

纳米 Au/CeO₂ 催化剂的 La₂O₃ 改性及光谱表征

张 卿, 何振亮, 李锦卫, 詹瑛瑛, 林性贻, 郑 起*

福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福建 福州 350002

摘 要 采用沉积沉淀法合成了系列 La₂O₃ 改性的 Au/CeO₂ 催化剂, 并结合紫外可见漫反射光谱, X 射线粉末衍射和透射电镜对其进行相关表征。La 的引入改变了载体的结构缺陷, 导致了体系中金属 Au 与载体的相互作用发生了不同程度的变化。La₂O₃ 的掺杂有利于提高载体 CeO₂ 中氧缺位浓度, 在一定范围内有利于活性的提高。继续提高掺杂量, 使得缺陷浓度过高时可能形成缺陷簇, 改变了缺陷性质, 反而使活性相对下降。La 掺杂量为 5 at% 的 Au/CL50 样品表现出最佳的 WGS 活性, 300 °C 时 CO 转化率达到 94.12%。

关键词 Au/CeO₂ 催化剂; La₂O₃ 改性; UV-Vis DRS 谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)04-0926-04

引 言

近年来由于质子交换膜燃料电池的兴起, 水煤气变换反应作为燃料电池中富氢重整气净化环节的重要组成部分再次引起了国内外研究工作者的兴趣^[1-4]。萤石结构的 CeO₂ 是相对开放的体系^[5-7], 可承受由于掺杂或计量改变所引起的高无序度, 这为阳离子掺杂提供了可能。通过掺杂阳离子在价态或半径上的差异, 可诱导晶格张力和结构缺陷。而 CeO₂ 的性能取决于氧缺位和 Ce³⁺ 的浓度, 因此许多研究致力于阳离子掺杂, 提高 CeO₂ 的热稳定性、储氧性能以及氧离子导电率。Ozawa 等的研究发现, 稀土元素的掺杂不仅可以提高催化剂的性能, 同时还可以减少贵金属的负载量^[8]。Fu 等也在其论文中指出, 适当的阳离子掺杂, 如 La₂O₃, 可以提高 CeO₂ 的热稳定性, 抑制烧结^[9]。最近, Patil^[10] 在 CeO₂ 体系的晶格膨胀研究中发现, 提高 La³⁺ 含量能显著促进 CeO₂ 体系中氧缺位的增加。Sanchez 等^[11] 也指出萤石型载体中的氧缺位能影响负载型催化剂中负载金属的形态和分散度。为了更深入地了解 La³⁺ 含量对 Au/CeO₂ 催化剂的影响, 本文采用沉积沉淀法制备了一系列不同 La³⁺ 含量的催化剂样品, 并对其相关光谱表征, 探讨了 La³⁺ 对 Au/CeO₂ 催化剂结构和性能的调变机理。

1 实验部分

1.1 主要仪器与药品

Bruker D8 Advance X 射线粉末衍射仪, Perkin-Elmer Lambda 900 紫外-可见光谱仪, JEOL 2010F (200 kV) 高分辨透射电镜, 85-1 型恒温磁力搅拌器, TDL-5A 型离心分离机。

所用药品均为分析纯, 配制如下各种浓度水溶液备用: HAuCl₄ (0.2 mol·L⁻¹); Ce(NO₃)₃·6H₂O (1 mol·L⁻¹); La(NO₃)₃·6H₂O (1 mol·L⁻¹); NH₃·H₂O (1 mol·L⁻¹)。

1.2 催化剂制备

以去离子水为底液, 用 1 mol·L⁻¹ 氨水溶液调节 pH 值, 在 60 °C 水浴恒温。将一定浓度的硝酸亚铈与硝酸镧按一定比例混合均匀后, 再与 1 mol 氨水溶液在搅拌条件下, 经并流方式共沉淀, 控制 pH 值为 8.5~9.0。60 °C 陈化 1 h 后, 取出静置冷却至室温, 高速离心分离。然后用去离子水多次洗涤, 离心分离。120 °C 干燥 12 h 后在 400 °C 焙烧 2 h, 自然冷却至室温, 将载体固体颗粒研碎至 200 目, 制得催化剂载体。

