

多级孔 TiO₂ 负载金钯纳米催化剂在 CO 氧化反应的应用

郝燕^{a,b}, 王元宝^{a,b}, 贾志超^b, 邓宝娟^b, 王晓兵^b, 汤清虎^b

(河南师范大学 a.化学国家级实验教学示范中心;b.化学化工学院,河南 新乡 453007)

摘要:针对贵金属纳米粒子稳定性差,容易发生团聚造成催化活性低的问题,以多级孔 TiO₂ 为载体,利用其介孔孔道限制贵金属纳米粒子团聚,采用浸渍法制备 Au-Pd 双金属纳米催化剂.通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)等分析手段对催化剂进行表征,结果表明金钯纳米粒子均匀地分布在 TiO₂ 载体上,尺寸约为 3~5 nm.选择 CO 氧化反应评价催化剂活性,考察催化剂制备过程中金钯比例对催化活性的影响.结果表明,在 120 °C 的条件下催化剂 Au₁-Pd₁/TiO₂ 达到最高的转化率 90%,这归结于双金属间的电子协同效应,金原子从钯原子上吸电子,导致钯原子缺电子,而 CO 分子提供电子给钯原子,提高了催化活性.

关键词:金;钯;CO 氧化

中图分类号:TQ138.2

文献标志码:A

在各种含碳燃料的不完全燃烧过程中,往往伴随有一氧化碳(CO)的排出,如何有效消除 CO 日益受到人们的关注.用于消除 CO 的化学方法主要为催化氧化法,该法简单有效,被广泛应用在 CO 防毒面具、空气净化、CO 气体传感器、室内 CO 消除以及汽车尾气处理等领域中^[1-3].因此,制备高活性、高稳定性的 CO 催化剂成为近年来研究的热点.其中,负载型 Au-Pd 双金属催化剂在 CO 氧化反应中表现出良好的催化效果^[4].然而,金钯纳米颗粒活泼不稳定,在催化剂制备过程中经高温热处理容易发生团聚,或者在反应过程易发生流失等,造成催化活性降低.因此,通过改进制备方法得到高分散和高稳定的金钯纳米催化剂,仍是提高催化活性的关键.二氧化钛(TiO₂)因其良好的稳定性常被用作贵金属纳米催化剂载体^[5].本文选择多级孔结构的 TiO₂ 为载体,利用其介孔孔道限制贵金属纳米粒子团聚,通过浸渍法负载金钯前驱体溶液,经过惰性气氛热处理制备金钯双金属纳米催化剂.选择 CO 氧化反应评价催化剂性能,通过调控活性组分的负载方法,控制合成金钯纳米粒子,探索制备高活性催化剂的制备工艺条件,同时也研究了该催化剂在 CO 氧化反应中的循环稳定性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂采用浸渍法制备,载体 TiO₂ 按照文献报道的方法合成^[6],活性组分的负载量均为 1%(质量分数).金钯双金属催化剂(Au_x-Pd_y/TiO₂)的制备:称取 100 mg 载体,量取计算量的 HAuCl₄ 前驱体溶液(浓度为 2 mmol · L⁻¹)和 H₂PdCl₄ 前驱体溶液(浓度为 2 mmol · L⁻¹),将上述混合物在 25 °C 条件下搅拌 4 h.之后将混合物通过离心分离,并用去离子水洗涤催化剂除去氯离子和表面其他杂质,分离后的催化剂放入 50 °C 烘箱干燥.干燥后的样品在惰性气体的吹扫下,从室温以 5 °C · min⁻¹升温至 300 °C,停留 2 h,自然降温,即可获得催化剂 Au₁-Pd₁/TiO₂.同样地,按照上述方法制备 *m*(Au):*m*(Pd)分别为 4:1 和 1:4 的催化剂,相应命名为 Au₄-Pd₁/TiO₂ 和 Au₁-Pd₄/TiO₂.催化剂 Pd/TiO₂ 的制备:称取 100 mg 载体,量取 5 mL 的

收稿日期:2018-02-05;修回日期:2018-03-19.

基金项目:河南省自然科学基金(162300410175);河南省高等学校重点科研项目(17A150031);河南师范大学博士启动经费(5101039170150).

作者简介(通信作者):郝燕(1987-),女,河南鹤壁人,河南师范大学讲师,博士,研究方向为工业催化,E-mail:yanhao@htu.edu.cn.

