

## 制备参数对高比表面积介孔催化剂 La-Co-Zr-O 结构与性能的影响

邹志强 孟 明\* 李 倩 查宇清

(天津大学化工学院催化科学与工程系, 天津 300072)

**摘要:** 采用双表面活性剂模板(十六烷基三甲基溴化铵和聚乙二醇辛基苯基醚的混合物)分解法制备了不同原子比 $(n_{\text{La}}+n_{\text{Co}})/(n_{\text{La}}+n_{\text{Co}}+n_{\text{Zr}})$ 和不同温度焙烧的系列介孔混合氧化物催化剂 La-Co-Zr-O。运用 XRD、 $\text{N}_2$  吸附/脱附、XPS 和  $\text{H}_2$ -TPR 等技术对催化剂进行了表征,并以 CO 和  $\text{C}_3\text{H}_8$  氧化为模型反应,考察了组分配比和焙烧温度等参数对催化剂催化性能的影响。比表面积和孔径测试结果表明,样品具有很高的比表面积( $108\sim 266\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )和分布集中的孔径( $3.4\sim 3.9\text{ nm}$ ),Zr 含量较高的样品比表面积较大。XRD 结果表明,样品中的活性组分钴物种主要以  $\text{Co}_3\text{O}_4$  形式存在;XPS 和  $\text{H}_2$ -TPR 结果表明,样品中可还原的晶格氧的数量、活动度以及表面钴原子浓度均与催化剂对 CO 和  $\text{C}_3\text{H}_8$  的氧化性能密切相关。原子比为 0.5 的样品中,较多的晶格氧易于在相对低温下还原;而原子比为 0.7 的样品表面钴原子浓度较高,这使得两样品均表现出较高的催化活性。经  $650\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的样品仍保持较高的比表面积( $108\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )和分布集中的介孔孔径(最可几孔径约  $3.8\text{ nm}$ ),且催化活性下降幅度也很小,表明该系列介孔催化剂具有优良的抗烧结能力和介孔热稳定性。

**关键词:** La-Co-Zr-O 催化剂; CO 氧化;  $\text{C}_3\text{H}_8$  氧化; 十六烷基三甲基溴化铵; 聚乙二醇辛基苯基醚

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)07-1213-07

## Effects of Preparation Parameters on Structures and Properties of Mesoporous La-Co-Zr-O Catalysts with High Specific Surface Area

ZOU Zhi-Qiang MENG Ming\* LI Qian ZHA Yu-Qing

(Department of Catalysis Science and Technology, School of Chemical Engineering and Technology,  
Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract:** A series of mesoporous La-Co-Zr-O mixed oxide catalysts with various  $(n_{\text{La}}+n_{\text{Co}})/(n_{\text{La}}+n_{\text{Co}}+n_{\text{Zr}})$  ratios and different calcination temperatures were prepared by decomposition of dual-organic templates of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and p-octyl polyethylene glycol phenyl ether (OP). The catalysts were characterized by XRD, XPS,  $\text{N}_2$  adsorption/desorption and  $\text{H}_2$ -TPR. The effects of component ratios and calcination temperatures on the catalytic properties were investigated using CO and  $\text{C}_3\text{H}_8$  oxidation as model reactions. The results of  $\text{N}_2$  adsorption/desorption and pore size distribution measurements show that the samples possess very large specific surface area ( $108\sim 266\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) and narrow pore size distribution ( $3.4\sim 3.9\text{ nm}$ ). The catalyst containing higher content of Zr shows larger specific surface area. The results of XRD indicate that the active component cobalt species in samples mainly exist as  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . The results of  $\text{H}_2$ -TPR and XPS indicate that the amount and mobility of the reducible lattice oxygen in samples and the concentration of surface cobalt atoms are closely relevant to the activities of the catalysts. There are more reducible lattice oxygen species for the sample with atomic ratio of 0.5 at low temperature than in other samples, and there are more surface cobalt atoms for the sample with atomic ratio of 0.7, thus making the two samples exhibited excellent catalytic oxidation activity. After calcination at  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , the sample still keeps high specific surface areas ( $108\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) and very narrow pore diameter distribution (the most probable pore size  $\sim 3.83\text{ nm}$ ) with a slightly decreased activity, indicating a very good ability of

收稿日期: 2007-04-05。收修改稿日期: 2007-05-11。

国家高技术研究发展计划(863 计划)(No.2006AA06Z348)和国家自然科学基金资助项目(No.20676097)。

\*通讯联系人。E-mail: mengm@tju.edu.cn; Tel: (022)27892275

第一作者: 邹志强, 男, 24 岁, 博士研究生; 研究方向: 环境催化及催化新材料研究。

sintering resistance and high thermal stability of mesoporous structures for this series of catalysts.

