

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## Co-M(M=La, Ce, Fe, Mn, Cu, Cr)复合金属氧化物催化分解 N<sub>2</sub>O

薛莉 贺泓\*

(中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

**摘要:** 通过共沉淀法制备了一系列 Co-M(M = La, Ce, Fe, Mn, Cu, Cr)复合金属氧化物及纯 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂, 考察了其催化分解 N<sub>2</sub>O 的活性. 结果表明在研究的系列催化剂中, Co-Ce 复合氧化物催化剂具有最好的催化分解 N<sub>2</sub>O 的活性; 其活性与 Ce/Co 摩尔比有直接的关系, 当 Ce/Co 摩尔比为 0.05 时(CoCe0.05 催化剂)催化活性最佳; 当有 NO 和 O<sub>2</sub> 共存时, 可能在催化剂活性中心上形成表面硝酸盐或亚硝酸盐吸附物种而使其活性受到较大影响. 通过对 Co-M 催化剂的 XRD、BET、O<sub>2</sub>-TPD 及 H<sub>2</sub>-TPR 等表征结果的分析, 发现作为主要活性位的 Co<sup>2+</sup> 的氧化还原能力是影响催化剂活性的主要原因. 这是因为根据反应机理, N<sub>2</sub>O 的表面分解步骤与 Co<sup>2+</sup> 氧化成 Co<sup>3+</sup> 的能力相关, 而吸附氧的脱附与 Co<sup>3+</sup> 还原成 Co<sup>2+</sup> 的能力相关. 在所研究的催化剂中, 添加除 CeO<sub>2</sub> 之外的其它过渡金属氧化物时, 催化剂中 Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> 的氧化还原能力降低, 因此其催化性能降低. 另外, 添加不同过渡金属氧化物也改变了 N<sub>2</sub>O 催化分解反应的速控步骤.

**关键词:** 四氧化三钴; 二氧化铈; 尖晶石; 氧化亚氮催化分解; 复合金属氧化物催化剂

**中图分类号:** O643

## Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O over Co-M (M=La, Ce, Fe, Mn, Cu, Cr) Composite Oxide Catalysts

XUE Li HE Hong\*

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China)

**Abstract:** A series of Co-M (M=La, Ce, Fe, Mn, Cu, Cr) composite oxide catalysts were prepared by co-precipitation method and tested in catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O. The results showed that Co-Ce composite oxide with Ce/Co molar ratio of 0.05 (CoCe0.05 catalyst) performed best in the N<sub>2</sub>O decomposition reaction. The presence of NO and O<sub>2</sub> in the feed affected the decomposition rate of N<sub>2</sub>O over CoCe0.05 by adsorption of nitrate or nitrite species on the active site. The XRD, BET, O<sub>2</sub>-TPD, and H<sub>2</sub>-TPR methods were used to characterize the Co-M mixed catalysts. The analysis results showed that the redox ability of the active site (Co<sup>2+</sup>) was very important for the decomposition of N<sub>2</sub>O over these catalysts. The surface decomposition of N<sub>2</sub>O was accompanied by the oxidation of Co<sup>2+</sup> to Co<sup>3+</sup>, and the desorption of surface oxygen was accompanied by the reduction of Co<sup>3+</sup> to Co<sup>2+</sup>. The addition of other transition metal oxides except CeO<sub>2</sub> lowered the redox ability of Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>, and thus lowered the catalytic activities for the decomposition of N<sub>2</sub>O. In addition, the rate-determining step of the catalytic N<sub>2</sub>O decomposition was also influenced by the addition of various metal oxides.

**Key Words:** Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; CeO<sub>2</sub>; Spinel; Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O; Composite oxide catalyst

氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)是一种无色、有微弱甜味的气体. 由于 N<sub>2</sub>O 本身对人体并不具有明显毒性, 长期

以来都不被看作是污染气体. 但近十几年来研究发现, N<sub>2</sub>O 是一种重要的温室气体, 并且对臭氧层有

Received: October 8, 2006; Revised: December 27, 2006; Published on Web: April 11, 2007.

\*Corresponding author. Email: honghe@rcees.ac.cn; Tel: +8610-62849123.

国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB719503)和杰出青年科学基金(20425722)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

破坏作用<sup>[1,2]</sup>. 一般认为, 目前的大气温室气体成分中 N<sub>2</sub>O 对于地球变暖的贡献程度仅次于 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 这两种最常见的温室气体. 但由于 N<sub>2</sub>O 在对流层中非常稳定, 平均寿命长达 150 年, 它的温室效应分别是 CO<sub>2</sub> 的 310 倍, CH<sub>4</sub> 的 21 倍<sup>[3]</sup>. 工业革命以来, 各种工业生产过程造成了大气中 N<sub>2</sub>O 浓度的持续升高. 如硝酸的生产, 以及采用硝酸作为氧化剂的尼龙 66 单体己二酸的生产<sup>[2,4]</sup>、化石燃料和垃圾的燃烧等<sup>[5]</sup>. 其中特别需要引起注意的是, 为控制机动车和锅炉燃烧尾气污染排放而加装的尾气净化催化转化器在将 NO<sub>x</sub> 转化成 N<sub>2</sub> 的同时也会产生一定量的 N<sub>2</sub>O. 随着城市汽车保有量的增加, 这已经成为大气中 N<sub>2</sub>O 的一个新的来源<sup>[3,5,6]</sup>.

