



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113042053 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 13

(21) 申请号 202110214735.4

(22) 申请日 2021.02.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113042053 A

(43) 申请公布日 2021.06.29

(73) 专利权人 福建师范大学
地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇
学园路福建师大旗山校区福建师大科
技处

(72) 发明人 罗永晋 吴恩惠 黄宝铨 曾令兴
钱庆荣 陈庆华

(74) 专利代理机构 福州智理专利代理有限公司
35208
专利代理师 王义星

(51) Int. Cl.

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110064399 A, 2019.07.30

审查员 杨兴玉

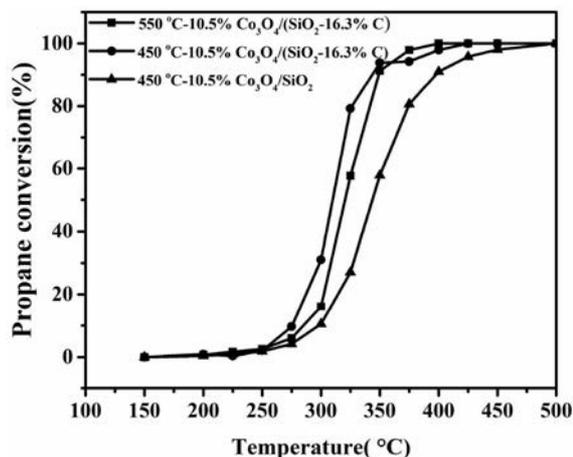
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

稻壳粉介导制备应用于丙烷催化氧化的
Co₃O₄-SiO₂催化剂的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种稻壳粉介导制备应用于丙烷催化氧化的Co₃O₄-SiO₂催化剂的方法。其特征在于：首先通过酸洗-煅烧预处理稻壳粉制得大比表面积的稻壳粉Si-C模板，而后通过浸渍法将Co₃O₄镶嵌于稻壳粉Si-C模板的孔道结构中；最后通过低温煅烧去除稻壳粉Si-C模板中的生物质碳成分，控制合成细小晶粒尺寸的Co₃O₄。结果表明，稻壳粉Si-C模板对Co₃O₄颗粒起到限域作用；生物质碳的存在抑制Co₃O₄的团聚，降低煅烧温度可抑制Co₃O₄颗粒的生长。该制备工艺简单，可操作性强，原料来源广泛，成本低廉，符合环境要求。



1. 一种稻壳粉介导制备应用于丙烷催化氧化的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂的方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 称取稻壳粉加入到10wt%稀盐酸中,在室温下,磁力搅拌15 h;接着用去离子水洗涤稻壳粉直至pH值为7,离心烘干,得到预处理后的稻壳粉;

2) 将步骤1)所得的预处理后的稻壳粉置于坩埚内,在马弗炉中进行恒温煅烧,收集黑色粉末样品,即为稻壳粉Si-C模板;

3) 称取2.91 g的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 加入到100 mL的去离子水中,在室温下磁力搅拌至完全溶解;

4) 称取步骤2)所得的稻壳粉Si-C模板转移至20 mL步骤3)所得的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,浸渍15 h,后置于80 °C烘箱烘干,收集黑色粉末样品;

5) 将步骤4)所得黑色粉末放在马弗炉中,在空气气氛下煅烧4 h,得到 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 。

2. 根据权利要求1所述的稻壳粉介导制备应用于丙烷催化氧化的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂的方法,其特征在于:步骤2)所述的稻壳粉煅烧恒温温度为400-600 °C,煅烧恒温时间为0.5-4 h。

3. 根据权利要求1或2所述的稻壳粉介导制备应用于丙烷催化氧化的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂的方法,其特征在于:步骤4)所述的稻壳粉Si-C模板的质量为1-2 g。

4. 权利要求1所述的稻壳粉介导制备应用于丙烷催化氧化的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂的方法,其特征在于:步骤5)所述的黑色粉末煅烧恒温温度为400-600 °C。

稻壳粉介导制备应用于丙烷催化氧化的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 的制备方法,尤其是一种以稻壳粉为Si-C模板,制备具有细小晶粒尺寸的 Co_3O_4 的方法。