**Key words:** La-Co-Zr-O catalysts; CO oxidation; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oxidation; cetyltrimethyl-ammonium bromide(CTAB); p-octyl polyethylene glycol phenyl ether (OP)

2005 年 12 月 30 日北京率先实施了更加严格的欧Ⅲ汽车排放标准,从欧Ⅱ到欧Ⅲ,最主要的要求是对汽车冷启动污染物的排放限制。汽车冷启动时,催化转化器入口处的温度较低,此时主要的排放物 CO 和烃类不能被传统的三效催化剂所消除<sup>[1]</sup>,因此研制性能优越的低温氧化型催化剂尤为必要。过渡金属氧化物催化剂,如含 Co、Cr 和 Mn 的钙钛矿型催化剂,对 CO 和烃类的氧化,以及 NO<sub>x</sub> 的还原等反应均具有优良的催化性能<sup>[2-4]</sup>,然而这类催化剂经高温焙烧后,其比表面积往往很低,组分分散度较差,并且孔径分布范围宽;而用表面活性剂为模板剂制得的含硅介孔分子筛等<sup>[5,6]</sup>,不但比表面积大,而且具有较窄的孔径分布,有利于反应物和产物在孔道内的传输,大大提高了传质速率。本课题组在含硅介孔分子筛制备方法的基础上,探索出一种制备多组分介孔催化剂的新方法,即双表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵和聚乙二醇辛基苯基醚)模板分解法。该法较传统共沉淀法和单一模板剂法有明显优势<sup>[7]</sup>,本文在前期工作的基础上,详细考察了组分配比和焙烧温度等制备参数对 La-Co-Zr-O 介孔催化剂的结构和性能的影响,并对催化剂的结构与催化氧化性能进行了关联。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备<sup>[7]</sup>

首先将 2.15 g 硝酸镧、1.45 g 硝酸钴和 1.92 g 柠檬酸溶于 100 mL 蒸馏水中,室温搅拌 24 h,得到 La-Co 柠檬酸络合物母体,然后将 4.67 g 的十六烷基三甲基溴化铵和 4.14 g 的聚乙二醇辛基苯基醚溶于 120 g 蒸馏水和 30 g 质量分数为 10% 的盐酸的混合液中,再将 4.28 g 硝酸锆溶于 100 mL 蒸馏水,在强烈搅拌下,将制得的柠檬酸络合物母体与上述溶液混合,并继续搅拌得到均匀的混合溶液。之后在强烈搅拌下快速加入 2 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液约 80 mL 并控制 pH 值在 12.5 左右,继续搅拌 6 h,然后将得到的混合溶液在 95 °C 下水热处理 48 h。最后进行过滤、水洗、醇洗,并于 110 °C 干燥 12 h,500 °C 焙烧 8 h,得到目标催化剂,记作 LCZ(x)-y,其

中  $x=(n_{La}+n_{Co})/(n_{La}+n_{Co}+n_{Zr})$  为原子比( $n_{La}:n_{Co}=1:1$ ,该原子比保持不变),y 为焙烧温度(摄氏度)。通过改变硝酸锆的用量,制备出具有不同原子比的 LCZ 系列介孔混合氧化物催化剂。

### 1.2 比表面积(BET)和孔径分布(BJH)

比表面积和孔径分布测试在美国康塔公司生产的 Quantachrome Nova 2000 Series 仪器上进行,在 77 K 下采用 N<sub>2</sub> 的吸附脱附测定。测试前,样品于 200 °C 真空条件下处理 10 h。用 BET 曲线的线性部分 ( $p/p_0=0.089\sim0.297$ ) 来计算比表面积,由 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 公式,根据 N<sub>2</sub> 的吸附/脱附等温线的脱附支计算孔径分布。

### 1.3 X-射线粉末衍射(XRD)

XRD 测试采用荷兰帕纳科公司生产的 Xpert Pro 型多晶粉末衍射仪,Co K $\alpha$ ( $\lambda=0.17902$  nm)为辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围  $2\theta$  为  $20^\circ\sim80^\circ$ ,步长为  $0.02^\circ$ 。

### 1.4 X-射线光电子能谱(XPS)

XPS 测试在 PHI-1600 ESCA SYSTEM 型 X 射线光电子能谱仪上进行,光源为 Mg K $\alpha$  射线 ( $E_b=1653.6$  eV),真空度为  $5.0\times10^{-8}$  Pa,结合能误差为  $\pm0.2$  eV,以污染碳(C1s,  $E_b=284.6$  eV)作为能量校正标准。

