转移至烘箱中, 在 413 K 反应 24 h. 所得样品经过离心分离, 去离子水和乙醇交替洗涤至中性后, 于 353 K 干燥过夜, 773 K 焙烧 4 h, 即制得 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 样品.

采用沉积-沉淀法制备 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂^[29]. 将 HAuCl₄·4H₂O (AR, 北京化学试剂公司) 溶解于去离子水中, 配成 1.46 mmol/L 的溶液. 取 250 ml 该溶液用 NaOH 溶液 (0.1 mol/L) 调节 pH 值至 10 并保持 2 h, 然后每 0.5 h 调节一次以保持 pH 为 10, 至 4 h 时加入 2 g 所制 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 样品, 继续每 0.5 h 调 pH 为 10, 至 6 h 时超声分散 0.5 h (功率 180 W), 强机械搅拌 2 h. 抽滤、洗涤除去氯离子 (用 AgNO₃ 溶液检查至无沉淀析出), 于 308 K 真空干燥过夜, 即制得 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂. 经研磨、造粒 (16 MPa, 5 min)、过筛 (60~80 目) 后备用.

2.2. 催化剂的表征

Ce_{1-x}Zr_xO₂ 氧化物的体相组成在 Bruker S4-Explorer 型 X 射线荧光分析 (XRF) 仪上测定. 催化剂中 Au 的担载量在 Leeman PROFILE SPEC 等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 上测定. 测试时, 样品先用硝酸溶解, 回流 12 h 后定容. N₂ 吸附-脱附实验在 Micromeritics ASAP 2010 型物理吸附仪上于 77.3 K 下进行. 用 BET 法算得样品的比表面积. 测试前样品在 150 °C 抽气 4 h 至真空度低于 1.3 Pa.

样品的 X 射线粉末衍射 (XRD) 谱在 Rigaku D/Max-2000 型衍射仪上测定. Ni 过滤的 Cu K_α (λ = 0.15418 nm) 射线, 管压 40 kV, 管电流 150 mA, 扫描

范围 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$, 扫速 $4^\circ/\text{min}$. $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 氧化物的粒径采用其立方相 (111) 面或四方相 (101) 面对应的衍射峰, 经 Lorentzian 拟合后, 利用 Scherrer 公式算得. 在 $2\theta = 36^\circ \sim 40^\circ$ 区间对样品进行步进扫描 (步长 0.02° , 时间 2 s), 以判断 Au 颗粒是否发生聚集和晶化.

样品的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 照片在带有场发射源的 Philips-FEI Tecnai F30 型透射电镜上测定. 采用 STEM 模式, 暗场, 加速电压 30 kV, 点分辨率 0.2 nm, 放大倍数 480000. 将样品粉末超声分散在乙醇中, 然后滴至碳膜附着的铜网上进行测量. 平均粒径 $d = \sum n_i d_i / \sum n_i$, 其中 n_i 为具有一定粒径范围 d_i 的粒子数目. Au 颗粒的平均粒径均由超过 100 个粒子的统计结果获得, 氧化物载体的平均粒径由超过 200 个粒子的统计结果获得.

拉曼 (Raman) 光谱用于表征 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 氧化物的晶相结构, 在 Bruker Senterra 共聚焦拉曼光谱仪上获得, 激光能量 2 mW. 样品的表面组成和价态分析在 KRATOS AXIS Ultra 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪上进行, 使用带单色器的铝靶 X 射线源 (Al K_{α} , $h\nu = 1486.71$ eV, 功率为 225 W), 仪器腔体的真空度低于 $1.3 \mu\text{Pa}$. 为避免 X 射线对样品的辐射损伤而使表面元素的价态发生变化, 每次测试的数据收集时间均少于 10 min. 结合能采用由样品表面的污染碳的 C 1s (BE = 284.6 eV) 峰进行校准. Au/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 在进行上述表征前, 采用与甲醇氧化反应类似的预处理条件进行预处理.

CO 吸附的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 在 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪上测试. 样品预先压制成自载片, 放置于带有 CaF_2 窗口的石英样品池中, 在流动空气 (30 ml/min) 中, 于 573 K 原位处理 4 h, 然后在此温度下真空处理 2 h, 降至 298 K 后, 引入吸附气体 CO 进行测试.

