

酸处理制备高性能 Co_3O_4 催化剂及其催化分解 N_2O 污染研究

万思彤,张琬悦,杜媛婷,熊英,于海彪*
(辽宁大学化学学院,辽宁沈阳110036)

摘要: Co_3O_4 作为氧化亚氮(N_2O)催化分解反应中最有潜力的催化剂,面临着反应温度过高、抗杂质气体性能差等问题。在微观结构上对 Co_3O_4 催化剂进行设计,采用酸性环境对 Co_3O_4 表面进行适当刻蚀,制备富有缺陷的 Co_3O_4 催化剂以提高其催化分解 N_2O 的性能。结果表明,采用 0.2 mol/L 硝酸,在室温下对 Co_3O_4 处理 1 h 后所得到的 0.2 MCo_3O_4 -N 催化剂活性最佳。 N_2O 的完全催化分解温度由单纯 Co_3O_4 的 475℃ 降低至 0.2 MCo_3O_4 -N 的 400℃。经硝酸处理后,0.2 MCo_3O_4 -N 表面产生大量缺陷位点,且比表面积也比未处理前增加 1 倍,具有一定的介孔结构,孔径约为 5.6 nm。由于缺陷位的产生,催化剂表面的 Co—O 键被弱化。此外,所得催化剂具有很好的催化稳定性,在 5% O_2 和 100 $\mu\text{L/L}$ NO 杂质气体共存于反应气的条件下,该催化剂在 400℃ 持续反应 10 h 后,催化性能几乎没有降低。

关键词: 催化分解 N_2O ; 酸刻蚀; Co_3O_4 ; 缺陷位点; 杂质气体

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)05-0125-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.021

Preparation of high-performance Co_3O_4 catalysts by acid treatment for catalyzing N_2O decomposition

WAN Si-tong, ZHANG Wan-yue, DU Yuan-ting, XIONG Ying, YU Hai-biao*
(College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: As the most promising catalyst for nitrous oxide (N_2O) catalytic decomposition reaction, Co_3O_4 faces the problems of high reaction temperature and poor resistance to impurity gases. In this study, Co_3O_4 catalyst is designed in terms of microstructure, and the defective Co_3O_4 catalyst is prepared by appropriately etching the surface of Co_3O_4 in an acidic environment to improve its catalytic performance for the decomposition of N_2O . Results show that the 0.2 MCo_3O_4 -N catalyst obtained after treating with Co_3O_4 by 0.2 mol·L⁻¹ nitric acid for 1 h at room temperature has the best catalytic activity. The complete catalytic decomposition temperature of N_2O drops from 475℃ over Co_3O_4 alone to 400℃ over 0.2 MCo_3O_4 -N. Due to nitric acid treatment, a large number of defect sites are generated on the surface of 0.2 MCo_3O_4 -N, making its specific surface area double that before the treatment. The 0.2 MCo_3O_4 -N catalyst has a certain mesoporous structure with a pore size of about 5.6 nm. Due to the generation of defect sites, the Co—O bonds on the surface of catalyst are weakened. In addition, the obtained catalyst has good catalytic stability, and the catalytic performance of the catalyst hardly degrades after 10 h of continuous reaction at 400℃ under the coexistence of 5% O_2 and 100 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ NO impurity gas in the reactive gas.

Key words: catalytic N_2O decomposition; acid etching; Co_3O_4 ; defect site; impurity gas

氧化亚氮(N_2O)俗称笑气,是最强烈的温室气体之一,其温室效应潜能值分别是 CO_2 的 310 倍、 CH_4 的 21 倍^[1-2]。此外, N_2O 在大气中稳定存在时间极长,是平流层中 NO_x 的主要来源,是人为排放的最重要的臭氧层消耗物质^[2-3]。现今,人类工业活动,如硝酸、己二酸生产厂和固定、移动燃烧源排放大量 N_2O ^[4]。因此,有效控制和消除工业活动所产生的 N_2O 污染对保护大气环境、实现“双碳目标”具有重要意义。

