

文章编号: 1001-3555 (2016)01-0062-10

N₂O 分解催化剂 Co-Al 尖晶石型复合氧化物 制备参数的优化

吴藏藏, 张海杰, 王 建, 徐秀峰*

(烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005)

摘要: 以柠檬酸为配合剂, 用溶胶-凝胶法制备了一组不同组成的 Co-Al 复合氧化物 (CoAl₂O₄、CoCo_{0.5}Al_{1.5}O₄、CoCoAlO₄、CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄、Co₃O₄) , 用于催化分解 N₂O. 用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等技术对催化剂进行了结构表征, 考察了复合氧化物组成、母液 pH 值、配合剂用量等制备参数对催化剂活性的影响. 结果表明: 用 Al 取代 Co₃O₄ 中部分 Co 制备 Co-Al 复合氧化物, 提高了催化剂的比表面积和催化活性, 其中组成为 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄、母液 pH=2、柠檬酸/金属离子 (摩尔比) 为 1 的催化剂活性较高. 在 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 表面浸渍 K₂CO₃ 溶液制得 K 改性催化剂, 弱化了钴-氧化学键, 提高了催化活性. 其中 0.02K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 催化剂在有氧有水气氛 400 °C 连续反应 50 h, N₂O 转化率达 97.1%.

关键词: N₂O 催化分解; 溶胶-凝胶法; Co-Al 复合氧化物催化剂; 制备参数, K 改性催化剂

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A

近年来, 己二酸、硝酸合成等工业过程排放的 N₂O 废气明显增多. N₂O 的温室效应潜值为 310, 存留时间约 120 年, 对大气臭氧层还有破坏作用^[1]. 在催化剂的作用下, 将 N₂O 分解为对环境无毒无害的 N₂ 和 O₂, 是消除 N₂O 的一种有效方法. 已报道的主要催化剂类型有离子交换分子筛^[2-3]、负载型贵金属催化剂^[4-5]、过渡金属氧化物^[6-7]. 在过渡金属氧化物中, 类水滑石衍生氧化物、尖晶石型氧化物 (AB₂O₄) 研究的较多. 在尖晶石型氧化物中, 钴基复合氧化物有较高的催化活性^[8]. 文献报道: N₂O 分解反应遵循氧化-还原 (Redox) 机理, 在催化剂表面负载适量的碱金属或碱土金属助剂, 是提高催化剂活性的一种途径^[9].

我们^[10-14]用共沉淀法制备了 M-Al (M=Co、Ni、Cu 等) 类水滑石衍生复合氧化物和 N-Fe (N=Mg、Zn、Ni、Cu 等) 尖晶石型复合氧化物催化剂, 用于 N₂O 分解反应, 并通过碱金属助剂改性, 提高了催化剂活性.

复合金属氧化物的制备方法有: 共沉淀法、水热合成法、溶胶凝胶法等. 相比较而言, 溶胶凝胶法制备过程简单, 催化剂组成易重复. 在我们前期

工作^[15-16]基础上, 用溶胶凝胶法制备了不同组成的 Co-Al 尖晶石型复合氧化物, 用于催化分解 N₂O, 考察了催化剂组成、母液 pH 值、配合剂用量对催化剂性能的影响, 期望优化出高活性催化剂的制备参数, 并通过 K 改性进一步提高催化剂活性.

1 实验部分

1.1 Co-Al 复合氧化物催化剂的制备

1.1.1 不同组成 Co-Al 复合氧化物 (母液 pH=2, n_c/n_m=1) 的制备 按要求的化学计量比, 以 Co(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O 为原料, 配制总金属离子浓度为 1 mol/L 的混合盐溶液. 配置 1 mol/L 的柠檬酸溶液. 将柠檬酸溶液缓慢滴至金属盐溶液中 (柠檬酸与总金属离子的摩尔比 n_c/n_m=1), 在 25 °C 水浴中剧烈搅拌, 用 2.5% 的稀氨水调节母液的 pH=2, 持续搅拌 30 min. 将母液在 65 °C 下旋转蒸发至紫色透明的胶状物, 120 °C 干燥 12 h, 600 °C 焙烧 4 h, 制得 Co-Al 系列复合氧化物, 分别记为 CoAl₂O₄、CoCo_{0.5}Al_{1.5}O₄、CoCoAlO₄、CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 和 Co₃O₄ (即 CoCo₂O₄).

1.1.2 不同 pH 值母液制备 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ (n_c/n_m=

收稿日期: 2015-10-03; 修回日期: 2015-11-10.

基金项目: 山东省科技发展计划项目 (2012GSF11708), 烟台大学研究生科技创新基金项目 (GIFYTU) (This work was supported by the Department of Science and Technology of Shandong Province (No. 2012GSF11708) and Graduate Innovation Foundation of Yantai University (GIFYTU)).

作者简介: 吴藏藏 (1990-), 女, 硕士生 (Wu Cang-cang (1990-), Female, Master candidate).

* 通讯联系人, E-mail: xxf@ytu.edu.cn, Tel: 0535-6902746, 13953505932.

1) 催化剂 按 Co/Al=5(原子比), 柠檬酸与总金属离子的摩尔比(n_c/n_m)=1, 用 2.5% 的稀氨水改变母液的 pH 值, 制得系列催化剂, 记为 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄(pH=x), 其中 x 为母液的 pH 值(取值 0.5 ~ 5).

1.1.3 不同用量配合剂制备 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄(母液 pH=2) 催化剂 按 Co/Al=5(原子比), 改变柠檬酸与总金属离子的摩尔比(n_c/n_m), 用 2.5% 稀氨水调节母液的 pH=2, 制得系列催化剂, 记为 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄($n_c/n_m=y$), 其中 y 取值 0.5 ~ 2.5.

1.1.4 K 改性 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄(母液 pH=2, $n_c/n_m=1$) 催化剂的制备 先制备 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄(母液 pH=2, $n_c/n_m=1$). 配制不同浓度的 K₂CO₃ 溶液, 室温下等体积浸渍 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 样品各 24 h, 120 °C 干燥 12 h, 600 °C 焙烧 4 h, 制得 K 改性催化剂, 记为 zK/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄(pH=2, $n_c/n_m=1$), 其中 z 为 K/Co 原子比(取值 0.01 ~ 0.05).