2.3. 催化剂的评价

甲醇氧化反应在常压微型固定床反应器上进行, 温度控制精度 ± 0.2 K. 将 10~80 mg 催化剂 (根据转化率调整催化剂用量) 用石英砂稀释至 1 g, 装入 55 cm 长, 内径 6 mm, 外径 8 mm 的石英反应管内, 在流动空气 (30 ml/min) 中于 573 K 预处理 2 h. 甲醇以鼓泡法 (273 K) 用 N_2 带入反应管中. 一般条件下, 反应原料气组成为 1% CH_3OH , 14% O_2 , 其余

为 N_2 气, 总流量 150 ml/min. 为避免产物冷凝和副产物甲醛聚合等, 所有连接反应器和色谱的管线都保温在 493 K 以上. 反应原料气和产物用装配有 Porapak Q 和 Carbosieve B 填充柱、TCD 检测器的 Shimadzu GC 2010 型气相色谱仪在线分析. 甲醇的氧化速率根据 ICP-AES 测定的 Au 担载量计算, 表示为每摩尔 Au 每 min 转化的甲醇的摩尔数, 产物的选择性为生成产物折算成相应摩尔数的甲醇占总转化甲醇的百分数. 对不添加任何物质的空反应管和纯 CeO_2 等载体氧化物进行的空白反应结果表明, 在反应条件下没有检测到甲醇转化和任何反应产物的生成.

2.4. 储氧量 (OSC) 的测定

样品的 OSC 在常压微型固定床反应器上测定. 样品先原位预处理, 条件同 1.3. 测定前, 在 303 K 用 He (60 ml/min) 吹扫至基线平稳, 然后引入脉冲气, 其组成为: 5% CO , 4% Ar (内标气), 其余为 He, 定量环体积 1 ml, 脉冲间隔 7 min. 脉冲信号采用 Hidden 公司 HPR20 型质谱仪检测. 采用 CO 累积消耗量计算 OSC.

2.5. 催化剂表面酸性和碱性的测定

催化剂表面的碱性采用 CO_2 程序升温脱附 (CO_2 -TPD) 法测量. 将 40 mg 催化剂用石英砂稀释至 0.2 g 装入石英反应管中, 在流动空气 (30 ml/min) 中于 573 K 原位处理 2 h 后, 在 303 K 通入纯 CO_2 (30 ml/min) 吸附 2 h. 在 303 K 经 He (60 ml/min) 吹扫至基线平稳后, 以 10 K/min 升至 780 K. 脱附 CO_2 信号采用 Hidden 公司 HPR20 型质谱仪在线检测.

催化剂表面的酸性采用 NH_3 程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 法测量. 催化剂装填及预处理同 CO_2 -TPD, 然后在 373 K 通入纯 NH_3 (30 ml/min) 吸附 2 h. 在 373 K 经 He (60 ml/min) 吹扫至基线平稳后, 以 10 K/min 升至 850 K. 脱附 NH_3 信号采用 Hidden 公司 HPR20 型质谱仪在线检测.

3. 结果与讨论

3.1. Au/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂的组成和结构

表 1 为各 Au/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂的结构和性质. 可以看出, $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 载体中 Ce 和 Zr 含量与理论值吻合; 且 Au/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂中 Au 担载量也非常

表 1 573 K 焙烧后 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂样品的结构和性质Table 1 Characterization of Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts calcined at 573 K

Catalyst	Oxide composition ^a	Au loading ^b (w/%)	Surface area ^c (m ² /g)	Binding energy ^d (eV)	Support particle size ^e (nm)	Au particle size ^e (nm)
Au/CeO ₂	CeO ₂	1.96	86.8	83.9	8.6±1.5	3.3±0.7
Au/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	Ce _{0.77} Zr _{0.23} O ₂	2.01	118.1	83.7	5.7±1.4	3.0±0.4
Au/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	Ce _{0.53} Zr _{0.47} O ₂	1.86	109.7	83.4	5.8±1.0	3.1±0.4
Au/Ce _{0.4} Zr _{0.6} O ₂	Ce _{0.41} Zr _{0.59} O ₂	1.67	99.5	83.6	6.4±1.2	3.1±0.3
Au/Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂	Ce _{0.21} Zr _{0.79} O ₂	1.23	94.2	83.5	6.3±1.5	3.2±0.4

^aDetermined by XRF. ^bDetermined by ICP-AES. ^cObtained by BET method. ^dBinding energy of Au 4f determined by XPS. ^eDetermined by HRTEM.

