



论文

原位还原法制备 Ag/SBA-15 及其对 CO 的催化氧化

田冬^{①②}, 雍国平^{①*}, 刘少民^{①*}

① 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026

② 淮南师范学院化学与化工系, 淮南 232001

*通讯作者, E-mail: gpyong@ustc.edu.cn; liusm@ustc.edu.cn

收稿日期: 2010-06-13; 接受日期: 2010-09-28

doi: 10.1360/032010-452

摘要 以原位还原的方法一步合成了 Ag/SBA-15 复合催化剂, 通过粉末 XRD、TEM、ICP-AES 和低温氮气吸附-脱附等手段对样品进行了表征. 考察了不同催化剂对 CO 催化活性的影响, 结果表明当金属纳米的尺寸大小为 6~8 nm 左右, 银的含量为 6.86% 时(Ag/SBA-15-3)的催化活性最高, 在 120 °C 时就可使 CO 完全氧化, 可以重复使用, 在 100% 的转化温度时保持 200 min 转化率仍不降低.

关键词

Ag/SBA-15

合成

CO 催化氧化

1 引言

CO 是一种典型的有毒的、对环境有害的气体, 汽车尾气的排放、烟草的燃烧以及化学化工企业等都会产生 CO 气体, 研究将 CO 催化氧化为 CO₂, 在 CO₂ 激光器中气体的纯化、烟草降害、封闭体系中 CO 的消除和环境保护等领域中都有重要的应用前景^[1, 2]. Au、Pt、Pd 和 Rh 等贵金属或其复合材料对 CO 的催化氧化有较高的催化活性, 人们较早对其有较多的研究和报道^[3, 4]. 也有一些金属氧化物催化剂用于 CO 催化氧化的研究, 但使用前必须在较高温下活化^[5]. Ag 作为一种常见的贵金属在吸附、化工催化和光电材料等方面有广泛的应用. Frey^[6]等报道了 Ag/TiO₂ 复合催化剂催化 CO 氧化的研究, Huang^[7]小组报道了 Ag/SiO₂ 复合催化剂催化 CO 氧化的研究, Gac^[8]小组用两步法将银引入到 MCM-41 介孔材料中, 在富氢的气氛中预处理催化剂有比较好的 CO 催化氧化效果, Zhang^[9]小组报道了用两步法在 SBA-15 介孔材料中引入金属银, 将该复合催化剂用于 CO 的催化氧化研究, 催化剂也是在富氢的气氛中预处理时有较高的催化效果. 将纳米金属催化剂负载到 SiO₂ 中既能保持纳米金属的催化活性, 又能提高催

化剂的稳定性^[10], 由于介孔分子筛具有窄分布的孔径大小、高的比表面积和大的孔容量, 因而非常适合用来负载纳米金属或金属氧化物来制备复合催化材料. SBA-15 型介孔分子筛具有六方的规整孔道结构、均一的孔径大小、高的比表面积 (600~1000 m²/g) 和高的水热稳定性, 而且孔径大小在 5~30 nm 之间可以调节, 是一类非常好的金属或金属氧化物载体材料^[11~14].

本实验中我们利用一种温和的还原剂六亚甲基四胺(HMTA), 采用原位还原的方法, HMTA 在介孔材料 SBA-15 晶化过程中水解产生甲醛将 Ag⁺还原成金属银, 一步将金属银引入到介孔孔道之中, 制备得到 Ag/SBA-15 复合材料. 控制原料的 Ag:Si 比例, 可以调节产品中银的含量和银颗粒的尺寸大小, 制备过程简单. 实验中考察了催化剂中所负载纳米银的尺寸和含量对 CO 催化活性的影响, 结果表明在一定的尺寸范围内, 催化剂中金属银的含量对 CO 催化活性有显著的影响, 银的含量高对 CO 的催化活性高, 反应前不需要预处理. 同时还考察了催化剂的催化稳定性, 所有结果表明用一步原位还原法所制备的 Ag/SBA-15 复合催化剂有很高的稳定性和催化活性.

