

文章编号: 1001-3555(2023)02-0109-09

富 CO₂ 气氛中锆基复合氧化物载金催化 CO 氧化反应

张清逸, 赵伟渲, 程亚南, 苏慧娟, 孙 逊, 赵立军, 孙立波, 祁彩霞*

(烟台大学 化学化工学院, 烟台市黄金催化与过程重点实验室,
山东省省级示范黄金工程技术研究中心, 山东 烟台 264005)

摘要: 采用传统水热法制备了一系列不同锆钨摩尔比的锆钨复合氧化物 Pr_xZr_{1-x}O₂ 载体, 并考查了富 CO₂ 气氛下相应 Au/Pr_xZr_{1-x}O₂ 催化剂催化 CO 氧化反应的催化性能. 研究发现 Pr/Zr=0.005 为最优摩尔比, 其对应的 Au/Pr_{0.005}Zr_{0.995}O₂ 催化剂因较易吸附更多的氧分子而表现出最好的催化活性. 结合 XRD、CO₂-TPD、TEM、XPS 等表征手段发现: 反应过程中活性物种 Au 的价态和氧化物组成含量发生变化, 是造成催化剂活性差异的关键性因素. 此外通过稳定性测试发现无论是 Au/ZrO₂ 还是 Pr_xZr_{1-x}O₂ 系列催化剂均不受高浓度 CO₂ 的影响.

关键词: 锆钨复合氧化物; 纳米金催化剂; 一氧化碳氧化

中图分类号: O643; TQ426.8

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.02.001

20世纪90年代以来, 负载纳米金金属氧化物的研究受到世界关注, 掀起了纳米金的研究热潮. 经过几十年的发展, 纳米金催化剂已逐渐应用到室内甲醛消除、臭氧分解、废气中有机物的催化燃烧、二氧化碳激光器中CO的催化还原以及废水中氯氟烃和含氯烃类的催化分解等领域. 但是, 应用中金催化剂的失活仍是困扰催化剂广泛应用的一大难题. 研究表明催化剂中活性物种的价态、载体表面氧空位数量、载体表面碳酸盐的沉积以及活性物种与载体之间的结合程度是引起催化失活的关键因素. 因此, 催化剂载体表面修饰或掺杂是改善催化剂催化性能的主要途径之一.

我国是稀土资源的储量大国, 同时也是全球最大的稀土矿生产和出口国. 2021年我国稀土矿总产量达到 1.64×10^5 t, 约占全球稀土矿总产量的65%^[1]. 包括镧系元素在内的稀土元素, 由于其独特的4f外层电子结构, 有优异的光、电、磁等特性, 可应用于诸多新兴产业, 主要包括稀土冶炼分离领域、稀土永磁材料领域、稀土发光材料领域、稀土催化材料领域和高纯稀土金属领域, 其中稀土元素在催化材料领域的应用目前仅占到6%^[2-3], 具有巨大的开发潜力. 选择合适的稀土元素对催化剂的表面进行修

饰成为当前研究的热点^[4].

Tabakova等^[5]报道了富二氧化碳下的一氧化碳反应, 测试了稀土元素Ce对Au/Fe₂O₃催化剂的改性作用, 通过转化率测试发现Au/Ce₅₀Fe₅₀催化剂表现出较好的转化率, 并且通过FTIR表征证明了稀土元素Ce的加入明显提高了催化剂对高浓度CO₂的抵抗力. Reddy等^[6]采用共沉淀法制备了Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-δ}催化剂, 结果表明向CeO₂中添加Pr可以增加氧空位, 提高Ce³⁺含量. 并且在RE³⁺/RE⁴⁺(RE=Ce, Pr)还原电子对的协同作用下, 提高了氧的流动性, 从而提高了催化剂的催化氧化活性. 并且Pr的加入使得表面组成在500~800 °C时的热处理几乎是恒定的, 提高了催化剂的热稳定性^[4]. 并且相比于铈氧化物, 锆有多种稳定的氧化状态, 它在较低的温度下比铈有更多的氧交换, 特别是在高温烧结的情况下, 其储氧能力不会减弱^[7]. Schaefer等^[8]的研究表明在最稳定状态下的氧化锆(Pr₆O₁₁)中Pr³⁺/Pr⁴⁺占比约为1:1, 故氧化锆从理论上来说具有非常高的氧化还原能力. 本课题组^[9]的研究结果也表明了Au/PrO_x催化剂在CO氧化反应中表现出了优良的活性.

为了进一步研究锆在催化剂中的作用, 我们采用金属锆作为助剂对ZrO₂改性, 以期提高催化剂的

收稿日期: 2022-09-29; 修回日期: 2023-01-17.

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2022QB120, ZR2022MB082); 烟台市重点研发计划(2021XDHZ068)(Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2022QB120, ZR2022MB082); the Key Research and Development Plan of Yantai(2021XDHZ068)).

作者简介: 张清逸(1996-), 女, 硕士研究生, E-mail: kara271@163.com 主要从事金催化方面研究(Zhang Qing-yi(1996-), master degree candidate, E-mail: kara271@163.com).

* 通信联系人, E-mail: qjcx@ytu.edu.cn.

稳定性和氧活化能力. 以水热法制备的二氧化锆和锆钴复合金属氧化物作为载体, 随后采用沉积沉淀法制备 Au/ZrO₂、Au/Pr_aZr₁O_x 催化剂 (Pr/Zr 的摩尔比 $a=0.005、0.050、0.125、0.250$), 寻找适合的锆钴摩尔比. 考察 Au/ZrO₂ 和 Au/Pr_aZr₁O_x 催化剂在富 CO₂ 气氛下一氧化碳氧化反应中的 CO 转化率、活化能和 CO 反应速率的差异, 探究金与锆钴复合氧化物间的相互作用.

