

钴铝复合氧化物同时催化去除碳烟和氮氧化物

王仲鹏^{1,2}, 张志翔², 上官文峰²

(1. 济南大学化学化工学院, 济南 250022; 2. 上海交通大学燃烧与环境技术研究中心, 上海 200240)

摘要 以稳态共沉淀法合成的含 Co 类水滑石为前驱物, 制备了具有介孔结构的复合氧化物催化剂 (CAO), 采用程序升温反应技术评价了催化剂同时去除碳烟和氮氧化物的性能, 并用 ICP, BET, SEM 和 XPS 等手段分析了材料结构和催化性能的关联. 结果表明, 催化剂呈现钴尖晶石相, 材料表面除了存在与金属键合的晶格外, 还有大量的吸附氧. Co/Al 摩尔比和焙烧温度影响催化剂的活性, 当 Co/Al 摩尔比为 4 和焙烧温度为 800 °C 时制备的 4CAO-800 是一种综合性能良好的催化剂, 具有较低的起燃温度 ($t_i = 290$ °C), 生成 N_2 的选择性较高 ($S_{N_2/C} = 3.5\%$). 在同时去除碳烟和 NO_x 反应中, 碳烟的催化燃烧过程可能存在溢流机理和氧化还原机理协同作用.

关键词 水滑石; 复合氧化物; 碳烟颗粒; 氮氧化物; 催化去除

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)11-2226-07

柴油车已成为城市大气中氮氧化物 (NO_x) 和颗粒物 (PM) 排放的主要来源之一, 因此其尾气污染控制技术的研究极其重要^[1,2]. 在尾气催化净化技术中, Yoshida 等^[3]首次提出用过滤器收集碳颗粒在富氧条件下还原 NO_x , 研究结果证实, 碳烟颗粒的氧化反应和 NO_x 的还原反应可在相同的温度范围内进行, 并且 NO_x 的存在可以降低碳烟燃烧的活化能, 因此在同一催化床层上消除碳烟颗粒和 NO_x 是可行的. 目前研究较多的催化剂主要有碱金属和碱土金属^[4,5]、过渡金属^[6,7]、贵金属^[8]、钙钛矿型和尖晶石型复合金属氧化物^[9~11]等.

类水滑石 (Hydrotalcite, HT) 是一类应用潜力较大的二维纳米材料^[12,13], 其结构具有开放性, 可通过控制 HT 金属阳离子的组成, 对其热分解产生的复合氧化物 (Layered Double Oxides, LDO) 的活性进行调变, 如结构、酸碱性、热稳定性和氧化还原性能. LDO 不但具有高比表面积, 而且氧化物晶粒分散度好, 高温不易烧结, 作为催化剂或催化剂载体都具有良好的催化性能; 在催化消除 NO_x , SO_x 和 CO_x 等方面不但表现出了很好的活性和低温催化消除性能, 而且还不易受所排放气氛中其它组分如 O_2 , H_2O 等的影响^[14~16]. 我们前期的工作^[17~20]表明, 以类水滑石为前驱物制备的含过渡金属 (Ni, Co 和 Cu) 的具有介孔结构的复合氧化物具有良好的碳烟催化氧化能力, 且含 Co 和 Cu 的氧化物表现出较高的同时去除碳烟和 NO_x 的催化活性^[18~20]. 本文进一步考察了含 Co 类水滑石衍生尖晶石型复合氧化物同时去除碳烟和 NO_x 的反应性能, 着重研究了催化剂结构与催化性能的关联, 并采用 XPS 等表征手段探讨了碳烟和 NO_x 在反应过程中可能的反应机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, NaOH 和 Na_2CO_3 等试剂均为分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司产品. 采用山西潞安炭黑科技有限责任公司提供的碳黑 (C) 代替柴油车排放碳烟微粒中的干碳烟 (Soot) 进行催化研究, 碳黑的比表面积为 $120.6 m^2/g$, 粒径范围 $0.1 \sim 10 \mu m$, 其非催化燃烧的起燃温度约为 500 °C.

收稿日期: 2009-01-08.

基金项目: GM (通用汽车)-中国科学研究基金 (批准号: 50222203) 和济南大学博士基金 (批准号: XBS0825) 资助.

联系人简介: 王仲鹏, 男, 博士, 讲师, 主要从事环境催化研究. E-mail: chm_wangzp@ujn.edu.cn

元素分析在美国热电公司 Iris Advantage 1000 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)上测定; XRD 测试在德国 Bruker-AXS D8Advance X 射线衍射仪上进行; 比表面积和孔径分布测试在美国 Quantachrome 公司 Nova 1000 仪器上测定; 扫描电镜(SEM)测试在 Hitachi S-3000H 上进行, 采用 X 射线光电子能谱仪(Shimadzu ESCA-3300KM)分析表面化学组成和元素价态分布.

