

# 金催化剂的研究进展及在环保催化中的应用

王东辉<sup>1</sup> 郝郑平<sup>2\*</sup> 程代云<sup>1</sup> 史喜成<sup>1</sup>

1. 中国人民解放军防化研究院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

**摘要** 综合评述了负载型金催化剂的研究进展, 及其在环保催化方面的应用, 涉及的反应包括 CO 氧化、挥发性有机化合物的氧化、NO<sub>x</sub> 的分解与还原、臭氧分解等。

**关键词** 负载型金催化剂 纳米催化材料 金 环保催化 CO 氧化

由于金的储量有限, 又具有独特的抗氧化和抗腐蚀的性能, 金一直被作为货币保值和饰品材料。但在催化性能方面, 金很少被用作催化剂的活性组分。近 10 年来有关研究表明, 负载型金催化剂具有良好的催化性能, 并且显示着不断增长的应用前景。

金位于周期表第 I B 族, 与其同族的元素为 Cu 和 Ag。由于金的外层 d 轨道电子是完全充满的, 并且第一电离能很大(9.22 eV), 很难失去电子, 因此金的单晶表面与分子之间的相互作用力很弱。事实上, 在单晶金表面上, 连极具反应活性的分子, 如氢、氧等都很难吸附<sup>[1]</sup>。因此可以认为, 金的催化活性是比较弱的。但近 10 年来, Haruta 等<sup>[2]</sup>研究发现负载型金催化剂具有很高的低温 CO 催化氧化的活性, 并具有湿度增强的效果。另外, 同其他贵金属(Pt, Ru, Rh)相比, 金的价格较低, 故而有关金催化剂的研究和开发, 引起了人们极大兴趣。除了 CO 氧化反应以外, 在许多重要的催化反应中, 采用负载型金作为催化剂, 都取得了比较满意的结果, 预示着金催化剂有更加广泛的应用前景。

## 1 影响金催化剂催化性能的因素

### 1.1 制备方法的影响

金与载体之间的相互作用是金负载于载体上的先决条件。如何制备得到高分散的超细金微粒, 是必须首先解决的关键问题。由于金的熔点(1336 K)很低, 要制备高分散的负载型催化剂, 比铂(2042 K)、钯(1823 K)要困难。

金催化剂的制备方法很多, 主要有: 浸渍法、共沉淀法<sup>[2]</sup>、沉积-沉淀法、共镀法<sup>[3]</sup>、化学蒸气沉积法<sup>[4]</sup>、有机金配合物固载法<sup>[5]</sup>、脉冲激光沉积法<sup>[6]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>、无定形金属合金法<sup>[8]</sup>、阳离子交换法<sup>[9]</sup>、溶剂化金属原子浸渍法<sup>[10]</sup>。在这些方法中, 较常使用的方法是沉积-沉淀法, 其次是共沉淀法和化学蒸气沉积法。对于其他方法, 比如有机金配合物固载法, 只能用于以新制备的氢氧化物沉淀作为载体的情形; 共镀法只适合制成薄膜; 阳离子交换法是采用沸石作为载体; 而脉冲激光沉积法, 仅在制备具有单一尺寸金微粒的模型催化剂时采用, 它对于从理论上研究纳米尺寸的金微粒很有意义。

不同的制备方法, 可以得到不同粒径的金微粒, 导致不同的金-载体相互作用。表 1 列出了采用不同方法制备的金催化剂, 对 CO 氧化反应的催化性能的差异。

表 1 制备方法对 CO 氧化反应速率的影响

催化剂	质量分数 w/%	制备方法	催化反应 温度/K	反应速率/ mol·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	文献
Au/TiO <sub>2</sub>	1	浸渍法	300	1.7 × 10 <sup>-10</sup>	[11]
Au/TiO <sub>2</sub>	1	沉积-沉淀法	300	5.5 × 10 <sup>-6</sup>	[11]
Au/TiO <sub>2</sub>	1	光化学沉积法	300	1.5 × 10 <sup>-10</sup>	[11]
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1	共沉淀法	234	4.1 × 10 <sup>-8</sup>	[12]
Au/Fe(OH) <sub>3</sub>	1	有机金配合物固载法	203	9.7 × 10 <sup>-7</sup>	[12]

