

## 以水滑石及类水滑石为前体的 Mg/Al、Co/Al 及 Co/Mg/Al 混合氧化物的合成、表征和异丙醇催化性能

刘炳华 张惠良 沈俭一\*  
(南京大学化学系, 南京 210093)

**摘要:** 以共沉淀法合成的水滑石(HT)和类水滑石(HTLc)为前体制备了镁铝、钴铝、钴镁铝混合氧化物, 采用了 BET、XRD、TG-DTA、TPR、FTIR 和微量量热吸附及异丙醇催化反应进行了研究。结果表明: 以 HT 和 HTLc 为前体制备的混合氧化物, 其比表面积较大、并随着钴含量的增加而降低。在 HT 中引入  $\text{Co}^{2+}$  离子后, 由于  $\text{Co}^{2+}$  离子的氧化还原属性, 削弱了水滑石层对阴离子的键合能力, 从而使其热分解温度及热稳定性降低, 导致焙烧后生成的混合氧化物的比表面积比不含钴的 2Mg/Al 混合氧化物的低。在 TPR 过程中, 镁铝混合氧化物不被还原, 而含钴的混合氧化物的还原是经由  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$  的过程。混合氧化物表面含有酸性位和碱性位, 并随着钴含量的变化而得到调变。含钴氧化物样品的表面以 L 酸为主和含有很少量的 B 酸。异丙醇催化反应生成丙酮的选择性最高, 表明样品表面的氧化还原位是主要的, 随着钴的加入及含量的增大, 异丙醇催化反应的转化率也是增大的。

**关键词:** Co/Mg/Al 混合氧化物; 异丙醇催化反应; TPR; XRD 分析; 微量量热吸附

中图分类号: O614.81+2; O614.22; O614.3+1; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)01-0043-08

## Synthesis, Characterization and Isopropanol Catalytic Reaction of Mg/Al, Co /Al and Co/Mg/Al Mixed Oxides from Hydrotalcite and Hydrotalcite-like Precursors

LIU Bing-Hua ZHANG Hui-Liang SHEN Jian-Yi\*  
(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract:** The precursors of the hydrotalcite (HT) and the Co-containing hydrotalcite-like compounds (HTLcs) using coprecipitation method and the mixed oxides of 2Mg/Al, Co/Mg/Al, 1.5Co/0.5Mg/Al and 2Co/Al using calcination of the precursors were prepared. Various measured methods, such as BET, XRD, TG-DTA, TPR, FT-IR, microcalorimetric adsorption and isopropanol catalytic reaction were used to study the physico-chemical properties of these samples. The results showed that the specific surface areas of the mixed oxides derived from the HT and HTLcs precursors are larger whereas decreased with the increase of the Co content in the sample. After the cobalt cations were introduced into the HT structure, due to the redox properties of the cobalt cations, the binding abilities of the HT layers attracted the interlayer anions were weakened, which thence enabled that the thermal decomposition temperature and the thermostability were descended, and after calcination, which resulted in the specific surface areas of the Co-containing mixed oxides are lower than that of the 2Mg/Al sample. In TPR process, the 2Mg/Al sample is not reduced, while the reduction of the Co-containing mixed oxide is via a path of  $\text{Co}^{3+}$  to  $\text{Co}^{2+}$  and then to  $\text{Co}^0$ . The surface of the mixed oxide was showed to contain the acidic sites and the basic sites, and with the change of the Co content in sample the acidic sites and the basic sites were gained some adjustments. The FT-IR indicated that on the surface of the Co-containing mixed oxide the Lewis acid sites were the main and the Brönsted acid sites were the less. The acetone selectivity of the isopropanol catalytic reaction was

收稿日期: 2004-09-04。收修改稿日期: 2004-10-10。

国家自然科学基金委与中石化的联合资助重点项目(No.20233040)。

\*通讯联系人。E-mail: jyshen@nju.edu.cn

第一作者: 刘炳华, 男, 40 岁, 副教授, 博士研究生; 研究方向: 吸附与多相催化。

the highest, which indicated that the redox surface sites on these samples were in the dominant position. Due to the addition of Co and the enhancement of the Co content in these samples, the conversion of the isopropanol catalytic reaction was increased also.

**Key words:** Co/Mg/Al mixed oxide; isopropanol catalytic reaction; TPR; XRD analysis; microcalorimetric adsorption

水滑石(Hydrotalcite,简称 HT)是一类具有层状微孔结构的阴离子粘土,分子式为  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在水滑石的层板上、羟基八面体中的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  离子可被其它同价金属离子同晶替代,从而得到一类结构相似的类水滑石(Hydrotalcite-like compounds,简称 HTLcs)。由于它们特殊的层状结构及物理化学性质,一定条件焙烧后可以使其层间水和羟基离子及碳酸根离子丢失而制得比表面积较高的混合氧化物,在吸附、催化领域中具有重要作用<sup>[1]</sup>。近年来,以 HT 或 HTLcs 为前体制得的混合氧化物作为催化剂或催化剂载体或进行制备与性质等方面的研究屡有报道<sup>[2-10]</sup>。尽管文献中也报导有以 Co/Al HTLc 为前体制备的 Co/Al 混合氧化物的性质和制备<sup>[11-16]</sup>以及有关以含 Co HTLc 为前体制备的含 Co 混合氧化物<sup>[17-21]</sup>的研究。然而,为了能进一步了解由 HT 及 HTLcs 为前体制备的镁铝、钴铝、钴镁铝混合氧化物的物理化学性质和对异丙醇的催化作用,本文用共沉淀法合成了 HT 及含 Co 的 HTLcs 前体,制备了其混合氧化物,采用种种测试技术,如:BET、TG-DTA、XRD、TPR、氨吸附 FTIR 和微量吸附量热技术等进行了表征,以及研究了异丙醇反应的催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

