催化学报
2010 Chinese Journal of Catalysis Vol. 31 No. 12

文章编号: 0253-9837(2010)12-1489-07 DOI: 10.3724/SP.J.1088.2010.00618 研究论文: 1489~1495

Au/α-Fe_2O_3催化剂存贮失活环境因素及机理分析

尉继英, 范桂芳, 江 锋, 张振中, 张 兰

清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084

摘要: 采用沉积沉淀法制备了CO低温氧化催化剂Au/α-Fe_2O_3, 通过X射线衍射、X射线光电子能谱、N_2吸附-脱附、傅里叶变换红外光谱、H_2程序升温还原和CO_2程序升温脱附等手段对催化剂进行了表征, 探讨了在室温大气气氛下光线照射以及表面吸附等环境因素所导致的催化剂存贮失活及其作用机理. 结果表明, 经110 °C干燥的Au/α-Fe_2O_3催化剂表面同时存在Au^{3+}和$Au^{\delta+}$ ($0 \leqslant \delta \leqslant 1$)物种, 且前者催化CO氧化的活性更高; 在室温大气气氛下, 紫外线照射会引起Au^{3+}的还原和Au颗粒的生长, 导致催化剂的不可逆失活. 此外, 空气中的H_2O和CO_2可同时吸附在α-Fe_2O_3的表面, 形成表面碳酸盐物种, 会引起催化剂的可逆失活.

关键词: 金; 三氧化二铁; 一氧化碳; 氧化; 室温大气气氛; 存贮; 失活; 碳酸盐

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Environmental Factors and Deactivation Mechanism of Au/α-Fe_2O_3 Catalyst during Storage in Ambient Air

WEI Jiying, FAN Guifang, JIANG Feng, ZHANG Zhenzhong, ZHANG Lan

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: Au/α-Fe_2O_3 catalyst samples were prepared by the deposition-precipitation method. By using CO oxidation as a probe reaction, combined with characterizations such as X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, N_2 adsorption-desorption, Fourier transform infrared spectroscopy, H_2 temperature-programmed reduction and CO_2 temperature-programmed desorption, the environmental factors, such as irradiation and surface adsorption on the stored catalyst, resulting in the catalyst deactivation, were studied. The active Au species on the catalyst and the deactivation mechanism were investigated. The results show that Au^{3+} and $Au^{\delta+}$ ($0 \le \delta \le 1$) species were coexisted on the surface of Au/α-Fe_2O_3 catalyst treated at 110 °C, and the catalyst activity follows the order $Au^{3+} > Au^{\delta+}$. When stored in ambient air, UV irradiation can cause the reduction of oxidative Au species and the growth of Au particles. Meanwhile, CO_2 and H_2O in the atmosphere could be adsorbed on the surface of α-Fe_2O_3 to form some kinds of carbonates. Thus UV irradiation and surface carbonate adsorption may be the main factors resulting in the deactivation of Au/α-Fe_2O_3 catalyst during storage in ambient air.

Key words: gold; ferric oxide; carbon monoxide; oxidation; ambient air atmosphere; storage; deactivation; carbonate

纳米Au催化剂具有较高的催化CO低温氧化活性, 可用于室内空气净化、封闭式内循环CO_2激光器、CO低温传感器以及CO防毒面罩等方面[1]. 然而, 纳米Au催化剂易失活, 所以在实际应用中还比较少[2~4].

纳米Au催化剂的失活可发生在反应和存贮过程中, 其失活机理是目前纳米Au催化的研究热点, 但仍未形成统一的看法. 对于反应过程中失活, Choudhary等[5]利用隧道扫描显微镜(STM)研究了Au/TiO_2上CO氧化过程, 发现纳米Au粒子的长大可导致其活性不可逆下降. 文献[6, 7]则认为, 由于氧化产物CO_2在表面吸附形成类碳酸盐, 可导致Au/Fe_2O_3和Au/Al_2O_3催化剂的可逆失活, 经加热分解可恢复催化剂活性. 文献[8]认为水煤气变换反应中, 碳酸盐沉积和Au粒子聚集不会引起Au/Fe_2O_3催化剂严重失活, 而载体的比表面积显著减小才是失活的主要原因; Wang等[9]研究了水蒸气存在下Au/Fe_2O_3上CO的氧化过程, 认为Au粒子的长大, 氧

收稿日期: 2010-06-12.

联系人: 江 锋. Tel: (010)62797365; Fax: (010)69771464; E-mail: jf601@tsinghua.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(21077064, 20777046).

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化态 Au 被还原为金属 Au, 载体的比表面积减小和表面碳酸盐累积都可引起催化剂失活. 对于纳米 Au 催化剂的存贮失活, 一些研究者认为, 保存在室温大气环境中的纳米 Au 催化剂对光照和湿度敏感, 可引起金属 Au 颗粒的显著长大, 避光保存在真空干燥器或冰箱中催化效果较好[10,11]. 王东辉等[12]认为, 存贮过程中金属 Au 颗粒的长大和表面碳酸盐的积累是 Au/ZnO 催化剂失活的原因, 但光照和环境湿度的影响并不是主要的.