### 1.2 载体的影响

目前, 金催化剂的载体主要是 3d 过渡金属氧化物<sup>[2,13]</sup>和碱土金属氧化物及其氢氧化物<sup>[14]</sup>。通常

2001-09-13 收稿, 2001-11-08 收修改稿

\* 联系人, E-mail: Zhenpinghao@hotmail.com

在选择载体的时候,要求载体的比表面积尽可能大<sup>[15,16]</sup>,例如在使用沉积-沉淀法时,就要求载体的比表面至少要大于 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 。另外,由于氧化反应一般是放热的,所以在以氢氧化物作为载体的时候,要求载体具有较高的热稳定性。另外,载体的微观结构以及电子特性,对于稳定纳米金微粒以及促进金催化剂的催化活性,都有显著的影响。比如采用有机金固载法制备的 $\text{Au}/\text{M}(\text{OH})_x^*$ 催化剂,催化CO氧化的活性远远高于浸渍法制备的 $\text{Au}/\text{MO}_x$ 催化剂<sup>[17]</sup>。这是由于新制备的金属氢氧化物的表面具有许多表面羟基基团,能与金配合物有较强的相互作用,有利于活性组分在载体表面的沉积和分散。另外,除了载体本身外,金-载体间的相互作用也是导致纳米金活性的重要原因之一<sup>[6,14,16]</sup>。

值得注意的是,在催化CO氧化的反应中,不同的制备方法都有比较适合的载体<sup>[18]</sup>。以共沉淀法制备金催化剂,采用 $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ 等为载体,能够得到较好的效果;而沉积-沉淀法不能使用酸性氧化物作为载体,比较合适的载体有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 等;共镀法对于制备用于气体传感器的薄膜催化剂十分有效,使用 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 作为载体效果最佳。

金催化剂上CO催化氧化反应存在载体效应——不同的载体对粒径的依赖性不同<sup>[19,20]</sup>。一类是惰性载体,通常为不可还原的氧化物,比如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ 等。这些氧化物本身是不活泼的(对于CO氧化反应来说),在低温下基本上不具有催化活性。另一类为活性载体,通常为一些可还原的过渡金属氧化物,比如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$ 等。这种载体本身具有一定的催化CO氧化的活性。

载体不同,可以导致不同的反应机理。对于惰性载体,氧的吸附和解离是发生在金表面或催化剂活性组分与载体的界面上的,因此其反应活性与颗粒度有很大的关系,一般只有当粒径很小( $<2\text{ nm}$ )时,才显示出很高的催化活性,若粒径增加,则活性会很快丧失。对于活性载体,它对粒径的依赖性不是很明显。活性载体多是n-型半导体,具有一定的氧缺陷。由于在氧缺陷上的吸附能持续发生,导致在金-载体界面处,可以产生大量的以 $\text{O}_2^{2-}$  ( $\text{O}^{2-}$ )的形式吸附的氧,其较好的流动性,使扩散到金微粒上的速度也较快<sup>[21]</sup>。因此该种载体负载的金催化剂的活性,主要是由制备方法及预处理方式决定的。

### 1.3 粒径的影响

尽管目前关于纳米金微粒对催化活性影响的本质原因尚在探讨之中,但有一点可确定,即若想得到高性能的催化剂,必须制备得到负载于合适载体上的高分散纳米金微粒。

早期的研究认为,粒径越小,越有利于金催化剂的催化性能<sup>[13]</sup>。在催化CO氧化的反应中,认为最佳粒径要 $<5\text{ nm}$ <sup>[15,22]</sup>。但最近的许多研究表明,最佳粒径为 $2\sim3\text{ nm}$ 左右<sup>[4,23]</sup>。若以非可还原性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为载体,制备的 $\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 催化剂,只有当粒径 $<1\text{ nm}$ 时,才显示很高的催化CO氧化的活性<sup>[24]</sup>。

