

水滑石负载 AuCu 合金催化水煤气变换反应:催化性能与结构组成

沈显荣¹ 孟 跃² 夏盛杰^{*3}

(¹ 安徽工程大学生物与化学工程学院, 芜湖 241000)

(² 湖州师范学院生命科学院, 湖州 313000)

(³ 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014)

摘要: 以 ZnAl 水滑石(ZnAl-LDHs)为载体,合成了负载 Au 和 AuCu 合金的水滑石(Au/LDHs 和 AuCu/LDHs)用于催化水煤气变换反应(WGSR)。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、高分辨率透射电镜(HRTEM)及扫描透射电子显微镜(STEM)表征了负载型催化剂的结构与组成。探讨了不同的 Au 和 Cu 物质的量之比($n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}$)对 AuCu/LDHs 催化 WGSR 性能的影响并与 Au/LDHs 的活性进行了对比。结果表明,负载 Au 纳米颗粒可明显的提升 LDHs 催化 WGSR 的活性,而负载 AuCu 合金后其活性又进一步的提升。当 $n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}=2:1$ 时具有最佳的催化效率:活性为 $207.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, TOF 值为 1.79 s^{-1} , 活化能为 $31.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。通过分析对比不同样品的物理化学性质参数,探讨了不同的 $n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}$ 对 Au 的粒径、分散度、覆盖度及反应活性的影响。此外, X 射线光电子能谱(XPS)分析表明, 加入第二金属 Cu 形成合金后增大了 Au⁰组分在体系中的含量 ($n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}=2:1$ 时含量最高), 这可能是负载体系催化 WGSR 具有高活性的原因。

关键词: AuCu 合金; 负载; 水滑石; 水煤气变换反应; 催化剂组成; 反应活性

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)07-1239-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.159

Water Gas Shift Reaction Catalyzed by AuCu Alloy Nanoparticles Supported on Layered Double Hydroxides: Catalytic Performance and Structural Composition

SHEN Xian-Rong¹ MENG Yue² XIA Sheng-Jie^{*3}

(¹School of Biological and Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu, Anhui 241000, China)

(²School of Life Sciences, Huzhou University, Huzhou, Zhejiang 313000, China)

(³College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Au nanoparticles supported on layered double hydroxides (Au/LDHs) and AuCu alloy nanoparticles supported on layered double hydroxides (AuCu/LDHs) based on ZnAl layered double hydroxides (ZnAl-LDHs) were synthesized and used for catalyzing water gas shift reaction (WGSR). The structure and composition of Au/LDHs and AuCu/LDHs was characterized and confirmed by using X-ray powder diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and scanning and transmission electron microscope (STEM). The effect of different molar ratios of Au and Cu ($n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}$) for AuCu/LDHs onto the catalytic performance of WGSR was investigated and compared with the activity from Au/LDHs. It indicates that Au/LDHs has obviously higher activity compared to plain LDHs, while, AuCu alloy supporting can further largely enhance the catalytic activity for WGSR. Au₂Cu₁/LDHs ($n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}=2:1$) exhibited the best catalytic efficiency: activity was $207.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, TOF was 1.79 s^{-1} , and activity energy was $31.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The effect of $n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}$ onto the Au particle size, Au dispersity, coverage degree of Au, and catalytic activity was discussed based on the comparison of

收稿日期:2019-03-30。收修改稿日期:2019-05-15。

国家自然科学基金(No.21503188)和浙江省自然科学基金(No.LQ15B030002)资助项目。

*通信联系人。E-mail: xiasj@zjut.edu.cn, Tel: +860571-88320373

physicochemical properties for different catalysts. The active species of Au/LDHs and AuCu/LDHs with different $n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}$ were analyzed and compared by X-ray photoelectron spectrometry (XPS). It was found that the introduction of the secondary element increased the percentage of $\text{Au}^{\delta+}$ ($\text{Au}_2\text{Cu}_1/\text{LDHs}$ had the highest $\text{Au}^{\delta+}$ content), which maybe resulted in the enhancement of WGSR activity.

Keywords: AuCu alloy; supporting; layered double hydroxides; water gas shift reaction; catalyst composition; reaction activity

0 引言

清洁能源的有效利用可以缓解能源短缺和环境污染等问题,而其中氢气是最清洁的二次能源,也是当前应用最广泛的清洁能源^[1-3]。水煤气变换反应(WGSR): $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 在将工业产生的 CO 废气回收再利用的同时是一个重要的制氢手段,具有治理环境及节约能源的双重优点。因此,开发条件温和、活性优异的 WGSR 催化剂有着重要的意义^[4-6]。但是传统的催化剂,如铁铬系催化剂对反应温度要求较高(大于 300 °C)且活性较低^[7-8];铜锌系催化剂和钴钼系催化剂虽可在 150~300 °C 区间催化 WGSR,但整体活性仍不甚理想且催化剂易失活寿命较短^[9-10],因而开发新一代低温高效水煤气变换反应催化剂成为研究热点。

而金基双金属合金催化剂因其低温高效催化性能已成为近年来的热门研究对象,以纳米金为基础的双金属合金具有良好的协同效应,能够使催化剂具有优异的选择性和催化活性^[11-12]。但是由于纳米粒子易团聚,分散性较差,使得其活性、选择性及稳定性受到了较大的限制^[13],而负载可以有效地解决上述缺点^[14-16]。Gamboa 等发现 $\text{Au-Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 比 $\text{Ce}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 的还原性更强,负载金能够提高催化剂在 WGSR 中的活性^[17]。Thuy 等比较了不同含量的 Au/Pt 同时负载在 CeO_2 和 TiO_2 时对 WGSR 催化活性的影响,发现 Au/Pt 负载量都为 5%(w/w)时,300 °C 以下 CO 的转换率接近 90%,表明该催化剂对 WGSR 具有较强的低温催化能力^[18]。但是此类催化剂的活性、选择性及化学稳定性还有极大地提升空间与需求^[19-20]。因此选择合适的载体,设计和开发一种新型金基二元合金负载的催化剂,在 WGSR 理论研究和工业制氢方面都具有重要的意义。