### 1.5 H<sub>2</sub>-TPR 测试

程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)测试在 Thermo-Finnigan 公司生产的 TPDRO 1100 SERIES 动态吸附仪上进行。以含 5vol% H<sub>2</sub> 的氢氮混合气为还原气,样品用量 30 mg,气体流速 20 mL·min<sup>-1</sup>,样品温度从室温升到 900 °C,升温速率 10 °C·min<sup>-1</sup>。

### 1.6 催化剂活性评价

活性测试在内径为 8 mm 的石英管式固定床反应器中进行,石英管长约 50 cm,催化剂用量为 0.6 mL,粒径为 0.30~0.45 mm。CO 氧化时其原料气组成为 CO:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> 物质的量的比为 1.1:4.7:94.2, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 氧化时原料气组成为 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=0.5:5:95,空速约 6400 h<sup>-1</sup>。用配有 TCD 和 FID 检测器(内置甲烷转化炉)的气相色谱仪(北京分析仪器厂,SP-3430 型)分析原料和产物。色谱柱为 3 m 的 5 A 分子筛柱,色谱

进样口温度为 25 ℃,CO 氧化时采用的柱温为 50 ℃,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 氧化时柱温为 80 ℃,检测器温度为 100 ℃,采用氢气为载气,流速为 30 mL·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 比表面积(BET)与孔径分布(BJH)结果

图 1 为样品的氮气吸附-脱附等温线,可以看出,所有样品的等温线在  $p/p_0=0.4\sim 1.0$  处都有明显的迟滞环,这是介孔结构存在的有力证据。根据 I-UPAC 推荐的分类<sup>[8]</sup>,这些迟滞环的类型可归属为 H2 型,其特点是具有陡峭的脱附支和相对平缓的吸附支,是具有蠕虫状孔道结构的显著特征,如 MSU 材料等<sup>[9]</sup>。从图 1 还可以看出,样品 LCZ(0.3)-500 和 LCZ(0.5)-350 的吸附支明显不同于其它样品,它们介于 I 和 IV 型之间,而非完全属于 IV 型等温线,表明这两个样品中存在一部分微孔结构,同时图 2 所给出的它们的孔径分布曲线在 2 nm 附近存在明显的凸起,也证明了微孔(<2 nm)的存在,这些微孔可能是样品中存在的一些较小的粒子之间的堆积所形成的孔隙。

表 1 列出了样品的比表面积、最可几孔径和孔

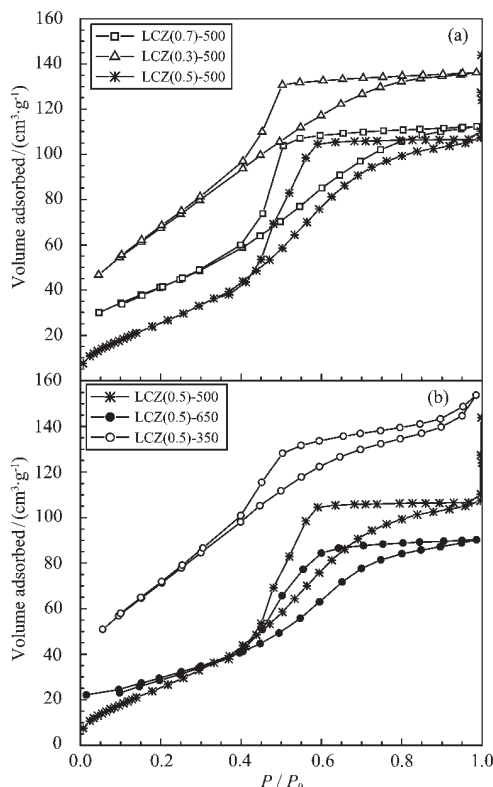


图 1 样品 LCZ(x)-y 的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线

Fig.1 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the samples LCZ(x)-y

表 1 LCZ(x)-y 系列样品的比表面积和孔结构数据

Table 1 Surface area and pore texture data for LCZ(x)-y catalysts

| Sample       | $S_{\text{BET}} /$<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore diameter /<br>nm | Pore volume /<br>(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) |
|--------------|----------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|
| LCZ(0.7)-500 | 153                                                      | 3.85                  | 0.19                                                 |
| LCZ(0.5)-500 | 118                                                      | 3.70                  | 0.17                                                 |
| LCZ(0.3)-500 | 255                                                      | 3.83                  | 0.22                                                 |
| LCZ(0.5)-350 | 266                                                      | 3.40                  | 0.24                                                 |
| LCZ(0.5)-650 | 108                                                      | 3.83                  | 0.16                                                 |

