

文章编号: 1001-3555(2023)01-0033-10

Cu改性ZIF-67衍生的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂的CO-SCR脱硝特性

汪朱峰, 黄嘉玮, 罗冰冰, 苏亚欣*

(东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要:采用CO气体对NO进行选择性催化还原(CO-SCR)是一种有前景的脱硝技术。目前已报道的CO-SCR催化剂的脱硝特性主要是在无氧条件下开展的研究,考虑到实际应用情况,探究一种在有氧环境中具有较高脱硝效率的催化剂是很有必要的。作为一种新型功能性材料的金属有机骨架是脱硝催化剂的优良载体,其中ZIFs系列具有优良的性能。引入Cu对ZIF-67衍生的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 进行改性,通过浸渍法在载体上负载铜后,热解氧化获得一系列 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂。利用ICP、SEM、XRD、TEM、TGA、XPS、BET和H₂-TPR等技术对催化剂的物理化学性质进行表征,结果表明,由于Cu的引入增加了表面的氧空位,改善了氧化还原能力,进而提高了催化剂脱硝活性。在制备的一系列催化剂中,8.0 CuO_x/Co₃O₄/C在300℃时即可达到约95% NO转化率,并且其N₂选择性也达到98%。

关键词:CO-SCR; 金属有机骨架; ZIF-67; 浸渍法; $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$

中图分类号: O643.32 文献标志码: A DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.01.004

在中国现有的能源利用体系中,煤炭的使用量占2/3,而伴随着煤炭燃烧,大量氮氧化物的产生会造成雾霾、酸雨、臭氧损耗等环境问题^[1-3],因此,燃煤烟气治理对我国的环境保护具有重要意义。选择性催化还原(SCR)具有较高的NO转化率、对环境具有较小的二次破坏并且技术改造方面较为可靠,目前被作为去除NO_x的研究重点^[4]。使用CO作为还原气体进行脱硝反应不仅可以降低还原剂成本,同时可以实现“以废治废”的目的,即将污染气体NO_x和CO同时除去^[5-6]。所以学者们认为CO作为还原气体选择性催化还原NO_x是目前最具有发展前景的脱硝技术,近些年来被广泛研究^[7-8]。当然,目前对于CO-SCR技术依然存在许多的难关需要突破,比如如何使催化剂能够在有氧环境中具有较高的效率等^[9]。

金属有机骨架作为一种新型功能性材料,由于其孔径均匀、比表面积大等优点走入研究人员的视野。MOF-74^[10-11]、Cu-BTC^[12-13]和MIL-125^[14]被广泛研究,但其热稳定性较差。相较于MOFs而言,其在惰性气体(N₂、Ar等)下热解形成的衍生物具有更好的热稳定性,孔隙更加均匀,同时保持了MOFs大

比表面积的优点,因此研究者的研究重点开始转向其衍生物。ZIFs系列的有机骨架材料在MOFs材料之中具有明显优势,它有更大的比表面积和更高的孔隙率^[15-16]。

为了探究一种在有氧条件下具备高效率的催化剂,我们引入Cu对ZIF-67衍生的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 进行改性,制备了一系列优良的 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂。采用ICP、SEM、XRD、TGA、XPS、BET等各种表征手段对 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂的物理化学性质进行系统讨论,对 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 脱硝能力进行研究。同时考察了不同Cu负载量对催化剂活性的影响,确定最佳Cu含量。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 材料

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 均采购自国药集团,甲醇由Greagent提供,2-甲基咪唑品牌为Adamas。

1.1.2 制备 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$

称取一定量 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2-甲基咪唑(摩

收稿日期: 2022-10-30; 修回日期: 2022-12-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52276103)(National Natural Science Foundation of China (52276103))。

作者简介: 汪朱峰(1998-),男,安徽宣城人,研究生,从事烟气脱硫脱硝方面的研究, Tel: 18792202393, E-mail: wzfeng1998@163.com (WANG zhu-feng(1998-), male, Anhui, Graduate student, Engaged in flue gas desulfurization and denitrification research. Tel: 18792202393, E-mail: wzfeng1998@163.com).

* 通信联系人, E-mail: suyx@dhu.edu.cn, Tel: 67792552.

尔比为 1 : 6), 分别溶于 100 mL 甲醇溶液中, 超声 10 min 使其完全溶解. 将前两种溶液混合后超声 10 min, 使其混合均匀, 而后在烧杯中室温下进行剧烈搅拌约 3 h, 离心后收集紫色沉淀, 用甲醇洗涤 3 次, 鼓风烘箱中 80 °C 干燥 12 h 后, 所得紫色粉末即为 ZIF-67. 称取 2 g 制备的 ZIF-67 粉末和一定量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶解在 50 mL 甲醇溶液中, 在室温条件下磁力搅拌 3 h, 离心、洗涤、干燥, 可以得到前驱体 Cu-ZIF-67. Cu-ZIF-67 移入管式炉中以 5 °C/min 速率升温至 800 °C, 退火 2 h, 随后通入 5% O₂, 200 °C 氧化 6 h, 所得为 m CuO_x/Co₃O₄/C 催化剂, m 为 Cu 的质量分数. ZIF-67 经上述碳化氧化过程, 制备得到 Co₃O₄/C 样品.

1.2 催化剂表征

采用 Prodigy-ICP 仪器对负载型催化剂中铜和钴在样品中的实际含量进行测定.

使用 X 射线衍射仪 (D8/ADVANCE, BRUKER) 利用 Cu K α 辐射 ($\lambda = 0.154\text{06 nm}$) 在 40 kV 和 40 mA 下进行 X 射线衍射 (XRD) 分析催化剂晶体结构. 2 θ 扫描的覆盖范围为 5° ~ 90°. 在日本 JEOL-JEM-2100F 加速电压为 200 kV 的条件下, 用透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的形貌, 同时在 15.0 kV 电压下使用扫描电子显微镜 (SEM, 日本 - 日立 -SU8220), 分析表面形貌.

热重分析 (TGA) 在仪器 TGA8000 上进行, 在 N₂ 氛围下, 模拟 Cu-ZIF-67 碳化过程, 由 50 升至 800 °C, 升温速率为 5 °C/min.

样品在 200 °C 氮气氛围下进行预处理后, 在具有 Al K α 辐射的 Thermo Escalab 250Xi 光电子能谱

仪 (美国 Thermo 公司) 上进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 实验.