N<sub>2</sub>O 的直接催化分解是消除它的一种非常重要的方法. 催化体系可以分为贵金属催化剂、金属氧化物催化剂以及分子筛催化剂等<sup>[5]</sup>. 其中钴的氧化物 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 催化剂表现出较好的中低温活性. Qian 等<sup>[7]</sup> 研究发现向 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中添加 Mg 可以有效提高催化剂的比表面积和催化活性. Yan 等<sup>[8,9]</sup> 也发现向 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中添加少量 Zn、Ni 或 Mg 时, 催化剂的活性得到进一步的提高. 为了考察其它过渡金属氧化物对 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂活性的影响, 本文采用共沉淀法制备了一系列添加了 La、Ce、Cu、Mn、Cr、Fe 等过渡金属氧化物的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂(即 Co-M 复合氧化物), 对其催化活性进行了考察. 并采用 X 射线衍射(XRD)、比表面积测定(BET)、氧气程序升温脱附(O<sub>2</sub>-TPD)、氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)等表征手段对 Co-M 复合氧化物催化剂进行了表征, 对不同氧化物对 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂催化分解 N<sub>2</sub>O 活性的影响进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

催化剂采用共沉淀法制备. 按照一定比例取适量过渡金属的硝酸盐及 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 配制成一定浓度的溶液, 采用 1 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液作为沉淀剂, 在室温下调节 pH 值为 9, 将所得到的沉淀在室温下老化 4 h, 过滤, 洗涤, 并于 120 °C 干燥过夜, 最后于 400 °C 焙烧 2 h 得到催化剂成品. 不作特别说明时, 所制备的 Co-M 复合氧化物 M/Co 摩尔比均为 0.2; 对于催化活性较好的 Co-Ce 复合氧化物催化剂, 制备了不同 Ce/Co 摩尔比的催化剂. 所有制备的催化剂用 CoM<sub>x</sub> 表示, 其中 M 表示过渡金属, x 表示 M/Co 的摩尔比.

### 1.2 催化剂性能评价

催化剂的性能评价在常压固定床石英管反应器中进行, 催化剂用量为 0.5 g. 反应前催化剂在 φ(O<sub>2</sub>)=20% 的 O<sub>2</sub>/Ar 气氛中于 400 °C 处理 0.5 h, 然后降温至反应温度, 切换至 φ(N<sub>2</sub>O)=0.1% 反应气体(Ar 为平衡气, 占 99.9%), 气体总流量 150 mL·min<sup>-1</sup>, W/F=0.2 g·s·mL<sup>-1</sup>(W 为催化剂的用量(g), F 为反应气体流量(mL·s<sup>-1</sup>)). 在 2.1.2 部分考察反应气氛对催化剂性能影响时, 反应气体组成分别为, (1) φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%; (2) φ(O<sub>2</sub>)=10%, φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%; (3) φ(H<sub>2</sub>O)=3%, φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%; (4) φ(NO)=0.03%, φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%, (5) φ(NO)=0.03%, φ(O<sub>2</sub>)=4%, φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%, (6) φ(NO)=0.03%, φ(O<sub>2</sub>)=4%, φ(H<sub>2</sub>O)=3%, φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%, Ar 为平衡气; 其余条件与前面的活性评价实验相同. 反应物和产物采用配有热导检测器和自动进样器的 Agilent 6890N 气相色谱仪检测, 柱温 40 °C, 载气(He)的流速为 20 mL·min<sup>-1</sup>, 5A 分子筛填充柱(分离 N<sub>2</sub>O)和 Porapak Q 填充柱(分离 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 和 NO)可以实现对分析物的完全分离. 在所有的评价实验中, N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 是唯一检测到的 N<sub>2</sub>O 的分解产物. 催化剂的活性以 N<sub>2</sub>O 的转化率表示.

### 1.3 催化剂表征

样品的 X 射线衍射(XRD)分析在日本理学公司的 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K<sub>α</sub> 射线, λ=0.15406 nm, 电压 40 kV, 电流 100 mA. 平均粒径根据 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(440)晶面的衍射数据由 Scherrer 公式计算得到.

样品的比表面积测定(BET)在美国 Quantasorb 吸附分析仪上进行. 采用 -196 °C 下, N<sub>2</sub> 吸附法测定.