2 实验部分

2.1 试剂

正硅酸四乙酯(TEOS)、硝酸银、六亚甲基四胺(HMT)、硝酸均为分析纯(上海国药集团), 水为去离子水, 聚乙氧基聚丙氧基聚乙氧基三嵌段共聚物(EO20PO70EO20, P123)(分析纯, 美国 Aldrich 公司).

2.2 催化剂制备

Ag/SBA-15 系列催化剂以 HMTA 为还原剂用原位还原的方法制备, 参照以前文献^[15], 主要过程如下: 1 g P123 溶解于 30 mL 1 M HNO₃ 溶液, 在 35 °C 恒温搅拌 1 h, 溶液澄清后加入一定量的 AgNO₃ 和 HMTA 固体, 继续在 35 °C 保持黑暗搅拌 3 h, 然后往混合液中加入 TEOS 2.13 g, 继续避光 35 °C 搅拌 20 h, 之后停止搅拌升温至 100 °C 保持 48 h. 凝胶中各成分的摩尔比为: 1 TEOS/163 H₂O/3.2 HNO₃/0.017 P123/ x AgNO₃/3 x HMTA. 冷却后, 抽滤分离得到淡黄色固体, 用水和乙醇洗涤, 然后在 50 °C 真空干燥 10 h. 最后在 550 °C 高温煅烧 8 h 除去模板剂(升温速率 2 °C/min). 添加 AgNO₃ 的质量 x 从 0 至 1 g, 其中 x 分别为 0.100 g (0.60 mmol), 0.150 g (0.84 mmol), 0.175 g (0.98 mmol) 和 0.200 g (1.12 mmol) 时, 得到样品分别命名为 Ag/SBA-15-1, Ag/SBA-15-2, Ag/SBA-15-3 和 Ag/SBA-15-4. 纯硅 SBA-15 的制备方法为: 1 g P123 溶于 35 °C 25 mL 的去离子水中, 搅拌 2 h 后加入 2.1 mL TEOS, 然后加入 4 mL 浓盐酸, 继续搅拌 24 h 后, 升温至 100 °C 保持 24 h, 过滤分离, 固体干燥后, 在 550 °C 高温煅烧 8 h 除去模板剂(升温速率 2 °C/min), 得产品.

2.3 催化活性测量

催化剂对 CO 的催化活性和催化稳定性用气相色谱仪进行测定, 催化剂直接放置于小型混合反应床, 测试压力为常压, 每次样品用量 50 mg, 气体流速 30 mL/min. 测试数据由 FuLi9790 型气相色谱仪在线测定(配备直径 3 Å 分子筛柱子, 热导检测器), 催化剂和反应气体接触, 反应前不预处理, 反应气体组成为 2.5% (V/V) CO, 10% (V/V) O₂, 87.5% (V/V) N₂, CO 转化率的计算由 CO 在进口和出口的浓度换算得到.

2.4 产品的表征

采用粉末 X 射线衍射仪(PXRD)、高分辨透射电镜(TEM)和低温氮气吸附-脱附对产品进行了表征, 催化剂中银的含量由电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定. PXRD 是飞利浦公司 X'Pert PRO SUPER 型衍射仪, Cu-K α 辐射. 所用 TEM 为电子株式会社 JEOL-2010 型高分辨透射电镜, 加速电压 200 kV. 美国 Micromeritics Omnisorp 100CX 型低温氮吸附-脱附仪器, 由脱附曲线通过 BET 方法计算比表面积, 由脱附曲线通过 BJH 模型计算孔径, 吸附温度为液氮温度 77 K. ICP-AES 是美国热电佳尔-阿许公司 Atomscan Advantage 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是掺杂不同含银量介孔催化材料的广角 XRD 谱图, 图中所有催化剂都有四个明显尖锐的衍射峰, 衍射角度分别为 38.1°、44.5°、64.5°和 77.6°, 对应了金属银的(111)面、(200)面、(220)面和(311)面的衍射, 反应了金属银的面心立方结构, 同时也说明介孔材料中的 Ag⁺被 HMT 还原得到了金属态的银^[16]. 在 20°~30°之间有一宽的弥散的衍射峰, 是由于载体无定形 SiO₂ 的衍射峰. 由 Sherrer 方程估算这些催化剂银的颗粒大小大约为 8 nm 左右, 衍射峰的不同强弱反映了催化剂中纳米银含量的不同, 由 ICP-AES 测得催化剂 Ag/SBA-15-1, Ag/SBA-15-2, Ag/SBA-15-3 和 Ag/SBA-15-4 银的含量分别为 3.23 wt%, 4.19 wt%,

