环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.9
第40卷 第9期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第9期
2019年9月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第9期 2019年9月
Vol. 40, No. 9 Sep., 2019

不同方法制备 Co_3O_4 催化剂 CO-SCR 性能及机制

仲雪梅, 张涛, 李佳荫, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振*
(中国人民大学环境学院, 北京 100872)

摘要: 氮氧化物(NO_x)是造成细颗粒物、近地面臭氧等大气污染问题的重要前体物. 随着大气污染治理行动的深入, 对工业锅炉/窑炉烟气排放的 NO_x 进行控制十分重要. 采用不同方法制备了一系列Co_3O_4催化剂, 考察了不同制备方法对 CO 选择性催化还原 NO(CO-SCR)反应活性的影响, 通过 BET、XRD、Raman、HR-TEM 和 SEM 等技术对该系列催化剂进行了表征. 活性测试表明, 以硫酸钴为前驱体用固态研磨法制备的Co_3O_4-S 催化剂具有更优异的 CO-SCR 反应活性, 且表现出较好的抗水蒸气性能, 以醋酸钴为前驱体用固态研磨法制备的Co_3O_4-C 催化剂显示出较好的抗水性能. NO 氧化结果显示, 催化剂的 NO 氧化效果越好, CO-SCR 活性也越好. Raman 表征结果显示, Co_3O_4-S 表面可能含有更多的 Co^{2+} 离子, 从而有利于形成氧空位. H_2-TPR 结果表明, Co_3O_4-S 催化剂的氧化还原性较好. HR-TEM 表征发现Co_3O_4-S 和Co_3O_4-O 主要暴露(111)和(220)晶面, 而更多(220)晶面的暴露可能更有利于反应的进行.

关键词: Co_3O_4; CO-SCR; 制备方法; 晶面; 抗水蒸气
中图分类号: X511 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)09-3982-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201901100

CO-SCR Performance and Mechanism over Co_3O_4 Catalysts

ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, QIN Xuan, WANG Ya-zhou, ZENG Jie, ZHANG Guang-ming, CHANG Hua-zhen*
(School of Environment & Natural Resource, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract: Nitrogen oxide (NO_x) is an important precursor for many air pollution problems such as fine particulate matter and ground-level ozone. Because air pollution levels increase daily, it is important to control NO_x emissions from industrial boiler flue gas. A series of different Co_3O_4 catalysts was prepared in this study by different methods. The effects of the preparation methods on selective catalytic reduction of NO by CO (CO-SCR) were investigated. The catalysts were characterized by BET, XRD, HR-TEM, and Raman. The results show that the Co_3O_4-S catalyst, prepared by solid grinding with cobalt sulfate as the precursor, had better CO-SCR activity and H_2O resistance and that Co_3O_4-C, prepared by solid grinding with cobalt acetate as the precursor, showed excellent H_2O resistance. The NO oxidation results showed that better NO oxidation activity over the catalysts is an important reason for the improved CO-SCR activity. The Raman results indicate that more Co^{2+} ions appeared on the surface of Co_3O_4-S, which benefited the formation of oxygen vacancies. The H_2-TPR results showed better redox property of the Co_3O_4-S catalyst. The HR-TEM results shoes that the (111) and (220) crystal planes were exposed mainly on Co_3O_4-S and Co_3O_4-O and that more (220) crystal planes are conducive to improved reaction.

Key words: Co_3O_4; CO-SCR; preparation methods; crystal plane; water resistance

氮氧化物(NO_x)是造成大气中细颗粒物($PM_{2.5}$)、近地面臭氧以及酸雨问题的重要前体物. 随着大气污染治理行动的深入, 需要对水泥窑炉等工业锅炉/窑炉排放的 NO_x 进行控制. 除 NO_x 以外, 水泥窑炉等烟气中常含有一氧化碳(CO)、氧气等气体组分. 目前, 利用选择性催化还原(SCR)技术对水泥窑炉等烟气脱硝存在许多问题, 当烟温低于 250℃ 时, 反应体系中容易生成硫酸氢铵(ABS), ABS 容易造成催化剂失活, 导致管道堵塞和设备腐蚀[1]. 利用 CO 选择性催化还原 NO_x 的反应(CO-SCR)已被广泛应用于汽车尾气净化. 如果能利用烟气中的 CO 还原 NO_x, 不仅可以同时消除烟气中的两种污染物, 还能避免利用 NH_3-SCR 进行工业锅炉/窑炉烟气脱硝的运行成本过高、低温生成 ABS、以及钒基催化剂中毒等问题[2].

近年来, 为提高 CO 还原 NO_x 技术的经济性, 非贵金属氧化物催化剂引起了研究者的广泛关注. 据报道, Cu、Ce、Fe、Ni、Mn 和 Co 等金属氧化物催化剂对 CO 还原 NO_x 均具有一定的催化活性[3,4]. 在无氧气存在时, Fe、Cu 和 Ni 等的氧化物具有较好的催化活性[4]. 然而, 很多研究表明, O_2 对 CO-SCR 的活性有显著影响. 从已有报道可以看出, 当 O_2 浓度很低时, NO 转化率往往较高; 而高浓度的 O_2 存在通常不利于 NO 的还原[1]. O_2 的吸附能力强于 NO, 它将与 NO 竞争并吸附在催化剂上. 这将导致吸附的 NO 减少, 吸附的 O 增加. 因

收稿日期: 2019-01-11; **修订日期**: 2019-04-16
基金项目: 国家自然科学基金项目(51778619, 21577173); 国家重点研发计划项目(2016YFC0203900)
作者简介: 仲雪梅(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为烟气脱硝新技术, E-mail: 2462190344@qq.com
* 通信作者, E-mail: chz@ruc.edu.cn

此，高浓度的 O_2 将抑制 CO-SCR 的发生. 有研究认为，仅当 O_2 浓度低于一个阈值时，CO-SCR 反应才能发生[5]. O_2 会使金属氧化物上的氧空位减少甚至消失，导致 CO-SCR 反应活性降低[6]. 此外，在热力学上，O_2 也不利于 CO-SCR 反应的发生[7]. 工业锅炉/窑炉烟气中往往含有一定浓度的 O_2，如何抑制 O_2 对 CO-SCR 活性的影响是该技术应用于烟气脱硝需要面对的挑战.

