

异质结构 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 阵列的 制备与析氧性能研究

孙志裕, 黄小琴, 刘国强*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:采用简单的两步水热法和退火处理在泡沫镍上制备出异质结构 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 阵列 ($\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$)。结果表明, $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 比 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 拥有更大的活性面积和更优异的电催化析氧性能, 主要是由于其 3D 异质结构和协同作用。 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 纳米阵列在 1 mol/L KOH 溶液中和 50 mA/cm² 电流密度下的析氧过电位仅为 253 mV, 塔菲尔斜率为 59 mV/dec, 并且表现出优异的析氧稳定性。

关键词:复合材料; $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$; 异质结构; 析氧反应

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)03-0202-05

DOI: 10.16660/j.cnki.issn.0253-4320.2021.03.040

Preparation of heterostructured $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ arrays and their oxygen evolution property

SUN Zhi-yu, HUANG Xiao-qin, LIU Guo-qiang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A simple two-step hydrothermal method and annealing process are used to prepare heterostructured $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ arrays on nickel foam. Thanks to its 3D heterostructure and synergy effect, $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ has a higher specific surface area and better electrocatalytic oxygen evolution performance than $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$. The as-prepared $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ presents excellent oxygen evolution stability, achieving a low overpotential of 253 mV at 50 mA cm⁻² with a Tafel slope of 64 mV dec⁻¹ in 1 M KOH solution. Therefore it has good application prospects as catalysts for oxygen evolution reaction.

Key words: hybrid materials; $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$; heterostructure; oxygen evolution reaction

氢气作为新型绿色能源成为传统化石燃料的潜在替代品。电化学水分解包括析氢反应(HER)和析氧反应(OER)是最理想的制氢方式之一^[1-4]。寻找更低过电势和更高稳定性的析氧催化剂成为了目前的首要任务。目前, 贵金属和金属衍生物(铂/碳、 IrO_2 和 RuO_2 等)对 OER 和 HER 均表现出卓越的电催化性能, 但是高成本和有限的资源严重阻碍了其广泛应用^[5]。

钴氧化物(Co_3O_4)由于其电催化析氧反应活性高在电解水领域引起了广泛关注^[6]。迄今为止, 已经开发出多种基于 Co_3O_4 的 OER 催化剂, 如设计微纳结构(纳米线、纳米片、纳米笼)^[7] 和与纳米碳材料(碳纳米颗粒、纳米管、石墨烯)^[8] 复合等来增强 Co_3O_4 的电化学析氧反应催化性能。但其较高的过电势和较低的电导率限制了 Co_3O_4 在电催化领域中的应用。 CoMoO_4 具有出色的电催化性能^[9], 因此, 在泡沫镍上通过结合 Co_3O_4 与 CoMoO_4 制备出无粘

剂异质结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 析氧催化剂是一种有效策略。

笔者利用水热法设计制备了泡沫镍负载 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 异质结构阵列 ($\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$) 析氧催化剂, 该催化剂特殊的异质结构与协同效应使得其具有优异的电催化析氧性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 六水合氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、尿素 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]、钼酸钠 ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸钴 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、氢氧化钾 (KOH)、氧化钌 (RuO_2)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 均为分析纯; 实验用水为去离子水。

仪器: SZCL-3B 磁力搅拌器、CHI660E 电化学分析仪、ME103E 电子天平、KSGD-4-12 坩埚炉、DZF-6020 真空干燥箱。

收稿日期: 2020-04-30; 修回日期: 2021-01-16

作者简介: 孙志裕 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料电催化, 1042418421@qq.com; 刘国强 (1986-), 男, 博士后, 讲师, 研究方向为纳米催化, 通讯联系人, gqliu@issp.ac.cn。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 的制备

将 1 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.3 mmol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶解在 30 mL 去离子(DI)水中,然后使用恒定磁力搅拌器搅拌溶液 30 min。随后,将溶液转移至 50 mL 高压釜中,将清洗干净的泡沫镍片(2 cm×4 cm)浸入反应溶液中,密封高压釜并在 120℃ 下保持 10 h。反应结束后,取出泡沫镍样品依次用去离子水和乙醇洗涤 3 次,在 60℃ 下干燥 3 h,然后在 350℃ 下在空气中退火 3 h,得到 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 样品。