按照加入的摩尔比, 先称取一定量的铈镧氧化物载体粉末, 将其加入到 100 mL 去离子水中进行超声波处理 10 min 后, 获得的乳液液作为底液。将一定浓度的氯金酸 (HAuCl₄·xH₂O, 实验室制备), 与氨水溶液缓慢地并流滴加到底液中。控制反应温度为 60~70 °C, pH 值为 9.3, 搅拌速度为 250 r·min⁻¹, 陈化 4 h。所得的沉淀物用去离子水多次洗涤, 离心分离, 直至用 AgNO₃ 溶液检测不到 Cl⁻ 离子为止; 120 °C 干燥 12 h 后, 在马弗炉中 300 °C 焙烧 4 h, 制得催化剂样品。

收稿日期: 2006-12-18, 修订日期: 2007-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(20271012)和福建省科技计划项目(2002H026)资助

作者简介: 张 卿, 1978 年生, 福州大学化肥催化剂国家工程研究中心博士研究生 * 通讯联系人 email: qizheng2005@gmail.com

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征分析

图 1 为不同 La 含量负载 Au/CeO₂-La₂O₃ 样品的 XRD 谱图。对比标准谱图可知, 所有样品中均具有立方萤石型 CeO₂ 特征的结构。另外, 所有 XRD 谱图中只出现一个弱的 Au(111) 面的特征衍射峰。发现随着 La 掺杂量的增大, CeO₂ 颗粒逐渐减小, 而 Au 粒子大小为先减小后增大。众所周知, 金属在载体上的分散程度不仅取决于载体的织构性质, 同时与载体和金属间的相互作用有关。金属与载体的相互作用很大程度上取决于载体的缺陷性质。显然在该体系中 Au 的分散度并不随载体的比表面增大递增, 说明了 La 的引入改变了载体的缺陷性质, 导致了体系中金属 Au 与载体的相互作用发生了不同程度的变化。

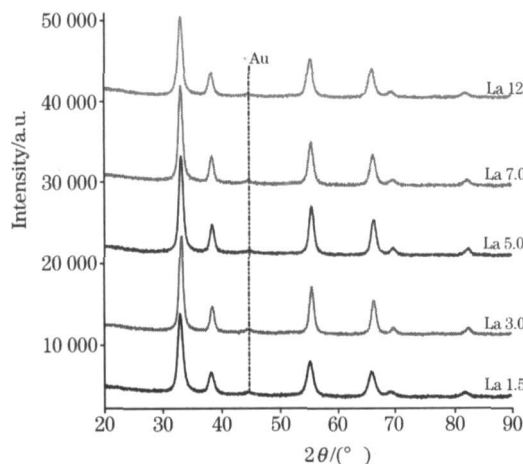


Fig 1 X-ray diffraction patterns for Au/CeO₂-La₂O₃ samples with different La doping

该系列所有样品的 XRD 谱图中均没有出现 La₂O₃ 的特征衍射峰, 说明引入的 La₂O₃ 以固溶体的形式存在于 CeO₂ 中。随着 La 含量的提高, 发现 CeO₂ 的衍射峰向低角度方向发生了不同程度的移动。通常文献[10]将这种偏移现象归结为助剂或金属离子进入到 CeO₂ 晶格所引起的晶格参数的变化。这也证实了引入的 La 进入 CeO₂ 晶格, 形成了 CeO₂-La₂O₃ 固溶体。

图 2 给出以立方 CeO₂{111} 面的晶格常数对 La 含量作图, 得到晶格常数变化曲线。由图可知, CeO₂ 的晶格常数随着 La 掺杂量的增大而增大, 这主要是嵌入 CeO₂ 晶格中的 La³⁺ (0.116 nm) 具有较大的离子半径导致了晶格膨胀。值得注意的是, CeO₂ 的晶格常数变化趋势并与 La 含量变化呈线性相关。当掺杂量较低时 (< 7 at%), CeO₂ 晶格膨胀随 La 含量增加变化的斜率较大, 进一步提高掺杂量时, CeO₂ 晶格常数变化趋势较小。这可能是由于 La 的掺杂量增大时, 形成的固溶体缺陷浓度增大, 形成缺陷簇改变了缺陷性质, 而缺陷簇的原子重排导致了固溶体的晶格参数发生了不同程度的变化。