N_2O 直接催化分解操作简单、成本低、效率高、不需要还原剂、不产生二次污染,是目前公认最有应用前景的 N_2O 污染消除技术^[4]。直接催化分解 N_2O 催化剂作为该技术的核心,对 N_2O 的直接催化消除有着重要的影响。在近几十年的研究中,直接催化分解 N_2O 的催化剂大致可以分为负载型贵金属催化剂、分子筛基催化剂以及金属氧化物催化剂三类^[4-8]。其中,以氧空位为活性位的钴基氧化物催化剂因其成本低廉、可调变性强、热稳定性好,而

收稿日期:2024-07-24;修回日期:2025-03-06

基金项目:国家自然科学基金委员会青年基金项目(22006062);辽宁省教育厅基础科研项目青年项目(LJKQZ2021021)

作者简介:万思彤(2004-),本科生,研究方向为催化剂制备,2296661477@qq.com;于海彪(1990-),男,博士,副教授,研究方向为环境催化,通讯联系人,yuhb@lnu.edu.cn。

被认为是最有工业应用前景的一类 N_2O 净化催化剂^[9-18]。为了提高钴基氧化物催化剂的低温活性和杂质气体抗性,国内外学者进行了大量的研究工作。在早期的研究中,研究者们通常采用共沉淀法、水热合成法、浸渍法或柠檬酸法等常规的合成方法,将碱金属^[9]、碱土金属^[10-11]、过渡金属^[12-13]、稀土金属^[14-16]或其他大原子半径金属^[17-18]作为助剂加入到 Co_3O_4 基体中,以提高其催化分解 N_2O 的性能。随着研究的不断深入,研究者们逐渐发现,传统的制备方法和简单助剂掺杂模式并不能满足实际处理工业废气中 N_2O 污染时对催化剂所提出的苛刻要求。通过改进制备方法构建催化剂微观形貌结构,打破现有技术对钴基 N_2O 净化催化剂的性能桎梏,已经成为国内外该领域研究者的共识。

基于此,笔者从微观结构上对催化剂形貌结构进行调控,以传统沉淀法所制备的 Co_3O_4 催化剂为基础,通过酸处理在其表面制造缺陷生成空位。由此增加催化剂的比表面积、表面活性位点数量,从而提高 Co_3O_4 催化剂的催化活性。通过对制备方法的调控,探究催化剂的最佳制备方案。

1 实验部分

1.1 实验试剂

六水硝酸钴 [$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、硝酸 (HNO_3)、无水乙醇 (CH_3CH_2OH), 国药集团化学试剂有限公司生产; 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)、柠檬酸 ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)、乙酸 (CH_3COOH), 科密欧化学试剂有限公司生产。以上试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

Co_3O_4 的制备: 称取一定质量的六水合硝酸钴于烧杯中, 加入一定量的去离子水溶解, 使所得溶液中 Co^{2+} 浓度为 0.2 mol/L , 随后将 0.5 mol/L 的碳酸钠溶液在磁力搅拌下逐滴滴加至烧杯中, 当混合溶液 pH 达到 9 时停止滴加。随后再继续搅拌老化 3 h。老化完成之后, 将得到的悬浮液进行抽滤洗涤, 直至滤液 pH 达到 7。将滤饼放置于烘箱内于 110°C 条件下烘干 6 h。将干燥的 Co_3O_4 前驱体研磨, 并在 500°C 的条件下煅烧 3 h, 得到的样品即为 Co_3O_4 催化剂。

酸处理后 Co_3O_4 催化剂的制备: 配置不同浓度的硝酸溶液, 将 $0.8 \text{ g } Co_3O_4$ 加入 15 mL 不同浓度的酸溶液中, 超声处理 1 h, 然后放入离心机中离心 10 min, 把上层清液倒出, 然后放入烘箱中烘干, 经焙烧后即得最终催化剂。根据酸种类、酸浓度的不