1.2 N₂O 分解反应

N₂O 分解反应在固定式反应器中进行. 如不特殊说明, 反应气组成为 2% N₂O/4% O₂/Ar(体积百分数, Ar 为平衡气). 有氧有水条件下反应气组成为 2% N₂O/4% O₂/8.8% H₂O/Ar. 气体总流量为 140 mL/min, 催化剂用量 1 g(0.900 ~ 0.280 mm).

用程序升温控制仪控制反应炉温. 反应尾气经六通阀进样, 用上海海欣公司生产的 GC-920 型气相色谱仪(固定相 Porapak Q, TCD 检测器, 桥电流 120mA, 载气为 H₂) 检测 N₂O 的剩余浓度, 计算 N₂O 转化率.

1.2.1 催化剂的初活性测试 程序升温反应, 每个温度下恒温反应 30 min, 检测不同反应温度时 N₂O 的剩余浓度, 计算 N₂O 转化率.

1.2.2 催化剂的稳定性测试 以 10 °C/min 从室温升至 400 °C, 恒温反应 50 h, 检测 N₂O 的剩余浓度, 计算不同反应时刻的 N₂O 转化率.

1.3 催化剂表征

1.3.1 物相分析 测试仪器为日本岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪, Cu K α 射线, 石墨单色器, 管压、管流分别为 40 kV 和 30 mA, 闪烁计数器记录衍射强度. 根据尖晶石(311)晶面的衍射数据, 用 Scherrer 方程计算催化剂的晶粒尺寸:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

式中 β 为衍射峰的半高宽度, θ 是衍射角.

1.3.2 比表面积测定 测试仪器为美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA3000 型自动吸附仪, 测试前样品先经 300 °C 减压处理 2 h, 除去表面吸附的杂质. N₂ 为吸附气, 液氮温度下吸附, 室温脱附, 用 BET 公式计算催化剂的比表面积.

1.3.3 H₂ 程序升温还原 测试仪器为北京彼奥德公司生产的 PCA-1200 型化学吸附仪, 样品用量约 80 mg. 测试前对样品进行预处理: 在 Ar 中从室温升至 500 °C(升温速率 10 °C/min), 恒温吹扫 30 min, 然后冷却至室温. 关闭 Ar 气, 打开 10% H₂/Ar 混合气, 流量为 20 mL/min, 程序升温至 900 °C(升温速率 10 °C/min), TCD 检测器记录耗氢信息.

1.3.4 扫描电镜 用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电镜, 对试样的表面形貌进行分析. 为增加样品的导电性, 测试前用 E-1045 型离子溅射仪(Hitachi 公司生产)对样品表面进行喷 Pt 处理.

1.3.5 X 射线光电子能谱(XPS) 测试仪器为英国 Thermo Fisher Scientific 公司生产 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪, Al K α 射线, 功率 150 W, 通过能量 20 eV, 用 C 1s(284.6 eV)校正催化剂表面 Co 元素的电子结合能.

2 结果与讨论

2.1 不同组成 Co-Al 复合氧化物的结构和性能

图 1 给出了不同组成 Co-Al 复合氧化物的 XRD 谱图, 均呈现出尖晶石(220)、(311)、(440)、(511)

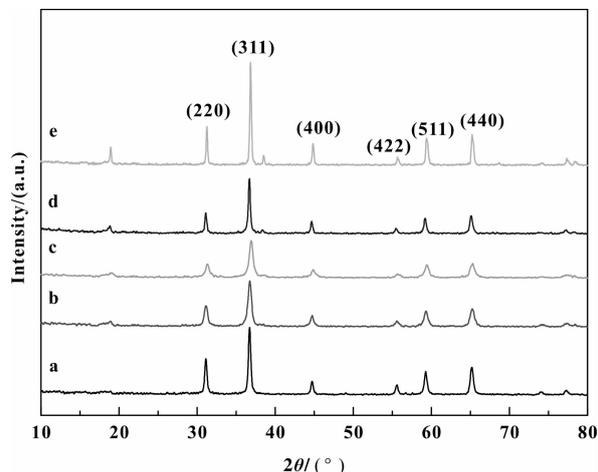


图 1 不同组成 Co-Al 复合氧化物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Co-Al spinel oxides with different compositions

a. CoAl₂O₄; b. CoCo_{0.5}Al_{1.5}O₄; c. CoCoAlO₄;

d. CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄; e. Co₃O₄

等特征晶面的衍射峰,说明制备的复合氧化物具有尖晶石结构.用 Scherrer 方程计算得到了这些样品的晶粒尺寸,在表 1 列出.表 1 还列出了催化剂的比表面积数据.可以看出: Co_3O_4 的比表面积很低,晶粒很大;随着 Al 含量的增多,Co-Al 催化剂的比表面积逐渐提高,晶粒显著减小. N_2O 分解反应遵循氧化-还原机理,可变价的钴离子才具有催化作用,氧化铝本身没有催化活性,却是活性组分的分散剂和支撑剂,所以高活性的催化剂需要适宜的组成,从图 2 可以看出:活性较高的催化剂组成是 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$.

表 1 不同组成 Co-Al 复合氧化物的比表面积和晶粒尺寸

Table 1 Surface area and crystallite size of Co-Al spinel oxides with different compositions

Catalysts	Crystallite size /(nm) ^a	BET surface area /(m ² · g ⁻¹)
CoAl_2O_4	36.7	46.2
$\text{CoCo}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$	18.7	46.7
CoCoAlO_4	18.6	42.6
$\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$	24.6	41.2
Co_3O_4	113.4	4.0

a. Calculated by Scherrer equation on the basis of (311) crystallographic plane data in XRD patterns.

