

掺杂 Zr^{4+} 对纳米 Au/TiO_2 催化剂结构和性能的影响

张 兵 孙传智 齐 蕾 董 林*

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 采用氨水反滴加沉淀法合成了 Zr^{4+} 掺杂的系列 TiO_2 载体, 以尿素溶液为沉淀剂, 用沉积-沉淀法制备负载金催化剂。运用 N_2 吸附-脱附(BET)、X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光(XRF)、高分辨电镜(HR-TEM)和氨吸附红外光谱(NH_3 -IR)等技术对催化剂的结构与形貌进行了表征, 并在色谱-微反应装置上考察了催化剂对 CO 氧化反应的活性。结果表明: (1) 少量的 Zr^{4+} 掺杂可形成锐钛矿型固溶体, 且载体的比表面积增大; 随着 Zr^{4+} 掺杂量增加至 10% 以上, 载体逐渐向无定形转变, 同时比表面积急剧增大。(2) 保持规整锐钛矿晶相的 Zr^{4+} 掺杂载体, 其表面 Lewis 酸位占有率较高, 且具备结构缺陷, 而无定形载体表面的 Lewis 酸位占有率大幅度降低。(3) 载体表面的 Lewis 酸位以及结构缺陷有利于增强载体对 Au 颗粒的锚定作用, 从而减弱焙烧过程中的颗粒聚集。(4) 少量 Zr^{4+} 掺杂入 TiO_2 载体中, 可以提高 Au 颗粒的抗烧结能力, 焙烧所得的 Au 颗粒尺寸较小(3.63 nm), 且表现出优异的催化活性, 在常温下就可以将 CO 完全氧化。

关键词: 负载金催化剂; 二氧化钛; 掺杂; Zr^{4+} ; CO 氧化反应; Au 颗粒尺寸

中图分类号: O614.123; O614.41[†]1; O614.41[†]2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)09-1798-07

Effect of Zr^{4+} Doping on Structures and Performance of Nano-Structured Au/TiO_2 Catalysts

ZHANG Bing SUN Chuan-Zhi QI Lei DONG Lin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093 China)

Abstract: A family of Zr^{4+} doped TiO_2 samples (denoted as $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) were prepared by addition of Zr^{4+} and Ti^{4+} precursors into ammonia solution and used as supports to obtain Au catalysts via deposition-precipitation with urea. The catalysts were characterized by N_2 -adsorption, XRD, XRF, HR-TEM and NH_3 -IR techniques, and their catalytic performance over CO oxidation was also evaluated. The results indicate: (1) Anatase titania-zirconia solid solutions with larger surface area could be formed by doping a small amount of Zr^{4+} , while amorphous structures appear when doping amount increases to more than 10%. (2) The ratio of Lewis acid site of the catalysts is determined by the nature of supports, i.e., amorphous and crystalline supports produce small and large ratio of Lewis acid site, respectively. (3) The particle size of Au is mainly influenced by the properties of the support. For supports with more structure defects and larger ratio of Lewis acid site, the growth and migration of Au particles are suppressed and small Au particles are obtained. (4) The doping of a small amount of Zr^{4+} effectively inhibits the sintering of Au, thus making the catalyst shown a good activity in CO oxidation with full conversion of CO at room temperature.

Key words: supported gold catalyst; titania; doping; Zr^{4+} ; carbon monoxide oxidation; gold particle size

收稿日期: 2011-03-21。收修改稿日期: 2011-05-13。

国家自然科学基金(No.20873060, No.20973091)和 973 国家重点基础研究发展计划(No.2010CB732302)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: donglin@nju.edu.cn, Tel: 025-83592290

0 引言

自从 1989 年 Haruta 等^[1]发现 Au 以半球形的纳米颗粒分散在过渡金属氧化物上显示出很高的 CO 氧化活性之后,金催化剂引起了人们的极大关注和兴趣。大量研究表明,负载型金催化剂对 CO 低温氧化^[1]、富氢条件下 CO 的优先氧化^[2]、 NO_x 的选择性还原^[3]以及丙烯环氧化^[4]等许多反应都表现出良好的催化性能。一般认为金颗粒的尺寸和金与载体之间的相互作用是影响负载型金催化剂催化活性最重要的两个因素^[5-6]。这两个因素都受到载体的影响,因此,载体的选择对负载型金催化剂意义重大^[7-9]。在众多载体中,由于 Au 与 TiO_2 载体之间具有较强的相互作用,Au/ TiO_2 已成为当前研究的热点之一^[10-13]。

