

碱土金属对钴铈复合氧化物催化剂催化 N₂O 分解的影响

刘畅 薛莉 贺泓*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 采用低温柠檬酸络合法制备了添加不同碱土金属的钴铈复合氧化物(Ce/Co 摩尔比为 0.05)催化剂, 考察了其催化 N₂O 分解的活性. 结果表明, 碱土金属对钴铈催化剂催化 N₂O 分解的活性有明显促进作用, 助催化效果递变顺序为 Mg<Ca<Sr, Ba. 分析催化剂的 X 射线衍射(XRD), 比表面积测定(BET), X 光电子能谱(XPS), 氧气程序升温脱附(O₂-TPD)和氢气程序升温还原(H₂-TPR)等表征结果发现, 碱土金属的添加并没有引起催化剂晶相结构和比表面积的明显变化, 但可以影响催化剂中钴离子周围的化学环境, 有效提高 Co²⁺的给电子能力. 在 N₂O 催化分解反应中, N₂O 表面分解步骤是通过 Co²⁺向其反键轨道提供电子实现的, 而分解产生的吸附氧的脱附过程是电子返还给 Co²⁺的过程, 即活性位再生过程. 研究认为, 钴铈复合氧化物催化剂上 N₂O 表面分解步骤是反应的速控步骤, 碱土金属的添加提高了活性位的给电子能力, 促进了速控步骤的进行, 从而提高了钴铈复合氧化物催化剂的活性.

关键词: N₂O 催化分解; 碱土金属; 四氧化三钴; 二氧化铈; 复合氧化物催化剂

中图分类号: O643.3

Influence of Alkaline Earth Metals on Cobalt-Cerium Composite Oxide Catalysts for N₂O Decomposition

LIU Chang XUE Li HE Hong*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China)

Abstract: Catalysts of cobalt-cerium composite oxide doped with series of alkaline earth metals were prepared using the citrate method. Results of catalytic activity tests showed that the addition of alkaline earth metals enhanced the efficiency of N₂O decomposition according to the following order: Mg < Ca < Sr, Ba. Characterization of these catalysts was done using X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), oxygen temperature-programmed desorption (O₂-TPD) and hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR). Results indicated that the addition of alkaline earth metals did not change the crystal structures and specific surface areas of catalysts, but did enhance the electron donation ability of the active site (Co²⁺). The surface reaction of N₂O with Co²⁺ involved electron donation from Co²⁺ to the anti-bonding orbital of N₂O that resulted in the release of N₂. The desorption of residual oxygen leads to the regeneration of the active site (Co²⁺) through the donation of electrons back to Co³⁺. We conclude that the addition of alkaline earth metals promotes surface reactions of N₂O with Co²⁺ by facilitating electron donation from the active site. This process is the rate-determining step for pure cobalt-cerium composite oxide catalysts and the catalytic activity for the decomposition of N₂O is thus improved.

Key Words: N₂O decomposition; Alkaline earth metal; Co₃O₄; CeO₂; Composite oxide catalyst

N₂O 曾长期被认为是一种对环境无害的气体, 并广泛应用于医学及工业等领域中. 但最近几十年

Received: January 12, 2009; Revised: March 2, 2009; Published on Web: March 26, 2009.

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

国家自然科学基金重大国际合作项目(20621140004)及国家重点基础研究发展计划(973)项目(2004CB719503)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

来,随着对 N_2O 研究的深入,其环境危害性也已经得到了公认。 N_2O 被认为是破坏平流层臭氧的物质之一,同时它也是一种重要的温室气体,其全球升温潜能值(GWP)分别是 CO_2 和 CH_4 的310倍和21倍^[1-3]。2005年2月16日正式开始执行的《京都议定书》中提出限制六种重要温室气体的排放, N_2O 的减少在公约中扮演着重要的角色。因此, N_2O 的排放控制和去除已成为各国必须面对的一个重要课题,其相关技术的研究和开发也越来越受到研究者的注意。