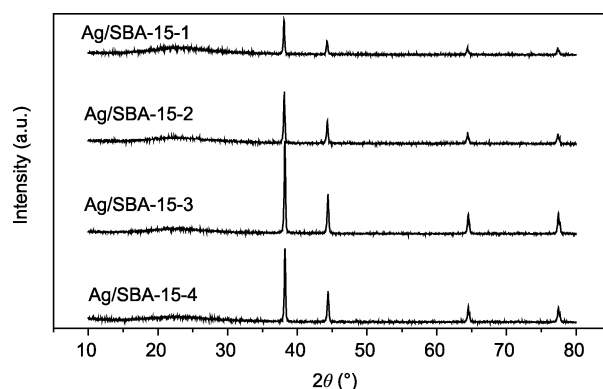


图 1 不同催化剂的广角粉末 XRD 谱图

6.86 wt% 和 5.63 wt%. 样品的广角 XRD 的衍射峰较强, 主要原因是: 一, 催化剂中金属银的含量较高, 银含有单电子, 导电性好, 所以衍射峰较好; 二, 一部分银离子在介孔材料的孔壁上被还原成金属银, 所以峰的强度较高. 本文的情况与参考文献[17]所报道相似. 各催化剂的编号、性状如表 1 所示.

图 2 是催化剂 Ag/SBA-15-3 的小角度粉末 X 射线衍射图, 在 $2\theta = 0.92, 1.65$ 和 1.89 的位置有三个衍射峰, 对应了(100)面, (110) 面和 (200) 面的衍射. 表明了催化剂仍然保持 SBA-15 的结构特征, SiO_2 再负载纳米银颗粒之后还是二维的六方介孔结构, 没有破坏介孔孔道结构. 其机理我们在以前的文献中有过描述^[15].

3.2 TEM 分析

图 3 是催化剂 Ag/SBA-15-3 高分辨透射电镜的照片, 图中的黑点是纳米银颗粒, 能看到纳米银颗粒较均匀地分散在介孔材料的孔道里, 孔道的形貌排列规整有序. Ag^+ 被还原剂 HMTA 还原后负载在

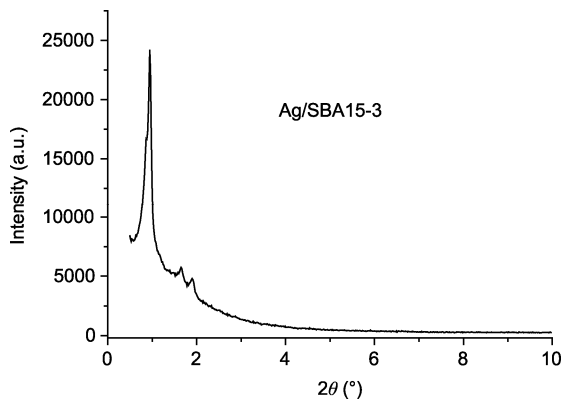


图 2 催化剂 Ag/SBA15-3 的小角度 XRD 衍射图

孔道中, 没有改变介孔分子筛的六方孔道结构, 也有部分的纳米银颗粒在介孔材料的孔壁上, 根据银的大小约为 6~8 nm(平均值), 与 XRD 的估算值相当, 据文献报道可能是在纳米银生成时受到 SBA-15 介孔孔道大小制约的影响^[14], 其值略高于介孔的孔径, 主要原因是在介孔的孔壁上的银有较大的直径.