2.2 HRTEM 表征

为了进一步考察 Au/CL5.0 样品结构与性能的关系, 对其进行了 HRTEM 表征, 见图 3。从图中可以看出, CeO₂ 载体粒子分布较为均匀, 近球形的颗粒大小约为 10 nm 左右, 与 XRD 数据基本相符。我们对箭头所指区域进行快速傅里叶变换分析(FFT), 得到左上小图, 发现对应的斑点 *d* 值为 0.316, 0.318 nm, 与标准萤石型结构的(111), (220) 面晶面间距很相近, 这与 XRD 谱图数据吻合。由于所有的样品均为 300 °C 焙烧, 而在前期研究过程中, 我们发现 300 °C 焙烧的样品 Au 粒子高度分散, 在样品中很难找到以一定数量聚集的 Au 颗粒。同样, 在 Au/CL5.0 样品的多张 HRTEM 谱图中只发现少数几个的 Au 粒子, 大小约 6~8 nm。

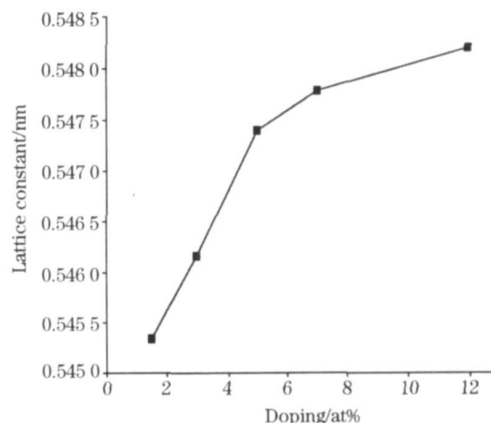


Fig. 2 Lattice constant variation of the Au/CL samples as a function of La doping amount

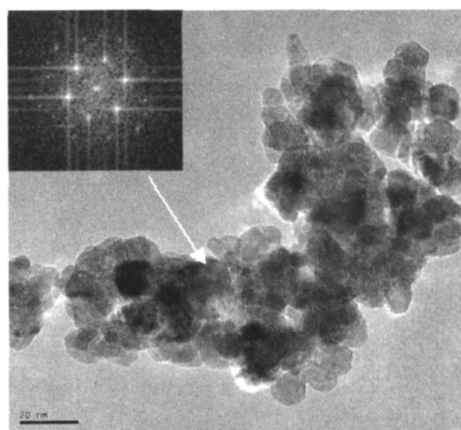


Fig. 3 HRTEM image of prepared Au/CL5.0 sample

2.3 WGS 活性评价

图 4 为不同 La 含量负载的 Au/CeO₂ 样品的 WGS 活性曲线。从图中可见, 在 200~450 °C 反应温度范围内, CO 转化率随温度提高呈上升趋势; 而负载 La 含量不同的样品 WGS 活性有明显的差异。La 掺杂量为 5 at% 的 Au/CL5.0 样品表现出较高的 WGS 活性, 300 °C 时 CO 转化率达到 94.12%, 明显优于其它几个样品。当 La 含量低于 5 at% 时, 催化剂的活性随着 La 含量的增长而快速提高; 而当 La 含量高于 5 at% 时, 样品活性开始下降, 在低温区表现尤为明显。