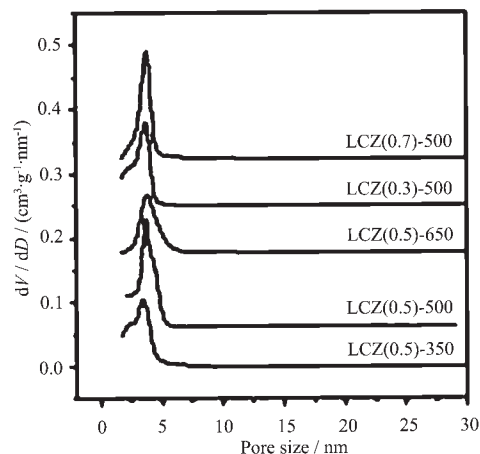


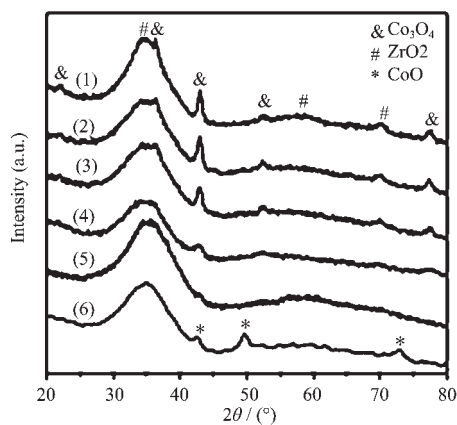
图 2 样品的 BJH 孔径分布

Fig.2 BJH pore size distribution of the samples

容。结合图 2 可以看出,样品的最可几孔径较为接近,尤其是不同原子比的样品之间的孔径差别很小,但是比表面积却有较大差异,这与组成不同有关。原子比为 0.3 的样品中,氧化锆的含量最大,比表面积也最大,说明氧化锆对于样品的比表面积的维持具有重要作用;提高原子比到 0.5 后,氧化锆的含量明显下降,此时比表面积由 255 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 下降到了 118 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>;进一步提高原子比至 0.7,氧化锆的含量进一步下降,然而比表面积却有所回升,可能是因为 La 含量的增大,很好地促进了其它组分的分散,抑制了烧结,从而保持较高的比表面积。上述结果表明,La 和 Zr 两种助剂对于催化剂结构的稳定都具有重要作用。对于相同原子比的样品,随着焙烧温度升高,样品的孔径有所增大,比表面积和孔容同时下降,说明催化剂组分发生了一定的烧结,但是当焙烧温度从 500 ℃ 提高到 650 ℃ 时,比表面积的下降幅度比从 350 ℃ 提高到 500 ℃ 时小得多,同时,其吸附脱附等温线(见图 1)仍然属于典型的 IV 类曲线,表明样品在 650 ℃ 时仍保持良好的介孔结构,显示出了较高的热稳定性和抗烧结能力。

## 2.2 XRD 结果

图 3 为不同催化剂的 XRD 图,其中曲线(6)为样品 LCZ(0.5)-500 经过氢气程序升温还原至 500 °C 后所测得的 XRD 图。除经过还原的样品外,所有样品只出现了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和四方  $\text{ZrO}_2$  的衍射峰,且  $\text{ZrO}_2$  的衍射峰较为宽化,没有检测到  $\text{La}_2\text{O}_3$  或  $\text{LaCoO}_3$ 。比较不同原子配比的样品的 XRD 图可以看出,当原子比  $(n_{\text{La}}+n_{\text{Co}})/(n_{\text{La}}+n_{\text{Co}}+n_{\text{Zr}})$  最小时,Co 的含量最低,只是在 43.1° 处出现了很弱的衍射峰,当该原子比增加到 0.5 时,此处的衍射峰明显增强,并且在其它位置出现了几个小峰,说明  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒明显长大,但是当原子比由 0.5 进一步提高至 0.7 时, $\text{Co}_3\text{O}_4$  的最强衍射峰的强度又明显减弱,一些小的衍射峰甚至消失,这可能是由于原子比增加到 0.7 时,样品中 La 的含量大大提高了,较高含量的 La 更好地抑制了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的聚集长大。对于相同原子比的样品,当焙烧温度由 350 °C 提高到 500 °C 时, $\text{Co}_3\text{O}_4$  的衍射峰明显增强,晶粒长大明显,但当进一步提高焙烧温度至 650 °C 时,峰强度基本没有发生变化,说明样品具有较好的抗烧结能力,这与比表面积测试结果一致。



(1)LCZ(0.5)-650; (2)LCZ(0.5)-500; (3)LCZ(0.5)-350; (4)LCZ(0.7)-500; (5)LCZ(0.3)-500; (6)LCZ(0.5)-500-reduced