采用共沉淀法制备 Mg/Al HT、Co/Al 和 Co/Mg/Al HTLcs<sup>[1,4,8,9,13,16,20,22]</sup>,所用试剂均为分析纯。按一定的投料比将  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  配制成 250 mL 阳离子浓度为  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸盐水溶液 I (其中, $[\text{Mg}^{2+}]+[\text{Co}^{2+}]:[\text{Al}^{3+}]=2:1$ );另取一定量的 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  配制成 250 mL 溶液 II ( $[\text{OH}^-]=2[\text{Mg}^{2+}]+2[\text{Co}^{2+}]+[\text{Al}^{3+}]$ , $[\text{CO}_3^{2-}]=0.5[\text{Al}^{3+}]$ )。在并流加料下将溶液 I、II 逐滴加入盛有 300 mL 蒸馏水的烧杯中,反应温度 60 °C,不断搅拌,pH 值控制在 9~10,30 min 滴完;陈化一定的时间后,离心分离,洗涤至中性;120 °C 烘 24 h 一定条件烘干后得到 Mg/Al HT、Co/Al 和 Co/Mg/Al HTLcs 样品。在

空气中 600 °C 焙烧 6 h,制得混合氧化物;压片过筛筛取 40~20 目样品备用。将  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在同样温度下焙烧,制得参比物、钴氧化物(Co-O)。

### 1.2 样品的表征

TG-DTA 分析:采用 NETZSCH STA 449C 型 TG-DTA 分析仪,氮气氛围, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作参比物,从室温升高到 800 °C,升温速率为  $10.0\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。BET 比表面积( $S_{\text{BET}}$ )测定:采用 Micromeritics ASAP 2000 型比表面积测定仪,样品经 350 °C 抽空 2 h 后,在液氮温度下进行氮气吸附,根据 BET 公式计算出表面积。XRD 测试:日本理学 Rigaku D/Max-RA 型,Cu 靶, $K\alpha$  射线,波长 0.154 18 nm,管压 40 kV,管流 50 mA,接受狭缝宽 0.3 mm,扫描速率  $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。TPR 测定:仪器自组装,使用气相色谱仪热导检测,样品质量约为 50 mg,室温下用 5.14%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气( $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )吹扫 0.5 h 后,进行程序升温还原,升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。氨吸附 FT-IR 测定:在 Bruker IFS66V FTIR 上测定,样品为自撑片,厚度约  $20\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,先经 400 °C、500 Torr  $\text{O}_2$  处理 1 h 后,再抽真空 2 h,继续抽真空下,冷却至室温,摄谱(分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描 40 次);抽真空 30 min,导入 2 kPa 的纯氨吸附 30 min,随后抽真空 30 min,再摄谱,二次测定的图谱经差减后得到表面物种的红外谱图。微量吸附量热测定:在 Tian-Calvet 热流式微量量热仪上进行<sup>[23]</sup>,以  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  为探针分子(纯度均大于 99.995%),测定前样品经 400 °C、500 Torr  $\text{O}_2$  1 h、再抽空 2 h 处理后,在 150 °C 下进行吸附热测定,每次探针分子导入量为 1~10  $\mu\text{mol}$ ,直至体系平衡压力达到 5~6 Torr 时为止。

### 1.3 催化反应<sup>[24]</sup>

异丙醇脱水/脱氢反应、用自组装微型固定床反应器检测。样品经 400 °C 空气吹扫 1 h 后,常压下使载气( $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )通入装有异丙醇的液体鼓泡器(恒温在 22 °C),将异丙醇饱和蒸汽带入微型固定床反应器中进行反应。催化剂用量约为 0.2 g。用空气为载气,反应温度 160 °C;用高纯  $\text{N}_2$  为载气,反应温度 240 °C。反应进行 1 h 达稳态后收集数据。反应产物

用 102 G 型气相色谱仪进行在线分析, 色谱柱为 Porapak Q, 用氢火焰离子化检测器(FID)检测异丙醇、丙烯和丙酮等有机物的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $S_{\text{BET}}$ , TG-DTA

表 1 给出 HT 或 HTLcs 为前体制备的混合氧化物的  $S_{\text{BET}}$ 。可以看到, 由 HT 前体得到的混合氧化物的  $S_{\text{BET}}$  为  $214.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、较大, 随着 Co 含量的加入和增加而显著下降, 这一结果和文献报导<sup>[4,16,19]</sup>一致。对比图 1 中 2Mg/Al 和 Co/Mg/Al 前体的 TG-DTA 结果, 可以看到含 Co 样品的 DTA 图中的第二个吸热峰的峰温降低了  $80^\circ\text{C}$ , 表明热稳定性降低, 显然是  $\text{Co}^{2+}$  离子引入后, 削弱了水滑石层对阴离子的键合能力<sup>[9,16]</sup>, 相应的加速了结构中, 层间阴离子的分解, 从而使其热分解温度及热稳定性降低, 导致焙烧后生成的混合氧化物的  $S_{\text{BET}}$  比不含钴的 2Mg/Al 混合氧化物的低, 当钴含量越多, 这一影响也就越大,  $S_{\text{BET}}$  也应越小, 而 2Co/Al 的  $S_{\text{BET}}$  为  $76.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 正说明了这一点。由  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  焙烧而得到的钴氧化物的  $S_{\text{BET}}$  最低仅有  $2.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 清楚表明用 HT 或 HTLcs 为前体制备的混合氧化物的  $S_{\text{BET}}$  是较大的。