N₂ 吸附脱附实验在美国 - 麦克 -3Flex 分析仪上操作, 对样品孔径分布进行探究. 通过 BET 方程计算获得样品比表面积, 重要的一点是在测试前需在 N₂ 氛围下升温至 150 °C, 恒温处理 6 h.

H₂-TPR 表征可以用来分析催化剂的还原能力. 使用程序升温立式管式炉和气相色谱仪 (GC-4000A) 组装成程序式升温还原仪. 在测试开始之前, 100 mg 催化剂在 300 °C 的高纯 N₂ (20 mL/min) 氛围中预处理 60 min. 等到催化剂降至室温后, 在 H₂ 和 N₂ 混合气体 (20 mL/min, 5% H₂) 中以升温速率为 5 °C/min 升温, 实验的整个测试温度区间为 100~615 °C, 进入分析仪用 TCD 热导实时检测氢气的浓度.

1.3 催化活性测试

内径为 8 mm 石英管中, 填装 0.4 g, 粒径 0.7~0.5 mm 的催化剂, 用石英棉堵塞两端, 安装在固定床反应器中. 进行催化活性测试前, 先在 300 °C 氮气氛围中预处理 1 h, 已达到去除催化剂上可能吸附的气体杂质的目的. 随后, 在实验装置冷却至室温后, 为了模拟烟气, 反应工况设置如下: [NO] = 0.05%, [CO] = 0.1%, [O₂] = 2%, N₂ 作为平衡气, 气体总流量为 200 mL/min, GHSV = 26 000 h⁻¹, 采用电子流量计控制, 进行 CO-SCR 测试, 活性测试从 32 升至 375 °C, 升温速率 5 °C/min, 200 °C 后以 25 °C 为一个温度梯度, 并在每个温度稳定 20 min, 同时利用 NOVAPLUS 烟气分析仪对反应后气体中的 NO、NO₂、N₂O 进行检测记录. NO 转化率和 N₂ 选择性由下式计算:

$$\text{NO conversion}(\%) = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\%$$

$$\text{N}_2 \text{ selectivity}(\%) = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}} - [\text{NO}_2]_{\text{out}} - 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}} \times 100\%$$

[NO]_{in}: 进口气体中 NO 浓度, [NO]_{out}: 出口气体中 NO 浓度

[NO₂]_{out}: 出口气体中 NO₂ 浓度, [N₂O]_{out}: 出口气体中 N₂O 浓度

2 结果与讨论

2.1 CO-SCR 活性及 N₂ 选择性

如图 1 (a) 所示, 对 Co₃O₄/C、5.2 CuO_x/Co₃O₄/C 和 8.0 CuO_x/Co₃O₄/C 催化剂进行活性测试, 催化剂活性测试在 0.05% NO、0.1% CO、2% O₂、N₂ 为平衡气的气流中进行, 可以看出随着反应温度的升高,

3 个样品的 NO 转化率均先提高后降低. Co₃O₄/C 在 200~375 °C 整个温度区间内活性均较低, 其在 350 °C 达到最高的 NO 转化率, 此时转化率也仅为 49%. 引入金属 Cu 之后, 催化活性有显著提高, 结果表明, 催化剂活性可以通过引入合适的金属离子而提高^[16].

研究 Cu 的负载量对于催化剂活性的影响可发

现, 随着Cu负载量的增加, NO转化率不断增大。8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂其催化活性明显高于5.2 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, 在300 °C时NO转化率达到95%, 并且其N₂选择性也达到了98%, 继续升温, NO的转化率开始下降。图1(b)可以看出, 在大部分温度区间内催化剂

的N₂选择性均在85%以上。

图1(c)研究SO₂对8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂脱硝活性的影响。0.02% SO₂存在的情况下, 在200~275 °C时催化剂的NO转化率影响较弱, 温度继续升高其NO转化率迅速下降并稳定在68%附近。这种减少

