

γ -Al₂O₃ 表面 Co 物种状态对苯催化燃烧性能的影响研究

李志鲲¹, 吕功煊^{1*}, 陈建平², 杨宝军¹, 焦天恕², 靳志良¹, 邹利鹏^{2*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国酒泉卫星发射中心, 甘肃 兰州 732750)

摘要: 采用浸渍法在 γ -Al₂O₃ 载体上制备了不同形态的 Co 物种, 并利用苯的催化燃烧反应考察了各不同物种对苯催化燃烧活性差别. 研究表明: Co 在 γ -Al₂O₃ 载体表面的分散形态表现出显著的阈值效应. 当担载量处于在分散阈值以下时, Co 以氧化物形式单层分散于载体表面; 当担载量大于分散阈值时, Co 团聚为团簇或者多层结晶体形式存在于 γ -Al₂O₃ 表面. 分散阈值效应直接影响着催化剂的催化燃烧活性. 焙烧温度对 Co 在 γ -Al₂O₃ 表面的存在状态也起着决定性作用. 高温焙烧主要导致 CoAl₂O₄ 尖晶石相生成, 而低温焙烧有利于 Co₃O₄ 物相生成. 对于苯催化燃烧反应而言, Co₃O₄ 表现出比 CoAl₂O₄ 高的多的催化活性.

关键词: Co/ γ -Al₂O₃; 催化燃烧; 单层分散; 苯

中图分类号: O643.32 CE43.32 **文献标识码:** A

负载型金属氧化物是催化燃烧挥发性有机物 (VOCs) 中广泛使用的一类催化剂^[1~5], 通常是用金属的盐溶液浸渍载体, 热分解得到负载的金属氧化物活性组分. 活性组分在载体表面的存在状态决定着催化剂的活性和稳定性. 因此研究氧化物在载体上的存在状态对 VOCs 燃烧催化剂的研制具有重要意义.

Co、Cr、Mn、Fe 等过渡金属是常用的催化燃烧催化剂的活性组分, 研究表明担载 Co 的催化剂表现出优异的低温 CO 完全氧化、甲烷催化燃烧活性^[6~14]. 然而在通常情况下, 相比贵金属活性组分, 过渡金属的担载量都很高. 因此, 确定合理的担载量同时又使催化剂保持适当的活性成为催化剂制备化学的一个重要问题.

谢有畅等人曾发现, 含有催化剂活性组分的前驱体在焙烧过程中其氧化物能够自发单层分散于载体表面, 并且单层分散有一定的分散容量, 称为分散阈值. 当一种化合物在载体上的担载量低于其分散容量时, 可全部实现单层分散; 当其担载量超过单层分散容量时, 单层分散后还有剩余的晶相. 氧化物晶体在载体上单层分散后, 其性质和晶态大不相同^[15~16]. 这种单层分散状态对于可挥发有机物的催化燃烧性能有何影响, 以及能否利用单层分散

现象优化催化剂性能是值得研究的问题.

我们通过浸渍法制备了不同担载量的 Co/ γ -Al₂O₃ 系列催化剂, 考查了它们对苯的催化燃烧性能, 发现在单层分散分散阈值附近, 催化剂性能发生显著变化. 本文还运用 XRD、XPS、TPR 等手段对催化剂表面状态和反应活性物种等进行了表征, 阐明了不同 Co 物种的存在状态与催化活性之间的关系.

1 实验

1.1 Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂的制备

不同 Co 担载量的 Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂以等体积浸渍法制备. 将一定浓度 Co(NO₃)₂·6H₂O 水溶液与 γ -Al₂O₃ 等体积浸渍 15 h, 红外灯烘干. 然后将混合物放入马弗炉中于特定温度下焙烧 5 h, 冷却后放入干燥器中备用. 制得催化剂 Co 担载量分别为 1.1%、2.2%、3.3%、7.5%、11.3%、14.8% (以 CoO 重量计). 焙烧温度分别为 300 °C、500 °C、700 °C, 相应的催化剂催化剂记作 Co_300_x.x、Co_500_x.x、Co_700_x.x.

