

低温一氧化碳催化氧化研究进展

杨小毛 罗来涛

(南昌大学应用化学研究所, 南昌 330047)

摘要:综述了贵金属(Au、Pd、Pt)与非贵金属催化剂(Co、Cu 氧化物)在低温 CO 氧化反应中的催化机理;阐述了催化剂的制备方法(共沉淀法、细菌还原法、光沉积法、沉积沉淀法、化学气相沉积法、浸渍法等)、制备条件(pH 值、焙烧温度、焙烧时间、沉淀剂种类等)及载体种类(金属氧化物、金属氢氧化物、沸石)等对催化剂催化活性及稳定性的影响。指出了寻找一种活性、稳定性好且价廉的催化剂,以及通过助剂、载体的选择降低贵金属催化剂活性组分的含量,提高非贵金属的活性、稳定性的研究工作是今后的重要目标。

关键词:一氧化碳;低温;催化氧化

中图分类号:TQ426;O643.36

文献标识码:A

Research progress of low-temperature catalytic oxidation of carbon monoxide

YANG Xiao-mao, LUO Lai-tao

(Institute of Applied Chemistry of Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Catalytic mechanisms of noble metal (Au, Pd, and Pt) and non-noble metal catalysts (oxides of cobalt and copper) for low-temperature oxidation of carbon monoxide are reviewed. In addition, the effects of preparation methods (coprecipitation, bacterial reduction, photodeposition, deposition-precipitation, chemical vapor deposition, immersion, etc.), preparation conditions (pH, calcining temperature, calcining time, precipitant species, etc.), and support kinds (metal oxide, metal hydroxide or zeolite) on the activity and stability of catalysts are also discussed. The future aim is to develop a low-cost catalyst with good activity and stability, to lower the content of active component of noble metal catalysts by selection of assistant reagents or supports, and to improve the activity and stability of non-noble metal catalysts.

Key words: carbon monoxide; low temperature; catalytic oxidation

低温 CO 催化氧化过程在消除环境污染、净化空气、封闭内循环式 CO₂ 激光器、CO 气体传感器、CO 防毒面罩以及密闭系统内 CO 的消除等方面都具有较高的实用价值^[1]。低温 CO 催化氧化的催化剂主要有贵金属催化剂和非贵金属催化剂。目前所用贵金属催化剂分别以 Au、Pd、Pt 等为主要活性组分,其中对 Au 的研究较多。贵金属催化剂通常活性高,稳定性好,但价格较昂贵;非贵金属催化剂(如 Co、Cu 的氧化物)虽然价格低廉,但其性能与贵金属催化剂相比却有一定的差距。

1 贵金属催化剂

1.1 Au 催化剂

Au 由于化学惰性和难于高度分散,一般不被用

作催化剂的活性组分,但由于微观尺寸效应,纳米级负载型 Au 催化剂对 CO 氧化具有很高的催化活性。

负载型 Au 催化剂的制备方法较多,索掌怀等人^[2]用共沉淀法制备的含 Au 约 1% (质量分数,下同)的 Au/Fe₂O₃ 催化剂可将空气中 1% 的 CO 在 -16℃ 的低温下完全氧化成 CO₂。刘月英等人^[3,4]用细菌还原 Au³⁺/α-Fe₂O₃ 制备高分散度的 Au/α-Fe₂O₃ 催化剂,对低温一氧化碳氧化显示良好的催化活性。D. A. H. Cunningham 等人^[5]由光沉积法制备的含 Au 约 9% 的 Au/TiO₂ 催化剂的 CO 氧化反应活性比沉积沉淀法(DP)制备的 Au/TiO₂ 催化剂的低得多。Y. Chen 等人^[6]研究了 Au/Al₂O₃ 催化剂,发现化学气相沉积(CVD)法所制的催化剂比传统的沉积沉淀法所制的催化剂催化活性高,但以