1 实验部分

1.1 实验材料

AuCl₃·HCl·4H₂O、KOH、NaOH, 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司; NH₃·H₂O, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; Pr(NO₃)₃·6H₂O、Zr(NO₃)₄·5H₂O, 分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司; N₂、CO₂、H₂, 标准气, 烟台飞鸢特气有限公司; 15.03% CO + 8.99% O₂/N₂, 标准气, 烟台飞鸢特气有限公司.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 载体 ZrO₂ 和 Pr_aZr₁O_x 的制备

采用传统水热法和沉积沉淀法制备二氧化锆和锆钴复合氧化物载体. 详细制备步骤如下: 称取准确质量 Pr(NO₃)₃·6H₂O 和 Zr(NO₃)₄·5H₂O 后混合溶于去离子水, 随后利用滴定管逐滴加入到 25 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 并且持续搅拌 30 min, 将上述混合溶液加入到 100 mL 的水热反应釜 (聚四氟乙烯材料) 中置于 100 °C 下水热反应 24 h. 经过离心、60 °C 干燥 12 h 后的产物在 400 °C 下空气中焙烧 4 h 后获得锆钴复合氧化物载体, 记作 ZrO₂、Pr_aZr₁O_x, 其中 Pr/Zr 的摩尔分数 $a=0.005、0.050、0.125、0.250$.

1.2.2 Au/ZrO₂ 和 Au/Pr_aZr₁O_x 催化剂的制备

通过沉积沉淀法制备 Au/ZrO₂ 和 Au/Pr_aZr₁O_x 催化剂, 我们所用催化剂的理论载金量均为 1.0% (质量分数). 取一定量的氯金酸溶液 (9.56 g/L) 于烧杯, 依次加入适量的去离子水和 1 mol/L 的氢氧化钾溶液, 使混合后溶液 pH 为 9~10. 取适量催化剂载体缓慢加入上述溶液并超声使载体均匀分散在烧杯底部, 静置 5 h. 随后经过稀氨水 (pH=9~10) 浸泡 24 h、抽滤、洗涤, 并在 60 °C 下干燥过夜, 得到最终的催化剂. 载金后的催化剂分别记为 Au/ZrO₂、Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x、Au/Pr_{0.050}Zr₁O_x、Au/Pr_{0.125}Zr₁O_x 及 Au/Pr_{0.250}Zr₁O_x.

1.3 样品的表征

所有催化剂晶体结构均采用 SmartLab3 型多晶

粉末 X 射线衍射仪器进行物相分析, 测试条件: Cu K α 射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围 10° ~ 80°, 扫描速度为 10(°)/min. 催化剂的物理性质使用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 HD 型吸附仪进行测试. 先将样品置于 200 °C 下真空预处理 4 h, 随后在液氮 (-196 °C) 条件下进行测试. 采用 BET 和 BJH 的方法计算得到样品的比表面积与孔径分布. 采用麦克仪器公司 AutoChem II 化学吸附仪进行程序升温测试. 以 CO₂ 和 O₂ 为探针分子测试了样品的程序升温脱附 (CO₂-TPD、O₂-TPD). 制备的催化剂首先在 200 °C 下预处理 1.5 h, 待温度降至室温后吸附探针分子 60 min, 随后氦气吹扫 30 min, 待基线稳定后以 10(°)/min 的升温速率将温度从室温升到 800 °C 进行测试, 采用热导检测器 (TCD) 记录实验.

1.4 CO 催化氧化性能评价

所有评价实验中均采用 U 形玻璃管 (内径为 8 mm), 并通过智能化温控仪来精准控制反应温度. 反应后的气体产物进入安捷伦 7820A 型气相色谱仪在线分析. 富二氧化碳气氛下一氧化碳氧化反应评价详情: 称取 100 ± 10 mg 催化剂置于 U 形玻璃管中进行活性实验评价, 反应总气速为 100 mL/min, 反应气氛 (体积分数) 为 CO₂ 60%、CO 1%、O₂ 0.5%、H₂O 0.5% 和 N₂ 38%. 反应温度为 50~400 °C, 反应温度间隔为 50 °C.

基于在线分析的结果, 我们采用以下的公式对一氧化碳的转化率 (X_{CO}) 和转换频率 (TOF) 值进行了计算:

一氧化碳转化率 (X_{CO}):

$$X_{CO} = \left(\frac{CO_{in} - CO_{out}}{CO_{in}} \right) \times 100\%$$

其中 X_{CO} 是一氧化碳转化率, CO_{out} 为一氧化碳的出口浓度, CO_{in} 为原料气中一氧化碳的浓度.

转换频率 (TOF):

$$TOF (s^{-1}) = \frac{X_{CO} \times F_{CO} \times M_{Au}}{W_{cat} \times X_{Au} \times D_{Au}}$$

其中 X_{CO} 是一氧化碳转化率, F_{CO} 为单位时间内一氧化碳的流速, M_{Au} 为金的摩尔质量 (197 g/mol), W_{cat} 为催化剂质量, D_{Au} 为催化剂中金的分散度, X_{Au} 为所用催化剂实际的金载量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂 BET 表征结果

图 1(a) 显示了 Au/ZrO₂、Au/Pr_{0.11}O₁₁、Au/Pr_aZr₁O_x 系列催化

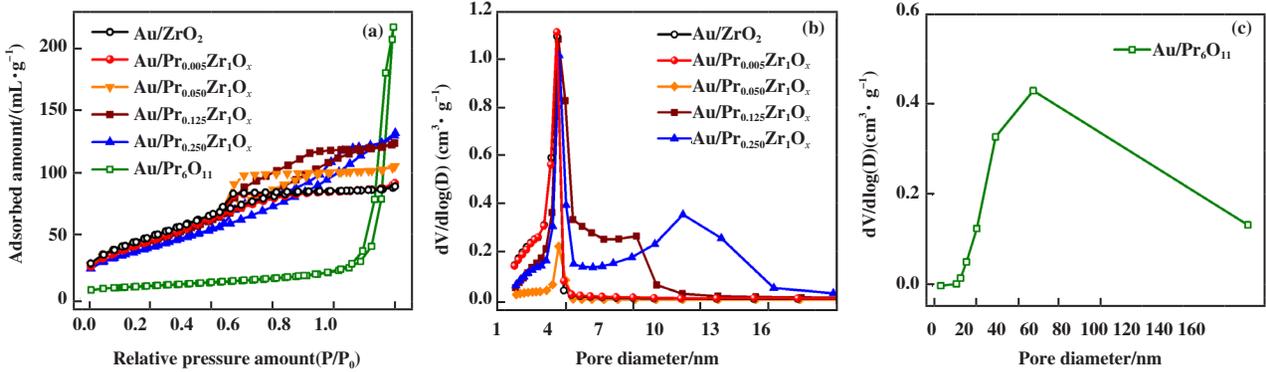


图 1 Au/ZrO₂、Au/Pr₆O₁₁、Au/Pr_xZr₁O_x 系列催化剂的氮气吸附解析等温线 (a) 及孔径分布图 (b) 和 (c)

Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) and (c) of Au/ZrO₂、Au/Pr₆O₁₁、Au/Pr_xZr₁O_x catalysts

剂的氮气吸脱附等温线. 从图中分析可得除了 Au/Pr₆O₁₁ 催化剂, 其余催化剂在相对压力 (P/P₀) 为 0.4~0.8 之间出现了较为明显的回滞环, 属于 IV 型

等温吸附曲线^[10]. 图 1(b)、(c) 为所制备催化剂的孔径分布图, 孔径分布证明制备的催化剂为介孔结构. 表 1 列出了催化剂的比表面积 (S_{BET})、平均孔径 (D_{aver pore})

表 1 Au/ZrO₂、Au/Pr₆O₁₁、Au/Pr_xZr₁O_x 系列催化剂的物理性质

Table 1 Physical properties of Au/ZrO₂、Au/Pr₆O₁₁ and Au/Pr_xZr₁O_x catalysts

Catalysts	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	D _{aver pore} ^{a)} /nm	Toal pore volume ^{a)} /(cm ³ ·g ⁻¹)	Unit-cell parameter/nm			Crystallite size /nm
				a	b	c	
Au/ZrO ₂	184	2.9	0.135	3.598 4	3.598 4	5.113 0	3.3
Au/Pr _{0.005} Zr ₁ O _x	175	3.1	0.136	3.589 7	3.589 7	5.145 4	3.4
Au/Pr _{0.050} Zr ₁ O _x	171	3.7	0.159	3.599 8	3.599 8	5.154 8	3.5
Au/Pr _{0.125} Zr ₁ O _x	168	4.4	0.187	3.612 9	3.612 9	5.156 0	3.5
Au/Pr _{0.250} Zr ₁ O _x	150	5.1	0.190	3.614 6	3.614 6	5.170 9	3.6
Au/Pr ₆ O ₁₁	35	14.3	0.123	5.467 8	5.467 8	5.467 8	7.8

a). Calculated by BJH method.

以及孔体积 (Toal pore volume). 从表中可以看出, 采用水热法制备的复合氧化物催化剂随着锆摩尔含量的增加比表面积由 184 下降至 150 m²·g⁻¹, 而孔径 (2.9→5.1 nm) 和孔体积 (0.135→0.190 cm³·g⁻¹) 逐渐变大. 这是由于氧化锆 (Pr₆O₁₁) 的平均孔径非常大, 催化剂的平均孔径随着锆含量的增加逐渐趋向于氧化锆, 因此呈现出依次递增的趋势.

2.2 催化剂的 XRD 表征结果

采用 X 射线衍射 (XRD) 表征进一步证明 Au/Pr_xZr₁O_x 系列催化剂的结构变化. 如图 2 所示, Au/ZrO₂ 催化剂中 30.27°、35.25°、50.71°、60.20° 处的特征峰归属于四方相 (JCPDS 50-1089)^[11]; Au/Pr₆O₁₁ 催化剂中 28.25°、32.74°、46.99°、55.71° 处的特征峰归属于立方相 (JCPDS 42-1121)^[12]. 根据 XRD 图分

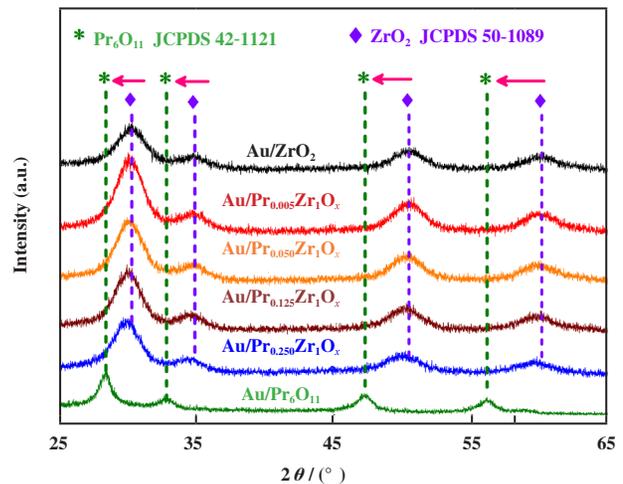


图 2 Au/ZrO₂、Au/Pr_xZr₁O_x、Au/Pr₆O₁₁ 系列催化剂的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of Au/ZrO₂、Au/Pr_xZr₁O_x and Au/Pr₆O₁₁ catalysts

析可知,当引入锆后所有催化剂均形成了单一的锆锆复合氧化物,图中没有出现 Pr_6O_{11} 特征峰,表明锆在复合氧化物催化剂中高度分散.随着锆含量的增加, $\text{Au/Pr}_n\text{Zr}_1\text{O}_x$ 系列催化剂的特征峰逐渐向低角度方向移动.

表1中列出了 Au/ZrO_2 、 $\text{Au/Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Au/Pr}_n\text{Zr}_1\text{O}_x$ 系列催化剂的晶粒尺寸和晶格常数,其中晶粒尺寸采用谢乐公式算得,晶格常数采用Jade软件算得.从表中数据变化分析得,随着锆摩尔量的增加,锆锆复合氧化物的晶格常数由5.145 4增加至5.170 9 nm,同时锆元素的引入使得锆锆复合氧化物的晶格

尺寸明显增大,并且催化剂显示的特征峰也随着变得尖锐,说明其具有较高的结晶度.这可能是因为 Zr^{4+} (0.072 nm)的离子半径小于 Pr^{3+} (0.085 nm),部分 Zr^{4+} 被较大离子半径的 Pr^{3+} 所取代,从而使得复合氧化物中的晶格发生膨胀,这也与BET的分析结果一致.此外,XRD图中并没有发现金的衍射峰,可能是由于金的负载量低于X射线检测仪的检测基线.