实际上, 有关纳米 Au 催化剂失活机理的分歧, 是与不同负载型 Au 催化剂的活性中心密切相关. 用于负载纳米 Au 的载体可分为活性载体 (如 Fe_2O_3 和 CeO_2 等) 和惰性载体 (Al_2O_3 和 TiO_2 等)[13]. 在惰性载体上起催化作用的主要是 Au^0, 且 Au 颗粒粒径对其活性影响很大[14,15]; 对于活性载体负载体系, 催化活性中心的认定也存在分歧, 特定的催化反应中 $Au^{\delta+}$ 和 Au^0 可能对活性都有贡献, 但 Au 颗粒尺寸不再是决定因素[16,17]. 因此, 深入分析特定催化体系的活性中心, 明确引起失活的环境因素, 对其失活机理的研究至关重要.

Au/FeO_x 是研究较多、最接近实际应用的 CO 低温氧化催化剂. 研究表明, 载体的物相和形貌变化对 Au 催化性能影响较大[18,19]; 但有关其存贮失活的研究目前还很少. 为了排除载体的物相和形貌对 Au/FeO_x 催化性能的影响, 本文采用共沉淀及高温老化处理, 得到在一定温度范围内结构稳定的 α-Fe_2O_3, 再用沉积沉淀法制备 Au/α-Fe_2O_3 催化剂, 重点探讨了存贮环境对催化剂稳定性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备及处理

采用双股并流共沉淀法制备载体 α-Fe_2O_3. 将 $Fe(NO_3)_3$ 溶液 (1.0 mol/L) 与 Na_2CO_3 溶液 (1.0 mol/L) 同时滴加到盛有 80 °C 去离子水的烧瓶中, 控制沉淀全过程溶液的 pH = 9, 沉淀物在 80 °C 的母液中老化 4 h, 再用 80 °C 的去离子水洗涤至 pH = 7, 抽滤并在 110 °C 干燥 10 h, 所得样品经 X 射线衍射 (XRD) 测定为 α-Fe_2O_3.

采用沉积沉淀法制备 Au/α-Fe_2O_3 催化剂. 将 α-Fe_2O_3 载体均匀分散于 $HAuCl_4$ 水溶液中 (Au/Fe 原子比为 1/50, 即 4.925%Au/α-Fe_2O_3), 在搅拌过程中, 逐滴加入 Na_2CO_3 水溶液 (1 mol/L) 至终点 pH = 8, 然后在水浴 (60 °C) 中搅拌 1 h. 沉淀用去离子水洗涤数次, 离心分离, 至上层清液检测不到氯离子为止. 所得前体样品在 110 °C 恒温干燥 2 h 后, 密封避光保存于干燥器中备用, 室内平均温度为 20 °C.

相同的前体经不同方式处理得到的催化剂分为三组, 样品列于表 1 中. 焙烧组: AF200, AF300 和 AF500 分别于 200, 300 和 500 °C 下焙烧 2 h, 用以考察催化剂的热稳定性; 光照组: AF1dU, AF3dU 和 AF5dU 分别用 UV 光照 1, 3 和 5 h, 以比较紫外线照射的影响; 存贮方式组: AF140d 和 AF20d, 前者在 20 °C 密封避光保存 140 d, 后者在 20 °C 大气环境中敞口保存 20 d, 以比较存贮方式的影响.

表 1 不同处理方法所对应的催化剂样品

Table 1 The catalyst samples pretreated by different methods

Catalyst name	Treatment conditions
AF200	calcined at 200 °C for 2 h
AF300	calcined at 300 °C for 2 h
AF500	calcined at 500 °C for 2 h
AF140d	sealed for 140 d
AF20d	exposed in ambient air for 20 d
AF1dU	irradiated by UV in N_2 for 1 d
AF3dU	irradiated by UV in N_2 for 3 d
AF5dU	irradiated by UV in N_2 for 5 d

*Irradiated in N_2 atmosphere by UV 254 nm with I = 2.04 mW/cm^2. AF—Au/α-Fe_2O_3.

1.2 催化剂的评价

CO 氧化反应在固定床微型反应器与气相色谱 (上海分析仪器厂 GC-122 型) 联用装置上进行, 用 Proapark Q 色谱柱分离, TCD 检测. 催化剂用量 0.05 g, 原料气组成为 1% CO-5% O_2-94% He, 气体流量 50 ml/min, 反应温度 20 °C.

1.3 催化剂的表征

样品的物相分析在 Rigaku D/MAX-2000 型 X 射线多晶粉末衍射 (XRD) 仪上进行. Cu 靶, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描速率 8°/min. 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪测定催化剂样品表面元素的结合能 (仪器为英国 Kratos 公司 AXIS Ultra 型, Al K_α 射线源, $h\nu$ = 1 486.71 eV), 以表面污染碳中石墨碳的 C 1s 结合能 (284.8 eV) 为参比进行校正. 样品的比表面积在 Micromeritics ASAP 2010 型比表面和孔径测定仪上测定. 测定前样品在 350 °C 抽脱活化. 样品的红外光

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

谱 (FT-IR) 测试在 Nicolet 750 型傅里叶变换红外光谱仪上进行. DTGS CsI 检测器和 CsI 分束器, 仪器分辨率为 4 cm^{-1}, 扫描 32 次, KBr 稀释样品压片.