N_2O 的直接催化分解是一种比较经济有效的方法。目前对催化体系的研究集中在金属催化剂^[4,5],分子筛催化剂^[6,7]和氧化物催化剂^[8-10]三类上。其中,含钴的氧化物催化剂具有很好的催化 N_2O 分解的活性。Yan等^[8,9]报道的 $M_xCo_{1-x}Co_2O_4$ ($M=Mg, Zn, Ni$)催化剂可在200℃左右将 $\varphi(N_2O)=0.1\%$ (体积分数)的 N_2O 完全分解,即使在 $\varphi(H_2O)=5\%$, $\varphi(O_2)=10\%$ 的 N_2O/He 气氛中,也可在300℃左右实现 N_2O 的完全分解。我们前期的研究工作发现,钴钕复合氧化物催化剂也具有极好的催化 N_2O 分解的活性^[11],特别是当 Ce/Co 摩尔比为0.05时,活性中心 Co^{2+}/Co^{3+} 具有最高的氧化还原能力,催化剂活性表现最佳^[12]。进一步研究发现,碱金属或碱土金属助剂的添加均能显著提高催化剂的催化活性^[13,14],其中以碱金属的助催化效果最好。在对碱金属助剂的进一步研究中发现,其助催化效果与其给电子能力正相关^[14]。根据此研究结果,我们推测碱土金属助剂可能遵循相似的助催化机理。Ohnishi等^[15]在研究中同样发现,添加碱金属及碱土金属助剂可显著提高 Co_3O_4 催化剂催化 N_2O 分解的活性,并以Ba的助催化效果最为明显,但作者对于碱土金属助剂提高 Co_3O_4 催化活性的机理未作说明。

为了进一步明确碱土金属在 N_2O 催化分解反应中的助催化机理是否与我们的前期推测相符,我们选择前期研究中具有较高催化活性的钴钕复合氧化物催化剂,研究碱土金属(Mg, Ca, Sr, Ba)的添加对其催化 N_2O 分解活性的影响,同时开展了XRD, BET, XPS, H_2 -TPR, O_2 -TPD等表征工作,考察了助剂对催化剂结构和性能的影响,并探讨其助催化机理。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用柠檬酸络合法制备了添加不同含量碱土金属的钴钕复合氧化物催化剂(Ce/Co 摩尔比为0.05)。

取适量 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、一水合柠檬酸及碱土金属的硝酸盐溶于50 mL去离子水中搅拌至完全溶解,溶液经减压旋转蒸发至膨胀后置于烘箱中于100℃干燥过夜,最后于400℃焙烧4 h得到催化剂成品。制备过程中所用试剂均为分析纯级别。

所制备的催化剂以 $MCox$ 表示, M 为碱土金属($M=Mg, Ca, Sr, Ba$), x 为 M/Co 摩尔比($x=0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.07$)。同时制备了不添加碱土金属的钴钕复合氧化物催化剂作为对照,制备方法同上,以 MCo_0 表示。

1.2 催化剂活性评价

催化剂的活性评价在常压固定床石英管反应器中进行。取0.5 g催化剂成品,装在内径为6 mm的石英反应管中,反应管用温度控制炉加热。反应前催化剂在 $\varphi(O_2)=20\%$ 的 O_2/Ar 气氛中于400℃处理0.5 h,然后降温至反应温度,切换至 $\varphi(N_2O)=0.1\%$ 的 N_2O/Ar 反应气氛,气体总流量 F 为 $150 mL \cdot min^{-1}$,接触时间 W/F 为 $0.2 g \cdot s \cdot mL^{-1}$ (W 为催化剂的用量)。反应物和产物采用配有热导检测器和自动进样阀的美国Agilent公司6890N气相色谱仪检测,柱温40℃,载气(He)的流速为 $20 mL \cdot min^{-1}$,5A分子筛填充柱(分离 O_2, N_2 和NO)和Porapak Q填充柱(分离 N_2O, CO_2)可以实现对分析物的完全分离。在所有的活性评价实验中,只检测到 N_2O 的分解产物 N_2 和 O_2 。催化剂的活性以 N_2O 的转化率表示。

1.3 催化剂表征

样品的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_α 射线, $\lambda=0.15406$ nm,电压40 kV,电流100 mA。

样品的BET分析在美国Quantasorb吸附分析仪上进行。采用-196℃下, N_2 吸附法测定。

样品的XPS测定在英国VG公司ESCALAB Mark II能谱仪上进行。Al K_α (1486.6 eV)为激发光源,C 1s(285.0 eV)校正荷电位移。

催化剂的 O_2 -TPD实验在内径为4 mm的石英管中进行,样品用量为0.2 g。具体实验步骤如下:首先将0.2 g样品在400℃, $30 mL \cdot min^{-1}$ 的 $\varphi(N_2O)=2\%$ 的 N_2O/Ar 气氛中预处理1 h,在相同气氛中冷却至室温,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_2 ;最后在 $30 mL \cdot min^{-1}$ 的He中,以 $30^\circ C \cdot min^{-1}$ 的升温速率进行程序升温脱附实验,英国Hiden公司HPR20型质谱

检测质荷比为 32(O_2)的信号.

