

ZSM-5 分子筛负载 Au-Cu 催化氧化 CO 性能的研究

刘雯雯*, 胡建恒, 蔡金鹏, 秦跻龙, 姜兴茂

(常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213000)

摘要:通过反相微乳法并结合共沸精馏将金、铜前驱体负载到 ZSM-5 分子筛上,再经氢气活化后制备双金属催化剂 Au-Cu/ZSM-5,并采用 N₂ 吸附/脱附、X 射线粉末衍射、紫外-可见光谱和高分辨透射电镜等对样品进行表征,同时测定了其对 CO 的氧化活性。结果表明,金和铜形成了合金相,金属颗粒尺度均一,粒径较小,且分散性良好。CO 氧化反应结果表明,Cu 可以提高 Au 催化剂的催化性能,增强其氧化活性,这是由于 Au 与 Cu 之间的相互作用。Au-Cu 原子比例为 3:1 时,催化剂在 80℃ 下能够实现 CO 的完全转化。

关键词:金;铜;ZSM-5;氧化活性;一氧化碳

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0068-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.015

Study on performance of Au-Cu catalyst supported on ZSM-5 zeolite for CO oxidation

LIU Wen-wen*, HU Jian-heng, CAI Jin-peng, QIN Ji-long, JIANG Xing-mao

(Institute of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213000, China)

Abstract: A bimetal catalyst Au-Cu/ZSM-5 is prepared by loading precursors-gold and copper on ZSM-5 molecular sieve through reverse micro-emulsion method combining with azeotropic distillation method and then being activated by H₂. The prepared catalyst sample is characterized by N₂ adsorption/desorption, X-ray powder diffraction, ultraviolet-visible spectroscopy, and high-resolution transmission electron microscope. Its catalytic capacity in the CO oxidation reaction is determined. The results show that Au and Cu species form an Au-Cu alloy with uniform and small particle size, and are well dispersed on ZSM-5. According to CO oxidation test results, it is found that Cu can help Au to improve catalytic performance and enhance oxidation activity. This may be caused by the interaction between Au and Cu. The complete conversion of CO can be achieved at 80℃ with Au:Cu ratio being 3:1.

Key words: gold; copper; ZSM-5; oxidative activity; carbon monoxide

CO 催化氧化反应广泛应用于空气净化、CO₂ 激光器和氢燃料电池中氢源的净化等领域,且在多个反应研究中发现,CO 的氧化是其中间过程,具有较好 CO 氧化活性的催化剂有助于反应的发生^[1-2]。由于 CO 催化氧化反应简单,常被作为催化研究中的探针反应之一^[3]。研究者之前普遍认为,Au 作为一种惰性金属不合作催化剂的活性成分,但 Haruta 等^[4]采用共沉淀法制备的负载型 Au 催化剂对 CO 氧化反应具有良好的催化效果,此后 Au 作为 CO 氧化反应的催化剂开始受到广泛关注^[5-12]。研究表明,在负载型 Au 催化剂中引入第 2 种活性组分(如 Cu 等)可改进 Au 的催化性能^[13-18]。Zhang

等^[16]发现在催化 CO 的反应中铜金合金表现出比纳米金更好的活性。铜是一种价格低廉的金属,并且具有一定的稳定性和催化活性^[14],所以选择铜作为与金形成合金的最佳金属。由于 ZSM-5 分子筛结构具有大的外表面积,高表面能,短孔道等优点^[19],对催化反应有利,作为载体具有优良的性能,在催化剂领域日益受到重视。

笔者制备了一种具有多孔级的 ZSM-5 分子筛作为合金的载体,利用原位法合成的金属负载型 ZSM-5 分子筛催化剂具有介孔结构,对于催化反应中反应物以及生成物的扩散、传递将起到重要的作用^[20]。将合金纳米颗粒负载在 ZSM-5 的介孔中,