催化剂的氧气程序升温脱附(O<sub>2</sub>-TPD)实验在内径为 4 mm 的石英管中进行, 样品用量为 200 mg, 脱附下来的气体用质谱(Hiden Mass)检测质荷比为 32(O<sub>2</sub>)的信号. 具体实验步骤如下: 首先将样品在 400 °C、30 mL·min<sup>-1</sup>的 φ(N<sub>2</sub>O)=2% 的 N<sub>2</sub>O/Ar 气氛中预处理 1 h, 在相同气氛中冷至室温, 并在室温下保持 0.5 h; 然后在室温下通 He 吹扫 1 h, 以除去表面物理吸附的 O<sub>2</sub>; 最后在 30 mL·min<sup>-1</sup> He 中, 以 30 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率进行程序升温脱附实验.

催化剂的氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)实验也在上述装置中进行. 具体实验步骤如下: 首先将 50 mg 样品在 400 °C、30 mL·min<sup>-1</sup>的 φ(O<sub>2</sub>)=20% 的 O<sub>2</sub>/He 气氛中预处理 1 h, 在相同气氛中冷至室温; 室温下通 He 吹扫后, 切换为 30 mL·min<sup>-1</sup> φ(H<sub>2</sub>)=5% 的 H<sub>2</sub>/Ar,

并以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率进行程序升温还原实验, 质谱(Hiden Mass)检测质荷比为  $2(\text{H}_2)$  的信号。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的催化性能

#### 2.1.1 CoM0.2 复合氧化物催化剂的催化性能

图 1 给出了 CoM0.2 催化剂催化分解  $\text{N}_2\text{O}$  的活性. 由图中可以看出, CoCe0.2 复合氧化物在该系列催化剂中具有最高的催化活性, 可在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右达到对  $\varphi(\text{N}_2\text{O})=0.1\%$  的  $\text{N}_2\text{O}$  完全消除, 其次为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂, 其余 CoM0.2 复合氧化物催化剂的活性均不同程度的低于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂, 即在所考察的过渡金属氧化物中, 只有添加 Ce 的氧化物可以明显提高  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂催化分解  $\text{N}_2\text{O}$  的活性。

研究表明<sup>[5,10]</sup>,  $\text{N}_2\text{O}$  的催化分解反应在具有氧化还原性质的活性位上进行:  $\text{N}_2\text{O}$  首先由活性位(\*)获得电子, 填充到其反键轨道中, 使得 N—O 键变弱, 并进一步断开, 生成  $\text{N}_2$  和表面氧物种  $\text{O}^{-*}$  (方程式(1)— $\text{N}_2\text{O}$  表面分解步骤); 继而表面氧物种  $\text{O}^{-*}$  相互结合生成  $\text{O}_2$ , 并从活性位上脱附下来(方程式(2)—吸附氧脱附步骤), 同时将电子传递回活性位, 然后开始新一轮的循环. 根据该反应机理, 具有氧化还原能力的含有多种价态的过渡金属可充当这样的活性位,



$\text{Co}_3\text{O}_4$  中正是因为存在  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  氧化还原对, 所以该催化剂对  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解反应表现出较高的催化

活性<sup>[5]</sup>. 在 Co-M 复合氧化物催化剂上,  $\text{Co}^{2+}$  可能仍是主要的活性位, 但其它氧化物的存在时可能导致: (1)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  结构和比表面积发生变化; (2) Co-M 之间发生相互作用, 因而使催化剂活性相对于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  发生变化. 在本实验中, 这两方面综合作用的结果使得 Co-M 催化剂的催化活性顺序为,  $\text{CoCe0.2} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CoLa0.2} \approx \text{CoCu0.2} > \text{CoMn0.2} \approx \text{CoCr0.2} > \text{CoFe0.2}$ .

#### 2.1.2 CoCex 复合氧化物催化剂的催化性能

由于 Ce 氧化物的添加能够明显提高  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的催化活性, 在接下来的实验中, 继续考察 Ce 氧化物的添加量对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化性能的影响. 图 2 中给出了不同 Ce/Co 摩尔比的 CoCex 复合氧化物催化剂的活性评价结果. 从图中可以看出, Ce 的添加量存在一个最佳值, 即当 Ce/Co 摩尔比为 0.05 时 (CoCe0.05 催化剂), 催化剂表现出最高的催化活性, 可在  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右实现对  $0.1\%$   $\text{N}_2\text{O}$  的完全消除. 由于最佳的 Ce 添加量相对较低, 说明在钴铈复合氧化物催化剂中  $\text{Co}^{2+}$  应该是主要的活性位, Ce 与 Co 之间的某种相互作用使得活性位的性质发生改变, 催化剂的活性得到提高. 与文献[11]中报道的 Co, Mg-Al 类水滑石分解产物催化剂相比,  $100\%$  转化温度降低  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右. 但与 Yan 等<sup>[8,9]</sup> 报道的添加 Mg、Zn 或 Ni 的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比, 活性略偏低。

在实际工业尾气中,  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$  等气体往往与  $\text{N}_2\text{O}$  共同存在, 它们对  $\text{N}_2\text{O}$  的催化分解反应具有一定影响<sup>[9]</sup>. 为了考察这些气体的影响, 在 CoCe0.05 催化剂上进行了反应气氛影响实验. 图 3 中总结了各种反应气氛下  $\text{N}_2\text{O}$  转化率达到  $50\%$  和  $100\%$  的温度 ( $T_{50}$  和