但是 TiO_2 作为载体又具有明显的缺点:比表面积小和热稳定性较差^[11-12]。因此,研究者寻求各种方法来保留 TiO_2 的特性同时克服其存在的缺点。研究者发现,在 TiO_2 中掺入其他金属离子(掺杂离子可以作为一种结构助剂),对载体以及表面高分散的贵金属具有良好的热稳定性作用^[12-13]。侯凯军等^[12]研究表明,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。Rodriguez 等^[13]研究发现,适量 In^{3+} 的掺入提高了载体 TiO_2 的比表面积,并且载体表面增多的结构缺陷可以作为 Au 生长的嫁接位,进而制得较小的 Au 颗粒,显著提高催化剂的活性。近年来,由于 TiO_2-ZrO_2 复合氧化物比纯载体具有独特的优势^[14-15],吸引了国内外部分学者的兴趣。研究表明,其比表面积、热稳定性以及表面酸、碱性方面均优于单一组成,在 NO 脱除方向的催化剂中被广泛应用为载体。郑小明课题组^[14]在 $Ti_{0.50}Zr_{0.50}O_2$ 载体上负载 CuO,并将该催化剂用于 $NO+CO$ 的催化反应中,表现出很好的活性。Azizi 等^[15]在 $Ti_{0.50}Zr_{0.50}O_2$ 载体上负载贵金属 Au,并与纯载体催化剂进行了比较和研究,在此基础上初步探讨了影响 Au 颗粒生长的因素。但是,系统研究不同 Zr^{4+} 的掺杂量对 Au/ TiO_2 催化剂中 Au 颗粒生长以及催化活性的影响尚未见报道。

因此,本工作采用氨水反滴加沉淀法^[14]制备系列 $Ti_xZr_{1-x}O_2$ 载体,利用尿素沉积-沉淀法^[16-17]制备载金催化剂。在色谱-微反应装置上考察了催化剂对 CO 氧化反应的活性,用低温氮吸附-脱附、XRD、XRF、HRTEM 和 NH_3 -IR 等技术对催化剂表面结构、组成和酸碱性等性质进行了表征,并研究了这些性

质与活性的关系,得到了一些有意义的结果。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 载体 $Ti_xZr_{1-x}O_2$ 的制备

$Ti_xZr_{1-x}O_2$ 的合成以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $TiCl_4$ 为原料,用氨水溶液共沉淀制备^[14]。由于 $Zr(OH)_4$ 和 $Ti(OH)_4$ 的溶度积相差很大,所以采用氨水反滴加法使沉淀均匀,即把 Ti、Zr 盐的混合溶液滴入到氨水中。具体操作如下:将少量盐酸加入一定量的去离子水中,搅匀,在冰水浴且强烈搅拌下,将一定量的 $TiCl_4$ 滴入上述去离子水中,然后用去离子水稀释成浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $TiCl_4$ 水溶液(A);配制浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $ZrOCl_2$ 水溶液(B)。将配制的 A、B 溶液以指定 $n_Z:n_{Ti}$ 充分混合均匀,得到含有 Ti、Zr 盐的混合溶液(C)。将溶液 C 慢慢滴入到沉淀剂氨水溶液中,直至沉淀剂溶液 $pH=9$ 。所得氢氧化物沉淀在其母液中于室温下老化 24 h,抽滤,用去离子水洗涤至无 Cl^- ,经 $110^\circ C$ 干燥过夜,再于空气气氛中 $500^\circ C$ 焙烧 4 h 得到复合氧化物载体样品。

物质的量的比 $n_Z:n_{Ti}$ 分别为 0:100,1:99,5:95,10:90,20:80 和 30:70 时,对应载体标记为: TiO_2 , $Ti_{0.99}Zr_{0.01}O_2$, $Ti_{0.95}Zr_{0.05}O_2$, $Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_2$, $Ti_{0.80}Zr_{0.20}O_2$ 和 $Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$ 。

1.1.2 催化剂 $Au/Ti_xZr_{1-x}O_2$ 的制备

分别采用已制系列载体,利用沉积-沉淀法^[16-17]制备理论负载量为 2%(Au 对载体的质量百分数)的金催化剂,实验以尿素溶液为沉淀剂。将 1 g 载体加入到计算量含有 $HAuCl_4(4.2 \text{ mmol} \cdot L^{-1})$ 和尿素 ($0.42 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 的水溶液中,所得悬浮液在 $80^\circ C$ 下剧烈搅拌 16 h,使金充分负载在载体上。悬浮液冷却后离心、洗涤($0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ NaOH 洗涤 1 次,去离子水洗涤数次, $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $AgNO_3$ 检测为没有 Cl^-)、 $60^\circ C$ 真空干燥过夜,最后空气气氛下 $300^\circ C$ 焙烧 2 h,得到 $Au/Ti_xZr_{1-x}O_2$ 催化剂。系列催化剂的制备条件均保持一致,并且用 pH 计检测了各个溶液的 pH 值,在沉积时间段中,pH 值都是从起始的 2.30 变化至最终的 7.35。