接近, 除 Au/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ (1.23%) 的稍低外, 其它样品在 1.67%~2.01% 间. 另外, 这些催化剂的比表面积比较接近, 其中以 Au/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 最大 (118.1 m²/g), Au/CeO₂ 最小 (86.8 m²/g), 而其余样品在 94.2~109.7 m²/g 间.

图 1 是 573 K 焙烧后 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂的 XRD 谱. 由图可见, 各样品均未出现 Au 衍射峰, 表明载体表面 Au 粒子较小或是因为催化剂中 Au 负载量较低所致. 还可以看出, Ce_{1-x}Zr_xO₂ 样品保持单一晶相, 如 Au/CeO₂ 样品出现 CeO₂ 立方相衍射峰.

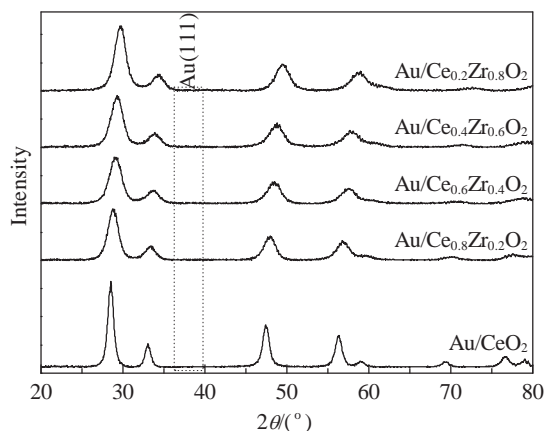


图 1 573 K 焙烧后 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂的粉末 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts calcined at 573 K.

图 2 为 573 K 焙烧后 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 样品的 Raman 谱. 由图可见, Au/CeO₂ 样品只在 461 cm⁻¹ 处出现对应于 CeO₂ 立方相的 F_{2g} 振动模式的 Raman 散射峰. 与 XRD 结果一致. 而 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0.2, 0.4, 0.6) 样品在 138, 312, 473 和 620 cm⁻¹ 附近出现 Raman 散射峰, 表明其为亚稳的四方相结构. 对于 Au/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 样品, 则观察到了 6 个 Raman 峰, 表明 Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 样品为稳定的四方相结

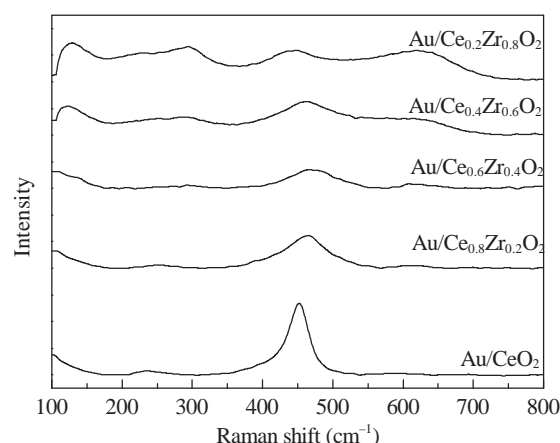


图 2 573 K 焙烧后 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂的 Raman 光谱
Fig. 2. Raman spectra of Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts calcined at 573 K.

构^[28].

如表 1 所示, 各 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂中 Au 粒子尺寸均为 3 nm 左右. 除 CeO₂ 的粒径为~8.6 nm 外, 其余载体的均位于 5.7~6.4 nm. 还可以看出, 各催化剂主要存在金属态 Au⁰, 且结合能非常接近, 处于 83.4~83.9 eV 间^[33].

综上所述, 所制 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂具有相似的比表面积、Au 的粒子尺寸和价态以及载体粒径和晶相结构等.