Co_3O_4具有极好的氧化还原性，它在许多催化反应中都有广泛的应用. Wang 等[8]的研究发现，不同形貌的Co_3O_4催化剂的 CO 氧化活性差别很大，他们认为(110)晶面对 CO 氧化具有优异的活性，可能是由于该晶面可以在表面形成更多的氧空位. Xie 等[9]也指出形貌对 CO 氧化活性具有重要的影响，他们通过油浴法制备了棒状结构的Co_3O_4，发现Co_3O_4纳米棒主要暴露了(110)晶面，促进了表面Co^{3+}的生成，并通过动力学研究证明了 Co^{3+} 是该催化剂的主要活性中心.

同时，不少研究报道Co_3O_4对 CO 还原 NO 也有很好的催化能力. 例如，Simonot 等[10]对 CO + NO 的反应研究中发现，Co_3O_4可以有效地促进N_2O在中温区间的分解. Wang 等[11]认为Co_3O_4和 CeO_2 之间的强相互作用可以促进 CO + NO 反应的进行. Lima 等[12]在研究 Zr 负载 Co 氧化物催化剂的 CO + NO 反应中发现，一步法制备的 Zr 负载 Co 的催化剂可以促进Co_3O_4和 Co^{2+} 的合理分散，从而提高 CO + NO 反应的活性. Zhang 等[13]报道 Co 的掺杂可以显著提高 Pd/Ba/Al 催化剂的 CO + NO 反应活性.

本文利用不同制备方法制备了一系列Co_3O_4催化剂，并将这些Co_3O_4样品应用于 CO-SCR 反应. 重点考察了制备方法和前驱体对不同样品 CO-SCR 活性的影响，并对 CO-SCR 反应途径进行了初步解析，以期对工业锅炉/窑炉新型烟气脱硝技术开发提供一定的理论指导.

1　材料与方法

1.1　催化剂的制备

(1)固态研磨法(醋酸钴为前驱体)[8]　将 20 mmol 四水合醋酸钴(西亚试剂，AR)研磨成粉末，加入 40 mmol 氟化铵(国药集团化学试剂有限公司，AR)，继续研磨 1 h. 60℃水浴加热 12 h，400℃煅烧 2 h(升温速率为 5 ℃·min^{-1}). 用该方法制备的样品以Co_3O_4-C 表示.

(2)固态研磨法(硫酸钴为前驱体)[8]　将 20 mmol 硫酸钴(七水合硫酸钴，国药集团化学试剂有限公司，AR)研磨成粉末状，加入 40 mmol 二水合草酸(国药集团化学试剂有限公司，AR)，研磨 1 h. 用大量去离子水溶解，60℃水浴加热 48 h，室温放置 12 h，300℃煅烧 2 h，升温速率为 2 ℃·min^{-1}. 该方法制备的样品以Co_3O_4-S 表示.

(3)模板剂法[14]　以 PVP(聚乙烯吡咯烷酮，国药集团化学试剂有限公司，GR)为导向剂、乙二醇(北京化工厂，AR)和水为溶剂. 称取 20 mmol 四水合乙酸钴和0.186 8 g PVP，加入 200 mL 乙二醇和 100 mL 水，搅拌，超声分散 0.5 h，随后将溶液转入高压反应釜中，200℃水热反应 24 h. 待反应釜自然冷却至室温，离心分离得到粉红色沉淀，依次用水、无水乙醇洗涤 3 次，置于干燥箱中 80℃干燥，得到半成品. 将半成品放入马弗炉(上海一恒科技有限公司，SX2-4-10NP)，空气气氛下以 10 ℃·min^{-1}速率升温至 350℃，焙烧 2 h. 该方法制备的样品以Co_3O_4-G 表示.

(4)油浴法[9]　将 $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 20 mmol 溶解于 60 mL 乙二醇中，在油浴中缓慢加热到 160℃，然后加入 200 mL 0.2 mmol·L^{-1}的 Na_2CO_3 溶液(无水碳酸钠，西陇化工股份有限公司，AR)，在 N_2 保护下老化 1 h，洗涤过滤，50℃烘干，450℃煅烧 4h. 该方法制备的样品以Co_3O_4-O 表示.

1.2　催化剂活性评价

催化剂的 CO-SCR 活性评价在固定床反应器上进行. 一般地，催化剂用量为 0.15 g. 气体组成如下：总流量为 200 mL·min^{-1}，NO 的体积分数为 500×10^{-6}，CO 的体积分数为$1\,000 \times 10^{-6}$，O_2的体积分数为 2%，N_2 为平衡气，考察水蒸气影响时进气中水蒸气浓度为 5%. 体积空速约为 $8.5 \times 10^5 h^{-1}$. NO 氧化测试的气体组成如下：总流量为 200 mL·min^{-1}，NO 的体积分数为 500×10^{-6}，O_2 的体积分数为 2%，N_2 为平衡气.