Al₂O₃ 表面预碱化为特征的改进的沉积沉淀法所制的 Au/Al₂O₃ 催化剂比化学气相沉积法所制的催化剂催化活性更高。

载体种类对 Au 催化剂的活性和稳定性均有较大的影响。用共沉淀法制备了 Au/MeO_x 催化剂 (Me = Al、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn)^[7], 其中 Cu、Mn、Cr 等氧化物负载的 Au 基催化剂的活性较差, 而 Zn、Fe、Co、Ni、Al 等金属氧化物负载的 Au 基催化剂可将 CO 完全氧化且具有一定的稳定性。在相同反应条件下, CO 完全转化时的稳定性顺序为: Au/ZnO > Au/α-Fe₂O₃ > Au/Co₃O₄ > Au/γ-Al₂O₃ ≈ Au/NiO。Y. Yuan 等人^[1] 用膦的络合物 Au(PPh₃)(NO₃) 或 [Au₉(PPh₃)₈](NO₃)₃, 附着在新沉淀的金属氢氧化物 M(OH)_x 上, (M = Mn²⁺、Co²⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺、Ti⁴⁺、Ce⁴⁺ 或 La³⁺), 在流动的干燥空气中程序升温焙烧, 所得的 Au 催化剂在低温 CO 催化氧化中显示很高的催化活性。Au(III)/Y-型沸石催化剂对 CO 氧化也有高的活性, 但在氧化反应期间, 它逐渐地变为不可逆失活, 这是由于 Au 离子转变为金属 Au 之故。Au 合金催化剂对 CO 低温氧化也显示了高的催化活性, 其 CO 转化率接近完全氧化。

催化剂的制备条件、沉淀剂的选择、Au 的负载量、催化剂的预处理温度、处理时间及催化剂前体的选择等对 Au 催化剂催化活性均有显著的影响。对于 n(Au)/n(ZnO) = 1.3/100 的 Au/ZnO 催化剂^[8], 发现焙烧温度对其化学组成、活性和稳定性均有较大影响。其中 240℃ 焙烧制得的 Au/ZnO 催化剂稳定性最好, 在 25℃ 和进料中含有水分的条件下, 可连续 600 h 使 CO 完全转化。负载于 Fe₂O₃、TiO₂、Al₂O₃ 的 Au 催化剂的活性随焙烧温度的升高而降低^[9], Au/Al₂O₃ 的活性比 Au/Fe₂O₃、Au/TiO₂ 的低, 随着焙烧温度升高, Au 由 Au(OH)₃ 转变成 Au₂O₃ 再转成 Au。反应气的湿度对 Au/TiO₂ 催化剂的 CO 氧化活性有一定的影响^[10], 活性主要受吸附在催化剂上的水汽影响, 但湿度不影响表观活化能。最佳湿

度为 2 × 10⁻⁴, 与湿度 1 × 10⁻⁷ 相比, 湿度为 2 × 10⁻⁴ 可以使反应速率提高 10 倍以上, 但湿度为 6 × 10⁻³ 时, 因为阻碍了活性中心, 催化活性反而降低。

Au 催化剂机理研究较多, 在 Au/Fe₂O₃ 催化剂上低温 CO 催化氧化反应以氧化还原机理进行, 包括晶格氧的迁移与弥补^[11]。CO 在 Au/Fe₂O₃ 催化剂上的吸附为化学吸附, 形成的 Au-CO 物种在 102℃ 以下稳定存在。Au 颗粒变大使 Au-CO 减少, 从而降低了 CO₂ 的形成, Fe₂O₃ 载体有助于纳米晶态 Au 的形成。在焙烧与未焙烧的 Au 催化剂上^[12,13], 与 ZrO₂ 载体相比, TiO₂ 载体上低配位 Au 活性中心要高得多, 而 ZrO₂ 载体上有更多的正极化 Au 原子 (positively polarized gold atoms)。O₂ 以 O₂⁻ 离子形式吸附在 Au/ZnO 催化剂表面上^[14], 当 CO 引入催化剂表面时则 O₂⁻ 消失, 说明 O₂⁻ 离子是活性氧物种或是活性氧物种前驱体。发现负载于活性材料 (Fe₂O₃、TiO₂、NiO_x、CoO_x) 上的 Au 催化剂^[15], 有大量的氧能吸附在载体上。负载于活性材料上的 Au 催化剂, 主反应步骤包括载体上分子氧的吸附, 界面上氧离解在 Au 颗粒或界面上与吸附的 CO 反应。而负载于惰性材料上的 Au 催化剂, 氧离解吸附于 Au 颗粒上, Au 颗粒的尺寸起决定性作用。对低温 CO 催化氧化^[10], Au 的氧化状态很重要, 他们认为氧化态 Au 比金属 Au 更活泼。H. Liu 等人^[16] 认为, 在催化剂上氧不会离解成原子氧, 氧吸附在氧空穴中形成 O₂⁻, CO 可逆地吸附在 Au/Ti(OH)₄ 表面的 Au 粒与 Ti⁴⁺ 活性中心。Au 的存在对 TiO₂ 表面状态有深刻影响, 导致吸附的 CO 与 TiO₂ 之间没有键合作用, O₂ 不直接与吸附了 CO 的 Au 粒键合。吸附于 Au 粒上的 CO 与吸附于 Au 粒附近的氧化物表面氧空穴上的 O₂⁻ 有助于低温 CO 催化氧化。

