

不同形貌的四氧化三钴的制备及其催化降解氯苯的研究

钟旨豪, 刘善堂*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年2月23日; 录用日期: 2023年3月17日; 发布日期: 2023年3月24日

摘要

本研究采用水热法和溶剂热法合成了不同形貌的四氧化三钴催化降解氯苯。试验结果表明纳米云状四氧化三钴催化剂的效果最佳, 该催化剂在降解90%氯苯时的温度 T_{90} 低至175°C。采用XRD、BET、SEM、 H_2 -TPR、XPS等技术手段表征四氧化三钴纳米材料, 结果表明 Co_3O_4 纳米云由于更大的比表面积、更小的晶粒尺寸导致更多的反应活性位点。拥有高暴露的表面吸附氧和三价Co物种以及良好的低温还原性促进了催化氧化反应的进行。

关键词

Co_3O_4 , 水热法, 形貌效应, 催化氧化, 氯苯

Preparation of Cobalt Tetroxide with Different Morphologies and Its Catalytic Activity of Chlorobenzene

Zhihao Zhong, Shantang Liu*

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Feb. 23rd, 2023; accepted: Mar. 17th, 2023; published: Mar. 24th, 2023

Abstract

This study investigates the catalytic degradation of chlorobenzene using Co_3O_4 with different morphologies. The results show that the nanocloud cobalt tetroxide catalyst has the best effect, and the temperature T_{90} for degrading 90% chlorobenzene is as low as 175°C. XRD, BET, SEM, H_2 -TPR, XPS and other technical means are used to characterize the cobalt tetroxide nanomaterials. The results show that the nanocloud Co_3O_4 has a larger specific surface area, smaller crystal size, leading to more reaction active sites. The high exposure of surface adsorbed oxygen and trivalent Co species, as well as the good low-temperature reducibility, promoted the catalytic oxidation reaction.

*通讯作者。

morphologies synthesized through hydrothermal and solvothermal methods. The results show that the cloud-like cobalt tetroxide catalyst owns the best activity of chlorobenzene, and the temperature of the catalyst is as low as 175°C when the degradation of 90% chlorobenzene is T₉₀. Co₃O₄ nanocloud was characterized by XRD, BET, SEM, H₂-TPR and XPS. The results show that Co₃O₄ nanocloud has more reactive sites due to larger specific surface area and smaller grain size. High exposed surface adsorbed oxygen, trivalent Co species and good low temperature reducibility promoted the catalytic oxidation reaction.

Keywords

Co₃O₄, Hydrothermal, Morphological Effect, Catalytic Oxidation, Chlorobenzene

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

含氯挥发性有机化合物(Chloride volatile organic compounds, CVOCs)是一种气态污染物, 具有剧毒, 对环境和人体健康有害[1]。由于它们在化学上是稳定的, 不容易降解, 因此这可能会造成长期的环境危害。研究人员一直在寻找合适而有效的方法将 CVOCs 转化为无毒物质。其中, 氯苯(CB, C₆H₅Cl)是典型的 CVOCs 之一, 主要由制药行业[2]、垃圾焚烧[3]和石油化工行业[4]排放, 由于其稳定的芳香族结构和含氯特性, 常被作为 CVOCs 的标准污染物用来研究与分析。降解氯苯的主要技术有直接燃烧、光解、生物降解、催化氧化和吸收等。催化氧化因其操作温度低、二次污染小、解离效率高而被广泛应用于降解 CB [5] [6] [7]。因此, 氯苯燃烧催化氧化技术的发展已成为国内外研究的热点, 而高效催化剂的筛选是其中的关键问题。负载型贵金属催化剂对氯苯具有良好的降解性能, 特别是在低温条件下。但其成本高、稳定性相对较低、耐氯中毒性较弱, 在一定程度上限制了其工业应用。过渡金属氧化物成本低, 抗烧结性能好, 有时活性也较好, 是一种理想的替代品。氧化钴(Co₃O₄)由于稳定性好、氧化活性强、氧亲和力强的物质, 已被公认为催化氧化 CVOCs 的合适替代催化剂。此外, 该材料还表现出优异的耐高温氯中毒性能。然而, Co₃O₄ 的催化活性仍需提高, 以满足实际需求的不断增长。