氯钯酸溶液($2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)为前驱体,将上述混合物在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下搅拌,其他制备步骤同上.催化剂 Au/TiO₂ 的制备:称取 100 mg 载体,量取 5 mL 的氯钯酸溶液($2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)为前驱体,将上述混合物在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下搅拌,其他制备步骤同上.

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶体结构在 Bruker advance-D8 型 X-射线衍射仪上进行表征,射线源 CuK α ,管电压 40 kV,管电流 40 mA.催化剂的微观结构在 JEM-2100 透射电子显微镜上进行表征,加速电压为 100 kV.高分辨透射电镜(HRTEM)在加速电压为 200 kV 条件下操作.

1.3 活性评价

催化剂活性评价测试在全自动微型反应器上进行,反应器装配实时监测功能的气相色谱仪,催化剂装填量 50 mg,反应器插入热电偶温度计测量内部温度.原料气体的组成为 1%CO、20%O₂ 和 79%N₂,反应气体的流量为 50 mL/min.系统稳定后,调整反应温度至指定温度,稳定 10 min 后采样分析.测试中的载气采用高纯氢气,反应产物利用色谱柱进行分离,经镍转化炉转化为甲烷后用 FID 检测器进行检测.反应产物采用气相色谱仪在线分析,催化剂的活性以 CO 的转化率表示,计算公式见(1)式:

$$\text{CO 的转化率} = \frac{\text{反应生成 CO}_2 \text{ 的量}}{\text{反应后 CO 的量} + \text{反应生成 CO}_2 \text{ 的量}} \times 100\%. \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

载体 TiO₂ 的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线由图 1 所示,其 BET 比表面积为 $392 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,总孔容为 $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.由图 1a 知,TiO₂ 的等温线为 IV 型,在低分压下,吸附与脱附分支基本重合,说明材料具有多级孔的结构.等温线在 $0.6 < P/P_0 < 0.8$ 相对压力段,发生明显的毛细冷凝显示了较为集中的孔径分布.根据等温线吸附分支(图 1b),利用 BJH 模型得到的材料 TiO₂ 的孔径主要集中在 $4 \sim 6 \text{ nm}$ 和 $20 \sim 50 \text{ nm}$.

为了观察制备的金属纳米粒子的形貌和分布,通过透射电镜对 Au/TiO₂、Pd/TiO₂、Au₁-Pd₁/TiO₂ 和 Au₁-Pd₄/TiO₂ 这 4 种催化剂进行了测试,相应的 TEM 照片如图 2 所示.从图 2(a-d)中可以清晰地看到,金钯纳米粒子均高度分散在载体上,形貌

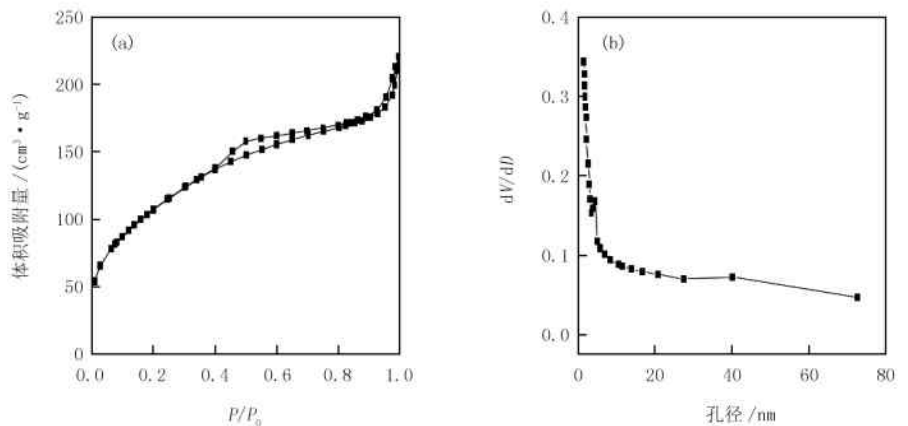


图1 载体 TiO₂ 的氮气吸附-脱附等温线图 (a) 和对应的孔径分布曲线图 (b)

