

· 研究简报 ·

低温高效催化分解过氧化氢的 Co-SiO₂ 催化剂

袁 强¹, 李 辉¹, 吴迎秋¹, 杨乐夫^{2*}

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: H₂O₂ 常在工业和实验室过程中用作绿色氧化剂, 但其残留量需要分解处理, 否则会对环境造成一定的污染. 采用溶胶凝胶法合成 M-SiO₂ (M = Ni, Zn, Fe, Bi, Cu, Al, Cd, Co) 催化剂. 考察了催化剂在低温条件下 (5~20 °C) 对 H₂O₂ 的催化分解性能. 结果表明 Co-SiO₂ 催化剂对 H₂O₂ 表现出优异的催化分解作用. 当 Co 质量分数为 8.0% 时, Co-SiO₂ 催化效果达到最佳. 在 5~20 °C 范围内, 0.05 g 8.0% Co-SiO₂ 催化剂对 H₂O₂ 均表现出优异的催化分解性能. 5 °C 下反应 40 min 时, 10 mL 1.0 mol/L H₂O₂ 分解率为 71.7%, 20 °C 下分解率几乎达到 100%. 并以 XRD 对代表性的 Co-SiO₂ 催化剂进行表征, 结果表明 Co 在 SiO₂ 中可能处于高分散状态.

关键词: H₂O₂; 溶胶凝胶法; 分解; Co; SiO₂

中图分类号: O 643.32

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2010)04-0589-04

由于 H₂O₂ 氧化反应过程产物为 H₂O 和 O₂, 对环境无污染, 在反应中用作绿色氧化剂, 广泛应用于纺织、造纸、化工合成、航空航天等领域^[1]. 但是工业处理过程中 H₂O₂ 往往过量不能完全分解, 在处理后的废水中仍然有部分 H₂O₂ 存在, 需要再次处理后才能够排放, 否则会对环境造成一定的破坏, 因此 H₂O₂ 的低温催化分解成为当前的研究方向之一^[2-5]. 目前用于 H₂O₂ 分解的催化剂类型主要包括银网催化剂^[6]、贵金属催化剂、过渡金属氧化物催化剂和生物催化剂等, 如复合铅锰氧化物^[7]、稀土钙钛矿型复合氧化物^[8]、过氧化氢酶^[9] 等. 但已报道的固体催化剂中对 H₂O₂ 催化分解存在分解温度相对较高 (一般 > 20 °C), 反应时间较长 (> 30 min) 等缺点, 因此合成低温高效分解 H₂O₂ 的固体催化剂仍然具有一定的挑战性.

溶胶凝胶法从 20 世纪 80 年代开始用于聚合物/无机纳米复合物 (ONIC) 的制备, 目前溶胶凝胶法是目前应用最多、也比较完善的催化剂制备方法之一^[10]. 通过溶胶凝胶法制备纳米材料, 可以将金属氧化物均匀分布到纳米材料中, 使活性成分得到充分利用.

本文采用溶胶凝胶法合成 M-SiO₂ (M = Ni, Zn, Fe, Bi, Cu, Al, Cd, Co) 催化剂, 对其进行了 XRD 表征. 并考察了催化剂在低温条件下 (5~20 °C) 对 H₂O₂ 的催化分解性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

正硅酸乙酯、盐酸购自上海化学试剂采购供应五联化工厂, 分析纯; F127 购自 Sigma Aldrich ($M_w = 12\ 000$) 公司; 乙酸购自重庆川江化学试剂厂, 分析纯; 无水乙醇购自重庆川东化工 (集团) 有限公司, 分析纯; 硝酸钴购自天津市瑞金特化学品有限公司, 分析纯.

DC-0506 低温恒温槽 (上海越平科学仪器有限公司); Philips X'Pert Pro 型 X-射线衍射仪 (Philips 公司).