1.2 实验过程

采用稳态共沉淀法^[18]制备了不同 Co/Al 摩尔比的类水滑石样品, 简记为 *i*CA-HT(*i* 代表 Co/Al 摩尔比, 分别为 2, 3, 4, 5, 7), 主要合成步骤: 按照 Co^{2+} 和 Al^{3+} 的摩尔比为 3 配置硝酸盐混合溶液 250 mL, 另取一定量的 NaOH/Na₂CO₃ 摩尔比为 2 的混合溶液; 将 2 种溶液同时滴入盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中, 剧烈搅拌并保持 pH = 10 ± 0.5, 30 min 滴加完毕后继续搅拌 1 h, 然后置于 80 °C 水浴中老化 18 h, 再用去离子水洗涤过滤至滤液 pH = 7, 所得滤饼在 110 °C 经过 12 h 烘干后即得类水滑石前驱物; 最后分别在 500 和 800 °C 焙烧 5 h 得复合氧化物催化剂, 记为 *i*CAO-*m*(*i* 为 Co/Al 摩尔比, *m* 为焙烧温度), 如 3CAO-800 表示 Co/Al 摩尔比为 3, 焙烧温度为 800 °C 的混合氧化物催化剂. 为了进行对比, 采用硝酸盐原料高温固相反应法在 800 °C 焙烧 5 h 制备了 CoAl₂O₄ 和 Co₃O₄ 催化剂.

采用程序升温反应(TPR)技术评价催化剂的活性. 将催化剂和碳黑(质量比 20:1)充分混合研磨 10 min, 将混合物在 400 kg 压力下压片, 取 20 ~ 40 目混合物 0.33 g 放于石英反应管内, 反应前先通 He 气于 300 °C 预处理 1 h, 以去除吸附的气体和水分, 然后在 He 气氛下降至 100 °C, 切换反应气: 0.25% (体积分数) NO + 5% (体积分数) O₂ + He, 流速 80 cm³/min, 进行程序升温反应, 升温速度 1.6 °C/min, 气相色谱(Shimadzu GC-14B)在线分析检测, 每隔 15 min 自动取样分析 1 次, 其中 N₂, O₂, CO 和 NO 采用 MS-5A 分离柱分离, CO₂ 和 N₂O 采用 Porapak-Q 分离柱分离.

活性评价参数用碳烟的起燃温度(*t_i*)和生成 N₂ 的选择性(*S_{N₂/C}*)或该反应中的 N₂ 生成量 [*V*(N₂)] 表示催化剂对碳烟催化燃烧和对 NO_x 的还原去除活性. *t_i* 根据碳烟的初始燃烧所形成的 CO₂ 曲线上切线与零浓度相交的温度点来确定, 而 *S_{N₂/C}* = *V*(N₂)/*V*(CO₂), 即反应生成的 N₂ 和 CO₂ 的体积比, 它反映了能与 NO 发生反应且产物为 N₂ 的碳颗粒物的比例, 由于反应所用碳的量一定, 所以 *V*(N₂) 与 *S_{N₂/C}* 具有相同的意义. 另外, N₂O 的选择性 *S_{N₂O}* = *V*(N₂O)/[*V*(N₂) + *V*(N₂O)].

2 结果与讨论

2.1 同时催化去除碳烟和 NO_x 性能

图 1 是 5CAO-800 样品上碳烟和 NO_x 的反应结果. 从图 1 可见, CO₂ 的氧化生成过程及 NO 被还原为 N₂ 和 N₂O 的过程在同一反应温度区间(200 ~ 500 °C)且曲线图形变化趋势大致相似, 表明在该温度区间内碳烟氧化和 NO_x 还原之间存在着相互联系. 采用文献[9]方法计算出 N₂, N₂O 和 CO₂ 具有相近的表观活化能, 验证了 NO_x 和碳烟的同时催化去除效果. 在所制备的 CAO 催化剂的反应过程中未检测到 CO 的生成, 表明该类催化材料具有良好的生成 CO₂ 的选择性, 不会生成 CO 造成二次污染, 反应前后碳平衡约为 100% ± 5%. 总的反应式为公式(1), 整个催化反应过程包括 C 被 O₂ 氧化为 CO₂ [公式(2)]以及 C 被 NO 氧化为 CO₂ 同时生成 N₂ [公式(3)]和 N₂O [公式(4)]的反应^[21].

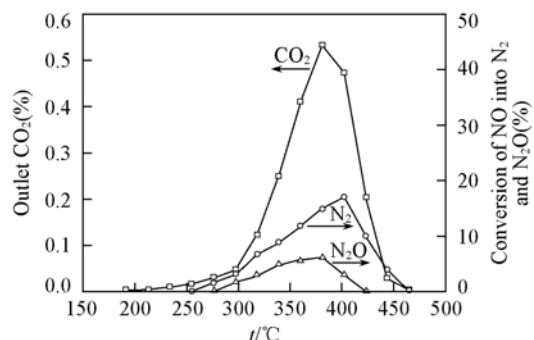


Fig. 1 TPR results of the simultaneous NO_x-soot removal over 5CAO-800 catalyst

Volume fraction of gas: NO 0.25%, O₂ 5%; balance gas: He; flow rate: 80 cm³/min.