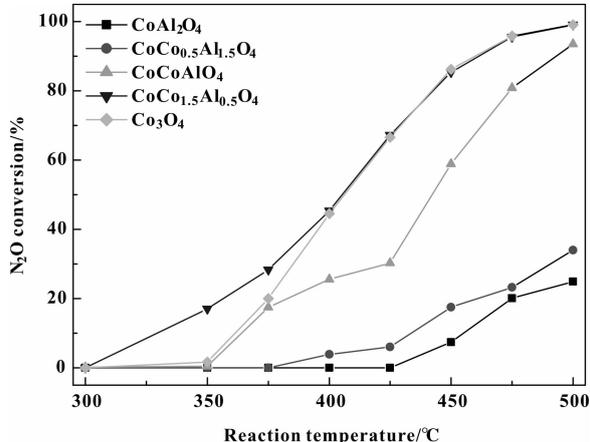


图 2 不同组成 Co-Al 复合氧化物上的 N_2O 转化率

Fig. 2 N_2O conversions over Co-Al spinel oxides with different compositions

图 3 为 Co-Al 复合氧化物的 H_2 -TPR 图谱. Co_3O_4 的 H_2 -TPR 曲线中, 250 ~ 400 °C 区间的耗氢

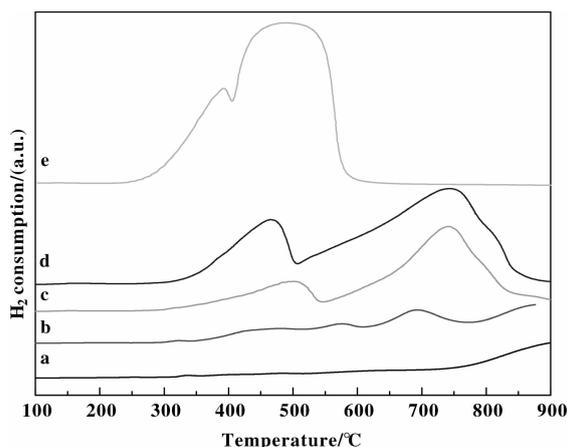
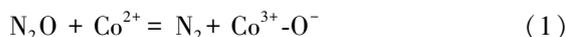


图 3 不同组成 Co-Al 复合氧化物的 H_2 -TPR 图谱

Fig. 3 H_2 -TPR profiles of Co-Al spinel oxides with different compositions

a. CoAl_2O_4 ; b. $\text{CoCo}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$; c. CoCoAlO_4 ;
d. $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$; e. Co_3O_4

峰(低温还原峰)、400 ~ 600 °C 区间的耗氢峰(高温还原峰)各归属于 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ 的还原.根据 Co_3O_4 的组成,其中 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 与 $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ 的理论耗氢量之比应为 1 : 3,这与图 3(e) 谱线的两个峰面积之比基本一致. CoAl_2O_4 中只有 Co^{2+} , 仅在 750 °C 以上的高温区出现了一个耗氢峰(图 3a, 归属于 $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$). $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ 、 Co_2AlO_4 、 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 3 个催化剂的 H_2 -TPR 曲线中, $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 还原温度范围分别为 350 ~ 600 °C、300 ~ 550 °C、300 ~ 500 °C, 而 600 ~ 900 °C、550 ~ 850 °C、500 ~ 850 °C 区间的高温耗氢峰归属为各样品中 $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. 由于 $\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ 、 Co_2AlO_4 、 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 中 Al 依次减少, Co 与 Al 的相互作用逐渐减弱, Co^{3+} 的还原越来越容易. 结合文献 [6], Co-Al 复合氧化物催化剂上的 N_2O 分解机理可用下式表示:



可以认为: Co^{3+} 还原温度(300 ~ 500 °C) 较低的 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 催化剂, 其中 $\text{Co}^{3+}\text{-O}^-$ 的物种易脱离, 根据式(2), 这与其较高的催化活性相吻合.

2.2 不同 pH 母液制备的 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 催化剂

图 4 为用不同 pH 母液制备 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 催化剂的 XRD 谱图, 各样品均呈现了尖晶石(311)、(220)、(511)、(440) 等晶面的衍射峰, 说明制备的催化剂具有尖晶石型物相结构.

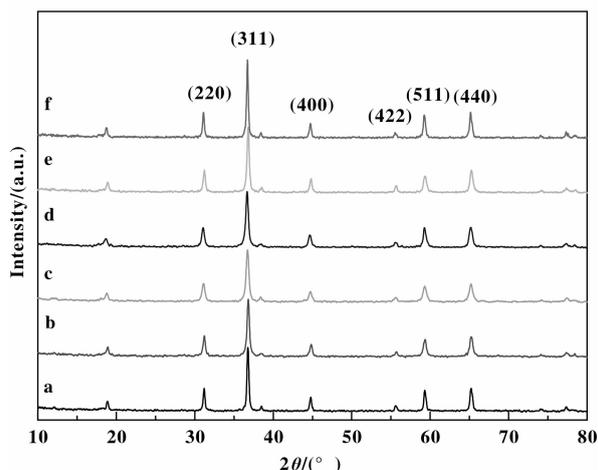


图 4 用不同 pH 值的母液制备 $CoCo_{1.5}Al_{0.5}O_4$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of $CoCo_{1.5}Al_{0.5}O_4$ prepared by using mother liquid with different pH values