催化剂活性用 NO 转化率表征，选择性用 N_2 选择性表征，计算公式如下：

$$\text{NO 转化率} = \frac{[NO]_{in} - [NO_{out}]}{[NO]_{in}} \times 100\%$$

$$N_2\text{ 选择性} = \frac{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{out} - 2[N_2O]_{out}}{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{out}} \times 100\%$$

1.3　催化剂表征

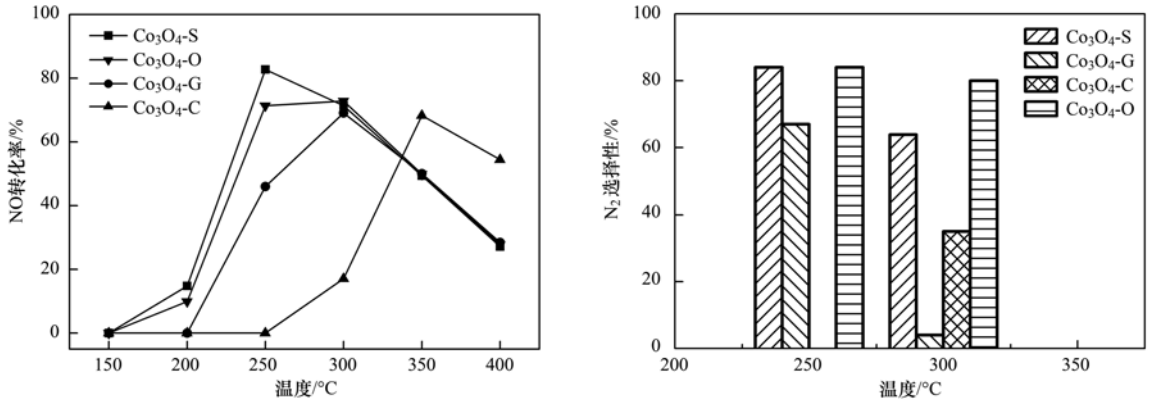
采用 BET、XRD、Raman、HR-TEM、H_2-TPR 和 NO 吸附原位红外等方法进行催化剂的表征. BET 测试为在 N_2 气氛，573 K 下脱附 4 h，随后以 N_2 为吸附质在 77 K 下进行. XRD 使用 D8Advance 仪器(德国布鲁克 axs 公司)进行测试，扫描速度为

10(°)·min^{-1}. H_2-TPR 使用 ChemiSorb2720 化学吸附仪(美国麦克仪器公司)测定, 样品质量 50 mg, 气体流量 30 mL·min^{-1}. HR-TEM 表征使用 JEOL-2100 电子显微镜(日本电子株式会社)进行. 拉曼测量使用共焦显微探针拉曼系统, 使用空气冷却的电荷耦合检测器和 632.8 nm 氦氖光源.

2 结果与分析

2.1 催化剂活性

不同方法制备的Co_3O_4样品的 CO-SCR 催化活性如图 1 所示. 可以看出, 不同的催化剂起活温度差别较大. 在 250℃时, 以硫酸钴为前驱体用固态研磨法制备的Co_3O_4-S 上的 NO 转化率可以达到 80%以上, 并且其氮气选择性可以达到 80%以上. Co_3O_4-O 相比Co_3O_4-S 显示出更好的氮气选择性. 250℃下不同催化剂样品的 NO 转化率顺序为Co_3O_4-S > Co_3O_4-O > Co_3O_4-G > Co_3O_4-C. 同时, 不同的样品显示出不同的最佳活性温度区间. Co_3O_4-S 催化剂的低温 NO 转化率较高; Co_3O_4-C 显示出更好的高温活性, 并在 350℃时达到最高的转化率. 结果表明, 不同制备方法制备的Co_3O_4样品上 CO-SCR 活性具有明显差别.

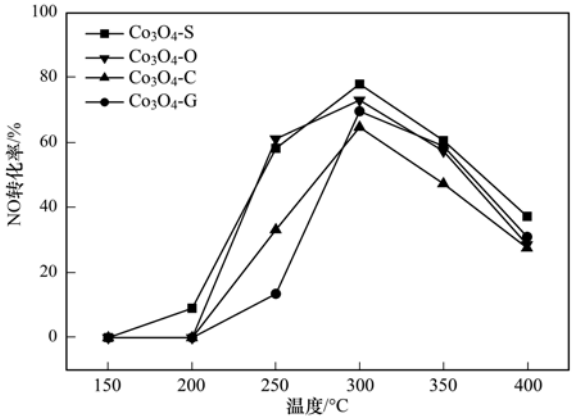


气体总流量为 200 mL·min^{-1}, NO 的体积分数为 500 ×10^{-6}, CO 的体积分数为1 000×10^{-6}, O_2 的体积分数为 2%, N_2 为平衡气

图 1 不同方法制备Co_3O_4催化剂的 CO-SCR 反应性能及 N_2 选择性

Fig. 1 CO-SCR catalytic performance over Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

水蒸气是烟气中常见的组分, 对 SCR 脱硝性能影响较大. 为了考察水蒸气的影响, 本研究测试了水蒸气存在条件下不同Co_3O_4催化剂 CO-SCR 反应性能, 结果如图 2 所示. 可以看出, 在 5% H_2O 存在时, 4 种催化剂 CO-SCR 活性均有不同程度降低, 并且低温时水蒸气对活性影响更大, 值得注意的是Co_3O_4-C 在有水蒸气的情况下催化剂低温活性反而提高. 此外, Co_3O_4-S 和Co_3O_4-O 催化剂仍然具有较好的脱硝活性. 在 250 ~ 350℃范围内, 两者仍具有 60%甚至更高的 NO 转化率. 该结果表明, 本研究开发的Co_3O_4-S 和Co_3O_4-O 催化剂具有较好地抗水蒸气性能, 为该系列催化剂在实际烟气中的应用提供了更大可能性.



