

掺杂 La^{3+} 对纳米 Au/TiO_2 催化剂结构和性能的影响

侯凯军 孟明* 邹志强 吕倩

(天津大学化工学院催化科学与工程系, 天津 300072)

摘要: 采用三嵌段共聚物聚乙醚-聚丙烯醚-聚乙醚 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123) 为有机模板剂分别合成了纯的和掺杂少量 La^{3+} 的介孔 TiO_2 载体, 用沉积-沉淀法制得负载金催化剂。运用 N_2 吸附-脱附(BET)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、高分辨电镜技术(HR-TEM)和 X 射线能量分散谱(EDX)对催化剂的结构与形貌进行了表征。BET 结果表明, 采用 P123 为模板剂合成的纯 TiO_2 具有较大的比表面积($103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和均一的介孔结构($\sim 4.1 \text{ nm}$), 掺杂 La^{3+} 后, 其比表面积进一步提高到 $122 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 同时孔径也有所增大($\sim 4.9 \text{ nm}$)。450 $^\circ\text{C}$ 焙烧后, Au/TiO_2 催化剂的介孔结构已部分被破坏, 而 $\text{Au}/\text{La}-\text{TiO}_2$ 催化剂仍保持较均匀的介孔结构; Au/TiO_2 催化剂表面的 Au 主要以金属态存在, 而 $\text{Au}/\text{La}-\text{TiO}_2$ 催化剂表面除 Au^0 外, 还有少量 Au_2O_3 物种。HR-TEM 结果表明, 400 $^\circ\text{C}$ 焙烧后, Au/TiO_2 催化剂上金晶粒尺寸在 6~8 nm 范围内, 而 $\text{Au}/\text{La}-\text{TiO}_2$ 催化剂上金晶粒尺寸在 5 nm 左右; 450 $^\circ\text{C}$ 焙烧后, Au/TiO_2 中金晶粒尺寸显著提高至 20 nm 以上, 而 $\text{Au}/\text{La}-\text{TiO}_2$ 中金晶粒尺寸仅在 9 nm 左右。活性测试结果表明, 400 $^\circ\text{C}$ 及以下温度焙烧的 Au/TiO_2 和 $\text{Au}/\text{La}-\text{TiO}_2$ 催化剂均显示出很好的 CO 氧化活性, 室温下就能将 CO 完全氧化。但是, 经 450 $^\circ\text{C}$ 焙烧后, Au/TiO_2 催化剂上 CO 完全氧化温度高达 86 $^\circ\text{C}$, 而在 $\text{Au}/\text{La}-\text{TiO}_2$ 催化剂上仅为 53 $^\circ\text{C}$ 。少量 La^{3+} 的掺杂有效抑制了金晶粒的烧结, 使金催化剂具有较高的活性和热稳定性。

关键词: 纳米金催化剂; 一氧化碳氧化; 介孔二氧化钛; P123 模板剂; 掺杂; La^{3+}

中图分类号: O614.33+1; O614.123; O614.41+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1538-07

Effect of La^{3+} Doping on the Structures and Performance of Nano-structured Au/TiO_2 Catalysts

HOU Kai-Jun MENG Ming* ZOU Zhi-Qiang LU Qian

(Department of Catalysis Science and Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: The mesoporous TiO_2 and $\text{La}-\text{TiO}_2$ were synthesized by using P123 as an organic template, and the supported gold catalysts were prepared by using deposit-precipitation method. The N_2 adsorption-desorption, XRD, XPS, HR-TEM and Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis techniques were employed to characterize the structures of the catalysts. The results of N_2 adsorption-desorption show that the synthesized TiO_2 possesses high surface area ($103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and uniform mesoporous structure with the pore size mainly centered at $\sim 4.1 \text{ nm}$. With the doping of La^{3+} , the surface area and the pore size of La^{3+} doped mesoporous TiO_2 increase to $122 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $\sim 4.9 \text{ nm}$, respectively. After calcination at 450 $^\circ\text{C}$, the mesoporous structure of Au/TiO_2 has collapsed partly, while that of $\text{Au}/\text{La}-\text{TiO}_2$ is well maintained. The gold in Au/TiO_2 calcined at 450 $^\circ\text{C}$ exists as Au^0 , but in La^{3+} doped catalyst there is a small portion of Au_2O_3 in addition to Au^0 . The results of HR-TEM show that after calcination at 400 $^\circ\text{C}$, the crystallite sizes of Au in Au/TiO_2 and $\text{Au}/\text{La}-\text{TiO}_2$ are 6~8 nm and $\sim 5 \text{ nm}$, respectively. After calcination at 450 $^\circ\text{C}$, the Au crystallites in Au/TiO_2 increase to above 20 nm, while in $\text{Au}/\text{La}-\text{TiO}_2$ they still keep very small size of $\sim 9 \text{ nm}$. For ambient CO oxidation, all the catalysts calcined at 400 $^\circ\text{C}$ or below exhibit