课题组先前的研究表明 Zn 基水滑石(LDHs)具有高化学稳定性、大比表面积及自身良好的催化能力等优点,是理想的催化剂载体^[21-23],当前暂无合金负载的水滑石体系用于催化 WGSR 的报道。因此,

我们以 ZnAl 水滑石为载体,构筑了 Au 以及 AuCu 合金负载的水滑石体系 (AuCu/LDHs) 用于催化 WGSR。通过 XRD、HRTEM 及 STEM 等手段表征负载体系的结构,研究不同的 $n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}$ 对负载体系催化 WGSR 性能的影响并与负载 Au 的水滑石进行对比。利用化学吸附及 TEM 表征得出材料中 Au 的分散程度,并比较了其与催化活性的关系;XPS 表征分析了 3 种体系的活性组分,结合实验的活性数据对 Au 以及 AuCu 合金负载的 LDHs 体系催化 WGSR 活性差异给出了一定的解释。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氢氧化钠、碳酸钠、六水合硝酸锌、九水合硝酸铝和六水合硝酸铜均为分析纯(AR),购自杭州萧山化学试剂公司;四氯金酸三水合物和硼氢化钠为分析纯(AR),购自上海阿拉丁试剂公司。以上试剂使用前均未进行再次纯化。

1.2 负载 Au 及 AuCu 合金水滑石的合成

1.2.1 ZnAl 水滑石的合成

将 6.40 g 氢氧化钠和 1.06 g 碳酸钠溶于 60 mL 水配成溶液 A,17.82 g 六水合硝酸锌和 7.50 g 九水合硝酸铝溶于 60 mL 水配成溶液 B。在室温下,将上述溶液 A 和 B 同时缓慢地滴加到 250 mL 含有 60 mL 去离子水的三口烧瓶中。滴加过程约为 20 min,转速恒定为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,溶液的 pH 值控制在 9.5~10。反应浆液经 85 °C 陈化 24 h 后,以 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心 5 min,用去离子水洗涤沉淀,直到沉淀的 pH 值为 7。此后,将样品在 65 °C 干燥 24 h,经研磨可得白色粉末状固体记作 ZnAl 水滑石 (ZnAl-LDHs)。

1.2.2 负载 Au 和 AuCu 的水滑石合成

将 2.0 g ZnAl-LDHs 加入 250 mL 含有 120 mL $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAuCl_4 溶液的单口烧瓶中。将上述溶液经 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 10 min,而后加入 2 mL 10%(V/V)的氨水,在室温下持续搅拌 18 h。将反应浆液经

离心、去离子水洗涤、室温下真空干燥等,可得 Au 负载的水滑石前驱体。然后,在室温下,将 1.0 g 上述前驱体分散于 100 mL 去离子水,加入 50 mg NaBH_4 处理 2 h。经离心、去离子水洗涤、干燥后,可得红紫色的 Au 负载的水滑石样品,记作 Au/LDHs。

负载 AuCu 合金的水滑石材料的合成过程与 Au/LDHs 类似,主要差别是在第一步时加入一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Au 和 Cu 的总物质的量与 Au/LDHs 中 Au 的物质的量相一致),其中,不同样品中 $n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}=1:1, 2:1$ 和 $5:1$, 所得材料分别记作 $\text{Au}_1\text{Cu}_1/\text{LDHs}$ 、 $\text{Au}_2\text{Cu}_1/\text{LDHs}$ 和 $\text{Au}_5\text{Cu}_1/\text{LDHs}$ 。

1.3 材料表征

材料的成分与晶体结构分析采用 Persee XD-6 型 X 射线粉末衍射仪(Cu $K\alpha$ 辐射,管压为 36 kV,管流为 20 mA,波长 λ 为 0.154 18 nm, 2θ 范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$,扫描速率为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$)分析;通过扫描透射电子显微镜(STEM, Hitachi S-4700 加速电压 15 kV)和自带的 X 射线能量色散谱仪(EDS, EDAX SUPRA35)表征所合成材料的表面形貌和元素组成;通过 Hitachi HT-7700 透射电子显微镜(TEM)(加速电压 80 kV)进一步研究材料的形貌;采用 Kratos AXIS Ultra-DLD 系统进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析,确定催化剂中各个元素的化学组成及活性组分。样品比表面积的测定是基于 Brunauer-Emmett-Teller(BET)的方法,采用 Quantachrome Autosorb-1C-VP 分析仪。测试条件及步骤:待测样品在烘箱中 100°C 烘干 2 h 冷却至室温备用。在已测重量的空样品管中加入烘干的待测样品,在一定温度下真空脱气约 2 h,冷却后称重,确定样品的真实重量。脱气程序设定为:室温下 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 250°C ,保持 1 h 后降至室温(25°C)。将脱气后的样品装在分析站上,采用多点 BET 法测定其比表面积。其中测试条件为:脱附温度为 250°C ,脱附时间为 2 h,测试样品重量为 250 mg。

采用一套配有自动催化剂表征系统(AutoChem 2920)及在线质谱分析的石英反应器中进行 CO 的化学吸附实验。实验过程如下:100 mg 的样品分别在 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 下还原 1 h,随后在高纯氮气气氛下保持 1 h,再以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度,将温度降低为 20°C 。随后,引入连续的 CO 气流,载气为氮气,流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,直到得到稳定的 CO 质谱信号。利用公式(1)中金属 Au 的分散度(D)计算基于 CO 化学吸附的相关参数。

$$D = \frac{F_s V_{\text{ad}} M_{\text{Au}}}{m_s W_s V_m D_r} \times 100\% \quad (1)$$

其中, F_s 是化学计量学因子,设定为物质的量之比 $n_{\text{CO}}:n_{\text{Au}}=1:1$; M_{Au} 、 m_s 、 V_{ad} 和 W_s 分别是 Au 的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)、样品的质量(g)、CO 化学吸附的体积(mL)、Au 的重量百分比(%); V_m 是标准温度和压力下 CO 的摩尔体积($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$); D_r 是 Au 的还原度(%)。

理论金属 Au 的分散度(D_t)是基于 TEM 测定得到的 Au 的晶粒尺寸和半球模型计算所得:

$$D_t = \frac{3M_{\text{Au}} F_s}{2N_A R_{\text{Au}} \rho_{\text{Au}} \sigma} \times 100\% \quad (2)$$