3.3 低温氮气吸附-脱附分析

图 4 是样品 Ag/SBA-15-3 的低温氮气吸附-脱附等温线, 根据国际纯粹与应用化学联合会定义第 IV 类吸附脱附曲线, 样品显示出 H1 类型滞后环, 说明制得的材料具有均一孔道分布的介孔分子筛毛细吸附现象, SBA-15 类型材料具有一维柱状孔道结构. 等温线由三部分显著不同的吸附过程所构成: (1)单分子层和多层吸附过程($P/P_0 = 0 \sim 0.6$); (2)毛细管凝聚过程($P/P_0 = 0.6 \sim 0.8$); (3)外表面多层吸附过程($P/P_0 = 0.8 \sim 1.0$)^[18]. 在相对压力(P/P_0)0.6 到 0.8 之间有明显的突越, 是由于介孔孔道的毛细管凝聚所产生, 反映了样品的规则的孔道结构和窄的孔径分布特征, 图 4 中相应的插图也反映了这一点. 从吸附和脱附等温线可以计算出 Ag/

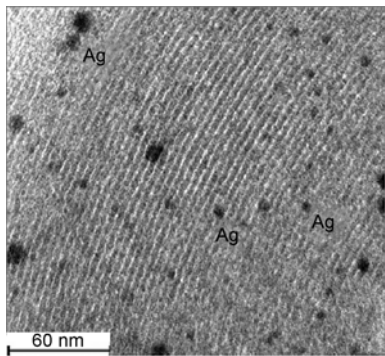


图 3 催化剂 Ag/SBA15-3 的 TEM 照片

表 1 不同催化剂的银含量、转化温度和银粒径值

编号	反应硝酸银质量 (mg)	银含量 (%)	CO 100%转化温度 (°C)	估算银粒径 (nm)
SBA15	0	0	>280	—
Ag/SBA15-0	70	0.42	>280	5
Ag/SBA15-1	100	3.23	240	6
Ag/SBA15-2	150	4.19	220	8
Ag/SBA15-3	175	6.86	120	8
Ag/SBA15-4	200	5.63	160	8
Ag/SBA15-5	250	20.03	>280	33
Ag/SBA15-6	1000	49.72	>280	41
Ag	2000	100	>280	30

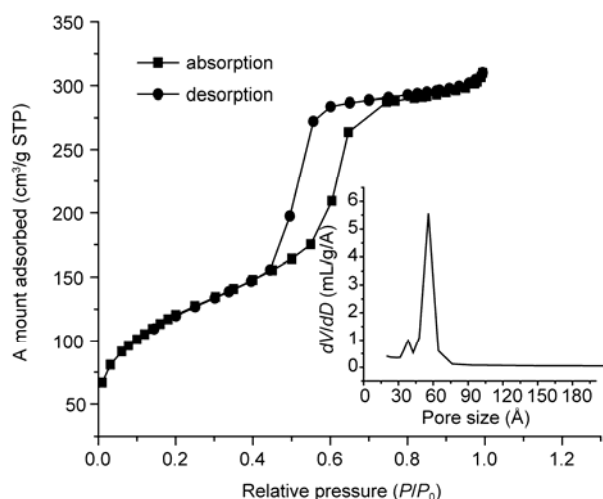


图4 Ag/SBA-15-3 的低温氮气吸附-脱附等温线(图中插图是孔径分布曲线)

SBA-15 的平均孔径为 5.8 nm, 孔体积为 0.68 cm³/g, BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积为 495 m²/g.

