

· 快 讯 ·

## 纳米 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的制备及其在富氢气氛下 CO 选择氧化反应中的催化性能

刘先红,李德炳,范文青,张庆红\*,  
王 野,万惠霖

(厦门大学 化学化工学院,固体表面物理化学国家重点实验室,福建 厦门 361005)

**摘要:**过渡金属氧化物四氧化三钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )在 CO 氧化反应中展示了较好的低温活性。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂用于富氢气氛下 CO 选择氧化反应已引起了人们极大的关注,具有潜在的应用前景。采用液相沉淀-热解氧化方法制备了 2 种不同形貌的纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等技术考察了包括沉淀剂种类、老化时间、焙烧温度等合成条件对生成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  形貌、晶粒尺度的影响。制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的外形与沉淀前驱物外形直接相关。焙烧温度越高, $\text{Co}_3\text{O}_4$  的颗粒越大。研究了制得的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在富氢气氛下 CO 选择氧化反应中的催化性能。对比以上方法制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的催化性能发现,催化剂的粒径和比表面积与催化剂的活性存在关联。使用尿素沉淀法并经 250~300 °C 空气热解氧化制得的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  具有较好的催化活性。

**关键词:**纳米四氧化三钴;CO 选择氧化反应;液相沉淀-热解氧化方法;金属氧化物形貌

**中图分类号:** O 643

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438-0479(2009)06-0773-07

纳米材料的形貌和尺度常常极大地影响其性能,因此纳米材料在微观和纳米尺度上的形貌和大小可控合成成为材料领域的研究焦点之一<sup>[1]</sup>,其中纳米过渡金属氧化物由于其电学、磁学和催化特性而引起人们的广泛关注<sup>[2-3]</sup>。具有尖晶石结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  可以应用于气体传感器敏感元件、电池材料、磁性材料、热敏和压敏电阻<sup>[4-8]</sup>;在催化领域,对于 CO 和烃类氧化<sup>[9-10]</sup>、NO 分解<sup>[11]</sup>和氨氧化<sup>[12]</sup>等反应具有较好的催化活性。因此  $\text{Co}_3\text{O}_4$  具有广泛的应用价值,研究纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的合成具有重要的意义。

近年来,纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的合成研究方兴未艾,科学家们开发出了多种方法用于制备不同形状和大小  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[13-18]</sup>。其中最为典型的有水热(溶剂热)法和沉淀-固相热解法。水热(溶剂热)法制备  $\text{Co}_3\text{O}_4$  一般通过加入某种沉淀剂( $\text{OH}^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$ )或螯合剂制备由  $\text{Co}^{2+}$ 、沉淀剂(螯合剂)和阴离子形成的前驱物。然后将含前驱物的母液置于高温高压的条件下,利用釜内的空气或加入的特定氧化剂(如  $\text{H}_2\text{O}_2$ )把前驱物氧化成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。若不将上述的前驱物母液入釜,直接通入  $\text{O}_2$  或加入氧化剂,在一定的温度下搅拌一段时间也可

以制备得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,该法可称为沉淀-直接氧化法。与水热法相似,沉淀-固相热解法首先制备得到由  $\text{Co}^{2+}$ 、沉淀剂和阴离子形成的前驱物,然后将制备的前驱物过滤,洗涤,直接在空气中焙烧可制备得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。其中氨水沉淀-空气氧化法和尿素沉淀-空气氧化法可归类为沉淀-热解氧化法。

Zeng 等<sup>[18-19]</sup>在以  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  为钴源,NaOH 为沉淀剂,在制备液中有  $\text{NaNO}_3$  共存条件下,使用沉淀-直接氧化法合成了边长 47 nm 的具有尖晶石结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米立方体,且通过改变反应温度和反应时间可以使  $\text{Co}_3\text{O}_4$  大小在 10~47 nm 区间内改变。但该方法存在合成的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  常含有少量的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  或  $\text{Co}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_x$  杂质的缺陷。Jiang 等<sup>[4]</sup>报道了使用  $\text{CoSO}_4$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  制备  $\text{Co}(\text{OH})_2$  凝胶,而后以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂,在 180 °C、水热 24 h 的水热条件下氧化  $\text{Co}(\text{OH})_2$  凝胶生成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的方法,该方法合成的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  形状不规则。张卫民等<sup>[20]</sup>报道了在  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  体系中,使用水热法在 180 °C 条件下反应 6 h 制备了 100 nm 左右的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  立方体。

