

# 高價氧化鈷的特性鑑定及其對一氧化碳吸附與氧化之研究

汪成斌 林鴻冠 畢家麟 高雪君

國防大學中正理工學院應用化學系

## 摘 要

以硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 為先驅物、氫氧化鈉 $[\text{NaOH}]$ 為沉澱劑、雙氧水 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 為氧化劑，採用沉澱-氧化法（precipitation-oxidation）製備高價氧化鈷；同時，控制煅燒溫度精製一系列純的氧化鈷。並利用熱重分析儀（TG）、程溫還原（TPR）分析、X-光繞射儀（XRD）、擴散反射式紫外-可見光譜儀（UV-Vis）及紅外線光譜儀（FTIR）對一系列氧化鈷物種做特性及結構鑑定。同時，進一步以 X-光光電子能譜（XPS）檢測氧化鈷表面氧化型態，並以原位紅外線光譜（In-situ FTIR）探討 CO 之吸附與氧化反應。

**關鍵詞：**氧化鈷、沉澱-氧化法、程溫還原

## Characterization of High Valence Cobalt Oxide and CO Adsorption/Oxidation

Chen-Bin Wang, Hung-Kuan Lin, Jia-Lin Bi, and Shiue-Jiun Gau

*Department of Applied Chemistry*

*Chung-Cheng Institute of Technology*

*National Defense University*

## ABSTRACT

A high valence cobalt oxide,  $\text{CoO}_x$ , was prepared from cobalt nitrate aqueous solution through a precipitation with sodium hydroxide and an oxidation by hydrogen peroxide. The pure cobalt oxide species further refined from the  $\text{CoO}_x$  by calcinations. Their characterizations were examined by TG, TPR, XRD, UV-Vis and FTIR. The surface oxidation states of cobalt oxides were analyzed with XPS. Adsorption and oxidation of CO over cobalt oxide were further tested by in-situ FTIR.

**Keywords:** Cobalt oxide, precipitation-oxidation, TPR

## 一、前言

具高度穩定性及高表面積的金屬氧化物已廣泛地應用於異相催化反應中，不僅可以當作觸媒或促進劑，也可作為支撐物進行催化反應。在眾多的過渡金屬氧化物中，氧化鈷的用途相當廣泛，對空氣污染物中的 CO [1-3]、NO<sub>x</sub> [4-6] 及具揮發性有機污染物 [7, 8] 的消除活性均極佳。另外，在充電電池 [9, 10] 和 CO 感應器 [1, 11, 12] 的研發上，氧化鈷亦扮演相當重要的角色。氧化鈷具有不同的氧化型態，如 CoO<sub>2</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO(OH)、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及 CoO 等，因其特殊的光學、半導體及催化性質，使其成為實用性相當高的過渡金屬氧化物。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及 CoO 為較穩定的氧化型態 [13, 14]：Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 為尖晶石 (spinel) 結構—Co<sup>tetr</sup>(II)Co<sup>oct</sup>(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [15, 16]，Co<sup>3+</sup> 佔據晶格中氧離子所形成的八面體 (octahedral hole, O<sub>h</sub>) 空位，而 Co<sup>2+</sup> 佔據晶格中氧離子所形成的四面體空位 (tetrahedral hole, T<sub>h</sub>)；CoO 為面心立方 (face-centered cubic, fcc) 結構，Co<sup>2+</sup> 佔據晶格中氧離子所形成的 O<sub>h</sub> 空位。而 +3 價以上的氧化鈷其熱穩定性則較差。在感應器及燃料電池 [1, 9-12] 的研究領域中，利用 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 觸媒於富氫的氣體中選擇性移除 CO，是一個非常重要的反應。因此，具有平均價數 + 8/3、尖晶石結構的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，對 CO 氧化的催化活性是值得我們注意的。另據文獻記載 [17]，氧化鈷對 CO 氧化的催化活性大小是 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > CoO，顯示高價氧化鈷具有較佳的氧化活性，但三價及更高價的氧化鈷其熱穩定性較差，不易合成。文獻 [18-20] 上記載了製備高價氧化鈷—CoO<sub>2</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的方法，如以雷射蒸鍍法 [18]、氧化劑氧化法 [19] 和高壓氧化法 [20] 等方法製備。本研究嘗試以沉澱-氧化法 (precipitation-oxidation) 製備高價氧化鈷，並探討氧化鈷在不同溫度下的結構變化，及其對一氧化碳氣體的吸附與反應。

## 二、實驗

### 2.1 高價氧化鈷之製備

利用沉澱-氧化法製備具高價氧化態之氧化鈷，沉澱劑為 NaOH，氧化劑則選用 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。將 120 mL 3.2 M NaOH(aq) 逐滴滴入 50 mL 0.6 M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液中，並持續攪拌二小時，使生成棕色的 Co(OH)<sub>2</sub> 沉澱。隨後並逐滴滴入 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化劑 200 mL，此為一放熱反應，使溫度維持在 70°C 持續攪拌四小時後靜置，沉澱物逐漸變成棕黑色。經過濾、去離子水水洗、110°C 烘乾十小時後取出研磨，所得產物即為具高價氧化態之物種 (此新鮮樣品以 CoO<sub>x</sub> 表示)。各衍生物係在空氣中、不同溫度下煅燒四小時 (以 C-150、C-250、C-300、C-500、C-950 分別表示在 150°C、250°C、300°C、500°C、950°C 下煅燒)。

### 2.2 高價氧化鈷特性鑑定

#### 2.2.1 熱重分析儀

使用 Dupont 951 熱重分析儀探討 CoO<sub>x</sub> 之熱分解性質。以 N<sub>2</sub> 為載送氣體，升溫速率為 10°C/min，測試從室溫到 800°C 間的重量損失變化。另使用 Setaram TG/DSC 111 熱分析設備，探討 CoO<sub>x</sub> 之程溫還原熱重性質。氣氛則為 10% H<sub>2</sub>/Ar，升溫速率為 0.25°C/min，測試從室溫到 450°C 間程溫還原的重量損失變化。