因此, 本文通过改变水热溶剂、沉淀剂种类以及水热反应温度等合成条件制备了具有五种不同形貌的 Co₃O₄ 纳米材料, 并且分别测试其对氯苯催化氧化性能, 用 XRD、SEM、BET 表征催化剂的基本物理性质。然后采用 H₂-TPR 和 XPS 表征催化剂的氧化还原能力以及表面元素分布, 并探究与氯苯催化活性之间的联系。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

试剂: 六水合硝酸钴(AR)—上海麦克林生化试剂有限公司、尿素(AR)—Sigma-Aldrich 生化试剂有限公司、甲醇(AR)—上海阿拉丁生化试剂有限公司、无水乙醇(AR)—湖北弗顿生化科技有限公司、乙二醇(AR)、氯苯(AR)、六水氯化钴(AR)、四水醋酸钴(AR)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP) (AR)—国药集团化学试剂有限公司。

2.2. 实验方案

Co₃O₄ 纳米云的制备方法如下: 称量 15 mmol 的六水合硝酸钴和 30 mmol 的尿素溶于 70 ml 的甲醇溶液中, 将得到的混合溶液以 700 rpm 的速率磁力搅拌 30 min, 然后获得的粉红色透明溶液转移至配有不锈钢水热反应釜外壳的 100 ml 内胆中, 置于恒温电热箱, 调节温度为 180°C, 保持 12 h。待其自然冷却至室温后, 将釜内沉淀物用浓度为 50% 乙醇水溶液以 10,000 rpm 离心洗涤 3~5 次; 最后将离心收集的产物置于烘箱中, 80°C 干燥过夜。然后, 使用研钵将干燥的块状样品研磨成细腻的粉末状。将所有的粉红色粉末转移至合适大小的瓷舟, 并置于管式炉中, 设置以 1°C min⁻¹ 的升温速率从室温升至 200°C, 再以 5°C min⁻¹ 从 200°C 升温至 300°C, 并保持 2 h, 最终得到样品记作 Co₃O₄ 纳米云。改变关键合成条件如表 1 所示并以类似上述步骤陆续制备出 Co₃O₄ 纳米球、Co₃O₄ 纳米花、Co₃O₄ 纳米书以及 Co₃O₄ 纳米棒。

Table 1. Synthesis condition of Co₃O₄ nanomaterials

表 1. Co₃O₄ 纳米材料的合成条件

Sample	Reagent (15 mmol)/Solvent (70 ml)	Urea (mmol)/PVP (g)	Temperature (°C)/Time (h)
nanocloud Co ₃ O ₄	Co(NO ₃) ₂ /CH ₃ OH	30/0	180, 12
nanosphere Co ₃ O ₄	Co(NO ₃) ₂ /(CH ₂ OH) ₂	30/0	180, 12
nanobook Co ₃ O ₄	Co(AC) ₂ /H ₂ O	75/0.15	100, 12
nanoflower Co ₃ O ₄	Co(NO ₃) ₂ /H ₂ O	75/0	140, 12
nanorods Co ₃ O ₄	CoCl ₂ /H ₂ O	75/0	100, 12

2.3. 催化活性评价

氯苯的催化氧化性能测试在固定床微反应器评价装置上进行。其中, 微型反应器为一根内径 6 mm、长度为 40 cm 的石英管, 反应气体为带有 300 ppm 浓度氯苯的空气气流。反应气的总流速为 50 ml/min, 催化剂质量为 200 mg, 将催化剂放置在反应管内, 两端以各放置一定厚度的石英棉, 此时对应的重时空速为 15,000 mLg⁻¹h⁻¹ 床层温度由 K 型热电偶测定, 由温度控制仪控制电阻式加热炉来调节反应温度。