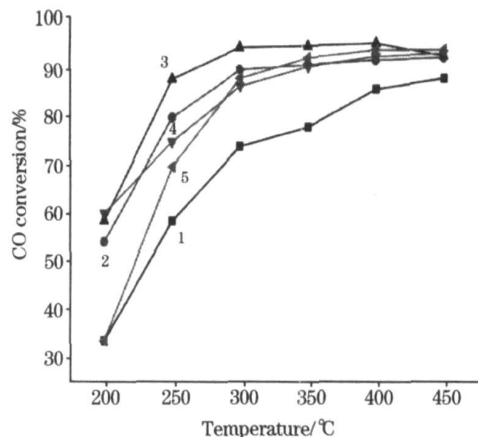


Fig 4 WGS activity of Au/CeO₂-La₂O₃ samples with different La doping

Reactants: 10% CO in N₂; Space velocity: 10 000 h⁻¹;
Steam gas ratio 0.6: 1

1: ACL 1.5; 2: ACL 3.0; 3: ACL 5.0; 4: ACL 7.0; 5: ACL 12

2.4 UV-Vis 表征

图 5 为不同 La 含量掺杂的 Au/CL 样品的 UV-Vis 漫反射谱图。文献[12]报道, 200~400 nm 的几个吸收峰可总体归属为 Ce(4f)-O(2p) 的荷移跃迁, 其中: 200~250 nm 的吸收峰归属为 Ce³⁺ 的 $f \rightarrow d$ 跃迁, 323~350 nm 归属为 Ce⁴⁺ 的 $f \rightarrow d$ 跃迁; 而表面低配位的 Ce⁴⁺-O 的荷移跃迁峰位置在 280 nm 附近, Ce³⁺-O 的荷移跃迁在 263 nm 附近。从图 5 可知, La₂O₃ 的掺杂引起了载体 CeO₂ 的最大吸收峰 (~270 nm) 发生不同程度的蓝移, 同时也使其与 340 nm 处的吸收峰界限先明显化最后趋于模糊。这可能是由于低价且离子半径较大的 La³⁺ 掺杂促使载体形成氧空位进行电荷补偿, 有利于 Ce⁴⁺ 的还原, 使得表面的 Ce³⁺ 浓度增加, 在谱图中表

现为最大吸收峰蓝移。由于体系中缺陷的存在破坏晶体的点阵结构, 必将导致缺陷周围的电子能级不同于正常位置原子周围的能级, 表现出吸收峰宽化。当 La 掺杂量达 12 at% 时, 使明显分开的吸收峰再次趋于模糊。将 UV-Vis 表征结果与不同 La 掺杂样品的 WGS 活性曲线相关联, 可认为 La₂O₃ 的掺杂有利于提高载体 CeO₂ 中氧空位浓度, 在一定范围内有利于活性的提高。继续提高掺杂量, 使得缺陷浓度过高时可能形成缺陷簇, 改变了缺陷性质, 反而使活性相对下降。

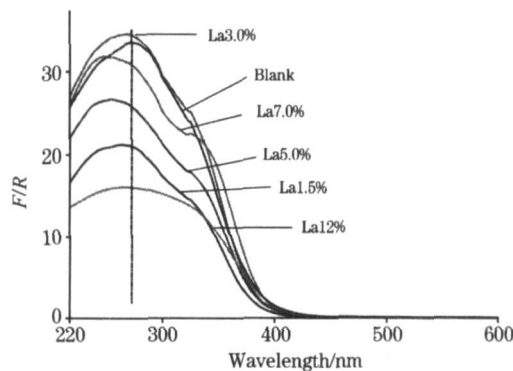


Fig 5 UV-Vis diffuse reflectance for Au/CL samples doped with different La oxide. Blank: CeO₂

3 结 论

综上所述, La₂O₃ 的掺杂有利于提高载体 CeO₂ 中氧空位浓度, 在一定范围内有利于活性的提高。继续提高掺杂量, 使得缺陷浓度过高时可能形成缺陷簇, 改变了缺陷性质, 反而使活性相对下降。掺杂 La 含量不同的 Au/CeO₂ 样品 WGS 活性有明显的差异, La 掺杂量为 5 at% 的 Au/CL5.0 样品表现出较高的 WGS 活性, 300 °C 时 CO 转化率达到 94.12%, 明显优于其他样品。