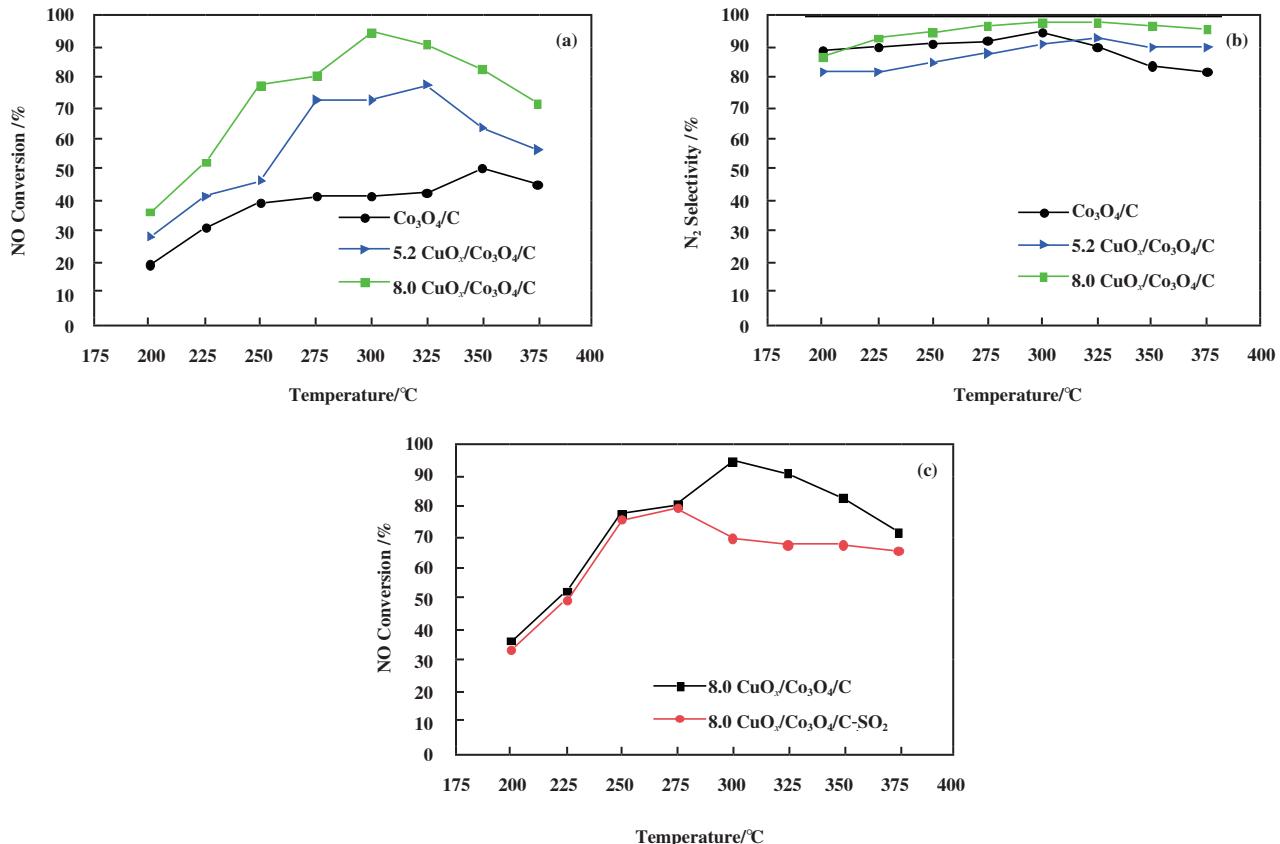


图1 (a) NO转化率; (b) N₂选择性; (c) 8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 抗硫实验反应工况: NO = 0.05%, CO = 0.1%, O₂ = 2%, N₂平衡气, GHSV=26 000 h⁻¹

Fig.1 NO conversion (a), N₂ selectivity (b) and (c) SO₂ tolerance test for a 8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$

Reaction conditions: 0.05% NO, 0.1% CO, 2% O₂, N₂ as balance, GHSV=26 000 h⁻¹

可能归因于SO₂在催化剂表面活性金属位点上的竞争吸附^[17]。

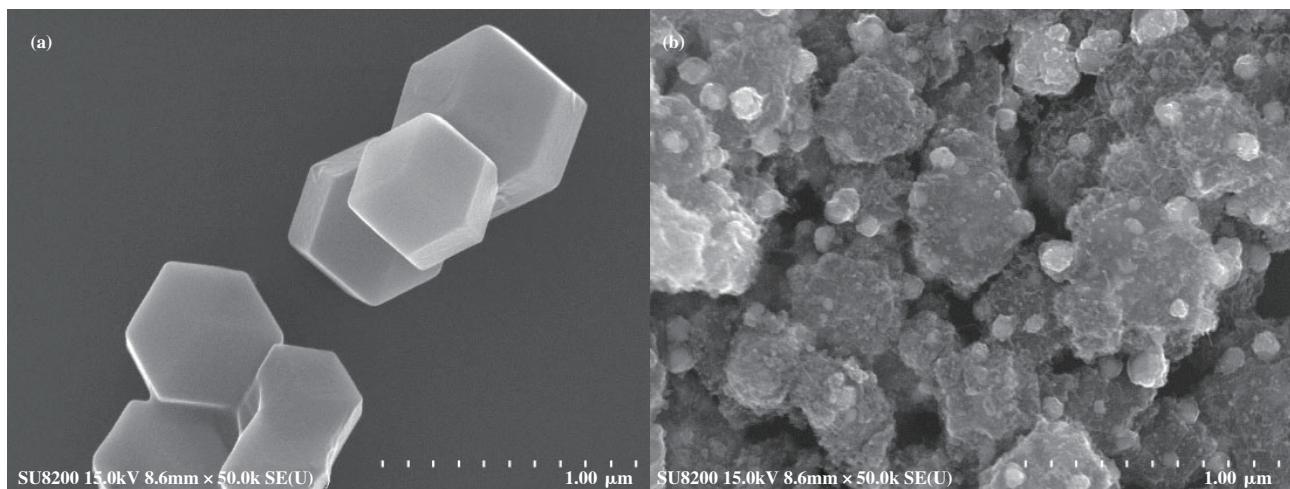
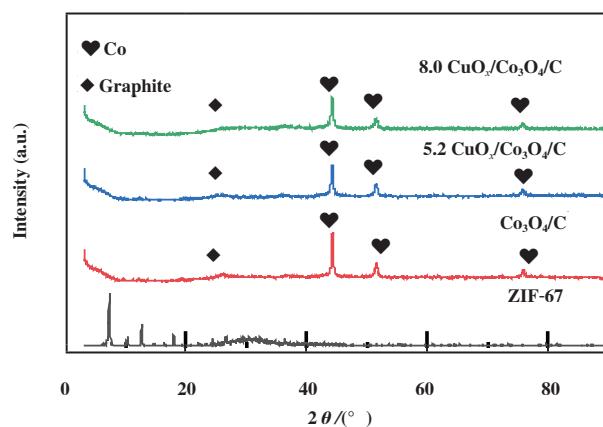
2.2 SEM

使用扫描电镜对ZIF-67、8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 样品的形貌和微观特征进行观察(图2)。如图2(a)可以看出ZIF-67呈规则的十二面体结构, 表面较为光滑。碳化及氧化后所得8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 样品, 晶体结构依旧存在, 但其边界受到氧化阶段中碳烧蚀的影响变得模糊, 此外在图2(b)中可以看到在晶体表面有很多纳米颗粒的存在, 根据Bai等^[18] 研究报道可知, 可能是碳化过程无定形碳形成石墨C, 将大部分单质Co包裹, 石墨C非常稳定, 阻止单质Co被O₂氧

化, 而少部分的Co未被包裹, 从而形成Co、 Co_3O_4 或CuO纳米颗粒。其次在SEM图中可以明显看出, 与ZIF-67相比, 碳化氧化后的8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 颗粒尺寸明显更小。

2.3 XRD

通过XRD对ZIF-67、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和m $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 进行晶体结构分析。所得ZIF-67与标准卡片对比一致, 进一步说明载体合成成功。在图3中可以看出, 所有的样品在 $2\theta = 44.2^\circ$ 、 51.5° 和 75.8° 时均存在显著的特征峰, 与此前报道相一致^[19]。碳化所得的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, 所有属于ZIF-67的衍射峰均消失, 推测样品的有机金属骨架结构已经完全崩塌。负载Cu