气体检测系统为一台型号为 GC 2030 并配有氢火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD)的气相色谱(上海泰特睿杰信息科技有限公司)。待反应温度稳定后, 测量反应后气体的氯苯, 保留时间为 5 min, 每个反应温度点保持半个小时, 并将采集的结果取平均值。氯苯转化率(x)可通过公式得到

$$x(\%) = \frac{[C(in) - C(out)]}{C(in)} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $C(in)$ 为氯苯进口浓度; $C(out)$ 为氯苯出口浓度, x 为某一温度下氯苯转化率。

3. 结果与讨论

3.1. X 射线衍射

图 1 为不同方法制备 Co₃O₄ 催化剂的 XRD 图谱。从图中可以看到 19.0°、31.3°、36.8°、38.5°、44.8°、55.6°、59.4° 和 65.2° 的强衍射峰, 分别归属于四氧化三钴尖晶石结构标准卡片(JCPDS No. 42-1467)的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面[8]。基于 Co₃O₄ 的低衍射角衍射峰—(311)晶面衍射峰, 采用 Scherrer 公式得到各催化剂的平均晶粒尺寸, 如表 2 所示。并从表 2 可以看出, 由于合成的差异性 Co₃O₄ 纳米云有着最小颗粒尺寸, 为 16.3 nm, 大约 Co₃O₄ 纳米棒晶粒尺寸的一半。

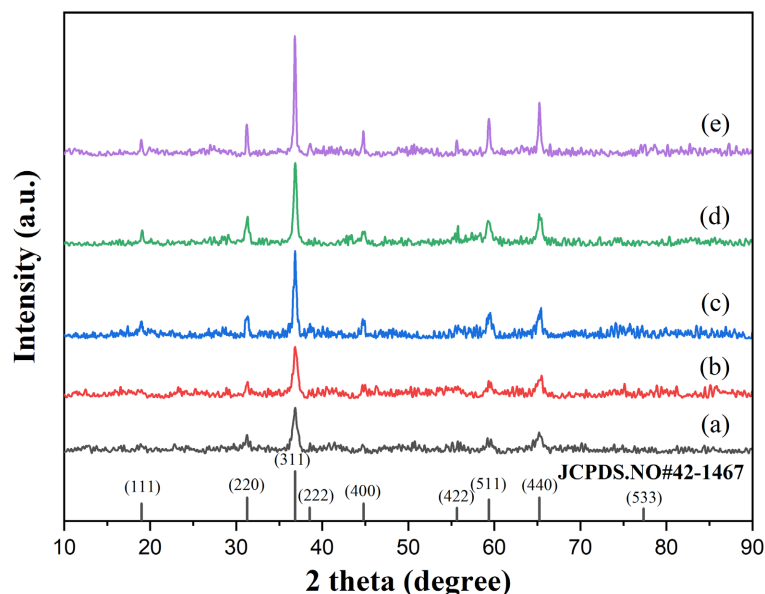


Figure 1. XRD patterns of the synthesized Co_3O_4 nanomaterials. nanocloud Co_3O_4 (a), nanosphere Co_3O_4 (b), nanobook Co_3O_4 (c), nanoflower Co_3O_4 (d), nanorods Co_3O_4 (e)

图 1. Co_3O_4 纳米材料的 XRD 谱图, Co_3O_4 纳米云(a), Co_3O_4 纳米球(b), Co_3O_4 纳米书(c), Co_3O_4 纳米花(d), Co_3O_4 纳米棒(e)

对不同条件制备的 Co_3O_4 催化剂进行氮气等温吸脱附实验, 并采用 Brunauer-Emmett-Teller 方程计算样品的比表面积, 结果已列入表 2, Co_3O_4 纳米云的比表面积最大, 约为 $78.6933 \text{ m}^2/\text{g}$; 而 Co_3O_4 纳米棒的颗粒尺寸最大, 约为 $22.3442 \text{ m}^2/\text{g}$ 一般认为, 大比表面积的催化剂拥有更多的反应物附着位点, 更大的反应接触面积, 从而具有更高催化活性。