H_2 程序升温还原 (H_2-TPR) 测定混合气组成为 11.1% H_2-88.9% N_2, 流量 22.5 ml/min, 样品填装量为 30 mg, 升温速率 5 °C/min, 用 TCD 检测耗氢量. CO_2 程序升温脱附 (CO_2-TPD) 测定时混合气组成为 19.3% CO_2-80.7% He, 流量 20.0 ml/min, 样品填装量 100 mg. 样品预先在 200 °C 用 He 吹扫 30 min, 待降至室温后通入 CO_2 并吸附 30 min, 之后用 He 吹扫直到 TCD 检测器基线平稳, 再以 5 °C/min 速率升至 750 °C, 测定 CO_2 的脱附曲线.

2 结果与讨论

2.1 Au/α-Fe_2O_3催化剂适宜热处理温度

图 1 为不同温度热处理 Au/α-Fe_2O_3 样品的 XRD 谱. 由图可见, 所有样品均出现 α-Fe_2O_3 的衍射峰, 且随着焙烧温度升高而逐渐增强, 但在所考察的温度范围内未见其物相改变. 另外, 各样品还在 $2\theta=38.4°$ 处出现微弱的 Au 衍射峰, 且受焙烧温度影响不大.

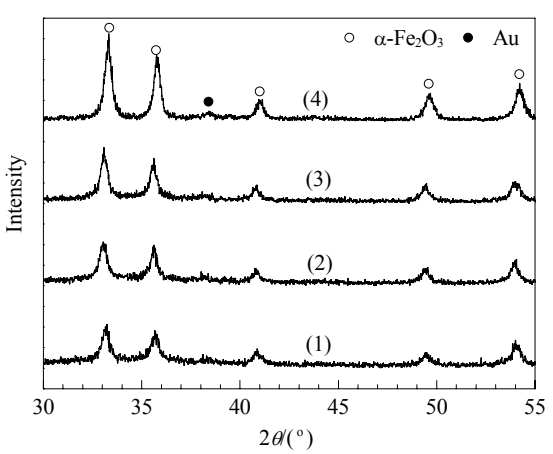

图 1 不同温度热处理 Au/α-Fe_2O_3 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of Au/α-Fe_2O_3 samples treated at different temperatures. (1) AF140d; (2) AF200; (3) AF300; (4) AF500.

图 2 为不同温度热处理 Au/α-Fe_2O_3 样品上的 CO 氧化活性. 可以看出, 经 110 °C 干燥后的 Au/α-Fe_2O_3 催化 CO 氧化活性最高, 随着焙烧温度的升高, 催化剂活性迅速下降. 因此, 下文均以 110 °C 干燥的催化剂为研究对象.

2.2 存贮条件对 Au/α-Fe_2O_3催化剂稳定性的影响

新鲜 Au/α-Fe_2O_3 催化剂上室温下的 CO 初始转化率为 100%. 图 3 为在室温大气环境下存贮条件对 Au/α-Fe_2O_3 样品上 CO 氧化活性的影响. 由图可见, 密封避光保存的样品 AF140d 上初始 CO 转化率为 97%, 经 1.5 h 后达 100%, 并在 120 h 内保持 CO 完全转化; 随后 CO 转化率逐渐降低. 在室温大气环境中敞口存放 20 d 的样品 AF20d 上初始 CO 转化率为 97%, 经 1.2 h 后达 100%, 但 6 h 后活性就开始下降. 与新鲜催化剂相比, 样品 AF20d 和 AF140d 的初始活性略有下降, 但随着反应的进行, CO 转化率很快恢复至 100%. 王东辉等[12] 也报道类似的可逆失活现象. 随着反应的继续进行, 样品 AF20d 和 AF140d 都出现了不可逆失活, 其中尤以 AF20d 样品为甚.

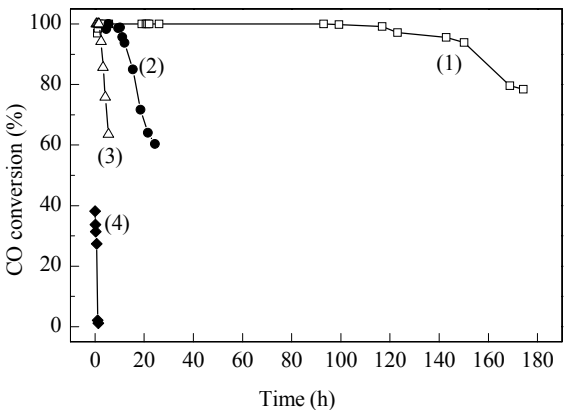

图 2 不同温度热处理 Au/α-Fe_2O_3 样品上的 CO 氧化活性

Fig. 2. CO oxidation over Au/α-Fe_2O_3 samples treated at different temperatures. (1) AF140d; (2) AF200; (3) AF300; (4) AF500.