催化剂的 H_2 -TPR 实验也在上述装置中进行, 样品用量为 0.05 g, 脱附下来的气体用质谱(Hiden HPR20)检测质荷比为 2(H_2)的信号. 具体实验步骤如下: 首先将 0.05 g 样品在 $400\text{ }^\circ\text{C}$, $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 $\varphi(O_2)=20\%$ 的 O_2/He 气氛中预处理 1 h, 在相同气氛中冷却至室温; 室温下通 He 吹扫 30 min 后, 切换为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\varphi(H_2)=5\%$ 的 H_2/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.

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价结果

图 1 给出了添加碱土金属的钴钕复合氧化物催化剂催化 N_2O 分解的活性. 由图中可以看出, 碱土金属的添加对钴钕复合氧化物催化剂催化 N_2O 分解的活性存在较大影响. 对于添加了同一种类碱土金属的钴钕复合氧化物催化剂, 其催化 N_2O 分解的活性与碱土金属的添加量密切相关. 图 1(a)中, 添加 Mg 的各催化剂的活性曲线比较集中, 催化活性与 MCo0 催化剂相差不明显. 由图 1(b, c, d)可以看出,

添加 Ca, Sr, Ba 的催化剂较 MCo0 催化剂相比活性均有提高, 不同添加量之间的活性差异也逐渐增加, 即添加量对催化活性的影响更为明显, 并以 Ba、Sr 对活性的影响最为显著. 经过比较, 各系列中对钴钕复合氧化物催化剂催化 N_2O 分解的促进作用最显著的催化剂分别为 MgCo0.05, CaCo0.02, SrCo0.01 和 BaCo0.005.

为分析碱土金属的种类与其助催化效果的关系, 我们在表 1 中将各系列中助催化效果最显著的催化剂(MgCo0.05, CaCo0.02, SrCo0.01, BaCo0.005)及 MCo0 催化剂实现 50% 及 90% N_2O 转化率时的温度值(T_{50} , T_{90})进行了比较. 由几种催化剂活性数据的横向比较结果可以明显看出, 四种碱土金属均对钴钕复合氧化物催化剂催化 N_2O 分解的活性有显著促进作用, 并以 Sr 和 Ba 的促进效果最明显. 虽然 SrCo0.01 催化剂的 T_{50} 和 T_{90} 值均略低于 BaCo0.005 催化剂, 但是其添加量(Sr/Co 摩尔比为 0.01)要高于 BaCo0.005 催化剂(Ba/Co 摩尔比为 0.005), 因此认为 Sr 与 Ba 具有相近的助催化效果. 综合考虑碱土金属种类及添加量的影响, 认为掺杂碱土金属后催化