图 1 中给出 2Mg/Al 和 Co/Mg/Al 前体的 TG-DTA 曲线。从图 1 可以观察到样品的热分解分为两个阶段。第一阶段: 2Mg/Al 前体对应于  $235^\circ\text{C}$  的吸热峰, Co/Mg/Al 前体则对应于  $237^\circ\text{C}$  的吸热峰、峰温相近; 第二阶段: 2Mg/Al 前体对应于  $415^\circ\text{C}$  的吸热峰 Co/Mg/Al 前体则对应于  $335^\circ\text{C}$  的吸热峰。这与文献报道的水滑石及类水滑石分解过程基本一

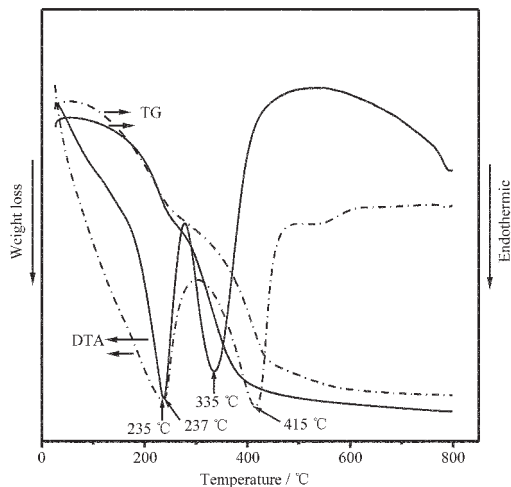


图 1 2Mg/Al 和 Co/Mg/Al 前体的热重-差热分析图

Fig.1 TG-DTA profiles of the 2Mg/Al (---) and the Co/Mg/Al (—) precursors

致<sup>[8,14,19,22]</sup>, 也相应证明, 合成的产物是 HT 和 HTLc。一般认为, 第一阶段的失重是由于失去层板间的结晶水而引起的, 此时样品仍保持层状结构; 第二阶段则是层板间的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子和层板上的  $\text{OH}^-$  离子先后分解, 导致层板结构塌陷, 最终生成混合氧化物<sup>[8,14,19,22]</sup>。Co/Mg/Al 前体的第二吸热峰峰温( $335^\circ\text{C}$ )比 2Mg/Al 前体的( $415^\circ\text{C}$ )提前  $80^\circ\text{C}$ , 说明其热稳定性较差, 似应表明由于引入  $\text{Co}^{2+}$  离子以及  $\text{Co}^{2+}$  离子的氧化还原属性, 引起其键合的羟基或氧的八面体位发生畸变以及由于  $\text{Co}^{2+}$  离子对  $\text{Mg}^{2+}$  离子的取代而引起的水镁石板层的扭变<sup>[9,16]</sup>, 削弱了水滑石层对阴离子的键合能力, 从而使其热分解温度及热稳定性降低。

表 1 Co/Mg/Al 混合氧化物样品的 XRD 分析和  $S_{\text{BET}}$  结果

Table 1 Results of  $S_{\text{BET}}$  and XRD analyses of different Co/Mg/Al mixed oxide samples

| Sample         | Co / mol% | $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | Result of XRD analysis                                                                                                                  |
|----------------|-----------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2Mg/Al         | 0         | 214.0                                               | MgO                                                                                                                                     |
| Co/Mg/Al       | 33.3      | 100.5                                               | $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ |
| 1.5Co/0.5Mg/Al | 50.0      | 78.1                                                | $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ |
| 2Co/Al         | 66.7      | 76.1                                                | $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , $\text{Co}_2\text{AlO}_4$                                                         |
| Co-O           | 100.0     | 2.7                                                 | $\text{Co}_3\text{O}_4$                                                                                                                 |

### 2.2 XRD

图 2 是前体(焙烧前样品)的 XRD 谱图。各样品的图谱明显表明: 低角度的衍射峰比较尖锐; 高角度的衍射峰相对较弱, 这是具有层状结构的 HT 和 HTLc 的特征衍射谱<sup>[1,8,9,14,21]</sup>。此外, 在前体制备中选定的 Me(II)/Me(III)的克原子比为 2, 正落在 HT 合成要

求的克原子比为 1.5~4 的范围内<sup>[1]</sup>, 以及各前体的衍射峰都与 JCPDS-22-700 中所表示的 HT 衍射峰一致, 所以表明焙烧前样品应为 HT 或 HTLcs。图 2 中 2Mg/Al 前体制备的陈化时间较短, 其衍射峰与其他三个前体的相比, 峰型明显较宽、半峰宽值也较大, 因此, 清楚表明制备的陈化时间越长, 样品的晶形越

好。图谱中没有检测到  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  及  $\text{Co}_3\text{O}_4$  等物相。

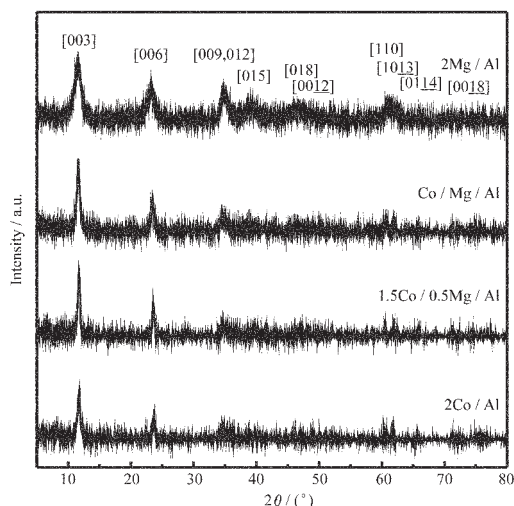


图 2 四个前体样品的 X-射线衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of the four precursor samples (The 2Mg/Al sample was aged at 80 °C for 0.5 h before filtrated, and then dried at 120 °C for 24 h. The other samples were aged for 18 h at 80 °C before filtrated, and then dried at 80 °C for a week.)