图 3 样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the samples

经过 500 °C 氢气还原的样品 LCZ(0.5)-500 的 XRD 图发生了显著变化, $\text{Co}_3\text{O}_4$  衍射峰消失,而出现了 3 个  $\text{CoO}$  的衍射峰 ( $2\theta=49.6, 42.6, 72.8^\circ$ ),虽然  $2\theta=42.6^\circ$  处的衍射峰与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的最强衍射峰位置接近( $2\theta=43.1^\circ$ ),但是此衍射峰为  $\text{CoO}$  的第二强峰,由于  $\text{CoO}$  的第三强峰( $2\theta=72.8^\circ$ 处)也已出现,因此可以肯定此峰是  $\text{CoO}$  的衍射峰。

## 2.3 XPS 结果

为了获得不同催化剂样品表面钴物种的价态及表面原子浓度,对样品进行了 XPS 测试,结果列于表 2。比较不同原子比的样品,可发现当原子比由 0.3 提高到 0.5 时,表面钴原子含量没有上升反而略有下降,说明当原子比为 0.3 时,钴组分在催化剂表面分散较好;当原子比进一步提高到 0.7 时,表面钴含量大大增加,这与 Co、La 含量的增大以及 La 对 Co 组分分散作用的增强有关。对于不同温度焙烧的样品,随着焙烧温度的升高,包括 Co 原子在内的表面金属原子含量呈上升趋势,而表面氧原子含量在下降,其原因可能是较低温度焙烧的样品,结晶程度相对较差,表面存在部分阳离子空位,而经过较高温度焙烧后晶型变好,从而使表面阳离子的含量增大,而氧原子的相对含量减少。

虽然 XRD 测试结果已经表明所有样品中钴均以  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的形式存在,然而从表 2 中结合能数据来看,各样品中钴原子的结合能存在一定的差异。在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中存在两种价态的离子,即四面体配位的  $\text{Co}^{2+}$  和八面体配位的  $\text{Co}^{3+}$ ,它们的比例是 1:2,结合能分别为  $781.0\pm0.2$  和  $779.1\pm0.4$  eV<sup>[10]</sup>。从表中数据来看,原子比为 0.3 和 0.7 的样品结合能较大,表面钴原子主要是以二价形式存在。

图 4 给出了 Co 元素的结合能谱图,由此图可以看出,在  $\text{Co}2p_{3/2}$  的高结合能侧 6 eV 附近出现了震激峰(shake-up),这是二价钴存在的有力证据<sup>[10]</sup>。原子比为 0.3 和 0.7 的样品,震激峰强度较大,也说明

表 2 LCZ(x)-y 样品 XPS 测试结果

Table 2 XPS results of LCZ(x)-y samples

| Sample       | Binding Energy / eV |                     |                     |                     | Surface atomic percentage / % |     |     |      |
|--------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|-----|-----|------|
|              | O1s                 | La3d <sub>5/2</sub> | Co2p <sub>3/2</sub> | Zr3d <sub>5/2</sub> | O                             | La  | Co  | Zr   |
| LCZ(0.3)-500 | 530.2               | 834.5               | 781.2               | 182.0               | 76.4                          | 2.4 | 3.7 | 17.5 |
| LCZ(0.7)-500 | 530.9               | 834.9               | 780.9               | 181.9               | 81.6                          | 4.9 | 5.4 | 8.1  |
| LCZ(0.5)-500 | 530.2               | 834.5               | 779.8               | 181.9               | 81.9                          | 3.0 | 3.4 | 11.7 |
| LCZ(0.5)-350 | 530.4               | 834.9               | 780.6               | 181.9               | 82.9                          | 2.9 | 3.2 | 11.0 |
| LCZ(0.5)-650 | 530.2               | 834.5               | 780.5               | 181.7               | 77.2                          | 4.7 | 4.0 | 14.1 |

了表面二价钴的含量高。而比例为 0.5 的样品的  $\text{Co}2p_{3/2}$  结合能最低,震激峰强度也最弱,表明其表面钴原子主要是三价的。不同温度焙烧的样品中以 500 °C 焙烧样品表面钴的结合能最低,暗示该样品中三价钴的含量相对最高。

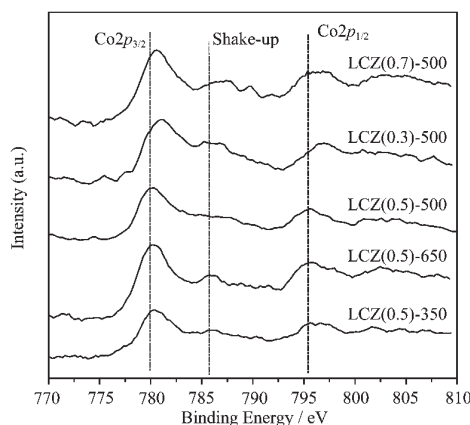


图 4 样品中 Co 元素的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of Co element in the samples