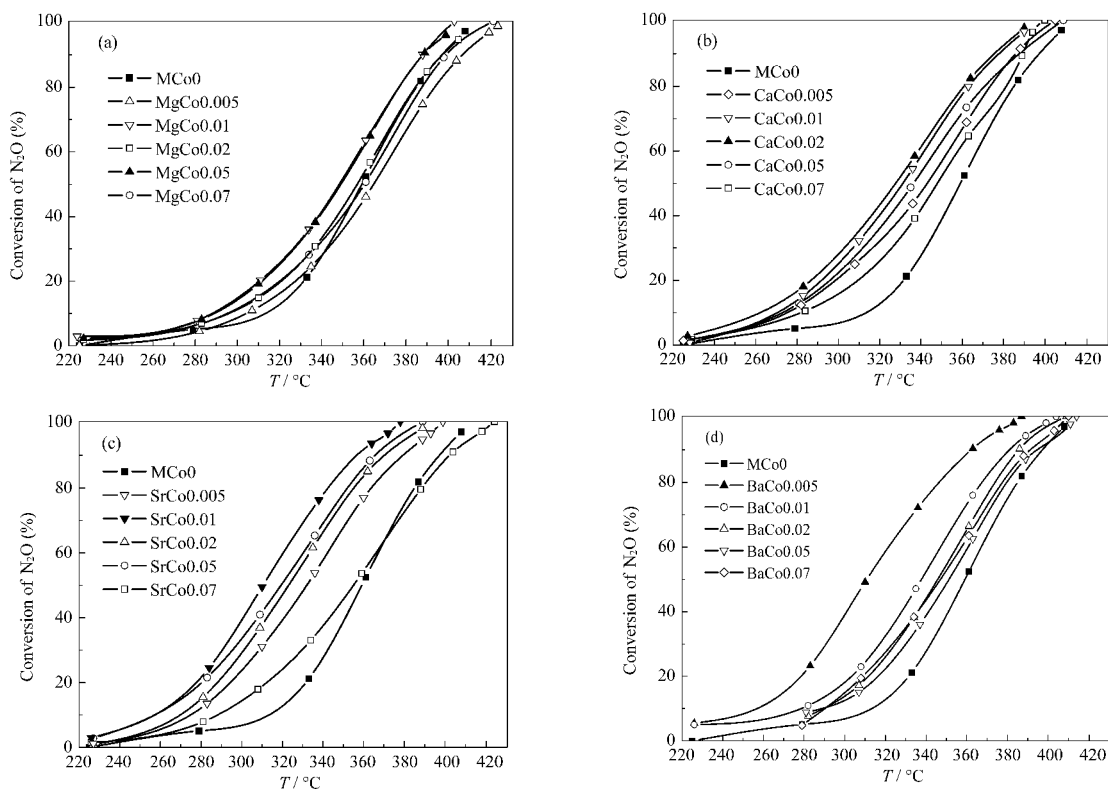


图 1 添加碱土金属的钴钕复合氧化物催化剂催化 N_2O 分解的活性

Fig.1 Conversion of N_2O over alkaline earth metals doped Co/Ce composite oxide catalysts

(a) MgCo x ; (b) CaCo x ; (c) SrCo x ; (d) BaCo x ($x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.07$, molar ratio of M/Co); reaction conditions: $F=150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $W/F=0.2\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}$ (W : mass of catalyst; F : total flow); $\varphi(N_2O)=0.1\%$, $\varphi(Ar)=99.9\%$

表 1 碱土金属掺杂的钴铈复合氧化物催化剂的 T_{50} 和 T_{90} 比较

Table 1 Compare of T_{50} and T_{90} of alkaline earth metals doped Co/Ce composite oxide catalysts

	MCo0	MgCo0.05	CaCo0.02	SrCo0.01	BaCo0.005
$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	359	349	328	310	311
$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	397	387	376	357	362

T_{50} and T_{90} are the temperatures needed to reach 50% and 90% N_2O conversion, respectively.

效果依次为 $\text{SrCo}0.01, \text{BaCo}0.005 > \text{CaCo}0.02 > \text{MgCo}0.05$.

由该实验结果的比较还可发现, 碱土金属的助催化效果存在如下递变趋势: $\text{Sr, Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$, 与该族元素给电子能力的递变趋势基本相同. 为考察碱土金属助催化效果是否与其给电子能力存在内在联系, 研究碱土金属对催化剂物理化学性质的影响, 分析碱土金属影响催化活性的原因, 我们开展了一系列催化剂表征工作.

2.2 催化剂 XRD 和 BET 表征结果

2.2.1 XRD 表征结果

为对催化剂的晶相结构进行表征, 本研究对各系列中活性最好的催化剂 ($\text{MgCo}0.05, \text{CaCo}0.02, \text{SrCo}0.01, \text{BaCo}0.005$) 和不添加碱土金属的 $\text{MCo}0$ 催化剂进行了 XRD 测试 (图 2). 由图 2 可以看出, 添加碱土金属后各催化剂仍主要出现 Co_3O_4 尖晶石相的特征衍射峰 (JCPDS 80-1541), XRD 谱未发生明显变化, 说明碱土金属并未对催化剂晶相结构产生明显影响. 同时发现添加碱土金属以后, XRD 谱中不存在明显的碱土金属化合物的特征衍射峰. 对于 $\text{MgCo}0.05$ 催化剂的 XRD 谱中不存在 Mg 化

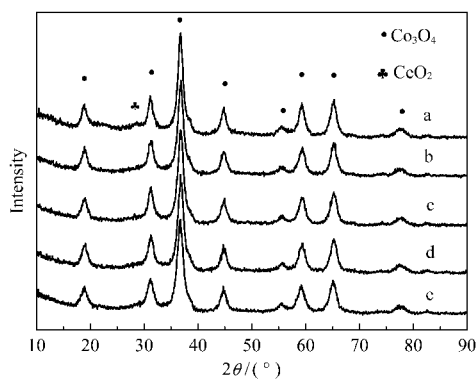


图 2 添加不同碱土金属的钴铈复合氧化物催化剂的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of different alkaline earth metals doped Co/Ce composite oxide catalysts

(a) $\text{MCo}0$; (b) $\text{MgCo}0.05$; (c) $\text{CaCo}0.02$; (d) $\text{SrCo}0.01$; (e) $\text{BaCo}0.005$

合物的特征衍射峰的原因, 可能是由于 Mg^{2+} 离子半径 ($r_{\text{Mg}^{2+}}=0.057 \text{ nm}$) 与 $\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$ 离子半径 ($r_{\text{Co}^{2+}}=0.065 \text{ nm}, r_{\text{Co}^{3+}}=0.055 \text{ nm}$) 相接近^[16], Mg 能够进入 Co_3O_4 晶格中, 因此该催化剂的 XRD 图中只存在 Co_3O_4 的特征衍射峰. Yan 等^[19]制备的 $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ 催化剂的 XRD 谱中也只存在 Co_3O_4 尖晶石相的特征衍射峰, 他们认为, 在 Co_3O_4 尖晶石氧化物中, Co^{2+} 可被 Mg^{2+} 部分取代, 因此催化剂中没有出现含 Mg 化合物的特征衍射峰, 这与本实验的表征结果相符.