1.2 催化剂的制备与表征

参考文献 [11] 采用溶胶凝胶法制备 Co-SiO₂ 催化剂. 在室温下将 5.0 mL 正硅酸乙酯, 2.3 mL 冰醋酸, 2.0 mL 浓盐酸及一定量的金属硝酸盐加入到 30 mL 无水乙醇中, 充分搅拌后加入 2.4 g F127 ($M_w = 12\ 000$), 形成透明溶胶. 搅拌 1 h 后, 将溶胶转移到培养皿中, 于 35 °C 下静置 24 h. 放入马弗炉中在 400 °C (升温速率 2 °C/min) 焙烧 5 h, 冷却后取出研磨即得粉末状催化剂.

X-射线粉末衍射实验在 Philips X'Pert Pro 型 X-射线衍射仪上进行, 测试条件为: Cu K α ($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描角度 10°~80°.

收稿日期: 2009-12-24

基金项目: 贵州省科学技术基金 (20072013); 贵州大学人才基金 (X060025)

* 通讯作者: lfyang@xmu.edu.cn

1.3 催化分解 H₂O₂ 实验

将 10 mL 1.0 mol/L H₂O₂ 放入双层烧杯, 低温恒温槽调节温度 5~ 20 °C, 温度稳定后加入金属含量为 1.0%~ 10.0% (质量分数, 下同) 的 0.01~ 0.05 g M-SiO₂ (M= Ni, Zn, Fe, Bi, Cu, Al, Cd, Co) 催化剂或纯 SiO₂ 催化剂, 每隔 5~ 10 min 取样, 反应 1 h. 以 KMnO₄ 溶液滴定样品中 H₂O₂ 含量^[12], 计算反应中 H₂O₂ 的分解率.

2 结果与讨论

2.1 催化剂 XRD 表征

图 1 显示纯 SiO₂, 8.0% Co-SiO₂, 10.0% Co-SiO₂ 的高角度 (2θ= 10°~ 80°) XRD 图. 所有样品中在高角度 (18°~ 35°) 均给出一个归属于无定形 SiO₂ 的包峰, 然而 8.0% Co-SiO₂ 与 10.0% Co-SiO₂ 样品中无有关 Co 氧化物物种的衍射峰出现, 推测 Co 物种可能高分散于 SiO₂ 基体中, 而不为 XRD 所检测. 如汪晓星等^[13] 发现 FePO₄ 负载于 MCM-41 后, 当质量分数低于 40% 时, 观测不到 FePO₄ 的晶相峰, 质量分数达到 40% 时方能观测到较弱的 FePO₄ 晶相峰.

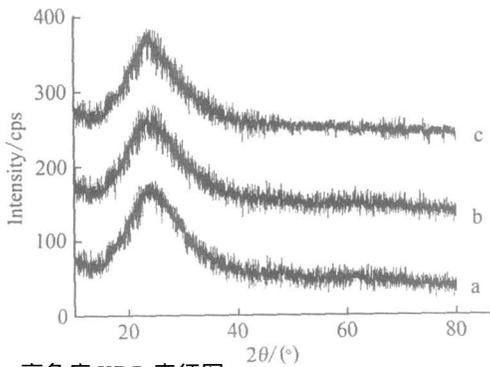


图 1 高角度 XRD 表征图
a. SiO₂; b. 8.0% Co-SiO₂; c. 10.0% Co-SiO₂
Fig. 1 XRD patterns at high diffraction angles

2.2 不同金属元素对 H₂O₂ 分解的影响

如图 2 所示, 用 0.05 g 8.0% M-SiO₂ (M= Ni, Zn, Fe, Bi, Cu, Al, Cd, Co) 催化剂或纯 SiO₂ 催化剂在 20 °C 下与 10 mL 的 1.0 mol/L H₂O₂ 反应 30 min.