2.3 催化剂的 CO_2 -TPD-MS、 O_2 -TPD、 CO -TPD表征

由于高浓度的 CO_2 会对催化剂的活性和稳定性产生消极作用.因此,采用 CO_2 -TP-MS技术对催化剂的 CO_2 脱附能力进行测试.图3(a)显示所有测

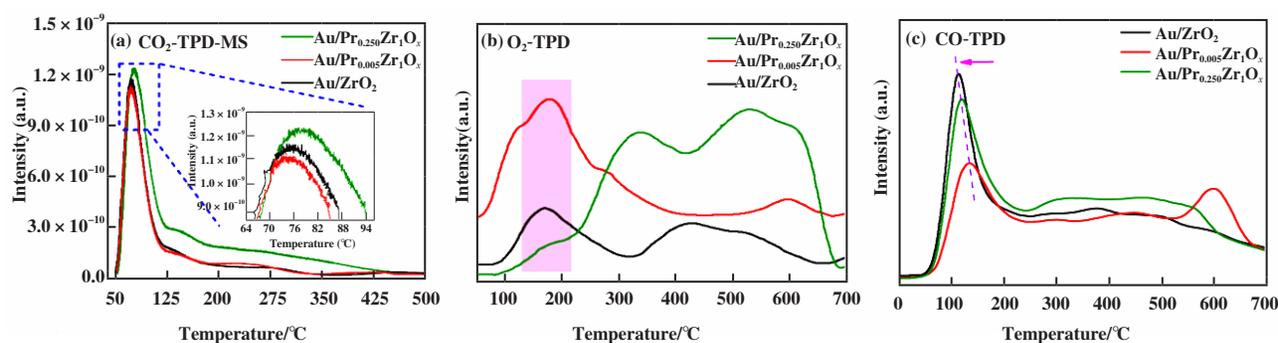


图3 Au/ZrO_2 、 $\text{Au/Pr}_{0.005}\text{Zr}_1\text{O}_x$ 和 $\text{Au/Pr}_{0.250}\text{Zr}_1\text{O}_x$ 催化剂的 CO_2 -TPD-MS(a)、 O_2 -TPD(b)、 CO -TPD(c)

Fig.3 The CO_2 -TPD-MS (a), O_2 -TPD (b) and CO -TPD(c) of Au/ZrO_2 , $\text{Au/Pr}_{0.005}\text{Zr}_1\text{O}_x$ and $\text{Au/Pr}_{0.250}\text{Zr}_1\text{O}_x$ catalysts

试样品只在低温处出现一个脱附峰(76 $^{\circ}\text{C}$),该峰归属于在催化剂表面吸附的 CO_2 .而在200~600 $^{\circ}\text{C}$ 处没有出现 CO_2 脱附峰,说明 Au/ZrO_2 、 $\text{Au/Pr}_n\text{Zr}_1\text{O}_x$ 系列催化剂表面不易积累碳酸盐物种.也就是说, Au/ZrO_2 、 $\text{Au/Pr}_n\text{Zr}_1\text{O}_x$ 系列催化剂对 CO_2 吸附能力弱,即使在高浓度 CO_2 气氛下也有利于保持良好的稳定性. CO_2 -TPD的分析结果表明 CO_2 对催化剂影响较小,因此高浓度的 CO_2 不是影响催化活性差异的因素.

$\text{Au/Pr}_n\text{Zr}_1\text{O}_x$ 系列催化剂的氧脱附能力如图3(b)所示, $\text{Au/Pr}_{0.005}\text{Zr}_1\text{O}_x$ 和 Au/ZrO_2 催化剂在低温区(50~150 $^{\circ}\text{C}$)都出现较强的氧脱附峰,此处脱附峰是表面氧气分子的脱附,并且 $\text{Au/Pr}_{0.005}\text{Zr}_1\text{O}_x$ 催化剂的脱附峰强度明显高于 Au/ZrO_2 催化剂,但是 $\text{Au/Pr}_{0.250}\text{Zr}_1\text{O}_x$ 催化剂在低温处并未显示出明显的脱附峰.因此,优化锆锆摩尔比例有利于提高晶格氧的流动性.换句话说,锆含量对氧的脱附能力影响较大,这对一氧化碳氧化反应非常重要^[11].

图3(c)显示了系列催化剂的 CO 吸附能力,可以看出,所有催化剂在90~150 $^{\circ}\text{C}$ 都有一个 CO 解吸峰,主要依赖于催化剂表面的 CO 吸附,图中 Au/ZrO_2 和

$\text{Au/Pr}_{0.250}\text{Zr}_1\text{O}_x$ 的峰明显高于 $\text{Au/Pr}_{0.005}\text{Zr}_1\text{O}_x$ 催化剂,这说明,相比于 $\text{Au/Pr}_{0.005}\text{Zr}_1\text{O}_x$ 催化剂,在低温下 Au/ZrO_2 和 $\text{Au/Pr}_{0.250}\text{Zr}_1\text{O}_x$ 更容易吸附 CO .这和我们的活性数据不一致,是由于反应原料气是模拟实际二氧化碳激光器的工作气氛,在 CO_2 浓度高达60%的情况下,氧和 CO 的原子比为化学计量比,因此结合氧脱附数据和反应活性数据,说明氧气的吸附能力在很大程度上决定了相应催化剂的反应速率.

2.4 催化剂的TEM表征结果

据文献报道^[13-14],金纳米颗粒的尺寸大小对一氧化碳氧化反应影响较大,因此采用TEM与EDS表征对催化剂的组成以及金纳米颗粒的尺寸进行分析.图4所示为 Au/ZrO_2 和 $\text{Au/Pr}_{0.005}\text{Zr}_1\text{O}_x$ 催化剂的TEM和HRTEM图.从TEM图中可以看出两种催化剂均为多孔结构,这也与BET的分析结果一致.此外,HRTEM图中出现了间距为0.295 nm的晶格条纹,这对应着 $t\text{-ZrO}_2$ 的(101)晶面,而图中并没有观察到与金或锆相对应的晶格条纹,这说明两种元素在催化剂中高度分散,这也与XRD中的分析结果相一致.通过HRTEM和EDS进一步探究金纳米颗粒