图 3 是以 HT 或 HTLcs 为前体制备的混合氧化物样品的 XRD 谱图,表 1 中列出其物相的分析结果。从图 3 中可以看到 2Mg/Al 样品的衍射峰可明显的指认为  $\text{MgO}$  (JCPDS-4-0829),图谱中看不

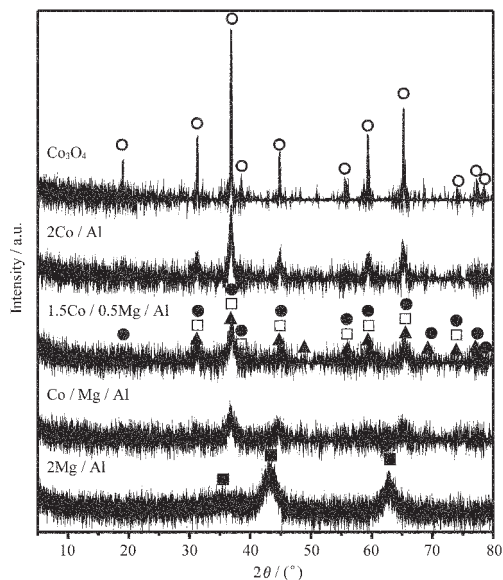


图 3 混合氧化物样品的 X-射线衍射谱图

Fig.3 XRD patterns of the mixed oxide samples (○:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; ●:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; Co $_2$ AlO $_4$ ; □:  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ ; ▲:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ; ■:  $\text{MgO}$ )

到  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰,图谱的峰形较宽、毛刺明显,说明存在有很多似应归属为高分散的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[8]</sup>和 Mg/Al 混合氧化物的微晶或非晶相。随着样品中钴的加入, $\text{MgO}$  衍射峰完全消失,出现了  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (JCPDS-21-1152)、 $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  (JCPDS-38-814)、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS-9-418)、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (JCPDS-10-458)、以及  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  (JCPDS-2-1073) 等尖晶石衍射峰、且随着钴含量的增加而愈益明显。表 1 中 XRD 分析结果表明,样品中存在含有  $\text{Co}^{3+}$  离子的尖晶石物相。显然, $\text{Co}^{3+}$  离子是焙烧时由部份  $\text{Co}^{2+}$  离子氧化后生成的,随着样品中钴含量的增大,生成的  $\text{Co}^{3+}$  离子也愈多,从而检测到的含  $\text{Co}^{3+}$  离子的尖晶石相的含量也相应增多。

为了进一步了解含 Co 的混合氧化物经程序升温还原后的物相变化,图 4 列出 Co/Mg/Al 混合氧化物样品、经 30~500 °C 及 30~950 °C TPR 后的 XRD 谱图。还原前的 Co/Mg/Al 混合氧化物的 XRD 谱图及物相分析见图 3 及表 1。由图 4 可以看到:经 TPR 30~500 °C 还原后,XRD 谱图中呈现较强的  $\text{MgO}$  特征衍射峰,而  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的衍射峰很弱,可以清楚看到没有  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、和  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  等物相,也就是说不存在含  $\text{Co}^{3+}$  离子的尖晶石相,仅有含  $\text{Co}^{2+}$  离子的尖晶石相,表明  $\text{Co}^{3+}$  离子被还原为  $\text{Co}^{2+}$  离子。此外,在图谱中也未能检测到还原后似应检测到的  $\text{CoO}$  物相,这只能估认为,可能有还原后生成的部分  $\text{Co}^{2+}$  离子是以高分散的  $\text{CoO}$  微晶或非晶相存在于经 TPR 500 °C 还原后的样品中;经 TPR 30~

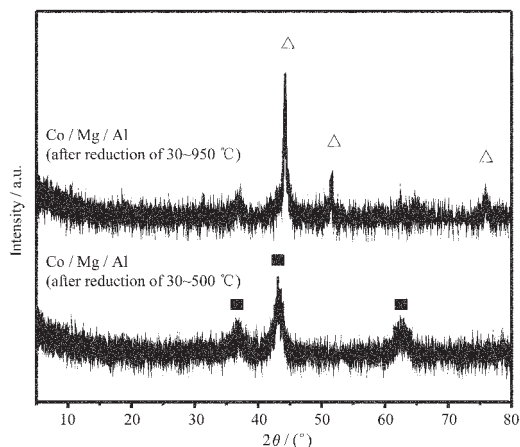


图 4 30~950 °C 以及 30~500 °C 程序升温还原后的 Co/Mg/Al 样品的 X-射线衍射谱图

Fig.4 XRD patterns of the Co/Mg/Al samples after reduction of 30~950 °C and of 30~500 °C in TPR (■:  $\text{MgO}$ ; △:  $\text{Co}$ )



950 °C 还原,即完全还原后的 Co/Mg/Al 混合氧化物的 XRD 结果表明,有金属 Co 物相,也有 MgO 和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  物相,未见到  $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  等物相,表明  $\text{Co}^{2+}$  离子已还原为  $\text{Co}^0$ 。