可以有效防止其高温下烧结成颗粒金属。其催化CO性能高于单金属颗粒。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将铜金负载于ZSM-5分子筛上,铜金的负载量为4%。步骤如下:分别称取一定计量比的硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、氯金酸(HAuCl_4)和葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$),溶于去离子水(水相)中,超声10 min,使之完全溶解;再加入一定量的苯(油相)和十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$,CTAB)表面活性剂,在70℃下搅拌形成反相微乳液,水解3 h。然后升高温度至100℃共沸精馏分出微乳液中的水,得到澄清透明溶液,最后将溶液趁热加入反应釜中,在180℃下碳化1 h得到碳膜包裹的金属氧化物纳米粒子。将产物用异丙醇水溶液洗涤5次后加入到ZSM-5分子筛凝胶中搅拌12 h,最后将凝胶倒入反应釜中水热晶化80 h。将产物用去离子水洗涤至中性并干燥后,在马弗炉中550℃煅烧10 h去除模板剂和碳膜。最后将产物置于管式炉中,在 H_2/Ar 混合气中300℃下还原3 h,得到原位负载铜金的ZSM-5分子筛催化剂。

1.2 催化剂的表征

催化剂的物相表征在D/Max 2500型X-射线粉末衍射仪(XRD)上进行,使用Cu $\text{K}\alpha$ 射线,工作电压为40 kV,工作电流为200 mA,扫描范围 2θ 为5~90°,步长为0.02°,扫描速度为20°/min。ZSM-5粉体颗粒样品的形貌、粒径大小采用JEM-2100型高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)进行表征。利用美国康塔公司生产的Autosorb-iQ2-MP型全自动比表面和孔径分析仪对催化剂的比表面积和孔径分布进行分析。利用日本JASCO公司生产的UV-550型紫外-可见分光光度计测定催化剂的吸收光谱,从而对样品的组成进行表征,波长扫描范围为240~800 nm。

1.3 催化性能测试

催化剂活性评价于直型微型石英固定床反应器中进行,反应管为石英玻璃管,内径为6 mm,催化剂质量为0.30 g,粒度为40~60目,催化剂在氢气中预处理2 h,再转换为氦气吹扫至室温,切换至原料气(CO 体积分数为1%, O_2 体积分数为1.01%, He 的体积分数为98%),原料气流量由质量流量计控制,流速为50 mL/min。催化剂床层温度由智能程序温控仪控制,实验采用六通阀采样分析,GC-950

型气相色谱仪(GC-TCD)在线检测分析反应前后 CO 、 CO_2 的浓度,计算CO的转化率:

$$X = (S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CO}_2} + S_{\text{CO}}) \times 100\%$$

式中: S_{CO_2} 为反应后 CO_2 的浓度; S_{CO} 为反应后CO的浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 BET表征

对原位合成法制备的Au-Cu/ZSM-5进行氮气吸脱附测定,结果如图1所示。由图1可以看出,在相对压力 p/p_0 为0~0.4时,分子筛 N_2 吸脱附曲线为闭合状态,是典型的微孔孔径吸附曲线;当 p/p_0 为0.4~0.9时,曲线上出现了明显的迟滞环,曲线属于IV型等温线,这说明分子筛中出现了介孔结构。这是由于碳包裹的金属颗粒负载于分子筛内部后,高温煅烧去除碳膜后留下了空腔形成了介孔。结合BJH孔径分布曲线分析发现,分子筛内孔径主要分布在1.5 nm,这些主要是ZSM-5本身的微孔孔道,另外在4 nm之间出现较为明显的孔径分布,孔径分布比较窄,这是由于分子筛内碳被氧化后形成的介孔空洞。BET表面积为 350 cm^2 ,介孔孔容为 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。综上所述,介孔结构的存在间接说明碳包裹金属纳米颗粒被成功负载于ZSM-5分子筛内部。

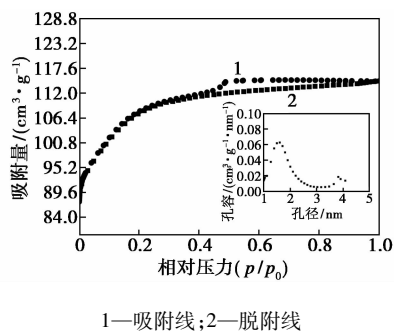
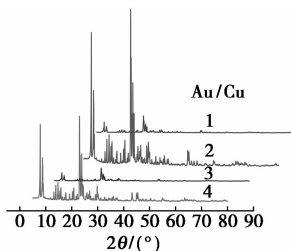