近似球状,且粒径均匀分布.催化剂上金属纳米粒子的粒径大多在 $3 \sim 5 \text{ nm}$,也未出现明显团聚的现象.通过统计 100 个金属纳米粒子的粒径所得的粒径分布图(图 2g)可以看出,Au/TiO₂、Pd/TiO₂、Au₁-Pd₁/TiO₂ 和 Au₁-Pd₄/TiO₂ 催化剂金属纳米粒子的平均直径分别约为 4.0、3.2、3.5 和 3.0 nm.比较金属纳米粒子的直径和载体孔道内径,金属纳米粒子的直径都明显小于其对应的载体孔径,表明这些金属纳米粒子被固载到载体的孔道内部.这些结果也表明,多级孔结构的载体对金钯纳米粒子起到有效的“空间限域”作用.从图 2(e, f)催化剂 Au₁-Pd₁/TiO₂ 的高倍透射电镜照片可以看出,晶格条纹比较清晰,条纹间距也比较均匀,说明金属纳米粒子和载体 TiO₂ 都有很好的结晶度.从图 2e 中可以看出,晶格条纹的测量值约为 0.348 nm,对应于

锐钛矿型 TiO₂ 的主衍射峰(101)晶面的晶面间距.图 2f 中,测量若干金钯纳米颗粒的晶格条纹宽度,平均值为 0.229 nm,介于晶面间距为 0.235 nm 的 Au(111)晶面和晶面间距为 0.225 nm 的 Pd(111)晶面之间,说明双金属催化剂上金钯纳米颗粒存在合金结构^[7-8].因为金和钯之间的电子效应,晶面间距的偏离导致原子间距的变化,引起纳米粒子的粒径不同^[9].

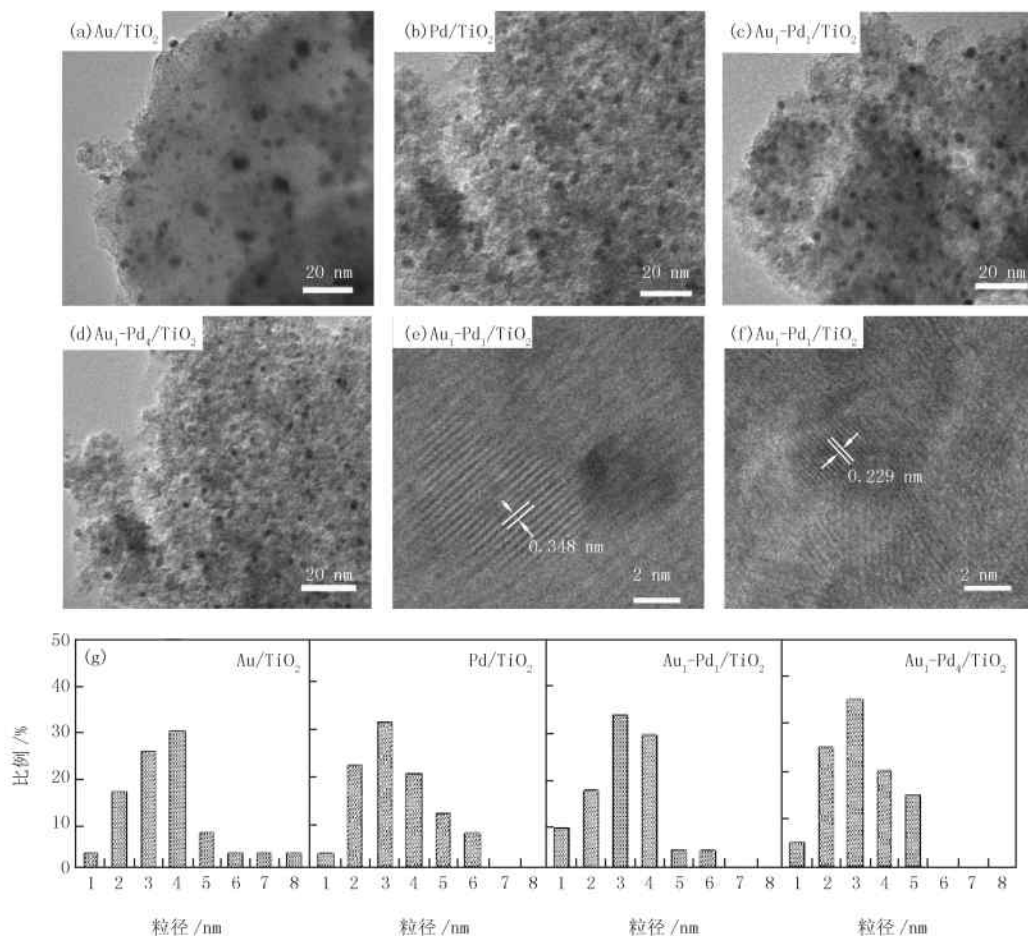


图 2 样品的 TEM 图 (a-d)、HRTEM 图 (e, f) 和粒径分布图 (g)