1.2.2 CoMoO_4/NF 的制备

将 2 mmol 的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 2 mmol 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在 30 mL 去离子水中,然后转移至恒定磁力搅拌器下搅拌 30 min。之后,将溶液转移到 100 mL 的烧杯中混合并继续搅拌 30 min 至完全混合,取 30 mL 溶液转移至高压釜中,将清洗干净的泡沫镍片(2 cm×4 cm)浸入反应溶液中。把高压釜转移至烘箱中,在 140℃ 下反应 6 h。反应结束后,用水和乙醇洗涤样品。在 60℃ 下保持干燥 5 h,然后于 350℃ 在空气中退火 2 h 得到 CoMoO_4/NF 。

1.2.3 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 的制备

采用两步水热法在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 阵列上生长 CoMoO_4 。将 1 块 2 cm×4 cm 的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 放在 50 mL 高压釜中,高压釜中装有 1 mmol $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 30 mL 去离子水。将高压釜密封并在 140℃ 下分别保持 4、6、8、10 h。反应结束后,用水和乙醇洗涤样品。在 60℃ 下保持干燥 3 h,然后于 350℃ 在空气中退火 2 h 得到 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 。

1.3 材料结构表征

利用荷兰 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相结构,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$),扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,扫描角度为 $10\sim 80^\circ$;利用日本日立(Hitachi)制造的 SU8020 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 JEM-1400flash 型 LaB6 透射电子显微镜(TEM)(低电压 120 kV)以及 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(HRTEM)表征样品形貌与微观结构;利用美国 Thermo 公司生产 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品的元素组分、元素的化合价进行定性和定量分析,Al 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射($h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$)为激发源。

1.4 电化学性能测试

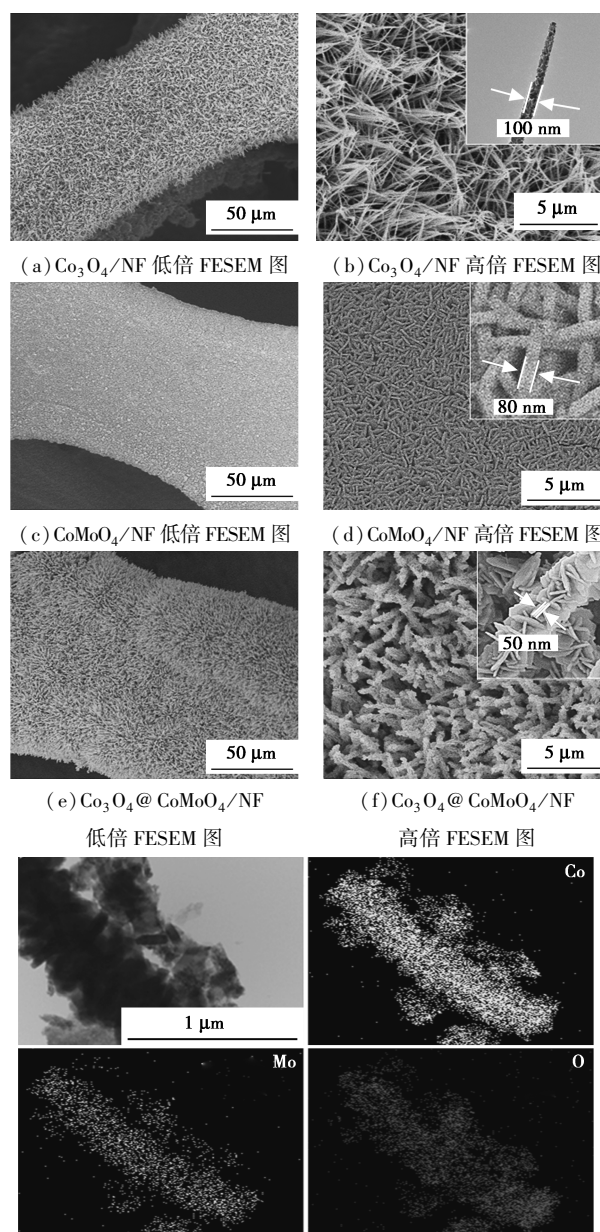
利用 CHI 660E 电化学工作站(中国上海)进行电化学性能测试。所有电化学测试均在 1 mol/L