### 2.3 TPR

以 HT 或 HTLcs 为前体制备的混合氧化物样品的 TPR 结果列出在图 5 中。可以看到,在 TPR 中,2Mg/Al 样品没有被还原<sup>[7]</sup>,而被还原的只是含钴的混合氧化物样品,表明被还原的物种是钴。由于还原样品的 TPR 中有 2 个耗氢峰<sup>[15,18]</sup>,说明被还原的混合氧化物中的钴存在两个还原过程,显然这应是:钴从 +3 价态被还原为 +2 价态后,再被还原为金属钴,这一估测已由图 4 的 XRD 结果所证实。由于第 2 耗氢峰的面积是第 1 耗氢峰面积的二倍以上,约 2.8 倍左右,对照图 4 和表 1 的 XRD 图谱和物相分析结果,表明样品中存在 +2、+3 两种价态钴,因此含钴的混合氧化物的还原过程为:  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ 。因为混合氧化物中组份间的相互作用,TPR 中还原峰的峰温值( $T_M$ )是变化的,如单一组成的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 2 个耗氢峰非常靠近,其  $T_M$  依次为 606 °C 和 641 °C,随着钴含量的逐渐减少,第 1 耗氢峰的  $T_M$  由 606 °C 逐渐降低到 465 °C,而第 2 耗氢峰的  $T_M$  由 641 °C 逐步升高到约 809 °C,表明在混合氧化物中,离子间的相互作用的存在,随着钴含量的减少变化,+3 价态钴显得较易被  $\text{H}_2$  还原,而 +2 价态钴则表现为比较稳定不易被  $\text{H}_2$  还原。

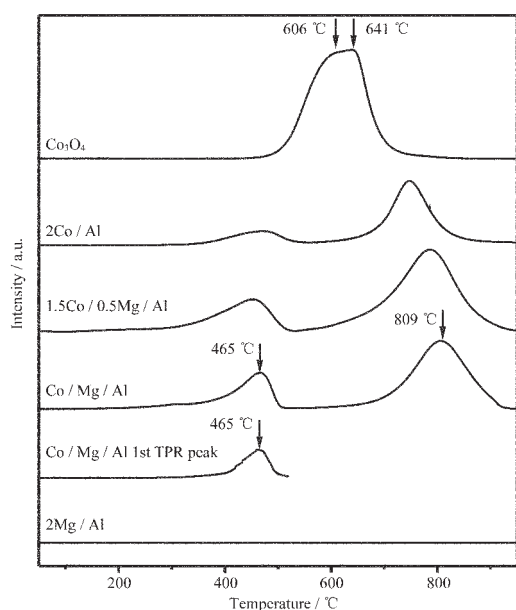


图 5 混合氧化物样品的程序升温还原图

Fig.5 TPR profiles of the mixed oxide samples

### 2.4 微量吸附量热

在催化剂等固体的酸、碱性的表征中,通常都采用 Hammett 指示剂溶液滴定法和  $\text{NH}_3$  或  $\text{CO}_2$  等酸、碱性分子的程序升温脱附法<sup>[25]</sup>,但这两种测定都难以准确给出固体表面酸、碱中心的强度高低和数量大小。微量吸附量热测定是近年来发展的一种新的表征固体表面酸、碱性的方法,在测定中给出两组数值:吸附分子在固体表面上的初始吸附热( $Q$ ),表征固体表面最强的酸(或碱)中心的强度;以及吸附分子在固体表面上的饱和覆盖度( $\theta$ ),表征固体表面酸(或碱)中心的数量<sup>[26]</sup>。在用于一些催化剂等固体的研究中、已有报道<sup>[22,27,28]</sup>,但尚未见到有用于钴铝和钴镁铝等混合氧化物的测定。图 6 是 150 °C 时 2Mg/Al、1.5Co/0.5Mg/Al 和 2Co/Al 混合氧化物表面上、氨吸附的微量吸附热随表面覆盖度的变化曲线。可以看到:2Co/Al 样品具有较强的表面酸性, $Q_A$  为 262  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\theta_A$  为 240  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;1.5Co/0.5Mg/Al 样品的表面酸性次之, $Q_A$  为 237  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\theta_A$  为 215  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;2Mg/Al 样品的表面酸性较弱, $Q_A$  为 179  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\theta_A$  为 252  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。清楚表明,样品中钴加入后,以及随着钴含量的增加,混合氧化物的酸性增强,钴含量高的样品酸性最强,钴的加入使得混合氧化物的酸性得到了调变。

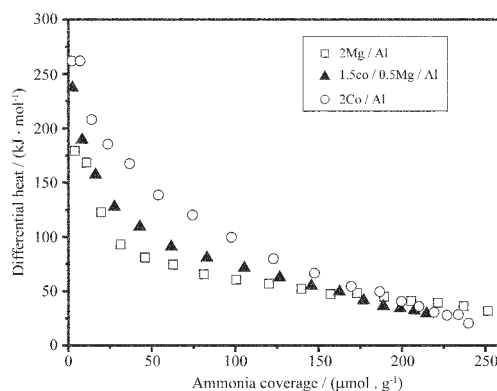


图 6 150 °C 时混合氧化物样品上  $\text{NH}_3$  吸附的微分吸附热随复盖度的变化

Fig.6 Changes of differential heat versus adsorbate coverage for adsorption of  $\text{NH}_3$  at 150 °C on the mixed oxide samples

图 7 是 150 °C 时 2Mg/Al、1.5Co/0.5Mg/Al 和 2Co/Al 混合氧化物表面上、 $\text{CO}_2$  吸附的微量吸附热随表面覆盖度的变化曲线。可以看到:2Co/Al 样品的  $Q_D$  为 170  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\theta_D$  为 85  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;1.5Co/0.5Mg/Al 样品的  $Q_D$  为 172  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\theta_D$  为 58  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;2Mg/Al