与密封避光存贮相比, 敞口存放时涉及到光线照射, 空气中的 CO_2 和湿度等环境因素. 王东辉等[12] 发现, 表面碳酸盐的积累可造成催化剂的存贮失活,

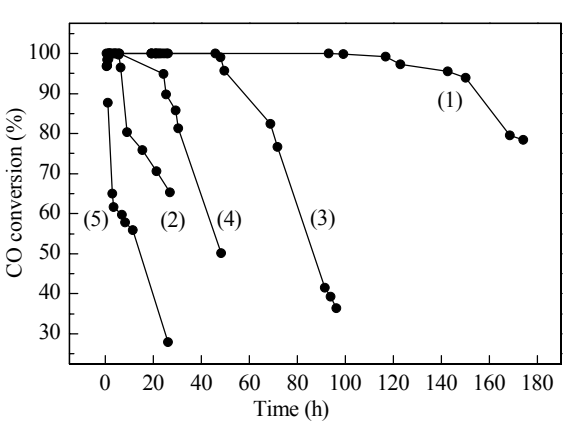

图 3 不同条件存贮 Au/α-Fe_2O_3 样品上的 CO 氧化活性

Fig. 3. CO oxidation over Au/α-Fe_2O_3 samples stored under different conditions. (1) AF140d; (2) AF20d; (3) AF1dU; (4) AF3dU; (5) AF5dU.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

但是光线照射能否引起Au催化剂失活一直存在分歧[12,13]. 因此,本文采用紫外线照射方法考察了光照对Au/α-Fe_2O_3活性的影响,结果也示于图3. 由图可见,紫外线照射确实可导致Au/α-Fe_2O_3的失活,且随着光照时间的延长,不仅CO初始转化率下降,而且其维持全转化时间也缩短.

图4为经紫外线照射不同时间后Au/α-Fe_2O_3样品的XRD谱. 由图可见,各样品均出现载体α-Fe_2O_3的衍射峰,且受紫外线照射的影响不大. 密封避光存贮的AF140d样品出现Au的微弱衍射峰; 随着紫外线照射时间的延长,Au衍射峰有所增强,说明紫外线照射可引起Au颗粒的长大.

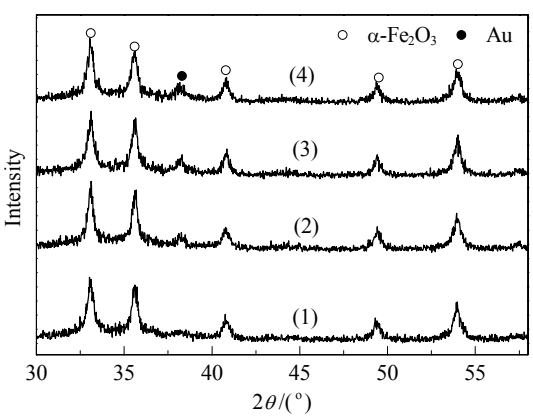

图4 不同条件存贮Au/α-Fe_2O_3样品的XRD谱

Fig. 4. XRD patterns of Au/α-Fe_2O_3 samples stored under different conditions. (1) AF140d; (2) AF1dU; (3) AF3dU; (4) AF5dU.

实验测得密封避光存贮的AF140d样品的比表面积为155.2 m^2/g,经紫外线照射1 d和3 d后,比表面积分别减小了6.1%和7.5%; 而在空气中敞口存放的样品的比表面积减小了4.3%. 考虑到BET方法的测定误差可达5%,可以认为密闭存贮和紫外线照射处理的样品比表面积相差不大,紫外线照射后载体的比表面积没有明显减小.

综上可见,紫外线照射可引起Au颗粒的长大,但对载体的物相结构及比表面积的影响较小; 暴露在室温大气环境也不会引起样品比表面积和晶相结构发生明显变化.

2.3 XPS结果

图5为不同条件处理的Au/α-Fe_2O_3样品的XPS谱,相应的分析结果列于表2. 由图5可见,各样品中Fe $2p_{3/2}$的结合能都为710 eV,可归属为Fe_2O_3[20]. 可见不同处理方法对Fe的化学态影响较小.

研究表明,Au^0的Au $4f_{7/2}$和Au $4f_{5/2}$电子结合能分别为84.0和87.7 eV,Au^+和Au^{3+}的Au $4f_{7/2}$电子结合能分别为85.6和86.5 eV[15,18]. 由图5(b)可见,各样品都含有(I)和(II)两组金物种,其中(II)组应归属为Au^{3+}. 依据密闭存贮样品AF140d的Au $4f_{7/2}$(II)与Au

