

# 纳米 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>x</sub> 催化剂的制备及低温催化氧化 CO 的研究

Preparation of Nano Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>x</sub> Catalyst and Its Catalytic Performance for CO Low Temperature Oxidation

孟根图雅, 曹星辉, 贾美林, 照日格图

(内蒙古师范大学 天然气化工与材料科学实验室, 呼和浩特 010022)

Menggentuya, CAO Xing-Hui, JIA Meilin, BAO Zhaorigetu

(Laboratory of Natural Gas Chemistry & Material

Science, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China)

**摘要:** 用沉积-沉淀法制备了纳米 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>x</sub> (M= La 和 Ce) 系列催化剂, 考察了催化剂对于 CO 的低温催化氧化性能, 并通过 XRD, BET 和 AAS 等表征手段对催化剂进行了表征, 分析了稀土氧化物的掺杂对 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂性能的影响。结果表明: CeO<sub>2</sub> 的加入能够有效提高 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化活性, 而 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入对催化剂性能没有明显的影响。

**关键词:** 金催化剂; CO 催化氧化; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CeO<sub>2</sub>; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**中图分类号:** O643.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0356-02

**Abstract:** A series of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>x</sub> (M= La & Ce) catalysts were prepared by deposition-precipitation method and the catalytic performance for CO low temperature oxidation over these catalysts was investigated. In order to analysis the influence of the addition of rare earth oxide, these catalysts were characterized by XRD, BET and AAS. The results indicated that the addition of CeO<sub>2</sub> could improve the activity while no obvious effect was found with addition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Key words:** gold catalyst; CO catalytic oxidation; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CeO<sub>2</sub>; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

长期以来, 人们一直认为 Au 是一种化学惰性的金属, 因为块状 Au 几乎不产生任何化学吸附而无催化作用。然而, 纳米技术已经彻底地改变了人们对 Au 催化作用的认识, 当把它高度分散于过渡金属氧化物载体上而形成超微粒子时, 化学惰性的 Au 变成了高活性的催化剂<sup>[1]</sup>。近几年, 由于负载型纳米金催化剂对水煤气变换反应、CO 低温氧化反应、NO 还原生成 N<sub>2</sub> 反应以及各种 VOCs 完全燃烧反应表现出良好的催化性能, 因而成为研究热点, 其中 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是研究较多的催化剂之一。稀土元素由于其特殊的电子结构及物理化学性质而具有多方面的催化或助催化作用<sup>[2]</sup>, 本工作希望利用稀土元素的 f 层电子以及易产生多电子组态等特点将 La 或 Ce 的氧化物掺杂到 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中, 进一步提高纳米 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化活性。按 10:1 的质量比把 La 或 Ce 的氧化物掺杂到 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体中, 制备出复合氧化物, 以复合氧化物为载体, 用沉积-沉淀法制备了负载型 Au 催化剂, 对其活性进行了测试, 并通过 XRD, BET 和 AAS

等表征手段对其活性的影响因素进行了分析。

## 1 实验

### 1.1 载体的制备(沉淀法)

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的制备: 取 2M 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液置于锥形瓶中, 加入 1M 的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液, 磁力搅拌加热 45℃ 恒温 1h, 静止过夜陈化 20h, 离心分离, 沉淀经 80℃ 烘干 4h, 焙烧 2h, 得到纯载体 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体 (质量比 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> 或 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10:1) 的制备: 在坩埚中加入 2g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末, 按比例加入 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 或 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液, 搅拌均匀, 水浴加热 60℃ 5h, 静置过夜, 80℃ 烘干 2h, 焙烧 2h, 制得复合型载体 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 1.2 催化剂的制备(沉积-沉淀法)

用 0.1M NaOH 溶液调整 4.8mM HAuCl<sub>4</sub> 溶液的 pH=8, 磁力搅拌, 分别加入载体, 70℃ 恒温 2h, 离心

分离,洗涤至无氟负离子,沉淀经 80 ℃ 烘干 4h,250 ℃ 焙烧 3h,得到催化剂分别表示为 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 和 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

1.3 催化剂表征

1.3.1 活性测试

采用小型固定床连续流动反应装置进行 CO 的氧化反应,反应管为石英玻璃管,内径为 8mm,将其放置于加热炉或冰浴内以便控制反应温度。催化剂装量为 0.2g,在空气中 200 ℃ 活化 1h。原料气(1% CO,99% 空气)流量为 25 mL/min,使用 GG-3420 型气相色谱仪进行在线分析,采用 13X 色谱柱分离 CO、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>,用热导池检测器在线检测。