收稿日期: 2007-04-11。收修改稿日期: 2007-08-12。

国家高技术研究发展计划(863 计划)(No.2006AA06Z348)和国家自然科学基金(No.20676097)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mengm@tju.edu.cn; Tel: 022-27892275

第一作者: 侯凯军, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 环境催化。

excellent activity. After calcination at 450 °C, the temperature for the full conversion of CO over Au/TiO₂ reaches 86 °C, while the temperature is only 53 °C over Au/La-TiO₂. The doping of a small amount of La³⁺ effectively inhibits the sintering of Au crystallites, and therefore, makes the catalyst possess good activity and high thermal stability.

Key words: nano-structured gold catalyst; carbon monoxide oxidation; mesoporous titania; P123 template; doping; La³⁺

自从 1989 年 Haruta 等^[1]发现负载在过渡金属氧化物上的金催化剂对 CO 低温氧化表现出很高的催化活性之后,金催化剂引起了人们的极大兴趣与关注。大量研究表明^[2,3],影响负载型金催化剂最重要的两个因素为:(1) 金的晶粒尺寸;(2) 金与载体之间的相互作用。在众多负载型金催化剂中,由于 Au 与 TiO₂ 载体之间具有较强的相互作用,Au/TiO₂ 成为当前的研究热点之一^[3-5]。Au/TiO₂ 对 CO 低温氧化^[6],低温水气变换^[7],丙烯环氧化^[8]等反应都表现出良好的催化性能,具有很好的应用前景。目前,Au/TiO₂ 催化剂的主要缺点是热稳定性差,一般在 300 °C 以上焙烧时就会部分或者完全失活^[4,5,9,10],很大程度上限制了它的实际应用,因此,改善 Au/TiO₂ 催化剂的热稳定性尤为必要。

研究表明,La₂O₃ 作为一种结构助剂,对表面高分散的贵金属及 γ-Al₂O₃ 具有良好的热稳定性作用^[11]。Yuan 等^[12]研究发现,向 TiO₂ 中掺杂少量的 La³⁺ 可以提高介孔 TiO₂ 的热稳定性,改善 TiO₂ 光催化转化甲基橙的催化活性。本工作采用三嵌段式共聚物 P123 作为模板剂合成了介孔 TiO₂ 及原位掺杂 LaCl₃ (原子比 La/Ti=0.50%) 的介孔 La-TiO₂, 以此为载体制备了相应的 Au/TiO₂ 及 Au/La-TiO₂ 催化剂,系统考察了 La³⁺ 的掺杂对金晶粒的分散性及金催化剂的活性和热稳定性的影响。本工作制备的 Au/La-TiO₂ 催化剂不仅比 Au/TiO₂ 催化剂具有更好的 CO 低温氧化性能,而且其热稳定与文献^[5,9,10]相比有明显改善。这种通过原位改性向 TiO₂ 中掺杂 La³⁺,来改善 Au/TiO₂ 催化剂的活性和热稳定性的研究尚未见报道。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 TiO₂ 的合成

TiO₂ 的合成采用有机模板法,将 4.5 g 模板剂 P123(Sigma-Aldrich, A.R.) 溶解到 50 mL 的乙醇中,不断搅拌下逐滴加入 10 mL TiCl₄ 溶液,使 TiCl₄:

EtOH:P123 物质的量的比为 1:9.4:0.008 5,该混合溶液于室温下剧烈搅拌 2 h,再于 40 °C 水浴中老化 5 d,400 °C 焙烧 5 h,得到 TiO₂ 载体,记做 TiO₂。掺杂 La³⁺ 的载体制备,首先在 50 mL 的乙醇中加入 0.168 g 的 LaCl₃·7H₂O,使 LaCl₃·7H₂O:TiCl₄:EtOH:P123 物质的量的比为 0.005:1:9.4:0.008 5,其余步骤与上述方法相同,得到掺杂 LaCl₃ 的 TiO₂ 载体,记作 La-TiO₂,掺杂量为 La/Ti=0.50%(原子比)。