背景技术

[0002] 近几年, Co_3O_4 材料备受关注,已应用于多个领域,如气体传感、能量存储和转换和催化氧化反应等。 Co_3O_4 作为一种特殊的过渡金属氧化物,具有混合阳离子化合价态、氧化还原能力强、良好的抗毒性和丰富的氧种类等优点,因此 Co_3O_4 可作为贵金属催化剂的最佳替代选择。但是在制备过程中,高温(大部分在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上)导致其颗粒易长大及烧结团聚的问题严重限制 Co_3O_4 在催化领域的应用。针对这个问题,已有相关文献报道了利用分子筛作为载体合成 Co_3O_4 ,结果表明,分子筛模板能够有效抑制 Co_3O_4 晶粒的生长,从而大大降低 Co_3O_4 的晶粒尺寸。但该方法对分子筛要求较高,如需要有特殊的孔道结构,成本较高。采用新的制备策略以抑制颗粒的长大和团聚,对 Co_3O_4 的理论研究和应用具有重要的意义。

[0003] 稻壳的耐蚀性、低营养性和高灰分含量等特点使其利用比较有限。在某些地区,处置稻壳还必须付出额外的成本,甚至会导致污染问题。经过预处理的稻壳粉可具有较多孔道结构和大比表面积等特性,因此将稻壳粉运用于制备细小晶粒尺寸的 Co_3O_4 可以充分利用稻壳的生物质价值。

[0004] 本发明通过浸渍法以稻壳粉Si-C模板为载体制备细小晶粒尺寸的 Co_3O_4 ,结果表明,该方法制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 具有较好的丙烷催化氧化性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种细小晶粒尺寸 Co_3O_4 的制备方法,该方法工艺简单,可操作性强,原料来源广泛,成本低廉,符合环境要求。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种稻壳粉介导制备应用于丙烷催化氧化的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂的方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0008] 1)称取稻壳粉加入到10wt%稀盐酸中,在室温下,磁力搅拌15 h;接着用去离子水洗涤稻壳粉直至pH值为7,离心烘干,得到预处理后的稻壳粉;

[0009] 2)将步骤1)所得的预处理后的稻壳粉置于坩埚内,在马弗炉中进行恒温煅烧,收集黑色粉末样品,即为稻壳粉Si-C模板;

[0010] 3)称取2.91 g的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 加入到100 mL的去离子水中,在室温下磁力搅拌至完全溶解;

[0011] 4)称取步骤2)所得的稻壳粉Si-C模板转移至20 mL步骤3)所得的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,浸渍15 h,后置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱烘干,收集黑色粉末样品;

[0012] 5)将步骤4)所得黑色粉末放在马弗炉中,在空气气氛下煅烧4 h,得到 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 。

[0013] 所述的稻壳粉介导制备应用于丙烷催化氧化的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂的方法,其特征在于:步骤1)所述的稻壳粉煅烧恒温温度为400-600 °C,煅烧恒温时间为0.5-4 h。

[0014] 所述的稻壳粉介导制备应用于丙烷催化氧化的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂的方法,其特征在于:步骤4)所述的稻壳粉Si-C模板的质量为1-2 g。

[0015] 所述的稻壳粉介导制备应用于丙烷催化氧化的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂的方法,其特征在于:步骤5)所述的黑色粉末煅烧恒温温度为400-600 °C。

[0016] 具体地说,本发明采用浸渍法以稻壳粉为Si-C模板制备细小晶粒尺寸的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 。其具体步骤如下:

[0017] 1)称取稻壳粉加入到10wt%稀盐酸中,在室温下,磁力搅拌15 h;接着用去离子水洗涤稻壳粉直至pH值为7,离心烘干,得到预处理后的稻壳粉;

[0018] 2)将步骤1)所得稻壳粉置于坩埚内,在马弗炉中进行恒温煅烧,收集黑色粉末样品,即为稻壳粉Si-C模板;

[0019] 3)称取2.91 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 加入到100 mL的去离子水中,在室温下磁力搅拌至完全溶解;

[0020] 4)称取稻壳粉Si-C模板转移至20 mL步骤3)所得的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,浸渍15 h,后置于80 °C烘箱烘干,收集黑色粉末样品;

[0021] 5)将步骤4)所得黑色粉末放在马弗炉中,在空气气氛下进行煅烧,得到 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 。

[0022] 上述步骤2)中,所述的稻壳粉煅烧恒温温度为400-600 °C,煅烧恒温时间为0.5-4 h。

[0023] 上述步骤4)中,所述的稻壳粉Si-C模板的质量为1-2 g。

[0024] 上述步骤5)中,所述的黑色粉末煅烧恒温温度为400-600 °C。

[0025] 本发明的显著优点在于:

[0026] 1)本发明所用的Si-C模板是来自于稻壳粉,来源范围广,价格低廉。

[0027] 2)本发明利用稻壳粉Si-C模板的孔道结构(限域作用)及残留的生物质碳有效抑制了 Co_3O_4 的团聚,制备了细小晶粒尺寸的 Co_3O_4 。

[0028] 3)本发明以稻壳粉Si-C模板为载体制备 Co_3O_4 ,通过降低煅烧温度减小 Co_3O_4 的晶粒尺寸。

附图说明

[0029] 图1是实施1所得的不同生物质碳含量稻壳粉Si-C模板为载体制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 的XRD图。

[0030] 图2是实施例1-4所得的以稻壳粉为模板制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 的XRD图。

[0031] 图3是实施例1-4所得的SEM图,图中:(a)、(b)酸洗后的稻壳粉的SEM图,(c)、(d)煅烧预处理的稻壳粉 $\text{SiO}_2\text{-16.3\% C}$ 模板的SEM图,(e)、(f)450 °C-10.5% $\text{Co}_3\text{O}_4/(\text{SiO}_2\text{-16.3\% C})$ 的SEM图,(g)、(h)450 °C-10.5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的SEM图。

[0032] 图4是实施例1-4所得的TEM图,图中:(a-1)、(a-2)和(a-3)550 °C-10.5% $\text{Co}_3\text{O}_4/(\text{SiO}_2\text{-16.3\% C})$ 的TEM图,(b-1)、(b-2)和(b-3)450 °C-10.5% $\text{Co}_3\text{O}_4/(\text{SiO}_2\text{-16.3\% C})$ 的TEM图,(c-1)、(c-2)和(c-3)450 °C-10.5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的TEM图。

[0033] 图5是实施例1-4所得的10.5% Co_3O_4 - SiO_2 催化剂在8000 ppm $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$,空速为12000 $\text{mL h}^{-1} \text{g}^{-1}$ 测试条件下的丙烷催化氧化性能图。

[0034] 图6是实施例3所得的450 °C-10.5% $\text{Co}_3\text{O}_4/(\text{SiO}_2-16.3\% \text{C})$ 催化剂在8000 ppm $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$,空速为12000 $\text{mL h}^{-1} \text{g}^{-1}$ 测试条件下的的循环测试性能图。

具体实施方式

[0035] 实施例1

[0036] 1) 称取20 g稻壳粉(江苏连云港)加入到300 mL质量分数为10wt%的稀盐酸中,在室温下,磁力搅拌约15 h。

[0037] 2) 将步骤1)所得稻壳粉用去离子水洗涤至少8次直至pH值为7,离心烘干,即得到预处理后的稻壳粉;

[0038] 3) 将步骤2)所得稻壳粉置于坩埚内,放入马弗炉中,以5 °C/min的升温速率从室温升温至450 °C并恒温2 h,得到生物质碳含量为16.3wt%的稻壳粉Si-C模板。

[0039] 4) 称取2.91 g的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到100 mL的去离子水中,后在室温下磁力搅拌至完全溶解。

[0040] 5) 将1.25 g的含碳量为16.3wt%的稻壳粉Si-C模板转移至20 mL步骤4)所得的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,浸渍15 h,后置于80 °C烘箱烘干,收集黑色粉末样品;

[0041] 6) 将步骤5)所得黑色粉末置于坩埚内,以5 °C/min的升温速率,在马弗炉中550 °C恒温煅烧4 h,收集黑色粉末样品,即为 Co_3O_4 负载量为10.5wt %的 Co_3O_4 - SiO_2 (记为550 °C-10.5% $\text{Co}_3\text{O}_4/(\text{SiO}_2-16.3\% \text{C})$)。

[0042] 实施例2(不同量的残留生物质碳)