1.3.2 BET 测试

催化剂的比表面积由 A SPA2020 孔结构比表面积测定仪测得。首先将样品以 200 ℃ 经 2h 抽真空预处理,然后在 77.35K(液氮)下进行静态氮吸附,以 BET 公式计算求得。

1.3.3 XRD 分析

催化剂的 XRD 在 PW1830 X 射线衍射仪上进行。Cu 靶,K 辐射源( $\lambda = 0.154056\text{nm}$ ),管压:40kV,管流:40mA,扫描速度为 0.050(°)/s。

1.3.4 AAS 分析

金含量的测定在日本日立公司生产的 Z-8000 型原子吸收分光光度计上进行。灯电流 10mA,波长 242.8nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果与讨论

图 1 测定结果显示,Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在  $2\theta = 33.45^\circ, 35.9^\circ, 38.6^\circ, 41.15^\circ, 49.9^\circ$  和  $54.45^\circ$  处出现了

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰<sup>[3]</sup>,Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 和 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂除出现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰外,还分别在  $2\theta = 44.85^\circ$  和  $64.4^\circ$  以及  $2\theta = 57.85^\circ$  和  $62.85^\circ$  处出现了氧化铈和氧化镧的特征峰<sup>[4,5]</sup>。所有催化剂的 XRD 谱图中,均没有发现金的特征衍射峰,这可能是由于 Au 的负载量少或 Au 高度分散在载体表面引起的<sup>[6]</sup>。

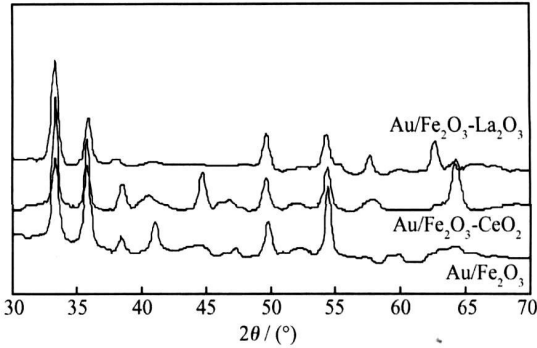


图 1 催化剂的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of the catalysts

2.2 活性测试与 BET 结果讨论

表 1 的结果显示催化剂活性顺序如下: Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> > Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可知载体对催化剂的活性有着十分显著的影响。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂到 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体中对催化剂活性影响不大,而 CeO<sub>2</sub> 掺杂之后催化剂活性明显提高。由表 1 还发现,催化剂 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 的比表面积和金负载量都不是最高的,但此催化剂却显示出最佳的催化活性,说明比表面积和金负载量不是影响催化剂活性的主要因素。研究认为氧化铈<sup>[7]</sup> 有较高的储存氧能力和释放氧的能力,并有较强的氧化-还原性能(Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>),Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的活性较好可能是与加入助剂

表 1 不同催化剂的活性和比表面积数据

Table 1 The activity and surface area of the different catalysts

Catalyst	Catalytic activity/	BET surface/( m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Gold loading/ %
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	31.9780	0.15
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	40	20.8461	0.18
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	12.1035	0.22

The samples calcined at 250 ℃ in air for 2h

CeO<sub>2</sub> 后,CeO<sub>2</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Au 之间的协同作用有关。

3 结论

(1) 催化剂的活性顺序为: Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> >

Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,说明在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中掺杂 CeO<sub>2</sub> 有助于提高催化剂活性。

(2) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的高活性与 CeO<sub>2</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Au 之间的协同作用有关。

(下转第 362 页)