3.4 催化 CO 氧化性能测试

由图 5 可知, 四个催化剂在催化 CO 氧化时都显示了较高的催化活性, Ag/SBA-15-1 和 Ag/SBA-15-2 的 CO 100% 转化率温度分别为 240 °C 和 220 °C, Ag/SBA-15-3 和 Ag/SBA-15-4 显示了更高的催化活性, 催化剂 Ag/SBA-15-4 的 CO 100% 转化率温度为 160 °C, 催化剂 Ag/SBA-15-3 的催化活性最高, 其催化 CO 100% 转化率温度为 120 °C. 而且 Ag/SBA-15-3 在低温下也显示较优越的催化活性, 70 °C 时 CO 的转化率达到 40%. 这些含纳米银颗粒的 SBA-15 介孔催化剂催化 CO 转化 CO₂ 时, 催化活性大小依次是

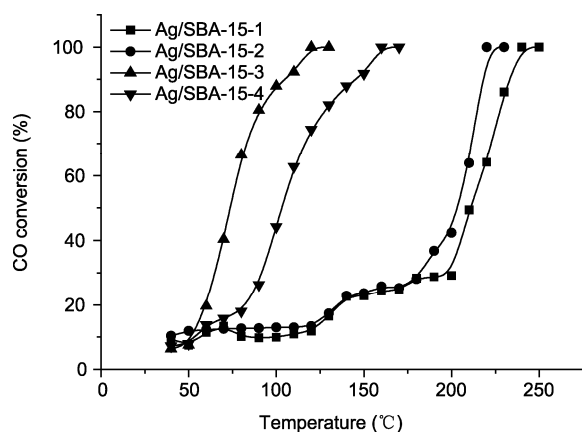


图5 不同 Ag/SBA-15 在不同温度下对 CO 氧化的转化率

Ag/SBA-15-3 > Ag/SBA-15-4 > Ag/SBA-15-2 > Ag/SBA-15-1, 所有这些催化剂均为直接使用, 反应前没有在富氧气氛或者富氢气氛中进行预处理. 在起点反应温度时(40~50 °C), 催化剂 Ag/SBA-15-1 和 Ag/SBA-15-2 的对 CO 的转化率略微高于 Ag/SBA-15-3 和 Ag/SBA-15-4, 大约高 1%~2%, 可能此时主要是介孔材料对 CO 的物理吸附, 由于催化剂 Ag/SBA-15-1 和 Ag/SBA-15-2 的孔道中银的含量少, 总的孔容积略大, 而造成的结果.

为了考察催化剂催化活性的稳定性, 我们对催化剂 Ag/SBA-15-3 进行了催化循环实验和在线催化实验, 图 6 是循环实验结果. 在第一次催化反应结束后, 等待反应床自然冷却至室温, 然后重新通气实验, 从图中结果可以看到 Ag/SBA-15-3 在各温度下的催化活性几乎都未发生变化, 与第一次的结果相同. 同时为了考查 Ag/SBA-15-3 的在线稳定性, 在循环催化实验结束, 催化剂自然冷却后我们选择了两个不同温度进行了在线反应稳定性实验, 结果如图 7 所示, 在 200 min 的实验过程中, 催化剂 Ag/SBA-15-3 都维持了较好的稳定性, 其中在 70 °C 时 CO 的转化率维持在 40% 左右, 在 120 °C 时 CO 的转化率始终在 100%.

通过实验可表明, 纳米银颗粒大小在 6~8 nm 范围内, 催化剂中银的含量增加催化活性也增大, 当银的含量在 7wt% 左右时, 催化剂的催化活性达到最高值. 在实验中我们发现当合成催化剂时, 硝酸银的添加质量小于 0.1 g, 或者大于 0.2 g 时所制备的催化剂的催化活性都较低, CO 转变为 CO₂ 时其 100% 转化率