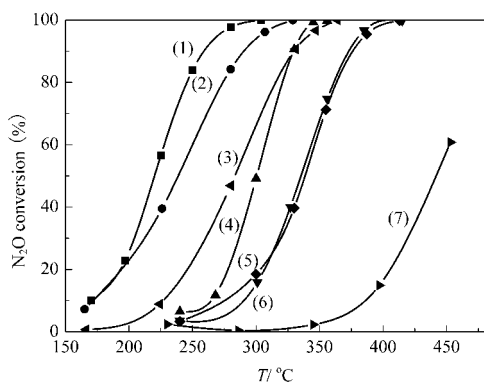


图 1 CoM0.2 复合氧化物催化剂催化  $\text{N}_2\text{O}$  直接分解的活性

Fig.1 Decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  over CoM0.2

(M = La, Ce, Cu, Mn, Cr, Fe) composite oxide catalysts

(1) CoCe0.2, (2)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (3) CoLa0.2, (4) CoCu0.2, (5) CoCr0.2,

(6) CoMn0.2, (7) CoFe0.2; reaction conditions:  $\varphi(\text{N}_2\text{O})=0.1\%$ ,

$\varphi(\text{Ar})=99.9\%$ ,  $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $W/F=0.2\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}$

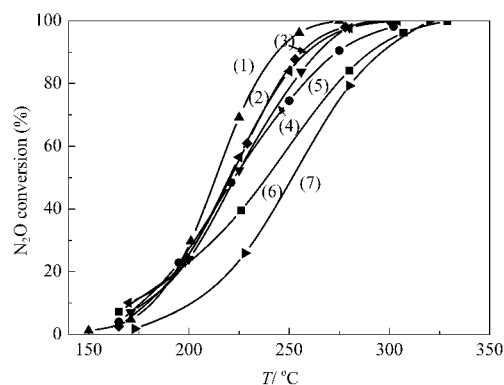


图 2 CoCex 复合氧化物催化剂催化  $\text{N}_2\text{O}$  直接分解的活性

Fig.2 Decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  over CoCex composite oxide catalysts

(1) CoCe0.05, (2) CoCe0.1, (3) CoCe0.2, (4) CoCe0.5, (5) CoCe0.03,

(6)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (7) CoCe1.0; reaction conditions:  $\varphi(\text{N}_2\text{O})=0.1\%$ ,

$\varphi(\text{Ar})=99.9\%$ ,  $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $W/F=0.2\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}$

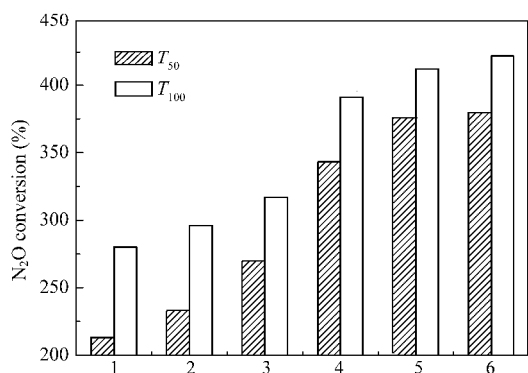


图3 不同反应气氛对 CoCe0.05 催化剂上 N<sub>2</sub>O 直接分解反应性能的影响

Fig.3 Influences of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and NO on the decomposition of N<sub>2</sub>O over CoCe0.05 catalyst

reaction conditions: (1) φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%; (2) φ(O<sub>2</sub>)=10%, φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%; (3) φ(H<sub>2</sub>O)=3%, φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%; (4) φ(NO)=0.03%, φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%; (5) φ(NO)=0.03%, φ(O<sub>2</sub>)=4%, φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%; (6) φ(NO)=0.03%, φ(O<sub>2</sub>)=4%, φ(H<sub>2</sub>O)=3%, φ(N<sub>2</sub>O)=0.1%; 150 mL·min<sup>-1</sup>, W/F= 0.2 g·s·mL<sup>-1</sup>

T<sub>100</sub>). O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO 均不同程度地降低了催化剂的活性,其中以 NO 的影响最大, H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 的影响相对较小. 实验还发现,这三种气体对催化剂活性的影响均是可逆的:将 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> 从原料气中除去后,催化剂的活性可以基本恢复到不添加时的水平;将 NO 从原料气中除去后,催化剂在 Ar 气氛中 400 °C 处理 0.5 h,活性也可以恢复到不添加时的水平. 当 NO 与 O<sub>2</sub> 同时存在于反应气氛中时,催化剂的活性下降更加明显,这说明 NO 可能被氧化成硝酸盐或者亚硝酸盐的形式吸附在催化剂表面的活性位上, O<sub>2</sub> 的存在导致该吸附物种的增加,因而活性急剧下降;由于催化剂表面主要被此物种覆盖,再添加 H<sub>2</sub>O 对活性已经基本无影响(见图中(6)). 以上实验结果说明, O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO 对催化剂活性的影响应该是因为在活性位上发生吸附引起的,而且吸附强度直接影响到其催化活性.