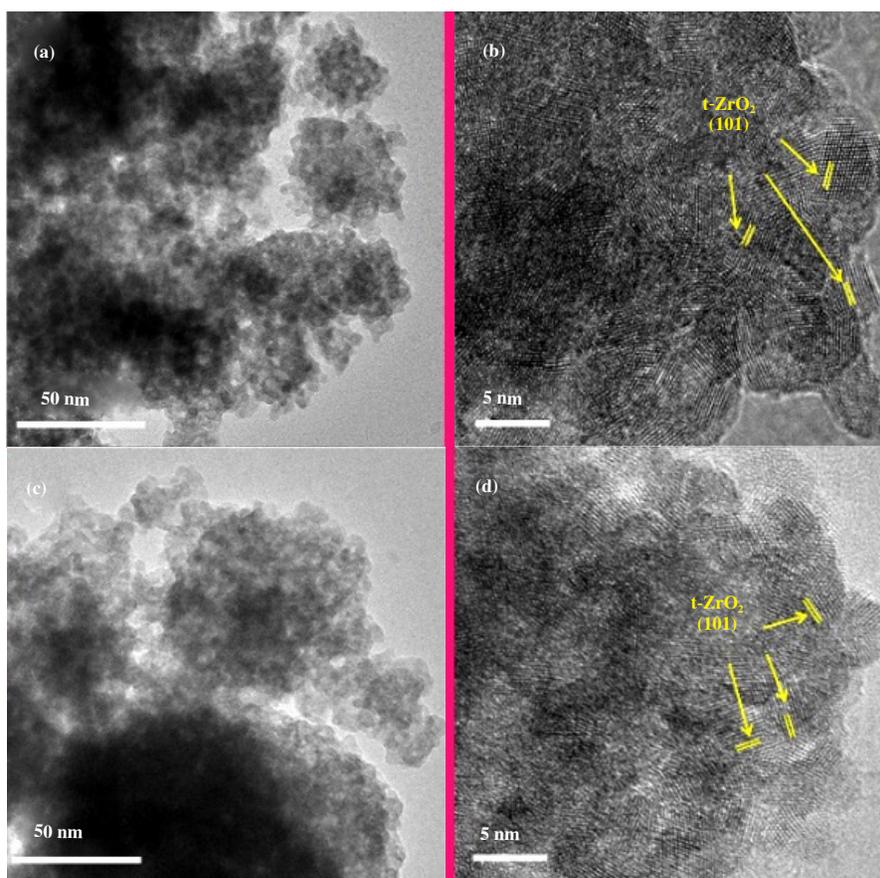


图4 催化剂的TEM和HRTEM图

(Au/ZrO₂ 催化剂(a)-(b)和 Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 催化剂(c)-(d))Fig.4 TEM and HRTEM images of Au/ZrO₂ (a)-(b), Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x (c)-(d) catalysts

的尺寸以及分布情况,图5(a)和(e)表明 Au/ZrO₂ 和 Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 催化剂中金纳米颗粒的粒径较小(< 2 nm),因此在HRTEM(粒径限制^[15]: >5 nm)图中没有观察到金纳米颗粒.结合EDS图5((b)-(d)、(f)-(h))分析得 Au/ZrO₂ 和 Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 催化剂中金纳米颗粒的粒径尺寸相似,因此,金纳米颗粒的尺寸也不是影响催化剂活性差异的关键因素.

2.5 催化剂的XPS表征

利用XPS测试了反应前后的催化剂,以此来获得更多催化剂表层结构变化的信息.图6(b)和(e)为反应前后两种催化剂的表面氧物种,O 1s可以分为530.1、531.6和532.7 eV,分别归属于晶格氧(Lattice O)、吸附氧(Absorbed O)和氧空位(O vacancy)^[16].结合表2中反应前后的氧物种变化情况,反应前的 Au/ZrO₂、Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 催化剂中氧空位含量由于Pr的添加而增大(21.9%→26.5%),而 Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 催化剂反应前后各种类的氧物种组分含量差别不大,因

此引入锆后有利于稳定催化剂中氧物种的变化.值得注意的是,图6(c)、(f)中 Au/ZrO₂ 催化剂反应前后 Zr 3d轨道峰并没有发生偏移^[17],这说明Zr并没有电子的得失.综上,Au/ZrO₂ 催化剂在反应过程中Au失去电子,部分氧空位得到电子转变为晶格氧,而氧空位的减少限制了表面氧分子的吸附,从而导致催化剂的活性产生差异.图6(a)和(g)为 Au/ZrO₂ 和 Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 催化剂中 Au 4f谱图以及 Au 不同价态百分比含量柱状图,结果显示添加锆元素后,正价态金(Au⁺和 Au³⁺)的百分比含量也随之增加,这说明了电子从Au转移到氧化物载体,根据Büergel等^[18]的报道,正价态的金团簇可以促进CO分子通过类似ER(Eley-Rideal)机理或者类似LH(Langmuir-Hinshelwood)机理被吸附,故正价态的金在吸附CO分子过程中发挥重要作用.综上,我们发现Pr的加入可以调变金与载体间的电子转移,从而控制阳离子金的含量,这为催化剂活性位点的调控提供了一种新的途径.

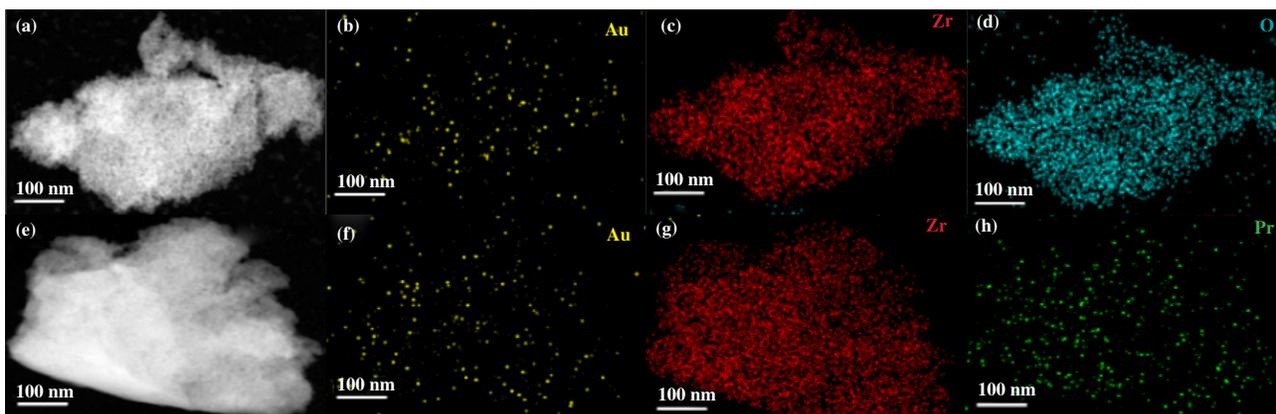
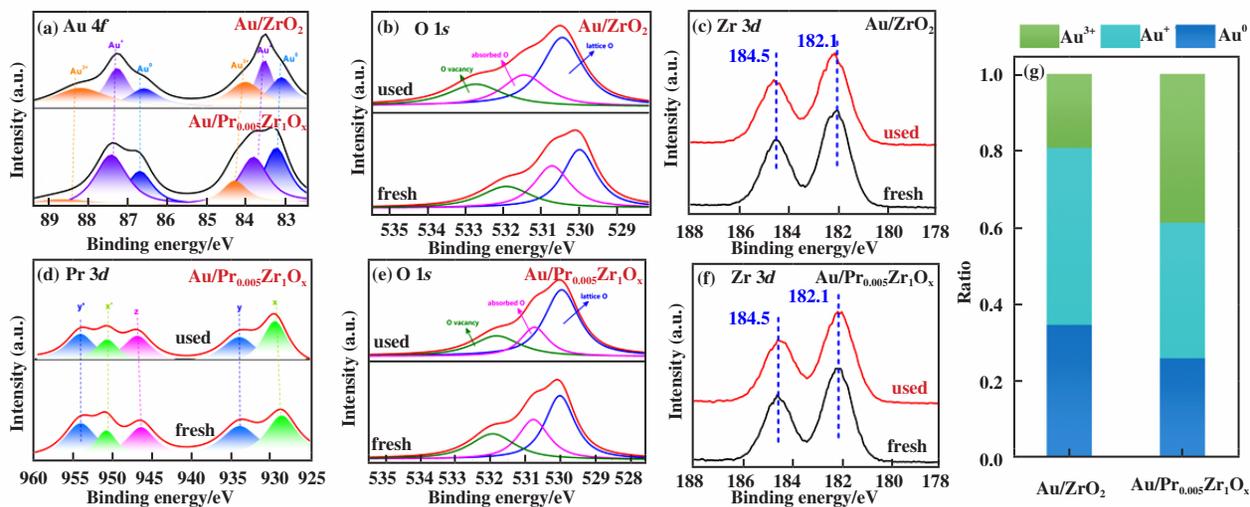