图1 Au-Cu/ZSM-5分子筛的 N_2 吸附脱附曲线和BJH孔径分布曲线

2.1.2 XRD表征

原位法制备的负载不同比例Au-Cu的ZSM-5催化剂的XRD谱图如图2所示。由图2可以看出,出峰位置均为典型的ZSM-5分子筛的出峰位置,即5~10°有典型的双峰,22~25°有3个较强的连续峰。对于Au/ZSM-5,位于38.2、44.4°的衍射峰分别对应Au的(111)和(200)晶面;对于Cu/ZSM-5,位于43.3、50.4、74.1°的衍射峰分别对应Cu的

(111)、(200)和(220)晶面;与 Cu、Au 不同的是, Au-Cu(摩尔比为 1:1、3:1)的衍射峰位于 Cu 与 Au 之间,但衍射强度不是很明显,这是因为合金的粒径较小,且分散比较均匀,而被分子筛较强的衍射峰所覆盖。

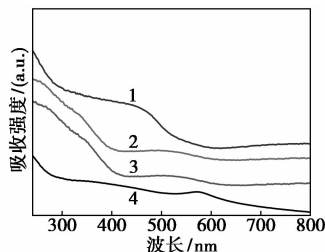


1— $n(\text{Au}):n(\text{Cu})=1:0$; 2— $n(\text{Au}):n(\text{Cu})=3:1$;
3— $n(\text{Au}):n(\text{Cu})=1:1$; 4— $n(\text{Au}):n(\text{Cu})=0:1$

图 2 不同 Au/Cu 摩尔比催化剂的 XRD 谱图

2.1.3 UV 表征结果

Au/ZSM-5、Cu/ZSM-5 及不同摩尔比 Au-Cu/ZSM-5 的紫外光谱如图 3 所示。Au/ZSM-5 在 475 nm 处有 1 个强而宽的 Au 纳米颗粒的表面等离子共振吸收峰, Cu/ZSM-5 在 579 nm 左右产生 1 个较弱的吸收峰。而 Au-Cu/ZSM-5 (Au/Cu 摩尔比为 3:1、1:1) 仅在 557 nm 处有 1 个峰, 且位于 Au/ZSM-5 和 Cu/ZSM-5 吸收峰之间的宽峰, 而不是对应于 Au-Cu 核壳结构或单独存在的 Au、Cu 纳米颗粒的 2 个吸收峰, Au-Cu/ZSM-5 (Au/Cu 摩尔比为 3:1、1:1) 与 Au/ZSM-5 的特征吸收峰相比出现蓝移。表明 Au-Cu/ZSM-5 形成了均匀的合金相结构^[21], 与 HR-TEM 图像显示的结果一致。



1— $n(\text{Au}):n(\text{Cu})=1:0$; 2— $n(\text{Au}):n(\text{Cu})=3:1$;
3— $n(\text{Au}):n(\text{Cu})=1:1$; 4— $n(\text{Au}):n(\text{Cu})=0:1$

图 3 不同 Au/Cu 摩尔比催化剂紫外可见吸收光谱

2.1.4 HR-TEM 表征

为了更加直观地观察 Au-Cu 合金的形貌以及粒径分布, 对催化剂进行了 TEM 表征, 结果如图 4 所示。图 4 可以看出, 原位法制备的金属颗粒大小均一, 分布均匀, 具有较好的分散度。纳米 Au 粒子

粒径平均为 5.6 nm 左右, Cu 的粒径分布在 2~3 nm 左右, 当 Au 与 Cu 形成合金时, 其粒径远远小于 Au 的粒径, 主要为 2.9 nm [$n(\text{Au}):n(\text{Cu})=3:1$] 和 3.0 nm [$n(\text{Au}):n(\text{Cu})=1:1$]。双金属纳米颗粒中由于 Cu 的存在, 抑制了 Au 在预处理和反应过程中的团聚烧结, 从而稳定了较小尺寸的纳米颗粒, 说明了 Au-Cu 合金的存在。负载于 ZSM-5 上的金属纳米颗粒呈现出均匀的晶格条纹, 对 Au-Cu/ZSM-5 [$n(\text{Au}):n(\text{Cu})$ 为 3:1、1:1] 进行了高分辨检测, 算出单个金属颗粒的晶间距为 0.223 nm。这个结果说明 Au 和 Cu 不是简单的机械混合, 而是形成了 Au-Cu 纳米粒子, 与以上结果相吻合。

