氢氧化钴的原位氧化 XPS 分析

XPS-034

摘要： 催化在化学反应中至关重要，原位表征在催化研究中越来越受到重视。岛津 XPS 配备原位催化反应池可以模拟研究催化剂在化学反应中的化学态变化。本报告我们通过岛津高温催化反应池的使用研究了一个新型催化剂表面的反应过程，氧化硅负载的 $Co(OH)_2$ 催化剂在 3 bar 的氧气气氛下进行焙烧，研究催化剂反应中的变化情况。

关键词： 催化　原位　催化反应池　$Co(OH)_2$

含钴化合物在化学和石化工业中应用广泛。氢氧化钴 $Co(OH)_2$ 因其特殊的物理性质而受到人们的广泛关注，其在锂离子电池、气敏和多相催化领域有着广泛的应用。它也被用作生产 Co_3O_4 和 CoO(OH) 的前驱体。特别是，开发廉价的 $Co(OH)_2$ 催化剂以取代 Pt 用于燃料电池的氧还原反应 (ORR) 已成为人们越来越感兴趣的领域。[1]

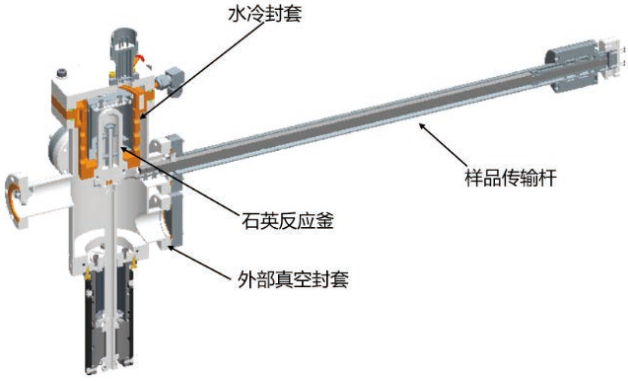

图 1　岛津高温催化反应池

岛津高温催化反应池可以模拟正常反应容器的条件，使操作者能够重建反应器条件并分析在催化剂表面发生的化学变化。高温催化反应池的示意图如图 1 所示，反应池外部为不锈钢真空室，内部为石英反应容器。通过手动传输杆可在仪器分析室与催化反应池间传送样品，整个过程不接触空气。反应池最高温度可达 1000°C，最高压力可达 30bar，安全运行的温度与压力条件如图 2 所示。

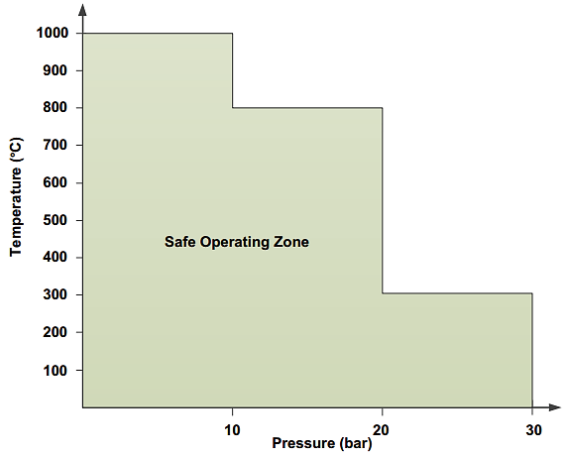

图 2　催化反应池安全运行条件

本报告我们通过岛津高温催化反应池的使用研究了一个新型催化剂表面的反应过程。氧化硅负载的 $Co(OH)_2$ 催化剂在 3 bar 的氧气气氛下进行焙烧，研究催化剂反应中的变化情况。

实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪（AXIS Supra$^+$）

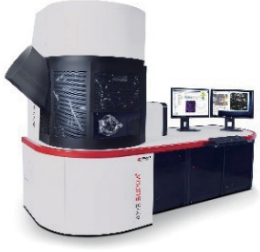

图 3　岛津 AXIS Supra$^+$ 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al Kα，1486.6 eV)

X 射线电压：15 kV

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

扫描速度：全谱 1 eV，精细谱 0.1 eV

结果与讨论

样品制备好安装到样品台上后，首先原位转移到样品分析室（SAC），采集样品反应前的全谱与精细谱。全谱显示样品表面主要元素为 Co、O，有少量的 C 吸附。

图 4 是反应前的 Co 2p 峰拟合精细谱。最强峰位于 780.8 eV，与 $Co(OH)_2$ 化学态的峰位相符合。从 Co 2p3/2 峰拟合结果来看，在高结合能端存在一些震激伴峰，这些伴峰结构可能来自于原子中未配对电子的耦合效应或者多电子激发。