KOH 电解液中进行,采用三电极体系,剪裁(1 cm×1 cm)泡沫镍负载的电极材料为工作电极,铂丝电极为对电极,Hg/HgO 电极为参比电极。极化曲线的扫描速率为 10 mV/s,扫描范围为 0.1~0.8 V (Hg/HgO),循环伏安曲线扫描范围为 0.1~0.2 V (Hg/HgO),稳定性测试在电流密度为 50 mA/cm² 下进行,测试时间为 30 h。

2 结果与讨论

2.1 结构形貌表征

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 、 CoMoO_4/NF 和 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 的表征结果如图 1 所示。



(g) $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 的 TEM 图和 Mapping 图

图 1 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 、 CoMoO_4/NF 和 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 的表征结果

由图 1(a)、图 1(b)可以看出, Co_3O_4 纳米线在泡沫镍上均匀分布形成阵列, 纳米线平均直径为 100 nm 左右, 长度为 5~6 nm。 Co_3O_4 纳米线 TEM (图 1(b)中插图)图中可以看出, Co_3O_4 纳米线是由细小的颗粒堆积而成, 在这些纳米颗粒之间可以观察到空隙区域, 说明 Co_3O_4 纳米线内部具有空隙, 这些空隙有利于电解液的扩散和气体传输, 从而增强其反应速率。由图 1(c)、图 1(d)可以看出, CoMoO_4/NF 纳米片在泡沫镍表面有序地垂直排列形成阵列结构, 图 1(d)中插图显示, CoMoO_4 纳米片的厚度为 80 nm 左右, 纳米片之间形成许多孔隙, 这些孔隙增加了其比表面积, 从而增加了活性位点的数量^[10]。由图 1(e)、图 1(f)可以看出, CoMoO_4 纳米片均匀地依附于 Co_3O_4 纳米线表面形成 3D 异质结构阵列, 表面纳米片厚度约为 50 nm 左右。纳米片相互交错镶嵌, 所得 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 阵列在基底上规则地排列, 仍然较好地保持了阵列结构。这种电极设计不仅确保活性材料与泡沫镍基底良好接触, 增强其机械附着力和促进电子传输, 而且充分利用 3D 空间增加材料与电解质的接触面积, 为析氧反应提供更多的活性位点^[11]。由图 1(e)可以看出, 钴元素在纳米棒中间部分分布较多, 而钼元素则均匀分布在整个纳米棒上。这与其以 Co_3O_4 纳米线支撑 CoMoO_4 纳米片附着生长的结构相符合。基于此结构, 一维 Co_3O_4 纳米线作为电极材料的内部结构促进了电子沿轴向的传输, 并且 Co_3O_4 纳米线作为支架可以稳定地支撑和固定 CoMoO_4 纳米片, 从而增强其稳定性^[11]。另外, 负载的纳米片增加了活性位点的暴露, 使其充分与电解质接触。