#### 2.2.2 程溫還原 (TPR) 分析

以程溫還原法探討氧化鈷的還原性質。此儀器係以熱傳導偵測器 (TCD) 偵測升溫過程中，還原氣流 (10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) 中氫含量的變化。並以不同升溫速率探討各氧化鈷物種的還原反應活化能。

#### 2.2.3 X-光繞射儀 (XRD)

以 X-光繞射波峰來鑑定固體樣品的晶體

結構和顆粒大小，所使用儀器為 Siemens D500 粉末繞射儀（以 Cu K $\alpha_1$  靶為入射光源，入射波長為 1.5405 Å）。取約 0.06 g 試樣置於鋁製試樣盤上，以蓋玻片壓實後置於儀器台內夾緊。測量時電壓與電流分別設定為 40 kV 和 30 mA，取樣角度 0.02 度，掃描速度 4 deg/min，掃描範圍  $2\theta=10^\circ\sim70^\circ$ 。

#### 2.2.4 擴散反射式紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis)

氧化鈷物種的結構亦可以紫外-可見光區之吸收能帶判斷，所使用儀器為 Hitachi U3410 擴散反射式光譜儀，取約 0.07 g 試樣，施以 8 噸的壓力將其打成 20 mm 直徑盤片，測試在波長範圍 900 ~ 200 nm 之紫外-可見光區之吸收能帶光譜。

#### 2.2.5 紅外線光譜儀 (FTIR)

以紅外線光譜儀偵測不同氧化鈷物種的特性振動吸收峰，所使用儀器為 Bomem DA-8 紅外線光譜儀。先以試樣混 KBr（約 1：200）打片，置入儀器中，抽真空至  $10^{-5}$  torr，測試各種氧化鈷物種在 500 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$  的振動吸收光譜。

#### 2.2.6 X-光光電子能譜 (XPS)

以 X-光光電子能譜檢測氧化鈷表面氧化型態，實驗在超高真空系統中進行，分析腔體的基本壓力為  $P \approx 2 \times 10^{-10}$  torr。實驗中，分別取 Co2p 及 O1s 軌域的 XPS 光譜分析。

### 2.3 原位紅外線光譜 (In-situ FTIR)

以原位紅外線光譜進行觸媒的活化及原位吸附、脫附與反應光譜測試，所使用儀器為 Bomem DA-8 紅外線光譜儀。取約 0.08 g 樣品打片後置入儀器中，經 500°C 煅燒處理，抽真空至  $10^{-5}$  torr，於室溫下先後通入 CO 及 O $_2$  氣體進行吸附及表面反應測試。

### 三、結果與討論

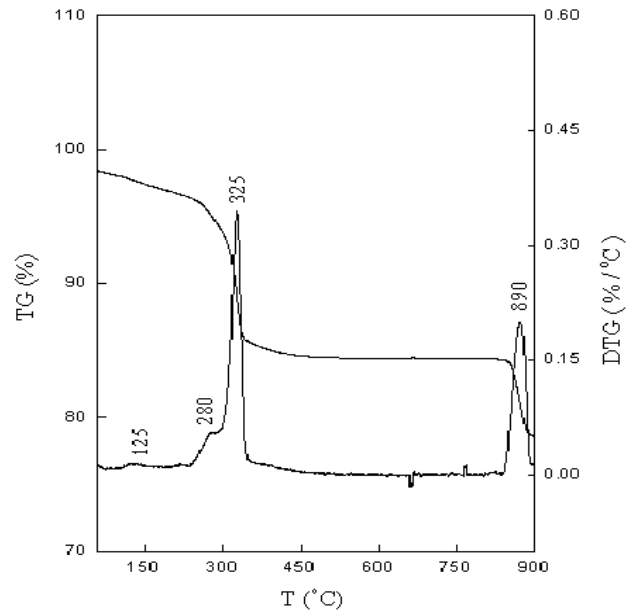
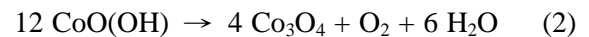
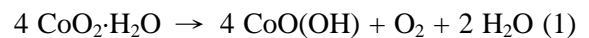


圖 1. CoO $_x$  樣品於 N $_2$  氣流下之熱重損失(TG) 及其微分圖 (DTG)。

圖 1 為 CoO $_x$  樣品在氮氣流之 TG/DTG 圖，從室溫至 900°C 間之重量損失可區分為四個步驟，其最大脫附溫度分別為 125°C (T $_1$ )、280°C (T $_2$ )、325°C (T $_3$ ) 及 890°C (T $_4$ )。T $_1$  之重量損失應為表面水分子的脫附，T $_2$ 、T $_3$  及 T $_4$  則分別表示在升溫過程中，會進行如(1)至(3)式三階段之氧分子逐步的脫附：



其重量損失分別為 3.6%、10.5% 及 6.4%，與(1)至(3)式重量損失之理論值 (16%、12.7% 及 6.6%) 比較，得知 T $_2$  之重量損失與理論值相差太大。乃因 CoO $_x$  僅含少量的 +4 價氧化鈷，其熱穩定度較差，在脫氧的過程中，伴隨著水分子的脫附生成 CoO(OH)。當溫度高於 300°C 時，則 CoO(OH) 脫氧及水分子生成 Co $_3$ O $_4$ 。當溫度高於 850°C，Co $_3$ O $_4$  開始分解

生成 CoO，顯示 +2 價的 CoO 有較佳熱穩定度。因此，可以推測所合成的 CoO<sub>x</sub> 含有少量的 CoO<sub>2</sub>、CoO(OH) 和表面吸附的水。

為了解氧化鈷物種的還原性，進一步以 Setaram TG/DSC 111 熱分析設備及 TPR 分析，分別探討 CoO<sub>x</sub> 之程溫還原的重量損失變化及還原性質。同時，欲有效區分各物種，熱分析設備之升溫速率控制為 0.25°C/min，而 TPR 之升溫速率則分別設為 5、10、20°C/min。