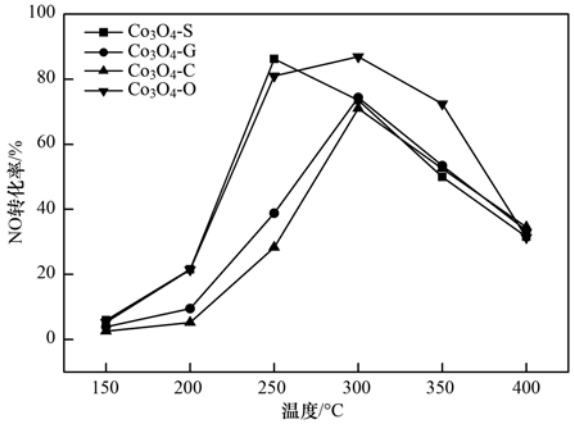
气体总流量为 200 mL·min^{-1}, NO 的体积分数为 500 ×10^{-6}, CO 的体积分数为 1000 ×10^{-6}, O_2 的体积分数为 2%, H_2O 的体积分数为 5%, N_2 为平衡气

图 2 水蒸气对不同Co_3O_4催化剂 CO-SCR 反应性能的影响

Fig. 2 Effect of H_2O on CO-SCR performance over different Co_3O_4 catalysts

为了分析不同样品的 CO-SCR 反应活性差异, 本研究考察了不同Co_3O_4催化剂上的 NO 催化氧化性能, 结果如图 3 所示. 可以看出, 不同的Co_3O_4催化剂样品的 NO 催化氧化活性差别较大. 在 250℃以下, Co_3O_4-S 和Co_3O_4-O 催化剂具有更好的 NO 氧化活性. 在 250℃以上, Co_3O_4-O 催化剂比其他样品具有更好的 NO 氧化活性. 而Co_3O_4-G 和Co_3O_4-C 的 NO 氧化活性明显低于前述两个样品, 尤其是在低温区间. 这些结果表明, 优异的 NO 催化氧化活性可能是Co_3O_4-S 和Co_3O_4-O 催化剂具有较好 CO-SCR 活性的重要原因.

对不同Co_3O_4催化剂的 NO 催化氧化反应进行了抗水性研究, 结果如图 4 所示. NO 催化氧化抗

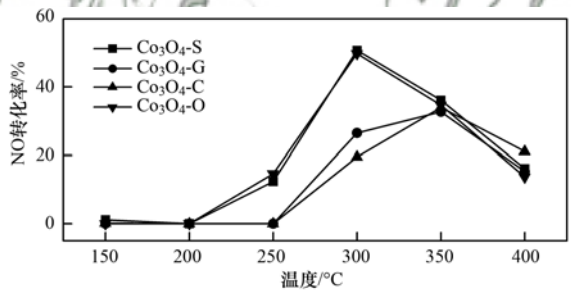


气体总流量为 200 mL·min^{-1}，NO 的体积分数为 500 ×10^{-6}，O_2 的体积分数为 2%，N_2 为平衡气

图 3　不同方法制备的Co_3O_4催化剂 NO 催化氧化性能

Fig. 3　NO oxidation performance over Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

水实验可以看出，不同Co_3O_4催化剂在水存在下的 NO 催化氧化性能均有较大幅度的降低. 对比 CO-SCR 反应的抗水性实验可以得出，催化剂对 NO 催化氧化反应体系的抗水性不如 CO-SCR 反应体系. 这说明 CO 的通入对于缓解催化剂上的水中毒有一定的作用，催化剂上可能存在中低温水煤气变换反应[15-17]，从而提高了催化剂 CO-SCR 反应体系的抗水性能.



气体总流量为 200 mL·min^{-1}，NO 的体积分数为 500 ×10^{-6}，O_2 的体积分数为 2%，H_2O 的体积分数 5%，N_2 为平衡气

图 4　不同方法制备的Co_3O_4催化剂 NO 催化氧化抗水性能

Fig. 4　Water-resistance performance of NO oxidation system over Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

2.2　催化剂表征结果

2.2.1　N_2 吸附-脱附测试

图 5 是Co_3O_4系列催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线. 从中可见，催化剂的吸附等温线为第Ⅱ类吸附特性[18]. 此外，样品在 $p/p_0>0.8$ 处吸附量急剧增加，说明样品中存在由纳米颗粒堆积而成的大孔结构. 由表 1 中数据可知，通过多点 BET 公式计算得Co_3O_4系列催化剂的比表面积 S_{BET}在 7 ~ 64.4 m^2·g^{-1}之间，说明制备方法对催化剂的比表面积影响较大，Co_3O_4-S 和Co_3O_4-O 催化剂具有更大的比表面积，而大的比表面积可以为反应提供更多的反应活性位. 可以认为，较大的比表面积是Co_3O_4-S 和Co_3O_4-O 活性较好的原因之一. 此外，由表 1 可知，制备方法对催化剂的孔体积影响也比较大.