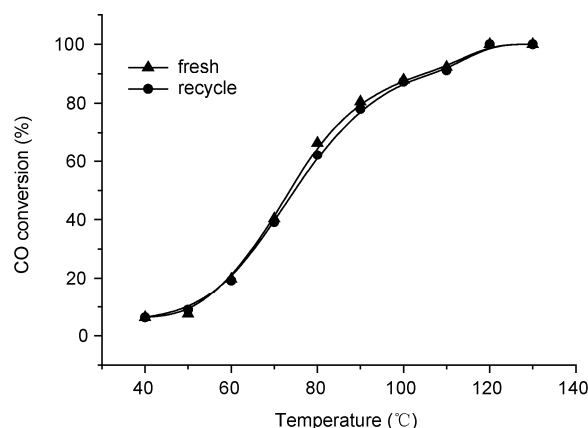


图6 催化剂 Ag/SBA-15-3 在重复使用前后不同温度下对 CO 氧化的转化率

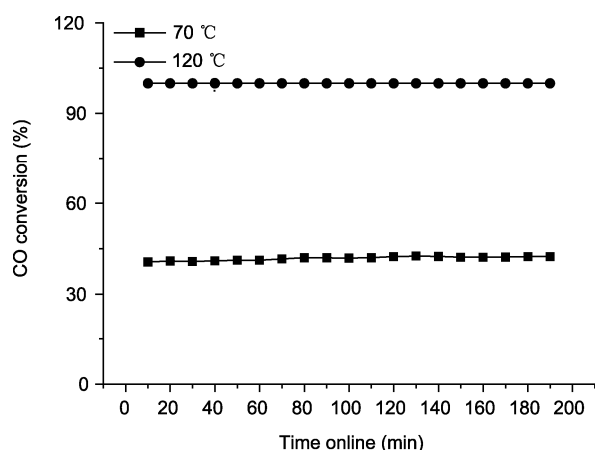


图7 催化剂 Ag/SBA-15-3 的在线稳定性曲线

温度均在 280 °C 以上(表 1), 其原因是当添加硝酸银 的质量较少时, 产物中的银的含量少而造成了催化效果的降低; 当添加硝酸银的质量较多时(大于 0.2 g), 产物中的银含量多而容易造成纳米银的团聚, 使得银颗粒的尺寸增大而降低了催化活性. 通过原位一步还原法制备 Ag/SBA15- n ($n = 1\sim 4$) 催化剂时, 在实验中所得到的经验性的规律是, 添加硝酸银量的最佳范围是 0.1~0.2 g 之间, 此时所制备催化剂中负载纳米银颗粒的尺寸大小和含量都比较

合适, 而且负载在介孔分子筛上的纳米银复合载体催化剂有很高的比表面积, 因而有较好的催化效果.

可能的催化机理, Ag/SBA15 催化剂对 CO 有催化氧化活性, 由于纳米银粒子的纳米尺寸效应, 且银分散在比表面积很大的 SBA-15 介孔材料上, 增大了实用表面积, 加大了催化效果. 实验中证明当添加硝酸银的量过多, 银颗粒发生团聚, 颗粒尺寸增大会使得催化效果降低. 各种催化剂中由 Sherrer 方程估算所负载的纳米银颗粒大小均为 6~8 nm 左右, Ag/SBA15-3 的催化活性要高于其他催化剂的催化活性, 是由于它的银含量高于其他的催化剂(6.86%), 而且银在介孔材料表面的分散性也较好.

4 结论

用一步原位还原的方法合成了系列含银量不同的 Ag/SBA-15 催化剂, 在金属银不发生聚集时银的最大含量为 6.86%, 介孔材料中银颗粒的大小约为 6~8 nm, 此时对 CO 催化氧化的活性最高, 催化剂的催化稳定性高, 而且使用前不需要作催化剂的预处理.