3.2. Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化甲醇完全氧化反应活性

图 3 为各 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂上甲醇完全氧化反应结果. 在 1% CH₃OH-14% O₂ (其余为 N₂), 流速 150 ml/min 的反应条件下, 只检测到 CO₂ 产物, 且催化剂活性随着载体中 Ce 含量的减少而明显下降. 例如, 343 K 时, 随着 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 中 x 从 0 增至 0.8, 反应活性从 5.3 急剧降至 0.6 mol/(mol·min). 在其它反应温度下, 也表现出相同的规律.

由上文可知, Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂具有相似的 Au 粒径尺寸、载体晶相结构及其尺寸 (CeO₂ 稍大).

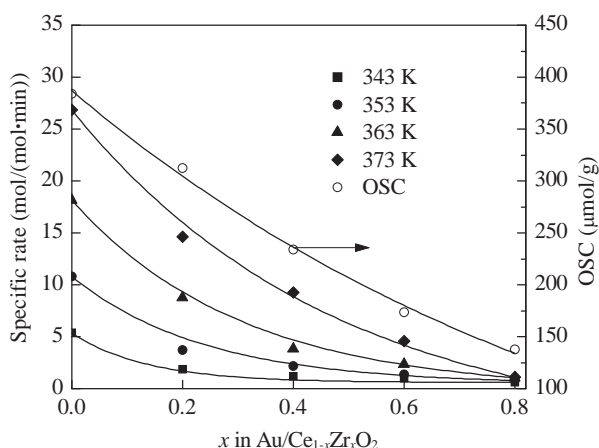


图3 载体成分对 $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂上甲醇完全氧化本征活性和 OSC 的影响

Fig. 3. Correlation between the support compositions of the $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts and their activity in CH_3OH combustion at different reaction temperatures. Reaction conditions: 1% CH_3OH -14% O_2 , balance N_2 , 150 ml/min total flow rate, 10–80 mg catalyst. OSC—oxygen storage capacity measured at 303 K.

因此, 载体对甲醇反应活性的影响只与载体效应密切相关。

为了认识载体效应的本质, 本文考察了反应原料气中 O_2 浓度对 $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂上 CH_3OH 完全氧化反应活性的影响, 结果示于图 4。可以看出, 随着 O_2 浓度的降低, 反应活性降低。例如在催化剂 Au/CeO_2 上, 当 O_2 浓度从 20% 降低到 1.5% 时, 反应活性从 13.1 mol/(mol·min) 降到 6.4 mol/(mol·min)。这意味着载体效应可能与它对 O_2

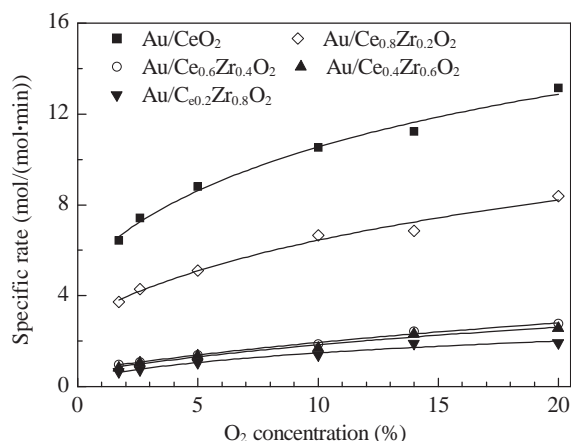


图4 O_2 浓度对 $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂催化甲醇完全氧化本征活性的影响

Fig. 4. Dependence of the activity for CH_3OH oxidation on the concentration of O_2 over $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts. Reaction conditions: 353 K, 1% CH_3OH , balance N_2 , 150 ml/min total flow rate, 10–80 mg catalyst.

的活化和提供活性物种相关。

由于样品的 OSC 值大小直接反映其表面晶格氧活性的高低, 因此, 图 3 给出 303 K 时各 $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂的 OSC 值。可以看出, 随着载体中 Ce 含量的降低, 样品的 OSC 值从 383.9 逐渐降至 137.9 $\mu\text{mol/g}$ 。与反应活性的变化趋势一致。进一步比较可以发现, Au 的引入明显提高了载体晶格氧的活性, 降低了形成氧空缺所需温度。由于 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 载体的晶格氧在高于 673 K 下才与测定 OSC 值时所使用的探针分子 CO 反应, 因而无法获得 303 K 时的 OSC 值^[28]。由此可见, 载体对 Au 催化剂上甲醇完全氧化反应活性的影响是因为它们的活性晶格氧数目不同所致。