$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ 等离子的半径 ($r_{\text{Ca}^{2+}}=0.099 \text{ nm}, r_{\text{Sr}^{2+}}=0.112 \text{ nm}, r_{\text{Ba}^{2+}}=0.134 \text{ nm}$) 远大于 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的半径^[16], 因此不可能进入 Co_3O_4 的晶格, 它们可能在催化剂中高度分散或主要是以无定形形式存在; 也可能是由于碱土金属的添加量较低, 如 $\text{BaCo}0.005$ 催化剂, 而使其含量低于检测限而未被检出.

2.2.2 BET 表征结果

添加不同碱土金属后催化剂比表面积从大到小的顺序依次为 $\text{BaCo}0.005 (101 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}), \text{CaCo}0.02 (100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) > \text{MgCo}0.05 (93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) > \text{SrCo}0.01 (88 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}), \text{MCo}0 (87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$. 结合催化剂的活性评价结果可以看出, 虽然添加碱土金属后催化剂的比表面积均有所提高, 并且不同程度地提高了催化活性, 但是各比表面积之间相差不大, 且大小顺序与催化剂的活性顺序并不一致, 因此可以认为催化剂比表面积并不是影响催化剂活性的主要因素.

综合 XRD 和 BET 的表征结果可以看出, 由于碱土金属的添加而引起的催化剂物理结构方面的改变与催化剂催化 N_2O 分解活性之间并无明显的直接关联, 因此可排除碱土金属为结构助剂的可能. 这一结论与有关碱金属助剂的研究结果类似^[14].

2.3 催化剂 XPS 表征结果

为研究碱土金属添加后钴铈复合氧化物催化剂中离子的化学状态及所处的化学环境的变化情况, 我们对催化剂进行了 XPS 表征. 图 3 所示为 $\text{MCo}0$ 和 $\text{SrCo}0.01$ 催化剂中 $\text{Co} 2p, \text{Ce} 3d$ 和 $\text{Sr} 3d$ 的 XPS 谱图.

由图 3(a) 可以看出, $\text{MCo}0$ 催化剂中 $\text{Co} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co} 2p_{1/2}$ 的结合能分别为 780.2 和 795.3 eV , 自旋轨道分裂能之差 ΔE 值 ($2p_{1/2}-2p_{3/2}$) 为 15.1 eV , 这与文献中报道^[17]的 Co_3O_4 情况相符. 当添加了 Sr 后, $\text{Co} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co} 2p_{1/2}$ 均向低结合能方向位移 0.4 eV , 分别变为 779.8 和 794.9 eV , 但是 ΔE 值保持不变, 仍为 15.1 eV , 表明 Co 的存在形式未变, 仍为 Co_3O_4 . 通常来讲,

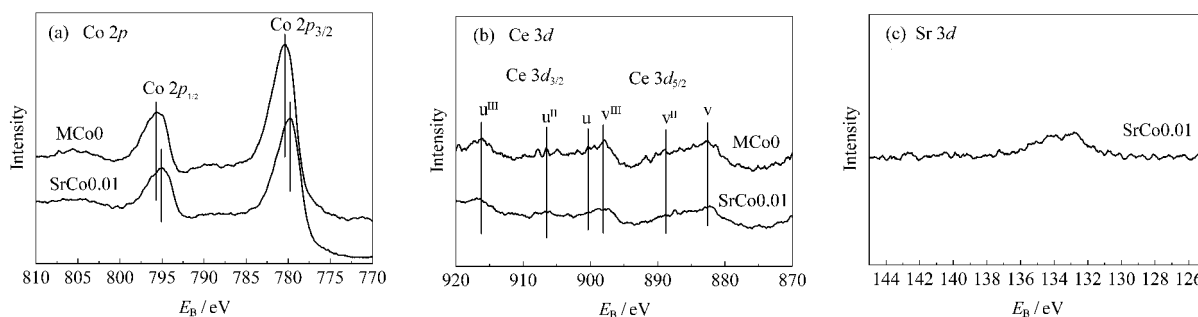


图3 MCo0和SrCo0.01催化剂上(a) Co 2p, (b) Ce 3d和(c) Sr 3d的XPS谱图

Fig.3 XPS spectra of (a) Co 2p, (b) Ce 3d, and (c) Sr 3d for MCo0 and SrCo0.01 catalysts

