Aug. 2007

文章编号: 1001-3555(2007)04-0333-05

## 焙烧温度对 Co<sub>3</sub> O<sub>4</sub> 常温氧化 CO 催化性能的影响

王永钊, 赵永祥1), 高春光, 刘滇生

(山西大学 化学化工学院,精细化学品教育部工程研究中心,山西 太原 030006)

摘 要:采用液相沉淀法制备了  $Co_3O_4$ 催化剂,用 XRD、IR、TEM、CO 滴定等表征技术和连续流动微反装置,考察了焙烧温度对  $Co_3O_4$ 催化剂结构和催化性能的影响. 结果表明,在研究的温度范围内催化剂均以单一的尖晶石结构存在,具有良好的 CO 氧化催化活性,经 300 ℃焙烧的催化剂具有高的分散状态,有利于活性氧物种的形成和反应,在空速 5000  $h^{-1}$ ,CO 体积分数 0.5% 的反应条件下常温可将 CO 完全转化 500 min. 焙烧温度高于或低于 300 ℃均引起常温 CO 氧化性能的下降. 通过对催化剂的抗水性试验和失活前后的 XPS 表征发现,催化剂的活性下降不是由于 Co 的价态变化引起的,而是由于水蒸气中毒.

关键词: 焙烧温度; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂; 催化活性; 稳定性

中图分类号: 0643.36 文献标识码: A

CO 低(常)温催化氧化脱除技术在空气净化器、CO 气体传感器、封闭式-循环 CO<sub>2</sub>激光器、CO 防毒面具、烟草降害以及密闭系统内 CO 的消除等方面都具有较高的实用价值<sup>[1~3]</sup>.目前用于 CO 低温氧化的催化剂主要有单一或复合金属氧化物<sup>[4~6]</sup>和负载在惰性或易还原的氧化物上的贵金属(Au、Pt、Pd等)催化剂<sup>[7~10]</sup>.后者虽然活性较高,但成本相对较高且贵金属储量有限.因而针对非贵金属催化剂的研究逐渐受到人们的重视.

 $Co_3O_4$ 作为一种非贵金属催化剂用于 CO 的催化氧化近年来已成为研究的热点之一 $[^{11^{-16}}]$ . 贾明君 $[^{11]}$ 等发现在制备过程中使用十二烷基苯磺酸钠 (DBS)作为表面活性剂是制备高催化活性  $Co_3O_4$ 的有效方法.  $Lin^{[12]}$ 等利用 NaOH 为沉淀剂, $H_2O_2$ 为氧化剂制备了  $CoO_x$ ,发现样品的催化活性随着 Co价态的升高而降低. Jansson $[^{13]}$ 等考察了商品化  $Co_3O_4$ 催化剂上 CO 氧化反应的失活机理.

本文采用液相沉淀法,在不使用表面活性剂和氧化剂的条件下制备了具有高活性的  $Co_3O_4$ 催化剂,利用 XRD、IR、TEM 和 CO 滴定等表征手段,主要研究了焙烧温度对  $Co_3O_4$ 催化剂的物相结构及其对 CO 常温催化氧化性能的影响,同时对催化剂的失活原因进行了考察.

收稿日期: 2006-12-29; 修回日期: 2007-04-02.

基金项目: 山西省科技攻关项目(031099).

作者简介: 王永钊,男,生于1979年,博士研究生.

1) 通讯联系人, Tel:0351 - 7018371, yxzhao@ sxu. edu. cn

## 1 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

分别配制一定浓度的硝酸钴溶液和碳酸氢铵溶液,在不断搅拌的条件下将硝酸钴溶液逐滴滴加到碳酸氢铵溶液中,控制反应混合液温度为 30 ℃,待滴加完毕后继续搅拌 3 h,反应混合液的最终 pH 值为 8.5 左右. 过滤分离出沉淀物,用蒸馏水反复洗涤沉淀,然后放入烘箱 110 ℃干燥 12 h,将干燥后的样品分为四份,分别在 250,300,400 和 600 ℃下焙烧 3 h,制得催化剂样品,标记为 LPC-T,T 代表焙烧温度.催化剂经压片筛分,取粒径 0.25 ~ 0.42mm 用于活性评价和 CO 滴定实验.

