

文章编号: 1001-3555(2011)04-0301-07

介孔 Co_3O_4 - CeO_2 复合氧化物的制备及在 CO 选择性氧化中的应用

刘 华^{1,2}, 许 珊¹, 王晓来^{1,*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成及选择性氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 以硝酸钴和硝酸铈为前驱物, SBA-15 为硬模板, 利用双溶剂法制备了 Co_3O_4 - CeO_2 介孔复合氧化物, 通过 X-射线衍射、 N_2 吸脱附测试、程序升温还原和透射电子显微镜等技术对活性组分及载体进行了表征, 并且与浸渍法和共沉淀法所制备的催化剂进行了对比分析. 结果表明, 相比于浸渍法和共沉淀法, 采用双溶剂法制备的介孔 Co_3O_4 - CeO_2 复合氧化物具有均匀的介孔结构、较小的颗粒尺寸、较大的比表面积和较高的活性组分分散度. 此外, CO 氧化脱除评价显示与常规的共沉淀法和浸渍法所制备的催化剂相比该介孔复合氧化物具有较高的反应活性和选择性, 其高活性主要归因于较高的比表面积和活性组分的高分散度.

关 键 词: 双溶剂法; Co_3O_4 - CeO_2 介孔复合氧化物; 纳米材料; CO 氧化

中图分类号: O643.3 文献标识码: A

CO 的选择性催化氧化反应是将富氢气中 CO 的含量减少到 10^{-6} 级的最有效方法, 是燃料电池中原料气净化非常重要的反应之一^[1]. 通常该反应中用到的催化剂包括贵金属催化剂和过渡金属催化剂^[2,3]. 其中过渡金属催化剂铜系催化剂^[4]和钴系催化剂^[5]都表现出较高的选择性和活性, 成为人们广泛关注的热点. 大量的研究表明提高催化剂的比表面积以及孔结构可以明显提高催化剂的反应活性.

介孔材料由于具有较大的比表面、孔径可调、三维骨架可控以及优越的表面性质等优势, 因此在催化、吸附、传感和生物分离等方面有着广泛的应用^[6]. 1998 年, Stucky 小组 Zhao 等人以非离子表面活性剂嵌段共聚物 P123 (EO_{20} - PO_{70} - EO_{20}) 为模板, 正硅酸乙酯作硅源, 在低温酸性条件下, 合成了有序性很好的 SBA-15 分子筛^[7]. 介孔金属氧化物是近几年兴起的新型非硅基介孔材料, 因为其兼具金属材料的纳米特性和介孔结构, 所以作为催化剂或催化剂载体在石油化工、精细化工和制药等工业领域具有普遍看好的应用前景^[8]. 人们采用硅基介孔材料为硬模板制备了多种单一介孔金属氧化物, 并应用到各种催化反应中, 显示出较理想的活性. 然而, 目前关于利用硬模板法制备介孔 Co_3O_4 -

CeO_2 复合氧化物还鲜见报道.

因此, 本研究利用“双溶剂法”制备了 Co_3O_4 - CeO_2 介孔复合氧化物, 同时利用 N_2 吸脱附、XRD、 H_2 -TPR 和 TEM 表征手段对其结构和形貌进行了表征, 该催化剂在富氢条件下 CO 选择性氧化反应中表现出了良好的活性和选择性.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 氢氧化钠 (NaOH), 盐酸 (2 mol/L), P123, 正己烷, 正硅酸乙酯 (TEOS), 去离子水, 以上均为市售的分析纯试剂.

1.2 SBA-15 的制备

SBA-15 硬模板的制备是根据 Zhao 等人^[7] 的实验方法在水热条件下制备的. 将 8.0 g 的 P123 溶解于 240.1 g 2 mol/L 盐酸和 60.0 g 去离子水中, 在 35 °C 下搅拌 4 h. 待 P123 溶解完毕后, 迅速加入 17.0 g TEOS, 剧烈搅拌 20 h. 随后将该白色乳状液转移至水热釜中在 120 °C 下晶化 24 h. 过滤后将滤饼在 120 °C 下干燥 1 h, 随后以 1 °C/min 的升温速率升温至 550 °C 焙烧 6 h, 得到白色块状物, 自然冷却待用.