反应不同时间的 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 的 FESEM 图如图 2 所示

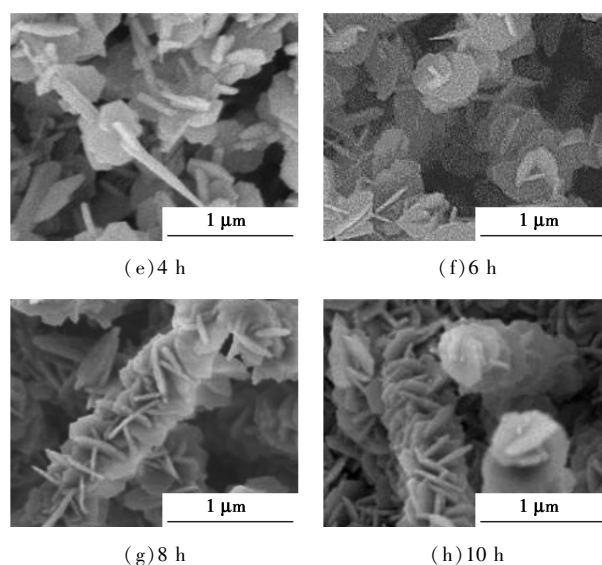
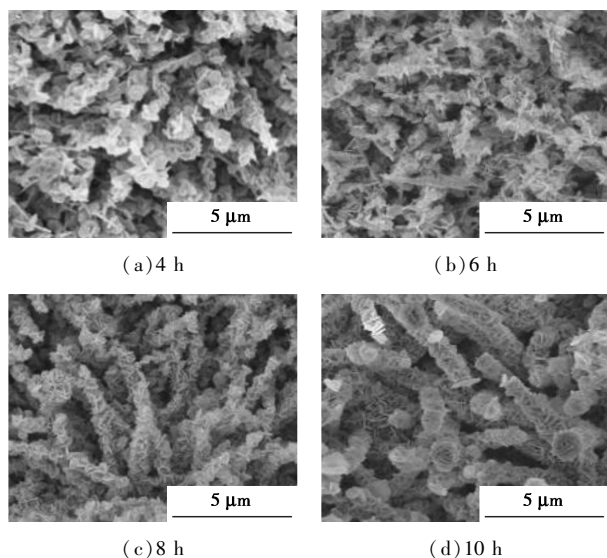
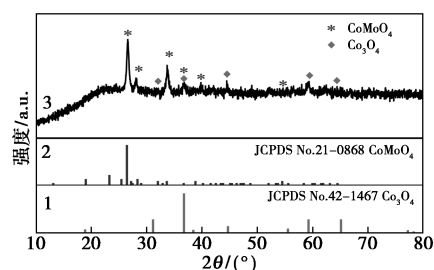


图 2 反应不同时间的 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 的 FESEM 图

由图 2 中可以看出, 在反应时间为 4 h 时, Co_3O_4 纳米线表面存在六方型纳米片, 纳米片以 Co_3O_4 纳米线为生长位点进行生长, 随着反应时间的延长, Co_3O_4 纳米线表面生长出更多的纳米片, 直至将纳米线完全覆盖; 在反应进行至 8 h, 纳米线被纳米片完全覆盖形成纳米棒阵列; 至反应时间达到 10 h 时, Co_3O_4 纳米线表面生长了更多纳米片, 纳米片之间间隙减小。此阵列结构是以纳米线为核心, CoMoO_4 相互镶嵌排列锚定在 Co_3O_4 纳米线上。这种结构具有足够的机械稳定性, 以 Co_3O_4 多孔纳米线为核结构支撑六方片状的 CoMoO_4 纳米片, 增加了其活性接触面积, 并且垂直排列的 3D 异质结构 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 阵列为电解质扩散到内部活性位点以及快速释放氧气泡提供了便捷通道。

$\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 的 X 射线衍射图如图 3 所示。



1—JCPDS No.42-1467 Co_3O_4 ; 2—JCPDS No.21-0868 CoMoO_4 ; 3— $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$

图 3 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 的 X 射线衍射图

由图 3 中可以看出, 2θ 为 18.8、31.2、36.8、59.4、65.1° 处的特征衍射峰分别对应于 Co_3O_4 的

(111)、(220)、(311)、(511)和(440)晶面,表明 Co_3O_4 样品具有较高的结晶度。 2θ 为 26.4、28.2、33.8、36.9、39.8、54.5° 的衍射峰可以指标化为 CoMoO_4 (JCPDS No.21-0868),说明了其中 CoMoO_4 的成功生长。对比分析 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 样品的 XRD 特征衍射峰与 Co_3O_4 和 NiMn-LDH 的标准卡片,可以确定成功合成出 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 复合材料,并且强峰都表明样品具有良好的结晶性^[12]。