#### 1.2 催化剂的表征

采用理学 D/Max-RB 型 X-射线粉末衍射仪 (XRD)进行催化剂物相分析,测试条件为: Cu Kα射线, Ni 滤波,管电压 50 kv,管电流 60 mA,扫描范围 2θ 为 15 ~ 75°,扫描速度 0.5°/min. 日立 H-600 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌及粒径大小. 红外表征用岛津 8300 傅立叶变换红外光谱对催化剂进行红外光谱测定,样品与溴化钾以质量比为 1:200 混合,研磨制片,室温下对催化剂进行测定,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>. 催化剂的 XPS 表征采用

ESCALAB250 型多功能表面分析仪进行分析,用 C1s(284.6eV)校正,激发源为单色器 A1 靶. CO 滴定实验在催化剂活性评价装置上进行,用  $N_2$  作载气,经脱水脱氧净化处理,其纯度达到 99.99%;催化剂用量为 100 mg,进样用 1 mL 的六通阀进样器.催化剂首先在 200 C 经干燥的空气处理 30 min,然后在  $N_2$ 气吹扫下降至室温,反复脉冲进 3%  $CO/N_2$  气体,直到尾气中没有  $CO_2$ 生成.气体中  $CO_2$  的分析同催化剂活性测定.根据生成  $CO_2$ 的量求出催化剂表面活性氧物种的量.

#### 1.3 催化剂活性测定

CO 氧化活性评价是在连续流动的微反装置上进行,采用 GC-930 型气相色谱仪分析反应前后 CO、CO<sub>2</sub>的浓度. 氢火焰为检测器 FID,色谱柱为碳分子筛,柱后与内装 Ni 催化剂的甲烷转化器相连.催化剂用量为 0.3 g,原料气由空气和 3% CO/N<sub>2</sub>混合而成,原料气进入反应管前通过充分干燥的硅胶和 5 Å 分子筛除去水分. 反应温度为 25  $^{\circ}$ C,CO 体积分数为 0.5%,反应空速为 5000 h<sup>-1</sup>,催化剂反应前均经流动的空气在 200  $^{\circ}$ C下预处理 30 min. 加湿条件是指原料气进入反应管前经过一加湿器,水浴温度控制在 0 $^{\circ}$ C. 催化剂的活性用 CO 的转化率来表示. 催化剂的稳定性(寿命)为 CO 转化率从开始时的 100%下降至 99% 的反应时间.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 催化剂的 XRD 结果

图 1 是经不同温度焙烧制备的催化剂的 XRD 谱图. 从 XRD 谱图可以看出, 所有催化剂样品的衍射峰的位置和相对强度与 JCPDS 卡上立方相 Co<sub>3</sub> O<sub>4</sub> 衍射数据对应. 经 250 和 300 ℃焙烧制备的催化剂

的  $Co_3O_4$ 衍射峰强度差别不大,且峰型相对宽化,说明催化剂晶体颗粒细小,分散性好. 经 400 和 600  $\mathbb{C}$  焙烧  $Co_3O_4$  的衍射峰明显增强.

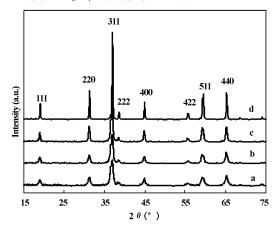


图 1 不同焙烧温度制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的 XRD 谱图 Fig. 1 XRD patterns of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> calcined at different temperatures (a) LPC-250;(b) LPC-300;(c) LPC-400;(d) LPC-600

根据 XRD 图谱中(311)晶面衍射峰,利用 Scherrer 公式  $d=0.89\lambda/B\cos\theta$ (计算催化剂晶体颗粒大小.催化剂的平均粒径分别为 LPC-600(92 nm) > LPC-400(30 nm) > LPC-300(10 nm) > LPC-250(8 nm).