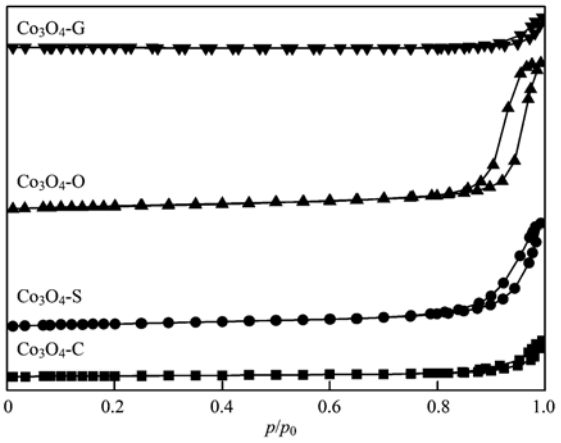


图 5　不同方法制备的Co_3O_4催化剂的 N_2 吸附脱附曲线

Fig. 5　N_2 adsorption-desorption curves of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

表 1　不同方法制备的Co_3O_4催化剂的比表面积、总孔体积、耗氢量和 Raman 分析结果

Table 1　Structure parameters, H_2 consumption and $Co^{2+}/(Co^{2+}+Co^{3+})$ from Raman results of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

样品	S_{BET} /m^2·g^{-1}	总孔体积 /cm^3·g^{-1}	耗氢量 /μmol·g^{-1}	$Co^{2+}/(Co^{2+}+Co^{3+})$ 1)
Co_3O_4-S	55.190 4	0.35	0.34	0.17
Co_3O_4-O	64.401 9	0.50	0.30	0.13
Co_3O_4-C	17.914 4	0.12	0.23	0.10
Co_3O_4-G	7.813 6	0.11	0.29	0.07

1) $Co^{2+}/(Co^{2+}+Co^{3+})$的比例由代表 Co^{2+} 的 Raman F^3_{2g}振动模式强度和代表 Co^{3+} 的 Raman A_{1g}振动模式强度计算得出

2.2.2　催化剂的物相结构表征(XRD)

XRD 是检验材料物相结构的重要手段之一. 图 6 为Co_3O_4系列催化剂的 XRD 谱图，从中可以看出，所有的催化剂都在 2θ 角为 19°、31.27°、36.85°、38.55°、44.81°、55.66°、59.35°、65.23°、74.12°、77.34°和 78.4°处出现了衍射峰，这些衍射峰归属于典型的Co_3O_4特征衍射峰[19-21]，分别对应于(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)、(620)、(533)和(622)晶面(JCPDS PDF43-1003). 除此之外，Co_3O_4-C 催化剂还展示出 CoF_2 的特征衍射峰，这可能与其制备过程中加入氟化铵(NH_4F)有关. 结合催化剂的抗水性能测试可以发现，CoF_2 晶相可能存在一定的抗水性能，已有研究表明，氟化物可以改变材料表面的亲水性[22].

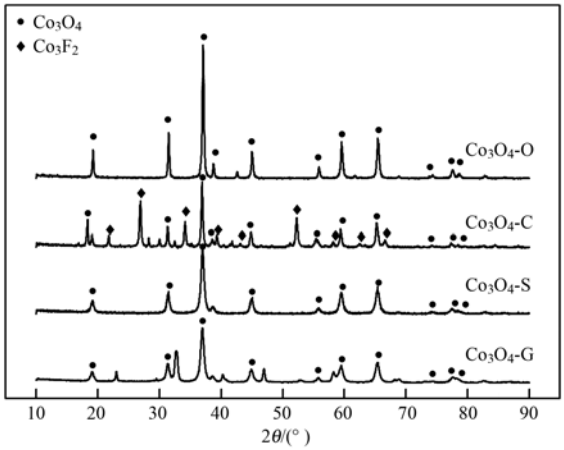


图 6 不同方法制备的Co_3O_4催化剂的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectra of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

2.2.3 催化剂的 Raman 表征

Raman 光谱是一种能够获得 M-O 排列和晶格缺陷结构信息的表征手段[23]. 图 7 为Co_3O_4系列催化剂的 Raman 光谱图. 从中可以看出, 在 194 ~ 198、473 ~ 484、518 ~ 523、610 ~ 621 和 678 ~ 693 cm^{-1}处出现 5 个 Raman 特征峰, 归属于Co_3O_4尖晶石结构的 $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ Raman 振动模式, 而该结构由八面体 CoO_6 和四面体 CoO_4 组成[24~27]. 其中, A_{1g}(194 ~ 198 cm^{-1})归属于$Co^{3+}O_6$对称振动模式, 位于 473 ~ 484 cm^{-1}和 518 ~ 523 cm^{-1}的 Raman 振动峰归属于 E_g 和 F^2_{2g}的对称振动模式, 位于 610 ~ 621 cm^{-1}的 Raman 振动峰归属于 F^1_{2g}的对称振动模式, F^3_{2g}(678 ~ 693 cm^{-1})对称振动模式归属于四面体 $Co^{2+}O_4$ 的振动. 因此, $F^3_{2g}/(F^3_{2g} + A_{1g})$的比值可以计算出各个样品中 Co^{2+}离子的相对含量, 结果见表 1, 从中可以看出Co_3O_4-S 中含有最多的 Co^{2+}离子, 较多的 Co^{2+}离子存在可能是Co_3O_4-S 样品 CO-SCR 活性高的重要原因.

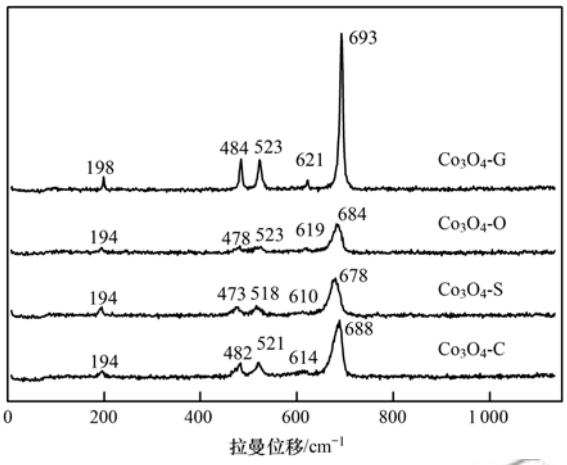


图 7 不同方法制备的Co_3O_4催化剂的 Raman 谱图

Fig. 7 Raman spectra of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

2.2.4 催化剂的形貌表征(HR-TEM 和 SEM)