采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对 Fe-NiO/NiSe_2 空心纳米球进行了研究,结果如图 4 所示。

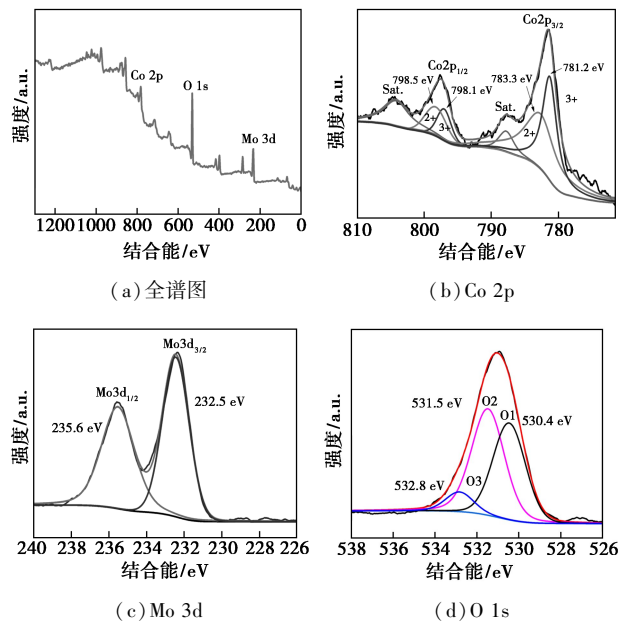
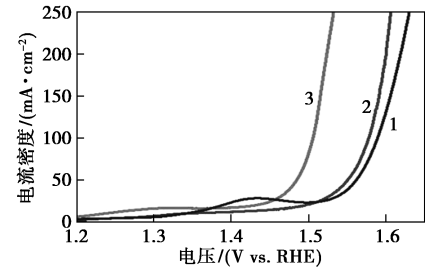


图 4 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 的 X 射线光电子能谱图

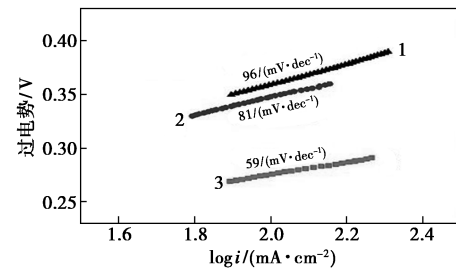
从图 4(a) 中可以看出,样品中含有 Co、Mo、O 元素。从图 4(b) 中可以看出,Co 2p 的 XPS 光谱由 4 个峰组成,Co 以 Co^{2+} 和 Co^{3+} 形式存在,在 798.5 eV 和 783.3 eV 处的峰值代表 Co^{2+} ;797.1 eV 和 781.2 eV 的峰值代表 Co^{3+} ;787.7 eV 和 804.4 eV 处的 2 个卫星峰分别与 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 很好地吻合^[13]。从图 3(c) 中可以看出,Mo 3d 的 2 个主峰分别位于 232.5 eV 和 235.6 eV,分裂宽度为 3.1 eV,与文献[14]中报道的 Mo^{6+} 的峰一致。另外,从图 4(d) 中可以看出,O 1s 光谱由 3 种氧贡献(分别表示为 O1、O2 和 O3)组成,分别位于 530.4、531.5 eV 和 532.8 eV 处。O1 区域归因于金属氧键,O2 区域归因于氧离子,而 O3 区域归因于活性物质表面的水的结合。结果表明, CoMoO_4 成功地在 Co_3O_4 纳米棒表面生长,成功制备出 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 纳米阵列。