目前,关于纳米金不同寻常高催化活性的原因,比较得到认可的是量子尺寸效应的解释<sup>[23]</sup>。负载在 $\text{TiO}_2$ 上的金催化剂(平均直径为 $\sim 2.6\text{ nm}$ ,高为 $\sim 0.7\text{ nm}$ )是一个高径比约为0.3左右的弧形。扫描隧道显微镜(STM)分析表明,具有3个原子或更多的原子厚度的金簇表现为金属特性;而只有1个原子厚的金簇具有相当大的带宽,表现为离子性;只有具有2个原子厚的金簇,表现为由金属特性向非金属特性的过渡态。单晶实验表明,将气化的金属金(非金属离子)沉积到 $\text{TiO}_2$ 单晶表面,当金的电子特性介于金属特性和离子特性之间的过渡态时,它显示了最大的催化活性。动力学实验分析也表明,负载在 $\text{TiO}_2$ 上的具有2个原子厚度的金簇具有最大的催化活性。由此可证明,纳米金的活性是由于金粒的纳米高度所引起的量子尺寸效应的结果。

## 2 负载型金催化剂在环保催化方面的应用

### 2.1 CO的低(常)温催化氧化

CO的低(常)温催化氧化过程,涉及空气净化、封闭式 $\text{CO}_2$ 激光器、CO传感器、防毒面具以及密闭系统内的CO消除等多个方面<sup>[15,16,22]</sup>。目前使用的催化剂主要包括商品化的Hopcalite催化剂(以铜、锰为活性组分)和以钯、铂为活性组分的贵金属催化剂。然而Hopcalite催化剂抗水性差。铂、钯基催化剂只适用于CO浓度稀薄的情形,且通常要在 $303\sim 323\text{ K}$ 以上使用。另外,还有一些催化剂,或者稳定性太差,或者对毒物太敏感,或者反应过程中放出氯化氢,造成二次污染,因而,仍有必要研制和开发室温下消除CO的高效催化剂。

金催化剂上 CO 催化氧化反应,是目前为止研究最多的一个反应.在该反应中,金催化剂相对于其他贵金属催化剂,显示了更好的低温催化性能.它可在常温下催化 CO 完全氧化,最低温度达到 203 K.另外,金催化剂又具有湿度增强的效果,这是其他催化剂所不具备的特点.

同铂、钯催化剂相比,金催化剂的活性受制备方法的影响更大.使用沉积-沉淀法制备的金催化剂上催化 CO 氧化的活性要远远高于铂催化剂,而采用常规浸渍法制备的金催化剂的活性,却远远低于铂催化剂<sup>[25]</sup>.另外,粒径对活性的影响也十分明显.通常粒径在 2~3 nm 左右,催化 CO 氧化的活性最高,这是量子尺寸效应作用的结果<sup>[23]</sup>.当粒径在 2~3 nm 时,金的电子特性是介于金属特性和离子特性之间的过渡态,显示了较好的催化活性.

目前,利用负载型金催化剂低(常)温 CO 催化氧化的优良性能,已经实施和尚在开发的负载型金催化剂的应用主要有以下几个方面:气体净化,封闭式 CO<sub>2</sub> 激光器,气体传感器等.

气体净化包括空气净化和工业气体净化,空气净化主要是利用负载型金催化剂能够在室温下催化 CO 完全氧化,从而达到消除 CO、净化空气的目的.工业气体净化是利用负载型金催化剂消除混合气体中微量(2 mg/m<sup>3</sup>)的 CO,从而制造高纯度的氮氧混合气体.目前, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂已经在这方面得到商业化推广和使用.