其中, N_A 是阿佛加德罗常数; σ 是原子交叉区域面积(0.0649 nm^2); n 表示每克催化剂对 CO 化学吸附的值($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); R_{Au} 是由 TEM 测定的 Au 纳米粒子的平均半径(nm); ρ_{Au} 是 Au 的金属密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

Au 纳米粒子覆盖度(θ)是基于 CO 化学吸附相关参数及 TEM 测定所得的 Au 纳米粒子的晶粒尺寸,采用公式(3)和(4)计算。

$$\theta = \left(1 - \frac{\sigma N_A n m_{\text{Au}}}{W_s 2\pi R_{\text{Au}}^2} \right) \times 100\% \quad (3)$$

$$m_{\text{Au}} = \frac{4\pi R_{\text{Au}}^3}{3} \rho_{\text{Au}} \quad (4)$$

其中, m_{Au} 是单个 Au 纳米粒子的质量(g)。

1.4 WGS 实验

催化剂的活性评价采用小型的固定床反应器,压力为标准大气压。反应器的微石英玻璃管内径为 6 mm。反应前,将 100 mg 催化剂用 10%(V/V) H_2/Ar 混合气以 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速在 250°C 下处理 2 h,而后在 Ar 气氛下冷却到室温。水通过一个高效液体泵通入至 250°C 的气化室内气化,然后与反应气体混合后进入反应器。反应物的组成主要为 3%(V/V) CO 以及 15%(V/V) $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 混合气,反应的总流速 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,对应空速为 $90\,000 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。CO 的转化温度范围为 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 。反应器进口与出口处气体的浓度由配有 TDX-01 色谱柱和 TCD 检测器的气相色谱(GC-2014C)在线检测分析。CO 的转化率(X_{CO})有下列公式(5)进行计算:

$$X_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}^{\text{in}} - n_{\text{CO}}^{\text{out}}}{n_{\text{CO}}^{\text{in}}} \times 100\% \quad (5)$$

其中, $n_{\text{CO}}^{\text{in}}$ 表示通过进气口通入的 CO 的物质的量(mmol), $n_{\text{CO}}^{\text{out}}$ 为出气口能检测的总的 CO 的物质的量(mmol)。

负载 Au 催化剂催化水煤气变换反应在不同温度下的转换频率(TOF)及相应的反应速率(v)的测试,是将催化剂的用量由 100 mg 降低为 5 mg 以控制 CO 的转化率低于 20%时测得(假定所有的 Au 和 Cu 均具有活性)。TOF 及反应速率的测定采用下列公式(6)和(7)计算^[24-26]:

$$\text{TOF} = \frac{\alpha_{\text{CO}}}{(n_{\text{Au}} + n_{\text{Cu}})t} \quad (6)$$

$$v = \frac{\alpha_{\text{CO}}}{m_{\text{cat}} t} \quad (7)$$

其中 α_{CO} 表示转化的 CO 的物质的量(mmole), n_{Au} 和 n_{Cu} 表示 Au 和 Cu 的物质的量(mmole), t 为反应时间(s), m_{cat} 为催化剂的总质量(g)。

催化剂的表观活化能(E_a)可由 Arrhenius 公式计算求得(公式(8)):

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

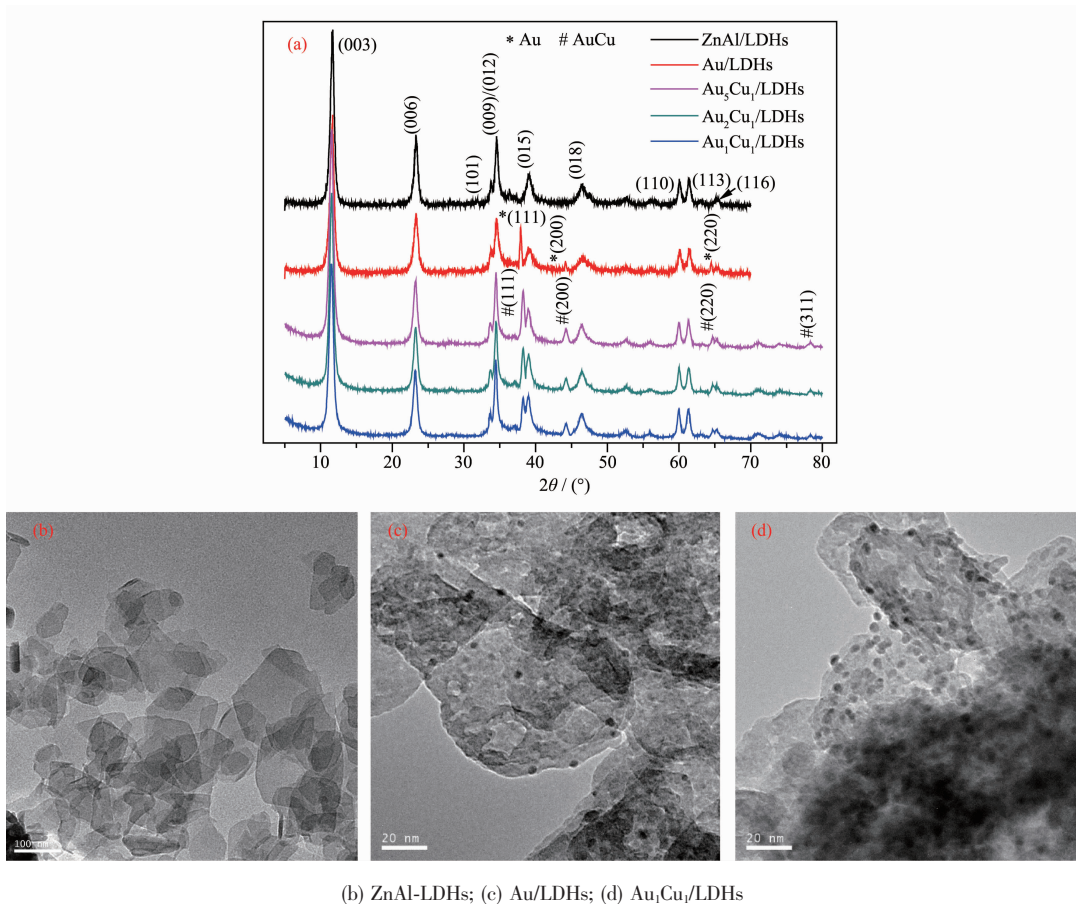
其中, k 为反应速率常数, A 为指前因子, R 为摩尔气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为热力学温度(K)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

