

零价钴作为骨架的介孔钴-氧化硅的制备

梁华根, 廖世军

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510641)

摘要:在室温下采用溶胶凝胶法合成 Co^{2+} 掺杂的介孔二氧化硅, 然后在氢气气氛下还原, 得到介孔钴-氧化硅复合材料, 并表征了复合材料的结构。还原之后的介孔材料表现出良好的介孔特征, 孔径分布均一; 还原温度高达 650°C 左右, 在氧化钴-氧化硅复合材料中钴可能是以类似于硅酸钴的形式存在的; 在还原制得的钴-氧化硅复合材料中, 观察不到钴的微小晶粒的存在, 表明钴可能是以金属原子或极其微小的晶粒的形态镶嵌在介孔复合材料中。

关键词:介孔; 骨架; 还原; 零价态

中图分类号: O647; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)02-0054-03

Synthesis of mesoporous cobalt-silica composite with Co^0 in framework

LIANG Hua-gen, LIAO Shi-jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The $\text{Co}(\text{II})$ -doped mesoporous silica is synthesized with a sol-gel method at room temperature, and then the metal precursor is reduced in hydrogen and a cobalt(0)-silica composite is obtained. The structure of the product is characterized. The synthesized composite is of mesoporous nature with a uniform and narrow pore size distribution. The reduction temperature is as high as 650°C , which means cobalt may be in the form of $\text{Co}_3(\text{SiO}_4)_4$ in CoO-SiO_2 composite. Cobalt atoms or mini-crystals may be highly dispersed in the silica framework, instead of in the channel or on the surface, because the cobalt mini-crystals cannot be observed directly.

Key words: mesoporous; framework; reduction; zero valence

介孔材料^[1-2]目前虽未获得大规模应用, 但其在分离提纯、催化、生物材料、新型组装材料等方面有着巨大的应用潜力, 其中以 MCM-41 最具代表性^[3]。纯硅介孔材料的骨架是电中性的, 缺乏酸性位点, 在催化领域内只能作为催化剂载体, 而引入过渡金属离子可改善其催化性能^[4], 比如将 Co^{2+} 引入到骨架中^[5]。含钴介孔材料对于费托合成^[6-8]反应具有良好的催化性能, 在磁性材料^[9-11]应用领域也具有广阔前景。目前尚未有人合成出以零价态的金属钴作为骨架的介孔金属-氧化硅复合材料。笔者以一种简单的方法, 即用 CTAB 作为表面活性剂在室温下制备出 Co-MCM-41, 然后进行欠温还原, 合成出了 Co^0 -MCM-41 分子筛, 并证实在还原前钴是以氧化态的形式存在于介孔骨架中, 还原后钴是以微小晶体的形式镶嵌于骨架中。

1 实验部分

1.1 合成步骤

取一定量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶

于去离子水中, 加入氨水并搅拌使之完全溶解, 然后逐滴滴入正硅酸乙酯(TEOS)和浓度 1 mol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 形成浅蓝色悬浊液。典型的原料摩尔比 ($\text{SiO}_2/\text{CTAB}/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Co}/160\text{H}_2\text{O}$) 为 $1.0 : 0.25 : 5 : x : 160\text{H}_2\text{O}$ (其中 $x = 0.1 \sim 0.3$)。形成的悬浊液在室温下充分搅拌 24 h, 过滤, 以去离子水洗 2~3 次, 在 80°C 下干燥, 550°C 煅烧 5 h 脱去模板剂, 得到前驱物 Co-MCM-41 分子筛。将焙烧后的 Co-MCM-41 分子筛在 600°C 下以氢气还原 2 h, 即获得金属 Co 嵌入分子筛骨架的介孔金属-氧化硅复合材料 Co^0 -MCM-41。