气体传感器又分半导体传感器和可视光传感器.前者多采用 n-型半导体作为载体材料,制得的金催化剂对于 CO 的检测非常灵敏,如掺杂 TiO<sub>2</sub> 的 Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,可在室温下检测到大量氢气中的微量 CO.这种催化剂现在已得到工业应用<sup>[26]</sup>.另外,将金担载在 NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等 p-型半导体上,可以制得可视光传感器.这是首例使用无机材料制备可视光传感器,因此具有很好的应用前景<sup>[27]</sup>.

在 CO<sub>2</sub> 激光器中,由于 CO<sub>2</sub> 分解产生的 CO 和 O<sub>2</sub> 对延长 CO<sub>2</sub> 激光器的寿命是有害的.因此,要求有一种催化剂能在室温下,将 CO<sub>2</sub> 分解生成的 CO 和 O<sub>2</sub> 重新化合合成 CO<sub>2</sub>,使得激光器能够循环使用.早在 1983 年, Pt/SnO<sub>x</sub> 催化剂就被证明是有效的催化剂.20 世纪 90 年代以后, Gardner 等<sup>[28]</sup>的实验表明,

Au/MnO<sub>x</sub> 在 CO<sub>2</sub> 激光器催化剂所处的环境中,有优于 Pt/SnO<sub>x</sub> 的催化性能.我们<sup>1)</sup>的研究结果表明, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Au/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 能够在室温下,甚至在 263 K 下,将 CO 和 O<sub>2</sub> 完全转化为 CO<sub>2</sub>,而 Pt/SnO<sub>x</sub> 在 323 K 仅能够转化 20%.因此负载型金催化剂是有望于 CO<sub>2</sub> 激光器上得到应用.

关于负载型金催化剂上催化 CO 氧化反应机理,所有研究者都认可 CO 被吸附在金微粒上,关于氧的吸附与活化机理,目前有两种解释:(i) 氧直接吸附在金微粒上<sup>[16,29]</sup>; (ii) 氧吸附在载体上或金-载体的界面上<sup>[20]</sup>.作者<sup>[30]</sup>使用骤冷顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)技术对 Au/ZnO 催化剂上的催化 CO 氧化反应的过程进行研究,发现在金-载体的界面上有 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的存在.实验证明, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子是作为活性氧种,或者活性氧种的前体在该催化氧化反应中起作用.

## 2.2 挥发性有机化合物(VOCs)的氧化

大多数的挥发性有机化合物(VOCs)都具有一定的环境毒性, VOCs 的污染问题一直是世界各国最为重视的环境问题之一.因此,净化 VOCs 是解决环境质量的一个关键问题.以往主要采用贵金属(Pt, Pd, Rh)或金属(如 Cu, Cr, Mn)氧化物作为催化剂实现其催化燃烧.

**2.2.1 醇类及其衍生物的催化燃烧** 甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲醛等,是局部空气污染物的主要成分.对于甲醇及其衍生物甲醛、甲酸、H<sub>2</sub>、CO 等, Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能在低于 373 K 下,将它们完全催化氧化<sup>[25]</sup>.其催化活性可以同 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比,而且还具有抗潮湿的性能.

Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性,随着金含量的增加,有所加强<sup>[31]</sup>.这种现象在醇类的氧化中,较羰基类和芳香烃组分明.质量分数  $w$  为 8.2% Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在醇氧化过程中,反应温度范围为 313~353 K,而在丙酮和甲苯的氧化中,分别是 353 和 593 K.值得一提的是,  $w$  为 8.2% Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化醇氧化反应的活性温度,同其他氧化物催化剂相比要低<sup>[32,33]</sup>.

在乙醇和 2-丙醇的氧化过程中,有中间产物生成(分别是乙醛和丙酮),继续升高温度,可得到完全氧化产物 CO<sub>2</sub>,而以传统的 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等氧化物作为催化剂<sup>[34,35]</sup>则形成了丙酸和丙烯等中间产物.