本文采用较为简单的液相沉淀-热解氧化法,通过改变合成条件,制备了 2 种不同形貌(六方片状、棒状)和粒径的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,并考察了制备的不同形貌和粒径的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在富氢气氛下 CO 选择氧化反应中的催化性能。

收稿日期:2009-07-06

基金项目:福建省新世纪优秀人才支持计划资助

\* 通讯作者:zhangqh@xmu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

X 射线粉末衍射 (XRD) 实验在 Philips 公司的 Panalytical X Pert Pro 型转靶 X-射线粉末衍射仪上进行,以 Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) 作为辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,采用石墨单色器滤光. 高倍扫描电镜 (SEM) 测试在 LEO-1530 (加速电压为 20 kV) 上进行,用来观察样品的形貌和大小. 测试前,样品的乙醇溶液经超声分散后,均匀地滴在硅片上备用. 实验中使用的化学试剂均为购入的商品分析纯试剂.

### 1.2 纳米 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的制备

以水溶液中  $\text{Co}^{2+}$  为前驱体,氨水为沉淀剂制备  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的标准方法如下:将 1.46 g 的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶于 50 mL 去离子水中,在 80 °C 下剧烈搅拌 10 min 后得到 0.1 mol/L 的粉红色溶液. 向溶液中逐滴加入 10 mL  $w(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 25\%$  的氨水溶液,迅速生成蓝色  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀,而后蓝色沉淀迅速转变成红色  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀. 沉淀经过滤、洗涤后在 80 °C 下干燥 6 h. 将干燥后的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  固体在空气中不同温度下焙烧 (400 和 700 °C),制得黑色粉末  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品.

以  $\text{Co}^{2+}$  为前驱体,尿素为沉淀剂的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的标准制备方法如下:将 2.0 g 的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解于 20 mL 的去离子水中,向  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液中加入 4 g 的尿素并在室温下搅拌 10 min. 待尿素完全溶解后得到的粉红色混合液. 将得到的粉红色混合液于 100 °C 回流 2 h 后,经过滤、洗涤、干燥得到蓝色固体. 最后在气氛中经不同的温度 (250 ~ 500 °C) 焙烧得到黑色粉末  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品<sup>[1]</sup>.

### 1.3 催化剂反应性能评价和计算方法

#### 1.3.1 催化反应性能评价

富氢气氛中 CO 选择氧化反应的反应性能评价在常压固定床微型反应装置上进行. 该反应采用直型石英管反应器,内径为 8 mm. 催化剂床层置于管式炉中央恒温区, K 型 (镍铬-镍铝) 热电偶顶端位于催化剂床层中部,采用宇光智能程序控温仪 (AF808P 型) 控制和检测反应温度. 反应气的组成为  $V(\text{CO}) : V(\text{O}_2) : V(\text{H}_2) : V(\text{He}) = 1 : 1 : 50 : 48$ , 催化剂用量为 0.1 g, 空速为 30 000 mL/(g · h). 反应前,在 200 °C 于  $V(\text{O}_2) : V(\text{He}) = 5 : 95$  混合气流中对催化剂进行 40 min 预处理. 待催化剂床层温度降至 50 °C 后,通入反应气,开始反应.

反应物和产物的气体组成通过带有甲烷化装置的

气相色谱仪进行在线分析. 使用 FL GC90 B-2 型气相色谱仪 (上海福立分析仪器有限公司),  $\text{O}_2$ 、CO、 $\text{CO}_2$  经 TDX-01 填充柱分离后,使用 TCD 检测器定量分析. 为了准确分析微量的 CO 和  $\text{CO}_2$ , 我们先对它们进行甲烷化然后应用 FID 检测器定量分析.