- a. pH=0.5; b. pH=1; c. pH=2; d. pH=3;
e. pH=4; f. pH=5

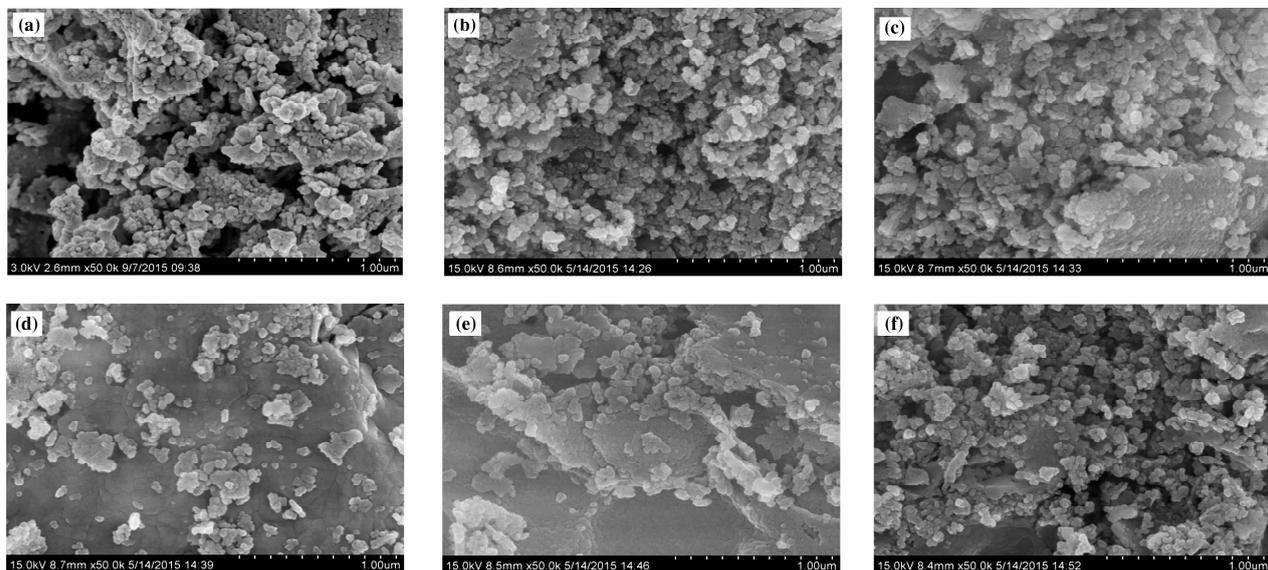


图 5 用不同 pH 值的母液制备 $CoCo_{1.5}Al_{0.5}O_4$ 催化剂的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of $CoCo_{1.5}Al_{0.5}O_4$ prepared by using mother liquid with different pH values

- a. pH=0.5; b. pH=1; c. pH=2; d. pH=3; e. pH=4; f. pH=5

不同用量配合剂制备 $CoCo_{1.5}Al_{0.5}O_4$ 催化剂的 XRD 谱图, 各样品均出现了尖晶石 (311)、(220)、(511)、(440) 等晶面的衍射峰, 催化剂为尖晶石型结构. SEM 图像(图 8)表明: $CoCo_{1.5}Al_{0.5}O_4$ ($n_c/n_m=1 \sim 2$) 催化剂的颗粒较均一, 而 $CoCo_{1.5}Al_{0.5}O_4$ ($n_c/n_m=0.5$) 催化剂的粒子较大. 这可能因为柠檬酸用量较少时, 金属离子不能被完全配位, 自由态

柠檬酸为三元羧酸, 溶液的酸碱环境影响其电离形式. pH 值小于 1 时, 柠檬酸主要以分子形式存在, 与金属离子的配合能力较弱, 柠檬酸对金属离子发生聚集的抑制作用不强. 随着 pH 值的增加, 柠檬酸的电离度逐渐增大, 与金属离子的配合程度逐渐增强, 制备的催化剂粒子较小; 但在过高的 pH 值溶液中, 柠檬酸根与金属离子的反应产物容易聚集甚至沉淀, 最终生成粒子较大的金属氧化物^[17-18]. 图 5 的 SEM 图像表明: 所有催化剂均为纳米粒子. 而表 2 数据表明: 用 pH=5 母液制备的催化剂粒子较大 (83.0 nm), 比表面积降至 $25.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 与之显著不同的是, pH=2 的催化剂晶粒较小 (24.6 nm)、比表面积较高 ($41.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 其催化活性也较高(图 6).

2.3 不同用量配合剂制备的 $CoCo_{1.5}Al_{0.5}O_4$

表 3 列出了 $CoCo_{1.5}Al_{0.5}O_4$ 催化剂的比表面积和晶粒尺寸数据, 其中 $n_c/n_m=1$ 催化剂的晶粒较小 (24.6 nm), 比表面积较高 ($41.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). 图 7 为

金属离子的浓度较高, 易发生团聚, 最终制得的氧化物粒子较大; 而柠檬酸用量较多时, 在催化剂焙烧过程中, 作为“燃料”的柠檬酸燃烧释放出了较多的热量, 可能引起催化剂粒子烧结, 导致催化剂晶粒变大、比表面积降低, 降低了催化剂的活性^[19-20]. 从图 9 可以看出, 柠檬酸用量适中的 $CoCo_{1.5}Al_{0.5}O_4$ ($n_c/n_m=1$) 催化剂活性较高.

表2 用不同 pH 值的母液制备 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 催化剂的比表面积和晶粒尺寸Table 2 Surface area and crystallite size of $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ prepared by using mother liquid with different pH values

Catalysts	Crystallite size /(nm) ^a	BET surface area /(m ² · g ⁻¹)
$\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ (pH=0.5)	39.6	20.1
$\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ (pH=1)	40.6	38.1
$\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ (pH=2)	24.6	41.2
$\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ (pH=3)	26.3	46.3
$\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ (pH=4)	46.4	35.5
$\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ (pH=5)	83.0	25.7

a. Calculated by Scherrer equation on the basis of (311) crystallographic plane data in XRD patterns.

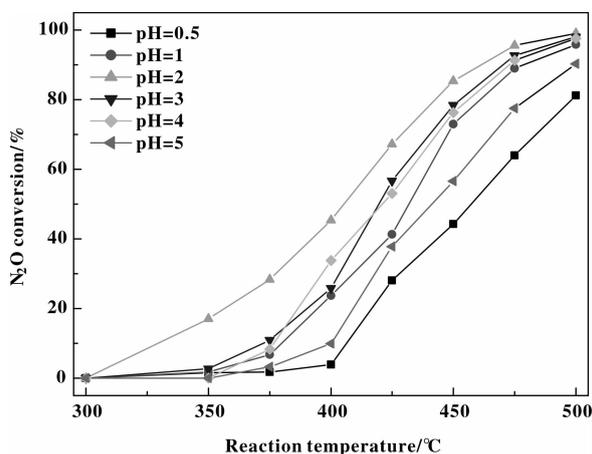


图6 用不同 pH 值的母液制备 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 催化剂上的 N_2O 转化率

Fig. 6 N_2O conversions over $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ prepared by using mother liquid with different pH values

表3 不同用量柠檬酸制备的 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 催化剂的比表面积及晶粒尺寸

Table 3 Surface area and crystallite size of $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ with different dosage of citric acid

Catalysts	Crystallite size /(nm) ^a	BET surface area /(m ² · g ⁻¹)
$n_c/n_m = 0.5$	37.4	22.9
$n_c/n_m = 1$	24.6	41.2
$n_c/n_m = 1.5$	74.7	25.8
$n_c/n_m = 2$	59.9	27.1
$n_c/n_m = 2.5$	46.4	25.5

a. Calculated by Scherrer equation on the basis of (311) crystallographic plane data in XRD patterns.