2.2 电化学性能测试

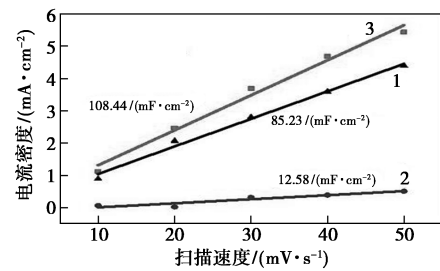
利用三电极系统研究了 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 催化剂在 1 mol/L KOH 电解液中的 OER 性能,结果如图 5 所示。



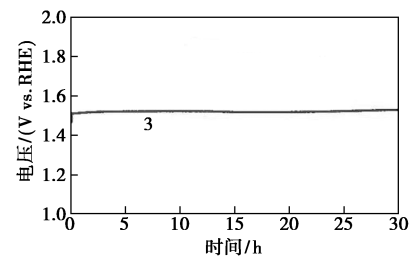
(a) LSV 曲线



(b) 塔菲尔斜率



(c) 双电层电容



(d) 析氧稳定性测试

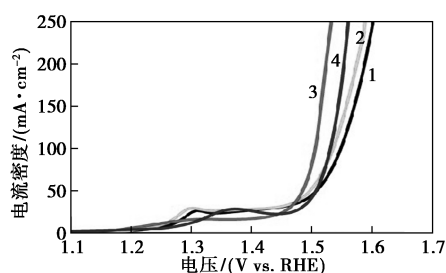
1— Co_3O_4 ;2— CoMoO_4 ;3— $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$

图 5 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 的电化学性能测试

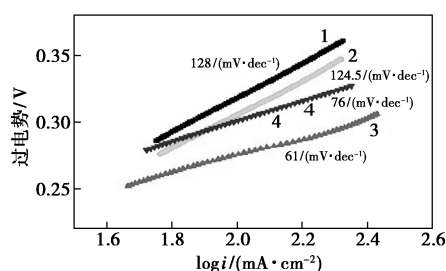
由图 5(a) 中可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 的起始电位在 1.45 V,优于 Co_3O_4 (1.51 V) 和 CoMoO_4 (1.49 V)。此外, $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 在 50 mA/cm^2 电流密度时过电势仅为 253 mV,比 CoMoO_4 和 Co_3O_4 的过电势分别低 46 mV 和 66 mV。为了进一步评价 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4$ 的 OER 性能,研究了催化剂的塔菲尔斜率,由图 5(b) 可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$

有最低的过电势,塔菲尔斜率约为 59 mV/dec,而 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 和 CoMoO_4/NF 对应的塔菲尔斜率分别为 96 mV/dec 和 81 mV/dec,塔菲尔斜率较低通常表明 OER 活性较高。通过电极的双层电容 (C_{dl}) 估算电催化活性面积。由图 5(c) 中可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 的双层电容为 108.44 mF/cm², 明显高于 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ (85.23 mF/cm²) 和 CoMoO_4/NF (12.58 mF/cm²), 表明 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 拥有更大的活性面积。更大的活性面积可以产生更多的活性位点, 异质结构 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4$ 阵列暴露的活性位点更多, 使得其表现出更优异的电催化性能。稳定性是评估催化剂的另一个重要参数。采用计时电势法在 1 mol/L KOH 溶液中对 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 进行电催化析氧稳定性测试, 结果如图 5(d) 所示。由图 5(d) 中可以看出, 在 50 mA/cm² 的电流密度下经过 30 h 的电催化析氧反应后, $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 的过电势没有明显的增加, 表现出优异的 OER 稳定性。

反应不同时间的 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 的电催化析氧性能如图 6 所示。



(a) LSV 曲线



(b) 塔菲尔斜率

1—4 h; 2—6 h; 3—8 h; 10—10 h

图 6 不同反应时间下 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 的电化学性能测试

由图 6 中可以看出, 反应时间为 8 h 时 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 的催化性能最好, 过电势最低。表明在此反应时间下, Co_3O_4 与 CoMoO_4 之间具有最好的协同作用。异质结构阵列暴露的活性位点更多, 使得其表现出更优异的电催化性能。