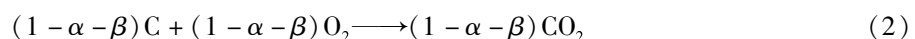




表 1 列出了所制备的催化剂同时去除 NO_x 和碳烟的活性参数, 与碳烟非催化燃烧相比, CAO 催化剂的碳烟起燃温度下降了 150 ~ 200 °C; CAO-800 的碳烟燃烧活性以及生成 N_2 的选择性 $S_{\text{N}_2/\text{C}}$ 都明显高于同一 Co/Al 摩尔比的 CAO-500 催化剂, 其中 CAO-800 的 t_i 值比 CAO-500 下降约 20 ~ 30 °C, 这可能与催化剂制备温度升高提高了前者氧化能力有关 (H_2 -TPR 结果佐证^[18]), Harrison 等^[22] 在研究含 Co 催化剂催化燃烧碳颗粒物时也得到了类似的结果. 在不同焙烧温度得到的 2 个系列催化剂中, 从碳烟燃烧活性看, 最佳的 Co/Al 摩尔比为 5, 而 5CAO-800 具有最低的起燃温度, $t_i = 261$ °C, 这一方面可能与该样品具有较小的颗粒尺寸和较均匀的颗粒度有关, 这种物理特性能增大催化剂与碳烟的接触机会, 有利于催化剂与反应物及产物之间的传热和传质, 进而提高了其碳烟燃烧活性; 另一方面, 这种现象还与表面钴元素的价态有关, 5CAO-800 样品的 Co_3O_4 活性物种相对含量较高, 更易于提供活性氧物种参与碳烟的氧化反应. 比较 NO 的去除效果可看出, CAO-800 催化剂的 $S_{\text{N}_2/\text{C}}$ 值也高于 CAO-500, 对于这 2 个系列催化剂, $S_{\text{N}_2/\text{C}}$ 值随着 Co/Al 摩尔比增加有下降的趋势, 其中 2CAO-800 具有最大的生成 N_2 的选择性, $S_{\text{N}_2/\text{C}} = 4.09\%$, 这也表明在 NO-O_2 -Soot 反应体系中碳燃烧过程主要是 C 与 O_2 在催化剂表面发生氧化反应所致^[7]. 另外, 反应过程中有 N_2O 生成, 其选择性 $S_{\text{N}_2\text{O}}$ 介于 10% ~ 20% 之间.

Table 1 Catalytic performance of CAO in the simultaneous NO_x -soot removal reaction

Catalyst	$t_i^a / ^\circ\text{C}$	$10^5 V(\text{N}_2)^b / \text{mol}$	Selectivity (%)		Catalyst	$t_i^a / ^\circ\text{C}$	$10^5 V^b[\text{N}_2] / \text{mol}$	Selectivity (%)	
			$S_{\text{N}_2/\text{C}}^c$	$S_{\text{N}_2\text{O}}^d$				$S_{\text{N}_2/\text{C}}^c$	$S_{\text{N}_2\text{O}}^d$
2CAO-500	326	3.81	2.92	18.2	3CAO-800	306	4.22	3.23	8.9
3CAO-500	323	3.83	2.93	10.2	4CAO-800	291	4.45	3.41	15.2
4CAO-500	325	3.96	3.03	7.3	5CAO-800	261	3.80	2.91	23.1
5CAO-500	277	2.92	2.24	15.2	7CAO-800	293	4.42	3.38	15.2
7CAO-500	333	2.63	2.01	9.5	Co_3O_4	320	2.05	1.55	35.8
2CAO-800	305	5.34	4.09	7.6	CoAl_2O_4	325	2.36	1.72	24.3

a. Ignition temperature; b. total amount of N_2 formed through the TPR run; c. selectivity to NO reduction into N_2 ; d. selectivity to N_2O .

比较催化剂的性能参数, 结果表明, 4CAO-800 是一个综合性能良好的催化剂, 具有较低的起燃温度 ($t_i = 290$ °C) 和较高的生成 N_2 选择性 ($S_{\text{N}_2/\text{C}} = 3.5\%$), 以及较低的 N_2O 选择性 ($S_{\text{N}_2\text{O}} = 15.1\%$); 与高温固相制备的 Co_3O_4 和 CoAl_2O_4 相比, 4CAO-800 的碳烟燃烧活性和 N_2 的选择性都有明显提高, 而且所有 CAO 催化剂的 $S_{\text{N}_2/\text{C}}$ 都高于 Co_3O_4 和 CoAl_2O_4 . 用简单高温固相法制备的 Co_3O_4 催化剂结构致密, 并出现烧结现象; 而 CoAl_2O_4 颗粒较大, 在与碳颗粒物的混合研磨过程中难以实现与碳烟的良好接触; 采用类水滑石前体制备的含 Co 复合氧化物催化剂质地较为松软, 易与碳烟混合, 且其介孔结构^[18] 更有利于气体分子的吸附、扩散和脱附, 因而具有更高的 N_2 选择性.