收稿日期: 2011-03-10; 修回日期: 2011-03-08.

作者简介: 刘华(1987-), 男, 硕士研究生.

* 通讯联系人: 0931-4968082, E-mail: xlwang@licp.cas.cn.

1.3 催化剂的制备

1.3.1 双溶剂法 双溶剂法制备介孔复合氧化物是按照文献[9]中的步骤进行,并且稍作了修改.具体过程如下:将0.5 g SBA-15分散至20 mL正己烷中,室温搅拌3 h,记为悬浮液A.将2.43 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.407 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在适量去离子水中,最后定容为10 mL,记为溶液B.从B中吸取5 mL液体逐滴加入到溶液A中,搅拌过夜后在室温下挥发至干.将所得样品在马弗炉中以1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至380 $^\circ\text{C}$ 焙烧5 h后使其自然降至室温,随后用2 mol/L的NaOH溶液分四次洗脱模板,每次用量为10 mL,洗脱时间为15 min,洗脱完毕后用去离子水、无水乙醇各洗涤三次至中性,最后将黑色泥状物60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥后于550 $^\circ\text{C}$ 下焙烧4 h,得到黑色固体,冷却研磨待用.样品中Co/Ce = 1:4,记为Meso- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$.

1.3.2 浸渍法 称取4.516 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10.4 mmol)放入马弗炉中,在550 $^\circ\text{C}$ 下焙烧4 h得到 CeO_2 .将0.754 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于5 mL去离子水中,并将上述 CeO_2 分散至该溶液中搅拌,在100 $^\circ\text{C}$ 下干燥,550 $^\circ\text{C}$ 下焙烧4 h,冷却待用.样品Co/Ce = 1:4,记为IM- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$.

1.3.3 共沉淀法 将6.774 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1.131 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于150 mL去离子水中,在搅拌的过程中缓慢加入0.5 mol/L Na_2CO_3 溶液,调节pH在9~10之间.随后在室温继续搅拌2 h,静置老化过夜.倾去上清液,用去离子水洗涤至中性,过滤.将滤饼在550 $^\circ\text{C}$ 下焙烧4 h,冷却研磨备用.样品Co/Ce = 1:4,记为CP- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$.

1.4 催化剂表征

采用菲利普公司生产的X/MPD型X-射线衍射仪(Cu靶;步进连续扫描;扫描速率0.02 $^\circ/\text{s}$,管电压50 kV)对样品物相结构进行分析;采用美国Micromeritics ASAP 2020对样品孔结构及表面积进行分析,样品预先在200 $^\circ\text{C}$ 和18 Pa以下脱气1.5 h, N_2 为吸附质,测定温度为-196 $^\circ\text{C}$,用BET公式计算样品的比表面积,根据BJH方程由吸脱附曲线的吸附支计算样品孔径分布; H_2 -TPR谱在实验室自制的升温还原分析仪上测定,采用TCD检测器对气体进行检测,催化剂(20 mg)在He(30 mL/min)气氛下200 $^\circ\text{C}$ 下保持1.5 h以除去水分,冷却至室温,切换成5% H_2 -95% Ar混合气(30 mL/min),待基线稳定后以10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率

升温至800 $^\circ\text{C}$;采用透射电子显微镜(JEOL 2010),加速电压为200 kV,样品预先在乙醇中超声30 min,随后用微栅沾取少量悬浮液,待乙醇挥发完毕放入仪器观察样品形貌结构.