图5 催化剂的HAADF-STEM和EDS图

(Au/ZrO₂ 催化剂(a)–(d)和Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 催化剂(e)–(h))Fig.5 HAADF-STEM images and elemental distributions maps of Au/ZrO₂ (a)–(d), Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x (e)–(h) catalysts图6 反应前后的Au/ZrO₂和Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x催化剂XPS谱图

(Au 4f (a)、O 1s (b)和(e)、Zr 3d (c)和(f)、Pr 3d (d)及Au 4f百分比含量柱状图(g))

Fig.6 The XPS spectra of Au 4f (a), O 1s (b), (e), Zr 3d (c), (f), Pr 3d (d) of Au/ZrO₂ and Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x catalysts(fresh and used) and plots of Au⁰, Au⁺ and Au³⁺ ratio(g)表2 反应前后Au/ZrO₂和Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x催化剂中不同O物种及其含量Table 2 O Species and corresponding contents of Au/ZrO₂ and Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x catalysts by XPS

Catalysts	O Species and corresponding contents /%		
	Lattice O	Absorbed O	O Vacancy
Au/ZrO ₂ -fresh	52.9	25.2	21.9
Au/ZrO ₂ -used	43.0	33.1	23.9
Au/Pr _{0.005} Zr ₁ O _x -fresh	44.7	28.8	26.5
Au/Pr _{0.005} Zr ₁ O _x -used	56.6	19.8	23.6

2.6 催化性能评价

将所制备的催化剂用于富 CO₂ 气氛下催化 CO 氧化反应, 其活性如图 7(a) 和 (b) 所示. 在 100 °C 下

CO 转化率由大到小依次为 Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x>Au/Pr_{0.050}-Zr₁O_x>Au/Pr_{0.125}Zr₁O_x>Au/ZrO₂>Au/Pr_{0.250}Zr₁O_x. 基于此结果, 我们以 Au/ZrO₂、Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 和 Au/Pr_{0.250}Zr₁O_x