Al样品的  $Q_D$  为  $156 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\theta_D$  为  $118 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。显然,除 2Mg/Al 样品的  $Q_D$  稍低外,含钴样品的  $\text{CO}_2$  初始吸附热相近都较高,表明含钴样品的碱中心强度比不含钴的样品高,但碱中心数量有比较明显的差异,2Mg/Al 样品的较高。对比图 6、7 结果表明,样品中钴加入后,以及随着钴含量的增加,混合氧化物的酸、碱性都得到增强,钴的加入使得混合氧化物的酸、碱性都得到了调变。

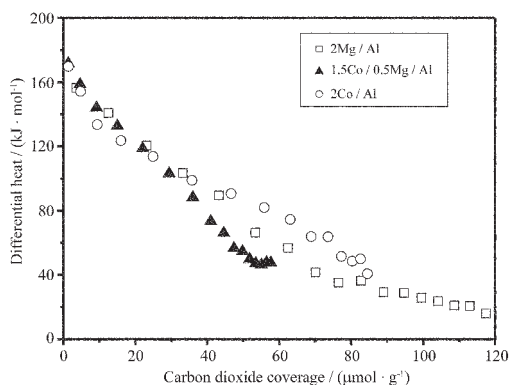


图 7 150 °C 时混合氧化物样品上  $\text{CO}_2$  吸附的微分吸附热随复盖度的变化

Fig.7 Changes of differential heat versus adsorbate coverage for adsorption of  $\text{CO}_2$  at 150 °C on the mixed oxide samples

## 2.5 氨吸附红外

图 8 给出室温测定的 2Co/Al 样品表面上  $\text{NH}_3$  分子吸附的红外谱图,可以清楚看到谱图上标识的  $\text{NH}_3$  分子吸附的 Lewis(L)酸位及 Brönsted(B)酸位上的红外振动谱带。根据文献报道<sup>[27,28]</sup>在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上,  $1620\sim 1623 \text{ cm}^{-1}$  和  $1165\sim 1245 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{NH}_3$  分子配位吸附在 L 酸位的红外振动谱带,  $1670\sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1485\sim 1486 \text{ cm}^{-1}$  以及  $1391\sim 1395 \text{ cm}^{-1}$  是表面上 B 酸位和  $\text{NH}_3$  分子相互作用生成的  $\text{NH}_4^+$ 物种的红外振动谱带,而对采用 HT 前体制备的 3Mg/Al 混合氧化物样品表面上  $\text{NH}_3$  分子吸附后测出的  $1615 \text{ cm}^{-1}$  和  $1165 \text{ cm}^{-1}$  的红外振动谱带、指认为  $\text{NH}_3$  分子配位吸附在 L 酸位的红外振动谱带。类似对比,对钴已完全取代了镁的 2Co/Al 混合氧化物样品的  $\text{NH}_3$  吸附后的  $1587 \text{ cm}^{-1}$  和  $1128 \text{ cm}^{-1}$  谱带,显然,应归属于  $\text{NH}_3$  分子配位吸附在 L 酸位的红外振动谱带。而  $1678 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1475 \text{ cm}^{-1}$  和  $1395 \text{ cm}^{-1}$  谱带和上述的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上 B 酸位上的红外振动谱带相近,应归属为 B 酸位和  $\text{NH}_3$  分子相互作用生成的  $\text{NH}_4^+$ 物种的红外振动谱带。可以看到,在 2Co/Al 样

品表面上 L 酸位是主要的, B 酸位很弱。这一结果与 2Co/Al 前体经 600 °C 6 h 焙烧制成混合氧化物,使得表面上的大部分 B 酸位应被烧失掉的过程十分相符。而  $1313 \text{ cm}^{-1}$  的红外振动谱带较强,结合 XRD 和 TPR 结果,表明在 2Co/Al 样品表面上除有  $\text{Al}^{3+}$  外,也应有  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}$ , 这几种阳离子也应都是  $\text{NH}_3$  分子配位吸附的 L 酸位,因此似应表明  $1313 \text{ cm}^{-1}$  的红外振动谱带是  $\text{NH}_3$  分子吸附在  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  位上的红外振动谱带。当比较  $\text{NH}_3$  吸附红外和  $\text{NH}_3$  吸附的微量吸附量热测定时,可以看到,这两种方法都得出在 2Co/Al 样品表面上存在表面酸性位,在两种测定间存在的唯一差别:  $\text{NH}_3$  吸附的红外测定给出了表面上酸性位的类别、L 酸位和 B 酸位的信息;而  $\text{NH}_3$  吸附的微量吸附量热、只给出了表面上总酸性位的结果。

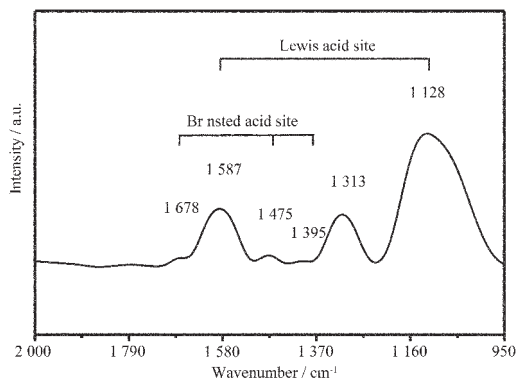


图 8 室温测定的 2Co/Al 的  $\text{NH}_3$  吸附红外谱图  
Fig.8 FT-IR spectrum of  $\text{NH}_3$  adsorption on the 2Co/Al mixed oxide sample at room temperature