由实验结果可知, 纯 SiO₂ 对于 H₂O₂ 没有分解作用. 催化剂所含金属元素为 Ni, Zn, Fe, Bi, Cd 时, H₂O₂ 分解率几乎为 0%; 所含金属元素为 Cu, Al 时, H₂O₂ 分解率仅分别为 3.7% 和 2.6%; 催化剂所含金

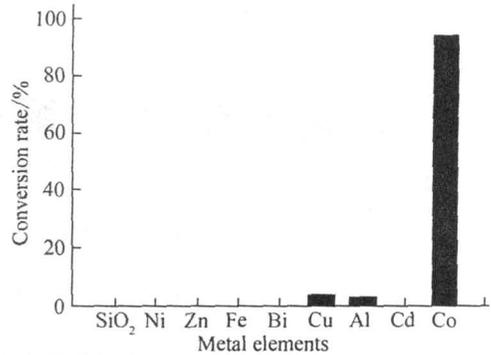
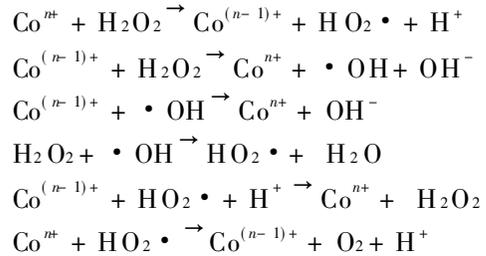


图 2 金属元素对 H₂O₂ 分解的影响
反应条件: 20 °C, 催化剂 0.05 g, H₂O₂ 10 mL 1.0 mol/L, 时间 30 min

Fig. 2 The effect of metal elements on the decomposition of H₂O₂

属元素为 Co 时, 分解 H₂O₂ 的效果非常明显, 30 min 时分解率为 94.1%. 虽然 Co 对 H₂O₂ 的催化分解具有明显的增强作用的原因还不十分明确, 推测其与 Co 在 SiO₂ 中处于高分散状态和具有不同价态 (如 +2 和 +3 价) 有关, 且作用机理与 (类) 酚酞试剂相似, 具体过程推测如下:



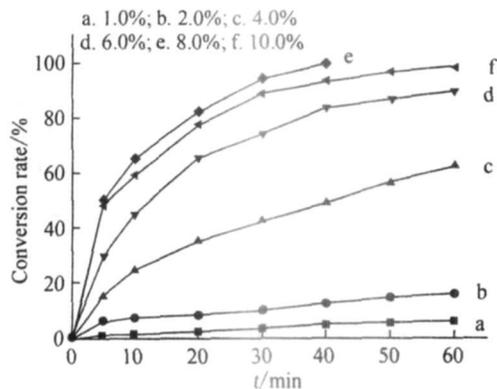
以上实验结果表明, Co 在催化剂中对 H₂O₂ 的分解起到优异的催化作用, Cu, Al 对 H₂O₂ 的分解略有催化作用, 而 Ni, Zn, Fe, Bi, Cd 对 H₂O₂ 分解则没有催化作用.

2.3 Co 含量对 H₂O₂ 分解的影响

如图 3 所示, 0.05 g Co 质量分数为 1.0%~ 10.0% 的 Co-SiO₂ 催化剂在 20 °C 下与 10 mL 1.0 mol/L H₂O₂ 反应.

由实验数据知, 当 Co 质量分数低于 2.0% 时, H₂O₂ 分解缓慢; Co 质量分数为 4.0% 时催化效率明显增大; Co 质量分数为 4.0%~ 8.0% 时, 催化效率随着 Co 质量分数的增加而迅速增加, 其中当 Co 质量分数为 8.0% 时, 5 min 后 H₂O₂ 的分解率即达到 50.3%; 当 Co 质量分数大于 8.0% 时, 则催化效率下降.

分析原因为当 Co 含量较低时, 随着 Co 含量的增加, 活性中心增加, 催化速率增加; 当 Co 含量超过一定范围后, Co 物种可能团聚, 活性中心减少, 导致催化

图 3 Co 含量对 H_2O_2 分解的影响

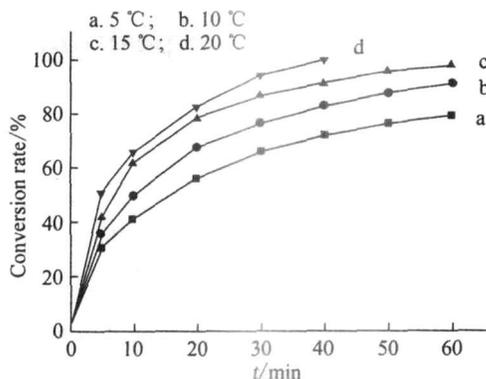
反应条件: $20\text{ }^\circ\text{C}$, 催化剂 0.05 g , H_2O_2 10 mL 1.0 mol/L

Fig. 3 The effect of Co content on the decomposition of H_2O_2

速率减小.