参 考 文 献

- [1] Myers D J, Krebs J F, Carter J D, et al. Metal/Ceria Water-Gas-Shift Catalysts for Automotive Polymer Electrolyte Fuel Cell Systems, Presentation at American Institute of Chemical Engineers. New Orleans: LA, 2002.
- [2] Kalhammer F R, Prokopius P R, Roan V P, et al. Status and Prospects of Fuel Cells as Automobile Engines, A Report of the Fuel Cell Technical Advisory Panel. California, 1998.
- [3] Myers D, Krebs J, Yu S, et al. Water-Gas Shift Catalysts, Reported in 2002 Annual National Laboratory R&D Meeting. Argonne National Laboratory, 2002.
- [4] ZHANG Feng-li, ZHENG Qi, LIN Xing-yi, et al (张凤利, 郑起, 林性怡, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 781.
- [5] ZHAN Ying-ying, CAI Guo-hui, XIAO Yi-hong, et al (詹瑛瑛, 蔡国辉, 肖益鸿, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 914.
- [6] Ladd M F C, Pahlmer R A. Structure Determination by X-Ray Crystallography. Third Edition. New York: Plenum Press, 1994. 63.
- [7] Nowick A S. Diffusion in Crystalline Solids. G E Murch, A S Nowick, eds. 1984. 143.
- [8] Ozawa M, Kato O, Suzuki S. J. Mater. Sci. Lett., 1996, 15: 564.
- [9] Fu Q, Deng W, Saltsburg H, et al. Appl. Catal. B: Environ., 2005, 56: 57.
- [10] Patil S, Seal S, Guo Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 243110.
- [11] Sanchez M S, Gazquez J L. J. Catal., 1987, 104: 120.
- [12] Claude Binet, Ahmed Badri, Jean-Claude Lavalley. J. Phys. Chem., 1994, 98: 6392.

Study on the Spectra of Au/ CeO₂ Catalysts Modified by La₂ O₃ Additive

ZHANG Qing, HE Zhen-liang, LI Ji-wei, ZHAN Ying-ying, LIN Xing-yi, ZHENG Qi*

National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst at Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract For Au-ceria catalysts prepared by deposition-precipitation method, the catalytic performance of water gas shift reaction was studied with different La loadings. In the complete doping range, ceria retains with its cubic fluorite structures. XRD, HRTEM and UV-Vis-DRS, studies showed that La doping can improve the activity of Au-ceria catalyst by stabilizing ceria and modifying its morphology. In addition, the test of catalyst stability evaluation also proved that a better stability performance of Au-ceria catalyst can be realized by appropriate La doping. The Au/ CL5 0 sample with 5 at% La doping showed the best performance in WGS reaction.

Keywords Au/ CeO₂ catalysts; La₂ O₃ additive; UV-Vis DRS

(Received Dec. 18, 2006; accepted Mar. 26, 2007)

* Corresponding author

2008 第三届亚太地区冬季等离子体光谱化学会议 2008 Third Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (2008 APWC)

由日本化学会和日本分析化学学会主办的第三届亚太地区冬季等离子体光谱会议(2008 APWC) 将于 2008 年 11 月 16~21 日在日本筑波国际会议中心举行。

征文范围:

1. ICP-MS 和 ICP-OES 的仪器与原理; 2. 样品的制备和导入; 3. ICP-MS 的碰撞反应池技术与应用; 4. 新仪器与等离子体源; 5. 辉光放电光源; 6. 环境、金属组学和生命科学中的元素形态; 7. ICP-MS 和 ICP-OES 的应用, 包括: 冶金、RoHS、高纯物质及半导体材料、核工业材料、环境、地质、海洋科学、食品、农业、生物学、临床和药物、质量控制和标准化等; 8. 同位素比和同位素稀释; 9. 激光烧蚀进样。

会议地点:

筑波国际会议中心(Tsukuba International Congress Center) (日本茨城县筑波市(Tsukuba, Ibaraki, Japan)

联系人: Prof. Naoki Furuta

Chuo University, Faculty of Science and Engineering, Department of Applied Chemistry, 1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan

Tel: + 81-3-3817-1906, Fax: + 81-3-3817-1699

e-mail: nfuruta@chem.chuo-u.ac.jp

会议使用英语交流

会议详细信息请登录网站查询 <http://envsun.chem.chuo-u.ac.jp/plasma/2008apwc>