## 2.6 催化反应

在金属氧化物中采用异丙醇转化作为探针反应的催化研究已早有报道<sup>[29-31]</sup>,最近也报道有用 Ce/Mo 混合氧化物及负载型  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂进行异丙醇转化的反应结果<sup>[24,32]</sup>,但却未见采用本文中的混合氧化物进行异丙醇转化的催化研究。已知在低转化下,异丙醇转化产物反映了催化剂表面上活性表面位的氧化还原性质或酸性性质,也就是氧化还原表面位催化异丙醇脱氢生成丙酮,而酸性表面位催化异丙醇脱水生成丙烯,有时也观察到由于酸性表面上的异丙基氧化物物种的双分子复合反应所生成的少量的二异丙醚<sup>[31]</sup>。由于氧化脱氢和脱水反应同时产生,因此,在氧存在下,在氧化物样品表面上脱水和氧化脱氢反应是作为一对竞争反应出现在异丙醇的催化转化中。表 2 给出在氧存在下 160 °C 时,四个

表 2 混合氧化物样品的异丙醇催化活性

Table 2 Catalytic activities of isopropanol on mixed oxide samples

| Catalyst       | Co content<br>/ mol% | Isopropanol conversion / % |                | Selectivity / % |                |         |                |                   |                |
|----------------|----------------------|----------------------------|----------------|-----------------|----------------|---------|----------------|-------------------|----------------|
|                |                      | Air                        | N <sub>2</sub> | Propylene       |                | Acetone |                | Diisopropyl ether |                |
|                |                      |                            |                | Air             | N <sub>2</sub> | Air     | N <sub>2</sub> | Air               | N <sub>2</sub> |
| 2Mg/Al         | 0                    | 0.1                        | 2.8            | 11              | 7.7            | 89      | 91.2           | 0                 | 1.1            |
| Co/Mg/Al       | 33.3                 | 2.9                        | 6.1            | 1               | 2.7            | 99      | 97.3           | 0                 | 0.0            |
| 1.5Co/0.5Mg/Al | 50.0                 | 7.7                        | 4.2            | 0               | 6.1            | 100     | 93.9           | 0                 | 0.0            |
| 2Co/Al         | 66.7                 | 11.3                       | 6.0            | 0.3             | 15.8           | 99.7    | 83.2           | 0                 | 1.0            |

Reaction temperature is 160 °C in air while 240 °C in N<sub>2</sub>.

样品的异丙醇的催化转化结果。2Mg/Al 样品的催化转化活性最低,仅 0.1 mol%,随着钴的加入和含量的增加,异丙醇转化活性增加,2Co/Al 样品的催化转化活性最高、11.3 mol%。从表 2 中的产物选择性,可以看到,二异丙醚的选择性都为零,表明在催化剂表面上、不存在异丙基氧化物物种的双分子复合反应以及催化剂作用下的分子间的脱水反应。2Mg/Al 样品的丙烯选择性为 11.0%,而其他样品的丙烯选择性都很低、依次为 1.0%、0 和 0.3%。然而丙酮选择性、除 2Mg/Al 样品是 89.0%以外,其他样品都很高、~100%。因此,清楚表明在这些样品表面上的异丙醇脱氢反应的氧化还原位是主要的。随着 Co 的加入和含量的增加,样品的氧化还原性增加,异丙醇催化的转化率也是增大的,Co 的作用是增加样品表面的氧化还原性和反应的转化率。这是和 TPR 中得出的含 Co 样品能被氢还原,Co 含量愈高、还原性也愈显著的结果是一致的。表 2 中也给出在氮气氛中 240 °C 时,2Mg/Al 等样品的异丙醇催化转化结果。2Mg/Al 样品的催化活性最低、为 2.8 mol%,而含 Co 的三个样品的异丙醇催化转化增大,依次为 6.1、4.2 和 6.0 mol%,表明在样品中钴的加入促进异丙醇催化转化。从表 2 中的产物选择性,可以看到,二异丙醚的选择性除 2Mg/Al 和 2Co/Al 样品很低、依次为 1.1%和 1.0%外,其余样品均为零,表明在催化剂表面上的异丙基氧化物物种的双分子复合反应以及催化剂作用下的分子间的脱水反应极为微弱或不存在。2Mg/Al 样品的丙烯选择性为 7.7%,而其他样品的丙烯选择性依次为 2.7%、6.1%和 15.8%,这应是样品表面上的酸性表面位催化异丙醇脱水生成丙烯,与氨吸附微量量热、样品表面存在酸性位,以及 2Co/Al 样品的氨吸附红外,L 酸位是主要的、B 酸位很弱等测定结果相印证的。然而,生成丙酮的选择

性、依次为 91.2%、97.3%、93.9%和 83.2%,都较高。因此,清楚表明在氮气氛下 240 °C 时,样品表面上的异丙醇脱氢反应的氧化还原位仍应是主要的。