#### 1.3.2 计算方法

在富氢气氛中,较低温度下、催化剂床层未积碳时,主要发生以下反应<sup>[21]</sup>:



其中 CO 的转化率根据反应前后 CO 的消耗量计算:

$$\text{CO Conversion} = \frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100\%$$

CO 选择氧化的选择性,即氧化 CO 生成  $\text{CO}_2$  消耗的氧量与氧气的所有消耗量的比值,如下计算:

$$\text{O}_2 \text{ Selectivity} = \frac{\frac{1}{2}[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}} \times 100\% = \frac{\frac{1}{2}([\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}})}{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}} \times 100\%$$

公式中:  $[\text{CO}]_{\text{in}}$  表示原料气中 CO 的浓度;  $[\text{CO}]_{\text{out}}$  表示产物气中 CO 的浓度;  $[\text{CO}_2]$  表示产物气中  $\text{CO}_2$  的浓度;  $[\text{O}_2]_{\text{in}}$  表示原料气中  $\text{O}_2$  的浓度;  $[\text{O}_2]_{\text{out}}$  表示产物气中  $\text{O}_2$  的浓度.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 氨水沉淀-空气氧化法制备 $\text{Co}_3\text{O}_4$

本方法首先将氨水加入  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液得到前驱体  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀,而后将得到的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  固体在空气中热解氧化制得  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 该方法制得  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的产率约为 85%.

图 1 是将氨水加入  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液后不经老化及经 12 h 老化后得到的前驱体  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的扫描电镜图. 从图中可以看到,经不同时间的老化,该方法得到的前驱体  $\text{Co}(\text{OH})_2$  为均一、规整的六方片状颗粒. 其平均直径为 1 ~ 2.5  $\mu\text{m}$ . 老化时间不影响  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的形貌和大小.

图 2 是前驱体  $\text{Co}(\text{OH})_2$  及其经 400 和 700 °C 焙烧后产物的 XRD 图. 从图中可以看出,制得的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  样品的所有衍射峰均与六方相  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ( $a = 3.183 \text{ nm}$ ,  $c = 4.652 \text{ nm}$ ) 的标准谱图 JCPDS30-

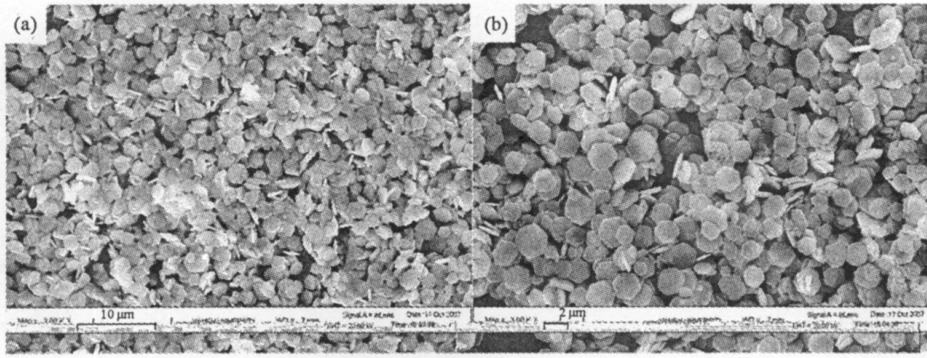


图 1 不同老化时间制备的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  前躯体高倍扫描电镜图  
(a) 0 h; (b) 12 h

Fig. 1 SEM images of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  precursor prepared with aging time

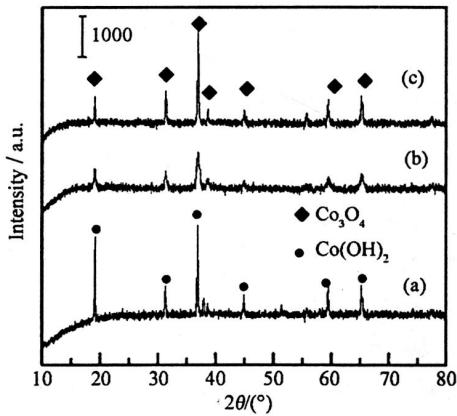


图 2 前躯体及其经不同温度焙烧后产物的 XRD 图  
(a) 前躯体  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ; (b) 400 °C; (c) 700 °C

Fig. 2 XRD patterns of the  $\text{Co}(\text{OH})_2$  precursor (a), and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  samples prepared from  $\text{Co}(\text{OH})_2$  calcined at different temperature

0443 对应, 该样品具有很好的结晶性.  $\text{Co}(\text{OH})_2$  晶体属氢氧镁石 (Brucite) 结构. 其中  $\text{OH}^-$  形成六方最紧密堆积,  $\text{Co}^{2+}$  占据相邻二层 ( $\text{OH}^-$ ) 之间的八面体空隙, 形成电中性  $(\text{OH})-\text{Co}-\text{OH}$  的层状双氢氧化物结构 (Layered double hydroxides, LDH), 即水镁石层结构.

