

Pd/Cu_xCo_{3-x}O_n 界面的可控制备及高效催化甲苯燃烧反应

冯一纳 曾亦强 蒋 武 季伟捷*

(南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室, 南京 210023)

摘要: 采用水热合成法制备了形貌规整且主要暴露晶面为(112)面的 Co₃O₄ 六角片,在此基础上掺杂了适量的 Cu 元素,并且可控沉积了窄尺寸分布的 Pd 粒子。制备过程简单、绿色且产率高。所得材料应用于催化甲苯完全氧化反应时表现出优异的催化性能,其中 Pd/h-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 的 T_{90} (甲苯的转化率达到 90%时的反应温度)低至 198 °C。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、比表面积测试(BET)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)、X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂的结构和理化性质进行了表征。结果表明,适宜量的 Cu 掺杂后 Co₃O₄ 基底氧空位增多,活化氧的能力增强,表面存在丰富的吸附氧物种,表现出与贵金属基催化剂相媲美的催化活性。引入的 Pd 组分主要以 PdO 形式存在,基底 Cu 掺杂进一步提升了 Pd 的氧化态,表面高反应性的氧种更多,反应活性更高。

关键词: 催化燃烧反应; 规整形貌; Co₃O₄; 铜; 钯; 甲苯

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)07-1230-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.144

Controllable Synthesis of Pd/Cu_xCo_{3-x}O_n Interfaces for Highly Efficient Catalytic Combustion of Toluene

FENG Yi-Na ZENG Yi-Qiang JIANG Wu JI Wei-Jie*

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry, MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The morphologically uniform Co₃O₄ hexagonal plates (*h*-Co₃O₄) with the dominantly exposed (112) facet were fabricated by a hydrothermal synthesis approach. Then Cu elemental doping was successfully applied to the *h*-Co₃O₄ substrate, and further controllable deposition of Pd nanoparticles with a narrow size distribution was achieved. All the fabrication procedures were technically simplified and environmentally friendly, with high production efficiency. Among the various catalysts, the Pd/*h*-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n showed the lowest T_{90} value (the reaction temperature at which the conversion rate of toluene reaches 90%) (198 °C) for toluene combustion. The structural and physicochemical properties of catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), N₂ adsorption-desorption (BET), hydrogen temperature programmed reduction (H₂-TPR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that the specific surface area of the substrate decreased after the Cu doping into Co₃O₄, accompanying with the enriched surface defects (oxygen vacant sites) responsible for the enhanced capability of oxygen adsorption/activation and the abundant oxygen adspecies as a result. These characters ensured a promising catalyst performance comparable to that of noble metal-based catalysts. The surface dispersed Pd component was found to mainly exist in the form of PdO, and the Cu-doping of substrate further increased the oxidation state of Pd species, accounting for the existence of highly reactive oxygen species in a greater amount.

Keywords: catalytic combustion reaction; regular morphology; Co₃O₄; copper; palladium; toluene

收稿日期: 2019-03-12。收修改稿日期: 2019-04-24。

国家自然科学基金委(No.21173118, 21373110)资助项目。

*通信联系人。E-mail: jiwj@nju.edu.cn

0 引言

众所周知, 甲苯是工业生产中常见的挥发性有机化合物(VOCs), 是主要的大气污染物组分, 不仅会引发严重的环境问题, 还会破坏人体免疫系统, 导致白血病^[1-4]。在 VOCs 的消除中, 催化氧化法被认为是效率最高的方法之一, 可以避免产生二次污染, 减少能源损耗^[15]。到目前为止, 人们已经合成了各种类型的多相催化剂用于消除 VOCs, 关键在于低温高效催化剂的开发。前期研究显示, 过渡金属氧化物和负载贵金属(如 Pd、Pt、Au)催化剂都是催化 VOCs 燃烧消除的有效催化剂^[5-16]。钴氧化物、铜氧化物都是典型的过渡金属氧化物, 对 VOCs 的完全氧化具有较高的催化活性, 且自身价格低廉。而贵金属基催化剂在低温下表现出更好的活性, 但是价格昂贵且稳定性低。负载型 Pd 催化剂以其优异的催化性能受到人们的关注。Li 从水滑石类化合物(HTLCs)前体制备了一系列新型 Pd/Co₃AlO 催化剂, 用于甲苯的催化燃烧反应^[17]。Pd/Co₃AlO 的高活性可归因于 PdO 粒子的高度分散。

通过载体优化(如形貌可控合成、元素掺杂)以及适宜的金属负载, 不仅能提高贵金属粒子的分散度, 还可以优化金属-载体界面处的电荷传导和缺陷位浓度, 显著增强金属-氧化物间的强相互作用, 显著提升其催化燃烧性能^[18-20]。前期研究表明, Co₃O₄ 催化 CO 和 VOC 燃烧反应的活性与其形貌密切相关, 其中暴露(112)面的纳米片和暴露(110)面的纳米棒氧化能力尤为突出^[21-23]。如主暴露(110)面的 Co₃O₄ 纳米棒, 催化 CO 完全氧化温度可低至 -77 °C^[21]; 主暴露(112)面的 Co₃O₄ 六角片和纳米管, 可高效催化甲烷低温燃烧^[22-23]。Xia 利用 KIT-6 作为硬模板制备了三维有序介孔 Co₃O₄ 用于甲苯氧化, 由于其高表面积和丰富的氧吸附种类, 表现出高的催化性能^[24]。Yan 报道了 PVP 水热法制备三维分层的 Co₃O₄ 纳米花簇, 由于 Co₃O₄ 纳米花簇表面具有丰富的 Co²⁺ 阳离子和相对浓度较高的表面吸附氧, 因此具有较高的甲苯转化率^[25]。