[0043] 采用实施例1中稻壳粉Si-C模板制备550 °C-10.5% $\text{Co}_3\text{O}_4/(\text{SiO}_2-16.3\% \text{C})$ 的合成步骤,分别合成以生物质碳含量为10.6wt%,20.5wt %和30.0wt%的稻壳粉为Si-C模板的10.5wt% Co_3O_4 - SiO_2 ,合成过程不同的地方在于(1)步骤3)的恒温时长不同,分别为3 h,1.5 h和1 h。(2)步骤5)的稻壳粉Si-C模板的用量不同:当生物质碳含量为10.6wt%时,称取1.17 g的稻壳粉作为Si-C模板,得到550 °C-10.5% $\text{Co}_3\text{O}_4/(\text{SiO}_2-10.6\% \text{C})$ 样品;当生物质碳含量为20.5wt%时,称取1.57 g的稻壳粉作为Si-C模板,得到550 °C-10.5% $\text{Co}_3\text{O}_4/(\text{SiO}_2-20.5\% \text{C})$ 样品;当生物质碳含量为30.0wt%时,称取1.79 g的稻壳粉作为Si-C模板,得到550 °C-10.5% $\text{Co}_3\text{O}_4/(\text{SiO}_2-30.0\% \text{C})$ 样品,其余步骤完全一致。

[0044] 经XRD测试获得以不同碳含量稻壳粉Si-C模板为载体制备的 Co_3O_4 的XRD数据(图1),由图可知,采用该方法制备可以得到 Co_3O_4 ,其衍射峰位置与 Co_3O_4 的标准图谱(JCPDS, 078-1969)相匹配。由谢勒公式计算得知(表1),以含碳量16.3%的稻壳粉为Si-C模板时, Co_3O_4 的晶粒尺寸最小,为17.1 nm。

[0045] 表1为实施例1-4所制备的样品中 Co_3O_4 的粒径尺寸(通过谢勒公式计算所得)及比表面积数据。

| 样品 | 晶粒尺寸 (nm) | 比表面积 (m ² /g) |
|---|-----------|--------------------------|
| 550 °C-10.5% Co ₃ O ₄ /(SiO ₂ -10.6% C) | 17.4 | 270.86 |
| 550 °C-10.5% Co ₃ O ₄ /(SiO ₂ -16.3% C) | 17.1 | 297.06 |
| [0046] 550 °C-10.5% Co ₃ O ₄ /(SiO ₂ -20.5% C) | 21.5 | 281.15 |
| 550 °C-10.5% Co ₃ O ₄ /(SiO ₂ -30.0% C) | 29.9 | 306.50 |
| 450 °C-10.5% Co ₃ O ₄ /(SiO ₂ -16.3% C) | 11.2 | 201.71 |
| 450 °C-10.5% Co ₃ O ₄ /SiO ₂ | 12.0 | 198.74 |

[0047] 实施例3(不同煅烧温度)

[0048] 采用与实施例1相同的方法制备以生物质碳含量为16.3wt%的稻壳粉为Si-C模板合成450 °C-10.5% Co₃O₄/(SiO₂-16.3% C), 合成过程不同的地方在于步骤6)的煅烧温度为450 °C,其余步骤完全一致。

[0049] 实施例4(不同稻壳粉模板)

[0050] 1)称取20 g稻壳粉(江苏连云港)加入到300 mL质量分数为10wt%的稀盐酸中,在室温下,磁力搅拌约15 h。

[0051] 2)将步骤1)所得稻壳粉用去离子水洗涤至少8次直至pH值为7,离心烘干,即得到预处理后的稻壳粉;

[0052] 3)将步骤2)获得的预处理后的稻壳粉置于坩埚内,以5 °C/min的升温速率,在马弗炉中550 °C煅烧4 h,收集白色粉末样品,即为稻壳粉SiO₂模板;

[0053] 4)称取2.91 g的Co(NO₃)₂·6H₂O加入到100 mL的去离子水中,后在室温下磁力搅拌至完全溶解。

[0054] 5)将1.09 g的稻壳粉SiO₂模板转移至20 mL步骤4)所得的Co(NO₃)₂溶液中,浸渍15 h,后置于80 °C烘箱烘干,收集粉末样品;

[0055] 6)将步骤5)所得粉末置于坩埚内,以5 °C/min的升温速率,在马弗炉中450 °C恒温煅烧4 h,收集黑色粉末样品,即得到450 °C-10.5% Co₃O₄/SiO₂。

[0056] 由以稻壳粉为模板制备的Co₃O₄-SiO₂的XRD图(图2)及根据谢勒公式计算得出的样品粒径尺寸(表1)得知,当以碳含量16.3%的稻壳粉Si-C模板为载体且煅烧温度为450 °C时,制备的Co₃O₄晶粒尺寸最小(11.2 nm),说明适当量生物质碳的存在且煅烧温度较低时,有利于细小晶粒尺寸的Co₃O₄的合成。