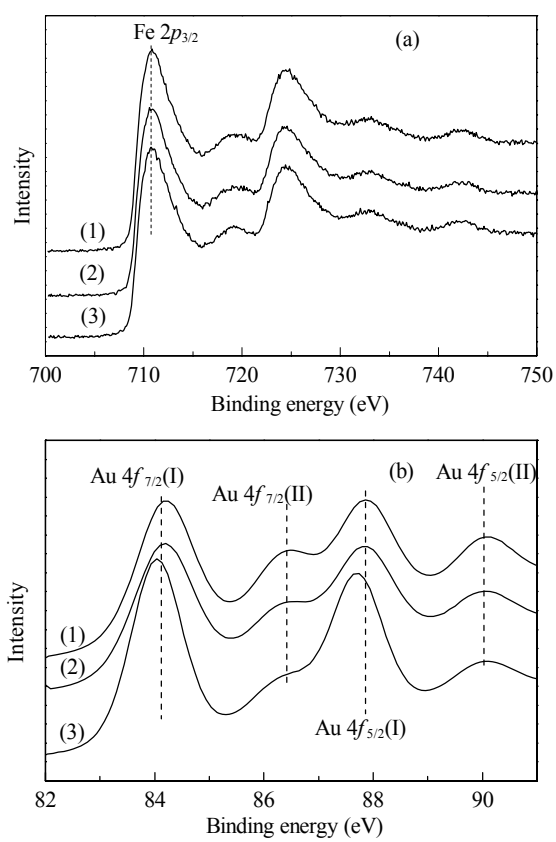

图5 不同条件处理的Au/α-Fe_2O_3样品的XPS谱

Fig. 5. XPS profiles of Au/α-Fe_2O_3 samples treated under different conditions. (a) Fe $2p_{3/2}$; (b) Au $4f$. (1) AF140d; (2) AF20d; (3) AF3dU.

表2 Au/α-Fe_2O_3样品表面Au和Fe的XPS分析结果

Table 2 XPS analysis of Au and Fe on the surface of Au/α-Fe_2O_3 samples treated under different conditions

Sample	Binding energy (eV)					$x(Au^{3+})$/%
	Fe $2p_{3/2}$	Au $4f_{5/2}$(a)	Au $4f_{7/2}$(a)	Au $4f_{5/2}$(b)	Au $4f_{7/2}$(b)	
AF140d	710.85	87.87	84.20	90.04	86.37	32.6
AF20d	710.67	87.84	84.17	90.00	86.33	28.8
AF3dU	710.74	87.71	84.04	90.01	86.34	22.1

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$4f_{7/2}$(I) 峰面积之比, 计算可得 Au^{3+}占全部 Au 物种的 32.6%. 这与 Khoudiakov 等[20]的结果接近. 在紫外线照射和敞口存放过程中, Au^{3+}所占的比例减小, 说明存贮过程发生 Au 的还原. 各样品中 Au $4f_{7/2}$(I) 的结合能介于 Au^0和 Au^+之间, 有人认为体系中可能同时存在 Au^0 和 Au^+; 但李常艳等[16]认为, 这些 Au 物种应是 Au^0和 Au^+间的一种过渡态 $Au^{\delta+}$ ($0 \leqslant \delta \leqslant 1$).

综上可见, 不同存贮条件下 Au/α-Fe_2O_3 催化剂中 Au^{3+} 和 $Au^{\delta+}$ 物种共存, 其中在紫外线照射和敞口存放过程中伴随着 Au 物种不同程度的还原.

2.4 H_2-TPR 结果

图 6 为不同样品在反应前后的 H_2-TPR 谱. 由图 6(a) 可见, α-Fe_2O_3 有两个主要还原峰, 其中位于 309 °C 处还原峰归属为 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 的还原; 480 °C 处还原峰为 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe^0$ 的多级还原过程[18,20]. 在 Au/α-Fe_2O_3 催化剂上主要有 3 个还原峰, 其中温度较高的 2 个还原峰归属为载体 α-Fe_2O_3 的还原. 可见 Au 的加入使得载体 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 的峰温降至 210 °C 左右, 表明 Au 与载体 α-Fe_2O_3 间发生相互作用[20]; 但 Au 的加入对 Fe_3O_4 还原的影响较小. Au/α-Fe_2O_3 催化剂中 Au 物种的 2 个还原峰分别位于 40~50 和 70~90 °C 之间, 分别对应于 $Au_2O_3 \rightarrow Au_2O \rightarrow Au^0$两步还原[21]. 由于用 XRD 无法检测到 Au_xO_y, 所以 Au_xO_y 可能以无定形或微晶态存在[21]. 由图 6(b) 可以看出, 密闭保存 140 d 的样品中 Au 还原峰的面积较大, 敞口保存 20 d 后 Au 的还原峰减弱, 说明敞口存放过程中 Au^{3+}的含量有所减少. 另外, 紫外线照射的 AF1dU 样品中 Au^{3+}含量减少. 当紫外线照射时间延长至 3 d 和 5 d 时, 样品中已观察不到 Au^{3+}的还原峰, 却有较强的 $Au^{\delta+}$还原峰, 其峰面积随着照射时间的延长而减小. 这表明紫外线照射首先将 Au^{3+}还原为 $Au^{\delta+}$, 随着照射时间的延长, $Au^{\delta+}$继续被还原为 Au^0.