1.2 催化剂对苯蒸汽的催化燃烧活性

苯燃烧催化活性测试在配有程序升温控制的连续固定床微型催化反应评价系统中进行. 由空气带

出苯蒸汽在混合器中与空气混合, 形成初始浓度为 c_0 的反应混合气. 产物用气相色谱检测, 氢火焰检测器. 除特殊说明外, 反应过程中苯的入口质量浓度 4.1 g/m^3 , 混合气体流速为 250 mL/min . 催化剂的活性分别以 T_{50} (半完全转化温度)、 T_{90} (完全转化温度) 表示. 苯的转化率定义为苯蒸汽的进口浓度与苯蒸汽的出口浓度的差与苯进口浓度的比值.

1.3 催化剂的表征

X 射线晶体粉末衍射分析在 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 管电流 60 mA , 管电压 50 kV , 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$. X 射线光电子能谱分析在 VG ESCALAB 210 型光电子能谱仪上进行, 采用 $\text{Mg K}\alpha$ 辐射为激发源, 样品的结合能以 C_{1s} (284.6 eV) 为内标进行荷电校正. 程序升温还原实验在自制的程序升温装置上进行, 催化剂装样量 40 mg , 置于石英反应管中, 以 $5\% \text{ H}_2\text{-Ar}$ 混合气进行还原, 流速 $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 记录仪基线平稳后, 开始程序升温记录 TPR 谱图, 升温速率 15 K/min , 终止温 830°C . 热导池检测耗氢量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能

实验结果表明, Co 负载量对苯的催化燃烧性能有显著影响, 随着 Co 负载量提高, 300°C 焙烧的催化剂对苯催化燃烧的活性相应提高 (如图 1 所示), 对应的苯催化燃烧的半转化温度和完全转化温度均发生显著下降, 并在所考察的范围内, 表现出不同的规律. 当负载量 3.3% 以下时, 催化剂的活性随负载量增加明显增长, 当负载量高于 3.3% 时, 催化剂活性随负载量增加变化缓慢. Co 负载量为 $1\text{-}3\%$ 范围内的 T_{50} 和 T_{90} 下降幅度远大于 $3\text{-}15\%$ 的范围内的对应值. 500°C 焙烧的催化剂也表现出相似的变化规律 (见图 2 结果). 这表明, 尽管催化剂的焙烧温度不同, 但催化活性的变化主要取决于活性组分在载体表面的分散情况.

为研究导致此现象的原因, 我们对相应的催化剂样品进行了 XRD 研究. 结果表明, 对应不同的负载量, 催化剂均出现了 Co_3O_4 晶相特征衍射峰 (结果如图 3 所示), 这些衍射峰位于 2θ 为 19.0° 、 31.2° 、 59.6° 和 65.3° 处. 载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰依然保持. 而且 Co_3O_4 晶相特征衍射峰强度随 Co 负载量的变化呈现出明显的表面单层分散特征. 若以

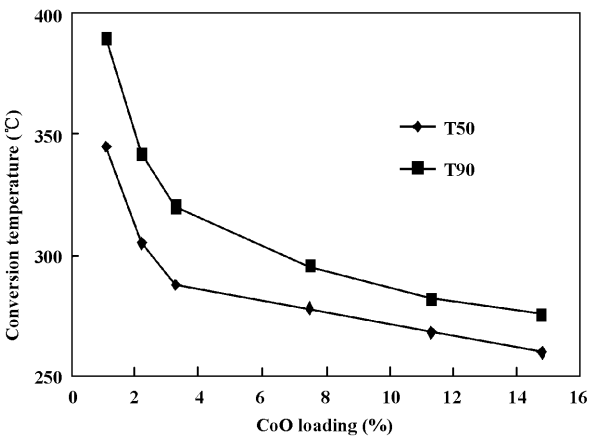


图 1 不同负载量的 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化活性 (焙烧温度 300°C)

Fig. 1 Catalytic activity of $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with different CoO loading calcinated at 300°C