3.3. $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化 CH_3OH 选择氧化反应

如上所述, 当反应气组成为 1% CH_3OH -14% O_2 (其余为 N_2) 时, 在 343~373 K 反应温度范围内, 甲醇完全燃烧, 只生成 CO_2 ; 但当提高原料气中的醇氧比例后, 如原料气组成为 6% CH_3OH -3% O_2 时, 在 353 K, 控制在较低的甲醇转化率 (1%~2%), 则可明显观察到选择性氧化产物甲酸甲酯 (MF) 的生成, 且未检测到甲醛等其它产物。

图 5 是 $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂上甲醇选择氧化生成 MF 的反应活性及其选择性随载体中 Ce 含量的变化。由图可见, 随着载体从 CeO_2 变为 $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 时, 反应活性从 7.3 mol/(mol·min) 显著降至 1.4 mol/(mol·min), 而 MF 选择性则由 4.3% 显

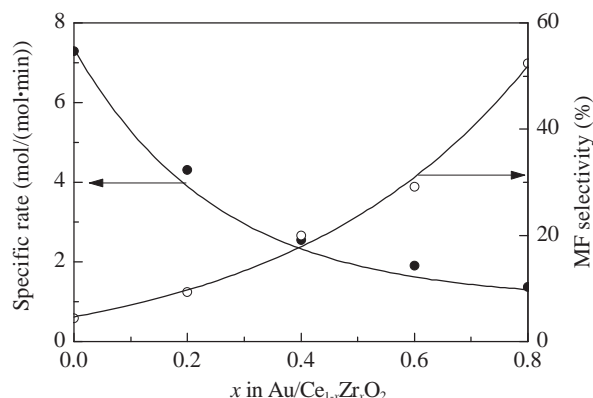


图5 载体组分对 $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂上甲醇选择氧化本征活性及甲酸甲酯选择性的影响

Fig. 5. Dependence of the activity and selectivity for methyl formate (MF) in CH_3OH oxidation on the support compositions of $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts. Reaction conditions: 353 K, 6% CH_3OH -3% O_2 , balance N_2 , 150 ml/min total flow rate, 10–80 mg catalyst, 1.1%–1.4% conversion.

著增至 52.4%.

将 $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂活性与其 OSC 值作图, 结果如图 6 所示. 二者呈现良好的线性关系, 表明载体对甲醇选择氧化反应活性的影响源于催化剂的 OSC 值, 即表面活性氧浓度的变化. 与上文以及 CO 低温氧化反应^[29]中发现的规律一致, 揭示了 Au 催化剂中的载体效应可能主要源于载体对其表面活性晶格氧数目的影响.

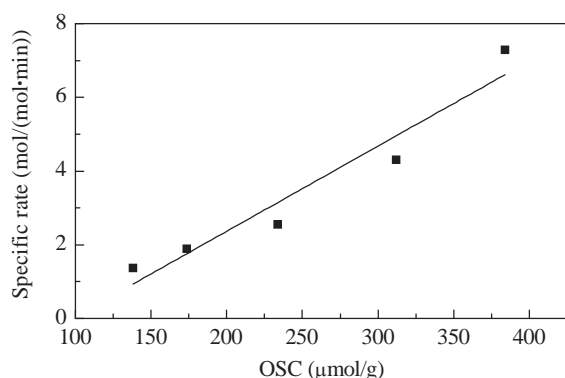


图 6 $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂的 OSC 值与其催化甲醇选择氧化活性的关系

Fig. 6. Correlation between the OSC values and the activity of $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts in CH_3OH selective oxidation. Reaction conditions: 353 K, 6% CH_3OH -3% O_2 , balance N_2 , 150 ml/min total flow rate, 10–80 mg catalyst, 1.1%–1.4% conversion; OSC measured at 303 K.

基于现有研究结果, 甲醇选择氧化产物 MF 选择性不仅与催化剂的氧化能力有关, 而且取决于其表面酸碱性^[30,34].