为了进一步考察Co_3O_4系列催化剂形貌结构, 对该系列样品进行了透射电镜及扫描电镜表征. 图 8 为不同样品的高分辨透射电镜(HR-TEM)照片, 从中可以看出, 4 个样品均由纳米颗粒堆积而成. 此外, 由图 8 可以看出, Co_3O_4-C 和Co_3O_4-G 主要暴露(111)晶面, 而Co_3O_4-O 和Co_3O_4-S 主要暴露(111)和(220)晶面. 结合活性测试结果可以推测, (220)晶面可能更有利于反应的进行. 4 种 Co 氧化物催化剂的表面状态在 SEM 表征结果下显示出很大的不同(见图 9). Co_3O_4-S 的 SEM 结果显示其主要由小颗粒构成. 从 SEM 结果可以看出, 4 种催化

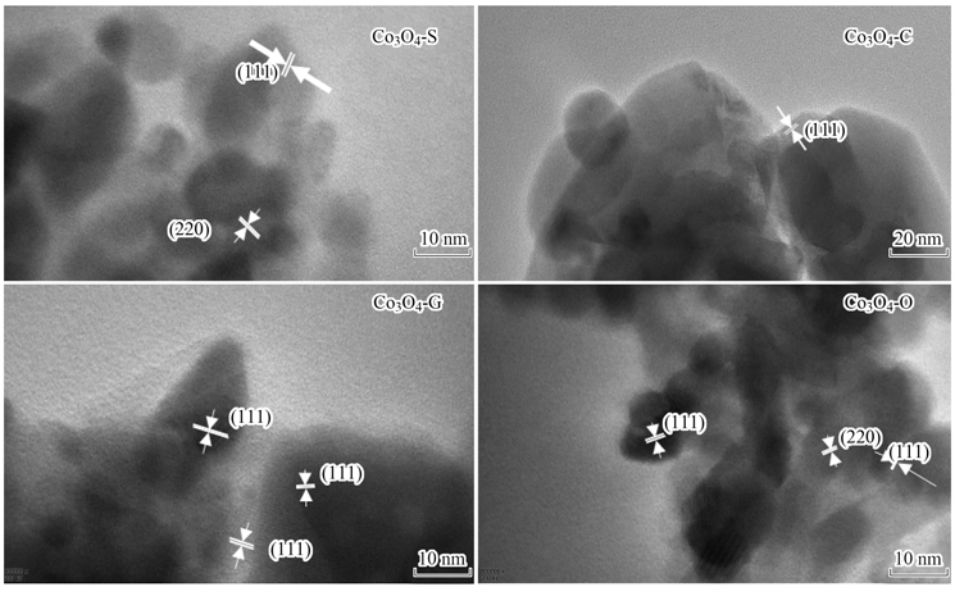


图 8 不同制备方法制备的Co_3O_4催化剂 HR-TEM 照片

Fig. 8 HR-TEM images of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

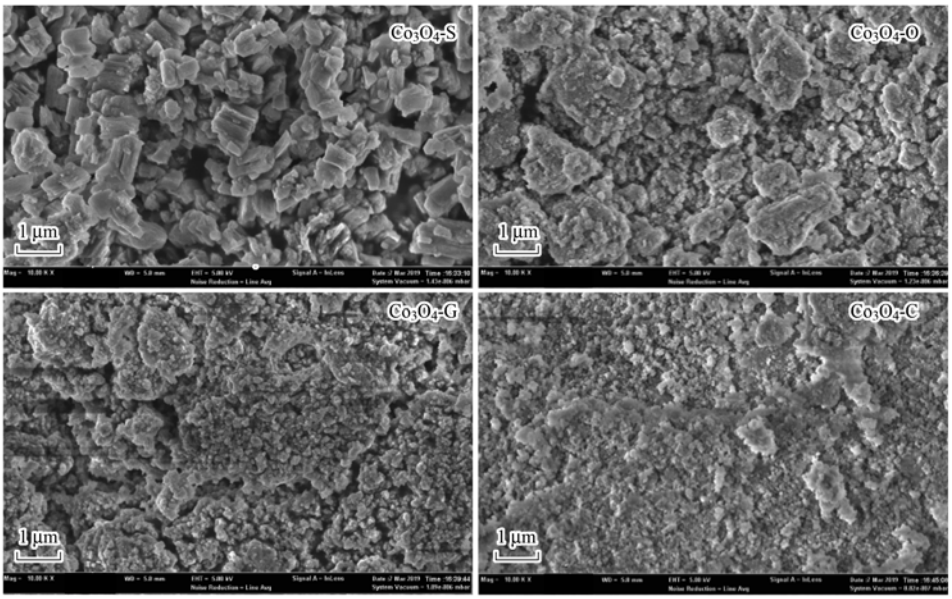


图 9　不同制备方法制备的Co_3O_4催化剂 SEM 照片

Fig. 9　SEM images of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

剂发生团聚的趋势为：Co_3O_4-S < Co_3O_4-O < Co_3O_4-G < Co_3O_4-C.

2.2.5　催化剂的氧化还原性表征（H_2-TPR）

H_2 程序升温还原反应（H_2-TPR）可以反映样品中金属离子氧化能力的强弱、表面氧和体相混合中氧的性能以及样品稳定性[27]. 在 H_2-TPR 还原过程中的还原峰温（T_{red}）可以作为催化剂氧化还原能力的量度，T_{red}越低，催化剂的氧化还原能力越强. 图 10 为Co_3O_4系列催化剂的 H_2-TPR 测试结果，从中可知，各个样品主要展现出两个还原峰，可归属于 $Co^{3+}\rightarrow Co^{2+}$ 的还原和 $Co^{2+}\rightarrow Co^{0}$ 的还原过程[28, 29]. 此外，还原峰温度按照从低到高的顺序为：Co_3O_4-S < Co_3O_4-O < Co_3O_4-G < Co_3O_4-C，这与活性测试结果相一致. 表 1 中的耗氢量计算结果表明，Co_3O_4-S 的耗氢量最大，进一步说明该催化剂具有较强的氧化还原能力. 催化剂的氧化还原性是决定催化剂活性的一个关键因素.