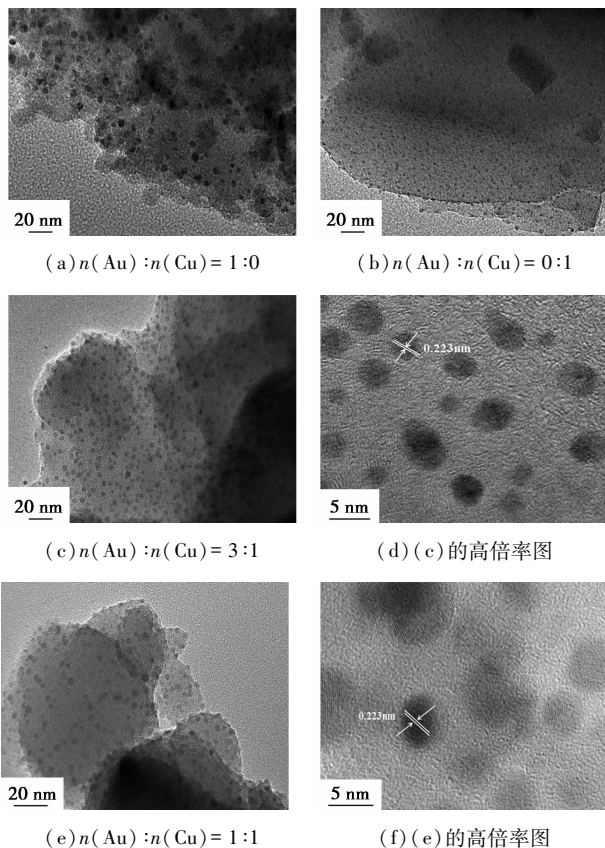
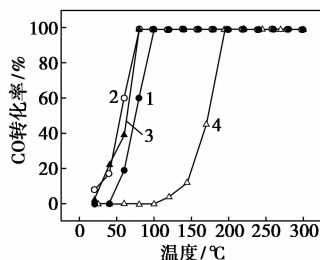


图 4 不同 Au/Cu 摩尔比催化剂的 TEM

2.2 催化剂评价结果

高分散的 Au-Cu 合金广泛应用于各类催化反应中。选择 CO 氧化作为试针反应来证明金铜之间的协同作用。不同金铜摩尔比催化剂的 CO 氧化性能与反应温度的关系如图 5 所示。由图 5 可以看出, Cu/ZSM-5 在 120℃ 以下没有表现出任何活性, 而 Au/ZSM-5 在低温下有一定的活性。当金与铜形成合金时, 催化剂活性显著提高。20℃ 左右时 Au-Cu/ZSM-5 [$n(\text{Au}):n(\text{Cu})$ 为 3:1、1:1] 便有了活性, 随着温度的升高, CO 的转化率也逐渐提高,

当温度达到 75℃ 时,CO 的转化率达到 100%。Au-Cu[$n(\text{Au}) : n(\text{Cu})$ 为 1:1]ZSM-5 的活性略高于 Au-Cu[$n(\text{Au}) : n(\text{Cu})$ 为 3:1]ZSM-5,即使他们的粒径大小相近(3.0 nm vs 2.9 nm)。因此,催化剂活性的提高不仅仅是由于金属颗粒粒径的减小,铜与金的结合也改变了金表面的电子性能,因而提高了氧的活性。即合金之间的协同作用不仅表现在其几何性能的改变,同时也体现在其电子效应。



1— $n(\text{Au}) : n(\text{Cu}) = 1:0$; 2— $n(\text{Au}) : n(\text{Cu}) = 3:1$;
3— $n(\text{Au}) : n(\text{Cu}) = 1:1$; 4— $n(\text{Au}) : n(\text{Cu}) = 0:1$