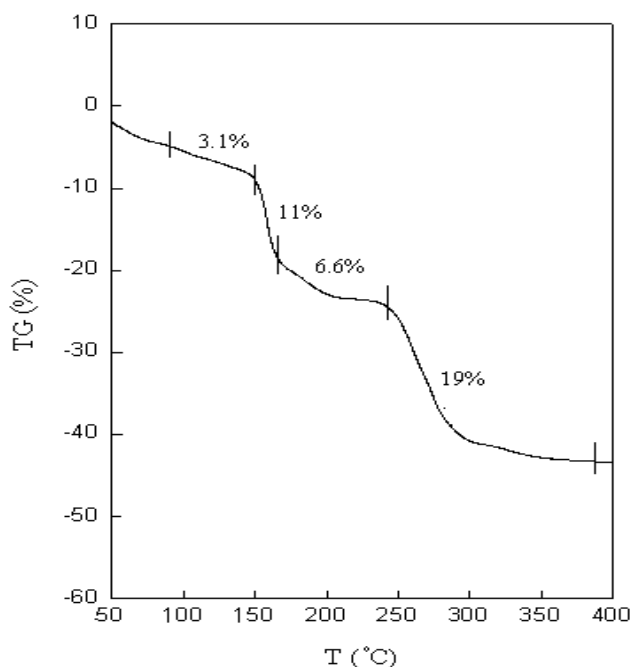
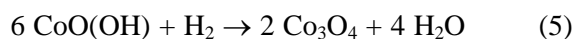
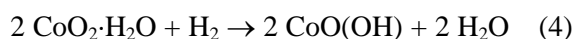


圖 2. CoO<sub>x</sub> 樣品於 10% H<sub>2</sub>/Ar 氣流下之程溫還原熱重損失圖。

圖 2 為 CoO<sub>x</sub> 樣品在程溫還原條件下之 TG 圖，以 H<sub>2</sub> 為還原劑，從室溫至 450°C 間之重量損失可區分為四個步驟，其還原溫度 (T<sub>r</sub>) 分別在 120、160、200 及 270°C。由實驗所得重量損失可推論此四還原步驟進行(4)至(7)式反應：



比較所推論的還原反應，由理論 (16、12.7、6.6、21%) 和實驗 (3.1、11、6.6、19%) 的重量損失值，得知第二至第四步驟還原之理論重量損失與實驗值接近，而第一步驟相差太大。如同 TG/DTG 的測試，合成的 CoO<sub>x</sub> 可能只存在少部分 CoO<sub>2</sub>，使第一步驟還原之重量損失會較理論值小。估計 CoO<sub>x</sub> 中 CoO<sub>2</sub> 的含量應小於 6.7%。

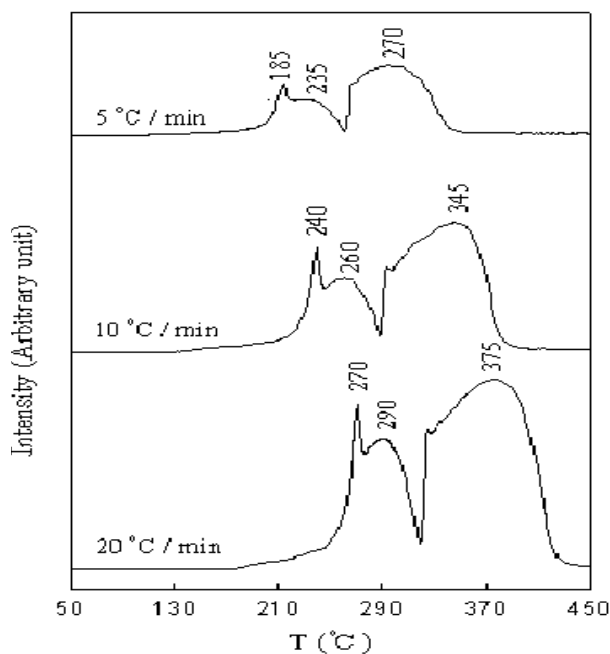


圖 3. CoO<sub>x</sub> 樣品於 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 氣流、不同升溫速率之程溫還原 (TPR) 圖譜：(a). 5 °C/min (b). 10 °C/min (c). 20 °C/min。

圖 3 為 CoO<sub>x</sub> 樣品在不同升溫速率下之 TPR 圖譜，分別有四個還原峰，除較低溫之還原峰因少量的 CoO<sub>2</sub> 不明顯外，另三個還原峰則清晰可辨。此四還原步驟即進行(4)至(7)式反應，隨升溫速率增加，各物種之最大還原峰 (T<sub>M</sub>) 均會往高溫處漂移。假設氧化鈷之還原反應為一級反應，即 [21]：

$$-\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\sigma A_a}{\beta} \exp(-E_a/RT) \quad (8)$$

$$\frac{E_a}{RT_M^2} = \frac{A_a}{\beta} \exp(-E_a / RT_M) \quad (9)$$

$$2\log_{10} T_M - \log_{10} \beta = \frac{E_a}{2.303RT_M} + \ln \frac{A_a}{RA_a} \quad (10)$$

其中  $\sigma$  為氧化鈷表面密度； $\beta$  為升溫速率； $E_a$  為還原反應之活化能。

將  $2\log_{10} T_M - \log_{10} \beta$  對最大還原峰的溫度倒數 ( $\frac{1}{T_M}$ ) 做圖後，可得具線性之關係，如

圖 4 所示。經計算得知各氧化鈷物種在還原氣氛下之活化能 ( $E_a$ ) 均非常低，分別為：CoO(OH) (24 kJ/mol)、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (36 kJ/mol)、CoO (24 kJ/mol)。