Table 2. Results from XRD and BET of synthesized Co_3O_4 nanomaterials

表 2. Co_3O_4 纳米材料的 XRD 和 BET 结果

Sample	$2\theta^\circ$	Peak FWHM	Crystallite (\AA)	Surface Area (m^2/g)
nanocloud Co_3O_4	36.8	0.502	163	78.6933
nanosphere Co_3O_4	36.8	0.502	170	66.0308
nanobook Co_3O_4	36.8	0.415	208	35.0288
nanoflower Co_3O_4	36.8	0.467	184	39.9504
nanorods Co_3O_4	36.8	0.271	333	22.3442

3.2. 扫描电镜

各 Co_3O_4 样品的扫描电镜图片如图 2 所示, 结果证明各种形貌的 Co_3O_4 催化剂已被成功合成。其中从图 2(a)中观察到由许多的不规则的细小片状组成的结构记为 Co_3O_4 纳米云; 图 2(b)中由细小块状堆叠而成半径约为 $4 \mu\text{m}$ 球状形貌记为 Co_3O_4 纳米球; 另外图 2(c)出现面积约 $15 \mu\text{m}^2$ 堆叠纳米片记为 Co_3O_4 纳米书, 图 2(d)出现由 $10 \mu\text{m}^2$ 的片状堆叠而成的花状形貌, 并且花束展开的半径约 $4 \mu\text{m}$, 记为 Co_3O_4 纳米花。最后图 2(e)出现为长度约 $5\sim 8 \mu\text{m}$, 直径 $100\sim 150 \text{ nm}$ 的堆叠棒状结构, 计为 Co_3O_4 纳米棒。

如表 1 所示催化剂不同的形貌的出现与不同的形貌调节剂、水(溶剂)热温度、以及使用的钴盐有关。

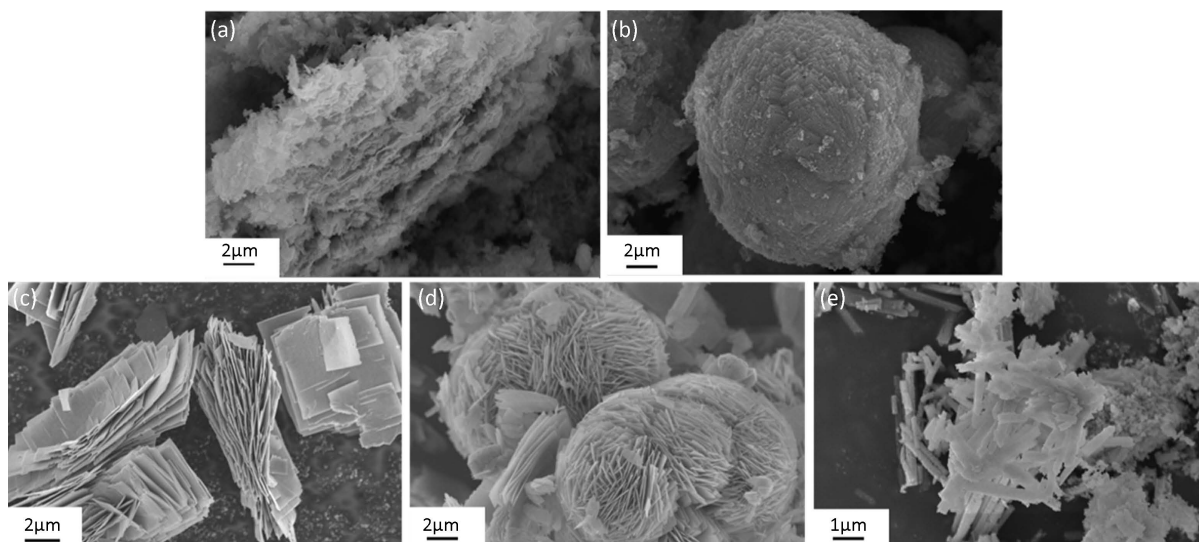


Figure 2. SEM images of the synthesized Co_3O_4 nanomaterials. nanocloud Co_3O_4 (a), nanosphere Co_3O_4 (b), nanobook Co_3O_4 (c), nanoflower Co_3O_4 (d), nanorods Co_3O_4 (e)

