

文章编号: 0253-2409(2015)09-1120-08

核-壳结构 Pd-Co₃O₄@SiO₂ 催化剂的低浓度甲烷催化燃烧性能

卢楠^{1,2}, 吴志伟¹, 雷丽军^{1,2}, 秦张峰¹, 朱华青¹, 罗莉^{1,2}, 樊卫斌¹, 王建国¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 用自组装法制备了一种具有核-壳结构的 Pd-Co₃O₄@SiO₂ 催化剂, 对其低浓度甲烷催化燃烧性能进行了研究。TEM、XRD、H₂-TPR 表征及催化活性测试结果表明, SiO₂ 壳内的 PdO 与 CoO_x 之间的强相互作用, 使得 Pd-Co₃O₄@SiO₂ 对低浓度甲烷燃烧具有优异的催化活性。同时, 与负载型 Pd/Co₃O₄-SiO₂ 及 Pd/Co₃O₄@SiO₂ 催化剂相比, 核-壳型 Pd-Co₃O₄@SiO₂ 催化剂经 800 °C 煅烧后仍能保持较好的核-壳结构, 有效地避免了 Pd 和 Co 活性物种的高温烧结, 因而具有更高的热稳定性。

关键词: Pd-Co₃O₄@SiO₂; 低浓度甲烷; 催化燃烧; 核-壳结构; 热稳定性; 自组装法

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Catalytic combustion of lean methane over a core-shell structured Pd-Co₃O₄@SiO₂ catalyst

LU Nan^{1,2}, WU Zhi-wei¹, LEI Li-jun^{1,2}, QIN Zhang-feng¹, ZHU Hua-qing¹, LUO Li^{1,2},
FAN Wei-bin¹, WANG Jian-guo¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A core-shell structured Pd-Co₃O₄@SiO₂ catalyst was prepared by a simple self-assemble method and used in lean methane combustion. The results of catalytic tests indicate that the core-shell Pd-Co₃O₄@SiO₂ catalyst exhibits high activity in lean methane combustion and superior stability at high temperature. The results of TEM, XRD, and H₂-TPR characterization suggest that the high activity of Pd-Co₃O₄@SiO₂ is mainly ascribed to the strong interaction between CoO_x and PdO species inside the SiO₂ shell. Meanwhile, as the active Pd and CoO_x species in Pd-Co₃O₄@SiO₂ are enshielded in the core-shell structure, which is effective to protect the active phase from sintering at high temperature, the core-shell structured Pd-Co₃O₄@SiO₂ catalyst is thus far superior in thermal stability against high temperature to the supported Pd/Co₃O₄@SiO₂ and Pd/Co₃O₄-SiO₂ catalysts.

Key words: Pd-Co₃O₄@SiO₂; lean methane; catalytic combustion; core-shell structure; thermal stability; self-assemble method

甲烷作为一种温室气体, 其全球增温潜能 (global warming potential, GWP) 是同量二氧化碳的 21 倍。人类活动排放的甲烷占甲烷排放量的 40%, 而煤矿开采则占人类活动甲烷排放量的 8%, 其中, 约 70% 来自于乏风瓦斯 (0.1% ~ 1.0%, 体积分数)^[1]。目前, 中国作为最大的煤炭生产和消费国, 其开采生产过程中甲烷的排放量占全球总排放量的 21.9%, 但甲烷的回收利用率极低。大量的乏风瓦斯被直接排放到大气中不仅造成能源浪费, 还导致了严重的温室效应。因此, 乏风瓦斯的安全治理和回收利用已成为亟待解决的重要问题。

乏风瓦斯由于甲烷含量少, 既难以富集, 又不能直接燃烧; 因此, 乏风气的高效回收利用一度成为世界性难题。目前, 甲烷催化燃烧方法因具有燃烧速率可控、起燃温度低、可以避免 NO_x 的生成以及能量利用率高等优点, 被认为是解决乏风瓦斯安全回收利用的最有效方法之一^[2]。常见的甲烷催化燃烧催化剂可分为贵金属型和非贵金属催化剂; 前者因其较高的低温活性、良好的抗硫中毒能力以及对反应器材质的要求较低等优点, 可能更具有应用前景^[3]。在常见的贵金属甲烷催化燃烧催化剂中, 催化活性顺序为 Pd > Rh > Pt^[4]。通常将钯负载到具

收稿日期: 2015-03-09; 修回日期: 2015-05-18。

基金项目: 国家自然科学基金 (21227002); 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA07060300); 山西省科技攻关项目 (MQ2014-11, MQ2014-11); 山西省自然科学基金 (2012021005-3)。

联系作者: 吴志伟、秦张峰, Tel: (0351) 4046092; Fax: (0351) 4041153; E-mails: wuzhiwei@sxicc.ac.cn (Wu); qzhf@sxicc.ac.cn (Qin)。

有大比表面积的载体上如 Al₂O₃^[5-7]、SiO₂^[8] 及 SiC^[9] 等,并采用控制形貌^[10] 及掺杂一种或多种金属^[11-14] 等手段,调整活性组分与载体间的相互作用,以增强 Pd 催化剂的低温活性。然而,由于甲烷催化燃烧操作的温度波动范围通常较大,而负载型钯基催化剂高温热稳定性差,活性组分在温度高于 600 °C 的条件下极易发生迁移和表面团聚,在长期使用过程中易随着反应温度的波动而失活^[15]。

Cargnello 等^[13] 认为,采用核-壳结构是提高贵金属催化剂高温热稳定性的有效办法,并采用大分子诱导自组装法制备了一种 Pd@CeO₂/Al₂O₃ 核-壳结构催化剂;该催化剂不仅具有良好的甲烷低温催化燃烧活性(完全转化温度低于 400 °C),而且具有良好的热稳定性(当反应温度高达 850 °C 时甲烷转化率仍保持在 100%)。然而,该文献报道的制备方法较为繁琐,大规模工业应用仍难以实现。