## 2.4 $\text{H}_2$ -TPR 结果

样品的  $\text{H}_2$ -TPR 结果如图 5 所示。通常,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的还原峰温基本都在 500 °C 以下<sup>[11,12]</sup>, 而  $\text{ZrO}_2$  在 500 °C 以上有一个很小的耗  $\text{H}_2$  峰, 文献<sup>[13]</sup>将其归属为  $\text{ZrO}_2$  表层或次表层中少量  $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{3+}$  的还原。由于 La 的氧化物不能被氢气还原, 所以图 5 中 500 °C 以下的低温区还原峰可以认为是 Co 氧化物的还原, 峰的分裂可能是由于 Co 相与 La 和 Zr 的作用强弱不同所致, 与之相互作用较弱或孤立的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  易于还原; 而 500 °C 以上的高温区既有 Co 氧化物的还原峰, 又有  $\text{ZrO}_2$  表层或次表层中  $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{3+}$  的较小的还原峰, 由于后者峰较小, 可能被 Co 氧化物的还原峰所掩盖。

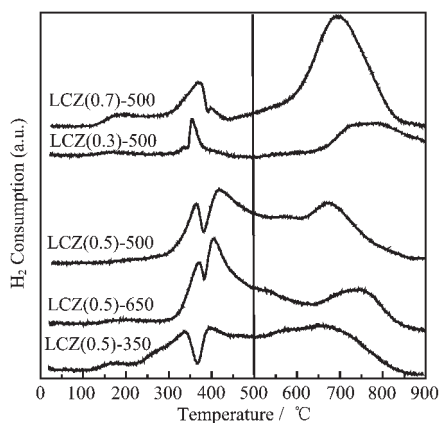


图 5 样品 LCZ(x)-y 的  $\text{H}_2$ -TPR 图

Fig.5  $\text{H}_2$ -TPR profiles of LCZ(x)-y samples

为了对钴物相的还原过程进一步进行归属, 选择 500 °C 焙烧的、原子比为 0.5 的样品进行了部分还原, 条件与  $\text{H}_2$ -TPR 实验相同, 但还原温度改为从室温到 500 °C。部分还原并冷却后的样品的 XRD 结果 (参见图 3) 表明还原后样品中的钴物种主要是  $\text{CoO}$  相, 因此, TPR 图上 500 °C 以下的还原峰可归属为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  到  $\text{CoO}$  的还原, 高温区部分对应  $\text{CoO}$  到  $\text{Co}$  的还原, 即钴物种经历了两步还原过程。然而根据文献<sup>[14]</sup>,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  若经历两步还原 ( $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}$ ), 则第一步与第二步的耗氢量之比应为 1:3, 但是图 5 中原子比为 0.5 的样品的低温还原峰面积明显超过了高温还原峰面积的 1/3, 因此低温部分可能也包含了部分  $\text{Co}^{2+}$  到  $\text{Co}$  相的还原, 由于金属态钴相在样品中的高度分散使得 XRD 检测不到。

Sanchez 等<sup>[15]</sup>认为具有萤石结构的  $\text{ZrO}_2$  载体表面存在较多的氧空穴, 这些氧空穴可以被负载的金属离子所占据。因此, 催化剂经高温活化处理和 500 °C 还原后, Co 物种可能会嵌入到空穴中, 与  $\text{ZrO}_2$  载体发生较强的相互作用, 导致该物种较  $\text{Co}_3\text{O}_4$  更难还原。据此, 可以认为, 高温区 (>500 °C) 的还原峰主要是与  $\text{ZrO}_2$  发生相互作用的 Co 相的还原, 这些钴物种由于还原温度较高, Co-O 键不易被活化, 对催化氧化活性的贡献较小。

比较 500 °C 焙烧的、不同原子比样品的  $\text{H}_2$ -TPR 图, 发现比例为 0.7 的样品在 180 °C 左右存在一个很小的耗氢峰, 这可能对应催化剂表面少量活性氧物种的还原, 原因可能是由于其表面 Co 含量较高, 吸附了空气中的氧所致。在 300~500 °C 的低温区内, 各样品的还原峰位置偏移较小, 而面积相差较大, 尤其是原子比为 0.3 的样品, 还原峰面积最小, 这是因为其中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的含量最少的缘故, 该样品在高温区的还原峰面积也是最小, 但还原温度较高, 这可能是由于 Co 物种含量少, 分散度高, 更容易进入  $\text{ZrO}_2$  载体表面的空穴, 从而使还原变得困难。比较原子比为 0.5 和 0.7 的样品的图, 可以发现在低温区内原子比为 0.5 的样品还原峰大于 0.7 的样品, 而在高温区内则相反, 这说明 0.5 的样品含有更多的较易还原的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相。比较不同温度焙烧样品的  $\text{H}_2$ -TPR 图, 发现它们的还原峰形状非常相似。当焙烧温度由 350 °C 提高到 500 °C 时, 各还原峰均向高温方向有所偏移, 表明 Co-O 键更难还原; 当进一步提高焙烧温度至 650 °C 时, 低温区的还原峰变化较小, 只是高温区的还原峰明显继续向高温方向移动。这说明经