1.1.2 Au/TiO₂ 的制备

分别采用 TiO₂ 和 La-TiO₂ 为载体,用沉积-沉淀法制备理论负载量为 1%(Au 对载体的质量百分数)的金催化剂。实验以 NaOH 溶液作为沉淀剂。首先用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液将 152.3 mL 1.00 mmol·L⁻¹ 的 HAuCl₄ 溶液的 pH 值调为 8,然后将 3 g TiO₂ 粉末加入到上述 HAuCl₄ 溶液中,此时溶液的 pH 值会不断下降,继续加 NaOH 溶液调节使 pH 值保持为 8。将此悬浮液在 70 °C 下剧烈搅拌 2 h,此过程中悬浮液的颜色由乳白色逐渐变成苍白的浅紫色,悬浮液冷却后测得的 pH 值约为 8。样品经洗涤、过滤、室温下干燥,于不同温度下焙烧 4 h,得到 Au/TiO₂ 和 Au/La-TiO₂ 催化剂。

1.2 催化剂表征

催化剂的比表面积和孔径分布测试使用美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA 2000 SERIES 型物理吸附仪在-196 °C 下进行。测试前,样品于 200 °C 真空条件下处理 10 h。用 BET 公式由 N₂ 吸附-脱附等温线的吸附支计算样品的比表面积,用 Barrett Joyner-Halenda(BJH)公式由脱附支计算孔径分布。

X 射线衍射 (XRD) 测试采用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert Pro 型多晶粉末衍射仪,Co Kα(λ=0.179 02 nm) 为辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,2θ 扫描范围为 20°~90°,步长为 0.017°。由于金在 2θ=93.3° 有一特征衍射峰,该峰与锐钛矿或金红石结构的 TiO₂ 衍射峰均不重叠,故负载金后的样品的扫描范围选择 85°~105°,步长为 0.017°。

X 射线光电子能谱 (XPS) 测试在 PHI-1600

ESCA SYSTEM 型 X 射线光电子能谱仪上进行,光源为 Mg K α 射线($E_b=1\,653.6\text{ eV}$),真空度为 $5.0\times 10^{-6}\text{ Pa}$,结合能误差为 $\pm 0.2\text{ eV}$,以污染碳(C1s, $E_b=284.8\text{ eV}$)作为结合能校正标准。

催化剂的孔结构与形貌、金晶粒大小与分布及元素组成测试在 Philips TecnaiG²F20 型 HR-TEM 仪器上进行,测试前样品用乙醇经超声波分散,在铜网上晾干后直接拍摄,电子加速电压为 200 kV。

1.3 催化剂活性评价

活性测试在内径为 8 mm 的石英管式固定床反应器中进行,原料气组成为 CO:O₂:N₂ 物质的量的比为 1:3:96,空速约 22 500 h⁻¹。用配有 TCD 检测器和甲烷转化炉的气相色谱仪(北京分析仪器厂,SP-3430 型)分析原料和产物。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1(a)、(b)分别为 400 °C 焙烧的 TiO₂ 和 La-TiO₂ 的 XRD 图。由此图可见,400 °C 焙烧时,TiO₂ 和 La-TiO₂ 载体均为锐钛矿晶相,没有检测到 La₂O₃ 相的衍射峰,因为 La³⁺ 的掺杂量太低。此外,掺杂 La³⁺ 后,TiO₂ 衍射峰的位置也没有发生改变,表明 La³⁺ 并未进入到 TiO₂ 晶格形成固溶体,这与 La³⁺ 的半径(0.101 6 nm)比 Ti⁴⁺(0.068 nm)大得多有关。La³⁺ 可能比较均匀地分散在 TiO₂ 纳米微晶中,这有利于表面相互作用形成 Ti-O-La 键合,从而阻止锐钛矿晶粒的长大^[12],这一点从掺杂 La³⁺ 样品的衍射峰变弱和宽化可以看出。对于负载催化剂,由于 Au 的负载量太低,其 XRD 图中只能检测到载体的衍射峰,故未示出。