1.2 催化剂表征

催化剂的比表面积测试在 Micromeritics ASAP-2020 型比表面和孔径测定仪上进行。样品首先在 573 K ,抽真空至 $0.6666 \text{ Pa}(5 \text{ } \mu\text{m Hg})$ 以下活化处理 4 h,然后在液氮温度(77 K)下进行比表面积测试。用

BET 公式由 N_2 吸附-脱附等温线的吸附支计算样品的比表面积。

X 射线衍射(XRD)测试在 Philips XPert Pro 型多晶粉末衍射仪上进行,采用 Cu 靶($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)为辐射源,Ni 滤波片。管电压为 40 kV,管电流为 40 mA, 2θ 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。

元素含量测试在美国赛默飞世尔科技 ARL ADVANTX X 射线荧光光谱仪(XRF)上进行。采用铈靶作为激发源,最大功率 3 600 W,管电压为 60 kV,管电流为 120 mA。测试是样品装于 Mylar 聚酯膜(厚度 $6\ \mu\text{m}$)的一次性塑料杯,内径 36 mm,样品室充氦气。使用 $300\ \mu\text{m}$ 黄铜滤光片,消除靶线的影响,探测器为闪烁计数器。

催化剂的形貌、金颗粒大小与分布在 JEM-2100CX 型透射电子显微镜上进行。测试前样品用乙醇经超声波分散 15 min,在铜网上晾干后直接拍摄,电子加速电压为 200 kV。金的颗粒平均尺寸运用如下公式计算: $d(\text{nm})=\sum n_i d_i / \sum n_i$, n_i 是指具有粒子尺寸为 d_i 的金颗粒数目。

氨吸附红外在 Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪上进行。仪器分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$,背景和样品的扫描次数均为 32 次,扫描波长为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$,利用氨气作为探针分子来表征样品表面的酸性位。取一定量的样品($\approx 15\ \text{mg}$)压制成薄而透明完整的自支撑片,将此自支撑片放入原位池中。样品在 $100\ ^\circ\text{C}$ 条件下用 $N_2(99.999\%)$ 预处理 1 h,脱去样品表面原有的吸附杂质,然后冷至室温,关闭 N_2 ,通入 $NH_3(99.999\%)$,流速为 $5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,吸附 30 min,再切换回 N_2 ,吹扫 30 min 去除物理吸附,最后进行样品的氨吸附红外谱图采集。

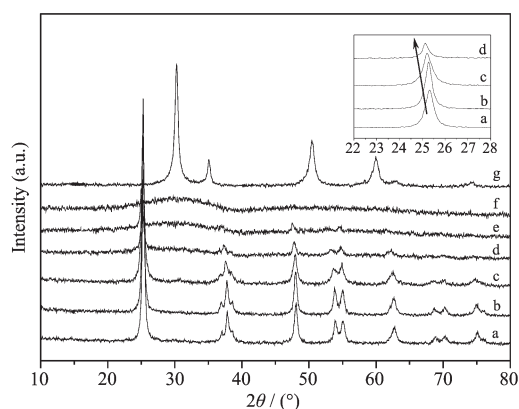
1.3 催化剂活性评价

CO 氧化活性测试在流动体系内进行。采用石英微反应器,催化剂用量 50 mg,反应气的体积组成:CO 1.6%, $O_2\ 20.8\%$, $N_2\ 77.6\%$ 。产物经 13X 分子筛(分离 O_2 , N_2 和 CO)分离后用热导检测器检测,体积质量空速为: $30\ 000\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

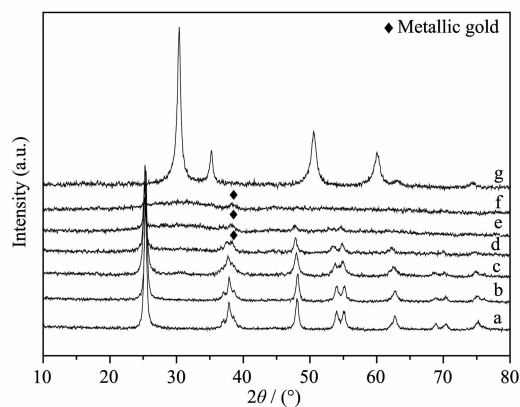
图 1、图 2 分别为载体和载金催化剂的 XRD 图。由图 1 可见, $500\ ^\circ\text{C}$ 焙烧时, TiO_2 载体(a)为锐钛矿晶相(PDF No.84-1286), $ZrO_2(g)$ 为四方晶相(PDF No.81-1549)。 TiO_2 载体中掺杂 ZrO_2 后,随着 ZrO_2 掺



a~g, $x=1.00, 0.99, 0.95, 0.90, 0.80, 0.70$ and 0, respectively

图 1 载体 $Ti_xZr_{1-x}O_2$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $Ti_xZr_{1-x}O_2$ supports



a~g, $x=1.00, 0.99, 0.95, 0.90, 0.80, 0.70$ and 0, respectively

图 2 催化剂 $Au/Ti_xZr_{1-x}O_2$ 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $Au/Ti_xZr_{1-x}O_2$ catalysts