1.5 催化剂活性评价

催化剂性能评价在微型固定床反应器中进行.反应器内径10 mm,中心含热电偶套管,催化剂装填量为0.2 g.原料气组成为60% H_2 ,1% CO和2% O_2 ,以He为平衡气.反应条件:空速5 000 h^{-1} ,常压,反应温度20 $^\circ\text{C}$ ~250 $^\circ\text{C}$;采用气相色谱(GC7890II,上海天美科学仪器有限公司)在线分析反应前后各组分含量,用TDX-01填充柱和TCD检测器进行检测,以CO的转化率表示催化剂的活性,N-2000色谱工作站进行数据采集和处理.以下式计算CO转化率和氧的有效利用率:

$$X_{\text{CO}} = \frac{C_{\text{CO}}^{\text{in}} - C_{\text{CO}}^{\text{out}}}{C_{\text{CO}}^{\text{in}}} \times 100\%$$

$$\eta_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \times \frac{C_{\text{CO}}^{\text{in}} - C_{\text{CO}}^{\text{out}}}{C_{\text{O}_2}^{\text{in}} - C_{\text{O}_2}^{\text{out}}} \times 100\%$$

式中 C^{in} 和 C^{out} 分别为入口处和出口处CO或 O_2 的摩尔浓度.

2 结果与讨论

2.1 N_2 吸脱附

为了表征模板SBA-15与目标产物的比表面以及孔结构参数,对样品进行了 N_2 吸脱附测试. N_2 吸脱附测试可以反应出孔的类型以及孔的结构参数.图1为SBA-15的 N_2 吸脱附等温曲线.从图中可看出,SBA-15等温曲线在 $p/p_0 = 0.7$ 附近有明显的滞

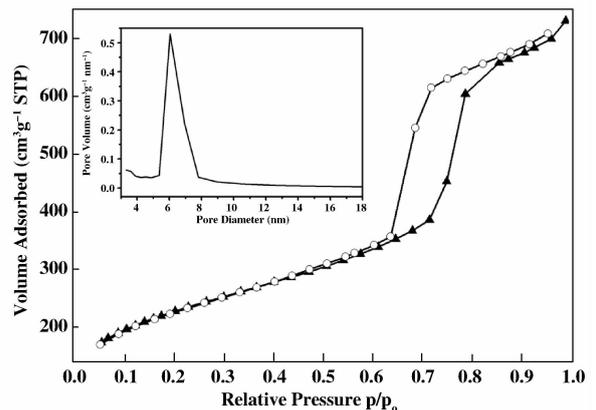


图1 SBA-15 N_2 吸脱附等温曲线及孔径分布曲线
Fig. 1 Nitrogen-sorption isotherms and pore-size distribution curves (inset) of SBA-15

回环,属于 IUPAC 规定的第四类形状,为典型的介孔结构^[10]. 经过 550 °C 煅烧, SBA-15 的比表面积为 819 m^2/g , 孔容为 1.13 cm^3/g , 由 BJH 方法孔径分布曲线(图 1 内嵌)可得出 SBA-15 的平均孔径为 6.8 nm.

图 2 为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物 N_2 吸脱附等温曲线. 对于 Meso- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 而言, 在相对压力 $p/p_0 = 0.7$ 附近出现了滞回环, 根据 IUPAC 规定为第 IV 类吸脱附曲线^[11], 表明该物质具有介孔结构, 这说明通过双溶剂法成功地制备了介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$

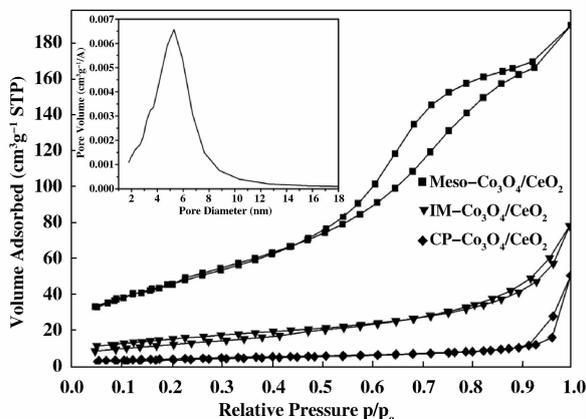


图 2 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物 N_2 吸脱附等温曲线及 Meso- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 孔径分布曲线(内嵌)

Fig. 2 Nitrogen-sorption isotherms of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ and pore-size distribution curves (inset) of Meso- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$