2.4 温度对 H_2O_2 分解的影响

如图 4 所示, 0.05 g 8.0% $C_{\sigma}SiO_2$ 催化剂在 $5\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 下与 10 mL 1.0 mol/L H_2O_2 反应.

图 4 温度对 H_2O_2 分解的影响

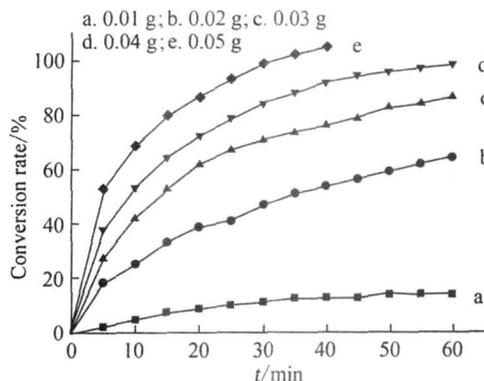
反应条件: 催化剂 0.05 g , Co 质量分数 8.0% , H_2O_2 10 mL 1.0 mol/L

Fig. 4 The effect of temperature on the decomposition of H_2O_2

由实验数据可知, 在 $5\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 反应时间为 5 min 时, H_2O_2 的分解率即从 30.5% 提升到 50.3% .

在 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 30 min 时, H_2O_2 的分解率为 65.4% , 表现出在低于室温的条件下, 催化剂依然能够有效分解 H_2O_2 .

实验数据表明, 在 $5\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 相同反应时间内, H_2O_2 的分解率随着温度的升高而升高, 温度的提高有利于催化分解 H_2O_2 , 其中当反应温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 40 min 后 H_2O_2 分解率即达到几乎 100% .

图 5 催化剂用量对 H_2O_2 分解的影响

反应条件: $20\text{ }^\circ\text{C}$, Co 质量分数为 8.0% , H_2O_2 10 mL 1.0 mol/L

Fig. 5 The effect of the amount of catalyst on the decomposition of H_2O_2

2.5 催化剂用量对 H_2O_2 分解的影响

如图 5 所示, $0.01\sim 0.05\text{ g}$ 8.0% $C_{\sigma}SiO_2$ 催化剂在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下与 10 mL 1.0 mol/L H_2O_2 反应.

由数据可知, 当催化剂用量为 0.01 g 时, H_2O_2 分解率较低. 当催化剂用量从 0.02 g 增加到 0.05 g , 反应 30 min 时 H_2O_2 分解率从 44.9% 增加到 94.1% , 反应 60 min 时 H_2O_2 分解率从 61.5% 增加到几乎 100% .

实验数据表明, H_2O_2 的分解率随着催化剂用量的增大而提高, 其中当催化剂用量为 0.01 g 时, H_2O_2 分解缓慢; 当催化剂用量增大为 0.02 g 时, H_2O_2 分解率有明显提高; 催化剂用量增大为 0.05 g 时, 40 min 后 H_2O_2 分解率即达到几乎 100% .

3 结 论

溶胶凝胶法合成 $C_{\sigma}SiO_2$ 催化剂 (Co 最佳质量分数为 8.0%) 能够在低温下高效催化分解 H_2O_2 . Co 对 H_2O_2 的分解起催化作用, 而含有 Ni 、 Zn 、 Fe 、 Bi 、 Cu 、 Al 、 Cd 等金属元素的催化剂则基本无催化作用.