1) 郝郑平. 负载型金催化剂的研究. 中国科学院兰州化学物理研究所博士论文, 1996

**2.2.2 含氯有机化合物的消除** 氯仿和二氯甲烷, 通常被认为是诱变剂和致癌物; 氟里昂( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )被认为是一种破坏臭氧层的有害物质. 但它们本身具有热稳定性和化学稳定性, 必须寻找合适方法将其破坏掉. 通常认为催化氧化是一种合适的方法.

$\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  被证明能够催化分解氯甲烷<sup>[36]</sup>, 其催化效果可同铂基催化剂相比, 而且又具有更好的稳定性和抗水性. 其中  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  又比  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  显示了更高的催化活性. 采用共沉淀法制备的  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ , 在 623 K 能够选择性催化  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{HCl}$ , 没有副产物( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ )或部分氧化产物( $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{HCHO}$ )生成.  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂的活性与金含量( $w$  为 0.2% ~ 10.0%)无关, 且其稳定性不受  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的影响. 其催化活性要远高于一些贵金属催化剂, 比如在 573 K 下, 活性是  $\text{Cu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 10 倍, 是 0.5%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 70 多倍, 0.5%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 560 多倍. 另外, 金催化剂具有更长的使用寿命.

$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  对  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  分解活性很高,  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  则不然.  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  仅具有很高的氧化活性, 而  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  不仅具有很高的氧化活性, 还具有水解活性, 但是目前还缺乏关于  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂稳定性的数据.

### 2.3 NO 的选择性部分氧化

在烟气脱硫脱硝中, 涉及 NO 的选择氧化, 低活性强抗硫的催化剂是研究的热点之一. Wang 等<sup>[37]</sup>对通常采用的共沉淀法进行改进, 采用尿素作为沉淀剂, 分别沉淀  $\text{Au}(\text{OH})_3$  和  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , 从而制备得到超精细的  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂. 透射电镜和 X 光衍射分析结果显示, 金的平均粒径可达到 4 nm, 同时该方法简单、容易控制. 该方法制备得到的 5%  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ , 在 393 K, 有  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  存在下, 催化 NO 的选择性超过了 50% ( $\text{NO}_x$  ( $x = 1.1$ ) 转变成  $\text{NO}_x$  ( $x > 1.5$ ) 的摩尔分率), 而用普通共沉淀法制备得到的催化剂, 其相应的选择性低于 10%, 因此为燃煤动力厂的排放污染物的净化提供了新技术思路.

### 2.4 $\text{NO}_x$ 的还原反应

稀燃(lean-burn)  $\text{NO}_x$  催化还原的主要挑战在于过量的氧和水存在下, 仍要保持较高的  $\text{NO}_x$  转化率. 最近通过对有关金催化剂的研究发现<sup>[38]</sup>, 负载

在一定载体上高分散的纳米金催化剂, 可催化丙烯还原 NO 以及 CO 还原 NO 反应的发生.

**2.4.1  $\text{NO}_x$  被烷烃还原** 多种金催化剂均显示了很高的催化丙烯还原 NO 的能力. 在所有实验中,  $w$  为 0.1% ~ 0.2% 的  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  在 700 K 左右, 显示了最高的 NO 转化生成  $\text{N}_2$  的能力, 转化率接近 70%<sup>[38]</sup>, 同时, 很少生成  $\text{N}_2\text{O}$ . 在较低的温度下,  $\text{Au}/\text{ZnO}$  显示了较好的活性, 在 523 K 下, 最大转化率达到 25%. 经程序升温脱附(TPD)实验结果分析,  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化 NO 还原, 首先经历的是 NO 与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{NO}_2$ , 该步骤是慢反应, 然后与丙烯反应生成  $\text{N}_2$ . 有  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  存在下, 负载型金催化剂的活性, 不仅没有被抑制, 而且还得到了加强. 具体原因目前还不十分的清楚. 但水蒸汽的存在不会加速 NO 氧化生成  $\text{NO}_2$  的反应速度.