研究采用简单易行的自组装法制备了一种具有核-壳结构的 Pd-Co₃O₄@SiO₂ 催化剂,对其低浓度甲烷燃烧催化性能进行了研究;同时与具有相同组分不同结构的负载型 Pd/Co₃O₄-SiO₂ 及 Pd/Co₃O₄@SiO₂ 催化剂进行了比较研究,并借助 XRD、BET、TEM、H₂-TPR 等表征手段分析了 Pd-Co-Si 系列催化剂结构与其甲烷燃烧催化性能之间的有机联系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

所用试剂为硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O, 国药集团化学试剂有限公司),浓盐酸(HCl, 太原化肥厂化学试剂厂),六次甲基四胺(HMT, 天津市天利化学试剂有限公司),聚乙烯吡咯烷酮(PVP, M = 58000, 天津市兴复精细化工研究所),原硅酸四乙酯(TEOS, 国药集团化学试剂有限公司),过氧化氢(H₂O₂, 30%, 国药集团化学试剂有限公司),氯化钯(PdCl₂, 国药集团化学试剂有限公司);均为分析纯。

Co₃O₄@SiO₂ 载体(Co₃O₄ 为核、SiO₂ 为壳)的制备:50 mL 的 HMT 水溶液(0.5 mol/L)与 200 mL 的 Co(NO₃)₂·6H₂O 乙醇溶液(0.02 mol/L)混合均匀后,搅拌下加入 2.00 g PVP 和 80 mL H₂O₂ 溶液(质量分数为 3.0%);混合溶液在 60 °C 下反应 12 h,得到含 Co₃O₄ 的溶胶,然后逐滴加入 3.68 g 的 TEOS,60 °C 下继续反应 48 h。将沉淀物过滤洗涤,在 60 °C 下干燥 5 h 后,于空气中 550 °C 下焙烧 6 h^[16]。

Pd-Co₃O₄@SiO₂ 催化剂(Pd-Co₃O₄ 为核、SiO₂ 为壳)的制备:首先按前面所述方法配置 Co₃O₄ 溶

胶,再将用盐酸配制的 H₂PdCl₄ 溶液加入定量的 PVP 后,用 NaBH₄ 溶液还原后,逐滴加入上述 Co₃O₄ 溶胶中;不断搅拌,60 °C 下反应 8 h 后逐滴加入 TEOS,60 °C 下继续反应 48 h。将沉淀物过滤洗涤,60 °C 下干燥 5 h 后,于空气中 550 °C 焙烧 6 h。

Pd/Co₃O₄@SiO₂ 催化剂(以 Co₃O₄@SiO₂ 为载体、通过浸渍 H₂PdCl₄ 溶液得到的负载型催化剂)的制备:用等体积的 H₂PdCl₄ 溶液浸渍前面得到的 Co₃O₄@SiO₂ 载体,110 °C 干燥 6 h 后,于空气中 500 °C 下焙烧 4 h。

Pd/Co₃O₄-SiO₂ 催化剂(Pd 负载在 Co₃O₄-SiO₂ 复合载体上^[1]):用等体积浸渍法将 Co(NO₃)₂ 溶液浸渍到 SiO₂ 载体后,烘干,500 °C 焙烧 4 h,制得掺杂钴的复合载体 Co₃O₄-SiO₂;然后再将 H₂PdCl₄ 溶液等体积浸渍到 Co₃O₄-SiO₂ 复合载体上,110 °C 烘干,于空气中 500 °C 下焙烧 4 h。

以上所有催化剂中 Pd 的负载量均为 1.0%, Co 含量为 18.0%。

1.2 催化剂的表征

采用 BELSORP-max 物理吸附仪(日本拜尔公司)测定催化剂在 -196 °C 下 N₂ 吸附等温线,用 BET 公式计算样品的比表面积。吸附前催化剂样品在 300 °C 下在线真空脱气处理 8 h。

程序升温还原(H₂-TPR)在天津先权多功能 TP-5000 型吸附仪上进行。样品装填量为 50 mg(40~60 目),500 °C 下分别用空气和氩气流(30 mL/min)进行吹扫清洗。降至室温后,切换到还原气(体积分数,10% H₂-Ar, 30 mL/min),以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 800 °C,由热导池(TCD)检测升温过程中的氢气消耗量。

X 射线衍射(XRD)物相分析在日本理学 D/max-γA 型旋转阳极 X 射线衍射仪上进行。管电压 30 kV,管电流 15 mA,射线源为 Cu Kα(λ = 0.154 6 nm),Ni 滤波片。石墨单色器,5°~85°扫描,步长 0.02°,扫描速率 4(°)/min。

透射电镜照片(TEM & HRTEM)在 JEM2010 型高分辨透射电子显微镜上取得,工作电压为 200 kV。样品首先用无水乙醇经超声波分散均匀后,滴在铜网碳支持膜上,置于空气中风干后放入电镜内进行观测。

1.3 催化剂的活性测试

甲烷催化燃烧反应评价在常压微型固定床反应器上进行。石英管反应器,内径为 6 mm,催化剂颗粒粒径 40~60 目,每次用量 200 mg,用 600 mg 石英

砂均匀稀释。反应气的组成为 $V(\text{CH}_4) : V(\text{air}) = 1 : 99$, 空速为 $30\,000 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。活性评价以程序升温反应的方式进行, 升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 催化活性用甲烷转化率为 10%、50% 和 90% 所需的温度 t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 表示。反应尾气经过六通阀在线取样、气相色谱仪 (Shimadzu GC-2014C) 分析, 炭分子筛柱, H_2 为载气; 产物 CO 和 CO_2 经色谱柱分离后由甲烷转化器转化为甲烷、经氢火焰检测器 (FID) 检测分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