同将最终催化剂命名为 $xMCo_3O_4-N$ 和 $yMCo_3O_4-A$, 其中 xM 和 yM 分别代表酸浓度, N 代表硝酸, A 代表乙酸。

1.3 催化剂表征

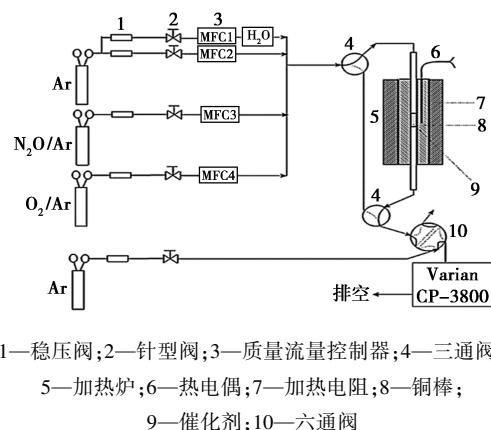
利用 XRD、SEM、TEM、氮气吸附-脱附以及 FT-IR 对催化剂样品进行一系列表征, 具体仪器型号以及测试流程与本课题组前期研究一致^[19]。

1.4 催化剂活性测定

催化剂催化 N_2O 分解活性的评价在小型常压固定床上进行, 如图 1 所示。活性测试体系主要由 3 部分组成: 气体来源、固定床反应器和检测系统。反应器是内径为 4 mm 的石英管, 其外部用管式炉加热。反应气中含 N_2O 为 $2000 \mu\text{L/L}$, 稀释气体为 Ar 。气体总流量为 50 mL/min , 催化剂质量为 0.2 g ($40\sim60$ 目)。测试时, 首先将 0.2 g 的催化剂在 Ar 气氛下 500°C 预处理 60 min , 然后将温度降至所需反应温度, 向反应管内通入设定组成的反应气。反应 20 min 之后, 将反应后所得到的混合气体经六通阀进样, 用气相色谱仪 (Porapak Q, 热导池检测器) 分析混合气体中剩余 N_2O 的浓度, 并计算 N_2O 转化率:

$$\text{Conv. \%} = \frac{(c[N_2O]_{\text{in}} - c[N_2O]_{\text{out}})}{c[N_2O]_{\text{in}}} \times 100\%$$

式中: $c[N_2O]_{\text{in}}$ 为反应前混合气体进入反应器入口中 N_2O 的总浓度; $c[N_2O]_{\text{out}}$ 为反应后混合气体离开反应器出口时 N_2O 的总浓度。



1—稳压阀; 2—针型阀; 3—质量流量控制器; 4—三通阀;
5—加热炉; 6—热电偶; 7—加热电阻; 8—铜棒;
9—催化剂; 10—六通阀

图 1 反应装置及流程示意图

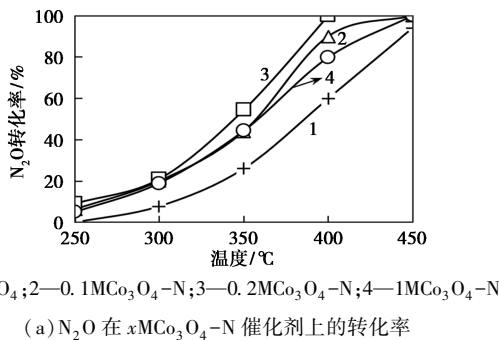
催化稳定性测定在 $2000 \mu\text{L/L } N_2O/Ar+5\% O_2+100 \mu\text{L/L } NO$ 气氛, 400°C 、 50 mL/min 条件下进行。

2 结果及讨论

2.1 酸处理对 Co_3O_4 催化分解 N_2O 性能影响

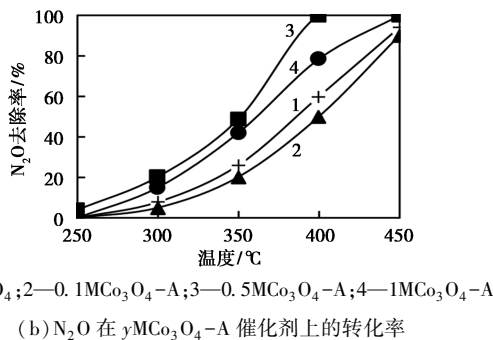
对不同浓度硝酸处理的催化剂 $xMCo_3O_4-N$ 和

乙酸处理的催化剂 $y\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-A}$ 催化分解 N_2O 的活性进行评测,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,硝酸处理后的 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂催化分解 N_2O 的活性均优于纯 Co_3O_4 。并且催化活性随着处理时所用硝酸溶液浓度的增加,呈现先升高后降低的趋势,并在 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 处达到最大值。与单纯 Co_3O_4 相比, N_2O 完全转化所对应的温度由 475°C 降低到了 400°C 。图 2(b)给出了乙酸处理后的 $y\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-A}$ 催化剂催化分解 N_2O 的活性图,与 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 不同的是,低浓度的乙酸处理 (0.1 mol/L)并未使催化剂活性得到提升。随着乙酸浓度的增高,随后表现出的规律与采用硝酸处理时的情况类似,并在浓度为 0.5 mol/L 时所对应的 $0.5\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-A}$ 催化剂活性最高,略低于 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 。



