

(111)晶面暴露的 NiO 纳米催化剂的制备 及其 CO 催化氧化性能

谭海燕¹ 石新雨¹ 王权¹ 林武¹ 谭学才²

1. 湖北民族学院化学与环境工程学院, 恩施 445000;

2. 广西民族大学化学化工学院/广西高校食品安全与药物分析化学重点实验室, 南宁 530008

摘要 采用溶剂热法, 以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、均苯三甲酸以及 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为原料快速合成金属有机骨架材料 $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 晶体。以 $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为前体, 通过焙烧得到具有(111)面的 NiO 颗粒用于 CO 催化氧化反应, 并与由硝酸镍热解得到的 $\text{NiO}_{(\text{R})}$ 催化剂进行对比。通过 X 射线衍射(XRD)、 N_2 物理吸附-脱附、透射电子显微镜(TEM)以及 X 射线光电子能谱(XPS)等方法对具有(111)面的 NiO 颗粒的组成、结构和形貌进行表征。CO 催化氧化结果表明, 具有(111)面的 NiO 颗粒的催化活性优于普通 NiO 催化剂的催化活性。

关键词 NiO 催化剂; CO 催化氧化; $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 金属有机骨架材料; 溶剂热法

中图分类号 O 643 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2017)04-0050-05

一氧化碳(CO)是大气中分布最广和数量最多的污染物之一^[1]。目前对 CO 的消除通常采用催化氧化法^[2-3], 同时 CO 氧化反应因其相对简单并具有代表性, 通常被作为催化研究中的探针反应。因此, CO 的催化氧化反应是兼有理论研究意义和实际应用价值的化学反应。在 CO 催化氧化研究中, 贵金属催化剂具有很好的活性和稳定性^[4], 但是它们昂贵的价格使得越来越多的研究者开始考虑使用非贵金属(如 Cu、Co 和 Ni 等)催化剂。金属有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)具有高的比表面积、高的孔隙率、结构可调以及催化部位较多等优点, 被广泛用于催化反应^[5-9]。但是 MOFs 材料的稳定性不高导致其在 CO 催化氧化反应中的利用率并不高, 将 MOFs 骨架中的金属通过焙烧氧化将其转化为金属纳米粒子不仅可以得到高效催化剂, 同时可以克服 MOFs 材料稳定性不足的弱点。因此, 将包含有非贵金属粒子的金属有机骨架材料通过焙烧转化为细小纳米粒子用于 CO 催化氧化反应具有重要的研究意义^[10-12]。

Wang 等^[13] 将 Co@ ZIF-8 作为前体通过焙烧

得到粒径为 18 nm 的 Co_3O_4 粒子, 在 50 °C 实现 CO 的完全转化。Tan 等^[14] 将 Cu/MIL-53(Ce) 在高温条件下焙烧后得到 $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ 混合纳米颗粒, 对 CO 也有很好的催化效果。Kim 等^[15] 以含贵金属 Pb 的 MOFs 前体 $\text{Pb}/[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_6)](\text{ClO}_4)_2$ 经焙烧形成 $\text{PdOx} \cdot \text{NiOx/C}$ 纳米颗粒催化剂用于 CO 催化反应, 在 220 °C 实现 CO 的完全转化。这些方法都是将 MOFs 中的金属离子转化为颗粒极小的纳米粒子, 但较传统金属纳米粒子催化剂还没有明显的优势, 主要是金属有机骨架材料合成较为困难, 含有非贵金属的离子较少。在 CO 催化氧化反应中, 一个优良的催化剂不仅要有很好的活性, 而且应该具有较低的成本, 催化剂的研究应该同时考虑其催化活性及合成成本。材料的特殊晶面可以降低表面结合能, 在 CO 反应中可以极大地降低反应物的温度。Xie 等^[16] 通过暴露 Co_3O_4 的特殊晶面(001)和(111)面极大地降低了表面的结合能, 在 -75 °C 的低温条件下即可实现 CO 的完全转化。本研究以溶剂热法得到单晶 $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 通过高温焙烧得到暴露(111)面的 NiO 催化剂, 研究不同焙烧温度下

收稿日期: 2017-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21365004); 湖北省恩施州科技局指导性项目(恩州科发[2016]51号); 湖北民族学院博士科研启动基金项目(MY2014B013)