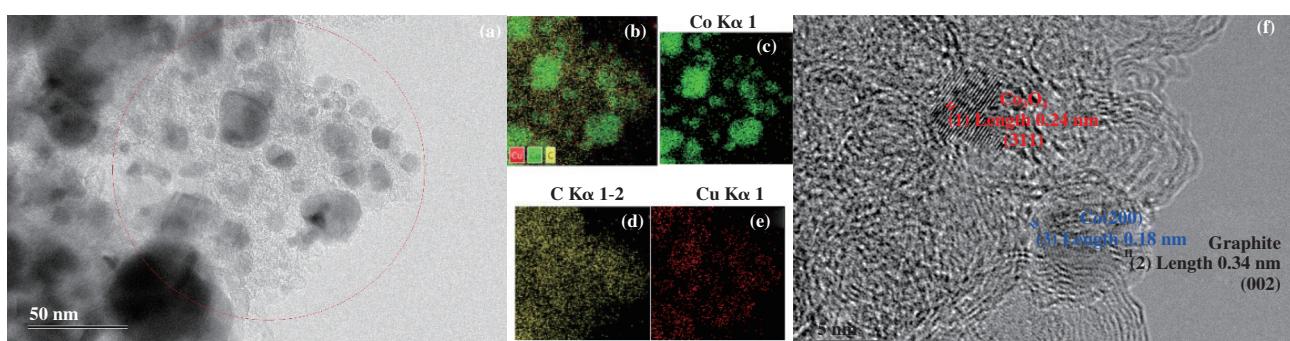
图2 ZIF-67和8.0 CuO_x/Co₃O₄/C的SEM图Fig.2 SEM images of ZIF-67(a) and 8.0 CuO_x/Co₃O₄/C (b)图3 ZIF-67、Co₃O₄/C和m CuO_x/Co₃O₄/C的XRD图Fig.3 XRD patterns of ZIF-67、Co₃O₄/C and m CuO_x/Co₃O₄/C

后, 样品特征峰与Co₃O₄/C催化剂的特征峰位置基本相同, 表明铜的引入, 不会破坏原有晶体结构^[20].

一方面, 在 $2\theta = 26.0^\circ$ 处出现的特征峰归属于石墨 C, 另一方面, 图中 Co 单质的峰尤为显著, 进一步证明之前关于石墨 C 的推论, 由此推断 SEM 图中看到的金属纳米颗粒为单质 Co. 此外, 在 XRD 图中并未检测到 Cu 相(如 Cu 或 CuO)以及钴的氧化物产生的任何衍射峰, 其原因有以下 3 种可能: (a) 含量过低; (b) 处于无定型状态; (c) 分散均匀.

2.4 TEM 和 HRTEM 图像分析

通过 TEM 和 HRTEM(图(a)–(f))对催化剂的形貌和结构进一步分析. EDS mapping 结果如图 4((b)–(e))所示, 催化剂中 Co 元素分布存在团聚现象, Cu 元素分布较为均匀. 从 8.0 CuO_x/Co₃O₄/C 的 HRTEM 图像(图 4(f))可以看出, d = 0.24 nm 的晶格条纹属于 Co₃O₄ 的 (311) 晶面, d = 0.18 nm 属于 Co 的 (200) 晶面, 此外晶面间距 d = 0.34 nm 为石墨 C, 这证明了 SEM 中的猜测, 单质 Co 被石墨 C 包裹, 阻止其被 O₂ 氧化.

图4 8.0 CuO_x/Co₃O₄/C 催化剂TEM、EDS mapping 和 HRTEM 图像Fig.4 TEM images (a), EDS mapping results of Co, C and Cu (b)–(e), and (f) HRTEM images of 8.0 CuO_x/Co₃O₄/C

2.5 热重分析(TGA)

8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 前驱体的 TGA 和 DTG 曲线如图 5 所示, 可以明显看到样品存在 3 个失重阶段。第一个失重阶段位于 170~260 °C, 样品总质损为 1.91%, 在 203 °C 时达到 0.36%(最大失重率), 这归因于配位水分子的分解, 形成大量不饱和金属位点^[21-22]。第二个失重阶段位于 350~500 °C, 样品总质损为 5.25%, 这是因为样品部分有机配体分解, 在 417 °C 时达到 0.54%(最大失重率)^[23]。在 520~650 °C 时, 样品质量急剧下降, 表明样品 MOF 骨架崩塌, 总质损达到 34.67%, 在 560 °C 失重率达到 8.93%, 这是由于样品中碳、氧原子生成 CO_2 挥发。样品在 650~800 °C 时重量损失小于 10%, 说明在该温度区间样品骨架结构已经完全分解^[24-25], 这与 XRD 结果一致。

2.6 XPS

为了进一步了解催化剂表面元素组成和化学状

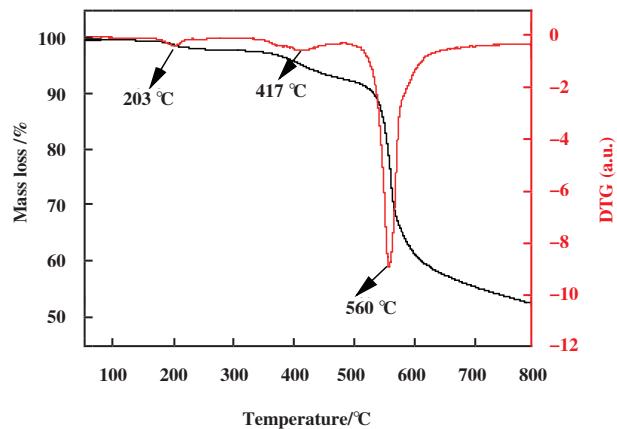


图 5 8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 TGA-DTG 曲线

Fig.5 TGA-DTG profiles of 8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$

态, 对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 、5.2 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和 8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 样品的 $\text{Co} 2p$ 、 $\text{Cu} 2p$ 、 $\text{O} 1s$ 进行 XPS 分析。表 1 总结了不同样品的表面原子浓度。从图 6(a)可以看

表 1 催化剂表面原子浓度

Table 1 Atomic concentration on the catalyst surface

Catalyst	Binding Energy /eV				Content /%			
	Co^{2+}	Co^{3+}	Cu^+	Cu^{2+}	Co^{2+}	Co^{3+}	Cu^+	Cu^{2+}
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	781.6	779.8	-	-	59.71	40.26	-	-
	796.5	794.8						
5.2 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	780.8	779.4	932.6	934.2	39.51	60.49	54.96	45.04
	796.6	794.8	952.6	954.2				
8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	780.7	779.4	932.9	934.3	22.75	77.25	33.61	66.39
	796.7	794.9	952.8	954.5				