图 3 分别是载体 TiO₂ 和催化剂 Au/TiO₂、Pd/TiO₂、Au₁-Pd₁/TiO₂、Au₁-Pd₁/TiO₂ 和 Au₁-Pd₄/TiO₂ 的 XRD 谱图.从 XRD 谱图可以看出,在 25.2°、36.9°、48.0°、55.0°、62.7°、68.9°等处的衍射峰归属为锐钛矿型二氧化钛,并且具有良好的结晶度.对于 Au/TiO₂ 催化剂,在 2θ 为 38.18°和 44.38°处观察到两个较强的衍射峰,分别对应 Au(111)和 Au(200)晶面.可以看出 Au 的衍射峰很明显,峰高且尖锐,表明该催化剂中 Au 颗粒的粒径相对较大.而对于 Pd/TiO₂ 催化剂,分别在 40.2°和 46.77°处出现两个较弱的衍射峰,这两处谱峰分别对应于 Pd 的(111)和(200)晶面.Pd 的衍射峰较小,说明 Pd 纳米粒子的粒径相对较小.催化剂 Au₁-Pd₁/TiO₂ 的 XRD 谱图在 38°~40°处显示出主要谱峰,这些 2θ 值均介于 Au(111)和 Pd(111)的值之间,可以归属为 Au_xPd_y(111)晶面.此催化剂在 45°处同样显示出较明显的谱峰,可以归属为 Au_xPd_y(200)晶面^[10-11].这个和 TEM 结果相吻合,该处的衍射峰宽且弱小,根据晶体衍射理论,X 射线衍射峰的强度越弱峰越宽,晶体粒子越小,说明催化剂形成的 Au_xPd_y 合金的晶体颗粒小^[12].在 Au₁-Pd₄/TiO₂ 和 Au₁-Pd₁/TiO₂ 催化剂的 XRD 谱图中均可以观察到在 38.5°和 44.7°处出现了 Au_xPd_y 合金的衍射峰,这应归属于 Au_xPd_y 合金.该结果可以从以下两方面进行分析理解:一,金和钯被认为能够以任何比例形成合金;二,金属间的作用力要远远强于金属和载体之间的作用力^[13].由此可知,本文的制备方法能够得到金钯合金纳米颗粒.

2.2 CO 氧化反应性能

不同金钯比例的催化剂通过 CO 氧化反应测试催化活性,结果如图 4(a)所示.从图中可以看出,随着反

应物温度升高,转化率随之提高.这是由于反应温度提高,促进反应物 CO 分子活化,从而提高了反应转化率.比较两个单金属催化剂的活性,催化剂 Pd/TiO₂ 在 100 °C 的转化率明显高于 Au/TiO₂, 结合表征结果分析,钯纳米粒子直径较小,能够暴露出较多的活性表面,有利于加快反应进行,从而表现出较好的催化活性.比较在 100 °C 时催化剂的转化率,可以发现双金属催化剂均优于单金属催化剂.在双金属催化剂中,随着催化剂中 Au 组分比例的降低,催化剂活

性明显上升.结合 XRD 表征结果分析,随着双金属催化剂中 Au 组分的比例降低容易得到 Au_xPd_y 合金,有利于促进反应进行.其中,催化剂 Au₁-Pd₄/TiO₂ 在温度为 120 °C 时达到最高的转化率 90%, 该结果与 Xu 课题组和 Vebezia 课题组研究的结果相近^[14-15].不同钯金比例制备的催化剂活性中心的几何构型不同,金原子围绕钯原子结构的活性中心有利于促进 CO 氧化反应进行,这可能是由于双金属间的电子协同效应,金原子从钯原子上吸电子,导致钯原子缺电子,而 CO 分子提供电子给钯原子,因此促进了催化活性的进行^[16].

为了观察催化剂 Au₁-Pd₄/TiO₂ 的稳定性,在温度为 100 °C 的条件下进行了该催化剂的循环稳定测试实验,如图 4(b) 所示.经过 5 轮循环实验,转化率未明显降低,能够维持其初始活性的百分数.说明该催化剂不仅有高活性,还具有较好的稳定性.