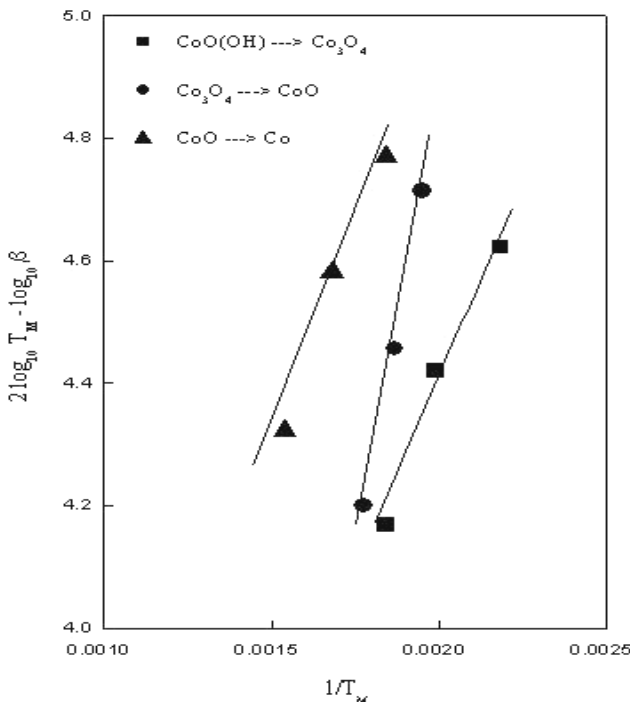


圖 4.  $2\log_{10} T_M - \log_{10} \beta$  對  $\frac{1}{T_M}$  做圖，計算氧化鈷物種還原之活化能。

欲了解氧化鈷物種晶體之結構變化，CoO<sub>x</sub> 樣品及其經不同溫度煅燒（空氣中）所得衍生物之 XRD 如圖 5 所示。經與 JCPDS 資料庫比

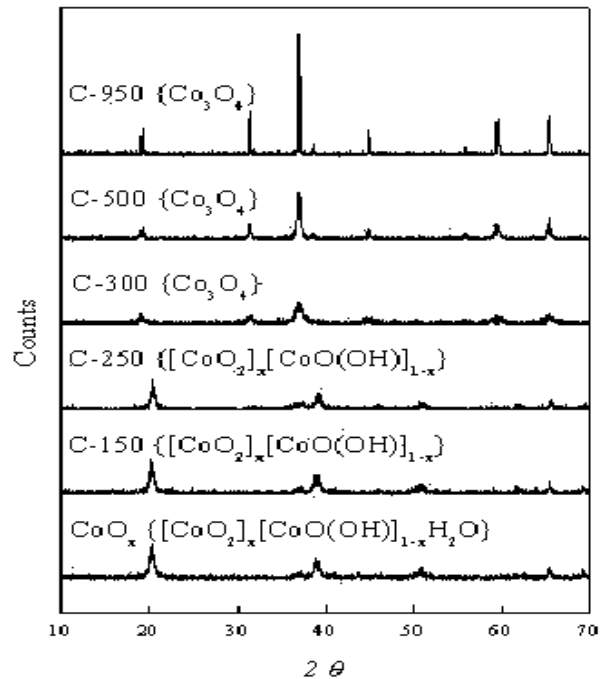


圖 5. CoO<sub>x</sub> 樣品及其經不同溫度煅燒所得衍生物的 XRD 圖譜。

對，得知當煅燒溫度 ( $T_c$ ) 低於 300°C，所得衍生物為 CoO(OH)，晶體結構與 CoO<sub>x</sub> 相似，均為六角形結構 (hexagonal)。當  $T_c \geq 300^\circ\text{C}$  時，樣品的晶體結構轉變為具尖晶石 (spinel) 結構之 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。與 TG/DTG 圖譜 (圖 1) 比較，當  $T_c = 500^\circ\text{C}$  時，所得物種已完全轉變為 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，唯 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 顆粒會因高溫燒結而變大 (如  $T_c = 500^\circ\text{C}$ )。另當  $T_c = 950^\circ\text{C}$  時，形成顆粒更大的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶體，與 TG/DTG 圖譜所得結果相仿，圖 1 之 TG/DTG 圖譜係於氮氣流中，在此溫度下形成 CoO 晶體。此等差異係因兩者氣氛不同，煅燒是在空氣中進行，在 950°C 溫度下，由 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 分解所生成的 CoO (為一 p-型的氧化物)，在冷卻過程 (仍處於空氣中) 當溫度降至約  $T < 900^\circ\text{C}$  時、於空氣中 CoO 會再度氧化生成顆粒較大的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，如(11)式所示。

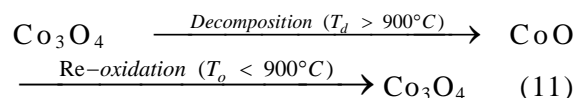


圖 6 為  $\text{CoO}_x$  樣品及其經不同溫度煅燒所得衍生物之 FTIR 圖譜，其中  $700 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰為  $\text{Co-O}$  之伸展 (stretching band) [19]， $2200 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  寬廣吸收峰為水分子之剪式擺動 (scissoring bending)， $3500 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰則為表面水分子之對稱與非對稱伸展 (symmetry/asymmetry stretching band) [22]。

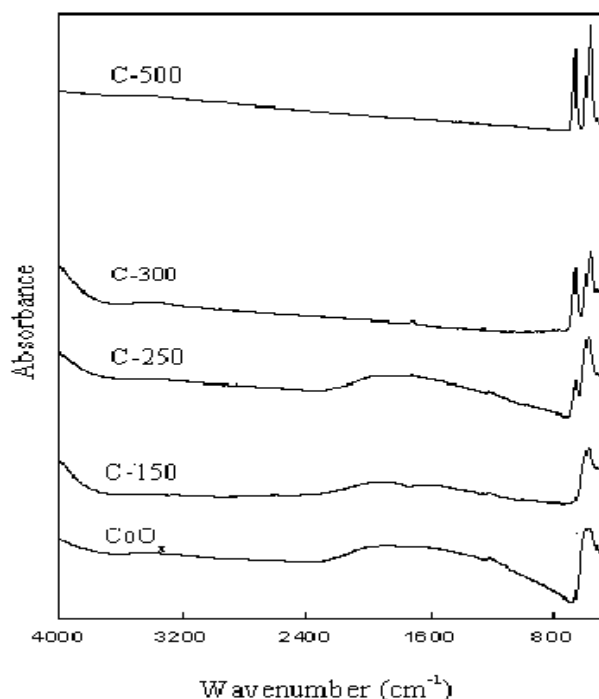


圖 6.  $\text{CoO}_x$  樣品及其經不同溫度煅燒所得衍生物的 FTIR 圖譜。

在  $T_c < 300^\circ\text{C}$  之樣品均在  $2200 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  處有一寬廣之吸收峰，此為水分子之剪式擺動受到周圍原子的阻礙所造成，表示此水分子不易去除。當  $T_c > 300^\circ\text{C}$ ，此寬廣吸收峰消失，表示當溫度足夠時，水分子會伴隨氧分子一起脫附，此與 TG 重量減損實驗所推論之(2)式中含水分子的脫附相符。故實驗所製備的高價氧化鈷中所含的水分子主要為結晶水，其熱脫附溫度達  $300^\circ\text{C}$ 。在  $3500 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  處可觀測到少量表面吸附的水分子，表示氧化鈷物種表面