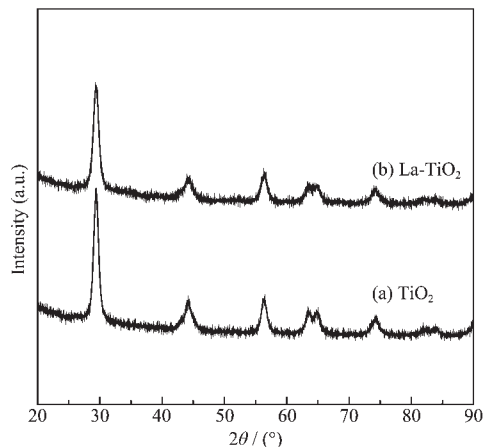


图 1 载体 TiO₂ 和 La-TiO₂ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the support calcined at 400 °C

2.2 比表面积和孔径分布结果

图 2(a)、(b)分别是 Au/TiO₂ 和 Au/La-TiO₂ 经 450 °C 焙烧后的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。由图 2(a)可见,Au/TiO₂ 和 Au/La-TiO₂ 均具有典型的 IV 类吸附-脱附等温线,在 $P/P_0=0.4\sim 0.9$ 范围内都有明显的滞后环,这是介孔结构存在的有力证据。表 1 为载体经 400 °C 焙烧以及负载金催化剂经 450 °C 焙烧后样品的比表面积、平均孔径和孔容。可以看出,同掺杂 La³⁺ 的载体相比,纯 TiO₂ 载体比表面积、平均孔径和孔容相对较小,且 Au/TiO₂ 催化剂的孔径分布均一性较 Au/La-TiO₂ 大大下降(见图 2(b)),这可能是 TiO₂ 在焙烧时部分介孔结构塌陷所致^[12]。上述结果说明少量 La³⁺ 的掺杂有助于提高介孔结构的热稳定性,这与 XRD 结果一致。

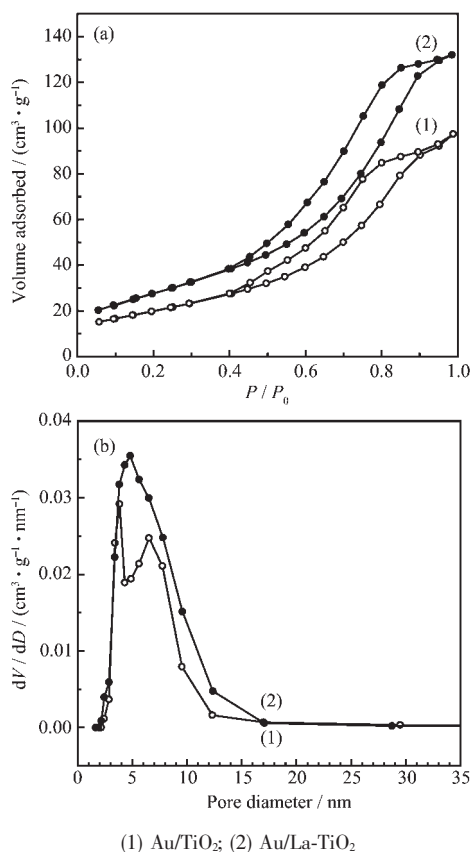


图 2 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of the samples

经 450 °C 焙烧后,Au/TiO₂ 的比表面积与载体 TiO₂ 相比下降了 20.4%,平均孔径也增大,而 Au/La-TiO₂ 的比表面积与 La-TiO₂ 相比仅下降了 2.5%,平均孔径保持不变,表明 La³⁺ 的掺杂有利于保持催化剂的高比表面积。此外,两载体负载金后,孔容均有

表 1 400 °C 焙烧载体及 450 °C 焙烧的催化剂的比表面积、平均孔径和孔容

Table 1 Textural data of the support calcined at 400 °C and the catalysts calcined at 450 °C