为了认识所观察到的载体对 MF 选择性影响的可能原因, 我们表征了 $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂的酸碱性. 图 7 为催化剂 Au/CeO_2 , $\text{Au}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 和 $\text{Au}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 的 CO_2 -TPD 谱. 由图可见, 各样品均仅在 400 K 左右出现了单一的 CO_2 脱附峰, 起始温度分别为 325, 325 和 328 K, 中心温度分别为 404, 397 和 398 K. 可见, 催化剂表面的碱性差别不大. 但 $\text{Au}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 和 $\text{Au}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 的脱附峰在高温一侧出现了相似的拖尾现象, 说明它们含有比 Au/CeO_2 更强的碱性中心. 通过脱附峰面积算得 Au/CeO_2 , $\text{Au}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 和 $\text{Au}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 催化剂的 CO_2 脱附量分别为 37.4, 40.2 和 36.6 $\mu\text{mol}/\text{g}$. 可见, 各样品表面的碱中心量差别不大. 总体而言, 这三个样品特别是 $\text{Au}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 和 $\text{Au}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 含有相似强度和数量的碱中心.

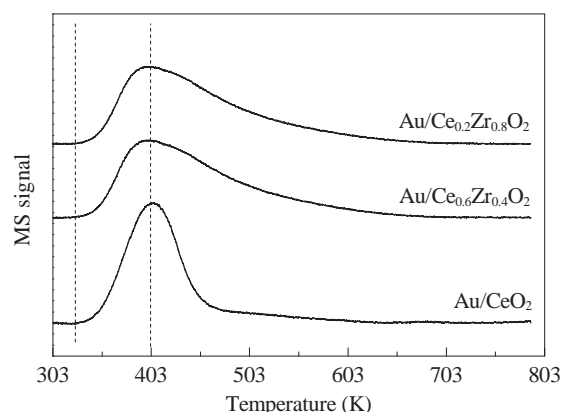


图 7 Au/CeO_2 , $\text{Au}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 和 $\text{Au}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 催化剂的 CO_2 -TPD 谱

Fig. 7. CO_2 -TPD profiles of Au/CeO_2 , $\text{Au}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, and $\text{Au}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ catalysts.

图 8 为催化剂样品 Au/CeO_2 , $\text{Au}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 和 $\text{Au}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 的 NH_3 -TPD 谱. 由图可见, 各样品均在 431~774 K 范围内出现一个较宽的脱附峰. 对脱附峰进行 Gauss 拟合后, 可分解为三个峰, 其中前两个对应于中强酸中心 (分别位于 ~510 和 ~580 K) 后者对应于强酸中心 (~680 K).

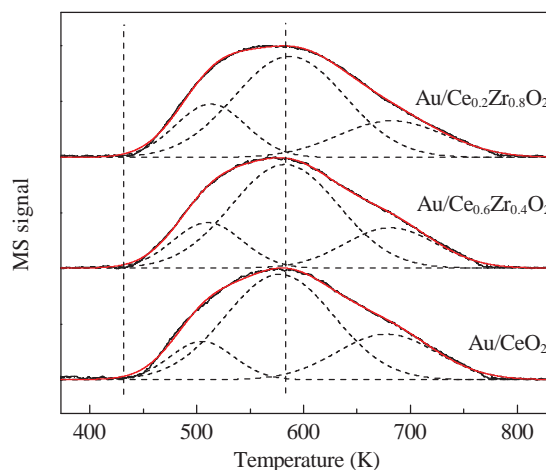


图 8 Au/CeO_2 , $\text{Au}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 和 $\text{Au}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 催化剂的 NH_3 -TPD 谱

Fig. 8. NH_3 -TPD profiles of Au/CeO_2 , $\text{Au}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, and $\text{Au}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ catalysts.