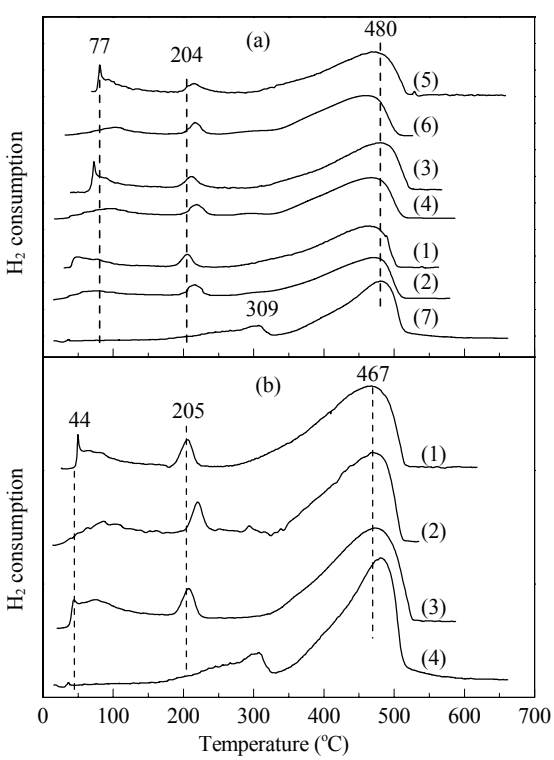

图 6 不同 Au/α-Fe_2O_3 样品反应前后的 H_2-TPR 谱

Fig. 6. H_2-TPR profiles of different Au/α-Fe_2O_3 samples before and after reaction. (a) UV irradiation: (1) AF1dU-B; (2) AF1dU-A; (3) AF3dU-B; (4) AF3dU-A; (5) AF5dU-B; (6) AF5dU-A; (7) α-Fe_2O_3. (b) Storage method: (1) AF140d-B; (2) AF140d-A; (3) AF20d-B; (4) AF20d-A. B—before, A—after.

以上结果表明, 样品 AF140d 中 Au^{3+}的含量最多, 其维持 CO 完全转化的时间最长. AF3dU 和 AF5dU 样品中只有 $Au^{\delta+}$, 其稳定性下降; 与反应前相比, 失活后的样品中基本上没有了 Au^{3+}, 而 $Au^{\delta+}$的还原峰也减小并向高温移动. 由此可见, Au/α-Fe_2O_3 中的 Au^{3+} 和 $Au^{\delta+}$ 对 CO 氧化都有催化活性, 且前者活性更高. 这与 Hutchings 等[17]的结果一致. H_2-TPR 结果表明, 失活样品中活性 Au 物种减少, 由此可知在紫外线照射及敞口存放过程中, 氧化态 Au^{3+}被还原是导致失活的重要原因.

2.5 催化剂表面吸附作用

研究表明, 纳米 Au 催化剂在大气中存贮或反应过程中易在表面积累碳酸盐物种, 从而导致催化剂失活[6,7,13]. 敞口存放的样品也出现明显的失活现象, 为了探明其失活是否还与表面吸附有关, 本文进一步用 CO_2-TPD, FT-IR 和 XPS 对其表面吸附行为进行了分析.

图 7 为 α-Fe_2O_3 和 Au/α-Fe_2O_3 催化剂的 CO_2-TPD 谱. 由图可见, α-Fe_2O_3 样品存在多个 CO_2 脱附峰, 分别位于 100 °C 以下的低温区, 200~400 °C 的中温区, 和 400~600 °C 的高温区, 说明 α-Fe_2O_3 表面有强度不同的多种碱性位点. 本文结果表明, Au 的加入没有产生新的 CO_2 脱附峰, 但 CO_2 脱附量减少, 尤其是位于 278 和 564 °C 处的脱附峰面积减小. 这表明 CO_2 确实可以吸附在 α-Fe_2O_3 表面的碱性位点上, 而不是在 Au 物种上.

图 8 为载体α-Fe_2O_3 以及 AF140d 和 AF20d 样品

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

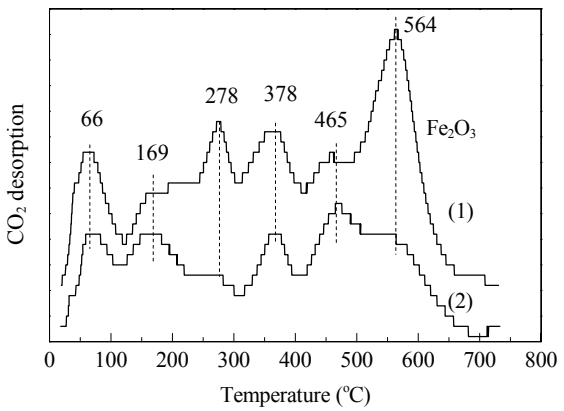

图 7 α-Fe_2O_3和 Au/α-Fe_2O_3催化剂的 CO_2-TPD 谱

Fig. 7. CO_2-TPD profiles of α-Fe_2O_3 and Au/α-Fe_2O_3 samples. (1) α-Fe_2O_3; (2) AF140d.