图 2. Co_3O_4 纳米材料的扫描电镜图, Co_3O_4 纳米云(a), Co_3O_4 纳米球(b), Co_3O_4 纳米书(c), Co_3O_4 纳米花(d), Co_3O_4 纳米棒(e)

基于形貌结构效应, 不同形貌的 Co_3O_4 所暴露的晶面不同, 以及如表 2 所示晶粒尺寸以及 BET 比表面积出现明显差异, 而且储释氧能力有很大区别, 因此对氯苯的催化活性有较大影响。

3.3. 催化活性

对不同形貌的 Co_3O_4 催化剂进行氯苯催化氧化活性测试, 如图 3 所示。从结果可以看到 Co_3O_4 催化

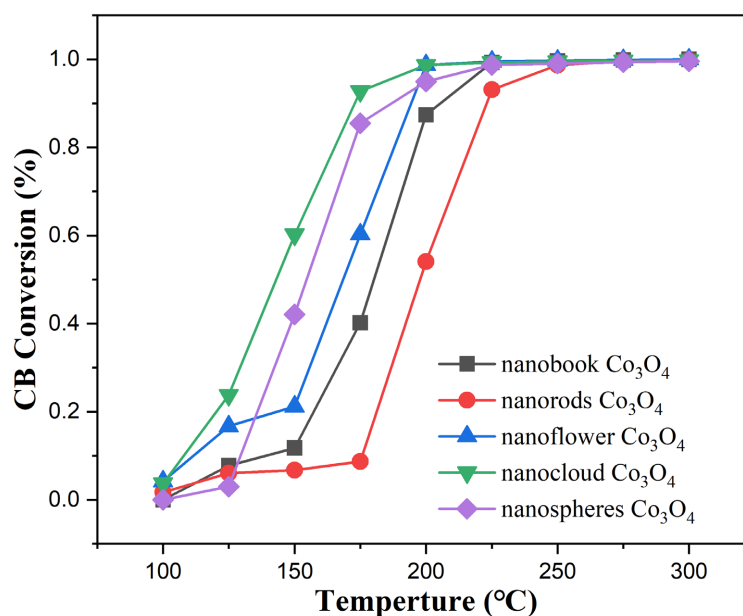


Figure 3. Catalytic activity of the synthesized Co_3O_4 catalyst for chlorobenzene under the following conditions: chlorobenzene concentration = 300 ppm, WHSV = 15,000 $\text{mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $m = 200$ mg

图 3. Co_3O_4 催化剂对氯苯的催化活性, 反应条件: 氯苯浓度为 300 ppm, 重时空速为 15,000 $\text{mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$, 催化剂质量为 200 mg

活性与其形貌紧密相关。催化剂对氯苯催化氧化的活性强弱顺序为: Co_3O_4 纳米云 > Co_3O_4 纳米球 > Co_3O_4 纳米花 > Co_3O_4 纳米书 > Co_3O_4 纳米棒。该结果与晶粒尺寸和 BET 比表面积结果保持一致(催化剂在氯苯转化率为 50% 和 90% 的反应温度分别记为 T_{50} 和 T_{90}), Co_3O_4 纳米云表现出最好的催化活性, T_{50} 和 T_{90} 分别为 143°C 和 173°C, 而 Co_3O_4 纳米棒的 T_{50} 和 T_{90} 分别为 198°C 和 223°C。 Co_3O_4 纳米云的催化温度比 Co_3O_4 纳米棒平均降低了 50°C 左右。