致谢 本工作得到安徽省教育厅自然科学基金(KJ2010B449)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 毛冬森, 陶丽华, 王倩, 郭杨龙, 卢冠忠. CuO-CeO₂ 的固相反应法制备及其催化 CO 低温氧化性能. 无机化学学报, 2010, 26: 447-452
- 2 顾建峰, 阿古拉, 贾美林, 刘玉萍, 照日格图, 袁忠勇. Pd/SAPO-34 催化剂上 CO 低温氧化反应. 催化学报, 2010, 31: 322-328
- 3 Hickey N, Fornasiero P, Kapar J, Gatica JM, Bernal S. Effects of the nature of the reducing agent on the transient redox behavior of NM/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ (NM = Pt, Pd, and Rh). *J Catal*, 2001, 200: 181-193
- 4 Thomahlen P, Skoglundh M, Fridell E, Andersson B. Low-temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts. *J Catal*, 1999, 188: 300-310
- 5 Cheng T, Fang ZY, Hu QY, Han KD, Yang XZ, Zhang YJ. Low-temperature CO oxidation over CuO/Fe₂O₃ catalysts. *Catal Commun*, 2007, 8: 1167-1171
- 6 Frey K, Iablokov V, Melaet G, Gucci L, Kruse N. CO oxidation activity of Ag/TiO₂ catalysts prepared via oxalate co-precipitation. *Catal Lett*, 2008, 124: 74-79
- 7 Jin L, Qian K, Jiang ZQ, Huang WX. Ag/SiO₂ catalysts prepared via γ -ray irradiation and their catalytic actives in CO oxidation. *J Mol Catal A Chem*, 2007, 274: 95-100
- 8 Gac W, Derylo-Marczewska A, Pasieczna-Patkowska S, Popivnyak N, Zukocinski G. The influence of the preparation methods and pretreatment conditions on the properties of Ag-MCM-41 catalysts. *J Mol Catal A Chem*, 2007, 268: 15-23
- 9 Tu CH, Wang AQ, Zheng MY, Meng Y, Shan JH, Zhang T. A novel active catalyst Ag/SBA-15 for CO oxidation. *Chin J Catal*, 2005, 26: 631-633
- 10 Qu ZP, Cheng MJ, Shi C, Bao XH. Low-temperature selective oxidation of CO in H₂-rich gases over Ag/SiO₂ catalysts. *J Mol Catal A*

Chem, 2005, 239: 22–31

- 11 Liu YM, Tsunoyama H, Akita T, Tsukuda T. Preparation of 1 nm gold clusters confined within mesoporous silica and microwave-assisted catalytic application for alcohol oxidation. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 13457–13461
- 12 Sun JM, Ma D, Zhang H, Liu XM, Han XW, Bao XH, Weinberg G, Pfander N, Su DS. Toward monodispersed silver nanoparticles with unusual thermal stability. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 15756–15764
- 13 Janssen AH, Yang CM, Wang Y, Schüth K, Jong KP. Localization of small metal (oxide) particles in SBA-15 using bright-field electron tomography. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 10552–10556
- 14 蔡晓慧, 朱广山, 高波, 张维维. Ag/SBA-15 复合材料的制备及其抗菌性质. 高等学校化学学报, 2006, 27: 2042–2044
- 15 Tian D, Yong GP, Dai Y, Yan XY, Liu SM. CO Oxidation catalyzed by Ag/SBA-15 catalysts prepared via *in situ* reduction: The influence of reducing agents. *Catal Lett*, 2009, 130: 211–216
- 16 Zhu J, Konya Z, Puentes VF, Kiricsi I, Miao CX, Ager JW, Alivisatos AP, Somorjai GA. Encapsulation of metal (Au, Ag, Pt) nanoparticles into the mesoporous SBA-15 structure. *Langmuir*, 2003, 19: 4396–4401
- 17 Zhu WP, Han YC, An LJ. Silver nanoparticles synthesized from mesoporous Ag/SBA-15 composites. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, 80: 221–226
- 18 Xun RR, Pang WQ, Yu JH, Huo QS, Chen JS. Chemistry—Zeolites and Porous Materials, Beijing: SCI Press, 2004. 145–155

CO oxidation catalyzed by Ag/SBA-15 catalysts prepared via *in situ* reduction: The influence of silver nanoparticle size