2.2 催化剂的 XRD 和 BET 结果

对所有 CoM<sub>x</sub> 催化剂进行了 XRD 和 BET 表征,并根据 Scherrer 公式,取 2θ=65.2°的衍射峰半峰宽(FWHM)数据计算了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>晶粒大小,结果分别见图4、图5和表1、表2. 图4为 CoM0.2(M=La, Ce, Cu, Mn, Fe, Cr)和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂的XRD谱图. 由图中可以看出,所有催化剂上都出现了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石相的特征衍射峰(JCPDS 80-1541),但衍射峰的强度随着添加氧化物的不同而不同, CoLa0.2 催化剂上的衍射

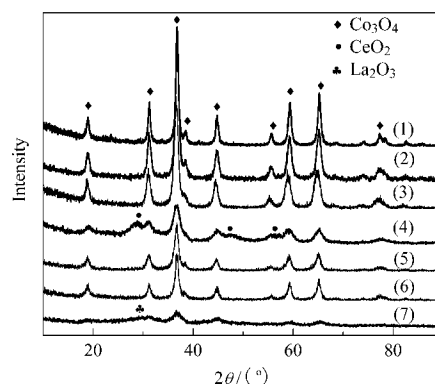


图4 CoM0.2 复合氧化物催化剂和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of CoM0.2 composite oxide and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts

(1) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (2) CoCu0.2, (3) CoFe0.2, (4) CoCe0.2, (5) CoCr0.2, (6) CoMn0.2, (7) CoLa0.2

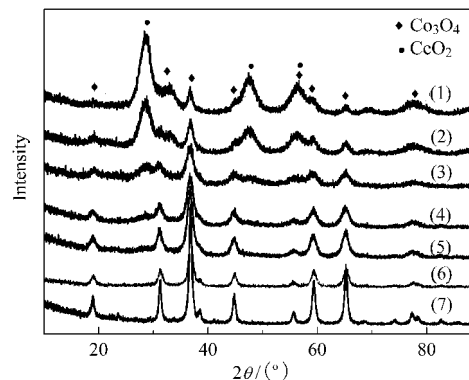


图5 CoCex 复合氧化物催化剂和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of CoCex composite oxide and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts

(1) CoCe1.0, (2) CoCe0.5, (3) CoCe0.2, (4) CoCe0.1, (5) CoCe0.05, (6) CoCe0.03, (7) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

峰最弱;在 CoCe0.2 和 CoLa0.2 催化剂上除 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的特征衍射峰外,还分别出现了 CeO<sub>2</sub> 相 (JCPDS 34-0394) 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相 (JCPDS 24-0554) 的衍射峰. 由于 Cu(r<sub>Cu<sup>2+</sup></sub>=

表1 CoM0.2 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂的比表面积和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶粒尺寸

Table 1 Surface area of CoM0.2 composite oxide and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts and crystallite size of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Catalyst	Surface area (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Crystallite size of Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (nm)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	68	22.4
CoCe0.2	118	11.2
CoLa0.2	123	10.8
CoMn0.2	127	14.6
CoFe0.2	113	10.5
CoCr0.2	93	10.9
CoCu0.2	71	14.5

表2 CoCex 催化剂的比表面积和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶粒尺寸Table 2 Surface area of CoCex catalysts and crystallite size of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

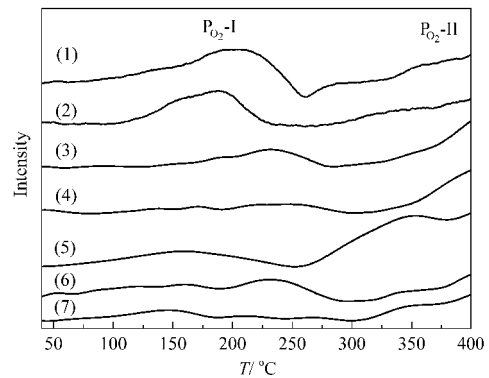
Catalyst	Surface area (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Crystallite size of Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (nm)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	68	22.4
CoCe0.03	90	13.4
CoCe0.05	106	11.8
CoCe0.1	119	10.5
CoCe0.2	118	11.2
CoCe0.5	79	12.2
CoCe1.0	53	11.5

0.072 nm)、Mn ( $r_{Mn^{2+}}=0.08$  nm,  $r_{Mn^{3+}}=0.066$  nm)、Fe( $r_{Fe^{3+}}=0.064$  nm)、Cr( $r_{Cr^{3+}}=0.063$  nm)等过渡金属离子与 Co<sup>2+</sup> ( $r_{Co^{2+}}=0.072$  nm)或 Co<sup>3+</sup> ( $r_{Co^{3+}}=0.063$  nm)具有相似的离子半径,能够进入Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>晶格中,因此在这些复合氧化物上只出现了Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的衍射峰,这与Yan等<sup>[8,9]</sup>的研究结果相似。La<sup>3+</sup>和Ce<sup>4+</sup>的离子半径较大,不能进入Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的晶格,因此在XRD谱图中出现了CeO<sub>2</sub>相和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相。CoM0.2复合金属氧化物晶粒尺寸均明显小于Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂,与此相对应的是其比表面积均大于Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂(见表1)。