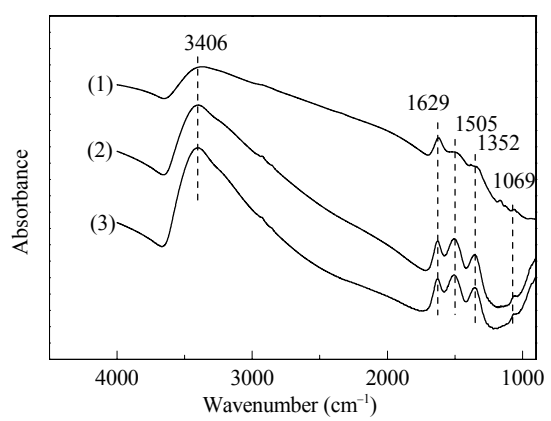

图 8 α-Fe_2O_3和不同条件下存贮 Au/α-Fe_2O_3样品的 FT-IR 谱

Fig. 8. FT-IR spectra of α-Fe_2O_3 and Au/α-Fe_2O_3 samples stored under different conditions. (1) α-Fe_2O_3; (2) AF140d; (3) AF20d.

的 FT-IR 谱. 研究表明, α-Fe_2O_3表面与吸附水作用产生的表面羟基位于 3 600, 3 400 和 3 380~2 400 cm^{-1}, 而表面碳酸根物种主要位于 1 800~1 000 cm^{-1}[22~24]. 由图 8 可见 α-Fe_2O_3在 1 800~1 000 cm^{-1}区间出现 4 个碳酸根物种吸收峰, 其中 1 505 和 1 352 cm^{-1}处为单齿碳酸根吸收峰, 峰强度较低; 1 629 和 1 069 cm^{-1}处为双齿碳酸根吸收峰, 峰强度较高. 由于制备 α-Fe_2O_3以 Na_2CO_3为沉淀剂, 且仅在 110 °C 烘干, 未经高温焙烧, 因此 α-Fe_2O_3表面可能残留少量碳酸根. 与新鲜载体相比, AF140d 和 AF20d 样品表面上的单齿碳酸根吸收峰增强, 但吸收峰位置不变, 未出现在 Au 物种上形成的表面碳酸盐吸附峰 (1 315 和 1 277 cm^{-1})[23], 说明碳酸盐吸附在载体表面. 这与 CO_2-TPD 结果一致. 另外, 各样品均在 4 000~2 000 cm^{-1}区间出现较宽的吸收峰, 其中心位于 3 406 cm^{-1}处, 应该归属为由吸附水产生的表面羟基的伸缩振动峰[24]. 与载体相比, 存贮后的 Au/α-Fe_2O_3催化剂上羟基峰增强, 尤其是敞口存放的样品. 这说明敞口存贮过程中有水吸附在催化剂表面. 正是由于同时吸附在 Au/α-Fe_2O_3界面的水和 CO_2共同作用才形成了表面碳酸盐物种[21,22]. Smit 等[24]利用 DRIFT 技术发现由表面碳酸根积累引起的 Au/α-Fe_2O_3失活为可逆过程; 此类碳酸盐物种在 200 °C 以下稳定存在, 300 °C 处理可完全分解. 王东辉[25]等也认为, 催化剂表面碳酸盐物种热分解后, 其活性可以部分恢复.

图 9 为新鲜和存贮 Au/α-Fe_2O_3催化剂样品的 XPS 谱. 由图 9(a) 可见, 各样品的 C 1*s* 都有两个明显的峰位于 284.8 和 288.8 eV 处, 分别归属为石墨质碳和羧基碳 COOH 或 COOR[15,18,25]. 可以发现, 存贮后催化剂表面上两种形式碳含量都增高, 而敞口存放的 AF20d 上羧基碳增强更明显. 由图 9(b) 可见, 各样品的 O 1*s* 谱都有一个明显的强峰位于 529.8 eV 处; 各样品还在 531.2 eV 处有一个肩峰, 而敞口存放的

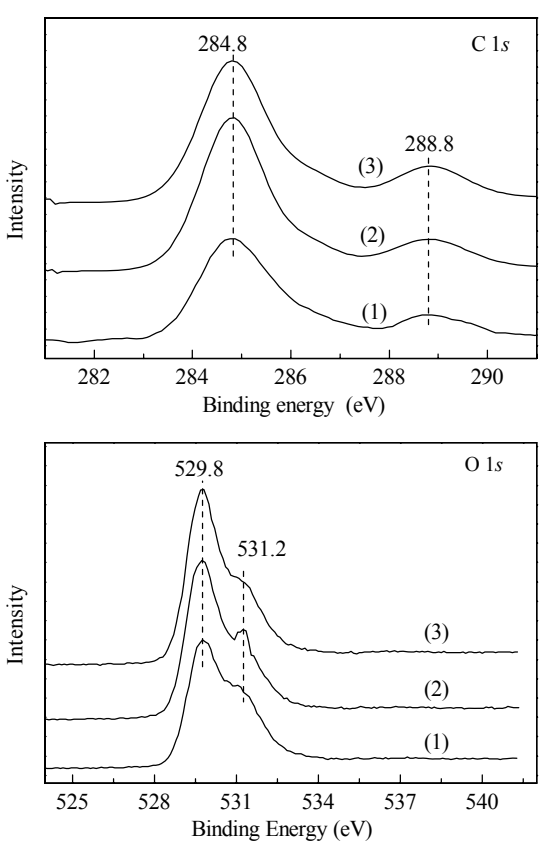

图 9 新鲜和存贮 Au/α-Fe_2O_3催化剂样品的 XPS 谱

Fig. 9. XPS of fresh and stored Au/α-Fe_2O_3 catalyst samples. (a) C 1*s*; (b) O 1*s*. (1) Fresh; (2) AF20d; (3) AF140d.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

样品AF20d该峰明显增强. 位于529.8和531.2 eV的峰可分别归属为Fe–O键和羧基氧COOH或COOR[25]. 综上可见, 存贮过程中催化剂表面的C和O元素含量都增加, 而敞口存放的样品AF20d表面上碳酸盐物种积累较多.