谭海燕, 博士, 讲师。研究方向: 物理化学。E-mail: Jftanhaiyan@sina.com

通信作者: 谭学才, 博士, 教授。研究方向: 分析化学。E-mail: gxunxtan@126.com

的NiO颗粒对CO的催化氧化性能,并与普通的NiO_(R)催化剂作了对比。通过研究不同晶面的金属催化剂来考察CO催化氧化过程的机制,以期为不同晶面的金属催化剂对CO催化氧化的影响因素和催化机制提供参考和依据。

1 材料与方法

1.1 设备及试剂

1)设备。电子天平:JA2004N,上海启闵生物科技有限公司;磁力搅拌器:MS-H-S型BlueSpin,上海启闵生物科技有限公司;N₂-物理吸附脱附:ASAP 2020 HD88快速比表面与孔隙度分析仪,美国Micromeritics公司;聚四氟乙烯反应釜,上海隆托仪器厂;透射电子显微镜:Tecnai G2 20型,美国FEI公司;X-射线衍射仪:7000S/L型,日本岛津公司;马弗炉:SX2-5-12型,上海博讯实业有限公司。

2)试剂。无水乙醇、Ni(NO₃)₃·6H₂O、均苯三甲酸、N,N-二甲基甲酰胺等均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 材料的制备

1)单晶Ni₃(BTC)₂·12H₂O的合成。称取2.908 g Ni(NO₃)₃·6H₂O(0.01 mol)与0.005 mol均苯三甲酸(1.05 g)于小烧杯中,用65 mL混合溶剂(N,N-二甲基甲酰胺(DMF):乙醇(C₂H₅OH):H₂O=1:1:1,体积比)溶解,在反应釜中于100℃下反应20 h后,将产物冷却,洗涤,干燥,得到绿色晶体产物Ni₃(BTC)₂·12H₂O(MOF-Ni)。

2)纳米NiO颗粒的制备。将上述绿色晶体产物分别在100、300、500℃下焙烧5 h,得到不同的NiO颗粒。

3)硝酸镍热解得到NiO_(R)。称取2.192 g Ni(NO₃)₂·6H₂O,放入马弗炉中在500℃下焙烧5 h,得到NiO记为NiO_(R)催化剂。

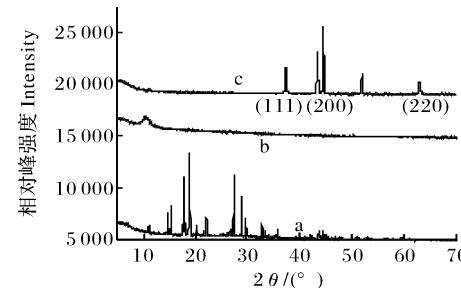
1.3 催化剂的CO催化氧化反应

CO的催化氧化活性评价在内径为11 mm的固定床反应器中进行,催化剂的装量为1.0 g,反应气(3% CO和空气)的气体流速为52 L/h,升温速率为2℃/min,反应压力为常压,反应气和尾气的组成由在线的Agilent Micro GC 3000A气相色谱分析。CO的转化率根据CO的消耗量来计算:转化率=(V_a-V_b)/V_a×100%,其中V_a为反应气中CO的初始体积,V_b为尾气中CO的最终体积。

2 结果与分析

2.1 化合物的XRD图谱

图1中,a、b、c分别为合成的MOF-Ni在100、300、500℃条件下焙烧后产物的XRD图谱。由于MOF-Ni合成的温度为100℃,则MOF-Ni在100℃焙烧不会破坏其骨架结构,曲线a就是合成的MOF-Ni的结构,从图1可以看出,曲线a中MOF-Ni的特征峰位置与文献中合成的MOF-Ni峰位置一致^[17],表明合成了单晶MOF-Ni。曲线b、c为MOF-Ni分别在300、500℃条件下焙烧后得到的纳米颗粒,这些颗粒的XRD峰位置与MOF-Ni的衍射峰的位置明显不同。曲线b表明MOF-Ni在300℃焙烧后的产物应该为混合物,晶型不明显。曲线c表明MOF-Ni在500℃焙烧后的产物特征峰明显,分别在37.4°、44.6°、62.9°,这些峰位置显示产物暴露的晶面主要是(111)、(200)和(220)面,这与陈又存等^[18]报道的具有(111)、(200)和(220)面的NiO的特征衍射峰位置一致。



a,b,c的焙烧温度分别为100、300、500℃。a,b,c are MOF-Ni calcined at 100, 300, 500℃ respectively.