2.2 元素组成及结构分析

采用稳态共沉淀法可在较大 Co/Al 摩尔比范围内合成晶相单一的类水滑石, 用 ICP 对样品进行元素组成分析, 确定样品中实际的 Co/Al 摩尔比. 由表 2 可见, CoAl-HT 类水滑石中 Co 与 Al 的实际组成和相应的溶液中的 Co 与 Al 摩尔比相近, 因此可以用制备溶液中的 Co/Al 摩尔比表示类水滑石中 Co 与 Al 的摩尔比. 对 XRD 结果用 Debye-Scherrer 公式计算样品的平均粒径 r (见表 2), 从 2CA-HT 到 5CA-HT 样品, r 随着 Co/Al 摩尔比增加而减小, 5CA-HT 具有最小的平均粒径, 约为 4.0 nm, 当 Co/Al 摩尔比为 7 时, 即 7CA-HT 的粒径变大, 为 7.9 nm. CoAl 类水滑石经高温焙烧得到的 CAO-500 和

Table 2 Composition and textural properties of the sample*

HT Sample	Molar ratio of Co/Al		r / nm	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	
	In solution	In solid		Calcined 500 °C	Calcined 800 °C
2CA-HT	2.0:1	2.05:1	23.0	114	47.0
3CA-HT	3.0:1	2.91:1	12.6	83.0	30.9
4CA-HT	4.0:1	3.85:1	9.3	72.2	30.9
5CA-HT	5.0:1	4.93:1	4.0	79.9	35.2
7CA-HT	7.0:1	6.87:1	7.9	64.9	18.5

* Average crystallite size of CoAl-HT calculated from $d(003)$ and $d(006)$ planes using Debye-Scherrer equation.

CAO-800 复合氧化物呈现非化学计量的 Co 尖晶石相特征衍射峰^[18], 可能包含 CoAl_2O_4 和 Co_3O_4 相, 但未发现 CoO , Co_2O_3 和 Al_2O_3 独立物相的存在. 焙烧温度升高促使颗粒长大, 尖晶石相趋于完整.

用低温氮气吸附法表征催化剂的孔结构, 结果表明, CAO-500 和 CAO-800 样品 80% 以上的孔都位于介孔范围($2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$)内, 同时含有少量的大孔. 在催化反应中介孔和(或)大孔主要贡献于反应物流的传递, 因此 CAO 催化剂的孔结构有利于气体分子的吸附、扩散和脱附. 用 BET 方程计算催化剂的比表面积列于表 2. 可见 2CAO-500 的 S_{BET} 最大, 为 $114 \text{ m}^2/\text{g}$, 7CAO-800 的 S_{BET} 最小, 为 $18.5 \text{ m}^2/\text{g}$; CAO-800 的比表面积明显低于 CAO-500 样品, 这是由于焙烧温度升高晶粒长大所致; 两类催化剂的比表面积随着 Co/Al 摩尔比增加呈降低的趋势.

2.3 SEM 形貌分析

图 2 是不同 Co/Al 摩尔比的 CAO-800 样品的 SEM 照片. 由图 2 可见, 经 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后类水滑石层结构倒塌生成小颗粒的混合氧化物, Co/Al 摩尔比影响颗粒尺寸和粒度分布, 其中 5CAO-800 样品的粒度分布较为均匀, 颗粒较小约为 $5 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$, 这与所用碳黑的粒径范围($0.1 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$)基本一致, 因而有利于催化剂和碳烟的良好接触; 而其它样品颗粒大小不一, 这可能与类水滑石前驱物的颗粒大小有关. 在碳烟的催化燃烧反应中, 颗粒较小且粒度分布较为均匀的样品, 能增大催化剂与其它流动成分之间的接触机会, 有利于催化剂与反应物及产物之间的传热和传质, 因而 Co/Al 摩尔比为 5 的催化剂呈现出较低的碳烟起燃温度.

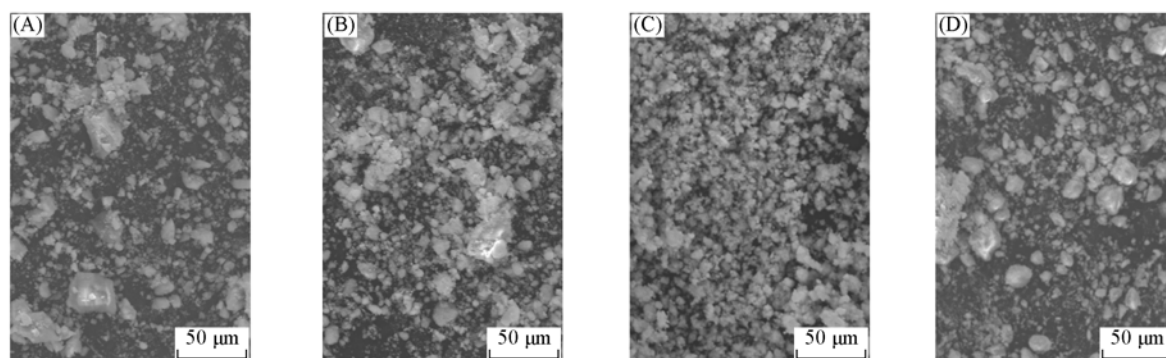


Fig. 2 SEM images of CAO-800 samples at different molar ratio of Co/Al

(A) 2CAO-800; (B) 3CAO-800; (C) 5CAO-800; (D) 7CAO-800.