[0057] 经扫描电镜实验获得的预处理后的稻壳粉和10.5% Co₃O₄-SiO₂的SEM图(图3)。由图3中的a-d图可知经过酸洗-煅烧预处理后的稻壳粉呈现出SiO₂纳米颗粒堆积的形貌;由图3的e-f图可知负载了Co₃O₄的稻壳粉仍保持SiO₂纳米颗粒堆积的形貌,说明Co₃O₄存在于SiO₂纳米颗粒堆积产生的孔道结构中。

[0058] 经透射电镜实验获得的10.5% Co₃O₄-SiO₂的TEM图(图4)。由图4可知相较于稻壳粉SiO₂模板,Co₃O₄在稻壳粉Si-C模板上的分散度更高,说明生物质碳的存在有利于Co₃O₄的分散,更容易形成细小晶粒尺寸的Co₃O₄。由图4中的a-3、b-3和c-3图可看出Co₃O₄的晶格条纹清晰可见,同时,晶格条纹对应的晶面间距0.244 nm,这与Co₃O₄的X射线衍射图谱中d₃₁₁间距相吻合。

[0059] 经丙烷催化氧化性能测试获得图5的10.5% Co_3O_4 - SiO_2 性能测试曲线图。由图5可知450 °C-10.5% Co_3O_4 /(SiO_2 -16.3% C)的性能要优于550 °C-10.5% Co_3O_4 /(SiO_2 -16.3% C)和450 °C-10.5% Co_3O_4 / SiO_2 ,证实了细小颗粒尺寸的 Co_3O_4 和稻壳粉Si-C模板中生物质碳的存在有利于丙烷催化氧化性能的提高。

[0060] 图6为450 °C-10.5% Co_3O_4 /(SiO_2 -16.3% C)对催化丙烷氧化的循环性能测试图。由图6可观察到,经过5次的循环性能测试后,450 °C-10.5% Co_3O_4 /(SiO_2 -16.3% C)催化剂的性能几乎没有变化,说明450 °C-10.5% Co_3O_4 /(SiO_2 -16.3% C)催化剂具有良好的热稳定性。