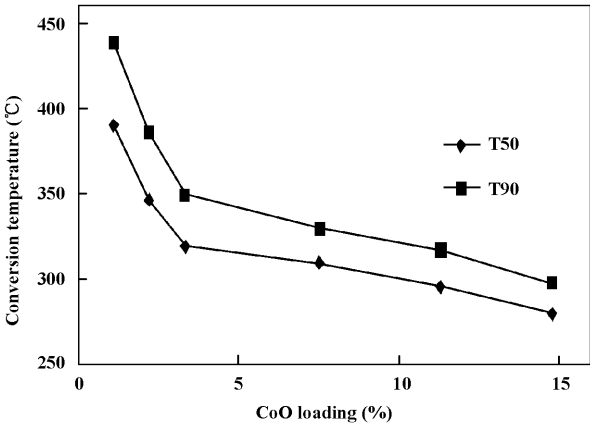


图 2 不同负载量的 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化活性 (焙烧温度 500°C)

Fig. 2 Catalytic activity of $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with different CoO loading calcinated at 500°C

Co_3O_4 的最强衍射峰强度 ($2\theta = 31.2^\circ$) 与 Al_2O_3 ($2\theta = 45.8^\circ$) 的衍射峰强度比值相对于负载量作图, 则

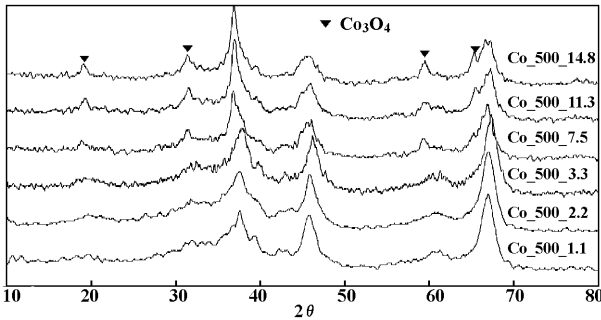


图 3 500°C 焙烧不同负载量样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of samples with different CoO loading calcinated at 500°C

表现出明显的拐点(结果见图4). 拐点位于 Co 担

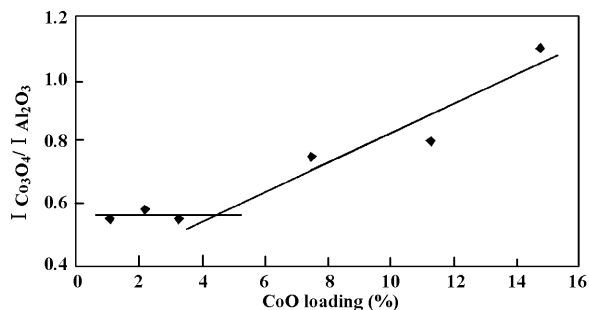


图4 $I_{Co_3O_4}/I_{Al_2O_3}$ 对 Co 担载量的关系图

Fig. 4 Plot of XRD peak intensity ratio $I_{Co_3O_4}/I_{Al_2O_3}$ versus the Co loading

载量 4.2% 处. 这种显著的变化趋势在文献中曾有报道, 拐点的出现与活性组分在载体表面的分散阈值有关^[15,16]. 而且某种物种在特定的载体表面的分散阈值仅与载体的性质和活性组分的性质有关. 当 Co 的担载量位于单层分散阈值以下时, Co 的担载量增加只会导致更多的活性中心生成, 此时催化活性的增加与 Co 的担载量变化有较强的依赖性; 而当 Co 的担载量高于单层分散阈值时, 催化活性随担载量变化增加很少. 活性物种以多层堆积或团簇的形式分散在催化剂载体上, 此时增加活性组分的担载量不会明显增加催化剂的催化活性, 这与本

表 1 焙烧温度对催化活性的影响

Table 1 Effect of calcination temperature on the catalytic performance

T_{50} (°C)			T_{90} (°C)		
300	500	700	300	500	700
1.1%	345	390	520	390	440
2.2%	305	346	520	342	386
7.5%	278	310	520	295	308
14.8%	260	270	510	276	298

