

校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520061151977

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

纳米 Co_3O_4 和 Co-Mn-O 复合氧化物的合成
及其在富氢气氛下 CO 选择氧化反应中的催
化性能的研究

Synthesis of Co_3O_4 and Co-Mn-O Composite Oxide
Catalysts and Their Catalytic Application in Selective
Oxidation of CO in H_2 -rich Gases

刘 先 红

指导教师姓名: 王 野 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2009 年 8 月

论文答辩时间: 2009 年 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 8 月

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**Synthesis of Co_3O_4 and Co-Mn-O Composite Oxide
Catalysts and Their Catalytic Application in Selective
Oxidation of CO in H_2 -rich Gases**

Xianhong Liu

Supervisors: Ye Wang Pro.

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

August, 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
- () 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要	I
Abstract	III
第一章 绪 论	
1.1 引言	1
1.2 富氢气中 CO 的选择氧化反应 (PROX)	1
1.3 富氢气氛中 CO 选择氧化催化剂	2
1.3.1 负载贵金属催化剂体系	2
1.3.1.1 铂系催化剂	2
1.3.1.2 Au 催化剂	3
1.3.2 非贵金属催化剂	4
1.3.2.1 氧化铜催化剂	5
1.3.2.2 钴催化剂	6
1.4 一氧化碳选择性脱除反应的机理研究	7
1.4.1 Langmuir-Hinshelwood 机理	7
1.4.2 氧化-还原机理	7
1.4.3 其他机理	7
1.5 纳米材料的概述	9
1.5.1 纳米材料的定义及分类	9
1.5.2 纳米材料的特性	9
1.5.3 纳米材料的制备方法	10
1.5.3.1 水 (或溶剂) 热法	10
1.5.3.2 模板法	12
1.5.3.3 气相沉积法	13

1.6 Co₃O₄ 的合成	13
1.6.1 Co ₃ O ₄ 的性质	13
1.6.2 纳米 Co ₃ O ₄ 合成的研究进展	14
1.7 论文的构思与目的	17
1.8 论文的组成和概要	18
参考文献	19
第二章 实验部分	
2.1 原料与试剂	24
2.2 主要仪器	25
2.3 催化材料的制备	26
2.3.1 不同形貌的 Co ₃ O ₄ 的合成	26
2.3.1.1 微乳液法制备纳米 Co ₃ O ₄	26
2.3.1.2 软模板法	26
2.3.1.3 水（或溶剂）热法制备纳米 Co ₃ O ₄	27
2.3.1.4 纳米 Co-Mn-O 复合氧化物的制备	27
2.3.1.5 其他纳米 Co-M-O (M= Cu、Mo、Cr、V、Ag)复合氧化物的合成	27
2.4 催化剂的表征	28
2.4.1 X 射线粉末衍射 (XRD)	28
2.4.2 低温 N ₂ 物理吸附 (N ₂ -Adsorption)	28
2.4.3 程序升温还原 (H ₂ -TPR 和 CO-TPR)	28
2.4.4 程序升温脱附 (TPD)	29
2.4.5 X 射线光电子能谱 (XPS)	29
2.4.6 高倍扫描电镜 (SEM) 表征	30
2.4.7 高分辨透射电镜 (TEM)	30
2.4.8 电子能谱测试 (EDS)	30
2.4.9 热重 (TG)	30

2.4.10 CO 脉冲实验	30
2.4.11 原位漫反射测试 (DRIFTS)	31
2.5 催化剂反应性能评价和计算方法	31
2.5.1 催化剂反应性能评价	31
2.5.2 计算方法	31
参考文献	34
第三章 纳米 Co_3O_4 的控制制备及其在 CO 选择氧化反应中的催化性能的研究	
3.1 引言	35
3.2 使用微乳法制备纳米 Co_3O_4	36
3.2.1 使用微乳法制备的纳米 Co_3O_4 的形貌观察	36
3.2.2 X 射线粉末衍射分析	36
3.3 软模板法制备纳米 Co_3O_4	37
3.3.1 软模板-空气氧化法制备 Co_3O_4 步骤	37
3.3.1.1 CoCl_2 浓度对制得的 Co_3O_4 形貌和尺寸的影响	37
3.3.1.2 反应时间对生成 Co_3O_4 形貌和尺寸的影响	38
3.3.1.3 程序升温焙烧的升温速率对产物 Co_3O_4 形貌和尺寸的影响	39
3.3.2 软模板-微乳溶剂热法制备纳米 Co_3O_4 的步骤	40
3.3.2.1 软模板-微乳溶剂热法制备纳米 Co_3O_4 的形貌	40
3.3.3 X 射线粉末衍射分析	40
3.4 尿素均匀沉淀-水热合成-空气氧化法制备纳米 Co_3O_4	41
3.4.1 尿素均匀沉淀-水热合成-空气氧化法制备纳米 Co_3O_4	41
3.4.2 尿素均匀沉淀-水热合成-空气氧化法制备纳米 Co_3O_4 表征	41
3.4.2.1 尿素均匀沉淀-水热合成法制备前驱体的 XRD 图	42