#### 2.2 催化剂的 TEM 结果

图 2 是经不同温度焙烧制备的催化剂的 TEM 结果. 由图 2 可以看到, LPC-250 和 LPC-300 催化剂颗粒相对细小,明显呈现出高分散状态,颗粒尺寸大约在 10-20 nm,随着焙烧温度的提高, LPC-400 催化剂粒径逐渐变大,大约 30 nm 左右,当焙烧温度达到 600 ℃时,催化剂颗粒明显发生团聚,且粒径分布变宽,从 100 nm 以下到远高于 100 nm 不等.

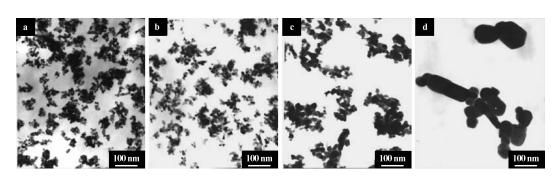


图 2 不同焙烧温度制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts calcined at different temperatures
(a) LPC-250; (b) LPC-300; (c) LPC-400; (d) LPC-600

#### 2.3 催化剂的 IR 结果

为了进一步了解催化剂的精细结构,对催化剂进行了红外分析,结果如图 3 所示. 在所有催化剂的 IR 图谱中可以明显地看到 568 和 667 cm<sup>-1</sup>两个吸收峰,它们是由金属-氧键伸缩振动引起的,这是尖晶石结构的特征吸收峰,前者归因于尖晶石结构中处于八面体位的 Co<sup>3+</sup>引起的 Co<sup>3+</sup>-O 振动,后者归因于处于四面体位的 Co<sup>2+</sup>引起的 Co<sup>2+</sup>-O 振动<sup>[17]</sup>. 在 250 ℃焙烧制备的样品的 IR 谱图中还可以看到在 1384 cm<sup>-1</sup>处有一个小的吸收峰,可能是由于催化剂制备过程中残留的硝酸根离子<sup>[18]</sup>,在 250 ℃焙烧未能完全分解引起的.

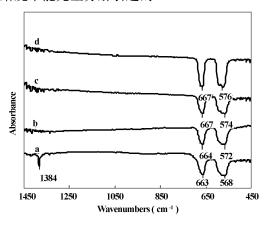


图 3 不同焙烧温度制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的 FT-IR 谱图 Fig. 3 FT-IR spectra of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> calcined at different temperatures (a) LPC-250;(b) LPC-300;(c) LPC-400;(d) LPC-600

#### 2.4 催化氧化性能

经不同温度焙烧制备的催化剂的评价结果如图 4 所示. 所有催化剂都能在常温下直接将 CO 完全转化,焙烧温度对催化剂的 CO 常温氧化起燃活性没有影响,但焙烧温度对催化剂的常温催化稳定性具有较大影响. 随着催化剂焙烧温度的升高,常温下保持 CO 完全氧化的时间分别是 240,500,230和50 min,经300℃焙烧得到的催化剂具有相对最好的催化稳定性,焙烧温度太高或太低均不利于催化剂的稳定性. 如前面 IR 结果所示,经250℃焙烧的催化剂中可能还有未完全分解的阴离子残余,从而影响到催化剂的催化性能. 焙烧温度过高则会促使催化剂颗粒逐渐由高分散向聚集状态转变,粒度变大,造成活性中心数目减少,从而引起催化剂催化稳定性下降.

#### 2.5 催化剂表面活性氧的测定

为了探索经不同温度焙烧制备的催化剂表面活 性氧物种的数量与反应性能的关系,还进行了 CO 滴定实验. 图 5 为催化剂表面活性氧物种随焙烧温 度变化的情况. 由图 5 可见, 活性氧物种的量随焙 烧温度升高呈火山形变化曲线. 与催化剂的催化稳 定性相似,300 ℃焙烧的催化剂具有最多的活性氧 物种, 达到 143.74 μmol/g. 低温焙烧的催化剂可 能由于还没有形成稳定的结构,对表面活性氧物种 的形成和反应有所抑制. 经过更高的温度焙烧后, 由于催化剂颗粒的长大和可能的活性中心数目的减 少,同样不利于催化剂表面活性氧物种的形成和反 应. 结合催化剂活性评价和催化剂表面活性氧测定 的结果可以看出,催化剂经过活化可以在表面形成 大量的活性氧物种,这些活性氧物种能够在原料气 中没有氧的条件下常温有效的氧化 CO, 原料气中 的氧气可以在活性氧物种消耗的同时被活化,从而 形成新的活性氧物种参与反应,这样就构成了活性 氧物种的循环. 有关焙烧温度对活性氧物种的形成 类型及其吸脱附情况还有待于进一步的研究.