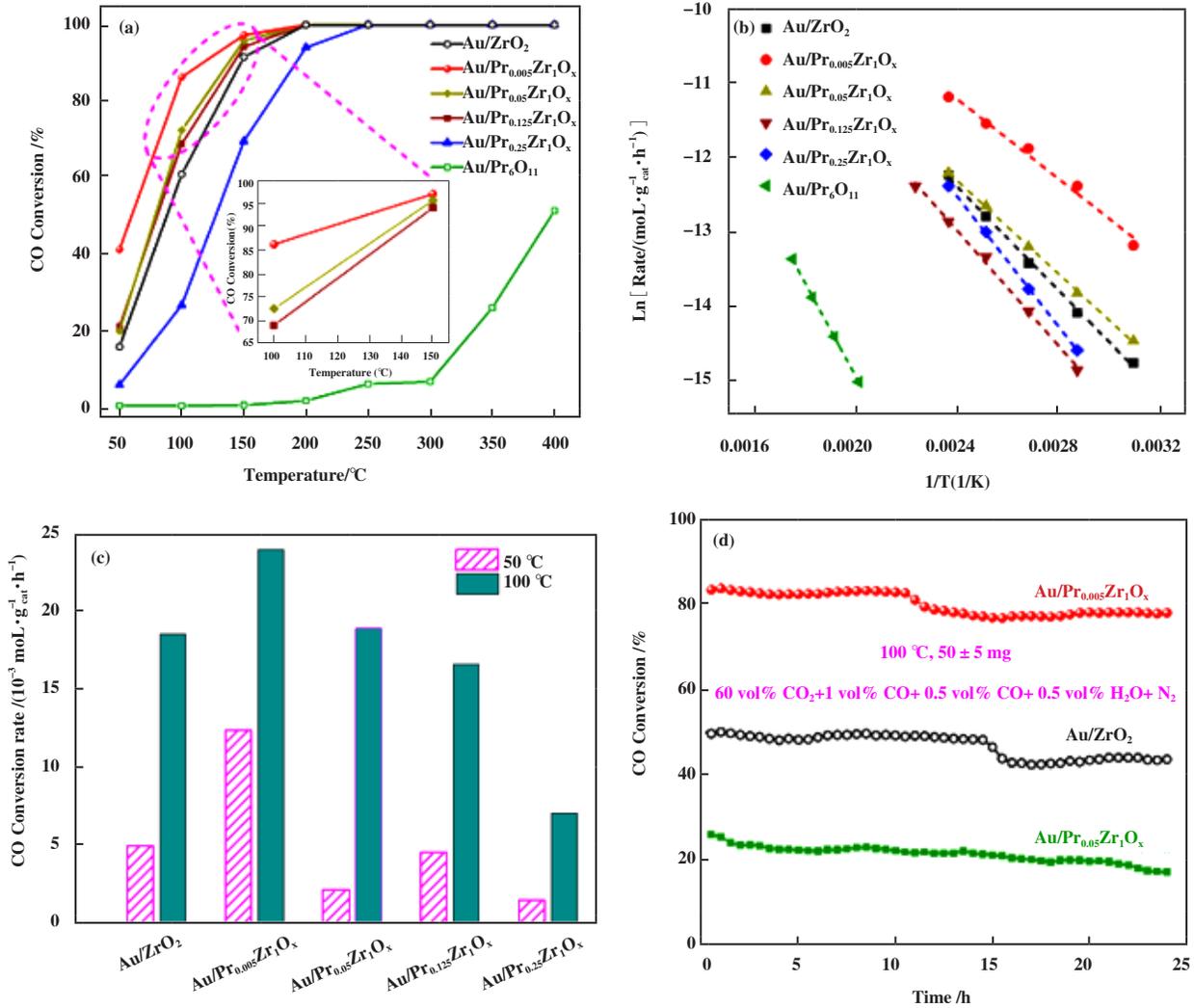


图 7 Au/ZrO₂、Au/Pr_xZr₁O_x 催化剂上 CO 的转化率 (a); 反应活化能 (b); 50 和 100 °C 下反应速率对比图 (c) 和稳定性测试 (d)
 Fig.7 The comparison of CO conversion (a), CO conversion rate at 50 and 100 °C (b), activation energy (c) CO conversion rate at 50 and 100 °C of Au/ZrO₂ and Au/Pr_xZr₁O_x catalysts in the feed with CO₂ (60% CO₂+1% CO+0.5% O₂+0.5% H₂O+ N₂)(Volume fraction) balance, GHSV=60 000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹); (d) the steady-state test at 100 °C of Au/ZrO₂, Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x and Au/Pr_{0.250}Zr₁O_x catalysts (60% CO₂+1% CO+ 0.5% O₂+ 0.5% H₂O+ N₂(Volume fraction) balance, GHSV=120 000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹)

为主要研究对象, 来深入探究稀土元素锆对二氧化锆改性后的影响. 采用 ICP-OES 表征对各催化剂中 Au 和 Pr 的含量进行了计算, Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 系列催化剂的实际金载量处于 0.22%~0.28%(质量分数)之间, 而实际锆的原子量与理论值相近, 这说明成功合成锆基复合氧化物. 根据表 3 中的 ICP 结果, 计算了所有催化剂的一氧化碳转化率, Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 催化剂无论在 50 还是 100 °C 下的反应速率都是此系列催

化剂中的最高者, 这说明 Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 催化剂具有较好的催化活性. 此外, 图 7(b) 为催化剂的反应动力学测试结果, 富 CO₂ 气氛下各催化剂的活化能依次为 Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x(22.3 kJ·mol⁻¹)<Au/Pr_{0.050}Zr₁O_x(26.0 kJ·mol⁻¹)<Au/ZrO₂(28.9 kJ·mol⁻¹)<Au/Pr_{0.125}Zr₁O_x(32.1 kJ·mol⁻¹)<Au/Pr_{0.250}Zr₁O_x(36.3 kJ·mol⁻¹)<Au/Pr_{0.250}Zr₁O_x(52.2 kJ·mol⁻¹), 较低的活化能使得催化剂的反应速率提高, 这也与反应速率的顺序类似.

表 3 Au/ZrO₂、Au/Pr₆O₁₁、Au/Pr_aZr₁O_x 催化剂中的实际金载量和反应活化能Table 3 Actual loadings of Au in catalysts and activation energy of Au/ZrO₂, Au/Pr₆O₁₁ and Au/Pr_aZr₁O_x catalysts

Catalysts	Au loading ^a /%(Mass fraction)	Pr atomic ^a	Ea ^b /(kJ·mol ⁻¹)
Au/ZrO ₂	0.32	—	28.9 ± 0.8
Au/Pr _{0.005} Zr ₁ O _x	0.22	0.003 5	22.3 ± 1.5
Au/Pr _{0.050} Zr ₁ O _x	0.23	0.027 6	26.0 ± 0.4
Au/Pr _{0.125} Zr ₁ O _x	0.25	0.075 2	32.1 ± 1.1
Au/Pr _{0.250} Zr ₁ O _x	0.28	—	36.3 ± 0.4
Au/PrO ₆	0.22	—	52.2 ± 0.5

a. Determined by ICP-OES; b. Calculated by Arrhenius equation

3 结论

采用水热法通过改变锆钨摩尔比制备了一系列的锆钨复合氧化物, 其中 Pr/Zr=0.005 为最优摩尔比. 通过稳定性测试发现无论是 Au/ZrO₂ 还是 Au/Pr_aZr₁O_x 系列催化剂均不受高浓度 CO₂ 的影响. 通过 XRD 和 BET 表征分析得出随着 Pr 含量的增加, 锆钨复合氧化物的晶体常数和平均孔径逐渐增加. TEM 和 EDS 表征共同证明了所制备催化剂上金纳米颗粒分散较好且尺寸较小, 均低于电镜可分辨尺寸. 通过 XPS 分析发现反应过程中活性物种 Au 的价态和氧物种的组分含量变化是造成催化剂活性差异的关键性因素, O₂-TPD 进一步表明 Au/Pr_{0.005}Zr₁O_x 催化剂在低温下可以吸附更多的氧分子. 因此掺杂适量的稀土元素钨有益于稳定催化剂中活性物种, 从而改善 Au/ZrO₂ 催化剂的催化活性, 这为锆钨复合氧化物的开发与应用提供了理论依据.

参考文献:

- [1] Zhu Ming-gang (朱明刚), Sun Xun (孙逊), Liu Rong-hui (刘荣辉), *et al.* Development strategies for rare earth functional materials by 2035(稀土功能材料 2035 发展战略研究) [J]. *Eng Sci (China)*(中国工程科学), 2020, **22**(5): 37–43.
- [2] Gu Bao-jiang(顾保江), Long Zhi-qi(龙志奇), Huang Xiao-wei(黄小卫), *et al.* Present status and prospect of RE compound industry in China (我国稀土化合物产业现状和展望) [J]. *Chin J Rare Metals(China)*(稀有金属), 2003, **27**(3): 391–394.
- [3] a. Zhao Wei(赵伟), Kan Yun(谌昀), Hu Qiang(胡强), *et al.* Brief overview of rare earth catalytic materials(稀土催化材料综述) [J]. *Jiang Xi Sci(China)*(江西科学),

2021, **39**(1): 1–7.

b. Fang Dong-xu(房东旭), Liu Zhi-xi(刘智熿), Jiang Zhi(江治). Microwave catalysis for energy and environment: A review(能源与环境应用中的微波催化研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 456–466.

c. Lan Yong-cheng(兰永成), Lu Yan-mei(鲁艳梅), Yun Dong(郇栋), *et al.* Application of ionic liquid functionalized MOFs/COFs in catalytic reactions(离子液体功能化金属/共价-有机框架材料在催化反应中应用) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 480–498.