2.4 XPS 表征

采用 XPS 分析了 CAO 催化剂表面化学组成和元素的价态分布. 对 Co_{2p} , O_{1s} 和 Al_{2p} 进行窄谱扫描, 用 $C_{1s_{1/2}} = 284.6 \text{ eV}$ 对谱图进行校正. 根据各轨道结合能峰面积及对应的响应因子, 获得了不同样品的 XPS 元素表面浓度, 结果列于表 3. 所有样品表面 Co/Al 摩尔比都小于体相值, 这可能是由于表面自由能低的元素优先在样品表面析出, 造成了表面组成和体相组成之间的差异^[23]. Al 和 Co 的表面自由能分别为 $\gamma_{\text{Al}} = 1140 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 和 $\gamma_{\text{Co}} = 2100 \text{ mJ}/\text{m}^2$, 显然 Al 会在表面优先析出. Trifiro 等^[24] 研究 Ni-Al 水滑石时也发现三价阳离子在表面的富集作用. 另外, 焙烧温度升高后, 表面 Co/Al 摩尔比明显下降, 表明高温促进了钴原子由表相向体相转移.

图 3 为 CAO 催化剂的 Co_{2p} 结合能谱图, 结合表 3 可以看出, 各催化剂的 $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ 的电子结合能非常接近, 约为 $(780.6 \pm 0.3) \text{ eV}$, 这意味着催化剂中钴的化学环境较为类似, 这个数值介于 Co_3O_4 ($\text{Co}_{2p_{3/2}}$: 780.5 eV) 和 CoAl_2O_4 的电子结合能 ($\text{Co}_{2p_{3/2}}$: 781.7 eV) 之间, 而且更靠近前者, 说明催化剂表面钴元素以 Co_3O_4 和 CoAl_2O_4 物种存在, 并以 Co_3O_4 物种为主, 这与 XRD 结果相一致. 由表 3 还可以看出, 5CAO-800 样品的 Co_{2p} 和 O_{1s} 的结合能较其它样品的小, 更接近于 Co_3O_4 的值, 这说明 Co_3O_4 活性物种相对含量更高, H_2 -TPR 的结果表明, Co_3O_4 更易于提供活性物种参与碳烟的氧化反应, 因而 5CAO-800 催化剂碳烟燃烧活性高. 另外, 各样品 Co_{2p} 的自旋-轨道耦合双线间距, 即 $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ 和 $\text{Co}_{2p_{1/2}}$ 电子结合能差非常相近, 大约为 $(15.3 \pm 0.2) \text{ eV}$, 这也表明 Co 不是以单一价态形式存在, Co^{2+} 和 Co^{3+} 同时存在于

尖晶石相中^[26], 因此该系列催化剂可简写为 $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$.

Table 3 Electron binding energies and surface composition of the CAO samples

Sample	Binding energy/eV		Spin-orbit coupling/eV	Binding energy/eV		Molar ratio of Co/Al
	$\text{Co}_{2p_{3/2}}$	$\text{Co}_{2p_{1/2}}$		O_{1s}	Al_{2p}	
2CAO-500	780.7	795.8	15.1	530.3	73.3	1.16
4CAO-500	780.6	795.7	15.1	530.4	73.5	1.95
7CAO-500	780.7	796.1	15.4	530.2	73.2	2.06
2CAO-800	780.8	796.3	15.5	530.4	73.4	0.63
3CAO-800	781.0	796.3	15.3	530.5	73.6	0.90
4CAO-800	780.6	796.1	15.5	530.3	73.2	1.56
5CAO-800	780.3	795.7	15.4	530.0	73.0	1.72
7CAO-800	780.8	796.1	15.3	530.1	73.3	1.91
$\text{CoO}^{[25]}$	780.1		15.5			
$\text{Co}_3\text{O}_4^{[25]}$	780.5		15.0			
$\text{CoAl}_2\text{O}_4^{[25]}$	781.7		15.5		73.6	