出, 催化剂中的 $\text{Co} 2p$ 光谱分为 6 个峰, 分别对应于 Co^{3+} (794.9, 779.4 eV)、 Co^{2+} (796.7, 780.7 eV) 以及其卫星峰(802.9, 787.2 eV), 表明样品中 Co^{3+} 和 Co^{2+} 共存^[26]。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 、5.2 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和 8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 样品, 其表面 $\text{Co}^{3+}/(\text{Co}^{2+}+\text{Co}^{3+})$ 分别为 40.26%、60.49% 和 77.25%, Co^{3+} 的含量变化说明 Cu 与 Co 之间存在电荷转移, 同时研究表明, Co^{3+} 物种浓度的增加有利于催化反应^[16]。

如图 6(b) 所示, 不同样品的 $\text{Cu} 2p$ 光谱显示了约 933.7 和 953.4 eV 时 $\text{Cu} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu} 2p_{1/2}$ 的两个主峰, 卫星峰分别位于 940.8、943.7、962.4 和 963.7 eV。对于 8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, $\text{Cu} 2p_{1/2}$ 和 $\text{Cu} 2p_{3/2}$ 的峰值分别约为 952.8 和 933.2 eV, 分别拟合为 932.9、934.3

和 952.8、954.5 eV 4 个特征峰, 并有 4 个较大的卫星峰。从卫星结构以及其结合能值推测, $\text{Cu} 2p_{3/2}$ 在 932.9 和 952.8 eV 时的特征峰归属于 Cu^+ , 而在 934.3 和 952.8 eV 时则归属于 Cu^{2+} , 表明催化剂表面上 Cu^{2+} 和 Cu^+ 共存^[27]。

在图 6(c) 中, $\text{O} 1s$ 光谱分裂为两个峰, 在 531.5~531.7 eV 范围内可归因于表面吸附氧 O_β , 和 529.6~529.8 eV 范围内峰值可归因于晶格氧 O_α 。据报道, O_β 相比于 O_α 有更高迁移率, 有利于 NO 的还原, 对 CO-SCR 反应具有高活性^[22], 随着 Cu 含量不断增加 $\text{O}_\beta/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$ 从 72.16% 增大至 85.66%, 这表明适当 Cu 的引入可以增加催化剂的表面氧空位^[28]。显而易见, 8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的表面吸附氧和氧空位

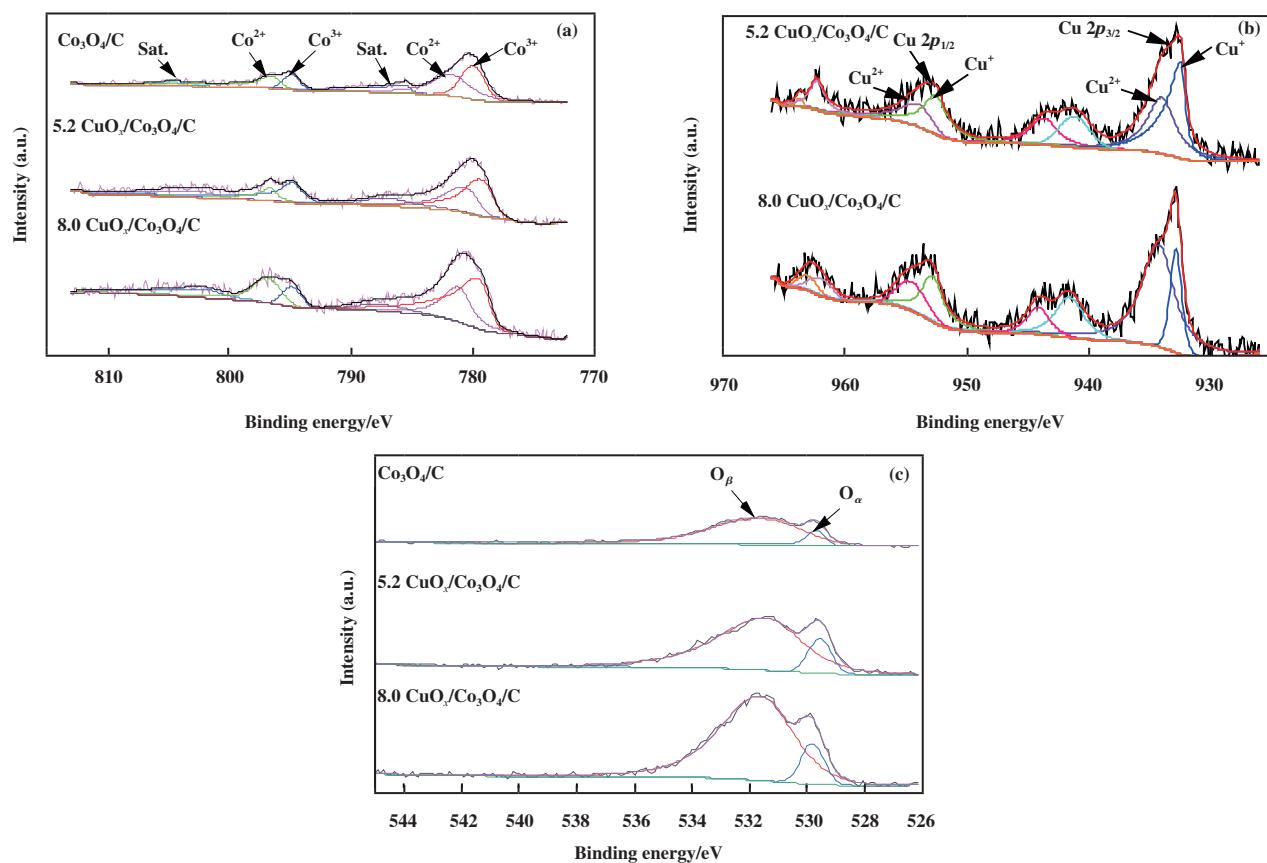


图 6 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和 $m \text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 $\text{Co} 2p$ (a)、 $\text{Cu} 2p$ (b) 和 $\text{O} 1s$ (c) XPS 光谱
Fig.6 XPS spectra of $\text{Co} 2p$ (a), $\text{Cu} 2p$ (b) and $\text{O} 1s$ (c) of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ and $m \text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$

数量最多,其活性测试表现也最好.