$\text{Co}(\text{OH})_2$  经过焙烧后显示典型的立方相  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶相衍射峰 (JCPDS 42-1467). 随焙烧温度从 400 °C 升至 700 °C,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 XRD 晶相峰增强, 这显示其晶粒随着焙烧温度的升高而增大.

图 3 是前躯体  $\text{Co}(\text{OH})_2$  及其经 400 °C 和 700 °C 焙烧后产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品的扫描电镜图. 图中显示, 经不同温度焙烧后由  $\text{Co}(\text{OH})_2$  生成的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  仍保持六方片状的颗粒形貌, 颗粒尺寸不变. 但与  $\text{Co}(\text{OH})_2$  相比, 在 400 °C 焙烧得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品表面开

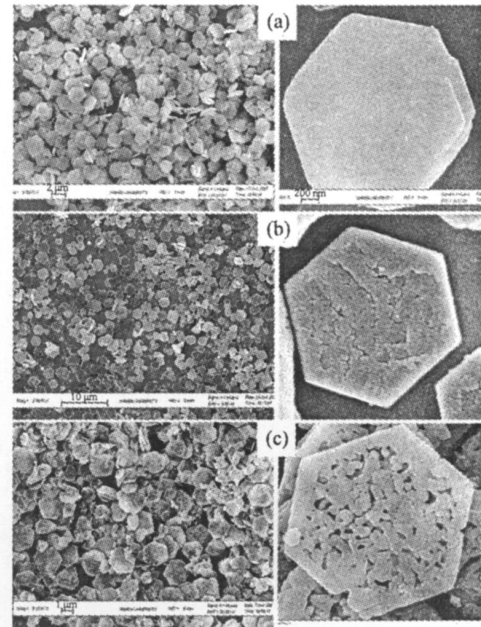
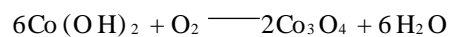


图 3 前躯体及其焙烧后产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品的扫描电镜图  
(a) 前躯体  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ; (b) 400 °C; (c) 700 °C

Fig. 3 SEM images of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  precursor (a),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared from  $\text{Co}(\text{OH})_2$  calcined at different temperature

始出现“裂痕”. 经 700 °C 焙烧得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品呈现“窗花”状形貌. 这可能是由于高温下  $\text{Co}(\text{OH})_2$  快速失水氧化所致:



## 2.2 尿素沉淀-空气氧化法制备纳米 $\text{Co}_3\text{O}_4$

本制备方法利用尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) 在受热过程中可以分解产生  $\text{OH}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ , 并自发调整溶液的 pH 值的特点, 从尿素与  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  混合溶液出发, 通过均匀溶液反应可以制得  $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  前躯体<sup>[23]</sup>.

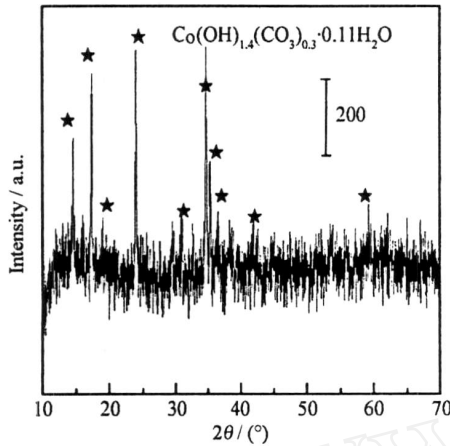


图4 尿素沉淀法制备的前驱体  $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  的 XRD

Fig. 4 XRD pattern of  $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  precursor prepared by urea precipitation method

$\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  经空气氛中不同的温度下焙烧可以制得  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 该方法制得  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的产率约为 90%.

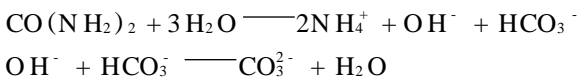


图4, 5 分别为尿素沉淀法制备的前驱体  $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  的 XRD 与高倍透射电镜图. 由图5可见, 前驱体  $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  呈长为 100 ~ 1 000 nm, 直径为 10 ~ 30 nm 的棒状(图5(b))或针尖状(图5(c))纳米颗粒. 碱式碳酸盐  $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  晶体属水滑石 (hydrotalcite) 结构, 由带有正电荷的  $\text{Co}(\text{OH})_{2-x}$  层与层间的阴离子(如  $\text{CO}_3^{2-}$ ) 与水分子构成.