过高温焙烧后,Co-Zr 之间的作用增强,使得 Co 物种由 CoO 相到 Co 相的还原变得十分困难。另外,350 °C 焙烧样品在 170 °C 附近出现了一个很小的耗氢峰,可能也是低温焙烧后的催化剂表面少量活性氧物种( $O^-$ 或  $O_2^-$ )的还原,经过较高温焙烧后,此物种基本消失。

## 2.5 活性评价结果

不同催化剂对 CO 和  $C_3H_8$  氧化的催化活性如图 6 和 7 所示,对于相同温度焙烧的样品,原子比为 0.3 的样品活性最差,比例为 0.5 和 0.7 的样品活性较好,且它们之间差别较小。对于相同原子比的样品,随着焙烧温度的升高,活性下降,但是下降幅度并不大,如对于 CO 氧化,650 °C 焙烧的样品的  $T_{95}$  (转化率达到 95% 时的温度) 仅仅高于 500 °C 焙烧样品 11 °C,对于  $C_3H_8$  氧化,  $T_{95}$  也只是升高了 22 °C。

据报道,CO 在钴氧化物上的氧化遵循 Mars-van Krevelen 机理<sup>[16,17]</sup>,即 CO 吸附于高价态的  $Co^{3+}$  上,与晶格氧发生反应形成  $CO_2$ ,同时  $Co^{3+}$  被还原为  $Co^{2+}$ ,

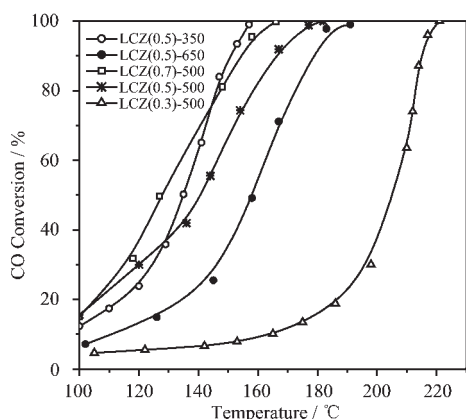


图 6 不同样品上 CO 的转化率曲线

Fig.6 CO conversion curves over different samples

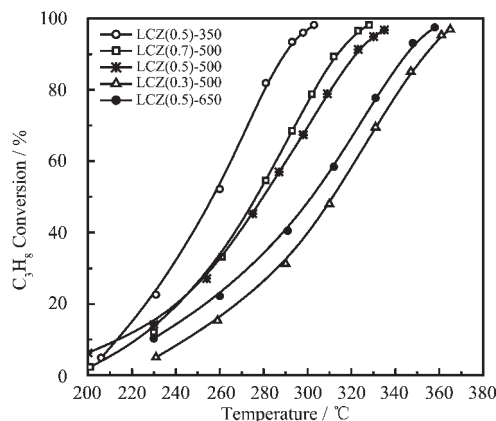


图 7 不同样品上  $C_3H_8$  的转化率曲线

Fig.7  $C_3H_8$  conversion curves over different samples

而较低价态的  $Co^{2+}$  又被气相中的氧所氧化。另一方面,研究者认为,丙烷在氧化物催化剂上的活化也是通过上述的氧化还原机理<sup>[18]</sup>,晶格氧是反应的活性氧物种。因此,催化剂的晶格氧的活动度与其活性密切相关。

对于 500 °C 焙烧的样品,虽然原子比为 0.3 的样品的活性组分分散度较好,样品的比表面积也最大,但是其可还原的晶格氧最少,因此活性最差。当原子比提高至 0.5 时,虽然比表面积明显下降,但是仍能保持  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上,同时表面钴原子以具有高活性的  $Co^{3+}$  形式存在,  $H_2$ -TPR 结果也表明其晶格氧的活动度较大,在较低温度下可还原的钴相也最多,因此活性得以大大提高。当原子比进一步提高到 0.7 时,活性进一步提高,但是提高的幅度明显下降,活性提高的原因一方面是因为比表面积的增大,另一方面是表面钴原子含量大大提高。活性提高幅度不大与可还原的晶格氧的量明显减少有关。