图 1 为不同方法制备的结构各异的 Pd-Co-Si 系列三种催化剂 (即 $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 、 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, Pd 负载量为 1.0%、Co 含量为 18.0%) 的甲烷催化燃烧活性。由图 1 可知, 催化剂结构对其低浓度甲烷燃烧催化活性具有较大影响。浸渍在 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 复合氧化物载体上的 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂在 $337 \text{ }^\circ\text{C}$ 时甲烷转化率达 50%, $425 \text{ }^\circ\text{C}$ 实现甲烷完全转化。浸渍在核-壳结构 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 载体上的 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 催化剂在 $364 \text{ }^\circ\text{C}$ 时甲烷转化率达 50%, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 实现甲烷完全转化, 其活性明显弱于负载型的 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂; 这可能是由于 Pd 负载在 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 核-壳外侧, 无法与核芯内部的 Co_3O_4 形成强相互作用,

从而导致该 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 催化剂的活性较差。而当 Pd 与 Co_3O_4 同时位于核-壳结构内部时, $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 催化剂的活性则明显提高, $327 \text{ }^\circ\text{C}$ 下甲烷转化率即达 50%, $425 \text{ }^\circ\text{C}$ 实现甲烷完全转化, 与普通负载型的 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 起燃曲线类似。这说明了 Pd 与 Co 活性物种之间的强相互作用是 Pd-Co-Si 系列催化剂具有高活性的主要原因, 而核-壳催化剂的结构设计不会牺牲其催化活性。

为了研究高温对不同结构催化剂甲烷催化燃烧性能影响, 将以上三种结构的催化剂在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 后, 继续用程序升温反应测试其活性。由图 1 还可知, 高温焙烧后的两种负载型 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-800}$ 和 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-800}$ 催化剂的活性明显降低, 甲烷转化率达 50% 的温度 (t_{50}) 分别从原来的 364 和 $337 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 579 和 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上。而在高温焙烧后的核-壳结构 $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-800}$ 催化剂上, 甲烷转化率达 50% 的温度 (t_{50}) 从原来的 $327 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $422 \text{ }^\circ\text{C}$, $473 \text{ }^\circ\text{C}$ 下甲烷转化率达 90%, 活性比新鲜催化剂略有降低, 但降低幅度明显低于两种负载型催化剂。这些结果表明, 核-壳结构可以明显提高 $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 催化剂的抗高温烧结能力, 而 Pd 负载在复合氧化物 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 载体表面及核-壳结构 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 载体表面的催化剂不具备这种能力, 高温环境下极易烧结失活。

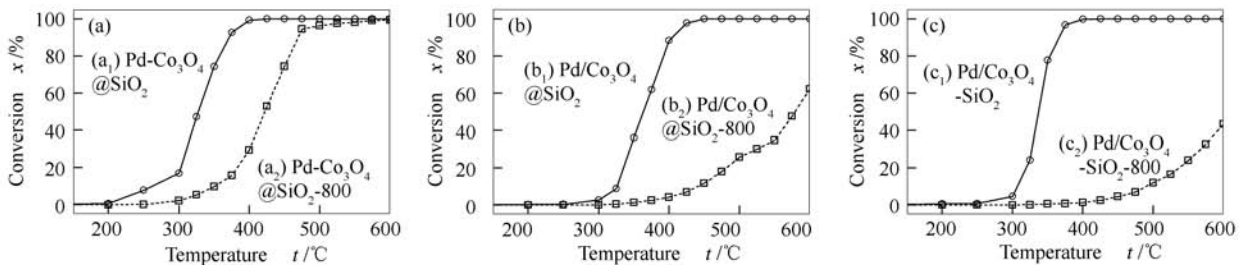


图 1 不同结构 Pd-Co-Si 系列新鲜催化剂和 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h 后老化催化剂的甲烷催化燃烧活性

Figure 1 A comparison of the fresh Pd-Co-Si catalysts with different structures and the aged ones after calcination at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h in their catalytic activity in lean methane combustion

- (a): $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$; (b): $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$; (c): $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$; (a₁): fresh $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$;
 (a₂): aged $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-800}$; (b₁): fresh $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$; (b₂): aged $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-800}$;
 (c₁): fresh $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$; (c₂): aged $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-800}$

the light-off tests for lean methane combustion were carried out at a heating rate of $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,
 in a feed of 1% methane in air with a space velocity of $30\,000 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$

2.2 催化剂的表征

图 2 为三种不同结构的新鲜催化剂和 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h 后老化催化剂的 TEM 照片。由图 2 可知, $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 催化剂呈现核-壳结构, 且核-壳结构的整体直径为 30 nm 左右, 其核芯 Co_3O_4 的直径

为 10 nm 左右、 SiO_2 壳层厚为 10 nm 左右 (图 2 (a₁)); 在高倍透射电镜下, 观测到核芯具有特征长度为 0.286 nm 的 Co_3O_4 (220) 晶面以及依附在 Co_3O_4 核芯处的特征长度为 0.264 nm 的 PdO (101) 特征衍射晶面。 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温焙烧 5 h 后 (图 2 (a₂)),

Pd-Co₃O₄@SiO₂ 催化剂仍保留完整的核-壳结构, SiO₂ 的壳层厚度和核芯 Co₃O₄ 及 PdO 物种尺寸均无出现明显变化,说明由于 SiO₂ 壳层的保护作用使得 Pd 和 Co 等活性物种不易聚集长大,具有较强的