1— Co_3O_4 ; 2— $0.1\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$; 3— $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$; 4— $1\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$

(a) N_2O 在 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂上的转化率



1— Co_3O_4 ; 2— $0.1\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-A}$; 3— $0.5\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-A}$; 4— $1\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-A}$

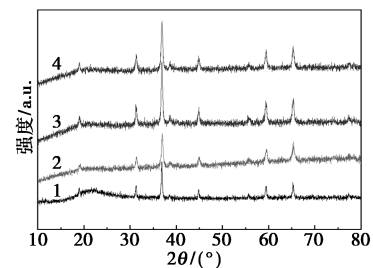
(b) N_2O 在 $y\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-A}$ 催化剂上的转化率

图 2 Co_3O_4 、 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ ($x=0.1, 0.2, 1$) 和 $y\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-A}$ ($y=0.1, 0.5, 1$) 催化分解 N_2O 活性图

实验结果表明,当条件适宜时,酸处理技术可以有效提高 Co_3O_4 催化剂催化分解 N_2O 的催化活性。此外,经最佳处理条件得到的 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂处理前后的质量分别为 0.800 g 和 0.582 g 。尽管酸处理过程中催化剂的质量损失约为 27.25% ,但损失的催化剂以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 形式存在,可继续用作制备 Co_3O_4 催化剂的原材料,因此并不会造成大量的钴损失。结合催化剂的制备成本以及工业生产过程中的操作性,选取 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂作为最优催化剂进行后续相应的物理化学性质表征。

2.2 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂结构表征

为了深入了解酸处理对催化剂结构的影响,对 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 系列催化剂进行了 XRD 表征,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,经硝酸处理后的催化剂依然呈现出完好的尖晶石结构 Co_3O_4 晶体 XRD 衍射峰(JCPDS 43-1003)^[17-18]。表明酸处理只在催化剂表面发生作用,并未破坏 Co_3O_4 的体相结构。根据谢乐公式对纯 Co_3O_4 和 $\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂中 Co_3O_4 的晶粒大小进行估算,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,对于 Co_3O_4 来说,其平均晶粒大小为 30.2 nm 左右。与纯 Co_3O_4 相比,经硝酸处理后的 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂样品中 Co_3O_4 的平均晶粒尺寸均有所降低,如 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 中平均晶粒尺寸约为 22.4 nm 左右。表明经硝酸处理后,由于硝酸的腐蚀作用,催化剂中 Co_3O_4 的晶粒尺寸均有所降低。



1— Co_3O_4 ; 2— $0.1\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$; 3— $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$; 4— $1\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$

图 3 Co_3O_4 和 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂样品的 XRD 衍射图谱

表 1 Co_3O_4 与 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂样品的比表面积、孔体积和孔径数据

催化剂	晶粒尺寸/ nm	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Total} / ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_{BjH} / nm
Co_3O_4	30.2	14.90	—	—
$0.1\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$	24.2	—	—	—
$0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$	22.4	30.74	0.175	5.6
$0.5\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$	20.3	—	—	—

为了更加直观地研究硝酸处理对 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂中 Co_3O_4 结构的改变,利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对 Co_3O_4 和 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂的组织结构进行表征,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,相比于纯 Co_3O_4 催化剂,经过酸处理之后的 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂在整体微观形貌上显得更加疏松多孔。疏松的微观结构更有益于反应气体或生成物的内外扩散。但是,由于 SEM 表