采用水热合成法可控制备了主要暴露 (112)面的 Co₃O₄ 六角片(*h*-Co₃O₄), 对该基底进一步进行 Cu 掺杂, 得到一系列掺 Cu 的六角片 *h*-Cu_xCo_{3-x}O_n (*x*=0, 0.09, 0.18, 0.27)。再通过 NaOH 沉积-沉淀法^[26], 沉积窄粒径分布的(2~3 nm)Pd 纳米粒子, 获得相应的 Pd/*h*-Cu_xCo_{3-x}O_n 界面, 并将所得材料应用于甲苯的催化

燃烧反应。

1 实验部分

实验中所用试剂均为分析纯, 使用前未经进一步纯化直接使用。

1.1 催化材料的制备

Co₃O₄ 六角片(*h*-Co₃O₄)的制备: 在 70 mL CoCl₂·6H₂O 溶液(0.3 mol·L⁻¹)中, 于 N₂ 保护气氛下, 用恒压滴液漏斗缓慢滴加 28 mL (2.5 mol·L⁻¹) NaOH 水溶液。待沉淀剂滴加完全, 得到亮粉色浆液, 继续搅拌 20 min 后, 将浆液转移至聚四氟内衬的不锈钢水热反应釜, 180 °C 水热处理 24 h。待反应釜自然降至室温后, 蒸馏水反复离心、洗涤, 收集固体, 并在 60 °C 下干燥 12 h, 得到 β-Co(OH)₂ 前驱体。将前驱体研磨, 置于马弗炉中, 以 2 °C·min⁻¹ 升温至 350 °C, 空气气氛下焙烧 3 h, 所得黑色固体粉末, 即为 Co₃O₄ 六角片(*h*-Co₃O₄)。

Cu 掺杂 Co₃O₄ 六角片(*h*-Cu_xCo_{3-x}O_n)的制备: 在 70 mL 蒸馏水中, 按 *n*_{Cu}:*n*_{Co}=3:97、6:94 和 9:91 依次溶解特定计量的 CoCl₂·6H₂O 和 CuCl₂·2H₂O 后, 用恒压滴液漏斗缓慢滴加 28 mL (2.5 mol·L⁻¹) NaOH 水溶液, N₂ 气氛保护。后续步骤与制备 Co₃O₄ 六角片的步骤一致。最终按掺杂量由低至高依次获得 *h*-Cu_{0.09}Co_{2.91}O_n、*h*-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n、*h*-Cu_{0.27}Co_{2.73}O_n 样品。

CuO/*h*-Co₃O₄ 的制备: 采用等体积浸渍法, 以 *h*-Co₃O₄ 为载体负载 CuO。称取 2 g *h*-Co₃O₄, 然后将蒸馏水一滴一滴慢慢滴入 *h*-Co₃O₄ 中, 直至 *h*-Co₃O₄ 吸水达到饱和, 蒸馏水的体积为 3.5 mL。溶解 0.384 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 至 3.5 mL 蒸馏水中, 使得 *n*_{Cu}:*n*_{Co}=6:94, 然后将配制的浸渍液均匀负载于载体上, 搅拌下红外灯干燥。焙烧步骤与制备 Co₃O₄ 六角片的步骤一致。焙烧后得到 CuO/*h*-Co₃O₄ 样品。

Pd/*h*-Cu_xCo_{3-x}O_n 制备: 用可控的 NaOH 沉积-沉淀法将 Pd 物种负载到 *h*-Cu_xCo_{3-x}O_n 上, 负载量为 1% (*w/w*)。具体步骤如下: 在 15 mL 蒸馏水中加入 2.6 mL Pd 含量为 1.169 g·L⁻¹ 的酸性 H₂PdCl₄ 溶液, 预先滴加稀 NaOH 溶液(0.015 mol·L⁻¹), 缓慢调节 pH 值至 5 左右。加入 0.097 g 基底搅拌分散, 超声处理 15 min 后, 置于 60 °C 水浴中, 再次滴加稀 NaOH 溶液, 调节 pH 值至 9.0, 连续搅拌 3 h 后, 静置老化 2 h, 再移至室温下冷却, 反复洗涤、离心, 收集固体。产物在 60 °C 下干燥 12 h。干燥后样品经研磨、收集, 在马弗炉中以 1 °C·min⁻¹ 升温至 240 °C, 焙烧 2 h,

最后获得 $\text{Pd}/h\text{-Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_n$ 。

1.2 催化剂的表征

XRD 分析在 Philips 公司 X'Pert Pro X 射线粉末衍射仪上进行, $\text{Cu } K\alpha(\lambda=0.154 \text{ nm})$ 为辐射源, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率 $0.208^\circ\cdot\text{s}^{-1}$, 步长 0.014° 。

SEM 通过日本 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜观察, 工作电压为 10 kV。

HRTEM 图通过 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜获得, 工作电压为 200 kV。催化剂样品用无水乙醇超声分散, 用滴管取少量悬浮液滴于普通碳支持膜铜网上(400 目), 干燥后进行观察。

比表面积和孔结构(N_2 吸附-脱附)测量, 在美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 比表面积及孔径分布仪上进行。称取约 0.2 g 样品, 测定前在真空下 523 K 预处理 6 h。吸附质为高纯氮气, 在 77 K 温度下测定样品的吸附-脱附等温曲线, 以 BET 方法计算样品的比表面积。

H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)测试在自组装的仪器上进行, 取 15 mg 样品置于石英棉支撑的 U 型石英管中, 并用控温仪控制加热速率。样品先在 Ar 气流($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)中以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 120°C , 预处理 1 h。预处理完成, 温度冷却至室温后, 切换气流为 H_2 -Ar 混合气($V_{\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}=5:95$, $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)吹扫至基线平稳, 然后进行程序升温, 以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升至 950°C 。采用色谱热导检测器(TCD)记录还原气中 H_2 的消耗。 H_2 -TPR 定量分析通过 CuO 标样校正。

采用 X 射线光电子能谱(XPS)测定催化剂的表面元素组成及价态(结合能), 在 Perkin Elmer 公司的 PHI 5000 Versa Probe X 射线光电子能谱仪上进行。具体参数为: 单色化 Al $K\alpha(1\ 253.6 \text{ eV})$ 射线源, 功率 25 W。将样品放在 UHV 室中室温抽真空一夜($p<5\times 10^{-7} \text{ Pa}$)。各元素的原子结合能以污染碳 C1s 的结合能(284.6 eV)为参比进行校正。