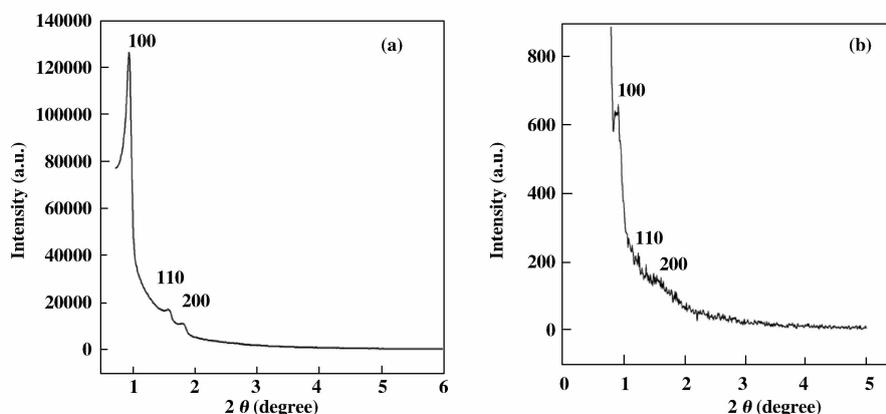


图 3 (a) SBA-15 和 (b) 介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 的低角度 XRD 衍射图

Fig. 3 Powder low-angle XRD patterns of (a) SBA-15 and (b) mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$

图 4 为不同方法制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物高角度 XRD 谱图, 图中 $2\theta = 28.5^\circ$ 、 33.1° 、 47.5° 、 56.3° 、 69.4° 、 76.7° 和 79.1° 可分别归属为 CeO_2 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(400)、

复合氧化物. 同时, 这种特殊的结构赋予了 Meso- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 较高的比表面积 (164.9 m^2/g), 孔容为 0.294 cm^3/g . 由 BJH 法孔径分布曲线可得平均孔径为 6.0 nm (图 2 内嵌). 而对于浸渍法和共沉淀法, 其吸脱附曲线仅表现出 N_2 分子的多层吸附, 并未出现明显的滞回环, 浸渍法制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 对 N_2 的吸附量高于共沉淀法, 比表面积分别为 55 m^2/g 和 25.8 m^2/g .

2.2 物相分析

为了表征所制备材料的孔径介孔性质和有序性, 对样品进行了宽角度 XRD 测试和小角度 XRD 测试, 其中小角度 XRD 测试直接反应介孔长程有序性的信息, 而宽角度 XRD 测试反映材料的短程有序性特征. 图 3b 为除去模板的介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物的低角度 XRD 图谱, 0.9° 、 1.5° 、 1.8° 分别归属为 2D 六方结构的 (100)、(110) 和 (200) 峰的衍射角^[12]. 这说明所制备的材料孔径均一, 孔径大小为介孔级. 与母板 SBA-15 的低角度衍射峰(图 3a)相比较, 介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 衍射峰强度较弱, 这说明在制备过程中结构发生了塌陷. 这可能是由于在后续洗脱模板的过程中, NaOH 对 SBA-15 的腐蚀强度过大而引起了孔道内介孔结构的塌陷, 所以洗脱模板的过程中需要在室温条件下进行, 以缓解 NaOH 对模板的过快腐蚀, 从而提高介孔结构的有序性.

(331) 和 (420) 晶面的衍射峰 (粉末衍射卡片编号 81-0792); $2\theta = 36.5^\circ$ 、 58.7° 和 64.5° 峰位归属为 Co_3O_4 的 (311)、(511) 和 (440) 晶面衍射峰 (粉末衍射卡片编号 80-1545). 从图中可以看出, 不同方法

制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物 XRD 谱图有所不同. 具体地讲, 利用双溶剂法制备的介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物结晶度低于浸渍法和共沉淀法, 这可能是由于共沉淀法与浸渍法的焙烧温度高于双溶剂法在分解硝酸盐阶段时的温度, 所以介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物表现出较低的结晶度. 另外, CeO_2 与 Co_3O_4 各自的峰位并没有发生位移, 这说明二者并没有发生相互作用而改变晶面衍射角, 表明所形成介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物为两者氧化物的混合掺杂. 同时, Co_3O_4 的晶面衍射峰强度较弱, 这说明 Co_3O_4 在介孔结构中分散性较好. 共沉淀法与浸渍法相比较, 前者的结晶度高于后者, 这可能是由于共沉淀法残留的钠离子有助于氧化物的结晶. 此外, 所有谱图中无其硝酸盐的衍射峰出现, 说明硝酸盐已经分解殆尽. 介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物中无硅基模板衍射峰, 说明 SBA-15 已除尽.