在  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中掺杂  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 可以加快  $\text{NO}_2$  的生成速率, 从而在相当宽的温度范围内, 明显地改善了 NO 还原  $\text{N}_2$  的转化率. 这种混  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 可以达到相当高的转化率, 在 623 ~ 723 K 内, NO 生成  $\text{N}_2$  的转化率几乎接近 100%. 该催化剂另一特点是没有有害的副产物  $\text{N}_2\text{O}$  产生.

**2.4.2  $\text{NO}_x$  被 CO 还原** 负载于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiFeO}_4$  上的金催化剂, 可以在 373 K 以下, 甚至在室温下, 催化 CO 还原 NO 的反应, 主要产物是  $\text{N}_2$ , 而相应未负载金的催化剂主要产物是  $\text{N}_2\text{O}$ . 由于从机动车辆排除的尾气温度低于 423 K, 因而, 负载型金催化剂的低温活性是很吸引人的. 金催化剂的商业应用, 必须考虑潮湿气氛和氧的影响. 人们所关注的焦点是在过氧条件下, CO 或烃还原氧化氮的反应能否发生.  $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的催化活性受到  $\text{O}_2$  的影响,  $\text{O}_2$  的存在不利于催化 CO 还原 NO 反应的发生; 而  $\text{H}_2\text{O}$  的存在对  $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  催化剂来说, 没有负面的影响. 另外, 将金负载在沸石 ZSM-5 和 NaY 上, 制备的  $\text{Au}(\text{I})/\text{ZSM-5}$ <sup>[39]</sup> 和  $\text{Au}/\text{NaY}$ <sup>[40]</sup> 催化剂, 也显示了很好的低温催化 CO 还原 NO 的活性.

稀燃发动机是目前机动车大力发展的方向. 不仅能够提高燃料经济性, 而且能够减少温室气体排放量. 但传统三效催化剂在此条件下, 虽然可以有效地催化氧化 HC 和 CO, 但对  $\text{NO}_x$  的消除效果极差. 因此, 负载型金催化剂有可能应用于稀燃下机动车的尾气净化.

## 2.5 臭氧的分解

尽管大气层中的臭氧层对人类是有益的,但在生活环境中的臭氧是有害的,它能够引起呼吸道的疾病,还可以产生光化学污染,因此,国外规定在工作环境中的臭氧阈值为  $0.2 \text{ mg/m}^3 \cdot 8 \text{ h}$ . 另外,从技术应用的角来讲,臭氧的催化分解是很重要的. 飞机机舱中由外部来的空气,必须经过净化臭氧后才能循环使用;办公环境中,从静电复印机和激光打印机中放出的冷空气中,含有大量由电晕放电而产生的臭氧,必须经处理;同样,用于消毒、除臭、水处理方面的放电也能产生一定的臭氧. 在过去,长期使用吸附材料来处理臭氧,但需要经常更换. 因此,研制用于臭氧催化分解的催化材料是很具有诱惑力的.

作者<sup>[41]</sup>采用具有高比表面 ( $158.31 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 的  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 催化分解臭氧, 结果发现, 原子分数  $f_A$  为 1%  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  在 273 K 条件下, 能分解 98% 的臭氧, 而同样的条件, 传统的  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的转化率只有 77% 和 72%. 另外, 该种催化剂在催化消除臭氧时, 可适用于较高的臭氧浓度, 同时, 具有良好的抗潮湿和抗臭氧腐蚀性能.