1.3 催化剂性能评价

催化剂的活性评价在固定床微型反应装置上进行, 常压下进行甲苯燃烧性能评估。称取 100 mg ($40\sim 60$ 目)催化剂, 装填在内衬有少量高纯石英棉的石英反应管[500 mm(长) $\times$ 4 mm(外径) $\times$ 2 mm(内径)]中心位置。反应进行前, 先于 200°C 下空气流($60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)中吹扫 1 h。将装有甲苯的饱和蒸汽发生器置于 0°C 的恒温水浴中, 通入空气, 鼓泡产生甲苯

蒸汽。在接触催化剂之前, 甲苯饱和蒸汽被另一路空气稀释。通过调节两路气体流速, 将甲苯浓度控制在 $1\ 000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$, 同时反应混合气总流速为 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 相对应的空速(GHSV)为 $30\ 000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。采用在线色谱分析反应尾气, 氢火焰离子检测器(FID)分析未反应的甲苯及有机产物, 色谱柱为 HP FFAP ($0.32 \text{ mm}\times 25 \text{ m}$)毛细管柱; 采用 Alltech Haysep D HP(或 TDX-01)填充柱和热导检测器(TCD)分离检测永久性气体产物含量。除了主产物 CO_2 和微量 CO 外没有其它产物。碳平衡 $>98\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化活性

图 1 为不同 Cu 掺杂量的催化剂上甲苯催化燃烧反应活性随温度的变化曲线。甲苯的转化率达到 90% 时的反应温度用 T_{90} 表示, T_{90} 的值越低, 表明催化剂活性越高。而且在所有反应中, 产物只有 CO_2 和 H_2O , 没有检测到 CO 和其它有机小分子。如图 1 所示, 基底 $h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 、 $h\text{-Cu}_{0.09}\text{Co}_{2.91}\text{O}_n$ 、 $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 、 $h\text{-Cu}_{0.27}\text{Co}_{2.73}\text{O}_n$ 和 $\text{CuO}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 的 T_{90} 分别为 235 、 218 、 209 、 230 和 239°C 。结果表明, 通过浸渍法表面负载 CuO 的样品并不能提高甲苯氧化的催化活性, 而掺杂 Cu 元素的规整形貌六角片能提高基底的甲苯催化活性。其中, $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 的活性最好, 选择该样品进行 Pd 负载, 并进一步考察其催化活性, 并与 $h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Pd}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 进行比较。

如图 2 所示, $\text{Pd}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Pd}/h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 的 T_{90} 分别为 218 和 198°C 。 $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 的活性略优于 $\text{Pd}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$, 可与负载贵金属相提并论。而 $\text{Pd}/h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 进一步提升了基底的催化活性。除 T_{90}

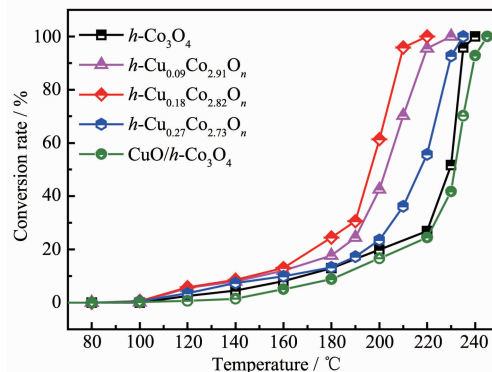


图 1 $h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 、 $h\text{-Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_n$ 和 $\text{CuO}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 的催化甲苯氧化活性

Fig.1 Catalytic activity of $h\text{-Co}_3\text{O}_4$, $h\text{-Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_n$ and $\text{CuO}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$ catalysts for toluene oxidation

表 1 不同催化剂上甲苯完全氧化反应性能

Table 1 Performance of total oxidation of toluene over various catalysts

Sample	VOC concentration / ($\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)	GHSV / ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	T_{90} / $^{\circ}\text{C}$	Rate (180 $^{\circ}\text{C}$) / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Reference
LaMnO ₃ (citrate sol-gel)	1 000	15 000	213	80.4	[5]
MnCo-3	1 000	40 080	214	143.1	[8]
0.5%(w/w) K/Mn ₃ O ₄	1 000	15 000	250	33.5	[12]
Pd/Co ₃ AlO (coprecipitation)	800	30 000	230	85.7	[17]
Co-KIT6	1 000	20 000	180	803.5	[24]
Co ₃ O ₄ -300 $^{\circ}\text{C}$	1 000	37 500	240	418.5	[25]
7.4Au/Co ₃ O ₄	1 000	20 000	250	142.9	[29]
8%(w/w) Co ₃ O ₄ /three-dimensionally ordered microporous La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	1 000	20 000	227	142.9	[30]
Pd-CoAlO-Al	2 000	60 000	210	1 071.4	[31]
6.55Au/Fe ₂ O ₃	1 000	20 000	240	321.4	[32]
0.99Pd/three-dimensionally ordered microporous Co ₃ O ₄	1 000	40 000	218	178.6	[33]
Pd/h-Cu _{0.18} Co _{2.82} O _n	1 000	30 000	198	482.1	This work

外,常用特定温度下的催化速率(Rate)来表示催化剂的性能。以往文献中,甲苯氧化反应典型样品的催化性能总结在表 1。显然, Pd/h-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 的催化活性较为优异。

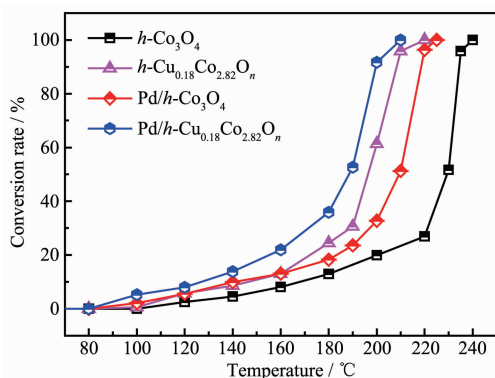


图 2 $h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 和 $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 及其载 Pd 样品的催化甲苯氧化活性