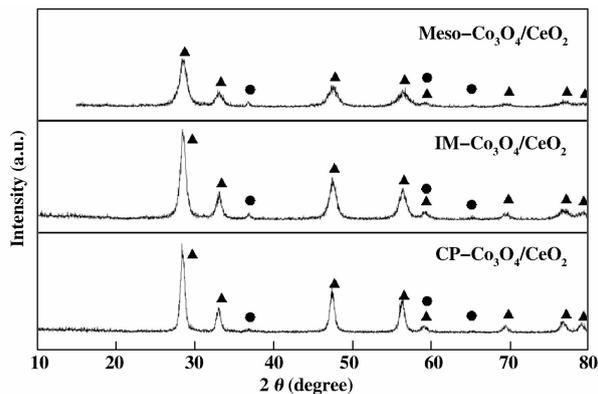


图4 不同方法制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物 XRD 谱图

(▲ Co_3O_4 , ● CeO_2)

Fig. 4 Powder XRD patterns of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ mixed oxides using different synthetic methods

(▲ Co_3O_4 , ● CeO_2)

2.3 形貌分析

图5为不同方法制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物的 TEM 照片, 图中可以看出浸渍法和共沉淀法制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物并没有均一的形貌, 分别呈团聚状和颗粒状. 而利用双溶剂法制备的 $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 呈棒状分布条纹, 从图5c中清晰地看出条纹的宽度为6~7 nm, 与 SBA-15 模板的孔径大小相近, 这说明 SBA-15 确实起到了硬模板的作用, 使硝酸铈和硝酸钴前驱物进入到 SBA-15 孔道内分解生长出介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$. 另外, 根据 TEM 照片, 可以发现制备方法的不同能够显著影响 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合

氧化物粒子的大小, 由图5可知 $\text{IM-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 、 $\text{CP-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 和 $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物的粒子大小分别为6~10 nm、15~28 nm 和4~8 nm 范围内, 这与 XRD 谱图吻合(表1). 图5内嵌为相应的选区电子衍射照片, 从图中观察到 CeO_2 的衍射环, 为多晶状. 衍射照片都没有发现 Co_3O_4 的衍射环或衍射点, 说明 Co_3O_4 的含量较少达不到 SAED 的检测限或者 Co_3O_4 分散度较高. 此外, 由图5d $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 的 EDX 谱图并未发现有模板 Si 元素的存在, 说明 SBA-15 模板已经洗脱干净.

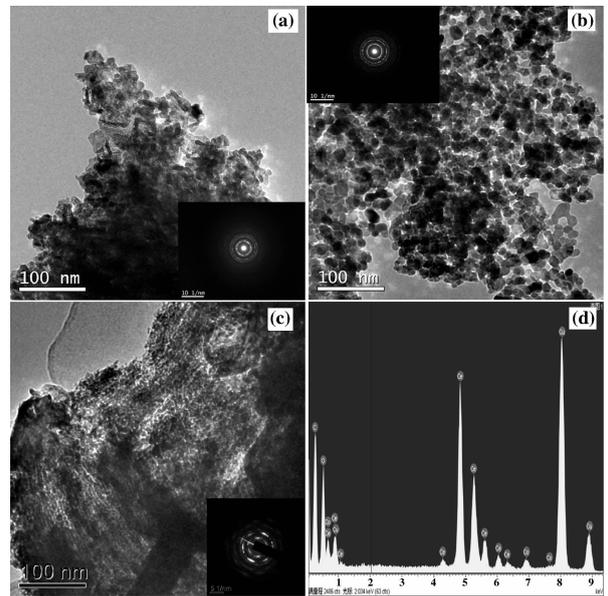
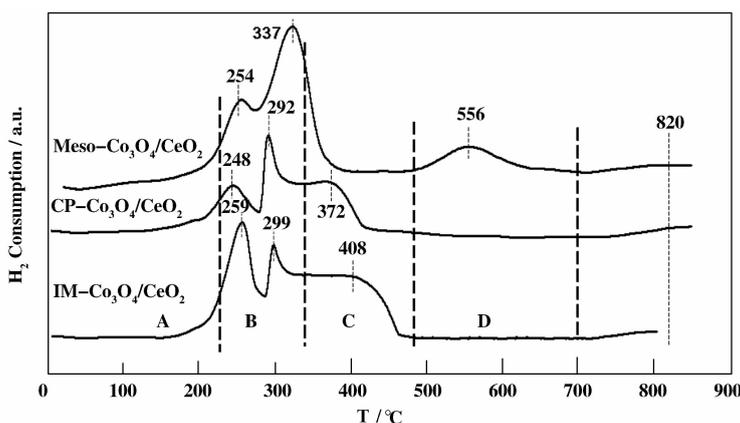