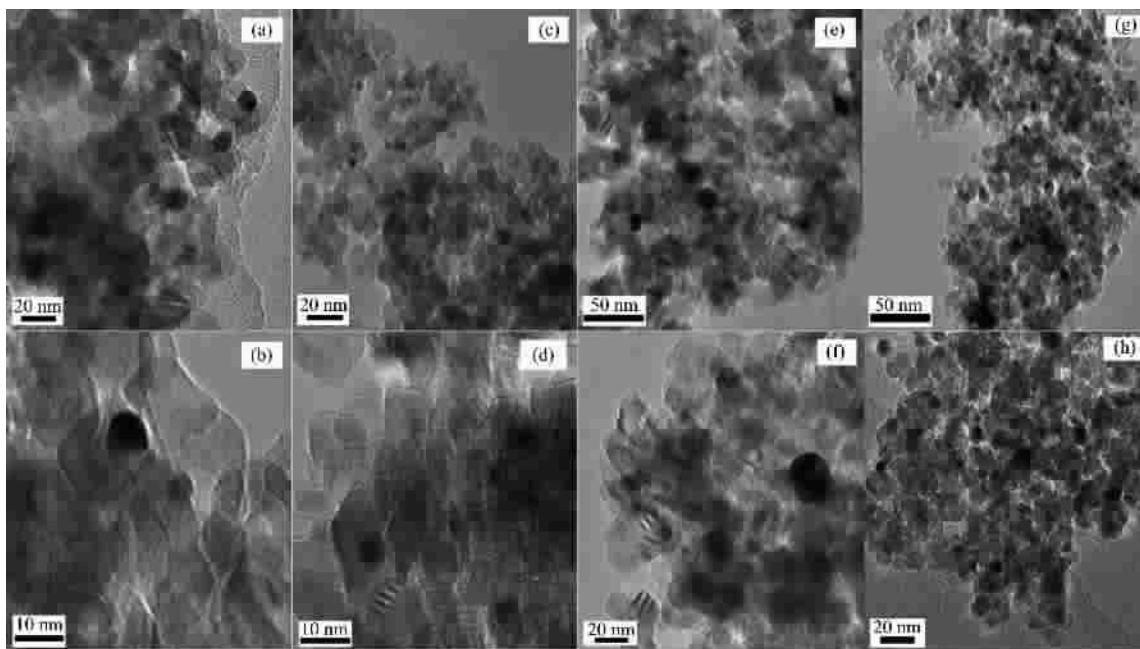
Sample	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
TiO_2	103	4.1	0.183 7
La-TiO_2	122	4.9	0.225 9
Au/TiO_2	82	4.5	0.160 0
$\text{Au}/\text{La-TiO}_2$	119	4.9	0.217 1

所减小,可能是部分金晶粒沉积于介孔孔道内所致。这与 Yin 等报道的介孔 Al_2O_3 负载的金催化剂类似^[13]。

2.3 HR-TEM 结果

负载金催化剂的 HR-TEM 形貌图示于图 3。由图 3(a)、(b)可知, Au/TiO_2 在 400 °C 焙烧后, TiO_2 的晶粒尺寸在 12 nm 左右, 金晶粒尺寸在 6~8 nm 范围内, 且分散不是十分均匀, 有些金晶粒已经局部聚集。掺杂 La^{3+} 后, 如图 3(c)、(d)所示, TiO_2 的晶粒尺寸约为 9 nm, 金晶粒主要分散在 TiO_2 晶粒之间和介孔孔道内部, 分散比较均匀, 金晶粒尺寸在 5 nm 左右。将焙烧温度提高至 450 °C, Au/TiO_2 中金晶粒尺

寸增加到 20 nm 以上(参见图 3(e)、(f)), 金的聚集较严重; 而掺杂 La^{3+} 的样品, 虽有一定程度的聚集, 但大部分金晶粒尺寸在 9 nm 左右(参见图 3(g)、(h)), 且分散比较均匀。结合孔结构数据可知, 掺杂的 La^{3+} 一定程度上阻止了 TiO_2 介孔孔壁的塌陷, 使 La-TiO_2 的比表面积和介孔孔径增大, 从而使金晶粒能够更加均匀地分散在 La-TiO_2 表面和介孔孔道内, 有效抑制了金晶粒的聚集。此外, La_2O_3 是良好的分散助剂, 能促进金物种以及载体 TiO_2 的分散, 抑制锐钛矿晶粒的长大(XRD 结果)。由此可见, 原位掺杂 La^{3+} 对介孔 TiO_2 进行改性效果显著, 可以制得具有高热稳定性的负载金催化剂。

图 3 不同温度焙烧的 Au/TiO_2 和 $\text{Au}/\text{La-TiO}_2$ 的 TEM 照片Fig.3 TEM images of Au/TiO_2 and $\text{Au}/\text{La-TiO}_2$ calcined at different temperatures

2.4 EDX 结果

用 HR-TEM 配置的能谱仪(EDX)对不同金催化剂进行微区成分分析, 分析结果见图 4。图 4(a)是 Au/TiO_2 在 450 °C 焙烧后的微区成分分析结果, 从图中可以看出, Au/TiO_2 只含有 Au、Ti 2 种元素(图中显示的 Cu、C 是铜网支持膜本身引入的 2 种元