3 结论

通过简单的两步水热法和退火处理在泡沫镍上制备了具有异质结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4$ 纳米阵列, 其作为电解水析氧电催化剂具有优异的析氧催化性能, $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 在 1 mol/L KOH 溶液中达到 50 mA/cm² 电流密度时的析氧过电位仅为 253 mV, 塔菲尔斜率为 59 mV/dec, 并且表现出优异的析氧稳定性。 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 具有优异的 OER 性能可归因于:

(1) 3D 异质结构 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4$ 阵列中 Co_3O_4 和 CoMoO_4 具有协同作用, Co_3O_4 与 CoMoO_4 之间存在电子转移有利于促进电子传输。

(2) 泡沫镍载体具有良好的机械强度、较大的比表面积和良好的导电性, 有利于离子和电解质的扩散。

(3) 以 Co_3O_4 多孔纳米线为核结构支撑 CoMoO_4 纳米片, 增加了其活性接触面积, 并且垂直排列的 3D 异质结构 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4$ 阵列为电解质扩散到内部活性位点以及快速释放氧气泡提供了便捷通道。基于泡沫镍基底的异质结构 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4/\text{NF}$ 阵列有望成为电解水领域高效的析氧催化剂。

参考文献

- [1] Shi Q, Zhu C, Du D, *et al.* Robust noble metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48:3181–3192.
- [2] Suen N T, Hung S F, Quan Q, *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(2):337–365.
- [3] Chandrasekaran S, Yao L, Deng L, *et al.* Recent advances in metal sulfides: From controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48:4178–4280.
- [4] Huang L, Zhang W, Xiang J, *et al.* Hierarchical core-shell $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{NiMoO}_4$ nanowires grown on carbon cloth as integrated electrode for high-performance supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:31465.
- [5] Xu Y, Kraft M, Xu R, *et al.* Metal-free carbonaceous electrocatalysts and photocatalysts for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45:3039–3052.
- [6] Wang X W, Zheng D L, Yang P Z, *et al.* Preparation and electrochemical properties of $\text{NiO-Co}_3\text{O}_4$ composite as electrode materials for supercapacitors[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 667:260–266.

(下转第 210 页)

由图 6 可知,随着反应物料在反应釜中停留时间的延长,环己酮的转化率和环己酮肟的选择性不断增加,在停留时间 70 min 时,环己酮的转化率达到 96.7%,环己酮肟的选择性达到 99.6%。继续延长停留时间,虽然能够提高环己酮转化率,但反应液中未反应的环己酮也会和 H_2O_2 反应生成双环己胺和环己酮的连氮化合物,而且环己酮也会发生聚合反应,生成环己基环己酮和环己烯基环己酮^[13]。这些副反应不仅影响 H_2O_2 的有效利用率和环己酮肟选择性,反应生成的副产物也可能会堵塞催化剂孔道,影响催化剂的催化活性,同时对产品的质量也会造成一定的影响^[14]。因此,停留时间在 65~75 min 较适宜。

3 结论

(1) 由于 TS-1 颗粒小、质量轻,在氨肟化反应-沉降分离耦合过程中,反应液的沸腾程度严重影响 TS-1 的沉降过程。因此,优化工艺条件,控制反应体系的稳定性有助于 TS-1 的沉降。

(2) 通过工艺条件优化,在 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{环己酮}) = 1.0$ 、 $n(\text{氨水}) : n(\text{环己酮}) = 1.8$ 、反应温度 70°C 、沉降时间 6.5 min、停留时间 70 min 时,能够保证反应体系的稳定,TS-1 进行正常的沉降分离,此时料液中 TS-1 质量分数降低至 0.438 6%,环己酮的转化率和环己酮肟的选择性分别达到 96.7% 和 99.6%。