3.4. 氢气程序升温还原(H_2 -TPR)

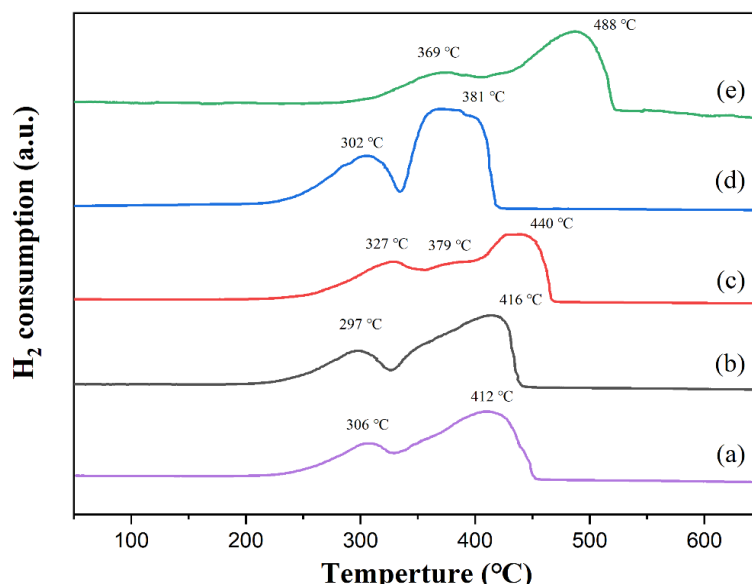


Figure 4. H_2 -TPR profiles of the synthesized Co_3O_4 catalysts. nanocloud Co_3O_4 (a), nanosphere Co_3O_4 (b), nanobook Co_3O_4 (c), nanoflower Co_3O_4 (d), nanorods Co_3O_4 (e)

图 4. Co_3O_4 催化剂的 H_2 -TPR 谱图, Co_3O_4 纳米云(a), Co_3O_4 纳米球(b), Co_3O_4 纳米书(c), Co_3O_4 纳米花(d), Co_3O_4 纳米棒(e)

使用 H_2 -TPR 测试表征 Co_3O_4 样品的氧化还原能力, 如图 4 所示, 各样品的还原峰温度已经列入表 3。其中 Co_3O_4 纳米云样品在 306°C 处的还原峰归属为 Co_3O_4 还原为 CoO 的过程, 该过程的还原温度明显比 Co_3O_4 纳米棒的 369°C 降低了大约 63°C。 Co_3O_4 纳米云样品在较高温度 412°C 处还原峰归属为 CoO 还原为金属 Co 的过程, 该过程的还原温度明显比 Co_3O_4 纳米棒(488°C) 降低了大约 76°C。由催化活性结果可知 Co_3O_4 纳米云比 Co_3O_4 纳米棒具有更好的氯苯降解活性。与此同时此结果表明与 Co_3O_4 纳米云比 Co_3O_4 纳米棒具有更好的低温还原能力。总所周知, 催化剂对氯苯的低温活性与其低温还原能力紧密相连, 良好的低温还原性能将有效促进氯苯催化氧化的进行。

Table 3. Results from H_2 -TPR and XPS of the synthesized Co_3O_4 nanomaterials

表 3. Co_3O_4 纳米材料的 H_2 -TPR 和 XPS 结果

Sample	Temperature of reduction Peaks (°C)	Ratio of $\text{Co}^{3+}/(\text{Co}^{3+} + \text{Co}^{2+})$	Ratio of $\text{O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{lat}})$
nanocloud Co_3O_4	306, 412	0.68	0.40
nanosphere Co_3O_4	297, 416	0.66	0.41
nanobook Co_3O_4	327, 440	0.68	0.43
nanoflower Co_3O_4	302, 381	0.64	0.40
nanorods Co_3O_4	369, 488	0.72	0.31