结合2.1.1部分的评价结果,可以看出添加其它过渡金属氧化物后,虽然催化剂主要存在的相仍为Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>尖晶石相,而且晶粒尺寸相应减小,比表面积有不同程度的增加,但复合氧化物催化剂的催化活性与催化剂的结构和比表面积之间并没有明显的对应关系。因此,我们认为过渡金属M与Co之间的相互作用可能是影响其活性的更重要的因素。由于在该系列催化剂中只有添加Ce氧化物能够明显提高Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂的活性,为了研究添加Ce氧化物提高Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂活性的主要原因,下面进一步对各种CoCex催化剂进行了表征。

图5给出了CoCex催化剂的XRD谱图。由图中可以看出,当 $x \geq 0.05$ 时,催化剂上存在CeO<sub>2</sub>相和Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相的衍射峰。随着Ce的添加,CeO<sub>2</sub>相的衍射峰逐渐增强,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的衍射峰强度明显减弱,由 $2\theta=65.2^\circ$ 衍射峰计算得到的Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的晶粒大小呈现先减小后增大的趋势(见表2),这与其比表面积所呈现的变化趋势基本一致。结合催化剂的评价结果,我们发现催化分解N<sub>2</sub>O活性最高的CoCe0.05催化剂并不是该系列中具有最高比表面积和最小晶粒尺寸的催化剂,这说明比表面积只是影响该催化剂活性的一个方面。

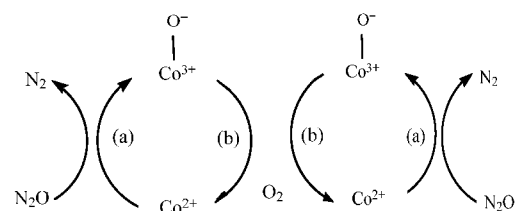
### 2.3 催化剂的O<sub>2</sub>-TPD结果

图6 CoMx复合氧化物和Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂的O<sub>2</sub>-TPD谱图Fig.6 O<sub>2</sub>-TPD profiles of CoMx composite oxide and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts

(1) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (2) CoCe0.05, (3) CoLa0.2, (4) CoCu0.2, (5) CoMn0.2, (6) CoCr0.2, (7) CoFe0.2

图6为CoM0.2(M=La, Cu, Mn, Cr, Fe)、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和具有最佳催化分解N<sub>2</sub>O活性的CoCe0.05催化剂的O<sub>2</sub>-TPD谱图。在这些谱图上存在两类O<sub>2</sub>脱附峰:在400°C左右的脱附峰(P<sub>O<sub>2</sub>-II</sub>)为催化剂晶格氧的脱附峰,在300°C以下的峰(P<sub>O<sub>2</sub>-I</sub>)为表面吸附氧(O<sup>-\*</sup>)的脱附峰。通过对比谱图可以看出,在Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和CoCe0.05催化剂上表面氧的脱附峰相对较大,且CoCe0.05上表面氧脱附峰温度低于Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>上的相应脱附峰。而在其它复合氧化物催化剂上表面氧的脱附峰相对较小甚至基本没有。

当Co<sup>2+</sup>为N<sub>2</sub>O分解反应的主要活性位时,整个反应的进行可能按照图7所示的历程进行。方程式(1)对应的N<sub>2</sub>O表面分解步骤即为活性位Co<sup>2+</sup>到Co<sup>3+</sup>的氧化过程(图中标识为(a)),表面吸附氧的脱附过程(方程式(2))为Co<sup>3+</sup>到Co<sup>2+</sup>的还原过程(图中标识为(b))。在本实验中,由于采用N<sub>2</sub>O气体作为预处理气体,根据方程式(1),形成表面氧物种的反应与催化剂活性位(Co<sup>2+</sup>)的给电子能力相关,因此只有具有足够高催化活性的活性位上才可能在预处理结束后存留

图7 N<sub>2</sub>O在Co<sup>2+</sup>活性位上的反应图示Fig.7 Schematic mechanism of the N<sub>2</sub>O decomposition over active site Co<sup>2+</sup>