征放大倍数有限,并不能直接观察催化剂中 Co_3O_4 的晶粒尺寸。

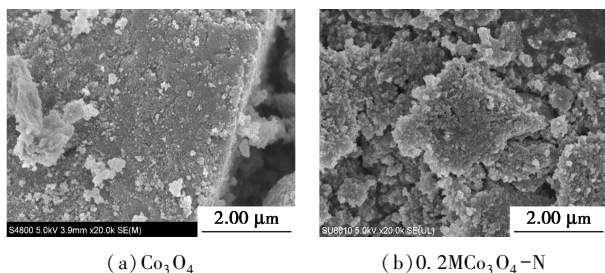


图 4 Co_3O_4 与 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 的 SEM 图

Co_3O_4 和 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂的 TEM 图如图 5 所示。从图 5(a)和图 5(c)中可以看出,纯 Co_3O_4 催化剂的晶粒尺寸相差较大,在 22~50 nm 之间,平均晶粒尺寸为 28 nm,这与 XRD 表征结果相一致。从图 5(b)中可以看出,与纯 Co_3O_4 相比, $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂中 Co_3O_4 晶粒尺寸分布更加集中,基本上保持在 20 nm 左右。也就是说,硝酸处理使纯 Co_3O_4 催化剂中较大颗粒的晶粒解体,使其均维持在 20 nm 左右。硝酸对大尺寸晶粒的腐蚀作用要强于较小晶粒,使得整体晶粒分布更加均匀。从图 5(d)中可以看出,与图 5(c)相比可以清晰地发现,经硝酸处理后的催化剂晶粒表面出现了明显的缺陷。意味着酸处理确实在微观结构上增加了催化剂表面的缺陷位点,为提高催化剂反应提供了丰富的活性位点。

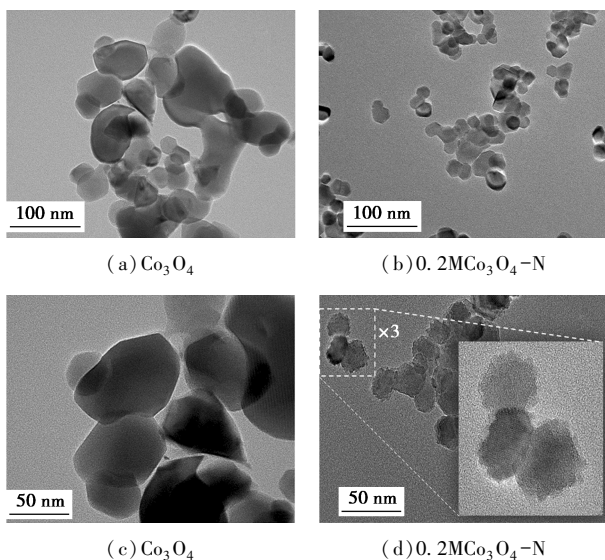


图 5 Co_3O_4 与 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 的 TEM 图

催化剂的比表面积大小在多相催化反应有着至关重要的作用。为了确定硝酸处理前后对催化剂比表面积的影响,对 Co_3O_4 和 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂进行 N_2 -物理吸附脱附表征,结果见表 1。从表

1 中可以看出, $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂的比表面积为 $30.74 \text{ m}^2/\text{g}$,是纯 Co_3O_4 催化剂的 2 倍左右。 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂的 N_2 吸附脱附等温线及孔径分布如图 6 所示。从图 6 中可以看出, $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂的 N_2 吸附脱附等温线呈现出介孔材料特有的典型 IV 型等温线。其在 5.6 nm 左右存在一定的介孔结构,孔体积约为 $0.175 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。也就是说,在使用硝酸处理 Co_3O_4 催化剂时,更倾向于侵蚀粒径较大的晶粒,在侵蚀过程中也并不是逐层剥蚀,而是以某个薄弱的位点进行钻孔式腐蚀,进而在较大程度上提高催化剂的比表面积,增加反应活性位点数目。

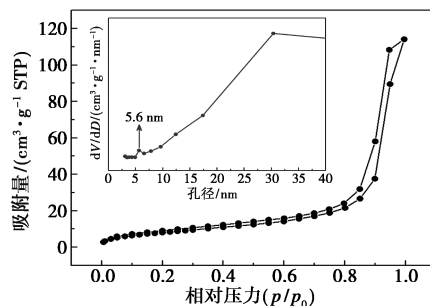
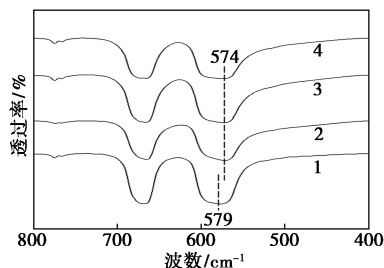