Fig.2 Catalytic activity of $h\text{-Co}_3\text{O}_4$, $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ and Pd-loaded samples for toluene oxidation

众所周知,过渡金属氧化物的催化活性与多种因素有关,如形貌^[22-23,25]、缺陷密度^[9]、还原性^[27]和氧化物浓度^[28],下面采用一系列表征手段对催化剂进行分析。

2.2 XRD 物相分析

图 3 为不同样品的 XRD 图。可以看出,所有样品位于 $2\theta=19.0^{\circ}$ 、 31.3° 、 36.8° 、 38.6° 、 44.8° 、 55.7° 、 59.4° 和 65.3° 的衍射峰均归属于 Co_3O_4 尖晶石结构

的(111)、(220)、(331)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面的衍射信号(PDF No.00-042-1467),说明掺杂基底仍较好地保持尖晶石结构。此外,掺杂 Cu 后,XRD 图还出现较弱的新衍射峰,且随掺杂量的增大,峰强度增大。新衍射峰对应 CuO 的($\bar{1}11$)晶面,显示在掺杂基底表面有 CuO 物种,并不是所有的 Cu 都进入到基底晶格。负载 Pd 后,基底峰强度有所下降,但没有发现明显的 Pd 或 PdO 的衍射峰,说明 Pd 或 PdO 高度分散于基底表面,且其粒子尺寸很小。

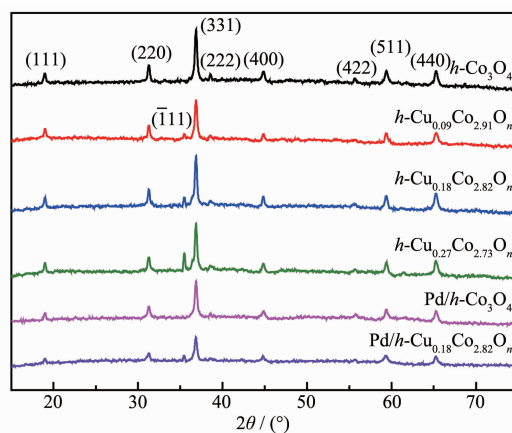


图 3 $h\text{-Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_n$ 和 Pd/ $h\text{-Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_n$ 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of $h\text{-Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_n$ and Pd/ $h\text{-Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_n$

2.3 SEM 和 TEM 形貌分析

为研究 Cu 掺杂对 $h\text{-Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_n$ ($x=0, 0.09, 0.18, 0.27$)的形貌影响,对样品进行了 SEM 测试(图 4)。图 4(a)表明,无 Cu 掺杂时, $h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 基底尺寸在 200~

300 nm 之间,尺寸大小均匀,表面较为光滑。图 4(b~d)显示, $h\text{-Cu}_{0.09}\text{Co}_{2.91}\text{O}_n$ 、 $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 和 $h\text{-Cu}_{0.27}\text{Co}_{2.73}\text{O}_n$ 均能保持六角片形貌,但是随着掺杂量升高,基底规整度下降,表面相对粗糙,出现细小颗粒,样品厚度有所增加。通常,结构缺陷(如氧空位)密度越高,越有利于氧的活化,催化剂的催化性能越好^[9]。结合催

化活性结果,说明适度结构缺陷的引入能提高催化活性,但过量 Cu 的掺杂会降低基底结构的稳定性,从而局部改变基底的形貌以及晶面结构,这从 Cu 掺杂量超过 6%(w/w)时催化活性反而下降可清晰地反映出来。

高分辨电镜 (图 5) 显示, $\text{Pd}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Pd}/h\text{-}$

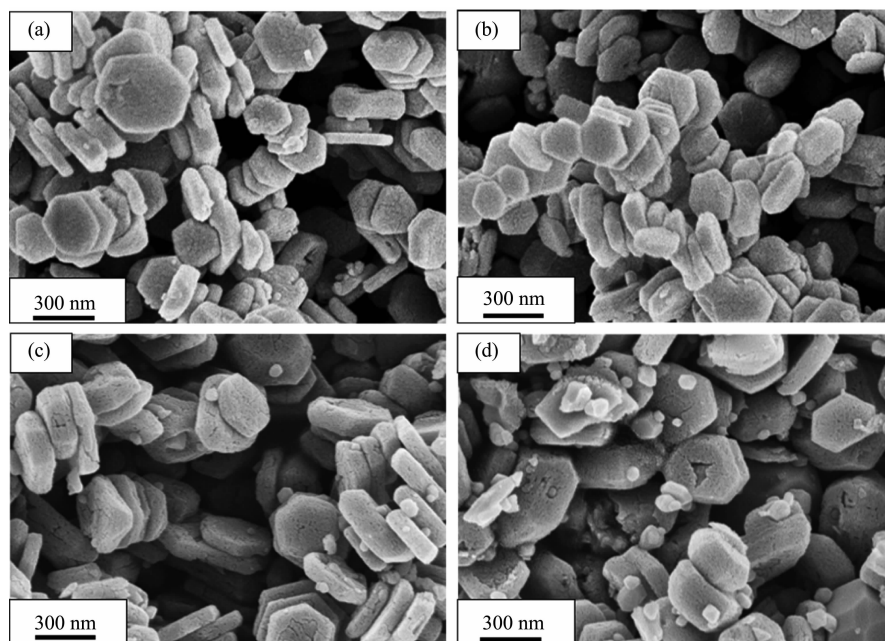


图 4 (a) $h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 、(b) $h\text{-Cu}_{0.09}\text{Co}_{2.91}\text{O}_n$ 、(c) $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 和 (d) $h\text{-Cu}_{0.27}\text{Co}_{2.73}\text{O}_n$ 的 SEM 图
Fig.4 SEM images of (a) $h\text{-Co}_3\text{O}_4$, (b) $h\text{-Cu}_{0.09}\text{Co}_{2.91}\text{O}_n$, (c) $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ and (d) $h\text{-Cu}_{0.27}\text{Co}_{2.73}\text{O}_n$