图1 化合物的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of catalysts

2.2 化合物的N₂-物理吸附脱附分析

图2是合成的MOF-Ni在不同温度下焙烧后得到NiO的比表面积大小。从图2可知,当相对压力P/P₀>0.85时,随着压力的增大3种化合物对N₂的吸附量明显增大,表明化合物中存在一定的中孔结构,且样品的中孔孔径较大。N₂-物理吸附脱附结果表明,MOF-Ni晶体在100℃焙烧后得到MOF-Ni的比表面积约为150 m²/g,在300、500℃焙烧后得到的NiO的比表面积分别约为128、98 m²/g,表明Ni₃(BTC)₂·12H₂O随着焙烧温度的提高其骨架逐步坍塌,因此,产物的比表面积逐渐减小。

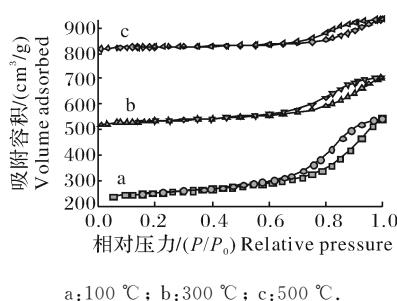


图2 不同焙烧温度下所得样品的N₂-物理吸附脱附曲线

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms of the different catalysts

2.3 化合物的XPS图谱

图3中,a、b、c分别为MOF-Ni在100、300、500 °C条件下焙烧后得到NiO的XPS图谱。由图3可知,随着焙烧温度的提高,催化剂Ni2p的电子结合能逐渐减小,发生负位移,说明MOF-Ni在500 °C焙烧后得到的Ni2p具有更大的电子密度,对CO催化氧化反应更为有利。研究^[19-20]表明,位于854.7、856.4 eV的Ni2p^{3/2}的2个峰分别对应于NiO和Ni(OH)₂,在曲线c中Ni2p^{3/2}的结合能为854.6 eV,曲线b和a中Ni2p^{3/2}的结合能分别为856.1、856.3 eV,这些结合能表明曲线c中的产物主要为NiO,而曲线a、b中的产物由于焙烧不完全,

NiO中还混有骨架中的H元素,因此,与Ni(OH)₂的峰图相似。随着温度的升高,MOF-Ni完全焙烧为NiO颗粒,出现了NiO的特征衍射峰。

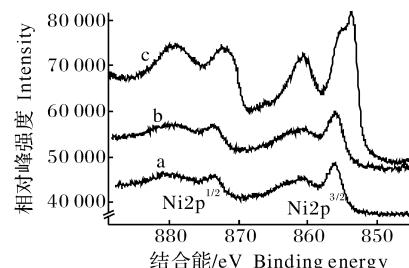


图3 化合物在不同温度下焙烧后所得产物的XPS曲线

Fig.3 XPS curves of the different catalysts

2.4 化合物的TEM图

图4中,A、B、C分别为合成的MOF-Ni在100、300、500 °C条件下焙烧后产物的TEM照片。从图4A可以看出,MOF-Ni是以水合物Ni₃(BTC)₂·12H₂O的形式形成的大块团聚物。从图4B中可以看出单晶MOF-Ni在300 °C焙烧后形成100 nm左右的纳米块,图4C表明MOF-Ni在500 °C焙烧后形成了20 nm左右的纳米粒子,这些纳米颗粒分散性较好,且分布均匀。