1.2 Pd 催化剂

研究发现^[17], 高度分散在 CeO₂ 载体表面的 PdO 及与 CeO₂ 相互作用较强的 PdO 晶粒对 CO 低温催化活性的贡献较大。载体的不同造成催化剂表面活

(上接第 21 页)

- [20] Saito H, Yoshioka Y, Uehara N, et al. Relationship between conformation and biological response for (1,3)-β-D-glucans in the activation of coagulation Factor G from limulus amoebocyte lysate and host mediated antitumor activity[J]. Carbohydr Res, 1991, 217(1): 181 ~ 190
- [21] Zhang L, Zhang M, Chen J, et al. Solution properties of antitumor carboxy-methylated derivatives of β-(1,3)-D-glucan from *Ganoderma lucidum*[J]. Chinese J of Polym Sci, 2001, 19(3): 283 ~ 289
- [22] Tabata K, Ito W, Kojima T. Ultrasonic degradation of schizophyllan, an

antitumor polysaccharide produced by schizophyllan commune fries[J]. Carbohydr Res, 1981, 89(1): 121 ~ 135

- [23] Alban S, Franz G. Characterization of the anticoagulant actions of a semi-synthetic curdilan sulfate[J]. Thromb Res, 2000, 99(4): 377 ~ 388
- [24] Calazans G M T, Lima RC, Franca F P, et al. Molecular weight and antitumor activity of *Zymonaonas mobilis levans* [J]. Intern J of Bio Macrom, 2000, 27(1): 245 ~ 247
- [25] Zhang L M. Cellulosic associative thickeners [J]. Carbohydr Polym, 2001, 45(1): 1 ~ 10

性晶粒大小及分散度不同,从而引起了氧化活性的差异。M. Fernandez-Garcia 等人^[18]制备了一系列 Pd/Al₂O₃、Pd/CeO₂、Pd/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂。当 CeO₂ 存在时,其 CO 催化氧化的反应起始温度比 Pd/Al₂O₃ 低约 130℃。由于 Pd-Ce 界面空穴的生成,CeO₂ 促进 O₂ 的活化。与其他贵金属相比,Pd 是唯一能在如此低温下活化 CO 和 O₂ 的物质。

嵇天浩等人^[19]以 [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂·H₂O 作为离子交换前驱物,应用微波交换氢还原法合成了嵌入 Y 型沸石中的 Pd 簇,在合成过程中,焙烧温度是影响 Pd 原子进入沸石体相形成 Pd 簇的主要因素。在焙烧温度 240℃ 和还原温度 210℃ 的条件下,Pd 质量分数高达 6.13% 也能进入 Y 型沸石体相形成 Pd 簇。在相同条件下制得 Pd 质量分数仅为 0.14% 的样品,以其作 CO 氧化的催化剂,在空速 2 000 h⁻¹ 及室温下,转化率可达 100%。因此,嵌入 Pd 簇后的 Y 型沸石是极好的低温 CO 氧化催化剂。