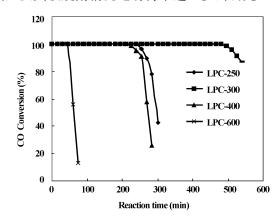


图 4 焙烧温度对 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的催化性能的影响 Fig. 4 Effect of calcination temperature on catalytic performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

#### 2.6 催化剂失活原因的考察

为了研究该催化剂的失活原因,以催化剂LPC-300为研究对象,本文进一步考察了常温下催化剂的抗水性能,同时对催化剂进行了再生试验.结果发现水蒸气的引入对催化剂的稳定性有较大影响.由图6可见,在水蒸气存在下,反应温度为25℃时,LPC-300催化剂只能连续20~30min保持CO完全转化,表明水蒸气对该催化剂的稳定性有

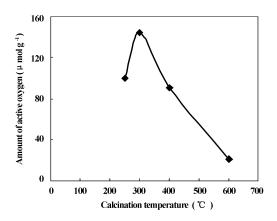


图 5 焙烧温度对 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂表面 活性氧物种数量的影响

Fig. 5 Effect of calcination temperature on the amount of active oxygen species on the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts

较大的负作用. 此外通过对该催化剂的再生试验发 现, 失活的催化剂在 200℃ 经过干燥的流动空气处 理 30min 可以完全恢复到原来的活性.

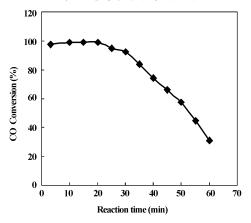


图 6 水蒸气对 LP-C 催化性能的影响 Fig. 6 Effect of moisture on the catalytic performance of the LPC-300

图 7 给出了催化剂 LPC-300 失活前(新鲜)后 (失活)的 Co2p<sub>3/2</sub> XPS 谱图,参考有关化合物中各 元素的标准结合能及有关文献[19,20]可知,新鲜的样 品中, Co2p<sub>3/2</sub>的结合能值(779.66eV)接近 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的 值(Co2p<sub>3/2</sub>:779.5~780.2eV), 失活的样品 Co2p<sub>3/2</sub> 的结合能值(779.46eV)比新鲜样品略有下降,但 仍接近 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的值. 这一结果表明:催化剂失活前 后 Co 的价态没有明显变化. 结合催化剂的抗水性 能试验结果和再生情况,推断催化剂 LPC-300 失活 主要是由于水蒸气中毒造成的.

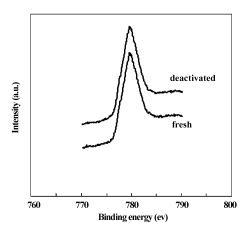


图 7 催化剂失活前后 Co2p<sub>3/2</sub>XPS 谱图 Fig. 7 XPS spectra of Co2p3/2 on catalysts of the fresh and the deactivated

## 3 结论

焙烧温度对 Co₃O₄催化剂的体相结构影响不 大,在所考察的温度范围内,催化剂均以尖晶石结 构存在, 在室温下具有较高的 CO 氧化初始活性.

焙烧温度对 Co、O。催化剂的粒径形貌具有较大 影响, 经300 ℃ 焙烧的催化剂具有相对最好的分散 状态,有利于活性氧物种的形成和反应,具有最好 的催化 CO 氧化的稳定性. 高于或低于 300 ℃的焙 烧均引起催化剂稳定性的下降.

催化剂的失活原因不是由于 Co 的价态变化引 起的, 而是因为水蒸气中毒造成.