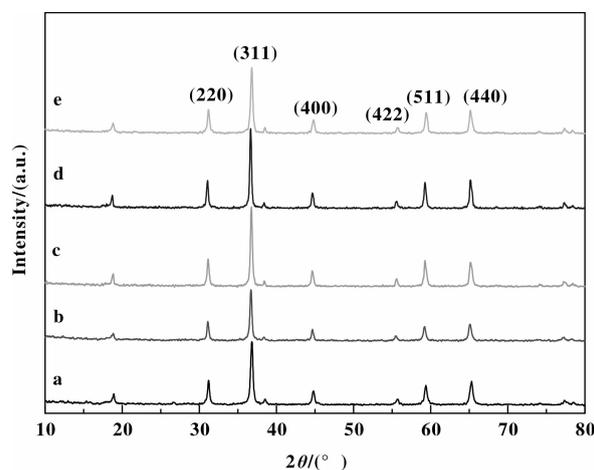


图7 不同用量柠檬酸制备的 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ with different dosage of citric acid

a. $n_c/n_m = 0.5$; b. $n_c/n_m = 1$; c. $n_c/n_m = 1.5$;
d. $n_c/n_m = 2$; e. $n_c/n_m = 2.5$

2.4 K 改性 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 催化剂的结构和活性

综合以上结果, 组成为 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 、母液 pH=2、柠檬酸/金属离子摩尔比为 1 时制备的催化剂 $\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ (pH=2, $n_c/n_m = 1$) 活性较高, 为了进一步提高催化活性, 在其表面浸渍 K_2CO_3 溶液, 制备了 K 改性催化剂。

图 10 为 $\text{K}/\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 的 XRD 谱图, K 改性催化剂均出现尖晶石特征衍射峰, 没有 K 物种的衍射峰出现, 说明 K 粒子的表面分散度较高。表 4 列出了 $\text{K}/\text{CoCo}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 催化剂的比表面积和晶粒尺寸数据, 与未改性催化剂相比, K 改性催化剂的比表面积有所降低, 晶粒变大。

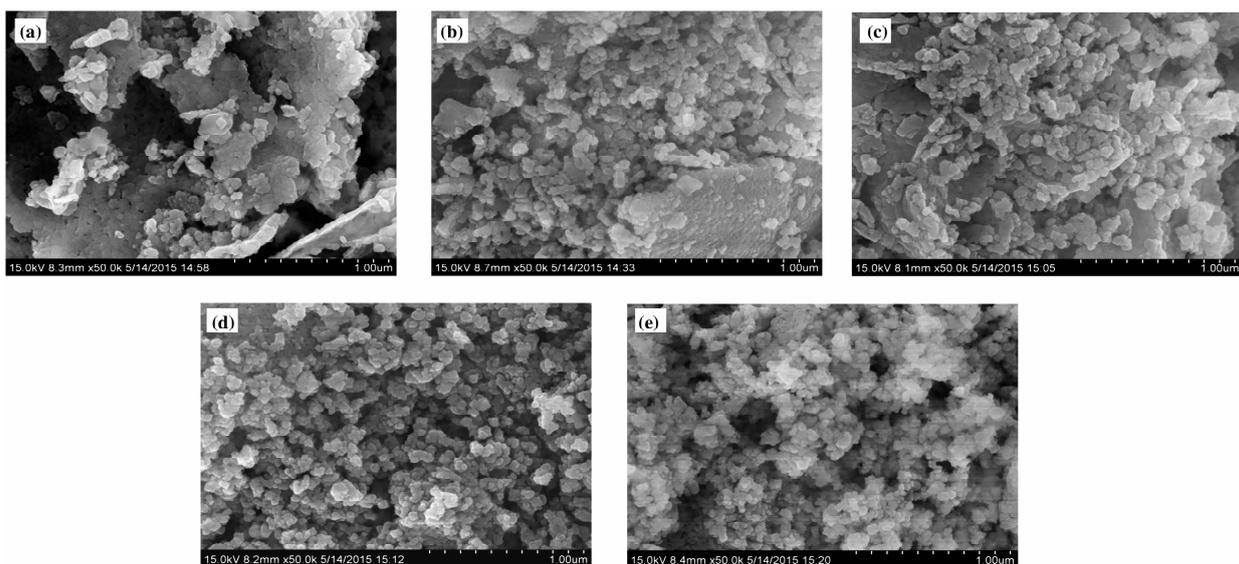


图 8 不同用量柠檬酸制备 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 催化剂的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ with different dosage of citric acid

a. $n_c/n_m=0.5$; b. $n_c/n_m=1$; c. $n_c/n_m=1.5$; d. $n_c/n_m=2$; e. $n_c/n_m=2.5$

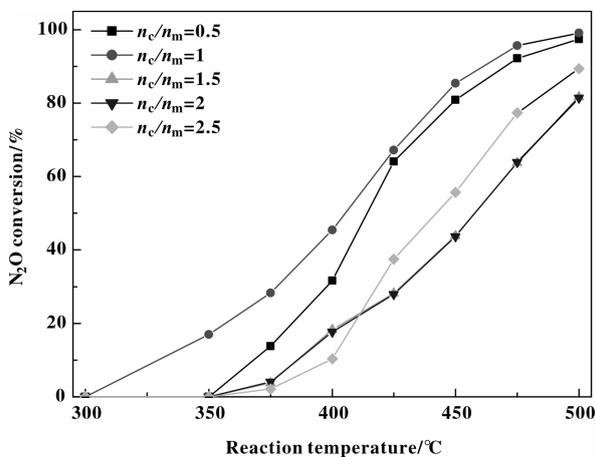


图 9 不同用量柠檬酸制备的 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 催化剂上的 N₂O 转化率

Fig. 9 N₂O conversions over CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ with different dosage of citric acid