1.3 Pt 催化剂

研究发现^[20],Pt/SnO₂ 催化剂在低温 CO 氧化中有较好的催化性能,CO 在 Pt 上形成化学吸附,而 O₂ 吸附在 Pt 和 SnO₂ 上。J. L. Margitfalvi 等人^[21]使用控制表面反应的方法制备了 Sn-Pt/SiO₂ 催化剂,发现 Sn-Pt/SiO₂ 催化剂具有很高的低温 CO 氧化催化活性。催化剂具有高催化活性的主要原因是:① SiO₂ 载体上 Sn-Pt 合金相的稳定性;② CO 氧化过程中“Sn⁴⁺-Pt”活性集团中心的形成,Sn⁴⁺ 物种能促进邻位 Pt 活性中心上吸附的 CO 分子活化。

用共沉淀法制备 Pt/Co₃O₄ 及 Au-Pt/Co₃O₄ 催化剂^[22],在富氧的 H₂-CO 体系中,Pt/Co₃O₄ 和 Au-Pt/Co₃O₄ 催化剂上 H₂ 与 CO 间存在着相互抑制与促进作用;H₂ 在 Au-Pt/Co₃O₄ 催化剂上同样会抑制 CO 的氧化,Au-Pt/Co₃O₄ 是目前在较低温度条件下对 H₂-CO 完全共氧化反应催化活性最高的催化剂。

2 非贵金属催化剂

2.1 Co₃O₄ 催化剂

出于经济的考虑,人们一直在努力用非贵金属代替贵金属作为低温 CO 氧化反应的催化剂。贾明君等人^[23]采用沉淀法制备了一系列纳米 Co₃O₄ 低温 CO 氧化催化剂,发现催化剂活性随制备方法和预处理条件的变化而发生很大的变化,随焙烧温度的升高,CO 完全氧化需要的最低反应温度逐渐升高。由十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂并在

300℃ 时焙烧而制得的 Co₃O₄ 催化剂,在低温 CO 氧化中显示很高的催化活性。催化剂活性随催化剂平均粒径的降低而升高,暗示纳米尺寸是催化剂催化活性的主要控制因素,低温下催化剂的稳定性是决定催化剂性能的重要因素,稳定性下降的原因很可能是低温下催化剂表面被部分还原,或反应生成的 CO₂ 在催化剂表面的积累占据了活性中心所致。催化剂的预处理对催化活性有一定的影响^[24,25],预氧化的氧化钴催化剂显示很高的低温活性,而预还原的氧化钴催化剂活性低得多。催化剂失活的一个重要原因是积炭,CO 氧化反应进行时,至少有两种形式的含碳物种沉积在催化剂上,可能是碳酸盐及像石墨的碳。

2.2 CuO 催化剂

M. Luo 等人^[26]制备了 CuO/CeO₂ 催化剂,用于化学计量的 CO 与 O₂ 的氧化反应,并用 X 射线衍射 (XRD),H₂-程序升温还原 (H₂-TPR) 和 CO-程序升温脱附 (CO-TPD) 进行表征。CuO/CeO₂ 催化剂显示很高的低温 CO 氧化催化活性,CuO 与 CeO₂ 相结合,明显地提高了催化性能。由浸渍法制备的 CuO/CeO₂ (15%) 催化剂的活性比共沉淀法制备的催化剂活性更高。CeO₂ 气凝胶负载的 CuO 催化剂^[27],对低温 CO 氧化反应呈现出高催化活性,适当的温度下 (650℃ 为最佳温度) 焙烧载体及催化剂有利于提高催化剂的催化活性;随着催化剂中 CuO 含量的增加,CO 完全转化的温度降低,但当 CuO 的质量分数 > 12% 时,过量的 CuO 以体相形式而不是以高分散形式存在,对催化剂活性的影响很小。H₂-TPR 研究发现^[26],CeO₂ 促进了 Cu 的氢还原活性,以致于 CuO/CeO₂ 与纯 CuO 显示不同的性能。在所有 CuO/CeO₂ 催化剂中,可以发现两种还原型 Cu 物种。CO-TPD 实验揭示,CuO/CeO₂ 催化剂能吸附 CO,而纯 CuO 和纯 CeO₂ 不能。结合 TPR 和 TPD 研究结果及催化活性测量,M. Luo 等人认为,能吸附 CO 且低温下可还原的、分散性好的 CuO 对低温 CO 氧化有催化功能;不能吸附 CO 且高温下才能还原的、大块的 CuO 对氧化活性贡献很小。