易吸水。

C-500 樣品在  $\bar{\nu}_1 = 660$  及  $\bar{\nu}_2 = 560 \text{ cm}^{-1}$  兩處有強的吸收峰，此為  $\text{Co}_3\text{O}_4$  尖晶石結構中  $A^{ts}B^{os}O_3$  與  $OB^{os}_3$  特性振動之吸收峰 ( $A^{ts}$  表示  $\text{Co}^{2+}$  在 Td 位置， $B^{os}$  表示  $\text{Co}^{3+}$  在 Oh 位置，O 表示尖晶石結構中的  $\text{O}^{2-}$  離子) [7, 8]。由此特徵峰隨煅燒溫度之改變，可知當  $T_c > 250^\circ\text{C}$  時， $\text{Co}_3\text{O}_4$  已漸漸生成，而當  $T_c < 250^\circ\text{C}$  時，樣品結構則與  $\text{CoO}_x$  相類似 (XRD 圖譜亦可印證)，僅有  $\bar{\nu}_2 = 575 \text{ cm}^{-1}$  的強特性吸收峰，此為  $OB^{os}_3$  之振動。比較  $\bar{\nu}_2$  振動之差異性，得知  $\bar{\nu}_2$  位置會因主體結構之不同，而有所改變。

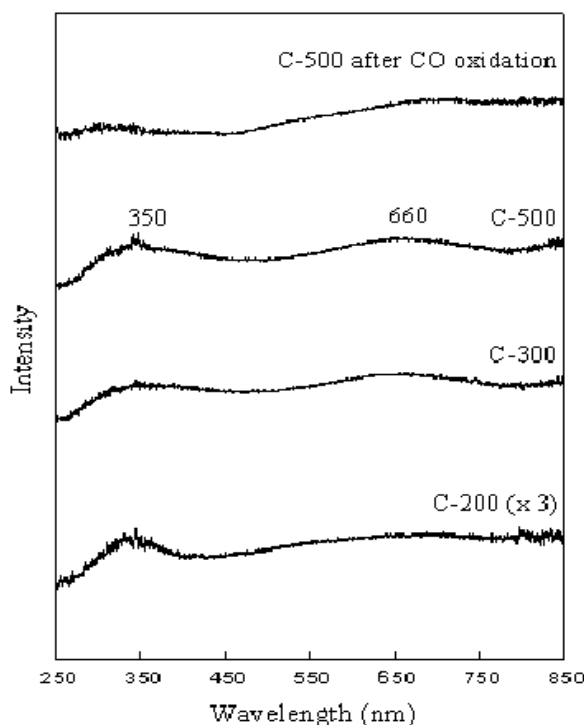


圖 7.  $\text{CoO}_x$  經不同溫度煅燒所得衍生物及 C-500 樣品經 CO 氧化後之 UV-Vis 圖譜。

圖 7 為  $\text{CoO}_x$  經不同溫度煅燒所得衍生物及 C-500 樣品經 CO 氧化後之 UV-Vis 圖譜，顯示在約  $\lambda_1 = 350 \text{ nm}$  及  $\lambda_2 = 660 \text{ nm}$  兩處之寬廣吸收能帶會隨  $T_c$  而改變。當  $T_c$  增高時， $\lambda_1$  及  $\lambda_2$  之強度會增強，此為  $\text{Co}_3\text{O}_4$  尖晶石結構形成所

呈現之特徵能帶。與 XRD 及 FTIR 圖譜比對，可知於 500°C 下煅燒可生成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ，其  $\lambda_1$  及  $\lambda_2$  之強度最強。另 C-500 樣品 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 經通入 30 torr CO，程溫至 200°C 並持溫 30 min 後， $\lambda_1$  逐漸減弱，表示  $\text{Co}_3\text{O}_4$  尖晶石結構中活性氧物種參與了 CO 的氧化反應，使其結構因活性氧的消耗而明顯遭受崩潰。