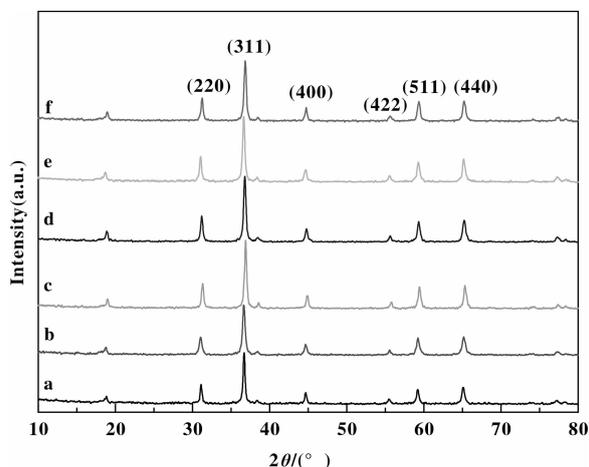


图 10 K 改性 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD patterns of K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ catalysts

a. CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄; b. 0.01K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄; c. 0.02K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄; d. 0.03K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄; e. 0.04K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄; f. 0.05K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄

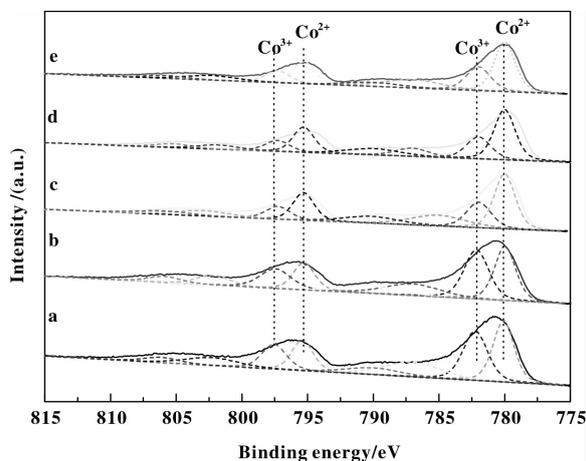
图 11 为 K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 催化剂的 XPS 谱图, 表 4 列出了其中 Co 元素的分峰拟合数据. CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 表面 Co 2p_{3/2} 的电子结合能为 780.1 eV 和 782.2 eV, 分属为 Co²⁺ 和 Co³⁺, 而改性催化剂表面 Co 2p_{3/2} 的结合能降低了 0.1 ~ 0.2 eV, 这表明 K 的给电子作用增大了 Co 元素周围的电子云密度. 除了 0.01K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄, 改性催化剂表面的 Co²⁺/Co³⁺ 之比均高于未改性催化剂, 说明 K 的改性稳定了催化剂表面的低价态 Co²⁺. 根据 N₂O 分解机

理(N₂O+Co²⁺=N₂+Co³⁺-O⁻, 式 1), Co²⁺ 是催化剂表面活性位, Co²⁺ 增多有利于 N₂O 的吸附和活化. 图 12 是 K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 的 H₂-TPR 图谱, 与未改性催化剂相比, K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 的还原温度发生了前移, 说明 K 的加入弱化了催化剂 Co³⁺-O⁻ 键, 氧化物种易脱离, 根据 N₂O 分解机理(2Co³⁺-O⁻→2Co²⁺+O₂, 式 2), 这有助于 N₂O 分解反应的进

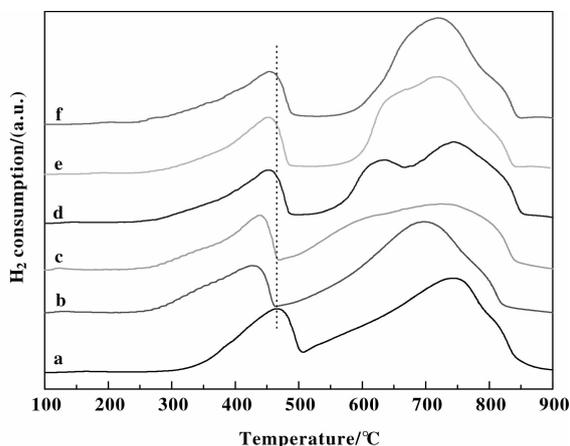
表 4 K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 催化剂的晶粒尺寸, 比表面积和 XPS 数据Table 4 Crystallite size, specific surface area, and XPS data of K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ catalysts

Catalysts	Crystallite size /nm ^a	BET surface area /(m ² ·g ⁻¹)	Binding energies of Co 2p _{3/2} /eV		Co ²⁺ /Co ³⁺ ratio
			Co ²⁺	Co ³⁺	
CoCo _{1.5} Al _{0.5} O ₄	24.6	41.2	780.1	782.2	1.34
0.01K/CoCo _{1.5} Al _{0.5} O ₄	29.7	42.9	780.0	782.1	1.13
0.02K/CoCo _{1.5} Al _{0.5} O ₄	33.1	30.8	780.0	782.0	1.76
0.03K/CoCo _{1.5} Al _{0.5} O ₄	32.0	26.2	780.0	782.0	1.51
0.04K/CoCo _{1.5} Al _{0.5} O ₄	33.2	27.4	780.0	782.0	1.89

a. Calculated by Scherrer equation on the basis of (311) crystallographic plane data in XRD patterns.

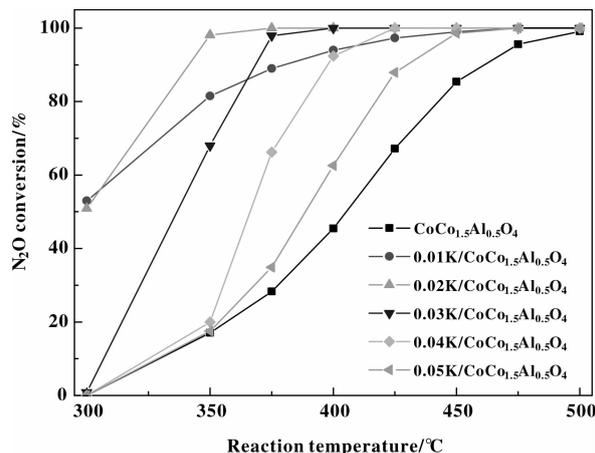
图 11 K 改性 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 催化剂表面 Co 元素的 XPS 图谱Fig. 11 XPS spectra of Co 2p in K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ catalysts

- a. CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄; b. 0.01K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄;
c. 0.02K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄; d. 0.03K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄;
e. 0.04K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄

图 12 K 改性 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 催化剂的 H₂-TPR 图谱Fig. 12 H₂-TPR profiles of K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ catalysts

- a. CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄; b. 0.01K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄;
c. 0.02K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄; d. 0.03K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄;
e. 0.04K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄; f. 0.05K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄

行, 因而 K 改性催化剂的活性高于未改性催化剂 (图 13), 其中 K/Co=0.02 催化剂的活性最高, 有氧气氛 375 °C 反应 N₂O 完全分解.