### 3 结 论

用共沉淀法合成了 HT 和含 Co 的 HTLcs 前体,焙烧后制成 2Mg/Al、Co/Mg/Al、1.5Co/0.5Mg/Al 及 2Co/Al 等混合氧化物样品。2Mg/Al HT 及 Co/Mg/Al HTLc 的 TG-DTA 测定表明在 DTA 中:在 235 °C 及 237 °C 的第一个吸热峰是由于层间结晶水和微弱吸附水的脱除;在 415 °C 及 335 °C 的第二个吸热峰是由于层间的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>离子和在层板上的 OH<sup>-</sup>离子分解,Co 加入后,第二个吸热峰峰温降低。BET 结果表明:由 HT 和 HTLcs 前体制备的混合氧化物的 S<sub>BET</sub> 较大;随着 Co 含量的增加而降低。在 HT 中引入 Co<sup>2+</sup>离子后,由于 Co<sup>2+</sup>离子的氧化还原属性,削弱了水滑石层对阴离子的键合能力,从而使得热分解温度及热稳定性降低,导致焙烧后生成的混合氧化物的 S<sub>BET</sub> 比不含钴的 2Mg/Al 样品的 S<sub>BET</sub> 低,当 Co 的含量愈多,S<sub>BET</sub> 的降低也就愈大。XRD 结果表明:合成的是晶型完好的 HT 和 HTLcs;焙烧后制成的含钴的混合氧化物中同时存在+2、+3 价钴的物相。TPR 测定表明:2Mg/Al 样品不被氢气还原;含钴的混合氧化物是+3 价钴先被氢气还原为+2 价,再被还原成金属钴。微量吸附量热测定表明:在混合氧化物表面上存在酸性和碱性位;随着钴的加入和含量的增加,可以使混合氧化物的酸、碱性得到调变。氨吸附红外结果表明 2Co/Al 样品表面上 L 酸是主要的、B 酸很少。异丙醇转化的催化结果表明,生成丙酮的选择性最高,也就是催化异丙醇脱氢生成丙酮的氧化还原表面位是主要的,随着钴的加入和含量的增加,异丙醇催化转化的活性也是增加的。

## 参考文献:

- [1] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**,**11**:173~301
- [2] Dula R, Weisło K, Stoch J, et al. *Appl. Catal. A*, **2002**,**230**: 281~291
- [3] Tichit D, Lutić D, Coq B, et al. *J. Catal.*, **2003**,**219**:167~175
- [4] Climent M J, Corma A, Iborra S, et al. *J. Catal.*, **2004**,**221**: 474~482
- [5] Carpentier J, Lamonier J F, Siffert S, et al. *Appl. A*, **2002**, **234**:91~101
- [6] Padmasri A H, Venugopal A, Durga Kumari V, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2002**,**188**:255~265
- [7] Takehira K, Shishido T, Wang P, et al. *J. Catal.*, **2004**,**221**: 43~54
- [8] LIU Yu(刘钰), YANG Xiang-Guang(杨向光), ZHANG Zhong-Liang(张忠良), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **1999**,**20**:450~454
- [9] FENG Yong-Jun(冯拥军), LI Dian-Qing(李殿卿), LI Chun-Xi(李春喜), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**,**61**:78~83
- [10] XI Huan(席欢), HE Jing(何静) Evans D G, et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**:1217~1222
- [11] Kannan S, Swamy C S. *Catal. Today*, **1999**,**53**:725~737
- [12] Khassin A A, Yurieva T M, Kustova G N, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2001**,**168**:193~207
- [13] Jyothi T M, Raja T, Sreekumar K, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2000**,**157**:193~198
- [14] Klopogge J T, Frost R L. *Appl. Catal. A*, **1999**,**184**:61~71
- [15] XIAO Yi(肖轶), MA Jun(马骏), YANG Xi-Yao(杨锡尧). *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **1999**,**20**:495~498
- [16] Chmielarz L, Kuśtrowski P, Rafalska-Łasocha A, et al. *Appl. Catal. B*, **2002**,**35**:195~210
- [17] Palomares A E, López-Nieto J M, Lázaro F J, et al. *Appl. Catal. B*, **1999**,**20**:257~266
- [18] Coq B, Tichit D, Ribet S. *J. Catal.*, **2000**,**189**:117~128
- [19] Chmielarz L, Kuśtrowski P, Rafalska-Łasocha A, et al. *Thermochimica Acta*, **2003**,**395**:225~236
- [20] Kannan S, Rives V, Knözinger H. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:319~331
- [21] ZHAO Dan(赵丹), LIU Chang-Hou(刘长厚), WANG Li-Qiu(王立秋). *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2003**,**24**: 595~599
- [22] Tu M, Shen J Y, Chen Y. *Thermochimica Acta*, **1997**,**302**: 117~124
- [23] Handy B E, Sharma S B, Spiewak B E, et al. *Meas. Sci. Technol.*, **1993**,**4**:1350~1356
- [24] LIU Xue-Jun(刘学军), GU Xiao-Dong(顾晓东), SHEN Jian-Yi(沈俭一). *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2003**,**24**: 674~680
- [25] YIN Yuan-Geng(尹元根) *Chief Editor: Research Methods of Heterogeneous Catalyst (多相催化剂的研究方法)*, Beijing: Chemical Industry Press, **1988**,58~61
- [26] Cardona-Martinez N, Dumesic J A. *Adv. Catal.*, **1992**,**38**: 149~244
- [27] Shen J Y, Kobe J M, Chen Y, et al. *Langmuir*, **1994**,**10**: 3902~3908
- [28] Shen J Y, Tu M, Hu C. *J. Solid State Chem.*, **1998**,**137**: 295~301
- [29] Gervasini A, Fenyvesi J, Auroux A. *Catal. Lett.*, **1997**,**43**: 219~228
- [30] Haffad D, Chambellan A, Lavalley J C. *J. Mol. Catal. A*, **2001**,**168**:153~164
- [31] Kulkarni D, Wachs I E. *Appl. Catal. A*, **2002**,**237**:121~137
- [32] GU Xiao-Dong(顾晓东), CHEN Hui(陈慧), SHEN Jian-Yi(沈俭一). *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2003**,**24**:885~886