(a) the oxidation of the active site; (b) the reduction of the active site

有表面氧物种,并在随后的程序升温脱附实验中脱附下来.从图6中可以看到 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 CoCe0.05 催化剂上表面氧脱附峰最大,这与其在活性评价中在较低温度就表现出较高的催化 N<sub>2</sub>O 分解活性的结果是一致的.因此,我们认为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 CoCe0.05 催化剂较好的催化活性是与其活性位 Co<sup>2+</sup> 具有较高的给电子能力相关的,即 Co<sup>2+</sup> 有较高的给出电子被氧化的能力;同时,由于 CoCe0.05 催化剂上表面氧的脱附与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相比发生在相对较低的温度,即氧化后的活性位较容易重新得到电子,恢复成为空白活性位,因此 CoCe0.05 催化剂具有最佳催化分解 N<sub>2</sub>O 的活性.在其它复合氧化物催化剂上表面氧的脱附量相对较小,这可能是因为:一方面作为主要活性位的 Co<sup>2+</sup> 的数量有一定程度的减少,另一方面所添加的过渡金属离子的给电子能力相对较低,而且可能通过与 Co<sup>2+</sup> 的相互作用而对其给电子能力有负面影响,即 Co<sup>2+</sup> 给出电子被氧化的能力降低,所以造成催化剂活性有不同程度的降低.

#### 2.4 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 结果

对 CoM0.2(M=La, Cu, Mn, Cr, Fe), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 CoCe0.05 催化剂进行的程序升温还原实验的结果如图8所示.在除 CoCu0.2 外的所有催化剂上主要存在三个还原峰:表面氧的还原峰为 P<sub>H<sub>2</sub></sub>-I, Co<sup>3+</sup> 到 Co<sup>2+</sup> 的还原峰为 P<sub>H<sub>2</sub></sub>-II, Co<sup>2+</sup> 到 Co<sup>0</sup> 的还原峰为 P<sub>H<sub>2</sub></sub>-III.在复合氧化物催化剂上,由于其它过渡金属的添加,各还原峰的位置发生了较大变化,所对应的还原反应可能也略有差别.例如在 CoCu0.2 催化剂上, Cu<sup>2+</sup> 的还原峰与 Co<sup>3+</sup> 到 Co<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 到 Co<sup>0</sup> 的还原峰等的温度区间相互交叠,因此只表现出一个温度跨度较

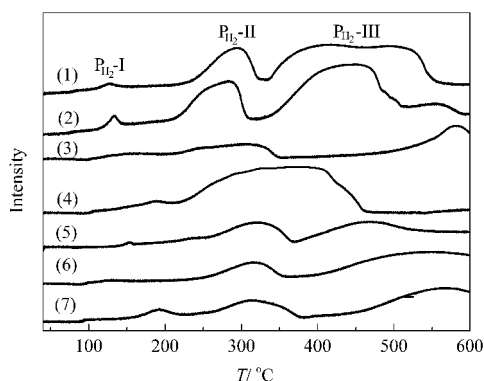


图8 CoM<sub>x</sub> 复合氧化物和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Fig.8 H<sub>2</sub>-TPR profiles of CoM<sub>x</sub> composite oxide and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts

- (1) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (2) CoCe0.05, (3) CoLa0.2, (4) CoCu0.2,  
(5) CoMn0.2, (6) CoCr0.2, (7) CoFe0.2

大的馒头峰.在其它催化剂上可能也存在类似的同时还原的情况.总体来看, CoCe0.05 催化剂上 Co<sup>3+</sup> 到 Co<sup>2+</sup> 的 P<sub>H<sub>2</sub></sub>-II 峰温度最低,其次为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoLa0.2 和 CoCu0.2 上该还原峰向高温方向移动,其余三个催化剂上该还原峰的位置都较高,即添加除 CeO<sub>2</sub> 外的其它过渡金属氧化物降低了 Co<sup>3+</sup> 到 Co<sup>2+</sup> 的还原性.该还原顺序与其催化活性顺序基本一致,说明 Co<sup>3+</sup> 到 Co<sup>2+</sup> 的还原能力与分解反应的进行有直接关联.

根据图7所示的反应机理, Co<sup>3+</sup> 到 Co<sup>2+</sup> 的还原过程与氧脱附步骤相关联,即 Co<sup>3+</sup> 到 Co<sup>2+</sup> 的还原温度越低,氧脱附越容易.在本实验中, CoCe0.05 催化剂在所考察的催化剂中具有最低的 P<sub>H<sub>2</sub></sub>-II 峰还原温度,这与在 O<sub>2</sub>-TPD 实验中它具有最低的氧脱附温度结果相一致,说明适量 Ce 的添加确实可以提高 Co<sup>3+</sup> 到 Co<sup>2+</sup> 的还原能力.根据文献报道<sup>[12]</sup>,将 CeO<sub>2</sub> 添加到三效催化剂中时,它可以通过与贵金属之间的相互作用而阻止贵金属颗粒的烧结,提高其热稳定性.在本实验中,钴钕之间可能也存在类似的作用,因此添加适量 CeO<sub>2</sub> 可以有效降低 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的晶粒大小,从而导致 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还原性的提高.另外, CeO<sub>2</sub> 本身具有很好的氧化还原性,在 Co<sup>2+</sup> 原子附近的 Ce<sup>3+</sup> 可能也可以促进 Co<sup>3+</sup> 至 Co<sup>2+</sup> 的反应,促进 Co<sup>2+</sup> 活性中心的再生,从而提高催化反应活性.因此 Co-Ce 复合氧化物催化剂中的活性位不仅具有较高的氧化能力,还同时具有很高的还原能力,催化剂的催化活性相对于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 得到提高.