3.4.2.2 尿素均匀沉淀-水热合成-空气氧化法制备纳米 Co_3O_4 的 XRD 图...	42
3.4.2.3 尿素均匀沉淀-水热合成法制备前驱体碱式碳酸钴的形貌	43
3.4.2.4 水热反应时间对产物形貌的影响	44
3.4.2.5 反应物 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 浓度对产物 Co_3O_4 形貌和尺寸的影响	45
3.4.2.6 表面活性剂对产物 Co_3O_4 形貌和尺寸的影响	46
3.4.2.7 水热反应溶剂对产物 Co_3O_4 形貌的影响	47
3.4.3 尿素均匀沉淀-水热合成法制备的前驱体的热失重曲线	48
3.4.4 尿素均匀沉淀-水热合成-空气氧化法纳米 Co_3O_4 典型形貌形成机理	48
3.4.5 商品 Co_3O_4	49
3.4.6 纳米 Co_3O_4 在富氢气氛下 CO 选择氧化反应中的催化性能	50
3.5 本章小结	51
参考文献	52

第四章 纳米 Co-Mn-O 复合氧化物催化剂的制备及其在 CO 选择氧化反应中催化性能的研究

4.1 引言	55
4.2 催化剂的催化性能	56
4.2.1 含 Co 双组分纳米 Co-M-O 复合氧化物催化剂的催化性能	56
4.2.2 Ce 掺杂的 Co-Cu-O 纳米复合氧化物的催化性能	58
4.2.3 Co-Mn-O 纳米复合氧化物的催化性能研究	59
4.2.3.1 复合氧化物中 Co/Mn 原子比对其催化性能的影响	59
4.2.3.2 焙烧温度对催化性能的影响	61
4.2.3.3 催化剂稳定性测定	63
4.3 催化剂的表征	65
4.3.1 X 射线粉末衍射表征	65
4.3.2 N_2 物理吸附表征	67

4.3.3 TEM 表征.....	68
4.3.4 EDS 表征	69
4.3.5 程序升温还原法表征催化剂的还原性	70
4.3.6 X 射线光电子能谱表征	73
4.3.7 程序升温脱附 (TPD)	74
4.3.7.1 CO-TPD 实验.....	74
4.3.7.2 CO ₂ -TPD 实验	76
4.3.7.3 O ₂ -TPD 实验.....	77
4.4.反应条件对 CO 氧化反应性能的影响	78
4.4.1 反应气氛中 H ₂ 存在与否对 CO 反应得影响.....	78
4.4.2 氧气的含量对催化剂催化性能的影响	79
4.4.3 不同反应温度氧分压对催化活性的影响	80
4.5 CO 脉冲实验.....	81
4.6 原位红外漫反射 (DRIFTS) 实验.....	84
4.6.1 原位红外漫反射实验结果	84
4.6.2 机理探究	86
4.7 本章小结.....	86
参考文献	87
第五章 结论.....	90
硕士在读期间发表论文目录	93
致谢.....	94

厦门大学博硕士学位论文摘要库

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 General Introduction	
1.1 Introduction	1
1.2 Selective Oxidation of CO in H₂-rich Streams	1
1.3 Catalysts For Selective Oxidation of CO in H₂-rich Streams	2
1.3.1 Supported Noble Metal Catalysts.....	2
1.3.1.1 Pt Catalysts.....	2
1.3.1.2 Au Catalysts.....	3
1.3.2 Non-noble Metal Catalysts.....	4
1.3.2.1 CuO Catalysts.....	5
1.3.2.2 Co Catalysts.....	6
1.4 The Mechanism Study For Selective Remove of CO	7
1.4.1 Langmuir-Hinshelwood Mechanism.....	7
1.4.2 Oxide-Redox Mechanism.....	7
1.4.3 Other Mechanism.....	7
1.5 Summarization of Nanomaterials	9
1.5.1 The Definition and Classification of Nanomaterials.....	9
1.5.2 Nanomaterials Characteristics.....	9
1.5.3 Nanomaterials Preparation Method.....	10
1.5.3.1 Hydrothermal(Solvothermal) Method.....	10
1.5.3.2 Template Method.....	12
1.5.3.3 Vapor Deposition Method.....	13

1.6 Synthesis of Co_3O_4	13
1.6.1 Properties of Co_3O_4	13
1.6.2 Progress in Synthesis of Co_3O_4	14
1.7 The Objectives of this Thesis	17
1.8 The Outline of this Thesis	18
References	19