图 1a 是样品的 XRD 图,其中黑色曲线为 ZnAl-LDHs,其具有明显的代表水滑石结构的(003)、(006)、(009)/(012)、(015)、(018)、(110)、(113)和(116)特征衍射峰,与文献报道的 ZnAl 水滑石结构相一致^[27-29]。与 ZnAl-LDHs 相比, Au/LDHs 不仅保留了水滑石的所有特征衍射峰,同时出现了 2θ 在 37.9° 、 44.0° 和 64.5° 分别代表 Au 的(111)、(200)和(220)的衍射峰,表明合成的样品是负载 Au 的水滑石^[30-31]。从 AuCu/LDHs 的 XRD 图可以明显看到表示(111)、(200)、(220)和(311)晶面的特征衍射峰移动到了 38.3° 、 44.2° 、 64.7° 和 82.2° 。这应该是由于一部分的 Au 原子被尺寸较小的 Cu 原子取代而形成负载 AuCu 合金的水滑石所致。

图 1(b~d)是 ZnAl-LDHs、Au/LDHs 和 $\text{Au}_2\text{Cu}_1/\text{LDHs}$ 的 TEM 图。ZnAl-LDHs 具有明显的片状结构,其粒径尺寸在 50~150 nm;负载之后的水滑石样品的



(b) ZnAl-LDHs; (c) Au/LDHs; (d) $\text{Au}_1\text{Cu}_1/\text{LDHs}$

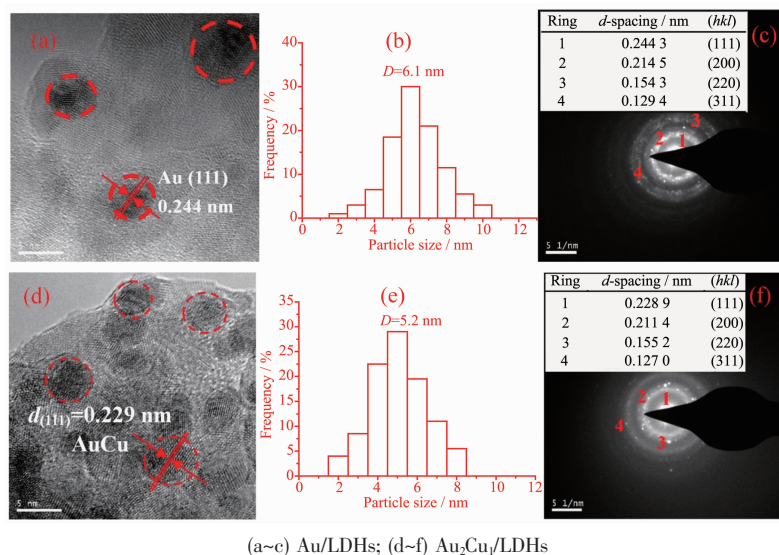
图 1 不同样品的XRD 图(a)及 TEM 图(b~d)

Fig.1 XRD patterns (a) and TEM images (b~d) of different samples

片晶上明显出现了代表 Au 或 AuCu 合金的黑点,其中 Au 的分布较为分散,而 AuCu 合金分布较为密集。图 2 是 Au/LDHs 和 AuCu/LDHs 的 HRTEM 图,粒径分布图及特定区域的电子衍射 SAED 图。高分辨率透射电镜中尺度不一的黑点表示负载的 Au 纳米颗粒,经过相应计算及测量,Au/LDHs 中 Au(111) 面的间距为 0.244 nm,其值与文献报道的相一致^[32]。

AuCu/LDHs 的 HRTEM 图表明,负载的 AuCu 合金尺度更加均一,其(111)面的晶面间距为 0.229 nm,相较于 Au/LDHs 中 Au 的(111)面的间距明显减小。这与 XRD 显示的合金负载体系的 2θ 向高角度发生偏移(层间距变大)的结果相一致,充分说明合成的样品的是负载 AuCu 合金的水滑石。

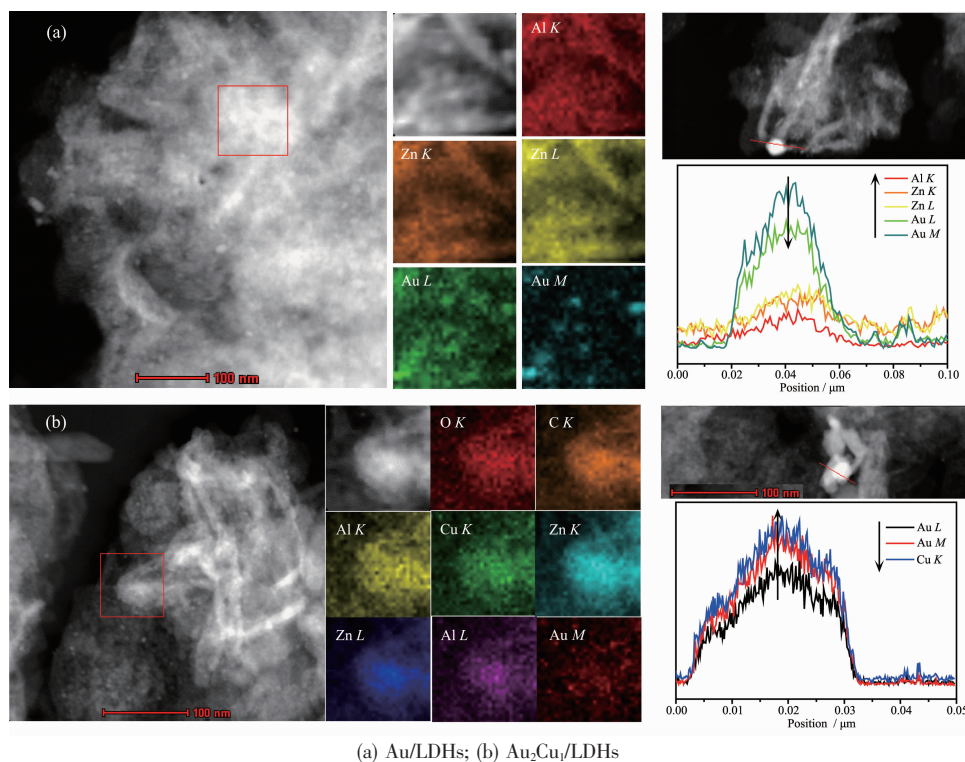
图 3 是 Au/LDHs 和 Au₂Cu₃/LDHs 包含主要元



(a~c) Au/LDHs; (d~f) Au₂Cu₃/LDHs

图 2 HRTEM图 (a, d), Au 或者 AuCu 合金的平均粒径分布图 (b, e)和电子衍射图 SAED (c, f)