抗高温烧结能力和较好的热稳定性;这也是 Pd-Co₃O₄@SiO₂ 在 800 °C 高温处理后仍具有较高的甲烷催化氧化活性的主要原因。

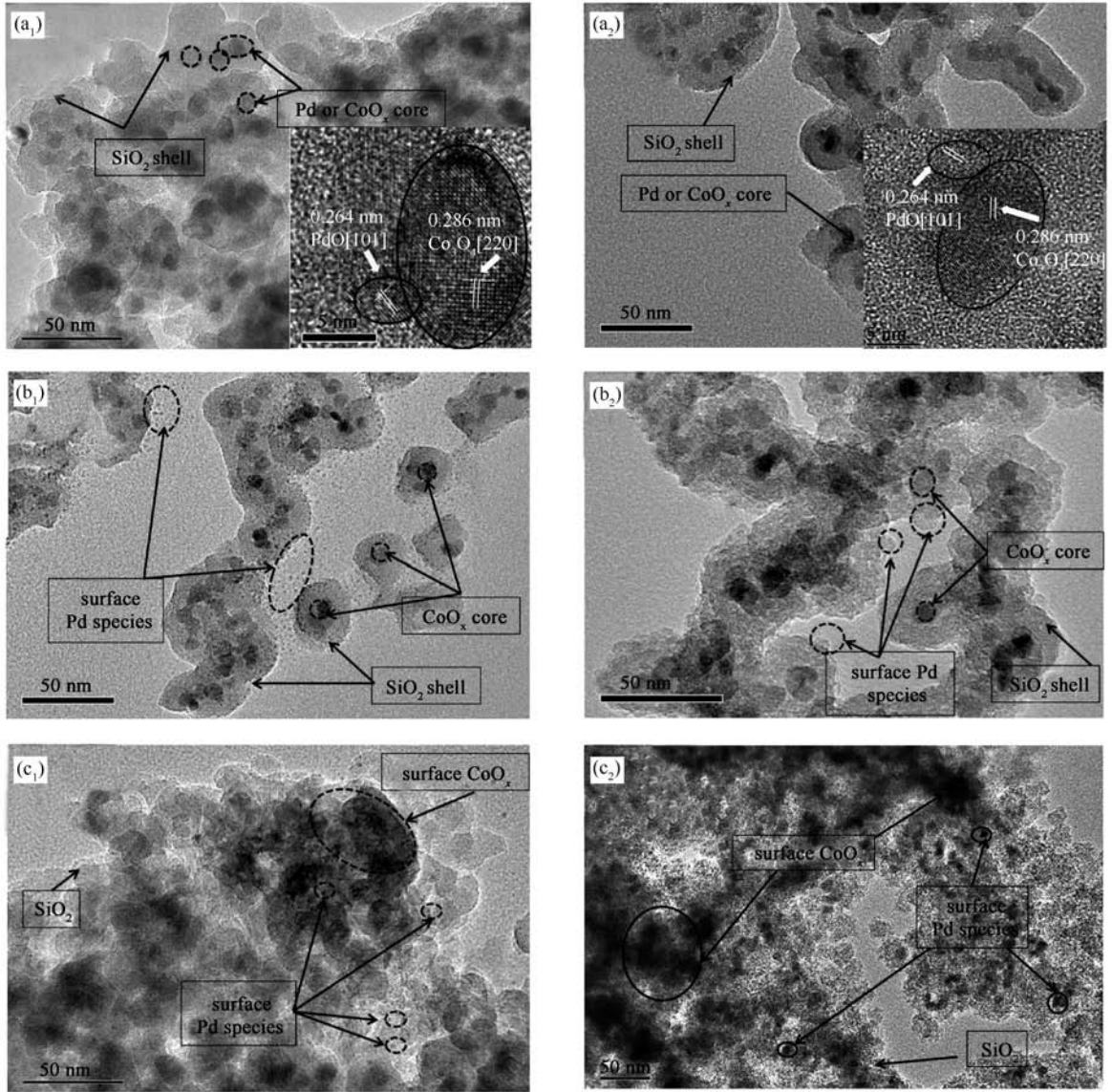


图2 不同结构Pd-Co-Si系列新鲜催化剂和800 °C下焙烧5 h后老化催化剂的TEM照片

Figure 2 TEM images of the fresh Pd-Co-Si catalysts with different structures and the aged ones after calcination at 800 °C for 5 h

(a₁): fresh Pd-Co₃O₄@SiO₂; (a₂): aged Pd-Co₃O₄@SiO₂-800; (b₁): fresh Pd/Co₃O₄@SiO₂; (b₂): aged Pd/Co₃O₄@SiO₂-800; (c₁): fresh Pd/Co₃O₄-SiO₂; (c₂): aged Pd/Co₃O₄-SiO₂-800

由图2(b)可知,新鲜的Pd/Co₃O₄@SiO₂ 催化剂中的Pd活性物种均匀地分散于Co₃O₄@SiO₂ 载体的外表面上,平均粒径为2.0~3.0 nm(图2(b₁)).而当该催化剂在800 °C下焙烧5 h后(图2(b₂)),Pd物种明显长大,而核芯的CoO_x粒径变化并不明显。这说明,没有SiO₂壳层的保护作用,Pd物种烧结长大是该催化剂在高温下活性明显下降的

主要原因。

由图2(c)可知,对于新鲜的普通负载型Pd/Co₃O₄-SiO₂ 催化剂,Pd物种高度分散于载体表面上,粒径小于2 nm(图2(c₁)).而当该催化剂经800 °C处理5 h后(图2(c₂)),Pd物种粒径长大至5 nm以上,说明负载型Pd/Co₃O₄-SiO₂ 催化剂在高温下活性降低的主要原因也是由于Pd颗粒烧结长大

大导致的。

通过以上对不同结构的 Pd-Co-Si 系列新鲜催化剂和 800 °C 下焙烧 5 h 后的催化剂的甲烷催化燃烧活性对比研究可以发现,当 Pd 物种位于 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 载体外侧时,由于 Pd 和 Co 物种之间没有强相互作用,因此, $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的活性要低于普通负载型的 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 催化剂和 Pd、Co 同时位于核芯位置的核-壳结构 $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 催化剂。而核-壳结构 $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 催化剂不仅保持了与普通负载型 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 催化剂相似的催化活性,其核-壳结构还能有效地保护核芯 Pd 和 Co 活性物种,避免其高温烧结,因而具有更高的热稳定性。