Chapter 2 Experimental

2.1 Materials and Reagents	24
2.2 Apparatus	25
2.3 Preparation of Catalysts	26
2.3.1 Preparation of Co_3O_4 with Different Shapes.....	26
2.3.1.1 Preparation of Nano Co_3O_4 by Microemulsion Method.....	26
2.3.1.2 Preparation of Co_3O_4 by Soft Template Method	26
2.3.1.3 Preparation of Nano Co_3O_4 by Hydrothermal(Solvothermal) Method	27
2.3.1.4 Preparation of Nano Co-Mn-O Composite Oxides	27
2.3.1.5 Preparation of Other Co_3O_4 -based Binary Oxides	27
2.4 Characterization of Catalysts	28
2.4.1 XRD	28
2.4.2 N_2 -Adsorption	28
2.4.3 H_2 -TPR and CO-TPR	28
2.4.4 TPD	29
2.4.5 XPS.....	29
2.4.6 SEM.....	30
2.4.7 TEM.....	30
2.4.8 EDS	30
2.4.9 TG.....	30

2.4.10 CO Pulse Experiment	30
2.4.11 In-situ DRIFTS	31
2.5 Evaluation of Catalytic Performance	31
2.5.1 The Catalytic Reaction	31
2.5.2 The Formula of CO Conversion and O ₂ Selectivity	31
References	34
Chapter 3 Shape Control Synthesis of Co₃O₄ and their Catalytic	
Performances for Preferential Oxidation of CO	
3.1 Introduction	35
3.2 Co₃O₄ Prepared by Microemulsion Method	36
3.2.1 The Morphologies of Nano Co ₃ O ₄ Prepared by Microemulsion	36
3.2.2 XRD	36
3.3 Co₃O₄ Prepared by Soft Template Method	37
3.3.1 Preparation of Co ₃ O ₄ by Soft Template Method	37
3.3.1.1 The Impact of Concentrations on Morphologies and Sizes	37
3.3.1.2 The Impact of Reaction Time on Morphologies and Sizes	38
3.3.1.3 The Impact of Temperature Rising Rate on Morphologies and Sizes	39
3.3.2 Preparation of Co ₃ O ₄ by Soft Template- Sovent Thermal Method	40
3.3.2.1 The Morphologies of Co ₃ O ₄ Prepared	40
3.3.3 XRD	40
3.4 Co₃O₄ prepared by Urea Precipitation-Hydrothermal-Air Oxidation	41
3.4.1 Preparation of Co ₃ O ₄ by Urea Precipitation-Hydrothermal-Air Oxidation	41
3.4.2 Nano Co ₃ O ₄ Characterization	41
3.4.2.1 The XRD Patterns of Precursor	42
3.4.2.2 The XRD Patterns of Nano Co ₃ O ₄	42

3.4.2.3 The Morphologies of Precursor $\text{Co}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$	43
3.4.2.4 The Impact of Reaction Time on Morphologie and Size	44
3.4.2.5 The Impact of Concentrations on Morphologies and Size	45
3.4.2.6 The Impact of Surfactant on Morphologies	46
3.4.2.7 The Impact of Solvent on Morphologies	47
3.4.3 The TG Curves of the Precursor	48
3.4.4 The Formation Mechanism of Nano Co_3O_4 with Different Morphologies	48
3.4.5 Commercial Co_3O_4	49
3.4.6 Catalytic Performances of Nano Co_3O_4	50
3.5 Conclusions	51
References	52

Chapter 4 The Synthesis of Cobalt and Manganese Composite Oxides and their Catalytic Performances for Preferential Oxidation of CO

4.1 Introduction	55
4.2 Catalytic Performances	56
4.2.1 Catalytic Performances of Co-M-O Composite Oxides	56
4.2.2 Catalytic Performances of Ce Doped Co-Cu-O Composite Oxides	59
4.2.3 Catalytic Performances of Co-Mn-O Composite Oxide	59
4.2.3.1 The Effects of Co/Mn Atomic Molar Ratios	59
4.2.3.2 The Effects of Calcination Temperature	61
4.2.3.3 Stability Test	63
4.3 Characterization of Catalysts	65
4.3.1 XRD	65
4.3.2 N_2 -Adsorption	67
4.3.3 TEM	68
4.3.4 EDS	69

4.3.5 H ₂ -TPR and CO-TPR	70
4.3.6 XPS	73
4.3.7 TPD	74
4.3.7.1 CO-TPD	74
4.3.7.2 CO ₂ -TPD	76
4.3.7.3 O ₂ -TPD	77
4.4 The Effects of Reaction Conditions	78
4.4.1 The Effects of H ₂	78
4.4.2 The Effects of O ₂	79
4.4.3 The Effects of O ₂ Pressure	80
4.5 CO Pulse Experiment	81
4.6 In-situ DRIFTS	84
4.6.1 Results of In-situ DRIFTS	84
4.6.2 Mechanism Investigation	86
4.7 Conclusions	86
References	87
Chapter 5 General Conclusions	90
List of Publication	93
Acknowledgements	94

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库