[0061] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

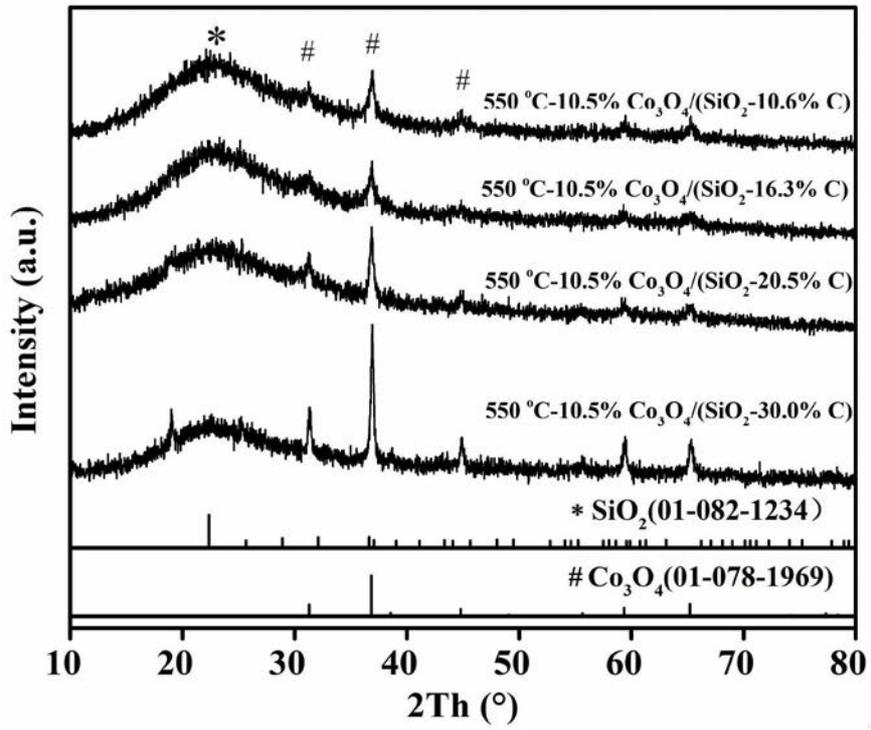


图1