杂量的增加,其晶型逐步发生了变化。当掺杂量较小,Zr 的物质的量分数为 1%和 5%时,复合载体(b 与 c)仍能保持比较规整的锐钛矿晶相;随着掺杂量的逐渐增加,Zr 的物质的量分数达到 10%时,载体部分向无定形态转变,锐钛矿晶相的特征衍射峰强度大幅度减小;当 Zr 的物质的量分数为 20%和 30%时,载体(e 与 f)全部呈现无定形态。

此外,掺杂 ZrO_2 后,在能够保持锐钛矿晶型的载体(a、b、c 与 d)中, TiO_2 的特征衍射峰位置发生了改变, 2θ 向低角度偏移。(101)晶面特征衍射峰(放大图位于右上)的 2θ 角度依次为 25.325° 、 25.274° 、 25.206° 和 25.121° ,其他晶面衍射峰也发生了同样趋势的偏移,这表明 Zr^{4+} 进入 TiO_2 晶格形成固溶体。根据布拉格公式以及密勒指数,计算可得晶胞参数中的晶胞轴长以及晶胞体积,结果列于表 1 中。可以看出,随着 Zr^{4+} 进入 TiO_2 晶格,这部分载体晶胞轴长

均逐渐变大,因此晶体表面结构缺陷也越来越多^[13],这些缺陷可能作为 Au 生长的嫁接点,阻碍 Au 在焙烧过程中的进一步团聚。

图 2 为载金后催化剂的 XRD 图。与载金前相比,载体峰形没有发生明显的改变,仍然保持图 1 的规律。但是在催化剂 d、e 与 f 中,出现了 Au(111)晶面的特征衍射峰(38.228° , JCPDS No.04-0784)。可见,催化剂 d、e 与 f 中部分 Au 颗粒发生团聚,体系中可

能存在较大的 Au 颗粒。

2.2 比表面积

表 1 中列出了载体比表面积的测试结果。可以看出,随着 ZrO_2 掺杂量的增加,载体的比表面积逐渐增大;并且当载体中出现无定形时,比表面积急剧增大,达到 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。大比表面积的形成可能与无定形态载体颗粒小、单分散性好相关^[18]。

表 1 载体 $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 的晶胞参数和比表面积

Table 1 Cell parameters and BET surface area for $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ supports

Catalyst	$a=b / \text{nm}$	c / nm	$V_{\text{cell}} / \text{nm}^3$	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
TiO_2	0.378 4	0.952 9	0.136 442	59
$\text{Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$	0.379 1	0.955 6	0.137 336	60
$\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$	0.380 1	0.958 2	0.138 437	94
$\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$	0.380 7	0.972 3	0.140 918	199
$\text{Ti}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$	—	—	—	201
$\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$	—	—	—	234

2.3 XRF 结果

用 X 射线荧光光谱仪(XRF)对金催化剂进行元素含量分析测试,分析结果见于表 2。Au 的实际负载量与理论负载量相当,都接近 2%,可见实验采用的尿素沉积-沉淀法可以确保投料 Au 全部沉积到载体上。以往的实验表明,尿素沉积-沉淀法利于提高 Au 的负载率,只要 Au 投料在 8% 以下,都可以得

到接近理论值的收率。金催化剂中 Cl 元素残留量极少,可见 Cl 在催化剂制备过程中已经基本被洗涤去除,从而排除了 Cl 元素对催化剂活性的影响。所得载体中的锆钛摩尔比与实际投料比相吻合,说明反滴加共沉淀法可以促使复合载体前驱体完全沉淀,从而保持稳定的元素物质的量比。

表 2 催化剂 $\text{Au}/\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 的元素含量

Table 2 Elemental content analysis for $\text{Au}/\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts

Catalyst	Au loading / wt%	Cl loading / wt%	Ti loading / wt%	Zr loading / wt%	$n_{\text{Zr}}:n_{\text{Ti}}$ (actual loading)	$n_{\text{Zr}}:n_{\text{Ti}}$ (nominal loading)
Au/TiO_2	2.06	0.043 0	58.67	0	0:100	0:100
$\text{Au}/\text{Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$	2.01	0.001 8	57.43	1.17	1.06:99	1:99
$\text{Au}/\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$	1.97	0	53.72	5.39	5.00:95	5:95
$\text{Au}/\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$	1.98	0.008 9	49.59	10.69	10.18:90	10:90
$\text{Au}/\text{Ti}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$	1.93	0	42.44	19.44	19.23:80	20:80
$\text{Au}/\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$	1.97	0	35.68	27.33	28.14:70	30:70

2.4 HRTEM 结果

金催化剂的 HRTEM 形貌图示于图 3。图 3(a)为 TiO_2 载金催化剂,载体 TiO_2 的颗粒尺寸在 20 nm 左右,Au 晶粒以近似球状的颗粒生长在载体边缘处,且颗粒大小比较均匀。右上角插图为局部放大图,可以清晰地看到锐钛矿晶相 TiO_2 的(101)晶面间距条纹和 Au 的(111)晶面间距条纹。选取该催化剂表面的多处 TEM 图,测量并统计 Au 颗粒尺寸大小,样

本为 230 个,得到 Au/TiO_2 的金颗粒大小分布图 4(a)。不难看出,Au 颗粒尺寸主要分布在 3~7 nm 范围内,4~5 nm 的颗粒占 46.09%,平均尺寸为 4.73 nm。

$\text{Au}/\text{Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 的 TEM 图见于图 3(b),Au 颗粒分散较为均匀。图 4(b)为其金颗粒大小分布图,由图可见,Au 颗粒尺寸主要分布在 2~5 nm 范围内,3~4 nm 的颗粒占 46.19%,平均尺寸为 3.63 nm。与 Au/TiO_2 相比,其 Au 颗粒大小分布范围更窄,并且尺寸

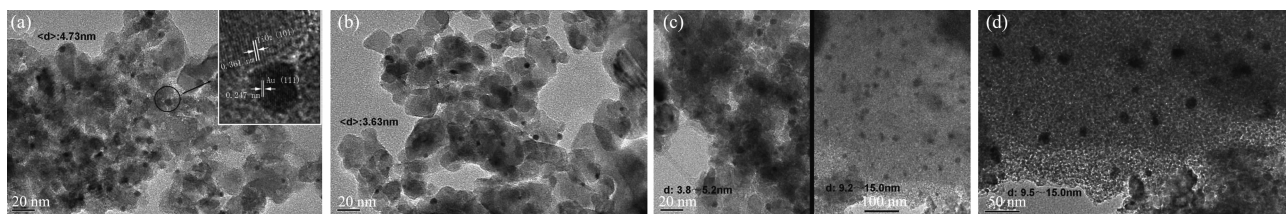


图 3 催化剂 Au/TiO_2 、 $\text{Au/Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{Au/Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ 和 $\text{Au/Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$ 的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of (a) Au/TiO_2 , (b) $\text{Au/Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$, (c) $\text{Au/Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ and (d) $\text{Au/Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$ catalysts

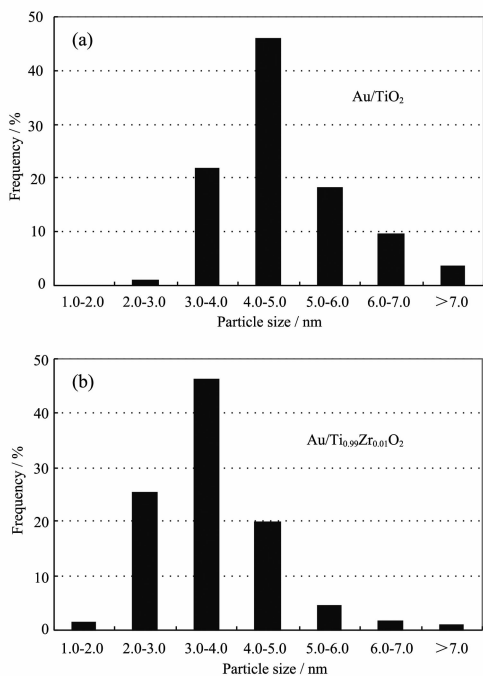


图 4 催化剂 Au/TiO_2 和 $\text{Au/Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 的金颗粒大小分布图

Fig.4 Gold particle size distribution of (a) Au/TiO_2 and (b) $\text{Au/Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ catalysts