图5 (a) $\text{IM-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 、(b) $\text{CP-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 和 (c) $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物的 TEM、SAED(内嵌)照片以及 (d) $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 的 EDX 谱图

Fig. 5 TEM, SAED (inset) images of (a) $\text{IM-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 、(b) $\text{CP-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ and (c) $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ and (d) EDX pattern of $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$

2.4 $\text{H}_2\text{-TPR}$

图6为采用不同方法制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图, 图中三个样品在820 °C附近均出现还原峰, 该峰为体相 CeO_2 的还原峰^[13]. 低于该温度之下主要分为4个温度区段^[14]: A 温度段(240 °C以下)为表面吸附的氧物种还原峰位; B 段(240 °C-340 °C)为 Co_3O_4 与载体 CeO_2 交界处的 Co^{3+} 转变为 Co^{2+} 的还原峰; C 段(340 °C-480 °C)是体相的 Co_3O_4 转变为金属 Co 的还原峰; D 段(480 °C-700 °C)是与载体 CeO_2 相互作用力较强的 Co^{2+} 转变为金属 Co 的还原峰^[15]. 因为 C 温度段的还原峰表

图6 催化剂的 H_2 -TPR 谱图Fig. 6 H_2 -TPR profiles of catalysts

示体相 Co_3O_4 的还原情况, 那么可以根据这一区段还原峰的位置可以推断催化剂中活性物种 Co_3O_4 的分散度^[14]. 图6中, $\text{CP-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 和 $\text{IM-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物在 C 温度区段的还原峰分别为 $372\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $408\text{ }^\circ\text{C}$, 这说明 $\text{IM-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 较 $\text{CP-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 相比, $\text{IM-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 的活性物种与载体之间具有将强的作用力, 使还原温度提高. $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物在 C 温度区段未出现还原峰, 而是移向 D 温度区段内, 还原峰为 $556\text{ }^\circ\text{C}$, 这表明 $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 中 Co_3O_4 与载体 CeO_2 之间的相互作用力比较强, 从而使得还原峰向高温区段位移.

另外, 在 B 温度区间内 $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 的还原峰与 $\text{IM-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 和 $\text{CP-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 相比, 还原峰的温度位置都较后两者高, 这也再次证明了 $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 样品中 Co_3O_4 与载体 CeO_2 之间的作用力较强. 因此, 制备方法的不同可以显著地影响活性组分的分散度, 根据图6 H_2 -TPR 可以将活性

组分 Co_3O_4 分散度的排序为 $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2 > \text{IM-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2 > \text{CP-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$.