素), 而没有 Cl 元素, 表明催化剂在制备过程中 Cl- 已被洗涤去除。图 4(b)是 $\text{Au}/\text{La-TiO}_2$ 在 450 °C 焙烧后的微区成分分析 EDX 谱, 该图显示出在纳米级微区除了含有 Au、Ti、O 元素外还含有 La 元素, 表明 La^{3+} 与其它元素接触充分, 分散良好, 这进一步证实了催化剂结构和性能的改变正是由于 La^{3+} 的掺杂

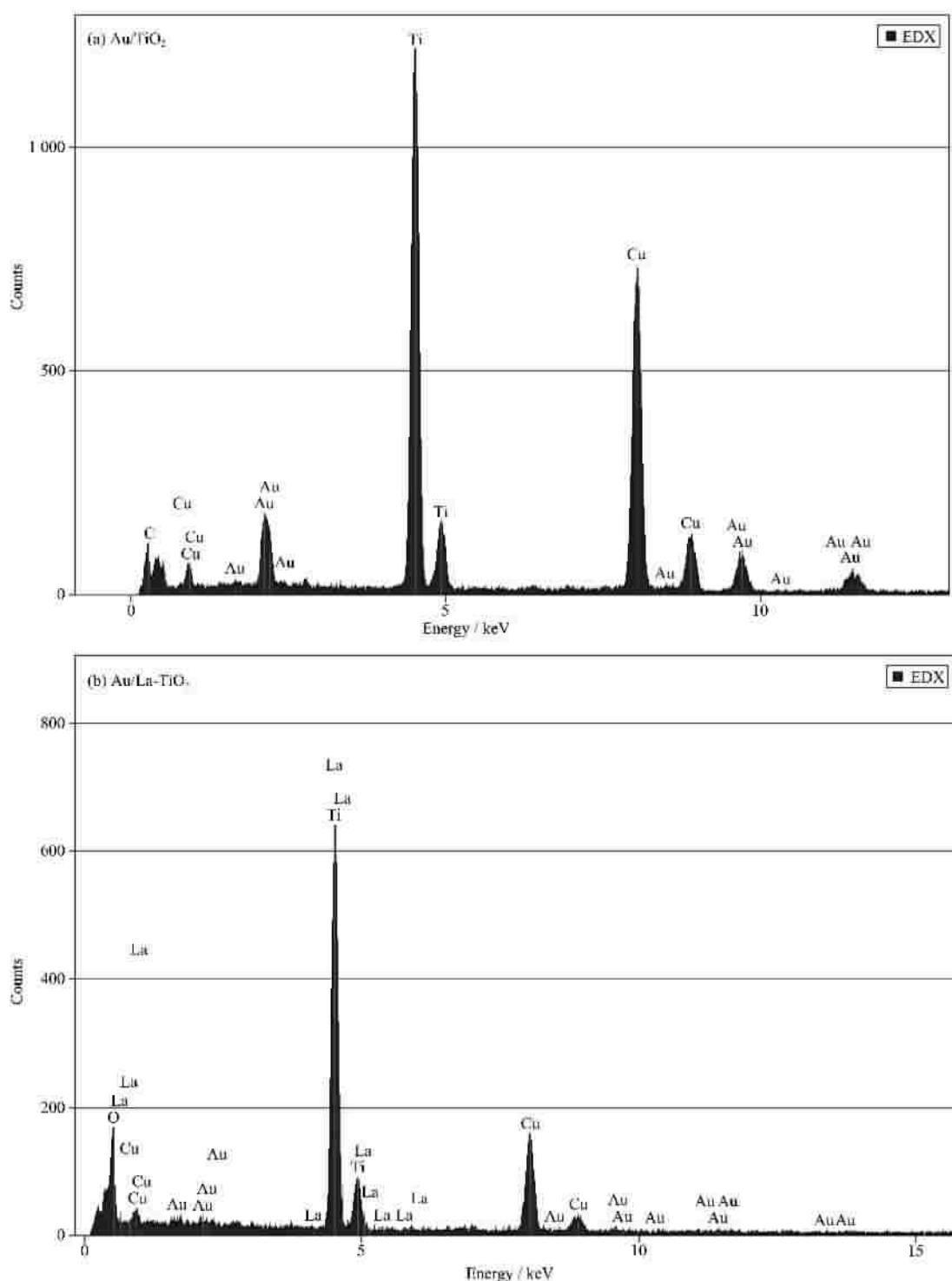


图 4 负载金催化剂的 EDX 谱图

Fig.4 EDX spectra of the supported Au catalysts calcined at 450 °C

所致,少量掺杂的 La³⁺抑制了 TiO₂ 锐钛矿晶粒的长大,阻止了金晶粒的聚集长大。

2.5 催化剂的 XPS 分析

图 5(a)、(b)分别是 Au/TiO₂ 和 Au/La-TiO₂ 在 450 °C 焙烧后 Au 的 XPS 谱图。从图 5(a)可以看出,Au/

TiO₂ 表面 Au 物种的 Au4f_{7/2} 和 Au4f_{5/2} 的电子结合能分别为 82.9 eV 和 86.5 eV ($\Delta E_b = 3.6$ eV),与单质金相应的结合能(84.0 eV 和 87.7 eV, $\Delta E_b = 3.7$ eV)^[14]很接近,而与 Au₂O₃ 相应的结合能(86.3 eV 和 89.6 eV)^[9]相差较大,表明 Au/TiO₂ 的表面 Au 物种主要以 Au⁰

形式存在。由于 TiO₂ 表面存在低浓度的氧空位 (TiO_{2-x}), 它是施主型缺陷位, 使 TiO₂ 表面存在少量的 Ti³⁺ [15], 在较高的焙烧温度下, 可能有一部分 Ti³⁺ 向 Au 转移电子, 导致 Au 的 4f 电子态密度增加, 相应的结合能向低能方向移动。

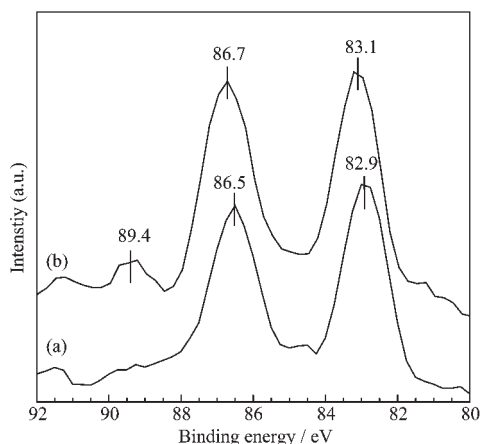


图5 负载金催化剂中 Au 的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of Au in the supported catalysts calcined at 450 °C