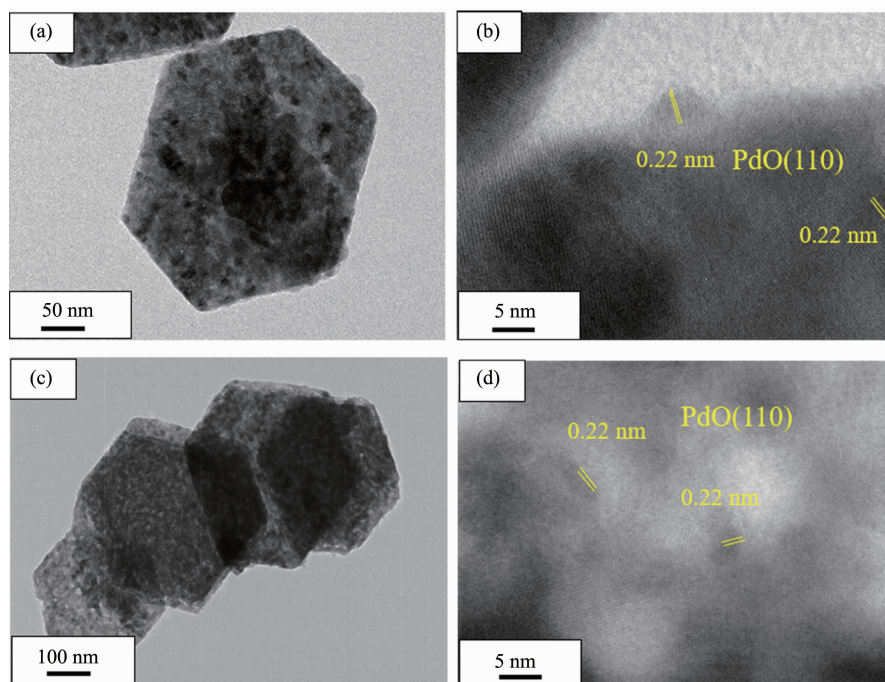


图 5 (a, b) $\text{Pd}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 和 (c, d) $\text{Pd}/h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 的 TEM/HRTEM 图
Fig.5 TEM/HRTEM images of (a, b) $\text{Pd}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$ and (c, d) $\text{Pd}/h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$

Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 表面上分散了粒径在 2~3 nm 的 Pd 粒子,且 Pd 粒子呈现出清晰的晶格条纹,间距为 0.22 nm,对应 PdO 纳米粒子(110)晶面的原子列间距。

对 Pd/h-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 样品进行了 (SEM)EDX-Mapping 分析(图 6),考察基底 Cu 元素掺杂以及 Pd 组分负载情况。由样品元素 Mapping 图来看,Cu 元素以及 Pd 组分分布较为均匀。在图 6(a,b)中随意选

取 3 个区域,采用能量弥散 X 射线谱(EDX)对 Pd/h-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 样品进行了元素含量的测定,同时也应用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)进行分析测定,结果如表 2 所示。结果显示,对于所含的 Pd、Cu、Co 元素,三者的数值均比较接近,表明铜组分掺杂和 Pd 组分负载均较为充分。

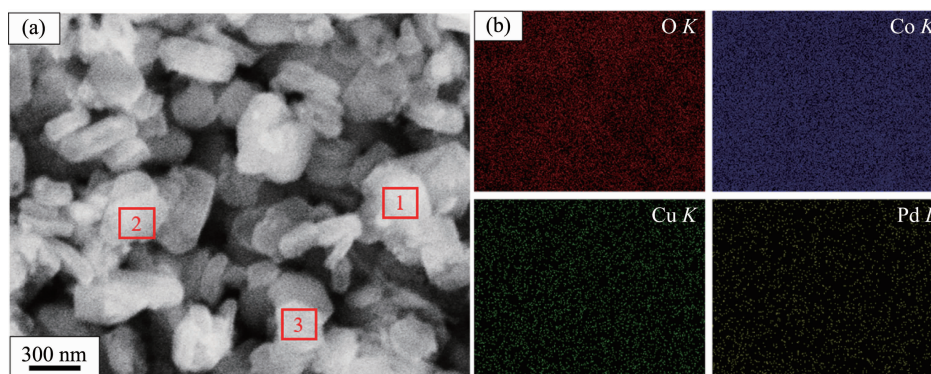


图 6 Pd/h-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 的(a) SEM 图和(b) mapping 图

Fig.6 (a) SEM image and (b) mapping images of Pd/h-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n

表 2 Pd/h-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 的元素含量

Table 2 Elemental content of Pd/h-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n

Sample	Mass fraction / %								
	Pd			Co			Cu		
	ICP	EDX	Nominal value	ICP	EDX	Nominal value	ICP	EDX	Nominal value
Pd/h-Cu _{0.18} Co _{2.82} O _n	1.0	1.3	1.0	68.3	71.1	68.1	4.5	4.5	4.7

2.4 N₂ 吸附-脱附测定

不同样品的比表面积见表 3。若无堆积孔存在,六角片样品的比表面积(S_{BET})应在 10~20 m²·g⁻¹ 之间。 h -Co₃O₄ 的比表面积较大,为 37 m²·g⁻¹。掺杂 Cu 后,样品的比表面积明显下降,结合 SEM 结果,是由于片层变厚且堆叠程度提高所致。由于 Cu 离子半径小于 Co 离子半径,掺杂后,晶格张力增大,缺陷增多。基底载 Pd 之后,比表面积有所下降。由催化