2.7 BET

采用 BET 对催化剂结构特性进行考察,同时进行 N_2 吸附-脱附,探究催化性能与结构的关系,结果如图 7 所示.由图 7(a)所示,根据 IUPAC 分类,制备的

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和 $m \text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂的吸附曲线都可归属于Ⅱ类吸附等温线,呈反 S型,同时具有 H3 滞留回环.由图 7(b)可知, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和 $m \text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的孔径在 3~4 nm 存在明显的单峰,催化剂孔径集中分布.由孔径分布可知样品属于介孔材料.

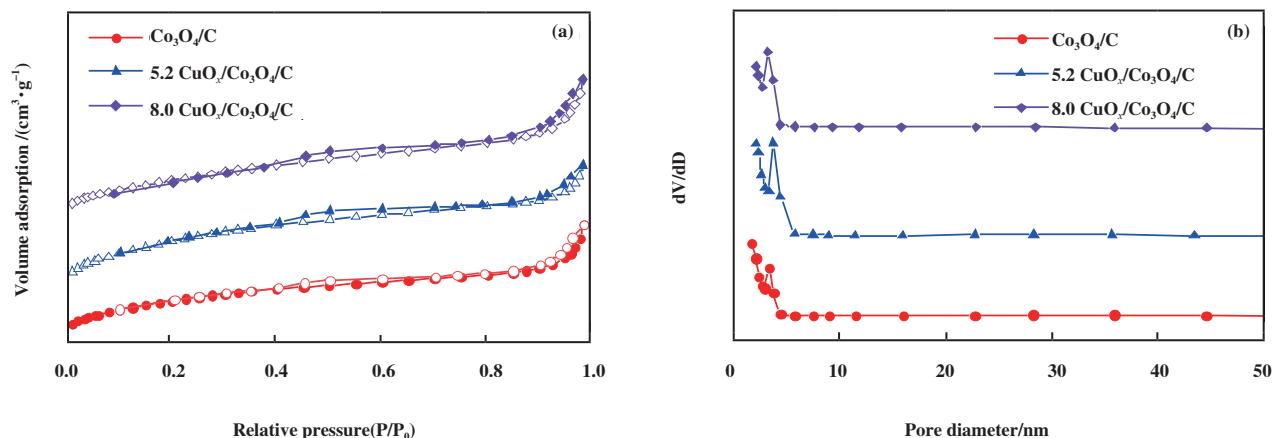


图 7 催化剂的 N_2 吸附-解吸等温线(a)和孔径分布(b)
Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore diameter distribution of catalysts (b)

表2进一步给出了样品的比表面积、孔径和孔容, 从表中可以看出, 铜的引入使得样品 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的比表面积和孔容均增大, 而孔径减小。随着铜的引

入及负载量的增加, 孔容持续增大, 而比表面积先增大后减小, 样品孔径则先减小后增大, 铜对钴的分散有促进作用, 促进了金属氧化物的分散, 以防

表2 催化剂比表面积、孔容、孔径及元素含量

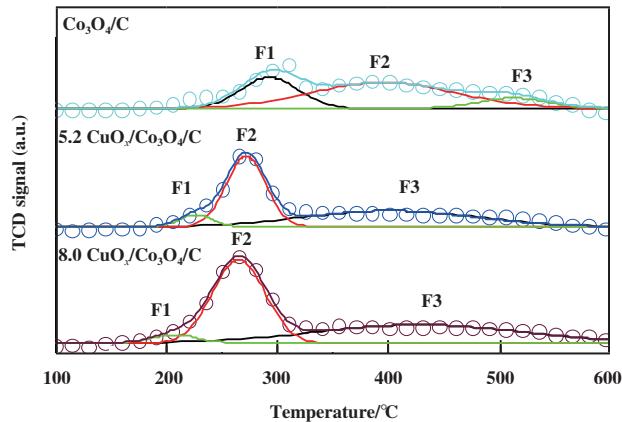
Table 2 Specific surface area, pore volume, pore size, and element content of the catalyst

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p/nm	Element content /%	
				Cu	Co
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	225	0.182	4.46	-	-
5.2 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	290	0.205	3.74	5.2	22.3
8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	226	0.217	5.84	8.0	29.5

止颗粒聚集形成大孔^[29], 这可能是XRD中未检测到Cu和Co氧化物相特征峰的原因。

2.8 H₂-TPR

H₂-TPR是探究催化剂还原性能的有效方法, 通过H₂-TPR结果评价 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 、5.2 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的还原性能, 如图8所示。通过XPS实验我们发现样品中存在 Co_3O_4 和 Cu_2O 。根据研究^[30], 钴的还原过程一般如下: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ 。测试样品所得H₂-TPR曲线均可分为F1、F2、F3 3个还原峰。表3列出了还原峰的具体位置。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 在292.91(F1)和395.52 °C(F2)的两处还原峰归因于 $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ ^[26], 在511.76 °C(F3)处的还原峰归因于 $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ 。负载铜后的样品与 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 相比, 所有还

图8 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和 $m \text{ CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的H₂-TPRFig.8 H₂-TPR profiles of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ and $m \text{ CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 表3 催化剂H₂-TPR结果Table 3 H₂-TPR results for catalyst

Catalyst	$T_{\text{F1}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{F2}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{F3}}/^\circ\text{C}$
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	292.91	395.52	511.76
5.2 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	226.55	271.58	400.65
8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	208.02	265.17	427.35

原峰均向低温区域移动, 阅读文献发现, 铜存在一个氢气溢流效应^[31], 可能是铜的引入对于钴的还原性能存在促进作用, 这与XRD和XPS结果一致。与5.2 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 相比, 8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 还原峰前移最为显著, 因此活性测试中8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 能够在更低的温度下表现出更好的NO转化率。样品5.2 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和8.0 $\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 在F1出现一个较弱的还原峰, 这是铜引入后对钴产生促进作用而

形成的^[32]。在F2处出现一个较强的还原峰, 归因于 $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ 和 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ 。在F3处出现的肩峰, 归因于 $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ ^[33]。

3 结论

以ZIF-67衍生产物 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 作为载体, 引入不同负载量的铜合成所需的 $m \text{ CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂样品, 在0.05% NO、0.1% CO、2% O₂、N₂为平衡气体的气