2.3 催化剂的 XPS 表征结果

为进一步考察担载量不同如何导致 Co 的表面化学状态变化, 本文还对所获得的催化剂进行了 XPS 研究. 以焙烧温度为 500 °C 焙烧的催化剂为例, 可以清晰地观测到 Co2p 和 Al2p 谱线. 如果将不同担载量的催化剂的 Co 的 2p 电子及 Al 的 2p 谱线强度的比 I_{Co2p}/I_{Al2p} 对 Co 载量作图则得到图 5 所示的结果, 该图由两条斜率不同的直线构成, 两条线的交点与 XRD 方法得到的最大单层分散容量即分散阈值对应很好. 对应交点的数值为 3.7%.

文的活性测试结果的变化趋势一致(见图 1、2 结果). 这个结果还表明, 适当地担载 Co 有利于催化剂发挥优异的性能, 而过量担载则不利于催化剂性能的发挥, 且还会带来负面结果.

对多个催化剂的 XRD 表征研究还发现, 焙烧温度不同, Co 物种在载体表面的存在的化学状态不同. 500 °C 或更高温度焙烧样品中 Co_3O_4 晶体逐渐向 $CoAl_2O_4$ 晶相转变, $CoAl_2O_4$ 晶相也在 31.2°、59.6°和 65.3°处产生特征衍射, 但在 19.0°处不出现衍射. 以 Co 担载量为 14.8% 的催化剂为例, 对比 300 °C 和 700 °C 焙烧的催化剂的 XRD 结果, 可以发现 19.0°与 45.8°的衍射峰强度比值由 0.8 降至 0.3, 这表明随着焙烧温度的提高, 更多的 Co 原子进入 Al_2O_3 表层晶格中生成 $CoAl_2O_4$ 晶相.

表 1 列出了不同担载量的催化剂经过不同焙烧温度处理后的 T_{50} 、 T_{90} 对应值. 可以看出, 在相同 Co 负载量的条件下, 焙烧温度不同, 得到的催化剂活性有明显差别. 几乎对应所有的催化剂, 活性变化顺序为都遵循 300 °C > 500 °C > 700 °C 的规律, 300 °C 焙烧的样品需要的起燃温度和完全燃烧温度最低, 活性最好. 700 °C 焙烧的样品几乎没有催化活性, 说明随着焙烧温度的升高, 生成了低活性的物种.

我们还比较了不同焙烧温度处理的催化剂中钴元素的结合能, 结果列于表 2 中. 以担载量为 14.8% 的样品为例, 由表 2 的结果可知, 随焙烧温度升高, Co2p3/2 结合能逐渐增加, 参考有关化合物中各元素的标准结合能值可知, 300 °C 和 500 °C 焙烧的样品中, Co2p3/2 的结合能值接近 Co_3O_4 的值 (Co2p3/2: 779.5 ~ 780.2 eV); 焙烧温度为 700 °C 时, Co2p3/2 的结合能值和 $CoAl_2O_4$ 的值 (Co2p3/2: 781.2 eV) 一致. 这一结果表明, 催化剂的表面钴物种随焙烧温度的升高逐渐从 Co_3O_4 向 $CoAl_2O_4$

尖晶石相转化. 表面原子分布结果也说明随着焙烧温度的升高, 越来越多的 Co 原子进入 γ - Al_2O_3 的晶格内, 使得表面 Co/Al 原子的比率逐渐升高.

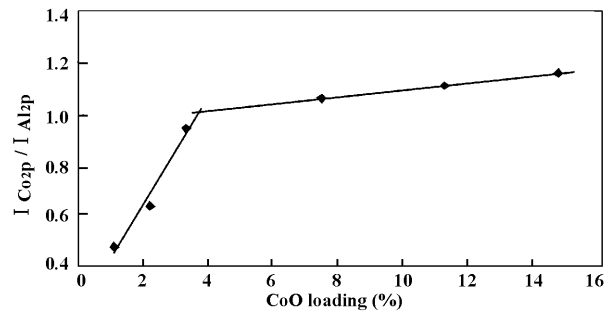


图 5 $I_{\text{Co}2p}/I_{\text{Al}2p}$ 对 CoO 担载量的关系图
Fig. 5 Plot of XPS peak intensity ratio $I_{\text{Co}2p}/I_{\text{Al}2p}$ versus the CoO loading