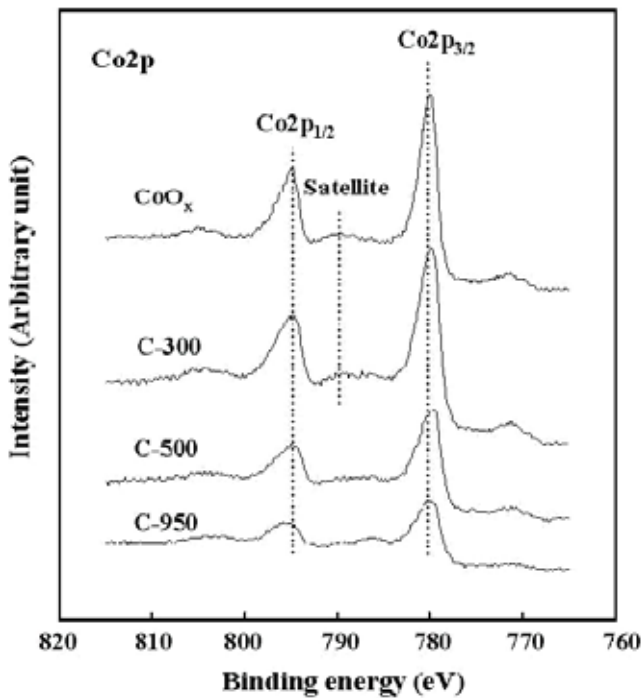


圖 8.  $\text{CoO}_x$  樣品及其經不同溫度煅燒所得衍生物的  $\text{Co}2p$  XPS 圖譜。

$\text{CoO}_x$  樣品的  $\text{Co}2p$  及  $\text{O}1s$  之 XPS 圖譜分別如圖 8 及圖 9 所示，由圖八中得知各樣品之  $\text{Co}2p_{3/2}$  及  $\text{Co}2p_{1/2}$  的位置均約位於 780.0 eV 與 795.0 eV，與文獻相符 [5, 6, 23, 24]。因此，無法由束縛能的差異分辨出鈷的價數變化。然而氧原子 ( $\text{O}1s$ ) 束縛能卻會隨氧化鈷物種而變化，表示有三種不同型態的氧存在，分別為  $\text{O}^1$  (530 eV)、 $\text{O}^2$  (531 eV)、 $\text{O}^3$  (532.5 eV)，可能為晶格中的  $\text{O}^{2-}$  (lattice oxygen)、表面低配位的  $\text{O}^{2-}$  (low coordinated oxygen) 和表面水分子的氧 [23-25]，如圖 9 所示。

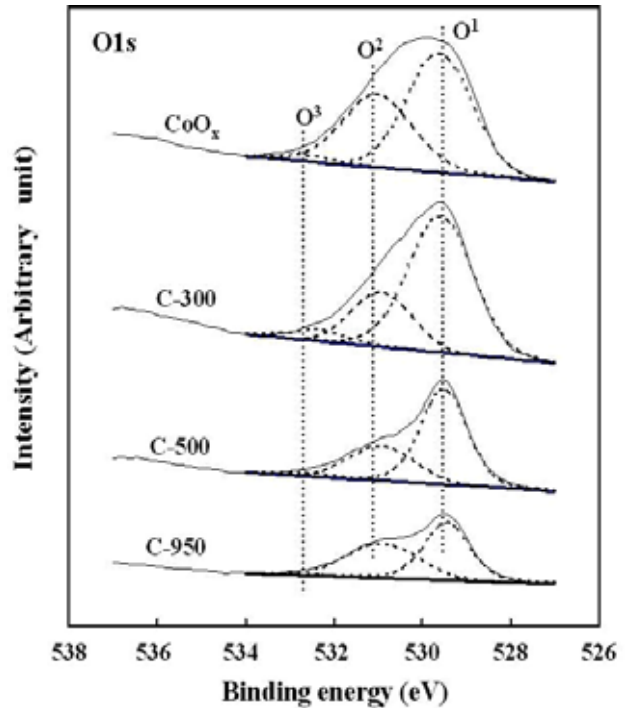


圖 9.  $\text{CoO}_x$  樣品及其經不同溫度煅燒所得衍生物的  $\text{O}1s$  XPS 圖譜。

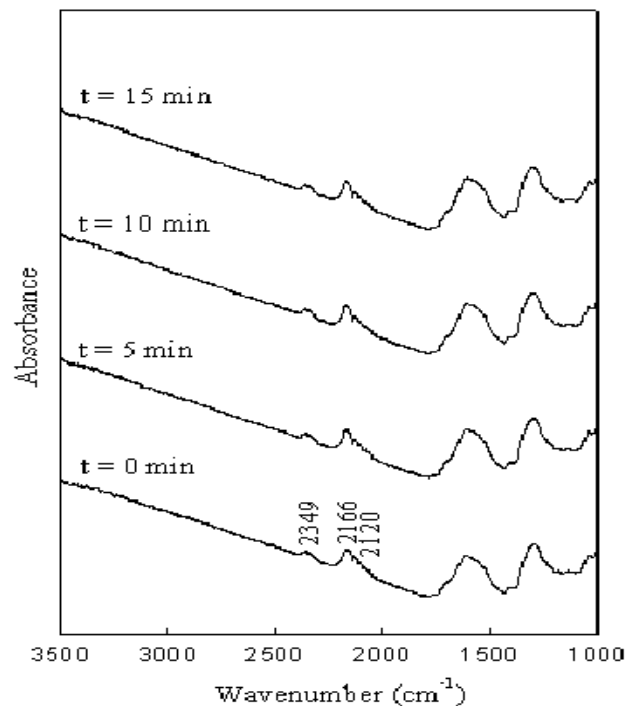


圖 10. C-500 樣品在室溫下通入 30 torr CO 的原位紅外光譜圖：(a).  $t = 0$  (b).  $t = 5$  min (c).  $t = 10$  min (d).  $t = 15$  min。

CO 吸附在氧化鈷表面上的吸附型態及其相關之紅外線吸收振動頻率如下：2120 至 2170  $\text{cm}^{-1}$  是線型吸附態 CO [26]；1300 至 1700  $\text{cm}^{-1}$  是碳酸鹽 (carbonate) 及羧酸鹽 (carboxylate) 的對稱與非對稱伸展 [27, 28]；2349  $\text{cm}^{-1}$  為氣態二氧化碳的吸收峰；而 2143  $\text{cm}^{-1}$  則為氣態一氧化碳的吸收峰。圖 10 及 11 分別為 C-500 樣品 (XRD 鑑定為  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 經 CO 吸附與加氧反應之原位紅外線光譜圖。

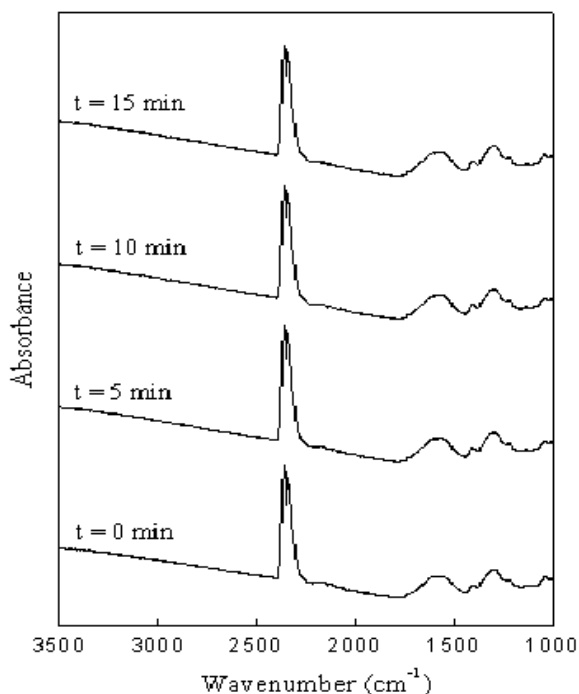
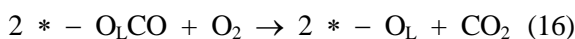
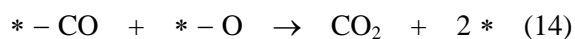
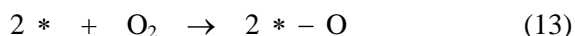