2.5 催化活性评价

图7为采用不同方法制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 催化剂在 CO 氧化脱除反应中的性能, 由图可以看出, 随着反应温度的升高, 各样品的催化活性逐渐升高; 而 η_{O_2} 逐渐降低. 相比浸渍法和共沉淀法, 双溶剂法制备的 $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物具有在较低温度下 ($140\text{ }^\circ\text{C}$) 就能将 CO 完全转化为 CO_2 . 浸渍法在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 左右将 CO 完全转化, 而共沉淀法则需要在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 才能使 CO 完全转化, 由表1可知催化剂对 CO 氧化的 T_{50} 分别为 $101\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $124\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $182\text{ }^\circ\text{C}$. 另外, 在低于 $142\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 对 η_{O_2} 都优于其他两种方法所制备的催化剂. 这说明, $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 复合氧化物在 CO 的氧化脱除反应中较常规浸渍法和共沉淀法具有较高的活性和选择性.

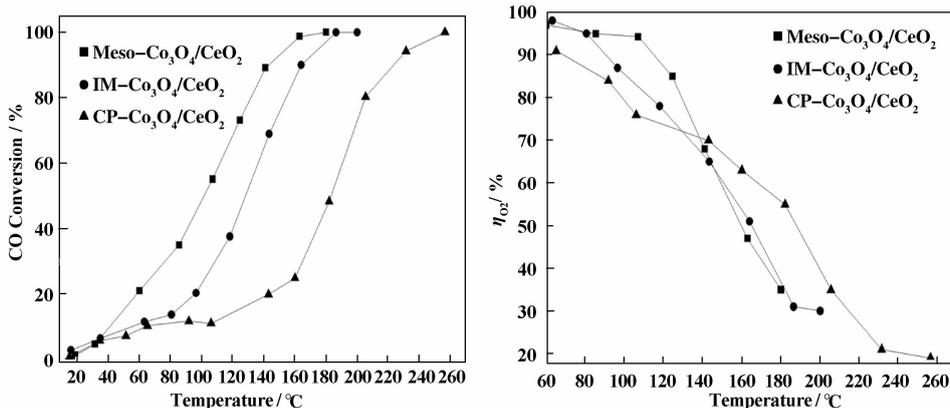


图7 催化剂在 CO 氧化反应中的活性

Fig. 7 Catalytic performance of catalysts on the oxidation of CO

由 H₂-TPR 表征得出 Co₃O₄分散度为 Meso-Co₃O₄-CeO₂ > IM-Co₃O₄-CeO₂ > CP-Co₃O₄-CeO₂, 这与催化剂的活性以及氧的有效利用率顺序一致, 这说明随着活性组分 Co₃O₄分散度的增大催化剂对 CO 的反应活性和氧的有效利用率提高. 文献[13]报道了 CO 的氧化优先在 Co₃O₄和 CeO₂的相接界面进行, Co₃O₄分散度越高, 这种界面位就越多, 从而提高了对 CO 的氧化性能.

进一步对三种样品的比表面和粒径做了表征, 数据列于表 1 中. 由表 1 可知, Meso-Co₃O₄-CeO₂的 S_{BET}分别比 IM-Co₃O₄-CeO₂和 CP-Co₃O₄-CeO₂样品高 67% 和 84%, 同时 IM-Co₃O₄-CeO₂比表面积高于 CP-Co₃O₄-CeO₂, 这与催化剂的活性成正比. 另外, Meso-Co₃O₄-CeO₂复合氧化物的粒径也小于常规的制备方法制备的催化剂, 这也是 Meso-Co₃O₄-CeO₂复合氧化物高活性的一个原因.

综上所述, Meso-Co₃O₄-CeO₂复合氧化物丰富的孔道结构赋予了该材料较高的比表面积和高分散的活性组分, 因此使得 Meso-Co₃O₄-CeO₂复合氧化物具有与常规方法制备的 Co₃O₄-CeO₂相比更为优越的 CO 氧化活性和选择性.