- search, 1997, 14(10): 1431– 1436.
- [8] WANG Lian-yan, GU Yong-hong, ZHOU Qing-zhu, et al. Preparation and characterization of uniform sized chitosan microspheres containing insulin by membrane emulsification and a two-step solidification process[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2006, 50: 126– 135.
- [9] WANG Lian-yan, MA Guang-hui, SU Zhi-guo. Preparation of uniform sized chitosan microspheres by membrane emulsification technique and application as a carrier of protein drug[J]. Journal of Controlled Release, 2005, 106: 62– 75.
- [10] ZHI Jia, WANG Yu-jun, LU Yang-cheng, et al. In situ preparation of magnetic chitosan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanoparticles in tiny pools of water-in-oil microemulsion[J]. Reactive & Functional Polymers, 2006, 66: 1552– 1558.
- [11] DENKBAS E B, KILICAY E, BIRLIKSEVEN C, et al. Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization[J]. Reactive & Functional Polymers, 2002, 50: 225– 232.
- [12] ZHANG Ji, ZHANG Sheng-tang, WANG Yun-pu, et al. Composite magnetic microspheres: preparation and characterization[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 309: 197– 201.
- [13] MONTAGNE F, MONDAIN-MONVAL O, PICHOT C, et al. Preparation and characterization of narrow sized (O/W) magnetic emulsion[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 250: 302– 312.
- [14] WARREN B E. X-ray diffraction[M]. New York: Dover Publications, INC, 1990. 250– 261.
- [15] HONG R Y, PAN T T, LI H Z. Microwave synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 303: 60– 68.
- [16] 何运兵, 邱祖民, 邱俊明. 纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁流体的制备及其性能研究[J]. 过程工程学报, 2006, 6(2)(suppl): 263– 267.
- [17] JIANG Wan-quan, YANG H C, YANG S Y, et al. Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 203: 210– 214.
- [18] CHAN H T, DOA Y Y, HUANG P L, et al. Preparation and properties of bio-compatible magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 304: 415– 417.
- [19] 安哲, 朱玲, 林锋. 纳米级超顺磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 超细粒子的制备及表征[J]. 哈尔滨医科大学学报, 2004, 38(5): 424– 425.
- [20] BANERJEE T, MITRA S, SINGH A K, et al. Preparation, characterization and biodistribution of ultrafine chitosan nanoparticles[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 243(12): 93– 105.
- [21] GUPTA K C, RAVI KUMAR M N V. Drug release behavior of beads and microgranules of chitosan[J]. Biomaterials, 2000, 21(11): 1115– 1119.
- [22] HU Yong, JIANG Xi-qun, DING Yin, et al. Synthesis and characterization of chitosan-poly(acrylic acid) nanoparticles[J]. Biomaterials, 2002, 23(15): 3193– 3201.
- [23] 姜伟, 李凤生, 杨毅, 等. 磁性壳聚糖复合微球的制备和性能研究[J]. 材料科学与工程学报. 2004, 22(5): 660– 662.
- [24] HERTZOG B, MOTTLE T, YIM D, et al. Microspheres for use in a novel electromagnetic bioadhesion testing system[A]. Scientific and Clinical Application of Magnetic Carriers[C]. New York: Plenum Press, 1997. 53– 67.
- [25] CORNELL M R, SCHWERTMANN U. The iron oxides[M]. New York: Cambridge Press, 1996. 127– 135.
- [26] 李和平, 阮建明, 黄伯云, 等. 磁性壳聚糖纳米粒子的制备及表征[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(2): 175– 179.

基金项目: 江西教育厅科技计划资助项目(赣教技字[2006]11号); 江西省主要学科学术和技术带头人培养对象(赣科发计字[2006]155号); 江西省自然科学基金资助项目(0620060)

收稿日期: 2008-06-12; 修订日期: 2008-07-26

作者简介: 赵原璧(1982), 男, 硕士研究生, 主要从事精细化工方面的研究, 联系地址: 南昌大学环境科学与工程学院邱祖民老师转(330031)。E-mail: mzqiu@ncu.edu.cn

(上接第 357 页)

## 参考文献

- [1] 周华, 董守安. 纳米金负载型催化剂的研究进展[J]. 贵金属, 2004, 25(2): 48– 56.
- [2] 王振阳, 何洪, 洪兴, 等. 稀土掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2006, (24): 94– 99.
- [3] 王桂英, 贾明君, 于剑锋, 等. 常温常湿条件下 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 CO 氧化反应的稳定性[J]. 催化学报, 2000, 21(6): 569– 573.
- [4] 海峰, 李彦峰, 白风荣, 等. Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其对 CO 催化氧化性能的研究[J]. 分子催化, 2007, 21(4): 329– 332.
- [5] 翟永清, 姚子华, 穆晓南, 等. 用碳酸铵沉淀剂制备 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶体[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(3): 359– 361.
- [6] 李锦卫, 陈崇启, 林性怡, 等. 助剂对低温水煤气变换反应 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(6): 712– 716.
- [7] 孔祥晋, 潘湛昌, 肖楚民, 等. 纳米氧化铈催化作用研究探讨[J]. 化学与生物工程, 2005, (2): 1– 3.

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-06-0268); 国家自然科学基金资助项目(20563003)和内蒙古自治区自然科学基金重点项目基金资助项目(200508010203)

收稿日期: 2008-06-17; 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 孟根图雅(1984), 女, 蒙族, 硕士研究生, 研究方向: 无机纳米材料及其应用, 联系地址: 内蒙古师范大学天然气化工与材料科学实验室(010022)。E-mail: jml@imnu.edu.cn