图 3 为三种不同结构新鲜催化剂和 800 °C 焙烧 5 h 后老化催化剂的 XRD 谱图;图中位于 31.3° 、 36.9° 、 44.9° 、 55.7° 、 59.4° 和 65.3° 的衍射峰分别归属于尖晶石型 Co_3O_4 的 (200)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面^[17]。位于 $20^\circ \sim 30^\circ$ 的宽化峰为无定型 SiO_2 衍射峰,而在 33.6° 处的峰可归于 PdO 的 (101) 特征衍射峰^[18]。由图 3 可知,负载型的 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 催化剂高温焙烧前无明显的 PdO 衍射峰,说明此时 Pd 物种高度分散于催化剂表面;而高温焙烧后则出现明显的 PdO 峰,说明 Pd 物种高温下发生了烧结团聚现象。新鲜的 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 催化剂无明显的 PdO 衍射峰,说明 PdO 的晶粒粒径较小;800 °C 焙烧后 PdO 特征衍射峰出现,也说明高温导致了 PdO 的积聚长大。新鲜的核-壳结构 $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 催化剂无明显的 PdO 衍射峰存在,说明 PdO 的晶粒粒径较小;800 °C 焙烧后,其结构与焙烧前的催化剂基本一致,这是因为 SiO_2 壳层的包覆有效地抑制了 PdO 在焙烧过程中的烧结,因而具有较强的抗高温能力。这些与前面的活性表征和 TEM 测试结果一致。

表 1 为三种不同结构 Pd-Co-Si 催化剂在 800 °C 焙烧前后比表面积、孔体积及催化活性的变化。由表 1 可知,核-壳 $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 催化剂的比表面积最大,为 $309.8 \text{ m}^2/\text{g}$,这是由于 TEOS 水解生成的 SiO_2 壳层包裹在 PVP 保护的 $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 核芯周围,在催化剂焙烧过程中 PVP 被除去同时在 SiO_2 壳层中形成了很多微小孔道。Pd 活性物种位于外侧的 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 催化剂的比表面积次之,为 $273.3 \text{ m}^2/\text{g}$,这可能是因为 Pd 的前驱体 H_2PdCl_4 溶

液的 pH 值为 1 ~ 2,导致壳层及其孔道部分被强酸腐蚀破坏,造成其比表面积比 $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 催化剂的有所减小。等体积浸渍制备的 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 复合载体的比表面积最小,为 $151.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

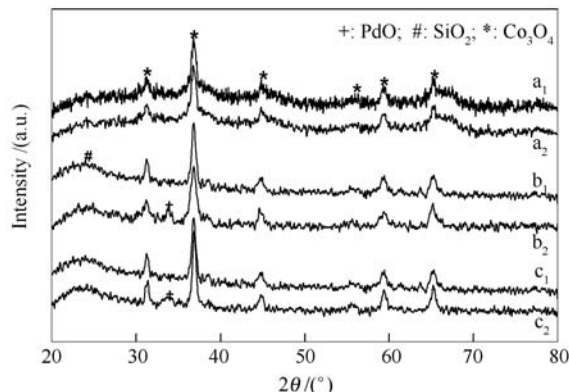


图 3 不同结构 Pd-Co-Si 系列新鲜催化剂和 800 °C 下焙烧 5 h 后老化催化剂的 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns of the fresh Pd-Co-Si catalysts with different structures and the aged ones after calcination at 800 °C for 5 h

- a₁: fresh $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$; a₂: aged $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2-800$;
b₁: fresh $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$; b₂: aged $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2-800$;
c₁: fresh $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$; c₂: aged $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2-800$

当各种催化剂经 800 °C 高温处理 5 h 后, $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 催化剂的比表面积从 $309.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $239.9 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容从 $0.50 \text{ m}^3/\text{g}$ 下降至 $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$,而 XRD 和 TEM 表明 PdO 颗粒未明显长大;这说明 SiO_2 壳层孔道经高温烧结变小可能是 $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 催化剂活性下降的主要原因。负载在 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 核-壳载体上的 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 催化剂,在 800 °C 焙烧前后比表面积和孔容下降的幅度最大,比表面积从 $273.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $149.3 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容从 $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$,同时 XRD 和 TEM 显示 PdO 颗粒出现明显长大;因此,孔容及比表面积下降及 Pd 颗粒长大是这类催化剂活性出现大幅下降的主要原因。普通浸渍法得到的负载型 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 催化剂高温焙烧前后比表面积及孔容变化甚小,但是其活性下降幅度最大;结合 XRD 和 TEM 表征,说明活性组分的烧结是其活性下降的最主要原因。显然,这三种不同结构 Pd-Co-Si 催化剂的抗高温能力顺序为: $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 > \text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 > \text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 。

表1 不同结构的Pd-Co-Si系列新鲜催化剂和800℃下焙烧5h后老化催化剂的比表面积、孔体积及催化活性

Table 1 A comparison of the fresh Pd-Co-Si catalysts with different structures and the aged ones after calcination at 800 °C for 5 h in their textural properties and catalytic activity in lean methane combustion

Catalyst	$A/(m^2 \cdot g^{-1})$		$v_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$		$t_{10}/^\circ C$		$t_{50}/^\circ C$	
	fresh	aged	fresh	aged	fresh	aged	fresh	aged
Pd-Co ₃ O ₄ @SiO ₂	309.8	239.9	0.50	0.41	260	350	327	422
Pd/Co ₃ O ₄ @SiO ₂	273.3	149.3	0.46	0.27	321	440	364	579
Pd/Co ₃ O ₄ -SiO ₂	151.6	148.0	0.60	0.58	303	491	337	>600

note: A_{BET} and v_p are the surface area and pore volume, respectively, determined by nitrogen physisorption. t_{10} and t_{50} are the temperatures corresponding to methane conversions of 10% and 50% in the light-off tests, respectively; The light-off tests for lean methane combustion were carried out at a heating rate of 2 °C/min, in a feed of 1% methane in air with a space velocity of 30 000 mL/g·h). To get the aged catalyst, the fresh catalyst was heated from room temperature to 800 °C at a ramp of 10 °C/min and then calcined in air at 800 °C for 5 h