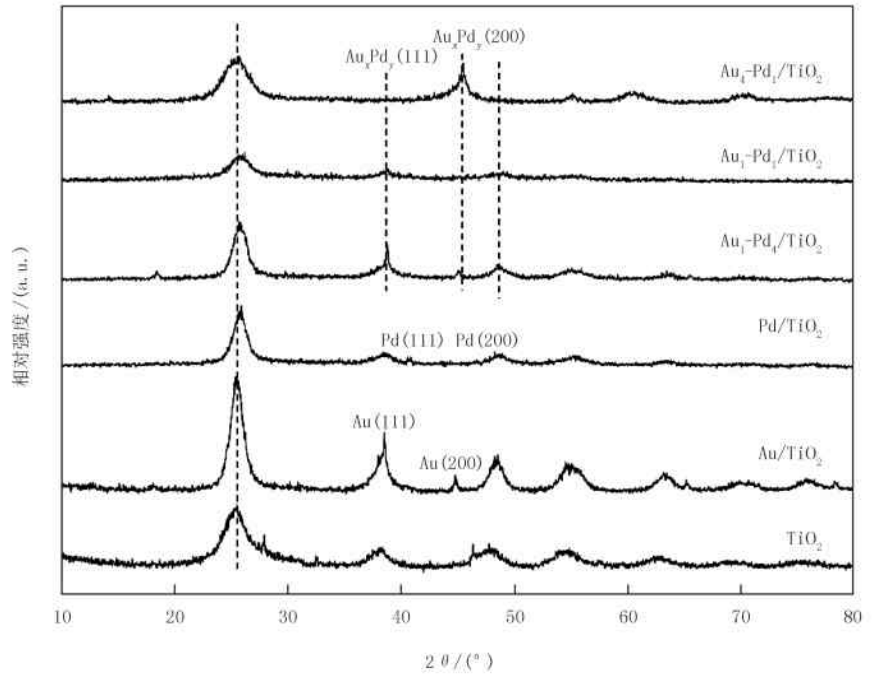


图3 载体 TiO₂ 和催化剂的 XRD 谱图

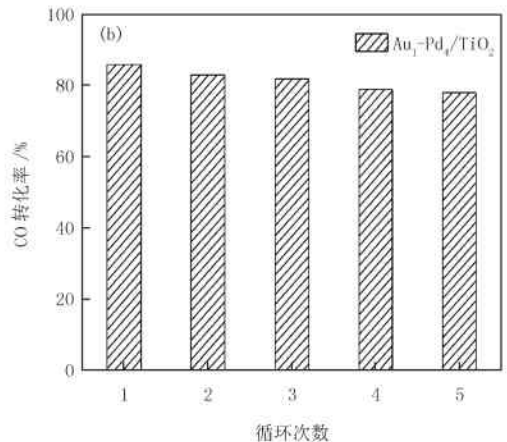
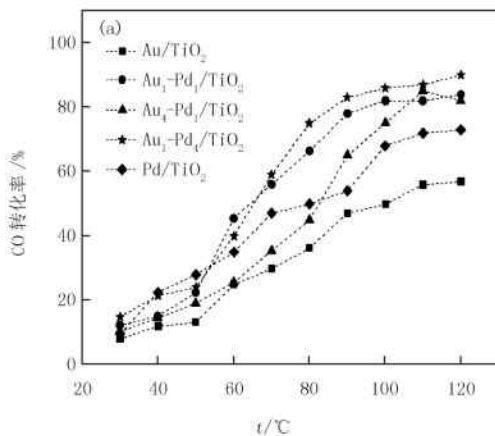


图4 不同钯金比例催化剂在 CO 氧化反应的活性图 (a) 及催化剂 Au₁-Pd₄/TiO₂ 的循环实验图 (b)

3 结 论

以多级孔 TiO₂ 为载体,利用介孔孔道对金属纳米粒子的空间限域作用,制备出高分散、均匀分布的金钯纳米粒子,通过 CO 氧化反应评价催化剂性能.双金属催化剂的催化活性明显优于单金属催化剂,归结于

合金结构双金属间的电子协同效应.催化剂 Au₁-Pd₄/TiO₂ 在 120 °C 的条件下达到最高转化率 90%,经过 5 轮循环实验,该催化剂也具有较好的稳定性.该方法制备的金钯纳米催化剂具有良好的活性和稳定性,可应用于很多催化反应,为制备高活性催化剂提供了一种途径.