3 结论

以α-Fe_2O_3为载体, 用沉积沉淀法制备的催化剂Au/α-Fe_2O_3经110 °C干燥后具有较高的催化CO低温氧化活性, 但在室温大气环境下存贮一段时间以后, 催化活性有不同程度的下降. Au/α-Fe_2O_3上Au^{3+}对CO氧化起着重要的作用, 密封避光保存对Au/α-Fe_2O_3催化剂有利. 在室温大气环境中存贮时, 紫外线照射可引起催化剂中氧化态Au^{3+}的还原, 从而造成催化剂的不可逆失活. 此外, 大气中的水和CO_2可同时吸附在载体表面形成碳酸盐物种, 引起催化剂的可逆失活.

致谢 衷心感谢清华大学985二期研究项目以及清华大学测试基金的支持.

参 考 文 献

1 Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. *Chem Lett*, 1987, **16**: 405
2 王东辉, 程代云, 郝正平, 史喜成. 纳米金催化剂及其应用. 北京: 国防工业出版社 (Wang D H, Cheng D Y, Hao Zh P, Shi X Ch. Nano-Gold Catalysts and Their Application. Beijing: National Defence Ind Press), 2006. 126
3 Denkwitz Y, Schumacher B, Kucerova G, Behm R J. *J Catal*, 2009, **267**: 78
4 Schubert M M, Plzak V, Garche J, Behm R J. *Catal Lett*, 2001, **76**: 143
5 Choudhary T V, Goodman D W. *Top Catal*, 2002, **21**: 25
6 Daniells S T, Overweg A R, Makkee M, Moulijn J A. *J Catal*, 2005, **230**: 52
7 邹旭华, 齐世学, 索掌怀, 安立敦, 李峰. 催化学报 (Zou X H, Qi Sh X, Suo Zh H, An L D, Li F. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 161
8 Silberova B A A, Makkee M, Moulijn J A. *Top Catal*, 2007, **44**: 209
9 Wang G Y, Lian H L, Zhang W X, Jiang D Zh, Wu T H. *Kinet Catal*, 2002, **43**: 433
10 Schumacher B, Plzak V, Kinne M, Behm R J. *Catal Lett*, 2003, **89**: 109
11 Costello C K, Yang J H, Law H Y, Wang Y, Lin J N, Marks L D, Kung M C, Kung H H. *Appl Catal A*, 2003, **243**: 15
12 王东辉, 董同欣, 史喜成, 郝正平. 催化学报 (Wang D H, Dong T X, Shi X Ch, Hao Zh P. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 148
13 Schubert M M, Hackenberg S, Van Veen A C, Muhler M, Plzak V, Behm R B. *J Catal*, 2001, **197**: 113
14 秦亮生, 银董红, 刘建福, 黎成勇. 催化学报 (Qin L Sh, Yin D H, Liu J F, Li Ch Y. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 714
15 吕倩, 孟明, 查宇清. 催化学报 (Lü Q, Meng M, Zha Y Q. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 1111
16 李常艳, 沈岳年, 胡瑞生, 贾美林, 盛世善. 催化学报 (Li Ch Y, Shen Y N, Hu R Sh, Jia M L, Sheng Sh Sh. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 259
17 Hutchings G J, Hall M S, Carley A F, Landon P, Solsona B E, Kiely C J, Herzing A, Makkee M, Moulijn J A, Overweg A, Firrro-Gonzalez J C, Guzman J, Gates B C. *J Catal*, 2006, **242**: 71
18 Huang J, Dai W L, Fan K N. *J Catal*, 2009, **266**: 228
19 Wang G Y, Li W C, Jia K M, Spliethoff B, Schuth F, Lu A H. *Appl Catal A*, 2009, **364**: 42
20 Khoudiakov M, Gupta M C, Deevi S. *Appl Catal A*, 2005, **291**: 151
21 Silberova B A A, Mul G, Makkee M, Moulijn J A. *J Catal*, 2006, **243**: 171
22 Schubert M M, Venugopal A, Kahlich M J, Plzak V, Behm R J. *J Catal*, 2004, **222**: 32
23 Yao Y, Mihaylov M, Ivanova E, Hadjiivanov K, Knozinger H, Gates B C. *J Catal*, 2009, **261**: 137
24 Smit G, Strukan N, Craje M W J, Lazar K. *J Mol Catal A*, 2006, **252**: 163
25 王东辉, 董同欣, 史喜成, 张忠良. 催化学报 (Wang D H, Dong T X, Shi X Ch, Zhang Zh L. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 657

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net