图6 为在空气氛中经不同温度下焙烧后产物的 XRD 谱图. 由图可见, 经 250 ~ 500 焙烧均可得到具有尖晶石结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 随着焙烧温度的升高, XRD 衍射峰逐渐增强, 这可能与产物中的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒随焙烧温度的升高而增大相关. 利用 Scherrer 方程计算的生成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的晶粒大小列于表1中. 从表中可见, 随

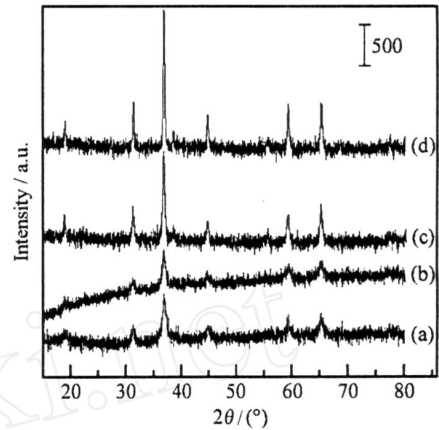


图6 空气氛中不同温度焙烧后产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 XRD 谱图 (a) 250 ; (b) 300 ; (c) 400 ; (d) 500

Fig. 6 XRD patterns of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared by urea-precipitation followed by calcination at different temperatures

焙烧温度从 250 增加到 500 , 生成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的平均晶粒大小从 5.2 nm 增大到 19 nm.

图7 为前驱体  $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  在不同温度下焙烧后得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的扫描电镜图. 其中,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  呈由纳米粒子或纳米珠连成的棒状. 随焙烧温度的升高, 构成纳米棒的粒子的尺度增大. 图7(b)中样品的透射电镜照片显示于图8. 由图7和8可以清晰观察到, 该  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品为平均直径 15 nm 的粒子连成的纳米棒.

### 2.3 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 在富氢气氛下 CO 选择氧化反应

#### 中的催化性能

图9 显示了氨水沉淀-空气氧化法制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品在富氢气氛下 CO 选择氧化反应中的催化性能. 其中, 400 焙烧得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  自 100 开始显示 CO 转化活性, 该样品 175 时的 CO 转化率为 100%, 此时氧气转化生成  $\text{CO}_2$  的选择性为 55%. 该样品催化活性高于高温焙烧(700 )样品, 这可能是由于高焙烧温度致使  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粒径增大, 比表面积减小造成.

图10 显示了尿素沉淀-空气氧化法制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的催化性能. 反应结果显示, 随前驱体焙烧温度从

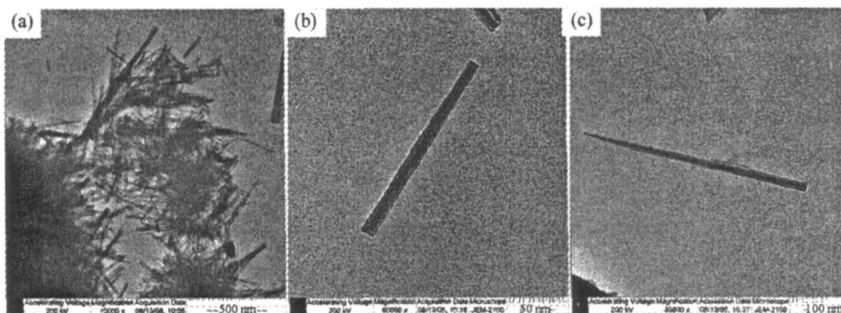


图5 尿素沉淀法制备的前驱体  $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  的高倍透射电镜图

Fig. 5 TEM images of  $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  precursor prepared by urea precipitation method

表 1 不同焙烧温度制备得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的晶粒大小

Tab. 1 Crystalline size of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared by urea-precipitation & air-oxidation method followed by calcination at different temperatures

图 6 对应标注	焙烧温度/ °C	晶粒尺寸 <sup>a</sup> / nm
(a)	250	5.2
(b)	300	11
(c)	400	14
(d)	500	19

<sup>a</sup> 由  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (311) 面衍射峰用 Scherrer 方程计算得到.