图4为三种不同结构Pd-Co-Si催化剂800℃焙烧前后及其对应载体的H₂-TPR谱图。由图4(a)可知,Co₃O₄-SiO₂复合氧化物载体在271.6和352.1℃位置存在α和β两个还原峰(图4(a₁)),其中,α还原峰归属于Co₃O₄→CoO的还原,β还原峰的归属于CoO→Co的还原。当金属Pd负载于该载体上,催化剂的还原峰向低温方向移动(图4(a₂)),位于110.3℃位置的还原峰归属于PdO的还原及Co₃O₄→CoO的还原,而位于241.5℃的还原峰则归属于CoO→Co的还原。可以看出,由于

金属Pd和载体中的Co物种存在强相互作用,金属Pd的加入诱使Co物种更易给出电子,CoO_x物种更易被还原,从而使Pd/Co₃O₄-SiO₂催化剂具有十分优异的氧化还原和低温甲烷催化氧化性能。而当该催化剂800℃高温处理5h后,还原峰向高温方向移动,其中,α还原峰(Co₃O₄→CoO)升至181.3℃,β还原峰(CoO→Co)升至338.0℃;这可能是由于高温焙烧导致活性Pd物种及Co物种的烧结,从而导致其氧化还原能力变弱,催化剂活性急剧下降。

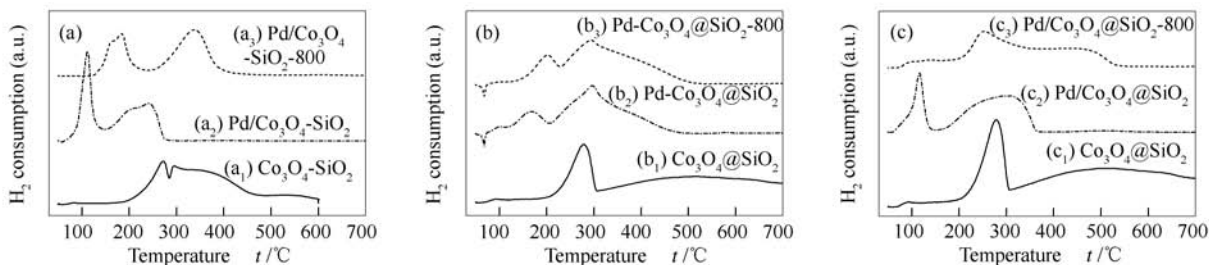
图4 不同结构Pd-Co-Si系列新鲜催化剂和800℃下焙烧5h后老化催化剂的H₂-TPR谱图

Figure 4 H₂-TPR profiles of the fresh Pd-Co-Si catalysts with different structures and the aged ones after calcination at 800 °C for 5 h

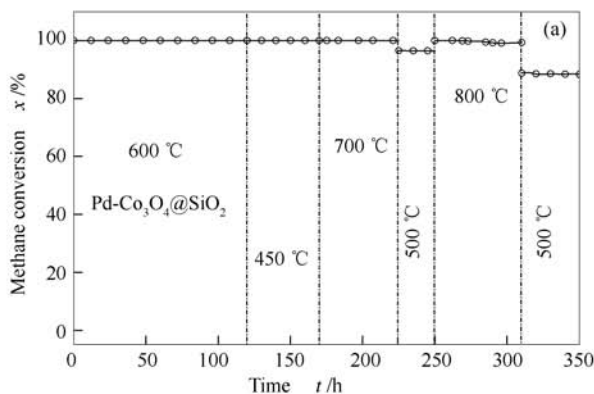
a₁: Co₃O₄-SiO₂; a₂: fresh Pd/Co₃O₄-SiO₂; a₃: aged Pd/Co₃O₄-SiO₂-800; b₁/c₁: Co₃O₄@SiO₂; b₂: fresh Pd-Co₃O₄@SiO₂; b₃: aged Pd-Co₃O₄@SiO₂-800; c₂: fresh Pd/Co₃O₄@SiO₂; c₃: aged Pd/Co₃O₄@SiO₂-800

由图4(b)可知,核壳结构的Co₃O₄@SiO₂载体和负载型的Co₃O₄-SiO₂复合载体具有相似的α还原峰(Co₃O₄→CoO),Co₃O₄@SiO₂的β还原峰(CoO→Co)位于522.2℃,明显高于Co₃O₄-SiO₂的352.1℃(图4(b₁));这说明SiO₂壳层抑制了Co²⁺的进一步还原^[16]。Pd物种和Co物种同时被SiO₂壳层包覆后,Pd-Co₃O₄@SiO₂催化剂的还原峰向低温方向移动(图4(b₂)),但其偏移幅度小于负载型的Pd/Co₃O₄-SiO₂。800℃处理5h,Pd-Co₃O₄@SiO₂-800的Pd物种还原峰和α还原峰(Co₃O₄→

CoO)从165.7℃小幅偏移至199.5℃(图4(b₃)),低于Pd/Co₃O₄-SiO₂-800的偏移幅度;同时,Pd-Co₃O₄@SiO₂-800位于294.5℃的β还原峰(CoO→Co)位置几乎未变。这再次说明了核壳结构有利于保护Co和Pd物种,维持Pd和Co活性物种之间的强相互作用和Pd-Co₃O₄@SiO₂催化剂的氧化还原能力;这也是其具备较高热稳定性的主要原因。

图4(c)为Pd负载于Co₃O₄@SiO₂载体外表面的Pd/Co₃O₄@SiO₂催化剂高温焙烧前后H₂-TPR

谱图。该催化剂也显示两个明显的还原峰(图4(c₂)),但位于116.3℃还原峰归属于由于Pd物种的还原和氢溢流导致的一部分Co₃O₄的α还原峰(Co₃O₄→CoO),位于307.5℃的还原峰为剩余部分的Co₃O₄的还原峰和β还原峰(CoO→Co)。与Pd/Co₃O₄-SiO₂催化剂相比可以看出,两种催化剂的还原峰位置差异较大,这可能是由于Pd位于核壳结构的外侧,无法与核壳内部的Co物种形成强相互作用,从而导致其Co物种的难以被还原。当Pd/Co₃O₄@SiO₂催化剂800℃焙烧以后(图4(c₃)),116.3℃还原峰消失,在249.0和465.6℃出现了类似于Co₃O₄@SiO₂载体的α还原峰(Co₃O₄→CoO)和β还原峰(CoO→Co)。这说明Pd位于核壳结构外侧时,由于无法与核壳内部的Co物种发生强相互作用,氧化还原能力较弱,且Pd容易烧结,