W. Liu 等人^[28,29]对低温 CO 氧化反应体系 Cu-Ce-O 催化剂做了大量的研究,发现此催化剂在低温氧化反应中的催化活性比文献报道的其他任何碱金属氧化物催化剂的催化活性更高。Cu-Ce-O 催化剂催化活性不受少量的碱土和稀土掺杂剂或杂质 (约 1%, 原子数分数,下同) 的影响。只要少量的 Cu (约 2%) 就能提高 CeO₂ 的催化活性,而过量的 Cu

会形成大块的 CuO 粒子,对催化活性的贡献小。Cu-Ce-O 催化剂的活性比 Co-Ce-O 和 Cu-Zr-O 催化剂活性更好。X 射线光电子能谱(XPS)研究发现,Cu-Ce-O 催化剂中存在 Cu⁺物种。Langmuir-Hinshelwood 机理与协同反应模型在 Cu-Ce-O 催化剂催化的低温 CO 氧化反应中提出。在此模型中,Cu 簇中的 Cu⁺物种为 CO 的吸附提供活性中心,CeO₂ 提供氧源,反应在两种金属的界面进行。

3 今后的研究方向

贵金属催化剂和非贵金属催化剂各有其优缺点。寻找一种活性、稳定性好且价廉的催化剂,以及通过助剂、载体的选择降低贵金属催化剂活性组分的含量,提高非贵金属的活性、稳定性的研究是今后的重要目标。催化剂的活性、稳定性受催化剂制备方法和制备条件的影响很大,催化剂制备方法的更新与改进,是提高催化剂性能的有效手段。由于纳米尺寸效应使纳米材料催化剂的制备很有意义。目前关于 CO 低温催化氧化反应的动力学、热力学、催化剂结构表征、催化机理等方面的研究还不够深入,对催化活性中心尚缺乏清晰而统一的认识,因而有必要应用各种现代表征手段和量子化学的理论,对催化剂及反应的本质进行深入研究。