### 参考文献:

- Yamaura H, Moriya K, Miura N, et al. Sens. Actuators B[J], 2000, **65**: 39 ~ 45
- Thormählen P, Fridell E, Cruise N, et al. Appl. Catal. B[J], 2001, **31**: 1 ~ 12
- Snytnikov P V, Sobyanin V A, Belyaev V D, et al. [3] Appl. Catal. A [J], 2003, 239: 149 ~ 156
- [4] Taylor S H, Hutchings G J, Mirzaei A A. Chem. Comm. [J], 1999: 1 373 ~ 1 374
- [5] Whittle D M, Mirzaei A A, Hargreaves J S J, et al. Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2002, 4:5 915 ~ 5 920
- [6] Bae C M, Ko J B, Kim D H, Catal. Comm. [J], 2005, **6**: 507 ~ 511
- [7] Bi Yu-shui(毕玉水), Lü Gong-xuan(吕功煊). Acta. Chim. Sin. (化学学报)[J], 2003, 61: 635~640
- Fang De-ren(房德仁), Xu Xiang-yun(许向云), Liu De-chen(刘德臣), et al. J. Mol. Catal. (China) (分

- 子催化)[J], 2004, 18: 190~193
- [9] Moreau F, Bond G C, Catal. Today [J], 2006, 114: 362~368
- [10] Chiang C W, Wang A Q, Wan B Z, et al. J. Phys. Chem. B [J], 2005, 109: 18 042 ~ 18 047
- [11] Jia Ming-jun(贾明君), Zhang Wen-xiang(张文祥),
  Tao Yu-guo(陶玉国), et al. Chem. J. Chin. Univer
  (高等学校化学学报)[J], 1999, 20: 637~639
- [12] Lin H K, Chiu H C, Tsai H C, et al. Catal. Lett. [J], 2003, 88: 169 ~ 174
- [13] Jansson J, Palmqvist A E C, Fridell E. et al. J. Catal.
  [J], 2002, 211: 387 ~ 397
- [14] Qian Ling(钱玲), Lü Gong-xuan(吕功煊), Bi Yu-shui (毕玉水). J. Mol. Catal. (China) (分子催化)[J], 2003, 17: 330~336

- [15] WANG Y Z, ZHAO Y X, GAO C G, et al. Catal. Lett [J], (In Press).
- [16] Zhao Yong-xiang(赵永祥), Wang Yong-zhao(王永钊), Gao Chun-guang(高春光), et al. CN[P]. 1762587. 2005
- [ 17 ] Singh R N, Pandey J P, Singh N K, et al. Electrochim. Acta [ J ], 2000, 45:1 911 ~ 1 919
- [18] Christoskova St G, Stoyanova M, Georgieva M, et al. Mater. Chem. Phys. [J], 1999, 60: 39 ~43
- [19] Meng Ming(孟明), Lin Pei Yan(林培琰), Fu Yi Lu (伏义路). J. Mol. Catal. (China) (分子催化)[J], 2000, 14:87~91
- [20] JI L, LIN J, ZENG H C. J. Phys. Chem. B [J], 2000, **104**: 1 783 ~ 1 790

# Effect of Calcination Temperature on the Catalytic Performance for CO Oxidation over Co<sub>3</sub> O<sub>4</sub> Catalysts at Ambient Temperature

WANG Yong-zhao, ZHAO Yong-xiang<sup>1)</sup>, GAO Chun-guang, LIU Dian-sheng (School of Chemistry and Chemical Engineering, Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals Shanxi University, Taiyuan 030006)

**Abstract**:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts were prepared via the liquid-precipitation method. The effects of calcination temperatures on structure and catalytic performance of the catalysts were investigated by XRD \ IR \ TEM \ CO-titration and a continuous flowing microreactor apparatus. The experimental results revealed that all the samples existed as a pure  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase with the spinel structure, and had good catalytic activity for CO oxidation in the temperature range used. The catalyst calcined at 300  $^{\circ}$ C showed the highest formation ability and reactivity of the active oxygen species due to the high dispersion state, and it was able to maintain its activity for CO complete oxidation more than 500 min under the reaction conditions: CO 0.5% \ GHSV 5000 h<sup>-1</sup> and ambient temperature. Temperatures higher or lower than 300  $^{\circ}$ C caused the catalytic stability to decrease. The results of the moisture-resistance studies and the XPS characterization show that the deactivation was not due to the change of the CO valence state, but due to the moisture poisoning.

**Key words:** calcinations temperature; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst; catalytic activity; stability