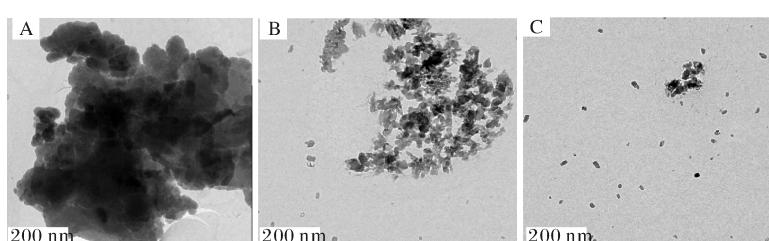
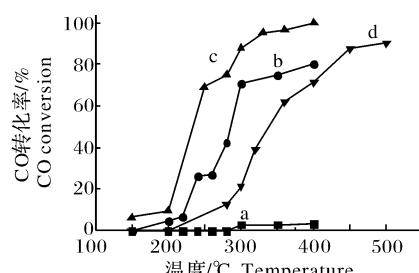


图4 化合物MOF-Ni在100、300和500 °C焙烧后的TEM图

Fig.4 TEM of the different catalysts calcined at 100,300,500 °C respectively

2.5 催化剂的CO氧化性能

从图5中可以看出,对于由MOF-Ni焙烧后得到的NiO颗粒来说,随着焙烧温度的增大其转化率达到100%所需的温度逐渐降低。在100 °C焙烧后的MOF-Ni对CO催化氧化几乎没有活性,在300 °C焙烧后形成的NiO使CO转化率达到85%时所需温度为400 °C;在500 °C焙烧后形成的NiO使CO转化率达到100%时所需温度为400 °C,直接用硝酸镍热解得到的NiO_(R)用于CO氧化反应其转化率达到100%时所需温度为520 °C左右,说明随着焙烧温度的增加,NiO在CO氧化反应中的活性逐渐增强。在500 °C条件下焙烧后得到的NiO的催化活性高于直接用硝酸镍热解得到的NiO_(R)的催化活性。



a、b、c 分别为 MOF-Ni 在 100、300、500 °C 焙烧后的产物,d 为硝酸镍热解得到的 NiO。a,b,c are MOF-Ni calcined at 100,300,500 °C respectively, d is the NiO obtained by decomposition of Ni(NO₃)₂·6H₂O.

图5 不同催化剂的CO催化氧化活性

Fig.5 Catalytic performances of different catalysts for CO oxidation

3 讨 论

NiO 纳米颗粒上 CO 的催化氧化反应按照氧化-还原机制进行^[21], NiO 上的晶格氧直接提供 CO 反应所需要的氧, 其反应过程为 NiO 中的氧首先与吸附在它表面上且被活化的 CO 反应, 生成 CO₂ 分子脱附使得 NiO 中的氧形成空位, 这些空位通过气相中的 O₂ 吸附在 NiO 的表面而得到补充, NiO 中不断得到与失去氧的过程就是 CO 不断被氧化的过程, 这种晶格氧的循环使 CO 的催化氧化反应得以完成。在 NiO 暴露出的不同晶面结构中, (111) 面中的表面氧处于 3 配位, (200) 面和(220)面中的配位氧分别处于 4 配位和 5 配位的环境, 因此, (111) 面中的氧处于高度不饱和状态, 在化学反应中最活泼, 同时在反应中也最容易与氧结合, 对 CO 催化活性最好。此外, (111) 面位于高能面, 在一般的制备中不易获得。同时在一个面心立方晶格结构中, (111) 面暴露的活性氧的数目多于(200)面和(220)面的活性氧的数目, 在 CO 氧化反应中反应活性将最好。

结合 XRD 图谱和 XPS 图可知, MOF-Ni 在 100 ℃ 焙烧后骨架基本没有分解, Ni 颗粒包裹在水合物中, 没有完全露出活化位点, 在 CO 的氧化反应中没有活性。MOF-Ni 在 300 ℃ 焙烧后碳链断裂, 形成 NiO 或者 Ni(OH)₂ 颗粒, 但晶形不明显, 因此活性不强。而在 500 ℃ 焙烧后得到晶粒细小的 NiO 颗粒, 并且暴露出较多的(111)面, 这些晶面在 CO 的催化氧化反应中活性较高, 有利于 CO 的催化氧化, 因此, 相对于催化剂 MOF-Ni 和普通 NiO 其催化活性更好一些。这说明通过将 Ni 原子支撑在 MOF-Ni 中的羧基上通过高温焙烧能够得到特殊晶面的 NiO, 单晶结构中的 Ni 在不同的温度下焙烧后暴露出的晶面不同, 不同的晶面在反应中吸附氧的难易程度不同, 提供 CO 氧化所需的氧原子的能力也不相同。结合 NiO 的不同晶面, 可知单位面积上(111)面上富集的活性氧数目多一些, 在反应中能为 CO 的氧化提供更多的活性氧, 因此, 暴露(111)面较多的 NiO 催化活性会更好一些。在本研究中, 化合物的比表面积对 CO 催化氧化活性影响不明显。实验表明, 焙烧温度对产物影响较大, MOF-Ni 单晶的焙烧温度越高, 颗粒越细小, 露出的晶面越明显。同时氧化物的颗粒粒径大小对催化活性也有影响, 图 4 表明, 化合物的焙烧温度越高, NiO 的颗粒越细小, 分散度越高。研究表明^[4] 金属颗粒的分散度和颗粒的大小对 CO 吸附以及活化起着重要作用,