1.2 表征方法

采用 XD-3A 型 X 射线衍射仪(日本岛津)考察了样品的有序结构(XRD); JEM2010 透射电镜(日本 JEOL)考察样品的介孔结构(TEM); 采用程序升温还原(TPR)技术(美国 AutoChem II 2920)考察了样品中钴的存在形式以及还原情况; 采用氮气吸附脱附(美国 ASAP-2400)考察样品的介孔特征, 采用 BET

收稿日期: 2009-11-12

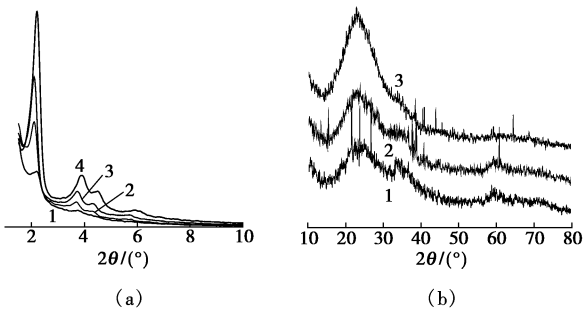
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20673040)

作者简介: 梁华根(1985-), 男, 硕士生; 廖世军(1958-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为电化学及燃料电池和催化化学, 通讯联系人, 020-87113586, chsjliao@scut.edu.cn。

方法计算样品的比表面积,采用 BJH 方法计算样品的孔径分布。

2 结果与讨论

图 1(a)和 1(b)分别是不同钴硅比的 Co-MCM-41 的小角和大角 XRD 衍射谱图。



钴硅比:1—0.3;2—0.2;3—0.1;4—0(单纯分子筛)

图 1 不同钴硅比的 Co-MCM-41 的 XRD 谱图

由图 1 可知,随着钴含量的增加,样品的有序度呈下降趋势,但是在 Co/Si 摩尔比等于 0.1 的条件下,合成的样品仍然具有良好的有序性。在相同的条件下焙烧后,随着 Co 含量的增加逐渐出现 CoO 的衍射峰,并逐渐增强,由于钴和硅的原子半径不同,当钴的含量增加时会使介孔结构坍塌,另外也有可能有一部分氧化钴从骨架中析出,导致介孔结构的有序性变差。但是可以发现 Co/Si 摩尔比为 0.1 时,经过焙烧的样品未出现 CoO 的衍射峰,证明 Co 均匀分散在介孔氧化硅的骨架中。

图 2 所示为还原后样品 Co⁰-MCM-41 的 XRD 谱,小角度仍然出现衍射峰,证明经过高温还原后,介孔结构没有被破坏。另外在大角 XRD 衍射图里可以看到出现 Co 的衍射峰,但峰强较弱,说明大部分的钴以原子形态或者是极其微小的晶粒形态嵌入了分子筛的骨架之中。

采用程序升温还原技术研究了样品中氧化钴的还原,从图 3 发现其还原温度高达 650℃,说明氧化钴

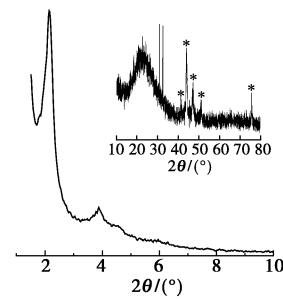


图 2 Co⁰-MCM-41 的 XRD 谱图
(Co/Si 摩尔比 0.1)

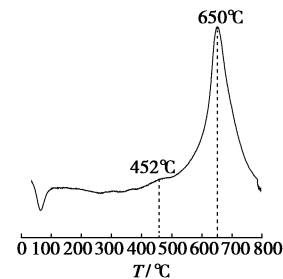


图 3 Co-MCM-41 分子筛的 TPR 谱图
(Co/Si 摩尔比 0.1)

高度分散于氧化硅中,可能形成了类似于硅酸钴的物质,另外,在 400 ~ 500℃附近的还原峰可能对应于 Co₃O₄ 的分步还原(Co₃O₄→CoO 和 CoO→Co⁰)^[12]。