参 考 文 献

- [1] 王永钊,赵永祥,刘滇生.低温 CO 催化氧化催化剂研究进展[J].环境工程学报,2003,4(8):8-12.
- [2] 张敬超,张玉军,郑华德,等.低温 CO 催化氧化负载型 Pd 催化剂研究进展[J].硅酸盐通报,2004,23(4):69-72.
- [3] 汤清虎,王晓培,谢小培,等.OMS-2 制备方法对其负载 Cu 催化剂 CO 氧化性能的影响[J].河南师范大学学报(自然科学版),2018,46(2):55-59.
- [4] Shin H, Lolla D, Nikolov Z, et al. Pd-Au nanoparticles supported by TiO₂ fibers for catalytic NO decomposition by CO[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2016, 33: 91-98.
- [5] 王建玲,吕全建,王国庆. Al₂O₃ 掺杂的 80TiO₂ · 20SiO₂ 介孔光催化剂的合成与表征[J].合成化学,2012,20(5):560-563.
- [6] Wang X B, Jia Z C, Liu F, et al. The template-free synthesis of hierarchically porous anatase TiO₂ via acid-etching for enhancing the cycling stability and reversible capacity of lithium ion batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6: 48985-48994.
- [7] Chen Y, Lim H, Tang Q H, et al. Solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd monometallic and Au-Pd bimetallic catalysts supported on SBA-16 mesoporous molecular sieves[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 380: 55-65.
- [8] Hao Y, Hao G P, Guo D C, et al. Bimetallic Au-Pd nanoparticles confined in tubular mesoporous carbon as highly selective and reusable benzyl alcohol oxidation catalysts[J]. ChemCatChem, 2012, 4: 1595-1602.
- [9] Liu C H, Chen N, Li J, et al. Fingerprint feature of atomic intermixing in supported AuPd nanocatalysts probed by X-ray absorption fine structure[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121: 28385-28394.
- [10] Pawelec B, Venezia A M, Parola V L, et al. AuPd alloy formation in Au-Pd/Al₂O₃ catalysts and its role on aromatics hydrogenation[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 242: 380-391.
- [11] Dauthal P, Mukhopadhyay M. AuPd bimetallic nanoparticles: Single step biofabrication, structural characterization and catalytic activity [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 35: 45-53.
- [12] Gu Z H, Luo L T, Xia M J, et al. Effect of Calcination Temperature of TiO₂-Al₂O₃ Composite Oxide Support on Catalytic Performance of Au-Pd Catalyst for Hydrode sulfurization of Thiophene[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(8): 719-724.
- [13] Weissman-Wenocur D L, Stefan P M, Pate B B, et al. Photoemission study of Au overlayers on Pd(111) and the formation of a Pd-Au (111) alloy surface[J]. Physical Review B, 1983, 27(6): 3308-3317.
- [14] Xu J, White T, Li P, et al. Biphasic Pd-Au Alloy Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(30): 10398-10406.
- [15] Vebezia A M, Liotta L F, Pantaleo G, et al. Activity of SiO₂ supported gold-palladium catalysts in CO oxidation[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 251(2): 359-368.
- [16] Ouyang L, Da G J, Tian P F, et al. Insight into active sites of Pd-Au/TiO₂ catalysts in hydrogen peroxide synthesis directly from H₂ and O₂ [J]. Journal of Catalysis, 2014, 311: 129-136.

Hierarchically TiO₂ supported Au-Pd nano-catalyst applied in CO oxidation

Hao Yan^{a,b}, Wang Yuanbao^{a,b}, Jia Zhichao^b, Deng Baojuan^b, Wang Xiaobing^b, Tang Qinghu^b

(a. National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education;

b. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Small Pd nanoparticles have poor stability and they tend to aggregate during the thermal treatment, which lead to the decrease of activity. In this thesis, based on hierarchically porous TiO₂ support, Au-Pd nanoparticles were prepared via impregnation method. The catalysts were characterized by TEM and XRD. The obtained Au-Pd nanoparticles were uniformly dispersed on the support with a narrow size distribution at 3-5 nm. CO oxidation were chosen to test the influence of Au-Pd molar ratios on catalytic activities. The Au₁-Pd₄/TiO₂ exhibited the best activity of 90% at 120 °C, which is due to the bimetallic interaction effect. Au atoms attract electrons from Pd atoms, causing Pd atoms to be short of electrons, while the CO molecules provide electrons to Pd atoms, facilitating the catalytic activity.

Keywords: Au; Pd; CO oxidation

[责任编辑 赵晓华]