随着金属颗粒的减小和分散度的提高, 其催化活性将提高。

本研究采用混合溶剂热法简单快速地制备了具有单晶结构的金属有机骨架材料 Ni₃(BTC)₂ · 12H₂O。以此为前驱体, 分别在 100、300、500 ℃ 条件下焙烧, 将焙烧后的产物分别用于 CO 催化氧化反应。CO 氧化结果显示, 用这种高度分散的 MOF-Ni 在 500 ℃ 焙烧后可以得到一般不易获得的具有(111)面的 NiO 纳米颗粒, 这些晶面有利于 CO 的催化氧化, 在 CO 的催化氧化反应中, 所需温度较低。与直接由硝酸镍分解得到的 NiO_(R) 相比, 暴露(111)面的 NiO 具有更好的催化性能。实验结果表明, 可控地合成一些暴露特殊晶面的 MOFs 材料作为前驱体, 通过焙烧得到具有特殊晶面的氧化物用于 CO 催化氧化反应可以降低反应所需的温度, 这对于如何利用 MOFs 在较低温度下完成 CO 的催化氧化反应具有很好的指导作用。

致 谢:本实验得到了中南民族大学催化材料科学湖北省暨国家民委-教育部共建重点实验室的支持! 感谢重点实验室的老师和同学对做 CO 催化反应给予的帮助! 感谢中国地质大学可持续能源实验室的吴金平教授对论文的指导!

参 考 文 献

- [1] 龚云, 陈航榕, 崔香枝, 等. Pd 负载型介孔 ZrO₂-TiO₂ 复合材料的设计合成及其 CO 催化氧化性能研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28: 992-996.
- [2] PRASAD R, SINGH P. A review on CO oxidation over copper chromite catalyst[J]. Catalysis reviews-science and engineering, 2012, 54(2): 224-279.
- [3] 魏文英, 方键, 孔海宁, 等. 金属有机骨架材料的合成及应用[J]. 化学进展, 2005, 17(6): 1110-1114.
- [4] 谭海燕, 吴金平. 金属有机骨架材料 MIL-53(Al) 负载钴催化剂的 CO 催化氧化反应性能研究[J]. 物理化学学报, 2014, 30(4): 715-722.
- [5] 石炜, 刘辉, 戴珂, 等. g-C₃N₄/CdMoO₄ 复合光催化材料的制备及其可见光降解磺胺噻唑[J]. 华中农业大学学报, 2015, 34(4): 59-65.
- [6] GANDARA F, GUTIERREZ-PUEBLA E, IGLESIAS M, et al. Controlling the structure of arenedisulfonates toward catalytically active materials[J]. Chemistry of materials, 2009, 21(4): 655-661.
- [7] ZHOU Y, SONG J, LIANG S, et al. Metal-organic frameworks as an acid catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate via transesterification[J]. Journal of molecular catalysis A: chemical, 2009, 308(1/2): 68-72.
- [8] SELVA M, NOE M, PEROSA A, et al. Carbonate, acetate and phe-