各样品的脱附 NH_3 量列于表 2. 可以看出, Au/CeO_2 样品表面酸强度最弱, 各峰分别位于 504.9, 577.6 和 677.5 K. 随着载体中 Zr 含量的增加, 酸强度略有增加; 至 $\text{Au}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 样品时, 对应的峰温分别为 513.3, 586.9 和 682.6 K. 另由表 2 可见, 位于 ~580 K 的中等强度酸中心数量最大, 约占总酸量

表 2 NH_3 -TPD 脱附曲线经 Gauss 拟合后得到的峰温及对应峰的 NH_3 脱附量

Table 2 Temperatures of deconvoluted NH_3 desorption peaks and desorption amounts of NH_3

Catalyst	Peak temperature (K)			Amount of NH_3 ($\mu\text{mol/g}$)			Total
	1	2	3	Peak 1	Peak 2	Peak 3	
Au/CeO ₂	504.9	577.6	677.5	5.1	23.9	9.5	38.5
Au/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	510.2	582.6	681.2	6.6	23.4	7.8	37.8
Au/Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂	513.3	586.9	682.6	7.9	23.5	8.3	39.6

的 60%, 且三个催化剂之间很接近; 位于~510 K 的中等强度酸中心和强酸中心 (~680 K) 约各占总酸量的 20%, 三个催化剂之间也比较相近。

CO 吸附的 FT-IR 光谱常用于表征催化剂表面的羟基及其酸性。图 9 为各 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂在 3000~3500 cm⁻¹ 区域内吸附 CO 的 FT-IR 谱。此区间的宽峰归属于表面羟基的特征吸收^[35]。由图可见, 各催化剂吸附 CO 后, 其羟基吸收峰没有明显差别, 均位于 3255 cm⁻¹ 附近, 表明它们的表面羟基与 CO 通过氢键作用的强度相似。这在一定程度上也反映了这些催化剂具有相似的表面酸性。

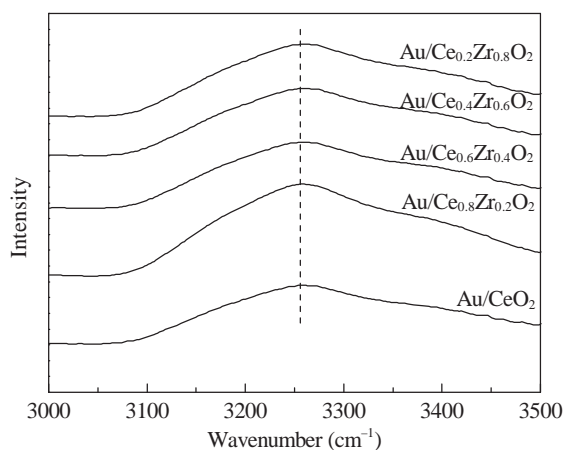


图 9 298 K 时 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂吸附 CO 后的 FT-IR 谱

Fig. 9. FT-IR spectra of CO adsorbed on Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ at 298 K.

结合 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂的酸碱性表征结果, 可以判断载体对 MF 选择性的影响不是因为催化剂表面酸碱性质的差异所致, 而可能与它们的 OSC 值, 即表面活性晶格氧的浓度密切相关。随着催化剂载体中 Ce 含量的降低, 活性氧的浓度降低, 使得催化剂的氧化能力降低, 从而有利于 MF 的生成。这与通常在金属氧化物表面甲醇反应的规律一

致^[30,34]。

4. 结论

采用沉积-沉淀法制备了一系列不同 Ce/Zr 比的 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂。结果表明, 它们具有相似的载体粒径和晶相结构、Au 负载量、Au 粒子尺寸和价态。在此基础上, 考察了它们催化甲醇完全氧化和选择性氧化反应活性, 发现均存在显著的载体效应。随着催化剂 Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 载体中 Ce 含量的降低, 其催化甲醇完全氧化和选择性氧化反应活性均降低。这源于载体中 Ce 含量的变化影响了相应 Au 催化剂的储氧量, 即活性氧浓度。甲醇选择氧化产物甲酸甲酯的选择性则随载体中 Ce 含量的下降而明显提高。发现这并不是由于催化剂表面酸碱性的影响所致。随着催化剂载体中 Ce 含量的降低, 其表面活性氧浓度减少, 导致其氧化能力降低, 从而提高了甲酸甲酯选择性, 抑制了完全氧化产物 CO₂ 的生成。该结果揭示了氧化物负载 Au 催化剂中载体效应的本质, 有助于进一步根据目标反应的要求提高它们的催化活性或产物选择性。