TIAN Dong^{1,2}, YONG GuoPing¹ & LIU ShaoMin¹

¹ Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

² Department of Chemistry, Huainan Normal College, Huainan 232001, China

Abstract: The Ag/SBA-15 composite catalysts were prepared via *in situ* reduction method, and characterized by XRD, TEM, ICP-AES and N₂ adsorption/desorption. The catalytic performances of catalysts for CO oxidation were examined. The results show that the highest catalytic activity has been obtained for an average Ag-nanoparticle size of about 6–8 nm and the Ag content of 6.86% (Ag/SBA-15-3 catalyst), which results in 100% CO conversion at 120 °C. The measurement of catalytic stability revealed that catalysts could be recycled and maintain catalytic stability for 200 min.

Keywords: Ag/SBA-15, synthesis, CO catalytic oxidation



原位还原法制备 Ag/SBA-15 及其对 CO 的催化氧化

田冬^{①②}, 雍国平^{①*}, 刘少民^{①*}

① 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026

② 淮南师范学院化学与化工系, 淮南 232001

*通讯作者, E-mail: gpyong@ustc.edu.cn; liusm@ustc.edu.cn

收稿日期: 2010-06-13; 接受日期: 2010-09-28

doi: 10.1360/032010-452

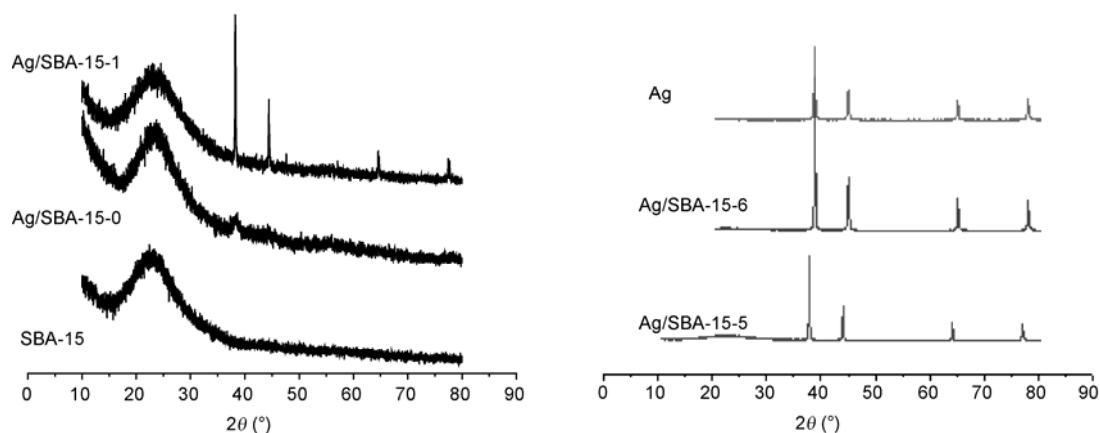
1 不同添加硝酸银样品的银含量和银颗粒直径

编号	反应硝酸银质量 (mg)	银含量 (%)	CO 100%转化温度 (°C)	估算银粒径 (nm)
SBA15	0	0%	>280	—
Ag/SBA15-0	70	0.42	>280	5
Ag/SBA15-1	100	3.23	240	6
Ag/SBA15-2	150	4.19	220	8
Ag/SBA15-3	175	6.86	120	8
Ag/SBA15-4	200	5.63	160	8
Ag/SBA15-5	250	20.03	>280	33
Ag/SBA15-6	1000	49.72	>280	41
Ag	2000	100%	>280	30

当添加硝酸银的质量小于 100 mg 时, 材料中银的含量很低(0.42%); 当反应时添加的硝酸银质量过多时(大于 200 mg), 纳米银可能发生聚集, 尺寸和含量都增大. 这两种情况都使得对 CO 催化氧化的活性降低(100%转化温度高于 280 °C).

2 样品的广角 XRD 谱图

银含量和粒径不同时, 银的衍射峰的强度也不同.



样品的广角 XRD 谱图