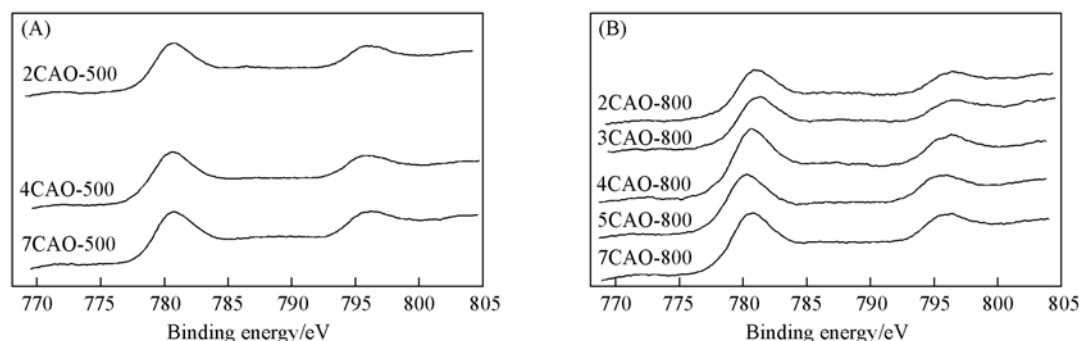


Fig. 3 XPS spectra of Co_{2p} regions of CAO-500(A) and CAO-800(B) samples

由 XPS 研究催化剂的表面得到的 O_{1s} 信息对于了解表面氧化物具有重要的意义. 图 4 是 O_{1s} 的结合能谱图, 所有样品 O_{1s} 的谱峰较宽, 其 FWHM 约为 3.7 eV, 这表明在催化剂表面存在多个氧化物. 对样品的 O_{1s} 光电子能谱进行了拟合分析计算, 数据列于表 4. 低结合能 (529.9 ~ 530.3 eV) 的峰对应于尖晶石结构中的晶格氧 (O_I), 高结合能 (532.0 ~ 532.6 eV) 的峰对应于吸附氧和 (或) 羟基氧 (O_{II}). 从图 4 可以看出, 在催化剂表面除了存在与金属键合的晶格氧外, 还有大量的吸附氧, 这些都是潜在的可氧化碳烟颗粒的活性氧化物, 其参与燃烧反应的机理也不相同.

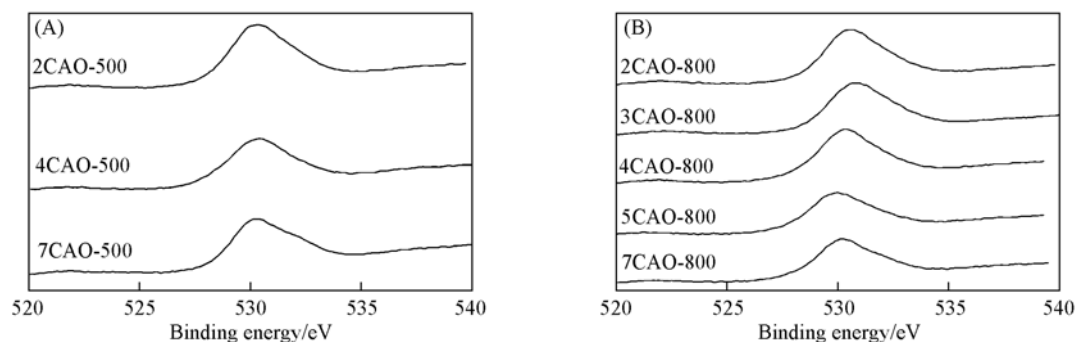


Fig. 4 XPS spectra of O_{1s} regions of CAO-500(A) and CAO-800(B) samples

Table 4 Fit results for O_{1s} XPS spectra of CAO catalyst

Sample	O_I^a		O_{II}^b		Sample	O_I^a		O_{II}^b	
	Position/eV	Aera (%)	Position/eV	Aera (%)		Position/eV	Aera (%)	Position/eV	Aera (%)
2CAO-500	530.1	51.9	532.3	48.1	4CAO-800	530.3	39.0	532.0	61.0
4CAO-500	530.2	42.1	532.1	57.9	5CAO-800	529.9	44.5	532.2	55.5
7CAO-500	530.2	39.6	532.3	60.4	7CAO-800	530.1	37.0	532.0	63.0
2CAO-800	530.3	43.9	532.1	56.1	4CAO-500-u	530.2	55.4	532.8	44.6
3CAO-800	530.3	43.2	532.6	56.8	4CAO-800-u	530.2	46.3	532.3	53.7

a. Lattice oxygen; b. the adsorbed oxygen and (or) the surface hydroxyl species.

由表3还可以看出,各催化剂样品的 Al_{2p} 电子结合能变化不大,大约为 (73.3 ± 0.3) eV,与 $CoAl_2O_4$ 的值(Al_{2p} 结合能为 73.6 eV)接近,而无定形 Al_2O_3 的 Al_{2p} 结合能值为 75.1 ~ 75.5 eV^[27],这说明表面 Al^{3+} 存在于 $CoAl_2O_4$ 尖晶石相中,且受电子相互作用影响较小.

2.5 反应过程分析

在 BET 分析结果(表2)可知 CAO-800 的比表面积小于 CAO-500 催化剂,但是催化活性却比后者的高,说明该类催化剂的催化性能与比表面积基本无关,这可能是 $NO-O_2$ -soot 催化反应体系比普通的气-固相反应更为复杂,它发生在气-固(催化剂)-固(碳颗粒物)三相接触点上^[28],催化剂比表面积不是影响活性的关键因素.另一方面, $NO-O_2$ -Soot 在 CAO 催化剂上的反应温度区间位于 200 ~ 500 °C,这与 H_2 -TPR 谱图^[18] 低温还原峰的区间基本一致,而低温峰对应于表面 Co_3O_4 的还原,这表明在催化反应中表面 Co_3O_4 可提供活性氧物种参与碳烟氧化反应,因而在碳烟催化燃烧中可能存在氧化还原机理(Redox mechanism)^[22].