Fig.2 HRTEM images (a, d), particle size distribution (b, e) and electron diffraction pattern (SAED) (c, f) of samples



(a) Au/LDHs; (b) Au₂Cu₃/LDHs

图 3 包含主要元素的映射图像及 EDS 强度谱图的 STEM 表征

Fig.3 STEM images with elemental mapping and EDS intensity spectra

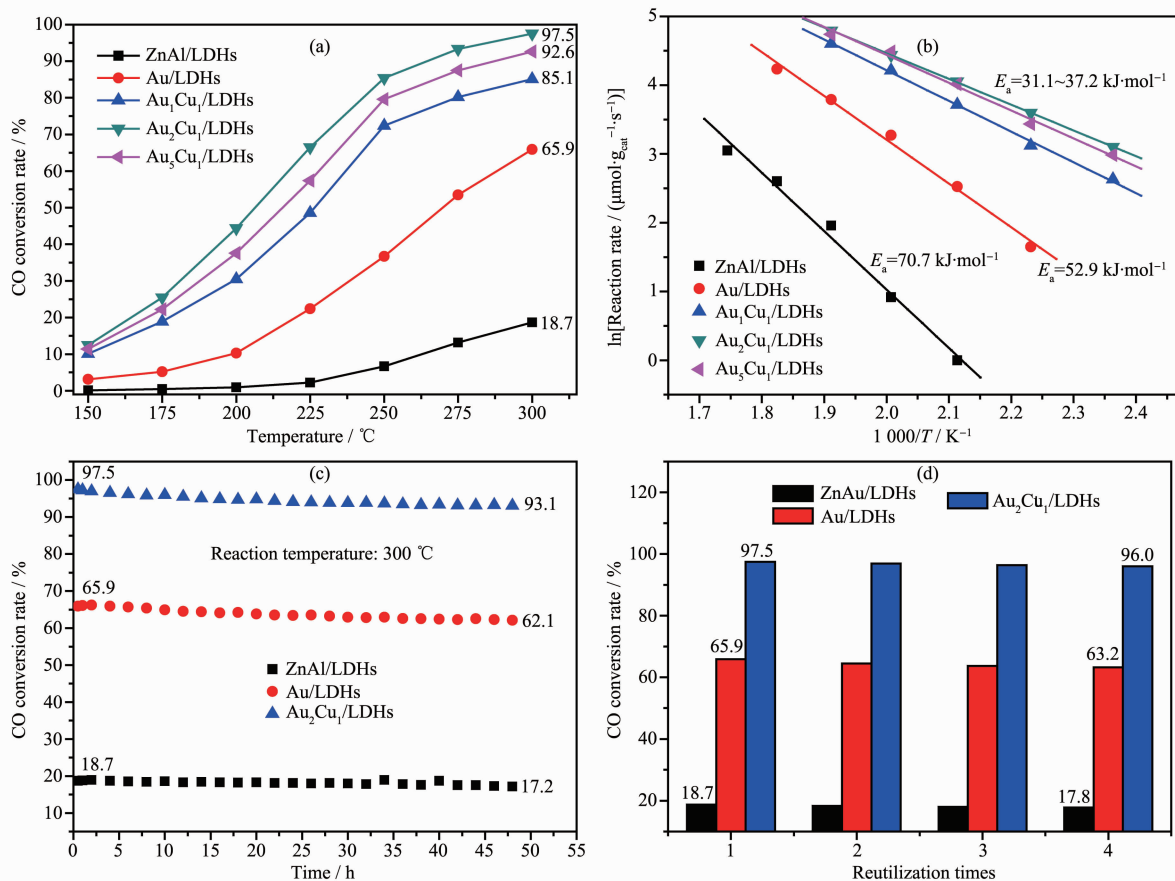
素映射图像及 EDS 强度谱线的 STEM 表征。元素映射图像表明样品中含有 C、O、Zn、Al、Au 或 Cu 等元素;穿过样品的 EDS 强度谱线(与元素映射采用不同的选择区域)分析表明,Au/LDHs 只含有 Au、Zn 和 Al 的相应谱线,而 AuCu/LDHs 在此基础上又出现了明显的 Cu 的谱线,进一步证实了合成的样品是负载 Au 的 ZnAl-LDHs 以及负载 AuCu 合金的 LDHs。

2.2 催化 WGSR 的反应活性、稳定性及重复利用性能

图 4a 是多种样品催化 WGSR 在 150~300 °C 下 CO 的转化率曲线。从中可以看出,ZnAl-LDHs 的 CO 转化率非常低,在温度小于 200 °C 时基本没有转化率,当反应温度为 300 °C 时,转化率最高为 18.7%。水滑石负载 Au 后,活性有明显的提高,反应温度为

300 °C 时,Au/LDHs 的 CO 转化率上升为 65.9%。负载合金的水滑石体系催化 WGSR 的活性在单纯负载 Au 的基础上又有了进一步的较大提升,AuCu/LDHs 的 CO 转化率在 300 °C 时为 85.1%~97.5%。并且随着合金中 Cu 含量的提高呈现先增大后减小的趋势,其中催化活性最高为 Au₂Cu₁/LDHs 样品。Mizuno 等^[33]利用 MgAl 水滑石负载 AuPd 合金催化环己醇脱氢反应也得到了类似的结果,他们发现合金负载体系的催化活性随着 Au 和 Pd 的比例的提高呈现先增大后减小的趋势,比例过低或过高均会影响合金的结构稳定性进而影响负载体系的催化活性,这与催化体系中活性组分随着 AuCu 合金组成的改变而变化有关。