图 6 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂样品的 N_2 物理吸附脱附等温线和孔径分布(插图)

2.3 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂表面性质表征

为了探究酸处理对 Co_3O_4 表面性质的影响,室温下对 Co_3O_4 与 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ ($x=0.1, 0.2, 1$) 催化剂进行红外吸附光谱分析,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,对于 Co_3O_4 (P) 催化剂, 579 cm^{-1} 处归属于 Co_3O_4 中 $\text{Co}(\text{III})\text{-O}$ 所对应的吸收振动峰。对于 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂,该吸收振动峰向低波数偏移至 574 cm^{-1} 。表明经硝酸处理后的催化剂所暴露的活性位点有着更弱的 $\text{Co}-\text{O}$ 键,有利于反应过程中吸附氧的脱附,从而提高催化剂催化分解 N_2O 的活性^[10]。



1— Co_3O_4 ; 2— $0.1\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$; 3— $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$; 4— $1\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$

图 7 Co_3O_4 与 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂样品的 FT-IR 图谱

2.4 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化分解 N_2O 动力学研究

依据催化剂催化分解 N_2O 的活性数据^[17-18],对 Co_3O_4 与 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂在反应过程中的相应动力学数据进行分析,如表 2 所示。从表 2 中可以看出,经过酸处理后的催化剂在 350°C 下的反应速率约为纯 Co_3O_4 的 2.6 倍(0.260 vs 0.100)。此外,整个反应的活化能也由纯 Co_3O_4 的 83.48 kJ/mol 降低到 56.64 kJ/mol。与对催化剂结构和表面性质的表征一致,动力学数据结果同样表明,经硝酸处理后的 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂拥有更高的催化性能。

表 2 催化剂催化分解 N_2O 反应的动力学参数

催化剂	$T/^\circ\text{C}$	$R/(\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$	$K/(\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Co_3O_4	350	0.100	1.25×10^{-6}	83.48
	400	0.306	3.79×10^{-6}	
	450	0.934	1.16×10^{-5}	
$0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$	250	0.032	3.96×10^{-7}	56.64
	300	0.078	9.76×10^{-7}	
	350	0.260	3.25×10^{-6}	

2.5 $x\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 杂质气体抗性及稳定性测试

考察了杂质气体对 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂性能的影响, $\text{N}_2\text{O}+\text{NO}+\text{O}_2$ 共存时对 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂催化分解 N_2O 活性的影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出,这些杂质气体的存在对 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂活性的影响较为有限。对于该催化剂,不含杂质气体时其催化分解 N_2O 的转化率达到 90% 时所对应的温度(T_{90})为 375°C ;当向反应系统中通入 O_2 、 NO 时其对应的 T_{90} 为 410°C 。与实验中尝试的在其他条件下进行酸处理的催化剂相比, $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂对这些杂质气体有很好的耐受能力。

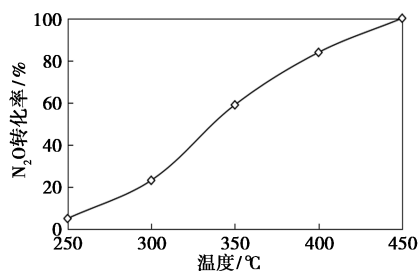


图 8 杂质气体 $\text{NO}+\text{O}_2$ 对 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂催化分解 N_2O 性能的影响

对 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂在 $\text{NO}+\text{O}_2+\text{N}_2\text{O}$ 共存于反应气时催化分解 N_2O 的稳定性进行考察,结果

如图 9 所示, O_2 、 NO 和 N_2O 共存时对催化剂的稳定性影响很小。从图 9 中可以看出,在 400°C 时引入这 2 种杂质气体并持续反应 10 h 后, N_2O 的转化率始终稳定维持在 60% 左右,并未出现明显降低。意味着经硝酸处理后的 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂具有优异的杂质气体抗性和催化稳定性,经酸处理的催化剂并未因反应的持续进行而发生变化。