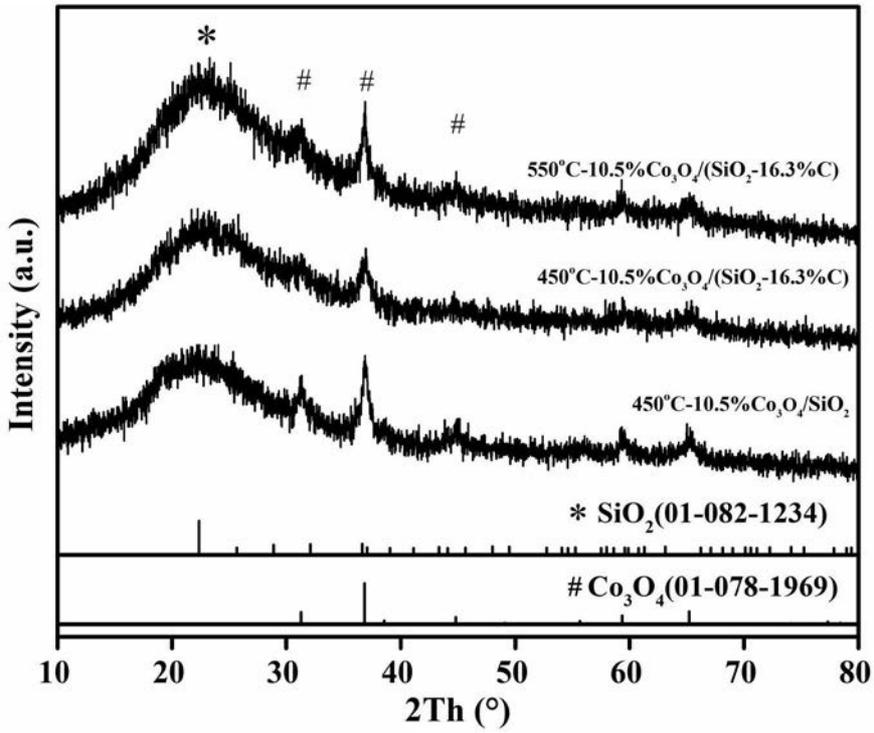


图2

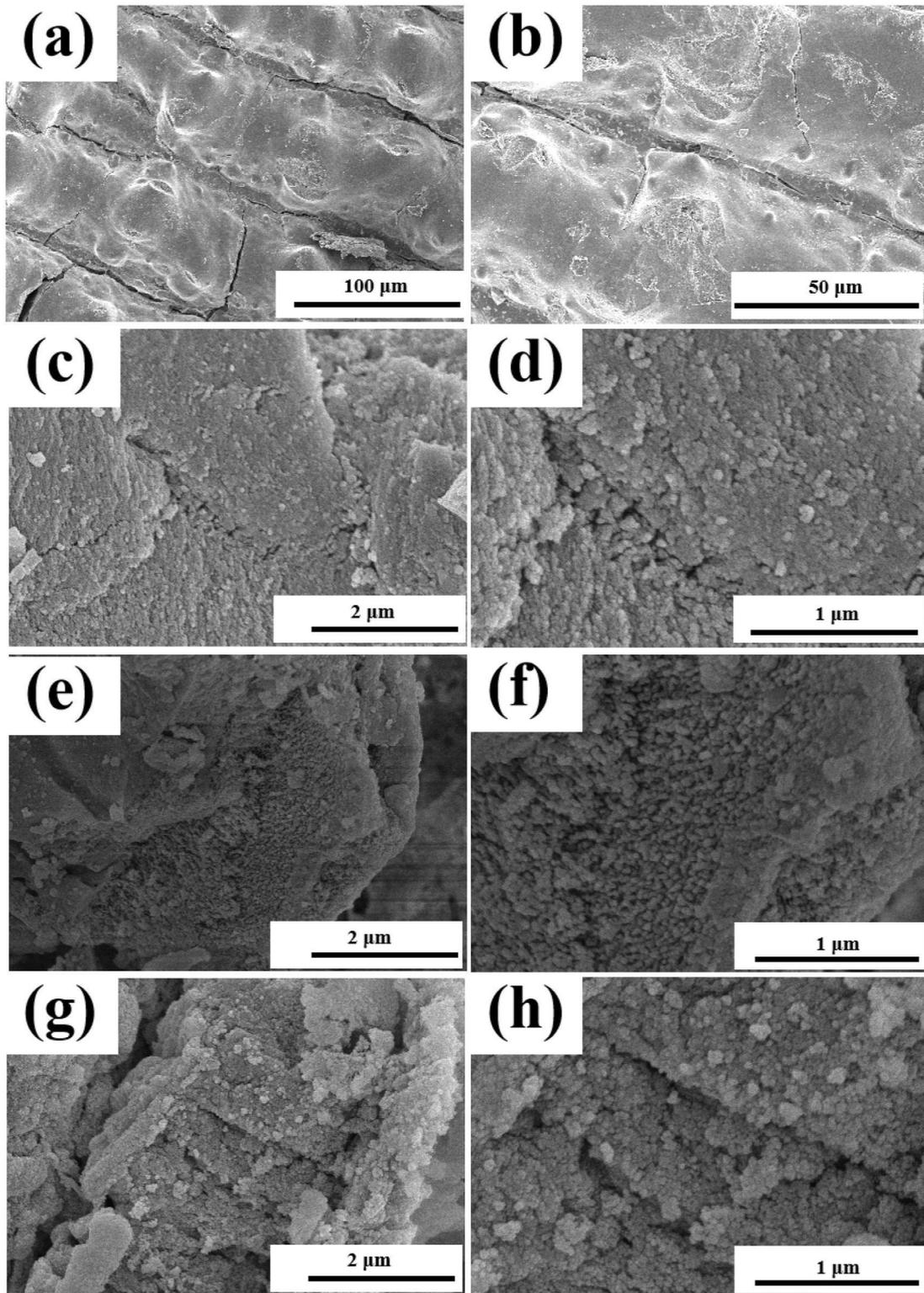


图3

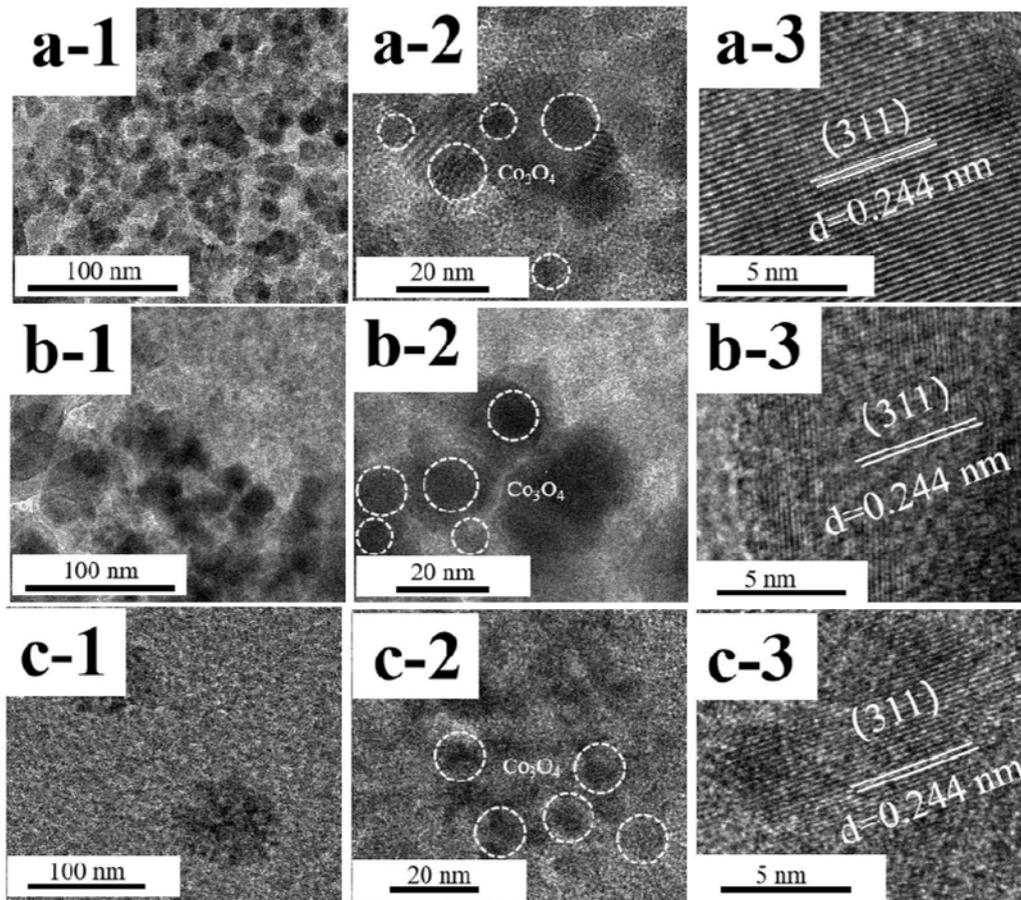