剂反应速率来看,反应的表现活性并不与比表面积正相关。

2.5 H₂-TPR 表征

一般来说,H₂-TPR 的还原峰位置与样品的氧化态有关。如图 7 所示, h -Co₃O₄ 有明显分离的 2 个还原峰,较低温还原峰对应 Co³⁺还原为 Co²⁺,较高温还原峰对应 Co²⁺还原为金属 Co。由于铜离子的还原与钴离子的还原有较大程度的重叠,而且相对于 Co 而言 Cu 的含量相对较少,因此难以在 H₂-TPR 谱中区分出 Cu 物种的还原峰。掺 Cu 之后,2 个还原峰位置相互靠近。还原峰温度越低,表明相应的晶格氧越活泼。负载 Pd 之后,低温还原峰出现在 105 ℃左右,对应于表面 Pd 物种的还原,说明 Pd 的引入产生了高反应性的氧物种。与此同时,Pd 物种的引入也显著降低了基底晶格氧的还原温度。说明 Pd 物种与基底的相互作用进一步削弱了 Co-O 键,一方面提高了界面处基底晶格氧的反应性,另一方面表面氧物种迁移性增大,易形成氧空位,有利于吸附和活化

表 3 h -Cu_xCo_{3-x}O_n 和 Pd/h-Cu_xCo_{3-x}O_n 的比表面积

Table 3 Specific surface area of h -Cu_xCo_{3-x}O_n and Pd/h-Cu_xCo_{3-x}O_n

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
h -Co ₃ O ₄	37
h -Cu _{0.09} Co _{2.91} O _n	16
h -Cu _{0.18} Co _{2.82} O _n	14
h -Cu _{0.27} Co _{2.73} O _n	9
Pd/h-Co ₃ O ₄	21
Pd/h-Cu _{0.18} Co _{2.82} O _n	11

气相氧。

对 $h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 、 $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 、 $\text{Pd}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Pd}/h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 的 H_2 -TPR 谱图的还原峰峰面积依据 CuO 标样进行了校正,得到总的耗氢量分别为 15.3、15.5、16.1 和 16.6 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 4)。表 4 中的 Peak I 和 Peak II 分别对应图 7 中各样品的较低温和较高温还原峰。与 Co_3O_4 完全还原的理论耗氢量 (16.6 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) 比较接近,显示氧化钴基底与掺铜氧化钴基底接近完全还原。注意到与 Pd 组分相关的

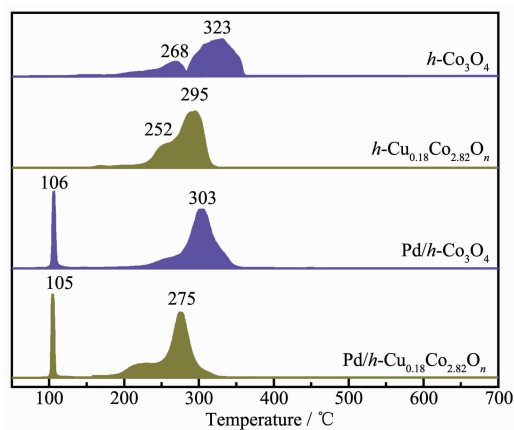


图 7 $h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 和 $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 及其载 Pd 样品的 H_2 -TPR 图

Fig.7 H_2 -TPR profiles of $h\text{-Co}_3\text{O}_4$, $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ and Pd-loaded samples

表 4 样品的 H_2 -TPR 定量分析

Table 4 H_2 -TPR quantitative analysis of samples

Sample	Amount of H_2 consumption / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	Peak I	Peak II	Total
$h\text{-Co}_3\text{O}_4$	4.0	11.3	15.3
$h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$	4.1	11.4	15.5
$\text{Pd}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$	1.8	14.3	16.1
$\text{Pd}/h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$	1.9	14.7	16.6

还原耗氢量明显高于对应的 Pd 含量,显示还原不仅涉及与 Pd 直接相关的氧离子,还有与 Pd 组分紧密接触的基底氧离子甚至还有较多的吸附氧物种。

2.6 XPS 表征

采用 XPS 分析了催化剂中表面氧化态和表面氧物种信息。图 8 为不同催化剂样品的 $\text{Co}2p$ 、 $\text{O}1s$ 和 $\text{Pd}3d$ 的 XPS 谱图。通过对比,不同样品中各元素的氧化态基本相同。如图 8(a)所示,在 $\text{Co}2p$ 谱图中, $\text{Co}2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}2p_{1/2}$ 可分峰拟合为结合能在 779.5、781.1、794.7 和 796.6 eV 的 4 个峰,其中 779.5 和 794.7 eV 的峰归属于 Co^{3+} (结合能差值 $\Delta\text{BE}=15.2$ eV),781.1 和 796.6 eV 归属于 Co^{2+} ($\Delta\text{BE}=15.5$ eV)^[27,34]。对于甲苯催化燃烧反应, Co^{2+} 与催化活性密切相关。 Co^{2+} 的含量越高,越容易形成氧空位,吸附活化表面氧物种(O^-/O_2^-)和 O_2^- ,有利于氧化反应发生,所以表面 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 比例越高,催化剂活性越高^[27,29]。

进一步分析了样品 $\text{O}1s$ 谱图,如图 8(b)所示, $\text{O}1s$ 谱线可以分成 3 个次级峰:位于 529.7 eV 的峰归属于表面晶格氧(O_{latt}),位于 531.5 eV 的峰归属于表面吸附氧(O_{ads}),结合能位于 533.0 eV 的峰归属于表面碳酸根和羟基($-\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}$)^[30,35]。催化剂的完全氧化活性并不主要由晶格氧决定,而主要由表面吸附氧决定。一般来说,催化剂表面吸附氧含量越高,对甲苯催化燃烧反应越有利。对比催化剂表面 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ (n/n)比值(表 5), $h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Pd}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 、 $h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 和 $\text{Pd}/h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 样品表面 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 比值依次为 0.61、0.73、0.90 和 0.96,说明 Cu 掺杂和 Pd 负载均能提升催化剂表面的吸附氧比例。