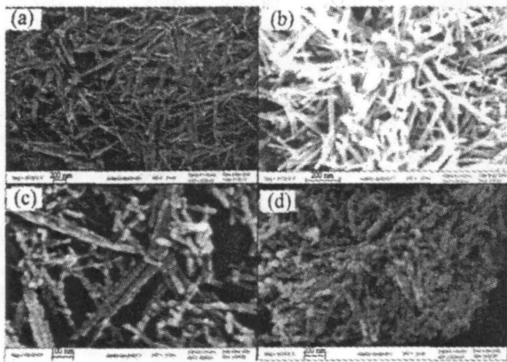


图 7 前驱体  $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  在不同温度下焙烧后制得的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的扫描电镜图

(a) 250 ;(b) 300 ;(c) 400 ;(d) 500

Fig. 7 SEM images of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared by urea-precipitation & air-oxidation method followed by calcination at different temperatures

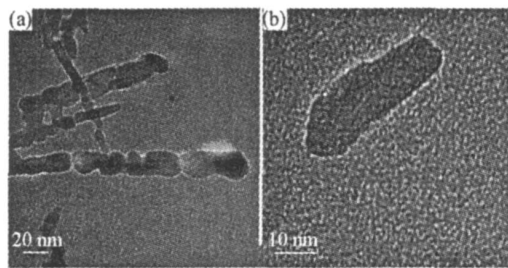


图 8 前驱体 300 温度下焙烧后得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  透射电镜图

Fig. 8 TEM images of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared by urea-precipitation & air-oxidation method followed by calcination at 300

250 升高到 500 ,得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  上  $\text{CO}$  的转化率顺次降低.其中 250 与 300 焙烧产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的催化活性相近,它们在 125 时的  $\text{CO}$  转化率为 55 % ,此时  $\text{O}_2$  的选择性接近 100 % .而 500 焙烧的产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$

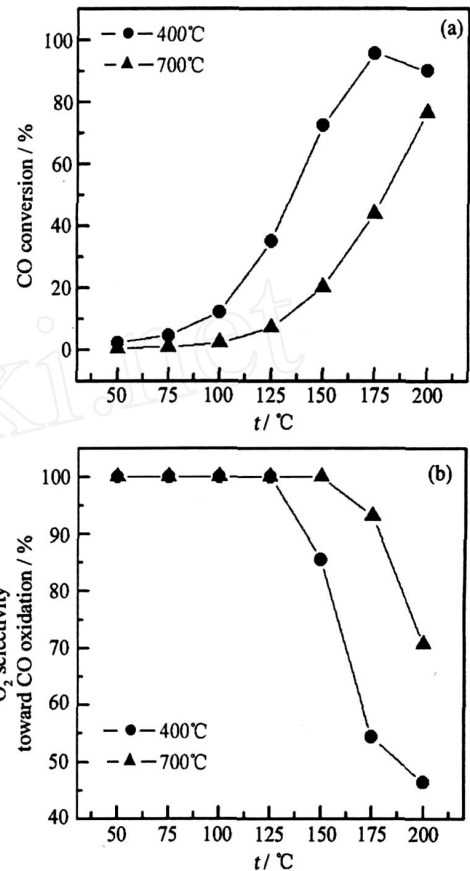


图 9 在不同焙烧温度焙烧六边形  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在富氢气氛中  $\text{CO}$  选择氧化催化性能

Fig. 9  $\text{CO}$  conversion (a) and  $\text{O}_2$  selectivity toward  $\text{CO}$  oxidation (b) over  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hexagonal plates at different calcination temperatures for the preferential oxidation of  $\text{CO}$  in  $\text{H}_2$ -rich gas

在 125 时的  $\text{CO}$  转化率下降为 10 % , $\text{O}_2$  的选择性也降低到 75 % .本研究采用尿素沉淀-空气氧化法制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的催化活性显著高于商品  $\text{Co}_3\text{O}_4$  .表 2 列出以上 2 种方法制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的粒径、形貌、比表面积及其催化活性 (125 时  $\text{CO}$  转化率).由表中可以看出,随着  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒尺寸的减小,其催化  $\text{CO}$  转化率显著提高.在晶粒大小相当时,氨水沉淀-空气氧化法制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的催化活性高于尿素沉淀-空气氧化法制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的催化活性,这可能与不同方法制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的表面缺陷差异相关.由于尿素沉淀-空气氧化法可以制备出粒径小、比表面积大的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ,使用该方法经 250 ~ 300 焙烧得到的催化剂显示较佳的催化活性.