圖 11. C-500 樣品在室溫下通入 30 torr CO 及 30 torr  $\text{O}_2$  的原位紅外線光譜圖：(a).  $t = 0$  (b).  $t = 5$  min (c).  $t = 10$  min (d).  $t = 15$  min。

於室溫下通入 30 torr CO，測得圖十光譜，顯示除了在 2166 及 2120  $\text{cm}^{-1}$  處有線型 CO 吸附 ( $*-\text{CO}$ )，在 2349  $\text{cm}^{-1}$  亦有微量的二氧化碳吸收峰，此乃  $*-\text{CO}$  與  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中所含活性氧作用生成， $\text{CO}_2$  吸收峰並未隨時間增長而增強，可能  $\text{Co}_3\text{O}_4$  所含活性氧較少。同時，在 1620 至 1300  $\text{cm}^{-1}$  亦出現譜峰，此為碳酸鹽/羧酸鹽的對稱與非對稱伸展吸收峰 ( $\nu_s\text{COO}^-$ ,

$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ ) [27, 28]，可知 CO 會與  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中的氧原子結合形成碳酸鹽/羧酸鹽。

另於室溫通入 30 torr CO，隨後並引入 30 torr  $\text{O}_2$ ， $\text{CO}_2$  吸收峰強度明顯增強，而 CO 幾已耗盡，如圖 11 所示，十分鐘後已完全氧化成  $\text{CO}_2$ 。另  $\nu_s\text{COO}^-$  及  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$  的強度亦因引入  $\text{O}_2$  而減弱，可知碳酸鹽/羧酸鹽參與了氧化反應，而促使反應活性提升。由原位紅外線光譜之結果推論 CO 在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  上的吸附與氧化反應機制如下：

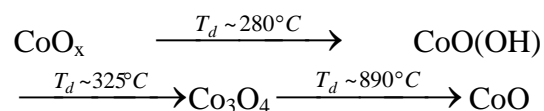


其中 \* 為活性位置，而  $\text{O}_L$  則為氧化鈷中的晶格氧。當  $\text{O}_L$  被消耗後，會在原位置上形成空缺，通入的氧氣則會佔據此空缺位置生成高活性的晶格氧，而促使反應活性提升。

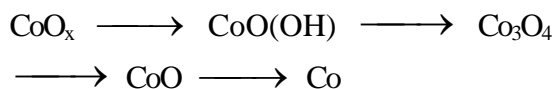
#### 四、結論

由以上的實驗得知  $\text{CoO}_x$  物種特性、結構、表面性質及 CO 之表面吸附與加氧之程溫反應性，簡述如下：

(1) 在氮氣流中，氧化鈷之分解為三個連續過程，當溫度達 900°C 生成 CoO。



(2) 在氫氣流中，氧化鈷之還原為四個連續過程。





- (3) XRD 鑑定得知各氧化鈷物種之結構分別為  $\text{CoO}_x$  : hexagonal、 $\text{CoO}(\text{OH})$  : hexagonal、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  : spinel。而由 IR 圖譜中  $\text{Co-O}$  之伸展 ( $700 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰) 亦可了解結構之變化: hexagonal 結構僅有  $\bar{\nu}_2 = 575 \text{ cm}^{-1}$  的強特性吸收峰; 而 spinel 結構在  $\bar{\nu}_1 = 660$  及  $\bar{\nu}_2 = 560 \text{ cm}^{-1}$  兩處有強的吸收峰。
- (4) 氧化鈷表面氧化型態之 XPS 檢測顯示, 初步檢測得知鈷離子 ( $\text{Co}2p$ ) 束縛能並未有明顯變化, 而氧原子 ( $\text{O}1s$ ) 束縛能則隨氧化鈷物種變化會有三種不同型態的氧存在。
- (5) 在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  表面上  $\text{CO}$  吸附與加氧反應之原位紅外光譜檢測顯示,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  對  $\text{CO}$  的氧化活性極佳, 於室溫下即可將  $\text{CO}$  完全氧化成  $\text{CO}_2$ 。