与纯 TiO₂ 负载金催化剂比较, 掺杂 La³⁺ 后的负载金催化剂存在 3 个结合能峰, 分别为 83.1, 86.7, 89.4 eV。前 2 个峰可归属为 Au⁰ 的 Au4f_{7/2} 和 Au4f_{5/2} 结合能峰, 而 89.4 eV 的峰与 Au₂O₃ 的 Au4f_{5/2} 的电子结合能 (89.6 eV) 更接近, 表明 Au/La-TiO₂ 催化剂表面 Au 主要以 Au⁰ 形式存在, 同时还存在少量的 Au₂O₃ 物种。Park 等 [9] 研究证实, 对于 CO 氧化而言, 氧化态的金物种比金属态的金具有更好的活性, 而 Bond 等 [16] 认为, 活性好的金催化剂既含有 Au⁰, 又含有氧化态的金物种 (Au⁺ 或 Au³⁺), 而且 Au⁺

或 Au³⁺ 物种的存在对于获得高活性的催化剂是十分重要的。由此可见, 目前, 对 Au 的活性物种的归属尚存在争议, 本文掺杂 La³⁺ 后少量 Au₂O₃ 的出现及其作用有待进一步研究。

2.6 活性评价结果

不同载体负载的金催化剂催化氧化 CO 的结果见表 2。可以看出, 当金的理论负载量完全相同时, Au/La-TiO₂ 显示出较好的活性和热稳定性。Au/TiO₂ 和 Au/La-TiO₂ 在 400 °C 及以下温度焙烧后, 均显示出很好的 CO 氧化活性, 室温下就能将 CO 完全氧化, 且 Au/La-TiO₂ 的催化活性稍优于 Au/TiO₂。当催化剂的焙烧温度提高到 450 °C 时, Au/TiO₂ 上 CO 完全氧化的温度高达 86 °C, 而在 Au/La-TiO₂ 上仅为 53 °C, 依然保持较好的催化活性。文献 [10] 中报道的 1wt% Au/TiO₂ 经 400 °C 焙烧后, 在 50 °C 时 CO 转化率只有 50%, 本文中 Au/La-TiO₂ 经 450 °C 焙烧后, 仍然能够在 53 °C 下将 1% CO 完全氧化, 显示出较高的活性和热稳定性。由表征结果可知, 对于负载型金催化剂而言, 其催化活性与载体的孔结构及晶粒大小有密切关系, 载体的孔结构及晶粒大小影响金在载体上的分散和金晶粒尺寸。当金负载在 La-TiO₂ 上时, 由于该载体的介孔孔径以及孔容相对较大, 金晶粒分散得更加均匀。在高温焙烧时, 由于 La³⁺ 的存在使得介孔孔壁保持较好的热稳定性, 金晶粒不会因孔壁的塌陷而聚集长大; La³⁺ 的存在还抑制了锐钛矿晶粒的长大, 负载在锐钛矿晶粒表面的金晶粒也很难通过表面迁移而发生聚集。由此可见, La³⁺ 作为一种稳定剂大大地提高了金晶粒的抗烧结能力, 提高了金催化剂的氧化活性。