3.5. X 射线光电子能谱(XPS)

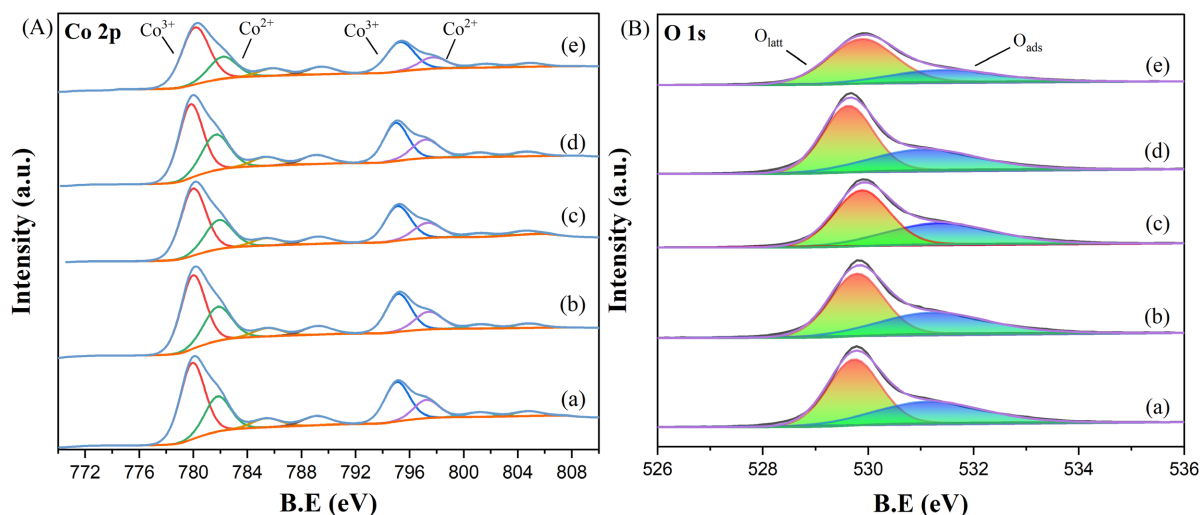


Figure 5. XPS spectra of the synthesized Co_3O_4 catalysts. nanocloud Co_3O_4 (a), nanosphere Co_3O_4 (b), nanobook Co_3O_4 (c), nanoflower Co_3O_4 (d), nanorods Co_3O_4 (e)

图 5. Co_3O_4 催化剂的 XPS 谱图, Co_3O_4 纳米云(a), Co_3O_4 纳米球(b), Co_3O_4 纳米书(c), Co_3O_4 纳米花(d), Co_3O_4 纳米棒(e)

通过 XPS 表征不同形貌 Co_3O_4 催化剂的表面元素组成、价态和各种表面氧物种。图 5(A)为 Co_3O_4 催化剂 Co 2p 的 XPS 谱图。Co 2p 谱图主要包括结合能分别为 779.5 eV 和 794.5 eV 两个主峰, 对应典型的 Co 2p_{3/2} 以及 Co 2p_{1/2} 自旋轨道。其中 Co 2p_{3/2} 对应的主峰可被分峰拟合为两个峰, 大约 779.5 eV 处的峰归属为八面体位置的三价钴物种, 大约 781.0 eV 处的峰归属为四面体位置二价钴物种; 另外 Co 2p_{1/2} 对应的主峰也可分峰拟合为两个峰, 大约 794.6 eV 处的峰归属为三价钴物种, 大约 796.2 eV 处的峰归属为二价钴物种[8]。前人研究发现 Co_3O_4 中的八面体配位 Co^{3+} 在氯苯催化燃烧中起着至关重要的作用。因此, 通过峰面积确定 Co^{3+} 的表面浓度。由表 2 可知, 各形貌的 Co_3O_4 催化剂 $\text{Co}^{3+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+})$ 的比值总体在 0.7 左右, Co^{3+} 的表面浓度比例相差不大。