图 8(c)是 $\text{Pd}/h\text{-Co}_3\text{O}_4$ 以及 $\text{Pd}/h\text{-Cu}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_n$ 样品的 $\text{Pd}3d$ 谱图。催化剂表面的 Pd 组分主要以 2 种形式存在(PdO 和 PdO_2)。 Pd^{2+} 对应的 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 和 $\text{Pd}3d_{3/2}$ 结合能分别为 337.1 和 342.5 eV,而 Pd^{4+} 对应的

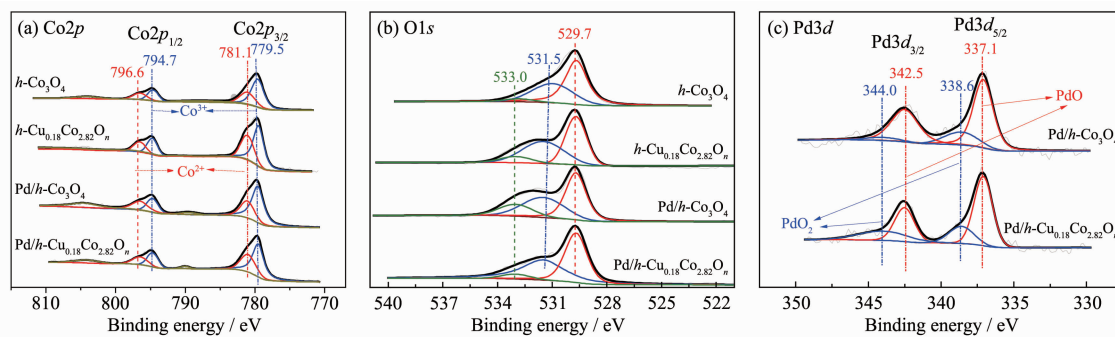


图 8 不同基底和载钯样品的(a) $\text{Co}2p$ 、(b) $\text{O}1s$ 和(c) $\text{Pd}3d$ 的 XPS 谱图

Fig.8 (a) $\text{Co}2p$, (b) $\text{O}1s$ and (c) $\text{Pd}3d$ XPS spectra of the various substrates and the Pd-loaded samples

表 5 由 XPS 分析测定的表面 Co²⁺/Co³⁺, O_{ads}/O_{latt} 以及 Pd⁴⁺/Pd²⁺ 比例

Table 5 Surface ratios of Co²⁺/Co³⁺, O_{ads}/O_{latt} and Pd⁴⁺/Pd²⁺ estimated by XPS

Sample	$n_{\text{Co}^{2+}}/n_{\text{Co}^{3+}}$	$n_{\text{O}_{\text{ads}}}/n_{\text{O}_{\text{latt}}}$	$n_{\text{Pd}^{4+}}/n_{\text{Pd}^{2+}}$
<i>h</i> -Co ₃ O ₄	0.53	0.61	—
<i>h</i> -Cu _{0.18} Co _{2.82} O _n	0.55	0.90	—
Pd/ <i>h</i> -Co ₃ O ₄	0.60	0.73	0.21
Pd/ <i>h</i> -Cu _{0.18} Co _{2.82} O _n	0.61	0.96	0.45

Pd3d_{5/2} 和 Pd3d_{3/2} 结合能分别为 338.6 和 344.0 eV^[31,34,36]。出现高价态 Pd⁴⁺物种,说明催化剂表面吸附有丰富的高活性氧物种,这与 XPS (O1s)结果一致。

考虑到掺杂 Cu 离子对 Co²⁺的置换导致 Co²⁺减少,但在 Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 表面上测得的 Co²⁺/Co³⁺的比例与未掺杂 Co₃O₄ 基底表面上 Co²⁺/Co³⁺的比例仍然可比(尚未计表面 Cu 离子贡献),而测得的表面 O_{ads}/O_{latt} 的比例证实了 Cu 离子的掺杂增多了表面氧空位,提升了表面吸附氧物种浓度。

2.7 表观活化能(*E_a*)

在氧气显著过量的情况下,甲苯催化氧化反应属于一级反应,该反应动力学特征已在许多文献中

得以确认^[1,31-33]。由于本研究与这些文献的实验条件相似,因此其动力学特征是一致的。取甲苯转化率 ≤20% 的催化活性数据,作阿伦尼乌斯图(图 9),对应的方程式和参数归纳在表 6 中(*R*² 为拟合相关度)。*h*-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 与 Pd/*h*-Co₃O₄ 二者的表观活化能较接近,但 *h*-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 与 Pd/*h*-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 二者的表观活化能相差更趋明显。反映出 *h*-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 与 Pd/*h*-Co₃O₄ 二者相近的内在催化潜能,而 Pd/*h*-Cu_{0.18}Co_{2.82}O_n 具有最强的催化能力。

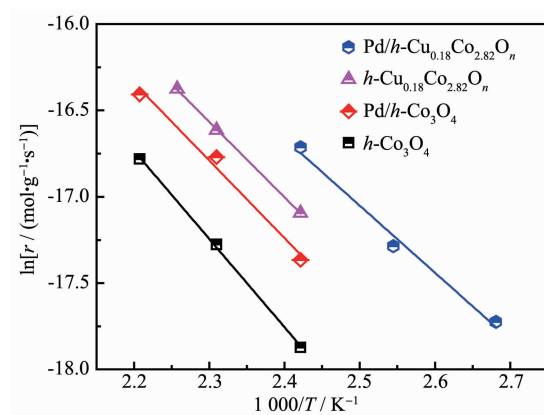


图 9 不同样品的阿伦尼乌斯图

Fig.9 Arrhenius plots for various samples

表 6 不同样品的表观活化能和计算方程式

Table 6 Apparent activation energies and calculate equations of various samples

Sample	Equation	Intercept	Slope	<i>R</i> ²	<i>E_a</i> / (kJ·mol ⁻¹)
<i>h</i> -Co ₃ O ₄	$y = -5.493 - 5.11x$	-5.493	-5.11	0.99	42.5
<i>h</i> -Cu _{0.18} Co _{2.82} O _n	$y = -6.519 - 4.37x$	-6.519	-4.37	0.99	36.3
Pd/ <i>h</i> -Co ₃ O ₄	$y = -6.458 - 4.49x$	-6.458	-4.49	0.98	37.3
Pd/ <i>h</i> -Cu _{0.18} Co _{2.82} O _n	$y = -6.047 - 4.37x$	-7.341	-3.89	0.98	32.3