表 2 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂不同焙烧温度的 XPS 结果
Table 2 XPS results of $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts calcined at different temperature

Calcination temperature($^{\circ}\text{C}$)	Binding energy(eV)	Co/Al Atomic ratio(%)
300	779.5	9.9
500	780.1	11.9
700	781.2	14.6

2.3 催化剂的 TPR 表征结果

上述结果还得到 TPR 结果的支持. 下图为不同温度下焙烧的 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂(担载量为 7.5%) TPR 测试结果. 如图 6 所示. 300 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的催化剂的 TPR 图谱中显现出三个还原峰, 分别位于 290 $^{\circ}\text{C}$ 、340 $^{\circ}\text{C}$ 和 720 $^{\circ}\text{C}$; 而 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的催化剂只有两个还原峰位于 430 $^{\circ}\text{C}$ 和 710 $^{\circ}\text{C}$; 700 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的催化剂的两个还原峰则位于 590 $^{\circ}\text{C}$ 和 720 $^{\circ}\text{C}$. 由此说明, 随着焙烧温度的增加, 催化剂的还原峰位向高温方向移动, 催化剂表面活性物种变得难以被还原, 这与 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对苯燃烧催化活性随焙烧温度的变化趋势相一致, 也与 XPS 和活性测定的结果一致.

可以推定催化剂先驱体 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 在焙烧时生成的 Co 氧化物优先单层分散于载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面, 当担载量低于其分散阈值时, Co 氧化物在载体表面以单层分散形式存在, 当其担载量超过单层分散容量时, 载体表面生成了钴氧化物晶体, 其性质和

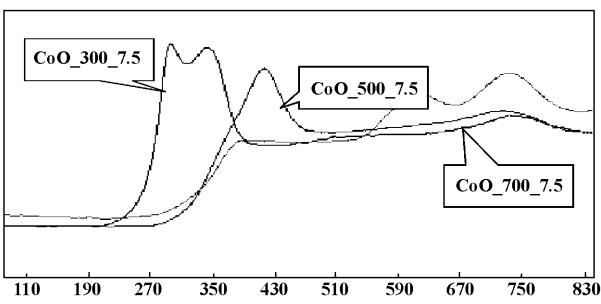


图 6 不同焙烧温度的催化剂 TPR 谱图
Fig. 6 TPR profiles fo $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts calcinated at different temperature

单层分散的状态大不相同, 由此造成氧化态 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对苯的催化燃烧活性出现显著的差异.

3 结 论

利用浸渍法制备了不同 Co 担载量的 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 考察了 CoO 含量、催化剂焙烧温度等对催化剂氧化性能的影响, 并利用 XRD、XPS 及 TPR 等手段对催化剂结构进行了表征, 结果表明: Co 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面的分散有明显的阈值效应, 分散阈值大约为 4%. Co 担载量在分散阈值(4% 左右)以下时, 钴以单层分散的氧化物形式存在; 而当担载量大于分散阈值时, 以氧化物晶体形式存在. 这种阈值效应直接影响着催化剂对苯的催化燃烧性能. Co 担载量在分散阈值以下时, 催化剂对苯的催化燃烧活性随担载量增加而显著增加, 而当 Co 的担载量超过超过分散阈值以后, 催化活性随担载量的增加的变化缓慢. 研究还发现浸渍法制备的 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂于高温焙烧之后, 能生成 Co_3O_4 和 CoAl_2O_4 两种不同 Co 物种, 其中 Co_3O_4 活性较好, 而 CoAl_2O_4 活性较底, 对苯的催化燃烧活性低. 研究证实, Co_3O_4 物种是催化剂的主要活性物种.