焙烧温度对催化剂活性有明显影响,低温下焙烧的样品具有较高的活性,主要原因是其比表面积较大和晶格氧的活动度较大。提高焙烧温度导致比表面积的下降和 Co-O 键的增强,对催化剂的活性不利。尽管如此,本文所制备的样品具有较好的抗烧结能力,650 °C 焙烧后的样品相对 500 °C 焙烧的样品活性下降甚少,其原因可归结为  $Co_3O_4$  晶粒度没有明显长大,比表面积仍然保持在  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上,介孔结构没有消失,大的比表面积有利于反应物与催化剂活性位的接触,而均一的介孔孔径有利于反应物和产物的传输。

## 3 结 论

(1) 采用双表面活性剂模板分解法制得了具有不同组分配比和不同温度焙烧的高比表面积介孔 La-Co-Zr-O 催化剂,对于 CO 和  $C_3H_8$  氧化,催化剂的组分配比对其活性影响较大。催化活性随着原子比  $(n_{La}+n_{Co})/(n_{La}+n_{Co}+n_{Zr})$  的增大而提高,当原子比由 0.3 增加到 0.5 时,活性提高幅度较大,而当进一步提高原子比至 0.7 时,活性提高不明显。BET 结果表明,较高含量的 La 或 Zr 有利于保持催化剂较高的比表面积,但催化剂在 500 °C 以下可还原的晶格氧的数量和其活动度以及表面钴原子浓度更大程度上决定了催化剂的活性。当原子比为 0.5 时,各组分间的相互作用使得较多的晶格氧易于在低温下还原,而当原子比为 0.7 时,催化剂表面钴原子浓度较高,因

而,这2个样品表现出较高的氧化活性。

(2) 双表面活性剂模板分解法制得的 La-Co-Zr-O 介孔混合氧化物催化剂于 650 °C 焙烧后仍然保持较高的比表面积( $108 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )和均一的介孔孔径(最可几孔径约 3.83 nm),同时其活性组分  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒相对 500 °C 焙烧的样品也没有长大,其催化活性下降很少,表明催化剂具有较好的抗烧结能力和介孔热稳定性。

#### 参考文献:

- [1] Summers J C, Sawyer J E, Frost A C. *ACS Symp. Paper*, **1992**,**495**:98~114
- [2] Tejuca L G, Fierro J L G. *Properties and Application of Perovskite-Type Oxides*, New York: Marcel Dekker Inc., **1993**
- [3] Szabo V, Bassir M, Gallot J E, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**,**42** (3):265~277
- [4] Kaliaguine S, Van Neste A, Szabo V, et al. *Appl. Catal. A*, **2001**,**209**(1~2):345~358
- [5] Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(51):12184~12191
- [6] SHAO Yao-Feng, WANG Ling-Zhi, ZHANG Jin-Long, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**,**86**(1~3):314~322
- [7] ZOU Zhi-Qiang, MENG Ming, LUO Jin-Yong, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2006**,**249**(1~2):240~245
- [8] Sing K S W, Everett D H, Haul R A, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1985**,**57**(4):603~619
- [9] Prouzet E, Pinnavaia T J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**:516~518
- [10] Liotta L F, Carlo G Di, Pantaleo G, et al. *Appl. Catal. B*, **2006**,**66**(3~4):217~227
- [11] Meng M, Lin P Y, Fu Y L. *Catal. Lett.*, **1997**,**48**(3~4):213~222
- [12] MENG Ming(孟明), LIN Pei-Yan(林培琰), YU Shou-Ming(俞寿明). *Huaxue Wuli Xuebao*(*Chin. J. Chem. Phys.*), **1995**, **8**(1):66~74
- [13] YU Tie-Ming(俞铁铭), ZHOU Ren-Xian(周仁贤), TANG Zhong-Min(唐中民), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chin. Univer.*), **1999**,**20**(1):123~126
- [14] Wyrwalski F, Lamonier J F, Siffert S, et al. *Catal. Today*, **2007**,**119**(1~4):332~337
- [15] Sanchez M G, Gazquez J L. *J. Catal.*, **1987**,**104**(1):120~135
- [16] Grillo F, Natile M M, Glisenti A. *Appl. Catal. B*, **2004**,**48** (4):267~274
- [17] Jansson J, Palmqvist A E C, Fridell E, et al. *J. Catal.*, **2002**, **211**(2):387~397
- [18] Busca G, Finocchio E, Lorenzelli V, et al. *Catal. Today*, **1999**,**49**(4):453~465