[4] a. Jin Xing(金星), Luo Yong-ming(罗永明), Mei Zhan-qiang(梅占强), *et al.* Research progress on modification of catalytic oxidation catalyst for CO(CO 催化氧化催化剂改性研究进展) [J]. *Petrochem Technol(China)*(石油化工), 2019, **48**(2): 197–202.

b. Liu Yu-feng(刘玉凤), Zhou Ying(周瑛), Lu Mei(卢梅), *et al.* Preparation of noble metal single-atom catalyst and its applications in catalytic oxidation reaction of CO and VOCs(贵金属单原子催化剂的制备及其在 CO、VOCs 完全氧化反应中的应用) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(1): 81–97.

c. Qin Hong-yu(秦宏宇), Ke Yi-hu(柯义虎), Li Jing-yun(李景云), *et al.* Application of photo-thermal synergistic effect in catalytic reactions(光热协同效应在催化反应中的应用研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(4): 375–389.

[5] a. Tabakova T, Avgouropoulos G, Papavasiliou J, *et al.* CO-free hydrogen production over Au/CeO₂-Fe₂O₃ catalysts: Part I. impact of the support composition on the performance for the preferential CO oxidation reaction [J]. *Appl Catal B*, 2011, **101**(3/4): 256–265.

b. Su Hui-juan(苏慧娟), Zheng Yu-hua(郑玉华), Sun Xun(孙逊), *et al.* The research of CO monoxide in different atmosphere on Au/Cu/FLA catalysts at low tempera-

- ture(Au/Cu/FLA 催化剂在不同气氛中 CO 低温氧化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **34**(1): 65–71.
- [6] Reddy B, Thirumurthulu G, Katta L, *et al.* Structural characteristics and catalytic activity of nanocrystalline ceria praseodymia solid solutions [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113** (36): 15882–15890.
- [7] Logan A D, Shelef M. Oxygen availability in mixed cerium/praseodymium oxides and the effect of noble metals [J]. *J Mater Res*, 1994, **9**(2): 468–475.
- [8] Schaefer A, Gevers S, Zielasek V, *et al.* Photoemission study of praseodymia in its highest oxidation state: The necessity of in situ plasma treatment [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **134**(5): 054701.
- [9] Zhao W X, Shi J J, Lin M Y, *et al.* Praseodymia-titania mixed oxide supported gold as efficient water gas shift catalyst: Modulated by the mixing ratio of oxides [J]. *RSC Adv*, 2022, **12**(9): 5374–5385.
- [10] Hua X Y, Zheng Yh, Yang Z X, *et al.* Gold nanoparticles supported on Ce-Zr oxides for selective hydrogenation of acetylene [J]. *Top Catal*, 2020, **64**(3): 206–214.
- [11] Du Yun-peng(杜云鹏), Wei Yong-gang(魏永刚), Wang Hua(王华), *et al.* Synthesis, characterization and oxidation activity of Pr-Zr oxide solid solution(Pr-Zr 固溶体的制备及其氧化性能研究) [J]. *Rare Metal Mater Eng(China)*(稀有金属材料与工程), 2014, **43**(4): 891–895.
- [12] Shi J J, Li H L, Zhao W X, *et al.* Praseodymium hydroxide precursor supported gold: New strategy for preparing stable and active catalyst for the water gas shift reaction [J]. *Catal Sci Technol*, 2020, **10**(21): 7291–7301.
- [13] Shekhar M, Wang J, Lee W, *et al.* Size and support effects for the water-gas shift catalysis over gold nanoparticles supported on model Al₂O₃ and TiO₂ [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(10): 4700–4708.
- [14] Saavedra J, Powell C, Panthi B, *et al.* CO oxidation over Au/TiO₂ catalyst: Pretreatment effects, catalyst deactivation, and carbonates production [J]. *J Catal*, 2013, **307**(6): 37–47.
- [15] Li J, Sun J. Application of X-ray diffraction and electron crystallography for solving complex structure problems [J]. *Acc Chem Res*, 2017, **50**(11): 2737–2745.
- [16] Zheng Y H, Okumura M, Hua X Y, *et al.* Partial oxidation of propylene with H₂ and O₂ over Au supported on ZrO₂ with different structural and surface properties [J]. *J Catal*, 2021, **401**(48): 188–199.
- [17] Zhou Y M, Zhang L J, Tao S Y. Mesoporous ZrO₂ nanopowder catalysts for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, **2**(8): 5125–5131.
- [18] Büergel C, Reilly N, Johnson G, *et al.* Influence of charge state on the mechanism of CO oxidation on gold clusters [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(5): 1694–1698.

CO Oxidation by Gold Immobilized on Praseodymium-based Oxides under Rich CO₂ Atmosphere

ZHANG Qing-yi, ZHAO Wei-xuan, CHENG Ya-nan, SU Hui-juan, SUN Xun, ZHAO Li-jun, SUN Li-bo, QI Cai-xia*

(Yantai Key Laboratory of Gold Catalysis and Engineering, Shandong Applied Research Center of Gold Nanotechnology, College of Chemistry & Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: A series of Pr_aZr_bO_x supports was prepared by traditional hydrothermal method by adjusting the molar ratio of praseodymium to zirconium. It was found that Pr/Zr = 0.005 is the optimal molar ratio because Au / Pr_{0.005}Zr₁O_x catalyst is easy to adsorb more oxygen molecules. And the change in valence state of active species Au and the content of oxygen species during the reaction resulted in the difference in catalyst activity. In addition, on-line stability for neither Au/ZrO₂ nor Au/Pr_aZr_bO_x series catalysts were affected by high concentration of CO₂ in feed.

Key words: praseodymium-based mixed oxides; Au catalysts; CO oxidation