### 3 结 论

使用氨水沉淀-空气氧化法经  $-\text{Co}(\text{OH})_2$  前驱体

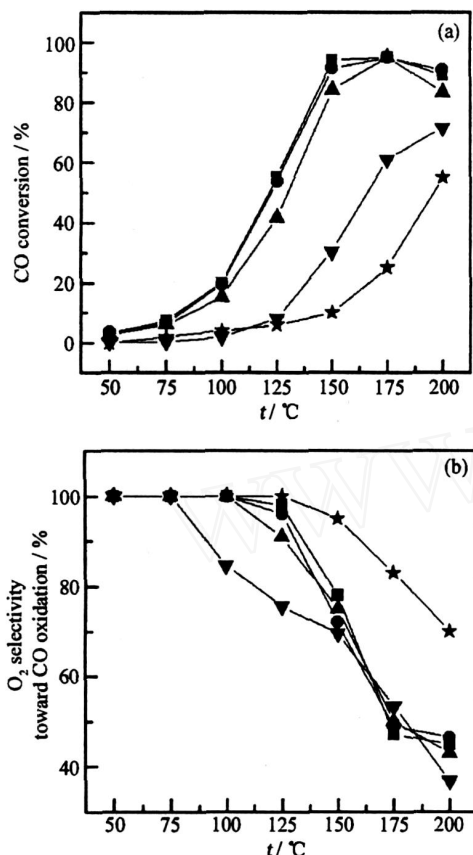


图 10 尿素沉淀-空气氧化法制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 CO 选择氧化催化活性

250 ; 300 ; 400 ; 500 ; 商品  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Fig. 10 CO conversion (a) and  $\text{O}_2$  selectivity toward CO oxidation (b) over  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared by urea-precipitation & air-oxidation method at different calcination temperatures

表 2 不同形貌  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的晶粒大小、比表面积及 CO 转化率 (125 )

Tab. 2 Crystalline sizes , and BET surface areas ,CO conversion of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with different morphologies prepared by various methods

序号 <sup>a</sup>	形貌	晶粒尺寸/ nm	比表面积/ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	CO 转化 率/ %
1	短棒状, 针尖状	5.2	70	55
2	棒状, 针尖状	11	51	53
3	棒状, 针尖状	14	42	42
4	棒状, 针尖状	19	38	9
5	六方片状	25	7.1	35
6	六方片状	64	5.2	7

<sup>a</sup> 样品 1~4 是尿素沉淀-空气氧化法焙烧制备, 样品 5~6 是氨水沉淀-空气氧化法焙烧制备.

可以制备规整的六方片状  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 而使用尿素均匀沉淀法经  $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}(\text{CO}_3)_{0.3}$  前驱体可以制备由纳米颗粒连成的棒状  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 针对在富氢气氛下的 CO 选择氧化反应,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的催化活性与其比表面积并可能与其表面缺陷相关. 使用尿素沉淀制得前驱体并经 250 ~ 300 焙烧空气氧化得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂具有较好的催化活性.

参考文献:

- [1] Ajayan P M, Lijima S. Smallest carbon nanotube[J]. Nature, 1992, 358:23 - 25.
- [2] Jana N R, Chen Y F, Peng X G. Size and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach [J]. Chemistry Materials, 2004, 16:3931 - 3935.
- [3] Mathew T, Shiju N R, Sreekumar K, et al. Cu-Co synergism in  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  catalysis and XPS aspects [J]. Journal of Catalysis, 2002, 210:405 - 417.
- [4] Jiang Y, Wu Y, Xie B, et al. Moderate temperature synthesis of nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  via gel hydrothermal oxidation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74:234 - 237.
- [5] Li W Y, Xu L N, Chen J.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanomaterials in lithium ion batteries and gas sensors [J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(5):851 - 857.
- [6] Hou Y L, Kondoh H, Shimojo M, et al. High-yield preparation of uniform cobalt hydroxide and oxide nanoplatelets and their characterization [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109:19094 - 19098.
- [7] Guo Z G, Liu W M. Super-hydrophobic spiral  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorod arrays [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(19):193108-1 - 193108-3.
- [8] Wang X, Chen X Y, Gao L S, et al. One-dimensional arrays of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles synthesis, characterization, and optical and electrochemical properties [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108:16401 - 16404.
- [9] Jansson J. Low-temperature CO oxidation over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. Journal of Catalysis, 2000, 194:55 - 60.
- [10] Kerler B, Martin A. Partial oxidation of alkanes to oxygenates in supercritical carbon dioxide [J]. Catalysis Today, 2000, 61:9 - 17.
- [11] Haneda M, Kintaichi Y, Bion N, et al. Alkali metal-doped cobalt oxide catalysts for NO decomposition [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46:473 - 482.
- [12] Ke R, Li J H, Liang X, et al. Novel promoting effect of  $\text{SO}_2$  on the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by ammonia over  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalyst [J]. Catalysis Communications, 2007, 8:2096 - 2099.