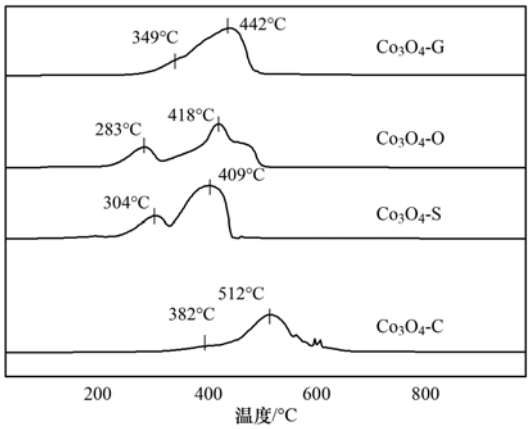


图 10　不同方法制备的Co_3O_4催化剂的 H_2-TPR 谱图

Fig. 10　H_2-TPR curves of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

2.2.6　催化剂的 NO 吸附原位红外表征

图 11 为 40℃时Co_3O_4系列催化剂 NO 吸附的原位红外表征图谱. 从中可见，催化剂上 NO_x 吸附物种主要为单齿配位硝酸盐（1 290 cm^{-1} 和 1 477 cm^{-1}），硝基化合物（1 348 cm^{-1}和1 417 cm^{-1}），双齿配位硝酸盐（1 552 cm^{-1}）和桥式硝酸盐（1 620 cm^{-1}）[30]. 硝酸盐物种主要通过吸附在催化剂表面的 NO_x 被氧化形成，它们可以被 CO 等还原剂还原形成 N_2. 由图 11 可知，Co_3O_4-S 上吸附的 NO_x 物种明显多于其他 3 个样品. 有研究表明[31]，更多的 NO_x 吸附物种说明 NO 更容易在催化剂表面进行吸附活化，从而有利于反应的进行. 因此，NO 吸附原

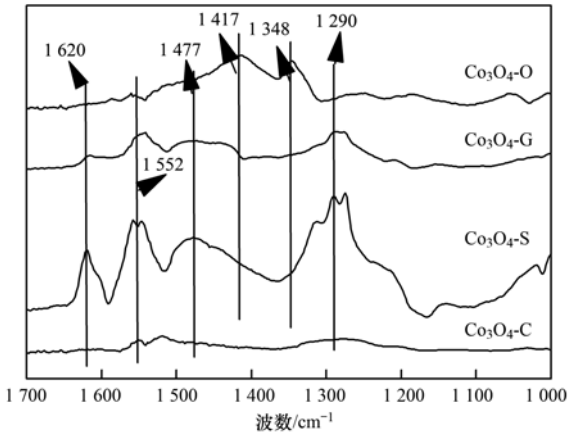


图 11　不同方法制备的Co_3O_4催化剂的 NO 原位吸附红外光谱图（吸附温度：40℃）

Fig. 11　DRIFTs spectra of NO adsorption (at 40℃) over Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

位红外结果进一步解释了Co_3O_4-S 具有优异 CO-SCR 活性的原因.

3 结论

(1)以硫酸钴为前驱体固态研磨法制备的Co_3O_4-S 样品具有优异的 CO-SCR 脱硝活性和抗水蒸气性能, Co_3O_4-C 也显示出优异的抗水蒸气性能. 制备方法优化可以改善催化剂低温 CO-SCR 活性.

(2)Co_3O_4催化剂的氧化还原性是决定Co_3O_4催化剂 CO-SCR 反应性能的关键因素之一.

(3)不同方法制备的催化剂暴露的晶面不同, 这可能是影响催化剂活性的重要因素.

参考文献:

[1] 李启超, 范维义. 焦炉烟气脱硝工艺技术探讨[J]. 区域治理, 2018, (21): 185.

[2] 马丽萍, 王倩倩, 唐剑骁, 等. 燃煤烟气中多种污染物干法同时脱除研究进展[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(4): 1584-1592.
Ma L P, Wang Q Q, Tang J X, *et al*. Progress in studies on dry simultaneous removal method for multi-pollutants from coal-fried fuel gas[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(4): 1584-1592.

[3] 张国祥, 陈晓晖. 富氧条件下金属催化 CO 还原 NO 的研究进展[J]. 化工进展, 2018, **37**(12): 4654-4661.
Zhang G X, Chen X H. Research progress in metal catalysts for catalytic reduction of NO by CO with excess oxygen[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, **37**(12): 4654-4661.

[4] 钱俊宁, 李斌, 董丽辉, 等. 类水滑石负载铜基催化剂的 CO 还原 NO 催化性能的研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2017, **42**(5): 1843-1850.
Qian J N, Li B, Dong L H, *et al*. Study on catalytic performance of hydrotalcite like compounds supported copper based catalysts on NO reduction with CO[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2017, **42**(5): 1843-1850.

[5] Boningari T, Pavani S M, Ettireddy P R, *et al*. Mechanistic investigations on NO reduction with CO over Mn/TiO_2 catalyst at low temperatures[J]. Molecular Catalysis, 2018, **451**: 33-42.

[6] Qin Y H, Huang L, Zheng J X, *et al*. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with CO over A-Cu-BTC and AO_x/CuO_y/C catalyst[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2016, **72**: 78-82.