参考文献:

[1] Xiao Li-hua (肖利华), Yang Yu-xia (杨玉霞), Qiu Feng-yan (邱凤炎), et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化)[J], 2004, 18(3), 167 ~ 171
[2] Qian Ling (钱 玲), Lv Gong-xuan (吕功煊), Bi Yu-shui (毕玉水), J. Mol. Catal. (China) (分子催化)[J], 2003, 17(5), 330 ~ 336
[3] Xiao Li-hua (肖利华), Yang Yu-xia (杨玉霞), Qiu Feng-yan (邱凤炎), et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化)[J], 2004, 18(2), 121 ~ 124
[4] Meng Ming (孟 明), Lin Pei-yan (林培琰), Fu Yi-lu

- (伏羲路), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2000, **14**(2): 87 ~ 91
- [5] Spivey J J. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1987, **26**(11): 2 165 ~ 2 180
- [6] Zhou Ren-xian(周仁贤), Chen Fang(陈芳), Jiang Xiao-yuan(蒋晓原), *et al. Acta Phys-Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 1998, **14**(2): 178 ~ 181
- [7] a Ji L, Lin J, Zeng H C. *J. Phys. Chem. B* [J], 2000, **104**: 1 783 ~ 1 790
b Hu Tao(胡涛), Yang Jian(杨建), Zhao Jun(赵军), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 51 ~ 514
- [8] Dong Tong-xin(董同欣), Wang Dong-hui(王东辉), Li Ming(李明), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 525 ~ 528
- [9] Yang Bao-jun(杨宝军), Chen Jian-ping(陈建平), Jiao Tian-shu(焦天恕), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(2): 104 ~ 108
- [10] Hai Feng(海峰), Li Yan-feng(李彦锋), Bai Feng-rong(白凤荣), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(4): 329 ~ 332
- [11] Wang Yong-zhao(王永钊), Zhao Yong-xiang(赵永祥), Gao Chun-guang(高春光), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(4): 333 ~ 337
- [12] Arnoldy P, Moulijn J A. *J. Catal.* [J], 1985, **93**(1): 38 ~ 54
- [13] Xu Jing(许静), Xie Kai(谢凯), Chen Yi-min(陈一民), *et al. J. Nat. Univ. Def. Tech.* (国防科技大学学报) [J], 2001, **23**(1): 28 ~ 30
- [14] Meng Ming(孟明), Lin Pei-yan(林培琰), Fu Yilu(伏羲路), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2000, **14**(3): 161 ~ 165
- [15] Xie You-chang(谢有畅), Yang Nai-fang(杨乃芳), Liu Ying-jun(刘英骏), *et al. Sci. China, Ser. B* (中国科学 B 辑) [J], 1982, **15**(8): 673 ~ 682
- [16] Xie You-chang(谢有畅), Yang Nai-fang(杨乃芳), Liu Ying-jun(刘英骏), *et al. Sci. China, Ser. B* (中国科学 B 辑) [J] 1983, **16**(4): 337 ~ 350

Study of States of Co Species on γ -Al₂O₃ and Activities for Catalytic Combustion of Benzene

LI Zhi-kun^{1,2}, LU Gong-xuan^{1*}, CHEN Jian-ping², YANG Bao-jun¹
JIAO Tian-shu², JIN Zhi-liang¹, ZOU Li-peng^{2*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China;

2. China Jiuquan Satellite Launch Center, Lanzhou 732750, China)

Abstract: The different Co species were prepared on γ -Al₂O₃ support by wet impregnation method, and the catalytic activities of these Cobalt species were investigated for catalytic combustion of benzene. The results show that obvious effects of dispersion threshold in dispersion of Co on γ -Al₂O₃. Below the dispersion threshold, Cobalt oxide is dispersed on in monolayer state. Above the dispersion threshold, Co exists in crystals or cluster state on alumina surface. Effect of dispersion threshold affects the activity of catalytic combustion of benzene remarkably. In addition, high temperature treatment resulted in formation of CoAl₂O₄ spinel, which showed lower activity. Co₃O₄ was identified as the main active phase for catalytic combustion of benzene.

Key word: Co/ γ -Al₂O₃ catalysts; Catalytic combustion; Monolayer dispersion; Benzene.