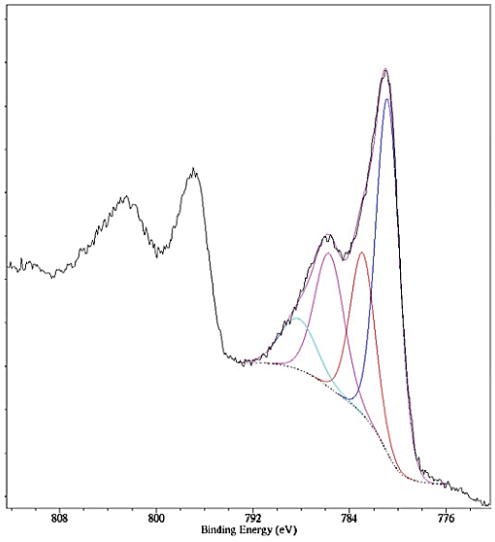

图 4　反应前的 Co 2p 峰拟合精细谱

之后催化剂样品在催化反应池中进行了不同温度的热处理，热处理时间 10 min，氧气压力 3 bar，之后样品转移到样品分析室，通过 XPS 观察不同温度下催化剂的化学态变化。结果显示，在 150°C和 200°C处理后，Co 2p 谱峰基本没有变化，C 1s 谱峰信号减弱，这可能是表面污染碳物质如 CO、CO_2 的氧化或解吸导致的。但当样品在 250°C热处理后，Co 2p 峰形发生明显变化，如图 5 所示。

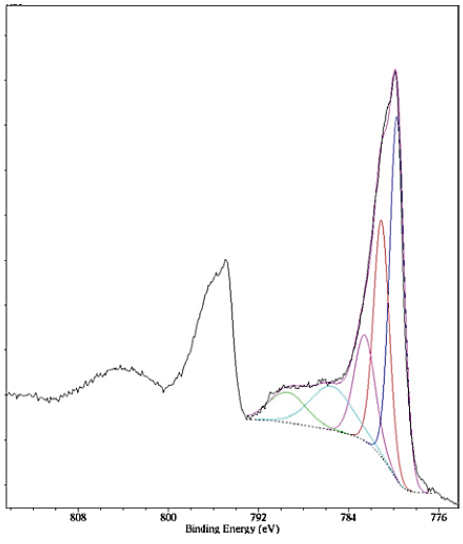

图 5　反应后的 Co 2p 峰拟合精细谱

从峰拟合结果可知，震激伴峰相对于主峰明显下降。根据 Biesinger 等人发表的一篇文章 [2]，可通过震激伴峰的结构辅助确定元素的化学状态，这对于很多第一过渡系元素和锕系元素较为有效。根据 785.6 eV 和 789.5 eV 的两处震激伴峰结构，可以判断 Co 为 Co_3O_4 化学状态。

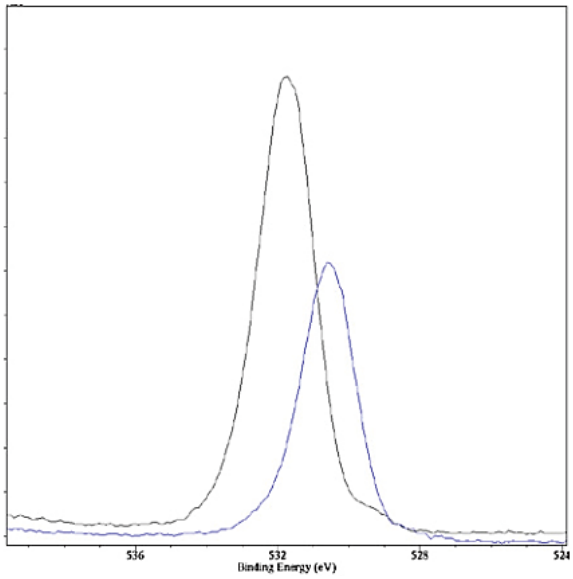

图 6　反应前后的 O 1 s 精细谱

图 6 为反应前后的 O 1 s 精细谱。O 1 s 轨道的峰值发生了明显的位移，从 531.7 eV 移动到 530.3 eV，表明 O 化学状态由氢氧化物转变为金属氧化物。反应前 O 1s 在低结合能端的小峰可能来自于表面吸附污染或者少量羟基氧化物物种。

结论

岛津高温催化反应池可以模拟正常反应容器的条件，使操作者能够重建反应器条件并分析在催化剂表面发生的化学变化。本文研究了 $Co(OH)_2$ 的催化氧化过程。通过分析每一个连续热处理后产生的 XPS 谱图表明，一旦焙烧温度超过 200°C，催化剂表面从氢氧化物转变为氧化物。Co 2p 区域的峰分析表明，Co 以 Co_3O_4 的形式存在。

参考文献

[1] B. Wang, J. Power Sources, 152, 2005, 1–15

[2] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R.Gerson, R. St.C. Smart, Appl. Surf. Sci., 257, 2011, 2717–2730

岛津企业管理(中国)有限公司 – 分析中心
Shimadzu (China) Co., LTD. – Analytical Applications Center
Email: sshzyan@shimadzu.com.cn　Tel: 86(21)34193996　http://www.shimadzu.com.cn