也更小。这两种金催化剂中几乎都没有出现大于 10 nm 的 Au 颗粒,因此在 XRD 图中没有出现 Au 的特征衍射峰。

图 3(c)为 $\text{Au/Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ 的 TEM 图,由于该样品金颗粒的大小分布不均匀,图中显示了两个区域。与 Au/TiO_2 和 $\text{Au/Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 催化剂相比,该催化剂的载体颗粒较小,晶型保持较差,同时 Au 颗粒尺寸也有很大的区别,出现了 2 种尺寸范围的 Au 颗粒。左图中载体颗粒稍大,晶型相对较好,Au 颗粒尺寸在 3.8~5.2 nm 范围内;右图中载体呈现无定形态,Au 颗粒急剧增大,尺寸在 9.2~15.0 nm 范围内。可见催化剂中部分 Au 颗粒发生一定程度的团聚,从而在其 XRD 图中出现了特征衍射峰。TEM 结果与 XRD 结果是相吻合的。

催化剂 $\text{Au/Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$ 的 TEM 图见于图 3(d)。该催化剂中载体全部为无定形态,同时 Au 颗粒较大,在 9.5~15.0 nm 范围内。

2.5 氨吸附红外结果

为了考察 ZrO_2 的掺入对载体表面酸性的影响,图 5 给出了 TiO_2 、 $\text{Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$ 样品的氨吸附红外结果。在 1466 cm^{-1} 处出现了一个红外吸收峰,对应于表面吸附 NH_4^+ 物种的反对称变形振动,这表明氨分子在样品表面的 Brönsted 酸位上被质子化,而形成 NH_4^+ 离子^[19-21]。在 $1166\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 处可以观察到对应于 NH_3 分子对称变形振动的红外吸收峰,说明载体金属氧化物物种上也存在 Lewis 酸位,即氨分子配位吸附在配位不饱和的 Ti^{4+} 或者 Zr^{4+} 上^[19-21]。 $\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$ 样品中,较多的 Zr^{4+} 掺入量导致吸附在配位不饱和 Zr^{4+} 上氨分子增多,从而对应于 Lewis 酸位的吸附峰发生了高波段偏移。

分别对图 5 中的 Brönsted 酸位和 Lewis 酸位的吸附峰进行峰面积积分处理,数据见于表 3, $L/(B+L)$ 值代表载体表面 L 酸位所占的相对份额。可以看出

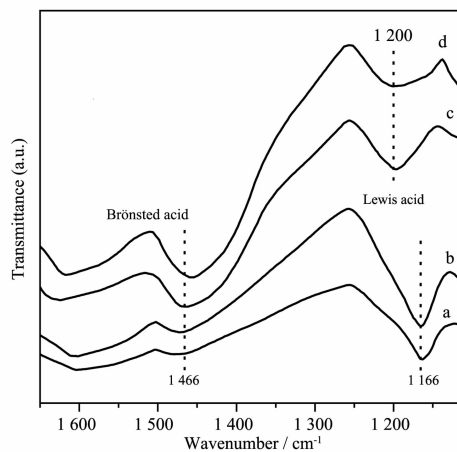


图 5 TiO_2 、 $\text{Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$ 的氨吸附红外光谱

Fig.5 NH_3 -IR spectra of (a) TiO_2 , (b) $\text{Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$, (c) $\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ and (d) $\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$

表3 TiO_2 、 $Ti_{0.99}Zr_{0.01}O_2$ 、 $Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_2$ 和 $Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$ 的氨吸附红外峰面积积分Table 3 NH_3 -IR peak areas of TiO_2 , $Ti_{0.99}Zr_{0.01}O_2$, $Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_2$ and $Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$

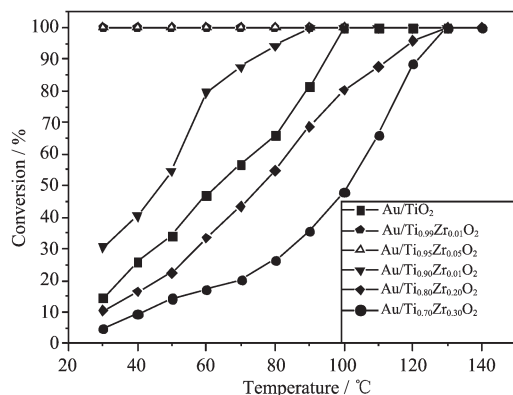
Sample	Brønsted acid	Lewis acid	L / (B+L)
TiO_2	145.18	237.75	62.09%
$Ti_{0.99}Zr_{0.01}O_2$	274.15	396.72	59.14%
$Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_2$	529.19	240.37	31.23%
$Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$	839.24	224.39	21.10%

随着 ZrO_2 的掺入, $L/(B+L)$ 值降低, 载体表面的 Lewis 酸位占有率逐渐减小。当载体掺入少量 Zr^{4+} 且能够保持锐钛晶型, 其 Lewis 酸位占有率与纯钛载体接近; 但是, 当载体中出现无定形时, Lewis 酸位占有率迅速减小。有研究^[15]表明, 无定形载体的表面羟基较多, 因此 Lewis 酸位很少。