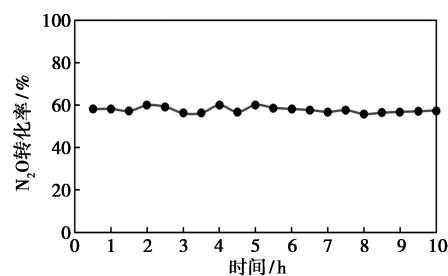


图 9 400°C 时 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂催化分解 N_2O 反应的稳定性测试

3 结论

在沉淀法制备的 Co_3O_4 催化剂基础上,采用硝酸刻蚀法制备富缺陷位的 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂,并将其应用于催化分解 N_2O 反应测试。主要结论如下:

(1) 酸处理只在催化剂表面发生作用,并未破坏 Co_3O_4 的体相结构,并且硝酸更倾向于侵蚀粒径较大的晶粒。在刻蚀过程中也并不是逐层剥蚀,而是以某个薄弱的位点进行钻孔式腐蚀,进而在较大程度上提高了 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂的比表面积 ($30.74 \text{ m}^2/\text{g}$),增加反应活性位点数目。经酸处理后的催化剂所暴露的活性位点有着更弱的 $\text{Co}-\text{O}$ 键,有利于反应过程中吸附氧的脱附,从而提高催化剂催化分解 N_2O 的活性。

(2) 在 400°C 、 $2000 \mu\text{L}/\text{L}$ $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 、反应气体流速为 $50 \text{ mL}/\text{min}$ 的条件下, N_2O 在 $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂的转化率可达 100%。动力学数据计算表明,与 Co_3O_4 相比,在相同反应条件下, $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂对于催化分解 N_2O 反应有着更高的反应速率,其对应活化能低至 56.64 kJ/mol。此外, $0.2\text{MCo}_3\text{O}_4\text{-N}$ 催化剂也表现出了较为优异的杂质气体抗性以及杂质气体存在下的催化稳定性。

参考文献

- [1] Perez-Ramirez J, Kapteojn F, et al. Formation and control of N_2O in nitric acid production: Where do we stand today? [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 44(2): 117-151.

- [2] Tian H, Xu R, Canadell J G, *et al.* A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks [J]. *Nature*, 2020, 586 (7828): 248–256.
- [3] Ravishankara A R, Daniel J S, Portmann R W. Nitrous oxide (N_2O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century [J]. *Science*, 2009, 326(5949): 123–125.
- [4] Konsolakis M. Recent advances on nitrous oxide (N_2O) decomposition over non-noble-metal oxide catalysts: Catalytic performance, mechanistic considerations, and surface chemistry aspects [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(11): 6397–6421.
- [5] Alves L, Holz L I V, Fernandes C, *et al.* A comprehensive review of NO_x and N_2O mitigation from industrial streams [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 155: 111916.
- [6] 李佳, 樊星, 陈莉, 等. 硝酸生产尾气中 NO_x 和 N_2O 联合脱除技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2023, 42(7): 3770–3779.
- [7] 尚会建, 张少红, 赵丹, 等. 分子筛催化剂的研究进展 [J]. *化工进展*, 2011, (S1): 4.
- [8] 刘久欣, 王新承, 李翠清, 等. 直接催化分解氧化亚氮的金属氧化物催化剂研究进展 [J]. *化工环保*, 2021, 41(3): 263–272.
- [9] Grzybek G, Stelmachowski P, Gudyka S, *et al.* Insights into the two-fold role of Cs doping on deN_2O activity of cobalt spinel catalyst-towards rational optimization of the precursor and loading [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168: 509–514.
- [10] Yu H B, Wang X P, Li Y. Strong impact of cobalt distribution on the activity for $Co_3O_4/CaCO_3$ catalyzing N_2O decomposition [J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 274–280.
- [11] Stelmachowski P, Maniak G, Kaczmarczyk J, *et al.* Mg and Al substituted cobalt spinels as catalysts for low temperature deN_2O -Evidence for octahedral cobalt active sites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 146: 105–111.
- [12] Sun J, Wang L, Zhang L, *et al.* Taming the redox property of $A_{0.5}Co_{2.5}O_4$ ($A = Mg, Ca, Sr, Ba$) toward high catalytic activity for N_2O decomposition [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(8): 8496–8505.
- [13] Abu-Zied B M, Soliman S A, Abdellah S E. Pure and Ni-substituted Co_3O_4 spinel catalysts for direct N_2O decomposition [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(7): 1105–1112.
- [14] Wang Y, Zheng K, Hu X, *et al.* Y_2O_3 promote Co_3O_4 catalyst for catalytic decomposition of N_2O [J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 470: 104–111.
- [16] 赵天琪, 高强, 李和健, 等. 一步水热合成 $Y-Co_3O_4$ 复合氧化物催化剂及催化分解 N_2O [J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(4): 446–454.
- [15] Ho P H, Jabłońska M, Beltrami G, *et al.* Promotion effect of rare earth elements (Ce, Nd, Pr) on physicochemical properties of M-Al mixed oxides ($M = Cu, Ni, Co$) and their catalytic activity in N_2O decomposition [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(27): 15012–15028.
- [17] Yu H, Tursun M, Wang X, *et al.* $Pb_{0.04}Co$ catalyst for N_2O decomposition in presence of impurity gases [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 185: 110–118.
- [18] Tursun M, Wang X, Zhang F, *et al.* Bi- Co_3O_4 catalyzing N_2O decomposition with strong resistance to CO_2 [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 65: 1–5.
- [19] 于海彪. Co 基复合氧化物催化 N_2O 分解反应的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2019. ■