另外, 实验结果表明, 该种催化剂对于同时催化臭氧分解和 CO 的氧化也是非常有效的. 在此过程中, 金催化剂同时催化  $\text{O}_3$  分解和 CO 的氧化, 不受化学计量比的限制. 由此可见, 负载型金催化剂 ( $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\text{NiO}$ ,  $\text{Au}/\text{CuFe}_2\text{O}_3$ ) 能突破浓度范围的限制, 是有望被应用于室温下 CO 和  $\text{O}_3$  共同消除的良好催化材料.

## 3 结论

本文主要总结了在近 10 年来, 有关负载型金催化剂在环保催化方面的研究工作. 负载型金催化剂不仅在局部环境空气的净化中发挥作用, 而且也涉及大的环境问题, 比如金催化剂在氟里昂、氯仿的氧化消除, 氧化氮的分解和还原等方面也是有效的. 尽管有些研究工作还处于探索阶段, 但已经有一些负载型金催化剂得到了商业应用. 这为人们进一步研究和开发负载型金催化剂建立了信心. 另外, 作为一种新型的催化材料, 负载型金催化剂为人们解决一些实际问题提供了新的选择, 也为环境保护提供了一条新的技术途径.

## 参 考 文 献

- 1 Wang J, et al. IRAS studies of  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_4$  adsorbed on  $\text{Au}(\text{III})$  surfaces and reaction with coadsorbed  $\text{H}_2\text{O}$ . *J Phys Chem A*, 1998, 102: 8573
- 2 Haruta M, et al. Gold-catalysis prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J Catal*, 1989, 115: 301
- 3 Kobayashi T, et al. Thin film of supported gold catalysts for CO detection. *Sensors and Actuators B1*, 1990, (1~6): 222
- 4 Okumura M, et al. The reactions of dimethylgold(III) $\beta$ -diketone on the surface of  $\text{TiO}_2$ —A novel preparation method for Au catalysts. *Solid State Ionics*, 1997, 95: 143
- 5 Yuan Y, et al. Preparation of supported gold catalysts from gold complexes and their catalytic activities for CO oxidation. *Catal Lett*, 1996, 42: 15
- 6 Guzzi L, et al. Modeling gold nanoparticles: Morphology, electron structure, and catalytic activity in CO oxidation. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 3183
- 7 Mohr C, et al. Gold catalysts for the partial hydrogenation of acrolein. *Chem Eng Technol*, 2000, 23(4): 324
- 8 Baiker A, et al. Carbon monoxide oxidation over catalysts prepared by *in situ* activation of amorphous gold-silver-zirconium and gold-iron-zirconium alloy. *J Catal*, 1995, 151: 407
- 9 Kang Y M, et al. Pretreatment effect of gold/iron/zeolite-Y on carbon monoxide oxidation. *Catal Today*, 1995, 26: 59
- 10 吴世华, 等. 溶剂化金属原子浸渍法制备高分散  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  低温 CO 氧化催化剂. *催化学报*, 2000, 21(5): 419
- 11 Bamwanda G R, et al. The influence of preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on  $\text{TiO}_2$  for CO oxidation. *Catal Lett*, 1997, 44: 83
- 12 Yuan Y, et al. Supported Au catalysts prepared from Au phosphine complexes and as-precipitated metal hydroxides: Characterization, and low-temperature cooxidation. *J Catal*, 1997, 170: 191
- 13 Haruta M, et al. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *J Catal*, 1993, 144: 175
- 14 Bond G C, et al. Catalysis by gold. *Catal Rev-Sci Eng*, 1999, 41: 319
- 15 Haruta M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal Today*, 1997, 36: 153
- 16 Haruta M. Novel catalysts of gold deposited on metal oxides. *Catal Surveys of Japan*, 1997, 1: 61
- 17 Kozlova A P, et al. Iron-oxide supported gold catalysts derived from gold-phosphine complex  $\text{Au}(\text{pPh}_3)(\text{NO}_3)$ : State and structure of CO oxidation. *J Catal*, 1998, 176: 426
- 18 春田正毅. 金微粒子的触媒作用. *化学工业(日)*, 1998, (4): 5
- 19 Vogel W, et al. Structural analysis of  $\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  during deactivation by Debye function analysis. *Catal Lett*, 1996, 40: 175