图4

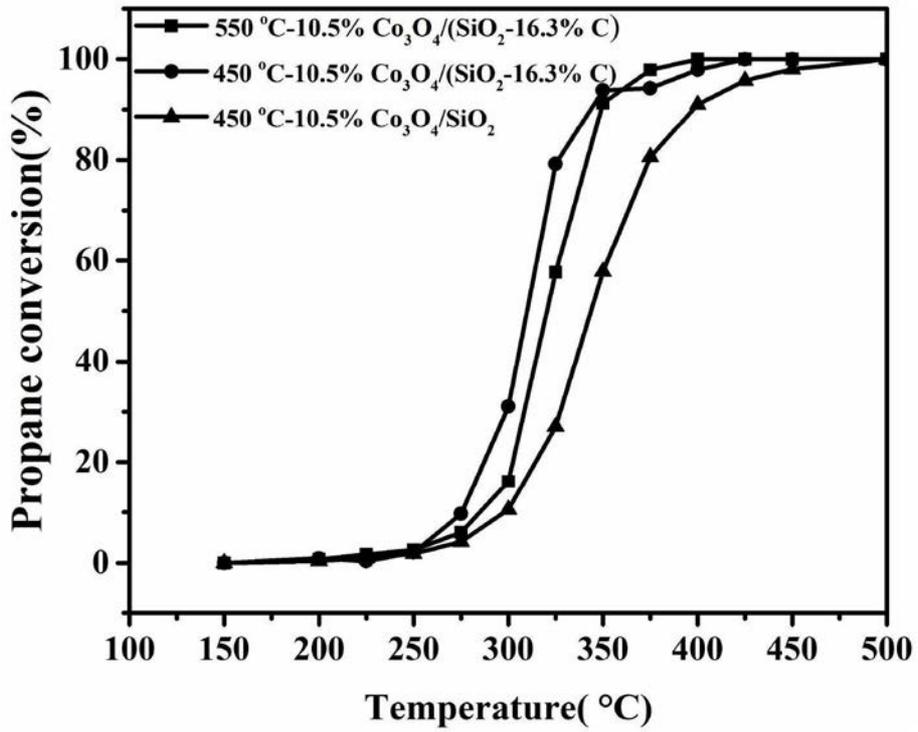


图5

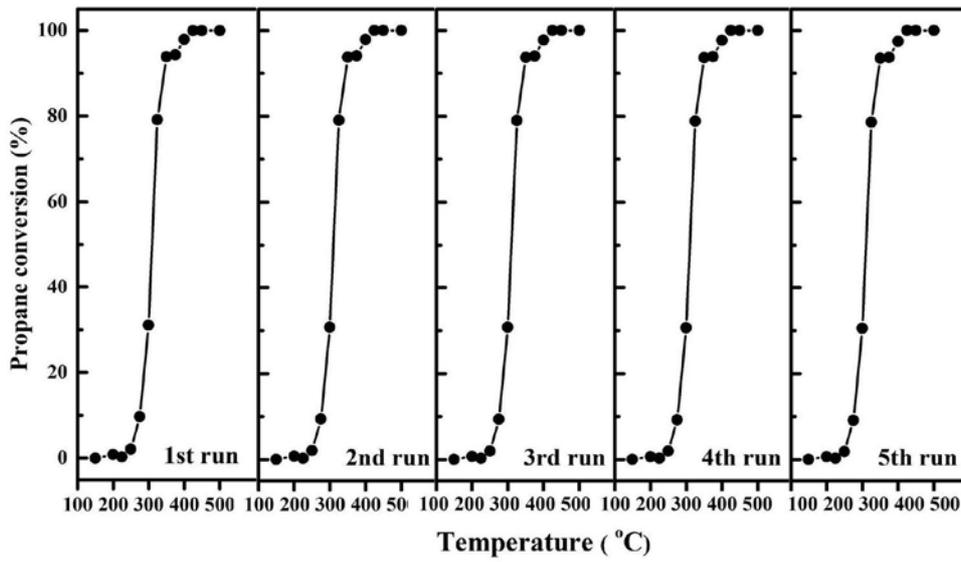


图6