(上接第 124 页)

- [7] Wen X, Bai P, Zheng S, *et al.* Adsorption and dissociation mechanism of hydrogen sulfide on layered FeS surfaces: A dispersion-corrected DFT study [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147905.
- [8] Song Z, Zhang J, Jiang J. Morphological evolution, luminescence properties and a high-sensitivity ethanol gas sensor based on 3D flower-like MoS_2-ZnO micro/nanosphere arrays [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 6634–6640.
- [9] Poborchii V V. Raman spectra of sulfur, selenium or tellurium clusters confined in nano-cavities of zeolite A [J]. *Solid State Communications*, 1998, 107(9): 513–518.
- [10] Ward A T. Raman spectroscopy of sulfur, sulfur-selenium, and sulfur-arsenic mixtures [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1968, 72(12): 4133–4139.
- [11] Zhou G, Shan Y, Wang L, *et al.* Photoinduced semiconductor-metal transition in ultrathin troilite FeS nanosheets to trigger efficient hydrogen evolution [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 399.
- [12] Xu Y, Li W, Zhang F, *et al.* In situ incorporation of FeS nanoparticles/carbon nanosheets composite with an interconnected porous structure as a high-performance anode for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(10): 3697–3703.
- [13] Garg P, Mohapatra L, Poonia A K, *et al.* Single crystalline $\alpha-Fe_2O_3$ nanosheets with improved PEC performance for water splitting [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(41): 38607–38618.
- [14] Pérez-Pérez L M C, Búez-Rodríguez A, García-González L, *et al.* Nanopores and nanosheets of $\alpha-Fe_2O_3$ synthesized by electrochemical anodization and analysed by Raman spectroscopy [J]. *MRS Advances*, 2019, 4(53): 2863–2871.
- [15] Shan W, Fu Z, Ma M, *et al.* Facile chemical bath synthesis of SnS nanosheets and their ethanol sensing properties [J]. *Sensors*, 2019, 19(11): 2581.
- [16] Huang X Y, Chi Z T, Liu J, *et al.* Enhanced gas sensing performance based on p-NiS/n- In_2O_3 heterojunction nanocomposites [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 304: 127305.
- [17] Chen Q, Ma S Y, Xu X L, *et al.* Optimization ethanol detection performance manifested by gas sensor based on In_2O_3/ZnS rough microspheres [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 264: 263–278.
- [18] Zhang D, Dong G, Cao Y, *et al.* Ethanol gas sensing properties of lead sulfide quantum dots-decorated zinc oxide nanorods prepared by hydrothermal process combining with successive ionic-layer adsorption and reaction method [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 528: 184–191. ■