参 考 文 献

- Bond G C, Thompson D T. *Catal Rev-Sci Eng*, 1999, 41: 319
- Haruta M, Daté M. *Appl Catal A*, 2001, 222: 427
- Choudhary T V, Goodman D W. *Top Catal*, 2002, 21: 25
- Kung H H, Kung M C, Costello C K. *J Catal*, 2003, 216: 425
- Stephen A, Hashmi K, Hutchings G J. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, 45: 7896
- Grzybowska-Swierkosz B. *Catal Today*, 2006, 112: 3
- Kung M C, Davis R J, Kung H H. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 11767
- Della Pina C, Falletta E, Prati L, Rossi M. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2077
- Corma A, Garcia H. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2096
- Ma Zh, Dai Sh. *Nano Res*, 2011, 4: 3
- Wei Y Ch, Liu J, Zhao Zh, Duan A J, Jiang G Y. *J Catal*, 2012, 287: 13
- Lopez N, Janssens T V W, Clausen B S, Xu Y, Mavrikakis M, Bligaard T, Nørskov J K. *J Catal*, 2004, 223: 232
- Choudhary T V, Goodman D W. *Appl Catal A*, 2005, 291: 32
- Grunwaldt J-D, Maciejewski M, Becker O S, Fabrizioli P, Baiker A. *J Catal*, 1999, 186: 458
- Bond G C, Thompson D T. *Gold Bull*, 2000, 33: 41
- Haruta M. *Gold Bull*, 2004, 37: 27
- Weiherr N, Bus E, Delannoy L, Louis C, Ramaker D E,

- Miller J T, van Bokhoven J A. *J Catal*, 2006, 240: 100
- 18 Carrettin S, Concepción P, Corma A, Lopez-Nieto J M, Puentes V F. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, 43: 2538
- 19 Zhang X, Wang H, Xu B Q. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 9678
- 20 Schubert M M, Hackenberg S, van Veen A C, Muhler M, Plzak V, Behm R J. *J Catal*, 2001, 197: 113
- 21 Janssens T V W, Carlsson A, Puig-Molina A, Clausen B S. *J Catal*, 2006, 240: 108
- 22 Kotobuki M, Leppelt R, Hansgen D A, Widmann D, Behm R J. *J Catal*, 2009, 264: 67
- 23 Dobrosz-Gomez I, Kocemba I, Rynkowski J M. *Appl Catal B*, 2008, 83: 240
- 24 Dobrosz-Gomez I, Kocemba I, Rynkowski J M. *Appl Catal B*, 2009, 88: 83
- 25 Dobrosz-Gomez I, Kocemba I, Rynkowski J M. *Catal Lett*, 2009, 128: 297
- 26 Dobrosz-Gomez I, Gomez-Garcia M A, Rynkowski J M. *Pol J Environ Stud*, 2009, 18: 587
- 27 Dobrosz-Gomez I, Gomez-Garcia M A, Rynkowski J M. *Kinet Catal*, 2010, 51: 823
- 28 Si R, Zhang Y W, Li Sh J, Lin B X, Yan Ch H. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 12481
- 29 Zhang H P, Liu H Ch. *J Nat Gas Chem*, 2012, in press
- 30 Tatibouët J M. *Appl Catal A*, 1997, 148: 213
- 31 Xu B J, Liu X Y, Haubrich J, Madix R J, Friend C M. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, 48: 4206
- 32 Wittstock A, Zielasek V, Biener J, Friend C M, Bäumer M. *Science*, 2010, 327: 319
- 33 Han M M, Wang X J, Shen Y N, Tang Ch H, Li G Sh, Smith R L Jr. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 793
- 34 Liu H, Iglesia E. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 2155
- 35 Manzoli M, Bocuzzi F, Chiorino A, Vindigni F, Deng W L, Flytzani-Stephanopoulos M. *J Catal*, 2007, 245: 308

Graphical Abstract

Chin. J. Catal., 2013, 34: 235–242 doi: 10.3724/SP.J.1088.2013.20543

Support effects on properties of Ce-Zr mixed oxide-supported gold catalysts in oxidation of methanol

ZHANG Hongpeng, LIU Haichao*
Peking University

Higher Ce contents in Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ lead to a greater number of active surface oxygen species adjacent to Au sites, and consequently to higher activity and lower methyl formate selectivity in methanol oxidation.