流中进行活性测试。发现Cu对于Co具有促进作用，提高了催化剂催化活性。制备的3种催化剂中，8.0 CuO_x/Co₃O₄/CV表现出最好的催化活性。在300 °C时NO转化率达到95%，在保持着高效率的同时催化剂的N₂选择性也处于较高的水平，均在90%以上。相较于Co₃O₄/C，引入Cu金属后催化剂活性均有明显提高。

参考文献：

- [1] Jabłońska M. Review of the application of Cu-containing SSZ-13 in NH₃-SCR-DeNO_x and NH₃-SCO[J]. *RSC Adv*, 2022, **12**(39): 25240–25261.
- [2] Li Ren(李韧), He Han-bing(何汉兵), Zhang Li(张丽), et al. Preparation and low-temperature CO-SCR denitration properties of UiO-66 catalyst(低温CO-SCR催化剂UiO-66制备及其脱硝性能)[J]. *Chin J Nonferrous Met*(中国有色金属学报), 2021, **31**(4): 968–976.
- [3] Yao Jia(姚佳), Liu Shao-guang(刘少光), Lin Wen-song(林文松), et al. Study on performance of Ce-Cr-Ni/TiO₂ catalysts in CO-SCR(Ce-Cr-Ni/TiO₂催化剂的CO-SCR性能研究)[J]. *Mod Chem Ind*(现代化工), 2019, **39**(5): 123–127.
- [4] a. Ding Xin(丁鑫), Li Guo-bo(李国波), Huang Jun(黄俊), et al. Study on denitration reaction mechanism of Pd modified multiactive site catalyst NH₃-SCR(Pd改性多活性位点催化剂NH₃-SCR脱硝反应机理研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(1): 1–11.
b. Xu Guo-qiang(徐国强), Su Ya-xin(苏亚欣), Wen Ni-ni(温妮妮), et al. Study on CH₄-SCR performance by Ga-Fe catalysts supported on Ti-pillared interlayered clays(Ti-PILC)(Ti-PILC负载Ga-Fe的CH₄-SCR脱硝性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(4): 347–359.
c. Zhang Juan(张娟), Wu Peng(吴鹏), Li Guo-bo(李国波), et al. Study on the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over silicon-free residue carbon catalysts doped with Mn-Ce-M(Mn-Ce-M复合改性无硅残渣炭催化剂的NH₃选择性还原NO性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(3): 207–220.
- [5] a. Zhou Yuan-song(周远松), Gao Feng-yu(高凤雨), Tang Xiao-long(唐晓龙), et al. Research progress on NO reduction by CO over metal oxide catalysts(金属氧化物催化CO还原NO的研究进展)[J]. *Chem Eng*(化工进展), 2019, **38**(11): 4941–4948.
b. Zeng Zhe(曾哲), Zhu Zhi-xin(朱志新), Guo Wei-qi(郭伟琦), et al. Simultaneous catalytic removal of soot and NO_x by ordered mesoporous CuFe₂O₄(有序介孔CuFe₂O₄同时催化去除碳烟与NO_x)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(1): 13–21.
- [6] Chen Xiao-gen(陈小根), Zhang Ru-jie(张茹杰), Shen Bo-xiong(沈伯雄), et al. Research progress in catalysts for selective catalytic reduction of NO with CO as reductant(以CO为还原剂的选择性催化还原NO催化剂研究进展)[J]. *Mod Chem Ind*(现代化工), 2020, **40**(5): 68–72.
- [7] Nascimento J P S, Oliveira A C, Araujo J C S, et al. Combined promoting effect of molybdenum on the bimetallic Al₂O₃-La₂O₃ catalysts for NO_x reduction by CO[J]. *Fuel*, 2020, **275**: 117872.
- [8] Li Xiao-wei(李晓伟), Zhao Hui-zhong(赵惠忠), Wang Hou-zhi(汪厚植), et al. Preparation of MnO_x/ZrO₂ catalysts and its activities for CO-SCR-NO reaction(MnO_x/ZrO₂纳米催化剂的制备及CO-SCR-NO性能研究)[J]. *J Mater Sci Eng*(材料科学与工程学报), 2005, **6**: 883–886.
- [9] Dai X X, Jiang W Y, Wang W L, et al. Supercritical water syntheses of transition metal-doped CeO₂ nano-catalysts for selective catalytic reduction of NO by CO: An in situ diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy study[J]. *Chin J Catal*, 2018, **39**(4): 728–735.
- [10] Yu Zhen(于振), Wang Wen-bin(王文彬), Cao Long-hai(曹龙海). Synthesis and characterization of metal-organic frameworks M-MOF-74(M=Ni, Co, Fe)(金属有机框架材料M-MOF-74(M=Ni, Co, Fe)的制备及表征)[J]. *Chem Adhesion*(化学与粘合), 2021, **43**(5): 345–346+370.
- [11] Wang C L, Li X R, Yang W P, et al. Solvent regulation strategy of Co-MOF-74 microflower for supercapacitors[J]. *Chin Chem Lett*, 2021, **32**(9): 2909–2913.
- [12] Zhao Ke(赵珂), Ning Ping(宁平), Li Kai(李凯), et al. Experimental study on simultaneous removal of SO₂ and NO by Mn/Cu-BTC catalyst(Mn/Cu-BTC催化剂同时脱硫脱硝实验研究)[J]. *Chem Eng*(化工进展), 2020, **39**(5): 1784–1791.
- [13] Zhang L, Huang L, Qin Y H, et al. Structure and denitration performance of carbon-based catalysts prepared from Cu-BTC precursor[J]. *Trans Nonferr Metal Soc Chin*, 2018, **28**(5): 980–988.
- [14] Huang X S, Dong F, Zhang G D, et al. Constructing TiO₂@CeMnO_x nanocages by self-sacrificial hydrolytic etching MIL-125 for efficient wide-temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides[J]. *Chem Eng*, 2022, **40**(5): 68–72.