[7] Liu T K, Yao Y Y, Wei L Q, *et al*. Preparation and evaluation of Copper-Manganese oxide as a high-efficiency catalyst for CO oxidation and NO reduction by CO[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, **121**(23): 12757-12770.

[8] Wang K, Cao Y L, Hu J D, *et al*. Solvent-free chemical approach to synthesize various morphological Co_3O_4 for CO oxidation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, **9**(19): 16128-16137.

[9] Xie X W, Li Y, Liu Z Q, *et al*. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods[J]. Nature, 2009, **458**(7239): 746-749.

[10] Simonot L, Garin F O, Maire G. A comparative study of $LaCoO_3$, Co_3O_4 and a mix of $LaCoO_3$-Co_3O_4: Ⅱ. Catalytic properties for the CO + NO reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, **11**(2): 181-191.

[11] Wang X, Zhao S N, Zhang Y B, *et al*. CeO_2 nanowires self-inserted into porous Co_3O_4 frameworks as high-performance "noble metal free" hetero-catalysts[J]. Chemical Science, 2016, **7**(2): 1109-1114.

[12] Lima T M, Pereira C A, Castelblanco W N, *et al*. Zirconia-supported cobalt catalysts: activity and selectivity in NO reduction by CO[J]. ChemistrySelect, 2017, **2**(35): 11565-11573.

[13] Zhang Z S, Crocker M, Yu L M, *et al*. Non-thermal plasma assisted NO_x storage and reduction over a cobalt-containing Pd catalyst using H_2 and/or CO as reductants[J]. Catalysis Today, 2015, **258**: 175-182.

[14] 曹建国. 球状Co_3O_4-低维碳复合材料的制备及其锂离子电池负极性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.

[15] Jha A, Lee Y L, Jang W J, *et al*. Effect of the redox properties of support oxide over cobalt-based catalysts in high temperature water-gas shift reaction[J]. Molecular Catalysis, 2017, **433**: 145-152.

[16] Zhao F Q. Technologies for near-zero-emission gasoline-powered vehicles[M]. New York: SAE International, 2006. 200-210.

[17] Borji F, Pour A N, Karimi J, *et al*. The molecular adsorption of carbon monoxide on cobalt surfaces: a DFT study[J]. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism, 2017, **42**(1): 89-98.

[18] 王中平, 孙振平, 金明. 表面物理化学[M]. 上海: 同济大学出版社, 2015. 172.

[19] Lu S H, Wang F, Chen C C, *et al*. Catalytic oxidation of formaldehyde over CeO_2-Co_3O_4 catalysts[J]. Journal of Rare Earths, 2017, **35**(9): 867-874.

[20] 张兰河, 高伟围, 陈子成, 等. Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能[J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3194-3202.
Zhang L H, Gao W W, Chen Z C, *et al*. Preparation of Mn-Co/ceramic honeycomb catalyst and its performance on catalytic ozonation of hydroquinone[J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3194-3202.

[21] 潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 等. 甲烷催化还原 NO_x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 3085-3094.
Pan H, Jian Y F, Chen N N, *et al*. Optimization of promoter and support for Co-based/zeolites catalysts in catalytic reduction of NO_x by CH_4[J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 3085-3094.

[22] 曹国喜, 胡和方, 干福熹. 含 AlF_3 和 ZrF_4 氟化物玻璃的分相与析晶[J]. 无机材料学报, 2005, **20**(1): 53-58.
Cao G X, Hu H F, Gan F X. Crystallization of fluoride glasses based on AlF_3 and ZrF_4[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, **20**(1): 53-58.

[23] Zhao Z, Yamada Y, Ueda A, *et al*. The roles of redox and acid-base properties of silica-supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane[J]. Catalysis Today, 2004, **93-95**: 163-171.

[24] Chen J H, Shi W B, Zhang X Y, *et al*. Roles of Li^+ and Zr^{4+} cations in the catalytic performances of $Co_{1-X}M_XCr_2O_4$ (M = Li, Zr; X = 0-0.2) for methane combustion[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(19): 8491-8497.

[25] Rashad M, Rüsing M, Berth G, *et al*. CuO and Co_3O_4 nanoparticles: synthesis, characterizations, and Raman spectroscopy[J]. Journal of Nanomaterials, 2013, **2013**: Article No. 82.

[26] Xu H Y, Diwu J T, Hai Z Y, *et al*. A study of the growth process of Co_3O_4 microcrystals synthesized via a hydrothermal

method[J]. Crystal Research & Technology, 2016, **51**(2): 123-128.

[27] Rivas-Murias B, Salgueiriño V. Thermodynamic CoO-Co_3O_4 crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2017, **48**(6): 837-841.

[28] 李文成, 王际童, 黄海鸿, 等. 聚合物辅助成型法制备纳米 Co_3O_4/CeO_2 催化剂及其对 CO 低温氧化性能研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(1): 294-300.
Li W C, Wang J T, Huang H H, *et al*. Polymer-assisted synthesis of nanoparticle Co_3O_4/CeO_2 catalyst for carbon monoxide low-temperature oxidation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(1): 294-300.

[29] Xu H M, Yuan Y, Liao Y, *et al*. $[MoS_4]^{2-}$ cluster bridges in Co-Fe layered double hydroxides for mercury uptake from S-Hg mixed flue gas[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(17): 10109-10116.

[30] Hadjiivanov K I. Identification of neutral and charged N_XO_y surface species by IR spectroscopy [J]. Science and Engineering, 2000, **42**(1-2): 71-144.

[31] Li H, Shang H, Cao X M, *et al*. Oxygen vacancies mediated complete visible light NO oxidation via side-on bridging superoxide radicals[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(15): 8659-8665.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 9
Environmental Science (monthly) Sep. 15, 2019

CONTENTS