为了进一步分析比较不同催化剂之间的活性位及反应机理之间的差异,控制反应条件使转化率低



Reaction condition: catalyst dosage was 100 mg, a mixture of 3% (V/V) CO, 15% (V/V) H₂O and Ar was introduced into the reactor with a flow rate of 150 mL·min⁻¹, the corresponding space velocity was 90 000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹

图 4 不同的催化剂样品催化 WGSR 的 CO 转化率随温度变化的曲线 (a) 以及反应速率随温度变化的拟合曲线 (b); 反应温度为 300 °C 时 CO 的转化率随反应时间的变化 (c) 以及多次重复利用实验结果 (d)

Fig.4 CO conversion rate as a function of temperature (a) and reaction rate as a function of temperature (b) for the WGSR over different catalysts; CO conversion rate as a function of time (c) and reutilization results (d) of WGSR over different catalysts at 300 °C

于 20%, 在此条件下计算了各个催化剂催化水煤气变换反应的反应速率及转换频率(TOF), 结果列于表 1。同时, 测定了相应的动力学参数并据此计算得出了反应的表现活化能列于图 4b。ZnAl-LDHs 催化 WGSr 的反应速率及活化能分别为 $21.1 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $70.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 Au/LDHs 的相应数值为 $78.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $52.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对比发现, Au 负载明显地提高了水滑石材料催化 WGSr 的综合效率。水滑石负载 AuCu 合金后催化 WGSr 的反应速率、TOF 值及活化能分别为 $153.4 \sim 207.1 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $1.32 \sim 1.79 \text{ s}^{-1}$ 、 $31.1 \sim 37.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。显然, 负载 AuCu 合金的水滑石体系相比于单纯的负载 Au 体系具有更高的反应速率、更大的 TOF 值及更小的活化能, 表明引入第二金属 Cu 形成 AuCu 合金可以在纯 Au 负载的基础上进一步提升水滑石材料催化 WGSr

的效率。

此外, 对几种水滑石材料催化 WGSr 的稳定性及重复利用性能也进行了探讨(图 4(c,d))。当反应时间延长到 48 h 时, 水滑石、负载 Au 水滑石及负载 AuCu 合金的水滑石($\text{Au}_2\text{Cu}_1/\text{LDHs}$)对 CO 的转化率从最初的 18.7%、65.9% 和 97.5% 分别减小到 17.2%、62.1% 和 93.1%, 幅度均较小, 说明 Au 负载后的水滑石材料可以较长时间稳定的用于催化 WGSr。将反应过后的催化剂经离心、洗涤、干燥及氢气气氛下还原等操作步骤进行重复利用测试, 发现经 4 次重复利用后的催化剂其 CO 转化率仍可维持在 17.8%、63.2% 和 96.0%, 活性衰减幅度非常小。上述结果说明, Au 以及 AuCu 合金负载的水滑石具有很强的化学稳定性, 可长时间且多次重复利用于催化 WGSr。

表 1 各种样品在 300 °C 催化 WGSr 的参数

Table 1 Catalytic performance of various samples for WGSr at 300 °C

Catalyst	Au content ^a / %	Cu content ^b / %	$n_{\text{Au}}/n_{\text{total Au}}$ / %	X_{CO} / %	Reaction rate / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	TOF / s^{-1}	E_a / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ZnAl-LDHs	—	—	—	18.7	21.1	—	70.7
Au/LDHs	2.27	—	39.7	65.9	78.6	0.74	52.9
$\text{Au}_1\text{Cu}_1/\text{LDHs}$	1.15	0.37	57.8	85.2	153.4	1.32	37.2
$\text{Au}_2\text{Cu}_1/\text{LDHs}$	1.51	0.25	65.5	97.5	207.1	1.79	31.1
$\text{Au}_3\text{Cu}_1/\text{LDHs}$	1.87	0.13	61.4	92.6	179.8	1.56	33.7

^a Au content and ^b Cu content were determined by ICP-AES; $n_{\text{Au}}/n_{\text{total Au}}$ was calculated based on XPS result; Reaction condition: catalyst dosage was 100 mg, a mixture of 3% (V/V) CO, 15% (V/V) H₂O and Ar was introduced into the reactor with a flow rate of 150 mL·min⁻¹, the corresponding space velocity was 90 000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, and the CO conversion rate was tested at a range of 150~300 °C.

2.3 材料的结构组成与催化性能之间的关系探究

对不同催化剂的物理化学性能参数进行了详细的测定及比较, 结果列于表 2。从 BET 测定结果可知, 负载 Au 后水滑石的比表面积明显的增大, 从 $71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 AuCu/LDHs 材料的比表面积则进一步增大为 $92 \sim 98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。分别由 TEM 测定和 XRD 参数计算了负载体系中 Au 纳米颗粒的平均晶粒尺寸, 两者数值较为接近, 均遵循 $\text{Au}/\text{LDHs} < \text{Au}_1\text{Cu}_1/\text{LDHs} < \text{Au}_3\text{Cu}_1/\text{LDHs} < \text{Au}_2\text{Cu}_1/\text{LDHs}$ 的顺序。分别由 CO 的化学吸附结果及 TEM 测定得到的 Au 的晶粒尺寸计算了金属 Au 的分散程度, 结果列于表 2, 不同材料中 Au 的分散度与催化 WGSr 反应的活性数据见图 5a。从中可知, 虽然 TEM 计算所得的数值普遍大于由 CO 化学吸附所测定的数据, 但两者的趋势保持一致。AuCu/LDHs 比 Au/LDHs 具有更高的 Au 分散度及更大的催化活性, 并且随着 Au 和

Cu 的比例增大, Au 的分散度和催化活性均呈现先增大后减小的趋势, 说明 $n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}=2:1$ 时为最佳的催化体系。