- 2022, **432**: 134236.
- [15] Wang Y, Zhang L, Li R, *et al.* MOFs-based coating derived Me-ZIF-67@ CuO_x materials as low-temperature NO-CO catalysts [J]. *Chem Eng J*, 2020, **381**: 122757.
- [16] Zhang Y, Zhao L, Kang M D, *et al.* Insights into high CO-SCR performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ and alkali metal resistance [J]. *Chem Eng J*, 2021, **426**: 131873.
- [17] Tan K, Zuluaga S, Gong Q H, *et al.* Competitive coadsorption of CO_2 with H_2O , NH_3 , SO_2 , NO, NO_2 , N_2 , O_2 and CH_4 in M-MOF-74 (M = Mg, Co, Ni): The role of hydrogen bonding [J]. *Chem Mater*, 2015, **27**(6): 2203–2217.
- [18] Bai Y R, Dong J P, Hou Y Q, *et al.* $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PC}$ derived from ZIF-67 as an efficient catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature [J]. *Chem Eng J*, 2018, **361**: 703–712.
- [19] Tang J, Hui Z Z, Hu T, *et al.* A sensitive acetaminophen sensor based on Co metal-organic framework (ZIF-67) and macroporous carbon composite [J]. *Rare Metals*, 2022, **41**: 189–198.
- [20] Pliekhov O, Pliekhova O, Štangareč U L, *et al.* The Co-MOF-74 modified with N, N'-Dihydroxypyromellitimide for selective, solvent free aerobic oxidation of toluene [J]. *Catal Commun*, 2018, **110**: 88–92.
- [21] Shi Y, Chu Q, Niu D Y, *et al.* Synthesis and characterization of bimetallic Cu-Al-BTC MOFs as an efficient catalyst for selective catalysis reduction of NO with CO [J]. *Ferroelectrics*, 2020, **565**(1): 58–65.
- [22] Zhang Y, Zhao L, Duan J, *et al.* Insights into de NO_x processing over Ce-modified Cu-BTC catalysts for the CO-SCR reaction at low temperature by in situ DRIFTS [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, **234**: 116081.
- [23] Shi Y, Chu Q, Xiong W, *et al.* A new type bimetallic NiMn-MOF-74 as an efficient low-temperatures catalyst for selective catalytic reduction of NO by CO [J]. *Chem Eng Process*, 2021, **159**: 108232.
- [24] Zhang Y, Zhao L, Chen Z A, *et al.* Promotional effect for SCR of NO with CO over MnO_x -doped Fe_3O_4 nanoparticles derived from metal-organic frameworks [J]. *Chin J Chem Eng*, 2022, **46**: 113–125.
- [25] Huang L, Shi Y, Xiong W, *et al.* Facile design of highly effective Fe-modified bimetallic $\text{Fe}_x\text{-Ni-}x\text{-MOFs}$ catalysts with rodlike structures for low-temperature NO reduction by CO [J]. *J Mater Sci*, 2021, **56**: 9914–9928.
- [26] Spassova I, Velichkova N, Nihtanova D, *et al.* Influence of Ce addition on the catalytic behavior of alumina-supported Cu-Co catalysts in NO reduction with CO [J]. *J Coll Interf Sci*, 2010, **354**(2): 777–784.
- [27] Pan K K, Yu F, Liu Z S, *et al.* Enhanced low-temperature CO-SCR denitrification performance and mechanism of two-dimensional CuCoAl layered double oxide [J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, **10**(3): 108030.
- [28] Wang Y S, Zhang C, Zhang L, *et al.* Anti-sulfur selective catalytic reduction of NO_x on Sb-doped OMS-2 [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2022, **641**: 118684.
- [28] Wen N N, Su Y X, Deng W Y, *et al.* Synergy of CuNiFe-LDH based catalysts for enhancing low-temperature SCR- C_3H_6 performance: Surface properties and reaction mechanism [J]. *Chem Eng J*, 2022, **438**: 135570.
- [30] Song W Q, Poyraz A S, Meng Y T, *et al.* Mesoporous Co_3O_4 with controlled porosity: Inverse micelle synthesis and high-performance catalytic co oxidation at $-60\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Chem Mater*, 2014, **26**(15): 4629–4639.
- [31] Shen H F, Li H, Yang Z S, *et al.* Magic of hydrogen spillover: Understanding and application [J]. *Green Energy & Environ*, 2022, **7**(6): 1161–1198.
- [32] Fan Z Y, Shi J W, Niu C H, *et al.* The insight into the role of Al_2O_3 in promoting the SO_2 tolerance of MnO_x for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Chem Eng J*, 2020, **398**: 125572.
- [33] Niu Can (牛 璞), Yang Chun-liu (杨春柳), Han Jin-bao (韩金保), *et al.* Structure and catalytic activity study of CuFe-SAPO-34 zeolites(CuFe-SAPO-34 分子筛的结构和催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(3): 229–236.

Selective Catalytic Reduction of NO by CO over Cu-doped Co₃O₄/C Catalysts Derived from ZIF-67

WANG Zhu-feng, HUANG Jia-wei, LUO Bing-bing, SU Ya-xin*

(School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: NO_x from industrial gas or motor vehicle exhaust is bad for the environment and the human. Selective catalytic reduction of NO by CO gas (CO-SCR) is a promising denitrification technology. At present, the denitration characteristics of CO-SCR catalysts have been reported mainly under anaerobic conditions. Considering the practical application, it is necessary to explore a catalyst with high denitration efficiency in an aerobic environment. As a new functional material, the metal-organic framework is an excellent carrier of denitration catalyst, among which the ZIFs series has excellent performance. ZIF-67-derived Co₃O₄/C was modified by introducing Cu, and a series of CuO_x/Co₃O₄/C catalysts were obtained by pyrolysis and oxidation after loading copper on the carrier by the impregnation method. The physical and chemical characteristics of catalysts were characterized by ICP, SEM, XRD, TEM, TGA, XPS, BET, and H₂-TPR techniques. The introduction of Cu metal will not damage the original crystal structure of the carrier, according to the XRD, and will instead promote the dispersion of surface materials, suggesting that copper has a promoting influence on the dispersion of cobalt. This conclusion was further supported by XPS, which demonstrated that the promotion effect might increase the number of oxygen vacancies on the surface of the catalyst. BET discovered that copper promotes cobalt dispersion, which promotes the dispersion of metal oxides to prevent the emergence of big holes. Additionally, according to H₂-TPR results, we discovered that the addition of Cu caused the reduction peak of the catalyst to move toward the low-temperature region, indicating that Cu improved the reducing ability of the catalyst. In the series of catalysts prepared, 8.0 CuO_x/Co₃O₄/C achieves approximately 95% NO conversion at 300 °C and N₂ selectivity of 98%.

Key words: CO-SCR; metal-organic framework; ZIF-67; impregnation method; Co₃O₄/C