元素结合能的减少意味其原子核外电子云密度增加,元素价态下降.考虑到Co₃O₄中Co 2p其实是一个包含Co²⁺和Co³⁺两种价态的复合峰,而且作为特例Co³⁺的结合能小于Co²⁺的结合能^[7].因此这里的结合能降低并不能说明Co的价态发生了变化,但可以肯定的是,Co的化学环境由于Sr的添加而发生了改变.这种改变可以用来评价Sr的给电子能力.

图3(b)中给出的是Ce 3d的XPS谱图,根据文献报道^[18,19],六个主要的谱峰分别归属如下:对应于Ce 3d_{5/2}的882.6、888.9和898.1 eV的谱峰归属为v、v^{II}和v^{III}峰;对应于Ce 3d_{3/2}的900.3、906.5和916.2 eV的谱峰归属为u、u^{II}和u^{III}峰,这六个谱峰全部来源于Ce⁴⁺物种.尽管在XRD表征中,SrCo0.01催化剂上并没有出现明显的CeO₂相的特征衍射峰,但XPS结果说明,这两个催化剂上Ce的存在价态并没有明显差别.

图3(c)为Sr 3d的XPS谱图.由图中可以看出,Sr 3d的结合能约为133 eV,与文献报道^[20,21]的Sr²⁺的Sr 3d谱峰的结合能相符.虽然在该催化剂的XRD表征结果中并没有观察到明显的Sr化合物的特征衍射峰,但是根据图3(c)的XPS谱图可以看出,在SrCo0.01催化剂的表面上的确存在Sr化合物.

前期研究工作^[14]中发现,碱金属作为一种给电子助剂可对Co的化学环境产生影响,这与本研究中所得结果相似.并且通过比较添加助剂后催化剂结合能位移值的大小可以发现,碱土金属助剂对Co离子化学环境的影响程度较碱金属助剂弱.为考察碱土金属对Co离子化学环境产生影响所导致的其它结果,我们对催化剂的氧化还原能力进行了表征.

2.4 活性位氧化还原能力表征结果

由前期研究工作^[11,12]可知,钴钕复合氧化物催化剂催化N₂O分解的反应是通过Co²⁺/Co³⁺的氧化还原过程得以实现的,Co₃O₄中的Co²⁺是主要的活性

位.反应分为如下两步进行:



方程式(1)为Co²⁺向N₂O反键轨道提供电子使N—O键断裂,N₂生成,断裂下来的O与Co²⁺氧化生成的Co³⁺相连,成为表面吸附氧.方程式(2)为表面吸附氧脱附生成O₂,同时Co³⁺得电子还原为活性位Co²⁺.

为考察碱土金属的添加是否会对Co²⁺/Co³⁺的氧化还原过程产生影响,我们选取催化活性最好的SrCo0.01、BaCo0.005催化剂及MCo0催化剂进行了O₂-TPD和H₂-TPR实验.

2.4.1 O₂-TPD结果

催化N₂O分解的反应中,N—O键的断裂与催化剂活性位的给电子能力密切相关,在此过程中,催化剂活性中心发生了氧化.为了考察碱土金属对催化剂活性位给电子能力的影响,本研究进行了以N₂O预处理的O₂-TPD实验.当采用N₂O作为预处理气体时,根据方程式(1),N₂O的表面分解步骤与Co²⁺的给电子能力相关,只有具有足够高催化活性的活性位上才可能在预处理中产生表面氧物种,并在随后的程序升温脱附实验中脱附下来.因此,通过对比是否存在表面氧脱附峰可以比较碱土金属对钴钕复合氧化物催化剂活性位给电子能力的影响.

由图4所示的O₂-TPD结果可以看出,谱图中存在两类O₂脱附峰,在200℃左右出现的脱附峰(P_{O₂-I})为表面吸附氧的脱附峰,在400℃左右出现的脱附峰(P_{O₂-II})为催化剂晶格氧的脱附峰^[11].通过比较可以看出,MCo0催化剂的表面氧脱附峰极其微弱,而添加了Sr和Ba的催化剂上表面氧的脱附峰则十分明显.这表明,SrCo0.01和BaCo0.005两组催化剂上活性位Co²⁺的给电子能力均有明显提高,因此可以在较低温度下具有N₂O分解反应活性并产生表面吸附