由实验结果可知, 0.05 g 8.0% $C_{\sigma}SiO_2$ 催化剂在 $5\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 下与 10 mL 1.0 mol/L H_2O_2 反应, H_2O_2 的分解率随着温度的升高而升高, 温度的提高有利于催化分解 H_2O_2 , 在 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 30 min , H_2O_2 的分解率为 65.4% , 当反应温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 40 min 后 H_2O_2 分解率即达到几乎 100% .

参考文献:

[1] Gunz D W, Hoffmann M R. Atmospheric chemistry of

- peroxides: a review [J]. *Atmos Environ*, 1990, 24A (7): 1601-1633.
- [2] Song W J, Cheng M M, Ma J H, et al. Decomposition of hydrogen peroxide driven by photochemical cycling of iron species in clay [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40 (15): 4782-4787.
- [3] Hiroki A, LaVerne J A. Decomposition of hydrogen peroxide at water ceramic oxide interfaces [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(8): 3364-3370.
- [4] Hermanek M, Zboril R, Medrik I, et al. Catalytic efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129 (35): 10929-10936.
- [5] 姜成春, 庞素艳, 江进, 等. Fe(III) 催化过氧化氢分解影响因素分析[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(7): 1197-1202.
- [6] 雷娟萍. 过氧化氢催化剂及其催化剂床技术综述[J]. *火箭推进*, 2005, 31(6): 30-34.
- [7] 田含晶, 张涛, 杨黄河, 等. 用于过氧化氢分解的锰铅复合氧化物催化剂[J]. *催化学报*, 2000, 21(6): 600-602.
- [8] 张永明, 刘钟馨, 孙中亮, 等. 稀土钙钛矿型过氧化氢分解催化剂研究[J]. *中国稀土学报*, 2007, 25(3): 293-298.
- [9] Venkateshwaran G, Somashekar D, Prakash, M H, et al. Production and utilization of catalase using *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Process Biochem*, 1999, 34: 187-191.
- [10] 葛建华, 王迎军, 郑裕东, 等. 溶胶凝胶法在聚合物/无机纳米复合材料中的应用[J]. *云南化工*, 2004, 22(3): 442-445.
- [11] Fan J, Boettcher S W, Stucky G D, et al. Nanoparticle assembly of ordered multicomponent mesostructured metal oxides via a versatile sol-gel process [J]. *Chem Mater*, 2006, 18(26): 6391-6396.
- [12] Yuan Q, Deng W P, Zhang Q H, et al. Osmium catalyzed selective oxidations of methane and ethane with hydrogen peroxide in aqueous medium [J]. *Adv Synth & Catal*, 2007, 349(7): 1199-1209.
- [13] Wang X X, Wang Y, Tang Q H, et al. MCM-41 supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to oxygenates with oxygen and nitrous oxide [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 217(2): 457-467.

Co-SiO₂ Catalysts for Highly Efficient, Catalytic Decomposition of H₂O₂ at Low temperature

YUAN Qiang^{1*}, LI Hui¹, WU Ying-qiu¹, YANG Lefu^{2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Hydrogen peroxide is often used as a green oxidizing reagent in both industry and lab processes. Its residues have to be decomposed, otherwise will lead to polluting the environment in some degree. In this paper, M-SiO₂ (M = Ni, Zn, Fe, Bi, Cu, Al, Cd, Co) catalysts were synthesized by sol-gel method. The catalytic properties of catalysts on decomposition of H₂O₂ were investigated at low temperature (5 °C to 20 °C). Among these catalysts, the results showed that the Co-SiO₂ catalysts displayed excellent catalytic performance on decomposition of H₂O₂ in the range of 5 °C to 20 °C. At 5 °C, 0.05 g 8.0% (by mass) Co-SiO₂ catalyst after reacting 40 min with 10 mL 1.0 mol/L H₂O₂, H₂O₂ decomposition rate was 71.7%; at 20 °C, it was nearly 100%. The representative Co-SiO₂ catalysts were characterized by XRD. The results indicated that the Co is highly dispersed in SiO₂.

Key words: H₂O₂; sol-gel method; decomposition; Co; SiO₂