- nolate phosphonium salts as catalysts in transesterification reactions for the synthesis of non-symmetric dialkyl carbonates[J]. *Organic & biomolecular chemistry*, 2012, 10(32): 6569-6578.
- [9] ZHOU X, ZHANG H P, WANG G Y, et al. Zeolitic imidazolate framework as efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate[J]. *Journal of molecular catalysis A: chemical*, 2013, 366: 43-47.
- [10] HUMPHREY S M, CHANG J S, JHUNG S H, et al. Porous cobalt(II)-organic frameworks with corrugated walls: structurally robust gas-sorption materials[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2007, 46(1/2): 272-275.
- [11] PARK Y K, CHOI S B, NAM H J, et al. Catalytic nickel nanoparticles embedded in a mesoporous metal-organic framework [J]. *Chemical communications*, 2010, 46(18): 3086-3088.
- [12] HERMANNSDORFER J, FRIEDRICH M, MIYAJIMA N. Ni/Pd@MIL-101: synergistic catalysis with cavity-conform Ni/Pd nanoparticles[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2012, 51(46): 11473-11477.
- [13] WANG W X, LI Y W, ZHANG R J, et al. Metal-organic framework as a host for synthesis of nanoscale Co₃O₄ as an active catalyst for CO oxidation[J]. *Catalysis communications*, 2011, 12: 875-879.
- [14] TAN H Y, ZHOU Y, YAN Y F, et al. Metal organic framework Cu/MIL-53(Ce)-mediated synthesis of highly active and stable CO oxidation catalysts[J]. *Inorganic chemistry communications*, 2017, 79: 74-77.
- [15] KIM J Y, JIN M S, LEE K J, et al. In situ-generated metal oxide catalyst during CO oxidation reaction transformed from redox-active metal-organic framework-supported palladium nanoparticles[J]. *Nanoscale research letters*, 2012, 7: 461-464.
- [16] XIE X W, LI Y, LIU Z Q, et al. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods[J]. *Nature*, 2009, 458: 746-749.
- [17] TAN H Y, LIU C, WANG Z H, et al. Simple preparation, structure and conductivity of nickel(II) benzenetricarboxylate Ni₃(BTC)₂ · 12H₂O[J]. *Chinese journal of structural chemistry*, 2014, 33(3): 401-406.
- [18] 陈又存, 王艳霞, 郑方才. NiO 亚微米球的制备及其光催化性质[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(5): 979-982.
- [19] 吴正龙. 纳米镍粉颗粒表面氧化物的测量[J]. *现代科学仪器*, 2005(2): 76-77.
- [20] 黎先财, 陈娟荣, 赖志华, 等. 不同载体对镍基催化剂的 XPS 影响[J]. *稀土*, 2006, 27(1): 8-10.
- [21] 张俊, 陈婧, 黄新松, 等. CO 催化氧化用纳米材料及其最新研究成果[J]. *化学进展*, 2012, 24(7): 1245-1251.

Preparation of NiO catalyst with (111) facets exposed and its catalytic activity in CO oxidation reaction

TAN Haiyan¹ SHI Xinyu¹ WANG Quan¹ LIN Wu¹ TAN Xuecai²

1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities / Key Laboratory of Guangxi Colleges and Universities for Food Safety and Pharmaceutical Analytical Chemistry, Nanning 530008, China

Abstract A crystalline metal-organic framework Ni₃(BTC)₂ · 12H₂O was prepared with solvothermal method. The NiO catalysts with (111) facets exposed were produced from the matrix of Ni₃(BTC)₂ · 12H₂O, serving as a catalyst for CO oxidation. Comparison of the catalytic performance between the NiO catalysts with (111) facets exposed and the NiO_(R) obtained by decomposition of Ni(NO₃)₂ · 6H₂O was conducted to study the catalytic behavior of the catalysts. The catalysts were characterized with transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption, and X-ray-photoelectron spectrograph(XPS). The results showed that the NiO nanoparticles with (111) facets exposed was well-distributed. The activity of catalyst NiO with (111) facets exposed was much higher than that of the NiO_(R) obtained by decomposition of Ni(NO₃)₂ · 6H₂O catalyst in CO oxidation test, indicating that a crystalline metal-organic framework is the suitable candidate for achieving catalyst with exposing special crystal surface.

Keywords NiO catalyst; CO catalytic oxidation; Ni₃(BTC)₂ · 12H₂O crystalline; metal-organic frameworks(MOFs); solvothermal synthesis

(责任编辑:陆文昌)