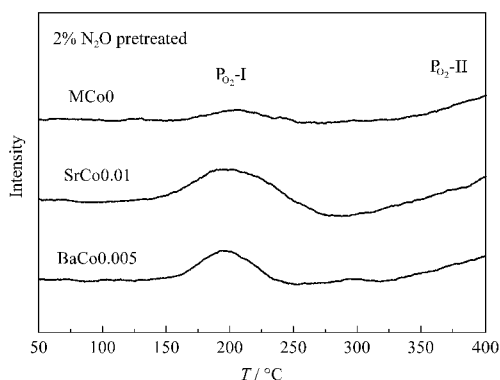


图4 添加不同碱土金属的钴铈复合氧化物催化剂的 O₂-TPD 谱图

Fig.4 O₂-TPD profiles of different alkaline earth metals doped Co/Ce composite oxide catalysts

pretreatment condition: $\varphi(\text{N}_2\text{O})=2\%$; $\varphi(\text{Ar})=98\%$; $F=30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $W/F=0.4\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}$

氧. 这与催化剂活性评价的结果相符.

由催化剂的 O₂-TPD 结果还可以推断: 在纯钴铈复合氧化物催化剂上, 由于活性位的给电子能力相对较低, 在低温下基本不能发生 N₂O 表面分解步骤的反应, 因此在低温下该步骤应该是整个分解反应的速控步骤. 而碱土金属助剂的加入, 有效提高了活性位 Co²⁺ 在低温下给出电子的能力, 促进了该速控步骤的进行, 并因此提高了催化剂的活性.

2.4.2 H₂-TPR 结果

根据 N₂O 催化分解反应机理, 吸附氧的脱附过程即是电子返还给活性位的过程, 即 Co³⁺ 到 Co²⁺ 的还原过程. 因此, 为了考察碱土金属对 Co³⁺ 到 Co²⁺ 的还原过程的影响, 对三个催化剂进行了 H₂-TPR 实验, 结果如图 5 所示. 图中存在三类还原峰, 分别标记为 P_{H₂-I} (110–170 °C), P_{H₂-II} (230–350 °C), P_{H₂-III}

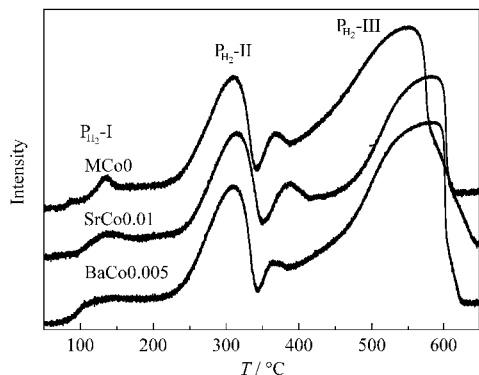


图5 添加不同碱土金属的钴铈复合氧化物催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig.5 H₂-TPR profiles of different alkaline earth metals doped Co/Ce composite oxide catalysts

(420–650 °C). P_{H₂-I} 为表面含氧物种的还原峰; P_{H₂-II} 为 Co₃O₄ 到 CoO 的还原峰, 即 Co³⁺ 到 Co²⁺ 的还原过程(如方程式(3)所示); P_{H₂-III} 为 CoO 到 Co 的还原峰, 即 Co²⁺ 到 Co 的还原过程(如方程式(4)所示)^[22-24].



对比几个催化剂的 P_{H₂-II} 还原峰可以看出, 与 MCoO 催化剂相比, 添加碱土金属后催化剂的 P_{H₂-II} 还原峰并未发生显著变化, 还原峰的峰强和峰位置均未改变, 这说明碱土金属的添加对 Co³⁺ 到 Co²⁺ 的还原过程没有明显影响. 而碱金属助剂则能促进 Co³⁺ 到 Co²⁺ 的还原过程, P_{H₂-II} 还原峰向低温方向发生显著位移^[14], 这也是其助催化效果优于碱土金属的重要原因.

综合 O₂-TPD 和 H₂-TPR 的表征结果来看, 虽然碱土金属并未明显促进 Co³⁺ 到 Co²⁺ 的还原过程, 但却显著提高了活性位 Co²⁺ 的给电子能力. 在钴铈复合氧化物催化剂催化 N₂O 分解的反应中, 低温下 N₂O 的表面分解步骤即 Co²⁺ 给出电子氧化为 Co³⁺ 的过程为速控步骤, 而碱土金属通过与钴的协同作用提高了活性位的给电子能力, 进而显著促进了速控步骤的进行, 并最终提高了钴铈复合氧化物催化剂的活性. 对比碱土金属与碱金属助催化作用机理发现, 二者都是通过提高活性位给电子能力而提高催化活性, 但是碱土金属仅能促进 Co²⁺ 给出电子的过程, 而碱金属则对 Co³⁺ 到 Co²⁺ 的还原过程也有促进. 这种促进程度的不同将直接影响助催化效果, 表现为碱土金属掺杂催化剂的催化活性低于碱金属掺杂催化剂的催化活性.