图 13 K 改性 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 的催化活性Fig. 13 N₂O conversions over K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ catalysts

2.5 有氧有水条件下的 K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄

总结以上结果, 组成为 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄、母液 pH=2、柠檬酸/金属离子(摩尔比)=1 时制备的催化剂活性较高, 在其表面负载适量 K₂CO₃, 制备的 0.02K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 催化剂活性又有显著提高. 图 14 给出了有氧有水气氛 0.02K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 的活性数据, 可以看出: 水汽的存在明显降低了催化剂的活性, 这可能由于水分子在催化剂表面的活性位上发生了吸附分解, 进而活性位羟基化, 抑制了 N₂O 的吸附活化和分解反应^[21]. 尽管如此, 0.02K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 在有氧有水条件 400 °C 反应, N₂O 完全分解. 与 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 相比, K 改性催化剂有较高的活性和抗水性.

图 15 给出了催化剂的稳定性数据. 可以看出: 400 °C 连续反应 50 h, K 改性和未改性催化剂均有

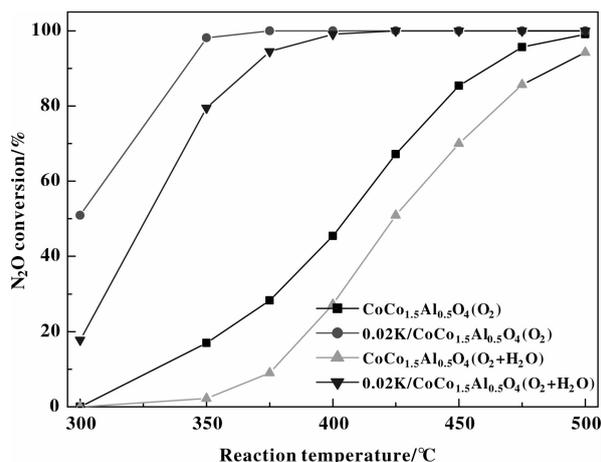
图 14 有氧有水气氛 K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 催化剂的初活性

Fig. 14 The initial activity of K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ in the presence of oxygen and steam

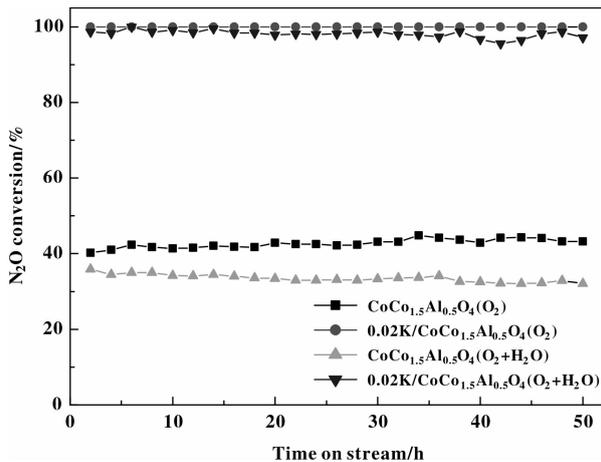
图 15 400 °C 反应时 K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 催化剂的稳定性

Fig. 15 Catalytic stability of K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ catalyst for N₂O decomposition at 400 °C

较好的稳定性. 其中 0.02K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 在有氧气氛的 N₂O 转化率为 100%, 有氧有水气氛 N₂O 转化率达 97.1%, 未改性催化剂上的 N₂O 转化率分别为 43.2% 和 32.1%, 相比较而言, K 改性催化剂的稳定性又优于未改性催化剂.

3 结论

3.1 用 Al 取代 Co₃O₄ 中部分 Co 制备 Co-Al 复合氧化物, 提高了催化剂的比表面积和催化活性. 其中组成为 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄、母液 pH = 2、柠檬酸/金属离子摩尔比为 1 时制备的催化剂活性较高.

3.2 在 CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 表面浸渍 K₂CO₃ 溶液

制得的 K 改性催化剂, 增加了表面钴离子周围的电子云密度, 稳定了低价态 Co²⁺, 弱化了 Co—O 化学键, 提高了催化剂活性. 0.02K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ 在 400 °C 连续反应 50 h, 有氧无水、有氧有水气氛 N₂O 转化率分别达 100%、97.1%, 催化剂活性和稳定性较高.

参考文献:

- [1] a. Li Meng-li (李孟丽), Yang Xiao-long (杨晓龙), Tang Li-ping (唐立平), *et al.* Catalysts for catalytic decomposition of nitrous oxide (N₂O 的催化分解研究) [J]. *Prog Chem* (化学进展), 2012, **24**(9): 1801–1817.
b. Li Hui-juan (李惠娟), Jiang Xiao-yuan (蒋晓原), Zheng Xiao-ming (郑小明). Non-thermal-plasma-combined with selective catalytic reaction of NO by CH₄ over CuO/CeO₂/TiO₂/γ-Al₂O₃ catalyst (介质阻挡等离子体放电辅助 CuO/CeO₂/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂脱除 NO 的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 157–164.
c. Liu Peng-fei (刘鹏飞), Lou Xiao-rong (娄晓荣), He Kai (何凯), *et al.* Effects of surfactants on the structure and catalytic performance of Fe-Mn/ZSM-5/CC monolithic honeycomb catalyst (表面活性剂对 Fe-Mn/ZSM-5/CC 整体式催化剂结构及 NO_x 催化还原性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 227–233.
- [2] Cürdaneli P E, Özkar S. Ruthenium (III) ion-exchanged zeolite Y as highly active and reusable catalyst in decomposition of nitrous oxide to sole nitrogen and oxygen [J]. *Micro Mes Mat*, 2014, **196**: 51–58.
- [3] van Eck E R H, Pieterse J A Z, Kentgens A P M. Framework and extra-framework aluminium in wet ion exchanged Fe-ZSM5 and the effect of steam during the decomposition of N₂O [J]. *Sol Sta Nucl Magn Res*, 2011, **39**(3/4): 99–105.
- [4] Beyer H, Emmerich J, Chatziapostolou K, *et al.* Decomposition of nitrous oxide by rhodium catalysts: Effect of rhodium particle size and metal oxide support [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2011, **391**(1/2): 411–416.
- [5] Parres-Esclapez S, Illán-Gómez M J, Salinas-Martínez de Lecea C, *et al.* On the importance of the catalyst redox properties in the N₂O decomposition over alumina and ceria supported Rh, Pd, Pt [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **96**(3/4): 370–378.
- [6] Xu Li (薛莉), He Hong (贺泓). Catalytic decompo-