- [13] Gautier J L ,Rios E ,Gracia M ,et al. Characterization by X-ray photoelectron spectroscopy of thin  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $1-x < 0$ ) spinel films prepared by low-temperature spray pyrolysis[J]. *Thin Solid Films* ,1997 ,311 :51 - 57.
- [14] Li L ,Ren J C. Rapid preparation of spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals in aqueous phase by microwave irradiation[J]. *Materials Research Bulletin* ,2006 ,41 :2286 - 2290.
- [15] Zhao W W ,Liu Y ,Li H L ,et al. Preparation and characterization of hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spheres [J]. *Materials Letters* ,2008 ,62 :772 - 774.
- [16] Jiu J T ,Ge Y ,Li N ,et al. Preparation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles by a polymer combustion route[J]. *Materials Letters* ,2002 ,54 :260 - 263.
- [17] Ke X ,Cao J ,Zheng M ,et al. Molten salt synthesis of single-crystal  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods[J]. *Materials Letters* ,2007 ,61 :3901 - 3903.
- [18] Xu R ,Zeng H C. Mechanistic investigation on salt-mediated formation of free-standing  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocubes at 95 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B* ,2003 ,107 :926 - 930.
- [19] Feng J , Zeng H C. Size-controlled growth of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocubes[J]. *Chemistry of Materials* ,2003 ,15 :2829 - 2835.
- [20] 张卫民 ,孙思修 ,俞海云 ,等. 水热-固相热解法制备不同形貌的四氧化三钴纳米微粉 [J]. *高等催化化学学报* ,2003 ,24 (12) :2151 - 2154.
- [21] Yung M M ,Zhao Z K ,Woods M P ,et al. Preferential oxidation of carbon monoxide on  $\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$  [J]. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* ,2008 ,279 :1 - 9.

## The Synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanoparticles and Catalytic Performance of Carbon Monoxide Preferential Oxidation in $\text{H}_2$ -rich Gas

LIU Xian-hong ,LI De-bing ,FAN Wen-qing ,ZHANG Qing-hong<sup>\*</sup> ,  
WANG Ye ,WAN Hui-lin

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces ,College of Chemistry and Chemical Engineering ,  
Xiamen University ,Xiamen 361005 ,China)

**Abstract :** The unsupported  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalyst showed excellent low temperature CO oxidation activity. Its application for carbon monoxide preferential oxidation has attracted a great attention since it exhibited a potential prospect for industrial application. In this report , $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles with two different kinds of morphologies were prepared by liquid-precipitation & air-oxidation pyrolysis method. In order to investigate the impact of preparation conditions (such as precipitating agents ,aging time and calcination temperature) on the morphology and crystal size of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles ,we used XRD ,SEM to characterize the prepared  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Morphologies of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  are consistent with the morphology of their precipitation precursors. The higher the calcination temperature was ,the larger the crystal size became. Catalytic preferential oxidation of carbon monoxide over  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles in  $\text{H}_2$ -rich gas was performed. We compared the catalytic performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  synthesized by above methods ,found that size and surface area of the catalyst had correlation with its catalytic activity. The  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtained by urea-precipitation & air-oxidation method calcination at 250 ~ 300 exhibits the best activity.

**Key words :**  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles ;carbon monoxide preferential oxidation ;liquid-precipitation & air-oxidation pyrolysis method ;metal oxide morphology