2.6 活性评价结果

图6是金催化剂 $Au/Ti_xZr_{1-x}O_2$ 催化氧化 CO 的活性图。该系列催化剂具有如下的活性优劣顺序: $Au/Ti_{0.99}Zr_{0.01}O_2 \approx Au/Ti_{0.95}Zr_{0.05}O_2 > Au/Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_2 > Au/TiO_2 > Au/Ti_{0.80}Zr_{0.20}O_2 > Au/Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$ 。具体而言, 可以得到以下结果: (1) $Au/Ti_{0.99}Zr_{0.01}O_2$ 和 $Au/Ti_{0.95}Zr_{0.05}O_2$ 催化剂的活性明显优于 TiO_2 载体催化剂。其在常温下就可以将 CO 完全氧化, 并且随着反应温度的升高, 高反应活性能够保持。与文献^[13]报道的掺杂 In^{3+} 体系相比, 显示出较高的活性和热稳定性。(2) $Au/Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_2$ 催化剂在 90 °C 将 CO 完全氧化, 其活性相比前面两个催化剂降低幅度较大, 但是活性稍优于 Au/TiO_2 。(3) 载体为无定形的 $Au/Ti_{0.80}Zr_{0.20}O_2$ 和 $Au/Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$, 其活性低于 Au/TiO_2 , 在 130 °C 才能够将 CO 完全氧化, 活性为该系列催化剂最低。

金催化剂的活性与载体表面 Au 晶粒的尺寸大

图6 催化剂 $Au/Ti_xZr_{1-x}O_2$ 催化氧化 CO 的活性Fig.6 Activities of $Au/Ti_xZr_{1-x}O_2$ catalysts for the model reaction of $CO+O_2$

小密切相关^[5-6]。由 HR-TEM 结果可知, $Au/Ti_{0.99}Zr_{0.01}O_2$ 的 Au 颗粒 (3.73 nm) 最小, 比 Au/TiO_2 中的 Au 颗粒 (4.73 nm) 还小; 载体含有部分无定形的 $Au/Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_2$ 中, Au 颗粒部分发生了团聚, 但是体系中还是存在较多的 Au 颗粒在 3.8~5.2 nm 范围内; 无定形载体催化剂中的 Au 颗粒较大, 尺寸多为 10 nm 以上, 团聚较为严重。联系活性评价结果, 不难看出, Au 颗粒较小的催化剂, 其活性较好, 特别是当 Au 颗粒小于 4 nm, 催化剂在常温下就可以将 CO 完全催化氧化。Au 颗粒越小, 其表面具有低配位数的 Au 原子越多, 而低配位是催化 CO 氧化反应的活性位, 因此小颗粒 Au 表现出更高的活性^[13]。但是, 什么因素影响 Au 在载体表面生长使其颗粒出现大小区别呢?

一般来说, 大比表面积的载体有利于表面活性组分的分散, 进而会制备得到颗粒较小的活性组分。但是在本实验中, 对于比表面积较大的载体, 其表面的 Au 颗粒反而较大, 譬如比表面积达到 $234 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的无定形载体 $Ti_{0.70}Zr_{0.30}O_2$, 其表面的 Au 颗粒却发生了明显的团聚长大。可见, 在本体系中比表面积不是影响 Au 颗粒生长的决定性因素。

Au 颗粒在焙烧过程中会通过表面迁移而发生聚集, 载体对其的锚定作用力越强, 这种迁移聚集现象就减少, 从而 Au 颗粒可以保持较小的尺寸。根据氨红外吸附结果, 随着 Zr^{4+} 的掺入量增大, 载体的 Lewis 酸位占有率下降。Lewis 酸位占有率较高的载体上 Au 颗粒很小, 但是占有率很低的无定形载体上 Au 颗粒发生了明显的聚集长大。可见, 载体表面的 Lewis 酸位有利于增强其对 Au 颗粒的锚定作用, 从而减弱 Au 颗粒在焙烧过程中的表面迁移。

另外, 与纯 TiO_2 载体相比, 对于少量 Zr^{4+} 掺杂且能够保持规整锐钛矿晶相的载体, 其 Lewis 酸位占有率虽略有下降, 但是, 其载金催化剂的活性却有显著提高。这是由于随着少量的 Zr^{4+} 进入 TiO_2 晶格形成固溶体, 载体表面形成结构缺陷, 这些缺陷可以作