采用 XPS 技术对经过程序升温反应后的 4CAO-500 和 4CAO-800 进行了表征,样品分别记作 4CAO-500-u 和 4CAO-800-u,其 Co_{2p} 和 O_{1s} 区域的 XPS 谱图见图5.对比图2,反应前后 Co_{2p} 的 XPS 谱图峰形相同,其中反应后样品 $Co_{2p_{3/2}}$ 的电子结合能都为 780.5 eV, $Co_{2p_{3/2}}$ 和 $Co_{2p_{1/2}}$ 电子结合能差都约为 15.3 eV,与反应前基本相同,这说明反应前后钴的化学环境基本类似,钴元素以 Co_3O_4 和 $CoAl_2O_4$ 物种存在,并以 Co_3O_4 物种为主.因此,该系列催化剂在本文实验条件下具有良好的化学稳定性.

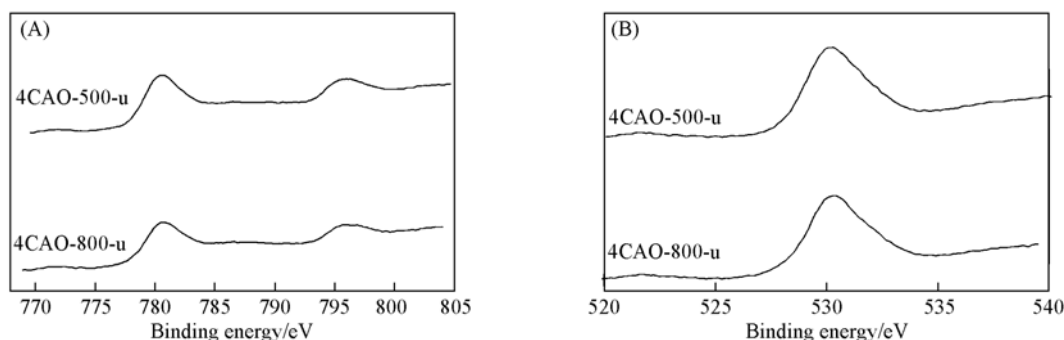


Fig. 5 XPS spectra of Co_{2p} (A) and O_{1s} (B) regions of 4CAC-500-u and 4CAC-800-u samples

采用 XPS 研究催化剂表面 O_{1s} 信息对于了解表面氧物种以及机理分析具有重要的意义.图5(B)是反应后催化剂的 O_{1s} 结合能谱图,对数据进行了拟合计算分析,结果列于表4.与新制备的催化剂相比,反应后晶格氧(O_I)的结合能没有变化,这与其晶相结构的稳定性有关;而吸附氧(O_{II})的结合能略有升高,同时 4CAO-500 和 4CAO-800 的 O_{II} 含量分别由 57.9% 和 61.0% 下降为 44.6% 和 53.7%,这说明表面吸附氧可能参与了碳烟颗粒的燃烧反应,这些表面氧物种可以通过溢流效应(Spill-over)传递到碳烟表面,经过一系列中间反应,最后生成 CO_2 ,这一过程即碳烟燃烧的溢流机理(Spill-over mechanism)^[29].由表4还可以看出,反应前后晶格氧(O_I)的含量也有明显变化,这也印证了碳烟燃烧中氧化还原机理的存在;在 CAO 催化剂中由于存在 Co^{2+}/Co^{3+} 氧化还原对,可以通过氧化还原过程实现晶格氧的释放与储存.由于不同氧物种之间在不同条件下可以相互转化,在 CAO 催化剂同时去除碳烟和 NO_x 反应中,碳烟的催化燃烧过程可能存在着溢流机理和氧化还原机理协同作用.

参 考 文 献

- [1] HE Hong(贺泓), WENG Duan(翁端), ZI Xin-Yun(资新运). Environmental Science(环境科学)[J], 2007, 28(6): 1169—1176
- [2] ZHAO Zhen(赵震), ZHANG Gui-Zhen(张桂臻), LIU Jian(刘坚), et al. Chinese J. Catal. (催化学报)[J], 2008, 29(3): 303—312
- [3] Yoshida K., Makino S., Sumiya S., et al. SAE Paper[OL], 1989. <http://www.sae.org/technical/paper/892046>
- [4] Milt V. G., Pissarello M. L., Miro E. E., et al. Appl. Catal. B-Environ. [J], 2003, 41(4): 397—414
- [5] Carrascull A., Lick I. D., Ponzi E. N., et al. Catal. Commun. [J], 2003, 4(3): 124—128
- [6] Xiao S., Ma K. W., Tang X. Y., et al. Appl. Catal. B-Environ. [J], 2001, 32(1/2): 107—122