导致Pd/Co₃O₄@SiO₂催化剂的高温下稳定性较差。

2.3 催化剂抗温度波动稳定性

图5比较了核壳型Pd-Co₃O₄@SiO₂催化剂和负载型Pd/Co₃O₄-SiO₂催化剂的抗温度波动稳定性。由图5可知,具有核壳结构的Pd-Co₃O₄@SiO₂催化剂在600℃反应120h后,反应温度降至450℃后其活性仍与新鲜催化剂相当;当催化剂在700℃高温下反应55h后再降温至500℃后,催化剂活性出现轻微降低,转化率降至96.5%。继续将反应温度升高至800℃反应60h后再降温至500℃后,转化率降低至90.0%左右。氮气吸附测试表明,Pd-Co₃O₄@SiO₂催化剂高温处理后比表面积和孔体积有所减小,而XRD和TEM表明PdO颗粒未明显长大,这说明SiO₂壳层孔道经高温烧结变小可能是Pd-Co₃O₄@SiO₂催化剂活性下降的主要原因。

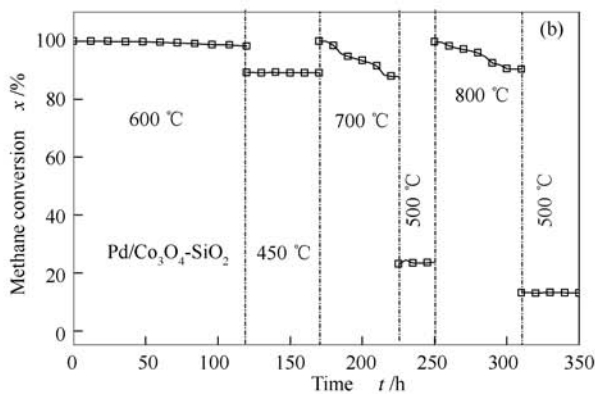


图5 不同结构Pd-Co-Si系列催化剂的抗温度波动稳定性

Figure 5 Thermal stability of the Pd-Co-Si catalysts with different structures in lean methane combustion

(a): Pd-Co₃O₄@SiO₂; (b): Pd/Co₃O₄-SiO₂

the reactions were conducted in a feed of 1% methane in air with a space velocity of 30 000 mL/(g·h)

与此相反,负载型Pd/Co₃O₄-SiO₂催化剂在600℃下反应120h后再降温至450℃,催化剂的活性就有所降低,甲烷转化率降至90.0%左右。当反应温度继续升高至700℃反应55h,期间甲烷转化率出现了明显的降低。随后再将反应温度降回500℃,Pd/Co₃O₄-SiO₂催化剂上甲烷的转化率已降低至23.0%左右。继续将反应温度就提升至800℃后,其活性下降规律与700℃下相似;再将反应温度降至500℃时,甲烷转化率降低至13.0%,催化剂已基本失活。

从以上对比结果可以看出,核-壳型Pd-Co₃O₄@SiO₂催化剂具有优异的抗高温和抗温度波动等特性,800℃下长期使用仍有较高的催化活性。负载型Pd/Co₃O₄-SiO₂催化剂在600℃下活性就会逐渐降低,700℃以上活性降低就更加明显,其耐高温

和抗温度波动能力较差;XRD、BET、H₂-TPR标准结果显示,Pd和CoO_x活性物种的烧结是负载型催化剂失活的主要原因。

除了Pd活性物种的烧结,Pd的价态变化也被认为是Pd基贵金属催化剂失活的重要原因之一。一般认为,PdO是甲烷催化燃烧的主要活性中心,高温条件下PdO会受热分解变成Pd⁰,这也是催化剂活性降低的重要原因^[12,14]。针对此失活现象,加入可变价态的Ce、Zr、Co等金属氧化物可明显降低由于Pd价态降低造成的失活,其原因就在于这些变价金属一般具有较强的活化氧能力,可以较好地稳定Pd²⁺。然而该类金属的促进作用是有限的,因为这些金属氧化物组分在高温条件下也会出现明显的烧结现象。在本工作中,TEM、XRD和BET等表征结果表明,核-壳型Pd-Co₃O₄@SiO₂催化剂不仅能够

有效防止 Pd 物种和 Co 物种的高温烧结,同时 H₂-TPR 表征结果还显示,核壳结构能够增强催化剂的氧化还原能力,更好地稳定 Pd²⁺物种,从而实现了催化剂的高活性和高热稳定性,具体见图 6。

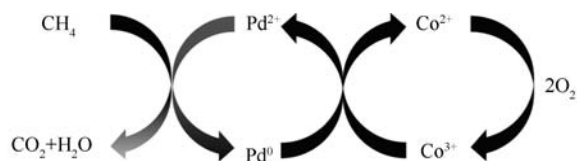


图 6 Pd-Co₃O₄@SiO₂ 催化剂上甲烷催化氧化反应机理
Figure 6 Proposed mechanism for catalytic combustion of lean methane over Pd-Co₃O₄@SiO₂ catalyst