表 1 催化剂结构参数和 T₅₀ 值

Table 1 Physical properties and T₅₀ value of catalysts

催化剂	S _{BET} (m ² /g _{cat})	d _{CeO₂} ^a (nm)	T ₅₀ (°C)
Meso-Co ₃ O ₄ -CeO ₂	164.9	6.9	101
IM-Co ₃ O ₄ -CeO ₂	55	10.9	124
CP-Co ₃ O ₄ -CeO ₂	25.8	13.7	182

^aFrom XRD data using Sherrer equation

3 结 论

本文应用“双溶剂法”, 以硝酸铈和硝酸钴为前驱物, 利用 SBA-15 为硬模板, 制备出介孔 Co₃O₄-CeO₂复合氧化物. 介孔 Co₃O₄-CeO₂复合氧化物具有均匀的介孔结构, 棒状结构的宽度为 6~7 nm, 与母板 SBA-15 孔径(6.8 nm)相似. 由于其具有较高

的比表面以及高分散的活性组分, 在 CO 氧化脱除反应中, 与常规浸渍法和共沉淀法相比具有较高的反应活性.

参考文献:

- [1] Park E D, Lee D, Lee H C. *Catal. Today* [J], 2009, **139**(4): 280–290
- [2] Marques P, Ribeiro N F P, Schmal M, Aranda D A G, Souza M. *J. Power Sources* [J], 2006, **158**(1), 504–508
- [3] Marino F, Schonbrod B, Moreno M, Jobbagy M, Baronetti G, Laborde M. *Catal. Today* [J], 2008, **133-135**: 735–742
- [4] Avgouropoulos G, Ioannides T, Matralis H. *Appl. Catal. B-Environ.* [J], 2005, **56**(1-2): 87–93
- [5] Qian Ling(钱玲), Lv Gong-Xuan(吕功煊), Bi Yu-Shui(毕玉水). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2003, **17**(5): 330–336
- [6] Taguchi A, Schuth F. *Microporous Mesoporous Mat.* [J], 2005, **77**(1): 1–45
- [7] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D. *Science* [J], 1998, **279**(5350): 548–552
- [8] Yang Z L, Lu Y F, Yang Z Z. *Chem Commun.* [J], 2009, (17): 2 270–2 277
- [9] Zhu J K, Gao Q M. *Microporous Mesoporous Mat.* [J], 2009, **124**(1-3): 144–152
- [10] Wu Yue(吴越). 催化化学 [M]. Beijing: Science Press (北京科学出版社), 1995
- [11] Xu Ru-ren(徐如人), Pang Wen-qin(庞文琴), Yu Ji-hong(于吉红), Huo Qi-sheng(霍启升), Chen Jie-sheng(陈接胜). 分子筛与多孔材料化学 [M]. Beijing: Science Press(北京科学出版社), 2004
- [12] Kruk M, Jaroniec M, Ko C H, Ryoo R. *Chem. Mat.* [J], 2000, **12**(7): 1 961–1 968
- [13] Zhou K B, Wang X, Sun X M, Peng Q, Li Y D. *J. Catal.* [J], 2005, **229**(1): 206–212
- [14] Luo J Y, Meng M, Li X, Li X G, Zha Y Q, Hu T D, Xie Y N, Zhang J. *J. Catal.* [J], 2008, **254**(2): 310–324
- [15] Spadaro L, Arena F, Granados M, Ojeda M, Fierro J, Frusteri F. *J. Catal.* [J], 2005, **234**(2): 451–462

Fabrication of Mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ and their Application in Selective Oxidation of CO

LIU Hua^{1,2}, XU Shan¹, WANG Xiao-lai^{1*}

(1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000, P R China;*

2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, P. R. China*)

Abstract: Mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ mixed oxides was synthesized by a bi-solvent method in which SBA-15 was introduced as the hard template and cerium nitrate and cobalt nitrate were used as precursors. The active composite and support were characterized by techniques of X-ray powder diffraction, nitrogen adsorption/desorption, temperature programmed reduction and transmission electron microscopy. The experimental results show that the catalyst prepared by the bi-solvent method displayed the uniform mesoporous structure, the smaller particle size, the higher surface area and the high dispersion of active composites compared with the catalysts prepared by impregnation and co-precipitation methods. In addition, the as-prepared mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ showed a superior performance of CO oxidation over catalysts prepared by traditional preparation protocols of impregnation method and coprecipitation method, which can be ascribed to the high surface area and high dispersion of the catalyst.

Key words: bi-solvent method; mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$; nanomaterials; CO oxidation