为了进一步探究材料的结构组成与催化活性之间的关联, 通过 XPS 表征对不同催化剂体系的活性组分进行了分析比较(图 5)。图 5b 是 ZnAl-LDHs 和 Au/LDHs 的 XPS 谱图, 从中可以看出, 2 个样品均具有明显的 C、O、Zn 和 Al 等元素的信号。其中, Au/LDHs 的图谱包含有 2 个明显的代表 Au 4f 轨道的信号峰 Au 4f_{7/2} (84.1 eV) 和 Au 4f_{5/2} (87.8 eV), 分别归属于 Au 和带正电荷的活性种 Au^{δ+} [34-35]。图 5c 为 $\text{Au}_2\text{Cu}_1/\text{LDHs}$ 的 XPS 表征结果。 $\text{Au}_2\text{Cu}_1/\text{LDHs}$ 的 XPS 图谱不仅保留了结合能(BE)在 84.1 和 87.8 eV 处的特征峰, 且出现了在 952.5 eV 处代表 Cu 2p_{1/2} 和 932.5 eV 处代表 Cu 2p_{3/2} 的信号峰, 进一步表明合成的样品是 AuCu 合金负载的水滑石。值得注意的是,

比较 Au/LDHs 和 AuCu/LDHs 的 XPS 谱图发现, Au 和 $\text{Au}^{\delta+}$ 组分的比例发生了较大的变化, 负载合金的体系中 $\text{Au}^{\delta+}(\text{Au}4f_{5/2})$ 的含量比纯 Au 负载的体系有明显的增大。为此, 根据 XPS 谱图峰面积积分计算了 $n_{\text{Au}^{\delta+}}/n_{\text{total Au}}$ 的值, 结果列于表 1。从中可以看出, 合金负载后, 体系中 $\text{Au}^{\delta+}$ 的比例由 Au/LDHs 的 39.7% 上升到了 57.8%~65.5%。图 5d 为所有金负载水滑石体

系的 $n_{\text{Au}^{\delta+}}/n_{\text{total Au}}$ 与催化活性之间的关系图。不同的催化体系对 CO 转化率随着 $\text{Au}^{\delta+}$ 含量的提高而明显增大, 说明材料体系中 $\text{Au}^{\delta+}$ 的含量有利于体系催化 WGS 的活性。对于不同的 $n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}$, Au_2Cu_1 表现出了最大的 CO 转化率, 且具有最高的 $\text{Au}^{\delta+}$ 含量, Au_5Cu_1 次之, Au_1Cu_1 最差。

表 2 不同催化剂的物理化学性质参数

Table 2 Physicochemical properties of different catalysts

Sample	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Au content ^a / % (w/w)	Au crystallite size ^b / nm	Mean Au particle size ^c / nm	Metal Au dispersity ^d / %	Metal Au dispersity ^e / %	Coverage degree of Au ^f / %
ZnAl-LDHs	71	—	—	—	—	—	—
Au/LDHs	86	2.27	7.3	6.7	0.69	1.54	51
Au_1Cu_1 /LDHs	92	1.15	6.7	6.1	0.83	1.76	64
Au_2Cu_1 /LDHs	98	1.51	5.6	5.2	0.94	1.92	73
Au_5Cu_1 /LDHs	96	1.87	6.1	5.5	0.87	1.84	69

^a Determined by ICP-AES; ^b Determined by XRD results based on the Scherrer equation; ^c Determined by TEM images; ^d Calculated based on the results of CO pulse chemisorption at 20 °C; ^e Estimated from Au particle size measured by TEM; ^f Calculated based on the results of CO chemisorption and Au particle size measured by TEM.

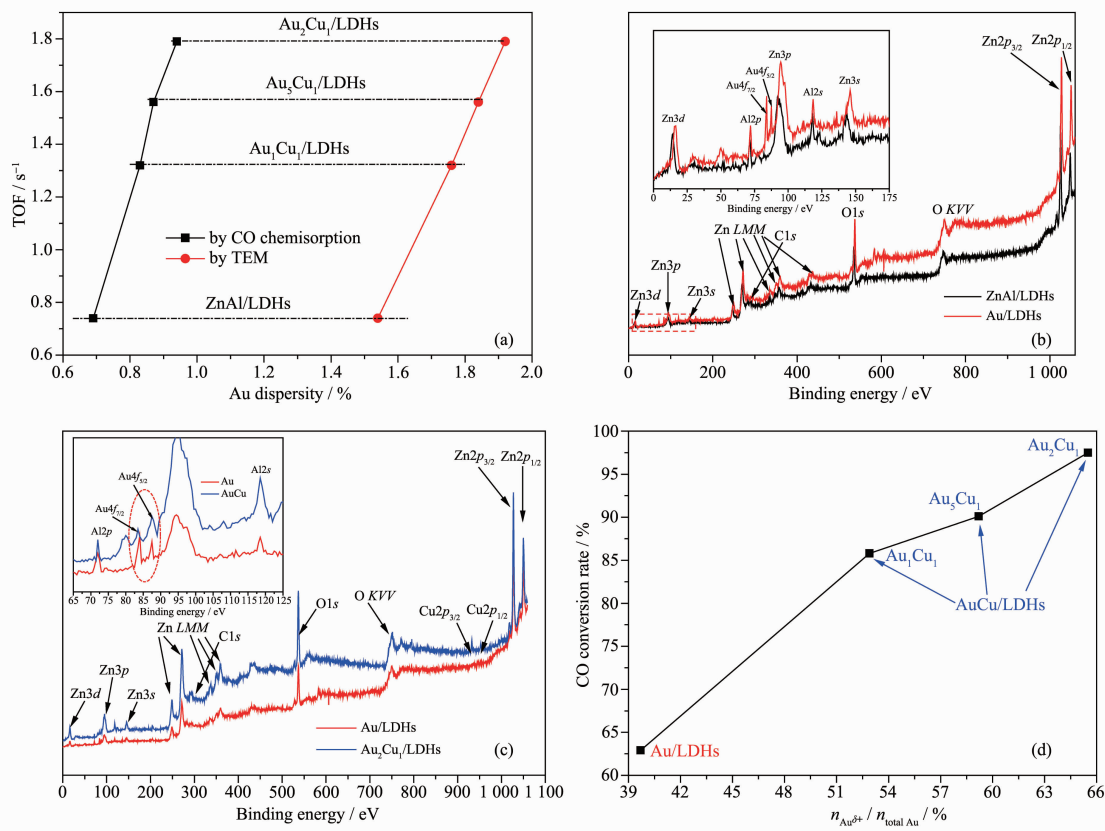


图 5 样品中 Au 的分散程度与活性之间的关系曲线(a); ZnAl-LDHs、Au/LDHs 和 Au_2Cu_1 /LDHs 的 XPS 图谱; 样品的 CO 转化率与 $n_{\text{Au}^{\delta+}}/n_{\text{total Au}}$ 的关系(d)