## 五、致謝

感謝國科會及中央研究院補助研究經費, 化學研究所「觸媒與表面化學研究室」提供完善的研究環境, 及簡淑華教授的熱心指導。

## 六、參考文獻

- [1] Takada, K. T., Kasahar, S. A., and Yamada, M., "Active Site of Substituted Cobalt Spinel Oxide for Selective Oxidation of  $\text{CO}/\text{H}_2$ ," *Appl. Catal. A.*, Vol. 146, No. 2, pp.255-267, 1996.
- [2] Mergler, Y. J., Hoebin, J. K., and Nieuwenhuys, B.E., "CO Oxidation over a  $\text{Pt}/\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$  Catalyst: A Study Using Temporal Analysis of Products," *J. Catal.*, Vol. 167, No. 2, pp. 250-261, 1997.
- [3] Jansson, J., "Low-Temperature CO Oxidation over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *J. Catal.*, Vol. 194, No. 1, pp. 55-60, 2000.
- [4] Hamada, H., Kintaichi, Y., Inaba, M., Tabata, M. T., and Tsuchida, H., "Role of Supported Metals in the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide with Hydrocarbons over Metal/Alumina Catalysts," *Catal. Today*, Vol. 29, No. 1-4, pp. 53-57, 1996.
- [5] Skoglundh, M., Törnrcrona, A., Fridell, E., Jobson, E., and Thormählen, P., "Low Temperature Catalytic Activity of Cobalt Oxide and Ceria Promoted Pt and Pd: -Influence of Pretreatment and Gas Composition," *Appl. Catal. B.*, Vol. 14, No. 1-2, pp. 131-145, 1997.
- [6] Pietrogiacomini, D., Tuti, S., Campa, M. C., and Indovina, V., "Cobalt Supported on  $\text{ZrO}_2$ : Catalysts Characterization and Their Activity for the Reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{C}_3\text{H}_6$  in the Presence of Excess  $\text{O}_2$ ," *Appl. Catal. B.*, Vol. 28, No. 1, pp. 43-54, 2000.
- [7] Garbowski, E., Guenin, M., Marion, M. C., and Primet, M., "Catalytic Properties and Surface States of Cobalt-Containing Oxidation Catalysts," *Appl. Catal.*, Vol. 64, No. 1, pp. 209-224, 1990.
- [8] Sinha, A. S. K. and Shankar, V., "Characterization and Activity of Cobalt Oxide Catalysts for Total Oxidation of Hydrocarbons," *J. Chem. Eng. and Biochem. Eng.*, Vol. 52, No. 1, pp.115-121, 1993.
- [9] Antolini, E. and Zhecheva, E., "Lithiation of Spinel Cobalt Oxide by Solid State Reaction of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : an EPR Study," *Materials Letters*, Vol. 35, No. 5-6, pp.380-382, 1998.
- [10] Boyle, T. J., Ingersoll, D., Alam, T. M., Rodriguez, M. A., Vanheusden, K., and Doughty, D. H., "Dimensionality and Fermi

- Surface of Low-Dimensional Metals,” *Chem. Mater.*, Vol. 10, No. 10, pp. 2770-2786, 1999.
- [11]Gulari E., Güldür, C., Srivannavit, S., and Osuwan, S., “Co Oxidation by Silver Cobalt Composite Oxide,” *Appl. Catal. A.*, Vol. 182, No. 1, pp. 147-180, 1999.
- [12]Yamaura, H., Moriya, K., Miura, N., and Yamazoe, N., “Mechanism of Sensitivity Promotion in CO Sensor Using Indium Oxide and Cobalt Oxide,” *Sensors and Actuators, B.*, Vol. 65, No. 1, pp. 39-45, 2000.
- [13]Lide, D. R., Handbook of Chemistry and Physics, 72<sup>nd</sup> ed., Chemical Rubber Publishing Company, England, pp. 257, 1991-1992.
- [14]King, R. B., Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol. 2, America, John Wiley and Sons., pp.187, 1994.
- [15]Cook, J. G. and Koffyberg, F. P., “A New Material for Energy,” *Solar Energy Mater.*, Vol. 10, No. 1, pp. 55-62, 1984.
- [16]Bødker, F., Mørup, S., Charles, S. W., and Linderoth, S., “Surface Oxidation of Cobalt Nanoparticles Studied by Mössbauer Spectroscopy,” *J. Magnetism and Magnet Mater.*, Vol. 196/197, No. 1, pp. 18-19, 1999.
- [17]吳岱恩, “鈷的氧化價數對  $\text{CoO}_x$  和  $\text{Au/CoO}_x$  催化 CO 氧化活性的影響,” 碩士論文, 國立清華大學化學系, 新竹, 2000。
- [18]Van Zee, R., Hamrick, Y., Li, S., and Weltner, W., “Cobalt, Rhodium, and Iridium Dioxide Molecules and Walsh-type Rules,” *J. Phys. Chem.*, Vol. 96, No. 18, pp. 7247-7253, 1992.
- [19]Christoskova, St. G., Stoyanova, M., Georgieva, M., and Mehandjiev, D., “Preparation and Characterization of a Higher Cobalt Oxide,” *Mater. Chem. and Phys.*, Vol. 60, No. 1, pp. 39-43, 1999.
- [20]Pralong, V., Delahaye-Vidal, A., Beaudoin, B., Gerand, B., and Tarascon, J. M., “Oxidation Mechanism of Cobalt Hydroxide to Cobalt Oxyhydroxide,” *J. Mater. Chem.*, Vol. 9, No. 4, pp. 955-962, 1999.
- [21]Boudart, M. and Mariadassou, G. D., Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions, America, Princeton University Press, pp. 59-60, 1984.
- [22]Skoog, D. A., Holler, F. J., and Nieman, T. A., Principles of Instrumental Analysis, America, Saunders College Publishing, 1998.
- [23]Casella, I. G. and Guascito, M. R., “Anodic Electrodeposition of Conducting Cobalt Oxyhydroxide Films on a Gold Surface. XPS Study and Electrochemical Behavior in Neutral and Alkaline Solution,” *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 476, No. 1, pp. 54-63, 1999.
- [24]Raquet, B., Mamy, R., Ousset, J. C., Negre, N., Goiran, M., and Piccourt, C. G., “Preparation and Magnetic Properties of the CoO/Co Bilayer,” *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 184, No. 1, pp. 41-48, 1998.
- [25]Jimenez, V. M., Fernandez, A., Espinos, J. P., and Gonzalez-Elipe, A. R., “The State of the Oxygen at the Surface of Polycrystalline Cobalt Oxide,” *J. Electron Spectro. and Relat. Phenom.*, Vol. 71, No. 1, pp. 61-71, 1995.
- [26]Jiang, M., Koizumi, N., Ozaki, T., and Yamada, M., “Adsorption Properties of Cobalt and Cobalt-Manganese Catalysts

Studied by in situ Diffuse Reflectance FTIR  
Using CO and CO + H<sub>2</sub> as Probe,” Appl.  
Catal. A., Vol. 209, No. 1, pp. 59-70, 2001.

[27]Boreskov, G. K., “Certain Possibilities of  
Forecasting Catalytic Activity of Solid  
Catalysts in Oxidative-Reductive  
Reactions,” Kinet. Katal., Vol. 8, No. 4, pp.  
1020-1033, 1967.

[28]Hertl, W. and Kingsbury, P. I., “Mechanism  
of Carbon Monoxide and Hydrocarbon  
Oxidation on Copper Chromite,” J. Catal.,  
Vol. 29, No. 2, pp. 352-360, 1973.