表 2 不同温度焙烧的负载金催化剂催化氧化 CO 的活性

Table 2 CO oxidation activity over supported gold catalysts calcined at different temperatures

Sample	<i>T</i> ₁₀₀ (%) after calcination at different temperatures			
	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
Au/TiO ₂	14	19	26	86
Au/La-TiO ₂	11	18	25	53

3 结 论

(1) 采用 P123 为模板剂, 通过原位掺杂少量 LaCl₃ 成功制得了具有较大比表面积和均匀介孔孔径的 La-TiO₂, 掺杂的 La³⁺ 作为稳定剂阻止了介孔的塌陷, 抑制了 TiO₂ 锐钛矿晶粒的长大, 提高了 TiO₂ 的热稳定性。

(2) 对负载金催化剂, 随焙烧温度提高, La³⁺ 的掺杂对催化剂的抗烧结能力和活性影响越来越显著。在 400 °C 以下焙烧时, Au/TiO₂ 和 Au/La-TiO₂ 都具有良好的室温 CO 氧化活性, La³⁺ 的掺杂对金催化剂的活性影响并不明显。但是, 当催化剂在 450 °C 焙烧时, Au/TiO₂ 的金晶粒尺寸超过 20 nm, 该催化剂上 CO 完全氧化的温度达到 86 °C; 而 Au/La-TiO₂

的金晶粒尺寸依然能够保持在 9 nm 左右,CO 完全氧化温度仅为 53 ℃,明显优于文献^[10]报道的 1wt% Au/TiO₂ 的活性。掺杂的 La³⁺作为稳定剂抑制了金晶粒在高温下的烧结和聚集,从而使 Au/La-TiO₂ 显示出较好的催化性能和热稳定性。

参考文献:

- [1] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, et al. *J. Catal.*, **1989**, **115**(2):301~309
- [2] Bond G C, Thompson D T. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1999**,**41**(3~4):319~388
- [3] Valden M, Lai X, Goodman D W. *Science*, **1998**,**281**:1647~1650
- [4] Daté M, Haruta M. *J. Catal.*, **2001**,**201**(2):221~224
- [5] Li W C, Comotti M, Schüth F. *J. Catal.*, **2006**,**237**(1):190~196
- [6] LU Qian(吕倩), MENG Ming(孟明), ZHA Yu-Qing(查宇清). *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2006**,**27**(12):1111~1116
- [7] Boccuzzi F, Chiorino A, Manzoli M, et al. *J. Catal.*, **1999**, **188**(1):176~185
- [8] Stangland E E, Stavens K B, Andres R P. et al. *J. Catal.*, **2000**,**191**(2):332~347
- [9] Park E D, Lee J S. *J. Catal.*, **1999**,**186**(1):1~11
- [10] Wolf A, Schüth F. *Appl. Catal. A*, **2002**,**226**:1~13
- [11] WANG Wen-Dong(汪文栋), LIN Pei-Yan(林培琰), FU Yi-Lu(伏羲路), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **1999**, **20**(5):524~529
- [12] Yuan S, Sheng Q R, Zhang J L, et al. *Micro. & Meso. Mater.*, **2005**,**79**:93~99
- [13] Yin D H, Qin L S, Liu J F, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2005**, **240**:40~48
- [14] Grunwaldt J D, Maciejewski M, Becker O S, et al. *J. Catal.*, **1999**,**186**(2):458~469
- [15] Schierbaum K D, Fischer S, Wincott P, et al. *Surf. Sci.*, **1997**, **391**(1~3):196~203
- [16] Bond G C, Thompson D T. *Gold Bull.*, **2000**,**33**:41~51