3 结论

用自组装法制备了一种具有核-壳结构的 Pd-Co₃O₄@SiO₂ 催化剂,对其低浓度甲烷催化燃烧性

参考文献

- [1] WANG B, QIN Z F, WANG G F, WU Z W, FAN W B, ZHU H Q, LI S N, ZHANG Y G, LI Z K, WANG J G. Catalytic combustion of lean methane at low temperature over palladium on a CoO_x-SiO₂ composite support[J]. Catal Lett, 2013, **143**(5): 411-417.
- [2] 王珂,林志娇,江志东. 甲烷催化燃烧整体型催化剂研究进展[J]. 天然气化工, 2009, **34**(1): 71-78.
(WANG Ke, LIN Zhi-jiao, JIANG Zhi-dong. Progress in monolithic catalysts for catalytic combustion of methane[J]. Nat Gas Chem Ind, 2009, **34**(1): 71-78.)
- [3] 王胜,高典楠,张纯希,袁中山,张朋,王树东. 贵金属甲烷燃烧催化剂[J]. 化学进展, 2008, **20**(6): 789-797.
(WANG Sheng, GAO Dian-nan, ZHANG Chun-xi, YUAN Zhong-shan, ZHANG peng, WANG Shu-dong. Low-temperature catalytic combustion of methane over noble metal catalyst[J]. Prog Chem, 2008, **20**(6): 789-797.)
- [4] LYUBOVSKY M, SMITH L L, CASTALDI M, KARIM H, NENTWICK B, ETEMAD S, LAPUERRE R, PFEFFERLE W C. Catalytic combustion over platinum group catalysts; Fuel-lean versus fuel-rich operation[J]. Catal Today, 2003, **83**(1/4): 71-84.
- [5] 邓积光,刘雨溪,张磊,戴洪兴. 天然气催化燃烧催化剂的研究进展(上)[J]. 石油化工, 2013, **42**(1): 1-7.
(DENG Ji-guang, LIU Yu-xi, ZHANG Lei, DAI Hong-xing. Advancements in catalysts for catalytic combustion of natural gas[J]. Petrochem Technol, 2013, **42**(1): 1-7.)
- [6] THEVENIN P O, ALCALDE A, PETERSSON L J, JARAS S G, FIERRO J. Catalytic combustion of methane over cerium-doped palladium catalysts[J]. J Catal, 2003, **215**(1): 78-86.
- [7] DEMOULIN O, CLEF B L, NAVEZ M, RUIZ P. Combustion of methane, ethane and propane and of mixtures of methane with ethane or propane on Pd/γ-Al₂O₃ catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2008, **344**(1/2): 1-9.
- [8] PECCHI G, REYES P, CONCHA I, FIERRO J. Methane combustion on Pd/SiO₂ sol gel catalysts[J]. J Catal, 1998, **179**(1): 309-314.
- [9] GUO X N, ZHI G J, YAN X Y, JIN G Q, GUO X Y, BRAULT P. Methane combustion over Pd/ZrO₂/SiC, Pd/CeO₂/SiC, and Pd/Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂/SiC catalysts[J]. Catal Commun, 2011, **12**(10): 870-874.
- [10] HU L H, PENG Q, LI Y D. Selective synthesis of Co₃O₄ nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion[J]. J Am Chem Soc, 2008, **130**(48): 16136-16237.
- [11] KRAIKUL N, JITKARNKA S, LUENGNARUEMITCHAI A. Catalytic methane combustion on Pd-Pt-La catalysts and their surface models [J]. Appl Catal B: Environ, 2005, **58**(1/2): 143-152.
- [12] PERSSON K, ERSSON A, JANSSON K, IVERLUND N, JARAS S. Influence of co-metal on bimetallic palladium catalysts for methane combustion[J]. J Catal, 2005, **231**(1): 139-150.
- [13] CARGNELLO M, JAEN J J D, GARRIDO J C H, BAKHMUTSKY K, MONTINI T, GAMEZ J J C, GORTE R J, FORNASIERO P. Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO₂ subunits on functionalized Al₂O₃[J]. Science, 2012, **337**(6095): 713-717.
- [14] FERRER V, FINOL D, RADRIGUEZ D, DOMINGUEZ F, SOLANO R, ZARRAGA J, SANCHEZ J. Chemical characterization and catalytic activity of Pd-supported catalysts on Pd/Ce_{0.39}Zr_{0.61}O_x/SiO₂ [J]. Catal Lett, 2009, **132**(1/2): 292-298.
- [15] FARRAUTO R J, HOBSON M C, KENNELLY T, WATERMAN E M. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane[J]. Appl Catal A: Gen, 1992, **81**(2): 227-237.
- [16] ZENG B, HOU B, JIA L T, WANG J G, CHEN C B, LI D B, SUN Y H. The intrinsic effects of shell thickness on the Fischer-Tropsch synthesis over core-shell structured catalysts[J]. Catal Sci Technol, 2013, **3**(12): 3250-3255.
- [17] ZAVYALOVA U, SCHOLZ P, ONDRUSCHKA B. Influence of cobalt precursor and fuels on the performance of combustion synthesized Co₃O₄/γ-Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane[J]. Appl Catal A: Gen, 2007, **323**: 226-233.
- [18] LIN W, LIN L, ZHU Y X, XIE Y C, SCHEURELL K, KERNNITZ E. Novel Pd/TiO₂-ZrO₂ catalysts for methane total oxidation at low temperature and their ¹⁸O-isotope exchange behavior[J]. J Mol Catal A, 2005, **226**(2): 263-268.

能进行了研究,并与其他两种组成相同但结构不同的负载型 Pd/Co₃O₄@SiO₂ 和 Pd/Co₃O₄-SiO₂ 催化剂的甲烷催化燃烧性能进行了比较。

研究表明,核-壳结构 Pd-Co₃O₄@SiO₂ 催化剂不仅保持了与普通负载型的 Pd/Co₃O₄-SiO₂ 催化剂相似的催化活性,其核-壳结构还能有效地保护核芯 Pd 和 Co 活性物种,在高温下其稳定性明显优于负载型催化剂。SiO₂ 壳内的 PdO 与 CoO_x 之间的强相互作用,使得核-壳型 Pd-Co₃O₄@SiO₂ 对低浓度甲烷燃烧具有优异的催化活性。同时,与负载型 Pd/Co₃O₄-SiO₂ 及 Pd/Co₃O₄@SiO₂ 催化剂相比,核-壳型 Pd-Co₃O₄@SiO₂ 催化剂经 800 °C 煅烧后仍能保持较好的核-壳结构,有效地避免了 Pd 和 Co 活性物种的高温烧结,因而具有更高的热稳定性和抗温度波动性能。