- sition of N_2O over Co-M (M = La, Ce, Fe, Cu, Cr) mixed oxides (Co-M (M=La, Ce, Fe, Cu, Cr)复合金属氧化物催化分解 N_2O) [J]. *Acta Phys - Chim Sin* (物理化学学报), 2007, **23**(5): 664-670.
- [7] Abu-Zied B M, Soliman S A, Abdellah S E. Pure and Ni-substituted Co_3O_4 spinel catalysts for direct N_2O decomposition[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2014, **35**(7): 1105-1112.
- [8] Stelmachowski P, Maniak G, Kaczmarczyk J, *et al.* Mg and Al substituted cobalt spinels as catalysts for low temperature de N_2O —Evidence for octahedral cobalt active sites[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **146**: 105-111.
- [9] Franken T, Palkovits R. Investigation of potassium doped mixed spinels $Cu_xCo_{3-x}O_4$ as catalysts for an efficient N_2O decomposition in real reaction conditions[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **176/177**: 298-305.
- [10] Feng Ming(冯鸣), Pan Yan-fei(潘燕飞), Xu Xiu-feng(徐秀峰). Recent progress in catalysts of nitrous oxide catalytic decomposition(氧化亚氮分解催化剂的研究进展)[J]. *Environ Pro Chem Ind*(化工环保), 2012, **32**(6): 516-520.
- [11] Dou Z, Zhang H J, Pan Y F, *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over potassium-modified Cu-Co spinel oxides [J]. *J Fuel Chem Tech*, 2014, **42**(2): 238-245.
- [12] Wang Jian(王建), Dou Zhe(窦喆), Pan Yan-fei(潘燕飞), *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over $Mn_xCo_{3-x}O_4$ mixed oxides and modified catalysts ($Mn_xCo_{3-x}O_4$ 复合氧化物及改性催化剂催化分解 N_2O) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(3): 246-255.
- [13] Wang J, Feng M, Zhang H J, *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over Mg-Fe mixed oxides[J]. *J Fuel Chem Tech*, 2014, **42**(12): 1464-1469.
- [14] Wang Jian(王建), Zhang Hai-jie(张海杰), Xu Xiu-feng(徐秀峰). Catalytic decomposition of N_2O over $Cu_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ and $Ni_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ spinel oxides (N_2O 在 $Cu_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ 和 $Ni_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ 复合氧化物催化剂上的分解反应) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(1): 75-80.
- [15] Zhang H J, Wang J, Xu X F. Catalytic decomposition of N_2O over $Ni_xCo_{1-x}CoAlO_4$ spinel oxides prepared by sol-gel method[J]. *J Fuel Chem Tech*, 2015, **43**(1): 81-87.
- [16] Zhang Hai-jie(张海杰), Wang Jian(王建), Dou Zhe(窦喆), *et al.* The catalytic activity of N_2O decomposition over Cu-Co-Al mixed oxides (Cu-Co-Al 复合氧化物在 N_2O 分解反应中的催化活性) [J]. *Petrochem Tech* (石油化工), 2015, **44**(2): 235-240.
- [17] Kwak B K, Park D S, Yun Y S, *et al.* Preparation and characterization of nanocrystalline $CuAl_2O_4$ spinel catalysts by sol-gel method for the hydrogenolysis of glycerol [J]. *Catal Commun*, 2012, **24**: 90-95.
- [18] Zhang H J, Jia X L, Yan Y J, *et al.* The effect of the concentration of citric acid and pH values on the preparation of $MgAl_2O_4$ ultrafine power by citrate sol-gel process [J]. *Mater Res Bull*, 2004, **39**(6): 839-850.
- [19] Saberi A, Golestani-Fard F, Sarpoolaky H, *et al.* Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate-citrate combustion route [J]. *J Alloys Compd*, 2008, **462**(1/2): 142-146.
- [20] Ebrahimi S A S, Masoudpanah S M. Effects of pH and citric acid content on the structure and magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles synthesized by a sol-gel autocombustion method[J]. *J Magn Magn Mater*, 2014, **357**: 77-81.
- [21] Yan L, Ren T, Wang X, *et al.* Excellent catalytic of $Zn_xCo_{1-x}Co_2O_4$ spinel catalyst for the decomposition of nitrous oxide[J]. *Catal Commun*, 2003, **4**(10): 505-509.

The Preparation Parameters Screening of Co-Al Spinel Oxides for N₂O Catalytic Decomposition

WU Cang-cang, ZHANG Hai-jie, WANG Jian, XU Xiu-feng
(*Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai 264005, China*)

Abstract: A series of Co-Al mixed oxides, such as CoAl₂O₄, CoCo_{0.5}Al_{1.5}O₄, CoCoAlO₄, CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄, Co₃O₄, were prepared by sol-gel method using citric acid as chelating agent and applied in N₂O decomposition reaction. These catalysts were characterized by means of techniques such as N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), temperature-programmed reduction of hydrogen (H₂-TPR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effect of mixed oxides compositions, pH values of mother liquid, and chelating agent contents on catalysts activity was investigated. The results show that the replacement of Co in Co₃O₄ by Al increased the specific surface area and enhanced the catalytic activity. Of these Co-Al mixed oxides, the optimal one was CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ with mother liquid pH value of 2 and the molar ratio of nitric acid to total metallic ions of 1. In the case of K₂CO₃-modified CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ catalyst, we found that the electron density of cobalt species was increased and oxygen species removal was promoted, thus Co-O bond was weakened and N₂O decomposition was enhanced. Of these K-modified catalysts, 0.02K/CoCo_{1.5}Al_{0.5}O₄ exhibited good catalytic activity and stability, *e. g.* N₂O conversion kept 97.1% at 400 °C after continuous reaction for 50 h even in the co-presence of oxygen and steam.

Key words: catalytic decomposition of N₂O, sol-gel method; Co-Al mixed oxides catalysts; preparation parameters; K-modified catalysts