- [7] Kureti S. , Weisweiler W. , Hizbullah K. . Appl. Catal. B-Environ. [J] , 2003 , **43**(3) : 281—291
- [8] Matsuoka K. , Orikasa H. , Itoh Y. , *et al.* . Appl. Catal. B-Environ. [J] , 2000 , **26**(2) : 89—99
- [9] Shangguan W. F. , Teraoka Y. , Kagawa S. . Appl. Catal. B-Environ. [J] , 1998 , **16**(2) : 149—154
- [10] Shangguan W. F. , Teraoka Y. , Kagawa S. . Appl. Catal. B-Environ. [J] , 1996 , **8**(2) : 217—227
- [11] Liu J. , Zhao Z. , Xu C. M. , *et al.* . Appl. Catal. B-Environ. [J] , 2008 , **78**(1/2) : 61—72
- [12] Vaccari A. . Appl. Clay Sci. [J] , 1999 , **14**(4) : 161—198
- [13] LIU Ya-Hui(刘亚辉) , GUO Yu-Hua(郭玉华) , WU Jing-Yi(吴静怡) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2008 , **29**(6) : 1171—1175
- [14] Yu J. J. , Wang X. P. , Li L. D. , *et al.* . Adv. Funct. Mater. [J] , 2007 , **17** : 3598—3606
- [15] Cheng W. P. , Yu X. Y. , Wang W. J. , *et al.* . Catal. Commun. [J] , 2008 , **9**(6) : 1505—1509
- [16] Wang X. P. , Yu J. J. , Cheng J. , *et al.* . Environ. Sci. Technol. [J] , 2008 , **42**(2) : 614—618
- [17] Wang Z. P. , Shangguan W. , Su J. X. , *et al.* . Catal. Lett. [J] , 2006 , **112**(3/4) : 149—154
- [18] Wang Z. P. , Jiang Z. , Shangguan W. . Catal. Commun. [J] , 2007 , **8**(11) : 1659—1664
- [19] WANG Zhong-Peng(王仲鹏) , CHEN Ming-Xia(陈铭夏) , SHANGGUAN Wen-Feng(上官文峰) . Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报) [J] , 2009 , **25**(1) : 79—85
- [20] WANG Zhong-Peng(王仲鹏) , ZHANG Zhi-Xiang(张志翔) , ZHANG Hai-Rong(张海蓉) , *et al.* . Journal of Molecular Catalysis(分子催化) [J] , 2007 , **21**(Sullp.) : 665—666
- [21] Shangguan W. , Teraoka Y. , Kagawa S. . Appl. Catal. B-Environ. [J] , 1996 , **8**(2) : 217—227
- [22] Harrison P. G. , Ball I. K. , Daniell W. , *et al.* . Chem. Eng. J. [J] , 2003 , **95**(1—3) : 47—55
- [23] Kannan S. , Swamy C. S. . Catal. Today [J] , 1999 , **53**(4) : 725—737
- [24] Trifiro F. , Vaccari A. , Clause O. . Catal. Today [J] , 1994 , **21**(1) : 185—195
- [25] Zsoldos Z. , Gucci L. . J. Phys. Chem. [J] , 1992 , **96**(23) : 9393—9400
- [26] Fierro G. , Lo Jacono M. , Inversi M. , *et al.* . Top. Catal. [J] , 2000 , **10**(1/2) : 39—48
- [27] Khassin A. A. , Yurieva T. M. , Kaichev V. V. , *et al.* . J. Mol. Catal. A-Chem. [J] , 2001 , **175**(1/2) : 189—204
- [28] Shangguan W. , Teraoka Y. , Kagawa S. . Appl. Catal. B-Environ. [J] , 1997 , **12**(2/3) : 237—247
- [29] ZHU Ling(朱玲) . Catalytic Oxidation of Soot on Ce-based Solid Solutions Catalysts (Ce 基固溶体催化剂上碳颗粒物的催化氧化) [D] , Beijing: Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, 2006

Cobalt-containing Hydrotalcites Derived Catalysts for Simultaneous Removal of NO_x and Soot

WANG Zhong-Peng^{1,2*} , ZHANG Zhi-Xiang² , SHANGGUAN Wen-Feng²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. Research Center for Combustion and Environmental Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract Cobalt-containing mixed oxides(CAO) were prepared by thermal decomposition of hydrotalcite-like precursors with Co/Al molar ratio varying from 2 to 7. The catalytic activity of the CAO was investigated for the simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates by temperature-programmed reaction (TPR) technique in a fixed-bed flow reactor. The relationship between the catalyst structure and performance were clarified through ICP, BET, SEM and XPS measurements. The results show that all catalysts exhibit a nonstoichiometric spinel phase. Oxygen species present on the catalyst surface included lattice oxygen, the adsorbed oxygen and(or) the surface hydroxyl species, which acted for different mechanisms in soot oxidation. The catalytic activity was influenced by both Co/Al ratio and calcinations temperature. 4CAO-800 with the Co/Al molar ratio of 4 and calcinations temperature of 800 °C show the best activity with a low ignition temperature($t_i = 290$ °C) and high selectivity to N₂ formation($S_{N_2/C} = 3.5\%$). During the NO_x-soot reactions, a redox mechanism and a spillover mechanism may occur simultaneously for the catalytic soot oxidation.

Keywords Hydrotalcite; Mixed oxide; Soot particle; NO_x; Catalytic removal

(Ed. : V, I)