参考文献

- [1] 顾耀明,刘春平,程立泉,等. HTS-1 钛硅分子筛催化环己酮氨肟化工业试验[J]. 化工进展, 2010, 29(1): 187-191.
- [2] Thangaraj A, Sivasanker S, Ratnasamy P. Catalytic properties of crystalline titanium silicalites III: Ammoxidation of cyclohexanone [J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 131: 394-400.
- [3] 王振东,徐乐,何鸣元,等. 介孔 TS-1 分子筛微球合成及其催化环己酮氨肟化反应性能[J]. 化学反应工程与工艺, 2013, 29(5): 456-461.
- [4] 傅送保,王洪波,徐风华,等. 一种钛硅分子筛催化反应中催化剂的循环分离方法: CN, 00113447.7 [P]. 2001-12-05.
- [5] 付锦晖,邢卫红,徐南平. 陶瓷膜在钛硅分子筛固液分离过程中的应用[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(5): 47-50.
- [6] 刘晓伟. 大型膜组件在氨肟化装置中的应用及改进[J]. 河北化工, 2011, 34(7): 51-52.
- [7] Bonino F, Damin A, Ricchiardi G, et al. Ti-peroxo species in the TS-1/ H_2O_2 / H_2O system [J]. *Physical Chemistry*, 2004, 108(11): 3573-3583.
- [8] Panyaburapa W, Nanok T, Limtrakul J. Epoxidation reaction of unsaturated hydrocarbons with H_2O_2 over defect TS-1 investigated by ONIOM method: Formation of active sites and reaction mechanisms [J]. *Physical Chemistry*, 2007, 111(8): 3433-3441.
- [9] Guoqing L, Jian W, He'an L. Ammoxidation of cyclohexanone oxime catalyzed by titanium silicalite-1 zeolite in three-phase system [J]. *Chemical Engineering*, 2012, 20(5): 889-894.
- [10] 李永祥,吴巍,闵恩泽. 钛硅分子筛催化环己酮氨肟化反应过程—工艺条件的考察[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(10): 1-6.
- [11] 李永祥,吴巍,闵恩泽,等. 钛硅分子筛催化环己酮氨肟化反应过程—影响过氧化氢分解的因素分析[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(9): 49-52.
- [12] 张茹,李裕,王东琴. 磁载钛硅分子筛 TS-1/ NiFe_2O_4 催化环己酮氨肟化反应研究[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(10): 1364-1368.
- [13] Dal Pozzo L, Fornasari G, Monti T. TS-1, catalytic mechanism in cyclohexanone oxime production [J]. *Catalysis Communications*, 2002, 3: 369-375.
- [14] 张向京. 钛硅分子筛 TS-1 催化环己酮氨肟化过程分析[D]. 天津: 天津大学, 2006. ■
- [7] Nai J, Lu Y, Yu L, et al. Formation of Ni-Fe mixed diselenide nanocages as a superior oxygen evolution electrocatalyst [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1703870.
- [8] Zhong D Z, Zhang L, Li C C, et al. Nanostructured NiFe (Oxy) hydroxide with easily oxidized Ni towards efficient oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(38): 16810-16817.
- [9] Chen Z, Zhao B, He Y C, et al. NiCo_2O_4 nanoframes with a nanosheet surface as efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, 2: 1155-1164.
- [10] Conway B E, Liu T C, et al. Comparative behaviour of the kinetically significant surface intermediate states in anodic O_2 evolution at oxide electrocatalyst materials: Participation of mediator redox couples in the oxide [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 1989, 22(1-2): 163-182.
- [11] Huang Z F, Wang J, Peng Y, et al. Design of efficient bifunctional oxygen reduction/evolution electrocatalyst: Recent advances and perspectives [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700544.
- [12] Peng H, Jing C, Chen J, et al. Crystal structure of nickel manganese-layered double hydroxide@cobaltic oxides on nickel foam towards high-performance supercapacitors [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21(3): 470-477.
- [13] 高文军. CoS_2 和 CoP 材料的合成及其催化析氧应用[J]. 现代化工, 2019, 39(10): 134-137.
- [14] Wu F, Liao Q, Cao F, et al. Non-noble bimetallic NiMoO_4 , nanosheets integrated Si photoanodes for highly efficient and stable solar water splitting [J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 8-14. ■

(上接第 206 页)