参考文献

- [1] Yuan Y, Kozlova A P, Asakura K, et al. Supported Au catalysts prepared from Au phosphine complexes and As-precipitated metal hydroxides: Characterization and low-temperature CO oxidation[J]. J Catal, 1997, 170:191 ~ 199
- [2] 索掌怀,安立敦,贺红军,等. Au/Fe₂O₃ 催化剂在 CO 低温氧化中的催化活性[J]. 燃料化学学报,1999,27(5):451 ~ 454
- [3] 刘月英,傅锦坤,胡荣宗,等. 细菌还原 Au³⁺ 制备金催化剂的研究[J]. 微生物学报,1999,39(3):260 ~ 263
- [4] 傅锦坤,刘月英,胡荣宗,等. 微生物还原法制备负载型高分散度金催化剂[J]. 物理化学学报,1998,14(9):769 ~ 771
- [5] Cunningham D A H, Vogel W, Torres Sanchez R M, et al. Structural analysis of Au/TiO₂ catalysts by Debye function analysis[J]. J Catal, 1999,183:24 ~ 31
- [6] Chen Y, Yeh C. Deposition of highly dispersed gold on Alumina support [J]. J Catal, 2001,200:59 ~ 68
- [7] 王桂英,张文祥,蒋大振,等. 常温常湿条件下 Au/MeO_x 催化剂上 CO 氧化性能[J]. 化学学报,2000,58(12):1557 ~ 1562
- [8] 王桂英,李雪梅,白妮,等. Au/ZnO 催化剂的制备及常温常湿条件下 CO 氧化催化性能[J]. 高等学校化学学报,2001,22(3):431 ~ 434
- [9] Park E D, Lee J S. Effects of pretreatment conditions on CO oxidation over supported Au catalysts[J]. J Catal, 1999,186:1 ~ 11
- [10] Date M, Haruta M. Moisture effect on CO oxidation over Au/TiO₂ catalyst[J]. J Catal, 2001,201:221 ~ 224
- [11] Tripathi A K, Kamble V S, Gupta N M. Microcalorimetry, adsorption, and reaction studies of CO, O₂, and CO + O₂ over Au/Fe₂O₃, Fe₂O₃, and polycrystalline gold catalysts[J]. J Catal, 1999,187:332 ~ 342
- [12] Grunwaldt J D, Kiener C, Wogerbauer C, et al. Preparation of supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation via 'size-controlled' gold colloids[J]. J Catal, 1999,181:223 ~ 232
- [13] Grunwaldt J D, Maciejewski M, Becker O S, et al. Comparative study of Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation[J]. J Catal, 1999,186:458 ~ 469
- [14] Hao Z, Fen L, Lu C Q, et al. In situ electron paramagnetic resonance (EPR) study of surface oxygen species on Au/ZnO catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation[J]. Appl Catal A: General, 2001,213:173 ~ 177
- [15] Schubert M M, Hackenberg S, Veen A C V, et al. CO oxidation over supported gold catalysts-'inert' and 'active' support materials and their role for the oxygen supply during reaction[J]. J Catal, 2001,197:113 ~ 122
- [16] Liu H, Kozov A I, Kozlova A P, et al. Active oxygen species and mechanism for low-temperature CO oxidation on a TiO₂-supported Au catalyst prepared from Au(PPh₃)(NO₃) and As-precipitated titanium hydroxide [J]. J Catal, 1999,185:252 ~ 264
- [17] 陈敏,袁贤鑫,罗孟飞,等. CeO₂ 负载 PdO 催化剂的载体效应及其对催化性能的影响[J]. 分子催化,1998,12(4):267 ~ 270
- [18] Fernandez-Garcia M, Martinez-Arias A, Salamanca L N, et al. Influence of ceria on Pd activity for the CO + O₂ reaction[J]. J Catal, 1999,187:474 ~ 485
- [19] 稽天浩,孟宪平,吴念祖,等. 嵌入 Y 型沸石中 Pd 簇的合成及其催化性能[J]. 高等学校化学学报,1997,18(1):6 ~ 10
- [20] Grass K, Lintz H G. The kinetics of carbon monoxide oxidation on Tin (IV) oxide supported platinum catalysts[J]. J Catal, 1997,172:446 ~ 452
- [21] Margitfalvi J L, Borbath I, Hegedus M, et al. Low-temperature CO oxidation over new types of Sn-Pt/SiO₂ catalysts[J]. J Catal, 2000,196:200 ~ 204
- [22] 缪少军,邓友全. 负载型 Au(Pt)/Co₃O₄ 催化剂上 H₂ 与 CO 的共氧化行为[J]. 催化学报,2001,22(5):461 ~ 464
- [23] 贾明君,张文祥,陶玉国,等. 纳米 Co₃O₄ 的制备、表征及 CO 低温催化氧化[J]. 高等学校化学学报,1999,20(4):637 ~ 639
- [24] Thormahlen P, Skoglundh M, Fridell E, et al. Low-temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts[J]. J Catal, 1999,188:300 ~ 310
- [25] Jansson J. Low-temperature CO oxidation over Co₃O₄/Al₂O₃ [J]. J Catal, 2000,194:55 ~ 60
- [26] Luo M, Zhong Y, Yuan X, et al. TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation[J]. Appl Catal A: General, 1997,162:121 ~ 131
- [27] 刘源,孙海龙,刘全生,等. 氧化铈气凝胶负载氧化铜催化剂上的一氧化碳氧化反应[J]. 催化学报,2001,22(5):453 ~ 456
- [28] Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal-fluorite oxide composite catalysts I. Catalyst composition and activity[J]. J Catal, 1995,153:304 ~ 316
- [29] Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal-fluorite oxide composite catalysts II. Catalyst characterization and reaction kinetics[J]. J Catal, 1995,153:317 ~ 332