图 4 为还原后样品 Co⁰-MCM-41 的 TEM 图,明暗相间的条纹显示出平行、长程有序的孔道,孔径

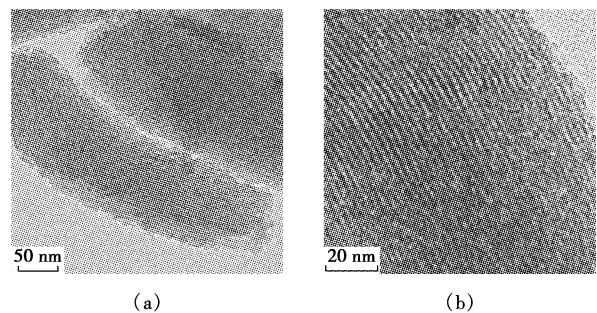


图 4 Co⁰-MCM-41 的 TEM 图(Co/Si 比为 0.1)

(上接第 53 页)

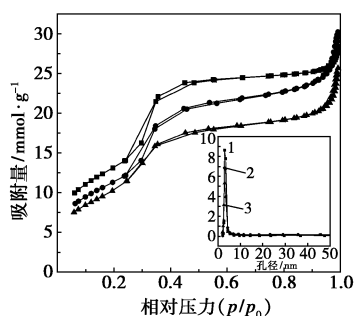
- [4] Tu Mai, Shen Jianyi, Chen Yi. Microcalorimetric studies of surface acid/base properties of magnesium-Iron catalysts prepared from hydroxalcalite-type precursors[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 128: 73 - 79.
- [5] Putanov P, Boskovic G, Guezi L, et al. Additive effect of Cu, Co, and K on Fe/MgO in CO hydrogenation[J]. *J Mol Catal*, 1992, 71: 81 - 92.
- [6] Guezi L, Kis E, Putanov P. Additive effects of Ca, Mo, Al on Fe/MgO catalyst on CO hydrogenation[J]. *Natural Gas Conversion*, 1991: 251 - 256.
- [7] Dutartre R, Dalmon J A, Martin G A, et al. Activation of hydrogen on

Fe/MgO catalysts studied by magnetic methods and Mössbauer spectroscopy[J]. *J Catal*, 1979, 59: 382 - 394.

- [8] 李永旺,相宏伟,吴宝山,等.一种微球状费托合成催化剂的制备方法:中国,01120416.8[P].2003-02-12.
- [9] Ji Yuan-Yuan, Xiang Hong-Wei, Li Yong-Wang, et al. Effect of reaction conditions on the product distribution during Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst[J]. *Appl Catal A: General*, 2001, 214: 77 - 86.
- [10] 杨继礼,袁慧如,刘瑛.用双分流色谱技术分析永久气体和气态烃混合物[J]. *石油化工*, 1991, 20(6): 422 - 424. ■

大约为 3 nm,具有良好的介孔特征。在 TEM 照片中未发现较大的金属钴颗粒存在于介孔孔道中,证明在还原过程中,钴原子形成微小晶体镶嵌在骨架中。

图 5 为纯硅 MCM-41 分子筛、焙烧后样品 Co-MCM-41(0.1)和还原后样品 Co⁰-MCM-41(0.1)的氮气吸附脱附等温线。



- 1—纯硅 MCM-41 ($d = 3.5 \text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 1080.9 \text{ m}^2/\text{g}$);
- 2—Co-MCM-41 ($d = 4.1 \text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 936.2 \text{ m}^2/\text{g}$);
- 3—Co⁰-MCM-41 ($d = 3.9 \text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 881.5 \text{ m}^2/\text{g}$)

图 5 3 个样品 N₂ 吸附脱附等温线及其孔径分布图

3 个样品在相对压力为 0.25 ~ 0.50 之间吸附曲线都有 1 个很明显的突跃,均表现出介孔材料的特征。3 个样品具有相似的滞后环和孔径分布,但由于钴的添加,Co-MCM-41 较 MCM-41 的 BET 比表面积略微减小,孔径也有所增大,这是由于 Co 的原子半径比 Si 大,导致 Co-MCM-41 比 MCM-41 的有序性差,比表面积有所降低,而孔径却有所增大;经过高温还原后的样品 Co⁰-MCM-41 比 Co-MCM-41 的 BET 比表面积小,孔径有所降低,这是由于在高温还原后的样品发生收缩,导致样品的比表面积变小,孔径收缩。