3 结论

碱土金属可明显促进钴铈复合氧化物催化剂催化 N₂O 分解的活性, 促进效果与碱土金属的种类及添加量密切相关, 依次为 BaCo0.005, SrCo0.01 > CaCo0.02 > MgCo0.05. 分析催化剂的表征结果发现, 虽然碱土金属的添加引起的催化剂物理结构方面的改变与催化活性之间并无明显的直接关联, 但是碱土金属却对催化剂活性位 Co²⁺/Co³⁺ 的氧化还原过程有一定影响. 碱土金属能够影响催化剂中钴离子的化学环境, 从而显著提高活性位 Co²⁺ 的给电子能力. 在钴铈复合氧化物催化剂催化 N₂O 分解的反应中, N₂O + Co²⁺ → N₂ + Co³⁺-O 为速控步骤, 碱土金属通过与钴的协同作用提高了活性位的给电子能力, 促进了

速控步骤的进行,从而提高了钴钕复合氧化物催化剂的活性.

References

- 1 Trogler, W. C. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **187**: 303
- 2 Thiemens, M. H.; Trogler, W. C. *Science*, **1991**, **251**: 932
- 3 Pérez-Ramírez, J.; Kapteijn, F.; Schöffel, K.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. B*, **2003**, **44**: 117
- 4 Tzitzios, V. K.; Georgakilas, V. *Chemosphere*, **2005**, **59**: 887
- 5 Burch, R.; Daniells, S. T.; Breen, J. P.; Hu, P. *J. Catal.*, **2004**, **224**: 252
- 6 Pérez-Ramírez, J.; Kapteijn, F.; Mul, G.; Moulijn, J. A. *J. Catal.*, **2002**, **208**: 211
- 7 Pérez-Ramírez, J.; Kapteijn, F. *Catal. Commun.*, **2003**, **4**: 333
- 8 Yan, L.; Ren, T.; Wang, X. L.; Ji, D.; Suo, J. S. *Appl. Catal. B*, **2003**, **45**: 85
- 9 Yan, L.; Ren, T.; Wang, X. L.; Gao, Q.; Ji, D.; Suo, J. S. *Catal. Commun.*, **2003**, **4**: 505
- 10 Pérez-Ramírez, J.; Overeijnder, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. B*, **1999**, **23**: 59
- 11 Xue, L.; He, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 664 [薛 莉, 贺 泓. 物理化学学报, **2007**, **23**: 664]
- 12 Xue, L.; Zhang, C. B.; He, H.; Teraoka, Y. *Appl. Catal. B*, **2007**, **75**: 167
- 13 Xue, L.; Zhang, C. B.; He, H.; Teraoka, Y. *Catal. Today*, **2007**, **126**: 449
- 14 Xue, L.; He, H.; Liu, C.; Zhang, C. B.; Zhang, B. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, **43**: 890
- 15 Ohnishi, C.; Asano, K.; Iwamoto, S.; Chikama, K.; Inoue, M. *Catal. Today*, **2007**, **120**: 145
- 16 Dean, J. A. *Lange's handbook of chemistry*. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1999: 318–322
- 17 Okamoto, Y.; Nakano, H.; Imanaka, T.; Teranishi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, **48**: 1163
- 18 Liotta, L. F.; Carlo, G. D.; Pantaleo, G.; Venezia, A. M.; Deganello, G. *Appl. Catal. B*, **2006**, **66**: 217
- 19 Damyanova, S.; Bueno, J. M. C. *Appl. Catal. A*, **2003**, **253**: 135
- 20 Liao, J. X.; Yang, C. R.; Zhang, J. H.; Fu, C. L.; Chen, H. W.; Leng, W. J. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, **252**: 7407
- 21 Polini, R.; Falsetti, A.; Traversa, E.; Schäf, O.; Knauth, P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**, **27**: 4291
- 22 Harrison, P. G.; Ball, I. K.; Daniell, W.; Lukinskas, P.; Céspedes, M.; Miró, E. E.; Ulla, M. A. *Chem. Eng. J.*, **2003**, **95**: 47
- 23 Bahlawane, N.; Rivera, E. F.; Kohse-Höinghaus, K.; Brechling, A.; Kleineberg, U. *Appl. Catal. B*, **2004**, **53**: 245
- 24 Lin, H. Y.; Chen, Y. W. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **85**: 171