Fig.5 Relationship between the Au dispersity and activity (a); XPS spectra of ZnAl-LDHs, Au/LDHs and Au_2Cu_1 /LDHs (b, c); Relationship between CO conversion rate and $n_{\text{Au}^{\delta+}}/n_{\text{total Au}}$ for WGS of samples (d)

3 结 论

Au 的负载可明显地提升 ZnAl-LDHs 催化 WGS 的活性,在 300 °C 反应 0.5 h 后,ZnAl-LDHs 及 Au/LDHs 催化 CO 的转化率分别为 18.7% 和 65.9%。而负载 AuCu 合金的水滑石催化 WGS 的 CO 转化率则进一步提升到了 85.2%~97.5%。并且催化活性随着合金中 Cu 含量的提高呈先增大后减小的趋势,其中活性最高为 Au₂Cu₁/LDHs 样品,其催化活性为 207.1 μmol·g⁻¹·s⁻¹,TOF 值为 1.79 s⁻¹,活化能为 31.1 kJ·mol⁻¹。物化性质分析也表明,负载体系中 Au 和 Cu 的比例对催化剂物理化学参数影响较大,其中 $n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}=2:1$ 时,负载体系具有最大的 Au 分散度、最小的晶粒尺寸、最高的表面覆盖度,同时具有最高的催化活性。XPS 分析表明,加入第二金属 Cu 形成合金后增大了 Au^{δ+}组分在体系中的含量,并且同样遵循 Au₂Cu₁>Au₅Cu₁>Au₁Cu₁。不同的 Au 负载体系对 CO 转化率随着 Au^{δ+}含量的提高而明显增大,说明 Au^{δ+}含量有利于提高体系催化 WGS 的活性。Au 以及 AuCu 合金负载的水滑石具有很强的化学稳定性(活性衰减小于 3%),可长时间且多次重复利用于催化 WGS。

参考文献:

- [1] Bobadilla L F, Penkova A, Ivarez A, et al. *Appl. Catal. A*, **2015**,**492**:38-47
- [2] Li Z, He T, Matsumura D, et al. *ACS Catal.*, **2017**,**7**(10):6762-6769
- [3] Sivagurunathan P, Kumar G, Bakonyi P, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**,**41**(6):3820-3836
- [4] Zhao Z J, Li Z L, Cui Y R, et al. *J. Catal.*, **2017**,**345**:157-169
- [5] WU Kai(吴凯). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2018**, **34**(1):3-4
- [6] Yang M, Li S, Wang Y, et al. *Science*, **2014**,**346**:1498-1501
- [7] Devaiah D, Smirniotis P G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**,**56**(7):1772-1781
- [8] Zhu M H, Wachs I E. *ACS Catal.*, **2016**,**6**(2):722-732
- [9] Pal D B, Chand R, Upadhyay S N, et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2018**,**93**:549-565
- [10] Wijayapala R, Yu F, Pittman C U, et al. *Appl. Catal. A*, **2014**,**480**:93-99
- [11] Tang Q L, Duan X X, Zhang T T, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**(44):25351-25360
- [12] González-Castao M, Reina T R, Ivanova S, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**185**:337-343
- [13] Rodriguez J A, Senanayake S D, Stacchiola D, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2014**,**47**(3):773-782
- [14] Abdel-Mageed A M, Kucerova G, Bansmann J, et al. *ACS Catal.*, **2017**,**7**(10):6471-6484
- [15] Yao S Y, Zhang X, Zhou W, et al. *Science*, **2017**,**357**(6349):389-393
- [16] GU Yan(顾岩), LIU Guan-Ting(刘冠廷), ZOU Cheng-Heng(邹铨亨), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(5):787-795
- [17] Gamboa-Rosales N K, Ayastuy J L, Gutiérrez-Ortiz M A. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**,**41**(42):19408-19417
- [18] Nguyen-Phan T D, Baber A E, Rodriguez J A, et al. *Appl. Catal. A*, **2016**,**518**:18-47
- [19] Flytzani-Stephanopoulos M. *Acc. Chem. Res.*, **2014**,**47**(3):783-792
- [20] Carter J H, Althahban S, Nowicka E, et al. *ACS Catal.*, **2016**,**6**(10):6623-6633
- [21] Xia S J, Shao M M, Zhou X B, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**,**17**(40):26690-26702
- [22] Xia S J, Meng Y, Zhou X B, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**187**:122-133
- [23] Xia S J, Zhang X F, Zhou X B, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, **214**:78-88
- [24] Hao C H, Guo X N, Pan Y T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,**138**:9361-9364
- [25] Shi Y, Yang H M, Zhao X G, et al. *Catal. Commun.*, **2012**, **18**:142-146
- [26] Iqbal K, Iqbal A, Kirillov A M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**:6716-6724
- [27] Dutta S, Ray C, Negishi Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(9):8134-8141
- [28] Fang L, Luo W, Meng Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2018**,**122**:17358-17369
- [29] Liu Y, Wang N Y, Pan J H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(41):14353-14356
- [30] Mikami G, Grosu F, Kawamura S, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**199**:260-271
- [31] Leandro S R, Mourato A C, Lapinska U, et al. *J. Catal.*, **2018**,**358**:187-198
- [32] Fu S F, Zheng Y, Zhou X B, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2019**, **363**:41-54
- [33] Jin X J, Taniguchi K, Yamaguchi K, et al. *Chem. Sci.*, **2016**, **7**(8):5371-5383
- [34] Zhang G H, Zhang X F, Meng Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**:15839-15852
- [35] Zhang X F, Wang L W, Zhou X B, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**,**6**:13395-13407