笔者还初步测试了样品的磁性,图 6 表明样品表现出了优良的顺磁性,饱和磁化强度为 9.52 emu/g,剩余磁化强度为 1.29 emu/g,矫顽力为 352 Oe,

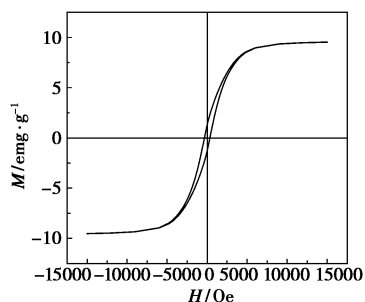


图 6 300 K 下 Co⁰-MCM-41 分子筛的磁滞回线(Co/Si 摩尔比为 0.1)

其磁性可媲美纯的钴粉。这充分证明了这种复合材料的优点。

3 结语

采用简单的两步合成法制备出介孔钴-氧化硅复合材料,合成的样品具有良好的介孔特征,孔径为 3.9 nm 左右,BET 比表面积为 881.9 m²/g,通过 TPR 和 TEM 可以证实还原后的钴微晶存在于分子筛的骨架中,而不是析出到孔道或者表面上。这种材料可能在催化及磁学领域具有应用前景,但还需进一步研究。

参考文献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 710 - 712.
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(27): 10834 - 10843.
- [3] Zhang W H, Shi J L, Wang L Z, *et al.* Preparation and characterization of ZnO clusters inside mesoporous silica [J]. *Chem Mater*, 2000, 12(5): 1408 - 1413.
- [4] Torbjörn V, Wilhelm R G, Magnus R, *et al.* Spectroscopic characterization of cobalt-containing mesoporous materials [J]. *J Phys Chem: B*, 2006, 110: 5386.
- [5] Yang Y H, Lim S Y, Du G Y, *et al.* Synthesis and characterization of highly ordered Ni-MCM-41 mesoporous molecular sieves [J]. *J Phys Chem: B*, 2005, 109(27): 13237 - 13246.
- [6] Ohisuka H, Tabata T, Okada O, *et al.* A study on selective reduction of NO_x by propane on Co-beta [J]. *Catal Lett*, 1997, 44(3/4): 265 - 270.
- [7] Li Y P, Wang T J, Wu C Z, *et al.* Gasoline-range hydrocarbon synthesis over cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts supported on SiO₂/HZSM-5 [J]. *Energy Fuel*, 2008, 22(3): 1897 - 1901.
- [8] Xiong H F, Zhang Y H, Liew K Y, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts [J]. *J Mol Catal: A*, 2008, 295(1/2): 68 - 76.
- [9] Gross A F, Diehl M R, Beverly K C, *et al.* Controlling magnetic coupling between cobalt nanoparticles through nanoscale confinement in hexagonal mesoporous silica [J]. *J Phys Chem: B*, 2003, 107(23): 5475 - 5482.
- [10] Vieles S G, Schweyer F T, Rabu P, *et al.* Direct synthesis of mesoporous silica containing cobalt: A new strategy using a cobalt soap as a co-template [J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2007, 106(1/2/3): 17 - 27.
- [11] Jamal E H, Sal C, Carlos J G, *et al.* High cobalt content mesoporous silicas [J]. *Chem Mater*, 2004, 16(14): 2805 - 2813.
- [12] Molina A I, Robles J M, Castellón E R, *et al.* Catalysts based on Co/zirconium doped mesoporous silica MSU for the hydrogenation and hydrogenolysis/hydrocracking of tetralin [J]. *Appl Catal: A*, 2005, 286(2): 239 - 248. ■