- 20 Schubert M M, et al. CO oxidation over supported gold catalysis- "inert" and "active" supported material and their role for the oxygen supply during reaction. *J Catal*, 2001, 197: 113
- 21 Liu H, et al. Active oxygen species and mechanism for low-temperature CO oxidation reaction on a TiO<sub>2</sub>-supported Au catalyst prepared from Au(pph<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>) and as-precipitated titanium hydroxide. *J Catal*, 1999, 185: 252
- 22 郝郑平,等. 负载型金催化剂的制备、催化性能及应用前景. 分子催化, 1996, 10(3): 235
- 23 Valden M, et al. Onset of catalytic activity gold clusters on titania with appearance of nonmetallic properties. *Science*, 1998, 281: 1647
- 24 Cunningham D A, et al. The relation between the structure and activity of nanometer size gold when supported on Mg(OH)<sub>2</sub>. *J Catal*, 1998, 177: 1
- 25 Haruta M, et al. Low-temperature catalytic combustion of methanol and its decomposed derivatives over supported gold catalysts. *Catal Today*, 1996, 29: 443
- 26 Funasaki N, et al. Development of carbon monoxide detector using Au fine particles. *Sensors and Actuators*, 1993, B13-14: 536
- 27 Ando M, et al. Optical CO detection by use of CuO/Au copositive films. *Sensors and Actuators*, 1995, B24-25: 851
- 28 Gardner S D, et al. Comparison of the performance characteristics of Pt/SnO<sub>2</sub> and Au/MnO<sub>x</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation. *J Catal*, 1991, 129: 114
- 29 Mavrikakis M, et al. Making gold less noble. *Catal Lett*, 2000, 64: 101
- 30 Hao Z, et al. In situ electron paramagnetic resonance (EPR) study of surface oxygen species on Au/ZnO catalyst for low-temperature CO oxidation. *Appl Catal A: Gen*, 2001, 213: 173
- 31 Minicò S, et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts. *Appl Catal B: Environ*, 2000, 28: 245
- 32 O' Malley, et al. The influence of volatile organic compounds structure on conditions required for total oxidation. *Catal Today*, 1999, 54: 31
- 33 Baldi M, et al. Catalysis combustion of C<sub>3</sub> hydrocarbons and oxygenates over Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Appl Catal B: Environ* 1998, 16: 43
- 34 Gallardo-Amores J M, et al. A study of anatase-supported Mn oxide as catalysts for 2-propanol oxidation. *Appl Catal B: Environ*, 1999, 22: 249
- 35 Cordi E M, et al. Transient oxidation of volatile organic compounds on a CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl Catal B: Environ*, 1997, 14: 23
- 36 Chen B, et al. Gold/cobalt oxide catalysts for oxidative destruction of dichloromethane. *Catal Today*, 1996, 30: 15
- 37 Wang H, et al. Preparation and catalytic activity of nanometer gold ultrafines supported on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Powder Technology*, 2000, 111: 175
- 38 Ueda A, et al. Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides. *Appl Catal B: Environ*, 1997, 12: 81
- 39 Qiu S, et al. Formation and interaction of carbonyls and nitrosyls on gold( I ) in ZSM-5 zeolite catalytically active in NO reduction with CO. *J Phys Chem*, 1994, 98: 2719
- 40 Salama T M, et al. Highly selective catalytic reduction of NO by H<sub>2</sub> over Au<sup>0</sup> and Au( I ) impregnated in NaY zeolite catalysts. *J Catal*, 1996, 162: 169
- 41 Hao Z, et al. Supported gold catalysts used for ozone decomposition and simultaneous elimination of ozone and carbon monoxide at ambient temperature. *Appl Catal B: Environ*, 2001, 33: 217