3 结 论

由水热法制备规整形貌且具有主要暴露晶面为(112)面的 Co₃O₄ 六角片,再对此进行了 Cu 掺杂,并且进行了低含量的 Pd 负载。所得材料应用于催化甲苯燃烧反应。Cu 掺杂基底的活性可以超越未掺杂基底上的载 Pd 样品,而在掺杂基底上的载 Pd 样品可使催化甲苯燃烧反应的 *T*₉₀ 降至 198 ℃。因此通过本研究材料设计与制备策略,成功地获得了用于目标反应的高性能催化材料。EDX-Mapping 测试结果显示掺杂的 Cu 物种总体分布比较均匀。H₂-TPR 结果揭示了适量的基底 Cu 掺杂不仅提升了表面晶格氧的反应性且增加了氧空位;XPS 结果进一步证明了 Cu 掺杂提升了表面 Co²⁺的比例以及表面吸附

氧的相对浓度,特别是基底 Cu 掺杂提升了 Pd 的氧化态从而形成了更多非常活泼的表面氧物种;而不同样品上表观活化能的测定反映出 Cu 掺杂和 Pd 负载对材料催化潜能的重要影响。

参考文献:

- [1] Wang X Y, Liu Y, Zhang T H, et al. *ACS Catal.*, **2017**,7(3): 1626-1636
- [2] de Rivas B, López-Fonseca R, Jiménez-González C, et al. *J. Catal.*, **2011**,281(1):88-97
- [3] Rokicińska A, Natkański P, Dudek B, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,195:59-68
- [4] Sinha A K, Suzuki K, Takahara M, et al. *Angew. Chem. Int.*

- Ed.*, **2007**,**119**(16):2949-2952
- [5] Zhang C H, Guo Y L, Guo Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2014**,**148-149**:490-498
- [6] Fei Z Y, Lu P, Feng X Z, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**,**2**(8):1705-1710
- [7] Quiroz J, Giraudon J, Gervasini A, et al. *ACS Catal.*, **2015**,**5**(4):2260-2269
- [8] Wang Y, Arandiyán H, Liu Y X, et al. *ChemCatChem*, **2018**,**10**(16):3429-3434
- [9] Aranda A, Agouram S, López J M, et al. *Appl. Catal. B*, **2012**,**127**:77-88
- [10] Marin R P, Kondrat S A, Pinnell R K, et al. *Appl. Catal. B*, **2013**,**140-141**:671-679
- [11] Liotta L F, Wu H J, Pantaleo G, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2013**,**3**(12):3085-3102
- [12] Kim S C, Shim W G. *Appl. Catal. B*, **2010**,**98**(3/4):180-185
- [13] Chlala D, Labaki M, Giraudon J, et al. *C.R. Chim.*, **2016**,**19**(4):525-537
- [14] Rahmani F, Haghighi M, Estifae P. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**,**185**:213-223
- [15] Barakat T, Idakiev V, Cousin R, et al. *Appl. Catal. B*, **2014**,**146**:138-146
- [16] AO Ping(敖平), XU Xiang-Sheng(许响生), XU Xiao-Xiao(徐潇潇), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2014**,**30**(5):950-956
- [17] Li P, He C, Cheng J, et al. *Appl. Catal. B*, **2011**,**101**(3/4):570-579
- [18] Arandiyán H, Dai H X, Ji K M, et al. *Small*, **2015**,**11**(20):2366-2371
- [19] Hu Z, Liu X F, Meng D M, et al. *ACS Catal.*, **2016**,**6**(4):2265-2279
- [20] Liotta L F. *Appl. Catal. B*, **2010**,**100**(3/4):403-412
- [21] Xie X W, Li Y, Liu Z Q, et al. *Nature*, **2009**,**458**(7239):746-749
- [22] Hu L H, Peng Q, Li Y D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(48):16136-16137
- [23] Fei Z, He S C, Li L, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**(6):853-855
- [24] Xia Y S, Dai H X, Jiang H Y, et al. *Catal. Commun.*, **2010**,**11**(15):1171-1175
- [25] Yan Q Y, Li X Y, Zhao Q D, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**209-210**:385-391
- [26] Jiang W, Pang Y J, Gu L L, et al. *J. Catal.*, **2017**,**349**:183-196
- [27] Xu L, Jiang Q Q, Xiao Z H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**(17):5277-5281
- [28] Wang Q, Peng Y, Fu J, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**,**168-169**:42-50
- [29] Yang H G, Dai H X, Deng J G, et al. *ChemSusChem*, **2014**,**7**(6):1745-1754
- [30] Li X W, Dai H X, Deng J G, et al. *Appl. Catal. A*, **2013**,**458**:11-20
- [31] Zhao S, Hu F Y, Li J H. *ACS Catal.*, **2016**,**6**(6):3433-3441
- [32] Han W, Deng J G, Xie S H, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**,**53**(9):3486-3494
- [33] Xie S H, Deng J G, Zang S M, et al. *J. Catal.*, **2015**,**322**:38-48
- [34] Liotta L F, Di Carlo G, Pantaleo G, et al. *Appl. Catal. B*, **2007**,**75**(3/4):182-188
- [35] NIU Ru-Yue(牛汝月), LIU Peng-Cheng(刘鹏程), LI Wei(李威), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(10):1929-1935
- [36] Wang Y, Arandiyán H, Scott J, et al. *ACS Catal.*, **2016**,**6**(10):6935-6947