总所周知, 表面氧物种的种类以及数量也会影响到, 氯苯催化燃烧的活性。图 5(B)为 Co_3O_4 催化剂 O1s 的 XPS 谱图。结合能大约在 529.8, 531.0 eV 处的不对称宽峰分别可被归属为表面晶格氧(O_{latt})物种以及表面吸附氧(O_{ads})物种[9]。由表 3 可知, 五种形貌的 Co_3O_4 催化剂表面 $\text{O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{latt}} + \text{O}_{\text{ads}})$ 的比例普遍较高, 达到 0.4。另外 Co_3O_4 纳米棒 $\text{O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{latt}} + \text{O}_{\text{ads}})$ 比例最低只有 0.3。该结果与其催化活性相符。

4. 结论

本文讨论了形貌对 Co_3O_4 催化降解氯苯的影响。其中 Co_3O_4 纳米云由于更大的比表面积、更小的晶粒尺寸导致更多的反应活性位点。拥有高暴露的表面吸附氧、三价 Co 物种以及良好的低温还原性, 从而在对氯苯的催化降解测试中表现出优异的催化活性, 具体表现为 T_{50} 和 T_{90} 分别为 143°C 和 173°C。这结果对钴基催化剂的修饰与改性, 产生了一定的参考价值。

参考文献

- [1] Deng, W., Tang, Q., Huang, S., *et al.* (2020) Low Temperature Catalytic Combustion of Chlorobenzene over Cobalt Based Mixed Oxides Derived from Layered Double Hydroxides. *Applied Catalysis B-Environmental*, **278**, Article ID: 119336. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119336>

-
- [2] Wang, G., Wang, Y., Qin, L., *et al.* (2020) Efficient and Stable Degradation of Chlorobenzene over a Porous Iron-Manganese Oxide Supported Ruthenium Catalyst. *Catalysis Science & Technology*, **10**, 7203-7216. <https://doi.org/10.1039/D0CY01148G>
- [3] Watanabe, M.X., Iwata, H., Watanabe, M., *et al.* (2005) Bioaccumulation of Organochlorines in Crows from an Indian Open Waste Dumping Site: Evidence for Direct Transfer of Dioxin-Like Congeners from the Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology*, **39**, 4421-4430. <https://doi.org/10.1021/es050057r>
- [4] Patel, A. and Vyas, T.K. (2015) Chlorobenzene Degradation via Ortho-Cleavage Pathway by Newly Isolated Microbacterium sp Strain TAS1CB from a Petrochemical-Contaminated Site. *Soil & Sediment Contamination*, **24**, 786-795. <https://doi.org/10.1080/15320383.2015.1029042>
- [5] Giraudon, J.M., Elhachimi, A. and Leclercq, G. (2008) Catalytic Oxidation of Chlorobenzene over Pd/Perovskites. *Applied Catalysis B-Environmental*, **84**, 251-261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.023>
- [6] Liu, H., Shen, K., Zhao, H., *et al.* (2021) A New Strategy to Improve Catalytic Activity for Chlorinated Volatile Organic Compounds Oxidation over Cobalt Oxide: Introduction of Strontium Carbonate. *Journal of the Indian Chemical Society*, **98**, Article ID: 100116. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100116>
- [7] Zhang, C., Wang, C., Zhan, W., *et al.* (2013) Catalytic Oxidation of Vinyl Chloride Emission over LaMnO₃ and LaB_{0.2}Mn_{0.8}O₃ (B = Co, Ni, Fe) Catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, **129**, 509-516. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.056>
- [8] 王昱, 李津, 吴茂琪, 等. 氮掺杂还原氧化石墨烯/四氧化三钴双功能催化剂的制备及表征[J]. 无机化学学报, 2020, 36(5): 802-810.
- [9] 陈雅图, 王胜, 陈志萍. 四氧化三钴催化燃烧形貌效应研究[J]. 应用化工, 2018, 47(10): 2045-2048+2081.