为 Au 生长的嫁接点,增强锚定作用,阻碍 Au 在焙烧过程中的进一步团聚^[13]。其中,Au/Ti_{0.99}Zr_{0.01}O₂ 催化剂的 Au 颗粒与载体间锚定作用最强,进而得到的 Au 颗粒最小,尺寸分布范围也最窄,平均粒径在 4 nm 以下。因此,在能够保持规整锐钛矿晶相的载体中,Zr⁴⁺的存在大大提高了 Au 颗粒的抗烧结能力,提高了金催化剂的催化活性。

综上,载体表面的 Lewis 酸位以及结构缺陷对于 Au 颗粒生长影响显著,其增强了载体对 Au 颗粒的锚定作用,减弱焙烧过程中的颗粒聚集。

3 结 论

采用氨水反滴加沉淀法制备系列 Ti_xZr_{1-x}O₂ 载体,利用尿素沉积-沉淀法制备了载金催化剂。所得主要结论如下:

(1) 少量的 Zr⁴⁺进入 TiO₂ 晶格形成锐钛矿型固溶体,比表面积增大,并且在载体表面形成结构缺陷,此时载体表面的 Lewis 酸位占有率较高;随着 Zr⁴⁺掺杂量的增大,载体逐渐向无定形转变,比表面积急剧增大,同时 Lewis 酸位占有率大幅度减小。

(2) 载体表面的 Lewis 酸位以及结构缺陷对 Au 颗粒的生长影响显著,其有利于增强载体对 Au 颗粒的锚定作用,从而减弱焙烧过程中的颗粒聚集。掺杂少量 Zr⁴⁺的载体能够保持规整锐钛矿晶相,其表面 Lewis 酸位占有率基本得到保持,并具备结构缺陷,可以作为 Au 生长的嫁接点,阻碍 Au 在焙烧过程中的进一步团聚。因此制备所得的 Au 颗粒与 Au/TiO₂ 相比,其颗粒大小分布范围更窄,并且尺寸也更小(3.63 nm),表现出优异的催化活性,常温下就可以将 CO 完全催化氧化。随着 Zr⁴⁺的掺入量达到 10% 以上,Lewis 酸位占有率明显降低,锚定作用减弱,因此 Au 颗粒也发生了严重的团聚,尺寸变大(>10 nm),催化活性较差。可见,少量 Zr⁴⁺掺杂入 TiO₂ 载体中,可以增强 Au 颗粒的抗烧结能力,从而提高催化剂的活性。

参考文献:

- [1] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, et al. *J. Catal.*, **1989**, **115**(2):301-309
- [2] Sanchez R M, Ueda A, Tanaka K, et al. *J. Catal.*, **1997**, **168**(1):125-127
- [3] Ueda A, Haruta M. *Appl. Catal. B*, **1998**, **18**(1/2):115-121
- [4] Uphade B S, Akita T, Nakamura T, et al. *J. Catal.*, **2002**, **209**(2):331-340
- [5] Bond G C, Thompson D T. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1999**, **41**(3/4):319-388
- [6] Valden M, Lai X, Goodman D W. *Science*, **1998**, **281**:1647-1650
- [7] Andreeva D, Idakiev V, Tabakova T, et al. *J. Catal.*, **1996**, **158**(1):354-355
- [8] Sakurai H, Ueda A, Kobayashi T, et al. *Chem. Commun.*, **1997**, **3**:271-272
- [9] Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, et al. *J. Catal.*, **1993**, **144**(1):175-192
- [10] Chen M S, Goodman D W. *Science*, **2004**, **306**:252-255
- [11] Yan W F, Chen B, Mahurin S M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(21):10676-10685
- [12] HOU Kai-Jun(侯凯军), MENG Ming(孟明), ZOU Zhi-Qiang(邹志强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(9):1538-1544
- [13] Rodriguez-Gonzalez V, Zanella R, Calzada L A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(20):8911-8917
- [14] DING Guang-Hui(丁光辉), JIANG Xiao-Yuan(蒋晓原), WANG Yue-Juan(王月娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(7):805-811
- [15] Azizi Y, Pitchon V, Petit C. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2010**, **385**(1/2):170-177
- [16] Zenella R, Giorgio S, Henry C R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(31):7634-7642
- [17] Zenella R, Delannoy L, Louis C. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, **291**(1/2):62-67
- [18] Das D, Mishra H K, Parida K M, et al. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2002**, **189**(2):271-282
- [19] Dall'Acqua L, Nova I, Lietti L, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, **21**(2):4991-4998
- [20] Hadjiivanov K. *Appl. Surf. Sci.*, **1998**, **135**(1/2/3/4):331-338
- [21] Amores J M G, Escibano V S, Ramis G, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **1997**, **13**(1):45-58