图5 不同金铜摩尔比催化剂的 CO 氧化性能与反应温度的关系

3 结论

原位合成法制备的 Au-Cu 合金纳米颗粒能够均匀地分散在 ZSM-5 分子筛上,并且高温下抗烧结。与其他催化剂相比,Au-Cu/ZSM-5 催化剂对 CO 氧化有较高的活性,金与铜之间的协同作用使得其在其他金基催化剂催化的氧化反应中有更广泛的应用,尤其是有选择的低温氧化反应中,这有待于以后进一步的研究。

参考文献

[1] Tang X, Chen J, Li Y, *et al.* Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnO_x-CeO₂ catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 118(1/2): 119-125.

[2] Yang X, Shen Y, Yuan Z, *et al.* Ferric ions doped 5A molecular sieves for the oxidation of HCHO with low concentration in the air at moderate temperatures [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2005, 237(1/2): 224-231.

[3] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, *et al.* Gold catalyst prepared by Co precipitation for low-temperature oxidations of hydrogen and of carbon monoxide[J]. Journal of Catalysis, 1989, 115(2): 301-309.

[4] Haruta M, Daté M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles [J]. Applied Catalysis A General, 2001, 222(1/2): 427-437.

[5] Hashmi A S K, Hutchings G J. Gold catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(47): 7896-7936.

[6] Sacaliuc E, Beale A M, Weckhuysen B M, *et al.* Propene epoxidation over Au/Ti-SBA-15 catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2007, 248(2): 235-248.

[7] Gang L, Edwards J, Carley A F, *et al.* Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂, and O₂, using zeolite-supported Au catalysts [J]. Catalysis Today, 2006, 114(4): 369-371.

[8] Hughes M D, Xu Y J, Jenkins P, *et al.* Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions [J]. Nature, 2005, 437(7062): 1132-1135.

[9] 王丽丽. 分子筛负载纳米金催化剂低温催化氧化 CO 性能的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2008.

[10] 王东辉, 程代云, 郝郑平, 等. 纳米金催化剂上 CO 低(常)温氧化的研究[J]. 化学进展, 2002, 14(5): 360-367.

[11] And Z P L, Hu P, Alavi A. Catalytic role of gold in gold-based catalysts: A density functional theory study on the CO oxidation on gold [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(49): 14770-14779.

[12] Corma A, Serna P. Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts [J]. Science, 2006, 313(5785): 332-334.

[13] 林会. Au-Cu 复合催化剂用于富氢气体中 CO 选择氧化的研究 [D]. 烟台: 烟台大学, 2014.

[14] 李力成, 王昌松, 马璇璇, 等. 一种具有 CO 催化氧化稳定性的金铜双金属/介孔氧化钛催化剂(英文) [J]. 催化学报, 2012, 33(11): 1778-1782.

[15] 杜芳林, 崔作林. CO 在纳米铜催化剂上的氧化行为 [J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 1995(4): 400-402.

[16] Liu X, Wang A, Wang X, *et al.* Au-Cu Alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation [J]. Chemical Communications, 2008, 27(27): 3187-3189.

[17] Liao X, Wei C, Dai X, *et al.* Bimetallic Au-Cu supported on ceria for PROX reaction: Effects of Cu/Au atomic ratios and thermal pretreatments [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2013, 142/143(10): 25-37.

[18] 麻春艳, 李新华, 金明善, 等. 负载型 Au-Pd 双金属催化剂的制备及其对 CO 氧化的催化活性 [J]. 催化学报, 2007, 28(6): 535-540.

[19] 张艳侠. 高硅铝比的纳米 ZSM-5 沸石分子筛的合成 [D]. 大连: 大连理工大学, 2005.

[20] Wang F, Ren J, Cai Y, *et al.* Palladium nanoparticles confined within ZSM-5 zeolite with enhanced stability for hydrogenation of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 283: 922-928.

[21] Pal S, De G. Oriented Au-Cu nanoalloy particle incorporated SiO₂ films using a new layer by layer deposition technique [J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(5): 493-498. ■