Perez-Alonso 等<sup>[18]</sup>在研究 Fe<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 复合氧化物催化剂时发现,由于 Fe 和 Ce 之间存在某种协同效应,催化剂中作为活性位的 Fe 物种的还原被促进,即 N<sub>2</sub>O 分解反应中氧的脱附被促进,因此催化剂的活性得到提高. Obalová 等<sup>[14]</sup>也发现 Ni-(Mg)-Mn 类水滑石分解产物催化剂的还原性与催化活性之间有直接关系.他们的结果与本实验中所得到的结论是一致的.

结合对催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPR 表征和催化活性的评价结果,我们推测在不同催化剂上 N<sub>2</sub>O 分解反应的速控步骤也发生了变化.在 CoCe0.05 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂上,由于活性位 Co<sup>2+</sup> 离子有较高的给电子被氧化能力, N<sub>2</sub>O 的表面分解步骤(即方程式(1))的进行相对较快,而吸附氧的脱附(即方程式(2))相对较难(只有在一定温度以上才能顺利脱附),成为整个反应的速控步骤;在其它复合氧化物催化剂上由

于活性位的给电子能力被降低,  $N_2O$  的表面分解步骤(即方程式(1))相对较难进行, 成为整个反应的速控步骤.

### 3 结 论

在  $Co_3O_4$  中添加不同的过渡金属氧化物形成的 Co-M 复合氧化物催化剂上, 催化分解  $N_2O$  的活性发生了较大变化. 尽管这些氧化物仍保持了尖晶石相的结构, 并且比表面积得到了不同程度的提高, 但只有 Co-Ce 复合氧化物催化剂具有比  $Co_3O_4$  催化剂更高的催化  $N_2O$  分解反应的活性. Ce/Co 摩尔比为 0.05 的 Co-Ce 复合氧化物催化剂 (CoCe0.05) 能够在 280 °C 左右实现对 0.1%  $N_2O$  的完全消除.  $H_2O$ 、 $O_2$  和 NO 由于在活性位上发生吸附而对催化剂的活性有抑制作用. 根据对催化剂的评价和表征结果的分析, 可以看出添加适量 Ce 不仅可以提高催化剂的比表面积, 还可以提高催化剂活性位的氧化还原能力, 这是其催化活性得到提高的主要原因. 另外, 我们发现在 CoCe0.05 和  $Co_3O_4$  催化剂上,  $N_2O$  分解得到的吸附氧的脱附可能是整个分解反应的速控步骤; 而在添加其它过渡金属的复合氧化物催化剂上, 由于活性位  $Co^{2+}$  的给电子能力较低,  $N_2O$  的表面分解步骤可能成为速控步骤.

### References

- 1 Trogler, W. C. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **187**(1): 303
- 2 Thiemens, M. H.; Trogler, W. C. *Science*, **1991**, **251**(4996): 932
- 3 Pérez-Ramírez, J.; Kapteijn, F.; Schöffel, K.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. B*, **2003**, **44**(2): 117
- 4 Shimizu, A.; Tanaka, K.; Fujimori, M. *Chemosphere- Global Change Sci.*, **2000**, **2**(3-4): 425
- 5 Kapteijn, F.; Rodríguez-Mirasol, J.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. B*, **1996**, **9**(1-4): 25
- 6 Odaka, M.; Koike, N.; Suzuki, H. *Chemosphere- Global Change Sci.*, **2000**, **2**(3-4): 413
- 7 Qian, M.; Zeng, H. C. *J. Mater. Chem.*, **1997**, **7**(3): 493
- 8 Yan, L.; Ren, T.; Wang, X.; Gao, Q.; Ji, D.; Suo, J. *Catal. Commun.*, **2003**, **4**(10): 505
- 9 Yan, L.; Ren, T.; Wang, X.; Ji, D.; Suo, J. *Appl. Catal. B*, **2003**, **45**(2): 85
- 10 Swamy, C. S.; Christopher, J. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1992**, **34**(4): 409
- 11 Armor, J. N.; Braymer, T. A.; Farris, T. S.; Li, Y.; Petrocelli, F. P.; Weist, E. L.; Kannan, S.; Swamy, C. S. *Appl. Catal. B*, **1996**, **7**(3-4): 397
- 12 Trovarelli, A. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1996**, **38**(4): 439
- 13 Perez-Alonso, F. J.; Melián-Cabrera, I.; Granados, M. L.; Kapteijn, F.; Fierro, J. L. G. *J. Catal.*, **2006**, **239**(2): 340
- 14 Obalová, L.; JirátoVá, K.; Kovanda, F.; Valášková, M.; Balabánová, J.; Pacultová, K. *J. Mol. Catal. A*, **2006**, **248**(1-2): 210